

酰胺化低酯果胶的研究进展及产业现状

李巧巧^{1,2}, 雷激¹, 稲永红², 蒋学军², 宋红艳²

(1. 西华大学生物工程学院, 四川成都 610039; 2. 成都纺织高等专科学校染化系, 四川成都 611731)

摘要 结合国内外最新研究进展, 对酰胺化低酯果胶的来源、制备、性质、应用及其产业现状进行了详细地介绍, 并对其较强的潜在市场竞争力进行了分析。

关键词 酰胺化低酯果胶; 制备; 凝胶性质; 应用; 产业现状

中图分类号 TS202.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)21-10148-03

Research Progress and Industry Situation of Amidated Low Ester Pectin

LI Qiao-qiao et al (College of Bioengineering, Xihua University, Chengdu, Sichuan 610039)

Abstract According to the latest research at home and abroad, the resources, preparation, characteristics, applications and the present industrial situation of amidated low ester pectins were introduced. And its potential market competitiveness was analyzed.

Key words Amidated low ester pectin; Preparation; Gel characteristic; Application; Present industrial situation

果胶大致分为三类: 高酯果胶 (High Ester Pectins or High Methoxyl Pectins, HEP)、普通低酯果胶 (Low Ester Pectins or Low Methoxyl Pectins, LEP)、酰胺化低酯果胶 (Amidated Low Ester Pectins, ALEP)。其中 ALEP 既可以商品高酯果胶为原料, 又可直接将天然植物酰胺化处理得到, 其在食品、医药材料等领域都有广泛应用, 具有较大的市场潜力。

1 果胶来源

柑橘类皮 (含 HEP 约 30%) 和苹果皮渣 (含 HEP 约 15%) 是迄今为止 ALEP 较好的生产原料^[1]。两者分子结构很相似, 但也有差别: 苹果果胶的分子量较高, 支链较长, 且不含烯烃、半纤维素, 带甲酯化基团和游离羧酸基团的半乳糖醛酸残基均呈随机分布^[2-3]; 柑橘果胶则分子量较低, 支链较短, 含半纤维素较少, 几乎不含木质素。此外, De Vries 等认为, 柑橘中带甲酯化基团的半乳糖醛酸残基与苹果果胶一样呈随机分布^[2]; 德国 Herbstreith&Fox 公司的报告中表明, 柑橘果胶分子中含游离羧酸基团的半乳糖醛酸残基呈嵌段式地排列^[3], 其认为这是由柑橘本身所含酯酶产生的嵌段现象。相同酯化度的果胶, 柑橘成胶更快且温度较高, 苹果果胶色泽较暗; 柑橘果胶有更强的钙活性。此外, 游离羧基的分布有辅助胶凝的作用, 柑橘果胶凝胶更有弹性, 较硬, 更易脱水收缩; 苹果果胶凝胶更柔软, 更黏, 不易脱水收缩。相同的酯化度与酰胺化度下, 苹果 ALEP 的凝胶质地具有黏弹性, 易延展, 口感较好; 柑橘 ALEP 成胶温度较高, 且形成弹性易脆的质地^[3]。

2 果胶酰胺化技术的研究进展

2.1 国内研究进展 ALEP 在国内的研究报道不多, 都在氨存在的环境下, 将高酯果胶或者预处理后的原料脱酯化得到, 将原多聚半乳糖醛酸中甲酯部分的酯基团转化为酰胺基团^[4]。陈顺伟等于 1992 年报道了有关氨法脱酯制取 ALEP 的研究^[5]。以豆腐柴叶为原料, 采用氨法脱酯为工艺路线, 确定制备 ALEP 的最佳工艺参数: 酰胺化 pH 值 11.0、时间 12 h、温度 30 ℃、中和反应 pH 值 1.2、中和反应时间 2 h; 徐俊等于 1999 年报道了以柑橘果皮为原料, 确定 ALEP 制备工艺的

