

茶渣碱提果胶的流变性质及其食用膜的制备

彭莉莉^{1,2}, 杨新^{1,2}, 李伟强¹, 王梦田⁴, 张晨^{1,2,3*}

(¹福州大学生物科学与工程学院 福州 350108

²福建省食品生物技术创新工程技术研究中心 福州 350108

³福州大学先进制造学院 食品营养与健康研究中心 福建晋江 362200

⁴福州市青瓦生物科技有限公司 福州 350108)

摘要 茶渣中含有约 10%的果胶,用碱法提取的果胶产物(ATRP)可作为食用薄膜原料。以 ATRP 为原料,测定其基本组分,探究果胶质量浓度和添加 Ca^{2+} 浓度对 ATRP 流变性质的影响。以 ATRP 为基材,分别添加海藻酸钠、魔芋葡甘聚糖和羧甲基纤维素钠制备果胶薄膜,探究其抗拉伸延展性的变化。结果表明,ATRP 中主链 HG 结构域占比为 72.3%,支链 RG-I 结构域占比为 24.0%,其溶液为非牛顿流体。当 ATRP 质量浓度达 70 g/L 时,其溶液黏度为 $5 \times 10^4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,形成凝胶的储存模量(G')为 157 Pa,损耗模量(G'')为 21 Pa,凝胶转换点在 300 s^{-1} 处出现。与 40 g/L ATRP 溶液相比,其黏度和凝胶强度显著提高。此外,在 40 g/L 的 ATRP 溶液中添加 Ca^{2+} 后,其黏度和凝胶强度的最高幅度分别可达到原始值的 80 倍和 20 倍,而其添加量不超过 30 mmol/L。与单一 ATRP 薄膜相比,复合薄膜具有更完整的外观与更优异的抗拉伸延展性。其中,ATRP-魔芋葡甘聚糖按体积比 1:1 制备的复合薄膜的抗拉伸延展性最强,最大承受拉力为 280 g(拉伸时间为 70 s),是单一 ATRP 薄膜最大承受拉力的 7 倍,最大延展性的 70 倍。

关键词 茶渣; 果胶; 流变学性质; 制膜潜力

文章编号 1009-7848(2024)11-0050-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.11.006

茶渣是茶叶在生产加工中产生的固体有机废弃物,其中约含有 10%的果胶,是潜在的果胶生产原料^[1]。然而,目前通过商业果胶提取方法(水热法^[1]和酸法^[2])获得的茶渣果胶提取率低,黏性差,导致用其制备的食用薄膜未达到商业需求。前期研究表明,ATRP 提取率可达 90%^[3],所得果胶的黏性和凝胶特性较好^[4],具有制备食用薄膜的潜力。

果胶良好的黏性和凝胶特性是提升薄膜品质的关键^[5]。采用碱法处理获得的茶渣果胶为低甲氧基果胶^[6],一般可通过调节果胶质量浓度和成胶环境来改善其黏性及凝胶特性^[7]。除此之外,果胶可与其它胶体物质^[8-10]按一定比例混合制备食用薄膜,进而提升食用薄膜的功能性质^[11]。

本研究测定 ATRP 中各组分质量分数(包括半乳糖醛酸、中性糖、蛋白质、多酚和无机盐),通过控制果胶质量浓度以及添加的 Ca^{2+} 浓度,探究 ATRP 的流变学性质(包括黏性和凝胶特性)。将

ATRP 与海藻酸钠、魔芋葡甘聚糖和羧甲基纤维素钠溶液按照 10:0.7:3 和 1:1 体积比混合,制备 ATRP 食用薄膜。分析海藻酸钠、魔芋葡甘聚糖和羧甲基纤维素钠与 ATRP 混合成膜后的外观形态和抗拉伸延展性能,探究 ATRP 作为食用薄膜原料的可能性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿茶渣,福建大闽食品有限公司;半乳糖醛酸,上海国药集团化学试剂有限公司;茶多酚,上海源叶生物有限公司;单糖标准品: $D-(+)$ -木糖、 $D-(+)$ -半乳糖、 $D-(+)$ -甘露糖、 $D-(+)$ -葡萄糖、 $L-(+)$ -阿拉伯糖、 $L-(+)$ -鼠李糖,上海国药集团;乙腈、甲醇,MERCK(默克)公司;海藻酸钠,广东西陇科学股份有限公司;魔芋葡甘聚糖,合肥博美生物科技有限责任公司;羧甲基纤维素钠,上海源叶生物有限公司。其它试剂均为分析级纯级,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Thermo Fisher Scientific 3000 高效液相色谱

收稿日期: 2023-11-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31701649)

第一作者: 彭莉莉,女,硕士生

通信作者: 张晨 E-mail: chen.zhang@fzu.edu.cn

仪(配有示差折光检测器),美国赛默飞世尔科技有限公司;BR415分光光度计,上海一恒科学仪器有限公司;TOCN-4200总有机氮有机碳分析仪,日本京都岛津制作所;MCR302安东帕旋转流变仪,上海安东帕商贸有限公司;TA.XTPlus质构仪,北京微讯超技仪器技术有限公司。

