

小分子糖-罗望子多糖复合凝胶特性研究

王枫¹, 艾连中¹, 赖凤羲¹, 张汇^{1*}, 谢凡¹, 宋子波²

(¹上海理工大学健康科学与工程学院 上海食品微生物工程技术研究中心 上海 200093

²云南猫哆哩集团食品有限责任公司 云南玉溪 653100)

摘要 探究不同小分子糖(蔗糖、果糖和葡萄糖)含量对罗望子多糖(TSP)复合凝胶特性的影响。分析小分子糖-TSP复合凝胶的流变特性、持水性、质构特性,并通过低场核磁共振技术分析其水分分布情况。结果表明:质量分数45%~60%的蔗糖和果糖及质量分数40%~55%的葡萄糖能使1%(m/V)的TSP溶液形成凝胶;当蔗糖和果糖的质量分数为55%,葡萄糖质量分数为50%时,蔗糖-TSP复合凝胶的 G' 、持水性、硬度、内聚性和咀嚼性分别为108.39 Pa,98.20%,65.55 g,0.87和52.55 g,果糖-TSP复合凝胶的 G' 、持水性、硬度和咀嚼性分别为147.36 Pa,98.57%,62.29 g和44.84 g,葡萄糖-TSP复合凝胶的 G' 、持水性、硬度、内聚性分别为117.46 Pa,98.56%,61.86 g和48.05 g,都达到最大值,此时凝胶性质最稳定,最有嚼劲。低场核磁结果表明,当蔗糖和果糖质量分数为55%,葡萄糖质量分数为50%时,小分子糖-TSP复合凝胶半结合水含量为99.8%~100%,可能是小分子糖中的羟基与水分子形成较多的氢键,半结合水大幅度增加,TSP链之间交联增多,使得凝胶更加坚固。研究结果可为TSP在食品工业中的应用提供理论依据。

关键词 小分子糖;罗望子多糖凝胶;流变特性;质构特性;水分分布

文章编号 1009-7848(2024)04-0069-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.04.007

罗望子多糖(Tamarind seeds polysaccharide, TSP)是从罗望子(*Tamarindus indica* L.)种仁中提取的一种木葡聚糖类多糖,由葡萄糖、木糖和半乳糖以物质的量比3.1:1.7:1.0组成,其主链为 β -(1 \rightarrow 4)连接的D-葡聚糖,在O-6位置被 α -D-木糖取代形成侧链,部分木糖残基在O-2位又被 β -D-半乳糖取代^[1]。TSP具有多种优良的理化性质,如增稠性^[2]、乳化性^[3]、成膜性^[4]和抗冰重结晶^[5]等特性。此外,TSP在水溶液中不具有凝胶性,然而在乙醇、多酚或小分子糖等的作用下,TSP溶液可形成凝胶^[6],这使得TSP在食品和生物医药领域具有良好的应用潜能。目前,TSP溶液在乙醇或多酚作用下形成凝胶的现象已被解析,研究发现乙醇和多酚可促使TSP发生聚集,形成无规律的交联域,从而形成凝胶^[6-7]。然而,小分子糖诱导TSP形成凝胶的物化性质还未见报道。

本研究选择食品工业中使用范围最广的小分子糖(蔗糖、果糖和葡萄糖)为原料,探讨不同小分

子糖诱导TSP形成凝胶的浓度范围,分析不同小分子糖-TSP复合凝胶的流变特性、持水性、质构特性和水分分布,以期在TSP在凝胶食品中的应用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

罗望子种仁粉,云南猫哆哩集团食品有限责任公司;食品级蔗糖(Sucrose, Suc),广西来宾东糖凤凰有限公司;食品级果糖(Fructose, Fru),河南万邦化工科技有限公司;食品级葡萄糖(Glucose, Glc),西王药业有限公司;无水乙醇,上海泰坦科技股份有限公司;苯酚、硫酸,上海沪试实验室器材股份有限公司;标准品D-葡萄糖(D-glucose, D-Glc)、D-木糖(D-xylose, D-Xyl)、D-半乳糖(D-galactose, D-Gal),美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

ML204分析天平,瑞士METTLER TOLEDO公司;L5S型紫外分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司;Kjeltec 8400全自动凯氏定氮仪,瑞典FOSS公司;DionexTM ICS-5000+高效阴离子交换色谱,美国Thermo Fisher Scientific公司;高效分子排阻色谱串联多角度激光光散射系统(High

收稿日期:2023-08-08

基金项目:上海市科技创新行动计划国内科技合作项目(21015800300)

第一作者:王枫,女,硕士生

通信作者:张汇 E-mail: zhh8672@126.com

performance size exclusion chromatography multi-angle laser light scattering, HPSEC-MALLS), 美国 Wyatt Technology 公司; Discovery DHR-3 流变仪, 美国 TA Instruments 公司; TA.XT Plus 质构仪, 英国 Stable Micro Systems 公司; PQ001 核磁共振分析仪, 上海纽迈电子科技有限公司; C-MAG MS10 磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; SP-752 冷冻离心机, 美国 Beckman 公司。

1.3 方法

1.3.1 TSP 的制备及组成分析 采用酸提醇沉法^[8]从罗望子种仁粉中制备 TSP, 总糖含量采用苯酚-硫酸法^[9]测定, 标准品为葡萄糖, 标准曲线方程为 $Y = 7.505X + 0.0108$ ($R^2 = 0.999$, 线性方法的质量浓度范围 25~125 $\mu\text{g/mL}$); 蛋白质含量采用凯氏定氮法^[10]测定, 蛋白质换算系数为 6.25。通过 DionexTM ICS-5000⁺ 高效阴离子交换色谱串联脉冲安培检测器分析 TSP 的单糖组成^[11]。参考 Zhang 等^[1]的方法, 用高效分子排阻色谱串联多角度激光散射系统 (HPSEC-MALLS) 分析 TSP 的分子质量和相关参数。

1.3.2 样品的制备 配制质量分数 30%~65% 的蔗糖、果糖和葡萄糖溶液各 100 mL, 分别取 30 mL 于蓝盖瓶中, 80 $^{\circ}\text{C}$ 边搅拌边加入 0.3 g TSP 粉末 (1%, m/V) 使其充分溶解, 冷却备用。所有样品一式 3 份。

