

刺云实胶与黄原胶复配体系质构及流变性研究

Texture and rheological properties of compound system of tara gum and xanthan gum

牛海佳^{1,2} 刘爱国^{1,2} 刘立增^{1,2}

NIU Hai-jia^{1,2} LIU Ai-guo^{1,2} LIU Li-zeng^{1,2}

高晓夏月^{1,2} 王鹏程^{1,2} 强 锋³

GAO Xiao-xia-yue^{1,2} WANG Peng-cheng^{1,2} QIANG Feng³

(1. 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134; 2. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134;
3. 天津明哲天翔科技有限公司, 天津 300350)

(1. Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin 300134, China;

2. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 3. Tianjin Mingzhetianyi Technology Co., Ltd., Tianjin 300350, China)

摘要:将总浓度为1%的刺云实胶(TG)与黄原胶(XTG)按照不同的质量比复配,采用质构仪和流变仪对复配体系的凝胶特性和流变学特性进行测定,通过 Carreau 模型对流动曲线进行拟合分析,并利用电子扫描显微镜分析复配体系网络形成机理。结果表明:在质构分析中 TG 与 XTG 质量比为 6:4 时有最大的凝胶强度;在流变分析中 TG 与 XTG 质量比为 6:4 时呈现最大表观黏度并且在频率扫描和温度扫描中表现出最大的储能模量(G')。因此, TG 与 XTG 的最佳复配比例为质量比 6:4。在 pH 为 5~10 时,最佳复配比例体系的黏度保持相对稳定;当添加盐离子(Na^+ 、 Ca^{2+})后,体系黏度降低, Ca^{2+} 降低的趋势更为显著。通过电子扫描显微镜(SEM)分析,表明在 TG 与 XTG 之间存在明显的协同增效作用,可形成良好的凝胶网络结构。

关键词:刺云实胶;黄原胶;凝胶强度;黏度;流变性质

Abstract: The TG and XTG with a total concentration of 1% were compounded according to different quality ratios. Then the gel properties and rheological properties of the compound system were determined by the texture analyzer and the rheometer, and flow curves were analyzed by using Carreau model. the forming mechanism of compound system network was analyzed by scanning electron microscopy(SEM). The texture analysis indicated that the maximum gel strength was obtained when TG/XTG quality ratio was 6:4. Moreover, there was the maximum G' in frequency scanning and temperature scanning. As a result, the best compound quality ratio between TG and XTG was 6:4. The viscosity of the best compound ratio kept relatively stable within the range of pH 5~10. After adding salty ions(Na^+ , Ca^{2+}), viscosity of the compound system was reduced. The reduction tendency of Ca^{2+} was more significant. Analysis by SEM showed that there was a significant synergistic effect between TG and XTG, which formed a good gel network structure.

Keywords: tara gum; xanthan gum; gel strength; viscosity; rheology properties

刺云实胶(Tara gum, TG)也称刺云豆胶,是从豆科灌木刺云实的胚乳中提取的一种植物多糖胶,分子结构类似于刺槐豆胶(locust bean gum, LBG)与瓜尔胶(Guar gum, GG),其分子是由 β -D-吡喃型甘露糖残基与 α -D-吡喃型半乳糖残基以 1:3 的数量比通过 β -1,6-糖苷键组成的大分子多糖^[1-3]。TG 的水溶液为假塑性流体,具有良好的热稳定性、化学稳定性和胶体复配性,但单独使用时,硬度大、弹性小,加工性能差,导致应用范围较窄^[4]。因此,通常将 TG 与其他胶体混合,利用协同增效作用,达到更高的稳定性和更好的使用功效,可作为增稠剂、胶凝剂和稳定剂广泛应用于食品工业中^[5-7]。

黄原胶(Xanthan gum, XTG)又称黄胶、汉生胶,是由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、乙酸和丙酮酸组成的“五糖重复单元”的结构聚合物^[8]。XTG 分子的一级结

基金项目:天津市企业科技特派员项目(编号:19JCTPJ52500)

作者简介:牛海佳,女,天津商业大学在读硕士研究生。

通信作者:刘爱国(1964—),男,天津商业大学教授,硕士。

E-mail: liuaiguo@tjcu.edu.cn

收稿日期:2019-04-23

构由 β -1,4键连接的D-葡萄糖基主链及含3个糖单元的侧链组成的双螺旋链,侧链则由两个D-甘露糖和一个D-葡萄糖醛酸的交替连接而成。XTG分子链上有氢键、阴离子、缠结起来的侧链对主链的保护,使其具有高黏度,高耐酸、碱、盐,高耐热稳定性,悬浮性和触变性等^[9]。在食品加工中常被用作增稠剂、乳化剂、悬浮剂和稳定剂,也是最广泛应用的一种食品胶体。

研究^[10]发现,XTG与半乳甘露聚糖侧链可以相互作用形成热可逆凝胶,凝胶化能力与甘露聚糖侧链的数量和分布以及XTG链的无序程度有关。魏艳霞等^[11]发现XTG能与LBG相互作用产生明显的协同作用,在体积比为4:6时复配胶黏度最大。赵正涛等^[12]研究发现XTG与GG存在协效性,在总浓度为0.5%时,XTG与GG比例为9:1时复配体系具有最大黏度。王元兰等^[13]研究发现,在XTG与GG浓度为0.3%、质量比为5:5时黏度具有最大的协同增效作用。蒋建新等^[14]研究表明XTG能与TG共混形成凝胶。Wu等^[15]的研究有相同发现,TG与XTG存在明显的协同增效作用,在复配总浓度为0.5%、质量比为6:4时凝胶强度最大。但均未对TG与XTG复配体系及最佳比例的质构和流变学特性进行系统的研究。

