

橄榄油与椰子油混油基对类蛋黄酱乳液流变及冻融稳定性的影响

宋子烨, 蒋 将, 刘元法

(江南大学 食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:以类蛋黄酱体系为研究对象,运用 Turbiscan、流变仪、粒度仪、显微镜研究在 pH 3 条件下橄榄油与椰子油不同比例复配(10:0、9:1、8:2、7:3)的混油基对于乳清分离蛋白-蛋黄卵磷脂稳定的乳液体系流变性质及冻融稳定性的影响。结果表明:随着椰子油比例增加,乳液黏度增加,弹性模量增加,橄榄油与椰子油质量比 7:3 复配混油基制得的乳液具有最大的黏度和最高的弹性模量;所有乳液在 4~40℃弹性模量下降,说明乳液在贮存、冷藏运输过程中内部结构完整,乳液具有良好的稳定性;蛋黄卵磷脂能够提高含椰子油(饱和脂肪酸含量高)乳液的冻融稳定性,并且椰子油比例越大(饱和程度越高),冻融稳定性提高效果越好;乳液冻融稳定性从高到低依次为橄榄油与椰子油质量比为 7:3 > 8:2 > 9:1 > 10:0。

关键词:乳清分离蛋白;类蛋黄酱乳液;橄榄油;椰子油;酸性 pH;冻融稳定性;流变性

中图分类号:TS225.1;TS201.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)11-0052-06

Rheology and freeze – thaw stability of mayonnaise – like emulsion based on olive oil/coconut oil blends

SONG Ziyue, JIANG Jiang, LIU Yuanfa

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: With the mayonnaise – like system as the object, the effects of different ratio of olive oil to coconut oil(10:0,9:1,8:2,7:3) on rheology properties and freeze – thaw stability of whey protein isolate – egg yolk lecithin stabilized emulsion system at pH 3 were studied by Turbiscan, rheometer, particle size analyzer and microscope. The results showed that the viscosity and the elastic modulus (G') of the emulsion increased as the increase of coconut oil proportion. The emulsions made from olive oil and coconut oil in a mass ratio of 7:3 had the largest viscosity and the highest elastic modulus. All emulsion samples had a declined elastic modulus (G') at 4 – 40℃, which indicated that the emulsion with a complete internal structure had a good stability during refrigerated transportation and storage. Egg yolk lecithin could improve the freeze – thaw stability of emulsions containing coconut oil (high content of saturated fatty acids), with the proportion of coconut oil (high saturation degree) increased, the freeze – thaw stability of the emulsion improved. As a result, the freeze – thaw stability of emulsion made from olive oil and coconut oil from high to low was mass ratio of 7:3,8:2,9:1,10:0.

Key words: whey protein isolate; mayonnaise – like emulsion; olive oil; coconut oil; acidic pH; freeze – thaw stability; rheology

收稿日期:2020-02-03;修回日期:2020-06-28

作者简介:宋子烨(1995),女,在读硕士,研究方向为油脂与植物蛋白(E-mail)zyzy_song@163.com。

通信作者:蒋 将,教授,博士生导师(E-mail)jiangjiang@jiangnan.edu.cn。

蛋黄酱及沙拉酱是一类典型的酸性半固态 O/W 乳液,以食用植物油、蛋黄或全蛋、醋为主要原料,并添加食盐、糖及香辛料等调味料,经搅拌乳化制成的一种半固态食品^[1],因含油量(60%~80%)^[2-3]

高,过量食用会导致肥胖、心血管及其他慢性疾病(如高血压,心脏和肾脏问题)^[4]。半固态乳液的物理属性(顺滑性)与脂肪含量之间存在密切的关系,其中油脂带来的顺滑口感是无法比拟的。已有研究通过降低半固态乳液的脂肪含量,并使用脂肪替代物来生产健康的蛋黄酱类食品,虽然这类新型产品能达到与市售产品相似的流变学性质,但是脂肪代替和脂肪含量的减少会使半固体食品的感官特性和理化特性发生不希望的变化。

同时,油相组成是影响乳液的流变学行为和稳定性的关键因素。Kupongsak等^[5]将长链脂肪酸丰富的米糠油和中链脂肪酸丰富的椰子油混合作为油基,制备蛋黄酱,研究了其物化稳定性及感官性质。Hayati等^[6]研究了饱和程度不同的大豆油和棕榈仁油混合作为油基,制成的蛋黄酱O/W乳液的稳定性和流变学性质,发现棕榈仁油与大豆油以3:7比例混合制得的乳液具有最好的贮存稳定性,并把结果归因于棕榈仁油中短链脂肪酸所促进的。

