

柚果囊衣和果皮果胶理化特性、结构与流变学性质的比较

冯爽^{1,2}, 赵文婷², 王丹², 王盼², 赵晓燕², 张春红^{1*}

(1. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110866) (2. 北京市农林科学院农产品加工与食品营养研究所, 果蔬农产品保鲜与加工北京市重点实验室, 农业部蔬菜产后处理重点实验室, 北京 100097)

摘要: 柚果皮渣富含果胶, 为了实现柚果不同部位果胶的个性化应用和柚果加工副产物的资源化利用, 该文使用酸法提取柚果果皮和囊衣果胶, 以商品柑橘果胶为对照, 利用高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)、傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)、流变仪对其理化特性、分子结构和流变学性质进行了研究。结果表明, 囊衣果胶和柚皮果胶的半乳糖醛酸含量分别为 75.13 wt.% 和 87.33 wt.%, 酯化度分别为 65.69% 和 64.04%, 均为高酯果胶。囊衣果胶的峰位分子量为 2.02×10^5 Da, 显著大于柑橘果胶和柚皮果胶。囊衣果胶和柚皮果胶的单糖组成主要包括半乳糖醛酸、鼠李糖、阿拉伯糖和半乳糖等。柚皮果胶和囊衣果胶的流变特性指数分别为 0.508 和 0.635, 均小于 1, 为剪切变稀的假塑性流体。与商品柑橘果胶和柚皮果胶相比, 囊衣果胶的表观黏度、储能模量和损耗模量均较高, 说明囊衣果胶具有较好的增稠性质和凝胶性。该研究结果为阐明柚果不同部位果胶的结构性质和柚果果胶资源的开发利用提供了理论依据。

关键词: 柚皮; 果胶; 单糖组成; 官能团组成; 流变学性质

文章编号: 1673-9078(2026)05-119-127

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.5.0134

Comparison of Physicochemical, Structural, and Rheological Properties of Endocarp and Peel Pectins from Pomelo Fruit

FENG Shuang^{1,2}, ZHAO Wenting², WANG Dan², WANG Pan², ZHAO Xiaoyan², ZHANG Chunhong^{1*}

(1.College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

(2.Institute of Agri-food Processing and Nutrition, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences; Beijing Key Laboratory of Agricultural Products of Fruits and Vegetables Preservation and Processing; Key Laboratory of Vegetable Postharvest Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100097, China)

Abstract: Pomelo peels are rich sources of pectin. The molecular structure and rheological properties of pectin extracted from the endocarp and peel of pomelo fruit were investigated using high-performance liquid chromatography (HPLC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and rheological analysis. The aim was to facilitate the targeted application of pectins derived from different pomelo tissues and promote the resource utilization of pomelo processing byproducts. The results showed

引文格式:

冯爽,赵文婷,王丹,等.柚果囊衣和果皮果胶理化特性、结构与流变学性质的比较[J].现代食品科技,2026,42(5):119-127.

FENG Shuang, ZHAO Wenting, WANG Dan, et al. Comparison of physicochemical, structural, and rheological properties of endocarp and peel pectins from pomelo fruit [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(5): 119-127.

收稿日期: 2025-02-05; 修回日期: 2025-04-11; 接受日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32101971); 现代农业产业技术体系建设专项资金项目 (CARS-23); 北京市农林科学院科技创新能力建设专项 (KJCX20220417; KJCX20240402)

作者简介: 冯爽 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏, E-mail: fengshuang0410@163.com

通讯作者: 张春红 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 植物蛋白质改性及应用, E-mail: 1993500017@syau.edu.cn

that the galacturonic acid (GalA) contents of endocarp and peel pectins were 75.13% and 87.33%, respectively, while the degrees of esterification were 65.69% and 64.04%, respectively. Both endocarp and peel pectins were classified as high-methoxyl pectins. Endocarp pectin exhibited a significantly higher peak molecular weight (2.02×10^5 Da) than peel pectin and commercial citrus pectin. The monosaccharide composition of both endocarp and peel pectins was mainly comprised of GalA, rhamnose, arabinose, and galactose. The flow behavior indices of endocarp and peel pectins were 0.508 and 0.635, respectively, both of which were lower than one, indicating pseudoplastic, shear-thinning behavior. Endocarp pectin showed higher apparent viscosity, storage modulus, and loss modulus than peel pectin and commercial citrus pectin, suggesting superior thickening and gelling properties. Overall, a theoretical basis for understanding the structural properties of pectins from different parts of pomelo fruit is provided, and our results support their further exploitation and utilization.

Key words: pomelo peel; pectin; monosaccharide composition; functional groups; rheological properties

柚子是芸香科柑橘属植物,在我国南方地区大量种植。柚子果实酸甜可口,风味独特,富含维生素、膳食纤维、酚类化合物等营养物质,受到消费者的广泛欢迎^[1]。近年来,我国柚林种植面积不断扩大,柚子产量不断增加,柚果中大约有 20% 为残次果无法鲜食。另外,在柚子生产加工过程中,产生大量果皮和囊衣废弃物,这些果皮残渣富含多种功能性物质,如果胶、纤维素、维生素等。但是,这些废弃的皮渣被随意丢弃或被用作饲料,污染环境且造成资源浪费^[2]。

果胶是一类分布在植物细胞壁中的酸性多糖^[3]。果胶可作为增稠剂、凝胶剂和乳化剂应用于食品、化妆品、医药等行业。另外果胶还具有多种功能活性,如抗氧化、改善肥胖和调节免疫等^[4,5]。目前商品化果胶主要包括苹果果胶和柑橘果胶等^[3]。我国每年的果胶需求量很大,其中大部分依赖进口,全球市场对果胶的年需求量正以 4%~5% 的速度增长^[6]。

果胶的来源和制备方式对其理化性质、分子结构和功能性质具有重要影响^[7]。冯硕儒等^[8]研究了三种不同方法提取马家柚柚皮中果胶的工艺,发现柠檬酸法制备果胶的提取率为 28.62%。Liew 等^[9]研究发现利用常规酸加热提取法提取柚皮果胶的提取率高达 39.13%。然而目前关于柚子果胶的研究主要聚焦于果皮中果胶的提取方法和功能活性的研究,而对于柚果不同部位的果胶的提取与性质表征鲜见报道。

