李艳, 李大婧, 周存山, 等. 不同酯化度果胶对矢车菊素-3-O-葡萄糖苷胃肠稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(17): 194−202. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090237
LI Yan, LI Dajing, ZHOU Cunshan, et al. Effects of Pectin with Different Esterification Degrees on the Gastrointestinal Stability of Cyanidin-3-O-Glucoside[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(17): 194−202. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090237

· 研究与探讨 ·

不同酯化度果胶对矢车菊素-3-O-葡萄糖苷胃肠稳定性的影响

李　艳[1,2], 李大婧[2], 周存山[1], 何伟伟[2], 徐亚元[2], 戴竹青[2], 张钟元[2,*]
（1.江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013;
2.江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014）

摘　要: 本文以不同来源的高酯和低酯果胶为研究对象，研究其与矢车菊素-3-O-葡萄糖苷（cyanidin-3-O-glucoside，C3G）之间的相互作用及对 C3G 胃肠稳定性的影响。聚集与结合行为实验结果表明，低酯果胶不容易形成聚集体且含有丰富游离的羧基，主要通过强静电相互作用与 C3G 结合，结合率显著高于以氢键为主的高酯果胶，其中低酯柑橘果胶结合率最高达 66.80%。理化特性分析结果表明低酯果胶与 C3G 形成了粒径更小、ζ电位更负、结构更致密均匀的复合物，C3G 被有效包埋于果胶的网络结构内部；而高酯果胶主要通过将 C3G 吸附于其表面形成松散聚集体。体外模拟胃肠消化结果显示，低酯果胶-C3G 复合物展现出较高的稳定性，其中低酯柑橘果胶-C3G 在肠消化后，总 C3G 含量相较于对照组提升了 65.58%，显著增强了 C3G 的胃肠稳定性。综上，低酯果胶通过静电作用结合并包埋 C3G 于聚集结构内部，更有效提高了 C3G 的胃肠稳定性。

关键词: 高酯果胶, 低酯果胶, 花色苷, 相互作用, 胃肠稳定性
中图分类号: TS255.1　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)17−0194−09
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025090237
本文网刊:

Effects of Pectin with Different Esterification Degrees on the Gastrointestinal Stability of Cyanidin-3-O-Glucoside

LI Yan[1,2], LI Dajing[2], ZHOU Cunshan[1], HE Weiwei[2], XU Yayuan[2], DAI Zhuqing[2], ZHANG Zhongyuan[2,*]
（1.College of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2.Institute of Agricultural Products Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China）

Abstract: This study investigated the interaction between pectin and cyanidin-3-glucoside (C3G), as well as its impact on the gastrointestinal stability of C3G, using high-ester and low-ester pectin from different sources. Experimental results on aggregation and binding behavior indicated that low-ester pectin was less prone to aggregate formation and contained abundant free carboxyl groups, primarily binding to C3G through strong electrostatic interactions. The binding rate of C3G with low-ester pectin was significantly higher than that of high-ester pectin, which relied predominantly on hydrogen bonds. Among the samples, low-ester citrus pectin exhibited the highest binding rate, reaching 66.80%. Physicochemical analysis revealed that low-ester pectin formed a composite with C3G characterized by smaller particle size, more negative zeta potential, and a denser, more uniform structure, with C3G effectively encapsulated within the pectin network. In contrast, high-ester pectin primarily formed loose aggregates by adsorbing C3G onto its surface. *In vitro* gastrointestinal digestion simulations revealed that the low-ester pectin-C3G complex exhibited high stability. After intestinal digestion, the total C3G content in low-ester citrus pectin-C3G group increased by 65.58% compared to the control group, significantly enhancing the gastrointestinal stability of C3G. In summary, low-ester pectin improves the gastrointestinal stability of C3G

收稿日期: 2025−09−22
基金项目: 江苏省科技计划专项资金（BN2023060）。
作者简介: 李艳（2000−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬加工与营养健康, E-mail: 18337393202@163.com。
*** 通信作者:** 张钟元（1983−）, 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 果蔬加工与营养健康, E-mail: zzyszy2012@163.com。

more effectively by binding and encapsulating it within the aggregated pectin structure through electrostatic interactions.

Key words: high-ester pectin; low-ester pectin; anthocyanins; interactions; gastrointestinal stability

花色苷广泛存在于新鲜浆果和红紫色蔬菜中，具有预防癌症、糖尿病和心脏病等多种慢性疾病的功效[1]，但其稳定性易受 pH、热、光照、氧气、酶及其他化合物的影响[2]。在胃的酸性条件下，花色苷以稳定的黄烊盐离子形式存在；在小肠中性环境条件下，花色苷易转化为醌类碱、假碱及查尔酮，这些碱易受亲核性水攻击且不稳定[3]。有研究表明，在小肠的中性条件下，花色苷降解超过 60%，显著降低其生物可及性[4]，限制了其功效的发挥和在食品产业中的应用。现有研究报道，结构修饰、微胶囊化等手段能够显著增加花色苷的胃肠稳定性[5]。其中，花色苷与膳食大分子（如蛋白质、淀粉和果胶多糖）之间的相互作用对于提高花色苷的胃肠稳定性表现出良好的效果[6−7]。果胶是天然存在于植物细胞壁的一种多糖，主要由半乳糖醛酸通过 α-1,4-糖苷键连接而成，具有丰富的羧基、羟基和酰氨基等电子官能团，这些基团可以与花色苷之间形成非共价相互作用[8]。研究发现，果胶酯化度影响其与花色苷相互作用。Larsen等[9] 通过超声和果胶甲酯酶处理使果胶酯化度降低，发现低酯化果胶利于花色苷结合。Luo 等[10] 通过超声处理蓝莓果胶，发现超声处理可以降低果胶的酯化度，促进了其与矢车菊素-3-O-葡萄糖苷（cyanidin-3-O-glucoside, C3G）的相互作用。此外，果胶与花色苷相互作用对花色苷具有胃肠保护作用。Koh 等[11] 研究发现，螯合水溶性果胶与 C3G 具有较高的结合率，在肠消化过程中可以保留更多 C3G。Wang 等[12] 发现，具有高比例半乳糖醛酸含量的桑椹果胶提高了 C3G 在小肠的生物可及性。果胶的结构因来源及组分而异，这赋予了果胶不同的花色苷保护作用。但不同酯化度果胶与花色苷相互作用对花色苷胃肠稳定性的影响及机制尚不清楚。

