

文章编号 : 1009 - 038X(2000)03 - 0224 - 06

黄原胶的热处理对乳浊液分层特性的影响*

麻建国¹, E. Dickinson², M. J. W. Povey²

(1. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036 ; 2. Dept. of Food Sci., Univ. of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK)

摘 要 :通过对 20% 油/水乳浊液分层特性的测定, 讨论了加热处理对黄原胶稳定乳浊液的性能的影响. 黄原胶水溶液预先被加热到一定的温度, 然后再加入到乳浊液体系, 结果发现, 加热后的黄原胶能在更宽的浓度范围内引起乳浊液分层. 加热到 90℃ 的样品, 欲实现完全的稳定效果, 黄原胶的用量相对于未经加热的样品要加倍; 即使在 90℃ 下只热了 7 min, 0.3% 的黄原胶也会导致体系发生分层, 而且受热时间越长, 引起的分层越严重. 黄原胶的这种性质被归结为在热处理中分子的构象从有序的螺旋状缔合态转变成了无序的、依据受热时间不同而解聚程度不同的线团状, 因而改变了体系的流变学性质和黄原胶导致的‘排除’作用力的大小, 结果改变了乳浊液的分层性质.

关键词 :黄原胶, 乳浊液, 分层稳定性, 构象转变

中图分类号 :TS201.2 **文献标次码 :** A

Creaming Behavior of O/W Emulsions Containing Heat-Pretreated Xanthan

MA Jian-guo¹, E. Dickinson², M. J. W. Povey²

(1. School of Food Sci. & Tech., Wuxi Univ. of Light Industry, Wuxi 214036 ; 2. Dept. of Food Sci., Univ. of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK)

Abstract : Xanthan - induced creaming behavior of 20 vol. % O/W emulsions under room temperature was investigated by monitoring the change in the volume of the serum layer during storage. The research was concerned with the influence of heat pretreatment of xanthan at 90℃ on the creaming kinetics of the emulsions. The systems with heated xanthan exhibited different creaming characteristics depending on the concentration of the polymer in the aqueous phase. Creaming was totally inhibited only in the case that the concentration of xanthan was in excess of 0.5% , which is double that of the polymer without undergoing heat treatment. By heating at 90℃ for various duration , 0.3% of xanthan gave rise to different creaming rates of the emulsions which were all faster than that in the samples with or without unheated xanthan. The phenomena were interpreted in terms of the melting of the double - helix association of the polymer under the conformation transition temperature , which led to the loss of the polymer molecular association network and to the change in the depletion forces between the droplets.

Key words : Xanthan ; Emulsion ; Creaming ; Conformation ; transition

黄原胶是食品体系广泛使用的稳定剂和增稠剂。在食品 O/W 乳浊液中,黄原胶往往被添加在分散介质中以提高体系抗拒分层的能力。但是,研究已发现^[1]只有当黄原胶的添加量超过了一定的限度以后才能给体系带来稳定性提高的后果。许多文献针对给定的体系曾指出了这种限度的具体数值。然而发现几乎所有这些实验都是在室温下溶解未经进一步纯化处理的商业产品黄原胶。已有研究指出^[2]如果给黄原胶水溶液加热并超过了该大分子的构象转变温度,则黄原胶分子的构象将会从有序变为无序。这样大分子在水溶液中的缔合性质会发生改变并因此影响到水溶液的流变性。已有人注意到^[3,4]黄原胶水溶液的粘度总的趋势是随着温度而降低的。这些研究都是在水溶液体系中进行的,至今还鲜有关于乳浊液体系的报道。似乎很少有人注意到采用水溶液作为分散介质的食品 O/W 乳浊液,如果对黄原胶进行加热处理的话,有可能带来对乳浊液体系稳定性的影响。作者报道过^[1]当分散介质中存在有黄原胶时,体系的流变性以及由非吸附性大分子引起的‘排除’效应均可影响乳浊液的分层稳定性,如果黄原胶分子受热超过一定温度后,无疑也会由于水溶液中大分子行为的改变而导致对上述性质的影响。食品体系在加工过程中升温降温的过程是十分普遍的,因而有必要探讨受热情况下黄原胶对乳浊液的稳定性的影响。本文报道了对简单乳浊液体系研究的结果。

