第 19 卷第 1 期　　无锡轻工大学学报　　Vol. 19, No. 1
2000 年 1 月　　Journal of Wuxi University of Light Industry　　Jan., 2000

文章编号：1009-038X(2000)01-0014-04

酒精对酪蛋白酸钠溶液及 O/W 乳状液的影响*

麻建国，　盛益东，　许时婴
（无锡轻工大学食品学院，江苏无锡 214036）

摘　要：介绍了酒精对酪蛋白酸钠溶液及酪蛋白稳定的 O/W 乳状液性质的影响. 试验表明酒精在一定程度上可以降低酪蛋白酸钠的溶解度. 界面张力的测定则表明酒精的存在在很大程度上可以降低油—水界面和油—酪蛋白溶液界面的界面张力. 含酒精的乳状液体系的粘度会由于酒精的存在而提高，在酒精体积分数达 30% 时，乳状液体系的粘度会突然大幅度升高. 通过 O/W 乳状液的分层稳定性测定可发现，低浓度的酒精可以提高酪蛋白稳定的乳状液的分层稳定性，但酒精质体积分数超过 32% 时，乳状液的分层稳定性会受到破坏. 含酒精的 O/W 乳状液体系中油相含量的提高在一定范围内可以提高乳状液的稳定性，但高分散相浓度的含酒精的乳状液体系中由于连续相中酒精浓度的提高使乳状液体系稳定性下降.

关键词：酪蛋白酸钠 乳状液 稳定性 酒精
中图分类号：TS201.7　　**文献标识码**：A

Effects of Alcohol on Sodium Caseinate Solutions and O/W Emulsions

MA Jian-guo, SHENG Yi-dong, XU Shi-ying
(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: The effects of alcohol on the physical and interfacial properties of sodium caseinate solutions and caseinate-emulsified O/W emulsions were investigated. The results indicate that as the increase of alcohol, the solubility of sodium caseinate in water decreases. The interfacial tensions of water/oil interface and the caseinate solution/oil interface are found to be significantly decreased as alcohol presents in the system. The viscosity of caseinate-emulsified emulsion can be increased by the presence of alcohol in the continuous phase. The stability of the system increases as the alcohol content of the system increases at low alcohol concentrations, but the emulsion will be destabilized quickly at high alcohol concentration (say, above 32 %). When the oil fraction of the emulsion containing alcohol is low, the stability of the emulsion will be improved as the oil concentration increases, but at high oil concentration the stability of the system will decrease because of the high content of alcohol in the water phase.

Key words: sodium caseinate; O/W emulsion; stability; alcohol

---

20 世纪初苏格兰等地出现了一种名为 Atholl　Broase 的含酒精的家用乳饮料. 20 世纪 60 年代，西

* 收稿日期：1999-07-16；修订日期：1999-11-10.
基金项目：教育部"留学回国人员科研启动基金"项目.
万方数据
作者简介：麻建国(1956 年 8 月生)，男(苗族)，贵州松桃人，英国博士，副教授.

方国家的市场上推出了一种名为 Cream Liqueur 的酒精乳制品饮料[1],近年来人们对这类饮料的喜爱程度越来越高.此类饮料的物理稳定性是决定该产品品质最重要的因素.Cream Liqueur 体系是一种含有酒精的 O/W 乳状液,其油相是奶油,并以酪蛋白酸钠作为乳化剂.酪蛋白酸钠是一种常用的食品乳化剂,它在水溶液中的表现以及在油—水界面的行为及功能已广为人知,但是在含酒精的溶液中,对它的物化性质的报道还不多见.此文谈及的类似于 Cream Liqueur 一类的体系,由于酒精的存在使体系的一些性质发生改变,如连续相密度降低,介电常数变小,表面张力以及水分活度降低.这些性质的改变对于酪蛋白酸钠分子的物化功能性质,以及以其作为乳化剂的乳状液体系的稳定性,具有很大的影响.同时,由于酒精的存在,使一些常用的食品配料如食盐、糖等对乳状液体系的影响作用也可能发生改变.因此,探讨酒精对酪蛋白酸钠溶液的影响以及含酒精的乳状液的一些基本性质,对于正确认识在特定的溶剂条件下酪蛋白酸钠的乳化行为和研究开发类似于 Cream Liqueur 的酒精乳制品或酒精蛋白饮料,具有较大的理论和实践意义.

