

文章编号: 1001-411X (2001) 02-0079-04

亲水胶体相互作用的研究

奎龙, 孙远明, 郑灿忠, 谌国莲

(华南农业大学食品科学系, 广东 广州 510642)

摘要: 通过研究 10 种多糖类亲水胶体各自特性以及相互之间的作用, 发现部分亲水胶体之间具有协同作用. 黄原胶与魔芋胶在一定比例范围内复配能协同增稠、胶凝, 当 $\rho(\text{黄原胶}) : \rho(\text{魔芋胶})$ 为 8:2 时, 凝胶强度最大; 卡拉胶与魔芋胶能协同胶凝形成韧性极强的凝胶, 瓜尔豆胶与黄蓍胶能协同增稠, 当 $\rho(\text{瓜尔豆胶}) : \rho(\text{黄蓍胶})$ 为 7:3 时, 协同增稠效果最佳.

关键词: 亲水胶体; 协同作用; 协同增稠; 协同胶凝

中图分类号: TS201.7 **文献标识码:** A

亲水胶体通常是指能溶解于水, 并在一定条件下充分化水形成粘稠、滑腻或胶冻溶液的大分子物质, 在食品、医药、化工及其他许多领域中广泛应用^[1]. 亲水胶体在性能上既有共性又有各自的特异性. 当前在单体胶方面已有广泛的研究, 有关各自化学组成、分子结构、理化性质及实际应用等方面已有大量详细的研究报道, 但在复合胶方面的研究还较少. 有些亲水胶体之间能相互作用, 达到一种协同效应, 产生各单体胶本身并不具有的特性, 或能改善各单体胶在某些方面的性能. 此外, 某些亲水胶体由于产地及环境的影响, 产量低, 来源不稳定, 价格偏高, 也限制了实际生产应用. 因而, 复配胶应成为亲水胶体研究的发展趋势.

本文对 10 种多糖类亲水胶体之间相互作用进行了研究, 旨在揭示它们之间的一些协同作用规律, 从而通过胶体的复配, 改善单体胶在流变学、胶凝性等方面的性能, 进而在实际生产中, 拓宽胶体的应用范围, 或减少胶体用量, 降低生产成本, 并提高产品质量, 从而达到更经济有效的应用.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

凉粉草胶, 卡拉胶, 黄原胶, 魔芋胶(魔芋精粉), 海藻酸钠, 阿拉伯胶, β -环糊精, 瓜尔豆胶, 黄蓍胶, 海藻酸丙二醇酯. 凉粉草胶由笔者自己从凉粉草提取, 其他胶均购自市场.

NDJ-1 型旋转粘度计, 自制凝胶强度测定装置, JSM-T300 扫描电子显微镜.

1.2 方法

(1) 分别利用蒸馏水配制 10 种单体胶溶液, 均为 10

g/L, 体积 120 mL. 加热充分溶胀, 静置冷却, 若为溶胶则用粘度计测定粘度, 形成凝胶则用凝胶强度测定装置测凝胶强度, 重复 3 次.

(2) 10 种胶分别两两组合, 混合质量比例为 1:1, 配制 $\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L、体积 120 mL 溶液, 加热溶解, 静置冷却至室温, 形成凝胶的测定凝胶强度, 不形成凝胶的测定粘度, 重复 3 次.

(3) 将上一步骤中混合胶间具有明显协同增稠或协同胶凝作用的组合挑出, 保持总浓度不变, 改变它们的相互比例, 以得出协同胶之间的协同作用规律.

(4) 选取有代表性凝胶, 经液氮速冻制样, 在 JSM-T300 扫描电子显微镜下观察、拍片, 以了解其微观结构.

2 结果与分析

2.1 单体胶粘度

在 10 g/L 时, 卡拉胶形成凝胶, 其余胶皆为溶胶. 其中, 黄原胶粘度最大, 为 1 952 mPa·s, 其次为魔芋胶 1 235 mPa·s, 瓜尔豆胶 632 mPa·s, 黄蓍胶 330 mPa·s, 其他胶的粘度皆很小.

