

交联酯化麦芽糊精制备乳状液的稳定性能研究

郑茂强 金征宇 张燕萍

(江南大学食品学院,无锡,214036)

摘要 研究了木薯酯化麦芽糊精(COMD)和木薯交联酯化麦芽糊精(CCOMD)制备的乳状液的稳定特性。随着麦芽糊精用量的增加、取代度的升高,乳状液的稳定性增加。中性或偏碱性条件有助于提高乳状液的稳定性。采用 COMD 和 CCOMD 制备的乳状液平均粒径分别为 $1.46\mu\text{m}$ 和 $1.13\mu\text{m}$,液滴表面带有较强的负电荷。空间位阻和静电排斥是其乳状液稳定的主要机理。

关键词 麦芽糊精,辛烯基琥珀酸酐,乳化,粒径,电位

近 10 年来,我国变性淀粉行业取得了长足发展,许多企业逐渐摆脱设备简陋、工艺落后、产品单一局面,纷纷投入高附加值高性能淀粉的研发和生产。辛烯基琥珀酸淀粉因具有亲水亲油的双亲特性,可作为乳化剂广泛应用于食品、医药、化妆品等领域,业已成为国内外变性淀粉研究开发的新热点^[1]。

食品乳化体系的加工包含 2 个过程:一是分散相液滴的变形破碎,二是新形成界面的稳定。由于是热力学不稳定体系,优良的乳状液应该具有粒径细小的液滴,并且液滴间的聚结尽量缓慢^[2]。辛烯基琥珀酸类淀粉产品可以低粘度麦芽糊精的形式作为水包油型乳状液的乳化剂使用,并在油水界面形成一层坚韧、连续且不易破裂的界面膜,达到稳定功效并成功应用于饮料行业^[3]。本文采用三氯氧磷为交联剂,辛烯基琥珀酸酐为酯化剂制备了木薯酯化麦芽糊精(COMD)和木薯交联酯化麦芽糊精(CCOMD)2 种产品,并对其乳化性能及稳定机理进行了相关探讨。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

COMD、CCOMD,实验室自制;纯度 30% V_E 油,江苏春之谷生物制品有限公司;氯化钠、氯化钙、氯化铝、十二烷基硫酸钠,分析纯。

1.2 仪器

FA25 高剪切分散乳化机,上海弗鲁克液体机械制造有限公司;ANALITE 浊度计,无锡日模洪裕浊度仪有限公司;Master sizer 2000 激光粒度分布仪,英国 Malvern 公司;Zeta master 2000 电位仪,英国 Malvern 公司。

1.2 实验方法

第一作者:博士研究生。

收稿日期:2006-06-20,改回日期:2006-08-09

1.2.1 乳状液的制备

将适量麦芽糊精(10、15、20、25、30 g)溶解于水中,缓慢加入 5 g V_E 油,然后加水(或 NaCl、 CaCl_2 、 AlCl_3 溶液)使其总质量为 100 g,用 FA25 高剪切分散乳化机在 25°C 、10 000 r/min 高速搅拌 5 min 制得。

1.2.2 乳化能力的测定

制备的乳状液静置 0 h 和 24 h 后,用连续相(水或 NaCl、 CaCl_2 、 AlCl_3 溶液)稀释 100 倍后在 600 nm 下用 ANALITE 浊度计进行测定乳状液的浊度值,并测定不加油空白样品的浊度值^[4,5]。

$$\text{乳化活性 EA} = T_0 - T_{\text{空白}}$$

$$\text{乳化稳定性 ES/\%} = \frac{T_0 - T_{24}}{T_0 - T_{\text{空白}}} \times 100$$

T_0, T_{24} :分别为静置 0 h 和 24 h 后的浊度值,NTU; $T_{\text{空白}}$:为不加油空白样品的浊度值,NTU。

1.2.3 乳状液中粒径大小的测定

将乳状液用质量分数 0.2% 十二烷基硫酸钠(SDS)溶液稀释均匀后加入准备池中,泵入到测定室,采用 Master sizer 2000 型激光粒度分布仪测定乳状液的粒径分布。测定范围 $0.010 \sim 2000\mu\text{m}$,记录平均粒径 $d_{0.5}$ ^[6,7]。