1　材料与方法

1.1　主要试剂

酪蛋白酸钠(蛋白质质量分数 83.806%,水分质量分数 6.94%),新西兰乳品公司提供;

"金龙鱼"色拉油,食用酒精(乙醇体积分数 80 %),均为市售;

试剂及样品的配制用去离子水.

1.2　实验方法

1.2.1　酪蛋白在酒精溶液中溶解度的测定　在 60 ℃下用含不同体积分数酒精的 0.01 mol/L, pH 7.5 的磷酸缓冲液配制质量分数为 5% 的酪蛋白酸钠溶液,冷却后,取 10 mL 溶液在 800 型离心机(上海手术器械厂)中以 3 000 r/min 离心 15 min,取一定量的上清液于 105～110 ℃下烘干至恒重,并以此计算酪蛋白酸钠的溶解度.

1.2.2　酒精溶液及酒精酪蛋白溶液与油相界面张力的测定　用 JZHY1-180 界面张力仪(承德材料实验机厂)在室温下测定酒精水溶液—油以及含酒精的酪蛋白酸钠溶液—油的界面张力(测定时以一定厚度的色拉油覆盖在溶液上部).设定酒精体积分数为 0 时的界面张力为 1,其余酒精体积分数时的界面张力按下式计算:

$$\delta_n = F_n / F_0 \quad ;$$

式中:δ_n 为酒精体积分数 n 时的相对界面张力,F_n 是在酒精体积分数为 n 时的界面张力读数,F_0 为酒精体积分数为 0 时的界面张力读数.

1.2.3　乳状液粘度的测定　用 DNJ-79 型旋转粘度仪(同济大学机电厂)在 25 ℃下测定,剪切速率 3 550 s^{-1},粘度单位为 cPa.

1.2.4　含酒精乳状液的制备　见文献[1].

1.2.5　乳状液分层稳定性的测定　见文献[2].考虑到蛋白质在高体积分数酒精时的不稳定性,在含高体积分数的酒精时,测定试管底部 2 mL 乳状液样品中脂肪含量的变化.用 CR(Creaming Rating)来衡量乳状液的分层稳定性.

$$CR = (w_1 - w_2) / w_1$$

式中:w_1 为存放前试管底部 2 mL 乳状液的固形物含量(或脂肪含量);w_2 为存放后试管底部 2 mL 乳状液的固形物含量(或脂肪含量).

显然,CR 值越小,说明乳状液体系的稳定性越好.

2　结果与讨论

2.1　酒精对蛋白溶液性质的影响

酒精的加入对蛋白溶液的性质有很大影响,如蛋白质的溶解性、pH ,以及离子强度、表面性质(表面张力、表面膨胀流变性、老化)等[3～5].酒精对蛋白溶液性质的改变必然会影响到蛋白质作为一种食品乳化剂的功能.研究酒精对蛋白溶液性质的影响,对于了解酒精对蛋白质分子在水溶液中行为的影响以及制备以蛋白质作为乳化剂和稳定剂的酒精乳状液具有指导意义.

2.1.1　酒精对酪蛋白酸钠溶解度的影响　由图1可见,随着酒精体积分数的提高,蛋白的溶解性能逐渐下降.酒精是蛋白质的不良溶剂和变性剂.它的加入使水的溶剂极性降低,结果使蛋白质的空间伸展被压缩,降低了由此产生的空间稳定效应[6].另一方面,酒精的存在降低了体系的介电常数,使蛋白分子之间的静电作用下降.而且,由于酒精的强亲水性降低了游离的水分子数目(水分活度),蛋白质—水的相互作用被削弱,使蛋白质的溶解度降低.对酪蛋白来说,酒精能使酪蛋白对盐的稳定性降低[7].正是由于以上原因使酪蛋白在酒精溶液中的溶解度表现出图 1 的结果.