1.3.3 凝胶动态流变分析 参考 Tanger 等^[12]的方法, 将样品置于 Discovery DHR-3 流变仪平板正中央, 选用不锈钢平板夹具 (直径 40 mm, 测试间隙 1 000 μm) 对样品进行如下操作: 1) 动态频率扫描: 角频率范围 0.1~100 rad/s , 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 应变 1% (在线性黏弹范围内); 2) 升温扫描: 1 Hz, 应变 1%, 温度以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 95 $^{\circ}\text{C}$, 测定时在夹具周围滴覆一层硅油以防升温导致水分蒸发。采用 TA instruments Trios 软件采集数据并分析、拟合。

针对动态频率扫描数据, 利用式 (1) 进行拟合:

$$G' = a \times \omega^b \quad (1)$$

式中, G' ——储能模量, Pa; ω ——角频率, rad/s ; a ——指前因子; b ——指数, 是 $\lg G'$ 对 $\lg \omega$ 作图的斜率。

1.3.4 凝胶质构分析 参考 Liu 等^[13]的方法, 将制备好的凝胶样品置于 TA.XT Plus 质构仪载物台上, 探头对准样品中心进行二次压缩试验, 参数设置为探头型号 P/100, 下压与回升速度 1.0 mm/s , 应变 30%, 触发类型自动, 施力 5.0 g, 测定时间 5 s。样品为圆柱形 ($H = 15 \text{ mm}$, $d = 26 \text{ mm}$)。用 Exponent 软件分析凝胶的硬度、弹性、内聚性和咀嚼性。

1.3.5 持水性测定 参考 Khemakhem 等^[14]的方法测定凝胶持水性, 将凝胶表面的水分轻轻吸干, 称重, 8 000 r/min 离心 15 min , 吸干凝胶表面水分, 称重, 记录离心前、后的凝胶质量, 按式 (2) 计算凝胶持水性:

$$\text{持水性}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

式中, m_1 和 m_2 ——离心前和离心后的凝胶质量, g。

1.3.6 水分分布测定 采用低场核磁共振测定凝胶的水分分布^[15]。吸取溶解好的 TSP 溶液 2 mL 于核磁管中, 冷却形成凝胶后采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列测定自旋-自旋弛豫时间 (T_2)。测试条件: 温度 32 $^{\circ}\text{C}$, 频率 100 kHz, 等待时间 6 000 ms, 采样点数 1 800 050, 累计扫描次数 8, 回波个数 18 000。用 Niumag NMR 软件进行数据采集与处理。

1.3.7 数据处理 试验结果均以“平均数 \pm 标准差”表示, 3 次平行测定。用 Excel 2019 对数据进行统计与计算, 用 SPSS Statistics 25 进行显著性差异分析 ($P < 0.05$), 并用 Origin 2018 绘图与拟合。

2 结果与分析

2.1 TSP 的化学组成和分子质量

采用酸提醇沉法制备得到 TSP 样品, 其得率为 53.64% (表 1), 总糖含量为 97.85%, 蛋白质含量为 1.62% (<3.0%), 符合《食品安全国家标准 食品添加剂 罗望子多糖胶》(GB 1886.106-2015)^[16] 要求。单糖组成分析表明 TSP 由葡萄糖、木糖和半乳糖以摩尔比 3.4:1.8:1.0 组成, 接近文献报道的 3.1:1.7:1.0^[1]。TSP 重均分子质量 M_w 为 692.3 ku, 数均分子质量 M_n 为 447.4 ku, 回旋半径 R_g 为 63.6

nm, 水合动态半径 R_h 为 39.91 nm, 与 Zhang 等^[1]报道的略有差异, 这可能与罗望子的生理阶段不同有关。根据 Mark-Houwink 方程 ($[\eta] = K \times M_w^\alpha$) 计算得到的参数 α 和根据 R_g 和 R_h 计算得到的结构参数 ρ ($\rho = R_g/R_h$) 分别为 0.663 和 1.59, 说明 TSP 为半柔性无规线团构象 ($\alpha = 0.5 \sim 0.8, \rho = 1.5 \sim 1.8$)^[17]。

2.2 小分子糖含量的确定及小分子糖-TSP 复合凝胶的动态流变特性

采用流变学方法测定储能模量 G' (表征固体行为) 和损耗模量 G'' (表征液体行为), 比较二者的大小, 可判断体系处于液体或凝胶状态^[18]。凝胶分为弱凝胶和强凝胶, 弱凝胶 G' 略大于 G'' , G' 和 G'' 都具有很强的频率依赖性, 并且随着频率增大会出现交点; 强凝胶 G' 远大于 G'' , 模量与频率无关^[18]。动态流变结果显示蔗糖和果糖的质量分数为 40%, 葡萄糖为 30% 时, 小分子糖和 TSP 混合体系的 G' 小于 G'' (图 1a~1c), $\tan\delta$ 大于 1 (图 1d~1f), 表明体系处于液体状态, 未形成凝胶; 当蔗糖和果糖的质量分数在 45%~60%, 葡萄糖为 40%~55% 时, G' 远大于 G'' , $\tan\delta$ 小于 1, 表明体系处于凝胶状态, 且 G' 、 G'' 随 ω 增加缓慢上升, 说明凝胶介于弱凝胶和强凝胶之间; 当小分子糖含量继续增加 (蔗糖和果糖增加至 65%, 葡萄糖增加至 60%), 在低角频率条件下, G' 略大于 G'' , 随后出现交点, $\tan\delta$ 在 1 附近, 表明体系有弱凝胶趋势^[18], 而 G' 很小 (< 10 Pa), 表现形态更接近液态^[19]。以上结果表明 45%~60% 的蔗糖和果糖及 40%~55% 的葡萄糖能促使 TSP 溶液形成凝胶, 而不同小分子糖诱导 TSP 形成凝胶浓度范围的不同可能与小分子糖的水合性质有关。

