

蔗糖共溶质体系中明胶-变性淀粉共混凝胶相行为、 质构及微观结构研究

朱建华, 邹秀容, 刘日斌, 单斌, 孙楚霞

(韶关学院英东食品科学与工程学院, 广东韶关 512005)

摘要: 本文探索蔗糖作为共溶质对明胶-变性淀粉共混凝胶相行为、质构、干燥脱水、透明度 L^* 值及微观结构性质的影响。结果表明: 与对照样相比, 16% 浓度蔗糖共溶质场中, 所制备未进行干燥的共混凝胶硬度值及粘附性值均显著降低 ($p < 0.05$), 降低幅度分别达到 21.47% 和 13.36%。蔗糖浓度及干燥时间对硬度值和粘附性值改变趋势相异, 二者具非协同改变效应。随蔗糖浓度增加, 共混凝胶干燥脱水速率 ($-dM_g/dt$) 显著性降低, 透明度 L^* 值呈递减趋势。增加蔗糖浓度, 共混凝胶网络结构中孔隙平均直径显著减小 ($p < 0.01$), 与对照相比, 添加 16% 蔗糖后形成共混凝胶的孔隙平均直径由 $51.28 \pm 1.31 \mu\text{m}$ 降为 $46.51 \pm 1.89 \mu\text{m}$, 孔隙分布由不规则分布显示更细密、均一化。共混凝胶 L^* 和粘附性值与孔隙平均直径之间具有较强线性相关关系, 相关系数 R^2 分别为 0.98 和 0.97。

关键词: 蔗糖; 共溶质; 明胶; 变性淀粉; 共混凝胶; 相行为; 质构; 微观结构

文章篇号: 1673-9078(2017)12-16-22

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.12.003

Phase Behavior, Texture, and Microstructure Properties of Gelatin-Modified Starch Blend Gels in Co-Solute of Sucrose

ZHU Jian-hua, ZOU Xiu-rong, LIU Ri-bin, SHAN Bin, SUN Chu-xia

(YingDong Food Science and Engineering College, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: The effects of sucrose as co-solute on the phase behavior, texture, dehydration, transparency value L^* and microstructure properties of gelatin-modified starch solution blend gels were investigated. The results showed that compared with the control samples, the hardness and adhesiveness values of blend gels prepared without drying dehydration were reduced significantly ($p < 0.05$) by 21.47% and 13.36% respectively when 16% sucrose was added. There was a non-synergistic effect of sucrose concentration and drying time on the hardness and adhesion value. As the sucrose concentration increased, the drying dehydration rate ($-dM_g/dt$) of blend gels was attenuated significantly, while the L^* of blend gels was showed a descending trend. Besides, the average diameter values of concave hole of blending gel microstructure were significantly decreased ($p < 0.01$) with the increasing concentration of sucrose. Compared with the control samples, the average pore diameters decreased from $51.28 \pm 1.31 \mu\text{m}$ to $46.51 \pm 1.89 \mu\text{m}$ in the presence of 16% sucrose and the pore distribution changed from irregular distribution to more dense and uniform. The results also showed that the L^* and adhesiveness values had a strong linear relationship with pore average diameters, and the correlation coefficient R^2 was 0.98 and 0.97 respectively.

Key words: sucrose; co-solute; gelatin; modified starch; blend gel; phase behavior; texture; microstructure

凝胶糖果指以食用胶(或淀粉)、白砂糖和淀粉糖浆(或其他食糖)为主料制成的有弹性和咀嚼性的产品。此类产品从材料科学角度而言可视为由较低浓度的单一或多种食品高分子(多糖等亲水胶体)、高浓度低分子共溶质(蔗糖和淀粉糖浆等)及溶剂水构成,为典型半固体软物质凝胶材料^[1-3]。凝胶糖果产品质量

收稿日期: 2017-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471694); 广东省高等学校高层次人才项目(粤财教[2013]246号)

作者简介: 朱建华(1978-), 男, 博士研究生, 教授, 主要从事食品高分子体系结构与功能研究

等性能受制于的微观结构特征, 其工业化制备成型均在高浓度共溶质场中完成溶胶-凝胶转变过程^[4]。

共溶质场指食品蛋白或多糖高分子材料溶胶-凝胶过程所处的环境并非理想状态下的仅含高分子组分的水溶液环境, 同时溶液中溶解有蔗糖、淀粉糖浆、聚葡萄糖、盐分、乳化剂等单一或多元低分子共溶物(即共溶质), 此类共溶物的分子量小于食品高分子分子量, 共溶质的存在虽不参与凝胶网络构成, 但可改变食品高分子在溶液中的折叠和缠结, 并影响到溶胶-凝胶过程的相行为、流变性质和微观结构形成, 进而主导凝胶质构、风味及储藏性能的体现^[5,6]。

