

黄远芬, 王欣, 刘宝林. 不同处理条件对明胶体系凝胶特性的影响[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(3): 673-678.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.03.033

不同处理条件对明胶体系凝胶特性的影响

黄远芬, 王欣, 刘宝林

(上海理工大学食品质量与安全研究所, 上海 200093)

摘要: 分析了明胶体系的凝冻强度、黏度和透射比在明胶浓度、蔗糖、NaCl 及 pH 值 4 个不同处理条件下的变化规律。在试验范围内, 随明胶浓度的增加, 明胶凝冻强度呈线性增大趋势 ($R^2 = 0.993$), 黏度呈二项式增大趋势 ($R^2 = 0.975$), 透射比呈线性减小趋势 ($R_{450}^2 = 0.972, R_{620}^2 = 0.971$)。随蔗糖浓度的增加, 明胶凝冻强度呈先增大后减小的三项式趋势 ($R^2 = 0.940$), 黏度呈二项式增大趋势 ($R^2 = 0.970$), 透射比则整体上呈增大趋势。随 NaCl 浓度的增加, 明胶凝冻强度线性减小 ($R^2 = 0.984$); 黏度先减小后增大, 当 NaCl 浓度为 2.00 mol/L 时, 黏度最小; 透射比呈先增大后减小的变化规律。pH 值为 4~7 时, 明胶体系的凝冻强度相对较高; 而 pH 为 7 时, 黏度最大; 随 pH 值的增加, 透射比呈先减小后微弱增大的二项式趋势。

关键词: 明胶; 明胶浓度; 蔗糖; NaCl; pH 值; 凝冻强度; 黏度; 透射比

中图分类号: TS201.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2015)03-0673-06

Gel properties of gelatin system affected by treatment conditions

HUANG Yuan-fen, WANG Xin, LIU Bao-lin

(Institute of Food Safety and Quality, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: When gelatin is added to food as a kind of food additive, the gelatin concentration, sucrose and NaCl or pH value of the food can affect the gel properties. Therefore, the study focused on the effects of different concentrations of gelatin, sucrose and NaCl, and pH value on gel strength, viscosity and transmittancy of gelatin system. As the gel concentrations went up, the gel strength of gelatin system increased linearly ($R^2 = 0.993$), the viscosity increased binomially ($R^2 = 0.975$), while the transmittancy decreased linearly ($R_{450}^2 = 0.972, R_{620}^2 = 0.971$). As the sucrose concentration climbed, the gel strength showed a trinomial variation rule of increasing first and decreasing later ($R^2 = 0.940$), the viscosity exhibited a binomial increase trend ($R^2 = 0.970$), and the transmittancy increased on the whole. The gel strength yielded a decreased linear relationship with the concentration of NaCl ($R^2 = 0.984$), the viscosity decreased to the minimum by 2 mol/L NaCl and then increased, and the transmittancy was increased first and then decreased. The effect of pH value on the gel properties of gelatin system was more complex. When pH value ranged from 4 to 7, the gel strength was relatively high. When pH value was below 4 or above 7, the gel strength decreased dramatically. The viscosity reached its maximum value when the

pH value was 7 and reduced significantly afterwards ($P < 0.05$). The transmittancy showed a decrease-increase binomial relationship with pH value.

Key words: gelatin; gel concentration; sucrose; NaCl; pH value; gel strength; viscosity; transmittancy

收稿日期: 2015-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NSFC31201365); 上海市科委重点攻关项目 (11142200403); 上海市教委科研创新项目 (11YZ109)

作者简介: 黄远芬 (1989-), 女, 贵州遵义人, 硕士研究生, 研究方向为食品安全控制与检测。(Tel) 15121050795; (E-mail) sdhyfsd@126.com

