

柿单宁对果胶流变特性的影响

托尔坤·买买提¹, 张梦莹¹, 李春美^{1,2}

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

(2. 华中农业大学教育部环境食品学重点实验室, 湖北武汉 430070)

摘要: 研究不同聚合度柿单宁(DP 26/5)对高酯/低酯(HM/LM)果胶在变剪切速率及变温下稳态和动态流变性的影响。利用TA-DHR2流变仪测定柿单宁-果胶复合物的流变学性质。静态流变特性测试结果表明, 柿单宁未改变HM/LM果胶的流体类型, 符合Cross模型, 表现为剪切变稀, 呈假塑性非牛顿流体特征。随着温度的升高柿单宁-果胶复合体系显示出粘度下降的趋势, 符合Arrhenius方程。在同等温度条件下, 0.2%柿单宁能显著增强HM/LM果胶粘度($p < 0.001$), 且柿单宁-HM果胶复合物的粘度值略高于柿单宁-LM果胶复合物的粘度值。柿单宁聚合度对果胶粘度的影响不明显。此外, 动态流变性质测试结果表明, DP26/5柿单宁能够缩短HM/LM果胶凝胶化相转变时间, 降低其凝胶化相转变温度。柿单宁对果胶流变性质的影响对开发柿单宁-果胶功能性复合配料提供理论依据。

关键词: 柿单宁; 高酯/低酯果胶; 流变特性

文章编号: 1673-9078(2018)04-88-93

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.015

Effects of Persimmon Tannin on the Rheological Properties of Pectins

Torkun.Mamet¹, ZHANG Meng-ying¹, LI Chun-mei^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2.Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The effects of different polymerization degrees of persimmon tannin (DP 26/5) on the steady and dynamic rheological properties of high-methoxyl/low-methoxyl pectin (HM/LM) were investigated under various shear rates and temperatures. TA-DHR2 rheometer was used to measure the rheological properties of persimmon tannin-pectin complex. The results of static rheological tests indicated that persimmon tannin did not change the fluid type of HM/LM pectin, which was in line with Cross model, showing a shear-thinning and the pseudoplastic non-Newtonian fluid characteristic. Furthermore, the persimmon tannin-pectin composite system showed a tendency of decreasing viscosity with the increase of temperature, which was in accordance with the Arrhenius equation. Under the same temperature conditions, 0.2 % of persimmon tannin could significantly enhance the viscosity of HM/LM pectin ($p < 0.001$), and the viscosity of tannin-HM pectin complex was slightly higher than that of tannin-LM pectin complex. The degree of polymerization of persimmon tannin had no obvious effect on the viscosity of pectin. In addition, the results of dynamic rheological properties showed that DP26/5 persimmon tannin could shorten the HM/LM pectin gelation time and gelation temperature. Consequently, the effects of persimmon tannin on the rheological properties of pectin provided a theoretical basis for the development of functional compound ingredients of persimmon tannin-pectin.

Key words: persimmon tannin; high-methoxyl/low-methoxyl pectin; rheological properties

流变特性是许多食品大分子如蛋白质、多糖等的重要特性, 与其粘度、增稠、稳定和胶凝等性质密切相关。果胶溶液的流变特性不仅与果胶本身的结构(酯化度、分子量等)及浓度有关, 也受环境因素如温度、

收稿日期: 2017-11-08

基金项目: 公益性行业专项“现代柿产业关键技术研究 with 试验示范”(NO. 201203047)

作者简介: 托尔坤·买买提(1983-), 女, 博士研究生, 研究方向: 天然产物化学

通讯作者: 李春美(1973-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向: 天然产物化学

pH值等影响^[1-3]。此外, 与食品中的其它共存组分如蛋白质、脂质、多酚类化合物的相互作用也会影响大分子流变特性。Rossetti等^[4]采用流变学研究人类唾液蛋白和膳食多酚(EGCG、EC)的相互作用, 结果显示低浓度酚类物质促进蛋白质网络结构而增加弹性模量, 并且呈现出典型的粘弹性特征。在复杂的食品体系中共存的多酚和多糖通过共价或非共价方式结合^[2,5,6]。有文献报道, 果胶疏水口袋能够包埋多酚, 从而增强高聚合度原花青素与果胶相互作用^[7]。多酚和果胶这种相互作用不仅对多酚类化合物的生物利用、转运、体内代谢和涩味等产生重要影响^[8,9], 而且有可

