

金属离子诱导低甲氧基果胶凝胶机制与应用研究进展

王凤昭^{1,2}, 吕 健¹, 谢 晋¹, 毕金峰^{1,2*}

(¹ 中国农业科学院农产品加工研究所 农业农村部农产品加工重点实验室 北京 100193

² 沈阳农业大学食品学院 沈阳 110866)

摘要 果胶因良好的凝胶性能而被广泛应用于食品中,其中低甲氧基果胶(LMP)在金属离子存在条件下即可形成凝胶,无需糖/糖醇类等共溶质,这对于开发低热量食品,制备药物递送体系等意义重大。本文综述金属离子诱导 LMP 凝胶的形成机制、影响因素以及在食品和医药领域的应用进展,以期调控凝胶特性及拓宽 LMP 的应用范围提供理论参考。

关键词 低甲氧基果胶; 金属离子; 蛋盒模型; 静电相互作用; 应用

文章编号 1009-7848(2025)03-0464-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.03.044

果胶(pectin)源于古希腊语 pectos,意为“凝结的,凝固的”意思^[1],因此凝胶剂是果胶最为传统,也是最为广泛的用途。凝胶性是评判果胶品质好坏的重要指标,多用凝胶强度来衡量。凝胶强度是指每份果胶在一定条件下能与多少等份蔗糖或葡萄糖等固形物制成具有一定质量和硬度的果冻的能力,可由 US-SAG 法或压力破碎法获得。商业高酯果胶凝胶强度的要求为 150 Pa,低酯果胶为 100 Pa^[2-3]。果胶凝胶一般指聚合物三维网络结构(3D)的形成,其中共溶剂和共溶物固定于网络结构内部;凝胶条件和凝胶的性质主要取决于果胶分子结构,维持网络结构的分子间作用力以及聚合物交联的结合区的性质。具体来说,果胶从溶液形成凝胶与溶液的浓度、温度、电解质(如金属离子)等因素相关。

果胶是由半乳糖醛酸(含量不低于 65%)组成的高分子酸性多糖,根据结构特征可分为同型聚半乳糖醛酸聚糖(homogalacturonan, HG)、鼠李半乳糖醛酸聚糖 I 型(rhamnogalacturonan I, RG-I)和鼠李半乳糖醛酸聚糖 II 型(rhamnogalacturonan II, RG-II)3 个结构域^[4-5](图 1)。其中, HG 结构域是由 α -D 半乳糖醛酸残基通过 α -1,4 糖苷键连接,其 C-6 位的羧基可发生去甲基化反应而带负电荷。根据甲基化程度(degree of methy-

lation, DM),通常将 DM 高于 50%的果胶称为高甲氧基果胶(high methoxyl pectin, HMP),将 DM 低于 50%的果胶称为低甲氧基果胶(low methoxyl pectin, LMP)^[6]。HMP 需在高浓度共溶质(多为质量分数为 55%~75%的蔗糖)及较低的 pH 值(2.5~3.5)条件下方能形成凝胶。高浓度共溶质可降低水分活度,减少果胶与水分子间的相互作用,进而促进果胶链之间的相互作用;低 pH 值下果胶链上的羧基质子化而使静电排斥降低,由此促进三维凝胶网络结构的形成^[7]。相较 HMP, LMP 含有更多电离的羧基基团,凝胶形成需金属离子(如 Ca^{2+})的存在,此时果胶链间的羧基可通过盐桥产生离子交联而形成离子结合型凝胶,且该过程无需添加糖或其它碳水类共溶质。

随着人们对健康饮食的追求,低糖食品深受消费者欢迎。LMP 可在无糖条件下形成凝胶,在低糖、低热量果酱、软糖、果汁、酸奶等食品开发中受到重视。番石榴果汁中添加 LMP,与果汁中的 Ca^{2+} 结合形成的凝胶有效改善了果汁的稳定性,同时赋予果汁顺滑的口感并最大限度地保留了抗坏血酸^[8]。在医药领域,基于 LMP 凝胶特性可用于制备药物载体、软膏等^[9-10]。胃肠道模拟实验发现, LMP 与胃液中的 Ca^{2+} 形成凝胶并吸水膨胀,可延迟小鼠胃排空诱导饱腹感,从而起到对抗肥胖的作用^[11]。此外, Fe^{3+} -LMP 微珠可以有效提升 Caco2/TC7 细胞的铁转运效率,克服铁运输效率低的问题^[12]。近年来,越来越多的研究开始关注 LMP 的结构、功能及其在工业中的应用。基于此,本文综述金属离子诱导 LMP 凝胶的形成机制、影响因素及

收稿日期: 2024-03-24

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-30-5-02)

