

离子对结冷胶凝胶温度及强度的影响

姜 蕾¹, 苏 理^{1,2,*}, 赵双枝², 赵兴春³, 张彦昊², 陈 健³

(1. 山东轻工业学院, 食品与生物工程学院, 山东济南 250353;

2. 山东省食品发酵工程重点实验室, 山东济南 250013;

3. 山东省水溶性胶工程技术研究中心, 山东淄博 255400)

摘 要:主要研究了不同浓度的钙、镁、钾、钠离子对结冷胶凝胶温度及强度的影响;不同浓度的结冷胶与离子对凝胶强度的影响;当钙、镁、钾、钠离子含量一定时,不同浓度的结冷胶对凝胶温度及强度的影响;钙离子和钾、钠离子对结冷胶凝胶是否有协同作用。结果表明,随着离子浓度的增加,凝胶温度先升高后降低,凝胶强度先增大后减小,在离子含量很少或很多时,结冷胶的凝胶温度和强度都很低。凝胶强度和温度随着结冷胶浓度的增加而增加。钙离子和钾、钠离子在促进结冷胶凝胶上无协同作用。

关键词:结冷胶,凝胶温度,凝胶强度

Effect of ion on the gel temperature and the gel strength of gellan gum

JIANG Lei¹, SU Li^{1,2,*}, ZHAO Shuang-zhi², ZHAO Xing-chun³, ZHANG Yan-hao², CHEN Jian³

(1. School of Food and Biological Engineering, The Light Industrial Institute of Shandong, Jinan 250353, China;

2. Key Laboratory of Shandong Food Ferment Engineering, Jinan 250013, China;

3. Shandong Hydrocolloid Engineering Technology Research Center, Zibo 255400, China)

Abstract: The effect of different concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} on the gel temperature and the gel strength of gellan gum, the effect of different concentrations of gellan gum and ion on the gel strength of gellan gum, the effect of different concentrations of gellan gum on its gel temperature and gel strength when Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} in the certain concentration, and the synergistic effect of Ca^{2+} and K^{+} , Na^{+} on inducing gellan gum gelation were studied in this paper. The results indicated that the gel temperature and the gel strength of gellan gum increased firstly then decreased with ion concentration increased. The gel temperature and the gel strength of gellan gum was lower when the ion was much more or less. Higher concentration of gellan gum could result in higher gel temperature of gellan gum and more strengthened gel-gel. No synergistic effect was found for Ca^{2+} and K^{+} , Na^{+} to induce gellan gel.

Key words: gellan gum; gel temperature; gel strength

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)14-0136-05

结冷胶(Gellan gum)是近年来最有发展前景的微生物多糖之一,1978年美国科学家首次发现结冷胶,1988年日本成功地完成了结冷胶的毒理实验并准许结冷胶在食品中应用,1992年美国FDA许可结冷胶可以应用于食品和饮料中,我国在1996年批准结冷胶作为食品增稠剂和稳定剂使用。结冷胶以两种形式存在:高酰基结冷胶(也称天然结冷胶)和低酰基结冷胶。现在市场上的产品主要是低酰基结冷胶。高酰基结冷胶由于其提取工艺及应用领域的限制,目前还未有产品上市。低酰基结冷胶形成凝胶必须有两个条件:一是需要加热;二是要有一定的阳离子存在。结冷胶溶液在加热冷却后与二价阳离子形成热不可逆型凝胶,与一价阳离子形成热可逆型凝

胶^[1-3]。结冷胶凝胶形成温度和凝胶强度离子种类及浓度密切相关。本文研究了在同一阴离子的前提下,钙、镁、钾、钠离子对结冷胶凝胶温度及凝胶强度的影响,为结冷胶的提取和应用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

低酰基结冷胶 食品级,美国Kelco公司;氯化钙 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化镁 分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;氯化钾 分析纯,烟台双双化工有限公司;氯化钠 分析纯,莱阳市康德化工有限公司;凝胶强度仪 泉州万达实验仪器设备。

