

文章编号:1673-1689(2006)01-0021-06

亚麻籽胶的乳化性质

陈海华, 许时婴

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 重点研究了亚麻籽胶的乳化性质, 实验结果表明, 亚麻籽胶的质量分数、溶解温度、乳化温度、加油量以及贮存温度等对亚麻籽胶的乳化性质都有影响。质量分数增加, 亚麻籽胶的乳化稳定性增强; 加油量增多, 亚麻籽胶的乳化稳定性下降; 溶解温度升高能提高亚麻籽胶的乳化稳定性; 而乳化温度和贮存温度越高, 亚麻籽胶乳状液越不稳定。由于亚麻籽胶与阿拉伯胶在相对分子质量、均方旋转半径、粘度、疏水性氨基酸含量上的差异, 导致了亚麻籽胶与阿拉伯胶乳化性质的差异。

关键词: 亚麻籽胶; 阿拉伯胶; 乳化性质; 乳化稳定性

中图分类号: S 563. 2

文献标识码: A

Emulsion Properties of Flaxseed Gum

CHEN Hai-hua, XU Shi-ying

(School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Emulsion properties of flaxseed gum were studied in this paper. The results showed that emulsion stability of flaxseed gum was affected by concentration, dissolution temperature, emulsion temperature, storage temperature and oil concentration. Emulsion stability of flaxseed gum increased with the increases in flaxseed gum concentration and dissolution temperature; emulsion stability decreased with the increases in oil concentration and raising emulsion and storage temperature. The differences of molecular weight, mean root radius, viscosity, and hydrophobic amino acid content in flaxseed gum and gum arabic resulted in the difference of emulsion properties in flaxseed gum and gum arabic.

Key words: flaxseed gum; gum Arabic; emulsion properties; emulsion stability

亲水胶体除了具有增稠和胶凝的功能性质外, 有些亲水胶体还具有乳化或乳化稳定的功能性质, 使它们在食品中得到广泛的应用^[1]。多糖通过增加连续相的粘度, 阻止分散粒子的碰撞和聚集, 使乳状液得以稳定, 因此由多糖制备的乳状液的稳定

性被认为是“非吸附的排除稳定性(non-absorbing depletion stability)”^[2]。有些多糖的结构中含有疏水基团(如甲基、乙基等)或与蛋白质结合(如阿拉伯胶), 在油-水界面上表现出与小分子乳化剂相似的表面活性, 而具有较好的乳化性质^[3]。

收稿日期: 2004-12-16; 修回日期: 2005-01-25.

基金项目: 国家“十五”重大攻关专项项目(2001BA501A3).

作者简介: 陈海华(1973-), 女, 山东招远人, 副教授, 工学博士.

乳状液的稳定性是反映乳状液质量的一个重要的指标,通常采用高温保藏或离心分离等剧烈的条件来评价,也可以用浊度法评价。Keler 提出的关于球状液滴的光散射理论(Mie 理论)表明乳状液的浊度与界面面积有关^[4~7]。

在相同条件下,乳状液的浊度越高,则乳状液中分散相的总表面积越大;在分散相体积分数相同条件下,分散相的总表面积越大,则乳化形成的分散相液滴粒径越小,乳状液越稳定。

亚麻籽胶与阿拉伯胶相似,结合一定量的蛋白质,因此,亚麻籽胶具有乳化作用,可以替代阿拉伯胶制备 O/W 乳状液,起到乳化和稳定乳状液的作用^[8,9]。

作者主要研究了亚麻籽胶的浓度、溶解温度、乳化温度、贮存温度及乳化油量等对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响,并比较了亚麻籽胶与阿拉伯胶乳化性质的差异,初步探讨了两者的乳化性质差异的机理。

1 材料与方法

1.1 材料

亚麻籽胶:301 型,新疆绿旗企业(集团)生物科技有限公司产品;阿拉伯胶:海南多环保健品公司产品;大豆色拉油:市售。

1.2 方法

1.2.1 亚麻籽胶和阿拉伯胶中主要成分分析 蛋白质含量的测定:Lorry 法^[10];氨基酸的测定:氨基酸自动分析仪测定^[10]。

1.2.2 乳状液的制备 配制一定浓度的亚麻籽胶溶液,添加一定量的大豆色拉油,用 Ultra-turrax T25 型高速分散机(Janke & Kukul 公司产品,德国)以 25 600 r/min 的转速分散 2 min,再用 APV1000 型均质机(APV 公司产品,丹麦)经二级均质,得到乳状液。