本研究首先比较了高酯与低酯果胶的聚集行为，并通过结合率评估了其与 C3G 的相互作用，在此基础上系统表征了复合物的理化性质、分子作用机制与微观结构，最后探讨了 C3G 在不同果胶复合物中的胃肠稳定性差异，为拓展花色苷功能产品的应用提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

高酯苹果果胶（High-ester apple pectin, HAP, DE=68%）、高酯柑橘果胶（High-ester citrus pectin, HCP, DE=64%~70%）、低酯苹果果胶（Low-ester apple pectin, LAP, DE=38%~44%）、低酯柑橘果胶（Low-ester citrus pectin, LCP, DE=10%）　德国 Herbstreith & Fox 公司；矢车菊素-3-O-葡萄糖苷（C3G）（≥98%）　武汉中标科技有限公司；无水乙醇、无水乙酸钠、氯化钾、乙酸、盐酸、氢氧化钠等　分析纯，国药集团化学试剂有限公司；芘（≥99%）　上海阿拉丁生化科技股份有限公司；胃蛋白酶（≥250 U/mg）、胰酶（8×USP）　德国默克集团；胆盐（≥60%）　上海源叶生物科技有限公司；本文除特殊说明外均使用去离子水。

Cary Eclipse 荧光分光光度计　美国安捷伦科技有限公司；50 mL 30 kDa 超滤管　德国默克集团；Zetasizer Nano ZES 纳米粒度电位仪　马尔文帕纳科仪器有限公司；Synergy NEO2 全功能酶标仪　美国伯腾仪器有限公司；Nicolet iS50 傅里叶红外光谱仪　美国赛默飞公司；Ultra 55 扫描电子显微镜　德国蔡司公司。

1.2　实验方法

1.2.1　果胶聚集浓度的测定　参考 Zhao 等[13] 的方法稍作修改。将 HAP、HCP、LAP 和 LCP 以 15 mg/mL 溶解于 pH4.0 25 mmol/L 乙酸盐缓冲液中，并在 4 ℃ 条件下搅拌过夜，随后将其稀释至溶液达到 0.005~15.000 mg/mL 的一系列浓度。将芘溶解于乙醇溶液中，以制备 4 mg/mL 的芘溶液，添加 5 μL 芘溶液于 5 mL 果胶溶液中，超声处理 30 min 后在室温黑暗条件下平衡 1 h。使用荧光分光光度计记录在 339 nm 的激发波长下果胶溶液中芘的荧光发射光谱（350~500 nm），发射和激发狭缝宽度分别设置为 1 nm 和 5 nm，扫描速度为 240 nm/s。将 I_{373}/I_{383} 比值相对于果胶浓度的对数作图，并在高浓度和低浓度范围内分别进行线性拟合，两条拟合线的交点横坐标为果胶的聚集浓度。

1.2.2　果胶-C3G 复合物的制备　参考本课题组先前的方法稍作修改[10]。将 HAP、HCP、LAP 和 LCP 四种果胶和 C3G 分别溶解于 pH4.0 25 mmol/L 乙酸盐缓冲溶液，溶解 12 h 确保完全溶解。将等体积的果胶溶液和 C3G 溶液进行混合，使得混合后 C3G 的浓度为 0.25 mg/mL，果胶与 C3G 的质量浓度比为 1∶5、1∶3、1∶1、3∶1 和 5∶1，等体积的 pH4.0 25 mmol/L 乙酸盐缓冲液与 C3G 混合用于空白对照。混合后置于 4 ℃ 转速为 100 r/min 摇床混匀 2 h，置于 4 ℃ 环境中孵育 18 h，全程避光。

1.2.3　结合率的测定　参考 Koh 等[11] 的方法分离游离的 C3G。将果胶-C3G 复合物置于 30 kDa 的超滤管中，用样品润洗一遍后，在 4 ℃ 5000×g 条件下离心 30 min，结合在果胶上的 C3G 会被截留在超滤管内部，游离的 C3G 会渗透到离心外管，将游离的 C3G收集起来用于测定结合率。选用 pH 示差法测定花色苷的含量[14]。将 1 mL 游离的 C3G 与 4 mL pH1.0 25 mmol/L KCl-HCl 溶液和 4 mL pH4.5

400 mmol/L CH_3COONa-HCl 溶液进行混合，涡旋混匀后平衡 30 min，使用酶标仪在 510 nm（λ_{max}）和 700 nm 处测定吸光度。结合率按照下面公式计算：

$$OD = (OD_{510\,nm} - OD_{700\,nm})_{pH1.0} - (OD_{510\,nm} - OD_{700\,nm})_{pH4.5}$$

$$游离C3G含量(\mu g/mL) = \frac{OD \times Mw \times DF \times 1000}{\varepsilon \times L}$$

$$结合率(\%) = \frac{C_z - C_y}{C_z} \times 100$$

式中，OD：吸光度值；Mw：C3G 分子量（449.2 g/mol）；DF：稀释因子（5）；ε：C3G 摩尔消光系数（26900 L/mol·cm）；L：光范围（0.645 cm）；C_z：空白对照组游离 C3G 含量（μg/mL）；C_y：实验组游离 C3G 含量（μg/mL）。

1.2.4 粒径和 ζ 电位 使用纳米粒度电位仪测定果胶-C3G 复合物粒径和 ζ 电位[15]。粒径根据粒度分布分析计算，以 nm 为单位。使用波长为 630 nm、散射角为 173°的 He/Ne 激光器进行测定。将 1.2.2 制备的果胶-C3G 样品溶液稀释 10 倍后在 25 ℃ 条件下进行测定，溶液的折射率为 1.33，以确保获得精确的结果。

1.2.5 紫外吸收可见光谱 将 200 μL 制备好的果胶-C3G 复合物溶液滴于 96 孔板，使用全功能酶标仪在 300~800 nm 波段进行扫描，记录光谱图。

1.2.6 傅里叶红外光谱 使用傅里叶红外光谱仪完成 ATR-FTIR 分析[15]。将果胶∶C3G=5∶1 溶液冷冻干燥后，通过 128 次扫描获取光谱，覆盖 500~4000 cm^{-1} 的范围，分辨率为 4 cm^{-1}。对每个样品进行分析，并以透射率模式描述光谱。

1.2.7 扫描电镜 用扫描电子显微镜分析果胶-C3G 复合物的微观结构[12]。将果胶∶C3G=5∶1 的溶液冷冻干燥后，涂在导电粘合剂上，溅射涂上一层薄金层，并在 10.0 kV 的加速电压下成像，放大倍数 2000 倍，选择清晰且具有代表性的视野进行图像采集。

