

乳状液成分对O/W乳状液性质的影响

王春玲, 孟祥晨*

(东北农业大学乳品科学教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘要:采用单因素实验设计,通过机械搅拌方法制备O/W乳状液。通过乳状液的离心稳定性、粘度和乳状液的显微结构,研究不同HLB值的复合乳化剂及含量、脱脂乳粉溶液的浓度以及油和水比例对乳状液性质的影响,最终确定最佳的乳状液成分。实验结果表明:当以Span-80和Tween-80为复合乳化剂,其HLB值为9.6、复合乳化剂含量为16%(w/w)、脱脂乳粉溶液浓度为25%(w/v)、油与水比为1:1(w/w)时,可以获得状态较好的乳状液,此时乳状液的离心稳定性最高,可以达到97.5%。

关键词:乳状液, O/W, 乳化剂, 稳定性

Effect of emulsion ingredients on the oil-in-water emulsions characteristics

WANG Chun-ling, MENG Xiang-chen*

(Key Laboratory of Dairy Science, Ministry of Education, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The mechanical agitation was used to prepare oil-in-water emulsions by one-factor experimental design. The effects of the mixed emulsifiers with different HLB value and concentration, skim milk solution with different concentration, oil/water with different ratio on the O/W emulsions characteristics were investigated by determining centrifugal stability, viscosity of emulsions and microscopic structure of emulsions. Optimum emulsion ingredients were determined. The results indicated that a emulsion with good stability was obtained when Span-80 and Tween-80 were used as emulsifiers, the HLB value of mixed emulsifiers was 9.6, the concentrations of mixed emulsifiers and skim milk solution were 16%(w/w) and 25%(w/v) respectively, and the oil/water ratio was 1:1(w/w). The stability of the emulsion reached 97.5% according to the above conditions.

Key words: emulsion; oil in water; emulsifier; stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)07-0329-05

乳状液是指一相以液滴形式分散于另一相中所形成的分散体系^[1]。被分散的相称为分散相,连成一片的相称为连续相,为了得到稳定的乳状液,制备时会加入乳化剂,即一般的乳状液由分散相、连续相和乳化剂三部分组成^[2]。简单的乳状液包括水包油(O/W)和油包水(W/O)两种类型。乳状液的应用很广泛,食品中应用较多的是O/W型乳状液,如在食品油脂的微胶囊化^[3]或一些脂溶性物质的微胶囊化^[4]方面。但乳状液是高度分散的不稳定体系,制备稳定的乳状液是其得以应用的一个前提,对于提高微胶囊化效率也至关重要。该研究的主要目的是通过对复合乳化剂HLB值和含量、连续相溶液浓度和油水相比比例这些因素进行优化,获得较高稳定性的O/W乳状液,为脂溶性物质的微胶囊化奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

脱脂乳粉 新西兰恒天然公司;一级大豆油 福

临门牌;Span-80 天津市大茂化学试剂厂,分析纯; Tween-80 天津市天力化学试剂有限公司,化学纯。

GL-21M高速冷冻离心机 上海市离心机械研究所;电子天平 瑞士梅特勒-托利多有限公司;HJ-6A多头磁力加热搅拌器 常州市华普达教学仪器有限公司;MAL1038384流变仪 英国马尔文仪器有限公司;徕卡DMLB型显微镜 配有MPS30/60型显微镜摄影控制器操作程序,德国徕卡公司。

1.2 实验方法

1.2.1 乳状液的制备过程 首先将乳化剂Span-80和Tween-80按比例进行复配,然后按照一定比例量取该复合乳化剂,加入到大豆油中,混合均匀,此为油相。将该油相置于磁力搅拌器上,在1800r/min转速的搅拌下,按比例缓慢加入脱脂乳粉溶液,并在该转速条件下乳化10min形成乳状液。

1.2.2 复合乳化剂HLB值对乳状液性质的影响 固定脱脂乳粉溶液的浓度为20%,用量为60g,大豆油用量为30g,复合乳化剂的用量为10g,按照表1的组合制备不同HLB值的乳化剂,研究乳化剂的HLB值对乳状液性质的影响。

