

贮藏模式对脂肪结晶 O/W 乳液的结晶行为与宏观性能影响

焦文娟^{1,2}, 李冰¹, 李琳¹, 咎胜杰¹, 苏爽¹, 陈智毅², 张霞¹

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

(2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

摘要: 本研究探讨了恒温(分别在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 6 h)和温度波动(在 37 °C 贮藏 1 h 后, 转移至 4 °C 贮藏 6 h)贮藏模式下乳液的结晶行为与宏观性能。结果表明, 对于恒温贮藏模式, 不同贮藏温度下结晶乳液的 SFC 及脂肪晶体结构不同, 恒温(4 °C)、恒温(25 °C)、恒温(37 °C)贮藏的乳液固体脂肪含量(solid fat content, SFC)值分别为 28.31%、22.75%和 17.21%; 恒温(4 °C)贮藏的乳液中 β' 晶型含量最高(97.68%), 脂肪晶体颗粒相对较小, 而恒温(37 °C)贮藏的乳液中 β 晶型含量最高(61.65%), 脂肪晶体颗粒最大。对于温度波动贮藏模式, 温度波动(37 °C~4 °C)贮藏的乳液的 SFC 值与恒温(4 °C)贮藏乳液的 SFC 值相同(28%), 但是脂肪结晶结构(脂肪晶体尺寸及 β 晶型含量)不同。恒温(25 °C)贮藏乳液的表现粘度值最大, 而温度波动(37 °C~4 °C)的表现粘度值最小。综上所述, 对于相同贮藏时间, 低温(4 °C)贮藏易形成高 SFC、脂肪晶体颗粒小的结晶乳液; 高温(37 °C)贮藏易形成低 SFC、脂肪晶体颗粒大的结晶乳液。在恒温贮藏模式下, 调节贮藏温度可以形成具有不同 SFC 及脂肪晶体结构的结晶乳液体系, 采用恒温与温度波动贮藏模式结合可以形成具有相同 SFC 及不同脂肪晶体结构的结晶乳液体系。

关键词: 结晶乳液; 固体脂肪含量; 晶体尺寸; 晶型

文章编号: 1673-9078(2021)07-155-161

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.0791

Effect of Storage Modes on Crystallization Behavior and Macroscopic Properties of Fat Crystalline O/W Emulsion

JIAO Wen-juan^{1,2}, LI Bing¹, LI Lin¹, ZAN Sheng-jie¹, SU Shuang¹, CHEN Zhi-yi², ZHANG Xia¹

(1. South China University of Technology, School of Food Science and Engineering, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Guangzhou 510640, China)

(2. Sericultural & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

Abstract: The crystallization behavior and macroscopic properties of emulsions under modes with a constant temperature (storage at 4 °C, 25 °C or 37 °C for 6 h) and temperature fluctuation (storage at 37 °C for 1 h then 4 °C for 6 h) were investigated in this study. The results showed that under the constant temperature storage, the solid fat content (SFC) and fat crystal structure of the crystalline emulsions stored at different

引文格式:

焦文娟, 李冰, 李琳, 等. 贮藏模式对脂肪结晶 O/W 乳液的结晶行为与宏观性能影响[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 155-161

JIAO Wen-juan, LI Bing, LI Lin, et al. Effect of storage modes on crystallization behavior and macroscopic properties of fat crystalline O/W emulsion [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 155-161

收稿日期: 2020-08-24

基金项目: 国家自然科学基金-广东省联合基金重点支持项目(U1501214); 国家自然科学基金面上项目(31871758); 广州市珠江科技新星专项(201806010144); 广东省自然科学基金项目(2020A1515011304); 华南理工大学中央高校基本业务费重点项目(2019ZD41); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110263); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110263)

作者简介: 焦文娟(1988-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 油脂化学与营养

通讯作者: 张霞(1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 油脂化学与营养

temperatures differed: SFC as 28.31%, 22.75% and 17.21%, respectively, at 4 °C, 25 °C and 37 °C; The β form content (97.68%) of the emulsion stored at 4 °C was the highest with the fat crystal particles being relatively small; The β form content of the emulsion at 37 °C was the highest (61.65%) with the fat crystal particles being the largest. Under the storage with temperature fluctuation, the SFC value (28%) of the emulsion stored with fluctuation at 37 °C~4 °C was essentially the same as that at a constant-temperature of 4 °C, although their fat crystal structures (fat crystal particle size and content of β form) were different. The apparent viscosity of the emulsion stored at a constant temperature of 25 °C was the highest, whilst that of the emulsion stored with fluctuation at 37 °C~4 °C was the smallest. In summary, for the same storage time period, a storage at a lower temperature (4 °C) tended to facilitate the formation of a crystalline emulsion with a higher SFC content and smaller fat crystal particles; A storage at a higher temperature allowed the formation of a crystalline emulsion with a lower SFC content and bigger fat crystal particles. Under the storage at a constant temperature, adjusting the storage temperature can construct a crystalline emulsions with different SFC values and fat crystal structures, and the storage under the combined constant-temperature and temperature fluctuation mode can allow the formation of crystalline emulsions with the same SFC but different fat crystal structures.

