柑橘果胶的酸法提取工艺及其理化性质与应用

常建国[1]，王历靖[2]，高盈盈[1]，于涛[1*]

（1.烟台帝斯曼安德利果胶股份有限公司，山东烟台 264100）（2.山东中医药大学海洋中药研究院，山东济南 250355）

摘要：为了解柑橘果胶的提取工艺－结构特征－应用性能的关系，拓展不同性能果胶的精准应用场景，提高柑橘加工副产物的应用价值。该研究采用酸提法从柑橘加工副产物－果渣中提取果胶，以果胶得率、酯化度、凝胶强度等作为关键评估指标，以优化柑橘果胶的应用品质。结果表明，最优提取温度为 72.00 ℃、提取 pH 值为 1.75、提取时间为 4.50 h。在此条件下，果胶平均得率为 25.70%、平均酯化度为 71.97%、平均凝胶强度为 253.00 g/cm^2。果胶的质构关系分析表明，当果渣分子量在 30.0×10^4 g/mol 以上、粘度在 7.0 dL/g 以上，半乳糖醛酸含量在 82%~88% 时，柑橘果胶具备更好的酯化度和凝胶性能（酯化度>70.00%，凝胶强度>230.00 g/cm^2），这与完整的分子链结构、高酯化度与结晶位点和高半乳糖醛酸含量有关。同时，果胶的低蛋白沉淀率（<0.50%）与分子量、侧链结构和酯化度等有关。提取工艺与原料差异导致了果胶结构特征的变化，又进一步影响了果胶的应用性能和活性功能。因此，深入了解提取工艺和原料性能对果胶产品的影响，对于开发优质果胶成品和筛选果胶原料具有重要意义。

关键词：柑橘；高酯果胶；凝胶强度；蛋白稳定性；理化性质；性能

文章编号：1673-9078(2025)12-80-88 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.12.1475

Citrus Pectin Acid Extraction Process, Physicochemical Properties, and Applications

CHANG Jianguo[1], WANG Lijing[2], GAO Yingying[1], YU Tao[1*]

(1.Yantai DSM Andre Pectin Co. Ltd., Yantai 264100, China) (2.Research Institute for Marine Traditional Chinese Medicine, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

Abstract: The relationship between the citrus pectin extraction process, its structural characteristics, and performance remain poorly understood. To address this gap in knowledge and enhance the value of citrus processing by-products, precise application scenarios for pectin with varying properties were analyzed. An acid extraction method was used to extract pectin from the citrus processing by-product pomace. Pectin yield, degree of esterification, and gel strength were evaluated as key indicators to optimize the application quality of citrus pectin. The optimal extraction conditions were as follows: 72.00 ℃ , pH of 1.75, and an extraction time of 4.50 h. Under these conditions, the average pectin yield was 25.70%, the average esterification degree was 71.97%, and the average gel strength was 253.00 g/cm^2. The textural relationship analysis of pectin indicated that when the molecular weight of the pomace was >30.0×10^4 g/mol, viscosity was >7.0 dL/g, and the galacturonic acid content was 82%~88%, the pectin exhibited a favorable degree of esterification and gel performance (degree of esterification >70.00% and gel strength >230.00 g/cm²), which were associated with a complete molecular chain structure, a higher number of esterification and crystallization sites, and a higher

引文格式：

常建国,王历靖,高盈盈,等.柑橘果胶的酸法提取工艺及其理化性质与应用[J].现代食品科技,2025,41(12):80-88.

CHANG Jianguo, WANG Lijing, GAO Yingying, et al. Citrus pectin acid extraction process, physicochemical properties, and applications [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(12): 80-88.

收稿日期：2024-10-07；修回日期：2024-11-16；接受日期：2024-11-19

基金项目：山东省重点研发计划（重大科技创新工程）项目（2022CXGC010601）

作者简介：常建国（1983-），男，本科，工程师，研究方向：果胶工艺优化，E-mail：changjianguo@andrepectin.com

通讯作者：于涛（1984-），男，本科，研究方向：果胶产品研发，E-mail：yutao@andrepectin.com

galacturonic acid content. The low protein precipitation rate of the pectin (<0.50%) was related to its molecular weight, side chain structure, and degree of esterification. Variations in the extraction processes and raw materials lead to changes in the structural characteristics of pectin, thereby affecting its application performance and functional activity. Elucidating the influence of extraction processes and raw material properties on pectin products is crucial for developing high-quality pectin products and selecting suitable pectin raw materials.

Key words: citrus; high-ester pectin; gel strength; protein stability; physicochemical properties; performance

柑橘是世界上产量第一的水果，因其喜好高温多湿的亚热带气候，产地广泛分布在我国的长江以南地区。柑橘皮渣是加工后产生的副产物，除了少部分用于医药等领域，大多数均被视为废弃物丢弃。柑橘皮渣中含有丰富的纤维素、木质素、香精油和果胶等天然成分，若能够充分利用这些物质，不仅能够提高柑橘副产物的附加值，还能缓解巨大的环境压力[1]。柑橘果胶是一种从柑橘（如橘子、柠檬、橙子等）皮渣中提取的多糖复合物，酯化度通常在 20%~75% 之间，一般呈米白色或淡黄褐色的粉末状，微甜、稍有酸味，易溶于水，并且具有良好的凝胶、乳化、稳定、抗炎、降血脂等特性，广泛应用于食品、医药等领域，具有很高的应用价值[1-4]。近年来，国内果胶产量呈现出较快的增长趋势，但与不断增长的需求相比，仍然存在一定的缺口，需要从国外进口大量的果胶。采用柑橘加工副产物－果渣提取果胶不仅能够开发新原料以填补果胶供需缺口，还能够缓解柑橘皮渣废弃物带来的环境污染[5]。

果胶分子结构与其性能密切相关。例如高分子量和高粘度的果胶能够有效地抑制脂肪酶的活性，减缓脂质消化[6]；分子量和粘度影响了果胶分子的溶解度和乳化性，进而影响其蛋白稳定性；当果胶的酯化度高于 68% 时，由于其分支度和溶解度高，能够降低界面张力，能够包裹在蛋白质稳定的界面，同时高交联程度对于提高乳液稳定性也有一定程度的影响[7]。因此，了解柑橘果胶原料特性如何影响其应用性能，有利于果胶的针对性应用和功能性研究。

