

低酯果胶凝胶质构特性的研究

Research on texture properties of low-methoxyl pectin gel

胡文玥¹ 单 杨² 李高阳³ 付复华³ 李绮丽³

HU Wen-yue¹ SHAN Yang² LI Gao-yang³ FU Fu-hua³ LI Qi-li³

(1. 湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南省农业科学院, 湖南 长沙 410125;
3. 湖南省农产品加工研究所, 湖南 长沙 410125)

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;
2. Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China;
3. Hunan Agricultural Product Processing Institute, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:以普通低酯果胶和酰胺化低酯果胶为研究对象,凝胶硬度和弹性为衡量指标,探讨果胶浓度、蔗糖浓度、钙离子浓度、pH 值对果胶凝胶质构特性的影响,由单因素试验可以得出,酰胺化低酯果胶比普通低酯果胶的凝胶性能更好。通过正交试验,进一步得出酰胺化低酯果胶的最佳凝胶条件为:果胶浓度 1.3 g/100 mL,蔗糖浓度 20 g/100 mL,钙离子浓度 35 mg/g, pH 3.6,在该条件下,酰胺化低酯果胶凝胶的硬度为 47.06 g,弹性为 3.81 mm。

关键词:低酯果胶;酰胺化低酯果胶;凝胶;硬度;弹性

Abstract: Taking low-methoxyl pectin and low-methoxyl amidated pectin as research objects, hardness and springiness as measurement index, this study aimed to investigate the effects of pectin concentration, sucrose concentration, calcium concentration and pH value on the texture properties of pectin gel. Through single factor experiment, it could be concluded that the texture properties of low-methoxyl amidated pectin gel was better than the ordinary low-methoxyl pectin. The orthogonal test showed that the optimum condition for low-methoxyl amidated pectin gel were as follows: concentration of pectin was 1.3 g/100 mL, concentration of sucrose was 20 g/100 mL, concentration of calcium was 35 mg/g and pH value was 3.6, the hardness and springiness of the low-methoxyl amidated pectin gel were 47.06 g and 3.81 mm, respectively.

Keywords: low-methoxyl pectin; low-methoxyl amidated pectin; gel; hardness; springiness

果胶(pectin)是一种天然植物的产物,主要存在于植物细胞壁中,可以从柑橘、苹果、甜菜和向日葵托盘等原材料中

提取。果胶是平均相对分子质量为 50 000~150 000 的高分子多糖,由 D-半乳糖醛酸残基经 $\alpha(1\rightarrow4)$ 键连接聚合而成^[1]。高酯果胶(high-methoxyl pectin, HMP)是指酯化度(degree of esterification, DE)大于 50% 的果胶,反之称为低酯果胶(low-methoxyl pectin, LMP),低酯果胶中又包括普通低酯果胶和酰胺化低酯果胶(low-methoxyl amidated pectin, LMAP)。以 HMP 为原料经酸法、碱法、酶法等方法脱脂化处理后,可获得 LMP。在碱性条件下用氨-醇溶液处理 HMP,使部分甲氧基转变为酰胺基,得到 LMAP^[2],其有较强的热可逆性,并且在高 pH 值或高浓度钙离子存在条件下仍能形成凝胶。

果胶作为胶凝剂、增稠剂和稳定剂,广泛应用于食品中。由于 HMP 与 LMP 的胶凝机理不同,在实际生产中,根据使用条件,选用不同类型的果胶。HMP 的使用条件是 pH 2.0~3.8,可溶性固形物含量>55%,主要应用于蜜饯、软糖等高糖制品中^[3]。LMP 的使用需在钙离子存在的条件下, pH 2.6~6.8,可溶性固形物含量>10%,主要应用于低糖制品、低固型物果酱(悬浮物<55%)、果肉酸奶或咸味制品(如酱汁和卤汁)^[4]。与 LMP 相比, LMAP 形成凝胶的范围具有更好的热可逆性,经加热后再冷却,仍可以形成凝胶,该性质与 HMP 有显著区别,在食品应用中有更多优势^[5]。

