

高酰基结冷胶凝胶特性的研究

于晓博¹, 李保国^{*1}, 王慧荣², 万剑啸²

(1. 上海理工大学 食品科学与工程研究所, 上海 200093; 2. 上海市健康食品科技研究所, 上海 201802)

摘要: 研究了高酰基结冷胶溶液的凝胶特性并对其凝胶机理进行了分析, 通过对高酰基结冷胶在不同浓度、温度、pH 值和 Ca^{2+} 盐条件下流变特性和凝胶强度的实验研究, 结果表明: 胶体浓度、温度、游离的二价阳离子含量以及 pH 值的差异都会对高酰基结冷胶的粘度和凝胶强度产生影响。对高酰基结冷胶作用力的初步考察结果表明: 疏水作用、氢键作用、静电作用在形成凝胶的过程中均起关键作用, 疏水作用影响最大。

关键词: 高酰基结冷胶; 凝胶; 流变特性; 凝胶机理

中图分类号: Q 538 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)08-0849-04

Research on Properties of High-Acyl Gellan Gum

YU Xiao-bo¹, Li Bao-guo^{*1}, WANG Hui-rong², WAN Jian-xiao²

(1. Institute of Food Science & Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093; 2. Shanghai JAYI Food Institute, Shanghai 201802, China)

Abstract: The rheological and gelling strength of high-acyl gellan gum at different concentration, temperature, pH and different calcium were carefully investigated in this manuscript, studied. High-acyl gellan gum was to investigate the gelling properties and gelling mechanism. The results showed that the different concentration, temperature, pH and calcium can affect the viscosity and gelatin strength of high-acyl gellan gum. Hydrogen bond, electrostatic force and hydrophobic interaction are the vital factors to the formation of high-acyl gellan gum, among them, it was believed that hydrophobic interaction play most importance.

Key words: high-acyl gellan gum; gel; rheological properties; gelling mechanism

结冷胶是继黄原胶之后美国 Kelco 公司于 20 世纪 80 年代开发的新一代微生物多糖, 它是在有氧条件下由少动鞘脂单胞菌 (*Sphingomonas paucimobilis*) 产生的^[1]。不管在溶胶还是凝胶状态下, 结冷胶都能呈现出优越的流变特性和功能特性。结冷胶安全无毒, 具有低浓度、高效果、热稳定、纯透明、可再生, 易被修饰和在可控制条件下生产等独特的理化性质, 集增稠剂, 悬浮及乳化稳定

性等功能于一体, 是目前性能最为优越的生物胶之一, 在诸多领域有着广泛的应用^[2]。结冷胶按照分子主链上酰基含量的不同, 分为高酰基结冷胶和低酰基结冷胶。目前, 国内外侧重对低酰基结冷胶特性及其应用研究, 对高酰基结冷胶的特性研究较少。Noda 等^[3]通过原子力显微镜对高酰基结冷胶的凝胶机理进行了探讨。孟岳成等^[4]人综述了高酰基结冷胶的结构、凝胶机理及其特性, 并对其应

收稿日期: 2011-10-09

基金项目: 上海市农业成果转化项目(09dz1912500); 上海市重点学科建设项目(S30503)。

*通信作者: 李保国(1961-), 男, 河南济源人, 工学博士, 教授, 主要从事食品冷却与保鲜新技术研究。E-mail: lbaoguo@126.com

用前景做了探讨。作者研究了高酰基结冷胶的流变特性和凝胶强度,得到了高酰基结冷胶粘度和凝胶强度的影响因素并初步探讨了凝胶机理,为高酰基结冷胶工业应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高酰基结冷胶:上海健鹰食品研究所提供;尿素、十二烷基磺酸钠(SDS)、氯化钠、乳酸钙、氯化钙、柠檬酸钙、柠檬酸钠等试剂均为分析纯试剂。

