

# 橙皮果胶多糖的绿色提取、理化性质及生物活性分析

王威<sup>1</sup>, 顾猛<sup>1</sup>, 王玉先<sup>2</sup>, 高振<sup>1\*</sup>, 江凌<sup>2,3\*</sup>

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 211816) (2. 南京工业大学食品与轻工学院, 江苏南京 211816) (3. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 211816)

**摘要:** 为有效利用废弃橙皮资源并提高水果产品的附加值, 该研究以不同 pH 值的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液绿色提取橙皮果胶, 并对其理化性质和生物活性进行分析。结果显示, 提取的果胶得率在 13.1% 至 36.3% 之间, 平均半乳糖醛酸含量为 75.81%, 平均酯化度为 26.67%。橙皮果胶还表现出良好的抗氧化与胆汁酸结合能力, 研究结果表明, 10 mg/mL 的果胶对  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{DPPH}\cdot$  和  $\text{ABTS}^{\cdot+}$  的清除率分别为 95.14%、49.62% 和 38.39%; 高分子量的果胶对胆汁酸具有较高的结合能力。与  $\text{Ca}^{2+}$  结合能力实验结果表明, 萃取剂 pH 值为 12 条件下提取的果胶具有最佳的凝胶形成能力。流变学结果表明其形成的凝胶主要为弹性材料, 在角速率 0~250 rad/s 范围内所有样品的储存模量 ( $G'$ ) 均大于损耗模量 ( $G''$ )。最后, 果胶对丁酸梭菌益生活性实验结果表明, 提取的果胶可作为碳源促进肠道益生菌生长, 且具有良好的酸化能力。综上所述, 以该方法提取的橙皮果胶可直接获得低酯果胶, 且生物活性显著。因此, 橙皮果胶在提高水果产品附加值和促进营养保健领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** 橙皮果胶; 绿色提取; 理化性质; 抗氧化; 胆汁酸结合; 凝胶性能; 益生活性

文章编号: 1673-9078(2025)05-124-135

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.5.0401

## Green Extraction, Physicochemical Properties, and Biological Activity Analyses of Pectin Polysaccharides from Orange Peel

WANG Wei<sup>1</sup>, GU Meng<sup>1</sup>, WANG Yuxian<sup>2</sup>, GAO Zhen<sup>1\*</sup>, JIANG Ling<sup>2,3\*</sup>

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China) (2. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China) (3. State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** To effectively utilize discarded orange peel as a resource and enhance the value of fruit products, we extracted pectin from orange peel using eco-friendly citric acid-sodium citrate buffer solutions at different pH values, then

引文格式:

王威,顾猛,王玉先,等.橙皮果胶多糖的绿色提取、理化性质及生物活性分析[J].现代食品科技,2025,41(5):124-135.

WANG Wei, GU Meng, WANG Yuxian, et al. Green extraction, physicochemical properties, and biological activity analyses of pectin polysaccharides from orange peel [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(5): 124-135.

收稿日期: 2024-03-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2102700); 国家自然科学基金-山东联合基金重点项目 (U2106228); 江苏省先进生物制造创新中心项目 (XTC2205); 江苏省高等学校自然科学研究项目资助 (23KJB550007); 中国博士后科学基金资助项目 (2023M741669); 江苏省“卓博计划”资助 (2023ZB025)

作者简介: 王威 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 果皮副产物的加工与利用, E-mail: 202261218115@njtech.edu.cn

通讯作者: 江凌 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 新型食品功能糖的挖掘与评价, E-mail: jiangling@njtech.edu.cn; 共同通讯作者: 高振 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 生物化工, E-mail: gaozhen@njtech.edu.cn

analyzed the physicochemical properties and biological activities of the extracted pectin. Pectin yield ranged from 13.1% to 36.3%, with an average galacturonic acid content of 75.81% and an average esterification degree of 26.67%. Orange peel pectin exhibited good antioxidant and bile acid binding capacity, with scavenging capacity of 95.14% for  $\cdot\text{OH}$ , 49.62% for  $\text{DPPH}\cdot$ , and 38.39% for  $\text{ABTS}\cdot^+$  at a concentration of 10 mg/mL. High-molecular-weight pectin demonstrated elevated bile acid binding ability. A  $\text{Ca}^{2+}$  binding assay revealed that pectin extracted at pH 12 exhibited optimal gel-forming ability. Rheological analysis indicated that the formed gel was predominantly elastic, with storage modulus ( $G'$ ) higher than loss modulus ( $G''$ ) across all samples at 0 to 250 rad/s. Finally, a probiotic viability assay using *Clostridium butyricum* demonstrated that the extracted pectin can promote intestinal probiotic growth and has good acidification capacity. Overall, the pectin obtained by this extraction method can directly be used as low-ester pectin, and exhibits significant biological activity. Orange peel pectin thus offers potential applications that enhance the value of fruit products and promote nutritional health.

**Key words:** orange peel pectin; green extraction; physicochemical properties; antioxidant; bile acid binding; gel properties; probiotic viability

水果加工会产生大量副产品, 这些副产品源自可食用部分的果皮、果渣和种子。典型水果(如柑橘、苹果、榴莲和橙子等)的损失和浪费占总产量的10%~70%, 这些水果残渣由于微生物变质和二氧化碳排放而导致严重的环境问题。据估计, 每年约有16亿t残渣产生, 在食物垃圾中, 水果和蔬菜的损失率最高<sup>[1]</sup>。废弃果皮通常被用作动物饲料, 实际上其含有多种活性成分, 包括黄酮类化合物、多酚和多糖等<sup>[2]</sup>。因此, 充分利用废弃果皮不仅可以提高其附加值, 还能减少环境污染。

果胶是一种存在于植物细胞壁和细胞内层的酸性多糖, 其结构主要由 $\alpha$ -1,4-糖苷键连接的半乳糖醛酸(Galacturonic Acids, GalA)组成, 并含有其它中性糖, 如L-鼠李糖、D-阿拉伯糖和D-半乳糖等<sup>[3]</sup>。此外, 果胶还是一种重要的胶体物质, 可在水果加工品中起到胶凝和增稠作用, 并可作为蛋白质稳定剂用于酸性乳制品<sup>[4]</sup>。果胶多糖还具备多种重要生物活性功能, 包括抗氧化、免疫调节、抗菌、降血糖和降血脂等<sup>[5]</sup>。近年来, 在对消化系统与微生物群落关系深入探究下发现, 肠道中有益微生物能够利用果胶多糖进行发酵并产生对肠道健康有益的次级代谢产物, 如短链脂肪酸等<sup>[6]</sup>。因此, 果胶多糖近年来成为人们研究的热点。

果胶提取的传统方法是使用酸化的热水处理, 所得果胶主要为高酯化度果胶, 需进行碱处理才能获得低酯化度果胶<sup>[7]</sup>。因此, 直接提取低酯化度果胶具有多重优势, 包括简化工艺流程、节约能源和资源, 并提高果胶产品的纯度和效率。传统提取方法采用无机酸, 可能导致设备腐蚀并对环境造成危

害; 而且, 还可能引入有毒元素至最终产品。相比之下, 采用有机酸提取是一种更加绿色环保的方法。一方面, 该方法解离能力较弱且不易引起果胶解聚, 从而使得果胶萃取效率更高且具备更好的物理化学性质<sup>[8]</sup>。另一方面, 在适当pH值范围内使用柠檬酸作为萃取剂可直接获取低酯化度果胶<sup>[8]</sup>。基于此, 本文提出了一种绿色提取工艺, 即利用不同pH值柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液作为萃取剂提取果胶, 并将废弃物转变为具有附加值较高的产品, 以最大限度地减少废料产生。

本研究以废弃橙皮为原料, 通过使用绿色的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液, 在不同pH值(5~12)下提取橙皮果胶。以果胶得率为指标, 利用高效液相色谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜和流变仪等多种分析方法对橙皮果胶进行表征和分析, 包括理化性质、质构性能和流变性能等方面。同时, 比较了不同pH值条件下萃取剂所提取果胶的抗氧化活性、胆汁酸结合能力和益生活性方面的差异, 突出了橙皮果胶在功能食品领域广阔的应用前景。这项研究将废弃资源转化为宝贵且具有功能特点的活性成分, 为推动废物资源化利用并促进可持续发展提供了有力支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

柠檬酸和柠檬酸钠分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 咔唑、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖和木糖分析标准品, 上海源叶生