第一作者: 王凤昭,女,博士生

通信作者: 毕金峰 E-mail: bjfcaas@126.com

其应用,旨在构建特定的凝胶体系提供理论参考,应用范围。实现食品品质的精准调控并拓宽天然多糖原料的

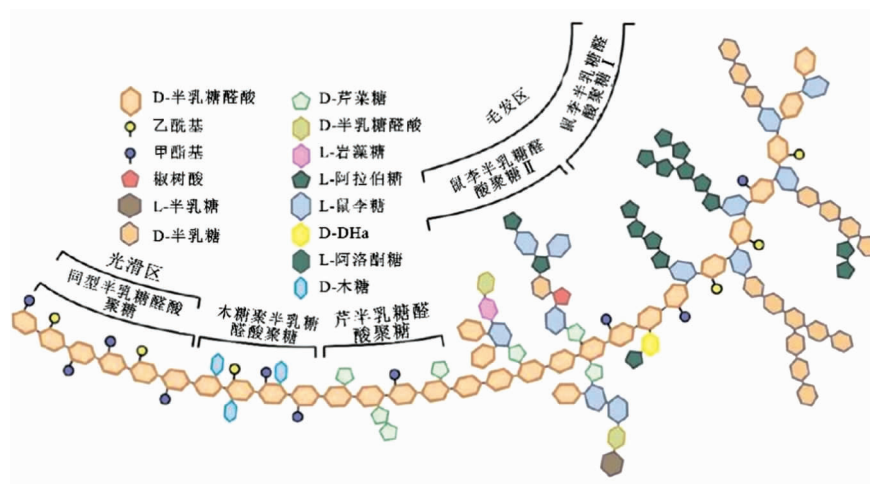


图 1 果胶典型结构示意图^[4]

Fig.1 Schematic structure of pectin^[4]

1 金属离子诱导 LMP 果胶凝胶体系形成机制

LMP 分子链上解离的羧基基团与金属离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)之间的静电相互作用是诱导凝胶形成的主要作用力,此外分子间的氢键与疏水相互作用可以进一步稳定所形成凝胶的三维网络结构。LMP 中非甲基化半乳糖醛酸(galacturonic acid, GalA)单元与嵌于组织内部的 Ca^{2+} 等二价金属离子以离子键键合形成“蛋盒模型”(Egg-box-model)(图 2),且至少需要 6~14 个连续未酯化 GalA 残基才能形成稳定的蛋盒结构^[14]。一般认为果胶凝胶形成过程中,二价金属离子首先与相邻的两个果胶分子交联形成二聚体,多个二聚体之间通过氢键作用结合形成多聚体,如四聚体、六聚体等,多聚体间进一步相互作用形成连续的三维凝胶网络^[15]。具体来说, Ca^{2+} 等二价金属离子能够有效促进于 LMP 分子链之间的聚集,一条链与另一条链之间通过“移位蛋盒”模型形成二聚体,其内部 C2/C3 处的羧基可通过范德华力和氢键发生相互作用,进一步形成稳定的二聚体结构;如果这些作用位点被取代,LMP 链间的相互作用受到限制并抑制凝胶体系的形成^[16]。 Na^+ 等一价金属离子与 LMP 中解离的羧基基团结合会降低分子间的静电斥力并抑制 LMP 分子结构延展,LMP 分子相

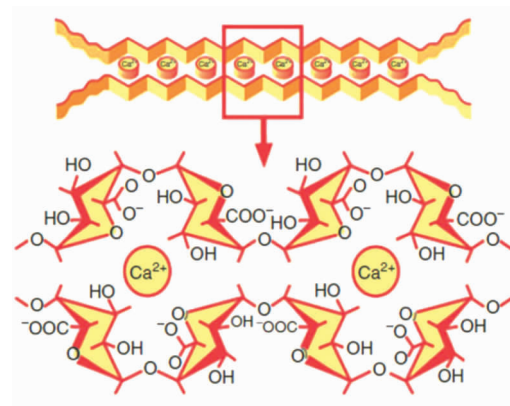


图 2 钙离子诱导低甲氧基果胶凝胶机制:蛋盒模型^[13]

Fig.2 Gelling mechanism of LMP induced by Ca^{2+} : Egg-box model^[13]

互靠近形成氢键而形成凝胶网络结构。

2 LMP 凝胶形成的影响因素

2.1 LMP 凝胶形成的内在影响因素

LMP 凝胶形成与其自身结构特性(分子质量, GalA 含量及分布模式,中性糖侧链,酰胺化程度)密切相关。分子质量大的果胶(≥ 300 ku)因较长的分子链而提供更为充足的金属离子结合位点,进而实现快速凝胶;此外,大量的金属离子结合位点有助于形成紧密的凝胶网络结构,宏观表现为凝胶体系良好的机械强度、断裂强度和弹性模量。

表 1 金属离子诱导低甲氧基果胶凝胶研究进展
Table 1 Research progress of gelation of low methoxyl pectin induced by metal ion

