

文章编号:1673-1689(2006)03-0122-05

鸡骨明胶的胶凝特性

刘小玲¹, 许时婴^{*2}

(1. 广西大学 轻工与食品学院, 广西 南宁 530004; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 通过测定动态流变性质和凝胶强度研究鸡骨明胶的胶凝特性。研究表明, 鸡骨明胶的胶凝分为凝胶网络的快速形成阶段和网络的缓慢成长两个阶段。相对分子质量越大, 胶凝温度越低; 明胶浓度越高、pH 值越接近等电点、胶凝温度和融化温度越高, 胶凝时间越短, 同时形成的凝胶网络的弹性和凝胶强度大; 随着陈化时间的延长或温度降低, 凝胶网络弹性和凝胶强度增大, 且逐渐稳定; 适当浓度的尿素和 SDS 可以阻止凝胶网络的形成; 明胶胶凝网络结构的形成主要借助分子间氢键相互作用, 同时静电斥力和疏水相互作用也影响凝胶网络的形成。

关键词: 鸡骨明胶; 胶凝性; 粘弹性

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

Study on Viscosity and Gelling Properties of Chicken Bone Gelatin

LIU Xiao-ling¹, XU Shi-ying^{*2}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. School of Food Science and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Viscosity and gelling properties of chicken gelatin were studied by using small and large deformation experiments in this paper. Gelation of gelatin is a dynamic course which includes rapid formation of gel network and slow growth of gel network. Gelling concentration decreased with higher relative molecular weight. High concentration, pI and low temperature result to higher gelling point, shorter gelling time and higher gel strength. The elastic modulus and gel strength increase with prolonging time and lower temperature. 8mol/L Urea and 10% SDS can prevent gelling. It was assumed that gel network structure was formed mainly by hydrogen bond of intra-molecular, and it was also affected by static repulsion and hydrophobic from effect of urea, SDS and pH on gelling properties.

Key words: chicken bone gelatin; gelling properties; viscoelastic properties

明胶是动物胶原蛋白的部分水解产物, 是一种非常重要的天然生物高分子材料, 长期以来广泛应用于食品、医药与照相行业^[1]。商品化的明胶都是从猪皮、牛骨、皮革废料中制备得到。猪皮明胶是目前食品工业、医药业中使用最广泛的一种明

胶^[2]。为进一步开发明胶的原料资源, 作者从鸡的腿骨中提取新型的鸡骨明胶。

明胶具有独特的胶凝性质, 其水溶液在 30~40℃ 之间可以发生溶胶—凝胶的热可逆性转变, 在适宜的温度和浓度下不需要外加特殊离子就可以

收稿日期: 2004-09-03; 修回日期: 2004-12-24.

作者简介: 刘小玲 (1972-), 女, 壮族, 广西凌云人, 工学博士, 副教授; * 通讯作者。

形成良好的凝胶,因此明胶食品具有入口即化的特性。通常明胶胶凝性质主要用胶凝点和凝胶强度来表征,而胶凝点通常指胶凝的温度以及凝胶的熔化温度^[3]。作者对鸡骨明胶的胶凝特性、影响胶凝性的因素及凝胶形成的作用力进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料

鸡骨明胶:由作者所在实验室自制,粘均相对分子质量为122 000。

NoG-2625 猪皮明胶:Sigma 公司产品,粘均相对分子质量为67 000。

温州猪皮明胶:温州梅林正广和明胶厂产品,粘均相对分子质量为30 500。

1.2 仪器和设备

AR1000 流变仪:英国 TA 公司制造;AT. ZXi 物性仪:英国 TA 公司制造。

1.3 方法

1.3.1 明胶溶液制备 称取一定质量的鸡骨明胶,加入特定的溶剂中,于室温下溶胀 12 h,然后在 60 ℃下溶解,配置成不同浓度和 pH 值的鸡骨明胶溶液,40 ℃水浴中平衡,备用。

1.3.2 熔化温度、胶凝温度和胶凝时间的测定 动态粘弹性(G' 和 G'')法,采用 AR-1000 流变仪测定,使用 40 mm 的平行板系统,平行板间隙为 1.0 mm,振荡频率 1 Hz,应变 5%。

