

菊苣粕果胶的微波辅助提取工艺研究

皮芳¹, 郭晓明^{1,2}, 刘战朋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: 提取是菊苣果胶生产技术的单元操作。本文以菊苣粕为原料, 比较微波辅助提取法 (Microwave-assisted extraction, MAE) 及传统热酸法 (Conventional heating extraction, CHE) 对果胶得率、化学组成和分子量的影响。研究表明: 两种提取方法对菊苣果胶的半乳糖醛酸、甲酯化度和乙酰化度等结构指标没有显著的影响; 延长传统热酸法的提取时间有助于提高果胶得率, 但会导致果胶分子链发生一定程度的降解; 微波处理时间与果胶得率、重均分子量 (Mw) 间存在显著的正相关性; 微波处理时间为 120 s 时, 果胶得率 (12.7%) 与重均分子量 (321 ku) 均最高, 且果胶分子结构降解程度较低。与传统热酸法相比, 微波辅助提取法具有效率高和降解程度低等优点, 是提取菊苣果胶的理想方法。

关键词: 菊苣粕果胶; 微波辅助提取; 热酸法; 提取效率; 结构特征

文章编号: 1673-9078(2018)02-197-204

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.2.031

Study on the Microwave-assisted Extraction of Pectin from Chicory Root

Pulp

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

(1. School of Food Science 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, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Extraction is a critical unit operation during the production of chicory pectin. The effects of microwave-assisted extraction (MAE) and the conventional heating extraction (CHE) on the extraction yield, structural characteristics, and molecular weight of chicory pectin were compared using chicory root pulp as raw material in this study. The results showed that the two extraction methods had no significant influence on the structure indexes of galacturonic acid, degrees of methylation and acetylation of extracted chicory pectin. For the CHE, pectin extraction yield was promoted by prolonging the extraction time, while the structure of pectin chains was partially degraded. In the case of MAE, extraction yield and weight-average molar mass (Mw) were proportional to the microwave time. When the microwave time was 120 s, both extraction yield (12.7%) and Mw (321 ku) of the extracted pectin reached the maximum, and no obvious degradation of pectin structure was observed. Compared with CHE, MAE had the advantages of high extraction efficiency and low degradation of pectin structure, which could be a suitable extraction method for extracting chicory pectin.

Key words: chicory root pulp pectin; microwave-assisted extraction; the conventional heating extraction; extraction efficiency; structural features

收稿日期: 2017-07-02

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); 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 (C200203、2017BQ099)

作者简介: 皮芳 (1994-), 女, 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

果胶存在于陆生植物的细胞壁及细胞间质中, 是一类异质性多糖的统称^[1]。从高分子化学角度上看, 果胶是一种高分子共聚物^[2], 由聚半乳糖醛酸聚糖 (Homogalacturonan, HG)、I 类鼠李糖半乳糖醛酸聚糖 (Rhamnogalacturonan I, RGI)、II 类鼠李糖半乳糖醛酸聚糖 (Rhamnogalacturonan II, RGII) 等特异性的结构区域组成。这些结构区域通过复杂的方式彼此相连, 因而赋予了果胶独特的结构与功能性^[3,4]。

果胶是一种天然的质构改良剂, 在食品工业中应

用广泛。果胶的功能性质依赖于原料的种类；源于苹果渣、橘皮的果胶具有良好的凝胶性能，而来自甜菜粕中的果胶则具有理想的乳化活性^[5]。近年来，随着果胶新资源的进一步挖掘，菊苣粕和百香果果皮等非传统原料逐渐受到生产者的关注^[6,7]。通过筛选原料可直接获得特定结构与性能的果胶产品，既简化了加工程序，又能降低生产成本，具有重要的现实意义。因此，与新型果胶资源相关的开发与转化技术，已成为果胶生产技术的热点之一。

菊苣粕是菊粉加工过程产生的副产物，富含可发酵性碳水化合物^[8,9]。若加工不及时，菊苣粕极易被微生物利用，堆积时间长将导致严重的环境污染问题。据报道，菊苣粕富含果胶(12.4~24.0 wt%)类物质^[10,11]，被视为一种潜在的果胶原材料。菊苣源果胶具有低酯化度(<50%)的特点^[7,10]，可加工为低酯果胶应用于食品工业中。以菊苣粕为原料提取果胶，不但可以扩大果胶物质的来源，还可以提高菊苣粕的附加值。

然而，由于菊苣粕深加工技术落后、设备配套不完善等客观原因，我国的菊苣粕果胶产业化仍有待发展。

提取是果胶生产的关键单元操作之一，对于产品质量控制具有重要作用。长期以来，菊苣粕果胶的提取沿用 CHE 工艺^[11~13]。该法以 pH 1.5~2.0 的稀酸溶液作为提取溶剂，在 80 °C 以上的高温下萃取菊苣粕中的果胶多糖。CHE 操作简单，但也存在缺陷与不足，比如耗时(1~4 h)^[14]、降解果胶分子等问题^[15,16]。微波是一种频率为 300 MHz~300 GHz 的电磁波，用于天然产物的提取，具有选择性强、操作时间短、目标组分得率高，并且能最大限度地保留分离组分的天然活性等优点^[17]。针对 CHE 的局限性，本文探究了菊苣粕果胶的 MAE 工艺，并对比了微波加热与水浴加热对果胶得率、化学组成和分子量等指标的影响，旨在为菊苣粕果胶提供一种高效的提取方法。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

