

超声处理及添加蔗糖对明胶/变性淀粉共混体系 溶胶-凝胶转变过程流变性质的影响

朱建华, 邹秀容, 刘日斌, 单斌, 李春芬

(韶关学院英东食品科学与工程学院, 广东韶关 512005)

摘要: 本文以明胶/变性淀粉共混体系(4.5%/9.0%)为凝胶糖果模型体系, 探讨了未经超声处理条件下添加蔗糖(0%~15%, W/W)及10%蔗糖共溶质存在时超声处理(475 W, 0~15 min)对其溶胶-凝胶转变过程流变黏弹性模量(G' 、 G'')、即时凝胶结构化速度(v_g)及微观结构等凝胶性质的影响。结果表明: 未经超声处理时, 共混体系的 G' 、 v_g 值随蔗糖共溶质浓度(0%~10%)增加呈增加趋势, 但凝胶活化能(E_a)值被显著降低, 并形成表面更均匀平整的微观结构; 10%蔗糖共溶质场中, 与未经超声对照样相比, 超声处理5 min后, 降温程序未共混体系的 G' 、 v_g 值分别由6482.40 Pa、7.01 Pa/min骤降至1378.90 Pa及2.94 Pa/min, 降幅依次为78.73%及58.06%, 而凝胶化的 E_a 值则由116.23 kJ/mol显著增加至319.42 kJ/mol ($p < 0.05$), 随超声时间延长, 进一步加剧了 G' 、 v_g 及 E_a 的上述变化趋势, 伴随凝胶微观结构的孔隙和不规则度均呈上升趋势, 表明超声可抑制低浓度蔗糖共溶质改善凝胶强度及性能的作用; 研究结果可用于指导优化明胶凝胶糖果溶胶-凝胶工序及产品性能。

关键词: 蔗糖; 超声; 明胶/变性淀粉共混体系; 溶胶-凝胶转变; 流变性质

文章编号: 1673-9078(2019)06-84-91

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.6.012

Effects of Ultrasonic Treatment and Sucrose Addition on the Rheological Properties of Gelatin/Modified Starch Blends during Sol-Gel Transition

ZHU Jian-hua, ZOU Xiu-rong, LIU Ri-bin, SHAN Bin, LI Chun-fen

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

Abstract: The effects of sucrose addition as co-solute (0%~15%, W/W) without ultrasonic treatment and in the presence of 10% sucrose with ultrasonic treatment (475 W, 0~15 min) on the viscoelastic modulus (G' , G''), the gel structure formation instant gelation velocity (v_g) of the gelatin/modified starch blends (4.5%/9.0%) as gel candy model system during sol-gel transition and gel properties such as microstructure were investigated. Results showed that, in the presence of relatively low concentration of sucrose (0%~10%), G' and v_g values increased significantly, while the activation energy (E_a) values of GL/MS blends reduced significantly. Formation of more uniform surface microstructure was found. Compared with the controls without ultrasonic treatment under 10% sucrose cosolute environment, G' , v_g of GL/MS blends of sample with ultrasonic treatment 5 min decreased sharply from 6482.40 Pa, 7.01 Pa/min to 1378.90 Pa and 2.94 Pa/min, corresponding the decreased amplitude as 78.73% and 58.06%, respectively, while the gelation E_a values significantly increased from 116.23 kJ/mol to 319.42 kJ/mol ($p < 0.05$). The change trends of G' , v_g , and E_a were further exacerbated with the extension of ultrasonic treatment time, while the microstructure porosity and irregular degree increased, suggesting that ultrasonic treatment could suppress the improve effect of low concentration sucrose on the formation and performance of the blend gels. These results would apply to optimize the sol-gel process and product performance of gelatin type gel candy.

Key words: sucrose; ultrasonic treatment; gelatin/modified starch blend; sol-gel transition; rheological properties

凝胶糖果通常是以多糖、白砂糖和淀粉糖浆为主要成分制成的具有弹性和耐咀嚼性特征的产品^[1]。多

收稿日期: 2019-02-12

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, 教授, 研究方向: 食品高分子体系结构与功能

数凝胶糖果由较低浓度单一或多种多糖类胶体、高浓度蔗糖、淀粉糖浆等低分子量共溶质及溶剂水构成, 并在高浓度共溶质场中完成溶胶-凝胶转变工业化制备成型^[2,3]。溶胶-凝胶转变工序为凝胶软糖生产工艺流程中的关键工序, 其完成质量直接影响到软糖产品的品质^[4]。

明胶软糖因其具有独特的质感和口感风味而广受

消费者青睐。纯明胶软糖存在货架期易受温度影响而出现变形导致难储存等问题^[5,6]。通过淀粉与明胶制备的复配型软糖是解决单一使用纯明胶制备软糖存在问题的有效解决方法,且可降低成本^[7,8]。目前明胶与淀粉复配制备复合型明胶软糖相关文献多集中于配方优化、感官分析及质构性质等方面研究^[9],从共溶质及超声处理对凝胶化速度探讨明胶/变性淀粉复合体系溶胶-凝胶转变速度及凝胶特性的研究鲜有报道。低分子量的共溶质及超声处理均可影响到溶胶-凝胶转变进程。共溶质主要通过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^[10,11]。超声处理可产生因空化作用形成的剪切、剧烈搅拌、瞬时高温及微观区域高压等而具显著分散作用,可作为调节食品高分子共混体系的相容性及溶胶-凝胶转变进程的有效非热加工方法^[12]。

本文探讨超声处理及蔗糖共溶质对明胶/变性淀粉共混体系溶胶-凝胶转变过程流变性质、凝胶化速度、共混凝胶质构、微观结构及傅里叶变换红外光谱(FT-IR)性质的影响,研究结果以期为明胶软糖类凝胶制品工艺优化及质量控制提供应用理论基础指导。

