

文章编号:1673-1689(2009)02-0172-05

菊糖- κ -卡拉胶-牛奶饮料的流变行为

李丹丹, 金征宇, 徐学明, 谢正军, 田耀旗, 邓力, 陈寒清, 赵建伟
(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要:研究了多种果聚糖(低聚果糖、牛蒡菊糖和长链菊糖)添加到牛奶饮料中的流变行为。样品均呈现剪切变稀。除了加入长链菊糖的样品外,所有不含 κ -卡拉胶的样品体系均呈现流体特征;而所有加入 κ -卡拉胶的样品体系均呈现弱凝胶特征。

关键词:牛蒡菊糖;牛奶饮料;流变行为; κ -卡拉胶

中图分类号:TS 201.1

文献标识码:A

Flow Behaviour of Inulin- κ -Carrageenan-Milk Beverages

LI Dan-dan, JIN Zheng-yu, XU Xue-ming, XIE Zheng-jun,
TIAN Yao-qi, DENG Li, CHEN Han-qing, ZHAO Jian-wei
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of the addition of many kinds of fructan (fructooligosaccharide, burdock and long chain) on the flow behaviour of milk beverages model systems were studied. All samples exhibits shear thinning. All inulin-skimmed milk samples without κ -carrageenan showed fluid characteristic, except those with long chain inulin. All inulin-skimmed milk samples with 0.05% κ -carrageenan showed weak gel characteristic.

Key words: Burdock inulin, Milk beverages, Flow behaviour, κ -carrageenan

菊糖的生产应用在西欧国家从 1986 年开始,目前发达国家已将其广泛应用到医药、保健品、食品工业等领域,用来加工低脂低热食品、高纤维食品、保健类食品。尤其在乳品工业,由于菊糖具有促进钙吸收并能在低脂乳制品中模拟脂肪的口感,既改善了产品的整体营养价值,又不影响产品的食用品质,还具有一定的益生元特性,因此菊糖是乳制品理想的辅料之一,近几年发展应用十分迅速。卡拉胶又称角叉菜胶,是一种从红海藻中提取得到的水溶性多糖。卡拉胶大分子链节的荷电性及其在线性大分子内的结构排列,使之具有强烈的反应性和形成凝胶及高黏度溶液等优异性能,可用作胶凝剂、

增稠剂、稳定剂、乳化剂等。卡拉胶能使牛奶产生凝冻作用,起凝冻赋形作用;在可可奶、可可麦乳精和可可糖果浆中起悬浮和稳定作用;在酸牛奶、软干酪和奶油中,可稳定乳状混合物,诱发胶凝的形成^[1]。本文报道了卡拉胶-牛奶-菊糖体系,通过对这个体系的流变行为的研究,探讨菊糖对低脂乳混合体系的影响,并对不同聚合度的果聚糖对低脂乳混合体系的影响进行了比较。

1 材料与方 法

1.1 实验器材

1.1.1 试验材料 牛蒡菊糖(burdock inulin, B-

收稿日期:2008-04-08

基金项目:国家 863 计划项目(2006AA10Z333)。

作者简介:李丹丹(1981-),女,满族,河北承德人,工学博士,主要从事碳水化合物与生物技术研究。

INU): 自制, 平均聚合度为 13, 菊糖质量分数 $\geq 99\%$, 单糖+二糖质量分数 $\leq 2\%$; 长链菊糖 (long chain inulin, L-INU): 湖北天门海力科技发展有限责任公司提供, 平均聚合度为 22, 菊糖质量分数 $\geq 94.6\%$, 单糖+二糖质量分数 $\leq 4.5\%$; 低聚果糖 (fructooligosaccharides, FOS): 山东保龄宝生物技术有限公司提供, 平均聚合度为 4, 菊糖质量分数 $\geq 91.0\%$, 单糖+二糖质量分数 $\leq 5\%$; 脱脂奶粉: 上海光明乳业股份有限公司提供; κ -卡拉胶: 丹尼斯克 (中国) 有限公司提供; 玉米淀粉 (优级): 山东寿光巨能玉米开发有限公司提供。

