

胡椒固态发酵脱皮过程中果胶的降解

Studies on degradation of pectin during pepper peeling by solid-state fermentation

王梦杰¹ 刘四新^{1,2} 陈海明¹ 胡淇淞¹ 李从发¹

WANG Meng-jie¹ LIU Si-xin^{1,2} CHEN Hai-ming¹ HU Qi-song¹ LI Cong-fa¹

(1. 海南大学食品学院, 海南海口 570228; 2. 海南大学材料与化工学院, 海南海口 570228)

(1. College of Food Science and Technology, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China)

摘要:采用红外光谱、离子色谱和高效液相色谱法分析固态发酵过程中胡椒果皮果胶组分结构、含量及其变化。结果显示:胡椒果皮中水溶性果胶、酸溶性果胶为高酯化度果胶,螯合性果胶为低酯化度果胶;水溶性果胶在发酵前 36 h 含量上升,而后下降,酸溶性果胶和螯合性果胶在预处理催熟时含量上升,在发酵过程中含量下降。固态发酵 24~48 h 为果胶主链半乳糖醛酸快速降解期,12~24 h 为支链阿拉伯糖快速降解期,12~36 h 为半乳糖快速降解期。发酵 48~60 h,果胶半乳糖、阿拉伯糖等侧链几乎完全降解。这提示发酵过程中,富含半乳糖醛酸的果胶主链断裂及支链中性糖的降解是胡椒果皮降解的主要原因。

关键词:胡椒;脱皮;固态发酵;果胶;降解

Abstract: Infrared spectroscopy, ion chromatography and HPLC were used to analyze the changes of pectin components and their contents during pepper peeling by solid-state fermentation. The results showed that the water-soluble pectin and acid-soluble pectin were high degree of esterification pectin, while the chelating pectin was low degree of esterification pectin. The content of water-soluble pectin increased in the first 36 h and then decreased during fermentation, while the content of acid-soluble pectin and chelating pectin increased after ripening with ethephon and then decreased during the whole fermentation process. Galacturonic acid in the pectin backbone was degraded rapidly in 24~48 h. Arabinose in the branch chain was degraded rapidly in 12~24 h, while galactose in the branch chain was degraded rapidly in 12~24 h. Galactose and arabinose were almost completely degraded in 48~60 h. This suggests that the pepper peeling is mainly.

Keywords: pepper; peeling; solid-state fermentation; pectin; degradation

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31160339);海口市热带农产品深加工重点实验室项目(编号:2013-45)

作者简介:王梦杰,女,海南大学在读硕士研究生。

通讯作者:李从发(1967—),男,海南大学教授,博士生导师。

E-mail: congfa@vip.163.com

收稿日期:2016-03-04

胡椒(*Piper nigrum* L.)为胡椒科胡椒属攀援状藤本,在中国海南、云南等地有广泛种植^[1]。胡椒是重要的热带香料植物,不仅被用作烹饪调味料,在食品加工贮藏和医学方面也有广泛应用^[2-4]。中国胡椒产品中 90% 以上为白胡椒及其制品。白胡椒加工方法主要有浸渍法、机械法、酶法和发酵法。浸渍法需在水中浸泡 7~14 d,产品异味重;机械法脱皮存在碎粒多、耗能高等问题;酶法脱皮快速,但成本高^[5]。生物脱皮是近年发展起来的胡椒脱皮新方法。Vijayan 等^[6]用 *Bacillus licheniformis* MTCC 5408 液态发酵 5 d 后,鲜胡椒脱皮率达 98%~100%,得到的白胡椒无异味。固态发酵是中国传统食品发酵中普遍采用的方法,操作简便,适合在农村、农场推广应用。本课题组熊海波^[7]用黑曲霉 D-04 对经过热烫的鲜胡椒进行固态发酵,60 h 时脱皮率为 100%,所得白胡椒无异味,胡椒碱、挥发油和不挥发性乙醚萃取物含量较高,但是色泽偏暗。李影等^[8]用黑曲霉 CICC40273 对在 50 °C 热水中浸泡 20 min, 15 mL/L 乙烯利浸泡 3 h 的鲜胡椒进行固态发酵,60 h 脱皮率达到 100%,白胡椒产品色泽良好。