1.2 实验方法

1.2.1 凝胶温度和凝胶强度的测定方法 称一定量的结冷胶粉末在室温下将其分散在100mL去离子水中(盛于已称重的250mL烧杯中),将烧杯置于90℃水浴锅中并不断搅拌,直至结冷胶粉末完全溶解形成透

收稿日期:2011-11-28 * 通讯联系人

作者简介:姜蕾(1985-),女,在读硕士研究生,研究方向:微生物食用胶体的生产与应用。

明、澄清的溶液(用大约80℃的去离子水补偿由于蒸发而损失的质量),再将预先称好的离子试剂添加到热的结冷胶溶液中并充分搅拌至完全溶解。趁热将结冷胶液倾入洁净扁形称量瓶中,液层高度约为3cm,静置12h至室温,每组做三个平行实验,利用温度计测定凝胶温度取其平均值,凝胶强度测定仪测定凝胶强度取其平均值。

1.2.2 不同浓度离子对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响

1.2.2.1 钙、镁离子对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响 结冷胶浓度0.20%,钙、镁离子浓度(%)分别为0.005、0.01、0.02、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、2.2、4.0、6.0。

1.2.2.2 钾、钠对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响 结冷胶浓度0.20%,钾、钠离子浓度(%)分别为0.15、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.2、2.4、3.0、3.2、3.4、3.6、4.8、6.0、7.0。

1.2.3 不同浓度的结冷胶达到最高凝胶强度所需的离子浓度 结冷胶浓度(%)选取0.04、0.08、0.10、0.40、0.60,每个结冷胶浓度下,钙离子浓度(%)分别为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15。

1.2.4 不同浓度的结冷胶对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响 结冷胶浓度(%)选取0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.10、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8,离子浓度分别为:钙离子浓度0.06%,镁离子浓度0.07%,钾离子浓度1.50%,钠离子浓度1.70%。

1.2.5 二价离子与一价离子的协同作用测定 结冷胶浓度0.20%,钙离子浓度0.02%,钾、钠离子浓度(%)分别为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.5。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度离子对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响^[2]

离子与结冷胶的凝胶理论:结冷胶分子的羧基侧链由于静电相互作用而互相排斥,这阻碍了螺旋的紧密聚集,而阳离子的介入能屏蔽静电排斥作用,一个阳离子连接一对羧基,因此随着阳离子浓度的增加,凝胶强度也随之提高;但过多的阳离子又会阻碍结冷胶双螺旋结构的有序聚集,减弱凝胶,所以当离子浓度超过一定限度,又会造成结冷胶凝胶强度下降。

2.1.1 不同浓度离子对结冷胶凝胶强度的影响 二价阳离子通过在相邻两螺旋的一对羧基之间的结合(形成“桥”)促进聚集,双螺旋由更强的羧基—阳离子++—羧基相互作用连接^[4-5]。

结冷胶浓度为0.20%,由图1、图2可知,随着离子浓度的增加,结冷胶凝胶强度先增大后减小,在离子浓度达到一定值时,凝胶强度最大。在离子含量很低时及很高时,结冷胶的凝胶强度值都非常小,属于不凝状态。

由图1可知,在钙离子浓度为0.06%时,结冷胶凝胶强度达到最大(214g),在钙离子含量很少($\leq 0.01\%$)

时,结冷胶凝胶强度为0,在钙离子含量很多($\geq 4.0\%$)时,结冷胶凝胶强度很小;在镁离子浓度为0.07%时,结冷胶凝胶强度达到最大(195g),在镁离子含量很少($\leq 0.005\%$)时,结冷胶凝胶强度为0,在镁离子含量很多($\geq 4.0\%$)时,结冷胶凝胶强度很小。

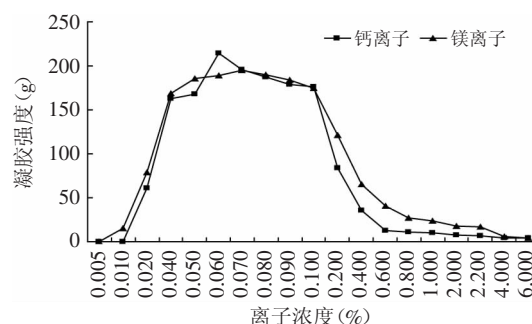


图1 不同浓度钙镁离子对结冷胶凝胶强度的影响

Fig.1 Effect of different concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} on the strength of gellan gum

