

果胶提取工艺对甜菜粕物化性质的修饰作用研究

刘战朋¹, 郭晓明^{1,2}, 皮芳¹, 于淑娟^{1,2,3}

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 华南理工大学广东省天然产物绿色加工与产品安全实验室, 广东广州 510640) (3. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本文研究了提取溶剂对甜菜粕结构、形貌的修饰作用。甜菜粕结构致密, 表面由不规则褶皱组成。经草酸铵溶液处理后(80 °C, pH 5.2, 浸提2遍), 甜菜粕中的钙离子含量由1.28%降至0.81%, 且甜菜粕具有疏松多孔状的表面形貌, 但甜菜粕主要的官能团及结晶结构并未发生变化。在热酸作用下(80 °C, pH 1.5), 甜菜粕中的原果胶逐渐转化为可溶性果胶; 此时, 甜菜粕的光谱信息也发生相应的变化, 表现为2930 cm⁻¹的红外光谱吸收峰变强、相对结晶度增加。溶解于草酸铵的甜菜果胶得率为2.6%, 而酸溶性甜菜果胶得率中为13.1%; 所有甜菜果胶提取物均富含半乳糖醛酸、中性糖。研究结果表明, 草酸铵能解除钙离子对部分甜菜果胶的束缚, 并降低甜菜粕的致密度; 稀酸对甜菜粕具有强修饰作用, 不仅能溶解甜菜果胶及细胞壁中的钙离子, 还能显著提高甜菜粕的相对结晶度。

关键词: 提取溶剂; 甜菜粕; 细胞壁结构; 形貌; 修饰

文章编号: 1673-9078(2018)01-68-74

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.1.012

Modification of Pectin Extraction Conditions on Physicochemical Properties of Sugar Beet Pulp

LIU Zhan-peng¹, GUO Xiao-ming^{1,2}, PI Fang¹, YU Shu-juan^{1,2,3}

(1. School of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Guangzhou 510640, China) (3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The modification of extractant type on the structure and morphology of sugar beet pectin was studied in this study. Sugar beet pectin showed a compact texture and the appearance was made up of irregularly folding architecture. After treatment with the oxalate ammonia (80 °C, pH 5.2, twice), the calcium content in the sugar beet pulp decreased from 1.28% to 0.81%; the morphology of the sugar beet pulp changed into a highly loose and polyporous texture, while the major functional groups and the crystallinity of the sugar beet pulp did not change. After the heat-acid treatment (80 °C, pH 1.5), the protopectin located in the pulp was gradually converted into soluble pectin. Meanwhile, the spectroscopic characteristics of FTIR and XRD changed accordingly; the absorption band of FTIR at 2930 cm⁻¹ became stronger and the relative crystallinity increased to a higher level. The Yield of the pectins solubilized in oxalate ammonia was 2.6%, while that of the acid-soluble pectin reached to 13.1%. All pectin extracts were predominantly comprised of galacturonic acid and neutral sugars. The results obtained in this work showed that oxalate ammonia liberated some pectins from the cell wall by chelating intrinsic calcium ions, and decreased the compactness of the sugar beet pulp. The dilute acid led to a significant modification effect on the pulp because it not only solubilized both sugar beet pectins and calcium ions presented in the cell wall, but also improved significantly the relative crystallinity of the sugar beet pulp.

Key words: Extractant; sugar beet pulp; cell wall structure; morphology; modification

收稿日期: 2017-07-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31601423); 广东省科技计划项目(2013B051000015); 广州市科技计划项目(201701060280); 新疆生产建设兵团科技计划项目(2016AB009); 博士后科学基金项目(2016M590789); 中央高校基本科研业务费(2017PY001、2017BQ099)

作者简介: 刘战朋(1993-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 果胶结构、功能性及应用性研究

通讯作者: 于淑娟(1955-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事制糖工程、碳水化合物分子修饰的研究

甜菜粕含有果胶、半纤维素、纤维素等物质^[1],是一种潜在价值巨大的加工原料。我国是世界第八大甜菜主产国,甜菜粕资源丰富(590万吨/年,2012~2013)^[1]。长期以来,甜菜粕的加工与开发受到了广泛关注。针对甜菜粕中的有效成分,国内外学者开发出甜菜果胶、半纤维素、纳米纤维和甜菜碱等多种产品^[2-4]。尽管上述多种技术方案利用了甜菜粕中的有效成分,但仅能消化部分甜菜粕,无法彻底解决二次废粕的堆积问题。

