

## 糖分子聚合度和种类对低酯酰胺果胶凝胶性能的影响

赵 玮, 毕金峰, 马有川, 易建勇\*

(中国农业科学院农产品加工研究所 农业部农产品加工综合性重点实验室 北京 100193)

**摘要** 果胶凝胶广泛应用于食品中,而许多凝胶食品均含有糖。前期研究表明,糖分子的聚合度和种类对果胶凝胶性能有显著影响,然而缺乏系统研究。本研究以常用的低酯酰胺果胶为对象,采用质构、流变、低场核磁、电镜观察等方法探讨果胶质量浓度为 0.8~1.2 g/L、pH 2.5~5.5 和钙离子浓度( $R$  值为 0.8~1.2)条件下,添加 10% 的不同种类和聚合度的糖分子对果胶凝胶成胶过程、凝胶强度、水分状态以及微观结构的影响,同时探讨不同聚合度和种类糖分子改变凝胶行为的可能机制。结果表明,添加不同种类糖在一定程度上可增加果胶凝胶强度,且随着糖聚合度的增加,其凝胶强度相应增加;在果胶质量浓度为 0.8~1.2 g/L 时,含有 10% 聚葡萄糖的果胶凝胶强度均显著高于其它种类糖,为未添加糖组的 1.53~2.08 倍。在不同  $R$  值( $\text{Ca}^{2+}$  浓度)下,添加聚葡萄糖样品的凝胶强度也远高于添加其它种类糖的凝胶强度,当 pH 值为 3.5 时,添加葡萄糖的样品凝胶强度最大,为 1.06 g/N,是未添加糖的 1.28 倍。本研究明确了 8 种糖分子对果胶凝胶性能的影响,为相关凝胶食品的制备提供了理论参考。

**关键词** 低酯酰胺果胶; 聚合度; 糖; 凝胶; 质构

**文章编号** 1009-7848(2025)01-0061-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.01.006

果胶是一种可以从植物细胞壁中提取的天然多糖<sup>[1]</sup>。酯化度是决定果胶功能性的主要因素,根据酯化度不同,果胶被分为高酯果胶和低酯果胶两种类型<sup>[2-3]</sup>。这两种类型的果胶凝胶机理完全不同,高酯果胶在凝胶时需要高糖、低酸环境,低 pH 值可以抑制羧基的解离,减少分子间的静电斥力,高可溶性固形物可与水充分结合,从而减少果胶的溶剂化,使果胶分子彼此靠近,连接更紧密,最终形成凝胶<sup>[4]</sup>。然而,利用高酯果胶的高糖凝胶原理制备的产品通常含糖量较高,不符合现代食品工业低糖、低热量的发展趋势<sup>[5]</sup>。天然果胶一般是高酯果胶,通过引入酰胺基,改变果胶的结构和性质,可将高酯果胶改性为低酯酰胺果胶<sup>[6]</sup>。低酯酰胺果胶因可在更宽的离子浓度范围形成凝胶并提高水溶性,故被广泛应用于食品行业,主要用于果冻、果酱、糖果等<sup>[7]</sup>。

在食品加工过程中,单糖和双糖通常作为甜

味剂添加到产品中<sup>[8]</sup>,并且低聚糖或多糖的添加可以起到增加甜味,改善口感,提供能量的作用,同时还可改善食品的质地和稳定性。Grosso 等<sup>[9]</sup>研究发现在低酯果胶凝胶中添加果糖前、后的核磁共振光谱的分裂模式和化学位移发生较大变化,使得  $\text{Ca}^{2+}$  与果糖之间可能形成络合物,减弱了凝胶强度。Fu 等<sup>[10]</sup>发现,在流变扫描过程中,随蔗糖含量的增加, $G'$  值逐渐增大,果胶分子之间连结区数量增加,从而证明蔗糖的羟基在凝胶形成中发挥重要作用,蔗糖可以稳定交联区的结构。此外,Chen 等<sup>[11]</sup>发现添加多糖的果胶凝胶体系中,果胶可以增加其它多糖的浸出量,从而促进分子间的缠结,表明多糖之间可通过增加氢键相互作用来改变凝胶强度。上述研究表明,糖与果胶之间的相互作用可显著影响凝胶强度。添加糖对食品凝胶体系质构的影响已引起研究人员的广泛关注,然而相关研究尚不详尽、系统。为深入了解不同聚合度糖对凝胶食品质构的影响,本研究选取 8 种具有不同聚合度的典型小分子糖、低聚糖和多糖,研究其添加对果胶凝胶特性的影响,以期筛选出针对食品不同质构调控需求所适宜的糖,为低糖类凝胶制品加工提供理论基础和数据支撑。

收稿日期: 2024-01-15

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项(2022YFD1600700,2022YFD1600704); 贵州省科技计划项目(黔科合中引地(2024)025)

第一作者: 赵玮,女,硕士生

通信作者: 易建勇 E-mail: yijianyong515@126.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

低酯酰胺苹果果胶 (Low methoxyl amide pectin, LMAP, 酯化度 (27±3)% ; 酰胺化度 (22±3)% ; 灰分 <1% ; 以下简称酰胺果胶), 山东安德利果胶股份有限公司。果糖(99%)、蔗糖(98%)、聚葡萄糖, 上海源叶生物科技有限公司; 葡萄糖、麦芽糖、水苏糖(99%)、棉子糖(80%)、柠檬酸、磷酸氢二钠、无水氯化钙, 北京萃锋科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

SU8010 电子扫描显微镜, 日本日立公司; 低场核磁共振分析仪, 苏州纽迈分析仪器股份公司; TA.XTC-18 质构仪, 上海保圣实业发展有限公司; MCR302 旋转流变仪、MCR502 旋转流变仪, 奥地利安东帕; ULT1386-3-V41 超低温冰箱, 中国赛默飞科技有限公司; LGJ-10BP/BJ 真空冷冻干燥机, 北京八方中大科技发展有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 果胶凝胶的制备 酰胺果胶以干粉状态准备好, 参考 Feng 等<sup>[12]</sup>的方法, 所用果胶由体积分数为 80%乙醇-水溶液纯化, 去除可溶性小分子糖并将所有果胶粉与 80%乙醇-水溶液在室温下混合搅拌 3 h, 然后过滤悬浮液。残留物进一步用 80%乙醇-水溶液反复洗涤 2 次。收集过滤物并在 40 °C 下干燥至恒重, 以获得不含可溶性糖的果胶, 用于进一步分析。制作果胶凝胶时, 用柠檬酸-磷酸氢二钠制备 pH 3.5 的缓冲溶液, 按比例加入质量浓度为 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 g/L 的果胶溶解, 根据果胶的含量计算出  $R = 1(2Ca^{2+}/-COO^{-})$ <sup>[13]</sup> 的  $Ca^{2+}$  含量, 加入  $CaCl_2$  溶液, 在 80 °C 条件下加热 30 min, 然后混合果胶和  $CaCl_2$  溶液, 同时分别加入配制好的质量分数为 10% 的葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、棉子糖、水苏糖、葡聚糖和聚葡萄糖溶液, 室温下静置 24 h 等待凝胶。同理, 配制 pH 值为 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 的缓冲溶液, 以及 R 值为 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 的  $CaCl_2$  溶液。研究不同 pH 值对凝胶强度的影响时, 使用 HCl 和 NaOH 来调节 pH 值分别为 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5。