1.1.2 仪器设备 AR2 型流变仪: 美国 TA 公司制造; 快速黏度分析仪 (RVA): Newport Scientific Pty 有限公司制造; JJ-1 型电动搅拌器, 85-2 型数显恒温磁力搅拌器: 金坛市荣华仪器制造有限公司制造。

1.2 试验方法

1.2.1 卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的制备

按质量分数 12% 奶粉和质量分数 6% 果聚糖 (牛蒡菊糖、长链菊糖和低聚果糖) 分散在去离子水中, 250 r/min、70 °C 搅拌 15 min。样品放在 (4 ± 1) °C 冰箱中 24 h, 备用。

质量分数 0.05% κ -卡拉胶在室温下溶解在去离子水中 5 min, 然后加热到 70 °C, 250 r/min 下搅拌 10 min。在 (4 ± 1) °C 冰箱中放置 24 h 后与牛奶-菊糖溶液混合, 70 °C、250 r/min 下搅拌 5 min。样品放在 (4 ± 1) °C 冰箱中 4 h, 备用。

1.2.2 样品的黏度分析 25 mL 样品置于铝罐中, 用旋转桨充分搅拌。最初以 960 r/min 搅拌 10 s, 然后减速到转速 160 r/min 至实验结束。RVA 初始温度为 50 °C 保持 1 min, 然后以 12 °C/min 提高到 95 °C, 在 95 °C 保持 2.5 min, 再以 12 °C/min 降至 50 °C 并保持 2 min。整个测定过程历时 13 min, 温度和转速由 Thermocline for windows 软件控制。

1.2.3 样品的流变分析 以剪切形变来测定材料性质的流变仪可以分为两类, 一种是应变可控型 (controlled strain), 另一种是应力可控型 (controlled stress)。应变可控型流变仪对低黏度材料在短时内具有较好的响应值。应力可控型流变仪通常为自然加载的力, 对材料形变比较敏感, 可测其屈服应力。应变和应力可控型流变仪均可以用于材料黏弹性行为的测定^[2]。测定前, 样品置于 4~5 °C 冰箱中 24 h。用 AR-G2 型流变仪测定样品的流变行为和黏弹性质。选用 40 mm 平行板, 间距

60 μm , (5 ± 1) °C 测定其流变行为和黏弹性质。在实验前, 预先平衡 15 min 以确保样品处于平衡状态。每次测试均要更换样品。

1) 流变行为

选用应力可控型 AR-G2 型流变仪, 平板-平板测量系统, 平板直径为 40 mm, 平板间距为 60 μm , 温度 5 °C, 剪切速率为 0.1~100 s^{-1} 扫描 60 s。实验数据用 AR-G2 软件的 Herschel - Bulkley 模型 (1) 式拟合。为了使实验数据与模型方程拟合, 需要预先计算屈服应力值。在此条件下, 可以先用 Casson 模型 (2) 式拟合实验数据以计算出屈服应力值 σ_0 。50 s^{-1} 的表观粘度可以由 (3) 式计算^[3-7]。

$$\sigma = \sigma_0 + \kappa \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\sigma^{0.5} = \sigma_0^{0.5} + \kappa \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

$$\eta^{50} = (\sigma_0 + \kappa 50^n) / 50 \quad (3)$$

式中, σ (Pa) 为剪切应力; $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) 为剪切速率; η_{50} 为 50 s^{-1} 的表观黏度; κ ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) 为黏稠系数; n 为流体行为指数; σ_0 (Pa) 为屈服应力。

2) 黏弹性质

选用 AR-G2 型流变仪, 平板-平板测量系统, 平板直径为 40 mm, 平板间距为 60 μm 。在 5 °C, 频率为 1 Hz 的条件下进行形变扫描以测定其线性黏弹区, 确定 1% 的形变为线性黏弹区范围内的形变值, 并用于频率扫描 ($f = 0.1 \sim 100$ Hz)。测定储能模量 (G') 和损失模量 (G'')^[8-10]。

