

黄原胶

对酪蛋白酸钠乳状液稳定性的影响

刘丽娅, 赵强忠, 孔 静, 赵谋明*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 研究了一定pH条件下, 黄原胶浓度及剪切稀化效应对酪蛋白酸钠乳状液稳定性的影响。结果表明, 在酸性条件下, 黄原胶无法抑制酪蛋白的变性沉淀, 乳液在制备之初, 即产生严重絮凝。在中性和弱碱性条件下, 黄原胶在一定浓度范围内, 诱发了乳状液的排斥絮凝; 体系的pH显著影响了乳状液的稳定性, pH6条件下, 较低的黄原胶浓度(0.2wt%)便可赋予乳状液良好的稳定性。均质过程大大降低了黄原胶的粘度, 导致乳状液的稳定性下降, 与添加未经均质处理的黄原胶相比, 添加量增大近一倍, 才能获得稳定的乳状液。

关键词: 黄原胶, 酪蛋白酸钠乳状液, 稳定性, 蛋白-多糖相互作用, 剪切稀化

Effect of xanthan gum on the stability of sodium caseinate emulsion

LIU Li-ya, ZHAO Qiang-zhong, KONG Jing, ZHAO Mou-ming*

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

Abstract: The aim was to study the influence of xanthan gum on the stability of sodium caseinate emulsions at different pH. The results showed that xanthan gum was inefficient to protect sodium caseinate emulsions from acid induced flocculation. The addition of xanthan gum was proved to accelerate unfavorable creaming of sodium caseinate emulsions at pH6~8, which was apparently due to the depletion flocculation of dispersed droplets. However, the emulsion prepared at pH6 showed an improvement in the stability, which might be attributed to the interactions between xanthan gum and caseinate. The effect of shear-thinning made a significant influence on the viscosity of xanthan gum, and led to a decrease in emulsion stability. Depletion flocculation can be suppressed only when the concentration of xanthan gum reached 0.375wt%, which was nearly two times compared with the gum without homogenization.

Key words: xanthan gum; sodium caseinate emulsions; stability; protein-polysaccharide interactions; shear thinning

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)05-0083-04

食品乳状液通常是以蛋白质、多糖、乳化剂、油脂为主体, 经过均质形成的一类分散体系, 是食品加工中最复杂的体系之一。其在加工过程和货架期内发生的失稳现象是食品工业经常遇到的问题, 表现为脂肪上浮、蛋白沉淀、质感粗糙等, 严重影响到食品的外观和口感, 是食品工业中亟待解决而又难以彻底解决的重要技术问题。黄原胶(Xanthan gum), 又称黄胶、汉生胶, 是由甘蓝黑腐病野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*)以碳水化合物为主要原料, 经发酵法生产的一种高分子微生物阴离子多糖, 可

显著地增加乳状液分散相的粘度或形成凝胶网络结构, 从而减缓由于重力或布朗运动造成的不稳定现象的发生, 并且赋予产品理想的质构特征, 因此被广泛应用于提高乳状液的稳定性^[1-2]。研究表明, 黄原胶稳定乳状液的效果受胶体浓度的影响, 低于某一临界浓度时, 黄原胶的添加可诱发乳状液滴的排斥絮凝, 反而加快体系相分离的速率^[3-4]。此外, 该临界浓度与体系的组成、pH、离子强度、温度和乳状液制备工艺等因素密切相关^[5], 但相关研究并不多见。本文研究了不同pH条件下, 黄原胶浓度及剪切变稀效应对酪蛋白酸钠乳状液稳定性的影响, 对理解蛋白-多糖交相互作用与乳状液稳定性之间的关系、合理利用黄原胶作为食品增稠剂和稳定剂具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酪蛋白酸钠 蛋白含量91.1%, 新西兰乳制品公

