

非离子型乳化剂乳化性与界面性质关系及在无麸质蛋糕中的应用

吴明俏¹, 覃伟梅², 范仁钰¹, 易黄辉¹, 吴磊燕^{1,3}

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西南昌 330045) (2. 江西工商职业技术学院经管学院, 江西南昌 330201) (3. 江西资溪面包科技有限公司, 江西抚州 344000)

摘要: 为了运用非离子型乳化剂改善无麸质蛋糕结构差等问题, 该文研究吐温 80 (Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate, TW80/T)、蔗糖脂肪酸酯 (Sugar Esters, SE/S)、丙二醇脂肪酸酯 (Propylene Glycol Esters, PGMS/P) 和乳酸脂肪酸甘油酯 (Lactic and Fatty Acid Esters of Glycerol, LACTEM/L) 四种非离子乳化剂单一及复配后的界面力学、动力学及流变学的性质, 确定界面性质与乳化活性、稳定性的相关性, 同时研究了复配乳化剂对无麸质蛋糕品质的影响。结果表明: 单一乳化剂的界面压力除 SE 外均在质量分数 0.1% 时达到最大值 (13 mN/m), 且质量浓度 0.1% 乳化活性最好 (75.46~109 m²/g)。复合体系 SPL+0.01% T、TPL+0.1% S、TSL+0.1% P、TSP+0.3% L (质量分数) 在油-水界面的界面复合膨胀模量达到最大 (8.65、8.31、6.65、11.69 mN/m), 并且在该条件下复合乳化剂乳化稳定性最好 (83.57%~99.87%), 界面复合膨胀模量与乳化稳定性呈正相关 ($P<0.01$)。复合乳化剂的添加使蛋糕的比容增大了 1.13~1.66 mL/g、弹性显著增加到 0.97~0.99、硬度降低了 89.66 g。因此, 复配乳化剂能较好改善无麸质蛋糕的品质, 该研究为复配乳化剂的应用开发提供了理论依据。

关键词: 非离子型乳化剂; 乳化性质; 界面性质; 无麸质蛋糕

文章编号: 1673-9078(2024)12-188-200

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.12.1626

Relationship between Emulsifying and Interfacial Properties of Nonionic Emulsifiers and Their Application to Gluten-free Cakes

WU Mingqiao¹, QIN Weimei², FAN Renyu¹, YI Huanghui¹, WU Leiyan^{1,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)
(2. School of Economics and Management, Jiangxi Institute of Business and Technology, Nanchang 330201, China)
(3. Jiangxi Zixi Bread Technology Co, Fuzhou 344000, China)

Abstract: In order to use nonionic emulsifiers to improve the poor structure of gluten-free cakes and other problems. In this paper, the properties of interfacial mechanics, kinetics and rheology of four nonionic emulsifiers, namely, Tween 80 (polyoxyethylene sorbitan monooleate, TW80/T), sucrose fatty acid esters (SE/S), propylene glycol fatty acid esters (PGMS/P),

引文格式:

吴明俏, 覃伟梅, 范仁钰, 等. 非离子型乳化剂乳化性与界面性质关系及在无麸质蛋糕中的应用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(12): 188-200.

WU Mingqiao, QIN Weimei, FAN Renyu, et al. Relationship between emulsifying and interfacial properties of nonionic emulsifiers and their application to gluten-free cakes [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(12): 188-200.

收稿日期: 2024-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (32060583); 抚州市“揭榜挂帅”项目 (XMBH00054)

作者简介: 吴明俏 (1999-), 女, 硕士, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1298328137@qq.com。

通讯作者: 吴磊燕 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 蛋白界面、粮油食品加工, E-mail: fswuly@jxau.edu.cn

and lactic and fatty acid esters of glycerol (LACTEM/L), both singly and after compounding were investigated, to determine the correlation between the interfacial properties and the emulsification activity and stability, and meanwhile, the effect of the compounded emulsifiers on the quality of gluten-free cake was investigated. The results showed that the interfacial pressures of single emulsifiers, except SE, reached the maximum value (13 mN/m) at 0.1% mass concentration, and the emulsification activity was best at 0.1% mass concentration (75.46~109 m²/g). The composite systems SPL+0.01% T, TPL+0.1% S, TSL+0.1% P, and TSP+0.3% L (mass fraction) reached the maximum interfacial composite expansion modulus at the oil-water interface (8.65, 8.31, 6.65, and 11.69 mN/m), and the composite emulsifiers had the best emulsification stability under this condition (83.57%~99.87%), the interfacial composite swelling modulus was positively correlated with the emulsification stability ($P<0.01$). The addition of the complex emulsifier increased the specific volume of the cake by 1.13~1.66 mL/g, the elasticity increased significantly to 0.97~0.99, and the hardness decreased by 89.66 g. Therefore, the complex emulsifier can improve the quality of the gluten-free cake, and a theoretical basis for the development of the application of the complex emulsifier is provided in this study.

Key words: nonionic emulsifiers; emulsification properties; interfacial properties; gluten-free cake

麸质易引起过敏者乳糜泻, 此类人群应严格控制麸质食品的摄入^[1], 但麸质的缺失会导致面粉类产品结构疏松, 口感和质地较差, 因此, 要通过添加乳化剂来改善产品品质。乳化剂能与食品中的蛋白质、淀粉发生作用, 增强产品的网络结构, 改善面团的保气性, 提高发泡能力, 增加弹性, 改善产品的质构^[2]。

吐温 80 (TW80)、蔗糖脂肪酸酯 (SE)、丙二醇脂肪酸酯 (PGMS) 和乳酸脂肪酸甘油酯 (LACTEM) 等乳化剂在烘焙行业应用较广。TW80 和 SE 常应用于乳液中, 是亲水型非离子型乳化剂, 增强起泡性和泡沫稳定性, 提升食品的外观和保持酥软的口感^[3]。而 PGMS 和 LACTEM 是亲油型非离子乳化剂, 有优良的乳化性能, 常用于提高蛋糕、面包等烘焙产品的持气能力, 改善它们的质构和口感^[4]。但有研究表明, 单一乳化剂对产品质量和品质的改善作用有限, 实际生产过程中常将两种或两种以上的乳化剂进行复配使用, 以达到加工需要的性能及产品品质^[5,6]。

乳化剂能在两相界面层降低混合体系中的界面张力来提高乳液的稳定性, 并快速吸附形成黏弹性界面膜, 它们在界面的形为非常复杂。一般来说, 界面性质包括界面力学、动力学和界面流变学, 分别对应界面活性剂在乳化能力、速率和乳化稳定性方面的性质。本课题组前期研究发现, 界面流变学研究的乳化剂分子吸附后形成界面膜的黏弹性与乳液和泡沫稳定性有关^[7], 界面这些性质与乳化剂改善产品结构密切相关^[8], 但目前这方面的研究报道较少。

本文从界面角度研究单一和组合非离子乳化剂在油-水界面的界面张力、膨胀流变学性质与乳化活性和稳定性关系, 以期建立乳化剂界面性质与其乳化、起泡性质的关系, 并利用复合乳化剂的协同增效作用, 改善无麸质产品的品质, 研发出一款健康美味的无麸质糯米蛋糕, 满足乳糜泻患者的需求。

1 材料与方法

1.1 原料及设备

1.1.1 原料

吐温 80 (食品级), 索莱宝生物科技有限公司; 蔗糖脂肪酸酯 (11-型)、丙二醇脂肪酸酯、乳酸脂肪酸甘油酯 (食品级), 河南高宝实业有限公司; 大豆油 (食品级), 中粮粮油工业有限公司; 中链甘油三酯 (MCT) (分析纯), 上海阿拉丁生化科技有限公司; SDS (分析纯), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 汀福水磨糯米粉, 福建建豪食品有限公司; 英轩无水柠檬, 山东谷康生物工程有限公司; 展艺双效泡打粉, 桂林可胜食品有限公司; 奥古结晶海藻糖, 吉林奥古生物科技有限公司; 食用盐、鸡蛋、白砂糖粉, 市售。

1.1.2 主要仪器设备

ULTRA-TURRAX25 高速剪切机, 德国 IKA 设备公司; OSA100 界面分析仪, 宁波 Lauda 科技有限公司; U-T3 紫外可见分光光度计, 上海屹谱仪器制造有限公司; DHR 流变仪, 美国 TA 仪器公司; IX73 倒置荧光显微镜, 日本奥林巴斯公司; TA-XT2i 质构仪, 英国 Stable Micro Systems 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液和乳液的制备