菊苣粕，总糖、水分含量分别为 60.4%和 7.8%，由维乐夫公司提供；无水乙醇，南京化学试剂有限公司；盐酸(分析纯)，北京试剂厂；果胶酶 Rapidase C 80 MAX，荷兰帝斯曼公司；D-半乳糖醛酸，美国 sigma 公司；三苯基酚，上海梯希爱化成工业有限公司；三氟乙酸(分析纯)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氢氧化钠 50% (色谱纯)，德国 Merck 公司；其它试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

Mars 6 微波消解仪，美国 CEM 公司；Fiveasy 实验室 pH 计，梅特勒-托利多仪器有限公司；RO 10 磁力搅拌器，德国 IKA 公司生产；GR 22 高速冷冻离心机，日本日立公司；高效液相色谱 Waters 1525，Ultrahydrgel Guard，Ultrahydrgel 2000，Ultrahydrgel 1000，美国 Waters 公司；高效阴离子交换色谱 ICS-5000，美国戴安公司；2414 示差折光检测器，美国 Waters 公司；TU-1901 紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器公司；1530 VP 扫描电子显微镜，德国 LEO 公司；Cressington 108 离子溅射仪，英国 Cressington 公司；红外光谱仪，VERTEX 70，德国 Bruker 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 菊苣粕果胶提取工艺流程

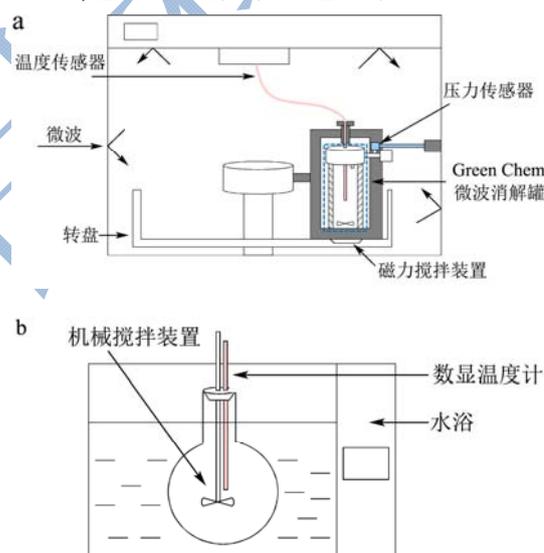


图 1 微波辅助提取法(a)与传统热酸提取法(b)的提取装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave extraction (a) and conventional extraction (b) devices

微波辅助提取(Microwave-assisted extraction, MAE): MAE 所采用的设备简图，如图 1a 所示。精确称取菊苣干粕粉末 1.00 g，装入 Green Chem 微波消解罐中，加入 30 mL 去离子水，随后加入 180 μ L、6 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值为 2.0，静置 15 min。在消解罐中加入转子(2 cm)，微波提取功率为 200 W，提取时间分别为 45 s、90 s 和 120 s。提取结束，立即用冰水冷却至室温，将料液用 400 目滤布过滤得粗提液，倒入离心杯中，转速 10000 r/min 离心 20 min，取上清液。将提取液缓慢加到 3 倍体积 95%乙醇中，充分搅

拌, 醇沉 3 h, 随后以转速 8000 r/min 离心 10 min, 将絮凝物先后用 75% 和 95% 的乙醇洗涤并在相同条件下离心。将所得絮凝物以 400 目滤布过滤, 收集体系中的絮凝物。最后置于干燥箱中以 45 °C 烘至恒重, 再用分析天平称重。为便于讨论, 将 MAE 提取 45 s、90 s、120 s 的果胶样品分别标记为 MAE45、MAE90 和 MAE120。

传统热酸法 (Conventional heating extraction, CHE): CHE 所用设备简图, 如图 1b 所示。参考 Yapo 等人的方法^[6], 称取菊苣干粕粉末 10.0 g, 装入 250 mL 平底烧瓶, 加入 250 mL 去离子水, 随后加入 1.6 mL、6 mol/L 的盐酸调节 pH 值为 2.0, 水浴温度为 80 °C, 提取时间分别为 0.5 h、1 h、2 h 和 4 h。提取结束后的分离、离心醇析、干燥等工艺同 MAE。为便于讨论, 将 CHE 提取 0.5 h、1 h、2 h、4 h 所得果胶样品分别标记为 CHE0.5、CHE1、CHE2 和 CHE4。

1.3.2 菊苣粕果胶得率测定方法

果胶经分析天平称重后, 用公式 (1) 计算果胶得率:

$$\text{得率} = (m_1/m_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 -成品果胶质量 (g); m_2 -菊苣粕质量 (g)。

1.3.3 菊苣粕果胶理化性质的测定

1.3.3.1 半乳糖醛酸 (GalA) 含量测定

GalA 含量测定采用紫外可见分光光度计法^[18]。

GalA 标准曲线: 配制 GalA 标品溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$), 分别取 40、120、240、360、400 μL 标品置于 10 mL 带塞消化管中, 再相应加入 360、280、160、40、0 μL 去离子水, 冰浴条件下加入 2.5 mL 浓硫酸溶液, 涡旋振荡使其充分混匀后, 置于 100 °C 水浴中 5 min 使其多糖完全水解。随后加入 50 μL 显色剂, 空白样加入 50 μL 0.5% NaOH 溶液, 静置一段时间后, 以两个空白样校零, 520 nm 波长下测其吸光值。

标准曲线方程: $y=0.032x+0.0055$

式中: y 为吸光度; x 为 D-半乳糖醛酸的含量 (μg), $R^2=0.9999$ 。

果胶样品 GalA 的测定: 称取果胶样品 5 mg 充分溶解后定容到 100 mL, 取 400 μL 样品到 10 mL 带塞消化管中, 其余步骤同上, 每个样品做三次平行。