甜菜粕的全资源化技术已成为甜菜粕加工的研究热点。物料的组织结构及物化性质是影响甜菜废粕再利用的关键因素。甜菜粕富含水溶性碳水化合物,具有很强的吸水性^[5]。在有效成分萃取过程中,部分细胞壁结构物质溶解于提取液中,从而形成粘稠的浆液,降低了传质的效率^[6]。另一方面,甜菜粕吸水后体积膨胀,更增加了分离、干燥等单元操作的作业难度。

当前,甜菜果胶是甜菜粕深加工的热点^[7,8],其副产物的综合利用也因而备受关注。甜菜果胶以螯合剂、稀酸、稀碱为提取溶剂^[9],在不同溶剂的作用下,最终形成结构各异的二次废粕^[10]。然而,关于果胶提取工艺如何修饰甜菜粕的物化性质,却鲜有报道。

基于此,本文以甜菜粕为研究对象,研究螯合剂、稀酸对甜菜粕的修饰作用,旨在揭示甜菜粕结构、形貌在果胶提取过程中的变化规律,并为甜菜废粕再利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

甜菜粕;95%乙醇、盐酸、浓硫酸、草酸铵、三氟乙酸、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸为分析纯;鼠李糖、半乳糖、木糖、果糖,均为分析纯,上海伯奥生物科技有限公司;阿拉伯糖 $\geq 98\%$,美国Sigma-Aldrich Chemical公司;RapidaseC80果胶酶,荷兰DSM公司产品;牛血清蛋白,上海伯奥生物科技有限公司;考马斯亮蓝G250,上海伯奥生物科技有限公司;三苯基苯酚显色剂,上海梯希爱化成工业发展有限公司。

1.2 实验仪器与设备

多功能光电子能谱仪, Kratos Axis Ultra DLD, 英国 Kratos 公司; X 射线多晶衍射仪, 德国 Bruker 公司; 傅里叶变换红外光谱仪, VERTEX70, 德国 Bruker 公司; ICS-5000 阴离子交换色谱系统, 配备电化学检测器(ED50), 美国 Dionex 公司; 高效液相色谱, 美国

沃特世公司; GR22 高速冷冻离心机, 株式会社日立制作所; 数显 pH 计, FE20, 瑞士 Mettler-toledo 公司生产; BSA1245-CW 分析天平, 德国赛多利斯集团生产; 冷冻干燥机, SeienTZ-18N, 宁波斯芝生物科技股份有限公司; 高速万能粉碎机, FW100, 天津市泰斯特仪器有限公司; 紫外可见分光光度计, TU1901, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 实验方法

1.3.1 连续提取方法

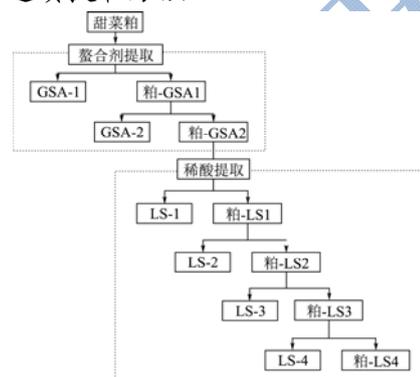


图1 实验流程图

Fig.1 The principal flow chart of experiment

参考 Yapo 等人^[11]的方法,依次采用螯合剂、稀酸溶液处理甜菜粕(如图1所示)。首先,将甜菜粕浸泡在0.5%的草酸铵溶液中,浸泡参数为:料液比1:25、温度80℃、浸泡时间1h、搅拌速度250r/min;浸泡结束后,用400目微孔滤布将液渣分离,残渣标记为粕-CSA1,而上清液则依次经离心(10000g×15min)、醇析、干燥(45℃,12h)处理,所得果胶标记为CSA-1;重复用草酸铵溶液浸提一遍,分别得果胶CSA-2和粕-CSA2。由于粕-CSA2残留部分草酸铵,故用蒸馏水将粕-CSA2冲洗5遍;随后,将粕-CSA2分散在蒸馏水中,用H₂SO₄调节pH到1.5,80℃处理1h,得到果胶LS-1和粕-LS1;采用相同工艺参数,重复用稀硫酸溶液浸提3次,分别得到果胶LS-2和粕-LS2、果胶LS-3和粕-LS3、果胶LS-4和粕-LS4。

