

软糖用 κ -卡拉胶与明胶溶液及其复配液的表现粘度研究

刘波, 李丹丹, 李沛生, 阮征

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文研究了剪切速率、胶液浓度、测定温度对 κ -卡拉胶及明胶溶液表现粘度的影响, 并将两者进行复配, 研究了复配比例、复配胶溶液浓度及测定温度对复合胶溶液表现粘度的影响。研究表明, 单一胶体溶液的表现粘度随着浓度的增加而增加; 随着测定温度的升高而下降, 卡拉胶溶液表现出剪切变稀的假塑性, 明胶溶液随着剪切速率的变化, 表现粘度趋于稳定。复配胶的表现粘度随 κ -卡拉胶所占比例的增大而增大, 随着复配胶浓度的增加而增加, 随着测定温度的升高而降低; 在总胶含量 4%, 卡拉胶比明胶为 3:7 的配比下, 复配胶液流动性好, 冷却后可形成富有弹性和咀嚼性的凝胶体。

关键词: κ -卡拉胶; 明胶; 表现粘度

文章编号: 1673-9078(2012)11-1466-1469

Study on Viscosity of κ -Carrageenan and Gelatin Solutions and Their Mixture using for Candy

LIU Bo, LI Dan-dan, LI Bian-sheng, RUAN Zheng

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The impact of shear rate, concentration and testing temperature on the viscosity of κ -carrageenan and gelatin solution was studied in this paper. Gelatin and κ -carrageenan were compounded and the influences of mixture ratio, concentration and temperature on the viscosity of complex solution were concerned. The results showed that the viscosity of single κ -carrageenan and gelatin solution was increased with the increase of concentration; and decreased with the testing temperature. Carrageenan solution showed shear-thinning pseudoplastic; the apparent viscosity of gelatin solution trended to stabilize with the shear rate changes. The viscosity of mixture solution was improved with the increase of κ -carrageenan content in the complex and the concentration of complex solution, and decreased with the testing temperature. With the total content 4% and the ratio of carrageenan and gelatin was 3:7, an easy flowing solution which can form the gel with elasticity and chewiness was gained.

Key words: κ -carrageenan; gelatin; viscosity

卡拉胶和明胶作为软糖加工中常用的凝胶剂^[1], 单一使用时都存在一定的局限性。 κ -卡拉胶在浓度很低时就能形成凝胶^[2], 不过单独形成的凝胶脆度大、弹性小, 并且存在严重的析水现象^[3]。明胶在低质量分数时溶液粘度较小, 且凝胶温度和凝胶熔点过低, 不适于在常温下凝胶成型^[4]。为克服这种局限, 扩大食品胶的使用范围, 借鉴卡拉胶与其他蛋白(大豆分离蛋白, 牛乳蛋白)的研究结果, 将卡拉胶与明胶进行复配, 以改变其流变特性, 满足加工的需要^[5], 探究复配胶作为凝胶剂在软糖生产中的应用。

收稿日期: 2012-07-05

基金项目: 粤港关键领域突破项目(2009A020700001)

作者简介: 刘波(1986-), 男, 硕士研究生, 从事食品加工与保藏的研究

通讯作者: 李沛生(1962-), 男, 教授, 从事食品加工与保藏的研究

凝胶糖果的生产工艺要求糖液在高温区域要表现粘度低、流动性好, 这样的糖浆容易浇注, 操作方便, 另外又要求糖液在低温区域能很快形成凝胶, 凝固后的糖基要坚实、富有弹性、咀嚼性好^[6]。因此, 研究凝胶糖果的生产中胶体的表现粘度, 对于胶体溶液的混合、搅拌、运输、浇模都有着重要的实际意义。

本实验以 κ -卡拉胶和明胶为原料, 表现粘度为衡量指标, 探讨了剪切速率、浓度、温度对 κ -卡拉胶和明胶溶液表现粘度的影响。并将二者进行复配, 研究了复配比例、浓度及温度对复配溶液表现粘度的影响。为其在食品行业特别是软糖工业中的应用提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

