

# 大豆-乳清混合蛋白对 O/W 乳液稳定性及流变性的影响

李 良<sup>1</sup> 张小影<sup>1</sup> 朱建宇<sup>1</sup> 韩 璐<sup>1</sup> 李 杨<sup>1,2</sup> 齐宝坤<sup>1,2</sup>

(1. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 国家大豆工程技术研究中心, 哈尔滨 150030)

**摘要:** 采用大豆分离蛋白-乳清分离蛋白(SPI-WPI)作为乳化剂制备 O/W(水包油)乳液,通过测定粒径、Zeta 电位、乳化活性指数、乳化稳定性系数、乳液稳定性系数、扫描电镜、流变等指标,探究不同蛋白混合比例及浓度对复合乳液稳定性及流变特性的影响。结果表明:当 SPI-WPI 乳液蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时,乳液体积平均粒径最小,为 288.56 nm, Zeta 电位绝对值达到最大,为 35.0 mV, 乳化活性指数最大,为 108.23 m<sup>2</sup>/g, 乳化稳定性指数最大,为 3 784.71 min, 稳定性系数最大,为 93.59%, 此时乳液稳定性最好。当 SPI-WPI 乳液蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时,乳液的粘度最大,乳液的剪切应力最大,流变特性较好。添加乳清分离蛋白增大了乳液的稳定性,降低了乳液的粘度和剪切力。

**关键词:** 大豆分离蛋白; 乳清分离蛋白; O/W 乳液; 稳定性; 流变特性

中图分类号: TS214.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2019)12-0372-08

## Effect of Soybean - Whey Mixed Protein on Stability and Rheological Properties of O/W Emulsion

LI Liang<sup>1</sup> ZHANG Xiaoying<sup>1</sup> ZHU Jianyu<sup>1</sup> HAN Lu<sup>1</sup> LI Yang<sup>1,2</sup> QI Baokun<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. National Research Center of Soybean Engineering and Technology, Harbin 150030, China)

**Abstract:** The contribution of emulsion rheological properties to soy protein isolate and whey protein isolate mixtures O/W emulsion were investigated. The whey protein isolate (WPI) was taken as emulsifier. The effects of different protein mixing ratios and concentrations on the stability and rheological properties of the composite emulsions were investigated by particle size, Zeta potential, emulsification activity index (EAI), emulsification stability index (ESI), emulsion stability coefficient, scanning electron microscopy and rheology. The results showed that when the quality score of SPI-WPI emulsion protein was 2.0% and the SPI and WPI quality ratio was 1:9, the average volume of the emulsion was 288.56 nm, the absolute value of Zeta potential was 35.0 mV, and the maximum emulsification activity index (EAI) value was 108.23 m<sup>2</sup>/g. The maximum emulsification stability index (ESI) was 3 784.71 min, and the stability coefficient was up to 93.59%. Under this condition, the emulsion stability was the best. When the concentration of SPI-WPI emulsion protein was 2.0% and the ratio was 9:1, the viscosity of the emulsion was the largest, the shear stress of the emulsion was the largest, and the rheological properties were the best. In summary, the addition of whey protein isolate increased the stability of the emulsion and reduced the viscosity and shear force of the emulsion. The research result provided theoretical guidance for the improvement and application of emulsion stability.

**Key words:** soy protein isolate; whey protein isolate; O/W emulsions; stability; rheological properties

## 0 引言

乳液是由油、水和乳化剂形成的热不稳定体系,

具有不同的类型,广泛存在于工业化生产及日常生活中,如牛奶、冰激凌、药品、化妆品等。乳液的稳定性在其应用中起着至关重要的作用,乳液组分的性

收稿日期: 2019-05-10 修回日期: 2019-06-21

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2019C032)和国家自然科学基金项目(31801579)

作者简介: 李良(1981—),男,副教授,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究, E-mail: liliangneau@163.com

通信作者: 齐宝坤(1986—),男,讲师,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程研究, E-mail: qibaokun22@163.com

质,如蛋白质的种类及性质、蛋白浓度、油相浓度等,都容易影响乳液的稳定性<sup>[1]</sup>。大豆分离蛋白(SPI)是一种营养丰富的食用蛋白资源,由于其蛋白含量较高,具有良好的乳化性,研究者将 SPI 作为乳化剂来稳定乳液<sup>[2]</sup>。单一的 SPI 由于受结构影响容易变质等问题,限制了其在乳液中作为乳化剂的应用。

乳清蛋白分离物(WPI)具有营养价值高、易消化、生物利用度高和多种生物活性等特点,是乳制品行业中制造增值产品的重要成分<sup>[3]</sup>。WPI 具有两亲性,可以结合静电和空间相互作用,稳定乳液,防止絮凝或聚结,从而为油滴提供保护<sup>[4]</sup>。因此,乳清分离蛋白可用作乳化剂来提高乳液的稳定性。王喜波等<sup>[5]</sup>研究了超声处理改善不同比例大豆-乳清混合蛋白理化性质,但是没有说明浓度与比例对乳液稳定性及流变特性的影响。JOSE 等<sup>[6]</sup>研究了混合乳清和大豆蛋白凝胶机械反应和保水的结果,结果表明混合蛋白比单一蛋白效果好。