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,本文图表中以GL指代);酸法变性淀粉(DM-803型号,水分含量≤14%,灰分≤0.5%,80目筛通过率细度≥95%,东莞东美食品有限公司,本文图表中以MS指代);蔗糖(一级,含量>99.6%),食品级,市售;超声处理仪(scientz-IIID,950 W),宁波新芝生物科技股份有限公司;MCR92 旋转流变仪,奥地利 Anton Paar 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR-8400S),日本岛津公司;质构仪(TMS-Pro 型),美国 FTC 公司;扫描电子显微镜(TM3030 型),Hitachi 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 明胶/变性淀粉溶液共混体系的制备

分别称取适量明胶及变性淀粉分散于盛放蒸馏水的烧杯中,加入蔗糖(0%,5%,10%,15%,W/W,本文浓度均为质量浓度,下同)进行充分搅拌分散均匀,然后移入60℃恒温水浴锅中恒温震荡30 min,制备获得含不同蔗糖浓度的明胶/变性淀粉(4.5%/9.0%)溶液共混体系。

1.2.2 超声处理

取适量含10%蔗糖浓度的明胶/变性淀粉(4.5%/9.0%)共混溶液于高型烧杯中,然后将超声探头置于烧杯液面中央2 cm以下,设定超声处理仪功率为475 W,处理时间梯度为0、5、10及15 min。

1.2.3 流变学性质测试

不同条件处理的明胶/变性淀粉共混溶液于60℃恒温30 min后转移至保温桶中进行保温,然后将1 mL样品,快速转移到预先加热到60℃的流变仪平行板(上下板直径45 mm,狭缝1 mm),除去过量样品并在样品外缘加一层轻质硅油防止样品中的水分蒸发。在线性黏弹区范围内($\gamma=0.5\%$),进行小振幅应变扫描考察体系黏弹性质。测试程序如下:①先从60℃以2℃/min降温至20℃,此过程频率恒定为6.28 rad/s,记录 G' 、 G'' 及损耗系数($\tan\delta$),用于质构、SEM、FT-IR测试分析的GL/MS共混凝胶的热处理过程同此程序;②降温末进行频率扫描分析共混体系力学响应性质,频率扫描范围为0.1~100 rad/s,记录随 ω 变化 G' 、 G'' 值;③振幅扫描,振幅扫描范围为0.001~100,用于监测凝胶的线性黏弹区域变化趋势。

1.2.4 明胶/变性淀粉共混体系凝胶结构形成速度分析

非等温或等温过程特定时间阶段共混凝胶形成相对快慢常用凝胶结构平均形成速度(SDR_a)及凝胶化即时速度(v_g)进行表征^[13,14]:

$$SDR_a = \frac{G'_{end} - G'_{ini}}{t_{end} - t_{ini}} \quad (1)$$

式中: G'_{ini} 及 G'_{end} 为特定阶段对应的起止弹性模量值,Pa。

t_{ini} 及 t_{end} 为对应阶段起止时间值,min。

结构形成即时速度可由下式算出:

$$v_g = \frac{dG'}{dt} \quad (2)$$

式中: v_g 为 G' - t 曲线求一阶导数所得的结构化即时速度,Pa/min。

SDR_a 及 v_g 分别可用于表征时间段及时间点的凝胶化速度相对快慢。

1.2.5 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。对样品进行质构测定。

1.2.6 SEM测试

将GL/MS共混凝胶样品切成10 mm×10 mm×10 mm薄片状,放入超低温冰箱冻结,随后置于冻干机

冻干, 然后转移至干燥器中密封保存。扫描电镜观察前用薄片将样品切片, 并选择低真空模式后在 15 kV 加速电压下观察。

1.2.7 FT-IR 测试

测试前共混凝胶样品烘干至恒重, 采用常规溴化钾压片法制备红外扫描用样品, 扫描波长范围选取 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 0.5 cm^{-1} , 记录样品的红外光谱。

1.3 数据分析

所有实验均重复 3 次, 利用 origin 9.0 软件绘图, 采用 SPSS 21.0 软件数据统计分析, 通过单因素方差分析比较组间数据, 结果以平均值 $\pm$ 标准偏差表示, 具统计学意义上的显著性差异以 $p<0.05$ 示出。

2 结果与讨论

2.1 明胶/变性淀粉共混体系溶胶-凝胶转变过程

流程变性质分析

图 1 为不同蔗糖共溶质浓度及超声处理条件下, 明胶/变性淀粉共混体系温控程序过程黏弹性模量随温度变化测定结果。未经超声处理共混体系 (图 1a) 显示降温阶段, G' 及 G'' 值均发生了变化, 但变化趋势存在较大差别, 未添加蔗糖对照样, 从图 1-a 内附对数坐标图中可以清晰观察到控温程序前段 G' 和 G'' 值几乎没有发生变化, 添加 5% 及 10% 蔗糖共混体系样品从降温起始点开始, 随温度降低迅速增加且随蔗糖浓度增加呈增加趋势, 但当蔗糖浓度增加到 15% 时, G' 和 G'' 值变化轨迹与未添加蔗糖样近似, 但 G' , G'' 值均低于对照样。结合表 1 及降温过程的相关参数 (表 1) 结果可知, 与对照样相比, 5% 蔗糖共溶质存在时