Key words: crystalline emulsion; solid fat content; crystal size; polymorphic form

食用脂肪是人体必需的三大营养物质之一，在人类健康中发挥着重要作用。然而，脂肪的密度高且饱腹感弱容易导致过度摄入，这通常被认为是导致肥胖、心血管疾病和癌症的主要原因之一^[1]。脂肪摄入之后，需要经过消化才能被人体吸收，在高摄入的趋势下，有效地调控脂肪的消化性能是降低其体内吸收的有效途径^[2-4]。而脂肪的物理状态及晶体结构与其消化性能密切相关，因此，为了进一步明晰脂肪晶体的胃肠消化特性，对健康脂肪制品的生产进行指导，本论文首先构建具有不同的脂肪结晶结构的乳液体系。

乳液体系成为食品工业的重要体系，许多高脂食品（冰淇淋、人造奶油、黄油、巧克力等）都是以结晶乳液的形成存在的，结晶乳液中的脂肪晶体三维网络结构会严重影响产品的口感、机械特性（质地、硬度和铺展性等）、外观和营养特性等^[2,5,6]。脂肪晶体网络的形成受很多因素的影响，甘油三酯（Triglycerides, TAG）中脂肪酸的链长、饱和程度及脂肪酸在 TAG 中的位置分布都会影响脂肪结晶。除 TAG 的本身因素影响以外，加工条件（冷却速率、剪切速率）、贮藏条件（贮藏温度及时间）也会影响脂肪晶体网络的形成及特性（SFC、脂肪晶体尺寸、晶型和位置分布）^[2,5,7,8]。快速冷却有利于形成 α 晶体和大量的小的晶体，而较慢速冷却促进 β' 和 β 晶型的形成和少量的较大晶体，贮藏阶段（温度和时间）会影响晶体的成核及生长过程，将决定晶体的最终尺寸^[2,5,7,8]。

在我国，棕榈油消费量每年约为 600 万 t，占市场总量的 20%。棕榈硬脂是以棕榈油为原料进一步分提制备出的，进口量占棕榈油总量的 20%^[8]，在食品工业中有着广泛的应用，主要用于制备人造奶油、起酥油和糖果专用油脂等^[9]。棕榈硬脂熔点一般为 44 °C~56 °C，常温下呈现半固体状。因此，本论文选择食品工业中常见的高熔点棕榈硬脂作为研究对象，

对不同贮藏模式下脂肪结晶乳液的结晶行为及宏观性能进行研究，为进一步研究脂肪结晶结构调控消化行为奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

棕榈硬脂（熔点 50 °C、碘值 30.48 g I/100 g 油、酸价 0.39 mg KOH/g 游离脂肪酸、过氧化值 0.65 mmol/kg），食品级，购于益海嘉里投资有限责任公司；酪蛋白酸钠，分析纯，购于 Sigma-Aldrich（上海）公司；去离子水，分析纯，购于广州丛源仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

BS224S 电子分析天平，德国 Sartorius 公司；Q-100 低温恒温水浴循环器，中国宁波新芝仪器厂；Smartlab X-射线衍射仪，日本 Rigaku 公司；MS-H-Pro⁺ 磁力搅拌器，中国 DragonLab 公司；T18 高速剪切乳化机套装，德国 IKA 公司；VCX500 超声细胞破碎仪，美国 SONICS 公司；mq-one 固体脂肪分析仪，德国 Bruker 公司；DHR-2 流变仪，美国 TA 公司；DSC 8000 差示扫描量热仪，美国 PerkinElmer 公司。

1.3 方法

1.3.1 结晶乳液的制备

乳液由（30 wt.%）油相和（70 wt.%）连续相组成，乳液总量为 100 g。其中，连续相为酪蛋白酸钠溶液，油相为采用棕榈硬脂。酪蛋白钠与蒸馏水在 60 °C 恒温磁力搅拌至少 2 h，乳化剂浓度为 1 wt.%（以最终乳液总重计）。在制备乳液前，棕榈硬脂在 80 °C 加热 30 min，消除结晶记忆，水相与油相混合后在 60 °C 恒温 30 min，用高速剪切乳化机套装在 13000 r/min 均质 2 min，用超

