

交联处理对甜菜果胶结构及流变性质的影响

许欢, 黄琳茜, 王子成, 陈晓明, 徐磊*

(淮阴工学院生命科学与食品工程学院 江苏淮安 223003)

摘要 采用漆酶制备不同交联时间的甜菜果胶(SBP),对其结构与流变性质进行研究。结果表明:随着交联时间的延长,SBP的摩尔质量呈先增加后减小的趋势。扫描电子显微镜(SEM)观察发现 SBP 块状结构在交联处理后变得逐渐蓬松,表面出现明显的细纹和蜂窝状结构。热重分析结果表明:SBP 经交联处理后热稳定性增强,质量残留率从 32.37% 增到 42.20%。X-射线衍射分析(XRD)表明:交联处理后 SBP 晶体结构未发生显著变化。流变学结果表明:SBP 溶液属于假塑性流体,蔗糖质量浓度对 SBP 黏度随着剪切速率的变化影响显著。此外,在整个剪切速率范围,温度越高 SBP 的黏度越低。随着交联时间的延长,SBP 的表观活化能 E_a 从 1.659×10^4 J/mol 降到 1.097×10^4 J/mol,表明交联 SBP 的黏度受温度的影响减弱。研究结果为 SBP 的进一步开发利用提供一定的理论参考。

关键词 交联; 甜菜果胶; 结构; 流变性质

文章编号 1009-7848(2024)01-0063-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.01.007

果胶是一类广泛存在于植物细胞壁中的阴离子杂多糖,对于植物组织的结构与硬度具有重要意义^[1]。果胶分子呈现多样化的结构,是自然界结构最复杂的多糖,主要由 α -(1-4)-D-半乳糖醛酸构成的线性主链和中性糖构成的侧链组成^[2],具有良好的凝胶^[3]、增稠、乳化^[4]和抗菌^[1]等功能,近年来被广泛应用于食品、生物医学、化妆品等工业领域。果胶的分子结构是决定其物理化学性质的重要因素,其单糖组成、支化类型和分子质量等因植物来源、位置和提取条件的不同而差异显著^[5]。

果胶在植物中普遍存在,目前的商业化果胶主要来源于柑橘皮和苹果渣。甜菜果胶(Sugar beet pectin, SBP)是一种从甜菜粕中提取得到的果胶,属于中等分子质量、酯化度较高的果胶,具有较高的蛋白质组分,因而表现出较高的乳化活性,被认为具有特殊的工业价值^[6]。通常情况下,果胶可以通过添加 Ca^{2+} 、蔗糖和降低 pH 的方式形成凝胶,然而,天然 SBP 凝胶性能较差,对于主要以凝胶特性应用于食品工业中的果胶来说,SBP 的使用明显受到限制。研究发现,SBP 的鼠李糖半乳

糖醛酸 I 结构侧链上含有大量的阿魏酸基团,可以通过酶法对 SBP 进行交联改性,从而改善其凝胶、乳化特性^[4]。张露^[7]对 SBP 交联时的 pH、温度和酶浓度等条件进行优化,在最优条件下,制得的交联 SBP 分子质量和黏度显著增大。Kuuva 等^[8]研究发现,SBP 无法在仅存在 Ca^{2+} 的情况下形成凝胶,而添加漆酶后会形成凝胶,且胶凝速率和力学性能会随着漆酶添加量的变化发生显著的改变。漆酶交联得到的 SBP 微凝胶被证实相比于传统的钙交联微凝胶具有更高的稳定性^[9]。而郦金龙等^[10]分别采用漆酶和辣根过氧化物酶制备交联 SBP,发现辣根过氧化物酶交联得到的 SBP 具有更好的乳状液稳定性能。

尽管目前已有大量的文献探讨交联 SBP 的应用,然而对不同交联程度 SBP 的结构及流变性质的详细论述仍缺乏。本研究采用漆酶催化交联 SBP,通过摩尔质量分析、热重分析、XRD 分析、SEM 分析、流变分析等,研究交联时间对 SBP 流变、结构等性质的影响,可为 SBP 的应用提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

SBP,德国 Herbstreith & Fox KG 公司;漆酶,夏盛(北京)生物科技开发有限公司;无水乙醇、蔗糖等,国药集团化学试剂有限公司。

收稿日期: 2023-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(31801581);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(202211049091Y)

第一作者: 许欢,女,硕士生

通信作者: 徐磊 E-mail: dapangxulei@163.com

1.2 仪器与设备

SU8010 型场发射扫描电镜, 日本日立高新技术公司; DHR-1 流变仪, 美国 TA 仪器公司; D8 Advance 型 X-射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD) 仪, 德国 Bruker 公司; Waters 1525 型高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司; TGA8000 热重分析仪, 日本日立高新技术公司。