1.3 方法

1.3.1 ATRP提取方法 称取10 g茶渣,按照料液比1:60加入0.025 mol/L NaOH溶液,在80℃下磁力搅拌2 h。冷却至室温(25℃)后,离心(5 000 r/min、15 min)获得上清液。将500 mL上清液经分子质量为10 ku的超滤膜浓缩4倍至体积为125 mL,将其与2倍无水乙醇充分混匀、离心(5 000 r/min、15 min)后收集沉淀物。使用蒸馏水将沉淀物溶解至体积为125 mL。重复上述超滤、乙醇纯化、溶解步骤1次。将最终溶液进行冷冻干燥处理,获得的ATRP冻干粉放置干燥处保存。

1.3.2 半乳糖醛酸含量的测定 采用咔唑比色法^[12]测定ATRP的半乳糖醛酸质量浓度。取100 μL适宜质量浓度的茶渣果胶溶液,冰浴条件下加入1.5 mL浓硫酸与50 μL咔唑-乙醇溶液(0.1%),振荡混匀后于60℃静置加热1 h,采用冰浴条件快速冷却,待恢复室温后测定样品在波长530 nm处的吸光值,以0~200 mg/L的半乳糖醛酸作为标准样品绘制标准曲线计算ATRP的半乳糖醛酸质量浓度。

1.3.3 中性糖的测定 采用高效液相色谱仪(HPLC)结合柱前衍生法测定ATRP的中性单糖组成^[4,13]。果胶样品(20 mg)经2 mL 4 mol/L三氟乙酸(120℃、4 h)水解后氮吹处理去除三氟乙酸。经氮吹后的样品中加入0.5 mL 0.5 mol/L的1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(70℃、30 min)进行衍生化。衍生化后样品的中性糖质量浓度通过HPLC进行测定。用于分析的柱子为Thermo C18柱(4.6 mm × 250 mm,孔径:5 μm),洗脱液为0.1 mol/L磷酸盐缓冲液(pH=7)与乙腈的混合液($V_{\text{磷酸盐缓冲液}}:V_{\text{乙腈}}=41:9$)。设置UV检测器波长为245 nm,流速为1.0 mL/min,进样体积为10 μL,于25℃下进行检测。

果胶多糖的HG结构由半乳糖醛酸构成, RG-I结构由重复的半乳糖醛酸和鼠李糖二糖骨

架交替连接的主链与阿拉伯糖、半乳糖和/或阿拉伯半乳糖的侧链组成,阿拉伯糖和半乳糖主要存在于RG-I型果胶中。因此(GalA-Rha)%代表HG型结构域占比,(2Rha+Ara+Gal)%代表RG-I型结构域占比,其中GalA、Rha、Ara及Gal分别指半乳糖醛酸、鼠李糖、阿拉伯糖及半乳糖。

1.3.4 蛋白质的测定 通过总有机碳分析仪(TOC)测定ATRP中蛋白质质量浓度(g/L)^[14]。TOC测定果胶样品中所有的氮浓度,包括非蛋白质的含氮物质,如咖啡因、叶绿素和可可碱。根据前期试验结果^[13],采用转换因子5.4计算蛋白质质量浓度,以排除其它含氮成分对蛋白质质量浓度的影响。以0~100 mg/L的硝酸钾溶液作为标准样品绘制标准曲线计算ATRP的蛋白质质量浓度。

1.3.5 多酚物质的测定 参考酒石酸亚铁法^[15]测定ATRP的多酚质量浓度。取稀释后的茶渣果胶溶液250 μL与315 μL酒石酸亚铁溶液混合,加入1 mL pH=7.5缓冲液于室温下反应5 min,在波长540 nm处测定样品的吸光值,以0~0.5 mg/mL的茶多酚溶液作为标准样品绘制标准曲线计算ATRP的多酚质量浓度。

1.3.6 无机盐的测定 采用何殉等^[16]研究方法测定ATRP的无机盐质量浓度,差量法计算茶渣果胶中的无机盐质量分数。

1.3.7 黏性和凝胶特性 通过安东帕流变仪测定ATRP的黏度、储能模量(G')和损耗模量(G'')。为测定茶渣果胶的黏度,取0.5 mL不同质量浓度(10,40,70,100 g/L)的果胶溶液置于操作平台,在25℃下以1~100 s⁻¹的剪切速率进行稳定剪切。为测定茶渣果胶的 G' 和 G'' ,取1 mL不同质量浓度(10,40,70,100 g/L)的果胶溶液在25℃下加入40%乙醇进行凝胶化,振荡频率扫描凝胶。

同理,为测定添加Ca²⁺后果胶黏度的变化,将ATRP与不同浓度(1,5,10,20,30,40 mmol/L)Ca²⁺溶液混合配制成质量浓度为40 g/L茶渣果胶溶液,取0.5 mL样品按照1~100 s⁻¹的剪切速率进行稳定剪切。为测定茶渣果胶的 G' 和 G'' ,取2 mL上述40 g/L茶渣果胶溶液于60℃反应1 h后并将其置于4℃环境中冷却至25℃下进行凝胶化,振荡频率扫描凝胶。在果胶样品的线性黏弹性区域中,选择1%应变,通过扫频确定 G' 和 G'' 的角频率依