声细胞破碎仪在 200 W 功率超声 30 s (工作 10 s 间隔 10 s), 最后将制备好的乳液取 20 mL 分装在血清瓶中。两种贮藏模式, 恒温贮藏: 在 4 °C、25 °C、37 °C 中, 分别贮藏 6 h, 分别标记为恒温 (4 °C)、恒温 (25 °C)、恒温 (37 °C); 温度波动贮藏: 先在 37 °C 贮藏 1 h, 然后转移至 4 °C 分别贮藏 6 h, 标记为温度波动 (37 °C~4 °C)。贮藏之后用于乳液的各项性质分析。

1.3.2 热性质测定

采用差示扫描量热仪 (Differential scanning calorimeter, DSC) 测定纯油和结晶乳液的熔化结晶曲线, 纯油的贮藏方式与乳液保持一致 (参考 1.3.1)。称取 6 mg 纯油或 20 mg 乳液样品置于高压盘中, 为了保持与贮藏最终温度一致, 样品分别在 4 °C、25 °C 和 37 °C 平衡 2 min, 之后以 5 °C/min 加热到 80 °C 获得纯油和乳液的熔化曲线, 并根据 DSC 软件计算焓值。

1.3.3 固体脂肪含量的测定

采用固体脂肪分析仪测定纯油的固体脂肪含量。将纯油在 80 °C 融化 30 min, 消除结晶记忆, 之后取 3 g 加入核磁管中。纯油的贮藏方式与乳液保持一致 (参考 1.3.1)。SFC 的测定参考 AOCS Cd 16b-93^[10]。测定之前, 仪器采用三种标准 SFC (0%、31.3%、74.6%) 进行连续校准。然后, 将玻璃核磁管放入 p-NMR 分析仪中, 读取 SFC 值。每个样品重复测定三次, 取平均值。乳液的固体脂肪含量 (SFC_{emulsion}) 的测定根据以下方程:

$$SFC_{emulsion} = SFC_{fat} \frac{\Delta H_{m-emulsion}}{\Delta H_{m-bulkfat}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $\Delta H_{m-emulsion}$ 和 ΔH_{m-bulk} 分别代表乳液和纯油熔化峰的焓值^[11]; SFC_{fat} 是指纯油的固脂含量。

1.3.4 X 射线衍射 (XRD) 测定

采用 X 射线衍射法测定乳液中脂肪晶体的同质多晶现象, 并根据峰面积计算相对含量。使用具有 Ni 过滤器的 Cu-KR 辐射 (电压 40 kV; 电流 40 mA), 分别在 4 °C、25 °C、37 °C 下以 2.0 °/min 从 5 至 30 ° (2θ) 扫描样品。另外, β 和 β' 晶体的相对含量 (%) 使用以下方程计算^[12]:

$$\beta' / \% = (A_{\beta'} \times 100) / (A_{\beta'} + A_{\beta}) \quad (2)$$

$$\beta / \% = (A_{\beta} \times 100) / (A_{\beta'} + A_{\beta}) \quad (3)$$

其中, A_{β} 和 $A_{\beta'}$ 分别是 β 和 β' 晶型的峰面积。

1.3.5 乳液乳析指数的测定

取 8 mL 乳液加入 10 mL 透明试管中, 分别在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 6 h, 以及先在 37 °C 贮藏 1 h, 再放置 4 °C 分别贮藏 6 h。贮藏后分别测定乳液总高度 H_0 及乳清液高度 H, 乳液的乳析指数 (creaming index, CI) 的计算如下:

$$CI = H / H_0 \times 100 \quad (4)$$

1.3.6 晶体形态观察分析

采用偏光显微镜对乳液 (光学模式) 及晶体 (偏光模式) 的微观结构进行观察。在室温下, 取适量样品置于载玻片上, 用镊子将盖玻片盖在样品上并避免气泡的产生, 使用连接 Canon 数码相机的偏光显微镜观察乳液及晶体的微观形态, 并拍照片记录, 放大倍数为 500。

1.3.7 乳液表观粘度的测定

采用流变仪对乳液的表观粘度进行测定, 采用不锈钢平行板 (直径为 40 mm) 和稳态剪切实验模式, 测量温度与最终贮藏温度保持一致, 样品台分别提前预热至 4 °C、25 °C、37 °C。量取 2 mL 样品置于流变仪的高台上, 剪切速率由 0.01 s⁻¹ 升至 100 s⁻¹。

1.4 数据处理及分析方法

实验结果表示为平均值±标准差, 使用 SPSS 软件 Duncan's 进行方差分析, $p < 0.05$ 表明存在显著性差异。

2 实验结果与讨论

2.1 脂肪结晶 O/W 乳液的固脂含量 (SFC)

