

低酰基结冷胶酸性凝胶的凝胶特性

陈青, 谭力, 马慧婷, 竺江南, 张鸿雁
(浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以葡萄糖酸- δ -内酯 (glucono- δ -lactone, GDL) 作为酸诱导剂, 制备低酰基结冷胶 (low acyl gellan gum, LA) 酸性凝胶, 考察基体质量浓度、GDL/LA复配比例以及酸液浸泡对酸性凝胶凝胶特性的影响。研究表明, GDL酸化为缓慢酸化, GDL/LA复配比例越高、体系的pH值越低, 酸化速率越快。基体质量浓度和GDL/LA复配比例对酸性凝胶结构影响显著, 断裂应力和保水性随着GDL/LA复配比例的增大先升高后降低。基体质量浓度越高, 断裂应力和不透明性越大。GDL/LA复配比例增大, 断裂应变减小, 不透明性增大。当酸液pH值为1时, 酸液浸泡对GDL/LA复配比例为2:1和4:1的酸性凝胶强度无影响, 但GDL/LA复配比例为1:4、1:2和1:1时, 凝胶强度随浸泡时间的增加而增强, 酸液浸泡可以促使酸性凝胶进行结构重建。

关键词: 低酰基结冷胶; 酸性凝胶; 凝胶特性; 断裂应力; 断裂应变

Acid Gelation Properties of Low Acyl Gellan Gum

CHEN Qing, TAN Li, MA Huiting, ZHU Jiangnan, ZHANG Hongyan
(School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of low acyl (LA) gellan gum concentration, the ratio of glucono- δ -lactone (GDL) to LA and acid immersion on the properties of low acyl gellan gum gels formed by acidification with GDL were investigated. The gelation profile of low acyl gellan gum after the addition of GDL showed a gradual decrease in pH, and the higher the GDL/LA ratio was, the lower the pH of the mixed system was and the higher the acidification rate. LA gellan gum concentration and GDL/LA ratio had a pronounced effect on the structure of the gels. Fracture stress and water-holding capacity increased first and then declined with the increase in GDL/LA ratio. Higher LA gellan gum concentration led to larger fracture stress and opacity index. Moreover, the fracture strain decreased with the increase in GDL/LA ratio. The opacity index increased while fracture strain decreased with increasing GDL/LA ratio. Acid immersion at pH 1 had no impact on the strength of the gels with GDL/LA ratio of 2:1 and 4:1, while for those with GDL/LA ratio of 1:4, 1:2 and 1:1, the gel strength increased with increasing immersion time, suggesting restructuring of the gels.

Key words: low acyl gellan gum; acid gelation; gelling property; fracture stress; fracture strain

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201715009

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 15-0051-07

引文格式:

陈青, 谭力, 马慧婷, 等. 低酰基结冷胶酸性凝胶的凝胶特性[J]. 食品科学, 2017, 38(15): 51-57. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201715009. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Qing, TAN Li, MA Huiting, et al. Acid gelation properties of low acyl gellan gum[J]. Food Science, 2017, 38(15): 51-57. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201715009. <http://www.spkx.net.cn>

“亲水性胶体”是指自然界中储量丰富的、自然形成的水溶性聚合物。目前亲水性胶体广泛应用于各个领域, 尤其在食品工业中的应用最为广泛, 主要作为增稠剂、稳定剂等^[1-3]。最常见的亲水性胶体是一些天然多

糖。与动植物多糖相比, 微生物多糖由于具有生产周期短、品质稳定等特点应用更为广泛。目前, 在食品工业中使用较多的微生物多糖主要有黄原胶、结冷胶、短梗霉多糖等。结冷胶是继黄原胶之后开发的另一种极具应

收稿日期: 2016-07-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51103131);

食品科学与工程浙江省重中之重一级学科开放基金项目 (JYTSP20142091);

浙江大学高分子合成与功能构造教育部重点实验室项目 (2015MSF002)

作者简介: 陈青 (1976—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品物性学。E-mail: qingchen@mail.zjgsu.edu.cn

用前景的微生物多糖,其具有安全无毒,在较低浓度下就能改变体系的黏弹性质,耐热、耐酸、凝胶持水高、复配性强等独特的理化特性,在食品、医药、化工以及日化等行业有着广阔的应用前景,并已逐渐取代果胶、黄原胶和卡拉胶^[4-9]。