本文采用大豆分离蛋白-乳清分离蛋白(SPI-WPI)作为复合乳化剂,来提高 O/W(水包油)乳液的稳定性。通过测定粒径、Zeta 电位、乳液稳定性系数、扫描电镜、流变等指标,探讨质量分数及混合蛋白比例对复合乳液稳定性及流变特性的影响,以确定最优的蛋白浓度和混合比例,从而提高乳液稳定性和其应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

乳清分离蛋白(WPI-90),南京松冠生物科技有限公司;大豆分离蛋白(SPI),哈高科大豆食品有限责任公司;大豆油(九三一级压榨油),九三集团哈尔滨惠康食品有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),沈阳市腾诚化工原料有限公司;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

FJ-200 型高速分散均质机,上海标本模型厂;FB-110S 型超高压均质机,上海励途机械设备工程有限公司;GL-20G-II 型高速冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂;NANO-ZS90 型马尔文激光粒度仪,英国马尔文公司;UV-2550 型紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;食品氧化稳定性分析仪(OXITEST),意大利 VELP 公司;SU8010 型冷冻扫描电镜,日立高新技术公司;DHR-1 型流变仪,美国 TA 仪器公司;HAAKE MARS 40 型旋转流变仪,德国 RHEOTEST 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 双蛋白乳液的制备

将 SPI 与 WPI 分别按照 1:9、5:5、9:1 质量比<sup>[6]</sup>

混合作为实验组,以单独添加 SPI 为对照组。将混合物溶于 100 mL 去离子水中,使蛋白溶液质量分数分别达到 1.5%、2.0%、2.5%,磁力搅拌 1 h 使其充分溶解,4℃ 贮藏备用。

将双蛋白溶液与大豆油混合,制成初级乳状液,使得大豆油占 15%,混合蛋白溶液占 1.5%、2.0%、2.5%。并利用高速剪切机剪切 3 min,转速为 10 000 r/min。继续利用高压均质机在 60 MPa 条件下均质 3 次,制成最终乳状液,再加入 0.02% 的叠氮化钠以抑制微生物的生长,所得乳液在 4.0℃ 下储存<sup>[7]</sup>。

#### 1.3.2 粒径与 Zeta 电位的测量

采用 NANO-ZS90 型激光粒度分布仪测定乳液液滴粒径与 Zeta 电位,将不同条件下制备的蛋白乳液稀释 1 000 倍,乳液液滴的折射率为 1.46,水分散介质的折射率为 1.33<sup>[8]</sup>。将样品放入样品池中,在 25℃ 条件下测定体积平均粒径  $D_{4,3}$ 。

#### 1.3.3 乳化活性与乳化稳定性

参照文献[9]的方法,吸取乳液 20  $\mu$ L,将其加入到 4 mL 0.1% SDS 溶液中混合均匀。在 500 nm 波长下测定吸光度  $A_0$ ,静置 30 min 后测定吸光度  $A_{30}$ ,乳化活性指数(EAI)和乳化稳定性指数(ESI)计算公式为

$$E_{AI} = 2 \times 2.303 \frac{A_0 N}{C \varphi \times 10\,000} \tag{1}$$

$$E_{SI} = \frac{A_0}{A_0 - A_{30}} \times 30 \tag{2}$$

式中  $E_{AI}$ ——乳化活性指数,  $\text{m}^2/\text{g}$   
 $E_{SI}$ ——乳化稳定性指数, min  
 $N$ ——稀释倍数,取 200  
 $C$ ——乳状液形成前蛋白质水溶液中蛋白质质量浓度,  $\text{g/mL}$   
 $\varphi$ ——乳状液中油相体积分数,取 15%

#### 1.3.4 乳液稳定性系数

取 2 mL 乳液于圆底离心管中,4 000 r/min 离心 30 min,离心后在距离离心管底部 1 cm 处取少量清液,装入比色皿中,用紫外分光光度计测定离心前后乳液在 500 nm 波长处的吸光度<sup>[10]</sup>。乳液稳定性系数(FI)公式为

$$F_I = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中  $A_t$ ——离心后乳液吸光度

#### 1.3.5 乳液氧化稳定性

采用 OXITEST 法,利用 OXITEST 氧化稳定性分析仪测定乳液氧化稳定性,将准备好的不同条件的乳液加入到样品盘中,左、右各 3 个样品盘,每个盘

中称量 10.00 g 乳液,温度设定为 90℃,压力设定为 6.00 MPa,观测氧化曲线,计算乳液氧化诱导期<sup>[11]</sup>。

1.3.6 液滴微观分布

采用低温扫描电镜对 SPI – WPI 复合乳液的微观结构进行表征。将样品液滴置于试样支架上,在液氮中冷冻,并转移到制备室(PP3010T 型低温冷冻电镜制备系统)。在破碎和升华之后,样品表面喷金,然后用 JSM – 7100 型扫描电子显微镜拍照<sup>[12]</sup>。

1.3.7 乳液流变测定

利用 DHR – 1 型流变仪测定不同浓度及比例的双蛋白乳液稳态流变性质,取 1.00 mL 乳液置于样品测试台上,温度设置为 25℃,采用 60.00 mm 平行板夹具,狭缝距离设置为 0.5 mm,剪切速率为 0 ~ 100 s<sup>-1</sup>,测定样品的流变特性<sup>[13]</sup>。