本文以商品柑橘果胶为对照,通过分析柚果不同部位(囊衣和柚皮)的果胶的理化特性、结构及流变学性质,以期阐明柚果不同部位果胶的分子结构与流变学性质的相关关系,为柚果加工副产物资源化利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

柚果果皮和囊衣取自新鲜市售福建琯溪蜜柚。

商品柑橘果胶,产品编号 P9135, CAS 号 9000-69-5, Sigma-Aldrich 上海贸易有限公司。

盐酸、浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠、无水乙醇,北京化学试剂公司;酚酞,上海晶纯生化科技股份有限公司;半乳糖醛酸, Sigma-Aldrich 上海贸易公司;溴化钾,天津市津科精细化工研究所;一水合柠檬酸、十二水合磷酸氢二钠、磷酸二氢钠,西陇化工股份有限公司;甲醇、乙腈,上海赛默飞世尔科技有限公司;1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(PMP)、葡萄糖标准品、葡聚糖标准品,西格玛奥德里奇贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

LGJ-25C 冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂有限公司;HY-04A 小型高速粉碎机,北京环亚天元有限公司;NICOLET 6700 FT-IR 傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞科技公司;PB-10 pH 计,德国 Sartorius 集团;Agilent LC1200 高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;AR1500 流变仪,美国 TA 公司;YP-2 压片机,上海山岳科学仪器有限公司;EFAA DC12 氮吹仪,上海安谱公司。

1.3 柚果不同部位果胶的制备

果胶的提取按照 Roy 等^[10]的方法,略有修改。将蜜柚外果皮 100 °C 钝酶 5 min,将蜜柚各瓣瓢囊的囊衣 100 °C 钝酶 2 min,钝酶后的内外果皮冷冻干燥至恒重,粉碎后过 60 目筛。

取 5 g 柚皮粉(或囊衣粉)加入 250 mL 预热至 85 °C 的盐酸溶液(pH 值 1.4),封口后置于 85 °C 的水浴摇床中提取 80 min; $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 18 °C 离心 10 min 后取上清液,向其中加入上清液 2 倍体积的无水乙醇,静置 3 h 后用 400 目滤布过滤,沉淀用 30 mL 无水乙醇清洗 5 min,重复两次。40 °C 真空干燥箱干燥至恒重,得到干燥的果胶样品。不同部位柚皮果胶得率通

过如下公式计算:

$$Y = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Y ——果胶得率, %;

M_1 ——果胶样品的质量, g;

M_2 ——钝酶后干燥柚皮粉的质量, g。

1.4 基本理化指标

1.4.1 酯化度

果胶酯化度 (Degree of Esterification, DE) 通过滴定法进行测定^[11]。配制 0.5 wt.% 的果胶溶液 100 mL, 加入 6 滴酚酞指示剂, 用 0.05 mol·L⁻¹ 的 NaOH 滴定至粉红色保持至少 30 s, 记录消耗 NaOH 的体积 V_1 , 加入 25 mL 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 震荡后静置 15 min, 加入等量的 HCl 与 NaOH 混匀, 再次用 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 滴定至终点, 记录消耗 NaOH 体积 V_2 。计算公式如下:

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

式中:

D ——果胶酯化度 (DE), %;

V_1 ——第一次消耗 NaOH 的体积, mL;

V_2 ——第二次消耗 NaOH 的体积, mL。

1.4.2 半乳糖醛酸含量

采用咔唑-硫酸法测定果胶的半乳糖醛酸含量^[12]。取 0.01 wt.% 果胶溶液 5 mL, 加入 3 mL 浓硫酸沸水浴 10 min, 冷却后加入 0.15 wt.% 咔唑试剂 500 μ L, 静置 30 min 后测定 530 nm 处的吸光度。分别取质量浓度为 0、20、40、60、80 μ g·mL⁻¹ 的半乳糖醛酸标准溶液绘制标准曲线, 计算半乳糖醛酸含量。

1.4.3 分子量分布

使用 Shodex OHpak SB-804 HQ 色谱柱和 RI-2301 示差检测器采用体积排阻色谱法 (HPSEC) 测定果胶的分子量^[13]。HPSEC 检测条件为: 流动相 0.05 mol·L⁻¹ NaNO₃, 流量 0.5 mL·min⁻¹, 柱温 35 $^{\circ}$ C, 进样量: 20 μ L。分别用不同分子量 (5.9、11.8、22.8、47.3、112、212、404、788 kDa) 的葡聚糖标准品和 0.2 wt.% 果胶溶液经过 0.45 μ m 的微孔滤膜, 采用体积排阻色谱法进行色谱分析, 绘制标准曲线, 计算得到果胶分子量。

1.4.4 FT-IR

采用傅里叶红外光谱仪对果胶样品进行分析。在干燥的条件下称取果胶样品 3~5 mg, 置于干燥的玛瑙研钵中, 加入干燥溴化钾粉末 200 mg, 制成透明压片,

扫描范围 500~4 000 cm⁻¹。

1.4.5 单糖组成

采用高效液相色谱法测定果胶样品的单糖组成^[14]。取 2 mg 果胶样品加入 3 mL 2 mol·L⁻¹ 三氟乙酸, 充氮封管, 120 $^{\circ}$ C 水解 4 h, 冷却后加入甲醇, 氮吹仪吹干, 加入纯水复溶。取 0.25 mL 样品溶液, 加入等体积的 0.6 mol·L⁻¹ NaOH 和二倍体积的 0.4 mol·L⁻¹ PMP-甲醇, 置于 70 $^{\circ}$ C 反应 1 h 后冷却至室温, 加入 0.5 mL 0.3 mol·L⁻¹ HCl 中和, 再加入 1 mL 氯仿混匀 1 min, 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上清液进行分析。色谱柱: Xtimate C18; 流动相: 0.05 mol·L⁻¹ 磷酸二氢钾溶液 (pH 值 6.70): 乙腈 = 83:17; 检测波长: 250 nm, 柱温 25 $^{\circ}$ C, 流量 1.0 mL·min⁻¹, 进样体积为 20 μ L。