目前对胡椒脱皮的研究主要集中在其脱皮效果上,有关胡椒脱皮的机制尚未见报道。本研究拟采用红外光谱、离子色谱和高效液相色谱法分析固态发酵过程中胡椒果皮果胶组分结构、含量及其变化,旨在探索胡椒固态发酵过程中果皮的降解规律、阐明胡椒生物脱皮的理化机制提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料

胡椒:大叶种,七八成熟,产自海南省海口市大坡镇;

黑曲霉(*Aspergillus niger*): CICC40273, 中国工业微生物菌种保藏管理中心(CICC);

半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖、半乳糖醛酸、甘露糖、木糖、木聚糖:色谱纯,美国 Sigma 公司;

吡啶:色谱纯,中国 Aladdin 公司;

间羟基联苯、柠檬酸、CDTA、柠檬酸钠、磷酸钠、苯酚：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；

乙烯利：40%乙烯利水剂，上海彭浦化工厂。

1.2 仪器设备

高效液相色谱仪：1260 型，美国安捷伦科技有限公司；

高速冷冻离心机：Hettich32R 型，德国 Zentrifugen 公司；

离子色谱仪：DX-500 型，美国 Dionex 公司；

水浴恒温锅：DK-98-1 型，天津市泰斯特仪器有限公司；

冷冻干燥机：Sxientz-18N 型，宁波新芝生物科技股份有限公司；

傅立叶红外分析仪：Nicolet 510 型，美国 Thermo Electron 公司；

超低温冷冻冰箱：991 型，美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 方法

1.3.1 培养基的制备

(1) 菌种保存与培养用培养基(PDA 培养基)：取 200 g 去皮马铃薯，切块，加入 1 000 mL 水，煮沸 20 min 后用 16 层纱布过滤，取滤液加 20 g 葡萄糖定容至 1 000 mL 并加入 20 g 琼脂，加热溶化分装，121 ℃ 灭菌 30 min。

(2) 麸皮培养基：麸皮和自来水按 1：1 的比例充分混匀后放置浸润 1 h，取 20 g 装入 250 mL 锥形瓶中，加塞、包扎，121 ℃ 湿热灭菌 30 min，备用。

(3) 孢子悬液的制备：在无菌操作条件下，用灭菌的含 0.05% 吐温-80 的生理盐水溶液把黑曲霉斜面上的孢子洗下，在含有玻璃珠的锥形瓶中振荡 5 min，使黑曲霉菌体分布均匀，最终将孢子溶液的终浓度稀释为 1×10⁷ 个/mL 左右。

(4) 麸皮曲的制备：在无菌操作条件下，将 2.0 mL 孢子悬浮液接种至备用的麸皮培养基中，充分摇匀，在 30 ℃ 条件下恒温培养 3 d，在 24 h 时摇瓶，在 36 h 时扣瓶。

1.3.2 胡椒预处理与固态发酵脱皮 胡椒鲜果脱粒后，在 50 ℃，pH 3 的柠檬酸溶液中保温 20 min，然后用 15 mL/L 的乙烯利溶液浸泡 3 h，沥干后，称取 50 g 预处理后的鲜果装入细口玻璃瓶，按 5% 的接种量接入麸皮曲，用封口膜包扎、混匀，置于 30 ℃ 恒温箱中发酵，至 60 h 脱皮完成。

1.3.3 胡椒果皮中果胶物质的提取

(1) 样品处理：胡椒固态发酵过程中，每间隔 12 h 取样一次，经-80 ℃ 超低温预冷冻后，置于冷冻干燥机中干燥 48 h。干燥完成后，去除胡椒籽粒得胡椒果皮，然后将果皮粉碎过筛，粒径约为 1.0 mm，干燥保存。

(2) 水溶性果胶、酸溶性果胶、螯合性果胶的提取：参照文献[9]。

1.3.4 傅立叶变换红外光谱分析(FT-IR) 称取大约 2 mg 样品，在红外光干燥器中与干燥的 KBr 粉末一起研磨均匀后，装入压片模具在真空条件下压成片，将压片装入样品架进行红外扫描。分辨率设定为 8 cm⁻¹，扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.3.5 果胶含量测定 采用间羟基联苯法^[10]。

