

# 低酯果胶的凝胶质构性能研究

汪海波

(武汉工业学院食品科学与工程学院 湖北 武汉 430023)

**摘要:**以 X-T21 型质构仪为主要研究设备,重点研究了低酯果胶凝胶性能和相关影响因素。研究表明,提高低酯果胶浓度和体系 pH、适当降低凝胶形成温度是增强凝胶质构性能的有效手段;在几种金属离子中,铜离子促进凝胶形成的能力最强,但其离子浓度必需适中,否则过量的离子会对凝胶性能产生负面影响;低分子糖类成分并非低酯果胶凝胶形成的必备成分,但适量糖类的添加有助于凝胶性能的提高;加热及高速搅拌处理对已经形成的凝胶结构产生一定破坏作用。

**关键词:**低酯果胶;凝胶性能;影响因素

## Study on Gelling Characteristics to Low Methoxyl Pectin

WANG Hai-bo

(College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** In this study, the gelling characteristics and effect factors of low methoxyl pectin (LMP) were researched with the X-T21 Texture Analyser. The results indicate that the gelling characteristics of LMP can be improved by increasing the concentration of pectin and pH, or decreasing the setting temperature. In several ions, the  $Cu^{2+}$  has the most ability to promote gelling, but the concentration of  $Cu^{2+}$  should be suitable, excessive  $Cu^{2+}$  would decrease the gelling characteristic of LMP. The sugar is not absolutely necessary component to LMP gel, but suitable concentration of sugar can improve the gelling characteristics to LMP. Heating and stirring can destroy the structure of LMP gel.

**Key words:** low methoxyl pectin; gelling characteristics; influences factors

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)12-0123-07

通常根据果胶分子链中半乳糖醛酸甲酯化比例的高低,将果胶划分为低酯果胶(甲氧基含量小于7%)和高酯果胶(甲氧基含量大于7%)<sup>[1]</sup>。由于两类果胶分子结构上的差异,其果胶的性质、凝胶机理及对体系的要求也不相同,在具体使用方法上也不一样<sup>[2]</sup>。目前在食品、化工等领域中仍然以应用高酯果胶为主,但随着低糖、低热量食品需求量的大幅度增加,近年来低酯果胶需求的年增长率远远高于高酯果胶。低酯果胶凝胶的形成及其凝胶性能受诸多因素的影响,尽管国内外学者对此进行了相关研究<sup>[3-8]</sup>,但仍不够完善。因此,如何在生产实际中,根据产品特点制备理想的凝胶体系是目前低酯果胶在使用中亟待解决的问题。本研究以商品低酯果胶为研究对象,系统研究了其凝胶形成条件及果胶浓度、pH、金属离子等因素对其凝胶性能的影响,为低酯果胶的实际应用提供理论指导。

## 1 材料与仪器

收稿日期: 2006-09-08

作者简介: 汪海波(1971-),男,副教授,博士,主要从事天然活性成分的开发与利用研究。

### 1.1 材料与仪器

低酯果胶(从柑橘皮中提取,半乳糖醛酸含量大于70%,甲氧基含量6.1%) Sigma公司。

Texture Analyser X-T21型质构仪 英国TA公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 质构仪测定条件及参数定义

参考Texture Analyser X-T21型质构仪使用说明书,选择果胶类型样品的测定条件:探头模具为A1BE;探头半径为35mm;测定模式为measure force in compression;测定选项为Return to the start;实验速度为1.5mm/s;初始速度为5.0mm/s;穿透距离30cm;上提5mm/s;温度为20℃。

质构仪测定的典型曲线如图1所示,测定参数定义如下。凝胶稳定度(脆性):a1,曲线中出现第一个明显的断裂值;凝胶弹性:A1,凝胶破裂点下的峰面积

(Area)1:2; 硬度: a2, 第一次压缩循环中出现峰值所代表的力; 凝胶强度: A2, 压缩总正峰面积 (Area) 1:3; 粘性: A3, 第一次压缩的负峰面积 (Area) 3:4, 代表探头从食品中离开时难易程度; 粘滞力: a3, 第一次压缩负峰的峰值。

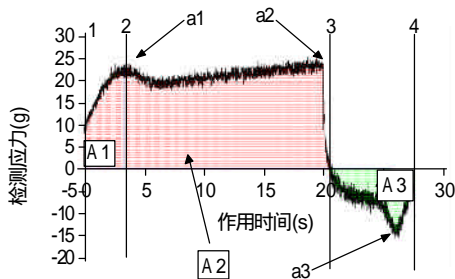


图1 典型的质构仪测定曲线  
Fig.1 The typical TPA curve

### 1.2.2 低酯果胶凝胶的制备方法

准确称取一定质量的低酯果胶和蔗糖于 250ml 烧杯中, 加入 100ml 缓冲溶液 (柠檬酸 - 磷酸氢二钠, pH4), 在 80 °C 水浴中加热搅拌 20min, 使果胶和蔗糖充分溶解后加入一定量硫酸铜溶液 (铜离子浓度为 10mg/ml), 充分搅拌, 待凝胶形成后, 室温 (20 ± 6 °C) 下静置 24h, 于质构仪上测定其凝胶性能。