试验拟将TG与XTG按一定比例复配制得总浓度为1%的复合凝胶TG/XTG,通过质构仪、流变仪研究不同质量比的TG与XTG复合凝胶体系的凝胶特性和流变性能,确定TG与XTG最佳复配比例,并研究pH值、 Na^+ 和 Ca^{2+} 对最佳复配体系流变特性的影响,再通过扫描电镜技术,对TG与XTG最佳复配比例进行观察,以期拓宽刺云实胶的应用范围,为TG与XTG在果冻、果酱、软糖等凝胶类新产品开发中的应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

刺云实胶:食品级,青岛德慧海洋生物科技有限公司;

黄原胶:食品级,内蒙古阜丰生物科技有限公司;

无水氯化钙、氯化钠:分析纯,天津市化学试剂供销公司第二分公司。

1.2 仪器与设备

流变仪:MCR301型,奥地利安东帕中国有限公司;

质构仪:TA.Xtplus型,英国SMS公司;

数显型顶置式机械搅拌器:RW20型,上海泰坦科技股份有限公司;

恒温水浴锅:HH-4型,常州国华电器有限公司;

扫描电子显微镜:ZEISS型,上海卡尔蔡司管理有限公司;

酸度计:pHS-25型,上海圣科仪器设备有限公司;

冷冻干燥机:Biosafer-10C型,北京博医康实验仪器有限公司;

电子天平:ESJ-S型,沈阳龙腾电子产品有限公司。

1.3 方法

1.3.1 不同比例TG/XTG复配体系的制备 准确的TG与XTG分别按照质量比为0:10,1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1,10:0复配,称取4g复配后的混合物缓慢加入396g预先加热的80℃蒸馏水中,配制成浓度为1%的溶液。置于80℃恒温水浴锅中,用保鲜膜封口,以150 r/min搅拌3h,取出,添加80℃蒸馏水定容,于室温下静置12h,使其充分水合。

1.3.2 不同pH值TG/XTG复配体系的制备 准确称取12份总质量为4g,质量比为6:4的TG与XTG,分别缓慢加入350g预先加热的80℃蒸馏水中,置于80℃恒温水浴锅中,用保鲜膜封口,以150 r/min搅拌3h,取出。然后用0.1 mol/L的HCl和0.1 mol/L的NaOH调节pH值分别为2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,将未调节pH的作为对照组。最后添加80℃蒸馏水至400g,于室温下静置12h,使其充分水合。

1.3.3 不同 Na^+ 浓度TG/XTG复配体系的制备 准确称取6份总质量为4g,质量比为6:4的TG与XTG,分别缓慢加入396g不同浓度(0.0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%)的氯化钠溶液中,置于80℃恒温水浴锅中,用保鲜膜封口,以150 r/min搅拌3h,取出,添加80℃蒸馏水定容,于室温下静置12h,使其充分水合。

1.3.4 不同 Ca^{2+} 浓度TG/XTG复配体系的制备 准确称取6份总质量为4g,质量比为6:4的TG与XTG,分别缓慢加入396g不同浓度(0.0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%)的氯化钙溶液中,置于80℃恒温水浴锅中,用保鲜膜封口,以150 r/min搅拌3h,取出,添加80℃蒸馏水定容,于室温下静置12h,使其充分水合。

1.3.5 凝胶强度测定 将100g溶胶样品置于100 mL烧杯中,用保鲜膜封口,静置12h使其形成凝胶,用质构仪测定凝胶强度,选择P/0.5R测试探头,测前速率0.5 mm/s,测试速率与测后速率均为1 mm/s,触发力10 g,压缩距离为10 mm,记录凝胶破裂时的最大力即为凝胶强度。

1.3.6 流变性测定

(1) 静态剪切扫描:采用平板pp50系统,板间距1 mm,剪切速率范围0.01~100.00 s,测量温度25℃,观察不同比例TG/XTG复配体系的黏度随剪切速率的变化趋势。

(2) 动态频率剪切扫描:采用平板pp50系统,板间距1 mm,测量温度25℃,采用振荡模式进行参数设定,角频率变化范围1~100 rad/s,应变1%(保证在线性黏弹

区内),观察在不同频率范围内,不同比例 TG/XTG 复配体系储能模量(G')、损耗模量(G'')之间的变化趋势。

(3) 动态温度剪切扫描:采用平板 pp50 系统,板间距 1 mm,测量温度 85~25 ℃,采用降温模式,降温速率 5 ℃/min,应变 1%。观察在不同温度范围内,不同比例 TG/XTG 复配体系储能模量(G')、损耗模量(G'')之间的变化趋势。

1.3.7 扫描电子显微镜测试(SEM) 准确称取 3 份总质量为 4 g,质量比为 0:10,10:0,6:4 的 TG 与 XTG,分别缓慢加入 396 g 预先加热的 80 ℃蒸馏水中,置于 80 ℃恒温水浴锅中,用保鲜膜封口,以 150 r/min 搅拌 3 h,取出定容。在培养皿中分装适量溶胶样品,放入-80 ℃冰箱中冷冻 6 h,取出,然后进行 72 h 的冷冻干燥,将干燥好的样品用保鲜袋封装。取少量冷冻干燥好的样品,经过喷金粉后,利用扫描电子显微镜观察其表面微观结构。加速电压 3 kV,放大倍数 2 000 倍。

