

文章编号:1673-1689(2008)01-0038-06

酰胺化桔皮果胶凝胶流变学 性质研究及动力学分析(I)

刘贺^{1,2}, 徐学明^{*1,2}, 过世东²

(1. 食品科学与技术国家重点实验, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:研究了酰胺化桔皮果胶的胶凝性质。通过流变学方法探讨在冷却过程中温度对果胶体系弹性模量的影响,表明在降温的过程中,凝胶体系的弹性模量逐渐增加,但不同体系胶凝温度有差别,钙离子浓度对胶凝温度影响较大。应用橡胶弹性理论对果胶交联链的数量进行估计;然后考察了振荡频率对果胶凝胶弹性模量的影响,果胶凝胶属于典型的粘弹性体。

关键词:果胶; 凝胶; 流变, 弹性模量, 果胶链交联数目

中图分类号:TS 201.7

文献标识码:A

Study of the Dynamics of the Gelation Properties of Low-methoxyl Citrus Pectin through Rheological Analysis(I)

LIU He^{1,2}, XU Xue-ming^{*1,2}, GUO Shi-dong²

(1. The State Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The gelation properties of low-methoxyl citrus pectin through rheological analysis was studied. The effect of temperature on the storage modulus during cooling was first studied. The G' was increasing during cooling in all dispersions but the gelation temperature was different. The calcium ion plays key role on the gel temperature. After that, using the average of G' at holding period and the rubber elasticity theory, the number average molecular weight of chains between cross-links, M_c , was estimated. Then, the effect of frequency on G' immediately measured after cooling and after holding at 0 °C.

Key words: pectin; gel; rheology; storage modulus; structure development rate; activation energy

果胶广泛应用在食品当中。世界每年消耗果胶量大概是 4.5 万吨,市场价值约为 500 亿元。早

在 1825 年 Henri Braconnot 就利用果胶的凝胶性质制备果酱并为工业化所利用,自此以后植物学家

收稿日期:2007-01-22.

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(20436020).

作者简介:刘贺(1979-),男,吉林伊通人,动物营养科学博士研究生。

* 通讯作者:徐学明(1968-),男,江苏苏州人,教授,博士生导师,主要从事食品添加剂方面的研究。Email: xmxu@jiangnan.edu.cn

及食品研究人员就不断深入研究这种大分子。在食品工业中,果胶主要作为胶凝剂广泛应用于果酱、果冻、果汁、糖果及焙烤食品夹心当中,此外也广泛应用在乳饮料、果蔬饮料及乳酪制品中作为稳定剂^[1],果胶的细微结构对于这些应用效果影响非常大^[2],果胶在植物细胞内对其质构也有很大影响^[3-4]。果胶类物质都富含半乳糖醛酸,FAO 及 EU 规定果胶必须含有 65% 以上的半乳糖醛酸。此外,果胶结构中的半乳糖醛酸可以被甲酯化或者酰胺化。酯化度及酰胺化度对于其功能性性质有很大的影响。果胶一般根据其酯化度分为低酯果胶及高酯果胶。

果胶凝胶的形成是通过主链交联形成三维网状结构,水或其他溶剂被包裹在网状结构当中。很多因素影响果胶的胶凝性质,比如温度、果胶类型、酯化度、酰胺化度、pH 值、溶剂以及金属离子。对于高酯果胶来说,缔合区的形成主要依靠甲酯基之间的氢键以及疏水相互作用导致的主链之间的交联,其主要控制因素为糖的浓度及 pH 值。低酯果胶中的自由羧基通过钙离子进行交联而形成缔合区。酯化度对其流变性起关键作用^[2]。Didier 等^[5]研究了钙离子、pH 值对低酯果胶溶液及凝胶的模量的影响。结果显示在钙离子存在的情况下,降低温度可使弹性模量和损耗模量迅速降低然后以进入对数增长阶段。

流变学是研究物质在外力作用下发生形变和流动的科学,它研究剪切应力、剪切速率以及时间三者之间的关系^[6-7]。近年来采用流变学方法研究食品体系组成、内部大分子粘弹性、质构、相互作用方面的文献逐渐增多^[8-12]。作者主要通过流变学的方法研究桔皮果胶浓度及钙离子浓度对果胶凝胶性质的影响,讨论果胶凝胶缔合区形成的影响因素。

