

黄原胶体系的流变性及其对糖和盐的影响

麻建国

E. Dickinson M. J. W. Povey

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

(利兹大学食品科学系, 英国 LS2 9JT)

摘要 报道了对黄原胶水溶液以及以黄原胶水溶液为水相的 20% (O/W 体积分数) 乳状液在 30°C 的流变学性质的研究。实验中通过振荡和蠕变测试考察了从 0.05% ~ 0.5% 系列质量分数的黄原胶溶液和乳状液的流变学性质以及 0.5 mol/L NaCl 和质量分数 10% 的蔗糖对这些体系的影响。发现, 随着黄原胶质量分数的增加, 体系逐渐表现固态的反应, 这表明大分子交联或其它方式的缔合逐渐提高了体系结构化的程度。蔗糖的存在在一定程度上增强了大分子的这种功能作用, 而 NaCl 的引入则明显降低了大分子的这种影响, 并且 NaCl 的这种影响对黄原胶质量分数较高的体系更加明显。乳状液体系的测定结果与水相的情况一致。

关键词 黄原胶; 乳状液稳定性; 流变性; 振荡; 蠕变

中图分类号 TS201.7

0 引言

在食品体系中, 黄原胶作为稳定剂或增稠剂常被添加在水溶液介质中以改善包括 O/W 乳状液的体系的稳定性和最终产品的质构与口感。因为这种多糖几乎不具表面活性, 所以被归类于非吸附性大分子, 认为其主要功用是通过与水分子或介质中的其它组分的相互作用, 或通过黄原胶分子间链的有序缔合或交联形成弱凝胶结构以改变体系的流变性和质构。食品中常见的 O/W 乳状液中, 连续相水溶液的流变学性质极大地影响了分散相油珠间的相互作用, 对体系的贮藏稳定性(如絮凝、分层和凝结等现象)有显著影响。因此, 研究黄原胶体系的流变性, 有助于深入认识由黄原胶赋予的 O/W 乳状液的稳定性, 正确指导加工过程和评定产品品质。另外, 糖和盐类或者是作为微生物抑制剂, 或者是作为调味配料总是存在于食品体系中, 它们通过与黄原胶分子的直接或间接的相互作用影响后者在水溶液中的表现, 从而改变体系的流变学性质和贮藏稳定性。因此研究这些小分子食品添加剂的影响, 对理解黄原胶在这类体系中的行为和指导其应用, 有着重要的理论和实用的意义。

1 器材与方法

1.1 主要试剂

Tween 20, 蔗糖和 NaCl(均为分析纯), 购自 Sigma; 食用纯葵花籽油购自 Morrison 超

市(英格兰);黄原胶(kelzan xanthan S F850414)由 Kelco 公司(San Diego, 美国)提供;所有样品配制均使用双蒸水。

1.2 主要仪器

Bohlin CS 流变仪; MasterSizer S2.01 粒度测定仪; Shields Model S-500 高压均质器

1.3 样品配制和实验

浓度 2 mol/L NaCl 溶液和 50% (质量分数, 下同) 蔗糖溶液分别在室温下搅拌而成并保存备用。室温下搅拌 24 h 制得 0.8% (质量分数, 下同) 黄原胶溶液。在测定流变性前 24 h 按比例混合该溶液和蔗糖或食盐溶液以制得最终样品。样品在测定前置入超声波浴去除气泡。乳状液的配制是通过预先在混合器中混合定量的 Tween 20 水溶液和葵花籽油, 然后均质制得 40% (体积分数, 下同) O/W 乳状液, 平均(体积/表面积)直径 $d_{32} = 0.54 \mu\text{m}$, 数周内样品粒度数值稳定。把样品分成几份并分别用双蒸水、黄原胶溶液和/或 NaCl 溶液稀释到油相体积分数为 20% 和 Tween 20 在水相中含量为 2% (质量分数), 及所需要的黄原胶和 NaCl 含量。配好的样品在室温下静置过夜。在测定其流变性前轻轻地摇匀并除去气泡。

