

# 基于应力松弛原理的高酰基结冷胶凝胶特性研究

陈青, 郑鹏飞, 王磊

(浙江工商大学应用化学系, 浙江杭州 310018)

**摘要:** 本文采用应力松弛模式研究了一价离子 ( $K^+$  和  $Na^+$ ) 和二价离子 ( $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$ ) 对高酰基结冷胶凝胶特性的影响。结果表明: 高酰基结冷胶凝胶的应力松弛行为符合 Peleg 经验模型。离子浓度和离子种类对高酰基结冷胶凝胶应力松弛行为影响显著, 平衡弹性模量 ( $E_A$ ) 随着离子浓度的增加呈马鞍形趋势变化, 且其与凝胶硬度呈现较好的正相关 ( $R=0.943\sim 0.983$ ), 表明  $E_A$  可以用来表征高酰基结冷胶凝胶的强度。相对于一价离子 ( $K^+$ 、 $Na^+$ ) 而言, 二价离子 ( $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ) 形成的凝胶强度更高, 且用量更少。在相同离子浓度下,  $Na^+$  形成的凝胶比  $K^+$  形成的凝胶强,  $Ca^{2+}$  形成的凝胶则比  $Mg^{2+}$  形成的凝胶强。在 16000 g 下离心 10 min, 高酰基结冷胶凝胶保水性均在 95% 以上, 与离子浓度基本无关, 保水性能优异。高酰基结冷胶应力松弛机制是体系内部物理交联点的移动。

**关键词:** 高酰基结冷胶; 凝胶; 应力松弛; 离子; 保水性

文章编号: 1673-9078(2014)9-38-43

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.007

## Gelling Properties of High-acyl Gellan Gum Based on the Stress Relaxation Theorem

CHEN Qing, ZHENG Peng-fei, WANG Lei

(Department of Applied Chemistry, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, the stress-relaxation model was used to examine the effects of monovalent ( $K^+$  and  $Na^+$ ) and divalent ( $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ ) cations on the gelling properties of high-acyl gellan gels. The results suggested that the stress relaxation behavior of high-acyl gellan gels fitted well with Peleg's empirical model. The types and concentrations of cation had significant effects on the stress relaxation behavior of high-acyl gellan gels. The values of equilibrium modulus ( $E_A$ ) formed a saddle-shape curve with increasing cation concentration and correlated positively with gel hardness ( $R = 0.943$  to  $0.983$ ), indicating that  $E_A$  could be used to characterize gel strength. The gels formed by divalent cations showed greater gel strength than those formed by monovalent cations. At constant concentrations of cation, gellan gels formed by  $Na^+$  were stronger than those formed by  $K^+$ , whereas gels formed by  $Ca^{2+}$  were stronger than those formed by  $Mg^{2+}$ . When subjected to 16,000  $\times g$  centrifugal force for 10 min, all high-acyl gellan gels exhibited water-holding capacity of more than 95%. In addition, the water-holding capacity of high-acyl gellan gels was less sensitive to changes in  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $Mg^{2+}$  concentrations. The mechanism of stress relaxation appeared to be associated with the movement of physical cross-links in the gel matrix.

**Key words:** high-acyl gellan gum; gels; stress relaxation; cations; water holding capacity

结冷胶是一种新型的微生物多糖, 于1978年首次由美国科学家发现, 由于其具有用量少、透明度高、香气释放力强、耐酸耐热等优点, 近年来开始逐渐取代果胶、黄原胶而被广泛应用于食品、制药、化工、石油等领域<sup>[1-3]</sup>。我国于1986年批准其作为食品增稠剂、稳定剂使用。

研究结冷胶的凝胶行为, 对于了解其凝胶本质和指导加工应用非常重要。迄今, 人们采取了多种方法如光散射、DSC、力学性能测试等对其凝胶性质进行

收稿日期: 2014-04-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51103131); 浙江省自然科学基金 (Y4100746)

作者简介: 陈青 (1976-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品流变学

了表征<sup>[4-5]</sup>, 并获得了许多有意义的结果。研究表明, 结冷胶凝胶时会经历两个阶段: 第一个阶段主要是构象的转变, 即随着温度的降低结冷胶分子由无规线团转变为双螺旋构型; 第二阶段则是双螺旋聚集形成缠结点, 并最终形成凝胶。