单价金属离子结合到单一螺旋的表面,这样降低了它们的电荷密度,减少了聚集时的静电障碍。双螺旋由强的羧基—阳离子+—水—阳离子+—羧基的相互作用连接^[5-6]。

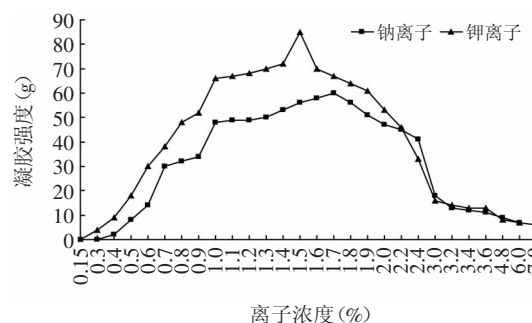


图2 不同浓度钾钠离子对结冷胶凝胶强度的影响

Fig.2 Effect of different concentrations of K^+ , Na^+ on the strength of gellan gum

由图2可知,在钾离子浓度为1.5%时,结冷胶凝胶强度达到最大(85g),在钾离子含量很少($\leq 0.15\%$)时,结冷胶凝胶强度为0,在钾离子含量很多($\geq 6.0\%$)时,结冷胶凝胶强度很小;在钠离子浓度为1.7%时,结冷胶凝胶强度达到最大(60g)。在钠离子离子含量很少($\leq 0.3\%$)时,结冷胶凝胶强度为0;在钠离子含量很多($\geq 6.0\%$)时,结冷胶凝胶强度很小。

2.1.2 不同浓度离子对结冷胶凝胶温度的影响 结冷胶浓度为0.20%,由图3、图4可知,随着离子浓度的增加,结冷胶凝胶温度先升高后降低,在离子浓度达到一定值时,凝胶温度达到最高。在离子含量很少或很多时,结冷胶凝胶温度皆很低。

由图3可知,在钙离子浓度为0.2%时,结冷胶凝胶温度达到最高(48℃);在镁离子浓度为2.2%时,结冷胶凝胶温度达到最高(63℃)。当钙、镁离子浓度小于0.4%,钙、镁离子形成的凝胶温度相差不是很大,当钙、镁离子浓度大于0.4%,钙、镁离子形成的凝胶温度的差值先增大,又减小,且镁离子形成的凝胶温度高于钙离子形成的凝胶温度。

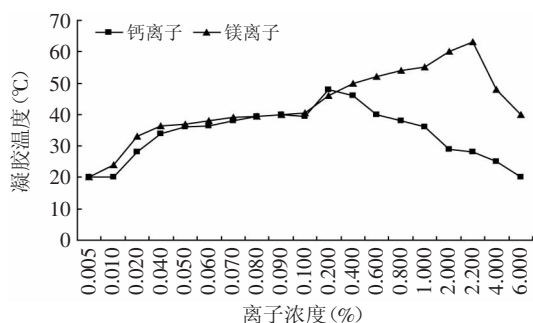


图3 不同浓度钙镁离子对结冷胶凝胶温度的影响

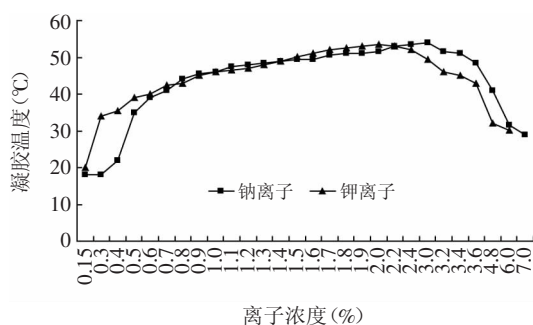
Fig.3 Effect of different concentrations of Ca^{2+} 、 Mg^{2+} on the gel temperature