收稿日期:2011-06-24 * 通讯联系人

作者简介:王春玲(1986-),女,硕士研究生,研究方向:乳品科学与工程。

表1 Span-80与Tween-80配比制备不同HLB值的复合乳化剂

实验号	Span-80用量(g)	Tween-80用量(g)	HLB值
1	1	9	13.9
2	3	7	11.8
3	5	5	9.6
4	6	4	8.9
5	7	3	7.5

1.2.3 复合乳化剂含量对乳状液性质的影响 固定脱脂乳粉溶液的浓度为20%，用量为60g，复合乳化剂的HLB值为9.6，按照表2的组合制备不同浓度的复合乳化剂，研究复合乳化剂含量对乳状液性质的影响。

表2 不同含量复合乳化剂的制备

实验号	大豆油用量(g)	复合乳化剂用量(g)	乳化剂含量(%)
1	32	8	8
2	30	10	10
3	28	12	12
4	26	14	14
5	24	16	16
6	22	18	18

1.2.4 脱脂乳粉溶液浓度对乳状液性质的影响 固定脱脂乳粉溶液的用量为60g，大豆油用量为24g，复合乳化剂的HLB值为9.6，用量为16g，研究脱脂乳粉溶液浓度(10%、15%、20%、25%、30%)对乳状液性质的影响。

1.2.5 油水比对乳状液性质的影响 固定脱脂乳粉溶液的浓度为25%，复合乳化剂的HLB值为9.6，用量为16g，按照表3的组合根据不同油水比制备乳状液，研究油水比对乳状液性质的影响。

表3 不同油水比乳状液的制备

实验号	大豆油用量(g)	脱脂乳粉溶液用量(g)	油水比(w/w)
1	24	60	2:3
2	34	50	1:1
3	44	40	3:2
4	64	20	4:1

1.2.6 乳状液稳定性的测定 乳状液的稳定性用离心后油相与水相的分层情况来表示。测定方法为：取适量的制备好的乳状液置于具有刻度的离心管中，在4℃，3000r/min的条件下离心10min，读取离心管中析出的连续相的体积，按下式计算乳状液的离心稳定性：

$$\text{离心稳定性}(\%) = \frac{\text{总体积} - \text{析出连续相体积}}{\text{总体积}} \times 100\%$$

1.2.7 乳状液黏度的测定 参考Rachel Lutzet等^[5]的方法，适当修改。使用流变仪的稳态剪切速率扫描程序对乳状液的粘度进行测定，使用2°直径60mm的锥板，测定温度为25℃，剪切速率的扫描范围为0.01~100s⁻¹。

1.2.8 乳状液的显微镜观察 取一定量刚刚制备好的O/W乳状液于载玻片上，盖上盖玻片，用显微镜观

察制备的乳状液，并用显微镜自带拍照系统拍下乳状液显微照片。

2 结果与讨论

2.1 复合乳化剂的HLB值对乳状液性质的影响

2.1.1 对乳状液离心稳定性的影响 因为乳化剂具有两亲特性，它可以吸附在油水界面^[6]，它的这种能力会通过亲水亲油平衡值表现出来。低HLB值(<7)的乳化剂用于制备W/O型乳状液，高HLB值(>7)的乳化剂制备O/W型乳状液^[7]。司盘和吐温常被用来制备复合乳化剂^[8]。

图1是不同HLB值的复合乳化剂形成乳状液的离心稳定性。从图1可以看出，当乳化剂的HLB值由7.5逐渐增大到13.9，乳状液的离心稳定性呈现先增大后减小的趋势。当复合乳化剂的HLB值为7.5时，乳状液的离心稳定性最小，仅为25%，当复合乳化剂HLB值为9.6，即Span-80和Tween-80质量比为1:1时，乳状液的离心稳定性最高，为55%。实验中发现，当单独使用Tween-80为乳化剂时，制备的乳化液静置10min分层严重，相比单一乳化剂，使用复合乳化剂制备的乳状液更加稳定。因为单一的乳化剂形成的界面吸附膜排列不够紧密，膜强度不高，而复合乳化剂形成的膜强度会提高，表面吸附分子排列会更紧密。