物科技有限公司；甘露糖和阿拉伯糖分析标准品，Sigma-Aldrich 有限公司；GalA 葡聚糖分析标准品，上海麦克林生化科技有限公司。

## 1.2 仪器与设备

LC-20AT 高效液相色谱仪，岛津企业管理（中国）有限公司；Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱仪、HAAKE MARS iQ 流变仪，赛默飞世尔科技（中国）有限公司；JEM-2100F 扫描电子显微镜，日本 JEOL；Tensipresser My boy II 质构仪，日本武工电机公司；D8 ADVANS XRD，德国布鲁克；PHS-3C pH 计，上海精密科学仪器。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 橙皮干粉的制备方法

橙皮来自生活垃圾，经过清水充分冲洗去除表面污物和杂质后，采用质量分数为 5% 的食用醋去除蜡层。处理后的橙皮切成粗片，后通过磨粉机加工成细粉，经 100 目筛过滤后存放于密封袋中，避光保存，以备果胶提取。

### 1.3.2 橙皮果胶的绿色提取工艺

将橙皮干粉分别与 pH 值为 5、6、7、8、9、10、11 和 12 的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液（100 mmol/L）按料液比 1:50（*m/V*）混合（缓冲溶液 pH 值 9~12 利用 1 mol/L NaOH 进行调节），混合均匀后升温至 60 ℃，并在转速为 600 r/min 的条件下反应 2 h。所得样品分别命名为 pH 值 5、pH 值 6、pH 值 7、pH 值 8、pH 值 9、pH 值 10、pH 值 11 和 pH 值 12。分离处理：转速 6 000 r/min，弃去沉淀，取上清，上清液与无水乙醇比例为 1:1.5（*m/V*），静置过夜。最后，对沉淀物进行过滤，并用体积分数为 75% 乙醇洗涤后置于烘箱干燥，收集样品。按照公式（1）计算果胶得率（%）：

$$p = \frac{m}{w} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

*p*——果胶得率，%；

*m*——干燥后果胶的质量，g；

*w*——橙皮干粉的质量，g。

### 1.3.3 橙皮果胶的理化性质

#### 1.3.3.1 GalA 含量测定

采用吡啶-硫酸比色法测定 GalA 含量<sup>[9]</sup>。标准曲线：吸取 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 mL 对照品，

加水至 0.5 mL，加入四硼酸钠-硫酸溶液 3 mL，沸水浴煮 5 min，冷却后加入质量分数为 0.1% 的吡啶溶液 0.1 mL，煮沸 5 min，于 530 nm 处测定吸光度。样品处理：取 1 mg/mL 的样品各 1 mL，按上述标准曲线方法处理待测样品。

#### 1.3.3.2 蛋白质含量测定

蛋白质含量测定采用考马斯亮蓝法测定<sup>[10]</sup>。配制 1.0 mg/mL 的牛血清蛋白标准溶液或多糖样品溶液，取不同体积的标准溶液加水至 1 mL，然后各支试管中加入 4 mL 考马斯亮蓝 G-250 溶液，摇匀，在室温下反应 5 min 后于 595 nm 处测定吸光度。

#### 1.3.3.3 总糖含量测定

总糖含量采用苯酚-硫酸法测定<sup>[11]</sup>。标准曲线：将 1 mL 质量浓度为 50 g/L 的苯酚溶液及 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入到 2 mL 质量浓度为 0、20、40、60、80 和 100 μg/mL 的葡萄糖标准溶液，震荡混匀，沸水浴煮 15 min 后，冷却至室温，在波长 490 nm 处测定吸光。样品处理：取 2 mL 1 g/L 的果胶溶液，按照上述方法处理果胶并计算其总糖含量。

#### 1.3.3.4 单糖含量测定

单糖含量的测定参考黄小兰等<sup>[12]</sup>的实验方法稍加调整。采用 InfinityLab Poroahell C18 色谱柱（4.6 mm×150 mm, 4 μm）进行 HPLC 分析，柱温为 25 ℃、检测波长为 250 nm、上样量 20 μL、流量 1 mL/min、流动相为 PBS 和乙腈（82:18, *V/V*），洗脱方式为等梯度洗脱。

#### 1.3.3.5 酯化度（DE）测定

取 100 mg 果胶溶于 20 mL 水和 2 mL 体积分数为 96% 的乙醇，然后向溶液中加入 3 滴酚酞，并用 0.1 mol/L NaOH 滴定直到溶液变成粉红色（*V*<sub>1</sub>），之后添加 10 mL 0.1 mol/L NaOH，并将混合溶液搅拌 20 min，加入 10 mL 0.1 mol/L HCl 溶液，直至粉红色消失。最后，再次用 0.1 mol/L NaOH 滴定溶液至溶液变色（*V*<sub>2</sub>）。按照公式（2）计算果胶酯化度（%）：

$$D = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

*D*——酯化度（DE），%；

*V*<sub>1</sub>、*V*<sub>2</sub>——第一次和第二次滴定至溶液变成粉红色时 NaOH 的体积，mL。

#### 1.3.3.6 灰分、水分含量测定

采用国家标准方法测定并计算果胶灰分和水分含量<sup>[13]</sup>。

### 1.3.3.7 分子量的测定

分子量的测定参考康璧等<sup>[14]</sup>的高效凝胶渗透色谱法 (HPGPC), 并稍加修改。标准曲线制备: 分别配置 2 mg/mL 分子量为 12、63.30、102、556 和 745 kDa 的不同葡聚糖标准溶液, 过 0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜, 进行色谱分析。样品处理: 15 mg 样品溶解于流动相中, 定容至 10 mL, 离心取上清, 过 0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜备用。色谱条件: Waters2414 示差检测器, 采用 Ultrahydrogel TM1 000、250 和 120 三柱串联, 柱温 60  $^{\circ}\text{C}$ 、流速 1 mL/min、进样量 20  $\mu\text{L}$ , 流动相为超纯水。

## 1.4 光谱、结构表征

### 1.4.1 红外光谱检测 (FT-IR)

采用 Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱仪, 取 1 mg 样品与适量 KBr 混合研磨、压片, 置于傅里叶红外光谱仪上扫描, 在 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内测定样品的红外吸收光谱图。

### 1.4.2 X射线衍射 (XRD)

采用 XRD 仪测定 8 个多糖样品的晶体结构。XRD 条件:  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 40 kV 管压力, 40 mA 电流  $2\theta$ : 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ , 0.02 $^{\circ}$  梯度。

### 1.4.3 扫描电子显微镜 (SEM)

取适量果胶样品粉末, 使用溅射镀膜仪喷金 45 s 后观察并记录果胶微观形态。

## 1.5 凝胶性能

### 1.5.1 质构性能

通过质构分析仪对果胶的凝胶强度进行测定, 具体操作为: 配置质量分数为 3% 的不同酯化度果胶溶液, 取 15 mL 果胶溶液至 3 500 Da 的透析带中密封, 放入质量浓度为 30 mg/mL 的  $\text{CaCl}_2$  溶液, 浸没 2 h 后取出果胶凝胶。TPA 测试条件: 起始力 0.5 N、感应元量程 250 N、形变量 40%、探头升高高度 20 mm、测试速度 60 mm/min, 探头为圆球探头。

### 1.5.2 流变性能

配制质量分数为 3% 的果胶样品溶液。动态剪切模式测定: 测定要在样品线性粘弹区范围内进行, 线性粘弹区确定: 角频率设为 10 rad/s, 扫描的应变范围为 0.1%~100%。频率扫描测定: 振荡剪切模式下, 在 0.1% 应变条件下, 角频率 0~250 rad/s, 测定储能模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 随角频率的变

化情况。稳态剪切模式测定: 取 2 mL 样品溶液置于夹具和平板转子之间, 在稳态剪切模式下, 剪切速率为 0.1~15 s。样品测定条件: 温度 (25 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$ 、转子型号 pp50、平行板直径 50 mm, 间隙尺寸 1 mm。

