

界面组成对乳化颗粒填充乳清蛋白凝胶强度及持水性的影响

程宇,程珂,李欢,施海月,王丹
(江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:考察了pH(3、7)、氯化钠浓度(50、200mmol/L)以及热处理(90℃、30min)对不同乳化剂(乳清分离蛋白、Tween20、Tween20+马铃薯蛋白水解物)制备O/W乳状液分层稳定性的影响。并以凝胶持水性和凝胶强度为指标,考察了pH和氯化钠浓度对上述不同界面组成的乳化颗粒填充乳清蛋白热诱导凝胶性质的影响。结果表明,以乳状液为溶剂制备的凝胶持水性与凝胶强度高于以水为溶剂制备的凝胶。加入一定量的氯化钠有助于乳状液凝胶持水性与凝胶强度的增加。研究表明,pH和盐浓度对乳状液填充凝胶强度均有影响,乳状液性质对乳状液填充凝胶强度和持水性有一定影响。

关键词:乳清蛋白凝胶,乳状液,持水性,凝胶强度

Effect of interface composition on gel strength and water holding capacity of emulsion-filled whey protein gels

CHENG Yu, CHENG Ke, LI Huan, SHI Hai-yue, WANG Dan

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Effect of different environmental conditions including different pH(3, 7), different concentration of sodium chloride(50, 200mmol/L) and heat treatment(90℃, 30min) on stability of emulsions prepared using different emulsifiers(WPI, Tween20, Tween+potato protein hydrolysate) by gravitational separation methods were investigated. Emulsions prepared using different emulsifier including WPI, Tween20 and Tween+potato protein hydrolysate by high speed homogenization method were used as solvent to prepare protein gels. Heat set emulsion-filled whey protein gels were prepared at the protein concentration of 12% (w/v) at different pH(3, 7) and concentration of NaCl(50 and 200mmol/L) by heating at 90℃ for 30min. Results showed that gel strength and water holding capacity of gel prepared using emulsion as solvent were higher than the gel prepared with water. Adding sodium chloride could effectively improve the strength and water holding capacity of the gel. It was shown that environmental conditions including pH and salt had effect on gel strength of emulsion-filled whey protein gels. Moreover, emulsion properties had effect on water holding capacity and gel strength of emulsion-filled whey protein gels.

Key words: whey protein gel; emulsion; water holding capacity; gel strength

中图分类号:TS201.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2015)10-0130-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.10.018

凝胶是介于液体和固体之间的软物质^[1],并且有较好的持水性,可以给食品提供良好的质构和风味,因此广泛存在于我们日常的食品中。蛋白凝胶是食品中主要的凝胶之一,如酸奶和法兰克福香肠。普通蛋白凝胶的内部结构通常是空间网络结构,网络之间没有支撑物,因此在受到外界因素影响的时候凝胶易于被破坏。同时,凝胶内部网络间介质通常都是水,因而对脂溶性组分的包埋及承载能力较弱,使凝

胶类产品的开发受到了一定限制。研究表明,如果在这些空间网络结构里嵌入一定强度的颗粒如乳化脂肪,则有可能很大程度地提高凝胶的性质,改善蛋白凝胶类食品的品质^[2-3]。乳化脂肪由于是球形颗粒,表面积较大,可以和凝胶网络中的分子有较多的接触,并且乳化脂肪颗粒表面的乳化剂分子可以和凝胶网络分子间产生一定的相互作用,对凝胶性质有较大影响^[4]。因此本研究拟以乳清蛋白凝胶为研究对象,

收稿日期:2014-07-30

作者简介:程宇(1981-),男,博士,讲师,研究方向:食品蛋白质功能。

基金项目:国家自然科学基金(31301422);江苏省自然科学基金(BK20130494);高等学校博士学科点专项科研基金(20123227120018);江苏大学高级专业人才培养科研启动基金(11JJDG051);中国博士后基金(2012M521017)。

选择不同乳化剂制备的乳状液作为乳清蛋白凝胶的填充剂,考察不同界面组成的乳化脂肪颗粒在不同环境条件(pH和氯化钠浓度)下对乳清蛋白凝胶强度及持水性的影响,为开发基于乳清蛋白凝胶的新型食品提供一定依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

马铃薯浓缩蛋白 荷兰AVEBE BA, 蛋白含量81%; 乳清分离蛋白 美国Hilmar公司, 蛋白含量90%; Alcalase 诺维信公司; 福临门大豆油 当地超市购买; 其他试剂 上海国药集团, 分析纯级; 实验用水为纯水 自制。

