

# 乳清分离蛋白-黄原胶复合乳化剂制备南瓜籽油 O/W型乳液及其稳定性

陈玲<sup>1</sup>, 张立伟<sup>1,2</sup>, 雷芬芬<sup>1,2</sup>, 郑竟成<sup>1</sup>, 何东平<sup>1,2</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 大宗粮油精深加工教育部重点实验室, 武汉 430023)

**摘要:**为提高南瓜籽油(PSO)的稳定性,以及提高由单一乳清分离蛋白(WPI)作为乳化剂制备的水包油(O/W)型乳液的稳定性,制备了黄原胶(XG)与乳清分离蛋白协同稳定的南瓜籽油O/W型乳液,探究了黄原胶添加量及添加顺序对乳液性质及其稳定性的影响。结果表明:黄原胶质量浓度为2.0 mg/mL时,乳液平均粒径最小,为(10.53 ± 0.06) μm,而ζ-电位绝对值最大,为(37.92 ± 0.61) mV,乳液稳定性最好;黄原胶添加顺序不同,乳液稳定性有所差别,其中乳液WPI-PSO-XG(乳清分离蛋白与南瓜籽油乳化得粗乳液,再加黄原胶二次分散得到的乳液)的物理和化学稳定性最好;加速氧化实验显示,乳液的过氧化值(POV)及硫代巴比妥酸反应物(TBARS)值均低于南瓜籽油,其中乳液WPI-PSO-XG的POV和TBARS值最低,与南瓜籽油相比,分别降低了16.13 mmol/kg和17.63 μmol/L,表现出良好的氧化稳定性。说明南瓜籽油与乳清分离蛋白制备成初乳液,再加入黄原胶,可使乳液稳定性提高。

**关键词:**南瓜籽油;乳清分离蛋白;黄原胶;O/W型乳液;稳定性

中图分类号:TS202.3; TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0076-08

## Preparation of pumpkin seed oil O/W emulsion by whey protein isolate - xanthan gum compound emulsifier and its stability

CHEN Ling<sup>1</sup>, ZHANG Liwei<sup>1,2</sup>, LEI Fenfen<sup>1,2</sup>, ZHENG Jingcheng<sup>1</sup>, HE Dongping<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Key Laboratory for Deep Processing of Major Grain and Oil, Ministry of Education, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** In order to improve the stability of pumpkin seed oil (PSO) and oil-in-water (O/W) emulsion prepared with whey protein isolate (WPI) as a single emulsifier, an O/W emulsion of pumpkin seed oil stabilized with xanthan gum (XG) and WPI was prepared, and the effects of the addition amount and order of XG on the properties and stability of the emulsion were studied. The results showed that when the mass concentration of XG was 2.0 mg/mL, the mean particle size of the emulsion was the smallest at (10.53 ± 0.06) μm and the absolute value of the Zeta potential was the largest at (37.92 ± 0.61) mV, and the emulsion showed the best stability. The stability of the emulsion varied with the addition order of XG. The physical and chemical stability of the WPI-PSO-XG emulsion (prepared by sequential dispersion of a mixture of WPI and PSO, followed by addition of XG) was the best. The accelerated oxidation experiments showed that the peroxide value (POV) and thiobarbituric acid reactant (TBARS) value of emulsion were lower than those of

PSO. Among them, the POV and TBARS value of the WPI-PSO-XG emulsion were the lowest, and compared with PSO, it was reduced by 16.13 mmol/kg and 17.63 μmol/L, respectively, showing good oxidation stability. Adding XG to the primary emulsion prepared with PSO and WPI can improve the stability of the emulsion.

收稿日期:2021-10-22;修回日期:2022-08-02

基金项目:中国科协青年人才托举工程(YESS20200380);  
湖北省技术创新专项重大项目(2019ABA117)

作者简介:陈玲(1996),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白(E-mail)cl1413928750@163.com。

通信作者:雷芬芬,讲师(E-mail)fiona\_lei@126.com。

**Key words:** pumpkin seed oil; whey protein isolate; xanthan gum; oil-in-water emulsion; stability

南瓜籽油(Pumpkin seed oil, PSO)中含有丰富的生物活性成分,具有预防动脉粥样硬化、预防和治疗泌尿系统疾病、抗衰老、抗肿瘤等功能<sup>[1]</sup>。然而,南瓜籽油易受空气、水和光照等环境因素的影响发生氧化反应,破坏其原有的营养成分,影响其食用品质<sup>[2]</sup>。同时,南瓜籽油水溶性差,不易添加至食品基质中,而且直接食用口感差、油腻感强等缺点限制了其作为功能性油脂的应用。

水包油(O/W)型乳液是由两种不混溶的液体(通常是水相和油相)组成的分散体系<sup>[3]</sup>,其中油相以液滴的形式分散在连续的水相中<sup>[4]</sup>。在食品工业中,O/W型乳液可以将不饱和脂肪酸、维生素E等疏水活性成分包埋于内部的油相中,从而提高被包埋物的稳定性,是递送必需脂肪酸和脂溶性营养成分的重要载体<sup>[5]</sup>。

开发南瓜籽油递送体系,对提高其氧化稳定性和扩大其应用范围具有重要意义。然而,O/W型乳液是热力学不稳定体系,油-水界面的自由能较高,需要借助乳化剂降低界面张力来维持乳液稳定<sup>[4]</sup>。乳清分离蛋白(Whey protein isolate, WPI)是乳制品工业的副产物,其营养价值高,易消化吸收,具有良好的乳化性和胶凝性,对O/W型乳液有较好的稳定作用<sup>[6]</sup>。但仅由单一蛋白形成的界面膜较薄,易受温度、pH、离子强度的影响,乳液稳定性有待提升<sup>[7]</sup>。为了提高乳清分离蛋白制备的乳液稳定性,本研究考虑将乳清分离蛋白与多糖进行复合使用。黄原胶(Xanthan gum, XG)是一种天然的阴离子多糖,具有良好的稳定性、乳化性和增稠性。研究表明<sup>[5]</sup>,黄原胶用于蛋白稳定的乳液,可以增加界面膜厚度,可与过渡金属离子螯合,从而抑制脂质氧化。Qiu等<sup>[8]</sup>研究证明了黄原胶可以提高麦醇溶蛋白稳定的鱼油乳液的氧化稳定性和脂质消化率。