结冷胶在食品工业中经常用作胶凝剂、成膜剂和质构改良剂。张慧旻等^[10]发现结冷胶可作为脂肪代用品,能有效改善低脂肉糜类产品的品质,特别是和海藻酸钠复配使用时,较低浓度的结冷胶(0.25%)就可以显著降低肉糜凝胶的蒸煮损失,并能有效调控凝胶硬度。Lee等^[11]制备了结冷胶和明胶的复合薄膜,发现增大结冷胶在复合膜中所占的比例会显著增大薄膜的抗拉强度,降低断裂伸长率。Xiao Gongnian等^[12]发现在60~70℃的温度条件下,添加0.08%的高酰基结冷胶可制备出性能优异的高酰基结冷胶/木薯淀粉复合薄膜。Florina等^[13]利用旋转中心组合原理优化了以低酰基结冷胶(low acyl gellan gum, LA)和高酰基结冷胶为原料的芒果条可食用涂膜的制备。发现涂膜可以提高芒果条的感官品质、稳定脱水收缩率、色泽和挥发分含量,提高了其在贮藏期间的商业价值。Dai Lin等^[14]研究了金属离子添加对LA凝胶温度的影响,发现随着离子浓度增加凝胶温度也随之增大,并采用临界指数对凝胶结构进行分析,认为离子添加浓度越大结冷胶所形成的网络结构越致密。Garcia等^[15]通过添加钠离子和钙离子作为交联剂制备了低质量分数(0.2%)的LA剪切凝胶,发现其在低剪切应力下具有很高的黏度和屈服应力,可以作为稳定剂用于食品工业中。

但目前关于结冷胶在酸性食品中的应用研究还非常匮乏,只有少数研究者研究了结冷胶在酸性乳饮料中的应用。孟岳成等^[16]发现,在乳饮料中添加0.02%~0.03%的结冷胶能提高果粒的悬浮性,且随结冷胶添加量的增加,乳饮料的沉淀率、黏度、悬浮性也会相应提高。在加入结冷胶的基础上再添加0.02%~0.04%的乳酸钙,能提高果粒悬浮性。赵六永等^[17]则认为对于普通果粒酸性含乳饮料,影响产品稳定性的关键因素为羧甲基纤维素钠,同时结冷胶对果粒悬浮的作用也比较明显。Kiani等^[18]研究发现,质量分数为0.05%的结冷胶和质量分数为0.25%的高甲氧基果胶可以稳定酸奶的品质,并且不会影响酸奶的口感,结冷胶还可以有效延长酸性乳饮料的货架期。但对于结冷胶在布丁、果冻等酸性凝胶类产品中的应用还鲜有报道,酸性凝胶可通过直接加酸^[19]和酸诱导剂^[20-21]的方式制备。

葡萄糖酸- δ -内酯(glucono- δ -lactone, GDL)是由葡萄糖氧化形成的葡萄糖酸环化而成,其易溶于水并会水解生成葡萄糖酸,在食品工业中经常将其作为酸化剂研究凝胶特性^[22-24]。

为了进一步了解结冷胶在酸性条件下的食品加工基

础理论,本实验以GDL为酸诱导剂,制备LA酸性凝胶,考察基体质量浓度、GDL/LA复配比例、酸液浸泡对LA酸性凝胶的凝胶特性的影响,以期对结冷胶在酸性食品中的加工应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

LA(食品级) 美国Kelco公司; GDL(食品级) 美国Sigma公司; 盐酸(分析纯) 杭州化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

JZ78-1磁力搅拌器 杭州通用电子仪表厂; CR-400色差计 日本Konica Minolta Sensing股份有限公司; TA-XT 2i物性分析仪 英国SMS公司; Allegra X-30R型超高速离心机 美国Beckman公司; 电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; DELTA 320型pH测定仪 瑞士Mettler Toledo公司; HAAKE MARS III旋转流变仪 德国Thermos公司。

1.3 方法

1.3.1 酸性凝胶的制备

将适量LA粉末加入到去离子水中,室温条件下溶胀24 h,于90℃进行磁力搅拌,直至粉末完全溶解形成澄清透明的溶液,并用90℃去离子水补偿由于蒸发而损失的质量。降温至70℃加入一定量的GDL,搅拌2 min使其完全溶解,分装在 $\Phi 30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 模具和 $\Phi 35\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 模具中,用15℃的冷水浴冷却10 min,在4℃冰箱中放置36 h后脱模进行力学性能、光学性能、保水性和热性能的分析。其中,用于力学性能、光学性能和保水性测试的凝胶模具为 $\Phi 30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$,进行热性能测试的模具为 $\Phi 35\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$,在进行相关性能测试前,凝胶试样均在室温条件下放置0.5 h进行平衡。