能影响果胶的理化性质和加工特性。

以柿单宁为代表的多酚类化合物具有抗氧化、降血脂、调节血糖代谢等诸多生理功能^[10-12]。但其溶解性差、苦涩感重,适口性差,且常常对食品品质产生不利影响,因此极大地限制了其在食品中的应用。利用多酚类化合物与某些特定多糖如果胶之间的相互作用,将多酚类物质和亲水性多糖复配使用不仅可以改善多酚类化合物在实际应用过程中水溶性差、适口性差,很难在常见食品中应用等问题,还能改善果胶制品的粘度和凝胶等特性,拓宽富含单宁的果蔬粉和提取物在食品中的应用范围。

我们前期的研究结果表明,柿单宁可与果胶形成柿单宁-果胶复合物使其涩味明显降低。然而,这种相互作用能否引起果胶流变性质的改变尚不清楚。为此,本研究选用稳态和动态模式流变学方法比较了不同聚合度柿单宁对 HM/LM 果胶流变特性的影响,并探究复合物凝胶化时间、凝胶化温度及拟合曲线,研究两者间的相互作用引起的果胶大分子流变性质和流体类型的改变,旨在为阐述两者的相互作用对柿单宁-果胶复合物加工特性的影响提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

恭城月柿(*Diospyros kaki* L.)从武汉沙湖水果批发市场购买。试验前,采用色差计对柿子成熟度进行测试^[13],并选择完全成熟的柿子,保存于-20℃冰箱中,作为柿单宁提取原料。柑橘高酯(DE74%)和低酯果胶(DE30%)为丹麦斯比凯可公司提供、分子量分别为 9.1×10^4 和 7.9×10^4 g/mol。柿单宁由实验室制备,AB-8大孔吸附树脂由南开大学化工厂提供。所有分离用的有机溶剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;DLSB-5/20 低温冷却循环泵,巩义市子华仪器有限责任公司;N-1001 旋转蒸发仪,上海爱朗仪器有限公司;LGJ-12 真空冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;HH-4 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;B4-1A 数显磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;UB-7pH 计,上海捷莱科化工科技有限公司;DHR2 流变仪,美国 TA 公司。

1.3 方法

1.3.1 不同聚合度柿单宁(DP26/5)制备

柿单宁制备参照本实验室提取方法^[10,14],并稍加改动。1%的盐酸-甲醇(V/V)作为溶剂,柿子果肉料液比1:8,于80℃恒温水浴中冷凝回流提取3次,每次40 min,合并提取液,35℃旋蒸浓缩,置于AB-8大孔树脂吸附40 min,经纯水洗至苯酚-硫酸法检测无糖^[15],然后再用10%的乙醇/水(V/V)洗脱低分子量酚类化合物,最终分别用30%和95%的乙醇洗脱,收集不同浓度乙醇洗脱液,旋蒸浓缩去掉有机溶剂,冷冻干燥得到不同分级的单宁样品,聚合度分别为5和26(degree of polymerization, DP5 and DP26)。

1.3.2 柿单宁-果胶复合物溶液制备

根据本实验室前期研究^[16],选择接近口腔环境条件(pH 6.0)下进行单宁-多糖相互作用试验,并发现柿单宁与果胶质量比1:10时降涩效果较为明显。因此,配制质量浓度为0.5%的高/低酯(high/low-methoxyl, HM/LM)果胶溶液,缓慢加入不同浓度(0.05%~0.2%)的DP26/5柿单宁溶液,在pH 6.0、25℃条件下磁力搅拌2 h,然后静止1 h使柿单宁-果胶复合物充分反应。

1.3.3 静态流变模式测定

为了考察柿单宁和果胶溶液相互作用对其流变特性的影响,探索复合溶液在不同的剪切速率以及不同温度下流变学特性变化。采用TA-DHR2流变仪(TA Instruments)对柿单宁-果胶复合物样品进行流变学特性分析,测试条件为25℃;平行板尺寸:60 mm;测定模式:flow ramp;数据获取方式:1.0 s/pt;数据采集时间:60 s;剪切速率为变量,变量范围:0.1~1000 s⁻¹,并对复合溶液流体行为与剪切速率关系得到的数据进行数学模型拟合,成功应用于柿单宁-果胶复合体系的数学模型为Cross方程:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\lambda \dot{\gamma})^n) \quad (1)$$

