

果胶低聚糖的研究进展

黄林华, 吴厚玖, 马亚琴, 王 华, 孙志高
(西南大学柑桔研究所, 重庆 400712)

摘 要: 果胶低聚糖是果胶降解为较低分子质量的寡糖产物, 具有低热量、促双歧杆菌生长特性以及抗肿瘤、抗氧化等生理活性, 有利于人体健康, 具有较大的研究意义和应用前景。本文就目前果胶低聚糖的制备方法进行分类比较, 着重分析酶法制备果胶低聚糖的优点和不足; 并介绍果胶低聚糖生理功能和生物活性的研究进展, 旨在促进果胶低聚糖的研究和应用。

关键词: 果胶低聚糖; 果胶酶; 制备方法; 生物活性

Progress in Pectic Oligosaccharides

HUANG Linhua, WU Houjiu, MA Yaqin, WANG Hua, SUN Zhigao
(Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China)

Abstract: Pectic oligosaccharides from pectin are degradative products with lower molecular weights and have various bioactive benefits to human health due to low calorie, growth promotion for bifidobacterium, anticancer activity and antioxidant capacity. Pectic oligosaccharides have been proven to be of great research significance and application potential. In this article, several preparative methods of pectic oligosaccharides are compared, especially focusing on the pros and cons of enzymatic preparation. Also, we review the recent progress in physiological functions and biological activities of pectic oligosaccharides, which can accelerate the basic research and further application in the future.

Key words: pectic oligosaccharides; pectinases; preparation method; bioactivity

中图分类号: TS209

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 19-0277-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201519050

低聚糖 (oligosaccharide) 又称寡糖, 是由2~10个单糖通过糖苷键连接形成的直链或支链的低聚合度糖类物质, 一般分子质量在200~2 000 D之间。低聚糖因其单糖残基的结合位置和构型不同, 可分为蔗糖、乳糖、低聚果糖、低聚木糖、低聚半乳糖和几丁寡糖等。由于低聚果糖、低聚半乳糖、低聚木糖等低聚糖不能被机体消化吸收, 但对肠道菌群具有促进生长等生理功能, 它们被称为功能性低聚糖。低聚糖的生产纯化及其功能活性已经成为国内外相关研究的热点, 这些研究多集中在低聚果糖、低聚木糖以及低聚半乳糖等功能性低聚糖方面^[1]。随着人们饮食健康意识的逐渐提高, 对作为益生元的功能性低聚糖的消费和种类需求也在逐渐提高。果胶低聚糖被认为是一种新型的益生元, 很多研究者利用果蔬加工的废弃残渣提取果胶, 进一步加工处理获得聚合度较低的果胶低聚糖, 并对其各种生理活性进行了相关的探索研究^[2]。

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目 (2012BAD31B10); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (SWU114081); 重庆市“121”科技支撑示范工程项目 (cstc2014fzktjcsf80034)

作者简介: 黄林华 (1986—), 男, 助理研究员, 博士, 研究方向为柑桔加工及资源化利用。E-mail: huanglinhua@cric.cn

1 果胶及果胶低聚糖

1.1 果胶

果胶是一种由一些具有很多分支的同型多聚半乳糖醛酸所构成的多糖。这些同型多聚半乳糖醛酸由部分随机乙酰化或甲酯化的D-半乳糖醛酸通过 α -1,4糖苷键连接组成直链骨架, 直链结构区域构成果胶的“平滑区”。在直链上往往会随机连接一些中性糖残基形成分支结构区域而构成果胶的“须状区”。如图1所示, 果胶结构主要包括同型聚半乳糖醛酸 (homogalacturonan, HG)、I型鼠李糖聚半乳糖醛酸 (rhamnogalacturonan type I, RG-I), II型鼠李糖聚半乳糖醛酸 (rhamnogalacturonan type II, RG-II) 3个部分, 其中HG为半乳糖醛酸聚合而成的直链结构, RG-I为通过半乳糖醛酸或鼠李糖分支形成的连接有阿拉伯聚糖、聚半乳糖等支链结构, RG-II为含有无规则杂糖的分支结构且多以二聚体形式存在。

