

单甘酯对酪蛋白乳浊液稳定性的影响

邝婉湄, 赵谋明, 赵强忠*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要:在酪蛋白乳浊液体系中研究了单甘酯用量对乳浊液界面乳化剂浓度、液相蛋白浓度、粒度分布、脂肪部分聚结率及离心乳析率的影响,探讨了单甘酯对酪蛋白乳浊液稳定性影响的机理。结果表明,随着单甘酯用量的增加,单甘酯在界面膜上的竞争吸附作用增强,界面单甘酯浓度和液相蛋白浓度均逐渐增高;表面积平均直径 $D(3,2)$ 、体积平均直径 $D(4,3)$ 、脂肪部分聚结率和离心乳析率均呈现先减小后增大趋势,单甘酯用量为0.6%时达到最小值,乳浊液稳定性最好。

关键词:乳浊液,单甘酯,酪蛋白,稳定性

Impact of monoglyceride addition on the stability of casein emulsion

KUANG Wan-mei, ZHAO Mou-ming, ZHAO Qiang-zhong*

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The impact of monoglyceride addition on interface emulsifier concentration, protein concentration in liquid phase, particle size distribution, partial coalescence of fat and centrifugal creaming ratio in a model emulsion stabilized by casein were studied. The possible mechanisms were also revealed. The result showed that with the addition of monoglycerides increasing, the competitive absorption of monoglyceride on the interface membrane enhanced, both interface monoglyceride concentration and protein concentration in liquid phase gradually increased. The surface area mean diameter ($D(3,2)$), volume mean diameter ($D(4,3)$), the partial coalescence of fat and the centrifugal creaming ratio decreased first and increased later, whose minimums appeared when the amount of monoglyceride was 0.6%, indicating that the emulsion was most stable.

Key words: emulsion; monoglyceride; casein; stability

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)16-0131-04

乳浊液是食品加工中最重要的体系之一,通常以蛋白质、油脂、乳化剂和多糖为主要组成成分。食品乳浊液的不稳定性是经常遇到的问题,含蛋白乳浊液在货架期内的失稳现象尤为突出,严重影响到食品的外观和质量。在实际生产中,常通过添加乳化剂的方式提高食品乳浊液的稳定性。单甘酯(单脂肪酸甘油酯, monoglyceride)是多元醇型非离子型表面活性剂,可以作为W/O和O/W型乳化剂^[1],在食品工业中广泛应用。单甘酯的两亲分子结构是产生表面活性作用的基础,容易在乳浊液液滴界面发生吸附并定向排列,长碳链脂肪酸基团朝向油,而甘油羟基与水结合,从而降低表面张力^[2]。针对目前食品蛋白乳浊液体系存在的失稳现象,且单甘酯的界面吸附影响乳浊液稳定性的机理研究很少报道,故以酪蛋白稳定的乳浊液为模型,研究单甘酯用量对其界面乳化剂含量、液相蛋白浓度、粒度分布、脂肪部分聚结

率、离心乳析率等指标的影响,探讨单甘酯对酪蛋白乳浊液稳定性影响的机理,为食品乳状液稳定性的控制提供一定的理论和方法指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

Myverol™18-04K型单甘酯 美国凯瑞(Kerry)有限公司,食品级;酪蛋白 澳洲迈高(Murray Goulburn)乳业公司,食品级;氢化油脂BS-2000 南海油脂工业有限公司;金龙鱼玉米油 益海(广州)粮油工业有限公司,食品级;油红O 上海生工生物技术有限公司,分析纯;甲醇、乙腈、异丙醇、三氯甲烷 北京迪马科技有限公司,色谱级;叠氮钠 上海天齐生物科技有限公司,分析纯;去离子水(电导率 $<10\mu\text{S}/\text{cm}$,自制)。

FJ200-S型高速分散均质机 上海江仪仪器有限公司;APV-1000型高压均质机 丹麦APV公司;Mastersizer 2000型激光粒度分析仪 英国马尔文公司;Waters600高效液相色谱 沃特世(中国)有限公司;3000型蒸发光散射检测器 奥特Alltech有限公司;754型分光光度计 上海光学仪器厂;BHW-IV型电热恒温水槽 北京市医疗设备厂;JJ500型电子分