为了使实验结果具有可比性, 通过预实验, 确定了一个低酯果胶凝胶制备的标准条件 (即凝胶最容易形成的各相关试剂用量), 以下各因素影响实验的实验条件均是在标准条件的基础上进行的相应调整。标准条件为: pH4 缓冲溶液, 凝胶体系中低酯果胶含量为 1%, 蔗糖含量为 30%, 铜离子与低酯果胶质量比为 15mg/g 果胶 (注: 尽管钙离子是低酯果胶在食品加工中的常用凝胶剂, 但在预实验中发现, 二价铜离子更容易促进凝胶的形成, 并且形成的凝胶具有鲜艳的颜色, 因此, 尽管铜离子并不适用于食品添加, 但为了便于实验观察减少人为误差, 在标准形成条件中选择铜离子为凝胶金属离子。该实验结果对以钙离子作为凝胶剂的果胶凝胶应同样具有参考价值)。

### 1.2.3 低酯果胶浓度对凝胶质构性能的影响

调整低酯果胶用量使凝胶体系中果胶含量为 0.5%~3%, 按 1.2.2 方法制备低酯果胶凝胶 (其他条件同标准条件), 测定其凝胶性能曲线, 考察果胶浓度对凝胶性能的影响。

### 1.2.4 体系 pH 对凝胶质构性能的影响

分别用 pH 为 2.8、4.0、6.0 和 8.0 的柠檬酸 - 磷酸氢二钠缓冲溶液在标准条件下按 1.2.2 方法制备低酯果胶凝胶, 考察体系 pH 对凝胶性能的影响。

### 1.2.5 金属离子、糖的种类和浓度对凝胶质构性能的影响

### 影响

改变金属离子、低分子糖的种类和含量, 考察其对凝胶质构性能的影响。

### 1.2.6 凝胶形成温度和时间对凝胶性能的影响

在标准条件下制备低酯果胶凝胶后, 分别在室温条件下放置 8、24 和 32h 后测定其凝胶质构性能。

在标准条件下制备低酯果胶凝胶, 分别于 5 °C、室温 (20 ± 6 °C)、40、60 °C 条件下放置 24h 后, 测定凝胶性能, 考察凝胶形成温度对凝胶性能的影响。

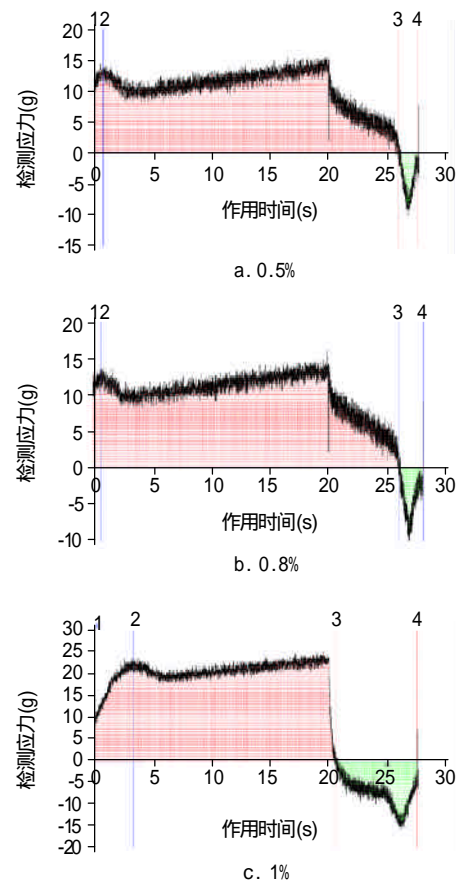
### 1.2.7 加热及搅拌处理对凝胶性能的影响

在标准条件下制备低酯果胶凝胶, 于室温下放置 24h 后, 分别于 80 °C 水浴中和高速搅拌条件 (室温条件) 下处理 1h 后测定凝胶性能, 考察凝胶质构性能的改变情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 低酯果胶浓度对凝胶性能的影响