1.3.3.2 中性糖 (NS) 测定

NS 的测定方法参考 Garna 等人的方法^[19], 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 °C 水浴中 24 h。再加入 2 mL、4 mol/L 三氟乙酸 (TFA), 随后 120 °C 油浴 1 h 至完全酸解, 立即将样品冰浴冷却, 加 7 mol/L 氨水调节 pH

至 9.0 左右, 用去离子水定容至 100 mL。水解液过 0.22 μm 滤膜后, 注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 (ED 50); 流动相: 100 mmol/L NaOH; 流速: 1 mL/min, 柱温: 30 °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。

1.3.3.3 分子量测定

果胶重均分子量 (M_w) 的测定, 利用尺寸排阻凝胶色谱 (HPSEC) 测定。果胶样品配制成 1 mg/mL 溶液, 样品过 0.45 μm 滤膜后测定。色谱条件: Ultrahydrogel Guard (40 mm \times 6 mm)、Ultrahydrogel 2000 (300 mm \times 7.5 mm) 和 Ultrahydrogel 1000 (300 mm \times 7.5 mm) 串联; 流动相为 100 mmol/L NaNO₃; 流速 0.6 mL/min; 检测器采用示差折光检测器, 柱温 35 °C; 进样量 100 μL 。采用葡聚糖标品 ($M_w=11.6\sim 608$ ku) 建立分子量回归曲线, 并通过 Empower 软件 (Version 2.0, 美国 Waters 公司) 计算 M_w 。

1.3.3.4 酯化度测定

甲酯化度和乙酰化度的测定采用高效液相色谱法^[20]。

以异丙醇:水=1:1 作为皂化液。称取 25 mg 果胶样品在 2 mL 离心管中, 加入 1 mL 皂化液, 将混合物在 4 °C 下皂化 3 h。皂化后以 10000 r/min 转速离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后, 用高效阴离子交换色谱测定。色谱条件: 柱子: Aminex HPX-87H, 美国伯乐公司; 流动相: 5 mmol/L H₂SO₄; 柱温: 25 °C; 流速: 0.5 mL/min 等度洗脱。样品平行测定 2 遍, 数据用平均值 \pm 标准偏差表示。

1.3.3.5 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱 (ATR-FT-IR) 分析

果胶的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析用 VERTEX 70 光谱仪 (德国 Bruker 公司) 在分辨率 4 cm^{-1} 时记录, 区间为 3700~550 cm^{-1} 。将冻干的果胶样品置于金刚石上, 测定其衰减全反射 (ATR) 图谱。