作者简介 李巧巧(1982-), 女, 四川成都人, 硕士, 助教, 从事农产品精深加工方面的研究。

收稿日期 2009-05-22

最佳参数和条件: 氨性酒精介质 pH 值 11.5、温度 20 ℃ 以及反应时间 5 h^[6]。陈顺伟等没有进行果胶酯化度与酰胺化度指标的测定, 而这是研究酰胺化脱酯中最重要的两项指标; 徐俊等的报道虽测定酯化度与酰胺化度指标, 但是对酰胺化反应的实质及 ALEP 性质没有做深入研究。

2.2 国外研究进展

2.2.1 氨醇或氨水体系中酰胺化。 McCready 等 1944 年在乙醇环境或者浓氨水的环境下进行氨法脱酯, 其速度几乎为碱法脱酯速度的 1/2; 1972 年, Black 和 Smit 得出了相同的结论^[7]。有关在氨醇溶液体系中进行酰胺化技术的研究报道还有 1949 年 Joseph 等、1961 年 Ghacomo 等及 1986 年 Reitsma 等进行的研究^[8-9]; 氨水体系中酰胺化的报道有 1949 年 Joseph 等和 1979 年 Padival 等的研究^[8-9]; 1989 年, Kratchanov 等以氨水以及氨-醇溶液作为反应介质, 研究苹果果胶与氨水发生的氨解以及水解反应的关系^[9]。Denny B. Nelson 等于 1977 年的专利中提出: 商品高酯果胶作为原料, 其酯化度需在 60% 以上, 若超过 80%, 其胶凝性质也没有显著的优点^[10]。但是原料高酯果胶的分子量应足够大, 使最终得到的 ALEP 足以形成凝胶; 酰胺化过程温度过低, 从加工的经济角度上不可取, 温度过高, 反应迅速, 不利控制产品的指标 (如酰胺化度); 氨醇体系的醇溶剂应有合适的介电常数, 且 70% 异丙醇较好; ALEP 制成产品前应使其转化为果胶酸盐的形式以便后续应用。1978 年, Kim 等分别采用氨法脱酯、先氨法脱酯再酸处理的方法进行 ALEP 的制备, 发现低温下采用高浓度氨水处理可得到解聚程度较小的酰胺化脱酯果胶^[8]; 氨法脱酯后进行较长时间酸处理可以最大限度地保留果胶分子链不断裂, 但酰胺化度较小; 控制温度和氨水浓度可以得到一定分子量及一定比例 (酰胺化与酯化度之比) 的果胶。类似结果被 El-Nawawi 等 1995 年研究发现^[7]。

2.2.2 氨气体系中酰胺化。 1967 年, Dargel 等将含果胶物质与氨气直接作用进行酰胺化反应^[9]。此方面的研究报道较少, 笔者认为主要由于其有一定局限性: 工业上以氨气的气体形式反应, 其量很难控制且扩大了成本; 反应速度很慢, 不符合工业要求。

2.2.3 与氨基化合物进行酰胺化。 1986 年, Reitsma 等还将

高酯果胶与氨基化合物进行酰胺化反应的研究^[9];2000年,Sinitsya等通过在甲醇作为介质的条件下,由柑橘果胶与主要的氨基化合物反应得到N-烷基果胶氨基化合物^[11];1998年,Kratchanova等发现桃和杏在微波加热的情况下,醇不溶性物质含量增加的原因是果胶的酯基团与肽键的氨基基团缩合而形成醇不溶性物质^[12];1999年,Kratchanova等研究了果胶与胍、赖氨酸以及氨基乙酸甲酯以水为反应介质的报道,发现果胶酯化基团发生不同程度的酰胺化;2004年,Kratchanova等报道了苹果果胶与不同的含氨基有机化合物会发生中和、氨解、水解、脱羧、β-降解及解聚反应,并且基于这些反应的反应机制,阐述了当果胶与富含蛋白质的食物进行热加工时,这些反应发生的条件。