此外,冷冻是抑制化学腐败、微生物腐败以及保持食品营养、延长食品货架期的有效方式^[7]。许多食品O/W乳液(例如蛋黄酱,酱油和饮料)也通过冷冻以延长其保质期,然而由于乳液中脂肪和水的结晶,大多数O/W乳液在冻融后破乳从而很容易失稳,限制了其在食品工业的发展^[8]。油相结晶,水相结晶,晶核的形成、晶体大小及生长速率都是影响乳状液冻融稳定性的关键因素^[9]。而不同油相制备的乳液,由于油中脂肪酸的链长,饱和脂肪酸含量以及冷冻过程中脂肪晶体的大小、形状和结构不一样,对乳液冻融稳定性有不同的影响^[10]。小分子乳化剂可以作为油相中的成核位点来控制结晶行为,从而提高乳液冻融稳定性^[11]。

因此,本文以类蛋黄酱O/W乳液为研究对象,将橄榄油与椰子油采取10:0、9:1、8:2、7:3不同质量比复配,在pH 3的条件下制备混合油基(60%)的酸性高脂乳液,研究不同比例复配混油基对乳液流变性质的影响,同时添加0.5%蛋黄卵磷脂,研究小分子乳化剂对于不同混油基乳液冻融稳定性的影响,为食品工业开发健康、天然、高冻融稳定性的酸性高脂乳液提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

橄榄油(OLO),上海益海嘉里有限公司;椰子油(CNO),中国海南椰富工业贸易有限公司;乳清分离蛋白(WPI,纯度>95%),美国Davisco公司;蛋

黄卵磷脂(EL),国药化学试剂有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

DHR3流变仪,美国TA仪器公司;AH2010高压均质机,ATS工业系统有限公司;Ultra-Turrax T18高速剪切机,德国IKA公司;Zetasizer Nano ZS纳米粒度与Zeta电位仪,英国马尔文公司;5804R冷冻离心机,美国Eppendorf公司;偏光显微镜、光学显微镜,德国Leica公司。

1.2 实验方法

1.2.1 乳液的制备

混合油相制备:将橄榄油和椰子油按质量比10:0、9:1、8:2、7:3混合,并将0.83%的蛋黄卵磷脂添加至混合油相中,然后加热到60℃保持1h,直到蛋黄卵磷脂完全溶解。

乳液制备:将5%的乳清分离蛋白溶解在去离子水中,搅拌1h以确保完全水合,然后使用1mol/L HCl将pH调节至3。将WPI溶液与混合油相以质量比40:60混合,使用高速剪机以13 600 r/min的速度混合3min。然后,使用高压均质机在30 MPa下进行3个循环均质乳液。最终乳液含0.5% EL、2% WPI。

1.2.2 乳液流变性质测定

使用DHR3流变仪测定不同混油基乳液的流变性质。移取适量乳液样品置于流变仪平板中央,当平板下降到1.05 mm时,用小钥匙移除平板周围多余的样品避免边缘效应。测定模式如下:

静态流变:选取直径为40 mm的4°锥板,在0.1~100 s⁻¹的剪切速率下,测定静态剪切应力和表观黏度。

动态应变扫描:选取直径为40 mm的平板,确定乳液的线性黏弹区,频率固定1 Hz,应变范围为0.01%~100%。

动态频率扫描:选取直径为40 mm的平板,在线性黏弹区选取合适的应变条件(0.2%),频率范围为0.1~10.0 Hz,记录乳液的弹性模量(G')、黏性模量(G'')。

动态变温扫描:固定频率1 Hz,扫描时间10 min,扫描温度范围4~60℃,记录整个过程中不同样品弹性模量(G')、黏性模量(G'')的变化情况。

1.2.3 乳液冻融稳定性测定

冻融处理:将制备的乳液置于-18℃的冰箱中冷冻12 h,然后取出置于25℃恒温箱融化2 h,使乳液的油相和水相完全融化。分别测定新鲜制备和冻融处理乳液的乳滴平均粒径、背散射光变化以及光