FE-20型pH计 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; WCR-8型加热制冷循环器、HG15A型高速乳化分散机 大韩科学株式会社; TDL-5-A型离心机 上海安亭科学仪器厂; Leica DMI4000B型荧光倒置显微镜 德国徕卡仪器有限公司; TA-XT2i型物性结构仪 英国 Stable Micro Systems公司。

1.2 实验方法

1.2.1 马铃薯蛋白水解物(PPH)的制备 参考Wang等^[9]的方法。将马铃薯浓缩蛋白溶液(4%, w/v)调pH到8.0左右, 用Alcalase在50℃分别水解0.5h和6h, 酶底比为1/100。水解结束后, 用1mol/L的NaOH调pH至7.0, 80℃灭酶15min, 7000×g离心后取上清液冷冻干燥, 得到0.5h和6h马铃薯蛋白水解物备用。

1.2.2 不同乳化剂乳状液的制备 实验分别采用乳清蛋白、Tween20以及Tween 20+马铃薯蛋白水解物(0.5h或6h)为乳化剂制备相应的乳状液。乳状液水相溶液: 乳清蛋白溶液(1.125%, w/v, 10mmol/L磷酸盐缓冲液, pH7.0)、Tween 20(1.125%, w/w, 10mmol/L磷酸盐缓冲液, pH7.0)溶液以及溶有10mg/mL不同马铃薯蛋白水解物的Tween 20(1.125%, w/w, 10mmol/L磷酸盐缓冲液, pH7.0)溶液。将大豆油(10%, w/w)和水相溶液(90%, w/w)用高速乳化分散机在21,600r/min下乳化2min得到不同乳化剂的乳状液。

1.2.3 环境因素对乳状液稳定性的影响

1.2.3.1 pH对乳状液稳定性的影响 在乳状液中添加一定量的NaCl固体使其浓度为50mmol/L, 在此条件下考察不同乳化剂制备乳状液在不同pH(3.0和7.0)下的稳定性, pH使用1mol/L盐酸或1mol/L NaOH进行调节。

1.2.3.2 NaCl浓度对乳状液稳定性的影响 在乳状液中添加一定量的NaCl固体使其浓度为50、200mmol/L, 在pH7条件下考察NaCl浓度对乳状液稳定性的影响。

1.2.3.3 热处理对乳状液稳定性的影响 在pH7条件下, 在乳状液中添加一定量的NaCl固体使其浓度为50、200mmol/L, 并将不同乳化剂制备的乳状液在90℃加热30min, 考察热处理对乳状液稳定性的影响。

1.2.4 乳状液稳定性的测定 乳状液的稳定性通过静置分层实验来测定。将乳状液倒入试管中, 乳状液高度(100mm)记为 H_0 。在25℃下静置24h后, 观察其分层现象, 并记录乳状液上层乳脂层的高度 H_1 。

$$\text{乳状液稳定性}(\%) = \frac{H_1}{H_0} \times 100。$$

1.2.5 乳状液填充乳清蛋白凝胶的制备 以不同乳化剂制备得到的乳状液为溶剂, 在磁力搅拌下分散乳清蛋白(12%, w/v)30min, 用1mol/L盐酸调或1mol/L NaOH调节pH。取5g分散好的乳清蛋白于平底玻璃试管中, 在真空干燥箱内室温下(真空度为0.08MPa)脱气10min后包覆一层铝箔纸封口, 并在90℃水浴加热30min使乳清蛋白形成凝胶。取出加热后的试管置于装有碎冰的泡沫盒中迅速冷却到室温, 然后在4℃条件下贮藏24h后取出, 在25℃下平衡2h用于凝胶强度及持水性的测定。

1.2.6 环境因素对乳状液填充乳清蛋白凝胶性质的影响

1.2.6.1 pH对乳状液填充乳清蛋白凝胶性质的影响

在NaCl浓度50mmol/L下考察不同乳化剂制备乳状液在不同pH(3.0和7.0)下制备乳状液填充凝胶的强度及持水性。

1.2.6.2 NaCl浓度对乳状液填充乳清蛋白凝胶性质的影响 在pH7条件下, 考察不同NaCl浓度(50、200mmol/L)时乳状液凝胶的强度及持水性。

1.2.7 凝胶强度的测定 采用物性结构仪测定凝胶强度。选用直径10mm的圆柱状平头压缩探头, 设定测前速度1mm/s, 测试速度0.5mm/s, 测后速度1mm/s, 下压距离5mm, 一次测定过程中探头下压两次, 第一次压缩时的最大峰值为硬度。

