

水合温度、胶用量和氯化钾用量对 kappa-卡拉胶胶液黏度的影响

Effects of hydration temperature, geldosage and potassium chloride dosage on the viscosity of kappa-carrageenan solution

罗昌荣¹ 张 乾¹ 周进杰² 周 伟² 印黔黔¹

LUO Chang-rong¹ ZHANG Qian¹ ZHOU Jin-jie² ZHOU Wei² YIN Qian-qian¹

(1. 上海烟草集团有限责任公司, 上海 200082; 2. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201200)

(1. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China;

2. Shanghai Peony Flavor & Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201200, China)

摘要:目的:实现 kappa-卡拉胶在肉类制品、乳制品、甜点和果冻等食品工业领域以及药用无缝胶囊、烟用爆珠等领域的精准应用。方法:采用数显式黏度计对在不同水合温度、不同卡拉胶用量以及不同氯化钾用量下制备的 kappa-卡拉胶胶液的黏度进行测定。结果:① 水合温度对 kappa-卡拉胶胶液的黏度具有较大的影响。随着水合温度的升高(固定水合时间 1 h), kappa-卡拉胶胶液黏度下降。总体而言, kappa-卡拉胶用量越高, 其黏度下降幅度越大。② kappa-卡拉胶胶液黏度随胶用量的增大而呈指数规律增加。③ 在低 kappa-卡拉胶用量下, 在试验所选用的 KCl 用量范围内, KCl 用量对样品黏度的影响不大, 但在高 kappa-卡拉胶用量下, 随着氯化钾用量的增大, 样品的黏度有所增大。结论:水合温度、胶用量对 kappa-卡拉胶的胶液黏度具有重要影响, 氯化钾用量对黏度的影响相对较小。

关键词:水合温度; kappa-卡拉胶; 水合胶液; 黏度; 氯化钾

Abstract: Objective: To achieve accurate application of kappa-carrageenan as a gelling agent in food industries such as processed meats, dairy, desserts and jellies, as well as seamless capsule in pharmaceuticals and crushable beads in tobaccos. **Methods:** The viscosities of kappa-carrageenan solution prepared at different hydration temperature, different dosages of kappa-carrageenan dosage and potassium chloride were measured by digital viscometer. **Results:** ① The hydration temperature had a great influence on the viscosity of kappa-carrageenan gel solution. With the increasing hydration temperature (fixed hydration time at 1 h), the viscosity of kappa-carrageenan gel solution decreased. Gener-

ally the higher the dosage of kappa-carrageenan, the greater the decrease of viscosity. ② The viscosity of kappa-carrageenan solution increased exponentially with increasing dosage. ③ The presence of KCl had little effect on the viscosity at low dosage of kappa-carrageenan. However, the viscosity of kappa-carrageenan solutions at higher dosages increased with the increasing KCl dosage. **Conclusion:** Hydration temperature and gel dosage had important effects on the viscosity of kappa-carrageenan, while the amount of potassium chloride had relatively little effect on the viscosity.

Keywords: hydration temperature; kappa-carrageenan; hydrated gel solution; viscosity; potassium chloride

卡拉胶又名角叉菜胶、鹿角藻胶, 是从红藻中提取的一种高分子亲水性多糖。理想情况下, 卡拉胶是由 *b*-D-吡喃半乳糖(G)和 3,6-脱水-*a*-D-吡喃半乳糖(AG)残基所组成的线形多糖化合物。根据硫酸酯基的含量及其位置以及 3,6-脱水-*d*-半乳糖(3,6-AG)含量的不同, 产生了 7 种主要类型的卡拉胶: κ -型、 ι -型、 λ -型、 γ -型、 ν -型、 ξ -型、 μ -型。工业主要生产和使用的是前 3 种, 即 kappa-型(硫酸酯基含量为 25%~30%, 3,6-AG 含量为 28%~35%)、Iota-型卡拉胶(硫酸酯基含量为 28%~30%; 3,6-AG 含量为 25%~30%) 和 Lambda-型(硫酸酯基含量为 32%~39%, 3,6-AG 含量为 0%)^[1-3]。kappa-型和 Iota-卡拉胶可以形成凝胶, 而且所形成的凝胶是热可逆性的, Lambda-型卡拉胶无胶凝能力, 一般作为增稠剂使用。