不同聚合度的糖的相对分子质量见表 1。

1.3.2 凝胶强度测定 参考 Han 等<sup>[13]</sup>的方法并稍作修改。使用质构仪分析凝胶强度, 选取单次测定

表 1 不同糖的聚合度和相对分子质量

Table 1 Polymerization degree and relative molecular mass of different saccharides

样品	聚合度	相对分子质量
葡萄糖	1	180.16
果糖	1	180.16
蔗糖	2	342.30
麦芽糖	2	360.31
棉子糖	3	504.44
水苏糖	4	666.58
葡聚糖 *	8	1 500.00
聚葡萄糖 *	20	3 200.00

注: \* 表示葡聚糖和聚葡萄糖的相对分子质量为平均分子质量。

模式测定凝胶强度, 测试类型为下压, 下压位移为 4 mm, 测试前、后速度为 5 mm/s, 测试速度为 1 mm/s, 触发力数值为 5.00 g。

1.3.3 保水性测定 参考 Li 等<sup>[14]</sup>的方法, 测定保水率 (Water hold capacity, WHC), 先称取凝胶和离心管质量为  $M_1$ , 利用离心机将凝胶在 4 °C, 6 000 r/min, 离心 20 min, 离心结束后, 用吸水棉将上面部分水分吸干净, 再次称取离心管和凝胶质量为  $M_2$ 。

$$WHC(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $M_1$  为离心之前凝胶质量, g;  $M_2$  为吸取水分后凝胶质量, g。

1.3.4 流变性能分析 通过旋转流变仪测量酰胺果胶凝胶的动态流变特性, 该流变仪采用平行板几何形状 (直径 60 mm, 间隙 1 mm)。通过黏弹区应变扫描确定了 0.1% 的应变, 选择振荡模式, 应变和频率分别固定在 0.1% 的应变和 0.1~10 Hz。

将果胶溶液和配制好的糖溶液混合, 迅速加入  $CaCl_2$  溶液并摇晃均匀后, 立即将混合物加载到板上并平衡 1 min。储能模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 使用软件获得, 同时通过仪器在 80 °C 时放入样品, 以 2 °C/min 冷却至 10 °C 进行温度扫描, 扫描应变为 0.1%。平板边缘涂上石蜡以防止降温过程水分的流失。

1.3.5 微观结构观察 冻干后的果胶样品选取相同部位, 进行切片处理 (规格 0.5 cm × 0.5 cm × 2 mm), 将双面导电胶贴于样品台上, 将样品置于导电胶上, 进行喷金处理, 最后利用扫描电镜在 80

倍下观察微观结构。

1.3.6 水分状态测定 参考陈凡凡等<sup>[15]</sup>的方法,并稍作修改。将添加不同聚合度糖的果胶样品采用低场核磁共振仪测定样品的弛豫时间 ( $T_2$ ),参数设置为采样频率 100 kHz,等待时间 2 000.0 ms,回波个数 12 000 个,回波时间 0.3 ms,累加次数 8 次,每组样品进行 3 次平行测定,检测完保存数据。

#### 1.4 数据统计与分析

使用 SPSS 对数据进行统计分析,使用单因素 (ANOVA) 检验进行显著性分析,采用 Origin 绘图和曲线拟合。

## 2 结果与分析

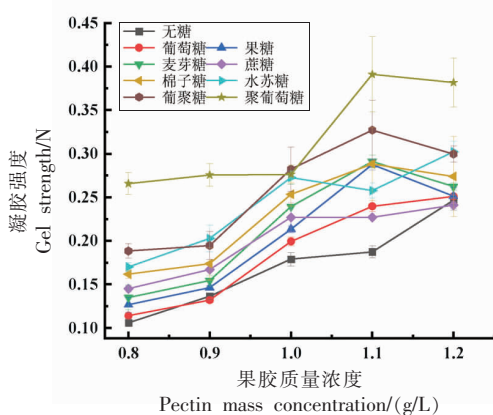
### 2.1 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响

2.1.1 不同果胶浓度下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响 如图 1a 所示,随着果胶质量浓度的增加,所有组别的凝胶强度均呈上升趋势。这与 Feng 等<sup>[12]</sup>的研究结果一致。

在同一果胶质量浓度下,凝胶强度随着所添加糖聚合度的升高而增加。添加聚葡萄糖样品的凝胶强度最高,为 0.266 N,而未添加糖的对照组

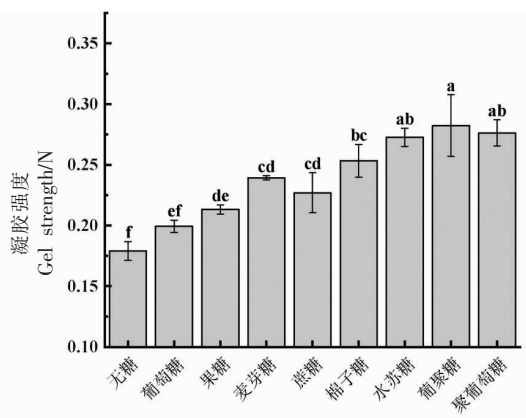
凝胶强度最低,仅为 0.106 N;并且随着所添加糖的聚合度的上升,凝胶强度也相应增加。这表明糖的加入会增加酰胺果胶的凝胶强度,并且凝胶强度与所添加糖的聚合度成正相关。对于酰胺果胶而言,凝胶是通过一个网络结构限制水的自由流动而形成的,这个网络结构主要由游离的羧基和阳离子之间的离子相互作用主导,具体来说果胶半乳糖醛酸主链上的羧基通过  $\text{Ca}^{2+}$  桥离子交联,从而构建出网络并保持其中水分<sup>[13,16]</sup>。随着糖的加入,亲水溶质比例的提高使体系中的氢键也随之增加,果胶链分子间形成大量的有效氢键连接区,从而形成更强的凝胶<sup>[10]</sup>,且更加稳定。随着所添加糖的聚合度的增加,氢键的数量也增加,可以提供额外的羟基来稳定连接区的结构,增加氢键所固定的自由水的数量<sup>[17]</sup>,从而使体系更加稳定,凝胶强度增加。

添加同一聚合度的糖,其对质构的影响差异较小。以添加麦芽糖和蔗糖的凝胶样品为例,添加两种糖之间的凝胶强度无显著性差异,表明糖的聚合度以及链长是影响凝胶质构的重要因素,而糖分子的化学结构或构象对凝胶强度的作用不显著,这可能是由于同一聚合度的糖亲水性相似所致。



(a) 不同果胶质量浓度下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响

注:不同小写字母表示同一因素下,添加不同种类糖凝胶强度具有显著性差异 ( $P < 0.05$ ),下同。



(b) 1 g/L 果胶质量浓度下不同聚合度和种类糖的凝胶强度

图 1 不同果胶质量浓度以及在 1 g/L 果胶质量浓度下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响