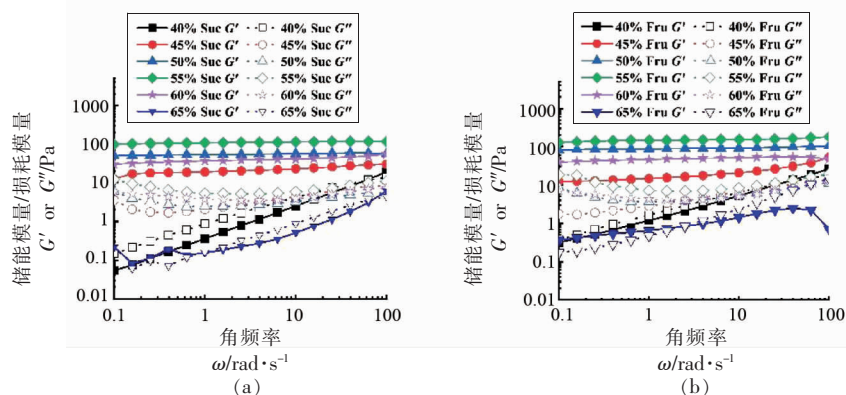
表 1 TSP 的化学组成和分子质量

Table 1 Chemical composition and molecular mass of TSP

项目	指标	结果
基本指标	得率/%	53.64 ± 0.56
	总糖含量/%	97.85 ± 7.50
	蛋白质含量/%	1.62 ± 0.10
单糖组成	葡萄糖 (Glc)/%	54.80 ± 5.71
	木糖 (Xyl)/%	28.84 ± 0.60
	半乳糖 (Gal)/%	16.36 ± 0.38
	Glc : Xyl : Gal	3.4 : 1.8 : 1.0
分子质量参数	M_w /ku	692.3 ± 9.8
	M_n /ku	447.4 ± 6.8
	PDI	1.55 ± 0.03
特性黏度与 MHS 参数	$[\eta]$ /mL·g ⁻¹	6.55 ± 0.01
	K /mL·g ⁻¹	0.096 ± 0.000
	α	0.663 ± 0.000
粒径参数	R_g /nm	63.6 ± 1.1
	R_h /nm	39.91 ± 0.19
	ρ	1.59

注: 试验结果表示为“平均值 ± 标准差” ($n = 3$); 总糖和蛋白质含量为质量分数, 葡萄糖、木糖和半乳糖含量为摩尔分数。

以小分子糖的质量分数为横坐标, G' 和 G'' 为纵坐标作图, 可以更明显的看出糖含量对小分子糖-TSP 复合凝胶动态黏弹性的影响, 结果如图 1g 和 1h 所示, 当 $\omega = 1$, 蔗糖和果糖的质量分数在 45%~60%, 葡萄糖质量分数在 40%~55% 之间时, 小分子糖-TSP 复合凝胶的 G' 随糖含量的增加先增大后降低, $\tan\delta$ 随糖含量的增加先减小后增大, 当蔗糖和果糖的质量分数为 55%, 葡萄糖为 50% 时, G' 达最高 (图 1g); 当蔗糖和果糖的质量分数



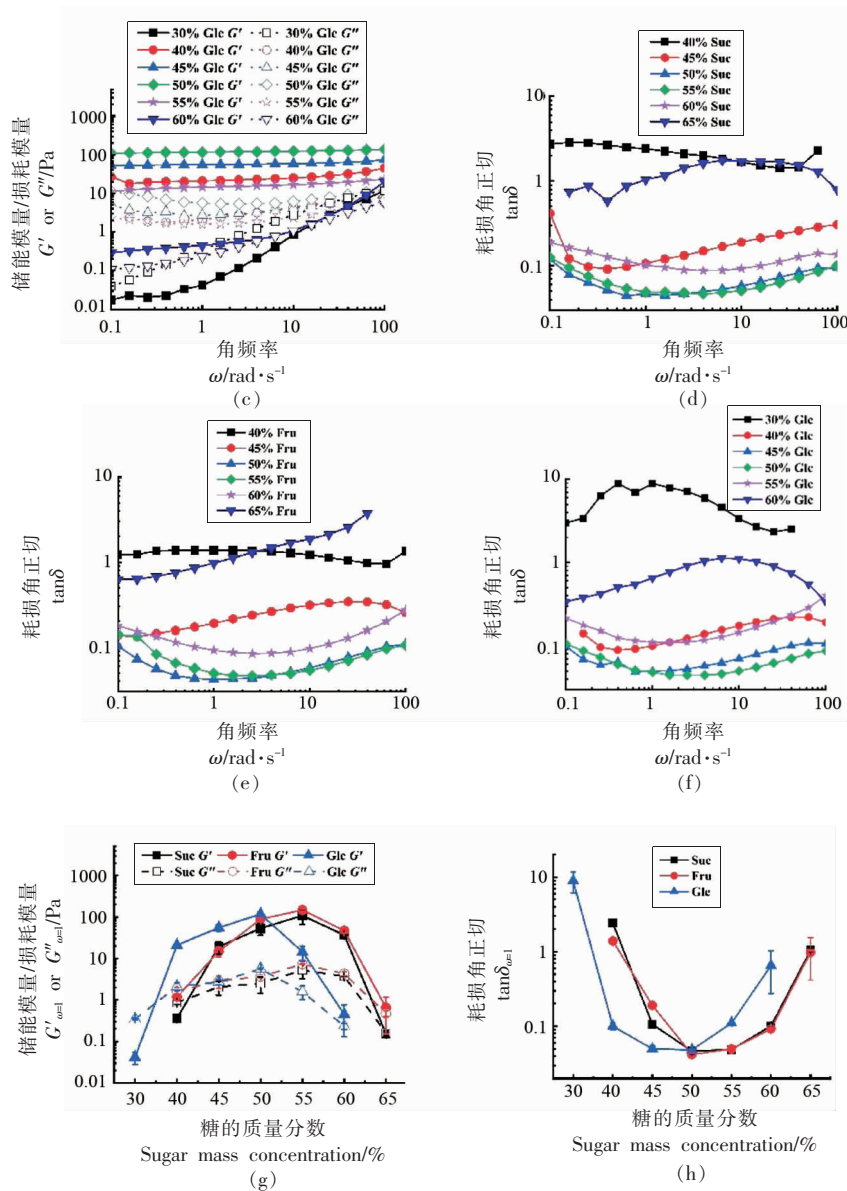


图1 小分子糖-TSP复合凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随角频率的变化及 $\omega = 1$ 时随糖含量的变化