1.3.2 果胶成分测定及其甜菜粕形貌表征

1.3.2.1 半乳糖醛酸(GalA)的测定

采用紫外可见分光光度计法^[12]测定半乳糖醛酸的含量。

半乳糖醛酸标准曲线:称取半乳糖醛酸标品5mg溶于去离子水,定容至100mL,分别取40、120、240、360、400μL标品到10mL带塞消化管中,冰水浴条件下加入2.5mL浓硫酸,混合均匀后置于沸水浴中5min使其多糖完全水解。随后加入50μL显色剂,空白样加入50μL0.5%NaOH溶液,混合均匀后,静置

一段时间,以两个空白样品校零,520 nm 波长下测定吸光度。

绘制标准曲线: $y=0.0289x+0.0231$

式中: y 为吸光度; x 为 D-半乳糖醛酸的含量 (μg), $R^2=0.9995$ 。

果胶样品中 GalA 的测定: 称取 5 mg 果胶样品,溶解并定容至 100 mL。取 400 μL 样品于 10 mL 具塞试管中,其余步骤同上,每个样品做三次平行。

1.3.2.2 中性糖含量测定

参照 Garna^[13]等人的方法: 用高效阴离子交换色谱分析。称取 10 mg 果胶样品于密封消化管中,加入 2 mL 果胶酶溶液 (E.C.3.2.1.15., 日本 Amano 公司),置于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中 24 h。再加入 2 mL、4 mol/L 的三氟乙酸 (TFA), 120 $^{\circ}\text{C}$ 油浴酸解 2 h, 立即冷却后加 7 mol/L 氨水调节 pH 至 9.0 左右,用去离子水定容至 100 mL。水水解液过 0.22 μm 滤膜后,注射入高效阴离子交换色谱 (HPAEC) 系统 (ICS-5000, Dionex Corp, USA)。色谱条件: 色谱柱: CarboPac PA1 (4 \times 250 mm) 和 CarboPac PA1 保护柱 (4 \times 50 mm); 检测器: 电化学检测器 (ED50); 流动相: 100 mmol/L NaOH; 流速: 1 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 25 μL ; 淋洗条件: 0~25 min, 16 mmol/L NaOH, 25~35 min, 500 mmol/L NaOH。数据经 Chromeleon 7.2 软件采集、分析后,绘制色谱曲线。

1.3.2.3 FT-IR 图谱分析

冻干后的甜菜粕粉碎后过 100 目筛,取适量粉末样品(4 mg)与溴化钾(200 mg)压片,采用 Vector33 测定其红外吸收图谱,扫描波数为 4000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2.4 X 射线衍射图谱分析

取冻干后的甜菜粕样品,以未处理甜菜粕为对照,粉碎后过 100 目筛,用 X 射线多晶衍射仪扫描 0 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 角度范围的 X 射线吸收强度。测定甜菜粕内部结晶度的变化。

相对结晶度分析参考 Nishiyama^[14]等人的方法,计算公式如下:

$$\text{相对结晶度}(\%) = 100 \times \frac{I_{22^{\circ}} - I_{18^{\circ}}}{I_{22^{\circ}}}$$

上式中, $I_{22^{\circ}}$ 为 20 角为 22 $^{\circ}$ 处的衍射强度; $I_{18^{\circ}}$ 为 20 角为 18 $^{\circ}$ 处的衍射强度。

