

文章编号: 1673-1689(2011)05-0675-04

用差示扫描量热法分析明胶品质

刘海英, 何磊, 过世东*
(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 通过对明胶凝胶强度和明胶相变时焓变值的测定, 研究明胶的凝胶强度与其相焓值的关系, 试图找出明胶品质与相变的内在联系。利用差示扫描量热法(DSC法)分别对5种明胶凝胶和溶液的相变参数进行测定, 结果表明: 降温时, 明胶溶液的焓变值与其凝胶强度间存在指数关系; 升温时, 明胶凝胶的焓变值与其凝胶强度存在指数关系; 溶化并降温时, 明胶凝胶的焓变值与相变起始温度存在线性关系, 与明胶凝胶强度存在极度显著的线性关系。结果表明, 利用差示扫描量热法测定明胶凝胶的相变焓值, 同样可以准确表征明胶的品质, 并且样品用量极小。

关键词: 明胶; 品质; 凝胶强度; 相变; 焓变值

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

A New Assay Method on Quality of Gelatin with Small Sample Size Using DSC

LIU Hai-ying, HE Lei, GUO Shi-dong*
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The relationship between the gelatin strength and the gelatin gel phase transition temperature, enthalpy change and enthalpy values were studied in this manuscript. Five gelatins with different gel strength were used as the research model and Differential Scanning Calorimetry (DSC) applied to determine the parameters of gel and gelatin solution. The result showed that there were relationship between gel strength and enthalpy values of gelatin solution during its temperature decreasing processing. The simultaneous relationships between gel strength and gel phase transition temperature, enthalpy values of gel during its temperature decreasing processing were found in the study. The results present here demonstrated that Differential Scanning Calorimetry (DSC) could be use as a novel method to determine the quality of gelatin.

Key words: gelatin, quality, gel strength, phase transition, enthalpy change values

由于明胶生产中原料和生产工艺的不同, 商品明胶的品质参差不齐。判断明胶品质的标准主要有粘度和凝胶强度。凝胶强度是明胶最主要的性

质, 以凝胶强度论价是国际上通行的方法^[1]。测定明胶凝胶强度的主要方法为 Bloom(勃朗姆)法, 由温赖特在 1977 年确定的^[2]。此方法明胶的用量大,

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: 江苏省自然基金项目(BK2009749)。

作者简介: 刘海英(1973-), 男, 河北玉田人, 工学博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事水产品加工及贮藏工程方面的研究。Email: liuhaiping@jiangnan.edu.cn

* 通信作者: 过世东(1953-), 男, 江苏无锡人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事动物科学方面的研究。

Email: guosd@jiangnan.edu.cn

不适合实验室研究的小样品量测量。

决定明胶凝胶强度的因素主要是明胶分子内肽链的 α 组分的含量。 α 组分质量分数高的明胶, 在形成凝胶时, 其形成的网状结构结构更紧密, 刚性更强。网状结构的紧密程度可以采用测定其凝胶强度确定。利用 DSC(差示扫描量热仪), 可以测定网状结构在形成和破坏时的焓变值, 而此焓变值的大小也可以表征网状结构的紧密程度或明胶肽链间的键合交联程度。因此, 在差示扫描量热法(DSC) 测定的焓变值和凝胶强度间可能存在某种内在联系。

作者利用差示扫描量热法(DSC) 分析明胶的相变参数, 探讨明胶品质与其相变参数之间的内在联系, 为实验室小样品量准确测定明胶品质提供新方法和新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

5 种不同凝胶强度明胶, 分别为 A(水分质量分数 16.10%)、B(水分质量分数 17.31%)、C(水分质量分数 17.53%)、D(水分质量分数 17.78%) 和 E(水分质量分数 16.41%): 购自衡水明胶厂。差示扫描量热仪: 美国 PE 公司; SPX-250 型生化培养箱: 上海跃进医疗器械厂; TA-XT2 质构测试仪: Stable Micro System, UK; Bloom 瓶: 自制。

1.2 实验方法

1.2.1 水分测定 采用 105℃恒重法^[3]。

1.2.2 明胶的凝胶强度的测定 本实验采用的 Bloom 法测定明胶的凝胶强度^[4]。明胶凝胶由质量分数为 6.67% 的明胶溶液置于冻力瓶中, 于 7℃下经 17 h 保温成熟而成^[3,5]。凝胶强度利用 TA * Xti 物性测定仪测定。测定条件: 采用 NO-P/0.5 型探头, 下压高度 4 mm, 下压速度 1 mm/s。测定以 Bloom * g 为单位, 重复 3 次。

