

文章编号 :1009 - 038X(2000)05 - 0425 - 05

含酒精乳状液的稳定性

麻建国 , 盛益东 , 许时婴

(无锡轻工大学食品学院 , 江苏无锡 214036)

摘 要 :介绍了体系的 pH 值、盐、小分子表面活性剂、黄原胶、蔗糖以及均质压力对含酒精的脂肪乳状液体系稳定性的影响。通过对各种体系的粘度和分层状态的测定,比较了不同酒精浓度下乳浊液对各种因素的稳定性性能的变化。实验结果表明酒精的存在使 pH 值、 Ca^{2+} 、KCl 等对酪蛋白稳定的乳状液的破坏作用更明显;小分子表面活性剂和较高的均质压力对提高体系的抗分层稳定性均有促进作用;在所添加的浓度范围内,黄原胶显示了与乳状液体系明显不相容性,体系的稳定性明显降低,蔗糖对体系的稳定性有一定程度的提高。

关键词 :含酒精乳状液;稳定性;酪蛋白酸钠

中图分类号 :TS201.7

文献标识码 :A

Storage Stability of Fat Emulsions Containing Alcohol and Other Additives

MA Jian-guo , SHENG Yi-dong , XU Shi-ying

(School of Food Science & Technology ,Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036)

Abstract : The effects of factors including pH , calcium , KCl , low molecul-t-weight emulsifiers , xan-than , sucrose and the pressure of homogenization on the storage stability of fat emulsions containing alcohol were studied by measuring the viscosity and the creaming rating of the systems. The experi-mental results indicate that the alcoholic emulsion system becomes more sensitive in the storage stablility to pH , as well as to the presence of calcium and KCl. Low molecul-t-weight emulsion and extensive pressure of homogenization can give rise to an improved stability of the emulsion. Xanthan in the con-centration used in the experiment will destabilize the emulsion quickly , and the addition of sucrose into the continuous phase shows a certain influence on the stability of the emulsion.

Key words : Fat Emulsion Containing Alcohol , Stability , Sodium Caseinate

20 世纪初在苏格兰等地推出了名为 Atholl Broase 的含酒精乳品饮料。20 世纪 60 年代,西方国家的市场上出现了称为 Cream Liqueur 的工业化的含酒精乳制品饮料,近年来人们对这类饮料的喜爱程度越来越高。目前国内对传统白酒的消费呈下降趋势,而各种风味的营养酒类,如啤酒、果酒等的消

费量逐年上升。含酒精的乳饮料既拥有乳制品所特有的风味和丰富的营养成分,而且又含有一定的酒精精度,能满足不同消费者的需求。不过此类饮料的物理稳定性是决定该产品品质最重要的因素。Cream liqueur 体系是一种含酒精的 O/W 乳状液。其油相是奶油并以酪蛋白酸钠作乳化剂。由于体系

收稿日期 2000 - 01 - 06 ;修订日期 2000 - 07 - 08 .

基金项目 :教育部“留学回国人员科研启动基金”项目资助课题。

作者简介:麻建国(1956 -),男(苗),贵州松桃人,英国博士,副教授。

的分散介质中含有酒精,体系的一些物理性质也会随之发生改变,如连续相密度降低、介电常数变小、表面张力以及水分活度降低等。作者曾报道过酒精的存在对酪蛋白酸钠在水溶液中行为的影响^[1]。如果采用酪蛋白酸钠作为乳化剂,则由于溶剂质量的降低,酒精对水溶液中乳化剂性能的改变对于乳状液体系的稳定性有很大的影响。同时,由于酒精的存在,使一些常用的食品配料如食盐、糖等对乳状液体系的影响作用也可能发生改变。作者报道了以酪蛋白酸钠为乳化剂制备的 O/W 乳状液模拟体系,在酒精存在下各种工艺因素和添加剂对体系稳定性影响。