TMS-PRO 质构仪:美国 FTC 公司产品;90-1 型强力磁力搅拌器:杭州仪表电机有限公司产品;NDJ-1 旋转式粘度计:上海天平仪器厂产品。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液的配制 准确称取一定量的高酰基结冷胶,溶解于 70 °C 蒸馏水中,放在加热磁力搅拌器上至高酰基结冷胶完全溶解,再冷却至 25 °C。

1.2.2 凝胶性能测定 分别在转速为 6, 12 r/min 下把 2 号转子放进待测的高酰基结冷胶溶液中,溶液的液面没过转子,溶液在 25 °C 条件下,测定溶液的粘度值。

1.2.3 凝胶强度测定 准确称取一定量的高酰基结冷胶,溶解于 70 °C 蒸馏水中,磁力搅拌器搅拌至完全溶解,分别加入一定质量浓度的盐离子和十二烷基磺酸钠、氯化钠、尿素,混匀,迅速冷却,静置 2 h 后,利用质构仪测定凝胶强度。

2 结果与分析

2.1 高酰基结冷胶质量浓度与其粘度和凝胶强度的关系

图 1 为高酰基结冷胶质量浓度范围在 0.04~0.1 g/dL 时,其粘度变化曲线。由图 1 可以看出,当高酰基结冷胶质量浓度为 0.04~0.08 g/dL 时,粘度曲线上升较缓,当质量浓度大于 0.08 g/dL 时,随着质量浓度的增加,其粘度显著增加。这可能是由于质量浓度较低时分子链间的交互作用较弱的原因。

图 2 为质量浓度在 0.1~0.6 g/dL 范围时,高酰基结冷胶的凝胶强度变化曲线。由图 2 可看出,随着高酰基结冷胶浓度从 0.1 g/dL 升高到 0.3 g/dL,凝胶强度缓慢升高,实验发现质量浓度在 0.2

g/dL 时形成凝胶,可达到高酰基结冷胶加阳离子形成凝胶的效果。当质量浓度超过 0.3 g/dL 后,随着质量浓度的增加,凝胶强度成快速上升趋势,这可能是由于当质量浓度升高时形成凝胶网络节点数增多、结构致密,所以凝胶强度增大。