本实验中所制备的酸化凝胶中LA的质量浓度为0.002、0.004、0.006、0.008、0.010 g/mL, GDL/LA复配比例(质量浓度比)分别为1:4、1:2、1:1、2:1和4:1。

1.3.2 力学性能测试

采用TA-XT 2i物性分析仪进行测试,选用的夹具为P/45,测试模式为compression。具体测试参数为:下压速率为1 mm/s,压缩应变为80%直到凝胶破碎。根据得到的力-时间关系曲线,计算出相应参数。本研究中用于表征酸性凝胶力学性能的参数主要有断裂应变和断裂应力。

因为在压缩测试中试样的横截面积会发生改变,因此我们将测得的数据进行了校正,将测得的力和形变转化为Hencky应力(σ_H)和Hencky应变(ϵ_H)^[25],按式(1)、(2)计算。

$$\sigma_H = \frac{F_t H_t}{H_0 S_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon_H = -\ln \frac{H_t}{H_0} \quad (2)$$

式中： F_t 是 t 时刻的应力/N； H_t 是 t 时刻试样的高度/mm； S_0 为试样的初始横截面积/mm²； H_0 是试样的初始高度/mm。

断裂应力和断裂应变分别是所得曲线最高点所对应的应力和应变。本研究中每组实验重复测定3次，取平均值。

1.3.3 保水性测试

保水性 (water holding capacity, WHC) 测试采用超高速离心机测定。将按照1.3.1节方法制备的酸化凝胶脱模，在其中部切出尺寸为20 mm×20 mm×15 mm的样品。在50 mL空离心管中加入切好的凝胶，12 000×g离心10 min，去除水，并记录剩余凝胶的质量，根据式(3)计算WHC^[26]。

$$\text{WHC}/\% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3)$$

式中： m_0 为离心管的质量/g； m_1 为离心前凝胶和离心管总质量/g； m_2 为离心后凝胶和离心管总质量/g。

每组实验重复测定5次，取平均值。

1.3.4 不透明性测试

将按照1.3.1节方法制备的酸化凝胶脱模，在其中部用课题组自制的切片工具切出厚度为2 mm的薄片，用色差计测样品的明亮度 L 。 $L=0$ 表示黑色， $L=100$ 表示白色。不透明性 (opacity index, OI) 计算见式(4)。

$$\text{OI}/\% = \frac{L_b}{L_w} \times 100 \quad (4)$$

式中： L_w 是样品置于白色背景的明亮度； L_b 是样品置于黑色背景的明亮度。

每组实验重复测定3次，取平均值。

1.3.5 热性能测试

采用HAAKE MARS 3旋转流变仪进行流变测试。平行板模式，所用夹具为防打滑平行板，直径为35 mm，间距为1.5 mm。动态温度扫描的温度范围为4~90 ℃，升温速率为3 ℃/min，应力为4 Pa，频率为1 Hz。测试前先进行线性黏弹区域确定，保证测试均在线性黏弹区进行。测试前将暴露在空气中的试样表面涂一层甲基硅油，以防止测试过程中水分挥发。

1.3.6 酸液浸泡对酸性凝胶特性的影响

为考察酸性环境对含有LA的食品凝胶特性的影响，按照1.3.1方法制备的酸性凝胶脱模，将其在不同pH值的盐酸溶液中浸泡一定时间后，按照1.3.2节中的方法测试力学性能。所用的盐酸溶液的pH值分别为1、2、3、4，浸泡时间分别为1、2、3、4、5 h。LA质量浓度为0.006 g/mL。

2 结果与分析

2.1 酸化体系凝胶pH值随时间的变化

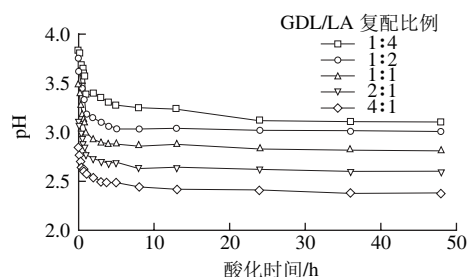


图1 0.006 g/mL LA条件下酸化凝胶pH值随时间的变化

Fig. 1 Change in pH with time after GDL addition for 0.006 g/mL low acyl gellan gum gels