1 材料和方法

1.1 主要试剂

酪蛋白酸钠(蛋白质质量分数为 83.81%),新西兰乳品公司提供;黄原胶、SSL、蒸馏分子单甘酯,丹麦丹尼斯克公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 含酒精的乳状液的制备 含酒精乳状液的制备主要有两种方法,这两种方法的主要区别是加入酒精的方法,按制备的步序,分别称之为一步法和两步法。一步法:油+酪蛋白溶液+酒及其它添加剂→均质→酒精乳状液;两步法:油+酪蛋白溶液及其它添加剂→混合→均质→酒精乳状液母液→混入酒精→酒精乳状液。

2 种方法目前都被广泛采用。一步法制备酒精乳状液时,酒精在均质之前加入体系,从理论上说来,由于酒精的存在降低了油—水界面的界面张力,在均质中可以产生更小的乳状液粒子;而两步法制备的酒精乳状液由于均质时不存在酒精,均质后加入的酒精对乳状液粒子的大小没有明显的影响,但可能在加入酒精时造成乳状液中局部酒精浓度过高,破坏了体系的稳定性。因此,一步法制备的乳状液具有更好的稳定性,但两步法在操作上更容易控制所制备的含酒精的乳状液中的酒精含量和固形物含量,更容易制备所要求的含酒精的乳状液。本实验采用两步法制备样品,具体操作如下。

配制 pH 值为 7.5 的 0.05 mol/L 磷酸缓冲液的酪蛋白酸钠溶液,按要求加入一定质量的色拉油和其它添加物(如多糖和表面活性剂等),经 Virtis 高速分散器(Virtis company, New York, USA)混合后,在 APV 均质机(APV Gaulin Ins. U. S. A)中以 300 Kg/cm² 均质三次。制成乳状液后,在搅拌中慢慢混入酒精和其它易溶添加物(如糖、盐等),以

制成乳化剂和油相质量分数一定的含酒精乳状液,用不同 pH 值的缓冲液制备不同 pH 值的含酒精的乳状液。

1.2.2 乳状液粘度的测定 用 DNJ-79 型旋转粘度仪(同济大学机电厂)在 25℃ 下测定。

1.2.3 含酒精的乳状液分层稳定性的测定 取 50 mL 配制好的含酒精乳状液置于 50 mL 具塞试管中,取其底部 2 mL 样品,在 110℃ 下烘干并测定其固形物含量。其余乳状液样品置于 45℃ 下储存 24 h,再取其底部的 2 mL 乳状液样品烘干和测定其固形物含量,比较储存前后 2 mL 乳状液样品中固形物含量变化。考虑到蛋白质在含高质量分数酒精时的不稳定性,测定其底部 2 mL 乳状液的脂肪含量的变化。用 CR(Creaming Rating)来衡量乳状液体系稳定性。

$$CR = (w_1 - w_2) / w_1 \times 100\%$$

式中: w_1 为储存前试管底部 2 mL 乳状液的固形物含量(或脂肪含量); w_2 为储存后试管底部 2 mL 乳状液的固形物含量(或脂肪含量)。

显然,CR 值越小,乳状液体系的稳定性能越好。

1.2.4 含酒精乳状液体系的 pH 稳定性的测定 配制不同 pH 值的含量与待测样品同样酒精质量分数的 0.025 mol/L 醋酸缓冲液,并用 10 mL 上述缓冲液稀释 1 mL 酒精乳状液样品,静置 10 min,观察出现明显絮凝的最高 pH 值,并以此 pH 值为衡量含酒精乳状液体系对 pH 值的稳定性的指标。

1.2.5 含酒精乳状液体系对 Ca²⁺ 的稳定性的测定 配制 pH 7.5、不同 Ca²⁺ 浓度的含与待测样品酒精质量分数相同的 0.025 mol/L 醋酸缓冲液,并用 10 mL 上述缓冲液稀释 1 mL 含酒精的乳状液样品,静置 10 min,观察出现明显絮凝的最低 Ca²⁺ 浓度,并以此作为衡量含酒精乳状液体系对 Ca²⁺ 的稳定性的指标。

