

复合多糖稳定剂在乳白鱼肝油中的应用

许时婴 李建材

(食品科学与工程系)

摘要 采用 Haake RV 12 粘度仪测定复配胶溶液、7796 胶溶液以及乳白鱼肝油的流变性质,用光散射仪测定乳白鱼肝油中油滴大小分布,结果表明,复配胶与进口的 7796 胶相比,不仅价格低,而且稳定性能优于 7796 胶。使用 DLVO 理论探讨了复配胶稳定乳白鱼肝油的稳定机理。

主题词 多糖;稳定剂;鱼油 / 黄原胶;乳白鱼肝油;复合多糖稳定剂

中图分类号 TS201.23

0 前言

乳白鱼肝油含有丰富的 V-A、V-C 和 V-P,能助长发育,增强体质,增加对疾病的抵抗能力,是一种理想的营养滋补剂。乳白鱼肝油是一种典型的 O/W 乳状液,乳状液是一种热力学不稳定体系,必须使用乳化剂与稳定剂才能制备成稳定的乳状液^[1]。国内鱼肝油行业中所用的增稠稳定剂大多由国外进口,从早期使用的黄蓍胶,西胶到现在使用的 7796 胶,品种不断更新换代。本文以国产微生物多糖黄原胶为主要原料,与其它多糖以一定比例复合,开发一种性能良好而且价格低廉的复配型黄原胶(简称复配胶),着重研究复配型黄原胶的流变性质与热性质,并应用于乳白鱼肝油中,与进口的 7796 胶进行了比较,同时探讨了复配胶稳定乳白鱼肝油的稳定机理。

1 材料与方法

1.1 原料

黄原胶 山东淄博中轩生物制品有限公司

7796 胶 国外进口(从厦门鱼肝油厂购得)

1.2 测定方法

1.2.1 复配胶溶液的制备 由于复配胶的水化速率很快,在水化过程中很易结块,一旦形

收稿日期:1994-06-22

成团块就很难水化,不仅延长溶解时间,而且会影响最终产品的粘度。首先将复配胶倒入高速搅拌的水中进行高剪切混合,搅拌速率达 500~800r/min.

1.2.2 流变性质测定 采用 Haake RV 12 转筒粘度计,选择 MVI 型传感系统,在 25℃ 温度下,分别测定 1% 黄原胶溶液(含 1% KCl),1% 复配胶溶液以及乳白鱼肝油在剪切率为 12.49s^{-1} 下的表观粘度。

1.2.3 热性质的测定 使用 DELTA SERIES DSAC 7 差热扫描分析仪分别测定 1% 黄原胶溶液与 1% 复配胶溶液的差热扫描曲线,升温速率为 20℃/min.

1.2.4 乳白鱼肝油的白度测定 使用 TC-P 11 G 型全自动测色色差仪测定乳白鱼肝油的白度。

1.2.5 油滴大小分布测定 取一定量的乳白鱼肝油用蒸馏水稀释 50 倍,使用 Malvern Autosizer 光散射仪在 25℃ 下测定油滴大小分布,散射角为 90°.

1.2.6 乳白鱼肝油模拟体系的制备

1) 配方

配 料	色拉油	甘 油	吐温 80	复配胶	苯甲酸	柠檬酸	蒸馏水
用量(g)	400.0	20.0	12.0	8.0	1.5	0.5	558.0

2) 制备工艺 先制备复配胶溶液备用。将甘油与柠檬酸溶解于水中,边搅拌边依次加入吐温 80 与复配胶溶液组成水相,然后将溶有苯甲酸的色拉油加入水相,先用高速分散器进行分散,然后进入高压均质机,在 $2.01 \times 10^7 \text{Pa}$ 的压力下均质 3 次,制成乳白鱼肝油乳状液。