因此,本研究使用乳清分离蛋白与黄原胶作为复合乳化剂制备南瓜籽油O/W型乳液,通过乳液的外观状态及物理化学性质研究了黄原胶添加量及添加顺序对乳液稳定性的影响,以期制备出稳定性良好的南瓜籽油O/W型乳液,为南瓜籽油在食品中的应用提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

南瓜籽油,宝得瑞(湖北)健康产业有限公司;乳清分离蛋白,纯度96.88%,美国Hilmar

Ingredients公司;黄原胶,上海源叶生物科技有限公司;其他试剂均为分析纯。

L5S紫外可见分光光度计;Zetasizer Nano-ZS马尔文激光粒度仪、Mastersizer 3000激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;XHF-D高速分散器,宁波新芝生物科技股份有限公司;Olympus激光扫描共聚焦显微镜,日本奥林巴斯株式会社;DHR-1动态剪切流变仪,美国TA仪器公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 南瓜籽油O/W型乳液的制备

参考邓苏梦<sup>[9]</sup>的方法并稍作修改。准确称取2g乳清分离蛋白溶于100mL超纯水中,于室温下搅拌2h,待充分溶解后置于4℃冰箱中充分水合24h,然后将溶液pH调至中性,储存于4℃备用。预实验确定了O/W型乳液的油水体积比和黄原胶添加量的优化范围。

将乳清分离蛋白溶液与南瓜籽油以体积比3:7混合,用分散器在13000r/min条件下剪切3min,得到的乳液简称为WPI-PSO。将乳清分离蛋白溶液与南瓜籽油以体积比3:7混合剪切,再加入黄原胶进行二次剪切(两次剪切条件均为13000r/min、1.5min),得到的乳液简称为WPI-PSO-XG。先将一定量的乳清分离蛋白溶液与黄原胶混合,以300r/min磁力搅拌2h使其混合均匀,再加入南瓜籽油,然后在13000r/min条件下剪切3min制备的乳液简称为WPI/XG-PSO。将一定量的南瓜籽油先与黄原胶溶液混合剪切,再加入一定量的乳清分离蛋白溶液进行二次剪切(两次剪切条件均为13000r/min、1.5min),制备的乳液简称为XG-PSO-WPI。

#### 1.2.2 乳液粒径和 $\zeta$ -电位测定

使用激光粒度仪分析乳液粒径。参数设置:颗粒球形,吸收率0.001,折射率1.450;分散剂折射率1.330,密度0.945kg/m<sup>3</sup>;激光遮光度5%~15%。粒径的大小用体积四次矩平均径( $D_{4,3}$ )表示。

使用马尔文激光粒度仪分析乳液 $\zeta$ -电位。在测量前,使用超纯水将乳液稀释适当倍数,过0.45 $\mu$ m滤膜,以减小多重散射对数据造成的误差。

#### 1.2.3 乳液微观结构观测

参考Wang等<sup>[10]</sup>的方法并作适当修改,使用激光扫描共聚焦显微镜对乳液微观结构进行观测。分别用1mg/mL异硫氰酸荧光素(FITC)和1mg/mL

尼罗红对蛋白质和油脂进行染色。将 40  $\mu\text{L}$  染料混合物添加到 1 mL 乳液中对乳液进行染色,期间染料和乳液全程避光放置。将染色后的样品稀释适当倍数后,用 40 倍物镜观察。FITC 和尼罗红的激光激发波长分别为 488 nm 和 633 nm。

#### 1.2.4 乳液流变性质分析

##### 1.2.4.1 黏度测定

参考 Yu 等<sup>[11]</sup>的方法并稍作修改,使用流变仪测定乳液的黏度。参数设置:平板夹具(pp-50 圆盘),平行板直径 40 mm,温度(25  $\pm$  1) $^{\circ}\text{C}$ ,剪切速率 0.1 ~ 100  $\text{s}^{-1}$ 。

##### 1.2.4.2 动态频率扫描测定

取适量乳液于平行板上,对乳液的黏弹性在小振幅动态频率扫描(0.1 ~ 100 rad/s)模式下进行表征,记录储能模量( $G'$ )和耗能模量( $G''$ )。实验过程中加盖密封圈以防止水分过度蒸发<sup>[12]</sup>。

##### 1.2.5 乳液的盐离子稳定性测定

参考 Yang 等<sup>[13]</sup>的方法并稍作修改。取一定量的 NaCl 配制成溶液备用,将一定量的 NaCl 溶液与乳液混合,使乳液中 NaCl 最终浓度分别为 0、100、300、500 mmol/L,静置 1 h 后观察乳液外观变化,并测定其粒径和  $\zeta$ -电位。

##### 1.2.6 乳液的热稳定性测定

参考李宛蓉等<sup>[14]</sup>的方法,并稍作修改。将乳液分别置于室温、60  $^{\circ}\text{C}$  以及 90  $^{\circ}\text{C}$  下恒温水浴加热 1 h,迅速冷却后观察乳液外观变化,并测定其粒径和  $\zeta$ -电位。

##### 1.2.7 乳液的储藏稳定性测定

乳析指数(Creaming index, CI)可以反映乳液液滴的聚集程度及乳液稳定性。乳析指数越大,说明液滴聚集程度越大,乳液不稳定;反之,乳析指数越小,乳液越稳定<sup>[15]</sup>。分别取 15 mL 新鲜乳液 WPI-PSO、WPI-PSO-XG、WPI/XG-PSO、XG-PSO-WPI 于不同具塞刻度试管中,置于室温和 4  $^{\circ}\text{C}$  下进行 30 d 储藏实验,分别在 0、3、10、20、30 d 时取样测定乳液的粒径,同时记录乳液总体积和乳析相体积。按公式(1)计算乳析指数<sup>[16]</sup>。

$$I_c = H_s / H_t \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_c$ 为乳析指数; $H_s$ 为乳析相体积; $H_t$ 为乳液总体积。