流变学测定选用 Bohlin CS 流变仪的 C14 圆筒体系(内柱外径 14 mm, 外筒内径 15.4 mm)。装约 2 ml 样品于筒内, 并置入锥形底的实心内柱, 样品表面用少量二甲基聚硅氧烷覆盖以防止实验中水分蒸发。测定温度控制在 $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。黄原胶溶液的测定选用振荡测试, 应变水平选定 0.1, 频率范围 0.01 ~ 10 Hz; 乳状液的测定用蠕变程序, 应力采用 0.25 Pa。不含黄原胶的样品的蠕变和恢复时间分别取 1 500 s 和 2 000 s; 含 0.2% 黄原胶的样品分别用 2 000 s 和 2 500 s, 而含 0.4% 黄原胶的样品则分别选用 2 800 s 和 3 000 s。

2 结果与讨论

在一定的外力条件下(包括力的大小和作用时间等)食品体系可能发生两可的粘弹性。若固定施加外力的条件, 则体系的流变性质取决于体系的反应是以固体的弹性为主还是以液体的粘性为主^[1]。这些性质决定了产品的质构以及胶体的稳定性。从产品品质和消费角度考虑, 过高的弹性对软饮料和涂抹汁等流体态食品体系是不适宜的。但足够高的弹性可赋予乳状液体系满意的贮藏稳定性^[2]。为了鉴定体系的粘弹特性, 作者分别对水相和乳状液进行了测定。

2.1 水相溶液的流变性

2.1.1 黄原胶质量分数的影响 超过一定质量分数的黄原胶水溶液在室温下对外加应力显示‘弱凝胶’反应^[3]。这可能源于大分子主链依次相靠的较弱的缔合。这赋予含有黄原胶的体系以不同的流变学性质和物理功能表现^[4]。

图 1 为这些体系的动力粘度数值随振荡频率的变化情况。黄原胶质量分数在 0.1% 以下时, 粘度数值与频率的关联不大; 高于 0.1%, 粘度数值越来越依赖于振荡频

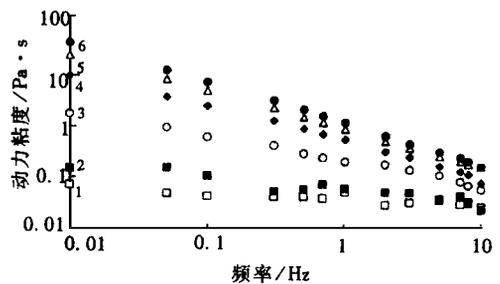


图 1 $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 时不同质量分数黄原胶溶液的动力粘度与振荡频率的关系

1 0.05% 黄原胶; 2 0.1% 黄原胶; 3 0.2% 黄原胶;
4 0.3% 黄原胶; 5 0.4% 黄原胶; 6 0.5% 黄原胶

率;当质量分数超过 0.3%,低频区内的粘度数值随质量分数的变化显著。图 2 和图 3 表示了这些体系的‘粘弹模量’与振荡频率的关系。图 2 中所有 3 个样品(0.05%, 0.1% 和 0.2% 黄原胶)的‘贮能模量’ G' 的数值在低频区均小于‘损耗模量’ G'' , 这种情况到了高频区才倒转过来。图 3 表示的是更高质量分数的黄原胶样品的实验结果。与图 2 相比,图 3 体系显示了更强的固态性质。如 0.3% 黄原胶的样品, G' 的数值在比 0.2% 黄原胶的样品更低的频率时即已逼近 G'' 的数值;频率越过 0.2 Hz 后, $G' > G''$ 。当黄原胶质量分数超过 0.4%, 体系基本呈现‘固态’的反应,在所用的频率范围内, G' 的数值尽管在很低的频率区(如低于 0.05 Hz)与 G'' 相差不大,但前者始终大于后者。至于 0.5% 黄原胶的体系, G' 的数值在所用频率区内均大于 G'' 。

