

# 卡拉胶—酪蛋白酸钠相互作用对油水界面特性的影响机制

黄泽权<sup>1</sup> 曹宏芳<sup>2</sup> 何 剑<sup>3</sup> 王彩云<sup>2</sup> 赵强忠<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 内蒙古乳业技术研究院有限责任公司, 内蒙古 呼和浩特 010110; 3. 内蒙古国家乳业技术创新中心有限责任公司, 内蒙古 呼和浩特 010110)

**摘要:** [目的] 探究  $\kappa$ -卡拉胶浓度对酪蛋白酸钠的相互作用及其油水界面性质的影响。[方法] 配制不同  $\kappa$ -卡拉胶浓度的酪蛋白酸钠复合体系, 测定其蛋白质结构、表面疏水性、内源荧光、电位、粒径、界面吸附行为及界面扩张模量。[结果] 添加  $\kappa$ -卡拉胶后, 酪蛋白酸钠二级结构发生明显变化, 有序结构比例呈先升高后降低趋势, 表面疏水性和内源荧光强度均呈先降低后升高趋势; 当  $\kappa$ -卡拉胶添加量为 0.15% 时,  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠含量分别由 13.07% 和 50.97% 升至 14.30% 和 55.48% ( $P < 0.05$ ), 表面疏水性由 46 832 降至 32 362, 荧光强度由 478 366 降至 319 298。随着  $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加, 复合体系表面电负性增强, 粒径逐渐增大,  $\zeta$ -电位由  $-25.53$  mV 降至  $-30.05$  mV, 粒径由 227.20 nm 增至 252.80 nm。复合物在油水界面的吸附过程逐渐减缓,  $K_{\text{diff}}$  由  $0.021$  mN/( $\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ ) 降至  $0.014$  mN/( $\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ ); 界面扩张模量呈先升高后降低趋势, 并在 0.15% 添加量下由  $6.224$  mN/m 升至  $8.463$  mN/m。[结论] 适量添加  $\kappa$ -卡拉胶有利于促进酪蛋白酸钠形成较稳定的复合结构, 并改善其油水界面性能, 且最适添加量为 0.15%。

**关键词:**  $\kappa$ -卡拉胶; 酪蛋白酸钠; 相互作用; 界面性质

## Effects and mechanisms of carrageenan-sodium caseinate interactions on oil-water interfacial properties

Huang Zequan<sup>1</sup> Cao Hongfang<sup>2</sup> He Jian<sup>3</sup> Wang Caiyun<sup>2</sup> Zhao Qiangzhong<sup>1</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China; 2. Inner Mongolia Dairy Technology Research Institute Co., Ltd., Hohhot, Inner Mongolia 010110, China; 3. National Center of Technology Innovation for Dairy, Hohhot, Inner Mongolia 010110, China)

**Abstract:** [Objective] To investigate the effects of  $\kappa$ -carrageenan concentration on its interaction with sodium caseinate and the oil-water interfacial properties of the composite system. [Methods] Sodium caseinate composite systems with different  $\kappa$ -carrageenan concentrations were prepared. Protein structure, surface hydrophobicity, endogenous fluorescence, zeta potential, particle size, interfacial adsorption behavior, and interfacial dilatational modulus were determined. [Results] After the addition of  $\kappa$ -carrageenan, the secondary structure of sodium caseinate changed markedly, and the proportion of ordered structures showed a trend of initially increasing and then decreasing. Surface hydrophobicity and endogenous fluorescence intensity exhibited a similar trend. When the addition level of  $\kappa$ -carrageenan was 0.15%, the contents of  $\alpha$ -helix and  $\beta$ -sheet increased from 13.07% and 50.97% to 14.30% and 55.48%, respectively ( $P < 0.05$ ); Surface hydrophobicity decreased from 46 832 to 32 362, and fluorescence intensity decreased from 478 366 to 319 298. With increasing  $\kappa$ -carrageenan addition, the surface electronegativity of the composite system increased and the particle size gradually increased. The

**基金项目:** 国家乳业技术创新中心项目 (编号: 2024-JSGG-004); “广东特支计划”省农业农村厅平台 (农业和乡村振兴人才) 项目 (编号: NYLJ2025001)

**通信作者:** 赵强忠 (1976—), 男, 华南理工大学教授, 博士。E-mail: qzzhao@scut.edu.cn

**收稿日期:** 2026-04-11 **改回日期:** 2026-06-27

**引用格式:** 黄泽权, 曹宏芳, 何剑, 等. 卡拉胶—酪蛋白酸钠相互作用对油水界面特性的影响机制[J]. 食品与机械, 2026, 42(8): 1-7.

**Citation:** Huang Zequan, Cao Hongfang, He Jian, et al. Effects and mechanisms of carrageenan-sodium caseinate interactions on oil-water interfacial properties[J]. Food & Machinery, 2026, 42(8): 1-7.

$\zeta$ -potential decreased from  $-25.53$  mV to  $-30.05$  mV, while the particle size increased from  $227.20$  nm to  $252.80$  nm. The adsorption process of the complexes at the oil-water interface gradually slowed, with  $K_{\text{diff}}$  decreasing from  $0.021$  mN/(m $\cdot$ s $^{1/2}$ ) to  $0.014$  mN/(m $\cdot$ s $^{1/2}$ ). The interfacial dilatational modulus exhibited a trend of initially increasing and then decreasing, increasing from  $6.224$  mN/m to  $8.463$  mN/m at a  $\kappa$ -carrageenan addition level of  $0.15\%$ . **[Conclusion]** Appropriate addition of  $\kappa$ -carrageenan promoted the formation of a relatively stable composite structure by sodium caseinate and improved its oil-water interfacial properties, with  $0.15\%$  identified as the optimal addition level.

