

文章编号: 1001-411X(2002)01-0078-04

明胶与卡拉胶相互作用特性的研究

周爱梅, 刘欣, 林日高, 陈永泉, 潘科, 赵强忠

(华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

摘要:研究了明胶—卡拉胶复合体系的凝胶特性及 pH 和电解质对其凝胶特性的影响. 结果表明: 明胶与卡拉胶具有协同作用; 在 pH6~10 之间, 随明胶/卡拉胶比例增加, 凝胶强度呈增加趋势, 5/3 时达最大, 之后有所下降; 当明胶/卡拉胶比例为 1, 总质量浓度为 0.03 g/mL 时, 体系凝胶强度在 pH5~11 之间变化不大, 持水性则随 pH 增加而增加, 融点和凝固点则随 pH 值上升而下降, 且两者之间存在较大的温差滞后效应; 添加少量的电解质有利于提高体系的凝胶强度和持水性, 融点和凝固点则随着电解质浓度的上升明显增加, 而两者的滞后温差不断缩小; 电解质对凝胶强度的影响还与体系的 pH 值有关.

关键词: 明胶; 卡拉胶; 相互作用; 凝胶特性

中图分类号: TS201.2; TS202.3

文献标识码: A

近年来, 研究蛋白质与多糖之间的相互作用越来越受到重视, 因为将两者混合后可改善各自的性质, 甚至得到两者均不具有的特殊性质, 从而扩大其在食品工业或其他工业中的应用. 对于蛋白质—多糖体系的研究, 我国起步较晚, 目前已有一些文献报道^[1-4]. 发达国家如美国、英国等则起步较早, 但它们普遍侧重于蛋白质与多糖混合后的流变特性等方面的研究^[3-5], 且所选用的蛋白质多集中在酪蛋白、乳清蛋白、大豆蛋白等几种蛋白质上, 而对于在食品工业上常用的明胶这种蛋白质与多糖混合体系却未进行详尽的研究, 且现有文献关于明胶与卡拉胶相互作用的研究也主要集中在其溶液特性的研究上, 而且主要以 α -卡拉胶为对象^[6,7], 而对 κ -卡拉胶与明胶的相互作用则研究不多. 因此, 本文以明胶(gelatin, 简称 Gel)和 κ -卡拉胶(carrageenan, 简称 Car)为对象, 研究其相互作用及影响因素, 以期拓展明胶、卡拉胶在食品工业的应用提供有益的参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

明胶(Gel, A 型, 等电点 8.0 左右)、卡拉胶(Car, κ -型)均为食用级; 其他常用试剂: 氯化钠、氯化钾、氯化钙、浓盐酸、氢氧化钠等均为分析纯.

1.2 试验方法

(1)凝胶强度的测定: 用自制简易凝胶强度测定仪测定.

(2)凝胶体持水性、凝固点和融点测定: 按赵谋

明^[1]方法测定.

2 结果与分析

2.1 Gel/Car 比例对 Gel—Car 体系凝胶强度的影响

Gel 在试验浓度范围内不能形成凝胶, 但在卡拉胶溶液中添加少量 Gel(Gel/Car=1/3)可使其凝胶强度明显提高, 表明 Gel 与 Car 之间存在协同作用. 随明胶/卡拉胶比例的增加, 凝胶强度呈增大趋势, 在 5/3 时达到最大, 之后有所下降(表 1).

2.2 pH 值对 Gel—Car 体系凝胶特性的影响

在保持 Gel/Car 比例为 1, 总质量浓度为 0.03 g/mL 的条件下, pH 在 4~11 之间取值, 配制成胶后, 测复合体系的凝胶特性, 同时分别测相同 pH 值范围的 0.015 g/mL Car、0.015 g/mL Gel 的凝胶强度, 结果列于表 2. 由表 2 知, 0.015 g/mL Gel 由于浓度小, 在任何 pH 值均不可形成凝胶; 0.015 g/mL Car 在 pH $\leq$ 5 时, 由于发生部分水解而导致凝胶强度较低^[8], 在 pH6~11 范围内凝胶强度增大且相对较稳定, 但都比相同 pH 值的 Gel—Car 体系小得多, 进一步表明 Gel 和 Car 存在协同作用; Gel—Car 体系的强度也随 pH 值而变化, 且在 pH5~11 范围内变化不大. 从表 2 还知, Gel—Car 体系的持水性随着 pH 值上升而上升.