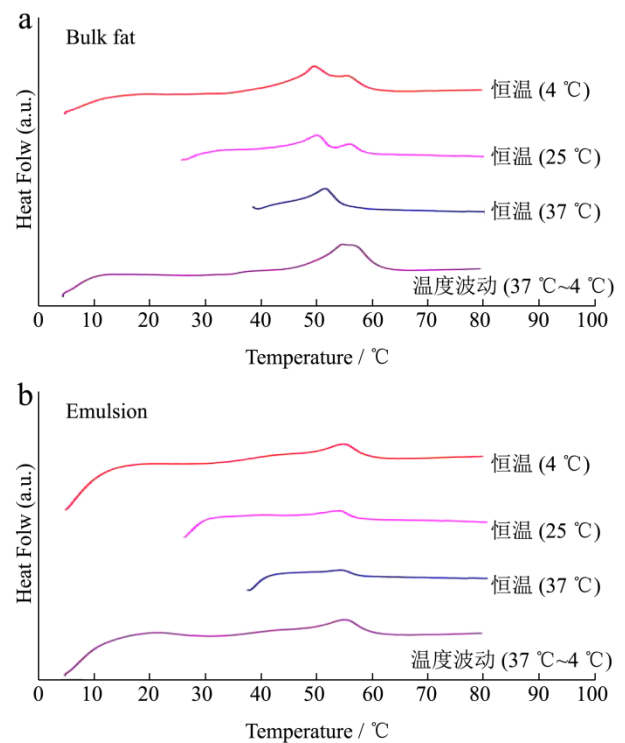


图 1 经过恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 和温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏 6 h 的纯油和脂肪结晶 O/W 乳液的熔化曲线

Fig.1 Melting profile of crystalline O/W emulsions and bulk after 6 h of constant-temperature (4 °C, 25 °C, 37 °C) and fluctuating-temperature storage (37 °C then 4 °C)

表1 经过恒温(4 °C、25 °C、37 °C)和温度波动(37 °C~4 °C)贮藏的纯油和脂肪结晶 O/W 乳液的焓值和 SFC

Table 1 Enthalpy (ΔH_m) and SFC of crystalline emulsions and bulk fats after constant-temperature (4 °C, 25 °C, 37 °C) and fluctuating-temperature storage (37 °C then 4 °C)

样品	纯油		乳液	
	ΔH_m /(J/g)	SFC/%	ΔH_m /(J/g)	SFC/%
恒温(4 °C)	29.00±0.72 ^a	72.42±0.09 ^a	11.34±0.46 ^a	28.31±1.65 ^a
恒温(25 °C)	14.53±0.19 ^b	35.73±0.63 ^c	9.25±0.38 ^b	22.75±0.94 ^b
恒温(37 °C)	11.17±0.83 ^c	29.43±0.25 ^d	6.54±0.37 ^c	17.21±0.98 ^c
温度波动(37 °C~4 °C)	28.77±0.47 ^a	70.57±0.84 ^b	11.49±0.39 ^a	28.17±0.95 ^a

注: 同一列不同字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$)。下表同。

SFC 值是判断脂肪产品物理化学性质的一个重要指标, 反应在一定温度下固体脂肪晶体的含量^[13]。SFC 值与脂肪晶体性质、预热过程及结晶速率密切相关, 温度是影响 SFC 值的一个重要因素, 同种脂肪在不同的温度下会呈现出不同的 SFC 值^[14]。为了测定结晶乳液的 SFC 值, 首先对经过恒温(分别在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 6 h) 及温度波动(先在 37 °C 贮藏 1 h, 然后在 4 °C 贮藏 6 h) 贮藏后的纯油和脂肪结晶 O/W 乳液的基本热性质(焓值) 进行测定, 其结果见图 1 和表 1。

差示扫描量热法(DSC) 是研究纯油体系和乳液体系中脂肪相变热力学的常见的方法, 油脂的物理状态变化(熔化、结晶等) 或晶型转变都伴随着热量的吸收(吸热) 或释放(放热), 根据计算峰面积可以得到焓值^[8]。纯油和脂肪结晶乳液的 DSC 的测定结果如图 1 所示。由图 1 可知, 经过恒温(分别在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 6 h) 和温度波动(先在 37 °C 贮藏 1 h, 然后在 4 °C 贮藏 6 h) 贮藏后的纯油的熔化曲线略有不同。其中, 在恒温(4 °C 和 25 °C) 和温度波动(37 °C~4 °C) 贮藏的纯油具有两个熔化峰, 而恒温(37 °C) 贮藏的纯油只有一个熔化峰, 这是由于不同晶型的脂肪晶体(β' 和 β) 呈现出不同的熔化峰, 且 β' 晶型的熔点低于 β 晶型^[15]。对于脂肪结晶 O/W 乳液而言, 所有样品只含有一个熔化峰, 且峰宽小于纯油体系, 这可能是由于在乳液和纯油体系中成核机理的不同(乳液中的均相成核与纯油中的异相成核)^[16,17]。