Fig.1 Changes in G' , G'' and $\tan\delta$ of small molecular sugar-tamarind polysaccharide complex gels with angular frequency and with sugar content at $\omega = 1$

为50%和55%，葡萄糖为45%和50%时， $\tan\delta$ 较小(图1h)，表明在适中的糖含量下形成的凝胶最稳定^[20]。

为进一步直观描述小分子糖-TSP凝胶的动态黏弹性，用power-law模型($G' = a \times \omega^b$)对凝胶动态扫描数据进行数学拟合，结果如表2所示，其中 a 代表凝胶强度^[21]， b 代表 G' 对 ω 的依赖程度， $b = 0$ 表示 G' 不随频率变化，低 b 值是弹性凝胶的

特征， b 值接近1是黏性凝胶的特征^[22]。在蔗糖和果糖的质量分数为45%~55%，葡萄糖为40%~50%的范围内，随着糖含量增加， a 值增大且与糖含量具有一定相关性(蔗糖： $y = -326.58 + 7.68x$ ， $R^2 = 0.980$ ；果糖： $y = -586.08 + 13.37x$ ， $R^2 = 0.998$ ；葡萄糖： $y = -366.01 + 9.67x$ ， $R^2 = 0.998$)，说明在此范围内糖含量越高形成的凝胶强度越大。蔗糖、果糖和葡萄糖与TSP形成的凝胶 b 值均接近0(0.02~

0.16), 为弹性凝胶, 当蔗糖和果糖质量分数为 50% 和 55%, 葡萄糖质量分数为 45% 和 50% 时, b

表 2 小分子糖-TSP 复合凝胶的动态流变参数对频率的依赖性

Table 2 Frequency dependencies for dynamic rheological parameters of small molecular sugar-TSP complex gels

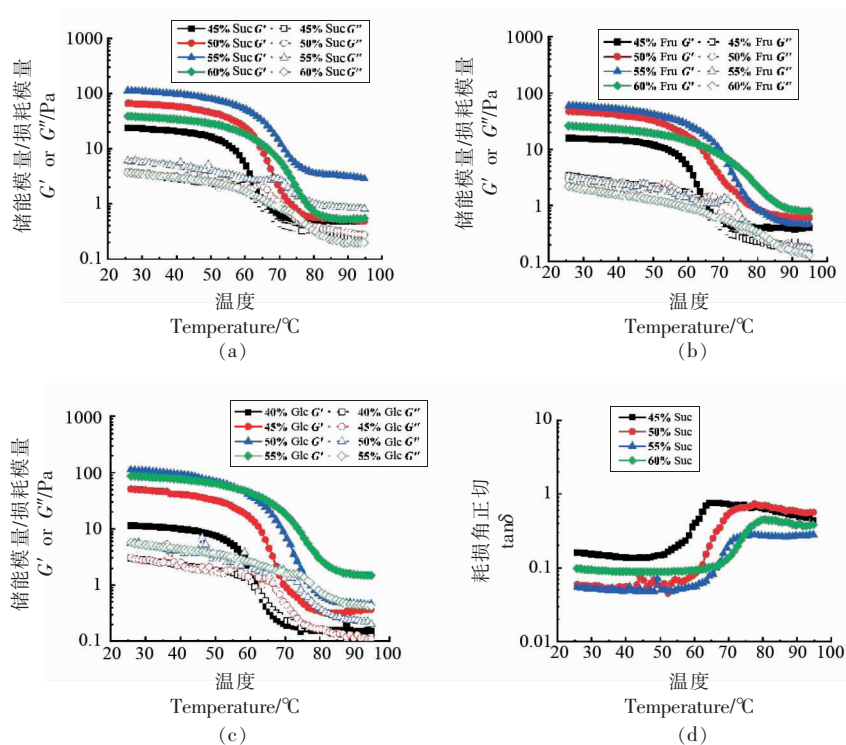
小分子糖种类	质量分数/%	$G' = a \times \omega^b$		
		a	b	R^2
蔗糖	45	19.38 ± 6.46^f	0.08 ± 0.00^{bc}	0.972
	50	53.44 ± 16.81^d	0.03 ± 0.00^e	0.981
	55	108.27 ± 41.57^{bc}	0.02 ± 0.00^e	0.996
	60	36.62 ± 0.97^{def}	0.06 ± 0.00^d	0.995
果糖	45	14.88 ± 4.08^f	0.16 ± 0.00^a	0.961
	50	88.55 ± 10.25^c	0.02 ± 0.00^e	0.970
	55	147.21 ± 7.79^a	0.03 ± 0.00^e	0.993
	60	46.51 ± 6.15^{bc}	0.05 ± 0.00^d	0.994
葡萄糖	40	21.11 ± 2.66^{cd}	0.08 ± 0.01^b	0.959
	45	55.37 ± 9.86^d	0.03 ± 0.01^e	0.941
	50	117.40 ± 1.35^b	0.02 ± 0.00^e	0.994
	55	14.34 ± 5.65^f	0.07 ± 0.01^c	0.987

注: 数据为“平均值±标准差”(n=3); 同一列不同字母代表差异显著(P<0.05)。

2.3 小分子糖-TSP 复合凝胶的温度稳定性

测定小分子糖-TSP 复合凝胶的温度稳定性可为实际生产中的杀菌工艺提供理论指导, 流变升温扫描下的 G' 和 G'' 可以表征凝胶的温度稳定性。将温度从 25 °C 升高至 95 °C, 记录 G' 和 G'' 随

温度的变化, 结果表明, 整体上, 在升温起始阶段 (25~55 °C), 小分子糖-TSP 复合凝胶的 G' (图 3a~3c) 和 $\tan\delta$ (图 3d~3f) 缓慢下降; 温度升高至 55~80 °C 时, 分子间的键被破坏, G' 快速下降, $\tan\delta$ 升高, 凝胶逐渐融化; 温度继续升高至 80~95 °C 时,



