

又在发酵的第15d加入NaCl至14%或加入0.05%苯甲酸钠,30d后脆度变化不大,如表2处理3、4,故在发酵辣椒的保藏中,加入高浓度NaCl或少量苯甲酸钠有利于保脆。在发酵前加入14%的NaCl或在发酵食盐浓度6%下加入0.05%苯甲酸钠,分析其15d和30d的脆度,发现其辣椒脆度大于加6%食盐发酵的辣椒;但此两种处理下,发酵辣椒脆度仍不如处理3、4,且不能进行正常乳酸发酵,发酵辣椒风味较差,如表2处理5、6。

催化果胶水解主要有两种因素:果胶酶催化的果胶水解、酸催化的果胶水解。果胶酶可来自辣椒组织内,更多的是微生物活动所分泌;当pH达到3.5时即可发生果胶的酸水解。发酵15d后在低pH环境中微生物的活动虽然受到限制,但仍有一些耐酸乳杆菌和耐酸酵母菌的活动,可继续缓慢产酸,或分泌果胶酶。实验表明辣椒自然乳酸发酵30d后其酸度达1.5%,pH可达3.5(如表2)。Ca²⁺能抑制果胶酶引起的果胶水解,但不能阻止酸对果胶的水解作用^[4]。加入一定量的食盐或少量苯甲酸钠,一方面可抑制耐酸乳杆菌活动而导致的辣椒过酸,另一方面也可抑制耐酸酵母菌等微生物的活动,减少果胶酶的产生。因此加入高浓度的NaCl或少量苯甲酸钠可有利于保脆。从处理5、6还可看出,高浓度的NaCl或少量苯甲酸钠并不是明显地直接抑制果胶水解,故钙盐与高浓度的NaCl或少量苯甲

酸钠共同作用,可较长期保脆。

3 结论

3.1 钙盐可有效抑制发酵辣椒的组织软化,其作用呈双曲线规律,用量较少即起作用。

3.2 发酵辣椒的组织软化发生在发酵过程中,故钙盐宜在发酵之初加入。加入方式为将钙盐拌匀于辣椒中平衡2h,然后翻倒入容器内。

3.3 在钙盐存在的情况下,高浓度的NaCl或少量苯甲酸钠可较长期抑制发酵辣椒的组织软化。

参考文献

- 1 R.F.McFeeters,Cell Wall Monosaccharide Changes During Softening of Brined Cucumber Mesocarp Tissue.Journal of Food Science,1996,57(4):937~940.
- 2 食品分析.轻工业出版社,1994,10.
- 3 R.F.Mcfeeters and H.P.Fleming.Effect of Ca²⁺ on the Thermodynamics of Cucumber Tissue Softening,J. of Food Science,1990,52(2):446~449.
- 4 Sandra M.Krall and R.F.Mcfeeters,Pectin Hydrolysis:Effect of Temperature,Degree of Methylation,pH,and Calcium on Hydrolysis Rates,Food Chem,1998,46:1311~1315.

制备条件对玉米醇溶蛋白包衣性能的影响

鲁晓翔 唐津忠 刘剑虹 天津商学院食品与生物工程系 天津 300400

摘要 本试验研究了玉米醇溶蛋白(Zein)溶液的浓度、pH值、干燥温度及增塑剂种类与数量等条件对Zein包衣抗张强度(TS)和透气性(Ap)的影响。结果发现,当Zein浓度为10%、pH=5、干燥温度为45℃、添加2%的甘油时所制得的包衣具有良好的外观、TS与Ap,其中TS达1.47kN/m,Ap为1.54 μm/Pa·s。为Zein包衣的实际应用提供了基础依据。

关键词 玉米醇溶蛋白 包衣 抗张强度 透气性

Abstract Tensile strength (TS) and Air permeability (Ap) were investigated in the zein Coating prepared by different processing parameters,such as zein concentration,pH,dried temperature and amount of plasticizing agents added.The optimum results of the best zein coating appearanse TS and Ap were 10% zein,pH=5,drying temperature 45℃ and 2% glycerine.Ts was 1.47kN/m,Ap was 1.54 μm/Pa.s.