学显微结构。

使用 Turbiscan Lab 多重光散射仪测定乳液冻融前后的稳定性。将样品装于玻璃圆柱形瓶中,直至 40 mm 的高度(取样过程中避免将多余样品粘附在样品瓶壁上),放入多重光散射仪中,使用波长为 880 nm 的脉冲近红外光从样品瓶底部开始扫描,经中部到顶部扫描 1 次(0 ~ 40 mm),实验温度设为 25 °C。通过 TurbiSoft - lab 2.0 软件得到乳液背散射强度的变化曲线,该曲线可反映冻融前后乳液的稳定性。

1.2.4 乳液冻融前后平均粒径测定

使用纳米粒度与 Zeta 电位仪测量乳液中油滴的尺寸。用去离子水将乳液样品稀释 1 000 倍,取 3 mL 稀释液置于塑料比色皿中测试,测定条件:颗粒折射率 1.46,分散剂折射率 1.33,颗粒吸收率 0.001,测试温度 25 °C,平衡时间 120 s。取 Z - Ave 为平均粒径,表示体积加权的平均直径。

1.2.5 乳液冻融前后微观结构观察

用 10 倍质量的去离子水稀释乳液(仅高速剪切)。取 1 mL 乳液与 20 μ L 1 mg/mL 尼罗红乙醇溶液充分混匀,常温下避光静置 15 min 使油滴充分染色。移取 2 μ L 染色后的样品滴在载玻片中央,覆上盖玻片,使用配备有 Leica EL6000 荧光发生器的 Leica DM2700M 直立荧光显微镜观察油滴形态。

2 结果与讨论

2.1 乳液静态流变性质

图 1 为不同剪切速率下乳液的静态流变测定结果。

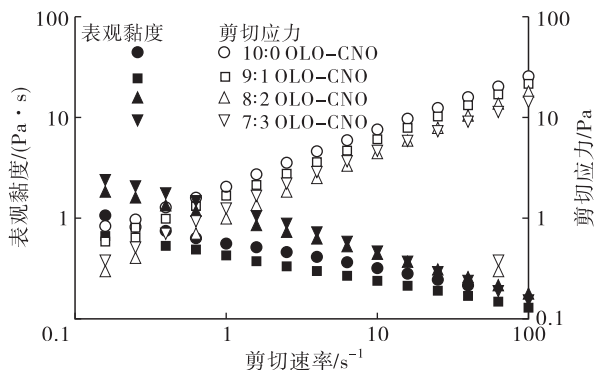


图 1 不同混油基乳液的静态流变性质

从图 1 可以看出,随着剪切速率的增加,所有乳液的表观黏度都线性降低,显示出剪切稀化行为,是典型的假塑性流体。随着椰子油混合比例上升,乳液的表观黏度依次增大,由橄榄油与椰子油 7:3 复配混油基制备的乳液表现出最大的表观黏度,这是由于随着椰子油比例增大,乳液油基饱和脂肪酸含

量增加,所以乳液油滴部分结晶,使得乳液黏度增大^[12]。同时有研究说明,在低相对分子质量乳化剂的存在下,由蛋白质解吸引起的水相中蛋白质含量的增加可能导致乳液液滴的絮凝物减少,从而导致黏度增加^[13]。随着椰子油比例增加,蛋黄卵磷脂可能取代了界面上更多的乳清蛋白,导致体系中水相蛋白质含量增加,从而乳液黏度增加。随着剪切速率增大,剪切应力逐渐增大,这是乳液黏度增大的结果。

表 1 为幂律模型拟合的混油体系乳液的剪切流变参数。

表 1 不同混油体系乳液的剪切流变参数

乳液	稠度系数(K)/ ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)	流体特性 指数(n)	相关系数 (R^2)
10:0 OLO - CNO	0.57	0.72	0.995 0
9:1 OLO - CNO	0.87	0.64	0.995 1
8:2 OLO - CNO	2.29	0.48	0.995 8
7:3 OLO - CNO	2.04	0.48	0.997 2

流体特性指数(n)是用于测定样品流体特性的指标,其中 $n = 1$ 表示牛顿流体, $n < 1$ 表示剪切稀化流体, $n > 1$ 表示剪切稠化或膨胀流体。由表 1 可知,所有的乳液样品使用幂律模型拟合均显示出非牛顿流体的剪切稀化行为,且随着椰子油比例增大, n 逐渐减小,乳液假塑性增强,说明乳液内部液滴之间交联多。随着椰子油比例增大, K 增大,说明乳液黏度增大,流动阻力增大,这与表观黏度数据一致。