1.3 试验方法

1.3.1 交联 SBP 制备 准确称量 10 g SBP, 加入 1 L 去离子水, 过夜充分搅拌均匀, 使用 1 mol/L NaOH 调节 SBP 溶液 pH 值至 6.0, 按 2 000 U/g SBP 添加漆酶, 然后在 45 °C 水浴分别反应 0, 10, 20, 30 min, 随后立即加入 3 倍体积无水乙醇, 停止反应。将上述溶液搅拌均匀后, 过滤, 滤渣于 50 °C 烘箱干燥 24 h, 磨粉过 100 目筛, 放入干燥器中备用, 所得样品分别命名为 SBP0、SBP1、SBP2、SBP3。

1.3.2 摩尔质量测定 采用高效体积排阻色谱法测定 SBP 的摩尔质量^[11]。称取适量样品, 用流动相充分溶解配制成质量浓度为 0.5 mg/mL 的溶液, 10 000×g 离心 10 min, 过 0.45 μm 滤膜后进样。选择 Shodex OHpak SB-805HQ 和 Shodex OHpak SB-804HQ 两根色谱柱进行串联使用, 流动相为含有 0.2 g/L NaN₃ 的 0.1 mol/L NaCl 溶液, 柱温为 35 °C, 流速为 0.7 mL/min。采用系统自带软件计算 SBP 的重均摩尔质量、数均摩尔质量和旋转半径等参数。

1.3.3 微观形态观察 取适量交联 SBP 样品, 采用双面导电胶带固定在铜板上, 在真空环境下对样品进行喷金处理, 然后在扫描电镜中放大适当倍数进行形貌观察, 设置加速电压为 5 kV。

1.3.4 热重分析 参照刘昕等^[12]的方法进行 SBP 样品的热重分析。称量 8 mg 左右的样品, 将样品从 30 °C 加热到 600 °C, 控制升温速率为 10 °C/min, 选择 N₂ 作为保护气体, 控制其流速为 70 mL/min。

1.3.5 晶体结构分析 采用 XRD 对 SBP 样品的晶体结构进行分析, 采用铜靶 Cu Kα, 管压为 40 kV, 扫描范围 2θ 为 5°~50°, 设定扫描速率为 5.0°/min, 步长为 0.02°。

1.3.6 静态流变学性质测定 分别配制 10 g/L 的

不同交联时间的 SBP 溶液, 取适量加载至流变仪的帕尔贴板上, 利用塑料刮板除去多余样品, 测定时所选用平板直径为 40 mm, 设置间隙为 1 000 μm。

1.3.6.1 蔗糖质量浓度的影响 向 SBP 溶液中加入蔗糖, 分别调整蔗糖质量浓度为 0, 100, 300, 500 g/L, 测定时设置温度为 25 °C, 剪切速率范围为 0.1~100 s⁻¹, 记录溶液黏度随剪切速率的变化。采用 Power-Law 方程对试验数据进行拟合分析。方程如下:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1)$$

式中, τ ——剪切应力 (Pa); K ——稠度系数 (Pa·sⁿ); γ ——剪切速率 (s⁻¹); n ——流动特征指数。

1.3.6.2 温度的影响

1) 升温模式 测定时剪切速率设定为 50 s⁻¹, 扫描温度范围为 5~85 °C, 记录溶液黏度随温度的变化, 采用 Arrhenius 方程对数据进行拟合。方程如下:

$$\eta = A \exp(E_a/RT) \quad (2)$$

式中, η ——黏度 (Pa·s); A ——指前因子; E_a ——表观活化能 (J/mol); R ——气体常数, 8.314 J/(mol·K); T ——温度 (K)。

2) 恒温模式 分别设定测试温度为 5, 25, 45, 65 °C, 剪切速率范围为 0.1~100 s⁻¹, 记录溶液黏度随剪切速率的变化。

1.4 数据处理

采用 OriginPro 2021 软件进行数据处理与绘图。

2 结果与分析

2.1 交联处理对 SBP 摩尔质量的影响

果胶分子质量是决定果胶增稠、凝胶和稳定性能的重要参数^[13]。交联处理对 SBP 摩尔质量的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出, SBP 摩尔质量呈现先增加后降低的趋势, 交联 10 min 后 SBP 的数均摩尔质量从 1.856×10⁵ g/mol 增加到 3.064×10⁵ g/mol, 而后随着交联时间的延长数均摩尔质量反而降低, 交联 20 min 和 30 min 后的 SBP 数均摩尔质量分别为 1.670×10⁵ g/mol 和 1.502×10⁵ g/mol。峰位、重均、Z 均摩尔质量等的变化也呈现类似的

趋势。产生上述结果的原因可能是 SBP 的过度交联导致其溶解度降低,高摩尔质量的交联 SBP 无法充分溶解到溶液中。图 1 为 10 g/L 的不同交联程度的 SBP 溶液离心后的图片,从图中可以看出,SBP 溶液离心后均产生明显的分层现象,且随着交联时间的延长,离心后底部沉淀增多,此结果可以解释上述长时间交联处理后 SBP 摩尔质量反而降低的现象。这与 Jung 等^[14]发现的漆酶处理后 SBP 分子质量提高而得率降低的结果一致。此外,Wang 等^[15]在 SBP 的干热处理过程中也发现了 SBP 的过度交联会形成不溶性的聚集体。

