

商业橘皮果胶与大豆果胶流变性质的比较

刘贺^{1,2}, 庚平¹, 王俊³, 朱丹实^{1,2}, 何余堂^{1,2}, 马涛^{1,2}

(1.渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁 锦州 121013;

2.辽宁省食品贮藏加工及质量安全控制工程技术研究中心, 辽宁 锦州 121013;

3.北京德青源农业科技股份有限公司, 北京 100083)

摘要:通过流变学方法对商业橘皮果胶及大豆果胶溶液黏度及凝胶过程进行分析。结果表明:相同条件下,商业橘皮果胶的黏度高于大豆果胶;在形成凝胶过程中,商业橘皮果胶凝胶体系储能模量要远高于大豆果胶。果胶质量浓度为2 g/100 mL、蔗糖添加量为55、60 g/100 mL,葡萄糖酸内酯(*D*-glucono- δ -lactone, GDL)添加量为3、4 g/100 mL的商业橘皮果胶与相同条件下的大豆果胶储能模量差异不大;通过加入蔗糖及GDL或提高大豆果胶质量浓度,可明显提高大豆果胶凝胶体系的储能模量,增加大豆果胶的凝胶强度。

关键词:商业橘皮果胶;大豆果胶;凝胶;储能模量;流变性质

Comparison of Rheological Properties between Citrus Pectin and Soy Hull Pectin

LIU He^{1,2}, GENG Ping¹, WANG Jun³, ZHU Dan-shi^{1,2}, HE Yu-tang^{1,2}, MA Tao^{1,2}

(1. Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China; 2. Engineering and Technology Research Center of Food Preservation, Processing and Safety Control of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China; 3. Beijing Deqingyuan Agricultural Technology Co. Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: In this work, the viscosity and gelling process of citrus pectin and soybean hull pectin were analyzed by rheological methods. The results showed that the soy pectin gel had a lower viscosity than the citrus pectin gel under the same conditions. In the gelling process, the storage modulus of citrus pectin was much higher than that of soy pectin. With a pectin content of 2 g/100 mL, and 55 or 60 g/100 mL sucrose added alone or together with 3 or 4 g/100 mL *D*-glucono- δ -lactone (GDL), the two types of pectin showed little difference as for storage modulus. The soy pectin gel storage modulus and gel strength could be significantly improved by adding sucrose, GDL or by increasing pectin contents.

Key words: citrus pectin; soy hull pectin; gel; storage modulus; rheology

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 21-0026-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201421006

果胶是由D-半乳糖醛酸为糖基、以 α -1,4糖苷键连接而成的线性多糖聚合物,由于其具有凝胶和增稠能力而在食品及日用化工领域应用广泛^[1]。目前,国内果胶生产主要以苹果渣和柑橘为原料,而真正富有工业提取价值的是柑橘类果皮^[2],但这类原料在我国回收比较困难。随着我国对果胶需求量的不断增加,寻找新的果胶原料势在必行。大豆种皮是大豆深加工中最大的副产物,约占大豆总质量的8%,含有丰富的多糖、蛋白质等营养成分^[3],是现代大豆加工业的副产物,但由于其营养价值低且含有抗营养因子,导致利用价值不高^[4]。目前国内关于大豆皮开发利用的研究还较少,只是将大豆皮用于饲料行业,附加值不高。积极研究开发利用大豆皮的新途径于国于

民都有深远的意义^[5]。早在1964年,Aspinall等^[6]发现热水浸提获得的大豆种皮多糖主要包含两个组分,均由半乳糖及甘露糖聚合而成。Proctor^[7-8]课题组采用酸法提取大豆皮果胶并探讨了乙醇沉淀方法对果胶纯度和产率的影响^[9]。国内有关大豆皮水溶性多糖的研究较少,目前有刘贺^[10]、孙元琳^[11]、周艳红^[12]、赖富饶^[13]等对大豆皮多糖的提取和性质进行了研究,而采取不同的提取条件,所得多糖的组成和性质也不同。