1.2.7 乳白鱼肝油稳定性试验

1) 产品放置在室温下,每隔一定时间用光散射仪测定油滴大小变化情况。

2) 高温加速破坏试验 将乳白鱼肝油放在 60℃ 的保温箱内,观察并记录产品在高温下的稳定时间,即记录油相析出分层的时间。

2 结果与讨论

2.1 复配型黄原胶溶液的流变性质

黄原胶溶液是高度假塑性流体(见图 1),复配型黄原胶(复配胶)也显示了高度的假塑性(见图 2),在低剪切率下,溶液显示出高的表观粘度,随剪切率的增加,表观粘度下降,但与单一黄原胶溶液相比,复配胶溶液粘度显著增加,从图 1 与图 2 中看到,剪切率为 12.49s^{-1} 时,1%(W/W)黄原胶溶液的粘度为 $1268\text{mPa} \cdot \text{s}$,而 1%(W/W)复配型黄原胶的粘度则为 $1800\text{mPa} \cdot \text{s}$,可见复配胶溶液的粘度大大高于单一黄原胶溶液,复配型黄原胶溶液粘度显著提高的原因是黄原胶分子与其它多糖分子之间产生了协同作用,因而产生增稠。从图 3 中看到,复配胶溶液在广泛的 pH 范围内均有良好的稳定性,而 7796 胶溶液在酸性条件下粘度下降。复配胶与 7796 胶溶液均具有良好的热稳定性(如图 4 所示),然而在相同温度下,复配胶溶液的粘度大大高于 7796 胶溶液的粘度。对于复配胶溶液,加热至 95℃ 后再冷却,溶液粘度明显增大,这是因为加热至 95℃ 时,已超过黄原胶分子构象发生变化的温度(图 5),黄原胶分子充分展开与其它多糖分子相互作用加强,从而导致粘度上升。比较

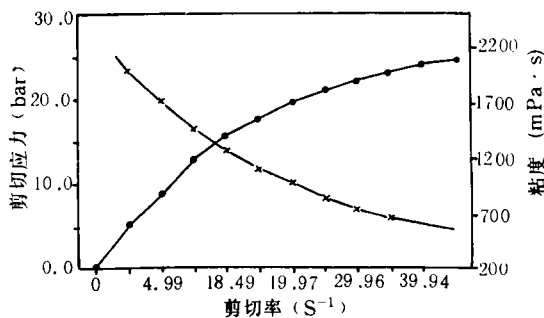


图1 1% (W/W) 黄原胶溶液(含 1%KCl)的流动曲线

—•— 剪切应力(bar) —+— 粘度(mPa·s)

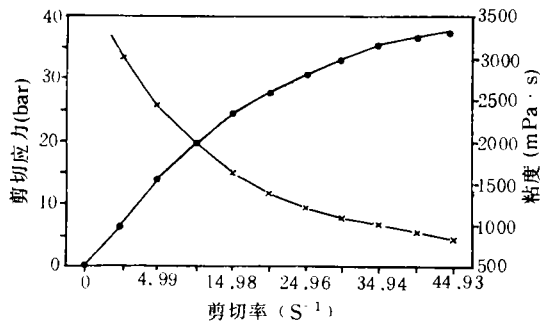


图2 1% (W/W) 复配胶溶液的流动曲线

—•— 剪切应力(bar) —+— 粘度(mPa·s)

图5与图6,黄原胶分子构象发生变化的温度为92.59℃,随着其它多糖分子的加入,黄原胶分子构象发生变化的温度上升为93.6℃,这意味着其它多糖分子的存在推迟了黄原胶分子的构象变化。

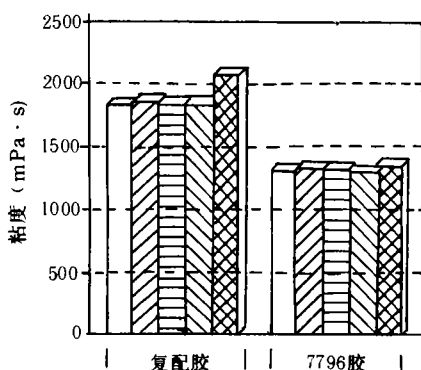


图3 pH对复配胶和7796胶溶液粘度的影响

(25℃, 1% W/W 溶液, 12.49s⁻¹)