由图1可知，随着酸化时间的延长，凝胶pH值逐渐下降并逐渐趋于稳定，当酸化时间达到30 h之后，体系pH值则基本保持恒定。GDL/LA复配比例越高、体系pH值越低，酸化速率越快。在酸化时间为0 h时，不同体系的初始pH值不同，GDL/LA复配比例越高，pH值越小，这是因为GDL在水溶液中会水解生成葡萄糖酸，并以葡萄糖酸及其 δ -内酯和 γ -内酯的平衡状态存在，因此凝胶的pH值随着酸化时间的延长而下降。当体系内GDL水解完成之后，凝胶的pH值就达到最低值。根据凝胶pH值-酸化时间的关系特点，所有凝胶均酸化36 h后进行力学性能、保水性、透光性的测试。

2.2 酸性凝胶光学性能

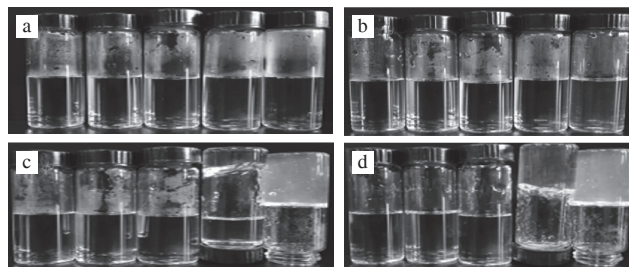
表1 不同质量浓度LA酸化体系凝胶形成情况

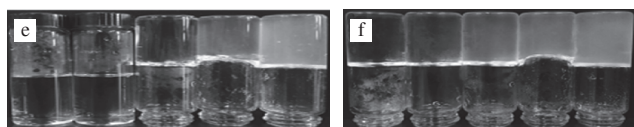
Table 1 Gel formation capacity of different mixtures of gellan gum and GDL

GDL/LA 复配比	LA 质量浓度/(g/mL)				
	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
1:4	—	—	凝胶	凝胶	凝胶
1:2	—	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶
1:1	—	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶
2:1	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶
4:1	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶

注：—不能形成坚实的凝胶。

表1给出了不同质量浓度LA酸性体系凝胶的形成情况。结果表明，体系内LA含量越高，越容易形成凝胶，而当体系内LA含量较低且GDL/LA复配比例较小时，不能形成坚实的凝胶，无法进行压缩行为的测定。





a~f.酸化时间分别为0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0 h；每组样品从左到右GDL/LA复配比例分别为1:4、1:2、1:1、2:1、4:1。

图2 0.006 g/mL LA条件下酸化过程中宏观形貌的变化

Fig. 2 Effect of GDL/LA ratio on visual appearance of 0.006 g/mL LA gels

图2给出了在酸化过程中质量浓度为0.006 g/mL的LA酸化体系宏观形貌的变化。不难看出，随着酸化时间的延长，酸化体系逐渐形成凝胶，GDL/LA复配比例越大的体系形成凝胶的时间越短，当酸化时间为1.0 h时，只有GDL/LA复配比例为4:1的体系形成凝胶，当酸化时间为2.0 h时，复配比例为4:1、2:1和1:1的体系都形成了凝胶，当酸化时间延长至4.0 h时，所有体系均形成了凝胶。说明GDL/LA复配比例越大的体系形成凝胶的速率越快。

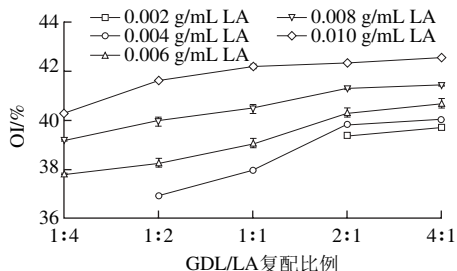


图3 GDL/LA复配比例对酸性凝胶不透明度的影响

Fig. 3 Effect of GDL/LA ratio on opacity index of gels

由图3可见，当GDL/LA复配比例低于1:1时，体系的不透明度随着GDL/LA复配比例的增大而增大。当GDL/LA复配比例超过1:1时，体系的不透明度基本保持恒定。LA含量越低，酸化凝胶不透明性越小。样品不透明性的增加可能与凝胶中光散射区域的形成有关。Mao Runsheng等^[26]在研究离子添加对结冷胶凝胶行为影响时发现，离子的添加会促进结冷胶分子形成双螺旋构型，之后在降温的过程中，双螺旋构型会进一步聚集形成网络结构。根据实验结果推测，GDL在水中释放的氢离子也会结合LA分子侧链上的羧基，屏蔽静电排斥作用，促进了LA分子双螺旋结构的聚集。GDL/LA复配比例越高，体系酸化速率越快；pH值越低，形成的聚集区的数量和尺寸增大，故而使得样品不透明性增大。Lau等^[27]对结冷胶/果胶复合凝胶进行研究时发现，复合凝胶的不透明性会随着钙离子浓度的升高而增大，和本实验结果类似。