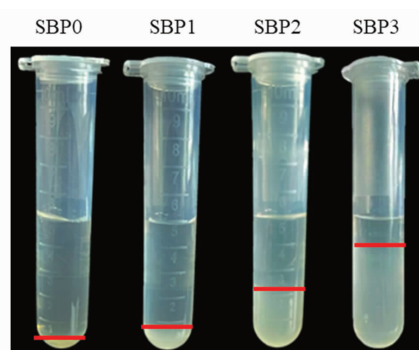


图 1 交联甜菜果胶溶液离心后图片

Fig.1 Pictures of crosslinked sugar beet pectin solution after centrifugation

表 1 交联甜菜果胶的摩尔质量分布

Table 1 Molar mass distribution of crosslinked sugar beet pectin

参数	SBP0	SBP1	SBP2	SBP3
数均摩尔质量 $M_n/g \cdot mol^{-1}$	1.856×10^5	3.064×10^5	1.670×10^5	1.502×10^5
峰位摩尔质量 $M_p/g \cdot mol^{-1}$	1.241×10^5	1.718×10^5	9.347×10^4	8.736×10^4
重均摩尔质量 $M_w/g \cdot mol^{-1}$	3.053×10^5	1.417×10^6	6.762×10^5	6.782×10^5
Z 均摩尔质量 $M_z/g \cdot mol^{-1}$	1.467×10^6	4.487×10^7	2.929×10^7	3.862×10^7
M_w/M_n	1.645	4.625	4.048	4.514
M_z/M_n	7.903	146.455	175.320	257.030
数均旋转半径 R_n/nm	38.4	67.2	53.1	58.8
重均旋转半径 R_w/nm	39.7	71.1	54.4	60.5
Z 均旋转半径 R_z/nm	70.2	248.9	188.4	232.8

2.2 交联处理对 SBP 微观结构的影响

图 2 为不同交联时间的 SBP 在 5 万倍放大倍数下的扫描电镜图。从图中可以看出,交联处理使得 SBP 表面结构发生变化。未交联时,SBP 表面较为平整、光滑,呈现紧密堆积的块状结构。这与 Peng 等^[16]报道的结果一致。随着交联时间的延长,SBP 的块状结构变得逐渐蓬松,表面逐渐出现明显的细纹和蜂窝状结构,表明经交联处理后 SBP 形成了网络结构。SBP 交联后形成的网络结构可能在一定程度增加了 SBP 的持水力,提高了 SBP 溶液的黏度。

2.3 交联处理对 SBP 热稳定性的影响

SBP 加热过程中质量的变化如图 3 所示。从图中可以看出,SBP 的失重过程大致可分为 50~150 °C 和 150~400 °C 两个阶段。第一阶段主要为样品的水分散失,而第二阶段主要对应果胶主链的降解过程,其中样品在第二阶段失重最为显著,这

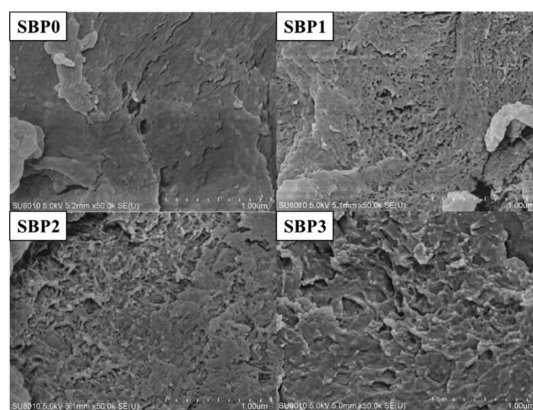


图 2 交联甜菜果胶的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron micrographs of crosslinked sugar beet pectin

与刘昕等^[12]的研究结果类似。随着交联时间的延长,SBP 的质量残留率从 32.37% 增加到 42.20%,表明交联处理后 SBP 的热稳定性提高。这可能是因为漆酶促进了 SBP 侧链上的基团共价交联,提

高了 SBP 分子内或分子间的部分化学键的能量,进而形成了有利于 SBP 热稳定性的结构。与本研究结果一致,漆酶交联处理已被证实可以显著增强壳聚糖^[17]、羟基酪醇^[18]等的抗热降解性。

2.4 交联处理对 SBP 晶体结构的影响

通过 XRD 技术可判定果胶的晶体结构特征。如图 4 所示,不同时间交联处理后的 SBP 样品具有相似的 XRD 图谱。所有 SBP 样品均在 2θ 为 12° 和 22° 处出现低强度的宽型衍射峰,这与 Zhang 等^[19]报道的结果一致。此外,在 2θ 为 14° 和 33° 处分别存在一个较为尖锐而不强烈的衍射峰,这可能主要是由样品中残余的小分子糖造成的^[20]。因此,可以推断 SBP 主要以无定形聚合物的形式存在,交联处理不会改变其晶体结构。果胶中含有的具有大量羧基的多聚半乳糖醛酸单元可通过有序堆积形成结晶结构,与本研究结果一致,来源于秋葵^[21]、斑鸠占叶^[20]的果胶被报道主要以无定形聚合物的形式存在。然而, Yang 等^[20]报道柑橘和苹果来源的果胶主要以晶体结构的形式存在。果胶的来源和提取技术等差异都可能在一定程度上造成其晶体结构的差别^[22]。