赖性(1~1 000 rad/s)。

1.3.8 食用膜的制备 参考陈妮娜等^[7]的方法,采用 10 mmol/L CaCl₂ 溶液溶解果胶样品,制备质量浓度为 40 g/L 的果胶溶液,向 40 g/L 果胶溶液中加入 1%甘油,充分振荡混匀,超声 30 min 进行除泡处理,制得质量浓度为 40 g/L 的增塑果胶溶液。将增塑果胶凝胶倒于硅胶模具中,保证膜面厚度均为 1 mm 左右,将其在 35 °C 环境下干燥成单一茶渣果胶薄膜。果胶-其它多糖复合薄膜制备方法同单一茶渣果胶薄膜制备方法一致,其中复合步骤方法如下:将上述 40 g/L 果胶溶液与 0.2 mg/mL 海藻酸钠、0.2 mg/mL 魔芋葡甘聚糖或 0.1 mg/mL 羧甲基纤维素钠溶液分别以体积比 10:0、7:3 和 1:1 混合均匀。

1.3.9 果胶薄膜的质构测定 通过 TA.XTPlus 质构仪测定构建得到的果胶薄膜的抗拉伸延展性。将膜裁成 5 mm×10 cm 的长条,初始夹距设定为 40 mm,拉引速度设定为 1 mm/s,测定果胶薄膜的抗拉伸延展性。

1.4 数据分析

测定结果用“平均值±标准差”表示,数据由 Microsoft Excel 2019 和 Origin 2019 分析软件进行统计与绘图,并由 IBM SPSS Statistic 22 软件进行分析。若无特别说明,每组样品重复测定 3 次(n=3)。

2 结果与讨论

2.1 茶渣碱提果胶的化学组成

测定 ATRP 的化学组成(包括半乳糖醛酸、中性糖、蛋白质、多酚和无机盐),结果如表 1 所示。ATRP 组分中半乳糖醛酸质量分数最高,其次为中性糖及无机盐,剩余未测定的其它成分可能是脂质、木质素及木质素被降解后的产物如羧酸和醛等^[8]。ATRP 所含有的中性糖主要为半乳糖(6.64%)、阿拉伯糖(6.29%)、葡萄糖(2.32%)和鼠李糖(2.24%),其中木糖与甘露糖的质量分数相对较少。果胶中半乳糖醛酸和中性糖的质量分数占比可间接反应果胶结构占比。ATRP 中 (GalA - Rha)% 的值为 72.3%, (2Rha + Ara + Gal)% 的值为 24.0%。可见,ATRP 结构主要以 HG 型结构域为主,且相比柑橘果胶^[9],ATRP 的 RG-I 型支链结构

表 1 ARP 各组分质量分数

基本组分		含量/%
半乳糖醛酸		54.53 ± 1.26
蛋白质		7.24 ± 0.14
多酚		2.99 ± 0.02
无机盐		12.32 ± 0.18
中性糖	半乳糖	6.64 ± 0.37
	阿拉伯糖	6.29 ± 0.06
	葡萄糖	2.32 ± 0.16
	鼠李糖	2.24 ± 0.07
	木聚糖	0.15 ± 0.02
	甘露聚糖	0.18 ± 0.01
其它		5.10 ± 0.10

域占比较高。

2.2 茶渣碱提果胶的流变性质分析

2.2.1 黏度

2.2.1.1 质量浓度对果胶黏度的影响 测定 25 °C 条件下质量浓度为 10, 40, 70, 100 g/L 的 ATRP 溶液的黏度,结果如图 1 所示。ATRP 的黏度随果胶质量浓度升高而增大,并随着剪切速率的增加呈剪切稀化现象,属于非牛顿流体。当剪切速率 1 s⁻¹ 时,70 g/L 质量浓度的 ATRP 黏度约为 5×10⁴ mPa·s,相较于 40 g/L ATRP 溶液(34 mPa·s),黏度增加约 1 500 倍。进一步提高其质量浓度至 100 g/L,ATRP 黏度提升约 2 600 倍,达到最大值约为 9×10⁴ mPa·s。这主要是由于当果胶质量浓度

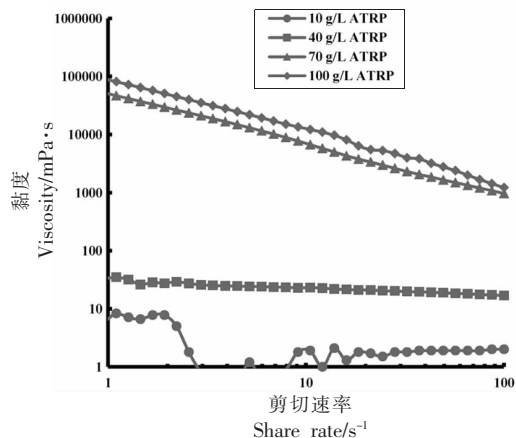


图 1 在 25 °C 条件下,不同质量浓度 ATRP 的黏度

Fig.1 Viscosity of ATRP with different mass concentration at 25 °C

增加到一定程度时,果胶分子间的空间减小,果胶链之间的交联区的数量增加,导致其分子间作用力增大并且易形成网状结构,流体流动阻力增大,从而使表观黏度增大^[20]。和商业柑橘果胶相比^[21],ATRP 的黏性相对较低,这可能与存在较多的支链导致胶分子之间形成的构象松散,进而降低其主链自主缠绕能力有关^[22]。果胶的黏性还可通过外加 Ca^{2+} 以“钙桥”模式来增强,为探究 Ca^{2+} 对 ATRP 黏性的影响,本研究选取 40 g/L 质量浓度的 ATRP 进行下一步研究。

