

低酯果胶的提取与制备技术研究进展

刘新新, 刘钟栋*

(河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州, 450001)

摘 要 低酯果胶因其独特的凝胶、增稠特性和风味被广泛应用于传统食品工业中, 最近低酯果胶在医药保健中的作用也被大量报道, 然而由于生产技术和设备的限制, 我国实现工业化生产厂家分布零星, 规模也较小, 国民日益增长的需求依然需要进口满足, 成本昂贵。该文综述近 20 年国内外低酯果胶的酸法提取、酸法脱酯、碱法脱酯、酶法脱酯、酰胺化技术和其他新兴提取制备方法, 同时对目前低酯果胶的研究和应用趋势进行展望, 以期能为我国低酯果胶生产应用提供有价值的信息。

关键词 低酯果胶; 提取; 脱酯; 酰胺化; 研究进展

果胶作为内部细胞的支撑物质广泛存在于植物的细胞壁和初生细胞层, 是一种复杂的高分子线性多糖, 其主链是由((1→4)糖苷键连接半乳糖醛酸而成的螺旋状结构^[1], 其中, 一部分果胶分子的半乳糖醛酸残基在 C-6 位置可被甲酯化, O-2 和 O-3 位置可被乙酰化, 甲酯化半乳糖醛酸与总半乳糖醛酸摩尔数之比称为酯化度(degree of esterification, DE), 乙酰化半乳糖醛酸与总半乳糖醛酸摩尔数之比称为酰胺化度(degree of amidation, DA)^[2]。FCC 规定: DE 值高于 50% 的果胶称为高酯果胶(high methoxyl pectin, HMP), 反之称为低酯果胶(low methoxyl pectin, LMP), 后者包括酰胺化果胶(amidated low methoxyl pectin, ALMP), 如图 1~图 4 所示。

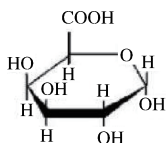


图 1 半乳糖醛酸

Fig. 1 Galacturonic acid

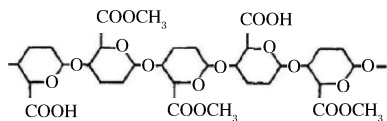


图 2 高酯果胶

Fig. 2 High methoxyl pectin

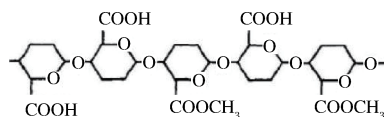


图 3 低酯果胶

Fig. 3 Low methoxyl pectin

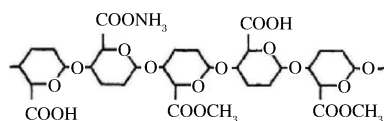


图 4 酰胺化果胶

Fig. 4 Amidated low methoxyl pectin

由于酯化度的不同, HMP 和 LMP 的功能性质及应用也各有不同。HMP 的发展较早, 通常作为一种天然高端的果汁饮料增稠剂^[3]、高糖果酱凝胶剂^[4]和酸奶稳定剂^[5]等应用于食品工业。区别于 HMP 必须在含糖量高于 55% 和 pH 在 2.0~3.5 才能凝胶的性质, LMP 不受体系 pH 和可溶性固形物含量影响均能形成凝胶的性质, 符合现代人们降油降糖、健康饮食的需求, 其独特的凝胶性^[6]在食品和日用化工应用广泛, 目前已实现市场化的应用有低糖果酱^[7]、酸奶^[8]、酸性饮料^[9]、食品包装膜^[10]等。随着益生菌食品的发展, LMP 的双亲性为益生菌的运输提供了良好的包埋作用, 再加上其独特的药用价值和潜在的保健益生作用^[11], 越来越多的研究者将目光转向 LMP 的生产应用研究。

早在 20 世纪中期, COLIN 等首先发现了向日葵盘中含有果胶物质, 继而在 1948 年, 被 STONKOFF 团队证明向日葵果胶酯化度低于传统果胶商品, 随后提取有商业价值的 LMP 的研究引起世界各地研究学

第一作者: 硕士研究生(刘钟栋教授为通讯作者, E-mail: liuzhongdong@aliyun.com)。

基金项目: 国家重点研发计划资助(2016YFD0400800)