结冷胶根据分子主链上酰基含量的不同分为低酰基结冷胶和高酰基结冷胶。低酰基结冷胶形成的凝胶强度较大, 易碎裂, 可以采用压缩测试对其凝胶强度进行表征。而高酰基结冷胶形成的凝胶柔软且富有弹性和粘着性, 因此很难采用压缩测试表征其凝胶特性。应力松弛是指在恒定的温度和形变下, 材料内部的应力随时间的延长而逐渐衰减的现象, 是用来研究形变行为时间依赖性的方法, 能灵敏地反映出体系结构的

变化<sup>[6]</sup>。目前,国外研究者对低酰基结冷胶的应力松弛行为进行了研究<sup>[7]</sup>,发现压缩应变、压缩速度对凝胶松弛行为影响显著,且应力松弛可以较好地反映出结冷胶凝胶的内部网络结构和持水性。但关于高酰基结冷胶应力松弛的研究还非常匮乏。本文以高酰基结冷胶为研究对象,采用应力松弛模式表征了离子种类和离子强度对高酰基结冷胶凝胶特性的影响,以期高酰基结冷胶在我国食品工业中的加工应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

高酰基结冷胶 LT100, 购于美国 Kelco 公司; NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、NaOH、HCl 等所有化学试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 高酰基结冷胶凝胶的制备

在室温下将适量结冷胶粉末加入到去离子水中,室温下溶胀 24 h, 于 90 °C 下进行磁力搅拌,直至结冷胶粉末完全溶解并形成透明、澄清的溶液,并用 90 °C 去离子水补偿由于蒸发而损失的质量,趁热加入一定量的 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl 溶液,分装在 Φ30 mm×20 mm 模具中,用 15 °C 的冷水浴冷却 10 min,在 4 °C 冰箱中放置 24 h 后进行松弛行为测定。本实验中所制备的结冷胶凝胶中结冷胶的浓度均为 0.30% (m/V)。

#### 1.2.2 应力松弛行为测定

采用质构分析仪(型号 TA-XT, 英国 SMS 公司)进行测试。选用的夹具为 P/45(直径为 45 mm 的圆柱探头),测试模式为 hold test。具体测试参数为: 预压速度为 1 mm/s, 下压速度为 1 mm/s, 回复速度为 3 mm/s, 压缩应变为 7%, 触发力为 5 g, 测试时间为 6000 s。根据得到的力—时间关系曲线,计算出相应参数。每组实验重复测定 3 次,文中所用数据为 3 次重复测量的平均值。

#### 1.2.3 凝胶强度的测定

凝胶强度测试采用质构分析仪(型号 TA-XT, 英国 SMS 公司)。选用的夹具为 P/45, 测试模式为 TPA (Texture Profile Analysis)。具体测试参数为: 预压速度为 3 mm/s, 下压速度为 1 mm/s, 回复速度为 3 mm/s, 变形量为 6 mm, 两次压缩之间的停留时间为 10 s, 触发力为 5 g。取 TPA 测试结果中的硬度作为凝胶强度的表征。每组实验重复测定 3 次,文中所用数据为 3 次重复测量的平均值。

### 1.2.4 保水性 (WHC) 测定

保水性测试采用超高速离心机(型号 D-37520, 德国 Heraeus 公司)将按照 1.2.1 方法制备的结冷胶凝胶脱模,在其中部切出尺寸为 20 mm×20 mm×15 mm 的样品。称量 50 mL 空离心管的质量为 W<sub>0</sub>, 在离心管中加入切好的凝胶,称量质量 W<sub>1</sub>, 于 16000 g 下离心 10 min, 去除水,称量重量 W<sub>2</sub>, 根据公式 (1) 计算保水性:

$$WHC = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \times 100\% \quad (1)$$

每组实验重复测定 3 次,文中所用数据为 3 次重复测量的平均值。

### 1.3 数据处理

Peleg 和 Normand 研究发现<sup>[8]</sup>,应力松弛行为可以用归一化模型进行拟合。该模型形式简单,并适用于多种食品体系<sup>[9]</sup>(如低酰基果胶、面团等)。Peleg 模型的表达式如下:

$$\frac{F_0 t}{F_0 - F(t)} = k_1 + k_2 t \quad (2)$$

式中, F<sub>0</sub> 是应力松弛曲线中初始作用力, t 为松弛实验时间, F(t) 为 t 时刻的作用力, k<sub>1</sub> 为初始松弛单位应力所需要的时间, k<sub>2</sub> 为松弛程度。