共混体系 $G'_{t=1260s}$ 及 $G'_{t=2460s}$ 由 6.16 Pa 及 163.86 Pa 显著升至 379.01 Pa, 3645.30 Pa, 伴随平均结构化速度 $SDR_{at=1260s}$ 和 $SDR_{at=2460s}$ 由 0.29 Pa/min, 7.80 Pa/min 显著增加至 18.04 Pa/min, 88.91 Pa/min。当蔗糖浓度增加至 10% 时, $G'_{t=1260s}$, $G'_{t=2460s}$, $SDR_{at=1260s}$ 和 $SDR_{at=2460s}$ 进一步呈增加趋势。当蔗糖浓度增加至 15% 时, 特征点弹性模量值及结构化平均速度均显著降低至对照样之下, 上述结果表明受试蔗糖浓度范围存在一临界值, 当蔗糖浓度超过临界值时, 共混体系凝胶强度被弱化。Al-Ruqaiea 等发现了类似改变蔗糖浓度可对明胶/果胶共混体系凝胶转变过程黏弹性质产生明显影响^[15]。

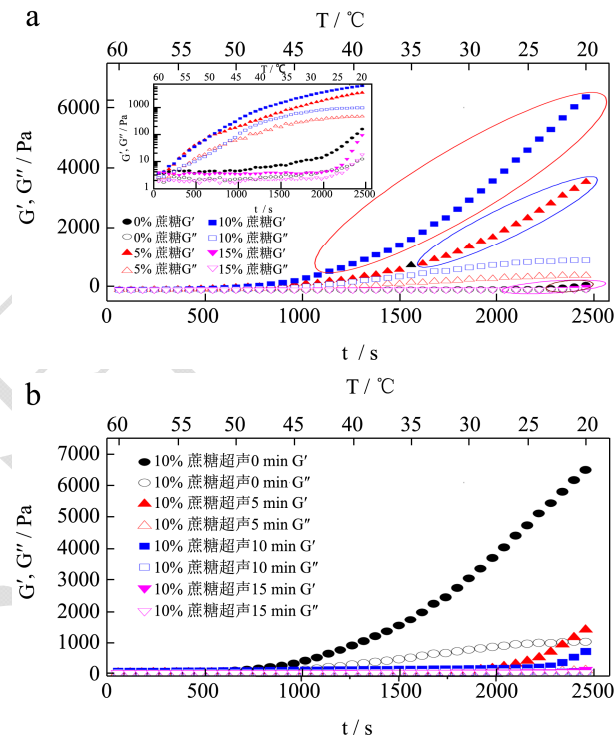


图 1 明胶/变性淀粉共混体系 G' , G'' 随温度变化图

Fig.1 G' , G'' -t cures of GL/MS blends

表 1 明胶/变性淀粉共混体系溶胶-凝胶转变过程流变学特征参数

Table 1 Rheological characteristic parameters of GL/MS blends during sol-gel transition

处理条件	$G'_{t=1260s}$ /Pa	$G'_{t=2460s}$ /Pa	$SDR_{at=1260s}$ / (Pa/min)	$SDR_{at=2460s}$ / (Pa/min)	$v_{gr=1260s}$ / (Pa/min)	$v_{gr=2460s}$ / (Pa/min)
0%蔗糖+超声 0 min	6.16	163.86	0.29	7.80	0.019	0.30
5%蔗糖+超声 0 min	379.01	3645.30	18.04	88.91	1.08	4.65
10%蔗糖+超声 0 min	876.63	6482.40	41.74	158.11	2.40	7.01
15%蔗糖+超声 0 min	3.68	97.32	0.18	2.37	0.011	0.17
10%蔗糖+超声 5 min	330.39	1378.90	15.73	33.63	0.38	2.94
10%蔗糖+超声 10 min	112.31	687.36	5.34	16.76	0.050	1.04
10%蔗糖+超声 15 min	16.55	114.40	0.78	2.79	0.016	0.13

注: $t=1260s$ 及 $t=2460s$ 分别对应降温程序段中点及终点。

结合图 1b 及降温过程的相关参数(表 1)结果可知,与未经超声处理但添加 10%蔗糖对照样相比,超声处理 5 min 后共混体系 $G'_{t=1260s}$ 及 $G'_{t=2460s}$ 由 876.63 Pa 及 6482.40 Pa 显著骤降至 330.39 Pa 及 1378.90 Pa,降低幅度分别达 62.33%及 78.73%,伴随 SDR_{a1260s} 和 SDR_{a2460s} 由 41.74 Pa/min, 158.11 Pa/min 显著降低至 15.73 Pa/min 及 33.63 Pa/min。随超声时间延长,各特征时间点 G' 及 SDR_a 均持续显著降低,表明超声处理可显著降低共混体系形成的凝胶三维网络结构,主要源于超声处理可对食品高分子产生降解效应^[16,17]。