使用 HAAKE MARS 40 型旋转流变仪,在实验台上取 1.00 mL 乳液加在测试台上,温度设定为 25℃,以 2℃/min 的速度升温至 95℃,检测整个降温过程乳液体系的模量变化。采用 60.00 mm 平行板夹具,狭缝距离设置为 0.50 mm,频率为 1.00 Hz,应力为 0.050 Pa,在整个实验过程中,需加盖密封圈以防止水分过度蒸发,进行小变形振荡扫描分析<sup>[13]</sup>。

1.4 统计分析

所有实验均重复 3 次,结果表示为平均值 ± 标准差。采用 SPSS 18.5 软件对数据进行 ANOVA 差异显著性分析,以  $p < 0.05$  为差异显著。采用 Origin 8.5 软件进行制图。

2 结果与讨论

2.1 乳液粒径和 Zeta 电位

粒径是评价乳液稳定的重要因素,液滴粒径越小,乳析速度越慢,乳液越稳定<sup>[5]</sup>。根据新鲜乳液的粒径来评估 SPI – WPI 乳液的乳化性,结果如表 1 所示。实验组与 SPI 对照组相比,实验组的粒径全部要比对照组小。这说明加入了 WPI,乳液稳定性有所提高,可能是因为形成 SPI – WPI 复合物,产生抑制液滴聚集的空间位阻作用。随着蛋白质量分数由 1.5% 增加至 2.0% 时,液滴  $D_{4,3}$  减小,这可能因为油滴表面吸附蛋白质含量增大,足以包埋油滴表面,乳液稳定性增强<sup>[14]</sup>,随后蛋白质量分数从 2.0% 增加至 2.5% 时,液滴  $D_{4,3}$  增大,说明达到蛋白浓度最佳后继续增加浓度,反而使得两种蛋白吸附在油滴表面的量少不足以包埋油滴表面,乳液稳定性降低;随着 SPI 与 WPI 质量比由 1:9 增加至 9:1,  $D_{4,3}$  呈增大的趋势,质量比为 1:9 时,蛋白相互作用达到最佳,乳液稳定性较好。当蛋白质量分数为 2.0%、比例为 1:9 时乳液  $D_{4,3}$  最小,为  $(288.56 \pm 1.67)$  nm,表明适度的蛋白浓度及比例形成的乳液液滴  $D_{4,3}$  较小,可能由于 WPI 添加量增加、SPI 添加量相对减少,使得混合蛋白更容易吸附在乳液表面,复合物之间产生空间位阻作用,抑制了乳液液滴之间相互作用,有利于提高乳液的稳定性<sup>[15]</sup>。相反,当蛋白质量分数为 1.5%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时乳液  $D_{4,3}$  最大,为  $(376.63 \pm 2.20)$  nm。

表 1 不同条件下乳液的体积平均粒径  $D_{4,3}$   
Tab.1 Volume average diameter of emulsion under different conditions

| SPI 与 WPI 质量比 | 蛋白质量分数/%              |                          |                       |
|---------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
|               | 1.5                   | 2.0                      | 2.5                   |
| 1:9           | $(356.82 \pm 3.65)^e$ | $(288.56 \pm 1.67)^{ij}$ | $(315.27 \pm 3.58)^h$ |
| 5:5           | $(370.61 \pm 2.89)^d$ | $(291.14 \pm 2.43)^i$    | $(323.30 \pm 2.34)^g$ |
| 9:1           | $(376.63 \pm 2.20)^c$ | $(294.10 \pm 3.50)^i$    | $(347.71 \pm 2.04)^f$ |
| SPI 对照        | $(435.33 \pm 3.75)^a$ | $(380.40 \pm 1.03)^c$    | $(400.33 \pm 5.13)^b$ |

注:同列不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ ),下同。

Zeta 电位是判断分散体系稳定性的重要指标,Zeta 电位在一定程度上可以反映乳液液滴之间相互作用的强度。Zeta 电位的绝对值越大,说明液滴间斥力越大,避免液滴聚结变大,体系越稳定<sup>[16]</sup>。不同蛋白浓度和比例制备乳液结果如图 1(图中不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ ),下同)所示。SPI – WPI 复合乳液液滴表面带有负电荷,实验组 Zeta 电位绝对值比 SPI 对照组绝对值大。蛋白质量分数由 1.5% 增加至 2.0% 时,SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时,Zeta 电位绝对值由 25.0 mV 增加至

35.0 mV,达到最大,产生的静电斥力大<sup>[17]</sup>。蛋白质量分数增加至 2.5% 时,Zeta 电位绝对值为 32.5 mV,表示乳液稳定性较好,在此浓度下可能更多的 SPI – WPI 蛋白被吸附到乳液液滴的表面上,提高 Zeta 电位绝对值及增大油滴的表面电荷,这有助于增加液滴间的排斥力并防止液滴聚集,提高乳状液体系的稳定性;随着 SPI 与 WPI 质量比的逐渐增加,Zeta 电位绝对值逐渐降低,质量比为 1:9 时 Zeta 电位绝对值最大,比例为 9:1 时 Zeta 电位绝对值最小。综上所述,蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与

