

基于玉米肽-植酸复合物和柑橘纤维的泡沫乳液的制备及其性质

曾丽华, 阮奇珺, 王金梅, 郭健, 万芝力, 杨晓泉

(华南理工大学食品科学与工程学院食物蛋白工程研究中心, 广东广州 510640)

摘要: 牛乳是搅打稀奶油中的主要成分, 但其胆固醇含量高, 不利于人体心血管健康。此外, 生产商常采用价格低廉的氢化油替代牛乳, 而氢化油中反式脂肪酸含量较高, 对人体有害。本研究以玉米肽、植酸为原料, 柑橘纤维为增稠剂, 构建了基于玉米肽-植酸复合物和柑橘纤维的泡沫乳液体系。研究发现, 玉米肽和植酸具有非共价相互作用(范德华力和氢键), 所制得的复合物具备稳定油水界面的能力, 柑橘纤维能够有效地促进油滴在气水界面的聚结, 形成了油滴稳定的泡沫乳液。并且, 向体系中加入氯化钙能够进一步增强泡沫稳定性。此外, 研究还表明随着柑橘纤维含量的增加, 乳液粘度增大, 泡沫的稳定性增强; 随着油含量的增大, 泡沫体积变小, 但具有更强的稳定性。本研究成功制备了不含反式脂肪酸和胆固醇但富含膳食纤维的泡沫乳液, 可为充气乳品配料提供开发的新思路。

关键词: 玉米肽-植酸复合物; 柑橘纤维; 泡沫乳液

文章编号: 1673-9078(2019)01-121-128

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.1.018

Preparation and Properties of Foam Emulsion Based on Corn Peptide-phytic Acid Complexes and Citrus Fiber

ZENG Li-hua, RUAN Qi-jun, WANG Jin-mei, GUO Jian, WAN Zhi-li, YANG Xiao-quan

(Research and Development Center of Food Proteins, Department of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Cow's milk is the main ingredient of whipped cream. However, its high cholesterol content is not conducive for cardiovascular health. Manufacturers often replace cow's milk with cheap hydrogenated oil (which contains a relatively high content of *trans* fatty acids that are harmful to human). In this study, a foam emulsion system based on a complex of raw materials corn peptides and phytic acid along with citrus fiber (as a thickener) is constructed. It was found that corn peptides interacted with phytic acid *via* non-covalent interactions (van der Waals force and hydrogen bonding), and the resultant complex had the ability to stabilize the oil-water interface. The citrus fiber effectively promoted the coalescence of oil droplets at the air-water interface and the formation of a foam emulsion containing stabilized oil droplets. Moreover, the addition of calcium chloride to the emulsion system could further enhance foam stability. In addition, with the increase of citrus fiber content, the viscosity of the emulsion and the stability of the foam increased; as the oil content increased, the foam had a reduced volume but enhanced stability. This study has successfully prepared a foam emulsion without *trans* fatty acid and cholesterol but rich in dietary fiber, and provides a new approach for the development of aerated dairy ingredients.

Key words: corn peptide-phytic acid complex; citrus fiber; foam emulsion

搅打稀奶油是食品中常见的泡沫乳液体系。搅打稀奶油的主要成分是牛乳, 牛乳中胆固醇含量高, 经常食用不利于人体心血管健康。此外, 由于牛乳价格高, 生产商倾向于以价格低廉的氢化植物油替代搅打

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771923)

作者简介: 曾丽华(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 植物蛋白工程

通讯作者: 杨晓泉(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 植物蛋白质的开发与利用

稀奶油中的牛乳。但是氢化植物油含有反式脂肪酸, 同样会对人体健康造成一定损害^[1-4]。因此, 开发一种不含胆固醇和氢化油的搅打稀奶油是目前研究的新方向。

稀奶油打发过程中, 部分聚结的脂肪晶体发挥了稳定气水界面的作用, 最终形成的泡沫乳液具有较大的弹性模量和较低的屈服应力, 能够克服重力支撑起其网络结构^[5,6]。研究表明, 脂肪含量、增稠剂和乳化剂等因素均会对搅打稀奶油的结构和性质产生重要影

响^[7]。搅打稀奶油中加入多糖类增稠剂会增强泡沫乳液体相的粘度,减少排水,增大气泡聚结和歧化的阻力^[8],如低甲氧基果胶^[9]、羟丙基甲基纤维素^[10]或黄原胶^[11]。柑橘纤维(Citrus Fiber,简称CF)选取天然柑橘原料制成,具有非常高的持水力(25 g/g)。经过剪切后柑橘纤维持水性会进一步提升,可以形成立体网络结构,提升食品外观、组织及质地,广泛应用在肉制品、烘焙食品、饮料、冷冻食品等食品中^[12-17]。柑橘纤维作为新型多糖增稠剂具有应用于搅打稀奶油的潜力。

玉米肽(Corn Protein Hydrolysate,简称CPH)是玉米蛋白的酶解产物。本课题组之前的研究表明,CPH具有一定的起泡性,但是由于玉米肽分子量主要在1000 u以下,维持界面层的能力不足,气泡的稳定性不佳。据文献报道,植酸(Phytic Acid,简称PA)会与蛋白形成非特异性肌醇六磷酸盐-蛋白质复合物^[18,19]。我们推测CPH和PA可以形成复合物,具备较好的界面活性和界面膜形成能力,同时利用柑橘纤维的持水能力,能够构建一个油滴稳定气泡的泡沫乳液体系。 Ca^{2+} 与大豆蛋白多肽或者蛋清蛋白的谷氨酸和天冬氨酸残基具有强烈的螯合作用^[20],CPH富含天冬氨酸(7.0%)和谷氨酸(22.5%)(见附件表1),可能与 Ca^{2+} 之间也存在强烈的相互作用。利用CPH与 Ca^{2+} 的相互作用可以进一步增强泡沫乳液的稳定性。本文通过探究CPH和PA之间的相互作用、CPH-PA复合物、钙离子及油含量对泡沫乳液的影响,为研制充气型食品配料的提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试剂及来源

