



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107353359 A

(43)申请公布日 2017. 11. 17

(21)申请号 201710646308.7

(22)申请日 2017.08.01

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72)发明人 华霄 丁萍 杨蕙 杨瑞金  
刘雅娴 何禾

(74)专利代理机构 北京科家知识产权代理事务所(普通合伙) 11427

代理人 陈娟

(51)Int.Cl.

C08B 37/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种果胶的酯化方法

(57)摘要

本发明属于果胶技术领域,具体涉及一种果胶的酯化方法,其步骤包括:首先将果胶溶解在水中,并通过真空冷冻干燥获得果胶固体;然后将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:1~50的比例分散于醇溶液中,加入无机酸进行酯化反应,过滤得到酯化的果胶;过滤所得醇溶液可反复用于果胶酯化反应。本发明的优点在于操作简便,醇溶液可重复回收利用,不产生污染。本发明方法可制备酯化度在20~95%之间的果胶酯化产物,其半乳糖醛酸单元上连接的酯化基团相应于所用醇种类。

1. 一种果胶的酯化方法,其特征在于包括以下步骤:
  - (1) 将果胶原料溶解在水中,然后真空冷冻干燥得到果胶固体;
  - (2) 将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:1~50的比例分散于醇溶液中,加入无机酸进行酯化反应,以醇溶液的体积为基准计算,所述无机酸的浓度为0.01~0.5 mol/L;酯化反应结束后过滤得到酯化的果胶;
  - (3) 离心或过滤分离醇溶液,所得醇溶液可反复用于果胶酯化反应。
2. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述无机酸为盐酸、硫酸或磷酸。
3. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述酯化反应的反应条件为20~100℃下搅拌反应0.5~12 h。
4. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述果胶原料为天然果胶或天然果胶脱酯后的产物。
5. 根据权利要求4所述的酯化方法,其特征在于:所述天然果胶为酯化度为60~70%的橘皮、酯化度为60~70%的苹果皮、酯化度20~50%的向日葵盘或酯化度60~70%的甜菜渣。
6. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述醇溶液为常温下为液态的醇。
7. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述常温下为液态的醇为甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或几种。
8. 根据权利要求1所述的酯化方法,其特征在于:所述酯化后的果胶的酯化度为20~95%。

## 一种果胶的酯化方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于食品胶体技术领域,具体涉及一种果胶的酯化方法及酯化产物,特别涉及通过酯化反应实现果胶的结构修饰和理化性质改造。

### 背景技术

[0002] 果胶是一种天然安全的多糖,在食品加工中起到增稠、凝胶及稳定化作用。天然果胶的结构一般包括三个组成部分:(1)由半乳糖醛酸通过 $\beta$  (1,4)糖苷键连接而成的均聚半乳糖醛酸区(HG区);(2)由鼠李糖和半乳糖醛酸交替组成的鼠李半乳糖醛酸I区(RG-I区),且在鼠李糖上连接有数个至数十个半乳糖聚合而成的支链,或连接有数个至数十个鼠李糖聚合而成的支链;(3)由半乳糖、鼠李糖、木糖、甘露糖等多种单糖通过不同糖苷键连接构成的鼠李半乳糖醛酸II区(RG-II区)。特别地,HG区的半乳糖醛酸有3种形态,分别是解离态( $-COO^-$ )、非解离态( $-COOH$ )和酯化态( $-COOCH_3$ )。酯化度(DM)是指酯化态的半乳糖醛酸数量占所有半乳糖醛酸数量的百分比。一般商业果胶可按酯化度大小分为高甲氧基果胶( $DM > 50\%$ )和低甲氧基果胶( $DM < 50\%$ ),而且酯化度大小和甲氧基( $-COOCH_3$ )的分布均能对果胶增稠、凝胶和稳定化性质产生明显影响。

[0003] 天然果胶的酯化度一般为20~60%。高甲氧基果胶凝胶主要依靠甲氧基之间的疏水相互作用,因此一般需要加酸调节pH至3~4,将游离态羧基转变为结合态,以减少羧基之间的静电排斥力带来的不利影响;同时又由于当酯化度(DM)在50~70%时,甲氧基之间的疏水相互作用强度不足以形成较强的凝胶,因此一般需要加入糖、蛋白质等具有较强水合能力的分子以强化凝胶。但当酯化度(DM)达到80~100%时,甲氧基之间的疏水相互作用明显增强,同时由于游离态羧基数量相应减少,因此凝胶对pH和其他溶质分子的依赖性明显降低。这种高酯化度果胶的应用范围比普通高酯果胶更广泛。

[0004] 到目前为止,果胶酯化都是用甲醇作为醇试剂。类似的,乙醇、丙醇、异丙醇等醇类物质同样可以发生酯化反应,而且乙醇等醇类的碳链更长,能产生更大的空间位阻效应,因此不仅能提供更强的烷基疏水相互作用,而且在凝胶过程中能通过空间效应使果胶链之间间距更大,凝胶质构更均匀。

[0005] 果胶的甲酯化反应一般采用 $CH_3I$ 作为甲基供体,在水相中可实现转甲基反应,但 $CH_3I$ 是一种挥发性有毒物质,不适合作为食品、医药等直接食用产品的生产原材料。另一种方法是直接在醇溶液中在酸催化下与醇反应,但现有方法一般在常温下反应数天,或在加热条件下反应数十个小时,且酯化度一般不超过80%。这是由于果胶不溶于醇,粉末态下酯化反应只能发生在固体表面,不易渗入粉末固体内部发生反应。而采用真空冷冻干燥后,果胶分子处于充分伸展状态且分子间留下足够的空隙可供醇分子进入,因此酯化反应可充分进行且反应时间明显缩短。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种简便易行的果胶酯化反应的方法,通过在醇溶液中直接