然而，柑橘果胶的利用率仍然较低，缺乏关键技术支撑和针对性的应用方向，这些问题成为了柑橘副产物充分利用的瓶颈。多数研究通常将果胶得率作为提取工艺的评估指标，无法兼顾果胶其他应用性能的改善。因此，本研究将提取温度、pH 值和时间作为影响因素，以果胶得率、酯化度和凝胶强度为关键评估指标，寻找使三种性能同时得到提升的最适提取条件。常见的果胶提取方法有酸提取法、碱提取法、酶提取法和超声波辅助等其它辅助提取法等[8]。酸提法是提取果胶的常用方法，但是强酸性环境可能会使天然果胶酶失活，还会导致果胶过度水解，从而影响了果胶得率和应用性能。碱提取法对提取条件的控制要求较高，在碱性条件下，果胶中的酯键容易发生皂化反应，导致果胶的酯化度和凝胶强度下降。酶法提取的果胶分子量和得率比酸提取法高。然而，酶法提取果胶易使反应体系染菌，且酶制剂提高了生产成本。微波辅助提取、超声辅助提取等方法，仅停留于试验阶段，不具有工业化生产的能力[9]。本研究使果渣混合物在 pH 值为 6.00 的环境下先提取一段时间，该条件下的果胶酶活性普遍较高，果胶被降解为半乳糖醛酸等小分子片段，分子量降低，水溶性增高，酯化度以及蛋白稳定性等性能随之增强[10]。结果表明，得到的柑橘果胶酯化度高于 70.00%，半乳糖醛酸含量可以达到 80.00% 以上，蛋白离心沉淀率低于 0.50%。

柑橘果皮可广泛用于商业化高酯果胶的生产，可将其推广至有悬浮需求、稳定性和凝胶性问题的果汁、乳饮料、凝胶糖果等食品中，这对于提升产品档次和整体稳定性具有重要的意义。本研究讨论了果胶的提取工艺、理化性质和应用性能之间的联系，为柑橘果胶品质的提升、原料的筛选和功能应用的拓展提供了一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柑橘果渣（柠檬皮、青柠皮），美柠悦食品原料（上海）有限公司；碳酸钠、硝酸、盐酸、氢氧化钠、氨水、乙醇，分析纯，烟台远东精细化工有限公司；珍珠岩，法国益瑞石集团；脱脂奶粉，新西兰恒天然集团；白砂糖，泰国彭世洛糖厂；无水柠檬酸，山东英轩实业股份有限公司。

1.2 仪器与设备

C-MAG HP10 加热板，德国 IKA 公司；R-1345 搅拌器，德国 IKA 公司；定制不锈钢压滤灌，烟台安信精密机械有限公司；定制筛分机，新乡市东源机械有限公司；定制磁选器，烟台安信精密机械有限公司；PL6001 电子天平（0.1 g），上海梅特勒－托利多仪器

有限公司；FE28 pH 计，上海梅特勒－托利多仪器有限公司；DGG9053A 干燥箱，上海森信实验仪器有限公司；BJ-400T 磨机，浙江鼎藏日用金属制品厂；Allegra X-12 Centrifuge 离心机，美国贝克曼库尔特有限公司；APV-1000 高压均质机，德国 APV 公司；CL-32L 高压灭菌锅，日本 ALP 公司；PURA 30 水浴锅，德国 JULABO 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 柑橘果胶的提取工艺

取 200.00 g 柑橘果渣（柠檬皮、青柠皮）均匀缓慢的通过磁选器，清理掉的铁屑不并入果渣。按比例称量果渣和水（1:30，g/mL），向反应容器内依次投入热水和果渣，待达到要求提取温度 72.00 ℃后，加入体积分数为 10% 的碳酸钠溶液，调节 pH 值至 6.00，随后开启全速搅拌。搅拌完成后，按料液比（1:50，g/mL）补入冷水，并搅拌均匀。待提取 4~5 h 后，用体积分数为 65% 的硝酸溶液调节 pH 值至 1.75，随后开启全速搅拌。向上述提取物中加入珍珠岩，振动筛分离出浊汁，利用筛网将上述浊汁进一步分离，分离完成后，加入珍珠岩，使用 150 目过滤袋过滤出清汁备用。向上述清汁中加体积分数为 27% 的氨水和硝酸溶液，调节 pH 值至 2.50~3.00。按料液比（1:4，kg/L）量取体积分数为 80% 的酒精进行沉淀，加入定量氨水，调节 pH 值至 5.80~6.20，再进行挤压、过滤、清洗。使用 80~120 ℃的烘箱对果胶进行干燥，即可得到果胶粉末。具体操作方法参照以前的研究[11]。

1.3.2 提取条件的单因素实验

固定条件为提取温度 70.00 ℃、提取 pH 值为 1.50、提取时间为 4.00 h，分别调节以上三个因素，进行单因素实验。分别在不同提取温度（65.00、70.00、72.00、75.00、80.00 ℃）、提取 pH 值（1.00、1.50、1.75、2.00、2.50）、提取时间（2.00、4.00、4.50、6.00、8.00 h）条件下进行实验，当其中一个因素为变量时，其他条件固定不变，实验条件的最优值以果胶得率、酯化度、凝胶强度的综合实验结果确定。

在确定最适提取条件后，按照最适提取温度、提取 pH 值、提取时间对柑橘果渣进行提取，测定果胶的得率、酯化度和凝胶强度，平行测定三次。

1.3.3 柑橘果渣原料的单因素实验

测定柑橘果渣原料（柠檬皮、青柠皮）的粒径、组分以及质构差异等特性参数，控制提取温度为 72.00 ℃，提取 pH 值为 1.75，提取时间为 4.50 h。将果渣原料平均分为 3 份，分别以分子量、特性粘度和半乳糖醛酸含量作为变量进行单因素实验。分别在不同分子量（＜25.00、25.00~27.50、27.50~30.00、30.00~32.50、32.50~35.00、＞35.00 $\times10^4$ g/mol），特性粘度（＜6.50、6.50~7.00、7.00~7.50、7.50~8.00、＞8.00 dL/g），半乳糖醛酸含量（＜82.00%、82.00%~84.00%、84.00%~86.00%、86.00%~88.00%、88.00%~90.00%、＞90.00%）的原料条件下进行果胶提取，并测定果胶的酯化度、凝胶强度和蛋白稳定性。