## 1.6 生物活性测定

### 1.6.1 抗氧化性能

根据文献中的方法测定 DPPH $\cdot$ 、ABTS $^+$  和  $\cdot\text{OH}$  清除能力<sup>[15,16]</sup>。分别称量 8 个果胶样品, 每个样品配制成不同质量浓度 (0、0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 mg/mL) 的样品溶液。DPPH 的处理方式为: 500  $\mu\text{L}$  样品与 200  $\mu\text{L}$  质量分数为 0.004% DPPH 混合均匀, 37  $^{\circ}\text{C}$  恒温孵育 1 h 后, 12 000 r/min 离心 5 min, 并于 517 nm 处测定吸光度; ABTS 的处理方式为: 50  $\mu\text{L}$  样品与 500  $\mu\text{L}$  的 ABTS 混匀后于 37  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min, 并在 734 nm 处测定其吸光度;  $\cdot\text{OH}$  的处理方式为: 50  $\mu\text{L}$  样品与 100  $\mu\text{L}$   $\text{FeSO}_4$  溶液 (9 mmol/L) 和 100  $\mu\text{L}$  水杨酸溶液 (9 mmol/L) 混合均匀, 之后加入 100  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (8.8 mmol/L), 并于 25  $^{\circ}\text{C}$  恒温孵育 30 min, 12 000 r/min 离心 5 min 后测定其在 510 nm 处的吸光度。所有实验使用维生素 C (Vc) 作为阳性对照, 超纯水为空白对照, 并按照公式 (3) 计算三种自由基清除率 (%):

$$C = 1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$C$ ——自由基清除率, %;

$A_0$ ——超纯水代替样品溶液测定的吸光度;

$A_1$ ——样品溶液测定的吸光度;

$A_2$ ——等体积的无水甲醇代替 DPPH 溶液测定的吸光度; 等体积的磷酸盐缓冲液代替 ABTS $^+$  自由基工作液测定的吸光度; 超纯水代替  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液测定的吸光度。

### 1.6.2 胆汁酸结合能力

根据文献中的方法测定胆汁酸结合能力<sup>[17]</sup>。分别取果胶样品 0.2 g 与 150 mmol/L 胆酸溶液混合在 100 mL (0.1 mol/L, pH 值 7.0) 的磷酸盐缓冲液中, 将混合物在 37  $^{\circ}\text{C}$  下反应 2 h, 并在 120 r/min 下恒定摇动。然后将混合物在室温下离心 20 min, 并于 620 nm 处测量上清液的吸光度, 以此测定多糖结合胆汁酸的能力。

### 1.6.3 益生活性

以肠道益生菌丁酸梭菌为研究对象, 以提取的果胶作为碳源培养细菌, 以葡萄糖和菊粉为阳性对

照。所有样品经过过滤灭菌处理，并分别添加到强化梭菌培养基（RCM），使得碳源质量浓度为 1.0%。将菌株终浓度为  $4\times 10^6$  CFU/mL 的丁酸梭菌加入到 RCM 培养基中，在 37 ℃ 厌氧条件下分别培养 6、12 和 24 h，在 600 nm 处测定细菌 OD 值，同时用 pH 计测定培养物 pH 值。

1.7 数据处理与分析

所有实验至少 3 次平行，结果以平均值 ± 标准方差表示。采用 OriginPro 2022 SR1 和 SPSS 22.0 软件进行数据统计分析与作图，利用 Duncan 多重比较和 ANOVA 检验等进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 橙皮果胶多糖的理化性质

果胶是一种复杂的大分子，其结构、分子量和性质受到不同提取条件的影响。不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取橙皮果胶理化性质的结果如表 1 所示。当萃取剂 pH 值为 5 时，果胶得率最低（13.16%），而 pH 值为 10 时得率最高（36.36%），

原因可能是细胞壁在碱性条件下更容易破裂，从而导致果胶从橙皮粉中快速释放。在 pH 值 11 和 12 时，得率降低（28.62% 和 26.52%），原因可能是过高的 pH 导致部分果胶分子降解，小分子果胶链在 60% 乙醇浓度下沉淀效果较差所致<sup>[18]</sup>。本文所提果胶 GalA 含量在 71.05%~79.67% 之间，商品果胶规定 GalA 含量 ≥ 65%，符合商品果胶要求。蛋白质含量随着 pH 值的升高而下降，含量在 5.87%~3.52% 之间。果胶单糖组成如表 2 所示，主要由 6 种单糖组成，分别为甘露糖（Man）、木糖（Xyl）、半乳糖醛酸（GalA）、鼠李糖（Rha）、阿拉伯糖（Ara）和葡萄糖（Glu），结果表明果胶内部结构较为精细。果胶的 DE 值在 14.67%~46.53%，且随 pH 值升高而降低，原因是在强碱性条件下催化皂化反应会造成果胶脱脂。果胶分子量随 pH 值升高而变小，大小在 191.56~441.63 kDa 之间，原因可能是在较高 pH 值下，果胶分子的 OH<sup>-</sup> 更具有催化多糖纤维发生 β-消去反应的能力，这会造成多糖链断裂，分子量变小<sup>[18]</sup>。果胶灰分、水分含量均较低。此外，果胶的 pH 值范围为 3.08~3.98，这符合果胶呈酸性的特征。

表 1 橙皮果胶的理化性质分析

| Table 1 The physicochemical properties analysis of orange peel pectin |                            |                             |                           |                             |                            |                            |                            |                            |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 指标                                                                    | pH 值 5                     | pH 值 6                      | pH 值 7                    | pH 值 8                      | pH 值 9                     | pH 值 10                    | pH 值 11                    | pH 值 12                    |
| 得率/%                                                                  | 13.16 ± 0.05 <sup>g</sup>  | 16.24 ± 0.03 <sup>f</sup>   | 22.21 ± 0.03 <sup>c</sup> | 25.42 ± 0.02 <sup>d</sup>   | 27.17 ± 0.06 <sup>c</sup>  | 36.33 ± 0.03 <sup>a</sup>  | 28.62 ± 0.02 <sup>b</sup>  | 26.52 ± 0.02 <sup>c</sup>  |
| GalA/%                                                                | 72.00 ± 3.55 <sup>e</sup>  | 79.67 ± 1.24 <sup>a</sup>   | 76.33 ± 1.24 <sup>b</sup> | 75.50 ± 1.22 <sup>bcd</sup> | 78.33 ± 0.47 <sup>ab</sup> | 71.05 ± 1.41 <sup>e</sup>  | 75.26 ± 0.18 <sup>cd</sup> | 73.01 ± 1.42 <sup>de</sup> |
| 蛋白质/%                                                                 | 5.87 ± 0.09 <sup>a</sup>   | 5.29 ± 0.03 <sup>b</sup>    | 4.95 ± 0.08 <sup>b</sup>  | 4.87 ± 0.21 <sup>b</sup>    | 4.54 ± 0.08 <sup>b</sup>   | 4.09 ± 0.10 <sup>c</sup>   | 3.87 ± 0.08 <sup>cd</sup>  | 3.52 ± 0.05 <sup>d</sup>   |
| 总糖/%                                                                  | 43.65 ± 1.09 <sup>ab</sup> | 41.52 ± 0.92 <sup>bcd</sup> | 35.92 ± 0.41 <sup>e</sup> | 42.31 ± 0.82 <sup>abc</sup> | 44.41 ± 0.72 <sup>a</sup>  | 40.18 ± 0.77 <sup>cd</sup> | 40.91 ± 2.04 <sup>cd</sup> | 39.79 ± 1.77 <sup>d</sup>  |
| DE 值/%                                                                | 46.53 ± 2.05 <sup>a</sup>  | 38.67 ± 0.47 <sup>b</sup>   | 31.38 ± 0.94 <sup>c</sup> | 26.75 ± 1.69 <sup>d</sup>   | 20.58 ± 0.47 <sup>e</sup>  | 18.63 ± 0.94 <sup>e</sup>  | 16.18 ± 0.69 <sup>f</sup>  | 14.67 ± 1.24 <sup>f</sup>  |
| 水分/%                                                                  | 3.22 ± 0.05 <sup>e</sup>   | 3.37 ± 0.04 <sup>d</sup>    | 3.77 ± 0.05 <sup>ab</sup> | 3.51 ± 0.03 <sup>c</sup>    | 3.87 ± 0.07 <sup>a</sup>   | 3.24 ± 0.10 <sup>e</sup>   | 3.74 ± 0.12 <sup>b</sup>   | 3.38 ± 0.05 <sup>d</sup>   |
| 灰分/%                                                                  | 4.57 ± 0.16 <sup>b</sup>   | 5.22 ± 0.07 <sup>a</sup>    | 3.54 ± 0.15 <sup>d</sup>  | 4.21 ± 0.59 <sup>b</sup>    | 3.22 ± 0.10 <sup>d</sup>   | 4.18 ± 0.42 <sup>b</sup>   | 4.49 ± 0.57 <sup>b</sup>   | 3.63 ± 0.13 <sup>cd</sup>  |
| 分子量/kDa                                                               | 441.63                     | 398.14                      | 375.39                    | 354.76                      | 278.75                     | 243.46                     | 225.93                     | 191.56                     |
| pH 值                                                                  | 3.08 ± 0.08 <sup>c</sup>   | 3.41 ± 0.16 <sup>b</sup>    | 3.98 ± 0.12 <sup>a</sup>  | 3.82 ± 0.09 <sup>a</sup>    | 3.89 ± 0.15 <sup>a</sup>   | 3.78 ± 0.16 <sup>a</sup>   | 3.85 ± 0.08 <sup>a</sup>   | 3.88 ± 0.20 <sup>a</sup>   |