1.2.8 胃肠稳定性 参考 Koh 等[11] 的实验方法，选择果胶∶C3G=5∶1 的复合物进行体外模拟胃肠消化。对于胃消化，向 2 mL 果胶-C3G 复合物中滴加 1 mol/L HCl 调节 pH 至 2.0 以模拟胃环境条件，然后向混合物中加入 0.1 mL 胃蛋白酶溶液（40 mg/mL 胃蛋白酶溶解在 0.1 mol/L HCl 中），然后将其置于 100 r/min 的振荡水浴中以 37 ℃ 放置 1 h，结束后将样品置于冰浴冷却后立即测定 C3G 含量。对于小肠消化，首先将 2 mL 样品溶液进行胃消化，然后添加 1 mol/L $NaHCO_3$ 调节 pH 至 5.7，将混合物置于 37 ℃ 100 r/min 振荡水浴中 20 min。然后加入 1 mol/L NaOH 以调节 pH 至 7.0，然后加 1 mL 胰酶-胆汁盐溶液（2 mg/mL 胰酶和 12 mg/mL 胆汁盐溶解在 0.1 mol/L $NaHCO_3$ 中），将混合物放回 100 r/min 振荡水浴中，在 37 ℃ 下保持 2 h。肠消化结束，加入 40 μL 的 6 mol/L HCl 使酶失活。水浴振荡前均需要氮吹排除空气的影响。参考 Wang 等[12] 的方法，模拟胃肠消化后，将消化混合物置于 30 kDa 超滤管中离心，以获得游离 C3G，用 pH 示差法测定游离 C3G 含量。参考 Ryu 等[16] 的方法，模拟胃肠消化后，直接收集消化液用 pH 示差法测定总 C3G 含量。

1.3 数据处理

所有实验至少进行三次重复，结果用平均值±标准差表示。采用 R 语言（版本 4.4.3）进行单因素方差分析（analysis of variance，ANOVA）和邓肯（Duncan）多重比较，当 $P<0.05$ 时表示差异显著。采用 Origin2024 制作数据图表。

2 结果与分析

2.1 果胶的聚集行为

果胶在溶液中以链状结构或者聚集形式存在，其存在状态影响着与小分子的结合效果[17]。因此本实验以芘溶液作为探针，研究了果胶的聚集行为，结果如图 1 所示。果胶在较低的浓度范围内，随着浓度的增加，$I_{373\,nm}/I_{383\,nm}$ 基本保持不变，果胶此时以单链的结构形式存在，没有形成聚集[18]。当果胶的浓度超过一定的值时，$I_{373\,nm}/I_{383\,nm}$ 出现下降趋势，说明果胶甲基之间形成疏水相互作用，组装成含有内部疏水微结构域的聚集体[13]。研究发现，HAP、HCP、LAP、LCP 四种果胶的临界聚集质量浓度分别为 0.23 、0.25、0.70 和 0.51 mg/mL，高酯果胶具有较低的临界聚集浓度，相比低酯果胶更容易聚集。赵少杰等[18] 认为，高酯化果胶的分子链中甲基含量较高而羧基数量较少，这一结构特征增强了分子间的疏水作用，同时削弱了静电相互作用，从而更易诱发果胶分子在溶液中的聚集。

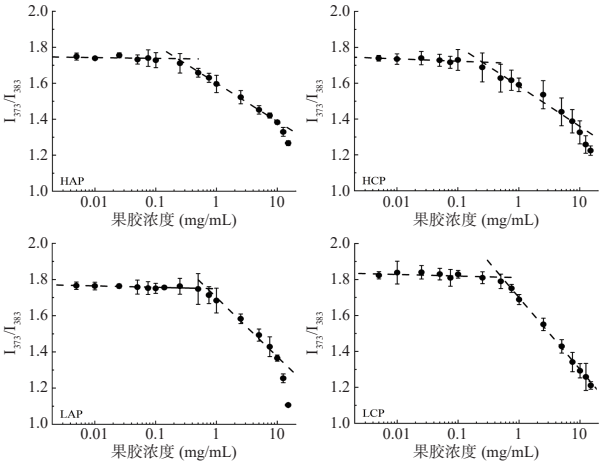


图 1 芘在不同果胶溶液中的 $I_{373\,nm}/I_{383\,nm}$

Fig.1 $I_{373\,nm}/I_{383\,nm}$ of pyrene in different pectin solutions

2.2 C3G 与果胶的结合行为

在 pH4.0 条件下，不同果胶与 C3G 在 4 ℃ 条件下混合孵育 18 h 后的结合率，如图 2 所示，C3G 与果胶的结合率为 3.42%~66.80%。随着果胶和 C3G 浓度比值的增加，C3G 与果胶的结合率先增加

后呈现稳定的趋势。HAP、HCP 和 LAP 三种果胶在果胶∶C3G=5∶1 时，C3G 与果胶的结合率达到最大，分别为 32.13%、27.74% 和 53.97%；而 LCP 在果胶∶C3G=1∶1 时，其结合率达到最大，为 66.80%，而后随着果胶比例的增加，二者的结合率减小，但无显著性差异（P>0.05）。两种高酯果胶的酯化度差别不大，结合率也显示出较小的差别，可能是不同来源的果胶结构骨架基本相同，区别主要在于果胶本身的理化指标[19]。

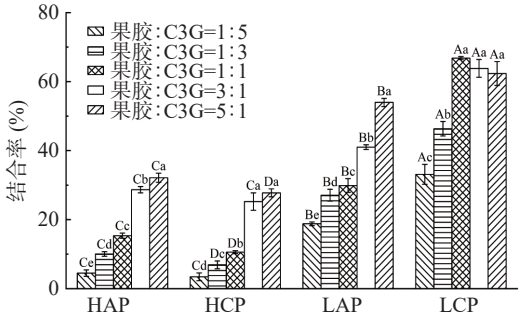


图 2　不同果胶与 C3G 的结合率

Fig.2　Binding rates of different pectins with C3G

注：不同大写字母表示相同浓度比例条件下，不同种果胶与 C3G 的结合率有显著差异（P<0.05）；不同小写字母表示同一种果胶在不同浓度比例条件下与 C3G 的结合率有显著差异（P<0.05）；图 3、图 7 同。