在食品工业中, 当 kappa-卡拉胶被用作胶凝剂时, 它首先需要将 kappa-卡拉胶进行冷水分散、溶胀, 然后加热进行水合, 一般要求使用 70 °C 以上的温度(肉类加工工业: 68~70 °C^[4], 牛奶: 90 °C^[5]) 对其进行水合、溶解, 待

作者简介:罗昌荣(1970—), 男, 上海烟草集团有限责任公司高级工程师, 博士。E-mail: luocr@sh.tobacco.com.cn

收稿日期:2022-02-08 **改回日期:**2022-06-18

其充分水合、溶解后才可以作为胶凝剂使用。Phillips 等^[6-7]认为当 kappa-卡拉胶分散液被加热时,颗粒在温度超过约 40~60 °C 之前不会有大的溶胀或水合。当颗粒水合时,随着溶胀的颗粒提供更大的流动阻力,黏度升高,但进一步加热到 75~80 °C 会导致黏度下降,而且 kappa-卡拉胶的水合和凝胶温度强烈依赖于与卡拉胶结合的盐或单独添加到溶液中的盐。例如,超过 4% 的氯化钠可以阻止肉卤水中卡拉胶的完全水合作用。也就是说,基质体系中金属离子的存在,会影响卡拉胶的水合温度^[8-9]。目前学术界关于 kappa-卡拉胶的水合温度众说纷纭,没有明确的定论。但是 kappa-卡拉胶在不同基质体系(不同 kappa-卡拉胶用量、不同盐浓度)的温度史对其特性有很大影响,而这种影响几乎被完全忽略了,也就是说,kappa-卡拉胶在制备溶胶和凝胶的过程中,因为水合温度对其所制备的溶胶性质的影响很少被评估。鉴于黏度是亲水胶体类大分子物质的凝胶强度、流动性和剪切强度等流变特性的主要决定因素,因此它也是 kappa-卡拉胶理化性质非常重要的一个指标,研究拟对 kappa-卡拉胶在不同基质体系中,水合温度、胶用量和氯化钾用量对其所形成胶液黏度的综合影响进行研究,以期实现 kappa-卡拉胶在各行业领域中的精准应用。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

kappa-卡拉胶 1(S1)、kappa-卡拉胶 2(S2)、kappa-卡拉胶 3(S3)、kappa-卡拉胶 4(S4):水胶强度分别为 100, 318,408,505 g/cm²(1.5%,20 °C),浙江上方生物科技有限公司;

氯化钾:食品级,连云港科信化工有限公司;

蒸馏水:实验室自制。

1.2 设备与仪器

化胶罐:BJ100 型,云南巴菰生物科技有限公司;

数字式黏度计:DV-2H 型,上海精天电子仪器有限公司;

电子秤:IND256x 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

分析天平:XP603S 型,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计 选择了 2.0%,2.5%,3.0%,3.5%,4.0% kappa-卡拉胶用量、氯化钾添加量分别为 4%,8%,12%(相对于 kappa-卡拉胶用量),分别在 70,75,80,85,90 °C 下水合 1 h,研究各影响因素对所形成的溶胶黏度的影响。固定参数:搅拌速度 50 r/min;初始蒸馏水温度(加 kappa-卡拉胶时的水温)50 °C;水合时间 1 h。

1.3.2 kappa-卡拉胶胶液的制备 在搅拌的情况下(50 r/min),将适量的蒸馏水加入到化胶罐中,加热至 50 °C。称取适量的 kappa-卡拉胶粉和 4%,8%,12% 胶