**Keywords:**  $\kappa$ -carrageenan; sodium caseinate; interaction; interfacial properties

酪蛋白酸钠是一类具有良好界面活性的乳蛋白,在油水体系中能够通过吸附于界面形成保护层,从而影响乳液的形成与稳定<sup>[1-2]</sup>。 $\kappa$ -卡拉胶作为常用阴离子多糖,除了可以调节体系黏度与空间结构外,还可能通过与蛋白质之间的相互作用改变其分子构象、颗粒状态及界面行为<sup>[3-5]</sup>。Rodríguez等<sup>[6-8]</sup>研究表明,多糖与蛋白质形成复合体系后,蛋白质的表面性质、聚集状态及界面膜特性均可能发生变化,进而影响其界面吸附与成膜能力。

目前,关于 $\kappa$ -卡拉胶与乳蛋白体系的研究多集中于体相性质、流变行为及体系稳定性等方面<sup>[9]</sup>,而对其作用过程中蛋白质构象变化、复合颗粒形成以及油水界面吸附行为的研究较少<sup>[10-13]</sup>。尤其是不同添加量下, $\kappa$ -卡拉胶与酪蛋白酸钠相互作用对界面性质的调控规律尚不清晰,其随浓度增加而产生的变化也有待进一步阐明。

试验拟以酪蛋白酸钠为对象,探究不同 $\kappa$ -卡拉胶添加量下二者相互作用及油水界面性质的变化,分析蛋白质二级结构、表面疏水性、内源荧光光谱、电位、粒径、界面吸附动力学及界面扩张模量的变化规律,旨在揭示 $\kappa$ -卡拉胶添加量对酪蛋白酸钠界面行为的调控作用,为相关蛋白-多糖复合体系的理论研究提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

酪蛋白酸钠:纯度 $\geq 90\%$ ,新西兰大拓公司;

$\kappa$ -卡拉胶:分析纯,肇庆海星生物科技有限公司;

8-苯胺基-1-萘磺酸:分析纯,上海沪峥科技有限公司;

磷酸氢二钠、磷酸二氢钠:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

分析天平:FA2004型,上海越平科学仪器有限公司;

pH计:PhS-2F型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

集热式恒温磁力搅拌器:FA2004型,巩义予华仪器有限公司;

漩涡振荡器:Vortex1型,德国IKA公司;

傅里叶红外光谱仪:TENSOR27型,德国Durek公司;

多功能酶标仪:Varioskan Flash型,美国安捷伦公司;

荧光分光光度计:S7000型,日本Hitachi公司;

纳米粒度及电位分析仪:Nano-ZS型,英国Malvern

公司;

滴形轮廓分析仪:DSA100型,德国Kruss公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物的制备 参照Tang等<sup>[5,11]</sup>的方法并适当修改。分别称取酪蛋白酸钠和 $\kappa$ -卡拉胶,分散于磷酸盐缓冲液( $10$  mmol/L, pH 7.0)中, $65$  °C水浴搅拌 $2$  h,制得 $4.0\%$ 酪蛋白酸钠和 $1.0\%$   $\kappa$ -卡拉胶母液,静置过夜。按预定比例取样混合,并加入适量磷酸盐缓冲液进行稀释,得到酪蛋白酸钠质量分数为 $2.0\%$ , $\kappa$ -卡拉胶质量分数分别为 $0$ ,  $0.05\%$ ,  $0.10\%$ ,  $0.15\%$ ,  $0.20\%$ ,  $0.25\%$ 的混合体系, $65$  °C水浴搅拌 $30$  min。

1.2.2 二级结构测定 采用傅里叶变换红外光谱仪表征酪蛋白酸钠的二级结构<sup>[14]</sup>。为减少水分在酰胺I区附近的吸收干扰,样品经冻干后,采用ATR-FTIR方式进行分析,扫描次数 $32$ 次,分辨率 $4$  cm $^{-1}$ ,波数采集区间 $400\sim 4\,000$  cm $^{-1}$ 。

1.2.3 表面疏水性测定 采用ANS(8-苯胺基-1-萘磺酸)作为荧光探针,通过荧光光谱法测定蛋白质表面疏水性<sup>[15]</sup>。用磷酸盐缓冲液( $0.01$  mol/L, pH 7.0)将酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物溶液分别稀释至蛋白质量浓度为 $0.1$ ,  $0.2$ ,  $0.3$ ,  $0.4$ ,  $0.5$  mg/mL。取 $4$  mL样品,加入 $20$   $\mu$ L  $8$  mmol/L ANS溶液(含 $0.01$  mol/L磷酸盐缓冲液, pH 7.0),涡旋混匀。采用酶标仪测定样品的相对荧光强度,激发波长 $390$  nm,发射波长 $470$  nm,狭缝宽度 $5$  nm。将荧光强度与蛋白质量浓度进行线性拟合,定义所得曲线初始阶段的斜率为表面疏水性参数 $H_0$ 。