低酯果胶凝胶的形成与果胶浓度密切相关, 实验中发现, 以本次果胶样品制备凝胶时, 当果胶浓度小于 0.5% 时不能形成凝胶, 当果胶浓度大于 3% 时容易形成预凝胶, 因此选择 0.5%~3% 的浓度范围, 考察果胶浓度的改变对凝胶性能的影响。



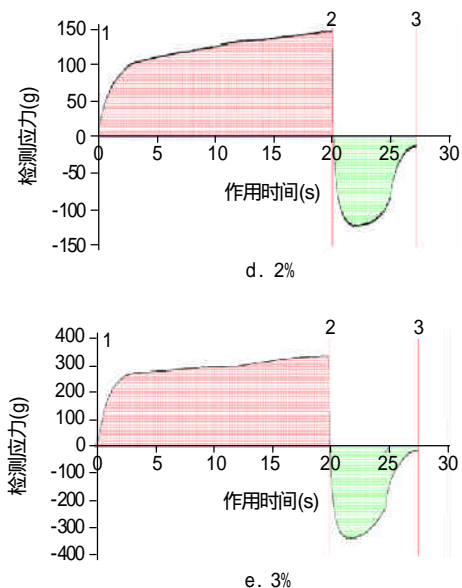


图2 低酯果胶浓度对凝胶性能的影响

Fig.2 Effect of concentration on the texture behaviour of LMP

表1 低酯果胶浓度对凝胶形成参数的影响

Table 1 Effect of concentration on the texture behaviour parameter of LMP

果胶浓度 (%)	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
0.5	14.4	15.6	10.4	9.987	271.5	7.535
0.8	13.7	16.1	9.7	9.145	262.6	8.87
1	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03
2	147.2	147.2	124.5	2395	2395	583.2
3	336.7	336.7	336.2	5732	5732	1560

实验结果表明(图2、表1),在实验条件的果胶浓度范围内,随着果胶浓度的增加,凝胶稳定度、硬度、凝胶强度及弹性等各项性能均显著提高,说明在凝胶形成的浓度范围内,增加果胶浓度是改善凝胶性能的有效手段。

### 2.2 体系 pH 对凝胶质构性能的影响

低酯果胶的凝胶形成条件有别于高酯果胶,即凝胶形成的 pH 范围较宽(2.6~6.8),但需要一定浓度金属离子的存在相配合。本次实验在保证金属离子浓度一定的条件下,改变体系 pH,考察其对凝胶性能的影响。实验结果表明(图3、表2),在可形成凝胶的体系 pH 范围内,随着 pH 的增高,由于 COO<sup>-</sup> 数量的增多,与二价金属离子可形成更多的稳定“桥梁”结构,使得凝胶性能逐渐改善;当体系 pH 超出凝胶形成范围后(pH8),凝胶性能急剧下降。

### 2.3 金属离子对低酯果胶凝胶性能的影响

#### 2.3.1 金属离子种类的影响

参考标准凝胶形成条件中铜离子与低酯果胶的摩尔/质量比(0.023mol 铜离子/100g 低酯果胶),在相同金属离

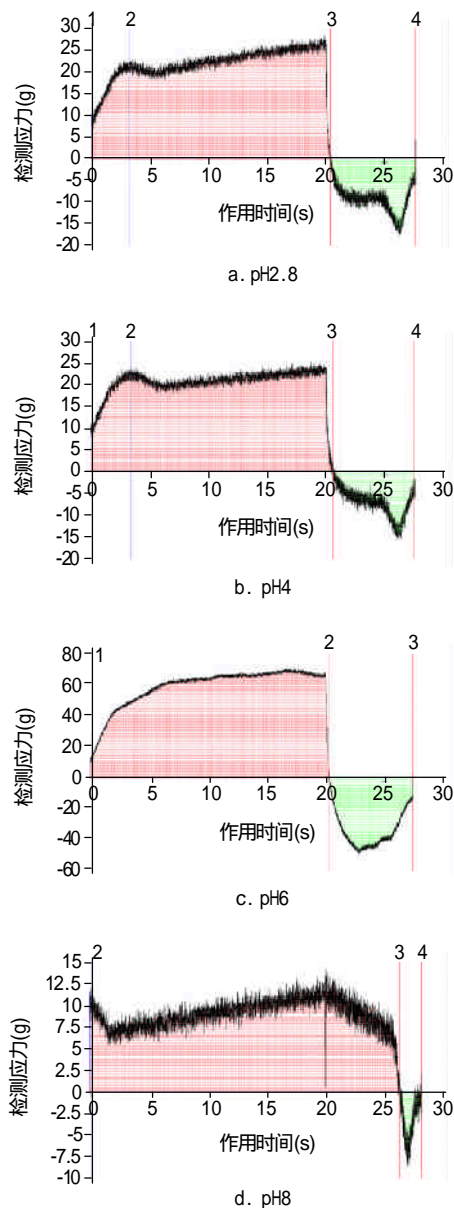


图3 体系 pH 对凝胶质构性能的影响

Fig.3 Effect of pH on the texture behaviour of LMP

表2 体系 pH 对凝胶质构参数的影响

Table 2 Effect of pH on the texture behaviour parameter of LMP

体系 pH	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
2.8	22.1	28.4	15.2	53.01	441.1	67.15
4	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03
6	69.6	69.6	45.5	1188	1188	240.3
8	12.0	14.1	8.6	1.596	234.8	6.035

