

文章编号 :1009-038X(2002)06-0602-05

亲水胶体对含酒精 O/W(水包油)乳状液 稳定性的影响

杨海红, 麻建国, 许时婴
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要:研究了卡拉胶、刺槐豆胶及其混和胶作为稳定剂,对以酪蛋白酸钠稳定的含酒精 O/W 乳状液体系稳定性的影响. 结果表明,单独添加一定浓度的卡拉胶可改善体系的分层稳定性,而单独加入刺槐豆胶会加速体系失稳,当 $m(\text{卡拉胶}):m(\text{刺槐豆胶})=4:1$ 加入到体积分数为 15% 的酒精乳状液中,加入量为 0.02% 时体系稳定性最好. 同时研究了两多糖的加入方式、热处理时间,以及蔗糖存在下对乳状液稳定性及黏度的影响. 结果表明,卡拉胶与刺槐豆胶分别加入到乳状液中稳定效果较好,并且卡拉胶和刺槐豆胶分别在 90℃ 保温 6 min 后加入有利于体系的稳定,质量分数为 10% 的蔗糖存在增强了复合胶存在下体系的稳定性.

关键词:卡拉胶;刺槐豆胶;酒精乳状液;稳定性

中图分类号:TS 202.3

文献标识码:A

Effect of Hydrophilic Colloid on the Stability of Fat Emulsion Containing Alcohol

YANG Hai-hong, MA Jian-guo, XU Shi-ying
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effects of carrageenan, locust bean gum (LBG) and their mixture on the stability of O/W emulsion containing alcohol were studied. The experimental results indicated that carrageenan improved stability of the system but LBG did not. 0.02% mixture of carrageenan and LBG improved the stability of the system with 15% alcohol, when carrageenan was mixed with LBG in a ration of 4:1. The experiments also exhibited that the stability could be better when carrageenan and LBG were treated under 90℃ for 6 min before being added into the system. In addition, the presence of 10% sucrose can slightly increase the stability of the system.

Key words: carrageenan; locust bean gum; emulsion containing alcohol; stability

亲水胶体卡拉胶、刺槐豆胶、瓜尔豆胶等常被应用于乳制品工业中,这些亲水胶体可以改变食品的物理性质,使食品具有粘润、适宜的口感,并且对

食品体系具有乳化、稳定的作用. 由于多种胶共同使用往往会出现优于一种胶单独存在时的效果,所以两种或两种以上的亲水胶体复配应用越来越受

收稿日期 2002-04-20; 修订日期 2002-07-01.

作者简介:杨海红(1977-),女,满族,河北承德人,食品科学专业硕士研究生.

万方数据

到人们的重视.

目前国内市场上 ,乳饮料品种繁多 ,特别是许多调配乳饮料可以满足不同的口味需求 ,使其市场占有率呈不断增长趋势. 20 世纪 60 年代在西方市场上出现了一种名为“ Cream Liqueur ”的含酒精乳制品饮料 ,直至今日 ;“ Cream Liqueur ”在西方国家 ,特别是爱尔兰、英国都占有相当重要的地位. 然而 ,这种酒精饮料在国内市场还不多见. 在“ Cream Liqueur ”饮料发展中 ,一直存在着一个最主要的问题——稳定性问题. 由于“ Cream Liqueur ”体系是一种含酒精的水包油(O/W)体系 ,本实验就是在这种模拟体系条件下 ,通过添加亲水胶体卡拉胶、刺槐豆胶及其复配胶 ,测定对体系稳定性的影响 ,以指导实际体系的应用.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

酪蛋白酸钠(蛋白质质量分数≥90 %):甘肃省定西县陇海乳品有限(责任)公司生产 ;金龙鱼色拉油 :市售 ;食用酒精(体积分数 95 %):无锡市化工材料采购站购得 ;卡拉胶、刺槐豆胶 :丹尼斯克公司 ;AR1000 流变仪 :TA Tustrument 2000 ,England 制造 ;78-1 型磁力加热搅拌器 :上海南汇电信器材厂制造 ;Virtis 高速分散器 :Virtis company , New York , USA ;APV 均质机 :APV Gaulin Ins. USA ;DNJ-79 型旋转黏度仪 :同济大学机电厂 ;电热恒温鼓风干燥箱 :上海跃进医疗器械厂.