单一溶液：准确称取一定质量的 TW80、SE、PGMS、LACTEM，分别用超纯水配置成质量分数 0.1%、0.01%、0.001%、0.000 1% 的四个溶液。制备出水相。（SE 和 LACTEM 需要在 60 °C 水浴锅搅拌 10 min，确保其充分溶解）。

复合溶液：称取 0.1%（质量分数）的单体乳化剂 TW80、SE、PGMS、LACTEM 三三配比进行混合，再加入不同质量分数的第四个单体乳化剂（0%、0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3%）复合形成 6 个不同配比和质量分数，分散溶于蒸馏水，恒温搅拌 30 min，制备出水相。

乳液制备：此后向水相中加入 10% 的大豆油（质量分数），将混合液在高速剪切机下以 13 000 r/min 的转速下剪切 3 min，得到乳液。

(1) SPL+T：0.1% SE、0.1% PGMS、0.1% LACTEM，TW80 含量 0~0.3% 的复合溶液（质量分数）；

(2) TPL+S：0.1% TW80、0.1% PGMS、0.1% LACTEM，SE 含量 0~0.3% 的复合溶液（质量分数）；

(3) TSL+P：0.1% TW80、0.1% SE、0.1% LACTEM，PGMS 含量 0~0.3% 的复合溶液（质量分数）；

(4) TSP+L：0.1% TW80、0.1% SE、0.1% PGMS，LACTEM 含量 0~0.3% 的复合溶液（质量分数）。

1.2.2 界面压力

采用 OSA100 界面分析仪测量不同浓度的乳化剂在油-水界面吸附的界面张力 (γ) 随吸附时间 (t) 的变化。将不同浓度的乳化剂溶液和 MCT 油分别装入注射器和比色皿中，然后将 10 μ L 的样品溶液滴入比色皿中，立即用数码相机记录液滴的形状，持续时间 2 000 s 每个测试重复三次。界面压力 π 在吸附时间 t 内的变化如下公式 (1) 表示^[9]：

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

式中：

π —样品的界面压力，mN/m；

γ —样品的界面张力，mN/m；

γ_0 —超纯水/MCT 油的界面张力，mN/m， $\gamma_0 = 72.5 \pm 0.5/23 \pm 0.5$ mN/m。

1.2.3 界面膨胀流变学

动态粘弹性模量 E 定义为界面张力 (γ) 变化

与界面面积 (A) 变化量之比，可分为弹性模量 E_d 和粘性模量 E_v 两部分。对于黏弹性界面膜，当界面面积和界面张力随界面的周期性膨胀和压缩而周期性变化时，界面张力的周期性变化与界面面积的周期性变化之间存在一定的相位角 θ 。由式 (3) 和式 (4) 中膨胀模量和相角的绝对值可以计算出 E_d 和 E_v ^[10]，本实验的振幅设置为 10%，频率设置为 0.1 Hz。

$$E = E_d + iE_v \quad (2)$$

$$E_d = |E| \cos \theta \quad (3)$$

$$E_v = |E| \sin \theta \quad (4)$$

式中：

E —动态粘弹性模量，mN/m；

i —方程的虚部；

E_d —弹性模量，mN/m；

E_v —粘性模量，mN/m；

θ —相位角。

1.2.4 乳液乳化活性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI) 的测定

参考 Liu 等^[11]的方法稍作修改。取 50 μ L 乳液分散于 50 mL 的质量分数 0.1% 的 SDS 溶液中，以 SDS 溶液为对照，在紫外可见分光光度计上测定 500 nm 处的吸光度值，室温下静置 10 min 后测定 A_{10} 。乳化活性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI) 的计算公式如下：

$$B_1 = \frac{2 \times 2.303 \times A_0}{C \times 1000 \times \theta} \times N \quad (5)$$

$$B_2 = \frac{A_{10}}{A_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

B_1 —乳化活性 (EAI)，m²/g；

B_2 —乳化稳定性 (ESI)，%；

A_0 —0 min 时测得的乳液吸光度值；

A_{10} —静置 10 min 后测得的乳液的吸光度值；

N —稀释倍数；

θ —水相所占比例，%；

C —样品的质量浓度，g/mL。

1.2.5 复合乳液剪切流变学特性的测定

乳液表观粘度的测定参考 Chen 等^[12]的方法，稍作修改。采用流变仪对样品的表观粘度进行测量。用直径为 40 mm 的平板，在样品台上加入 3 mL 乳液后，上下两板间距设置为 500 μ m，测试温度为 25 °C，进行表观粘度测试时剪切速率的变化范围为 0.01~10 s⁻¹。

1.2.6 无麸质蛋糕的制备

通过研究复合乳化剂的界面膨胀流变学与乳化

稳定性的关系, 结果表明: 复合体系 SPL+0.01% T、TPL+0.1% S、TSL+0.1% P、TSP+0.3% L (质量分数) 的乳化稳定性最好 (由于 TPL+0.1% S 和 TSL+0.1% P 的乳化剂添加量均是 1:1, 因此在蛋糕的应用上相当于同一个配比, 取其一即可)。

通过预实验确定无麸质蛋糕的基本配方为: 食用盐 0.5%, 无水柠檬酸 0.3%, 泡打粉 1.5%, 白砂糖粉 41%, 海藻糖粉 10%, 鸡蛋 150 g, 大豆油 15 g, 水 15 g, 复合乳化剂的添加量 (以总粉质量计) 为 SPL+0.01% T: 0.31%; TPL+0.1% S: 0.4%; TSP+0.3% L: 0.6% (质量分数)。

首先, 准确称取食用盐、无水柠檬酸、泡打粉、糯米粉、白砂糖粉和海藻糖粉 (过筛处理) 得到混合粉, 然后将全蛋液和乳化剂加入到搅拌机中去搅拌均匀, 再加入混合粉先低速搅拌混匀 2 min, 然后高速打发 4~6 min 直到面糊在勺子上挂住成针尖状不流动即得到蛋糕面糊。

接着加入油和水低速搅拌 15 s, 再将蛋糕糊倒入八寸蛋糕模具中轻轻震出气泡, 放入上火 165 °C、下火 150 °C 的烤箱中烘烤 40 min, 最后将烤好的蛋糕冷却 2 h 后脱模, 进行后续研究。

1.2.7 蛋糕面糊微观结构的测定

用倒置荧光显微镜观察面糊的微观结构。将一滴面糊样品放在载玻片上, 然后轻轻地用盖玻片盖上。与数码相机连接的软件被用来记录面糊中气泡的图像^[13]。

1.2.8 蛋糕比容的测定

通过油菜籽置换 (AACC, 2000, 72-10) 测定样品的质量和体积。然后, 烘焙无麸质蛋糕的比体积 (mL/g) 计算为蛋糕体积 (mL) 和每个蛋糕样品质量 (g) 的商。

1.2.9 蛋糕水分含量的测定

参考国标《GB5009.3-2016》直接干燥法。对蛋糕样品进行水分分析 (AOAC International, 2000), 称取 3 g 蛋糕样品在 105 °C 下干燥, 烘干数小时直到达到恒定的质量值。水分含量 (S) 的计算公式由式 (7) 计算:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

S—水分含量, %;

m_1 —烘干前蛋糕的质量, g;

m_2 —烘干后蛋糕的质量, g。

1.2.10 蛋糕烘焙损失率的测定

用托盘天平称取无麸质蛋糕的质量。蛋糕烘焙后的损失量 (WL) 的计算公式如下: 烘焙损失 (WL) 计算为面糊的质量与烘焙后蛋糕的质量之间的比率 [式 (8)]^[14]:

$$D = \frac{a-b}{a} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

D—烘焙损失 (WL), %;

a—烘烤前模具中面糊的质量, g;

b—烘烤后蛋糕的质量, g。

1.2.11 蛋糕质构特性的测定

将室温冷却 1 h 后的蛋糕切成长宽高分别为 3.5 cm×3 cm×2 cm 的均匀薄片, 用质构分析仪测定蛋糕质构。测定条件: 采用 TPA 模式, 选用直径为 50 mm 的圆柱形平底探头。测前速度 1 mm/s, 测时速度 2 mm/s 压至原高 50%, 测后探头返回速度 2 mm/s, 触发力 5 g, 两次压缩时间间隔 30 s。每组样品测试 3 次, 取平均值^[13]。根据 TPA 图计算硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性和回弹性。