1 原料与方法

1.1 主要试剂

Tween 20(分析纯)购自 Sigma 公司;食用纯葵花油 购自 Morrison 超市(英格兰);黄原胶(kelzan xanthan‘S’F850414)由 Kelco 公司(San Diego 美国)提供;所有样品使用双蒸水配制。

1.2 主要仪器

MasterSizer S2.01 粒度测定仪(Malvern Instruments);Shields Model S-500 高压均质器(Foss Electric.)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品配制

1)黄原胶溶液

方法 1:一定量的黄原胶混合于去离子水,室温下磁力搅拌 20 h 制得质量分数 0.5% 的溶液。部分溶液置于 40 ℃ 的水浴中并在搅拌中加热到 90 ℃,在 90 ℃ 下保持 10 min 然后再冷却到室温。重新定容后搅拌 20 min,经驱除气泡后静置待用。

方法 2:溶解一定量的黄原胶于去离子水,室温下磁力搅拌 20 h 制得质量分数 0.8% 的溶液。部分溶液进行加热处理,方法为:把样品分为数份后置入 90 ℃ 的恒温水浴中,分别放 7、12、20、30、60 和 120 min。在加热过程中保持对样品不间断的搅拌。加热后的样品用自来水快速冷却到室温,驱除气泡后重新定容以弥补蒸发的水分。

2)乳浊液

葵花仁油、Tween 20 和去离子水在高速搅拌器中搅拌 15 s 制得粗乳浊液,然后用高压均质器均质得到平均粒度为 0.54 μm 的 O/W 乳浊液。所得样品用去离子水或/和配制好的黄原胶溶液稀释,最后得到油相体积分数为 20%、Tween 20 对水相质量分数为 2.0%,但黄原胶含量各不相同的最终乳浊液样品。

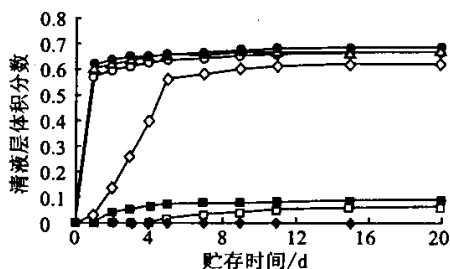
1.3.2 实验方法 配制好的样品在轻轻摇匀后倾入容积 20 mL 的试管中并静置于 25 ℃ 的环境下,定期测量分层后样品底部清液层的高度,以该高度对样品的总高度之比作为清液层的体积分数。

2 结果与讨论

对黄原胶溶液进行加热处理会导致溶液弹性模量的损失,因而,可以推测以黄原胶作为稳定剂的 O/W 乳浊液,其分层行为也会因热处理而有所改变。

2.1 黄原胶浓度对乳浊液分层的影响

图 1 表示了含有一系列溶解时未经热处理的黄原胶的乳浊液的分层状况。在实验期内,未加入黄原胶的样品,以及黄原胶质量分数超过 0.25% 的样品,均未发现任何可观察到的分层现象,结果不在图中列出。样品贮存观察了 49 d,对无特殊变化的样品仅列出前 20 d 的结果。



◆ 含有 0.005 % 黄原胶; □ 0.01 % 黄原胶;
■ 0.03 % 黄原胶; ○ 0.05 % 黄原胶; △ 0.07 % 黄原胶;
● 0.1 % 黄原胶和 0.2 % 黄原胶

图 1 未经加热黄原胶的质量分数对乳浊液分层性质的影响

Fig. 1 Creaming profiles of the emulsion containing various amounts of xanthan which was prepared at room temperature.