注：同列右肩不同的小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）。下同。

表 2 橙皮果胶的单糖组成分析

| Table 2 Analysis of monosaccharide composition of orange peel pectin |                             |                           |                            |                             |                            |                           |                            |                            |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 单糖/Mol.%                                                             | pH 值 5                      | pH 值 6                    | pH 值 7                     | pH 值 8                      | pH 值 9                     | pH 值 10                   | pH 值 11                    | pH 值 12                    |
| 甘露糖(Man)                                                             | 1.09 ± 0.06 <sup>abcd</sup> | 1.23 ± 0.12 <sup>a</sup>  | 1.14 ± 0.08 <sup>abc</sup> | 1.09 ± 0.10 <sup>bcd</sup>  | 0.94 ± 0.06 <sup>d</sup>   | 1.02 ± 0.15 <sup>cd</sup> | 1.22 ± 0.03 <sup>ab</sup>  | 1.25 ± 0.07 <sup>a</sup>   |
| 木糖(Xyl)                                                              | 3.17 ± 0.08 <sup>a</sup>    | 2.87 ± 0.05 <sup>b</sup>  | 2.73 ± 0.07 <sup>bc</sup>  | 2.51 ± 0.16 <sup>cd</sup>   | 2.17 ± 0.08 <sup>c</sup>   | 2.48 ± 0.15 <sup>d</sup>  | 2.35 ± 0.23 <sup>de</sup>  | 2.18 ± 0.08 <sup>c</sup>   |
| 半乳糖醛酸(GalA)                                                          | 72.00 ± 3.55 <sup>e</sup>   | 79.67 ± 1.24 <sup>a</sup> | 76.33 ± 1.24 <sup>bc</sup> | 75.50 ± 1.22 <sup>bcd</sup> | 78.33 ± 0.47 <sup>ab</sup> | 71.05 ± 1.41 <sup>e</sup> | 75.26 ± 0.18 <sup>cd</sup> | 73.01 ± 1.42 <sup>de</sup> |
| 鼠李糖(Rha)                                                             | 8.25 ± 0.14 <sup>a</sup>    | 7.17 ± 0.13 <sup>b</sup>  | 5.24 ± 0.09 <sup>de</sup>  | 6.17 ± 0.03 <sup>c</sup>    | 5.71 ± 0.18 <sup>cd</sup>  | 6.12 ± 0.43 <sup>c</sup>  | 5.24 ± 0.61 <sup>de</sup>  | 5.09 ± 0.21 <sup>c</sup>   |
| 阿拉伯糖(Ara)                                                            | 10.21 ± 0.12 <sup>a</sup>   | 9.37 ± 0.11 <sup>b</sup>  | 9.07 ± 0.27 <sup>b</sup>   | 8.27 ± 0.14 <sup>c</sup>    | 7.85 ± 0.25 <sup>d</sup>   | 8.32 ± 0.17 <sup>c</sup>  | 9.37 ± 0.06 <sup>b</sup>   | 8.39 ± 0.32 <sup>c</sup>   |
| 葡萄糖(Glu)                                                             | 14.24 ± 0.12 <sup>a</sup>   | 10.77 ± 0.10 <sup>b</sup> | 9.48 ± 0.08 <sup>c</sup>   | 8.42 ± 0.31 <sup>d</sup>    | 5.49 ± 0.02 <sup>e</sup>   | 5.14 ± 0.05 <sup>fg</sup> | 5.23 ± 0.08 <sup>f</sup>   | 4.94 ± 0.04 <sup>g</sup>   |

## 2.2 红外光谱检测 (FT-IR)

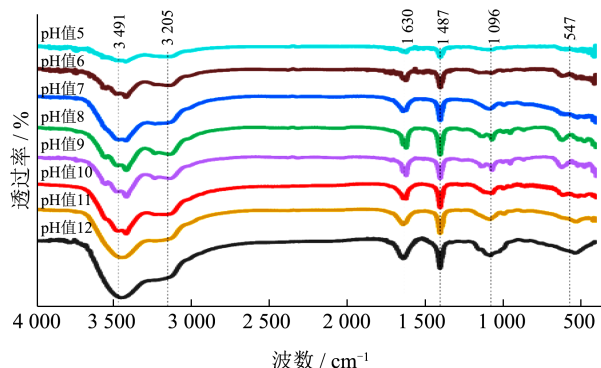


图1 不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶的红外光谱图

Fig.1 The FT-IR spectra of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

FT-IR 光谱可以显示多糖的特征吸收峰。结果如图 1 所示, 不同 pH 值提取的果胶红外光谱均在  $3491\text{ cm}^{-1}$  附近有一个较宽的特征峰, 这归因于  $-\text{OH}$  的伸缩振动;  $3205\text{ cm}^{-1}$  出现的弱峰是由  $\text{C}-\text{H}$  键伸缩振动引起的<sup>[19]</sup>。果胶通常在  $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  处及  $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  处会出现特征吸收峰, 分别是由游离羧基和酯化羧基的伸缩振动引起的<sup>[19]</sup>。所提取的橙皮果胶均在  $1487\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  处出峰, 而在  $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  处并未出现酯化羧基的吸收峰, 原因可能是样品酯化度较低, 果胶羧基含量较多, 透射率较高<sup>[20]</sup>。另外, 红外光谱中的  $1630\text{ cm}^{-1}$  和  $1487\text{ cm}^{-1}$  为 GalA 吸收峰,  $1096\text{ cm}^{-1}$  处的信号值主要是由半乳糖和木糖等中性糖引起的<sup>[21]</sup>。500~ $1200\text{ cm}^{-1}$  图谱复杂, 被视为碳水化合物的“指纹”区域<sup>[21]</sup>。

## 2.3 X射线衍射 (XRD)

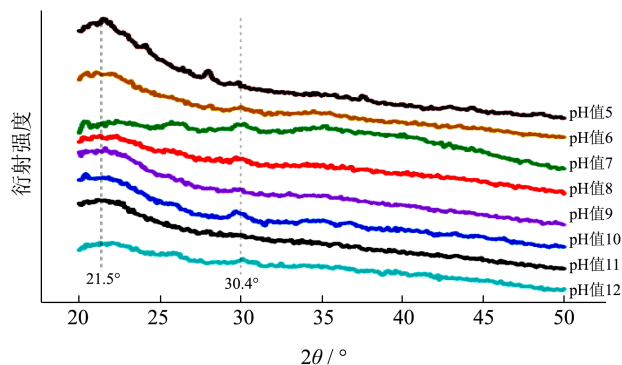


图2 不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶的 X 射线衍射图

Fig.2 The X-ray diffraction patterns of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

XRD 是用于表征晶体结构分析方法。所提果胶的 XRD 如图 2 所示, 果胶样品在  $21.5^\circ$  和  $30.4^\circ$  两处出峰较为明显, 表明其具有一定的结晶度。据文献报道, 高酯果胶仅出现一个峰位 ( $13\sim 15^\circ$ ), 而低酯果胶则出现了两个峰位 ( $13\sim 15^\circ$ ,  $21.5^\circ$ ), 原因是由于原料及提取方法的不同, 产物的晶体特征也存在差异<sup>[22]</sup>。本文使用柠檬酸 / 柠檬酸钠作为萃取剂提取的样品表现出相似的峰位, 表明其具有一定的晶体结构。