粉用量的氯化钾,混合均匀,在搅拌的情况下,将其加入到化胶罐中进行分散,然后将其分别加热到 70,75,80,85,90 °C,达到所需温度后,继续恒温搅拌 1 h,确保其充分水合,真空脱气,分别形成 2.0%,2.5%,3.0%,3.5%,4.0% 的 kappa-卡拉胶胶液(含有不同用量的氯化钾)。

1.3.3 kappa-卡拉胶胶液黏度测定 将黏度计专用样品杯放入 85 °C 水浴中预热,然后将水合好的 kappa-卡拉胶胶液倒入预热好的样品杯中,并迅速放入黏度计恒温样品台中,安装好 28 号转子并盖好样品杯盖,在转速 100 r/min 条件下测试,待读数稳定后记录对应的黏度值。

2 结果与讨论

当 kappa-卡拉胶分散于冷水中时,水分会在卡拉胶颗粒周围形成一层薄膜,由于有了这层保护膜层的存在,水分子很难穿透,导致其会聚集成团,形成大团块,因此很难在水中分散,这也是许多亲水胶体物质在冷水分散时普遍存在的一种现象。当 kappa-卡拉胶分散液被加热时,颗粒在温度超过约 40~60 °C 之前不会溶胀或水合。通常,kappa-卡拉胶中的 3,6-AG 含量越高,硫酸酯基含量越低,卡拉胶就越不容易水合^[10],因为 3,6-AG 呈现憎水性,而硫酸酯基呈现亲水性。另外,其水合温度强烈依赖于与卡拉胶结合的盐或单独添加到溶液中的盐。但是水合温度和水合时间对所形成溶胶的黏度和最终所形成凝胶的强度具有一定的影响。

2.1 水合温度对 kappa-卡拉胶胶液黏度的影响

从图 1~图 4 可以看出,水合温度对 kappa-卡拉胶溶液的黏度具有较大影响。随着水合温度的升高(固定水合时间 1 h),不论样品用量和 KCl 用量如何,kappa-卡拉胶溶液的黏度均下降。总体而言,对于不同的样品,kappa-卡拉胶用量越高,其黏度下降幅度相对越大;胶用量越低,其黏度下降幅度越小。因此,在制备 kappa-卡拉胶胶液时,选择合适的水合温度非常重要,它会影响到后续的 kappa-卡拉胶胶液的黏度或凝胶强度。

以 kappa-卡拉胶 1 为例,对其胶液黏度(Y)和水合温度曲线(X)以多项式关系进行拟合,发现其拟合情况良好,相关性很高。拟合方程和相关系数如下:

胶用量为 2.0% 时, $Y = 0.032 \ 3X^2 - 5.779 \ 7X + 282.26, R^2 = 0.990 \ 1$;

胶用量为 2.5% 时, $Y = 0.003 \ 7X^2 - 0.956 \ 3X + 83.596, R^2 = 0.996 \ 4$;

胶用量为 3.0% 时, $Y = 0.145 \ 7X^2 - 25.79X + 1 \ 201, R^2 = 0.988 \ 5$;

胶用量为 3.5% 时, $Y = 0.092 \ 3X^2 - 18.072X + 970.88, R^2 = 0.997 \ 6$;

胶用量为 4.0% 时, $Y = 0.342X^2 - 61.606X + 2 \ 933.3, R^2 = 0.997 \ 7$ 。

从图 1~图 4 可知,水合温度会导致水合得到的

kappa-卡拉胶溶胶黏度发生变化,水合温度升高,其水合后得到溶胶黏度下降,导致黏度下降可能有以下 3 个方面的原因:

(1) 根据 Baets 等^[1]的研究,kappa-卡拉胶的黏度是由于其分子链上的硫酸基团的排斥力引起的。硫酸酯基带有负电荷,沿着聚合物链出现,导致聚合物链坚硬而紧绷。此外,它们的亲水性导致水合时 kappa-卡拉胶颗粒