2.2 亲水胶体两两组合作用

亲水胶体两两组合作用结果见表 1. 单独魔芋胶只有在碱性、加热条件下才形成凝胶, 且为热不可逆凝胶; 黄原胶为非凝胶多糖, 单独作用时并不能形成凝胶; 而将两者共混时, 则可在中性条件下形成热可逆凝胶, 表明两者具有协同胶凝作用. 单独卡拉胶形成的凝胶韧性差, 脆性大; 当将魔芋胶与卡拉胶复配时, 形成凝胶具有强的韧性, 表明两者存在协同胶凝作用. 瓜尔豆胶与黄蓍胶一起作用, $\rho_{\text{总}}$

为 10 g/L 时溶胶粘度比两者单独为 10 g/L 时粘度之和还大,说明两者具有协同增稠作用. 卡拉胶与凉粉草胶虽形成凝胶,但凝胶极弱,与单独卡拉胶凝胶相比,复合凝胶强度、韧弹性均下降,两者未显示明显的协同作用. 其余组合之间皆无明显协同增稠或胶凝作用,部分相反具有稀化作用.

表 1 亲水胶体两两组合作用¹⁾
Tab. 1 Interaction between hydrocolloids

亲水胶体 hydrocolloids	黄原胶 xanthan	魔芋胶 konjac gum	瓜尔豆胶 guar gum	黄蓍胶 tragac- anth	海藻酸丙二 醇酯 propylene glycol algi- nate	海藻酸钠 sodium alginate	凉粉草胶 mesona chr inesis gum	β-环糊 精 β- cyclodextrin	阿拉伯胶 arabic gum	卡拉胶 carrageenan
黄原胶 xanthan	1952									
魔芋胶 konjac gum	凝胶	1235								
瓜尔豆胶 guar gum	1560	465	465							
黄蓍胶 tragacanth	1612	322	1120	330						
海藻酸丙二 醇酯 propylene glycol alginate	300	395	100	58	32					
海藻酸钠 sodium alginate	740	75	216	85	8	21				
凉粉草胶 mesona chinesis gum	80	47	31	47	9	16	12			
β-环糊精 β-cyclodextrin	74	32	122	28	2	15	12	5		
阿拉伯胶 arabic gum	165	25	20	30	8	10	13	4	4	
卡拉胶 carrageenan	152	凝胶	510	45	10	20	凝胶	7	9	凝胶

1)表中数值皆为粘度值,单位:mPa·s

2.3 黄原胶与魔芋胶的协同作用

保持 ρ_总 为 10 g/L, 改变相互比例, 作用结果如图 1 和图 2.

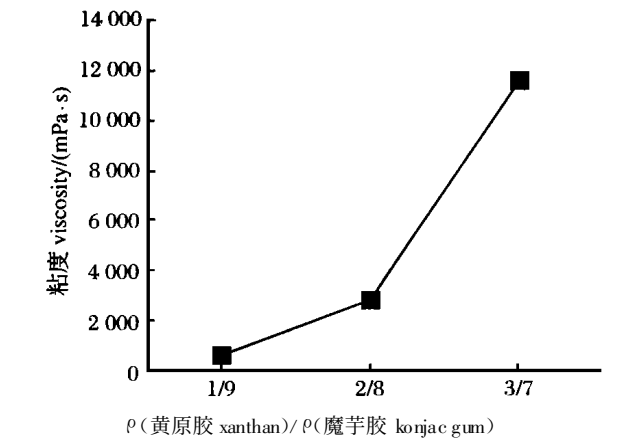


图 1 黄原胶与魔芋胶协同增稠作用

Fig. 1 Synergistic thickening between xanthan and konjac gum

结果表明, ρ(黄原胶):ρ(魔芋胶)≤3:7 时, 不能形成凝胶, 但具有明显的协同增稠作用. 而当

ρ(黄原胶):ρ(魔芋胶)在 4:6 与 9:1 范围内时皆可形成凝胶; 最佳作用点为 ρ(黄原胶):ρ(魔芋胶)=8:2, 此时凝胶强度最大. 凝胶体系中, 黄原胶分子链与魔芋胶分子链形成整齐的三维网络结构(图 3).