2.1.2　酒精对油—水的界面张力及油—蛋白质溶液界面张力的影响　为了解酒精对油—水界面性质的影响,分别测定了不同酒精体积分数下的油—

万方数据

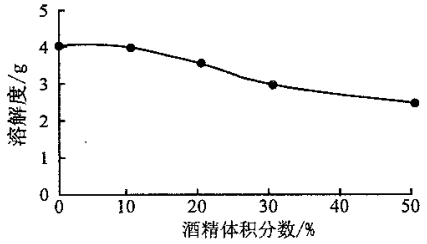
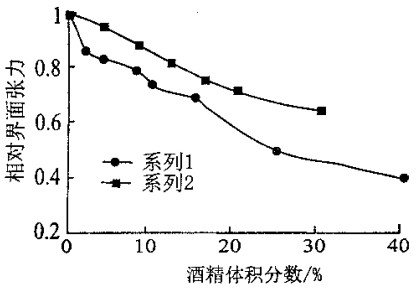


图 1 pH 7.5 时酒精体积分数对酪蛋白溶解度的影响

Fig. 1 The effect of alcohol content on the solubility of sodium caseinate (pH 7.5)

水界面和酪蛋白溶液—油界面的界面张力. 由图 2 可见,酒精的存在明显地降低了油—水界面以及酪蛋白溶液—油界面的界面张力. 酒精从其结构来说是一个两性物质,其分子中的乙基和羟基分别是酒精分子的疏水和亲水基团. 从其分子结构来说, 它可以象表面活性剂一样吸附于油—水界面,有一定的表面活性[3]. 同时,在蛋白溶液中也可能会与蛋白分子在界面上发生竞争吸附,在一定程度上降低了界面张力[8~10].



pH 6.8,酪蛋白溶液中酪蛋白质量浓度 10 mg/L,样品配置 1 h 后测定. 系列 1 示油—水界面张力的变化;系列 2 示酪蛋白溶液—油界面张力的变化.

图 2 酒精体积分数对油—水及酪蛋白溶液—油界面张力的影响

Fig. 2 The effect of alcohol content on the interface tension of oil - water and oil - sodium coseinate solution

从图 2 中的两条曲线的差别可以看出,在不存在蛋白质时,酒精水溶液—油的界面张力的降低非常明显;而在同样的酒精体积分数时,10 mg/L 的酪蛋白溶液与油的界面张力的降低幅度要比没有蛋白质存在时低. 这可能是因为在蛋白质存在时,乙醇分子只能是填充到蛋白分子的界面吸附层结构的间隙中或者部分取代界面上的蛋白质分子,所以界面张力的降低不如油—水界面的界面张力降低得那样明显.

2.2 酒精对酪蛋白酸钠稳定的乳状液性质的影响

2.2.1 酒精的加入对 O/W 乳状液粘度的影响

酒精的加入能改变酪蛋白水溶液的性质,因而有可能改变以酪蛋白作乳化剂的乳状液的性质. 作者研究了酒精的存在对酪蛋白稳定的 O/W 乳状液性质的影响,结果发现酒精的加入可以引起乳状液体系粘度的升高,如图 3 所示. 在较低的酒精体积分数时,体系粘度提高的主要原因是酒精与水发生相互作用[11]. 此外,酒精加入乳状液体系后,可能有部分酒精溶解于油中,使体系中的油相体积分数增大,同时酒精的加入改变水的极性并进而改变了了蛋白分子之间以及蛋白分子与水分子之间的相互作用[10]. 而且由前面的结果可知,酒精可以降低酪蛋白溶液—油界面张力,而界面张力的降低是界面取代的主要动力. 由此可推知,酒精可能部分取代乳状液中粒子表面被吸附的蛋白,使水相中蛋白浓度提高,含酒精的乳状液体系的这些变化都能提高体系的粘度. 酒精体积分数达一定值时,破坏了乳状液的稳定性,使乳状液粒子快速聚集而‘长大”,粒子直经的增加,会导致酒精乳状液体系粘度的突然大幅度提高[12],这从图 3 中可以看到,当酒精体积分数超过 30% 时,体系的粘度急剧增加,而在此之前粘度的增加是比较平缓的.