2.5 蔗糖对交联 SBP 溶液流变学性能的影响

果胶的流变行为是决定其应用范围的重要参数,受结构特征、分子质量、聚合物浓度、pH 值和共溶质等诸多内在和外因素影响^[23]。蔗糖对交联 SBP 溶液流变学性质的影响如图 5 所示。从图中可以看出,所有的 SBP 溶液均呈现出剪切稀化的现象,黏度均随着剪切速率的增加而明显降低。这主要是由 SBP 分子结构中缠结不足导致,当受到外界剪切作用时,SBP 分子中物理交联点被破坏的速度大于其重建的速度^[24]。对于未交联的 SBP,剪切稀化行为主要发生在低剪切速率范围 ($<1 \text{ s}^{-1}$),而对于交联的 SBP,在整个剪切速率范围内均可观察到连续且显著的剪切变稀行为。上述结果可能是由于随着剪切速率的增加,SBP 分子在流动方向上迅速排列,相邻分子链之间的这种物理相互作用减少,而交联处理增强了 SBP 分子间的相互作用,因此可以在较宽的剪切速率范围内观察到剪切变稀的行为。添加蔗糖后,SBP 的黏度曲线随着浓度的升高呈逐渐上移的趋势。表 2 为采用 Power-Law 方程对 SBP 溶液黏度变化拟合

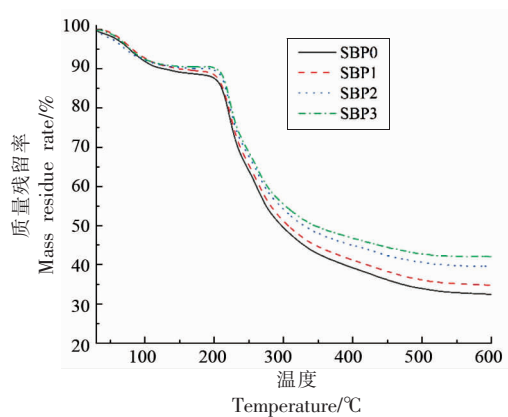


图3 交联甜菜果胶的热重曲线

Fig.3 TG curves of crosslinked sugar beet pectin

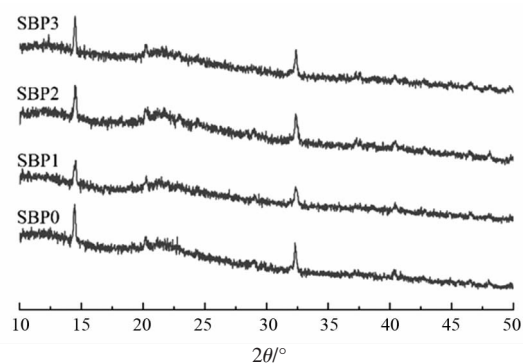


图4 交联甜菜果胶的X射线衍射图

Fig.4 X-ray patterns of crosslinked sugar beet pectin

所得参数。从表中可以看出,随着交联时间的延长,SBP 的稠度系数 K 呈逐渐增加的趋势,表明交联处理可以显著提高 SBP 的黏度^[25]。所有样品的流动特征指数 n 都小于 1,表明所有样品都表现为假塑性流体行为。交联处理后 n 值增加,表明溶液更接近理想状态的牛顿流体 ($n=1$)。添加蔗糖后,所有 SBP 溶液的 K 和 n 值均随蔗糖质量浓度呈逐渐增加的趋势。这一结果可归因于蔗糖分子的存在促进了 SBP 分子结构中的氢键键合和链间的疏水相互作用^[26]。Nascimento 等^[27]在来源于树番茄的高甲氧基果胶中添加蔗糖,显著增加了 K 值,与本研究结果一致。

2.6 温度对交联 SBP 溶液流变学性能的影响

2.6.1 升温模式 温度是影响多糖溶液流变学性能的重要因素,升高温度能够加速分子的无规则运动,从而降低分子间以及分子内的相互作用,降低溶液黏度。从图 6 中可以看出,交联 SBP 溶液的