收稿日期: 2011-03-25 * 通讯联系人

作者简介: 刘丽娅(1982-), 女, 博士, 研究方向: 食品大分子交相互作用及蛋白乳浊体系稳定化技术。

基金项目: 国家自然科学基金(20806030); 华南理工大学中央高校基本科研业务费(2009ZM0286)。

司;黄原胶 美国TIC胶体公司提供;金龙鱼食用玉米油 购自本市超市;其他试剂 均为分析纯。

高压均质机 APV-1000,丹麦APV公司;粒度分布仪 Mastersizer 2000,英国Malvern Instruments Ltd.;电位测定仪 Nanoseries ZS,英国Malvern Instruments Ltd.;哈克旋转流变仪 RS600,德国HAAKE公司;电动搅拌机 JB200-D,上海标本模型厂。

1.2 实验方法

1.2.1 乳状液的制备 将一定质量的黄原胶和酪蛋白酸钠分散溶于蒸馏水中,室温下中等速率搅拌1h以上,制得为0.75wt%的黄原胶溶液及4wt%的酪蛋白酸钠溶液。部分黄原胶溶液经30MPa,常温均质一次,得到剪切稀化后的黄原胶溶液(黄原胶A)。将水化后的酪蛋白酸钠与玉米油经高速剪切机混合1min,得到粗乳状液,然后经高压均质机30MPa,常温下均质一次,制备成酪蛋白酸钠含量2wt%、油含量20wt%的乳状液。所得样品用蒸馏水或配制好的黄原胶溶液稀释,注意过程中不断搅拌样品,以避免乳液局部絮凝,最终制得酪蛋白酸钠含量1wt%、油含量10wt%、黄原胶含量0~0.375wt%的乳状液。用HCl和NaOH调节乳液的pH,得到不同pH的乳状液。

1.2.2 ζ -电位的测定 将乳状液在测定前稀释50倍,采用Nanoseries ZS电位测定仪测定乳状液滴的 ζ -电位。测定温度25℃,每个样品重复测定3次,结果取平均值。

1.2.3 乳状液粒度的测定 采用Mastersizer 2000粒度分布仪测定乳状液滴的粒径大小。参数设置为:分析模式:通用;进样器名:Hydro 2000MU(A);颗粒折射率:1.520;颗粒吸收率:0.001;分散剂:水;分散剂折射率:1.330;泵的转速:2500r/min。实验采用 d_{43} ,即体积平均直径(volume weighted average diameter)表征液滴粒度的大小。每个样品重复测定3次,结果取平均值。

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

其中: d_i 为乳状液滴的直径, n_i 为乳状液滴的数量。

1.2.4 乳状液的剪切流变特性 采用哈克流变仪测定乳状液的粘度随剪切速率的变化,测定温度20℃,每个样品重复测定3次,结果取平均值。

1.2.5 乳状液的稳定性 取10mL新配制好的乳状液至乳析管中,添加0.02%叠氮钠抑制微生物的生长。将乳析管静置于室温下进行观察,定期测量乳状液分层后样品底部清液层的高度。每个样品做两个平行,取平均值。

乳液的分层指数(Creaming index, %)=清液层高度(H_s)/样品的总高度(H_T) $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 黄原胶浓度和体系pH对乳状液滴表面电位的影响

乳状液滴的电学特性常用 ζ -电位来表征^[6],对于电荷稳定的乳状液,一般 ζ -电位绝对值越大,体系越稳定。从图1可以看出,在pH7和8条件下,乳状液滴的表面电位变化不明显,但随着pH的进一步降低,由于蛋白表面净负电荷减少,液滴间静电斥力降低;当pH继续下降到酪蛋白等电点以下时(4.6~5.2),酪蛋白表面净电荷为正,此时它们之间的斥力势能不够大,

导致蛋白聚集沉淀,无法起到稳定乳状液的效果。在pH6~8范围内,黄原胶浓度的增加并未显著影响乳状液滴的表面电位。在pH4条件下,由于酪蛋白和黄原胶间的热力学不相容性及两种带相反电荷的高分子间发生非定向络合作用,导致海绵状物质的生成^[7],在测定过程中,蛋白沉淀现象严重,因此该部分数据未能列出。