通讯作者: 王欣, (Tel) 18918629281; (E-mail) 18918629281@126.com

明胶是胶原蛋白的变性产物, 具有良好的胶凝性、热可逆性和亲水性, 是一种重要的食品添加剂, 可作为酒类的澄清剂、分散体系的稳定剂、肉制品的

增稠剂和胶凝剂等^[1]。

作为增稠剂和胶凝剂,黏度和凝冻强度是反映明胶品质的重要指标^[2]。此外,很多食品如果冻、糖果、水晶肉等对产品的透明度亦有一定的要求^[3],因此透射比也是一个不可忽视的指标。食品体系中的电解质、酸碱性、糖类物质及明胶浓度等因素均会影响明胶的黏度、凝冻强度和透射比。如 Choi^[4]研究发现,鱼明胶的凝冻强度随蔗糖浓度的增加而增大,随 NaCl 浓度的增加而减小;当 pH 值小于 4 或大于 8 时,其凝冻强度则剧烈下降。Pang 等^[5]认为,当 pH 值为 3 时,明胶体系的凝胶结构最为松散,凝胶硬度和强度最小。李光鹏等^[6]的研究结果显示明胶浓度的增加可使溶液黏度增大;而当 NaCl 和蔗糖的浓度小于 5.0% 时有利于增加溶液的黏度。齐海萍^[3]等认为 NaCl 的添加对明胶/海藻酸钠复合体系的透明度不利,而蔗糖浓度低于 7.5% 则有助于体系透明度的改善。

虽有不少的文献就明胶凝胶特性的影响因素进行了报道,但鲜有同时研究这些因素。因此本试验将着重研究明胶浓度、蔗糖、NaCl 和 pH 值对明胶凝冻强度、黏度和透射比的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

明胶(化学纯,B型猪骨胶)、蔗糖和 NaCl(均为分析纯)购于上海国药试剂有限公司。TA.XT Plus 质构仪购于英国 SMS 公司;NDJ-5S 数显旋转粘度计购于上海昌吉地质仪器有限公司;UV 9100D 紫外可见分光光度计购于北京莱伯泰科仪器有限公司;PHS-25 型数显 pH 计购于上海仪电科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 明胶溶液的配制

1.2.1.1 不同明胶浓度的明胶溶液配制 以去离子水为溶剂,称取一定质量的明胶至去离子水中,在室温下放置 1~2 h,充分溶胀后,60 °C 水浴搅拌,配置浓度(质量体积比分别为 5%、10%、15%、20%、25% 的均匀明胶溶液。

1.2.1.2 不同蔗糖浓度的明胶溶液配制 配制质量分数分别为 0~35% (以 5% 为间隔) 的蔗糖溶液作为溶剂,称取一定质量的明胶至蔗糖溶液中,在室温下放置 1~2 h,充分溶胀后,60 °C 水浴搅拌,使之形成明胶浓度为 10% (质量体积比) 的均匀溶液。

1.2.1.3 不同 NaCl 浓度的明胶溶液配制 配制摩尔浓度分别为 0~3.0 mol/L (以 0.5 mol/L 为间隔) 的 NaCl 溶液作为溶剂,称取一定质量的明胶至 NaCl 溶液中,在室温下放置 1~2 h,充分溶胀后,60 °C 水浴搅拌,使之形成明胶浓度为 10% (质量体积比) 的均匀溶液。

1.2.1.4 不同 pH 值的明胶溶液配制 首先按照方法 1.2.1.1 中所示方法配制 10 份浓度均为 10% (质量体积比) 的明胶溶液,再分别将各份明胶溶液的 pH 值相对应地调节为 2~11。

1.2.2 检测项目及方法 凝冻强度:将明胶溶液移入冻力瓶,置于 4 °C 冰箱中存放 12 h 后测量。测量参数:探头 P/0.5,测试前速度 1.00 mm/s,触发力 10 g,测试速度 1.50 mm/s,测试距离 20.00 mm,返回速度 10.00 mm/s。