1.5 流变学性质

流变学性质采用 AR1500 流变仪进行测定。

1.5.1 固有黏度与黏均分子量

根据 Yang 等^[12]的方法略作修改。配制 pH 值 7.0, 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲液, 使用磷酸盐缓冲液配制 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 wt.% 的果胶溶液, 使用流变仪分别测定果胶溶液的黏度。流变仪探头为锥头式同心圆筒, 参数设置温度 25 $^{\circ}$ C, 剪切速率 10 s⁻¹, 测定时间 1 min, 采样间隔 10 s。根据不同浓度下溶液黏度的变化, 计算固有黏度。再通过固有黏度和分子量的关系, 根据马克-霍温公式计算得到黏均分子量。

1.5.2 黏流活化能

配制 2 wt.% 果胶溶液, 使用 60 mm 2 $^{\circ}$ 锥板进行稳态剪切试验, 锥板间隙值 52 μ m, 剪切速率 10 s⁻¹, 温度扫描范围 10~50 $^{\circ}$ C, 升温时间 5 min。利用 Arrhenius 方程对结果进行拟合, 计算黏流活化能。

1.5.3 流变特性

配制 2 wt.% 的果胶溶液, 测定条件: 锥板 (60 mm, 2 $^{\circ}$), 锥形板间隙值 52 μ m, 稳态剪切模式, 变量扫描对数模式, 剪切速率 1~100 s⁻¹, 温度 25 $^{\circ}$ C, 升温时间 5 min, 采样周期 10 s, 容差百分比为 5.0^[15]。

1.5.4 动态黏弹性

根据 Fei 等^[15]的方法略有修改。配置 2 wt.% 的果胶溶液, 温度 25 $^{\circ}$ C, 锥板 60 mm, 2 $^{\circ}$, 间隙值 1 mm, 扫描频率 1~100 Hz, 在线性黏弹性区域内进行频率扫描, 应变为 5%, 得到储能模量和损耗模量的变化曲线。

1.6 数据统计分析

所有试验均重复三次, 采用 SPSS 26 软件对数据

结果进行统计分析,采用单因素方差分析(ANOVA)进行统计学比较,采用 Origin 2021 软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同部位果胶得率比较与分析

如图 1 所示,采用相同方法提取柚果的囊衣果胶和柚皮果胶,果胶得率分别为 31.15%、17.65%,囊衣中果胶提取率显著大于柚皮中果胶提取率($P<0.01$)。余丹丹等^[16]以常山胡柚白皮层为原料,采用淀粉酶辅助 EDTA 提取果胶多糖,果胶得率为 27.46%。Wang 等^[17]采用超声波辅助法从胡柚皮中提取果胶,得率为 27.34%,高于本研究制备的果皮果胶得率,这可能与原料品种和提取方法有关。田宝明等^[18]利用酸水解法提取柚皮果胶的得率为 27.06%。Wu 等^[19]采用超声辅助提取法提取柚子不同部位的粗多糖,也发现囊衣部位的多糖提取率(1.98%)高于柚皮部位(1.26%)。

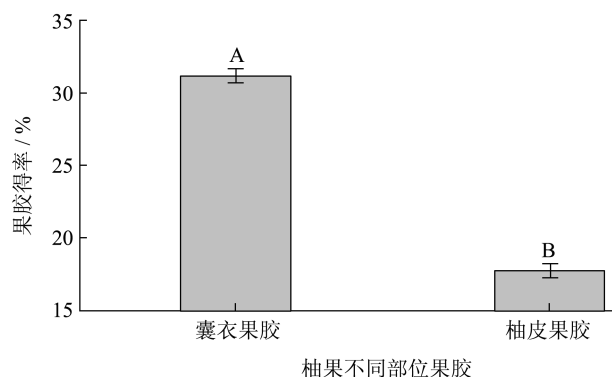


图 1 柚果不同部位果胶的得率

Fig.1 Yield of pectin in different parts of pomelo

注:图中不同的大写字母表示具有极显著差异, $P<0.01$ 。

2.2 不同部位果胶酯化度比较与分析

酯化度受提取方法和原料来源的影响,是评价果胶应用特性如凝胶性质的重要指标,与凝胶速率和凝胶强度等密切相关^[12,20]。根据酯化度的不同,可将果胶分为两大类,酯化度大于 50% 的果胶为高酯果胶,小于 50% 的果胶为低酯果胶^[2]。如图 2 所示,商品柑橘果胶、囊衣果胶和柚皮果胶的酯化度分别为 69.88%、65.69%、64.04%,这三种果胶的酯化度都大于 50%,均属于高酯果胶。其中,柑橘果胶的酯化度显著高于柚皮果胶和囊衣果胶,柚皮果胶的酯化度显著高于囊衣果胶($P<0.05$)。李静等^[21]利用酸法提取了黄柚皮果胶和白柚皮果胶,酯化度分别为 74.4% 和 80.3%,均为高酯果胶,与本研究结果一致。冯硕儒等^[8]采用水提法、酸提法和柠檬酸提取法三种方法提取的马家柚柚皮果胶酯化度分别为 91.93%、73.24%

和 58.20%。本研究得到的果胶酯化度低于其他研究,可能是由于原料和提取方法造成的。

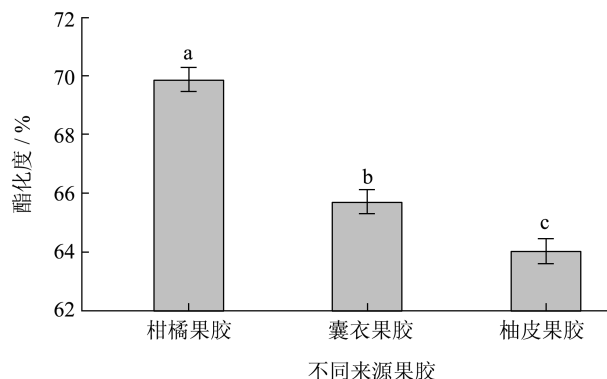


图 2 不同来源果胶的酯化度

Fig.2 Degree of esterification of pectins from different sources

注:图中不同的小写字母表示具有显著差异, $P<0.05$ 。下同。

2.3 不同部位果胶半乳糖醛酸含量比较与分析

果胶主要是一种酸性杂多糖,主要由 D-半乳糖醛酸通过 α -1,4-糖苷键连接而成,因此果胶的纯度通常以半乳糖醛酸的含量来评价。如图 3 所示,柑橘果胶、囊衣果胶和柚皮果胶的半乳糖醛酸含量分别为 85.53%、75.13% 和 87.33%,柚皮果胶的半乳糖醛酸含量显著大于囊衣果胶($P<0.05$),但与柑橘果胶没有显著差异。杜超^[22]采用超声-微波协同萃取法优化提取的琯溪蜜柚皮果胶和经过 pH 值改性方法得到的琯溪蜜柚皮果胶的半乳糖醛酸含量分别为 61.53% 和 88.98%。