目前对果胶凝胶质构的研究中,多数以 HMP 或 LMP 为单一的原材料测定,对 LMAP 的研究较少。汪海波等^[6-7]分析了影响柑橘低酯果胶凝胶质构特性的因素,梁瑞红等^[8]从浓度、pH 值、糖、金属离子等方面研究了蒺藜籽果胶凝胶特性。但针对 LMP 与 LMAP 凝胶特性的对比研究未见报道。本研究拟以 LMP 和 LMAP 为对比原料,通过单因素试验对影响凝胶质构特性的几种因素进行探讨,分析 LMP 与 LMAP 的凝胶质构特性区别,并采用正交试验进一步确定出 LMAP 的最佳凝胶条件,旨在低酯类果胶在食品中的应用提供试验依据。

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(编号:2012BAD31B02)

作者简介:胡文玥,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:单杨(1963—),男,湖南省农业科学院研究员,博士。

E-mail: sy6302@sohu.com

收稿日期:2015-12-02

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低酯果胶, 酰胺化低酯果胶: 食用级, 从柑橘中提取, 烟台安德利果胶有限公司;

蔗糖: 食品级, 市售;

无水氯化钙: 食用级, 浙江大成钙业有限公司;

柠檬酸、磷酸氢二钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

质构仪: CT3 型, 美国 Brookfield 公司;

控温磁力搅拌器: HJ-6A 型, 金坛市医疗仪器厂;

数显恒温水浴锅: HH-6 型, 金坛科析仪器有限公司;

pH 计: PHS-3C 型, 上海雷磁仪器厂;

电子天平: BSA124S 型, 赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 LMP 和 LMAP 凝胶溶液的配制方法 准确称取一定质量的 LMP 和 LMAP, 分别溶于 50 mL 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液中, 在 80 ℃ 条件下用磁力搅拌器搅拌溶解。另用 50 mL 缓冲溶液溶解适量的氯化钙和蔗糖, 并水浴加热至 80 ℃, 将其缓慢倒入果胶溶液中, 继续恒温搅拌, 最后将蒸发掉的水分用 80 ℃ 的水补充至 100 mL。趁热倒入 10 mL 小烧杯中, 5 ℃ 冷藏 24 h, 待测。

1.3.2 单因素试验 选取果胶浓度、蔗糖浓度、钙离子浓度和 pH 值作为影响果胶凝胶质构性能的主要考察因素, 通过单因素试验筛选出具有较优质构特性的一种果胶, 每组试验重复 3 次。

(1) 果胶浓度对凝胶质构性能的影响: 准确称取 0.7, 1.0, 1.3, 1.6, 1.9 g LMP 和 LMAP, 按 1.3.1 的方法配制果胶浓度为 0.7, 1.0, 1.3, 1.6, 1.9 g/100 mL, 蔗糖浓度为 20 g/100 mL, 钙离子浓度为 45 mg/g (钙离子/果胶), 溶液 pH 值为 4.0 的 LMP 和 LMAP 凝胶溶液, 测定不同果胶浓度对凝胶硬度和弹性的影响。

(2) 蔗糖浓度对凝胶质构性能的影响: 准确称取 1.0 g LMP 和 1.0 g LMAP, 选取蔗糖浓度为 5, 10, 20, 30, 40 g/100 mL, 钙离子浓度为 45 mg/g, 溶液 pH 值为 4.0, 按 1.3.1 的方法制备果胶浓度为 1.0 g/100 mL 的 LMP 和 LMAP 凝胶溶液, 测定不同蔗糖浓度对凝胶硬度和弹性的影响。

(3) 钙离子浓度对凝胶质构性能的影响: 准确称取 1.0 g LMP 和 1.0 g LMAP, 以无水氯化钙为钙离子添加剂, 调节溶液中钙离子(mg)/果胶(g)值为 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 蔗糖浓度为 20 g/100 mL, 溶液 pH 为 4.0, 按照 1.3.1 的方法制备果胶浓度 1.0 g/100 mL 的 LMP 和 LMAP 凝胶溶液, 测定不同钙离子浓度对凝胶硬度和弹性的影响。