## 2.4 扫描电子显微镜 (SEM)

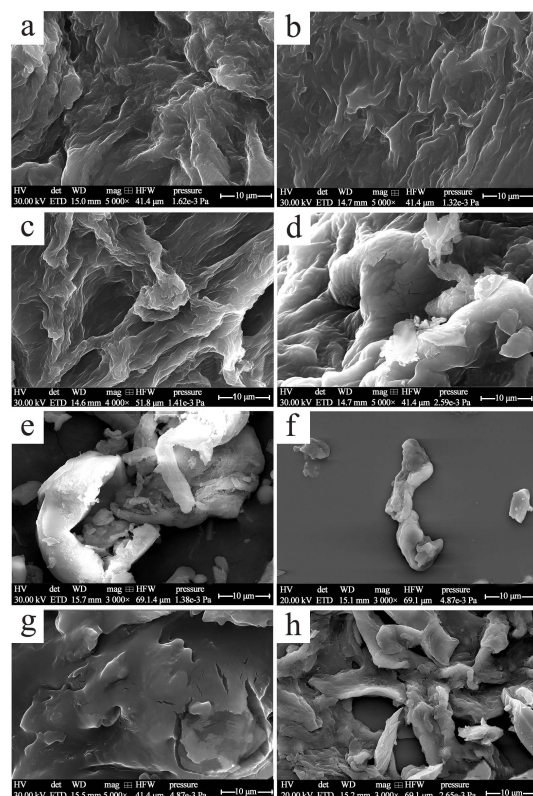


图3 不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶的扫描电子显微镜图

Fig.3 The scanning electron microscope images of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

注: a~h 的 pH 值依次为 5、6、7、8、9、10、11、12。

不同来源和不同方法提取的果胶 SEM 照片形态各异, 如图 3 所示, 在 pH 值为 5 和 6 条件下提取的果胶表面相对粗糙, 且带有褶皱。但随着酯化度降低, pH 值为 7~11 条件下提取的果胶表面逐渐变得光滑, pH 值为 12 提取的果胶因其酯化度最低, 表面出现了片状结构。研究报道, 从柠檬皮中提取的果胶 SEM 也呈现片状结构<sup>[23]</sup>。因此, 实验结果表明萃取剂的 pH 值偏碱性会导致从废弃橙皮中获得的果胶纤维呈现出更加明显的片状结构。

表 3 橙皮果胶的质构性能分析  
Table 3 Analysis of texture properties of orange peel pectin

| 指标         | pH 值 5                   | pH 值 6                   | pH 值 7                    | pH 值 8                    | pH 值 9                    | pH 值 10                   | pH 值 11                   | pH 值 12                   |
|------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 硬度/N       | 0.68 ± 0.01 <sup>h</sup> | 2.32 ± 0.03 <sup>g</sup> | 10.17 ± 0.05 <sup>f</sup> | 18.88 ± 0.43 <sup>e</sup> | 27.62 ± 0.10 <sup>d</sup> | 32.27 ± 0.12 <sup>c</sup> | 39.23 ± 0.08 <sup>b</sup> | 44.14 ± 0.21 <sup>a</sup> |
| 弹性/mm      | 0.08 ± 0.02 <sup>f</sup> | 0.21 ± 0.06 <sup>c</sup> | 0.74 ± 0.09 <sup>d</sup>  | 1.13 ± 0.08 <sup>c</sup>  | 2.05 ± 0.03 <sup>b</sup>  | 2.52 ± 0.08 <sup>a</sup>  | 2.63 ± 0.10 <sup>a</sup>  | 2.43 ± 0.05 <sup>a</sup>  |
| 胶粘性/N      | 0.25 ± 0.03 <sup>h</sup> | 1.25 ± 0.06 <sup>g</sup> | 1.57 ± 0.02 <sup>f</sup>  | 1.80 ± 0.02 <sup>e</sup>  | 1.87 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 3.30 ± 0.05 <sup>c</sup>  | 3.80 ± 0.04 <sup>b</sup>  | 5.29 ± 0.07 <sup>a</sup>  |
| 咀嚼性/mj     | 0.13 ± 0.02 <sup>h</sup> | 2.70 ± 0.03 <sup>g</sup> | 3.23 ± 0.07 <sup>f</sup>  | 3.84 ± 0.01 <sup>e</sup>  | 4.46 ± 0.03 <sup>d</sup>  | 5.25 ± 0.03 <sup>c</sup>  | 6.32 ± 0.08 <sup>b</sup>  | 7.80 ± 0.11 <sup>a</sup>  |
| 内聚性/ratio  | 0.16 ± 0.03 <sup>f</sup> | 0.15 ± 0.01 <sup>f</sup> | 0.28 ± 0.02 <sup>e</sup>  | 0.40 ± 0.01 <sup>d</sup>  | 0.45 ± 0.01 <sup>d</sup>  | 0.59 ± 0.03 <sup>c</sup>  | 0.62 ± 0.05 <sup>b</sup>  | 0.70 ± 0.04 <sup>a</sup>  |
| 黏附性/(N·mm) | 0.15 ± 0.03 <sup>f</sup> | 1.15 ± 0.08 <sup>e</sup> | 1.26 ± 0.05 <sup>d</sup>  | 1.28 ± 0.01 <sup>d</sup>  | 1.89 ± 0.03 <sup>c</sup>  | 2.01 ± 0.07 <sup>b</sup>  | 2.32 ± 0.02 <sup>a</sup>  | 2.39 ± 0.04 <sup>a</sup>  |

2.5 凝胶性能

2.5.1 质构性能

凝胶性能是果胶最重要的性能之一。果胶作为一种阴离子多糖，其主链的 GalA 可以与二价阳离子相互作用，形成凝胶网状结构。其中，Ca<sup>2+</sup> 是果胶凝胶形成中最常用的阳离子。如图 4 所示，实验发现果胶酯化度的高低显著影响形成凝胶的强度，在果胶质量分数为 3%、Ca<sup>2+</sup> 质量浓度为 30 mg/mL 的情况下，发现所有果胶形成的凝胶性能较强。pH 值 5 提取的果胶凝胶软，且易破损；pH 值 6~8 提取的果胶凝胶富有弹性，不易破损；pH 值 9~12 提取的果胶形成的凝胶则比较粗糙，硬度大。对比刘娜等<sup>[24]</sup>对低酯果胶的研究，他们发现当果胶质量浓度为 0.7~1.6 g/100 mL 时，凝胶硬度和弹性均有所增加。由上述结果可知，随着萃取剂 pH 值的上升，果胶凝胶的酯化度降低，其凝胶的强度逐渐增强。

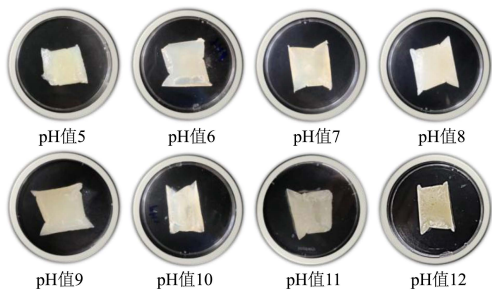


图 4 不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶与 CaCl<sub>2</sub> 交联的凝胶图

Fig.4 The gels of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values crosslinked with CaCl<sub>2</sub>

硬度也是评价凝胶性能最重要的指标之一，如表 3 所示，pH 值 5 提取的果胶凝胶硬度小，质地偏软（0.68 N）；在相同条件下，pH 值 6~8 提取的果胶凝胶硬度适中，质地稳定（10.45 N），较长时间放置后依旧未变形；pH 值 9~12 提取的则硬度较大，质地偏硬（35.81 N），原因可能是随着萃取剂

pH 值的升高，果胶产生了更多的羧基，Ca<sup>2+</sup> 与之结合更紧密，果胶的凝胶性能增强<sup>[25]</sup>。另外，弹性、胶粘性等也是评价其凝胶性能的重要指标，所有样品性能测定结果均表明随着萃取剂 pH 值升高而增强。毛成达等<sup>[26]</sup>研究发现，在溶剂 pH 值 2.8~5.8 范围内凝胶形成的效果由差到好，且随着溶剂 pH 值的升高，各项指标都出现上升趋势。综上，经过不同 pH 值的萃取剂提取后，使橙皮果胶多糖形成的凝胶在硬度、弹性等方面都得到了显著的提升。