果胶中的游离羧基部分或全部与 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 以及硼化合物结合。

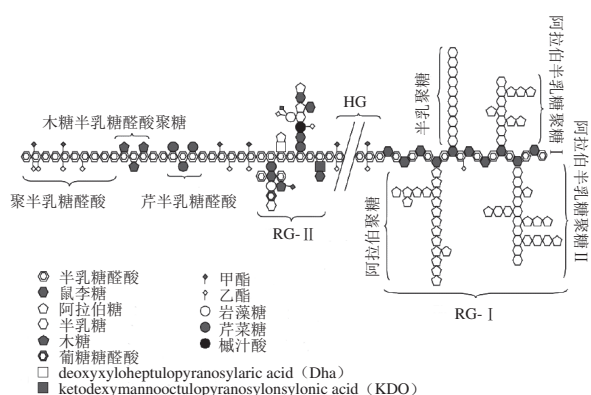


图1 果胶结构示意图^[9]

Fig.1 Simplified structure of pectin^[9]

果胶作为一种常见的植物多糖，是植物细胞壁的重要组成部分，广泛存在于高等植物的根、茎、叶和果实等组织器官的细胞壁中。目前，商品果胶主要从一些果蔬加工废弃皮渣中通过酸提醇沉的方法分离得到。柑橘和苹果皮渣中的果胶含量较高，分别约为30%和21%，而且主要为聚半乳糖醛酸支链结构；其他如甜菜、芒果、核桃等果蔬加工皮渣中的果胶含量也非常可观。由于果胶的甲基化程度是影响其理化性质的主要指标，因此商品果胶通常也以这个指标进行分级出售。果胶一般主要作为乳化剂应用于食品工业中，也可作为辅助治疗肠胃不适和心血管等疾病的药物应用于医药领域。

1.2 果胶低聚糖

果胶低聚糖(pectin oligosaccharides, POS)是果胶发生解聚作用后的低分子质量寡糖产物。由于果胶结构的复杂性，导致了果胶低聚糖结构的多样性，果胶低聚糖主要包括以下几种形式：低聚半乳糖醛酸、低聚半乳糖、低聚阿拉伯糖、鼠李糖低聚半乳糖醛酸、木糖低聚半乳糖醛酸和阿拉伯糖低聚半乳糖醛酸等。

2 果胶低聚糖的制备

果胶低聚糖可以通过从天然原料中分离、人工合成或降解果胶等方式获取。因为植物组织中的果胶低聚糖含量很低，从天然原料中分离提取果胶低聚糖不可行。除了少数的研究报道通过酶法合成或者化学合成的方式获得特定结构的果胶低聚糖外，目前的研究主要利用酸水解、酶水解或微生物发酵等方式从富含果胶的原料(包括柑橘、苹果和甜菜加工的皮渣或纯果胶降解产物)中制备。根据加工原理将果胶降解制备低聚糖的方法分为物理法、化学法和生物酶法。

2.1 物理法

基于成本低廉和环境友好的优点，有很多研究者尝试通过物理法降解果胶制备果胶低聚糖^[4]。Chen Jun等^[5]利用动态超高压微射流技术从商业果胶中制备果胶低聚糖。在优化后的处理条件下，果胶低聚糖的产量为605.7 mg/mL，得率达到32.9%，而且其研究还证明该方法制备所得的果胶低聚糖具有明显的促双歧杆菌生长特性。Zhang Lifan等^[6]研究发现超声波处理能使果胶黏度大幅度降低，对果胶产品具有定向的改性作用。果胶在超声波的作用下被降解成低分子质量的果胶多糖，其中分子质量低于100 kD的成分占46%。Kang等^[7]用不同强度的 γ -射线辐射降解果胶获得低聚糖，并评价了该方法所获得果胶低聚糖的抗氧化和抗肿瘤活性，研究结果证明高强度的 γ -射线辐射能有效提高果胶低聚糖的抗氧化活性和抗肿瘤活性。虽然上述方法能有效降解果胶为低聚合度的寡糖产物，但是此类方式作用过程中随机性较大，获得的果胶低聚糖聚合度和结构类型难以控制。