果胶在食品工业中的应用主要取决于其黏度,其流变特性在食品加工过程中极为重要^[14]。目前市面上的商品果胶主要以柑橘类果胶为主^[15],且对大豆果胶与商业橘皮果胶的对比研究少有报道。本实验通过流变学方法

收稿日期: 2013-11-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31201385); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2011123)

作者简介: 刘贺(1979—),男,副教授,博士,研究方向为食品大分子的结构与功能及其修饰。

E-mail: liuhe2069@163.com

分析商业橘皮果胶与大豆皮果胶的流变性质,通过进行流变学过程数学模型的建立探讨二者形成凝胶体系过程中的差异,为大豆果胶在实际生产中应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

商业橘皮果胶(酯化度57.5%~62%) 丹麦丹尼斯克公司;大豆果胶 实验室自制。

葡萄糖酸内酯(*D*-glucono- δ -lactone, GDL, 食品级) 海绿宙食品添加剂有限公司;蔗糖(分析纯) 天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器与设备

DHR-1流变仪 美国TA公司;85-2型数显恒温磁力搅拌器 金坛荣华仪器毛笔制造有限公司;DK-98-II A电热恒温水槽 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 溶液配制

分别配制为4 g/100 mL的商业橘皮果胶和大豆果胶多糖贮备液,根据具体实验条件在使用前稀释。表1、2分别为稳态流变分析溶液和振荡流变分析溶液配制方案。

表1 稳态流变分析多糖(商业果胶或大豆果胶)溶液的制备
Table 1 Preparation of static rheological polysaccharide solutions from citrus pectin and soy hull pectin

样品编号	多糖(商业果胶或大豆果胶)质量浓度/(g/100 mL)	蔗糖质量浓度/(g/100 mL)
SS1	2	0
SS2	2	50
SS3	2	55
SS4	2	60
SS5	3	0
SS6	3	50
SS7	3	55
SS8	3	60
SS9	4	0
SS10	4	50
SS11	4	55
SS12	4	60

表2 振荡流变分析多糖(商业果胶或大豆果胶)溶液的制备
Table 2 Preparation of dynamic rheological polysaccharide solutions from citrus pectin and soy hull pectin

样品编号	多糖(商业果胶或大豆果胶)质量浓度/(g/100 mL)	蔗糖质量浓度/(g/100 mL)	GDL质量浓度/(g/100 mL)
OS1	2	50	2
OS2	2	55	3
OS3	2	60	4
OS4	3	50	2
OS5	3	55	3
OS6	3	60	4
OS7	4	50	2
OS8	4	55	3
OS9	4	60	4

1.3.2 流变分析

稳态流变分析:采用DHR-1流变仪,于25℃条件下采用40 mm平行板夹具,狭缝距离设置为500 μm 。剪切速率从0 s^{-1} 升高至100 s^{-1} 。为了方便定量比较各样品流变性质,将采集到的数据利用牛顿幂律方程 $y=Kx^n$ 拟合,式中: y 为剪切应力/Pa; x 为剪切速率/ s^{-1} ; K 为稠度系数,代表剪切速率为1 s^{-1} 时的液体黏度的大小; n 为流动特性指数,其大小表示液体偏离牛顿流体的程度。当 y 和 x 为线性增长关系即 $n=1$ 时,该溶液表现为牛顿流体;当 y 和 x 为非线性增长关系时,这类溶液表现为非牛顿流体。

振荡流变分析:对于考察凝胶性的样品,80℃条件下加入蔗糖及GDL^[16],溶解均匀后,于80℃加样品于测试台上后,温度以5℃/min降温至25℃,检测整个过程凝胶体系的模量变化。40 mm平行板夹具,狭缝距离设置为500 μm ,在0.5%应变,频率为1 Hz(线性黏弹区内)的条件下进行小变形振荡扫描分析,实验过程中加盖密封圈以避免水分过度蒸发。