2.2.4 酰胺化过程中的一系列反应。酰胺化脱酯过程中涉及到主要的氨解及水解反应(图1、2),特别是Kratchanova等详细阐述了两种反应实质为竞争性反应^[9]。氨解反应得到的即酰胺化低酯果胶,而水解反应得到的产物并非所需要的,因此使反应体系尽量满足氨解反应的条件,这与NH₃·H₂O在体系中的存在形式有关,醇浓度的大小对其影响很大,NH₃·H₂O在氨醇溶液中存在以下的平衡:NH₃+H₂O \rightleftharpoons NH₄⁺+OH⁻。醇浓度越大,则NH₃分子较多,越容易氨解,生成较多ALEP,但同时反应速度下降;醇浓度越小,OH⁻较多,水解反应占主导。因此,如何既快速又准确地得到所需酯化度酰胺化度的果胶是一个很重要的问题。

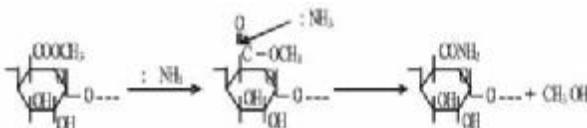


图1 酯化基团的氨解反应

Fig. 1 The ammonolysis reaction of esterification groups

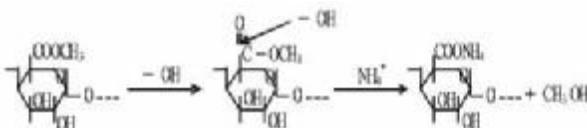


图2 酯化基团的水解反应

Fig. 2 The hydrolysis reaction of esterification groups

3 ALEP 凝胶性质的研究进展

3.1 国外研究进展 国对外ALEP凝胶性质的研究起步较早,1977年Denny B.Nelson等在专利中提出:只能结合较窄或较低浓度范围的低酯果胶容易发生脱水收缩,即不成胶的现象^[10];工业上有一种评价低糖凝胶发生脱水收缩趋势的方法,即根据凝胶的抗破碎能力(Gel Strength)与成胶能力(Gel Power)之比来判断,若该比例大于1,凝胶不易脱水收缩;1989年,Racape等研究得出,ALEP的表观pK值与果胶的有效电荷密度有关,而非氨基基团,并且得到其内在pK值为2.9±0.1^[11]。他们认为,ALEP成胶机理不应完全解释为蛋壳模型,还应需要游离羧基的嵌段式结构以及氨基基团对果胶与钙离子之间作用力的辅助;1995年,El-Nawawi等对他们自制的ALEP(酯化度34%,酰胺化度11%)的凝胶性能进行研究^[14],确定该ALEP的最佳胶凝条件为pH值3.0~3.6,35~45 mg Ca²⁺/g果胶,果胶与蔗糖含量的比例为1:30;Didier Lootens等在2003年研究出ALEP在利用葡萄糖酸内酯

(GDL)缓慢降低pH值的体系中,当pH值小于3.0时形成的凝胶强度较未酰胺化的果胶强^[15];Mariya Marudova等在2003年报道,ALEP形成凝胶时,添加食品行业中常用的两种柠檬酸钠和酒石酸钾钠缓冲盐,可以扩大钙离子的浓度作用范围,并且形成的凝胶具有热可逆性,但经加热融化后的酒石酸钾钠凝胶则不能恢复到凝胶状态^[16];2008年,Ana C K Sato等发现,酰胺化与高酯果胶混合液的流变学性质受pH值变化影响较大,推断这可能与ALEP分子上氨基基团通过氢键相互结合的能力有关^[17]。