2.2.1.2 Ca^{2+} 浓度对果胶黏度的影响 在添加不同浓度的 Ca^{2+} 条件下,测定 40 g/L ATRP 溶液的黏度,结果如图 2 所示。在剪切速率 1 s^{-1} 条件下,随着 ATRP 溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加 (10~40 mmol/L),其黏度呈先上升后下降的趋势;且随着剪切速率的增加,ATRP 溶液的黏度在 $10^1 \sim 10^4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 范围内下降。在剪切速率 1 s^{-1} 条件下,未添加 Ca^{2+} 的 40 g/L ATRP 黏度值为 $46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。当 Ca^{2+} 浓度达到 30 mmol/L 时,ATRP 黏度达到最大值,为 $3650 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,是对照组的 80 倍左右。ATRP 属于低甲氧基果胶,其果胶链上存在着大量带负电荷的游离羧基,这些游离羧基可与多价金属离子起到中和电荷及构建分子间结构的作用,从而改变果胶分子的聚集状态^[23]。果胶的半乳糖醛酸羧基与 Ca^{2+} 之间可通过形成“蛋盒”结构提高果胶溶液的黏度。然而,当添加的 Ca^{2+} 浓度提升至 40 mmol/L 时,ATRP 溶液的黏度下降至 $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。这主要是由于当添加 Ca^{2+} 浓度过高时,果胶链分子间的相互作用变得不规则,分子间发生聚集盐析,从而导致果胶溶液的黏度下降^[24]。

2.2.2 凝胶特性

2.2.2.1 质量浓度对果胶凝胶特性的影响 测定 10, 40, 70, 100 g/L 质量浓度下 ATRP 凝胶的模量,结果如图 3 所示。随着 ATRP 质量浓度增加,其 G' 与 G'' 均呈现上升趋势。相对而言,10 g/L 和 40 g/L ATRP 的凝胶性较差。随着角频率增加,10 g/L 和 40 g/L ATRP 的 G' 和 G'' 值呈现先减小后增大的变化趋势,其凝胶转换点 ($G' = G''$) 在角频率小于 10 s^{-1} 范围内出现。当质量浓度达到 70 g/L 或以上时,ATRP 具有较好的凝胶性,其中 100 g/L ATRP 的 G' 和 G'' 值均达到最高值,分别约为 330 Pa 和 59

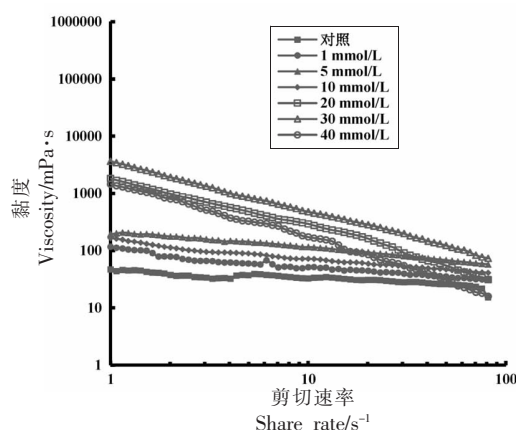


图 2 在 25 °C 条件下,不同浓度 Ca^{2+} 对 ATRP (40 g/L) 的黏度的影响

Fig.2 The effect of different concentrations of Ca^{2+} on the viscosity of ATRP (40 g/L) at 25 °C

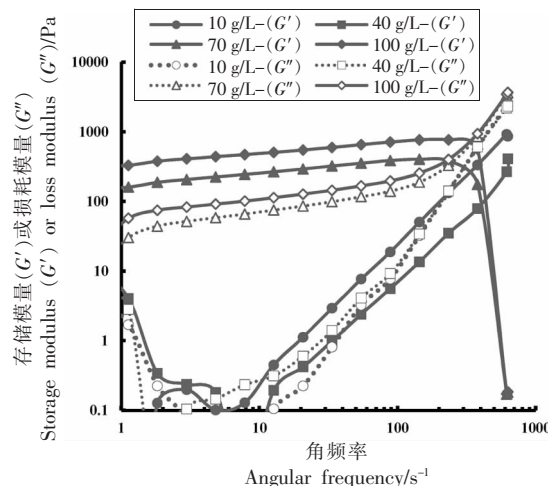


图 3 在 25 °C 条件下,不同质量浓度 ATRP 凝胶的模量
Fig.3 The modulus of ATRP gels with different mass concentrations at 25 °C

Pa。除此之外,果胶质量浓度的增加使得其凝胶转换点的位置向大角频率方向移动,100 g/L ATRP 的凝胶转换点发生右移距离最大,在角频率接近 $230 \sim 380 \text{ s}^{-1}$ 时出现。可见,提高果胶质量浓度对 ATRP 的凝胶性的提升具有积极作用。这可能是由于随着 ATRP 质量浓度的增加,果胶链之间可交联区域数量增加以及果胶溶液中羧基数量增加促进分子间氢键的形成,进而提高果胶的凝胶结构强度和抗剪切能力^[25]。