1.2.3 乳状液液滴大小的测定 用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(Malvern 公司产品,英国)测定乳状液的粒度分布的情况,并记录平均粒径 $d_{0.5}$ 。

1.2.4 亚麻籽胶的乳化活性、乳化稳定性及乳状液贮存稳定性的测定 刚配好的乳状液于 40 °C 下静置,分别在 0 h 和 1 h 取样,用 0.1 g/dL 的 SDS 溶液(十二烷基硫酸钠)将乳状液稀释 250 倍,测定 500 nm 处的吸光值 A_{500} ,以 SDS 溶液为空白。

样品的浊度为 T ,以浊度的大小表示乳化剂的乳化活性(Emulsion Ability, EA),定义为:

$$T = EA = \frac{2.303 \times A_{500}}{L}$$

其中, L 为光路长度,此处为 1 cm。

乳化剂的乳化稳定性(Emulsion Stability, ES)用 1 h 后测定的浊度 T_2 的变化程度来表示:

$$ES = \frac{T_2}{T}$$

乳状液的贮存稳定性用乳状液的浊度达到起始值的一半所需要的时间表示。

1.2.5 特性粘度的测定 分别配制 0.05 g/dL 的亚麻籽胶和 5 g/dL 的阿拉伯胶溶液,用乌氏粘度计在 25 ± 0.5 °C 水浴中,分别测定不同浓度的样品溶液在乌氏粘度计中流过两个刻度所需的时间 T_i ,同时测定溶剂流出的时间 T_0 。

相对粘度 $\eta_{rel} = T_i/T_0$; 增比粘度 $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$;
比粘浓度 $\eta_{sp/C} = \eta_{sp}/C$

以浓度与比粘浓度作图,外推至浓度为 0 时的比粘浓度即为特性粘度。

1.2.6 相对分子质量和均方旋转半径的测定 高效液相色谱-多角度激光光散射联用法(HPLC-MALLS, Wyatt 公司产品,美国)测定亚麻籽胶和阿拉伯胶的相对分子质量和均方旋转半径。

1.2.7 表面疏水性的测定 采用荧光探测剂 ANS 法^[11]。制备不同浓度的亚麻籽胶和阿拉伯胶溶液。在激发波长 390 nm,发射波长 470 nm 的条件下,取不同浓度的样品 2 mL,测定荧光强度(FI_0);在样品中加入 10 μ L 的 ANS 溶液后,测定其荧光强度(FI')。FI' 与 FI_0 的差值记为 FI,以蛋白质浓度为横坐标,FI 为纵坐标作图,曲线初始段的斜率即为蛋白质分子的表面疏水性指数 S_0 。

2 结果与讨论

2.1 乳状液的粒径大小

乳状液的形成需要能量,一般通过高速分散和高压均质给体系输入一定能量后,才能形成乳状液^[12,13]。均质时,物料在高压下通过均质阀的狭缝,在剪切力、冲击力与空穴效应的共同作用下形成细小液滴,使体系具有非常高的表面能,如果体系中存在的乳化剂,趋向于向油-水界面迁移并在油滴表面吸附,就能降低界面张力和体系自由能,形成稳定的乳状液。均质效果可用均质后乳状液中分散相液滴(胶粒)的粒径来描述。一般而言,胶粒的粒径小且分布窄则均质效果好。不同均质条件下所得乳状液的粒径见图 1 和表 1。

