

3种水包油型 β -胡萝卜素乳液的 稳定性和消化特性

姚弘彬¹, 伍文彬^{1,2}, 陈涛¹, 李想¹, 胡蒋宁¹, 朱雪梅¹

(1. 大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连116034; 2. 南昌大学
生命科学与食品工程学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 南昌330047)

摘要:为提高 β -胡萝卜素稳定性及生物利用率,以乳清蛋白、阿拉伯胶、卵磷脂为乳化剂,大豆油为油相,制备了3种水包油型 β -胡萝卜素乳液,研究在不同盐离子浓度、pH和温度下,3种乳液的稳定性、 β -胡萝卜素保留率以及体外消化特性。结果表明:相比于卵磷脂乳液,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液在不同盐离子浓度下均具有较好的物理稳定性;乳清蛋白乳液在pH 5.0的条件下极不稳定,会出现明显的分层; β -胡萝卜素在酸性条件下会加速降解;温度显著影响乳液的氧化,乳清蛋白乳液氧化程度较阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液低,且对 β -胡萝卜素的保护能力更高,体外模拟消化研究显示消化率最高的为阿拉伯胶乳液,其次为乳清蛋白乳液,卵磷脂乳液最低,且阿拉伯胶乳液可以减缓 β -胡萝卜素在消化过程中的降解。

关键词:水包油型乳液; β -胡萝卜素;卵磷脂;乳清蛋白;阿拉伯胶

中图分类号:TS202.3;O69 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)06-0039-08

Stability and digestive characteristics of three β -carotene oil-in-water emulsions

YAO Hongbin¹, WU Wenbin^{1,2}, CHEN Tao¹, LI Xiang¹,
HU Jiangning¹, ZHU Xuemei¹

(1. National Engineering Research Center of Seafood, School of Food Science and Technology,
Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. State Key Lab of Food
Science and Technology, College of Life Science and Food Engineering,
Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: In order to improve the stability and bioavailability of β -carotene, with whey protein, lecithin and gum Arabic as emulsifier, soybean oil as oil phase, three β -carotene oil-in-water emulsions were prepared. The stability, β -carotene retention and in vitro digestive characteristics of emulsions were studied. The results showed that compared with lecithin emulsions, whey protein and gum Arabic emulsions had good physical stabilities under different salt ionic concentrations. The whey protein emulsion was extremely unstable at pH 5.0, and obvious stratification occurred. The degradation of β -carotene accelerated under acidic conditions. In addition, the temperature significantly affected the oxidation of the emulsions. The oxidation degree of the whey protein emulsion was lower than the gum

Arabic and lecithin emulsions, the β -carotene retention of whey protein emulsion was higher. In vitro simulated digestion studies showed that the order of digestibility of three emulsions was: gum Arabic emulsion > whey protein emulsion > lecithin emulsion. Among these, gum Arabic emulsion could slow down the degradation of β -

收稿日期:2022-04-20;修回日期:2023-04-03

基金项目:国家自然科学基金面上项目(32172208)

作者简介:姚弘彬(1997),女,硕士研究生,研究方向为食品科学(E-mail) yaohongbin0521@163.com;伍文彬(1994),男,硕士研究生,研究方向为油脂及蛋白质工程(E-mail) 751821309@qq.com。姚弘彬与伍文彬同为第一作者。

通信作者:朱雪梅,副教授,博士(E-mail)5103725@qq.com。

carotene during digestion.

Key words: oil-in-water emulsion; β -carotene; lecithin; whey protein; gum Arabic

β -胡萝卜素是一种广泛存在于自然界中的四萜烯类化合物,是一种重要的类胡萝卜素。作为膳食中重要的维生素 A 来源, β -胡萝卜素在抗肿瘤、调节脂肪代谢、抗衰老^[1-2]、抗氧化^[3-4]、提高机体免疫力、促进胚胎发育以及维持视力^[5]等方面具有显著生理作用。 β -胡萝卜素结构极不稳定,在光、氧、自由基、金属离子和高温等条件下,容易出现降解和异构化等,导致其活性降低^[6],另外, β -胡萝卜素难溶于水,这在很大程度上限制了其在食品、医药和化工领域的应用。水包油型乳液可以防止活性物质降解及异构化,从而提高活性物质的生物利用率。水包油型乳液可以将 β -胡萝卜素包封在乳液的核心,提高 β -胡萝卜素的稳定性,并将其定向运输至指定的位置,提高其生物利用率。易江^[7]研究发现,在体外模拟人体胃肠消化过程中,随着乳液粒径的减小,乳液油滴的消化度和消化速率逐渐增加, β -胡萝卜素的体外生物释放率也呈现升高趋势。另外, β -胡萝卜素在体外乳液消化的过程中较稳定,未发生降解的现象。因此,设计合适的水包油型乳液有助于提高 β -胡萝卜素的稳定性和生物利用率。