2.2 乳液动态流变性质

图 2 为乳液样品应变扫描下弹性模量(G')和黏性模量(G'')的变化。

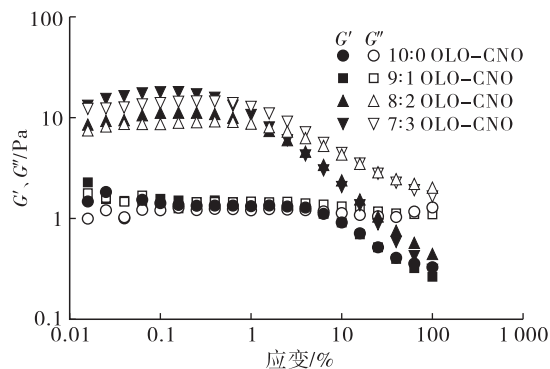


图 2 0.01% ~ 100% 应变条件下乳液的弹性模量和黏性模量

由图 2 可知,在线性黏弹区内,所有样品的 $G' > G''$,说明乳液内部的弹性成分大于黏性成分,表现出类似凝胶的性质。随着椰子油比例增加,乳液的线性黏弹区范围变窄,橄榄油与椰子油质量比为 7:3 和 8:2 时,乳液的线性黏弹区明显小于 9:1 和 10:0,在 1% 应变条件下 G' 、 G'' 开始下降,说明当有

较大应力存在时,8:2与7:3混油基所制得的乳液内部结构更易遭到破坏。

通过应变扫描确定所有乳液样品的线性黏弹区范围,选取0.2%的应变条件,进一步测定乳液频率扫描的动态流变性质。图3为乳液样品频率扫描(0.1~10 Hz)下弹性模量和黏性模量的变化。

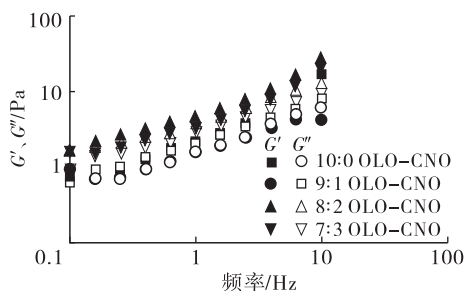


图3 0.1~10 Hz下乳液的弹性模量和黏性模量

由图3可知,橄榄油与椰子油质量比10:0与9:1复配混油基制得的乳液在0.1~1.0 Hz的低频范围内 $G' > G''$,说明乳液更具弹性,而在1~10 Hz的高频范围内, G' 与 G'' 出现交点,说明乳液内部结构黏弹成分互换,乳液更具黏性。而橄榄油与椰子油质量比8:2和7:3复配混油基制得的乳液,随着频率升高, G' 始终大于 G'' ,且黏弹性差距加大,乳液更具弹性。O/W乳液液滴中固体脂肪的结晶会影响乳液的稳定性、流变性和外观,并且脂肪结晶起着非常重要的作用^[14]。椰子油饱和脂肪酸含量高,在常温下混合油相熔点高、易结晶,随着椰子油比例增大,乳液中存在一定机械强度的晶体网络,所以 G' 增大。Ng等^[15]研究了棕榈液油-二酰基甘油基乳液的弹性模量,发现棕榈液油在弹性性能中起着重要作用,增加了乳液凝胶中形成的结构网络的强度。

2.3 不同比例混油体系乳液的热流变行为

图4为升温程序下乳液的弹性模量。

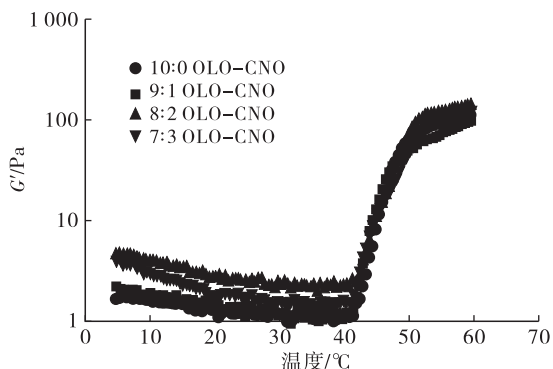


图4 变温条件(4~60 °C)对混油体系乳液弹性模量的影响

由图4可知,在4~40 °C的范围内,所有样品的弹性模量缓慢下降,说明从冷藏至室温温度范围内,乳液内部结构稳定。而当温度从40 °C升高

至50 °C时,乳液的弹性模量(G')急剧上升,这可能是热处理导致乳清蛋白部分变性,疏水性增加,油滴之间相互作用增强,所以乳液内部弹性成分增加,形成了强交联的凝胶结构^[16]。在50~60 °C范围内,乳液弹性模量(G')趋于稳定,说明乳液内部形成的凝胶结构趋于稳定,但过度的聚集和交联可能诱导形成固态凝胶化,从而影响乳液的乳脂性质和口感。