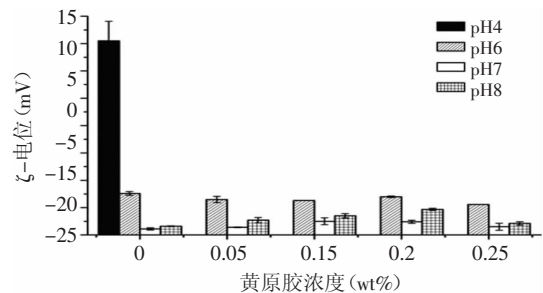


图1 乳状液滴表面电位随体系pH和黄原胶浓度的变化

Fig.1 Effect of xanthan gum concentration and pH on the ζ -potential of caseinate-stabilized emulsions

2.2 黄原胶浓度和体系pH对乳状液粒度的影响

乳状液滴的大小和乳状液的稳定性息息相关,Stokes理论指出^[8],一般情况下,若体系的粘度、分散相和连续相密度差固定,乳状液的粒度越小,体系越稳定。图2显示了乳状液粒度大小随体系pH和黄原胶浓度的变化情况。由图可知,在pH4下,由于酪蛋白自身的变性沉淀,所形成的乳状液粒度大于200 μm ,远超出了一般食品乳状液的粒度范围(0.1~100 μm);阴离子多糖黄原胶的添加,加剧了乳状液滴的聚集。另一方面,在pH6~8的范围内,体系pH和黄原胶浓度均未对乳状液滴的粒度大小产生影响,乳状液的粒径均在1.2 μm 左右。这与Cao等人^[3-4]报道的结论相一致,其认为在中性条件下(pH7),黄原胶的添加并未影响乳状液的粒径大小。

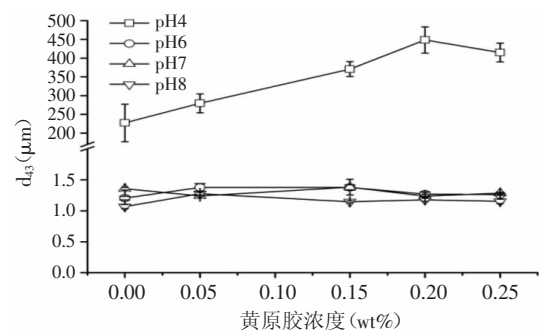


图2 乳状液粒度大小随体系pH和黄原胶浓度的变化

Fig.2 Effect of xanthan gum concentration and pH on the mean particle size d_{43} of caseinate-stabilized emulsions

2.3 黄原胶浓度和体系pH对乳状液粘度的影响

黄原胶属于典型的假塑性流体,其粘度随剪切速率的增加呈现降低的趋势^[2]。在本研究中,由于酪蛋白在酸性条件下的变性沉淀,pH4乳状液在制备之初已出现严重的分层现象,故不再讨论黄原胶浓度对乳液剪切粘度的影响。且由于黄原胶具有优越的pH稳定性,在pH6~8范围内,黄原胶自身及相应乳状

液的粘度随pH变化均不显著(数据未列出),因此,此处以pH6的乳状液为例,考察黄原胶浓度对乳液剪切粘度的影响。由图3可知,未添加黄原胶的酪蛋白乳状液粘度很低(0.1Pa·s),且随剪切速率的增加变化不明显,表现出牛顿流体的特征。添加0.05wt%黄原胶的乳状液,体系粘度增加不明显;随着黄原胶浓度的进一步增加,乳状液的粘度迅速增加,并呈现出强烈的剪切稀化效应。当剪切速率达到 $10s^{-1}$ 时,不同黄原胶浓度下,乳液粘度几乎相等。

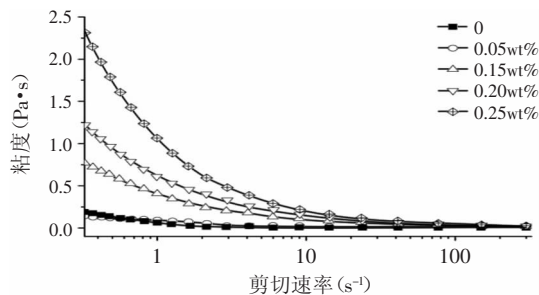


图3 乳状液剪切粘度随黄原胶浓度的变化

Fig.3 Effect of xanthan gum concentration on the viscosity of caseinate-stabilized emulsions

