

酸解醇沉法提取柑橘皮果胶工艺的优化

戴余军¹, 石会军²

(1. 孝感学院 生命科学技术学院, 湖北 孝感 432000; 2. 孝感高级中学, 湖北 孝感 432000)

摘 要:以干燥的柑橘皮为试材,采用酸解醇沉法提取果胶,通过单因素实验及正交实验研究料液比、pH 值、浸提温度、浸提时间以及乙醇浓度对柑橘皮果胶提取率的影响。结果表明:料液比是影响柑橘皮果胶提取率的最主要因素;提取果胶的最优工艺条件为:浸提温度 85℃、料液比 1:8、pH 2.0、浸提时间 45 min、乙醇浓度为 90%,在此条件下,柑橘皮果胶的提取率达到 14.86%。

关键词:柑橘皮;果胶;提取率

中图分类号:TS 255.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)01-0054-04

柑橘(*Citrus reticulata* Banco)为芸香科(Rutaceae)柑橘属(*Citrus*)植物^[1]。世界柑橘产量居百果之首,我国是柑橘的重要原产地之一,资源十分丰富。柑橘皮约占柑橘果重的 20%~25%^[2],但柑橘皮除少量药用外,大部分被作为垃圾丢弃,既浪费了资源,还污染了环境。果胶是一种天然线性高分子化合物,是人体膳食纤维的

主要成分。由于果胶具有良好的胶凝性和乳化稳定性,以及抗腹泻、抗癌、治疗糖尿病和减肥等作用,所以在食品工业、医药以及化妆工业中被广泛应用^[3]。柑橘中的果胶含量约占柑橘皮干重的 30%^[4],主要存在于其细胞壁和细胞间质中。以柑橘皮为原料提取果胶,不仅是对柑橘皮的“废物利用”,还可提高柑橘皮的综合利用价值,对柑橘的加工和种植均具有重大意义^[5-6]。有关果胶提取的方法已有许多文献报道^[7-10],现采用酸解醇沉法提取果胶,通过单因素实验和正交实验,对提取柑橘皮果胶的工艺条件进行了探索,研究料液比、pH 值、浸提温度、浸提时间以及乙醇浓度等因素对柑橘皮果胶提取率的影响,旨在找到柑橘皮果胶提取的最佳工艺条件,

第一作者简介:戴余军(1972-),女,湖北天门人,硕士,副教授,现从事生物化学及天然产物提取的教学与研究工作。E-mail: dyj5925@sina.com。

基金项目:湖北省重点学科建设专项资助项目(鄂学位[2010]1 号 0903)。

收稿日期:2011-10-08

[8] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全研究所. 中国食物成分表[M]. 北京:北京大学医学出版社,2002:49-74.

[9] Hermansson A M. Methods of studying functional characteristics of vegetable proteins [J]. Journal of the American oil Chemists Society, 1979, 56:272-279.

[10] 刘志皋. 食品营养学[M]. 2 版. 北京:中国轻工业出版社,2000:105, 169-170, 155, 157, 160, 165.

[11] Bowman B A, Russell R M. Present. Knowledge in Nutrition[M]. By

International Life Sciences Institute Press, 2001:49-489.

[12] Ahmet S N, Yasar K, Karatas F K, et al. Vitamins A, C, and E, and β -Carotene Content in Seeds of Seven Species of Vicia L[J]. Journal of Integrative plant biology, 2005, 47(4):487-493.

[13] 李元亭,赵京岚. 栽培蔬菜与野菜营养物质含量的比较研究[J]. 北方园艺, 2011(2):30-32.

[14] 宁正祥,赵谋朋,祁荣泽. 新鲜果蔬保健作用的探讨[J]. 营养学报, 1992, 14(3):260-265.

Analysis on the Nutrient of Some Wild Plant Resources in Fangshan in Nanjing

SONG Dong-jie, WU Xiao-xia, ZHOU Li-li, LU Ya-qin, FENG Ting

(College of Biochemistry and Environmental Engineering, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing, Jiangsu 211171)

Abstract: The nutrients and mineral elemental were analysed on 13 kinds of wild plant resources in Nanjing Fangshan. The results showed that total sugar, fat, crude fiber, and vitamin C content were higher than the cultivated cabbage and other vegetables; part of the mineral elements Ca, Mg content were higher than the cultivation of cabbage and other vegetables. This could provide further research development and utilization prospects.

