

南瓜籽油乳液的制备及稳定性

陈雅琪¹, 雷芬芬^{1,2}, 郑竟成^{1,2}, 何东平^{1,2}

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

摘要:采用高压均质法,以乳清分离蛋白为乳化剂制备南瓜籽油乳液,对均质压力、均质次数、乳化剂添加量以及南瓜籽油质量分数对南瓜籽油乳液粒径、多分散系数(PDI)、Zeta 电位和分光比(SRI,800 nm 下吸光度与 400 nm 下吸水度的比值)的影响进行考察,并研究了南瓜籽油乳液的稳定性。结果表明:南瓜籽油乳液的最佳制备工艺条件为均质压力 50 MPa、均质次数 5 次、乳化剂添加量 2.5%、南瓜籽油质量分数 10%,在最佳工艺条件下,南瓜籽油乳液的粒径为(213.33 ± 5.60) nm,PDI 为 0.215 ± 0.002,Zeta 电位为(-56.80 ± 0.66) mV,SRI 为 0.27 ± 0.02;在 15 d 的室温储藏期间内南瓜籽油乳液具有较好的物理稳定性和较高的氧化稳定性。

关键词:南瓜籽油;乳液;乳清分离蛋白;稳定性

中图分类号:TS225.1;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)06-0048-05

Stability and preparation of pumpkin seed oil emulsion

CHEN Yaqi¹, LEI Fenfen^{1,2}, ZHENG Jingcheng^{1,2}, HE Dongping^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Key Laboratory of Bulk Grain and Oil Intensive Processing, Ministry of Education, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract:The high - pressure homogenization method was used to prepare pumpkin seed oil emulsion with whey protein isolate as emulsifier. The effects of homogenization pressure, homogenization times, dosage of emulsifier, and mass fraction of pumpkin seed oil on the particle size, polydispersity index (PDI), Zeta potential and spectral ratio (SRI, ratio of absorbance at 800 nm to absorbance at 400 nm) of pumpkin seed oil emulsion were investigated. The stability of pumpkin seed oil emulsion was also studied. The results showed that the optimal process conditions of pumpkin seed oil emulsion were obtained as follows: homogenization pressure 50 MPa, homogenization times five times, dosage of emulsifier 2.5%, mass fraction of pumpkin seed oil 10%. Under these conditions, the particle size, PDI, Zeta potential and SRI of pumpkin seed oil emulsion were (213.33 ± 5.60) nm, 0.215 ± 0.002, (-56.80 ± 0.66) mV and 0.27 ± 0.02, respectively. Pumpkin seed oil emulsion had better physical stability and higher oxidation stability during the storage period of 15 d at room temperature.

Key words:pumpkin seed oil; emulsion; whey protein isolate; stability

南瓜籽又名白瓜子,是南瓜的成熟种子,其气香、味甘、性温。南瓜籽中含有丰富的油脂、必需氨

基酸、甾醇及锌、铁、钾等微量矿物元素,具有较高的营养价值^[1-2]。南瓜籽油中含有生育酚、甾醇、多酚和β-胡萝卜素等活性物质,可以改善机体新陈代谢、降低胆固醇、延缓动脉粥样硬化,长期食用有益身体健康。但是较高的不饱和度也使得南瓜籽油容易氧化,同时因为南瓜籽油具有水溶性差、口服利用率低等缺点,从而限制了其作为功能性油脂在食品领域中的应用。

收稿日期:2020-10-09;修回日期:2021-03-22

基金项目:湖北省技术创新专项重大项目(2019ABA117)

作者简介:陈雅琪(1997),女,在读硕士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)1628458820@qq.com。

通信作者:雷芬芬,讲师,博士(E-mail)fiona_lei@126.com。

乳液通常是由两种不能互溶的液体构成,其中以液滴形式存在的液体组分被称为分散相,而连续相则是液滴之外包含分散相的液体^[3-7]。构成食品类乳液的两相一般是油相和水相。乳液存在的形式一般有油包水(W/O)型和水包油(O/W)型两种。食品乳液主要包含3个部分:油相、水相以及介于两者之间的界面物质(一般是乳化剂)^[8]。