2007年初,Herbstreith&Fox公司提出ALEP成胶除了受体系中的可溶性固体含量、pH值、缓冲盐种类及含量等因素影响外,还与其钙活性有关。钙活性是指在一定条件下,保持恒定的钙离子浓度下形成凝胶的能力。该指标由ALEP的酯化度与酰胺化度的比例决定。根据ALEP钙活性的不同,可以在相对独立于钙离子浓度的较宽范围内,选择性地得到所需质地的凝胶。钙活性较高的话,可得到较高的胶凝强度,且随着可溶性固体含量的增加而增大。此外,较低钙离子浓度下,如来自天然植物或水,ALEP中的氨基基团在氢键的作用下起到稳定胶凝结构作用,以形成弹性凝胶,而且能在较宽的钙离子浓度范围内形成凝胶。随着钙离子浓度的增加,凝胶强度越来越大直至达到最佳胶凝状态,质地随之变得更具弹性且易脆。若成胶时的温度低于ALEP的胶凝温度,会发生预凝胶,即形成的凝胶有脱水收缩的趋势。但是由于其热可逆性质,可将发生预凝胶的果胶在加热条件下融化后再冷却,从而重新组成性能良好的凝胶^[3]。

3.2 国内的研究进展 国内在近两年来才开始进行该项研究,如刘贺等于2008年先初次尝试采用流变学方法,利用Shih和Wu模型,探讨果胶浓度、pH值及钙离子对凝胶性质的影响并进行动力学分析,认为pH值3.0左右的凝胶体系比较坚实^[18~20]。果胶凝胶属于黏弹性体,其凝胶结构的稳定性取决于果胶质量分数与钙离子浓度的配比;钙离子浓度对于凝胶形成速度起很大作用,而果胶浓度对最终凝胶起决定作用。汪海波等于2006年对普通低酯的非ALEP的凝胶质构及流变学性质进行了探讨^[21~22]。虽然以上研究都针对的是酯化度和酰胺化度一定的果胶,若其来源及制备工艺不同,将导致分子结构、分子量、凝胶等理化性质的不同,仍为ALEP流变学性质的研究方法及应用建立了一定理论基础。

目前,ALEP的成胶机理的研究尚不完善,但普遍认为其成胶机理与普通低酯果胶类似,都是由于钙离子的“桥联”作用将果胶链交联起来,借助酯化基团间的疏水作用及氢键,同时辅以氨基基团之间的氢键,使果胶链间的交联作用加强。氨基基团越多,凝胶越稳定^[23],如图3。

4 ALEP的应用研究及产业现状

4.1 研究现状 目前,国外有关ALEP应用方面的研究,如Ramírez等分别于2002、2003以及2007年报道了ALEP在鱼肉食品中的应用^[24~26]。将其应用于鱼肉产品不仅可以提高鱼肉本身的持水性质和较好的凝胶特性,更能降低心血管疾病的产生。Lara Matia-Merino等在2004年研究了ALEP及钙离子对于酪蛋白酸钠凝胶的微观结构及流变性质的影响^[27]。

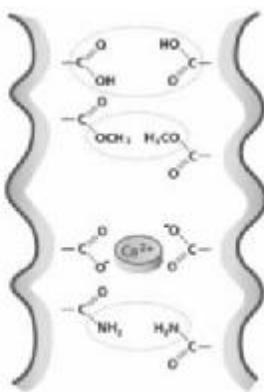


图3 ALEP 的胶凝机理

Fig.3 The gelling mechanism of ALEP

4.2 应用领域

4.2.1 食品行业。 ALEP 由于用量较低往往更经济,适当调整钙量,可以形成高剪切可逆性的水果悬浮体。这种性质使它在泵送时黏度降低,能最大限度地保留水果的特点,因此可用于制备水果制品。由于工业生产糖衣和焙烤顶饰时,需要其具有完全可逆的性质以便喷涂在产品上,因此采用 ALEP,这些要求都能很好地满足。ALEP 除了可应用到糖果业、水果制品、果酱类、焙烤制品等传统高酯果胶所涉及的领域外,目前其作为产品主要应用到乳制品中做稳定剂使用,因为通常高钙活性果胶往往比相应的低钙敏感性果胶的应用效果要好^[20]。