收稿日期: 2019-08-07, 改回日期: 2019-09-10

者的注意,不论是发掘其他原料中的天然低酯果胶提取研究,还是利用脱酯反应或者酰胺化反应将 HMP 改性为 LMP,都得到了快速发展。我国物料资源丰富,天然低酯果胶的研究历史悠久,传统的酸提取法工艺和对其性质保护方面的研究众多,随着科技发展,超声波、微波等新型技术与传统酸法、碱法、酶法和酰胺化脱酯法的有效结合,相关研究也逐渐丰富。目前,我国丰富的天然低酯果胶原料利用不足,且相较西方工业发达国家,脱酯制备 LMP 的设备和工艺依然有待提升,大规模系统工业化生产的现况不容乐观,日益增长的 LMP 的需求主要还是依赖国外进口满足,价格昂贵。本文对国内外 LMP 的提取与制备研究现况进行综述,以期能够为我国低酯果胶生产丰富化和先进化提供有价值的信息,只有有效提高其质量,降低其成本,我国低酯果胶的相关应用产业才能真的广阔发展。

1 酸提取法

酸提取法是从原料中获得天然果胶的传统方法,其基本原理是利用热的酸性水溶液将植物细胞中的原果胶质转化成水溶性果胶并提取出来,然后加入乙醇或多价金属盐类使果胶沉淀析出。由于我国向日葵原料资源丰富,且向日葵盘中 LMP 含量较多,向日葵盘 LMP 是目前唯一达到工业化生产模式的天然低酯果胶,其他原料的提取研究仍然停留在实验室探索阶段。表 1 列出目前研究中已知的天然低酯果胶提取原料的果胶含量。SAHARI 等^[12]研究对比了不同向日葵品种中 LMP 的提取率,结果表明,Zaria 品种向日葵具有最高提取率(11.42%)。2015 年,张梦珊^[13]利用凝胶柱层析法对向日葵 LMP 的成分进行详细分析发现,向日葵 LMP 中单糖组成为半乳糖醛酸(59.7%),阿拉伯糖(6.6%),鼠李糖(14.9%),半乳糖(12.2%)和葡萄糖(4.5%),是一种分子量分布较宽的多糖混合物,而在冯静等^[14]对菠萝皮 LMP 组分的研究分析中发现,菠萝皮果胶是一种含酰基的低酯果胶,且其中含有双子叶植物果胶中没有的甘露糖成分,阿拉伯糖含量也明显高于双子叶植物果胶。综合以上研究结果说明,不同原料及品种获得的 LMP 组成不同,提取率不同,丰富的提取原料能够为应用提供多样化的选择,为了获得工业生产效益最大化,根据需求选择合适的提取原料具有指导意义。

表 1 部分低酯果胶原料提取统计

Table 1 Statistical of the LMP raw materials

原料	果胶含量/%	原料	果胶含量/%
向日葵盘	15 ~ 30 ^[15]	马铃薯渣	10 ~ 25 ^[16]
豆腐柴叶	5 ~ 6 ^[17]	菠萝蜜皮	10 ~ 15 ^[18]
薛荔籽	9 ~ 11 ^[19]	可可皮	3 ~ 7 ^[20]
甜瓜	25 ~ 30 ^[21]	甘薯	10 ~ 15 ^[22]

不仅提取原料的种类,品种会对 LMP 的提取率和质量有影响,提取用酸液的选择对于 LMP 的提取率、酯化度和分子质量也至关重要。赵伟等^[23]研究比较了酸化水、0.75% 六偏磷酸钠、0.5% 乙二胺四乙酸二钠、0.5% 草酸-草酸铵、0.5% 草酸和 0.5% 草酸铵 6 种提取剂的提取效果,结果表明,以草酸和草酸铵混合物作为提取剂,在 pH 3.5、提取时间 45 min、提取温度 85 ℃、固液比 1:30 的条件下,果胶得率为 20.9%,较传统盐酸提取法得率(17.2%)有了大幅度提高。MUÑOZ-ALMAGRO 等^[24]比较研究了硝酸与柠檬酸钠提取对向日葵 LMP 性质的影响,结果表明,利用硝酸法提取得到的 LMP 具有较低的分子质量(88.9 kDa)和中性糖组分(4%),而柠檬酸钠法提取得到的 LMP 则表现出更好的乳化性和高黏度特性。此结果与 CHAN 等^[20]对于可可皮中 LMP 提取用酸的结论类似,硝酸,盐酸等无机强酸对于 LMP 结构有一定的破坏性,相比柠檬酸,草酸等弱酸,不利于保护果胶黏度,乳化性等应用性能。从生产效益考虑,无机强酸成本较低,得率稳定,反应条件更易控制,但是有机酸对于环境相对友好,能够更好地保护 LMP 的结构性质,为了获得最高提取率和最大程度保护 LMP 的性质,目前酸提取液的选择正在朝着优化混合酸方向发展。