1.2 试验方法

1.2.1 含酒精乳状液的制备^[1] 将一定量的酪蛋白酸钠溶于 60 ℃ 的磷酸盐缓冲液(pH 7.0 ,离子强度 0.05 mol/L) ,磁力搅拌下使其充分溶解 ,按要求加入一定体积的色拉油 ,Virtis 高速分散器混合后 ,经 APU 均质机 29.4 MPa 的压力下通过 3 次 ,制成母液 ,然后在搅拌下缓缓混入一定体积预先稀释的酒精 ,制成含酒精的 O/W 乳状液. 最终乳状液中含酪蛋白质量分数 1 % ,油质量分数 10 % ,体系 pH 值在 7.0~7.2 之间.

1.2.2 乳状液分层稳定性的测定^[2] 将配好的乳状液(含各种添加物) ,室温下静置 30 min 使其充分作用 ,然后取 50 mL 于 50 mL 具塞试管中 ,取其底部 2 mL 样品 ,在 105~110 ℃ 下烘干 ,测定固形物质量分数. 剩余乳状液样品置于 45 ℃ 下储存 ,24 h 后再取其底部 2 mL 样品测定固形物质量分数 ,比较前后 2 mL 样品中固形物质量分数的变化 ,用 CR (Creaming Rating)^{〔3〕} 衡量乳状液体系稳定性 ,CR 值

越小 ,乳状液体系稳定性越好.

$$CR=(m_1-m_2)/m_1$$

式中 : m_1 为储存前试管底部 2 mL 乳状液的固形物质量分数 ; m_2 为储存后试管底部 2 mL 乳状液的固形物质量分数.

1.2.3 乳状液蠕变柔量的测定 选用 AR1000 流变仪 ,用蠕变程序测定 ,温度为(25±0.5) ℃ ,应力采用 0.25 Pa ,蠕变和恢复时间分别取 1 000 s 和 1 500 s.

1.2.4 乳状液黏度的测定 用 DNJ-79 型旋转黏度仪 ,室温下测定.

2 结果与讨论

2.1 卡拉胶对含酒精乳状液稳定性的影响

牛奶体系中用卡拉胶作为增稠剂和稳定剂 ,由于其分子中带有硫酸根基团 ,可以和牛奶中酪蛋白带电基团发生离子-离子间的相互作用 ,其作用依赖于蛋白质和卡拉胶静电荷的比例 ,随蛋白质等电点、体系的 pH 值和蛋白质对卡拉胶比例的变化而改变^[3]. 本实验模拟体系下得出的结果见表 1. 当卡拉胶超过质量分数 0.02 % 时 ,体系稳定性遭到急剧破坏. 分析其原因 ,由于实验体系 pH 在 7.0 左右 ,远大于酪蛋白的等电点 ,故酪蛋白整体带负电 ;但只要毗邻相接带正电荷的氨基酸残基具有暴露区 ,仍然可与卡拉胶发生直接的相互作用^[3]. 卡拉胶质量分数为 0.02 % 时 ,乳状液之所以稳定 ,可能由于卡拉胶与酪蛋白间通过这种相互作用形成弱稳定络合物 ,增加了空间稳定作用 ,但也可能是由于相同电荷间弱的排斥力增强了体系的静电稳定作用. 卡拉胶继续增加 ,此时可能由于卡拉胶与酪蛋白间排斥力增强导致了排除絮凝^[4] ,使乳状液失稳. 然而 ,在体积分数为 15 % 的酒精存在的条件下 ,加入卡拉胶却带来明显不同的结果(见表 1) ,当其加入质量分数为 0.02 % 及 0.1 % 时均可明显提高体系的抗分层能力 ,并且在质量分数 0.02 % 到 0.1 % 之间对体系稳定性只产生轻微的负面影响. 这可能是酒精的存在改变了水相的极性 ,降低了体系的介电常数 ,从而改变了蛋白质、多糖及水之间的作用 ,以及蛋白质、多糖自身间的作用.