(4) pH 值对凝胶质构性能的影响: 准确称取 1.0 g LMP 和 1.0 g LMAP, 蔗糖浓度为 20 g/100 mL, 钙离子浓度为 45 mg/g, 调节溶液 pH 为 2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.6, 5.2, 6.0, 按照 1.3.1 的方法制备果胶浓度为 1.0 g/100 mL 的 LMP 和 LMAP 凝胶溶液, 测定不同 pH 值对凝胶硬度和弹

性的影响。

1.3.3 正交试验设计 根据单因素的试验结果, 以硬度和弹性为评价指标, 采用 $L_9(3^4)$ 正交设计对果胶的凝胶形成条件进行优化。

1.3.4 凝胶硬度和弹力的测定 选用 TA5 探头, 探头直径 12.7 mm, 长度 35 mm。测试条件: TPA 测试类型, 触发值为 4.5 g, 目标值 4 mm, 下压速度 1 mm/s, 返回速度 1 mm/s, 循环次数 2, 数据频率 10 点/s。使用与质构仪配套的 Texture-Pro CT 软件进行数据采集, 在生成的数据报告中, 读取硬度和弹性值。每个样品平行测定 3 次, 取其平均值, 并进行分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果

2.1.1 果胶质量浓度对凝胶性能的影响 当果胶浓度小于 0.7 g/100 mL 时, 不能形成凝胶, 主要是由于当钙离子浓度为固定值时, 钙离子与低浓度的果胶交换不完全, 致使形成凝胶的硬度较差, 弹性较弱。由图 1、2 可知, 果胶质量浓度对硬度和弹性有明显影响, 在同一反应条件下, LMAP 更易形成凝胶网络结构, 硬度比 LMP 高。在果胶浓度为 0.7 ~ 1.6 g/100 mL 时, 凝胶硬度和弹性随着果胶浓度的增大而增大, 主要由于当钙离子浓度一定时, 果胶浓度升高, 分子间作用力增强, 凝胶的硬度增大, 弹性变好, 在浓度为 1.6 g/100 mL 时, 弹性达到峰值。当浓度大于 1.6 g/100 mL 后, 虽然凝胶硬度较高, 但出现质地变脆易破裂的现象, 弹性降低, 胶体澄清度变差, 品质下降。同时结合实际生产中的经济适用性原则, 果胶添加量并非越多越好, 综合考虑, 选取果胶浓度范围为 1.0 ~ 1.6 g/100 mL。

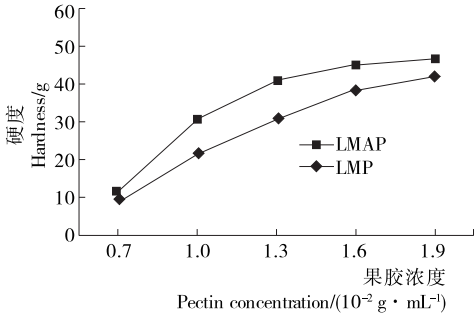


图1 果胶浓度对硬度的影响

Figure 1 The effect of pectin concentration on the hardness

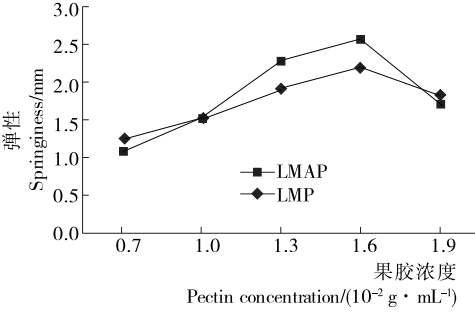


图2 果胶浓度对弹性的影响

Figure 2 The effect of pectin concentration on the springiness

2.1.2 蔗糖浓度对凝胶质构性能的影响 由图 3、4 可知,两种果胶均可在低糖情况下形成凝胶,硬度及弹性的变化曲线呈先上升后下降的趋势,说明添加适量蔗糖有利于分子间结合,产生稳定的疏水网状结构^[9],当浓度超过 30 g/100 mL 时,硬度急剧下降,弹性减小,这可能由于蔗糖的过量添加,使得凝胶网络结构缺少足够的水分子,反而会破坏网络结构,导致凝胶出现变黏,品质下降的现象。因此,选取蔗糖添加量在 10~30 g/100 mL 为宜。