1.2.4 统计分析 分析果聚糖的类型和 κ -卡拉胶的浓度对体系流变性质的影响。实验结果用 SPSS 统计软件进行方差分析和多重比较。

2 结果与分析

2.1 牛奶-菊糖混合体系

牛奶-菊糖样品冷却后, 在冰箱中储藏 24 h, 果聚糖质量分数为 2%、4% 和 6% 的样品表观上没有明显的变化。但是含质量分数 8% 和 10% 长链菊糖的样品中, 可以看到轻微的沉淀, 储藏 48 h 后, 沉淀明显增加。长链菊糖溶解能力比果寡糖要差, 并且在水或者牛奶中搅拌容易形成菊糖微晶体^[11]。Zimeri 和 Kokini 用光学显微镜观察发现, 在质量分数 5% 的长链菊糖水溶液中, 有一些菊糖结晶^[12]。这些结晶的形成可能是由于长链菊糖的不溶解性, 也可能是热水溶解后, 冷却时的再结晶。由于温度对菊糖溶解性的影响^[13], 在实验中含质量分数 8% 和 10% 长链菊糖的样品中出现的沉淀很可能是由于长链菊糖的再结晶机制。当菊糖溶液在适当的

温度(60~70 ℃)加热时,由于更高的动力能,聚合物链在溶液中的运动更活跃。因此,当冷却时,菊糖链之间的接触变得更容易,从而形成小菊糖结晶的聚集。起始的菊糖浓度和菊糖链的大小影响结晶和聚集的过程,从而影响沉淀的速率^[14]。长链菊糖溶解度低,因此它们结晶速度更快,在含质量分数8%和10%长链菊糖的样品中,可以观察到沉淀。实验选择果聚糖质量分数为6%进行后续实验。

2.2 卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的流变行为

材料的流变学分类主要在于承受剪切应力时的力学效应。当流体行为指数 $n=1$ 时,该物料称为牛顿流体,它在流动曲线上的表现形式是一条直线,所有属于这条直线的剪切应力 σ 和剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的数值比率是个常数,这就意味着黏度 η 并不受剪切速率变化的影响;当 $n<1$,称为假塑性流体,它的黏度随着剪切速率的升高而下降,表现出剪切稀化效应;当 $n>1$,称为胀流性流体,这种流体在一定的应力和剪切速率条件下表现出胀流流动特性,即只要剪切速率增大黏度就增大。

除此之外,还有一类特殊的流体称之为塑性流体,即它在受到剪切发生流动之前表现一定的屈服应力 σ_0 ,而一旦流动开始后,其特性与牛顿型流体完全相同。塑性、假塑性及胀流性流体都属于非牛顿流体。非牛顿流体力学是由流变学发展起来的研究非牛顿流体应力和应变的关系和非牛顿流体流动问题的分支学科。非牛顿流体是剪应力和剪切变形速率之间不满足线性关系的流体。非牛顿流体力学的研究始于1867年J.C. 麦克斯韦提出的线性黏弹性模型。这几种流体流动曲线如图1所示。

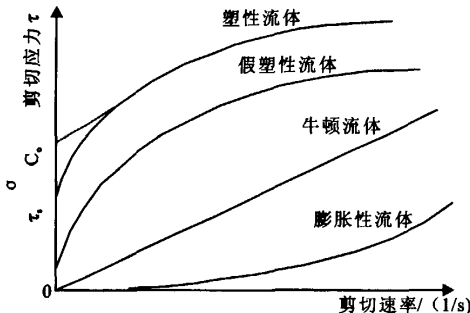
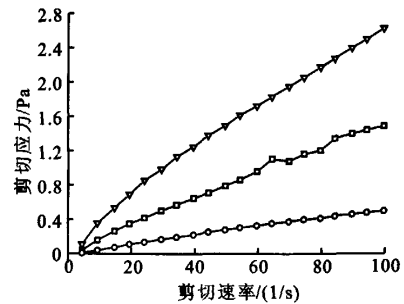


