锦橙皮渣膳食纤维微粉化及其功能特性分析

易　甜，崔文文，王明锐，姚晶晶*
（湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所，湖北 武汉　430064）

摘　要：以锦橙果汁加工副产物锦橙皮渣为原料制备锦橙皮渣膳食纤维，通过普通粉碎和球磨法微细化处理，得到不同粒径大小的锦橙皮渣膳食纤维微粉和超微粉，测定其理化性质和重金属离子结合力，并利用激光粒度仪、红外光谱、X射线衍射、热分析、扫描电镜对不同锦橙皮渣膳食纤维粉进行粒径测定和结构观察，探究超微粉碎对锦橙皮渣膳食纤维理化性质、微观结构及重金属离子吸附能力的影响。结果表明，球磨微细化处理后膳食纤维的粒径减小；粉体的持水性、持油性、溶胀性、重金属离子结合力显著升高（P＜0.05），色泽变浅。本实验为锦橙皮渣的综合利用以及作为一种潜在食品添加剂资源提供理论参考。

关键词：皮渣；膳食纤维；微细化；功能性质

Functional and Structural Properties of Micronized Dietary Fiber Powder Extracted from Peel and Pomace of Jincheng Sweet Oranges (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Jincheng)

YI Tian, CUI Wenwen, WANG Mingrui, YAO Jingjing*
(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research,
Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan　430064, China)

Abstract: The peel and pomace of Jincheng sweet oranges were used to prepare dietary fiber (DF). Ordinary and micronized DF powders were obtained using a multi-purpose grinder and a planetary ball mill, respectively. The physicochemical properties and heavy metal adsorption abilities of the DF powders were measured. A Laser particle analyzer, an infrared spectrometer, an X-diffractometer, a thermal analyzer, and a scanning electron microscope were used for particle size measurement and microstructural observation. Our aim was to evaluate the effect of micronization of sweet orange DF on its physicochemical properties, microstructure and heavy metal adsorption ability. Compared with the ordinary powder, the micronized powder had a smaller particle size as well as a lighter color and showed a significant increase in water retention capacity, oil retention capacity, swelling capacity, and adsorption ability toward heavy metal ions (P < 0.05). This experiment provides a theoretical basis for the comprehensive utilization of Jincheng organ peel and pomace as a potential source of food additive.

Keywords: peel and pomace; dietary fiber; micronization; functional properties
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180615-330
中图分类号：TS209　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630（2019）10-0008-07
引文格式：
易甜, 崔文文, 王明锐, 等. 锦橙皮渣膳食纤维微粉化及其功能特性分析[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 8-14. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180615-330.　http://www.spkx.net.cn
YI Tian, CUI Wenwen, WANG Mingrui, et al. Functional and structural properties of micronized dietary fiber powder extracted from peel and pomace of Jincheng sweet oranges (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Jincheng)[J]. Food Science, 2019, 40(10): 8-14. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180615-330.　http://www.spkx.net.cn

柑橘是世界第一大果树品种，我国是柑橘大国。据农业农村部年度统计数据显示，截止至2016年，全国柑橘面积达3 835万 亩，产量3 764.8万 t。面积和产量均为世界第一[1-2]。柑橘全球消费主要为鲜食，约占消费量的

收稿日期：2018-06-15
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金项目（31701596）；国家农产品质量安全风险评估项目（GJFP201800401）
第一作者简介：易甜（1983—）（ORCID: 0000-0002-1544-9308），女，助理研究员，博士，研究方向为农产品质量安全与品质评价。E-mail: yitian_16@163.com
*通信作者简介：姚晶晶（1982—）（ORCID: 0000-0001-5255-840X），男，副研究员，硕士，研究方向为农产品质量安全风险评估。E-mail: yyy0779@163.com

55%；榨汁及罐头等加工消费量为35%～40%[3-4]。因为锦橙是柑橘加工品种，所以一般柑橘加工副产物都是锦橙皮渣。我国每年产生柑橘皮渣高达1 000万 t以上，而综合利用率却不足。除一般用于提取果胶、香精油及黄酮类化合物等生物活性物质能提高其附加值，其他用于制作动物饲料、发酵有机肥或者能源基质等的干物质则附加值不高。综上所述，这些利用方式在一定程度上缓解锦橙皮渣的利用问题，但是大多数不能实现对皮渣的完全充分利用，产生的废物会导致环境二次污染。因此，从锦橙皮渣大规模利用和提高附加值的角度，开发科学的利用方法势在必行，不仅利于改善环境，而且对推动柑橘产业发展有重要促进作用[5-6]。