1.3.6 半乳糖醛酸和中性糖测定 采用离子色谱法^[11]。

色谱条件：Dionex DX-500 Bio-LC 系统，CarboPac PA1 离子色谱柱配一个 CarboPac 保护柱，柱温 30 ℃，流速 1 mL/min。中性糖测定中流动相为 100 mmol/L NaOH，冲洗 5 min。半乳糖醛酸含量的测定中流动相 170 mmol/L CH₃COONa·3H₂O 和 100 mmol/L NaOH，冲洗 13 min。每个样品检测完后，用 100 mmol/L NaOH 冲洗 10 min。进样量为 25 μL。

1.3.7 酯化度测定 采用高效液相色谱法^[12]。

(1) 样品处理：果胶样品置于 0.2 mol/L NaOH 异丙醇(50%)溶液中，在 4 ℃ 条件下皂化 2 h，滤液为被测样。

色谱条件：安捷伦 1260 系统，Aminex HPX 87H 伯乐色谱柱，柱温 60 ℃，检测器温度 40 ℃，流动相 1 mmol/L 硫酸稀溶液，流速 1 mL/min，冲洗时间 20 min，进样量为 25 μL。

(2) 果胶的甲酯化度(degree of methylation, DM)和乙酰化度(degree of acetylation, DA)：分别按式(1)、(2)计算：

$$DM = \frac{m_1}{m} \times 100\%,$$

$$DA = \frac{m_2}{m} \times 100\%,$$

式中：

DM——甲酯化度，%；

m₁——甲醇的含量，mol；

m——半乳糖醛酸的含量，mol；

DA——乙酰化度，%；

m₂——乙酸的含量，mol。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

果胶标准品、螯合性果胶、酸溶性果胶和水溶性果胶的红外光谱图见图 1。

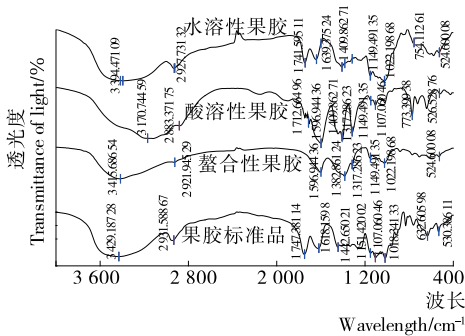


图 1 红外谱图

Figure 1 FT-IR spectra of pectin samples

波数范围在 950~1 200 cm⁻¹ 内的吸收峰又叫做碳水化合物的“指纹区”，因为它能鉴别大量的化学基团^[13]。在波数为 1 151, 1 106, 1 043, 1 018, 954 cm⁻¹ 处的吸收峰代表糖苷键和吡喃环上 C—O 和 C—C 键的伸缩振动区域^[14]。波数范围为 1 200~1 800 cm⁻¹ 处的吸收峰代表羧基的伸缩振动区域，O—H 和 C—H 的伸缩振动区域为 3 100~3 600 cm⁻¹^[13-15]。与果胶标准样品比，水溶性果胶和酸溶性果胶的谱图无明显区别，进一步验证了从胡椒皮中提取出的样品为果胶。波数 3 429 cm⁻¹ 处的峰宽是由于羟基的拉

伸,而在波数 2 931 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于—CH₂ 基团中 C—H 的伸展,属于半乳糖醛酸的甲氧基(O—CH₃) 的伸缩振动^[16-17]。4 种果胶样品在波数 1 730~1 760 cm⁻¹ 和 1 600~1 630 cm⁻¹ 处有强烈的吸收峰,这是由酯羰基化合物和离子型羧基组中 C=O 伸缩振动引起的,这两个独特的峰也常用于评价果胶的酯化度,酯羰基吸收强度的增大说明酯化度增大和离子性羧基降低^[18]。在波数 1 640~1 540 cm⁻¹ 处的吸收峰,说明此处有酰胺类化合物,表明果胶样品中含有蛋白质^[19]。几种果胶样品在 1 151.64,1 025.04 cm⁻¹ 处都有吸收峰,此为吡喃型糖的特征吸收峰,是其糖苷键 C—O—C 的非对称振动峰,所有的样品在 1 200~1 000 cm⁻¹ 均有特征吸收峰,是 GalA 羧基形成的—COOR(C—O) 和—COO 的伸缩振动^[20]。和标准样品相比,水溶性果胶在 1 730~1 760 cm⁻¹ 和 1 600~1 630 cm⁻¹ 有强烈的吸收峰,因此为高酯化度果胶,酸溶性果胶、螯合性果胶无吸收峰,为低酯化度果胶。