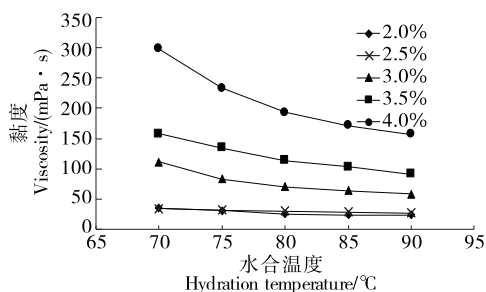


图 1 水合温度对不同用量 kappa-卡拉胶 1 黏度的影响(4% KCl)

Figure 1 Effect of hydration temperature on the viscosities of kappa-carrageenan 1 with different dosages in the presence of 4% KCl

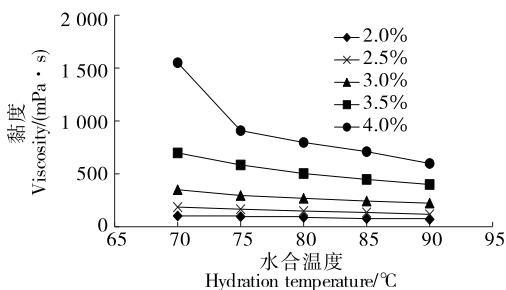


图 2 水合温度对不同用量 kappa-卡拉胶 2 黏度的影响(4% KCl)

Figure 2 Effect of hydration temperature on the viscosities of kappa-carrageenan 2 with different dosages in the presence of 4% KCl

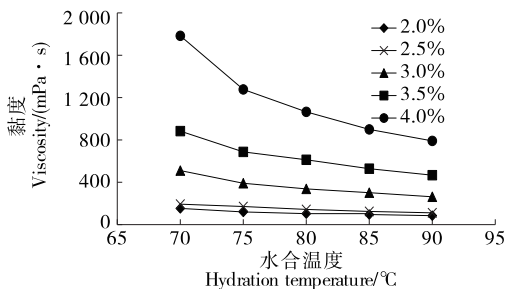


图 3 水合温度对不同用量 kappa-卡拉胶 3 黏度的影响(4% KCl)

Figure 3 Effect of hydration temperature on the viscosities of kappa-carrageenan 3 with different dosages in the presence of 4% KCl

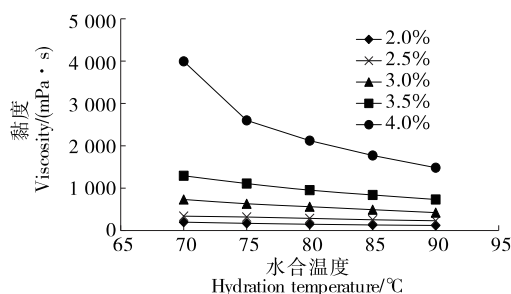


图 4 水合温度对不同用量 kappa-卡拉胶 4 黏度的影响(4% KCl)

Figure 4 Effect of hydration temperature on the viscosities of kappa-carrageenan 4 with different dosages in the presence of 4% KCl

被大量的水所包围,吸附在 kappa-卡拉胶颗粒上的水不能自由运动,这时溶液的黏度高。但是,水合温度的升高会导致水从 kappa-卡拉胶颗粒中析出到胶体溶液中,并导致胶体溶液黏度降低。kappa-卡拉胶在用量低时形成低黏度的溶胶,接近牛顿流体,用量高时形成高黏度的溶胶,则呈非牛顿流体。

(2) 为了让 kappa-卡拉胶充分溶解和水合,水合的时间比较长(水合时间为 1 h)。可能因为水合的时间越长,溶胶中的 K^+ 与硫酸盐基团结合的时间越长,聚合物链的负电性下降,从而使硫酸盐基团之间的静电排斥力下降,导致卡拉胶溶胶黏度降低。