2 酸脱酯法

研究发现,存在于自然界的果胶一般都是 HMP,天然低酯果胶很少,如何有效利用 HMP 生产 LMP 的相关研究一直是国内外研究学者的重点。酸法脱酯的具体原理是将 HMP 在高温强酸条件下使 HMP 中的甲酯脱去,从而利用丰富的 HMP 生产 LMP 的一种传统生产工艺。2017 年华中农业大学的韩莎莎^[25]探究了 pH 和温度对于柚皮果胶脱酯得率和性质的影响。结果表明,pH 过低或者温度过高,严重破坏 LMP 胶凝度和降低得率,反之则反应较慢,pH 值为 2,温度为 80 ℃时脱酯综合效果最好。传统酸处理 HMP 所生成的 LMP 酯化度通常在 25% ~ 50%^[26]。

陈颖等^[27]以商业橘皮果胶为原料,在传统酸热处理的基础上,结合超滤法和酶解法,将果胶酯化度由原料的 61% 显著降为 10%,但是反应的同时 LMP 的分子质量也降到约 70 kDa,果胶分子结构破坏严重。酸化脱酯法多聚半乳糖醛酸含量较高,但反应速度略缓慢,在同温同浓度条件下其脱酯速度不足碱法脱酯的 0.01%,再加上反应过程中对 pH 和温度的要求严格,获得的 LMP 得率和性质不稳定,相比碱化脱酯法,生产优势不足,因而我国目前已不再单独使用此法生产低酯果胶,此法与其他方法的结合脱酯法有待进一步探究。

3 碱脱酯法

自 1941 年美国加利福尼亚水果种植交易所对柑橘果皮 HMP 碱化脱酯法的研究申请专利起,到后来众多的研究人员利用碱性条件对其他多种原料提取的 HMP 进行脱酯实验,再到反应条件对于 LMP 性质的相关研究,碱法脱酯已经发展为国际上大规模获得 LMP 的主要方法。碱法脱酯的实质是 HMP 中的酯基在碱催化作用下发生水解反应最后生成羧酸盐和醇的过程,我国此法工艺研究也较为成熟,但是工业化大规模生产技术和设备研究起步较晚,企业分布零星规模较小,与国外相比仍存在差距。碱法脱酯生产 LMP 相对简便快捷,但是随着脱酯反应进行, β -消去反应也同步发生,果胶分子发生解聚,且与脱酯反应为竞争关系,此副反应对于果胶分子量、黏度和胶凝性质影响较大^[28],如何最大程度地保护 LMP 的酯化度,分子质量和功能性质应用的相关研究一直在进行。有研究提出,通过降低反应温度来控制脱酯反应和 β -消去反应的竞争关系,雷激等^[29]以柑橘高酯果胶为原料,研究了低温碱法对果胶质量的影响,结果表明,温度为 5℃,pH 9.0 条件下 β -消去反应可以被控制在较小程度,30 min 反应后所得 LMP 酯化度为 38.85%,特性黏度能最大程度保持。FRAEYE 等^[30]在冰浴条件下对苹果果胶进行碱性脱酯,获得酯化度为 27.73% 的低酯果胶,进一步对其钙敏性和凝胶型能的研究结果也验证了上述猜想。从提取率,反应速度和工业可操作性等方面来看,利用低温碱化脱酯法制取 LMP 是一种值得推广的大规模工业生产优选方案,在利用此方法工业化生产低酯果胶规模日益扩大的同时,对于其性质^[31-32]和应用^[33]的研究也逐渐丰富。

4 酶催化法

酶催化法的脱酯原理是利用果胶甲酯酶(pectin methylesterase, PME)将 HMP 改性为 LMP,根据酶的来源分为内源酶法和外源酶法。相比酸法碱法脱酯,酶催化法相关研究起步较晚,且目前国内国外均未实现工业化生产,但是该法利用 PME 对聚半乳糖醛酸甲酯的高度专一性,在保证酶纯度的基础上能够有效避免果胶的解聚,最大程度地保护果胶的分子质量及对应功能特性;同时具有工艺流程和设备简单的优点,通过加深研究工艺条件,降低成本,酶法脱酯这一环保高效的制取 LMP 的方法具有广阔的工业前景。