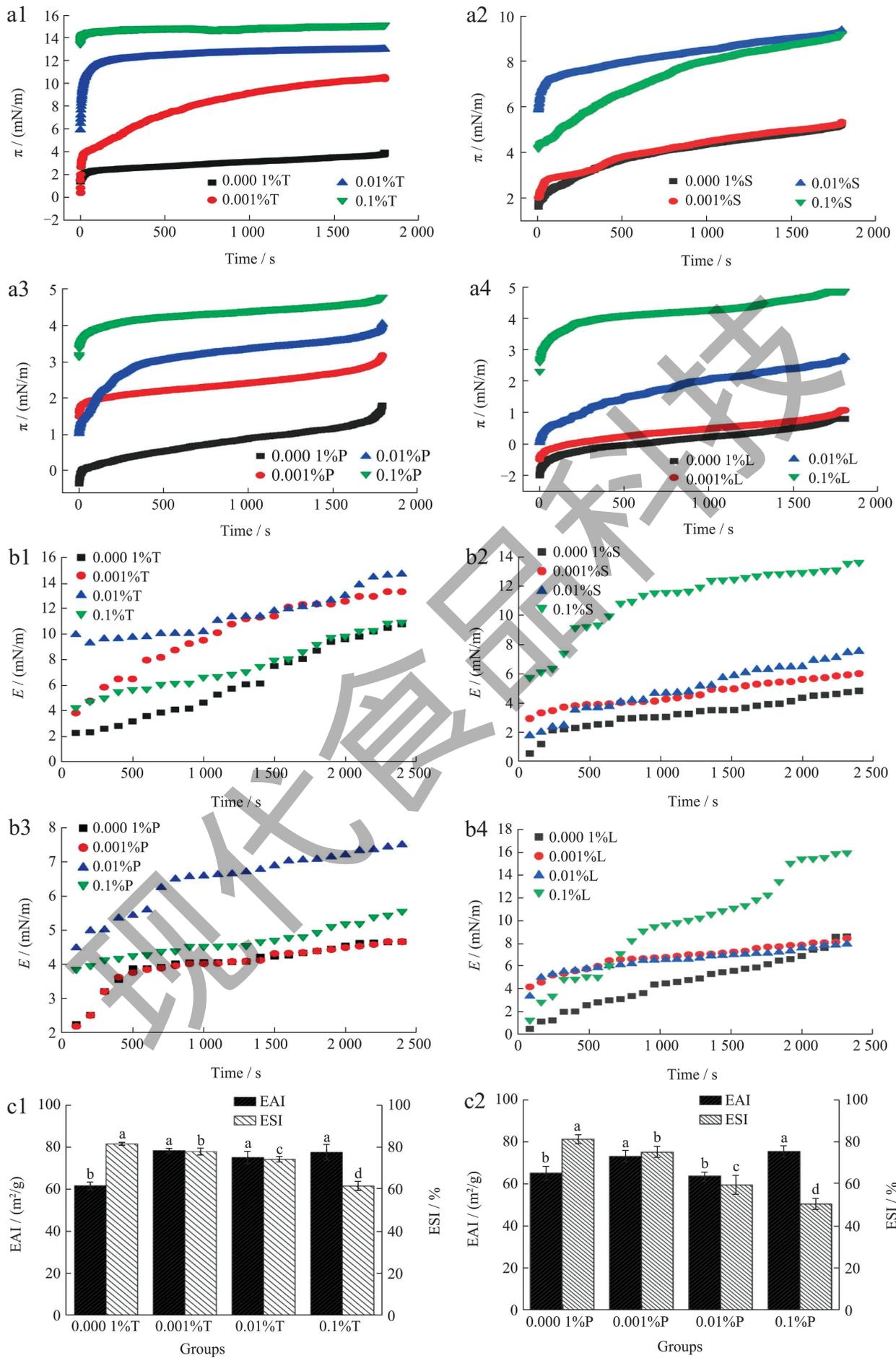
1.2.12 数据分析

本实验涉及的分析指标均测量三次。采用 SPSS 25.0 统计分析系统对数据进行方差分析 (ANOVA), 并比较数据的显著性。不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 使用 Origin 2021 进行基础数据处理和图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 单一乳化剂的界面压力、界面膨胀流变学和乳化性能分析

由图 1a 可知, 所有乳化剂的界面压力值均随吸附时间的增加先快速增加而后趋向于平衡, 除 SE 外, 单一乳化剂的界面压力 π 都在质量分数 0.1% 时达到最大值, 且随质量分数的增大整体上呈现上升的趋势。在测定条件下, TW80 具有最高的界面压力值 (约 13 mN/m), 原因可能为 TW80 的不饱和疏水性基团具有很强的柔性化, 易于交联和纠缠^[15], 界面压力值明显高于其它乳化剂。PGMS 在低质量分数下 π 仅从 0 mN/m 增加到 1.5 mN/m, 即使在高质量分数下 (0.1%) π 值也仅仅从 1 mN/m 增加到 3.7 mN/m, 说明 PGMS 的界面活性较差。PGMS 和 LACTEM 的 HLB 值较低, 疏水性较强, 在体积分数较低时分子开始聚集^[16], 形成的界面压力值较低。



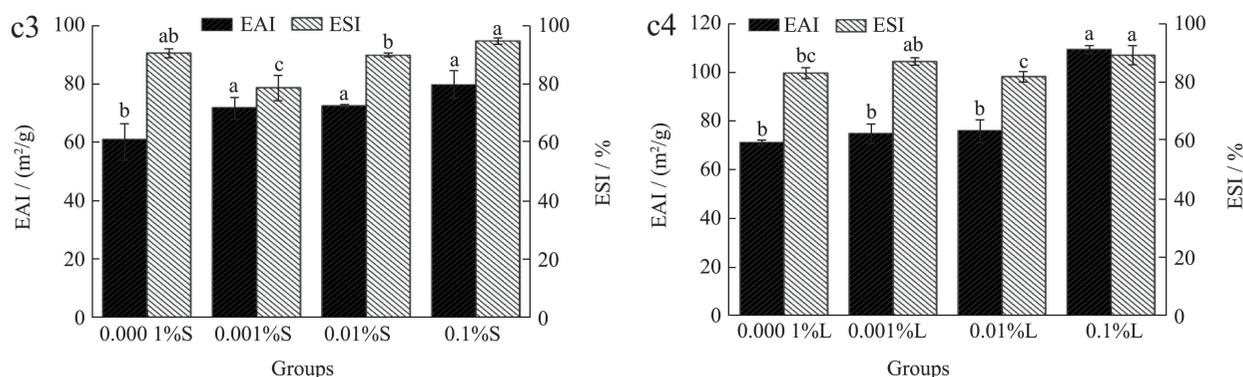


图1 单一乳化剂在油-水界面的 (a) 界面压力 π 、(b) 复合膨胀模量 E 随时间的变化以及 (c) 不同浓度的单一乳剂的乳化活性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI)

Fig. 1 The change of (a) interface pressure π and (b) composite expansion modulus E of a single emulsifier at the oil-water interface with time, (c) Emulsion activity (EAI) and emulsion stability (ESI) of single emulsions at different concentrations

单一乳化剂在油-水界面上的复合膨胀模量 E 随时间的变化如图 1b 所示, 复合膨胀模量 E 随着时间的推移而增加, 并最终达到最大值。当 TW80 和 PGMS 质量分数从 0.000 1% 增加到 0.01% 时, E 值分别从 2 mN/m 增加到 15 mN/m 和 8 mN/m, 而增加质量分数至 0.1%, E 趋于降低。而 SE 和 LACTEM 在高质量分数下 0.1% E 明显增加, 这可能是因为界面上聚集的乳化剂分子增多, 分子间相互作用增强。

