

文章编号:1673-1689(2008)02-0019-06

酰胺化桔皮果胶凝胶流变学性质研究 及动力学分析(Ⅱ)

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室, 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: 通过流变学方法对酰胺化桔皮果胶的凝胶过程进行动力学分析。探讨不同凝胶体系的凝胶形成速率的影响因素; 后采用程序降温动力学模型对果胶溶液在冷却过程中弹性模量的变化进行动力学分析, 得到了代表两个凝胶过程的不同温度范围, 不同的范围内其凝胶活化能有很大差别。

关键词: 果胶; 凝胶; 流变; 弹性模量; 凝胶形成速度; 活化能

中图分类号: TS 201.7

文献标识码: A

Study on the Dynamics of the Gelation Properties of Low-Methoxyl Citrus Pectin through Rheological Analysis(Ⅱ)

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

(1. State Key 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 dynamics of the gelation properties of low-methoxyl citrus pectin through rheological analysis was studied. The structure development rate (SDR) during cooling was calculated with the pectin dispersions. Then a non-isothermal kinetic model described G' values during gelation induced by cooling dispersions was analyzed. Two different gelation regimes, corresponding to two different temperature ranges, were observed. The results indicated that only when pectin chain was abundant, the difference of the structure of the pectin might affect the energy barrier in developing the pectin network.

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

果胶是线性柔性的高分子电解质, 由部分酯化 的半乳糖醛酸单体构成^[1]。果胶类物质都富含半

收稿日期: 2007-03-27.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 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

乳糖醛酸,FAO 及 EU 规定果胶必须含有质量分数 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质有很大的影响。根据其酯化度可以分成高酯和低酯果胶。

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^[6],果胶的细微结构对于这些应用效果影响非常大^[3],果胶在植物细胞内对其质构也有很大影响^[4-5]。

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。从表观状态来看,果胶凝胶是介于液态和果胶沉淀之间的一种状态。其胶体体系在很多领域中都受到关注^[6],如物理学、化学、生物学、食品等等。商业化的低酯果胶 DE 值一般介于 30%~50% 之间,低酯果胶在合适的阳离子存在的情况下可以凝胶,不需要糖或者酸,果胶链中的自由羧基通过钙离子进行交联而形成缔合区。

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、溶剂以及金属离子。酯化度对其流变性起关键作用^[3]。Didier 等^[7]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,降低温度弹性模量和损耗模量迅速降低然后进入对数增长阶段。

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^[8-14]。

作者在前文的研究基础上,主要讨论了果胶质量分数及钙离子浓度对桔皮果胶凝胶凝胶结构形成的动力学特征及对动力学参数的影响。

1 试验材料、仪器与方法

1.1 材料

桔皮果胶 SF530:酯化度 37%;酰胺化度 14%;Danisco 产品,CaB_{3B}(POB_{4B})B_{2B}、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,购自海绿宙食品添加剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

AR1000 型流变仪:美国 TA 公司产品;电动搅拌器(JJ-1 型):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 型):金坛荣华仪器制造有

限公司生产。

1.3 方法

1.3.1 果胶凝胶的制备 质量分数为 4% 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,继续加热搅拌 10 min 以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 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^[15],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 Concentration of pectin and calcium ion in the gel

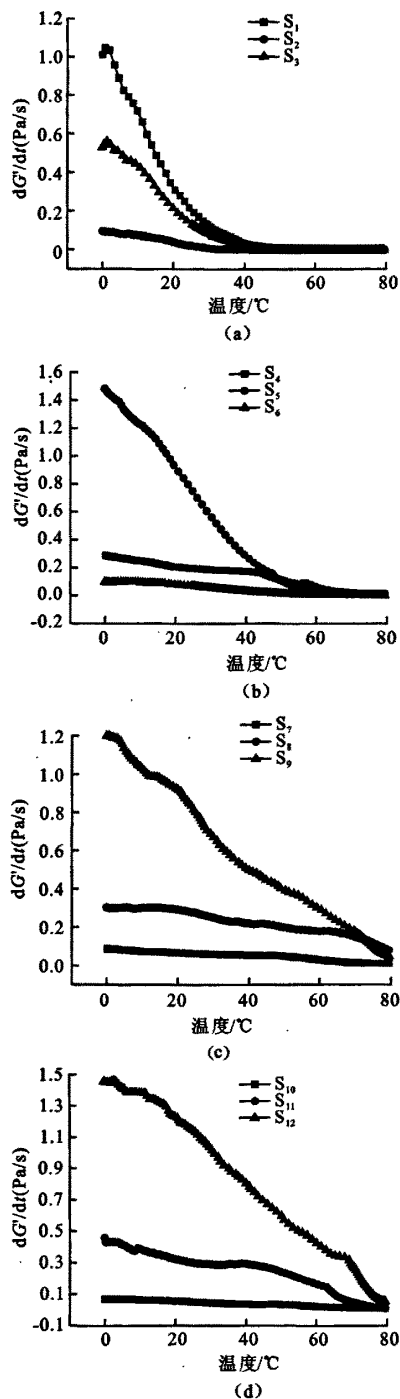
No	C _{Ca²⁺} 浓度/(mmol/L)	C _p 质量分数/%
1	6	2
2	6	0.5
3	6	1
4	12	1
5	12	2
6	12	2
7	16	0.5
8	16	1
9	16	2
10	30	0.5
11	30	1
12	30	2