将南瓜籽油制作成南瓜籽油乳液,可以一定程度解决南瓜籽油水溶性差、口服利用率低、加工和储藏过程中容易发生氧化变质的问题,同时还能有效保留南瓜籽油的营养价值。目前,很少有关南瓜籽油乳液的研究报道。本试验以乳清分离蛋白为乳化剂,采用高压均质法制备南瓜籽油乳液,研究均质压力、均质次数、乳化剂添加量以及南瓜籽油质量分数对南瓜籽油乳液粒径、Zeta 电位、多分散系数(PDI)和分光比(SRI)的影响,优化制备工艺条件,并进一步评价南瓜籽油的储藏稳定性和氧化稳定性,为南瓜籽油乳液的开发应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

南瓜籽油(不添加抗氧化剂),河北欣奇典生物科技有限公司;大豆分离蛋白,上海源叶生物科技有限公司;乳清分离蛋白、酪蛋白,郑州康源化工产品有限公司;其他试剂均为分析纯。

FA2104N 电子天平;FS-1 集热式恒温磁力搅拌器;Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪;ATS 高压均质机,ATS 工业系统有限公司;L5S 紫外可见分光光度计。

1.2 试验方法

1.2.1 蛋白乳化能力的测定

参考张轶等^[9]的方法,具体为:用蒸馏水配制 60 mL 蛋白质量分数为 0.1% 的分散液,并加入 20 mL 南瓜籽油,用高速分散机在 10 000 r/min 下均质 1 min。从底部取 30 μ L 新鲜乳液和静置 10 min 后的乳液于 3 mL 质量分数为 0.1% 的十二烷基硫酸钠溶液中,在 500 nm 下用分光光度计测定两者的吸光度,新鲜乳液的吸光度为该蛋白的乳化活性,静置 10 min 的乳液吸光度与新鲜乳液吸光度的比值则为该蛋白的乳化稳定性。

1.2.2 南瓜籽油乳液的制备

先将乳清分离蛋白加入去离子水中,利用磁力搅拌器搅拌 15 min,然后添加南瓜籽油,继续搅拌 2 h,搅拌过程中转速保持在 1 000 r/min。最后放入 4 $^{\circ}$ C 冰箱中冷藏过夜,取出用高速分散机在 12 000 r/min 下分散 4 min,再用高压均质机在一定的均质

压力下均质一定的次数,得到南瓜籽油乳液。

1.2.3 南瓜籽油乳液稳定性的测定

将在最佳工艺条件下制备的南瓜籽油乳液在室温条件下储藏 15 d,定期取部分样品测定粒径、PDI、初级氧化产物和次级氧化产物含量。

1.2.4 南瓜籽油乳液粒径、PDI 和 Zeta 电位的测定

取适量的南瓜籽油乳液用去离子水稀释一定倍数后,摇匀,利用 Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定乳液的粒径、PDI 和 Zeta 电位。仪器自动测得 3 组平行,取平均值。

1.2.5 南瓜籽油乳液 SRI 的测定

用去离子水将待测的南瓜籽油乳液稀释 1 000 倍,使用紫外分光光度计分别在 400、800 nm 波长下测定吸光度(A),用 SRI(800 nm 下吸光度与 400 nm 下吸光度的比值)表示南瓜籽油乳液的稳定性。测 3 组平行,取平均值。

1.2.6 初级氧化产物含量的测定

参照郭永生等^[10]的方法,以氢过氧化物含量表示南瓜籽油乳液和南瓜籽油的初级氧化产物含量。取适量样品加入 3 mL 异辛烷-异丙醇混合液(体积比 2:1),充分振荡均匀后在 4 000 r/min 下离心,取上层溶液并加入甲醇-正丁醇混合液(体积比 2:1)至 5 mL,然后加入 20 μ L 3.94 mol/L 硫氰酸钾和 20 μ L 0.144 mol/L 硫酸亚铁溶液,混合均匀后避光反应 20 min,立即测定其在 510 nm 处吸光度。根据异丙苯过氧化氢标准品绘制的标准曲线,计算氢过氧化物的含量(以 POV 表示)。

1.2.7 次级氧化产物含量的测定

参照 Mei 等^[11]的方法,以硫代巴比妥酸反应物(TBA)的含量表示南瓜籽油乳液和南瓜籽油的次级氧化产物含量。向 1 mL 样品中加入 5 mL 去离子水、2 mL TBA 溶液和 0.5 mL 质量浓度为 2 g/100 mL 的 BHT 溶液,混合均匀后于 95 $^{\circ}$ C 的恒温水浴锅中加热 20 min,快速冷却至室温,加入 7 mL 正丁醇混合,在 6 000 r/min 条件下离心 20 min 后,取上清液在 532 nm 处测定吸光度。根据 1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准品绘制的标准曲线,计算 TBA 含量。