近年来，膳食纤维（dietary fiber，DF）因其在食品营养和临床医学中的重要作用而被大家所关注。DF不仅能够预防便秘、胆结石，还能减肥、抗癌和调节血糖，并被称为继蛋白质、糖类、脂肪、矿物质、维生素和水之后的第七大营养素[7-8]。按照水溶性不同，DF分为可溶性膳食纤维（soluble dietary fiber，SDF）和不可溶性膳食纤维（insoluble dietary fiber，IDF）。世界公认的理想DF比例是SDF∶IDF为1∶2。尽管一些食品的总膳食纤维（total dietary fiber，TDF）含量较高，但是其中的SDF含量太低（SDF≤3%），其生理活性受到限制，例如苹果渣、葡萄皮、豆渣和麦麸等，柑橘皮渣因富含果胶，SDF含量高于苹果渣、葡萄皮、豆渣、麦麸等，表现出更好的生理活性[9]。许多研究学者研究发现，SDF含量达到TDF含量的20%以上的DF表现出更强的生理活性，因此，对DF进行物理、化学或酶法改性，提高SDF含量，以获得功能特性更好的DF产品[8,10]。DF化学改性都是采用酸或碱性试剂。这种方法能够使一些不可溶的多糖类物质转化成可溶性多糖，但是，由于强酸、强碱的加入，处理过程对设备的要求较高，而且引入大量其他离子，在实际食品工业中并没有采用。采用球磨法进行微粉化改性处理，能够对原料进行混合和粉碎，有良好的均质效果和工作效率。球磨超微粉碎的优点是能够最大程度的保留植物性原料的营养成分，也有研究表明，球磨法能够提高原料的生物活性[8,11]。在大颗粒粉碎原料粉碎至微粉的过程中，其形态特征变化不仅影响物料的粒径和粒度分布，也影响物料有效成分的功能或性质[11-12]。DF的微细化处理，可使其粒度均匀，分散性好，而且分散性和溶解性都优于一般DF，可拓展其作为食品添加剂的应用范围[13]。通过球磨处理，粒度减小，达到微米级别，不仅普通DF理化性质得到改善，而且其粉体特性也有所体现[14-16]，能一定程度提高DF的生理活性[17]。因此，测定粒度、红外光谱、X射线衍射、热分析和扫描电镜等DF参数，研究其相关活性，对推动DF的微细化球磨改性研究具有重要的理论和实践意义。

本实验通过物理的球磨微细化处理，对锦橙皮渣进行高利用率方法探索，制备粒度均匀、生理活性增加的食品添加剂原料。通过分析锦橙皮渣膳食纤维微粉（micronized dietary fiber powder，MDFP）的粉体性质、功能性质，了解微细化处理对MDFP。功能性质影响的变化规律，以及微细化处理对其生理功能特性的影响。通过球磨微细化处理提高锦橙皮渣DF的生理活性，尝试一种既经济又环保的柑橘皮渣资源化利用的处理方式，为柑橘皮渣产业化处理应用提供重要的理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

锦橙（*Citrus sinensis* Osbeck cv. Jincheng）机械去油囊、榨汁后留果皮及果肉（囊衣和部分果肉），由湖北望春花果汁有限公司提供。新鲜果渣置于4 ℃冷库中贮存，备用。

95%乙醇溶液、无水乙醇、氢氧化钾、柠檬酸、硫酸铜、氯化镉、硝酸铅、硫酸　国药集团化学试剂有限公司；其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

XQM-2L型变频行星式球磨机　南京大冉科技有限公司；Mastersizer 2000激光粒度仪　英国马尔文仪器有限公司；全自动比表面和孔径分布分析仪　美国康塔仪器公司；VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪　德国Bruker仪器公司；DSC-204F1差示扫描量热（differential scanning calorimetry，DSC）仪　德国耐驰仪器制造有限公司；D/MAX-III X射线衍射仪　日本理学电机公司；JSM-5610LV扫描电镜　日本JEOL公司；Ultrascanxe色度分析仪　德国Hunter Lab公司。

1.3 方法

1.3.1 原料预处理

锦橙皮渣从冷库中取出，常温下解冻后，用清水洗净，手工除去囊衣里的籽，放入（100±3）℃烘箱中10 min，杀菌、灭酶；再经60 ℃烘箱中干燥48 h后，粉碎，过40 目筛；将过筛后的样品装入自封袋，在室温下保存于干燥器中，备用。

1.3.2 锦橙皮渣DF的制备工艺

超声波辅助酶法工艺：锦橙皮渣500 g加入1 500 mL蒸馏水（料液比1∶3（g/mL））→加入1%高温*α*-淀粉酶（100 ℃，30 min）→冷却至室温→加入纤维素酶→超声辅助处理→过滤→滤液加95%乙醇溶液沉淀→过滤→收集滤渣→干燥→粉碎→锦橙皮渣DF。

1.3.2.1 膳食纤维粉

以锦橙皮渣DF为原料，用万能粉碎机进行预粉碎，过40 目筛，得到的DF粉末称为锦橙皮渣膳食纤维粉（dietary fiber powder，DFP）。

1.3.2.2 MDFP

以锦橙皮渣DFP为原料，利用行星式球磨机对其进行进一步微细化加工，得到MDFP。

1.3.3 微粉粉体性质测定

1.3.3.1 粒度

取样品0.10 g，加入含有20 mL蒸馏水的试管中，充分摇匀；使用滴管吸取试管中的悬浊液，缓慢加入1 000 mL、含有500 mL蒸馏水的烧杯中，同时，烧杯中的蒸馏水以2 500 r/min转速搅拌；注意观察遮光度数值变化，当遮光度达到12%～15%时，停止加样，采用粒度分析仪测定样品的粒度分布[17-18]。