2.2.2.2 Ca^{2+} 浓度对凝胶性的影响 在添加不同浓度的 Ca^{2+} 条件下,测定 40 g/L ATRP 凝胶的模

量,结果如图4所示。在角频率为 1 s^{-1} 时,随着ATRP溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加(10~30 mmol/L),其 G' 与 G'' 均呈现上升趋势,且果胶的凝胶转换点($G' = G''$)依次发生右移。当添加 Ca^{2+} 浓度为30 mmol/L时,其 G' 和 G'' 值均达到最高,分别约为101 Pa和19 Pa,其凝胶转换点($G' = G''$)在角频率100~140 s^{-1} 范围内出现。可见,添加金属阳离子(Ca^{2+})对ATRP凝胶特性的提高具有促进作用。这主要是由于随着添加 Ca^{2+} 浓度增大,ATRP与 Ca^{2+} 之间交联形成的网络结构数量增加,水分子被包裹在果胶凝胶网络结构中使得凝胶强度增大^[26-27];同时 Ca^{2+} 的加入起到中和电荷进而改变果胶分子聚集状态的作用,使得分子上的电荷分布更加均匀,分子排列更加有序,凝胶网络结构更加紧密^[28]。然而,当添加的 Ca^{2+} 浓度提高至40 mmol/L时,ATRP溶液无法形成凝胶,这主要是由于过高的 Ca^{2+} 浓度降低了果胶分子间的交联程度^[29]。

2.3 ATRP 薄膜的制备

2.3.1 直观图 利用40 g/L ATRP溶液(含10 mmol/L Ca^{2+})与0.2 mg/mL海藻酸钠、0.2 mg/mL魔芋葡甘聚糖或0.1 mg/mL羧甲基纤维素钠溶液按10:0、7:3或1:1的体积比混合,制备食用薄膜,其形态如图5所示。采用单一ATRP制备的果胶薄膜存在裂痕,颜色呈黑色;ATRP与3种多糖混合体积比为7:3制备薄膜时,ATRP-海藻酸钠复合薄膜存在褶皱且颜色偏深,ATRP-魔芋葡甘聚糖复合薄膜外观较为平整,ATRP-羧甲基纤维素钠复合薄膜厚薄不一,存在少量的气泡且颜色不均匀。进一步提高3种多糖的添加量至混合体积比例为1:1时,ATRP-其它多糖复合膜颜色为浅色,其中ATRP-海藻酸钠复合薄膜完整但存在褶皱,TRP-魔芋葡甘聚糖复合薄膜平整且颜色为棕黄色,ATRP-羧甲基纤维素钠复合薄膜仍存在大量的小气泡且颜色不均匀。相比之下,ATRP-魔芋葡甘聚糖体积比1:1复合薄膜外观平整且色泽均匀,成膜效果最佳。

2.3.2 ATRP 薄膜抗拉伸延展性 测定40 g/L ATRP溶液(含10 mmol/L Ca^{2+})与0.2 mg/mL海藻酸钠、0.2 mg/mL魔芋葡甘聚糖或0.1 mg/mL羧甲基纤维素钠溶液按10:0、7:3或1:1体积比混合所制备食用薄膜的抗拉伸延展性,结果如图6所示。

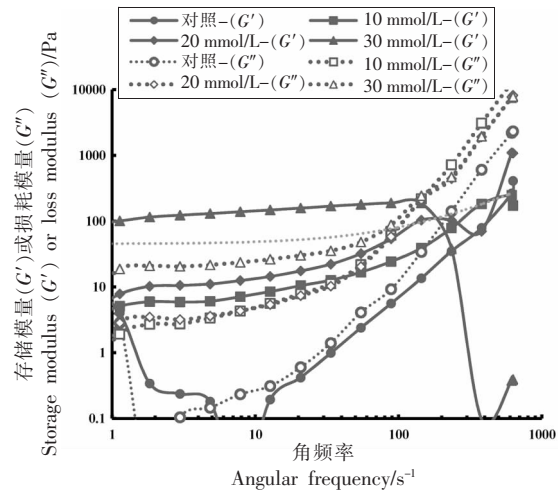


图4 在25 °C条件下,不同浓度 Ca^{2+} 对ATRP(40 g/L)凝胶模量的影响

Fig.4 The effect of different concentrations of Ca^{2+} on the modulus of ATRP (40 g/L) gels at 25 °C

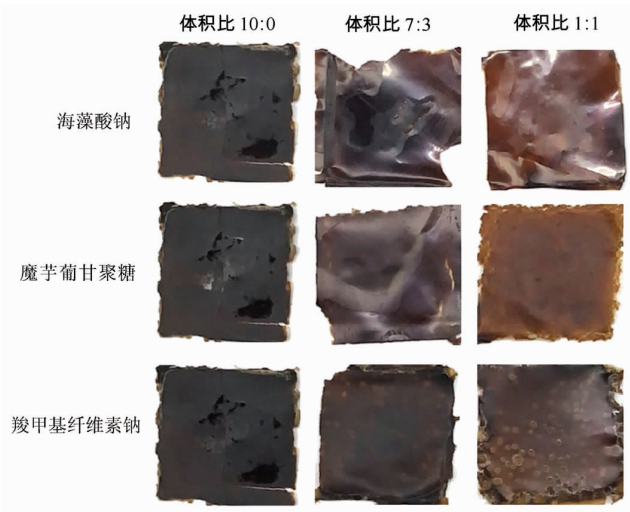


图5 在35 °C条件下,40 g/L ATRP溶液与0.2 mg/mL海藻酸钠、0.2 mg/mL魔芋葡甘聚糖或0.1 mg/mL羧甲基纤维素钠混合制成的ATRP-其它多糖复合薄膜的直观图

Fig.5 Direct view of ATRP - other polysaccharide mixed film product by 40 g/L pectin with 0.2 mg/mL sodium alginate, 0.2 mg/mL konjac glucomannan or 0.1 mg/mL carboxymethylcellulose sodium, at 35 °C