图1 几种流体的流动特性曲线

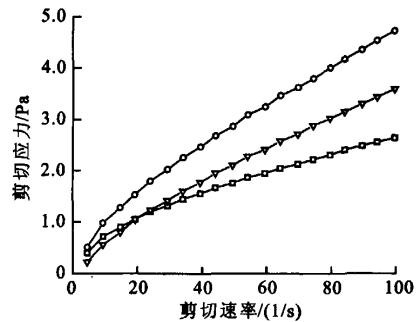
Fig.1 Flow curves of several kinds of fluid

卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的流体曲线表明其为具有屈服应力的非牛顿(假塑性)流体,如图2所示。屈服应力 σ_0 可以通过 $\dot{\gamma}$ 值外推得到。屈服应力 σ_0 值列在表1中。应该指出的是 σ_0 为负值没有任何物理意义,因此可以认为不存在屈服应力。实

验测得的体系流体曲线与 Herschel - Bulkley 模型拟合很好 ($R^2=0.92\sim 1.00$)。当流体行为指数 $n<1$ 时,可以用它来表示流体呈假塑性的程度。 n 值越低, κ 值越大,说明流体的假塑性越强。 n 值越靠近1,越接近牛顿流体。 n 与1之差,反映了材料非线性性质的强弱。和预料的一样,随着体系中卡拉胶的加入, n 值显著减小,说明增加卡拉胶,假塑性增强。这种现象一般可以简单描述为亲水胶体的长链分子相互交联而形成能将液体缠绕固定在内的三维连续式网络,并由此获得坚固严密的结构,以抵御外界压力而最终能阻止体系的流动。也就是说,食品胶通过分子链的交互作用形成三维网络,从而使水从流体转变成能脱模的“固体”。不加卡拉胶的体系,对比牛蒡菊糖、长链菊糖的加入, n 值降低更为明显, κ 值也增加更多,表观粘度 η_{50} 也增加最多,说明形成弱凝胶体系。加入质量分数0.05%的 κ -卡拉胶后,加入低聚果糖的体系中, n 值降低更为明显, κ 值也增加更多,表观粘度 η_{50} 也增加最多。说明牛蒡菊糖和长链菊糖没有与卡拉胶产生协同效应,产生了“负效应”,因此体系黏度降低比加入低聚果糖的体系要弱。