黏度:将明胶溶液置于 35 °C 水浴,保持恒温,用黏度计测量。

透射比:将明胶溶液置于 45 °C 水浴,用紫外分光光度计测量溶液在波长 450 nm 及 620 nm 下的透光率,所得值即为透射比^[7]。

1.3 数据处理

试验中均设 3 次重复,每个重复测量 2 次,运用 SPSS 17.0 软件对数据进行统计分析,用 Origin 8.0 软件对数据进行拟合。

2 结果与分析

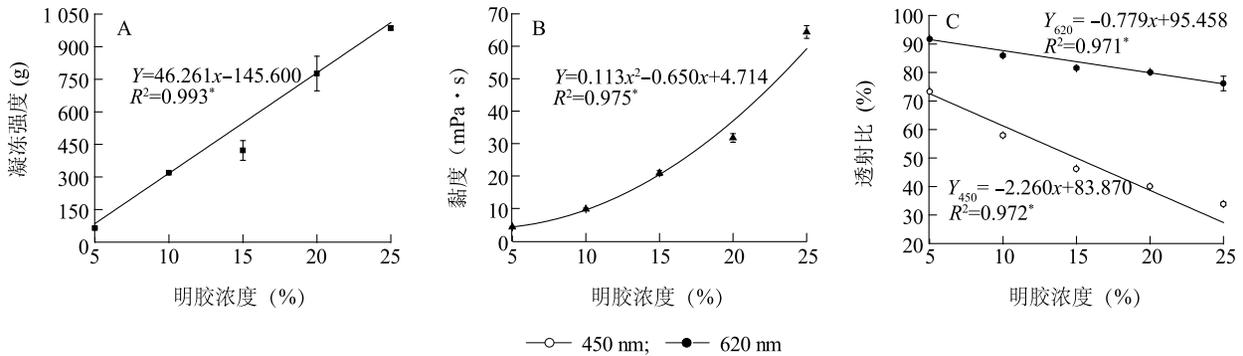
2.1 明胶浓度对其凝胶特性的影响

凝冻强度反映的是明胶由溶液或者溶胶形成有弹性的、可逆的凝胶的特性。明胶浓度对明胶体系凝冻强度的影响见图 1A。在试验浓度范围内,明胶体系凝冻强度随明胶浓度的增加呈良好的线性增加趋势($R^2=0.993$)。这是由于,在明胶凝胶网络结构形成过程中,4 °C 时明胶单体通过内部氢键形成单螺旋结构,每 3 条单螺旋肽链间以氢键相连形成 3 股螺旋,3 股螺旋结构通过重组形成一个巨大的大分子三维网络^[8]。氢键最重要的作用之一是形成和维持网络结构^[9]。明胶浓度的增大有助于分子内氢键的生成和分子间氢键的增加,氢键的增多促使更大、更为致密的凝胶网络结构的生成,因此凝冻强度随着明胶浓度增加而增大。

明胶体系黏度随明胶浓度的增加呈良好的二项式升高趋势($R^2=0.975^*$)(图 1B),这与 Yang^[10] 的

试验结果相符。这是因为在明胶浓度较小时,明胶粒子之间相互独立,溶液体系没有固定的结构,随着浓度的增加,明胶粒子间的距离变小,形成的氢键使明胶肽链聚集形成松散的三维网状结构^[11],增多的网状结构阻碍了明胶体系的流动性,因此明胶体系的黏度也随之增大。

明胶体系透射比随明胶浓度的增加而线性减小($R_{450}^2=0.972^*$, $R_{620}^2=0.971^*$) (图 1C)。这是由于一方面,固形物含量的增大会导致溶液透明度的降低;另一方面,溶液黏度的增大带来的气泡也会降低透明度^[12]。因此,溶液的透射比随明胶浓度的增加而减小。