1.3.3.2 比表面积和孔容

称取样品（1.000 0±0.005 0）g，置于比表面积及空隙测定仪中，采用BET法测定样品的比表面积和孔容[18]。

1.3.3.3 休止角

称取适量样品，使其通过玻璃漏斗，自由落在平直桌面的玻璃板上，直到其堆积到最大直径的圆锥体为止，用直尺测量圆锥体的直径和高度，并记录，计算见式（1）[18]：

$$\alpha = \arctan\left(\frac{H}{R}\right) \quad (1)$$

式中：H为圆锥体高度；R为圆锥体半径。

1.3.3.4 堆积密度

称取（10.00±0.05）g样品，置于50 mL量筒中，从距桌面2 cm的位置处自由落下，测定其落下后的体积，并按公式（2）计算样品的堆积密度。粉体的堆积密度是一个变化的值，因为粉体的堆积情况常常受到许多因素的干扰，而体积会发生变化，因此该值的测量只能作为一个简单参考[18]。

$$\text{堆积密度/（g/mL）} = \frac{\text{样品质量/g}}{\text{样品体积/mL}} \quad (2)$$

1.3.4 微粉粉体性质测定

1.3.4.1 持水性

持水性表示每克干纤维质粉末能够保持水分的质量，测定方法参考文献[1]并略有修改。准确称取样品（2.00±0.02）g，置于100 mL烧怀中，加50 mL蒸馏水，在室温下磁力搅拌24 h后，转移至离心杯中，4 000 r/min离心15 min，弃去上层清液，准确称取下层沉淀的质量并记录，计算见式（3）[18-19]：

$$\text{持水性} = \frac{\text{样品湿质量/g} - \text{样品干质量/g}}{\text{样品干质量/g}} \quad (3)$$

1.3.4.2 持油性

持油性表示每克干纤维质粉末能够保持油分的质量，测定方法参考1.3.4.1节持水性测定，在测定过程中使用大豆油（密度为0.925 g/mL），计算见式（4）[18-19]：

$$\text{持油性} = \frac{\text{样品湿质量/g} - \text{样品干质量/g}}{\text{样品干质量/g}} \quad (4)$$

1.3.4.3 溶胀性

溶胀性表示每克干纤维质粉末能够吸收水分膨胀的体积，测定方法参考文献[1]并略有修改。准确称取样品（2.00±0.02）g，置于100 mL量筒中，加入30 mL蒸馏水，在室温下静置24 h，记录体积的前后改变，计算见式（5）[18-19]：

$$\text{溶胀性} = \frac{\text{样品终了体积/mL} - \text{样品初始体积/mL}}{\text{样品干质量/g}} \quad (5)$$

1.3.4.4 色泽

样品色泽的差异比较，采用色度分析仪测定。色度值用CIE L^*、a^*、b^*值表示，其中，L^*表示明亮度（0为黑，100为白）；a^*表示红绿度（$a^*>0$，表示红色程度；$a^*<0$，表示绿色程度）；b^*表示黄蓝度（$b^*>0$，表示蓝色程度；$b^*<0$，表示黄色程度）。每个样品重复测定10 次[18-19]。

1.3.4.5 重金属离子结合力

重金属离子结合力是模拟DF在肠道内对重金属离子的吸附，从而了解制备的DF对调节肠道pH值和渗透压的效果，测定方法参考文献[13]并略有修改。准确称取样品（0.100 0±0.005 0）g，添加至3 个250 mL锥形瓶中，锥形瓶中分别含有100 mL 4 μg/mL硫酸铜溶液、100 mL 4 μg/mL氯化镉溶液和100 mL 16 μg/mL硝酸铅溶液。在锥形瓶中加入3～5 颗玻璃珠，放置37 ℃水浴锅中搅拌4 h，然后5 500 r/min离心15 min，收集上清液，用原子吸收光度计测定重金属质量浓度，比较水浴前后重金属离子质量浓度，计算DF的重金属离子结合力[18-19]。

1.3.5 微粉结构表征

1.3.5.1 傅里叶变换红外光谱

称取样品0.003 0 g，与适量溴化钾混合，用玛瑙研钵研磨均匀后放入称量瓶，干燥至恒质量后，取少许压片，使用红外光谱仪进行测定[20]。

1.3.5.2 X射线衍射

采用X射线衍射仪分析不同预处理对锦橙皮渣的结晶结构的影响。X光管为铜靶，设置工作电压为40 kV，电流为20 mA，波长为0.154 nm，采用2θ联动扫描，扫描范围为5°～60°，取样间隔为0.01°[20]。

1.3.5.3 热分析

取适量样品，在SDT-Q500同步热分析仪上进行热分析。采用热重（thermogravimetry，TG）法、DSC法和微分热重分析（differential thermogravimetry analysis，DTG）法测定样品的热力学性质，实验在充N_2的条件下进行，升温速率为10 ℃/min，测定范围为室温至600 ℃[20-21]。

1.3.5.4 扫描电镜结构观测

取适量样品，干燥至恒质量，固定喷金，采用扫描电镜对样品的表面结构进行观察[19,21]。

1.4 数据处理

每组数据均重复3 次，利用Origin 9.0软件处理数据作图。利用SPSS 17.0软件对数据进行ANOVA差异显著性分析及t检验。定量数据采用$\bar{x}\pm s$表示。