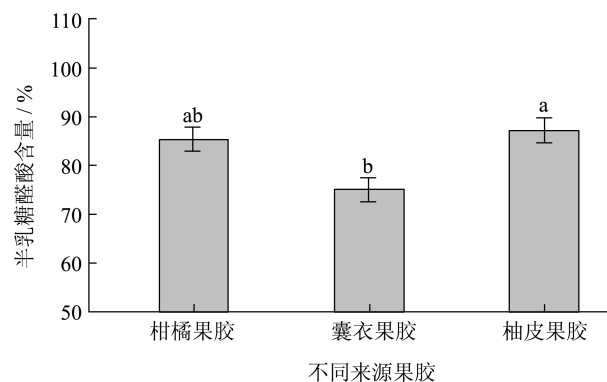


图 3 不同来源果胶的半乳糖醛酸含量

Fig.3 GalA content of pectins from different sources

2.4 不同部位果胶分子量分布比较与分析

果胶是一类多糖混合物,结构复杂。聚合度不同,分子量分布具有较大差异,对应用品质具有较大影响^[13]。果胶的合成途径和提取条件对其分子量有影响,从而影响其胶凝和流变性能^[23]。一般来说,果胶分子量越高,黏度越高,凝胶性越好。图 4 为三种果胶的分子量分布情况,其中横坐标为果胶的出峰时间,

纵坐标为响应值。出峰时间越早,果胶分子量越大。由图4可以看出,三种果胶均含有1个色谱峰,囊衣果胶的峰最窄,说明囊衣果胶的均一性最好。囊衣果胶的出峰时间最早,其次为柑橘果胶,柚皮果胶的出峰时间最晚,说明三种果胶的分子量由大到小顺序为:囊衣果胶>柑橘果胶>柚皮果胶。进一步根据多糖分子量的标准曲线 $\lg(M_p)=-0.291x+9.195$,计算柑橘果胶、囊衣果胶和柚皮果胶的峰位分子量(如表1所示)。囊衣果胶的峰位分子量显著大于柑橘果胶和柚皮果胶($P<0.05$)。有研究表明,具有较大分子量且分子量分布较为集中的果胶具有更好的黏性,因此可以推测囊衣果胶与另外两种果胶相比具有更好的黏性^[24]。

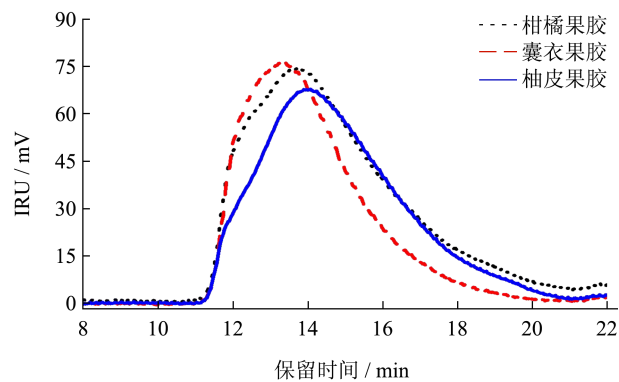


图4 不同来源果胶的分子量分布

Fig.4 Molar distribution of pectins from different sources

表1 不同来源果胶的保留时间和峰位分子量

Table 1 Retention time and peak molar mass of pectins from different sources

	保留时间/min	峰位分子量/(10 ⁵ Da)
柑橘果胶	13.68 ± 0.08 ^b	1.64 ± 0.08 ^b
囊衣果胶	13.29 ± 0.10 ^c	2.13 ± 0.15 ^a
柚皮果胶	14.02 ± 0.07 ^a	1.30 ± 0.07 ^c

注: 每行不同的小写上标字母表示具有显著差异, $P<0.05$ 。下同。

2.5 不同部位果胶FT-IR比较与分析

三种果胶的官能团组成如图5所示,在 $3\ 600\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生了较宽的吸收峰,这是由于分子内和分子间O-H伸缩振动^[25]; $3\ 200\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰是C-H伸缩振动峰^[3]。 $1\ 760\sim 1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由于糖醛酸羧基形成的酯基(COOCH_3)和羧基(COOH)的C=O伸缩振动^[26]; $1\ 630\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是由于游离的羧酸根离子(COO^-)或羧酸盐的不对称伸缩振动^[14]。 $1\ 760\sim 1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰与 $1\ 760\sim 1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰和 $1\ 630\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度之和的比值通常用来计算果胶酯化度,随着酯化度的降低, $1\ 760\sim 1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的峰高逐渐降低,

峰面积减小,而 $1\ 630\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 峰高逐渐升高,峰面积增大^[7,15]。由图4可以看出,三种果胶在 $1\ 760\sim 1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰明显大于 $1\ 630\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,说明酯化度测定结果与滴定法测定结果一致,三种果胶均为高酯果胶,酯化度均大于50%。碳水化合物的特征指纹区在 $1\ 500\sim 400\text{ cm}^{-1}$,不同结构的果胶在该范围内的吸收峰不同。 $1\ 200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应吡喃环的骨架和糖苷键的C-C和C-O振动。 $1\ 141\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰对应C-O伸缩振动, $1\ 105\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰对应呋喃糖,二者均存在于三种果胶,说明这三种果胶的单糖组成没有明显差异。三种果胶的红外扫描光谱图基本相同,差别在于各吸收峰的强弱上,说明这三种来源(柑橘、柚皮、囊衣)的果胶的基本结构在官能团组成上大体相同。

