

牛乳及其主要成分相的介电谱及解析

何克娟^{1,2}, 运凤侠¹, 赵孔双^{1,*}

(1.北京师范大学化学学院, 北京 100875; 2.北京理工大学理学院化学物理研究所, 北京 100081)

摘要: 测量市售牛乳及其主要成分相蛋白质(胶体溶液)和脂肪(有机溶液和水分散系)的介电弛豫谱, 并分别进行介电模型化解析, 得到介电参数和相参数, 从中获取牛乳, 脂肪粒子分散系和蛋白质水溶液的介电和表面性质的信息。研究表明: 蛋白质分子被一层结合水包围, 使其较高的介电常数降低到水的程度; 牛乳中的脂肪颗粒不是实心球体, 水分子渗透进入脂肪颗粒内部, 这也反映其介电常数与水相差不多。

关键词: 介电弛豫谱; 介电解析; 牛乳; 脂肪; 蛋白质溶液

Dielectric Spectral Analysis of Milk and Its Primary Constituents

HE Ke-juan^{1,2}, YUN Feng-xia¹, ZHAO Kong-shuang^{1,*}

(1. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Institute for Chemical Physics, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The dielectric relaxation spectra of milk and its primary components like fat particles and protein micell measured and analyzed to obtain dielectric parameters and phase parameters reflecting the dielectric properties and interface characteristics. It was concluded that protein molecules in milk are surrounded by a thin layer of bound water, and thus the permittivity of protein is decreased to the magnitude of pure water (79.02 at 25 °C); fat particles in milk can not be considered as solid-core spheres because of the penetration of water, which can be accounted for by the fact that the permittivity of fat is similar to that of water.

Key words: dielectric spectroscopy; dielectric analysis; milk; fat; protein solution

中图分类号: O648.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)19-0147-06

从化学的角度, 牛乳可视为一种由高度水合的酪蛋白胶体和脂肪颗粒组成的悬浮液, 蛋白质胶体和脂肪颗粒被分散在含有盐、乳糖和乳清蛋白的水中, 形成水包油型乳状液。脂肪球的直径在 400~600nm, 而蛋白质以胶束的形态存在, 被认为是一个概略的球型集合体。它们是多分散的, 范围为 50~500nm, 平均半径约为 100nm^[1-4], 其简单结构示意图如图 1 所示。

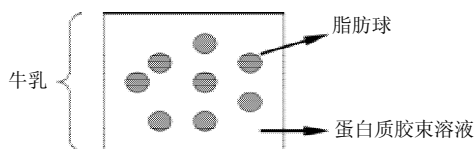


图 1 牛乳的成分与结构示意图

Fig.1 Constituents and structure of milk system

作为常见的乳状液和胶体分散系, 牛乳的某些重要

特性, 如动力学和光学性质已经有所报道^[5]。但是, 其另一基本特性——电性质的研究并不深入, 尤其是介电性质几乎未见报道。介电测量可以反映出牛乳的稳定性, 并对其品质进行监测和评价^[6], 特别是牛乳的主要成分相: 脂肪悬浮液和蛋白质胶体溶液的介电性质更为重要。本实验采用的介电弛豫光谱法(dielectric relaxation spectroscopy, DRS)被广泛用于非均匀体系介电性质研究^[7], 是一种通过测量和解析体系在不同频率电磁波刺激下的电信号响应, 来获得体系内部结构信息的物理研究方法。鲁勇军等^[8]采用同轴传输线反射法测量了牛乳在几个固定频率下的介电常数和电导率, 给出了牛乳在微波领域的介电参数。Okuno 等^[9]报道了牛乳中脂肪颗粒分散系的低频(50~50kHz)介电弛豫谱, 但未进行介电解析, 自然也无法获得与介电性质紧密相连的界面特征。同时, 牛乳中的另一主要成分——蛋白质胶体悬浮液的介电性质还未进行详细的研究。

