

doi:10.12301/spxb202400282

文章编号:2095-6002(2025)01-0106-11

引用格式:罗敬,李怡佳,管红梅,等.低酯果胶-脱乙酰魔芋葡甘露聚糖复合凝胶性质的研究[J].食品科学技术学报,2025,43(1):106-116.



LUO Jing, LI Yijia, GUAN Hongmei, et al. Study on properties of low methoxyl pectin-deacetylated konjac glucomannan composite gels[J]. Journal of Food Science and Technology, 2025,43(1):106-116.

低酯果胶-脱乙酰魔芋葡甘露聚糖复合凝胶性质的研究

罗敬,李怡佳,管红梅,刘雄*

(西南大学食品科学学院,重庆400715)

摘要:低酯果胶作为低糖食品的潜在原料受到广泛关注,但复杂的结构限制了其在食品领域的应用。为研究果胶结构差异对果胶-脱乙酰魔芋葡甘露聚糖(deacetylated konjac glucomannan, DKGM)复合凝胶性质的影响,以柑橘果胶、薜荔籽果胶、豆腐柴果胶和葵花盘果胶4种低酯果胶为原料,与直接制备的DKGM进行复合,采用流变学、差示扫描量热分析以及红外光谱检测等方法考察果胶结构对果胶-DKGM复合凝胶的流变学特性、热稳定性等的影响。研究表明,和单一果胶凝胶相比,DKGM的加入能够改善果胶凝胶性能,且3种天然低酯果胶比工业制备的柑橘果胶在凝胶产品中更具优势。薜荔籽果胶与DKGM的复合凝胶硬度最大,且凝胶硬度与果胶中的高半乳糖醛酸含量呈正相关。豆腐柴果胶与DKGM之间形成的氢键最多,热稳定性最好,凝胶结构也更为致密。另外,果胶的分子质量比酯化度、结构域组成对复合凝胶性能的影响更大。研究结果旨在为更好地了解不同结构的低酯果胶对复合凝胶性质的影响,并为果胶和DKGM在凝胶食品中的开发和应用,以及通过果胶结构性性质调控凝胶产品品质提供理论依据。

关键词:果胶;脱乙酰魔芋葡甘露聚糖;凝胶特性;复合凝胶;分子特性

中图分类号:TS201.7

文献标志码:A

果胶主要是由高半乳糖醛酸(homogalacturonans, HG)、鼠李半乳糖醛酸-I(rhamnogalacturonan I, RG-I)和鼠李半乳糖醛酸-II(rhamnogalacturonan II, RG-II)构成的阴离子多糖^[1]。低酯果胶在形成凝胶时无须添加大量糖,因此作为低糖产品的原料备受关注。低酯果胶主要由高酯柑橘果胶脱酯制备,但生产成本较高,因此开发天然低酯果胶并扩大其在食品工业中的应用尤为重要^[2]。薜荔籽、豆腐柴和葵花盘作为常见的天然低酯果胶来源,其结构性性质已受到广泛关注。研究表明,薜荔籽果胶可以吸附在淀粉颗粒上从而强化淀粉结构,使其耐高

温^[3]。豆腐柴果胶与浓缩乳清蛋白的复合凝胶可以在较宽的pH值范围内封装微量营养素或活性分子^[4]。而葵花盘果胶与羧甲基纤维素钠进行复合使用,可以提高苹果果酱口感,减少汁液渗出^[5]。可见,天然低酯果胶在不同领域内均具有较大的应用潜力。不同来源的果胶因其分子结构的差异会影响其与其他聚合物的复配物性质^[6],因此研究不同结构和功能特性的低酯果胶对于拓展果胶的应用具有重要意义。

魔芋葡甘露聚糖(konjac glucomannan, KGM)是一种中性的杂多糖,以其显著的凝胶特性而闻名。

收稿日期:2024-04-24

基金项目:重庆市研究生科研创新项目(CYB21112)。

Foundation: Chongqing Graduate Research and Innovation Project (CYB21112)。

第一作者:罗敬,女,硕士研究生,研究方向为碳水化合物功能与应用。

*通信作者:刘雄,男,教授,博士,主要从事现代食品加工技术、食品营养与化学方面的研究。

果胶和KGM作为常见的胶凝剂在食品中被广泛应用。Liu等^[7]利用果胶作为乳化剂包封柑橘油并掺入KGM薄膜中,发现薄膜力学性能、抑菌活性等均得到改善。果胶和KGM形成的凝胶均为热可逆凝胶,在热处理的过程中可能会对凝胶形态、质地造成破坏。相比之下,脱乙酰魔芋葡甘露聚糖(deacetylated konjac glucomannan, DKGM)是一种热不可逆凝胶,在生产加工过程中可为需经过热处理的产品提供更多可能性。DKGM是指将KGM分子中的乙酰基脱除,这一过程降低了KGM的水溶性和黏度,提高了凝胶的硬度和流变性,这使得DKGM成为高强度凝胶食品的理想选择^[8]。Huang等^[9]通过加入氢氧化钙制备了DKGM和高酯果胶的复合膜,脱乙酰后薄膜的热稳定性和拉伸强度得到改善,且在果胶添加量为40%时,薄膜的综合性能最好。另外,通过碱热共反应制备的KGM/果胶/Ca-Mg复合水凝胶用于回收水溶液中的磷酸盐具有较大的潜力^[10]。目前,关于果胶与DKGM的研究主要是加入碱进行共混制备复合物,而直接制备DKGM并探讨两者之间的相互作用的研究较少,且不同结构的低酯果胶对复合凝胶的影响也尚未见报道。

本研究选择果胶和DKGM作为研究对象,通过直接制备DKGM,进一步明确DKGM的脱乙酰度并探讨柑橘、蒺藜籽、豆腐柴和葵花盘果胶4种不同来源的低酯果胶对果胶与DKGM复合凝胶的流变特性、热稳定性和微观结构等的影响。本研究旨在了解不同低酯果胶对复合凝胶特性的影响,为根据果胶的结构和功能特性等对凝胶产品进行调控提供理论依据,并为低酯果胶和DKGM在凝胶产品中的应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蒺藜籽,贵州冠香源有限公司;豆腐柴叶,采自重庆市江津农业园区;柑橘果胶(CP)(酯化度为11.18%,半乳糖醛酸质量分数为85.30%)、葵花盘果胶(SP)(酯化度为17.76%,半乳糖醛酸质量分数为87.87%),烟台安德利果胶有限公司;魔芋葡甘露聚糖(纯度>95%),湖北十堰花仙子魔芋制品有限公司;氢氧化钠、三氟乙酸、盐酸、无水乙醇等,成都科隆化学品有限公司。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

