

不同理化因素对海藻酸钠凝胶特性的影响

刘海燕¹, 张健¹, 李贞², 赵婷¹, 薛瀚¹, 李群飞¹, 姜进举¹

(1. 青岛明月海藻集团有限公司, 海藻活性物质国家重点实验室, 山东 青岛 266400;

2. 青岛市市南区卫生计生综合监督执法局, 山东 青岛 266001)

摘要: 研究不同凝胶时间及不同 pH(2~11) 水溶液对海藻酸钠凝胶特性的影响。结果表明, 凝胶时间对凝胶强度有较大影响, 随着凝胶时间的延长, 海藻酸钠凝胶强度逐渐提高, 2 h 后凝胶强度逐渐趋于稳定, 口感较好; 溶解海藻酸钠的水溶液 pH 为 6~8 时, 海藻酸钠胶液粘度和 pH 比较稳定, 由此制备的海藻酸钠凝胶强度较大, 口感较好, 有弹性, 且灭菌后凝胶出水较少, 感官评价较好, 易被大家接受。综合分析, 水溶液 pH 在 6~8, 制备的海藻酸钠凝胶口感较好, 出水较少, 品质较好。

关键词: 海藻酸钠; 凝胶强度; pH; 凝胶时间

中图分类号: TS 202.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2018)02-0045-04

Effects of different physicochemical factors on properties of sodium alginate gel

LIU Hai-yan¹, ZHANG Jian¹, LI Zhen², ZHAO Ting¹, XUE Han¹, LI Qun-fei¹, JIANG Jin-ju¹

(1. State Key Laboratory of Bioactive Seaweed Substances, Qingdao Brightmoon Seaweed Group Co., Ltd., Qingdao Shandong 266400; 2. Law Enforcement Bureau of Health and Family Planning Integrated Supervision of Qingdao Shinan District, Qingdao Shandong 266001)

Abstract: The effects of different gel time and aqueous solution with different pH (pH 2~11) on the gel properties of sodium alginate were studied. The results showed that the gel time of alginate gel had a great effect on the gel strength. With the increase of gel time, the gel strength of sodium alginate gradually increased, and tended to be stable and tasted good after 2 h. When the pH of sodium alginate aqueous solution was 6~8, the viscosity and pH of sodium alginate gel solution was relatively stable, and the sodium alginate gel products had big gel strength, good taste and flexible, and a little water exudation with high sensory evaluation easy to be accepted. Comprehensive analysis showed that the aqueous solution with pH value 6~8, the prepared sodium alginate gel had good taste, a little gel water exudation and good quality.

Key words: sodium alginate ; gel strength; pH; gel time

海藻酸钠是从海带、巨藻等褐藻类植物中提取的天然高分子多糖, 是海藻细胞壁和细胞间质的主要成分^[1], 具有很好的增稠性、稳定性和凝胶性。海藻酸钠分子结构由 α -L-古罗糖醛酸(G)和 β -D-甘露糖醛酸(M)通过 $\alpha(1\rightarrow 4)$ 糖苷键链接聚合而成。这两种糖醛酸的链式结构非常相

似, 但当其聚合成大分子后的空间结构差别则非常大。整个海藻酸盐大分子可由 M 多聚、G 多聚和 MG 混合共聚三种不同区段嵌合而成。研究发现其中的甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的比例及分子量与海藻的来源和采集的季节息息相关^[2]。

海藻酸钠的一个重要性质是具有形成凝胶的能力, 海藻酸钠凝胶的形成机理是通过分子中 G

收稿日期: 2017-07-11

作者简介: 刘海燕, 1988 年出生, 女, 研发工程师。

单元上的钠离子与二价或者多价离子发生离子交换反应(最常见的是用 Ca^{2+}),形成具有热不可逆特性的凝胶,并把大量的水分锁定在凝胶结构中。海藻酸钠中两种糖醛酸单体的含量比例会影响产品的物理和化学性质。自20世纪70年代末,人们就开始研究海藻酸盐凝胶的生成条件及机理,其中海藻酸钙凝胶商业用途最为广泛,对其机理研究也最多,其中典型的是 Morris 提出的“蛋一盒”模型。