1.2.8 凝胶持水性的测定 参照Wu等^[12]的方法。在离心管内放入适量棉花后称重, 质量记为 m_1 , 然后将5g样品装入离心管在3000×g离心5min, 离心后将样品取出, 再次称取离心管及棉花的质量, 质量记为 m_2 。持水性计算公式如下:

$$\text{持水率}(\%) = \frac{m_1 + 5 - m_2}{5} \times 100$$

1.2.9 乳状液微观结构的显微镜观察 取2μL乳状液样品滴在载玻片上, 盖上盖玻片, 并确保盖玻片和载玻片中间没有气泡。将制备好的样品放置在显微镜下观察, 找到有代表性的图片后, 用显微镜附带的相机进行拍摄, 在连接相机的电脑上记录下拍摄的图片。

1.3 统计分析

实验进行了两次重复实验, 每个重复实验至少进行三个平行实验。数据统计使用DPS中单因素实验统计分析以及Tukey法多重比较, 显著差异用 $p < 0.05$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 不同环境因素对乳状液稳定性的影响

2.1.1 不同pH对乳状液稳定性的影响 不同乳化剂制备的乳状液在不同pH时的稳定性以分层稳定性表示, 结果如图1所示。从图1中可以看到, 通过高速乳化分散机的剪切作用制备的乳状液由于乳化脂肪颗粒一般较大, 在外力作用下分层速率较高, 因而乳状液稳定性不高, 经过24h后乳脂层高度基本上都高于10%。同一乳化剂制备的在不同pH时分层稳定性没有显著差异($p > 0.05$)。在中性pH条件下, 马铃薯蛋

白水解物的加入起到了辅助乳化的作用,提高了Tween20乳状液的稳定性,降低了乳状液的分层比例。这是由于蛋白水解物的加入会增加乳状液表面的电荷分布^[6],从而可能通过颗粒间静电排斥作用降低乳化颗粒间的聚集作用。

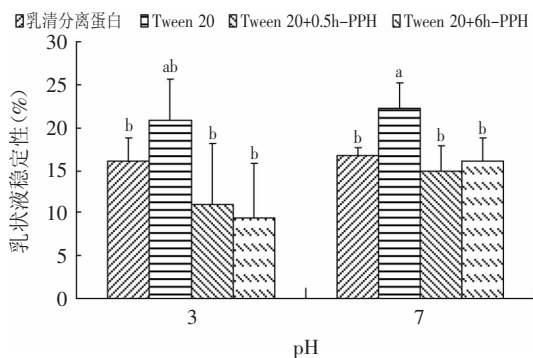


图1 不同乳化剂制备乳状液在不同pH时的稳定性
Fig.1 Effect of pH on the creaming stability of emulsions prepared using different emulsifiers at the sodium chloride concentration of 50mmol/L

注:小写字母不同表示差异显著, $p < 0.05$; 图2、图3同。

2.1.2 不同氯化钠浓度对乳状液稳定性的影响 不同乳化剂制备的乳状液在不同氯化钠浓度时的稳定性以分层稳定性表示,结果如图2所示。和pH的结果相类似,高速乳化分散机制备得到的同一乳化剂的乳状液在盐浓度为50、200mmol/L两个盐浓度下的分层稳定性没有显著差异 ($p > 0.05$)。在实验的盐浓度条件下,Tween 20制备的乳状液的分层比例最高 ($p < 0.05$),稳定性最低。这可能和Tween 20是非离子型乳化剂有关。由于是非离子性乳化剂,其吸附在乳状液颗粒表面时形成的电位较低^[7-9],而氯化钠的加入提高了乳状液的离子强度,会进一步压缩乳状液颗粒的双电层,使颗粒间的相互作用减弱而更易于聚集。

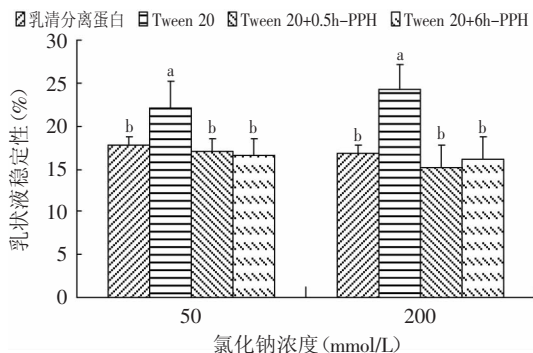


图2 不同乳化剂制备乳状液在不同氯化钠浓度时的稳定性
Fig.2 Effect of sodium chloride concentration on the creaming stability of emulsions prepared using different emulsifiers at pH7

2.1.3 加热对乳状液稳定性的影响 加热对不同乳化剂制备乳状液的稳定性以分层稳定性表示,结果如图3所示。结果表明同一乳化剂的乳状液在不同盐浓度(50、200mmol/L)时的分层稳定性没有显著差异