1.2.3 明胶溶液的相变参数测定 配制 6.67% 的明胶溶液, 用移液枪移取约 15 μ L 至铝坩埚中, 精确记录其质量 m 。用差示扫描量热仪测定相变参数。温度扫描条件如下: 先从 50℃降温至 5℃, 然后在从 5℃升温至 50℃, 温度变化速率为 2.5℃/min, 以空铝坩埚作为参考。

1.2.4 明胶凝胶的相变参数测定 配制 6.67% 的明胶溶液, 用移液枪移取约 15 μ L 至铝坩埚中, 精确记录其质量 m 。将装有明胶溶液的坩埚存放在生化培养箱中(7℃) 16~18 h。用差示扫描量热仪测定相变参数。温度扫描条件如下: 先从 5℃升温至 50℃, 然后再从 50℃降温至 5℃, 温度变化速率为 2.5℃/min, 以空铝坩埚作为参考。

1.2.5 数据处理 进行实验均有 3 次平行, 利用 EXCEL(Microsoft) 进行数据统计与分析。

2 结果与分析

2.1 5 种明胶的凝胶强度

5 种明胶的凝胶强度测定结果见表 1。

表 1 不同明胶样品的凝胶强度

Tab.1 Gel strengths of the different gelatin samples

明胶	凝胶强度/ g
A	96.1 $\pm$ 1.0
B	121.8 $\pm$ 1.5
C	209.5 $\pm$ 5.3
D	239.9 $\pm$ 3.6
E	274.1 $\pm$ 6.9

注: 表中数据为 3 次重复试验平均值

2.2 明胶溶液相变时的参数变化

5 种明胶溶液, 分别为 A、B、C、D 和 E 所配制的 6.67% 的水溶液, 经过先降温, 后升温的温度变化, 所测得的参数见表 2。

表 2 不同明胶溶液的相变参数

Tab.2 Enthalpy values of the different gelatin solutions

明胶溶液	起始温度/℃	峰值温度/℃	终点温度/℃	焓变值/(J/g)
A 降温	23.82 $\pm$ 2.46	18.31 $\pm$ 0.34	9.76 $\pm$ 0.87	5.64 $\pm$ 1.53
A 升温	12.82 $\pm$ 3.19	16.87 $\pm$ 0.95	22.89 $\pm$ 1.24	18.89 $\pm$ 2.96
B 降温	24.14 $\pm$ 2.84	18.93 $\pm$ 0.57	9.96 $\pm$ 1.65	6.68 $\pm$ 1.07
B 升温	12.43 $\pm$ 2.56	17.52 $\pm$ 0.46	23.14 $\pm$ 1.98	25.38 $\pm$ 5.34
C 降温	22.76 $\pm$ 2.75	17.28 $\pm$ 1.15	11.47 $\pm$ 2.34	8.45 $\pm$ 1.63
C 升温	11.66 $\pm$ 1.83	17.63 $\pm$ 0.82	23.46 $\pm$ 2.21	26.07 $\pm$ 3.01
D 降温	23.97 $\pm$ 2.16	17.82 $\pm$ 1.24	11.28 $\pm$ 0.42	11.94 $\pm$ 0.91
D 升温	13.15 $\pm$ 2.82	17.97 $\pm$ 1.05	23.74 $\pm$ 0.98	31.02 $\pm$ 7.26
E 降温	23.46 $\pm$ 1.95	19.53 $\pm$ 0.76	12.64 $\pm$ 1.46	19.93 $\pm$ 0.72
E 升温	13.48 $\pm$ 2.08	18.05 $\pm$ 0.94	26.42 $\pm$ 1.16	44.02 $\pm$ 4.74