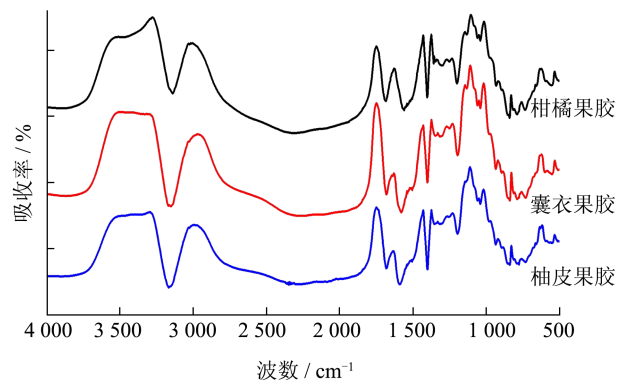


图5 不同来源果胶的FT-IR光谱

Fig.5 FT-IR spectra of pectins from different sources

2.6 不同部位果胶单糖组成比较与分析

果胶分子主要由半乳糖醛酸聚糖(Homogalacturonans, HG)、鼠李糖半乳糖醛酸聚糖I型(Rhamnogalacturonan I, RG-I)和鼠李糖半乳糖醛酸聚糖II型(Rhamnogalacturonan II, RG-II)三个结构域组成^[13]。HG区域是由半乳糖醛酸聚糖链接而成的主链, RG-I区域由半乳糖醛酸与鼠李糖交替链接形成主链,侧链主要包括半乳糖和阿拉伯聚糖; RG-II区域由半乳糖醛酸和不同聚合度的侧链链接而成^[12]。三种果胶的单糖组成如图6和表2所示。三种果胶的单糖组成包括甘露糖、鼠李糖、葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖、岩藻糖和半乳糖醛酸,其中Gal A在三种果胶中的占比均为最高。柑橘果胶、囊衣果胶和柚皮果胶的单糖组成具有显著差异,其中柑橘果胶的葡萄糖和半乳糖含量在三种果胶中最高,囊衣果胶的甘露糖、阿拉伯糖和半乳糖醛酸的含量显著高于柑橘果胶和柚皮果胶($P<0.05$),柚皮果胶的鼠李糖和岩藻糖含量最高。果胶中的葡萄糖和甘露糖可能来源于残留的纤维素、半纤维素或淀粉,这些物质与果胶侧链

结合残留于果胶样品中^[27]。

GalA/（Rha+Ara+Gal）表示果胶的线性化程度，即 HG 结构对整个果胶分子的贡献大小，结果表明，囊衣果胶的线性化程度最高，显著大于柚皮果胶和柑橘果胶（ $P<0.05$ ）。Rha 和 Gal A 的比值能够表示果胶结构中 RG-I 结构和 HG 结构的比例，在三种果胶中柑橘果胶的 RG-I 结构比例相对较高，且分支程度（Ara+Gal）/Rha 最大，其次为柚皮果胶，囊衣果胶的 RG-I 结构比例和其分支程度最小。Gal 和 Ara 是存在于果胶中 RG-I 区域侧链上的中性糖，囊衣果胶的 Ara 含量高于 Gal，说明囊衣果胶 RG-I 区域的阿拉伯聚糖侧链更多^[2]。

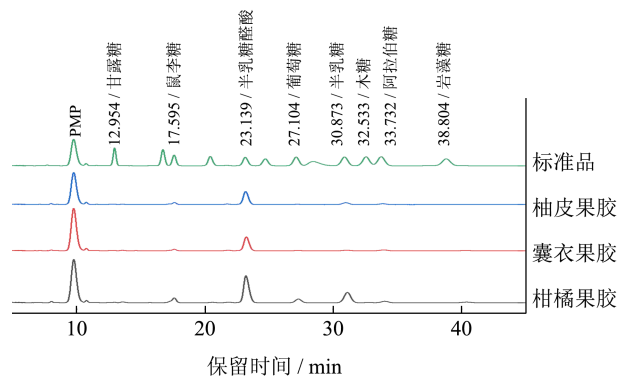


图 6 不同来源果胶的单糖组成色谱图

Fig.6 Chromatogram of monosaccharide composition from different sources

表 2 不同来源果胶的单糖组成

Table 2 Monosaccharide composition of pectins from different sources			
指标	柑橘果胶	囊衣果胶	柚皮果胶
甘露糖 Man/mol%	0.50 ± 0.07 ^b	1.13 ± 0.04 ^a	0.75 ± 0.20 ^b
鼠李糖 Rha/mol %	10.58 ± 0.21 ^b	9.35 ± 0.12 ^c	12.22 ± 0.75 ^a
葡萄糖 Glu/mol %	7.97 ± 0.03 ^a	1.75 ± 0.05 ^b	1.82 ± 0.03 ^b
半乳糖 Gal/mol %	21.28 ± 0.38 ^a	3.79 ± 0.13 ^c	10.31 ± 0.71 ^b
木糖 Xyl/mol %	0.76 ± 0.15 ^a	0.51 ± 0.04 ^b	0.66 ± 0.01 ^a
阿拉伯糖 Ara/mol %	3.55 ± 0.11 ^c	6.17 ± 0.12 ^a	5.44 ± 0.22 ^b
岩藻糖 Fuc/mol %	0.09 ± 0.01 ^c	0.21 ± 0.05 ^b	0.54 ± 0.08 ^a
半乳糖醛酸 Gal A/mol %	55.26 ± 0.87 ^c	77.02 ± 0.80 ^a	68.44 ± 0.85 ^b
Gal A/(Rha+Ara+Gal)	1.56 ± 0.01 ^c	3.99 ± 0.05 ^a	2.45 ± 0.04 ^b
Rha/Gal A	0.19 ± 0.01 ^a	0.12 ± 0.02 ^b	0.18 ± 0.01 ^a
(Ara+Gal)/Rha	2.35 ± 0.16 ^a	1.07 ± 0.03 ^c	1.29 ± 0.07 ^b