LGJ-10型冷冻干燥机,松源华兴科技有限公司;HCJ-4E型磁力搅拌水浴锅,常州朗越仪器制造有限公司;TA-Xt plus型质构仪,英国Stable Micro Systems公司;DHR-1型流变仪,美国TA公司;DSC4000型热重分析仪,珀金埃尔默公司;Phenom Pro10102型扫描电镜,荷兰Phenom World公司;Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪,美国PE公司;BrukerD8 Advance型X射线衍射仪,德国布鲁克分析仪器公司;LC-20AD型液相色谱仪,日本岛津公司。

1.3 实验方法

1.3.1 果胶的提取及基本性质的测定

1.3.1.1 果胶的提取及测定

蒺藜籽果胶的提取及酯化度测定参照Chen等^[11]的方法并稍加修改。将蒺藜籽在95℃下干燥90 min,以便灭活果胶酶,按1:20(g/mL)的料液比置于水中,室温下搅拌30 min。将混合物过滤,向过滤后的水提液中加入等体积的乙醇沉淀,随后用体积分数为50%、75%、95%的乙醇溶液洗涤果胶沉淀,并在通风橱内挥发乙醇,冷冻干燥得到果胶。经测定蒺藜籽果胶的酯化度为48.83%,并将其命名为FP。

豆腐柴果胶的提取参照刘昕等^[12]的方法并稍加修改。将豆腐柴叶烘干,粉碎并过筛,得到豆腐柴粉。将豆腐柴粉和草酸铵溶液(6 g/L)按1:60(g/mL)的比例混合均匀,在525 W的超声功率下,超声10 min并过滤,将滤液在4 000 r/min的转速下离心15 min。在上清液中加入等体积的乙醇进行沉淀,随后用体积分数为50%、75%、95%的乙醇溶液洗涤果胶沉淀,并在通风橱内挥发乙醇,最后冷冻干燥得到果胶。经测定豆腐柴果胶的酯化度为43.58%,并将其命名为PP。

果胶中的半乳糖醛酸含量采用咪唑比色法进行测定。向试管中分别加入0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL质量浓度为100 mg/L的半乳糖醛酸标准液,加入6 mL浓硫酸,在沸水浴中加热20 min,随后冷却至室温,加入0.2 mL质量浓度为1.5 g/L咪唑-乙醇溶液。将避光静置30 min后的半乳糖醛酸标准品溶液,在530 nm处测量吸光度,得到的线性回归方程为 $Y = 0.0023X + 0.0417$, $R^2 = 0.998$ 。取1 mL果胶溶液按标准品测定步骤进行半乳糖醛酸含量测定,最后得到FP中半乳糖醛酸质量分数为83.85%,PP中半乳糖醛酸质量分数为80.43%。

1.3.1.2 果胶单糖组成测定

采用高效液相色谱法对果胶单糖组成进行分析。果胶水解:取适量样品至10 mL安培瓶中,并加入3.0 mL 2 mol/L 三氟乙酸,充氮,封管,在120 °C下酸解4 h。向酸解液中加入甲醇,氮吹挥干三氟乙酸,加3.0 mL水复溶。衍生步骤:取250 μ L混合对照溶液于5 mL EP管中,并向混合溶液中加入250 μ L 0.6 mol/L NaOH,500 μ L 0.4 mol/L PMP-甲醇,70 °C反应1 h。冷却10 min后,加入500 μ L 0.3 mol/L HCl中和,再加入1 mL氯仿漩涡1 min,3 000 r/min离心10 min,取上清液,萃取3次。果胶衍生:取250 μ L样品溶液到5 mL EP管中,其余步骤与衍生步骤相同。最后取上清液,进行单糖测定。

高效液相色谱参数: C₁₈ 色谱柱 (Xtimate C₁₈, 4.6 mm \times 200 mm \times 5 μ m), 流动相为质量分数为83.0%的磷酸二氢钾溶液(0.05 mol/L, pH值为6.7)和体积分数为17.0%的乙腈溶液,流速为1.0 mL/min。柱温为30 °C,样品体积为20 μ L,检测波长为250 nm。

1.3.1.3 果胶分子质量测定

采用凝胶渗透色谱法对果胶的分子质量进行测定。凝胶渗透色谱系统由LC20AT高效液相色谱泵、RID-20示差折光检测器组成,使用水相凝胶色谱柱。流动相为含有0.1 mol/L硝酸钠的超纯水,其流速为0.6 mL/min。配制质量浓度为1.0 mg/mL的果胶溶液,经过0.45 μ m滤膜过滤,进样分子质量测定^[13]。

1.3.2 DKGM的制备

参照Li等^[14]的方法并稍加修改。准确称量24 g KGM,按1:30的质量比加入体积分数为30%的乙醇溶液,在50 °C下充分溶胀30 min,随后加入一定体积的NaOH溶液在50 °C下反应30 min。待反应完成后,使用乙醇溶液(体积分数为50%、75%、95%)进行脱水并用无水乙醇静置过夜,再经真空冷冻干燥得到DKGM,DKGM的脱乙酰度为55.86%。将DKGM配制为质量分数为1%的溶液,充分溶胀后采用黏度计测定DKGM的黏度,并采用凝胶渗透色谱法测定DKGM的分子质量^[15]。得到的DKGM黏度为49 070 mPa·s,分子质量为6.32 \times 10⁶ Da。

1.3.3 复合凝胶的制备

将果胶(0.3 g)与DKGM(0.7 g)混合均匀后,加入20 mL水中充分搅拌,并于50 °C水浴中溶胀

30 min,80 °C下加热1 h,冷却至室温得到不同果胶和DKGM的复合凝胶,并将4种果胶所对应的复合凝胶分别命名为CD、FD、PD、SD。以纯果胶(1.0 g)作为对照。

1.3.4 凝胶微观结构的观察

将凝胶进行冷冻干燥,切分为薄片,固定在载样台上并在真空条件下喷金,采用扫描电镜,在300倍的放大倍数下观察凝胶微观结构。

1.3.5 凝胶结构的分析

将冻干后的凝胶研磨过筛,利用红外光谱仪以4 cm⁻¹的分辨率在400~4 000 cm⁻¹内扫描32次,得到光谱。

1.3.6 凝胶晶体结构的测定

将凝胶经冷冻干燥后粉碎过筛,用X射线衍射仪对凝胶进行测定。测试参数:Cu-K α 靶,电压为40 kV,电流为40 mA,扫描速率为5°/min,扫描范围为5°~60°,步长为0.02°^[16]。