表 1 表明了纯油与结晶乳液的 SFC 值, 由表 1 可知, 对于恒温贮藏模式而言, 纯油和乳液的 SFC 值随着贮藏温度的升高显著降低 ($p < 0.05$), 其中, 恒温(4 °C) 贮藏的纯油和乳液的 SFC 值分别为 74.42% 和 28.31%。在相同的贮藏温度下, 纯油的 SFC 值高于乳液的 SFC 值, 且贮藏温度低更易形成 SFC 高的脂肪结晶乳液^[16,17]。而对于结晶乳液而言, 恒温(4 °C) 和温度波动(37 °C~4 °C) 贮藏乳液的 SFC 值类似(28%) ($p > 0.05$), 尽管贮藏起始温度(37 °C 和 4 °C) 不同,

但最终都在相同的温度(4 °C) 进行贮藏, 也就是冷却速率不同, 快速冷却易形成较高的 SFC 的脂肪结晶乳液, 而缓慢冷却导致较低的 SFC 脂肪结晶乳液, 随后的储藏温度和时间将决定晶体的最终尺寸^[2,5,7,8], 最后的 SFC 值类似。

2.2 脂肪结晶 O/W 乳液的晶型

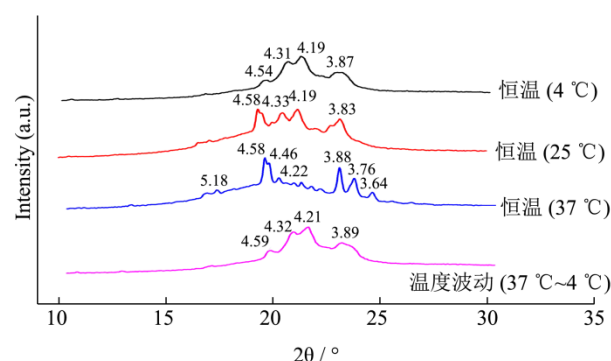


图2 经过恒温(4 °C、25 °C、37 °C)和温度波动(37 °C~4 °C)贮藏的结晶 O/W 乳液的 XRD 曲线

Fig.2 XRD spectra of crystalline O/W emulsions after constant-temperature (4 °C, 25 °C, 37 °C) and fluctuating-temperature storage (37 °C then 4 °C)

X 射线衍射用于提供脂肪晶型的基本信息, 短间距(高角度衍射) 用于确定晶型及含量^[8]。经过恒温(分别在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 6 h) 及温度波动(先在 37 °C 贮藏 1 h, 然后在 4 °C 贮藏 6 h) 贮藏后的脂肪结晶 O/W 乳液的短间距图谱如 2 所示。由图 2 可知, 样品在短间距值为 5.18、4.59、4.58、4.54、4.46、4.33、4.31、4.22、4.21、4.19、3.89、3.88、3.87、3.83、3.76 及 3.64 Å 处出现衍射峰。已有研究表明, β 晶型在 4.6 Å 出现强衍射峰, β' 晶型的特征峰是在 4.2 Å 和 3.88 Å 处左右出现的双衍射峰^[15,18,19]。由图 2 可知, 所有脂肪结晶 O/W 乳液同时存在 β' 和 β 晶型的特征峰, 且在恒温(4 °C) 和温度波动(先 37 °C 然后 4 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液中 β' 晶型的特征峰较明显, 而在恒温(25 °C 和 37 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液 β

晶型特征峰更明显。为了进一步量化经过贮藏后脂肪结晶 O/W 乳液的晶型含量的变化,采用 peakfit 软件对其进行拟合处理, β 和 β' 晶型的含量如表 2 所示。

由表 2 可知,对于恒温贮藏的脂肪结晶乳液, β 晶型含量依次按恒温 (37 °C)、恒温 (25 °C)、恒温 (4 °C) 依次显著降低 ($p < 0.05$),且在恒温 (4 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液中只含有少量的 β 晶型 (2.32%)。同时,温度波动 (先 37 °C 然后 4 °C) 贮藏的乳液的 β 晶型含量显著高于恒温 (4 °C) 贮藏乳液的 β 晶型含量 ($p < 0.05$)。这是由于在高温贮藏时, β' 晶型更易转变成更稳定的 β 晶型所致,样品中低熔点的 TAG 晶体融化,高熔点的 TAG 容易聚集形成更大更多的 β 晶型。

表 2 经过恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 和温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液的晶体含量

