

三元混合胶复配体系胶冻性能及其溶液粘度的研究*

卫 鹏 杜志平 王万绪

(中国日用化学品工业研究院,太原,030001)

摘 要 通过正交试验,考察了卡拉胶、魔芋胶和刺槐豆胶的三元复配胶的持水性、粘度和凝胶强度,并以此为评价标准,确定三元复配胶较优的质量配比为: $m(\text{卡拉胶}):m(\text{魔芋胶}):m(\text{刺槐豆胶})=2:2:1$;在此基础上,考察了不同浓度的混合胶体溶液的流体类型,以及浓度和温度的变化对混合胶体溶液粘度的影响。结果表明:在45℃下,浓度为2 g/L的胶体溶液是牛顿流体,其余的浓度的胶体溶液均为假塑性流体,且随着浓度的增大,非牛顿指数(n)降低;体系的粘度与浓度呈二项式的关系;温度和粘度的关系可用 Arrhenius 方程拟合。

关键词 混合胶,正交试验,浓度,温度

卡拉胶、魔芋胶和刺槐豆胶等在食品工业中的应用相当广泛,然而单一胶体在应用过程中均存在不足,例如卡拉胶,具有形成凝胶时需要的胶浓度低、透明度高等优点,但也存在凝胶脆性大、弹性小、易出现收缩脱液现象等问题^[2];根据文献[3,4],尽管魔芋胶与卡拉胶能形成强度高、透明度好的弹性凝胶,但脱液收缩现象未能解决,从而影响胶冻产品的质构,如外观、口感等。而三元或四元胶复配则会大大改善胶体的持水性能。卡拉胶与魔芋胶、刺槐豆胶有强烈的协同作用,采用三元复配体系会有利于综合性能的提高。本文通过正交试验研究了卡拉胶、魔芋胶和刺槐豆胶三元复配体系的胶冻性能,确定了较优配比,并在此基础上,重点考察了浓度和温度的变化对混合胶体溶液粘度的影响,希望为实际应用提供一些参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

κ -卡拉胶,魔芋胶,刺槐豆胶,食品级,均由山西省食品研究所提供。

RS75 应力控制流变仪,德国 HAAKE 公司;81-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器厂;水浴等。

1.2 胶冻的制备和胶体溶液的配制

在搅拌的条件下,缓慢的将胶粉分散到水中,尽量避免结块;然后在搅拌条件下溶胀 10 min,使胶粉充分吸水后,将其煮至微沸,维持 3~5 min,去除表面的泡沫,再用 100 目的筛子过滤,除去体系中的气泡和杂质,最后将胶体溶液置于冷水中,迅速降温制

成胶冻;或置于 45℃ 恒温水浴中恒温,以备测定。在本文中物质浓度均以该物质的质量对水的体积表示,单位为 g/L。

1.3 测定方法

1.3.1 胶冻性能的测定

1.3.1.1 胶冻凝胶强度测定

将一根端面平整光滑的玻璃棒固定在滴定管专用的铁架台上。室温下,在托盘天平的 2 个托盘中,一边放置被测的胶冻,另一边放置与胶冻等重量加入水的烧杯,当两边平衡时,将固定在铁架台上的玻璃棒底面与胶冻表面轻轻接触,此时不能破坏托盘天平的平衡,然后固定好玻璃棒;往盛水烧杯中用滴管缓慢加水,直至胶冻表面在压力下破裂,停止加水,如此反复测定 5 次。胶冻强度(M)以在实验过程中补加水的重量计,即: $M = \text{最终盛水烧杯与水的质量} - \text{胶冻质量}$,实验结果取 5 次测定的平均值^[2]。

1.3.1.2 胶冻持水性测定

将制备好的胶液倒入 50 mL 烧杯中冷却、密封,取多个样品放入冰箱冷藏室(约 10℃),每 5 d 将样品中析出的液体倒去,称量胶冻减轻质量并记录,实验共进行半个月,结果取多个样品的平均值。计算方法如下^[2]:

$$\text{脱水率}/\% = \text{析出的液体量}/\text{胶冻质量} \times 100$$

$$\text{持水率}/\% = 100 - \text{脱水率}$$

1.3.2 胶体溶液粘度的测定

采用平行板转子,板直径为 35 mm,板间距为 0.5 mm,在一定温度下用 RS75 应力控制流变仪测定粘度。

2 结果与讨论

2.1 混合胶配比的确定

第一作者:硕士研究生(杜志平为通讯作者)。

* 2004 年度山西省归国留学人员科研资助项目(No. 93)