Key words: Fangshan; wild plant resources; nutrients; mineral elements

为综合利用柑橘皮提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原料:柑橘皮(孝感城区市售柑橘的新鲜果皮)。试剂:盐酸,95%乙醇,酒石酸(所有试剂均为分析纯),蒸馏水(实验室自制)。主要仪器:pHS-3C型精密pH酸度计(上海精密科学仪器有限公司生产);BX320H型电子天平(日本岛津生产);CS202-2C型电热恒温干燥箱(重庆四达实验仪器厂生产);多功能药材粉碎机(浙江省永康市金盛博机械厂生产);HH·S11-4型电热数显恒温水浴锅(天南海北实业公司生产);SHZ-III型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂生产)。

1.2 试验方法

1.2.1 提取工艺 原料处理:剔除腐烂变质发霉的柑橘皮,洗净后将其切成边长为1 cm左右的小方块,放置于恒温干燥箱中。为防止果胶被果胶酶降解,将其在105℃灭活15 min,再降温至60℃干燥至恒重。工艺流程:干柑橘皮→粉碎→称量→酸解→过滤→乙醇沉淀→干燥→果胶。操作要点:将干燥后的柑橘皮放入多功能药材粉碎机中粉碎1 min(过30目筛),密封备用。称取一定量的干柑橘皮粉末,装入100 mL的烧杯中,加入一定pH的盐酸溶液,按照质量与体积比配制成一定的料液比,并放入电热恒温水浴锅内,加热到一定温度,在搅拌条件下保持一定时间后,将溶液加热至90℃左右,用2层纱布过滤,收集滤液并降温至35~40℃,在搅拌下加入5%的酒石酸乙醇(100 mL 95%的乙醇和5 g的酒石酸配置而成),至果胶成海绵状完全沉淀出来,真空浓缩,再用一定浓度的乙醇沉淀,干燥后即得到纯度较好的果胶。用电子天平称量所得果胶的质量,并计算果胶的提取率。柑橘皮果胶提取率=(提取果胶的质量/称取柑橘皮粉末的质量)×100%。

1.2.2 单因素实验 研究不同料液比(1:4、1:6、1:8、1:10)、不同pH值(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0)、不同浸提温度(75、80、85、90℃)、不同时间(15、30、45、60 min)以及不同乙醇浓度(70%、80%、90%、95%)对柑橘皮果胶提取率的影响,从而确定各因素的影响程度及适用范围。3次重复。

1.2.3 正交实验 根据1.2.2中影响柑橘皮果胶提取各因素的单因素实验结果,选取各因素影响效果明显的因素及其对应的3个较优水平进行正交实验,以确定酸水解醇沉淀法提取柑橘皮果胶的最优工艺条件。

1.3 数据分析

单因素实验数据应用Excel 2007软件处理,正交实验数据应用DPS v7.05软件完成。

2 结果与分析

2.1 酸解醇沉淀法提取柑橘皮果胶单因素实验

2.1.1 料液比对果胶提取率的影响 准确称取干柑橘皮粉末4份,各5 g,按照质量与体积比分别与pH 2.0的盐酸溶液配制成1:4、1:6、1:8、1:10的料液比,于85℃下加热搅拌45 min,最后用95%的乙醇沉淀,干燥后,分别计算其果胶提取率。由图1可知,料液比对柑橘皮果胶提取率有较大的影响。当料液比从1:4增加到1:8时,柑橘皮果胶提取率逐渐上升,当料液比增加到1:10时,果胶提取率有所下降。其原因可能是在一定料液比范围内,随着料液比的增加,柑橘皮细胞内外浓度差加大,有利于果胶的浸出,但当料液比超出一定的范围时,随着果胶量的增加,在酸的作用下,会有部分果胶发生降解,导致其提取率反而略有下降。综合考虑,料液比过大还会增加真空浓缩的工作量,所以选择1:6、1:8、1:10作为料液比的3个水平进行柑橘皮果胶提取的正交实验。