($p > 0.05$)。与Tween20为乳化剂的乳状液相比,马铃薯蛋白水解物的加入起到的辅助乳化作用不仅可以提高乳状液常温时的稳定性 ($p < 0.05$),还可以提高乳状液的热稳定性 ($p < 0.05$)。在NaCl浓度50、200mmol/L时,马铃薯蛋白水解物的加入乳状液在经过热处理后稳定性分别提高了50%和60%。但是添加0.5h和6h马铃薯蛋白水解物的乳状液的稳定性间没有显著差异 ($p > 0.05$),这表明蛋白水解物分子量对乳状液稳定性没有影响。热处理可以引起乳清分离蛋白的变性,使其结构展开,减少乳化颗粒的聚集,因而经过热处理的乳清蛋白稳定的乳状液较未加热时稳定性有一定程度的提高。

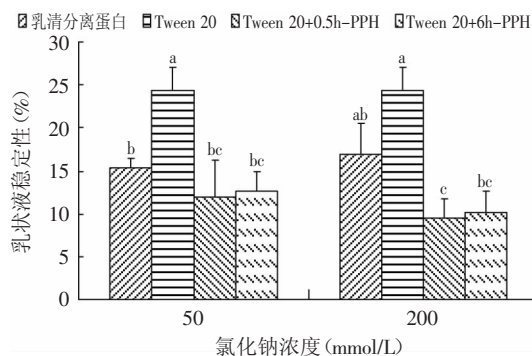


图3 不同乳化剂制备乳状液在不同氯化钠浓度条件下经过热处理后的稳定性

Fig.3 Effect of heating (90°C, 30min) on the creaming stability of emulsions prepared using different emulsifiers at pH7 with the sodium chloride concentration of 50 and 200mmol/L

2.2 不同环境因素对乳化乳清蛋白凝胶性质的影响

2.2.1 不同pH和盐浓度对乳状液填充乳清蛋白凝胶持水性的影响 持水性是凝胶重要的性质之一。它和食品多汁性之间有一定的关联性。不同pH和不同盐浓度对乳化颗粒填充乳清蛋白凝胶持水性的影响如图4所示。大部分乳化颗粒填充乳清蛋白凝胶在中性pH条件下的持水性相对酸性pH条件时有小幅度的提高。在酸性条件下,乳化颗粒填充乳清蛋白凝胶的持水性较无填充的乳清蛋白凝胶的持水性没有显著性的提高 ($p > 0.05$)。而在中性pH条件下,有乳状液填充的乳清蛋白凝胶的持水性比对照样品以水为溶剂制备的无填充的乳清蛋白凝胶的持水性高 ($p < 0.05$)。尽管盐浓度对同一乳状液填充凝胶的持水性没有显著性影响,但是不同盐浓度条件下乳清蛋白凝胶持水性提高的程度则不同。在pH7条件下,当盐浓度为50mmol/L时,乳清分离蛋白和Tween 20制备的乳状液填充的乳清蛋白凝胶的持水性相对于对照的无填充乳清蛋白凝胶分别提了43.6%和45.8%;当盐浓度提高到200mmol/L时,乳清分离蛋白和Tween 20制备的乳状液填充的乳清蛋白凝胶的持水性相对于对照的无填充乳清蛋白凝胶分别提高了28.4%和29.7%。增加盐浓度并不会增加乳状液填充凝胶的持水性,这与陈冲等^[10]的结果相一致。研究结果表明,高速乳化分散机制备的大分子蛋白为乳化剂的乳状液在凝

胶网络中的活性填充以及小分子Tween 20为乳化剂的乳状液在凝胶网络中的非活性填充并不会降低凝胶的持水性。可见,凝胶网络空间中乳化颗粒的力学支撑作用和乳状液乳化颗粒界面与凝胶网络中蛋白的键合作用对凝胶的持水性同样重要。同时,马铃薯水解蛋白的加入尽管降低了乳状液的稳定性,但是对凝胶持水性的影响较小,只是引起了凝胶持水性较低程度的降低。可见乳状液的稳定性和凝胶持水性之间有一定联系。

