

琼脂凝胶质构特性的研究*

马云¹, 杨玉玲^{1,2}, 杨震¹, 贾继荣¹, 刘松林¹

1(南京财经大学食品学院, 江苏省粮油品质控制重点实验室, 江苏南京, 210003)

2(南京农业大学, 教育部肉品加工与质量控制重点实验室, 江苏南京, 210095)

摘要 研究了琼脂溶液浓度、pH、离子强度、 Na^+ 、 K^+ 、六偏磷酸钠(HMP)、焦磷酸钠(SPP)、三聚磷酸钠(TPP)对琼脂凝胶质构特性的影响。结果表明:影响琼脂凝胶硬度的主次因素依次为琼脂浓度、 Na^+ 与 K^+ 的摩尔比、离子强度、pH;影响琼脂凝胶弹性的主因素依次为琼脂浓度、离子强度、pH、 Na^+ 与 K^+ 摩尔比。影响粘聚性的主次因素依次为离子强度、琼脂浓度、 Na^+ 与 K^+ 摩尔比、pH。磷酸盐对琼脂凝胶硬度、弹性和粘聚性的影响主次顺序均为:焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠。

关键词 琼脂, 凝胶, 质构特性

琼脂是一种从红藻中提取的多糖物质,属于半乳糖的硫酸酯,含人体必需的碘、钙、铁、钠和镁等元素。其多糖成分在人体内如同膳食纤维一样对肠道无刺激性,能促进肠道蠕动,有润肠功效^[1]。此外,它还具有开胃健脾,止渴生津,促进人体新陈代谢和养颜驻容等功效,对高血压和肝炎还有一定的辅助治疗作用^[2]。

琼脂是常用的食品添加剂,广泛应用于肉制品、果冻、布丁、各种饮料、糖果、糕点和啤酒或米酒等中^[3~6]。在添加琼脂的食品中,琼脂的功能特性与产品的质量紧密相关,例如,在肉糜制品中添加琼脂能明显改变肉制品的硬度、弹性和黏性,由于其能提高产品的保水性而明显提高产品的得率。因此,研究琼脂的功能特性对其在食品中的应用无疑具有指导作用。本文利用质构仪研究了琼脂凝胶的质构特性,包括硬度、弹性和粘聚性。找到了改变琼脂凝胶质构特性的有效方式,为琼脂作为不同助剂(如胶凝剂、增稠剂和保形剂等)在食品中应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

琼脂,生化试剂(BR),上海国药集团公司; KCl 、 K_2HPO_4 、 NaCl 、 HCl 、 NaOH 、六偏磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TA.XT.Plus.Texture Analyser,英国 Stable

Micro Systems 公司;海尔低温冰箱,青岛海尔股份有限公司;pHS-25型pH计,上海精科雷磁有限公司;电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;HH-2数显恒温水浴锅,国华电器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 琼脂凝胶的制备和质构特性的测定

按各实验设计制备不同浓度、pH和离子强度(由 KCl 或 NaCl 提供)的琼脂凝胶。制备过程为:琼脂→常温下浸泡1h→水浴加热至90℃溶解,取出,冷却至室温,在4℃下放置12h。

用TA.XT.Plus.Texture Analyser测定凝胶的质构特性,测定条件为:

探头,P/6;测试前速度,5.00 mm/s;测试速度,1.00 mm/s;测试后速度,5.00 mm/s。

测试距离,5.00 mm,每个样品重复3次。

1.3.2 不同浓度琼脂凝胶的质构测定

配制pH为6,离子强度为0.6的 KCl (内含10mmol/L的 K_2HPO_4)的溶液,以此溶液制备浓度分别为2、4、6、8、10mg/mL琼脂凝胶,测定它们的质构特性。

1.3.3 不同pH琼脂凝胶的质构测定

分别配制离子强度为0.6,pH为3、4、5、6、7、8、9的 KCl (内含10mmol/L的 K_2HPO_4)溶液。并分别制成浓度为5mg/mL的琼脂凝胶,测定它们的质构特性。

1.3.4 琼脂凝胶质构特性的正交实验设计

第一作者:硕士,讲师(杨玉玲为通讯作者)。

*中国博士后基金资助项目(No. 2005037738),江苏省博士后基金资助项目,江苏省自然科学基金资助项目(No. KB2006175)

收稿日期:2007-07-09, 改回日期:2007-08-13

表1 不同因素对琼脂凝胶质构影响的正交实验设计

水平	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	pH	离子强度	$\text{Na}^+ : \text{K}^+$
1	6	5	0.6	1:0
2	7	6	0.5	1:1
3	8	7	0.4	0:1