图4 不同浓度钠钾离子对结冷胶凝胶温度的影响

Fig.4 Effect of different concentrations of K^+ 、 Na^+ on the gel temperature

由图4可知,在钾离子浓度为2.0%时,结冷胶凝胶温度达到最高(53.5℃);在钠离子浓度为3.0%时,结冷胶凝胶温度达到最高(50.5℃)。当钾、钠离子浓度大于0.15%小于0.7%,钾离子形成的凝胶温度高于钠离子形成的凝胶温度;当钾、钠离子浓度大于0.7%小于2.2%,钠、钾离子形成的凝胶温度相差不大;当钾、钠离子浓度大于2.2%,钠离子形成的凝胶温度高于钾离子形成的凝胶温度。

2.2 不同浓度的结冷胶与不同离子浓度对结冷胶凝胶强度的影响

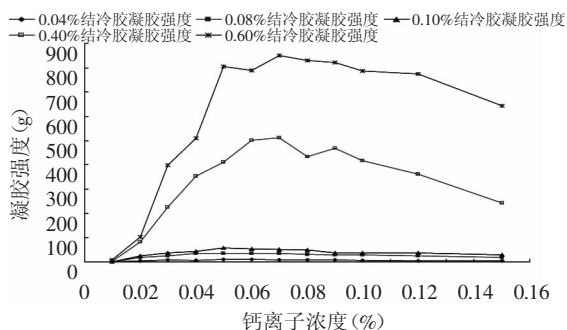


图5 不同浓度的结冷胶与不同离子浓度对结冷胶凝胶强度的影响

Fig.5 Effect of different concentrations of gellan gum and ion on the strength of gellan gum

由图5可以看出,相同离子浓度下,随着结冷胶浓度增大,其凝胶强度随之增大;而不同结冷胶浓度达到最高凝胶强度所需的离子浓度皆位于0.05%~0.08%之间,0.07%左右时最高。结冷胶浓度较低时,

达到最大凝胶强度所需的离子比结冷胶浓度较高时稍低一点,但二者之间差异极小,并不成比例。按离子与结冷胶的凝胶理论而言,结冷胶浓度越高,达到最高凝胶强度所需的离子浓度应越大,这可能是因为当溶液中离子浓度达到一定值时,只需要较微小的变化即可满足结冷胶浓度增加所需的离子,具体机理及数据需进一步进行研究。

2.3 不同结冷胶浓度对结冷胶凝胶强度和凝胶形成温度的影响

由图1~图2可知,当钙离子浓度为0.06%,镁离子浓度为0.07%,钾离子浓度为1.5%,钠离子浓度为1.7%,钙、镁、钾、钠离子形成的凝胶强度分别达到最大值;且根据2.2所得出的结果,不同浓度结冷胶凝胶强度达到最高值所需的离子浓度值几乎一致。因此,根据以上结果,取达到最大凝胶强度的离子浓度,观察不同结冷胶浓度对其凝胶强度和凝胶温度的影响。

2.3.1 不同结冷胶浓度对结冷胶凝胶强度的影响

由图6可知,结冷胶的凝胶强度随着结冷胶浓度的增加而增大,结冷胶的凝胶是由阳离子连接双螺旋分子链聚合而成,这个结构是阳离子定位于双螺旋的内外两侧,提供了稳定的双螺旋结构,并且使得分子螺旋交联、聚合。孟岳成、洪伦波等^[6-7]用激光共聚焦显微镜观察证明了低浓度的结冷胶的凝胶状态,随着结冷胶浓度的增加,网络结构的加强,体系的网络结构更连续、更密集,故凝胶硬度增大。在相同的结冷胶浓度下,二价离子(钙、镁)形成的凝胶强度远大于一价离子(钾、钠)形成的凝胶强度。随着结冷胶浓度的增加,钾离子形成的凝胶强度一直大于钠离子形成的凝胶强度,而钙离子形成的凝胶强度在结冷胶浓度小于0.10%时大于镁离子形成的凝胶强度,结冷胶的浓度大于0.10%时,钙离子形成的凝胶强度小于镁离子形成的凝胶强度,而且浓度越大,凝胶强度差距越大,这一现象所出现的原因可能是因为0.07%的 Mg^{2+} 其摩尔浓度稍大于0.06%的 Ca^{2+} 的摩尔浓度,因此,当结冷胶溶液浓度较低时,由于达到了其最大凝胶强度所需要的离子浓度,因此其差异并不足以体现出来;而当结冷胶浓度逐渐加大后,达到最大凝胶强度所需要的离子浓度也稍有所提高,此时多出来的 Mg^{2+} 则起到了重要的作用,这一现象与结论中的2.2相呼应,但此结论还需进一步实验验证并加以研究。