1.2.4 内源荧光光谱分析 将酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物溶液稀释至 $0.5$  mg/mL后,采用荧光分光光度计对其荧光发射光谱进行测定<sup>[16]</sup>。激发波长 $295$  nm,发射光谱采集范围 $300\sim 450$  nm,狭缝宽度 $5$  nm。

1.2.5 Zeta电位和粒径测定 采用纳米粒度及电位分析仪测定酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物的粒径和Zeta电位<sup>[17]</sup>。测试前,使用磷酸盐缓冲液将样品稀释至 $0.5$  mg/mL。

1.2.6 界面吸附行为分析 采用配备温度控制模块的滴型轮廓分析仪测定油-水界面张力<sup>[18]</sup>。测试前,按玉米油质量的 $3.00\%$ 加入Florisol吸附剂,以吸附并去除极性杂质。将纯化后的玉米油加入石英样品槽中,将待测复合物溶液装入高精度自动进样器,通过自动注射装置在

针尖形成体积为 20  $\mu\text{L}$  的液滴。试验温度 25  $^{\circ}\text{C}$ , 连续监测 10 800 s。测试期间, 液滴形貌由 CCD 摄像系统实时采集并记录, 再依据 Laplace-Young 方程对液滴轮廓进行拟合, 并按式(1)计算复合物在油-水界面的界面压力, 采用 Ward-Tordai 变形方程[式(2)]对相关曲线进行拟合。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (1)$$

$$\pi = 2C_0KT(Dt/3.14)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

式中:

$\pi$ ——界面压力,  $\text{mN/m}$ ;

$\gamma_0, \gamma$ ——去离子水及酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物溶液在纯化玉米油中的界面张力,  $\text{mN/m}$ ;

$K_{\text{diff}}$ ——界面压力与  $t^{1/2}$  初始线性关系段的斜率,  $\text{mN}/(\text{m} \cdot \text{s}^{1/2})$ ;

$C_0, K, T, D$ ——复合物溶液质量浓度、玻尔兹曼常数、绝对温度与扩散系数。

同时, 根据式(3)可进一步分析复合物在油-水界面的渗透速率常数( $K_p$ )及重排速率常数( $K_r$ )。

$$\ln[(\pi_f - \pi_i)/(\pi_f - \pi_0)] = -k_i t, \quad (3)$$

式中:

$\pi_f, \pi_i, \pi_0$ ——复合物在最终时刻、任意时刻与初始时刻的界面压力,  $\text{mN/m}$ ;

$k_i$ ——一阶速率常数。

其中,  $\ln[(\pi_f - \pi_i)/(\pi_f - \pi_0)]$  与时间  $t$  的关系曲线通常可分为两个线性阶段, 其斜率为负值; 试验以斜率绝对值分别表征  $K_p$  和  $K_r$ , 数值越大表示界面渗透或分子重排过程越快。

**1.2.7 界面扩张流变分析** 采用接触角测量仪测定酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶复合物的界面扩张模量<sup>[19]</sup>。测试过程中, 对液滴施加正弦型周期扰动, 并依据液滴表面积、体积及界面张力 3 个特征参数随振荡过程的变化计算界面扩张模量( $E$ )。振荡频率 0.10 Hz, 振幅 10%, 温度 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 数据分析

各试验均设 3 次平行重复, 结果用“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示。通过 SPSS 26 软件进行统计分析, 采用 Origin

2024 软件绘图;  $P < 0.05$  为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 相互作用机制

**2.1.1 二级结构** 由表 1 可知, 添加  $\kappa$ -卡拉胶后, 酪蛋白酸钠的二级结构发生显著变化( $P < 0.05$ )。随着  $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰, 酪蛋白酸钠中  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠含量增加,  $\beta$ -转角和无规卷曲含量减少。其中, 添加 0.15‰  $\kappa$ -卡拉胶后, 酪蛋白酸钠复合物的  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠含量分别为 14.30% 和 55.48%, 显著高于酪蛋白酸钠( $P < 0.05$ );  $\beta$ -转角和无规卷曲含量分别为 17.40% 和 12.83%, 显著低于酪蛋白酸钠( $P < 0.05$ )。当  $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.15‰ 增至 0.25‰ 时,  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠含量降低( $P < 0.05$ ),  $\beta$ -转角和无规卷曲含量升高( $P < 0.05$ ), 但整体仍保持较对照组更高的有序结构比例。

这种有序化趋势可能与酪蛋白分子表面异质电荷分布所介导的局部静电相互作用有关<sup>[20-21]</sup>。在试验 pH 条件下, 酪蛋白整体呈净负电性, 但其分子表面仍存在富含赖氨酸和精氨酸残基的局部正电区域。作为阴离子多糖, 卡拉胶可通过这些局部正电区域与蛋白发生选择性静电吸引, 同时氢键作用和疏水相互作用也可能协同参与<sup>[22-23]</sup>。这种多位点的弱相互作用有助于限制蛋白质链段的构象自由度, 降低构象熵, 并促进分子内氢键的重新排列, 从而推动肽链由无规卷曲向  $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -折叠等更稳定的有序结构转变。类似的多糖诱导蛋白二级结构规整化现象在  $\kappa$ -卡拉胶-牡蛎蛋白复合体系中也报道<sup>[24]</sup>。