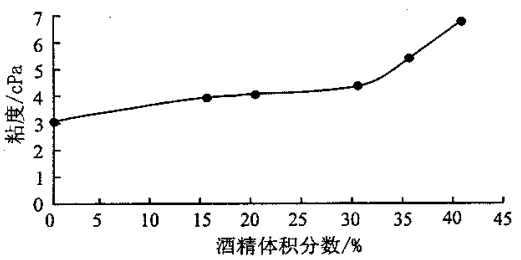


图 3 酒精体积分数对乳状液体系粘度的影响

Fig. 3 The effect of alcohol on the viscosity of caseinate-stabilized emulsion

2.2.2 酒精体积分数对酒精乳状液稳定性的影响

悬浮体系单个粒子由于重力的作用上升或下降的速度可以用 Stokes's 公式表述.

$$v = 2d^2 \times \Delta\rho \times g / 9\eta$$

式中:v 为粒子沉降或上浮速度;d 为粒子直径;$\Delta\rho$ 为分散相和连续相的密度差;η 为连续相的粘度;g 为重力加速度;

由该表达式可见,粒子的上升或下降速度是由粒子的大小、分散相与连续相之间的密度差以及连续相的粘度所决定. 在制备酒精乳状液时,如在均质之前加入酒精,由于酒精能降低体系的表面张力,使制备的乳状液的粒子直径减小,而酒精的加入必然会降低体系中流动相密度,减小了体系中两相的密度差,同时酒精的加入提高了体系的粘度. 据 Stokes's 公式,如果单从物理的角度考虑,酒精

万方数据

的加入应该是改善了 O/W 乳状液的分层稳定性.

表 1 所示结果表明了酒精对乳状液体系稳定性的影响. 在这些样品中酒精是在均质后加入的. 由表 1 可知,在一定的酒精体积分数范围内(0～15%),酒精的加入可以明显改善体系的分层稳定性. 酒精体积分数为 0 时,体系的稳定性较差(CR 较大),这部分可能与乳状液在储存时受微生物侵染而变质有关,也可能是由于未吸附的酪蛋白形成的亚胶束引起了体系的排除絮凝(Depletion flocculation)[12]. 当酒精体积分数达到 20% 时,CR 值为负,这可能是随着酒精体积分数的提高,体系中连续相的密度渐渐降低,当连续相密度低于乳状液粒子的密度时,乳状液粒子在重力的作用下下沉,使 CR 为负值;另一方面,也可能是牛奶蛋白质在高体积分数的酒精下发生聚集下沉.

表 1　酒精体积分数对酒精乳状液稳定性的影响

Tab.1　The effect of alcohol content on the stability of emulsion

酒精体积分数/%	CR 值
0	15.00
10	3.63
15	0.083
20	−1.51
30	−4.79

注:油质量分数 10%,酪蛋白酸钠质量分数 1.5%,pH 6.8.

通过比较 CR 的绝对值可以发现,在酒精体积分数达到 20% 时,乳状液体系的稳定性开始被破坏. 为了进一步观察酒精对乳状液的破坏作用,在较高酒精体积分数时,采用测定样品底部脂肪含量的变化来计算 CR,并在乳状液中加入 20% 的蔗糖以提高流动相的密度. 结果列于表 2.

表 2　酒精体积分数对酒精乳状液稳定性的影响

Tab.2　The effect of alcohol content on the stability of emulsion

酒精体积分数/%	CR 值
24	0.57
32	1.20
40	21.00

注:油质量分数 10%,酪蛋白酸钠质量分数 1.5%,蔗糖质量分数 20%,pH 6.8.