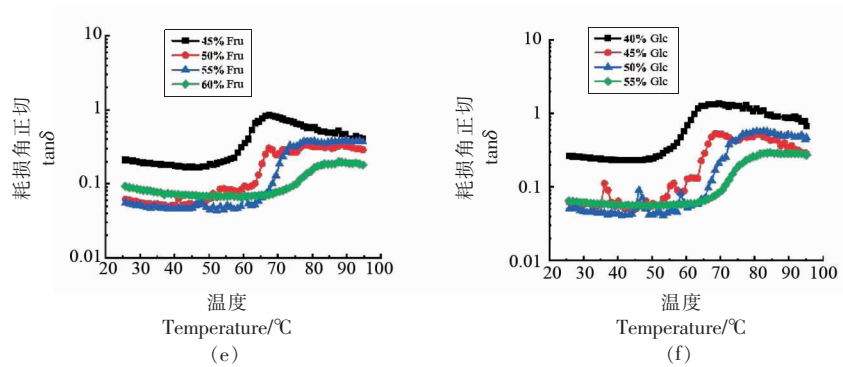


图2 小分子糖-TSP复合凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化

Fig.2 Changes in G' , G'' and $\tan\delta$ of small molecular sugar-TSP complex gels with temperature

G' 降到最低, $\tan\delta$ 趋于平缓,凝胶几乎全部融化。这表明小分子糖-TSP形成的复合凝胶在食品加工中适合低温杀菌。随着小分子糖含量的增加, G' 到达最低点的温度升高,说明增加小分子糖含量有利于增加凝胶的温度稳定性,这与Wang等^[23]的研究类似。

2.4 小分子糖-TSP复合凝胶的持水性

持水性是评价凝胶食品品质的重要参数之一,为此,采用高速离心法测定离心前、后水分的损失以评估凝胶的持水能力,结果如图3所示。结果表明,在蔗糖和果糖质量分数为45%~60%,葡萄糖质量分数为40%~55%的范围内,小分子糖-TSP复合凝胶持水性为88.24%~98.57%,整体持水性较好。持水性随糖含量增加先增大后降低,当蔗糖和果糖质量分数为55%,葡萄糖为50%时,小分子糖-TSP复合凝胶持水性最高,分别为98.20%,98.57%,98.56%,结合动态流变结果,这些质量分数下的凝胶性质最稳定,可能形成了更致密均匀的结构,能够更好地保持水分^[6]。

2.5 小分子糖-TSP复合凝胶的质构特性

质构特性对食品质量至关重要,质构特性包括硬度、弹性、内聚性和咀嚼性等参数,其中,硬度和弹性是最直接反映口感的指标,内聚性与感官评分有较大的正相关性^[24],咀嚼性越大表示凝胶越有嚼劲。通过质构仪用P/100探头对小分子糖-TSP复合凝胶进行二次压缩试验模拟其在口腔中的咀嚼过程,经软件计算可得到硬度、弹性、内聚性和咀嚼性等参数,结果如图4所示。结果表明,小分子糖-TSP复合凝胶的硬度(图4a)、弹性(图

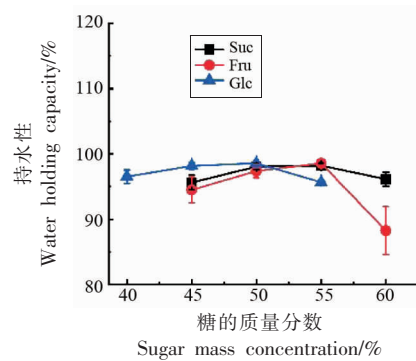
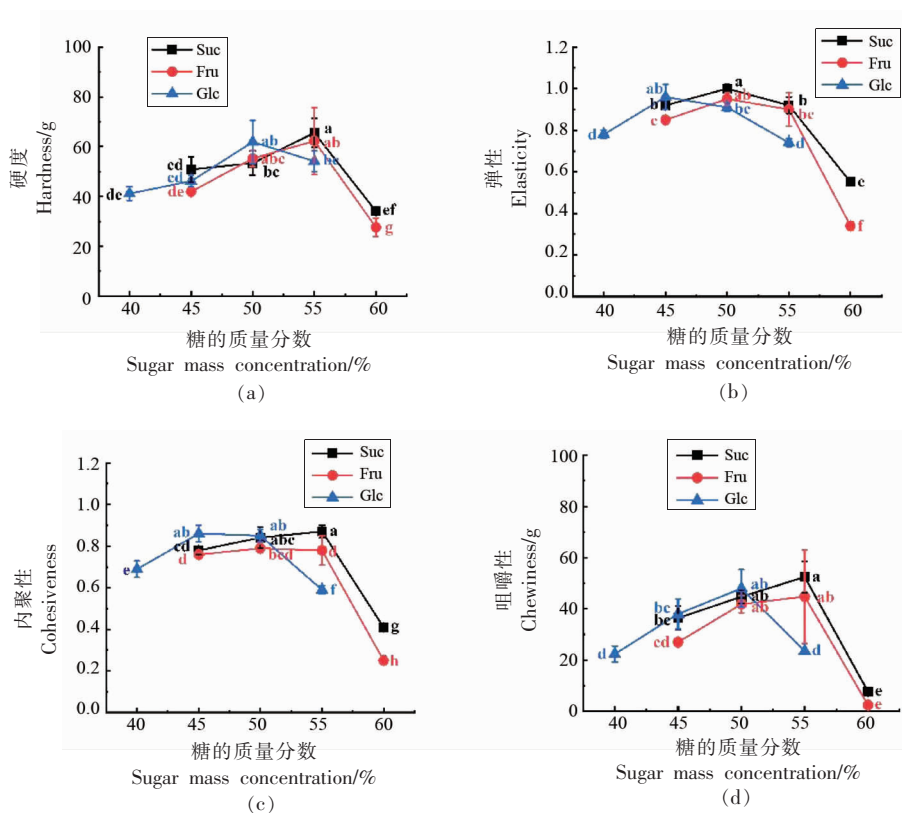