1.2.6 酪蛋白稳定的乳状液对 Ca²⁺ 的稳定性的测定 在不同 pH 值下,配制不同 Ca²⁺ 浓度的 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲液,并以此缓冲液稀释 1 mL 待测样品,静置 10 min 后观察相应 pH 下乳状液出现明显絮凝的 Ca²⁺ 浓度,并以此 Ca²⁺ 浓度为该 pH 值下对 Ca²⁺ 的稳定性指标。

2 结果与讨论

2.1 pH 对酒精乳状液稳定性的影响

体系的 pH 值将影响到溶液中蛋白质的电荷性质和分子的空间伸展程度,当蛋白质这时作为乳化

剂稳定乳状液时,乳状液粒子的表面蛋白吸附膜的带电情况和吸附层结构均会受到影响.根据胶体体系的稳定理论,由于静电稳定性和大分子空间排斥作用的改变,此时乳状液的稳定性也会受到极大的影响.

Liqueur cream 体系直接使用牛乳作为原料,所以它的稳定性对 pH 极其敏感.据文献报道,体系的 pH 在中性附近任何轻微的变动都会对体系的稳定产生很大的影响.但实验中观察用色拉油制备的含酒精的乳状液体系的稳定性与 pH 的关系时,发现体系的稳定性在 pH 6.36 和 pH 7.12 时没有明显的区别.结果见表 1.原因可能在于 2 种体系在本质上有所区别:Liqueur cream 体系中的分散相粒子包括有酪蛋白分子缔合而成的胶粒和尺寸较大的脂肪球,而且脂肪球表面吸附的膜是一种不同于通常意义的油/水界面的蛋白质吸附膜,它是一种结构复杂的卵磷脂-蛋白质络合物.相对来说,实验中的模拟体系的情况要简单得多,分散相除了少量作为乳化剂添加的酪蛋白聚集体外,主要是以酪蛋白分子作为吸附层的油珠.

表 1 pH 与酒精乳状液稳定性的关系(含油 10% 酪蛋白 1.5% 酒精 10%)

Tab.1 The pH-dependence of the stability of the emulsion		
pH	6.36	7.12
CR	5.71	5.15

从静电稳定的观点来看,酪蛋白胶粒在其等电点时容易发生聚集,而实验也证实酪蛋白稳定的 Liqueur cream 在 pH 3.0、pH 3.5 以及 $\text{pH} \geq 5.3$ 时皆具有良好的稳定性,但在酪蛋白的等电点时(约 pH 4.6)时则显得不稳定.这种体系对 pH 极端敏感的原因可能是其中存在着 Ca^{2+} 的缘故.这种敏感性还受粒子表面蛋白组成的影响.体系中如果 Ca^{2+} 浓度很低,则体系的稳定性对 pH 的依赖消失.本实验所使用的样品不同于 Liqueur cream,是一种几乎不含有钙离子的模拟体系,所以 pH 值对体系的稳定性影响不大.

图 1 表明了不同酒精质量分数的含酒精乳状液的 pH 稳定性.由图可见,随着体系酒精质量分数的提高,含酒精的乳状液在所检测 pH 范围内发生絮凝的 pH 值越来越高,也就是说,随着酒精质量分数的提高,酒精乳状液对 pH 的稳定性快速下降. pH 降低时酪蛋白胶粒对酒精的稳定性也随之下降.换言之,这时由于酒精的存在使酪蛋白 pH 稳定性下降,这可能就是为什么酪蛋白稳定的含酒精的乳状液的 pH 稳定性随着酒精的存在而降低的原

因.

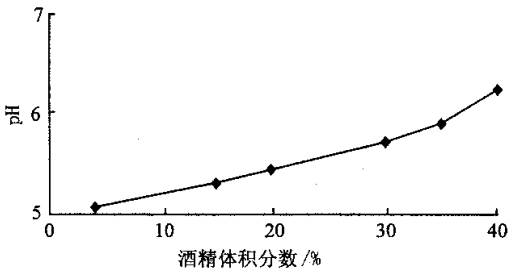


图 1 酒精对含酒精乳状液体系对 pH 的稳定性的影响(体系含油 10% 酪蛋白 2%)