凝胶糖果成型过程单一使用某一种食品高分子基材时,其最终制品质构特性常存在过硬、太软,咀嚼性差及成本高等劣势,难以满足消费者需求。为解决单一食品高分子使用过程中存在的这些问题,可借鉴材料科学研究领域已非常完善的聚合物共混改性理论体系,在食品凝胶产品成型过程对双或多组分食品高分子进行共混,以发挥组分中单一食品高分子的各自优点。针对凝胶糖果产品体系的研究多专注于配方的优化等工艺参数优化研究^[7,8],其凝胶理论的核心-共溶质条件下的食品高分子相行为及微观结构演化规律尚不清楚,此领域研究国内外尚处空白阶段。本文以明胶-变性淀粉为双食品高分子组分模型共混体系,采用相图、质构分析、色差分析及扫描电镜跟等技术,研究蔗糖共溶质浓度及干燥时间对明胶-变性淀粉共混体系凝胶相行为、质构、干燥脱水率、色差及微观结构的影响,并对微观结构与物性间的关联关系进行分析,研究结果以期食品凝胶糖果产品的物性设计和规避产品质量缺陷提供应用理论基础参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器设备

明胶(食品级,200 g 冻力,罗赛洛广东有限公司);酸法变性淀粉(DM-803 型号,东莞东美);葡萄糖浆(42DE,广州双桥股份有限公司);柠檬酸、蔗糖(一级,含量>99.6%),食品级,市售。

质构仪(TMS-Pro 型,美国 FTC 公司);色差仪(SP60 型,美国 X-rite);扫描电子显微镜(TM3000 型,Hitachi 公司);糖果模具(MJ20 型,EMS 机械制造有限公司);电子分析天平(FA-1004 型,常州市宏衡电子仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(101A3-2 型,上海申光仪器仪表有限公司);熬糖用锅(标准型,北京卢氏炊具公司);电子恒温水浴锅(HHS-4S 型,上海虞龙仪器设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 明胶-变性淀粉共混体系混合体系相图测定

按不同比例将明胶储备液和变性淀粉液混合于烧杯中并在室温下混合均匀,混合溶液浓度配置示意图见图 1,图 1 中每一蛋白浓度网格线和多糖浓度网格线的交点为 1 个样品的明胶及变性淀粉的浓度组合。将混合溶液置于用锡箔纸密封烧杯中并放入水浴锅中于 80 °C 恒温 15 min。恒温阶段结束后迅速取出自然冷却至室温,并通过综合目测法观察明胶-变性淀粉共

混体系相行为,记录各浓度组合的相形态,并绘制相图。共混体系的相形态共分为四种形式:①液体态,盛放样品的烧杯倾斜后 45°,样品自杯缘可流出;②水样凝胶状态,此状态盛放样品的烧杯倾斜 45°后,样品上层可发生较大位移蠕动,样品自杯缘不可流出,样品杯子垂直倒置后可从杯子跌落;③弱凝胶状态,此状态盛放样品的烧杯倾斜 45°后,样品可轻微蠕动,样品杯子垂直倒置后发生较大蠕动但不会从杯子跌落,形成较低强度自支撑凝胶;④强凝胶态,定义为样品杯子垂直倒置后不发生蠕动,形成高强度自支撑凝胶。记录每次四种形态出现的次数。

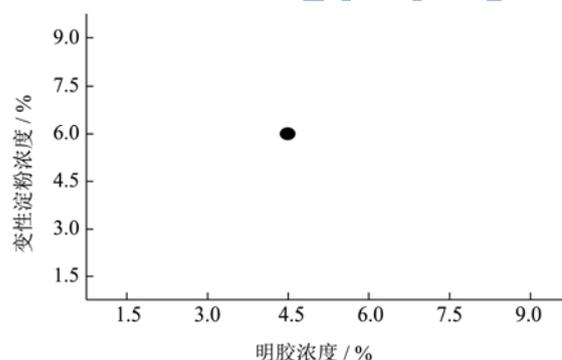


图 1 不同浓度比例明胶-变性淀粉共混溶液制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of different concentration rates of gelatin-modified starch

注:图中●示例(4.5%明胶+6.0%变性淀粉, m/m)共混溶液。

1.2.2 共溶质条件下明胶-变性淀粉共混凝胶样品制备

表 1 共混凝胶实验分组配料表

Table 1 Ingredients of blend gels experiments

组分-配料组成	添加量(%，相对总水量的添加比例, m/m)				
A-蔗糖	0	16	32	48	64
A-变性淀粉	Cms	Cms	Cms	Cms	Cms
A-葡萄糖浆	40	40	40	40	40
A-水	60	60	60	60	60
B-明胶	Cg	Cg	Cg	Cg	Cg
B-水	40	40	40	40	40
C-柠檬酸	1	1	1	1	1

共溶质条件下明胶-变性淀粉共混凝胶样品制备配方以添加的总水量为基准,配方中其他组分添加量为与添加水总量相对比值见表 1,表中 Cms 及 Cg 依次为共混凝胶制备过程采用的变性淀粉及明胶浓度,由相图分析结果确定。将表 1 中 A 组分混合均匀,熬煮到固形物含量 85%,然后将预先已在 80 °C 水浴加热 15 min 的 B 组分去除泡沫,添加到 A 组分中混合均匀,待温度降至 80 °C 时,加入 C 组分,并混合均匀,进而迅速注膜在先涂抹少量的脱模油的模具中,