世界著名的德国 Herbstreith & Fox 公司于 2007 年 1 月报道了它的新果胶产品——ALEP 性质及其在不同食品中的应用,强调其产品有不同的钙活性;其中,Amid CS 005 较其他果胶能够在较低温度下使食品达到理想的黏弹性,Amid CF 025-D 可以在低糖浓度下形成可靠的凝胶。Herbstreith & Fox 公司已经针对 ALEP 的特殊性质开发出了不同系列的苹果及柑橘 ALEP 的产品,这些产品由于有不同的酯化度及酰胺化度,被应用到不同的食品领域中。

4.2.2 医药行业。 近年来,一些研究通过适当控制果胶中酯化度的含量和果胶钙的钙化度从而控制果胶和果胶钙的溶解度,将其用于缓、控释制剂,收到良好效果。ALEP 就应用到了这一方面的研究中。Musabayane 等报道,利用在肠道易生物降解的 ALEP 包埋胰岛素(即 PI 颗粒)制得的口服胰岛素制剂管饲链脲菌素诱导的糖尿病小鼠 14 d,发现该 PI 颗粒不仅能持久地释放胰岛素以维持小鼠的血浆胰岛素浓度,而且还可以降低其体内的血糖浓度^[28]。Munjeri 等研究了通过多微粒水凝胶(试验采用 ALEP)的形式以持久维持氯喹药物的浓度,使之在胃肠道末梢释放^[29]。试验表明,口服这种果胶-氯喹的水凝胶颗粒(PC 颗粒)之后,促使氯喹在十二指肠、空肠以及回肠释放。Musabayane 等研究了以 ALEP 片剂的形式使氯喹进行跨外壳传输,以掩盖口服时产生的苦味^[30]。1998 年,Sriamornsak 报道了果胶作为蛋白质口服给药载体的研究,结果表明,PG28 的 ALEP 与 PS28 的非 ALEP 形成的 CPG(果胶酸钙凝胶)小球适用于经结肠释药的蛋白质药物的控释^[31]。多项研究证明,多糖类水凝胶作为一种新型的缓控释材料应用前景广阔。

4.3 产业状况 国外早在 20 世纪 50 年代,就开始用现代的科学技术成功地从一些果实组织中提取出了多种类型的果胶,并付之于商业化生产。目前果胶生产技术全世界只有 6 家企业掌握,对其技术高度保密,形成技术壁垒,垄断着世界的市场^[29],如英国的 Citrus Colloids(原 H. P. Bulmer),丹麦的 Danisco Cultor(原 Grindsted),CP Kelco(原 Copenhagen pectin),法国的 Sanofi,德国的 Herbstreith&Fox 公司和瑞士的国际公司 Obipektin。有关资料表明,全世界果胶的年消耗量近 4.5 万 t,其中美国就高达 4 500 t;据有关专家预计,果胶的需求量在相当长的时间内仍将每年以 15% 的速度增长。据不完全统计,我国每年约消耗 1 500 t 以上,其中从国外进口约占 80%,同世界平均水平相比,其需求量仍呈高速增长趋势^[32]。高酯果胶与 ALEP 的市价分别为 7 800 和 15 000 美元/t^[33]。20 世纪 70 年代初世界果胶产量已超过 12 000 t,其中当时具有大规模生产能力的美国、法国、丹麦、瑞士和以色列 5 个国家生产的果胶总产量就占世界产量的 70% 多^[32]。

而 ALEP 乃至整个低酯果胶的生产技术的研究在国内也尚处于起步阶段,工业化生产几乎更是空白。目前进行规模性果胶生产的国内厂家仅有河南三门峡的富达果胶工业有限公司、银川果胶厂、浙江衢州汇龙果胶有限公司、山东烟台安德利果胶公司和湖北宜昌金川生物科技开发有限公司^[34]等,但大多数产品单一。只有最近山东烟台安德利果胶公司建立了亚洲最大的果胶生产基地,包括 ALEP 的生产。