* 表示绝对系数达显著水平。

图 1 凝冻强度(A)、黏度(B)和透射比(C)随明胶浓度的变化情况

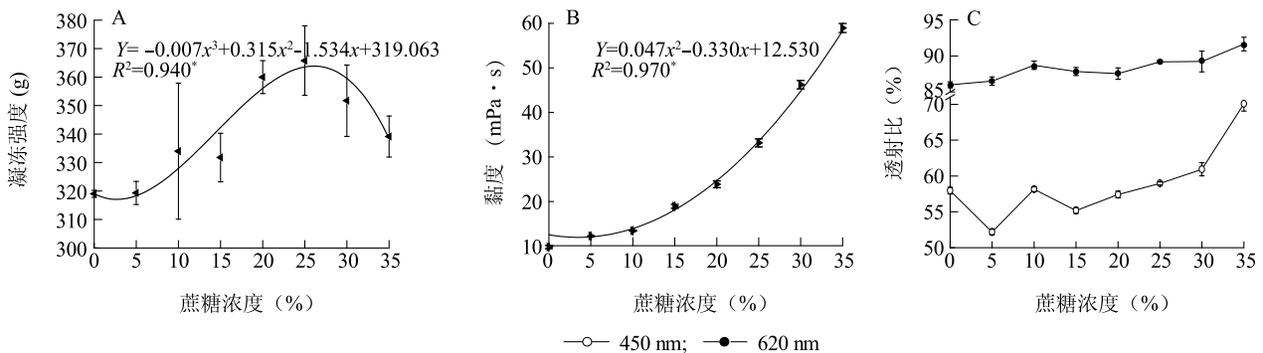
Fig. 1 Changes in gel strength(A), viscosity(B) and transmittancy(C) of gelatin with gel concentrations

2.2 蔗糖浓度对凝胶特性的影响

明胶体系凝冻强度随蔗糖浓度的变化见图 2A。以蔗糖浓度 25% 为分界点,凝冻强度随蔗糖浓度的增加呈先增大后减小的三项式函数关系($R^2=0.94^*$)。

蔗糖对明胶的凝冻过程存在正反两方面的作用:一方面蔗糖分子含有较多的羟基(-OH),具有很强的水合作用^[13],蔗糖的加入能够促进明胶肽链与溶剂之间的水合作用,使连接单螺旋链的连接点增

多,从而促进明胶的胶凝化,增加体系的刚性^[14],使凝冻强度增大。另一方面,随着蔗糖浓度的递增,蔗糖较强的水合能力可能与明胶“竞争”水^[15],使明胶的胶凝时间滞后,不利于明胶的凝胶化,因此随蔗糖浓度的增加,阻碍凝胶网络形成的作用增大。由此可推断在蔗糖浓度小于 25% 时,水合作用占主导,促进明胶凝胶网络的形成;而当其浓度大于 25% 时,阻碍胶凝形成的作用占主导,故凝冻强度呈现减小的趋势。



* 表示绝对系数达显著水平。

图 2 明胶凝冻强度(A)、黏度(B)和透射比(C)随蔗糖浓度的变化情况

Fig. 2 Changes in gel strength(A), viscosity(B), and transmittancy(C) of gelatin with sucrose concentrations