##### 1.2.8 乳液体系对南瓜籽油氧化稳定性的影响

将南瓜籽油及不同乳液置于 40  $^{\circ}\text{C}$  恒温培养箱中储藏 14 d,使样品加速氧化,分别在 0、3、7、10、14 d 时取样,测定过氧化值(POV)和硫代巴比妥酸反

应物(TBARS)值。其中,过氧化值按照 Wang 等<sup>[10]</sup>的方法测定,具体为:分别取 0.3 mL 样品与 1.5 mL 异辛烷-异丙醇(体积比 3:1)溶液,将其涡旋 3 次以充分混合,然后在 2 000 g、4  $^{\circ}\text{C}$  条件下离心 5 min,取上层有机溶液 200  $\mu\text{L}$  于 5 mL EP 管中,加入 2.8 mL 甲醇-正丁醇(体积比 2:1)溶液混合,再加入 15  $\mu\text{L}$  3.94 mol/L 硫氰酸铵和 15  $\mu\text{L}$  亚铁溶液,在避光条件下反应 20 min 后,于 510 nm 处测定溶液的吸光度,再由氢过氧化枯烯制成的标准曲线计算样品的过氧化值。TBARS 值的测定参考 Kartal 等<sup>[17]</sup>的方法并稍作修改,分别取 0.2 mL 样品,加入 1.8 mL 超纯水和 4.0 mL 硫代巴比妥酸溶液,在沸水浴中加热 15 min,冷却至室温,然后在 2 000 g、室温下离心 15 min,经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后,在 532 nm 处测定吸光度,再由 1,1,3,3-四乙氧基丙烷制成的标准曲线计算 TBARS 值。

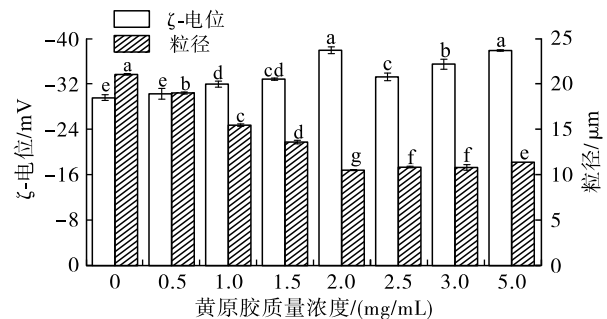
##### 1.2.9 数据处理

所有数据均为 3 次重复实验取平均值,使用 IBM SPSS Statistics 19.0 软件对数据进行 ANOVA 差异显著性分析( $p < 0.05$ ),用 Origin 9.0 绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 黄原胶添加量的优化

在黄原胶质量浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、5.0 mg/mL 条件下,以乳液 WPI-PSO-XG 为例,考察黄原胶添加量对乳液粒径和  $\zeta$ -电位的影响,结果如图 1 所示。



注:同一指标不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )。下同

图 1 黄原胶添加量对乳液粒径和  $\zeta$ -电位的影响

由图 1 可知:随着黄原胶添加量的增大,乳液粒径先减小,在黄原胶质量浓度为 2.0 mg/mL 时,乳液的粒径最小,为(10.53  $\pm$  0.06)  $\mu\text{m}$ ,这是因为随着黄原胶添加量的增大,水相黏度持续增加而形成较大的界面厚度,在液滴周围形成保护层,降低了液滴间的碰撞、聚集频率,使乳液粒径减小<sup>[18]</sup>;当黄原胶添加量继续增大时,乳液粒径也随之增大,但增幅较小,这可能是由于过多的黄原胶导致乳液耗竭絮凝,但这种絮凝过程是可逆的,絮凝程度弱,经高倍稀释后,在测量粒径时,

絮体可能分解,所以测得粒径增加不是很明显<sup>[19]</sup>。

由图1还可知:未加黄原胶时, $\zeta$ -电位绝对值最小,为 $(29.60 \pm 0.50)$  mV;添加黄原胶后, $\zeta$ -电位绝对值逐渐增大( $p < 0.05$ ),当黄原胶质量浓度为 $2.0$  mg/mL时,乳液的 $\zeta$ -电位绝对值最大,为 $(37.92 \pm 0.61)$  mV,表明在该添加量下黄原胶显著提高了乳液的稳定性;随着黄原胶添加量继续增大, $\zeta$ -电位绝对值呈先减小后增大的趋势,这可能是由于过多的黄原胶与乳清分离蛋白间热力学不相容,随其质量浓度增加,分子间的静电斥力增大<sup>[20]</sup>。综合上述指标的结果,确定黄原胶质量浓度为 $2.0$  mg/mL进行后续实验。

## 2.2 不同乳液的粒径和 $\zeta$ -电位(见表1)

表1 不同乳液的粒径和 $\zeta$ -电位

乳液	粒径/ $\mu\text{m}$	$\zeta$ -电位/mV
WPI-PSO	$21.37 \pm 0.12^a$	$-29.87 \pm 0.65^a$
WPI-PSO-XG	$14.70 \pm 0.00^b$	$-37.63 \pm 0.81^b$
WPI/XG-PSO	$9.49 \pm 0.01^d$	$-37.30 \pm 0.80^b$
XG-PSO-WPI	$11.57 \pm 0.12^c$	$-37.20 \pm 0.53^b$

注:同列不同小写字母表示差异显著( $p < 0.05$ )