2 结果与分析

2.1 微粉的粉体性质

2.1.1 粒度

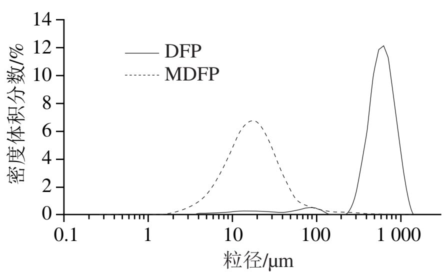


图 1 DFP和MDFP粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of ordinary and micronized DF powders

由图1可知，DFP颗粒大小分布范围为316.40～872.32 μm，平均粒径为191.06 μm；MDFP颗粒大小分布范围为7.17～47.12 μm，平均粒径为14.01 μm，相比而言，经过球磨后的DF颗粒明显减小。其中，MDFP粒径分布图中，只有一个主峰，说明通过球磨处理后，微粉粒度非常均匀；而DFP的粒径分布图中，除了主峰外，还有2 个较小的次峰，说明与MDFP相比，DFP颗粒的整体均匀性较差。球磨微细化处理，通过增加DFP的剪切力，提高粉碎程度，使粒径分布集中。这与张丽媛等[15]的实验结果一致。

2.1.2 比表面积

表 1 DFP和MDFP粉体学性质

Table 1 Micromeritic properties of ordinary and micronized DF powders

DF性质	DFP	MDFP
比表面积/（m^2/g）	0.48±0.12^b	1.52±0.12^a
孔容/（mL/g）	0.08±0.01^b	0.11±0.10^a
休止角/（°）	40.11±1.75^b	44.67±2.02^a
堆积密度/（g/mL）	0.93±0.08^a	0.68±0.05^b

注：同行不同小写字母表示差异显著，P＜0.05。表2同。

由表1可以看出，普通粉末DFP的比表面积和孔容均比球磨后MDFP的比表面积和孔容小，随着微粉粒度的减小，其比表面积和孔容显著（P＜0.05）增大（比表面积由（0.48±0.12）m^2/g增至（1.52±0.12）m^2/g；孔容由（0.08±0.01）mL/g增至（0.11±0.10）mL/g）。这是因为随着粒度的减小，同样质量中MDFP的颗粒数量远大于DFP的颗粒数量，因此比表面积增加；而经过球磨的MDFP，其颗粒中的细孔数量可能增加，因为球磨的机械作用可能使颗粒表面积增大，而孔容的增加说明MDFP品质更为疏松，活性位点暴露在表面的可能性更大，生理活性提高[22]。这与郭增旺[15]、张丽媛[18]、符群[22]等的实验结果一致。

2.1.3 休止角

休止角是评价粉体流动性的重要指标，一般来说，休止角小于30°时，流动性较好，休止角大于45°时，流动性差。由表1可以看出，经过球磨处理后，休止角显著增大（由40.11°±1.75°增至44.67°±2.02°）。这是因为颗粒变小后，容易发生团簇，但对流动性影响不大。这与郭增旺[15]、张丽媛[18]、符群[22]等的实验结果一致。

2.1.4 堆积密度

由表1所示，经过球磨处理后堆积密度由（0.93±0.08）g/mL变为（0.68±0.05）g/mL，下降显著，说明球磨处理后DF更为疏松。这与郭增旺[15]、张丽媛[18]、符群[22]等的实验结果一致。

颗粒的微粉化处理能够显著改变DF的粒径、比表面积、休止角和堆积密度。有研究表明，DF颗粒的孔隙率越大，粒径分布越集中，能充分暴露其活性位点，使其功能性和口感均得到改善[23-25]。经过微粉化的锦橙皮渣DF不再具有粗糙的颗粒感，能广泛地应用于各类食品和保健品中[26]。

2.2 微粉的功能性质

DF的理化性质与其结构有密切的关系，而水合作用的改变（持水性、持油性、溶胀性）可能与球磨微细化处理改变DF颗粒结构有关。Rizzello等[27]指出，DF的来源和其颗粒大小能够影响DF的水合作用。

2.2.1 持水性

DF结构中含有很多亲水基团，这些亲水基团使得DF具有较好的持水力，研究显示DF的持水力可以增加人体排便的速率，从而减轻肠道压力，使毒物迅速排出体外。与DFP相比，经过球磨处理后，MDFP的持水性显著提高（P＜0.05），由（9.08±0.55）mL/g提高至（7.43±0.35）mL/g，这说明球磨处理可以明显促进DF黏度和质构的改变，这与张丽媛[18]、符群[22]、Rizzello[27]等的实验结果一致。结果表明MDFP与DFP相比，作为食品添加剂的功能特性更为突出。

2.2.2 持油性

MDFP的持油性与DFP相比，也显著增加（P＜0.05），由（3.60±0.12）g/g增至（5.32±0.07）g/g。因此，球磨处理后的MDFP增加了乳化性能，与DFP相比，MDFP更适合作为乳化性需求的食品添加剂。另一方面，本实验模拟体外消化，表明DF具有吸附大豆油