水包油型乳液中的油相一般为脂类物质,其水溶性很差,一般需要表面活性剂来降低其界面张力,稳定油水界面。介于油相和水相界面的表面活性剂在很大程度上决定了乳液的稳定性。食品领域中常用的乳化剂主要有 3 类:小分子表面活性剂、蛋白类乳化剂和多糖类乳化剂^[8]。这 3 类乳化剂由于分子大小、结构等的差异,所制备的水包油型乳液稳定性有很大的差异。卵磷脂、乳清蛋白和阿拉伯胶均为天然的表面活性剂,具有较强的乳化性,被广泛应用于食品药品工业中。因此,本文选取这 3 种乳化剂制备 β -胡萝卜素水包油型乳液,研究 3 种乳液的稳定性、 β -胡萝卜素的保留率和消化特性,以期开发基于 β -胡萝卜素的功能食品提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆油、 β -胡萝卜素、乳清蛋白、阿拉伯胶、卵磷脂,北京宝希迪科技有限公司;乙醇、正己烷、异辛烷、异丙醇、甲醇、丁醇(均为分析纯),大连博诺有限公司。

Panda PLUS2000 型高压均质机;Niconmp380/

ZLS 激光纳米粒度分布仪;UV2400 紫外可见分光光度计;恒温振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 水包油型乳液的制备

乳清蛋白乳液(WPI)和阿拉伯胶乳液(GA)的制备:参考 Shao 等^[1]的方法并作适当修改。称取一定量的乳清蛋白和阿拉伯胶分别溶解在 10 mmol/L 磷酸缓冲液中,在室温下磁力搅拌 4 h,充分溶解后在 4℃下水化 12 h,分别配制成 1 g/L 的乳清蛋白和阿拉伯胶水溶液,称取一定量 β -胡萝卜素充分溶解在大豆油中,得油相,并将油相缓慢加入到水溶液中,用高速分散机在 12 000 r/min 条件下分散 2 min,形成粗乳液。用高压均质机在 60 MPa 下对粗乳液均质 3 个循环,得到大豆油体积分数为 10%、 β -胡萝卜素质量分数为 0.025%、乳清蛋白和阿拉伯胶质量分数均为 0.9% 的乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液。向乳液中加入 0.02% 的叠氮钠抗菌剂,再用锡箔纸包裹,避光 4℃保存待用。

卵磷脂乳液(LEC)的制备:将卵磷脂、大豆油和 β -胡萝卜素按照一定比例混合溶解,然后与 10 mmol/L 磷酸缓冲液以一定的比例混合,在 60 MPa 下均质 3 个循环,得到大豆油体积分数 10%、 β -胡萝卜素质量分数 0.025%、卵磷脂的质量分数 0.9% 的卵磷脂乳液。向乳液中加入 0.02% 的叠氮钠充当抗菌剂,用锡箔纸包裹,避光 4℃保存待用。

1.2.2 乳液稳定性测定

盐离子浓度的影响:向制备的新鲜乳液中加入 NaCl,使样品中 NaCl 的最终浓度分别为 0、0.1、0.3、0.5 mol/L,检测平均粒径、Zeta 电位和 β -胡萝卜素含量;在室温下贮藏 30 d 后,再次对乳液平均粒径、Zeta 电位和 β -胡萝卜素含量进行检测。

pH 的影响:将制备的新鲜乳液用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 分别调节 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,然后检测平均粒径、Zeta 电位和 β -胡萝卜素含量;在室温下贮藏 30 d 后,再次对乳液平均粒径、Zeta 电位和 β -胡萝卜素含量进行检测。

温度的影响:将制备的新鲜乳液放置在密闭的小瓶中,分别在 25、45、60℃黑暗烘箱中放置 8 d,每 2 d 测定 β -胡萝卜素含量、过氧化值(POV)和硫代巴比妥酸值(TBARS)。

1.2.3 乳液平均粒径和 Zeta 电位的测定

用蒸馏水将乳液稀释 50 倍后,采用 Nicomp 380/ZLS 激光纳米粒度分布仪测定其粒度和 Zeta 电位。

1.2.4 β -胡萝卜素保留率的测定

取 1 mL 乳液于容器中,加入 3 mL 乙醇和正己烷混合液(体积比 1:2),旋涡振荡 45 s,取上层,下层重复萃取 2 次,合并 3 次上层萃取液,用紫外可见分光光度计测量其在 450 nm 波长处的吸光度^[9],代入以 β -胡萝卜素质量浓度(x)为横坐标,吸光度(y)为纵坐标绘制的标准曲线方程 $[y = 2.501 1x + 0.005 3(R^2 = 0.995 6)]$ 中,计算 β -胡萝卜素的含量。 β 胡萝卜素保留率以不同条件下乳液中的 β -胡萝卜素含量测定值与乳液中 β -胡萝卜素的初始加入量的比值表示。

1.2.5 POV 的测定

POV 的测定采用硫氰化铁法,参考 Kargar^[2]、Zhao^[10] 等方法,并稍作修改。取 1 mL 乳液于离心管中,加入 5 mL 异辛烷和异丙醇混合液(体积比 2:1),充分振荡 30 s,离心(3 500 $\times g$, 2 min),取有机层(上层清液)200 μ L,然后再加入 20 μ L 3.94 mol/L 的硫氰酸钾和 20 μ L 二价铁离子溶液(0.132 mol/L 氯化钡和 0.144 mol/L 硫酸亚铁以质量比 1:1 混合,过 0.22 μ m 滤膜),用甲醇与丁醇混合液(体积比 2:1)定容到 5 mL,避光反应 20 min 后,于 510 nm 波长下测吸光度,代入以 Fe^{3+} 浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制的标准曲线方程中计算乳液的 POV。