当  $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰ 时, 其对酪蛋白酸钠构象的调控作用逐渐增强, 更有利于蛋白质向有序构象转变; 当添加量进一步增至 0.25‰ 时, 酪蛋白酸钠-卡拉胶、卡拉胶分子链间相互作用也逐渐增强, 其作用机制可能逐渐由单纯的酪蛋白酸钠-卡拉胶相互作用, 转为酪蛋白酸钠-卡拉胶相互作用与卡拉胶自身聚集或网络作用共同影响。与此同时, 随着  $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加, 链上负电荷累积所带来的静电排斥也进一步

表 1  $\kappa$ -卡拉胶浓度对酪蛋白酸钠二级结构的影响

| 样品                        | $\alpha$ -螺旋                   | $\beta$ -折叠                    | $\beta$ -转角                    | 无规卷曲                           |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 酪蛋白酸钠                     | 13.07 $\pm$ 0.08 <sup>c</sup>  | 50.97 $\pm$ 0.34 <sup>c</sup>  | 20.91 $\pm$ 0.23 <sup>a</sup>  | 15.04 $\pm$ 0.21 <sup>a</sup>  |
| 酪蛋白酸钠+0.05‰ $\kappa$ -卡拉胶 | 13.27 $\pm$ 0.43 <sup>bc</sup> | 52.29 $\pm$ 1.18 <sup>c</sup>  | 19.82 $\pm$ 0.13 <sup>bc</sup> | 14.62 $\pm$ 0.48 <sup>ab</sup> |
| 酪蛋白酸钠+0.10‰ $\kappa$ -卡拉胶 | 13.62 $\pm$ 0.34 <sup>bc</sup> | 53.83 $\pm$ 0.90 <sup>b</sup>  | 19.03 $\pm$ 0.81 <sup>cd</sup> | 13.52 $\pm$ 0.18 <sup>c</sup>  |
| 酪蛋白酸钠+0.15‰ $\kappa$ -卡拉胶 | 14.30 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>  | 55.48 $\pm$ 0.69 <sup>a</sup>  | 17.40 $\pm$ 0.37 <sup>e</sup>  | 12.83 $\pm$ 0.21 <sup>d</sup>  |
| 酪蛋白酸钠+0.20‰ $\kappa$ -卡拉胶 | 13.83 $\pm$ 0.29 <sup>ab</sup> | 54.34 $\pm$ 0.57 <sup>ab</sup> | 18.45 $\pm$ 0.33 <sup>d</sup>  | 13.35 $\pm$ 0.43 <sup>cd</sup> |
| 酪蛋白酸钠+0.25‰ $\kappa$ -卡拉胶 | 13.53 $\pm$ 0.33 <sup>bc</sup> | 52.08 $\pm$ 0.56 <sup>c</sup>  | 20.12 $\pm$ 0.85 <sup>ab</sup> | 14.27 $\pm$ 0.41 <sup>b</sup>  |

† 同列小写字母不同表示差异显著( $P < 0.05$ )。

增强<sup>[5,25-26]</sup>,一定程度上限制了 $\kappa$ -卡拉胶对酪蛋白酸钠构象进一步有序重排的促进作用,因此蛋白质有序结构比例略有下降。

**2.1.2 表面疏水性** 由图 1 可知,添加 $\kappa$ -卡拉胶后,酪蛋白酸钠的表面疏水性呈先降低后升高趋势。酪蛋白酸钠的表面疏水性为 46 832;随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰,表面疏水性持续下降,并在 0.15‰ 时降至 32 362( $P<0.05$ )。当添加量进一步增至 0.25‰ 时,表面疏水性升高至 37 516( $P<0.05$ ),但仍低于对照组,与二级结构的变化规律一致。随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰,酪蛋白酸钠中 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -折叠含量增加,而 $\beta$ -转角和无规卷曲含量降低,表明蛋白质分子构象逐渐由松散转向紧密,分子链排列更加规整。在此过程中,部分原本暴露于分子表面的疏水基团被包埋于分子内部。此外, $\kappa$ -卡拉胶在酪蛋白表面的吸附与结合也可能会遮蔽部分疏水位点,导致表面疏水性降低。当 $\kappa$ -卡拉胶添加量进一步增至 0.25‰ 时,表面疏水性出现一定程度升高,可能是此时 $\kappa$ -卡拉胶分子间相互作用增强,并在体系中形成网络结构,减少了与酪蛋白酸钠直接接触的位点,二者相互作用有所减弱,使其对疏水基团暴露的抑制作用减弱。

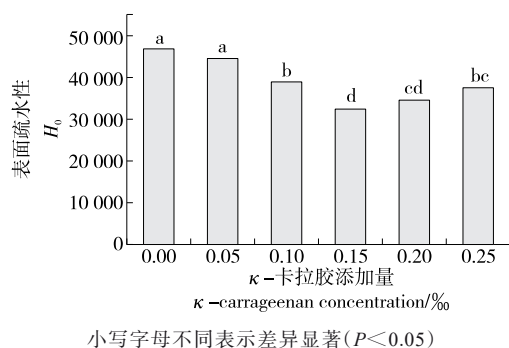


图 1  $\kappa$ -卡拉胶添加量对酪蛋白酸钠表面疏水性的影响

Figure 1 Effect of  $\kappa$ -carrageenan concentration on the surface hydrophobicity of sodium caseinate