食品级玉米黄粉购自山东御馨生物科技有限公司; α -淀粉酶(酶活力为3.5 AU/g)购自丹麦诺维信公司;碱性蛋白酶(Alcalase)2.4 L(2.4 AU/g)购自诺维信酶制剂公司;100 u透析袋购自美国Seccama公司;纯度>70%植酸购自源叶生物;柑橘纤维(AQ-Plus)购自上海统园食品技术有限公司;葵花籽油购自京东;氯化钙购自天津科密欧化学试剂公司;尼罗红、FCF和congo red购自sigma-aldrich公司。

1.2 仪器与设备

BSA2245 分析天平,德国Sartorius;Big-squid磁力搅拌器、Ultra-Turrax T10均质机,德国IKA公司;Millipore纯水机Essential 5,美国Millipore公司;Zetasizer Nano ZS粒度电位分析仪,英国malvern公

司;DELTA 1-24 LSC冷冻干燥机,德国Christ公司;光学显微镜,OLYMPUS公司;激光共聚焦显微镜,德国Leica公司;HAKKE RS 600流变仪,德国Thermo公司;MicroCal PEAQ-ITC,英国malvern公司;NanoPhotometer-C40系列超微量紫外分光光度计,德国IMPLEN公司。

1.3 试验方法

1.3.1 CPH和PA相互作用探究

1.3.1.1 CPH的制备

首先利用正己烷对玉米黄粉进行脱脂处理,每次处理时间为30 min,循环3次。脱脂玉米黄粉分散在去离子水中(固液比1:5, W/V),加入 α -淀粉酶,维持pH 6.0,85 °C下酶解2 h,酶解液在3300 g离心20 min,取沉淀,-40 °C冷冻干燥得玉米蛋白。将玉米蛋白分散在去离子水中(5%, W/V),温度为50 °C,pH为9.0,加入Alcalase蛋白酶,当pH在10 min内无变化时终止酶解,调节pH到7.0后,95 °C灭酶5 min。酶解液在3300 g离心20 min,取上清液。透析24 h,每隔4 h更换透析液,-40 °C冷冻干燥,获得的粉末置于25 °C下保存^[21]。此外,RP-HPLC-MS测得CPH分子量低于1000 u(见附件图1),为便于数据的标准化处理,本实验在结果的处理时将CPH的分子量假定为1000 g/mol。

1.3.1.2 浊度

CPH和PA分别分散在去离子水中,配成10 mg/mL的母液。将不同体积的PA分别加到CPH溶液中,使得CPH和PA的质量比分别为1:0,1:0.05,1:0.1,1:0.2,1:0.3,1:0.5。在室温下震荡5 min后在600 nm处测定吸光值,并将该值作为浊度值。

1.3.1.3 电位

CPH和PA分别配成10 mg/mL的母液。将不同体积的PA分别加到CPH溶液中,使得CPH和PA的质量比分别为1:0,1:0.05,1:0.1,1:0.2,1:0.3,1:0.5,稀释10倍至CPH溶液浓度为1 mg/mL,用粒度电位分析仪测定其电位。

1.3.1.4 等温量热滴定分析

将250 μL PA溶液($1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$)置于样品池,参考池加入等体积的蒸馏水,并用进样针吸取36 μL CPH溶液($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)。在达到温度平衡后,将CPH溶液分为19次,第一次为0.4 μL ,第二次及以后均为2 μL ,连续加入装有PA溶液的样品池。两次滴定间隔的时间是150 s,设定样品池的搅拌速度为250 r/min,以便于在滴定时两种溶液能充分混合。CPH滴定 CaCl_2 参照CPH滴定PA的方法。校正实验包括CPH

溶液滴定蒸馏水、水滴定 PA 溶液、水滴定 CaCl_2 和水滴水。这四组校正实验的稀释热变化非常微弱,因而数据分析不再考虑这四部分对反应热的影响。选择单个结合位点的独立结合模型对实验数据进一步拟合,可得解离常数 K_D 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS 以及结合位点数 N 等热力学参数。

1.3.2 泡沫乳液

1.3.2.1 泡沫乳液的制备

将 CPH 和 PA 分散在蒸馏水中,搅拌 30 min 后加入柑橘纤维和氯化钙,缓慢搅拌 1 h,加入一定量葵花籽油,10000 r/min 剪切 8 min。探究 CPH-PA 复合物、钙离子、柑橘纤维及油含量对泡沫乳液的影响。

1.3.2.2 起泡性

为了确定起泡能力,每隔一定时间测量样品的高度,使用公式计算其起泡性。

$$\text{Overrun}(\%) = (V_t - V_0) / V_0 \times 100\%$$

其中: V_t : 搅打后的高度; V_0 : 搅打前的高度。

1.3.2.3 外观,光学显微镜及 CLSM

在 0 h、2 h、24 h 时,记录样品的外观照片。

在 0 h、2 h、24 h 时,使用光学显微镜研究泡沫微观结构。将泡沫样品小心地取出并轻轻地转移到显微镜载玻片上,盖玻片压紧备用。用 10×物镜和 60×物镜观察样品区域,采集并保存光学显微镜图像。

在 0 h、2 h、24 h 时,使用配备有 Ar/Kr 和 He/Ne 激光器的激光共聚焦显微镜研究泡沫微观结构。染料在搅打之前加入,尼罗红、刚果红和 FCF 分别用于染油,柑橘纤维和蛋白质。小心取出泡沫样品并轻轻地转移到显微镜载玻片上,盖玻片压紧备用。用 20×和 40×观察样品区域及层面,采集共聚焦图像。参数确定后开始扫描,采集并保存图像。

1.3.2.4 粘度

取出样品置于流变仪的直径为 27.83 mm 平底板上,间隙设为 1 mm,测定温度为 25 °C。上部平行板下降到样品上,除去多余的样品,记录样品在剪切速率为 1~1000 s^{-1} 范围内的粘度变化。

1.3.3 统计分析

除了特别说明,所有定量分析的测定均取三个重复。通过 SPSS 19.0 统计分析软件进行样本间的方差分析(ANOVA)。利用 Duncan Test 对组间的均值进行显著性分析($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 CPH 与 PA 相互作用分析