2.4 不同比例混油体系乳液的冻融稳定性

图5为乳液样品经过-18 °C冷冻12 h,25 °C下解冻2 h的冻融处理后的宏观变化图。



图5 不同质量比橄榄油与椰子油混油基乳液冻融前后的宏观变化

从图5可以看出,橄榄油与椰子油质量比10:0复配混油基乳液样品经过冻融处理后分成了水相层、乳析层和油层,这是由于冻融处理后,水相和油相结晶,导致乳液内部液滴界面膜被刺破,乳液液滴部分聚集、絮凝,由于重力作用分散相所受的浮力增加,油相析出上浮^[17]。橄榄油与椰子油质量比9:1复配混油基乳液油滴聚集现象减轻,但还有部分析出的油相,8:2与7:3混油基制得的乳液冻融稳定性最好,水相层高度减小,且没有明显析出的油相。

背散射光强变化值(ΔBS)反映乳液液滴随时间的变化规律。图6为乳液样品冻融前后不同高度下背散射光强变化图谱。

从图6可知,冻融处理前,不同混油基的乳液样品测定的背散射光强度变化趋近于一条直线,说明乳液样品均一稳定,经冻融处理后,乳液分为了底部水相层(0~10 mm),中部乳析层(10~30 mm)和顶部油层(30~40 mm)。底部背散射光信号减弱,这

是由于颗粒浓度降低(澄清)所导致,说明破乳后水相析出;中部背散射光信号整体迁移,是由于粒径变化(絮凝)所引起;顶部背散射光信号再次减弱,是由于油滴上浮样品顶部澄清所致。橄榄油与椰子油质量比 10:0 混油基乳液水相层析出高度最大,说明乳液冻融稳定性最差,随着椰子油比例增加,底部水相背散射光信号减弱的程度变小,说明水相层析出高度减小。同时,顶部油层背散射光信号强度降低

的程度变小,说明乳析层增多,油相析出减少,乳液冻融稳定性增加。混油基乳液冻融稳定性由高到低依次为橄榄油与椰子油质量比 7:3、8:2、9:1、10:0,这是由于蛋黄卵磷脂作为小分子乳化剂影响椰子油的结晶,在冷冻状态下,蛋黄卵磷脂提供乳液结晶的成核位点,促进乳液液滴形成细小的结晶,晶体尺寸变小,不足以刺破界面膜,所以乳液冻融稳定性提高^[18]。