由于海藻酸钠具有良好的生物降解性、生物相容性、增稠稳定性、凝胶性、成膜性等,在食品、化妆品、医药、工业生产、生物技术等领域得到广泛应用,增稠稳定性可用于面条、面包、果酱、饮料等产品中^[3-5],凝胶性能可用于制作各种仿生食品、医用纤维、果冻、肉制品等产品^[6-8]。如利用海藻酸钠凝胶特性制作果冻、凉粉、鱼子酱等各种仿生产品,或将其用于凉菜、饮品等产品中,并可以根据海藻酸钠特性调节凝胶软硬度和弹性,满足客户不同需求。但是海藻酸钠凝胶形成比较迅速,反应比较复杂,目前海藻酸盐形成凝胶的基础理论研究较少^[9-10],本文将通过研究不同 pH 值水溶液对海藻酸钠胶液及凝胶特性的影响,为海藻酸钠在凝胶方面的应用提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

海藻酸钠、成型剂:青岛明月海藻集团有限公司;柠檬酸:潍坊英轩实业有限公司;碳酸钠:上海天利化工有限公司。

搅拌机:德国 IKA 集团;实验室 pH 计:梅特勒—托利多仪器有限公司;TMS-Pro 质构分析仪:北京盈盛恒泰科技有限公司;电热恒温水箱:上海百典仪器设备有限公司;恒温恒湿箱:上海一恒科学仪器有限公司;粘度计:Brookfield 公司;电子天平

BS224S 型:常熟市双杰测试仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 不同 pH 水溶液配制

利用柠檬酸和碳酸钠对水溶液进行 pH 调配,使水溶液 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 和 11.0,备用。

1.2.2 海藻酸钠胶液制备

利用 1.2.1 调配好的不同 pH 值的水溶液分别在室温下溶解海藻酸钠,海藻酸钠浓度为 1.0%,溶解之后进行消泡,用粘度计进行测定。

1.2.3 海藻酸钠凝胶制备

利用 1.2.2 制备的胶液,按照一定比例加入成型剂,迅速倒入圆盒中,立即封口,室温下静置成型,然后进行水浴杀菌(85 °C, 30 min),杀菌后迅速放入冷水中冷却,进行相关指标测定。

1.2.4 海藻酸钠凝胶产品凝胶强度的测定

利用质构仪对制作好的海藻酸钠凝胶产品进行凝胶强度测定。参数设定:探头型号为 P/12.5 型,感应元 N:500,穿刺距离 15 mm,测试前速率 60 mm/min,测试速度 60 mm/min,触发力 0.2N,每个产品至少重复测定 3 次。

1.2.5 海藻酸钠凝胶产品出水量的测定

把杀菌后的海藻酸钠凝胶放入恒温恒湿箱(37 °C, 湿度 75%)内一周,取出进行出水量测定,每个产品至少重复测定 3 次。计算公式为:

$$\text{出水量}/\% = \text{产品出水质量}/\text{产品总质量} \times 100。$$

1.2.6 海藻酸钠凝胶产品感官评价

对杀菌之后的海藻酸钠凝胶进行感官评定,品尝凝胶的口感(如硬度、弹性等),同时观察凝胶颜色,对凝胶产品进行综合评价。

2 结果与分析

2.1 不同凝胶时间对海藻酸钠凝胶强度的影响

在中性条件下溶解海藻酸钠胶液,按照一定比

例加入成型剂,迅速倒入圆盒中,立即封口,分别在室温下放置不同时间进行凝胶强度的测定。从图1可以看出,随着凝胶时间的延长,海藻酸钠凝胶强度逐渐提高,2 h后逐渐趋于稳定,且凝胶口感较好,有弹性。

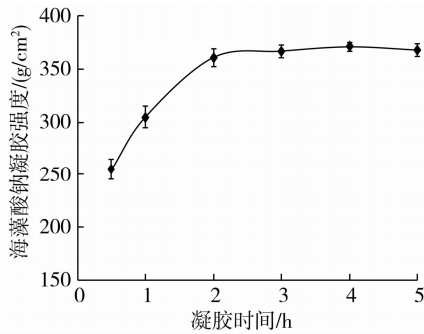


图1 不同凝胶时间对海藻酸钠凝胶强度的影响

2.2 不同 pH 值水溶液对海藻酸钠胶液粘度的影响

用不同 pH 水溶液溶解海藻酸钠,从图2可以看出,水溶液 pH 值在 4~8 时,海藻酸钠胶液粘度比较稳定,在 500 cps 左右。pH 值为 2 时海藻酸钠粘度偏高,这是因为在偏酸性条件下氢离子与海藻酸反应形成海藻酸凝胶,使得体系呈现假凝状态,粘度有所提高。从粘度稳定性考虑,制作海藻酸钠凝胶的 pH 值最好在 4~8。