反应,可以实现果胶游离羧基与不同碳原子数的醇类发生酯化反应,并实现酯化度在0~95%范围内可控调节。

[0007] 本发明的原理为:首先将果胶溶解在水中,使果胶分子充分伸展,然后采用真空冷冻干燥实现除去水分子,此时将冻干的果胶加入到醇溶液中,醇分子很容易进入果胶分子间隙中与游离羧基充分接触;在酸催化作用下,果胶分子可充分进行酯化反应;通过控制温度、酸催化剂用量、时间和固液比等参数,可控制酯化度。另外,用不同醇溶剂可实现各种碳链的酯化。

[0008] 为实现上述目的,本发明通过以下技术实现:

(1)将果胶原料溶解在水中,然后真空冷冻干燥得到果胶固体;

(2)将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:1~50的比例分散于醇溶液中,加入无机酸进行酯化反应,以醇溶液的体积为基准计算,所述无机酸的浓度为0.01~0.5 mol/L;酯化反应结束后过滤得到酯化的果胶;

(3)离心或过滤分离醇溶液,所得醇溶液可反复用于果胶酯化反应;

优选的,所述无机酸为盐酸、硫酸或磷酸;

优选的,本发明所述酯化反应的反应条件为20~100℃下搅拌反应0.5~12 h;

优选的,本发明所述果胶原料为天然果胶或脱酯后的天然果胶;所述天然果胶为酯化度为60~70%的橘皮、酯化度为60~70%的苹果皮、酯化度20~50%的向日葵盘或酯化度60~70%的甜菜渣;

优选的,本发明所述醇溶液为常温下为液态的醇,所述常温下为液态的醇为甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇中的一种或几种;

优选的,本发明所述酯化的果胶的酯化度为20~95%;本技术方法所制备的果胶酯化产物其半乳糖醛酸上连接的酯化基团相应于所用醇种类。

[0009] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

1)可实现果胶与不同醇之间的酯化反应,酯化度最高可达95%,从而制备各种果胶酯化衍生产物;

2)本发明采用冻干的果胶,醇分子很容易进入果胶分子间隙中与游离羧基充分接触通过真空冷冻干燥可提高酯化反应效率,缩短酯化反应时间;

3)果胶不溶于甲醇,反应后经过滤或离心即可回收甲醇,回收甲醇能继续用于果胶的酯化反应。

## 具体实施方式

[0010] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面结合具体实施方式,对本发明进一步详细说明。应该理解,这些描述只是示例性的,而并非要限制本发明的范围。

[0011] 本发明实施例中酯化度的检测方法为:用酸化乙醇(1000mL乙醇中加入10 mL浓盐酸)溶液洗涤果胶样品,将果胶中的-COONa完全转化为-COOH形式,然后用乙醇完全洗去Cl<sup>-</sup>离子;然后取2 mg果胶样品溶解在100 mL水中,用0.05 Mol/L的NaOH滴定,消耗体积为V<sub>1</sub>;之后加入0.5 Mol/L的NaOH进行皂化15min,再加入等摩尔量的HCl中和剩余NaOH;再次用0.05 MNaOH滴定,消耗体积为V<sub>2</sub>;则果胶酯化度为V<sub>2</sub>/(V<sub>1</sub>+ V<sub>2</sub>)。

[0012] 实施例1

将酯化度60%的柑橘皮果胶溶解在水中,然后真空冷冻干燥得到果胶固体;将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:20的比例分散于甲醇溶液中,加入相对甲醇体积为0.2 mol/L的HCl,在60℃下搅拌反应8 h,过滤得到酯化度93%的果胶;过滤所得甲醇溶液,可继续用于下一次酯化反应。

[0013] 实施例2

将酯化度65%的苹果皮果胶溶解在水中,然后真空冷冻干燥得到果胶固体;将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:25的比例分散于甲醇溶液中,加入相对甲醇体积为0.3 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,在35℃下搅拌反应12h,过滤得到酯化度77%的果胶;过滤所得甲醇溶液,可继续用于下一次酯化反应。

[0014] 实施例3

将酯化度30%的向日葵盘果胶溶解在水中,然后真空冷冻干燥得到果胶固体;将真空冷冻干燥得到的果胶固体按固液比1:30的比例分散于乙醇溶液中,加入相对乙醇体积为0.3 mol/L的HCl,在70℃下搅拌反应10 h,过滤得到酯化度43%的果胶;过滤所得乙醇溶液,可继续用于下一次酯化反应。

[0015] 对比例1

直接将不经过冷冻干燥处理的、酯化度60%的橘皮果胶按固液比1:20的比例分散于甲醇溶液中,加入相对甲醇体积为0.2 mol/L的HCl,在60℃下搅拌反应8 h,过滤得到果胶的酯化度为74%。

[0016] 以上实施例表明本发明采取冻干后的果胶进行酯化可大大缩短反应时间,另外可通过控制温度、酸催化剂用量、时间和固液比等参数,控制酯化度;通过不同醇溶剂可实现各种碳链的酯化。

[0017] 尽管已经详细描述了本发明的实施方式,但是应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明的实施方式做出各种改变、替换和变更。