2.2 化学法

对果胶降解的研究最早采用的是加入盐酸、硝酸等无机酸进行酸水解的方法，该方法操作简单、成本低廉，易于实现工业化生产^[3]。目前制备果胶低聚糖的酸降解法有醋酸法、硝酸法、浓硫酸法、氢氟酸法等^[2]。果胶在强酸溶液中部分长链水解，即某些糖苷键断裂，从而形成许多分子质量大小不等的片段，过度水解则会导致大部分果胶变成单糖。因此在水解过程中，主要得到的是单糖，其次是双糖，很难得到所需聚合度和结构类型的活性寡糖。在水解过程中，在酸的作用下往往会产生一些副产物，影响了果胶低聚糖的品质。有研究^[3]尝试通过控制酸水解强度来获得聚合度合适的果胶低聚糖产物，但效果不佳。酸水解法还会产生大量工业废水，不是一种环境友好的生产方式，而且增加了废水处理的成本。

2.3 生物酶法

目前，可作为食品添加剂的活性低聚糖，如低聚木糖、低聚半乳糖等都是通过酶法水解获得。酶法水解果胶获得果胶低聚糖同样也是目前的研究热点。果胶酶是能够分解果胶物质的多种酶的总称，这些酶对果胶链的裂解包括水解反应和 β -消除反应。根据作用位点和水解方式的不同，果胶酶可分为果胶水解酶、果胶裂解酶、果胶酯酶和原果胶酶，其中果胶水解酶又可分为聚半乳糖醛酸酶、聚半乳糖醛酸甲酯水解酶、聚鼠李半乳糖醛酸酶、阿拉伯聚糖酶等^[8]。目前，用于水解果胶获取果胶低聚糖产物的果胶酶多来源于微生物。报道最多的产果胶酶微生物多为霉菌以及少数细菌和酵母菌，主要包括曲霉和杆菌^[9]，而市售的食品级果胶酶多来源于黑曲霉。

由于酶水解具有底物特异性、水解条件温和、水解过程易于控制、成本低而且环保等诸多特点，很多研究

者曾尝试寻找一种或几种合适的果胶酶用于生产具有特定生理活性的果胶低聚糖。研究认为获得特定结构和聚合度的果胶低聚糖与所使用的果胶酶的水解特性和果胶原料的结构特征密切相关。Combo等^[10]比较了几种商业果胶酶水解聚半乳糖醛酸的效果以便筛选获得具有活性的果胶低聚糖。Martínez Sabajanes等^[11]以柑橘果胶为原料,通过控制果胶酶和纤维素酶的比例和酶解时间,获得了不同聚合度和结构组成的果胶低聚糖。利用内切半乳糖醛酸酶适当水解果胶,可生成95%以上的果胶低聚糖^[12-13]。Zykawska等^[14]利用蛋白酶和纤维素酶从柑橘皮、甜菜渣等中分离得到果胶,进一步通过真菌果胶酯酶处理得到更加有益于人体健康的“毛发区”果胶低聚糖。Olano-Martin等^[15]通过水解酶的膜固定化进行高效连续地水解果胶,以获得果胶低聚糖。虽然目前通过酶解法制备果胶低聚糖的研究较多,但是因为果胶结构复杂、果胶酶种类多样而且水解机制的研究不够充分,酶法制备果胶低聚糖应用于工业生产尚待时日。

3 果胶低聚糖的纯化及鉴定

功能性低聚糖通常以富含纤维素、木聚糖、果胶等多糖类的农业废弃物如秸秆、玉米芯、水果皮渣等作为原料进行降解而得到。由于原料成分复杂多样,降解过程中会有大量的单糖、色素等副产物的产生,这些副产物的存在很大程度上会降低功能性低聚糖的生理功能和应用价值。因此,功能性低聚糖包括果胶低聚糖的分离纯化也是亟待改进的关键技术难题。目前,多数研究者采用色谱柱分离法(包括凝胶层析、离子交换色谱以及高效液相色谱等)对低聚糖进行纯化分析^[16],该方法具有可连续操作、柱料可重复使用的优势,从而已经成功用于工业化分离纯化及分析中。随着膜分离技术的快速发展,不同种类的膜包括微滤、超滤、电渗析、反渗透和纳滤等已经开始应用于低聚糖的分离^[17-19]。为了去除低聚糖产品中的非功能性糖,有报道尝试用酶法或微生物发酵法除去葡萄糖、麦芽糖、蔗糖等成分^[16,20-21]。