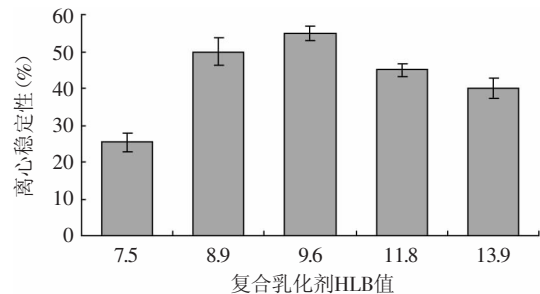


图1 不同HLB值的复合乳化剂形成乳状液的离心稳定性

Fig.1 The centrifugal stability of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different HLB

2.1.2 对乳状液粘度的影响 粘度是乳状液流变特性的重要物性参数，并且粘度也与乳状液的稳定性密切相关。图2是不同HLB值的复合乳化剂形成的乳状液的粘度。乳状液的液滴沉降速度与粘度成反比，也就是说乳状液的粘度越大，分散相液滴运动的速度越慢，形成的乳状液也就会越稳定。由图2可知，在该乳化体系下，复合乳化剂的HLB值对乳状液粘度的影响不大，粘度也较小，该粘度范围适合如喷雾干

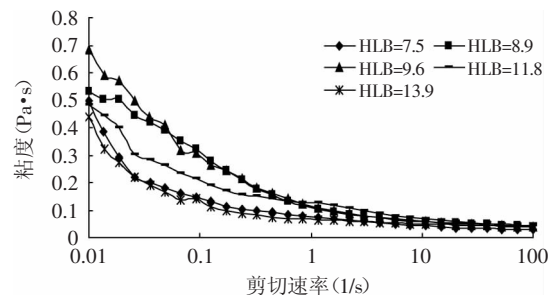


图2 不同HLB值的复合乳化剂形成乳状液的粘度

Fig.2 The viscosity of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different HLB value

燥这样的工业化生产过程。

2.1.3 不同HLB值复合乳化剂形成乳状液的显微照片 图3是不同HLB值复合乳化剂形成乳状液的显微照片。由图3可知,当复合乳化剂HLB为7.5时,乳状液内油滴粒径相对较大,而且油滴与油滴之间发生了明显的聚集,粒径分布很不均匀,这样会加速油滴的沉降速度,不利于乳状液稳定。与其他组相比,当乳化剂HLB值为9.6时,乳状液中油滴最密集,分布最均匀,粒径也相对较小,此时乳状液最稳定,粘度最大,这与2.1.1和2.1.2中的实验结果一致。乳化剂HLB值为11.8时,与HLB值为9.6时相比,油滴数量相对稀疏,因此乳状液稳定性下降。当HLB值为13.9时,分散相液滴发生粘连聚集,油滴直径变大,数量变少。因此确定制备该O/W乳状液最佳的复合乳化剂的HLB值为9.6。

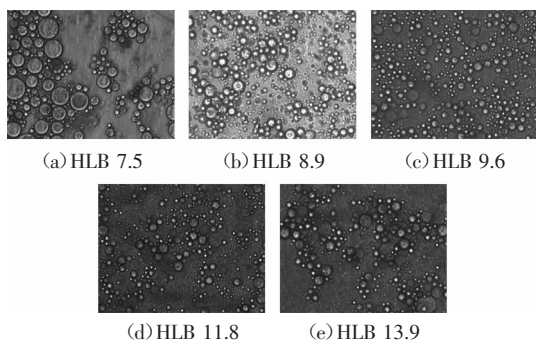


图3 不同HLB值复合乳化剂形成乳状液的显微照片(40×10)

Fig.3 The micrographs of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different HLB value (40×10)

2.2 复合乳化剂含量对乳状液性质的影响

2.2.1 对乳状液离心稳定性的影响 乳化剂的含量是影响乳状液稳定性的一个重要因素。当不添加乳化剂时,制备的乳状液静置之后会迅速分层。图4是不同含量复合乳化剂形成乳状液的离心稳定性。从图4可以看出,在复合乳化剂含量为8%时,乳状液很不稳定,离心稳定性只有47%。随着复合乳化剂添加量的增大,乳状液的离心稳定性也逐渐增大,当复合乳化剂含量达到16%和18%时,乳状液很稳定,离心稳定性分别达到了91%和91.5%,因为当乳化剂的含量增大时,油滴界面上吸附的乳化剂量会增多,提高了界面膜的强度,分散的油滴也不易粘连,从而增强了乳状液的稳定性。而且通过显著性分析可知,两组