1.3.2.5 扫面电镜 (EDS-SEM) 分析

取六种处理方式的甜菜粕,以未处理甜菜粕为对照,将样品用导电双面胶固定在载物台上。样品镀金后,在 20 kV 加速电压下观察其表面形貌。

1.3.2.6 密度指数测定

甜菜粕样品粉碎、过 100 目筛后,取适量样品装入 1 mL 的离心管,填充至刻度,称重。每个样测 5 次平行,取平均值。

$$\text{密度指数}(\text{g/mL}) = 100 \times \frac{m_1 - m_0}{V}$$

上式中, m_1 为样品与离心管的质量, g; m_0 表示离心管的重量, g; V 代表样品填充的体积, mL。

1.3.3 数据统计分析

除非另行注明,提取或样品测试平行操作 3 次,所有数据表示为“平均值 \pm 平均偏差”;数据采用 origin 9.1 作图。

2 结果与讨论

2.1 不同处理方式对甜菜粕 FT-IR 图谱的影响

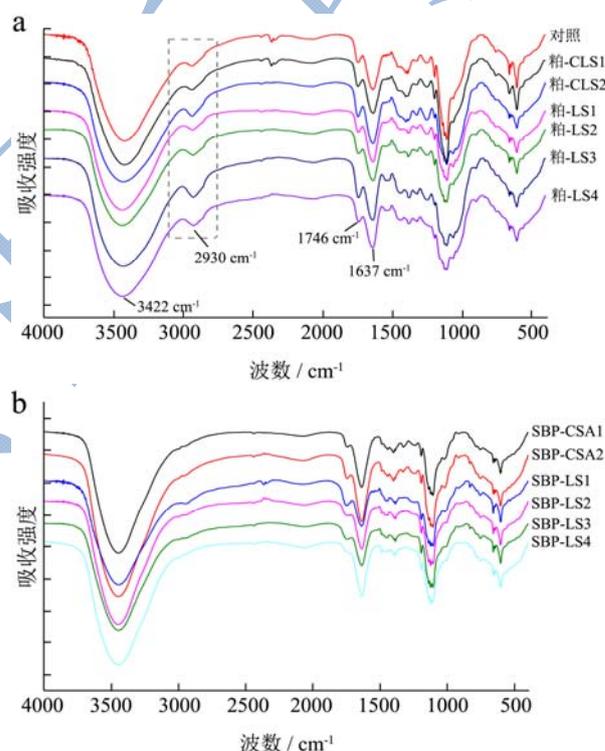


图 2 不同处理红外吸收光谱的影响

Fig.2 Influence of different treatments on the FTIR spectra

注: a 表示甜菜粕; b 表示甜菜果胶。

如图 2 所示,甜菜粕能吸收 3800~2500 cm^{-1} 、1800~400 cm^{-1} 内的红外光,这些光谱信号属于植物多糖的典型红外光谱特征。甜菜粕在 3422、2930、1746、1637 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 OH-、C-H、C-O 及 COO- 的伸缩振动^[15,16]。尽管甜菜果胶与甜菜粕具的红外光谱极为相似,但甜菜果胶在 2930 cm^{-1} 的吸收强度相对较弱。甜菜粕在溶剂的处理下,结构发生不同的变化。依次经 2 次草酸铵处理、1 次硫酸处理后, C-H 伸缩振动强度未发生显著的变化 (图 2a)。然而,当

硫酸提取 2 次后,甜菜粕在 2930 cm^{-1} 处的吸收峰强度显著增强(图 2a)。由于甜菜果胶在 2930 cm^{-1} 的吸收强度很低,故甜菜粕中果胶的含量的减少反而有助于增强 C-H 在 2930 cm^{-1} 处的振动强度。FT-IR 分析结果表明,甜菜果胶的减少可能是引起甜菜粕 2930 cm^{-1} 处吸收峰增强的原因。

2.2 甜菜粕的 XRD 衍射图谱及相对结晶度

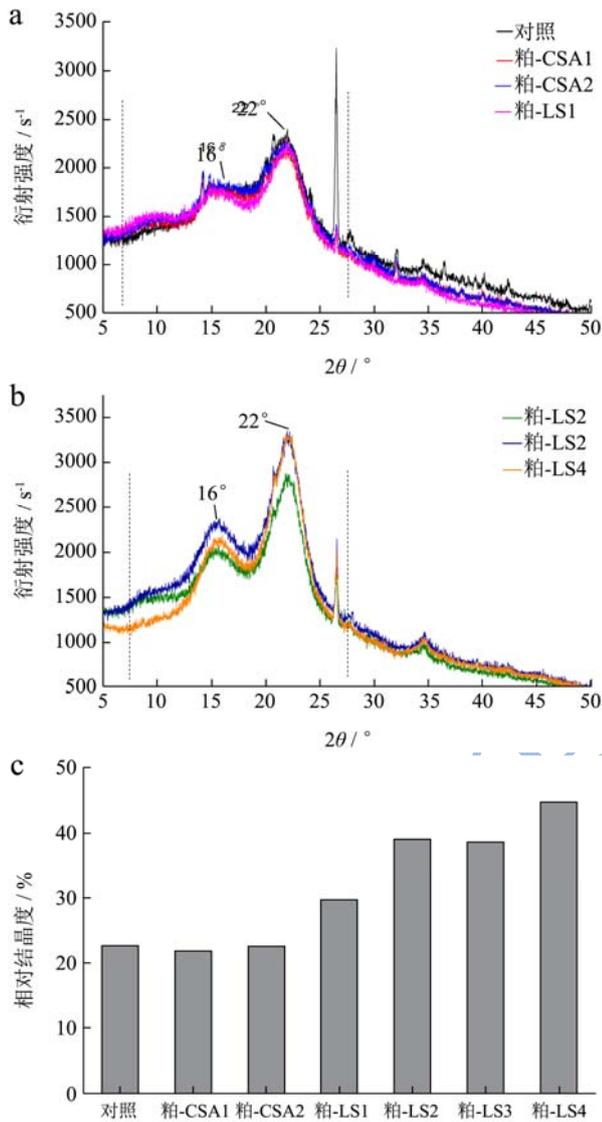


图 3 不同处理方式甜菜粕 XRD 衍射图谱及相对结晶度

Fig.3 Effects of different treatments on the X-ray diffraction spectra of sugar beet pulp and their relative crystallinity