1.2.4 乳状液的 Zeta 电位测定

乳状液油滴表面电位采用 Zeta master 2000 电位仪测定。乳状液事先用双蒸馏水将粒子浓度稀释至约 0.008%,避免多角度光散射作用^[8,9]。

2 结果与讨论

2.1 麦芽糊精对乳化性能的影响

2.1.1 用量对乳化性能的影响

乳状液的稳定性可以用浊度法评价。Keler 的球状液滴光散射理论表明,乳状液的浊度与界面面积有

关,在相同条件下,浊度越高,分散相的总表面积越大,则乳化形成的分散相液滴粒径越小,乳状液越稳定^[7]。图1为在水- V_E 油乳化体系中 COMD 和 CCOMD 的用量对乳状液乳化性能的影响。当 V_E 油添加量为 5% 时,随着麦芽糊精用量的增大,COMD 和 CCOMD 的乳化活性及乳化稳定性越好。这是因为 COMD 和 CCOMD 属于大分子乳化剂,同时具有乳化和稳定功能。麦芽糊精的用量增大,有更多的双亲性分子吸附并定向排列紧密在油-水界面,形成具有粘弹性的界面膜,根据 Stokes 定律,乳状液的分层或沉淀速率与两相间的密度差成正比,而与乳状液的粘度成反比。麦芽糊精用量增大使得连续相的密度和体系的粘度相应增加,使油滴间聚结的机率减少,乳化体系的稳定性逐渐增加^[2]。这种淀粉胶体的空间稳定作用是乳状液稳定性增强的重要因素。

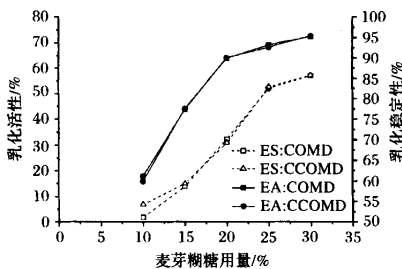


图1 麦芽糊精用量对乳状液稳定性的影响

2.1.2 取代度对乳化性能的影响

图2为 COMD 和 CCOMD 的取代度对乳状液稳定性的影响。当麦芽糊精用量固定为 30%, V_E 油为 5% 时,随着取代度的升高,COMD 和 CCOMD 的乳化活性和乳状液的稳定性逐渐增强。麦芽糊精本身为亲水性大分子,不具有亲油性。而 COMD 和 CCOMD 具有乳化能力是因为在葡萄糖残基单元的 2,3 或 6 位羟基以酯键形式与疏水性辛烯基琥珀酸基团相连^[10]。取代度的升高意味着在相同用量的麦芽糊精中表面活性剂分子增多,COMD 和 CCOMD

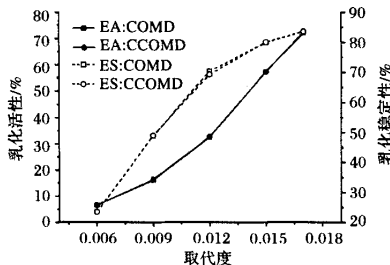


图2 取代度对乳状液稳定性的影响

的乳化活性和乳状液的稳定性增加。

2.1.3 交联度对乳化性能的影响

图3为交联度对 COMD 和 CCOMD 乳化性能的影响。图3结果表明,交联作用对于乳化活性的提高没有明显益处,但在一定程度可以增强乳化稳定性。这可能因为经交联后制备的麦芽糊精中含有更多的极限糊精,溶液的稳定性增强所致。

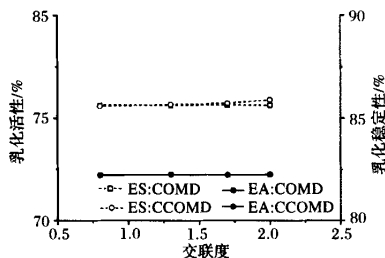


图3 交联度对乳状液稳定性的影响

2.1.4 pH 值对乳化性能的影响

图4为不同 pH 值条件下制备乳状液的稳定情况。结果表明,在中性或偏碱性时 COMD 和 CCOMD 有较高的乳化活性,乳状液比较稳定。这主要因为辛烯基琥珀酸是以半酯的形式与葡萄糖残基相连,另外一个羧基可以作为酸或盐存在。在中性或偏碱性时油滴表面可以吸附负电荷,静电排斥作用使得带电油滴相互远离,减少聚结现象^[8]。

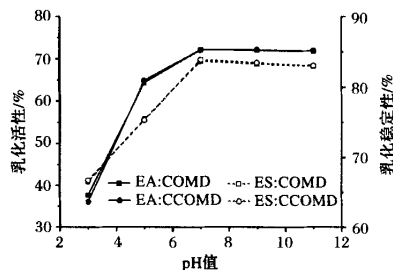


图4 pH值对乳状液稳定性的影响

2.1.5 不同离子对乳化性能的影响

图5为不同离子类型、浓度对 COMD 和 CCOMD 乳化活性和乳状液稳定性的影响。体系 pH 值控制在 6.5, 低浓度时离子对乳化活性和稳定性的影响比较明显。这主要因为 COMD 和 CCOMD 带有一个羧基,属于离子型表面活性剂,静电排斥作用是其稳定的重要因素。 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的加入可以增加油滴表面电位,进而提高乳状液的稳定性。达到一定浓度后影响趋势不再变化,可能是油滴所吸附负电荷达到饱和状态,油滴表面电位不再变化^[11]。与