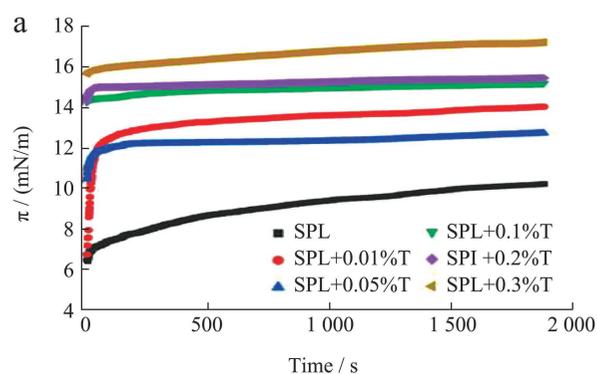
EAI 反映了乳化剂在均质过程中快速吸附到油滴表面并形成小液滴的能力, ESI 表示其在 10 min 内的相对稳定性, 表征乳液抵抗油滴聚集和相分离的能力^[17], 由图 1c 可知, 不同质量分数的乳化剂乳液 EAI 值均在 0.1% 达到最大值 (75.46~109.24 m²/g), 说明该质量分数下, 乳液中油滴分散得最好。ESI 值随乳化剂的加入有不同程度的增高或降低, SE 和 LACTEM 在质量分数达到 0.1% 时 ESI 接近 90%, 乳液达到最大稳定性。而 TW80 和 PGMS 随着乳化剂质量分数的增大, ESI 逐渐减小, 在质量分数达到最大值 0.1% 时的 ESI 低于 60%, 因为在高速剪切过程中, 它们只能相对缓慢地吸附到油滴表面, 导致乳液不稳定。

综上所述, 乳化剂的界面压力 π 都在质量分数 0.1% 时达到最大值, 乳化活性最高, 油滴分散较好, 质量分数 0.1% SE 的复合膨胀模量较大, TW80 和 PGMS 乳化稳定性较差。为了达到乳化活性和稳定性最佳, 在该质量分数下将乳化剂进行复配。

2.2 复合溶液的界面压力分析

图 2 是不同复配比例和质量分数的复合表面活性剂溶液在油-水界面上的动态界面压力随吸附时

间的变化图。由图可知, 所有复合体系的界面压力值均随吸附时间的增加呈现先快速增加而后趋向于平衡的趋势。除复合体系 TSP-L (图 2d) 外, 四元复合体系的界面压力 π 整体高于三元复合体系。与未含有 TW80 的三元复合体系 SPL 相比, 有 TW80 存在的三元复合体系 TPL、TSL、TSP 的初始界面压力值 (约 10 mN/m) 较高。Wang 等^[18]也研究发现含有 TW80 的复合乳液 (MT、MLT、MST 和 MLST) 均获得了低于 5 mN/m 的界面张力值 (反之界面压力较高), 这可能是由于复合体系所含有的 TW80 具有较高的扩散速率和能够在新形成的油-水界面上快速吸附, 显著增大了界面压力值。在复合体系 TPL 中 (图 2b), 随着 SE 浓度的增加, π 呈现先增大后减小的趋势。加入低浓度的 SE 会增加复合体系的不相容性, 有利于复合体系与油相的相互作用。随着 SE 浓度的增加, 复合体系的 π 逐渐减小, 乳化能力逐渐降低。这可能是因为 SE 与三元复合体系 TPL 有一定的疏水相互作用, 减小了 SE 疏水基团在水中暴露, 从而降低了界面活性, 过量的 SE 则会增加了溶液的粘度, 阻碍了体系的吸附, 从而使界面压力减小^[19]。



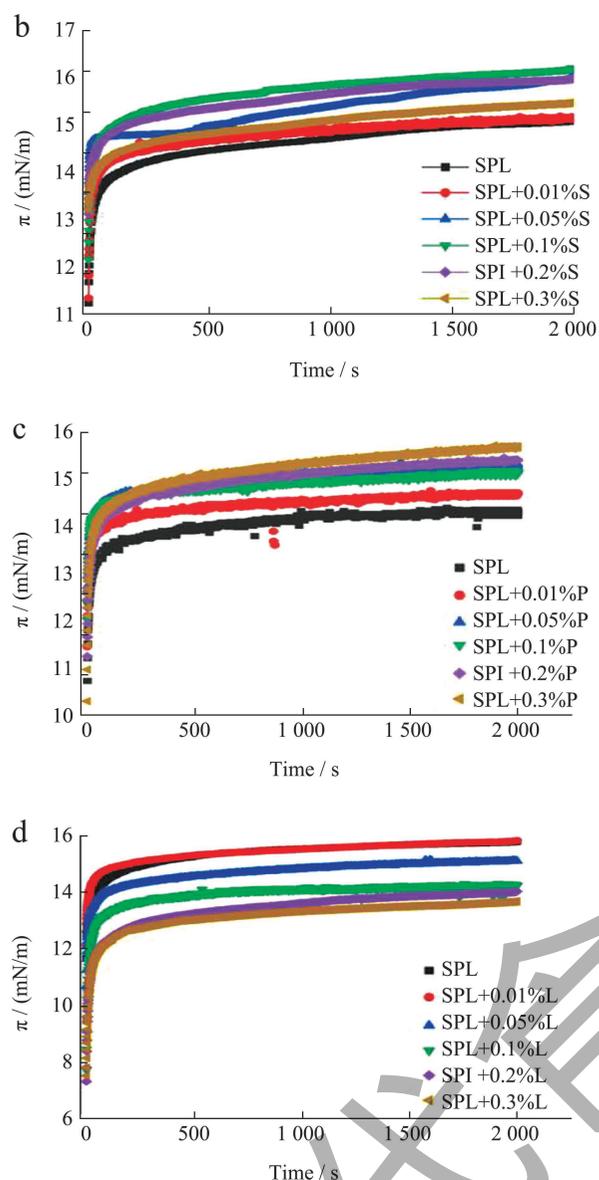


图2 复合表面活性剂在油-水界面的复合膨胀模量 (E) 随时间的变化

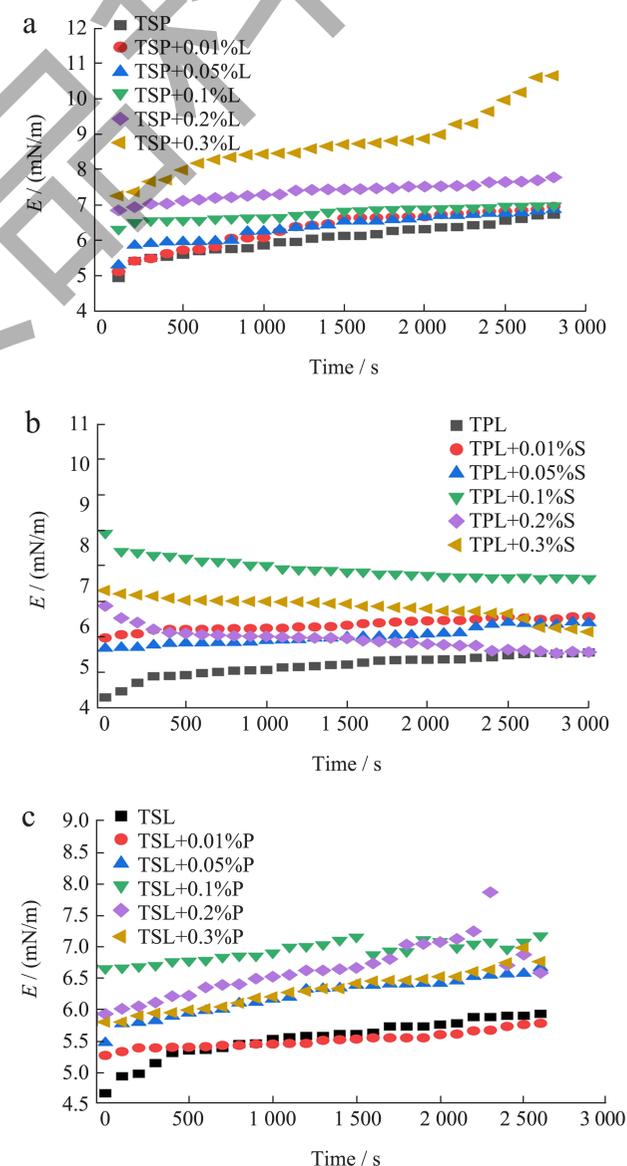
Fig. 2 Composite expansion modulus (E) of composite surfactant at oil-water interface as a function of time

2.3 复合溶液的界面膨胀流变学分析

通常,油-水界面处吸附层的界面膨胀模量反映了分子在界面处的吸附和分子间的相互作用,可以预测乳液的稳定性^[20]。图3为复合表面活性剂溶液在油-水界面的复合膨胀模量 E 随时间的演变图。除复合体系 TPL-S 外(图3b),所有样品的 E 值在 40 min 的吸附时间内都逐渐增大,说明其复合体系吸附并在界面处形成分子间相互作用,复合膨胀模量 E 随单一表面活性剂浓度的添加变化而变化。

