

明胶与卡拉胶共凝胶体的热力学特性及微观结构的研究

孙哲浩

(佛山科学技术学院食品科学系, 广东 佛山 528231)

摘要: 本文通过对明胶与卡拉胶共凝胶体的热力学特性及微观结构的研究, 得出明胶与卡拉胶形成的凝胶体的热力学特性随两种大分子的配比、体系的 pH 值、及盐浓度的不同而不同。微观结构的研究表明胶体的结构决定了其宏观功能特性的表现, 两种大分子在不同的条件下, 其发生作用的方式不同。

关键词: 明胶; 卡拉胶; 热力学; 微观结构

中图分类号: TS201.7; **文献标识码:** A; **文章篇号:** 1673-9078(2008)07-0649-04

Thermodynamic Properties and Microstructure of Gelatin-carrageenan Co-gels

SUN Zhe-hao

(Food Science Department, Foshan University, Foshan 528231, China)

Abstract: The thermodynamic properties and microstructure of gelatin-carrageenan co-gels were studied. It was found that the thermodynamic properties of co-gels changed with varying the ratio of gelatin to carrageenan, pH value, and concentration of NaCl. Microstructure of the co-gels determined the functional properties.

Key words: gelatin; carrageenan; co-gel; thermodynamic properties; microstructure

明胶与卡拉胶各自形成凝胶的机理已为人们所知^[1-5], 但两种高分子物质混合后形成凝胶的机理以及所形成凝胶体的结构并不为人所知, 本文通过热力学特性测定及微观结构的研究, 探讨两种大分子在水相介质中交互作用的机理。

1 材料与方法

1.1 材料

明胶: 广东开平; 卡拉胶: 广东阳江。

1.2 方法

1.2.1 热力学特性的测定

利用 Rheometrics RFS II 型流体粘弹谱仪测定凝胶的动态粘弹性, 使用平行板夹具, 直径 2.5 cm, 固定应变 1.0, 样品厚度 10 mm。温度从 20~65 °C 进行温度扫描, 观测凝胶体随温度的升高热力学特性的改变。

1.2.2 微观结构的研究

JSM-300 扫描电镜, 样品切成小柱状, 液氮冷冻

收稿日期: 2008-03-04

作者简介: 孙哲浩 (1971-), 博士

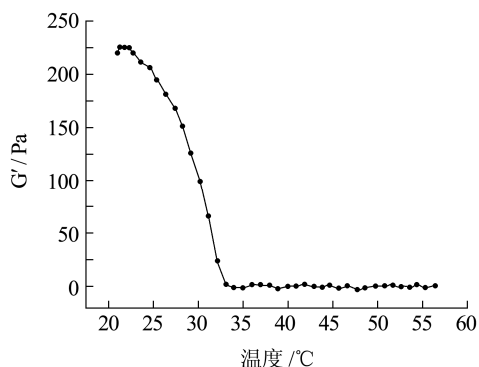
后, 碰撞一断面, 放大 750 倍进行观测。

2 结果与讨论

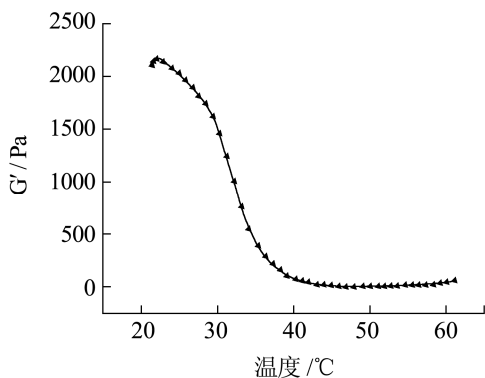
2.1 明胶与卡拉胶共凝胶体的热力学特性

由图 1A、图 1B、图 1C 可知, 单纯 5% 明胶胶体其 G' 从 20 °C 开始随温度的升高逐渐下降, 到温度约为 32.5 °C 时, 胶体的 G' 几乎降为 0, 说明此时胶体的结构完全破坏。在添加低百分比的卡拉胶后, 凝胶体溃散温度几乎未发生该变 (图 1C), 而添加高百分比的卡拉胶后, 共凝胶体的溃散温度升高到 40 °C。Morris 研究凝胶体的特性时将凝胶体划分为以下几种类型 (1) 填充凝胶体, 在这种凝胶体中一种大分子起凝胶体形成剂的作用, 而其它的大分子起填充剂的作用; (2) 混合凝胶体, 在这种凝胶体中存在着两个或更多的、由不同的凝胶剂形成的空间网。制备这种凝胶体的一个必要的条件是, 在各种凝胶体形成剂间没有特殊的交互作用; (3) 络合凝胶体, 这种凝胶体的空间网是两种或者多种凝胶体凝胶体形成剂间交互作用的产物。明胶与卡拉胶形成的凝胶体也可能存在着不同的类型^[6-8]。在明胶浓度高时, 形成了以明胶为