Fig.1 Effect of degree of polymerisation and type of sugar molecules on the strength of LMAP gels at different pectin mass concentration and at 1 g/L pectin mass concentration

2.1.2 不同  $R$  值下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响 如图 2a 所示,随着  $R$  值的增

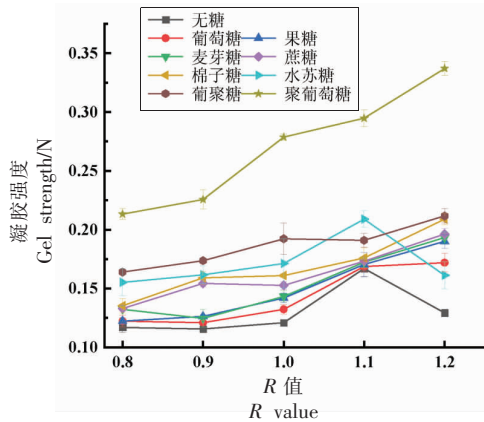
加,所有组别的凝胶强度均有所上升。 $R$  值增加代表溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  增加,因此可以与更多的游离羧



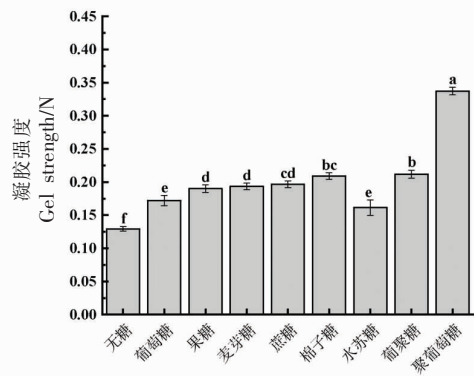
基结合,从而使凝胶强度增加。对于水苏糖和葡聚糖来说, $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增加至 $R=1.2$ 时,可能超过了羧基的结合范围;此时进一步添加 $\text{Ca}^{2+}$ 会使网状结构收缩,出现脱水收缩的现象<sup>[17]</sup>,导致一部分水从网络结构中逸出<sup>[18]</sup>,凝胶强度呈减弱的趋势。

图2b是 $R=1.2$ 时的凝胶强度图。随着所添加糖聚合度的升高,凝胶强度逐渐增大。聚葡萄糖的

凝胶强度显著高于其它糖,这是因为聚葡萄糖是一种高度支化的葡萄糖聚合物,因此在果胶与 $\text{Ca}^{2+}$ 交联时,聚葡萄糖的支链可以提供更多的氢键位点,在结合时可促进果胶分子间交联的稳定性,进而使凝胶更加稳定<sup>[19]</sup>。并且所添加糖的聚合度越高,分子链越长,形成的交联位点也更多<sup>[20]</sup>,因此凝胶强度越大。



(a)不同 $R$ 值下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响



(b) $R$ 值为1.2条件下添加不同聚合度和种类糖的凝胶强度

图2 不同 $R$ 值以及 $R$ 值为1.2条件下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响

Fig.2 Effect of degree of polymerisation and type of sugar molecules on the strength of LMAP gels at different  $R$ -values, and at an  $R$ -value of 1.2

2.1.3 不同pH值下糖的聚合度和种类对酰胺果胶的凝胶强度的影响 参考Joshi等<sup>[21]</sup>的方法,选用HCl和NaOH来调节pH值,考察pH值对凝胶的影响。如图3所示,添加不同聚合度糖的凝胶强度的整体趋势都是先增大后减小。当pH值为2.5时,所有组别的凝胶均显示出最低的凝胶强度。当pH值为3.5时,凝胶都呈现出最大的凝胶强度。这是因为果胶的电离常数( $\text{pK}_a$ )约为3.5<sup>[17]</sup>,这时候羧基的解离达到平衡,果胶的电荷密度较小,果胶分子链之间的静电斥力较小,此时凝胶之间主要由 $\text{Ca}^{2+}$ 与羧基之间形成钙桥来形成凝胶网络<sup>[22]</sup>。同时氢键和疏水相互作用也对凝胶起到一定的辅助作用<sup>[17]</sup>。当pH值进一步增加到4.0时,羧基的解离增加,可能导致凝胶中交联密度的增加(交联点之间的距离缩短)<sup>[17]</sup>,从而造成凝胶强度下降。pH值为4.5时凝胶强度趋于平缓。值得注意的是,所有添加糖的凝胶中,葡萄糖组的凝胶强度最大,并且与所添加糖分子的聚合度并未呈现出直

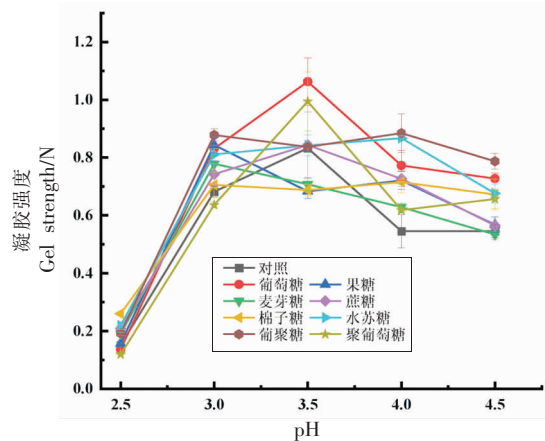


图3 不同pH值下糖分子聚合度和种类对酰胺果胶凝胶强度的影响

Fig.3 The influence of saccharides molecule polymerization degree and type on the gel strength of LMAP at different pH value

接的相关性。可能是因为弱酸与强酸的电离机制影响了果胶的性质<sup>[23]</sup>,同时也影响了不同聚合度的糖与果胶之间的交联反应,其中的原因有待进

一步研究。

### 2.2 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶持水力的影响

持水能力是果胶凝胶的一个重要功能,反映了凝胶与水的相互作用<sup>[24]</sup>。如表 2 所示,添加同一聚合度的糖在不同果胶质量浓度下的持水力没有显著性差异( $P>0.05$ ),这可能是因为选取  $R=1$  的  $Ca^{2+}$  浓度与果胶凝胶,此时羧基与  $Ca^{2+}$  的连接达到饱和,持水力所保持的水分为钙桥形成的网络结构之间的水分<sup>[25]</sup>。在果胶质量浓度为 0.8 g/L 时,添加聚葡萄糖的凝胶持水力显著低于其它组别( $P<0.05$ ),这可能是因为聚葡萄糖是一种由一系列不同分子质量的葡萄糖分子链组成的混合物体系,与其它小分子糖的结构相差较大,因此在离心时,对凝胶产生了

不利影响,导致持水力下降。

如表 2 所示,就对照组而言,随着  $R$  值增加,凝胶的持水力呈上升趋势, $R$  值为 1.1 和 1.2 时的凝胶持水力显著高于  $R=0.8$  时的凝胶持水力,表明  $Ca^{2+}$  的增加对凝胶的持水力有增强作用。而添加不同聚合度的糖的凝胶组别除了蔗糖、棉子糖、葡萄糖之外均无显著性差异,这可能是因为凝胶形成的网络结构主要是  $Ca^{2+}$  与果胶半乳糖醛酸上的羧基形成的离子键连接,保证持水力的稳定<sup>[26]</sup>,而氢键和疏水作用这些弱相互作用力不是形成凝胶的主导因素,因此在离心时这部分力作用不明显,从而导致整体的持水力没有显著性差异。