由图3a可知,在三元 SPL 复合体系中,当加入质量分数 0.01% 的 TW80 时, E 逐渐增加达到

最大值 11.69 mN/m。随着 TW80 浓度的继续增加,复合体系 SPL-T 的 E 值逐渐减小。Infantes Garcia 等^[21]也曾发现 TW80 分子的加入破坏了吸附的柑橘果胶(CP)分子之间的界面网络和互连,从而降低 CP-TW80 混合物的膨胀弹性。由图3b和3c可以看到, E 值随着 SE 和 PGMS 的增加先增加后减小(与动态界面压力的变化趋势一致),当加入的 SE 和 PGMS 质量分数达到 0.1% 时,复合体系的 E 达到最大值,分别为 6.89 mN/m 和 6.98 mN/m,但当质量分数超过 0.1% 时, E 值反而减小。这可能是界面层的乳化剂质量分数增加,分子容易从体向亚表面扩散,增加到一定值时两种作用则达到平衡。由图3d可知,三元复合体系 TSP 的 E 值随着 LACTEM 的加入逐渐增大,特别是当 LACTEM 的质量分数增加到 0.3% 时,复合体系的 E 达到最大值 7.27 mN/m,此时形成的乳液最稳定。



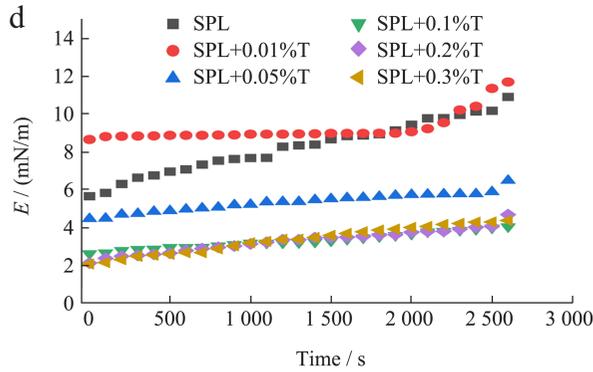


图3 复合表面活性剂在油-水界面的复合膨胀模量 (E) 随时间的变化

Fig. 3 Composite expansion modulus (E) of composite surfactant at oil-water interface as a function of time

2.4 复合乳液的乳化活性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI) 分析

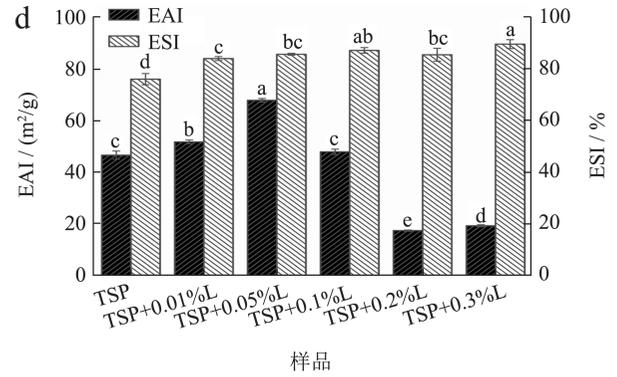
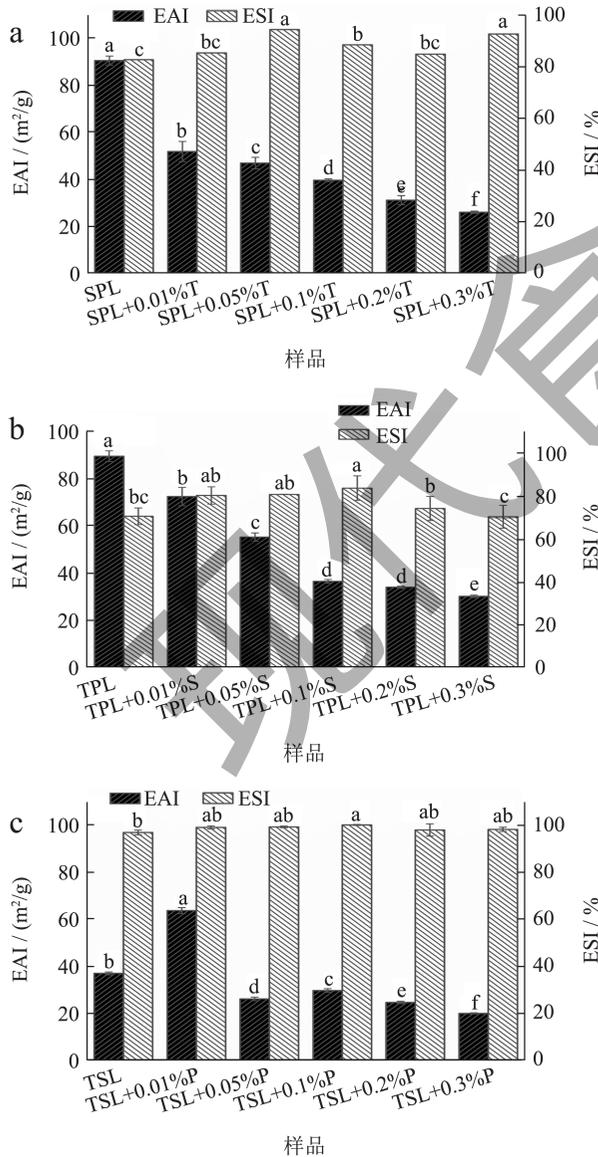


图4 复合表面活性剂的乳化活性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI)

Fig. 4 Emulsion activity (EAI) and emulsion stability (ESI) of composite surfactants

乳化特性在蛋糕的应用中具有重要意义, 这些特性取决于表面活性剂扩散到油-水界面并降低界面张力, 从而形成保护层阻碍乳液液滴聚集, 以及吸附到界面前后的构象变化。图4为添加不同比例和质量分数的复合乳液的乳化活性和乳化稳定性变化图。由图4可以观察到大多数复合表面活性剂的EAI随着单一表面活性剂质量分数的增加显著降低, 在图4a和4b中, 较高质量分数的TW80和SE(0.3%)的EAI测量值分别为28.09 m²/g和32.56 m²/g, 而未加入TW80和SE时的EAI值达到90 m²/g。如图4c和4d所示, 复合体系的EAI随着表面活性剂的加入先增加后减小, 当加入质量分数0.01%的PGMS或0.05%的LACTEM时, 复合乳液的EAI达到最大值。随着复合表面活性剂浓度的增加, 在油-水界面吸附的乳化剂分子数增加。乳化稳定性ESI逐渐增大, 除了TPL-S外, 其余复合体系在10 min内的相对稳定性达到了80%以上, 复合体系TPL+0.1% S、TSL+0.1% P和TSP+0.3% L(质量分数)的乳化稳定性最好, 与它们在该复合体系下形成最大的界面膨胀弹性模量结果一致。

2.5 复合乳液的剪切流变学特性分析

乳液的粘度是评价乳液稳定性的重要指标。根据斯托克斯定律, 乳液粘度越大, 液滴下沉或上浮的速度越小, 乳液稳定性越好^[22]。图5为不同比例和质量分数的复合乳液的表现粘度随剪切速率的变化曲线图。由图5可知, 随着剪切速率的增加, 乳液的表现粘度减小, 表现出典型的剪切减薄行为, 剪切变薄行为可能与乳液油滴的破裂变形有关。如图5a所示, 未添加TW80的复合乳液SPL粘度达到最大值, 但随着TW80的加入, 粘度逐渐减小。从图5b和5c可以看出, 复

合乳液的粘度随着不同质量分数的表面活性剂的加入先增加后减小, 这可能是因为SE可以减小乳液液滴的尺寸, 增强油滴之间的流体动力相互作用^[23]。当加入的SE和PGMS质量分数达到0.1%以上时, 粘度反而减小, Narisara等^[24]也观察到类似的现象, 过量添加SE会产生负面影响, 导致乳液粘度下降。如图5d所示, 复合乳液TSP的表观粘度随着LACTEM浓度的增加而增加, 说明加入LACTEM的乳液对剪切敏感, 导致乳液增稠。此外, 粘度的增加也可能是因为液滴平均粒径减小导致相邻液滴之间的平均距离减小, 使得流体动力相互作用增强, 因而液滴的粘度增大^[25]。