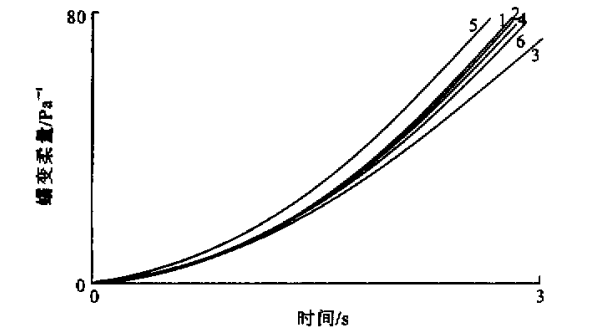
这一点也可从蠕变测定的结果得到证实(见图 1). 蠕变柔量可用来评价乳状液的贮藏稳定性^[5] ,当时间 $t \rightarrow 0$ 时 ,蠕变柔量与瞬间弹性模量互成倒数 ,即蠕变柔量值越低 ,体系的瞬间弹性模量越高 ,此时乳状液体系越稳定. 从图 1 可见 ,不含酒精的乳状液 ,当卡拉胶加入质量分数为 0.02 % 时体系的

蠕变柔量值最低,此时瞬间弹性模量最大,体系最稳定,当质量分数为 0.1% 时稳定性最差. 体积分数为 15% 酒精的加入,使结果有了明显改变,进一步证实了前面的分析结果.

表 1 卡拉胶对乳状液稳定性的影响

Tab.1 The influence of carrageenan on the stability of the emulsion

| 卡拉胶 质量分数/% | CR 酒精 体积分数 15% | CR 酒精 体积分数 0% |
|---------------|-------------------|------------------|
| 0 | 2.37 | 5.48 |
| 0.01 | 1.52 | 5.21 |
| 0.02 | 0.62 | 2.44 |
| 0.03 | 3.51 | 13.64 |
| 0.05 | 2.48 | 32.34 |
| 0.10 | 0.443 | 68.56 |
| 0.20 | 52.50 | 88.12 |



1. 不含任何添加剂的乳状液; 2. 含体积分数为 15% 酒精的乳状液; 3. 含质量分数 0.02% 卡拉胶的乳状液; 4. 含质量分数为 0.02% 卡拉胶和体积分数为 15% 酒精的乳状液; 5. 含质量分数 0.1% 卡拉胶的乳状液; 6. 含质量分数为 0.1% 卡拉胶和体积分数为 15% 酒精的乳状液

图 1 乳状液蠕变柔量与蠕变时间的关系

Fig.1 The relationship between the compliance of emulsions and time

此外,结果的产生可能与酒精的存在明显提高了体系的黏度有关,这种黏度的提高,并不是酒精与水间的相互作用,而是加入酒精后水相极性的改变所致^[6](见图 2). 在相同卡拉胶质量分数条件下,酒精的存在能使乳状液黏度明显提高.

2.2 刺槐豆胶对乳状液稳定性的影响

食品体系中加入刺槐豆胶可明显增加体系黏度,有利于悬浮介质中分散粒子获得所要求的稳定性^[3]. 在含有体积分数为 15% 酒精的乳状液及不含酒精的乳状液中,添加不同量的刺槐豆胶,测定乳状液的稳定性,结果见表 2.

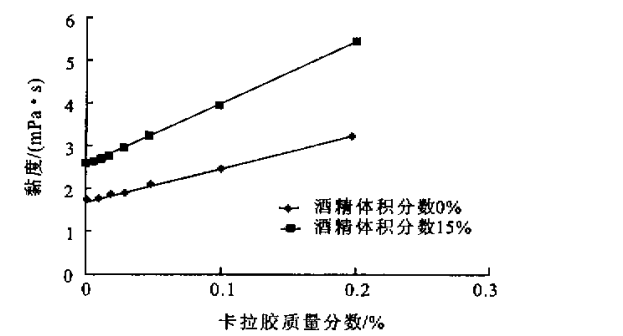


图 2 卡拉胶对乳状液黏度的影响

Fig.2 The effect of carrageenan on the viscosity of the emulsions

表 2 刺槐豆胶对乳状液稳定性的影响

Tab.2 The effect of LBG on the stability of the emulsions

| 刺槐豆胶 质量分数/% | CR 酒精 体积分数 0% | CR 酒精 体积分数 15% |
|----------------|------------------|-------------------|
| 0 | 5.93 | 2.15 |
| 0.02 | 5.40 | 4.63 |
| 0.05 | 17.56 | 23.32 |
| 0.07 | 41.82 | 36.87 |
| 0.10 | 65.73 | 63.06 |
| 0.15 | 73.48 | 71.72 |
| 0.20 | 77.78 | 78.59 |