1.3.3.6 扫描电镜 (SEM) 分析

将提果胶后的菊苣粕样品冻干, 制成薄片, 用导电双面胶固定在载物台上。样品镀金后, 采用 LEO 1530 VP 扫描电子显微镜观察其表面形貌。

1.4 数据分析

采用 Scheffe 多重比较分析同系列样品、不同系

列样品间的差异性 (n=3, $\alpha=0.05$); 统计软件为 SPSS (20.0 版本)。

2 结果与讨论

2.1 提取方法及其工艺参数对菊苣粕果胶得率、化学组成和分子量的影响

2.1.1 得率

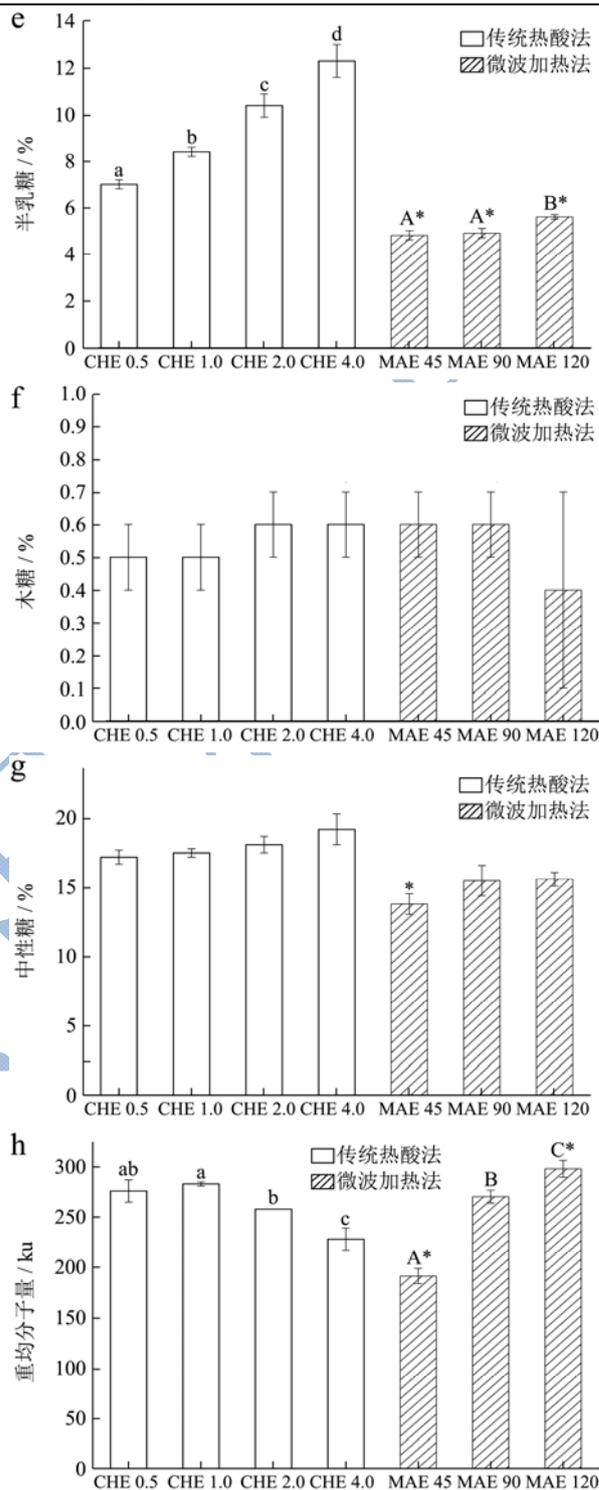
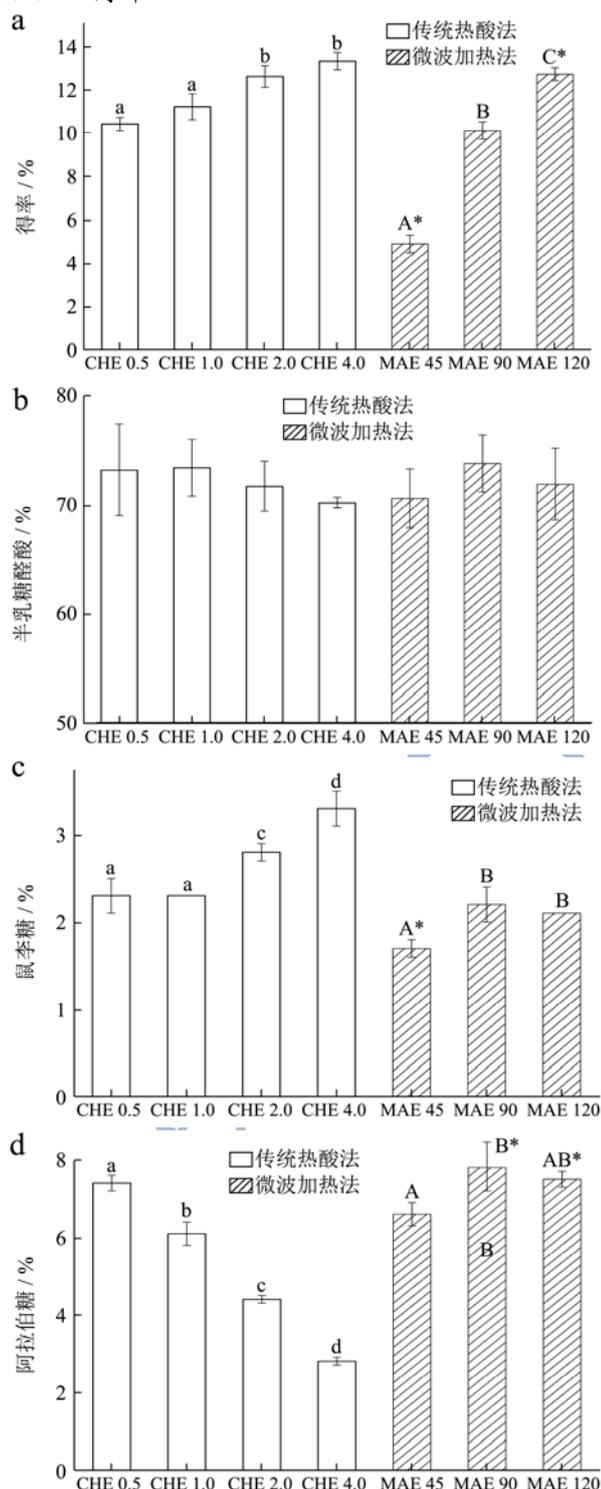


图2 两种提取方法及其工艺参数对菊苣粕果胶得率、化学组成及Mw的影响

Fig.2 The effects of extraction methods and parameters on the extraction yield, structure and Mw of chichory root pulp pectin

注: (1)若 CHE、MAE 系列样品间有显著性差异($p<0.05$), 则分别用小写 (a、b、c、d)、大写字母 (A、B、C、D) 标识 CHE、MAE 样品间的差异性, 字母不同, 则表示差异性显著; (3)以 CHE1 作为参照样, 若 MAE 样品与之存在显著性差异, 则用“*”标识。

本实验研究了两种提取方法及其工艺参数对菊苣粕果胶提取率(图 2a)、化学组成(图 2b~g)及 Mw(图 2h)的影响。如图 2a 所示,菊苣粕果胶的得率不仅依赖于提取方法,亦取决于受试工艺参数。采用 CHE 时,果胶得率随提取时间的延长而有所增加,但变化趋势并非十分显著。当提取时间从 0.5 h 增加到 1 h 时,果胶得率(10.4~11.2%)未见显著增加($p>0.05$);提取时间增加到 2 h 后,果胶得率随之升高至 12.6%;此后,尽管提取时间进一步延长至 4 h,但得率基本保持不变。当采用 MAE 时,果胶得率随微波处理时间的延长而持续升高。微波处理 45 s 后,由于物料温度仅为 48 °C;在这种温和的条件下,原果胶转化为可溶性果胶的能力有限,故最终果胶得率仅为 4.9%。微波处理 90 s、120 s 对应的物料温度为 76 °C、93 °C,在热酸作用下,原果胶迅速转化为可溶性果胶,故果胶得率也迅速上升至 10.1%、12.7%。

单因素方差分析结果表明, CHE1 与 MAE90 两者的果胶得率无显著性差异($p>0.05$),从而间接说明水浴 80 °C 加热 1 h 与微波处理 90 s 具有相同的提取效果。同理,由于 MAE120 与 CHE2 在果胶得率上无显著性差异,故微波处理 120 s 也能达到 80 °C 下加热 2 h 的提取效果。

