

低甲氧基果胶的胶凝机理及防止预凝胶形成的措施

徐 伟 马 力 袁永俊 熊 华 朱秀灵 焦云鹏

(西华大学生物工程系, 成都, 610039)

摘 要 对低甲氧基果胶的胶凝机理及影响胶凝的主要因素——pH 值、可溶性固形物含量、钙离子浓度进行了探讨, 并针对低甲氧基果胶应用中产生的降低产品质量的预凝胶问题进行了讨论, 为分析低甲氧基果胶应用中的问题提供了依据, 并提出了一些防止预凝胶形成的措施。

关键词 低甲氧基果胶, 胶凝机理, 预凝胶, 措施

果胶是由 D-半乳糖醛酸残基经 $\alpha(1\rightarrow4)$ 糖苷键相连接聚合而形成的酸性大分子多糖, 并且半乳糖醛酸 C_6 上的羧基有许多甲酯化形式, 未甲酯化的残留羧基则以游离酸形式或以钾、钠、铵或钙盐形式存在。在 C_2 或 C_3 的羧基位置上常带有乙酰基和其他中性多糖支链, 如 L-鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖等。果胶分子质量大小、甲酯化程度和带有其他基团的多少不但取决于来源, 也与提取条件有关。果胶中平均每 100 个半乳糖醛酸残基 C_6 位上以甲酯化形式(带有甲氧基)存在的百分数称为果胶的酯化度 DE 值(degree of esterification)或 DM 值(degree of methoxylation); 同样每 100 个半乳糖醛酸残基 C_6 位上以酰胺化形式存在的百分数则称为酰胺化度(degree of amidation)。FCC 规定: DE 值高于 50% 的果胶称为高甲氧基果胶, 反之称为低甲氧基果胶, 后者包括酰胺果胶。自然界天然存在的果胶都是高甲氧基果胶, 高甲氧基果胶经酸法、碱法、酶法或氨-醇法处理降低酯化度可获得低甲氧基果胶, 酰胺果胶则是在碱性条件下用氨-醇溶液处理使部分甲酯转变为伯酰胺后的产物^[1]。除酶法外, 其他 3 种方法生产的低甲氧基果胶都伴随一定分子质量的降解。

果胶广泛应用于食品工业, 主要用途是作为酸性条件下的胶凝剂, 但高甲氧基果胶和低甲氧基果胶的胶凝条件完全不同, 低甲氧基果胶不易受糖、酸浓度的影响, 但需与钙、镁等二

价金属离子交联才能形成凝胶, 胶凝条件的 pH 值为 2.6 ~ 6.8, 可溶性固形物含量可低至 10%^[5], 形成的凝胶经加热搅拌而可逆, 并具有良好的弹性。由于低含糖果酱越来越受消费者欢迎, 低甲氧基果胶的需求量越来越大。目前, 我国已开始生产低甲氧基果胶^[2], 但是在低甲氧基果胶的实际应用中还存在着酱体脱水收缩, 凝胶不均匀及易形成预凝胶的现象, 直接影响了产品的品质, 限制了低甲氧基果胶的应用, 并且在国内有关预凝胶的研究还比较少, 为此对低甲氧基果胶的胶凝机制和预凝胶的形成进行了深入的分析, 提出了一些防止预凝胶形成的措施。

1 低甲氧基果胶的胶凝机理及其影响因素

1.1 胶凝机理

低甲氧基果胶的胶凝是 2 个分子链间的羧基通过钙桥实现离子连接以及氢键的共同作用的结果, 果胶和钙体系通常一经冷却就发生这种连接, 但在冷藏条件下果胶介质中通过钙的缓慢释放也可获得此种连接。低甲氧基果胶分子上带的 COO^- 比高甲氧基果胶相对多, 分子间难以自身形成结合区, 很易与钙离子等形成桥联作用^[3](有些资料称为“蛋盒”模型^[6]), 在此种桥联作用中, 配对果胶链间的主要反应可能是钙离子形成的桥架作用, 结合在他们的配位层中, 配位层中的 2 个具有多个阴离子的氧