1.4 数据分析

所有试验均重复 3 次,每次测试均需更换样品。质构数据使用 SPSS 16.0 进行统计分析,通过单因素方差分析比较组间数据($P<0.05$),最终结果以(平均值±标准差)表示,并利用 Origin 9.1 做图。

2 结果与分析

2.1 不同比例 TG/XTG 的复配体系质构分析

在试验中发现单一的 TG 和 XTG 没有凝胶化作用。在加热处理时,XTG 分子链能够伸展,从无序变为有序,形成具有很多均匀联结点的网络结构,与 TG 的侧链之间存在明显的协同增效作用^[16]。由图 1 可知,在不同比例的复配凝胶中,随着 TG 质量的逐渐增加,凝胶强度随之增大,在质量比为 6:4 时,凝胶强度最大;在质量比高于 6:4 时,凝胶强度又减弱。这一结果与 Wu 等^[15]研究总浓度为 0.5% 的 TG 与 XTG 复配体系结果一致。这是由于在加热条件下,TG 中半乳糖支链中含有的羟基和半乳甘露聚糖侧链上没有支链的区域可以与 XTG 的双螺旋结构通过氢键、静电力作用、空间位阻效应形成稳固的空间网络结构^[17-19]。此时,分子之间密度增大,分子链的运动受到阻碍,产生拓扑缠结。在室温下的静置冷却过程中,两者分子形成的网络结构吸收结合水而形成凝胶。

2.2 不同比例 TG/XTG 复配体系的静态剪切测定

由图 2 可知,不同比例 TG/XTG 复配体系的黏度随着剪切速率的增大而逐渐降低,表现出明显的非牛顿流体剪切稀化现象,所有复配体系的流动曲线都符合假塑性流体的特性。单一的黄原胶在低剪切速率下黏度比刺云实胶高出 4 倍,但在剪切速率较高时,黄原胶黏度下降

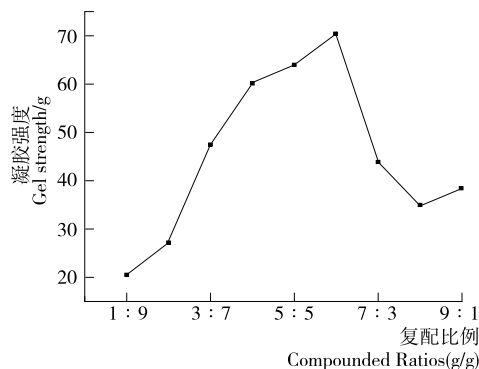


图 1 不同比例 TG/XTG 复配体系的凝胶强度

Figure 1 Gel strength of different ratio TG/XTG compound system

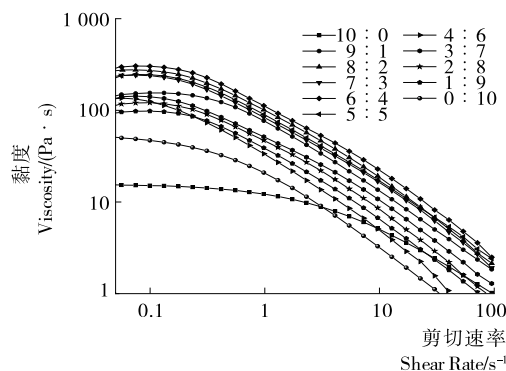


图 2 不同比例 TG/XTG 复配体系流动曲线

Figure 2 Flow curve of different ratio TG/XTG compound system

较快,溶液黏度较刺云实胶低。在不同比例的复配胶中,当刺云实胶质量所占比例高时,溶液黏度较高,但并没有呈现出规律性的变化。在相应的剪切速率下,几乎所有的复配体系的黏度都高于单一胶体的黏度,说明刺云实胶与黄原胶之间存在协同作用,当复配比例在质量比为 6:4 时,黏度达到最大值,与凝胶强度的测定结果一致。因此,可以确定,当刺云实胶与黄原胶总浓度为 1% 时, TG/XTG 的最佳复配质量比为 6:4。

利用 Carreau 模型对 TG/XTG 复配体系的流动曲线进行拟合,Carreau 模型方程见式(1)。

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (c\dot{\gamma})^2]^p}, \quad (1)$$

式中:

η ——黏度, Pa·s;

η_0 ——零剪切黏度, Pa·s;

η_{∞} ——无穷剪切黏度, Pa·s;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, s⁻¹;

c ——破坏流体结构的时间常数, s;

p ——剪切变稀时黏度与剪切速率的关联程度。

通过比较表 1 的数据可得,在温度为 25 ℃ 条件下,除了 10:0 以外,所有 TG/XTG 复配体系与 Carreau 模型拟合的拟合度 R^2 都在 0.99 以上,说明 TG/XTG 复配体系的流动曲线符合 Carreau 模型。

表 1 不同比例 TG/XTG 复配体系 Carreau 模型拟合参数

Table 1 Carreau model fitting parameters of different ratio TG/XTG compound system