松弛之后体系的平衡弹性模量(E<sub>A</sub>)为:

$$E_A = \frac{F_0}{A\varepsilon} \left[ 1 - \frac{1}{k_2} \right] \quad (3)$$

其中, A 为试样的横截面积, ε 为施加的应变。

Mickley 曾提出了一个模型,可以将应力松弛数据简化为直线关系<sup>[10]</sup>:

$$\frac{F_0' t}{F_0'^2 - F(t)} = k_3 + k_4 t \quad (4)$$

其中, F<sub>0</sub>' 是应力松弛曲线中初始作用力, F(t) 为 t 时刻的作用力, k<sub>3</sub> 为初始松弛单位应力所需要的时间, k<sub>4</sub> 为松弛程度。

采用均方根误差 (RMSE) 对两种松弛模型和测试数据之间的偏差程度进行检验, RMSE 的大小可以反映模型拟合的精确程度:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i - x_i'}{x_i'} \right)^2} \quad (5)$$

其中, x<sub>i</sub> 是计算值, x<sub>i</sub>' 是实验值。

## 2 结果与分析

### 2.1 应力松弛模型

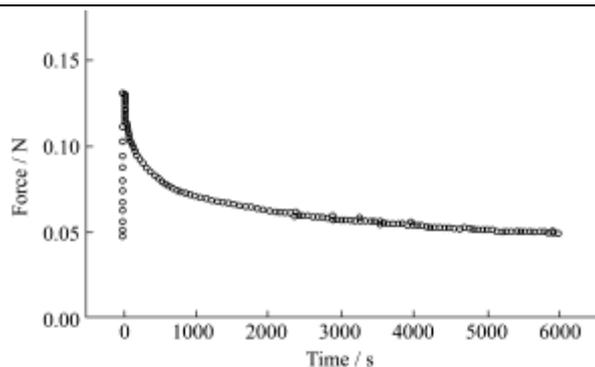


图 1 典型的高酰基结冷胶凝胶的应力松弛曲线

Fig.1 Typical stress relaxation curve of high-acyl gellan gel

图 1 给出了结冷胶凝胶的应力松弛曲线，由图可

见，当样品被施压一定的应变并保持该应变不变时，产生形变的一瞬间所需的应力最大，之后应力会随着时间的延长而逐渐降低。松弛初期，松弛速率很快，之后松弛速率逐渐减慢，并在一定时间之后达到平衡。我们选取了食品体系应力松弛行为模拟的两个常用模型对其进行研究，分别是 Peleg 模型和 Mickley 模型。

表 1 给出了两个应力松弛模型对实验数据的拟合结果，显然 Peleg 模型的 RMSE 值 (0.02~0.06) 均小于 Mickley 模型的 RMSE 值 (0.15~0.33)，说明 Peleg 模型更适合描述高酰基结冷胶的应力松弛行为。因此，在本研究中我们采用 Peleg 模型分析讨论凝胶的松弛特性。