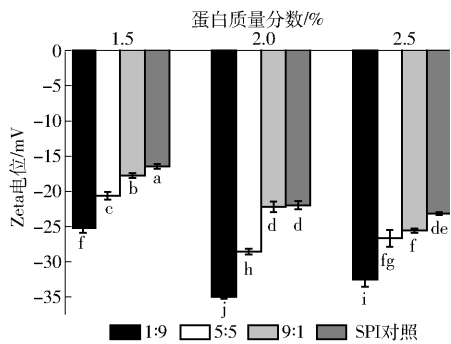


图 1 不同条件下乳状液的 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potential of emulsions under different conditions

WPI 质量比为 1 : 9 时, Zeta 电位绝对值最大为 35.0 mV, 说明此时颗粒之间的静电斥力最大, 体系中分子不易聚集<sup>[18]</sup>, 稳定性最好, 此结果与乳液液滴体积平均粒径一致。

2.2 乳化活性和乳化稳定性分析

影响混合体系乳化性的因素有很多, 如 SPI 与 WPI 的结合程度、分子颗粒分布、蛋白质空间构象等<sup>[19]</sup>。不同条件制备乳液的乳化活性指数 (EAI) 和乳化稳定性指数 (ESI) 结果如图 2 所示。结果表明, 实验组 EAI 和 ESI 数值都比 SPI 对照组高, 可能由于 WPI 的加入使蛋白质分子间的静电相互作用增强。随着蛋白浓度的增加, 乳液的 EAI 先增加后降低, 随着质量比例的增加, 乳液的 EAI 逐渐降低。其中, 蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时的乳液 EAI 最大, 为 108.23 m<sup>2</sup>/g, 因为此条件下乳液的蛋白质-蛋白质相互作用显著增加, 从而减缓由于重力或布朗运动造成的液滴聚结、絮凝等不稳定现象的发生<sup>[20]</sup>。蛋白质量分数为 2.5%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 的乳液 EAI 最小, 为 59.07 m<sup>2</sup>/g。SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时的乳液 EAI 更高, 说明虽然 SPI 添加量相对较少, 但添加 WPI 越多, 乳液的 EAI 越好, WPI 对乳液的 EAI 贡献更大。随着蛋白浓度的增加, 乳液的 ESI 呈先上升后降低的趋势; 随着质量比的增加, 乳液的 ESI 逐渐降低。其中, 蛋白质量分数为 2.0%、比例为 1:9 的乳液 ESI 最大, 为 3 784.71 min。蛋白质量分数为 2.5%、比例为 9:1 的乳液 ESI 最小, 为 1 394.40 min, 乳液的乳化稳定性较好。其他条件下, 乳液的稳定性降低, 可能由于乳液液滴之间相互作用出现分层、脂肪上浮等现象。

2.3 乳液稳定性系数

不同条件制备乳液的稳定性系数如图 3 所示。结果表明, 随着蛋白浓度逐渐增加, SPI - WPI 复合乳液的稳定性系数呈现出先上升后降低的趋势。实验组 1:9 的乳液稳定性系数最高, 乳液液滴粒径小, 分散均匀, 稳定性高。随着 SPI 与 WPI 质量比的增加 SPI - WPI 复合乳液的稳定性系数逐渐降低。在

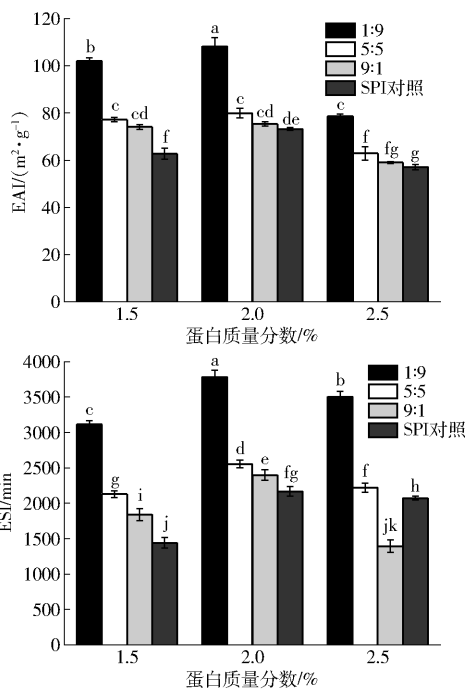


图 2 不同条件下乳液的 EAI 和 ESI

Fig. 2 EAI and ESI of emulsions under different conditions

蛋白质量分数为 2.0%, SPI 与 WPI 质量比为 1:9 的条件下, SPI - WPI 复合乳液的稳定性系数最大, 为 93.59%, 乳液稳定性较好, 可能是因为此条件下蛋白浓度和比例适宜, 蛋白质吸附至两相界面较多, 并降低界面张力, 促使液滴形成, 并起到油滴保护膜的作用, 防止油滴被破坏, 使乳状液处于稳定状态<sup>[14]</sup>。而在蛋白质量分数为 2.5%, SPI 与 WPI 质量比为 9:1 的条件下, SPI - WPI 复合乳液的稳定性系数最小, 为 74.40%, 乳液稳定性与其他条件相比较差, 可能由于蛋白质量分数过量, 达到饱和后多余的蛋白由于彼此间的电荷排斥反而会破坏乳状液的稳定性<sup>[21]</sup>。一定条件下, 蛋白浓度的增加, 如本文中蛋白质量分数为 2.0%, 会增加两种蛋白粒子碰撞的机会, 促进两种蛋白粒子相互作用进而影响粒子间的相对距离, 使混合蛋白稳定性增强, 这与文献<sup>[21]</sup>研究结果一致。此结果与本文乳化活性数