5 小结

综上所述,ALEP 的应用范围很广,且按照目前的市场需求及价格,ALEP 应该有很强的市场潜力。但目前国内的生产还不具规模,其应用领域的研究还有待发展。若能有效利用国内丰富的果胶来源,进行 HEP、LEP 及 ALEP 的联产,不仅可以利用很多果汁生产企业的废渣实现废物利用,还可以创造很高的经济效益。

参考文献

- [1] 黄来发. 食品增稠剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 167.
- [2] DE VRIES J A, ROMBOOTS F M, VORAGEN A G J, et al. Comparison of the structure features of apple and citrus pectic substance [J]. Carbohydrate Polymers, 1984, 4: 89–101.
- [3] Regulations for Purity Requirements of Pectin [EB/OL]. http://www.herbstreith-fox.de.
- [4] 詹晓北. 食用胶的生产、性能与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 58–113.
- [5] 陈顺伟, 陈福明. 酰胺化制取低甲氧基果胶工艺条件的研究 [J]. 食品与发酵工业, 1992(3): 32–35.
- [6] 徐俊, 鲍曼萍. 果蔬纤维的开发研究 [J]. 食品科学, 1999(6): 35–38.
- [7] EL-NAAWI S A, HEIKAL Y A. Production of a low ester pectin by de-esterification of high ester citrus pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 27: 191–195.
- [8] KIM W J, SMIT C J B, RAO V N M. Demethylation of pectin using acid and ammonia [J]. Journal of food science, 1978, 43: 74–78.
- [9] KRATCHANOV C, DENEV P, KRATCHANOVA M. Reaction of apple pectin with ammonia [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1989, 24: 261–267.
- [10] NELSON DENNY B, CORONA C A. Intermediate amide pectins: U. S, 4065614 [P]. 1977.
- [11] SINITSYA A, COPIKOVÁ J, PRUTYANOV V, et al. Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42: 359–368.
- [12] MARIA KRATCHANOVA, ANTON SLAVOV, CHRISTO KRATCHANOV. Interaction of pectin with amino acids and other amino compounds in aqueous solution [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 677–683.

(下转第 10152 页)

40 ℃下干燥至水分为 20% 后包装即可。

2 结果与分析

2.1 琼脂量的确定 根据瑞士软糖魔芋精粉与明胶的配比来确定琼脂的用量, 用以使软糖的口感好, 并与瑞士软糖进行比较。最终确定, 魔芋精粉: 明胶: 琼脂 = 10:30:3 为最佳(表 1)。

表 1 琼脂用量对软糖的影响

Table 1 The effects of agar amount on soft sweets

样品号 Sample No.	魔芋精粉/g Konjac fine flour	明胶/g Glutin	琼脂/g Agar	软糖状况 Situations of soft sweets
1	10	30	1	过于柔软
2	10	30	2	稍过于柔软
3	10	30	3	适宜
4	10	30	4	较脆

2.2 甜度及木糖醇的量的确定 以 5 g 魔芋精粉、15 g 明胶、1.5 g 琼脂、1 g 柠檬酸加入一定量的木糖醇与蜂蜜来进行甜度的选择, 由表 2 可知, 以 70 g 木糖醇、25 g 蜂蜜为最佳。

表 2 木糖醇与蜂蜜对软糖的影响

Table 2 The effects of xylitol and honey on soft sweets

样品号 Sample No.	木糖醇/g Xylitol	蜂蜜/g Honey	软糖状况 Situations of soft sweets
1	83	25	过甜
2	75	25	甜度稍过
3	70	25	适宜
4	60	25	有点酸

2.3 香精色素的选择 根据该试验, 香精的用量为葡萄或

(上接第 10150 页)