从表 2 还知, 在 pH5~11 范围内, Gel—Car 体系的融点和凝固点均随着 pH 值上升而下降, 并在 pH $>$ 6 时下降趋势较平缓; 两者的滞后温差介于 3~18℃之间, 与纯卡拉胶凝胶体的滞后温差(10~11℃)相差较大, 并在 pH=5 处达到最大.

收稿日期: 2001-04-13

作者简介: 周爱梅(1971-), 女, 讲师, 硕士.

基金项目: 华南农业大学校长基金资助项目(5100-K99007)

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表1 不同 pH 值下 Gel/ Car 比例对体系凝胶强度(g)的影响¹⁾

Tab. 1 The effect of different ratios of gelatin to carrageenan on the gel strength of the mixture at different pH					
Gel/ Car	pH= 6	pH= 7	pH= 8	pH= 9	pH= 10
0/ 3	55. 4	53. 4	56. 1	55. 9	55. 9
1/ 3	71. 9	69. 6	76. 1	67. 6	70. 9
2/ 3	64. 1	67. 6	71. 1	78. 4	76. 1
1/ 1	66. 7	64. 0	63. 7	65. 4	63. 2
4/ 3	78. 6	80. 6	79. 6	80. 4	72. 1
5/ 3	93. 4	85. 9	82. 6	83. 1	85. 1
2/ 1	88. 6	82. 4	79. 1	78. 7	81. 5

1) $\rho(\text{Car})=0.015\text{ g/mL}$

表2 pH 值对明胶、卡拉胶及 Gel- Car 体系凝胶特性的影响¹⁾

Tab. 2 The effect of pH value on the gel properties of gelatin, carrageenan and the mixture of the two gels					
pH	Gel	Car 的凝	Gel- Car 体系 gelatin- carrageenan system		
		胶强度	凝胶	持水性	融点
		Car gel	强度 gel	water- holding	melting
		strength/ g	strength/ g	ability(w/ %	point/ $^{\circ}\text{C}$
4	—	37. 9	7. 5		
5	—	51. 7	63. 2	47. 2	63. 0
6	—	55. 4	67. 1	66. 0	53. 0
7	—	53. 4	64. 2	65. 7	42. 0
8	—	56. 1	63. 7	68. 2	43. 0
9	—	55. 9	63. 7	70. 5	39. 0
10	—	55. 9	63. 2	71. 1	38. 5
11	—	56. 2	57. 5	72. 0	35. 0

1) “—”表示 Gel 不能形成凝胶

2.3 电解质对 Gel- Car 体系凝胶特性的影响

图1、图2和表3表示了在 Gel/Car 比例为1、总质量浓度为0.03 g/mL 和 pH=7 的条件下电解质 NaCl、KCl、CaCl₂ 对 Gel- Car 体系凝胶特性的影响。由图1 知,体系的凝胶强度分别在 $\rho(\text{NaCl})=0.005\text{ g/mL}$ 、 $\rho(\text{KCl})=0.01\text{ g/mL}$ 、 $\rho(\text{CaCl}_2)=0.005\text{ g/mL}$ 时取得最大值;当电解质浓度小于最佳浓度时,凝胶强

度随电解质浓度上升而上升;而当电解质浓度大于最佳浓度时,强度随电解质浓度上升而下降,其中尤以 KCl 对 Gel- Car 体系影响显著. 电解质使蛋白质-多糖体系的凝胶强度发生改变的原因是^[1]: 蛋白质和多糖的相互作用力是以静电作用方式为主,这样,电解质的电离就会改变蛋白质和多糖的带电性,从而削弱其相互作用力,不同电解质在不同浓度下,其削弱能力不同。