(3) 尽管 kappa-卡拉胶的稳定性很强,但若在高温下长时间受热 kappa-卡拉胶也会水解,导致 kappa-卡拉胶溶液黏度下降。

2.2 kappa-卡拉胶用量对胶液黏度的影响

图 5 是不同的用量 kappa-卡拉胶 4 在水合温度 75 °C, KCl 用量为 8% (相对 kappa-卡拉胶用量) 条件下水合,其黏度随用量的变化曲线。由图 5 可知,在水合温度不变的情况下,溶液黏度随着 kappa-卡拉胶用量的增大而增大,这是线形荷电分子的典型特点,也是高分子间的相互作用随用量升高而增强的表现。它也是在中性

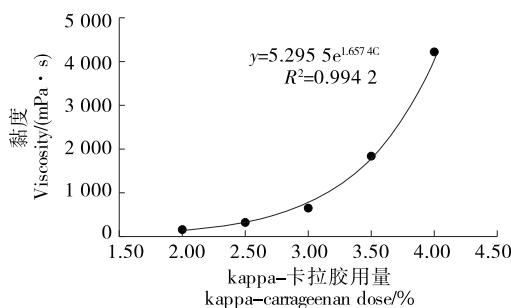


图 5 kappa-卡拉胶黏度随用量水平的变化

Figure 5 Schematic diagram of kappa-carrageenan viscosity behavior with dosage levels

pH 值下,带阴离子(硫酸酯基)的聚合物链强烈地排斥电子所导致的结果。

以图 5 为例,当 kappa-卡拉胶用量由 2.0% 增大到 4.0% 时,溶液黏度从 159.50 mPa·s 升高至 4 220.45 mPa·s。这是因为高分子聚合物在溶液状态下存在分子间缠绕,且 KCl 使 kappa-卡拉胶分子间出现交联作用形成双螺旋结构。随着 kappa-卡拉胶用量的增大,缠绕和交联密度逐渐增加,导致了溶液黏度大幅变化。另外,kappa-卡拉胶用量越大,其分子链上带负电荷的硫酸基团与溶液中相邻的 kappa-卡拉胶分子上的硫酸基团之间的空间距离越近,排斥力也会随之增加。排斥力越大,黏度越大。在水合温度 75 °C,KCl 用量 8% 条件下,4 种不同 kappa-卡拉胶溶液的黏度和用量进行拟合。经拟合,溶液黏度与 kappa-卡拉胶用量呈指数关系,如式(1)所示。

$$\eta = Ae^{bc} \quad (1)$$

式中:

η ——黏度,mPa·s;

C ——kappa-卡拉胶用量,%;

A, b ——拟合指数。

不同品种的 kappa-卡拉胶溶液黏度与用量关系如表 1 所示。可通过比较 b 值大小来判断对应的水合温度及氯化钾用量情况下,kappa-卡拉胶用量对溶液黏度的影响。 b 值越大,用量对黏度影响越大。

2.3 氯化钾用量对 kappa-卡拉胶溶液黏度的影响

kappa-卡拉胶的水合和胶凝依赖于添加到其溶液中的盐类。钾、钙或钠离子的存在会对 kappa-卡拉胶的水合温度产生显著的影响,并进一步影响后续的胶凝温度和重新融化的温度^[12-14]。由图 6~图 9 可知,在相同的水合温度和不同的 kappa-卡拉胶用量下,随着氯化钾用量的增大,胶液黏度略有增大。但这种影响,相对而言,

表 1 kappa-卡拉胶溶液黏度与用量拟合情况

Table 1 Fitting of gel solution viscosity versus kappa-carrageenan dosage

卡拉胶	A	b	R ²
kappa-卡拉胶 1	2.511 3	1.160 0	0.990 5
kappa-卡拉胶 2	9.581 8	1.189 8	0.995 3
kappa-卡拉胶 3	4.467 8	1.537 3	0.983 8
kappa-卡拉胶 4	5.295 5	1.657 4	0.994 2