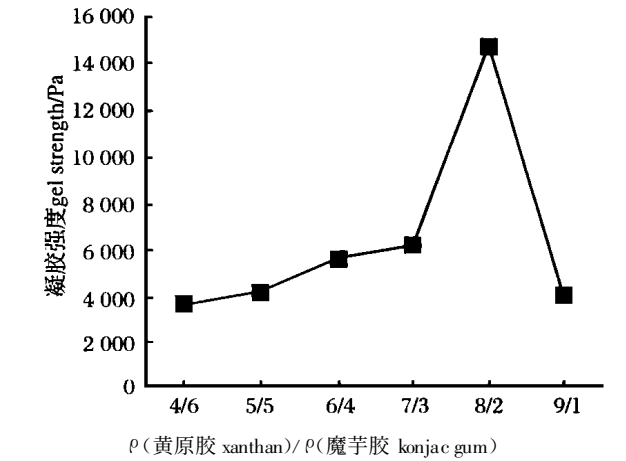
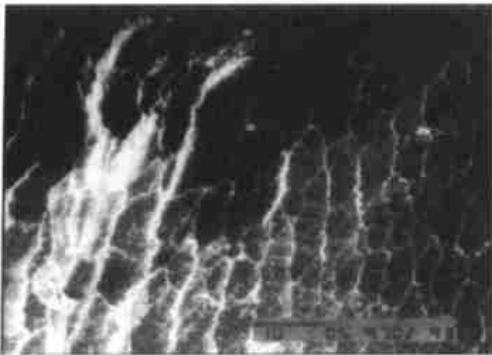


图 2 黄原胶与魔芋胶协同胶凝作用

Fig. 2 Synergistic gelating between xanthan and konjac gum



$\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L,

$\rho(\text{黄原胶 xanthan})/\rho(\text{魔芋胶 konjac gum})$ 为 8/2

图 3 黄原胶与魔芋胶协同凝胶扫描电镜照片($\times 1\,000$)

Fig. 3 SEM photo of the synergistic gel of xanthan and konjac gum

2.4 卡拉胶与魔芋胶的协同作用

固定 $\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L, 改变两者间比例分别为: 3/7、4/6、5/5、6/4、7/3, 结果皆能形成凝胶, 因凝胶韧性较强, 用本试验方法未能测出它们的凝胶强度值. 但通过感官分析可明显得出: 形成凝胶皆很韧, 为弹性凝胶, 且随魔芋胶所占比例增大, 凝胶的韧性增大, 而随卡拉胶比例增大, 凝胶脆性增大, 当 $\rho(\text{魔芋胶})/\rho(\text{卡拉胶})$ 为 6/4 时, 凝胶强度最大; 与单独卡拉胶凝胶相比, 复配凝胶保水性明显增强. 由图 4 和图 5 可看出凝胶体系结构发生明显变化: 单独卡拉胶形成的凝胶, 卡拉胶分子螺旋排列散乱, 凝胶网络结构松散; 而协同凝胶体系中, 胶束紧密缠绕链结, 凝胶网络结构致密.



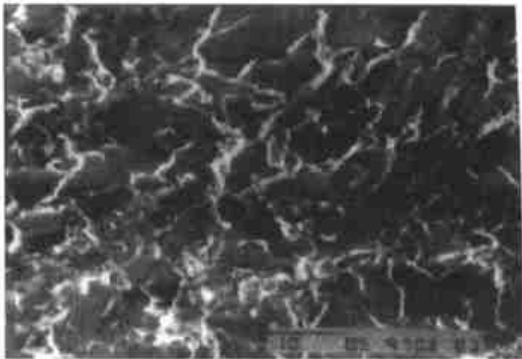
$\rho(\text{卡拉胶 carrageenan})$ 为 10 g/L

图 4 卡拉胶凝胶扫描电镜照片($\times 1\,000$)

Fig. 4 SEM photo of carrageenan gel

2.5 瓜尔豆胶与黄蓍胶的协同作用

保持 $\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L, 改变两胶间相互比例. 协同作用结果见图 6. 结果发现在 $\rho(\text{瓜尔豆胶})/\rho(\text{黄蓍胶})$ 为 7/3 时, 两胶协同增稠效果最佳, 粘度达 1 480 mPa·s, 是 ρ 为 10 g/L 时瓜尔豆胶粘度的 2.3 倍, 是 ρ 为 10 g/L 时黄蓍胶粘度的 4.5 倍.