收稿日期: 2008-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(20673014); 中国博士后科学基金项目(20070410467)

作者简介: 何克娟(1977—), 女, 博士后, 主要从事粒子分散系和微乳液介电弛豫谱研究。E-mail: hekj@vip.sina.com

* 通讯作者: 赵孔双(1955—), 男, 教授, 博士, 主要从事非均匀体系的介电弛豫谱研究。E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn

本实验拟对牛乳及其主要成分相的介电性质进行系统的研究,对蛋白质胶体溶液进行详细的解析,以期获得牛乳各主要成分相的介电弛豫谱和界面特征。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

全脂牛乳(每100ml含蛋白质 $\geq 2.9\text{g}$ 、脂肪 $\geq 3.2\text{g}$ 、全脂乳固体 $\geq 11.3\text{g}$)、脱脂牛乳(每100ml含蛋白质 $\leq 0.5\text{g}$ 、脂肪 $\geq 2.9\text{g}$ 、全脂乳固体 $\geq 8.1\text{g}$) 市售。

氯仿、无水乙醚、石油醚、二氯甲烷均为分析纯;蒸馏水。

1.2 仪器与设备

4294A型精密阻抗分析仪 安捷伦公司;KQ-50B型超声波清洗机;800型离心机。

1.3 方法

1.3.1 模型和公式

1.3.1.1 介电模型和解析概述

在外加交变电场作用下,体系内部相界面的存在引起荷电物质在相界面上的聚集,宏观上表现为体系的介电常数 ε 和电导率 κ 随外加电场频率的变化,即所谓介电弛豫现象。通过测量得到的 ε 和 κ 随频率的变化关系只是表观值,而体系详细的内部结构信息和界面性质必须通过介电解析^[10-11]来获得。

图2是介电弛豫谱解析过程示意图。对非均匀体系进行介电测量得到的介电弛豫谱进行拟和,得到介电参数(高、低频处的介电常数和电导率: ε_h 、 κ_h 、 ε_l 和 κ_l),通过适当的物理模型,建立体系各组成相的相参数(分散粒子和连续相的 ε_i^* 和 ε_a^*)和介电参数之间的定量关系,进行数学解析,从而获得反映体系构造和电性质的信息。

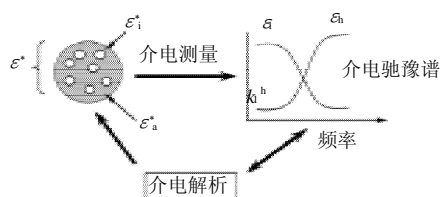


图2 介电弛豫谱解析过程示意图

Fig.2 Process of dielectric analysis

1.3.1.2 解析公式

应用 Cole-cole 经验公式^[12],对介电弛豫谱进行拟和,获得介电参数:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h^* + \frac{\varepsilon_l^* - \varepsilon_h^*}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (1)$$

式中: ε^* 是复数形式的介电常数; j 是虚数单位; ω 是角频率; τ 为弛豫时间; β 是分布系数($0 < \beta < 1$),表示弛豫时间的分布。

公式(1)虚、实部分离,得到介电常数的拟和方程:

$$\varepsilon' - \varepsilon_h = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)[1 + (\omega\tau_0)^\beta \cos(\frac{\pi}{2}\beta)]}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos(\frac{\pi}{2}\beta) + (\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (2)$$

式中:“ $'$ ”代表实部。电导率与介电常数有如下关系:

$$\varepsilon'' = \frac{\kappa - \kappa_1}{\omega\varepsilon_0} \quad (3)$$

ε'' 是介电常数的虚部,由此可得 κ 的拟和公式:

$$\kappa = \frac{2\pi f\varepsilon_0(\varepsilon_l - \varepsilon_h)(f/f_0)^\beta \sin(\pi/2\beta)}{1 + 2(f/f_0)^\beta \cos(\pi/2\beta) + (f/f_0)^{2\beta}} + \kappa_1 \quad (4)$$