1 材料与方 法

1.1 材料

桔皮果胶 SF530:酯化度为 37%;酰胺化度为 14%,Danisco, Copenhagen, Denmark 公司产品;CaB₃B(POB₄B)₂B₂B、蔗糖、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯,购自上海医药集团总公司;葡萄糖酸内酯(GDL)为食品级购自海绿亩食品添加剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

AR1000 流变仪:美国 TA 公司生产;电动搅拌器(JJ-1):金坛荣华仪器制造有限公司生产;数显恒温磁力搅拌器(85-2):金坛市荣华仪器制造有限公

司生产。

1.3 方法

1.3.1 果胶凝胶的制备 质量浓度为 4 g/dL 的果胶贮备液根据试验条件进行稀释。在 80 ℃ 条件下加入需要浓度的 Ca₃(PO₄)₂ 进行磁力搅拌,然后加入葡萄糖酸内酯(GDL,1%),继续加热搅拌 10 min 使钙离子充分溶解形成均匀的溶液。通过 GDL 缓慢溶解降低溶液的 pH 值到大约 3 左右,利用 pH 值的降低来溶解 Ca₃(PO₄)₂ 缓慢释放钙离子,从而避免形成预凝胶^[13],最后将蒸发掉的水分用 80 ℃ 的水进行补充。试验设计如表 1 所示。

表 1 试验设计

Tab. 1 Test design

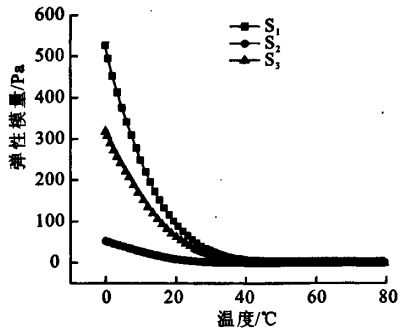
序号	Ca ²⁺ 浓度/(mol/L)	果胶质量分数/%
S ₁	6	2
S ₂	6	0.5
S ₃	6	1
S ₄	12	1
S ₅	12	2
S ₆	12	0.5
S ₇	16	0.5
S ₈	16	1
S ₉	16	2
S ₁₀	30	0.5
S ₁₁	30	1
S ₁₂	30	2

1.3.2 凝胶体系的流变学分析方法 采用 AR-1000 流变仪(TA Instruments)进行流变分析。使用锥板(直径 60 mm;锥度 2 度;狭缝距离为 1 mm)在 0.5% 应变(线性粘弹区内)的应变条件下进行小变形振荡扫描分析弹性模量。于 80 ℃ 加样品于测试台上后,以 2 ℃/min 的速度下降至 0 ℃,频率为 1 Hz,样品表面加硅油进行保护以免水分蒸发。在 0 ℃ 下保持 8 min,然后进行频率扫描,应变为 0.5%,扫描范围 0.1~60 Hz。

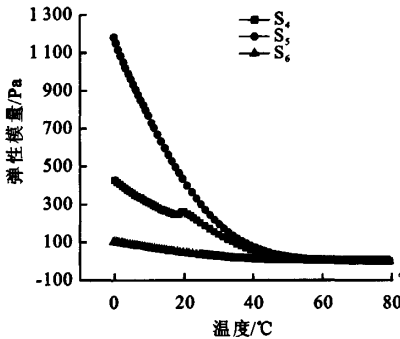
2 结果与讨论

2.1 降温过程中温度对凝胶体系弹性模量的影响

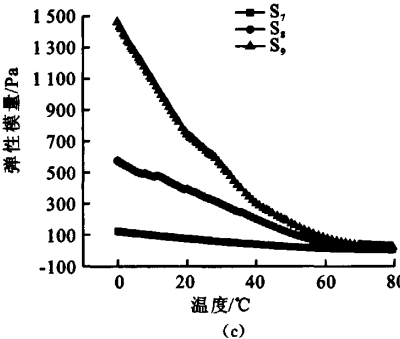
冷却过程中,所有测试样品的弹性模量随着温度的降低而增加(见图 1、图 2),对于绝大部分样品来说,弹性模量始终远远大于损耗模量,而且弹性模量可以更好地反馈凝胶形成的过程,因此作者主要考察分散体系的弹性模量^[14]。