2 结果与分析

2.1 3 种蛋白的乳化能力(见表 1)

表 1 3 种蛋白的乳化活性与乳化稳定性

蛋白种类	乳化活性	乳化稳定性/%
大豆分离蛋白	0.207	27.3
乳清分离蛋白	0.201	33.5
酪蛋白	0.115	18.6

由表 1 可见,酪蛋白的乳化活性和乳化稳定性

均最差,对于乳化活性来说,大豆分离蛋白较乳清分离蛋白略高,但是其乳化稳定性明显不如乳清分离蛋白。乳液应该呈澄清透明或半透明状,并且长时间放置仍具有较好的流动性,具备良好的热稳定性,即使长期放置都不易发生絮凝或者分离现象,呈现均相的稳定体系。因此,选择乳清分离蛋白作为制备南瓜籽油乳液的乳化剂。

2.2 南瓜籽油乳液制备的单因素试验

2.2.1 均质压力的影响

在乳化剂添加量 2%、南瓜籽油质量分数 10%、均质次数 6 次的条件下,考察均质压力对南瓜籽油乳液粒径、PDI、Zeta 电位、SRI 的影响,结果见图 1。

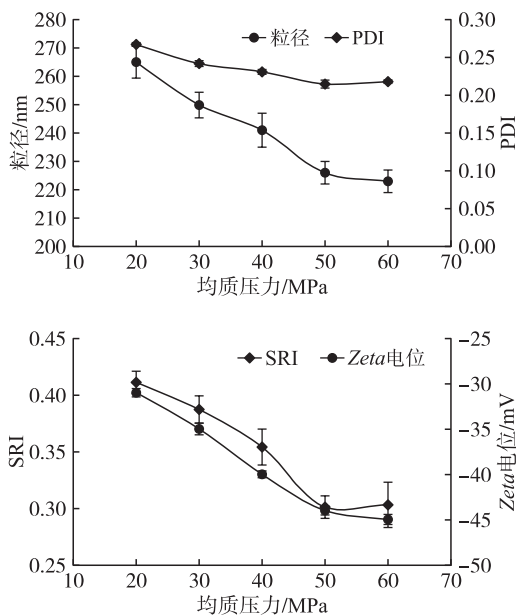


图 1 均质压力对乳液粒径、PDI、Zeta 电位和 SRI 的影响

由图 1 可知,随均质压力的增加,南瓜籽油乳液的粒径、PDI、SRI 和 Zeta 电位均呈现下降的趋势,表明在一定范围内随着均质压力的增加,乳液的粒径更小,乳液更稳定。分析原因可能是在高压均质过程中,均质压力越大,乳液受到的作用力就越大,乳液细化和乳化就越充分,所形成乳液的粒径就越小且均一,也就是说均质压力越大越有利于形成均相分散体系,乳液稳定性就越高^[12]。由于均质压力为 60 MPa 时对高压均质设备要求较高,且均质压力过高会导致乳液温度显著升高,加大油脂氧化的风险,考虑到 50 MPa 与 60 MPa 时乳液的 4 项指标相差不大,因此选定均质压力为 50 MPa。