用公式(2)、(4)对介电弛豫谱进行拟和,得到介电参数。由于牛乳及其主要成分的分散特性,本实验采用 Maxwell-Wagner 界面极化理论^[13-14]来计算相参数,计算所用 M-W 混合方程如下:

$$e^* = e_a^* \frac{(2e_a^* + e_i^*) - 2p(e_a^* - e_i^*)}{(2e_a^* + e_i^*) + p(e_a^* - e_i^*)} \quad (5)$$

式中:下标 a 和 i 分别表示分散介质和分散相; p 是体积分数。

1.3.2 样品制备

测量当日生产的新鲜全脂牛乳和脱脂牛乳的介电弛豫谱。两天后,牛乳出现分层,上层为脂肪凝结块,下层为清液,取清液测量。将全脂牛乳进行离心分离,上层是脂肪层,下层是蛋白质胶体溶液。脂肪分为两组,一组中加入蒸馏水,稀释至0.1%、0.08%、0.05%、0.04%、0.02%、0.01%,超声分散30min,进行介电弛豫谱测量。选择乙醚、石油醚和二氯甲烷为溶剂,将另一组脂肪溶解,进行介电弛豫谱测量。蛋白质溶液稀释至100、110、120、140、150倍,进行介电弛豫谱测量。

1.3.3 介电测量

样品置于同心圆柱型铂电极测量池中,使用精密阻抗分析仪进行介电测量。测量频率范围40Hz~110MHz,测量温度(25 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,样品测量体积为1ml。

2 结果与分析

2.1 全脂牛乳和脱脂牛乳的介电弛豫谱

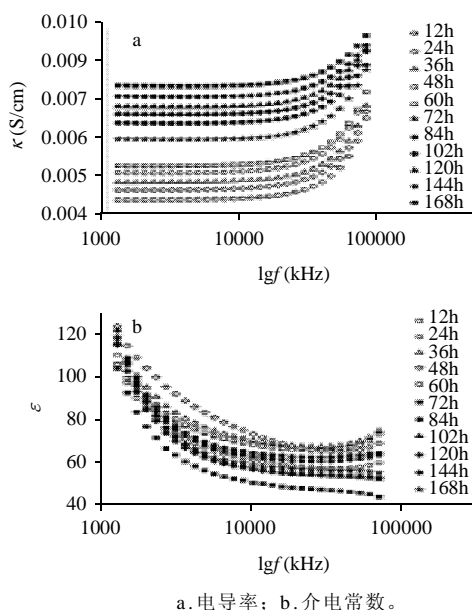


图3 全脂牛乳随放置时间变化的介电弛豫谱

Fig.3 Changes of dielectric spectrum of whole milk with storage time

图3为全脂牛乳随放置时间变化的介电弛豫谱。从图3a可以看到,随着放置时间增长,电导率逐渐增高,这是由于随着全脂牛乳放置时间的增长,牛乳中水分挥发,离子浓度提高,因此电导率有所增大。全脂牛乳的介电常数(图3b)在测量频率范围内并没有表现出弛豫现象。由于牛乳是水包油型乳状液,连续相水中含有大量杂质离子,在外加电磁场作用下,离子在溶液中的迁移速率很大,无法在油水两相界面上聚集,所以无弛豫过程。