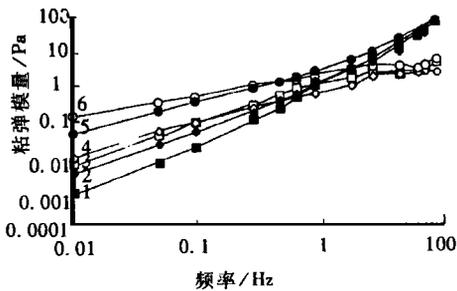


图 2 (30.0 ± 0.5) 时不同质量分数黄原胶溶液的粘弹模量与振荡频率的关系(a)
1 0.05% 黄原胶的 G' ; 2 0.1% 黄原胶的 G' ; 3 0.05% 黄原胶的 G'' ; 4 0.1% 黄原胶的 G'' ; 5 0.2% 黄原胶的 G' ; 6 0.2% 黄原胶的 G''

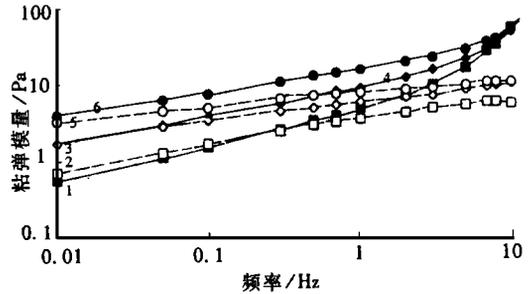


图 3 (30.0 ± 0.5) 时不同质量分数黄原胶溶液的粘弹模量与振荡频率的关系(b)
1 0.3% 黄原胶的 G' ; 2 0.3% 黄原胶的 G'' ; 3 0.4% 黄原胶的 G'' ; 4 0.4% 黄原胶的 G' ; 5 0.5% 黄原胶的 G'' ; 6 0.5% 黄原胶的 G'

从图 3 可见,模量对振荡频率的依赖程度是随着黄原胶的质量分数的增大而降低的。完全弹性的固体,其 G' 值比 G'' 大得多,而且基本上不依赖于频率。但对于介于完全固态和完全液态之间的生物大分子溶液体系,由于其粘弹性而使得 G'' 和 G' 均不同程度地依赖于振荡频率(表现为随频率逐渐上升和在一定的频率处 G'' 和 G' 的差值符号发生改变)^[5]。模量对频率依赖程度的减弱可能反映出溶液的结构化。大分子交联或缔合的程度是随着其浓度的增加而增强的。黄原胶体系发生的这种对频率依赖性的减弱,表明了‘弱凝胶’结构随着黄原胶质量分数上升而逐渐形成和加强。当质量分数超过 0.3% 后,这种结构愈加完善并表现出一定强度,反映为 G' 和 G'' 以及模量对频率非常弱的依赖性。

2.1.2 NaCl 对体系流变性的影响 在研究黄原胶引发的分层现象时^[6],曾发现 NaCl 的导入改变了黄原胶分子在乳状液中的稳定功能和乳状液的分层性质。其原因作者认为是 NaCl 分子直接或间接地与黄原胶分子发生相互作用,进而影响了后者在溶液中的行为。这种影响也会反映在黄原胶分子之间以及与水分子的相互作用上,即改变了体系的流变性质。图 4 和图 5 表示了黄原胶水溶液体系加入 0.5 mol/L 浓度的 NaCl 后的实验结果。

见图 4,从纵轴的标值上可注意到 NaCl 降低了体系粘度,尤其对较大质量分数的黄原胶体系作用更大(与图 1 比)。比如,含有 0.5% 黄原胶的体系,NaCl 的存在使得在 0.01 Hz 时的粘度值几乎降低了一个数量级。黄原胶质量分数超过 0.3%,由 NaCl 导致的这种降低逐渐显著,这可能是因为这时黄原胶分子形成一定强度的‘弱凝胶’缔合结构,因而对体系的

流变性影响显著, 此时任何对该大分子行为的改变都显著降低其功能性, 即反映溶液体系流变性的极大变化。NaCl 可能通过与黄原胶分子侧链上基团的直接键合^[7]或者是通过影响黄原胶分子的水化而改变了后者的分子构象和链的相互作用, 进而改变了体系的流变性。