胶凝温度:鸡骨明胶溶液降温过程中, G' 迅速上升并开始大于 G'' (即 $\tan \delta=1$)时对应的温度定义为胶凝温度。

熔化温度:鸡骨凝胶在升温过程中, G' 迅速下降并开始小于 G'' (即 $\tan \delta=1$)时对应的温度定义为熔化温度。

胶凝时间:鸡骨明胶溶液以 5 ℃/min 从 40 ℃降至 5 ℃,并在 5 ℃扫描 30 min,此时间扫描过程中 G' 开始大于 G'' (即 $\tan \delta=1$),对应的时间定义为胶凝时间。

1.3.3 胶凝最小浓度的测定 胶凝最小浓度:不同浓度的明胶溶液装入直径 1.3 cm 试管中半管,冰水浴中放置 6 h 后,试管倒置,以溶液不流动的最低浓度为胶凝最小浓度^[4]。

1.3.4 凝胶强度的测定 采用 TA * Xtzi 物性仪测定,使用 No-P/0.5 探头,下降速度 1 mm/s,下压距离 4 mm。

凝胶强度:15 mL 明胶溶液加入到 25 mL 小烧杯(内径 28 mm)中,于 5 ℃下凝冻 16~18 h,凝胶

被压缩 4 mm 所需施加的最大应力为凝胶强度。

2 结果与讨论

2.1 鸡骨明胶凝胶的形成过程

动态力学分析法是观察明胶胶凝的动态行为的一种方法,其中 G' (贮能模量), G'' (损耗模量)和 $\tan \delta$ (损耗角正切, $\tan \delta= G''/G'$)是表征高分子浓溶液动态粘弹性的指标。 G' 越大,则体系的弹性越大; $\tan \delta$ 越小,体系弹性成分占优势,则表现固体特征^[5]。

由图 1 可见,鸡骨明胶胶凝是一个动态过程^[6],前 250 s 贮能模量迅速增大, G' 从 10^{-2} 变为 10^3 ,体系由粘性瞬间转变为刚性,表明明胶分子链从无序到相对有序排列的瞬间转变,是凝胶网络的快速形成阶段;250 s 后, G' 继续平稳增大,凝胶网络的弹性和刚性程度增加,反映出凝胶网络的缓慢成长过程。在此过程中,随着温度的进一步降低或时间的延长,部分没交联的分子链段向网络靠拢,参与和加强凝胶网络结构,使胶凝网络的分子相互作用增强,网络的结点数增多,网孔变小,网络越来越致密,网络的刚性程度越大。

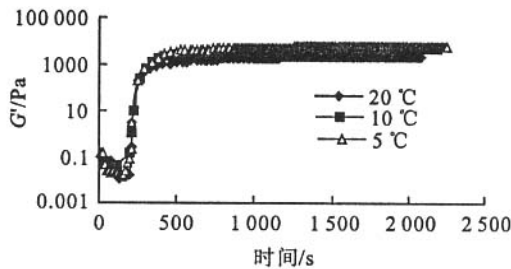


图 1 鸡骨明胶凝胶的形成过程

Fig. 1 Gel formation of chicken bone gelatin

明胶的胶凝与诸多因素相关,而表明明胶胶凝性质的指标通常有胶凝的最低质量浓度、胶凝时间、胶凝温度以及凝胶的熔化温度、凝胶弹性或刚性程度(即凝胶强度)。

2.2 鸡骨明胶胶凝的最低质量浓度

通常认为质量较好的商品明胶相对分子质量约为55 000^[7],绝大部分的商品猪皮明胶的最低胶凝质量浓度为 1 g/dL 以上。由表 1 看到,鸡骨明胶的胶凝浓度为 0.4 g/dL,比另外两种猪皮明胶低,同时它的粘均相对分子质量也较大。对线性高聚物而言,其相对分子质量越大,分子的流体力学半径越大,分子在运动中相互碰撞接触的机会越大,分子越容易相互作用形成三维网络结构。因此,具有较高相对分子质量的鸡骨明胶在较低的质量浓度下就可以发生胶凝。