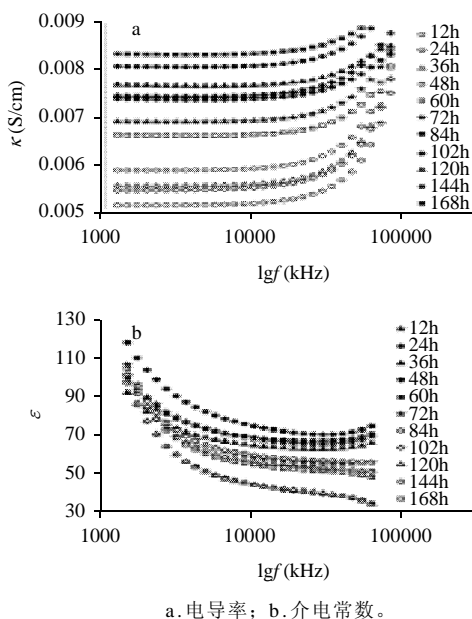


图4 脱脂牛乳随放置时间变化的介电弛豫谱

Fig.4 Changes of dielectric spectrum of skimmed milk with storage time

图4为脱脂牛乳随放置时间变化的介电弛豫谱。与全脂牛乳相类似,连续相中过多的杂质离子掩盖了介电常数本应表现出的弛豫现象,而且随着放置时间增长,电导率升高。

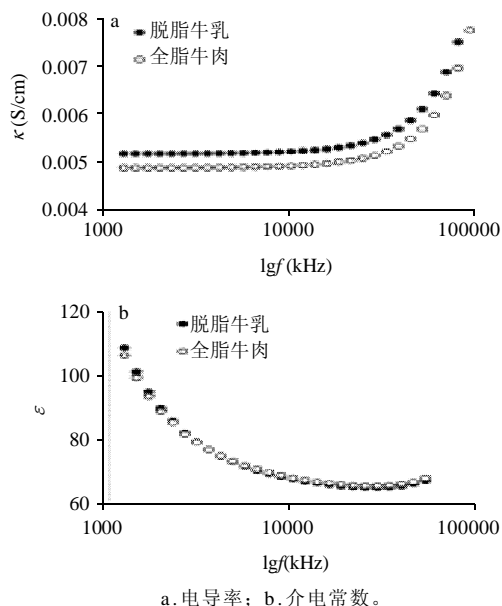


图5 新鲜全脂牛乳和脱脂牛乳(第1天)介电弛豫谱的比较

Fig.5 Comparison of dielectric spectrum of fresh whole milk and freshly prepared skimmed milk

由图5可看出,脱脂牛乳的电导率比全脂牛乳高。这可被解释为:全脂牛乳中含有较多脂肪球,阻碍了离子的迁移,从而降低了全脂牛乳的电导率。介电常数与离子浓度和迁移速率关系不大,所以两者介电常数值相差无几。

2.2 蛋白质胶体溶液的介电弛豫谱及解析

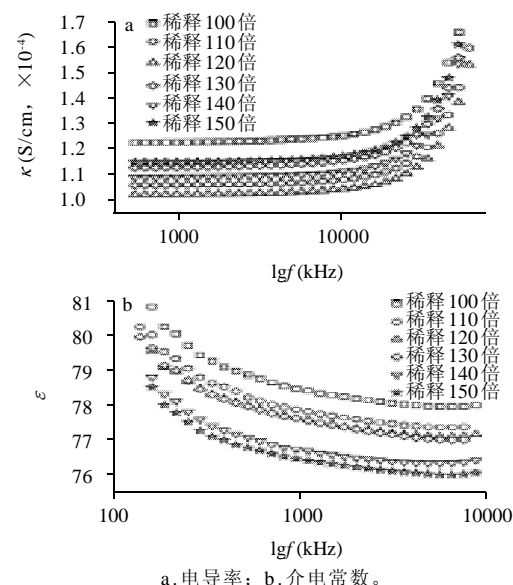


图6 牛乳中蛋白质溶液随稀释倍数变化的介电弛豫谱

Fig.6 Changes of dielectric spectrum of milk protein solution with dilution fold

离心分离得到的蛋白质胶体溶液中含有大量杂质离子,不利于介电谱测量,所以将蛋白质溶液进行稀释。稀释倍数较小时,蛋白质溶液的电导率仍然很大,观察不到弛豫现象。稀释倍数达100倍时,才有较明显的现象。随稀释倍数增高,介电常数逐渐下降,并且接近水的介电常数(25℃时,79.02)(图6)。用公式(2)和(4)拟和介电弛豫谱,典型的拟和曲线如图7所示。由此得到的介电参数列于表1中。