果胶低聚糖的生产过程中,由于原料的黏性较大、成分复杂,使得研究者在分离纯化甚至组成分析鉴定时往往需要综合运用多种手段来达到研究目的。Manderson等^[22]通过醇溶碱沉的方法获得柑橘果胶低聚糖粗提物,依次通过C₁₈固相萃取、纳滤、阴离子交换等分离方法获得高纯度果胶低聚糖。徐雪荣等^[23]利用DEAE-Sepharose离子交换层析得到菠萝果胶低聚糖,并经气相色谱分析其单糖成分为鼠李糖、半乳糖和阿拉伯糖。丁长河等^[24]利用高效阴离子交换色谱法和脉冲电流检测联用(high-performance anion-exchange chromatography-pulsed-amperometric detection, HPAEC-PAD)分析比较了以柑

橘和苹果中果胶为原料所制备的商业果胶低聚糖的分子质量分布和聚合度,目前该方法是低聚糖检测中最为方便有效的方法^[10,25]。Combo等^[26]利用高效液相色谱、热重分析仪、傅里叶红外光谱、差示扫描量热法以及X射线衍射等一系列方法分析了从甜菜果胶中酶解得到3种果胶低聚糖的结构组成。随着现代分析仪器和技术的发展,基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, MALDI-TOF-MS)、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)、电喷雾质谱(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)等分析技术已经被广泛应用到低聚糖的结构、聚合度及组成的分析检测中。

4 果胶低聚糖的功能活性

非消化性低聚糖如低聚木糖、低聚半乳糖是最常见的益生元。果胶低聚糖能被肠道菌群选择性地发酵利用,被认为是第二代双歧因子的最佳选择^[25,27]。国内外许多报道研究了来源于苹果^[28]、甜菜^[29]、柑橘^[11,22,30]、山楂^[31-32]、橄榄^[33]等农产品加工废渣中的果胶及其低聚糖的制备、提取和生理活性。随着相关研究的深入,果胶低聚糖还被发现具有抗菌^[32]、抗肿瘤^[34]、抗氧化^[31]以及降血糖等生理活性,是良好的功能性食品添加剂^[1]。Garthoff等^[35]的Ames实验结果证明果胶低聚糖没有遗传毒性,在食品应用中具有良好的安全性。Fanaro等^[36]将果胶低聚糖添加至奶粉中以评价其作为食品添加剂的安全性。然而,由于果胶低聚糖的安全性还缺乏系统的研究验证,因此还没有被允许作为食品添加剂或营养补充剂进行相关产品的开发和销售^[37]。

4.1 促双歧杆菌生长特性

目前评价益生元促双歧杆菌生长特性的研究主要通过考察其肠道吸收动力特性、调节肠道菌群和作用于结肠末端的能力。Chen Jun等^[5]通过粪便发酵实验发现果胶低聚糖比果胶能够更明显地促进双歧杆菌和乳酸杆菌的繁殖,并且能产生大量乳酸、丙酸和乙酸。Manderson等^[22]也通过粪便发酵实验评价了柑橘果胶低聚糖的促双歧杆菌生长特性,研究结果显示果胶低聚糖对粪便微生物的繁殖具有促进作用,虽然结果显示其不能明显抑制其他有害致病菌的繁殖,但是可以促进直肠真杆菌数量明显增加并促进大量丁酸盐的产生,这对肠道健康具有积极的意义。Gullón等^[12]的研究证明果胶低聚糖能够促进益生菌的生长和短链脂肪酸的产生。Courts^[38]通过双层结肠癌细胞模型评价果胶水解产物在肠道中的吸收情况,研究结果显示低聚半乳糖和阿拉伯半乳糖能够穿过结肠癌细胞层,而低聚半乳糖醛酸则不能穿过,即不能被肠道吸收利用。有研究认为果胶低聚糖的促双歧杆菌生长