式中表观粘度(η),零剪切粘度(η_0),无穷大剪切粘度(η_{∞}),与流体结构破坏相关的时间常数(λ),剪切速率($\dot{\gamma}$)和剪切变稀区域粘度对剪切速率的依赖程度,是无量纲的速率常数(n)。

复合物粘度/温度曲线测定条件:平行板尺寸:60 mm;测定模式:Temperature ramp,数据获取方式:10.0 s/pt,剪切速率:500 s⁻¹,温度为变量,范围:25℃~95℃;升温速率:2℃/min;角频率为1 Hz;应变为0.5%。复合溶液表观粘度与温度的关系可用Arrhenius方程表示^[3]:

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

式中 η 为特定温度条件下溶液表观黏度,A为常数, E_a 活化能,其反映了高聚物对温度的敏感程度, E_a 越高,分子链的刚性越大,黏度对温度越敏感。根

据 Arrhenius 的对数方程, 绘制 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 的关系曲线, 通过斜率计算出表观活化能。

1.3.4 动态流变模式测定

采用 Origin 8.5 (Origin Lab, MA, USA) 进行流变分析。使用平板(直径 60 mm); 0.5%应变(线性粘弹区内)的应变条件下进行小变形振荡扫描分析。于 25 °C 加样品于测试台上后, 温度以 2 °C/min 的速度上升至 95 °C, 频率为 1 Hz, 样品表面加轻质硅油, 同时盖上保护盖, 以免样品中的水分蒸发流失。

1.3.5 统计分析

采用 Origin 8.5 (Origin Lab, MA, USA) 数据分析软件处理数据, 用 SPSS 19 统计软件进行 ANOVA 方差分析, 采用 LSD 方法对数据进行显著性检验, 以 $p < 0.001$ 为显著性检验标准, 所有试验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 静态流变性质分析

2.1.1 柿单宁与果胶复合体系粘度/剪切应力随剪切速率的变化曲线

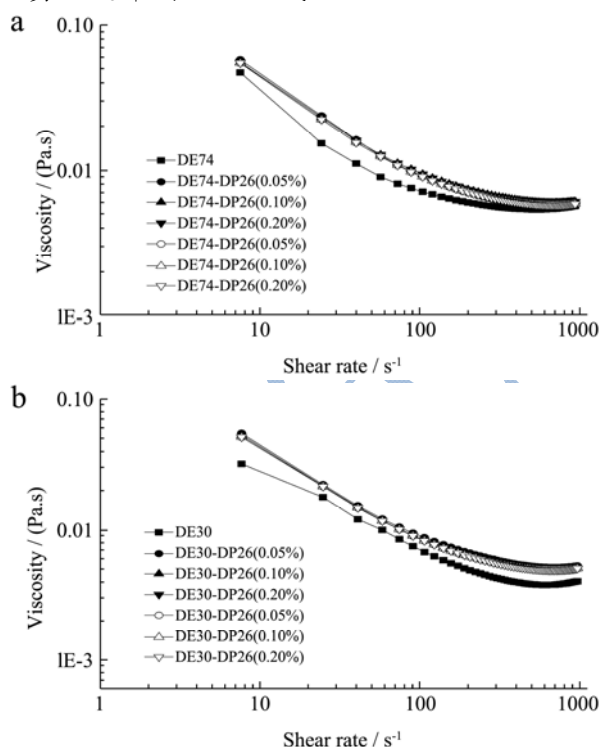


图 1 不同单宁浓度条件下高酯/低酯果胶与柿单宁复合体系的流动曲线

Fig.1 Flow curves of HM/LM pectin and persimmon tannin composite system under different tannin concentrations