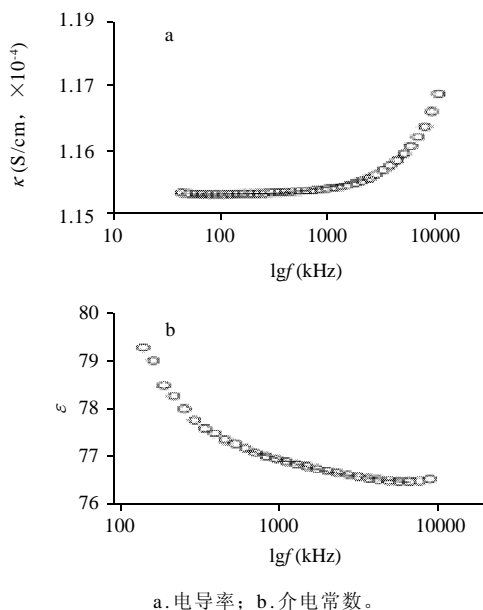


图7 稀释150倍的蛋白质溶液介电弛豫谱拟和曲线

Fig.7 Fitting curves of dielectric spectrum of 150-fold dilution of milk protein solution

表1 稀释后蛋白质胶体溶液介电参数表
Table 1 Dielectric parameters of diluted protein solution

编号	稀释倍数	ε_1	ε_h	f_0 (kHz)	β	κ_1 (mS/m)	κ_h (mS/m)
1	100	80.24	77.80	371.27	0.713	12.25	12.49
2	110	78.90	77.26	827.36	0.829	10.56	10.73
3	120	78.40	77.02	819.45	0.849	10.21	10.32
4	130	78.85	76.80	909.15	0.745	11.26	11.49
5	140	77.28	76.26	854.12	0.886	10.89	10.99
6	150	77.00	75.88	985.62	0.820	11.49	11.60

由表1可知,低频处的介电常数(ε_1)随稀释倍数增大而降低,高频处的介电常数(ε_h)也有同样的规律。当溶液逐渐稀释时,蛋白质胶束浓度降低,溶液中的离子迁移速度增快,因而聚集在两相界面的几率降低,导致介电常数下降。特征弛豫频率 f_0 向高频偏移,说明弛豫时间缩短,弛豫过程加快。分布系数 β 较大,接近于1,蛋白质胶体溶液的弛豫时间分布集中。用公式(5)计算的相参数如表2所示。

表2 稀释后蛋白质胶体溶液相参数表
Table 2 Phase parameters of diluted protein solution

编号	稀释倍数	κ_1 (mS/m)	Φ	ε_1	κ_2 (mS/m)	f_0 (kHz)
1	100	7.286	0.8393	77.56	13.47	1734.6
2	110	7.515	0.7454	76.66	11.80	1796.7
3	120	6.049	0.9064	76.81	10.75	1410.6
4	130	8.015	0.7058	75.89	12.89	1939.4
5	140	8.037	0.7955	75.55	11.73	1891.1
6	150	7.744	0.8660	75.41	12.18	1810.3

蛋白质由氨基酸缩合而成,具有非常好的三维结构。通常,蛋白质的介电常数比纯水的高很多,但是在外电场作用下,它的介电常数值从较高值减少到水的介电常数值。从表2的解析结果来看,粒子的介电常数(ε_1),也就是蛋白质分子的介电常数,与水相差不多,这与以前的研究十分吻合^[15]。蛋白质分子长链由各种不同类型的氨基酸缩合而成,而蛋白质分子中残留的未缩合的氨基和羧基在水溶液中发生解离,导致蛋白质分子在水溶液中带有电荷。处于这种荷电状态下的蛋白质分子容易与水分子结合形成水合蛋白质,从而被结合水分子所屏蔽。这层水分子与本体溶液中的自由水分子不同,它与蛋白质分子结合紧密,随着蛋白质分子运动而运动。正是这一层在两相界面上结合水层使得蛋白质分子具有生理活性,也导致蛋白质分子具有在水溶液中的介电常数与水相差无几的特殊介电性质。