2.2 胡椒固态发酵脱皮过程中果胶含量的变化

胡椒固态发酵过程中果胶含量变化情况见图 2。

果胶类多糖主要以原果胶的形式存在于未成熟的果实中,与纤维素等物质结合,将细胞与细胞壁紧密地结合在一起,不溶于水。经乙烯利催熟后,在原果胶酶的酶解作用下,部分原果胶分解为水溶性果胶,因此,与新鲜胡椒相比,经乙烯利处理后的胡椒样品中水溶性果胶的含量明显上升(图 2)。

接入麸皮曲后 36 h 内,果胶含量随着发酵时间的延长逐渐下降,水溶性果胶含量从 35.70 mg/g 下降到 22.12 mg/g,酸溶性果胶含量由 46.11 mg/g 下降到 4.27 mg/g,螯合性果胶由 27.38 mg/g 下降到 13.06 mg/g。果胶含量的降低导致

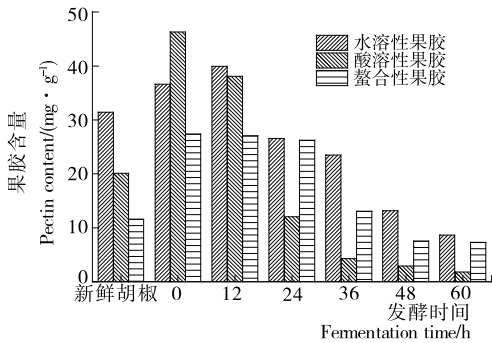


图 2 胡椒固态发酵过程中果胶含量变化

Figure 2 Changes of pectin content during pepper peeling by solid state fermentation

与纤维素、半纤维素等细胞壁成分之间的交联度下降,细胞之间的结合变得松散,因而,果皮变为松软状,更容易被分解。

发酵 48~60 h 时,水溶性果胶有少量变化,酸溶性果胶和螯合性果胶含量基本没有变化,说明果胶在 48 h 后基本上不发生降解。

2.3 胡椒固态发酵脱皮过程中单糖组分的变化

果胶发现于植物细胞壁以及细胞壁之间的中间层,结构较为复杂,其主链是以 α-D-半乳糖醛酸为单位,以 1→4 糖苷键链接,侧链一般是由各种中性寡糖组成^[21-23]。胡椒皮中水溶性果胶、酸溶性果胶和螯合性果胶的主要成分包括半乳糖醛酸、鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、葡萄糖和半乳糖。发酵过程中,单糖成分的变化见表 1。

表 1 胡椒皮果胶成分的变化[†]

Table 1 Changes of pectin components during pepper peeling by solid state fermentation

取样时间	果胶	GalA/%	鼠李糖/%	阿拉伯糖/%	木糖/%	葡萄糖/%	半乳糖/%
胡椒鲜果	WPPP	62.22	1.05	2.58	0.75	12.27	4.91
	APPP	71.41	0.19	0.38	0.08	0.63	0.45
	CPPP	68.32	0.21	0.25	0.11	0.54	1.76
预处理	WPPP	65.35	0.26	0.93	0.11	28.44	0.96
	APPP	76.65	0.39	1.85	0.22	2.92	2.29
	CPPP	72.12	0.96	1.64	0.15	2.11	2.32
12 h	WPPP	62.33	0.25	0.37	1.78	13.33	0.26
	APPP	72.18	0.51	2.74	3.06	6.84	4.58
	CPPP	68.48	1.01	1.59	1.06	14.54	3.21
24 h	WPPP	58.97	0.53	0.28	0.34	6.46	0.46
	APPP	66.54	0.58	0.75	0.07	8.37	5.79
	CPPP	64.14	1.22	0.56	0.72	15.31	1.92
36 h	WPPP	50.19	0.20	1.15	0.57	15.99	2.08
	APPP	51.23	0.64	0.85	1.07	9.22	1.88
	CPPP	61.34	1.91	0.62	0.87	10.32	0.98
48 h	WPPP	48.87	0.11	0.35	0.25	47.97	1.13
	APPP	48.77	0.90	0.29	1.08	10.39	0.91
	CPPP	58.73	2.61	0.12	0.32	23.69	0.68
60 h	WPPP	47.25	0.28	0.86	0.22	23.60	2.24
	APPP	46.84	0.93	0.97	0.97	39.97	0.72
	CPPP	52.89	2.51	0.08	0.53	22.12	0.36