收稿日期:2006-01-10,改回日期:2006-03-20

控制胶体溶液中混合胶粉的浓度为 10 g/L。试验中为便于获得综合结果,将持水性、粘度和凝胶强度视为同等重要的评价指标,在研究范围内将各测量值均分为 6 等分(最高 9 分,最低 4 分,使其他数值全部位于 2 点确定的直线上),累加所得评分法即为综合结果,按照 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验。试验的因素和水平见表 1。正交试验结果及数据处理见表

2。方差分析见表 3。

表 1 试验因素和水平

	因 素		
	A 卡拉胶/g	B 魔芋胶/g	C 刺槐豆胶/g
1	0.8	0.2	0.1
2	0.6	0.4	0.2
3	0.4	0.6	0.3

表 2 正交试验表及试验结果

试验号	因 素				试验结果(分值)			综合评分
	A	B	C	E	持水	粘度	强度	
1	1	1	1	1	6.2	4	8.1	18.3
2	1	2	2	2	4.3	7.5	9	20.8
3	1	3	3	3	5.4	7.5	6	18.9
4	2	1	2	3	5.7	6.4	6.6	18.7
5	2	2	3	1	4	8.4	5	17.4
6	2	3	1	2	6.9	5.5	5.4	17.8
7	3	1	3	2	7.7	7.8	4.3	19.8
8	3	2	1	3	5.6	9	5.5	20.1
9	3	3	2	1	9	8.4	4	21.4
K_1	58	56.8	56.2	57.1				$T=173.2$
K_2	53.9	58.3	60.9	58.4				$C_T=3333.14$
K_3	61.3	58.1	56.1	57.7				$Q_T=3352.47$
k_1	19.33	18.93	18.73	19.03				$S_A=9.16$
k_2	17.97	19.43	20.3	19.47				$S_B=0.44$
k_3	20.43	19.37	18.7	19.23				$S_C=5.01$
R	2.46	0.5	1.6	0.44				$S_E=0.28$
K_1^2	3 364	3 226.24	3 158.44	3 260.41				$\sum S_i=14.89$
K_2^2	2 905.21	3 398.89	3 708.81	3 410.56				$S_T=Q_T-C_T=14.89$
K_3^2	3 757.69	3 375.61	3 147.21	3 329.29				

表 3 方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F 值	F α 值	显著性
A	9.16	2	4.58	25.44	$F_{(0.05)}=6.94$	**
B $^{\Delta}$	0.44	2	0.22	1.22	$F_{(0.01)}=18$	
C	5.01	2	2.51	13.94		*
误差 e	0.28	2	0.14	0.78		
误差 e $^{\Delta}$	0.72	4	0.18			
总 和	14.89	8				

2.1.1 极差分析

由表 2 的 R 值可知,因素指标的影响顺序为 A>C>B。由 K 值的大小可知,优化组合为 A₃B₂C₂,即卡拉胶:魔芋胶:刺槐豆胶的质量比为 2:2:1。由于正交实验中不包含该配比,需要进行补充实验,补充实验结果显示该配比在持水、粘度和强度三方面得分分别为 8.92、13.14、8.49,总分为 30.55,远远高于正交设计中的最高分 21.4,说明在本实验条件下卡拉胶、魔芋胶、刺槐豆胶复配的较优质量配比为 2:2:1,文中混合胶的配比采用此值。

2.1.2 方差分析

由方差分析可知,因素 A 高度显著,B 不显著,C 显著,故卡拉胶是高度显著的影响因素,刺槐是显著的影响的因素,而魔芋胶在试验范围内为非显著的影响因素。

2.1.3 重现性试验

制备混合胶粉浓度为 10 g/L 的胶冻,按照 1.3.1.1 和 1.3.1.2 所述的方法测定胶冻的凝胶强度和持水性,结果见表 4。

表 4 胶冻得凝胶强度和持水性

	次数				
	1	2	3	4	5
凝胶强度/g	13.95	14.11	13.83	14.22	13.73
持水性/%	99.36	99.31	99.16	99.41	99.34