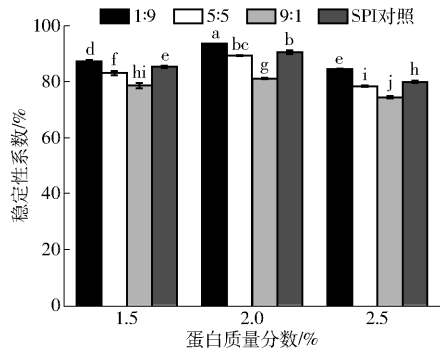


图 3 不同条件下乳液的稳定性系数

Fig. 3 Stability coefficient of emulsions under different conditions

据一致。

2.4 乳液氧化稳定性

油脂氧化稳定性与产品的货架期密切相关,通过预测产品氧化稳定性可评估产品的货架期<sup>[11]</sup>,诱导期越长,说明乳液越稳定。乳液油脂氧化程度如表 2 所示。由表 2 可以看出实验组 1:9 时比对照组诱导期更长,乳液更稳定,表明添加 WPI 有增加乳液稳定性的作用,可能由于单独 SPI 氧化较严重,产生较多的挥发性二级氧化产物。蛋白质质量为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 的乳液诱导期最长,为(581±2) min,说明此时的乳液是比较稳定的,表明提高 WPI 浓度及添加比例,SPI 添加比例相对较少时,有利于抑制乳液油脂氧化,这与文献[22]的研究结果一致。蛋白质质量为 1.5% 的乳液诱导期为(579±2) min,蛋白质质量为 2.5%、SPI 与 WPI 质量比 9:1 的乳液诱导期最短,为(432±4) min,表明此时的乳液相对于其他条件下的乳液较不稳定。

2.5 扫描电子显微镜

扫描电镜(SEM)常用于分析乳液的微观结构,它能直接反映乳液颗粒尺寸、分散性和不稳定性。

表 2 乳液氧化诱导期

| Tab.2 Oil oxidation of emulsion |                      | min                   |                      |  |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--|
| SPI 与 WPI<br>质量比                | 蛋白质量分数/%             |                       |                      |  |
|                                 | 1.5                  | 2.0                   | 2.5                  |  |
| 1:9                             | (579±2) <sup>a</sup> | (581±2) <sup>a</sup>  | (570±6) <sup>b</sup> |  |
| 5:5                             | (498±8) <sup>e</sup> | (546±10) <sup>c</sup> | (459±5) <sup>b</sup> |  |
| 9:1                             | (447±6) <sup>i</sup> | (484±2) <sup>f</sup>  | (432±4) <sup>j</sup> |  |
| SPI 对照                          | (521±3) <sup>d</sup> | (550±2) <sup>c</sup>  | (478±3) <sup>g</sup> |  |

图 4 分别是对照组及实验组乳液液滴的微观分布状态。由图 4 可知,SPI-WPI 复合乳液液滴是球形,表面光滑,这与文献[6]等研究结果类似。实验组的分散情况及液滴尺寸大小较对照组相比较好。随着蛋白浓度的增加,液滴尺寸先减小后增大。随着 SPI 与 WPI 质量比的增加,液滴尺寸逐渐增大且出现液滴聚集的现象。当蛋白质质量为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时,可以看出乳液液滴尺寸较小且分布均匀。这可能是由于复合物浓度适宜且添加 WPI 量多在油-水界面形成更加致密的膜结构<sup>[23]</sup>。当蛋白质质量为 1.5%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时,可以看出乳液液滴尺寸较大且分布聚集,形成乳液的界面膜不够稳定,发生了油滴之间的