注:溶液中的离子是由 NaCl 和 KCl 提供的, $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ 比例代表 NaCl 和 KCl 提供离子强度的比例。

表2 磷酸盐对琼脂凝胶质构影响的正交实验设计 mg/mL

水平	六偏磷酸钠 L	焦磷酸钠	三聚磷酸钠
1	1.5	4	2
2	2.5	3	2.5
3	3.5	2	3

2 结果与分析

2.1 琼脂浓度对凝胶质构的影响

琼脂悬浮液在较高温度下转变成均匀的琼脂溶液,琼脂在溶液中以无规线团形式存在,在溶液冷却后,琼脂分子间相互作用形成双螺旋结构、并进而有序排列而形成三维网状的凝胶结构。从图1可见,在本实验条件下,琼脂凝胶硬度、弹性和粘聚性均随琼脂浓度增加而呈线性增加趋势。说明随着琼脂浓度增加,琼脂分子间相互缠结形成的网络的节点也随之增加,导致凝胶的硬度、弹性和粘聚性都明显增加,由

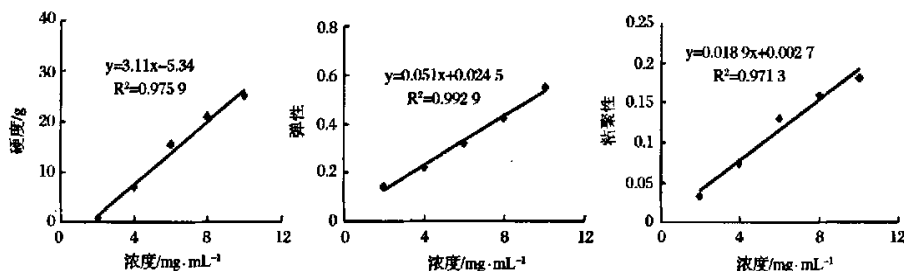


图1 琼脂浓度对凝胶质构特性的影响(pH=6,离子强度0.6)

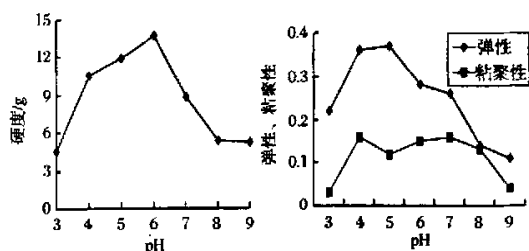


图2 pH对琼脂凝胶质构的影响

(琼脂浓度为 5 mg/mL , 离子强度为 0.6)

2.3 不同因素对琼脂凝胶质构特性的影响

2.3.1 不同因素对琼脂凝胶硬度的影响

由表3可知,琼脂浓度、 $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ 、离子强度和

于各项指标均呈线性增加,因此可以断定琼脂分子间在凝胶形成过程中不存在协同作用。Labropoulos 等人也认为琼脂凝胶的性质取决于包括琼脂浓度、加热史和是否存在添加剂等多种因素^[7]。

2.2 pH对琼脂凝胶质构的影响

由图2可知,当琼脂浓度和溶液离子强度固定不变时,琼脂凝胶的硬度、弹性和粘聚性均随 pH 变化而明显变化。在 pH 大于 8 或小于 4 时,琼脂凝胶的 3 个指标均较低。凝胶的最大硬度、弹性和粘性分别出现在 pH 6.0、pH 4~6 和 pH 4 处。Norziah 等人在研究琼脂和卡拉胶混合凝胶的粘弹性时发现,当凝胶的 pH 小于 4.5 时,凝胶的粘弹性明显降低,凝胶变弱并且易碎^[8]。琼脂是复杂的水溶性多糖,由琼脂糖和琼脂果胶两部分组成。前者是胶凝成分;后者没有胶凝能力,含硫酸盐。在琼脂生产中尽量将后者除去,但一般商品琼脂中含 2%~7% 的硫酸盐。硫酸盐的存在能影响琼脂的凝胶特性,pH 影响琼脂凝胶特性或许与琼脂中硫酸盐的含量和其解离状态有关。此外,pH 影响琼脂凝胶特性还可能在于 pH 影响多糖分子之间氢键的形成,而氢键恰恰是琼脂凝胶形成的主要作用力。

pH 的极差值分别为 102.5、24.5、18.7 和 9.7,说明琼脂浓度对凝胶硬度的影响远高于其他因素,pH 的影响最小。对琼脂凝胶硬度影响的主次因素排序为:琼脂浓度、 $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ 摩尔比、离子强度、pH。比较琼脂浓度的水平 K 值,发现随琼脂浓度升高,凝胶硬度明显增大。最大琼脂凝胶硬度的条件为:浓度 8 mg/mL 、pH 5、离子强度 0.5、 $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ 摩尔比为 0:1。