1.3.4 柑橘果胶得率的计算

果胶得率的计算公式见式（1）：

$$G=\frac{m}{m_0}\times100\% \quad (1)$$

式中：

G——果胶得率，%；

m——柑橘果胶质量，g；

m_0——柑橘果皮质量，g。

1.3.5 柑橘果胶酯化度的测定及计算

采用滴定法测定果胶酯化度[12]。取 1.00 mL 果胶溶液作为样品液，加入 5 滴酚酞指示剂，用 0.10 mol/L NaOH 溶液滴定至溶液变为淡粉红色，记录 NaOH 溶液消耗体积 V_1。随后，边搅拌边向锥形瓶中加入 20.00 mL 0.50 mol/L NaOH 溶液，室温下用磁力搅拌器搅拌 15.00 min 后，边搅拌边向锥形瓶中加入 20.00 mL 0.50 mol/L HCl 溶液，充分混合。最后，用 0.10 mol/L NaOH 滴定至溶液变为淡粉红色且 30 s 内不褪色，记录 NaOH 溶液消耗体积 V_2。

果胶酯化度的计算公式见式（2）：

$$D=(\frac{V_1}{V_2}+V_2)\times100\% \quad (2)$$

式中：

D——果胶的酯化度，%；

V_1——第一次 NaOH 溶液的消耗体积，mL；

V_2——第二次 NaOH 溶液的消耗体积，mL。

1.3.6 柑橘果胶凝胶强度的测定及计算

将胶冻从培养箱中取出，撕去缠绕在杯口的纸胶带。保持胶冻直立，用金属丝刀沿着凝胶杯杯口将多余的胶冻切去。根据需要使用光滑而又薄的药匙，将胶冻与凝胶杯内壁分离开。倒置凝胶杯使胶冻轻轻滑到洁净、干燥的垫板上，并使其直立，同时开始计时。若胶冻向一边倾斜，用手轻轻扶正。接近 2 min 时将胶冻中心移至凝胶强度测定仪的垂直千分尺下，并旋转千分尺，使其在 2 min 时刚好接触到胶冻的中心，然后读数。重复以上操作，对另一个胶冻进行测定。

果胶的凝胶强度计算公式见式（3）：

$$S = F_x \times C_x \times X \quad (3)$$

式中：

S——凝胶强度，g/cm^2；

F——高度校正因子；

C——糖度校正因子；

X——设定凝胶度。

将两次的计算结果取平均值，得到最终结果，允许差为 0.60 个高度。测定数值需要满足以下条件才为有效结果，如不满足需要重新制备胶冻：高度：19.50~27.00；pH 值：2.20~2.40；糖度质量分数：64.50%~65.50%。

1.3.7 柑橘果胶的蛋白稳定性测定

将 3.00 g 柑橘果胶与 40.00 g 白砂糖干混，然后投入 200 g、80 ℃的热水中，冷却至环境温度（低于 30 ℃）。将 56.00 g 脱脂奶粉溶于 1 000.00 g、45~50 ℃的温水中，保温 30 min 后冷却至 20 ℃。混合果胶溶液和奶液并搅拌，同时加入柠檬酸调整 pH 值至 3.80~4.20。将溶液加热至 55 ℃，在 20 MPa 下均质，在 105 ℃灭菌 2 min，冷却后离心 20 min（2 800 g）。

1.3.8 数据处理

数据平行测定三次，实验数据以平均值 ± 标准差（Meant±SD）表示。使用 SPSS 27.0 软件对数据进行统计学分析，显著性水平为 P＜0.05。图表的绘制使用 Origin 2021 和 Minitab R15 软件。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

2.1.1 提取温度和果胶结构对得率、酯化度和凝胶强度的影响

果胶得率在 65.00~72.00 ℃之间呈现上升趋势，最高值为 25.70%，当温度进一步升高至 75.00 ℃时，果胶得率下降至 25.44%（图 1a）。这主要是由于随着温度的升高，目标产物的溶解度和扩散系数增大，而粘度系数降低，果胶提取率升高[13]。然而，过高的温度会导致分子中的的糖苷键裂解，其均一性和化学结构遭到破坏，导致得率降低[14]。因此，选取 72.00 ℃作为果胶得率的最适提取温度。随着反应温度升高，果胶酯化度先缓慢上升，之后下降（图 1b）。在 65.00~72.00 ℃范围内，果胶酯化度逐渐提高至 71.97%，但在 80.00 ℃时显著下降至 68.69%（P＜0.05）。在适宜温度下，果胶酯化度较为稳定；但当温度超过一定阈值时，果胶的分子结构和稳定性受到影响，导致酯化度下降[14]。因此，在提取温度为 72.00 ℃时果胶的酯化度最高。果胶的凝胶强度总体上随反应温度升高而显著下降（P＜0.05，图 1c）。当提取温度为 65.00 ℃时，果胶的凝胶强度较高，但是温度低可能会导致反应不够彻底，使果胶得率较低。当温度由 70.00 ℃升高至 80.00 ℃时，果胶凝胶强度先增加后减小，在 72.00 ℃时达到最高值，为 253.00 g/cm^2。这可能是由于高温破坏了果胶分子间的相互作用力，导致凝胶稳定性下降。因此，柑橘果胶的最适提取温度为 72.00 ℃。