根据实验,黄原胶质量分数为 0.005% 的样品在贮存中没有出现肉眼可以观察到的分层.虽然作者报道过^[1]使用超声波技术检测可以发现这个样品发生某种程度的分层,但这种现象尚不能为肉眼所分辨,所以这里仍然把这个样品在实验期内视为是稳定的.在黄原胶质量分数为 0.01% 的样品中,贮存 5 d 后在底部出现清液层,并发现清液层与乳浊液体相的分界面在其后的 10 d 里继续上移,以后的一个月内不再变化.黄原胶质量分数为 0.03% 的样品在第 3 天就出现了分界面,而且其位置随着时间逐渐上移.贮存 5 d 后,在该样品靠近顶端的位置出现了另一个比较模糊的分界面.类似的情况也发生在黄原胶含量为 0.05% 的样品中,但它的位置比前一样品稍低一点.在图中,作者均只记录了底端清液层与乳浊液的分界面的位置,其它现象可参见作者采用超声波检测技术时的讨论^[1].根据图 1 的结果,黄原胶质量分数为 0.05% 和 0.1% 的样品,均显示出较为迅速的分层特性.贮存仅 24 h,在这些样品中清液层的体积均超过了样品体积的 50%,而且在这些样品中,清液层体积的增加在这段时间里随着黄原胶质量分数的增加而上升.在贮存的头 10 d 里,清液层的体积仍在缓慢增加,但以后就不再变化.这种现象说明分层过程在 10 d 内已基本结束.当黄原胶质量分数增到 0.2% ,样品显示出一种被延缓的分层表现,相分界面虽然也在 1 d 后出现,但其上移的速度显然慢于上述快速分层的样品,而且清液层体积分数也一直较低.

图 2(a)(b)代表的是含有不同质量分数、经过加热处理的黄原胶的乳浊液样品在贮存期内的分层情况.样品的贮存时间和条件与图 1 同,根据实验情况这里只列出前 20 d 和前 40 d 的结果.对比图 1 和图 2 可以看到,无论是否经过热处理,黄原胶质量分数在 0.05%~0.10% 的范围内都会使得样品快速分层.贮存仅 1 d 便可观察到非常清晰的、位置相当高的清液层与乳浊液的分界面,而在此之后分界面位置上升的速度就减慢了.但是当黄原胶质量分数超出这个范围后,是否对黄原胶进行热处理则会导致这两类样品出现不同的分层结果.一方面,0.01% 的黄原胶样品在加热后不再使得乳浊液体系发生分层.另一方面,未经热处理的黄原胶,在质量分数达到 0.25% 后即可增强样品抗拒分层的稳定性,无论用超声波技术还是肉眼直接观察均不能发现分层现象.而经过加热处理的黄原胶只有到其质量分数达到 0.5% 后才能在实验期内保证样品不发生分层.当然,对比图 2(a)和(b),也可以看到

较高浓度的黄原胶相对来说也延缓了分层的速度.比如,黄原胶质量分数为 0.25% 的样品,虽然在贮存 1 d 后就发现了相分界面,但其位置低于那些快速分层的样品.在头 3 d 里,位置的上移还比较迅速.贮存 10 d 后位置的变化就不大了.当体系中黄原胶的质量分数增到 0.30% 和 0.35% 后,样品要在第 3 天才出现能观察到的分界面,而且其位置是,质量分数为 0.3% 的样品要高于 0.35% 的样品.20 d 后,前者的分界面位置不再变化,而后的位置则在长达 40 多天的贮存期中一直在增高.黄原胶质量分数为 0.4% 的样品表现出一种被延缓的分层性质.分界面的出现在贮存 5 d 后才观察到,而且在其后 3 d 的贮存中上移速度缓慢,只有到第 7 天后才开始加速上升.相对来说,黄原胶质量分数为 0.45% 的样品,分层现象只有到了贮存 26 d 后才出现,而且清液层体积的增加十分缓慢.在长达一个半月的贮存中,最终清液层的体积是随着黄原胶质量分数的增加而减少的.当黄原胶质量分数增至 0.5% 后,样品表现出抗拒分层的稳定性,在整个贮存期内未发现清液层的出现.