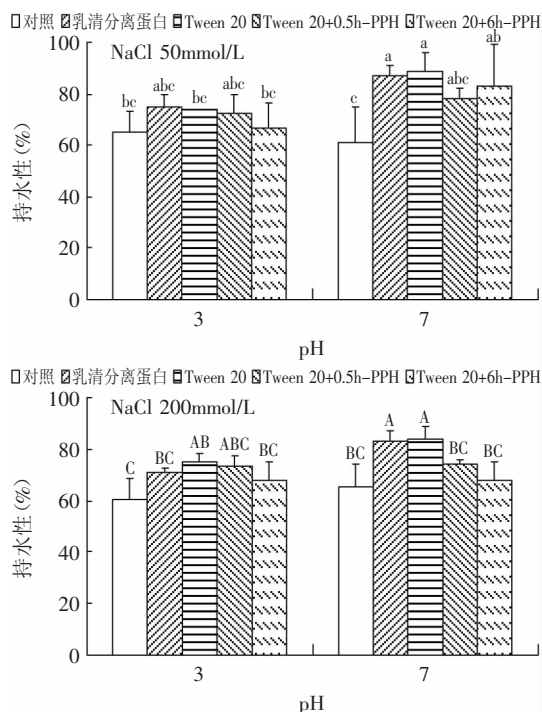


图4 不同乳化剂乳状液制备得到的乳状液填充乳清蛋白凝胶在不同pH和不同氯化钠浓度时的持水性

Fig.4 Effect of pH on the water holding capacity of emulsion-filled whey protein gel prepared using different emulsifiers stabilized emulsions at the sodium chloride concentration of 50 or 200mmol/L

注: a~c和A~C分别表示氯化钠浓度为50、200mmol/L时不同凝胶持水性的显著性差异 ($p < 0.05$)。

2.2.2 不同pH和盐浓度对乳化乳清蛋白凝胶强度的影响 和持水性一样,凝胶强度也是凝胶重要的性质之一。它和食品在口腔中的感官性质如咀嚼性等有一定的关联性。不同pH和不同盐浓度对乳状液填充乳清蛋白凝胶持水性的影响如图5所示。和持水性的结果不同,pH和盐浓度对凝胶强度有较大的影响。

在盐浓度为50mmol/L时,中性pH条件下不管是高分子为乳化剂、还是小分子为乳化剂制备的乳清蛋白凝胶强度都要高于酸性条件下同一乳化剂制备的乳清蛋白凝胶强度,以乳清蛋白、Tween 20、Tween 20+0.5h-PPH以及Tween 20+6h-PPH为乳化剂得到的乳状液填充乳清蛋白凝胶的凝胶强度分别提高了1.73、1.71、30.937倍。大部分乳状液填充乳清蛋白凝胶的凝胶强度较无填充的乳清蛋白凝胶的凝胶强

度有显著提高 ($p < 0.05$)。这可能是由于乳化颗粒在凝胶网络中起到了一定的填充效应如物理支撑作用。当盐浓度为50mmol/L时,中性pH条件下乳清分离蛋白和Tween 20、Tween 20+0.5h-PPH以及Tween 20+6h-PPH为乳化剂制备的乳状液填充乳清蛋白凝胶的凝胶强度相对于对照的无填充乳清蛋白凝胶分别提高了73.8、70.6、55.2、44.3倍。

在酸性条件 (pH3) 下,以乳清蛋白和Tween20为乳化剂得到的乳状液填充乳清蛋白凝胶的凝胶强度在盐浓度为50、200mmol/L没有显著差异 ($p > 0.05$)。这可能是由于酸性条件下,乳清蛋白中 α -乳白蛋白和 β -乳球蛋白会发生聚集^[11],不能形成较强的凝胶网络结构,不同盐浓度下乳化颗粒对凝胶网络的填充作用差异较小。尽管Tween 20+0.5h-PPH以及Tween 20+6h-PPH为乳化剂制备的乳状液填充乳清蛋白凝胶的凝胶强度在盐浓度为50、200mmol/L时有显著差异 ($p < 0.05$),但是其凝胶强度很弱,并且和无填充凝胶相比强度没有提高。这可能是由于Tween 20+0.5h-PPH以及Tween 20+6h-PPH为乳化剂制备的乳状液界面形成的负电位在乳清蛋白分子间形成了较弱的桥连作用,反而破坏了乳清蛋白分子间的交联,不利于凝胶网络的形成。

在中性pH (pH7) 条件下,同一乳化剂得到的乳状液填充乳清蛋白凝胶在盐浓度为50mmol/L时的凝胶强度较200mmol/L时分别提高了1.79、1.91、2.97、21.3倍 ($p < 0.05$)。这可能是由于价低浓度的NaCl中和