果胶来源	提取方法	影响因素	表征指标	研究结果	参考文献
苹果	商业果胶	pH (3.5,4.5,5.5,6.5,7.5,8.5,9.5)	硬度、流变特性、微观结构	随着 pH 值的增加(3.5~8.5),凝胶硬度和储存模量升高;pH=8.5 时,凝胶网络结构更加致密;pH 值增加至 9.5 时,凝胶硬度下降,网络结构松散	[17]
柑橘	商业果胶	糖醇种类(赤藓糖醇,木糖醇,山梨糖醇)及浓度(10%,20%,30%)	凝胶强度、凝胶弹性、持水力、流变特性	随着糖醇浓度的升高,凝胶强度、凝胶弹性、储存模量(G')逐渐下降;相同糖醇浓度时,赤藓糖醇诱导的凝胶强度最高,持水性最为稳定,且在高温条件下迅速形成凝胶,凝胶网络结构稳定,不易发生凝胶转变;而山梨糖醇诱导的凝胶强度及持水力显著下降	[18]
菊苣根	氢氧化钠和柠檬酸	果胶内在结构(分子量,酯化度,中性糖含量)	凝胶强度、热稳定性、质构	LMP 凝胶强度与 DM 值成正比;分子质量越大、果胶链越长,形成凝胶网络结构热稳定越强,凝胶的硬度、咀嚼性和弹性越高;较多的中性糖侧链会抑制果胶链之间的聚集	[19]
柑橘	碱提	离子种 (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Na ⁺), 阿拉伯糖侧链	凝胶强度	Zn ²⁺ 诱导的凝胶强度高于 Ca ²⁺ ;阿拉伯侧链的存在有利于形成致密且具有高稳定性的凝胶网络结构	[16]
—	商业果胶	酰胺化(酪胺, Try)	微观结构、持水力	Try 基团的引入导致 Ca ²⁺ 诱导的凝胶网络结构致密性降低、形成开放的孔隙结构,持水力减弱	[20]
葵花籽	草酸铵	离子浓度 (0.05, 0.10, 0.50 mol/L)	凝胶强度、凝胶稳定性	随 NaCl 浓度的增加,果胶不稳定性逐渐降低;随 Na ₂ SO ₄ 浓度的增加,凝胶均匀性和稳定性逐渐升高	[21]
豆腐柴叶	草酸铵	离子浓度 (0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7mol/L)	流变特性、硬度、持水性、微观结构	K ⁺ 有利于凝胶的储存模量、硬度和持水性、网络结构的致密性和均匀性的改善, K ⁺ 浓度为 0.6 mol/L 凝胶品质最佳	[22]
苹果	商业果胶	Ca ²⁺ 浓度 (0, 0.02%, 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.50%)	微观结构、热力学特性	适宜的 Ca ²⁺ 浓度 (0~0.05%)有利于结构有序、分布均匀的凝胶网络的形成,随 Ca ²⁺ 浓度的继续升高,凝胶作用减弱,结构变的无序	[23]

低分子质量果胶(<10 ku)由于缺少足量的金属离子结合位点,因而可能无法形成凝胶^[24]。HG 区域在果胶分子中的占比能够显著影响 LMP 凝胶形成与特性。作为果胶 HG 区域的主要组成单元, GalA 残基上电离的羧基能够与金属离子结合形成凝胶,因此, HG 区域中 GalA 含量越高,金属离子可结合的位点越多,更有助于凝胶稳定性、机械强度和持水能力的提升^[15]。非甲基化 GalA 的分布模式也会影响其凝胶特性。GalA 主要以“block”分布模式或随机分布在 HG 主链中,其中“block”分布模式更利于 LMP 与金属离子的结合而形成稳定的分子间交联。此外,“block”分布模式占比越高,金属离子与 LMP 间集合所需的能量越少, LMP 越易与 Ca²⁺或 Zn²⁺结合;“block”分布模式占比越低, LMP 储存模量越低,凝胶速率更慢且凝胶网络稳定性更低^[25]。LMP 分子中性糖侧链的羟基结构具有很强的水结合能力,可以稳定金属阳离子诱导的凝胶网络结构。特别地,酸性条件能够诱导 LMP 中性糖侧链间氢键加强,构建更紧密的分子构象,在促进凝胶致密网络结构形成的同时能

有效改善凝胶的黏弹性^[26]。也有研究认为,LMP分子支链上大量中性糖导致的空间位阻效应可能会抑制LMP分子链与金属离子的结合而不利于凝胶的形成。此外,酰胺化修饰是提高LMP凝胶性的重要手段。与未酰胺化LMP相比,酰胺化LMP形成凝胶所需要的金属离子(如 Ca^{2+})更少,且凝胶不易脱水守缺,同时具有更强的凝胶强度和稳定性。这是由于酰胺基之间形成的氢键在LMP凝胶过程中占主导地位,此外酰胺基团 $\pi-\pi$ 键的引入还可形成疏水相互作用以弥补离子-LMP相互作用的不足,进而促进凝胶的形成。特别是在低pH条件下,与未酰胺化的LMP凝胶相比,酰胺化LMP凝胶形成弹性增强,结构致密的凝胶结构,且其稳定的凝胶网络更不易受pH值的影响^[27-28,20]。

2.2 金属离子种类

金属离子种类是诱导LMP凝胶形成以及影响凝胶特性的重要因素之一,金属离子的构型和离子半径会显著影响金属离子与LMP的相互作用机制及作用力,且LMP对金属离子类型具有一定的选择性。柑橘果胶(DM=13%)凝胶形成过程中, Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 能与羧基和羟基均发生相互作用,有助于高强度凝胶网络结构的形成;而 Ca^{2+} 仅通过羧基与LMP结合诱导凝胶网络结构的形成^[24]。对比分析发现,添加 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 均能提高苹果果胶(DM=37%)的储存模量并提高凝胶的可塑性,而 Mg^{2+} 则会降低LMP储存模量和弹性模量,同时削弱了凝胶网络结构^[29]。这可能是由于 Mg^{2+} 具有的高度水亲和力促使其通过缩聚作用与LMP形成单络合物,不能够形成具有“蛋盒”结构的二聚体,因此不易形成稳定的凝胶网络结构^[16]。值得注意的是,18电子构型的 Cu^{2+} 最外层电子较为稳定,其诱导的柑橘皮果胶凝胶呈现出最高的稳定性,且其凝胶硬度、粘弹性和强度均高于 Fe^{2+} (不饱和电子构型)存在的条件下形成的凝胶^[30-31]。此外,由于 Al^{3+} (离子半径为50 pm)和 Fe^{3+} (离子半径为64 pm)离子半径过小,与LMP间不能形成稳定的桥梁而不能诱导柑橘皮果胶(DM=6.1%)形成凝胶结构; Cu^{2+} (离子半径为72 pm)和 Fe^{2+} (离子半径为76 pm)离子半径较大,水合作用较弱,更易与LMP体系中游离的羟基发生相互作用进而提高凝胶网络的稳定性。由此可以推断, Mg^{2+} (离子半径为65