1.4 统计分析

利用Origin8.0软件对果胶剪切速率与剪切应力数据进行拟合。

2 结果与分析

2.1 稳态流变分析

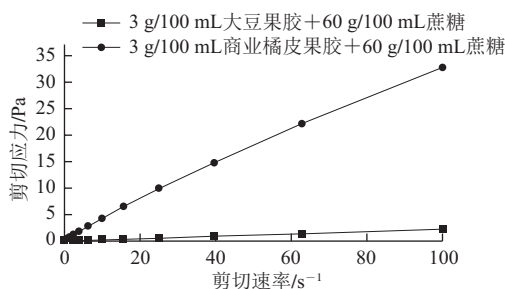


图1 60 g/100 mL蔗糖对3 g/100 mL果胶凝胶体系剪切应力和剪切速率关系的影响

Fig.1 Effect of 60 g/100 mL sucrose on the shear stress and shear rate of 3 g/100 mL pectin

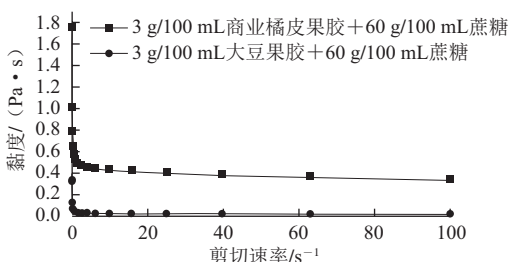


图2 60 g/100 mL蔗糖对3 g/100 mL果胶凝胶体系黏度与剪切速率关系的影响

Fig.2 Effect of 60 g/100 mL sucrose on the shear rate and viscosity of 3 g/100 mL pectin

60 g/100 mL蔗糖对3 g/100 mL商业橘皮果胶和大豆果胶剪切应力和剪切速率关系的影响见图1, 对其黏度的影响见图2。利用幂律模型对数据进行拟合, 得到各自的 K 值和 n 值, 结果见表3和表4。商业橘皮果胶溶液和大豆果胶溶液随着剪切速率的升高, 溶液流体逐渐趋向于理想状态的牛顿流体。在果胶添加量为3 g/100 mL, 蔗糖添加量为60 g/100 mL时, 商业橘皮果胶的黏度高于大豆果胶的黏度。商业橘皮果胶溶液体系中非极性的甲酯基团的疏水作用受到蔗糖的影响, 使非极性基团降低同水的接触面积, 从而使果胶空间构象发生改变, 熵值降低, 从而使体系呈现出稳定的状态。Fu等^[17]研究表明蔗糖同样对低酯果胶交接区域结构的稳定性起到重要作用, 大豆果胶在这一点与商业化高酯果胶存在差异, 蔗糖对大豆果胶黏流性能作用甚微, 差异机制尚需对其结构加以深入解析。

表3 商业橘皮果胶稳态流变曲线牛顿幂率方程拟合所得参数
Table 3 Power law equation fitting parameters of citrus pectin static rheological curve

样品	K	n	R^2
SS1	0.07	0.77	0.99
SS2	0.12	0.92	0.99
SS3	0.11	0.97	0.99
SS4	0.14	0.96	0.99
SS5	0.26	0.94	0.99
SS6	0.39	0.92	0.99
SS7	0.62	0.89	0.99
SS8	0.59	0.88	0.99
SS9	0.33	0.95	0.99
SS10	2.03	0.75	0.99
SS11	1.36	0.84	0.99
SS12	2.13	0.76	0.99

由表3可知, 在所有样品中决定系数(R^2)均接近于1, 说明幂律模型回归具有很高的精密度, 在商业橘皮果胶为2 g/100 mL (SS1~SS4)时, 随着蔗糖添加量的增加, 流动特性指数(n)逐渐增大, 稠度系数(K)显著增大, 即果胶溶液变得越来越黏稠, 说明蔗糖添加量对商业橘皮果胶的流动特性有显著的影响, 这是因为蔗糖的添加可以降低系统水分活度, 使果胶溶液的黏度增大。在商业橘皮果胶质量浓度为3 g/100 mL (SS5~SS8)和4 g/100 mL (SS9~SS12)时, 随着蔗糖添加量的增加, n 值逐渐减小, 即溶液越偏离牛顿流体, 可见, 在较低蔗糖添加量条件下, 商业橘皮果胶溶液的流动行为更接近于理想状态的牛顿流体($n=1$), 随着蔗糖添加量的提高, 则假塑性流体行为越明显($n<1$)。