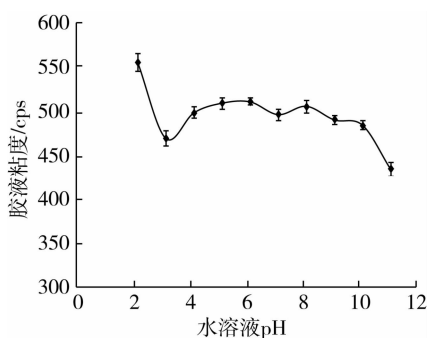


图2 不同 pH 水溶液对海藻酸钠胶液粘度的影响

2.3 不同 pH 水溶液对海藻酸钠胶液 pH 的影响

从图3可以看出,用不同 pH 水溶液溶解海藻酸钠后,海藻酸钠胶液 pH 都比水溶液 pH 有一定程度的上升(pH 8 和 9 除外),但上升程度不一样。水溶液 pH 在 4~9 时,胶液 pH 比较稳定,基本在 6.8~7.5 之间,且从图2可以看出,在此范围内胶液粘度也比较稳定。

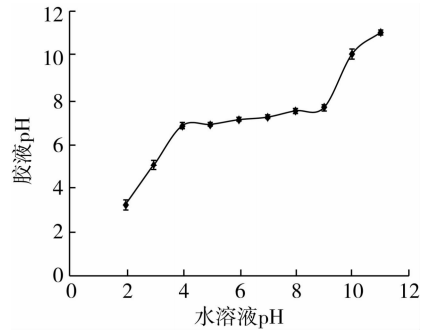


图3 不同 pH 水溶液对海藻酸钠胶液 pH 的影响

2.4 不同 pH 水溶液对海藻酸钠凝胶强度的影响

利用不同 pH 水溶液溶解海藻酸钠制备凝胶,由图4可知 pH 值在 2 时,海藻酸钠凝胶特别弱,基本为 0,呈渣状,且出水较多;pH 值在 11 时,放置很长时间才形成凝胶,且凝胶强度很弱;在其他 pH 条件下,海藻酸钠凝胶强度较高,尤其是 pH 值在 6~8 时强度最大,且比较稳定。推测原因可能是在酸性条件下,成型后的海藻酸钙凝胶和酸发生置换,形成海藻酸钙—海藻酸凝胶,使得强度变低;在强碱条件下凝胶较弱,主要是钠离子把凝胶中的钙离子置换出来,使得凝胶变弱,碱性越强越明显。

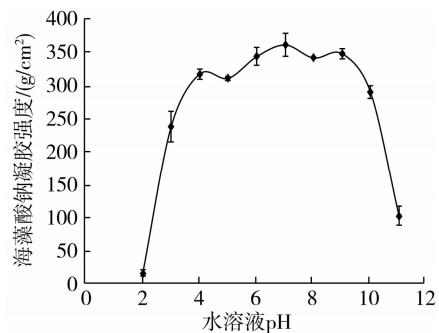


图4 不同 pH 水溶液对海藻酸钠凝胶强度的影响

2.5 不同 pH 水溶液对海藻酸钠凝胶出水的影响

海藻酸钠遇钙形成凝胶,若不灭菌,放置 1~2 d 出水几乎为 0,但是杀菌后就会出水,图5是杀菌后在恒温恒湿箱内放置 6 d 的凝胶出水情况。从图中可以看出,pH 值在 2 时,由于形成的凝胶较弱,呈渣状,出水较多,在 16% 左右,pH 值为 4~9 时出水在 4% 左右,pH 值为 11 时没有出水,但是凝胶强度特别弱,口感发黏,这说明海藻酸钠凝胶出水与凝胶强度有关,强度越大,出水越多(pH 值为 2 时除