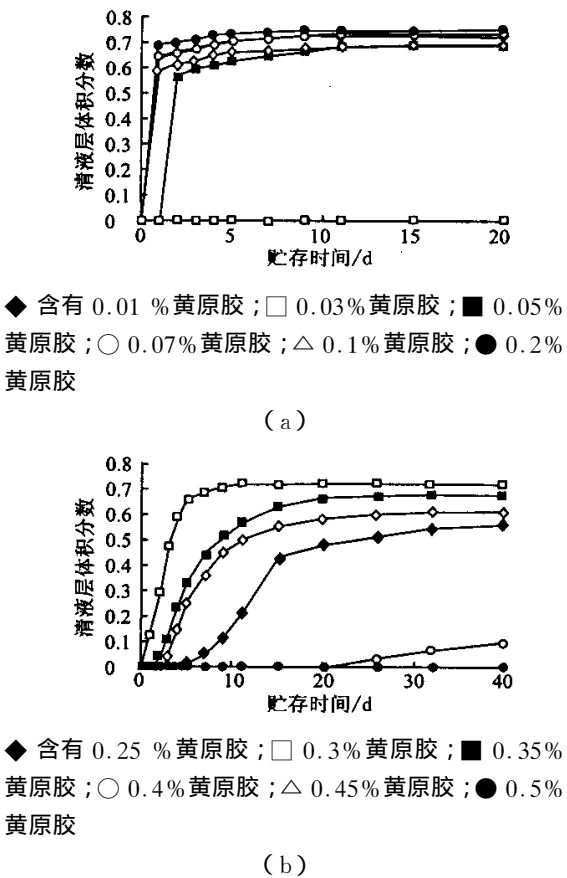


图 2 黄原胶溶液从 40℃ 加热到 90℃ 时黄原胶质量分数对乳浊液分层性质的影响

Fig. 2 Creaming profiles of the emulsion containing various amounts of xanthan which was preheated from 40℃ to 90℃

为了更为清楚地表明加热处理黄原胶对样品分层特性的影响,把未经处理的样品和经过处理的样品在贮存 15 d 内的分层特性与所添加黄原胶量的关系分别总结于图 3 和图 4。从图 3 可见,对于未经处理的样品,导致体系快速分层的黄原胶质量分数约在 0.01%~0.20% 的范围内,尤其在 0.05%~0.20% 的区域里,体系分层最为明显。在此范围之外,即使在长达 40 多天的贮存期内黄原胶的存在也不再引起分层;而根据图 4,若黄原胶先被加热处理,则引起体系分层的黄原胶质量分数范围向高浓度偏移和扩大。结果表明在 15 d 的贮存期内这个范围在 0.03%~0.40%。实验中有两个值得注意的现象,一是当样品中黄原胶质量分数超过 0.2% 时,样品的分层出现迟缓现象,只有过了一定时间后分层速度才显著上升(图 4)。而且黄原胶浓度越高,这种迟缓越严重。二是经过加热处理的样品,其分层界面非常清晰,清液层的透明度远高于未经加热处理的样品。出现这种现象可能是由于加热导致了黄原胶分子构象的转变。