表 1 高酰基结冷胶凝胶应力松弛的模型拟合参数

Table 1 Model parameters for high-acyl gellan gels

离子种类	离子浓度 (mmol/L)	$E_A$ /Pa	Peleg 经验模型			Mickley 模型		
			$k_1$ /s	$k_2$	RMSE	$k_3$ /s	$k_4$	RMSE
K <sup>+</sup>	10	818.40±36.01	270.31±11.89	1.48±0.07	0.04	172.40±57.06	1.71±0.57	0.33
	30	931.35±26.08	454.50±12.73	1.52±0.04	0.03	303.01±67.27	1.70±0.38	0.22
	50	753.01±29.85	400.02±13.20	1.38±0.05	0.03	250.03±58.50	1.54±0.36	0.23
	100	683.65±38.28	555.60±31.11	1.39±0.08	0.06	322.61±78.39	1.55±0.38	0.24
	300	852.09±42.60	476.20±23.81	1.50±0.08	0.05	263.21±81.07	1.71±0.53	0.31
	500	291.30±17.98	256.40±12.31	1.16±0.06	0.05	181.83±49.09	1.31±0.35	0.27
Na <sup>+</sup>	30	758.95±25.05	344.80±11.38	1.37±0.05	0.03	285.71±49.43	1.43±0.25	0.17
	50	879.83±26.39	357.10±10.71	1.46±0.04	0.03	243.89±52.19	1.61±0.34	0.21
	100	741.12±18.60	333.29±5.67	1.44±0.02	0.02	238.11±43.57	1.55±0.28	0.18
	200	1089.88±37.06	500.01±17.00	1.57±0.05	0.03	294.10±67.94	1.70±0.39	0.23
	500	860.01±24.94	370.40±10.74	1.43±0.04	0.03	250.04±63.00	1.66±0.42	0.25
Ca <sup>2+</sup>	2	1139.42±30.21	370.39±8.52	1.57±0.04	0.02	256.41±48.72	1.73±0.33	0.19
	4	862.00±18.10	384.60±8.08	1.46±0.03	0.02	243.91±72.93	1.80±0.54	0.30
	6	980.89±33.35	555.60±18.89	1.58±0.05	0.03	303.00±69.08	1.81±0.41	0.23
	8	852.09±22.15	454.53±11.82	1.43±0.04	0.03	333.33±83.66	1.68±0.42	0.25
	15	1307.86±41.31	270.30±7.30	1.50±0.04	0.03	200.04±40.40	1.67±0.34	0.20
	40	592.50±20.15	270.30±9.19	1.25±0.04	0.03	192.33±60.19	1.42±0.44	0.31
Mg <sup>2+</sup>	2	996.74±25.92	370.40±9.63	1.56±0.04	0.03	243.93±36.83	1.70±0.26	0.15
	4	978.91±35.37	357.11±10.71	1.50±0.05	0.03	222.21±47.11	1.70±0.36	0.21
	8	812.46±24.37	416.67±12.50	1.42±0.04	0.03	243.92±59.27	1.65±0.40	0.24
	20	1050.25±32.56	400.00±12.40	1.48±0.05	0.03	227.30±58.78	1.73±0.45	0.26
	40	802.55±27.68	454.50±14.54	1.43±0.05	0.03	270.31±62.71	1.69±0.39	0.23
	80	792.64±19.82	322.63±8.07	1.41±0.04	0.03	204.10±45.11	1.58±0.35	0.22

图 2 给出了 Peleg 模型对高酰基结冷胶凝胶 (结冷胶含量为 0、0.30% (m/V)、30% (m/V), Na<sup>+</sup>浓度为 100 mmol/L) 应力松弛行为的拟合结果。显然，公式 (2) 可以很好地将应力松弛数据转变为一组直线，三次实验的重复性很好，误差均在 7% 以内，这也说明了实验数据的可信度。

## 2.2 高酰基结冷胶凝胶应力松弛行为

### 2.2.1 平衡弹性模量

研究表明，平衡弹性模量 ( $E_A$ ) 是一个与初始作用力、应变变量紧密相关的特征参数，能反映出材料独特的物理结构。对于一个线性弹性体，应力不随时间

而变化, 对于一个线性粘性流体, 应力即刻松弛。因此,  $E_A$  反映了材料弹性的大小。Nussinovitch<sup>[1]</sup>研究发现, 琼脂凝胶的凝胶强度与平衡应力之间具有正相关性, 凝胶强度越大, 平衡应力也越大。Tang 等<sup>[7]</sup>研究发现, 低酰基结冷胶的平衡应力和断裂应力具有很好的相关性 ( $R=0.998$ ), 凝胶的断裂应力反映了凝胶的强度, 平衡应力和凝胶网络的交联程度紧密相关。因此我们认为, 对于高酰基结冷胶凝胶而言,  $E_A$  是凝胶网络强弱的体现, 可以用来表征凝胶的强弱。

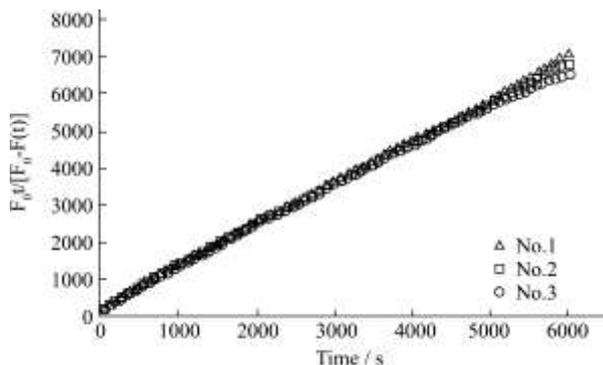


图 2 Peleg 模型对高酰基结冷胶凝胶松弛曲线的拟合

Fig.2 Stress relaxation data after conversion to linear form by graphing the Peleg model