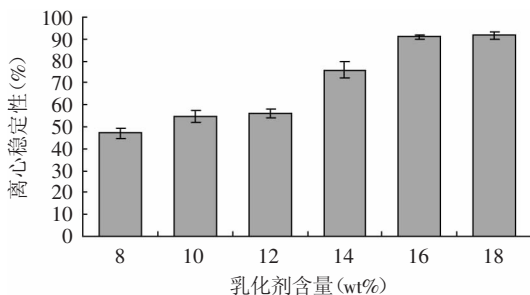


图4 不同含量复合乳化剂形成乳状液的离心稳定性

Fig.4 The centrifugal stability of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different concentration

乳状液离心稳定性差异不显著($P>0.05$),但与其它各组相比差异显著($P<0.05$)。

2.2.2 对乳状液粘度的影响 图5是不同含量复合乳化剂形成乳状液的粘度。由图5可知,随着乳状液含量由8%递增至18%时,乳状液的粘度也在逐渐增大,并且与2.2.1中实验结果比较,乳状液的离心稳定性与乳状液的粘度成正比。当复合乳化剂含量为18%时虽然乳状液粘度最大,但仍然具有良好的流动性。同时因为粘度对乳状液稳定性的影响主要通过阻止液滴之间的碰撞来实现,因此粘度增大会在一定程度上降低液滴之间的碰撞几率,从而提高乳状液的稳定性。

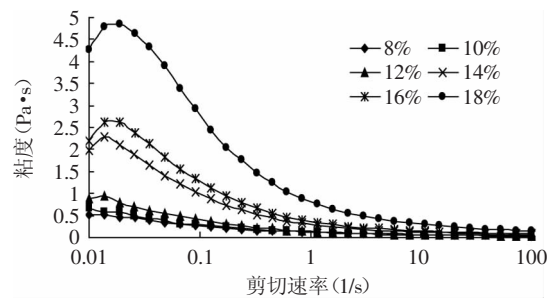


图5 不同含量复合乳化剂形成的乳状液的粘度

Fig.5 The viscosity of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different concentration

2.2.3 不同含量复合乳化剂形成的乳状液的显微照片 图6是不同含量复合乳化剂形成乳状液的显微照片。由图6可以观察到,当复合乳化剂添加量由8%增加到16%,乳状液内分散相油滴的直径明显变小,在乳化剂含量为8%和12%时油滴聚集现象很明显,而且分布稀疏,当乳化剂含量增加到14%和16%后,乳状液状态有了显著改观,油滴分布密集均匀,但乳化剂含量为16%时的粒径更小,所以乳化剂含量为16%乳状液的稳定性更好。虽然乳化剂含量为18%时乳状液稳定性与乳化剂含量16%时相近,但从经济角度考虑,最后确定最佳的复合乳化剂含量为16%。

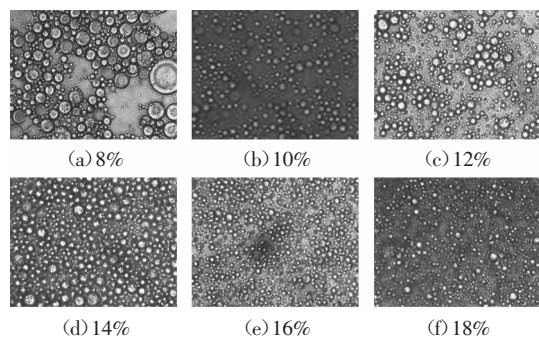


图6 不同含量复合乳化剂形成乳状液的显微照片(40×10)

Fig.6 The micrographs of the emulsions formed by mixed emulsifiers with different concentration (40×10)

2.3 脱脂乳粉溶液浓度对乳状液性质的影响

2.3.1 对乳状液离心稳定性的影响 图7是不同浓度的脱脂乳粉溶液形成的乳状液的离心稳定性。由图7可以看出,随着脱脂乳粉溶液浓度的增大,固形物含量增大,O/W乳状液稳定性越来越好,离心稳定