收稿日期:2012-03-12 * 通讯联系人

作者简介:邝婉湄(1988-),女,在读研究生,研究方向:食品生物技术。

基金项目:国家自然科学基金(20806030);粤港关键领域重点突破项目(2009A020700003)。

析天平 深圳市朗普电子科技有限公司; LG10-2.4A型离心机 北京医用离心机厂。

1.2 实验方法

1.2.1 乳浊液的制备 根据预实验结果, 构建酪蛋白乳浊液模型体系, 确定其基本配方如下: 0.2%~1.0%单甘酯, 0.5%酪蛋白, 20% BS-2000, 去离子水定容至100%。在65℃水浴条件下, 将BS-2000融化, 加入乳化剂、酪蛋白, 充分分散, 制得油相, 在搅拌状态下将65℃的去离子水缓慢加入到油相中, 用高速分散均质机在9000r/min的速率下剪切3min, 然后用高压均质机在20MPa条件下均质一次, 加入0.04%的叠氮钠溶液, 制得样品。

1.2.2 界面单甘酯的测定 根据Matsumiya^[3]的方法改良而成, 方法如下: 通过预实验控制样品最终质量浓度在0.1~1.0mg/g范围内, 称取样品, 加1.5mL水、2.5mL甲醇、1.25mL三氯甲烷, 于室温下用旋涡振荡器振摇10min, 再加入2.5mL三氯甲烷、2.5mL质量浓度为1%的氯化钠溶液, 在离心力950×g、4℃的条件下离心5min, 取底层三氯甲烷层, 加入少量的Na₂SO₄除水, 于4℃保藏过夜。然后重复上述离心过程一次, 取底层三氯甲烷层, 氮气浓缩吹干, 取4mL三氯甲烷复溶, 用高效液相色谱-蒸发光散射法(HPLC-ELSD)定量测量单甘酯^[4]。

界面单甘酯浓度(mg/m²)=界面单甘酯质量浓度(mg/g)/乳状液脂肪球比表面积(m²/g)

1.2.3 液相蛋白浓度的检测 准确称取20g乳浊液, 于30℃, 10000×g条件下离心30min, 迅速将离心管置于0℃左右的环境下, 待上层的油脂层凝固后, 用注射器将下层清液吸出, 用微量凯氏定氮法测定液相中游离未吸附的蛋白质^[5]。计算公式为:

液相蛋白浓度(mg/g)=液相中蛋白质的质量(mg)/液相的质量(g)

1.2.4 粒度分布的测定 样品按1:1000(w:w)用去离子水稀释, 设定激光粒度分析仪的操作参数如下: 分析模式为通用; 进样器Hydro 2000MU(A); 颗粒折射率1.520; 颗粒吸收率0.1; 分散剂水; 分散剂折射率1.330; 泵的转速2200r/min^[5]。

$$\text{表面积平均直径} D[3, 2] = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

$$\text{体积平均直径} D[4, 3] = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

式中, n_i 为直径为 d_i 的脂肪球的数量。

1.2.5 脂肪部分聚结率的测定 精确称取油红O 0.015g, 加入1000g粟米油中, 在25℃的条件下慢速搅拌约12h使油红O充分溶解, 制备的油红O溶液需避光保存, 其吸光度值可以保持一周以上恒定。准确称取乳浊液样品20g和油红O溶液10g置于50mL离心管中, 混合均匀, 在25℃下以10000×g的离心力离心30min, 移取上层澄清透明的红色油液倒入比色杯, 在520nm波长条件下测定吸光度值^[6]。计算公式为:

$$\varphi_d = \frac{m_0(a-1)}{m_c \phi} \quad a = \frac{A_1}{A_2}$$

式中, φ_d 为脂肪部分聚结率, 即游离态脂肪占总脂肪的比例; ϕ 为乳浊液中脂肪的质量分数; m_0 为

加入的油红O油液的质量; m_c 为乳浊液的质量; A_1 为离心前油红O溶液的吸光度值; A_2 为离心后油红O溶液的吸光度值。

1.2.6 离心乳析率的测定 取乳浊液样品10mL置于刻度离心管中, 25℃下在3000×g离心15min, 读出油析的体积, 计算公式为:

$$\text{离心乳析率}(\%) = \frac{\text{油析体积}(\text{mL})}{\text{乳状液体积}(\text{mL})} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 单甘酯用量对乳浊液界面乳化剂浓度的影响

