

用低,可实现长期稳定运行,便于工业采用。

4.2 采用国产聚砜 PS-1 万超滤膜,截留分子量恰当,物理化学性稳定,膜负电荷适合大豆乳清蛋白超滤分离,管式超滤组件具有结构简单、Jv 大,清洗方便,运行可靠,可作为工业应用首选组件形式。

4.3 试验确定了优选操作参数,在此条件下 $R > 90\%$, $V_0/V > 5$, 循环稳定运行 > 4 h, Jv 稳定在 $\sim 1.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, 浓缩液蛋白含量 $> 2\%$ 可直接用作酵母培养液,为实现豆制品厂乳清蛋白的回收利用减轻废液的环境污染探索了一条可行的新途径。

4.4 大豆乳清超滤试验已取得初步的结果,但

累计连续运行的长期试验尚待进行。此外若进一步将超滤透过液作反渗透处理,不仅可实现乳清中有效组分的全回收,而且彻底根除了豆制品厂乳清废液对环境的污染,此方面工作有待进一步研究。

参考文献

- 1 大矢晴彦,野村男次. 食品工业与膜利用. 日本幸书房. 1983, 176~187.
- 2 高以恒等,膜分离技术基础,北京科学出版社. 1989, 353~356.
- 3 曲永润等. 超滤浓缩大豆蛋白质的研究. 中国粮油学校, 1990 (1): 17~22.
- 4 伊藤浩志. 荷电型 UF 膜在食品工业方面的应用. 食品与开发. 1990 25 (6): 32~35.

琼脂与电解质、食品胶三者之间相互作用的研究

王若峰 赵谋明 王妙春 陈兆锋

华南理工大学食品工程系 510641

摘 要 经优化选择出与琼脂有协同增效作用的3种电解质: (氯化钾、六偏磷酸钠、磷酸二氢钾) 及多种食品胶。并在确定其他食品胶与琼脂最佳配比的基础上,在这些溶液中分别加入不同浓度和种类的电解质,测定各项性能参数。结果表明:保持总胶液浓度1.5%不变,几种复合食品胶配比为: (1) 0.1%的六偏磷酸钠+0.8%的角豆胶+99.2%的琼脂; (2) 0.1%的六偏磷酸钠+5%黄原胶+95%琼脂; (3) 0.025%的磷酸二氢钾+1.5%角豆胶+98.5%的琼脂; (4) 0.125%六偏磷酸钠+1.5%的角豆胶+98.5%的琼脂时凝胶强度分别比单一琼脂的凝胶强度提高了30.8%、30.0%、35.8%和16.9%,并且凝胶透明度、粘弹性和持水性等也有所改善。

关键词 琼脂 电解质 食品胶 凝胶性能

Abstract There kinds of electrolytes: Potassium chloride, sodium Hexametaphosphate, Potassium dihydrogenphosphate and some food glues which can bring about synergistic action with agar were selected. Based on the most suitable proportion of other food glues with agar, different kinds of electrolytes with different concentrations were added into the solution. keep the concentration of gels at 1.5%, the formulation of the mixed food glues, are as follows:

1. 0.1% sodium Hexametaphosphate, 0.8% gum tragacanth and 99.2% agar;
2. 0.1% sodium Hexametaphosphate, 5% xanthan gum and 95% agar;
3. 0.025% potassium dihydrogenphosphate, 1.5% gum tragacanth and 98.5% agar;
4. 0.125% sodium Hexametaphosphate, 1.5% gum tragacanth and 98.5% agar;

The gel strength of coagel can be increased by 30.8%, 30.0%, 35.8% and 16.9% respectively than before. The transparency, elasticity and water holding ability of the coagel can also be improved.

Key Words Agar Electrolyte Food gum Gel property.

1 前言

琼脂,又名洋菜,是一种从江篱、石花菜等海藻中提取出来的水溶性多糖。大量资料证实^[1,2],琼脂中主要含有两种组分:琼脂糖和琼脂酯。此外,还含有蛋白质及二十多种微量元素,是一种公认无毒的低热值保健食品原料。由于琼脂高分子长链成为双股螺旋结构,以分子间力相互吸引,琼脂具有优良的凝胶性质^[3],并具有增稠和稳定性能,广泛应用于食品工业。目前,国内生产的琼脂凝胶强度(G·S)较低,且凝胶粘弹性差,易发生脱液收缩现象,从而限制了琼脂的应用。