室温静置 3 h, 脱模, 然后将样品放在网格搁架上置于鼓风干燥箱中于 50 °C 进行干燥 24 h, 分别于 0 h、4h、8 h、12 h 和 24 h 取样品进行共混凝胶质构、干燥脱水及透明度 L^* 指标测试。

1.2.3 共混凝胶 TPA 质构特性测定

脱模后用于质构分析的共混凝胶尺寸规格为: 下底面直径 23 ± 1.0 mm, 上底面直径 20 ± 1.0 mm, 高度为 7 ± 0.5 mm 的圆台体。质构分析采用 TPA 测试模式, 匹配 P/36R 圆柱形探头, 测前以及测后速度均为 1.0 mm/s, 测试速度为 0.5 mm/s, 压缩程度为 70%, 触发力为 0.10 N。蔗糖浓度梯度分成 5 组 (对照 0%、16%、32%、48% 和 64%), 在各组样品干燥 0 h、4 h、8 h、12 h 和 24 h 下, 取出样品进行质构测定。

1.2.4 共混凝胶干燥脱水性分析

共混凝胶初始质量记为 M_0 , 干燥 t 小时后质量记为 M_t , 干燥过程对样品质量按如下公式进行约化得归一化质量值 M_g 。

$$M_g = \frac{M_t}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.5 共混凝胶透明度测定

将明胶与变性淀粉共混凝胶按照蔗糖浓度梯度分成 5 组, 在隔 0 h、4 h、8 h、12 h 和 24 h 干燥时间下, 对共混凝胶样品进行色差分析, 色差计采用 CIE1976 色度系统, 记录代表透明度的 L^* 值, 其值从 0 (黑) 到 100 (白)。

1.2.6 扫描电镜观察

扫描电镜样制备过程除未添加葡萄糖浆外, 其余制作流程参照 1.2.2 节, 配料表参照表 1。将制备的共混凝胶样品切成 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 薄片状置于超低温冰箱冻结, 随后置于冻干机冻干后转移至干燥器中密封保存。观察前用薄刀片将样品切片, 将样品铺平在粘有专用导电胶的金属载物台上, 氮气吹干后, 关闭样品室门。选择低真空模式, 抽真空, 当真空度降至要求后在 15 kV 加速电压的条件下, 用扫描电镜观察样品表面进行观察, 选择所需的观察点和放大倍数后, 对扫描图像进行拍摄, 即得相应扫描电镜图, 采用 Image-pro Plus 6.0 软件计算孔隙直径后取平均值。

1.3 数据分析与绘图

实验数据采用 SPSS 21.0 进行统计分析, 采用 origin 9.0 进行绘图, 所有试验均为 5 个样品重复, 采用单因素方差分析 (one-way ANOVA) 比较组间数据, 具统计学意义上的显著性差异以 $p < 0.05$ 为准, 结果以平均值 \pm 标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 明胶-变性淀粉相图分析

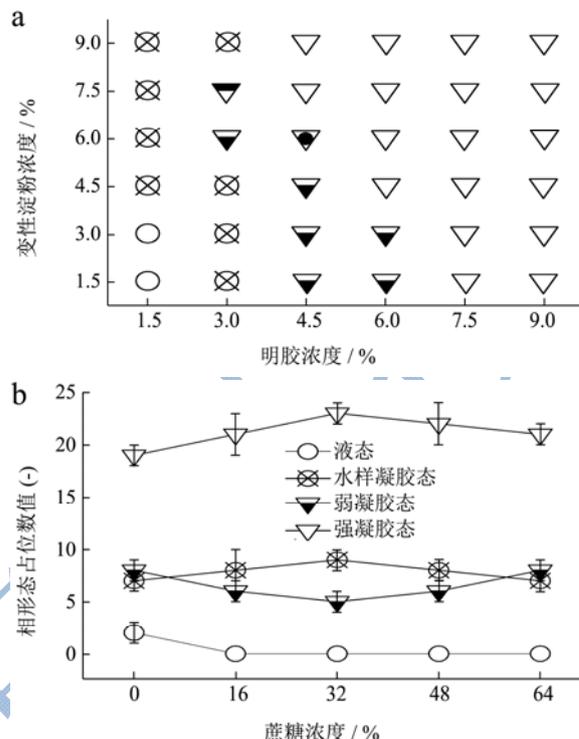


图 2 明胶-变性淀粉共混体系相图

Fig.2 Phase diagram of gelatin-modified starch system

注: a 为非共溶质场中相态分布结果, b 为不同浓度蔗糖共溶质场中相形态占位数值结果。a, b 两图中图例符号指代相形态类别相同。

图 2a 为非共溶质场中 (未添加蔗糖条件下) 明胶-变性淀粉共混体系相图, 1.5%明胶+1.5%变性淀粉浓度组合时, 两种高分子材料处于实验配方中浓度最低, 共混体系的相态为可流动状态, 整个体系处于黏弹性液态, 未能形成三维凝胶网络结构。含低浓度变性淀粉 (1.5%, 3.0%) 共混体系的相态随明胶浓度增加体系相态发生如下趋势变化: 液态 \rightarrow 水样凝胶态 \rightarrow 弱凝胶态 \rightarrow 强凝胶态。但低浓度明胶 (1.5%, 3.0%) 条件下整个变性淀粉受试浓度区共混体系仅表现为可流动液态及弱凝胶态两种相态, 主要因为低浓度明胶形成网络结构较弱, 变性淀粉不能有效形成凝胶结构且存在空间占位效应, 弱化了明胶的网络结构所致。随明胶浓度及变性淀粉浓度同步增加方向, 共混体系凝胶能力显著提高, 当明胶浓度 $> 7.5\%$ 时, 添加 1.5%~9.0% 变性淀粉的共混体系相态均呈强凝胶态, 表明受试明胶浓度范围内存在一临界浓度值, 大于此临界值时明胶即可有效形成网络结构且可包含更多的变性淀粉成分而不致结构破坏。