**2.1.3 内源荧光光谱** 由图 2 可知,酪蛋白酸钠的最大荧光强度为 478 366。添加 $\kappa$ -卡拉胶后,复合物的最大发射波长出现轻微蓝移,且荧光强度发生不同程度的猝灭。随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰,荧光强度持续下降,且在 0.15‰ 时猝灭效应最强。当添加量进一步增至 0.25‰ 时,荧光强度呈相对升高趋势。

上述光谱的蓝移与猝灭现象,进一步印证了二级结构与表面疏水性的分析结果。 $\kappa$ -卡拉胶的引入改变了蛋白质构象,原本暴露的 Trp 残基被包裹入非极性的疏水核心;同时,卡拉胶多糖链在蛋白质表面的吸附改变了发色基团的微环境,产生了空间遮蔽效应。在 0.15‰ 添加量

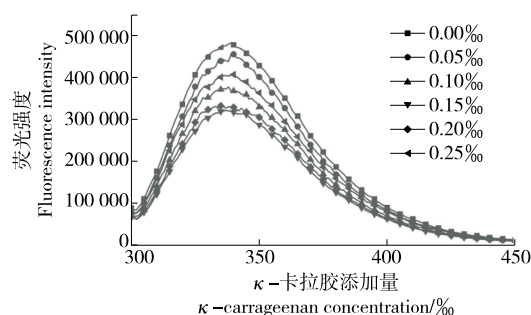


图 2  $\kappa$ -卡拉胶添加量对酪蛋白酸钠内源荧光光谱的影响

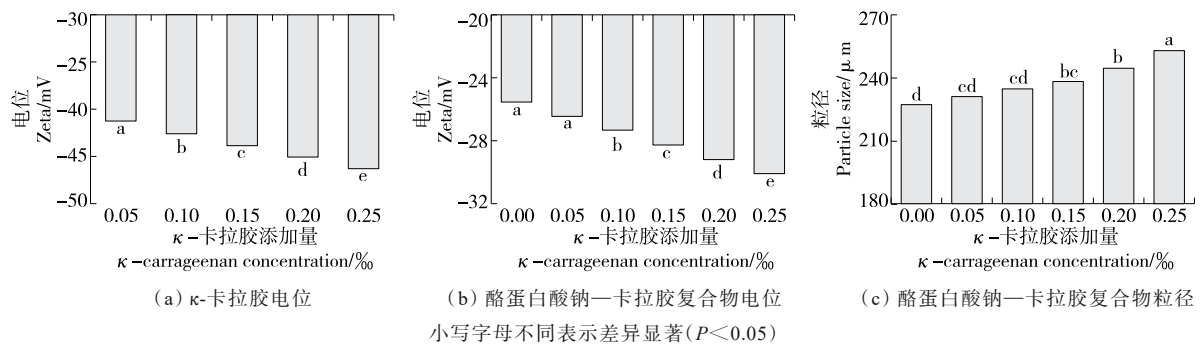
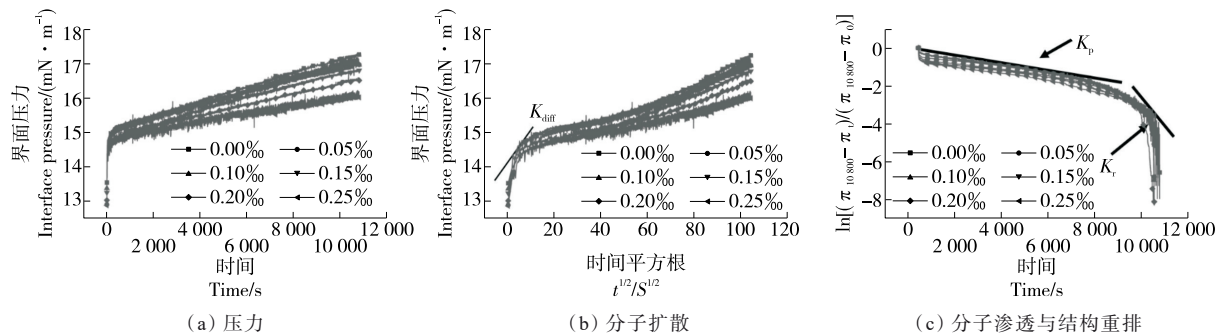
Figure 2 Effect of  $\kappa$ -carrageenan concentration on the endogenous fluorescence spectrum of sodium caseinate

下,卡拉胶与酪蛋白酸钠结合最为致密,因此荧光猝灭效应最强。当添加量增至 0.25‰ 时, $\kappa$ -卡拉胶可能通过相互作用形成网络结构,减少了与酪蛋白酸钠直接接触的位点,复合结构相对松散,从而导致荧光猝灭效应减弱,强度随之升高。

