酸-热法制备桃胶多糖研究

马中玉周美通讯作者

河北时诺检验检测有限责任公司,河北石家庄 052400

摘要:桃胶,一种天然产物,是由桃树在受到机械损伤后分泌的淡黄色或浅褐色的半透明胶质物。这种物质的主要成分是多糖,其中包含鼠李糖、半乳糖和 a - 葡萄糖醛酸等,伴有少量的蛋白质。本研究旨在通过实验方法探索粗桃胶在不同的化学和热条件下的水解行为,以制备高效能的桃胶多糖。实验中,我们改变了乙酸的浓度及加热温度,从而调节桃胶的水解程度,探究了酸热处理法对桃胶多糖提取效率的影响。具体实验条件包括使用 1.0 mol/L、0.1 mol/L 和 0.02 mol/L 的醋酸溶液,在 95°C、75°C和 55°C的温度下进行 4h的加热水解。纯水被设置为实验的对照组。研究结果显示,在 95°C的高温和 0.1 mol/L 的醋酸浓度下处理 3h,可以达到最佳的水解效果。在完成水解过程后,采用冷冻干燥技术成功制备出桃胶多糖粉末。这一发现不仅优化了桃胶多糖的制备流程,也为其在食品工业和其他应用领域的商业化生产提供了科学依据和技术参考。通过本研究,我们不仅提高了对桃胶多糖化学和物理特性的理解,还为桃胶多糖的应用开发和大规模生产探索出了新的途径和技术方案。

关键词:桃胶:桃胶多糖:酸热法:水解

DOI: 10.63887/fns.2025.1.3.17

1 前言

桃胶是一种天然的多糖物质,具有悠久的历史。它 是由桃树皮中分泌出的固体物质形成, 是一种天然的生 物高分子, 具有多种生物活性。桃胶的历史可以追溯到 古代,早在古代中国,桃胶就被广泛用于食品和药品行 业。桃胶的古籍记载最早出自《名医别录》,中医学认为, 桃胶性平,味甘、苦,归大肠、膀胱经,擅长和血、通 淋、止痢, 对治疗石淋、血淋、痢疾、腹痛、乳糜尿均 有良效。在古代, 桃胶通常与草药或茶叶一起炖煮, 作 为日常保健食品食用。在食品行业,由于桃胶具有凝胶 性和特殊的口感, 桃胶已经被广泛应用在各种美食中, 如桃胶果冻,糕点,冰淇淋等。桃胶被认为具有保湿和 抗氧化的作用,又表现了良好的抗菌、抗氧化作用,其 对大肠埃希杆菌、金黄色葡萄球菌、芽孢枯草杆菌有明 显的抑制作用,对自由基均有一定的清除效果。然而, 尽管桃胶在食品和药品行业的应用已经很广泛,但其开 发潜力仍然很大[1]。

2 材料与方法

2.1 主要仪器和试剂

试剂:干桃胶,乙酸,超纯水。

仪器: 电子天平,加热型磁力搅拌器,冷冻干燥机,打浆机。

2.1.1 试剂配制

- (1) 桃胶溶液: 桃胶原料在生长过程、采摘、运输过程中易混杂进泥沙、木屑、树皮等杂质,需要在发泡后除去。发泡时粗桃胶与纯水比例为1:2(v/v),放入烧杯中,发泡24h,发泡后将桃胶撕成小块,以便除去杂质,将发泡除杂过后的桃胶与纯水1:1(v/v)用匀浆机打成匀浆后放冰箱备用。
- (2) 醋酸溶液: 分别量取 5.7 mL, 0.57 mL, 0.114 mL 的乙酸溶液加适量的纯水定容至 100 mL 保存备用, 浓度为 1.0 mol/L(pH=2.38), 0.1 mol/L(pH=2.88), 0.02 mol/L (pH=3.23)。

编号	醋酸浓度(mol/L)	乙酸用量(mL)	实际 pH(25 ℃)
1	1.0	5.7	2.38
2	0.1	0.57	2.88
3	0.02	0.114	3.23

2.2 实验方法

取 50 mL 的桃胶匀浆分别加入 50 mL 的纯水,1.0 mol/L,0.1 mol/L,0.02 mol/L 的醋酸溶液,分别在 95 \mathbb{C} ,75 \mathbb{C} ,55 \mathbb{C} 条件下加热水解 4 h,以纯水为空白对照,每