1.3.2 凝胶体系的流变学分析方法 采用 AR-1000 型流变仪(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。

2 结果与讨论

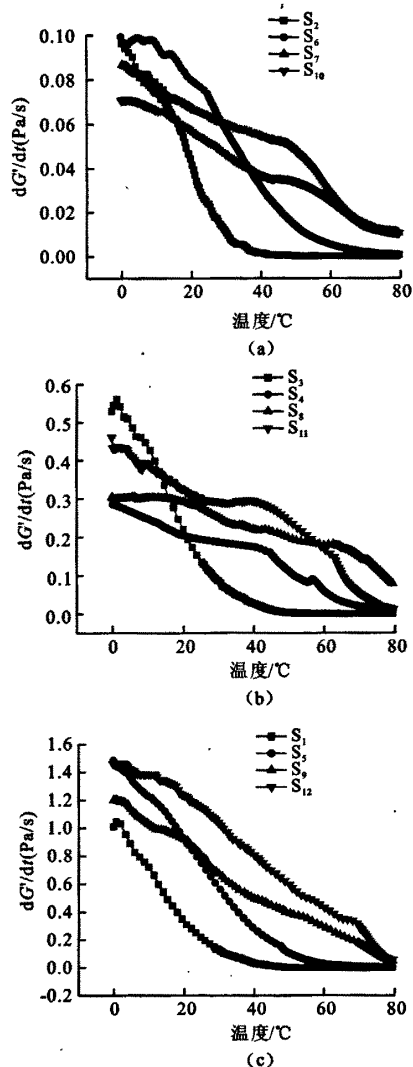
2.1 凝胶形成速度值 (SDR)

凝胶形成的速度通过(d G'/dt)对温度的曲线来进行描述,见图 1、图 2。有学者研究认为,这种方式对于明胶凝胶形成的研究有其不确定性^[16]。但是,这种阐述方式对于描述和理解果胶凝胶是比较有意义的^[17]。图 1 和图 2 表明,对于所有凝胶来说,SDR 都随着温度的降低而增加。另外,在相同钙离子浓度下,在凝胶开始形成以后,果胶质量分数越大,SDR 值的曲线越高。当温度下降到 0 ℃ 时,将各体系 SDR 值进行比较,果胶质量分数及钙



(a)、(b)、(c)、(d) 分别代表 6、12、16、30 mmol/L 钙离子浓度对不同浓度果胶凝胶形成速率的影响

图 1 降温过程中果胶凝胶形成速率的变化
Fig. 1 Structure development rates (SDR) during cooling 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) 分别代表 0.5%、1%、2% 果胶质量分数对不同浓度钙离子果胶凝胶形成速率的影响

图 2 降温过程中果胶凝胶形成速率的变化
Fig. 2 Structure development rates (SDR) during cooling 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

离子浓度都最低时,其 SDR 值(0.1 左右)也最低,与弹性模量的情况相同。而 SDR 值(约 1.5)最高者为体系当中的果胶质量分数为 2%、钙离子浓度为 12 mmol/L 或 30 mmol/L 时。可以看出,果胶形成速度快的体系未必获得更高的凝胶强度。同时也说明在某个温度点的凝胶形成速度不能代表在整个温度下降过程中整体凝胶形成的速度,可能在较低温度时,高浓度的钙离子与果胶反应已经比

较迅速而消耗反应物比较大,导致后来的反应速度下降。但是在相同果胶质量分数下,提高钙离子浓度并没有 SDR 值固定的变化趋势(图 2)。当钙离子浓度为 6 mmol/L 时,高温下 SDR 值低于含有较高钙离子浓度的体系,但是随着温度的降低,当温度到 40 ℃ 左右时,SDR 值突然升高。这种现象非常有趣,但其机理还有待于进一步研究,可能的原因是当钙离子的浓度低于一个固定值后,凝胶形成的速度对于温度更加敏感。