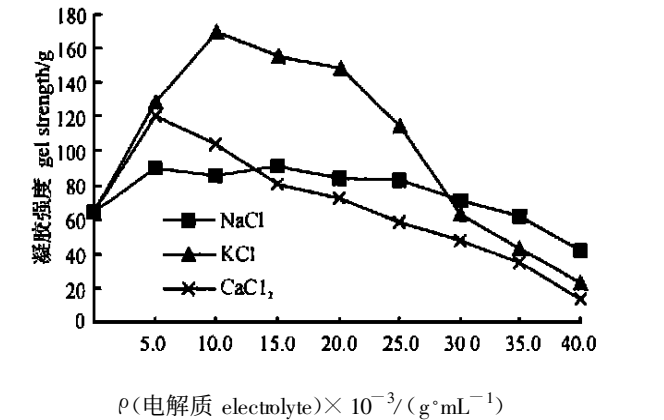


图1 电解质对 Gel- Car 体系凝胶强度的影响

Fig. 1 The effect of different electrolytes on the gel strength of the mixture

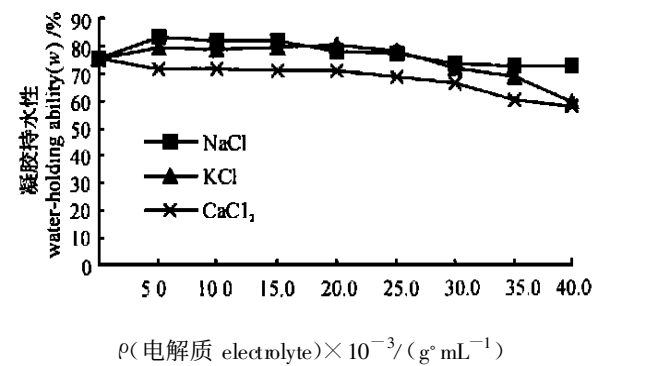


图2 电解质对 Gel- Car 体系持水性的影响

Fig. 2 The effect of different electrolytes on the water- holding ability of the mixture

表3 电解质对 Gel- Car 体系凝胶体的融点和凝固点的影响

Tab. 3 The effect of electrolytes on the melting and solidifying points of the mixture									
$\rho(\text{电解质 electrolyte}) \times 10^{-3} / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	NaCl			KCl			CaCl ₂		
	融点 melting point / $^{\circ}\text{C}$	凝固点 solidifying point/ $^{\circ}\text{C}$	滞后温差 temp. re- hysteresis/ $^{\circ}\text{C}$	融点 melting point / $^{\circ}\text{C}$	凝固点 solidifying point/ $^{\circ}\text{C}$	滞后温差 temp. re- hysteresis/ $^{\circ}\text{C}$	融点 melting point / $^{\circ}\text{C}$	凝固点 solidifying point/ $^{\circ}\text{C}$	滞后温差 temp. re- hysteresis/ $^{\circ}\text{C}$
0. 0	42. 0	37. 0	5. 0	42. 0	37. 0	5. 0	42. 0	37. 0	5. 0
5. 0	47. 0	34. 8	12. 2	56. 0	52. 0	4. 0	58. 0	41. 5	17. 0
10. 0	48. 0	37. 0	11. 0	75. 0	65. 0	10. 0	59. 5	43. 8	15. 7
15. 0	49. 0	39. 4	9. 6	83. 7	71. 0	12. 7	60. 0	44. 5	15. 5
20. 0	51. 0	41. 5	9. 5	92. 0	77. 0	15. 0	59. 0	48. 0	11. 0
25. 0	52. 0	43. 0	9. 0	99. 8	91. 0	8. 8	57. 5	48. 5	9. 0
30. 0	53. 0	45. 5	7. 5	100. 0	93. 0	7. 0	57. 0	51. 0	6. 0
35. 0	54. 0	50. 0	4. 0	100. 0	95. 0	5. 0	60. 0	53. 5	6. 5
40. 0	55. 5	50. 5	1. 5	100. 0	98. 0	2. 0	62. 0	58. 0	4. 0

从图 2 知,低浓度的 NaCl 和 KCl 可提高体系的持水性,而浓度高时会降低体系的持水性.这可能是由于低浓度的电解质可使体系凝胶强度增加而高浓度的电解质则降低体系凝胶强度的缘故.CaCl₂ 的添加则会降低体系的持水性.

从表 3 知,3 种电解质对 Gel—Car 体系的融点、凝固点和滞后温差影响趋势相同.有文献^[9]介绍,蛋白质—多糖体系的融点和凝固点随电解质浓度的上升而增加是库仑效应的结果,但库仑效应对融点、凝固点以及两者的滞后温差是如何影响的,原因目前尚不十分清楚.