□ pH=1.00 ▨ pH=3.00 ▩ pH=5.00
▤ pH=7.00 ▥ pH=9.00

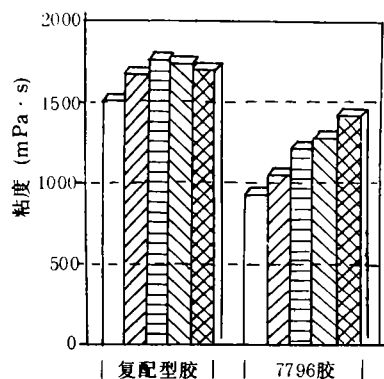


图4 温度对复配胶和7796胶溶液粘度的影响

(1% W/W 胶溶液, 12.49s⁻¹, 加热

30min 后冷却至 25℃测量)

□ T=25℃ ▨ T=45℃ ▩ T=65℃
▤ T=80℃ ▥ T=95℃

2.2 均质压力 and 不同稳定剂对乳白鱼肝油理化性质与稳定性的影响

从表1中看到,均质压力越高,乳白鱼肝油的色泽越白,粘度越高,稳定性越好。当使用

表1 不同均质压力和不同的稳定剂对乳白鱼肝油理化性质与稳定性的影响

均质压力 (1.01×10^5 Pa)	鱼肝油	白度	粘度 (mPa·s, 12.49s ⁻¹)	稳定时间 (60℃, d)
100	使用复配胶	57.53	2683.59	9
	使用7796胶	51.44	2264.28	6
200	使用复配胶	61.24	2505.37	11
	使用7796胶	56.72	2110.71	9

复配胶作稳定剂,均质压力从 1.01×10^5 Pa 增加到 2.02×10^5 Pa,在 60℃乳白鱼肝油稳定时间从 9d 延长到 11d,这是因为当均质压力升高,乳白鱼肝油中的油滴直径减小(见表2),当

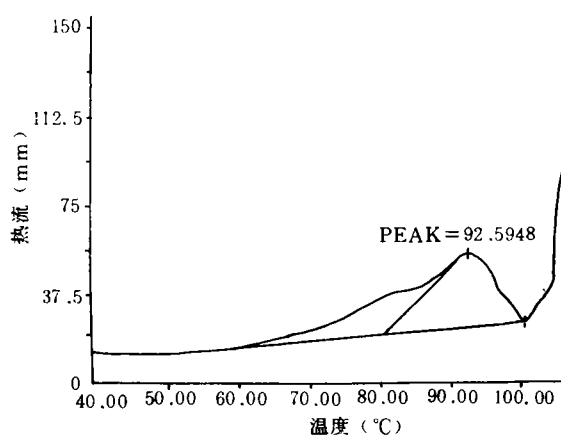


图 5 1% (W/W) 黄原胶溶液的差热曲线

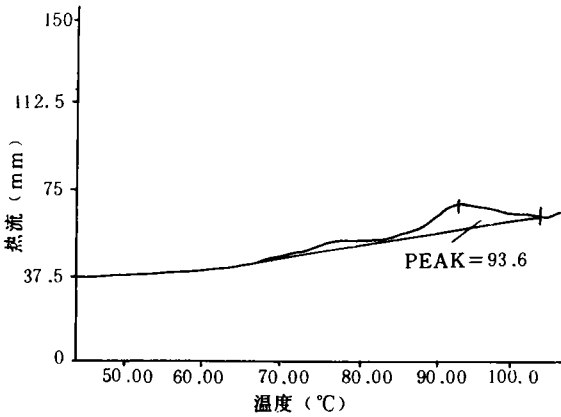


图 6 1% (W/W) 复配胶溶液的差热曲线

均质压力为 $1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$, 使用复配胶作稳定剂的乳白鱼肝油油滴为 54.7 nm , 但均质压力升高至 $2.02 \times 10^7 \text{ Pa}$, 乳白鱼肝油中的油滴直径减少到 37.8 nm , 从 Stokes 定律^[2]可知, $V = 2a^2 |\Delta\rho| g / 9\eta$, 如果分散相粒子越小, 则引起上浮或下沉的速率也越小, 意味着稳定性越好, 在乳白鱼肝油中, 油滴上浮速率越慢, 则稳定时间越长。在相同的均质压力下(见表 1), 使用复配胶的乳白鱼肝油的稳定性超过使用 7796 胶, 这是因为复配胶比 7796 胶更能提高连续相的粘度, 而 Stokes 定律表明, 连续相粘度越大, 上浮与下沉的速率也越小, 这清楚地解释了为什么使用复配胶的乳白鱼肝油的稳定性优于添加 7796 胶。