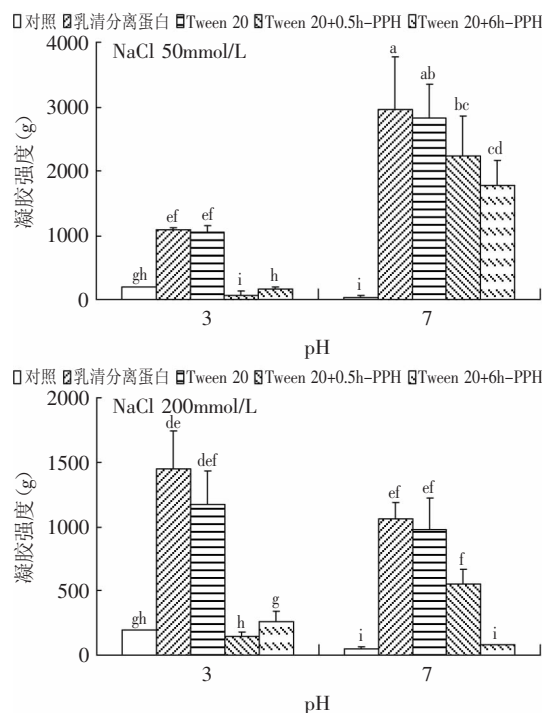


图5 不同乳状液填充乳清蛋白凝胶在不同pH和氯化钠浓度时的凝胶强度

Fig.5 Effect of pH on the gel strength of emulsion-filled whey protein gel prepared using different emulsifiers stabilized emulsions at the sodium chloride concentration of 50 or 200mmol/L

注: a~i分别表示不同凝胶强度的显著性差异。

了一部分蛋白的静电荷,降低了蛋白分子间的静电排斥作用,增强了蛋白分子间的疏水作用,使乳清蛋白在热凝胶过程中蛋白分子间静电斥力和疏水作用形成了一种合理的平衡状态。这有利于蛋白质凝胶空间网络结构的形成,使乳化颗粒可以在空间结构中起到有效支撑的作用,增强凝胶强度。但是盐浓度较高时乳清蛋白产生较强静电屏蔽作用,导致蛋白分子间疏水作用过大,破坏了静电斥力和疏水作用的平衡,部分蛋白分子在疏水作用下易形成分子聚集,不利于空间网络的形成,不能充分发挥乳化颗粒的活性填充效应,导致凝胶强度下降。

在McClements等^[12]的研究中,以Tween 20为乳化剂的乳状液填充乳清蛋白凝胶的强度和对照样品相比并没有显著提高,这和我们的结果有很大不同。这可能是由于乳状液制备方式的不同导致的。尽管乳状液界面上Tween 20与凝胶网络之间化学作用较弱,但本研究制备得到的乳状液颗粒可能对凝胶网络的力学支撑效果更好。

2.2.3 乳状液的微观结构 由于在pH7和氯化钠浓度50mmol/L条件下各乳化剂制备得到的乳状液填充凝胶的持水性和凝胶强度较好,因此选择这一条件下的乳状液进行微观结构的观察,结果见图6。从图6可以看出,Tween 20制备得到的乳状液中大尺寸的乳化脂肪颗粒比例相对较高,因此得到的乳状液稳定性相对较低。水解马铃薯蛋白的加入显著降低了乳状液中大尺寸乳化颗粒的数量。根据斯托克方程,含水解马铃薯蛋白的乳状液中乳化颗粒上浮速率将下降,稳定性提高,这和分层稳定性的结果相吻合。尽管研究表明乳状液中乳化颗粒尺寸在一定范围内的减小可以增加凝胶的强度^[3,12],但是在本研究中马铃薯水解蛋白的加入降低了乳状液填充凝胶的凝胶强度。这可能是由于界面上吸附的马铃薯蛋白水解物与乳清蛋白的静电及疏水作用不利于凝胶网络的形成并妨碍了乳状液颗粒在凝胶网络里的分布^[4,12-13]。而乳清蛋白得到乳状液中颗粒大小较小,并且其界

面上吸附的乳清蛋白还可以和凝胶网络中的蛋白分子有物理或是化学键合作用,其凝胶强度则较高。可见,对于凝胶网络的非活性填充,界面组成可能比合适的填充剂尺寸(乳化颗粒大小)更重要。而对于活性填充,合适的填充剂尺寸以及界面组成与凝胶网络的键合作用同样重要。

3 结论

3.1 马铃薯蛋白水解物可提高乳状液的稳定性。盐的添加及热处理可使乳状液稳定性有不同程度的降低。

3.2 以乳状液为溶剂制备的凝胶持水性不会低于以水为溶剂制备的凝胶的持水性。加入一定量的氯化钠有助于乳状液凝胶持水性的增加,pH=7时的乳状液填充凝胶的持水率较高。

3.3 以乳状液为溶剂制备的凝胶,其强度高于以水为溶剂制备的凝胶。加入一定量的氯化钠也可提高凝胶强度。在中性(pH=7)、低离子强度(50mmol/L)条件下,乳状液填充凝胶的凝胶强度较高。