电解质对 Gel—Car 体系凝胶强度的影响与 pH 值有关.图3、4、5分别为在Gel/Car=1,总质量浓度

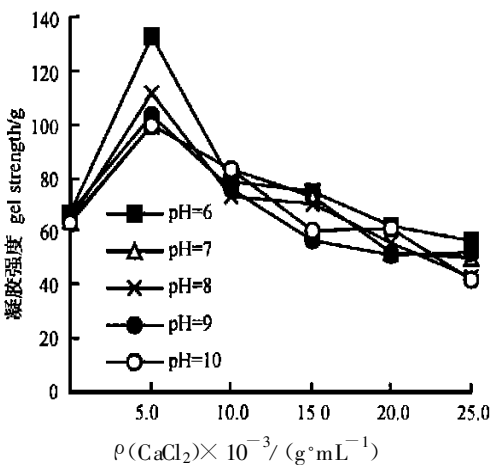


图5 不同 pH 值下 CaCl₂ 对 Gel—Car 体系凝胶强度的影响
Fig. 5 The effect of the concentration of CaCl₂ on the gel strength of the mixture at different pH

为 0.03 g/mL 的条件下 NaCl、KCl、CaCl₂ 在不同 pH 值条件下对 Gel—Car 体系凝胶强度的影响.从图 3、4、5 中可看出,在不同 pH 条件下,要使体系的凝胶强度达到最大,则添加的 NaCl、KCl 的量有所不同,而所需 CaCl₂ 的量相同.而且,图 3~5 还表明,一般低浓度的电解质在较低 pH 下有利于形成强度较大的凝胶体.

3 讨论

明胶是一种常用的蛋白质胶凝剂,溶解性好,价格低,但一般质量的明胶形成凝胶时所需浓度较高;卡拉胶在低浓度虽可形成凝胶,但凝胶的持水性较差,易脱水收缩(尤其是κ-型).因此,这两种胶在应用上均受到一定的限制.本试验证明明胶与κ-卡拉胶之间存在协同作用,在合适条件下可得到凝胶强度和持水性均较好的凝胶体,因此在实际应用上可利用这一协同作用生产优质的凝胶食品如果冻,既可提高质量又可降低成本.试验中有些现象与其他蛋白质—多糖体系有所不同.如赵谋明等人在研究酪蛋白—卡拉胶的相互作用时,发现此体系的凝胶强度在不同 pH 值下与持水性存在正相关关系;而本试验则发现,在 pH5~11 之间,Gel—Car 体系的凝胶强度相对较稳定,但持水性却随 pH 值的增大而增加.这些现象还有待今后进一步研究和探讨.

参考文献:

[1] 赵谋明,林伟锋,徐建祥,等.酪蛋白—卡拉胶体系交互作用机理的研究[J].食品与发酵工业,1997,(5):1—9.
[2] 赵谋明,李敏,孙哲浩,等.明胶与海藻酸钠的相互作用及其应用[J].食品与发酵工业,2000,(3):10—13.
[3] LIN C F, HANSEN P M T. Stabilization of calcium caseinates by carrageenan[J]. J Dairy Sci. 1968 51: 945.

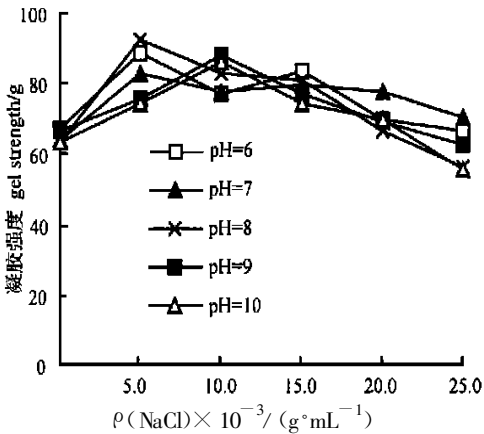


图 3 不同 pH 值下 NaCl 对 Gel—Car 体系凝胶强度的影响
Fig. 3 The effect of the concentration of NaCl on the gel strength of the mixture at different pH