的特性，能降低肠道对大豆油的吸附作用，更有利于人体健康。说明粉碎程度越大，粒度越小，更多的亲水、亲油基团暴露出来；并且比表面积增大，与水及油的接触面积也相应增大，持水性和持油性均显著提高。这与Rizzello[27]、Elleuch[28]等的实验结果一致。

2.2.3 溶胀性

与持水性和持油性一致，球磨处理能够显著增加DF的溶胀性（P＜0.05），由（4.46±0.14）mL/g增至（12.38±1.16）mL/g。球磨微细化处理后，粉体粒径减小，颗粒数目增多，溶于水后膨胀产生更大的体积，从而引起溶胀性的升高，这与张丽媛[18]、Elleuch[28]等的实验结果一致。但是锦橙皮渣DF的溶胀性结果低于之前文献报道的结果，这可能是由于球磨处理过程的高机械强度，DF分子长链被剪切为短链结构的同时，也减小了DF对水分的束缚，从而使IDF类物质的溶胀能力减弱。张丽媛[18]、张珍林[29]等在对南瓜籽壳的研究中也出现了超微粉碎后溶胀性降低的现象。

2.2.4 色泽

色泽是食品中重要感官指标，DF样品的色泽过深，限制其作为添加剂的潜在应用[30-31]。Renard等[32]已报道苹果果胶颜色稍微偏褐，限制其在食品中的应用。DF样品的色泽如表2所示，经过球磨处理后，DFP和MDFP的色泽显著变浅，这是由于随着粒度的减小、比表面积的增大，引起反射因数的增大，导致色泽随之变浅，这与郭增旺[15]、Elleuch[28]等的实验结果一致。浅色色泽使MDFP可用于浅色食品中，应用前景更广。

表2 DFP和MDFP功能性质和色泽

Table 2 Functional properties and color parameters of ordinary and micronized DF powders

DF性质	DFP	MDFP
持水性/（mL/g）	7.43±0.35^b	9.08±0.55^a
持油性/（g/g）	3.60±0.12^b	5.32±0.07^a
溶胀性/（mL/g）	4.46±0.14^b	12.38±1.16^a
L*	75.02±1.43^b	86.42±2.52^a
a*	2.72±0.10^a	－1.31±0.02^b
b*	19.97±1.63^a	10.89±0.15^b

2.2.5 重金属离子结合力

表3 重金属离子吸收

Table 3 Adsorption abilities of ordinary and micronized DF powders toward heavy metal ions

样品	Cu^{2+}/（μmol/g）	Pb^{2+}/（μmol/g）	Cd^{2+}/（μmol/g）
DFP	26.89±0.75^a	38.30±1.01^a	28.13±1.24^a
MDFP	30.17±1.16^b	42.72±1.39^b	32.32±1.77^b

注：同行不同小写字母表示差异显著，P＜0.05。

如表3所示，经过球磨处理后的样品对3 种重金属离子的吸收显著增加（P＜0.05），相同条件下吸附能力为Pb^{2+}＞Cd^{2+}＞Cu^{2+}，这与张丽媛[15]、郭增旺[18]等的实验结果一致。这个可能有2 个方面的原因：一方面，球磨处理增加DF的表面积和孔穴容积，极大增强了其对金属离子的吸附能力[18,32-33]；另一方面，球磨处理导致了表面活性位点的重新配置，DF内含有羧基的糖醛酸、酚酸等吸附基团的暴露增大其吸附重金属的能力[21,34-35]。

2.3 微粉微观结构的测定结果

2.3.1 红外光谱分析

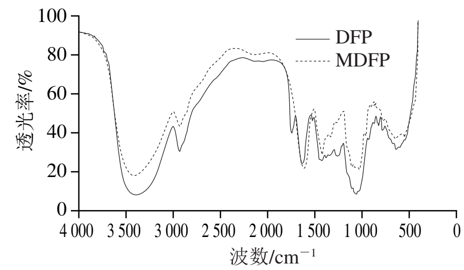


图2 DFP和MDFP的红外光谱分析

Fig. 2 Infrared spectra of ordinary and micronized DF powders

如图2所示，由于DF是混合物，因此在红外光谱分析的过程中，并不能准确分析化合物的结构，只能粗略反映混合物中某些基团的变化。尽管如此，DFP和MDFP的红外图谱还是显示出2 种混合物的共同点和差异性。总体来说，DF的结构并没有因为球磨处理发生巨大变化，但是MDFP的某些基团与DFP相比，明显减少。例如，球磨处理后，MDFP在1 650 cm^{-1}附近—COOH特征峰、1 400 cm^{-1}附近的C—H（CH_2）弯曲振动峰及880 cm^{-1}附近的弱吸收峰均消失，可以推测DF经微细化处理后，单糖组成与含量发生变化。这与曹龙奎[20]、Elleuch[28]等的实验结果一致，说明MDFP某些特性的改善，与球磨处理过程中对某些结构和基团的破坏，有密切的关系[36-37]。