分散相的电导率(κ_2)比水的电导率大(蒸馏水的电导率一般为 1×10^{-6})。这是因为蛋白质溶液从牛乳中直接离心分离得到,未经纯化,水相中含有较多杂质离子,引起电导率偏大。

2.3 牛乳中脂肪的介电弛豫谱及解析

2.3.1 脂肪有机溶液的介电弛豫谱及解析

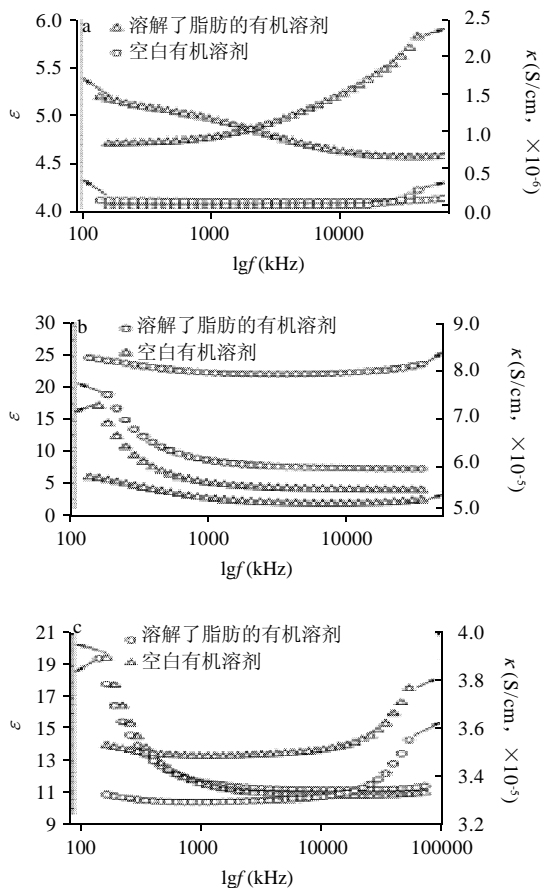
脂肪的极性不大,从相似相溶原理出发,根据文献[1]~[4],选取乙醚、石油醚和二氯甲烷为溶剂,测定牛乳中脂肪的介电弛豫谱。

从图8a可以清楚地看到,乙醚空白溶液测量频率范围内观察不到弛豫现象,而脂肪的乙醚溶液有明显的介电弛豫现象,即随着测量频率的增高,介电常数值出现了一台阶式下降。脂肪分子具有永久偶极距,其极性主要集中在酯基部分。在外电场下,脂肪分子随交变电场方向的变化发生转向,随着电磁场频率增大,脂肪分子的转向运动跟不上外电场的变化,由此产生介电弛豫现象。

图8b和8c分别是脂肪的石油醚和二氯甲烷溶液的介电弛豫谱。无论空白溶液还是溶解过脂肪的有机溶液都没有明显的弛豫现象。可能有两个原因:

脂肪溶解在乙醚试剂中变为透明油脂状物质,而溶

解在石油醚与二氯甲烷中的脂肪却无明显变化。说明脂肪在石油醚和二氯甲烷中的溶解度相对较低,并未真正溶解于这两种有机溶剂。虽然许多纯溶剂也有介电弛豫现象,但需要更高频率电磁波的照射,而不在本实验的测量频率范围之内。



a. 在乙醚中; b. 在石油醚中; c. 在二氯甲烷中。

图8 脂肪在有机溶液中的介电弛豫谱

Fig.8 Dielectric spectra of milk fat in organic solvents

脂肪分子与各种溶剂分子的相互作用不同。乙醚分子较小,醚键上的氧原子易与甘油中尚未脂化的羟基形成氢键,两者分子间相互作用较大。脂肪分子随外电场变化发生转向运动的时候,所受阻力较大,易产生弛豫现象。而其他两种溶剂分子与脂肪分子间的作用力不大,脂肪分子相对“自由”,因此在频率较高处才能观察到弛豫现象。