注: (a) 高酯果胶; (b) 低酯果胶。

在以剪切速率为变量的条件下研究了不同浓度、不同聚合度柿单宁(DP26/5)对 HM/LM 果胶溶液流动

性的影响。不同浓度的 DP26/5 单宁对 HM/LM 果胶流动性影响结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着剪切速率的升高, 柿单宁-果胶复合体系的粘度逐渐降低, 表现为典型的非牛顿流体的流动行为, 即剪切变稀, 呈假塑性^[17]。在所测剪切速率范围内(0.1~1000 s^{-1}), 对 HM 果胶来说, 柿单宁-果胶复合物粘度值均大于 HM 果胶溶液本身粘度, 说明 DP26/5 单宁能增加 HM 果胶的粘度, 但不同浓度单宁之间作用效果差异不显著性。柿单宁(DP26/5)对 LM 果胶粘度的影响与对 HM 果胶的影响规律相似。而且对 HM 和 LM 果胶来讲, 随着果胶酯化度的增加, 柿单宁-HM 复合物粘度略增加($p < 0.001$), 可能是由于柿单宁与 HM 果胶相互作用较强而导致柿单宁-HM 复合物粘度略增加^[7]。有研究认为含有没食子酰基的多酚与果胶更容易形成复合物, 表明果胶与多酚类物质有选择性结合^[18]。而本试验发现, 不同聚合度柿单宁对同种果胶粘度的影响差别不大, 可能是两种柿单宁虽然在平均聚合度上有差异, 但且均为含有高没食子酰基化的缩合单宁, 与 HM 果胶和 LM 果胶均能发生相互作用原因。

表 1 柿单宁与果胶复合物 Cross 模型拟合参数表

Table 1 Cross model parameters of the persimmon

tannin-pectin mixtures				
Sample	η_0 (Pa·s)	λ (s)	n	R^2
DE74	0.106	0.044	0.232	0.995
DE74-DP26(0.05%)	0.118*	0.158*	0.202*	0.999
DE74-DP26 (0.1%)	0.148*	0.213*	0.151*	0.999
DE74-DP26 (0.2%)	0.159*	0.153*	0.139*	0.999
DE74- DP5(0.05%)	0.141*	0.203*	0.156*	0.999
DE74-DP5 (0.1%)	0.151*	0.221*	0.156*	0.999
DE74- DP5(0.2%)	0.166*	0.246*	0.149*	0.999
DE30	0.036	0.041	0.545	0.995
DE30-DP26(0.05%)	0.096*	0.127*	0.232*	0.997
DE30-DP26(0.1%)	0.106*	0.143*	0.214*	0.997
DE30-DP26(0.2%)	0.114*	0.174*	0.167*	0.997
DE30-DP5(0.05%)	0.093*	0.124*	0.282*	0.996
DE30-DP5(0.1%)	0.094*	0.124*	0.275*	0.997
DE30-DP5(0.2%)	0.104*	0.143*	0.256*	0.997

注: * $p < 0.001$ 表示与对照相比差异显著。

为了更准确地描述柿单宁-果胶复合物流体的流动行为, 我们采用流变模型对测量结果进行了拟合, 并获得可以描述该流体流动行为特征的模型及参数。由表 1 可知, 柿单宁-果胶复合体系流变学曲线与 Cross 模型拟合, 方程相关系数均为大于 0.99, 相关性良好。该模型拟合条件下 $\eta_{\infty} \ll \eta < \eta_0$, 因此 η_{∞} 忽略不计。对

于HM果胶体系而言, η_0 , λ 参数随着DP26/5柿单宁浓度的增加而略增加, 表明大分子之间相互作用增强分子间碰撞机会而相互缠结^[19]。而对于LM果胶体系来说, 结果与HM果胶相似。一般情况下, 非牛顿指数 n 可以反映物质非线性性质的强弱, n 偏离1的程度越大, 物质的假塑性越强。而随柿单宁浓度的增加, 柿单宁/果胶复合体系 $n < 1$, 表明该复合体系表现出剪切变稀, 假塑性流体类型。柿单宁浓度越高假塑性越明显。这主要因为柿单宁分子与果胶大分子链段相互作用, 大分子链呈紧或松的卷曲状态, 复合物处于平衡状态; 当出现剪切速率时, 可能单宁-果胶复合物构象发生变化, 长链分子偏离平衡构象, 沿流动方向取向, 使分子间的相对阻力减小, 呈现出剪切变稀现象。