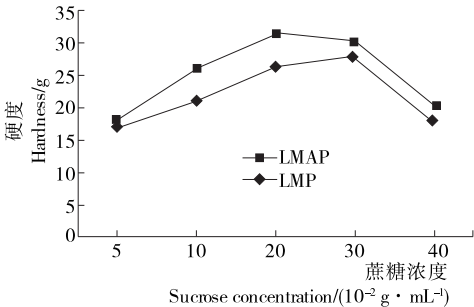


图 3 蔗糖浓度对硬度的影响

Figure 3 The effect of sucrose concentration on the hardness

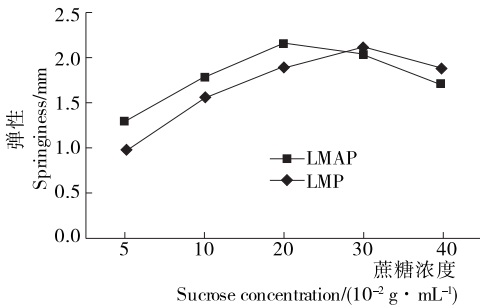


图 4 蔗糖浓度对弹性的影响

Figure 4 The effect of sucrose concentration on the springiness

2.1.3 钙离子浓度对凝胶质构性能的影响 LMP 和 LMAP 游离的羧基比 HMP 多,分子间不易形成结合区,只有在钙离子存在时才能形成“蛋盒”模式结合区,因此,金属离子是 LMP 形成凝胶的必要条件^[6]。由图 5、6 可知,在钙离子浓度为 35 mg/g 时,LMAP 凝胶的硬度和弹性值最大,在钙离子浓度为 55 mg/g 时,LMP 凝胶的硬度和弹性值最大。LMAP 形成凝胶所需的钙离子范围比 LMP 宽,这是由于 LMP 的甲氧基团很难进入凝胶结合区,而 LMAP 中的酰胺基团很容易进入结合区,同时,由于 LMAP 的氢键较多,处于游离状态的羧基比 LMP 少,因此形成凝胶所需的钙离子数量少于 LMP^[10-11]。随着钙离子浓度的上升,形成“蛋盒”模式结合区的数量增多,有助于构成紧密的凝胶空间网络结构,凝胶的硬度上升,弹性变强,在达到最佳钙离子浓度后,若再继续增加,凝胶会出现质地变脆、出水等现象,形成预凝胶,质构性能下降。因此,LMP 和 LMAP 形成凝胶的适宜钙离子浓度范围分别为 45~65 mg/g 和 25~45 mg/g。