1.3.7 凝胶硬度的测定

使用质构仪对凝胶进行硬度分析,设置参数为:TPA模式,P/0.5探头,测试前速度为1.5 mm/s,测中、测后速度为1.0 mm/s,压缩形变为50%,触发力为0.049 N^[17]。

1.3.8 凝胶流变特性的测定

配备平行板(直径25 mm),间隙高度设置为1 mm。取足量凝胶,置于25 °C的流变板上,用刮刀除去多余的凝胶,通过预实验确定应变为0.5%(线性黏弹区范围内)^[18]。表观黏度:在25 °C下平衡2 min,在1~100 s⁻¹的线性剪切速率范围内测定凝胶黏度与剪切速率之间的关系。频率扫描:在角频率为1~100 rad/s时测定储能模量(G')和损耗模量(G'')与频率之间的关系。

1.3.9 凝胶热稳定性的测定

采用差式扫描量热仪进行凝胶热稳定性的测定。将3 mg样品放入坩埚,以空白坩埚作为对照,温度为20~300 °C,以10 °C/min进行热扫描,在氮气环境下,以20 mL/min的速度进行吹气,其中保护气的吹气速度为60 mL/min^[19]。

1.4 数据处理

所有实验测定3次,结果表示为平均值 \pm 标准差。所有数据采用IBM SPSS 26分析软件进行方差和显著性分析,显著性水平 $P < 0.05$,使用Origin 2021软件进行相关性分析及图表的绘制。

2 结果与分析

2.1 果胶的单糖组成分析

果胶的单糖组成结果见表1。不同果胶中的单糖主要为半乳糖醛酸、葡萄糖、阿拉伯糖、半乳糖,其中含量最高的是半乳糖醛酸,这是果胶类多糖的主要特征。虽然不同果胶中单糖种类没有明显变化,但所占比例各不相同。FP中半乳糖醛酸所占比例最高(88.86%),与其他3种果胶明显不同。陈瑞云也发现FP的HG结构高于商业果胶,且RG-I上的侧链更短,这主要是由果胶的品种不同引起的^[3]。GalA/(Rha + Ara + Gal + Xyl)代表果胶的线性程度,由表1可知,FP呈现出较高的线性度,远高于其余3种果胶,并以HG结构为主。Rha/GalA的比值反映果胶中RG-I区结构的多少,该比值越接近于1,则果胶中RG-I区结构占比越多,其中SP的RG-I区结构最多,FP最少。(Ara + Gal)/Rha表示果胶支链的分支程度,其中PP的分支程度最高,FP最低。丰富的支链可以促进果胶分子间的交联与相互作用,从而形成更稳定的凝胶网络结构^[20]。

表1 不同果胶的单糖组成

Tab.1 Monosaccharide composition of different pectins

w/%	CP	FP	PP	SP
甘露糖 Man	0.58	0.32	1.95	0.79
核糖 Rib	0.18	0.16	1.13	0.45
鼠李糖 Rha	5.98	1.09	4.04	7.77
葡萄糖醛酸 GlcA	2.25	2.95	5.45	3.50
半乳糖醛酸 GalA	45.82	88.86	58.43	27.73
葡萄糖 Glc	29.11	1.64	5.68	25.43
半乳糖 Gal	12.14	0.73	10.78	18.60
木糖 Xyl	0.49	1.04	1.00	0.26
阿拉伯糖 Ara	2.72	1.03	11.08	14.34
岩藻糖 Fuc	0.74	1.15	0.27	1.24
$w(\text{Rha})/w(\text{GalA})$	0.13	0.01	0.07	0.28
$w(\text{Ara} + \text{Gal})/w(\text{Rha})$	2.49	1.61	5.42	4.24
$w(\text{GalA})/w(\text{Rha} + \text{Ara} + \text{Gal} + \text{Xyl})$	2.15	22.82	2.17	0.68
$\text{HG} = w(\text{GalA}) - w(\text{Rha})$	39.84	87.77	54.39	19.97
$\text{RG-I} = 2w(\text{Rha}) + w(\text{Gal}) + w(\text{Ara})$	26.81	3.94	29.92	48.47
$\text{RG-II} = 100 - \text{HG} - \text{RG-I}$	33.35	8.29	15.69	31.56

$w(\text{Rha})/w(\text{GalA})$ 为果胶中RG-I的占比, $w(\text{Ara}) + w(\text{Gal})/w(\text{Rha})$ 为果胶结构的分支程度, $w(\text{GalA})/w(\text{Rha} + \text{Ara} + \text{Gal} + \text{Xyl})$ 为果胶线性程度。

2.2 果胶的分子质量分析

不同果胶的相对分子质量及分布见表2和图1。由表2和图1可知,不同果胶多糖分子质量分布不均,且分布较为分散。4种果胶多糖的分子质量谱图均存在3个峰,其中CP的重均分子质量分别为 9.10×10^6 、 3.46×10^2 、31 Da,FP的重均分子质量分别为 5.14×10^7 、 1.42×10^3 、55 Da,PP的重均分子质量分别为 8.80×10^4 、 2.31×10^3 、56 Da,SP的重均分子质量分别为 3.48×10^7 、 1.31×10^4 、 3.36×10^2 Da。4种果胶多糖的主要峰均为峰1,其中FP的峰1的重均分子质量最大,随后是SP、CP、PP最小。果胶分子质量之间的差异可能是由果胶来源、采摘时间和提取条件的不同引起的。

表2 不同果胶的相对分子质量及分布

Tab.2 Relative molecular weights and distributions of different pectins

样品	峰号	t/min	M_n/Da	M_w/Da	$\text{PDI} = (M_w/M_n)$
CP	峰1	13.16	1.03×10^5	9.10×10^6	88.27
	峰2	17.45	1.86×10^2	3.46×10^2	1.86
	峰3	18.16	19.00	31.00	1.69
FP	峰1	12.25	1.94×10^6	5.14×10^7	26.49
	峰2	16.61	9.58×10^2	1.42×10^3	1.48
	峰3	18.25	27.00	55.00	2.05
PP	峰1	14.74	5.53×10^4	8.80×10^4	1.59
	峰2	16.65	1.03×10^3	2.31×10^3	2.25
	峰3	18.24	29.00	56.00	1.94
SP	峰1	12.48	8.09×10^5	3.48×10^7	42.97
	峰2	15.63	7.47×10^3	1.31×10^4	1.76
	峰3	17.46	90.00	3.36×10^2	3.72

