

利用麦麸纤维素稳定低脂 Pickering 乳液

王 曼¹, 张 坤¹, 翟晓利¹, 宋 洁¹, 王 倩¹, 刘碧莹¹, 岳 悦¹, 贾原媛^{1,2*}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;

2. 天津科技大学工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要:以农副产品麦麸为原材料, 经过碱煮、漂白等工艺提取麦麸纤维素, 从而制备稳定的低脂 Pickering 乳液。考察麦麸纤维的质量分数、pH 及 Zeta 电位等因素对乳液的静置稳定性和乳液滴粒径分布的影响。结果表明, 随麦麸纤维质量分数的增大, 乳液的稳定性逐渐增强; Zeta 电位绝对值随着 pH 的增加而增大, pH 为 3 时乳液的稳定性最好; 纤维质量分数为 1.00% 的乳液样品, 乳液滴 $D_{(3,2)}$ 为 3.5 μm ; 从乳液滴的粒径分布分析, 乳液的失稳主要发生在储存前期(3 d), 随着时间延长乳液逐渐趋于稳定。

关键词:麦麸; 麦麸纤维素; 低脂 Pickering 乳液; 稳定性; 粒径分布

中图分类号: O648.14

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0080-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.019

Preparation of low-fat pickering emulsion with wheat bran cellulose

WANG Man¹, ZHANG Kun¹, ZHAI Xiao-li¹, SONG Jie¹, WANG Qian¹, LIU Bi-ying¹,
YUE Yue¹, JIA Yuan-yuan^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering and Material Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, Tianjin University of Science&Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Low-fat Pickering emulsions are stabilized by wheat bran cellulose which has been extracted by alkaline boiling and bleaching from an agro-industrial derived byproduct, wheat bran. The influence of fiber dosage, pH and Zeta potential on emulsion stability and particle size distribution has been explored. The results show that emulsion stability is increased with higher cellulose dosage. Zeta potentials of emulsions are increased with the increase in pH, while the best stability is obtained at pH 3. The droplet size is 3.5 μm with 1.00% cellulose dosage (mass fraction). From the analysis of emulsion particle size distribution, destabilization occurs mainly at the early stage of storage (for example, initial 3 days), and the emulsion samples tend to level off during the rest of storage days.

Key words: wheat bran; wheat bran cellulose; low-fat pickering emulsions; stability; particle size distribution

小麦是世界上最早、最广泛的粮食作物,产量较大,全球约有 35%~40% 的人口以小麦作为主要食物^[1]。我国年产小麦 1.2 亿 t 左右,居世界第 1 位,其中一些副产物如麦麸等的出品率为小麦的 15%~25%^[2]。麦麸富含蛋白质、淀粉、纤维素和脂肪等,具有安全性高,功能性强,医疗保健价值高等优点,使得其开发利用越来越受到诸多学者的关注^[3-4]。

近年来,研究人员先后开发了有关麦麸的新型用途,如以麦麸作为吸附剂去除水溶液中的重金属离子,达到了很好的效果^[5]。营养观念与饮食习惯的改变使人们更倾向于选择低脂型的健康食品, Bortnowska 等^[6]利用干蛋黄与预糊化玉米淀粉为颗

粒稳定剂,制备了油相质量分数仅为 20% 的低脂水包菜籽油乳液。王秀军等^[7]用麦麸水解得到麦麸脂肪替代品,制备了低脂冰淇淋,发现其降低了冰淇淋的脂肪含量,同时又保留了冰淇淋自身的品质。笔者利用碱煮漂白的方法从麦麸中提取麦麸纤维素作乳化剂,稳定低脂乳液,考察影响乳液稳定的多种因素,并对提取的麦麸纤维素及稳定的乳液进行表征。

1 实验方法

1.1 材料

大豆油,食用级;麦麸,益海嘉里粮油(天津)有限公司生产;氢氧化钠、乙醚、磷酸、过氧化氢、硫酸、

收稿日期: 2016-01-12

基金项目: 大学生创新创业项目(201510057256)

作者简介: 王曼(1990-),女,硕士生,主要从事生物材料的研究, wangman9005@hotmail.com; 贾原媛(1972-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事生物材料的研究, 通讯联系人, jiayuan@tust.edu.cn。