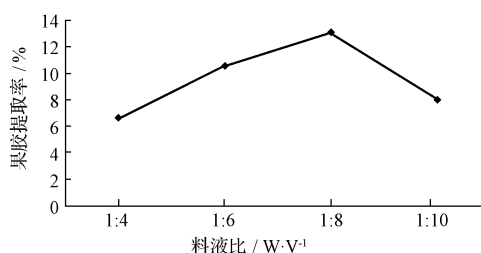


图1 料液比对柑橘皮果胶提取率的影响

2.1.2 pH对果胶提取率的影响 准确称取干柑橘皮粉末5份,各5 g,按照质量与体积比分别与pH 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0的盐酸溶液配制成1:8的料液比,在85℃下加热搅拌45 min,最后用95%的乙醇沉淀,干燥后,分别计算其果胶提取率。由图2可知,当pH<2.0时,果胶的提取率随着pH值的升高而升高;当pH>2.0时,果胶的提取率随pH值的增加而降低。这可能是因为随着溶液酸性的增强,存在于柑橘皮中的原果胶水解程度加大,水溶性的果胶增加,果胶提取率也升高;但若酸性过强,水溶性的果胶会进一步脱酯裂解,从而使果胶提取率降低。结合试验结果,浸提液pH 2.0较为适宜,故选择pH为1.5、2.0、2.5进行柑橘皮果胶提取的正交实验。

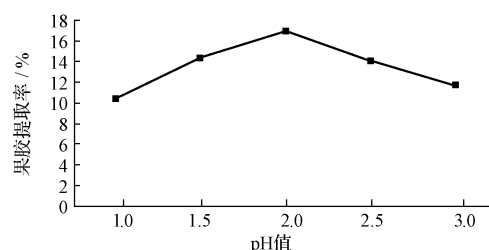


图2 pH对柑橘皮果胶提取率的影响

2.1.3 浸提温度对果胶提取率的影响 准确称取干柑橘皮粉末 4 份,各 5 g,按照质量与体积比分别与 pH 2.0 的盐酸溶液配制成 1:8 的料液比,分别在 75、80、85、90℃下浸提 45 min,最后用 95%的乙醇沉淀,干燥后,分别计算其果胶提取率。由图 3 可知,浸提温度对柑橘皮果胶的提取率有明显影响,当浸提温度升高到 85℃时,果胶提取率达到最高,之后又有所降低。说明浸提温度低,原果胶水解不彻底,不利于水溶性果胶的提取,而浸提温度过高,可能会加快水溶性果胶的降解,而且还浪费能源。所以选择 80、85、90℃作为浸提温度的 3 个水平进行柑橘皮果胶提取的正交实验。

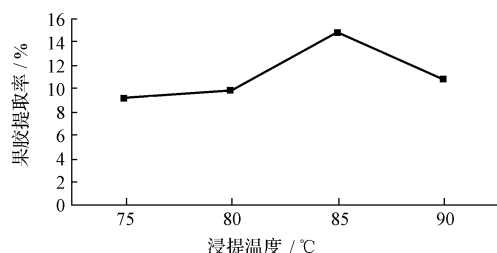


图3 浸提温度对柑橘皮果胶提取率的影响

2.1.4 浸提时间对果胶提取率的影响 准确称取干柑橘皮粉末 4 份,各 5 g,按照质量与体积比分别与 pH 2.0 的盐酸溶液配制成 1:8 的料液比,分别在 85℃下搅拌 15、30、45、60 min,最后用 95%的乙醇沉淀,干燥后,分别计算其果胶提取率。由图 4 可知,在一定范围内,浸提时间不同,柑橘皮果胶的提取率也有所不同。在 45 min 以内,果胶提取率随着时间的延长而上升;在 45 min 以后,提取率下降。说明浸提时间在 45 min 左右比较适宜。浸提时间过短,柑橘皮中的原果胶水解程度较低,果胶提取不完全,浸提时间过长,酸作用于溶液中果胶的时间也越长,果胶降解的量相应也越多。故选择 30、45、60 min 作为浸提时间的 3 个水平进行柑橘皮果胶提取的正交实验。