Table 2 Crystal content of casein sodium salt-stabilized emulsions after constant-temperature (4 °C, 25 °C, 37 °C) and fluctuating-temperature storage (37 °C then 4 °C)

样品	β' crystal /%	β crystal /%
恒温 (4 °C)	97.68±0.56 ^a	2.32±0.45 ^d
恒温 (25 °C)	41.67±0.14 ^c	58.33±0.02 ^b
恒温 (37 °C)	38.35±0.12 ^d	61.65±0.24 ^a
温度波动 (37 °C~4 °C)	81.51±0.39 ^b	18.48±0.13 ^c

2.3 脂肪结晶 O/W 乳液形态及晶体形态观察

采用偏光显微镜 (自然光及偏光模式) 对经过恒

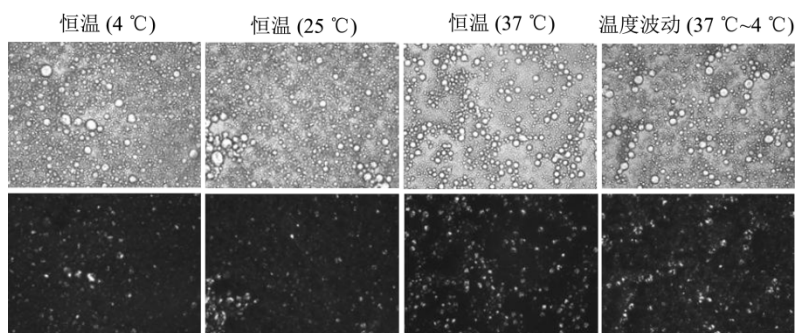


图 3 经过恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 和温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液及晶体微观形态观察

Fig.3 Microstructure of crystalline O/W emulsions after constant-temperature (4 °C, 25 °C, 37 °C) and fluctuating-temperature storage (37 °C then 4 °C)

注: 标尺为 20 μ m。

2.4 脂肪结晶 O/W 乳液的稳定性

乳液体系中油水界面具有较高的界面能,属于热力学不稳定体系,放置会出现乳液去稳定现象,去稳定机理有分层、絮凝、聚结、部分聚结和奥氏熟化^[20]。乳析指数 (CI 值) 是表征油相和连续相平衡状态的重要指标,是评价乳液物理稳定性的一个重要参数,可

以间接反映乳液絮凝和聚集的程度, CI 值越小,表明乳液越稳定^[21]。经过恒温 and 温度波动贮藏后的脂肪结晶 O/W 乳液的 CI 值如表 3 所示。由表 3 可知,经过恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 及温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏后,脂肪结晶 O/W 乳液发生不同程度的分层。CI 值按恒温 (37 °C)、温度波动 (37 °C~4 °C)、恒温 (25 °C)、恒温 (4 °C) 依次减小,表明恒温 (4 °C) 贮藏的脂肪

温 (4 °C、25 °C、37 °C) 和温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏 6 h 的乳液及晶体形态进行观察,结果如图 3。乳液属于热力学不稳定体系,油-水界面具有较高的界面能,随着时间的推移,会出现乳液去稳定现象^[20]。从图 3 可知,在光学模式下观察发现,结晶 O/W 乳液脂滴之间由于范德华力的吸引作用出现了不同程度的絮凝现象,对于在恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液而言,随着贮藏温度的升高,乳液脂滴之间的絮凝程度逐渐严重,说明结晶乳液随着贮藏温度的增加,去稳定现象更加明显。从 XRD 的结果可知,对于恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 贮藏的脂肪结晶 O/W 乳液而言,在相同贮藏时间下, β 晶型的含量按恒温 (37 °C)、恒温 (25 °C)、恒温 (4 °C) 依次降低,且在恒温 (4 °C) 贮藏的乳液只含有少量的 β 晶型。对于恒温 (4 °C) 和温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏的结晶乳液而言,温度波动贮藏模式首先在 37 °C 进行贮藏,形成的结晶乳液中脂肪晶体颗粒相对较大^[16,17]。根据 β' 晶型易形成相对小的晶体颗粒和 β 晶型形成相对大的晶体颗粒^[15]。结合偏光模式下观察可以发现,恒温 (4 °C) 贮藏的脂肪结晶乳液的晶体颗粒最小,而恒温 (37 °C) 贮藏的乳液的晶体颗粒相对较大。与恒温 (4 °C、25 °C、37 °C) 贮藏相比,在温度波动 (37 °C~4 °C) 贮藏下的脂肪结晶乳液中脂肪晶体颗粒相对较大。总体而言,结晶乳液中脂肪晶体尺寸按恒温 (37 °C)、恒温 (25 °C)、温度波动 (37 °C~4 °C)、恒温 (4 °C) 依次减小。