性由66%增加到95%，当脱脂乳粉溶液浓度为25%和30%时，乳状液离心稳定性差异不显著($P>0.05$)，与其他组相比差异显著($P<0.05$)。

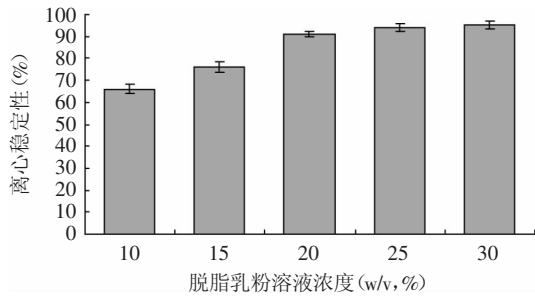


图7 不同浓度的脱脂乳粉溶液形成的乳状液的离心稳定性
Fig.7 The centrifugal stability of the emulsions formed by skim milk solution with different concentration

2.3.2 脱脂乳粉溶液浓度对乳状液粘度的影响 图8是不同浓度脱脂乳粉溶液形成乳状液的粘度。由图8可知，随着脱脂乳粉溶液浓度由10%递增到30%，乳状液的粘度也在逐渐增大。但所有实验组的乳状液仍然具有良好的流动性，有利于进一步应用，如通过喷雾干燥等方法制备油脂粉末或对油性物质进行微胶囊化。

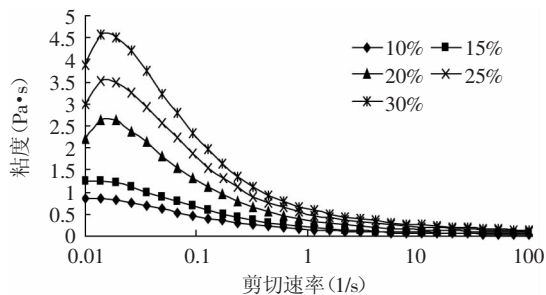


图8 不同浓度的脱脂乳粉溶液形成的乳状液的粘度
Fig.8 The viscosity of the emulsions formed by skim milk solution with different concentration

2.3.3 不同浓度脱脂乳粉溶液形成乳状液的显微照片 图9是不同浓度脱脂乳粉溶液形成乳状液的显微照片。观察图9可知，当脱脂乳粉溶液浓度为10%和15%时，乳状液内油滴粒径相对较大，以10%脱脂乳粉溶液制备的乳状液，油滴与油滴之间发生了絮凝，分散相分布不均匀，这样会加速油滴的沉降速度，不利于乳状液稳定。当脱脂乳粉溶液浓度为20%

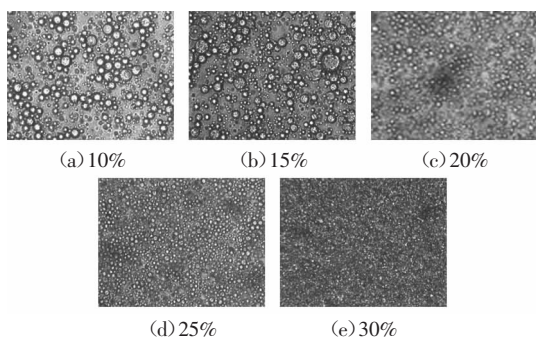


图9 不同浓度脱脂乳粉溶液形成乳状液的显微照片(40×10)
Fig.9 The micrographs of the emulsions formed by skim milk solution with different concentration (40×10)

和25%时，乳状液中油滴分布密集且均匀，粒径也相对较小，根据乳状液稳定性实验可知，此时乳状液很稳定。综合实验结果，虽然30%脱脂乳粉溶液制备的乳状液离心稳定性略高于25%脱脂乳粉溶液制备的乳状液，但两组乳状液的离心稳定性差异不显著($P>0.05$)，同时考虑到成本问题，最终确定最佳的脱脂乳粉溶液浓度为25%。

2.4 油水比对乳状液性质的影响

2.4.1 油水比对乳状液离心稳定性的影响 油水比对乳状液的稳定性有显著的影响，而且在很大程度上会影响乳状液的类型。图10是不同油水比形成乳状液的离心稳定性。由图10可知，当油水比由2:3增加大1:1后，乳状液离心稳定性由96%增加到97.5%。但是分散相体积分数的增大受到最大堆积体积分数的限制。根据立体几何计算，任何大小的球形，最紧密堆积的液珠体积只能占总体积的74.02%，若分散相体积分数大于74.02%乳状液就会破坏变形^[5]。因此当油水比增大到3:2时，乳状液离心稳定性显著下降到40% ($P<0.05$)，可能是因为3:2的油水比已经超过了该体系下最大的体积堆积分数，乳状液中油滴已经发生破裂，并且当实验过程中继续增大油水比为4:1后，制备的乳状液静置后立即分层，不能制得O/W乳状液。