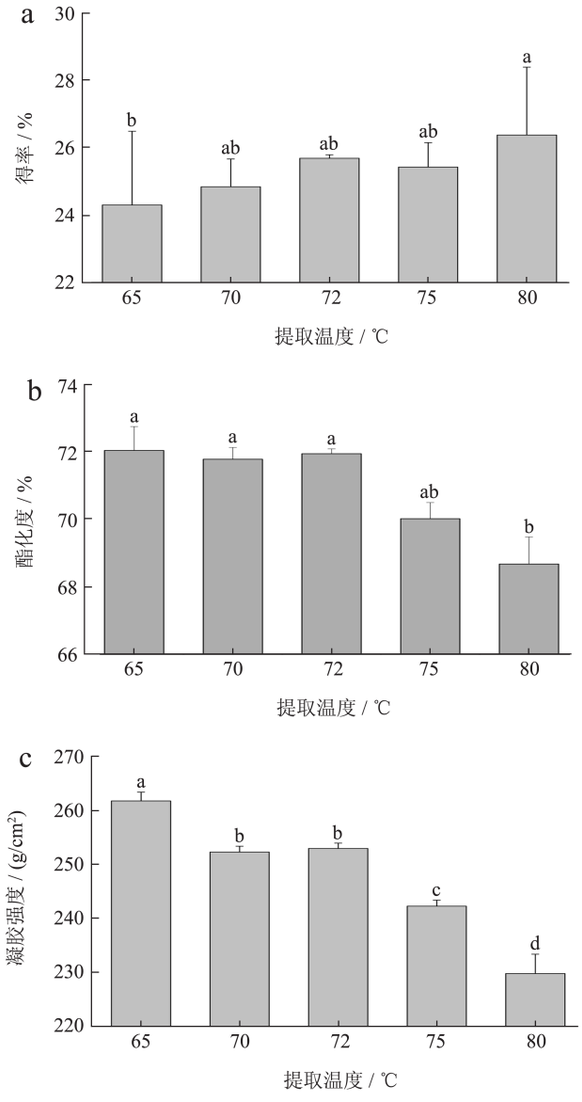


图 1 提取温度对果胶品质的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on pectin quality

注：不同小写字母表示差异显著（P＜0.05），相同字母则表示无显著差异。

2.1.2 提取pH值对果胶得率、酯化度和凝胶强度的影响

果胶得率在提取 pH 值为 1.00~2.50 之间总体呈现下降趋势（P＜0.05，图 2a）。提取 pH 值为 1.00

时，果胶得率达到最高值 27.03%，但是强酸会导致可溶性果胶进一步脱酯解聚，影响果胶分子的化学结构，使酯化度和凝胶强度下降[15,16]。当提取 pH 值处于 1.50~2.50 时，pH 值为 1.75 时的果胶得率最高，为 25.70%，pH 值超过 1.75 后，果胶得率下降至 24.46%。因为此时原果胶不能完全变成水溶性果胶，且可能变为果胶酯酸，从而使果胶得率降低[17]。因此，选取 1.75 作为果胶得率的最适提取 pH 值。

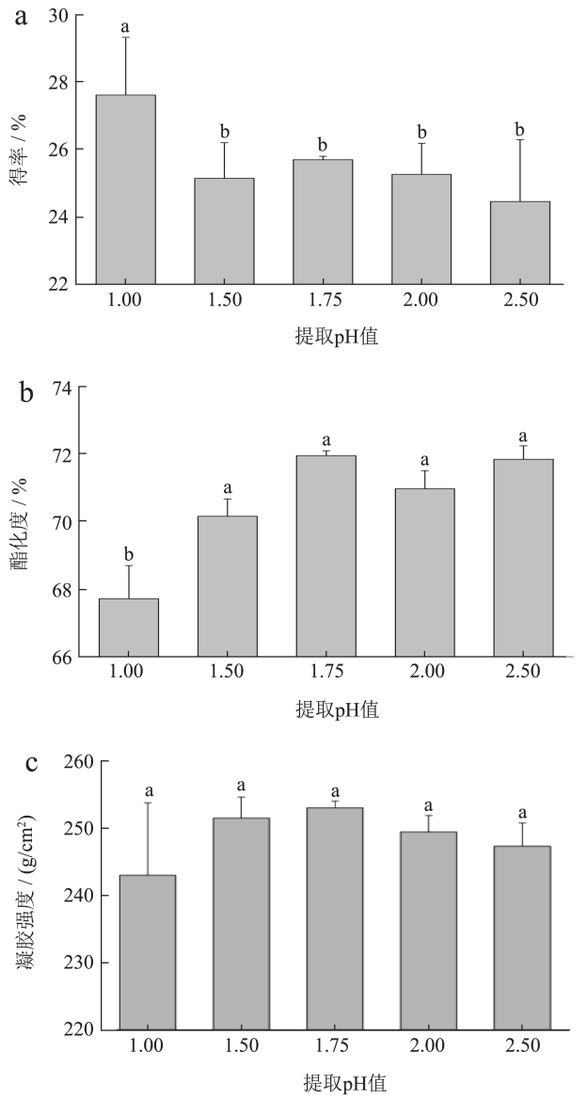


图 2 提取 pH 值对果胶品质的影响

Fig.2 Extraction of the effect of pH on pectin quality

注：不同小写字母表示差异显著（$P<0.05$），相同字母则表示无显著差异。

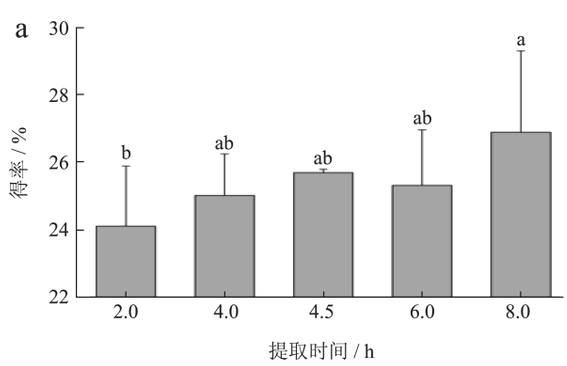
果胶酯化度随 pH 值的升高呈现先上升后下降的趋势，且 pH 值为 1.75 时的果胶酯化度最高（图 2b）。pH 值从 1.00 升高到 1.75 过程中，果胶酯化度显著升高至 71.97%（$P<0.05$）；pH 超过 1.75 时，酯化度开始下降。这是由于酸的环境促进了羧基的质子化，有利于酯化反应的进行，然而强酸环境可能会导致过度酯化，降低果胶的凝胶性能；pH 值过高则不利于果胶的酯化反应，导致果胶酯化度下降[15]。因此，当 pH 值为 1.75 时果胶的酯化度最高。