2.1.1 浊度和电位

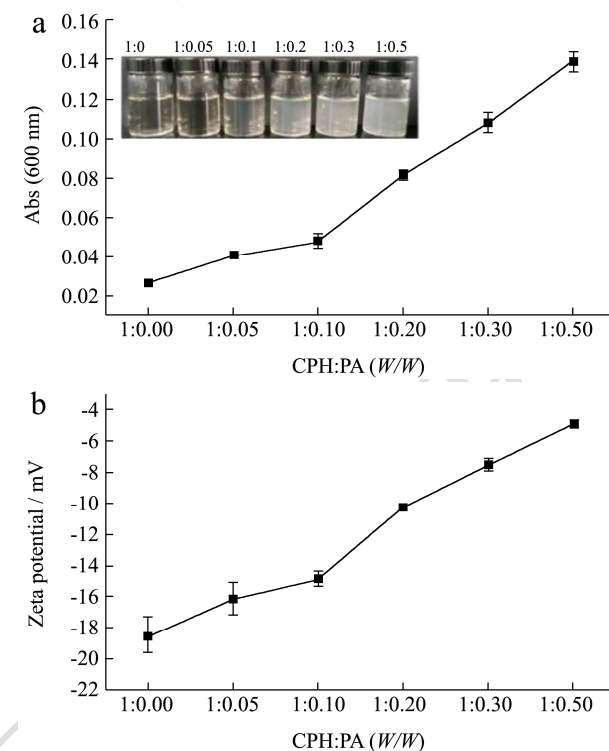


图1 不同比例 CPH/PA 的浊度和电位

Fig.1 The changes of turbidity and zetapotential of different CPH/PA ratios

注: (a)不同比例 CPH/PA(1:0、1:0.05、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.5)的浊度,插图为对应的外观照片; (b)不同比例 CPH/PA(1:0、1:0.05、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.5)的电位。

浊度可反映胶体之间的非共价结合程度。如图 1a 所示,当体系中 CPH 浓度为 0.5 wt%,未添加 PA 的溶液为澄清透亮的。随着 PA 比例增大,体系浊度越大。这可能是因为 CPH 和 PA 之间存在相互作用,进而形成了复合物。复合物中的 PA 比例越大,形成的 CPH-PA 复合物越多。玉米蛋白主要成分为玉米醇溶蛋白,故玉米蛋白水解物和玉米醇溶蛋白水解物可能具有相似的性质。曾有研究表明,玉米醇溶蛋白水解物-单宁酸复合溶液的浊度随着单宁酸比例的增加而明显增大^[21],这与我们研究结果类似。图 1b 可以看出,未添加 PA 的样品的电位约为 -19 mV,体系的电位随着 PA 比例的增大而降低,当 CPH/PA 比例为 1:0.5 时,电位下降到 -4 mV 左右。这可能是由于 PA 的磷酸基团电离的 H^+ 使得 CPH 质子化,因此体系的电位降低。

2.1.2 等温量热滴定

图 2a 为 CPH (1 mM) 滴定 PA (0.015 mM) 时热流随时间变化的原始数据图。

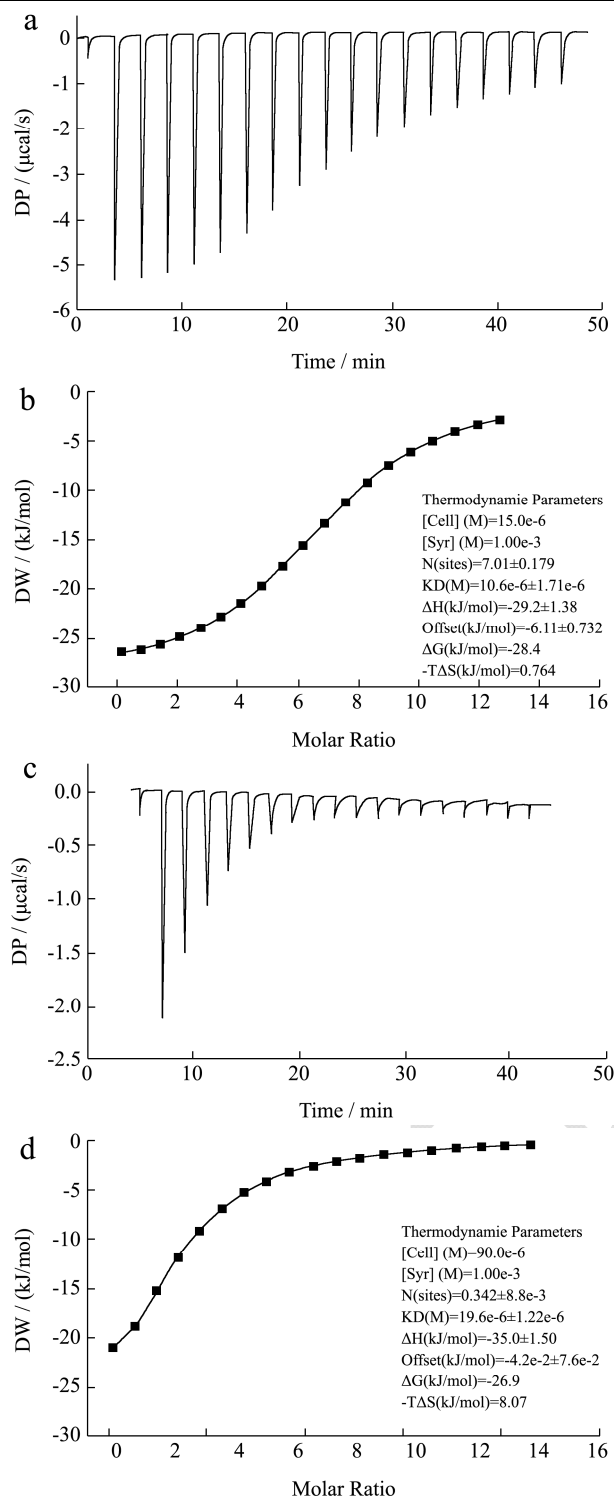


图2 CPH连续滴定过程中原始热流数据和经标准化处理后摩尔焓变 (ΔH) 同摩尔比的拟合曲线及热力学参数

Fig.2 Raw data plot of heat flow against time for titration of 1mM CPH, and the corresponding plot after integration of peak areas and normalization with respect to injectant concentration to yield a plot of molar enthalpy change (ΔH) against molar ratios