表 1 明胶的最低胶凝质量浓度与相对分子质量关系
Tab. 1 Relationship between gelling point and molecular weight

明胶品种	粘均 相对分子质量	胶凝最小 质量浓度/(g/dL)
鸡骨明胶	122 000	0.4
Sigma 猪皮明胶	67 000	1.0
温州猪皮明胶	30 500	1.5

2.3 明胶质量浓度对鸡骨明胶溶液的胶凝温度与凝胶的熔化温度的影响

明胶可形成一种热可逆凝胶,通常稳定这种热可逆凝胶网络结构的主要作用力是氢键力^[8]。氢键的形成和破坏依赖于温度,温度升高,分子链热运动加强,氢键断开,凝胶网络结构被破坏。因此,胶凝温度和熔化温度是衡量明胶胶凝性质的重要参数。

在动态粘弹性分析中,一般以 $\tan \delta=1$ (G' 和 G'' 的交汇点) 作为胶凝和熔化的转折点^[9], 其对应的温度即为胶凝温度和熔化温度。由图 2 可见, 5 g/dL 鸡骨明胶的熔化温度和胶凝温度分别为 34.6 ℃ 和 26.3 ℃。与 Keiji Yoshimura 等^[10] 报道的质量浓度为 6 g/dL 鲨鱼皮和猪皮明胶的熔化温度为 21.8 ℃ 和 28.5 ℃ 相比, 鸡骨明胶的熔化温度更高, 说明鸡骨明胶的热稳定性更高。

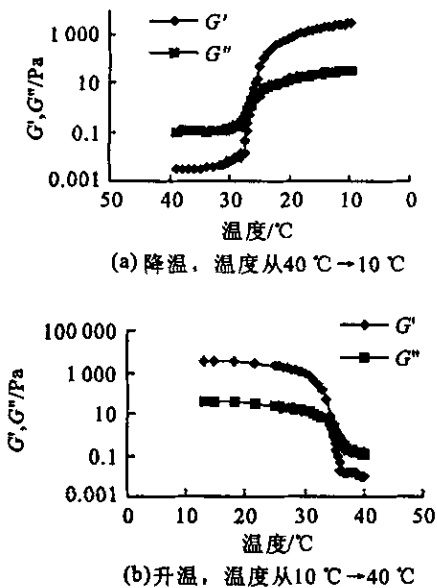


图 2 5 g/dL 的鸡骨明胶溶液降温 and 升温过程 G' 和 G'' 的变化
Fig. 2 G' and G'' of 5% chicken bone gelatin change with temperature

不同质量浓度的鸡骨明胶的胶凝温度和熔化温度列于表 2。由表 2 可见,随着质量浓度的提高,鸡骨明胶的胶凝温度和熔化温度都相应提高。由

于鸡骨明胶溶液质量浓度越大,单位体积内分子的数目越多,分子运动中碰撞缠结的机会增加,因而更容易形成凝胶网络结构,胶凝温度越高;鸡骨明胶质量浓度越大,形成凝胶网络的结点数越多,氢键密度越大,结合的强度越大,打破氢键所需的能量越多,因而凝胶的熔化温度越高。

表 2 质量浓度对鸡骨明胶胶凝温度和熔化温度的影响
Tab. 2 Effect of concentration on gelling point and melting point of gelatin

质量浓度/ (g/dL)	胶凝温度/ ℃	熔化温度/ ℃
3	23.6	33.6
5	26.3	34.6
10	28.3	35.7

相同质量浓度的明胶,其熔化温度往往滞后于胶凝温度,比胶凝温度高近 10 ℃ 左右。这是因为明胶的胶凝和熔化类似于晶体的相转变,这个过程遵循热力学第二定律: $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 。胶凝是一个自发的放热过程,降低温度有利于胶凝;相反熔化是一个吸热的非自发过程,温度回升至其胶凝温度时,热动能尚不足以克服凝胶网络交结点的相互作用力,因而需要增加更多能量克服分子链间相互作用力才能使整个分子发生移动,最终使熔化的温度比胶凝温度高。