随着拉伸时间的延长,果胶薄膜的承受拉力逐渐增大;达到最大承受拉力时,薄膜断裂或发生塑性形变,此时拉伸时间表示为最大延展性;随着拉伸时间进一步延长,薄膜承受拉力下降。当混合体积

比为 7:3 时,仅海藻酸钠可提高复合薄膜的抗拉伸延展性。ATRP-海藻酸钠复合薄膜的最大承受拉力为 130 g(拉伸时间为 3 s),是单一 ATRP 薄膜最大承受拉力的 3.25 倍以及最大延展性的 3 倍。低含量的魔芋葡甘聚糖/羧甲基纤维素钠和 ATRP 混合后未能形成较为稳定的三维空间结构,因此,相比于单一 ATRP 薄膜,ATRP-魔芋葡甘聚糖/羧甲基纤维素钠按体积比 7:3 混合形成的复合薄膜的抗拉伸延展性无明显变化^[30]。当混合体积比为 1:1 时,3 种多糖均可提高果胶复合薄膜的抗拉伸延展性,其中魔芋葡甘聚糖效果最佳。ATRP-魔芋葡甘聚糖复合薄膜的最大承受拉力为 280 g(拉伸时间为 70 s),是单一 ATRP 薄膜最大承受拉力的 7 倍以及最大延展性的 70 倍。在一定含量

范围内,魔芋葡甘聚糖通过其长链分子结构与 ATRP 形成氢键促进分子间的相互作用,组装成三维空间网络结构。这种稳定的三维结构可赋予食用薄膜高阻断和高强度等特性^[31]。ATRP-海藻酸钠按体积比 1:1 混合形成的复合薄膜的最大承受拉力为 149 g(拉伸时间为 33 s),相比于体积比 7:3 复合薄膜,最大承受拉力差异不大,而最大延展性提高 11 倍,说明海藻酸钠含量的增加可提高复合薄膜的韧性。这可能是由于海藻酸钠中含有大量 COO-Na,其可与 ATRP 溶液中 Ca²⁺进行螯合作用,进而增强了复合膜的韧性^[32]。因此,相比之下 ATRP-魔芋葡甘聚糖按体积比 1:1 混合形成的复合薄膜拉伸延长性能最佳。

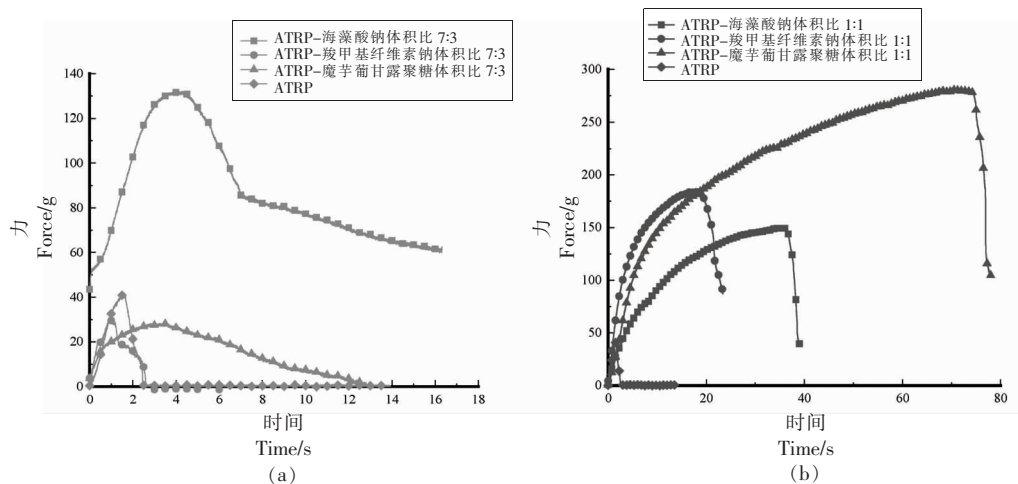


图 6 在 35 °C 条件下,40 g/L ATRP 溶液与 0.2 mg/mL 海藻酸钠、0.2 mg/mL 魔芋葡甘露聚糖或 0.1 mg/mL 羧甲基纤维素钠混合制成的 ATRP-其它多糖复合薄膜的抗拉伸延展性

Fig.6 Tensile ductility of ATRP - other polysaccharide mixed film product by 40 g/L pectin with 0.2 mg/mL sodium alginate, 0.2 mg/mL konjac glucomannan or 0.1 mg/mL carboxymethylcellulose sodium, at 35 °C

3 总结

本研究采用碱法提取茶渣中的果胶物质,测定 ATRP 中基本组分含量以及分析其流变学性质。研究表明,ATRP 主要由半乳糖醛酸、中性糖、无机盐组成,ATRP 中以半乳糖醛酸为主的 HG 结构域占 72.3%,以半乳糖、鼠李糖和阿拉伯糖为主的 RG-I 结构域占 24.0%。ATRP 溶液属于非牛顿流体,随果胶质量浓度和 Ca²⁺浓度的增加,其黏性增幅约 10~2 500 倍,其凝胶性能增幅约 20 倍。以 ATRP 为基材分别添加海藻酸钠、魔芋葡甘聚糖和羧甲基纤维素钠制备果胶薄膜,其中单一

ATRP 制备的果胶薄膜存在裂痕,颜色呈黑色;添加魔芋葡甘聚糖溶液后,ATRP-魔芋葡甘聚糖按体积比 1:1 混合形成的复合薄膜结构完整,颜色呈黄色;与其它薄膜相比,其拉伸延长性能最佳。可见,ATRP 具有作为食用薄膜原料的潜力。

