

海藻酸钠-高甲氧基果胶复合体系凝胶特性的研究

周爱梅^{1,2}, 郝淑贤¹, 刘欣¹, 曾庆孝², 李立虹¹, 林洁¹

(1 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642; 2 华南理工大学 食品与生物工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了海藻酸钠-高甲氧基果胶复合体系的凝胶特性及 pH 值、凝胶温度和时间对其凝胶特性的影响。结果表明: 海藻酸钠和高甲氧基果胶具有协同作用, 且体系的凝胶强度、持水性、凝固点和熔点与两种胶的质量比、胶体总质量分数、pH 值、凝胶温度和时间密切相关。随海藻酸钠/果胶质量比增加, 体系凝胶强度和凝胶熔点增加, 并在取得最大值后又下降, 而持水性与凝固温度则变化不大; 在 pH 3.0~3.5, 体系可形成性能较好的凝胶, 而当 pH>4.20 时, 不能凝胶, pH 还对凝胶熔点有影响, 而对凝固点影响不大; 随凝胶温度升高, 体系凝胶强度显著下降, 凝胶熔点也下降; 在 15℃凝胶 6 h, 体系即可形成稳定的凝胶体。

关键词: 海藻酸钠; 高甲氧基果胶; 相互作用; 凝胶特性

中图分类号: TS201.2; TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)04-0075-04

海藻酸钠(sodium alginate, 简称 Alg)和高甲氧基果胶(high methoxyl pectin, 简称 HMP)是食品工业常用的凝胶剂, 但这两种凝胶剂单独应用时都存在缺陷: Alg 凝胶时 Ca^{2+} 质量浓度难以控制, HMP 凝胶需高质量分数蔗糖($w \geq 55\%$), 不符合目前低糖食品发展的趋势, 且需高酸性条件。因此, 这两种胶在应用上均受到很大限制。国外有研究表明, Alg、HMP 具有协同作用, 在不需钙离子和蔗糖条件下, 两种胶复配后只需满足一定的 pH 值即可形成热可逆凝胶^[1~4]。但这些研究主要集中在 Alg-HMP 复合体系的凝胶变化过程及规律等方面, 而对其凝胶特性如凝胶强度、持水性、熔点和凝固点则研究较少。国内近几年对食用胶的复配研究也倍加关注, 但目前的研究主要集中在琼脂、卡拉胶或黄原胶与其他食用胶之间的复配^[5~8], 而对于 Alg 与 HMP 之间的复配鲜见报道。为此, 笔者对这两种胶复配后的凝胶特性进行了详细的研究, 以为开发这种新型的复合胶、拓宽这两种食用胶的应用领域提供有益的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

海藻酸钠(Alg, 国产)、高甲氧基果胶(HMP, 丹麦进口)为食用级; 其他试剂均为分析纯。

1.2 试验仪器

pHS-3C 型精密 pH 计, 80-2 离心沉淀器, FA 2104 上皿电子天平等。

1.3 试验方法

Alg、HMP 复合凝胶的制备见参考文献[4]。

凝胶强度、凝胶体的持水性、凝固点和熔点的测定见参考文献[9]。

2 结果与分析

2.1 Alg 与 HMP 的质量比对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响

在保持体系 w (总胶体)为 3%、pH 值为 3.4 的条件下, Alg 与 HMP 的质量比对体系凝胶特性的影响如图 1、2 所示。由图 1 可知, 在 Alg 与 HMP 单独不能凝胶的条件下, 两者按一定的质量比复配后可形成凝胶, 且凝胶强度与两种胶的质量比有关。当 Alg 在混合胶中的质量比 $\leq 35\%$ 时, 体系不能凝胶; 随 Alg 质量比增加, 凝胶强度增加, 但当 Alg 在混合胶中的质量比超过 80% 时, 凝胶强度又下降。Oakenfull 等^[4]在研究中也发现, Alg-HMP 体系的凝胶强度随 Alg 所占质量比增加而增加, 并在 $w(\text{Alg}) : w(\text{HMP}) = 1 : 1$ 时, 强度达最大, 之后随 Alg 质量比进一步增大, 凝胶强度又降低。本试验是在 $w(\text{Alg}) : w(\text{HMP})$ 约为 80 : 20 时取得最大凝胶强度, 与 Oakenfull 等^[4]的结果不同。这可能是由于原料不同引起的。有试验表明, Alg-HMP 体系的凝胶强度与 Alg 中甘露糖醛酸与古罗糖醛酸的质量比及 HMP 的甲酯化程度有关^[1]。从图 1 还可知, 在可形成凝胶的范围内, 凝胶持水性随两种胶所占质量比变化不大, 均在 98% 左右。表明 Alg-HMP 复配后所形成的凝胶有很好的持水性。