2.5.2 流变性能

动态流变特性结果如图 5 所示。选取质量浓度为 3% 的果胶进行动态振荡扫描流变学研究，测定果胶凝胶的储能模量（G'）和损耗模量（G''）。当 G' > G''，样品发生弹性形变，呈现固态；当 G' ≈ G''，材料呈现半固态；当 G' < G''，样品发生粘性形变，呈现液态。流变性能结果如图 5 所示，所有样品显示出了频率依赖性，pH 值 5~12 提取的果胶溶液在角速率 0~250 rad/s 范围内 G' > G''，呈现固态，原因在于 Ca<sup>2+</sup> 可以在果胶分子中酯基密度低的地方架桥，结合在果胶的配位层中。罗荣昌等<sup>[27]</sup>在对果胶流变性质的研究发现，G' 与 G'' 会随着振荡频率变化而变化，当角频率为 0~157 rad/s 时，大部分样品的 G' > G''。综上所述，橙皮果胶总体机械响应结果表现为凝胶状，且表现出较好的弹性。

静态流变特性结果如图 6 所示。研究表明 Ca<sup>2+</sup> 的加入可以起到增稠效果<sup>[28]</sup>，8 个果胶溶液在相同 Ca<sup>2+</sup> 质量浓度下，表观黏度下降，随着剪切速率增加，出现剪切稀化的现象，呈现出典型的非牛顿流体现象。如图 6 所示，在 Ca<sup>2+</sup> 质量浓度为 3%、剪切速率为 12~15 s<sup>-1</sup> 的条件下，pH 值 5~12 提取的果胶溶液的黏度依次为 3.74、6.79、16.88、29.18、20.29、23.54、24.81 和 90.57 Pa·s，pH 值 12 条件下果胶的黏度值甚至约为 pH 值 5 条件下黏度值的 20 倍。结果表明，在高 pH 值条件下所提取的果胶具有显著的增稠效果。

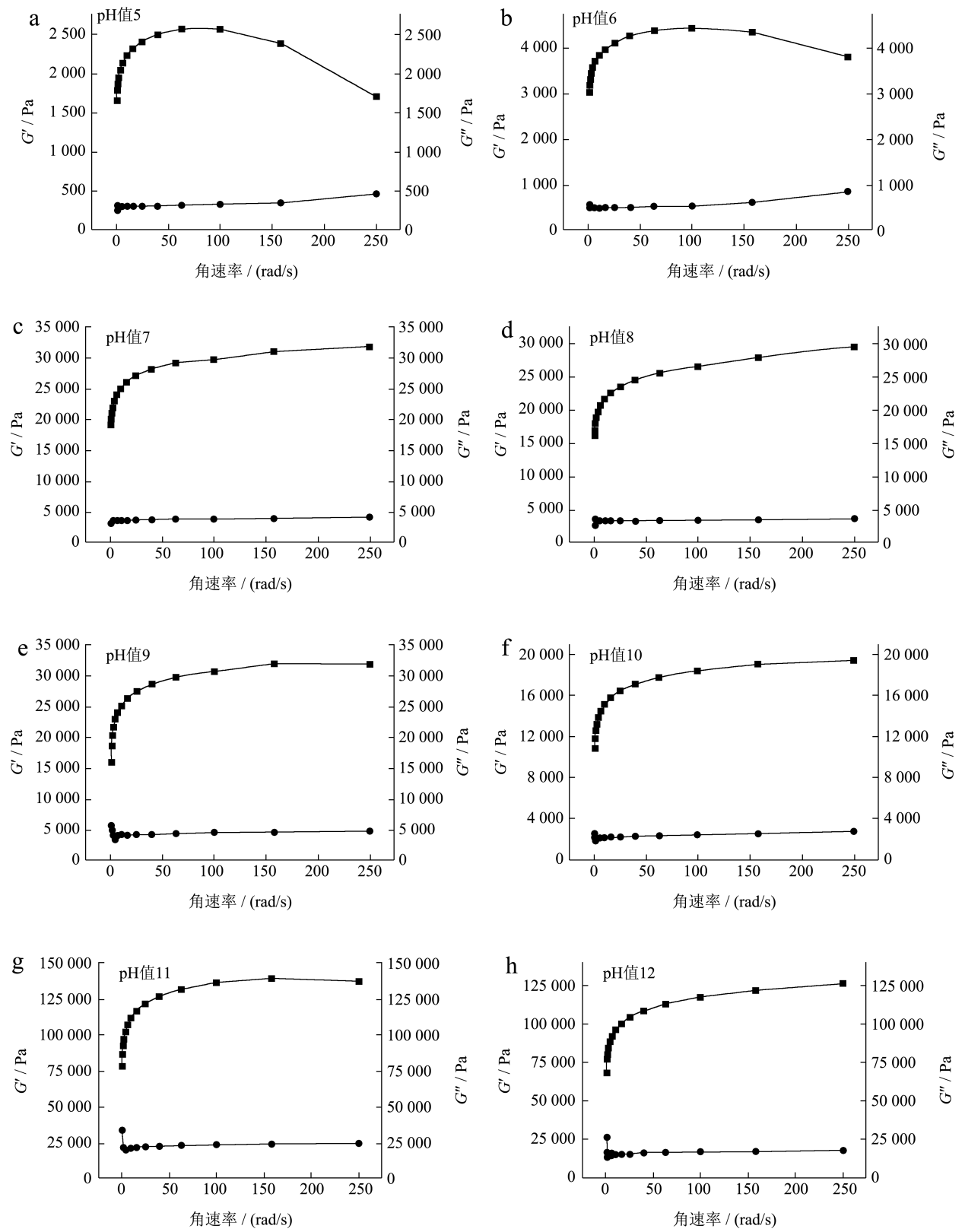


图 5 不同 pH 值的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶压力角频率的关系图

Fig.5 The relationship between pressure and angular frequency of orange peel pectin extracted by citric acid/ sodium citrate solutions at different pH values

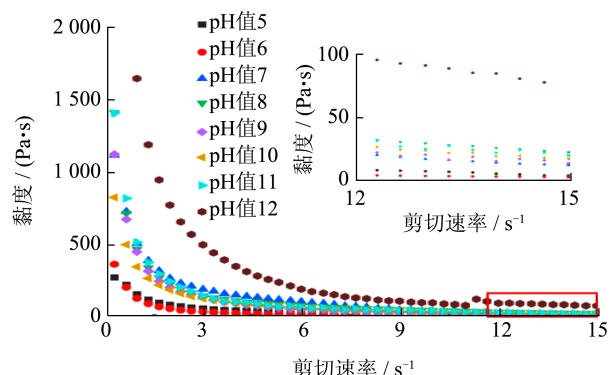


图6 不同pH值的柠檬酸/柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶黏度与剪切速率关系图

Fig.6 The viscosity-shear rate relationship of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

## 2.6 橙皮果胶多糖对 DPPH·、ABTS<sup>+</sup>、·OH 清除能力测定

DPPH 自由基清除活性是天然化合物研究中最常用、最简便的方法。pH 值 5~12 提取的橙皮果胶的 DPPH 自由基清除活性如图 7a 所示, 结果表明, 果胶对 DPPH 自由基的清除作用呈剂量依赖性, 且酯化度越低, 清除效率越高。果胶在 2.0 mg/mL 质量浓度下对 DPPH 自由基的清除率为 40.62%, 但在相同质量浓度下与从波罗蜜果皮所提取果胶的 DPPH 自由基清除率 (60%) 相比要低<sup>[29]</sup>, 这可能是由于自由基模型不同导致。抗坏血酸在相同浓度下对 DPPH 自由基的清除作用强于果胶。为了进一步证实橙皮果胶的抗氧化活性, 还考察了 ABTS 阳离子自由基清除活性。如图 7b 所示, 果胶对 ABTS 阳离子自由基也具有好的清除活性。在果胶质量浓度 0.5~10 mg/mL 范围内, 橙皮果胶对 ABTS 阳离子自由基清除率呈现浓度依赖性; 当果胶质量浓度 0.5 mg/mL 时, 橙皮果胶对 ABTS 阳离子自由基的清除率范围为 15.21%~38.39%。根据文献报道, 刺梨果多糖在 250 μg/mL 浓度下对 ABTS 阳离子自由基的清除率为 81.92%, 具有显著的量效关系<sup>[30]</sup>; 金刚藤多糖对 ABTS 阳离子自由基清除率在质量浓度为在 1.5 mg/mL 时分别达到 87.52% 自由基的清除率<sup>[31]</sup>。综上, 果胶在清除 DPPH、ABTS 自由基方面表现良好的效果。