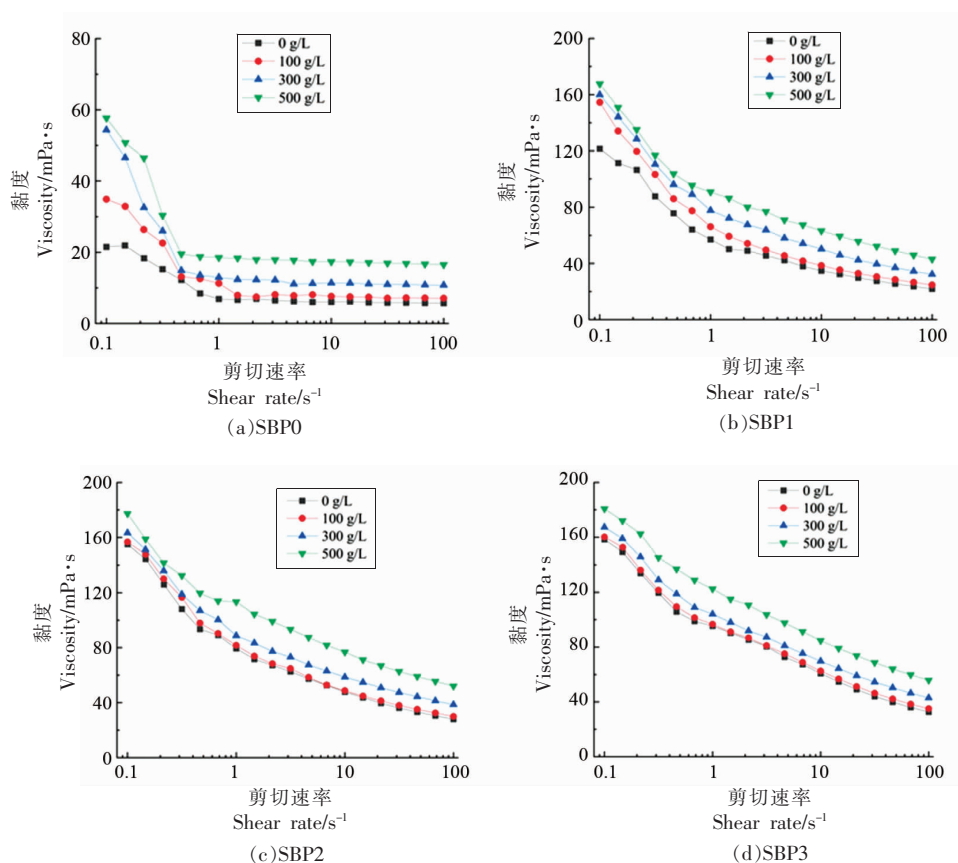


图 5 蔗糖质量浓度对交联甜菜果胶溶液流变学性能的影响

Fig.5 Effects of sucrose mass concentration on the flow behavior of crosslinked sugar beet pectin

表 2 不同蔗糖质量浓度下交联甜菜果胶溶液流动曲线拟合参数

Table 2 Power-Law parameters for crosslinked sugar beet pectin at different sucrose mass concentrations

样品	蔗糖质量 浓度/g·L ⁻¹	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	R^2	样品	蔗糖质量 浓度/g·L ⁻¹	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	R^2
SBP0	0	10.62	0.7007	0.8436	SBP2	0	83.50	0.7405	0.9906
	100	13.99	0.7166	0.8702		100	86.20	0.7431	0.9918
	300	18.57	0.7224	0.7811		300	95.28	0.7796	0.9893
	500	26.81	0.7442	0.6903		500	112.19	0.8277	0.9874
SBP1	0	63.71	0.7212	0.9814	SBP3	0	96.07	0.7855	0.9908
	100	73.32	0.7347	0.9842		100	98.34	0.7896	0.9926
	300	85.62	0.7480	0.9843		300	106.32	0.8059	0.9951
	500	97.50	0.7962	0.9723		500	123.22	0.8331	0.9972

黏度在 5~85 °C 范围内,随着温度的升高均呈逐渐降低的趋势,而黏度大小排序始终为 SBP3>SBP2>SBP1>SBP0。汪海波等^[28]在研究来源于干橘皮的低酯果胶流变学时也发现其黏度随温度升高而降低的现象。采用 Arrhenius 模型研究了 SBP 的温度依赖性,拟合所得参数如表 3 所示, R^2 均在 0.922 以

上,表明该模型较为合适。从表中可以看出,SBP 的表观活化能 E_a 为 $1.097\times 10^4\sim 1.659\times 10^4$ J/mol,与报道的支链多糖的 E_a 值较为接近^[29]。 E_a 值大小可以反映黏度变化对温度的敏感性,较高的 E_a 值表明流动黏度更依赖于温度^[30]。随着交联时间的延长,SBP 的 E_a 呈逐渐降低的趋势,表明交联 SBP

的温度依赖减弱。出现这一结果可能是由于交联使得 SBP 的更多侧链相互以共价键结合, 分子间相互作用力增强, 因而对外界因素具有更高的抗

性。而指前因子 A 随着交联时间的延长呈逐渐升高的趋势。

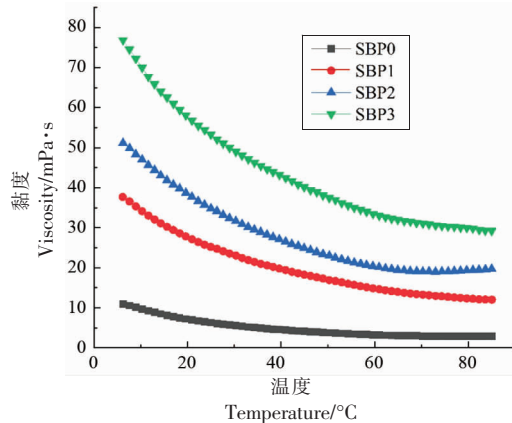


图6 温度(升温模式)对交联甜菜果胶溶液流变学性能的影响

Fig.6 Effects of temperature (variable mode) on the flow behavior of crosslinked sugar beet pectin