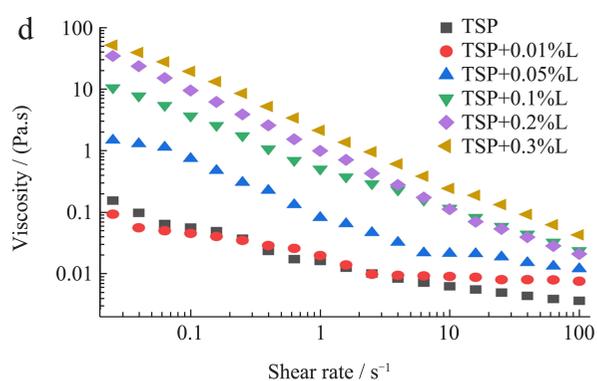


图5 复合表面活性剂的表观粘度随剪切速率的变化
Fig. 5 Variation of apparent viscosity of composite surfactants with shear rate

2.6 单一和复合乳化剂对面糊微观气泡分析

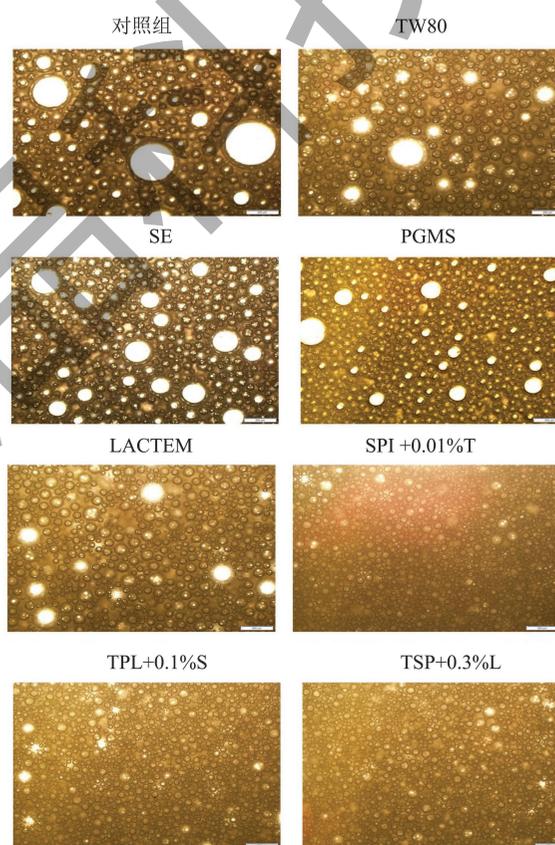
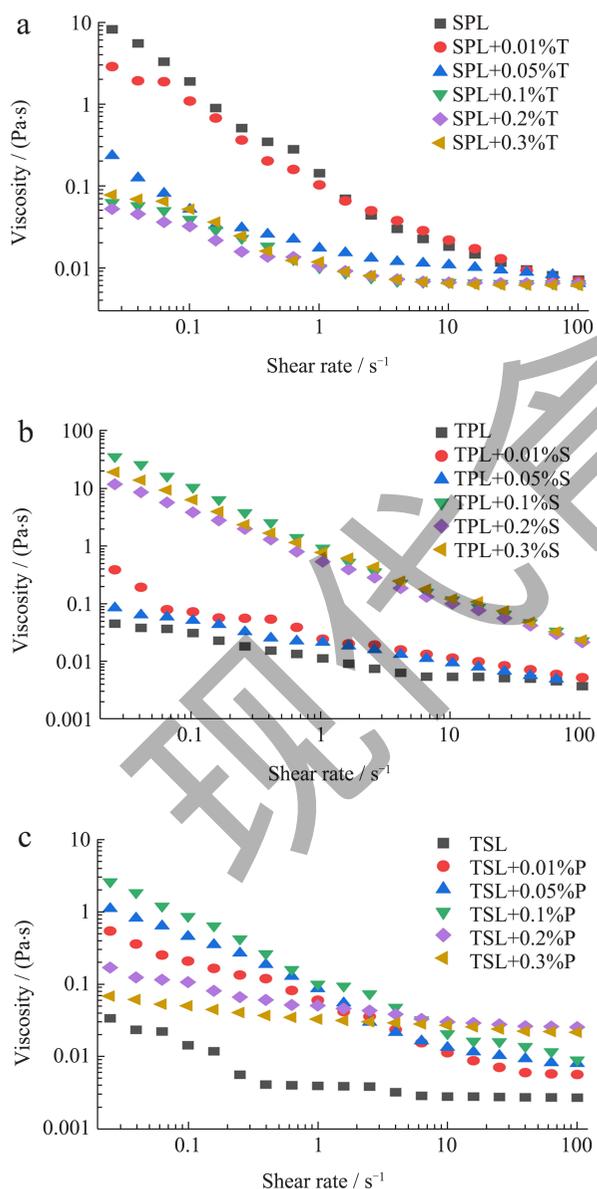


图6 单一和复合乳化剂对面糊微观气泡的影响
Fig. 6 Effect of single and combined emulsifiers on microscopic bubbles in batters

蛋糕松软的结构是通过蛋糕糊中的孔隙分布实现的, 气泡的大小和均匀程度可以改善烘焙特性, 所以蛋糕糊中气泡的大小分布是加工过程的关键因素^[26]。图6是添加了乳化剂的无麸质蛋糕糊的显微结构图, 其中可以明显看到不添加乳化剂的对照组

无麸质面糊气泡较大,且气泡大小分布不均一。在烘焙早期阶段,面糊中较大的气泡容易发生合并、向上漂浮、破裂而造成消失,气泡越大越容易上浮破裂,最终导致烘烤出来的蛋糕体积小、易塌陷。添加单一乳化剂的大气泡有所减少,分布较均匀。而加入复合乳化剂后无麸质面糊气泡数量增多,并且气泡相对较小且密集,气泡大小与分布更加均匀,有助于烘焙过程中形成蓬松、体积较大的无麸质蛋糕。

2.7 单一与复合乳化剂对蛋糕品质参数分析

表 1 添加单一与复合乳化剂对蛋糕品质的影响

Table 1 Effect of addition of single and combined emulsifiers on cake quality

组别	比容/(mL/g)	烘焙损失/%	水分含量/%
对照组	3.15 ± 0.09 ^c	17.42 ± 0.28 ^a	43.14 ± 0.74 ^c
TW80	3.42 ± 0.10 ^{cd}	14.42 ± 0.05 ^d	43.20 ± 0.31 ^e
SE	3.42 ± 0.16 ^{cd}	13.08 ± 0.04 ^f	44.90 ± 0.53 ^{cd}
PGMS	3.58 ± 0.08 ^c	15.66 ± 0.13 ^c	45.58 ± 0.25 ^{bc}
LACTEM	3.65 ± 0.10 ^c	16.37 ± 0.12 ^b	44.66 ± 0.33 ^d
SPL+0.01%T	4.81 ± 0.11 ^a	10.36 ± 0.21 ^h	46.29 ± 0.24 ^a
TPL+0.1%S	4.28 ± 0.04 ^b	13.65 ± 0.42 ^c	45.27 ± 0.10 ^{bed}
TSP+0.3%L	4.50 ± 0.32 ^b	11.62 ± 0.17 ^e	45.76 ± 0.11 ^{ab}

注: 同列肩标不同小字母表示显著差异 ($P < 0.05$), 下表同。

表 1 为单一和复合乳化剂对面糊及蛋糕品质的影响。蛋糕比容反映的是蛋糕体积膨胀程度,在一定程度上影响蛋糕的外观、口感滋味和组织状态^[27]。不含乳化剂的蛋糕比容仅有 3.15 mL/g, 但添加复合乳化剂后无麸质蛋糕比容增大了 1.13~1.66 mL/g, 复合乳化剂 SPL-0.01%T 的加入使无麸质蛋糕比容达到最大值 (4.81 mL/g)。使其在气泡上形成界面层提高蛋糕糊的充气能力, 形成良好的乳化混合物, 所制备的海绵蛋糕比容最大。随着复合乳化剂的加入, 烘焙损失减小, 未加入乳化剂的无麸质蛋糕烘焙损失率最高 (17.42%), 添加单一乳化剂的蛋糕烘焙损失率有所下降, 而添加三种复合乳化剂的无麸质蛋糕烘焙损失率降至 10.36%~13.65%。与不含和含单一乳化剂的蛋糕相比, 含有复合乳化剂的蛋糕水分含量最高 (46.29%), 对照组的蛋糕水分含量仅有 43.14%, 这是由于复合乳化剂的水结合能力高, 使得水分在高温烘焙过程中不易蒸发逸出, 从而减小了无麸质蛋糕的烘焙损失率, 增加了水分含量。