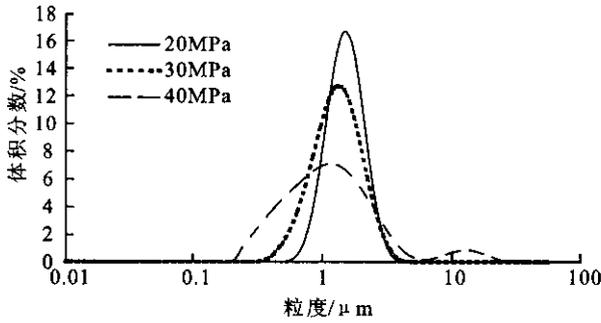


图 1 均质压力对乳状液粒径分布的影响

Fig. 1 Effect of homogenate pressure on particle size distribution of emulsion

表 1 不同均质压力对乳状液的平均粒径和乳状液稳定性的影响

Tab. 1 Effect of pressure on particle size and stability of emulsion

均质条件	一级均质压力/MPa	二级均质压力/MPa	平均粒径 $D_{0.5}/\mu\text{m}$	分层时间
1	20	5	1.374	10.5 d
2	30	5	1.190	17 h
3	40	5	1.008	15 h

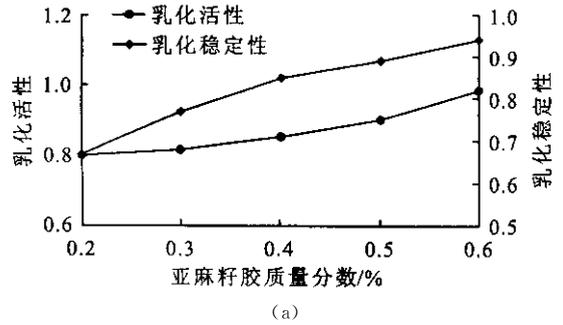
* 贮存温度为 40 °C

由图 1 和表 1 可知,随着均质压力的增加,所得乳状液液滴的平均粒径逐渐减小,但粒径分布的范围随之变宽,乳状液容易分层。这是因为均质压力增高时,乳状液液滴因粒径变小而形成大量的新界面,由 Mie 理论可知,乳状液的表面积则会大大增加,如果体系中乳化剂的量不足以包覆所有新形成的界面,就会使体系总的自由能增大,因而分散成的细小颗粒,具有自动合并成大颗粒的趋势以降低自由能,由于液滴变大,因而乳状液易于分层。因此必须选择合适的均质压力以制备稳定的乳状液。本试验采用:一级均质压力 20 MPa,二级均质压力 5 MPa。

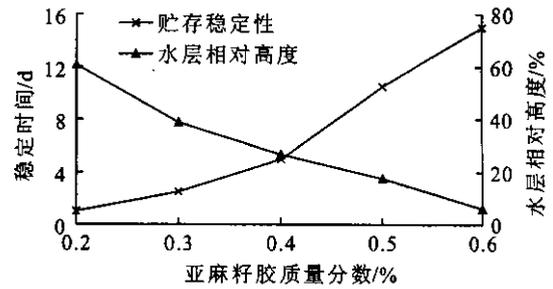
2.2 亚麻籽胶溶液的质量分数对乳状液稳定性的影响

由图 2 可见,亚麻籽胶溶液的质量分数直接影响乳状液的稳定性。当乳化油添加量为 5%,水层相对高度 = 20 d 后析出水层高度/乳状液总高度,贮存温度为 40 °C 时。亚麻籽胶溶液的浓度越大,亚麻籽胶的乳化活性、乳化稳定性以及乳状液的贮存稳定性越好,乳状液分层的时间推迟,析出水层的高度越小。这是因为亚麻籽胶是大分子乳化剂,既具乳化能力也具稳定能力,当亚麻籽胶质量分数较低时,吸附在界面上的亚麻籽胶分子数较少,油

滴界面未完全被乳化剂吸附,仍有部分未被吸附定向到界面上,因此,油滴间容易形成大分子桥联,油滴合并长大而破乳;随亚麻籽胶质量分数的增加,吸附在油-水界面上的亚麻籽胶分子数增加而且排列紧密,形成了具有粘弹性的界面膜;并且根据 Stokes 定律^[3],当亚麻籽胶的质量分数增加,连续相的粘度就增加,液滴的移动速度就会减慢,因而亚麻籽胶乳状液的乳化稳定性和贮存稳定性随质量分数的增加而增加。



(a)