(a) 含6%的果聚糖、12%的脱脂奶粉



(b) 6%的果聚糖、0.05% κ -卡拉胶和12%的脱脂奶粉混合体系

牛蒡菊糖: □; 长链菊糖: ▽; 低聚果糖: ○

图2 卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的流体曲线

Fig.2 Flow curves of the κ -carrageenan - milk - inulin mixed system containing

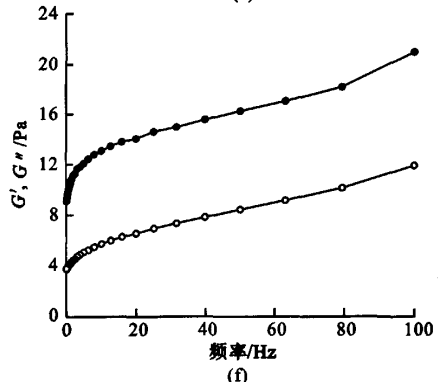
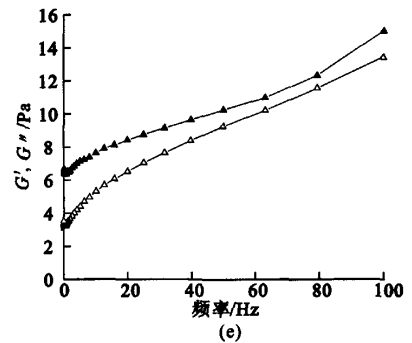
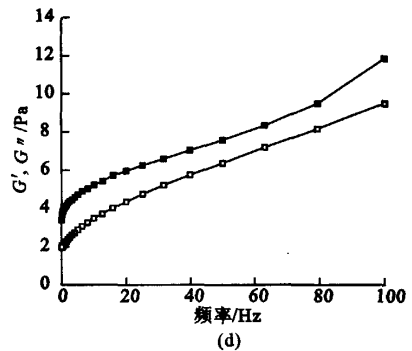
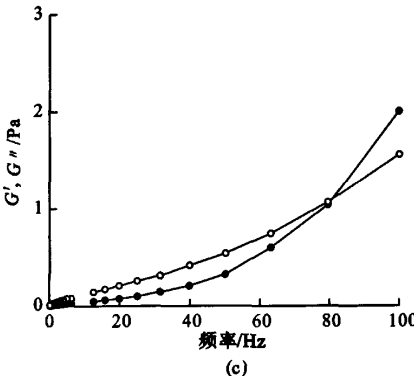
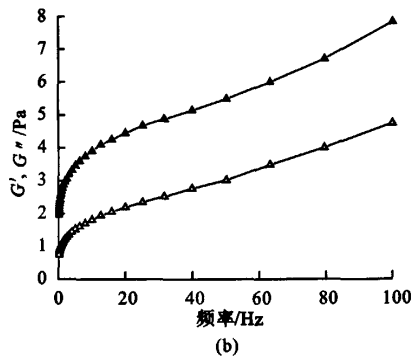
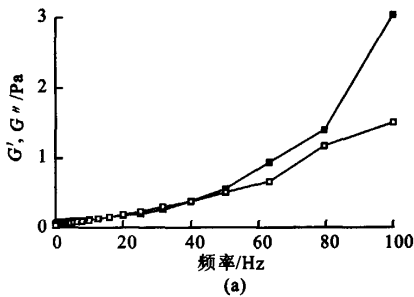
表 1 Herschel - Bulkley 模型拟合卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的流动曲线

Tab. 1 Herschel - Bulkley model fit of the κ-carrageenan-milk-inulin mixed system flow curves

κ-卡拉胶 质量分数/%	果聚糖 类型	黏稠系数 $\kappa / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	流体行为 指数 n	屈服应力 σ_0 / Pa	表观黏度 $\eta_{so} / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	R^2
0	L-INU	0.104 0	0.665 4	0.162 8	0.031 35	0.97
	INU	0.013 75	0.836 8	1.923×10^{-3}	0.007 3	1.00
	FOS	9.745×10^{-3}	0.843 7	1.687×10^{-3}	0.005 321	1.00
0.05	L-INU	0.352 8	0.542 0	0.449 7	0.067 80	0.96
	INU	0.213 4	0.614 4	0.095 53	0.049 13	0.98
	FOS	0.471 9	0.357 5	0.737 0	0.052 34	0.92

2.3 卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的黏弹性性质

物料具有的黏性和弹性性质为黏弹性。黏弹性有 3 个特点:第一,形变是部分能量消耗和能量贮存;第二,在一定的范围内,当去除应力,物料具有恢复原位的能力;第三,形变和形变速率与流变特性相关。所有物料都具有黏性和弹性,不同物料的黏弹性可以通过动态流变进行研究。如图 3 所示。



(a-c) 含 6% 的果聚糖、12% 的脱脂奶粉; (d-f) 6% 的果聚糖、0.05% κ-卡拉胶和 12% 的脱脂奶粉混合体系。牛蒡菊糖: □; 长链菊糖; △; 低聚果糖; ○。G' (涂黑的符号), G'' (空的符号)。

图 3 卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的黏弹性性质

Fig. 3 Mechanical spectra of G' and G'' for the κ-carrageenan - milk - inulin mixed system containing