外)。综合来看,pH在5~8时出水较少,且凝胶强度较高,口感较好。

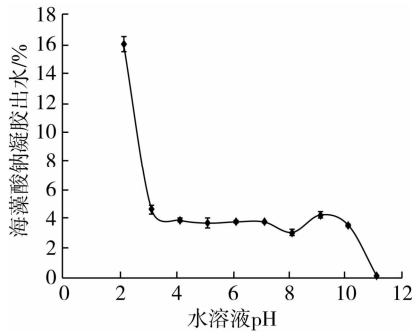


图5 不同pH水溶液对海藻酸钠凝胶出水的影响

注:杀菌后在恒温恒湿箱内放置6d测定。

2.6 不同pH水溶液对海藻酸钠凝胶口感的影响

从海藻酸钠凝胶外观、颜色和口感综合评定,结果见表1,得出pH值在6~8时凝胶口感较好,硬度较大,弹性较好,且颜色比较透亮;在偏酸性条件下,凝胶口感发面,弹性差;在强碱性条件下,凝胶口感变软,发黏。综合来看,pH在6~8时制作的凝胶口感最好,易被消费者接受。

表1 海藻酸钠凝胶口感感官评价

水溶液pH	口感	颜色	总体接受程度
2.0	基本成型,出水很多,呈渣状,口感发面	颜色发白	不可接受
3.0	口感软,很面	颜色比较透亮	不可接受
4.0	口感稍软,有点面	颜色透亮	勉强接受(+)
5.0	口感稍软,不发面,有点弹性	颜色透亮	可以接受(++)
6.0	口感较好,有弹性	颜色透亮	可以接受(+++)
7.0	口感最好,有弹性	颜色透亮	可以接受(+++)
8.0	口感较好,不发面,爽滑	颜色透亮	可以接受(+++)
9.0	口感还行,但开始变软,比较爽滑	颜色透亮	可以接受(++)
10.0	口感发软,不面	颜色有点发黄	不可接受
11.0	底部稍微成型,上面不凝,口感发黏	颜色发黄	不可接受

注: + 越多,表明口感越好,接受度越高。

3 结论

海藻酸钠是一种含有甘露糖醛酸和古罗糖醛酸链段结构的天然多糖,具有很好的凝胶特性。本文研究了基本理化指标对海藻酸钠凝胶特性的影响,结果表明,海藻酸钠凝胶成型2h后凝胶强度逐渐趋于稳定,口感较好;当水溶液pH为6~8时,海藻酸钠胶液粘度和胶液pH值比较稳定,海藻酸钠凝胶强度较大,口感较好,有弹性,且出水较少,凝胶有很好的感官评价。本研究为今后海藻酸钠凝胶相关产品的开发提供了数据支持。

参考文献:

[1] 仲静洁,王东凯,张翠霞,等.海藻酸钠在药物制剂中的研究进展[J].中国新药杂志,2007,16(8):591-594.

[2] JOHNSON F A, CRAIG D M, MERCER A D. Characterization of the block structure and molecular weight of sodium alginates[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1997, 49: 639-643.

[3] 王春霞,范素琴,王晓梅,等.复配型面条改良剂的应用研究[J].现代食品科技,2013(1):177-180.

[4] 刘海燕,张娟娟,王晓梅,等.海藻酸钠对面包烘焙特性的影响研究[J].中国食品添加剂,2013,34(20):319-322.

[5] 刘畅,李欣芮,于宏.香橙木瓜复合饮料的研制[J].饮料工业,2016(4):58-62.

[6] 代增英,范素琴,刘海燕,等.海藻酸盐配料在肉丸中的应用研究[J].肉类工业,2016(11):32-36.

[7] 田金强,王永霞,申连长.乳酸发酵海藻酸钠果冻的研究[J].中国畜产与食品,1999,6(3):104-107.

[8] 张琨,马珊珊,孟楠,等.海藻酸钠浓度对新型神经组织工程支架结构与性能的影响[J].郑州大学学报(理学版),2015(4):99-102.

[9] 鲁冬雪,徐倩倩,王稳航.海藻酸钠凝胶机制及其在食品中的应用研究进展[J].中国食物与营养,2014,20(5):43-46.

[10] 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,2008.