2.1.2 柿单宁与果胶复合体系粘度随温度的变化曲线

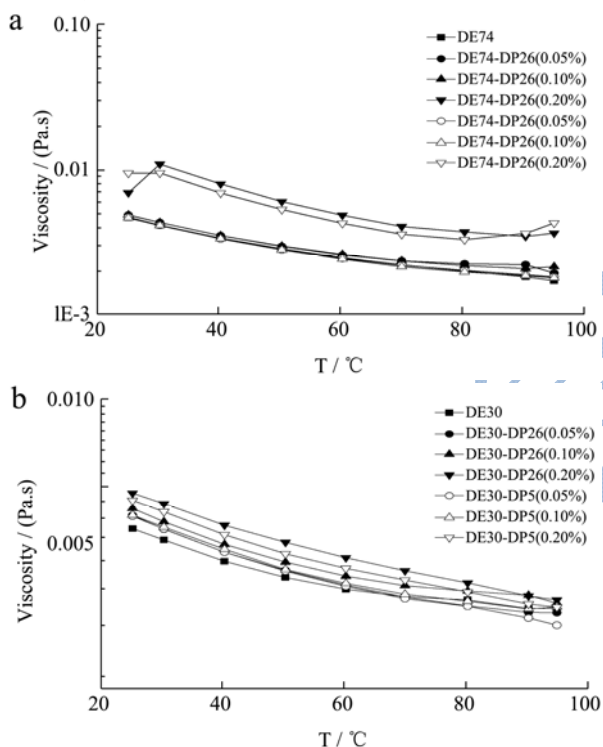


图2 在不同温度条件高酯/低酯果胶与不同聚合度柿单宁复合物流动曲线

Fig.2 Different polymerization degrees of persimmon tannin mixtures at different temperatures

注: (a) 高酯果胶; (b) 低酯果胶。

在变温条件下, 不同浓度柿单宁对柿单宁-果胶复合体系流体类型影响如图2所示。目前, 前期研究认为柿单宁与果胶通过氢键和疏水相互作用相结合, 即氢键作用为主要驱动力^[16]。对HM果胶来说, 在25℃~70℃之间, 随着温度升高, 柿单宁-HM果胶复合体系粘度值逐渐下降, 说明高温能破坏柿单宁-果胶

分子间氢键相互作用, 而导致粘度下降趋势。当温度达到70℃时, 粘度下降幅度趋于平缓, 这可能与分子间通过高酯果胶中甲氧基与柿单宁芳香环间的疏水作用有关^[7]。另一方面, 温度升高, 可能使分子热运动加剧, 分子间距变大, 形成了较多的空穴, 使柿单宁羟基基团与果胶分子羧基基团之间的氢键作用力减弱而导致柿单宁-果胶复合物黏度降低, 说明氢键对两者间作用力具有重要贡献^[20,21]。对于LM果胶体系来说, 柿单宁-LM果胶复合体系结果与HM果胶体系类似, 随温度升高粘度下降, 表明两者之间氢键作用减弱。然而, 同等温度条件下, 在所试的浓度范围内, 0.2%的柿单宁增加果胶粘度的效果最显著, 可能是因为随着柿单宁浓度的增加, 羟基数目增加, 柿单宁-果胶氢键作用增强。虽然HM果胶和LM凝胶机理有所不同^[22,23], 但果胶浓度, 酯化度及分子间作用力均对果胶粘度有影响。从分子间作用力角度分析, 果胶分子之间亲水基团容易形成氢键, 疏水基团之间的疏水作用强度增强, 使果胶粘度增加。总体而言, 柿单宁-HM果胶复合物的粘度值略高于($p < 0.001$)柿单宁-LM果胶复合物的粘度值, 可能与柿单宁与果胶之间疏水相互作用强弱有关^[7]。此外, 与LM果胶相比较, DP26/5对HM果胶体系的影响较大, 可能是因为HM果胶拥有更多的甲氧基有利于柿单宁与HM果胶疏水相互作用较强的缘故^[16]。但DP26和DP5之间无显著性差异。

表2 柿单宁和果胶(高酯和低酯)复合体系在变温条件下 Arrhenius 方程拟合表(25~95℃)

Table 2 Arrhenius equation fitting table for the composite system of persimmon tannin= pectin (HM/LM) at variable temperature (25~95℃)