2.4 pH 值对鸡骨明胶胶凝时间的影响

通常胶凝温度越高,则明胶溶液发生胶凝的时间越短。从使用的角度来说,控制胶凝时间比控制胶凝温度更有实际意义。不同 pH 值对质量浓度为 2 g/dL 的鸡骨明胶溶液胶凝温度和胶凝时间的影响见表 3。pH 值对胶凝温度、胶凝时间以及贮能模量 G' 有明显的影响。明胶溶液为 pH 8.7 左右时,胶凝所需时间最短为 392 s,发生胶凝的温度最高为 7.5 ℃,同时在 700 s 时其弹性模量最大为 6.717 Pa。而偏离此 pH 值越远,胶凝的时间越长,胶凝温度越低,同时贮能模量越小。而 pH 值为 2 的鸡骨明胶溶液在 700 s 时还未发生胶凝。明胶是一种大分子蛋白质,其分子中大量可解离基团在不同 pH 值的溶液中的解离状态不同,等电点时,明胶分子的净电荷为 0,此时分子间的静电排斥最小,偏离等电点时,明胶分子带上过多的静电荷,使分子间静电排斥增加。分子间静电斥力越小,分子越容易相互接近靠拢,并在分子间形成氢键,促进凝胶网络结构的形成。而静电斥力越大,分子链充分展开,分子旋转半径增加,链的运动阻力加大,分子很难靠拢聚合形成网络结构。由此可见,静电相互作用

影响明胶胶凝网络的形成。同时可知鸡骨明胶的等电点接近 pH 8.7, 大约在 9 左右。

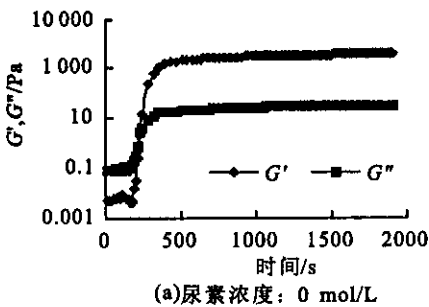
表 3 pH 值对质量浓度为 2 g/dL 的鸡骨明胶胶凝温度和胶凝时间的影响

Tab.3 Effect of pH on gelling point and setting time of 2% gelatin solution

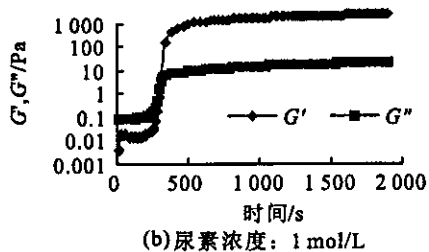
pH 值	胶凝温度/℃	胶凝时间/s	G'/Pa
2	—	>700	0.015
4.5	5	478	1.848
6.5	5	420	5.529
8.7	7.5	392	6.717
10.5	6.7	406	5.621
12.5	5.3	418	2.047

2.5 溶剂对鸡骨明胶胶凝性质的影响

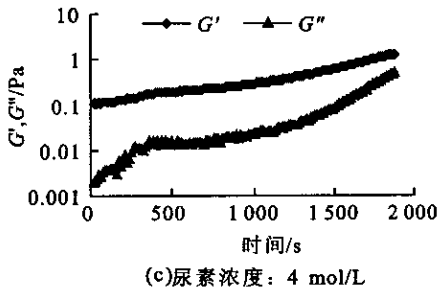
2.5.1 尿素的影响 鸡骨明胶的胶凝性质明显受溶剂的影响。由图 3 可见, 1 mol/L 的尿素使鸡骨明胶的胶凝时间由 227 s 推迟到 309 s, 1 900 s 时的贮能模量也由 3 249 Pa 降低至 2 419 Pa; 尿素增至 4 mol/L 时, 在实验时间内 G'' 始终大于 G' , 说明此时以粘性为主, 未发生交联形成凝胶, 但随时间延长, G' 的上升幅度较大, 由此推测当时间延长至一定程度可以发生胶凝; 尿素浓度为 8 mol/L 时, G'' 显著大于 G' , 当温度降至 10 ℃ 后, 体系的粘性、弹性没有变化。由于尿素是一种常见的溶解型蛋白质变性剂, 它可以与蛋白质的多肽链竞争氢键, 因而破坏了蛋白质分子之间的氢键结合^[11]。这说明明胶分子间氢键相互作用是明胶形成凝胶网络的主要作用力。