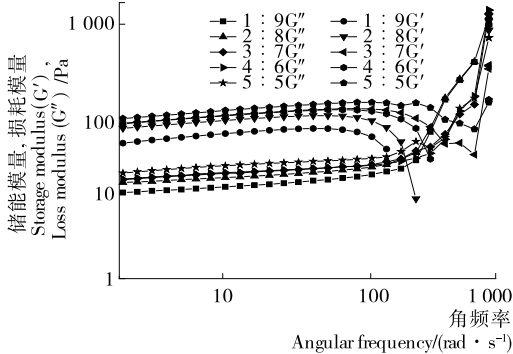
TG/XTG 复配 比例(g/g)	c/s	p	$\eta_0/$ (Pa·s)	$\eta_{\infty}/$ (Pa·s)	R^2
0:10	3.479	0.431	48.97	0.001	0.994 85
1:9	1.446	0.442	79.96	0.000	0.992 72
2:8	1.783	0.453	88.56	0.000	0.990 71
3:7	1.799	0.463	139.82	0.000	0.995 14
4:6	1.857	0.557	219.48	0.000	0.994 23
5:5	1.811	0.418	250.07	0.000	0.995 17
6:4	1.885	0.418	309.41	0.000	0.996 26
7:3	1.856	0.425	242.32	0.000	0.994 28
8:2	1.878	0.437	234.26	0.000	0.993 72
9:1	1.405	0.429	127.86	0.000	0.992 47
10:0	0.512	0.380	16.31	0.000	0.989 61

Carreau 模型中, p 值可以反映出黏度对剪切速率的依赖程度。当 p 为 0 时,样品为牛顿流体,黏度 η 会随着剪切速率的增大趋于某一固值保持稳定。 p 值越大,样品非牛顿性越强,反之,非牛顿性弱^[19-20]。从表 1 中可以得出,在所有的复配比例中, p 值都不为 0,说明 TG/XTG 复配体系都为非牛顿流体。 c 值是破坏流体结构的时间常数,其倒数 $1/c$ 是剪切变稀的临界速率, c 值越小,说明破坏结构所需的剪切速率就越大。0:10 的 c 值在所有复配体系中为最大值,10:0 的 c 值为最小值,分别为 3.479 和 0.512,说明破坏单一的 XTG 所需的剪切速率最小,破坏单一的 TG 所需的剪切速率最大。其余复配比例除 1:9,9:1 以外, c 值都保持相对稳定,说明复配体系的稳定性较好,破坏体系结构稳定性的时间相差不大,剪切速率稳定。所有复配体系的 η_0 随着 TG 所占比例的增大而逐渐上升,在 6:4 时达到最大值,然后 η_0 又逐渐降低,也进一步说明所有复配体系中 TG 与 XTG 质量比为 6:4 时黏度最大。

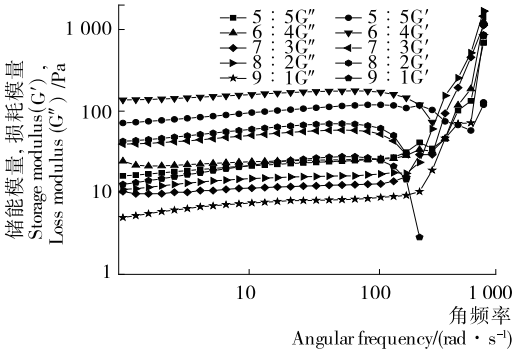
2.3 不同比例 TG/XTG 复配体系的频率剪切测定

在流变学研究中,频率扫描是通过将储能模量(G')、损耗模量(G'')随角频率(ω)或频率(Hz)的变化曲线,其中 G' 又称为弹性模量, G'' 又称为黏性模量^[21-23]。

在温度为 25 ℃ 的条件下, G' 和 G'' 随 ω 的变化趋势如图 3 所示。 G' 和 G'' 随 ω 增大而上升,在 ω 为 1~100 rad/s 时, $G'>G''$,并且几乎接近平行,复配体系表现



(a) TG/XTG 复配体系比例为 1:9~5:5 时



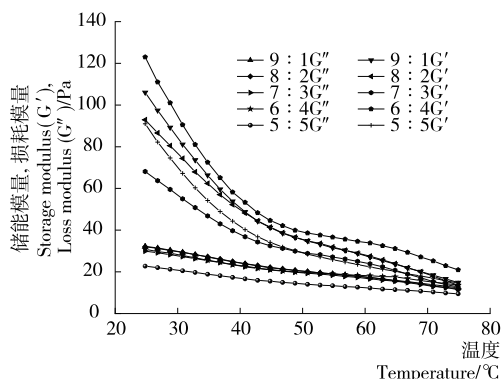
(b) TG/XTG 复配体系比例为 5:5~9:1 时

图 3 不同比例 TG/XTG 复配体系的频率扫描图
Figure 3 Frequency scanning of different ratios of TG/XTG compound system

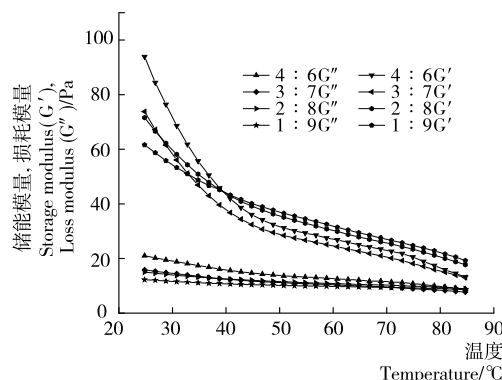
出弹性的性质,说明复配体系中有弹性凝胶的存在^[24]。在低频区,模量随着频率的增大增势缓慢,但在高频区,模量随频率的增大出现急增或骤减的抖动趋势,表明高频率下,可以使复配体系的结构遭到破坏^[25]。通过图 3 中的(a)、(b)图比较得出,TG/XTG 复配体系在质量比为 6:4 时表现出最大的 G' 和 G'' ,此时凝胶强度最大。其次是质量比为 5:5,说明 TG/XTG 复配最佳复配比例为 6:4,其次是 5:5,与凝胶强度测试结果相一致。以上分析可以得出 TG 和 XTG 在适当的复配比例时可以促进凝胶的形成。