- [13] RACPE E, THIBAULT J F, REITSMA J C E, et al. Properties of amidated pectins. II. Polyelectrolyte behavior and calcium binding of amidated pectins and amidated pectic acids [J]. Biopolymers, 1989, 28: 1435 – 1448.
- [14] EL-NAAWI S A, HEIKAL Y A. Factors affecting the production of low-ester pectin gels [J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 26: 189 – 193.
- [15] DIDIER LOOTENS, FRANCOIS CAPEL, DOMINIQUE DURAND, et al. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17: 237 – 244.
- [16] MARIYA MARUDOVA, NIKOLAY JILOV. Influence of sodium citrate and potassium-sodium tartrate on gelation of low-methoxyl amidated pectin [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 59: 177 – 180.
- [17] ANA C K SATO, PABLO R OLIVERIRA, ROSIANE L CUNHA. Rheology of mixed pectin solutions [J]. Food Biophysics, 2008, 3: 100 – 109.
- [18] 刘贺, 朱丹实, 徐学明, 等. 低酯羧皮果胶凝胶的动力学分析及分形研究 [J]. 食品科学, 2008, 29 (2): 76 – 81.
- [19] 刘贺, 徐学明, 过世东, 等. 酰胺化桔皮果胶凝胶流变学性质研究及动力学分析(I) [J]. 食品科学, 2008, 27 (1): 38 – 43.
- [20] 刘贺, 徐学明, 过世东, 等. 酰胺化桔皮果胶凝胶流变学性质研究及动力学分析(II) [J]. 食品科学, 2008, 27 (2): 19 – 24.
- [21] 汪海波. 低酯果胶的凝胶质构性能研究 [J]. 食品科学, 2006, 27 (12): 123 – 129.
- [22] 汪海波, 徐群英, 汪芳安. 低酯果胶的流变学性能研究 [J]. 农业工程学报, 2006, 22 (11): 223 – 227.
- [23] GILSEAN P M, RICHARDSON R K, MORRIS E R. Thermally reversible acid-induced gelation of low-methoxyl pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41: 339 – 349.
- [24] URESTI ROCIO M, LOPEZ-ARIAS NANCY, RAMIREZ JOSE A, et al. Effect of amidated low methoxyl pectin on the mechanical properties and colour attributes of fish mince [J]. Biotechnol, 2003, 41 (2): 131 – 136.
- [25] RAMIREZ J A, RODRIGUEZ N R, URESTI R M, et al. Fiber-rich functional fish food from striped mullet (*Mugil cephalus*) using amidated low methoxyl pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21: 527 – 536.
- [26] BARRERA A M, RAMIREZ J A, GONZALEZ-CABRIALES J J, et al. Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16: 441 – 447.
- [27] LARA MATIA-MERINO, KA LAU, ERIC DICKINSON. Effects of low-methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid-induced sodium caseinate gels [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 271 – 281.
- [28] MUSABAYANE C T, MUNJERI O, BWITITI P, et al. Orally administered, in-sulin-loaded amidated pectin hydrogel beads sustain plasma concentrations of insulin in streptozotocin-diabetic rats [J]. Journal of Endocrinology, 2000, 164: 1 – 6.
- [29] MUNJERI O, HODZA P, OSIM E E, et al. An investigation into the suitability of amidated pectin hydrogel beads as a delivery matrix for chloroquine [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1998, 87 (5): 905 – 908.
- [30] MUSABAYANE C T, MUNJERI O, MATAVIRE T P. Transdermal delivery of chloroquine by amidated pectin hydrogel matrix patch in the rat [J]. Renal Failure (USA), 2003, 25 (4): 525 – 534.
- [31] SRIAMORNSAK P. Investigation of pectin as a carrier for oral delivery of proteins using calcium pectinate gel beads [J]. Int J Pharm, 1998, 169 (2): 213 – 220.
- [32] 万国福. 柠檬果胶原料预处理方法的研究 [D]. 成都: 西华大学, 2006.
- [33] 采嘉股份: 夏朝嘉巧施“连环计” [N]. 中国证券报, 2003-04-13.
- [34] 焦云鹏, 徐伟, 朱秀灵, 等. 低酯果胶的制备、应用和研究进展 [J]. 四川工业学院报, 2004, 57 (2): 57 – 62.