琼脂的凝胶性能首先取决于琼脂本身的分子结构,但环境条件,如电解质、食品胶及其它非电解质对琼脂的G·S也有很大的影响^[4~8]。因此,本研究系统地探讨了电解质及其它多种食品胶对琼脂凝胶强度、透明度、粘弹性及持水性等性能参数的影响,找出了能提高G·S、改善透明度、粘弹性、防止脱液收缩的方法,为食品工业上更好地开发利用、研制不同用途的复合食品胶提供了理论指导。

2 材料与方法

2.1 实验原料:琼脂 广东省廉江海藻加工厂提供;角豆胶、刺槐豆胶(进口分装);卡拉胶、明胶、黄原胶、糊精;羟丙基淀粉均为国产食用级;氯化钾、磷酸二氢钾、六偏磷酸钠等各种无机盐为国产化学试剂。

2.2 主要仪器:AG1200琼脂凝胶强度测定仪、721分光光度计。

2.3 主要分析方法

2.3.1 凝胶强度测定参照 [9]。

2.3.2 透明度测定:将配好的1.5%的食品胶液倒入1cm的比色杯中,放置12h后在800nm测定(在800nm下有最大吸光度)。

2.3.3 粘弹性分析:凭手感对比。“+”表示粘弹性一般,“++”表示粘弹性好,“+++”表示粘弹性很好,“-”表示粘弹性差。

2.3.4 持水性分析:测定G·S后,用滤布挤压

凝胶,看析出水的多少来对比,表示方法与粘弹性相同。

3 实验结果

3.1 电解质对琼脂凝胶性能的影响

我们试验了食品中常用的几种电解质添加物,结果发现,电解质的加入对琼脂的凝胶性能影响很大。 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 NaCl 均使琼脂的凝胶性能降低,焦磷酸钠、磷酸三钠、磷酸氢二钾对琼脂的G·S有不同程度的降低,并使其凝胶颜色加深,但对粘弹性,持水性有不同程度的提高。六偏磷酸钠、氯化钾、磷酸二氢钾可显著提高琼脂凝胶性能。为此,我们对3种电解质进行了更进一步的研究,结果如表1:

表1 3种电解质在最适添加量下的实验结果对比

电解质种类	最适加入量 (%)	mol/L	G·S提高率 (%)	透明度提高 (%)	粘弹性	持水性
六偏磷酸钠	0.25	0.0294	22.5	10.3	+++	+++
氯化钾	0.20	0.0268	14.7	-6.9	+++	++
磷酸二氢钾	0.02	0.0015	10.4	12.4	++	++

表2 各种食品胶在最适添加量下的实验结果

种类	最适量 (%)	G·S提高率 (%)	透明度提高 (%)	粘弹性	持水性
刺槐豆胶	3.0~5.0	16.0	-2.6	++	++
明胶	3.0	13.6	-0.3	+++	+
卡拉胶	5.0	12.8	20.5	+++	+++
糊精	5.0	10.9	32.9	+++	+++
角豆胶	0.5~1.5	7.1	-15.4	+	++
黄原胶	5.0	4.6	-40.6	++	+
羟丙基淀粉	5.0	-10.3	7.0	-	++

3.2 琼脂与其它食品胶之间相互作用

保持总浓度1.5%不变,用一定比例的其他食胶代替琼脂来探讨它们对琼脂凝胶性能的影响。实验结果表明:羟丙基淀粉的加入使琼脂的G·S迅速下降。卡拉胶、刺槐豆胶、糊精、明胶、黄原胶、角豆胶分别在0~11%、0~14%、0~11%、0~8%、0~9%、0~2.5%的添加比例范围内增强琼脂的G·S,对琼脂的透明度、粘弹性及持水性的影响则有较大差异。实验结果如表2所示。