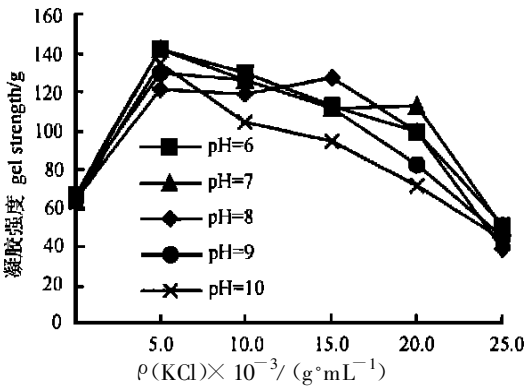


图 4 不同 pH 值下 KCl 对 Gel—Car 体系凝胶强度影响
Fig. 4 The effect of the concentration of KCl on the gel strength of the mixture at different pH

[4] SCHMIDT K A, SMITH D E. Rheological properties of gum and milk protein interactions[J] . J Dairy Sci, 1992, 75: 36—42.

[5] XIE Y R, HETTIARACHCHY N S. Xanthan gum effects on solubility and emulsification properties of soy protein isolation [J] . J Food Sci, 1997, 62 (6): 1 101—1 104.

[6] MICHON C. Study of the compatibility / incompatibility of gelatin / iota— carrageenan / water mixtures[J] . Carbohydrate Polymers, 1995, 28: 333— 336.

[7] MICHON C. Viscoelastic properties of ι— carrageenan/ gelatin mixture, Carbohydrate Polymers[J] . 1996, 31: 161— 169.

[8] 中国食品添加剂生产应用协会. 食品添加剂手册[M] . 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 281.

[9] 林伟烽. 蛋白质与阴性多糖交互作用特性的研究[D] . 广州: 华南理工大学, 1997.

Study on the Interactional Properties of Gelatin—Carrageenan Systems

ZHOU Ai-mei, LIU Xin, LIN Ri-gao, CHEN Yong-quan, PAN Ke, ZHAO Qiang-zhong
(College of Food Science , South China Agric. Univ. Guangzhou 510642 Guangdong)

Abstract:The paper reports a study on the gelling properties of gelatin—carrageenan systems and the effect of pH and electrolytes on them. The results showed that the gelatin—carrageenan system had good gelling ability, the gel strength increasing with the ratio of gelatin to carrageenan between pH 6 to 10, and peaking at the ratio of 5 to 3. In the system where the ratio of gelatin to carrageenan was 1 to 1 and the pH value was 7, gel strength was constant through pH 5 to 11 while the water—holding ability increased with the rise of pH value, and on the contrary, both the melting point and the solidifying point decreased with much temperature rehysteresis between them. The addition of electrolytes at low level could increase the gel strength and the water—holding ability of the mixture of gelatin and carrageenan, while the melting point and the solidifying point of the gel of this mixture increased with the rise in electrolyte concentration with the temperature difference hysteresis between them decreasing continuously. Moreover, the effect of electrolytes on the gel strength was related to the pH value of the systems.

Key words: gelatin; carrageenan; interaction; gel properties

【责任编辑 柴 焰】

欢迎订阅 2002 年《华南农业大学学报》

《华南农业大学学报》是华南农业大学主办的综合性农业科学学术刊物。本刊主要报道我校各学科的科研学术论文、研究简报、文献综述等,分为农学、植物保护、生物学、动物科学与医学、农业工程与食品科学、基础科学、综述、简报等栏目。本刊附英文目录和英文摘要。读者对象是农业院校师生、农业科研人员和有关部门的专业干部。

本刊为中国科学引文数据库固定刊源,并排列在被引频次最高的中国科技期刊 500 名以内。被《中文核心期刊要目总览》确认为综合性农业科学核心期刊、植物保护类核心期刊。为国内外多家著名文摘的固定刊源。

国内外公开发行、季刊、大 16 开。每期 94 页,定价 5.00,全年 20.00 元、自办发行,参加高等学校学报联合征订发行。

订阅办法:1. 将订阅款邮汇至:100054 北京右安门外首都医科大学期刊社;2 银行汇款至:户名:首都医科大学期刊社;开户银行:工商银行北京宣武支行樱桃园分理处,帐号:144659—713;3. 订阅款邮汇至:510642 广州五山华南农业大学学报编辑部。

《华南农业大学学报》编委会