[†] WPPP. 水溶性果胶(water-soluble pepper peel pectin);APPP. 酸溶性果胶(acid-soluble pepper peel pectin);CPPP. 螯合性果胶(CDTA-soluble pepper peel pectin);GalA. 半乳糖醛酸(galacturonic acid)。

植物组织细胞壁中多数的阿拉伯糖和半乳糖都是以 1,5- α -L-阿拉伯糖和 1,4- β -D-半乳聚糖形成以 RG-I 为主链的阿拉伯半乳聚糖支链,并以少量的结构糖蛋白,及木葡聚糖、RG-Ⅱ 的支链等形式存在。果胶的解离会使半乳糖和鼠李糖含量的比值、阿拉伯糖与鼠李糖含量的比值下降,这是衡量果胶支链变化的主要指标^[24]。

APPP 是经酸提取的共价结合果胶,在固态发酵过程中(0~60 h),主链半乳糖醛酸与鼠李糖含量的比值分别为 196.54,141.53,114.72,80.05,53.18,50.37,发酵 24~48 h 时果胶主链降解速度最大。支链半乳糖与鼠李糖含量的比值分别为 5.87,8.98,9.98,2.94,1.01,0.77,发酵 24~36 h 时变化最明显。支链阿拉伯糖的降解主要体现在酸溶性果胶组分中,阿拉伯糖含量在几种果胶中成分也较高,阿拉伯糖和鼠李糖含量比值分别为 4.74,5.37,1.29,1.33,0.32,1.04,说明发酵 12~24,36~48 h 时阿拉伯糖降解速率较快。

CPPP 是经 CDTA(环乙二胺四乙酸)提取的螯合性果胶,主要是离子结合型果胶,以 Ca²⁺ 链接的半乳糖醛酸聚糖,并间隔插入单个鼠李糖残基。果胶主链半乳糖醛酸的降解,会导致半乳糖醛酸与鼠李糖含量比值的下降^[25]。半乳糖醛酸与鼠李糖含量比值在发酵过程中分别为 75.13,67.80,52.57,32.11,22.50,21.07,说明固态发酵 24~48 h 是果胶主链半乳糖醛酸的快速下降阶段。支链阿拉伯糖、半乳糖的解离,会导致阿拉伯糖和鼠李糖含量比值和半乳糖与鼠李糖含量比值的下降。螯合性果胶中,阿拉伯糖与鼠李糖含量比值在固态发酵过程中分别为 1.71,1.57,0.46,0.32,0.05,0.03,说明发酵 12~24 h 为阿拉伯糖快速降解阶段;半乳糖与鼠李糖含量比值在固态发酵过程中分别为 2.41,3.17,1.57,0.51,0.26,0.14,说明发酵 12~36 h 为半乳糖快速降解阶段。