由于 pH 对硬度的影响最小,将其归到误差项,进行方差分析,结果见表 4。

表3 琼脂凝胶硬度的正交实验结果与极差分析

实验号	琼脂浓度 /mg·mL	pH	离子强度	Na ⁺ : K ⁺	硬度/g
1	6	5	0.4	1 : 1	18.5
2	7	5	0.6	1 : 0	39
3	8	5	0.5	0 : 1	54.1
4	6	6	0.5	1 : 0	18.8
5	7	6	0.4	0 : 1	40.5
6	8	6	0.6	1 : 1	62
7	6	7	0.6	0 : 1	29.1
8	7	7	0.5	1 : 1	38.5
9	8	7	0.4	1 : 0	52.8
K ₁	66.4	111.6	130.1	110.6	T=353.3
K ₂	118.0	121.3	111.4	119	
K ₃	168.9	120.4	111.8	135.1	
k ₁	22.1	37.2	43.4	36.9	
k ₂	39.3	40.4	37.1	39.7	
k ₃	56.3	40.1	37.3	45.03	
极差	102.5	9.7	18.7	24.5	

表4 琼脂凝胶硬度的正交实验结果与方差分析结果

来源	自由度	平方和	均方和	F值	显著性
浓度	2	1 751.068 9	875.534 4	91.44	★ ★
离子强度	2	76.082 2	38.041 1	3.97	
Na ⁺ : K ⁺	2	29.362 2	14.681 1	1.53	
误差	2	19.148 89	9.574 4		

注: $R^2=0.989\ 8$, $F_{(2,210,0.05)}=19.0$, $F_{(2,210,0.025)}=39.00$

从表4可见,只有琼脂浓度是影响凝胶硬度的显著因素,改变琼脂溶液的浓度是控制琼脂凝胶硬度的最有效方法。

2.3.2 不同因素对琼脂凝胶弹性的影响

琼脂凝胶弹性正交实验的实验号和各实验条件同表3,其极差分析结果见表5。

表5 琼脂凝胶弹性正交实验的极差分析

琼脂浓度	pH	离子强度	Na ⁺ : K ⁺	弹性
K ₁	1.19	1.45	1.67	1.55
K ₂	1.62	1.64	1.36	1.46
K ₃	1.79	1.51	1.58	1.60
k ₁	0.40	0.48	0.56	0.52
k ₂	0.54	0.55	0.45	0.49
k ₃	0.60	0.50	0.53	0.53
极差	0.6	0.19	0.31	0.14

表5说明对琼脂凝胶弹性影响主次因素的排序为:琼脂浓度、离子强度、pH、Na⁺与K⁺摩尔比。当琼脂浓度为6 mg/mL、pH为6、离子强度为0.6和Na⁺与K⁺摩尔比为0 : 1时,琼脂凝胶的弹性最大。

改变琼脂的浓度和离子强度都能显著改变琼脂凝胶的弹性。

2.3.3 不同因素对琼脂凝胶粘聚性的影响

由表6可知,对琼脂凝胶粘聚性影响主次因素的排序为:离子强度、琼脂浓度、Na⁺与K⁺摩尔比、pH。因此,改变琼脂凝胶的粘聚性主要应该通过改变离子强度来实现。当琼脂浓度为8 mg/mL、pH为6、离子强度为0.4和Na⁺与K⁺摩尔比为1 : 1时,琼脂凝胶的粘聚性最大。

表6 琼脂凝胶粘聚性正交实验的极差分析

	琼脂浓度	pH	离子强度	Na ⁺ : K ⁺	粘聚性
K ₁	0.46	0.47	0.48	0.48	T=1.43
K ₂	0.46	0.49	0.51	0.49	
K ₃	0.51	0.47	0.44	0.46	
k ₁	0.15	0.16	0.16	0.16	
k ₂	0.15	0.16	0.17	0.16	
k ₃	0.17	0.16	0.15	0.15	
极差	0.05	0.02	0.07	0.03	