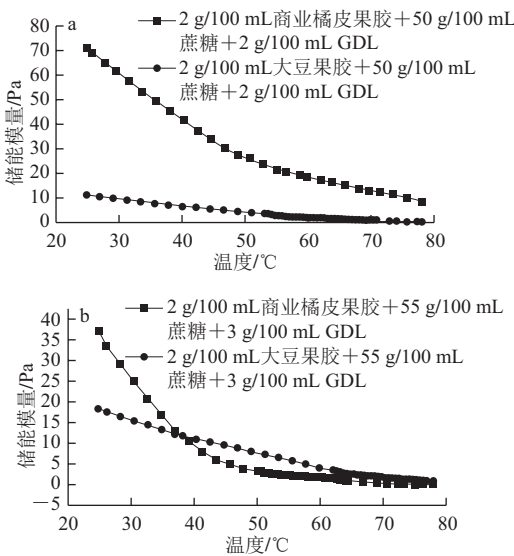
由表4可知, 在大豆果胶质量浓度为2 g/100 mL (SS1~SS4)时, 大豆果胶溶液的稠度系数随着蔗糖添加量的增加而减少, 表明溶液变得越来越稀薄, 这类类似于“剪切稀化”效应, 剪切速率的增加会破坏蔗糖与大豆果胶形成的网状结构, 释放出包裹的水分, 使果胶

黏度快速下降, 当剪切速率增加到一定程度时, 黏度逐渐稳定。在蔗糖添加量为0 g/100 mL时, 2 g/100 mL (SS1)、3 g/100 mL (SS5)、4 g/100 mL (SS9)的大豆果胶溶液的稠度系数依次降低, 分别为0.05、0.02、0.01, 而流动特性指数依次增大分别为0.16、0.42、0.96, 表明大豆果胶添加量对体系的流动特性有显著的影响, 随着其添加量增加流体类型由非牛顿流体向牛顿流体转变; 而在加入蔗糖的条件下, 在3、4 g/100 mL的大豆果胶溶液稠度系数均高于2 g/100 mL大豆果胶, 表明大豆果胶添加量对果胶蔗糖溶液体系影响显著, 果胶添加量越高, K 值越大, 这可能是由于蔗糖的存在会降低体系的水分活度, 大豆果胶添加量的增加更容易形成结合区, 果胶分子间的作用力增强, 从而体系的黏度增大^[18]。比较表3和表4可知, 相同质量浓度及蔗糖添加量的商业橘皮果胶与大豆种皮果胶相比, 商业橘皮果胶的黏度大于大豆果胶, 因此在应用于食品生产如果冻、果酱、酸奶、布丁、胶化汽水时, 大豆果胶会赋予食品特殊的组织结构和口感, 产品适口性会好于商业橘皮果胶。

表4 大豆果胶稳态流变曲线牛顿幂率方程拟合所得参数
Table 4 Power law equation fitting parameters of soy hull pectin static rheological curve

样品	K	n	R^2
SS1	0.05	0.16	0.77
SS2	0.01	0.98	0.99
SS3	0.01	0.90	0.98
SS4	0.01	0.98	0.99
SS5	0.02	0.42	0.76
SS6	0.03	0.73	0.93
SS7	0.02	0.96	0.99
SS8	0.02	0.95	0.99
SS9	0.01	0.96	0.99
SS10	0.04	0.96	0.99
SS11	0.05	0.96	0.99
SS12	0.05	0.98	0.99

2.2 振荡流变分析



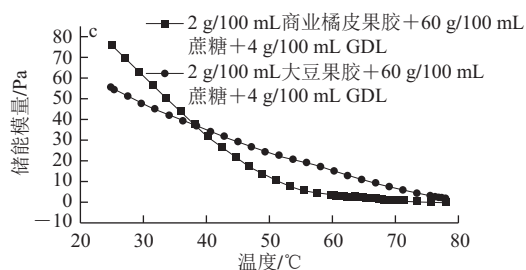


图3 2 g/100 mL果胶凝胶体系弹性模量随温度的变化

Fig.3 Effect of temperature on the storage modulus of 2 g/100 mL pectin

储能模量又称为弹性模量,对于绝大部分凝胶样品而言,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,因此本实验主要考察分散体系的弹性模量^[17]。