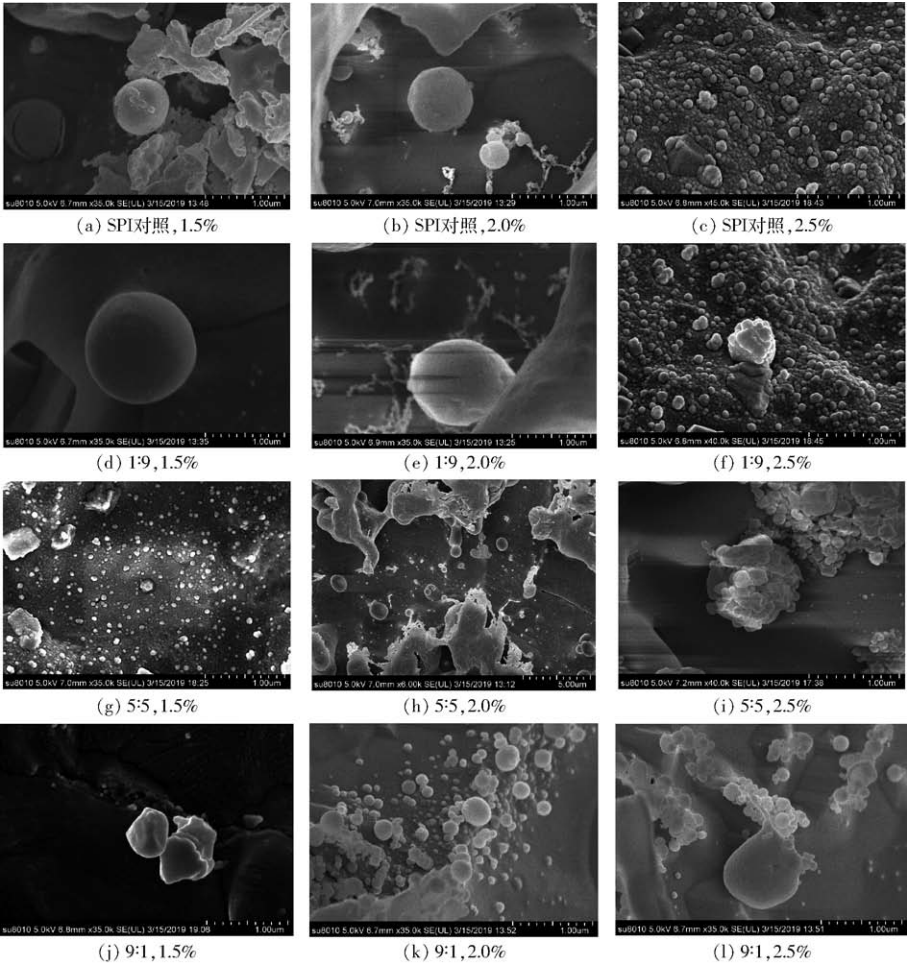


图 4 不同条件下乳液的微观状态

Fig.4 Microscopic state of emulsions under different conditions

聚集或絮凝<sup>[24]</sup>,此现象证实了用马尔文激光粒度仪测定的粒径结果。

2.6 乳液流变分析

2.6.1 乳液稳态流变

流变学是研究物质在外力作用下变形和流动的科学,根据流变曲线形状,流体可分为牛顿流体和非牛顿流体两类。非牛顿流体的粘度不仅取决于温度,还取决于剪切速率和剪切应力,它又可分为膨胀型流体、塑性流体及假塑性流体等主要类型<sup>[25]</sup>。不同条件下乳液的剪切速率对粘度及应力结果如图 5 所示,乳液的粘度随着剪切速率的增加而降低,表现出剪切稀释现象,属于假塑性流体。这与文献[26]研究结果类似。对照组比实验组 1:9、5:5 的粘度及应力大,但是远不如实验组 9:1 的大,可能是因为加入了 WPI,其与 SPI 混合,发生相互作用。随着蛋白质量分数的增加,乳液的粘度和应力先增加后下降。当蛋白质量分数为 1.5%~2.0% 时,液滴表面吸附的蛋白量较少,乳液出现絮凝现象,粘度和应力增加,当蛋白质量分数达到 2.5%,表面蛋白吸附量达

到饱和,液滴带同种电荷,互相排斥,粘度和应力减小。随着 SPI 与 WPI 质量比增加,乳液粘度和应力逐渐增加,说明乳清分离蛋白加入量多,有助于乳液粘度和应力的提高。其中,当蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时,乳液的粘度和应力最大,当蛋白质量分数为 2.5%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时,乳液的粘度和应力最小,原因可能是凝集状态的油滴在剪切过程中相互分离<sup>[27]</sup>。但总体上乳液的粘度和应力都较低,乳液呈现流体状态。

2.6.2 乳液动态流变

乳液的粘弹性可以用储能模量  $G'$  和损失模量  $G''$  来表征,SPI-WPI 复合乳液的温度对乳液储能模量 ( $G'$ ) 及损耗模量 ( $G''$ ) 的影响见图 6。由图可知,乳液的  $G'$  随着温度的增加而缓慢增加。实验组比对照组高,可能是由于添加 WPI,WPI 的弹性较好,使混合蛋白弹性模量增加。随着蛋白质量分数的增加,乳液的  $G'$  及  $G''$  先增加后下降。随着 SPI 与 WPI 质量比增加,乳液  $G'$  及  $G''$  逐渐增加。其中,当蛋白质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时,乳