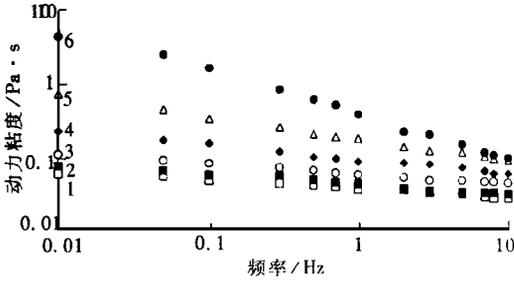


图 4 (30.0 ± 0.5) 时加入 0.5 mol/L NaCl 的不同质量分数黄原胶溶液的动力粘度与振荡频率的关系
 1 0.05% 黄原胶; 2 0.1% 黄原胶;
 3 0.2% 黄原胶; 4 0.3% 黄原胶;
 5 0.4% 黄原胶; 6 0.5% 黄原胶

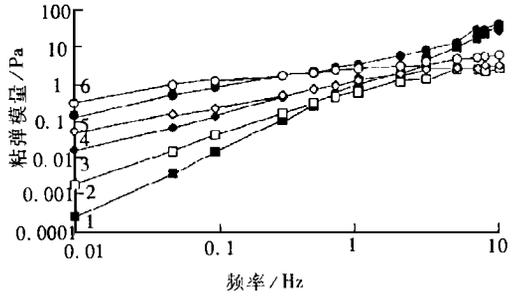


图 5 (30.0 ± 0.5) 时加入 0.5 mol/L NaCl 的不同质量分数黄原胶溶液的粘弹模量与振荡频率的关系
 1 0.3% 黄原胶的 G' ; 2 0.3% 黄原胶的 G'' ;
 3 0.4% 黄原胶的 G' ; 4 0.4% 黄原胶的 G'' ;
 5 0.5% 黄原胶的 G' ; 6 0.5% 黄原胶的 G''

同样, NaCl 的影响也反映在对体系模量的改变上。一方面模量的数值由于 NaCl 的存在而降低, 比如在 0.01 Hz 时, 所有超过 0.1% 黄原胶的样品的模量数值均由于 NaCl 而降低。另外, 从图 5 给出的含有 0.3% 以上黄原胶的样品的实验结果可见, 0.4% 的黄原胶体系没有 NaCl 时差不多完全显示了固态的粘弹性质 (在所测频率范围内 $G' > G''$, 见图 3), 但加入 NaCl 却使得 G'' 的值在一定的低频区内大于 G' , 体系表现为液态的粘性。实验中发现高于 0.1% 的黄原胶的体系均明显地出现这种情况, 即使 0.5% 黄原胶的体系, 在低频区域内其粘弹性反应仍然是以显示液态的粘性为主。

2.1.3 蔗糖的影响 作者发现^[4]蔗糖的存在在一定程度上能提高黄原胶的 O/W 乳状液抗分层能力。这种改善也反映在流变学测定结果中。在测定体系的动力粘度与振荡频率的关系时注意到, 蔗糖的存在使得体系的粘度略有增加。例如对 0.5% 黄原胶的样品, 10% 的蔗糖使得在 0.01 Hz 时的动力粘度从大约 50 Pa·s 上升到 55 Pa·s。其它样品也有一定程度的上升。另外, 体系动力粘度对频率的依赖关系基本上与原黄原胶溶液相似。

图 6 显示了蔗糖的存在提高了贮能模量 G' 的值以及 G' 和 G'' 的差值。例如含有 0.4% 和 0.5% 黄原胶的样品在 0.01 Hz 时,

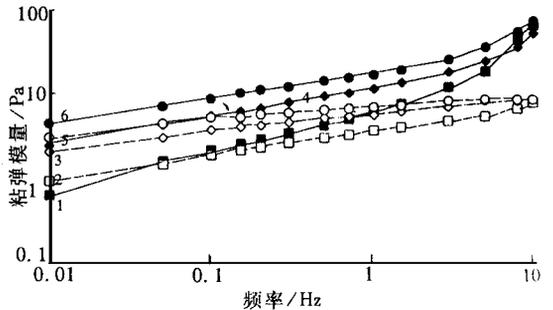


图 6 (30.0 ± 0.5) 时加入 10% 蔗糖的不同质量分数黄原胶溶液的粘弹模量与振荡频率的关系
 1 0.3% 黄原胶的 G' ; 2 0.3% 黄原胶的 G'' ;
 3 0.4% 黄原胶的 G' ; 4 0.4% 黄原胶的 G'' ;
 5 0.5% 黄原胶的 G' ; 6 0.5% 黄原胶的 G''