2.1.2 半乳糖醛酸

如图 2b 所示, CHE 样品的 GalA 含量介于 70.2~73.2% 间,各样品间未见显著性差异($p>0.05$)。Robert 等^[21]研究了提取时间对菊苣粕果胶 GalA 含量的影响,他们也未发现提取时间与 GalA 含量间存在关联性。另一方面, MAE 样品的 GalA 含量为 70.6~73.8%,各样品间也不存在显著性差异($p>0.05$)。

2.1.3 鼠李糖

鼠李糖(Rha)是果胶 RGI 结构区域的组成单元之一,其通过 α -1,4-糖苷键与 GalA 交替相连^[22]。如图 2c 所示,当提取时间不超过 1 h 时, CHE 样品的 Rha 含量为 2.3%;当延长提取时间至 4 h 过程中, CHE 样品的 Rha 含量显著升高(3.3%)。Thibault 等^[16]研究了 Rha-GalA 糖苷键在热酸条件下(pH 1.5, 80 °C)的水解特性,发现该糖苷键具有较高的稳定性,在相同的水解时间内, Rha 的保留率较高,所以 Rha 含量不论在 CHE 还是 MAE 条件下,都相对较稳定。MAE45 的 Rha 含量显著低于其他 MAE 样品。此外, MAE45 的 Rha 含量也低于 CHE1($p<0.05$)。必须指出, MAE45 可能含有部分非果胶物质,其 Rha 含量可能受其他杂质的干扰。

2.1.4 阿拉伯糖

如图 2d 所示, CHE 样品的阿拉伯糖(Ara)含量

为 2.8~7.4%。随提取时间的延长, Ara 含量呈直线下降的趋势。研究表明,果胶侧链上的 Ara 多以阿拉伯聚糖的形式存在^[23],且阿拉伯呋喃糖之间的糖苷键是果胶中性糖的连接键中最不耐酸的^[16]。Guo 等^[24]在研究甜菜果胶的提取工艺时发现,在 pH 1.5、提取温度为 85 °C 的条件下,将提取时间 2 h 延长至 3 h 后,阿拉伯糖含量由 2% 下降至 0.8%,下降幅度高达 60%。在 CHE 的强酸作用下,随提取时间的延长,阿拉伯聚糖侧链水解程度加剧,而总的 NS 含量没有显著性变化($p>0.05$),所以耐酸性比较强的 Rha 和 Gal 含量则有相对提高。Ara(6.6~7.8%)是 MAE 样品中含量最高的中性糖,随微波处理时间的增加,其含量并未降低。与之相反,当微波处理时间由 45 s 增至 90 s 时, Ara 含量还有所升高。

可见,本文所采用的 MAE 参数较为温和,有效避免了 Ara 单元的降解。由于 MAE 样品遭受的微波处理时间很短(120 s 以内),这种短时处理方式也有助于防止阿拉伯聚糖水解释的发生。与 CHE1 相比, MAE90、MAE120 的 Ara 含量更高,表明 Ara 单元在 MAE 过程中发生的降解程度更低。

2.1.5 半乳糖

如图 2e 所示, CHE 样品的半乳糖(Gal)含量随提取时间的延长而显著升高,并且 Gal(7.0~12.3%)是 CHE 样品中含量最高的中性糖。以 CHE4、CHE0.5 为例,前者的 Gal 含量(12.3%)是后者(7.0%)的 1.8 倍,这说明 Gal 在提取过程中得到富集。Gal 不仅来源于果胶的中性糖侧链,还可能来自外源性半乳糖。研究表明, CHE 在提取果胶的同时,也不可避免引入了部分非果胶多糖^[25]。结合本文的结果, Gal 含量随提取时间递增的趋势,很可能是半乳糖等杂多糖的含量逐渐升高所致。MAE 样品的 Gal 含量介于 4.8~5.6%,显著低于 CHE1($p<0.05$)。对于 MAE 样品而言,当微波时间由 90 s 升高至 120 s 时, Gal 含量也表现出升高的趋势,但上升的幅度较小。

2.1.6 木糖

如图 2f 所示, CHE 样品的木糖(Xyl)含量为 0.5~0.6%, MAE 样品的 Xyl 含量为 0.4~0.6%。单因素分析结果表明,提取方法、提取条件均未对 Xyl 含量产生显著性的影响($p>0.05$)。

2.1.7 中性糖

两种提取方法得到的菊苣粕果胶的 NS 的单糖组成类型一致,主要成分均为 Rha、Ara 和 Gal,其 NS 含量均比甜菜粕果胶的 NS 含量低^[14]。如图 2g 所示, CHE 样品的中性糖含量为 17.2~19.2%。尽管 Ara 和 Gal 含量存在显著差异($p<0.05$),但 CHE 样品的 NS

含量未见显著性的差异 ($p>0.05$), 这是由于各种单糖加和成 NS 后, 不同单糖间的差异性被抵消。另一方面, MAE 样品的 NS 含量为 13.8~15.6%, 各样品间不存在显著性差异 ($p>0.05$), 这说明微波处理时间不是决定 NS 含量的关键参数。