3.3 电解质及食品胶共同对琼脂凝胶的影响

根据表2,选择出了其他食品胶与琼脂的最佳配比,然后在这些溶液中分别加入不同浓度和种类的电解质,测定其各项性能参数,以得出3者的最佳配比关系。

3.3.1 电解质对5%卡拉胶、5%刺槐豆胶、3%明胶、5%羟丙基淀粉分别与琼脂形成的混合胶凝胶性能的影响。

将不同浓度的电解质溶液加入到琼脂与其它食品的混合胶中,测定其各项性能参数,结果如表3所示。

表3 电解质对卡拉胶、刺槐豆胶、明胶、羟丙基淀粉与琼脂的混合胶的影响

电解质	混合胶种类	凝胶强度 (g/cm ²)	吸光度 (800nm)	粘弹性	持水性
0	琼脂	503	0.780	+	+
	1	567	0.620	+++	++
	2	583	0.802	++	++
	3	571	0.815	+++	+
	4	451	0.710	-	++
0.1%	1	473	0.810	+++	+
	2	553	0.900	++	++
	3	559	0.860	++	+
	4	538	0.670	++	++
0.05% 六偏磷酸钠	1	527	0.790	++	++++
	2	549	0.712	++	++
	3	546	0.690	++	+
	4	535	0.530	++	++
0.025% 磷酸二氢钾	1	508	0.820	+++	+
	2	587	0.860	++	++++
	3	551	0.740	++	+
	4	588	0.678	++	++

注*: 1—5%卡拉胶+琼脂 2—5%刺槐豆胶+琼脂
3—3%明胶+琼脂 4—5%羟丙基淀粉+琼脂

从表3的结果可以看出:(1)添加一定量的电解质,可使5%卡拉胶+琼脂的复合胶凝胶强度有所降低,但除添加氯化钾外,此复合胶的G·S仍比单一琼脂的G·S高。电解质的加入会使该凝胶透明度降低,对粘弹性无明显影响。六偏磷酸钠的添加会使持水性提高,其余电解质均降低持水性。(2)添加一定量的电解质,使5%刺槐豆胶+琼脂的复合胶的G·S降低,透明度变差,对该复合胶的粘弹性和持水性影响

不大;这可能是因为电解质添加量过多,发生盐析,使凝胶脱水收缩,从而导致G·S的降低。(3)添加一定量的电解质,会使3%明胶+琼脂的复合胶的G·S和粘弹性略有降低,对持水性无明显影响。氯化钾除了使该复合胶的透明度变差以外,两种磷酸盐的添加均能改善凝胶透明度。(4)添加一定比例的电解质,可提高5%羟丙基淀粉+琼脂复合胶的G·S,比单一琼脂的G·S大,并且能显著地改善凝胶的透明度、粘弹性,对复合胶的持水性则无显著影响。因此,电解质的加入可改变羟丙基淀粉与琼脂的拮抗作用。

总体说来,电解质的添加对5%卡拉胶+琼脂、5%刺槐豆胶+琼脂、3%明胶+琼脂无明显协同增效作用,但对5%羟丙基淀粉+琼脂有协同作用,这对扩大羟丙基淀粉的应用是很有实际意义的。

3.3.2 电解质对5%的黄原胶及5%的糊精分别与琼脂形成的混合胶凝胶性能的影响。

测定不同浓度的电解质溶液对琼脂复合凝胶性能参数的影响,结果如表4:

由表4可知:(1)5%黄原胶与琼脂的复合胶的G·S开始随六偏磷酸钠的加入量而增加,当加入量为0.1%时,G·S达最大值,比单一琼脂的G·S提高30.0%;然后,强度随六偏磷酸钠的增加逐渐降低。这是因为长链的重合磷酸盐六偏磷酸钠可与黄原胶及琼脂发生作用,使其凝胶性能提高^[10],因而提高了凝胶的强度。加入六偏磷酸钠过多,则会使胶分子发生盐析反应,所以,G·S会降低。此外,六偏磷酸钠还可显著提高凝胶的其它性能,使透明度增加;粘弹性和持水性变好,故是该混合胶的良好添加剂。磷酸二氢钾也有较好的协同增效作用,特别是它能很好地提高该种混合胶的透明度,对持水性也有很好的改善。(2)电解质的加入均可使5%的糊精+琼脂的复合胶的G·S有不同程度的提高。当六偏磷酸钠加入量为0.05%时,的G·S比单一琼脂G·S提高17.9%,比原混合胶的G·S提高5.9%;而添加0.025%六偏磷酸二氢钾时,比单一琼脂提高18.7%,比原混合胶提高