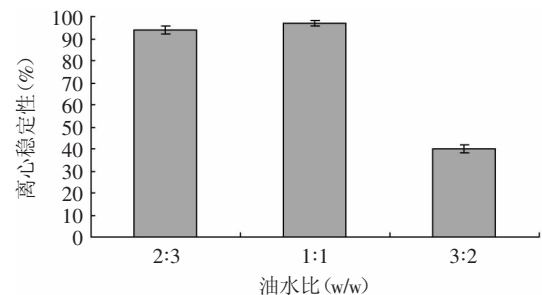


图10 不同油水比形成乳状液的离心稳定性
Fig.10 The centrifugal stability of the emulsions formed by different oil/water ratio

2.4.2 油水比对乳状液粘度的影响 图11是不同油水比形成乳状液的粘度。由图可知，当油水比由2:3增加到1:1时，乳状液的粘度也增大。因为当外水相减少时，油滴之间的自由途径减小，油滴相互靠近，因此乳状液的粘度增大。但当乳状液的水油比继续增大到3:2时，乳状液的粘度反而下降，根据前面油水比对乳状液离心稳定性影响的分析可知，此时乳状液内油

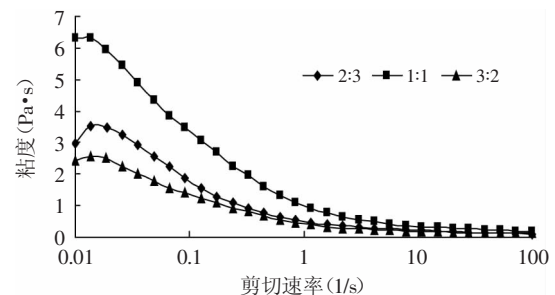


图11 不同油水比形成乳状液的粘度
Fig.11 The viscosity of the emulsions formed by different oil/water ratio

(下转第400页)

- [11] 百度文库.《2008年流通领域食品安全调查报告》[EB/OL]. (2010-10-17) [2010-11-05]. <http://wenku.baidu.com/view/82744a0f76c66137ee061982.html>.
- [12] 顾敏. 基层食品安全卫生监督检测和管理中存在的问题与对策[J]. 西藏医药杂志, 2010, 31(1): 58-60.
- [13] 罗蔚. 农村: 食品安全的盲区[J]. 公民导刊, 2007(4): 41-42.
- [14] 2005年全国农村食品安全专项整治工作情况[J]. 中国食品药品监管, 2006(2): 24.
- [15] 郭选, 高会军, 沈志凌. “小活动”情系“大安全”[J]. 中国食品药品监管, 2007(12): 44-45.
- [16] 黄登宇, 石丙寅, 李明月. 扎实做好农村食品安全监管工作[J]. 中国食品药品监管, 2008(2): 20-21.
- [17] 谭猛, 乌兰察夫. 耸立在湘西北的奇景——张家界市依托乡镇政府加强农村食品安全工作纪实[J]. 中国食品药品监管, 2008(5): 22-23.
- [18] 张志刚. 构建“三项机制”保障农村食品安全[J]. 工商行政管理, 2009(3): 65-66.
- [19] 袁因. 架设安全网建设新农村——记贵州省水城县食品药品监管局局长周凯林[J]. 中国食品药品监管, 2007(11): 39-40.
- [20] 张银桂, 洪彬, 杨人忠. “抓手”: 贵在常抓常新——八闽浙江农村食品安全长效机制建设[J]. 中国食品药品监管, 2007(7): 15-19.
- [21] 曾麒. 维护农村食品安全促进农村和谐发展[J]. 工商行政管理, 2007(15): 67-68.