pm)、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子因较小的离子半径不适用于LMP凝胶形成的交联剂^[32]。

2.3 果胶浓度和金属离子浓度

凝胶形成环境中果胶分子浓度和金属离子浓度也是影响LMP凝胶形成及其特性的重要因素。凝胶体系中LMP分子羧基浓度增加,为金属离子提供更多三维晶型网络结合位点,氢键键合力增强,形成结构更加致密的网络结构,从而赋予LMP凝胶更高的凝胶强度和持水性^[33]。LMP凝胶形成过程中,LMP分子作为带负电的聚合物暴露出结合位点被二价金属离子捕获,产生静电引力,这一作用随着金属离子浓度的增加而增加,有助于LMP凝胶致密结构的形成和凝胶特性的改善。但当金属离子浓度过高时,LMP分子优先与金属离子形成单聚体,阻碍了LMP分子间的交联,凝胶网络结构变得疏松而无法滞留水分子,凝胶强度减弱。探究 Ca^{2+} 浓度对山楂果胶(DM=29.34%)凝胶性影响时发现, Ca^{2+} 浓度在0.5~2.5 mmol/L范围内,山楂果胶凝胶的持水力随 Ca^{2+} 浓度的增加从32%升高到74%; Ca^{2+} 浓度超过2.5 mmol/L时, Ca^{2+} 与LMP分子间的过度结合抑制了分子间氢键的形成对凝胶网络造成负面影响,凝胶体系的硬度略微提高但持水力快速降低^[34-36]。适宜浓度的 Ca^{2+} (10~25 mg/g)诱导红薯果胶(DM=38.8%)凝胶形成较强的断裂压力;高浓度 Ca^{2+} (>25mg/g)环境中,LMP分子间的棒状交联数量降低,点状交联的增加更易诱导LMP- Ca^{2+} 单配合物形成,由此凝胶强度和结构稳定性的减弱导致其断裂压力急剧下降^[37-38]。

LMP分子链上游离羧基易与一价金属离子结合产生静电屏蔽效应而显著降低,LMP分子间的斥力,形成更多的分子内和分子间氢键从而促使具有较强凝胶特性的凝胶网络结构形成。当一价金属离子超过最佳浓度时,LMP分子间的静电斥力大大降低,果胶分子间会产生强烈的随机聚集效应使凝胶结构的有序性和强度随之降低。豆腐柴果胶(DM=14.26%)凝胶形成能力、硬度和持水性均随 K^{+} 或 Na^{+} 浓度(0.3~0.6 mol/L)的增加而升高;当离子浓度增至0.7 mol/L时,凝胶硬度和持水性显著下降^[39,22]。低于最佳浓度(0.8 mol/L)时, K^{+} 浓度升高能够有效降低柑橘LMP分子链间的

斥力作用,缩小 LMP 分子链间的距离,为分子间氢键的形成提供更多的结合位点和结合区域,有利于稳定且具有一定硬度凝胶的形成;同时形成的氢键能够滞留更多的水分子,使凝胶体系表现出更高的持水性。然而,过多 K^+ 会使体系中的静电斥力大大降低,导致 LMP 分子间发生随机聚集而形成无序的网络结构,凝胶强度和稳定性也随之下降;另一方面 LMP 分子与大量一价离子的结合沿 LMP 分子链向分布,使 LMP 链保持延伸状态,不利于有序聚集体的形成而不能构成或构成强度较弱的凝胶网络^[40]。

2.4 pH 值

LMP 分子的羧基在酸/碱性环境下不同程度的电离可以通过影响其与金属离子间的作用程度而影响凝胶形成。pH 值低于 LMP 等电点时,LMP 分子中的羧基从解离状态转变为质子化状态,对金属离子的亲和力降低,此时 LMP 通过分子间的氢键相连接由双螺旋结构转变为三螺旋结构。pH 值位于 LMP 等电点附近时,LMP 分子的甲氧基之间产生疏水相互作用以及未解离羧基之间形成的氢键作用,导致 LMP 溶液体系中电荷密度极低,不足以与金属离子键合形成稳定的蛋盒结构。pH 值高于 LMP 等电点时,LMP 分子羧基的电离程度显著增加,为金属离子提供更多的结合位点,二者通过静电相互作用诱导蛋盒结构的形成,凝胶速度和凝胶强度随之增加^[41-42];而当 pH 值达到某个值时,羧基解离程度达到最大;之后 pH 值继续增加会导致 LMP 链之间产生静电斥力,导致 LMP 凝胶结构解聚、凝胶强度减弱。利用 Ca^{2+} 诱导苹果果胶(DM=35%)形成凝胶时发现,pH<1.7 时,LMP 的高质子化难以形成静电相互作用而无法形成凝胶;pH=6.3 时,LMP 羧基电离程度最大,此时凝胶速度最快,凝胶强度最高;pH>6.3 时,LMP 链之间的静电斥力会导致凝胶结构解聚^[36]。探究酸性条件下(pH 值为 3.5~6.5)钙离子诱导苹果果胶(DM=35%)凝胶形成时发现,随 pH 值的增加,羧基解离程度逐渐增加;当 pH 值高于 4.5 时,LMP 去甲基化反应加剧羧基的解离,该过程有利于钙桥的积累,从而提高了苹果果胶凝胶速率和凝胶强度^[17]。碱性条件下(pH>8.5)LMP 分子链过度解聚而与钙离子形成单体络合物,蛋盒型凝胶被抵