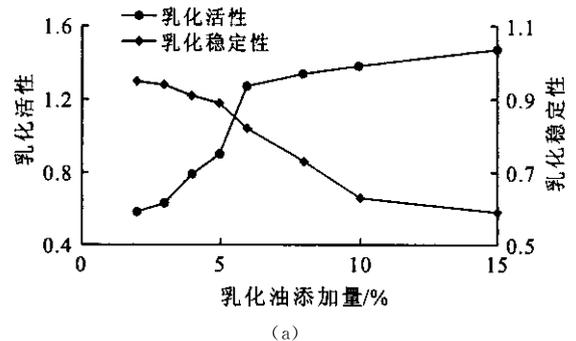


(b)

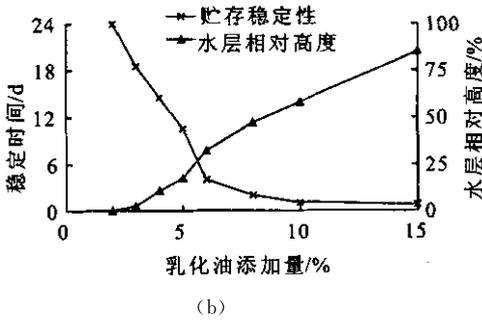
图 2 亚麻籽胶溶液质量分数对乳状液稳定性的影响
Fig. 2 Effect of concentration of flaxseed gum solution on stability of emulsions

2.3 乳化油量对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响

图 3 表明,当亚麻籽胶溶液质量分数为 0.5%;贮存温度为 40 °C 时,乳化油添加量越高,尽管亚麻籽胶的乳化活性增加,但其乳化稳定性和乳状液的贮存稳定性变差,乳状液越不稳定,出现分层的时间越短,分层的程度越大。



(a)



可以计算出,0.5%的亚麻籽胶乳化5%的大豆色拉油,在常温下(25℃)可以贮存23.4 d。

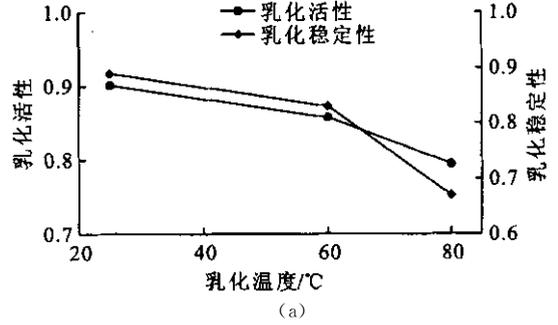


图3 乳化油添加量对乳状液稳定性的影响
Fig.3 Effect of oil content on stability of emulsions

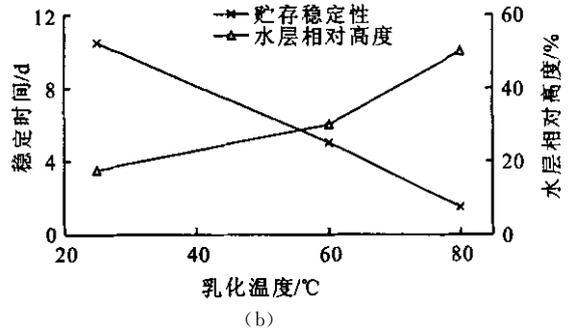


图4 乳化温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响
Fig.4 Effect of emulsification temperature on stability of emulsions

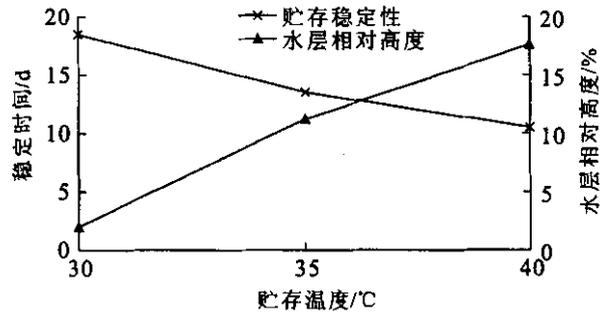


图5 贮存温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响
Fig.5 Effect of storage temperature on stability of emulsions