Na^+ 相比, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 稍微能提高 COMD 和 CCOMD 的乳化活性和乳状液稳定性。

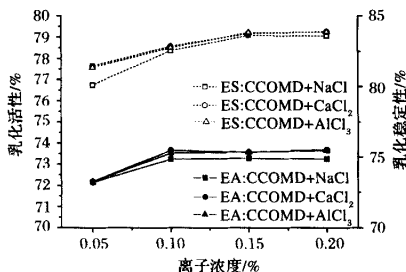
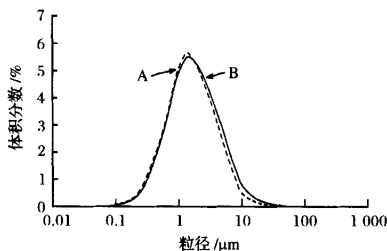


图5 不同离子类型、浓度对乳状液稳定性的影响

2.2 乳状液的粒径分布的测定

乳状液的形成需要外界提供能量,一般通过高速分散和高压均质来实现。分散相形成细小液滴后使体系具有非常高的表面能,这在热力学上是不稳定的。表面活性剂趋向于向油-水界面迁移并吸附在液滴表面,可以降低界面张力和体系表面能,达到稳定乳状液的目的^[12]。图6是CCOMD和COMD 2种表面活性剂在相同条件下制备的乳状液粒径分布。图6中的乳状液油滴的平均粒径较小,分别为1.13和1.46 μm ,稳定性比较好。这表明COMD和CCOMD是非常优良的乳化剂。



A-CCOMD, B-COMD

图6 不同麦芽糊精制备乳状液的液滴粒径分布

2.3 乳状液的 Zeta 电位测定

不同条件下制备的乳状液的油滴表面电位测定结果如表2所示。在测定前,乳状液用双重蒸馏水稀释大约1000倍。在酸性条件下油滴的表面电位比较低;当在中性或偏碱性时油滴所带的负电荷增多。离子的加入有助于提高油滴表面电位值,但加入3种离子后油滴表面电位差异不大。采用CCMD和CCOMD制备的乳状液的表面电位都大于静电排斥作用的有效表面电位域值20 mV^[13]。故静电排斥作用可能是稳定乳状液的一个重要因素。

表2 不同条件乳状液的 Zeta 电位 mV

材 料	pH 值			盐		
	5.0	7.0	9.0	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
COMD	-23.3	-31.2	-32.3	-34.5	-35.6	-35.2
CCOMD	-24.0	-31.7	-32.6	-34.9	-35.8	-35.3

3 结 论

COMD 和 CCOMD 因含有疏水性的辛烯基琥珀酸基团能制备出稳定的乳状液。随着麦芽糊精用量的增加,取代度的升高,乳状液的稳定性增加。中性或偏碱性条件有助于提高乳状液的稳定性。采用COMD和CCOMD制备的乳状液平均粒径分别为1.46和1.13 μm ,液滴表面带有较强的负电荷。一般认为空间位阻和静电排斥是其乳状液稳定的主要机理。研究表明,COMD和CCOMD 2种产品是性能优良的乳化剂。

参 考 文 献

- 黄 强, 罗发兴, 李 琳. 辛烯基琥珀酸淀粉钠的乳化性和流变性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(11): 42~45
- Tesch S, Gerhards C, Schubert H. Stabilization of emulsions by OSA starches [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 54: 167~174
- 沃兹堡(美). 变性淀粉的性能与应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989. 167~169
- Ko Kuwabara, Yoshiyuki Watanabe, Shuji Adachi, et al. Emulsifier properties of saturated acyl-L-ascorbates for preparation of O/W emulsions[J]. Food Chemistry, 2003, 82: 191~194
- Arvind Viswanathan. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases [J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1999, 7(4): 191~196
- 王瑛瑶, 王 璋. 酶法从花生中提取油与水解蛋白的研究[J]. 食品与机械, 2005, 21(3): 17~20
- 陈海华, 许时婴. 亚麻籽胶的乳化性质[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(1): 21~26
- Utai Klinsesorn, Pairat Sophanodora, Pavinee Chinachoti, et al. Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin[J]. Food Research International, 2004, 37: 851~859
- Le Denmat M, Anton M, Beaumal V. Characterisation of emulsion properties and of interface composition in O/W emulsions prepared with hen egg yolk, plasma and granules