$pH$  值对凝胶持水力的影响主要体现在通过影响羧基电离,从而

表 2 不同条件下添加不同聚合度的糖的凝胶持水力

因素	数值	持水力/%								
		对照组	葡萄糖	果糖	麦芽糖	蔗糖	棉子糖	水苏糖	葡聚糖	葡萄糖
果胶质量浓度/(g/L)	0.8	94.48 ± 1.84 <sup>abA</sup>	93.75 ± 1.06 <sup>abA</sup>	96.08 ± 0.01 <sup>uA</sup>	93.79 ± 2.29 <sup>abA</sup>	96.43 ± 0.49 <sup>uA</sup>	96.05 ± 0.46 <sup>uA</sup>	96.39 ± 1.21 <sup>uA</sup>	95.93 ± 0.43 <sup>uA</sup>	91.85 ± 0.13 <sup>uA</sup>
	0.9	96.17 ± 1.83 <sup>uA</sup>	95.04 ± 1.01 <sup>abA</sup>	96.44 ± 0.64 <sup>uA</sup>	93.62 ± 1.27 <sup>uA</sup>	95.57 ± 0.19 <sup>abA</sup>	96.46 ± 0.41 <sup>uA</sup>	96.15 ± 0.71 <sup>uA</sup>	96.3 ± 0.04 <sup>uA</sup>	91.35 ± 0.30 <sup>uA</sup>
	1.0	95.46 ± 1.60 <sup>uA</sup>	95.03 ± 0.86 <sup>uA</sup>	95.9 ± 0.30 <sup>uA</sup>	94.8 ± 0.64 <sup>uA</sup>	95.56 ± 0.69 <sup>uA</sup>	95.74 ± 2.05 <sup>uA</sup>	96.07 ± 0.77 <sup>uA</sup>	95.79 ± 0.40 <sup>uA</sup>	93.14 ± 0.07 <sup>uA</sup>
	1.1	95.70 ± 1.18 <sup>uA</sup>	94.51 ± 2.70 <sup>uA</sup>	95.16 ± 1.68 <sup>uA</sup>	95.17 ± 0.92 <sup>uA</sup>	92.26 ± 3.56 <sup>uA</sup>	94.89 ± 1.00 <sup>uA</sup>	93.72 ± 3.72 <sup>uA</sup>	95.55 ± 0.28 <sup>uA</sup>	92.71 ± 1.36 <sup>uA</sup>
	1.2	96.49 ± 0.66 <sup>abA</sup>	95.57 ± 0.71 <sup>abA</sup>	96.92 ± 0.49 <sup>uA</sup>	92.47 ± 0.36 <sup>uA</sup>	91.30 ± 0.67 <sup>uA</sup>	94.46 ± 0.59 <sup>bcA</sup>	96.90 ± 0.48 <sup>uA</sup>	92.83 ± 2.59 <sup>uA</sup>	92.68 ± 0.03 <sup>abA</sup>
$R$ 值	0.8	94.87 ± 0.16 <sup>abcdAB</sup>	96.77 ± 0.68 <sup>uA</sup>	95.81 ± 0.51 <sup>abcA</sup>	96.82 ± 0.00 <sup>uA</sup>	93.85 ± 0.96 <sup>bcuA</sup>	92.46 ± 0.95 <sup>cdA</sup>	94.52 ± 1.18 <sup>abcdA</sup>	93.48 ± 2.32 <sup>uA</sup>	96.31 ± 0.33 <sup>abA</sup>
	0.9	93.06 ± 1.30 <sup>bc</sup>	96.8 ± 0.11 <sup>uA</sup>	94.01 ± 1.29 <sup>uA</sup>	95.63 ± 0.34 <sup>uA</sup>	93.54 ± 1.41 <sup>uA</sup>	88.45 ± 4.59 <sup>uA</sup>	94.01 ± 1.29 <sup>uA</sup>	93.48 ± 2.32 <sup>uA</sup>	95.71 ± 0.62 <sup>uA</sup>
	1.0	93.78 ± 0.10 <sup>abc</sup>	96.34 ± 0.28 <sup>uA</sup>	93.67 ± 2.90 <sup>uA</sup>	96.60 ± 0.14 <sup>uA</sup>	92.53 ± 1.24 <sup>uA</sup>	93.81 ± 0.25 <sup>uA</sup>	95.16 ± 1.34 <sup>uA</sup>	94.19 ± 1.03 <sup>uA</sup>	94.90 ± 0.85 <sup>ab</sup>
	1.1	95.59 ± 0.25 <sup>uA</sup>	96.81 ± 0.47 <sup>uA</sup>	94.31 ± 1.24 <sup>uA</sup>	95.10 ± 1.36 <sup>abB</sup>	94.66 ± 0.51 <sup>uA</sup>	92.86 ± 0.80 <sup>uA</sup>	95.93 ± 1.37 <sup>uA</sup>	94.19 ± 1.54 <sup>uA</sup>	95.58 ± 0.38 <sup>uA</sup>
	1.2	95.56 ± 0.36 <sup>abA</sup>	95.89 ± 1.01 <sup>uA</sup>	95.78 ± 0.36 <sup>uA</sup>	92.86 ± 1.40 <sup>B</sup>	95.44 ± 1.64 <sup>abA</sup>	95.84 ± 0.55 <sup>uA</sup>	96.24 ± 0.77 <sup>uA</sup>	94.53 ± 0.24 <sup>abc</sup>	93.34 ± 1.03 <sup>bcB</sup>
$pH$	2.5	90.55 ± 1.51 <sup>ab</sup>	90.79 ± 0.53 <sup>ab</sup>	90.24 ± 1.74 <sup>cd</sup>	88.44 ± 3.66 <sup>ab</sup>	88.12 ± 3.13 <sup>ab</sup>	91.07 ± 5.08 <sup>uA</sup>	89.86 ± 1.70 <sup>cd</sup>	91.23 ± 4.65 <sup>uA</sup>	84.44 ± 0.90 <sup>ab</sup>
	3.0	93.60 ± 3.51 <sup>abB</sup>	95.00 ± 2.02 <sup>uA</sup>	95.71 ± 0.14 <sup>ab</sup>	96.54 ± 3.83 <sup>uA</sup>	96.42 ± 0.36 <sup>uA</sup>	96.60 ± 0.63 <sup>uA</sup>	94.21 ± 1.47 <sup>ab</sup>	96.46 ± 0.50 <sup>uA</sup>	93.40 ± 0.67 <sup>uA</sup>
	3.5	97.17 ± 0.44 <sup>abcdA</sup>	96.97 ± 0.87 <sup>abcdA</sup>	98.53 ± 0.25 <sup>uA</sup>	96.49 ± 0.28 <sup>bcA</sup>	95.62 ± 0.02 <sup>uA</sup>	98.94 ± 0.52 <sup>uA</sup>	97.77 ± 0.71 <sup>abA</sup>	96.24 ± 1.41 <sup>bcA</sup>	96.24 ± 1.41 <sup>bcA</sup>
	4.0	97.14 ± 0.04 <sup>abA</sup>	96.08 ± 0.85 <sup>abA</sup>	95.86 ± 1.01 <sup>abab</sup>	98.10 ± 0.31 <sup>uA</sup>	97.11 ± 0.05 <sup>abA</sup>	96.09 ± 1.48 <sup>abA</sup>	97.54 ± 0.76 <sup>abab</sup>	95.15 ± 1.73 <sup>uA</sup>	91.91 ± 1.01 <sup>uA</sup>
	4.5	96.58 ± 0.23 <sup>uA</sup>	97.48 ± 2.11 <sup>uA</sup>	98.53 ± 0.22 <sup>uA</sup>	96.51 ± 0.18 <sup>uA</sup>	96.51 ± 0.18 <sup>uA</sup>	98.38 ± 1.26 <sup>uA</sup>	95.73 ± 1.38 <sup>abB</sup>	94.59 ± 1.54 <sup>uA</sup>	92.82 ± 5.06 <sup>uA</sup>