2.2.2 均质次数的影响

在乳化剂添加量 2%、南瓜籽油质量分数 10%、均质压力 50 MPa 的条件下,考察均质次数对乳液粒径、PDI、Zeta 电位、SRI 的影响,结果见图 2。

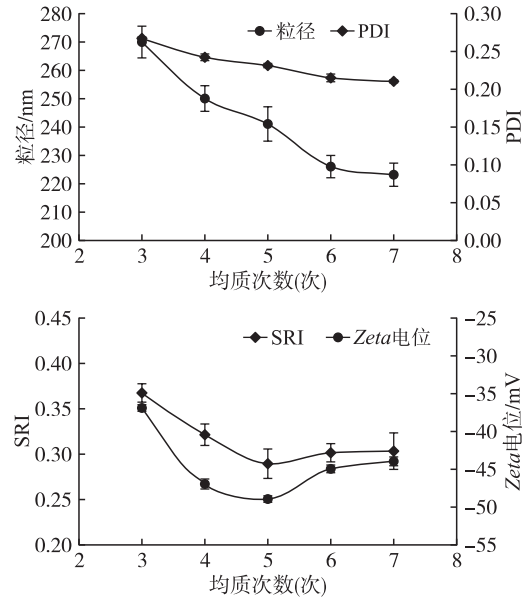


图 2 均质次数对乳液粒径、PDI、Zeta 电位和 SRI 的影响

由图 2 可知,均质次数在 3~5 次范围内,随着均质次数的增加,南瓜籽油乳液的粒径、PDI、SRI 以及 Zeta 电位均呈现下降趋势,表明在一定范围内随着均质次数的增加,乳液的粒径会趋向更小,乳液更稳定。这可能是因为高压均质机每次均质都会有一定的破碎颗粒的概率,均质阀中压力所产生的能量并不完全均匀,处在能量较高区域的粒子会被破碎,而处在能量较低区域的粒子没有被破碎,所以均质次数足够粒子才能被破碎得较为均匀^[13]。乳液在均质 5 次时,Zeta 电位和 SRI 达到最小值,随着均质次数的继续增加,虽然乳液的粒径也在持续变小,但是乳液的 Zeta 电位和 SRI 有增加的趋势,即乳液的状态逐渐变得不稳定,可能是因为均质次数增加,导致乳液温度升高,从而破坏了原本形成的纳米包埋运载体系,导致乳液呈现失稳状态。因此,选择均质次数为 5 次。

2.2.3 乳化剂添加量的影响

在南瓜籽油质量分数 10%、均质压力 50 MPa、均质次数 5 次的条件下,考察乳化剂添加量对乳液粒径、PDI、Zeta 电位、SRI 的影响,结果见图 3。

由图 3 可知,随着乳化剂添加量的增加,南瓜籽油乳液的粒径、PDI、SRI 以及 Zeta 电位均下降。原因可能是乳化剂能降低油相和水相之间的界面张力,从而起到提高界面膜强度的作用,随着乳化剂添加量的增加,其浓度增大从而可以紧密包裹在油滴的表面,防止油滴出现聚合现象,增强了乳液的稳定性^[14]。当乳化剂添加量为 2.5% 时,乳液粒径最小,且稳定性最强。因此,选定乳化剂添加量为 2.5%。