- [J]. Food Hydrocolloids, 2000, 14: 539~549
- 10 Randal L, Shogren, Arvind Viswanathan, et al. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch[J]. Starch/Stärke, 2000, 52: 196~204
- 11 Ahmad K, Ho C C, Fong W K, et al. Properties of palm oil-in-water emulsions stabilized by nonionic emulsifiers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 181: 595~604
- 12 David Julian. Food Emulsions Principles, practice, and Techniques[M]. London: CRC Press, 2000
- 13 Friberg S E. Food Emulsions - surfaces Forces in Emulsions [M]. New York: Marcel Dekker, 1997. 1~55

Investigation on Stability of Emulsions Containing Cross-linked Esterified Maltodextrins

Zheng Maoqiang Jin Zhengyu Zhang Yanping

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

ABSTRACT The properties of emulsions containing cassava esterified maltodextrin and cassava cross-linked and esterified maltodextrin were investigated. The stabilities of emulsions were increased as the maltodextrin doses and the degree of substitution (DS) increased. It benefited the stabilities of emulsions in neutral or mild alkali conditions. The average droplet sizes of emulsions containing COMD and CCOMD were $1.46\ \mu\text{m}$ and $1.13\ \mu\text{m}$ respectively, and the highly negative charge was absorbed to the oil droplet surface. It was considered that steric hindrance and electrostatic repulsion were the main stabilizing mechanism.

Key words maltodextrin, octenyl succinic, anhydride, emulsification, particle size, zeta potential



2006 慕尼黑上海分析生化展再创佳绩



2006 慕尼黑上海分析生化展 (AnalyticaChina 2006) 再创佳绩, 参展商与展览面积均超过往届。参展商数量达到了 270 家。

2006 年 9 月 19 日, 第三届慕尼黑上海分析生化展 (AnalyticaChina) 在上海新国际博览中心开幕。本届展会展览面积将较上届 (2004 年) 扩大 64%, 达到 $11\ 500\text{m}^2$; 参展商也达到了 270 家, 增长 32% (AnalyticaChina 2004 有 204 家展商参展)。

这些数据表明, 2 年一届的慕尼黑上海分析生化展已经成为中国化学分析、生物科技、诊断与实验室技术最重要的交流平台, 为中国创造和提供了决策者和用户之间的交流平台, 推动行业创新之轮不断前进。

参加本届 AnalyticaChina 2006 的公司分别来自 18 个国家, 其中国际展商的数量占总数的近 50%。来自德国的厂商有近 40 家, 在国际展商中居首位, 其次为西班牙、英国和比利时。独立展商中包括德国耶拿、布琪、艾本德、默克、上海天美、密里博、珀金埃尔默、岛津、热电集团和沃特世科技等业界的佼佼者。

慕尼黑上海分析生化展 2006 年的新举措也反应了这一发展趋势: 如展示的设备中包括一台能精确、高速分析原材料、化工产品、烟草与食品的便携式仪器, 检测者可以在任何地方对这些材料进行分析。另一个亮点是配合欧盟新出台的 WEEE 和 RoHS 指令而设计的样品准备与检测分析的技术。

参展的最新实验室技术围绕着实验室高速自动化展开, 如高通量药物筛选、药品生产自动测试系统和用于处理受生物污染样品处理的实验室设备。

来自全世界的科学家汇聚 AnalyticaChina 学术研讨会和以往一样, AnalyticaChina 2006 举办了与展览相关的各类活动: 在与展会同时举行的 AnalyticaChina 研讨会上, 来自世界各地的科学家将发表近 40 场学术演讲。除了来自中国著名大学与研究机构的代表以外, 演讲者还分别来自比利时、德国、意大利、加拿大、奥地利和美国。他们将主持近半数的演讲, 主要议题包括 5 个方面: (1) 分析质量保证; (2) 实验室策略与新分析技术; (3) 环境分析; (4) 蛋白质组学与代谢组学; (5) 食品、食品原料与草药分析。

除了以推进分析技术工业界和科学界对话为己任的 AnalyticaChina 研讨会以外, 同期还将举行 AnalyticaChina 展商论坛和 AnalyticaChinaRoHS 大会, 大会将帮助参展公司专家与中国用户和实验室管理层交换信息与意见。这些活动将着重讨论提高实验室效率, 加快自动分析进程和减少开支的有效途径。