2.1.8 分子量

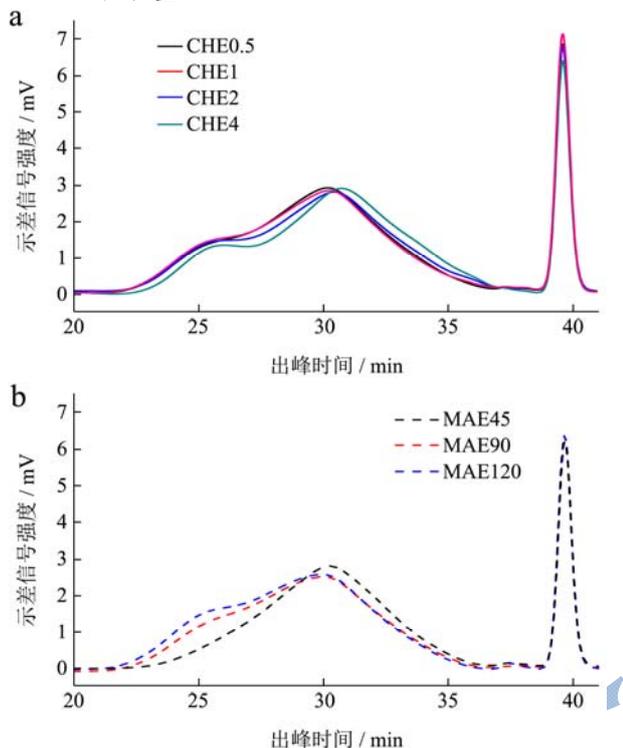


图3 CHE 样品 (a)、MAE 样品 (b) 的分子量分布曲线的影响
Fig.3 Molecular weight distribution profiles of the CHE (a) and MAE (b) samples

如图 2h 所示, CHE 样品的 Mw 大小与提取时间具有很强的相关性。在较短的提取时间内 (不超过 1 h), 尽管菊苣粕果胶 Mw 在 276~283 ku 内轻微波动, 但 Mw 未发生显著性变化 ($p>0.05$)。随着提取时间的进一步增加, CHE 样品的 Mw 却逐渐降低显著减小。在提取时间为 4 h 时, CHE4 的分子量降低至 228 ku, CHE 样品的分子量分布曲线如图 3a 所示。

不同样品的分子量曲线很相似, 具有宽分布、多分散的特点, 这也是果胶分子量分布曲线的典型特征之一^[26]。CHE 样品由两个不同尺寸的组分构成, 分别对应分子量分布曲线 21~27 min、27~36 min 内淋洗出的物质。

通过比较不同 CHE 样品间的分子量分布曲线, 可以发现以下规律: 提取时间越长, 大分子组分含量逐渐减少, 而小分子组分含量则逐渐增加。以上结果表明, 长时间的热酸作用导致菊苣粕果胶分子结构发生显著的降解。

相反, MAE 样品的 Mw 却随着处理时间的增加

而逐渐升高。此外, MAE 样品在 Mw (图 2h) 及果胶得率上 (图 2a) 的变化趋势高度一致。

为了进一步阐述导致菊苣粕果胶 Mw 在微波场中的变化原因, 本文比较了 CHE、MAE 系列样品的分子量分布曲线。如图 3b 所示, MAE45 样品的分子量分布曲线为单一的宽分散曲线, 且具有良好的对称性。但与其他 MAE 样品相比, MAE45 中大分子组分 (20~28 min) 的含量很低。然而, 随着微波处理时间的延长, 大分子组分的相对含量依次增加。综合 Mw 与得率的变化规律, 菊苣粕果胶在微波场中的提取过程可能分为两个阶段: (1) MAE 初期 (≤ 45 s), 主要是小分子果胶片段从菊苣粕中溶出; (2) MAE 中期 (45~120 s), 主要是大分子果胶片段从菊苣粕中溶出。

2.1.9 甲酯化度与乙酰化度

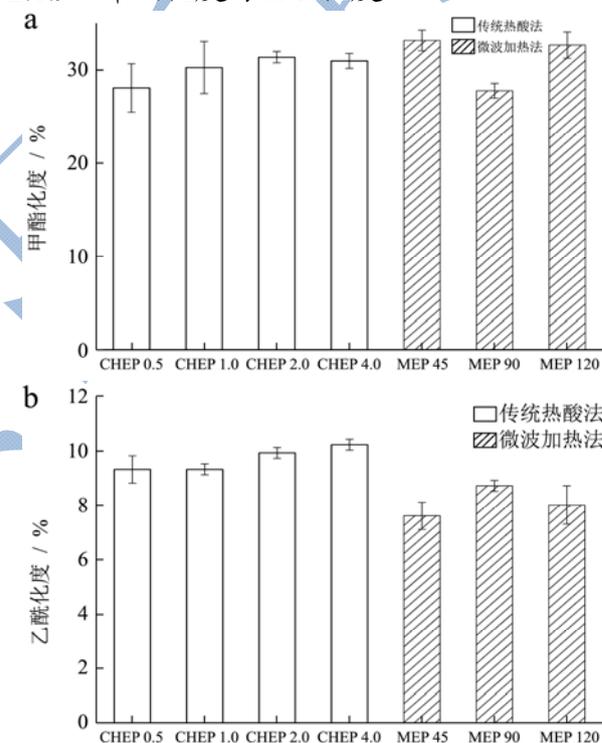


图4 提取方法及其工艺参数对甲酯化度 (a)、乙酰化度 (b) 的影响

Fig.4 Effects of extraction methods and parameters on degrees of methylation (a) and acetylation (b)

如图 4 所示, CHE 样品的甲酯化度、乙酰化度分别为 28.0~31.3%、9.3~10.2%; MAE 样品的甲酯化度、乙酰化度分别为 27.7~33.1%、7.6~8.7%; 这些数据与 Robert 等^[21]报道的甲酯化度 (21.0~57.0%)、乙酰化度 (5.0~16.0%) 接近。此外, 尽管提取方法、处理时间不同, 但所有产品均为低酯果胶。