2.8 单一与复合乳化剂对无麸质蛋糕横截面切片分析

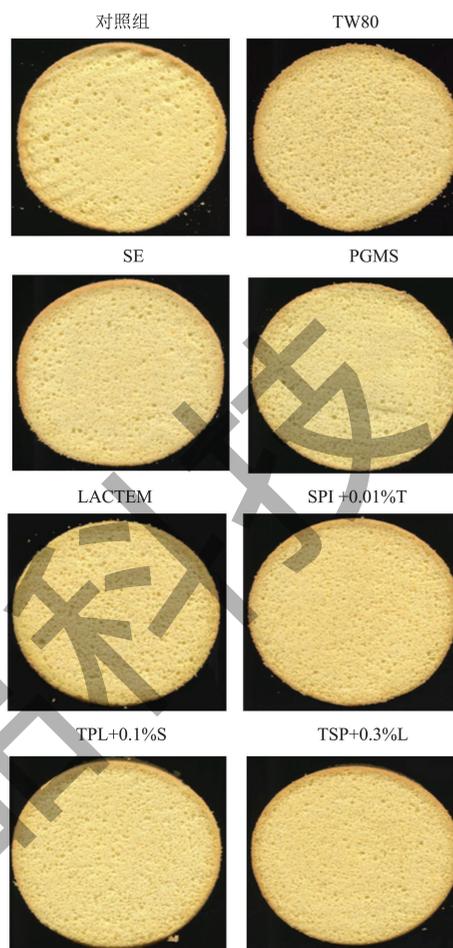


图 7 添加单一和复合乳化剂对无麸质蛋糕横截面切片的影响

Fig. 7 Effect of addition of single and combined emulsifiers on cross-sectional slices of gluten-free cake

表 2 添加单一和复合乳化剂对无麸质蛋糕网络结构的影响

Table 2 Effect of addition of single and combined emulsifiers on the network structure of gluten-free cakes

组别	孔隙率/%	气孔密度/(个/cm ²)	气孔均面积/mm ²
对照组	25.43 ± 1.21 ^c	27.53 ± 0.85 ^f	62.97 ± 3.69 ^a
TW80	28.52 ± 1.22 ^{de}	39.21 ± 0.64 ^d	43.98 ± 1.76 ^d
SE	20.61 ± 1.49 ^f	47.02 ± 2.00 ^c	52.88 ± 1.56 ^c
PGMS	30.28 ± 2.13 ^{cd}	46.56 ± 0.36 ^c	54.02 ± 1.78 ^b
LACTEM	33.20 ± 0.34 ^c	30.05 ± 0.74 ^e	51.96 ± 0.80 ^c
PL+0.01%T	55.67 ± 0.19 ^a	61.17 ± 0.76 ^a	29.54 ± 2.94 ^f
TPL+0.1%S	52.99 ± 1.33 ^{ab}	52.98 ± 0.96 ^b	30.69 ± 1.08 ^c
TSP+0.3%L	51.97 ± 0.40 ^b	60.68 ± 1.99 ^a	32.87 ± 1.78 ^c

图 7 是由扫描得到的添加单一和复合乳化剂的无麸质蛋糕的横截面切片的图片。从不含乳化剂的

空白组蛋糕的横截面切片可以看到，蛋糕表面气孔分布相对不够均匀、存在较大的孔洞。且对照组大孔洞数量明显多于其它蛋糕样品，添加单一乳化剂大孔洞数量减少，而添加复合乳化剂后能够大大减少无麸质蛋糕切片的大孔洞数量，且蛋糕内部组织较为致密。

孔隙率是气孔总面积与所选取图像的面积之比，气孔密度是每单位面积的气孔数量，气孔均面积是每个气孔的平均面积^[28]。添加乳化剂对无麸质蛋糕孔隙率、气孔密度和气孔均面积的影响如表 2 所示。由表 2 可知孔隙率指数在 25.61%~55.67% 之间，添加复合乳化剂制作的无麸质蛋糕比对照组的蛋糕孔隙率（25.43%）高，而加入三种复合乳化剂显著提高了无麸质蛋糕的孔隙率，达到 50% 以上。对照组的蛋糕气孔密度最低，但其气孔均面积最高，随着乳化剂的添加，无麸质蛋糕的气孔密度增大，气孔均面积均有不同程度的降低。总体来说，复合乳化剂的加入增加了无麸质蛋糕的孔隙率和气孔密度，减小了气孔均面积，说明复合乳化剂的加入使蛋糕的组织结构更均一，这有利于增加蛋糕的弹性

和松软度，降低其硬度。

2.9 单一和复合乳化剂对无麸质蛋糕质构特性分析

表 3 为添加单一和复合乳化剂对无麸质蛋糕质构特性的影响，由表 3 可知，添加乳化剂后，蛋糕更软、更弹、回复性更好，黏聚性较差，但更容易咀嚼。对照组的蛋糕硬度最大（197.95 g），添加了复合乳化剂后硬度大大下降（最低为 108.29 g），这是因为在蛋糕糊加热过程中，乳化剂与淀粉颗粒的相互作用减缓了淀粉的膨胀，使糊化进程减慢，从而降低了无麸质蛋糕的硬度^[29]。弹性对应于蛋糕第一次压缩和第二次压缩变形前后高度的比值，而恢复性则反映了蛋糕在外力作用下，恢复到原先形状的能力。良好的弹性和恢复性有助于保持蛋糕外观完整。对照组和添加单一乳化剂的蛋糕弹性较低（0.67~0.84），而添加复合乳化剂的无麸质蛋糕的弹性明显增大，弹性值在 0.97~0.99 之间变化。此外，加入复合乳化剂的无麸质蛋糕咀嚼性降低了 20.17 g，更利于吞咽。

表 3 添加单一和复合乳化剂对无麸质蛋糕质构的影响

Table 3 Effect of addition of single and combined emulsifiers on textural parameters of gluten-free cakes

组别	硬度/g	弹性	黏聚性	咀嚼性/g	回复性
对照组	197.95 ± 4.69 ^b	0.74 ± 0.01 ^c	0.67 ± 0.01 ^c	98.1 ± 2.39 ^b	0.22 ± 0.00 ^d
TW80	133.68 ± 4.68 ^d	0.84 ± 0.04 ^b	0.72 ± 0.02 ^{cd}	81.19 ± 7.76 ^c	0.24 ± 0.01 ^{cd}
SE	235.23 ± 14.19 ^a	0.67 ± 0.01 ^d	0.70 ± 0.01 ^d	110.50 ± 7.00 ^a	0.25 ± 0.00 ^c
PGMS	138.89 ± 4.50 ^{cd}	0.82 ± 0.01 ^b	0.73 ± 0.01 ^{bc}	82.66 ± 1.59 ^c	0.25 ± 0.00 ^c
LACTEM	137.38 ± 3.14 ^d	0.83 ± 0.01 ^b	0.65 ± 0.02 ^f	115.20 ± 4.42 ^a	0.20 ± 0.00 ^c
SPL+0.01% T	108.29 ± 3.56 ^c	0.99 ± 0.01 ^a	0.78 ± 0.01 ^a	77.93 ± 5.37 ^c	0.32 ± 0.02 ^a
TPL+0.1% S	149.68 ± 8.64 ^c	0.97 ± 0.01 ^a	0.75 ± 0.01 ^b	86.90 ± 0.34 ^c	0.28 ± 0.01 ^b
TSP+0.3% L	118.42 ± 1.98 ^c	0.99 ± 0.01 ^a	0.74 ± 0.01 ^{bc}	78.66 ± 3.49 ^c	0.28 ± 0.01 ^b