图3 小分子糖-TSP复合凝胶的持水性

Fig.3 Water holding capacity of small molecular sugar-TSP complex gels

4b)、内聚性(图4c)和咀嚼性(图4d)在测试的范围内均随糖的质量分数增加呈先升高后降低的趋势,其中蔗糖质量分数为55%时,蔗糖-TSP复合凝胶的硬度、内聚性和咀嚼性最大,分别为65.55 g,0.87和52.55 g,质量分数为50%时,弹性最大,为1.00;果糖质量分数为55%时,果糖-TSP复合凝胶的硬度和咀嚼性最大,分别为62.29 g和44.84 g,质量分数为50%时,弹性和内聚性最大,分别为0.95和0.79,然而与55%质量分数的果糖-TSP复合凝胶没有显著性差异;当葡萄糖质量分数为50%时,葡萄糖-TSP复合凝胶硬度和内聚性达到最大值,分别为61.86 g和48.05 g,质量分数为45%时,弹性最大和内聚性最大,分别为0.96和0.86,然而与50%质量分数的葡萄糖-TSP复合凝胶没有显著性差异。这说明当蔗糖和果糖质量分数为55%,葡萄糖质量分数为50%时,小分子糖-TSP复合凝胶较有嚼劲,2.2节的流变结果也表明此时凝胶性质最稳定,二者具有一致性。



注:不同字母代表差异显著($P < 0.05$)。

图 4 小分子糖-TSP 复合凝胶的质构特性随糖含量的变化

Fig.4 Changes in texture properties of small molecular sugar-TSP complex gels with sugar content

2.6 小分子糖-TSP 复合凝胶的水分分布

低场核磁可在不破坏凝胶结构的情况下测定凝胶中水分子的状态和比例,为此,采用该技术对小分子糖-TSP 复合凝胶的水分分布进行分析,结果如图 5 所示。结果表明,不添加小分子糖时,1% TSP 溶液仅在 1 873.8 ms 处出现一个单峰,随着小分子糖含量的增加, T_2 逐渐减小,出现多个峰(图 5a~5c):其中 T_{21} (0.14~0.33 ms)代表结合水、 T_{22} (37.6~115.0 ms)和 T_{23} (132.2~464.2 ms)代表半结合水、 T_{24} (510.5~1873.8 ms)代表自由水。此外,峰面积代表各部分水的相对含量^[25]。

以结合水、半结合水和自由水的相对含量为纵坐标,小分子糖的质量浓度为横坐标作图(图 5d~5f),可以发现,小分子糖-TSP 复合体系中结合水较少(图 5d),主要为半结合水(图 5e)和自由水(图 5f)。当蔗糖和果糖的质量分数为 0%~40%,葡萄糖质量分数为 0%~30%时,小分子糖-TSP 复合体系未形成凝胶,半结合水含量极低(蔗糖-TSP

复合体系半结合水含量为 0%~2.9%,果糖-TSP 复合体系半结合水含量为 0%~5.5%,葡萄糖-TSP 复合体系半结合水含量为 0%~4.4%),自由水含量接近 100%;体系刚开始凝胶时,蔗糖-TSP 复合体系半结合水含量升高至 6.7%(蔗糖质量分数为 50%),果糖-TSP 复合体系半结合水升高至 10.7%(蔗糖质量分数为 50%);葡萄糖-TSP 复合体系半结合水从 4.4%升高至 5.8%(葡萄糖质量分数为 45%),推测是因为小分子糖中的羟基可与水分子形成氢键,降低自由水含量,促进 TSP 链交联形成连接区,当交联达到一定程度时,形成网络结构包裹液体,从而形成凝胶^[26-27];当凝胶性质最稳定,持水性最好,硬度和咀嚼性最高时(蔗糖和果糖的质量分数为 55%,葡萄糖质量分数为 50%),体系半结合水含量升高至 99.8%~100%,其原因可能是小分子糖的羟基与水分子形成了更多的氢键,从而大幅度降低了自由水含量,使得 TSP 链之间的交联增多,凝胶更加稳固^[26-27]。当蔗糖和果糖的质

量分数继续升高至60%，葡萄糖质量分数升高至55%~60%时，虽然体系半结合水含量依然很高，但过量的糖夺取了维系凝胶立体结构的水分，小分子糖-TSP复合凝胶的稳定性、持水性和质构特性等均下降^[28]。另外，65%的蔗糖和果糖及60%的葡萄糖与TSP的复合体系呈液体状态，这还可能是因为糖含量过高导致体系黏度过高阻碍了凝胶的形成^[23]。

此外，研究发现蔗糖、果糖和葡萄糖开始形成凝胶及性质达到最稳定的质量分数有所不同，这可能与它们的水合性质有关，而小分子糖的水合性质与其平均水平羟基数 $n(e-OH)$ 和分子体积有

关，平均水平羟基数 $n(e-OH)$ 越大，越容易与水分子结合，小分子糖、水分子和TSP之间的结合越紧密，而分子体积太多会阻碍它们之间的相互作用^[26]。蔗糖、果糖和葡萄糖的 $n(e-OH)$ 分别为6.3, 3.0, 4.6^[29]，而蔗糖为二糖，分子大小对水合作用的负面影响超过了平均水平羟基的正面促进作用，使得蔗糖与果糖一样需要在质量分数达到45%时，才能诱导TSP凝胶，60%时性质才最稳定，而葡萄糖质量分数为40%，即可诱导TSP形成凝胶，质量分数达到55%，即表现出稳定的凝胶性质。