不同浓度的果胶在溶液中呈现不同的状态，在较低浓度范围内，果胶以链状构象存在，其结构中的基团完全暴露；而当浓度升高至临近聚集浓度（如 HAP>0.23 mg/mL、HCP>0.25 mg/mL、LAP>0.70 mg/mL、LCP>0.51 mg/mL）时，疏水相互作用和氢键会驱动果胶自组装形成聚集体。在浓度低于聚集浓度时，随着果胶浓度增加，可用于结合 C3G 的位点数增多，结合率随之上升；当浓度略高于聚集浓度时，尽管发生轻微聚集，但新引入的结合位点仍多于被包裹的位点，结合率继续增加；而在更高浓度下，果胶分子间发生明显聚集，结合位点被包埋在聚集体内部，阻碍了与 C3G 的结合，导致结合率趋于稳定或下降。果胶聚集行为和 C3G 结合行为不完全一致，主要是由于果胶是一种结构复杂的多糖，与小分子的结合不仅仅与果胶聚集行为有关，与果胶本身的结构性质更有密切的联系。与高酯果胶相比，低酯果胶与 C3G 表现出更高的结合率（P<0.05），这与其较高的负电荷密度和更多未酯化的羧基有关，前者增强了静电相互作用，后者可以提供氢键结合位点。这一结果与 Koh 等[11] 提出的果胶电荷量及电荷密度对花色苷结合具有影响的观点一致，也与 Shi 等[20] 认为高线性度和低酯化度的果胶与花色苷相互作用更强的结论相一致。此外，高酯果胶更强的自身聚集倾向，会竞争性抑制其结合位点与 C3G 的相互作用，导致较低的结合率。

2.3　果胶-C3G 混合体系的粒径和 ζ 电位

本实验分析了不同酯化度以及不同浓度果胶与 C3G 在 4 ℃ 条件下混合孵育 18 h 后的平均粒径和电位的变化，如图 3 所示。随着果胶浓度比例的增加，果胶-C3G 复合物的粒径先减小后增大，HAP 在果胶∶C3G=1∶3 时粒径最小，为 503.17 nm，HCP、LAP 和 LCP 果胶在果胶∶C3G=1∶1 时，平均粒径最小，分别为 541.10、418.80 和 172.53 nm。果胶的浓度和酯化度可能会影响果胶和 C3G 分子的排列，从而导致粒径不同[21]。在低浓度比（果胶∶C3G=1∶5）时，果胶以舒展的链状形式存在，复合物粒径较大，其中 LCP-C3G 的粒径最大，为 2631.33 nm。随着果胶浓度的增加，其与 C3G 之间的静电相互作用增加，分子间的结构更为紧密，从而导致复合物的平均粒径减小[22]。当果胶浓度进一步提高时，复合物的平均粒径增大，这可能是由于果胶链以聚集形式为主，果胶-C3G 复合物的平均粒径取决于果胶聚集的粒径[23−24]。此外，低酯果胶与 C3G 形成复合物的粒径绝大多数小于高酯果胶，可能是低酯果胶带有更强的负电荷，与 C3G 产生更强的相互作用。

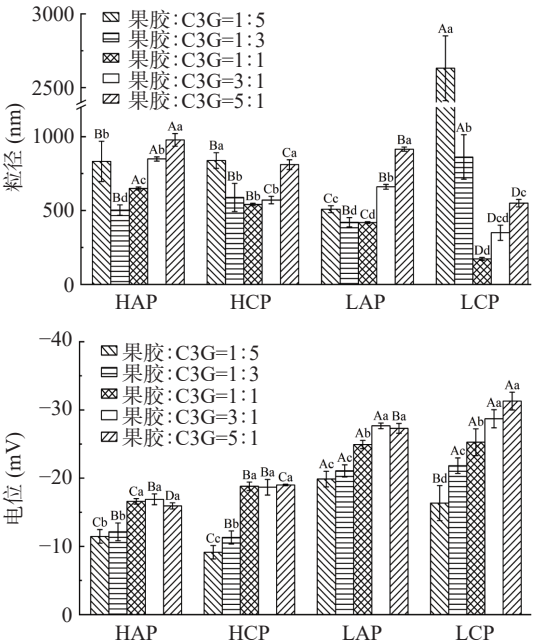


图 3　果胶-C3G 粒径和电位

Fig.3　Particle size and potential of pectin-C3G

由图 3 可以看出，四种果胶-C3G 复合物溶液的 ζ 电位呈现负值，主要是由于果胶分子中羧基残基的主导作用[21]。同一种果胶，随着果胶浓度比例的增加，果胶-C3G 复合物的 ζ 电位负值变大，主要是由于果胶浓度的增加产生更多的负电荷[23]。果胶在高浓度条件下，各浓度比之间果胶-C3G 复合物 ζ 电位没有显著差异（P>0.05），可能是因为高浓度的果胶构象发生变化，形成了聚集体，阻止了羧基的质子化[24]。低酯果胶-C3G 复合物的 ζ 电位绝对值高于高酯果胶-C3G 复合物。Jiang 等[21] 研究结果也发现，几乎没有酯基的低酯化果胶与 C3G 形成复合物后，其 ζ 电位低于其他样品。这是由于低酯果胶 GalA 结构

中含有大量羧基，可以电离形成负电荷，使复合物 ζ 电位负值更大。

2.4 果胶-C3G 紫外吸收可见光谱分析

紫外可见吸收光谱如图 4 所示。C3G 是具有 2-苯基苯并毗喃结构的一类糖苷衍生物，其共轭双键使得 C3G 和果胶-C3G 复合物在 400~600 nm 具有特征吸收峰[25]。将果胶引入系统不会影响该吸光度范围，但观察到增色效应，即吸收峰强度增加，表明果胶和 C3G 之间存在相互作用，导致 C3G 发色团上的电子分布发生变化，这一过程是由疏水相互作用和分子间 π-π 共轭驱动的[26−27]。在弱酸性条件下，C3G 处于无色半缩醛形式和有色黄烊盐阳离子形式的动态平衡中[28−29]。随着果胶组分浓度的增加，C3G 在其光谱中显示出增色效应，可归因于半缩醛与黄烊盐阳离子之间的平衡向后移动，生成了更多的黄烊盐离子[28−29]。也可能是 C3G 吸附于果胶结构中，从而保护发色团免受水分影响[30]。与单独的 C3G 溶液相比，在果胶∶C3G=5∶1 时，HAP-C3G 和 HCP-C3G 的最大吸光度分别增加 0.644 和 0.511，LAP-C3G 和 LCP-C3G 的最大吸光度分别增加 1.108 和 1.346。低酯果胶观察到较大的增色效应，归因于低酯果胶与 C3G 有更强的相互作用[31]，这与之前的结合率、粒径和电位结果一致。Luo 等[10] 研究结果也表明，果胶超声处理后，其酯化度降低，游离羧酸盐含量增加，可以促进果胶与 C3G 之间的静电相互作用，从而表现出较强的增色效果。Fernandes 等[29] 指出，以更高的线性、扩展结构和较少的侧链为特征的果胶允许花色苷聚集在同型半乳糖醛酸结构域上，表现出更强的相互作用，导致更明显的增色效应。此外，果胶的加入使得 C3G 溶液的最大紫外吸收波长（λ_{max}）值降低，这表明 C3G 分子可能吸附在果胶的结构上[32]。其中，果胶∶C3G=5∶1 时，HAP-C3G 和 HCP-C3G 的最大吸收波长分别降低 6.5 nm 和 7.5 nm，LAP-C3G 和 LCP-C3G 的最大吸光波长分别降低 8.5 nm 和 15.5 nm。相比于 C3G，果胶-C3G 的紫外可见吸收光谱图发生蓝移，但没有新的特征峰出现。说明紫外可见吸收光谱图的蓝移并不是由于生成了新的物质引起的[27]，而是果胶与 C3G 的结合改变了 C3G 的动态平衡，促使其向有色黄烊盐离子方向移动[33]。