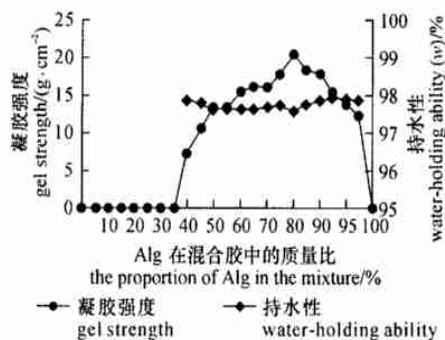


图1 海藻酸钠(Alg)与高甲氧基果胶(HMP)的质量比对 Alg-HMP 体系凝胶强度和持水性的影响

Fig.1 Effect of the ratio of sodium alginate (Alg) to high methoxyl pectin (HMP) on the gel strength and water-holding ability of Alg-HMP system

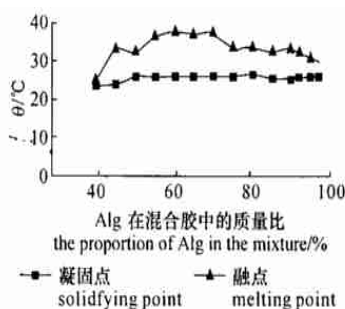


图2 海藻酸钠(Alg)与高甲氧基果胶(HMP)的质量比对 Alg-HMP 体系凝固点及熔点的影响

Fig.2 Effect of the ratio of sodium alginate (Alg) to high methoxyl pectin (HMP) on the solidifying and melting point of Alg-HMP system

图2表明, Alg 与 HMP 混合所形成的凝胶的凝固点开始随 Alg 质量比升高而有所增加, 而当其质量比达到50%后, 凝固温度几乎不变. 凝胶熔点开始时随 Alg 质量比上升而增加, 在55%~70%达最高; 之后随 Alg 质量比增加, 熔点又下降.

2.2 胶体总质量分数对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响

在保持 Alg 占总胶质量比为60%和体系 pH 值为3.4的条件下, 研究胶体总质量分数对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响, 结果如图3、4所示. 由图3知, $w(\text{总胶体}) < 2\%$ 时, 体系凝胶强度随 $w(\text{总胶体})$ 增大而迅速增强, 并在2%时最大, 而在2%~4%, 凝胶强度几乎不变. Oakenfull 等^[4] 在研究中也发现, 固定两种胶体质量比为1:1, 则 Alg-HMP 体系的凝胶强度在 $w(\text{总胶体})$ 为1%~2%内随 $w(\text{总胶体})$ 增加而增大, 并指出该体系能胶凝是 Alg 与 HMP 相互聚集作用的结果. 因此, 在一定范围内, $w(\text{总胶体})$ 增加可使两种胶体相互作用的机会增大, 从而使体系凝胶强度增强. 从图3还可看出, 体系持水性随胶体

总质量分数的变化不大, 而且持水性均很好, 都在90%(w)以上. 图4则表明, 随 Alg-HMP 体系总胶质量分数的增加, 凝胶的凝固点和熔点均呈上升趋势, 而且两者变化趋势相同.

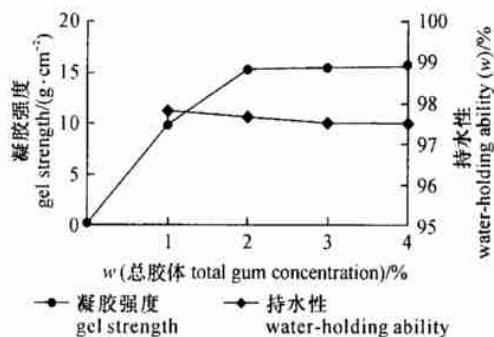


图3 胶体总质量分数对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶强度和持水性的影响

Fig.3 Effect of total gum concentration on the gel strength and water-holding ability of sodium alginate-high methoxyl pectin system