隔 30 min 取加热样品观察水解程度。桃胶在选取最佳水解桃胶的条件,大量水解桃胶,将得到的桃胶多糖溶液用冷冻干燥得到桃胶多糖粉末。实验流程见图

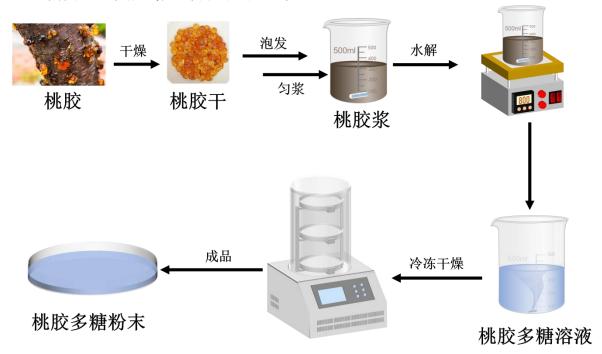


图 1 酸-热法水解桃胶多糖实验流程图

3 实验结果与讨论

3.1 桃胶的水解机理

对于酸水解,则是在对粗桃胶实施水解的过程中,利用酸对水解过程提供帮助。Zhou 实验发现在 pH 为 3.0 的特定条件下,酸水解便能轻易解开原桃胶的紧密结构。随着水解时间在五个小时内的不断延伸,可以看到桃胶多糖的特性粘度逐渐减弱,这为我们揭示了分子量调控的关键。实验结果提示,通过调节水解时间,桃胶多糖的分子量可以得到有效调整。此外,他们还借助光学显微镜(OM)和原子力显微镜(AFM)对桃胶多糖以及

桃胶多糖在水解过程中的形态变化进行了密切监测。 研究结果指出酸水解的过程是从桃胶多糖颗粒的表 面逐步深入到内部。首先,观察到桃胶多糖颗粒表面 的多糖被逐步水解,形成具有高支链拓扑结构和高度 溶解性的水溶性大分子一高分子量的桃胶多糖。随着 水解时间的推移,桃胶多糖颗粒逐渐变小,最终完全 消失,同时高分子量的桃胶多糖进一步被分解为低分 子量的桃胶多糖(图 2)。这一过程展现了物质在酸环 境下的变化过程,也为我们理解桃胶多糖的结构与性 质提供了新的视角^[2]。

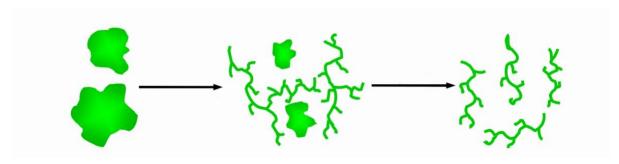


图 2 桃胶多糖水解过程示意图

3.2 水解度与反应温度和反应时间的关系

(1)在加入纯水的空白对照组中(见图 3)。 由图 3(a)可以看出在 95 ℃的加热条件下,加热一小时后桃胶溶液结构变的松散无明显沉淀,加热 4 h 后溶液物质分散均匀,粘度较大,但仍为完全溶解,溶液液体浑浊,这说明桃胶多糖仅有部分进 行水解,还有部分桃胶未在加热条件下被水解。 由图 3(b), (c)可以看出在 75 \mathbb{C} 和 55 \mathbb{C} 的加热条件 下桃胶溶液均可观察有明显沉淀存在,且加热 4h后桃胶溶液的粘度明显增大,说明在 75 \mathbb{C} 和 55 \mathbb{C} 的加热条件只能水解少部分桃胶,加热 4h 未能完 全水解桃胶,大部分桃胶仍以沉淀形式存在^[3]。

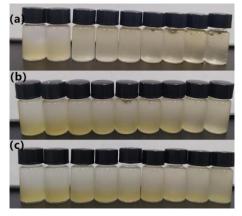


图 3 加入纯水 95 °C (a), 75 °C (b), 55 °C (c)加热桃胶每 30 min 水解情况对比图

(2)在加入1 mol/L 的醋酸溶液的条件下在95℃,75℃,55℃加热4h(对比图见图4),由图4(d)观察可以看出95℃加热条件下加热1h溶液的沉淀开始逐渐松散,此时桃胶溶液的粘度较高,此时大分子桃胶开始逐渐被水解为小分子的桃胶多糖,在加热3h后溶液中的沉淀消失,颜色呈透明,此时溶液粘度降低,这表明桃胶完全水解成多糖溶液,加热4h溶液状态与加热3h的状态一致,这进一步可以表明在加热3h时桃胶水解已经完成。由图4(e)可以看出在75℃的加热条件下溶液沉淀在加热2.5h后沉淀开始变得松散,此时桃胶溶液已经有部分开始被水解为桃胶多糖,在加热4h后部分沉淀