由表 2 可以看出,存在 20% 的蔗糖及酒精体积分数达到 32% 时,体系尚能表现出比较满意的稳定性,但是当酒精体积分数提高到 40% 时,乳状液体系稳定性明显地受到了破坏.

由于是在均质之后加入酒精,故对形成更小的乳状液粒子没有什么影响. 较低体积分数的酒精对体系稳定性的影响主要是改变了体系的物理性质(如粘度的提高和连续相密度的降低等),以及由于酒精破坏了酪蛋白亚胶束而缓和了由此引起的排除絮凝[10]. 除此之外,还可能有其他机理. 由于小分子表面活性剂在蛋白稳定的乳状液中能与蛋白质以静电或疏水力发生相互作用,这种相互作用可能导致体系中的弱网状结构[2],并由此改变了体系的粘弹性[14]. 酒精和小分子表面活性剂具有类似的化学结构,可以想象,酒精也有可能与蛋白质以疏水力相互作用,从而填充到粒子表面的蛋白吸附层中并使乳状液体系的稳定性提高. 在较高体积分数的酒精情况下,由于降低了水溶液的介电常数,提高了体系的离子强度,使乳状液表面的电荷的相互作用被屏蔽和削弱;同时由于酒精降低了水相的溶剂极性,使蛋白分子的柔顺性下降,降低了对乳状液粒子的空间稳定效果. 由于这些原因使乳状液很快发生絮凝而失去稳定性.

较高体积分数的酒精对酪蛋白稳定的乳状液的破坏机理和动力学与酸、Ca^{2+} 等对酪蛋白稳定的乳状液的破坏有所区别. 由于乙醇的油溶性,使得乳状液粒子在乙醇存在时直径的增大主要是溶胀(Ostwald ripening)而不是絮凝[10,14].

较高体积分数的酒精可能也会如同过多的表面活性剂分子一样在水溶液中形成一定的缔合结构,而油在酒精中具有一定的溶解度,因此介质中的乙醇分子可以如同胶束一样,作为载体帮助油分子从一个粒子转移到另一个粒子,使得乳状液粒子的溶胀速度加剧. 这种加剧效应在酪蛋白稳定的乳状液中表现得更为突出,因为酪蛋白是线性分子,它在乳状液粒子表面的吸附层结构较球状蛋白质更为疏松,使油分子更容易透过乳化剂的界面膜出入分散相粒子.

乳状液的酒精稳定性还受乳状液分散相质量分数的影响. 表 3 表示了不同质量分数分散相(以脂肪含量表示)的含酒精乳状液的储存稳定性.

表 3　乳状液质量分数对酒精乳状液稳定性的影响

Tab.3　The effect of oil content on the stability of emulsion

脂肪质量分数/%	CR 值
5.57	12.75
9.255	1.99
13.605	1.32
15.65	−0.051
17.7	−3.42

注:pH 6.8,酒精体积分数 16%

万方数据

表3表明,乳状液分散相质量分数的提高在一定范围内可以提高体系的稳定性,这是因为一方面乳状液分散相质量分数的提高可以增加整个体系的粘度,另一方面分散相粒子数目的增加会加剧粒子间的相互作用(如碰撞、倒流现象等),从而减缓粒子分层的速度.但与表1相似,在乳状液分散相较高质量分数时,出现了负的CR值.实际上如果体系总的酒精体积分数一定,乳状液体系中水不溶性物质(如脂肪)越多,会由于水分子数目的降低使水相中的酒精浓度提高,结果水相的各种性质(流变性、密度、介电常数、溶剂极性等)改变的程度也更大.酒精主要通过改变乳状液体系中连续相的性质来影响乳状液的稳定性,因此乳状液分散相质量分数的提高对含酒精乳状液体系的影响,与提高体系的酒精体积分数的效果是一致的,也就是说,脂肪质量分数提高到一定的程度后同样会破坏体系的稳定性.由于表3中的CR是通过计算样品底部的脂肪含量的变化而得,所以表3中的负CR值是由于水相的酒精体积分数的提高,使体系中水相的密度低于乳状液粒子的密度,使粒子在重力的作用下下沉.同时也说明了表1中出现负CR值的原因之一是乳状液体系中两相密度差的改变.