G' 和 G'' 的差别在没有蔗糖时分别为 0.01 Pa 和 0.68 Pa, 而在 10% 蔗糖的作用下, 这种差别分别成为 0.36 Pa 和 1.31 Pa。

G' 和 G'' 随频率变化曲线的交汇点 ($G' = G''$) 位置反映了体系粘弹性能的特点。交汇点处频率越低, 体系的固态性质越显著。糖或者盐的导入对体系流变性质的影响也反映在对这些交汇点位置的移动趋势上。表 1 列出了各样品 G' 和 G'' 交汇点处的频率:

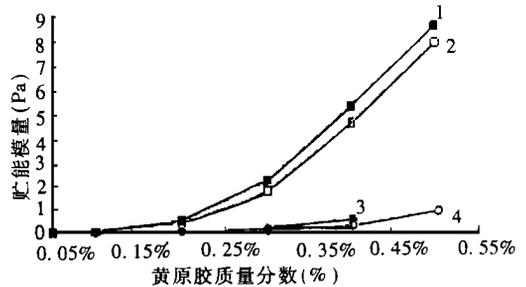
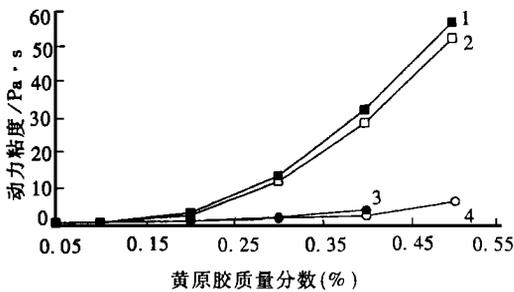
表 1 各样品 $G' = G''$ 时的频率值 Hz

黄原胶浓度 (%)	无糖和盐	0.5 mol/L 的 NaCl	加 10% 的蔗糖
0.05	1.0	1.0	—
0.1	0.6	0.9	0.4
0.2	0.5	0.8	0.3
0.3	0.2	0.7	0.04
0.4	0.01	0.5	< 0.01
0.5	< 0.01	0.4	< 0.001

显然, 在不存在糖或盐时, 交汇点的位置随着黄原胶的质量分数的增加向低频区移动; 蔗糖加剧了这种迁移的幅度, 这表明含有蔗糖的样品显示了更为强烈的固态特性。而 NaCl 却使得这些位置各自向高频区偏移, 说明 NaCl 使得体系呈现明显的液态性质。

另外, 作者还考察了 0.5 mol/L NaCl 和 10% 蔗糖同时存在对黄原胶水溶液体系流变性的影响。虽然蔗糖一定程度上抵消了 NaCl 对体系的影响, 但测定结果显示体系的流变学特性主要表现为只存在 NaCl 时的特征, 这与它们的分层特性^[4]一致。

为了更明了地表现所有这些添加剂的影响, 作者对比了一定振荡频率时所有样品的动力粘度及其贮能模量值。图 7(a) 列出了 0.1 Hz 时样品的 G' 值, 图 7(b) 是在 0.01 Hz 时样品的动力粘度随黄原胶质量分数的变化。可见, 不含有 NaCl 的体系当黄原胶约超过 0.3%, 流变性质就显著变化。动力粘度和贮能模量值均随黄原胶质量分数的增大而急剧增加, 而 NaCl 的加入则使得样品不再出现这种剧增, 即使黄原胶质量分数达到 0.5%, 这种变化开始出现但却不明显。蔗糖的存在不同程度地(随黄原胶质量分数增加而逐渐加强)提高了体系的粘度和机械弹性, 但效果并不显著。



(a) 0.1 Hz 时贮能模量 G' 与黄原胶质量分数的关系

(b) 0.01 Hz 时动力粘度与黄原胶质量分数的关系

图 7 (30.0 ± 0.5) 下不同体系黄原胶溶液在固定频率时的粘弹性与黄原胶质量分数的关系

- 1 溶有 10% 蔗糖的黄原胶溶液;
- 2 没有其它添加剂的黄原胶溶液;
- 3 溶有 0.5 mol/L NaCl 和 10% 蔗糖的黄原胶溶液;
- 4 溶有 0.5 mol/L NaCl 的黄原胶溶液。