均匀在溶液中,仍可以观察到沉淀分层,整体较为浑浊,此时有大部分桃胶溶液被水解为桃胶多糖,但仍有部分桃胶未完全水解以沉淀的形式存在;由图 4(f)可以看出 55 ℃的加热条件下桃胶溶液直至加热 4 h后仍有沉淀,且可以观察到较为明显的沉淀分层,液体浑浊,桃胶溶液未完全水解成桃胶多糖或仅仅有小部分被水解为桃胶多糖^[4]。

由此观察可以得出桃胶溶液在加入 1 mol/L 的醋酸溶液,通过 95 ℃的加热条件下,在 3 h 以内已经完成了从不溶的大分子桃胶到水溶性的桃胶多糖的水解反应。

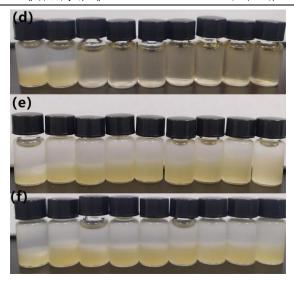


图 4 加入 1.0 mol/L 醋酸溶液 95°C (d), 75°C (e), 55°C (f)加热桃胶每 30 min 水解情况对比图

(3)在加入 0.1 mol/L 的醋酸溶液的条件下在 95 ℃,75 ℃,55 ℃加热 4 h(对比图见图 5)从对比图中可以清晰地观察到不同温度下桃胶溶液水解过程的显著差异。由图 5(g)可以看出,在 95 ℃的高温条件下,桃胶溶液的水解反应进行得尤为迅速。仅仅加热 1 小时后,原本紧密的桃胶沉淀就开始变得松散,这意味着大分子的桃胶开始被水解成小分子的桃胶多糖。随着时间的推移,这些被水解的小分子开始均匀分布在整个溶液中。当加热至 2 h时,溶液逐渐变得透明,表明水解过程正在顺利进行。当加热至 3 h时,溶液的透明度已经稳定下来,与加热 4 h 后的状态几乎一致。这充分说明,在 95 ℃的条件下,桃胶溶液在 3 h 内就已经完成了从大分子桃胶到小分子桃胶多糖的水解过程。由于水解后的桃胶多糖

是水溶性的,因此溶液呈现出透明的状态。由图 5(h) 可以看出而在 75 ℃的中温条件下,水解反应的速度明显减慢。虽然加热 3 h 后,沉淀物的结构开始变得松散,但在溶液底部仍然可以清晰地看到沉淀物的分层。即使加热 4 h 后,沉淀物的结构虽然均匀分布在溶液中,但溶液的透明度仍然较低,显得相当浑浊。这表明在 75 ℃的条件下,尽管水解反应进行了 4 h,但仍有一部分桃胶未能被完全水解为桃胶多糖,因此部分不溶性的大分子桃胶仍然沉淀在液体底部。由图 5(i)可以看出在 55 ℃条件下加热下桃胶在 4 h 加热后溶液中可以观察到明显沉淀,这表示桃胶未被水解或仅有很小一部分桃胶被水解为桃胶多糖[5]。

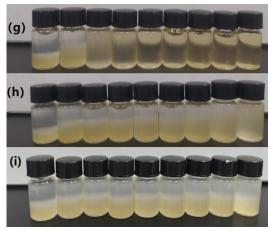


图 5 加入 0.1 mol/L 醋酸溶液 95 °C (g), 75 °C (h), 55 °C (i)加热桃胶每 30 min 水解情况对比图

(4)在加入 0.02 mol/L 的醋酸溶液条件下在 95 ℃, 75 ℃, 55 ℃加热 4 h(对比图见图 6), 图 6(j)可以看出在

95 ℃条件下桃胶溶液的水解反应非常迅速。在加热 仅1h后,原本紧密的桃胶溶液沉淀开始变得松散, 显示出水解的迹象。随着加热时间的延长,到了 2 h, 大部分沉淀物开始溶解,溶液的颜色逐渐变得透明。当 加热到 3 h,溶液几乎完全变得透明,仅在溶液内部能 观察到极少量的悬浮颗粒,这表明绝大部分的桃胶已经 成功水解为桃胶多糖。即使加热到 4 h,溶液的状态与 3 h 相比并没有明显变化,说明水解反应在此时已接近完 全,但仍有极少部分桃胶尚未完全水解;由图 6(k)可以 看出在 75 ℃的加热条件下,水解反应的速度明显减慢。 加热 3 h 后,虽然桃胶溶液的沉淀结构开始变得松散, 但溶液中的分层现象仍然清晰可见。当加热到 4 h 时,沉淀物虽然部分溶解在溶液中,但溶液整体仍然较为浑浊,透明度较低。这说明在 75 ℃下,尽管有一部分桃胶已经水解为桃胶多糖,但水解反应并没有完全进行;由图 6(1)可以看出在 55 ℃的加热条件下,水解反应的进程更为缓慢,加热 4 h 后桃胶溶液的水解情况与加热 1 h 的水解情况相比溶液沉淀分层明显,桃胶为被水解为桃胶多糖。