2.3.2 X射线衍射结果

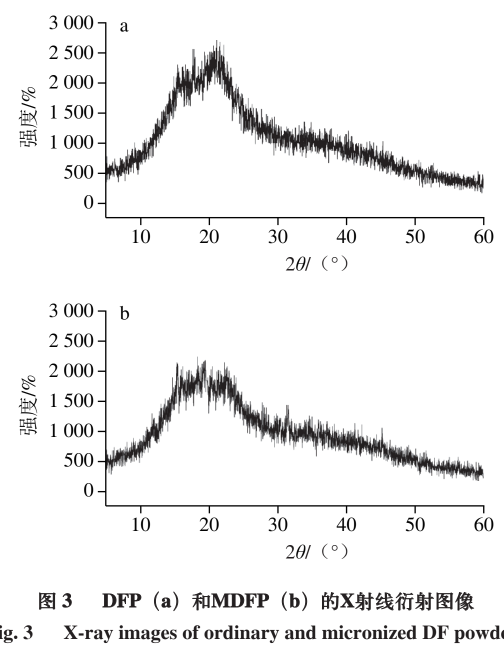
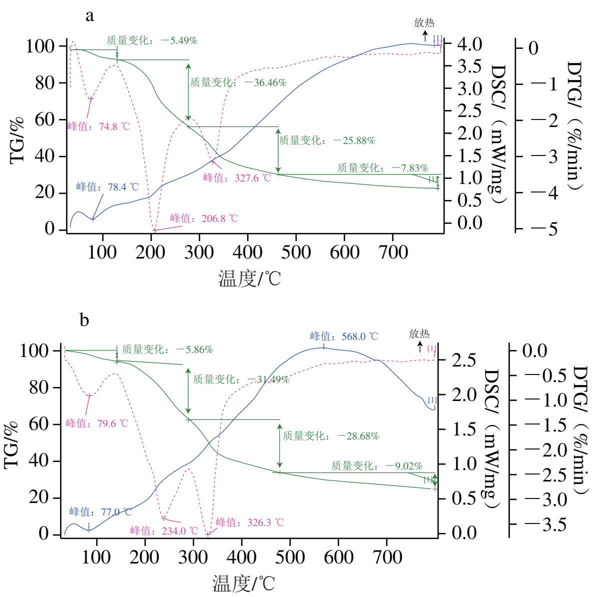


图3 DFP（a）和MDFP（b）的X射线衍射图像

Fig. 3 X-ray images of ordinary and micronized DF powders

如图3a所示，DFP样品呈现明显的晶体衍射峰；而经过球磨处理后，如图3b所示，晶体的衍射峰基本消失，呈现一个较明显的柔性聚合物的宽条带。这可能是由于DFP中某些晶体序列或晶体尺寸被破坏造成的，说明某些基团的消失也造成晶体结构的变化[38]。这与Elleuch[20]、王大为[38]等的实验结果一致。说明球磨处理能破坏DF表面结构，致使纤维素结晶区暴露，使DF中纤维素、半纤维素部分降解，转化为SDF，也说明球磨处理能够有效提高锦橙皮渣DF中SDF的含量，生理活性提高[39-40]。

2.3.3 热分析结果



绿色线为TG；红色线为DTG；蓝色线为DSC。

图 4 DFP（a）和MDFP（b）的热分析

Fig. 4 Thermoanalysis of ordinary and micronized DF powders

如图4所示，由于DFP和MDFP的粒度不一致，装填样品时，MDFP填充密度应大于DFP，因此，MDFP的TG图坡度略微平缓，但并未影响实验结果。在图4a中，DSC只有一个不明显的小峰，峰值在78.4 ℃出现，在这个范围附近，TG有一个明显的质量减少，这可能是样品中的少许水分蒸发造成的；在图4b中，MDFP也有同样的结果。DFP的DSC除此以外没有别的峰值改变，说明整个过程没有任何吸热或放热；而MDFP的DSC除在77.0 ℃有一个吸热峰以外，在568.0 ℃还有一个吸热峰，这可能是由于MDFP内的结构水脱水造成的。DTG是TG对温度或时间的一阶导数，即质量的变化率，DTG曲线上的峰面积与失重质量成正比。从图4可明显看到，在100～400 ℃之间，DFP和MDFP都有2 个明显的峰值，从峰面积观察，MDFP的峰面积更大。这说明在这个温度范围内，样品有明显的质量减少的过程，而且MDFP减少的程度大于DFP。由于这个温度范围一般是分子的层间结合水、胶体吸附的胶体水或者构架结构水的挥发过程，因此可推测这可能与这些水分的挥发有关。其中，在图4a、b中的低温DTG峰可能是层间水的挥发，而高温峰则是构成分子框架的结构水的失去造成的。比较两图的DTG峰面积，明显发现MDFP峰面积更大，这说明MDFP结构中的水分含量更高，这与Elleuch[20]、张宏微[39]等的实验结果一致。

2.3.4 扫描电镜结果

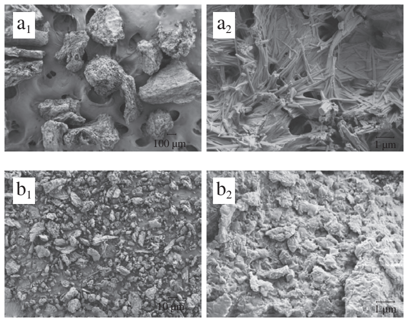


图 5 DFP（a）和MDFP（b）扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of ordinary and micronized DF powders