2.4 磷酸盐对琼脂凝胶质构的影响

按表2的正交实验条件进行实验时,3种磷酸盐对琼脂凝胶质构的影响见图3~图5。

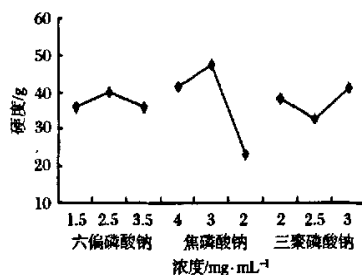


图3 磷酸盐添加量对琼脂凝胶硬度影响

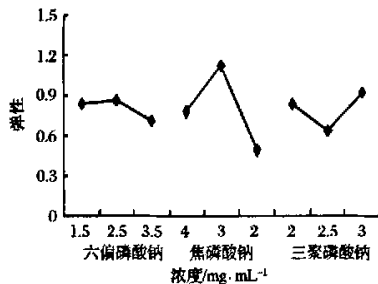


图4 磷酸盐添加量对琼脂凝胶弹性的影响

比较图3、图4和图5,发现3种磷酸盐对琼脂凝胶硬度、弹性和粘聚性的影响趋势基本一致。六偏磷酸钠对在添加量为1.5~3.5 mg/mL时对琼脂凝胶的质构影响最小,但都在添加量为2.5 mg/mL时达到最大,这与胡国华在论述琼脂凝胶硬度时的观点一致^[4]。焦磷酸盐的添加量为3 mg/mL时,琼脂的硬度、弹性和粘聚性都最大。3种磷酸盐对琼脂质构特

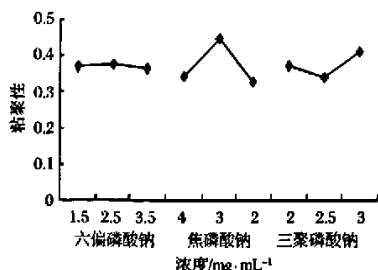


图5 磷酸盐添加量对琼脂凝胶粘聚性的影响
性影响的主次排序为:焦磷酸钠,三聚磷酸钠,六偏磷酸钠。

研究磷酸盐对琼脂凝胶的影响是因为磷酸盐也是常用的食品添加剂,在一些食品中会同时加入磷酸盐和琼脂,例如,在碎肉制品中往往添加琼脂改变肉制品的胶凝性,添加磷酸盐用于改变肉品的持水性。本文的研究结果在二者同时添加时,为磷酸盐种类的选择和用量提供了参考。

3 结 论

琼脂浓度是影响凝胶硬度的显著因素,与改变离子强度和 pH 相比,改变琼脂溶液的浓度是控制琼脂凝胶硬度的最有效方法。而改变琼脂凝胶的弹性则可以通过改变琼脂的浓度和离子强度 2 种方式实现。改变琼脂凝胶的粘聚性主要应该通过改变离子强度来实现。磷酸盐对琼脂硬度、弹性和粘聚性影响的主

次排序为:焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠。六偏磷酸钠和焦磷酸钠分别在 2.5 和 3 mg/mL 时对琼脂凝胶质构特性影响最大。

参 考 文 献

- 1 明胶科学与技术编辑部信息组. 琼脂[J]. 明胶科学与技术, 2005, 25(3): 123~130
- 2 王建国. 琼脂甜米酒的试制[J]. 酿酒科技, 1999 (4): 70~71
- 3 达 仁. 迅猛过热的琼脂市场现状及前景[J]. 中外食品, 2005(12): 59~60
- 4 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 286~293
- 5 顾仁勇, 傅伟昌, 杨万根. 琼脂南瓜软糖的制作工艺[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 133~134
- 6 刘梅森, 何唯平, 陈胜利. 魔芋胶、琼脂及他拉胶对软冰淇淋品质影响研究[J]. 中国乳品工业, 2005, 33(11): 17~20
- 7 Labropoulos K C, Niesz D E, Danforth S C, et al. Dynamic rheology of agar gels; theory and experiments. part II: gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 20: 407~415
- 8 Norziah M H, Foo S L, Abd Karim A. Rheological studies on mixtures of agar (*Gracilaria changii*) and k-carrageenan[J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20: 204~217

Studies on the Textural Properties of the Gel of Agar

Ma Yun¹, Yang Yuling^{1,2}, Yang Zhen¹, Jia Jirong¹, Liu Songlin¹

1(Food School, Nanjing University of Finance & Economics, Nanjing 210003, China)

2(Key Laboratory of Meat Processing and Quality Control, Ministry of Education, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT The effects of agar concentration, pH, ionic strength, Na⁺ concentration, K⁺ concentration, sodium hexametaphosphate, sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate on the textural properties of the agar gel were studied. The results showed that the factors which affected hardness of the agar gel were in the order of concentration, Na⁺:K⁺ ratio, ionic strength and pH from major to minor, the factors which affected springness of the agar gel were in the order of concentration, ionic strength, pH and Na⁺:K⁺ ratio, and the factors which affected cohesiveness of the agar gel were in the order of ionic strength, concentration, Na⁺:K⁺ ratio and pH. The phosphates influence from strong to weak on the hardness, springness and cohesiveness of the agar gel were in the order of sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, and sodium hexametaphosphate.

Key words agar, gel, textural properties