4.1 内源酶法

新鲜果胶原料本身即含有大量的 PME,但是随着植物生长成熟,脱酯活性逐渐降低,内源酶法通过添加 PME 激活剂或者利用其他激活刺激大大提高其活性,经过一定时间的脱酯反应后获得 LMP。2007 年,雷激等^[34]以新鲜橙皮为原料,使用 Na_2CO_3 激活并利用果皮中固有的 PME 制备低酯果胶,以产品的酯化度和果胶得率为指标,确定内源酶法制备 LMP 的最佳工艺条件为:激活剂添加量 1.59%,温度为 45℃、pH 8.0、脱酯 60 min,在此条件下制得果胶酯化度为 36.38%。除了使用 Na_2CO_3 激活 PME,2016 年,刘凤霞等^[35]也报道了弱碱性条件下,利用高静压处理来诱导 PME 从而制备 LMP 的方法。综上研究说明了利用提取原料本身含有的天然果胶酯酶进行酶促反应制备 LMP 的可行性,该方法反应条件温和,且大大节约了酶制剂的成本,但是内源果胶酶中除了 PME 往往还同时存在果胶水解酶,对果胶分子链有一定影响,如何进行筛选纯化,可控制备 LMP 是进一步的研究重点。

4.2 外源酶法

外源酶法即通过添加商业纯化 PME 生产 LMP 的方法,相比内源酶法成本有所增加,但是因为 PME 的纯度有所控制,制得的 LMP 质量大大提高。其商业酶制剂主要来源分为植物源和霉菌源,从二十世纪三四十年代就有国外研究学者先后从番茄中提取果胶脱酯酶;1979 年,日本的 ISHII 等,首先从黑曲霉发酵液中分离纯化得到 PME,并用此方法制备出优良性能的 LMP。来源不同的 PME 生物性质和制得的 LMP 甲氧基分布模式也各有不同,目前商业 PME 的制备主要来自于黑曲霉。我国对于酶法脱酯的研究起步较晚,21 世纪初,焦云鹏团队用 HMP 对黑曲霉进行诱导培养,获得高活性的 PME,并成功将果胶的

酯化度从 64.54% 降到 45.70%^[36]。2010 年,李川^[37]研究对比了低温碱法和外源酶脱酯法制取 LMP 的得率和性质,结果表明,酶法制备 LMP 的果胶得率、半乳糖醛酸含量和分子质量均优于碱法脱酯。这可能与碱法脱酯过程中不可避免的 β -消去反应有关,且酯化度范围与胶凝速度相关,酶法脱酯得到的 LMP 酯化度略高,能够有效改善碱法脱酯 LMP 胶凝速度过快的应用劣势。

为了方便连续化生产和控制成本,更好地控制酶法脱酯工艺,许多研究学者探究了 PME 的固定化方法及固定后 PME 的活力和性质变化。1995 年,NIG-HOJKAR 等^[38]对比了蛋壳、蛋壳加戊二醛和明胶三种载体的固定化效果,结果表明,使用蛋壳固定 PME 配合流化床反应器的脱酯效果最好。2005 年,焦云鹏团队又研究利用明胶加戊二醛固定化 PME 的最佳条件:明胶 150 g/L,戊二醛 5 (体积分数),用酶量 15% (体积分数),pH 4.0;固定后的 PME 温度稳定性和对底物的亲和力都有所改善^[39]。西华大学的范洋也于 2010 年采用海藻酸钠固定黑曲霉 PME 生产获得 LMP^[40],这也从另一方面说明了,固定化外源果胶脱酯酶方法的多样性和应用于生产 LMP 的可能性。

在实际研究生产中,高纯度高活性的果胶脱脂酶制剂价格依然昂贵,是制约酶法脱酯工业化的主要成本因素,相信随着研究人员对于不同种类来源的 PME 的提取纯化及性质的深入研究^[41],PME 成本能够有所降低并广泛应用于 LMP 的制取中。酶法脱酯机制更加有序,生产的 LMP 理化性质也大大优于酸法碱法,随着生物酶学相关研究的进步,LMP 的高端保健应用研究和人们对高质量产品的需求增加,酶法生产高质量低酯果胶具有广阔的研究前景。

