

单甘酯对牛乳体系稳定性影响机理的研究

赵正涛, 李全阳*, 杨 倩, 邹明辉

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271000)

摘 要: 为研究乳化剂增强牛乳稳定性的作用机理, 在牛乳中添加不同量的单甘酯, 测定样品的稳定性、黏度、粒径大小, Zeta 电势及表面张力的变化规律。结果显示, 随着添加量的增加, 牛乳的稳定性会逐渐增强, 粒径会逐渐减小, 黏度值逐渐增大, 表面张力值逐渐减小。初步认为, 单甘酯的最有效添加量为 0.085% 左右。单甘酯的添加量小于该理论值时, 在乳化过程中, 单甘酯分子与蛋白质分子竞争参与乳脂肪球膜的构成, 体系的 Zeta 电势值增大; 当单甘酯添加量大于该值时, 过剩的单甘酯分子会相互聚集形成胶束, 使得体系的 Zeta 电势值降低。
关键词: 单甘酯; 牛乳; 稳定性; Zeta 电势

Stabilizing Mechanism of Monoglyceride to Milk System

ZHAO Zheng-tao, LI Quan-yang*, YANG Qian, ZOU Ming-hui

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271000, China)

Abstract: In order to probe into influence mechanism of monoglyceride to the stability of milk, the change laws of sample stability, viscosity, particle size distribution, Zeta potential and surface tension were first measured after different amount of monoglycerid were added to raw milk and the effect mechanism was explored. The result showed that the stability of milk and viscosity increased, the particle size decreased gradually with the increase of adding amount. The most effective adding amount of monoglycerid was 0.085%. When adding amount of monoglycerid was less than 0.085%, monoglycerid molecules competed with protein molecules to participate in the form of milk fat membranes, which increased the Zeta potential of milk. The preliminary view suggested that when adding amount of monoglycerid was more than 0.085%, superfluous monoglycerid molecules assembled and formed micelles, Zeta potential values decreased.

Key words: monoglycerid; milk; stability; Zeta potential

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)23-0123-04

近年来我国乳品市场由原来的迅速扩张进入现在的调整提高时期, 在更加激烈的竞争过程中, 产品的质量成为体现各个企业竞争力的最重要的标志之一。而乳制品质量的重要体现就是其稳定性, 乳制品的稳定性问题一直是困扰着乳品企业的一个难题。由于牛乳是一种不稳定分散体系, 这一复杂体系有时即使采用最先进的加工机械和加工工艺, 也会发生油层上浮、蛋白质沉淀、色素凝聚等产品质量问题^[1]。为了解决这一问题, 各生产企业在乳制品的实际加工过程中常常加入乳化剂、增稠剂、品质改良剂等食品添加剂, 以达到使乳制品状态保持稳定的目的, 但是有关理论研究报道较少。

Zeta 电势是表征胶体分散体系稳定性的重要指标,

能够从胶体粒子的微观带电特性说明胶体的稳定性^[2]。目前在国外乳品研究中已经得到了广泛的应用^[3-5]。Sejersen 等^[6]将高甲氧基果胶加入到酸乳饮料中, 观察到 Zeta 电势值会发生由正到负的变化, 胶的浓度增加会导致更大的负值, 故认为高甲氧基果胶分子能够靠静电吸引被覆在酪蛋白的表面, 并且发生了多层吸附。目前, 在我国相关的研究报道还很少。本实验通过在牛乳中加入不同的量改性单甘酯(亲水疏水平衡值 HLB 为 16), 然后对样品稳定性系数、Zeta 电势、粒径和黏度进行检测, 观察其对牛乳稳定性的影响效果, 并试图从理论上对其作用效果进行解释, 从而对乳制品的生产实践提供一定的理论支持。

收稿日期: 2008-12-08

基金项目: 中国博士后科学基金项目(20070411100); 山东省自然科学基金项目(2007ZRB02217)

作者简介: 赵正涛(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为乳制品加工及应用。E-mail: zhaozhengtao1985@163.com

* 通讯作者: 李全阳(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为乳制品加工及应用。E-mail: liquanyang@163.com

表1 不同单甘酯添加量的稳定性系数测量结果
Table 1 Stability coefficient of milk with different monoglycerid concentration