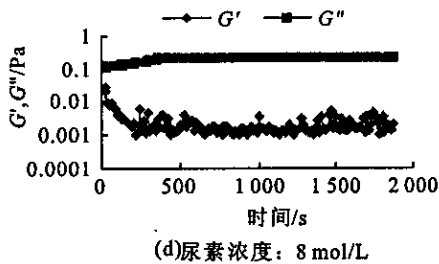
(a) 尿素浓度: 0 mol/L



(b) 尿素浓度: 1 mol/L



(c) 尿素浓度: 4 mol/L



(d) 尿素浓度: 8 mol/L

图 3 尿素浓度对 5 g/dL 鸡骨明胶的 G' 和 G'' 的影响

Fig. 3 Effect of urea concentration on G' and G'' of 5% gelatin solution

2.5.2 SDS 的影响 十二烷基硫酸钠(SDS)是一种阴离子表面活性剂, 它以 1.4 : 1 与蛋白质结合形成 SDS-蛋白质复合物; 它可以破坏蛋白质分子内的疏水相互作用, 使非极性基团暴露于水中, 降低非极性侧链从水介质到疏水内部的自由能^[11]。从图 4 可见, 5 g/dL 的鸡骨明胶溶解在 10% 的 SDS 溶液中, 溶液体系的损耗模量在实验时间内始终比贮能模量大一个数量级, 而且两者没有产生交汇, 说明体系不产生胶凝。由此可见, SDS 改变了溶液中明胶分子的非极性侧链的疏水相互作用而导致明胶溶液无法形成凝胶网络结构, 说明疏水相互作用参与了鸡骨明胶的胶凝网络的形成。

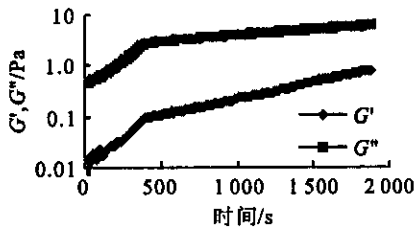


图 4 10% SDS 对鸡骨明胶 G' 和 G'' 的影响

Fig. 4 Effect of 10% SDS solution on G' and G'' of chicken gelatin

2.6 鸡骨明胶的凝胶强度

2.6.1 浓度的影响 凝胶强度反映凝胶体系的刚性程度。不同质量浓度的鸡骨凝胶强度见图 5。随着凝胶体系中明胶质量浓度的增加, 破坏凝胶体系所需施加的应力越大。这是因为明胶质量浓度越大, 分子相互缠结形成凝胶网络结构比较致密, 网络的结点数越多, 分子间作用力大, 因而凝胶强度越大。

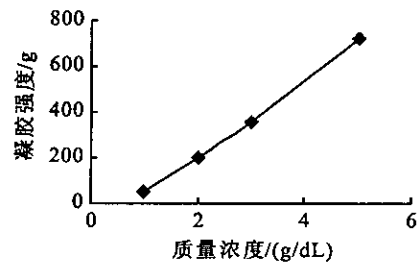


图 5 质量浓度对鸡骨凝胶强度的影响

Fig. 5 Effect of concentration on gel strength of chicken bone gelatin

2.6.2 pH 值的影响 pH 值对鸡骨明胶凝胶强度的影响见图 6。pH 9~10 时, 2 g/dL 鸡骨明胶的凝胶强度最大, 为 232 g; 随着 pH 值减小, 凝胶强度下降; pH 值为 2 时, 凝胶强度最弱。凝胶强度随 pH 值的变化与胶凝温度、时间及贮能模量随 pH 值的变化是一致的。在等电点, 因为缺少静电斥力, 分子间氢键最容易形成, 凝胶网络的生成和成长最快, 因而凝胶强度也最大; 非等电点 pH 值时, 静电斥力的存在影响了分子间氢键的形成, 因而凝胶网络的形成慢, 凝胶强度减小。