丙酮、盐酸,分析纯,天津市百世化工有限公司生产。

1.2 麦麸纤维素的提取与漂白

麦麸纤维素的提取与漂白参考 Winuprasith 等^[8]所述方法并稍作改进。将麦麸原料粉碎、过筛、烘干至恒重得到麦麸粉。在 10 g 麦麸粉中加入 5% 的 NaOH 溶液,高压灭菌锅内蒸煮 30 min,冷却,计算碱煮的得率:

$$W_1 = m_2/m_1 \tag{1}$$

准确称取 1 g 碱煮后得到的产物分散到去离子水中,用 85% H₃PO₄ 调节 pH 至 7,再加入 2 mL 30% H₂O₂,加热 3 h,冷却过滤。计算漂白后的得率:

$$W_2 = m_3/m_1 \tag{2}$$

其中:W₁ 为碱煮后的得率,%;W₂ 为漂白后的得率,%;m₁ 为麦麸原料的绝干质量,g;m₂ 为碱煮后麦麸纤维素的绝干质量,g;m₃ 为漂白后的麦麸纤维素的绝干质量,g。

利用基伊埃工程技术(中国)有限公司生产的均质机(NS1001L 型)在 30 MPa 的压力下将漂白后的麦麸纤维素均质 10 次,进一步降低纤维尺度。

1.3 麦麸及麦麸纤维素的成分测定

麦麸粉以及麦麸纤维素中粗纤维素、脂肪、灰分、蛋白质的质量分数分别参照 GB/T 6434—2006《饲料中粗纤维的含量测定》、GB/T 5009. 6—2003《食品中脂肪的测定》、GB/T 5009. 4—2003《食品中灰分的测定》、GB/T 5511—2008《谷物和豆类氮含量测定和粗蛋白质含量计算》进行测定。所有成分分析均进行 3 次平行实验,取平均值。

1.4 扫描电镜

采用日本电子株式会社 JEOL 扫描电子显微镜(JSM-IT300LV 型)观察麦麸粉和自然晾干后麦麸纤维的形貌。

1.5 X 射线衍射

利用中国丹东通达仪器有限公司生产的 X 射线衍射仪(DX-2700 型)测定麦麸纤维薄膜的结晶度。扫描范围为 5 ~ 70°,选用 Cu 靶,加速电压为 30 kV,电流强度为 20 mA。计算结晶度 CI:

$$CI = (I_{002} - I_{am})/I_{002} \tag{3}$$

其中:I₀₀₂ 为最大衍射峰的强度;I_{am} 是 2θ = 18° 处的衍射峰强度。

1.6 麦麸纤维素稳定 Pickering 乳液的制备

将麦麸纤维悬浮液(质量分数为 0.18% ~ 1.4%)与大豆油以 3:7 的体积比混合于 10 mL 具塞样品瓶中,采用美国 SONICS & MATERIALS 公司生

产的超声细胞破碎仪(VCX150 型)将上述体系乳化。为避免探头过热,设置超声持续时间为 30 s,脉冲为 45% ~ 55%。每一类固含量的乳液均在 pH 分别为 3、5、7、9、11 下进行制备。

1.7 Pickering 乳液的静置稳定性

观察制备的 Pickering 乳液在静置状态下随时间(0、1、3、30 d)的分层情况,并记录乳液相高度以及分出的水相和油相高度。乳液的稳定性由乳液稳定性指数(ESI)表征,其计算式为:

$$ESI = (H_E/H_T) \times 100\% \tag{4}$$

其中:H_E 为分层后的乳液相高度;H_T 为混合物的总高度。

1.8 Pickering 乳液的 Zeta 电位

乳液的 Zeta 电位由美国 Beckman Coulter 有限公司生产的 Delsa 粒度仪(Delsa™ Nano C 型)测得。将乳液用去离子水稀释 20 倍,取 1.5 mL 加入样品池中,待读数稳定后记录 Zeta 电位数值。

1.9 Pickering 乳液滴粒径分布

利用美国 Beckman Coulter 有限公司生产的微米级激光粒度分析仪(LS3320 型)测试制备完成后的不同静置时期乳液滴的粒径分布情况。平均粒径以面积加权的平均直径 D_(3,2) 来表示。