注: a~b 表示不同处理方式甜菜粕 XRD 衍射图谱; c 表示不同处理方式甜菜粕相对结晶度。

纤维素是一类具有晶体结构的多糖,而半纤维素、果胶则为不定形结构。甜菜粕由纤维素、半纤维素、果胶组成,纤维素的相对含量将决定甜菜粕 X 射线图谱的特性。如图 3a 所示,在衍射角 $7.5\sim 27.5^\circ$ 内,甜菜粕(对照)在 16° 、 22° 处具有 2 个衍射峰; 22° 处

的衍射峰较强,该衍射峰也是纤维素 I 的衍射特征^[13]。图 3a~b 中的 X 衍射图谱与 Li 等人^[3]报道的结果一致。依次经草酸铵提取 2 遍、硫酸提取 1 遍后,不仅 X 衍射图谱未发生显著变化,甜菜粕的结晶度也基本保持不变(图 3c)。然而,随着硫酸提取次数的增加,甜菜粕在衍射角为 $12.5\sim 25^\circ$ 内的吸收强度逐渐升高(图 3b),进而导致相对结晶度也逐渐增大(图 3c)。对照样品的相对结晶度为 22.5%,而粕-LS4 的相对结晶度升至 44.5%,相对于对照样增加了将近 1 倍。

XRD 衍射图谱的变化间接表明,随着酸提取次数的增加,甜菜粕中纤维素的相对含量逐渐升高。甜菜粕中纤维素得到富集的原因主要有两方面:(1)甜菜粕果胶分次溶解于稀酸溶液中;(2)在热酸作用下,部分半纤维素也可能溶解于提取溶剂中。

2.3 不同处理方式对甜菜粕形貌的影响

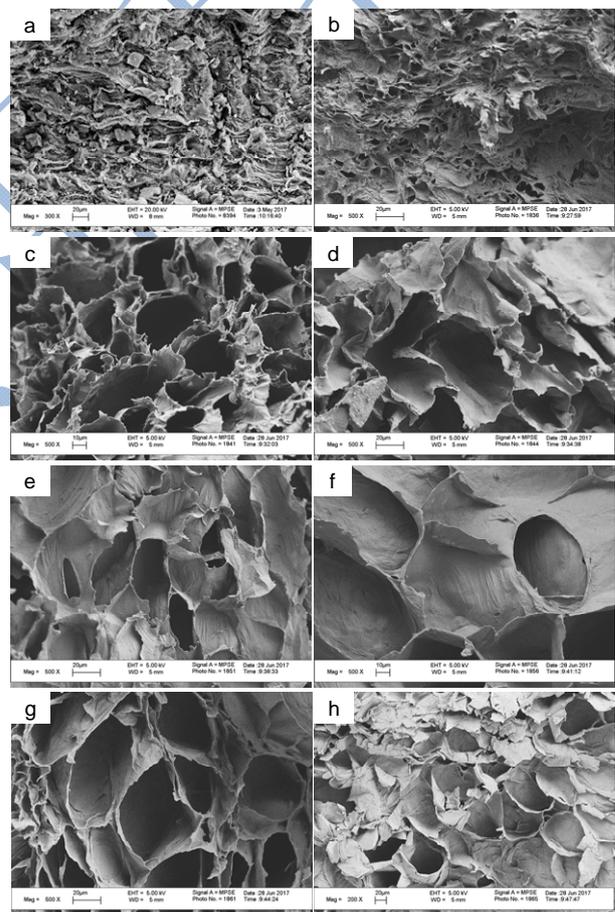


图 4 不同处理方式甜菜粕扫描电镜图

Fig.4 Morphologies of sugar beet pulp with different treatments

注: a 初始甜菜粕; b 对照; c 草酸铵浸提 1 遍甜菜粕; d 草酸铵浸提 2 遍甜菜粕; e 硫酸浸提 1 遍甜菜粕; f 硫酸浸提 2 遍甜菜粕; g 硫酸浸提 3 遍甜菜粕; h 硫酸浸提 4 遍甜菜粕。