2.2 明胶/变性淀粉共混体系凝胶结构化速度分析

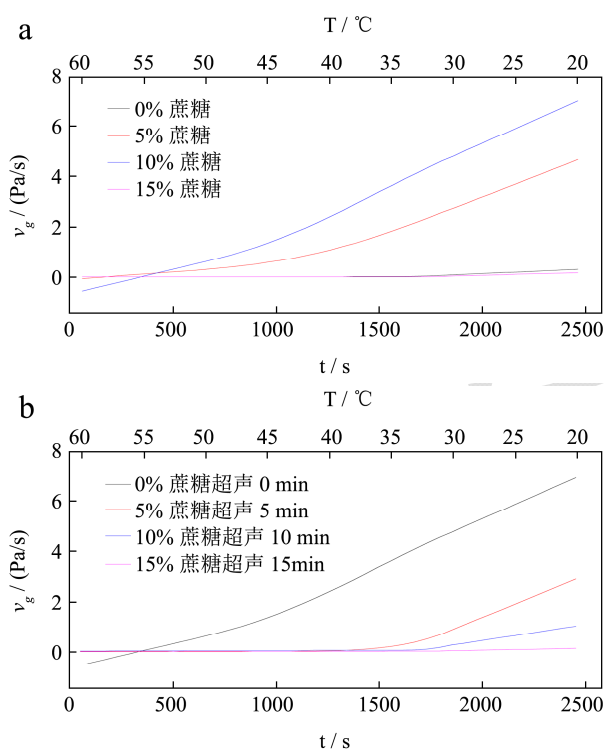


图 2 明胶/变性淀粉共混体系凝胶化速度图

Fig.2 v_g - t cures of GL/MS blends

结合图 2 明胶/变性淀粉共混体系凝胶结构化速度曲线(v_g - t)及表 1 中特征时间点的 v_g 值可知,蔗糖浓度添加范围位于 0%~10%时,随蔗糖浓度增加, v_g 呈增加趋势。与对照样相比,添加 5%蔗糖后, $v_{g,t=1260s}$ 及 $v_{g,t=2460s}$ 分别从 0.019 Pa/min, 0.30 Pa/min 相应显著增加到 1.08 Pa/min, 4.65 Pa/min, 蔗糖浓度从 5%增加到 10%时, $v_{g,t=1260s}$ 及 $v_{g,t=2460s}$ 进一步显著增加到 2.40 Pa/min, 7.01 Pa/min, 表明此浓度范围的蔗糖共溶质利于共混凝胶结构形成,主要原因是此浓度范围蔗糖分子赤道向羟基(e-OH)与水分子形成氢键强度大于水分子之间的氢键强度,利于明胶分子由无规自由态

向单螺旋及双螺旋过渡态转变,继而促进三螺旋交联点和网络结构的形成^[18]。

但当蔗糖浓度增到 15%后,由图 2a 可知凝胶速度显著下降至对照样之下,表明此蔗糖浓度条件下凝胶结构被弱化,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,过高浓度的蔗糖共溶质存在阻碍了明胶分子间聚集重排,并削弱了与变性淀粉分子间作用。YANG 等在考察卡拉胶多糖凝胶也观察到蔗糖浓度低于临界值时可以稳定凝胶结构,而高于临界值时促使凝胶失稳的现象^[19]。添加 10%蔗糖共混体系经超声处理后凝胶结构化结果见图 2b,超声处理 0~15 min,与对照样相比,超声处理 5 min 后,特征凝胶速度值 $v_{g,t=1260s}$ 及 $v_{g,t=2460s}$ 分别由 2.40 Pa/min、7.01 Pa/min 降低至 0.38 Pa/min、2.94 Pa/min,幅度分别达 84.17%及 58.06%, v_g 随超声时间延长被显著降低,表明超声处理可阻滞凝胶化形成。当共混体系同时添加蔗糖共溶质和进行超声处理时,超声处理产生的效应占主导。蔗糖与高分子之间的相互作用主要通过蔗糖的平伏羟基与高分子间形成氢键,可促进交联点出现和凝胶化,但超声处理后因明胶分子链被打断,则这种促进效应被屏蔽。

2.3 降温末共混体系频率扫描力学性质分析

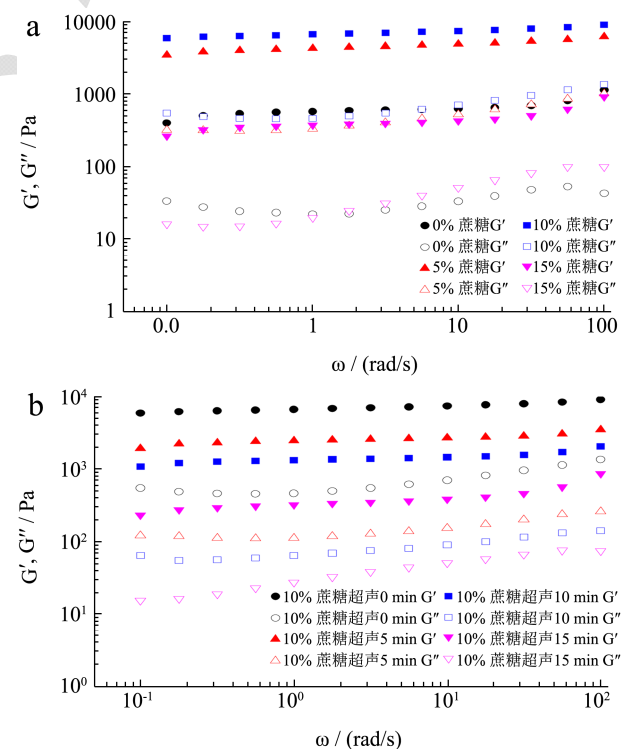


图 3 明胶/变性淀粉共混体系降温程序末 G' , G'' - ω 扫描图

Fig.3 G' , G'' - ω cures of GL/MS blends at the end of temperature procedure

G' , G'' 及 η^* 对 ω 的关系可用来反映受试材料的结构类型。图3a显示未经超声处理组,不同蔗糖浓度添加条件下,添加5%及10%蔗糖共混体系样品的 G' , G'' 对 ω 依赖性较小, η^* - ω 双对数拟合直线斜率 ~ 1 (图4a)。而对照样及添加15%蔗糖共混体系样品低频范围显示对频率具一定的依赖性,且在高频范围依赖性更强, η^* - ω 关系显示在高频区末端存在一平台,出现了类似剪切变稀现象,进一步证实了添加蔗糖浓度超过临界值时,蔗糖的添加可显著弱化共混体系的凝胶结构形成^[20]。添加10%蔗糖共混体系的频率扫描显示,随超声处理时间延长, G' , G'' 对 ω 的依赖性逐渐增强,超声处理0~10 min样品 η^* - ω 双对数拟合直线斜率 ~ 1 ,表明均可形成较好的凝胶结构^[21]。而超声处理15 min后高频末端亦存在一小平台区,显示随超声时间延长,凝胶结构得到弱化。