2.4 不同比例 TG/XTG 复配体系的温度剪切测定

一个凝胶体系一旦形成,必定会存在一个相转化温度,这个温度即为储能模量(G')与损耗模量(G'')的交叉点^[26]。图 4 为不同比例的刺云实胶与黄原胶储能模量(G')与损耗模量(G'')在 85~25 ℃ 温度变化范围内的扫描曲线。在 TG/XTG 复配比例为 9:1,8:2,7:3 时存在 G'' 与 G' 的交叉点,此点为凝胶-溶胶相转化温度,低于此温度时, $G'>G''$,体系主要以凝胶状态存在,表现出较强的弹性行为;高于此温度时, $G'<G''$,体系主要以溶胶状态存在,表现出较强的黏性行为。复配比例在 7:3 以下时,所有复配体系在选定的温度范围内 $G'>G''$,以



(a) TG/XTG复配体系比例为9:1~5:5时



(b) TG/XTG复配体系比例为1:9~4:6时

图 4 不同比例 TG/XTG 复配体系的温度扫描图

Figure 4 Temperature scanning of different ratios of TG/XTG compound system

弹性为主。在复配比例在 6:4 时 G' 始终高于其他比例,表现出最大的弹性行为,与之前测试的结果保持一致。

由图 4 还发现所有复配体系有相同的变化趋势,随着温度的降低 G'' 与 G' 逐渐增大,且 G' 的增幅更加显著。可以将 G' 随温度变化的曲线分为两部分,第一部分是温度为 85~45 °C 时, G' 增大的速度较慢,是由于在此温度范围内,黄原胶的分子结构发生了从有序到无序的变化,体系的弹性开始缓慢上升;第二部分是温度低于 45 °C 时, G' 显著增加,可能是此时刺云实胶与黄原胶分子紧密缠绕,水分子虽然在吸收热量后开始运动,但刺云实胶与黄原胶之间的分子缠绕已经不能被已有的热运动所解开,导致凝胶结构急剧收缩, G' 迅速增大。

2.5 pH 值对最佳 TG/XTG 复配体系稳定性的影响

图 5 是不同 pH 条件下最佳 TG/XTG 复配体系流动曲线图。从图 5 可知,酸度对复配体系黏度影响较大, pH 为 2,3 时的黏度明显低于其他 pH 值条件下的黏度,并且在试验中发现 pH 为 2,3 时,复配体系不能形成凝胶,说明在过酸条件下,对复配体系结构破坏较大。普凤仙等^[5]的研究发现, pH 对 TG 的黏度几乎没有影响;朱慧等^[27]研究发现,在 H^+ 浓度过高时,会直接影响 XTG 分

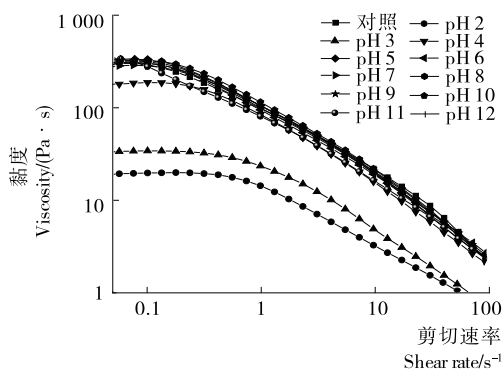


图 5 不同 pH 条件下最佳 TG/XTG 复配体系流动曲线

Figure 5 Flow curve of optimal TG/XTG compound system under different pH conditions

子之间以及与水分子之间的相互作用,使 XTG 的水化作用增大而直接改变 XTG 的流变特性。所以,在复配体系中,当 pH 值较低时,酸度主要是对 XTG 有影响。当 pH 值为 4 时,黏度开始增大,在较高剪切速率下,黏度和对照组(未调 pH, $pH=7.03\pm0.20$)很接近。pH 为 5~10 时,黏度变化不大并且和对照组几乎重合,说明在此 pH 条件下最佳复配体系具有良好的稳定性。pH 为 11,12 时,黏度在低剪切速率下较大,但随着剪切速率的增大,黏度又接近于对照组,可能是 TG 的加入能够加强最佳复配体系的耐碱性。

由表 2 可知, pH 值为 5~10 时, TG/XTG 复配体系流动曲线的 R^2 都在 0.98 以上,相关性较好,黏度变化较小。但在其他 pH 条件下, TG/XTG 复配体系 R^2 降低。当 pH 值为 2,3 时, η_0 显著降低,可能是强酸性使 XTG

表 2 不同 pH 条件下最佳 TG/XTG 复配体系 Carreau 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of carreau model for optimal TG/XTG compound system under different pH conditions

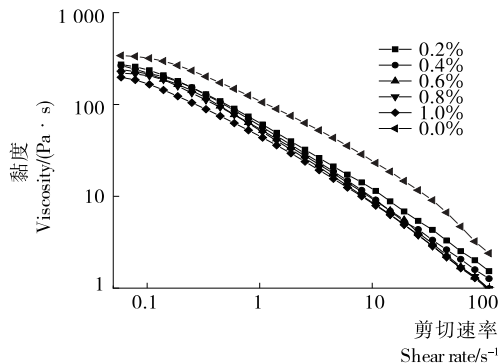
pH	c/s	p	$\eta_0/(Pa \cdot s)$	$\eta_\infty/(Pa \cdot s)$	R^2
2	0.602	0.866	21.66	0.036	0.945 62
3	0.575	0.976	36.03	0.046	0.939 22
4	1.067	0.984	192.61	0.000	0.915 33
5	1.904	0.965	360.51	0.000	0.981 09
6	1.919	0.921	322.62	0.000	0.981 97
7	1.952	0.894	328.38	0.000	0.989 21
8	1.617	0.968	319.15	0.000	0.987 68
9	1.542	0.978	329.17	0.000	0.988 57
10	1.377	0.953	338.19	0.000	0.988 65
11	3.546	0.947	376.41	0.000	0.967 78
12	6.139	0.869	525.89	0.022	0.944 82