如图 4 所示,提取溶剂对甜菜粕的结构、形貌具有显著的影响。初始甜菜粕(图 4a)具有致密的结构,

表面为不规则的粗糙褶皱。甜菜粕具有一定的持水性^[5]，其吸水后体积发生溶胀。为了防止热风干燥对甜菜粕形貌及结构的影响，本文将吸水后的甜菜粕进行冷冻干燥，再观察甜菜粕吸水后的质地及形貌特征。如所示图 4b，冻干甜菜粕导致密度下降，表面转变为高低不平、疏松、不规则的形貌。经草酸铵溶液浸泡 1 遍后，甜菜粕质地更加疏松，其表面具有类似于“中空”的结构(图 4c)。这些孔洞可能是水分升华后形成的“通道”，其为提取溶剂渗透到甜菜粕内部创造了有利条件。从图 4b 与 4c 可以看出，草酸铵对甜菜粕质地产生实质的影响。草酸铵第 2 次提取后，甜菜粕表面的孔洞变大(图 4d)。再经硫酸浸泡 1 次数后，与原先的甜菜粕相比(图 4d)，甜菜粕表面的孔洞变浅，同时也更趋向于椭圆形(图 4e)；这种形貌变化可能与甜菜粕表面的果胶被溶解有关。随着硫酸浸泡的次数的增加，甜菜粕形貌未发生更显著的变化。

2.4 不同处理方式甜菜粕能谱分析

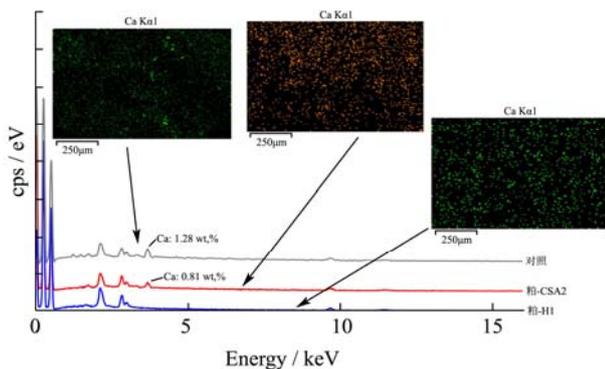


图 5 不同提取溶剂对甜菜粕能谱图的影响

Fig.5 Effects of different extractants on the energy dispersive Spectra of sugar beet pulp

不同甜菜粕的能谱图如图 5 所示。本小节重点分析提取溶剂对甜菜粕 Ca^{2+} 含量的影响。初始甜菜粕的 Ca^{2+} 含量为 1.28%。如图 5 中的 Ca^{2+} 分布图所示， Ca^{2+} 在甜菜粕中具有随机分布的特点，没有表现出特定的规律。经草酸铵提取 2 遍后， Ca^{2+} 含量下降为 0.81%，表明草酸铵能螯合甜菜粕中的部分 Ca^{2+} 。 Ca^{2+} 是细胞壁的结构物质之一，其含量下降也表明甜菜粕细胞壁遭受到一定程度的破坏。再经硫酸提取 1 遍后，甜菜粕中未能检出 Ca^{2+} ，表明稀酸溶液对 Ca^{2+} 具有很强的溶解能力。虽然 Ca^{2+} 已经去除，但甜菜粕中仍残留部分果胶(表 1)，这表明部分甜菜果胶与 Ca^{2+} 不存在相互作用。

2.5 密度指数

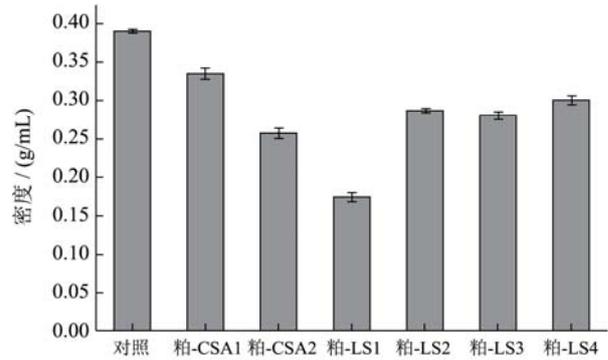


图 6 不同甜菜粕的密度指数

Fig.6 Density indexes of different sugar beet pulps

不同提取溶剂、提取次数对甜菜粕的密度指数具有显著的影响(图 6)。在本文中，密度指数与甜菜粕的持水力成正比；甜菜粕的吸水性越强，质地越疏松，密度也相应越小。初始甜菜粕的密度指数最大，这与 SEM 分析结果一致(图 4a)。经草酸铵处理后，甜菜粕密度指数开始下降，下降的幅度与草酸铵浸泡次数成正比。随后，再经硫酸提取 1 遍后，甜菜粕的密度指数降至最低 (0.173 g/mL)。该结果表明，经硫酸 1 次浸泡后，甜菜粕的体积充分溶胀。然而，经硫酸提取次数 2 遍后，甜菜粕密度指数开始升高至 0.286 g/mL。进一步增加硫酸提取次数至 4 时，甜菜粕的密度指数略微上升(0.299 g/mL)。纤维素不仅能形成致密的结晶结构，其分子量也较果胶、半纤维素大。因此，在硫酸分步提取过程中，甜菜粕密度指数的升高主要是纤维素比重的升高所致。