果胶的凝胶强度随着 pH 值增加呈现先上升再下降的趋势，在 pH 值为 1.75 时的果胶的凝胶强度达到最大值，为 253.00 g/cm^2（图 2c）。果胶分子的酯化度决定了其凝胶强度，高酯化度的果胶分子能通过氢键和疏水相互作用形成紧密的三维网状结构，使凝胶性能更好，较高的 pH 值则影响了酯化反应，从而使凝胶强度变差[16]。因此，柑橘果胶的最适提取 pH 值为 1.75。

2.1.3 提取时间对果胶得率、酯化度和凝胶强度的影响

提取时间在 2~6 h 之间时，果胶得率呈现先上升后下降的趋势，其中提取时间在 4.50 h 时的果胶得率最高，为 25.70%（图 3a）。这是由于提取时间较短时，果胶未能完全溶出，导致得率较低；而当提取时间超过 4.50 h 时，酸对果胶作用的时间过长，导致部分果胶的结构被解聚，导致得率降低。尽管在提取时间为 8.00 h 时果胶得率相对较高，但是此时果胶的酯化度和凝胶强度均相对较低，因此不考虑此条件。因此，选取 4.50 h 作为果胶得率的最适提取时间。

果胶酯化度随着提取时间的增加先上升后下降，当提取时间为 4.50 h 时达到最高值，为 71.97%（图 3b）。进一步延长至 8.00 h 时，果胶酯化度显著下降至 67.80%（$P<0.05$）。果胶凝胶强度也随提取时间增加总体呈现相似趋势，在 4.50 h 时达到最高值，为 253.00 g/cm^2（图 3c）。这是由于提取时间过长时，部分甲氧基从果胶分子上脱落，导致果胶的酯化度降低，果胶分子间相互作用下降，不利于形成稳定的凝胶网络[18]。因此，柑橘果胶的最适提取时间为 4.50 h。



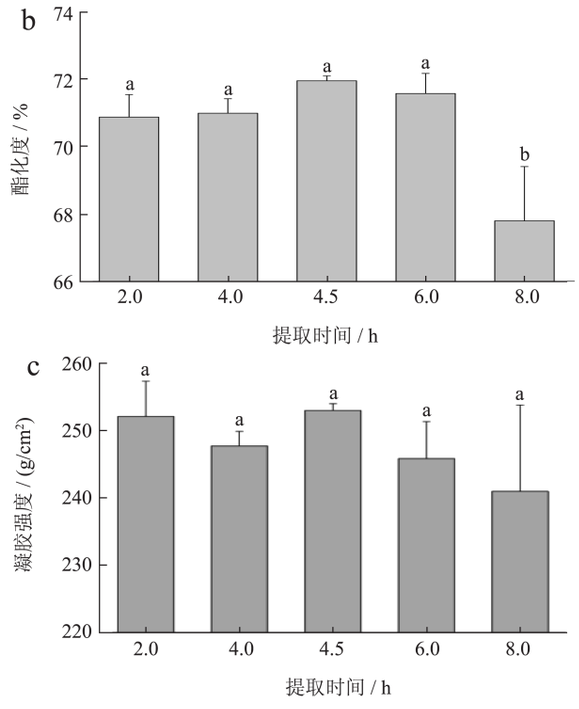


图 3 提取时间对果胶品质的影响

Fig.3 Effect of extraction time on pectin quality

注：a：为提取时间对果胶得率的影响；b：为提取时间对果胶酯化度的影响；c：提取时间对果胶凝胶强度的影响。不同小写字母表示差异显著（$P<0.05$），相同字母则表示无显著差异。

2.1.4 果胶提取工艺优化结果

综合以上单因素试验结果及分析，单因素最优水平分别为：提取温度 72.00 ℃，提取 pH 值 1.75，提取时间 4.50 h。在优化条件下，由表 1 和图 4 可得，果胶的平均得率为 25.70%，平均酯化度为 71.97%，平均凝胶强度为 253.00 g/cm^2，相较于初始条件，果胶得率提高了 9.36%，酯化度提高了 2.8%，凝胶强度提高了 10.00%，果胶的各项应用品质均显著提升（图 4，$P<0.05$）。与传统的强酸提取技术相比，本提取工艺的特色之处在于能够保留果渣中天然的果胶酶（如聚半乳糖醛酸酶、果胶裂解酶、果胶甲酯酶等）。普通的酸碱提取法直接用盐酸等将果渣混合物的 pH 值调至 2 左右的强酸环境，或者用氢氧化钠等强碱将 pH 值调至 12 左右的强碱性环境，果胶酶在这种极端 pH 条件下会迅速失活[19]。由 1.3.1 可知，本研究在投入果渣和热水后先添加碳酸钠，先使果渣混合物在 pH 值为 6.00 的环境下提取一段时间[10]，因为柑橘皮中果胶酶发挥作用的最佳 pH 值范围主要在 5.0~7.0 之间[20]。果胶酶在该 pH 值条件下活力较高，能够有效切割果胶分子中的化学键，产生半乳糖醛酸、低聚果糖等酶解产物，从而影响果胶的酯化度、水溶性、蛋白稳定性等。酶解作用使果胶聚合物的分子量降低，使果胶与水分子有效结合，形成的胶体系统减少了溶液中成分的沉淀与分离。同时，分子链的断裂降低了分子间的相互作用，导致果胶粘度下降，提高其流动性。Zhao 等[21]的研究发现，苹果果胶的较高酯化度可归因于果胶酶，该酶切割糖苷键并暴露更多的酯基，从而增加了果胶 HG 和 RG 区域的酯化度，果胶的酯化度的提升直接影响了其蛋白稳定性与凝胶强度。

表 1 优化后的果胶得率、酯化度和凝胶强度

Table 1 Optimized pectin yield, esterification and gel strength

提取温度/℃	提取 pH 值	提取时间/h	得率/%	酯化度/%	凝胶强度/(g/cm^2)
72.00	1.75	4.50	25.70	72.00	254.00
72.00	1.75	4.50	25.80	72.20	251.00
72.00	1.75	4.50	25.60	71.70	254.00