Key words Zein Coating Tensile Strength Air permeability

玉米醇溶蛋白(zein)是玉米中的主要蛋白质。由于zein不溶于水且缺乏赖氨酸、色氨酸等必需氨基酸,故其食用及营养价值均较低。但是近年来的研究却发现,zein具有独特的分子结构,它可溶于一定的醇溶液中,其溶液具有良好的成衣性。据报道^[1]zein包衣有防止食品成分氧化、失水及风味逸失的作用;天津市自然科学基金资助项目(编号993603511)

它在肠道中可溶解并缓慢释放其包被物;它还具有很强的粘结性等。因此,国外已将zein包衣广泛用于食品工业(如坚果及果蔬保鲜)、医药工业(糖衣及缓释壁材)以及饲料工业(颗粒饲料的粘结剂)中^[2]。

Zein制备方法的确定、优化^[3]为其利用提供了前提条件。目前,研制zein包衣的工艺方法主要是溶液

涂布法。国内学者杜伟成等^[4]探讨了溶剂种类、固液比、成形介质及方式等条件对zein被膜机械性能的影响;徐丽萍等^[5]考察了塑化剂对zein被膜透湿性能的影响。但已有的文献在研究zein包衣制备条件与其机械性能和通透性的关系方面尚不完全,特别是zein包衣作为一种以蛋白质为基质的产品,成衣剂的pH及调制温度等条件对其性能将产生何种影响,目前国内外尚未见报道。

因此,本研究的目的在于探讨zein成衣剂的浓度、pH、干燥温度、增塑剂种类及用量与所制包衣的性能之间的关系,以期zein包衣的实际应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 主要原材料

玉米麸质:天津市西青工农联盟淀粉厂提供,蛋白质含量61.4%

玉米醇溶蛋白:由玉米麸质制得,制备方法见文献^[3]

主要化学试剂:甘油、乙醇、山梨醇、聚乙二醇、盐酸、氢氧化胺均为化学纯试剂。

1.2 主要仪器设备

ZT-1000型纸张透气度测定仪 长春第三材料试验机厂;

WPM-抗张强度仪 德国进口;

SH-Z磁力加热搅拌仪 北京北德科器公司;

LD5-2A离心机 北京医用离心机厂;

721-分光光度计 北京分析仪器厂;

WM2K-02电热干燥箱 天津实验仪器厂;

电热恒温水箱 北京医疗设备厂;

1.3 实验方法

1.3.1 zein包衣制备

称取一定量zein,用75%乙醇于50℃水浴中充分溶解→离心(400r/min, 5min)→上清液调制后再加热搅拌(75±2℃, 25~30min)→静置,平衡温度→涂布于经预处理的玻璃板上→干燥→揭取包衣→存放于RH为65%的干燥器中待测。

上述工艺流程中,研究的基本参数见表1。

表1 研究的基本条件参数*

Zein 浓度 (%)	包衣剂 pH	干燥温度 (°C)	增塑剂种类	增塑剂用量 (%)
10	7	45	甘油	2

*本研究为单因子试验。当研究其中某一因素对包衣性能的影响时,则此因素为一列不同参数,而其他条件保持本表水平。

1.3.2 包衣抗张强度测定

参照GB453-89。测试温度20±2℃, RH65%, 夹间距100mm。

1.3.3 包衣透气度测定

参照GB5402-85。测试压差100mm/h。

1.3.4 包衣透明度测定

参照文献^[4]的方法进行。

1.3.5 包衣外观评价

由试验人员对包衣表观性状进行感观评定。

2 结果与讨论

2.1 包衣剂浓度对包衣性能的影响

实验发现,当包衣剂涂布后,随着溶剂的挥发,所有浓度下均可成衣。这是由于蛋白质的凝集作用,使其分子间逐步形成了大量维持网络结构的二硫键、疏水键的缘故。但zein浓度不同,所制包衣的性能也有差异。由表2可见,随着zein浓度的加大,其成衣能力及包衣的TS增加,这是因为蛋白质浓度较大时,其分子间更易发生二硫键—巯基交换反应,而形成稳定结构。Zein浓度对包衣AP的影响在浓度为6%~12%间的差异不大,仅在4%时AP较高。