子与果胶摩尔/质量比条件下,改变金属离子种类制备凝胶(100ml 1%的低酯果胶体系中实际离子加入量为:钙离子 9.2mg,二价和三价铁离子 12.9mg,铝离子 6.21mg),考察其对凝胶性能的影响。实验结果表明(图4、表3):在金属离子与果胶摩尔/质量比为 0.023mol

离子 /100g 低酯果胶时,  $Ca^{2+}$  仅能形成非常微弱的凝胶,  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$  不能形成凝胶,  $Fe^{3+}$  在放置 24h 后可形成微弱的凝胶结构, 在几种受试离子中,  $Cu^{2+}$  的凝胶形成能力最强, 形成的凝胶性能也最好。

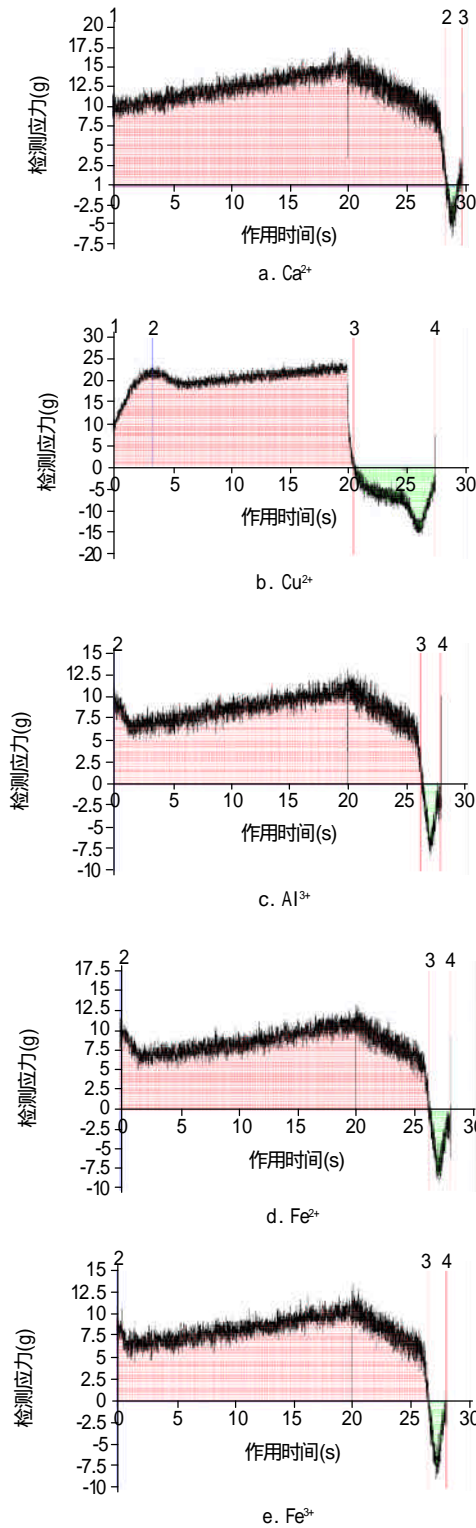


图4 离子种类对低酯果胶凝胶性能的影响

Fig.4 Effect of metal ions on the texture behaviour of LMP

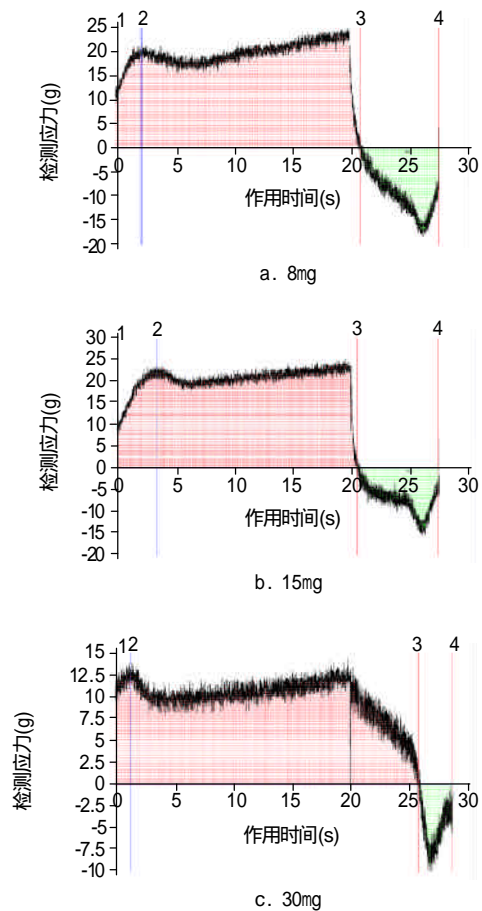
表3 金属离子种类对凝胶质构参数的影响

Table 3 Effect of metal ions on the texture behaviour parameter of LMP

离子种类	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