2.2 变温下凝胶形成动力学研究

Swartzel 与其同事们^[18]提出了关于时间温度以及浓度方面的模型,此模型综合了经典的速率方程式、阿累尼乌斯方程式以及时间温度关系的模型。模型如公式 1:

$$\ln(\frac{1}{G^n} \frac{dG'}{dt}) = \ln k_0 - (\frac{E_a}{RT}) \quad (1)$$

G' 代表弹性模量 (Pa), n 是反应级数, t 是时间 (s), k_0 阿累尼乌斯频率因子, E_a 是活化能 (J/mol), R 是气体常数 (8.314 J/mol · K), T 是绝对温度 (K)。取凝胶阶段的 n 值为 $2^{[17,19]}$, 利用式 (1) 来计算相关参数,以 $\ln(\frac{1}{G^2} \frac{dG'}{dt})$ vs $\frac{1}{T}$ 作图后取斜率得到活化能 E_a 。凝胶过程根据两个不同的温度区域而分解为两个阶段的反应(图 3)。其他样品以同样的处理方法得到类似于图 3 的结果。 k_0 和 E_a 值通过计算列为表 2。温度区域因为不同的反应体系而有所不同(表 2)。从表 2 可以看出,两个温度区域的划分点与前文中研究凝胶形成初始温度相关并具有类似性,如钙离子浓度为 6 mmol/L 和 12 mmol/L 时温度划分点为 40 ℃ 左右,钙离子浓度增加到 16 mmol/L 时,划分点温度达到 50 ℃ 左右,而当钙离子浓度增加到 30 mmol/L 以上时,起始温度则达到了 60 ℃ 左右。与前文通过弹性模量曲线进行分析得到的凝胶起始温度稍有不同,原因可能在

于应用变温动力学研究时采用相关曲线拟合及数学分析可能导致一些运算结果方面的差异,但对于凝胶过程相关现象的推断不会有影响。

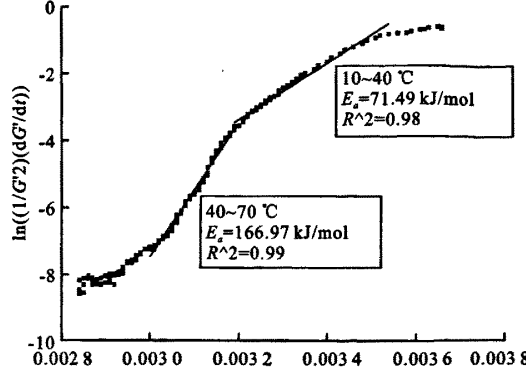


图 3 果胶弹性模量随温度变化的阿累尼乌斯型典型曲线(假定凝胶形成过程是二级反应)

Fig. 3 Arrhenius-type plot for the change in the storage modulus (G') during cooling of pectin dispersion, assuming second-order kinetics and a two-step process

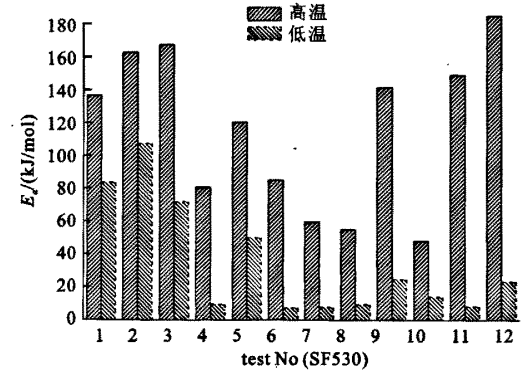


图 4 在高温和低温两个阶段果胶的活化能
Fig. 4 Activation energy of SF530 dispersions with different pectin concentration and calcium ion content in the higher and lower temperature ranges

表 2 SF530 凝胶在冷却过程中的动力学参数
Tab. 2 Kinetic parameters for SF530 pectin + Ca²⁺ gels during cooling from 80~0 ℃ (Assuming n=2)

Sample	温度范围/℃		活化能/(kJ/mol)		阿累尼乌斯频率因子/(pa · s)		相关系数 R ²	
	高	低	高	低	高	低	高	低
1	45~68	10~45	136.70	83.61	3.74E-25	4.07E-16	0.96	0.97
2	34~50	18~34	162.60	107.35	1.03E-30	3.13E-21	0.98	0.98
3	40~70	10~40	166.97	71.49	3.70E-30	3.69E-14	0.99	0.98
4	40~80	0~40	80.34	9.41	1.21E-14	4.47E-03	0.98	0.99
5	42~65	17~42	120.06	49.64	4.09E-21	1.46E-09	0.99	0.98