2 结果与讨论

2.1 麦麸粉及麦麸纤维素的各组分含量

根据式(1)和式(2)得出碱煮后和漂白后的产率分别为 14.1% 和 10.9%。由于碱处理的温度较低,木素未完全脱除,存在部分残余木素^[9]。

麦麸粉和麦麸纤维素中的粗纤维素、蛋白质、脂肪和灰分的质量分数如表 1 所示。由表 1 可知,麦麸提取以后的蛋白质和灰分的质量分数下降,而粗纤维和脂肪的质量分数增加。

表 1 麦麸主要成分的质量分数

样品	麦麸中主要成分的质量分数			
	粗纤维/%	蛋白质/%	脂肪/%	灰分/%
麦麸原料	10.12	12.05	5.31	6.10
提取后产物	43.96	3.10	11.49	4.92

2.2 麦麸纤维素形貌分析

麦麸粉和麦麸纤维素的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,麦麸粉呈大面积的块状,而麦麸纤维素则呈精细的网状结构,这是由于麦麸的细胞壁主要由纤维素、木质素及半纤维素构成^[10],碱煮的过程使纤维素间起黏合作用的木质素溶解,同时也

使半纤维素等物质溶解于碱液中,从而将纤维暴露出来^[11]。

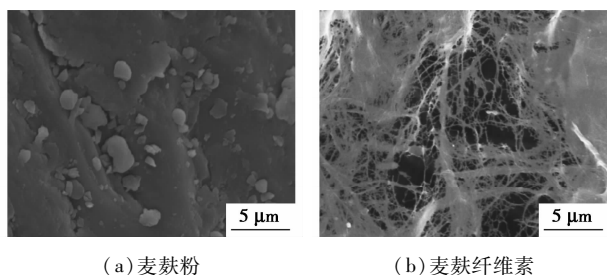
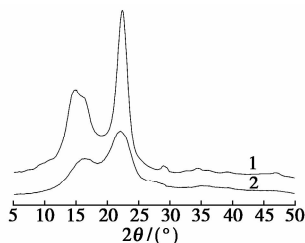


图1 麦麸粉和麦麸纤维素的 SEM 照片

2.3 麦麸纤维素 XRD 分析

麦麸纤维素和细菌纤维素的 XRD 图谱如图 2 所示,通过式(3)可计算出麦麸纤维素的结晶度为 57.48%,细菌纤维素的结晶度较高^[12],为 83.90%。麦麸纤维素的结晶度显著低于细菌纤维素的结晶度,表明麦麸纤维素中有更多的非晶型区域;并且提取的麦麸纤维素中还有半纤维素和木质素等杂质。

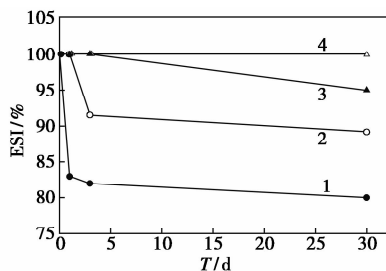


1—细菌纤维素;2—麦麸纤维素

图2 麦麸纤维素和细菌纤维素的 XRD 图谱

2.4 乳液的静置稳定性与纤维用量和储存时间的关系

乳液从储存初期到静置 30 d 的稳定性如图 3 所示。纤维质量分数是指乳液中的纤维素质量占乳液体系总质量的百分比。麦麸纤维素稳定的 Pickering 乳液在储存初期并没有出现聚结、分层等现象,呈现乳状液的状态。



1—0.13% 乳液;2—0.25% 乳液;3—0.50% 乳液;4—1.00% 乳液

图3 乳液 ESI 与纤维质量分数和储存时间的关系

由图 3 可见,经过 24 h 的静置,乳液几乎都没

有发生分层现象,这与 TEMPO 氧化细菌纤维素稳定的 Pickering 乳液不同^[13]。TEMPO 氧化细菌纤维素稳定的 Pickering 乳液在储存 5 min 后发生分层,24 h 后分层趋于稳定,当氧化细菌纤维素的质量分数分别为 0.09% 和 0.175% 时,静置 24 h 后,ESI 分别下降至 78.25% 和 97.76%。