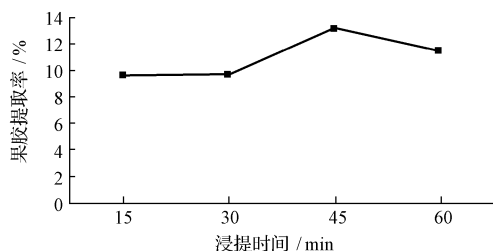


图4 浸提时间对柑橘皮果胶提取率的影响

2.1.5 乙醇浓度对果胶提取率的影响 准确称取干柑橘皮粉末 4 份,各 5 g,按照质量与体积比分别与 pH 2.0 的盐酸溶液配制成 1:8 的料液比,在 85℃下搅拌 45 min,最后分别用 70%、80%、90%、95%的乙醇进行沉淀,干燥后,分别计算其果胶提取率。由图 5 可知,在选

取的浓度范围内,虽然随着乙醇浓度的升高,果胶提取率也呈现出升高的趋势,但整体增长幅度不大;当乙醇浓度高于 90%时,果胶提取率略有下降。沉淀柑橘皮果胶的乙醇浓度以 90%为佳。乙醇浓度过大,不仅会影响果胶提取率,而且会造成资源浪费,故在后续的正交实验中,直接以 90%的乙醇沉淀果胶即可。

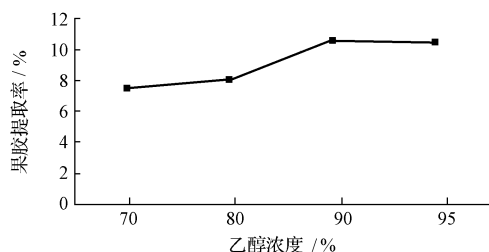


图5 乙醇浓度对柑橘皮果胶提取率的影响

2.2 柑橘皮果胶提取工艺的优化

结合以上单因素实验结果的初步分析,沉淀果胶用的乙醇浓度对柑橘皮果胶提取率的影响相对较小,料液比、pH 值、浸提温度和浸提时间等 4 个因素的影响相对较大,故选取上述 4 个因素中影响效果明显的 3 个水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交实验设计,乙醇浓度取 90%,以柑橘皮果胶的提取率为指标,经过上述工艺流程进行正交实验。正交实验因素水平见表 1。

表1 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平

水平	因素			
	A 料液比/W·V ⁻¹	B pH 值	C 浸提温度/℃	D 浸提时间/min
1	1:6	1.5	80	30
2	1:8	2.0	85	45
3	1:10	2.5	90	60

由表 2 正交实验结果可知,极差 R 的大小顺序为 $R_A > R_C > R_B > R_D$,表明各因素对柑橘皮果胶提取率影响的大小顺序为 $A > C > D > B$,即料液比>浸提温度>浸提时间>pH 值。说明 4 个因素中,料液比为影响果胶提取率的最主要因素,其次是浸提温度,浸提时间和溶液 pH 值的影响相对较小,因此在浸提过程中,要严格控制料液比。

根据最优水平 Q 值可知,酸解醇沉法提取柑橘皮果胶的最优工艺组合条件为 $A_2B_2C_2D_2$,因此最优提取工艺条件为液料比 1:8,浸提温度 85℃,浸提时间 45 min, pH 2.0。由于该组合并未出现在表 2 的正交实验中,需要验证上述最优工艺条件下柑橘皮果胶提取率,在此优化的工艺条件下,进行了提取果胶试验,并用 90%乙醇沉淀果胶,经测定柑橘皮果胶提取率为 14.86%,略高于正交实验中出现的最高提取率,说明通过正交实验所确定的工艺条件合理。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