分子链及形成的氢键出现部分断裂,使得 η_0 显著下降。在偏碱性条件下,复配体系的稳定性要优于偏酸性条件,由此可知,最佳复配体系的耐碱性强于耐酸性。

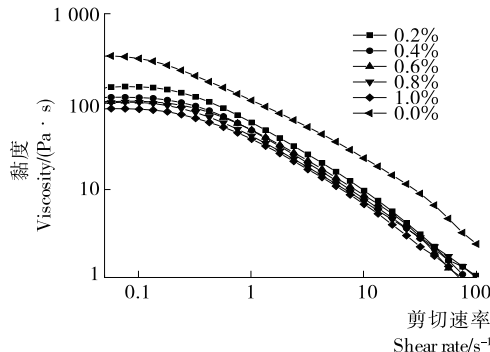
2.6 盐离子对最佳 TG/XTG 复配体系稳定性的影响

图 6(a)是 NaCl 浓度在 0%~1% 范围内最佳复配体系流动曲线图。从图 6(a)可以看出,添加 Na^+ 的复配体系黏度均低于未添加 Na^+ 的,并且 TG/XTG 复配体系黏度随着 Na^+ 浓度的增加而一直呈现下降趋势,说明 Na^+ 加入后破坏了复配体系原有的空间结构,使得黏度降低。图 6(b)是 CaCl_2 浓度在 0%~1% 范围内最佳复配体系流动曲线图。可以看出 Ca^{2+} 的加入对 TG/XTG 复配体系黏度的影响与 Na^+ 有相同的趋势,但是添加 Ca^{2+} 的复配体系具有更低的黏度,可能是 Ca^{2+} 比 Na^+ 的价态高所导致^[26]。有研究^[28]发现,XTG 体系加入 Na^+ 后,由于 XTG 带负电荷,在 Na^+ 浓度逐渐增大时,能够中和 XTG 侧链上的负电荷,使 XTG 主侧链更好的交联,分子结构从无序向有序转化。 Ca^{2+} 中和负电荷的能力更强,此时 XTG 分子链变柔顺,从而使得 XTG 与 TG 结构结合位点减少,结合能力减弱,直接造成体系黏度下降^[29]。

通过不同盐离子浓度对最佳 TG/XTG 复配体系的流动曲线进行 Carreau 模型拟合(见表 3、4),发现所有的



(a) NaCl



(b) CaCl_2

图 6 不同盐离子浓度下最佳 TG/XTG 复配体系流动曲线

Figure 6 Flow curve of optimal TG/XTG compound system with different salt ion concentration

R^2 都在 0.95 以上,拟合度较高。在添加 Na^+ 后,所有体系的 η_0 (见表 3) 值随着 Na^+ 添加量而逐渐减小。 Ca^{2+} 添加后,复配体系的 η_0 (见表 4) 值下降趋势更大,表现出更低的黏度。这也说明高价态的盐离子比低价态的盐离子有更强中和 XTG 主侧链上负电荷的能力^[30],所以,在同浓度添加量下,添加 Ca^{2+} 的复配体系的黏度低于添加 Na^+ 时的黏度。

表 3 不同 NaCl 浓度下最佳 TG/XTG 复配体系 Carreau 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of carreau model for optimal TG/XTG compound system with different NaCl concentrations

NaCl 浓度/%	c/s	p	$\eta_0/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_\infty/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	R^2
0.2	9.785	0.373	247.08	0.000	0.970 40
0.4	7.132	0.393	240.53	0.000	0.976 04
0.6	5.532	0.409	192.53	0.000	0.953 34
0.8	5.153	0.409	184.09	0.000	0.983 44
1.0	3.962	0.426	174.24	0.000	0.951 06

表 4 不同 CaCl_2 浓度下最佳 TG/XTG 复配体系 Carreau 模型拟合参数

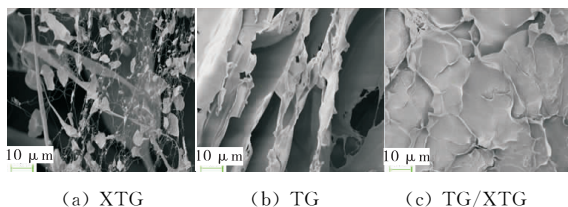
Table 4 Fitting parameters of carreau model for optimal TG/XTG compound system with different CaCl_2 concentrations

CaCl_2 浓度/%	c/s	p	$\eta_0/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_\infty/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	R^2
0.2	1.746	0.459 05	121.44	0.000	0.969 40
0.4	1.885	0.446 02	99.68	0.000	0.975 06
0.6	1.306	0.469 98	85.38	0.000	0.960 08
0.8	1.997	0.409 53	82.09	0.000	0.953 78
1.0	1.660	0.443 22	79.94	0.000	0.979 33