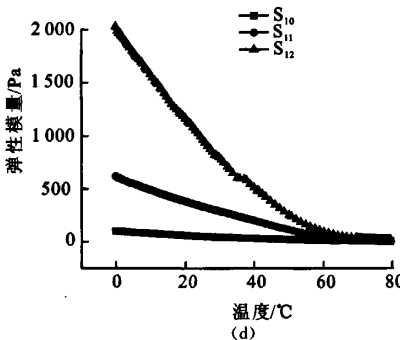
(a)



(b)



(c)

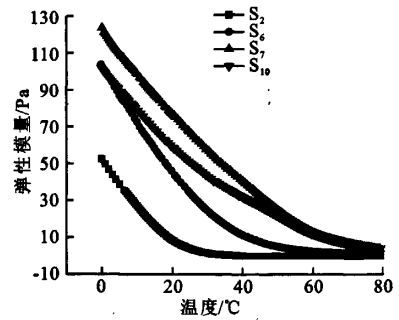


(d)

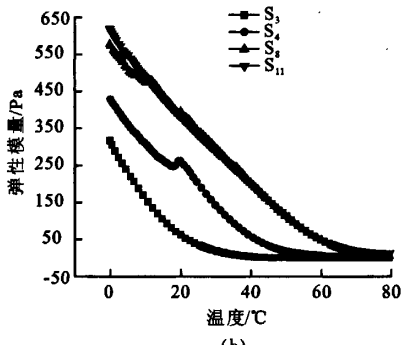
a, b, c, d 分别代表 (6, 12, 16, 和 30) mmol/L 钙离子浓度对不同质量分数果胶弹性模量的影响

图1 温度对果胶弹性模量的影响

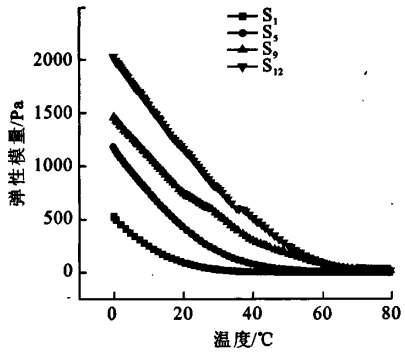
Fig. 1 Effect of temperature on G' of SF530 (A, B, C, and D) pectin dispersions containing different pectin and calcium ion content during cooling from 80–0 °C. All dispersions were tested at 1 Hz and 0.5% strain



(a)



(b)



(c)

a, b, c 分别代表质量分数 (0.5, 1 和 2%) 对不同浓度钙离子果胶弹性模量的影响

图2 温度对果胶弹性模量的影响

Fig. 2 Effect of temperature on G' of SF530 (A, B, and C) pectin dispersions containing different pectin and calcium ion content during cooling from 80–0 °C. All dispersions were tested at 1 Hz and 0.5% strain

从图1中可以看出,相同果胶质量分数,溶液中钙离子浓度越大,弹性模量快速增加的起始温度增加(起始温度可以理解为弹性模量曲线弯曲明显区域)。这说明钙离子浓度显著影响凝胶结构的形成温度,浓度越大,凝胶形成温度越高,但当钙离子浓度达到16 mmol/L时,起始温度基本不再增加。钙离子浓度为6 mmol/L时凝胶形成的起始温度为30 °C左右,钙离子浓度增加到12 mmol/L时,起始

温度增加到 45 ℃ 左右,而当钙离子浓度增加到 16 mmol/L 以上时,起始温度则达到了 60 ℃ 左右。而且高果胶浓度溶液具有较高的弹性模量曲线。在 0 ℃ 时,钙离子浓度为 6 mmol/L,果胶质量分数为 0.5% 时弹性模量仅仅为 50 Pa,为整个试验过程中体系弹性模量最小者,当果胶质量分数为 2%,钙离子浓度为 30 mmol/L 时体系的弹性模量最大为 2 000 Pa 左右。其原因在于,果胶凝胶的形成主要是由果胶链与钙离子间形成交联结构,高浓度的果胶与相应的钙离子形成了更多的缔合区从而使凝胶结构更坚实^[15]。

从图 2 中可以看出,果胶质量分数对凝胶的影响较钙离子浓度的影响要大。当果胶质量分数为 1% 时,添加 16 和 30 mmol/L 钙离子的分散体系的弹性模量随温度变化的曲线基本重合。随着果胶质量分数的增加,各体系弹性模量的曲线差别逐渐增大。说明果胶作为整个体系的主体对于凝胶的形成起关键作用。果胶与钙离子的反应形成凝胶的过程如图 3^[16] 所示。