Fig.1 The effect of alcohol content on the stability of the emulsion against pH

2.2 盐对含酒精乳状液的影响

在接近中性的 pH 条件下,酪蛋白胶粒的聚集速度受钙离子浓度的控制.众所周知, Ca^{2+} 通过酪蛋白分子中存在的磷酸基团与酪蛋白结合并中和了蛋白所带电荷,结果使蛋白质分子以及蛋白稳定的乳状液粒子的静电作用降低,而且 Ca^{2+} 与酪蛋白的结合还可能导致酪蛋白稳定的乳状液粒子之间的桥联絮凝.图 2 表示了使不同酒精质量分数的含酒精的乳状液体系发生明显絮凝的 Ca^{2+} 浓度.由图可见,随着酒精质量分数的提高,使体系发生快速明显絮凝的 Ca^{2+} 浓度明显降低,即体系对 Ca^{2+} 的稳定性明显下降.

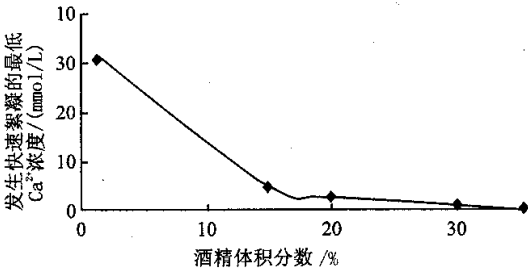


图 2 酒精对含酒精的乳状液体系对 Ca^{2+} 的稳定性的影响($\text{pH} 7.5$, 含油 10% 酪蛋白 2%)

Fig.2 The effect of alcohol content on the stability of the emulsion against the amount of Ca^{2+}

酪蛋白稳定的乳状液对 Ca^{2+} 的稳定性与体系的 pH 值存在一定的关系,这一点可以从图 3 显示的结果观察到.由图 3 可知,随着 pH 的升高,引起体系快速明显絮凝所需的 Ca^{2+} 浓度逐渐上升,即体系对 Ca^{2+} 的稳定性会随着 pH 值的增加而升高.

一价离子对蛋白质乳化的乳状液稳定性的影响主要是屏蔽了蛋白质表面电荷的相互作用.在一定浓度范围之内,一价离子对乳状液没有明显的破坏作用,比如 50 ~ 100 mol/L 的 NaCl 对酪蛋白稳定

的乳状液粒子的大小没有明显影响.相反,一价金属离子的存在能够降低酪蛋白对 Ca^{2+} 的亲合力,结果使乳状液更稳定.高浓度的离子可以更有效地压缩 DLVO 理论中的双电层从而降低体系的稳定性.酒精的存在使乳状液粒子对盐更敏感.表 2 的数据显示 KCl 对酪蛋白稳定的含酒精的乳状液的分层稳定性的影响.

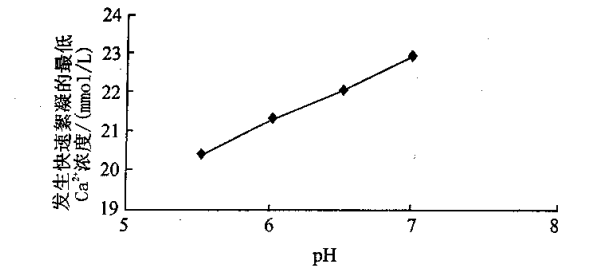


图 3 酪蛋白稳定的乳状液对 Ca^{2+} 的稳定性与 pH 值的关系(含油 10% 酪蛋白 2%)

Fig.3 The relationship between the stabilities of emulsion against pH values and the concentration of Ca^{2+}

表 2 KCl 对酪蛋白稳定的乳状液的稳定性的影响(含油 10% 酪蛋白 1.5)