原子来自于 1 个果胶分子,另 2 个多阴离子的氧原子来自于另 1 个果胶链^[4]。这种“桥联”模型随着钙离子浓度的增加,能组建越来越多的

结合区,呈连续的立体分布,构成凝胶的三维空间网状结构,网孔内充满液体,外观形似固体,非常稳定,称为凝胶(见图 1)^[3]。

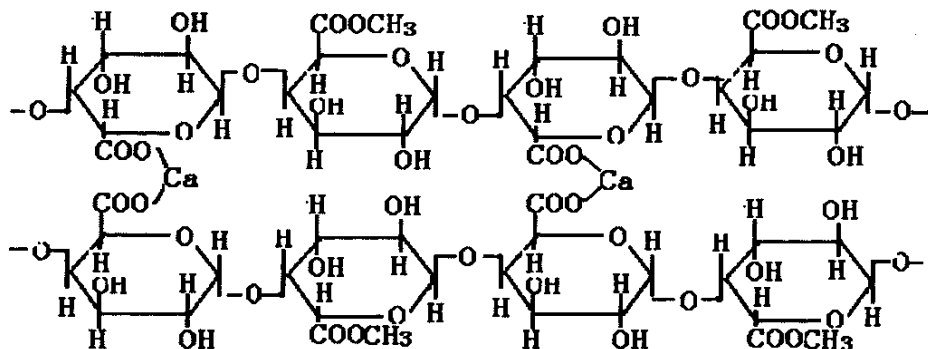


图 1 低甲氧基果胶凝胶网状结构图

1.2 低甲氧基果胶的主要胶凝条件及其对凝胶的影响

1.2.1 pH 的影响

pH 主要影响凝胶的质地,低甲氧基果胶 50% 解离的 pH 值是 3.5,在 pH 3.5 以上,有一种羧基解离的优势,导致更多的钙离子交联,形成一种易于扩散的、可逆剪切的凝胶网状结构;当 pH 低于 3.5 时,有一种非解离羧基的优势,在胶的网状结构中形成更多的氢键,所形成凝胶的硬度增加且有不可逆剪切特性,像“O”型果冻,但有弹性。通常低甲氧基果胶胶凝的 pH 在 1.0~7.0 或更高^[6]。

1.2.2 可溶性固形物含量

可溶性固形物含量主要影响形成凝胶所需钙离子的浓度,对于特定的低甲氧基果胶,随着可溶性固形物含量的增加,所需钙离子的浓度降低,另外,随着可溶性固形物含量的增加,钙离子的浓度范围变窄,使得在高固形物含量时,钙离子反应能力的低甲氧基果胶的使用受到限制,因为钙离子的浓度范围太窄,这样就不能保证产品中的钙离子浓度在所要求的钙离子浓度范围内,这时可以考虑使用低钙敏感型的低甲氧基果胶。通常低甲氧基果胶胶凝的可溶性固形物含量 10%~85%^[6]。

1.2.3 钙离子浓度

低甲氧基果胶的胶凝过程中有一个最佳钙

离子浓度^[3](有些资料称为胶凝钙离子饱和度^[6]),在达到最佳钙离子浓度之前,增加钙离子浓度能使凝胶强度增加,使得凝胶变得纯净而富有弹性,如果钙离子浓度超过最佳比值,凝胶的三维结构开始收缩,导致凝胶强度逐渐变弱,凝胶的组织感变脆,出现发浑、出水现象,形成预凝胶。果胶分子上带有的中性糖及甲氧基都具有阻碍凝胶三维结构形成的作用。因此,果胶的质量也影响钙离子的需要量,DE 值高的低甲氧基果胶需要较多的钙离子。同样不同的 DE 值对形成凝胶的钙离子浓度范围也不同,DE 值高的范围宽,但是超出此范围只能增加黏度而不能形成凝胶,高于此值则明显出现预凝胶现象;由于甲氧基很难进入凝胶结合区,普通低酯果胶对于钙离子浓度范围要求很严格,而酰胺果胶中的氨基基团则很容易进入这种结合区,因此酰胺果胶形成凝胶对钙离子浓度范围要求较宽。因此选择不同的 DE 与 DA 值的低酯果胶可满足不同体系中的钙离子含量要求。但不同型号的酰胺果胶所形成的凝胶质感不同,型号小的趋于脆性,型号大者趋于弹性,凝胶形成温度也不同,DA 值高者凝胶温度也高,而在普通低酯果胶中,DE 值高者凝胶温度反而低^[7]。通常低甲氧基果胶胶凝的钙离子浓度 $\geq 15 \text{ mg/g}$ 果胶^[5]。