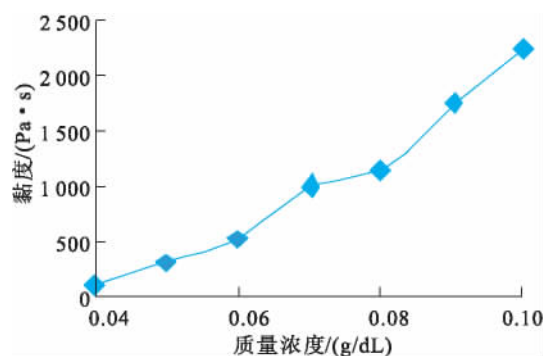


图 1 低质量浓度对高酰基结冷胶黏度的影响

Fig. 1 Effect of low HA gellan gum concentration on viscosity

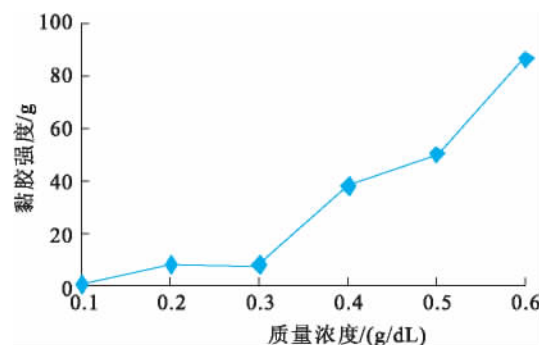


图 2 高质量浓度对高酰基结冷胶凝胶强度的影响

Fig. 2 Effect of high HA gellan gum concentration on gel strength

2.2 温度对高酰基结冷胶黏度的影响

图 3 为高酰基结冷胶(HA)和高酰基结冷胶(HA)与低酰基结冷胶(LA)复配质量比为 1:2, 1:1, 2:1 时其粘度与温度的关系。

由图 3 所示,随着温度的降低复配胶的黏度增大,但高酰基结冷胶黏度增大显著高于复配胶。高酰基结冷胶黏度受温度的影响比低酰基结冷胶大。结冷胶酰基含量不同,溶液凝胶转变特性亦不同,酰基含量越高,对温度越敏感^[5]。根据结冷胶的凝胶机理,在高酰基结冷胶聚合物中,乙酰基位于双螺旋结构的边缘,对非结合的双螺旋结构没有空间位阻效应,但当双螺旋结构聚集时,乙酰基有一定的影响。甘油酰基位于双螺旋结构的内部,当羧基

旋转形成二聚体时,通过改变离子键特性以减小空间位阻,因此高酰基结冷胶凝胶呈现出弱凝胶特性^[6-8]。

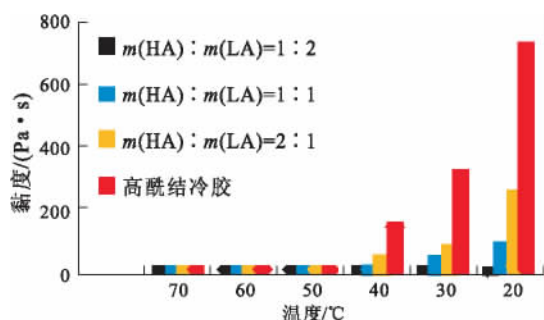


图3 温度变化对结冷胶黏度的影响

Fig. 3 Effect of temperature on viscosity of HA gellan gum solution

2.3 pH对高酰基结冷胶黏度的影响

图4为通过添加柠檬酸,改变pH值,测得的高酰基结冷胶的黏度变化。由图4可知,高酰基结冷胶在酸性条件下,其黏度显著高于复配胶,而且随着pH值降低,其黏度呈下降趋势,这与低酰基结冷胶相反^[4]。高酰基与低酰基的复配胶,在酸性条件下黏度相对较低,pH变化对其黏度影响不大,而高酰基结冷胶相对于复配胶,随着pH的降低,其凝胶强度显著减小,表明高酰基结冷胶受pH变化影响较大。据文献报道低酰基结冷胶在pH为2~10范围内是稳定的,比其他胶pH稳定范围要多^[9]。由图4还可看出,要使高酰基结冷胶对pH变化保持稳定,可通过高酰基与低酰基结冷胶进行复配来实验。程小华等人对高酰基结冷胶加酸进行了微观结构的观察得出加酸改变pH值会对结冷胶的微观结构产生影响,这可能是由于pH改变了结冷胶链的阴离子特性引起的^[5]。

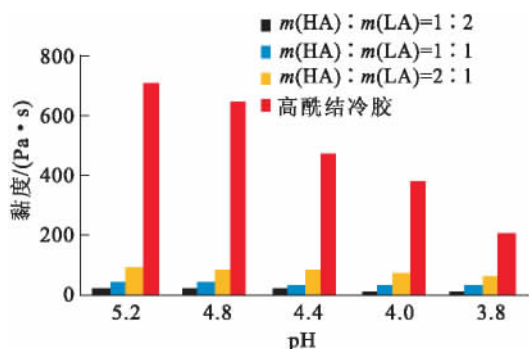


图4 pH对高酰基结冷胶黏度的影响

Fig. 4 Effect of pH on viscosity of HA gellan gum solution

2.4 不同钙盐对高酰基结冷胶凝胶强度的影响

图5为通过加入不同质量浓度氯化钙、柠檬酸钙、乳酸钙测定高酰基结冷胶凝胶强度的变化。由图5可知,不同钙盐对高酰基结冷胶的凝胶强度影响不同,随着氯化钙质量浓度的升高,高酰基结冷胶凝胶强度增大,但柠檬酸钙和乳酸钙在试验所加入浓度范围内,对凝胶强度没有影响,这可能是由于柠檬酸钙和乳酸钙微溶于水的原因,导致游离的钙离子含量少,从而影响到高酰基结冷胶凝胶效果。高酰基结冷胶对二价阳离子非常敏感^[10-11],但二价阳离子应处于游离状态才会发挥功效。