5 酰胺化法

酰胺化法脱酯的原理是将 HMP 中的部分甲酯转变为伯醇胺从而减小甲氧基,一般在碱性条件下通过添加氨水、氨醇体系或者氨气处理实现。国内外最近也有了利用氨基酸对果胶进行改性处理的相关研究,这种处理方法得到的 LMP 称为酰胺化果胶(amidated low methoxyl pectin, ALMP)。因为氨基基团的进入,ALMP 较普通低酯果胶能在更宽的钙离子浓度范围内行成凝胶,例如,相同酯化度都为 27% 的普通 LMP 和 ALMP 形成最佳凝胶所需的钙离子质量比都为 30 mg/g,但是 ALMP 形成凝胶的钙离子浓度范围可以

达到 10 ~ 80 mg/g,且随着可溶性固形物含量的增加,形成凝胶的凝胶强度增大^[42],由此特性,ALMP 在低糖果酱和果冻中应用广泛,解决了普通低酯果胶钙离子凝胶范围要求严格和凝胶较弱的缺点。2006 年,雷激等^[43]选择低温(5 ℃)高氨(4 mol/L)的制取工艺来提高 ALMP 的应用性能,将 β -消去反应控制在较小程度,经过 40 min 的反应得到黏度较高,酯化度为 44.40%,酰胺化程度为 20.29% 的柑橘 ALMP。除了利用氨水取代反应,也有利用氨醇体系制备 ALMP 的研究,SINITSYA 等^[44]在甲醇体系中,系统研究了不同种类伯胺对柑橘 ALMP 的得率和性质影响,由于伯胺结构和反应条件不同,得率变化范围(6% ~ 70%)较广,水溶性,两亲性,交联性等物理化学性质的变化也各有特点,可以针对不同应用需求进行可控改性。KURITA 等^[45]使用甘氨酸、甘氨酸甲酯和双甘氨酸在极性有机溶剂中对果胶进行改性,甘氨酸和双甘氨酸改性果胶水溶性明显提高,解决果胶在食品行业应用中溶解过程容易结块的问题。关于 ALMP 具体生产工艺研究在国内外都已经比较成熟,ALMP 的理化性质、功能性质和新型应用为当前的研究重点^[46]。

目前国内外的大型果胶公司均已实现了 ALMP 的批量的生产,但由于酰胺化脱酯过程中使用了潜在有害物质,对其应用产生了一定影响。在俸思洁 2016 年的研究中已表明,酰胺化果胶对正常细胞无毒害作用;且表现出更大的清除自由基抗氧化能力^[47]。2017 年欧盟发布的果胶等作为食品添加剂的安全风险评估报告中也表示,酰胺化果胶没有遗传毒性迹象,作为一般人群食品添加剂,无需指定每日摄入量(allowable daily intake, ADI)。通过人们对于酰胺化果胶的认知提高,再加上研究人员对于其性质和新兴应用的开发,ALMP 的生产基础将为低酯果胶市场带来巨大的效益。

6 其他方法

从天然低脂果胶原料中获得 LMP 从成本和工业化规模上考虑,目前酸法提取依然是主流工艺,但是近几年也出现了一些利用新兴提取法或者辅助酸法以提高提取率、缩短提取时间和降低能耗的研究报道。2014 年,在浙江大学应珊珊的研究中^[48],对果胶酶和果胶酯酶复合酶法提法提取火龙果皮中 LMP 的工艺进行了研究,结果表明,复合酶法不仅生产周期短,并且实现了提取脱酯同时进行,可用来高效生

产酯化度为 20% ~ 30% 的果胶改性产品。相比传统酸法提取,酶提取法可以通过对原料皮细胞壁的酶解作用加速果胶的释放,但是酶法提取步骤较为繁琐,条件控制要求和成本均较高,目前工业应用较少。微波技术是近年来发展较快的绿色提取技术,其具有操作简便、选择性强、工艺能耗少、环境污染小、产品提取率高等优点,因而越来越受到国内外相关领域研究人员的关注。2012 年,LI 等^[49] 研究报道了微波提取甜菜中天然 LMP 的最佳工艺参数为:微波功率 152.63 W,时间为 3.53 min,提取液 pH 为 1.57,料液比为 1:18.92。与传统单一酸解提取果胶相比,微波辅助提取法得率高,同时将提取时间缩短到了几分钟,大大提高了提取效率。2018 年,SHAN 等^[50] 利用亚临界水萃取法提取柚皮中果胶成分,最终优化采用 120 ℃,30 bar 的工艺条件得到最高得率(19.6%)和酯化度为 40.9% 的低酯果胶。传统研究中认为柚皮果胶为高酯果胶,提取过程中的长时间高压可能导致了果胶酯化度的降低,具体机理有待进一步研究。除以上方法外,离子交换树脂法、膜分离法和超声法等也有应用于果胶提取的研究,但是目前主要是柑橘,苹果等高酯果胶提取研究,对于天然低酯果胶原料的相关工艺研究还有很大的探索空间。