图 2b 为不同浓度蔗糖共溶质条件下明胶-变性淀粉共混体系相图测定结果, 由图可知蔗糖浓度可显著影响明胶-变性淀粉共混体系的相形态占位数值。与对照组相比, 蔗糖浓度大于 16% 的共混体系观察不到可流动状态, 随蔗糖浓度增加, 共混体系水样凝胶态及强凝胶态呈先增加后减少趋势, 而弱凝胶态相态数则相反, 呈先降低后增加趋势, 蔗糖共溶质的存在, 整体强化了共混体系的凝胶化趋势。蔗糖为由一分子 α -D-葡萄糖和一分子 β -D-果糖经 α -1,2 糖苷键缩合而成的多羟基二糖化合物, 其分子结构中含赤道向羟基 (e-OH) 较多, e-OH 与水分子形成氢键强度大于水分子之间的氢键, 因此随蔗糖浓度增加, 整个共混体系中水分子所受束缚力增大, 体系中自由活动的水分子变少, 流动性被迟滞减弱^[9], 使形成和维持凝胶网络结构的氢键数目增多, 共混体系中的高分子与小分子共溶质相互作用加强, 从而利于高固形物含量条件下的高分子共混体系的凝胶成型^[10]。基于相图分析能形成强凝胶浓度区域及实际工业生产凝胶糖果高分子配料浓度范围, 后续质构、脱水性质、色差及微观结构分析选择 6.0% 明胶+6.0% 变性淀粉的高分子浓度组合进行考察。

2.2 蔗糖浓度对共混凝胶质构性质的影响

由图 3a 和 3b 共混凝胶质构参数分析结果可知, 与未添加蔗糖共溶质样相比, 添加 16%、32%、48% 及 64% 蔗糖后显著改变了硬度及粘附性, 以未干燥之前共混凝胶样品为例, 使其硬度分别降低至对照样硬度值的 78.53%、64.74%、39.18% 及 26.78%, 粘附性则降低至对照样的 86.64%、79.35%、61.54% 及 33.60%, 说明共溶质蔗糖的存在可改变共混凝胶的质构特性。同等干燥时间效应条件下添加蔗糖后共混凝胶硬度值及粘附性显著降低 ($p < 0.05$), 且随蔗糖浓度增加而降低幅度加大, 同浓度蔗糖共混凝胶样品, 随干燥时间的增加, 硬度值和粘附性值均呈增加趋势, 表明添加蔗糖共溶质及干燥处理对凝胶硬度及粘附性具非协同改变效应。李汴生等^[7]研究蔗糖对卡拉胶和明胶性能时发现了类似影响趋势, 并认为是结晶性蔗糖会增加凝胶体的硬度。蔗糖添加可显著改变共混凝胶的内聚性, 由图 3c 可知, 当蔗糖添加量大于 16%, 共混凝胶的内聚性值则随蔗糖浓度增加呈增加趋势, 但随干燥时间延长, 呈现随蔗糖浓度增加内聚性值呈先增加而后降低趋势。共混凝胶的弹性值随蔗糖浓度变化水平差异性不大 ($p > 0.05$), 随干燥时间延长, 同蔗糖浓度样品弹性值变化趋势呈平缓状 (图 3d)。李婷^[11]考察蔗糖对琼脂三元复配凝胶质构特性的影响

发现类似的变化趋势, 并认为是少量的蔗糖添加可以降低亲水性胶体系统的水分活度, 使疏水作用的形成更加容易, 从而提高了其凝胶特性, 但添加过量又会竞争氢键作用, 因此导致胶粘性、弹性降低。