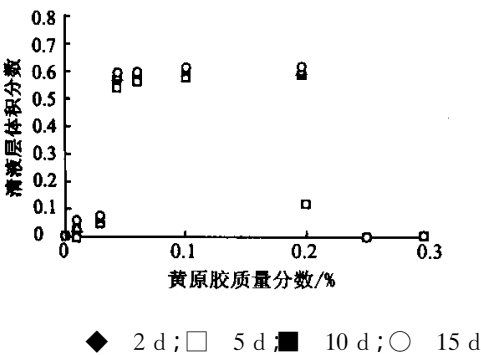


图 3 不同贮存时间里乳浊液清液层体积分数与未经加热黄原胶质量分数的关系

Fig. 3 The effective concentration region of unheated xanthan leading to enhanced creaming of the emulsion

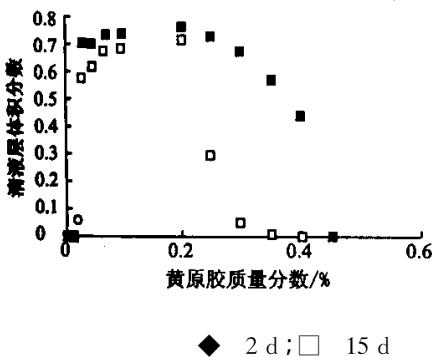


图 4 不同贮存时间里乳浊液清液层体积分数与经加热处理黄原胶质量分数的关系

Fig. 4 The range of concentrations of preheated xanthan which enhances creaming of the emulsion

已有研究^[3-6]证明一般溶液中黄原胶分子在 55~65 ℃ 其构象从有序的双螺旋缔合态开始转变成无序的线团状。实验中加热温度为 90 ℃,远远超过了黄原胶的构象转变温度,所以结果是加热处理破坏了大分子的缔合结构。作者用流变学的方法已经证实了这一点,如图 5 和图 6 所示,对 0.5% 的黄原胶溶液在 90 ℃ 下加热不同的时间后测其弹性模量和复合粘度,结果发现在所有加热过的样品中,黄原胶水溶液的弹性特点皆弱化了,而且减弱的程度随着加热时间的增加而加剧。由于这个原因,分散介质形成的网状结构非常微弱,以致不能长时间地抗拒由于排除絮凝而引起的尺寸变得较大的粒子团的上浮,所以尽管迟缓了几天,但是分层仍然发生了。另外,大分子构象由有序向无序的转变,使得分子由刚性变得柔顺,结果改变了分子在水溶液中的旋转半径 R_G ,从而改变了‘排除’力的大小。根据作者已经讨论过的情况^[1],排除絮凝的作用由于对黄原胶的加热处理而加剧,所以分层更为彻底,清液层中残留的小粒子数目更少,故而清液层的透明程度提高了。

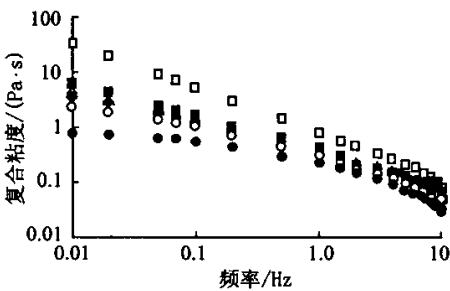


图 5 0.5% 黄原胶溶液在 30℃ 时复合粘度随频率的变化

Fig. 5 Frequency dependent complex viscosity of 0.5 % xanthan solutions at 30℃

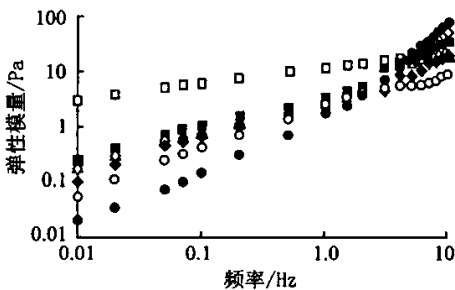


图 6 体系的弹性模量与频率的关系

Fig. 6 Frequency dependent storage moduli of 0.5 % xanthan solutions at 30℃

2.2 加热时间对乳浊液分层速度的影响

在此,固定黄原胶的质量分数为0.3%,但黄原胶溶液在 90℃下经历了不同时间的加热.没有加黄原胶的样品以及加有 0.3%的未经热处理的黄原胶的样品作为其它样品的对比也平行地参予了贮存,但在 50 多天的实验期中未发现任何分层.样品的分层状态列于图 7.