消,最终导致菊苣根果胶溶液从凝胶演变为沉淀^[19]。高碱性(pH>9.5)条件下 β -消去反应加剧导致苹果果胶降解、分子质量降低,进而降低凝胶速率和凝胶网络的稳定性^[17]。

2.5 温度

果胶凝胶化过程受到热力学的驱动。在一定温度范围内,非甲基化 GalA 单元序列结合能大于体系热能,有利于 LMP 与金属阳离子形成“蛋盒”结构,形成稳定的凝胶网络^[43]。高温作用下 LMP 分子在溶液中的热运动加剧,难以和金属离子结合形成稳定的交联区。特别的,当温度高于 80℃ 时,果胶分子易发生 β -消去反应,分子链变短,凝胶强度及稳定性减弱^[44]。不同温度(5,20,40,60℃)条件下,利用 Cu^{2+} 诱导柑橘果皮果胶(DM=6.1%)凝胶时发现,低温条件下(5℃)果胶分子运动缓慢,有利于有序且稳定的交联结构的形成,凝胶稳定性和粘弹性最优^[30]。而当温度低于一定值时,LMP 溶液在加入金属离子的瞬间发生凝胶化,体系形成不均匀的凝胶颗粒而难以形成稳定的三维网络结构。因此,需要基于 LMP 基本特性及所需形成的凝胶特性选择合适的温度条件。

2.6 糖/糖醇种类及浓度

虽然在金属离子诱导的 LMP 凝胶体系中不添加共溶质(如,蔗糖)也能形成凝胶,但是添加一定的糖/糖醇能够显著影响凝胶质构等特性。利用 1H NMR 光谱对 LMP 凝胶体系分析发现,体系中果糖和山梨糖醇与 Ca^{2+} 和 La^{3+} 之间形成络合物,不利于凝胶的形成,且体系硬度降低;而蔗糖和葡萄糖与 Ca^{2+} 和 La^{3+} 并未形成络合物,因此对凝胶特性无显著性影响^[45]。这可能是由于糖/糖醇携带的醇羟基与金属离子形成配合物,抑制了聚合物之间的链接,进而阻止金属离子与 LMP 的交联^[46]。此外,糖/糖醇浓度、分子构型、羟基数量和羟基类型均会影响 LMP 凝胶特性。高浓度山梨糖醇作用环境下,LMP 酯基间疏水相互作用增强促使分子链过度积累而致使其与水或金属离子的相互作用减弱,凝胶强度和弹性随之下落。这可能是由于山梨糖醇含有 6 个自由醇羟基,更易与 LMP 结合降低果胶溶解度,凝胶强度随之降低^[18]。此外,苏型排列构型的山梨糖醇分子相比较赤型排列的赤藓糖醇具有更高的钙离子竞争能力,因此山梨

糖醇的添加会显著降低 LMP 与钙离子间的结合而不利凝胶的形成^[47]。对比分析以赤藓糖醇和蔗糖为共溶质的柠檬酸钙诱导的 LMP 凝胶发现,蔗糖分子含有较少数量的“自由”羟基,有利于 LMP 与钙离子之间交联,进而促进凝胶的形成;赤藓糖醇是小分子开链多元醇,含有的大量“自由”醇羟基能与 LMP 竞争性结合钙离子,不利于凝胶网络的形成^[48]。另有研究表明,糖分子的伯羟基与 LMP 间的相互作用强于仲羟基,山梨糖醇、木糖醇和赤藓糖醇中伯羟基与仲羟基的数量比分别为 1:5、1:4 和 1:3,因此以赤藓糖醇为共溶质,钙离子诱导的 LMP 凝胶强度更高^[49]。