**2.1.4 Zeta 电位和粒径** 由图 3 可知,酪蛋白酸钠的 Zeta 电位为 -25.53 mV,而不同添加量(0.05‰~0.25‰)下 $\kappa$ -卡拉胶溶液的 Zeta 电位从 -41.25 mV 降至 -46.32 mV( $P<0.05$ )。添加 $\kappa$ -卡拉胶后,复合物的 Zeta 电位整体向更负方向偏移。随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.25‰,复合物的 Zeta 电位由 -26.12 mV 降至 -30.05 mV( $P<0.05$ )。粒径方面,单一酪蛋白酸钠粒径为 227.20 nm;添加 $\kappa$ -卡拉胶后,复合体系的粒径呈增大趋势,当添加量由 0.05‰ 增至 0.25‰ 时,粒径分别增大到 230.88, 234.42, 238.17, 244.25, 252.80 nm。表明添加 $\kappa$ -卡拉胶改变了酪蛋白酸钠颗粒的表面电负性及空间结构。复合体系 Zeta 电位持续向更负方向移动,说明随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加,更多带有硫酸基团的多糖链分布于复合颗粒表面或其外围区域,从而使颗粒表面的负电荷逐渐累积,表现为表面电负性增强。同时, $\kappa$ -卡拉胶在酪蛋白酸钠外围的附着构建了具有一定厚度的物理吸附层,直接增加了复合物的空间尺寸。随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加,粒径不断增大,这可能与两个方面因素有关:一方面,随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加,体系中多糖链间相互作用逐渐增强,使颗粒外围多糖层的空间占据增加;另一方面,链上负电荷累积所带来的静电排斥也会促使外围多糖链更倾向于向连续相中伸展<sup>[25]</sup>。二者共同作用,使复合颗粒表现出更大的空间尺寸。

## 2.2 界面性质

**2.2.1 界面吸附动力学** 由图 4 可知,添加 $\kappa$ -卡拉胶显著改变了界面吸附行为,降低了酪蛋白酸钠在油-水界面的平衡界面压力<sup>[18]</sup>。

图3  $\kappa$ -卡拉胶添加量对电位和粒径的影响Figure 3 Effects of  $\kappa$ -carrageenan concentration on zeta potential and particle size图4  $\kappa$ -卡拉胶添加量对酪蛋白酸钠—卡拉胶复合物在油—水界面吸附动力学的影响Figure 4 Effect of  $\kappa$ -carrageenan concentration on the adsorption kinetics of sodium caseinate- $\kappa$ -carrageenan complexes at the oil-water interface

由表2可知,酪蛋白酸钠具有最快的界面吸附动力学参数,其扩散速率( $K_{\text{diff}}$ )、渗透速率( $K_p$ )和重排速率( $K_r$ )分别为  $0.021 \text{ mN}/(\text{m} \cdot \text{s}^{1/2})$ 、 $2.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $9.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。随着  $\kappa$ -卡拉胶添加量由  $0.05\%$  增至  $0.25\%$ ,复合体系的整体界面动力学参数呈下降趋势。当添加量为  $0.25\%$  时,复合物的  $K_{\text{diff}}$ 、 $K_p$  和  $K_r$  分别降至  $0.014 \text{ mN}/(\text{m} \cdot \text{s}^{1/2})$ 、 $2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  和  $6.94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $P < 0.05$ )。

当  $\kappa$ -卡拉胶添加量由  $0$  增至  $0.15\%$  时,  $\kappa$ -卡拉胶与酪蛋白酸钠之间的局部静电吸引可能是复合结构形成的主

导因素,氢键作用可能协同参与复合结构稳定,疏水相互作用则可能参与蛋白质构象调节,使蛋白质分子逐渐趋于紧密,疏水基团暴露减少。卡拉胶与酪蛋白酸钠形成复合结构后,复合物粒径增大,提高了其由体相向界面迁移时的扩散阻力,减缓了初始扩散过程。与此同时,添加  $\kappa$ -卡拉胶会增加复合物表面负电荷,颗粒间以及颗粒与界面之间的静电排斥增强,限制了颗粒在界面处的迁移与紧密堆积。当  $\kappa$ -卡拉胶添加量进一步增至  $0.25\%$  时,体系中  $\kappa$ -卡拉胶链间相互作用增强,并可能形成一定的网

表2 酪蛋白酸钠—卡拉胶复合物在油—水界面的吸附动力学特征参数<sup>†</sup>Table 2 Adsorption kinetic parameters of sodium caseinate- $\kappa$ -carrageenan complexes at the oil-water interface

| 样品                            | $K_{\text{diff}}$                                          |         | $K_p$                                 |         | $K_r$                                 |         |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|
|                               | 数值/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2})$ | $R^2$   | 数值/ $(\times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ | $R^2$   | 数值/ $(\times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ | $R^2$   |
| 酪蛋白酸钠                         | $0.021 \pm 0.001^a$                                        | 0.931 9 | $2.50 \pm 0.09^a$                     | 0.932 0 | $9.63 \pm 0.44^a$                     | 0.774 4 |
| 酪蛋白酸钠+ $0.05\%$ $\kappa$ -卡拉胶 | $0.020 \pm 0.001^a$                                        | 0.923 4 | $2.40 \pm 0.04^b$                     | 0.960 8 | $9.61 \pm 0.17^a$                     | 0.863 4 |
| 酪蛋白酸钠+ $0.10\%$ $\kappa$ -卡拉胶 | $0.020 \pm 0.001^a$                                        | 0.883 7 | $2.30 \pm 0.04^{bc}$                  | 0.947 5 | $9.58 \pm 0.30^a$                     | 0.856 0 |
| 酪蛋白酸钠+ $0.15\%$ $\kappa$ -卡拉胶 | $0.019 \pm 0.001^a$                                        | 0.968 8 | $2.22 \pm 0.06^{cd}$                  | 0.982 4 | $9.55 \pm 0.80^a$                     | 0.915 1 |
| 酪蛋白酸钠+ $0.20\%$ $\kappa$ -卡拉胶 | $0.017 \pm 0.001^b$                                        | 0.918 9 | $2.14 \pm 0.04^d$                     | 0.968 7 | $8.79 \pm 0.29^a$                     | 0.862 7 |
| 酪蛋白酸钠+ $0.25\%$ $\kappa$ -卡拉胶 | $0.014 \pm 0.001^c$                                        | 0.937 2 | $2.13 \pm 0.05^d$                     | 0.970 2 | $6.94 \pm 0.31^b$                     | 0.874 2 |