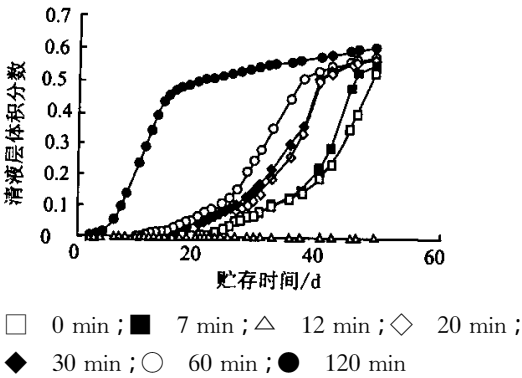


图 7 0.3%的黄原胶导致的乳浊液分层情况
Fig.7 Creaming profiles of the emulsion containing 0.3% xanthan which was preheated at 90℃ for different duration

图 7 只列出了后一样品的数据.由图可见,对黄原胶的加热处理显著地降低了乳浊液的稳定性,即使只受热几分钟也能改变体系的分层特性.贮存 20 d 后,黄原胶被加热 7 min 的样品在底部出现清液层.在随后的 20 d 里,清液层的体积分数逐渐上升到 19%.再紧接着的 10 d 中,这种上升变快了,最后达到 52.5%.而加热 12 min 的样品,其稳定性似乎更差一点,清液层的出现比前者要早 2 d.贮存 37 d 后,它的清液层体积上升的速度也明显高过前者,直到 46 d 后才逐渐减缓下来.加热 20 min 和 30 min 的样品,它们的清液层分别出现在第 17 和第 14 天.在贮存的第 18 到第 25 天里,后者分层的速度要高于前者.40 d 后两者的分层速度都减缓下来.加热时间为 60 min 的样品,实验的第 11 天就观察到了清液层,但它的体积扩张还比较缓慢,直到第 25 天后这种速度才加快并持续到了第 37 天,以后就减缓了.分层最为严重的样品是加热 120 min 的体系,样品底部的清液层在贮存 3 d 后就出现了,其体积的增加在第 5 天开始加剧并持续了 10 d 才减缓下来.

在上述所有发生分层的样品中,一个共同的现象是清液层出现后,开始的几天里它们的体积分数增加比较缓慢,但随即开始加速,最后再迅速减慢.图 8 汇总了上述最初发现清液层的贮存时间,以及样品的分层从快速转入慢速增长的贮存时间.

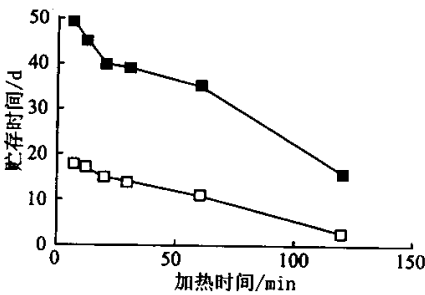


图 8 不同乳浊液样品出现清液层的初始时间(□)和从快速分层转向慢速分层时的贮存时间(■)
Fig.8 Time for the first appearance and end of the fast increase in the height of the serum layers of emulsion containing 0.3% xanthan preheated for different duration