由图3可知,在商业橘皮果胶与大豆果胶溶液添加量均为2 g/100 mL时,随着蔗糖及GDL添加量的增加,在降温过程中,凝胶体系的储能模量都随着温度的降低而增加;在蔗糖添加量为50 g/100 mL、GDL添加量为2 g/100 mL时(图3a),商业橘皮果胶形成凝胶的储能模量始终大于大豆果胶的储能模量,这主要是由于商业橘皮果胶在溶解度与半乳糖醛酸含量方面要高于大豆果胶,因而,随着GDL缓慢释放 H^+ ,溶液逐渐达到形成凝胶体系时适宜的pH值^[19],最终导致商业橘皮果胶形成的凝胶体系储能模量的增加量始终大于大豆果胶;之后,随着蔗糖、GDL添加量的增加大豆果胶形成的凝胶体系储能模量增加,逐渐接近商业橘皮果胶形成的凝胶体系储能模量,在降温过程中的某些温度段甚至大于商业橘皮果胶的储能模量。大豆种皮多糖组成复杂,中性糖及酸性单糖同时存在,其所带电荷受环境条件尤其是pH值影响较大^[20],添加GDL以后,由于pH值下降,促使多糖分子链之间静电斥力减弱,并形成一定数量的氢键^[21],从而大幅提高了多糖的黏度,同时由于蔗糖的存在,通过疏水作用可以增强大豆果胶凝胶体系的网状结构^[22],所以大豆果胶凝胶体系储能模量增加明显。

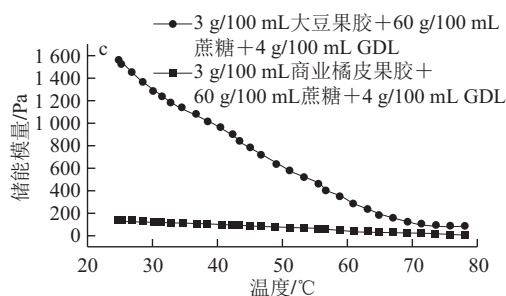
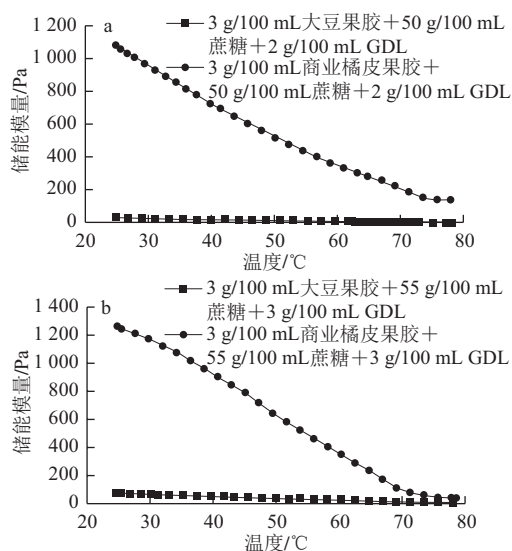


图4 3 g/100 mL果胶凝胶体系储能模量随温度的变化

Fig.4 Effect of temperature on the storage modulus of 3 g/100 mL pectin

由图4可知,在商业橘皮果胶与大豆果胶溶液添加量均为3 g/100 mL时,果胶凝胶体系的储能模量随蔗糖及GDL添加量的增加而显著增加,且相同条件下,商业橘皮果胶凝胶体系的储能模量远远高于大豆果胶凝胶体系的储能模量。而且,商业橘皮果胶在半乳糖醛酸含量、分子质量、分子间缔合程度、单糖种类等方面都要高于大豆果胶,所以,在形成凝胶体系后的凝胶储能模量要高于大豆果胶形成的凝胶体系。