表 2 表明,刺槐豆胶的加入,无论是对乳状液中含酒精还是不含酒精的黏度都有明显的增加(见图 3),但并不改善乳状液的稳定性,相反却促进了乳状液的失稳,酒精的存在对最终的结果没有明显的影响. 这可能是由于刺槐豆胶作为一种非吸附性多糖,在体系中和蛋白质的相互作用,与蛋白质-蛋白质及多糖-多糖间的作用比较相当弱或具有排斥性,这样会导致絮凝的发生,最终使乳状液失稳^[4],而酒精的加入对这种作用并没有产生明显的影响.

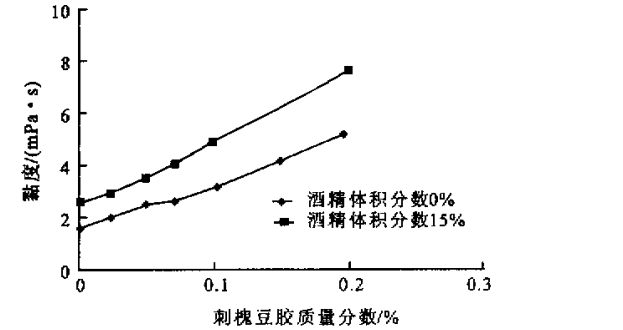


图 3 刺槐豆胶对乳状液黏度的影响

Fig.3 The effect of LBG on the viscosity of the emulsions

2.3 卡拉胶与刺槐豆胶复配对乳状液稳定性的影响

2.3.1 卡拉胶和刺槐豆胶复配比列对乳状液稳定性的影响

卡拉胶和刺槐豆胶具有明显的协同增效作用^[3]。刺槐豆胶是一种半乳甘露聚糖,以甘露糖残基为主链,平均每相隔 4 个毗连的甘露糖残基键接一个半乳糖残基支链,支链倾向于连接在一系列连续的甘露糖残基上形成“毛发链段”,其间留下未取代的由甘露糖残基组成的“光秃链段”,卡拉胶存在时这种“光秃链段”可与卡拉胶双螺旋结合,产生附加交联。在含体积分数为 15% 酒精的乳状液中加入卡拉胶与刺槐豆胶后,体系的黏度大于单一卡拉胶存在时的黏度,结果见图 4。

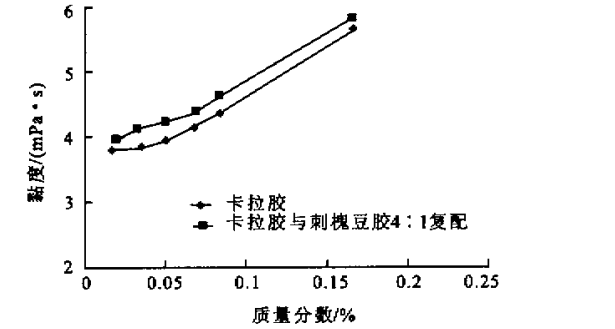


图 4 刺槐豆胶对卡拉胶存在下体系黏度的影响
Fig.4 The effect of mixture of carrageenan and LBG on the viscosity of the emulsion

固定多糖总质量分数为 0.02%,卡拉胶与刺槐豆胶按不同比例加入到含体积分数 15% 酒精的乳状液中,测定乳状液的分层稳定性,结果见表 3。

表 3 卡拉胶与刺槐豆胶共混比例对含酒精乳状液稳定性的影响

Tab.3 The effect of the ration of carrageenan and LBG on the stability of the emulsion with the 15% alcohol

| m(卡拉胶):m(刺槐豆胶) | CR |
|--------------------|------|
| 0:0 | 2.76 |
| 7.0:3.0 | 4.14 |
| 7.5:2.5 | 2.59 |
| 8.0:2.0 | 0.54 |
| 8.5:1.5 | 5.09 |