注: 结冷胶含量为 0.30%(m/V),  $Na^+$  浓度为 100 mmol/L。

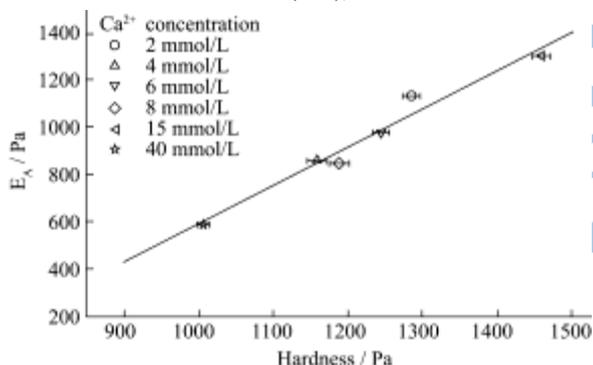


图 3 平衡模量  $E_A$  与结冷胶凝胶硬度相关性

Fig.3 Correlation between equilibrium modulus from relaxation tests and hardness from texture profile analysis tests for 0.30% (m/V) high acyl gellan gels containing different cations

注: 结冷胶含量为 0.30%(m/V)。

由于高酰基结冷胶凝胶软而韧, 无法用压缩试验测试其断裂强度, 因此我们选用 TPA 测试对其凝胶强度进行表征。TPA 测试中的硬度反映了高酰基结冷胶凝胶的强弱。图 3 给出了  $Ca^{2+}$  环境中  $E_A$  和凝胶硬度之间的相关性。可以看出, 硬度和  $E_A$  之间呈现显著正相关 ( $R = 0.983, P < 0.01$ ), 对于  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  形成的凝胶而言,  $E_A$  和硬度的相关性  $R$  分别为 0.950、0.970、0.943, 显著性差异  $P$  均小于 0.05, 说明应力

松弛实验中测得的参数  $E_A$  可以灵敏地反映离子对高酰基结冷胶凝胶强度的影响, 并能定量表征高酰基结冷胶凝胶的凝胶强度。

由表 1 可知,  $K^+$ 、 $Na^+$  对  $E_A$  的影响趋势相似,  $E_A$  均随着离子浓度的升高而呈现马鞍形变化, 在所研究的浓度范围内,  $K^+$  的最佳浓度为 30 mmol/L,  $Na^+$  的最佳浓度则为 200 mmol/L。二价离子对凝胶强度的影响和一价离子的影响稍有不同, 凝胶的  $E_A$  先随着离子浓度的增加而降低, 到达一个最小值之后则随着离子浓度的增加快速上升, 对于  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  而言, 均会到达一个最大值, 随后  $E_A$  会快速下降。在所研究的浓度范围内,  $Ca^{2+}$  的最佳浓度为 15 mmol/L,  $Mg^{2+}$  的最佳浓度则为 20 mmol/L。

对比一价、二价离子不难发现, 形成相同强度的凝胶时一价离子用量比二价离子要多, 说明二价离子凝胶能力强于一价离子。结冷胶阳离子凝胶理论认为, 结冷胶分子的羧基侧链由于静电作用而互相排斥, 阻碍了双螺旋的紧密聚集, 而体系中阳离子的介入能屏蔽静电排斥作用, 二价阳离子如  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  通过离子键链接葡萄糖残基上的羧基, 构架双螺旋结构, 一价阳离子如  $K^+$ 、 $Na^+$  则是通过水分子的架桥作用连接两条螺旋链, 因此随着阳离子浓度的提高, 凝胶强度也随之提高, 形成相同强度凝胶所需的一价离子比二价离子多; 但过多的阳离子又会阻碍结冷胶分子的双螺旋结构的有序聚集, 因此当含量超过一定的值以后, 又会使凝胶强度下降。