单甘酯添加量(%)	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.2
A_1	0.836 ± 0.0052	0.821 ± 0.01	0.832 ± 0.0095	0.841 ± 0.0046	0.822 ± 0.016	0.820 ± 0.013
A_2	0.426 ± 0.0079	0.435 ± 0.013	0.624 ± 0.011	0.652 ± 0.0069	0.652 ± 0.027	0.657 ± 0.0085
R	0.509 ± 0.0078	0.530 ± 0.023	0.750 ± 0.02	0.775 ± 0.012	0.793 ± 0.045	0.801 ± 0.0056

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜牛乳 泰安市宝乐乳品厂；单甘酯 徐州一统食品工业有限公司。

1.2 仪器与设备

BME100S 高剪切混合乳化机 启东市长江机电有限公司；800 电动离心机 金坛市华龙试验仪器有限公司；JL-9200 激光粒度分析仪；ACS-H1 电子计重秤 凯丰集团有限公司；JS94Hs 微电泳仪 上海中展数字技术有限公司；JYW-200A 自动界面张力仪 承德市鑫国检测公司；751 分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司；奥氏黏度计。

1.3 方法

1.3.1 牛乳稳定性测定^[7]

采用吸光度来衡量乳化剂乳化效果，检测牛乳的稳定性好坏，其原理是利用了蛋白质颗粒和脂肪球的双折射现象。具体操作如下。

称取鲜牛乳 50g，在水浴锅中预热到 60~65℃ 并加入乳化剂。添加量质量浓度分别为 0、0.04%、0.08%、0.12%、0.16%、0.2%。水浴锅中水合 10min。然后用乳化机在 4500r/min 的条件下乳化 2min。将添加不同量乳化剂的样品稀释 150 倍，在 540nm 波长处测定样品吸光度 A_1 ，然后 500r/min 离心 10min，在相同波长下测定离心后样品的吸光度 A_2 。设 R (稳定性系数) = A_2/A_1 ($R \leq 1$)， R 值越大，说明样品的稳定性越好。此外，本研究还采用稳定性改善贡献值的方法来表示单位添加量单甘酯对稳定性的作用效果。其计算公式为：

$$\text{稳定性改善贡献值} = \frac{R_m - R_0}{m}$$

式中： R_m 为单甘酯添加量为 m 时的稳定性系数； R_0 为添加量为 0 时的稳定性系数； m 为添加单甘酯的百分数。

1.3.2 粒度分布测定

采用激光粒度分析仪进行测定。

1.3.3 黏度测定

采用奥氏黏度计，测量温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

1.3.4 Zeta 电势测定^[8]

取样品 0.1ml，用去离子水，稀释 200 倍。然后用微电泳仪测试。控制粒子通过一格的时间为 8~20s，随机选取 10 个粒子，并改变测定时的电压方向，读数。重复 3 次，取平均值，实验温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

1.3.5 表面张力测定

采用自动界面张力仪进行测定，每个样品测定 3~4 次，测量温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 稳定性测定

由表 1 结果显示，在牛乳样品未添加乳化剂时稳定性系数为 0.509，添加单甘酯后，样品的稳定性系数都有增加。随着单甘酯添加量的增加其稳定性系数也逐渐增大。若从单位添加量的效果看，随着单甘酯添加量的增加，效果会有一个迅速上升和逐渐下降的过程，结果见图 1。

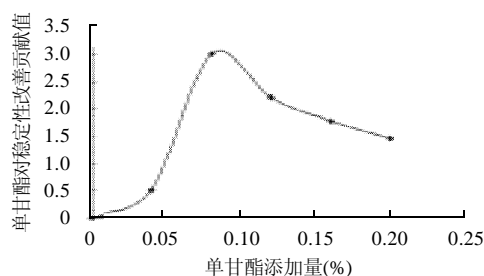


图1 不同单甘酯添加量对牛乳稳定性的作用效果图
Fig.1 Effect of monoglyceride adding amount on stability of milk

由图 1 可知，单甘酯作为乳化剂对牛乳体系的稳定性效果的影响作用有一个迅速上升然后逐渐下降的过程，而中间的转折点则是效果最佳点，分析图 1 发现转折点对应的单甘酯添加量是 0.085%，即认为利用单甘酯改善原料牛乳稳定性时最有效添加量为 0.085%。