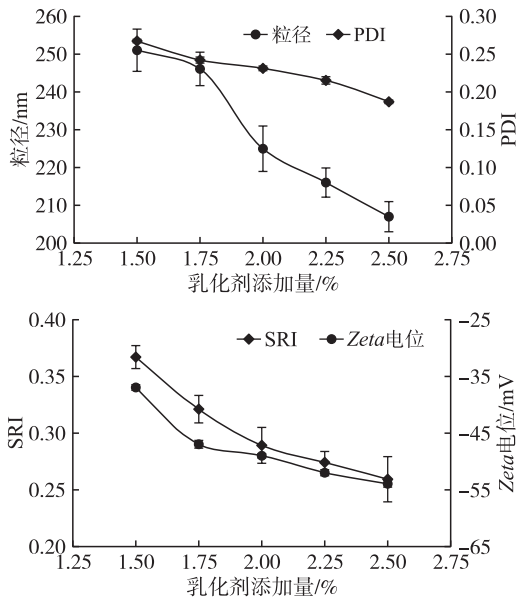


图3 乳化剂添加量对乳液粒径、PDI、Zeta电位和SRI的影响

2.2.4 南瓜籽油质量分数的影响

在乳化剂添加量2.5%、均质压力50 MPa、均质次数5次的条件下,考察南瓜籽油质量分数对乳液粒径、PDI、Zeta电位、SRI的影响,结果见图4。

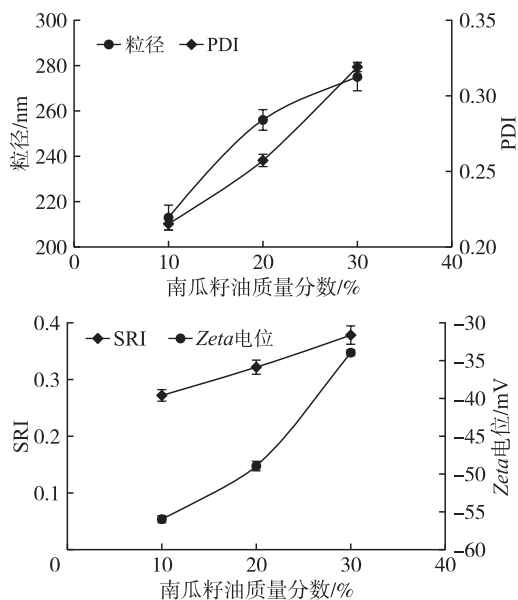


图4 南瓜籽油质量分数对乳液粒径、PDI、Zeta电位和SRI的影响

由图4可知,随着南瓜籽油质量分数的增大,南瓜籽油乳液的粒径、PDI、SRI和Zeta电位都上升。原因可能是当南瓜籽油质量分数增大时,由于乳化剂是定量的,因此为了可以乳化更多的油脂,就需要增大其乳化的油滴的体积,也就降低了油滴与水相的接触面积,最终使得乳液的粒径变大,且乳液的稳定性降低^[15-16]。在南瓜籽油质量分数为10%时,乳液的粒径、PDI、SRI和Zeta电位都最小,此时的乳

液是最稳定的。因此,最佳的南瓜籽油质量分数为10%。

单因素试验结果表明:南瓜籽油乳液最佳制备工艺条件为均质压力50 MPa、均质次数5次、乳化剂添加量2.5%、南瓜籽油质量分数10%,在最佳条件下,南瓜籽油乳液的粒径为 (213.33 ± 5.60) nm, PDI为 0.215 ± 0.002 , Zeta电位为 (-56.80 ± 0.66) mV, SRI为 0.27 ± 0.02 ,此时的乳液具备良好的分散性和稳定性。

2.3 南瓜籽油乳液的物理稳定性(见图5)

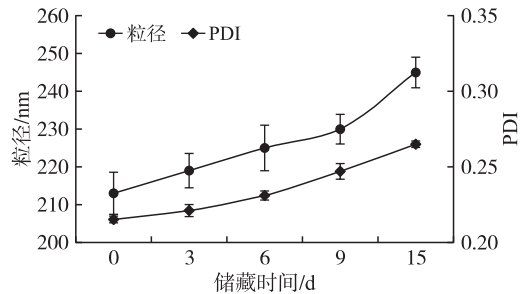


图5 储藏时间对乳液粒径、PDI的影响

南瓜籽油乳液在室温下储藏15 d,并未出现分层情况。由图5可以看出,随着储藏时间的延长,乳液中的小粒径液滴缓慢地聚结成为粒径更大的液滴,粒径增大,乳液的稳定性降低。但在室温下储藏15 d,乳液的PDI均在0.3以下,说明乳液可以保持较为稳定的物理特性。

2.4 南瓜籽油乳液的氧化稳定性(见图6)

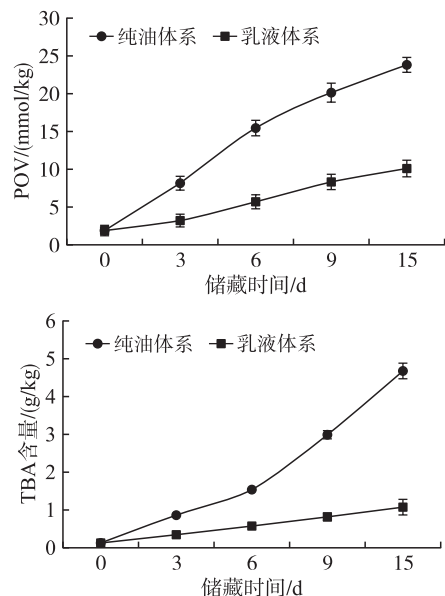


图6 南瓜籽油和南瓜籽油乳液的POV与TBA含量

由图6可知,随储藏时间延长,南瓜籽油乳液和南瓜籽油的POV和TBA含量均增加,但南瓜籽油乳液的POV与TBA含量明显低于南瓜籽油。这一结果与郭永生等^[10]的研究结果一致。可能是由于

乳液体系中南瓜籽油被乳化剂包埋在了液滴中间,从而减少了其与氧气以及促氧化物质的接触;而且南瓜籽油中还含有一定的天然抗氧化剂生育酚,生育酚作为亲脂性的抗氧化剂也许在水包油型体系中能更好地发挥作用,从而有效延缓了南瓜籽油的氧化。