<sup>†</sup> 同列小写字母不同表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

络结构,减少了与酪蛋白酸钠之间的有效接触。此时,体系行为可能不再主要受酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶相互作用单一主导,而是酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶相互作用、 $\kappa$ -卡拉胶链间相互作用以及负电荷累积所引起的静电排斥和空间位阻效应的共同影响。由于有效接触减少,氢键作用和疏水相互作用对复合结构稳定及构象致密化的促进作用减弱,部分疏水区域可能重新暴露。此外,持续增大的空间尺寸一方面增加了颗粒由体相向油-水界面迁移时的扩散阻力,另一方面也增强了界面附近大分子之间的拥挤与排斥,进一步限制了复合物在界面的吸附、渗透及重排行为,表现为界面吸附动力学参数随 $\kappa$ -卡拉胶添加量增加而下降<sup>[11]</sup>。

**2.2.2 界面扩张流变** 由图 5 可知,随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量的增加,复合物的扩张模量呈先升高后降低的趋势。未添加 $\kappa$ -卡拉胶时,体系扩张模量为 6.224 mN/m;当 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0.05‰ 增至 0.15‰ 时,扩张模量由 6.743 mN/m 逐渐升高至 8.463 mN/m ( $P < 0.05$ );当添加量进一步增至 0.25‰ 时,扩张模量下降至 7.075 mN/m ( $P < 0.05$ ),但仍高于对照组。

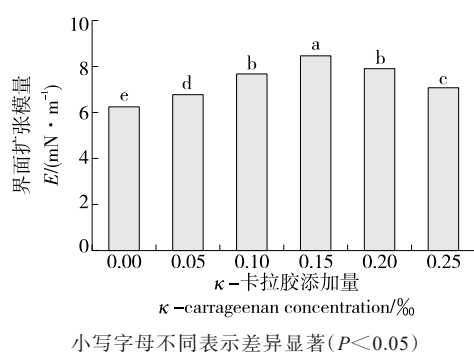


图 5  $\kappa$ -卡拉胶添加量对酪蛋白酸钠界面扩张模量的影响  
Figure 5 Effect of  $\kappa$ -carrageenan concentration on the interfacial dilatational modulus of sodium caseinate

当 $\kappa$ -卡拉胶添加量由 0 增至 0.15‰ 时,扩张模量逐渐升高,表明该阶段形成的界面膜具有更强的抗形变能力<sup>[27]</sup>。添加 $\kappa$ -卡拉胶后,复合物在界面形成了蛋白-多糖复合膜结构,使界面膜厚度增加,因此扩张模量升高。结合界面吸附行为可推测,在较低添加量范围内,酪蛋白酸钠与 $\kappa$ -卡拉胶之间的局部静电吸引可能在复合界面层形成中起主导作用,氢键作用和疏水相互作用则可能协同参与界面层稳定及分子构象调节,有利于形成排布更紧密、弹性更强的界面膜。此外, $\kappa$ -卡拉胶自身具有形成双螺旋结构并进一步聚集的倾向<sup>[25]</sup>,这种有序多糖结构可能在界面邻近区域提供一定支撑作用,进一步提高界面膜的弹性。当 $\kappa$ -卡拉胶添加量进一步增至 0.25‰ 时,扩张模量下降,说明较高浓度下界面层的黏弹性不再继

续增强。其原因可能在于,此时复合颗粒粒径进一步扩大,界面吸附动力学速率下降更明显,限制了大分子向界面的迁移、渗透及后续重排。同时,随着 $\kappa$ -卡拉胶添加量的不断增加,体系行为可能不再主要受酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶相互作用单一主导,而是酪蛋白酸钠- $\kappa$ -卡拉胶相互作用、 $\kappa$ -卡拉胶链间相互作用以及静电排斥和空间位阻效应的共同影响。界面附近虽可能形成更厚的多糖外层,但由于多糖链间静电排斥增强以及外层链段向连续相延伸,其分子排布紧密程度下降,因此不利于形成弹性更强的界面膜。由于蛋白-多糖复合层的形成,高添加量下复合物的扩张模量仍高于对照组。

### 3 结论

$\kappa$ -卡拉胶能够显著改变酪蛋白酸钠的分子构象,使其由相对松散状态向较有序、较紧密状态转变,同时增强复合颗粒表面负电性并增大粒径,进而影响其在油水界面的吸附、渗透与重排行为,并使界面扩张模量呈先增大后减小的趋势,其中添加量为 0.15‰ 时的调控效果最佳。 $\kappa$ -卡拉胶的作用并非随添加量的增加而持续增强,而是存在明确的适宜添加范围;添加量过大,多糖链间相互作用及静电排斥增强,反而会限制界面性能的进一步提升。后续可结合界面显微表征及分子层面分析手段进一步阐明其作用机制。