$\rho_{\text{总}}$ 为 10 g/L, $\rho(\text{魔芋胶 konjac gum})/\rho(\text{卡拉胶 carrageenan})$ 为 6/4

图 5 卡拉胶与魔芋胶协同凝胶扫描电镜照片($\times 1\,000$)

Fig. 5 SEM photo of the synergistic gel of carrageenan and konjac gum

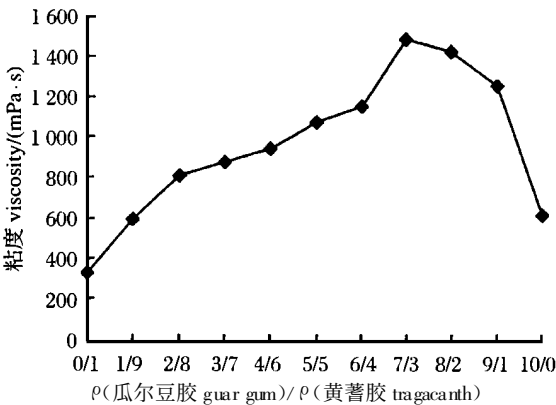


图 6 瓜尔豆胶与黄蓍胶协同增稠作用

Fig. 6 Synergetic thickening between guar gum and tragacanth

3 讨论

3.1 瓜尔豆胶与黄蓍胶的协同作用

黄蓍胶是一种化学结构极复杂、多支链的弱酸性多糖, 由半乳阿拉伯聚糖及含有半乳糖醛酸基团的黄蓍胶酸组成. 瓜尔豆胶则是由半乳甘露聚糖组成的直链大分子^[3]. 瓜尔豆胶与黄蓍胶的协同增稠作用机理, 可能是因为瓜尔豆分子链上的羟基与黄蓍胶分子中的羧基等基团形成氢键, 从而形成更大的胶束, 使体系达到更高的粘度.

3.2 黄原胶与魔芋胶的协同作用

黄原胶是由 D-葡萄糖、D-甘露糖及 D-葡萄糖醛酸组成的多糖类高分子化合物, 主链呈纤维素结构. 黄原胶分子在溶液中呈有序的双螺旋结构排列. 魔芋胶是一种部分乙酰化的 β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-甘露糖与葡萄糖聚合线性大分子多糖^[3]. 黄原胶与魔芋胶的协同作用, 目前已有较多报道. 与其他相关研究^[4-5]比较, 两胶协同作用趋势一致, 但最佳作用点存在一定差异, 这大概是由于所用原材料和实验条件的不同.

关于其协同作用机理,可能是由于黄原胶分子的有序双螺旋排列与魔芋胶分子上不带支链的片段形成稳固的连接。

3.3 卡拉胶与魔芋胶的协同作用

卡拉胶是由半乳糖及脱水半乳糖所组成的多糖类硫酸酯的钙、钾、钠、铵盐。由于不同的来源、不同的生产工艺以及本身不同的结构,因而存在着不同类型的卡拉胶,有 κ 型、 ι 型、 λ 型等。目前使用的卡拉胶一般皆为混合型,但由于不同类型卡拉胶间相互比例不同,因而混合型卡拉胶整体性质仍呈现出一定的差异。与 Day^[6]、林炜^[7]等人的研究相比,两胶的最佳作用点亦存在一定的差异,这可能也是由于原材料的差异:一是卡拉胶的不同,二是魔芋胶纯度、分子量的差异。关于两胶的协同胶凝机理,根据 Williams^[8]、Kohyama^[9]等人的研究,凝胶由部分卡拉胶螺旋自身聚合、魔芋胶分子与部分聚合的卡拉胶螺旋表面链接所形成的两种网络构成。这与本文结果相吻合。