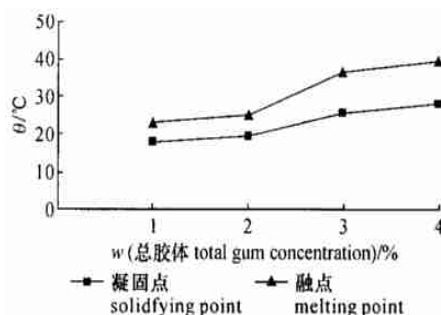


图4 胶体总质量分数对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝固点及熔点的影响

Fig.4 Effect of total gum concentration on the solidifying and melting point of sodium alginate-high methoxyl pectin system

2.3 pH 对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响

固定总胶质量分数为3%, Alg 占总胶质量比为60%, 研究 pH 值对体系凝胶特性的影响, 结果如图5、6所示. 由图5可知, 在研究范围内, 体系凝胶强度在 $\text{pH} < 3.0$ 时, 随 pH 值的上升迅速下降; 在 $\text{pH} 3.0 \sim 3.5$ 时, 则变化不大; 随 pH 进一步增加, 又迅速降低, 且当 pH 为4.20时体系已不能形成凝胶. Thom 等^[3] 研究也表明, Alg-HMP 体系的凝胶强度与体系 pH 值有关, 在 $\text{pH} < 3.5$ 时, 体系可形成粘弹性较好的凝胶; 而在 $\text{pH} 3.5 \sim 4.0$ 时, 凝胶强度降低; $\text{pH} > 4.0$, 则不能形成凝胶. Thom 等^[3] 指出这可能是因为低 pH 值可以降低两种胶体分子之间的静电斥力, 从而使两种胶体分子相互作用增强而使强度增大.

图5还显示, 当 $\text{pH} > 3.0$ 时, 体系有很好的持水性, 而当 $\text{pH} < 3.0$ 时, 持水性比较差. 这说明, 尽管体系在 $\text{pH} < 3.0$ 时可形成较高强度的凝胶体, 但凝胶脆性比较大, 离心时会析出较多水分. 由图6可知,

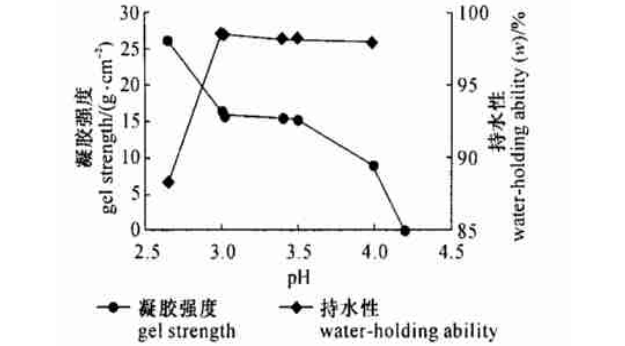


图5 pH 值对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶强度和持水性的影响

Fig. 5 Effect of pH value on the gel strength and water-holding ability of sodium alginate-high methoxyl pectin system

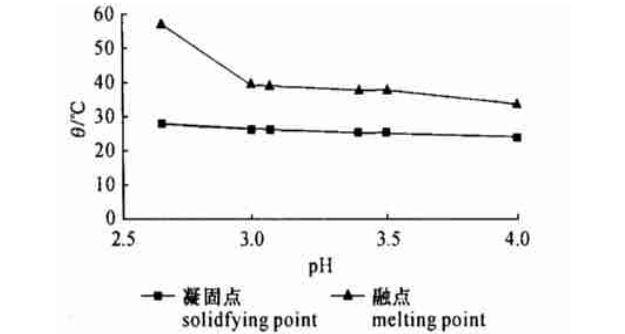


图6 pH 值对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶融点和凝固点的影响

Fig. 6 Effect of pH value on the melting and solidifying point of the gel formed by alginate-high methoxyl pectin system

pH 值的改变对体系的凝固点影响不大,但对融点有一定影响. 当 pH 为 2.65 时,融点高达 58 °C,随着 pH 值的升高,凝胶的融点下降.