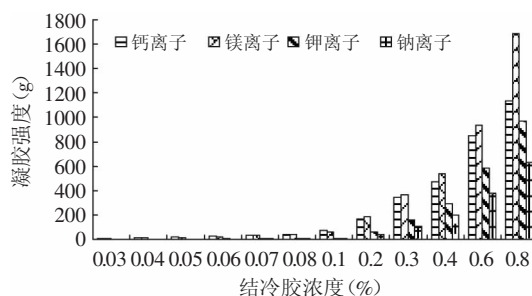


图6 不同结冷胶浓度对结冷胶凝胶强度的影响

Fig.6 Effect of different concentrations of gellan gum on the strength of gellan gum

2.3.2 不同结冷胶浓度对结冷胶凝胶温度的影响

由图7可知,结冷胶凝胶温度随着结冷胶浓度的增加而升高,在同一结冷胶浓度下,二价离子(钙、镁)形成的凝胶温度低于一价离子(钾、钠)形成的凝胶温度。随着结冷胶浓度的增加,镁离子形成的凝胶温度高于钙离子形成的凝胶温度,当结冷胶浓度小于0.2%,大于0.6%,钠离子形成的凝胶温度高于钾离子形成的凝胶温度,当结冷胶浓度大于0.2%小于0.6%,钠离子形成的凝胶温度低于钾离子形成的凝胶温度。

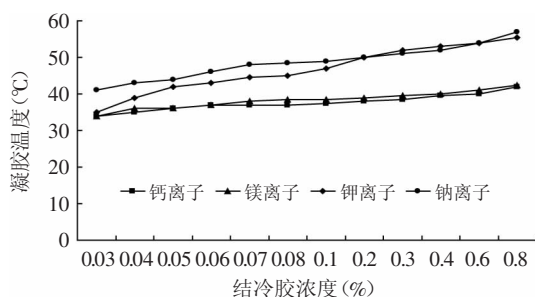


图7 不同结冷胶浓度对结冷胶凝胶温度的影响

Fig.7 Effect of different concentrations of gellan gum on the gel temperature

2.4 二价离子与一价离子的协同作用测定

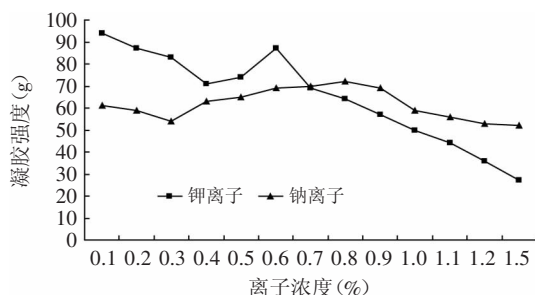


图8 钾、钠离子与钙离子(0.02%)对结冷胶凝胶强度的影响

Fig.8 Effect of different ions of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} (0.02%) on the strength of gellan gum

由图8可知,钙离子浓度为0.02%时,随着钾、钠离子浓度的增加,结冷胶的凝胶强度先减小后增大,然后再减小。在钾离子浓度为0.4%时,结冷胶的凝胶强度达到最低拐点(71g),在钾离子浓度为0.6%时,结冷胶的凝胶强度达到最高拐点(87g);在钠离子浓度为0.3%时,结冷胶的凝胶强度达到最低拐点(54g),在钠离子浓度为0.6%时,结冷胶的凝胶强度达到最高拐点(72g)。此现象的原因为:在钾、钠离子浓度较少时,结冷胶上的羧基与钾、钠的有限结合不能形成足够量的氢键连接,同时又减弱了钙离子在羧基间的桥联,因而随着钾、钠离子的加入,凝胶强度下降^[9];而当钾、钠离子浓度增大到一定程度时,溶液中反而主要以钾、钠离子为主体,此时随着钾、钠离子的加入,凝胶强度又出现上升的趋势,再随着钾、钠离子的增加,过多的阳离子又会阻碍结冷胶双螺旋结构的有序聚集,故结冷胶的凝胶强度减小。但由于钙离子的存在,二者互相竞争不能形成有序的双螺旋,因此二者在促进结冷胶凝胶上无协同作用。