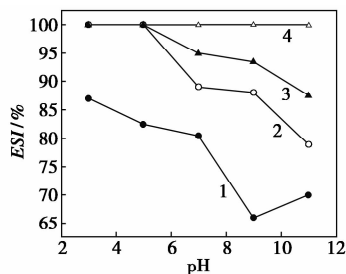
静置 3 d 以后,纤维质量分数为 0.13% 和 0.25% 的麦麸纤维素乳液样品出现分层,其 ESI 分别下降至 82% 和 91.5%。

静置 30 d 以后,除纤维质量分数为 1.00% 的麦麸纤维素乳液样品没有发生分层以外,其余各组试样均出现不同程度的分层现象。

麦麸纤维稳定的 Pickering 乳液随着纤维素用量的增加,其稳定性也随之提高。麦麸纤维素质量分数为 1.00% 的乳液样品,静置 30 d 以上(至 210 d)都保持稳定。

2.5 乳液的静置稳定性与纤维悬浮液 pH 和 Zeta 电位的关系

乳液 ESI 与纤维悬浮液 pH 的关系如图 4 所示。纤维质量分数为 1.00% 的样品在各个 pH 下 ESI 值均为 100%,其余乳液均在 pH 为 3 时稳定性最好,且 ESI 值随 pH 的增加而降低,说明纤维质量分数对于乳液稳定性的影响更大。纤维的增多使油水相界面处的膜强度增加,阻碍了液滴之间的相互接触,避免液滴聚结变大。同时,纤维质量分数的提高使乳液的黏度增加,油滴运动的阻力大,也有利于乳液的稳定。



1—0.13% 乳液;2—0.25% 乳液;3—0.50% 乳液;4—1.00% 乳液

图4 乳液储存 30 d 时 ESI 与 pH 的关系

由图 5 可以看出,Zeta 电位的绝对值总体上是随着 pH 的增加而增大。Zeta 电位绝对值高时,乳液液滴之间的静电排斥作用力大,有利于稳定乳液。但是乳液的稳定性却是在 pH 为 3 的情况下最好,原因是当体系中 H^+ 较多时,纤维素分子间易形成氢键,纤维素网络的稳定性较好,对乳液稳定有利。2 个因素抗衡的最终结果是 pH 低时乳液的稳

定效果好。

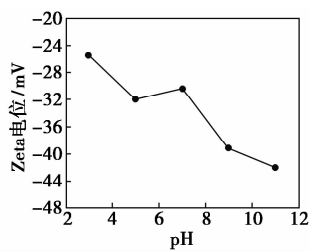


图 5 Pickering 乳液的 Zeta 电位与 pH 的关系

2.6 乳液滴粒径分布

乳液样品在不同储存时期的平均粒径 $D_{(3,2)}$ 如表 2 所示。在各个储存时期,乳液滴的粒径 $D_{(3,2)}$ 均随纤维质量分数的增加而减小,进一步解释了乳液的稳定性随着纤维质量分数的增加而提高的原因。

乳液在不同静置时期,纤维质量分数对麦麸 Pickering 乳液粒径 $D_{(3,2)}$ 的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,乳液 1 d 的粒径明显呈多峰分布,0、3、30 d 时乳液的粒径为单峰分布,说明乳液大部分的失稳现象主要发生在储存前期。与 30 d 相比较,制备 1 d 时小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴基本消失,十几微米处的强单峰均明显减弱;聚并使得小液滴的数量减少,大液滴数量增多,然而大液滴间的聚并最终产生相分离又使得大液滴的数量维持在一个中等的水平^[14]。

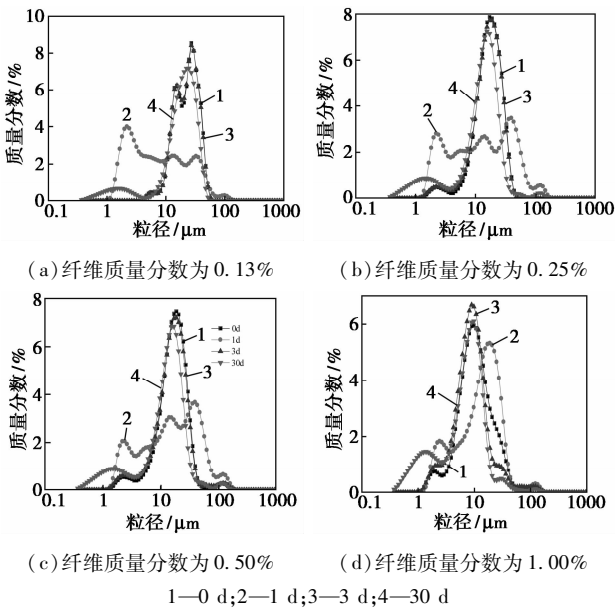


图 6 不同储存时间和纤维质量分数的乳液滴粒径 $D_{(3,2)}$ 分布图 (pH = 3)