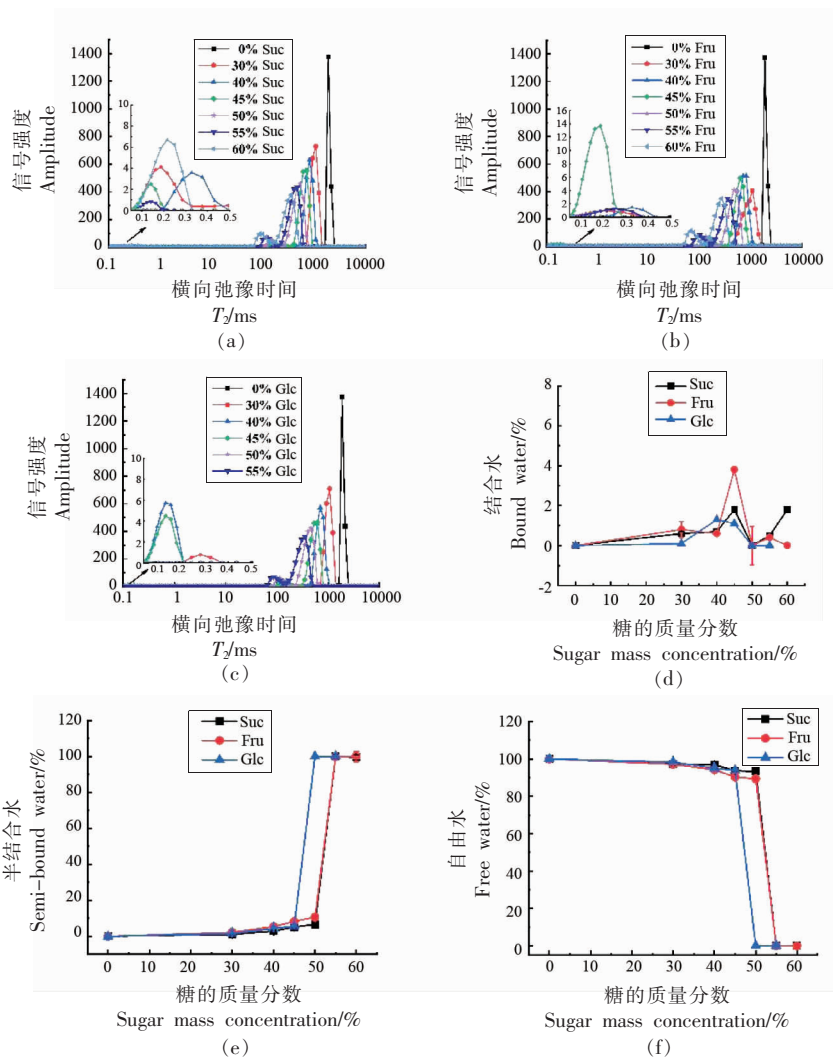


图5 小分子糖-TSP复合凝胶的水分子横向弛豫时间 T_2 及水分分布随糖含量的变化

Fig.5 Changes in transverse relaxation time T_2 of water and moisture distribution in small molecular sugar-TSP complex gels with sugar content

3 结论

本研究发现当蔗糖和果糖的质量分数为 45%~60%, 葡萄糖质量分数为 40%~55% 时, 小分子糖能促使 TSP 形成凝胶, 且在此范围内, 糖含量越高小分子糖-TSP 复合凝胶温度稳定性越好; 当蔗糖和果糖的质量分数为 55%, 葡萄糖质量分数为 50% 时, G' 最高, 凝胶强度最强, 此时的复合凝胶持水性和硬度、弹性、内聚性和咀嚼性等质构特性也达到最大值。低场核磁分析表明小分子糖诱导 TSP 凝胶与小分子糖的水合性质有关, 小分子糖中的羟基可与水分子形成氢键, 降低体系自由水含量, 促进 TSP 链交联形成连接区, 包裹液体, 从而形成凝胶。此外, 不同小分子糖促进 TSP 凝胶的作用可能与它们的平均水平羟基数 $n(\text{e-OH})$ 和分子体积有关。

参 考 文 献

- [1] ZHANG H, ZHAO T L, WANG J Q, et al. An amendment to the fine structure of galactoxyloglucan from Tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 1189-1197.
- [2] WAGNER C E, RICHTER J K, DEY D, et al. Impact of tamarind seed gum on the viscosity behavior, thermal properties, and extrusion characteristics of native corn starch[J]. Journal of Food Science, 2023, 88(4): 1595-1609.
- [3] CRISPÍN-ISIDRO G, HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ L, RAMÍREZ-SANTIAGO C, et al. Influence of purification on physicochemical and emulsifying properties of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed gum[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93: 402-412.
- [4] SANTOS N L, BRAGA R C, BASTOS M S R, et al. Preparation and characterization of xyloglucan films extracted from *Tamarindus indica* seeds for packaging cut-up 'Sunrise Solo' papaya[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 1163-1175.
- [5] SUN X B, GUO R, KOU Y X, et al. Inhibition of ice recrystallization by tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed polysaccharide and molecular weight effects [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301: 120358.
- [6] YAMATOYA K, TABUCHI A, SUZUKI Y, et al. Biopolymer -based formulations: Chapter 20 - Tamarind seed polysaccharide: Unique profile of properties and applications[M]//PAL K, BANERJEE I, SARKAR P, ed. Osaka, Japan: Elsevier, 2020: 445-461.
- [7] YAMANAKA S, YUGUCHI Y, URAKAWA H, et al. Gelation of tamarind seed polysaccharide xyloglucan in the presence of ethanol[J]. Food Hydrocolloids, 2000, 14(2): 125-128.
- [8] 邵慧敏, 张汇, 向雨维, 等. 响应面分析法优化罗望子多糖提取工艺[J]. 上海理工大学学报, 2020, 42(2): 172-178.
SHAO H M, ZHANG H, XIANG Y W, et al. Optimization of extraction conditions of tamarind seed polysaccharide by the response surface methodology [J]. University of Shanghai for Science and Technology, 2020, 42(2): 172-178.
- [9] DUBOIS M, GILLES K A, HAMILTON J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350-356.
- [10] 国家食品药品监督管理总局, 国家卫生和计划生育委员会. 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-3.
State Food and Drug Administration, National Health and Family Planning Commission. Determination of protein in food: GB 5009.5-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-3.
- [11] 聂彩清, 艾连中, 熊智强, 等. 高效阴离子交换色谱-脉冲安培法分析嗜热链球菌胞外多糖的单糖组成[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(15): 255-261.
NIE C Q, AI L Z, XIONG Z Q, et al. Determination of monosaccharide composition of *Streptococcus thermophilus* exopolysaccharides using high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detector[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(15): 255-261.
- [12] TANGER C, MÜLLER M, ANDLINGER D, et al. Influence of pH and ionic strength on the thermal gelation behaviour of pea protein[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 123: 106903.
- [13] LIU X, WANG J Q, HUANG Q, et al. Underlying mechanism for the differences in heat-induced gel properties between thick egg whites and thin egg whites: Gel properties, structure and quantitative proteome analysis [J]. Food Hydrocolloids, 2020,