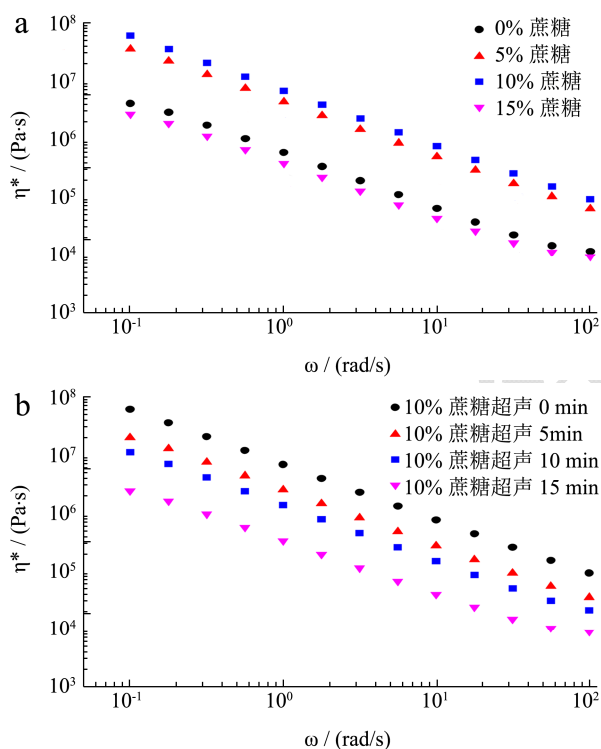


图4 明胶/变性淀粉共混体系降温程序末 η^* - ω 扫描图

Fig.4 η^* - ω cures of GL/MS blends at the end of temperature procedure

2.4 降温末共混体系振幅扫描性质分析

图5为降温程序末明胶/变性淀粉共混体系振幅扫描结果,由图可知,所有受试样品,扫描范围线性粘弹区域应变值均大于0.5%,表明实验过程选用应变值0.5%位于所测定样品形成凝胶的线性粘弹范围内,整个测试过程均在非破坏性的小振幅条件下进行。未经超声处理组,整个扫描区域 G' 、 G'' 存在一平台区,即线性粘弹区域,且平台区内 G' 均高于100 Pa,随振

幅逐渐增加,出现平滑下降区域,表明整个共混体系为非脆性凝胶。添加10%蔗糖共混体系超声处理组,随超声时间延长, G' 呈降低趋势,但线性黏弹范围显著增加,可能原因是超声裂解明胶高分子链段后,中链段数量增加,虽然导致凝胶网络结构强度降低,但韧性增强。

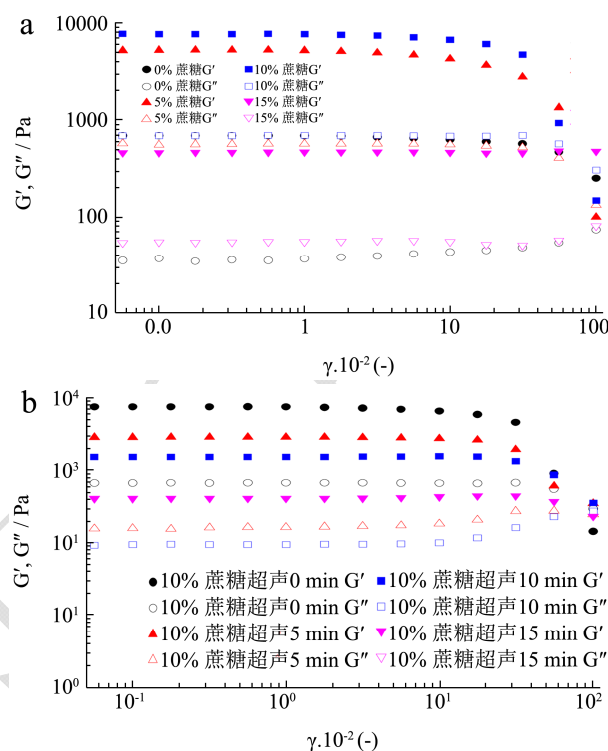


图5 明胶/变性淀粉共混体系降温程序末应变扫描图

Fig.5 G' , G'' - γ cures of GL/MS blends at the end of temperature procedure

2.5 凝胶化反应动力学分析

降温过程非等温动力学模型常用基于经典的非等温化学分解反应动力学方程的溶胶-凝胶转变动力学方程进行分析^[22]。

$$\ln\left[\left(\frac{1}{G''}\right)\left(\frac{dG'}{dt}\right)\right] = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

其中: G' 为弹性模量值, t 为反应时间, k_0 为指前因子, E_a 为凝胶化反应活化能(J/mol), T 为 t 时刻的绝对温度值(K), R 为气体常数(8.314 J/mol·K)。

E_a 和 k_0 值通过以 $\ln\left[\left(\frac{1}{G''}\right)\left(\frac{dG'}{dt}\right)\right]$ 对 $1/T$ 作图确定,

参照已有亲水胶体体系凝胶过程 n 值亦取值为2^[23],由拟合直线斜率可得到 E_a 值,图6为未添加蔗糖及未经超声处理共混体系活化能求解过程拟合曲线示例,其余不同处理条件样共混体系活化能曲线趋势同此对照样,计算结果见表2。研究发现受试样品仅能拟合出一条直线,即仅存在一个凝胶活化能值,此结果与