结果表明,当共混(m(卡拉胶):m(刺槐豆胶))比例为 4:1 时乳状液的稳定性最好。实验发现两种胶比对乳状液稳定性的影响与其对黏度的影响有着对应性关系(见图 5),黏度达最小值时乳状液稳定性最好。

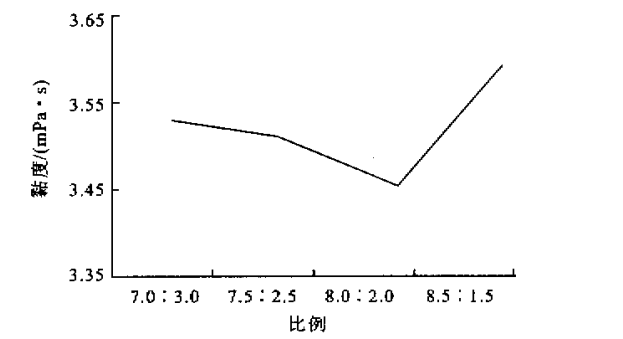


图 5 卡拉胶与刺槐豆胶复配比列对体系黏度的影响
Fig.5 The effect of the ration of carrageenan and LBG on the viscosity of the emulsion

2.3.2 卡拉胶和刺槐豆胶的加入方式对含酒精乳状液稳定性的影响 实验采用两种加胶方式 (1) 将卡拉胶和刺槐豆胶单独制备,按要求加入一定量于含体积分数 15% 酒精的乳状液中 (2) 将卡拉胶和刺槐豆胶按比例共混制备,按要求加入到含有体积分数 15% 酒精的乳状液中。实验中固定总胶质量分数为 0.02%,测定两种加胶方式对乳状液稳定性的影响,结果表明,胶的加入方式对乳状液的稳定性及黏度均有很大影响(见表 4)。

表 4 卡拉胶与刺槐豆胶加入方式与含酒精乳状液稳定性关系

Tab.4 The relationship between the adding method of the gums and the stability of emulsion with the 15% alcohol

| 加胶方式 | CR | 黏度/(mPa·s) |
|------|------|--------------|
| 空白 | 4.62 | 2.50 |
| 方式一 | 3.13 | 2.85 |
| 方式二 | 5.30 | 2.69 |

2.3.3 卡拉胶和刺槐豆胶热处理对乳状液稳定性的影响

温度对多糖胶的溶解、分子伸展及黏度均有影响。将卡拉胶在 90℃ 下保温不同时间,与刺槐豆胶按 4:1(m(卡拉胶):m(刺槐豆胶)=4:1)的比例加入总量质量分数为 0.02% 于含体积分数 15% 酒精乳状液中,测定乳状液的分层稳定性,结果见表 5。

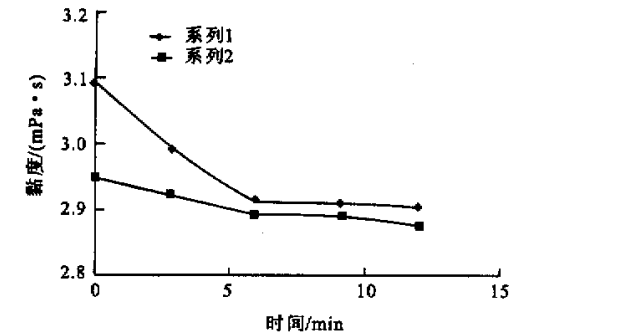
表 5 表明,卡拉胶在 90℃ 保温 6 min,加入到体系后稳定性能最好,加热时间过长不利于乳状液稳定性。将卡拉胶在 90℃ 保温 6 min,再将刺槐豆胶在 90℃ 下保温一定的时间,加入到体系后稳定效果大大改善(见表 6),说明刺槐豆胶的热处理对体系的稳定性是至关重要的。同时,两种胶保温后对体系的黏度也产生了明显影响(见图 6),随保温时间延长体系黏度明显降低,6 min 后趋于平缓。