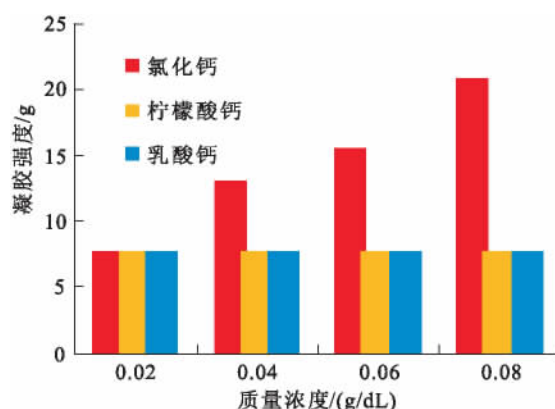


图5 钙盐对高酰基结冷胶凝胶强度的影响

Fig. 5 Effect of different calcium on gel strength of HA gellan gum solution

2.5 十二烷基磺酸钠,氯化钠,尿素对高酰基结冷胶凝胶强度的影响

图6为通过加入十二烷基磺酸钠、氯化钠、尿素测定高酰基结冷胶凝胶强度的变化。

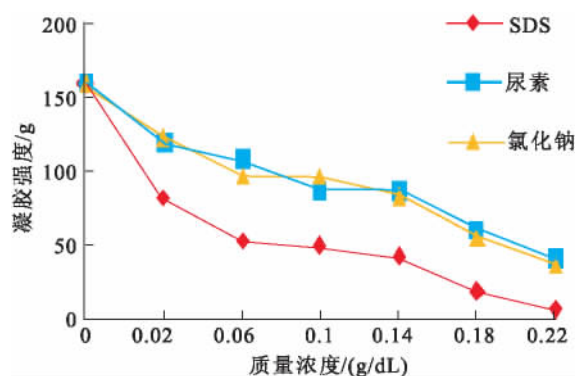


图6 SDS,氯化钠,尿素对凝胶强度的影响

Fig. 6 Effect of SDS, NaCl, urea on gel strength of HA gellan gum solution

由图6可知随着SDS、氯化钠、尿素质量浓度

的上升,高酰基结冷胶的凝胶强度逐渐下降,氯化钠的加入可以降低静电作用,尿素干扰氢键作用,SDS 减低疏水作用^[12]。通过加入 3 种物质分析说明疏水作用,氢键作用,静电作用在高酰基结冷胶形成凝胶的过程中均起到了关键作用,而且 3 个力缺一不可。SDS,尿素,氯化钠都会使高酰基结冷胶凝胶强度有缓慢的下降趋势,SDS 对凝胶强度影响最显著,当 SDS 加入达到 0.22 g/dL 时,高酰基结冷胶的凝胶强度很小,说明疏水作用对其影响最大,静电与氢键作用都会对其产生影响。

3 结 语

结冷胶作为开发的新一代微生物多糖生物胶,其低酰基结冷胶已得到较广泛应用,但对于高酰基结冷胶,由于其凝胶特性研究较少,应用受到局限。作者对高酰基结冷胶在不同浓度、温度、pH 值

以及钙盐条件下,其凝胶特性进行了研究,得到如下结论:

1) 高酰基结冷胶随着质量浓度的增大黏度增加,在较低质量浓度 0.2 g/dL 时可成溶胶状态,可达到与加阳离子形成凝胶的相同效果;

2) 高酰基结冷胶比低酰基结冷胶受温度的影响大,酰基含量越高对温度越敏感;