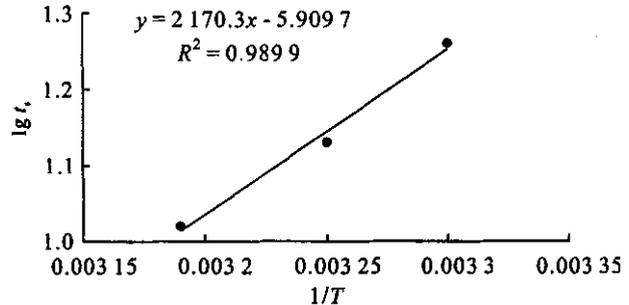


图6 稳定时间对数随绝对温度倒数变化的曲线
Fig.6 Variation of logarithm of stability time to reciprocal of absolute temperature

由Mie理论可知,分散相(油)的体积分数对乳状液的稳定性有较大的影响。在乳状液中,当吸附在油-水界面上的乳化剂的含量保持不变时,随分散相(油)的体积分数增加,乳状液的总界面面积增加,就需要有更多的乳化剂铺展在界面上,才能使乳状液稳定;并且分散相的体积分数越高,局部聚结的速度明显加快,乳状液也越不稳定。

实验结果表明,体系乳化油添加量越低,亚麻籽胶溶液质量分数越高,形成的乳状液的稳定性就越好。

2.4 乳化温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响

图4可见,在乳状液为质量分数为0.5%的亚麻籽胶溶液乳化体积分数5%的大豆色拉油,乳化温度对亚麻籽胶乳状液的乳化稳定性有很大的影响。乳化温度越高,亚麻籽胶的乳化活性、乳化稳定性和和贮存稳定性越差,出现分层的时间越短,分层的程度越大。这是由于乳化温度越高,小液滴相互碰撞而合并成大液滴的机会越多,液滴的粒径变大,导致乳状液体系越不稳定。另外,较高温度下乳化形成的乳状液在恢复到室温的过程,有可能会发生相转变,而导致乳状液失稳^[14]。因此,乳化温度选择25℃。

2.5 贮存温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响

图5表明,贮存温度越高,乳状液越不稳定,出现分层的时间越短,分层的程度越强。这是由于乳状液属于热力学不稳定体系,温度升高,使连续相的粘度降低,界面膜强度下降,容易破裂;同时乳化液滴的布朗运动加快,相邻的两个液滴之间的碰撞频率增加,容易发生聚集或聚结等现象,导致乳状液不稳定^[3,14]。

对食品体系而言,品质损失的速度常数反比于达到一定品质损失程度的时间^[4],这个规律可一直持续到品质变化到不可接受的时间 t_s ,即货架寿命。因此,lg t_s 对1/T作图可得到一条直线,根据方程可推测在某一特定温度下的货架寿命。根据图6

2.6 溶解温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响

图7可见,当乳状液为质量分数0.5%的亚麻

籽胶溶液乳化体积分数 5% 的大豆色拉油, 贮存温度为 40 ℃ 时, 亚麻籽胶的溶解温度越高, 形成的乳状液越稳定, 出现分层的时间越长, 分层的程度越低。这是由于溶解温度越高, 亚麻籽胶分子溶解的越充分, 分子伸展的程度越高^[15], 所形成的界面膜的粘弹性增大, 强度增加, 因而形成的乳状液就越稳定。

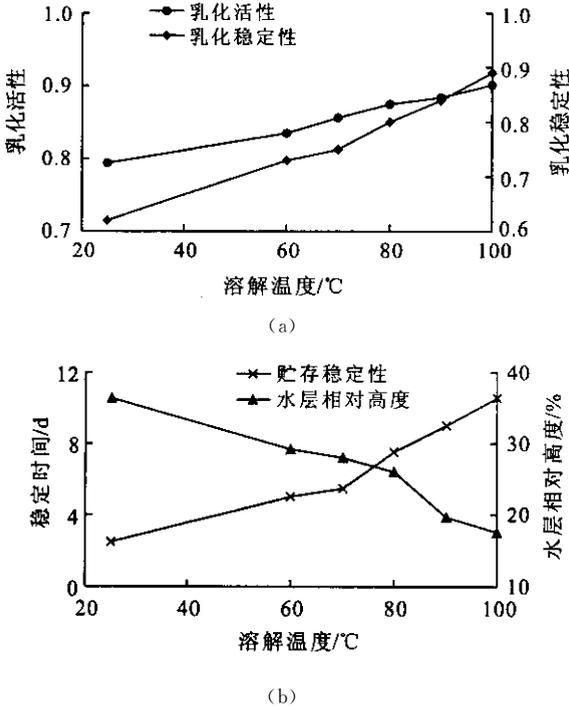


图 7 溶解温度对亚麻籽胶乳状液稳定性的影响
Fig. 7 Effect of dissolution temperature on stability of emulsions