$Ca^{2+}$	0	17.6	6.0	0	342.3	1.979
$Cu^{2+}$	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03
$Al^{3+}$	11.2	13.2	8.6	1.56	226.5	5.708
$Fe^{2+}$	14.9	12.6	7.7	1.23	224.0	7.325
$Fe^{3+}$	14.2	13.2	8.7	0.80	215.6	6.054

### 2.3.2 铜离子含量对凝胶性能的影响

金属离子与低酯果胶的质量比对果胶凝胶的形成有极大影响。预实验表明, 采用本次低酯果胶样品制备凝胶时, 当铜离子与低酯果胶质量比小于 5mg/g 果胶时, 仅有增稠作用而不能形成稳定凝胶, 当质量比大于 100mg/g 果胶时形成的凝胶不稳定, 短时间内出现分层现象。因此选择铜离子与果胶质量比在 8~80mg/g 果胶范围内改变, 考察其对凝胶性能的影响。实验结果表明(图5、表4), 随着体系中铜离子量的增加, 凝胶粘性和粘滞力逐渐降低, 当铜离子与果胶质量比为 15mg/g 果胶时, 凝胶稳定度和凝胶弹性达到最佳。进一步增加体系铜离子总量后, 过量的铜离子使凝胶发生脱水化作用, 凝胶稳定度和弹性下降但胶体硬度和总凝



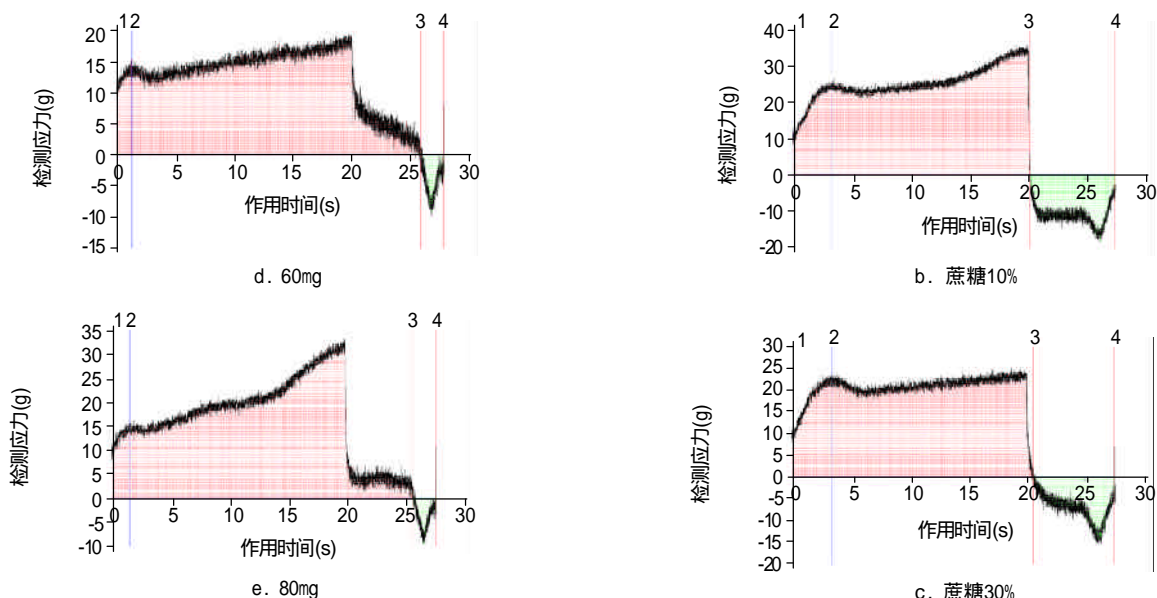


图5 体系中金属铜离子与低酯果胶质量比对凝胶性能的影响 (mg/g 果胶)