### 2.2.2 $k_1$ 、 $k_2$

由表 1 中  $k_1$  的数值可见, 随着离子浓度的增加, 凝胶的  $k_1$  值基本均出现了一个先增大后减小的变化趋势。对比  $k_1$  与  $k_2$  的测试结果, 发现它们的变化趋势大致相同, 这主要是因为应力松弛初期曲线的形状受试样变形历史和仪器响应时间的影响显著所造成的。

图 4 给出了离子浓度与  $k_2$  的关系曲线。  $k_2$  表示的是应力松弛的程度, 对于一个纯液体而言,  $k_2 = 1$ , 而对于一个纯固体而言,  $k_2 \rightarrow \infty$ 。Peleg 认为  $k_2$  反映了材料的固体特性, 对于食品体系而言,  $k_2$  则代表了食品的弹性大小,  $k_2$  值越大, 其弹性也越大, 例如玉米粒的  $k_2$  值就很大 (5.81), 而奶酪的  $k_2$  值就很小 (1.11)。由图可见, 在相同的浓度条件下,  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$  所形成的凝胶的  $k_2$  值依次比  $K^+$  和  $Mg^{2+}$  所形成的凝胶的  $k_2$  值要大。在所研究的离子浓度范围内, 当  $Ca^{2+}$  浓度为 6 mmol/L 时,  $k_2$  有一个最大值 1.58; 当  $K^+$  浓度为 500 mmol/L 时,  $k_2$  有一个最小值 1.15, 是一个典型的弱凝胶, 这也说明了二价离子形成的凝胶比一价离子形成的凝胶要强, 和我们对于凝胶平衡弹性模量的研究结

果相一致。

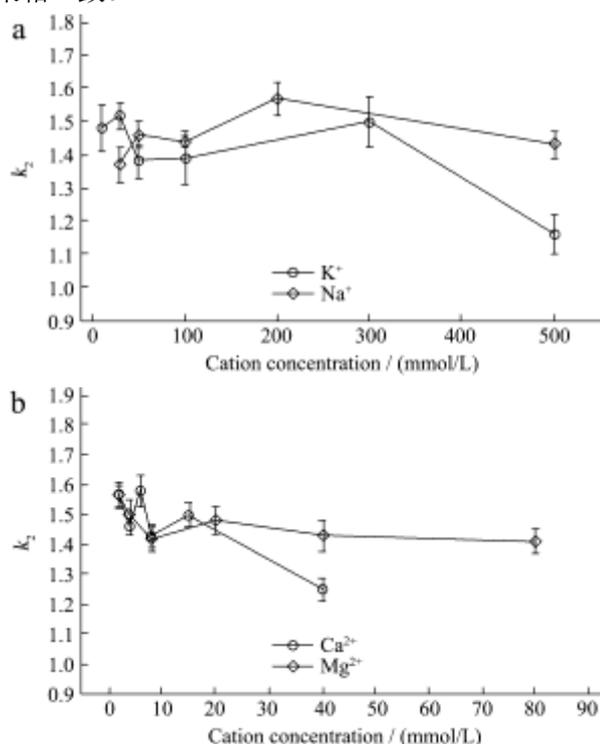


图4 离子浓度对  $k_2$  的影响

Fig.4  $k_2$  of high-acyl gellan gels versus cation concentrations

注: a: 一价离子  $K^+$ 、 $Na^+$  的影响; b: 二价离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的影响。

### 2.2.3 应力松弛时间

应力松弛时间是指在一定的温度和外加场作用下, 高分子从一种平衡态通过分子运动过渡到另一种与外界条件相适应新的平衡态的时间, 能灵敏地反映出体系的粘弹特性。根据经典粘弹理论, 我们定义应力松弛时间为应力松弛到起始应力的 36.8% 时所需要的时间。

图 5 给出了不同离子浓度下高酰基结冷胶凝胶的松弛时间, 显然, 离子浓度对松弛时间影响显著。对于  $Ca^{2+}$  形成的凝胶而言, 在 6000 s 内浓度为 2 mmol/L 和 6 mmol/L 结冷胶均没有完全松弛, 其它松弛时间基本都出现了随着离子浓度的增加先增大后减小的现象。Mitchell<sup>[12]</sup> 认为对于化学凝胶而言, 其应力松弛是由于大分子链的缠结造成的, 而对于物理凝胶而言, 其应力松弛则是由于物理交联点的移动造成的。Pegel 和 Nussinovich 等则认为在加载过程中水压的下降是造成凝胶应力松弛的主要原因。高酰基结冷胶通过氢键或范德华力物理交联而凝胶, 虽然内部含有 98~99% 的水分, 在 16000 g 的条件下离心 10 min, 其保水性仍能达到 95% 以上, 测试中应变只有 7%, 显然在测试过程中水分很难大量渗出而导致内部水压下降, 故应力松弛主要是因为体系内部物理交联点的移