·OH 是生命活动代谢过程中产生的一种重要的自由基, ·OH 清除率是衡量物质抗氧化能力的重要指标。图 7c 结果表明, 在 0.5~10.0 mg/mL 范围

内, 所有果胶样品的 ·OH 清除率均表现出良好的量效关系。当橙皮果胶质量浓度为 0.5 mg/mL 时, 清除率在 25.45%~37.86% 之间。随着多糖质量浓度增加, ·OH 清除率也随之提高, 当果胶质量浓度为 10.0 mg/mL 时, ·OH 清除率最高可达 95.14%, 效果显著。这高于文献报道的桑黄菌丝体多糖对 ·OH 的清除率 (93.7%)<sup>[32]</sup>。同样, 在壳聚糖抗氧化性能的研究中, 当多糖质量浓度为 1.0 mg/mL 时, ·OH 清除率约为 35%~40%<sup>[33]</sup>。由上可知, 橙皮果胶具有较强的 ·OH 清除能力。

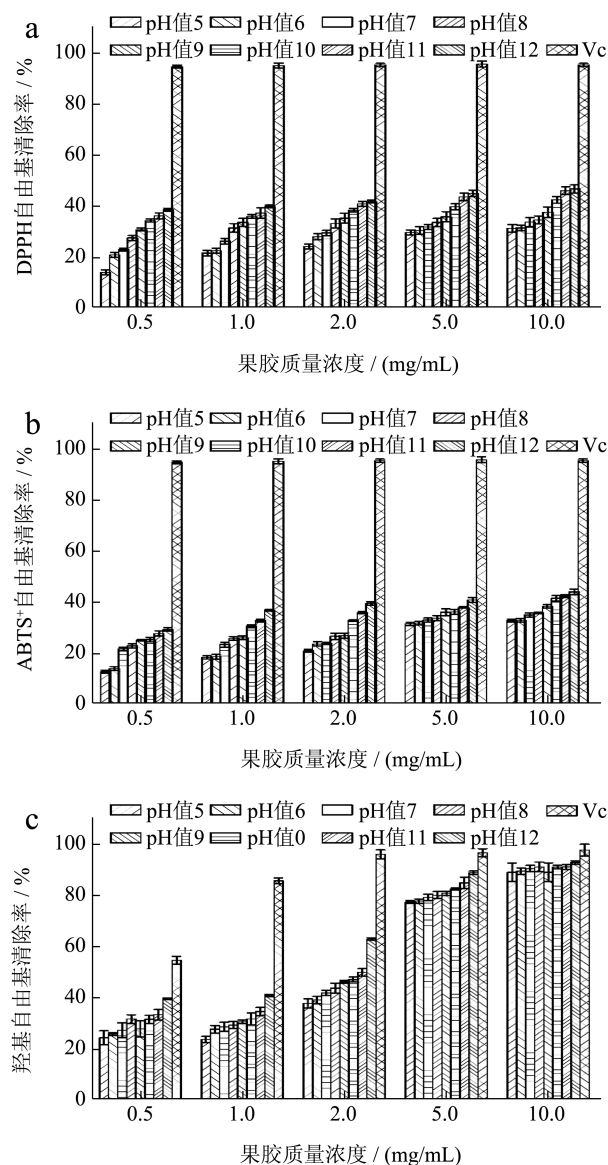


图7 不同pH值的柠檬酸/柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶DPPH·、ABTS<sup>+</sup>和·OH清除能力

Fig.7 The DPPH·, ABTS<sup>+</sup> and hydroxyl radical scavenging capacity of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

2.7 胆汁酸结合能力测定

众所周知，胆汁酸结合是多糖的一个显著特征。橙皮果胶样品的胆汁酸结合能力结果如图 8 所示。其中 pH 值 5 提取的果胶的结合能力最好，pH 值 12 提取的果胶最差，原因可能是分子量不同造成的。据 Li 等<sup>[34]</sup>的实验研究表明，沙棘多糖对胆汁酸的结合能力在 0.39~0.72，且随着分子量增大而增强，而本文所提橙皮果胶的胆汁酸结合能力在 0.36~0.55 之间，略低于沙棘多糖，原因可能是多糖结构不同所致。由上可知，高分子量的果胶对胆汁酸具有较好的结合能力。

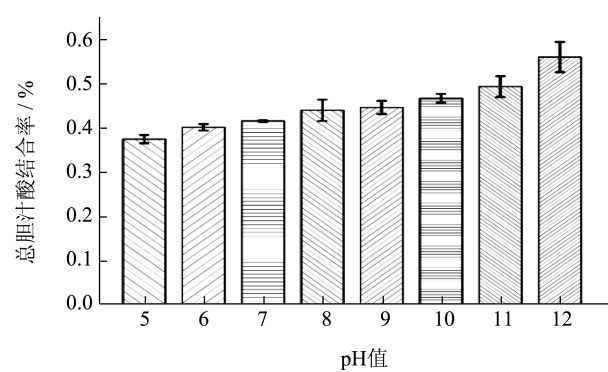


图 8 不同 pH 的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的橙皮果胶的胆汁酸结合能力

Fig.8 The bile acid binding capacity of orange peel pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

2.8 益生活性测定

基于前期研究结果，我们对不同 pH 值萃取剂提取的果胶多糖益生活性进行了探究。丁酸梭菌是一种产丁酸和丙酸的厌氧菌，能够抵抗不良环境，在生物技术和环境修复领域具有重要作用，因此，我们将其作为研究对象，以探讨其与所提果胶多糖的相互作用和潜在影响。首先以 pH 值 5~12 提取的果胶为碳源培养 6、12 和 24 h，测定其 OD<sub>600</sub> 以评估益生活性（图 9a）。实验结果表明，所有评估的碳源都能促进丁酸梭菌的生长。其中，发酵 6 h 的细菌生长动态相仿，细菌菌落生长相似；发酵 12 h 的生长动态上涨，菌落数增加；发酵 24 h 的细菌生长动态下降，菌落数减，这可能是果胶结构在发酵前后不同导致。有研究发现益生菌发酵胡萝卜果肉中果胶实验中，半乳糖醛酸结构在发酵前后发生了变化<sup>[35]</sup>。综上所述，利用果胶作为碳源发酵 12 h 的细菌生长动态较好。

此外，进一步研究了橙皮果胶对益生菌的酸化活性（图 9b）。实验结果表明，培养 6 h 后利用果胶作为碳源培养的菌液 pH 值与葡萄糖和菊粉组相近，约为 4.5；发酵 12 h 后菌液 pH 值均降低，约为 3.0；发酵 24 h 后，菌液 pH 值与 12 h 时的产酸能力相似。据文献报道，益生菌双歧杆菌在发酵 0~12 h 时菌液 pH 值会降低，而嗜酸乳杆菌在 12~24 h 时菌液 pH 值会保持稳定<sup>[36]</sup>，与之相比，丁酸梭菌从培养到产酸的时间短且效率高（0~12 h），这可以快速的抑制肠道中的致病菌，起到整肠作用，促进人体肠道健康。

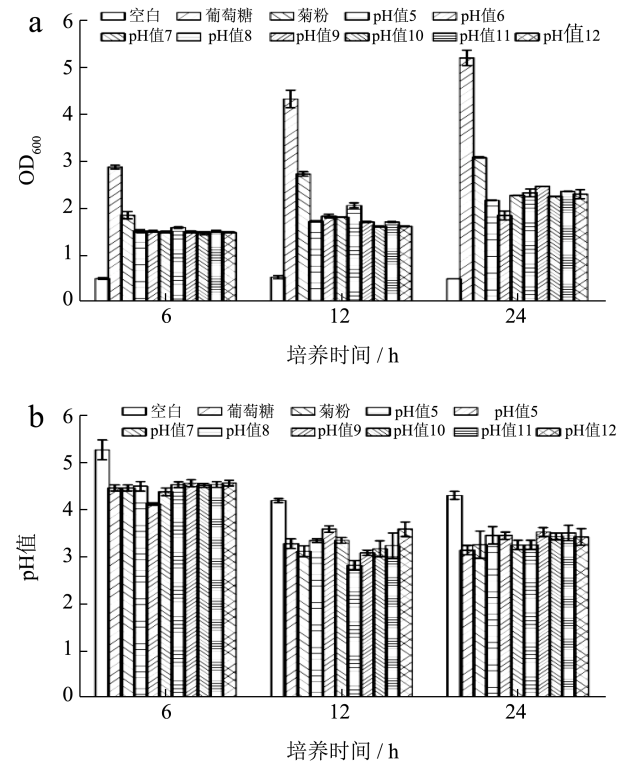


图 9 不同 pH 的柠檬酸 / 柠檬酸钠溶液所提取的果胶的益生活性

Fig.9 The probiotic activity of pectin extracted by citric acid/sodium citrate solutions at different pH values