注: (a) CPH 连续滴定 PA 过程中的原始热流数据; (b) 经标准化处理后摩尔焓变 (ΔH) 同 CPH/PA 摩尔比的拟合曲线及热力学参数; (c) CPH 连续滴定 CaCl_2 过程中的原始热流数据; (d) 经标准化处理后摩尔焓变 (ΔH) 同 CPH/ CaCl_2 摩尔比的拟合曲线及热力学参数。CPH 浓度均为 1 mM, PA 浓度为 0.015 mM, CaCl_2 浓度为 0.9 mM, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

每一个峰代表 CPH 向含有 PA 的样品池滴定一次的热变, 热流为负值说明该过程放热。CPH 向 PA 的每次滴定都会产生显著的放热焓变, 说明 CPH 和 PA 发生了结合。通过 one-site 独立结合模型拟合滴定曲线得到 CPH 和 PA 相互作用时的相关参数。KD 为平衡解离常数, 可以用来表示 2 种物质之间的结合能力。当 $\text{KD} < 10^{-9}$ M, 表示 2 者之间具有高亲和力; 当 $\text{KD} > 10^{-3}$ M, 表示 2 者之间具有低亲和力^[23]。CPH 和 PA 的 KD 值 ($10.6 \times 10^{-6} \pm 1.71 \times 10^{-6}$ M) 处于 10^{-9} M 和 10^{-3} M 之间, 表明两者的亲和力是处在中等程度的, 发生了非共价相互作用。化学计量数 ($n=7.01 \pm 0.179$) 说明了 CPH 中大约有 7 个多肽片段同 1 个 PA 分子发生了结合。根据 Philip D. Ross 等人的研究表明, ΔH 和 ΔS 均大于 0 时, 两者间的相互作用力为疏水相互作用; ΔH 和 ΔS 均小于 0 时, 两者间的相互作用力为范德华力和氢键; ΔH 接近或者小于 0 且 ΔS 大于 0 时, 两者间的相互作用力为离子键^[24]。因此, 在 CPH 和 PA 的反应中, ΔH (-29.2 ± 1.38 kJ/mol) 和 ΔS (-0.0099 kJ/mol) 均小于 0, 表明两者的结合是通过非共价相互作用 (范德华力及氢键)。有文献表明, 玉米醇溶蛋白水解物和单宁酸之间也存在非共价相互作用^[22]。 $\Delta S < 0$ 说明在反应中生成了固体, 这与外观照片相一致。

图 2c 为 CPH (1 mM) 滴定 CaCl_2 (0.9 mM) 时热流随时间变化的原始数据图。

通过 one-site 独立结合模型拟合滴定曲线得到 CPH 和 CaCl_2 相互作用时的结合参数。结合位点数 N 为 $0.342 \pm 8.8 \times 10^{-3}$ 说明了 2.9 个 Ca^{2+} 可以结合 1 个 CPH, KD 值处于 10^{-9} M 和 10^{-3} M 之间, 表明两者的亲和力是处于中等水平, 发生了非特异性相互作用。通过 ΔH 和 ΔS 可以看出 CPH 和 Ca^{2+} 之间的相互作用力是范德华力和氢键。

2.2 泡沫乳液的制备及表征

2.2.1 CPH-PA 复合物和钙离子对泡沫乳液的影响

图 3 反映了 CPH-PA 复合物和钙离子对油含量为 20% 的泡沫乳液的影响。

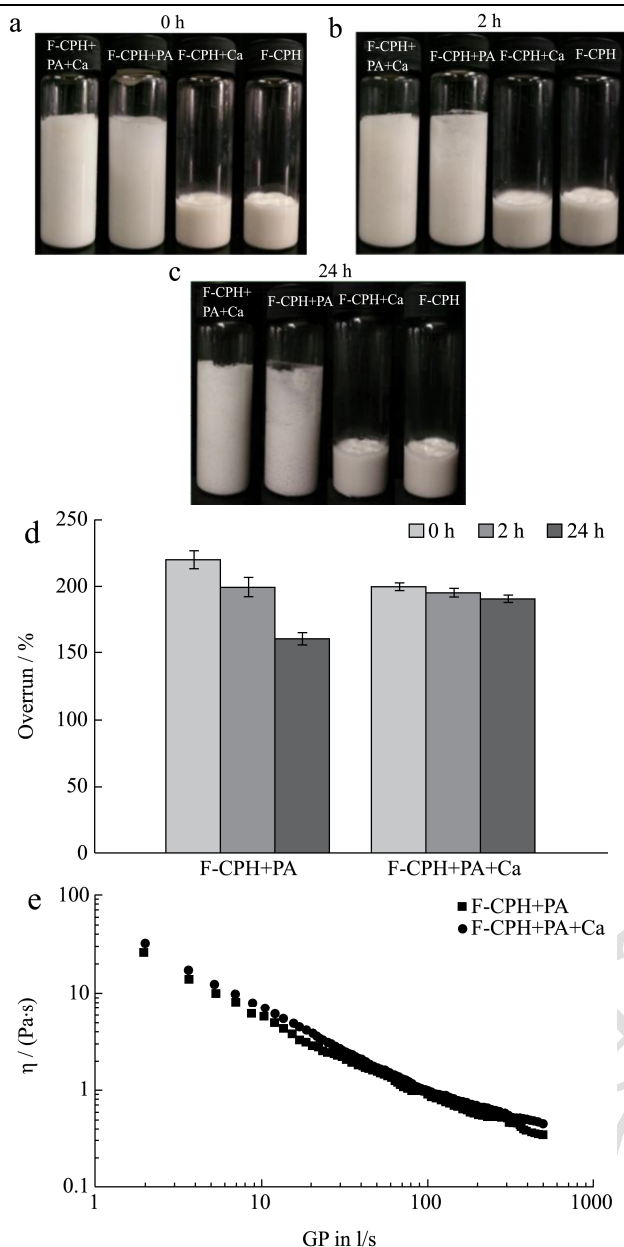


图3 各组泡沫乳液不同时间的外观照片、泡沫乳液体积变化和0 h的泡沫乳液粘度

Fig.3 The appearance pictures of foam emulsion and the changes of height of foam emulsion at different time, and the viscosity of foam emulsion at 0 h