钾、钠离子与钙离子对于结冷胶凝胶强度的影响

趋势相同。在同一离子浓度下,当钾、钠离子浓度小于0.7%,钙钾离子形成的凝胶强度大于钙钠离子形成的凝胶强度,当钾、钠离子浓度大于0.7%,钙钾离子形成的凝胶强度小于钙钠离子形成的凝胶强度。

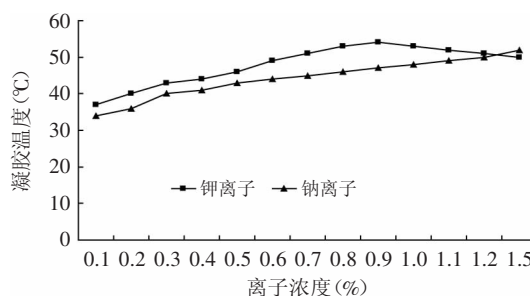


图9 钾、钠离子与钙离子(0.02%)对结冷胶凝胶温度的影响

Fig.9 Effect of different ions of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} (0.02%) on the gel temperature

由图9可知,在钙离子浓度为0.02%,随着钾、钠离子浓度的增加,钙钾离子形成的凝胶温度高于钙钠离子形成的凝胶温度。钙钾离子形成的凝胶温度先升高再降低,在钾离子浓度为0.9%时,结冷胶凝胶温度达到最高(54°C),而钙钠离子形成的凝胶温度一直升高。

3 结论

3.1 结冷胶浓度一定时,随着离子浓度的增加,结冷胶凝胶温度先升高后降低,在离子浓度达到一定值时,凝胶温度达到最高;结冷胶凝胶强度先增大后减小,在离子浓度达到一定值时,凝胶强度达到最大。在离子含量很少或很多时,结冷胶的凝胶温度和凝胶强度都很低。随着结冷胶浓度的增加,结冷胶凝胶温度逐渐升高,结冷胶凝胶强度逐渐增大。

3.2 同一离子达到最大凝胶强度和最高凝胶温度的离子浓度不相同,不同的离子达到最大凝胶强度和最高凝胶温度的离子浓度也不相同。

3.3 随着结冷胶浓度的增加,不同结冷胶浓度达到最高凝胶强度所需的钙离子浓度皆位于0.05%~0.08%之间,0.07%左右时最高。结冷胶浓度较低时,达到最大凝胶强度所需的离子比结冷胶浓度较高时稍低一点,但二者之间差异极小,并不成比例。

参考文献

- [1] 王璋. 食品化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999:474-477.
- [2] 洪伦波. 结冷胶流变行为与凝胶特性的研究[D]. 杭州:浙江工商大学,2007.
- [3] 杨东月,彭军,王念祥,等. 结冷胶发酵生产工艺优化研究[J]. 现代农业科技,2011(11):25-26.
- [4] Morris E R. Conformational and rheological transitions of welan, rhamnan and acylated gellan[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30: 165-175.
- [5] Rodriguez-Hernandez A I, Tecante A. Dynamic viscoelastic behavior of gellan- κ -carrageenan and gellan-xanthan gels[J]. Food Hydrocolloids, 1999(13):59-64.
- [6] 孟岳成,洪伦波,陈波,等. 结冷胶的成胶特性及应用研究

基于固相微萃取-气-质联用法和电子鼻法检测锯缘青蟹挥发性风味物

顾赛麒,王锡昌*,陶宁萍,张晶晶,吴娜

(上海海洋大学食品学院,上海 201306)