2.7 亚麻籽胶与阿拉伯胶乳化稳定性的比较及机理探讨

图 8 可见, 当乳化油添加量 5%, 复配胶总质量分数 0.5%, 贮存温度为 40 ℃ 时, 随着复配胶中阿拉伯胶添加量的降低, 复配胶的乳化稳定性下降, 乳状液的贮存稳定性降低, 出现分层的时间越短, 分层的程度强。与阿拉伯胶相比, 亚麻籽胶的乳化稳定性远差于阿拉伯胶的乳化稳定性, 所形成的乳状液也远不如阿拉伯胶形成的乳状液稳定。

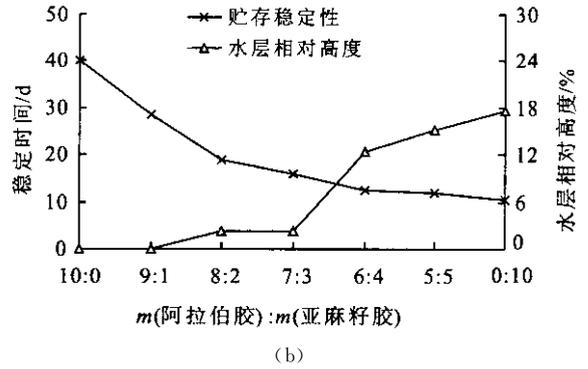
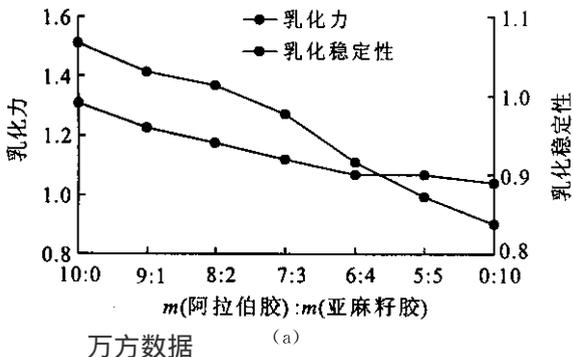


图 8 亚麻籽胶与阿拉伯胶复配对乳状液稳定性的影响
Fig. 8 Effect of flaxseed gum-gum arabic on stability of emulsions

从表 2 可以看出, 亚麻籽胶的重均分子量远大于阿拉伯胶, 是阿拉伯胶的 6.7 倍左右。特性粘度也反映高聚物相对分子质量的大小, 亚麻籽胶的特性粘度远远大于阿拉伯胶的特性粘度, 这说明亚麻籽胶的相对分子质量远大于阿拉伯胶。高聚物溶液的粘度与相对分子质量有关, 相对分子质量越大, 溶液的粘度越高, 表 2 也反映了质量分数 1% 亚麻籽胶溶液的粘度仍然是质量分数 50% 阿拉伯胶溶液粘度的 2 倍左右, 这也进一步证实了亚麻籽胶的相对分子质量比阿拉伯胶大。相对分子质量的大小与高聚物分子在溶液中的均方旋转半径有关, 相对分子质量越大, 则均方旋转半径越大, 分子在溶液中占有的空间越大。从均方旋转半径看, 亚麻籽胶分子的均方旋转半径比阿拉伯胶大 3.5 倍左右, 说明亚麻籽胶分子的伸展程度超过阿拉伯胶, 因而在油-水界面上的吸附点少, 乳化稳定性较差。阿拉伯胶分子由于均方旋转半径小, 分子伸展程度小, 在两相界面上定向排列较紧密, 有较好的乳化稳定性。

表 2 亚麻籽胶与阿拉伯胶的结构参数和物理性质
Tab. 2 Structure parameter and physical properties of flaxseed gum and gum arabic