由以上分析可得,未添加盐离子复配体系的黏度均高于添加了盐离子复配体系的黏度,表明盐离子对 TG/XTG 复配体系的结构具有破坏作用。

2.7 SEM 测定结果分析

图 7 是 XTG、TG 及 TG/XTG 复配体系在质量比为 6:4 时的扫描电镜图。从图 7(a)中可以看出,单一的 XTG 表面呈丝绒状,孔径较大、结构疏松。图 7(b)中可以看出,单一的 TG 表面结构不平整,呈立体状,有较大缝隙存在。但图 7(c)中 TG/XTG 复配体系的微观结构发生明显的变化,混合体系表面更加平整、细密;丝片状和凹洞显著减小,观察不到立体状。由此可以表明刺云实胶与黄原胶共混后,在水合的作用下二者分子之间具有良好的交联和相溶作用,形成了稳定的空间网络结构,使得复配体系的凝胶强度、黏弹性大大提高。



(a) XTG (b) TG (c) TG/XTG

图 7 XTG、TG 及 TG/XTG 复配体系电镜扫描图

Figure 7 SEM images of XTG, TG and TG/XTG compound system

3 结论

采用质构仪和流变仪研究了总浓度为 1% 时的 TG/XTG 复配体系的凝胶特性与流变特性,并利用电镜扫描技术分析复配体系网络形成机理。得到以下结论:经质构和流变测定结果表明,在 TG/XTG 质量比为 6:4 时有最大的凝胶强度、最大表观黏度以及最大的动态黏弹性。因此,TG/XTG 的最佳复配比例为 6:4。对最佳复配体系稳定性进行研究可知,在 pH 为 5~10 时,黏度保持相对稳定。当添加盐离子后,最佳复配体系黏度降低,且在相同添加量下, Ca^{2+} 比 Na^{+} 降低的趋势更为显著。扫描电镜结果表明,在水合的作用下,TG 与 XTG 之间存在明显的协同增效作用,可以形成良好的凝胶网络结构。通过对 TG/XTG 复配体系质构与流变学特性进行完整、系统的研究,利用二者优良的凝胶可以进一步为 TG/XTG 在食品、化工、医药等领域的应用和相关产品的质构以及加工性能提供理论依据。在后续的研究中,将对 TG/XTG 复配体系对具体食品品质的质构、风味及感官等的影响进行研究,以便为 TG/XTG 在食品中的应用提供更完善的参考。

参考文献

- [1] 尹胜利,陈艳燕,孙瑾,等. 新型食品添加剂增稠剂——刺云实胶的特性及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2007(4): 108-109.
- [2] FARHOOSH R, RIAZI A. A compositional study on two current types of salep in Iran and their rheological properties as a function of concentration and temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(4): 660-666.
- [3] SITTIKIYOTHIN W, SAMPAIO P, GONÇALVES M P. Heat-induced gelation of β -lactoglobulin at varying pH: Effect of tara gum on the rheological and structural properties of the gels[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(7): 1 046-1 055.
- [4] 王晓珊,袁毅,龚静妮,等. 刺云实胶/魔芋葡甘聚糖复合凝胶流变性能[J]. 精细化工, 2018, 35(10): 1 707-1 712.
- [5] 普凤仙,张建云,包松莲,等. 塔拉胶理化性质分析[J]. 西部林业科学, 2018, 47(1): 11-17.
- [6] LEE H Y, JO W, YOO B. Rheological and microstructural characteristics of rice starch - tara gum mixtures[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20: 1 879-1 889.
- [7] WU Yan-bei, DING Wei-Jia, HE Qiang, et al. The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*) [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 366-371.
- [8] GARCÍA OCHOA F, SANTOS V E, CASAS J A, et al. Xanthan gum: Production, recovery, and properties[J]. Biotechnology Advances, 2000, 18(7): 549-579.
- [9] ESPERT M, SALVADOR A, SANZ T. Rheological and microstructural behaviour of xanthan gum and xanthan gum-Tween 80 emulsions during in vitro digestion [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 454-461.
- [10] MARTÍNEZ-PADILLA L P, LÓPEZ-ARAIZA F, TE-CANTE A. Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(3): 471-481.
- [11] 魏燕霞,谢瑞,郭肖,等. 刺槐豆胶与黄原胶复配体系的流变性[J]. 食品科学, 2017, 38(1): 149-153.
- [12] 赵正涛,王秀菊,安鑫,等. 黄原胶流变学特性及其协效性研究[J]. 中国食品添加剂, 2009(6): 76-81.
- [13] 王元兰,黄寿恩,李忠海. 黄原胶与瓜尔豆胶混胶黏度的影响因素及微结构研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(4): 118-123.
- [14] 蒋建新,朱莉伟,张卫明,等. 塔拉多糖胶的研究[J]. 西南林学院学报, 2003(4): 12-16.
- [15] WU Yan-bei, DING Wei-jia, HE Qiang, et al. The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*) [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 366-371.
- [16] AHMED J, RAMASWAMY H S. Effect of high-hydrostatic pressure and concentration on rheological characteristics of xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2004(3): 367-373.
- [17] MILAS M, RINAUDO M, TINLAND B, et al. Evidence for a single stranded xanthan chain by electron microscopy[J]. Polymer Bulletin, 1988, 19(6): 567-572.
- [18] XIONG Yao, LI Qian-ru, MIAO Song, et al. Effect of ultrasound on physicochemical properties of emulsion stabilized by fish myofibrillar protein and xanthan gum[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2019, 54: 225-234.
- [19] NWOKOCHA L M, WILLIAMS P A. Hydrodynamic and rheological properties of Irvingia gabonensis gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114: 352-356.
- [20] 郭杰,郭肖,张朝阳,等. 刺槐豆胶/瓜尔豆胶复合体系的流变学性质研究[J]. 食品工业科技, 2017(14): 40-45.
- [21] MELETHARAYIL G H, PATEL H A, METZGER L E, et al. Influence of partially demineralized milk proteins on rheological properties and microstructure of acid gels[J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(3): 1 864-1 871.