3) 高酰基结冷胶在酸性条件下随着 pH 下降黏度呈下降趋势,相对于高酰基与低酰基复配胶,受 pH 变化对凝胶强度影响显著;处于游离状态的二价阳离子对高酰基结冷胶凝胶强度有显著影响;

4) 对高酰基结冷胶分子作用力的初步考察结果表明,疏水作用,静电作用,氢键作用在高酰基结冷胶形成凝胶的过程中均起到关键作用,疏水作用对其影响最为显著,通过分析高酰基结冷胶的凝胶特性,以期在实际应用提供理论指导。

参考文献(References):

- [1] Kelvin K T, Derek R Haisman, Harjinder Singh. Characterisation of a high-acyl gellan polysaccharide using light scattering and rheological techniques[J]. **Food Hydrocolloids**, 2006,20(2): 176-183.
- [2] 成 坚,刘晓艳,翟沂笑. 结冷胶 LT100 流变学特性的研究[J]. **食品科技**,2006,31(9):164-167.
CHENG Jian,LIU Xiao-yan, XUAN Yi-xiao. Study on the rheological properties of kelcogel LT100[J]. **Food Science and Technology**,2006,31(9):164-167. (in Chinese)
- [3] Noda S, Funami T, Nakauma M, et al. Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. 1. Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium[J]. **Food Hydrocolloids**, 2008, 22(6): 1148-1159.
- [4] 孟岳成,邱 蓉. 高酰基结冷胶(HA)特性的研究进展[J]. **中国食品添加剂**,2008,(3):45-49.
MENG Yue-cheng, Qiu Rong. A review of research on properties of high acyl-gellan gum[J]. **China Food Additives**, 2008,(3):45-49. (in Chinese)
- [5] 孟岳成,卢 晶,江一菲,等. 结冷胶的溶胶和凝胶特性研究及结构初步分析[J]. **食品科学**,2010,21(13):65-68.
MENG Yue-cheng,LU Jing,JIANG Yi-fei,et al. Sol and Gel Properties of High-acyl Gellan Gum and Its Structure Analysis[J]. **Food Science**,2010,21(13):65-68. (in Chinese)
- [6] 吴立军,刘 晔. 影响结冷胶水溶液流变特性的因素[J]. **冷饮与速冻食品工业**,2005,11(3):9-15.
WU Li-jun,LIU Ye. Factors affecting rheological property of gellan gum aqueous solution[J]. **Beverage & Fast Frozen Food Industry**,2005,11(3):9-15. (in Chinese)
- [7] Noda S, Funamia T, Nakauma M. Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. Gellan gum with various acyl contents in the presence and absence of potassium [J]. **Food Hydrocolloids**, 2007: 1-12.
- [8] Huang Y Q, Cavinato A G, Tang J M, et al. Characterization of sol gel transitions of food hydrocolloids with near infrared spectroscopy [J]. **LWT**, 2007, 40: 1018-1026.
- [9] 文 一,赵国华. 一种新型微生物胞外多糖-结冷胶[J]. **中国食品添加剂**,2003(3):49-52.
WEN Yi, ZHAO Guo-hua. The novelty microbial exocellular polysaccharide-gellan gum[J]. **China Food Additives**,2003 (3):49-52. (in Chinese)
- [10] Juming Tang, Marvin A Tung, Yanyin Zeng. Compressor, strength and deformation of gellan gels formed with mono and divalent cations[J]. **Carbohydrate Polymers**,1996,29(1):11-16.
- [11] 李 璠,朱家璧. 新型高分子材料结冷胶的性质和应用[J]. **中国药学**, 2007, 16(9): 1-3.
LI Fan,ZHU Jia-bi. Property and Application of novel polysaccharide gellan gum[J]. **China Pharmaceutical**,2007,16(9):1-3. (in Chinese)
- [12] 胡国华. 复合食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2006.