图3为5℃下卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系凝胶储能模量(G')、损耗模量(G'')对振荡频率的变化趋势。采用在线性黏弹区的小变形振荡实验具有不破坏测试体系内部结构的优点,通过此种方法可以探讨测试体系各组分之间的相互作用关系。通过频率扫描分析看出,频率的变化对模量的影响很明显。 G' (储能模量)代表弹性部分, G'' (损耗模量)代表黏性部分,这是测定物体黏弹性的方法之一。由结果可以看出,体系的流变学性质随果聚糖的类型和卡拉胶的添加情况而变化。图3(b)、(d)、(e)和(f), $G'' < G'$,体系为典型的弱凝胶体系。可以看出,加入长链菊糖的体系均为弱凝胶体系。加入卡拉胶的体系,也均为弹性占优势的体系。图3(a)和(c)为未加入卡拉胶、体系中加入低聚果糖的体系,

在高频区, $G'' < G'$,体系为典型的弱凝胶体系;在低频区, $G'' > G'$,体系表现为流体特征。实验结果说明,果聚糖的类型也对体系的流动性产生影响。

3 结 语

1)牛奶-菊糖混合体系中,含有质量分数8%和10%长链菊糖的样品中,可以看到轻微的沉淀,这是由于长链菊糖在溶液中形成的菊糖结晶聚集所致。因此,实验选择质量分数6%的果聚糖添加到体系中。

2)对卡拉胶-牛奶-菊糖混合体系的流变研究表明,加入卡拉胶的体系,均显示为弱凝胶体系。加入果聚糖后,对体系的流变特征也产生了一定的影响。

参考文献(References):

- [1] MENG Fanling, LUO Liang, NING Hui, et al. Advances in the research of κ -carrageenan[J]. *Polymer Bulletin*, 2003 (5): 49-55.
- [2] Kapoor B, Bhattacharya M. Steady shear and transient properties of starch in dimethylsulfoxide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44: 217-231.
- [3] Holdsworth S D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products [J]. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1993, 71: 139-179.
- [4] Costell E, Carbonell E, Duran L. Rheological indices of fruit content in jams: effect of formulation on flow plasticity of sheared strawberry and peach jams[J]. *Journal of Texture Studies*, 1993, 24: 375-390.
- [5] Skriver A, Roemer H, Qvist K B. Rheological characterization of stirred yoghurt; viscometry [J]. *Journal of Texture Studies*, 1993, 24: 185-198.
- [6] Tarrega A, Costell E. Colour and consistency of semi-solid dairy desserts: Instrumental and sensory measurements [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78: 655-661.
- [7] Dongryel Y, Chion K, Byoungseung Y. Steady and dynamic shear rheology of rice starch-galactomannan mixtures[J]. *Starch/Stärke*, 2005, 57(7): 310-318.
- [8] Zimeri J E, Kokini J L. Rheological properties of inulin waxy maize starch systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52: 67-85.
- [9] Tárrega A, Vélez-Ruiz J F, Costell E. Influence of milk on the rheological behaviour of cross-linked waxy maize and tapioca starch dispersions[J]. *Food Research International*, 2005, 38: 759-768.
- [10] Tárrega A, Costell E. Effect of inulin addition on rheological and sensory properties of fat-free starch-based dairy desserts [J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16: 1104-1112.
- [11] Kaur N, Gupta A K. Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition[J]. *Journal of Bioscience*, 2002, 27: 703-714.
- [12] Zimeri J E, Kokini J L. Morphological characterization of the phase behavior of inulin waxy maize starch systems in high moisture environments [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52:225-236.
- [13] Kim Y, Faqih M N, Wang S S. Factors affecting gel formation of inulin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46: 135-145.
- [14] Bot A, Erle U, Vreeker R, et al. Influence of crystallisation conditions on the large deformation rheology of inulin gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18: 556-574.

(责任编辑:秦和平)