2.2 粒径测定

表 2 结果显示， D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 $D_{\text{平均}}$ 均随着单甘酯添加量的增加而逐渐降低。未添加单甘酯的对照样品的平均粒径为 $3.26\mu\text{m}$ ，添加量为 0.04% 和 0.08% 时的平均粒径与对照相比，0.08% 时减小幅度较大；而当添加量为 0.20% 时仅为 $1.77\mu\text{m}$ 。

表2 不同单甘酯添加量样品的粒径测定结果
Table 2 Particle radius of milk with different monoglycerid concentration

单甘酯添加量(%)	样品粒径(μm)			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$D_{\text{平均}}$
0	0.85 ± 0.02	2.5 ± 0.026	6.99 ± 0.01	3.26 ± 0.01
0.04	0.84 ± 0.017	2.28 ± 0.056	6.46 ± 0.036	3 ± 0.036
0.08	0.81 ± 0.026	1.91 ± 0.017	4.91 ± 0.017	2.38 ± 0.036
0.12	0.77 ± 0.03	1.82 ± 0.02	4.69 ± 0.03	2.3 ± 0.02
0.16	0.71 ± 0.035	1.69 ± 0.044	4.39 ± 0.017	2.16 ± 0.01
0.20	0.65 ± 0.036	1.4 ± 0.026	3.45 ± 0.026	1.77 ± 0.03

注: D_{10} 体系中粒径小于等于 D_{10} 值的粒子数目在所有粒子数目中所占的摩尔百分数为 10%; 50% 和 90% 与 D_{10} 类似; $D_{\text{平均}}$ 平均粒径。

2.3 黏度测定

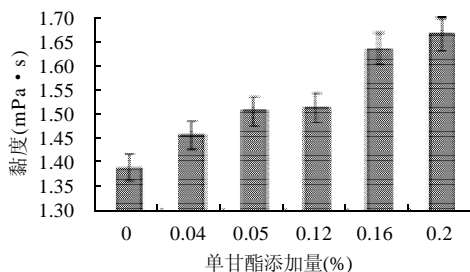


图2 不同单甘酯添加量样品的黏度测定结果

Fig.2 Viscosity of milk with different monoglycerid concentration

由图2可知,随着牛乳中单甘酯添加量的增加,黏度显著增加。在添加量为0.08%和0.12%时,黏度增加不明显。而当添加量增加到0.16%时,增幅较大。添加量0.16%和0.2%的样品相比,黏度相差不大。

2.4 Zeta 电势测定

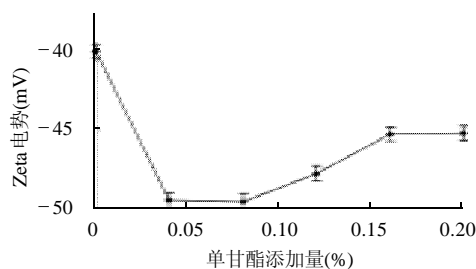


图3 不同单甘酯添加量样品 Zeta 电势的测定结果

Fig.3 Zeta potential of milk with different monoglycerid concentration

由图3可以看出,添加单甘酯后,牛乳的 Zeta 电势的负值增加显著。当单甘酯的添加量 $\leq 0.08\%$ 时,牛乳的 Zeta 电势随添加量的增加而逐渐增加(绝对值)。但当单甘酯的添加量继续增加时,牛乳的 Zeta 电势值反而逐渐减小(绝对值)。即单甘酯的添加量为 0.08% 时,体系的 Zeta 电势值(绝对值)最大,这与图1单甘酯添加量

对牛乳体系的稳定性效果的结果相一致。

2.5 表面张力测定

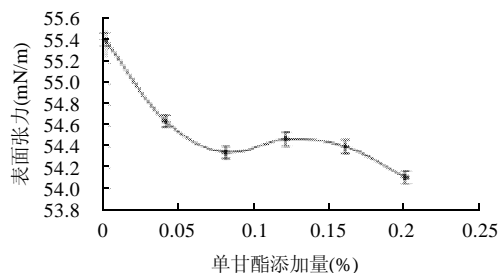


图4 不同单甘酯添加量样品表面张力的测定结果

Fig.4 Surface tension of milk with different monoglycerid concentration

由图4可知,样品的表面张力随单甘酯添加量的增加而降低,并在添加量为0.08%时有个极小值,在0.12%时稍微增加,然后又随着添加量的增加而逐渐降低。这表明,单甘酯的添加量在0.08%附近时达到了其临界胶束浓度(CMC),即其最佳添加量。这进一步证明了图1的结果。