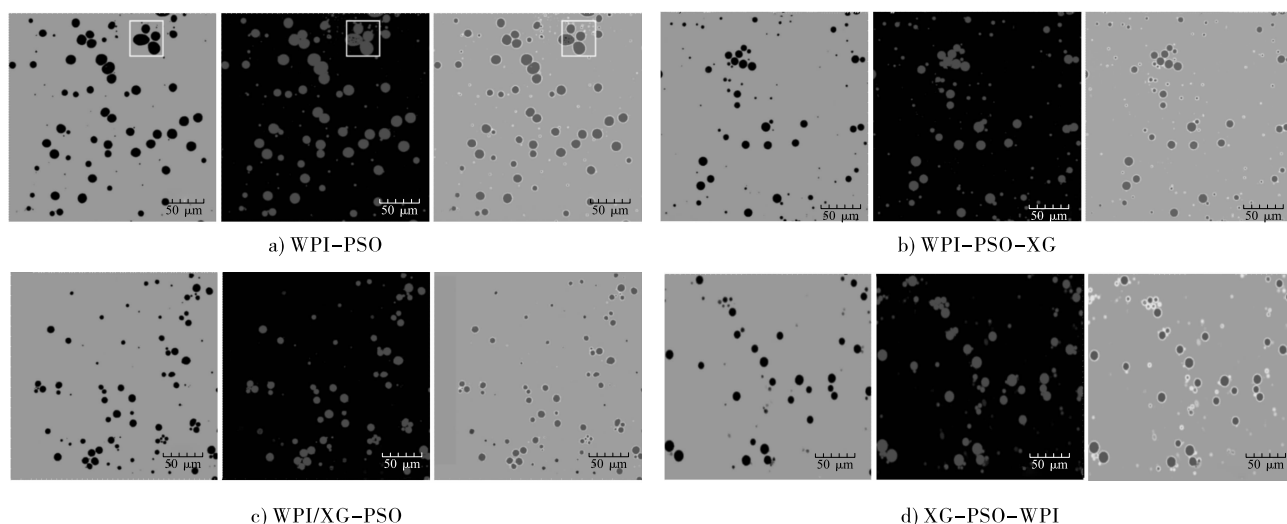


图2 不同乳液的微观结构

由图2可见,红色油滴外表覆盖有一个黄色环层,这表明蛋白质颗粒被吸附在油水界面上,可阻止油滴聚集<sup>[11]</sup>,同时也证实4种乳液均为O/W型。由图2a可见,乳液WPI-PSO的粒径较大,而且液滴出现了聚集现象,说明仅由乳清分离蛋白组成的界面膜较薄,静电斥力不足以抗衡液滴间的吸引力,而使液滴聚集合并,导致乳液稳定性差。由图2b和图2d可见,加入黄原胶后黄色荧光增强,这可能是由于黄原胶在水相中形成凝胶网络结构,抑制液滴聚集,为乳清分离蛋白提供了足够的时间吸附在油水界面上<sup>[22]</sup>,由此可见黄原胶的加入显著改善了乳液的稳定性。由图2b~2d可以看出,添加黄原胶的乳液其粒径较乳液WPI-PSO显著减小,这与粒度仪所测结果一致。

由表1可知:乳液WPI-PSO的粒径最大,为 $(21.37 \pm 0.12)$   $\mu\text{m}$ ;加入黄原胶后,乳液的粒径减小,这与Abdolmaleki等<sup>[21]</sup>的研究结果一致,可能是黄原胶的加入提高了乳液中连续相的黏度,使乳清分离蛋白形成的界面膜增厚,空间位阻增大,从而抑制了液滴聚集,使粒径减小;黄原胶添加顺序对乳液粒径有显著影响,乳液WPI/XG-PSO的粒径最小,为 $(9.49 \pm 0.01)$   $\mu\text{m}$ ,而乳液WPI-PSO-XG和乳液XG-PSO-WPI则显示出相对较大的粒径,这可能是由于乳液WPI-PSO-XG和乳液XG-PSO-WPI进行二次剪切时,小液滴聚集成大液滴引起的。中性条件下乳清分离蛋白和黄原胶均带负电荷,黄原胶的加入增大了乳液的净电荷数,使液滴之间的静电斥力增大,从而可有效地防止液滴聚集,增加乳液的稳定性<sup>[20]</sup>。由表1还可知,黄原胶不同添加顺序对应乳液的 $\zeta$ -电位变化不显著,说明黄原胶添加顺序对 $\zeta$ -电位影响较小。

## 2.3 不同乳液的微观结构(见图2)

## 2.4 不同乳液的流变性质

流变性质是评价乳液稳定性的重要指标。首先通过应力扫描建立乳液的线性黏弹性区域,然后在该范围内通过流动和振荡两种模式研究乳液的流变性质。图3为剪切速率对不同乳液黏度的影响。

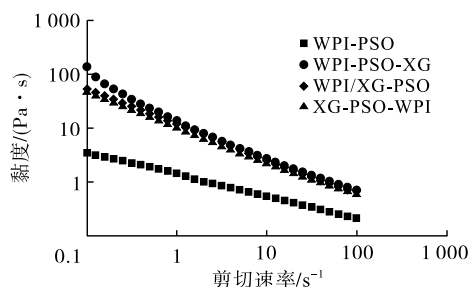


图3 剪切速率对不同乳液黏度的影响

由图3可见,4种乳液表现出剪切变稀行为,这可能是随着剪切速率增大抑制了布朗运动,使乳液流动阻力减小而导致的<sup>[23]</sup>。乳液 WPI-PSO 的黏度最小,在初始剪切速率  $0.1 \text{ s}^{-1}$  时黏度约为  $3.14 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,加入黄原胶后,乳液黏度显著增大,其中乳液 WPI-PSO-XG 的黏度最大,约为  $135.00 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,说明黄原胶的加入增大了连续相的黏度,增强了乳液的凝胶网络结构。不同乳液黏度大小顺序为  $\text{WPI-PSO-XG} > \text{WPI/XG-PSO} > \text{XG-PSO-WPI} > \text{WPI-PSO}$ 。