1.2.6 TBARS 的测定

TBARS 的测定参考 Zhao 等^[10] 的方法并作适当修改。硫代巴比妥酸(TBA)试剂的配制:0.375 g TBA、15 g 三氯乙酸、1.76 mL 12 mol/L HCl、82.9 mL 去离子水充分混合。将 0.6 mL 乳液、2 mL TBA 试剂和 1 mL 去离子水充分混合,沸水浴 25 min,冷却,2 500 r/min 离心 20 min,室温放置 15 min,上层清液用 0.22 μ m 水系膜过滤,在 532 nm 波长处测定滤液的吸光度,代入 1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准

曲线方程得出乳液的 TBARS。

1.2.7 乳液体外模拟消化特性的测定

体外模拟消化特性测定参照徐丽青^[11] 的方法,并作适度修改。

胃消化:准确称量 0.32 g 胃蛋白酶和 0.2 g NaCl,均匀混合,用 10 mmol/L 硫酸缓冲溶液定容到 100 mL 的容量瓶中,用 1.0 mol/L 的 HCl 将其 pH 调节为 2.0,得到模拟胃液。分别量取 10 mL 乳液于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 模拟胃液均匀混合,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 1.0 mol/L 的 HCl 将混合液的 pH 调至 2.0,整个过程在 37 $^{\circ}C$ 恒温水浴和 200 r/min 磁力搅拌的条件下运行。模拟胃消化时间为 0.5 h。

肠消化:胃消化后,消化液在室温下冷却,并用 0.1 mol/L NaOH 将其 pH 调为 7.0。取 10 mL 乳液按照顺序依次加入 8 mL 48.5 mg/mL 胆盐溶液、2 mL 750 mmol/L $CaCl_2$ 溶液、10 mL 12 mg/mL 胰脂肪酶溶液,均匀混合,并持续加入 0.1 mol/L 的 NaOH 稳定 pH 为 7.0,在消化过程中记录加入 NaOH 的量。整个模拟肠消化过程控制温度在 37 $^{\circ}C$ 和磁力搅拌转速为 200 r/min,整个消化过程持续 1.5 h。

体外消化率用游离脂肪酸释放率表示,按公式(1)计算。

$$Y = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 1\,000}{W_{oil}} \quad (1)$$

式中: Y 为体外消化率; V_{NaOH} 为 NaOH 的消耗量; C_{NaOH} 为 NaOH 的浓度;1 000 为换算分子质量; W_{oil} 为大豆油的质量。

1.2.8 数据分析

所有实验均重复 3 次,采用 Origin 9.5 和 SPSS 16.0 对实验数据进行统计分析。样品平均值之间的差异性通过 Duncan 法比较($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 盐离子浓度对乳液物理稳定性的影响

盐离子浓度对 3 种乳液平均粒径和 Zeta 电位的影响分别见表 1 和表 2。

表 1 盐离子浓度对乳液平均粒径的影响

乳液	贮藏时间/d	平均粒径/nm			
		0 mol/L	0.1 mol/L	0.3 mol/L	0.5 mol/L
WPI	0	246.00 \pm 2.94	174.00 \pm 94.84	248.67 \pm 2.36	245.67 \pm 0.47
	30	249.67 \pm 6.65	302.33 \pm 15.46	511.33 \pm 12.26	433.33 \pm 14.73
GA	0	318.00 \pm 7.26	426.00 \pm 7.79	464.33 \pm 9.81	444.33 \pm 7.85
	30	347.00 \pm 6.98	523.33 \pm 8.99	640.67 \pm 8.01	638.00 \pm 16.67
LEC	0	1 184.33 \pm 53.70	1 417.67 \pm 148.43	1 456.00 \pm 161.01	1 290.67 \pm 97.52
	30	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检测。下同

由表 1 可知,乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液的初始平均粒径分别为 (246.00 ± 2.94) nm、 (318.00 ± 7.26) nm 和 (1184.33 ± 53.70) nm,一般来说,乳液粒径越小,乳液的稳定性越强,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液的平均粒径较小,说明这 2 种乳液的物理稳定性较强。在加入 NaCl 后,乳清蛋白乳液的粒径没有出现明显增加的现象,而阿拉伯胶和卵磷脂乳液粒径均出现了不同程度的增加。经过 30 d 常温贮藏,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液

平均粒径均出现增大的现象,但没有明显的分层;而卵磷脂乳液则出现了分层现象,无法测定其粒径大小。这表明随着贮藏时间的延长,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液发生了轻微的聚集或者絮凝,导致乳液的平均粒径增大;同时卵磷脂乳液由于乳滴之间的相互排斥力并不足以克服乳滴之间的相互吸引,从而导致絮凝、聚集和重力沉降等现象发生,导致乳液分层。

表 2 盐离子浓度对乳液 Zeta 电位的影响

乳液	贮藏时间/d	Zeta 电位/mV			
		0 mol/L	0.1 mol/L	0.3 mol/L	0.5 mol/L
WPI	0	-36.81 ± 1.09	-32.54 ± 0.85	-25.41 ± 0.40	-20.79 ± 0.55
	30	-37.08 ± 0.36	-25.71 ± 0.04	-21.35 ± 1.06	-20.63 ± 0.79
GA	0	-32.42 ± 1.44	-24.18 ± 0.29	-20.99 ± 0.42	-15.99 ± 0.69
	30	-34.31 ± 0.97	-21.56 ± 0.86	-19.28 ± 0.45	-14.27 ± 0.49
LEC	0	-29.24 ± 0.96	-22.97 ± 0.51	-19.00 ± 0.46	-16.49 ± 0.75
	30	-31.98 ± 0.49	-21.89 ± 0.54	-19.17 ± 0.37	-18.30 ± 0.95