3.4 协同作用的生产应用意义

利用上述亲水胶体的协同增稠、胶凝作用,在实际生产应用中,可以减少亲水胶体、特别是价格昂贵的胶体的用量,从而降低生产成本;也可拓宽胶体如黄原胶、魔芋胶等的应用范围;并可提高一些产品的质量。如卡拉胶在食品工业中,常被利用其胶凝性制作果冻、果酱、软糖、凝胶状人造食品等,它具有形成凝胶所需浓度低、透明度高等优点,但也存在凝胶脆性大、弹性差、易析水等问题,通过与魔芋胶的复配胶凝,这些问题可得到较好的解决。

此外,魔芋胶来源于天南星科魔芋属植物。在我国,魔芋作为一种特种经济作物,主要分布于中西部地区,资源十分丰富。由于魔芋胶独特的理化性质和优良的保健功能,同时其价格低廉,在食品、医药、化

工等工业中已得到日益广泛的应用。魔芋胶与黄原胶、卡拉胶的协同作用,大大拓宽了魔芋胶的应用范围。这对于我国魔芋的产业化,对于我国中西部大开发,特别是对西南贫困山区的脱贫致富,有着十分重要的经济价值和社会意义。

参考文献:

- [1] 王卫平,冯建军.食品品质改良剂:亲水胶体的性质及应用(之一)[J].食品与发酵工业,1995,21(1):77-79.
- [2] SUDHAKAR V, SINGHAL R S, KULKARNI P R. Effect of salts on interaction of starch with guar gum[J]. Food Hydrocolloids, 1996, 10(3): 329-334.
- [3] FOSTER T J, MORRIS E R. Gum and Stabilisers for Food Industry[M]. Oxford: Oxford University Press, 1994. 281-289.
- [4] WILLIAMS P A, DAY D H, LANGDON M J, et al. Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans[J]. Food Hydrocolloids, 1991, 4(6): 489-493.
- [5] 何东保,杨朝云,詹东风.黄原胶与魔芋胶协同相互作用及其凝胶化的研究[J].武汉大学学报(自然科学版),1998,44(2):198-200.
- [6] DAY D H, LANGDON M J, PHILLIPS G O, et al. Studies on kappa carrageenan-konjac mannan mixed gels[J]. Gums Stab. Food Ind, 1989, (5): 571-577.
- [7] 林炜,宁正祥.魔芋-卡拉胶相互作用特性研究[J].食品与机械,1997, (4): 29-30.
- [8] WILLIAMS P A, CLEGG S M, LANGDON M J, et al. Investigation of the gelation mechanism in κ -carrageenan/konjac mannan mixtures using differential scanning calorimetry and electron spin resonance spectroscopy[J]. Macromolecules, 1993, 26(20): 5441-5446.
- [9] KOHYAMA K, IIDA H, NISHINARI K. A mixed system composed of different molecular weights konjac glucomannan and kappa carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study[J]. Food Hydrocolloids, 1993, 7(7): 213-226.

Studies on the Interaction of Hydrocolloids

DING Jin-long, SUN Yuan-ming, ZHENG Chan-zhong, CHEN Guo-lian

(Dept. of Food Sci., South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The respective characteristics and the interactions of ten polysaccharides hydrocolloids were studied in this paper. The result indicated some synergistic interactions between some hydrocolloids. Complex xanthan and konjac gum showed synergistic thickening and synergistic gelating. When xanthan/konjac gum was 8/2, the system could achieve the maximum gel strength. Complex konjac gum and carreeganan could form gel with high toughness. Guar gum and tragacanth exhibited synergistic thickening, when guar gum/tragacanth was 7/3, the system had the highest viscosity.

Key words: hydrocolloids; synergistic interaction; synergistic thickening; synergistic gelating

【责任编辑 柴 焰】