2.3 酸性凝胶的力学性能

由图4可见，GDL/LA复配比例对酸性凝胶断裂应力影响显著。在固定的基体质量浓度下，凝胶的断裂应力随着GDL/LA复配比例的升高出现先增大后减小的变化趋势。当GDL/LA复配比例为1:1时，凝胶的断裂应力最

大。Horinaka等^[28]认为溶液pH值对结冷胶分子构象的影响可以分为2种作用，一种是和阳离子类似的屏蔽作用，即GDL水解产生的质子屏蔽了羧基的静电排斥作用；另一种则是pH值对结冷胶分子链上的弱酸性基团羧基的解离度有影响。体系中GDL/LA复配比例越大、体系pH值越低，会抑制羧基的解离，此时LA表现出的负电性会减弱，因而结冷胶分子之间的静电排斥力会减小，更容易聚集凝胶。但Vilela等^[29]发现凝胶速率慢形成凝胶的均一性越好。本实验结果表明，对于LA酸化体系而言，GDL/LA复配比例为4:1时，凝胶速率过快，因此不能形成均一致密的网络结构，故而此时凝胶强度较小。当GDL/LA复配比例为1:1时，由于凝胶速率适中且此时体系内部静电排斥作用较小，相对于其他复配比例而言，体系内部形成了较为完善的网络结构，此时形成的凝胶强度也最大。LA的含量越高，酸性凝胶断裂应力越大。这是因为体系内部LA含量升高，单位体积内高分子的缠结增加，相互作用增强^[30]，故而凝胶强度增大。

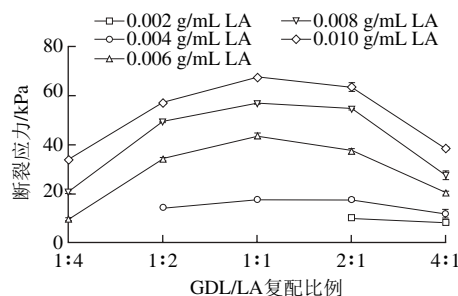


图4 GDL/LA复配比例对酸性凝胶断裂应力的影响

Fig. 4 Effect of GDL/LA ratio on failure stress of gels

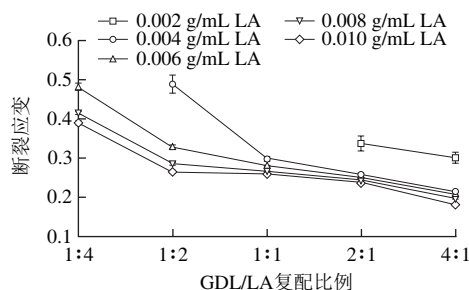


图5 GDL/LA复配比例对酸性凝胶断裂应变的影响

Fig. 5 Effect of GDL/LA ratio on fracture strain of gels

由图5可见，当LA质量浓度相同时，酸性凝胶的断裂应变会随着GDL/LA复配比例的升高而降低。当GDL/LA复配比例为1:4时，酸性凝胶的断裂应变为0.40~0.50，当GDL/LA复配比例增大到4:1时，断裂应变则下降到0.18~0.30。说明体系中GDL含量越低，形成的凝胶变形性越大。在每一复配比例下，凝胶的断裂应变则随着基体质量浓度的增大而减小，说明基体质量浓度越高，形成的酸化凝胶变形性越小，与本实验对酸性凝

胶宏观形貌的观察结果一致, 基体质量浓度越小的酸性凝胶越软。

2.4 酸性凝胶的保水性

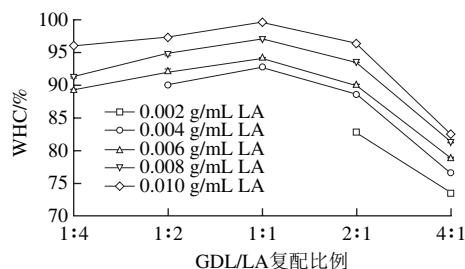


图6 GDL/LA复配比例对酸性凝胶保水性的影响

Fig. 6 Effect of GDL/LA ratio on water holding capacity of gels

由图6可见, 酸性凝胶保水性随着体系内GDL/LA复配比例的升高出现了先缓慢增大后迅速降低的变化趋势。当GDL/LA复配比例小于1:1时, 保水性随着GDL/LA复配比例的增大而缓慢升高, 当GDL/LA复配比例为1:1时, 凝胶的保水性最大, 之后保水性则随着GDL/LA复配比例的进一步增大迅速下降。体系内LA含量越高, 凝胶保水性越大。结冷胶在形成凝胶时, 体系内部会形成海绵状的三维网络结构^[26], LA越高, 形成的网络结构越致密, 获得的酸性凝胶保水性也越好, 这和前面断裂应力的测试结果一致。