酒精质量分数/%	KCl 浓度/(mol/L)	CR
0	0.5	3.56
10	0.5	11.49
15	0.35	7.048

表 2 的结果显示,当酒精存在时,即使是 10% 的酒精,就已经能使含 0.5 mol/L KCl 的乳状液体系的稳定状况发生明显的恶化.酒精使蛋白稳定的乳状液对盐变得不稳定,这从 DLVO 理论可以得到解释.蛋白质稳定的乳状液粒子之间的相互排斥作用主要是粒子间的静电排斥和空间排斥,酒精降低了水相的极性,影响了酪蛋白分子在空间的伸展和在粒子表面的吸附,并使酪蛋白稳定的乳状液粒子外部的吸附层变薄,从而削弱了粒子间的空间排斥作用.而此时,如果粒子间的静电作用再被高浓度盐屏蔽,乳状液粒子很快就会相互絮凝而使体系失稳.体系中如果不存在酒精,则当乳状液粒子间的静电作用被屏蔽时,粒子间可以依靠空间作用来维持稳定.同样,上述理由也是低 pH 和 Ca^{2+} 对含酒精的乳状液体系的稳定性的破坏作用要比对不含酒精的乳状液体系稳定性的破坏作用更明显的原因.

万方数据

2.3 小分子表面活性剂对含酒精乳状液稳定性的影响

体系中小分子表面活性剂的存在在一定程度上能影响到酪蛋白分子的缔合,另外,小分子表面活性剂加入到酪蛋白稳定的乳状液体系中后,会与界面上的被吸附的蛋白质发生竞争性吸附,而且高浓度的表面活性剂还可能在分散介质中形成胶束,从而导致体系发生排除絮凝(depletion flocculation)^[2].同时,小分子表面活性剂还可以与蛋白质发生相互作用,这种相互作用可能产生表面活性更高的络合物,并可以改变体系的流变性质.低浓度的表面活性剂可能形成弱的网状结构,阻止乳状液粒子的絮凝.本实验选用了比较低的添加量,以避免过量的表面活性剂分子形成胶束等对体系稳定性带来负面的影响.表 3 所列的结果显示了 SSL(硬脂酰酸钠)和 FA(分子蒸馏单甘酯)的存在皆可以改善含酒精乳状液的分层稳定性.从实验结果可以看到,表面活性剂的加入,对体系的粘度和稳定性均有提高.表面活性剂添加量的增加,对粘度的改变不是很大,但对稳定性的改善却是具有正相关的关系.

表 3 SSL 和 FA 对含酒精的乳状液稳定性的影响

Tab.3 The influence of the presence of surfactant SSL and FA on the stability of the emulsions

表面活性剂 添加量/%	SSL		FA	
	CR	粘度/CP	CR	粘度/CP
0	3.677	1.933	3.677	1.933
0.5	1.76	2.067	0.254	2.033
1.0	0.027	2.000	0.0213	2.133

由于条件所限,作者无法肯定小分子表面活性剂的加入是否取代了界面上吸附的蛋白质,但是可以肯定的是在实验期间内即使发生了这个取代,它对分散相粒子的聚集和分层没有带来不利的影响,而且可以认为分层稳定性的提高也许是由于蛋白质分子和表面活性剂分子在粒子界面上发生了复合吸附,即表面活性剂分子取代蛋白质后,游离的蛋白质分子可能又重新吸附到表面活性剂的吸附层上,由此提高了吸附膜的强度.

2.4 黄原胶对酒精乳状液稳定性的影响

多糖可以与牛奶蛋白发生相互作用而改变体系的流变性质.非吸附性多糖,如黄原胶,可以改变体系的流变性质,使体系粘度增大,提高了体系的结构化程度^[3].但在一定浓度范围内它同时又表现了与乳状液体系的不相容性,由于黄原胶分子的排除絮凝作用使体系很快发生絮凝,酒精的存在没有

改变这种现象.见表 4 ,虽然体系的粘度的确因为黄原胶的存在而增加了 ,但是在黄原胶的添加量为 0.5%的时候体系的稳定性却明显下降.当体系中加入 10%的酒精时 ,体系的稳定性有所提高 ,但是加入黄原胶后 ,无论是否存在酒精 ,体系的 *CR* 值皆大幅度提高 ,而且在有酒精时 ,这种负面影响很可能是由于溶剂质量的下降 ,使得黄原胶分子的缔合加剧 ,而大分子构型的改变又影响了体系中粒子的排除作用力(*depletion forces*)的强弱 ,进而反映在体系的稳定性变化上.