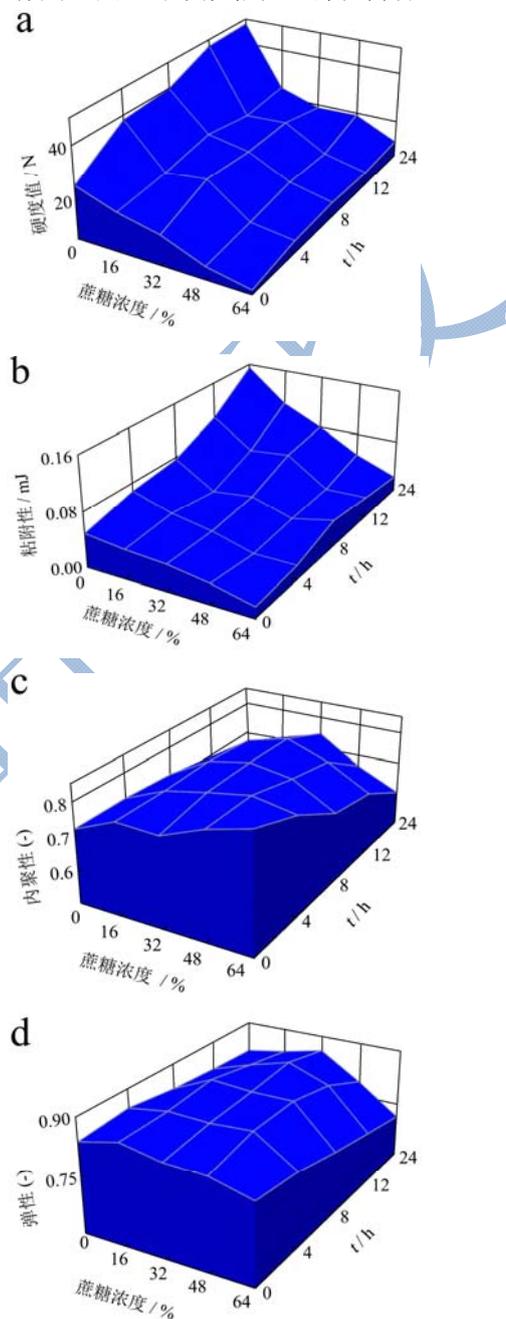


图 3 蔗糖浓度及干燥时间对共混凝胶质构性质的影响

Fig.3 Effects of sucrose concentration and dehydration time on the texture properties of blend gels

共混凝胶质构性质受到高分子自身凝胶性质及共溶质条件影响, 一般而言, 明胶浓度越高, 分子相互间交连和缠绕的程度就越高, 凝胶的强度及弹性越大。蔗糖的加入主要基于多羟基结构蔗糖分子本身的水化作用使自由水减少, 凝胶网络结构结合得更致密, 凝胶强度增加, 但同时蔗糖分子本身无胶凝作用, 过高

浓度可阻碍了明胶分子间的聚集重排, 削弱了与变性淀粉分子间作用所致。

2.3 蔗糖共溶质对明胶/变性共混凝胶干燥脱水性质的影响

水性质的影响

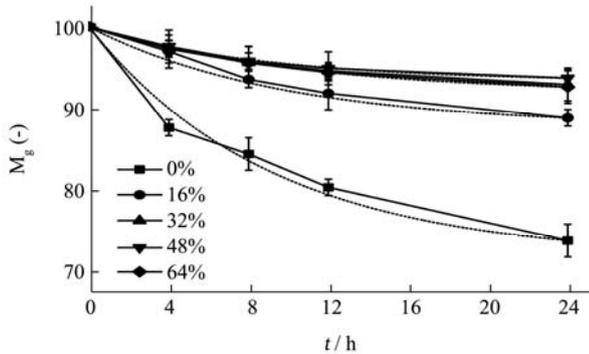


图4 不同蔗糖浓度共混凝胶干燥曲线拟合结果, 虚线表示拟合曲线

Fig.4 M_g-t curves and ExpDec fit results of blend gels at different sucrose concentrations

共混凝胶给定温度下干燥脱水性质是实际工业制备过程重要工艺性质之一。由图4可知, 在同等干燥时间下, 与对对照相比, 添加蔗糖浓度为16%时, 共混凝胶脱水强度具显著衰减效应 ($p<0.01$), 但随着蔗糖浓度增加至32%到64%之间, 共混凝胶水分衰减趋势趋缓 ($p>0.05$)。另外从图4可以观察到受试同等蔗糖浓度条件下, 脱水能力均随时间变化呈递减趋势, 但随蔗糖浓度增加, 干燥脱水速率 ($-dM_g/dt$) 衰减趋势显著性降低, 随干燥时间延长, 各蔗糖浓度条件下归一化质量值均呈递减趋势, 但降低的幅度存在比较大差异, 归一化质量值与干燥时间关系均符合拟合方程:

$$y=A_1 \cdot \exp(-t/k)+A_2 \quad (2)$$

A_1 为脱水因子, 与凝胶结构特征相关, 其值愈大, 干燥过程愈易脱水; A_2 为 $t \rightarrow \infty$ 时共混凝胶归一化质量值, 与共混凝胶束缚结合水的量有关; t 为干燥时间; k 为拟合常数。

拟合方程参数见表2, 由表可知 R^2 值均 ≥ 0.968 , 蔗糖质量分数由对照增加至16%, 其归一化脱水速率及强度显著降低, 由 A_1 参数值显著降低及 A_2 值显著增加得到印证, 但继续增加蔗糖浓度32%时, 脱水强度及脱水速率与前梯度蔗糖浓度相比不显著 ($p>0.05$), 水分蒸发强度不再明显增加。表明低浓度蔗糖条件下脱水能力强, 蔗糖浓度越高, 脱水能力越弱, 主要因高浓度蔗糖条件下蔗糖分子羟基与水分子形成更多氢键, 从而将水分子束缚在网络中所致。研究人员考察蔗糖对大豆皮低酯-高酯复合果胶凝胶的