注: 表中数据为 3 次独立重复试验平均值。

明胶溶液降温时的相变焓值与凝胶强度见图 1。

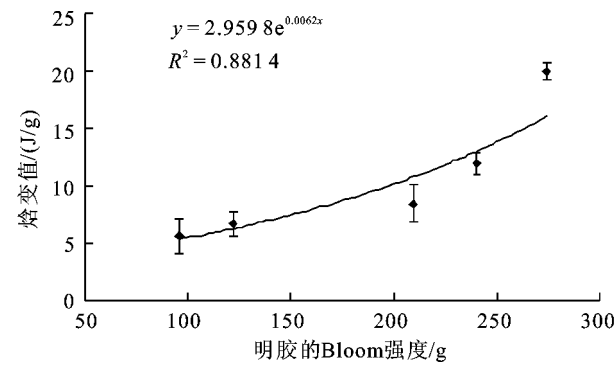


图 1 明胶溶液降温时的相变焓值与凝胶强度关系
Fig. 1 Relationship between enthalpy values and gel strength of gelatin solution during temperature decreasing

如图 1 所示,降温时明胶溶液焓变值随着凝胶强度的增大而逐渐升高,两者之间成指数关系式为:

$$y = 2.9598e^{0.0062x}$$
$$R^2 = 0.8814, F = 22.8326, P = 0.0174$$

式中 y 为明胶溶液相变焓值,单位为 J/g; x 为凝胶强度,单位为 Bloom。

方差分析结果表明回归方程为显著。

2.3 明胶凝胶相变参数测定

5 种明胶溶液,分别为 A、B、C、D 和 E 所配制的 6.67% 的水溶液,7℃下 17 h 保温成熟后,先经升温,再经降温过程,测定参数见表 3。

表 3 不同明胶凝胶的相变参数

Tab. 3 Enthalpy values of different gelatin gels

明胶溶液	起始温度/℃	峰值温度/℃	终点温度/℃	焓变值/(J/g)
A 升温	13.24±3.29	20.58±0.79	24.22±1.86	21.57±2.78
A 降温	25.62±2.96	18.39±0.44	9.08±0.95	20.41±1.69
B 升温	15.41±1.85	22.56±1.42	25.89±1.73	26.75±2.07
B 降温	24.83±3.41	18.93±1.30	11.17±1.15	25.24±1.64
C 升温	17.89±1.72	25.31±0.54	28.96±0.94	30.79±1.96
C 降温	24.17±2.68	19.15±1.50	15.32±1.32	28.95±1.95
D 升温	18.97±2.06	26.06±1.36	30.08±1.78	36.86±3.22
D 降温	23.68±2.46	20.84±1.23	16.62±1.44	30.59±1.67
E 升温	18.16±1.72	26.48±1.44	31.12±2.68	74.67±2.71
E 降温	22.47±1.93	21.37±0.81	17.18±1.72	31.69±1.52

注:表中数据为 3 次独立重复试验平均值。

2.3.1 升温过程 升温过程中,明胶凝胶相变的焓值和明胶凝胶强度的变化关系见图 2。

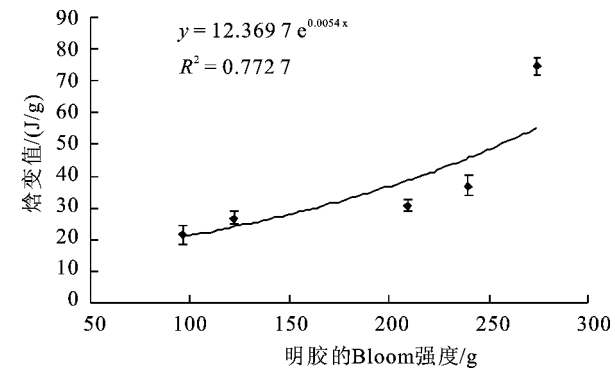


图 2 明胶凝胶升温时焓变值与凝胶强度关系
Fig. 2 Relationship between enthalpy values and gel strength of gelatin gel during temperature increasing