摘要:以电子鼻(E-Nose)和顶空固相微萃取-气-质联用(HS-SPME-GC-MS)两种技术,采用优化后的实验参数,对雌、雄锯缘青蟹体肉、钳肉、足肉、性腺四个部位的挥发性风味成分进行了检测。电子鼻结果显示,不同性别锯缘青蟹各部位气味差异明显。采用GC-MS方法共鉴定得到6大类77种化合物,并对其中主要的挥发物含量、气味特征及其来源进行了分析。运用主成分分析(PCA)的方法处理GC-MS结果,得到了表征雌、雄锯缘青蟹四个部位的特征性挥发物。

关键词:锯缘青蟹,风味,固相微萃取(SPME),气相色谱-质谱法(GC-MS),电子鼻

Study on detection of volatile flavor components in mangrove crab (*Scylla serrate*) by HS-SPME-GC-MS and E-Nose methods

GU Sai-qi, WANG Xi-chang*, TAO Ning-ping, ZHANG Jing-jing, WU Na

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Both E-Nose and HS-SPME-GC-MS experiments were performed according to the optimized test parameters to detect the volatile flavor components from four different parts (abdomen, claw, leg meat and spawn) of both male and female mangrove crabs. E-Nose results showed that flavor odor from these four parts of male and female mangrove crabs could be distinguished well. As a result of GC-MS experiment, totally 77 volatiles, which could be divided into 6 classes, that were identified in both crabs' meat and spawn. The generation sources and sensory characteristics of volatiles were further discussed in details. Analytical methods such as Principal Component Analysis (PCA) were successfully applied to process GC-MS data and some characteristic volatile components from four different parts of both male and female mangrove crabs were finally identified.

Key words: mangrove crab; flavor; solid phase micro-extraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electronic nose

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)14-0140-06

锯缘青蟹 (*Scylla serrate*) 又名青蟹, 属梭子蟹科, 青蟹属, 因其具有个体巨大、成长速度快、肉味鲜美、营养丰富等特点, 历来被视为珍贵的海鲜佳品。青蟹在我国主要分布在广东、广西、福建、台湾、浙江等沿海省, 也是一类可用于人工养殖的重要海洋经济物种。目前, 对于蟹类等名贵水产品, 国内外许多专家对其营养成分研究较多, 但对其风味构成研究较少。风味是蟹等水产品的主要食用品质之一, 而香气成分

被认为是评价蟹风味质量的重要因素之一, 在消费者的感官体验中占有不可替代的地位。自20世纪90年代以来, 国外学者对蓝蟹、雪蟹等海水蟹类的挥发性风味成分做了一定的研究报道^[1-5], 鉴定得到了一些香气物质, 但研究时主要采取的是同时蒸馏萃取法 (simultaneous distillation-extraction, SDE)。SDE法由于提取温度较高、提取时间长、提取过程中容易造成某些易挥发性风味成分的流失而造成螃蟹整体风味成分的变化^[6]。近年来, 针对于有复杂介质或含协同效应挥发性成分的样品而建立起来的气味指纹技术也已运用于水产品风味方面的检测, 其中电子鼻 (electronic nose) 作为一种集分析、识别、检测复杂挥发性成分功能于一体的新型仪器, 具有客观、准确、重复性好及无损等优点, 而顶空固相微萃取-气-质联

收稿日期: 2011-11-30 * 通讯联系人

作者简介: 顾赛麒(1984-), 男, 博士, 研究方向: 食品营养与风味。

基金项目: “上海市中华绒螯蟹产业技术体系建设”项目(D-8003-10-0208); 上海市教委重点学科建设项目(J50704); 上海海洋大学优秀研究生论文培育计划项目(B-9600-10-0003-3)。

进展[J]. 中国食品添加剂, 2006(C00): 63-64.

[7] Noda S, Funami T, Nakauma M, et al. Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy in relation to the rheological behavior in aqueous systems. 1. Gellan gum with

various acyl contents in the presence and absence of potassium [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(6): 1148-1159.

[8] 胡同华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 238-241.