如图5a所示，DFP颗粒大小和形状不均匀；放大后观察，DFP的形状是许多长短不一的纤维质物质堆积在一起。这些颗粒表面粗糙不平，能够观测到一些细小的微孔和更细小的颗粒碎片。如图5b所示，MDFP表面较DFP相比，有明显改变。颗粒形状清晰、均匀；放大后观察，可看到MDFP有许多短棒状颗粒较为均匀地散落在胶状基质的表面。MDFP颗粒更加微小和均匀。球磨方法的确能够在一定程度上破坏DFP颗粒的形状和大小[15,36,40]。很明显地看到，MDFP中的细小颗粒或形成簇状聚集，或黏附在更大颗粒的表面，在土豆和玉米淀粉的微粉研究中，也观测到相似的微观现象[41-42]。这是由于这种微细化处理，不仅能够使原料的颗粒大小更加一致，并且增加颗粒的表面积，使DF呈碎块化，体积明显变小，比表面积更大，亲水亲油基团暴露更明显，使MDFP能够表现出更好的理化性质。这些结果说明，锦橙皮渣是一种良好DF潜在资源，锦橙皮渣MDFP是潜在的食品添加剂原料。

3 结 论

本实验利用球磨微细化技术，制备锦橙皮渣DFP和MDFP，并比较DFP与微细化处理后的MDFP理化及功能特性。结果表明，DFP经球磨处理后，得到的MDFP颗粒较小且疏松多孔；纤维素、半纤维素部分降解，SDF含量提高；MDFP的粒径显著减小（$P<0.05$），持水性、持油性、溶胀性、重金属结合力显著提升（$P<0.05$），色泽变浅，具有更好的生理活性功能；另外，MDFP可作为潜在食品添加剂资源，更好地满足视觉和口感的需求，具有广泛的应用前景。