2.7 不同部位果胶流变学性质比较与分析

2.7.1 固有黏度与黏均分子量

固有黏度和黏均分子量对果胶的功能特性如流变性和凝胶性等具有重要影响^[28]。固有黏度是指高分子溶

液在浓度趋于零时的比浓黏度，该值不随浓度变化，它反映了单个分子对溶液黏度的贡献。由表 3 所示，三种果胶的固有黏度从大到小依次为囊衣果胶、柑橘果胶和柚皮果胶。这可能与果胶的分子量有关，当分子量较低的时候，其分子链很短，分子更易移动，其固有黏度也会随之降低^[29]。根据固有黏度计算得到黏均分子量，三种果胶的黏均分子量在 32 000~84 000 Da 之间，囊衣果胶的分子量最大，其次是柑橘果胶，柚皮果胶最小，与分子量分布测定结果一致。

表 3 不同来源果胶的固有黏度与黏均分子量

Table 3 Intrinsic viscosity and average molecular weight of pectin from different sources		
样品	固有黏度 $\eta_i/(L \cdot g^{-1})$	黏均分子量/Da
柑橘果胶	0.19 ± 0.01 ^b	54 924 ± 2 042 ^b
囊衣果胶	0.26 ± 0.01 ^a	83 512 ± 9 897 ^a
柚皮果胶	0.12 ± 0.01 ^c	32 636 ± 4 420 ^c

2.7.2 黏流活化能

黏流活化能可用于表征果胶溶液对温度的敏感性，黏流活化能越高，果胶溶液对温度变化更敏感^[30]。由图 7 所示，柑橘果胶、囊衣果胶与柚皮果胶的活化能分别为 30.51、30.37、29.04 kJ·mol⁻¹。囊衣果胶和柑橘果胶的黏流活化能无显著性差异，均显著高于柚皮果胶，说明温度敏感性更高，即加工时温度波动对果胶溶液的黏度影响更大。

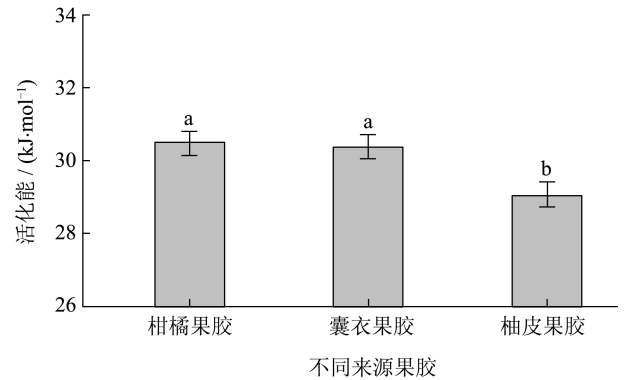


图 7 不同来源果胶的黏流活化能

Fig.7 Viscoflow activation energy of pectin from different sources

2.7.3 流变特性

如图 8 所示，果胶溶液的黏度随剪切速率的增大而降低，说明三种果胶均为剪切变稀的假塑性流体。采用 Herschel-bulkley 模型拟合果胶溶液的剪切应力-剪切速率曲线，计算得到流变特性指数 n 和稠度系数 K （如表 4 所示）。当 $n=1$ 时，溶液为牛顿流体，剪切黏度与剪切速率无关；当 $n>1$ 时，随着剪切速率的增加，剪切黏度增加，为胀塑性流体；在 $n<1$ 的情况下，

随着剪切率的增加,剪切黏度降低,表现为假塑性流体,而稠度指数 K 则表示流体的流动性和黏度^[31]。不同来源的果胶,其流变特性指数和稠度系数差异很大,三种果胶的流变特性指数均小于 1,表明三种果胶均是剪切稀化的假塑性流体,且囊衣果胶和柚皮果胶的流变特性指数显著低于柑橘果胶,说明两种柚果来源的果胶剪切稀化的现象更明显。黄皮果胶、秋葵果胶和西瓜皮果胶也具有相似的流变特性^[27]。剪切稀化的性质有利于其在加工过程中的泵送和灌注,如在高剪切速率下黏度下降,有利于物料的加工^[32]。在整个剪切速率范围内,囊衣果胶的黏度最高,其次为柚皮果胶,两种柚果来源的果胶黏度显著大于柑橘果胶。另外,囊衣果胶和柚皮果胶的稠度系数显著高于柑橘果胶。流变特性结果表明,柚果来源的果胶具有优异的粘稠度,可用于酸奶、果酱等产品的增稠和稳定。

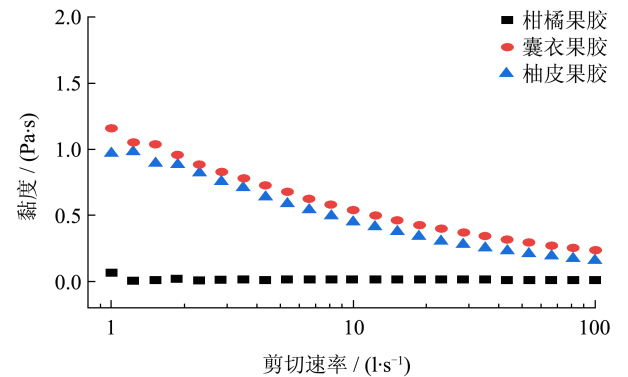


图 8 不同来源果胶溶液的黏度随剪切速率的变化曲线
Fig.8 Changes in viscosity as a function of shear rate of pectin solutions from different sources

表 4 不同来源果胶溶液的流变特性指数和稠度系数
Table 4 Rheological property index and consistency coefficient of apparent viscosity of pectin solutions from different sources

样品	流变特性指数 n	稠度系数 $K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	R^2
柑橘果胶	0.858 ± 0.057^a	0.014 ± 0.004^c	0.996 9
囊衣果胶	0.635 ± 0.003^b	1.207 ± 0.055^b	0.999 9
柚皮果胶	0.508 ± 0.008^c	1.58 ± 0.086^a	0.999 9