2.5 酸性凝胶的热性能

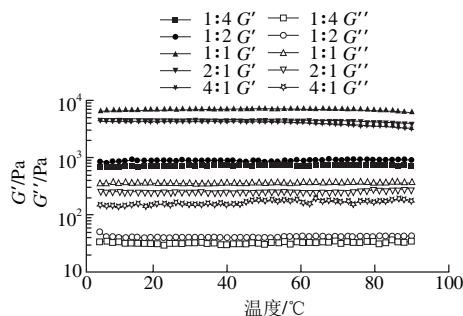


图7 酸性凝胶动态温度扫描曲线

Fig. 7 Dynamic temperature sweep curves of gels

由图7可知, 在升温的过程中, 酸性凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')随着温度的升高基本保持恒定, 且 G' 一直都大于 G'' , 这是典型的类固体的特征, 表明酸性凝胶在升温过程中能一直保持凝胶的状态, 对热非常稳定。此外还可发现, 酸性凝胶 G' 随着GDL/LA复配比例的增大出现先升高后降低的变化趋势, G' 越大, 表明体系的弹性也越大, 这和前面酸性凝胶力学性能的影响结果一致。其他质量浓度的酸性凝胶温度扫描曲线也表现出了类似的变化规律, 所有的酸性凝胶在整个温度扫描中均能保持凝胶状态, 对热稳定。

2.6 酸性环境对酸性凝胶特性的影响

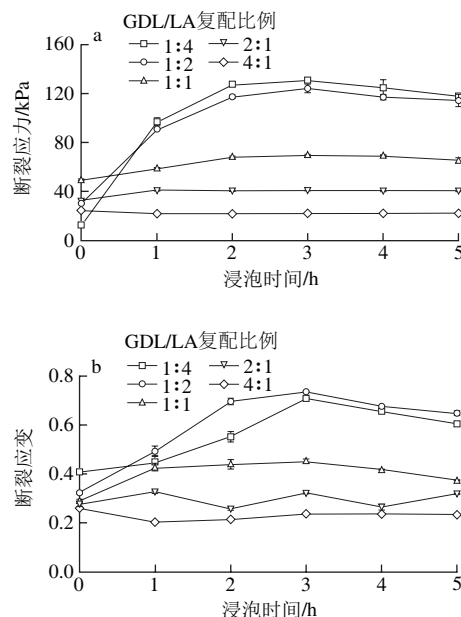


图8 酸液浸泡时间对酸性凝胶断裂应力(a)和断裂应变(b)的影响

Fig. 8 Fracture stress (a) and fracture strain (b) of gels as a function of the time of exposure to an acidic environment

图8显示了pH值为1的介质中, 酸性凝胶断裂应力和断裂应变的变化曲线。由图8a可见, 当制备的酸性凝胶中GDL/LA复配比例小于1:1时, 随着浸泡时间的延长, 凝胶的断裂应力出现先增大后趋于定值的变化趋势。其中, 当GDL/LA复配比例为1:4和1:2时, 变化尤为明显, 当浸泡时间小于2 h时, 断裂应力随着浸泡时间的延长而迅速增大, 之后则趋于定值。而当GDL/LA复配比例为2:1和4:1时, 浸泡时间对酸性凝胶断裂应力基本无影响。当酸性凝胶在pH值为1的盐酸溶液中浸泡5 h后, GDL/LA复配比例为1:4、1:2、1:1、2:1和4:1的凝胶断裂应力分别达到118.1、114.4、65.4、40.6、22.1 kPa。研究结果表明, 酸液浸泡对酸性凝胶性能的影响主要取决于酸性凝胶在制备中形成的微观结构, 对于pH值较高的酸性凝胶而言, 其在形成酸性凝胶的过程中, 大分子链交联不完善, 因此酸液浸泡会进一步促进体系内部高分子的聚集, 使其强度增强。对于pH值较低的酸性凝胶而言, 在制备阶段因为凝胶速率过快, 多糖大分子链聚集程度较高、尺寸较大, 进一步的酸液浸泡不能改变已经形成的聚集态结构, 因此表现出酸液对其强度几乎无影响。由图8b可见, 酸液浸泡对凝胶断裂应变的影响与断裂应力的变化规律类似。GDL/LA复配比例越大, 酸液浸泡的影响越小, GDL/LA复配比例越低, 酸液影响越大。