7.0%。但是,所添加的这些电解质均会使凝胶的透明度、粘弹性以及持水性大为降低。可见,添加电解质对该混合胶的凝胶性能不会改善。

表4 电解质对黄原胶、糊精与琼脂的混合胶的影响

电解质	*混合 胶种类	G·S (g/cm ²)	吸光度 (800nm)	粘弹性	持水性
	琼脂	503	0.780	+	+
0	1	526	1.105	++	+
	2	558	0.523	+++	+++
0.025%六	1	585	0.880	++	++
偏磷酸钠	2	587	0.530	-	+
0.05%六	1	624	0.935	+++	+++
偏磷酸钠	2	593	0.550	-	+
0.075%六	1	647	0.903	+++	+++
偏磷酸钠	2	582	0.560	-	+
0.1%六偏	1	654	0.880	+++	+++
磷酸钠	2	560	0.575	-	+
0.125%六	1	641	0.900	+++	+++
偏磷酸钠	2	562	0.567	-	+
0.15%六	1	609	0.930	++	+++
偏磷酸钠	2	556	0.565	-	-
0.1%	1	578	0.778	+	++
氯化钾	2	559	0.718	-	-
0.0125%磷	1	595	0.870	++	++
酸二氢钾	2	593	0.590	-	+
0.025%磷	1	622	0.760	++	+++
酸二氢钾	2	597	0.615	-	+
0.0375%磷	1	588	0.780	++	+++
酸二氢钾	2	570	0.612	-	+
0.05%磷	1	572	0.830	++	+++
酸二氢钾	2	559	0.595	-	+
0.0625%	1	570	0.840	++	+++
磷酸二氢钾	2	556	0.640	-	+

注*: 1——5%黄原胶+琼脂 2——5%糊精+琼脂

3.3.3 电解质对不同浓度的角豆胶与琼脂形成的混合胶的凝胶性能的影响。

3种电解质在不同添加量下对0.8%、1.5%的角豆胶分别与琼脂形成的混合胶的凝胶性能影响见表5:

由表5可以看出:(1)所加的3种电解质均能在不同程度上改善0.8%角豆胶+琼脂的混合胶的凝胶性能。以六偏磷酸钠为例:随着六偏磷酸钠加入量的增加,G·S不断增大,至六偏磷

表5 电解质对不同浓度的角豆胶与琼脂形成的混合胶的影响

电解质	*混合 胶种类	G·S (g/cm ²)	吸光度 (800nm)	粘弹性	持水性
	琼脂	503	0.780	+	+
0	1	521	0.876	+	+
	2	552	0.914	+	++
0.025%六	1	589	0.654	+	+
偏磷酸钠	2	551	0.680	-	-
0.05%六	1	626	1.609	+	+
偏磷酸钠	2	559	0.620	-	-
0.075%六	1	651	0.605	++	++
偏磷酸钠	2	559	0.640	+	-
0.1%六偏	1	658	0.621	++	++
磷酸钠	2	561	0.700	+	-
0.125%六	1	633	0.615	+++	+++
偏磷酸钠	2	598	0.705	+++	+++
0.15%六	1	585	0.611	+	+
偏磷酸钠	2	601	0.710	++	++
0.1%	1	606	0.780	+	++
氯化钾	2	574	0.635	+++	+
0.0125%磷	1	550	0.838	+	++
酸二氢钾	2	638	0.782	++	++
0.025%磷	1	573	0.830	+	+++
酸二氢钾	2	683	0.775	++	++
0.0375%磷	1	570	0.832	+	+++
酸二氢钾	2	681	0.780	++	++
0.05%磷	1	570	0.834	+	++
酸二氢钾	2	682	0.780	+++	+++
0.0625%	1	562	0.843	+	++
磷酸二氢钾	2	675	0.785	+++	+++

注*: 1—0.8%角豆胶+琼脂 2—1.5%角豆胶+琼脂

酸钠含量为0.1%时,G·S比单一琼脂的G·S增加30.8%,比原混合胶增加26.3%,透明度也比琼脂凝胶和混合凝胶分别提高了20.4%和25.1%,继续添加六偏磷酸钠,G·S又逐渐下降。在0.075%~0.125%的浓度范围内,六偏磷酸钠还可提高凝胶的粘弹性和持水性。磷酸二氢钾的添加也可显著提高持水性,并在一定程度上改善了混合凝胶的透明度和G·S。当其加量为0.025%时,G·S比单一琼脂增大13.9%,比原混合胶增大10.0%。(2)对1.5%的角豆胶+琼脂的混合胶,加入六偏磷酸钠,开始时G·S变化较缓慢,后较快地增大,随后又趋于变化

缓慢。六偏磷酸钠加入量为0.125%时, G·S 比单一琼脂增加了16.9%, 比原混合胶增加了6.3%, 透明度也分别提高了5.6%和22.9%, 此时凝胶的粘弹性和持水性也显著改善。添加磷酸二氢钾, 可较大地提高 G·S, 当加入量为0.025%时, 强度比单一琼脂凝胶增加了