由表 2 可知,新鲜制备的乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液的 Zeta 电位分别为 (-36.81 ± 1.09) mV、 (-32.42 ± 1.44) mV 和 (-29.24 ± 0.96) mV。研究表明,乳液的 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV 表明乳液的稳定性较强,乳滴之间的静电排斥力较强,可以防止乳滴发生聚集等失稳现象^[12]。当乳液中 NaCl 的浓度从 0 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时,乳液的 Zeta 电位的绝对值均出现了不同程度的下降,这是由于在乳液中加入盐离子后,乳滴表面的电荷会被屏蔽掉,并且随着盐离子浓度的增加,静电屏蔽效应更加明显,Zeta 电位的绝对值降低。乳滴之间的静电排斥力下降,最终导致整个乳

液体系的稳定性下降,乳滴的聚集或者絮凝等失稳现象加剧,表现为平均粒径增加^[11],这与表 1 所得出的结论一致。贮藏 30 d 后,添加 NaCl 的乳液 Zeta 电位绝对值总体呈降低趋势,这可能是因为在贮藏过程中,由于布朗运动导致乳液发生了絮凝、聚集或者重力沉降等失稳现象,乳液表面积减小,表面电荷量减少,进而导致表面电位降低^[13]。

2.2 盐离子浓度对乳液中 β -胡萝卜素保留率的影响

盐离子浓度对 β -胡萝卜素保留率的影响如图 1 所示。

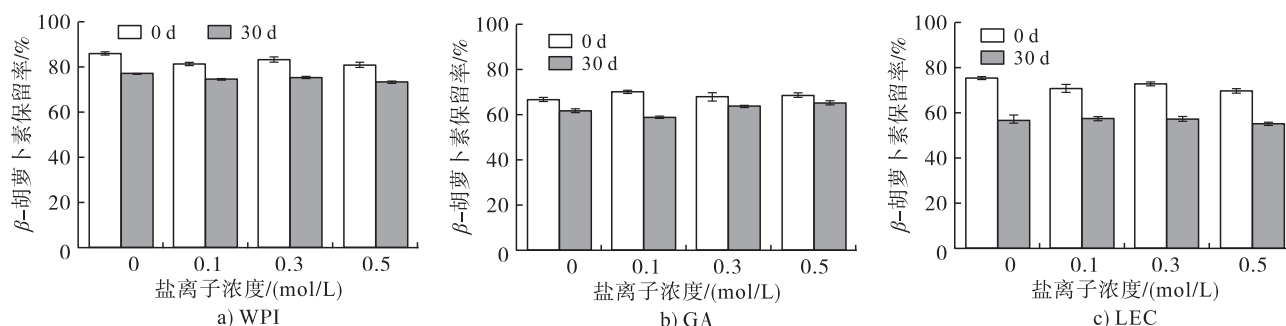


图 1 盐离子浓度对乳液中 β -胡萝卜素保留率的影响

由图 1 可知,在未添加盐离子时,乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液对 β -胡萝卜素的保留率分别为 $(86.36 \pm 0.35)\%$ 、 $(66.64 \pm 0.89)\%$ 和 $(75.70 \pm 0.46)\%$ 。可见乳清蛋白乳液和卵磷脂乳液对于 β -胡萝卜素的保留率均比阿拉伯胶乳液

要高。这可能有两方面的原因:一是乳清蛋白乳液具有较高的乳化能力,形成的粒径较小,对 β -胡萝卜素的包封能力较强;二是卵磷脂作为一种脂溶性的乳化剂,对 β -胡萝卜素具有较好的溶解能力,因此在形成乳液的过程中会有更多的 β -胡萝卜素被

包封进去。同时也观察到在3种乳液体系中, β -胡萝卜素对盐离子较为稳定,随着盐离子浓度的增大并未出现明显的 β -胡萝卜素降解现象。在贮藏30 d后,所有乳液中的 β -胡萝卜素保留率均降低,这说明在贮藏过程中,乳液中的 β -胡萝卜素均出现了降解,但乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液中 β -胡萝卜素保留率的降低程度均低于卵磷脂乳液,这可

能是因为乳清蛋白和阿拉伯胶均为天然高分子乳化剂,在形成乳液的过程中,会在油滴表面形成一层厚而致密的膜,可能会阻止离子与 β -胡萝卜素的接触。

2.3 pH对乳液物理稳定性的影响

pH对3种乳液平均粒径和Zeta电位的影响分别见表3和表4。

表3 pH对乳液平均粒径的影响

乳液	贮藏时间/d	平均粒径/nm				
		pH 3.0	pH 5.0	pH 7.0	pH 9.0	pH 11.0
WPI	0	255.33 ± 7.76	ND	246.00 ± 2.94	242.67 ± 2.49	245.33 ± 4.78
	30	562.33 ± 7.76	ND	249.67 ± 6.65	305.33 ± 7.76	300.67 ± 11.47
GA	0	529.67 ± 3.86	354.00 ± 5.89	318.00 ± 7.26	330.00 ± 1.63	326.67 ± 6.18
	30	627.00 ± 11.22	425.67 ± 3.30	347.00 ± 6.98	451.00 ± 3.74	782.33 ± 6.02
LEC	0	1 238.07 ± 95.13	1 281.67 ± 110.86	1 184.33 ± 53.70	1 370.33 ± 40.84	1 351.00 ± 60.94
	30	ND	ND	ND	ND	ND