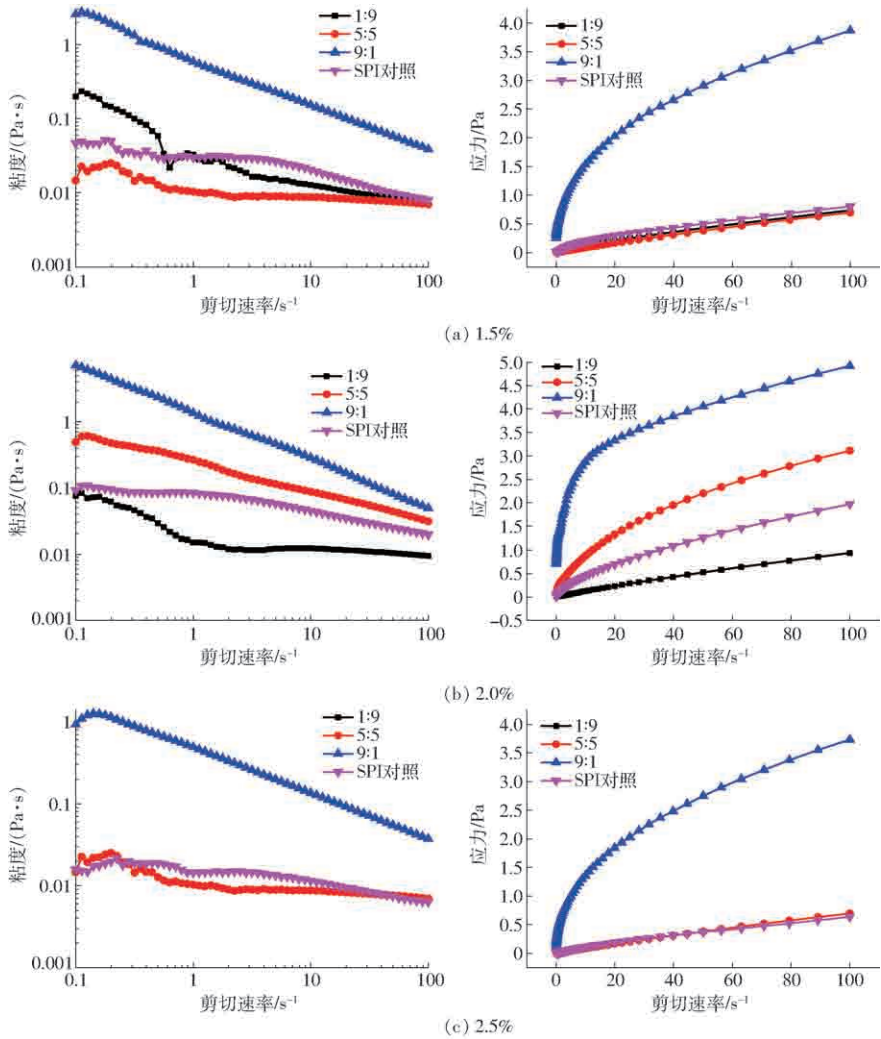


图 5 不同条件下乳液的剪切速率对粘度及应力的影响

Fig. 5 Effects of shear rate of emulsion on viscosity and stress under different conditions



液的  $G'$  及  $G''$  最大,当蛋白质质量分数为 2.5%、SPI 与 WPI 质量比为 1:9 时,乳液的  $G'$  及  $G''$  最小。乳液的  $G'$  及  $G''$  随着温度的升高(70℃ 以下)而降低,这表明保持乳液蛋白结构的强度降低,并且维持乳液蛋白

结构的力是一些比较弱的作用力,如氢键。而温度从 70℃ 升到 95℃ 又逐渐增大,这很可能是由于蛋白开始变性和结构进一步展开,这也表明,随着温度升高,有更多的蛋白和蛋白包裹油滴进入乳液网络结构中<sup>[28]</sup>。

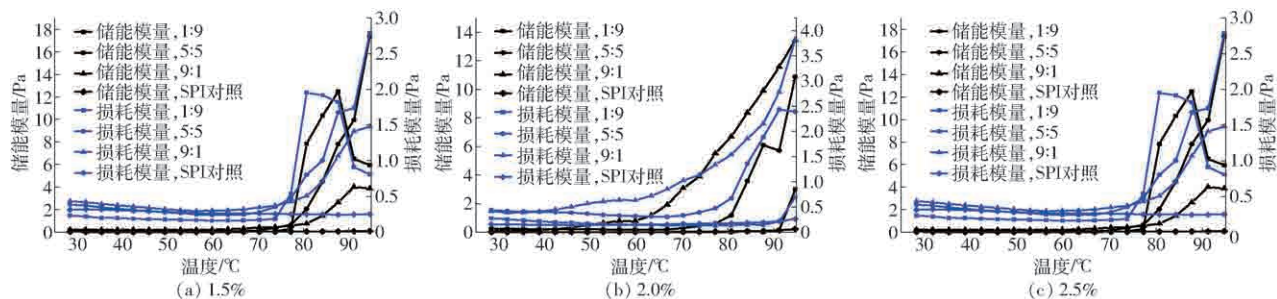


图6 不同条件下乳液的温度对弹性模量及损耗模量的影响

Fig.6 Effects of temperature of emulsion on modulus of elasticity and modulus of loss under different conditions