35.8%, 比原混合胶的 G·S 提高23.7%。与琼脂相比, 磷酸二氢钾的添加对透明度影响不大; 与原混合胶相比, 则透明度显著提高约15%, 持水性和粘弹性也获得显著的改善。此外, 氯化钾的添加也可改善混合凝胶的性能。

3.3.4 各种配合的对比, 结果如表6。

表6 几种琼脂复合胶的最适配比

电解质种类与最 适加入量 (%)	食品胶种类与最 适添加量 (%)	G·S 提高 (%)		透明度提高 (%)		粘弹性	持水性
		相对单一琼脂	相对该混合胶	相对单一琼脂	相对该混合胶		
0.1%六偏磷酸钠	5%黄原胶	30.0	24.3	-12.8	20.4	+++	+++
0.05%六偏磷酸钠	5%糊精	17.9	5.9	25.5	-5.2	-	+
0.025%磷酸二氢钾	5%糊精	18.7	7.0	21.2	-17.6	-	+
0.1%六偏磷酸钠	0.8%角豆胶	30.8	26.3	20.4	25.1	++	++
0.125%六偏磷酸钠	1.5%角豆胶	16.9	6.3	5.6	22.9	+++	+++
0.025%磷酸二氢钾	1.5%角豆胶	35.8	23.7	0.6	11.5	++	++

综上所述, 通过适当地配合电解质与食品胶, 可以有效地改善凝胶性能, 获得比单一琼脂高的 G·S 和好的透明度, 持水性及粘弹性, 也比不添加电解质的混合胶的 G·S 大, 透明度也多有改善。

4 结论与讨论

4.1 琼脂与电解质和其它食品胶三者之间的作用, 经研究表明, 相同添加量的同种电解质对不同的混合胶的凝胶性能的影响不同, 且每种混合胶均有各自不同的电解质的最佳添加值。

4.2 电解质的加入一般可提高混合胶的 G·S 和透明度, 削弱甚至改变混合食品胶的拮抗作用, 如5%的羟丙基淀粉+琼脂。实验结果表明: 保持总胶液的浓度为1.5%不变时, 加入0.1%的六偏磷酸钠; 0.8%的角豆胶与琼脂混合胶的 G·S 提高30.8%, 透明度提高20.4%。而5%黄原胶与琼脂混合胶的 G·S 提高30.2%; 加入0.125%的六偏磷酸钠, 可使1.5%的角豆胶与琼脂混合胶的 G·S 提高16.9%; 加入0.025%磷酸二氢钾, 可使1.5%的角豆胶与琼脂的混合胶 G·S 提高35.8%。

4.3 本实验只对六偏磷酸钠和磷酸二氢钾的加入量作了较为详细的研究, 而对氯化钾只作为很粗略的研究。从实验结果来看, 添加氯化钾

的效果不太理想, 这可能是因为氯化钾的水化能力较弱。具体有待今后进一步的研究。

4.4 对于琼脂的另一个流变性能参数——粘度, 本文未能加以系统的研究。此外, 对于多种食品胶之间的相互作用及多种电解质和食品胶之间的相互作用也值得今后的进一步探讨。

参考文献

1. 王铭和. 江篱琼胶生产工艺中稀碱处理新方法的研究. 水产学报. 1986, 10 (4): 373~381.
2. G·A·Santos and M. S. Doty. Agarose from Gracilaria Cylindrica Botánica Marina. 1983, 16: 31~34.
3. 潘惠文等. 食品与发酵工业. 1988, (1): 40~46.
4. 马同江等. 新编食品添加剂手册. 农村读物出版社, 1989.
5. 陈克复等编译. 食品流变学及其测量. 轻工业出版社, 1989.
6. 杨湘庆. 琼脂在食品工业中的应用. 食品科学. 1986, (7): 24~26.
7. Hurtado-ponce A. Q and umezaki I., Botánica Marina, 1986.
8. C Rochas. Sulfate content of carageena and agar determined by infrared spectroscopy. Bot Mar. 1986 (31): 335~340.
9. 赵谋明. 江篱琼脂在加工中碱处理的作用及机理的研究. 食品科学. 1991 (11): 14~16.
10. 邱建人编译. 食品添加剂物(一)——磷酸盐. 复文书局发行, 1979.