表 4 数据可以看出,持水性测定方法的平行性良好,凝胶强度测定方法的平行性稍差,测定结果之间的相对标准偏差分别为 $RSD_{(\text{凝胶强度})} = 1.43\%$ 和 $RSD_{(\text{持水性})} = 0.68\%$ ($n=5$)。

2.2 胶体溶液浓度对粘度的影响

试验中胶粉的浓度范围为 2~10 g/L,粘度测定时温度为 45℃,图 1 给出的是不同浓度混合胶体溶液的流变曲线,以幂律模型 $\tau = K\gamma^n$ (其中 τ 为剪切应力, K 为粘度系数, γ 为剪切速率, n 为非牛顿指数)对曲线拟合,得到曲线的 K 值和 n 值,具体结果如表 5 所示:

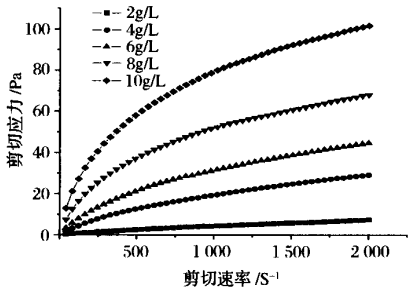


图 1 不同浓度溶液的流动曲线

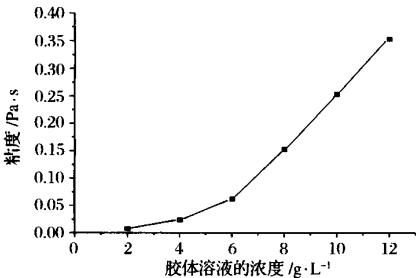


图 2 粘度对浓度的曲线

从表 5 看出,在 45℃ 下浓度为 2 g/L 的胶体溶液 n 接近于 1,呈现出近似牛顿流体的流变特性;而其

表 5 不同浓度溶液的幂律参数

	溶液浓度/g·L ⁻¹				
	2	4	6	8	10
$K(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	0.007 7	0.036 0	0.146 4	0.929 5	1.893 7
n	0.996 6	0.897 4	0.793 8	0.591 7	0.549 3

其他浓度的胶体溶液则呈现非牛顿流体的假塑性;随着浓度的增高,胶体溶液假塑性增强,即 n 变小。对

于牛顿流体, $n=1$,幂律公式转为牛顿公式 $\tau = \eta \times \gamma$ (η 为粘度),其剪切应力与剪切速率之比称为流体的粘度,其值与温度相关,与剪切速率无关。对于非牛顿(假塑性流体)而言,此比值称为表观粘度,其值不仅与温度相关,也与剪切速率相关。因此,在讨论胶体溶液粘度时,均指胶体溶液的剪切应力与剪切速率之比,且粘度的测定均在 100 s^{-1} 下完成,以保证可比性。图 2 为粘度随着浓度的变化曲线,从图 2 中可见,随着浓度的增大,粘度显著增大,经线性拟合,曲线符合二项式: $Y = 0.395\ 8\ X^2 - 0.164\ 46\ X + 0.024\ 5$ (式中: Y 代表体系的粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; X 代表溶液的浓度, g/L),说明粘度对浓度的依赖性显著增强。这是因为随着浓度的增大,溶液中的高分子从无规则线团状态孤立地存在溶液中,转换成相互接触,继而发生相互覆盖和穿越交叠,导致溶液粘度显著升高。

2.3 温度对粘度的影响

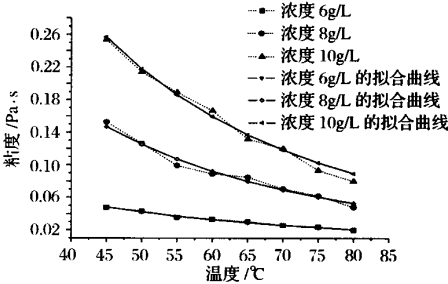


图 3 不同浓度下粘度对温度的曲线及拟合曲线

图 3 为不同浓度胶体溶液的粘度随温度变化的曲线,温度变化范围是 45~80℃。从图 3 可以看出,3 种浓度胶体溶液的表现粘度均随着温度升高而下降;但在较高温度时,随着温度上升,粘度下降幅度减小,该结果可以根据 Arrhenius 方程解释。Arrhenius 方程定义为:

$$f(T) = A\exp(E_0/RT) \tag{1}$$

其中: $f(T)$ 为粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; A 为常数; E_0 为活化能, kJ/mol ; R 为理想气体常数; T 为绝对温度, K 。