注:小写字母表示同一因素下,添加不同种类糖凝胶的持水力具有显著性差异( $P<0.05$ );大写字母表示添加同一种类型的糖,在不同因素下凝胶持水力具有显著性差异( $P<0.05$ )。

影响凝胶强度。当溶液 pH 值为 2.5 时,果胶羧基的解离受到抑制,与  $\text{Ca}^{2+}$  的结合减少,降低了凝胶内部网络结构的稳定性,进而使内部结构受到离心力的破坏,导致网络间水分的流失。当 pH 值为 3.5 时,果胶羧基的解离达到动态平衡(果胶  $\text{pK}_a=3.5$ ),具有丰富的带电羧基,此时果胶与  $\text{Ca}^{2+}$  的交联网络更加致密,持水能力相对最佳。当  $\text{pH}>3.5$  时,羧基仍可解离,因此也保持着较高的持水力。对于添加不同聚合度的糖的凝胶,在不同 pH 值下没有显著性差异,这可能是由于糖与果胶之间形成的氢键等较弱的相互作用力远远小于钙离子形成的交联力,从而对水分的保持未有明显变化。

### 2.3 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶温度扫描流变性能的影响

流变学性质与分子结构具有密切关系,同时也是质构研究的重要方面,通过测定流变学特性可以表征和验证胶体分子结构<sup>[27]</sup>。对凝胶以 0.1% 的应变从 80 °C 降温至 10 °C 的过程进行流变扫描。

从图中可以看到储能模量和损耗模量的变化。如图 4 所示,所有 LMP 凝胶的  $G'$  都大于  $G''$ ,前期并没有观测到凝胶点,然而其对微小扰动表现出弹性响应,此时有“结构流体”的特征<sup>[28]</sup>。也可以说凝胶在高温下呈液态。在整个冷却过程中, $G'$  在冷却初期有一个平稳的扰动响应区,并且随着温度的进一步降低, $G'$  开始增加。对于没有添加小分子糖的对照样品,在温度降到 30 °C 时, $G'$  才开始有上升的趋势,表明此时开始出现凝胶现象,随着温度的继续降低, $G'$  逐渐升高;当温度降到 10 °C 时,凝胶的  $G'$  为 214 Pa。添加了葡萄糖和果糖这两种单糖的凝胶(图 4b 和 4c),凝胶点出现的温度较对照组高一些,在温度降低到 35 °C 时, $G'$  开始有上升的趋势。添加双糖的凝胶点出现的温度更高,时间更早;麦芽糖的凝胶点在 47 °C 开始出现,蔗糖比麦芽糖低,在 35 °C 时开始出现凝胶点,添加棉子糖的凝胶(图 4f)凝胶点出现的时间最早,温度最高。然而分子质量和聚合度更高的葡聚糖

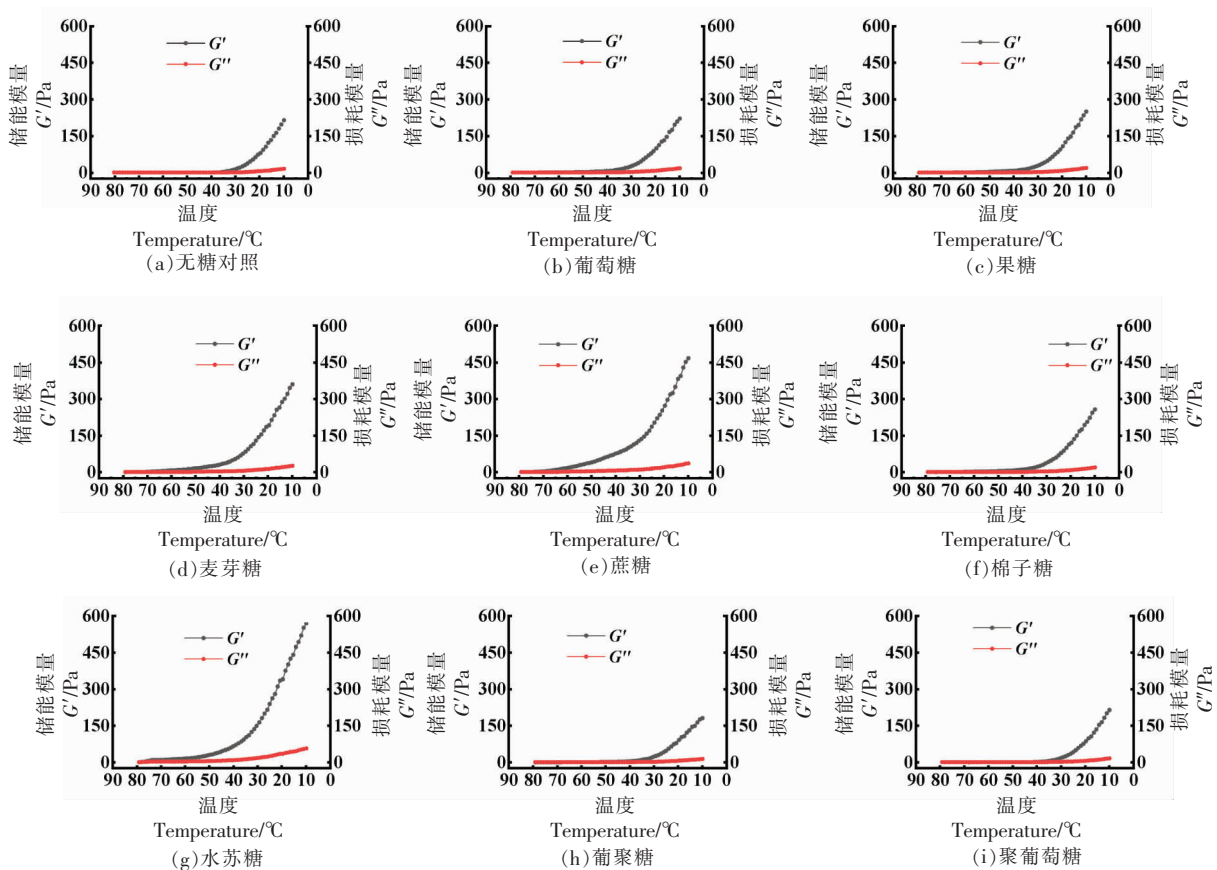


图 4 添加不同聚合度糖的酰胺果胶凝胶流变特征随温度的变化

Fig.4 Rheology of the LMAP gel added saccharides with different degrees of polymerization at various temperature