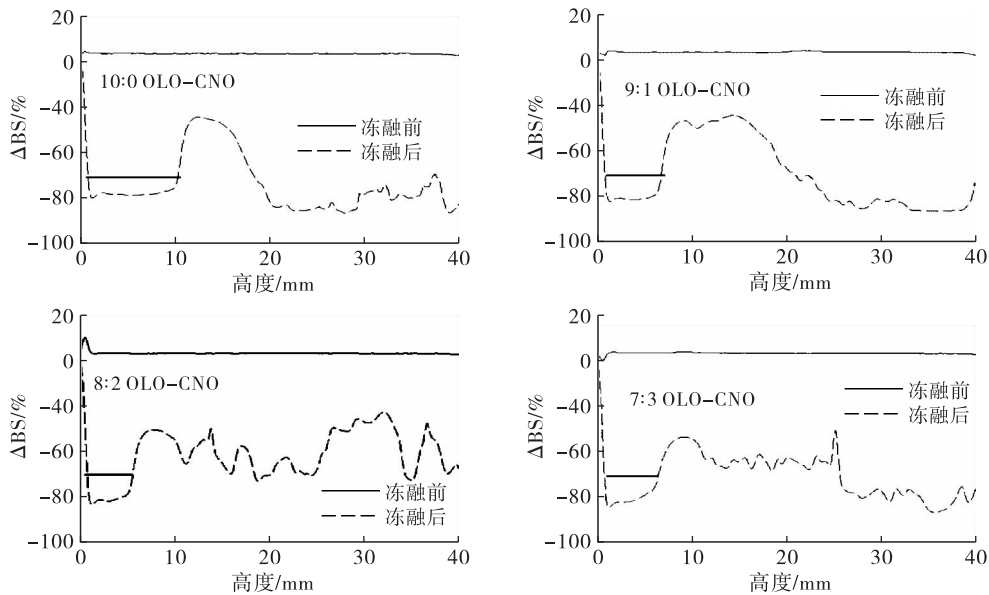


图6 橄榄油与椰子油混油基乳液冻融前后 ΔBS 变化

2.5 乳液冻融前后粒径变化(见表2)

表2 不同混油基乳液冻融前后粒径变化

乳液	平均粒径/nm	
	冻融前	冻融后
10:0 OLO - CNO	930.59 ± 6.53 ^a	12 193.5 ± 194.7 ^a
9:1 OLO - CNO	599.15 ± 18.85 ^b	6 120.8 ± 356.7 ^b
8:2 OLO - CNO	673.63 ± 12.31 ^b	4 594.7 ± 208.1 ^c
7:3 OLO - CNO	958.37 ± 50.70 ^a	2 232.4 ± 71.1 ^d

注:不同小写字母表示同列数据有显著差异($P < 0.05$)。

由表2可知,乳液冻融前后粒径变化和 ΔBS 呈一致性,分散相中油的组成和理化性质将影响均质化过程中产生的液滴大小,未冻融处理时,加入椰子油后,乳液粒径明显减小,这可能是由于蛋黄卵磷脂在椰子油中取代乳清蛋白的能力更强,所以粒径减小,随着椰子油比例增加,蛋黄卵磷脂取代了界面上更多的乳清蛋白,导致界面膜变薄,乳液液滴部分聚集,从而平均粒径逐渐增大^[19]。

2.6 乳液冻融前后微观结构变化(见图7)

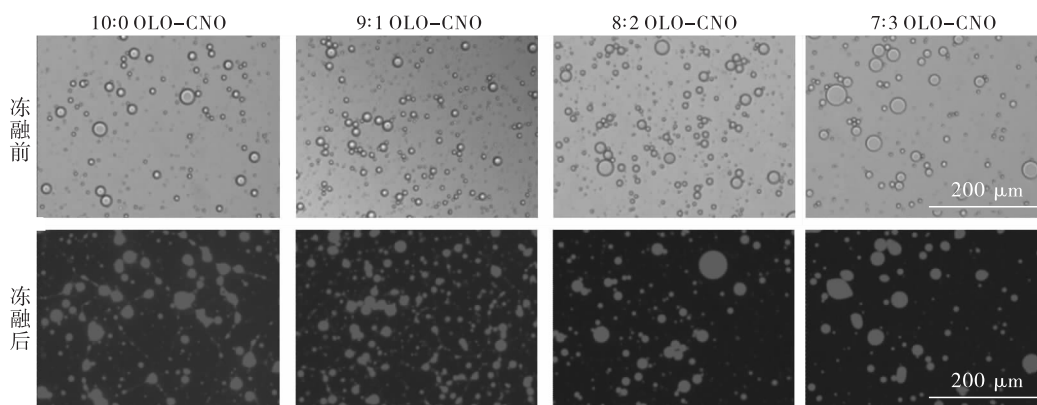


图7 橄榄油与椰子油混油基乳液(仅剪切)冻融前后微观结构

由于均质后乳液粒径为纳米级,液滴太小而导致显微镜无法捕捉到液滴,所以仅观察高速剪切后的乳液微观结构。从图7可以看出,橄榄油与椰子油质量比10:0混油基乳液在冻融处理后,液滴发生了明显的聚集,并且液滴粒径明显增大,这和平均粒径数据呈一致性(见表2),冻融处理后乳液平均粒径增大12.1倍。随着椰子油比例增大,乳液液滴聚集程度变小,粒径虽增大,但增大程度依次减小,8:2与7:3混油基乳液冻融处理后平均粒径仅增大5.8倍与1.3倍,说明随椰子油比例增加,乳液的冻融稳定性增强。这主要是蛋黄卵磷脂调节了混合油基中椰子油的结晶行为,减小晶体尺寸提高了乳液冻融稳定性。