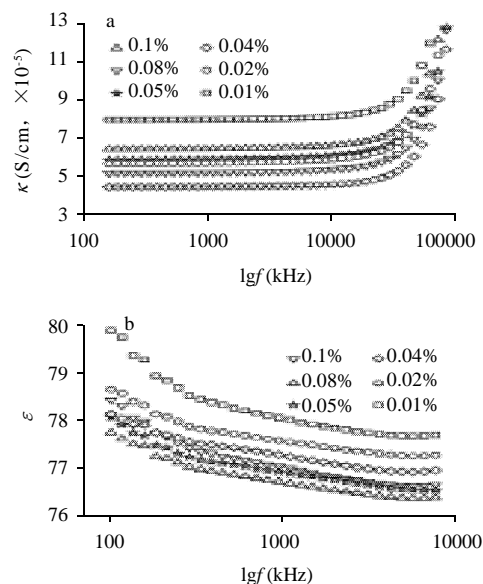
通过公式(1),对图7进行拟和,得到以下介电参数。

表3 牛乳中脂肪的乙醚溶液的介电参数表
Table 3 Dielectric parameters of ether dissolved milk fat

ε_1	ε_h	f_0 (kHz)	β	κ_1 (mS/m)	κ_h (mS/m)
5.166	4.552	2075.5	0.7660	0.08111	0.2667

由表3可见,分布常数 β 较大,说明弛豫时间的分布相对集中。因为这种弛豫现象不能用界面极化理论解释,所以未用Maxwell-Wagner理论计算相参数。

2.3.2 脂肪水溶液的介电弛豫谱及其解析



a. 电导率; b. 介电常数。

图9 不同浓度的脂肪水溶液的介电弛豫谱

Fig.9 Dielectric spectra of different amounts milk fat dispersed in water

脂肪颗粒表面吸附大量杂质离子,当稀释倍数较小时,脂肪溶液的电导率较大,弛豫现象被掩盖。脂肪浓度为0.1%时,才有明显的弛豫现象出现。从图9可以看出,随着脂肪浓度减小,脂肪水溶液的介电常数增大。

采用公式(1)对图9进行拟和,得到介电参数如表4所示。

表4 不同浓度的脂肪水溶液介电参数表
Table 4 Dielectric parameters of different amounts milk fat dispersed in water

编号	浓度(%)	ε_1	ε_h	f_0 (kHz)	β	κ_1 (mS/m)	κ_h (mS/m)
1	0.01	79.24	77.52	394.94	0.6570	8.007	8.123
2	0.02	78.13	77.11	911.36	0.6817	5.714	5.898
3	0.04	77.68	76.85	1074.0	0.8399	4.451	4.538
4	0.05	77.50	76.35	1022.7	0.6466	5.909	6.120
5	0.08	77.59	76.14	565.83	0.5685	5.218	5.429
6	0.10	77.20	76.43	644.29	0.6422	6.467	6.607

由表4可见,低频和高频介电常数 ε_1 和 ε_h 都随浓度的上升而下降。 β 值小于0.7,说明弛豫时间具有一定的分布。高低频处的电导率都比水的电导率略小,这是因为脂肪被分散在蒸馏水中,且脂肪浓度较低,所