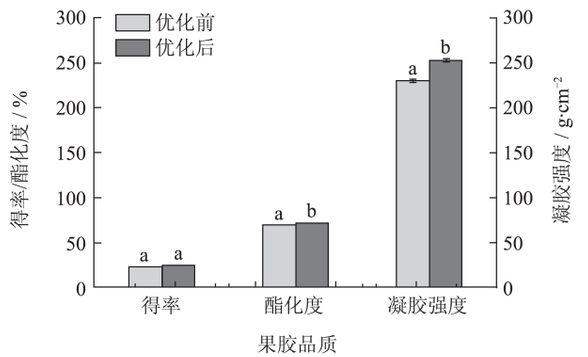


图 4 优化前后果胶品质对比

Fig.4 Comparison of adhesive quality before optimization

注：不同小写字母表示差异显著（$P<0.05$），相同字母则表示无显著差异。

2.2 原料的结构、理化性质与果胶应用性能的关联性分析

2.2.1 果渣的粒径与果胶应用性能的关联性分析

结果显示，原料粒径的减小有利于果胶提取率和酯化度的提高，而粒径的增大促进了果胶凝胶性能的改善。从小粒径柑橘皮渣（粒径＜4.2 mm）中提取的果胶，其得率及酯化度均显著高于大粒径的皮渣；从大粒径柑橘皮渣（粒径≥4.2 mm）中提取的果胶，其凝胶强度显著更高（$P<0.05$，图 5）。这是由于较小的颗粒使果胶与溶剂的接触表面积增加，使存在于细胞壁的中层和初生壁等特定区域的高酯化度果胶更有机会与溶剂接触。Laet 等[22]报道，与高剪切混合处理相比，胡萝卜渣和西兰花茎在高压均质和球磨处理后的果胶提取率进一步增加，因为这些样品中的粒径减小幅度更大。此外，粒径的增大显著提升了果胶的凝

胶特性（图 5）。因为高分子量的果胶具有更长的分子链，较多的 Ca^{2+} 有助于网络结构的形成；然而，当果胶的分子量过低时，由于 Ca^{2+} 的数量有限，果胶无法形成钙凝胶结合位点[23]。果胶的凝胶能力主要取决于分子量、平均回转半径和中性糖侧链等，考虑到小粒径果渣经处理后大分子链的果胶含量减少，因此进一步削弱了凝胶的形成能力[24]。

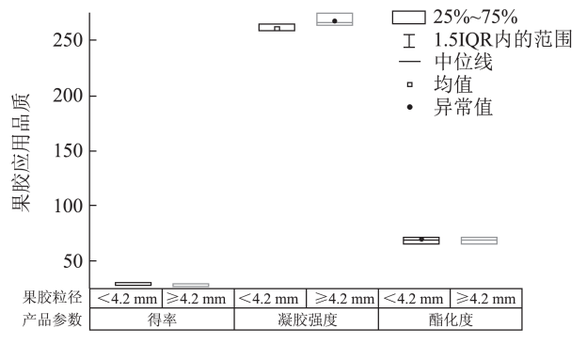


图 5 柑橘皮渣颗粒度与果胶应用品质的关系

Fig.5 Relationship between granularity of citrus peel pomace and pectin application quality

2.2.2 果渣的结构与果胶应用性能的关联性分析

当果渣分子量在高于 30.0×10^4 g/mol 时，果胶的酯化度与凝胶强度较高（酯化度＞70.00%，凝胶强度＞230.00 g/cm^2）；当果渣分子量低于 30.0×10^4 g/mol 时，虽然果胶酯化度变化不大，但是凝胶强度大多低于 230.00 g/cm^2，凝胶性能较弱（图 6a）。这是由于分子量越大，果胶分子链结构越长，形成的凝胶网络结构就越稳定，若分子链被破坏降解，则凝胶强度变弱。有研究表明，果胶粒径的显著减小（从 33.1 nm 下降至 21.8 nm）降低了果胶的回弹性、胶质和咀嚼性，该类性能与凝胶强度正相关[24]。此外，果胶的分子量和酯化度可能影响其生物活性，如抑制脂质消化等。高分子量和高酯化度果胶的强疏水性使其更易与胆盐结合，脂肪酶与脂质的接触受到阻碍，最终抑制了脂质的消化，对过度肥胖、高血脂、脂肪肝等生理疾病有预防和治疗作用[6]。

当果渣的粘度在高于 7.0 dL/g 时，果胶的酯化度与凝胶强度较高（酯化度＞70.00%，凝胶强度＞230.00 g/cm^2）。当粘度低于 7.0 dL/g 时，果胶凝胶强度大多低于 230.00 g/cm^2（图 6b）。果胶的分子量是影响其粘度的关键因素，两者呈正相关。Günter 等[25]的研究证明，高分子量的果胶具有较长的分子链，Ca^{2+} 结合位点的含量更高，有助于形成网络结构并改善凝胶的流变特性，因此高粘度果胶的凝胶性能更好。此外，高粘度的果胶可以影响血液中胆固醇和葡萄糖的含量水平，具有一定的降糖和降脂作用。高粘度的肠道内容物会干扰胆固醇的吸收、降低胆汁酸以及胆固醇的扩散速率[26]。半乳糖醛酸是果胶分子主链的主要成分，其含量决定了主链的长度与完整性。半乳糖醛酸含量在 82%~88% 时，果胶性能处于最佳范围。当半乳糖醛酸含量高于 88% 时，果胶的酯化度和凝胶强度无法同时达到最高值；当含量低于 82% 时，果胶的生物学活性可能会被减弱（图 6c）。因为酯化反应主要发生在半乳糖醛酸的羧基上，高半乳糖醛酸含量能够为酯化反应提供更多的反应底物，且较长的聚半乳糖醛酸主链为果胶分子提供了基本的线性结构框架，是果胶具有凝胶特性的基础[27]。Liu 等[28]报道，无表皮树皮中提取的果胶，其半乳糖醛酸总含量更高，比从有表皮树皮中提取的果胶具有更高的酯化程度。此外，果胶的不同分子特性，如分子质量、酯化度和电荷密度等，都会影响果胶与蛋白质分子的相互作用程度。当果渣分子量高于 30.0×10^4 g/mol，粘度大于 7.5 dL/g 时，果胶溶液的蛋白离心沉淀率大多低于 0.50%，这与柑橘果胶的较高酯化度有关。当果渣分子量低于 30.0×10^4 g/mol 时，蛋白离心沉淀率可能升高至 0.50% 以上，稳定性降低（图 6d）。酯化程度较高的果胶能够显著降低界面张力，具有较强的疏水性，从而改善乳化行为[29]。高酯化度果胶还可以调节肠道菌群和免疫反应，相较于补充低酯果胶，摄入高酯果胶更能有效地调节肠道细菌的多样性和组成，引起了总 IgG（免疫球蛋白 G）反应的显著诱导，降低了参与炎症反应和抗原呈递的多种细胞的丰度，表明高酯果胶在炎症性疾病中起抑制作用[30]。