Fig.5 Effect of Cu<sup>2+</sup> on the texture behaviour of LMP

表4 体系中金属铜离子与低酯果胶质量比对凝胶性能参数的影响  
Table 4 Effect of Cu<sup>2+</sup> on the texture behaviour parameter of LMP

体系中每g果胶对应 铜离子质量(mg)	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
8	21.6	24.5	16.8	37.46	399.6	64.67
15	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03
30	13.6	14.4	9.7	15.43	254.3	14.29
60	15.3	19.4	9.6	17.13	324.6	9.043
80	15.7	32.2	9.2	19.46	426.2	8.128

胶强度逐渐增加。

#### 2.4 低分子糖的种类和浓度对低酯果胶凝胶性能的影响

选取最常用的蔗糖和葡萄糖为考察对象，在相同浓度下，比较其对凝胶性能的影响，同时改变蔗糖浓度，考察糖浓度对凝胶性能的影响。实验结果见图6和表5。实验中发现，即使没有低分子糖类成分的存在也不影响低酯果胶凝胶的形成，少量糖类的添加可使凝胶性能显著增强，但当体系糖含量大于10%后产生的竞争性氢键作用可使凝胶性能下降。与蔗糖相比，葡萄糖改善凝胶性能的作用更为明显。

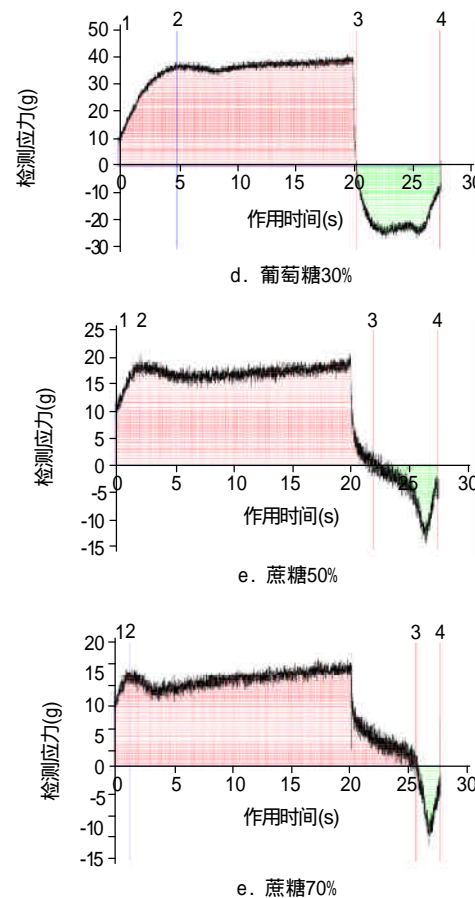
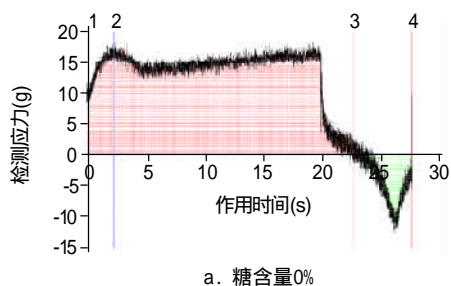


图6 低分子糖的种类和浓度对低酯果胶凝胶性能的影响  
Fig.6 Effect of sugar on the texture behaviour of LMP

#### 2.5 凝胶形成温度和时间对凝胶性能的影响

分别在不同温度和放置时间的条件下制备低酯果胶凝胶并测定其凝胶性能，实验结果见图7和表6。可以看到，凝胶形成温度和时间对低酯果胶凝胶形成均有不



a. 糖含量0%

表5 低分子糖的种类和浓度对凝胶性能参数的影响

Table 5 Effect of sugar on the texture behaviour parameter of LMP

体系糖浓度(%)	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
0	17.9	17.6	12.1	31.95	306.7	20.65
蔗糖 10	25.3	35.1	17.5	62.42	442	81.03
蔗糖 30	23.7	24.2	15.6	59.79	474.4	51.03
蔗糖 50	19.4	19.8	13.2	33.47	346.8	23.75
蔗糖 70	15.7	16.8	11.9	17.3	304.6	11.69
葡萄糖 30	38.3	38.7	24.6	135	694.4	140.8