从以上结果可以看出果胶质量分数对分散体系最终的凝胶强度起决定作用,而钙离子浓度显著影响凝胶形成的速度。关于凝胶形成动力学将在后续论文中介绍。

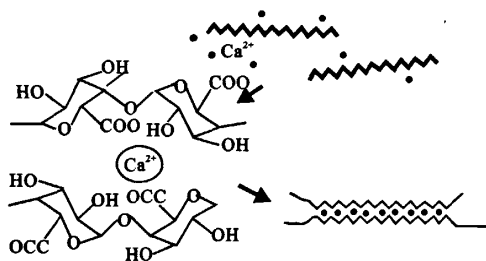


图 3 溶液中果胶与钙离子相互作用形成凝胶的示意图

Fig. 3 Sketch map of the interaction of pectin and calcium ion

2.2 果胶及钙离子对 M_c 的影响

凝胶结构的形成过程可以通过流变学现象进行阐述。通过橡胶弹性理论将弹性模量与凝胶结构进行关联。相关公式如下^[14]:

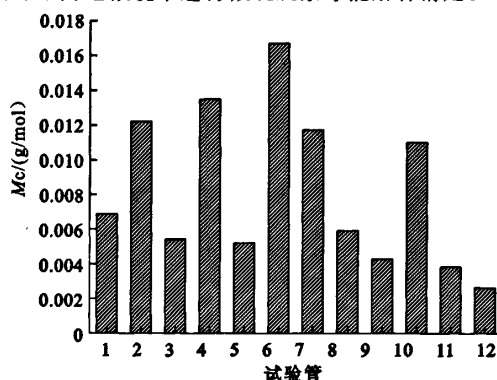
$$G' = \frac{\rho RT}{M_c}$$

式中, ρ 为聚合物在非膨胀阶段的体积质量 (g/cm^3), M_c 为相邻交联区间聚合物链段的数均相对分子质量 (g/mol), R 为气体常数, T 为绝对温度。Fu J T 和 Rao M A^[14] 研究了蔗糖对低酯果胶凝胶过程中流变学性质的影响。作者应用上述相关理

论阐述了蔗糖对于低酯果胶凝胶结构形成的影响。

为了比较不同凝胶体系的 M_c 值,把在 0 ℃ 下保持一段时间内的弹性模量取平均值。应用公式 1,体积分数假定为溶液的密度(约为 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$)。本文 ρ 值取果胶的浓度。 M_c 的下降表明果胶链之间交联的缔合区数目增加而缔合链(弹性活性链)的长度减少。

通过计算获得不同果胶凝胶体系 M_c 值列于图 4 中。从图 4 可以看出,当钙离子浓度一定时(除了钙离子浓度为 6 mmol/L 时), M_c 值随果胶质量分数的升高而降低。说明果胶质量分数大时,果胶链与钙离子之间的交联形成的缔合区比较多,水分被包裹在缔合区内,显示出更加坚实的结构;而缔合链的长度比较小,意味着形成的网络结构更趋于复杂。而当钙离子为 6 mmol/L 时,果胶质量分数较低(0.5%)时凝胶的 M_c 值最大。通过比较相同的果胶质量分数、不同钙离子浓度凝胶体系的 M_c 值,发现当果胶质量分数为 2% 时, M_c 值随钙离子浓度增加而减小,说明形成的凝胶结构更加复杂。这种复杂的三维体系赋予果胶凝胶更高的凝胶强度(见图 1、2)。当果胶质量分数为 1% 和 0.5% 时, M_c 值均随钙离子浓度增加出现一个峰值后减小,峰值出现对应的钙离子浓度均为 12 mmol/L。进一步说明,果胶质量分数与钙离子浓度的配比对果胶凝胶内部结构存在着某种影响,这种影响尚需相关其他技术检测手段如扫描电镜、激光共聚焦扫描电镜或者原子力显微镜来进行微观观察才能解释清楚。



M_c : 聚合物链段的数均相对分子质量 (g/mol)

图 4 不同果胶浓度及钙离子浓度果胶凝胶的 M_c 值

Fig. 4 M_c of SF530 dispersions with different pectin concentration and calcium ion content