M_n 为均分子质量, M_w 为重均分子质量;PDI为多分散指数。

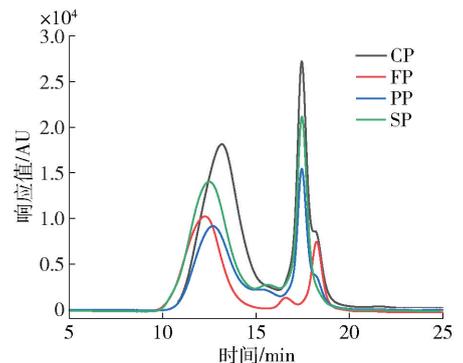


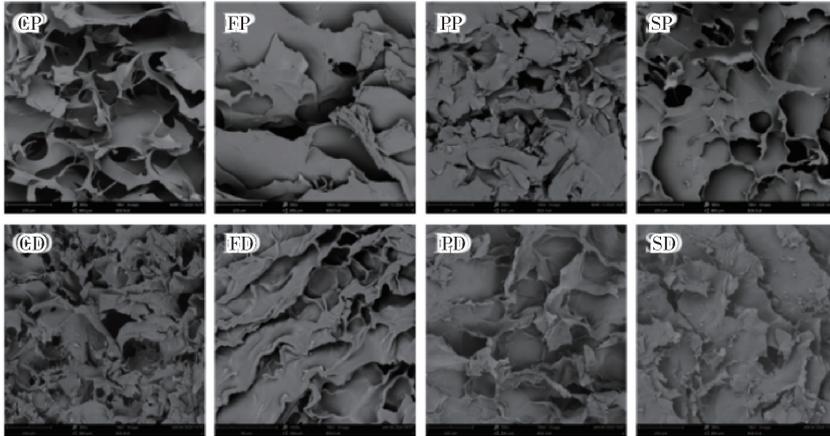
图1 不同果胶的分子质量分布

Fig.1 Molecular weight distribution of different pectins

2.3 凝胶微观结构分析

果胶和复合凝胶的微观结构如图 2。由图 2 可以看出,CP、SP 为蜂窝网状结构,这是因为以 RG-I 结构为主的果胶具有丰富的分支侧链,支链之间相互缠绕从而形成网状结构^[21]。FP、PP 出现类似片层结构,这是由于两者以 HG 结构为主,单一的线性同型半乳糖醛酸表现出纤维状的网络结构。FP 和

PP 由于酯化度较高,表现出更为平滑的结构。在与 DKGM 复配后,凝胶的结构均有不同程度的改善,说明果胶与 DKGM 之间出现较好的协同作用。CD、SD 的孔洞数量减少,FD、PD 的片层结构更紧密,凝胶呈现更致密的网络结构。这可能是由于 DKGM 具有稳定的热不可逆性,能填充在果胶凝胶基质中,从而改善果胶的网络结构^[22]。



放大倍数为 300 倍。

图 2 果胶及复合凝胶的微观结构

Fig. 2 Microstructure of pectin and composite gels

2.4 凝胶结构分析

果胶和复合凝胶的红外光谱见图 3。由图 3(a)可知,PP 在 $2\,920$ 、 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰形明显与其余 3 种果胶不同。 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰值与 CH 、 CH_2 和 CH_3 基团的 C—H 伸展振动有关,而 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰值是由甲基酯化羧基 (COOCH_3) 中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动引起的。PP 与其他 3 种果胶不同是因为组成结构上存在差异,贺超等^[23]也发现了相似的结果。 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰值是由羧基 (COOH) 的非酯化羧酸阴离子 (COO^-) 的伸缩振动引起的,FP 在该处的峰左移到

$1\,620\text{ cm}^{-1}$,这可能是单糖组成差异所导致的。介于 $3\,000 \sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰是分子间和分子内氢键引起的 O—H 基团伸缩振动,4 种果胶在该范围内的差异可能是由于含水量不同^[24]。由图 3(b)可知,加入 DKGM 后,PP 在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的峰发生了偏移,FP 原本的峰也向低波数方向发生偏移。而 CP 和 PP 原本 O—H 基团的位置向高波数方向移动,FP 和 SP 向低波数方向移动,其中 PD 中的 O—H 基团数量仍高于其余 3 种,这说明 PD 复合凝胶中氢键较多。有研究发现,甜菜果胶和高酯化度果胶会影响淀粉果胶基质中整体—OH 和—COOH 基团的减

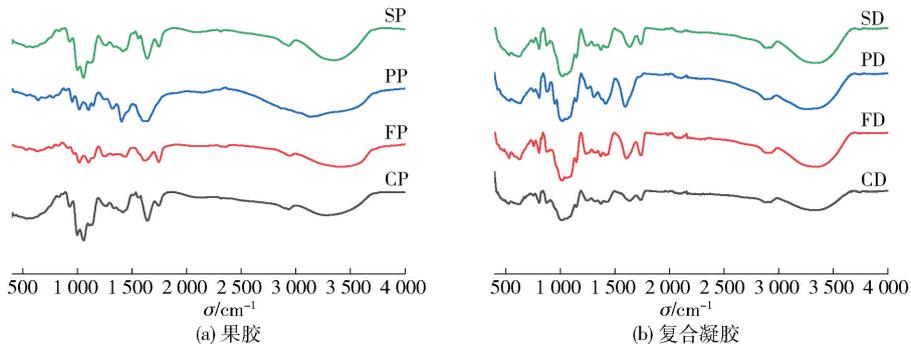


图 3 果胶及复合凝胶的红外光谱结果

Fig. 3 Results of infrared spectra of pectin and composite gels

少,从而阻碍氢键的形成,导致两者之间的相容性较差^[25]。本研究表明,FD、PD中整体—OH和—COOH基团增加,表明FP、PP和DKGM之间的相容性较好,这与凝胶硬度结果相同。