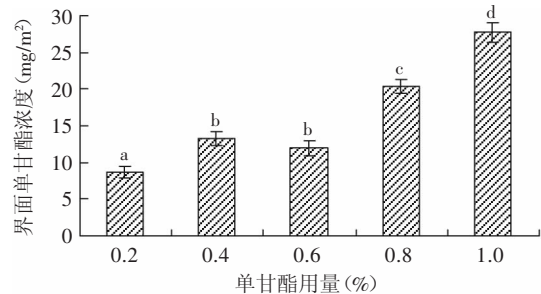


图1 单甘酯用量对酪蛋白乳浊液界面单甘酯浓度的影响

Fig.1 Impact of monoglyceride addition on interface monoglyceride concentration of emulsion stabilized by casein
注: 图中数值均为平均值±SD (n=3), 不同字母代表有显著性差异 ($p < 0.05$), 图2~图4同。

对乳浊液中界面单甘酯浓度进行了检测, 结果如图1所示。界面单甘酯浓度随单甘酯用量的增大有显著性变化 ($p < 0.05$), 呈总体上升趋势。随着单甘酯用量的增大, 单甘酯和酪蛋白之间的竞争性吸附作用增强, 单甘酯逐渐将吸附于油-水界面膜上的酪蛋白解析下来^[7], 而自身则迅速吸附到油-水界面上形成更加紧密的吸附层^[8], 因此界面单甘酯浓度呈上升趋势。当单甘酯用量为0.6%时, 此时脂肪球粒径最小, 比表面积最大, 界面单甘酯吸附量的增加速度小于比表面积增大速度, 故界面吸附单甘酯浓度略有下降。

2.2 单甘酯用量对乳浊液液相蛋白浓度的影响

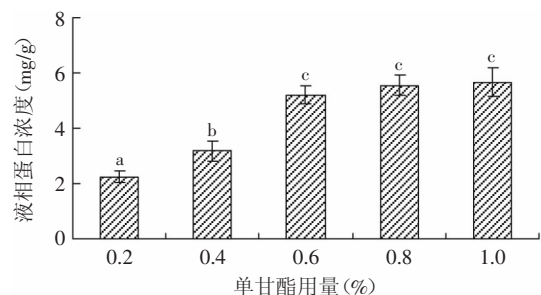


图2 单甘酯用量对酪蛋白乳浊液液相蛋白浓度的影响

Fig.2 Impact of monoglyceride addition on protein concentration in liquid phase of emulsion stabilized by casein

单甘酯用量对乳浊液液相蛋白浓度的影响如图2所示。液相蛋白浓度随单甘酯用量增大而增加。当单甘酯浓度为0.2%~0.6%时, 单甘酯用量对液相蛋白浓度有显著性影响 ($p < 0.05$), 乳浊液油-水界面同时吸附酪蛋白和单甘酯, 二者共同作用起乳化稳定作用。此时, 酪蛋白主要吸附在界面上, 液相中含量分

别为2.23%、3.17%和5.20%，油-水界面膜由酪蛋白主导；当单甘酯用量为0.6%~1.0%，液相蛋白浓度变化不明显，无显著性差异 ($p>0.05$)，可能原因是：小分子乳化剂单甘酯具有较酪蛋白更强降低界面张力的能力和高度侧向迁移性，界面上的酪蛋白逐渐被单甘酯取代^[9]，油-水界面膜随之转变为由单甘酯主导，导致液相中蛋白浓度上升。