2.3 扫描频率对弹性模量的影响

果胶溶液冷却后在 0 ℃ 条件下持续一段时间后进行频率扫描,考察频率对弹性模量的影响。结果如图 5 所示。总体来说,频率对弹性模量的影响

是明显的。在低频区,模量随频率的增加而缓慢增加,显示了典型的粘弹性材料的性质。当频率继续增加,有两种不同的现象,一是当钙离子浓度较低(6 或 12 mmol/L)时,果胶的质量分数较高或较低(0.5%或 1%)时,扫描频率增加到一定程度,其弹性模量陡然下降,而作者研究的流变学振荡剪切实验是在凝胶的线性粘弹区(通过预实验应变扫描确定)进行的,从而说明这些体系果胶与钙离子配比形成的凝胶结构比较松散,在高频的情况下,结构被破坏导致弹性模量的降低。而其他体系则表现出第二种现象即弹性模量随频率的增加继续升高,升高幅度较大的达到约 2 000 Pa(果胶质量分数为 2%,钙离子浓度为 30 mmol/L)。不考虑在高频区凝胶结构破坏这种情况,如图 5 所示,在一定的果胶质量分数下,钙离子浓度越高,弹性模量曲线越高。一定的钙离子浓度下,弹性模量的曲线随果胶质量分数的提高而升高。

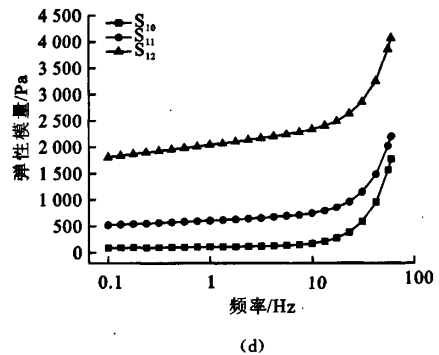
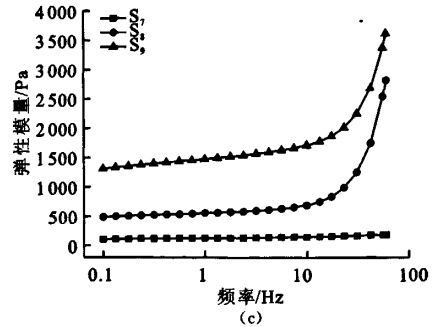
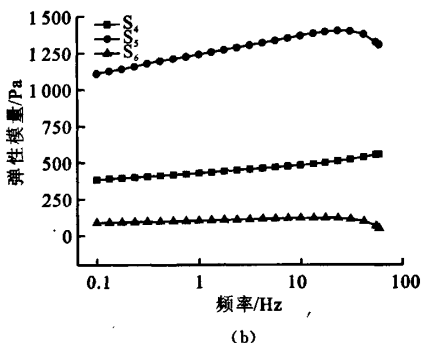
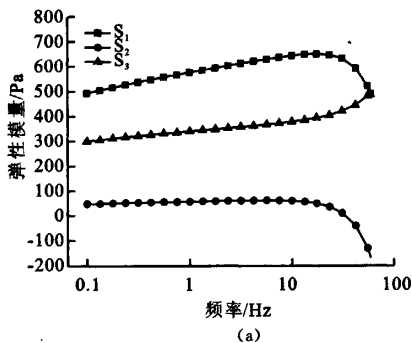


图 5 频率对弹性模量的影响

Fig. 5 Effect of frequency on G' at 0°C of pectin gels containing different pectin and calcium ion content. In separate quadrant the calcium ion content was the same and the pectin content was different

3 结 语

作者通过流变学研究了一种低酯桔皮果胶的凝胶性质。结果表明钙离子浓度对于提高凝胶形成速度起很大作用,而果胶质量分数对最终形成凝胶的强度起决定作用。高质量分数的果胶与相应的钙离子形成了更多的缔合区从而使凝胶结构更坚实。在低钙离子浓度条件下,果胶质量分数对于 M_c 的影响不明显,当钙离子浓度较高时,果胶质量分数越大, M_c 越小,形成的网络结构更趋于复杂。从频率对凝胶体系弹性模量的影响看,果胶凝胶属于典型的粘弹性体,且其凝胶结构的稳定性取决于果胶质量分数与钙离子浓度的配比。关于果胶凝胶形成动力学方面研究将在后续论文中介绍。

参考文献(References):

- [1] 秦蓝, 许时婴. 不同的亲水胶体对胡萝卜混汁储藏稳定性的影响[J]. 无锡轻工大学学报: 食品与生物技术, 2003, 22(3): 21-25.
QIN Lan, XU Shi-ying. The storage stability of cloudy carrot juice[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry: Food Science and Biotechnolog, 2003, 22(3): 21-25. (in Chinese)
- [2] William G T. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006,

(17); 97—104.