2.5 果胶-C3G 傅里叶变换红外光谱分析

FTIR 光谱可以通过检查拉伸振动带的位置和强度来分析果胶和 C3G 之间的相互作用，图 5 显示了果胶组分与 C3G 结合前后的 FTIR 光谱，波数范围为 500~4000 cm^{-1}。对于 C3G，1640~1440 cm^{-1} 附近的小峰与芳香烃骨架 C=C 基团的伸缩相关[34]，1260 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C-O-C 基团的伸缩振动[35]，1230 cm^{-1} 处的吸收峰归因于吡啶环的伸缩振动[36]，这些官能团均属于黄酮类化合物的典型特征。加入果胶后，芳香烃骨架 C=C 基团被果胶的碳骨架掩盖，证明 C3G 与果胶成功结合[37]。对于果胶，在 3700~3000 cm^{-1} 有一个较宽的吸收峰，是由于-OH 的拉伸振动引起的[38]，2935 cm^{-1} 附近的吸收峰与 C-H 基团相关[15]，1750 cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处的峰分别是 COO^-和 COOH 的拉伸振动吸收峰[39]，1220 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 处的吸收峰分别与羧酸的 C-O 拉伸和吡喃环有关[40]。HAP、HCP、LAP、LCP 分别在

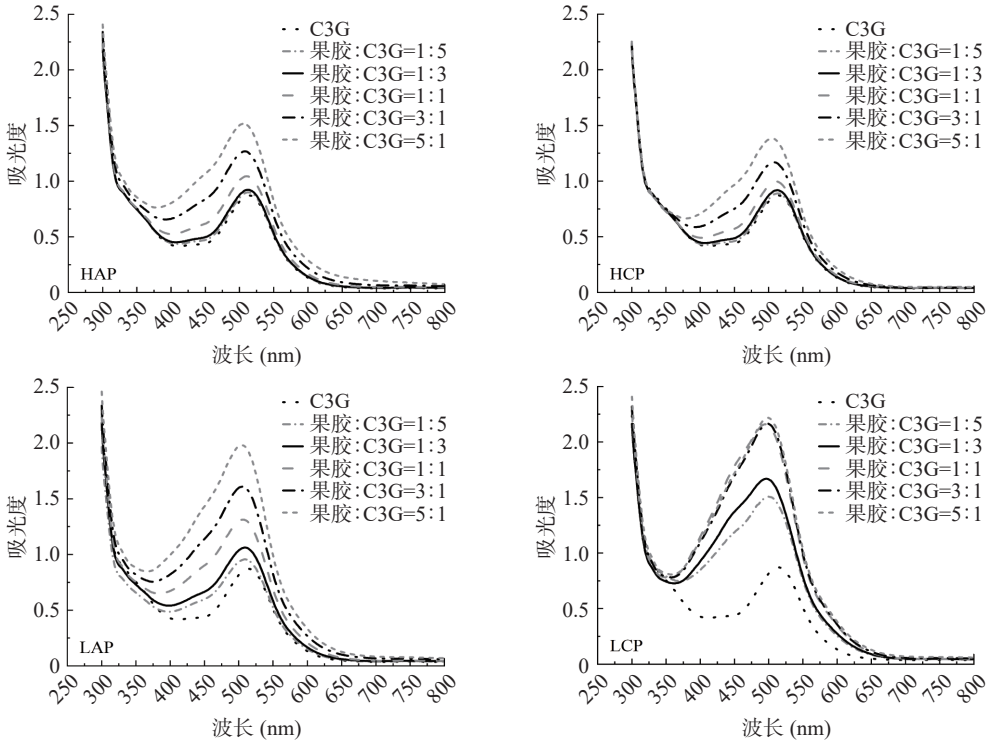


图 4 果胶-C3G 紫外吸收可见光谱

Fig.4 Ultraviolet absorption visible spectrum of pectin-C3G

3296.5、3331.40、3285.67、3250.57 cm^{-1} 出现了-OH 振动吸收峰，与 C3G 混合孵育后，振动吸收峰发生了轻微的红移，出现在 3250.87、3250.25、3254.88 和 3216.64 cm^{-1}，表明果胶与 C3G 之间形成了氢键网络[41]。其中，高酯果胶的红移程度更为明显，且与 C3G 结合后，3700~3000 cm^{-1} 处的振动峰变强，说明相比于高酯果胶，加入 C3G 后形成了更多的氢键，1644cm^{-1} 处-COOH 的红移也印证了这一点；低酯果胶与 C3G 结合后，3600~3200 cm^{-1} 处的振动峰变弱，可能是因为 pH4.0 条件下，低酯果胶-COOH 会电离为-COO^-带负电，与带正电荷的 C3G 通过静电相互作用结合[42]，所以氢键相互作用相对减弱[43]。总体而言，光谱特征未发生显著变化，仅观察到吸收峰位置的轻微偏移及强度的轻微变化，且未检测到新特征峰的出现。这一现象表明，C3G 与果胶之间的相互作用主要为非共价键结合，而未形成新的化学键[44]。