在果胶组分中,存在较高含量的代表半纤维素特征的木糖,说明一定量的木糖镶嵌在果胶形成的网络结构中。

2.4 胡椒皮果胶酯化度的变化

胡椒固态发酵过程中,胡椒皮果胶酯化度的变化情况见表 2。

胡椒皮果胶的酯化度包括甲酯化度和乙酰化度两部分。甲酯化度和乙酰化度均是反应主链上的性质,它们所代表的甲酯基和乙酰基均容易受到外界环境的影响,尤其对 pH 敏感,在强酸性和碱性条件下均容易发生水解。由表 2 可知,胡椒鲜果果皮中 WPPP、APPP 和 CPPP 的 DM 值差异较大,APPP 的 DM 值(53%)和 CPPP 的 DM 值(56%)远小于 WPPP(65%),因此,WPPP 为高酯化果胶,APPP 和 CPPP 是低酯化果胶,和红外谱图得到的结果一致。DA 值的变化趋势与 DM 不同,WPPP、APPP 和 CPPP 的 DA 值分别为 11%,8%,9%。预处理对 WPPP、APPP 和 CPPP 的酯化度无明显影响,这说明胡椒皮果胶在预处理条件下其主链上的甲酯基和乙酰基较稳定。但是,随着固态发酵时间的延长,果胶酯酶的酶活力越来越高,因果胶酯酶对果胶本身有去甲酯化作用^[26],使主链受到明显的破坏(见 GalA 数据分析),因此,甲酯基和乙酰基的量会伴随着发酵时间的延长而降低。

表 2 胡椒皮果胶酯化度的变化
Table 2 Changes of esterification degree of pectin during pepper peeling by solid state fermentation

取样时间	果胶	DM/%	DA/%
胡椒鲜果	WPPP	65	11
	APPP	53	8
	CPPP	56	9
预处理	WPPP	63	10
	APPP	52	10
	CPPP	54	9
12 h	WPPP	62	10
	APPP	52	10
	CPPP	53	9
24 h	WPPP	62	9
	APPP	50	10
	CPPP	54	10
36 h	WPPP	50	10
	APPP	43	10
	CPPP	43	9
48 h	WPPP	44	10
	APPP	35	9
	CPPP	36	10
60 h	WPPP	40	9
	APPP	32	10
	CPPP	32	10

综上,DM 和 DA 值在发酵前期基本处于稳定状态,36 h 后酯化度随发酵时间的延长逐渐下降。

3 结论

本试验采用红外光谱、离子色谱和高效液相色谱等方法分析固态发酵过程中胡椒果皮果胶组分结构及含量的变化。结果显示:胡椒果皮中水溶性果胶、酸溶性果胶为高酯化度果胶,螯合性果胶为低酯化度果胶;水溶性果胶在发酵前 36 h 含量上升,而后下降,酸溶性果胶和螯合性果胶在预处理催熟时含量上升,在发酵过程中含量呈下降趋势。果胶多糖主链中半乳糖醛酸与鼠李糖含量的比值在 24~48 h 时下降最为迅速,说明在发酵过程中,富含半乳糖醛酸的果胶主链发生断裂。果胶支链降解主要体现在半乳糖与鼠李糖含量、阿拉伯糖与鼠李糖含量的比值。半乳糖和阿拉伯糖分别在 12~36 h 和 12~24 h 时降解最为迅速,支链部分中性糖的降解和胡椒脱皮关系密切。因此,胡椒果皮的降解主要归因于果胶多糖主链的断裂及支链中性糖的降解。

参考文献

[1] Ahmad N, Fazal H, Abbasi B H, et al. Biological role of *Piper nigrum* L. (Black pepper): A review[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(3): S1 945-S1 953.
[2] 张水平, 谷风林, 吴桂苹, 等. 胡椒果与胡椒叶抗氧化能力的比较[J]. 食品工业科技, 2013, 34(20): 130-134.

[3] Bagheri H, Manap M Y B A, Solati Z. Antioxidant activity of *Piper nigrum* L. essential oil extracted by supercritical CO₂ extraction and hydro-distillation[J]. *Talanta*, 2014, 121: 220-228.

[4] 阿荣. 胡椒碱衍生物合成及其调脂作用研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2015: 17-21.

[5] 唐坚, 刘四新, 侯源源, 等. 胡椒脱皮方法研究进展[J]. *热带农业科学*, 2009, 29(7): 66-68.

[6] Vijayan V, Kumar A, John Z. Purification and characterization of polygalacturonase from *Bacillus licheniformis* MTCC 5408-An industrially important bacterium for white pepper production[J]. *International Journal of Applied Biotechnology and Biochemistry*, 2013, 3(1): 25-36.

[7] 熊海波. 胡椒的固态发酵脱皮研究[D]. 海口: 海南大学, 2011: 54.

[8] 李影, 李从发, 刘四新, 等. 乙烯利对胡椒固态发酵脱皮的影响[J]. *食品与机械*, 2014, 30(6): 187-190.