3 结论

橄榄油与椰子油质量比10:0混油基制得的乳液具有最低的黏度、最小的弹性模量以及最差的冻融稳定性,随着混油基中椰子油比例增加,乳液的黏度增加,粒径先减小后增大,冻融稳定性明显提高,橄榄油与椰子油质量比7:3混油基制得的乳液具有最好的冻融稳定性。当椰子油固脂存在时,蛋黄卵磷脂作为小分子乳化剂可以明显改善乳液的冻融稳定性。

参考文献:

- [1] 刘贺,刘昊东,郭晓飞,等.脂肪模拟品对蛋黄酱流变学性质的影响[J].中国粮油学报,2010(12):71-77.
- [2] DEPREE J A, SAVAGE G P. Physical and flavour stability of mayonnaise[J]. Trends Food Sci Tech, 2001, 12(5/6):157-163.
- [3] LOI C C, EYRES G T, BIRCH E J. Effect of mono- and diglycerides on physical properties and stability of a protein-stabilised oil-in-water emulsion[J]. J Food Eng, 2019, 240:56-64.
- [4] LIU H, XU X M, GUO S D. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics[J]. LWT - Food Sci Technol, 2007, 40(6):946-954.
- [5] KUPONGSAK S, SATHITVORAPOJJANA S. Properties and storage stability of O/W emulsion replaced with medium-chain fatty acid oil[J]. Pol J Food Nutr Sci, 2017, 67(2):107-116.
- [6] HAYATI I N, MAN Y B C, TAN C P, et al. Stability and rheology of concentrated O/W emulsions based on soybean oil/palm kernel olein blends[J]. Food Res Int, 2007, 40(8):1051-1061.
- [7] 金银霜.大豆分离蛋白稳定高内相乳液的制备、特性及应用[D].广州:华南理工大学,2019.
- [8] ISHIBASHI C, HONDOH H, UENO S. Influence of morphology and polymorphic transformation of fat crystals on the freeze-thaw stability of mayonnaise-type oil-in-water emulsions[J]. Food Res Int, 2016, 89:604-613.
- [9] 简俊丽,毛丽娟,刘夫国,等.食品乳状液冻融稳定性的研究进展[J].食品与发酵工业,2015(4):240-244.
- [10] MAGNUSSON E, ROSÉN C, NILSSON L. Freeze-thaw stability of mayonnaise type oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocoll, 2011, 25(4):707-715.
- [11] KALNIN D, SCHAFFER O, AMENITSCH H, et al. Fat crystallization in emulsion: influence of emulsifier concentration on triacylglycerol crystal growth and polymorphism[J]. Cryst Growth Des, 2004, 4(6):1283-1293.
- [12] GRANGER C, BAREY P, VESCHAMBRE P, et al. Physicochemical behavior of oil-in-water emulsions: influence of milk protein mixtures, glycerol ester mixtures and fat characteristics[J]. Colloid Surface B, 2005, 42(3/4):235-243.
- [13] HOLSTBORG J, PEDERSEN B V, KROG N, et al. Physical properties of diglycerol esters in relation to rheology and stability of protein-stabilised emulsions[J]. Colloid Surface B, 1999, 12(3/4/5/6):383-390.
- [14] COUPLAND J N. Crystallization in emulsions[J]. Curr Opin Colloid In, 2002, 7(5/6):445-450.
- [15] NG S P, LAI O M, ABAS F, et al. Stability of a concentrated oil-in-water emulsion model prepared using palm olein-based diacylglycerol/virgin coconut oil blends: effects of the rheological properties, droplet size distribution and microstructure[J]. Food Res Int, 2014, 64:919-930.
- [16] SU Y J, DONG Y T, NIU F G, et al. Study on the gel properties and secondary structure of soybean protein isolate/egg white composite gels[J]. Eur Food Res Technol, 2015, 240(2):367-378.
- [17] 朱雪峰,唐传核.不同蛋白稳定乳液的冻融稳定性[J].现代食品科技,2016(11):113-118.
- [18] MARUYAMA J M, WAGH A, GIOIELLI L A, et al. Effects of high intensity ultrasound and emulsifiers on crystallization behavior of coconut oil and palm olein[J]. Food Res Int, 2016, 86:54-63.
- [19] SÜNDER A, SCHERZE I, MUSCHIOLIK G. Physico-chemical characteristics of oil-in-water emulsions based on whey protein-phospholipid mixtures[J]. Colloid Surface B, 2001, 21(1/2/3):75-85.