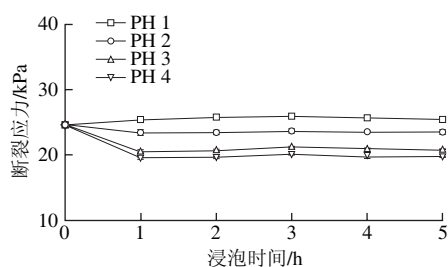


图9 浸泡酸液pH值对LA酸化凝胶断裂应力的影响

Fig. 9 Fracture stress of gels as a function of acid immersion time

图9显示了pH值对酸性凝胶（GDL/LA复配比例为4:1，基体质量浓度为0.006 g/mL）断裂应力的影响。显然，在pH值为1和2时，酸化凝胶断裂应力与浸泡时间无显著相关性，而在pH值为3和4时，酸化凝胶断裂应力会随着浸泡时间的延长出现先小幅下降后趋于稳定的变化趋势，但浸泡酸液的pH值对酸性凝胶断裂应力的影响很小。对于其他GDL/LA复配比例的酸性凝胶而言，也观察到了类似的现象。随着浸泡时间的延长，pH值为3和4的酸液会对酸性凝胶的断裂应力稍有劣化，但影响很小。pH值为1和2的酸液对于GDL/LA复配比例为1:1、2:1和4:1的酸性凝胶基本无影响，当GDL/LA复配比例为1:4和1:2时，酸液浸泡使得酸性凝胶的凝胶强度增强。这也说明了当酸性凝胶pH值较低时，酸液浸泡对其结构基本无影响。

3 结论

本实验研究了LA酸性凝胶的凝胶特性，结果表明，酸性凝胶的凝胶特性取决于制备时的LA质量浓度和GDL/LA复配比例。断裂应力和保水性随着GDL/LA复配比例的增大先升高后降低。基体质量浓度越高，断裂应力和不透明性越大。GDL/LA复配比例增大，断裂应变减小，不透明性增大。当GDL/LA复配比例为1:1时，酸性凝胶断裂应力和保水性具有最大值。酸液浸泡对酸性凝胶断裂应力和断裂应变影响显著，且影响程度取决于酸性凝胶制备时的pH值。当浸泡酸液pH值为1时，酸液浸泡对GDL/LA复配比例为2:1和4:1的酸性凝胶强度无影响，GDL/LA复配比例为1:4、1:2和1:1的凝胶强度则会增强。综上所述，酸性凝胶的凝胶特性可以通过制备条件和酸液浸泡时间调控。

参考文献:

- [1] 王恒禹, 刘玥, 姜猛, 等. 多糖在食品工业中的应用现状[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 431-438. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201321084.
- [2] 李新新, 刘志胜, 郭娟, 等. 高甲氧基果胶对酸性大豆蛋白体系的稳定机理[J]. 食品科学, 2015, 36(7): 41-44. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201507008.
- [3] 胡志和, 韩宝丽, 贾嘉, 等. 富含海带多糖的乳酸发酵饮料的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 364-368. DOI:10.3969/j.issn.11-5556/TS.2014.01.004.