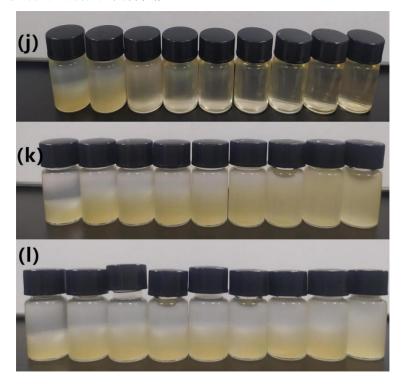


图 6 加入 0.02 mol/L 醋酸溶液 95 °C (j), 75 °C (k), 55 °C (l)加热桃胶每 30 min 水解情况对比图

3.3 水解度与醋酸浓度之间的关系

通过对比四组在不同醋酸浓度和温度下水解桃胶多糖水解变化,可以发现在温度为95℃的加热条件下(对比图见图7),三组加入不同醋酸浓度桃胶的水解度随着加热时间的延长水解程度逐渐升高,在加热到较短时间内,桃胶的水解程度就已经开始逐渐升高,在加热到三小时水解程度开始趋向平稳,这表明在这个时间段内,桃胶多糖已经基本完成水解,加热至4h时其水解程度较加热3h相比水解程度基本持平,这进一步证实桃胶多糖已经完全水解。对比不同醋酸浓度(1 mol/L,0.1

mol/L, 0.02 mol/L)水解过程, 发现 0.1 mol/L 的醋酸浓度在 95 ℃的加热条件下更容易提前水解完全成为桃胶多糖溶液。这可能是因为较低的醋酸浓度使得桃胶多糖分子之间的相互作用减弱, 从而加速了水解过程。此外, 我们还注意到, 尽管在较高浓度的醋酸(如 1 mol/L 的醋酸溶液)下桃胶的水解过程也相对较快, 但它们在水解过程中可能更容易受到其他因素的影响, 如高浓度醋酸可能破坏多糖的分子结构或溶液中其他物质的干扰, 而且由研究发现 pH 越低桃胶水解越快, 桃胶容易被彻底水解为单糖, 从而导致水解过程

不如在 0.1 mol/L 醋酸浓度下稳定。

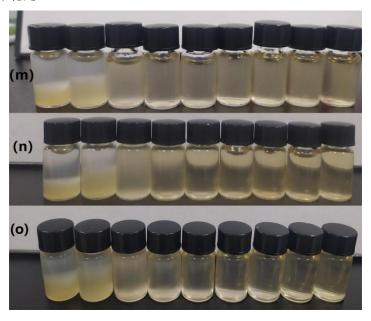


图 7 加入 1 mol/L (m), 0.1 mol/L (n), 0.02 mol/L (o)醋酸溶液 95 ℃加热桃胶每 30 min 水解情况对比图

4总结

本实验采用酸-热法水解制备桃胶多糖,以粗桃胶为 原料,通过改变水解过程中的醋酸浓度,温度和水解时 间来观察多糖的溶解和提取效率。通过观察不同浓度的 醋酸溶液,水解温度,水解时间下的桃胶多糖的水解情况,实验结果表明酸-热法能够有效水解桃胶多糖,水解程度与醋酸浓度,水解的温度和时间有关,实验发现在以 0.1 mol/L 的醋酸溶液在 95 ℃加热条件下加热 3 h 桃胶的水解程度最大。

参考文献

- [1]徐熠. 桃胶的食用及药用价值[J]. 湖南中医杂志, 2021, 37(10): 140-140.
- [2]吴家春.桃胶多糖食品加工工艺研究[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2023(4): 0196-0199.
- [3]蔡延渠, 董碧莲, 陈利秋, 等. 桃胶多糖体内外抗氧化作用的研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 53-58.
- [4]向燕茹, 李祖頔, 陈建伟. 原桃胶的性质、加工及组分研究与食品、医药应用概况[J].食品工业科技, 2019, 40(19): 321-325.
- [5]林慧,代金霞,薛瑾,等. 桃胶的理化性质、功效成分及其安全性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(21): 219-226.

作者简介:马中玉(1987.01--),性别:男,民族;汉,籍贯:河北沧州,研究方向:食品。