由图 8 可见,总的趋势是加热降低了样品的稳定性,而且加热时间越长,黄原胶导致的分层就越严重.当黄原胶的加热时间少于 20 min 时,样品抵御分层的能力相对稍强一点.超过了这个时间,黄原胶对分层过程的促进非常明显.加热时间越短,样品分层的动力学速度就越低,比如加热 120 min 的样品,其快速分层阶段约在 15 d 里就结束了,而加热 7 min 的样品,这个阶段一直持续了 50 d 还在进行.也有文献^[7-8]曾报道了在加热状态下不同黄原胶溶液的粘度因分子上基团的种类(乙酰基和丙酮酸盐)和数量的差异而有所不同,加热有可能提高或降低体系的粘度.但是对作者所研究的黄原胶样品,正如图 5 和图 6 所表明的,加热时间的延长对应着黄原胶溶液弹性模量的损失以及动力学粘度的降低.加热时间越长,体系就越显“液态”性质,这说明大分子的缔合和交联网状结构受热越久破坏就越严重.可能正是这个原因使得乳浊液的分层也更加严重.乳浊液发生不同程度的分层是由于热处理对黄原胶分子的缔合结构破坏程度因受热时间的不同而引起的. Milas 和 Rinaudo 指出^[4],黄原胶分子受热发生构象转变有 3 种情况:在常温或温度不太高时,分子呈天然的缔合状态;当升温到达分子的构象转变温度,分子开始变性,部分双螺旋(double-helix association)结构熔化(melting),分子构象从有序(ordering)转变为无序(disordering),如果此时冷却样品,分子构象将维持这种状态;如果继续在这个温度下受热,则构象将逐步直至全部转为无序的线团状态.显然,根据上述分析,受热时间的长短,决定了缔合结构的“熔化”程度和分子构象转变的数量和程度,以及分散介质的结构化程度和粒子间排除力(depletion forces)作用的大小,从而决定了乳浊液样品分层的动力学特性.

3 结 语

黄原胶在不同厂家的生产过程中所受到的热处理的程度和方式可能不同,所含乙酰基和丙酮酸盐的数量可能也有差别,这样会导致在食品厂的使用中出现功能特性的差别.由于食品生产中不同的操作过程和条件会影响到黄原胶的作用,因而在应用时有必要弄清楚原料的各种性质.对于作者所采

用的样品,可以认为对黄原胶的加热预处理(超过 55~65℃)会导致以它作为稳定剂的乳浊液体系分层特性的改变,主要表现为降低了体系的稳定性.要实现对体系的稳定作用,黄原胶的用量需要增加约 100%(即从 0.25% 增加到 0.5%).另外加热的时间也影响到体系分层的动力学.受热时间越长,体系的稳定性越低.所有这些现象都是因为加热改变了黄原胶分子的构象和缔合情况,因而影响了它的功能作用.

参考文献

- [1] 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.
- [2] MORRIS V J, FRANKLIN D, IANSON K. Rheology and Microstructure of Dispersions and Solutions of the Microbial Polysaccharide from *Xanthomonas campestris*[J]. **Carbohydr Res**, 1983, 121: 13~30.
- [3] LIU W, SATO T, NORISUYE T. Thermally Induced Conformational Change of Xanthan in 0.01M Aqueous Sodium Chloride [J]. **Carbohydr Res**, 1987, 160: 267~281.
- [4] MILAS M, RINAUDO M. Conformation Investigation on the Bacterial Polysaccharide Xanthar[J]. **Carbohydr Res**, 1979, 76: 189~196.
- [5] HOLZWARTH G, OGLETREE J. Pyruvate-free xanthar[J]. **Carbohydr Res**, 1979, 76: 277~280.
- [6] KITAMURA S, KUGE T, STOKKE B. A Differential Scanning Calorimetric Study of the Conformational Transition of Xanthan in Aqueous NaCl[J]. in **Gums and Stabilizers for the Food Industry**, 1990(5): 329~332.
- [7] HEETHAM N W H, NIK NORMA N M. The Effect of Pyruvate on Viscosity Properties of Xanthar[J]. **Carbohydr Polym**, 1989(10): 55~60.
- [8] CALLET F, MILAS M, TINLAND B. Role of Xanthan Structure on the Rheological Properties in Aqueous Solutions[J]. in **Gums and Stabilizers for the Food Industry**, 1988(4): 203~210.