图4为振荡频率对不同乳液  $G'$  和  $G''$  的影响。

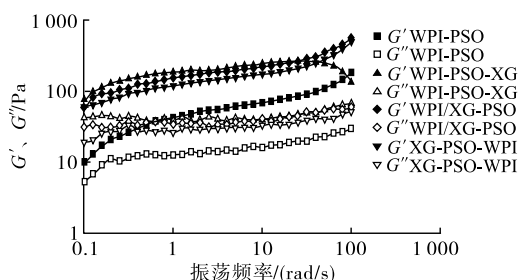
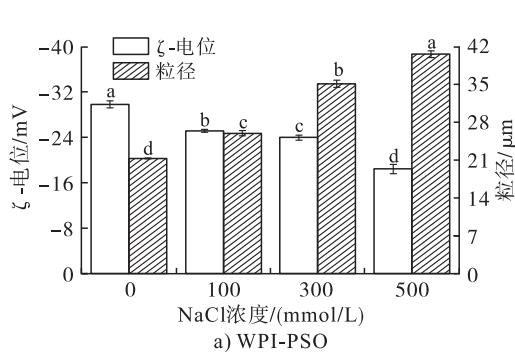
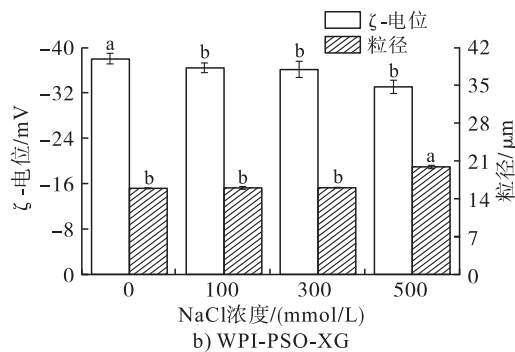


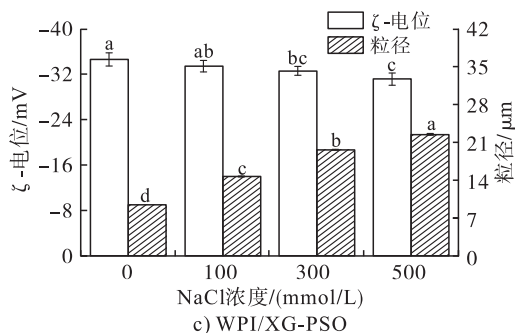
图4 振荡频率对不同乳液  $G'$  和  $G''$  的影响



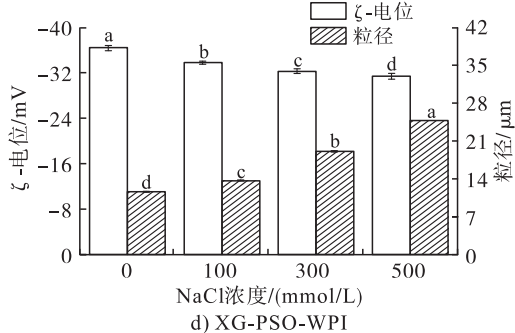
a) WPI-PSO



b) WPI-PSO-XG



c) WPI/XG-PSO



d) XG-PSO-WPI

图5 NaCl 浓度对不同乳液粒径、 $\zeta$ -电位的影响

由图5a可见,加入 NaCl 溶液后,乳液 WPI-PSO 的粒径显著增加, $\zeta$ -电位绝对值显著下降,说明乳液 WPI-PSO 在盐离子作用下不稳定。由图5b可见,NaCl 浓度在  $0 \sim 300 \text{ mmol/L}$  范围内,乳液 WPI-PSO-XG 的粒径无显著变化,说明乳液 WPI-PSO-XG 的盐离子稳定性较好。这可能是由于乳液 WPI-PSO-XG 形成了较强的凝胶网络结构,所以体系内部空间位阻较大,抑制了液滴的聚集。由图5c和图5d可见,乳液 WPI/XG-PSO 和乳液

由图4可见,在振荡频率范围内,4种乳液的  $G'$  均大于  $G''$ ,说明乳液形成了弹性凝胶状结构<sup>[24]</sup>。在振荡频率小于或等于  $80 \text{ rad/s}$  的范围内,与乳液 WPI-PSO 相比,加入黄原胶的乳液,其  $G'$  和  $G''$  均明显增大,表明黄原胶增强了乳液的凝胶化程度。在振荡频率小于或等于  $25 \text{ rad/s}$  时,WPI-PSO-XG 的  $G'$  和  $G''$  比 WPI/XG-PSO 和 XG-PSO-WPI 的更高,说明在小幅振荡频率范围内,乳液 WPI-PSO-XG 在一定的外力作用下发生形变的可能性更小,形成的凝胶网络结构相对更强。

## 2.5 不同乳液的盐离子稳定性

不同乳液加入不同量的 NaCl 溶液后,乳液 WPI-PSO 有明显的分层现象,而添加黄原胶的乳液均未出现分层现象,说明黄原胶的加入提高了乳液的盐离子稳定性。考察 NaCl 浓度对不同乳液粒径和  $\zeta$ -电位的影响,结果如图5所示。

XG-PSO-WPI 的粒径随 NaCl 浓度增加而显著增大,这可能是盐离子的静电屏蔽作用使液滴间的斥力下降,乳液发生聚集所致。4种乳液的盐离子稳定性大小为  $\text{WPI-PSO-XG} > \text{WPI/XG-PSO} > \text{XG-PSO-WPI} > \text{WPI-PSO}$ 。

## 2.6 不同乳液的热稳定性

4种乳液经室温、 $60^\circ\text{C}$  和  $90^\circ\text{C}$  处理 1 h 后,未发现肉眼可见的变化,而粒径和  $\zeta$ -电位变化如图6所示。