2 低甲氧基果胶预凝胶及预防措施

2.1 低甲氧基果胶预凝胶

低甲氧基果胶预凝胶是低甲氧基果胶和钙离子之间发生快速反应时,导致三维结构收缩、凝胶强度变弱、胶组织变脆、发浑、出水的情况下形成的一种低强度、不均匀的凝胶,在质地上类似于苹果酱,有颗粒感,通常将这种低强度、不均匀、有颗粒感的胶体称为预凝胶^[5,6]。预凝胶严重影响着产品的质量,限制了低甲氧基果胶的应用。预凝胶的形成与钙离子加入低甲氧基果胶的方式有很大的关系,如果钙离子添加得太快,加入的时间不适易,或者加入的钙离子浓度太高而不能及时搅拌均匀,均会导致预凝胶的形成^[7]。

2.2 导致预凝胶形成的原因

2.2.1 胶凝温度

使用过程中如果将钙离子溶液加入低于胶凝温度的果胶溶液中,体系会立即形成预凝胶。

2.2.2 低甲氧基果胶的 DE 及 DA 值

低甲氧基果胶的 DA 值升高,胶凝温度也升高,如果 DA 值过高,致使胶凝温度高于体系的沸点温度时,体系立即形成预凝胶。

2.2.3 低甲氧基果胶的含量

低甲氧基果胶的含量增加,凝胶强度及胶凝温度均上升,过高会导致预凝胶的形成。

2.2.4 钙离子浓度

对一定 DE 及 DA 值的果胶,在达到最佳凝胶强度之后,如果钙离子浓度继续增加,凝胶的强度开始变脆、变弱,最后形成预凝胶。对这一点还应考虑体系中能降低钙离子浓度的钙离子螯合剂(如柠檬酸盐等)的影响。

2.2.5 可溶性固形物种类及含量

体系中不同的固形物种类对于钙离子的敏感度不同,产生预凝胶的可溶性固形物含量不同,同时随着可溶性固形物含量增加,胶凝温度上升,温度过高会导致预凝胶的形成。

2.3 预防预凝胶形成的措施

2.3.1 采用合理的原料添加顺序

在处理温度 80°C 以上条件下,合理的添加

顺序是:将所有的含钙组分和缓冲物质加在一起混和均匀,加热到 80°C ;同时将低甲氧基果胶和水加入搅拌器,混匀也加热到 80°C ,当两者都达到所需温度后,混和,轻轻搅拌均匀。这种考虑的出发点是用尽可能多的其他组分稀释钙离子,减慢反应速率。注意不能将浓度高的钙离子溶液加入低于成胶温度的低甲氧基果胶的溶液中,否则会造成体系立即形成预凝胶或局部不成胶现象。

2.3.2 选用合适的 DE 及 DA 值低甲氧基果胶

对于一定的胶凝体系,由于不同 DE 及 DA 值的低甲氧基果胶的钙离子反应敏感性不同,所需钙离子浓度不同,并且 DE 及 DA 值的升高,成胶温度也升高,如果 DE 及 DA 值太高,以致成胶温度高于体系的沸点温度,会使得体系立即形成预凝胶。因此,对于不同钙离子浓度的体系,应选用不同 DE 及 DA 值的低甲氧基果胶。

2.3.3 确定最佳的低甲氧基果胶用量

低甲氧基果胶含量增加,凝胶强度及成胶温度均上升,但过高会导致预凝胶的形成,使凝胶强度反而下降。因此对于特定的体系,应根据低甲氧基果胶的推荐用量范围,作凝胶强度与用量曲线,以确定最佳的用量。