表 2 不同均质压力与不同的稳定剂对乳白鱼肝油稳定性的影响

均质压力 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)	鱼肝油	放置时间 (月)						
		0	1	2	3	4	5	6
100	使用复配胶	54.7	66.5	75.2	81.4	88.7	92.2	95.9
	使用 7796	63.5	77.8	85.2	93.9	102.6	112.1	119.6
200	使用复配胶	37.8	42.6	48.2	51.3	55.5	57.2	62.1
	使用 7796 胶	42.7	47.8	54.5	61.7	61.7	77.0	84.6

注: 表中数据为油滴大小 (nm)

2.3 乳白鱼肝油的稳定机理

乳白鱼肝油是一种典型的 O/W 体系, 是具中等酸性 (pH 为 4.25 左右) 的乳状液, 表 2 中看到乳白鱼肝油中油滴的平均大小在 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 之间, 油滴表面带有负电荷, 油滴之间静电斥力和范德华引力同时存在, 根据 DLVO 理论^[3,4], 胶体粒子间的位能曲线如图 7 所示, 当油滴间的静电斥力大于引力时, 油滴不会聚结长大, 乳状液为稳定体系。当体系中最大排斥位能大于 15 KT 时, 则胶体分散体系对聚结是绝对稳定的^[5]。由光散射测得的乳白鱼肝油中油滴的平均大小随时间的变化, 可以求得油滴的长大速率 $\frac{d\bar{v}}{dt}$ (表 3), 根据 Smoluchowski 方程^[6]

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = (4\phi KT/3\eta) \exp(-W/RT)$$

(1)

$\frac{d\bar{v}}{dt}$ ——乳状液体系中油滴的长大速率

ϕ ——体系中油滴的体积分数

η ——连续相粘度

R ——气体常数

K —— Boltzmann 常数

W —— 油滴之间排斥位能

T —— 绝对温度

从方程(1)中得到油滴之间排斥位能如下:

$$W = -RT \ln \frac{3\eta}{4 \times 10^9 \varnothing K T} \left(\frac{d\bar{v}}{dt} \right) \quad (2)$$

由光散射测得油滴平均体积大小为 $\bar{v}$, 通过油滴平均体积大小随时间变化的关系曲线(见图8), 可以求得油滴长大速率 $\frac{d\bar{v}}{dt}$, 如表3所示。将表2中的粘度和表3中油滴长大速率 $\frac{d\bar{v}}{dt}$ 代

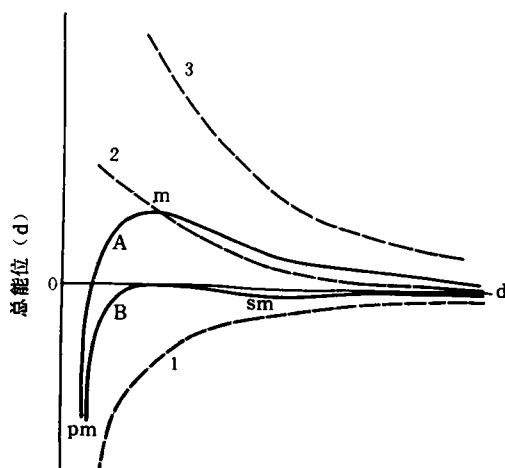


图7 胶体粒子之间的位能曲线

($U_A = U_{(1)} + U_{(3)}$, $U_B = U_{(1)} + U_{(2)}$)