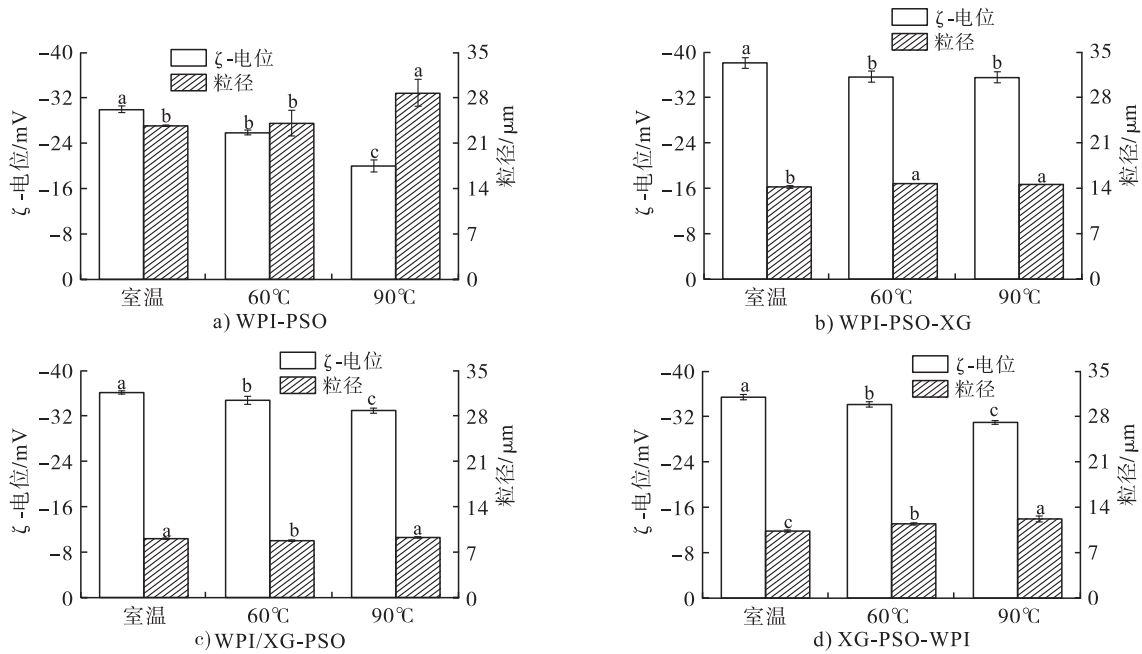


图6 不同乳液经不同温度处理后的粒径和 $\zeta$ -电位

由图6可知,随温度的升高,4种乳液的粒径总体均呈增大的趋势,可能是由于加热后乳液结构虽然未被破坏,但液滴发生了聚集,小液滴聚合成了大液滴<sup>[25]</sup>。相比乳液WPI-PSO,随温度升高,添加黄原胶的3种乳液平均粒径增幅较小,这是由于黄原胶的加入提高了连续相的黏度,进而增强了乳液的凝胶网络结构,使空间位阻增大,提高了乳液的热稳定性所致。4种乳液的 $\zeta$ -电位绝对值随温度升高呈下降的趋势,乳液WPI-PSO的 $\zeta$ -电位绝对值在90℃时最小,为19.97 mV,小于20 mV,说明高温可能破坏了乳清分离蛋白的结构,乳液稳定性下降;而以不同顺序加入黄原胶后,乳液XG-PSO-WPI的 $\zeta$ -电位绝对值最小,在90℃时为30.96 mV,仍大于30 mV,说明黄原胶的加入提高了乳液的热稳定性。4种乳液的热稳定性强弱顺序为WPI-PSO-XG > WPI/XG-PSO > XG-PSO-WPI > WPI-PSO。

### 2.7 不同乳液的储藏稳定性

考察了4种乳液在室温和4℃储藏过程中的稳定性,乳液WPI-PSO的乳析指数变化见图7。

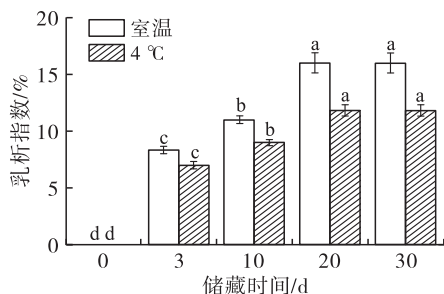


图7 乳液WPI-PSO在储藏过程中乳析指数的变化

由图7可知,在室温和4℃储藏过程中乳液WPI-PSO均出现不同程度的乳析现象。加入黄原胶后,乳液在30 d储藏期内未出现乳析现象,说明黄原胶提高了乳液的储藏稳定性,这与Chen等<sup>[22]</sup>的研究结果一致。

不同乳液在储藏过程中粒径的变化如图8所示。由图8可见,4种乳液在4℃储藏过程中粒径变化不明显,在室温下储藏30 d后,粒径较新鲜乳液显著增大,这是因为乳液是热力学不稳定体系,随着储藏时间延长,乳液体系中分子运动加快,使油水界面处吸附的乳清分离蛋白分子发生重排或脱落,从而改变了界面结构<sup>[26]</sup>。加入黄原胶后,乳液粒径增加相对缓慢,且抑制了乳液的分层现象,这可能是由于黄原胶增加了连续相的黏度,并形成了凝胶状网络,从而将分散的油滴固定在这个网络中,但随着储藏时间延长,很可能由于颗粒的布朗运动及液滴的重力变化使网络结构破坏<sup>[19]</sup>,液滴又重新聚集使粒径变大。30 d储藏结束时,乳液WPI-PSO-XG、WPI/XG-PSO和XG-PSO-WPI的粒径较新鲜乳液分别增大了3.23、3.41  $\mu\text{m}$ 和4.73  $\mu\text{m}$ 。因此,黄原胶添加顺序不同,乳液储藏稳定性有所差别,其中,乳液XG-PSO-WPI的粒径相较于前两种变化较大,这可能是因为先加入黄原胶与南瓜籽油一次剪切时,黄原胶未完全吸附在油水界面处,加入乳清分离蛋白进行二次剪切时,一部分黄原胶与乳清分离蛋白发生了排斥絮凝所致。4种乳液储藏稳定性大小为WPI-PSO-XG > WPI/XG-PSO > XG-PSO-WPI > WPI-PSO。