糖却在更低的温度区域和时间才开始有凝胶点的出现,这表明葡聚糖作为非均一分子结构的混合物,可能与果胶之间发生了更复杂的结合,并且这种结合对果胶的凝胶有不利影响。添加了这 8 种聚合度的糖的凝胶的  $G'$  均随温度降低有小幅上升的趋势。

#### 2.4 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶频率扫描流变性能的影响

在相同温度下,所添加较高聚合度的糖的储能模量始终大于低聚合度糖的储能模量,并且随着聚合度的升高,储能模量也随之增大,这表明加

入糖有利于促进凝胶结构的形成。随着所添加糖聚合度的增加,其氢键位点增加,果胶和糖之间形成了更多的氢键,进而促进了果胶和糖分子所形成的凝胶网络体系的稳定性,从而削弱了果胶溶液的流动性,最终表现为  $G'$  值的增加<sup>[29]</sup>。因此,当糖分子具有更高的聚合度时,有利于形成更强的复合网络<sup>[30]</sup>。此外,随着频率的增加,所有组别的凝胶均随频率的增加而缓慢上升,而损耗模量无明显变化,随频率扫描的增加始终保持在较低的水平。

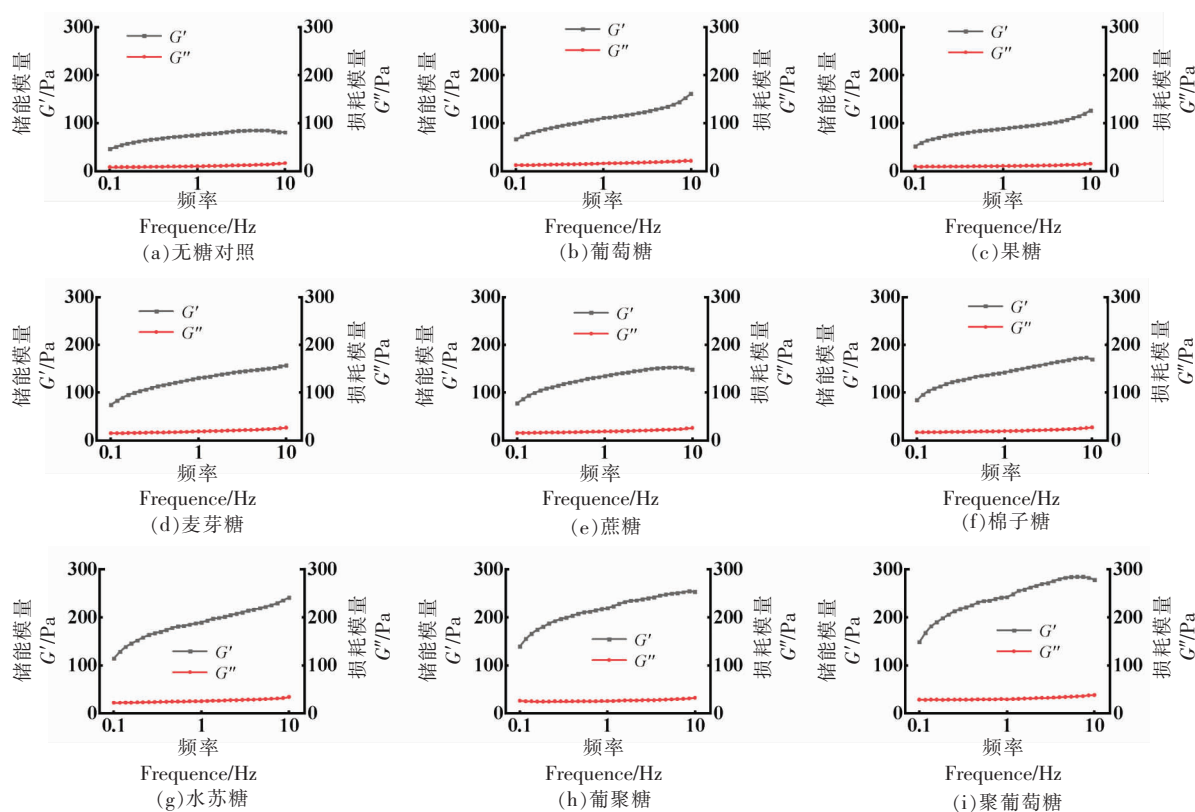


图 5 添加不同聚合度糖的酰胺果胶凝胶流变特征随频率的变化

Fig.5 Rheology of the LMAP gel added saccharides with different degrees of polymerization at various frequencies

#### 2.5 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶微观结构的影响

电子扫描样品的微观结构揭示了不同样品之间存在差异的原因<sup>[31]</sup>。如图 6 所示,随着所添加糖的聚合度的增加,凝胶的层状结构更加致密。对于对照组的凝胶样品,由于未添加糖,因此样品黏度较低,在预冻过程中,水分更容易冻结而形成冰晶,因此形成了较为稀疏的结构。如图 6b~6h 所

示,添加聚合度较小的糖的凝胶样品,微观结构上可以看出其层状结构的空隙较大、较疏,而随着所添加糖的聚合度的升高,这种层状结构逐渐变得紧密。对于添加了聚葡萄糖的凝胶样品(图 6i),微观结构表现出小而密的层状结构,这可能是由于聚葡萄糖具有较长的链长,抑制冰晶生长,形成小冰晶,升华后形成较小的层状孔隙结构;同时,在真空冷冻干燥过程中分子内部运动和排列会受到