κ-卡拉胶, 食品级, 湛江市新台兴海洋生物食品有限公司; 明胶, 食品级, 广东大地食用化工有限公司; 蔗糖, 一级品, 广东省封开县蔗糖生产服务公司

1.2 主要仪器设备

R/S plus 3000+ 流变仪, Brookfield 公司; HSYS-SP 电热恒温水浴锅, 北京市永光明医疗仪器厂; PL203 电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司

1.3 试验方法

1.3.1 胶体溶液的制备

κ-卡拉胶溶液的制备^[7]: 称取一定量的 κ-卡拉胶于常温蒸馏水中浸泡, 后于 90 °C 水浴中加热, 搅拌至溶液成均一透明状。

明胶溶液的制备: 称取一定量的明胶在常温蒸馏水中浸泡, 后于 90 °C 水浴中加热, 搅拌至溶液成均一透明状。

κ-卡拉胶和明胶复配溶液的制备: 称取一定质量比的 κ-卡拉胶和明胶, 混合均匀后, 在室温下用蒸馏水浸泡, 后于 90 °C 水浴中加热并搅拌至完全溶解, 即成为均一透明的溶液。

1.3.2 胶体的表观粘度的测定

其中, 胶体扫描图是剪切速率从 100 s⁻¹ 增加到 5000 s⁻¹ 记录胶体溶液的流动曲线; 单点的表观粘度是剪切速率为 5000 s⁻¹ 时测定所得的溶液的表观粘度值。

1.3.3 数据分析

应用 SPSS 17.0 统计软件和 Excel 2003 对试验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 剪切速率对 κ-卡拉胶和明胶溶液表观粘度的影响

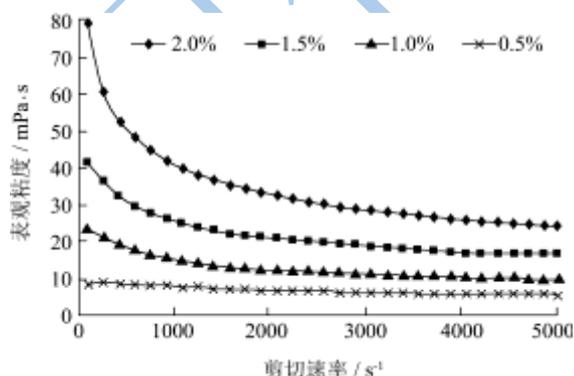


图 1 不同剪切速率下 κ-卡拉胶溶液的表观粘度 (测试温度 60°C)

Fig.1 The viscosity of κ-carrageenan on different shear rate at 60°C

图 1 是不同浓度的 κ-卡拉胶在 60 °C, 剪切速率为 100 s⁻¹~5000 s⁻¹ 下的剪切速率扫描图。从图中可以看出, 在相同的剪切速率下, 卡拉胶溶液的粘度随着浓度的增加而增大; 随着剪切速率的增大, κ-卡拉胶表观粘度逐渐减低, 表现剪切变稀的假塑性^[8]。当浓度为 0.5% 时, 表观粘度基本上不随着剪切速率而变化, 呈现出牛顿流体的流动特性。

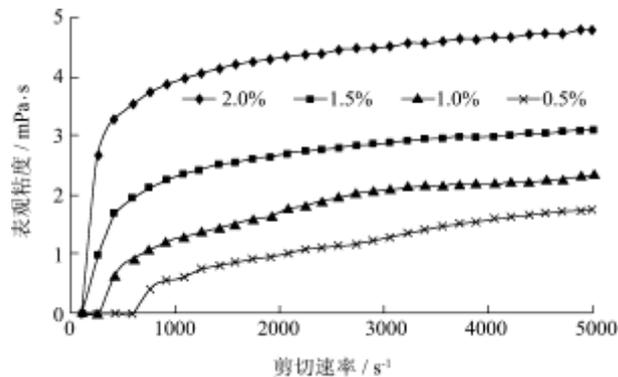


图 2 不同剪切速率下明胶溶液的表观粘度 (测试温度 60°C)