柑橘果胶的原料决定其应用性能和生物学活性。凝胶性能是果胶中最重要的应用特性之一，例如高凝胶强度的果胶适合制作凝胶软糖，而低凝胶强度的果胶多用于制作果冻、果酱等。酯化度也是果胶品质的标志性指标之一，反映了果胶分子中的甲基酯化程度，高酯果胶（酯化度＞50%）是食品工业中良好的稳定剂，用于防止蛋白质沉淀而影响饮料的营养与口感体验。酯化度处于 70%~75% 的高酯果胶相较于其它果胶，能够在酸性条件和较低浓度下表现出更好的凝胶性能，这在果酱、软糖和饮料的加工中尤为重要，因为产品的粘稠度和稳定性得到了有效地改善[31]。研究表明高酯果胶的热稳定性、凝胶性能和乳化能力可随着酯化度的降低而减弱，因此酯化度高于 70% 的果胶其性能更佳[32]。通过控制提取初期的 pH 值，保留果渣中的天然果胶酶，酶解产生的富含半乳糖醛酸的低聚糖可被作为益生元和免疫增强剂，研究表明，半乳糖醛酸含量超过 80% 的果胶既可以降低巨噬细胞的活

性，又可以抑制迟发型超敏反应[33]。通过控制提取工艺参数，包括原料的粒径、分子量和粘度等，最终果胶产物的半乳糖醛酸含量能够达到 80% 以上，酯化度达到 70.00% 以上，蛋白离心沉淀率降至 0.50% 以下，具有这些特性的柑橘果胶具有广阔的应用潜力。

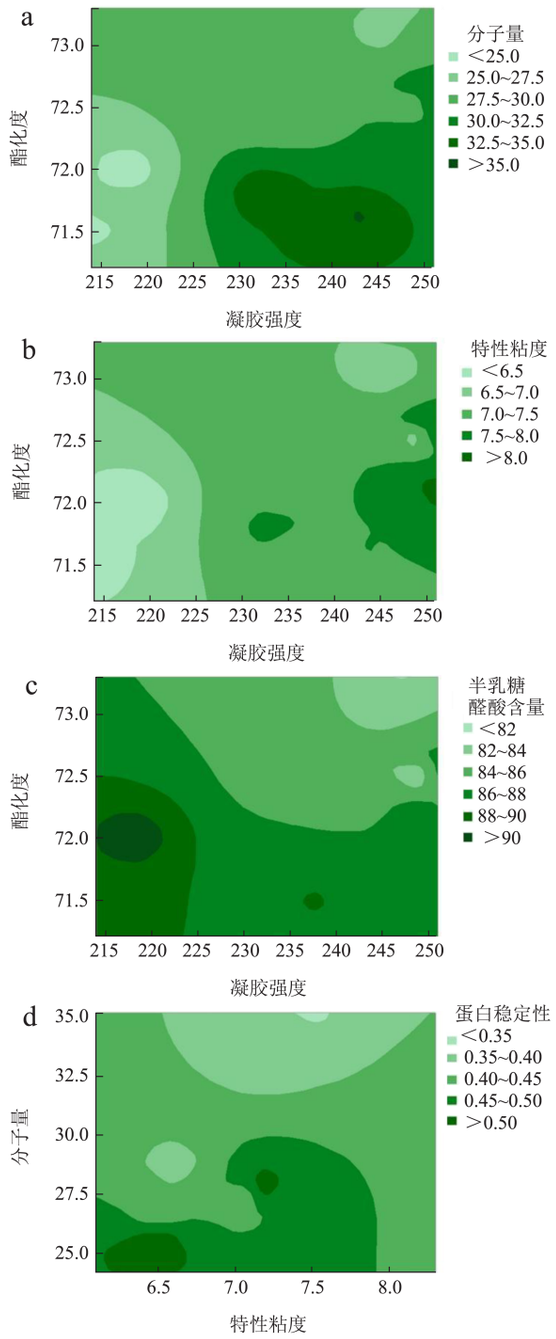


图 6 果胶各项参数的等值线图

Fig.6 Contour plots of pectin parameters

注：图 a 是原料分子量对果胶凝胶强度和酯化度的等值线图；图 b 是原料特性粘度对果胶凝胶强度和酯化度的等值线图；图 c 是原料半乳糖醛酸含量对果胶凝胶强度和酯化度的等值线图；图 d 是原料分子量和特性粘度对果胶蛋白稳定性的等值线图。

3 结论

本研究阐明了提取工艺的改进和原料筛选对柑橘果胶品质和性能的影响，结果显示，相较于初始条件，果胶的提取率和其他应用性能显著提高。柑橘果渣粒径的大小显著影响了果胶的提取率、酯化度和凝胶强度，这可能与果胶与溶剂的接触面积、钙离子结合位点和分子量有关。同时，从具有高分子量、高粘度和高半乳糖醛酸含量的果渣中产出的柑橘果胶拥有更好的应用性能，如较高的凝胶强度和酯化度，以及抗炎等功能活性。果胶和蛋白的结合能力受分子量、粘度和酯化度等因素的影响。此外，通过控制 pH 值进行分阶段提取，能够保留果渣中的天然果胶酶，也有助于柑橘果胶品质的提升。因此，本提取工艺获得了具有高提取率、高酯化度、高凝胶强度和良好蛋白稳定性的柑橘果胶，拓展了果胶在增稠剂、稳定剂和乳化剂等多类别的应用场景，还赋予了柑橘果胶在降血脂等大健康方面更好的生物学活性。

参考文献

[1] 李琦,廖柳月,梁荣,等.果胶提取技术及对品质影响研究进展[J].食品研究与开发,2020,41(7):205-211.