2.2 物料温度随时间的变化

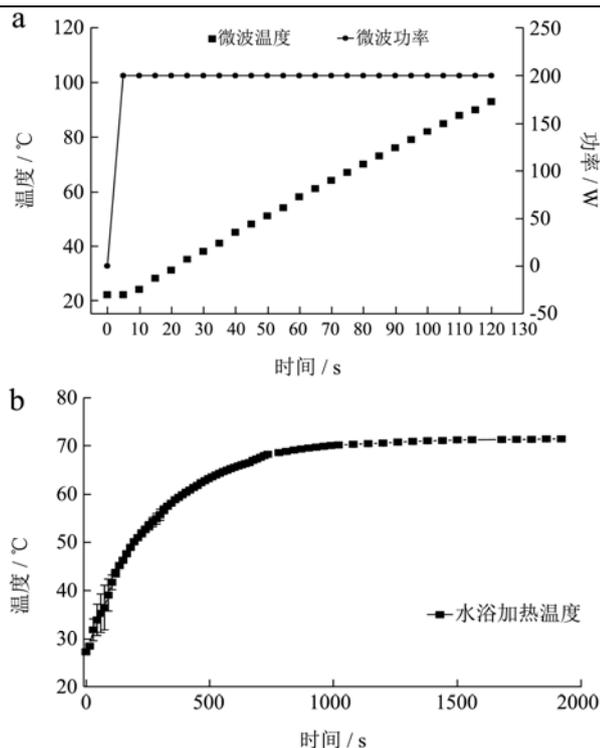


图5 物料温度随微波处理时间(a)、水浴对流加热时间(b)的变化

Fig.5 Temperature changes of the extraction medium as a function of microwave radiation time (a) and convective heating time (b), respectively

如图5所示,在微波场(200 W)中,物料吸收微波后,导致物料温度呈线性攀升。微波具有很高的加热效率,处理120 s后,物料温度从22 °C升高至93 °C(图5a)。

相反,以外部热水作为热源时,物料温度升高至77 °C耗时13.5 min(图5b);随着物料与外部热源的温度差的逐步减小,物料升温速率逐渐变缓,达到目标温度(80 °C)总耗时为30 min。

物料温度是影响果胶得率、果胶分子结构的关键因素之一。由于两种提取方法对物料的加热时间、加热效率不同,其对菊苣粕果胶的得率、化学组成和分子量等指标均产生一定影响。

2.3 FT-IR-ATR

如图6所示,菊苣粕果胶在3700~2800 cm^{-1} 、1800~1500 cm^{-1} 内具有典型的果胶光谱特征。3384 cm^{-1} 处的吸收峰对应于OH-的拉伸振动^[27];2936 cm^{-1} 处的吸收峰源于C-H的伸缩振动;1735、1608 cm^{-1} 分别对C=O与-COO⁻¹的拉伸振动^[28]。

不同样品的FT-IR光谱图极为相似,表明两种提取方式及其工艺参数对菊苣粕果胶的主要官能团没有显著的影响。

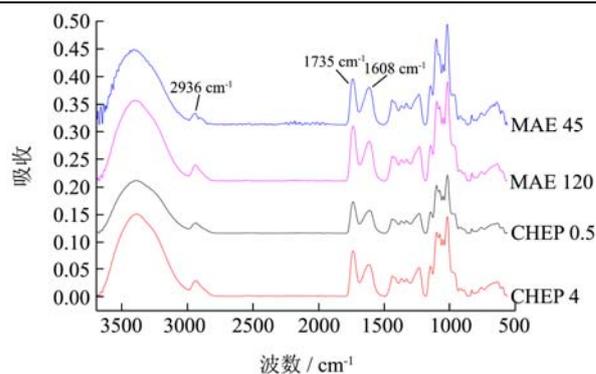


图6 菊苣粕果胶的红外光谱分析

Fig.6 FT-IR spectra of pectin in chicory root pulp

2.4 不同处理条件对菊苣粕表面形貌的影响

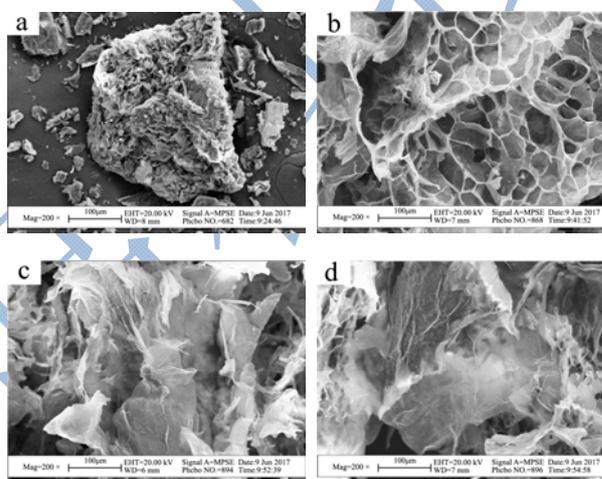


图7 不同方式处理的菊苣粕的SEM图

Fig.7 SEM diagrams of chicory root pulp with different treatments

注:(a)45 °C热风干燥处理的菊苣粕SEM图;(b)冷冻干燥(对照)处理的菊苣粕SEM图;(c)CHE2处理后冷冻干燥的菊苣粕SEM图;(d)MAE120处理后冷冻干燥的菊苣粕SEM图。