动而造成的。

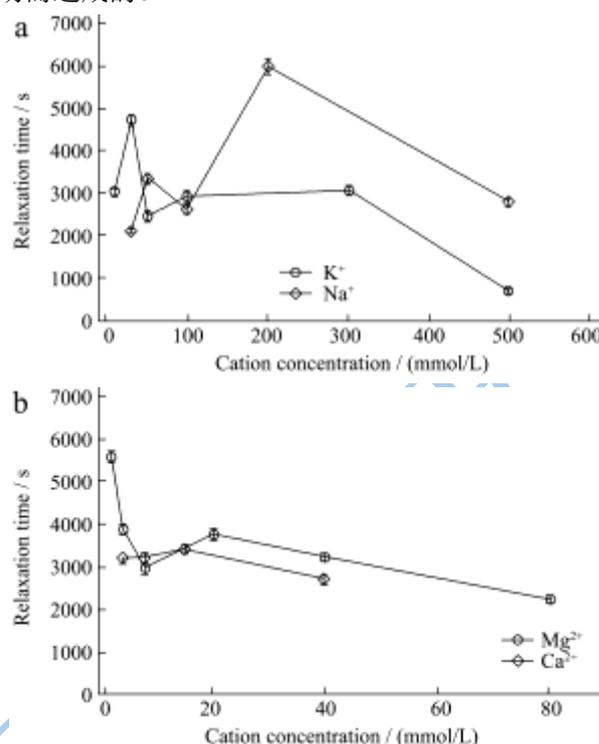


图5 离子浓度对高酰基结冷胶凝胶松弛时间的影响

Fig.5 Relaxation time of high-acyl gellan gels versus cation concentrations

注: a: 一价离子  $K^+$ 、 $Na^+$  的影响; b: 二价离子  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的影响。

### 2.3 高酰基结冷胶凝胶的保水性

多糖类胶体很容易出现脱水的现象, 会降低凝胶的品质, 所以凝胶保水性的研究非常重要。研究发现, 低酰基结冷胶保水能力优异, 在 4 °C 下储存 125 d, 没有观察到明显的脱水收缩, 其保水性仍高于 98%<sup>[13]</sup>。但其保水性受离子浓度和离子种类的影响显著。

图 6 给出了一价离子 ( $K^+$ 、 $Na^+$ ) 和二价离子 ( $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ) 对  $0.30 \times 10^2$  g/mL 高酰基结冷胶凝胶保水性的影响。从图中可以看出, 在 16000 g 下离心 10 min 后, 各实验组保水性均达到 95% 以上, 基本不随  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$  浓度的变化而变化, 和 Huang 等<sup>[14]</sup> 对高酰基/低酰基及结冷胶复合凝胶的研究结果一致, 显示出优异的保水性能。

### 3 结论

基于应力松弛原理, 采用质构仪研究了离子强度和离子浓度对高酰基结冷胶凝胶特性的影响。研究表明, 高酰基结冷胶凝胶的应力松弛行为符合 Pegel 经验模型, 离子浓度和离子种类对凝胶应力松弛影响

显著,平衡弹性模量( $E_A$ )随着离子浓度的增加呈马鞍形趋势变化,且其与凝胶硬度呈现较好的正相关( $R = 0.943\sim 0.983$ ),说明  $E_A$  可以用来表征高酰基结冷胶凝胶的强度。相对于一价离子( $K^+$ 、 $Na^+$ )而言,二价离子( $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ )形成的凝胶强度更高,且用量更少。在相同离子浓度下, $Na^+$ 形成的凝胶比  $K^+$ 形成的凝胶强, $Ca^{2+}$ 形成的凝胶则比  $Mg^{2+}$ 形成的凝胶强。在 16000 g 下离心 10 min,高酰基结冷胶凝胶保水性均在 95% 以上,与离子浓度基本无关,保水性能优异。据此,我们认为应力松弛分析方法对于评价高酰基结冷胶凝胶特性具有准确、灵敏的特点,可以作为结冷胶凝胶特性的一种新型表征手段。