黄原胶水溶液作为 O/W 乳状液的连续相, 则上述体系的 G' 值的大小直接与乳状液的贮藏稳定性有关, G' 值越大, 乳状液具有越高的贮藏稳定性^[2]。另一方面, 乳状液的贮藏稳定性取决于分散相粒子的相互作用, 粒子由布朗运动导致的碰撞又受到介质粘度的影响, 粘度越高, 对粒子碰撞的阻碍越大, 体系也就可能越稳定。分层实验的结果与体系的流变学性质有着密切的相关性。如果不考虑黄原胶大分子导致的粒子絮凝的原因, 则给定体系的分层速率取决于连续相的流变学性质。从上述结果可见, 黄原胶质量分数高于 0.3% 时, 无论是连续相的弹性模量值还是体系的粘度均显著增加。这个结果解释了在分层实验中发现的情

况。另外, NaCl 和蔗糖对黄原胶水溶液体系流变性的影响也和分层实验的情况一致。

2.2 乳状液的粘弹性

乳状液体系的粘弹性也能反映其相对于分层的贮藏稳定性。图8表示了20% 葵花籽 O/W 乳状液以及当介质中分别溶有 0.2% 和 0.4% 黄原胶时的蠕变测试结果。图中同时表示了 0.5 mol/L NaCl 存在时的结果。

蠕变实验测量值蠕变柔量 $J(t)$ 可用于评价乳状液的贮藏稳定性^[8]。图8中给出的是蠕变初始的结果。在蠕变初始, $J(t)$ 值越低, 乳状液越稳定。这是因为有

$$J(t) = 1/G_0 \quad (\text{当 } t = 0)$$

式中 G_0 为瞬间弹性模量。可见, $J(t)$ 值越低, 体系的弹性模量越高。

由图8知, 未加黄原胶的乳状液在给定的变形下没有明显的应力滞后, 且体系显示较低的弹性模量。而在没有 NaCl 的情况下, 在给定的剪切力下由于黄原胶分子的作用乳状液显示了较明显的弹性, 这种性质随着黄原胶的增加更显著。当黄原胶质量分数达到 0.4%, 样品呈现出最低的蠕变柔量值。0.2% 黄原胶可使乳状液显示一种完全不同于不存在黄原胶时的粘弹性质, 而 0.4% 的黄原胶则使体系基本上表现为‘凝胶’的特征^[5]。对由于黄原胶存在已经由‘排除吸力’导致油珠絮凝的体系, 连续相的‘结构’成为影响分层动力学速度的关键因素。

只有具有足够强度的交联大分子网状结构才能有效地阻止絮凝体或未絮凝油珠的迁移。因此 0.4% 黄原胶在影响 20% 的 O/W 乳状液的分层特性上显示出比 0.2% 的黄原胶更显著的稳定作用。盐的加入改变了这些乳状液体系的流变学性质。对不含有黄原胶的体系, 0.5 mol/L NaCl 的存在并未影响其流变性, 其柔量与时间关系曲线与不含 NaCl 的情况重叠。此时乳状液的分层特性的区别^[6]只能从电解质对油珠表面双电层的影响进行解释。而对含有黄原胶的体系, NaCl 的影响根据黄原胶含量的不同而导致不同的结果。对 0.2% 黄原胶的体系, NaCl 使得体系丧失了弹性反应, 其 $J(t) - t$ 曲线基本趋同没有黄原胶时的情况。对 0.4% 黄原胶的体系, NaCl 的存在尽管没能使样品完全丧失弹性反应, 但仍然使得其粘性反应增加。从图上可看到这个体系的 $J(t)$ 明显高于不含 NaCl 的 0.2% 黄原胶的乳状液体系。在分层实验中, 含 0.4% 黄原胶的稳定的 18% O/W 乳状液在 0.05 mol/L NaCl 影响下, 贮存不到 30 min 即开始分层, 而 0.2% 的黄原胶则保持样品稳定直到 40 h 后才出现分层。