### 参考文献

- [1] Dabo K F, Chènè C, Fameau A L, et al. Whipping creams: advances in molecular composition and nutritional chemistry[J]. *Molecules*, 2024, 29(24): 5 933.
- [2] Xie P K, Lai J Q, Xie R, et al. Analysis of serum phase proteins and emulsifiers on the whipping capabilities of aerated emulsions: from the perspective of air-liquid interface rheology [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 160: 110810.
- [3] Ma B H, Al-Wraikat M, Shu Q, et al. An overview of interactions between goat milk casein and other food components: polysaccharides, polyphenols, and metal ions[J]. *Foods*, 2024, 13(18): 2 903.
- [4] Gentile L. Protein-polysaccharide interactions and aggregates in food formulations[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 48: 18-27.
- [5] Tang M X, Lei Y C, Wang Y, et al. Rheological and structural properties of sodium caseinate as influenced by locust bean gum and  $\kappa$ -carrageenan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106251.
- [6] Rodríguez Patino J M, Pilosof A M R. Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25 (8): 1 925-1 937.
- [7] Liu L Y, Zhao Q Z, Liu T X, et al. Dynamic surface pressure and dilatational viscoelasticity of sodium caseinate/xanthan gum mixtures at the oil-water interface[J]. *Food Hydrocolloids*,

- 2011, 25(5): 921-927.
- [8] Seta L, Baldino N, Gabriele D, et al. The influence of carrageenan on interfacial properties and short-term stability of milk whey proteins emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2): 373-382.
- [9] 王馨蕊, 李有莹, 马菲菲, 等. 卡拉胶变性淀粉联合轻度熟化对灭菌型黄焖鸡品质的影响[J]. *食品与机械*, 2025, 41(4): 123-129.
- Wang X R, Li Y Y, Ma F F, et al. Effect of carrageenan and modified starch combined with mild cooking on the quality of sterilized braised chicken[J]. *Food & Machinery*, 2025, 41(4): 123-129.
- [10] Lim H S, Narsimhan G. Pasting and rheological behavior of soy protein-based pudding[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2006, 39(4): 344-350.
- [11] Perrechil F A, Cunha R L. Stabilization of multilayered emulsions by sodium caseinate and  $\kappa$ -carrageenan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(2): 606-613.
- [12] Mena-Casanova E, Totosaus A. Improvement of emulsifying properties of milk proteins with  $\kappa$  or  $\lambda$  carrageenan: effect of pH and ionic strength[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2011, 46(3): 535-541.
- [13] Nono M, Durand D, Nicolai T. Rheology and structure of mixtures of  $\iota$ -carrageenan and sodium caseinate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(1): 235-241.
- [14] Ma J M, Wang L S, Pan D Y, et al. Insight into the stabilization mechanism of rice protein amyloid fibrils modification on soy protein isolate gels: gel properties, microstructure, and molecular conformation[J]. *Food Chemistry: X*, 2025, 29: 102648.
- [15] Guo N, Ye S, Zhou G H, et al. Effect of ultrasound treatment on interactions of whey protein isolate with rutin[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 95: 106387.
- [16] Wang X X, Chen J, Geng Q, et al. Non-covalent interaction of the plant protein composites-proanthocyanidins and the utilization in oil in water emulsions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2024, 198: 116062.
- [17] Obradović N, Balanč B, Salević-Jelić A, et al. Physicochemical characterization of polysaccharide-protein carriers with immobilized yeast cells obtained using the freeze-drying technique[J]. *Foods*, 2024, 13(22): 3 570.
- [18] Liu L Y, Zhao Q Z, Liu T X, et al. Sodium caseinate/xanthan gum interactions in aqueous solution: effect on protein adsorption at the oil-water interface[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(2): 339-346.
- [19] Du C, Cai Y J, Liu T X, et al. Physicochemical, interfacial and emulsifying properties of insoluble soy peptide aggregate: effect of homogenization and alkaline-treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106125.
- [20] 张楠, 刘丽莉, 杨乐, 等. 芦丁—酪蛋白复合物的制备及特性研究[J]. *食品与机械*, 2025, 41(7): 9-17.
- Zhang N, Liu L L, Yang L, et al. Preparation and properties of rutin-casein complexes[J]. *Food & Machinery*, 2025, 41(7): 9-17.
- [21] 汤阳, 蒋菲, 张博, 等. 基于分子动力学模拟的牛奶酪蛋白与中性粒细胞表面 TLR4 受体的相互作用研究[J]. *食品与机械*, 2025, 41(4): 8-18.
- Tang Y, Jiang F, Zhang B, et al. Interaction between casein and TLR4 on neutrophil surface based on molecular dynamics[J]. *Food & Machinery*, 2025, 41(4): 8-18.
- [22] Dickinson E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 25-39.
- [23] De Kruif C G, Tuinier R. Polysaccharide protein interactions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15(4/5/6): 555-563.
- [24] Jiang S S, Ma Y Y, Wang Y H, et al. Effect of  $\kappa$ -carrageenan on the gelation properties of oyster protein[J]. *Food Chemistry*, 2022, 382: 132329.
- [25] Arltoft D, Ipsen R, Madsen F, et al. Interactions between carrageenans and milk proteins: a microstructural and rheological study[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(2): 729-736.
- [26] Langendorff V, Cuvelier G, Michon C, et al. Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2000, 14(4): 273-280.
- [27] Murray B S. Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(5/6): 426-431.