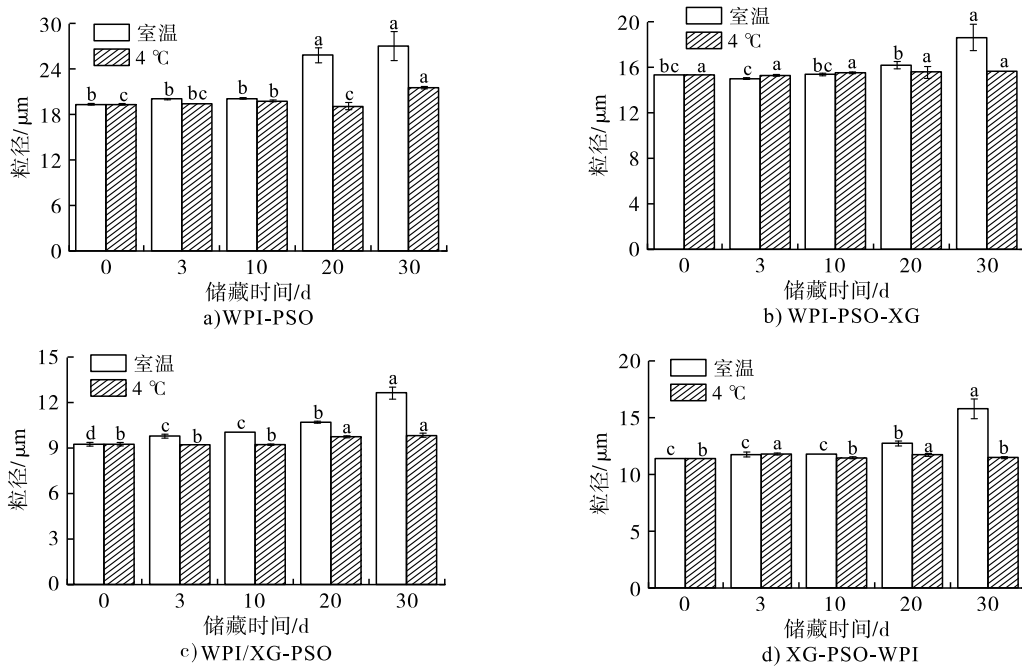
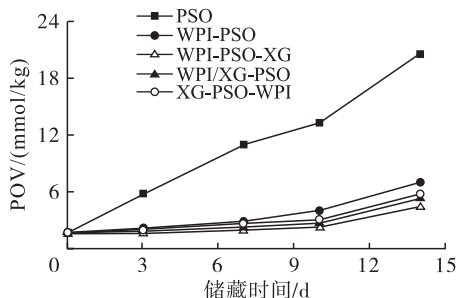


图8 不同乳液在储藏过程中粒径的变化

## 2.8 不同乳液体系对南瓜籽油氧化稳定性的影响

油脂氧化是食品质量下降的重要原因,为了更好地了解黄原胶和乳清分离蛋白稳定的乳液体系对



南瓜籽油氧化稳定性的影响,分别测定了加速氧化过程中南瓜籽油和不同乳液体系 POV、TBARS 值的变化,结果如图 9 所示。

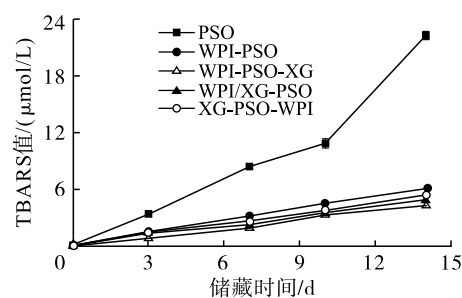


图9 南瓜籽油和不同乳液体系 POV 和 TBARS 值随储藏时间的变化

由图9可见,在40℃储藏14d后,南瓜籽油的POV和TBARS值分别为 $(20.59 \pm 0.15)$  mmol/kg和 $(22.33 \pm 0.27)$  μmol/L。乳液体系的POV和TBARS值明显低于南瓜籽油,其中乳液WPI-PSO-XG的POV和TBARS值最低,储藏14d后分别为 $(4.46 \pm 0.06)$  mmol/kg和 $(4.70 \pm 0.09)$  μmol/L。与南瓜籽油相比,其POV和TBARS值分别减少了16.13 mmol/kg和17.63 μmol/L,说明乳清分离蛋白与黄原胶共同稳定的乳液体系显著抑制了南瓜籽油的氧化,这与Sun等<sup>[5]</sup>的研究结果一致。这主要是因为加入黄原胶后,增加了水相的黏度,与乳清分离蛋白形成了致密的保护层,阻止了氧气及促氧化物质的进入;而黄原胶提高油脂氧化稳定性的另一个原因可能是对金属离子的螯合作用,这与黄原胶的结构有关,有研究表明黄原胶能够螯合带负电荷的丙酮酸位置的金属离子<sup>[18]</sup>,所以黄原胶可以通过螯合二价铁离子来有效抑制油脂氧化,从而提高乳液

的氧化稳定性。4种乳液的氧化稳定性强弱顺序为WPI-PSO-XG > WPI/XG-PSO > XG-PSO-WPI > WPI-PSO。由此看见,由乳清分离蛋白和黄原胶共同稳定的O/W型乳液能够作为一种有效的包埋体系延缓南瓜籽油的氧化酸败。

## 3 结论

基于南瓜籽油易氧化以及仅由单一乳清分离蛋白作为乳化剂制备的乳液不稳定的问题,本研究使用黄原胶和乳清分离蛋白复合乳化剂制备南瓜籽油O/W型乳液,探究了黄原胶添加量及添加顺序对乳液性质及其稳定性的影响。结果发现,当黄原胶质量浓度为2.0 mg/mL时,乳液的粒径最小,ζ-电位绝对值最大,乳液稳定性好,且黄原胶添加顺序不同,乳液的稳定性也不同,其中乳液WPI-PSO-XG的稳定性相较于乳液WPI/XG-PSO和乳液XG-PSO-WPI更好。进一步探究了加速氧化过程中乳液体系对南瓜籽油氧化稳定性的影响,结果表明,乳