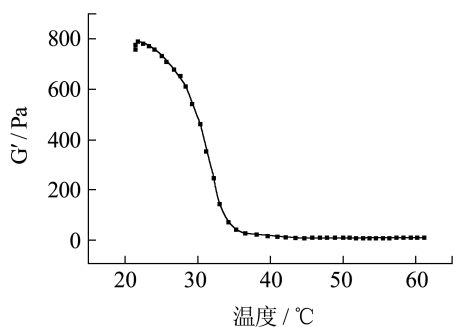
主体的网状结构，而卡拉胶浓度高时，则形成以卡拉胶为主体的网状结构。当明胶在体系中所占比例较高时，凝胶体的溃散温度都没有超过 40 °C，而在凝胶体中卡拉胶占主体时，溃散温度却达到 50 °C 左右，而且由图中我们也可以分析得到，明胶在体系中占主体时，胶体在达到一定温度时迅速溃散，曲线几乎是垂直的，说明胶体在短时间内迅速崩溃，而卡拉胶占主体时，其曲线较为平坦，融化是渐进的，这说明不同的明胶与卡拉胶配比形成的凝胶体结构上有很大的差异。



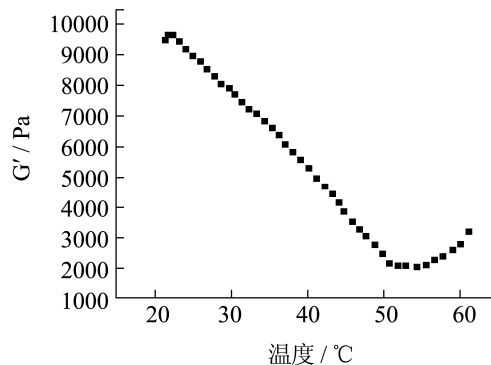
(A) 5%明胶



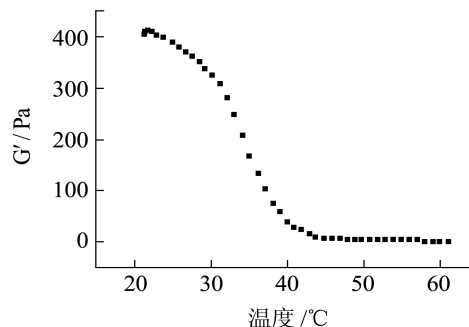
(B) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:4$, 总胶 5%



(C) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=4:1$, 总胶 5%



(D) 0.2 mol/L 氯化钠, $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%



(E) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%; 未加 NaCl

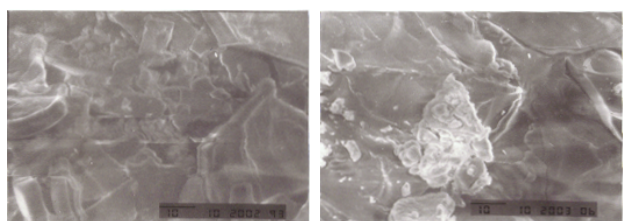
图 1 凝胶的热力学图谱

Fig.1 Thermodynamic graphs of the gel

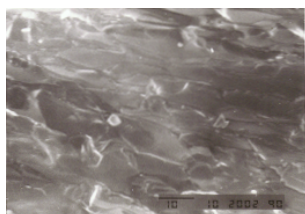
从图 1D、图 1E 知，体系中添加氯化钠后，胶体的粘弹曲线显著不同。未添加氯化钠的胶体溃散温度为 40 °C（图 1E），而添加氯化钠的则升高至 50 °C（图 1D），说明胶体结构由于氯化钠的加入而发生了大的改变。

2.2 明胶与卡拉胶共凝胶体的微观结构特性

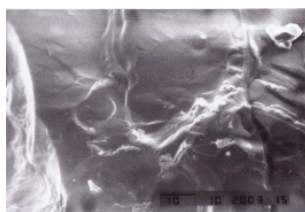
微观结构的研究见如下的电镜图谱。由图 2A、图 2B、图 2C 发现，总胶浓度为 2% 时，不同配比明胶与卡拉胶的微观结构差异很大。卡拉胶浓度较高时，形成的网络结构较为密集，而明胶浓度高时，网络较为疏松。图 2D、图 2E 是添加不同浓度的氯化钠后，胶体的微观结构图，很明显在低浓度盐存在时，其网络结构较为紧密，而且有一定的搭接结构，这也可能是为什么宏观上当添加低摩尔浓度氯化钠时，凝胶强度增加的原因。不同 pH 值条件的凝胶体其结构也不同，如图 2F、图 2G 所示，pH 值为 10 时形成较为致密的网络。



(A) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2% (B) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1.2:0.8$, 总胶 2%