3 结论

以南瓜籽油作为油相,乳清分离蛋白作为乳化剂,应用高压均质法制备南瓜籽油乳液。探究了均质次数、均质压力、南瓜籽油质量分数以及乳化剂添加量对乳液粒径、PDI、Zeta 电位以及 SRI 的影响。结果表明:南瓜籽油乳液最佳制备工艺条件为均质压力 50 MPa、均质次数 5 次、乳化剂添加量 2.5%、南瓜籽油质量分数 10%,在最佳工艺条件下,南瓜籽油乳液的粒径为 (213.33 ± 5.60) nm, PDI 为 0.215 ± 0.002 , Zeta 电位为 (-56.80 ± 0.66) mV, SRI 为 0.27 ± 0.02 ,乳液具备良好的分散性和稳定性。南瓜籽油乳液在室温下储藏 15 d 内能保持良好的物理特性和氧化稳定性。乳液的包埋作用减少了南瓜籽油与水以及空气的接触,还降低了其分子的运动性,从而有效地降低了南瓜籽油的氧化速率。

参考文献:

- [1] MONTESANO D, BLASI F, SIMONETTI M S, et al. Chemical and nutritional characterization of seed oil from *Cucurbita maxima* L. (var. Berrettina) pumpkin[J/OL]. Foods, 2018, 7(3):30[2020-10-09]. <https://doi.org/10.3390/foods7030030>.
- [2] MÜNGER L H, BOULOS S, NYSTRÖM L. UPLC-MS/MS based identification of dietary sterol glucosides by investigation of corresponding free sterols[J/OL]. Front Chem, 2018, 6:342[2020-10-09]. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00342>.
- [3] FALKEBORG M, GUO Z. Dodecyl succinylated alginate (DSA) as a novel dual-function emulsifier for improved fish oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocoll, 2015, 46: 10-18.
- [4] HUCK-IRIART C, RINÓN-CARDONA J A, HERRERA M L. Stability of whey protein concentrate/sunflower oil emulsions as affected by sucrose and xanthan gum[J]. Food Bioprocess Tech, 2014, 7(9): 2646-2656.
- [5] LANG Y, GILLIES G, PATEL H, et al. Physical stability, microstructure and rheology of sodium-caseinate-stabilized emulsions as influenced by protein concentration and non-adsorbing polysaccharides[J]. Food Hydrocoll, 2013, 36(2): 245-255.
- [6] CUI Z, KONG X, CHEN Y, et al. Effects of rutin incorporation on the physical and oxidative stability of soy protein-stabilized emulsions[J]. Food Hydrocoll, 2014, 41(20): 1-9.
- [7] 宋江峰. 多糖对蛋白质乳浊液稳定性影响机理研究[J]. 粮食与油脂, 2008(9): 1-3.
- [8] 陈先鑫. 不同抗氧化剂对蛋白乳液稳定性及油脂体外消化特性影响的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2016.
- [9] 张轶, 刘昀, 任海伟. 马铃薯蛋白糖基化改性对其乳化性能影响的研究[J]. 粮油加工, 2015(8):52-55.
- [10] 郭永生, 马传国, 刘君, 等. 美藤果油水包油型乳液的制备及其稳定性研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 23-28.
- [11] MEI L, MCCLEMENTS D J, WU J, et al. Iron-catalyzed lipid oxidation in emulsion as affected by surfactant, pH and NaCl[J]. Food Chem, 1998, 61(3):307-312.
- [12] 黄剑钊, 黎攀, 许锦伟, 等. 美藤果油纳米乳液的制备及稳定性研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(11): 216-222.
- [13] 吴婉仪, 李璐, 解新安, 等. 基于响应面法构建虾青素纳米乳液[J]. 食品工业科技, 2018, 39(10): 204-210.
- [14] 李杨, 胡森, 谢凤英, 等. 超高压均质对紫苏油纳米乳液稳定性的影响[J]. 农业机械学报, 2018, 49(8): 381-387.
- [15] 杨贵妃, 杨柳, 钟金锋, 等. 超声均质法制备以乳清蛋白-OA 变性淀粉为乳化剂的纳米乳液[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(12):169-175.
- [16] 綦玉曼, 寻崇荣, 车佳玲, 等. 薄荷油纳米乳液的制备及其性质分析[J]. 食品科学, 2019, 40(10):29-35.