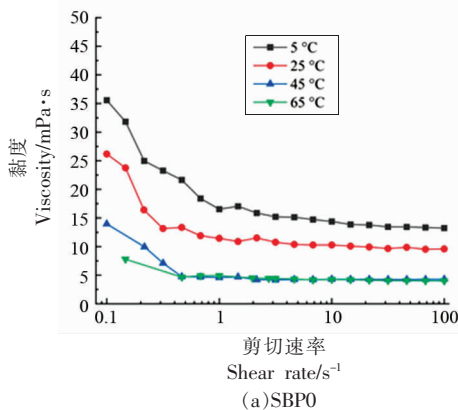
表3 交联甜菜果胶溶液的 Arrhenius 方程及相关参数

Table 3 Arrhenius equations and their parameters of crosslinked sugar beet pectin solutions

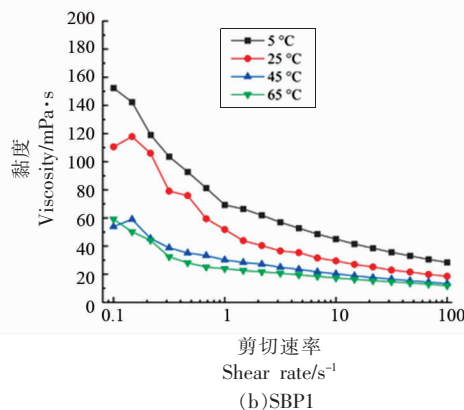
样品	Arrhenius 方程	A	$E_a/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
SBP0	$\eta = 8.164 \times 10^{-2} \exp(1.659 \times 10^4/RT)$	8.164×10^{-2}	1.659×10^4	0.9789
SBP1	$\eta = 1.469 \times 10^{-1} \exp(1.280 \times 10^4/RT)$	1.469×10^{-1}	1.280×10^4	0.9948
SBP2	$\eta = 2.662 \times 10^{-1} \exp(1.216 \times 10^4/RT)$	2.662×10^{-1}	1.216×10^4	0.9224
SBP3	$\eta = 6.488 \times 10^{-1} \exp(1.097 \times 10^4/RT)$	6.488×10^{-1}	1.097×10^4	0.9878

2.6.2 恒温模式 交联 SBP 在 5, 25, 45, 65 °C 条件下, 黏度随剪切速率的变化而变化, 如图 7 所示。不同交联程度的 SBP 在所有温度条件下都表现出了剪切稀化的特征, 且在低温条件下更为明显。这主要是由于剪切破坏了溶液中 SBP 分子的缠结网络结构, 从而降低了流体动力阻力^[31]。在同一剪切速率下, 温度越高交联 SBP 的黏度越低, 此结论与变温模式测定结果一致。由表 4 可知, 交联

SBP 溶液的 n 值都小于 1, 且随着温度的升高, n 值都呈逐渐增大的趋势, 这表明交联 SBP 溶液的假塑性减弱。此外, 交联 SBP 溶液的 K 值随着温度升高呈逐渐降低的趋势。而在同一温度下, 随着交联时间的延长, K 值呈逐渐增加的趋势, 而 n 值呈逐渐降低的趋势。Marcotte 等^[32]在卡拉胶、黄原胶、果胶等多糖的研究中也得到了类似的结论。



(a) SBP0



(b) SBP1

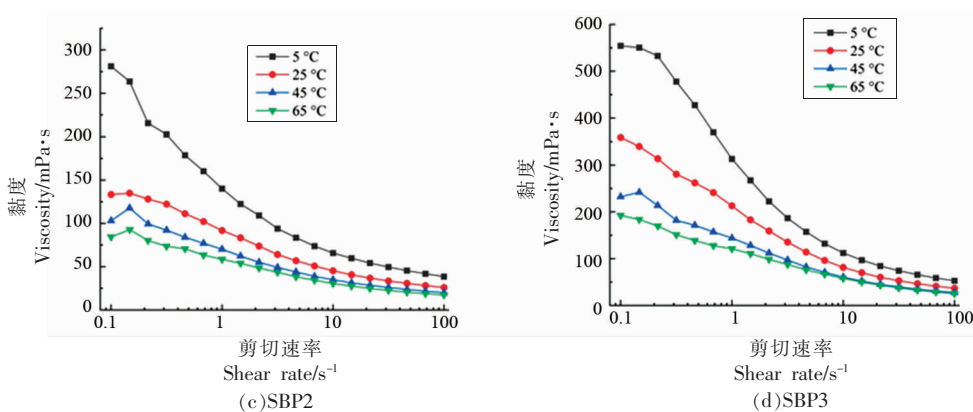


图 7 温度 (恒温模式) 对交联甜菜果胶流变学性能的影响

Fig.7 Effects of temperature (constant mode) on the flow behavior of crosslinked sugar beet pectin