(1)式表明,体系的粘度与温度呈负指数幂关系,与图 3 结果相符。假设温度对非牛顿指数没有影响,以(1)式对试验数据进行拟合,可以得出不同浓度下的活化能 E_0 和常数 A (见表 6)。列于表 6。由表 6 可知,浓度为 10 g/L 的胶体溶液有最大的活化能,浓度为 6 g/L 胶体溶液的活化能最小;从图 3 看,对于不同的浓度的溶液,高浓度胶体溶液的粘度随温度变化幅度大,这也说明浓度大的溶液有较高的活化能^[5],与本文拟合的结果相一致。

表 6 根据 Arrhenius 方程计算不同浓度胶体溶液的活化能 E_0 和常数 A

	溶液浓度 / g·L ⁻¹		
	6	8	10
$A \times 10^6$	9.17	3.44	2.42
$E_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22.7	28.2	30.7

3 结 论

(1) 卡拉胶、魔芋胶和刺槐豆胶的复配体系综合结果的较优质量比为:2:2:1;混合胶里卡拉胶为高度显著的影响因素,刺槐是显著的影响的因素。

(2) 在浓度范围 2~10 g/L 内,复配体系的粘度随浓度升高而增大;除浓度为 2 g/L 的胶体溶液近似为牛顿型流体外,其余浓度的胶体溶液均为假塑性流体,且随着胶体溶液浓度的升高假塑性增强。

(3) 温度升高,体系粘度迅速下降,在高温区间下降速率小于低温区间的下降速率,与 Arrhenius 方程相吻合。

参 考 文 献

- 1 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.4
- 2 周先汉,程杰顺,杜 明. 蜂蜜果冻的研制[J]. 食品工业科技,2002,(12):58~59
- 3 刘树兴,陈 明,刘 丽,等. 复合魔芋胶果冻的研制[J]. 食品科技,2002,(10):30~32
- 4 詹 永,杨 勇,刘勤晋,等. 魔芋胶的复配研究[J]. 中国食品添加剂,2004(11):87~92
- 5 James F S. Rheological Methods in Food Process Engineering [M]. New York: Freeman Press,1996

Study on Gel Properties and Solution Viscosity of Three Kinds Complex Gums

Wei Peng Du Zhiping Wang Wanxu

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

ABSTRACT Properties of complex gums gels by the orthogonal experiment in unshrinking ability, viscosity and gel strength were studies, it showed that the better formula was: Carrageenan gum gum: Konjac gum: Locust beam gum = 2:2:1. Further more, the effects of the changes of gums concentration and temperature on the viscosity of the complex gums solution was studied. The results shown that at the concentration of 2 g/L, the gel had newtonian, characters, otherwise they were pseudoplastic fluid, the non-newtonian index decreased when the concentration of the gums solutions increased under the condition of 45℃. The relationship between the concentration and the viscosity of the solutions was binomial. The relationship between temperature and the viscosity of solutions could be simulated by Arrhenius formula.

Key words complex gums, orthogonal experiment, concentration, temperature

信 息 窗

德国研究显示谷物纤维有助于预防糖尿病

德国研究人员在新的研究中发现,全谷类食品和很多蔬菜所含的非水溶性纤维能够改善人体对胰岛素的利用状况,从而有助于预防Ⅱ型糖尿病。

胰岛素敏感度下降是人体罹患Ⅱ型糖尿病的前兆。以往的一些研究已经表明,非水溶性纤维含量高的饮食有助于降低罹患糖尿病的风险,但原因不明。为查明其中关联,德国人类营养研究所研究人员为 17 位体重超标的女性设计了不同饮食方案,以探索非水溶性纤维的功用。

研究人员让参加研究的女性先连续 3 天吃富含非水溶性纤维的面包,此后 3 天再改吃纤维含量少的面包。对比分析表明,富含非水溶性纤维饮食提高了这些女性的胰岛素敏感度。德国科学家将这一研究成果发表在最新一期《糖尿病护理》上。

膳食纤维主要有 2 大类:水溶性和非水溶性。如燕麦、豆类、苹果、浆果等食品富含水溶性纤维,这类纤维能溶于水形成凝胶状物质,有助于降胆固醇和血糖。非水溶性纤维则不溶于水,经过人体消化后基本上保持原状。研究人员建议,最好从天然食品中摄取纤维。