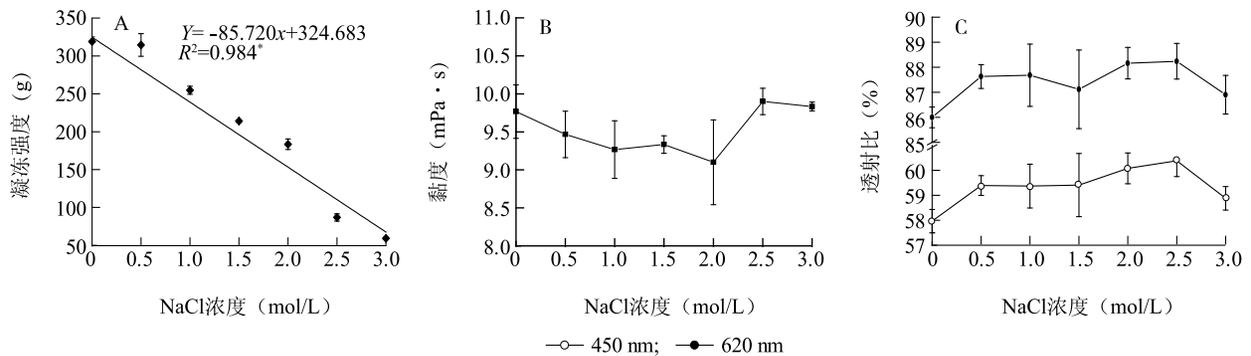
明胶体系黏度随蔗糖浓度的增加而呈良好的二项式增大趋势 ($R^2 = 0.970$) (图 2B)。这与 Bryant^[16] 等的研究结论相符。Choi^[15] 等同样发现糖类物质,如蔗糖、木糖和葡萄糖会增大明胶体系的黏度。蔗糖浓度小于 25% 时,蔗糖浓度的增加有利于凝胶网络的形成,这削弱了体系的流动性,使体系的黏度增大;同时,蔗糖溶液的黏度也随蔗糖浓度的增加而增大^[17],因此明胶体系黏度随蔗糖浓度的增加而增大。

明胶体系透射比随蔗糖浓度的增加整体呈增大

的趋势(图 2C)。蔗糖浓度低于 25% 时,蔗糖能增强明胶的水合作用,使得明胶溶液中的无规则卷曲结构变得较为均匀,因此透射比随蔗糖浓度增加而增大^[3]。而在蔗糖浓度大于 25% 时,可能由于蔗糖无胶凝作用使得溶液中原本就稀疏的无规则卷曲结构变得更加松散,因此透射比增大。

2.3 NaCl 浓度对明胶凝胶特性的影响

明胶体系凝冻强度随 NaCl 浓度的变化见图 3A,凝冻强度随 NaCl 浓度的增加而线性减小 ($R^2 = 0.984^*$)。



* 号表示绝对系数达显著水平 ($P < 0.05$)。

图 3 明胶凝冻强度 (A)、黏度 (B) 和透射比 (C) 随 NaCl 浓度的变化情况

Fig. 3 Changes in gel strength (A), viscosity (B) and transmittancy (C) of gelatin with NaCl concentrations

蛋白质凝胶的形成是体系中各种吸引力与排斥力达到平衡的结果^[18]。盐离子具有极强的亲水性,会抑制蛋白质的水合作用;同时,盐离子还会中和蛋白质上的电荷,削弱明胶分子之间的静电相互作用,打破凝胶体系中吸引力与排斥力之间的平衡^[19],不利于网络结构的形成。因此 NaCl 浓度的增加使得蛋白质高分子链卷曲,形成的凝胶网络刚性减弱^[20],凝冻强度减小。

明胶体系黏度随 NaCl 浓度的变化见图 3B。当 NaCl 浓度小于 2.0 mol/L 时,NaCl 的添加不利于明胶的水合作用,体系中的无规则卷曲结构增多,黏度减小;NaCl 浓度为 2.0 mol/L 时,明胶体系的黏度与空白组相比显著降低 ($P < 0.05$);当 NaCl 浓度大于 2.0 mol/L 时,由于明胶蛋白质的盐析^[21]造成体系黏度增大。但总体明胶黏度随 NaCl 浓度的增加整体上呈先减小后增大的趋势,这一结果与 Cumper^[22] 等的研究结果相符。