特性与其甲基化程度、酯化程度以及聚合度或分子质量密切相关,不同结构组成的果胶低聚糖的促双歧杆菌生长特性也有较大的差异^[3,25,30]。Olano-Martin等^[27]通过肠道菌群体外培养实验发现无论是高甲氧基还是低甲氧基的果胶低聚糖,其促双歧杆菌生长特性明显优于水解之前的果胶,而且低酯化度的果胶低聚糖比高酯化度的果胶低聚糖更有助于促进肠道菌群的生长和抑制有害细菌的繁殖。虽然很多研究证明包括果胶低聚糖在内的寡糖具有促双歧杆菌生长特性,但是其构-效关系及活性机理尚不清楚,还需要进一步深入研究^[39-40]。

4.2 抗癌活性

有许多研究发现天然植物中的多糖具有抗肿瘤活性^[41],果胶曾被发现能够诱导前列腺癌细胞发生凋亡而具有抗癌作用,而且这种作用能够通过加热的方式在一定程度上改变其结构进行强化^[34],这一发现被认为是果胶中的某些结构组成具有抗肿瘤活性。因此,目前很多研究者进一步探索果胶低聚糖的抗肿瘤活性及其机理。有研究发现,果胶低聚糖可导致HT29人结肠癌细胞萎缩死亡^[42],当果胶低聚糖的质量浓度为10 mg/L时,HT29细胞的增长就已经被抑制了。这种细胞增殖数量的减少不是由于细胞坏死或细胞分化,而是细胞内的一种能阻止正常细胞癌变的物质Caspase-3被激活,并且细胞核DNA被核酸内切酶降解所致。Kang等^[7]评价了不同强度的 γ -射线辐射降解获得果胶低聚糖的抗氧化和抗肿瘤活性,研究结果证明高强度的 γ -射线辐射能有效提高果胶低聚糖的抗氧化活性和抗肿瘤活性。Olano-Martin等^[43]报道了采用果胶酶法制备得到的果胶低聚糖能保护HT29细胞不受大肠杆菌O157:H7分泌的志贺毒素的侵袭,且果胶低聚糖比未分解的果胶更能使HT29细胞保持较高的存活率,进一步的研究证明果胶以及果胶低聚糖能够诱导结肠癌细胞发生细胞凋亡,从而对结肠癌细胞具有抑制增殖能力^[44]。

4.3 其他活性

有研究者近期发现聚合度为1~8的低聚半乳糖醛酸还有其他多种生理功能^[42],如预防口腔溃疡、防止血压升高、降低血液胆固醇水平、抑制脂肪肝等功能。Li Tuoping等^[31]利用高血脂症小鼠模型发现山楂果胶低聚糖能够明显降低小鼠体内的胆固醇和甘油三酯的含量,并有效控制小鼠的体脂肪含量。一些果胶分解物在pH<7的条件下有抗菌作用,可望作为天然食品保鲜剂使用。这些发现不仅为大量低品质果胶的利用开辟了新的途径,也能促进果胶低聚糖作为新型功能性低聚糖在功能性食品添加剂、微生态促进剂、植物病害防治及植物生长调节剂等方面的应用。

5 结 语

综上所述,果胶低聚糖未来的研究重点应主要集中在以下几方面:1)开发果胶降解技术,特别是挖掘新颖适用的果胶酶类,能够高效降解柑橘、苹果等皮渣中的果胶或对果胶低聚糖进行改性,从而获得具有特定生理活性和功能效用的果胶低聚糖;2)改进果胶低聚糖的分离纯化技术,开发适应工业化生产的果胶低聚糖生产工艺;3)利用现代分析技术和生物活性研究方法阐释果胶低聚糖结构和功能的关系,为其在食品和医学领域的应用提供理论依据;4)继续挖掘果胶低聚糖的生理功能活性并进行系统的毒理学实验和安全性评价,为其实际应用和产品开发提供依据。

果胶低聚糖具有多种生理活性,是较为理想的现代功能性食品添加剂。在柑橘、甜菜及苹果等果蔬产业的加工过程中,其加工副产物皮渣中富含果胶,从中分离制备功能性果胶低聚糖有利于此类果蔬加工产业副产物的综合利用,提高产业附加值和经济效益。

参考文献:

- [1] BARRETEAU H, DELATTRE C, MICHAUD P. Production of oligosaccharides as promising new food additive generation[J]. Food Technology and Biotechnology, 2006, 44(3): 323-333.
- [2] MAMMA D, CHRISTAKOPOULOS P. Biotransformation of citrus by-products into value added products[J]. Waste and Biomass Valorization, 2014, 5(4): 529-549.
- [3] GULLÓN B, GÓMEZ B, MARTÍNEZ-SABAJANES M, et al. Pectic oligosaccharides: manufacture and functional properties[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 30(2):153-161.
- [4] STRÖM A, WILLIAMS M A K. On the separation, detection and quantification of pectin derived oligosaccharides by capillary electrophoresis[J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(10): 1711-1716.
- [5] CHEN Jun, LIANG Ruihong, LIU Wei, et al. Pectic-oligosaccharides prepared by dynamic high-pressure microfluidization and their *in vitro* fermentation properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 175-182.
- [6] ZHANG Lifeng, YE Xingqian, DING Tian, et al. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 222-231.
- [7] KANG H J, JO C, KWON J H, et al. Antioxidant and cancer cell proliferation inhibition effect of citrus pectin-oligosaccharide prepared by irradiation[J]. Journal of Medicinal Food, 2006, 9(3): 313-320.
- [8] SHARMA N, RATHORE M, SHARMA M. Microbial pectinase: sources, characterization and applications[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2013, 12(1): 45-60.
- [9] 薛长湖, 张永勤, 李兆杰, 等. 果胶及果胶酶研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(6): 94-99.
- [10] COMBO A M M, AGUEDO M, GOFFIN D, et al. Enzymatic production of pectic oligosaccharides from polygalacturonic acid with commercial pectinase preparations[J]. Food and Bioproducts Processing, 2012, 90(3): 588-596.
- [11] MARTÍNEZ SABAJANES M, YÁÑEZ R, ALONSO J L, et al. Pectic oligosaccharides production from orange peel waste by enzymatic hydrolysis[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(4): 747-754.