由图 2 可以看出,升温时明胶凝胶焓值随着凝胶强度的增大而逐渐升高,两者之间成指数关系。

$$y = 12.3697e^{0.0054x}$$
$$R^2 = 0.7727, F = 10.2374, P = 0.0493$$

式中 y 为明胶凝胶相变焓值,单位为 J/g; x 为凝胶强度,单位为 Bloom。

方差分析结果表明回归方程为显著。

2.3.2 降温过程 起始温度是明胶相变的一个重要参数,降温时,明胶凝胶相变的起始温度和明胶焓值的变化关系见图 3。

由图 3 可以看出,降温时明胶凝胶的起始温度随焓值的升高而降低,两者之间成线性关系。

$$y = -3.6043x + 114.43$$
$$R^2 = 0.8706, F = 20.19, P = 0.0206$$

式中 y 为明胶凝胶相变焓值,单位为 J/g; x 为降温

时明胶凝胶相变起始温度, 单位为℃。

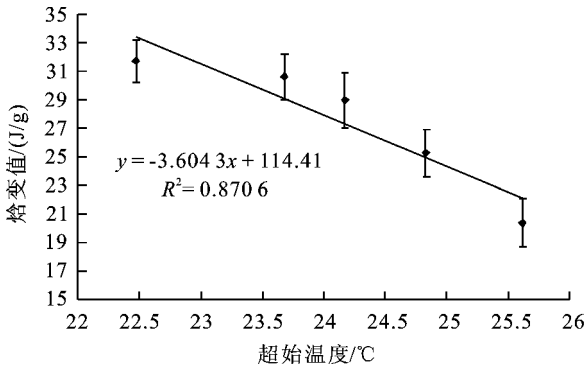


图 3 明胶凝胶降温时明胶凝胶起始温度与焓值关系
Fig. 3 Relationship between enthalpy values and onset temperature of gelatin gel during temperature decreasing

焓值是明胶相变的一个重要参数, 降温时, 明胶凝胶相变的焓值和明胶凝胶强度的变化关系见图 4。

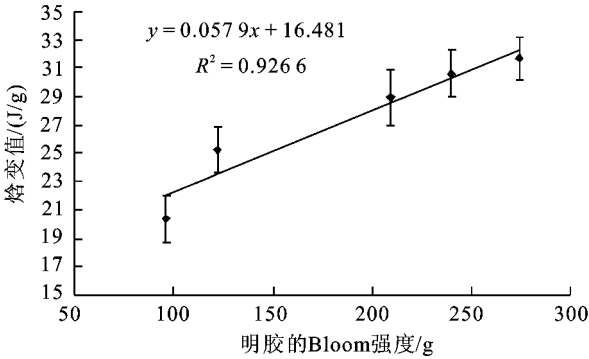


图 4 明胶凝胶降温时明胶凝胶焓变值与凝胶强度关系
Fig. 4 Relationship between enthalpy values and gel strengths of gelatin gel during temperature increasing

由图 4 可以看出, 降温时明胶凝胶焓值随着凝胶强度的增加而升高, 两者之间呈一个线性关系。

$$y = 0.579x + 16.481$$
$$R^2 = 0.9266, F = 37.98, P = 0.0086$$

式中 y 为明胶凝胶相变焓值, 单位为 J/g; x 为凝胶强度, 单位为 Bloom。

方差分析结果表明回归方程为极度显著。

3 结 语

作者探讨了明胶凝胶强度和其焓值的关联。结果表明: 降温时, 明胶溶液的焓值与其凝胶强度间存在指数关系; 升温时, 明胶凝胶的焓值与其凝胶强度存在指数关系; 溶化并降温时, 明胶凝胶的焓值与相变起始温度存在线性关系, 与明胶凝胶强度存在极度显著的线性关系。明胶凝胶在融化并降温过程中, 其焓变值与明胶凝胶强度存在极度显著的线性关系。

明胶凝胶与焓值的关系测定准确, 还表明经保温成熟后的明胶凝胶性质稳定, 键位结合紧密, 故测定结果稳定。作者研究的结果表明, 利用 DSC 法测定明胶凝胶的相变焓值, 同样可以准确表征明胶的品质, 并且样品用量小, 适于实验室研究使用。

参考文献(References):

[1] A G 沃德, A 考茨, 明胶的科学与工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1982.

[2] Rajeev Bhat, Karim A A. Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin[J]. **Food Chemistry**, 2008, 08(39): 1160- 1164.

[3] 张水华. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.

[4] 王师俊. 关于明胶冻力的测定[J]. 明胶科学与技术, 1998, 18(2): 100- 101.

WANG Shi-jun. Study on assay method of the gel strength of gelatin[J]. **The Science and Technology of Gelatin**, 1998, 18(2): 100- 101. (in Chinese)

[5] 刘小玲, 许时婴. 鸡骨明胶的凝胶特性[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(3): 122- 126.

LIU Xiao-ling, XU Shi-ying. Study on viscosity and gelling properties of chicken bone ggelatin[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006, 25(3): 122- 126. (in Chinese)

[6] Choa S M, Gub Y S, Kima S B. Extracting optimization and physical properties of yellow fin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin compared to mammalian gelatins[J]. **Food Hydrocolloids**, 2005, 19: 221- 229.