参考文献

- [1] Aguilera JM, Rademacher B. Protein Gels. In: Yada R.Y. editors. Proteins in Food Processing[M]. Boca Raton: CRC Press Inc, 2004:468-482
- [2] Wu M, Xiong YL, Chen J, et al. Rheological and microstructural properties of porcine myofibrillar protein-lipid emulsion composite gels[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(4): E207-E217.
- [3] Wu M, Xiong YL, Chen J. Rheology and microstructure of myofibrillar protein-lipid composite gels: effect of emulsion droplet size and membrane type[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(4): 318-324.
- [4] Dickinson E. Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 224-241
- [5] Wang LL, Xiong YL. Inhibition of lipid oxidation in cooked beef patties by hydrolyzed potato protein is related to its reducing and radical scavenging ability. Journal of Agricultural and Food Chemistry[J]. 2005, 53(23): 9186-9192.
- [6] 程宇, 陈洁, 马海乐, 等. 不同蛋白水解物在大豆油水包油乳状液中的抗氧化作用[J]. 食品工业科技, 2012, 33(16): 108-110.
- [7] Cheng Y, Xiong YL, Chen J. Antioxidation and emulsifying property of hydrolyzed potato protein in soybean oil-in-water emulsions[J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 101-108.
- [8] Mun S, Decker EA, McClements DJ. Influence of droplet characteristics on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant-chitosan layers[J]. Langmuir, 2005, 21(14): 6228-6234.
- [9] Mun S, Decker EA, McClements DJ. Effect of molecular weight and degree of deacetylation of chitosan on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant-chitosan membranes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296(2): 581-590.
- [10] 陈冲, 于国萍. 不同因素对乳清蛋白乳化凝胶特性的影响

(下转第138页)

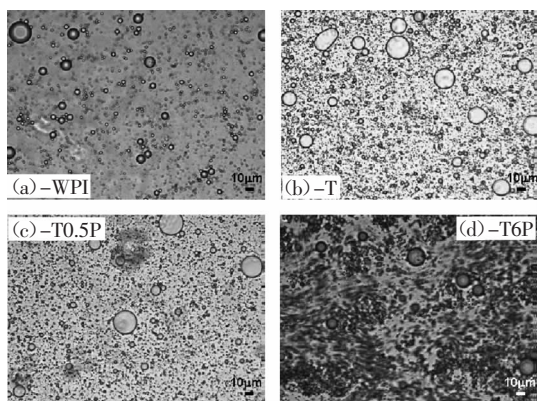


图6 不同乳化剂制备乳状液的显微图片(200×)

Fig.6 Microscopy pictures of emulsions prepared using different emulsifiers at pH7 at the sodium chloride concentration of 50mmol/L (200×)

注: 图a~d分别为WPI-乳清分离蛋白、T-吐温20、T0.5P-吐温20+0.5hPPH、T6P-吐温20+6hPPH。

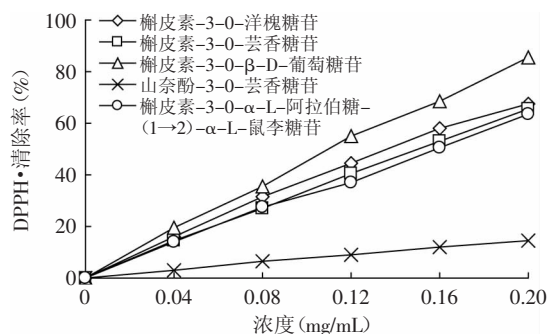


图4 枣叶5种黄酮清除DPPH·能力的比较

Fig.4 The effect of 5 flavonoids from jujube leaves on scavenging DPPH

ABTS⁺·自由基的能力。槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷清除DPPH·和ABTS⁺·自由基的活性均最强,其次为槲皮素-3-O-洋槐糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-3-O-α-L-阿拉伯糖-(1→2)-α-L-鼠李糖苷,这3种化合物表现出相当的抗氧化活性。而山奈酚-3-O-芸香糖苷抗氧化活性很弱。黄酮苷的抗氧化活性主要取决于苷元部分。槲皮素的B环上所具有的邻位羟基是其具有较强抗氧化活性的关键所在,而以山奈酚为苷元的山奈酚-3-O-芸香糖苷,因苷元的B环不存在邻位羟基,因此较其他4种黄酮的抗氧化活性明显要低。此外,黄酮苷上所连接的糖的数量和种类也对抗氧化活性有影响。仅带一个葡萄糖的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷表现出最强的抗氧化活性,而其他3种槲皮素-3-O-双糖苷表现出适中的抗氧化活性,这与以往研究报道的规律一致^[16-17]。