液包埋体系显著减缓了南瓜籽油的氧化,加入黄原胶后,乳液的POV和TBARS值进一步下降,且乳液WPI-PSO-XG的POV和TBARS值最低,这表明乳清分离蛋白与南瓜籽油制备成初乳液,再加入黄原胶后,使乳液氧化稳定性提高。

#### 参考文献:

- [1] 孙欣,徐雅琴,崔崇士. 南瓜籽油的化学组成及开发利用[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(2): 124-126.
- [2] 杨伊磊,黄晴,廖卢艳. 南瓜籽油的微胶囊化研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(6): 40-43.
- [3] 韩红兵,刘桂丽. pH对黄原胶-菜籽分离蛋白制备的O/W型乳液稳定的影响[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(8): 129-132.
- [4] 陈冲,张宁,任怡镁,等. 酪蛋白凝胶颗粒对水包油型乳液稳定性及体外消化的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(9): 30-36.
- [5] SUN C C, LIANG B, SHENG H J, et al. Influence of initial protein structures and xanthan gum on the oxidative stability of O/W emulsions stabilized by whey protein[J]. Int J Biol Macromol, 2018, 120: 34-44.
- [6] KHAN A, WANG C N, SUN X M, et al. Preparation and characterization of whey protein isolate - dim nanoparticles [J/OL]. Int J Mol Sci, 2019, 20(16): 3917 [2021-10-20]. <https://doi.org/10.3390/ijms20163917>.
- [7] 许朵霞,包亚妮,闫冰,等. 乳清分离蛋白与壳聚糖美拉德反应初级阶段产物乳化性研究[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 16-19.
- [8] QIU C, ZHAO M, DECKER E A, et al. Influence of anionic dietary fibers (xanthan gum and pectin) on oxidative stability and lipid digestibility of wheat protein - stabilized fish oil - in - water emulsion[J]. Food Res Int, 2015, 74: 131-139.
- [9] 邓苏梦. 面筋蛋白粒子-黄原胶皮克林乳液的制备及其 $\beta$ -胡萝卜素负载研究[D]. 南昌:南昌大学, 2018.
- [10] WANG L J, HU Y Q, YIN S W, et al. Fabrication and characterization of antioxidant Pickering emulsions stabilized by zein/chitosan complex particles (ZCP)[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(9): 2514-2524.
- [11] YU J Y, WANG Q, ZHANG H Z, et al. Increased stability of curcumin - loaded Pickering emulsions based on glycosylated proteins and chitooligosaccharides for functional food application[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2021, 148: 111742 [2021-10-20]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111742>.
- [12] 徐玮键,王炜清,余雄伟,等. 黄原胶对扁桃仁蛋白质乳化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(20): 76-85.
- [13] YANG H, SU Z W, MENG X H, et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsion stabilized by soy protein isolate - chitosan nanoparticles [J/OL]. Carbohydr Polym, 2020, 247: 116712 [2021-10-20]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116712>.
- [14] 李宛蓉,刘佩,余静怡,等. 乳清分离蛋白与单宁酸相互作用提高稻米油 Pickering 乳液的稳定性[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 1-7.
- [15] 谢安琪,邓苏梦,左白露,等. 面筋蛋白粒子-黄原胶 Pickering 乳液的制备及其表征[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 38-44.
- [16] CAPORASO N, GENOVESE A, BURKE R, et al. Effect of olive mill wastewater phenolic extract, whey protein isolate and xanthan gum on the behaviour of olive O/W emulsions using response surface methodology [J]. Food Hydrocolloid, 2016, 61: 66-76.
- [17] KARTAL C, UNAL M K, OTLES S. Flaxseed oil - in - water emulsions stabilized by multilayer membranes: oxidative stability and the effects of pH[J]. J Disper Sci Technol, 2016, 37(12): 1683-1691.
- [18] 王艳红,田少君,张争全,等. 大豆分离蛋白-黄原胶-茶多酚复合物的制备及其乳液性质表征[J]. 中国油脂, 2021, 46(4): 38-42.
- [19] SUN C H, GUNASEKARAN S, RICHARDS M P. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil - in - water emulsion [J]. Food Hydrocolloid, 2007, 21(4): 555-564.
- [20] 杨晋杰,邵国强,王胜男,等. 黄原胶对大豆分离蛋白乳液聚集稳定性的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(7): 20-25.
- [21] ABDOLMALEKI K, ALIZADEH L, HOSSEINI S M, et al. Concentrated O/W emulsions formulated by binary and ternary mixtures of sodium caseinate, xanthan and guar gums; rheological properties, microstructure, and stability [J]. Food Sci Biotechnol, 2020, 29(12): 1685-1693.
- [22] CHEN X X, LI W, ZHAO Q, et al. Physical and oxidative stabilities of O/W emulsions formed with rice dreg protein hydrolysate: effect of xanthan gum rheology [J]. Food Bioprocess Tech, 2016, 9(8): 1380-1390.
- [23] CHITYALA P K, KHOURYIEH H, WILLIAMS K, et al. Effect of xanthan/enzyme - modified guar gum mixtures on the stability of whey protein isolate stabilized fish oil - in - water emulsions [J]. Food Chem, 2016, 212: 332-340.
- [24] HUANG M G, WANG Y, AHMAD M, et al. Fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by pecan protein/xanthan gum for enhanced stability and bioaccessibility of quercetin[J/OL]. Food Chem, 2021, 357: 129732 [2021-10-20]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129732>.
- [25] LIU G, WANG Q, HU Z Z, et al. Maillard - reacted whey protein isolates and epigallocatechin gallate complex enhance the thermal stability of the Pickering emulsion delivery of curcumin[J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(18): 5212-5220.
- [26] HU Z Y, QIU L, SUN Y, et al. Improvement of the solubility and emulsifying properties of rice bran protein by phosphorylation with sodium trimetaphosphate [J]. Food Hydrocolloid, 2019, 96: 288-299.