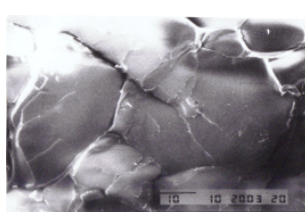


(C) $m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1.6:0.4$, 总胶 2%



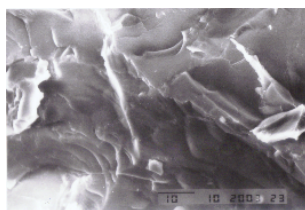
(D) 0.2 mol/L 氯化钠

$m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%



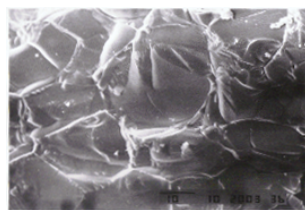
(E) 0.4 mol/L 氯化钠

$m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%



(F) 0.2 mol/L 氯化钠, pH=4

$m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%



(G) 0.2 mol/L 氯化钠, pH=10

$m_{\text{明胶}}:m_{\text{卡拉胶}}=1:1$, 总胶 2%

图2 明胶与卡拉胶共凝胶体的微观结构

Fig.2 Scanning electron micrographs of gelatin-carrageenan co-gels

2.3 明胶与卡拉胶形成凝胶体的机理探讨

在探讨两种大分子形成的体系之前有必要先明了每个大分子的凝胶机理。明胶并非一种天然产物，而是从动物的胶原蛋白制得的，在制造过程中经历了胶原蛋白三级、二级甚至一级结构的破坏，而且制取过程中原料的选取、水解的程度有很大的不同，因此商品明胶是聚肽链的混合物。在明胶中一部分聚肽链参与了凝胶的形成，而另外一部分则并没有参与凝胶的形成，这一部分成分的分子量集中于30000左右。研究发现在氨基酸组成中，脯氨酸含量是决定凝胶形成及凝胶强度的一重要的因素。明胶中 Gly-Pro- Pro- (或 OH-Pro) -Gly-Pro-Pro 结构被认为是凝胶形成的

键接点，键接点通过氢键而连接，稳定了明胶的三螺旋结构。明胶的胶凝被认为是展开的单链线性分子部分复性到天然的胶原蛋白的结构，明胶凝胶在形成过程中，由无序的单链结构转变为有序的结构，主要的作用力为链内氢键和链间氢键^[9-10]。图3为明胶在从溶液状态到凝胶状态转变过程中的模型图。

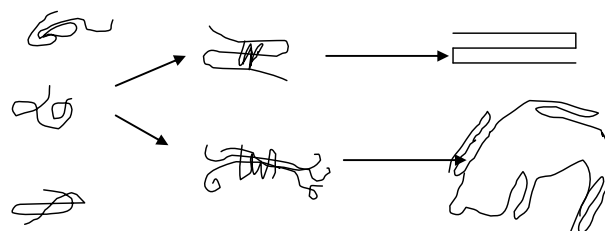


图3 明胶凝胶形成过程示意图

Fig.3 Formation Model of the gelatin gel

卡拉胶凝胶被认为是形成右手双螺旋聚合体结构，构成立体框架，每个落螺旋中存在三个二糖，转向双螺旋外侧的硫酸基，双螺旋通过两条卡拉胶键的缠绕而形成，由氢键维持。

当两种大分子混合后，其可能发生的交互作用有氢键、疏水交互作用、范德华力、静电交互作用。范德华力是肯定存在的，但由于明胶与卡拉胶都是大分子，范德华力很小。由上面的力学特性及热学特性、微观结构的研究，我们推测明胶与卡拉胶共混后分子间可能的作用机理。一种为当体系的 pH 值低于明胶的等电点时，明胶带正电荷，而与卡拉胶分子上的硫酸基发生静电反应，形成静电络合体。另一种是在体系 pH 值大于明胶的等电时，虽然明胶带负电荷，但从局部一段分子来看，仍有正电荷的存在，因此明胶与卡拉胶的链段之间可通过局部的静电交互作用互相搭结形成一定的网络结构。两种大分子形成的体系是很复杂的，其交互作用的机理仍需进行细致的探讨。

参考文献

- [1] Clark A H. Structure and mechanical properties of agar /gelatin co-gels. Small deformation studies[J]. Macromolecules,1983, 16(1): 1367-1374
- [2] 孙哲浩等.明胶与卡拉胶交互作用特性与机理的研究[J]. 食品科学,2001,22(1):14-18
- [3] Valerie L. Cold gelation of lactoglobulin oil-in-water emulsion[J]. Food hydrocolloid,2005, 19, 269-278
- [4] 陈炯堂.动物胶与阴电性多糖类复合物之流变性与热性质[J]. 食品科学(台湾),1992,19(3):397-405

(下转第 663 页)