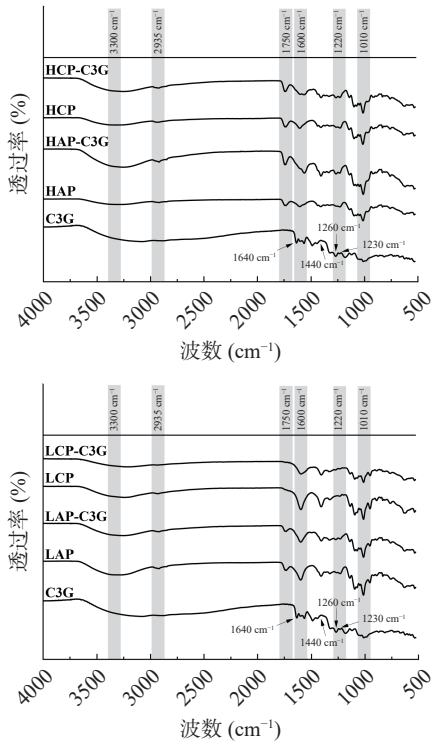


图 5　果胶-C3G 傅里叶变换红外光谱

Fig.5　Fourier transform infrared spectrum of pectin-C3G

2.6　果胶-C3G 扫描电镜分析

图 6 为果胶-C3G 复合物的微观结构。由图可以看出，果胶链在溶液中会相互交织成网络，其中同聚半乳糖醛酸聚糖（HG）组分表现出片状结构，而 I 型-聚鼠李半乳糖醛酸聚糖（RG-I）组分表现出丝状结构[31]。C3G 在果胶表面出现了轻微的团聚现象，归因于两种组分间相互作用[32]。此外，C3G 的加入也得果胶的网络空间结构发生了变化。不同来源果胶的微观结构没有显著差别，酯化度对其微观结构有较大的影响。对于高酯果胶，C3G 主要以较小颗粒吸附于其表面，这种保护作用相对较弱。而在低酯果胶中，表面观察到的 C3G 颗粒显著减少，表明 C3G 可能被包埋于果胶聚集结构内部或与果胶融为一体[45]，这种作用使得 C3G 免受外界环境的干扰。

2.7　果胶-C3G 胃肠稳定性分析

进一步研究了果胶-C3G 复合物的胃肠稳定性，胃肠消化前后游离 C3G 和总 C3G 的含量，结果如图 7 所示。花色苷在胃的酸性环境中相对稳定，但在小肠的弱碱性条件下容易分解[42−43]，与本实验的研究结果一致。消化前，各组总 C3G 含量没有显著的差别（P>0.05）。果胶与 C3G 混合孵育 18 h 后，果胶-C3G 实验组游离的 C3G 含量均显著低于 C3G 对照组，是由于二者之间通过非共价相互作用发生了结合。胃消化后，总 C3G 含量发生了轻微的下降，C3G 对照组降低了 4.77%，果胶-C3G 组降低了 3% 左右，主要归因于胃的酸性环境有利于 C3G 的稳定。而胃消化后，果胶-C3G 组中游离 C3G 含量显著升高，HAP-C3G 和 HCP-C3G 组升高了 19.71% 和 27.51%，LAP-C3G 和 LCP-C3G 组升高了 10.96% 和 13.18%，可能是由于模拟胃的蠕动以及酸性条件，导致 C3G 从果胶结构中释放。高酯果胶-C3G 复合物中游离 C3G 含量高于低酯果胶，这可能是因为高酯果胶与 C3G 相互作用以氢键为主，在胃酸环境下羧基发生质子化，使 C3G 更易被释放。