3 结论

该研究中，我们利用了一种从橙皮果皮中提取果胶的绿色方法。柠檬酸 / 柠檬酸钠缓冲溶液作为一种萃取剂，与无机酸相比，具有毒性低、对环境影响小等优点。在中性萃取环境下，该方法有利于提取低酯果胶。在此方法中，萃取剂 pH 值是影响果胶得率、GalA 含量和 DE 值的主要因素。实验结果表明，在 65 °C 下反应 2 h 是获得低酯果胶的有效方法，萃取剂 pH 值的升高不仅会导致果胶酯化度

的降低,而且有助于降低果胶残留的蛋白质和还原糖。此外,低酯果胶的结构以 GalA、木糖、甘露糖、鼠李糖、阿拉伯糖、葡萄糖为主;果胶红外光谱表明其羧酸基团可以电离,XRD 图谱表明其有一定的晶体结构。此外,提取的果胶还可以浓度依赖性地清除 DPPH $\cdot$ 、ABTS $^{+}$ 和 $\cdot$ OH,在胆汁酸的结合方面,选取高分子量的果胶更为合适。Ca $^{2+}$ 对高 pH 值提取的果胶存在高敏感性,因此,萃取剂 pH 值为 12 提取的果胶表现出更强的凝胶性能;果胶流变性能表明其具有较好的黏度和弹性;益生活性结果表明橙皮果胶可以促进细菌生长。综上所述,橙皮果胶具有潜在的应用前景,可作为食品工业中的增稠剂或胶凝剂使用,这为新型功能性食品的开发提供了有力支持。

### 参考文献

- [1] GÜZEL M, AKPINAR Ö. Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels [J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 115: 126-133.
- [2] TUNDIS R, XIAO J, SILVA A S, et al. Health-promoting properties and potential application in the food industry of *Citrus medica* L. and *Citrus × clementina* Hort. Ex Tan. essential oils and their main constituents [J]. Plants, 2023, 12(5): 991.
- [3] LI D Q, LI J, DONG H L, et al. Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185: 49-65.
- [4] 赵若寒,刘佳奇,张艺,等.豆腐柴果胶凝胶特性及其凝胶食品应用[J].浙江农业学报,2022,34(9):2013-2019.
- [5] KONRADE D, GAIDUKOV S, VILAPLANA F, et al. Pectin from fruit-and berry-juice production by-products: Determination of physicochemical, antioxidant and rheological properties [J]. Foods, 2023, 12(8): 1615.
- [6] GÓMEZ B, GULLÓN B, YÁÑEZ R, et al. Prebiotic potential of pectins and pectic oligosaccharides derived from lemon peel wastes and sugar beet pulp: A comparative evaluation [J]. Journal of Functional Foods, 2016, 20: 108-121.
- [7] LI D Q, DU G M, JING W W, et al. Combined effects of independent variables on yield and protein content of pectin extracted from sugar beet pulp by citric acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 108-114.
- [8] FISHMAN M L, CHAU H K, QI P X, et al. Characterization of the global structure of low methoxyl pectin in solution [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 46: 153-159.
- [9] 陶阿丽,张国升.咔唑硫酸比色法测定皖南山区豆腐柴叶中果胶含量的研究[J].赤峰学院学报(自然科学版),2012, 28(21):108-110.
- [10] 冯小飞,陈玉惠,赵宁.不同产地黑木耳水溶性多糖与蛋白质含量测定比较[J].食用菌,2016,38(4):57-58.
- [11] 李国明,张丽萍,戴余波,等.苯酚-硫酸比色法测定瑞丽白芨多糖含量[J].热带农业科学,2018,38(10):62-67.
- [12] 黄小兰,何旭峰,杨勤,等.PMP柱前衍生化HPLC法测定地参多糖的单糖组成[J].食品与发酵工业,2020,46(7):250-256.
- [13] 黄莹星,齐军茹.柠檬皮高酯果胶的分步提取及表征[J].现代食品科技,2020,36(4):57-62.
- [14] 康璧,帅维维,程冬.HPGPC-CAD和HPGPC-RID测定右旋糖酐40分子量及分子量分布的方法比较[J].药物分析杂志,2021,41(11): 1954-1959.
- [15] 国琦,梁双敏,葛长荣,等.黑松露多糖提取工艺优化及体外抗氧化活性分析[J].现代食品科技,2021,37(12):187-196.
- [16] QI X, YU Y, WANG X, et al. Structural characterization and anti-oxidation activity evaluation of pectin from *Lonicera japonica* Thunb [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 998462.
- [17] SURENDRA BABU A, JAGAN MOHAN R. Influence of prior pre-treatments on molecular structure and digestibility of succinylated foxtail millet starch [J]. Food Chemistry, 2019, 295: 147-155.
- [18] 张钟元,聂梅梅,肖亚冬,等.真空微波干燥过程中南瓜果胶性质变化与质构的关系[J].现代食品科技,2021,37(1): 134-141.
- [19] 夏天添.橙皮果胶提取工艺及其理化性质研究[D].南昌:南昌大学,2012.
- [20] 刘昕,张驰,薛艾莲,等.超声-酶法提取的豆腐柴低酯果胶理化性质及结构表征[J].食品与发酵工业,2021,47(8): 108-115.
- [21] SHIVAMATHI C S, MOORTHY I G, KUMAR R V, et al. Optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from custard apple peel: Potential and new source [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115240.
- [22] KAZEMI M, KHODAIYAN F, LABBAFI M, et al. Pistachio green hull pectin: Optimization of microwave-assisted extraction and evaluation of its physicochemical, structural and functional properties [J]. Food Chemistry, 2019, 271: 663-672.
- [23] FIDALGO A, CIRIMINNA R, CARNAROGLIO D, et al. Eco-friendly extraction of pectin and essential oils from orange and lemon peels [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4): 2243-2251.
- [24] 刘娜,蒋茂婷,王超,等.不同酯化度果胶钙的结构特征与体外消化稳定性[J].中国食品学报,2022,22(8):214-222.

- [25] 刘刚,雷激,郑睿行,等.低甲氧基果胶凝胶质构特性影响因素研究[J].食品科技,2010,35(10):248-251.
- [26] 毛成达,雷激,赵丽杰,等.低甲氧基果胶凝胶影响因素研究[J].食品科技,2009,34(4):100-104.
- [27] 罗昌荣,麻建国,许时婴.破碎温度对番茄浆流变性质与果胶分子结构的影响[J].无锡轻工大学学报,2001,20(4):363-367.
- [28] KYOMUGASHO C, CHRISTIAENS S, VAN DE WALLE D, et al. Evaluation of cation-facilitated pectin-gel properties: Cryo-SEM visualisation and rheological properties [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 172-182.
- [29] XU S Y, LIU J P, HUANG X, et al. Ultrasonic-microwave assisted extraction, characterization and biological activity of pectin from jackfruit peel [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 90: 577-582.
- [30] 李倩倩,程婷婷,刘涵,等.刺梨果多糖提取工艺优化及抗氧化活性研究[J].粮食与油脂,2022,35(11):104-108.
- [31] 汪文丽,曲晓营,朱晓明,等.金刚藤多糖的微波辅助提取及体外抗氧化、降血糖活性分析[J].湖北科技学院学报(医学版),2024,38(1):11-16.
- [32] YAN J K, WANG Y Y, MA H L, et al. Ultrasonic effects on the degradation kinetics, preliminary characterization and antioxidant activities of polysaccharides from *Phellinus linteus* mycelia [J]. Ultrason Sonochemistry, 2016, 29: 251-257.
- [33] XING R, LIU S, GUO Z, et al. Relevance of molecular weight of chitosan and its derivatives and their antioxidant activities *in vitro* [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, 13(5): 1573-1577.
- [34] LI Q Y, DOU Z M, DUAN Q F, et al. A comparison study on structure-function relationship of polysaccharides obtained from sea buckthorn berries using different methods: antioxidant and bile acid-binding capacity [J]. Food Science and Human Wellness, 2024, 13(1): 494-505.
- [35] WAN Y J, HONG T, SHI H F, et al. Probiotic fermentation modifies the structures of pectic polysaccharides from carrot pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117116.
- [36] ZHANG J, CHEN H, LUO L, et al. Structures of fructan and galactan from *Polygonatum cyrtoneura* and their utilization by probiotic bacteria [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118219.