脱酯方法中也不乏新兴技术的应用研究,2017 年陈景秋等^[51] 研究报道了超声波法对于 HMP 中甲氧基的降解影响,结果表明,当超声时间 150 min,超声强度 285 W/cm² 时,可成功制备酯化度为 31.27%,乙酰化度为 0.69% 的 LMP;果胶酯化度和乙酰化度随着超声时间的延长,超声强度的增大而减小。超声波为一种绿色、低碳的可控制备低甲氧基果胶的方法,相比传统酸法制备 LMP,具有条件温和、高效且环境友好等优点。2015 年,赵文婷等^[52] 研究报道了超高压(200、300 MPa)辅助 PME 脱酯法对 LMP 的理化性质、分子质量分布及流变性质的影响,结果表明,超高压辅酶法制备的 LMP 的表观黏度、固有黏度及黏均分子质量均显著大于碱法低酯果胶,并且果胶分子质量在脱酯前后没有显著性差异。以上结果也说明超高压辅酶法避免了传统碱法的果胶分子降解,制备的 LMP 黏度更高,可作为一种制备低酯果胶的高效、环保的新型技术。新型技术在实际生产中虽然大大缩短了生产时间,更好保护 LMP 质量,但是对于技术和设备要求较高,工业可操作性相比传统提取脱酯方法难度较大,现阶段仍然处于实验室研究阶段,并且通常作为辅助传统方法的形式,复合多种方法共效

提高得率,生产效率和 LMP 质量。

7 总结与展望

天然低酯果胶提取原料种类众多,功能性质也各有不同,但是大多数都存在规模较小的局限性,目前能够实现大规模工业生产的主要还是向日葵盘天然低酯果胶,且提取方法以酸法提取为主,原料品种和提取工艺的不同对于其提取率、理化性质和功能应用都有较大的影响,如何稳定获得高品质的 LMP 值得进一步的深入研究。而酶法提取成本较高,且工艺要求严格,设备和技术仍然不成熟,其他新兴技术对于天然低酯果胶这一类的提取研究依然不足。提取自柑橘,苹果等原料的高酯果胶工业化程度已经比较成熟,利用 HMP 脱酯得到 LMP 的方法中,碱法脱酯由于其操作简单,成本低廉在市场上依然占据主导地位,但是其不可避免的 β -消去反应对于 LMP 分子结构的解聚作用,大大影响了 LMP 的功能性质和应用。近几年医药保健行业对于 LMP 低聚糖的研究越来越多,对于碱法脱酯获得的小分子果胶可能带来新的市场活力。酶法脱酯具有环保,针对性强的优势,固定化后的 PME 活性也略有提高,且大大提高回收率和可操作性,尽管由于酶制剂成本的制约目前暂时没有实现工业化,但是这种绿色高效的脱酯制备 LMP 的方法依然具有巨大的研究潜力。酰胺化低酯果胶改善了普通低酯果胶过高的钙敏性,在食品工业中应用广泛,ALMP 也已经在西方工业发达国家实现大规模投产,我国相关工艺技术和设备方面相对落后还未实现工业化生产。其他脱酯技术依然处于理论探索阶段,如果能够加深研究,我国丰富的 HMP 资源利用率也将会有个大的提高。当今人们对于低酯果胶的需求越来越大,我国的低酯果胶主要还是依赖进口,成本高昂,对于下游食品、医药和日用化工企业压力较大,低酯果胶的提取与制备工艺急需更为深入系统的研究。

参 考 文 献

- [1] ATMODOJO M A, HAO Z, MOHNEN D. Evolving views of pectin biosynthesis[J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2013, 64: 747 - 779.
- [2] THAKUR B R, SINGH R K, HANDA A K. Chemistry and uses of pectin - A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1997, 37(1): 47 - 73.
- [3] 丁萍,汪明明,迟坤蕊,等. 果胶甲酯化反应及应用高甲氧基果胶制备纳米乳液[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44