试验号	A	B	C	D	果胶提取率/%
1	1	1	1	1	6.72
2	1	2	2	2	12.30
3	1	3	3	3	7.00
4	2	1	2	3	13.11
5	2	2	3	1	14.80
6	2	3	1	2	10.24
7	3	1	3	2	13.90
8	3	2	1	3	7.87
9	3	3	2	1	10.88
T1	26.02	33.73	24.83	32.40	
T2	38.14	34.97	36.28	36.43	
T3	32.65	28.11	35.69	27.98	
X1	8.67	11.24	8.28	10.80	
X2	12.71	11.66	12.09	12.14	
X3	10.88	9.37	11.90	9.33	
R	4.04	2.29	3.82	2.81	
Q	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	

3 结论

果胶是一种高分子化合物,主要以(1,4)键结合的多聚 D-半乳糖醛酸,为线性的多糖类物质,它包括原果胶、水溶性果胶、果胶酸等,其中原果胶为果胶在植物体中的主要存在形式,是由水溶性果胶与纤维素或金属离子结合而成的不溶于水的成分。一般采用酸解醇沉法来获取果胶,其原理是用一定浓度的酸溶液将原果胶水解得到水溶性果胶后,根据其不溶于乙醇的性质,再将其沉淀即可。

该试验以果胶提取率为考察指标,对柑橘皮果胶的

提取工艺进行研究。单因素实验和正交实验确定了影响柑橘皮果胶提取率大小的因素顺序为料液比>浸提温度>浸提时间>pH 值;且柑橘皮果胶提取的最优工艺条件为液料比 1:8,浸提温度 85℃,浸提时间 45 min, pH 2.0,乙醇浓度为 90%,在此工艺条件下,柑橘皮果胶提取率达到 14.86%。

参考文献

- [1] 姜少娟,刘晓莉. 桔皮果胶的超声提取研究[J]. 中国酿造,2010(12): 151-154.
- [2] 何金明,肖艳辉,蓝俊兴. 橘皮果胶提取条件的研究[J]. 保鲜与加工, 2008(1):46-48.
- [3] 王鸿飞,李和生,谢果凰,等. 桔皮中果胶提取技术的试验分析[J]. 农业机械学报,2005(3):82-85.
- [4] 张雪,王斌. 柑桔皮果胶的提取工艺研究[J]. 现代食品科技,2006,22(3):144-145.
- [5] 汪海波,汪芳安,潘从道. 柑橘皮果胶的改进提取工艺研究[J]. 食品科学,2007,28(2):136-141.
- [6] 马亚琴,孙志高,吴厚玖,等. 响应面法优化提取甜橙皮渣中果胶的工艺[J]. 食品科学,2010,31(14):10-13.
- [7] 戴余军,丁文,石会军. 纤维素酶提取柑桔皮果胶工艺条件的研究[J]. 河北农业大学学报,2011,34(2):71-74,85.
- [8] 徐文秀. 酸水解法提取苹果渣中果胶工艺的研究[J]. 安徽农学通报,2007(12):179-180.
- [9] 郑燕玉,陈晓彬. 微波法从香蕉皮中提取果胶的研究[J]. 泉州师范学院学报(自然科学),2005(11):59-62.
- [10] 金春英,黄庆添,林金清. 橘皮中果胶的超声辅助溶剂法提取工艺[J]. 吉首大学学报(自然科学版),2007(7):111-114.

Optimization on Extraction Pectin by Hydrochloric Acid Extraction and Ethanol Precipitation Method from Orange Peel

DAI Yu-jun¹, SHI Hui-jun²

(1. College of Life Science and Technology, Xiaogan University, Xiaogan, Hubei 432000; 2. Xiaogan Senior Middle School, Xiaogan, Hubei 432000)

Abstract: The research used dried orange peel as raw material to extract pectin of orange peel by hydrochloric acid extraction and ethanol precipitation method. Effects of ratio of raw material to liquid, pH value, extracting temperature, extracting time and alcohol concentration were investigated through single factor and orthogonal test. The results showed that the ratio of raw material to liquid was the main factors on extraction rate of pectin from orange peel. The optimum extraction process of pectin was as follows: the temperatures was 85℃, the ratio of raw material to liquid was 1:8, pH 2.0, the extracting time was 45 minutes, the alcohol concentration was 90%. The extracting rate of pectin was up to 14.8%.

Key words: orange peel; pectin; extracting rate