由表3可知:乳清蛋白乳液在pH为3.0、7.0、9.0、11.0时,平均粒径相差不大,表明乳清蛋白乳液在这些pH条件下较为稳定;但是在pH为5.0时,乳液很快发生明显的分层现象,这可能是由于pH 5.0接近乳清蛋白的等电点。阿拉伯胶乳液在pH为3.0的环境下,平均粒径明显大于其他pH下的,这可能是因为pH为3.0时,与乳滴带相反电荷的离子吸附到乳滴表面,乳滴之间的静电斥力使乳液发生絮凝或聚集。卵磷脂乳液的粒径在pH 7.0

时最小,其他pH下则均较大。贮藏30 d后,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液的平均粒径均出现了不同程度的增大,而卵磷脂乳液出现了明显的分层现象。卵磷脂乳液出现分层可能有两个原因:一是由于卵磷脂的乳化效果较差,形成的乳液粒径较大,重力沉降机制导致乳液分层^[14];二是在不同pH下,与乳液带相反电荷的离子吸附到乳滴表面,乳滴之间的静电斥力导致乳液稳定性下降^[15]。

表4 pH对乳液Zeta电位的影响

乳液	贮藏时间/d	Zeta 电位/mV				
		pH 3.0	pH 5.0	pH 7.0	pH 9.0	pH 11.0
WPI	0	24.23 ± 0.54	-13.14 ± 0.38	-36.81 ± 1.09	-43.17 ± 0.99	-43.27 ± 1.22
	30	18.47 ± 0.39	-10.90 ± 0.35	-37.08 ± 0.36	-40.54 ± 0.31	-38.76 ± 0.62
GA	0	-13.16 ± 0.69	-20.96 ± 0.51	-32.42 ± 1.44	-34.51 ± 2.75	-32.68 ± 0.91
	30	-10.75 ± 0.45	-20.79 ± 0.41	-34.31 ± 0.97	-32.89 ± 1.25	-30.90 ± 1.18
LEC	0	-46.29 ± 0.15	-33.00 ± 0.54	-29.24 ± 0.96	-29.31 ± 0.59	-29.71 ± 0.17
	30	-45.71 ± 0.71	-30.81 ± 0.55	-31.98 ± 0.49	-30.83 ± 0.59	-31.58 ± 0.86

由表4可知,在pH为3.0时,乳清蛋白乳液带正电荷,在pH大于或等于5.0时,乳清蛋白乳液带负电荷,且随着pH的增大,所带的负电荷增多,当pH由9.0增加到11.0时,乳液的Zeta电位没有明显增加,而贮藏30 d的乳清蛋白乳液的Zeta电位在pH为11.0时出现负电荷减少的现象。这可能是因为不同的pH会对乳清蛋白的结构产生影响,从而影响其乳化活性。阿拉伯胶乳液在所有pH条件下均带负电荷,并且随着pH的增加,乳液Zeta电位的绝对值基本上呈现增加的趋势,这表明

阿拉伯胶乳液的物理稳定性较强。卵磷脂乳液在所有pH下均带负电荷,并且在pH为5.0、7.0、9.0、11.0时Zeta电位均在-30 mV附近,说明该pH范围对乳液的表面电位没有很大的影响;然而pH为3.0时乳液的电位为(-46.29 ± 0.15) mV,这可能是由于与表面电荷带相同电荷的离子被吸附到了乳滴表面。经过30 d的贮藏之后,所有pH下的3种乳液电位均没有发生明显的变化,说明在贮藏过程中,乳液的平均粒径增大并不是因为表面电位引起的。

2.4 pH 对乳液中 β -胡萝卜素保留率的影响

pH 对 β -胡萝卜素保留率的影响如图 2 所示。

由图 2 可知,不同 pH 下,3 种新鲜乳液中 β -胡萝卜素的保留率变化不大,说明 pH 对 β -胡萝卜素降解的影响较小。乳清蛋白乳液在 pH 为 11.0 时贮藏 30 d 之后 β -胡萝卜素基本没有出现降解现象,而在其他 pH 条件下,贮藏 30 d 后 β -胡萝卜素保留率均有一定程度的降低。这可能有两方面的原因:一是乳清蛋白乳液在碱性环境下对 β -胡萝卜素具有一定的保护效果;二是 β -胡

萝卜素自身在碱性环境下稳定性较强^[16]。而阿拉伯胶乳液在贮藏 30 d 后,所有 pH 下乳液的 β -胡萝卜素保留率均降低,说明 β -胡萝卜素在贮藏过程中发生了降解,可见阿拉伯胶乳液对 β -胡萝卜素没有明显的保护作用。卵磷脂乳液在贮藏 30 d 后, β -胡萝卜素均出现了不同程度的降解,且 β -胡萝卜素保留率随 pH 的升高而增大。有研究表明 β -胡萝卜素在碱性环境中比在酸性环境中更稳定^[17],酸性环境能加速 β -胡萝卜素的降解,这与本实验结果一致。