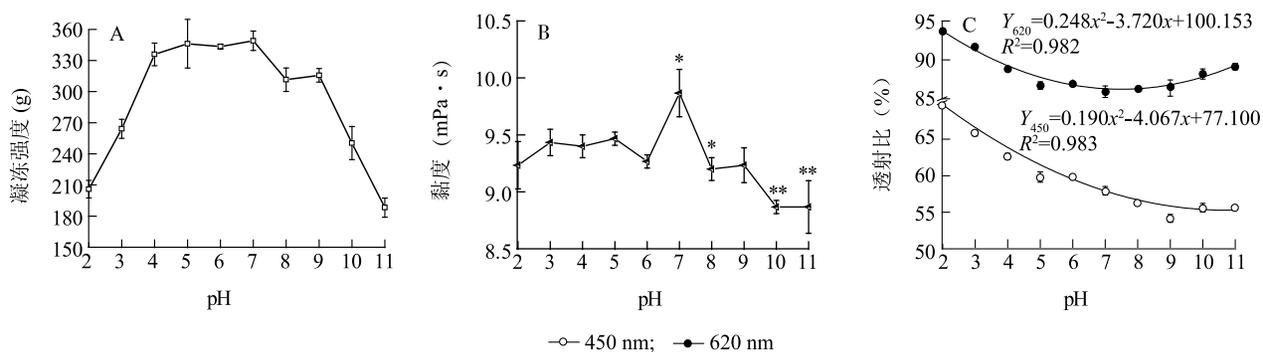
明胶体系透射比随 NaCl 浓度的变化见图 3C,

随 NaCl 浓度的增大,明胶体系的透射比整体呈先增大后减小的趋势。在本试验浓度范围内,NaCl 不利于凝胶网络结构的形成,凝胶的凝冻强度随 NaCl 浓度的增加而减小,这说明明胶无规则卷曲结构变得稀疏,光透过率增大,故透射比增大。当 NaCl 浓度继续增加盐析出的颗粒分散在体系中,影响了溶液的光透过率,因此透射比相对减小。

2.4 pH 值对明胶凝胶特性的影响

明胶体系凝冻强度随 pH 值的变化见图 4A,在 pH 值为 4~7 时,明胶体系凝冻强度相对较高,而当 pH 值小于 4 或大于 7 时,凝冻强度迅速减小。这与 Choi^[4] 和 Pang^[5] 等的研究结果相似。

引起这种变化的原因可能有两个方面:(1) 静电斥力作用:当 pH 值偏离明胶等电点(约 4.89)时,肽链之间会因带上相同属性的电荷而产生静电斥力,偏离越大,斥力越大,而过大的斥力会打破维持网络结构的作用力之间的平衡,不利于网络结构的形成。故溶液的酸性或碱性越强,凝冻强



* 和 ** 分别表示该 pH 值下的黏度与 pH(4.89, pH 值约为 5) 处的黏度有显著 ($P < 0.05$) 和极显著差异 ($P < 0.01$)。

图 4 明胶凝胶强度 (A)、黏度 (B) 和透射比 (C) 随 pH 值的变化情况

Fig. 4 Changes in gel strength (A), viscosity (B) and transmittance (C) of gelatin with pH values

度越小。(2) 组成肽链的氨基酸中含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ -等, 它们可与 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ -等基团上的氢原子形成氢键, 促进凝胶的形成, 但酸性条件下, 加入的 H^+ 易与肽链上的 N 或 O 原子结合, 将 N 或 O 原子质子化, 导致氢键被破坏^[23], 使凝冻强度显著降低。

明胶体系黏度随 pH 值的变化见图 4B。黏度在 pH 值为 2~6 时无显著差异 ($P > 0.05$), 而 pH 值为 7 时体系黏度显著增大, 但 pH 值大于 7 时, 则黏度显著减小, 这与 Ward^[24] 的结论相符, 即当 pH 值为 3~5 时, 明胶溶液的黏度要相对稳定; 而 pH 值为 7 时虽偏离此范围, 但仍有利于凝胶的形成, 其凝冻强度相对较大, 使其黏度相对增大; 但当 pH 值大于 7 时, 由于明胶体系内的氢键被破坏, 不利于网络结构的形成, 从而使体系黏度显著降低。

明胶体系透射比随 pH 值的增大呈先减小后缓慢上升的趋势, 并且与 pH 值呈良好的二项式函数关系 ($R_{450}^2 = 0.983$, $R_{620}^2 = 0.982$) (图 4C)。原因可能是质子化作用和过大的静电斥力抑制了明胶体系的凝胶化, 使溶液中原本就松散的网络结构更为疏松, 因此溶液的酸性或碱性越强, 其透射比越大。