表2 包衣性浓度对包衣性能影响

浓度 (%)	感观检查	透明度 (%) (460nm)	抗张强度 (kN/m)	透气度 (μm/Pa·s)
4	无色,表面较匀,无光泽,柔软	68.8	0.51	2.03
6	淡黄,表面匀,光亮,柔软	71.4	0.97	1.66
8	淡黄,表面匀,光亮,柔软	73.5	1.20	1.71
10	浅黄,表面匀,光亮,柔软	71.2	1.42	1.58
12	浅黄,表面不匀,亮,较软	67.4	1.35	1.76

此外,本研究在相同条件下还测定了市售p.v.c保鲜膜的AP,其值仅为0.12 μm/Pa·s。Zein包衣与之相比,具有较高的通气性,这可能是醇溶蛋白分子中保持了一定水平的α-螺旋结构,而p.v.c树脂为高度交联的致密结构,气体分子更易透过zein的螺旋结构所致。因此,zein包衣作为要求具有一定选择通透性的果蔬产品的被衣是十分理想的材料。

2.2 包衣剂pH对包衣性能的影响

溶液pH值直接与蛋白质的溶解性、分子间构象以及分子之间的相互作用有关,故成衣时zein溶液的pH值对包衣性能有重要影响。由表3可知,当pH值处于

表 3 包衣剂 pH 对包衣性能影响

pH	感观检查	透明度 (%) (460nm)	抗张强度 (kN/m)	透气度 ($\mu\text{m}/\text{Pa} \cdot \text{s}$)
3	无色, 表面均匀, 光亮, 柔软	74.5	1.44	1.55
5	淡黄, 表面均匀, 光亮, 柔软	72.8	1.47	1.54
7	淡黄, 表面均匀, 较亮, 柔软	71.2	1.42	1.58
9	浅黄, 表面均匀, 不亮, 较软	64.4	0.62	2.00
11	深黄, 表面不匀, 无光泽, 较软	57.8	0.36	2.23

偏酸性条件时所制备的包衣不仅具有良好的外观, 而且具有较好的机械性能及阻气性。这一结果与 Gnanasambandam^[6]用米糠蛋白所制薄膜的情况相似, 但与 Gennadios^[7]利用大豆蛋白所制包衣的情形相反。这说明不同来源的蛋白质在成衣时, 为使包衣性能最佳, 需调整到适宜的 pH 值。本实验中还发现, 当溶液的 pH 值为碱性条件时, 包衣各项性能均表现较差。其原因可能是由于 zein 在碱性条件下的过渡溶解, 破坏了其天然螺旋结构, 增大了分子间隙, 使其成衣能力减小的缘故。这一推论还需要通过电镜扫描进一步观察其微观结构加以证明。

2.3 干燥温度对包衣性能影响

表 4 干燥温度对包衣性能的影响

干燥温度 (°C)	感观检查	透明度 (%) (460nm)	抗张强度 (kN/m)	透气度 ($\mu\text{m}/\text{Pa} \cdot \text{s}$)
25	无色, 表面较匀, 较亮, 较软	67.3	1.02	1.69
45	淡黄, 表面均匀, 光亮, 柔软	71.2	1.42	1.58
60	黄, 表面均匀, 较亮, 较脆	64.4	0.84	2.07
80	黄, 表面不匀, 无亮, 较脆	59.8	0.51	2.47

表 4 显示了干燥温度不同对 zein 包衣性能的影响。在 45°C 条件下制备的包衣具有较好的 TS 和阻气性。这是因为在此温度下, 溶剂蒸发的速度达到理想状态, 蛋白质分子在此过程中可以充分有序的排列, 从而形成较为致密的网络结构。然而干燥温度的继续升高, 使溶剂的蒸发速度过快, 蛋白质分子之间尚未有序排列聚合以前就已产生了沉积, 使所制包衣出现不匀、鱼眼现象, 导致包衣的 TS 下降则 AP 上升。25°C 左右干燥的包衣存在透明度差, 不易揭取等缺憾, 而且此条件下包衣干燥时间长达 20h 以上。