参 考 文 献

- [1] KHUBBER S, KAZEMI M, AMIRI SAMANI S, et al. Structural-functional variability in pectin and effect of innovative extraction methods: An integrated

- analysis for tailored applications[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(4): 2352–2377.
- [2] QIN C G, YANG G C, ZHU C H, et al. Characterization of edible film fabricated with HG-type hawthorn pectin gained using different extraction methods[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285: 119270.
- [3] ZHANG C, BOZILEVA E, VANDERKLIS F, et al. Integration of galacturonic acid extraction with alkaline protein extraction from green tea leaf residue[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 89: 95–102.
- [4] ZHANG C, ZHU X X, ZHANG F P, et al. Improving viscosity and gelling properties of leaf pectin by comparing five pectin extraction methods using green tea leaf as a model material[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105246.
- [5] ZHANG X, LIN J, PI F, et al. Rheological characterization of RG-I chicory root pectin extracted by hot alkali and chelators[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 759–770.
- [6] HOSMER CAFFALL K, MOHNEN D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(14): 1879–1900.
- [7] SINGHAL S, SWAMI HULLE N R. Citrus pectins: Structural properties, extraction methods, modifications and applications in food systems – A review[J]. *Applied Food Research*, 2022, 2(2): 100215.
- [8] 王慧. 海藻酸钠-果胶-茶多酚复合膜的结构力学特性与肉品保鲜效果研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- WANG H. Structural mechanics and preservation effects of composite membrane of sodium alginate, pectin and tea polyphenol on meat[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2019.
- [9] 付孟, 陈鑫酉, 肖雪, 等. 果胶-魔芋葡甘聚糖复合膜制备及其保鲜防腐效果[J]. *农产品加工*, 2020, 19(19): 24–26.
- FU M, CHEN X Y, XIAO X, et al. Preparation of composite membrane by pectin and konjac glucomannan and its preservation effect of fruit[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2020, 19(19): 24–26.
- [10] 曾瑞琪, 苗钟化, 李苇舟, 等. 羧甲基纤维素钠对低酯果胶凝胶流变特性及凝胶形成的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(8): 108–114.
- ZENG R Q, MIAO Z H, LI W Z, et al. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on rheological properties and gel formation of low ester pectin gels[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(8): 108–114.
- [11] CHAVAN P, LATA K, KAUR T, et al. Recent advances in the preservation of postharvest fruits using edible films and coatings: A comprehensive review[J]. *Food Chemistry*, 2023, 418: 135916.
- [12] 赵鹤鹏, 许秋达, 常丹, 等. 香菇多糖中半乳糖醛酸的含量测定及抗氧化活性研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(2): 100–104.
- ZHAO H P, XU Q D, CHANG D, et al. Determination of galacturonic acid in lentinan and study on its antioxidant activity[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 38(2): 100–104.
- [13] 田鑫, 盛文静, 赵园园, 等. 刺参多糖中糖醛酸、氨基糖和中性单糖的同步测定方法研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(15): 85–89, 94.
- TIAN X, SHENG W J, ZHAO Y Y, et al. Simultaneous determination of uronic acids, amino sugars and neutral sugars in polysaccharide from sea cucumber[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(15): 85–89, 94.
- [14] ZHANG C, LAN Y W, YANG X, et al. Influence of ethanol precipitation and ultrafiltration on the viscosity and gelling properties of alkaline-extracted pectin from tea residue[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(21): 26915–26924.
- [15] 李大祥, 宋丽. 酒石酸亚铁法和 Folin-Ciocalteu 法测定茶多酚总量的比较研究[C]. 第四届海峡两岸茶业学术研讨会, 蒲江: 中国茶叶学会, 台湾茶协会, 2006: 326–329.
- LI D X, SONG L. Comparative study on the determination of total tea polyphenols by ferrous tartrate method and Folin-Ciocalteu method[C]. *The Fourth Cross-Strait Tea Industry Symposium*, Pujiang: China Tea Science Society, Taiwan Tea Association, 2006: 326–329.
- [16] 何珣, 魏晓惠, 郭浩, 等. 马弗炉程序控温测定茶叶灰分含量[J]. *福建茶叶*, 2008, 30(3): 34.
- HE X, WEI X H, GUO H, et al. Determination of ash content in tea by temperature control program in Muffle furnace[J]. *Fujian Tea*, 2008, 30(3): 34.
- [17] 陈妮娜, 朱亚燕, 阳丽媛, 等. 海藻酸钠-果胶改性