样品	$M_w/\times 10^5$	均方旋转半径/nm	特性粘度/mL	粘度*/(Pa·s)	疏水氨基酸质量分数**/%	表面疏水性
亚麻籽胶	32.68	93.6	486.6	1.56	23.88	1.48
阿拉伯胶	4.98	26.5	13.4	0.75	41.22	3.06

* 亚麻籽胶溶液的质量分数 1%, 阿拉伯胶溶液的质量分数 50%; ** 疏水氨基酸的质量分数指 Ala、Val、Met、Ile、Leu、Phe 和 Pro 的质量分数之和。

表 2 还显示, 亚麻籽胶的表面疏水性和疏水性氨基酸的含量均低于阿拉伯胶。表面疏水性和疏水性氨基酸的含量均与蛋白质的乳化性质有

关^[3,4],表面疏水性大,疏水性氨基酸含量高,则乳化活性和乳化稳定性高,因此阿拉伯胶的乳化稳定性优于亚麻籽胶。

从化学组成上看,阿拉伯胶和亚麻籽胶均含有鼠李糖(质量分数分别为13%和17%),由于鼠李糖的C₆-位是-CH₃,而不是-CH₂OH,因此,鼠李糖的存在使二者均有良好的亲油性。但是阿拉伯胶中鼠李糖主要分布在其结构的外部^[4,16],而亚麻籽胶中鼠李糖主要分布在其分子的主链上^[9],因此阿拉伯胶比亚麻籽胶显示更好的亲油性,也表现出更好的乳化性。

3 结 论

实验结果表明,质量分数增加,亚麻籽胶的乳化稳定性增强;随着乳化油量增多,亚麻籽胶的乳化稳定性下降;溶解温度升高能提高亚麻籽胶的乳化稳定性;而贮存温度越高,亚麻籽胶乳状液越不稳定。由于亚麻籽胶与阿拉伯胶在相对分子量、均方旋转半径、粘度、疏水性氨基酸质量分数上的差异,导致了亚麻籽胶与阿拉伯胶乳化性质的差异。

参考文献:

- [1] Glicksman M. Food Hydrocolloids[M]. Boca Raton: CRC Press, 1986.
- [2] Dickson E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of the dispersed systems[J]. **Food Hydrocolloids**, 2003, 17: 25-39.
- [3] Dickson E. Protein stabilized emulsion[J]. **Journal of Food Engineering**, 1985, 22: 59-74.
- [4] Fennema O R. 食品化学[M]. 王璋,许时婴,江波,等译. 北京:中国轻工业出版社,2003.
- [5] 焦学瞬. 天然食品乳状液和乳化剂——组成、性质、制备和应用[M]. 北京:科学出版社,1999.
- [6] Dickson E, Odriguez J M. Food Emulsions and Foams Interfaces, Interactions and Stability[M]. London:Royal Society of Chemistry, 1999.
- [7] Kevin N P. Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique[J]. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 1978, 26 (3): 716-723.
- [8] BeMiller J N. Industrial Gums[M]. New York: Academic Press, 1993.
- [9] Mazza G, Biliaderis C G. Functional properties of flax seed mucilage[J]. **Journal of Food Science**, 1989, 54: 1302-1305.
- [10] 无锡轻工大学. 食品分析[M]. 北京:轻工业出版社,1984.
- [11] 北京大学化学系. 物理化学实验[M]. 北京:北京大学,1981.
- [12] David Julian. Food Emulsions Principles, Practice, and Techniques[M]. London: CRC Press, 2000.
- [13] 钟芳. 方便豆腐花的制作及胶凝机理[D]. 无锡:江南大学,2001.
- [14] Stig Fribery. 食品乳状液[M]. 王果庭,姚克俊译. 北京:轻工业出版社,1989.
- [15] CHEN Hai-hua, XU Shi-ying, WANG Zhang. Solubilization Properties of Flaxseed Gum[A]. 5th ICFST 会议论文, 2003.
- [16] 王卫平. 阿拉伯胶的种类及性质与功能的研究[J]. 中国食品添加剂, 2002, 2: 22-28.

(责任编辑:朱明)