2.4 增塑剂种类对包衣性能的影响

在 zein 成衣工艺中加入可食性增塑剂, 其目的在于减弱高聚物分子间的相互作用, 使包衣脆性降低, 韧性增强, 并避免包衣产生裂纹。

表 5 增塑剂对包衣性能的影响

增塑剂	感观检查	透明度 (%) (460nm)	抗张强度 (kN/m)	透气度 ($\mu\text{m}/\text{Pa} \cdot \text{s}$)
0	淡黄, 表面均匀, 光亮, 脆	70.8	1.03	1.38
甘油	淡黄, 表面均匀, 光亮, 柔软	71.2	1.42	1.58
山梨醇*	无色, 表面均匀, 光亮, 较软	73.5	1.27	1.91
聚乙二醇**	无色, 表面均匀, 光亮, 较软	74.6	1.35	0.93

*山梨醇浓度为 70%; **聚乙二醇浓度为 2%。

由表 5 可知, 增塑剂的加入, 软化了包衣的刚性结构, 使包衣变得柔软且具有一定弹性, 但却改变了包衣的通透性。添加甘油与山梨醇的包衣, 其透气性均增大, 这也许是由于这两种增塑剂的加入, 增加了整个体系的自由体积及大分子链段的移动^[8], 使包衣的透气性增加。然而添加聚乙二醇的包衣的透气性却大大减小, 其原因尚待进一步研究。不同增塑剂对包衣透气性影响的差异为制备适用于不同呼吸强度的果蔬的被衣提供了选择空间。

2.5 甘油用量对包衣性能的影响

表 6 甘油用量对包衣性能的影响

甘油用量 (%)	感观检查	透明度 (%) (460nm)	抗张强度 (kN/m)	透气度 ($\mu\text{m}/\text{Pa} \cdot \text{s}$)
0	淡黄, 表面均匀, 光亮, 脆	70.8	1.03	1.38
1	淡黄, 表面均匀, 光亮, 柔软	73.5	1.38	1.67
2	淡黄, 表面均匀, 光亮, 柔软	71.2	1.42	1.58
3	浅黄, 表面均匀, 较亮, 柔软	68.6	1.13	1.89
4	浅黄, 表面较匀, 不亮, 较软	64.2	1.26	2.03

由表 6 可见, 当甘油的添加量为 1%~2% 时, 所制包衣均表现了良好的外观, 机械性能及通透性能。但是, 随着甘油添加量的继续增大, 则包衣的抗张强度下降, 而透气性增加, 分析原因可能与加入过量的甘油分子后, 降低了蛋白质分子间的键合力, 使蛋白质的网络结构变得松散, 包衣的致密性减弱有关。

3 结论

3.1 利用玉米醇溶蛋白可制备具有一定机械性能与通透性的包衣。包衣的机械性能与通透性与所制备的工艺条件有关。改变工艺条件可以发现适用于不同包被产品性能要求的包衣配方。本实验条例上制得较好性能的包衣的条件为: zein 浓度 10%、pH=5、调制温度 77℃, 调制时间 30min, 干燥方式 45℃/4h, 并添加 2% 的甘油。

3.2 成衣剂的 pH 对包衣的机械性能与透气性均有较大影响。当 pH 在 3~5 时, 制得的包衣的性能均优于 pH 为 9~11 条件所得包衣的性能。

3.3 增塑剂的加入可以改进包衣的软硬程度, 且增塑剂的种类及用量对包衣的透气性有较大影响。进一步研究时可通过筛选不同种类的增塑剂及其用量, 制备满足不同包被产品性能要求的产品。