Fig.2 The viscosity of gelatin on different shear rate at 60°C

图 2 是不同浓度的明胶溶液在测试温度 60 °C, 剪切速率为 100 s⁻¹~5000 s⁻¹ 下的剪切速率扫描图。由图 2 可知不同浓度的明胶溶液在剪切速率上升至一定程度时, 都达到一个稳定状态, 粘度基本不再随剪切速率而变化。

2.2 溶胶浓度对 κ-卡拉胶和明胶溶液表观粘度的影响

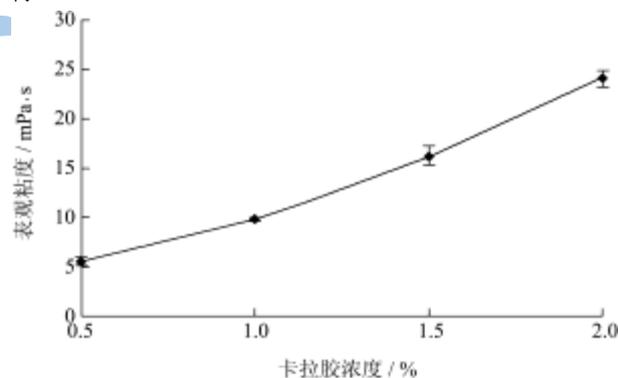


图 3 不同浓度下 κ-卡拉胶的表观粘度 (测试温度 60°C, 剪切速率 5000 s⁻¹)

Fig.3 The viscosity of κ-carrageenan on different concentration at 60°C with a shear rate of 5000 s⁻¹

图 3 是不同浓度的 κ-卡拉胶溶液在 60 °C, 剪切速率为 5000 s⁻¹ 时的表观粘度。由图可见, 随着浓度的增加, 胶液的表观粘度呈指数倍数的增加。这是线性电荷高分子的典型特点^[9], 也是高分子间的相互作用 (分子键的联结程度) 随着浓度升高而增强的结果。

当卡拉胶溶液的浓度高时, 在软糖配料时, 由于高浓度卡拉胶的高粘度, 可以加入的糖浆浓度不能太

高, 这对于后续操作的搅拌以及添加其他物料, 转移和浇模成型都是不利的; 低浓度的卡拉胶溶液虽然粘度小, 有利于浇模成型, 在初始配料时可以加入较高浓度的糖浆, 但是干燥需要的时间的因此也会延长, 间接提高了成本。

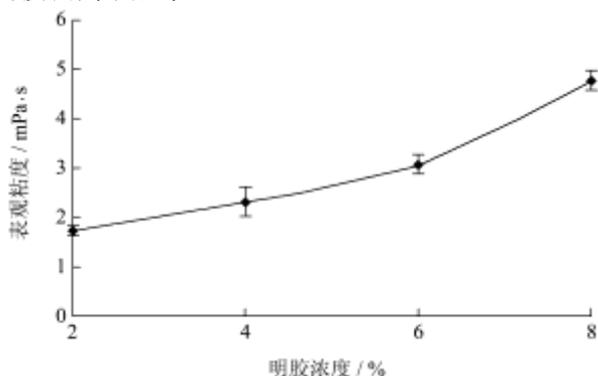


图4 不同浓度下明胶的表观粘度(测试温度 60°C, 剪切速率 5000 s⁻¹)

Fig.4 The viscosity of gelatin on different concentration at 60°C with a shear rate of 5000 s⁻¹

图4 是不同浓度的明胶溶液在 60 °C, 剪切速率为 5000 s⁻¹ 时的表观粘度。由图可见, 随着浓度的增加, 胶液的表观粘度随着增加。这是因为随着质量分数的增加, 单位体积的溶液内明胶分子的数目增加, 分子的碰状和缠结的几率增加使流动阻力增大。同时由图可以看出, 低浓度的明胶溶液粘度较小而且变化不明显, 在软糖生产中可以提高其含量不会导致溶液过粘, 这为明胶在生产低糖果中的应用提供了一个依据。