2.3 单甘酯用量对乳浊液粒度分布的影响

表1 单甘酯用量对酪蛋白乳浊液表面积平均直径和体积平均直径的影响

Table 1 Impact of monoglyceride addition on surface area mean diameter and volume mean diameter of emulsion stabilized by casein

单甘酯 (%)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
D[3,2]	1.397	1.338	1.306	1.323	1.350
D[4,3]	1.733	1.636	1.621	1.648	1.778

由表1可知，随着单甘酯用量的增大，D[3,2]和D[4,3]的变化趋势一致，呈先下降后上升趋势，单甘酯用量为0.6%时达到最小值。当单甘酯用量为0.2%~0.6%时，随着单甘酯在界面上的吸附增加，界面自由能进一步降低，脂肪球液滴间不易发生聚集，粒径随之变小，乳浊液的稳定性增强^[10]。当单甘酯用量为0.6%时，单甘酯和酪蛋白的相互作用达到动态平衡，表现为乳浊液粒径最小。当单甘酯用量大于0.6%时，界面膜开始变为由单甘酯主导，由于小分子乳化剂单甘酯主导的界面膜不及线形柔性酪蛋白主导的界面膜粘弹性能好，空间位阻也比大分子的酪蛋白小得多，脂肪球间易发生重新聚集，导致粒径随单甘酯用量的增加而增大^[11]。

2.4 单甘酯用量对乳浊液脂肪部分聚结率的影响

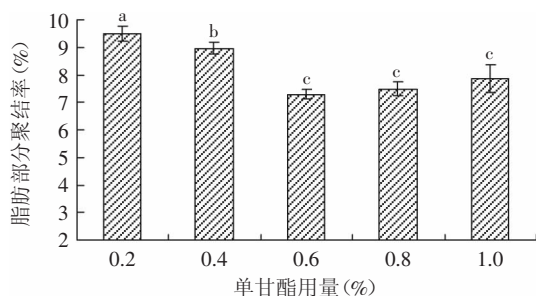


图3 单甘酯用量对酪蛋白乳浊液脂肪部分聚结率的影响
Fig.3 Impact of monoglyceride addition on partial coalescence of fat of emulsion stabilized by casein

对乳浊液的脂肪部分聚结率进行检测，结果如图3所示。当单甘酯用量为0.2%~0.6%时，脂肪部分聚结率随着单甘酯用量增大而显著下降 ($p<0.05$)，当单甘酯用量大于0.6%时，脂肪部分聚结率缓慢上升，无显著性差异 ($p>0.05$)。单甘酯用量在0.2%~0.6%范围内增加，界面单甘酯浓度升高，单甘酯在油-水界面上形成薄分子层，降低两相的界面张力，阻止脂肪球互相聚结^[12]，脂肪部分聚结率随之下降。由于影响乳浊液稳定性的最重要因素是界面膜的强度和紧密程度^[13]，单甘酯用量继续增大，使酪蛋白从界面上解析下来的量超过了一定范围，降低了界面膜的粘弹

性，从而促进了脂肪球的聚结，表现为脂肪部分聚结率略微上升。

2.5 单甘酯用量对乳浊液离心乳析率的影响

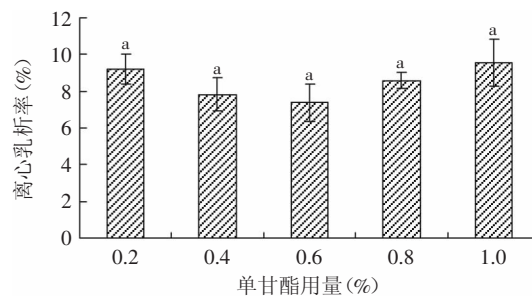


图4 单甘酯用量对酪蛋白乳浊液离心乳析率的影响
Fig.4 Impact of monoglyceride addition on centrifugal creaming ratio of emulsion stabilized by casein