[9] Zhou Hong-wei, Sonogo L, Khalchitski A, et al. Cell wall enzymes and cell wall changes in 'Flavortop' nectarines: mRNA abundance, enzyme activity, and changes in pectic and neutral polymers during ripening and in woolly fruit[J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science American Society for Horticultural Science*, 2000, 125(5): 630-637.

[10] 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: 14-15.

[11] Garna 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): 4 652-4 659.

[12] Levisne S, Thomas M, Ralet M C, et al. Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C₁₈ column and internal standards[J]. *Food Hydrocolloids*, 2002, 16(6): 547-550.

[13] Černá M, Barros A S, Nunes A, et al. Use of FT-IR spectroscopy as a tool for the analysis of polysaccharide food additives[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(4): 383-389.

[14] Monfregola L, Leone M, Vittoria V, et al. Chemical modification of pectin: environmental friendly process for new potential material development[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(4): 800-804.

[15] Mano J F, Koniarova D, Reis R L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2003, 14(2): 127-135.

[16] Yapo B M. Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(4): 1 572-1 578.

[17] Kumar A, Chauhan G S. Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 454-459.

[18] Pappas C S, Sakkas L, Moschopoulou E, et al. Direct determination of lactulose in heat - treated milk using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and partial least squares regression[J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2015, 68(3): 448-453.

[19] Wu Wen-lin, Zhu Yuan-ting, Zhang Li, et al. Extraction, preliminary structural characterization, and antioxidant activities of polysaccharides from *Salvia miltiorrhiza* Bunge[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1 348-1 353.

[20] Chen Xiao-ming, Jin Jing, Tang Jia, et al. Extraction, purification, characterization and hypoglycemic activity of a polysaccharide isolated from the root of *Ophiopogon japonicus*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 749-754.

[21] 李英华, 朱威. 不同酯化度和分子量的果胶解酒效果的比较研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(11): 1 868-1 871.

[22] Bethke G, Grundman R E, Sreekanta S, et al. Arabidopsispectin methylsterases contribute to immunity against *Pseudomonas syringae*[J]. *Plant Physiology*, 2014, 164(2): 1 093-1 107.

[23] de Vries J. Properties of weak LMA-pectin-and alginate-gels[J]. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 17: The Changing Face of Food Manufacture: The Role of Hydrocolloids*, 2014, 17: 190.

[24] 徐晓波. 李果实成熟过程中细胞壁多糖的降解和相关酶的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2008: 32-34.

[25] 金昌海, 索标, 阙娟, 等. 桃果实成熟软化过程中细胞壁多糖降解特性的研究[J]. *扬州大学学报: 农业与生命科学版*, 2006, 27(3): 70-75.

[26] 周林燕, 廖小军, 曹霞敏, 等. 高压二氧化碳对桃果胶甲基酯酶活性的钝化效果与动力学研究[J]. *高压物理学报*, 2014, 28(6): 753-761.

(上接第 13 页)

[24] 冯世德, 孙太凡. 玉米粉对小麦面团和馒头质构特性的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(1): 101-104.

[25] Joiner R R, Vidal F D, Marks H C, et al. A new powdered agent for flour maturing[J]. *Cereal Chemistry*, 1963, 40: 539-553.

[26] 谢宏, 原蓼蓼, 李丹丹, 等. 含二硫键的稻米蛋白质对米饭蒸煮食味品质的影响[J]. *食品科技*, 2012, 37(9): 139-142.

[27] Bert L, Thewissen B G, Kristof B, et al. Impact of redox agents on the extractability of gluten proteins during bread making[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2007, 55(13): 5 320-5 325.

[28] Steertegem B V, Pareyt B, Brijs K, et al. Impact of mixing time and sodium stearoyl lactylate on gluten polymerization during baking of wheat flour dough[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 4 179-4 185.

[29] Moore M M, Heinbockel M, Dockery P, et al. Networkformation in gluten-free bread with application of transglutaminase[J]. *Cereal Chemistry*, 2006, 83(1): 28-36.

[30] Singh H, Macritchie F. Changes in proteins induced by heating gluten dispersions at high temperature[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 39(2): 297-301.

[31] Lagrain B, Thewissen B G, Brijs K, et al. Mechanism of gliadin-glutenin cross-linking during hydrothermal treatment[J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(2): 753-760.