参考文献:

[1] 周家华, 崔英德, 曾 颖. 食品添加剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 260-261.
 [2] 关越鹏, 喻 鹏. 温度对明胶溶液凝冻强度和黏度的影响 [J]. 明胶科学与技术, 2012, 32(4): 209-212.
 [3] 齐海萍, 吴 强, 胡文忠, 等. 添加剂对明胶-多糖共混凝胶特性的影响 [J]. 食品科技, 2011, 36(8): 240-244.
 [4] CHOI S S, REGENSTEIN J M. Physicochemical and sensory

characteristics of fish gelatin [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(2): 194-199.

- [5] PANG Z H, DEETH H, SOPADE P, et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 484-493.
 [6] 李光鹏, 陈惠娟, 史琴梅, 等. 动物蛋白胶共混改性研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(2): 33-35.
 [7] GB 6783—2013 食品添加剂——明胶 [S].
 [8] PARKER N G, POVEY M J W. Ultrasonic study of the gelation of gelatin: phase diagram, hysteresis and kinetics [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26(1): 99-107.
 [9] 胡 坤, 方少瑛, 王秀霞, 等. 蛋白质凝胶机理的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2006(6): 202-205.
 [10] YANG H S, WANG Y F. Effects of concentration on nanostructural images and physical properties of gelatin from channel catfish skins [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3): 577-584.
 [11] 安广杰, 王 璋. 改性水解明胶的理化性质分析——热力学和流变学性质 [J]. 食品科学, 2007, 28(7): 68-72.
 [12] 汤佳文, 赵晨伟. 淀粉对明胶软糖品质影响的研究 [J]. 食品工业, 2014, 35(3): 190-192.
 [13] GEKKO K, LI X A, MAKINO S. Effects of polyols and sugars on the sol-gel transition of gelatin [J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1992, 56(8): 1279-1284.
 [14] OAKENFULL D. Stabilization of gelatin gels by sugars and polyols [J]. Food Hydrocolloids, 1986, 1(2): 163-175.
 [15] CHOI Y H, LIM S T, YOO B. Measurement of dynamic rheology during aging of gelatine-sugar composites [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2004, 39(9): 935-945.
 [16] BRYANT C M, MCCLEMENTS D J. Influence of sucrose on NaCl-induced gelation of heat denatured whey protein solutions [J]. Food Research International, 2000, 33(8): 649-653.
 [17] GALMARINI M V, BAEZA R, SANCHEZ V, et al. Comparison of the viscosity of trehalose and sucrose solutions at various temperatures; effect of guar gum addition [J]. Food Science and Tech-

- nology, 2011, 44(1): 186-190.
- [18] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 173.
- [19] 张淑平, 李长青. 海藻利用与食品胶体[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009: 96.
- [20] 林海琳, 崔英德, 尹国强. 电解质影响凝胶溶胀行为的研究进展——水的状态和凝胶的溶胀收缩[J]. 化学世界, 2004(3): 157-161.
- [21] CHOU D H, MORR C V. Protein-water interactions and functional properties[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1979, 56(1): A53-A62.
- [22] CUMPER C W N, ALEXANDER A E. The viscosity and rigidity of gelatin in concentrated aqueous systems. I. viscosity[J]. Australian Journal of Scientific Research, 1952, 5(1): 146-152.
- [23] BELLO J, BELLO H R, VINOGRAD J R. The mechanism of gelation of gelatin. The influence of pH, concentration, time and dilute electrolyte on the gelation of gelatin and modified gelatins[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 1962, 57: 214-221.
- [24] WARD A G, COURTS A. 明胶的科学工艺学[M]. 李文渊, 译. 北京: 轻工业出版社, 1982: 142.

(责任编辑: 孙 宁)