3 讨论

粒度分布和黏度测定是乳品研究中常用的两种分析手段^[9]。本研究同时对样品的稳定性系数、粒度、黏度和 Zeta 电势进行检测,从粒子电荷特性和微观方面研究单甘酯对牛乳体系稳定性的影响,并且提供了一种有效添加乳化剂的研究方法。本研究发现单甘酯的添加量为 0.085% 时,对牛乳的稳定性改善效果最有效。此时,样品的 Zeta 电势值在 -49.566mV 附近,平均粒径为 $2.33\mu\text{m}$ 附近。这对于乳制品的生产具有非常好的指导作用。

牛乳是一种水包油(O/W)型乳状液。在乳化过程中,脂肪球被破裂成更小的脂肪球,脂肪球的表面积迅速增大,此时牛乳中的蛋白质就会吸附到脂肪球表面并且通过流体吉布斯 - Marangoni 流动机制和弱的静电排斥作用维持体系的稳定^[10]。乳化剂分子由于具有比蛋白质分子更强的乳化作用,添加单甘酯以后对乳体系进行乳化处理的过程中,单甘酯分子会扩散到脂肪 - 乳聚液界面处,与蛋白质分子竞争形成乳脂肪球膜,降低脂肪球界面张力,阻止其运动过程中的凝集。单甘酯分子通过竞争性结合将脂肪球膜上的蛋白质分子排斥下来,因而体系的 Zeta 电势值会增大。此外,单甘酯分子在脂肪球表面能够形成更加紧密的吸附层,使得乳状液的粒度变小(表2),粒子有效水力学半径增大,移动过程中遇到的阻力也会越大,表现在体系的黏度增加。

当乳化后的脂肪球新增表面被单甘酯分子等具有表

面活性的成分全部“覆盖”并稳定以后,在增加的单甘酯成分就没有合适的界面去吸附,此时的乳化剂添加量,应该是最佳理论添加量,超过该添加量后多余的单甘酯分子就会形成胶束,添加效果就会降低。而最佳理论添加量是很有意义的一个参数,初步认为在该研究条件下,单甘酯的最佳理论添加量大约在0.085%附近。当超过该添加量后,多余的单甘酯分子会通过疏水作用相互聚集形成胶束,导致体系的平均粒径和Zeta电势值的进一步降低。但要确定该参数,还需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 曾友明,丁泉水.牛乳饮品中乳化剂的作用机理及其选用原则[J].中国食品添加剂,2003,8(5):58-62.
- [2] 张立永,贾树妍,肖光辉,等.应用Zeta电位研究液态奶的稳定机制[J].中国乳品工业,2007,35(12):38-41.
- [3] BOUZID H, RABILLER-BAUDRY M, PAUGAM L, et al. Impact of zeta potential and size of caseins as precursors of fouling deposit on limiting and critical fluxes in spiral ultrafiltration of modified skim milks[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 314(1/2): 67-75.
- [4] ANEMA S G, KLOSTERMEYER H. ζ -Potentials of casein micelles from reconstituted skim milk heated at 120°C[J]. International Dairy Journal, 1996, 6(7): 673-687.
- [5] MICHALSKI M C, MICHEL F, SAINMONT D, et al. Apparent ζ -potential as a tool to assess mechanical damages to the milk fat globule membrane[J]. Colloids and Surfaces Biointerfaces, 2001, 23(1): 23-30.
- [6] SEJERSEN M T, SALOMONSEN T. Zeta potential of pectin-stabilised casein aggregates in acidified milk drinks[J]. International Dairy Journal, 2007, 17(4): 302-307.
- [7] 唐民民,姜中航.不同乳化剂对牛乳饮料稳定性影响的研究[J].乳业科学与技术,2007,122(1):23-25.
- [8] 赵正涛,李全阳,赵红玲,等.牛乳中酪蛋白的分离及其特性的研究[J].食品与发酵工业,2009,35(1):169-172.
- [9] JI S, CORREDIG M, GOFF H D. Aggregation of casein micelles and κ -carrageenan in reconstituted skim milk[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(1): 56-64.
- [10] PETER W, MACKIE A. Proteins and emulsifiers at liquid interfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108(9): 63-71.