2.3 测定温度对 κ-卡拉胶和明胶溶液表观粘度的影响

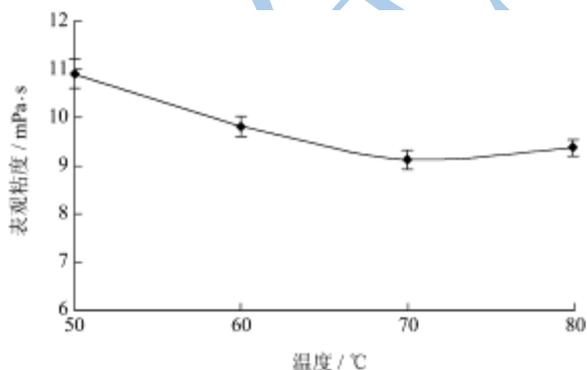


图5 不同测定温度下 κ-卡拉胶的表观粘度(浓度 1%, 剪切速率 5000 s⁻¹)

Fig.5 The viscosity of κ-carrageenan of 1% on different temperature with a shear rate of 5000 s⁻¹

图5 是浓度为 1% 的 κ-卡拉胶在剪切速率为 5000 s⁻¹ 时, 不同的测定温度下表观粘度的变化图。由图 5 可见, 随着测定温度的升高, κ-卡拉胶的表观粘度不

断下降。这可能是因为提高测定温度, 促进了分子的运动, 使得卡拉胶分子的卷曲结构得到伸展, 从而分子键的相互作用增强, 液体的体积增大, 使得每一分子平均占有的体积也增大, 导致整个体系表观粘度降低^[10]。

由图 5 可以看出, 温度变化从 60 °C 到 80 °C, 表观粘度的变化趋于稳定, 因此, 选取 60 °C 作为温度的取值是合理可行的, 这对于生产应用中, 在保证凝胶体品质的前提下, 节省能耗, 节约保温器材有着重要的实际意义。

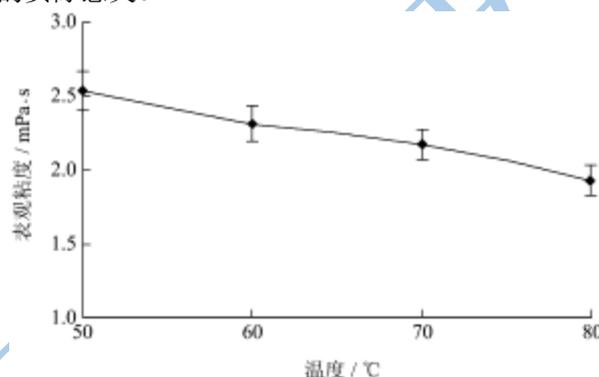


图6 不同测定温度下明胶的表观粘度(浓度 4%, 剪切速率 5000 s⁻¹)

Fig.6 The viscosity of gelatin of 4% on different temperature with a shear rate of 5000 s⁻¹

图 6 是浓度为 4% 的明胶在剪切速率为 5000 s⁻¹ 时, 不同的测定温度下表观粘度的变化图。由图可见, 随着测定温度的升高, 明胶溶液的表观粘度不断下降。粘度下降的原因同卡拉胶一样, 液体温度的升高, 由于促进了分子的运动, 提高了分子之间的相互作用, 增大了液体的体积, 使每一分子所平均占有的体积也增大, 从而使液体的粘度降低。同时也看到, 低浓度明胶溶液的粘度受温度的变化很小, 原因在与其粘度很小, 这与原料加工时分子的裂解程度有关。

2.4 复配比例对 κ-卡拉胶与明胶复配溶液表观粘度的影响

图 7 是 κ-卡拉胶与明胶的复配比例与表观粘度的关系图, 其中复配胶的总浓度为 4%, 60 °C 恒温处理, 在 5000 s⁻¹ 处测定表观粘度。从图 7 中可知, 随着 κ-卡拉胶的所占比例的增加, 表观粘度不断增加。这可能是因为 κ-卡拉胶含量的增加, 使得两种大分子长链间的交互作用加强, 分子间的联结程度增加, 造成胶液粘度的加大, 总胶液的主要网络结构由以明胶为主转向以 κ-卡拉胶为主^[4,11]。