Sample	Equation	Ea/(kJ/mol)	R ²
DE74	$\ln\eta=12.554\ 1/T-10.499$	12.55	0.99
DP26-DE74(0.05%)	$\ln\eta=12.091\ 1/T-10.331$	12.09	0.98
DP26-DE74(0.1%)	$\ln\eta=11.982\ 1/T-9.942$	11.98	0.96
DP26-DE74(0.2%)	$\ln\eta=15.861\ 1/T-10.982$	15.86*	0.92
DP5-DE74(0.05%)	$\ln\eta=12.091\ 1/T-10.331$	12.71	0.98
DP5-DE74(0.1%)	$\ln\eta=12.354\ 1/T-10.437$	12.35	0.98
DP5-DE74(0.2%)	$\ln\eta=15.475\ 1/T-10.931$	15.48*	0.98
DE30	$\ln\eta=9.797\ 1/T-8.875$	9.78	0.94
DP26-DE30(0.05%)	$\ln\eta=9.900\ 1/T-9.279$	9.90	0.96
DP26-DE30(0.1%)	$\ln\eta=10.078\ 1/T-9.677$	10.08	0.97
DP26-DE30(0.2%)	$\ln\eta=10.998\ 1/T-9.816$	10.99*	0.99
DP5-DE30(0.05%)	$\ln\eta=9.876\ 1/T-8.902$	9.88	0.94
DP5-DE30(0.1%)	$\ln\eta=9.682\ 1/T-9.511$	9.68	0.96
DP5-DE30(0.2%)	$\ln\eta=10.892\ 1/T-9.851$	10.89*	0.99

注: * $p < 0.001$ 表示与对照相比差异显著。

柿单宁-果胶复合体系随温度变化的流体类型适合使用 Arrhenius 方程模型拟合(表2),相关性均在 0.90 以上,柿单宁的添加未改变果胶流体类型,表明柿单宁-果胶复合物较稳定^[3,24]。复合物溶液表观活化能越高,其对温度的敏感性越强。如表 2 所示,对于柿单宁-HM 果胶复合体系来说,在柿单宁(DP26/5)浓度 0.05%~0.1%时,柿单宁-HM 果胶复合物 E_a 与纯 HM 果胶相比较差异不显著,说明该复合物粘度对温度不敏感。当柿单宁浓度达到 0.2%时,柿单宁-HM 果胶复合物 E_a 较高(15 kJ/mol 左右),说明该复合物粘度对温度较敏感。而对于柿单宁-LM 复合体系来说,与柿单宁-HM 复合物结果相似,在柿单宁(DP26/5)高浓度(0.2%)之下复合物 E_a 略高于对照组,表明柿单宁-LM 果胶复合物粘度对温度较为敏感。这些主要因为高浓度柿单宁羟基数目较多与 HM/LM 果胶相互作用较强,分子链刚性较大,而形成结构复杂复合物。

2.2 动态流变性质分析

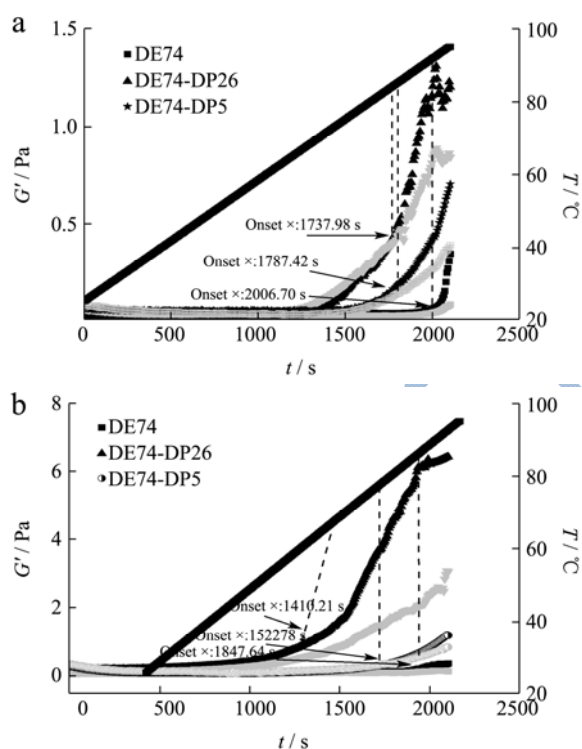


图3 高酯/低酯果胶与不同聚合度柿单宁复合体系动态模量扫描曲线(Onset表示凝胶化时间和温度)

Fig.3 Dynamic moduli scanning curves of HM/LM pectin and different polymerization degrees of persimmon tannin mixtures (Onset: gelation time and gelation temperature)