表 4 黄原胶对乳状液体系稳定性的影响(油 10% ,酪蛋白 1.5%)

Tab.4 The effect of 0.5% xanthan on the stability and viscosity of the emulsions			
酒精质量 分数/%	黄原胶质量 分数/%	<i>CR</i>	体系粘度/ <i>CP</i>
0	0	22.058	1.423
0	0.5	70.79	4.417
10	0	3.086	1.95
10	0.5	72.253	5.00

2.5 蔗糖对酒精乳状液稳定性的影响

在连续相中引入蔗糖可以提高 O/W 乳状液黏度 ,并在一定程度上改善了乳状液体系的分层稳定性.当然 ,从另一方面来看 ,它又可以提高体系中两相的密度差 ,降低了体系的分层稳定性.作者在实验中添加了 20%的蔗糖 ,结果如表 5 所示 ,蔗糖的存在的确在某种程度上提高了体系的粘度 ,对含酒精的乳状液的稳定性也有一定的提高.可以认为 ,蔗糖对体系分层稳定性的改善 ,可能直接得益于连续相粘度的提高.对这个作用 ,酒精的存在没有带来明显的影响.

表 5 蔗糖对酒精乳状液稳定性的影响(油 10% ,酪蛋白 1.5% ,酒精 15%)

Tab.5 The effect of the presence of 20% sucrose on the stability of the emulsions		
蔗糖质量分数/%	<i>CR</i>	体系粘度/ <i>CP</i>
0	0.954	2.55
20	0.670	4.77

参考文献

[1] 麻建国 ,盛益东 ,许时婴.酒精对酪蛋白酸钠溶液及 O/W 乳状液的影响[J].无锡轻工大学学报 ,2000 ,19(1) :14 ~ 18.
[2] DICKINSON E , CLEMENTS D J. Advances in Food Colloids[M]. Glasgow : Blackie , 1995.
[3] 麻建国 ,DICKINSON E , POVEY M J W.黄原胶体系的流变性及糖和盐对体系的影响[J].无锡轻工大学学报 ,1998 :17 (1) :1 ~ 7.
万方数据

2.6 均质压力对酒精乳状液稳定性的影响

较高的均质压力可以产生更小的乳状液粒子 ,此时如果作为乳化剂的蛋白质浓度不变 ,则乳状液粒子比表面积的增加使得粒子表面蛋白膜的厚度不降.高均质压力甚至可以改变粒子表面的蛋白组成.如果体系中有足够的蛋白质 ,使在高压均质时产生的小粒子的表面能被蛋白质充分覆盖 ,则由于粒子直径的减小而使体系更加稳定 ,见表 6.

表 6 均质压力对酒精乳状液体系稳定性的影响(油 10% ,酪蛋白 1.5% ,酒精 10%)

Tab.6 The influence of the homogenization pressures on the stability of the emulsions	
均质压力/(<i>kg/cm</i> ²)	<i>CR</i>
100	30.2
200	22.2
300	9.1
400	1.7

结果表明 ,在酒精存在的情况下 ,较高的均质压力能够获得较高的分层稳定性.

3 结 论

- 根据实验结果可以得出主要结论如下 :
- 1) 含酒精的乳状液的制备方法对酒精乳状液体系的稳定性有一定的影响 ,酒精在均质之前加入可以更好地改善体系的稳定性.
 - 2) 含酒精的乳状液体系对 *pH* 的稳定性随着酒精质量分数的提高而降低.
 - 3) 含酒精的乳状液体系对 *Ca*²⁺ 的稳定性随着酒精质量分数的提高而降低 ,随着 *pH* 值的提高而提高 ,酒精的存在使乳状液体系对 *KCl* 的稳定能力下降.
 - 4) 小分子表面活性剂对体系的稳定性有一定的改善 ,黄原胶在所添加的质量分数下表现出与体系明显的不相容性.
 - 5) 提高均质压力能提高体系的稳定性.
 - 6) 蔗糖对体系的稳定性具有一定的改善作用.