- [4] CARMONA-MORAN C A, ZAVGORODNY A O, PENMAN A D, et al. Development of gellan gum containing formulations for transdermal drug delivery: component evaluation and controlled drug release using temperature responsive nanogels[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 509(1/2): 465-476. DOI:10.1016/j.ijpharm.2016.05.062.
- [5] POSADOWSKA U, BRZYCHCZY-WLOCH M, DROZDZ A, et al. Injectable hybrid delivery system composed of gellan gum, nanoparticles and gentamicin for the localized treatment of bone infections[J]. Expert Opinion on Drug Delivery, 2016, 13(5): 613-620. DOI:10.1517/17425247.2016.1146673.
- [6] VILELA J A P, DA CUNHA R L. High acyl gellan as an emulsion stabilizer[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 139: 115-124. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.12.045.
- [7] SOTO A M, KOIVISTO J T, PARRAGA J E, et al. Optical projection tomography technique for image texture and mass transport studies in hydrogels based on gellan gum[J]. Langmuir, 2016, 32: 5173-5182. DOI:10.1021/acs.langmuir.6b00554.
- [8] PRAJAPATI V D, JANI G K, ZALA B S, et al. An insight into the emerging exopolysaccharide gellan gum as a novel polymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(2): 670-678. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.01.030.
- [9] ZHANG Ning, XU Jiachao, GAO Xin, et al. Factors affecting water resistance of alginate/gellan blend films on paper cups for hot drinks[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 435-442. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.08.101.
- [10] 张慧曼, 陈从贵, 聂兴龙. 结冷胶与海藻酸钠对低脂猪肉凝胶改性的影响[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 80-83.
- [11] LEE K Y, SHIM J, LEE H G. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2): 251-254. DOI:10.1016/j.carbpol.2003.04.001.
- [12] XIAO Gongnian, ZHU Yinbang, WANG Liuxiong, et al. Production and storage of edible film using gellan gum[J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 8: 756-763. DOI:10.1016/j.proenv.2011.10.115.
- [13] FLORINA D, CLAUDIA Y C, VITOR D A, et al. Optimisation of gellan gum edible coating for ready-to-eat mango (*Mangifera indica* L.) bars[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 84: 43-53. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2015.11.079.
- [14] DAI Lin, LIU Xinxing, TONG Zhen. Critical behavior at sol-gel transition in gellan gum aqueous solutions with KCl and CaCl₂ of different concentrations[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81: 207-212. DOI:10.1016/j.carbpol.2010.02.013.
- [15] GARCIA M C, ALFARO M C, MUNOZ J. Rheology of sheared gels based on low acyl-gellan gum[J]. Food Science and Technology International, 2016, 22(4): 325-332. DOI:10.1177/1082013215599296.
- [16] 孟岳成, 程小华. 结冷胶在果粒酸性乳饮料中的应用研究[J]. 中国乳品工业, 2007, 35(11): 32-34.
- [17] 赵六永, 刘华, 孙远征, 等. 含果粒酸性含乳饮料的稳定性研究[J]. 饮料工业, 2014, 17(1): 5-10.
- [18] KIANI H, MOUSAVI M E, RAZAVI H, et al. Effect of gellan, alone and in combination with high-methoxy pectin, on the structure and stability of doogh, ayogurt-based Iranian drink[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24: 744-754. DOI:10.1016/j.foodhyd.2010.03.016.
- [19] LI Kangang, ZHONG Qixin. Aggregation and gelation properties of preheated whey protein and pectin mixtures at pH 1.0-4.0[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 11-20. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.03.009.
- [20] 郑严, 范大明, 刘小鸣, 等. 酸化处理对真鲷鱼糜凝胶性能的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(19): 12-17. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201519003.

- [21] 于国萍, 安静, 韩宗元. 热处理及葡萄糖酸- δ -内酯对大豆分离蛋白凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 21-25.
- [22] WENG Wuyin, ZHENG Wenxiang. Effect of setting temperature on glucono-delta-lactone-induced gelation of silver carp surimi[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(7): 1528-1534. DOI:10.1002/jsfa.6857.
- [23] MÄKINEN O E, UNIACKE-LOWE T, O'MAHONY J A, et al. Physicochemical and acid gelation properties of commercial UHT-treated plant-based milk substitutes and lactose free bovine milk[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 630-638. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.036.
- [24] GRYGORCZYK A, CORREDIG M. Acid induced gelation of soymilk, comparison between gels prepared with lactic acid bacteria and glucono-delta-lactone[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 1716-1721. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.03.096.
- [25] MAO R, TANG J, SWANSON B G. Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41(4): 331-338. DOI:10.1016/S0144-8617(99)00108-3.
- [26] MAO Runsheng, TANG Juming, SWANSON B G. Water holding capacity and microstructure of gellan gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46: 365-371. DOI:10.1016/S0144-8617(00)00337-4.
- [27] LAU M H, TANG J, PAULSON A T. Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels[J]. Food Research International, 2000, 33: 665-671. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00111-3.
- [28] HORINAKA J, KANI K, HORI Y, et al. Effect of pH on the conformation of gellan chains in aqueous systems[J]. Biophysical Chemistry, 2004, 111: 223-227. DOI:10.1016/j.bpc.2004.06.003.
- [29] VILELA J A P, CAVALLIERI A L F, DA CUNHA R L. The influence of gelation rate on the physical properties/structure of salt-induced gels of soy protein isolate gellan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25: 1710-1718. DOI:10.1016/j.foodhyd.2011.03.012.
- [30] SPOTTI M J, SANTIAGO L G, RUBIOLO A C, et al. Mechanical and microstructural properties of milk whey protein/espina corona gum mixed gels[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 48: 69-74. DOI:10.1016/j.lwt.2012.02.023.