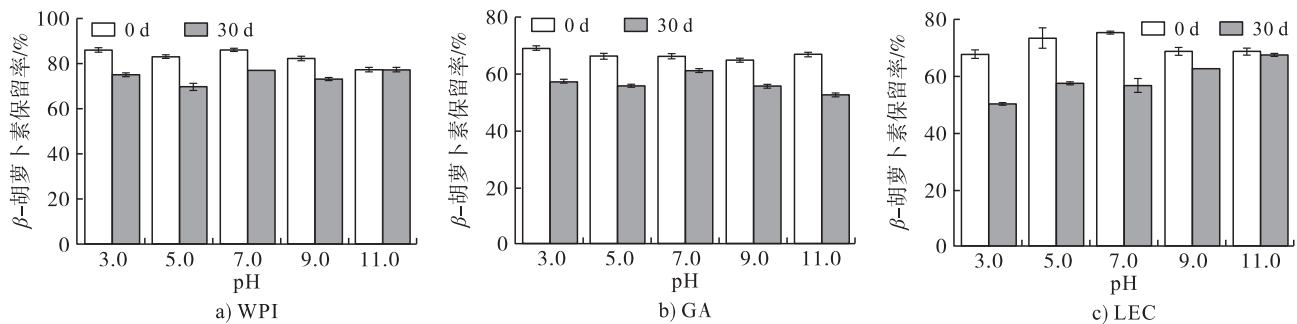


图 2 pH 对乳液中 β -胡萝卜素保留率的影响

综上,pH 对贮藏过程中 β -胡萝卜素的降解具有显著的影响,乳清蛋白乳液对 β -胡萝卜素具有一定的保护作用,而阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液对 β -胡萝卜素的保护作用有限。

2.5 温度对乳液氧化稳定性的影响

不同温度下 3 种乳液贮藏过程中的氧化稳定性 (POV 和 TBARS) 如图 3 所示。

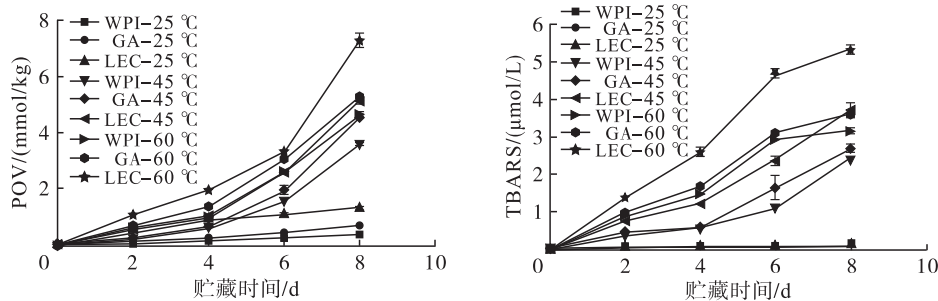


图 3 不同温度下乳液在贮藏过程中的氧化稳定性

脂质的初级氧化产物通过 POV 来表示。由图 3 可看出,在贮藏温度为 25 °C 时,在 8 d 贮藏过程中乳清蛋白乳液 POV 没有明显的增高,表明乳清蛋白乳液在 25 °C 时初级氧化产物产生较少,这可能是由于乳清蛋白自身具有一定的抗氧化性能,可以清除少量自由基,而且乳清蛋白乳液乳滴表面会有一层厚而致密的保护层,可以隔绝助氧化因子或者自由基。贮藏温度为 25 °C 时,阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液 POV 在贮藏期间均轻微地增加,其中卵磷脂乳液 POV 增加的幅度更大。当贮藏温度为 45 °C 和 60 °C 时,3 种乳液的 POV 均出现了明显的增加,储藏时间越长,POV 越高,表明在贮藏过程中,乳液的初级

氧化产物不断产生。3 种乳液在相同温度下的 POV 大小顺序为卵磷脂乳液 > 阿拉伯胶乳液 > 乳清蛋白乳液,可见乳清蛋白乳液的抗氧化效果最好。

由图 3 还可知,在 25 °C 贮藏过程中,乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液的 TBARS 均没有出现明显的增高,说明在 25 °C 贮藏过程中,乳液氧化主要产生初级氧化产物,极少产生次级氧化产物。在 45 °C 和 60 °C 贮藏过程中,3 种乳液的 TBARS 出现了不同程度的升高,可见在较高温度时,油脂持续产生了次级氧化产物,3 种乳液在相同温度下的 TBARS 的大小顺序为卵磷脂乳液 >

阿拉伯胶乳液 > 乳清蛋白乳液, 与 POV 的结果一致。

乳液的 POV 和 TBARS 反映了乳液中油脂的氧化程度, 油脂作为 β -胡萝卜素的载体, 其氧化会影响 β -胡萝卜素的降解。在 25 °C 贮藏 8 d 时, POV 和 TBARS 均处于较低的位置, 说明 25 °C 时乳液氧化程度较低, 而在 45 °C 和 60 °C 贮藏时, POV 和 TBARS 均明显增加, 说明乳液的氧化程度明显升高。