随着储存时间的延长,乳液滴的粒径分布没有显著的变化,乳液趋于长期稳定。随着纤维质量分数的增加,乳液的失稳现象得到很好的抑制,在纤维

质量分数为 1.00% 时,1 d 的粒径分布与其他时期较为接近,同时可以看出,乳液滴粒径分布图整体向左移动,粒径下降,因而增加纤维质量分数可以更好的稳定乳液^[15-16]。

表 2 乳液滴粒径 $D_{(3,2)}$ 与储存时间和纤维用量的变化关系

纤维质量 分数/%	不同储存时间的乳液滴直径 $D_{(3,2)}$			
	0 d	1 d	3 d	30 d
0.13	20.46	20.62	20.49	7.66
0.25	13.12	12.86	12.54	5.58
0.50	12.68	11.79	11.86	5.53
1.00	8.12	6.83	7.06	3.50

注:pH = 3 的条件下测得上述数据。

3 结语

从麦麸中提取的纤维素是一种非常有前景的低脂食品乳液乳化剂和稳定剂,其稳定性受以下因素影响:

(1)随着纤维素质量分数的增加,麦麸纤维素稳定的低脂 Pickering 乳液的稳定性也随之提高。

(2)乳液的 Zeta 电位绝对值随着 pH 的增加而增大,但是乳液的稳定性却是在 pH 为 3 的情况下最好,并且随 pH 的增加而降低。

(3)乳液滴的粒径随纤维质量分数的增加而减小,纤维质量分数为 1.00% 的乳液样品,乳液滴的大小 $D_{(3,2)}$ 为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 。从乳液滴的粒径分布分析,乳液的失稳主要发生在储存前期(3 d),随着储存时间延长乳液逐渐趋于稳定。

参考文献

[1] 徐瑞,王晓曦,谭晓蓉. 小麦加工副产品——麦麸的综合利用[J]. 现代面粉工业,2011,(6):33-35.

[2] 王良仓. 小麦加工副产品的综合利用[J]. 现代农业科技,2012,10:344-346.

[3] 张翼,李毓,王建,等. 小麦麸皮中有效成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志,2014,(2):175-180.

[4] 黄晟,朱科学,钱海峰,等. 超微及冷冻粉碎对麦麸膳食纤维理化性质的影响[J]. 食品科学,2009,15:40-44.

[5] 周利民,刘峙嵘,许文苑. 麦麸对重金属离子的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2005,4:370-375.

[6] Bortnowska G, Balejko J, Tokarczyk G, et al. Effects of pregelatinized waxy maize starch on the physicochemical properties and stability of model low-fat oil-in-water food emulsions[J]. Food Hydrocolloids,2014,36(0):229-237.

透率为 17.9 mD; ZJ10-B 油组测井孔隙度在 20.2%~22.3% 之间,平均为 21.3%,渗透率为 32.2~50.2 mD,平均渗透率为 41.2 mD;ZJ10-B 油组储层物性优于 ZJ10-A 油组。

本区储集空间类型多样,以次生孔隙最为发育,包括基质溶孔、粒间溶孔、粒内溶孔、原生粒内孔(有孔虫体腔孔、珊瑚藻内微孔),溶孔半径为 0.1~0.6 mm。此外,还发育大量压溶缝及少量构造缝、溶蚀缝。ZJ10-A 油组平均孔喉半径为 0.094~2.805 μm,ZJ10-B 油组平均孔喉半径为 0.394~2.645 μm。整体上储层孔喉细小,连通性差,ZJ10-B 油组储层孔喉较 ZJ10-A 略粗。