3 金属离子诱导 LMP 凝胶的应用

3.1 食品领域

Ca²⁺等金属离子可诱导 LMP 在无糖的环境中形成凝胶,该特点使其在低糖、低热量、低脂食品的开发中被广泛应用。基于 LMP 与金属离子之间的交联作用制备微凝珠的柔软性和可变形性可与脂肪颗粒相媲美,且形成的凝胶三维结构与油颗粒之间的缠结作用可以通过提高液体食品的黏度来模仿脂肪的口感,因此以金属离子诱导的 LMP 凝胶部分替代脂肪,从而达到降低脂肪在产品中的添加量的目的^[13]。利用 Ca²⁺诱导的 LMP 凝胶替代蛋黄酱中 50% 的脂肪,在降低脂肪含量的同时,不仅能够保持与全脂蛋黄酱相似的质地,还可以将油滴包埋在凝胶三维网络结构中,从而提高蛋黄酱的稳定性和流变特性^[50]。基于 LMP 凝胶的热可逆性以及不需糖等共溶质仅在离子存在的条件下形成凝胶的特性,LMP-离子体系可在加热-冷却环境中由流体状态恢复为凝胶状态,且具有良好的可涂抹性和质地,因此在低糖果酱中广泛应用^[51]。LMP 能够与果汁中自身含有的金属离子产生胶凝作用以达到稳定果汁体系目的,同时还可赋予果汁“丝滑”的口感。此外,金属离子诱导的 LMP 凝胶具有高度的黏弹性和固化性,赋予了其一定的可印刷性和可挤压性,已被确定为 3D 打印应用的潜在食品油墨。如 11% 的 LMP 溶液可为香蕉基墨水提供所需的黏度,以为 3~10 岁儿童制备含有特殊营养的 3D 打印零食^[52]。此外,LMP 与金属离子间的交联密度决定了 3D 打印产品的质构

特性。高 LMP 低 Ca²⁺含量条件下凝胶网络结构更为致密,凝胶弹性更高;而低 LMP 高 Ca²⁺含量环境下,Ca²⁺与 LMP 优先形成单络合物而抑制果胶间的交联,凝胶网络结构疏松并表现出更高的脆度^[53]。因此,可以根据所需产品的特性确定 LMP 与金属离子的比例。

3.2 医药领域

除了食品工业,金属离子诱导的 LMP 凝胶在医药领域也备受关注。LMP 制剂可作为原位胶凝载体,在口服给药后持续给药以实现药物在人体内缓释的目的。药代动力学表明 LMP 与 Ca²⁺间的络合有助于其体内凝胶化,从而提高氨溴索在兔胃中的缓释效果^[54]。此外,LMP 凝胶可被结肠菌群降解,因而被用作缓释递送体系的材料以提高活性物质的生物利用度。Ca²⁺诱导的 LMP 凝胶珠作为结肠靶点的槲皮素递送系统,在模拟结肠液中保留 12 h 后,槲皮素释放量在 65.4%~99.5% 之间,大大提高了槲皮素的包埋效率^[55];在递送对乙酰氨基酚方面,其生物利用度可达到对乙酰氨基酚溶液的 96%,药物的持续释放时间至少为 6 h^[56]。基于 LMP 与金属离子间形成的交联结构,LMP 凝胶作为包封材料可保护被包裹的生物分子或活细胞免受排斥和蛋白酶降解,其中凝胶网络结构提供的扩散屏障允许小分子和溶质在特定的大小阈值内通过,且可以通过改变 LMP 与离子间的交联程度来定制分子通过的阈值。以 LMP 为作为益生菌的包封材料时,LMP 与钙离子间形成的凝胶网络结构增加了胃酸和胆汁的扩散路径长度,降低了渗透率,从而提高鼠李糖乳杆菌和嗜酸乳杆菌在胃液和肠液中的生存能力^[57-59]。

4 结语

LMP 分子间交联形成凝胶不仅与 LMP 分子浓度及自身结构相关,还受凝胶化过程中金属离子种类、浓度、pH 值、温度等的影响。就其作用机制而言,LMP 与 Ca²⁺等二价金属离子通过形成移动的“蛋盒”模型诱导凝胶三维网络结构的形成,而 Na⁺等一价金属离子通过中和 LMP 的负电荷降低体系分子内或分子间的静电相互作用,促使 LMP 分子相互靠近形成氢键而诱导凝胶形成。基于以上分析,可根据实际生产应用的具体要求选

择合适的 LMP 类型及凝胶化的条件从而实现凝胶速度、凝胶强度的调控。金属离子诱导 LMP 凝胶形成机制及影响因素的探究,一方面有助于丰富和完善 LMP 凝胶形成理论,实现 LMP 凝胶特性的改善与调控,另一方面有助于拓展 LMP 凝胶在定制个性化食品结构和特殊医药设计生产中的应用,从而为满足人们日益增长的多元化需求提供重要的理论依据。