### 3 结论

(1) 添加 WPI 改变了乳液的稳定性和流变特性,说明蛋白质质量分数及两种蛋白质的质量比对乳液稳定性及流变特性有显著影响。

(2) 当 SPI - WPI 乳液质量分数为 2.0%、SPI 与

WPI 质量比为 1:9 时,乳状液稳定性、乳化性、微观状态、氧化稳定性最好。

(3) 当 SPI - WPI 乳液蛋白质质量分数为 2.0%、SPI 与 WPI 质量比为 9:1 时,乳状液的流变特性最好,乳液粘度及剪切应力呈现最大值。

### 参考文献

- [1] 李慧娜,田少君,章绍兵.大豆分离蛋白和浓缩蛋白乳液体系稳定性的比较[J].河南工业大学学报(自然科学版),2017,38(4):6-13.  
LI Huina, TIAN Shaojun, ZHANG Shaobing. Comparative study on stability of soybean protein isolate and soybean protein concentrate emulsion systems[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 38(4): 6-13. (in Chinese)
- [2] 朱颖,赵思明,安然,等.大豆分离蛋白-花青素复合乳液稳定性研究[J/OL].农业机械学报,2019,50(3):330-335.  
ZHU Ying, ZHAO Siming, AN Ran, et al. Stability of anthocyanin-soybean protein isolate reconstituted emulsion[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(3): 330-335. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20190337&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20190337&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.03.037. (in Chinese)
- [3] WANG R, XU P, CHEN Z, et al. Complexation of rice proteins and whey protein isolates by structural interactions to prepare soluble protein composites[J]. LWT—Food Science and Technology, 2019, 101: 207-213.
- [4] KATIA R K, SILVA F G D, NETTO F M, et al. Assessing the potential of flaxseed protein as an emulsifier combined with whey protein isolate[J]. Food Research International, 2014, 58: 89-97.
- [5] 王喜波,崔强,张安琪,等.超声处理改善不同比例大豆-乳清混合蛋白理化性质[J].农业工程学报,2018,34(22):299-305.  
WANG Xibo, CUI Qiang, ZHANG Anqi, et al. Ultrasonic treatment improving physical and chemical properties of soybean-whey mixed protein in different proportions[J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(22): 299-305. (in Chinese)
- [6] JOSE J, POUVREAU L, MARTIN A. Mixing whey and soy proteins: consequences for the gel mechanical response and water holding[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 216-224.
- [7] 赵丽.大豆种皮多糖的乳化特性及机制研究[D].锦州:渤海大学,2016.
- [8] LI Y, WU C L, LIU J, et al. Soy protein isolate-phosphatidylcholine nanoemulsions prepared using high-pressure homogenization[J]. Nanomaterials, 2018, 8(5): 307.
- [9] PEARCE K N, KINSELLA J E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1978, 26(3): 716-723.
- [10] 李慧娜.大豆分离蛋白和浓缩蛋白乳液稳定性的比较及改性研究[D].郑州:河南工业大学,2018.
- [11] 李晓龙.粉末油脂氧化稳定性分析方法的评估[D].无锡:江南大学,2016.
- [12] ZHU Q, LU H, ZHU J, et al. Development and characterization of pickering emulsion stabilized by zein/corn fiber gum (CFG) complex colloidal particles[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 91: 204-213.
- [13] 刘贺,庚平,王俊,等.商业橘皮果胶与大豆果胶流变性质的比较[J].食品科学,2014,35(21):26-30.

LIU He, GENG Ping, WANG Jun, et al. Comparison of rheological properties between citrus pectin and soy hull pectin[J]. Food Science, 2014, 35(21): 26 – 30. (in Chinese)

[14] 张梦霞. 罗非鱼蛋白-大豆蛋白混合体系乳化性的研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2014.

[15] 丁俭, 隋晓楠, 王婧, 等. 超声处理大豆分离蛋白与壳聚糖复合物对 O/W 型乳液稳定性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(13): 74 – 80.

DING Jian, SUI Xiaonan, WANG Jing, et al. Effect of ultrasonic treatment on stability of oil-in-water (O/W) emulsion containing soybean protein and chitosan complex[J]. Food Science, 2018, 39(13): 74 – 80. (in Chinese)

[16] LIMAGE S, SCHMITT M, VINCENT-BONNIEU S, et al. Characterization of solid-stabilized water/oil emulsions by scanning electron microscopy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 365(1 – 3): 154 – 161.

[17] 张晋博. 多糖对大豆蛋白的修饰及其界面、乳化和凝胶性质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

[18] WONG B T, DAY L, AUGUSTIN M A. Deamidated wheat protein-dextran maillard conjugates: effect of size and location of polysaccharide conjugated on steric stabilization of emulsions at acidic pH[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(6): 1424 – 1432.

[19] LIU H, KUO M I. Ultra high pressure homogenization effect on the proteins in soy flour[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 741 – 748.

[20] BOSM A, VAN V T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2001, 91(3): 437 – 471.

[21] 韩越. 混合蛋白体系的稳定性研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.

[22] 徐丹, 郭芮, 易建华, 等. 乳蛋白包油乳液氧化稳定性影响因素研究[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(2): 39 – 44.

XU Dan, GUO Rui, YI Jianhua, et al. Study on the factors influencing the oxidative stability of emulsions stabilized by milk proteins[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2018, 36(2): 39 – 44. (in Chinese)

[23] 丁俭, 马文君, 毕爽, 等. 超高压改性大豆蛋白与可溶性多糖复合物对乳液形成及稳定性的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(7): 104 – 109.

DING Jian, MA Wenjun, BI Shuang, et al. Effect of ultra-high pressure processing on the formation and stability of emulsions containing soy protein and soluble polysaccharide complexes[J]. Food Science, 2017, 38(7): 104 – 109. (in Chinese)

[24] 王健.  $\beta$ -胡萝卜素乳液水凝胶微粒稳定性及消化特性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.

[25] WANG J Y, YANG Y L, TANG X Z, et al. Effects of pulsed ultrasound on rheological and structural properties of chicken myofibrillar protein[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 38: 225 – 233.

[26] 张会, 任健. 蛋白质量浓度对玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液凝胶流变学性质的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(4): 16 – 19.

ZHANG Hui, REN Jian. Effect of protein mass concentration on rheological properties of Pickering emulsion gel prepared by corn germ protein[J]. China Oils and Fats, 2018, 43(4): 16 – 19. (in Chinese)

[27] SRIPRABLOM J, LUANGPITUKSA P, WONGKONGKATEP J, et al. Influence of pH and ionic strength on the physical and rheological properties and stability of whey protein stabilized O/W emulsions containing xanthan gum[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 242: 141 – 152.

[28] 刘付. 凝胶样蛋白稳定乳液的形成、流变性能及微结构研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.