注: (a)~(c) F-CPH、F-CPH+Ca、F-CPH+PA、F-CPH+PA+Ca 组的泡沫乳液分别在 0 h、2 h 和 24 h 的外观照片; (d) F-CPH+PA、F-CPH+PA+Ca 组的泡沫乳液体积变化; (e) F-CPH+PA、F-CPH+PA+Ca 组 0 h 时的泡沫乳液粘度。不同组的油含量、柑橘纤维含量和 CPH 含量均为 20%、3%和 2%。F-CPH+PA+Ca 组的样品含有 0.3% PA 和 0.5% CaCl_2 , F-CPH+PA 组的样品含有 0.3% PA, F-CPH+Ca 组的样品含有 0.5% CaCl_2 , F-CPH 组的样品不添加 PA 或者 CaCl_2 。

通过图 3a 可以看出,仅加入 CPH 的样品(F-CPH)基本没有起泡。添加了 CPH 和氯化钙的样品组

(F-CPH+Ca) 和 F-CPH 样品高度一致,通过光学显微镜观察发现这两组样品的体相均没有气泡,说明了虽然 CPH 具有一定的起泡性,但是其稳定性太弱以至于不能抵抗住葵花籽油的消泡作用。CPH 和 Ca^{2+} 之间存在相互作用,但其相互作用力太弱也无法使其起泡。添加了 CPH-PA 复合物的样品组(F-CPH+PA)体积显著大于 F-CPH 样品的体积,这说明了 CPH-PA 复合物是形成泡沫乳液的关键因素,CPH-PA 复合物比单纯的 CPH 具有更强的界面活性。随着放置时间的延长,添加了 CPH-PA 复合物和 Ca^{2+} 的泡沫乳液(F-CPH+PA+Ca)的气泡粗化速率显著低于 F-CPH+PA 乳液,且泡沫体积没有明显减少。由于 F-CPH 和 F-CPH+Ca 的起泡性均为 0%,故没有呈现在图 3d 中。F-CPH+PA 组的样品初始的起泡高度为 220%,放置 24 h 后降至 155%,降低了 65%,而 F-CPH+PA+Ca 组的样品起始高度为 195%,稍低于 F-CPH+PA 组的样品,但起泡高度却没有明显变化,24 h 后仅降低了 10%左右。从图 3e 可以看出, F-CPH+PA+Ca 的粘度稍高于 F-CPH+PA。这说明了钙能促进气泡表面油滴吸附膜的粘度和弹性,从而增强泡沫乳液的稳定性。

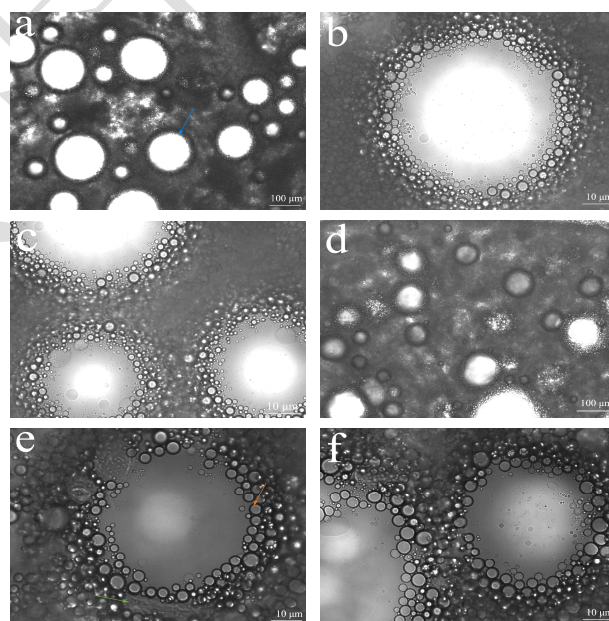


图4 F-CPH+PA 组和 F-CPH+PA+Ca 组样品刚制备时的 10 倍、60 倍和 60 倍光学显微镜图像

Fig.4 The 10 $\times$, 60 $\times$ and 60 $\times$ optical microscope images of group F-CPH+PA and group F-CPH+PA+Ca

注: (a)~(b)分别是 F-CPH+PA 组样品刚制备时的 10 倍、60 倍和 60 倍光学显微镜图像; (c)~(d)分别是 F-CPH+PA+Ca 组样品刚制备时的 10 倍、60 倍和 60 倍光学显微镜图像。蓝色箭头为气泡,橙色箭头为油滴,绿色箭头为柑橘纤维。

用光学显微镜在微观层面考察了 F-CPH+PA 组和 F-CPH+PA+Ca 组的乳液结构。由图 4 可见,在气泡

(20~150 μm)周围环绕着层层叠叠的油滴(1~7 μm),油滴构建了气泡界面结构。体相中油滴紧密堆积,纤维分布其中,两者共同参与形成网络结构。这与 Patel 利用甲基纤维素和单宁酸制备的油含量为50%的泡沫乳液的光学显微镜图像相类似^[25]。