- [12] GULLÓN B, GULLÓN P, SANZ Y, et al. Prebiotic potential of a refined product containing pectic oligosaccharides[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(8): 1687-1696.
- [13] 王江浪, 许增巍, 马惠玲, 等. 由苹果渣制备果胶低聚糖的工艺[J]. 农业工程学报, 2009(增刊1): 122-128.
- [14] ZYKWINSKA A, BOIFFARD M, KONTKANEN H, et al. Extraction of green labeled pectins and pectic oligosaccharides from plant byproducts[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(19): 8926-8935.
- [15] OLANO-MARTIN E, MOUNTZOURIS K C, GIBSON G R, et al. Continuous production of pectic oligosaccharides in an enzyme membrane reactor[J]. Journal of Food Science, 2001, 66(7): 966-971.
- [16] 岳振峰, 陈小霞, 彭志英, 等. 功能性低聚糖分离纯化方法概述[J]. 郑州工程学院学报, 2001(1): 89-92.
- [17] 王传杰, 赵秀红, 张春红, 等. 膜技术在分离纯化大豆低聚糖中的应用[J]. 粮油加工, 2006(6): 54-56.
- [18] PATIL N V, JANSSEN A E M, BOOM R M. Separation of whey proteins using cascaded ultrafiltration[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(15): 2280-2288.
- [19] MICHELON M, MANERA A P, CARVALHO A L, et al. Concentration and purification of galacto-oligosaccharides using nanofiltration membranes[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(8): 1953-1961.
- [20] 江波, 张涛, 王璋. 利用酵母提高低聚果糖纯度[J]. 无锡轻工大学学报, 2001(5): 445-448.
- [21] LAMIAL H L, 江波, 王璋. 双酶法生产高纯度低聚果糖的研究[J]. 食品科学, 1997, 18(9): 24-27.
- [22] MANDERSON K, PINART M, TUOHY K M, et al. *In vitro* determination of prebiotic properties of oligosaccharides derived from an orange juice manufacturing by-product stream[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(12): 8383-8389.
- [23] 徐雪荣, 冯静, 梁瑞红, 等. 菠萝皮果胶的分离纯化及组成分析[J]. 热带作物学报, 2012(8): 1476-1481.
- [24] 丁长河, 鲁慧芳, 张建华, 等. 双歧因子果胶低聚糖的研究进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(4): 80-82.
- [25] GÓMEZ B, GULLÓN B, YÁÑEZ R, et al. Pectic oligosaccharides from lemon peel wastes: production, purification, and chemical characterization[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(42): 10043-10053.
- [26] COMBO A M M, AGUEDO M, QUIÉVY N, et al. Characterization of sugar beet pectic-derived oligosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 52: 148-156.
- [27] OLANO-MARTIN E, GIBSON G R, RASTELL R A. Comparison of the *in vitro* bifidogenic properties of pectins and pectic-oligosaccharides[J]. Journal of Applied Microbiology, 2002, 93(3): 505-511.
- [28] WANG Xin, LÜ Xin. Characterization of pectic polysaccharides extracted from apple pomace by hot-compressed water[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 174-184.
- [29] CONCHA OLMOS J, ZÚÑIGA HANSEN M E. Enzymatic depolymerization of sugar beet pulp: production and characterization of pectin and pectic-oligosaccharides as a potential source for functional carbohydrates[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192: 29-36.
- [30] MANDALARI G, NUENO PALOP C, TUOHY K, et al. *In vitro* evaluation of the prebiotic activity of a pectic oligosaccharide-rich extract enzymatically derived from bergamot peel[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 73(5): 1173-1179.
- [31] LI Tuoping, LI Suhong, DU Lijuan, et al. Effects of haw pectic oligosaccharide on lipid metabolism and oxidative stress in experimental hyperlipidemia mice induced by high-fat diet[J]. Food Chemistry, 2010, 121(4): 1010-1013.
- [32] LI Suhong, LI Tuoping, ZHU Rugang, et al. Antibacterial action of haw pectic oligosaccharides[J]. International Journal of Food Properties, 2013, 16(3): 706-712.
- [33] LAMA-MUÑOZ A, RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ G, RUBIO-SENENT F, et al. Production, characterization and isolation of neutral and pectic oligosaccharides with low molecular weights from olive by-products thermally treated[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 92-104.
- [34] JACKSON C L, DREADEN T M, THEOBALD L K, et al. Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells: correlation of apoptotic function with pectin structure[J]. Glycobiology, 2007, 17(8): 805-819.
- [35] GARTHOFF J A, HEEMSKERK S, HEMPENIUS R A, et al. Safety evaluation of pectin-derived acidic oligosaccharides (pAOS): genotoxicity and sub-chronic studies[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2010, 57(1): 31-42.
- [36] FANARO S, JELINEK J, STAHL B, et al. Acidic oligosaccharides from pectin hydrolysate as new component for infant formulae: effect on intestinal flora, stool characteristics, and pH[J]. Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition, 2005, 41(2): 186-190.
- [37] RASTALL R A. Functional oligosaccharides: application and manufacture[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1(1): 305-339.
- [38] COURTS F L. Profiling of modified citrus pectin oligosaccharide transport across Caco-2 cell monolayers[J]. Pharma Nutrition, 2013, 1(1): 22-31.
- [39] RASTALL R A, MAITIN V. Prebiotics and synbiotics: towards the next generation[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2002, 13(5): 490-496.
- [40] WANG Yanbo. Prebiotics: present and future in food science and technology[J]. Food Research International, 2009, 42(1): 8-12.
- [41] ZONG Aizhen, CAO Hongzhi, WANG Fengshan. Anticancer polysaccharides from natural resources: a review of recent research[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1395-1410.
- [42] 保利伟, 赵金兰. 日本低聚糖开发新动态[J]. 食品与机械, 1999, 15(2): 27-28.
- [43] OLANO-MARTIN E, WILLIAMS M R, GIBSON G R, et al. Pectins and pectic-oligosaccharides inhibit *Escherichia coli* O157:H7 Shiga toxin as directed towards the human colonic cell line HT29[J]. FEMS Microbiology Letter, 2003, 218(1): 101-105.
- [44] OLANO-MARTIN E, RIMBACH G H, GIBSON G R, et al. Pectin and pectic-oligosaccharides induce apoptosis in *in vitro* human colonic adenocarcinoma cells[J]. Anticancer Research, 2003, 23(1A): 341-346.