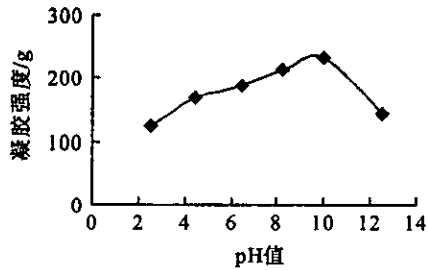


图 6 pH 值对鸡骨明胶凝胶强度的影响

Fig. 6 Effect of pH on gel strength of gelatin

2.6.3 陈化时间的影响 2 g/dL 的鸡骨明胶在 5~8℃ 下放置时, 随着陈化时间的延长, 鸡骨明胶的凝胶强度逐渐增大。凝胶强度增长的程度随时间延长而减缓, 当达到 18 h 后, 凝胶强度变化很小, 参考文献:

终趋于稳定, 见图 7。凝胶强度的变化与流变测定的粘弹性的结果是一致的。这是因为鸡骨明胶包含网络的成长阶段, 即随着时间推移, 网络的结点增多, 相互作用增强, 网络结构越致密。但由于单位链长分子可形成结点的数量有限, 在其它影响因素确定的情况下, 可形成的网络结点数量和结点的强度也是确定的, 因此, 凝胶的强度不会无限增长, 当陈化时间延长至一定程度时, 凝胶强度趋于稳定。

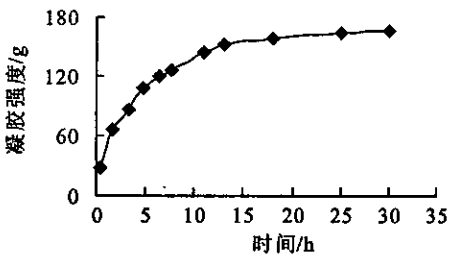


图 7 鸡骨凝胶强度随陈化时间的变化

Fig. 7 Change of gel strength with time

3 结 论

鸡骨明胶的胶凝是一个动态过程, 它可以分为胶凝网络的快速形成阶段和网络的成长阶段。鸡骨明胶的胶凝性质受相对分子质量、质量浓度、pH 值、温度、时间、溶剂等多种因素的影响。通常相对分子质量越大, 明胶质量浓度越大、陈化温度越低、pH 值越接近等电点、明胶越容易形成胶凝网络结构且网络越致密; 随着陈化时间的延长及温度的降低, 凝胶网络逐渐成长; 适当浓度的尿素、SDS 溶液可以阻止明胶发生胶凝, 尿素、pH 值、SDS 对鸡骨明胶粘弹性的影响显示明胶胶凝网络结构的形成主要借助分子间氢键相互作用, 同时静电斥力和疏水相互作用也影响了凝胶网络的形成。

[1] Kodjo Boady Djagny, Wang Zhang, Xu Shi-ying. Gelatin; a valuable protein for food and pharmaceutical industries; review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2001, 41(6): 481—492.

[2] Krishnakumar V, Gordon L. Gelatin-global supply and demand[J]. *International Food Ingredients*, 1996, (1): 17—19.

[3] Hall G M. Methods of testing protein functionality[M]. London :Blackie Academic & Professional, 1996.

[4] 徐润, 梁庆华. 明胶的生产及应用技术[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1988.

[5] 张俐娜, 薛奇, 莫志深, 等, 高分子物理现代研究方法[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.

[6] Peter Harris. Food Gels[M]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990.

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

[8] Owen R F. 食品化学(第三版)[M]. 王璋, 许时婴, 江波, 等译, 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[9] Winter H H, Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polyer at the gel point[J]. *J Rheol*, 1986, 30: 367—382.

[10] Keiji Yoshimura, Mariko Tershima, Daiki Hozan, et al. Physical properties of shark gelatin compared with pig gelatin [J]. *J Agric Food Chemistry*, 2000, 48: 2023—2027.

[11] 吴冠芸, 潘华珍, 吴翠. 生物化学与分子生物学实验常用数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001.