- [3] 陈德慰, 王亮, 张慧. 新仓小茄子中酶性质与质构的关系[J]. 无锡轻工大学学报:食品与生物技术, 2002, 21(2): 140—144.
- CHEN De-wei, WANG Liang, ZHANG Min. Study on the relationship between enzymes and texture of eggplant[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry: Food Science and Biotechnolog*, 2002, 21(2): 140—144. (in Chinese)
- [4] 罗昌荣, 麻建国, 许时婴. 破碎温度对番茄浆流变性质与果胶分子结构的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(4): 363—368.
- LUO Chang-rong, MA Jian-guo, XU Shi-yin. Effect of breaking temperature on the rheological properties and pectin molecular structure of tomato pulp[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2001, 20(4): 363—368.
- [5] Didier L. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003(17): 237—244.
- [6] 胡飞, 孟繁世. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报:食品与生物技术, 2004, 23(3): 27—29.
- HU Fei, MENG Fan-shi. Rheological properties of starch octenyl succinate anhydride[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry: Food Science and Biotechnolog*, 2004, 23(3): 27—29. (in Chinese)
- [7] 胡飞, 辛烯基琥珀酸淀粉酯的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报:食品与生物技术, 2004, 23(4): 28—32.
- HU Fei, MENG Fan-shi. Rheological properties of starch octenyl succinate anhydride[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry: Food Science and Biotechnolog*, 2004, 23(4): 28—32. (in Chinese)
- [8] 王海鸥. 面包酵母中谷胱甘肽对面团流变性质的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 1999, 18(3): 29—32.
- WANG Hai-ou. The effect of glutathione in baker's yeasts on rheological properties of dough[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 1999, 18(3): 29—32. (in Chinese)
- [9] 吉宏武, 浦萍萍, 丁霄霖. 百合淀粉凝胶回生过程中的流变学特性[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(4): 373—376.
- JI Hong-wu, PU Ping-ping, Ding Xiao-lin. Rheological properties of retrogradation starch gel from the bulbs of *Lilium brownii* var. *colchesteri*[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2001, 20(4): 373—376.
- [10] 李玥, 钟芳, 麻建国. 大豆蛋白组分 7S 和 11S 的凝胶特性[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(6): 19—24.
- LI Yue, ZHONG Fang, MA Jian-guo. Gelation properties of 7S and 11S of soybean protein[J]. *Journal of Food Science and Biotechnolog*, 2005, 24(6): 19—24. (in Chinese)
- [11] 袁博, 许时婴, 冯忆梅. 稳定剂和乳化剂对低脂冰淇淋品质的影响[J]. 无锡轻工大学学报:食品与生物技术, 2003, 22(2): 79—82.
- YUAN Bo, XU Shi-Ying, FENG Yi-Mei. Influence of stabilizer and emulsifier on quality of low fat ice cream[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry: Food Science and Biotechnolog*, 2003, 22(2): 79—82. (in Chinese)
- [12] 申瑞玲, 姚惠源. 裸燕麦麸β葡聚糖的流变学特性及凝胶形成[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(1): 41—44.
- SHEN Rui-ling, YAO Hui-yuan. Rheological studies and gel formation of naked Oatβ-Glucan[J]. *Journal of Food Science and Biotechnolog*, 2005, 24(1): 41—44.
- [13] 徐伟. 低甲氧基果胶的胶凝机理及防止预凝胶形成的措施[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(3): 90—93.
- XU Wei. The Gelatinization mechanism of LM pectin and the measures for preventing pregel formation[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2004, 30(3): 90—93.
- [14] Fu J T, Rao M A. Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels; the effect of sucrose[J]. *Food Hydrocolloids*, 2001, (15): 93—100.
- [15] Grant G T. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model[J]. *FEBS Letters*, 1973, (32): 195—198.
- [16] 黄龙. 果胶理化特性研究的最新进展及其对产品功能的影响[J]. 中国食品学报, 2005, 454—461.
- HUANG Long. Frontier of study on physico chemical properties of pectin create new functionalities[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2005(supplement): 454—461. (in Chinese)

(责任编辑:杨萌)