2.4 黄原胶浓度和体系pH对乳状液稳定性的影响

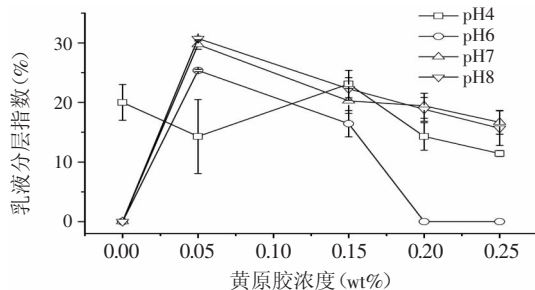


图4 乳状液稳定性随黄原胶浓度和体系pH对黄原胶浓度的变化

Fig.4 Effect of xanthan gum concentration and pH on the creaming index of caseinate-stabilized emulsions

图4为乳状液在室温下,静置30d后,乳状液稳定性随黄原胶浓度和体系pH的变化情况。研究发现,由于在等电点下酪蛋白的变性沉淀,致使pH4乳状液分层现象非常严重,并出现大块絮凝物,黄原胶的添加并未改善体系的稳定性。研究指出^[3-4],在中性条件下,黄原胶分子不会吸附到酪蛋白酸钠稳定的乳状液滴的表面,此时,在乳状液滴周围形成排斥多糖分子的区域,在两个乳状液滴相互接近时,排斥区相互重叠,液滴间的多糖分子浓度远高于体相,由此产生的渗透压梯度致使乳状液滴间溶剂流出排斥区,乳状液滴更加接近,从而造成排斥絮凝,宏观的表现样品底部出现透明的富含多糖的水析层。本实验中,在pH7~8条件下,低浓度的黄原胶(0.05wt%)加剧了乳状液的失稳,其后,随着黄原胶浓度增加,乳状液的稳定性略有增加,但是当黄原胶添加量达到0.25wt%时,仍不能有效地抑制排斥絮凝的发生。然而,值得注意的是,在pH6的条件下,添加0.2wt%的黄原胶,即可有效地稳定乳状液。可能的机理是,在pH6

条件下,虽然乳状液滴表面电位有所降低,但由于酪蛋白酸钠和黄原胶通过疏水或静电相互作用结合形成弱的非共价复合物,改变了体相及乳状液滴界面层的性质,从而抑制了排斥絮凝的发生。

2.5 黄原胶剪切稀化效应对乳状液稳定性的影响

在乳状液制备过程中,高压均质、微射流等加工工艺具有强烈的剪切作用,对黄原胶粘度产生显著的影响。据报道,剪切稀化效应可使黄原胶配料的粘度下降约30%,从而影响乳液的稳定性^[2]。

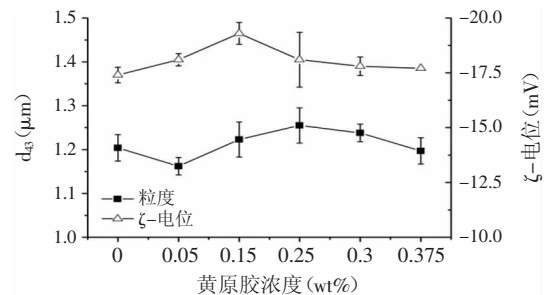


图5 乳状液粒度和ζ-电位随黄原胶A浓度的变化(pH6)

Fig.5 Effect of xanthan gum A concentration on the d_{33} and ζ -potential of caseinate-stabilized emulsions

图5显示了经添加高压均质(30MPa)预处理的黄原胶A后,pH6酪蛋白酸钠乳状液的粒径大小和表面电位随胶体浓度的变化情况。可见,剪切稀化效应未对乳状液粒径大小和ζ-电位产生影响,其大小与添加黄原胶的乳状液相近;并且黄原胶A浓度对乳液的粒度和ζ-电位也没有显著的影响。