表 4 不同温度下交联甜菜果胶溶液流动曲线拟合参数

Table 4 Power Law parameters for crosslinked sugar beet pectin at different temperatures

样品	温度/°C	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	R^2	样品	温度/°C	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	R^2
SBP0	5	21.07	0.8217	0.9846	SBP2	5	139.60	0.6847	0.9967
	25	14.53	0.8236	0.9194		25	85.92	0.7583	0.9744
	45	6.55	0.8531	0.8635		45	66.49	0.7479	0.9738
	65	5.17	0.9164	0.8615		65	55.61	0.7685	0.9769
SBP1	5	79.22	0.7307	0.9806	SBP3	5	293.80	0.6651	0.9687
	25	57.88	0.7637	0.9637		25	191.50	0.6911	0.9803
	45	32.69	0.7780	0.9554		45	131.60	0.7065	0.9798
	65	28.30	0.7881	0.9056		65	111.30	0.7357	0.9849

3 结论

漆酶交联处理可显著改变 SBP 的结构及流变特性。SBP 经交联处理后溶解性降低,摩尔质量随着交联时间的延长呈先增加后减小的趋势。随着交联时间的延长,SBP 由表面平整、结构紧密的块状结构,逐渐变得蓬松粗糙,能够明显看到交织的网络结构。SBP 主要以无定形聚合物的形式存在,交联处理对其晶体结构几乎没有影响,而热稳定性在交联处理后增强。SBP 溶液属于假塑性流体,随着蔗糖质量浓度的增大,SBP 的黏度曲线整体上移。此外,温度对于 SBP 溶液的黏度影响较大,随着温度的升高,溶液的黏度降低,而随着交联时间的延长,SBP 黏度的温度敏感性降低。研究结果为交联 SBP 的开发利用提供一定的基础数据。

参 考 文 献

[1] THAKUR B R, SINGH R K, HANDA A K, et al.

Chemistry and uses of pectin—A review[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1997, 37 (1): 47–73.

- [2] JUNG J Y, WICKER L. Laccase mediated conjugation of sugar beet pectin and the effect on emulsion stability[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 168–173.
- [3] ZHANG C, ZHU X X, ZHANG F P, et al. Improving viscosity and gelling properties of leaf pectin by comparing five pectin extraction methods using green tea leaf as a model material[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105246.
- [4] 陈浩, 张凯华, 刘世永, 等. 甜菜果胶乳化活性及稳定性[J]. 食品科学, 2018, 39(1): 65–72.
- CHEN H, ZHANG K H, LIU S Y, et al. Emulsifying activity and stability of sugar beet pectin[J]. Food Science, 2018, 39(1): 65–72.
- [5] YANG J S, MU T H, MA M M. Optimization of ultrasound –microwave assisted acid extraction of pectin from potato pulp by response surface method-

- ology and its characterization [J]. Food Chemistry, 2019, 289: 351–359.
- [6] 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.
- [7] 张露. 甜菜果胶的酶法改性及其乳化性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2014.
ZHANG L. Enzymatic modification and emulsifying properties of sugar beet pectin[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2014.
- [8] KUUVVA T, REINIKAINEN T, BUCHERT J, et al. Rheological properties of laccase-induced sugar beet pectin gels[J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17(5): 679–684.
- [9] STUBLEY S J, CAYRE O J, MURRAY B S, et al. Enzyme cross-linked pectin microgel particles for use in foods[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107045.
- [10] 酃金龙, 刘欢, 赵文婷, 等. 甜菜果胶酶促交联对蛋白质乳液稳定性的影响[J]. 农业机械学报, 2011, 42(2): 138–143.
LI J L, LIU H, ZHAO W T, et al. Effect of enzymatically cross-linked beet pectin on stability of emulsion stabilized by protein[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(2): 138–143.
- [11] 王海燕, 戴军, 陈尚卫. 灵芝菌丝体多糖的分离纯化及其单糖组成分析与分子量测定[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 201–205.
WANG H Y, DAI J, CHEN S W. Separation, monosaccharide composition and molecular weight analysis of polysaccharide from *G. lucidum* mycelium [J]. Food & Machinery, 2015, 31(5): 201–205.
- [12] 刘昕, 张弛, 薛艾莲, 等. 超声-酶法提取的豆腐柴低酯果胶理化性质及结构表征[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 108–115.
LIU X, ZHANG C, XUE A L, et al. Physicochemical properties and structure characterization of low-methoxy pectin from *Premna microphylla* Turcz extracted by ultrasound-enzyme treatment[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(8): 108–115.
- [13] DRANCA F, VARGAS M, OROIAN M. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* ‘Fälticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105383.
- [14] JUNG J Y, WICKER L. Laccase mediated conjugation of heat treated β -lactoglobulin and sugar beet pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4): 1244–1249.
- [15] WANG Z M, MENG H C, ZHANG T, et al. Investigation into the polymerization and changes of physicochemical properties of sugar beet pectin through controlled dry-heating [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106212.
- [16] PENG X Y, MU T H, ZHANG M, et al. Effects of pH and high hydrostatic pressure on the structural and rheological properties of sugar beet pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 161–169.
- [17] 裴继诚, 余成华, 张方东, 等. 漆酶催化壳聚糖-阿魏酸接枝共聚提高产物抗氧化及抗菌性的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(14): 4037–4042.
PEI J C, YU C H, ZHANG F D, et al. Grafting of laccase - catalyzed oxidation of ferulic acid onto the chitosan to improve the antioxidant and antibacterial activity [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(14): 4037–4042.
- [18] 谢普军, 黄立新, 张彩虹, 等. 羟基酪醇酶促聚合产物的表征及其抗氧化和热稳定性[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 90–97.
XIE P J, HUANG L X, ZHANG C H, et al. Characterization, antioxidant activity and thermostability of hydroxytyrosol polymerization products catalyzed by laccase[J]. Food Science, 2018, 39(16): 90–97.
- [19] ZHANG T, WANG Z M, YU S J, et al. Effects of pH and temperature on the structure, rheological and gel-forming properties of sugar beet pectins[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 116: 106646.
- [20] YANG N X, WANG D P, GENG Y Y, et al. Structure, physicochemical characterisation and properties of pectic polysaccharide from *Premna puberula* pamp[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107550.
- [21] XU X, ZHANG L, YAGOUB A E A, et al. Effects of ultrasound, freeze-thaw pretreatments and drying methods on structure and functional properties of pectin during the processing of okra[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106965.
- [22] GHARIBZAHEDI S M, SMITH B, GUO Y. Pectin extraction from common fig skin by different methods: The physicochemical, rheological, functional,