- 106; 105873.
- [14] KHEMAKHEM M, ATTIA H, AYADI M A. The effect of pH, sucrose, salt and hydrocolloid gums on the gelling properties and water holding capacity of egg white gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 11–19.
- [15] JUNHUA S, YAMIN D, SONG L, et al. Investigation the effects of protein hydration states on the mobility water and fat in meat batters by LF-NMR technique[J]. *Lwt-Food Science Technology*, 2016, 66: 1–6.
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 食品添加剂 罗望子多糖胶: GB 1886.106–2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1.
National Health and Family Planning Commission. Food additive Tamarind polysaccharide gum: GB 1886.106–2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015: 1.
- [17] TANDE B M, WAGNER N J, MACKAY M E, et al. Viscosimetric, hydrodynamic, and conformational properties of dendrimers and dendrons [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(24): 8580–8585.
- [18] TUNICK M H. Small-strain dynamic rheology of food protein networks[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(5): 1481–1486.
- [19] LI X, DONG Y, GUO Y, et al. Okra polysaccharides reduced the gelling-required sucrose content in its synergistic gel with high-methoxyl pectin by microphase separation effect [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 506–516.
- [20] 牛海佳, 刘爱国, 王鹏程, 等. 菊粉对刺云实胶-黄原胶复配体系质构和流变特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(5): 70–76.
NIU H J, LIU A G, WANG P C, et al. Effect of inulin on texture and rheological properties of tara gum and xanthan gum compound system[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(5): 70–76.
- [21] YANG D Y, GAO S, YANG H S. Effects of sucrose addition on the rheology and structure of iota-carrageenan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99: 105317.
- [22] HESARINEJAD M A, KOOCHKEKI A, RAZAVI S M A J F H. Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: Effect of concentration, temperature and heating/cooling rate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 583–589.
- [23] WANG R, HARTEL R W. Confectionery gels: Gelling behavior and gel properties of gelatin in concentrated sugar solutions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107132.
- [24] 王梦倩, 曾清清, 毋思敏, 等. 控糖模块对主食淀粉消化特性、质构及感官品质的影响[J]. *食品工业*, 2022, 43(7): 147–150.
WANG M Q, ZENG Q Q, WU S M, et al. Effects of a sugar control module on digestive characteristics, texture and sensory quality of staple food[J]. *The Food Industry*, 2022, 43(7): 147–150.
- [25] 刘璐, 洪鹏志, 周春霞, 等. 不同种类淀粉对罗非鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(6): 82–89.
LIU L, HONG P Z, ZHOU C X, et al. Effects of native and modified cassava starch on the quality of tilapia surimi gel[J]. *Food Science*, 2023, 44(6): 82–89.
- [26] LI Q, LI H, GAO Q Y. The influence of different sugars on corn starch gelatinization process with digital image analysis method[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43: 803–811.
- [27] NISHINARI K, TAKEMASA M, YAMATOYA K, et al. Handbook of hydrocolloids: 19-xyloglucan [M]. Second Edition ed. UK: Woodhead Publishing, 2009: 546–548.
- [28] TASHIRO A, HASEGAWA A, KOHYAMA K, et al. Relationship between the rheological properties of thickener solutions and their velocity through the pharynx as measured by the ultrasonic pulse Doppler method[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2010, 74(8): 1598–1605.
- [29] KATSUTA K, NISHIMURA A, MIURA M. Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 1. Mono- and disaccharides [J]. *Food Hydrocolloids*, 1992, 6(4): 387–398.

Studies on the Gelling Properties of Complex between Small Molecular Sugars and Tamarind Seed Polysaccharide

Wang Feng¹, Ai Lianzhong¹, Lai Phoency¹, Zhang Hui^{1*}, Xie Fan¹, Song Zibo²

(¹Shanghai Engineering Research Center of Food Microbiology, School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093

²Yunnan Maoduoli Group Food Co., Ltd., Yuxi 653100, Yunnan)

Abstract The effects of different content of small molecular sugars (sucrose, fructose and glucose) on the properties of tamarind seed polysaccharide (TSP) composite gel were investigated. The rheology properties, water holding capacity and texture of small molecular sugar-TSP gel were studied. The moisture distributions of the composite gels were analyzed by low-field nuclear magnetic resonance (LF NMR). The results showed that sucrose and fructose at 45%–60% (*m/m*) and glucose at 40%–55% (*m/m*) could make TSP solution (1%, *m/V*) form gel. When the contents of sucrose and fructose at 55% (*m/m*) and glucose at 50% (*m/m*), the G' , water holding capacity, hardness, cohesiveness and chewiness of sucrose-TSP gel were of 108.39 Pa, 98.20%, 65.55 g, 0.87, 52.55 g, while the G' , water holding capacity, hardness and chewiness of fructose-TSP gel were of 147.36 Pa, 98.57%, 62.29 g, 44.84 g, and the G' , water holding capacity, hardness, cohesiveness of glucose-TSP gel were of 117.46 Pa, 98.56%, 61.86 g, 48.05 g, all of which reached the maximum. At this state, the gels were the most stable and chewable. The results of LF NMR showed that when sucrose and fructose at 55% (*m/m*) and glucose at 50% (*m/m*), the semi-bound water content of small molecular sugar-TSP gels was 99.8%–100%. This might be due to the large amount of hydrogen bonds between hydroxy groups of small molecular sugars and water molecules, and the cross-linking between TSP chains increased, which made the gel much stronger. This study can provide theoretical basis for the application of tamarind polysaccharide in food industry.

Keywords small molecular sugar; tamarind seed polysaccharide gel; rheological properties; texture properties; moisture distribution