2.6 温度对乳液中 β -胡萝卜素保留率的影响

不同温度下 3 种乳液贮藏过程中的 β -胡萝卜素保留率如图 4 所示。

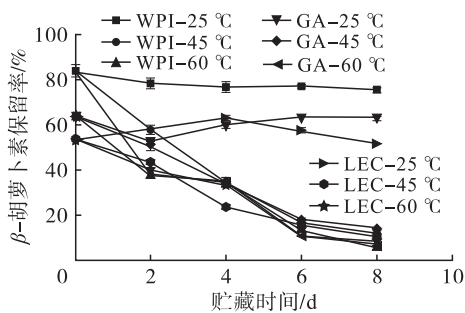


图 4 不同温度下乳液贮藏过程中的 β -胡萝卜素保留率

由图 4 可知: 在 25 °C 下, 乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液在贮藏 8 d 后仍有较高的 β -胡萝卜素保留率, 表明 25 °C 贮藏过程中, β -胡萝卜素降解程度较小, 这可能是因为乳液体系条件较为温和, 乳液氧化程度较低, 对 β -胡萝卜素的热氧化降解程度较低; 另外由于乳清蛋白乳液对 β -胡萝卜素的包封率较高, 在贮藏 8 d 后, 乳清蛋白乳液中的 β -胡萝卜素含量仍然显著高于卵磷脂乳液和阿拉伯胶乳液的。3 种乳液在 45 °C 和 60 °C 下贮藏时, β -胡萝卜素保留率均急剧下降, 到贮藏 8 d 时, 乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液在 45 °C 和 60 °C 中 β -胡萝卜素保留率分别只有 10.34%、3.97%、11.83%、5.81% 和 8.26%、6.71%。说明当温度为 45 °C 和 60 °C 时, 3 种乳液对 β -胡萝卜素的保护效果不理想。可见在较高温度时, 水包油型乳液体系不足以防止 β -胡萝卜素氧化降解。结合 2.5 可知, β -胡萝卜素保留率与乳液体系的氧化程度密切相关, 可通过设计合适的水包油型乳液结构, 减缓乳液体系发生氧化, 从而提高 β -胡萝卜素的保留率。

2.7 乳液的消化特性

2.7.1 体外消化率

图 5 为 3 种乳液模拟肠消化的体外消化率。

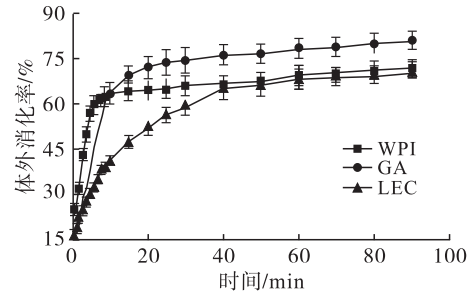


图 5 3 种乳液模拟肠消化的体外消化率

由图 5 可知, 3 种乳液在模拟肠消化 20 min 游离脂肪酸被快速释放出来, 这是因为胰脂肪酶水解乳液中的甘油三酯, 产生大量的甘油二酯、甘油一酯和游离脂肪酸。而 20 ~ 90 min 时游离脂肪酸增长较为缓慢, 表明乳液的消化主要集中在肠消化前期, 这与 Singh 等^[18]的研究结果一致。在乳液消化前期, 乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液的体外消化速率比卵磷脂乳液快, 这是因为乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液具有较小的粒径, 粒径越小, 乳滴的比表面积越大, 乳液油滴界面上可吸附的物质会有所减少, 界面的厚度减小, 与胰脂肪酶的接触更加充分, 消化速率越快。在模拟肠消化 90 min 后, 乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液的消化率分别为 (71.64 ± 2.87)%、(80.67 ± 3.32)% 和 (69.9 ± 3.97)%, 其中阿拉伯胶乳液的消化率最高。综上, 从乳液的体外消化率角度来说, 相比乳清蛋白和卵磷脂, 阿拉伯胶更适合作为乳化剂。

2.7.2 消化过程乳液中 β -胡萝卜素的降解

在乳液消化过程中, 由于环境特殊, 可能会导致 β -胡萝卜素的降解, 因此在乳液消化完之后, 测定了胃消化前后、肠消化后 β -胡萝卜素的保留率, 结果如图 6 所示。

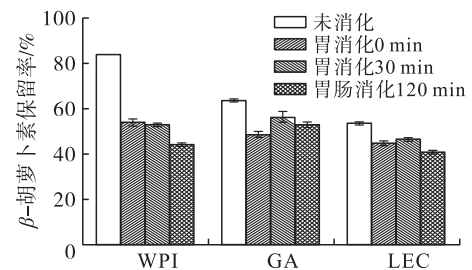


图 6 消化前后乳液中 β -胡萝卜素的保留率

由图 6 可知, 为模拟胃液环境, 将乳液体系 pH 调至 2.0 时, β -胡萝卜素保留率急剧下降, 说明酸性环境对 β -胡萝卜素的影响较大, 会促进 β -胡萝卜素的降解。当胃消化 30 min 后, β -胡萝卜素的含量并未发生较大变化。肠消化中, 随着游离脂肪酸的释放, β -胡萝卜素的含量明显降低, 乳清蛋白乳液、阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液消化完成之后 β -