- (8):188-195.
- [4] ROY M C, ALAM M, SAEID A, et al. Extraction and characterization of pectin from pomelo peel and its impact on nutritional properties of carrot jam during storage[J]. Journal of Food Processing Preservation, 2017, 42(1): e13 411.
 - [5] ARIQUI F, AIT SAADA D, CHERIGUENE A. Physicochemical and sensory quality of yogurt incorporated with pectin from peel of *Citrus sinensis*[J]. Food Sci Nutr, 2017, 5(2):358-364.
 - [6] 王铁男,程缘.低酯果胶协同 NaCl 对全蛋液凝胶性质的影响[J/OL]. 食品科学:1-13[2019-11-11].
 - [7] SHINWARI K J, RAO P S. Stability of bioactive compounds in fruit jam and jelly during processing and storage: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75:181-193.
 - [8] PARK Y W, OGLESBY J, HAYEK S A, et al. Impact of different gums on textural and microbial properties of goat milk yogurts during refrigerated storage[J]. Foods, 2019, 8(5):169.
 - [9] KOUAME F A, BOHOUA C, ASSEMBAND F E, et al. Effect of low methoxylpectin in acidified milk gels[J]. Journal of Food Technology, 2010, 8(2):46-51.
 - [10] EGBAL N, YARMAND M S, MOUSAVI M, et al. Complex coacervation for the development of composite edible films based on LM pectin and sodium caseinate[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151:947-956.
 - [11] KAGAWA T, ENDO N, EBISU G, et al. Fecal imaging demonstrates that low-methoxyl pectin supplementation normalizes gastro-intestinal transit in mice given a liquid diet[J]. Physiol Rep, 2018, 6(7):e13 662.
 - [12] SAHARI M A, AKBARIAN A, HAMED M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin[J]. Food Chemistry, 2003, 83(1):43-47.
 - [13] 张梦珊.低聚向日葵盘果胶的制备与分析[D]. 长春:东北师范大学,2015.
 - [14] 冯静.菠萝皮果胶的提取、理化性质及其多糖组成的研究[D]. 南昌:南昌大学,2012.
 - [15] JANNAT B, OVEIS M R, SADEGHI N, et al. Determination of pectin in sunflower and its application in food industry[J]. Food Technology and Nutrition, 2016, 13(9):25-34.
 - [16] 王文霞,张显斌,张慧君,等.不同提取方法对马铃薯果胶多糖组成特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(12):150-156.
 - [17] 陈军.特色资源果胶的提取和物理化学性质表征及微生物降解机理[D]. 南昌:南昌大学,2013.
 - [18] 张星启,宋贤良,陈颖森,等.响应面优化菠萝蜜果皮果胶的酶法提取工艺[J]. 广东农业科学, 2015, 42(3):89-93.
 - [19] 冯媛媛.薛荔籽果胶理化性质及其功能特性的研究[D]. 重庆:西南大学,2010.
 - [20] CHAN S Y, CHOO W S. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4):3 752-3 758.
 - [21] RAJI Z, KHODAIYAN F, REZAEI K, et al. Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98:709-716.
 - [22] TAKAMINE K, ABE J I, SHIMONO K, et al. Physicochemical and gelling characterizations of pectin extracted from sweetpotato pulp[J]. Journal of Applied Glycoscience, 2008, 54(4):211-216.
 - [23] 王琨,华霄,杨瑞金,等.正交试验优化向日葵盘果胶的提取和基本分析[J]. 食品科学, 2013, 34(14):1-5.
 - [24] MUÑOZ-ALMAGRO N, RICO-RODRIGUEZ F, WILDE P J, et al. Structural and technological characterization of pectin extracted with sodium citrate and nitric acid from sunflower heads[J]. Electrophoresis, 2018, 39(15):1 984-1 992.
 - [25] 韩莎莎.柚皮黄酮和果胶连续提取及低酯果胶的制备[D]. 武汉:华中农业大学,2017.
 - [26] 李永春,赵美荣,朱月,等.低酯果胶制备方法的研究进展[J]. 赤峰学院学报(自然版), 2012, 28(10):104-107.
 - [27] 陈颖,华霄,徐沙楠,等.不同分子质量及结构特征果胶片段的制备及分离[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(11):219-224.
 - [28] 谢明勇,李精,聂少平.果胶研究与应用进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8):1-14.
 - [29] 雷激,马力,赵义梅,等.低温碱法脱酯制取低酯果胶的研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(1):45-48.
 - [30] FRAEYE I, COLLE I, VANDEVENNE E, et al. Influence of pectin structure on texture of pectin-calcium gels[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 11(2):401-409.
 - [31] 李梦,黄雪松,王超,等.柑橘果胶碱法脱酯动力学特征[J]. 食品科学, 2017, 38(7):136-141.
 - [32] 庄子梦.低酯果胶的可控制备及其流变学特性研究[D]. 武汉:华中农业大学,2017.
 - [33] NITTA Y, YOSHIMURA Y, GANEKO N, et al. Utilization of Ca^{2+} -induced setting of alginate or low methoxyl pectin for noodle production from *Japanica* rice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 97:362-369.