相对于卡拉胶而言, 明胶的粘度较小, 明胶的加入, 使得复配胶液的粘度相对于两种单独胶体粘度的加和稍微增大, 存在一定的协同增粘效应, 原因在与

由于明胶和明胶、多糖类胶体和多糖类胶体等同种大分子间的相互吸引作用，而明胶和多糖类胶体异种分子间的体积排斥效应。当明胶与多糖类胶体大分子彼此间相互排挤，同时两者又有自我缔合的倾向时，复配胶体系则会呈现不相容性，造成明胶和多糖类胶体在水溶液中产生各自浓缩的现象^[12]，这对于在胶液中增大明胶的用量，提供了很大的优势。

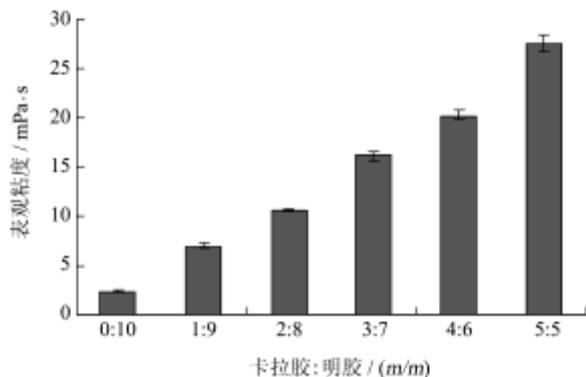


图7 不同复配比例下胶溶液的表观粘度(总胶浓度4%, 测试温度60℃, 剪切速率5000 s⁻¹)

Fig.7 The viscosity of κ -carrageenan and gelatin mixture of 4% on the different ratio at 60℃ with a shear rate of 5000 s⁻¹

由于κ-卡拉胶单独形成的凝胶弹性小，脆性大，咀嚼性差，影响糖果的品质。而明胶的加入，能改善这一不足。当κ-卡拉胶与明胶的复配比例为3:7时，溶液的表观粘度合适，流动性好，易于形成凝胶，且形成的胶体弹性比单一卡拉胶好。

2.5 复配液浓度对κ-卡拉胶与明胶复配溶液表观粘度的影响

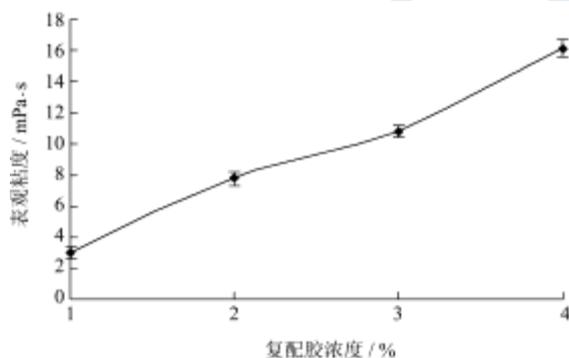


图8 不同浓度复配溶液的表观粘度(卡拉胶:明胶=3:7, 测试温度60℃, 剪切速率5000 s⁻¹)

Fig.8 The viscosity of κ -carrageenan and gelatin mixture of the ratio of 3:7 on different concentration at 60℃ with a shear rate of 5000 s⁻¹

图8是κ-卡拉胶与明胶复配液浓度与表观粘度的关系图，其中胶体配比为3:7胶，60℃中恒温处理，5000 s⁻¹处测定其表观粘度。从图中可知，随着复配胶浓度的增大，其表观粘度不断增大。浓度为4%时复

配溶液的表观粘度虽然比3%的大，但其凝胶后形成的胶体硬度和咀嚼性更适宜糖果的质构要求，综合考虑，选择4%的总胶量为宜。

2.6 测定温度对κ-卡拉胶与明胶复配溶液表观粘度的影响

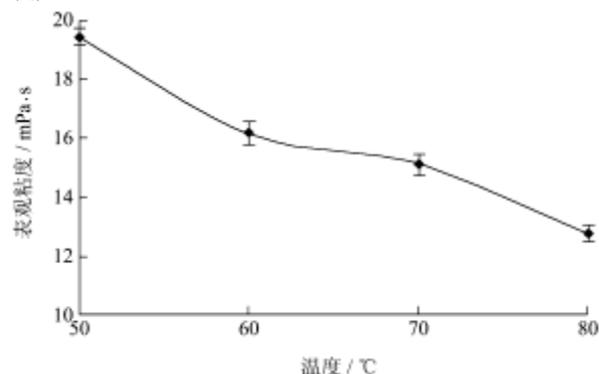


图9 不同测定温度下复配溶液的表观粘度(总胶浓度4%, 卡拉胶:明胶=3:7, 剪切速率5000 s⁻¹)