2.4 凝胶温度对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响

固定总胶质量分数为 3%, Alg 占总胶质量比为 60%, 体系 pH 为 3.02, 研究不同凝胶温度对体系凝胶特性的影响. 试验结果如图 7、8 所示. 由图 7 可知, 凝胶温度对体系的凝胶强度和持水性影响较大. 在 10~15 °C 时, 体系具有较大的凝胶强度, 而当温度超过 15 °C 时, 随温度升高, 凝胶强度显著下降; 当温度达到 28 °C 时, 体系已不能形成凝胶. 由图 7 还可知, 体系所形成的凝胶体的持水性在 15 °C 时最高, 达到 99.4%(w) 以上. 图 8 说明凝胶温度对体系所形成的凝胶体的融点影响较大, 随凝胶温度升高, 凝胶融点下降.

2.5 凝胶时间对 Alg-HMP 体系凝胶特性的影响

固定体系总胶质量分数为 3%, Alg 占总胶质量比为 60%, pH 3.02, 凝胶温度为 15 °C, 则凝胶时间对体系凝胶特性的影响如图 9、10 所示. 由图 9 可知, 随凝胶时间的增加, 混合胶的凝胶强度显著增强, 当

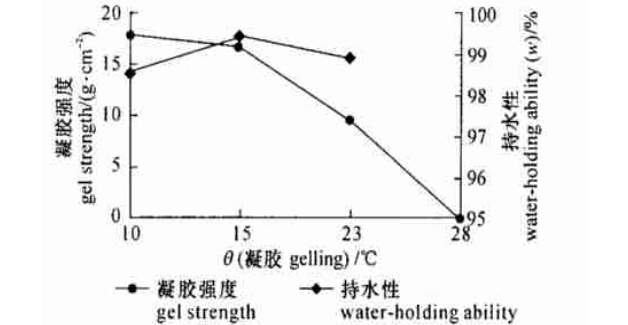


图7 凝胶温度对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶强度和持水性的影响

Fig. 7 Effect of gelling temperature on the gel strength and water-holding ability of sodium alginate-high methoxyl pectin system

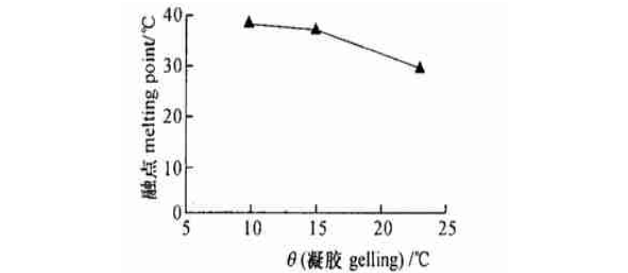


图8 凝胶温度对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶融点的影响

Fig. 8 Effect of gelling temperature on the melting point of sodium alginate-high methoxyl pectin system

凝胶时间达 6 h 时, 凝胶强度达最大值, 此后凝胶时间增加, 凝胶强度基本保持不变. 这说明凝胶时间达 6 h 时, Alg-HMP 体系即可形成稳定的凝胶体. 凝胶时间对持水性影响不大, 在 2~20 h, 体系均具有较好的持水性. 图 10 表明, 随着凝胶时间的增加, 体系的融点随着时间的延长而逐渐升高, 当达到 6 h 时, 融点随时间的增加基本保持不变. 这就进一步说明了混合胶体系在凝胶时间为 6 h 时, 即可形成稳定的凝胶体.

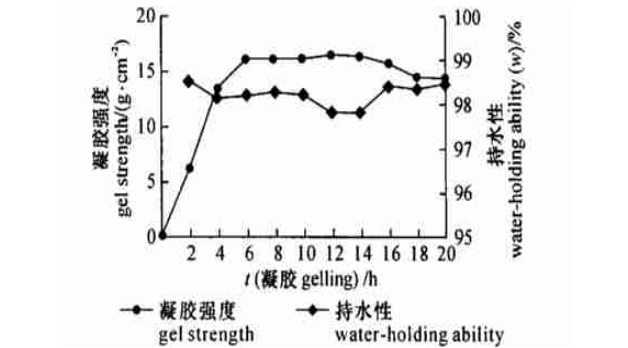


图9 凝胶时间对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶强度和持水性的影响

Fig. 9 Effect of gelling time on the gel strength and water-holding ability of sodium alginate-high methoxyl pectin system