注:(a)高酯果胶;(b)低酯果胶。

从以上实验可总结出,柿单宁不同浓度对果胶粘度值的影响无显著性差异。因此,本实验选用 0.2%(m/V)柿单宁与果胶复合物的模量变化进行动态

模量扫描测试。HM 果胶和 LM 果胶凝胶机理截然不同,即 HM 果胶形成凝胶机制为具有足够的蔗糖和酸存在下,通过氢键和疏水作用促使果胶分子内或分子之间交联而形成稳定的链接区域^[23,25];而 LM 果胶形成凝胶的条件必须有钙离子存在下,低甲氧基果胶通过桥联作用将不同链上羧基以氢键和离子键结合形成凝胶^[1,26,27]。除此之外,果胶凝胶化主要与酯化度、分子量及分子之间的相互作用等因素密切相关。如图 3 所示,对 HM 果胶体系而言,在未添加蔗糖条件下, HM 果胶溶液的相转变温度(储能模量开始偏离基线的温度)为 88.89 °C 左右,添加 DP26/5 柿单宁后,复合物相转变温度略有降低($p<0.001$),分别降至 83.09 °C、85.18 °C,表明柿单宁可能促进 HM 果胶凝胶化现象。同时,相转变时间也由 2006.70 s 降为 1737.98 s、1787.42 s,表明通过两者相互作用而缩短了果胶凝胶化时间。对于 LM 果胶而言,在未存在钙离子条件下,同样单独 LM 果胶相转变温度为 86.17 °C 左右,添加 DP26/5 后,柿单宁-LM 果胶复合物相转变温度分别为 72.20 °C、75.98 °C,并复合物相转时间为 1410.21 s、1522.78 s。在动态模量扫描过程中,柿单宁-果胶复合体系所达到凝胶化温度大约设为 85 °C 左右,所需时间为 1800 s 左右^[28]。因此,DP26/5 柿单宁-果胶复合体系凝胶化相对应的温度大约设为 85 °C,并且凝胶化时间也随着添加不同聚合度柿单宁而变短。

另一方面,柿单宁-果胶复合体系储存模量 G' 和损耗模量 G'' 曲线分为两个阶段:在时间 0~1800 s 内,温度 25 °C~85 °C 时, G' 小于 G'' ,表明柿单宁-果胶复合物类似液态的粘弹性特征^[29],各样品之间的储存模量变化无显著性差异;第二阶段:在 85 °C 左右,柿单宁-果胶混合体系逐渐出现模量急剧上升的趋势,柿单宁-果胶的复合体系储能模量均比对照组高,并且 G' 大于 G'' ,说明柿单宁-果胶复合物转变为类似固态的粘弹性特征^[30,31];但柿单宁-果胶复合物储存模量突然升高,可能因为高温下分子之间疏水相互作用增强而导致储存模量急剧上升。更有趣的是,DP5-LM 果胶复合物的 G' 增加更为明显,此可能是因为高温下小分子量单宁更容易交联到低酯果胶的原因。因此,以上这些结果表明柿单宁的存在缩短了果胶凝胶化相转变时间,并且降低了凝胶化相转变温度。

3 结论

3.1 本章研究了不同聚合度柿单宁对 HM/LM 果胶粘度的影响,结果表明随着剪切速率和温度的上升,柿单宁-果胶复合物粘度下降,符合 Cross 模型,表现为

剪切变稀,假塑性非牛顿流体特征。柿单宁-果胶复合体系粘度与温度的关系适用于 Arrhenius 方程,相关性良好。当柿单宁浓度 0.2%时,柿单宁-果胶复合物 Ea 较高。同时,随温度的上升,复合物粘度下降,说明氢键是柿单宁和果胶分子间的主要作用力。此外,在温度达 75 °C 后,柿单宁-果胶复合物粘度开始变得平缓,可能是因为高温使分子间疏水作用增强,因此复合物的粘度不再降低。

3.2 动态流变过程中,柿单宁-果胶复合体系凝胶化对应的温度大约设为 85 °C 左右,并且凝胶化时间也随着柿单宁的添加而缩短。通过研究柿单宁与果胶相互作用对果胶流变特性的影响,为拓宽柿单宁-果胶复合物配料在功能食品中应用及复合物加工特性等提供了理论依据。