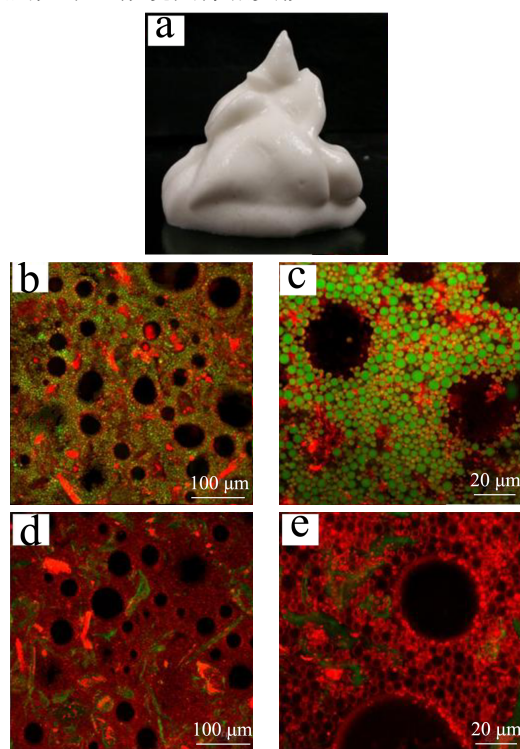


图5 F-CPH+PA+Ca 组样品的外观照片和 20 倍、40 倍激光共聚焦图像

Fig.5 The appearance picture of group F-CPH+PA+Ca and the 20 $\times$, 40 $\times$ CLSM images

注: (a)是 F-CPH+PA+Ca 样品的外观照片; (b)~(c)分别是 F-CPH+PA+Ca 组的样品 20 $\times$ 和 40 $\times$ 的激光共聚焦图像,油相经尼罗红染色,荧光信号设置为绿色,蛋白经 FCF 染色,荧光信号设置为红色; (d)~(e)分别是 F-CPH+PA+Ca 组的样品 20 $\times$ 和 40 $\times$ 的激光共聚焦图像,纤维经刚果红染色,荧光设置为绿色,蛋白经 FCF 染色,荧光设置为红色。

图 5a 显示 F-CPH+PA+Ca 外观细腻,且具有自我支撑的结构。图 5b、5c 的 CLSM 图像中的红色荧光代表蛋白质,绿色荧光代表油滴,可以看到大量油滴聚结在气泡表面起到稳定气水界面的作用,并且体相中同样紧密堆积着油滴,这和光学显微镜图像是一致的。在油滴表面可以看到明显的红色光圈,说明 CPH-PA 复合物吸附于油水界面并稳定油滴。此外,体相中具有很多条状或者块状的红色区域,从形态上判断应是柑橘纤维,因为柑橘纤维可能含有一定量的蛋白质,所以显示红色荧光。图 5d、5e 中,绿色荧光代表柑橘纤维,红色荧光代表蛋白,明显地看到柑橘纤维呈长条状或块状分散在体相中,而不在气水或者

油水界面上,这表明了柑橘纤维在泡沫乳液中的主要作用是束缚水分子,增强气泡抵抗聚集和粗化的能力,促进液滴油滴堆积在气水界面以稳定气泡。两亲分子稳定油水界面产生大量尺度小(1~7 μm)的油滴,并由油滴稳定尺度更大(20~150 μm)的气泡结构。这与 Allen 的研究结果类似,Allen 等通过剪切葡萄糖酸- δ -内酯(GDL)酸化的酪蛋白酸盐乳液制备泡沫乳液,粒径为 3~4 μm 的乳滴部分聚结在 20~40 μm 气泡表面进而稳定气泡^[9]。

2.2.2 柑橘纤维对泡沫乳液的影响

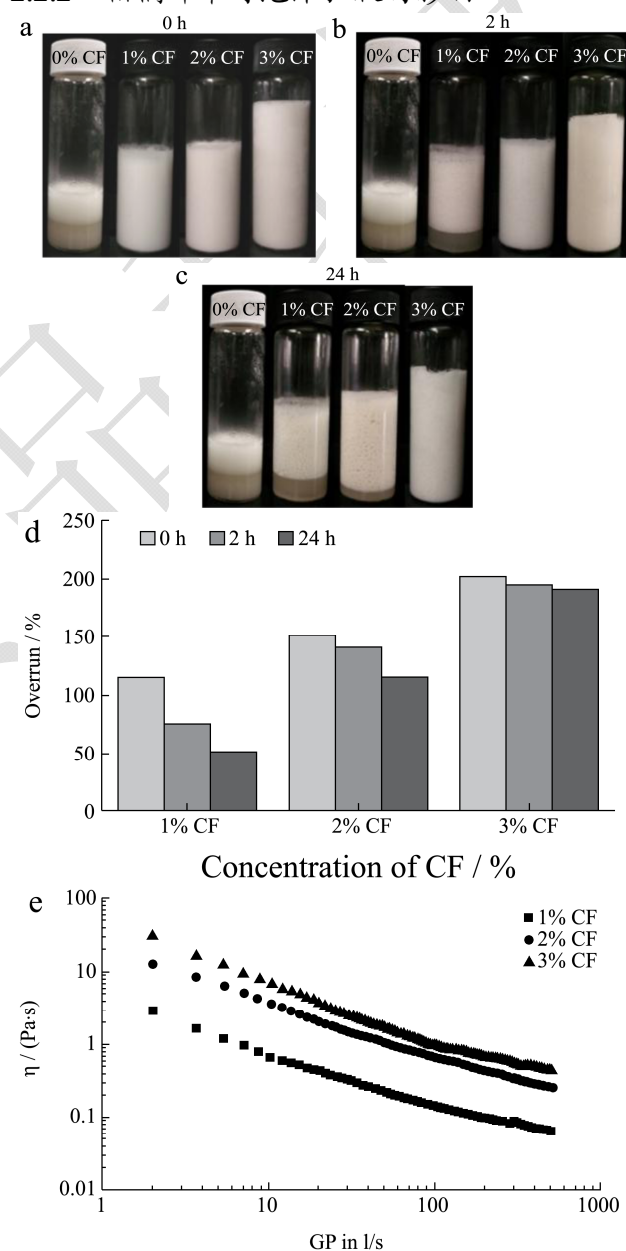


图6 不同 CF 含量的泡沫乳液在不同时间的外观照片、高度变化及在 0 h 时的粘度

Fig.6 The appearance pictures of foamulsi on and the changes of fomulsi on height with different CF content, and the viscosity of fomulsi on at 0 h