参考文献：

[1] LOPEZ F J, SENDRA N E, NAVARRO C, et al. Storage stability of a high dietary fiber powder from orange by-products[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(4): 748-756. DOI:10.1111/j.1365-2621.2008.01892.x.
[2] 潘浪, 单杨, 梁曾恩妮, 等. 柑橘皮渣基可完全降解育苗钵的性能测试[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(11): 260-263. DOI:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.064.
[3] 彭雪娇, 黄林华, 王华, 等. 柑橘加工废渣糖蜜糖分的分离提取及含量测定[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5): 247-254. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201705040.
[4] WANG L, MIN-JI J, RIHO K, et al. Antioxidant effects of citrus pomace extracts processed by super-heated steam[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 90(7): 331-338. DOI:10.1016/j.lwt.2017.12.024.
[5] 刘智萍, 苟凯, 周月明, 等. 柑橘皮渣发酵蛋白饲料(SCP)工艺优化及光照对发酵饲料的影响[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(4): 1-4. DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2018.04.001.
[6] 李世忠, 李勇, 黄建国, 等. 柑橘皮渣资源化利用研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(7): 38-41. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201423037.
[7] 王磊, 袁芳, 向俊, 等. 椪柑渣可溶性膳食纤维的功能特性及流变性[J]. 中国食品学报, 2015, 15(3): 24-31. DOI:10.16429/j.1009-7848.2015.03.004.
[8] TOSH S M, YADA S. Dietary fibers in pulse seeds and fractions: characterization, functional attributes, and applications[J]. Food Research International, 2010, 43(2): 450-460. DOI:10.1016/j.foodres.2009.09.005.
[9] LI P J, XIA J L, NIE Z Y, et al. Pectic oligosaccharides hydrolyzed from orange peel by fungal multienzyme complexes and their prebiotic and antibacterial potentials[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 69(23): 203-210. DOI:10.1016/j.lwt.2016.01.042.
[10] 李世忠, 黄建国, 李治玲, 等. 柑橘皮渣降解菌的筛选及特性研究[J]. 食品科学, 2014, 35(23): DOI:10.7506/spkx1002-6630-201423037.
[11] CRIZEL T M, JABLONSKI A, RIOS A O. Dietary fiber from orange byproducts as a potential fat replacer[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 53(1): 9-14. DOI:10.1016/j.lwt.2013.02.002.
[12] WILKINS M R, WIDMER W W, GROHMANN K, et al. Hydrolysis of grapefruit peel waste with cellulase and pectinase enzymes[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1596-1601. DOI:10.1016/j.biortech.2006.06.022.
[13] 康丽君, 寇芳, 沈蒙, 等. 响应面试验优化小米糠膳食纤维改性工艺及其结构分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 240-247. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702038.
[14] 程明明, 黄苇. 两种超微粉碎法对西番莲果皮水不溶性膳食纤维改性效果的研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(12): 243-249. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.038.
[15] 张丽媛, 陈如, 吴昊, 等. 超微粉碎对苹果膳食纤维理化性质及羟自由基清除能力的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(15): 139-144. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201815021.
[16] 任雨离, 刘玉凌, 何翠, 等. 微波和微粉碎改性对方竹笋膳食纤维性能和结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(8): 145-150. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.013592.
[17] 陈如, 何玲. 超微粉碎对苹果全粉物化性质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 150-154. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201713025.
[18] 郭增旺, 马萍, 刁静静, 等. 超微型大豆皮水不溶性膳食纤维理化及吸附特性[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 106-112. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805017.
[19] MEHMET M O, NESIM D, COSKUM S. Heavy metals bounding ability of pomegranate (*Punica granatum*) peel in model system[J]. International Journal of Food Properties, 2011, 14(3): 550-556. DOI:10.1080/10942910903262137.
[20] 曹龙奎, 康丽君, 寇芳, 等. 改性前后小米糠膳食纤维结构分析及体外抑制α-葡萄糖苷酶活性研究[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 46-52. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201811008.
[21] KACHENPUKDEE N, SANTERRE C R, FERRUZZI M G, et al. Modified dietary fiber from cassava pulp and assessment of mercury bioaccessibility and intestinal uptake using an *in vitro*, digestion/Caco-2 model system[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(7): 1854-1863. DOI:10.1111/1750-3841.13336.
[22] 符群, 李卉, 王路, 等. 球磨法和均质法改善薇菜粉物化及功能性质[J]. 农业工程学报, 2018, 34(9): 285-291. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2018.09.035.
[23] 高国祥, 关二旗, 李萌萌, 等. 超微粉碎对大豆蛋白功能特性的影响研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(3): 30-34. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.03.008.
[24] 黄素雅, 何亚雯, 钱炳俊, 等. 高静压和高压均质对豆渣水不溶膳食纤维的改性及其功能的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 81-85. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201515016.
[25] 梅新, 木泰华, 陈学玲, 等. 超微粉碎对甘薯膳食纤维成分及物化特性影响[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(2): 76-81. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2014.02.016.
[26] WEN Y, NIU M, ZHANG B, et al. Structural characteristics and functional properties of rice bran dietary fiber modified by enzymatic and enzyme-micronization treatments[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 75: 344-351. DOI:10.1016/j.lwt.2016.09.012.
[27] RIZZELLO C G, CODA R, MAZZACANE F, et al. Micronized by-products from debranned durum wheat and sourdough fermentation enhanced the nutritional, textural and sensory features of bread[J]. Food Research, 2012, 46(1): 304-313. DOI:10.1016/j.foodres.2011.12.024.
[28] ELLEUCH M, BEDIGIAN D, ROISEUX O, et al. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: characterisation, technological functionality and commercial applications: a review[J]. Food Chemistry, 2011, 124(2): 411-421. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.06.077.
[29] 张珍林, 殷智超, 袁威. 南瓜籽壳超微粉特性研究[J]. 农产品加工, 2015(1): 1-3. DOI:10.3969/jissn.1671-9646(X).2015.01.001.
[30] 程敏, 刘保国, 王攀, 等. 小麦麸皮超微粉碎技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(6): 123-130. DOI:10.3969/j.issn.1673-2383.2017.06.021.
[31] 刘湾, 马海乐, 姚豪杰. 蒜皮膳食纤维物理改性技术研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(5): 59-66. DOI:10.16429/j.1009-7848.2018.05.008.
[32] RENARD C, ROHOU Y, HUBERT C, et al. Bleaching of apple pomace by hydrogen peroxide in alkaline conditions: optimisation and characterisation of the products[J]. LWT-Food Science and Technology, 1997, 30(4): 398-405. DOI:10.1006/fstl.1996.0195.
[33] CHEN R, YI C, WU H, et al. Degradation kinetics and molecular structure development of hydroxyethyl cellulose under the solid state mechanochemical treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(2): 188-195. DOI:10.1016/j.carbpol.2010.02.012.
[34] 杨春瑜, 柳双双, 梁佳钰, 等. 超微粉碎对食品理化性质影响的研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(1): 220-224. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2019.01.036.
[35] 阮传英. 动态高压微射流技术对豆渣膳食纤维吸附重金属能力的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 1-68.
[36] WAN Y, ESPINOZA R L A, SOLYAL K M, et al. Optimization of soluble dietary fiber extraction from defatted rice bran using response surface methodology[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2014, 38(1): 441-448. DOI:10.1111/j.1745-4549.2012.00792.x.
[37] WANG C, HE X W, HUANG Q, et al. Physicochemical properties and application of micronized cornstarch in low-fat cream[J]. Journal of Food Engnieer, 2013, 16(4): 881-888.
[38] 王大为, 宋云禹, 刘阳, 等. 毛葱膳食纤维性质及结构分析[J]. 食品科学, 2018, 39(2): 53-57. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201802009.
[39] 张洪微, 杨铭铎, 樊祥富, 等. 3 种改性方法对小麦麸皮膳食纤维结构与性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(12): 12-17. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2016.12.003.
[40] LECUMBERRI E, MATEOS R, IZQUIERDO P M, et al. Dietary fiber composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fiber-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.)[J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 948-954. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.12.054.
[41] SHEA N, ARENDT E K, GALLAGHER E. Dietary fiber and phytochemical characteristics of fruit and vegetable by-products and their recent applications as novel ingredients in food products[J]. Innovative Food Science and Emerging Technology, 2012, 16(1): 1-10. DOI:10.1016/j.ifset.2012.06.002.
[42] 齐惠, 倪春蕾, 尹园, 等. 不同处理方法对豆渣水溶性膳食纤维结构与功能的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(11): 62-66. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.11.004.