不同方式处理的菊苣粕的SEM图如图7所示,其放大倍数均为200倍。不同干燥方式对菊苣粕的表面形貌具有显著的影响。经热风干燥处理(图7a),菊苣粕质地致密,但大小不均一,其表面粗糙、高低不平,由不规则的褶皱组成。经冷冻干燥处理(图7b),菊苣粕表面由大小不一的孔洞组成,呈“蜂巢”状,质地疏松。在冻干过程中,菊苣粕内部中的水分经升华除去。因此,菊苣粕表面的孔洞可能是由于水分升华后形成的“通道”。经热酸处理后(图7c),菊苣粕质地变得更加疏松,其表面也由“蜂巢”状转变为无规则的碎片状。经MAE120处理后的菊苣粕的形貌与CHE2处理的效果类似(图7d)。以上结果表明,酸协同温度导致菊苣粕的形貌、结构发生剧变,为果胶的释放创造了良好的条件;微波处理120 s能达到与

传统热酸法 2 h 相同的效果。

3 结论

3.1 本文研究了菊苣粕果胶的 MAE 工艺, 并比较了 MAE 与 CHE 对菊苣粕果胶得率、化学组成和分子量的影响。研究表明, 微波使物料迅速受热, 从而加速了菊苣粕果胶的提取过程。与 CHE 相比, MAE 能显著提高菊苣粕果胶的提取效率, 同时降低菊苣粕果胶分子的降解程度。

3.2 从果胶得率、菊苣粕形貌和果胶分子结构等方面综合比较, 微波处理 120 s 能达到等同于水浴 80 °C 加热 2 h 的提取效果。

参考文献

- [1] D J Cosgrove. Growth of the plant cell wall [J]. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2005, 6(11): 850-861
- [2] J Chen, W Liu, C M Liu, et al. Pectin modifications: a review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(12): 1684-1698
- [3] S Christiaens, S V Buggenhout, K Houben, et al. Process-structure-function relations of pectin in food [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, 56(6): 1021-1042
- [4] B M Yapo, D Gnakri. Pectic polysaccharides and their functional properties [J]. *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*, 2015, 6(4): 1729-1749
- [5] E D Nougémozong, S Christiaens, A Shpigelman, et al. The emulsifying and emulsion-stabilizing properties of pectin: a review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(6): 705-718
- [6] B M Yapo, K L Koffi. Yellow passion fruit rind-a potential source of low-methoxyl pectin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2738-2744
- [7] M Panouillé, J F Thibault, E Bonnin. Cellulase and protease preparations can extract pectins from various plant byproducts [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(23): 8926-8935
- [8] U S Ramasamy, H A Schols, H Gruppen. Characteristics of bacterial enzymes present during in vitro fermentation of chicory root pulp by human faecal microbiota [J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2014, 4(2): 115-124
- [9] U S Ramasamy, K Venema, H A Schols, et al. Effect of soluble and insoluble fibers within the in vitro fermentation of chicory root pulp by human gut bacteria [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(28): 6794-6802
- [10] 潘润全. 菊苣果胶的提取工艺及其性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014
PAN Run-quan. Extraction and physicochemical characterization of chicory root pulp pectin [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [11] U S Ramasamy, H Gruppen, H A Schols. Structural and water-holding characteristics of untreated and ensiled chicory root pulp [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(25): 6077-6085
- [12] C Robert, T H Emaga, B Wathelet, et al. Effect of variety and harvest date on pectin extracted from chicory roots (*Cichorium intybus L.*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(3): 1008-1018
- [13] H Garna, N Mabon, K Nott, et al. Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2006, 96(3): 477-484
- [14] B M Yapo, C Robert, I Etienne, 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
- [15] Y J Cho, J K Hwang. Modeling the yield and intrinsic viscosity of pectin in acidic solubilization of apple pomace [J]. *Journal of Food Engineering*, 2000, 44(2): 85-89
- [16] J F Thibault, C M G C Renard, M A V Axelos, et al. Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis [J]. *Carbohydrate Research*, 1993, 238(93): 271-286
- [17] J P Maran, V Sivakumar, K Thirugnanasambandham, et al. Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101(2): 786-791
- [18] N Blumenkrantz, G Asboe-Hansen. New method for quantitative determination of uronic acids [J]. *Analytical Biochemistry*, 1973, 54(2): 484-489
- [19] H Garna, N Mabon, B Wathelet, 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
- [20] A G J Voragen, H A Schols, W Pilnik. Determination of the degree of methylation and acetylation of pectins by HPLC [J]. *Food Hydrocolloids*, 1986, 1(1): 65-70
- [21] C Robert, T Devillers, B Wathelet, et al. Use of a Plackett-Burman experimental design to examine the impact of extraction parameters on yields and compositions of pectins extracted from chicory roots (*Cichorium intybus L.*)

- [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(19): 7167-7174
- [22] A G J Voragen, G J Coenen, R P Verhoef, et al. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls [J]. *Structural Chemistry*, 2009, 20(2): 263-275
- [23] A Nakamura, H Furuta, H Maeda, et al. Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2002, 66(6): 1301-1313
- [24] X Guo, X Guo, H Meng, et al. Using the high temperature resistant pH electrode to auxiliary study the sugar beet pectin extraction under different extraction conditions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 105-113
- [25] B M Yapo. Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process [J]. *Food Research International*, 2009, 42(8): 1197-1202
- [26] M L Fishman, D T Gillespie, S M Sondney, et al. Intrinsic viscosity and molecular weight of pectin components [J]. *Carbohydrate Research*, 1991, 215(1): 91-104
- [27] A A Kamnev, M Colina, J Rodriguez, et al. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources [J]. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12(3): 263-271
- [28] R Gnanasambandam, A Proctor. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(3): 327-332