- and structural evaluations[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 275–283.
- [23] EINHORN–STOLL U. Pectin–water interactions in foods–From powder to gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 78: 109–119.
- [24] FENG L Y, ZHOU Y, ASHAOLU T J, et al. Physicochemical and rheological characterization of pectin–rich fraction from blueberry (*Vaccinium ashei*) wine pomace[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 629–637.
- [25] MORALES–CONTRERAS B E, WICKER L, ROSAS–FLORES W, et al. Apple pomace from variety ‘Blanca de Asturias’ as sustainable source of pectin: Composition, rheological, and thermal properties[J]. *LWT*, 2020, 117: 108641.
- [26] COLODEL C, VRIESMANN L C, PETKOWICZ C L D O. Rheological characterization of a pectin extracted from ponkan (*Citrus reticulata* blanco cv. ponkan) peel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 326–332.
- [27] NASCIMENTO G E D, SIMAS–TOSIN F F, LACOMINI M, et al. Rheological behavior of high methoxyl pectin from the pulp of tamarillo fruit (*Solanum betaceum*) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 139: 125–130.
- [28] 汪海波, 徐群英, 汪芳安. 低酯果胶的流变学性能研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(11): 223–227.
- WANG H B, XU Q Y, WANG F A. Rheological properties of low methoxyl pectin[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(11): 223–227.
- [29] PAULA R C M D, SANTANA S A, RODRIGUES J F. Composition and rheological properties of *Albizia lebbbeck* gum exudate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 44(2): 133–139.
- [30] SALAH M, RAZAVI S M A, HASANVAND E. Physicochemical, rheological and functional properties of a novel gum from *Eremurus luteus* root[J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2022, 27: 100296.
- [31] GARCÍA M C, CARMONA J A, SANTOS J, et al. Effect of temperature and shear on the microstructure of a microbial polysaccharide secreted by *Sphingomonas* species in aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 2071–2075.
- [32] MARCOTTE M, HOSHAHLI A R T, RAMASWAMY H S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature[J]. *Food Research International*, 2001, 34(8): 695–703.

Effects of Crosslinking Treatment on the Structure and Rheological Properties of Sugar Beet Pectin

Xu Huan, Huang Linxi, Wang Zicheng, Chen Xiaoming, Xu Lei*

(School of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, Jiangsu)

Abstract In this study, sugar beet pectin (SBP) with different crosslinking time was prepared by laccase, and its structure and rheological properties were studied. The results showed that the molar mass of SBP increased firstly and then decreased with the increase of crosslinking time. Scanning electron microscopy (SEM) observation showed that the bulk structure of SBP gradually became fluffy after crosslinking treatment, and obvious linear and honeycomb structures appeared on the surface. The thermal stability of SBP was enhanced after crosslinking treatment, and the mass residue rate increased from 32.37% to 42.20%. However, X–ray diffraction (XRD) results showed that the crystal structure of SBP did not change significantly after crosslinking treatment. Rheological analysis showed that SBP solution exhibited a pseudoplastic behavior, and the influence of shear rate on the viscosity was greatly modified by the presence of sucrose. Moreover, the higher the temperature in the whole shear rate range, the lower the viscosity of SBP. With the extension of crosslinking time, the apparent activation energy E_a of SBP increased from 1.659×10^4 J/mol reduced to 1.097×10^4 J/mol, indicating that the effect of temperature on the viscosity of crosslinked SBP is weakened. These results of this study can provide a theoretical reference for the further development and utilization of SBP.

Keywords crosslink; sugar beet pectin; structure; rheological properties