表 5 卡拉胶热处理时间与含酒精乳状液稳定性的关系
Tab.5 The relationship between the heating time of car-rageenan and the stability of the emulsion containing 15% alcohol

| 保温时间/min | CR |
|----------|------|
| 0 | 3.76 |
| 3 | 2.06 |
| 6 | 1.54 |
| 9 | 2.11 |
| 12 | 4.53 |

表 6 刺槐豆胶热处理时间与含酒精乳状液稳定性的关系
Tab.6 The relationship between the heating times of LBG and the stability of the emulsion containing 15% al-cohol

| 保温时间/min | CR |
|----------|------|
| 0 | 2.27 |
| 3 | 0.59 |
| 6 | 0.25 |
| 9 | 0.96 |
| 12 | 3.62 |



1. 卡拉胶 90℃保温 6 min,刺槐豆胶未保温;2. 卡拉胶、刺槐豆胶均在 90℃保温 6 min
图 6 卡拉胶、刺槐豆胶热处理时间对体系黏度的影响
Fig.6 The effect of the heating time of gums on the vis-cosity of the system

2.3.4 蔗糖对卡拉胶与刺槐豆胶稳定的含酒精乳状液稳定性的影响 由以上结果可知,当卡拉胶与

刺槐豆胶按 4:1 的比例($m(\text{卡拉胶}):m(\text{刺槐豆胶})=4:1$),加入总量质量分数为 0.02%时可改善含体积分数 15%酒精乳状液的分层稳定性.实验中发现,蔗糖的存在可在一定程度上提高体系的抗分层能力,结果见表 7.这种改善可从两方面得到解释,首先,蔗糖的加入提高了体系的黏度,从而提高抗分层能力;其次,蔗糖本身可作为多糖在溶液中的分散剂,它的加入有利于卡拉胶与刺槐豆胶在体系中的分散,进而有利于乳状液的稳定.

表 7 蔗糖对含酒精乳状液稳定性的影响
Tab.7 The effect of sucrose on the stability of the emulsion containing 15% alcohol

| 蔗糖质量分数/% | CR | 黏度/(mPa·s) |
|----------|------|------------|
| 0 | 2.17 | 3.85 |
| 10 | 1.29 | 3.90 |

3 结 论

- 1) 一定量的卡拉胶加入到含体积分数 15%酒精的 O/W 乳状液中,可改善其分层稳定性,而刺槐豆胶的加入会加强乳状液的失稳.
- 2) 卡拉胶与刺槐豆胶按 4:1 的比例($m(\text{卡拉胶}):m(\text{刺槐豆胶})=4:1$),加入质量分数为 0.02%于含体积分数 15%的酒精乳状液中,可明显改善乳状液的分层稳定性.
- 3) 卡拉胶与刺槐豆胶的加入方式对含质量分数为 15%酒精乳状液的分层稳定性及黏度均有影响,当卡拉胶与刺槐豆胶分别加入到体系中,对乳状液的稳定效果较好.
- 4) 卡拉胶与刺槐豆胶在 90℃分别保温 6 min 后加入,对乳状液的稳定效果最好,且对刺槐豆胶的热处理起着重要作用.
- 5) 加入质量分数 10%的蔗糖于含有质量分数 0.02%卡拉胶和刺槐豆胶的酒精乳状液中,可在一定程度上改善乳状液的稳定性.

参考文献:

[1] 麻建国,盛益东,许时婴.含酒精乳状液的稳定性[J].无锡轻工大学学报,2000,19(5):425-429.
[2] TORNBERG E. Functional characterization of protein stabilized emulsions: creaming stability[J]. J Food Sci,1978,5(43):1559-1565.
[3] 黄来发.食品增稠剂[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
[4] 孙哲浩,赵谋明,彭志英.蛋白质与多糖交互作用对食品乳状液稳定性的影响[J].食品与发酵工业,2000,26(2):61-63.
[5] 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.
[6] WILLIAM BANKS,DONALD MUIR D.Effect of alcohol content on emulsion stability of cream liqueurs[J].Food Chem,1985,18:139-152.