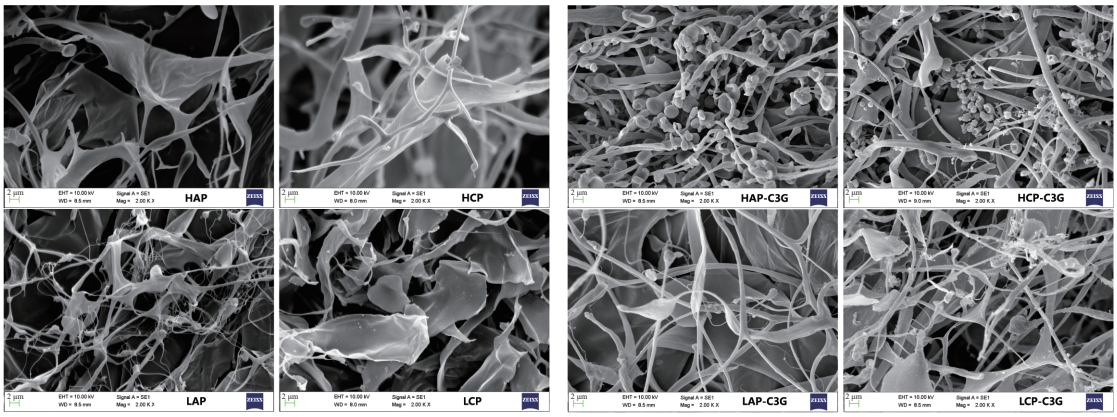


图 6　果胶-C3G 扫描电镜

Fig.6　Scanning electron microscope image of pectin-C3G

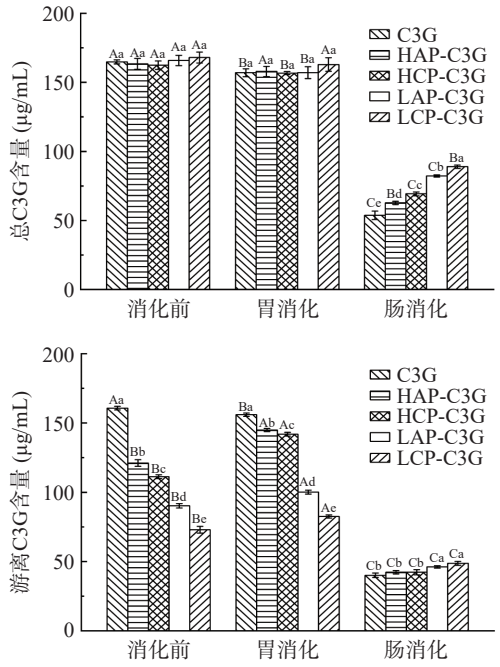


图 7 果胶-C3G 胃肠稳定性

Fig.7 Gastrointestinal stability of pectin-C3G

肠消化后，总 C3G 含量和游离 C3G 含量均发生显著的下降（P<0.05）。C3G 对照组总 C3G 含量降低至 53.71 μg/mL，降低了 65.79%，HAP-C3G 和 HCP-C3G 组降低了 60.30% 和 55.82%，LAP-C3G 和 LCP-C3G 组降低了 47.66% 和 45.43%。花色苷在肠道环境中，容易转化为醌碱、假碱（B）和查尔酮（C），且易受水的亲核攻击[3,46]，代谢为一些无色形式、氧化或降解为其他化学物质，这些化学物质在目前的条件下无法检测到[47−48]。与 C3G 空白对照组相比，肠消化后果胶-C3G 中总 C3G 含量分别提高了 16.73%（HAP-C3G）、28.94%（HCP-C3G）、53.04%（LAP-C3G）和 65.58%（LCP-C3G），说明果胶-C3G 复合物在模拟肠消化过程中可有效保护 C3G 免受消化液、酶和碱性条件引起的降解。Koh 等[11] 研究也发现，果胶和花色苷之间的静电相互作用和氢键均有助于花色苷在体外胃肠模拟下的稳定性。与高酯果胶相比，低酯果胶对 C3G 表现出更优的保护效果，这主要是因为其可通过静电作用与 C3G 结合，并将 C3G 包埋于复杂的三维网络聚集结构内部，显著增强了空间位阻效应，从而减少 C3G 在肠道环境中的直接暴露[46]；而高酯果胶与 C3G 的相互作用主要依赖氢键，C3G 多吸附于分子表面，其复合物中 C3G 稳定性低于低酯果胶复合物。对于酯化度差别不大的两种高酯果胶中，在复杂的消化环境中，柑橘果胶对 C3G 的稳定效果更好。

3 结论

本研究分析了不同来源的高酯和低酯果胶与 C3G 相互作用及其对 C3G 胃肠稳定性的影响。研究结果表明，虽然不同果胶与 C3G 复合物的结构表征无明显差异，但柑橘果胶可以更好地提高 C3G 的胃肠道稳定性。低酯果胶与 C3G 的结合率和胃肠稳定性显著高于高酯果胶，主要归因于低酯果胶能够通过静电作用与 C3G 形成紧密结合，并将其包埋于果胶三维网络聚集结构内部及表面；而高酯果胶则主要依靠氢键与 C3G 作用，C3G 多吸附于果胶聚集结构表面，导致结合率和胃肠稳定性较低。本研究的局限性在于，果胶-C3G 复合物在机体内的吸收代谢特性仍有待阐明。后续研究需要通过小鼠体内代谢动力学实验，以阐明其吸收、分布、代谢和排泄过程，全面评估其生物利用度。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] KHOO H E, AZLAN A, TANG S T, et al. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits[J]. Food & Nutrition Research, 2017, 61(1): 1361779.

[2] CASTAÑEDA-OVANDO A, PACHECO-HERNÁNDEZ MA D L, PÁEZ-HERNÁNDEZ MA E, et al. Chemical studies of anthocyanins: A review[J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 859−871.

[3] XUE H, SANG Y, GAO Y, et al. Research progress on absorption, metabolism, and biological activities of anthocyanins in berries: A review[J]. Antioxidants, 2022, 12(1): 3.

[4] VICTORIA-CAMPOS C I, ORNELAS-PAZ J D J, ROCHA-GUZMÁN N E, et al. Gastrointestinal metabolism and bioaccessibility of selected anthocyanins isolated from commonly consumed fruits[J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132451.

[5] GENÇDAĞ E, ÖZDEMIR E E, DEMIRCI K, et al. Copigmentation and stabilization of anthocyanins using organic molecules and encapsulation techniques[J]. Current Plant Biology, 2022, 29: 100238.

[6] CAI D, LI X, CHEN J, et al. A comprehensive review on innovative and advanced stabilization approaches of anthocyanin by modifying structure and controlling environmental factors[J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130611.

[7] FEITOSA B F, DECKER B L A, DE BRITO E S, et al. Anthocyanins stability theory-evidence summary on the effects of micr-oencapsulation[J]. Food and Bioproducts Processing, 2025, 153: 77−86.

[8] LI J, YANG Z, DING T, et al. The role of surface functional groups of pectin and pectin-based materials on the adsorption of heavy metal ions and dyes[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276: 118789.

[9] LARSEN L R, BUERSCHAPER J, SCHIEBER A, et al. Interactions of anthocyanins with pectin and pectin fragments in model solutions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(33): 9344−9353.

[10] LUO F, ZHANG Z, LU F, et al. Ultrasound modification of pectin and the mechanism of its interaction with cyanidin-3-O-glucoside[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 152: 109898.

[11] KOH J, XU Z, WICKER L. Blueberry pectin and increased anthocyanins stability under *in vitro* digestion[J]. Food Chemistry,