2.1.4 pH 值对凝胶质构性能的影响 由图 7、8 可知,当 pH<4.6 时,LMAP 凝胶的硬度大于 LMP,这可能是由于在

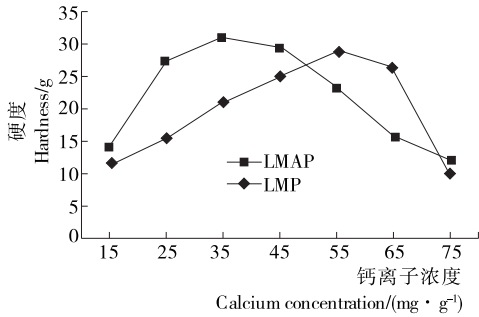


图 5 钙离子浓度对硬度的影响

Figure 5 The effect of calcium concentration on the hardness

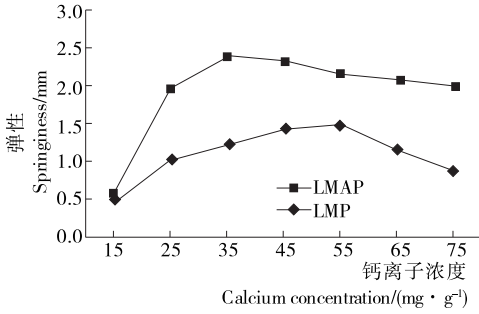


图 6 钙离子浓度对弹性的影响

Figure 6 The effect of calcium concentration on the springiness

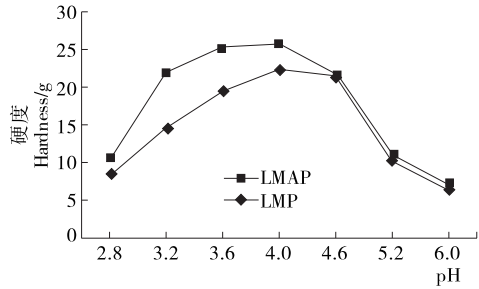


图 7 pH 值对硬度的影响

Figure 7 The effect of pH on the hardness

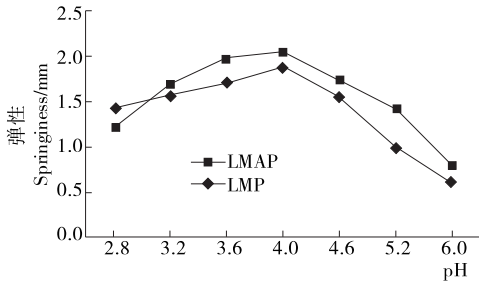


图 8 pH 值对弹性的影响

Figure 8 The effect of pH on the springiness

低 pH 条件下,溶液中带电荷的羧基数量较少,分子之间的斥力降低,分子间距离缩短,更易形成结合区,凝胶硬度随之上升,由于 LMAP 的酰胺基与氢键之间的连接作用,使得硬度比 LMP 更高^[10]。如 pH 低于 2.8,会产生预凝胶,有出水现象,在 pH 3.2~4.0 时,LMAP 凝胶质地均匀,透明有弹性,在 pH 3.6~4.6 时,LMP 凝胶硬度及弹性较好,而 pH

超过 6.0 后,则不能形成凝胶。结合两种凝胶的外观特征及硬度与弹性的变化趋势,LMP 与 LMAP 形成凝胶的适宜 pH 范围分别为 pH 3.6~4.6 和 pH 3.2~4.0。

2.2 正交试验结果与分析

由单因素试验可知,LMAP 在形成凝胶时所需添加的果胶用量、钙离子浓度及适用的 pH 范围等方面,比 LMP 更具有优势。

为更深入考察 LMAP 凝胶质构特性的主要影响因素,优化凝胶形成的条件,采用 $L_9(3^4)$ 正交设计对果胶浓度、蔗糖浓度、钙离子浓度和 pH 进行分析,正交试验因素水平表见表 1,试验结果见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal factors and levels

水平	A 果胶质量浓度/ ($10^{-2}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	B 蔗糖质量浓度/ ($10^{-2}\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	C 钙离子浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	D pH
1	1.0	10	25	3.2
2	1.3	20	35	3.6
3	1.6	30	45	4.0

表 2 正交试验结果及极差分析

Table 2 Results of orthogonal test and range analysis

试验号	A	B	C	D	硬度/g	弹性/mm
1	1	1	1	1	18.83	1.78
2	1	2	2	2	34.17	3.65
3	1	3	3	3	31.96	2.90
4	2	3	1	2	39.67	2.71
5	2	1	2	3	44.21	3.77
6	2	2	3	1	37.33	3.31
7	3	2	1	3	28.30	2.68
8	3	3	2	1	44.25	3.26
9	3	1	3	2	46.07	3.48
k_1	28.32	35.70	28.93	33.47		
硬	k_2	40.40	33.27	40.87	39.97	
度	k_3	39.54	38.63	38.45	34.82	
	R	12.08	5.36	11.94	6.50	
	k_1	2.78	3.00	2.39	2.78	
弹	k_2	3.26	3.21	3.56	3.28	
性	k_3	3.14	2.96	3.23	3.12	
	R	0.48	0.25	1.17	0.50	