参考文献

- 1 沈蓓英. 玉米蛋白深层次开发. 粮食与油脂, 1998, 3: 39~40.
- 2 吴正达. 玉米蛋白在食品中应用. 粮食与油脂, 1996, 5: 61~63.
- 3 鲁晓翔, 唐津忠. CGM 中醇溶蛋白制备条件的优化. 食品科学, 1999, 20 (7): 33~35.
- 4 杜伟成, 徐丽萍, 殷丽君. 玉米醇溶蛋白成膜工艺条件探讨. 食品科学, 1997, 18 (1): 15~18.
- 5 徐丽萍, 张根生, 刘雪雁等. 玉米醇溶蛋白复合膜的研究. 中国粮油学报, 1999, 14 (4): 32~34.
- 6 R. Gnanosambandam, N.S. Hettiarachely. M. Coleman. Mechanical and Barrier Properties of Rice Bran Films. J. of Food Sci, 1997, 62(2): 395~398.
- 7 Gennadios. A. Brandenburg. A. H. Weller C. L. Testin, R. F. Effect of pH on properties of wheat Gluten and Soy protein Isolate Films. J. Agric Food chem, 1993, 41: 1835~1839.
- 8 何曼君编著. 高分子物理. 复旦大学出版社. 上海 1990, 10.

黄原胶与魔芋胶的协效凝胶性研究

杨新亭 王林风 王香东 河南天冠集团生物发酵研究中心 南阳 473000

摘 要 黄原胶与魔芋胶均为非凝胶多糖, 但二者在一定条件下共混可以得到凝胶。当黄原胶与魔芋胶以 0.7/0.3 的配比共混, 多糖总浓度为 1% 时, 二者的协效凝胶性最强, 即凝胶强度最大。同时对制备温度和体系盐离子浓度对多糖共混凝胶性的影响作了初步研究, 研究表明, 当制备温度 80℃, 盐离子浓度为 0.2mol/L, 凝胶强度最大。

关键词 黄原胶 魔芋胶 凝胶性

Abstract Xanthan gum and konjac gum were not gelation polysaccharides. They could get geled when mixed. There was a jelly-glue strength maximum when the mixed ratio of xanthan gum and konjac gum was in the ratio 0.7/0.3, When the total polysaccharide concentration was 1%. Studies have been made on the gelation effect at the preparation temperature and bulk salt ionic concentration. It has been observed that, there was a jelly-glue strength maximum when the preparation temperature was 80℃ and salt ionic concentration was 0.2mol/L.

Key words Xanthan gum Konjac gum Gelation

多糖是一类重要的生物大分子, 在自然界中具有举足轻重的地位, 凝胶化性质是多糖大分子生物功能的重要方面。天然多糖种类繁多, 有许多多糖品种仍处于研究开发阶段。合成高分子化合物共混为工业提供了大量新型的高分子产品, 而天然多糖共混可以从理论上预测不同结构的多糖之间将会产生什么样的协同效应, 同时还可以改变单纯多糖的性能如粘度, 流变性和胶凝性, 象合成高分子共混一样提供更多的新型多糖产品。

黄原胶是由黄单胞菌经耗氧生物发酵产生的一种高分子阴离子生物多糖, 是由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、丙酮酸和乙酸组成的“五糖重复单元”聚合而成^[1], 分子主链由 D-葡萄糖以 β -1, 4-糖苷键连接而成, 具有类似纤维素式的骨架结构, 每两个葡

萄糖中的一个 C₃ 上连接有一个由两个甘聚糖和一个葡萄糖醛酸组成的三糖侧链。魔芋胶的主要组分为葡甘聚糖。魔芋葡甘聚糖是一种复合植物多糖类, 它是由 D-葡萄糖和 D-甘露糖按一定比例通过 β -1, 4-键构成的多聚糖^[2], 是一种天然高分子化合物, 具有高分子的普遍特性。

黄原胶和魔芋胶均为非凝胶多糖, 但是它们在一定条件下共混可以得到凝胶和 1+1>2 的协同增效作用, 这就是多糖之间相互作用的结果。利用这种相互作用可以拓宽多糖产品的应用范围, 也有利于推动我国多糖产业的发展。本文主要是对黄原胶和魔芋胶两种多糖共混后的协效凝胶性进行了初步研究, 为拓宽功能多糖产品的应用范围, 促进我国食品工业的发展, 奠定了一定的理论基础。