以电导率接近纯水的电导率。

采用公式(2)进行计算, 得到以下相参数。

表5 不同浓度脂肪水溶液的相参数

Table 5 Phase parameters of different amounts milk fat dispersed in water

编号	浓度(%)	κ_s (mS/m)	Φ	ε_s	κ (mS/m)	f_0 (kHz)
1	0.01	5.121	0.8388	77.23	8.692	1208.9
2	0.02	14.56	0.8979	76.89	4.929	3242.2
3	0.04	8.482	0.8640	76.51	3.929	1886.1
4	0.05	14.84	0.8807	76.00	4.967	3292.4
5	0.08	11.89	0.8830	75.57	4.171	2612.3
6	0.10	14.633	0.9041	76.16	5.7756	3268.2

由表5可见, 脂肪水溶液中有大量杂质离子, 引起分散相电导率较高。从脂肪颗粒的介电常数接近于水可以推断, 悬浮在溶液中的脂肪粒子结构十分松散, 水分子渗透进入粒子内部, 或吸附在脂肪球表面, 导致脂肪的介电常数上升。脂肪颗粒在水中发生溶胀, 体积增大, 体积分数较高。

3 结 论

牛乳在外加交变电场作用下由于分散相电导率过大, 无法观察到弛豫现象。但其介电弛豫谱随放置时间呈规律性变化, 说明该现象在一定程度上反映了牛乳品质的变化, 从而可以采用介电弛豫谱这种物性研究方法为牛乳品质的鉴定和检测提供有效的信息。

在界面极化理论基础之上, 详细解析了牛乳中蛋白质胶体溶液和脂肪颗粒水分散系的介电弛豫谱。两者都与水相近的介电常数值得表明: 处于两相界面的水分子对弛豫现象产生很大的影响, 同样地, 介电谱解析也可用于其他乳制品如奶酪等体系获得相似的界面信息。

脂肪有机溶液的弛豫现象证明了介电弛豫谱法可以定性地揭示物质分子之间的微观作用, 例如处于外加电场中溶剂分子对溶质分子转向运动的阻碍等问题。

参考文献:

- [1] 郭本恒. 乳品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [2] NORMAN N P, HOTCHKISS J H. 食品科学[M]. 王璋, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [3] 杨文泰. 乳及乳制品检验技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.
- [4] 徐幼卿. 食品化学[M]. 北京: 中国商业出版社, 1996.
- [5] ALEXANDER M, ROJAS-OCCHOA L F, SCHURTENBERGER M L P. Structure, dynamics and optical properties of concentrated milk suspensions: an analogy to hard-sphere liquids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 253:35-46.
- [6] MUCCHETTI G, GATTI M, NEVIANI E. Electrical-conductivity changes in milk caused by acidification determining factors[J]. Journal of Dairy Science, 1994, 77(4): 940-944.
- [7] 赵孔双. 非均匀体系的介电研究的现状与展望[J]. 化学进展, 1997, 9(4): 361-370.
- [8] 鲁勇军, 朱彤, 郭亚峰. 乳制品微波介电性能的测量[J]. 食品科学, 2000, 21(9): 8-11.
- [9] YASUKO O, YASUKO K. The low-frequency dielectric dispersion of milk-fat particles in electrolyte solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83 (2): 655-657.
- [10] HANAI T. Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsion[J]. Colloid and Polymer Science, 1960, 171(1): 23-31.
- [11] HANAI T, KOIZUMI N. Dielectric relaxation of W/O emulsion in particular reference to theories of interfacial polarization[J]. Bull Inst Chem Res, 1975, 53: 153-157.
- [12] COLE K S, COLE R H. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics[J]. J Chem Phys, 1941, 34(9): 341-345.
- [13] MAXWELL J C. Treatise on electric and magnetism[M]. Oxford: Clarendon, 1892.
- [14] WAGNER K W. Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher forstellung[J]. Ann Phys Lpz, 1914, 40: 817-821.
- [15] NILASHIS N. Dielectric relaxation and salvation dynamics of water in complex chemical and biological systems[J]. Chem Rev, 2000, 100: 2013-2045.