2.5 凝胶晶体结构分析

果胶和复合凝胶的晶体结构如图4。一般情况下果胶为无定形结构,具有两个宽峰。由图4(a)可

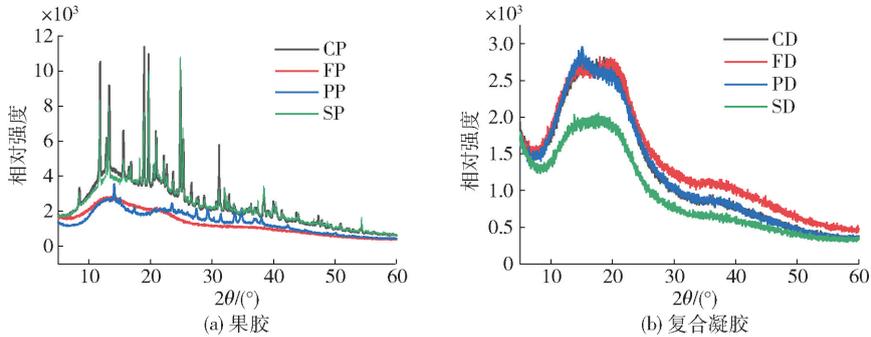


图4 果胶及复合凝胶的X射线衍射结果

Fig. 4 Results of X-ray diffraction of pectin and composite gels

复合凝胶的晶体结构没有影响。

2.6 凝胶外观及硬度分析

果胶和复合凝胶的外观见图5。由图5可以看出,除了FP以外,其余3种果胶均具有一定的流动性,而复合凝胶均可以倒置,这与凝胶硬度的分析结果相对应。果胶之间的颜色差异是因为果胶品种不同,且在提取过程中没有进一步脱色。果胶和复合凝胶的硬度分析结果见图6。由图6可知,复合凝胶中FD的硬度最大,这是由于FP本身具有较大的凝胶硬度。Günter等^[27]发现,具有高凝胶硬度的果胶与明胶形成的微粒同样具有更大的凝胶硬度。其

以看出,除FP果胶外,其余果胶出现较尖锐的典型结晶分子,这可能是由于在提取果胶的过程中,果胶分子受到的应力不同导致分子晶格发生变化,从而引起结晶性的差异,这与Bhat等^[26]的研究结果类似。由图4(b)可知,所有复合凝胶在14°和21°左右出现2个宽衍射峰。不同果胶与DKGM复合后,不会导致衍射峰位置的变化,表明果胶来源对

余3种果胶的复合凝胶的硬度由大到小依次是PD、CD、SD,这与果胶中HG含量的趋势相同。这可能是因为高HG含量使得果胶与DKGM之间可以通过连接果胶链形成交联点来产生有序凝胶,从而表现出较强的凝胶硬度^[28]。PP在与DKGM复合后表现出比CP、SP更大的凝胶硬度,表明PP和DKGM之间的相互作用可能更强。由红外光谱分析结果可知,这种相互作用使PP和DKGM之间形成了较多氢键。此外,有研究发现,RG-I果胶会降低马铃薯淀粉的凝胶强度^[29],这可能也是SP与DKGM复合后硬度小的原因。