注: (a)~(c)分别是不同 CF 含量(0%、1%、2%、3%)的泡沫乳液 0 h、2 h 和 24 h 的外观照片; (d)不同 CF 含量的泡沫乳液在 0 h、2 h 和 24 h 的高度变化; (e)不同 CF 含量的泡沫乳液在 0 h 时的粘度。

柑橘纤维具有优越的持水性, 经过剪切后, 持水性会进一步增大, 能提供立体网络结构。图 6a~6c 考察了不同柑橘纤维浓度对泡沫乳液 (20% oil, 2% CPH, 0.3% PA, 0.5% CaCl_2) 稳定性的影响。当油含量为 20% 时, 随着柑橘纤维浓度的增大, 泡沫的体积显著增大, 这可能是与柑橘纤维的吸胀有关, 柑橘纤维吸胀伸展的体积越大, 越有利于气泡的生成。当柑橘纤维的含量低于 2% 时, 不能完全束缚体相中的水分, 在放置一段时间后, 体相发生显著的排水现象, 当柑橘纤维的含量为 3% 时, 体相中的水完全被柑橘纤维束缚, 故放置 24 h 后仍没有水析出。图 6d 是根据外观照片测量的气泡高度变化情况, 柑橘纤维浓度为 1% 时的消泡速率最快, 放置 24 h 后泡沫高度降低 60%, 浓度为 3% 时速率较慢, 24 h 后仅降低 10%。由图 6e 可知在油含量为 20% 的情况下, 随着柑橘纤维含量的增加, 乳液粘度增大, 流动性减弱, 增强了泡沫的稳定性, 这与添加低甲氧基果胶、羟丙基甲基纤维素或黄原胶的效果相类似^[9-11]。

由图 7 可知, 柑橘纤维含量为 1% 时, 油滴和气泡稀疏地分散在体相中, 流动性很强, 气泡极易聚集且粗化。当柑橘纤维含量增大, 体相的位置逐渐被吸胀的柑橘纤维占据, 油滴和气泡被固定在体相中。

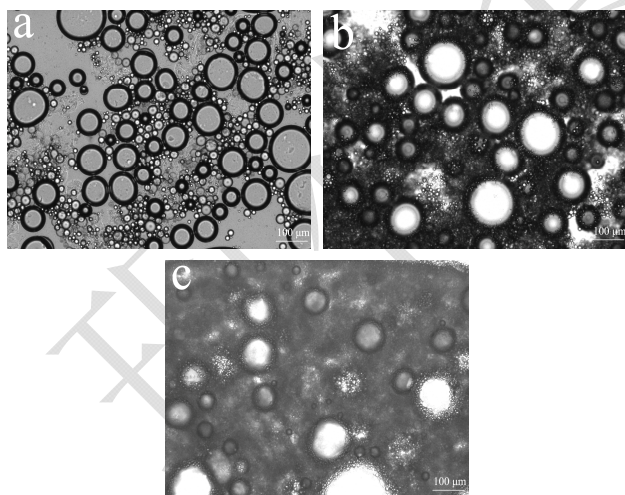


图 7 CF 含量为 1%、2%、3% 的光学显微镜 10x 下的微观结构
Fig.7 The microstructure images of foamulsion with different CF content (1%, 2%, 3%)

注: (a) AQ 含量为 1%, (b) AQ 含量为 2%, (c) AQ 含量为 3%。

2.2.3 油含量对泡沫乳液的影响

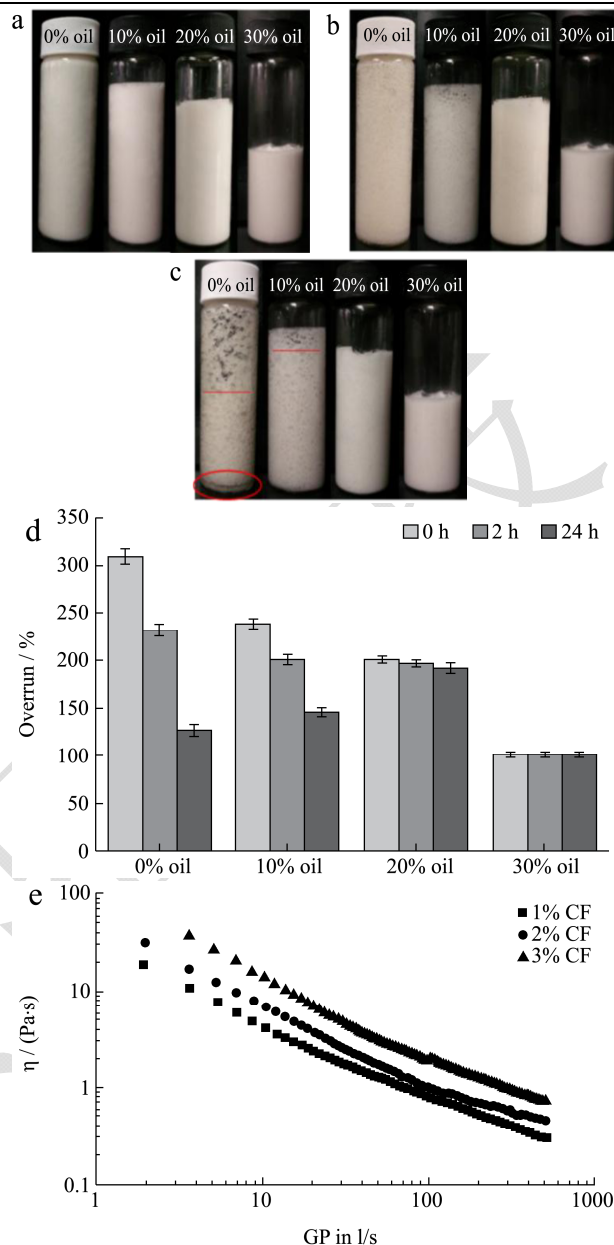


图 8 不同油含量的泡沫乳液在不同时间的外观照片、泡沫高度变化及在 0 h 时的粘度

Fig.8 The appearance pictures of foamulsion and the changes of fomulsion height with different sunflower oil content, and the viscosity of fomulsion at 0 h