Fig.9 The viscosity of κ -carrageenan and gelatin mixture of the ratio of 3:7, total content of 4%, on different temperature with a shear rate of 5000 s⁻¹

图9是κ-卡拉胶与明胶的比例为3:7，总胶体浓度为4%（结合复配胶的凝胶特性选取）时，剪切速率为5000 s⁻¹下，不同温度测得的表观粘度。由图中可知，κ-卡拉胶与明胶的复配胶的表观粘度随着温度的升高而降低。测定温度为50℃时，溶液的表观粘度较大，不利于浇注过程。测定温度为80℃时，其表观粘度较小，流动性较大，不利于形成凝胶，且耗能大。综合考虑，温度为60℃适宜凝胶。

3 结论

3.1 对于单一的κ-卡拉胶溶液，随着剪切速率的增大，κ-卡拉胶表观粘度逐渐减低，表现剪切变稀的假塑性；当浓度为0.5%时，表观粘度基本上不随着剪切速率而变化，呈现出牛顿流体的流动特性。随着胶液浓度的增加，κ-卡拉胶溶液的表观粘度增加，且随着测定温度的升高而下降。

3.2 单一明胶溶液，随着剪切速率的增大，溶液很快达到稳定状态，粘度不再随剪切速率的变化而变化。两种胶都随着浓度的增大，粘度增大。明胶在低浓度增幅不明显，可以为生产低糖糖果提供依据。两种胶随着温度的变化规律跟一般的物质一样，随着温度的变化而降低。

3.3 对于κ-卡拉胶与明胶的复配胶溶液，其表观粘度随κ-卡拉胶所占比例的增大而增大，随着复配胶浓度的增加而增加，且随着测定温度的升高而降低，并

存在一定的协同增粘作用,其中,总胶浓度4%,卡拉胶与明胶的比例为3:7时即有利于浇模成型,又可形成富有弹性和咀嚼性的凝胶体。

参考文献

- [1] Baeza R I, Carp D J, Pérez O E, et al. κ -Carrageenan-Protein Interactions: Effect of Proteins on Polysaccharide Gelling and Textural Properties [J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 2002, 35(8): 741-747
- [2] Thrimawithana T R, Young S, Dunstan D E, et al. Texture and rheological characterization of kappa and iota carrageenan in the presence of counter ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 69-77
- [3] 周爱梅,刘欣,林日高.明胶与卡拉胶交互作用的研究[J].*华南农业大学学报*,2002,23(1):78-81
- [4] 曹祥薇,严海彪.明胶/卡拉胶复配凝胶的特性研究[J].*河南工业大学学报(自然科学版)*,2010,31(5):22-24
- [5] Norziah M H, Foo S L, Karim A A. Rheological studies on mixtures of agar (*Gracilaria changii*) and κ -carrageenan [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(2-3): 204-217
- [6] 于长筹.酸改性淀粉流变学特性研究及其在凝胶型糖果中的应用[D].广州:华南理工大学硕士毕业论文,2005
- [7] 卢伟丽.卡拉胶和褐藻胶流变学特性及凝胶特性的研究[D].青岛:中国海洋大学食品科学与工程学院,2008:17
- [8] 柏云杉.卡拉胶的制备、性质及应用研究[J].*化学通报*,1995, 5:42-45
- [9] 汤毅珊,赵谋明,黎星尉.卡拉胶流变性能的研究[J].*广州食品工业科技*,1994,4:34-38
- [10] 陈克复等编译.食品流变学及其测量[M].北京,轻工业出版社,1989
- [11] 张乐华.低浓度卡拉胶的流变特性及其复配性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2008
- [12] 曹祥薇.明胶/多糖类胶体复配胶的凝胶特性及应用[D].武汉:湖北工业大学,2011