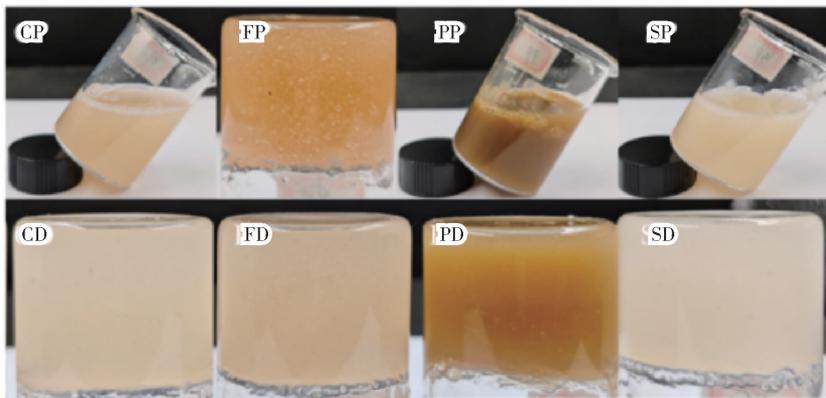


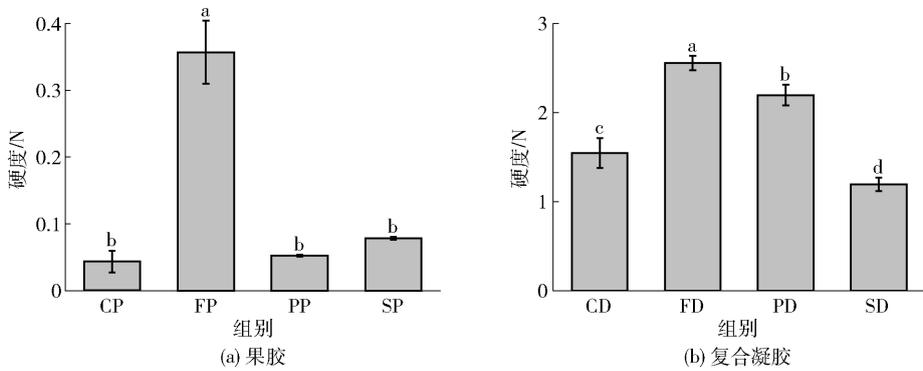
图5 果胶及复合凝胶的外观

Fig. 5 Appearance of pectin and composite gels

2.7 凝胶流变特性分析

果胶和复合凝胶的流变特性分析结果见图7和

图8。由图7可以看出,所有复合凝胶的表现黏度随剪切速率的增大而减小,表现出假塑性行为。这



不同字母表示组间数据差异显著($P < 0.05$)。

图6 果胶及复合凝胶的硬度

Fig. 6 Hardness of pectin and composite gels

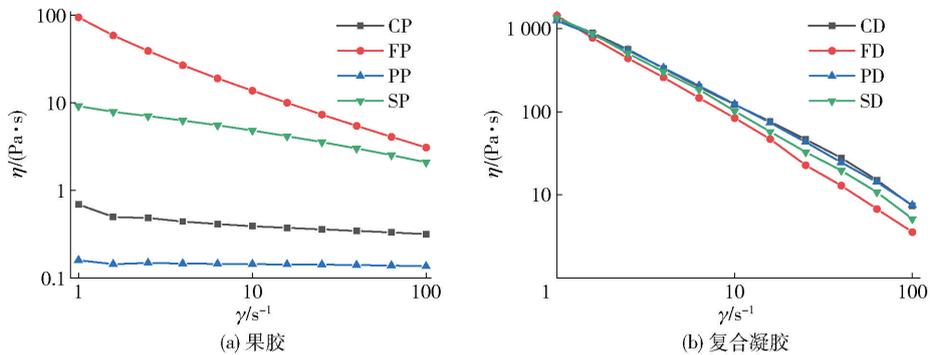


图7 果胶及复合凝胶的表观黏度

Fig. 7 Apparent viscosity of pectin and composite gels

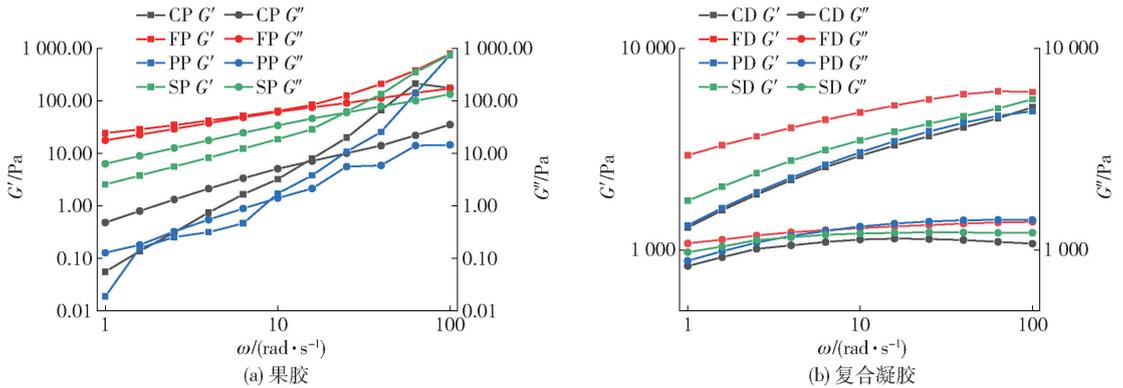


图8 果胶及复合凝胶的频率扫描结果

Fig. 8 Results of frequency scanning of pectin and composite gels

种现象可归因于聚合物溶液在较高剪切速率下表现出更均匀的流体动力学尺寸和流动,导致分子链的取向效应,并最终导致表观黏度降低^[30]。通常,表观黏度与分子质量呈正相关,但 Cui 等^[31]发现,低分子质量果胶由于独特的致密和扩展构象,会导致相邻果胶链之间的相互作用更强,从而产生高黏度溶液。除分子质量外,酯化度值和 GalA 同样会影响果胶黏度^[32]。在本研究中,果胶的表观黏度、复合

凝胶的初始表观黏度与分子质量之间呈正相关,但随着剪切速率的增加,复合凝胶的表观黏度呈现出与分子质量相反的趋势。产生这种现象的原因可能是 FP 虽然分子质量大,但缺乏丰富的支链与 DKGM 发生纠缠,所以抗剪切能力弱。而 SP 虽然分子质量大且具有较多支链,但 CP、PP 果胶线性程度高可能具有更延伸的链构象,从而增强分子间的相互作用或纠缠以增加表观黏度^[33]。同样, Joshi 等^[34]发现,随着透明

质酸分子质量的增加,脱脂牛奶的剪切稀化行为增加。他们认为环境中的黏弹性凝胶网络较弱,结构发生较大的变形引起了表观黏度的变化。在与 DKGM 复合后,PP 组的表观黏度、热稳定性均达到较高水平,说明 PP 与 DKGM 之间的相互作用较强。

动态流变学可用于评估半固态食品的黏弹性, G' 代表弹性, G'' 则代表黏性。除 FP 外,其余果胶均出现 G' 与 G'' 的交叉点,表明果胶出现黏性行为到弹性行为的转变。果胶组的频率趋势与凝胶硬度相同,高硬度的 FP 表现出高固体特性。随着频率的增加,复合凝胶的模量值增大,所有复合凝胶的 G' 和 G'' 之间未出现交叉点,且 G' 均大于 G'' ,表明弹性成分占主导,复合凝胶呈现类似固体行为。其中 FD 的 G' 最大,说明其固体行为高于其余 3 种复合凝胶,这与凝胶硬度分析结果一致。但其余 3 种复合凝胶的 G' 随频率增加的幅度大于 FD,表明其对频率的依赖性更大。

2.8 凝胶的热稳定性分析

果胶和复合凝胶的热稳定性分析结果见图 9。由图 9 可以看出,CP 热稳定性较差,而 FP 的热稳定

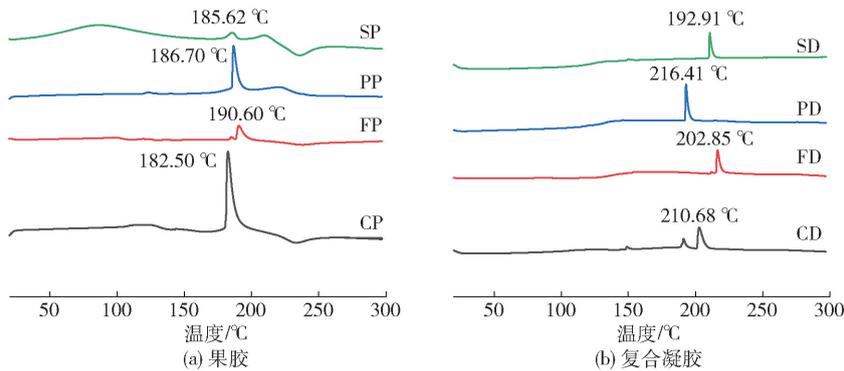


图9 果胶及复合凝胶的热稳定性

Fig. 9 Thermal stability of pectin and composite gels

2.9 果胶结构与凝胶特性的相关性分析

对果胶结构性质与复合凝胶特性之间的相关性进行分析,进一步明确果胶结构对复合凝胶性能的影响。果胶和复合凝胶的相关性分析结果见图 10。由图 10 可知,复合凝胶的硬度主要由 HG、RG-I、RG-II 和酯化度共同决定,其中复合凝胶的硬度与 HG 含量呈显著正相关($P < 0.05$),与 RG-II 含量呈显著负相关。复合凝胶的表观黏度、 G' 和热稳定性主要由果胶分子质量决定,其中分子质量与表观黏度呈显著负相关,与 G' 呈显著正相关。本研究结果表明,复合凝胶的凝胶特性主要由果胶分子质量