常见降温阶段实验结果显示溶胶-凝胶转变过程根据两个不同温度范围分解为两个阶段,并可相应拟合得到两个凝胶活化能值现象存在比较大的区别^[24],主要原因是本实验过程温控范围为 60 ℃~20 ℃,介于传统高温区(80 ℃~50 ℃)与低温区(35 ℃~5 ℃)之间,因此与文献报导存在差异。表 2 表明未经超声组,与对照样相比,随蔗糖浓度增加至 5%, E_a 从 396.91 kJ/mol 降低至 127.04 kJ/mol,随蔗糖浓度进一步增加(5%~15%), E_a 值呈先降低后增加趋势。10%蔗糖添加组,随超声时间延长, E_a 值显著增加,表明不利于凝胶的形成,超声处理后阻滞了明胶三螺旋聚集体、交联区域和凝胶三维网络结构的形成。

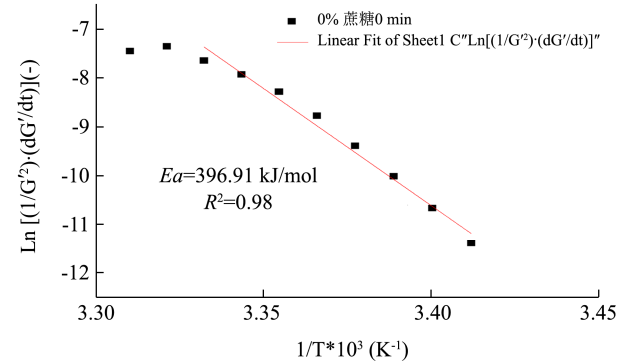


图 6 明胶/变性淀粉共混体系弹性模量随温度变化的 Arrhenius 拟合曲线

Fig.6 Arrhenius fitting curves on $G'-t$ cures of GL/MS blends

表 2 明胶/变性淀粉共混体系溶胶-凝胶转变过程凝胶活化能及相关系数特征参数

Table 2 Characteristic parameters of E_a and R^2 during sol-gel transition

处理条件	E_a /(kJ/mol)	R^2
0%蔗糖+超声 0 min	396.91	0.98
5%蔗糖+超声 0 min	127.04	0.99
10%蔗糖+超声 0 min	116.23	0.98
15%蔗糖+超声 0 min	873.72	0.99
10%蔗糖+超声 5 min	319.42	0.99
10%蔗糖+超声 10 min	428.59	0.98
10%蔗糖+超声 15 min	619.23	0.96

2.6 共混体系凝胶质构性质分析

图 7 为明胶/变性淀粉共混体系凝胶质构的硬度测定结果,比较分析可知,未经超声组中,共混凝胶的硬度值及咀嚼性值均随蔗糖浓度增加而增加。添加 10%蔗糖共混体系样品随超声时间延长硬度值及咀嚼性值均被显著降低。蔗糖浓度改变明胶/变性淀粉流变过程弹性模量与质构硬度趋势不一致,可能与未超声处理时共混体系中更多蔗糖的加入,出现了相分离导

致凝胶微观结构的更致密所致,而超声处理后裂解了明胶及变性淀粉高分子的链段,减少了相分离的发生,同时不利于三维网络结构形成,因此超声处理时间与凝胶网络结构硬度呈负相关关系。

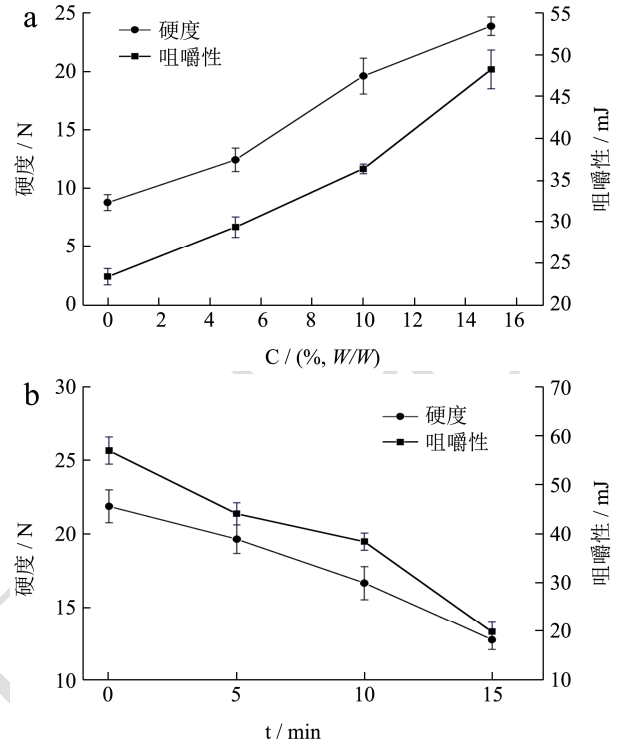


图 7 不同处理条件下明胶/变性淀粉共混体系凝胶质构参数 Fig.7 The textural properties of GL/MS blend gels with different treatment conditions

2.7 共混体系凝胶微观结构分析

图 8a~8d 是明胶/变性淀粉共混凝胶化未经超声处理条件下随蔗糖浓度增加的扫描电镜结果,由图可知,蔗糖浓度为 0%时,观察外表面存在较多空洞和凹陷,与此对照样相比,添加 5%蔗糖浓度后,外表面结构发生明显变化,空洞和凹陷显著降低,进一步增加到 10%蔗糖浓度后,共混凝胶表面结构平整度显著加强,表明三维网络结构更加致密,但蔗糖浓度增加到 15%后,网状结构重新稀疏化,空洞增多且平整度降低,显示三维网络结构致密度得到削弱,与蔗糖浓度影响凝胶结构强度趋势是一致的。添加 10%蔗糖的共混体系经不同超声时间处理后凝胶空间网络结构存在明显差异(图 8c、8e~8g),与未经超声处理对照样相比,超声处理 5 min 样品所成凝胶孔隙显著增加且分布不规则,随超声时间延长至 10 min 和 15 min,凝胶形成的样品孔隙和不规则度进一步加大,这主要是由于超声处理降解了明胶高分子链段,不利于明胶过渡态螺旋分子和三螺旋结构形成,从而阻滞凝胶三维网状结构形成所致。Hashem Hosseiniad 等人研究海藻酸钠/ β -