在 kappa-卡拉胶用量较低时,不太明显,随着 kappa-卡拉胶用量的增加,氯化钾用量对 kappa-卡拉胶胶液黏度的影响更显著一些。

3 结论

(1) 水合温度、kappa-卡拉胶用量以及氯化钾用量对 kappa-卡拉胶胶液黏度都具有重要的影响。随着水合温度的升高,kappa-卡拉胶溶液的黏度下降;随着 kappa-卡拉胶用量的升高,kappa-卡拉胶溶液黏度与其用量呈指数上升关系;在试验范围内,随着 KCl 用量的提高,胶液会

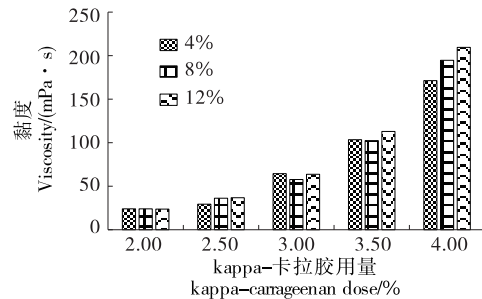


图 6 KCl 用量对 kappa-卡拉胶 1 胶液黏度的影响(85 °C 水合)

Figure 6 Effect of KCl dosage on viscosity of kappa-carrageenan 1 solution hydrated at 85 °C

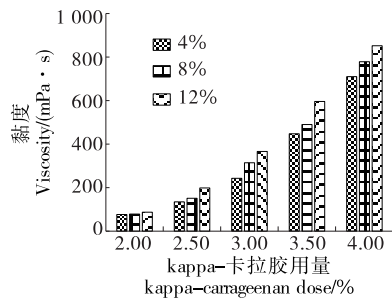


图 7 KCl 用量对 kappa-卡拉胶 2 胶液黏度的影响(85 °C 水合)

Figure 7 Effect of KCl dosage on viscosity of kappa-carrageenan 2 solution hydrated at 85 °C

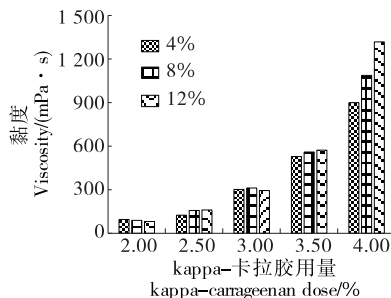


图 8 KCl 用量对 kappa-卡拉胶 3 胶液黏度的影响(85 °C 水合)

Figure 8 Effect of KCl dosage on viscosity of kappa-carrageenan 3 solution hydrated at 85 °C

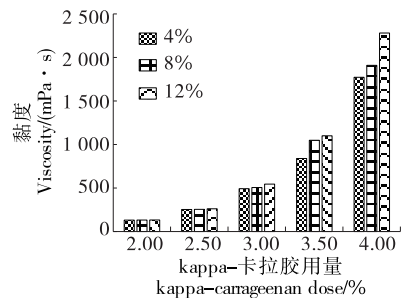


图 9 KCl 用量对 kappa-卡拉胶 4 胶液黏度的影响(85 °C 水合)

Figure 9 Effect of KCl dosage on viscosity of kappa-carrageenan 4 solution hydrated at 85 °C

呈黏度增大的趋势。

(2) kappa-卡拉胶在 70,75,80,85,90 °C 下水合 1 h, 都可以实现其充分水合,但水合温度对 kappa-卡拉胶胶液黏度具有较大的影响,随着水合温度的升高,kappa-卡拉胶溶液的黏度下降。因此,在保证 kappa-卡拉胶充分水合的情况下,可以通过选择较低的水合温度来保持体系较高的黏度。当然也可以根据实际需要,通过较高的水合温度来降低胶液的黏度。