- 复合膜的制备及表征[J]. 中国食品添加剂, 2018, 29(4): 154-163.
- CHEN N N, ZHU Y Y, YANG L Y, et al. Preparation and characterization of sodium alginate-pectin modified composite film[J]. China Food Additives, 2018, 29(4): 154-163.
- [18] PENG C N, ZHANG G Y, HAN J Z, et al. Hydrothermal conversion of lignin and black liquor for phenolics with the aids of alkali and hydrogen donor[J]. Carbon Resources Conversion, 2019, 2(2): 141-150.
- [19] 陈健乐, 程焕, 陈士国, 等. 提取工艺与果径对柑橘果胶多糖性质的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(4): 1-9.
- CHEN J L, CHENG H, CHEN S G, et al. Effects of extraction technology and fruit diameter on the properties of citrus pectin polysaccharides[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(4): 1-9.
- [20] 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.
- ZHUANG Z M. Study on the controllable process optimization of methoxyl pectin and its features of rheology[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [21] 王文骏. 柑橘皮果胶超声辅助提取的作用机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- WANG W J. The research on the mechanism of ultrasound-assisted extraction of pectin from citrus peel[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [22] CUI J F, ZHANG L, WANG J R, et al. Study on the relationship between primary structure/spatial conformation and gel properties of pectins from different varieties[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 109055.
- [23] 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.
- WANG H B, XU Q Y, WANG F A. Rheological properties of low methoxyl pectin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(11): 223-227.
- [24] 封红梅. 柑橘果胶的提取及其流变性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- FENG H M. Studies on extraction and rheological properties of pectin from tangerine peel waste[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [25] YULIARTI O, HOON A L S, CHONG S Y. Influence of pH, pectin and Ca concentration on gelation properties of low-methoxyl pectin extracted from *Cyclea barbata* Miers[J]. Food Structure, 2017, 11: 16-23.
- [26] 王琨. 向日葵盘果胶的提取与性质研究及其在油炸薯条中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- WANG K. Extraction and properties of sunflower head pectin and its application in fries potato sticks[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [27] 李瑞华. 低酯果胶制取及其特性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- LI R H. Research on the preparation and characteristics of low methoxyl pectin[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019.
- [28] 苗钟化, 辛宜聪, 曾瑞琪, 等. 钙离子对低酯果胶/海藻酸钠复合凝胶流变特性及微观结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(6): 88-93.
- MIAO Z H, XIN Y C, ZENG R Q, et al. The effect of calcium on low methoxyl pectin/sodium alginate mixed gel system in rheological properties and microstructure[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(6): 80-93.
- [29] 杨旭东, 郭焯, 袁凯, 等. 低酯果胶胶凝特性研究进展及应用[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(6): 299-308.
- YANG X D, GUO C, YUAN K, et al. Research progress and application of gelling properties of low methoxyl pectin[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(6): 299-308.
- [30] 石停凤, 潘廷跳, 鄢光欢. 魔芋葡甘聚糖复合膜及其研究进展[J]. 热带生物学报, 2016, 7(4): 510-516.
- SHI T F, PAN T T, YAN G H. Konjac glucomannan composite membrane and its research progress[J]. Journal of Tropical Biology, 2016, 7(4): 510-516.
- [31] 王虹霞, 胡诗保, 张瑜, 等. 果胶/魔芋胶复合膜结构及应用性能研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2015, 41(1): 60-65.
- WANG H X, HU S B, ZHANG Y, et al. Study on structure and applied properties of pectin/konjac gum composite film[J]. Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition), 2015, 41(1): 60-65.
- [32] 胡钰迪. 油茶果壳氧化纳米纤维素-海藻酸钠复合薄

膜的制备及性能[J]. 包装学报, 2023, 15(3): 1-8.
HU Y D. Preparation and properties of camellia
fruit shell oxidized nanocellulose and sodium alginate

composite films[J]. Journal of Packaging, 2023, 15
(3): 1-8.

Rheological Properties of Alkali-extracted Pectin from Tea Residue and Preparation of Its Edible Film

Peng Lili^{1,2}, Yang Xin^{1,2}, Li Weiqiang¹, Wang Mengtian⁴, Zhang Chen^{1,2,3*}

¹College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108

²Fujian Food Biotechnology Innovation Engineering Technology Research Center, Fuzhou 350108

³Food Nutrition and Health Research Center, College of Advanced Manufacturing, Fuzhou University,
Jinjiang 362200, Fujian

⁴Fuzhou Cyan-tile Biotech Co., Ltd., Fuzhou 350108)

Abstract Tea residue contains approximately 10% pectin, which has the potential to serve as a raw material for edible film production. In this study, alkali-extracted tea residue pectin (ATRP) was employed that its basic composition was determined, and the influence of pectin concentration and the addition of Ca^{2+} on the rheological properties of ATRP was investigated. Edible films were prepared using ATRP as the matrix material, combined with sodium alginate, konjac glucomannan, and sodium carboxymethyl cellulose, to explore the changes in tensile elongation. The results showed that the ATRP contained 72.3% HG domain, while the side chain 'RG-I domain' accounted for 24.0%, and the solution exhibited non-Newtonian fluid behavior. When the ATRP mass concentration reached 70 g/L, the viscosity of the solution was $5 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, and the resulting gel showed a storage modulus (G') of approximately 157 Pa and a loss modulus (G'') of approximately 21 Pa, and the gelation transition occurred at 300 s^{-1} , demonstrating a significant increase in viscosity and gel properties compared to the 40 g/L ATRP solution. Furthermore, after adding Ca^{2+} to a 40 g/L ATRP solution, the maximum increases in its viscosity and gel strength could reach 80 times and 20 times their original values, respectively. but the Ca^{2+} concentration should not exceed 30 mmol/L. Compared to the film made by only ATRP, the films made by complex reagents exhibited improved appearance and superior tensile elongation properties. Among them, the film made by ATRP - konjac glucomannan (prepare according to a volume ratio of 1:1) showed the highest tensile elongation, with a maximum load of 280 g (at a stretching time of 70 s), which was seven times higher than that of film made by only ATRP and 70 times higher in terms of elongation. Therefore, ATRP exhibits promising potential as a raw material for edible film production.

Keywords tea residue; pectin; rheological properties; film forming potential