较大的阻碍,通过空间位阻效应也可以延缓冻干过程中物料结构的崩塌,从而提高结构的稳定性<sup>[32-33]</sup>。

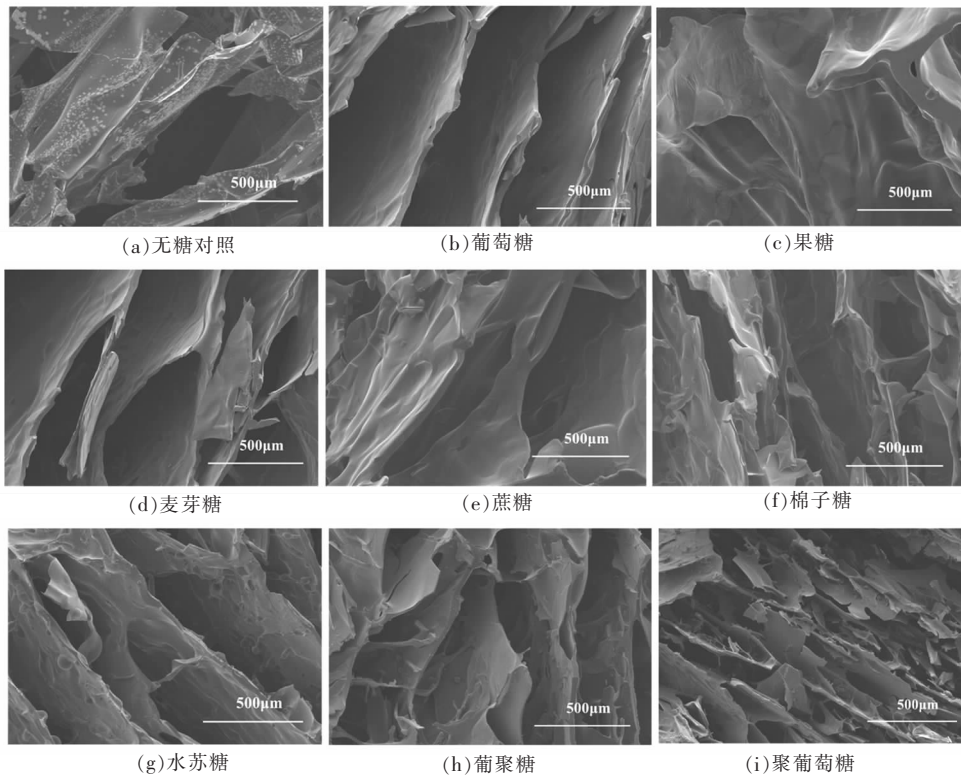


图6 添加不同聚合度糖的酰胺果胶凝胶微观结构图

Fig.6 Microstructure of LMAP with the addition of saccharides of different degrees of polymerization

## 2.6 糖聚合度和种类对酰胺果胶凝胶水分状态的影响

添加不同聚合度的可溶性糖的凝胶样品的弛豫时间如图7所示。弛豫时间为100~1000 ms的峰为样品自由水的弛豫峰,因此样品中的水分以自由水的状态体现<sup>[34-35]</sup>。对于未添加糖的凝胶样品的弛豫峰峰值出现时间较晚,且峰面明显小于其它添加了糖的样品组。随着糖的添加,各吸收峰均向左迁移,表明糖的加入提高了体系自由水的含量,体系中水分自由度降低。

## 3 结论

本研究通过向添加不同果胶质量浓度、 $R$ 值、 $pH$ 值的低酯酰胺果胶  $Ca^{2+}$ 凝胶体系中,加入不同种类和聚合度的糖对凝胶性能的影响,确证了加入糖分子可显著改变体系凝胶行为和特性,具体结论如下:首先,基于对凝胶质构、流变、微观结果的分析,在特定的糖浓度下,发现随着所添加糖分

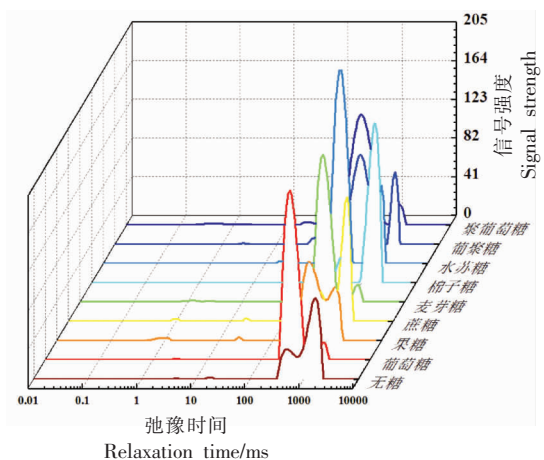


图7 添加不同聚合度糖的酰胺果胶凝胶水分状态  
Fig.7 Moisture state of LMAP of saccharides with different degrees of polymerization

子聚合度的增加,体系的凝胶强度逐渐增加,储能模量也相应增加,电镜观察发现其微观多孔结构网络更加致密;随着糖聚合度的增加,糖分子链逐



渐变长,相应也增加了氢键连接位点与果胶形成更多的交缠,使凝胶微观大分子网络交联更加紧密,并且提高了空间位阻,宏观上表现为凝胶强度的提高。其次,研究发现同一聚合度的双糖或单糖同分异构体对体系凝胶强度的影响无显著差异,这进一步证实所添加糖聚合度的大小是影响凝胶强度的主要因素。本研究进一步丰富了基于糖-果胶互作的果胶凝胶机制,为改善低酯果胶凝胶稳定性,以及凝胶食品的降糖工艺优化提供了理论基础。

### 参 考 文 献

- [1] ADETUNJI L R, ADEKUNLE A, ORSAT V, et al. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 62: 239-250.
- [2] EINHORN-STOLL U. Pectin-water interactions in foods - From powder to gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 78: 109-119.
- [3] BELOVIC M, TORBICA A, PAJIC-LIJAKOVIC I, et al. Development of low calorie jams with increased content of natural dietary fibre made from tomato pomace[J]. *Food Chemistry*, 2017, 237(15): 1226-1233.
- [4] LIANG W L, LIAO J S, QI J R, et al. Physicochemical characteristics and functional properties of high methoxyl pectin with different degree of esterification[J]. *Food Chemistry*, 2022, 375: 131806.
- [5] 杨旭东, 郭焯, 袁凯, 等. 低酯果胶凝胶特性研究进展及应用[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(6): 299-308.  
YANG X D, GUO C, YUAN K, et al. Recent progress on gelation mechanism of low methoxyl pectin and its application in the food industry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(6): 299-308.
- [6] FRAEYE U, DOUNGLA E, DUVETTER T, et al. Influence of intrinsic and extrinsic factors on rheology of pectin-calcium gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(8): 2069-2077.
- [7] ZDUNEK A, PIECZYWEK P M, CYBULSKA J. The primary, secondary, and structures of higher levels of pectin polysaccharides[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(1): 1101-1117.
- [8] MUOZ-ALMAGRO N, MONTILLA A, VILLAMIEL M. Role of pectin in the current trends towards low-glycaemic food consumption[J]. *Food Research International*, 2020, 140(6): 109851.
- [9] GROSSO C R F, BOBBIO P A, AIROLDI C. Effect of sugar and sorbitol on the formation of low methoxyl pectin gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 41(4): 421-424.
- [10] 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.
- [11] CHEN J F, CUI Y L, SHI W L, et al. The interaction between wheat starch and pectin with different esterification degree and its influence on the properties of wheat starch-pectin gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 145: 109062.
- [12] FENG S H, YI J Y, MA Y C, et al. The role of amide groups in the mechanism of acid-induced pectin gelation: A potential pH-sensitive hydrogel based on hydrogen bond interactions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108741.
- [13] HAN W Y, MENG Y H, HU C Y, et al. Mathematical model of  $Ca^{2+}$  concentration, pH, pectin concentration and soluble solids (sucrose) on the gelation of low methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 37-48.
- [14] LI W, ZHI X Y, RAN C, et al. Calcium-induced-gel properties for low methoxyl pectin in the presence of different sugar alcohols[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 112: 106252.
- [15] 陈凡凡, 滕飞, 韩松, 等. 酶解对豆腐干凝胶结构和理化特性的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(5): 23-30.  
CHEN F F, TENG F, HAN S, et al. Effect of enzymatic hydrolysis of soymilk on the microstructure and physicochemical properties of dried tofu[J]. *Food Science*, 2020, 41(5): 23-30.
- [16] MARKOV P A, KRACHKOVSKY N S, DURNEV E A, et al. Mechanical properties, structure, bioadhesion, and biocompatibility of pectin hydrogels[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 105(9): 2572-2581.