2.7.4 动态黏弹性

果胶多糖溶液为黏弹性流体,具有黏性和弹性双重特性。在线性黏弹性区域范围内,储能模量 (G') 可以表征样品的弹性特征,损耗模量 (G'') 能够表征果胶溶液的黏性特征^[33],二者的变化可以表征果胶的凝胶性质。损耗角正切值 ($\tan \delta$) 是评估动态黏弹性的重要指标,为低频振荡下 G'' 与 G' 的比值。 $\tan \delta > 1$ 说明样品以黏性特征为主, $\tan \delta < 1$ 则表示样品以弹性特征为主。

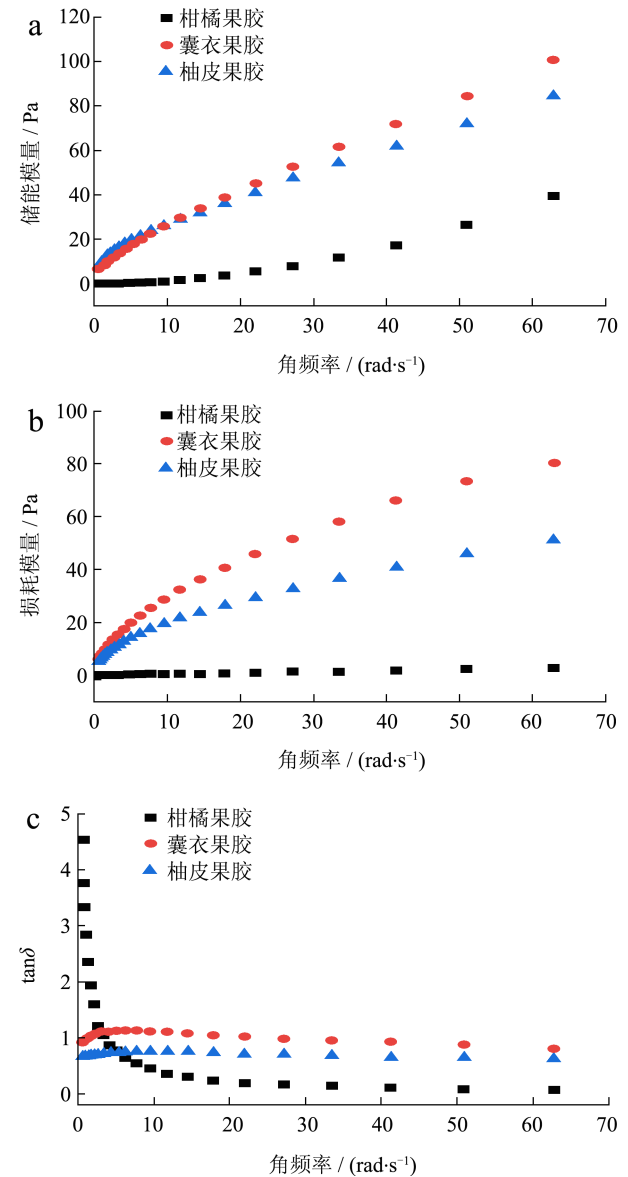


图 9 不同来源果胶溶液的模量和损耗角正切值 $\tan \delta$ 随频率的变化曲线
Fig.9 The curves showing the variation of modulus and loss tangent ($\tan \delta$) with frequency for pectin solutions from different sources

注: a 为储能模量 G' ; b 为损耗模量 G'' ; c 为损耗角正切值 $\tan \delta$ 。

图 9 为三种果胶的黏弹性随角频率变化的情况。随着角频率的增加,三种果胶的 G' 和 G'' 逐渐升高,囊衣果胶的 G' 和 G'' 最高,其次为柚皮果胶,柑橘果胶最低,说明囊衣果胶具有最高的黏弹性。如图 9c 所示,柑橘果胶的 $\tan \delta$ 值随着角频率的增加在整体上呈现下降的趋势,说明果胶溶液的弹性性质增强,凝胶网络结构逐渐稳固。柑橘果胶在低频率下 $\tan \delta$ 值大于 1,表现为黏性特征,随着频率的增高, $\tan \delta$ 值降低,逐渐表现为弹性特征。柚皮果胶的 $\tan \delta$ 值均小

于1,说明柚皮果胶主要表现为弹性特征^[34]。囊衣果胶的 $\tan \delta$ 值随着角频率的增加先增加后降低,说明囊衣果胶形成的凝胶结构在低频率下 G'' 比 G' 增加幅度更大,主要表现为黏性特征,随着频率的增加,凝胶的弹性特征逐渐增强。柚皮果胶和囊衣果胶良好的黏弹性和凝胶性能,表明其可以作为凝胶剂应用于果冻、凝胶软糖等。果胶的凝胶性质与酯化度、分子量和结构组成等密切相关,囊衣果胶和柚皮果胶的酯化度较低,且HG结构(平滑区)较RG-I(毛发区)含量更高,在钙离子作用下HG结构更易形成蛋壳结构,因而其凝胶性质更好^[35]。

3 结论

本研究对柚果不同部位果胶的理化特性、结构和流变学性质进行了研究。囊衣果胶和柚皮果胶的提取得率分别为31.15%和17.65%,半乳糖醛酸含量分别为75.13 wt.%和87.33 wt.%,酯化度分别为65.69%和64.04%,均为高酯果胶。囊衣果胶的峰位分子量和黏均分子量最高,显著大于柚皮果胶和柑橘果胶。囊衣果胶和柚皮果胶的单糖组成主要包括半乳糖醛酸、鼠李糖、阿拉伯糖和半乳糖等。囊衣果胶的线性化程度最高,其次为柚皮果胶,柑橘果胶的线性化程度最低。柚皮果胶和囊衣果胶均为剪切变稀的假塑性流体。囊衣果胶的表观黏度、储能模量和损耗模量均高于柚皮果胶和柑橘果胶,说明囊衣果胶的增稠性质和凝胶性质最好,可作为增稠剂和凝胶剂用于酸奶和果酱等食品的加工。