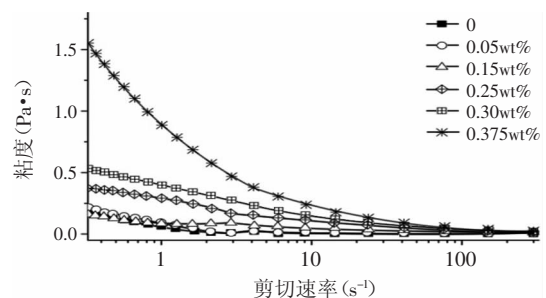


图6 乳状液剪切粘度随黄原胶A浓度的变化

Fig.6 Effect of xanthan gum A concentration on the shear viscosity of caseinate-stabilized emulsions

然而由于剪切稀化效应降低了黄原胶A的粘度,致使最终形成的酪蛋白酸钠乳状液的粘度大大下降。如图6所示,与添加黄原胶的酪蛋白酸钠乳状液相比,当黄原胶A的浓度增加到0.375wt%时,体系的粘度才略高于添加0.2wt%黄原胶的乳状液(图3)。室温下静置观察一个月后,黄原胶A含量低于0.375wt%的乳状液均发生排斥絮凝,某些样品底部出现透明的水析层,而含0.375wt%黄原胶A的乳状液稳定性良好,在观测期间内未发生相分离(图7)。

3 结论

通过研究可得到以下结论:对于含有黄原胶的中性乳状液,在酸化过程中,虽然搅拌使相分离呈现暂时的均匀状态,但是随着pH的降低,酪蛋白呈不断聚集趋势,黄原胶保持对它的排斥絮凝的同时,与其

分子中带有正电荷的片段发生非定向络合作用,这几种因素的共同作用导致体系最终分别得到一个包含酪蛋白凝聚物和缔合的黄原胶的海绵状物质的一个水相,从而无法通过带有负电荷的多糖与等电点下的酪蛋白形成静电复合物来稳定乳状液。

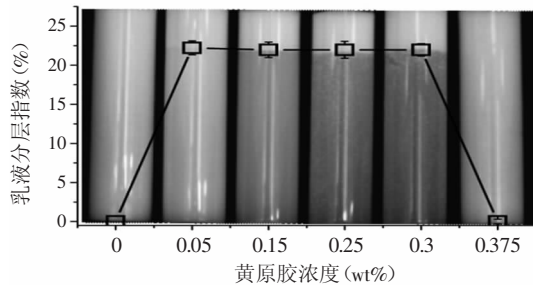


图7 乳状液稳定性随黄原胶A浓度的变化

Fig.7 Effect of xanthan gum A concentration on the creaming index of caseinate-stabilized emulsions

在中性和弱碱性条件下,黄原胶浓度对酪蛋白乳状液的粒度大小并没有明显影响。但当黄原胶添加量较少时,体系的粘度不足以抑制由于排斥絮凝而引起的乳液分层现象,体系发生相分离。pH6乳状液的稳定性优于pH7和8的乳状液,当黄原胶浓度达到0.2wt%时,即可抑制宏观的相分离现象,这可能是由于随着pH的降低,酪蛋白酸钠和黄原胶通过疏水或静电相互作用结合形成弱的非共价复合物,改变了体相及乳状液滴界面层的性质,从而抑制了排斥絮凝的发生。

均质过程显著降低了黄原胶A的粘度,且在剪切力消失以后,黄原胶A的粘度损失显著,因此对乳状液的稳定性产生了不利的影响。在pH6条件下,由于剪切稀化效应的影响,黄原胶A的添加量由0.2wt%增加至0.375wt%,才能赋予乳状液一定的稳定性。

参考文献

- [1] Cui S W. Food carbohydrates: chemistry, physical properties and applications[M]. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2005.
- [2] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 217-237.
- [3] Cao Y H, Dickinson E, Wedlock D J. Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide[J]. Food Hydrocolloids, 1990(4): 185-195.
- [4] Dickinson E, Ma J G, Povey M J W. Creaming of concentrated oil-in-water emulsions containing xanthan[J]. Food Hydrocolloids, 1994(8): 481-497.
- [5] 麻建国, Dickinson E, Povey M J W. 黄原胶对O/W乳状液稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(1): 26-33.
- [6] Hunter R J. Foundations of colloid science[M]. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- [7] 曹卫春. 黄原胶和CMC复配对酸性乳饮料稳定性的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [8] McClements D J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2007, 47(7): 611-649.