结晶乳液的稳定性最好,在恒温(37℃)贮藏后的脂肪结晶乳液的CI值(44.47%)最大,乳液分层最为严重,稳定性最差。乳液属于热力学不稳定体系,贮藏温度越高,越易导致乳液去稳定。经过光学显微镜(图3)观察可知,经过贮藏的乳液脂滴界面膜保持完整,且未有明显的大粒径脂滴的出现,则可推断引起乳液去稳定的主要原因为絮凝作用。

表3 经过恒温(4℃、25℃、37℃)和温度波动(37℃~4℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液的CI值

Table 3 The physicochemical properties of crystalline O/W emulsions after constant-temperature (4℃, 25℃, 37℃) and fluctuating-temperature storage (37℃ then 4℃)

样品	CI/%
恒温(4℃)	10.53±0.50 ^d
恒温(25℃)	27.53±0.51 ^c
恒温(37℃)	44.47±0.50 ^a
温度波动(37℃~4℃)	37.54±0.42 ^b

2.5 脂肪结晶O/W乳液的表观粘度

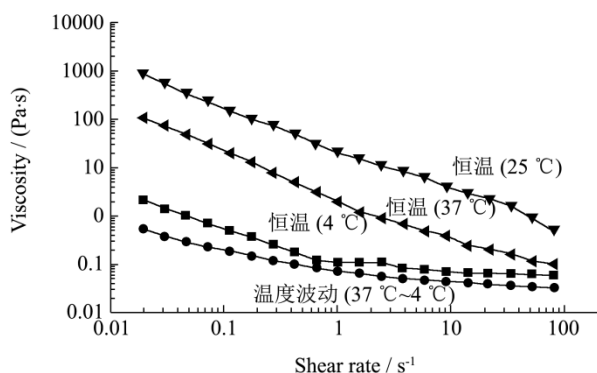


图4 经过恒温(4℃、25℃、37℃)和温度波动(37℃~4℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液的表观粘度

Fig.4 Apparent viscosity of crystalline O/W emulsions after constant-temperature (4℃, 25℃, 37℃) and fluctuating-temperature storage (37℃ then 4℃)

乳液体系的粘度一般受油相组成、连续相组成、脂滴浓度以及脂滴之间的相互作用影响,且随着温度的变化而变化^[22]。图4列出了经过恒温(4℃、25℃、37℃)及温度波动(37℃~4℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液的表观粘度。从图4可知,在设定的剪切速率范围(0.01~100 s⁻¹)内,随着剪切速率增大,所有脂肪结晶O/W乳液的表观粘度不断降低,且恒温(4℃)和温度波动(37℃~4℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液,在低剪切速率(0.01~1 s⁻¹)呈线性降低,在高剪切速率(1~100 s⁻¹)下表观粘度趋于平衡,呈现剪切稀化的特性,属于假塑性流体;而恒温(25℃和37℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液的表观粘度在整个阶段不

断降低。在脂肪结晶乳液中表观粘度的下降是因为随着剪切应力的增加,絮凝结构(脂肪球聚集)发生形变乃至破碎,液滴定向排布阻力减小^[22-24]。在整个剪切过程中,表观粘度按恒温(25℃)、恒温(37℃)、恒温(4℃)、温度波动(37℃~4℃)依次减小。在恒温(25℃)贮藏的脂肪结晶O/W乳液的表观粘度最大,而在温度波动(37℃~4℃)贮藏的乳液的表观粘度最小。当剪切速率为100 s⁻¹时,恒温(25℃)、恒温(37℃)、恒温(4℃)、温度波动(37℃~4℃)的表观粘度分别为0.49 Pa·s、0.10 Pa·s、0.06 Pa·s、0.03 Pa·s。恒温(4℃)和温度波动(37℃~4℃)贮藏乳液的SFC类似,且SFC依次按恒温(25℃)、恒温(37℃)降低;恒温(37℃)贮藏的乳液中 β 晶型含量最高,而恒温(4℃)贮藏的乳液中 β 晶型含量最低,这表明表观粘度不仅与固体脂肪含量相关,还有脂肪晶体晶型及尺寸相关,但表观粘度随着SFC和 β 晶型含量的变化没有明显的趋势变化。