持水能力时发现了蔗糖质量分数越大其持水能力越强的类似结果^[12]。

表2 动态衰减关系方程 $y=A_1 \cdot \exp(-t/k)+A_2$ 拟合参数

Table 2 Fit parameters of $y=A_1 \cdot \exp(-t/k)+A_2$

蔗糖浓度	拟合参数			
	A_1	A_2	k	R^2
0%	26.74±3.00 ^a	72.60±2.89 ^a	8.92±2.39	0.968
16%	13.25±1.05 ^b	86.92±1.11 ^b	12.54±2.21	0.991
32%	7.56±0.16 ^c	92.42±0.16 ^c	9.59±0.48	0.999
48%	6.65±0.18 ^c	93.38±0.17 ^c	8.41±0.53	0.998
64%	8.07±0.04 ^c	91.92±0.04 ^c	10.30±0.12	1.000

注: 上标字母不同显示为共混凝胶相应参数差异具显著性 ($p<0.05$)。

2.4 蔗糖浓度对共混凝胶光学透明度值的影响

响

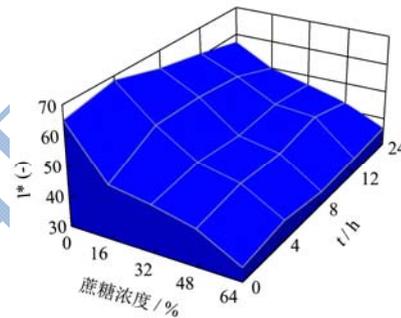


图5 蔗糖浓度及干燥时间对共混凝胶 L^* 值的影响

Fig.5 Effects of sucrose concentration and dehydration time on the L^* of blend gels

由图5可知, 蔗糖浓度及干燥时间均可引起共混凝胶 L^* 值发生变化。随着蔗糖用量的增加, 在受试同等干燥时间条件下共混凝胶亮度值均呈衰减趋势, 未干燥时 ($t=0$), 与对照未添加蔗糖共混凝胶相比, 16%蔗糖共溶质存在条件下, L^* 由 65.26 ± 4.37 降为 48.22 ± 3.68 , 共混凝胶的透明度显著降低, 后续随蔗糖浓度增加, L^* 继续呈降低趋势 ($p<0.05$), 与蔗糖浓度对共混凝胶干燥脱水性质及脱水强度影响趋势是一致的。主要因为随蔗糖用量的增加, 共混凝胶体系稠度增加, 搅拌和注模过程混入的空气形成小气泡不能逸出, 共混凝胶固形物充填粒子数增加, 从而使透明度降低。给定蔗糖浓度条件下共混凝胶透明度随干燥时间延长无显著变化, 表明共混凝胶的明亮度主要受固形物含量的影响。有关蔗糖共溶质对食品高分子共混体系凝胶透明度改变趋势的发现结果不尽相同, 研究人员考察蔗糖浓度对明胶/甘薯淀粉体系的透明度影响趋势时, 发现蔗糖浓度低于7.5%能提高体系的透

明度,但高于此浓度条件下发现与本研究结果类似蔗糖浓度增加可导致透明度降低现象^[8]。但也有研究人员发现 30%~60%浓度范围内蔗糖可提高大豆皮低酯-高酯复合果胶凝胶的持水能力及力学、光学特性透明度^[12]。高浓度蔗糖共溶质对不同二元食品高分子共混凝胶透明度影响趋势的差异,可能主要因蔗糖浓度和食品高分子链型、结构或分子量的不同而形成氢键能力差异所致。

2.5 微观结构观察

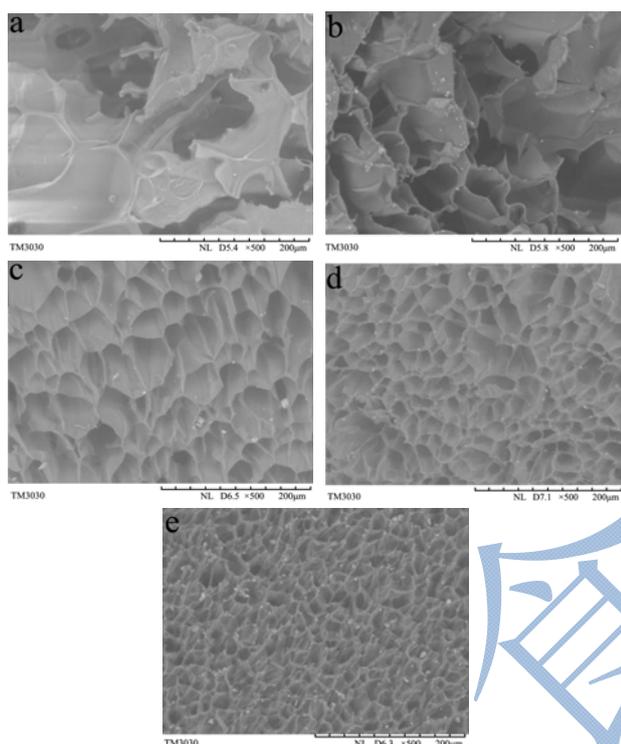


图6 蔗糖浓度对明胶变性淀粉共混凝胶微观结构的影响 (×500)