(上接第82页)

代化, 2004(2): 42-43.

- [2] 龚钢明, 顾慧, 蔡宝国. 鱼类加工下脚料的资源化与利用途径[J]. 中国资源综合利用, 2003(7): 23-24.
- [3] 苑艳辉, 钱和, 姚卫蓉. 鱼下脚料综合利用之研究近况与发展趋势[J]. 水产科学, 2004, 23(11): 40-42.
- [4] 李敏, 邓放明, 王乔隆. 淡水鱼下脚料的综合利用[J]. 中国食物与营养, 2007(2): 19-22.
- [5] 吴涛. 淡水鱼下脚料的研究与利用进展[J]. 长江大学学报: 自然科学版, 2009, 6(3): 79-83.
- [6] 熊善柏, 倪德秀, 杨尔宁, 等. 膨化即食鱼羹的研制[J]. 食品科学, 1996, 17(2): 31-33.
- [7] Lanier T C. Functional properties of surimi[J]. Food Technology, 1986, 40(3): 107-112.
- [8] 汪之和, 陶妍, 刘振华. 白鲢漂洗鱼糜和未漂洗碎鱼肉营养成分的分析[J]. 淡水渔业, 1999, 29(8): 16-18.
- [9] 汪之和, 陈明洲, 顾红梅. 漂洗工艺和抗冻剂对几种西非鱼鱼糜凝胶特性和色泽的影响[J]. 中国水产科学, 2001, 8(2): 80-84.
- [10] 汪之和, 王槿, 胡彩娟. 漂洗条件对鲢鱼糜凝胶强度的影响[J]. 水利渔业, 1999, 19(3): 46-47.
- [11] 邵懿, 薛勇, 薛长湖, 等. 解冻方式及漂洗方式对冷冻竹荚鱼鱼糜品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(12): 83-87.
- [12] 刘茹, 钱曼, 雷跃磊, 等. 漂洗方式对鲢鱼鱼糜凝胶劣化性能的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 89-93.

- [13] 陆海燕, 傅玉颖, 李学鹏, 等. 漂洗工艺对秘鲁鱿鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(9): 1-5, 33.
- [14] 沈金金, 金邦领, 张晓月, 等. 漂洗工艺对鳊鱼鱼糜品质的影响[J]. 食品科技, 2010, 35(6): 166-169.
- [15] 张峯, 陶红丽, 曾庆孝, 等. 不同漂洗处理对罗非鱼浆的影响[J]. 现代食品科技, 2007, 23(10): 50-61.
- [16] 刘茹, 熊善柏, 赵思明, 等. 鱼糜冻藏过程中的品质变化动力学研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(2): 78-81.
- [17] Pearce K N, Kinsella J E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(3): 716-723.
- [18] 黄晓钰. 食品化学综合实验[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 106-107.
- [19] 杨宝进, 郝修振. 猪肉的持水性及其测定[J]. 郑州牧业工程高等专科学校学报, 1999, 19(1): 19-21.
- [20] Park J W. Surimi gel colors as affected by moisture content and physical conditions[J]. Journal of Food Science, 1995, 60: 15-18.
- [21] 雷鸣, 卢晓黎, 肖凯. 用高压蒸煮法研制鲨鱼骨海鲜辣酱[J]. 中国调味品, 2001(1): 15-17.
- [22] 赵思明. 食品科学与工程中的计算机应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [23] 孔保华, 耿欣, 高兴华, 等. 不同漂洗方法对鲢鱼肉保水性及蛋白质含量的影响[J]. 肉类研究, 1999(1): 18-21.