3 结论

对枣叶中黄酮类化合物进行了提取分离和结构鉴定,并对各单体黄酮的抗氧化活性进行了评价,发现枣叶中主要含有5种黄酮类化合物,为槲皮素-3-O-洋槐糖苷、槲皮素-3-O-芸香糖苷、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷、山奈酚-3-O-芸香糖苷和槲皮素-3-O-α-L-阿拉伯糖-(1→2)-α-L-鼠李糖苷。其中槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷表现出较强的清除ABTS⁺·和DPPH·自由基的活性,其余3种槲皮素苷也具有一定的清除活性,而山奈酚-3-O-芸香糖苷的活性较弱。

参考文献

- [1] 李淑子,张本. 大枣的化学和药理研究概况[J]. 中草药, 1983, 14(10): 39-43.
- [2] Gao Q H, Wu C S, Wang M. The jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit: a review of current knowledge of fruit composition and

health benefits[J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(14): 3351-3363.

- [3] 车勇,郑冰清,滕勇荣,等. 酸枣叶化学成分的研究[J]. 中成药, 2012, 34(4): 686-688.

- [4] Guo S, Duan J A, Tang Y P, et al. Simultaneous qualitative and quantitative analysis of triterpenic acids, saponins and flavonoids in the leaves of two *Ziziphus* species by HPLC-PDA-MS/ELSD[J]. J Pharm Biomed Anal, 2011, 56(2): 264-270.

- [5] Zhang R, Chen J, Shi Q, et al. Quality control method for commercially available wild jujube leaf tea based on HPLC characteristic fingerprint analysis of flavonoid compounds[J]. J Sep Sci, 2014, 37(1-2): 45-52.

- [6] Zhang R, Chen J, Shi Q, et al. Phytochemical analysis of Chinese commercial available *Ziziphus jujuba* leaf tea using high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight mass spectrometry[J]. Food Res Int, 2014, 56: 47-54.

- [7] 曲泽洲,王永惠,刘孟军. 酸枣的化学成分及其药理研究[J]. 河北农业大学学报, 1987, 10(2): 60-66.

- [8] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS⁺ radical cation decolorization assay[J]. Free Radical Biol Med, 1999, 26(9): 1231-1237.

- [9] 林恋竹,赵谋明. 反应时间对DPPH·法、ABTS·法评价抗氧化性结果的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 63-66.

- [10] 何童森. 山楂中红果酸GC-MS分析方法的建立及黄烷醇抗氧化作用研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2011.

- [11] Brand-williams W, Cuvelier M E, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity[J]. Lebensm-Wiss Technol, 1995, 28: 25-30.

- [12] 郝福玲,方访,凌铁军,等. 夹竹桃叶化学成分的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2013, 40(5): 795-801.

- [13] Deng S, Deng Z, Fan Y, et al. Isolation and purification of three flavonoid glycosides from the leaves of *Nelumbo nucifera* (Lotus) by high-speed counter-current chromatography[J]. J Chromatogr B, 2009, 877(24): 2487-2492.

- [14] Juan-Badaturuge M, Habtemariam S, Thomas M J K. Antioxidant compounds from a South Asian beverage and medicinal plant, *Cassia auriculata*[J]. Food Chem, 2011, 125(1): 221-225.

- [15] 石心红,王宇行,孔令义. 准噶尔大戟根中黄酮类成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(20): 1538-1540.

- [16] Luo Y, Li X, He J, et al. Isolation, characterisation, and antioxidant activities of flavonoids from chufa (*Eleocharis tuberosa*) peels[J]. Food Chem, 2014, 164: 30-35.

- [17] Ammar R B, Bhouri W, Sghaier M B, et al. Antioxidant and free radical-scavenging properties of three flavonoids isolated from the leaves of *Rhamnus alaternus* L. (Rhamnaceae): A structure-activity relationship study[J]. Food Chem, 2009, 116(1): 258-264.

(上接第134页)

[J]. 食品工业科技, 2011, 32(11): 127-130.

- [11] Boye JI, Alli I, Ismail AA, et al. Factors affecting molecular characteristics of whey protein gelation[J]. International Dairy Journal, 1995, 5(4): 337-353

- [12] McClements DJ, Monahan FJ, Kinsella JE. Effect of emulsion

droplets on rheology of whey protein isolate gels[J]. Journal of Texture Studies, 1993, 24(4): 411-422.

- [13] Sala G, de Wjka RA, van de Velde F, et al. Matrix properties affect the sensory perception of emulsion-filled gels[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(3): 353-363.