注: (a)~(c)分别是不同油含量(0%、10%、20%、30%)的泡沫乳液在 0 h、2 h 和 24 h 的外观照片; (d)不同油含量(0%、10%、20%、30%)的泡沫乳液在 0 h、2 h 和 24 h 的泡沫高度变化; (e)不同油含量(0%、10%、20%、30%)的泡沫乳液在 0 h 时的粘度。

图 8 考察了不同油含量对泡沫乳液 (3% CF, 2% CPH, 0.3% PA, 0.5% CaCl_2) 的影响。从图 8a~8c 可以看出, 随着油含量的增加, 泡沫高度逐渐降低, 油起到消泡的作用。随着放置时间的延长, 油含量为

0%的乳液和油含量为 10%的乳液都出现的排水和明显的泡沫粗化,油含量为 20%的泡沫粗化程度轻于前 2 组,油含量为 30%的泡沫变化不大,说明了油含量的增加降低乳液起泡程度,但是增强了气泡稳定性,这可能由于更多的油滴增强了气水界面的稳定性。图 8d 是直观地反映了图 8a~8c 泡沫高度的变化。油含量为 0%的泡沫刚制备时,起泡高度为 310%,在放置 24 h 后,起泡高度降到了 120%;油含量为 10%的泡沫乳液由最初的 230%降至 130%,消泡速率低于油含量为 0%的泡沫,而油含量 20%和 30%的起泡高度维持在相对恒定的高度,且无排水现象的发生。本实验制备的油相为 30%葵花籽油的泡沫乳液起泡性为 100%,而 Allen 等通过剪切 GDL 酸化的酪蛋白酸盐乳液(油相为 30%液体花生油)制备的泡沫乳液起泡性超过 500%,这可能是因为酪蛋白酸盐起泡能力强,且加入 GDL 酸化后会使乳液凝胶化,进而增强了乳液捕获气泡的能力^[9]。图 8e 可以看出随着油含量的增大,乳液粘度明显增大。

3 结论

本研究利用 CPH-PA 复合物和柑橘纤维成功制备油滴稳定的泡沫乳液。受非共价相互作用(范德华力和氢键)驱动,CPH 和 PA 发生相互作用,CPH-PA 复合物比 CPH 具有更好的稳定油水界面的能力。柑橘纤维促进 CPH-PA 复合物所稳定的油滴在气水界面聚结,起到稳定气泡的作用。体相中堆积的油滴和束缚体相水的柑橘纤维共同维持泡沫乳液的自我支持结构。柑橘纤维含量越高,起泡性越好,稳定性越强。当柑橘纤维含量为 1%时,起泡性为 110%,但 24 h 后降至 45%;当柑橘纤维含量为 3%,起泡高度为 200%,24 h 后仅降低 10%。随着油含量的增大(0%~30%),泡沫体积变小,但稳定性增强。油含量为 0%起泡高度为 310%,放置 24 h 后,起泡高度降到了 120%;油含量为 10%的泡沫乳液由最初的 230%降至 130%,而油含量 20%和 30%的起泡高度维持在相对恒定的高度,且无排水现象的发生。利用柑橘纤维和 CPH-PA 复合物制备的泡沫乳液可以为开发不含反式脂肪酸和胆固醇但富含膳食纤维的充气型食品配料提供新思路。

参考文献

[1] Zhang T, Liu P, Sun Y, et al. Effect of trans fatty acids on the antioxidant system, ATPase levels, and essential element levels in the brain of rats [J]. Trace Elements and Electrolytes, 2018, 35(1): 40-46

[2] Hirko K A, Chai B, Spiegelman D, et al. Erythrocyte membrane fatty acids and breast cancer risk: a prospective analysis in the nurses' health study II [J]. International Journal of Cancer, 2018, 142(6): 1116-1129

[3] Ahmed S H, Kharroubi W, Kaoubaa N, et al. Correlation of trans fatty acids with the severity of coronary artery disease lesions [J]. Lipids in Health and Disease, 2018, 17(1): 52

[4] Kishi S, Fujiwara Tani R, Luo Y, et al. Pro metastatic signaling of the trans fatty acid elaidic acid is associated with lipid rafts [J]. Oncology Letters, 2018, 15(4): 4423-4426

[5] Mulder H, Walstra P. The Milk Fat Globule. Emulsion Science as Applied to Milk Products and Comparable Foods [M]. PUDOC, Wageningen, Netherlands, 1974

[6] Dickinson E. Protein Adsorption at Liquid Interfaces and the Relationship to Foam Stability [M]. Foams: Physics, Chemistry and Structure. Springer, London, 1989

[7] Dickinson E. On the road to understanding and control of creaminess perception in food colloids [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 372-385

[8] Smith A K, Goff H D, Kakuda Y. Microstructure and rheological properties of whipped cream as affected by heat treatment and addition of stabilizer [J]. International Dairy Journal, 2000, 10(4): 295-301

[9] Allen K E, Dickinson E, Murray B. Acidified sodium caseinate emulsion foams containing liquid fat: A comparison with whipped cream [J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39(3): 225-234

[10] Zhao Q, Zhao M, Li J, et al. Effect of hydroxypropyl methylcellulose on the textural and whipping properties of whipped cream [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2168-2173

[11] Zhao Q, Zhao M, Yang B, et al. Effect of xanthan gum on the physical properties and textural characteristics of whipped cream [J]. Food Chemistry, 2009, 116(3): 624-628

[12] Powell M K J, Prusa K J, Sebranek J G, et al. Evaluation of citrus fiber as a natural alternative to sodium tripolyphosphate in alternatively-cured pork bologna [J]. Animal Industry Report, 2018, 664(1): 2

[13] Ozturk O K, Mert B. The use of microfluidization for the production of xanthan and citrus fiber-based gluten-free corn breads [J]. LWT, 2018, 96: 34-41

[14] Akalin A S, Kesencas H, Dinkci N, et al. Enrichment of probiotic ice cream with different dietary fibers: Structural characteristics and culture viability [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(1): 37-46

(下转第 96 页)

现代食品科技