2.3.4 确定最佳钙离子浓度

对一定的 DE 及 DA 值的低甲氧基果胶,在达到最佳凝胶强度所需的钙离子浓度之前,钙离子浓度增加,凝胶强度开始变脆、变弱,最终形成预凝胶^[7]。并且对于特定的低甲氧基果胶随着可溶性固形物含量的增加,所需的钙离子量降低,同时钙离子的有效作用范围变窄。对于一定的体系,还应考虑体系中添加或存在的能螯合钙离子的多聚磷酸盐、柠檬酸盐等,它们能降低钙离子有效浓度,从而减少预凝胶形成的机率,特别在体系中固形物含量较高的情况下比较明显。因此在使用某种低甲氧基果胶之前,需要作相应的钙离子反应曲线,确定所需的最佳钙离子浓度。

2.3.5 可溶性固形物含量及种类

一般来讲,可溶性固形物含量增加,凝胶强

度加大,成胶温度上升,但过高会导致预凝胶的形成。为防止预凝胶的形成,建议在可溶性固形物含量低时使用高钙反应能力的低甲氧基果胶,在可溶性固形物含量高时使用低钙反应能力的低甲氧基果胶,比如在可溶性固形物含量45%~70%时,使用LM18CG的低甲氧基果胶;在可溶性固形物含量0%~45%时,使用LM12CG的低甲氧基果胶^[6]。另外由于不同的可溶性固形物对果胶与钙离子结合力的影响程度不同及不同固形物种类对于产生预凝胶的钙离子浓度的敏感度不同,比如2000型酰胺果胶,在pH 3.0,固形物含量31%,钙离子含量20 mg/g果胶的条件下,不同可溶性固形物形成凝胶强度的大小是蔗糖>42D葡萄糖浆>高果糖浆>山梨糖醇^[5],因此对于不同体系的不同固形物应分别考虑。

低甲氧基果胶的胶凝机理及预凝胶的形成是非常复杂的,受多种因素的影响。本文利用桥联作用理论阐述了低甲氧基果胶的胶凝机理及其主要影响因素,同时对限制低甲氧基果胶应用的预凝胶现象进行了分析,指出防止预凝胶产生应从在体系80℃以上时采用合理的原料添加顺序,对于不同的体系选用合适DE及DA值的低甲氧基果胶,作钙离子反应曲线确定

最佳钙离子浓度,分析体系中的可溶性固形物种类、含量及其对胶凝温度和钙离子敏感性的影响等因素入手,可以有效防止低甲氧基果胶应用中出现的预凝胶问题。

参 考 文 献

- 1 Ishii S, Kiho K, Sugiyama S et al. Low-methoxyl pectin prepared by pectinesterase from aspergillus japonicus[J]. J Food Sci, 1979, 44(2): 611~614
- 2 徐丙申, 卢敦华. 关于低酯果胶胶凝度测定的几个问题[J]. 郑州经济管理干部学院学报, 2002, 17(4): 93~94
- 3 李冀新, 林向东, 罗晓玲等. 低甲氧基果胶胶凝特性的研究[J]. 食品科学, 1994, 16(1): 15
- 4 詹晓北. 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 79~80
- 5 王卫平. 食品改良剂: 亲水胶体的性质及应用(之五)——果胶[J]. 食品与发酵工业, 1996(4): 81~84
- 6 Anonymous. CPKelco US. The Pectin Lecture. 2003. <http://www.cpkelco.com/pectin/index.html>
- 7 Arthur Branwell Co. Pectin Application Reports. 1997. <http://www.herbstreith-fox.de/pectin/presse/presse01.htm>
- 8 方小东. 果胶凝胶机理及影响凝胶的因素[J]. 食品科学, 1983(11): 32~34

The Gelatinization Mechanism of LM Pectin and the Measures for Preventing Pregel Formation

Xu Wei Ma Li Yuan Yongjun Xiong Hua
Zhu Xiuling Jiao Yunpeng

(Department of biotechnology, Xihua University, Chengdu, 610039)

ABSTRACT This paper discussed the gelatinization mechanism of LM Pectin and the main affecting factors including pH, the content of solubility solids and the concentration of Ca^{2+} . Pregel was discussed in the context of its effect on product quality during the application of LM Pectin. In addition this also provides some measures for preventing pregel formation.

Key words low methoxyl pectin, the gelatinization mechanism, pregel, measures