参 考 文 献

- [1] BRACONNOT H. Recherches sur un nouvel acide universellement répandu dans tous les végétaux[M]. France: Annales de Chimie et de Physique, 1825: 173–178.
- [2] BEACH P, DAVIS E, IKKALA P, et al. Characterization of pectins[M]. US: In ACS Publications, 1986.
- [3] 陈瑞云. 薛荔籽果胶自凝胶机制及其对淀粉性质的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
CHEN R Y. The gelation and the effect on starch physicochemical properties mechanism of pectin from creeping fig[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.
- [4] 虞诚潇, 陈健乐, 叶兴乾, 等. 鼠李半乳糖醛酸聚糖 I 的结构特性及分离检测研究进展[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2022, 50(5): 51–63.
YU C X, CHEN J L, YE X Q, et al. Research progress on structural characteristics, separation and detection of rhamnogalacturonan I [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2022, 50(5): 51–63.
- [5] VORAGEN A G J, COENEN G J, VERHOEF R P, et al. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls[J]. Structural Chemistry, 2009, 20(2): 263–275.
- [6] CHRISTIAENS S, MBONG V B, VAN B S, et al. Influence of processing on the pectin structure–function relationship in broccoli purée [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012, 15: 57–65.
- [7] CHAN S Y, CHOO W S, YOUNG D J, et al. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 118–139.
- [8] MOUSA R. Simultaneous development of cloud stability and antioxidant preservation in cloudy guava juice using hydrocolloid combinations[J]. International Food Research Journal, 2020, 27(4): 762–774.
- [9] 任多多, 江伟, 孙印石, 等. 果胶的分类、功能及其在食品工业中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(3): 438–446.
REN D D, JIANG W, SUN Y S, et al. Research progress on the classification, function and application of pectin in food industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(3): 438–446.
- [10] BAHÚ J O, DE ANDRADE L R M, DE MELO BARBOSA R, et al. Plant polysaccharides in engineered pharmaceutical gels[J]. Bioengineering, 2022, 9(8): 376.
- [11] KHRAMOVA D S, VITYAZEV F V, SAVELIEV N Y, et al. Pectin gelling in acidic gastric condition increases rheological properties of gastric digesta and reduces glycaemic response in mice[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 456–464.
- [12] GHIBAUDO F, GERBINO E, HUGO A A, et al. Development and characterization of iron–pectin beads as a novel system for iron delivery to intestinal cells[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 170: 538–543.
- [13] PADMA ISHWARYA S, SANDHYA R, NISHA P. Advances and prospects in the food applications of pectin hydrogels[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(16): 4393–4417.
- [14] ZHENG J Q, CHEN J L, ZHANG H, et al. Gelling mechanism of RG–I enriched citrus pectin: Role of arabinose side-chains in cation– and acid–induced gelation[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105536.
- [15] CAO L, LU W, MATA A, et al. Egg–box model–based gelation of alginate and pectin: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116389.
- [16] 郑家琪. 柑橘源 RG–I 型果胶凝胶机理及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
ZHENG J Q. Gelling mechanism and application of citrus RG–I pectin[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [17] YANG X, NISAR T, LIANG D, et al. Low methoxyl pectin gelation under alkaline conditions and its rheological properties: Using NaOH as a pH

- regulator[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 560e571.
- [18] WAN L, YANG Z X, CAI R, et al. Calcium-induced-gel properties for low methoxyl pectin in the presence of different sugar alcohols[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 11: 106252.
- [19] ZHANG X, LIN J W, PI F, et al. Rheological characterization of RG-I chicory root pectin extracted by hot alkali and chelators[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 759–770.
- [20] LI H, RAO J J, CHEN B C. Tyramine modification of high and low methoxyl pectin: Physicochemical properties, antioxidant activity, and gelation behavior[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144: 108949.
- [21] WANG K, HUA X, YANG R J, et al. Hydrodynamic behavior and gelling properties of sunflower head pectin in the presence of sodium salts[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 238–244.
- [22] 贺超, 尹乐斌, 何攀, 等. K^+ 诱导豆腐柴果胶凝胶化[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49 (21): 153–160.
- HE C, YIN L B, HE P, et al. K^+ induced premna microphylla turcz pectin gelation [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49 (21): 153–160.
- [23] LUO S, WANG S D, YANG X D, et al. Gelation behaviors and mechanism of a new pectic polysaccharide from apple pomace as a potential gelatin substitute[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 241: 124558.
- [24] CAMERON R G, KIM Y, GALANT A L, et al. Pectin homogalacturonans: Nanostructural characterization of methylesterified domains[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 47: 184–190.
- [25] CELUS M, KYOMUGASHO C, SALVIA-TRUJILLO L, et al. Interactions between citrus pectin and Zn^{2+} or Ca^{2+} and associated in vitro Zn^{2+} bioaccessibility as affected by degree of methylesterification and blockiness[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 319–330.
- [26] QI T T, REN J N, LI X, et al. Structural characteristics and gel properties of pectin from citrus physiological premature fruit drop [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 309: 120682.
- [27] LOFGREN C, GUILLOTIN S, HERMANSSON A M. Microstructure and kinetic rheological behavior of amidated and nonamidated LM pectin gels [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1): 114–121.
- [28] 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.
- [29] MIERCZYNSKA J, CYBULSKA J, SOLOWIEJ B, et al. Effect of Ca^{2+} , Fe^{2+} and Mg^{2+} on rheological properties of new food matrix made of modified cell wall polysaccharides from apple[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133: 547–555.
- [30] 汪海波. 低酯果胶的凝胶质构性能研究[J]. 食品科学, 2006(12): 123–129.
- WANG H B. Study on gelling characteristics to low methoxyl pectin [J]. Food Science, 2006(12): 123–129.
- [31] YOO S H, FISHMAN M L, SAVARY B, et al. Monovalent salt-induced gelation of enzymatically deesterified pectin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(25): 7410–7417.
- [32] GAMONPILAS C, KRONGSIN J, METHACANON P, et al. Gelation of pomelo (*Citrus maxima*) pectin as induced by divalent ions or acidification[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 152: 17–23.
- [33] WANG H Y, WAN L, CHEN D, et al. Unexpected gelation behavior of citrus pectin induced by monovalent cations under alkaline conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 212: 51–58.
- [34] 卜恺璇. 山楂果胶水凝胶的制备、表征及应用[D]. 泰安: 山东农业大学, 2023.
- BU K X. Preparation, characterization and application of hawthorn pectin hydrogel [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023.
- [35] CAO L, LU W, MATA A, et al. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116389.
- [36] HAN W, MENG Y, HU C, 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.
- [37] ZAIDEL D N A, NURUL N Z, YANTI M M J, et al. Extraction and characterisation of pectin from sweet potato (*Ipomoea Batatas*) pulp[J]. Journal of Engineering Science and Technology, 2015, 31: 22–29.