由图4可知，随着单甘酯用量的增大，离心乳析率呈先下降后上升趋势，但均不显著 ($p>0.05$)。其中，单甘酯用量为0.6%时达到最小值。当单甘酯用量在0.2%~0.6%内增大时，乳浊液的脂肪部分聚结率下降，粒径减小，从而提高乳浊液的稳定性，表现为离心乳析率下降。当单甘酯用量大于0.6%时，脂肪部分聚结率随着单甘酯用量增大而上升，导致乳浊液的粒径增大，离心乳析率增高，其结果与粒径变化相符。

3 结论

3.1 随着单甘酯用量的增加，界面单甘酯浓度及液相蛋白浓度均呈上升趋势，说明单甘酯在酪蛋白乳浊液中的竞争性吸附作用逐渐增强。

3.2 单甘酯用量在0.2%~0.6%内增大，脂肪部分聚结率下降，乳浊液稳定性增强；单甘酯用量大于0.6%，脂肪部分聚结率由于界面膜强度下降而略微上升。

3.3 乳浊液粒径和离心乳析率变化一致，随单甘酯用量增加呈先减小后增大的趋势，在单甘酯用量为0.6%时达到最小值，乳浊液稳定性最高。

参考文献

- [1] 梁振明. 分子蒸馏单甘酯的特性及工业生产[J]. 中国食品添加剂, 2005(5): 95-98.
- [2] Sawa K, Inoue S, Lysenko E, et al. Effects of purified monoglycerides on Canadian short process and sponge and dough mixing properties, bread quality and crumb firmness during storage[J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 884-890.
- [3] Matsumiya K, Takahashi W, Inoue T, et al. Effects of bacteriostatic emulsifiers on stability of milk-based emulsions[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(2): 185-191.
- [4] Liu J, Lee T, Bobik E, et al. Quantitative determination of monoglycerides and diglycerides by high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering detection[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1993, 70(4): 343-347.
- [5] 赵强忠, 余权, 苏国万, 等. 乳化剂用量对搅打稀奶油搅打性能和品质的影响机理研究[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(4): 175-179.

(下转第137页)

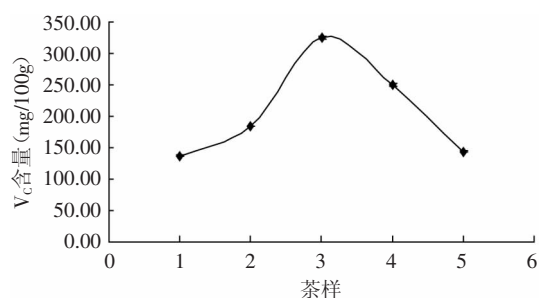
表5 不同时期梨枣叶茶矿物元素测定结果(mg/kg)

Table 5 Mineral element content(mg/kg) of pear jujube leaf tea in different growth stages

茶样	K	Ca	Cu	Mg	Fe	Zn	Mn
1	1.63×10 ⁴	1.48×10 ³	7.73	1.42×10 ³	8.03×10 ²	64.50	25.25
2	1.33×10 ⁴	2.15×10 ³	10.34	1.46×10 ³	4.60×10 ²	51.74	27.04
3	1.53×10 ⁴	2.13×10 ³	8.56	1.60×10 ³	2.69×10 ²	68.15	26.16
4	1.589×10 ⁴	1.46×10 ³	10.46	1.46×10 ³	2.62×10 ²	73.50	20.45
5	1.54×10 ⁴	2.69×10 ³	8.94	1.57×10 ³	2.07×10 ²	78.01	30.95

茶含量^[10],符合了人体对锌的需求。梨枣叶茶矿物元素的含量较为丰富,不同时期茶样矿质元素含量各有特征,这可能与植物代谢及物质聚集与转化关系密切。

2.4.2 梨枣叶V_c含量的测定 不同时期梨枣叶茶V_c含量测定结果见图1,可知五批茶样中V_c含量整体上呈现出先增加后降低的趋势,且在不同时期呈现出明显的差异($p < 0.05$)。其中,茶样3含量最高,达到324.6mg/100g,茶样1含量最低,为138.8mg/100g,最高值是最低值的2.38倍。梨枣叶茶抗坏血酸含量普遍较高,除了保证梨枣叶茶的营养价值外,可能对梨枣叶茶的抗氧化活性也有一定贡献。