胡萝卜素保留率分别为 $(44.14 \pm 0.78)\%$ 、 $(53.10 \pm 1.20)\%$ 和 $(40.94 \pm 0.45)\%$,其中阿拉伯胶乳液的 β -胡萝卜素保留率最高,这可能是因为消化后的产物甘油一酯和胆盐形成的混合胶束较多,能够充分地将乳滴中释放出来的 β -胡萝卜素溶解在水相体系中,防止 β -胡萝卜素暴露在外界环境中而发生降解^[19]。综合分析可知,阿拉伯胶乳液在消化方面更适合作为乳化剂运载 β -胡萝卜素。

3 结论

本研究乳清蛋白、阿拉伯胶和卵磷脂作为乳化剂,通过制备水包油型乳液用以包载 β -胡萝卜素,并研究其在各种环境中乳液的稳定性和 β -胡萝卜素的保留率,另外通过体外模拟消化实验研究体外消化率和消化过程中 β -胡萝卜素的稳定性。结果表明,在不同的盐离子浓度下,卵磷脂乳液物理稳定性最差,乳清蛋白乳液和阿拉伯胶乳液在不同盐离子浓度下均具有较好的物理稳定性,而且盐离子浓度对 β -胡萝卜素降解没有明显的影响。乳清蛋白乳液在pH 5.0的条件下极不稳定,会出现明显分层现象; β -胡萝卜素在酸性条件下会加速降解。乳清蛋白乳液氧化程度较阿拉伯胶乳液和卵磷脂乳液更低,从而对 β -胡萝卜素的保护能力更高,而阿拉伯胶乳液对于 β -胡萝卜素在消化过程中保护 β -胡萝卜素的效果较好。

参考文献:

- [1] SHAO Y, TANG C H. Characteristics and oxidative stability of soy protein - stabilized oil - in - water emulsions: influence of ionic strength and heat pretreatment [J]. Food Hydrocolloid, 2014, 37: 149 - 158.
- [2] KARGAR M, SPYROPOULOS F, NORTON I T. The effect of interfacial microstructure on the lipid oxidation stability of oil - in - water emulsions [J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 357(2): 527 - 533.
- [3] MCCLEMENTS D J, XIAO H. Potential biological fate of ingested nanoemulsions: influence of particle characteristics [J]. Food Funct, 2012, 3(3): 202 - 220.
- [4] STAHLI W, SIES H. Antioxidant activity of carotenoids [J]. Mol Aspects Med, 2003, 24(6): 345 - 351.
- [5] MUN S, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of emulsifier type on in vitro digestibility of lipid droplets by pancreatic lipase [J]. Food Res Int, 2007, 40(6): 770 - 781.
- [6] YI J, FAN Y, YOKOYAMA W, et al. Thermal degradation and isomerization of β - carotene in oil - in - water nanoemulsions supplemented with natural antioxidants [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(9): 1970 - 1976.
- [7] 易江. 蛋白质 β -胡萝卜素纳米颗粒的制备和特性研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.
- [8] 王娜娜. 亲水胶体乳化剂对水包油乳液中脂肪消化的影响[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2013.
- [9] 刘夫国, 王迪, 杨伟, 等. 乳铁蛋白-多酚对 β -胡萝卜素乳液稳定性的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(6): 212 - 217, 225.
- [10] ZHAO Q, SELOMULYA C, WANG S, et al. Enhancing the oxidative stability of food emulsions with rice dreg protein hydrolysate [J]. Food Res Int, 2012, 48(2): 876 - 884.
- [11] 徐丽青. 岩藻黄素纳米乳液的制备、性质及体外释放研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- [12] 邵云. 大豆蛋白稳定乳液的物化性质及油脂氧化稳定性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [13] 左小博, 孔俊豪, 杨秀芳, 等. 基于酪蛋白多极性pH变换的EGCG纳米粒制备及其稳定性研究[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8): 57 - 66.
- [14] OZTURK B, ARGIN S, OZILGEN M, et al. Formation and stabilization of nanoemulsion - based vitamin E delivery systems using natural surfactants: quillaja saponin and lecithin [J]. J Food Eng, 2014, 142: 57 - 63.
- [15] WIACEK A E. Electrokinetic properties of *n* - tetradecane/lecithin solution emulsions [J]. Colloid Surface A, 2007, 293(1/2/3): 20 - 27.
- [16] LAVELLI V, SEREIKAITI J. Kinetic study of encapsulated β - carotene degradation in aqueous environments: a review [J/OL]. Foods, 2022, 11(3): 317 [2022 - 04 - 20]. <https://doi.org/10.3390/foods11030317>.
- [17] EL - RAHMAN A, DARWISH S, MEGALI H K, et al. Characterization of β - carotene extracted from orange peels and its use as a natural colorant and antioxidant in ice cream [J]. Egypt J Food Sci, 2019, 47(2): 173 - 185.
- [18] SINGH H, YE A. Structural and biochemical factors affecting the digestion of protein - stabilized emulsions [J]. Curr Opin Colloid In, 2013, 18(4): 360 - 370.
- [19] RIDLON J M, HARRIS S C, BHOWMIK S, et al. Consequences of bile salt biotransformations by intestinal bacteria [J]. Gut Microbes, 2016, 7(1): 22 - 39.