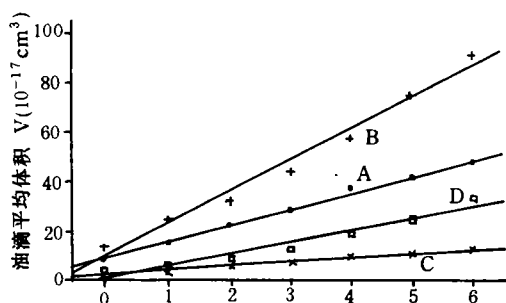


图8 乳白鱼肝油体系中油滴平均体积
随时间的变化关系

(每个月以30天计, 温度为25℃)

A—使用复配胶, 均质压力 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

B—使用7796胶, 均质压力 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

C—使用复配胶, 均质压力 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$

D—使用7796胶, 均质压力 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$

表3 乳白鱼肝油体系中油滴的长大速率

均质压力 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)	存放时间(月) 油滴体积 (10^{-27} cm^3)	0	1	2	3	4	5	6	$\frac{d\bar{v}}{dt}$ ($10^{-22} \text{ cm}^3/\text{s}$)
100	使用复配胶	8.57	15.40	22.27	28.24	36.54	41.54	46.18	2.458
	使用7796胶	13.41	24.66	32.38	43.35	56.55	73.76	89.58	4.834
200	使用复配胶	2.828	4.046	5.863	7.869	8.951	9.799	12.54	0.603
	使用7796胶	4.876	5.719	8.476	12.36	18.19	23.90	31.70	1.777

入方程(2)(式中 $\varnothing = 0.4$, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $K = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) 即可求得油滴之间的排斥位能, 结果如表4所示。从表4中看到, 乳白鱼肝油体系中, 油滴间排斥位能均大于 $15KT$, 因此体系十分稳定, 在室温下存放一年以上都不出现分层, 从表4中也表明添加复配胶的乳白鱼肝油中油滴的排斥位能大于添加7796胶, 所以使用复配胶的乳白鱼肝油的稳定性比使用7796胶的好。表4中还看到随均质压力升高, 油滴间排斥位能也增大, 使乳白鱼肝油的

表4 乳白鱼肝油体系中油滴间的排斥位能

均质压力 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)	鱼肝油产品	排斥位能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	排斥位能 (KT)
100	使用复配胶	42912.04	17.32
	使用7796胶	41657.33	16.81
200	使用复配胶	46563.75	18.80
	使用7796胶	44216	17.89

稳定性也增大,当均质压力达到 $2.02 \times 10^7 \text{ Pa}$,复配胶添加量为 $0.8\% (W/W)$ 时制得的乳白鱼肝油产品具有良好的稳定性。本文研究的复配胶应用于乳白鱼肝油,其性能优于进口的 7796 胶,因而完全可以替代进口的 7796 胶。

参 考 文 献

- 1 Paker N S. Properties and Functions of Stabilizing Agents in Food Emulsions. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 9186,25:285~315
- 2 KARE Larsson and Stig Stig E. Friberg, Food Emulsions. Marcel Dekker, Inc. 1990
- 3 Derjaguin B V, Landan L D. Theory of the stability of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta Physicochim. U. R. S. S. 1941,14:633
- 4 Verwey E J W, Overbeek J Th G. Theory of stability of lyophobic colloids. Elsevier Amsterdam, 1948
- 5 Eric Dickinson and George Stainsby, Colloids in Food. Applied Science Publishers LTD, 1982
- 6 Tanaka M et al. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 1976,9(3):130

The Application of Polysaccharide Blend Stabilizer to Cod Liver Oil Emulsion

Xu Shiying Li Jiancai

(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract The rheological properties of gum blend solution, 7796 gum solution and cod liver oil emulsion were measured by using Haake RV12 viscometer. Light Scattering was employed to measure the size distribution of oil droplets in cod liver oil emulsion. The results show that gum blend features lower cost and higher stability than imported 7796 gum in application to cod liver oil emulsion. DLVO theory was adopted to explore the stability mechanism of gum blend in cod liver oil emulsion.

Subject-words Polysaccharide; Stabilizing agents; Fish oils / Xanthan gum; Cod liver oil emulsion; Polysaccharide blend stabilizer