

互斥型相分离的理论及在食品领域的应用

戚佳怡 刘鑫博 张嘉懿 胡冰*
大连民族大学 生命科学学院 辽宁大连 116600

【摘要】在水溶液环境中，基于分子的自发运动特性，生物聚合物会呈现出互斥型相分离现象。近年来，生物聚合物及其所涉及的互斥型相分离相关分子分级的应用，受到了人们越来越多的关注。尤其在食品工业领域，借助这些相关方法，能够实现对特定颗粒的纯化操作，并且可以完成微胶囊的包埋处理。本综述从较为全面的视角，深入剖析了调控液-液生物聚合物在水溶液中发生分离的理论机制，同时阐述了这种特殊的分离方法在食品科学范畴下所具有的重要意义。围绕这些内容所展开的讨论要点，不仅针对目前在食品应用中运用相分离技术所面临的既有难题进行了剖析，还对其未来的发展可能性予以了探讨。而这一系列的研究与探讨，在依据食品属性来设计新型功能性食品的层面，展现出了极为可观的应用潜力。

【关键词】聚合物；水溶液；互斥型相分离；理论基础

Theory and Application of Segregative Phase Separation in Food Industry

Qi Jiayi Liu Xinbo Zhu Jingyao Zhang Jiayi Song Shiyu Hu Bing*

College of Life Sciences, Dalian University for Nationalities Liaoning Dalian 116600

【Abstract】In an aqueous solution environment, based on the spontaneous movement characteristics of molecules, biopolymers will exhibit a phenomenon of mutually exclusive phase separation. In recent years, the applications of biopolymers and the related molecular fractionation involved in the mutually exclusive phase separation have attracted increasing attention. Especially in the field of the food industry, with the aid of these related methods, the purification of specific particles can be achieved, and the embedding of microcapsules can also be accomplished. This review comprehensively and in-depth analyzes the theoretical mechanisms that regulate the liquid-liquid biopolymer separation in aqueous solutions, and simultaneously elaborates on the significant implications of this special separation method within the context of food science. The key points of discussion enclose these contents not only dissect the existing problems faced in the application of phase separation technology in food applications but also explore its future development possibilities. And this series of research and discussions demonstrate extremely considerable application potential in terms of designing new functional foods based on food properties.

【Key words】 Polymer, Aqueous solution, Segregative phase separation, Theoretical basis

1 相分离理论基础

1.1 吉布斯自由能

当溶液中两种溶质混合的吉布斯自由能为负时，两种溶质可持续处于混合状态。相反，当吉布斯自由能为正时，互斥型相分离更容易发生^[1, 2]。利用混合焓和熵计算混合值的吉布斯自由能：

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

式中 ΔH_{mix} 表示混合焓， ΔS_{mix} 表示混合熵，T 对应混

合过程中的绝对温度。

ΔH_{mix} 为正值时表示在混合溶液中两种溶质有相分离的倾向。在低分子量溶质的情况下， ΔS_{mix} 通常数值较大，并且足以使这两种溶质混合。然而，这并不适用于具有较小 ΔS_{mix} 值的聚合物溶质，因为 ΔH_{mix} 在这种情况下占优势，混合溶液的两种聚合物溶质更容易发生相分离，因为 ΔH_{mix} 很少对双相系统的形成足够有利。

1.2 耗竭效应

耗竭力，又常被称作熵力，是调节胶体系统内聚合物

相互作用的关键要素^[3]。排斥体积法最初由 Asakura 和 Oosawa 于 20 世纪 50 年代所引入，旨在阐释胶体球之间因聚合物诱导而产生的吸引力耗尽相互作用^[4]。在该系统当中，溶液内的聚合物被视作能够相互穿透的小球体，而胶体球与这些聚合物球之间的相互作用则被定义为硬球相互作用。硬球相互作用原理表明，粒子之间不存在相互吸引力。当两个硬球粒子间的距离大于其直径时，二者间的相互作用为零；反之，若距离小于直径，相互作用则趋于无穷大。耗尽模型为胶体与非吸附聚合物基于体积的相分离提供了热力学层面的描述^[5]。该过程的模型如图 1 所示。

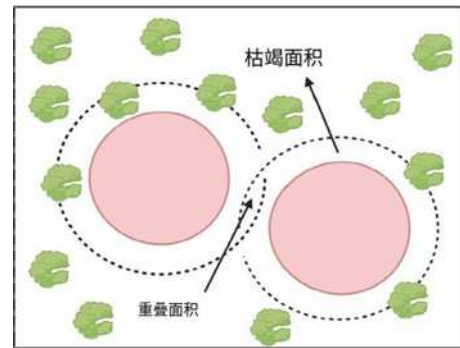


图 1 耗尽相互作用机制

2 应用

关于互斥型相分离的具体应用情况可详见表 1。

表格 1 互斥型相分离的应用总结

应用	方法	参考文献
聚合物的分离纯化	随着分子分级发生，小分子进入另一个相，而大分子倾向于保持在它们的相。当分子被分离和纯化时，发生互斥型相分离。	[6-8]
食品微观结构性能设计	天然大分子之间的互斥型相分离和分子构象的转化可以丰富食品体系的结构	[9, 10]
提高食品质量	由相分离引起的分子分级可以延长给定食品的储存时间或增强给定食品的乳化和凝胶稳定性。	[11, 12]

如图 2 所示，分子分级这一过程能够对天然聚合物溶液的特性加以改变，进而使得可提取出具备优越性质的增强型天然聚合物。这些经过改性的聚合物能够应用于食品工业的发展。食品工业可凭借互斥型相分离所具有的有利特性而获益，借此来对食品的组成进行调节并提升其整体质量。