同程度的影响。在较低温度条件下，由于果胶分子运动缓慢，更容易形成有序交联结构，因而凝胶性能较好。

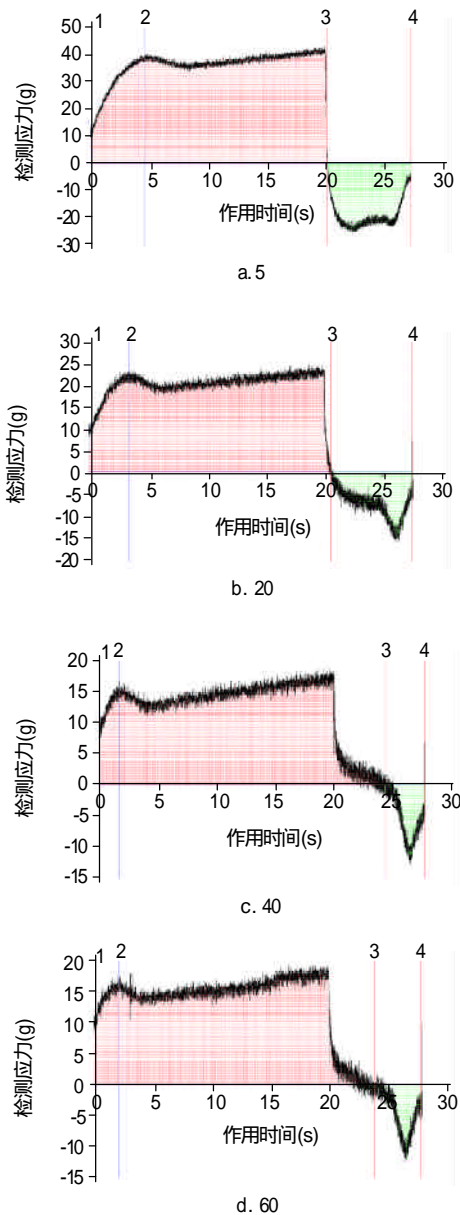


图7 凝胶形成温度对凝胶性能的影响

Fig.7 Effect of gelling temperature on the texture behaviour of LMP

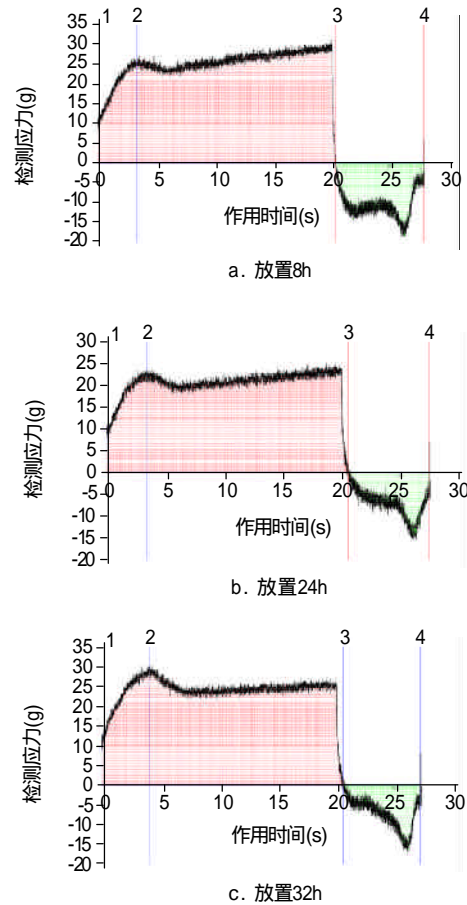


图8 凝胶形成时间对凝胶性能的影响

Fig.8 Effect of gelling time on the texture behaviour of LMP

表6 凝胶形成温度和时间对凝胶质构参数的影响

Table 6 Effect of gelling time and temperature on the texture parameter of LMP

凝胶形成条件	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
5 24h	39.8	42.0	24.8	132.5	722.9	135.8
20 24h	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03
40 24h	16.0	17.9	12.3	20.7	300.3	18.73
60 24h	17.7	19.0	12.4	30	313.9	18.09
20 8h	26.5	28.2	18.5	64.1	500.1	80.05
20 32h	29.3	25.1	16.8	90.2	484.6	48.9

在相同温度条件下，放置 8h 和 24h 后所形成的凝胶质构性能无明显差异，但放置 32h 后凝胶性能有所增强。

### 2.6 加热及搅拌处理对凝胶性能的影响

在低酯果胶凝胶形成 24h 后分别予以加热和高速搅拌处理，考察热作用和剪切作用对凝胶的破坏程度。实验结果表明(图 9、表 7)，加热及搅拌处理后，低酯果胶的凝胶性能均有不同程度的下降，说明他们都具有破坏凝胶结构的作用。