3 结 论

通过对黄原胶水溶液和以其作为连续相的 O/W 乳状液的粘弹性的测定, 可以结论:

1) 体系的粘度及固态弹性均随着黄原胶质量分数的增加而提高。这种性质的加强对

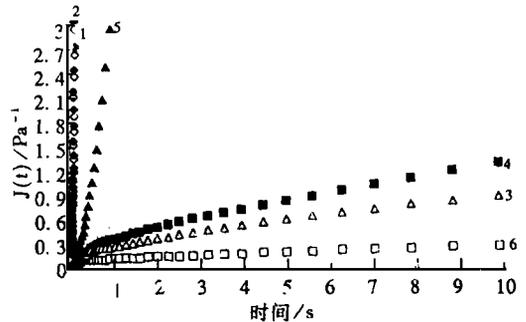


图8 (30.0 ± 0.5) 时加入不同质量分数的黄原胶的 O/W 乳状液的蠕变柔量 $J(t)$ 与蠕变时间的关系

- 1 不存在任何添加剂的乳状液
- 2 溶有 0.5 mol/L NaCl 的乳状液;
- 3 溶有 0.2% 黄原胶的乳状液;
- 4 溶有 0.4% 黄原胶和 0.5 mol/L NaCl 的乳状液;
- 5 溶有 0.2% 黄原胶和 0.5 mol/L NaCl 的乳状液;
- 6 溶有 0.4% 黄原胶的乳状液。

应着乳状液抗拒分层的稳定性的提高;

2) NaCl 会削弱黄原胶对 O/W 乳状液稳定性的影响, 表现为体系弹性和粘度的降低;

3) 蔗糖能略微增加黄原胶体系的粘度和弹性, 但效果不明显。而同时存在蔗糖和 NaCl 的黄原胶体系, 其流变性仍以 NaCl 的影响为主。

参 考 文 献

- 1 Dickinson E. An Introduction to Food Colloid. Oxford: Oxford Univ, 1992. 3
- 2 Clark R C. In Gums and Stabilisers for the Food Industry. Oxford: IRL, 1988. 165
- 3 Morris E R. In Gums and Stabilisers for the Food Industry. Oxford: Pergamon, 1984. 57
- 4 Ma J G. Creaming and Crystallisation in O/W Emulsions Containing Xanthan: [PhD Thesis]. UK: Univ of Leeds, 1995
- 5 Ross-Murphy S B. In Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994. 7
- 6 Dickinson E, Ma J G, Povey M J W. Creaming of Concentrated Oil-in-Water Emulsions Containing Xanthan. Food Hydrocoll. 1994, 8: 481
- 7 Shirley L L, Schmidt S J. ²³Na NMR Molecular Mobility Studies of Hydrocolloid-NaCl Solutions as Influenced by Sodium Concentration. Food Hydrocoll. 1993, 7: 147
- 8 Yilmazer G, Kokini J L. Effect of Polysorbate-60 on the Stability of O/W Emulsions Stabilized by Propylene Glycol Alginate and Xanthan Gum. J Text Stud. 1992, 23: 195

Rheological Study of Aqueous Solutions and Emulsions Containing Xanthan

Ma Jianguo

(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

E. Dickinson M. J. W. Povey

(Dept. of Food Sci., Univ. of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK)

Abstract This paper reports the studies into the viscoelasticity of the aqueous solutions and 20% O/W emulsions containing xanthan. The elastic response of the systems to small-deformation was measured by using the techniques of mechanical spectroscopy under 30 and the effects of 0.5 mol/L NaCl or/ and 10% sucrose on the rheology of the systems were investigated as well. Results reveal that the xanthan enhanced stability of emulsions is correspond to a predominantly 'solid-like' viscoelasticity of both the aqueous phase and the emulsion. The introduction of a certain concentrations of xanthan to the aqueous solution gives rise to the formation of a structured system with a high elastic response to the deformation. The storage modulus of the aqueous solutions containing xanthan can be slightly increased by sucrose. Nevertheless, the present of NaCl leads to a decrease in the storage modulus and makes the systems more 'liquid-like'.

Key words xanthan; emulsion stability; rheology; oscillatory; creep