乳球蛋白共混体系时也观察到超声导致降解蛋白多糖高分子并改变微观结构的现象^[25]。

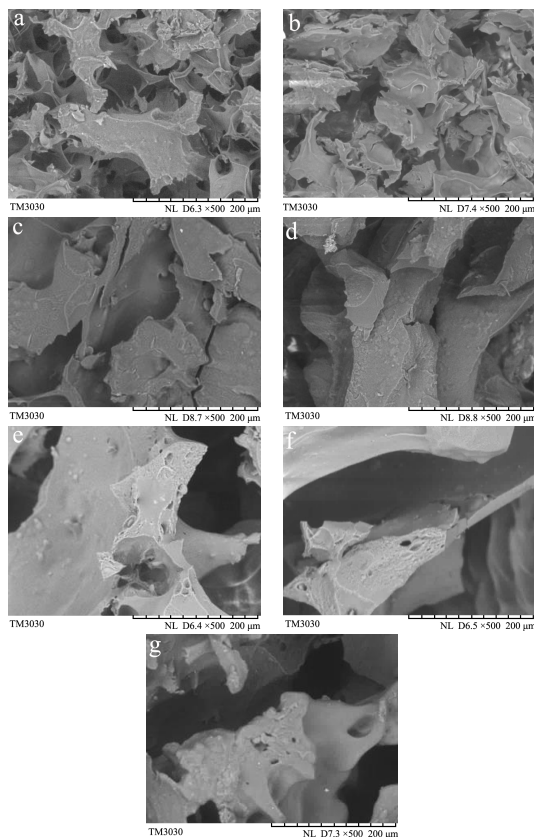


图8 明胶/变性淀粉共混体系凝胶扫描电镜图

Fig.8 SEM images of GL/MS blend gels (500×)

注: a: 未超声+0%蔗糖, b: 未超声+5%蔗糖, c: 未超声+10%蔗糖, d: 未超声+15%蔗糖, e: 10%蔗糖+超声 5 min, f: 10%蔗糖+超声 10 min, g: 10%蔗糖+超声 15 min。

2.8 明胶/变性淀粉共混凝胶体系红外光谱分析

FT-IR 是解析分子结构的有效方法, 小分子共溶质对高分子体系相互作用的强弱亦可以通过振动谱带峰位置、宽度及强度的改变来确定^[26]。图 9 为明胶/变性淀粉共混凝胶的红外光谱, 图中 3550~3100 cm^{-1} 之间有 1 个较宽的强吸收峰, 此峰主要是高分子分子间的缔合羟基峰, 从此特征峰分析可知未经超声处理且未添加蔗糖、添加 10%蔗糖且超声处理 0、5 和 10 min 共混凝胶的-OH 伸缩振动峰依次为 3279.68 cm^{-1} 、3335.72 cm^{-1} 、3349.03 cm^{-1} 、3346.26 cm^{-1} , 表明蔗糖添加或超声处理后-OH 的伸缩振动峰均发生蓝移现象, 分子间氢键相互作用变弱。蔗糖添加和超声处理对 2883 cm^{-1} ~2930 cm^{-1} 间的-CH 伸缩振动吸收峰, 及 1660 cm^{-1} 、1552 cm^{-1} 和 1340 cm^{-1} 处的吸收峰(分别为明胶的酰胺 I 带、II 带及 III 带的特征吸收峰)只有细

微影响变化。据红外光谱测定分析结果可推断蔗糖共溶质存在可能削弱了明胶分子与变性淀粉分子链间氢键相互作用, 从而利于明胶高分子间的相互作用。超声处理共混体系削弱凝胶结构强度的原因, 主要是超声降低了成胶组分明胶的链长, 并弱化了两种高分子间的相互作用所致。

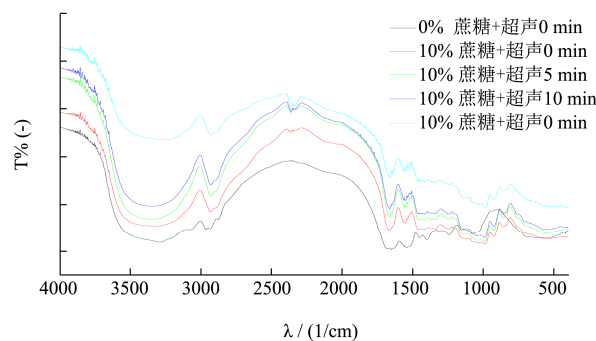


图9 明胶/变性淀粉共混体系凝胶傅里叶红外测试结果图

Fig.9 FT-IR spectrums of GL/MS blend gels

3 结论

未经超声处理条件下, 明胶/变性淀粉共混体系经添加蔗糖后, 随着蔗糖浓度增加(0%~15%), G' 、 SDR_a 及 v_g 均呈先增加后降低趋势。而 10%蔗糖浓度条件下随超声时间延长(0~15 min), 此三参数值均持续显著降低。蔗糖共溶质浓度对 E_a 产生显著影响, 随蔗糖浓度增加, E_a 值呈先降低后升高趋势, 10%蔗糖浓度条件下, 随超声处理时间延长, 凝胶 E_a 呈升高趋势。共混凝胶的硬度值及咀嚼性值均随蔗糖浓度增加而增加但随超声时间延长则呈下降趋势。增加蔗糖浓度(0%~10%), 共混凝胶表面结构平整度增加, 超声处理则使形成的凝胶样品孔隙和不规则度随处理时间增加。FT-IR 结果表明蔗糖共溶质存在削弱了明胶分子与变性淀粉分子链间氢键相互作用, 利于明胶分子链间的相互作用, 超声处理共混体系则因降解作用弱化了明胶及变性淀粉分子链间的相互作用。综合上述超声处理和添加共溶质均可调节溶胶-凝胶化速度及凝胶质构及微观结构性质, 研究结果对优化凝胶糖果溶胶-凝胶工序具有应用理论基础指导价值。