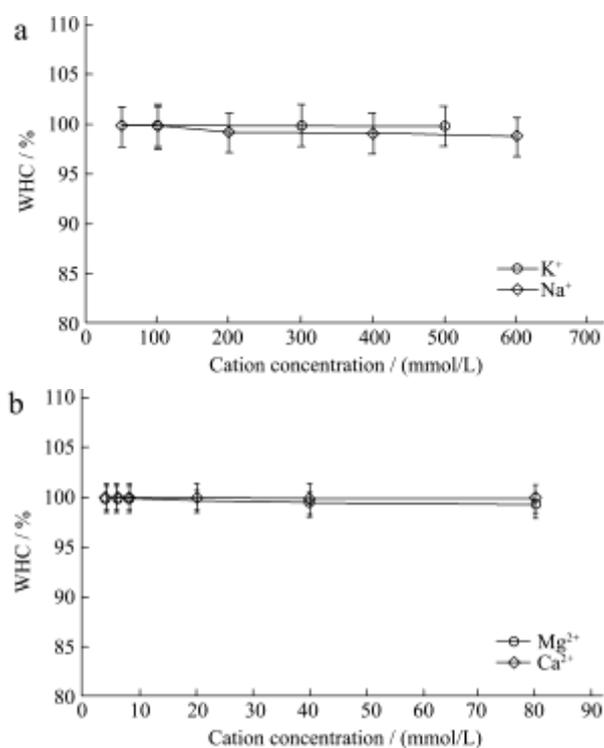


图 6 离子浓度对高酰基结冷胶凝胶保水性的影响

Fig.6 Water holding capacity (WHC) of high-acyl gellan gels versus cation concentration

注: a: 一价离子  $K^+$ 、 $Na^+$ 的影响; b: 二价离子  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 的影响。

## 参考文献

[1] Morris, E.R., Nishinari, K., Rinaudo, M. Gelation of gellan – A review[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28: 373-411  
 [2] 熊贤富,黄红苓,蔡水根.红谷牛奶的研制[J].现代食品科技,

2012,28:1396-1399

XIONG Xian-fu, HUANG Hong-cen, CAI Shui-gen. Preparation of a red rice milk [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28: 1396-1399

[3] 宋臻善,李嘉瑜,周雪松.亲水胶体对海绵蛋糕品质的影响[J].现代食品科技,2013,29:2206-2210

SONG Zhen-shan, LI Jia-yu, ZHOU Xue-song. Effect of hydrophilic colloid on the quality of sponge cake[J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 29: 2206-2210

[4] Goh K K T, Haisman D R, Singh H. Characterisation of a high acyl gellan polysaccharide using light scattering and rheological techniques [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20: 176-183

[5] Nishinari K, Miyoshi E, Takaya T, et al. Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan [J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30: 193-207

[6] Sabadni E, Hubinger M D, Rosiane L C. Stress relaxation of acid-induced milk gels [J]. Food Bioprocess Technology, 2012, 5: 508-518

[7] Tang J, Tung M A, Zeng Y Y. Characterization of gellan gels using stress relaxation [J]. Journal of food engineering, 1998, 38: 279-295

[8] Peleg M, Normand M D. Comparison of two methods for stress relaxation data presentation of solid foods [J]. Rheologica Acta, 1983, 22: 108-113

[9] Singh H, Rockall A, Martin C R, et al. The analysis of stress relaxation data of some viscoelastic foods using a texture analyzer [J]. Journal of texture studies, 2006, 37: 383-392

[10] Mickley H S, Sherwood T K, Reed C E. Applied mathematics in chemical engineering [M]. New York: McGraw-Hill Book Co., 1957

[11] Nussinovitch A, Ak M M, Normand M D, et al. A research note: characterization of gellan gels by uniaxial compression, stress relaxation and creep [J]. Journal of Texture Studies, 1990, 21: 37-49

[12] Mitchell J R. Review paper: the rheology of gels [J]. Journal of Texture Studies, 1980, 11: 315-337

[13] Mao R, Tang J, Swanson B G. Water holding capacity and microstructure of gellan gels [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46: 365-371

[14] Huang Y Q, Tang J, Swanson B G, et al. Effect of calcium concentration on textural properties of high and low acyl mixed gellan gels [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54: 517-522