3 结 论

1) 酒精对酪蛋白酸钠溶液的性质有较大影响,酒精的加入降低了酪蛋白酸钠在水中的溶解度,降低了油—水界面和酪蛋白溶液—油界面的界面张力.

2) 酒精对酪蛋白稳定的乳状液的性质也有很大的影响,酒精的存在提高了体系的粘度.在一定体积分数范围之内,酒精可以改善乳状液体系的分层稳定性,但当酒精体积分数超过一定程度后,乳状液体系的稳定会被很快破坏.

3) 酒精乳状液体系中,乳状液中脂肪质量分数的提高在一定范围内可以提高乳状液体系的稳定性,但较高脂肪含量的含酒精的乳状液体系的稳定性反而可能降低.

参考文献

[1] BANKS W, MUIR D D. Stability of alcohol-containing emulsions[A]. In: Dickinson E, Stainsby G. **Advances in Food Emulsions and Foams**[C]. Elsevier Applied Sci, 1988.

[2] DONNELLY W J. Ethanol stability of casein solutions as related to storage stability of dairy-based alcoholic beverages[J]. **J Food Sci.** 1987(2): 52

[3] TORNBY E. Functional characterization of protein stabilized emulsions: creaming stability[J]. **J Food Sci**, 1978(5): 43

[4] DUSSAUD A, HAN G B, MINASSIAN-SARAGA L T. Surface properties of protein alcoholic-solutions, Surface tension[J]. **J Colloid and Interface Sci**, 1994(1): 167

[5] DUSSAUD A, HAN G B, MINASSIAN-SARAGA L T, et al, Surface properties of protein alcoholic-solutions, Surface dilational rheology[J]. **J Colloid and Interface Sci**, 1994(1): 167

[6] DUSSAUD A, HAN G B, MINASSIAN-SARAGE L T, et al. Surface properties of protein alcoholic-solutions, Aging effect [J]. **J Colloid and Interface Sci**, 1994(1): 167

[7] DICKINSON E, STAINBY G. Colloids in Food[M]. Applied Science, 1982.

[8] DICKINSON E, NARHAN S K, STAINSBY G. Stability of liqueur cream containing low-molecular-weights surfactants[J]. **J Food Sci**, 1989(1): 54

[9] DICKINSON E, MCCLEMENTS D J. Advances in Food Colloids[M]. Blackie Glasgow, 1995. 272

[10] DICKINSON E, GOLDING M. Influence of alcohol on stability of oil-in-water Emulsions containing sodium caseinate[J]. **J Colloid and Interface Sci**, 1998(1): 97

[11] DICKINSON E, THRIFT L J, WILSON L. Thermal expansion and shear viscosity coefficients of water + ethanol + sucrose mixtures[J]. J **Chem Eng Data**, 1980(25): 234~236

[12] BANKS W, MUIR D D. Effect of alcohol content on emulsion stability of cream liqueurs[J]. **Food Chem**, 1985(1): 8

[13] DICKINSON E, GOLDING M, POVEY M J W. Creaming and Flocculation of oil-in-water emulsions containing sodium caseinate[J]. **J Colloid and Interface Sci**, 1997(1): 85

[14] CHEN J, DICKINSON E. Viscoelastic properties of protein-stabilized emulsions: effect of protein-surfactant interactions[J]. J **Agri Food Chem**, 1998(4): 6

[15] O'AGBOOLA S, DALGLEISH D G. Effects of pH and ethanol on the kinetics of destabilization of oil-in-water emulsions containing milk proteins[J]. **J Sci Agric**, 1996(4): 48

万方数据

(责任编辑:秦和平)