由表 2 中硬度的极差分析可得知,果胶浓度对凝胶硬度的影响最大,其次是钙离子浓度、pH 值和蔗糖浓度,最优水平组合为 $A_2B_3C_2D_2$ 。由表 2 中弹性的极差分析可得知,钙离子浓度是凝胶弹性的主要影响因素,其他影响因素由主到次依次为:pH 值、果胶浓度和蔗糖浓度,最优水平组合为 $A_2B_2C_2D_2$ 。对两个指标的最优水平组合进行比较分析,蔗糖浓度皆为次要影响因素,且结合实际生产中的应用,LMAP 多用于低糖制品,选用 20 g/100 mL 的蔗糖浓度,更符合消费者对低甜度食品的需求,综合以上因素,LMAP 凝胶质构性能的

最适宜水平组合为 $A_2B_2C_2D_2$,即:果胶浓度 1.3 g/100 mL,蔗糖浓度 20 g/100 mL,钙离子浓度 35 mg/g,pH 3.6。

2.3 验证实验

由于 $A_2B_2C_2D_2$ 在正交试验中并未出现,需要补充验证实验。以 $A_2B_2C_2D_2$ 为凝胶条件,进行 3 次平行实验,测得硬度平均值为 47.06 g,相对标准偏差 $RSD=1.32\%$,弹性平均值为 3.81 mm,相对标准偏差 $RSD=1.08\%$,凝胶硬度和弹性高于表 2 中的试验结果,凝胶效果较为理想。可得出 LMAP 凝胶质构性能的最优水平为 $A_2B_2C_2D_2$ 。

3 结论

本研究利用单因素及正交试验分析方法,对影响普通低酯果胶和酰胺化低酯果胶形成凝胶质构特性的 4 个因素:果胶浓度、蔗糖浓度、钙离子浓度和 pH 值进行了研究,由单因素试验结果可知,酰胺化低酯果胶形成凝胶所需的钙离子数量及 pH 值范围较宽,其凝胶的硬度及弹性优于普通低酯果胶。采用正交试验进一步优化酰胺化低酯果胶凝胶形成的条件,得出:在果胶浓度为 1.3 g/100 mL,蔗糖浓度为 20 g/100 mL,钙离子浓度为 35 mg/g,溶液 pH 值为 3.6 时,酰胺化低酯果胶凝胶的胶体紧密,有弹韧性,此时凝胶效果较好,这可以有效避免在食品加工中,发生预凝胶现象。本研究的不足之处在于未对果胶凝胶的其他特性进行测定,今后可以考虑通过流变学方法,进一步研究果胶凝胶的流变性质。

参考文献

[1] 金征宇,顾正彪,童群义. 碳水化合物化学[M]. 北京:化学工业出版社,2009: 239.

[2] Ishii S, Kiho K, Sugiyama. Low-methoxyl pectin prepared by pectines terase from aspergillus japonicus[J]. Journal Food Science, 1979, 44(2): 611-614.

[3] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京:化学工业出版社,2014: 90-91.

[4] 李川,单杨,李高阳. 酶法制备低甲氧基果胶的工艺优化研究[J]. 食品与机械,2010, 26(2): 341-344.

[5] 黄来发. 食品增稠剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000: 176-182.

[6] 汪海波. 低酯果胶的凝胶质构性能研究[J]. 食品科学,2006, 27(12): 123-129.

[7] 毛成达,雷激,赵丽杰,等. 低甲氧基果胶凝胶影响因素研究[J]. 食品科技,2009, 34(4): 100-104.

[8] 梁瑞红,毕双同,刘成梅,等. 蒺藜籽果胶凝胶特性的研究[J]. 食品科学,2008, 29(11): 110-113.

[9] Tang J, Mao R, Tung M A, et al. Gelling temperature, gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44(1): 197-209.

[10] Lofgren C, Guillotin S, Hermansson A M. Microstructure and kinetic rheological behavior of amidated and nonamidated LM pectin gels[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1): 114-121.

[11] Lootens D, Capel F, Durand D, et al. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17 (3): 237-244.