2.6 六种果胶成分分析

如表 1 所示，因提取条件而异，甜菜果胶的得率介于 0.6~4.7%之间。CSA-1、CSA-2 的提取率分别为 2.0、0.6%，两者占总果胶得率的 16.6%。张海燕等^[1]研究甜菜果胶的螯合剂法提取工艺，发现甜菜果胶的提取率为 9.5~20.9%。但在本文中，CSA-1、CSA-2 的得率之和仅为 2.6%，这种差异可能与螯合剂的种类有关。酸溶性甜菜果胶占总果胶得率的 83.4%，随着硫酸提取次数的增加，果胶得率从 4.7%逐渐下降为 2.4%。

尽管提取溶剂、提取次数不同，但所有甜菜果胶均富含半乳糖醛酸、中性单糖(表 1)。以草酸铵为提取试剂时，甜菜果胶半乳糖醛酸、中性糖分别为 75.2~78.5%、21.5~24.5%。CSA-1 与 CSA-2 的中性糖组成相似，两者的阿拉伯糖 (10.8~10.9%)、鼠李糖 (1.8~2.0%)、木糖 (0.8~1.1%) 含量接近，但 CSA-1 的半乳糖 (8.0%) 及葡萄糖 (3.2%) 含量较高。与溶解于草酸铵的甜菜果胶相比，酸溶性甜菜果胶的半乳

糖醛酸含量较低, 而中性糖含量性对较高。以硫酸为提取溶剂时, 不同成分随提取次数表现出不同变化趋势。随着提取次数的增加, 鼠李糖(4.4~7.8%)、半乳糖(11~14.4%)、木糖(0.9~1.6%)总体呈上升趋势, 而阿拉伯糖(13.1~5.4%)却逐渐下降。由于阿拉伯糖单元间的糖苷键在酸性条件下容易水解^[17], 故阿拉伯糖的下降可能与长时间热酸处理有关。另一方面, 半乳糖醛酸、葡萄糖含量与提取次数间没有显著的相关性, 其含量分别为69.7~71%、0.3~1.0%。

研究证实, 草酸铵、稀酸溶液对甜菜果胶的品质具有显著的影响^[18]。为了解释草酸铵与稀酸处理对甜菜果胶的影响, 本文还分析了不同甜菜果胶中半乳糖

醛酸与鼠李糖的摩尔比(表1)。半乳糖醛酸与鼠李糖的摩尔比越低, 表明甜菜果胶侧链相对含量越高; 反之亦然^[19]。如表1所示, 对于草酸铵提取的果胶而言, 其半乳糖醛酸/鼠李糖摩尔比为38.4~43.3, 显著高于稀酸提取的果胶(9.0~15.9)。可见, 稀酸更有利于溶解富含侧链的甜菜果胶。

另一方面, 随着稀酸提取次数的增加, 半乳糖醛酸/鼠李糖摩尔比逐渐下降; 从而间接表明“甜菜果胶侧链越丰富, 其对稀酸的耐受能力越高”。这可能是由于部分甜菜果胶(富含侧链)与纤维素等细胞壁结构物质间存在强作用关系, 需要稀酸反复浸泡才足以将这部分甜菜果胶从甜菜粕中释放出来。

表1 不同甜菜果胶的得率及化学组成

Table 1 Extraction yields and chemical compositions of different sugar beet pectins