- [38] VENTURA I, JAMMAL J, BIANCO-PELED H. Insights into the nanostructure of low-methoxyl pectin-calcium gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97: 650-658.
- [39] PAN M K, ZHOU F F, LIU Y, et al. Na⁺-induced gelation of a low-methoxyl pectin extracted from *Premna microphylla* Turcz[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106153.
- [40] 陈晔, 李静雯, 李晓, 等. 豆腐柴叶果胶凝胶流变特性及其在吞咽障碍食品中的应用研究[J]. 食品科技, 2021, 46(11): 252-258.
- CHEN Y, LI J W, LI X, et al. Rheological properties of *Premna microphylla* turcz pectin and its application in food for improving dysphagia[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(11): 252-258.
- [41] AHMAD S, AHMAD M, MANZOOR K, et al. A review on latest innovations in natural gums based hydrogels: Preparations & applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 136: 870-890.
- [42] ZHANG T, WANG Z, YU S, 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.
- [43] PHILLIPS G O, WILLIAMS P A. Handbook of hydrocolloids[M]. UK: Woodhead Publishing Limited, 2009: 274-297.
- [44] ADRIANA C, FRANCISCO M G, MARGUERITE R. On the gelling behaviour of 'nopal' (*Opuntia ficus indica*) low methoxyl pectin[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(2): 212-222.
- [45] 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: 421-424.
- [46] STENNER R, MATUBAYASI N, SHIMIZU S. Gelation of carrageenan: Effects of sugars and polyols[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 54: 284-292.
- [47] ANOYAL S J. Complexing of polyols with cations[J]. Tetrahedron, 1974, 30(12): 1695-1702.
- [48] TYAPKOVA O, BADER -MITTERMAIER S, SCHWEIGERT-WEISZ U, et al. Characterisation of flavour-texture interactions in sugar-free and sugar-containing pectin gels[J]. Food Research International, 2014, 55: 336-346.
- [49] EVAGELIOU V, RICHARDSON R K, MORRIS E R. Effect of pH, sugar type and thermal annealing on high-methoxy pectin gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42(3): 245-259.
- [50] LIU H, XU X M, GUO S D. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics[J]. LWT - Food Science and Technology, 2007, 40(6): 946-954.
- [51] TIFFANY A, ANA M, LOREDANA M, et al. Cellulose nanocrystal/low methoxyl pectin gels produced by internal ionotropic gelation[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117345.
- [52] DEROSI A, CAPORIZZI R, AZZOLLINI D, et al. Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 220: 65-75.
- [53] VANCAUWENBERGHE V, VERBOVEN P, LAMMERTYN J, et al. Development of a coaxial extrusion deposition for 3D printing of customizable pectin-based food simulant[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 225: 42-52.
- [54] KUNIHICO I, TOMOHIRO H, AKIE T, et al. In situ gelling pectin formulations for oral drug delivery at high gastric pH[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 335(1/2): 90-96.
- [55] LEE T, CHANG Y H. Structural, physicochemical, and in-vitro release properties of hydrogel beads produced by oligochitosan and de-esterified pectin from yuzu (*Citrus junos*) peel as a quercetin delivery system for colon target[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 106086.
- [56] KUBO W, KONNO Y, MIYAZAKI S, et al. In situ gelling pectin formulations for oral sustained delivery of paracetamol[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2004, 30(6): 593-599.
- [57] GEREZ C L, FONT DE VALDEZ G, GIGANTE M L, et al. Whey protein coating bead improves the survival of the probiotic *Lactobacillus rhamnosus* CRL 1505 to low pH[J]. Letters in Applied Microbiology, 2012, 54(6): 552-556.
- [58] GEBARA C, CHAVES K S, RIBEIRO M C E, et al. Viability of *Lactobacillus acidophilus* La5 in pectin-whey protein microparticles during exposure to simulated gastrointestinal conditions[J]. Food Research International, 2013, 51(2): 872-878.
- [59] CHOTIKO A, SATHIVEL S. Development of a com-

bined low-methoxyl-pectin and rice-bran-extract delivery system to improve the viability of *Lactobacillus plantarum* under acid and bile conditions[J].

LWT - Food Science and Technology, 2016, 66: 420-427.

Research Progress on Gelation Mechanism of Low Methoxyl Pectin Induced by Metal Ion and Its Application

WANG Fengzhao^{1,2}, LÜ Jian¹, XIE Jin¹, BI Jinfeng^{1,2*}

(¹*Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences(CAAS),*

Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193

²College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866)

Abstract Pectin has been widely applied in food industry based on its excellent gelation ability. Especially, low methoxyl pectin (LMP) can form gels in the presence of metal ions without co-solutes (e.g., sugar, sugar alcohols), which is of great significance for the development of low-calorie foods and drug delivery system. In this paper, we reviewed the gelling mechanism and influencing factors of LMP-gels induced by metal ions as well as its application in the fields of food and medicine. This might provide theoretical guidance for improving and controlling gel properties and broadening the application of LMP.

Keywords low methoxyl pectin; metal ions; egg-boxes model; electrostatic interaction; application