3 结论

恒温(4℃、25℃、37℃)及温度波动(37℃~4℃)贮藏模式下脂肪结晶O/W乳液存在不同的结晶行为与宏观性能。对于恒温贮藏模式而言,恒温(4℃)贮藏的结晶乳液SFC值最高, β 晶型含量最低,脂肪晶体颗粒相对较小,而恒温(37℃)贮藏的结晶乳液中SFC值最小, β 晶型含量最高,脂肪晶体颗粒最大。恒温(4℃)与温度波动(37℃~4℃)贮藏的结晶乳液的SFC值类似,但温度波动(37℃~4℃)贮藏的结晶乳液中的 β 晶型含量、脂肪晶体颗粒都大于恒温(4℃)贮藏的结晶乳液的。恒温(25℃)贮藏乳液的表观粘度值最大、而温度波动(37℃~4℃)的表观粘度值最小,但表观粘度在不同的贮藏模式下没有明显的变化趋势。低温贮藏易形成SFC高、脂肪晶体颗粒小的结晶乳液。通过恒温贮藏可以构建具有不同SFC及脂肪晶体结构的脂肪结晶乳液,恒温贮藏与温度波动贮藏结合可以构建具有相同SFC及不同脂肪晶体结构的脂肪结晶乳液。

参考文献

- [1] 张冬慧,唐智柳,李岚,等.我国21世纪初糖尿病患病率系统综述[J].上海预防医学,2012,9:492-496
ZHANG Dong-hui, TANG Zhi-liu, LI Lan, et al. A systematic review of the prevalence of diabetes in my country in the early 21st century [J]. Shanghai Preventive Medicine, 2012, 9: 492-496
- [2] Michalski, M C, Genot, et al. Multiscale structures of lipids

- in foods as parameters affecting fatty acid bioavailability and lipid metabolism [J]. *Progress in Lipid Research*, 2013, 52(4): 354-373
- [3] McClements D J, Decker E A, Park Y. *Physicochemical and Structural Aspects of Lipid Digestion* [M]. *Understanding and Controlling the Microstructure of Complex Foods*, 2007: 483-503
- [4] Bauer E, Jakob S, Mosenthin R. Principles of physiology of lipid digestion [J]. *Asian Australasian Journal of Animal Sciences*, 2005, 18(18): 282-295
- [5] Tran T, Rousseauauthor D. Influence of shear on fat crystallization [J]. *Food Research International*, 2016, 81: 157-162
- [6] Acevedo N C, Marangoni A G. Toward nanoscale engineering of triacylglycerol crystal networks [J]. *Crystal Growth and Design*, 2010, 10(8): 3334-3339
- [7] Maleky F, Acevedo N C, Marangoni A G. Cooling rate and dilution affect the nanostructure and microstructure differently in model fats [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, 114(7): 748-759
- [8] 王瑞元.国内外食用油市场的现状与发展趋势[J].*农业机械*, 2011,36(6):1-6
WANG Rui-yuan. Current status and development trend of edible oil market at home and abroad [J]. *Agricultural Machinery*, 2011, 36(6): 1-6
- [9] Mamat H, Aini I N, Said M, et al. Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(4): 731-736
- [10] AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society* (5th edition) [M]. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004
- [11] Walker R C, Bosin W A. Comparison of SFI, DSC and NMR methods for determining solid-liquid ratios in fats [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1971, 48(2): 50-53
- [12] Reshma M, Saritha S, Balachandran C. Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 5011-5019
- [13] Braipson-Danthine S, Deroanne C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings [J]. *Food Research International*, 2004, 37(10): 941-948
- [14] Herrera M L, Falabella C, Melgarejo M, et al. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: I-Nucleation [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, 75(10): 1273-1280
- [15] Sato K, Ueno, et al. Crystallization, transformation and microstructures of polymorphic fats in colloidal dispersion states [J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2011, 16(5): 384-390
- [16] Coupland J N. Crystallization in emulsions [J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2002, 7(5): 445-450
- [17] Rousseau D. Fat crystals and emulsion stability - a review [J]. *Food Research International*, 2000, 33(1): 3-14
- [18] Deman J M. X-ray diffraction spectroscopy in the study of fat polymorphism [J]. *Food Research International*, 1992, 25(6): 471-476
- [19] Liu Y, Meng Z, Zhang F, et al. Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines [J]. *European Food Research and Technology*, 2010, 230(5): 759-767
- [20] Fredrick E, Walstra P, Dewettinck K. Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 153(1-2): 30-42
- [21] Gao X, Zhang W G, Zhou G H. Emulsion stability, thermo-rheology and quality characteristics of ground pork patties prepared with soy protein isolate and carrageenan [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2015, 95(14): 2832-2837
- [22] McClements D J. Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2010, 1: 241-269
- [23] Lu Y, Mao L, Cui M, et al. Effect of the solid fat content on properties of emulsion gels and stability of β -carotene [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(23): 6466-6475
- [24] Ng S P, Lai O M, F Abas, et al. Stability of a concentrated oil-in-water emulsion model prepared using palm olein-based diacylglycerol/virgin coconut oil blends: effects of the rheological properties, droplet size distribution and microstructure [J]. *Food Research International*, 2014, 64: 919-930