图1 不同时期V_c含量的比较Fig.1 V_c content(mg/100g) of pear jujube leaf tea in different growth stages

3 结论

实验结果表明,不同时期制成的梨枣叶茶在感官、滋味、色泽及营养成分等方面存在一定差异。五月份的梨枣叶茶条索紧细、色泽嫩绿,汤色明亮、滋味鲜醇浓厚,整体品质最好,最适宜做茶;六月份叶茶干茶色泽和茶汤滋味次之,七月和八月份叶茶干茶色泽和茶汤滋味最差。各个时期梨枣叶茶营养成分的含量除水浸出物外,其余指标均差异明显,其

中,可溶性糖含量、游离氨基酸含量、多酚物质含量及V_c含量各个时期差异较大。梨枣叶茶具有高V_c含量、高Zn、Fe含量的特点,具有极大的开发潜力。除此之外,咖啡碱含量极低,可进一步研究梨枣叶茶的抗氧化作用及梨枣叶茶是否具有传统意义上的茶叶所具有的刺激神经兴奋的作用。

参考文献

- [1] Yao L H, Jiang Y M, Caffin N, et al. Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets[J]. Food Chemistry, 2006, 96: 614-620.
- [2] 郭桂义, 刘黎, 胡强, 等. 春季不同时期信阳毛尖茶的化学成分和品质的比较研究[J]. 食品科技, 2007(9): 141-144.
- [3] 郭桂义, 刘海芳, 陈廷彪, 等. 不同茶树品种桐柏玉叶茶叶的主要化学成分比较[J]. 食品科技, 2007, 12: 75-77.
- [4] 刘静. 枸杞叶茶加工工艺的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2008.
- [5] 黄亚辉, 陈建华, 周筠, 等. 不同年代茯砖茶感官品质和化学成分的差异性[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 228-232.
- [6] Rusak G, Komes D, Likic S, et al. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used[J]. Food Chemistry, 2008, 110: 852-858.
- [7] 郭桂义, 严佩峰, 文宏, 等. 安吉白茶与信阳群体种信阳毛尖茶化学成分和品质的比较[J]. 食品科技, 2010, 35(6): 118-121.
- [8] 周锡樑, 刘娟, 祝爱, 等. 外源氨基酸对茶叶的影响[J]. 氨基酸和生物资源, 2007, 20(2): 46-48.
- [9] 袁丁, 陈义, 郭桂义, 等. 不同时期安吉白茶信阳毛尖茶化学成分与感官品质[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(3): 623-625.
- [10] 中国预防医学科学院, 营养与食品卫生研究所. 食物成分表(全国代表值)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991: 50.

(上接第133页)

- [6] Zhao Q Z, Zhao M M, Li J R, et al. Effect of hydroxypropyl methylcellulose on the textural and whipping properties of whipped cream[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 8(23): 2168-2173.
- [7] Berton C, Genot C, Ropers M H. Quantification of unadsorbed protein and surfactant emulsifiers in oil-in-water emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354(2): 739-748.
- [8] Murray B S, Durga K, Yusoff A, et al. Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(4): 627-638.
- [9] 龙肇, 赵强忠, 赵谋明. 单甘酯和蔗糖酯复配比例对核桃乳稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2009(5): 181-184.
- [10] Catherine C. Preparation of emulsions and particles by

- membrane emulsification for the food processing industry [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(3): 241-249.
- [11] Aken G A. Competitive adsorption of protein and surfactants in highly concentrated emulsions: effect on coalescence mechanisms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 213(2-3): 209-219.
- [12] Paunov V N, Cayre O J, Noble P F, et al. Emulsions stabilised by food colloid particles: Role of particle adsorption and wettability at the liquid interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 312(2): 381-389.
- [13] 赵正涛, 李全阳, 杨倩, 等. 单甘酯对牛乳体系稳定性影响机理的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 123-126.