续表2

Sample	温度 范围/℃		活化能/ (kJ/mol)		阿累尼乌斯 频率因子/(pa·s)		相关系数 R^2	
	高	低	高	低	高	低	高	低
6	36~80	0~20	84.68	7.33	2.59E-16	4.06E-03	0.99	0.81
7	48~72	9~48	59.37	7.85	1.36E-11	2.68E-03	0.98	1.00
8	65~80	14~56	54.66	9.52	6.93E-10	5.75E-03	0.94	0.99
9	66~80	19~54	141.09	24.73	5.99E-23	3.72E-05	0.97	0.98
10	54~78	11~42	47.69	14.09	7.97E-10	1.72E-04	0.99	0.99
11	63~80	0~40	148.63	8.43	1.19E-24	1.05E-02	0.99	0.93
12	65~80	19~61	184.47	23.37	2.45E-29	9.42E-05	0.98	0.98

从表2中可以看出,在高温范围内活化能比较高,反映出凝胶网络形成需要跨越的能量壁垒越大。相反地,当温度较低时,活化能较低,说明此时凝胶形成较容易,凝胶形成速度加快。总体上在高温区间,中等钙离子浓度情况下的活化能比较低。当钙离子浓度为6 mmol/L时,果胶质量分数对活化能影响不大,高温区活化能为140~170 kJ/mol,低温区活化能为80~110。而当体系钙离子浓度大于6 mmol/L时,果胶质量分数为2%时,无论高温区还是低温区,其活化能都较其他两种果胶质量分数的活化能大得多,当钙离子浓度为16 mmol/L时,这种差别最大,达到80 kJ/mol。其原因为果胶凝胶的形成是源于果胶链与钙离子之间的交联作用。果胶质量分数的提高,当钙离子浓度较高时,促进反应,需要消耗更多的能量才能使凝胶形成。而当钙离子浓度较低时,果胶浓度提高导致果胶没

有全部消耗掉。通过对比当果胶质量分数确定后钙离子浓度变化的几种体系的活化能后,可以对此推断,进一步提供实际支持。

3 结 语

作者讨论了果胶质量分数及钙离子浓度对桔皮果胶体系凝胶速度的影响,以及对凝胶结构形成的动力学特征及对动力学参数的影响。结果表明,钙离子浓度对于提高凝胶形成速度起很大作用。凝胶活化能的影响条件比较复杂,在凝胶形成前后有两个温度区域供分析。高温区间活化能普遍比低温区的高,果胶体系凝胶需要克服更高的能量壁垒。通过比较,表明只有在果胶链比较丰富的前提下,果胶质量分数才会对凝胶形成的能量壁垒产生显著的影响。

参考文献(References):

- [1] Kar F, Arslan N. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, -ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40(4): 285-291.
- [2] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2003, 22(3): 21-25. (in Chinese)
- [3] William G T. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006(17): 97-104.
- [4] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2002, 21(2): 140-144. (in Chinese)
- [5] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2001, 20(4):

- 363—368. (in Chinese)
- [6] Ikeda S, Foegeding E A, Hagiwara T. Rheological study on the fractal nature of the protein gel structure[J]. *Food Hydrocolloids*, 1999(15): 8584—8589.
- [7] Didier L. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003(17): 237—244.
- [8] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2004, 23(3): 27—29. (in Chinese)
- [9] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2004, 23(4): 28—32. (in Chinese)
- [10] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 1999, 18(3): 29—32. (in Chinese)
- [11] 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(食品与生物技术学报), 2001, 20(4): 373—376.
JI Hong-wu, PU Ping-ping, Ding Xiao-lin. Rheological properties of retrogradation starch gel from the bulbs of liliun brownii var. colchesteri[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2001, 20(4): 373—376. (in Chinese)
- [12] 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 Biotechnology*, 2005, 24(6): 19—24. (in Chinese)
- [13] 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(食品与生物技术学报), 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(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2003, 22(2): 79—82. (in Chinese)
- [14] 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.
HEN Rui-ling, YAO Hui-yuan. Rheological studies and gel formation of naked Oat β -Glucan[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2005, 24(1): 41—44. (in Chinese)
- [15] 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. (in Chinese)
- [16] Ross-Murphy S B. Incipient behaviour of gelatin gels[J]. *Rheologica Acta*, 1991(30): 401—411.
- [17] 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.
- [18] Rhim J W. Determination of kinetic parameters using linear increasing temperature. [J] *J Food Sci*, 1989(54): 446—450.
- [19] Lopes da Silva J A L, Gonc $\ddot{E}$, Alves M P, et al. Kinetics and thermal behaviour of the structure formation process in HMP/ sucrose gelation[J]. *Int J Biol Macromol*, 1995(17): 25—32.

(责任编辑: 杨 萌)