- [17] SIEW C K, WILLIAMS P A, YOUNG N W G. New insights into the mechanism of gelation of alginate and pectin: Charge annihilation and reversal mechanism[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 963-969.
- [18] HOLST P S, KJNIKSEN A L, BU H, et al. Rheological properties of pH-induced association and gelation of pectin[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(2/3): 239-246.
- [19] SPADA J C, MARCZAK L D F, TESSARO I C, et al. Interactions between soy protein from water-soluble soy extract and polysaccharides in solutions with polydextrose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 19-127.
- [20] LI H J, ZHANG Y M, LIU X, et al. The effect of vegetable oil pre-emulsified with whey protein and pectin on physicochemical properties and microstructure of low-fat yogurt[J]. *Journal of Food Science*, 2023, 88(6): 2273-2285.
- [21] JOSHI N, RAWAT K, BOHIDAR H B. pH and ionic strength induced complex coacervation of pectin and gelatin A[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 74: 132-138.
- [22] YULIARTI O. Influence of pH, pectin and  $Ca^{2+}$  concentration on gelation properties of low-methoxyl pectin extracted from *Cyclea barbata* Miers[J]. *Food Structure*, 2017, 11: 16-23.
- [23] CHEN R, RATCLIFFE I, WILLIAMS P A, et al. The influence of pH and monovalent ions on the gelation of pectin from the fruit seeds of the creeping fig plant[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020 (111): 106219.
- [24] YAMAKITA E, NAKASHIMA S. Water retention of calcium-containing pectin studied by quartz crystal microbalance and infrared spectroscopy with a humidity control system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(35): 9344-9352.
- [25] KASTNER H, EINHORN-STOLL U, DRUSCH S. Structure formation in sugar containing pectin gels-Influence of gel composition and cooling rate on the gelation of non-amidated and amidated low-methoxylated pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 73: 13-20.
- [26] CHEN S G, ZHENG J Q, ZHANG L M, et al. Synergistic gelling mechanism of RG-I rich citrus pectic polysaccharide at different esterification degree in calcium-induced gelation[J]. *Food Chemistry*, 2021, 350(2): 129177.
- [27] GUO X M, MENG H C, TANG Q, et al. Effects of the precipitation pH on the ethanolic precipitation of sugar beet pectins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 431-437.
- [28] MOREIRA H R, MUNARIN F, GENTILINI R, et al. Injectable pectin hydrogels produced by internal gelation: pH dependence of gelling and rheological properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103(1): 339-347.
- [29] FENG S H, BI J F, YI J Y, et al. Modulation of ice crystal formation behavior in pectin cryogel by xyloglucan: Effect on microstructural and mechanical properties[J]. *Food Research International*, 2022, 159: 111555.
- [30] FENG S H, ENVELOPE J Y P, MA Y C, et al. Influence of starch with different degrees and order of gelatinization on the microstructural and mechanical properties of pectin cryogels: A potential pore morphology regulator[J]. *International Journal of Biological Macromolecules Part A*, 2022, 222: 533-545.
- [31] 何振东, 尤洁瑜, 张露妍, 等.  $CaCl_2$  调节银杏果分离蛋白/果胶复合凝胶质构特性[J]. *精细化工*, 2023, 40(9): 2034-2041.
- HE Z D, YOU J Y, ZHANG L Y, et al. Calcium chloride regulating the texture of Ginkgo biloba seed protein isolate/pectin composite gels[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(9): 2034-2041.
- [32] HNIN K K, ZHANG M, WANG B, et al. Different drying methods effect on quality attributes of restructured rose powder-yam snack chips-Science Direct[J]. *Food Bioscience*, 2019(32): 100486.
- [33] 郭玉霞, 毕金峰, 易建勇, 等. 添加果皮对真空冷冻干燥重组芒果和火龙果脆片品质的影响[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(3): 179-189.
- GUO Y X, BI J F, YI J Y, et al. Effect of adding peel on quality of freeze-dried restructured mango and pitaya chips[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(3): 179-189.
- [34] 杜茜茜, 易建勇, 毕金峰, 等. 细胞壁多糖对真空冷冻干燥再造型苹果脆片质构的影响[J]. *中国食品*

学报, 2022, 22(1): 144–154.

DU Q Q, YI J Y, BI J F, et al. Effects of cell wall polysaccharides on the texture of vacuum freeze-dried restructured apple chips[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(1): 144–154.

[35] 李卓豪, 毕金峰, 易建勇, 等. 真空冷冻干燥果胶-

纤维素-小分子糖气凝胶质构研究[J]. 核农学报, 2022, 36(9): 1805–1814.

LI Z H, BI J F, YI J Y, et al. Study on texture properties of freeze-dried pectin-cellulose-small molecule sugar aerogels[J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica, 2022, 36(9): 1805–1814.

## Effect of Saccharide Type and Degree of Polymerization on the Characteristics of Low Methoxyl Amide Pectin (LMAP) Gels

ZHAO Wei, BI Jinfeng, MA Youchuan, YI Jianyong\*

(Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193)

**Abstract** Low methoxyl amide pectin (LMAP) are widely used in the food industry and many gel foods contain saccharides. Previous research has revealed that the degree and type of polymerization of these saccharides molecules affect pectin gel characteristics, but systematic investigations are missing. This study investigates the LMAP commonly used in industrial production. Methods such as texture analysis, rheology, low-field nuclear magnetic resonance, and electron microscopy were employed to explore the effects of adding different types and degrees of molecules saccharides at pectin mass concentration 0.8–1.2 g/L, pH 2.5–5.5, and calcium ion concentration ( $R$  value of 0.8–1.2) on the gelation process, gel strength, moisture state, and microstructure of pectin gels. Simultaneously, the potential mechanisms by which saccharides molecules of different degrees and types alter the gelation behavior were investigated. The results indicated that the addition of different types of sugars can increase the gel strength of pectin to some extent, and the gel strength increases correspondingly with the increase in saccharides polymerization degree. When the pectin mass concentration was in the range of 0.8–1.2 g/L, the gel strength of pectin gels containing 10% polyglucose was significantly higher than that of other types of sugars, ranging from 1.53 to 2.08 times higher than the group without added saccharides. Under different  $R$  values ( $\text{Ca}^{2+}$  concentration), the gel strength of pectin gels with added polyglucose samples was also significantly higher compared to those with other types of saccharides. At pH 3.5, the sample with added glucose exhibited the highest gel strength, which was 1.28 times higher than the group without added saccharides. This study elucidated the effects of eight types of saccharides molecules on the gelation properties of pectin, providing theoretical guidance for the preparation of related gel-based food products.

**Keywords** low methoxyl amide pectin; degree of polymerization; saccharide; gel; textural structure