参考文献

- [1] WANG Y X, LIU J X, CHEN L, et al. Effects of thermal treatments on the extraction and *in vitro* fermentation patterns of pectins from pomelo (*Citrus grandis*) [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 141: 108755.
- [2] ZHANG W, WEN J, LI L, et al. Physicochemical, structural and functional properties of pomelo spongy tissue pectin modified by different green physical methods: A comparison [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222: 3195-3202.
- [3] DUAN H Y, YAN X, AZARAKHSH N, et al. Effects of high-pressure pretreatment on acid extraction of pectin from pomelo peel [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(8): 5239-5249.
- [4] YAN J K, WANG C, QIU W Y, et al. Ultrasonic treatment at different pH values affects the macromolecular, structural, and rheological characteristics of citrus pectin [J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128216.
- [5] MARIA D, KATERINA A, GRANT C, et al. Pectin recovery and characterisation from lemon juice waste streams [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(14): 6191-6198.
- [6] ZAHRA R, FARAMARZ K, MILAD K, et al. Optimization of microwave-assisted extraction and structural characterization of pectin from sweet lemon peel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 1107-1115.
- [7] 冯爽,李祖迪,岳伟,等.番茄皮渣果胶结构表征与流变学特性研究[J].食品与发酵工业,2024,50(24):51-57.
- [8] 冯硕儒,曹雷鹏,高凯丽,等.马家柚柚皮果胶的提取及其吸附Pb(II)性能研究[J].中国食品学报,2023,23(12):134-142.
- [9] LIEW S Q, TEOH W H, YUSOFF R, et al. Comparisons of process intensifying methods in the extraction of pectin from pomelo peel [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2019, 143: 107586.
- [10] ROY M C, ALAM M, SAEID A, et al. Extraction and characterization of pectin from pomelo peel and its impact on nutritional properties of carrot jam during storage [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(1): e13411.
- [11] MA J, TONG P Y, CHEN Y J, et al. The inhibition of pectin oligosaccharides on degranulation of RBL-2H3 cells from apple pectin with high hydrostatic pressure assisted enzyme treatment [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131097.
- [12] YANG N X, WANG D P, GENG Y Y, et al. Structure, physicochemical characterisation and properties of pectic polysaccharide from Premna puberula pamp [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 128: 107550.
- [13] NOUSSAIRE E F, KHALIL E M, MIA E, et al. Physicochemical, structural, and functional characterization of pectin extracted from quince and pomegranate peel: A comparative study [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256: 127957.
- [14] QIAO Y Y, SHEN Y X, JIANG H Z, et al. Structural characterization, antioxidant and antibacterial activity of three pectin polysaccharides from blueberry [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 262: 129707.
- [15] FEI X, OWEN G. J, BRADLEY L. R, et al. Soluble pectin acts as a particle stabilizer of tomato suspensions: The impact on tomato products rheological characterization [J]. LWT, 2021, 139: 110508.
- [16] 余丹丹,吴家雄,刘英,等.常山胡柚果实不同部位中主要功能性成分分析[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2023,49(6):802-812.
- [17] WANG W J, MA X B, XU Y T, et al. Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method [J]. Food Chemistry, 2015, 178: 106-114.
- [18] 田宝明,彭林,吴金松,等.柚皮果胶理化性质的研究[J].食品工业科技,2014,35(8):313-317,63.
- [19] WU Z, LI H, LUO Y, et al. Insights into the structural characterisations, bioactivities and their correlations with water-soluble polysaccharides extracted from different pomelo (*Citrus maxima* Merr.) tissues [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2020, 55(9): 3091-3103.
- [20] HAN C M, ZHAO X Y, YANG L P, et al. Extraction and structural analysis of sweet potato pectin and characterization of its gel [J].

- Polymers, 2024, 16(14): 1977.
- [21] 李静,葛模燕.柚皮不同部分果胶的理化性质比较[J].食品科技,2018,43(6):88-92.
- [22] 杜超.琯溪蜜柚皮果胶的提取、改性及其抗II型糖尿病作用机制研究[D].大庆:黑龙江八一农垦大学,2022.
- [23] LIEW S Q, TEOH W H, TAN C K, et al. Subcritical water extraction of low methoxyl pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 116: 128-135.
- [24] OLIVIA P R A, JOSÉ DE JESÚS O P, SAUL R C, et al. Effect of ripening and heat processing on the physicochemical and rheological properties of pepper pectins [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 112-121.
- [25] JAQUELINNE M, CLAUDIA M, JAVIER I, et al. Extraction and characterization of pectin from the fruit peel of *Opuntia robusta* [J]. ChemistrySelect, 2020, 5(37): 11446-11452.
- [26] CHEN Y, WANG Y J, XU L L, et al. Ultrasound-assisted modified pectin from unripe fruit pomace of raspberry (*Rubus chingii* Hu): Structural characterization and antioxidant activities [J]. LWT, 2020, 134: 110007.
- [27] ZHANG W, WEN J, LI L, et al. Physicochemical, structural and functional properties of pomelo spongy tissue pectin modified by different green physical methods: A comparison [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222: 3195-3202.
- [28] 张宝杰,郑戡,刘美奇,等.山楂生、炒品果胶结构表征和体外降脂作用研究[J].食品安全质量检测学报,2023,14(21):253-262.
- [29] DUAN X, YANG Z, YANG J, et al. Structural and emulsifying properties of citric acid extracted satsuma mandarin peel pectin [J]. Foods, 2021, 10(10): 2459.
- [30] 赵文婷,郭兴峰,林高,等.超高压辅助酶法制备低酯果胶[J].农业工程学报,2015,31(8):257-263.
- [31] MÉNDEZ D A, MARTÍNEZ-ABAD A, MARTÍNEZ-SANZ M, et al. Tailoring structural, rheological and gelling properties of watermelon rind pectin by enzymatic treatments [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108119.
- [32] 陈发河,周彦强,吴光斌,黄秋葵发酵酒渣果胶多糖的流变学性质[J].食品科学,2020,41(22):64-73.
- [33] ZHU Y L, LIU K S, YUEN M, et al. Extraction and characterization of a pectin from sea buckthorn peel [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 969465.
- [34] WANG H Y, ZHU Y W, LI D, et al. Characterization of hawthorn pectin gained via different ethanol concentrations [J]. Food Science & Nutrition, 2023, 11(6): 2663-2676.
- [35] CHAN S Y, CHOO W S, YOUNG D J, et al. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 118-139.