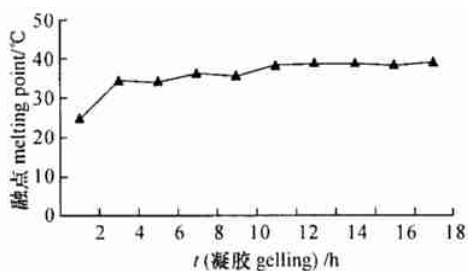


图10 凝胶时间对海藻酸钠-高甲氧基果胶体系凝胶熔点的影响

Fig. 10 Effect of gelling time on the melting point of sodium alginate-high methoxyl pectin system

3 结论

(1) Alg 和 HMP 具有协同作用, 在无需 Ca^{2+} 和高糖含量的条件下, 将两者复配在低酸性条件下可形成热可逆凝胶。

(2) Alg-HMP 体系的凝胶特性与两种胶的质量比、胶体总质量分数、体系 pH 值、凝胶温度和时间密切相关。随 Alg 占总胶质量比增加, 凝胶强度和熔点都增加, 在达到最大值后, 又随 Alg 占总胶质量比的进一步增加而降低, 两种胶的质量比对凝胶持水性和凝固点影响不大; 胶体总质量分数的增加会使体系的凝胶强度、熔点和凝固点增大, 而持水性则变化小; 在 pH 3.0~3.5 时, 体系可形成强度和持水性均较好的凝胶, 而当 pH>4.20 时, 体系不能凝胶, 且 pH

还对凝胶熔点有影响, 对凝固点则影响不大; Alg-HMP 体系的最佳凝胶温度为 15 °C, 此时可获得凝胶强度和持水性都较好的凝胶, 并在此温度凝胶 6 h 即可形成稳定的凝胶体。

参考文献:

- [1] TOFT K. Interactions between pectins and alginates[J]. Prog Food Nutr Sci, 1982, 6: 89-96.
- [2] MORRIS V J, CHILVERS G R. Cold setting alginate-pectin mixed gels[J]. J Sci Food Agric, 1984, 35: 1370-1376.
- [3] THOM D, DEAN I C M, MORRIS E R, et al. Interchain associations of alginates and pectins[J]. Prog Food Nutr Sci, 1982, 6: 97-108.
- [4] OAKENFULL D, SCOTT A, CHAI E. The mechanism of formation of mixed gels by high methoxyl pectins and alginates[J]. J Food Sci, 1984, 49: 244-246.
- [5] 王若峰, 赵谋明, 王妙春. 琼胶与电解质、食品胶三者之间相互作用的研究[J]. 食品科学, 1994, (8): 7-11.
- [6] 何东保, 詹东风. 黄原胶与槐豆胶协同相互作用及其凝胶化的研究[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(1): 12-16.
- [7] 赵谋明, 叶林, 李少霞, 等. 黄原胶与其他食用胶协同增效作用及其耐盐性研究[J]. 食品与发酵工业, 1999, 25(2): 10-14.
- [8] 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.
- [9] 周爱梅, 刘欣, 林日高, 等. 明胶与海藻酸钠相互作用特性的研究[J]. 华南农业大学学报, 2002, 23(1): 78-81.

Studies on the Gelling Properties of Sodium Alginate-High Methoxyl Pectin System

ZHOU Ai-mei^{1,2}, HAO Shu-xian¹, LIU Xin¹, ZENG Qing-xiao², LI Li-hong¹, LIN Jie¹

(1 College of Food Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;

2 College of Food and Biotechnology, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China)

Abstract: A study on the gelling properties of sodium alginate-high methoxyl pectin systems and the effect of pH, gelling temperature and time on them were conducted. The results showed that sodium alginate could interact with high methoxyl pectin to form gels and the gelling properties such as gel strength, water-holding ability, the melting point and solidifying point of the mixture depended on the factors like the ratio of sodium alginate to pectin, total concentration of polysaccharide, pH value, gelling temperature and time. The gel strength and melting point of the mixture increased with the increase of the ratio of sodium alginate to pectin, and decreased after peaking, while sodium alginate/pectin ratio had little effect on the water-holding ability and solidifying point. At pH 3.0 to 3.5, it formed the gel possessed better properties, but gelling could not occur at pH above 4.20; pH value also affected the melting point of the gel but had no effect on its solidifying point. The gel strength and melting point of the mixture decreased when the gelling temperature increased and gelling could not happen at temperature above 28 °C. After 6 h at 15 °C, the two mixture could form firm gel.

Key words: sodium alginate; high methoxyl pectin; interaction; gelling properties

【责任编辑 李晓丹】