3 结论

稳态流体测试结果表明,商业橘皮果胶与大豆果胶的黏度均随着剪切速率的增大而减小,是典型的非牛顿流体。相同添加量及蔗糖添加量的商业橘皮果胶与大豆种皮果胶相比,商业橘皮果胶的黏度大于大豆果胶,所以在应用于食品生产如果冻、果酱、酸奶时,大豆果胶的适口性会好于商业橘皮果胶。

振荡流变测试结果表明,在相同条件下形成的凝胶体系,商业橘皮果胶储能模量要远远高于大豆果胶的储能模量。果胶在质量浓度为2 g/100 mL、蔗糖添加量为55、60 g/100 mL, GDL添加量为3、4 g/100 mL时大豆果胶与商业橘皮果胶在形成凝胶过程中凝胶强度差异不大。在形成凝胶的过程中,通过加入蔗糖及GDL或提高大豆果胶质量浓度,可显著提高大豆果胶凝胶体系的储能模量,增加大豆果胶的凝胶强度。

参考文献:

- [1] 元盛敏, 朱科学, 伟彭, 等. 大豆皮果胶不同提取方法的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(12): 306-308.
- [2] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 115-128.
- [3] SNYDER H E, KWON T W. Soybean utilization[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
- [4] 刘贺, 高虹妮, 刘俊山, 等. 钠及钙离子对大豆果胶类多糖粘度行为的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 10-12.
- [5] 汪洪涛, 周艳红, 余芳. 大豆皮水溶性多糖组成及其流变学性质研究[J]. 中国食品添加剂, 2012(5): 134-139.
- [6] ASPINALL G O, WHYTE J N C. Polysaccharides of soybeans. Part I. Galactomannans from the hulls[J]. Journal of the Chemical Society, 1964: 5058-5063.

- [7] KALAPATHY U, PROCTOR A. Effect of acid extraction and alcoholprecipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin[J]. Food Chemistry, 2001, 73(4): 393-396.
- [8] GNANASAMBANDAM R, PROCTOR A. Preparation of soy hull pectin[J]. Food Chemistry, 1999, 64(4): 461-467.
- [9] MONSOOR M A. Effect of drying methods on the functional properties of soy hull pectin[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(3): 362-367.
- [10] 刘贺, 郭晓飞, 刘昊东, 等. 大豆皮果胶酶法脱酯参数研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(5): 273-275.
- [11] 孙元琳, 张生万, 康雪芬. 不同提取方法制备大豆皮多糖的对比分析[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(7): 30-33.
- [12] 周艳红, 金征宇. 大豆皮果胶多糖的提取工艺研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(3): 76-78.
- [13] 赖富饶, 温其标, 李琳, 等. 豆皮多糖与豆渣多糖的物化性质和功能特性[J]. 华南理工大学学报, 2010, 38(4): 50-54.
- [14] 刘志东, 郭本恒. 食品流变学的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(11): 211-215.
- [15] 张兆琴, 梁瑞红, 刘伟, 等. 橙皮果胶流变学性质的影响因素[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(1): 31-35.
- [16] 徐伟, 马力, 袁永俊, 等. 低甲氧基果胶的胶凝机理及防止预凝胶形成的挫折[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(3): 90-93.
- [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(1): 93-100.
- [18] 李冀新, 林向东. 低甲氧基果胶凝胶特性的研究[J]. 食品科学, 1994, 15(1): 15-18.
- [19] 刘贺, 朱丹实, 徐学明, 等. 低酯桔皮果胶凝胶的动力学分析及分形研究[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 76-81.
- [20] 刘贺, 郭晓飞, 刘俊山, 等. 大豆果胶类多糖组成特性及空间结构的初步解析[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(12): 12-16.
- [21] GILSENAN P M, RICHARDSON R K, MORRIS E R. Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41(4): 339-349.
- [22] LIU He, GUO Xiaofei, LI Jun, et al. The effects of $MgSO_4$, d -glucono- δ -lactone (GDL), sucrose, and urea on gelation properties of pectic polysaccharide from soy hull[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 137-145.