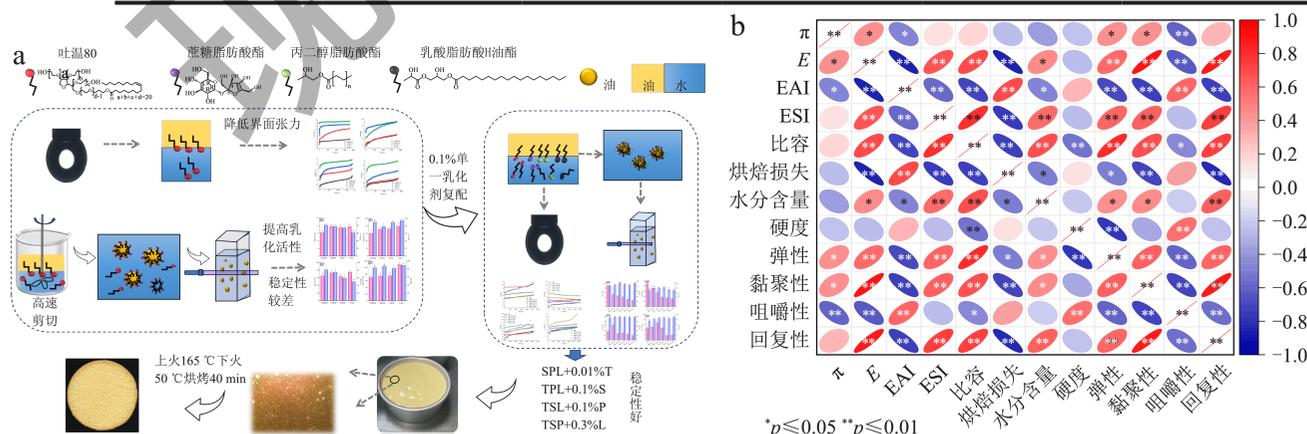


图 8 乳化剂在界面及蛋糕中应用的流程图 (a)，乳化剂界面性质与乳化稳定性和蛋糕品质的相关性图 (b)

Fig. 8 Flowchart of emulsifier applications in interfaces and cakes (a), correlation plot of emulsifier interfacial properties with emulsion stability and cake quality (b)

2.10 相关性分析

图8是乳化剂在界面上及蛋糕中应用的流程图(a)和乳化剂的界面性质、乳化稳定性与蛋糕品质的相关性结果(b),如图8b所示,乳化剂的界面压力 π 与乳化活性EAI、复合膨胀模量 E 、弹性、黏聚性呈正相关($P<0.05$),与咀嚼性呈负相关($P<0.01$)。复合膨胀模量 E 与乳化稳定性ESI、比容、弹性、黏聚性、回复性呈正相关($P<0.01$),与烘焙损失、咀嚼性呈负相关($P<0.01$)。

3 结论

四种非离子乳化剂吐温80(TW80)、蔗糖脂肪酸酯(SE)、丙二醇脂肪酸酯(PGMS)和乳酸脂肪酸甘油酯(LACTEM)单一乳化剂在质量分数0.1%乳化活性最好(75.46~109 m²/g),除SE外均在质量分数0.1%时达到最大值(13 mN/m)。在质量分数0.1%下配制复合乳化剂,结果显示,复合乳化剂SPL+0.01%T、TPL+0.1%S、TSL+0.1%P、TSP+0.3%L(质量分数)在油-水界面的界面复合膨胀模量达到最大(8.65、8.31、6.65、11.69 mN/m),并且该质量浓度下乳化稳定性最好(83.57%~99.87%),界面复合膨胀模量与乳化稳定性呈正相关($P<0.01$)。将复合乳化剂添加到无麸质蛋糕中,能够显著降低蛋糕的烘焙损失率(10.36%)、增加无麸质蛋糕的比容(4.28~4.50 mL/g);微观结构显示复合乳化剂的添加使无麸质蛋糕内部气孔结构均匀且组织细密,从而降低蛋糕的硬度(108.29~149.68 g)并增加其弹性(0.97~0.99)。

参考文献

- [1] PARK J Y, KIM H S. Rice-based gluten-free foods and technologies: A review [J]. Foods, 2023, 12(22): 4110.
- [2] 吴文青,钱海峰,李言,等.烘焙用乳化剂研究进展[J].食品与发酵工业, 2024,50:389-97.
- [3] 陈雅丽,冯文慧,剧柠,等.单、双脂肪酸酯与吐温80复配亲水亲油平衡值对搅打稀奶油品质的影响[J].食品科学,2024,45:1-7.
- [4] 邹奇波,王家宝,陈诚,等.乳化剂和保泡型流态起酥油对海绵蛋糕面糊及其烘焙特性的影响[J].食品与机械, 2019,35:28-33,151.
- [5] 程宝宝.食品乳化剂复配在食品生产中的应用[J].食品安全导刊, 2021,24:133-135.
- [6] YEON J Y, SHIN B R, KIM T G, et al. A study on emulsion stability of O/W and W/O emulsion according to HLB of emulsifier [J]. Journal of the Society of Cosmetic Scientists of Korea, 2014, 40(3): 227-36.
- [7] ZHANG X, LIU W, ZHANG Q, et al. The impact of structural properties on the absorption of hen egg-white ovotransferrin with or without Fe³⁺ at the air/oil-water interface [J]. Journal of Food Engineering, 2025, 386: 112287.
- [8] CIUTARA C O, BARMAN S, IASELLA S, et al. Dilatational and shear rheology of soluble and insoluble monolayers with a langmuir trough [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 629: 125-35.
- [9] 胡林芳.溶液环境对卵转铁蛋白分子结构和界面力学、动力学、流变学形为的影响[D].南昌:江西农业大学, 2022.
- [10] JIN Y J, LIU D R, HU J H. Effect of surfactant molecular structure on emulsion stability investigated by interfacial dilatational rheology [J]. Polymers, 2021, 13(7): 1127.
- [11] LIU Y, FAN Y, WU X, et al. Colloidal characteristics, emulsifying activities, and interfacial properties of α -lactalbumin-chitosan electrostatic complexes: effects of mass ratio and pH [J]. Food & Function, 2020, 11(2): 1740-1753.
- [12] CHEN D, FANG F, FEDERICI E, et al. Rheology microstructure and phase behavior of potato starch-protein fibril mixed gel [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 239: 116247.
- [13] TANG T T, WU S F, TANG S S, et al. Effect of modified egg white powder on the properties of angel cakes [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 326: 111012.
- [14] DING X L, WANG L J, LI T T, et al. Pre-gelatinisation of rice flour and its effect on the properties of gluten free rice bread and its batter [J]. Foods, 2021, 10(11): 2648.
- [15] SONG W, TAO B. Dilational rheological properties of non-ionic surfactants at the water-decane interface: effect of unsaturated hydrophobic group [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(12): 1700-1709.
- [16] BAŁ A, PODGÓRSKA W. Interfacial and surface tensions of toluene/water and air/water systems with nonionic surfactants tween 20 and tween 80 [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 504: 414-25.
- [17] LI D, ZHAO Y, WANG X, et al. Effects of (+)-catechin on a rice bran protein oil-in-water emulsion: droplet size, zeta-potential, emulsifying properties, and rheological behavior [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105306.
- [18] WANG Y, HARTEL R W, ZHANG L. The stability of aerated emulsions: effects of emulsifier synergy on partial coalescence and crystallization of milk fat [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 291.
- [19] 刘道林.酪蛋白酸钠-蔗糖酯-黄原胶相互作用对乳浊

- 液界面特性与稳定性的影响[D].广州:华南理工大学, 2015.
- [20] ZHANG X, ZHANG S, XIE F, et al. Soy/whey protein isolates: interfacial properties and effects on the stability of oil-in-water emulsions [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 101(1): 262-71.
- [21] INFANTES-GARCIA M R, VERKEMPINCK S H E, DEL CASTILLO-SANTAELLA T, et al. *In vitro* gastric lipid digestion of emulsions with mixed emulsifiers: correlation between lipolysis kinetics and interfacial characteristics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 128: 107576.
- [22] PAL R. Rheology of simple and multiple emulsions [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(1): 41-60.
- [23] ZOU H, ZHAO N, LI S, et al. Physicochemical and emulsifying properties of mussel water-soluble proteins as affected by lecithin concentration [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 163: 180-189.
- [24] THANATRUNG R U E A N G, HARN SILAWAT T. Effect of sucrose ester and carboxymethyl cellulose on physical properties of coconut milk [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(2): 607-13.
- [25] PAL R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 225(2): 359-66.
- [26] CHESTERTON A K S, DE ABREU D A P, MOGGRIDGE G D, et al. Evolution of cake batter bubble structure and rheology during planetary mixing [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 91(3): 192-206.
- [27] LIU Y B, LI M M, GUAN E Q, et al. Modification of soft wheat protein for improving cake quality by superheated steam treatment of wheat grain [J]. *Foods*, 2023, 12(16): 2992.
- [28] 王沛. 冷冻面团中小麦面筋蛋白品质劣变机理及改良研究[D].无锡:江南大学, 2017.
- [29] YAMASHITA S, MATSUMIYA K, KOGO Y, et al. Emulsifiers efficiently prevent hardening of pancakes under refrigerated conditions via inclusion complexes with starch molecules [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105432.