- [34] 雷激,马力,李中柱,等.酶法制备低甲氧基果胶的工艺研究[J]. 食品工业科技,2007,28(2):211-213;216.
- [35] 刘凤霞,潘思轶.一种低酯柑橘果胶的制备方法:中国, CN201610056918.7[P]. 2016-01-27.
- [36] 焦云鹏.黑曲霉果胶酯酶的研究[J]. 食品工业科技, 2004,25(8):126-127;137.
- [37] 李川.酶法制备柑橘皮渣低甲氧基果胶的工艺与特性研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [38] NIGHOJKAR A, SRIVASTAVA S, KUMAR A. Production of low methoxyl pectin using immobilized pectinesterase bioreactors[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering,1995,80(4):346-349.
- [39] 焦云鹏,王志民,蒋长兴.固定化果胶酯酶的研究[J]. 食品与发酵工业,2005,31(8):137-140.
- [40] 范洋.固定化酶法制备柑桔低甲氧基果胶及其性质、应用的研究[D]. 成都:西华大学,2010.
- [41] CELUS M, KYOMUGASHO C, SALVIA-TRUJILLO L, et al. Interactions between citrus pectin and Zn^{2+} or Ca^{2+} and associated in vitro Zn^{2+} bioaccessibility as affected by degree of methylesterification and blockiness[J]. Food Hydrocolloids,2018,79:319-330.
- [42] IMESON A. Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents[M]. John:Wiley&Sons,2017.
- [43] 雷激,马力,张印,等.果胶的酰胺化技术研究[J]. 食品科学,2006,27(9):45-48.
- [44] SINITSYA A, ČOPÍKOVÁ J, PRUTYANOV V, et al. Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines[J]. Carbohydrate Polymers,2000,42(4):359-368.
- [45] KURITA O M, MIYAKE Y, YAMAZAKI E, et al. Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water[J]. Carbohydrate Polymers,2012,87(2):1720-1727.
- [46] CHAUX-GUTIÉRREZ A M, PÉREZ-MONTERROZA E J, MAURO M A. Rheological and structural characterization of gels from albumin and low methoxyl amidated pectin mixtures[J]. Food Hydrocolloids,2019,92:60-68.
- [47] 俸思洁.氨基酸修饰果胶的制备及性质研究[D]. 南昌:南昌大学,2016.
- [48] 应珊珊.火龙果皮中果胶提取及改性研究[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [49] LI Deqiang, JIA Xin WEI Z, et al. Box - Behnken experimental design for investigation of microwave-assisted extracted sugar beet pulp pectin[J]. Carbohydrate Polymers,2012,88(1):342-346.
- [50] LIEW S QTEOH W H, TAN C K, et al. Subcritical water extraction of low methoxyl pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2018,116:128-135.
- [51] 陈景秋,陈士国,陈健乐,等.超声脱酯制备低甲氧基果胶[J]. 中国食品学报,2017,17(11):82-89.
- [52] 赵文婷,郭兴峰,高林,等.超高压辅助酶法制备低酯果胶[J]. 农业工程学报,2015,31(8):257-263.

Research progress on extraction and manufacture technique of low methoxyl pectin

LIU Xinxin, LIU Zhongdong*

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT Low methoxyl pectin (LMP) has been widely used in traditional food industry owing to its unique gel thickening properties and good flavor. Recently, its role in medicine and health care has been widely reported. However, due to the limitations on processing technology and equipment, there are only fragmented and small-scale producers in China. The growing demand for LMP in China needs to be supplied by industrially developed countries at a high price. Therefore, this paper mainly reviews the acid extraction, acid deesterification, alkaline deesterification, enzymatic deesterification, amidation technology and other emerging extraction and preparation methods of LMP over the past 20 years both at home and abroad. Meanwhile, the research and applications trends of LMP were reasonably forecasted, attempting to provide valuable information for China's LMP manufacture industry.

Key words low methoxyl pectin; extraction; deesterification; amidation; research progress