- [22] 何天梅. 布尔津县局适应新农村建设打造食品安全体系[J]. 中国食品药品监管, 2008(4): 50.
- [23] 江苏: 全面深化农村食品安全监管长效机制建设[J]. 工商行政管理, 2009(10): 50-51.
- [24] 曾麒. 立足职能标本兼治全力推进农村食品安全放心消费[J]. 工商行政管理, 2008(2): 35-37.
- [25] 绍兴县工商局河桥工商分局. 构建三大机制探索农村食品安全监管新路径[J]. 工商行政管理, 2009(10): 42-43.
- [26] 曾麒. 以农村大集为抓手切实保障农村食品安全[J]. 工商行政管理, 2008(17): 25-27.
- [27] 庆云县工商局. 积极推行“四制”加强农村食品安全监管[J]. 工商行政管理, 2007(13): 47-48.
- [28] 胡卫东. 推行食品送货下乡备案源头治理农村食品安全[J]. 工商行政管理, 2008(21): 66-67.
- [29] 李彦博, 蒋爱华, 李明月. 从农村入手做好食品安全工作——河北省魏县吴青梅副县长关于创建食品安全示范县工作一席话[J]. 中国食品药品监管, 2008(2): 14-15.
- [30] 赵玉林. 廊坊市农村食品安全监督网络建设的调研报告[J]. 中国食品药品监管, 2009(5): 21-24.
- [31] 原雅娟. 美国的食品安全及对我们的启示[J]. 边疆经济与文化, 2009(3): 42-43.
- [32] 李洁, 彭少杰. 加拿大、美国食品安全监管概况[J]. 上海食品药品监管情报研究, 2008, 10: 1-7.

(上接第332页)

滴已经发生破裂, 油滴破裂粘度降低。与图10中结果比较, 粘度增加, 离心稳定性增大, 因为粘度增加在离心条件下, 将会抑制水滴的下落, 使分层率降低。

2.4.3 不同油水比形成乳状液的显微照片 图12是不同油水比形成乳状液的显微照片, 由图12观察可知, 油水比为2:3和1:1时分散相油滴分布密集且均匀, 减少了油滴之间的运动空间。油水比3:2制备的乳状液粒径大, 分布松散且不均匀。因此根据实验结果确定最佳的油水比为1:1。

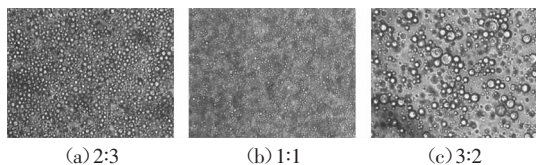


图12 不同油水比形成乳状液的显微照片(40×10)

Fig.12 The micrographs of the emulsions formed by different oil/water ratio (40×10)

3 结论

对于O/W型乳状液, 复合乳化剂的HLB值和含量、水相溶液浓度、油相质量比对乳状液稳定性的影响都很大。当复合乳化剂HLB值9.6、复合乳化剂含量为16% (w/w)、脱脂乳粉溶液浓度为25% (w/v)、油水质量比为1:1时, O/W乳状液的状态最好, 显微观察后发现乳状液内相液滴分布均匀密集。根据实验结果可知, 此时乳状液离心稳定性最高, 为97.5%, 除了复合乳化剂HLB值为7.5和13.9两组实验外, 其余组乳状液的离心稳定性都与粘度成正比, 所制备的乳状液的粘度对食品常见的生产过程没有显著影响。

参考文献

- [1] 祝团结. 豆渣纤维素酶解可溶性产物作为粉末油脂壁材的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005.
- [2] Turehiuli C, Fuehs M, Bohin M, et al. Oil encapsulation by spray drying and fluidized bed Agglomeration[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2005, 6(1): 29-35.
- [3] 孙树坤, 郑环宇. 微胶囊化大豆粉末油脂乳化条件的研究[J]. 大豆通报, 2002(5): 21-23.
- [4] Bruschi M L, Cardoso M L C, Lucchesi M B, et al. Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation and characterization[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 264: 45-55.
- [5] Lutz R, Aserin A, Wicker L, et al. Double emulsions stabilized by a charged complex of modified pectin and whey protein isolate[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009(72): 121-127.
- [6] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003(100): 503-546.
- [7] Pichot R, Spyropoulos F, Norton I T. O/W emulsions stabilised by both low molecular weight surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010(352): 128-135.
- [8] Pan Y, Zhao H, Xu H, et al. Effect of experimental parameters on the encapsulation of insulin-loaded poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles prepared by a double emulsion method[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2002, 11(1): 38-41.
- [9] 陈宗洪, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 273.