[2] LIU Y H, WENG P F, LIU Y N, et al. Citrus pectin research advances: Derived as a biomaterial in the construction and applications of micro/nano-delivery systems [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107910.

[3] 何雅静,陈珊珊,孙志高.柑橘皮渣膳食纤维的特性及其在食品中的应用[J].食品工业科技,2021,42(19):436-442.

[4] WANG M M, WANG F, LI G, et al. Antioxidant and hypolipidemic activities of pectin isolated from citrus canning processing water [J]. LWT, 2022, 159: 113203.

[5] GUO Q, SU J, SHU X, et al. Development of high methoxyl pectin-surfactant-pea protein isolate ternary complexes: Fabrication, characterization and delivery of resveratrol [J]. Food Chemistry, 2020, 321 (C): 126706.

[6] SHUAI X X, CHEN J, LIU Q, et al. The effects of pectin structure on emulsifying, rheological, and *in vitro* digestion properties of emulsion [J]. Foods, 2022, 11 (21): 3444.

[7] 李滢溪,陈复生,张丽芬,等.超声构建花生分离蛋白-果胶复合乳液及其稳定性研究[J].食品与发酵工业,2023,49(11):191-198.

[8] ELSA C, KHADEEJA T, SAHEERSHA K, et al. Investigation into pectin extraction and technological implementations in the food industry [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2024, 104(15): 9102-9110.

[9] 孙静,王宇滨,王丹,等.果胶提取方法、结构和改善慢性疾病研究进展[J].食品工业科技,2024,11(6):1-18.

[10] NEVADITA S, MADHU R, MUKESH S. Microbial pectinase: Sources, characterization and applications [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2013, 12 (1): 45-60.

[11] LI H, LI Z, WANG P, et al. Evaluation of citrus pectin extraction

methods: Synergistic enhancement of pectin's antioxidant capacity and gel properties through combined use of organic acids, ultrasonication, and microwaves [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266(1): 131164.

[12] 李晓娇,汪玉洁,杨丽华,等.不同提取和改性方式小粒咖啡果皮果胶的理化性质及其抗氧化活性[J].食品与发酵工业,2022,48(19):115-124.

[13] TAN M C, TAN C P, HO C W. Effects of extraction solvent system, time and temperature on total phenolic content of henna (*Lawsonia inermis*) stems [J]. International Food Research Journal, 2013, 20: 3117-3123.

[14] 让凤菊,刘伟,张慧敏,等.吊干杏果胶提取工艺优化及理化性质分析[J].中国调味品,2023,48(9):88-93.

[15] HUO D X, DAI J C, YUAN S Y, et al. Eco-friendly simultaneous extraction of pectins and phenolics from passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) peel: Process optimization, physicochemical properties, and antioxidant activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 243: 125229.

[16] 黎英,周荣池,刘夏蕾,等.百香果皮果胶的理化及凝胶特性[J].食品与发酵工业,2020,46(12):140-146.

[17] HUMEREZ-FLORES J N, VERKEMPINCK S H E, VAN L A M, et al. Targeted modifications of citrus pectin to improve interfacial properties and the impact on emulsion stability [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 132: 107841.

[18] 商桑,尹旭敏,曾顺德,等.柑桔皮果胶提取工艺研究进展及果胶应用现状[J].中国南方果树,2024,53(4):204-209.

[19] 彭洁英,黄琳茹,方坚濠,等.产果胶酶菌株的分离鉴定及其产酶条件优化[J].中国酿造,2023,42(10):86-93.

[20] 杨同香,吴孔阳,白云飞,等.微生物果胶酶的研究进展[J].食品与机械,2020,36(8):201-209.

[21] ZHAO Y Y, BI J F, YI J Y, et al. Pectin and homogalacturonan with small molecular mass modulate microbial community and generate high SCFAs via *in vitro* gut fermentation [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269: 118326.

[22] ELIEN D L, TOM B, KOEN D, et al. The effect of different particle size reduction techniques on the biomass microstructure and the influence on the pectin extraction yield and structure [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 151: 109875.

[23] KYOMUGASHO C, MUNYENSANGA C, CELUS M, et al. Molar mass influence on pectin-Ca^{2+} adsorption capacity, interaction energy and associated functionality: Gel microstructure and stiffness [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 85: 331-342.

[24] WANG C, QIU W Y, CHEN T T, et al. Effects of structural and conformational characteristics of citrus pectin on its functional properties [J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128064.

[25] ELENA A G, OXANA V P. Calcium pectinate gel beads obtained from callus cultures pectins as promising systems for colon-targeted drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 490-499.

[26] 吕冰冰,谢笔钧,孙智达.红肉番石榴果胶的理化特性及其体外降脂作用[J].食品工业科技,2021,42(20):51-60.

[27] 李丹丹,韦惠莹,齐军茹.不同柑橘类果胶分子的理化特性、结构及凝胶性能[J].农业工程学报,2024,40(14):240-249.

[28] LIU L, CAO J, HUANG J, et al. Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark [J]. Bioresource Technology, 2009, 101 (9): 3268-3273.

[29] SCHMIDT U S, KOCH L, RENTSCHLER C, et al. Effect of molecular weight reduction, acetylation and esterification on the emulsification properties of citrus pectin [J]. Food Biophysics, 2015, 10 (2): 217-227.

[30] LIU Y, ZHOU H, FAN J T, et al. Potential mechanisms of different methylation degrees of pectin driving intestinal microbiota and their metabolites to modulate intestinal health of micropterus salmoides. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251: 126297.

[31] MAHMOOD A, ERIC D, JACQUES M, et al. Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16 (3): 249-256.

[32] LIANG W S, LIAO J S, QI J R et al. Physicochemical characteristics and functional properties of high methoxyl pectin with different degree of esterification [J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131806.

[33] POPOV S V, OVODOV Y S. Polypotency of the immunomodulatory effect of pectins [J]. Biochemistry Biokhimiia, 2013, 78 (7): 823-835.