1.2 储层敏感性实验评价

LF15-1 油田 ZJ10 储层属于孔隙型碳酸盐岩储层,固态微粒堵塞仍是储层伤害的主要原因,应力敏感性相对较弱,随着储层孔喉直径的减小和渗透率的降低,泥膜和水锁效应对储层的伤害越发显著。

表 1 储层敏感性评价结果

实验类型	岩心深度/m	评价结果		备注
		损害指数	结果	
速敏	1853.82	21.30	弱	地层水
	1844.85	32.40	中等偏弱	
水敏	1855.65	18.49	弱	15% HCl
	1854.07	44.10	中等偏弱	
酸敏	1854.13	22.37	弱	15% HCl
	1853.79	37.53	中等偏弱	
碱敏	1861.29	41.30	中等偏弱	
	1859.01	35.20	中等偏弱	
应力敏感性	1859.01	9.55	无-弱	
	1859.06	14.82	无-弱	

常见的敏感性矿物主要为碳酸盐胶结物及黏土矿物^[3]。本区储层黏土矿物以伊利石和高岭石为主,其次为绿泥石和伊/蒙混层;非黏土敏感性矿物主要为方解石、白云石、黄铁矿。储层敏感性评价主要是通过室内岩心的流动实验分析外来因素对储层的伤害程度,为钻完井液优化提供依据。笔者根据中国石油天然气总公司行业标准 SY/T 5358—2010《储层敏感性流动实验评价方法》对 LF15-1 油田 ZJ10 灰岩储层进行敏感性实验评价,实验结果如表 1 所示。

由表 1 可知,LF15-1 油田储层敏感性较弱,其中以水敏、酸敏、碱敏为主,速敏不是主要的损害形式,应力敏感性损害程度最弱。

1.3 原用钻井液性能评价

LF15-1 油田储层段目前使用 PEM 钻井液体系,其具体配方为:搬土/海水 + NaOH + Na₂CO₃ + PF-PLUS + PF-GBL + PF-LPF-H + PF-PAC-L + KCl + PF-LSF + JLX + BaSO₄。笔者对钻井液的流变性、失水造壁性、润滑性、抑制性等进行系统评价。

室内评价结果表明:PEM 钻井液体系流变性较好,沉降稳定性良好(90℃×16 h);滚动回收率较高,达 81.0%,但还有进一步提高的空间;泥饼摩阻系数较小,为 0.063,但还有待于进一步提高失水造壁性能,减少钻井滤液造成地层水化膨胀,稳定井壁。该钻井液体系目前在 LF15-1-1、LF15-1-2 两口井中使用,钻井总体较为顺利,但在部分井段出现泥包、掉块、憋钻等情况,邻区 LF13-2 油田也出现类似情况,证明钻井液体系抑制性、封堵性等还有待于提高。

(上接第 83 页)

[7] 王秀军,张晖,王立,等.小麦麸脂肪替代品对低脂冰淇淋品质的影响[J].食品与发酵工业,2009,(5):82-84.

[8] Winuprasith T, Supphantharika M. Microfibrillated cellulose from mangosteen (Garciniamangostana L) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32(2): 383-394.

[9] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2003:91-110.

[10] Jonas Lewin Bauer, Britta Harbaum-Piayda, Heiko Stöckmann, et al. Antioxidant activities of corn fiber and wheat bran and derived extracts[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50: 132-138.

[11] Winuprasith T, Supphantharika M. Microfibrillated cellulose from mangosteen (Garcinia mangostana L.) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer[J]. Food Hydro-

colloids, 2013, 32(2): 383-394.

[12] Akira Isogai, Tsuguyuki Satio, Hayaka Fukuzumi. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. Nanoscale, 2011, 3(7): 71-85.

[13] 付伟.细菌纤维素纳米纤维稳定 Pickering 乳液的研究[D].天津:天津科技大学,2015.

[14] Palazolo G G, Sobral P A, Wagner J R. Freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions prepared with native and thermally-denatured soybean isolates[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(3): 398-409.

[15] Justyna Frelichowska, Marie-Alexandrine Bolziner, Yves Chevalier. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions[J]. Colloid and Interface Science, 2010, 351: 348-356.

[16] Marefati A, Rayner M, Timgren A, et al. Freezing and freeze-drying of Pickering emulsions stabilized by starch granules[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436: 512-520. ■