### 3 结论

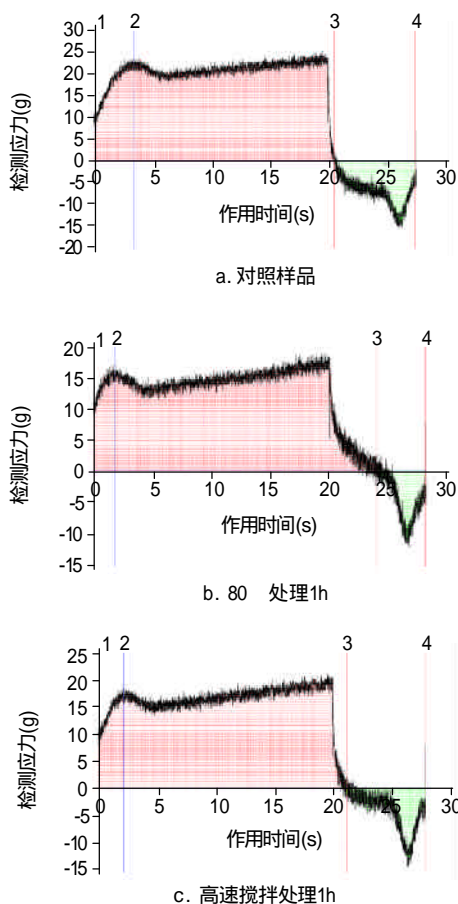


图9 加热及搅拌处理对低酯果胶凝胶性能的影响

Fig.9 Effect of stirring and heating on the texture behaviour of LMP

表7 加热及搅拌处理对低酯果胶凝胶性能参数的影响

Table 7 Effect of stirring and heating on the texture parameter of LMP

处理方式	a1 凝胶稳定度	a2 硬度	a3 粘滞力	A1 凝胶弹性	A2 凝胶强度	A3 粘性
加热	17.1	18.0	11.7	25.35	312.4	18.54
搅拌	18.6	20.9	13.6	31.46	340.9	27.28
对照样品	23.7	24.2	15.6	59.79	414.6	51.03

本实验的研究结果表明，低酯果胶的凝胶形成条件和凝胶质构性能受果胶浓度、体系 pH、离子种类和含量等因素的影响。需要指出的是，果胶自身的分子结构如甲氧基含量无疑是决定其凝胶性能的根本因素，但不同甲氧基含量的低酯果胶凝胶性能的变化及影响因素之规律是一致的，因此本次采用一种甲氧基含量规格的果胶所进行的实验结果对其他类型的低酯果胶凝胶性能也应具有一定参照价值。

在可形成凝胶的条件范围内，提高低酯果胶浓度和体系 pH、适当降低凝胶形成温度是增强凝胶性能的有效手段；在几种金属离子中，铜离子促进凝胶形成的能力最强，但其离子浓度必需适中，否则会对凝胶性能产生负面影响；低分子糖类成分并非低酯果胶凝胶形成的必备成分，但适量糖类的添加有助于凝胶性能的提高。

加热处理及高速搅拌处理对已经形成的凝胶结构具有一定破坏作用。

参考文献：

- [1] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 115-132.
- [2] Black SA, Smit CJB. The grading of low-ester pectin for use in dessert gels[J]. Journal of Food Science, 1972, 37: 726-729.
- [3] 许伟, 等. 低甲氧基果胶的凝胶机理及防止预凝胶形成的措施[J]. 食品与发酵工业, 2005, (6): 90-93.
- [4] 徐丙申. 关于低酯果胶凝胶度测定的几个问题[J]. 郑州经济管理干部学院院报, 2002, 17(4): 93-94.
- [5] Barfod NM, Pedersen KS. Determining setting temperature of high-methoxyl pectin gels[J]. Food Technology, 1990, 44: 139-141.
- [6] Cox RE, Higby RH. A better way to determine the jelling power of pectin [J]. Food Industries, 1994, 16: 441-442.
- [7] Fu J T, Rao M A. The influence of sucrose and sorbitol on gel-sol transition of low-methoxyl pectin+Ca<sup>2+</sup> gels[J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13: 371-380.
- [8] Li G, Chang KC. Viscosity and gelling characteristics of sunflower pectin affected by chemical and physical factors[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1997, 45: 4785-4789.

信息

“多宝鱼”抗体疫苗有望面世

能够有效预防包括“多宝鱼”在内的“海鱼细菌病多联抗独特型抗体疫苗”成果转化工作取得实质性进展。由解放军第四军医大学和北京卓越海洋生物科技有限公司共同研发的针对牙鲆鱼的“海鱼细菌病多联独特型抗体疫苗”目前正在申请国家农业部的《新兽药注册证书》。

“这是国内海鱼免疫的第一个疫苗，是国家863项目。”卓越公司负责人介绍，“而且不含有毒抗原成分，不会产生任何毒副作用、不会污染环境，更不会通过食物链对人体产生影响”，“在进行一定数量的追加试验后，‘多宝鱼’疫苗将会很快面世”。