性较好。这可能是因为 CP 凝胶内部排列较为无序,而 FP 内部则较为致密,这与微观结构观察的结果一致。与 DKGM 复配后,不同果胶的热稳定性均得到改善,尤其是 PP。在复合凝胶的微观图片中,可以观察到添加 DKGM 后,复合凝胶的孔洞减少,凝胶结构变得致密,这说明高致密度的凝胶可能会具有更好的热稳定性。在复合凝胶中,PD 的峰值温度最高,为 216.41 °C,随后依次是 CD、FD,SD 的峰值温度最低。CD、PD 的峰值温度比 FD、SD 高,表明 CP 和 PP 与 DKGM 之间相互作用较强,具有较好的混溶性^[35]。Ma 等^[36]发现,高分子质量的苹果果胶的空间位阻效应强,导致了较低的荧光强度,这表明分子质量大的果胶空间阻碍大,可能会影响 DKGM 与果胶的相互作用。而高温条件下主要破坏的是氢键^[14],分子质量小的 PP 与 DKGM 之间形成更多氢键,从而具有更好的热稳定性,这说明果胶与 DKGM 之间的相互作用主要为氢键。虽然热稳定性与果胶分子质量表现出一定的相关性,但凝胶热稳定性的提高主要还是依靠更多氢键的形成,而低分子质量有利于氢键的形成。

决定,与果胶酯化度之间无显著相关性。Luo 等^[37]采用多元回归方法分析了果胶对淀粉糊化性能的影响,发现甲氧基化程度与峰值和谷值黏度密切相关,而回生值主要与分子质量和半乳糖醛酸含量相关。可以看出,果胶作为一种结构复杂的多糖,其复合物的性能往往与一种或者几种结构性质密切相关,由多种结构性质共同作用。

3 结论

本研究比较了不同来源的低酯果胶与 DKGM 复合后的凝胶特性差异,并发现不同果胶与 DKGM

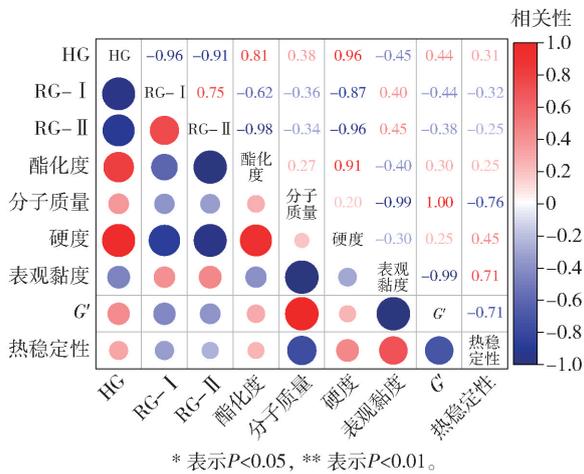


图10 果胶结构与复合凝胶的相关性分析

Fig. 10 Correlation analysis between pectin structure and composite gels

之间均存在良好的协同作用。FD表现出最大的凝胶硬度和较小的表观黏度。热稳定性、红外光谱和扫描电镜结果表明,PD的热稳定性最好,凝胶中形成了较多氢键,网络结构也较为致密,说明PP和DKGM的协同作用最好。此外,复合凝胶的硬度主要是由HG、RG-I、RG-II和酯化度共同决定的,而果胶分子量与复合凝胶的表观黏度、 G' 和热稳定性密切相关。FP、PP、SP的凝胶性能优于CP,表明天然低酯果胶具有更大的应用潜力。本研究旨在更好地了解低酯果胶结构对其与DKGM形成的复合凝胶性质的影响,以为果胶和DKGM在凝胶食品开发中的应用奠定基础,为通过果胶结构调控凝胶产品品质提供理论依据。

参考文献:

- [1] CHEN J, LIU W, LIU C M, et al. Pectin modifications: a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(12): 1684-1698.
- [2] 李洁, 郑诗钰, 张美清, 等. 低甲氧基果胶/壳聚糖复合膜的制备及特性研究[J]. *食品科学技术学报*, 2019, 37(5): 77-82.
LI J, ZHENG S Y, ZHANG M Q, et al. Study on preparation and characterization of low methoxy pectin/chitosan composite membrane [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 37(5): 77-82.
- [3] 陈瑞云. 蒺藜籽果胶自凝胶机制及其对淀粉性质影响[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] PAN M K, ZHOU F F, SHI R H, et al. Characterizations of a pectin extracted from *Premna microphylla* Turcz and its cold gelation with whey protein concentrate at different pHs[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139: 818-826.
- [5] 王璐, 叶玉稳, 胡国华. 蒺藜果胶与羧甲基纤维素钠复配及其在果酱中的应用[J]. *食品科学技术学报*, 2019, 37(6): 116-123.
WANG L, YE Y W, HU G H. Mixed gel of sunflower head pectin/CMC and its application in apple jam[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 37(6): 116-123.
- [6] MA X, CHEN W, YAN T, et al. Comparison of citrus pectin and apple pectin in conjugation with soy protein isolate (SPI) under controlled dry-heating conditions [J]. *Food Chemistry*, 2020, 309: 125501.
- [7] LIU Y, CHENG Y, YU X, et al. Konjac glucomannan films incorporated pectin-stabilized Mandarin oil emulsions: structure, properties, and application in fruit preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 267: 131292.
- [8] YE S, ZONGO A W S, SHAH B R, et al. Konjac glucomannan (KGM), deacetylated kgm (DA-KGM), and degraded KGM derivatives: a special focus on colloidal nutrition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(44): 12921-12932.
- [9] HUANG T, QIN Y, LI M, et al. Preparation and characterization of deacetylated konjac glucomannan/pectin composite films crosslinked with calcium hydroxide[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(6): 238.
- [10] WU X, ZHANG X, XIAN Y, et al. Konjac glucomannan/pectin/Ca-Mg hydrogel with self-releasing alkalinity to recover phosphate in aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 252: 126355.
- [11] 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*, 2021, 111: 106219.
- [12] 刘昕, 张驰, 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] 刘莎, 邓利玲, 钟耕, 等. 酶解法制备臭黄荆叶果胶的结构、理化性质、抗氧化和抗菌活性[J]. *食品科*