Fig.6 Scanning electron micrographs of blend gels at different sucrose concentrations (×500)

注: a、b、c、d、e, 蔗糖浓度依次为 0%、16%、32%、48%及 64%时的样品。

蔗糖共溶质浓度变化影响到明胶-变性淀粉共混凝胶,扫描电镜测试微观结构结果见图6,由图可知,添加蔗糖的共混凝胶微观结构的孔隙分布、孔隙尺寸特征发生显著变化,随蔗糖浓度增加,孔隙分布逐渐由不规则分布显示更细密、均一化,表面更平整光滑,共混凝胶网络结构中孔隙平均直径则呈显著减小趋势 ($p < 0.01$),与对照相比,16%蔗糖共溶质存在条件下,孔隙平均直径尺寸由 $51.28 \pm 1.31 \mu\text{m}$ 降为 $46.51 \pm 1.89 \mu\text{m}$,继续增加蔗糖浓度至 32%,孔隙平均直径尺寸则降至 $37.73 \pm 2.23 \mu\text{m}$,而孔隙率变化不显著 ($p > 0.05$),明胶及变性淀粉基质呈愈紧密趋势。研究人员在考察

蔗糖对糯米淀粉凝胶微观结构影响趋势时发现了类似蔗糖浓度改变微观结构效应^[13]。且与蔗糖浓度对干燥过程脱水性趋势结果相一致,说明作为共溶质蔗糖能够防止脱水造成淀粉结构的破坏,但过高浓度蔗糖(64%)共溶质存在条件下,可观察到少量淀粉呈白色颗粒状析出于共混凝胶网络骨架上。明胶-变性淀粉共混体系网络结构稳定力涉及氢键、范德华力、疏水相互作用、静电交互作用。蔗糖共溶质的存在,主要通过影响明胶中能形成凝胶聚肽链的由无序的单链结构转变为有序结构过程速率及彻底程度,进而影响凝胶微观结构。Khomutov 研究明胶/淀粉体系时发现明胶-变性淀粉凝胶主要通过影响肽链中 Gly-Pro-Pro-Gly-Pro-Pro-链接点结构的链内氢键和链间氢键力而最终影响到共混凝胶三维网络结构所致^[14]。

2.6 共混凝胶微观结构与物性相关性分析

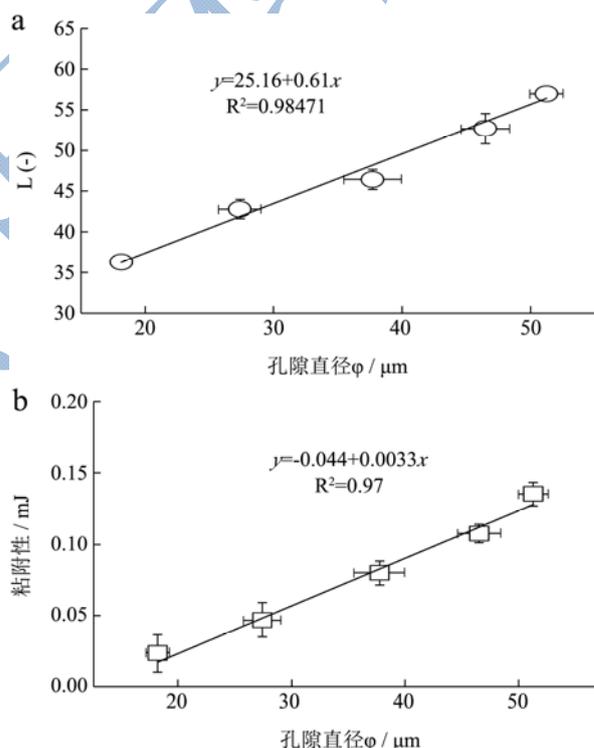


图7 共混凝胶微观结构平均孔隙直径与 L^* 和质构粘附性的关系

Fig.7 Relationship of mean pore diameters of blend gels microstructure with L^* and adhesiveness value

值得注意的是,随蔗糖共溶质浓度增加,明胶-变性淀粉共混凝胶相行为、质构、脱水性质、及光学明亮度性质发生改变,伴随共混凝胶的微观结构也发生相应改变,图7为同浓度蔗糖共溶质存在条件下,以质构性质之一粘附性值及光学透明度值 L^* 与微观结构孔隙直径值相关性分析结果,由图可知, L^* 和粘

附性与共混凝胶孔隙直径之间有良好的线性关系(图7a及b),相关系数 R^2 分别为0.98和0.97,随蔗糖共溶质浓度增加,共混凝胶微观结构平均孔隙直径降低, L^* 及粘附性值亦呈线性递减关联趋势,64%共溶质蔗糖条件下,共混凝胶微观结构平均孔隙直径由 $51.28\pm 1.31\ \mu\text{m}$ 减至 $18.18\pm 0.73\ \mu\text{m}$ 后,伴随 L^* 呈线性由 56.94 ± 1.91 递减至 36.26 ± 0.94 ,粘附性值则由 $0.14\pm 0.0021\ \text{mJ}$ 降低至 $0.023\pm 0.0012\ \text{mJ}$,其主要原因是共溶质场中共混凝胶溶胶成型过程主要高分子材料明胶及变性淀粉水化展开过程受加入蔗糖引起主要作用力氢键发生变化,最终因氢键作用力竞争及空间占位竞争导致结构成型亦随之改变,即从材料科学结构决定功能视角而言,共混凝胶的微观结构发生改变,宏观上表现出色差及质构力学性质发生改变,通常微观结构变化与宏观物性变化会存在关联关系。