参考文献

- [1] SB/T 10021-2017, 糖果 凝胶糖果[S]
SB/T 10021-2017, Gelatinized candy [S]
- [2] Foegeding E A, Stieger M, Van de velde F. Moving from molecules, to structure, to texture perception [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68: 31-42
- [3] Burey P, Bhandari B R, Rutgers R P G, et al. Confectionery

- gels: a review on formulation, rheological and structural aspects [J]. International Journal of Food Properties, 2009, 12(1): 176-210
- [4] Miyoshi E, Nishinari K. Effects of sugar on the sol-gel transition in gellan gum aqueous solutions [J]. Progress in Colloid and Polymer Science, 1999, 114: 83-91
- [5] Tau T, Gunasekaran S. Thermorheological evaluation of gelation of gelatin with sugar substitutes [J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 69(6): 570-578
- [6] 于浩,徐晓飞,俞经虎.明胶软糖的感官评价与质构分析研究[J].食品科技,2018,43(10):316-319
- YU Hao, XU Xiao-fei, YU Jing-hu. Sensory evaluation and texture analysis of gelatin [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(10): 316-319
- [7] Firoozm H, Murray B S, Dickinson E. Microstructure and rheology of phase-separated gels of gelatin+oxidized starch [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(4): 1081-1088
- [8] 朱建华,邹秀容,刘日斌,等.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[J].现代食品科技,2017,33(12):16-22
- ZHU Jian-Hua, ZOU Xiu-rong, LIU Ri-bin, et al. Effect of sucrose as co-solute on the phase behavior, texture, and microstructure properties of gelatin-modified starch blend gels [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(12): 16-22
- [9] Marfil P H M, Anhê A C B M, Telis V R N. Texture and microstructure of gelatin/corn starch-based gummy confections [J]. Food Biophysics, 2012, 7(3): 236-243
- [10] Almrhag O, George P, Bannikova A, et al. Analysis on the effectiveness of co-solute on the network integrity of high methoxy pectin [J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1455-1462
- [11] 张志平,彭帅,牛丽红,等.蔗糖和果糖对罗非鱼皮明胶流变性质的影响[J].食品工业科技,2016,37(13):262-265
- ZHANG Zhi-ping, PENG Shuai, NIU Li-hong, et al. Effect of sucrose and fructose on the rheological properties of gelatin derived from tilapia skin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(13): 262-265
- [12] 朱建华.超声增容对大豆 11S 蛋白-刺槐豆胶冷致凝胶性质的影响[J].现代食品科技,2012,28(12):1612-1616
- ZHU Jian-hua. Effect of improving compatibility with ultrasonication on the properties of cold-set soybean 11S protein-loucst bean gum mixed gels [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(12): 1612-1616
- [13] Kastner H, Einhorn-stoll U, Sengeb. New parameters for the examination of the pectin gelation process [M]. In P. A. Williams, & G. O. Phillips (Eds.), Gums and Stabilisers for the Food Industry, 2012
- [14] 曾瑞琪,李苇舟,赵欣,等.魔芋胶-黄原胶复配体系流变学特性及其凝胶形成动力学分析[J].食品科学,2018,39(9):39-46
- ZENG Rui-qi, LI Wei-zhou, ZHAO Xin, et al. Rheological properties and gelation kinetics of konjac gum-xanthan gum mixtures [J]. Food Science, 2018, 39(9): 39-46
- [15] Al-Ruqaiea I M, Kasapisa S, Abeysekerab R. Structural properties of pectin-gelatin gels. Part II: Effect of sucrose/glucose syrup [J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34(4): 309-321
- [16] Li J, Li B, Geng P, et al. Ultrasonic degradation kinetics and rheological profiles of a food polysaccharide (*Konjac glucomannan*) in water [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 70(9): 14-19
- [17] Toru Y, Kyuichi T, Atsuya Y, et al. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2008, 9(2): 140-146
- [18] Nishinari K, Watase M. Effects of sugars and polyols on the gel-sol transition of kappa-carrageenan gels [J]. Thermochimica Acta, 1992, 206(10): 149-162
- [19] Yang Z, Yang H J, Yang H S. Effects of sucrose addition on the rheology and microstructure of k-carrageenan gel [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 164-173
- [20] Whittaker L E, Al-Ruqaie I M, Kasapis S, et al. Development of composite structures in the gellan polysaccharide/sugar system [J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 33(1): 39-46
- [21] Richardson R K, Kasapis S. Rheological methods in the characterisation of food biopolymers [M]. In Instrumental Methods in Food and Beverage Analysis, Wetzel, D L B, Charalambous, G Eds; Elsevier : Amsterdam, 1998
- [22] Yoon W B, Gunasekaran S, PARK J W. Characterization of thermorheological behavior of alaska pollock and pacific whiting surimi [J]. Journal of Food Science, 2004, 69(7): 338-343
- [23] 盛林杰,付莹,郭春静,等.适量卵磷脂改善低酯苹果果胶凝胶流变性质[J].农业工程学,2015,31(19):302-308
- SHENG Lin-jie, FU Ying, GUO Chun-jing, et al. Moderate amount of lecithin improving rheological properties of low-methoxyl apple pectin gel [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(19): 302-308

现代食品科技