(下转第 158 页)

- Technology, 2018, 55(2): 740-748.
- [8] 陶海霞, 于安芬, 白滨, 等. 焦亚硫酸钠对双孢蘑菇鲜品颜色和质量安全性的影响[J]. 甘肃农业科技, 2019, 52(4): 27-35
- [9] 杨红军, 叶乃玲, 马红梅, 等. 核桃青果采后生理及保藏技术研究[J]. 陕西农业科学, 2016, 62(7): 5-11.
- [10] OCHOA M R, KESSELER A G, VULLIOUD M B, et al. Physical and chemical characteristics of raspberry pulp: Storage effect on composition and color[J]. LWT-Food Science and Technology, 1999, 32(3): 149-153.
- [11] LIU Jia, Dong Nan, WANG Qiang, et al. Thermal degradation kinetics of anthocyanins from Chinese red radish (*Raphanus sativus* L.) in various juice beverages[J]. European Food Research and Technology, 2014, 238(2): 177-184.
- [12] PINHEIRO J, ALEGRIA C, ABREU M, et al. Kinetics of changes in the physical quality parameters of fresh tomato fruits (*Solanum lycopersicum*, cv. 'Zinac') during storage[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(3): 338-345.
- [13] CHUNG H S, KIM H S, LEE Y G, et al. Effect of deastringency treatment of intact persimmon fruits on the quality of fresh-cut persimmons[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 192-197.
- [14] 李倩, 李佩, 徐金龙, 等. 响应面法优化南酸枣皮中多酚提取工艺[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20): 251-254.
- [15] MIAO Jing, LI Xia, ZHAO Cheng-cheng, et al. Active compounds, antioxidant activity and α -glucosidase inhibitory activity of different varieties of *Chaenomeles* fruits[J]. Food Chemistry, 2018, 248: 330.
- [16] VALDIVIA-NAJAR C G, MARTIN-BELLOSO O, SOLIVA-FORTUNY R. Kinetics of the changes in the antioxidant potential of fresh-cut tomatoes as affected by pulsed light treatments and storage time[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 237: 146-153.
- [17] PELEG M. Theoretical study of aerobic vitamin C loss kinetics during commercial heat preservation and storage[J]. Food Research International, 2017, 102: 246-255.
- [18] 卜智斌, 唐道邦, 徐玉娟, 等. 不同护色剂对龙眼原浆色泽和多酚含量的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 289-293.
- [19] 程建军, 王震新, 于静海, 等. 苹果梨和鸭梨酶促褐变机理的研究[J]. 食品科学, 2000, 21(2): 71-73.
- [20] 高路, 李新华. 紫甘薯贮藏期间多酚氧化酶活性及褐变强度变化的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 424-427.
- [21] SANCHO L E G G, YAHIA E M, GONZALEZ-AGUILAR G A. Identification and quantification of phenols, carotenoids, and vitamin C from papaya (*Carica papaya* L. cv. *Maradol*) fruit determined by HPLC-DAD-MS/MS-ESI[J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1 284-1 291.
- [22] KHAN U, ULLAH J, SAEED B, et al. Effect of potassium sorbate and sodium benzoate on the quality and shelf-life of strawberry jam during storage[J]. Journals of Agricultural and Biological Sciences, 2014, 9(12): 454-458.
- [23] AKHTAR S, RIAZ M, AHMAD A, et al. Physico-chemical, microbiological and sensory stability of chemically preserved mango pulp[J]. Pakistan Journal of Botany, 2010, 42(2): 853-862.
- [24] FRELKA J C, PHINNEY D M, WICK M P, et al. Reverse stability kinetics of meat pigment oxidation in aqueous extract from fresh beef[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(12): 2 910-2 914.
- [25] DEYLAMI M Z, RAHMAN R A, TAN C P, et al. Effect of blanching on enzyme activity, color changes, anthocyanin stability and extractability of mangosteen pericarp: A kinetic study[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 178: 12-19.

(上接第 40 页)

- [22] VICINI S, CASTELLANO M, MAURI M, et al. Gelling process for sodium alginate: New technical approach by using calcium rich micro-spheres [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 767-774.
- [23] NAKAUMA M, FUNAMI T, FANG Ya-peng, et al. Calcium binding and calcium-induced gelation of normal low-methoxyl pectin modified by low molecular-weight polyuronate fraction[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 318-328.
- [24] 曾瑞琪, 李苇舟, 赵欣, 等. 魔芋胶—黄原胶复配体系流变特性及其凝胶形成动力学分析[J]. 食品科学, 2018, 39(9): 39-46.
- [25] 朱建华, 邹秀容, 丘秀珍, 等. 蔗糖共溶质对琼脂—魔芋胶共混体系溶胶—凝胶转变过程流变学性质及结构形成动力学的影响[J]. 食品科学, 2019(12): 37-45.
- [26] 傅玉颖, 沈亚丽, 陈国文, 等. Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度对魔芋葡甘聚糖与黄原胶凝胶动态流变特性的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(1): 301-307.
- [27] 朱慧, 吴伟都, 潘永明, 等. 黄原胶与阴离子瓜尔胶复配溶液的流变特性研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 55-62.
- [28] HIGIRO J, HERALD T J S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution[J]. Food Research International, 2006, 39(2): 165-175.
- [29] 周盛华. 黄原胶在水溶液中的构象转变及其流变学研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 14-16.
- [30] 吴伟都, 王雅琼, 朱慧, 等. 二价离子对黄原胶溶液流变特性的影响研究[J]. 食品科技, 2012(7): 224-228.