参考文献

- [1] 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
- [2] Nascimento G E d, Simas-Tosin F F, Iacomini M, et al. Rheological behavior of high methoxyl pectin from the pulp of tamarillo fruit (*Solanum betaceum*) [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 139: 125-130
- [3] Kar F, Arslan N. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship [J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 40(4): 277-284
- [4] Rossetti D, Yakubov G E, Stokes J R, et al. Interaction of human whole saliva and astringent dietary compounds investigated by interfacial shear rheology [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(6): 1068-1078
- [5] Amoako D, Awika J M. Polyphenol interaction with food carbohydrates and consequences on availability of dietary glucose [J]. Current Opinion in Food Science, 2016, 8: 14-18
- [6] Kim M J, Ju H K, Kim Y, et al. Effects of amidation and/or methylesterification of pectin on aroma release at different calcium concentration [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 343-349
- [7] Watrelot A A, Le Bourvellec C, Imberty A, et al. Interactions between pectic compounds and procyanidins are influenced by methylation degree and chain length [J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3): 709-18
- [8] Adam A, Crespy V, Levrat-Verny M A, et al. The bioavailability of ferulic acid is governed primarily by the food matrix rather than its metabolism in intestine and liver in rats [J]. Journal of Nutrition, 2002, 132(7): 1962-1968
- [9] Hayashi N, Ujihara T, Kohata K. Reduction of catechin astringency by the complexation of gallate-type catechins with pectin [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2014, 69(7): 1306-1310
- [10] Gu H F, Li C M, Xu Y, et al. Structural features and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp [J]. Food Research International, 2008, 41(2): 208-217
- [11] Zou B, Ge Z Z, Zhang Y, et al. Persimmon tannin accounts for hypolipidemic effects of persimmon through activating of AMPK and suppressing NF-kappaB activation and inflammatory responses in high-fat diet rats [J]. Food Funct, 2014, 5(7): 1536-46
- [12] Ge Z Z, Zhu W, Peng J M, et al. Persimmon tannin regulates the expression of genes critical for cholesterol absorption and cholesterol efflux by LXR α independent pathway [J]. Journal of Functional Foods, 2016, 23: 283-293
- [13] Veberic R, Jurhar J, Mikulic-Petkovsek M, et al. Comparative study of primary and secondary metabolites in 11 cultivars of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.) [J]. Food Chemistry, 2010, 119(2): 477-483
- [14] 陈美红.柿单宁抗氧化活性及水解工艺研究[D].武汉:华中农业大学,2009
- [15] 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
- [16] Torkun M, Ge Z Z, Zhang Y, et al. Interactions between highly galloylated persimmon tannins and pectins [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017
- [17] Jafari F, Khodaiyan F, Kiani H, et al. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1315-1322
- [18] Hayashi N, Ujihara T, Kohata K. Reduction of catechin astringency by the complexation of gallate-type catechins with pectin [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2005, 69(7): 1306-1310
- [19] Lira-Ortiz A L, Reséndiz-Vega F, Rios-Leal E, et al. Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa* Scheinvar 'Reyna'): Chemical and rheological properties [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37(37): 93-99
- [20] Lopes da Silva J A, Gonçalves M P, Rao M A. Influence of temperature on the dynamic and steady-shear rheology of pectin dispersions [J]. Carbohydrate Polymers, 1994, 23(2): 77-87

- [21] Watrelot A A, Le Bourvellec C, Imberty A, et al. Neutral sugar side chains of pectins limit interactions with procyanidins [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99: 527-36
- [22] Gilsenan P M, Richardson R K, Morris E R. Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxy pectin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 41(4): 339-349
- [23] Willats W G T, Knox J P, Mikkelsen J D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17(3): 97-104
- [24] Pagán J, Ibarz A. Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace [J]. *Journal of Food Engineering*, 1999, 39(2): 193-201
- [25] Löfgren C, Guillotin S, Evenbratt H, et al. Effects of calcium, pH, and blockiness on kinetic rheological behavior and microstructure of HM pectin gels [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 646-652
- [26] Grosso C R F, Rao M A. Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin+Ca²⁺sugar gels¹ [J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12(3): 357-363
- [27] Capel F, Nicolai T, Durand D, et al. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(6): 901-907
- [28] Renkema J M S, Knabben J H M, van Vliet T. Gel formation by β -conglycinin and glycinin and their mixtures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15(4-6): 407-414
- [29] da Silva J A L, Gonçalves M P, Rao M A. Kinetics and thermal behaviour of the structure formation process in HMP/sucrose gelation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1995, 17(1): 25-32
- [30] Timilsena Y P, Adhikari R, Kasapis S, et al. Rheological and microstructural properties of the chia seed polysaccharide [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 991-999
- [31] Iglesias M T, Lozano J E. Extraction and characterization of sunflower pectin [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(3): 215-223