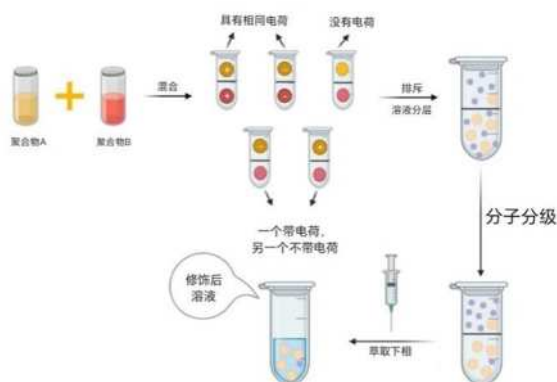


图 2 排斥力作用下互斥型相分离概述

2.1 聚合物的分离纯化

在食品工业领域，运用互斥型相分离方法来分离与纯化特定物质，能够对相关复合物的性质予以改善，进而生产出品质优良的食品。Mao 等人^[6]针对阿拉伯树胶（GA）和甜菜

果胶（SBP）之间的互斥型相分离过程展开了研究。他们发现，在此过程中，分子量相对较低的糖蛋白以及阿拉伯半乳糖化合物会从 GA 相转移至 SBP 相，而分子量较高的阿拉伯半乳糖蛋白（AGP）则会保留在 GA 相中。

2.2 食品微观结构特性的设计

受天然聚合物浓度及比例因素制约的相分离过程，最终会作用于混合体系的微观结构，由此产生出具备独特结构与营养特性的食品。Wassen 等人^[10]针对结冷胶与乳清蛋白分离物的结合情况展开了研究。对这两种聚合物的比例加以改变，会致使所得混合物的微观结构特性出现显著变化。这一现象凸显出不同程度的相分离对天然聚合物性质所产生的影响。

2.3 提高食品质量

若能对互斥型相分离进行恰当应用，便可实现延长部分食品的保质期，或者改善其乳化和凝胶稳定性的效果。科研人员曾对 κ -卡拉胶与乳清分离蛋白混合物的相分离情况展开分析，相分离有助于在 κ -卡拉胶浓度较低时提高局部蛋白质浓度，这使得 κ -卡拉胶富集的液滴能够在连续的蛋白

质基质内部实现分散。该特性有效增强了所得凝胶的刚性与强度^[11, 12]。

3 结论与展望

互斥型相分离是天然聚合物中较为常见的一个过程,它能够促使分子分类的形成,进而可被用于精心打造食品结构的设计工作,并用于生产出风味得以增强的高质量功能性食

品。本文针对发生互斥型相分离的理论及在食品工业中的应用给予了全面且详尽的阐释。由于分离过程会受到内部参数变化的显著影响,所以确立能够实现分离相最大分子分级的特定条件便显得至关重要。同时,不同种类天然聚合物之间所发生的互斥型相分离的程度与状态均存在差异,这在识别那些能够凭借其增强特性为食品工业贡献更多价值的聚合物方面带来了一定的挑战。

参考文献

- [1]Y. Fang, S. Al-Assaf, G. Phillips, K. Nishinari, T. Funami, L. Li, Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2456 - 2462.
- [2]T. Yao, J. Song, Y. Gan, C. Feng, L. Peng, Liquid-liquid equilibria for (polypropylene glycol 400 based magnetic ionic liquids + inorganic salts) aqueous two-phase systems at 298.15 K, *J. Mol. Liq.* 349 (2022) 118203.
- [3]B.G.P. van Ravensteijn, P.A. Hage, I.K. Voets, Framed by depletion, *Nat. Mater.* 19 (12) (2020) 1261 - 1263.
- [4]F. Oosawa, The history of the birth of the Asakura-Oosawa theory, *J. Chem. Phys.* 155 (8) (2021) 084104.
- [5]C.M. Marques, D. Mukherji, K. Kremer, T. Stuehn, Depleted depletion drives polymer swelling in poor solvent mixtures, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1374.
- [6]M. Campos Assumpção de Amarante, T. MacCalman, S.E. Harding, F. Spyropoulos, S. Gras, B. Wolf, Atypical phase behaviour of quinoa protein isolate in mixture with maltodextrin, *Food Res. Int.* 162 (2022) 112064.
- [7]B. Yang, W. Su, S. Deng, L. Zhao, P. Lu, State-of-art of impacting T-junction: phase separation, constituent separation and applications, *Int. J. Heat Mass Transf.* 148 (2020) 119067.
- [8]P. Mao, M. Zhao, F. Zhang, Y. Fang, G.O. Phillips, K. Nishinari, F. Jiang, Phase separation induced molecular fractionation of gum arabic - sugar beet pectin systems, *Carbohydr. Polym.* 98 (1) (2013) 699 - 705.
- [9]M. Nejatian, S. Abbasi, F. Azarikia, Gum Tragacanth: structure, characteristics and applications in foods, *Int. J. Biol. Macromol.* 160 (2020) 846 - 860.
- [10]P. Azzari, M. Bagnani, R. Mezzenga, Liquid-liquid crystalline phase separation in biological filamentous colloids: nucleation, growth and order-order transitions of cholesteric tactoids, *Soft Matter* 17 (2021) 6627 - 6636.
- [11]B.G. O'Flynn, T. Mittag, The role of liquid - liquid phase separation in regulating enzyme activity, *Curr. Opin. Cell Biol.* 69(2021) 70 - 79.
- [12]B. Xiao, F. Hebert, G. Batrouni, R. Scalettar, Competition between phase separation and spin density wave or charge density wave order: role of long-range interactions, *Phys. Rev. B* 99 (2019) 205145.

2024年度大连民族大学“大创计划”项目,阿拉伯胶隔离型相分离行为研究,省级,项目编号:202412026107

大连民族大学2023年度研究生教育教学改革项目。