Sample ID	CSA-1	CSA-2	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4
提取率/%	2.0±0.2	0.6±0.1	4.7±0.4	3.1±0.3	2.8±0.3	2.4±0.2
半乳糖醛酸/mol%	75.2±1.4	78.5±0.8	70.0±0.8	69.9±0.9	71.0±1.4	70.0±0.8
鼠李糖/mol%	2.0±0.2	1.8±0.1	4.4±0.8	5.7±0.4	6.6±0.5	7.8±0.5
阿拉伯糖/mol%	10.8±0.5	10.9±0.6	13.1±0.8	9.7±0.2	6.8±0.5	5.4±0.3
半乳糖/mol%	8.0±0.5	5.8±0.1	11.0±0.8	13.5±0.4	13.2±0.4	14.4±0.3
葡萄糖/mol%	3.2±0	1.9±0.1	0.6±0.8	0.3±0	1.0±0.1	0.7±0.1
木糖/mol%	0.8±0.1	1.1±0	0.9±0.8	1.0±0	1.4±0.1	1.6±0.3
中性糖/mol%	24.8±1.4	21.5±0.8	30.0±0.8	30.1±0.9	29.0±1.4	30±0.8
半乳糖醛酸:鼠李糖	38.4±5.5	43.3±2.2	15.9±0.7	12.3±0.9	10.9±1.1	9.0±0.7

3 结论

本文研究草酸铵、稀硫酸对甜菜粕结构的修饰作用。草酸铵能螯合甜菜粕中的部分Ca²⁺, 并释放部分甜菜果胶, 导致甜菜粕形成疏松多孔状的表面, 但并未改变甜菜粕的相对结晶度。硫酸对Ca²⁺及甜菜果胶具有更强的溶解能力, 随着硫酸浸泡次数的增加, 甜菜粕的密度指数先下降后升高, 而相对结晶度则逐渐升高。以上研究结果表明, 草酸铵对甜菜粕的修饰作用有限, 而稀酸处理能使甜菜粕发生实质性的结构变化。甜菜果胶产生的二次废粕富含纤维素, 其可作为一种潜在的纤维素基材料。

参考文献

- [1] 张海燕, 刘志勇, 陈良, 等. 钙离子螯合剂提取甜菜果胶工艺研究[J]. 食品工业, 2015, 2: 158-163
ZHANG Hai-yan, LIU Zhi-yong, CHEN Liang, et al. Pectin extraction conditions from sugar beet pulp with chelating agent [J]. The Food Industry, 2015, 2: 158-163
- [2] Yapo B M, Robert C, Etienne I, et al. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar

beet pulp pectin extracts [J]. Food Chemistry, 2007, 100(4): 1356-1364

- [3] Li M, Wang L-j, Li D, et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102(3): 136-143
- [4] Oosterveld A, Beldman G, Schols H A, et al. Characterization of arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides and hemicelluloses from sugar beet pulp [J]. Carbohydrate Research, 2000, 328(2): 185-197
- [5] Michel F, Thibault J F, Barry J L, et al. Preparation and characterisation of dietary fibre from sugar beet pulp [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture 1988, 42(1): 77-85
- [6] Minkov S, Minchev A, Paev K. Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin [J]. Journal of Food Engineering, 1996, 29(1): 107-113
- [7] Chen H-m, Fu X, Luo Z-g. Properties and extraction of pectin-enriched materials from sugar beet pulp by ultrasonic-assisted treatment combined with subcritical water [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 302-310
- [8] Ma S, Yu S-j, Zheng X-l, et al. Extraction, characterization

- and spontaneous emulsifying properties of pectin from sugar beet pulp [J]. *Carbohydrate Polymers* 2013, 98(1): 750-753
- [9] Levigne S, Ralet M-C, Thiault J-F. Characterisation of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(2): 145-153
- [10] Fishman M L, Chau H K, Cooke P H, et al. Physico-chemical characterization of alkaline soluble polysaccharides from sugar beet pulp [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(6): 1554-1562
- [11] Yapo B M, Lerouge P, Thibault J F, et al. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(3): 426-435
- [12] Blumenkrantz N, Asboe-Hansen G. New method for quantitative determination of uronic acids [J]. *Analytical Biochemistry*, 1973, 54(2): 484-489
- [13] Gama H, Mabon N, Wathelet B, et al. New method for a two-step hydrolysis and chromatographic analysis of pectin neutral sugar chains [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(15): 4652-4659
- [14] Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(31): 9074-9082
- [15] Kamnev A A, Colina M, Rodriguez J, et al. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources [J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12(3): 263-271
- [16] Gnanasambandam R, Proctor A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(3): 327-332
- [17] Thibault J-F, Renard C M, Axelos M A, et al. Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis [J]. *Carbohydrate Research*, 1993, 238(93): 271-286
- [18] Phatak L, Chang K C, Brown G. Isolation and characterization of pectin in sugar-beet pulp [J]. *Journal of Food Science*, 1988, 53(3): 830-833
- [19] Yapo B M, Koffi K L. Extraction and characterization of gelling and emulsifying pectin fractions from cacao pod husk [J]. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2013, 1(4): 46-51