3 结论

与对照样相比,随着蔗糖浓度增高,共混体系水样凝胶态及强凝胶态呈先增加后减少趋势,而弱凝胶态相态数则相反,呈先降低后增加趋势,蔗糖共溶质的存在,整体强化了共混体系的凝胶化趋势。同等干燥时间效应条件下添加蔗糖后共混凝胶硬度值及粘附性显著降低($p<0.05$),且随蔗糖浓度增加而降低趋势加剧,同浓度蔗糖共混凝胶样品,随干燥时间的增加,硬度值和粘附性值均呈增加趋势,表明蔗糖共溶质及干燥处理对凝胶硬度及粘附性具非协同改变效应。添加蔗糖的共混凝胶微观结构的孔隙分布、孔隙尺寸特征发生显著变化,随蔗糖浓度增加,孔隙分布逐渐由不规则分布显示更细密、均一化,表面更平整光滑,共混凝胶网络结构中孔隙平均直径则呈显著减小趋势($p<0.01$)。明胶-变性淀粉共混凝胶的 L^* 和粘附性与共混凝胶空平均直径之间有良好的线性关系。

参考文献

- [1] Van Der Sman R G M, van der Goot A J. The science of food structuring [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(3): 501-510
- [2] Mezzenga R, Schurtenberger P, Burbidge A, et al. Understanding foods as soft materials [J]. *Nature Mater.*, 2005, 4(10): 729-740
- [3] Ubbink J, Burbidge A, Mezzenga R. Food structure and functionality: a soft matter perspective [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(8): 1569-158
- [4] Kasapis S. Phase separation in biopolymer gels: a low-to high-solid exploration of structural morphology and functionality [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2008, 48(4): 341-359
- [5] Paramita V D, Lo Piccolo J D, Kasapis S. Effect of co-solute concentration on the diffusion of linoleic acid from whey protein matrices [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70(9): 277-285
- [6] Filiz A, Sundaram G. Gelling properties of gelatin-xanthan gum systems with high levels of co-solutes [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(3): 289-295
- [7] 李汴生,刘波,李丹丹,等.胶糖配比对卡拉胶和明胶含糖凝胶体性能的影响[J].现代食品科技,2013,29(8):1774-1783
LI Bian-sheng, LIU Bo, LI Dan-dan, et al. Properties of sugar-contained carrageenan and gelatin gel [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(8): 1774-1783
- [8] 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
QI Hai-ping, WU Qiang, HU Wen-zhong, et al. Compound gel from gelatin mixed with two polysaccharides [J]. *Food Science and Technology*, 2011, 36(8): 240-244
- [9] 黄远芬,王欣,刘宝林.明胶-蔗糖/NaCl体系的LF-NMR弛豫特性及主成分分析[J].现代食品科技,2015,31(10):45-52
HUANG Yuan-fen, WANG Xin, LIU Bao-lin. Low-field nuclear magnetic resonance relaxation properties and principal component analysis of gelatin-sucrose/sodium chloride systems [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(10): 45-52
- [10] 高磊,李瑞锋,陈涵,等.蔗糖对PAA-H₂O-Al₂O₃浆料流变性能的影响[J].陶瓷学报,2011,32(4):581-586
GAO Lei, LI Rui-feng, CHEN Han, et al. Effect of sucrose on rheology of aqueous alumina suspensions with polyacrylate [J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 32(4): 581-586
- [11] 李婷,梁琪,蒋玉梅.不同因素对琼脂三元复配凝胶质构特性的影响[J].甘肃农业大学学报,2011,46(6):145-149
LI Ting, LIANG Qi, JIANG Yu-mei. Effect of different factors on gel texture characteristics of agar-carrageenan-xanthan gum mixture [J]. *Journal of Gansu Agricultural University*, 2011, 46(6): 145-149
- [12] 刘贺,刘昊东,郭晓飞,等.大豆皮低酯-高酯复合果胶凝胶的持水能力及力学、光学特性[J].食品科学,2010,31(19):111-114
LIU He, LIU Hao-dong, GUO Xiao-fei, et al. Water-holding capacity and mechanical and optical characteristics of soy hull low and high methoxyl pectin complex gel [J]. *Food Science*, 2010, 31(19): 111-114
- [13] 谢新华,马红静,徐超,等.蔗糖和海藻糖对糯米淀粉凝胶冻融稳定性的影响[J].中国粮油学报,2016,31(12):29-32

XIE Xin-hua, MA Hong-jing, XU Chao, et al. Effect of Sucrose and trehalose on freeze-thaw stability of waxy rice starch gel [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(12): 29-32

[14] Khomutov L I. Temperature-composition phase diagram and gel properties of the gelatin-starch-water system [J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 28(4): 341-345