2020, 302: 125343.
[12] WANG S, ZHANG X, AI J, et al. Interaction between black mulberry pectin-rich fractions and cyanidin-3-O-glucoside under *in vitro* digestion[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108110.
[13] ZHAO S, MIAO L, TIAN G, et al. Elucidating the impact of intermolecular forces on the formation and internal structure of high-methoxyl pectin aggregates[J]. Food Chemistry, 2025, 487: 144765.
[14] GIUSTI M M, WROLSTAD R E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy[J]. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, 2001(1). doi:.org/10.1002/0471142913.faf0102s00.
[15] HOU Z, LUAN L, HU X, et al. Beneficial effects of high pressure processing on the interaction between RG-I pectin and cyanidin-3-glucoside[J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132373.
[16] RYU D, KOH E. Stability of anthocyanins in bokbunja (*Rubus occidentalis* L.) under *in vitro* gastrointestinal digestion[J]. Food Chemistry, 2018, 267: 157−162.
[17] MA M, CUI J, LI C, et al. Challenges in the characterization of pectin conformation: integrated analysis using atomic force microscopy and small-angle X-ray scattering methods[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 162: 110973.
[18] 赵少杰, 缪立平, 康源, 等. 酯化度、分子质量对果胶乳化性能的调控机制[J]. 食品科学, 2025, 46(18): 36−43. [ZHAO Shaojie, MIAO Liping, KANG Yuan, et al. Mechanism of esterification degree and molecular weight in regulating the emulsifying properties of pectin[J]. Food Science, 2025, 46(18): 36−43.]
[19] 赵金标, 张富栋, 孙志强, 等. 果胶理化特性及其在畜禽生产应用的研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2025, 47(2): 208−215. [ZHAO Jinbiao, ZHANG Fudong, SUN Zhiqiang, et al. Research progress on the physicochemical properties of pectin and its applications in livestock and poultry production[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2025, 47(2): 208−215.]
[20] SHI C, GUO C, WANG S, et al. The mechanism of pectin in improving anthocyanin stability and the application progress of their complexes: A review[J]. Food Chemistry: X, 2024, 24: 101955.
[21] JIANG X, BI J, LIU X, et al. Effect of different pectin sources and structures on the stability of cyanidin-3-O-glucoside (C3G)[J]. LWT, 2024, 205: 116473.
[22] LIANG J, YAN H, WANG X, et al. Encapsulation of epigallocatechin gallate in zein/chitosan nanoparticles for controlled applications in food systems[J]. Food Chemistry, 2017, 231: 19−24.
[23] WANG P, YIN B, ZOU P, et al. Effects of resveratrol on pectin with different esterification degrees: Structure, function properties, and fermentation characteristics[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 169: 111639.
[24] LUTZ R, ASERIN A, WICKER L, et al. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3): 786−794.
[25] 周新宇, 吕重宁, 秦汝兰. 刺玫果中花色苷提取工艺优化及抗氧化性分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(4): 178−186. [ZHOU Xinyu, LÜ Zhongning, QIN Rulan. Optimization of anthocyanin extraction process from *Rosa rugosa* fruit and analysis of antioxidant properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(4): 178−186.]
[26] DIB T, PARAISO H F, WANG Y, et al. Impact of pectin type on the stability of curcumin-loaded, (−)-epigallocatechin-3-gallate- based metal-phenolic networks[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 167: 111411.
[27] 刘羽彤. 向日葵果胶的超声改性及对紫薯花色苷稳定性的改善作用[D]. 无锡: 江南大学, 2025: 113. [LIU Yutong. Ultrasound modification of sunflower pectin and its effect on improving the stability of purple sweet potato anthocyanins[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2025: 113.]
[28] TROUILLAS P, SANCHO-GARCÍA J C, de FREITAS V, et al. Stabilizing and modulating color by copigmentation: insights from theory and experiment[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 4937−4982.
[29] FERNANDES A, RAPOSO F, EVTUGUIN D V, et al. Grape pectic polysaccharides stabilization of anthocyanins red colour: Mechanistic insights[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117432.
[30] FERNANDESA A, OLIVEIRAA J, FONSECA F, et al. Molecular binding between anthocyanins and pectic polysaccharides-unveiling the role of pectic polysaccharides structure[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105625.
[31] XING Y, YAN J, JI S, et al. Molecular interactions and binding mechanisms of the homogalacturonan and rhamnogalacturonan-I fractions of pectin and different anthocyanins[J]. Food Research International, 2025, 209: 116298.
[32] DONG R, TIAN J, HUANG Z, et al. Intermolecular binding of blueberry anthocyanins with water-soluble polysaccharides: Enhancing their thermostability and antioxidant abilities[J]. Food Chemistry, 2023, 410: 135375.
[33] LI J, LI R, PENG Y, et al. Effect of high-pressure-homogenisation on the interaction between pomegranate peel pectin fractions and anthocyanins in acidic environment[J]. Food Chemistry, 2024, 457: 140110.
[34] PAPPAS C S, TAKIDELLI C, TSANTILI E, et al. Quantitative determination of anthocyanins in three sweet cherry varieties using diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2011, 24(1): 17−21.
[35] SAKULNARMRAT K, WONGSRIKAEW D, KONCZAK I. Microencapsulation of red cabbage anthocyanin-rich extract by drum drying technique[J]. LWT, 2021, 137: 110473.
[36] 陈湘粤. 桑椹花色苷的辅色作用及其微胶囊化研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2024: 97. [CHEN Xiangyue. Study on the copigmentation effect of mulberry anthocyanins and its microencapsulation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2024: 97.]
[37] 冯志强, 张阮冰, 段邓乐, 等. 花色苷微胶囊的制备及其理化性质研究[J]. 包装工程, 2023, 44(15): 9−15. [FENG Zhiqiang, ZHANG Ruanbing, DUAN Dengle, et al. Preparation and study of the physicochemical properties of anthocyanin microcapsules[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(15): 9−15.]
[38] TAPIA-HERNÁNDEZ J A, DEL-TORO-SÁNCHEZ C L, CINCO-MOROYOQUI F J, et al. Gallic acid-loaded zein nanoparticles by electrospraying process[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(4): 818−831.
[39] ESTRADA-GIRÓN Y, CABRERA-DÍAZ E, ESPARZA-MERINO R M, et al. Innovative edible films and coatings based on red color pectin obtained from the byproducts of *Hibiscus sabdariffa* L. for strawberry preservation[J]. Journal of Food Measure-

ment and Characterization, 2020, 14(6): 3371−3380.

[40] SUN X, JIA P, BU T, et al. Conversional fluorescent kiwi peel phenolic extracts: sensing of Hg^{2+} and Cu^{2+}, imaging of HeLa cells and their antioxidant activity[J]. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 244: 118857.

[41] HAN X, NIU X, XU M, et al. Flammulina velutipes protein-flammulina velutipes soluble polysaccharide-tea polyphenols particles stabilized pickering emulsions for the delivery of β-carotene[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 285: 138299.

[42] SHAHIDI F, ATHIYAPPAN K D. Polyphenol-polysaccharide interactions: molecular mechanisms and potential applications in food systems-a comprehensive review[J]. Food Production, Processing and Nutrition, 2025, 7(1): 42.

[43] LIN D, XIAO L, QIN W, et al. Preparation, characterization and antioxidant properties of curcumin encapsulated chitosan/lignosulfonate micelles[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 281: 119080.

[44] LI Y, HU Z, HUO R, et al. Preparation of an indicator film based on pectin, sodium alginate, and xanthan gum containing blueberry anthocyanin extract and its application in blueberry freshness monitoring[J]. Heliyon, 2023, 9(3): e14421.

[45] GHARANJIG H, IRI M, HOSSEINNEZHAD M, et al. Enhanced thermal stability of anthocyanins through natural polysaccharides from angum gum and cress seed gum[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(2): 585−598.

[46] TALAVÉRA S, FELGINES C, TEXIER O, et al. Anthocyanins are efficiently absorbed from the small intestine in rats[J]. The Journal of Nutrition, 2004, 134(9): 2275−2279.

[47] CHARLTON A J, BAXTER N J, KHAN M L, et al. Polyphenol/peptide binding and precipitation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(6): 1593−1601.

[48] OLIVEIRA A, PINTADO M. *In vitro* evaluation of the effects of protein-polyphenol-polysaccharide interactions on (+)-catechin and cyanidin-3-glucoside bioaccessibility[J]. Food & Function, 2015, 6(11): 3444−3453.