(3) kappa-卡拉胶在水合时,在 85 °C (激活温度)下水合 1 h,kappa-卡拉胶胶液黏度并未呈现特别之处,对凝胶强度是否具有明显的影响有待于以后进一步的研究。后续可以进一步研究在激活温度下,激活时间对 kappa-卡拉胶黏度和凝胶强度的影响,以利于其更好地发挥其功能。

参考文献

- [1] NECAS J, BARTOSIKOVA L. Carrageenan: A review [J]. Veterinarni Medicina, 2013, 58(4): 187-205.
- [2] BARBEYRON T, MICHEL G, POTINP, et al. ι -Carrageenases constitute a novel family of glycoside hydrolases, unrelated to that of κ -carrageenases[J]. Journal of Biological Chemistry, 2000, 275(45): 35 499-35 505.
- [3] ROWE R C, SHESKEY P J, QUINNM E. Handbook of pharmaceutical excipients[M]. London: Pharmaceutical Press, 2009: 323.
- [4] FEINER G. Meat products handbook: Practical science and technology[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006: 84-87.
- [5] WILLIAMS P A, PHILLIPSG O. Gums and stabilisers for the food industry 10 [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000: 211-220.
- [6] PHILLIPS G O, WILLIAMS P A. Handbook of hydrocolloids[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2009: 170-174.
- [7] TANJA W. Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: Fundamentals and applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2015: 13-14.
- [8] IGLAUER S, WU Y F, SHULER P, et al. Dilute iota- and kappa-Carrageenan solutions with high viscosities in high salinity brines[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 75 (3/4): 304-311.
- [9] TYE R J. The hydration of carrageenans in mixed electrolytes[J]. Food Hydrocolloids, 1988, 2(1): 69-82.
- [10] PADERES M, DEEPAK A, PRIETO S F. Natural and synthetic polymers in fabric and home care applications [J]. Physical Sciences Reviews, 2017, 2(9): 1-24.
- [11] BAETS S D, VANDAMME E J, STEINBUCHER A. Biopolymers volume 6, polysaccharides II: Polysaccharides from eukaryotes[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2002: 245-273.
- [12] IMESON A. Food stabilisers, thickeners and gelling agents[M]. Oxford: Wiley-Blackwell, 2009: 81.
- [13] BUI V T N T, NGUYEN B T, NICOLAI T, et al. Mixed iota and kappa carrageenan gels in the presence of both calcium and potassium ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223(1): 115107.
- [14] CHEN Y, LIAO M L, DUNSTAN D E. The rheology of K^+ κ -carrageenan as a weak gel[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50(2): 109-116.

信息窗

中国市场监管总局发布《食品相关产品质量安全监督管理暂行办法》

日前,市场监管总局发布《食品相关产品质量安全监督管理暂行办法》(以下简称《办法》)。

《办法》规定了食品相关产品生产者、销售者的主体责任及生产全过程控制的具体要求,食品相关产品生产者要建立原辅料控制、生产关键环节控制、检验控制以及运输交付控制等制度,销售者要建立食品相关产品进货查验制度。《办法》同时明确了食品相关产品质量安全追溯制度、召回管理制度、标签标识管理制度。

《办法》规定了涵盖事前许可、事中检查、事后惩处的全过程闭环监管体系。食品相关产品生产许可实行

告知承诺审批和全覆盖例行检查;市场监督管理部门要建立完善本行政区域内食品相关产品生产者名录数据库,实施风险分级分类监管;实施食品相关产品质量安全风险监测;明确监督抽查不合格等行政处罚信息依法记入国家企业信用信息公示系统。

《办法》建立了食品相关产品严格的法律责任制度,对食品相关产品法律责任予以明确。目前法律法规尚未规定的,对应增设违反原料禁止性行为、违反管理制度和事故处置等有关情形的处罚。《办法》自 2023 年 3 月 1 日起施行。

(来源: <http://news.foodmate.net>)