- 学, 2023, 44(23): 55-63.
- LIU S, DENG L L, ZHONG G, et al. Structure, physicochemical properties, antioxidant and antimicrobial activities of pectin prepared by enzymatic hydrolysis of *Premna ligustroides* Hemsl. leaves[J]. Food Science, 2023, 44(23): 55-63.
- [14] LI J, YE T, WU X, et al. Preparation and characterization of heterogeneous deacetylated konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40: 9-15.
- [15] WANG H, FAN T, ZENG Z, et al. Use of ozone oxidation in combination with deacetylation for improving the structure and gelation properties of konjac glucomannan[J]. Food Chemistry, 2024, 453: 139599.
- [16] 李欣洋, 贺殷媛, 吕铭守, 等. 基于挤压法的高含量抗性淀粉米粉制备及结构表征[J/OL]. 食品科学技术学报. (2024-07-03)[2024-11-12]. <http://dx.doi.org/10.12301/spxb202300520>.
- LI X Y, HE Y Y, LÜ M S, et al. Preparation and structural characterization of rice flour with high content of resistant starch based on extrusion method[J/OL]. Journal of Food Science and Technology. (2024-07-03)[2024-11-12]. <http://dx.doi.org/10.12301/spxb202300520>.
- [17] GAO Y, WANG S, LIU H, et al. Design and characterization of low salt myofibrillar protein-sugar beet pectin double-crosslinked gels pretreated by ultrasound and konjac glucomannan; conformational and gelling properties[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 141: 108717.
- [18] YANG X, LI A, LI D, et al. Improved physical properties of konjac glucomannan gels by co-incubating composite konjac glucomannan/xanthan systems under alkaline conditions[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105870.
- [19] CHENG Z, ZHANG B, QIAO D, et al. Addition of κ -carrageenan increases the strength and chewiness of gelatin-based composite gel[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107565.
- [20] 王瑞雪, 周沫, 李军, 等. 不同省份山楂中果胶结构差异对流变特性的影响[J]. 中国食品学报, 2023, 23(5): 39-48.
- WANG R X, ZHOU M, LI J, et al. The influences of pectin structure diversity on rheological property of hawthorn from different provinces[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(5): 39-48.
- [21] HOU K, FU X, CHEN H, et al. Characterization and emulsifying ability evaluation of whey protein-pectin conjugates formed by glycosylation[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 329: 121790.
- [22] YAN W, YIN T, XIONG S, et al. Gelling properties of silver carp surimi incorporated with konjac glucomannan; effects of deacetylation degree[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 925-933.
- [23] 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.
- [24] 李丹丹, 韦惠莹, 齐军茹. 不同柑橘类果胶分子的理化特性、结构及凝胶性能[J]. 农业工程学报, 2024, 40(14): 240249.
- LI D D, WEI H Y, QI J R. Physicochemical, structural and gel properties of different citrus pectins[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2024, 40(14): 240-249.
- [25] BAI W, VIDAL N P, ROMAN L, et al. Preparation and characterization of self-standing biofilms from compatible pectin/starch blends; effect of pectin structure[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251: 126383.
- [26] BHAT M I, RASHID S J, AHMAD M I, et al. Comparative study on thermo-mechanical, structural and functional properties of pectin extracted from immature wasted apples and commercial pectin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127658.
- [27] GÜNTER E A, MELEKHIN A K, BELOZEROV V S, et al. Preparation, physicochemical characterization and swelling properties of composite hydrogel microparticles based on gelatin and pectins with different structure[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258(P2): 128935.
- [28] CUI J F, ZHANG J, WANG J R, et al. Study on the relationship between primary structure/ spatial conformation and gel properties of pectins from different varieties[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144
- [29] YIN X, ZHENG Y, KONG X, et al. RG-I pectin affects the physicochemical properties and digestibility of potato starch[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106687.
- [30] DUAN R, LIU Y, LI J, et al. Mechanism for gel formation of pectin from mealy and crisp lotus rhizome induced by Na^+ and D-glucono-D-lactone[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127818.
- [31] CUI J, REN W, ZHAO C, et al. The structure-property relationships of acid- and alkali-extracted grapefruit peel

- pectins [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115524.
- [32] XIE F, GU B J, SAUNDERS S R, et al. High methoxyl pectin enhances the expansion characteristics of the cornstarch relative to the low methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110: 106131.
- [33] XIE F, REN X, WU H, et al. Pectins of different resources influences cold storage properties of corn starch gels: structure-property relationships[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107287.
- [34] JOSHI R, SUTARIYA S G, SALUNKE P. Effect of different molecular weight hyaluronic acids on skim milk functional properties[J]. *Foods*, 2024, 13(5): 690.
- [35] 薛紫曦, 王胜男, 杨慧, 等. 大豆种皮多糖对蛋白乳液凝胶特性及微观结构的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2024, 42(4): 164–172.
- XUE Z X, WANG S N, YANG H, et al. Effect of soybean hull polysaccharide on properties and microstructure of protein emulsion gel[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2024, 42(4): 164–172.
- [36] MA X, HOU F, ZHAO H, et al. Conjugation of soy protein isolate (SPI) with pectin by ultrasound treatment [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106056.
- [37] LUO S, CHEN R, HUANG L, et al. Investigation on the influence of pectin structures on the pasting properties of rice starch by multiple regression [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017: 63580–63584.

Study on Properties of Low Methoxyl Pectin-Deacetylated Konjac Glucomannan Composite Gels

LUO Jing, LI Yijia, GUAN Hongmei, LIU Xiong*

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Low methoxyl pectin has received wide spread attention as a potential raw material for low-sugar foods, but its complex structural composition limits its application in the food field. To investigate the effect of structural differences of pectin on the properties of pectin-deacetylated konjac glucomannan (DKGM) composite gels, four low methoxyl pectins, namely citrus pectin, *Ficus pumila* Linn. seed pectin, *Premna microphylla* Turcz pectin and sunflower disk pectin were selected as raw materials to be composited with DKGM obtained directly from the preparation, and rheological, differential scanning calorimetry, and infrared spectroscopy were used to investigate the effects of pectin structure on the rheological properties and thermal stability of pectin-DKGM composite gels. The results showed that the addition of DKGM could improve the performance of pectin gel compared with single pectin gel, and the three natural low methoxyl pectins were more advantageous than the industrially prepared citrus pectins in the gel products. The composite gel hardness of *Ficus pumila* Linn. seed pectin with DKGM was the greatest, and the gel hardness was positively correlated with the homogalacturonan content of the pectin. *Premna microphylla* Turcz pectin formed the most hydrogen bonds with DKGM, which resulted in the best thermal stability and a denser gel structure. In addition, the molecular weight of the pectin had a greater effect on the gel properties of the composite gel than the degree of esterification and structural domain composition. The results could provide a better understanding of the effects of low methoxyl pectins with different structure on the properties of composite gels, and provide a theoretical basis for the development and application of pectin and DKGM in gel foods, as well as for the modulation of the quality of gel products through the structural properties of pectin.

Keywords: pectin; deacetylated konjac glucomannan; gel properties; composite gel; molecular properties