

微波辅助提取橘皮果胶的优化条件研究

郑杰, 杨婷, 武强, 李婧, 王亚娜

(重庆大学, 重庆 400030)

摘要: 以橘皮为原料, 用微波辅助法提取果胶, 通过正交试验, 得到优化工艺: 以盐酸作为萃取剂, pH 值为 1.5, 液料比为 10:1(ml/g), 微波加热时间为 6min, 微波处理方式为 $27\% \times 800W$ 。

关键词: 橘皮; 果胶; 微波; 提取

Microwave-assisted Extraction of Pectin from Orange Peel

ZHENG Jie, YANG Ting, WU Qiang, LI Jing, WANG Ya-na

(Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: This study aimed at developing an optimal microwave-assisted method for extracting pectin from orange peel. Hydrochloric acid was chosen as the extraction solvent due to high pectin yield. In order to maximize pectin yield, crucial technological parameters of microwave-assisted extraction were investigated by single factor and orthogonal array design methods. The optimal extraction process of pectin from orange peel was based on the 6 min microwave treatment of material at $27\% \times 800 W$ with the addition of 10-fold volume (ml/g) of HCl solution at pH 1.5.

Key words: orange peel; pectin; extraction; microwave

中图分类号: R151.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)20-0134-04

果胶是一种亲水性植物胶, 具有良好的凝胶性和乳化稳定性, 主要用作食品工业中胶凝剂和稳定剂, 在医药工业和轻化工业上也广泛应用^[1]。

近年来国内外的研究人员对其提取方法作了许多研究, 主要有酸解提取法、微波辅助萃取法、微生物法等^[2]。Fishman 等^[3]对用传统法和微波辅助萃取法提取果胶后的橘皮组织纤维结构进行比较, 证实微波对橘皮中的细胞有膨胀作用。肖凯军等^[4]证实, 在微波的高能磁场作用下, 橘皮细胞内的果胶等物质提取较完全。此法选择性强、操作时间短、溶剂使用量小、受热均匀、目标组分得率高, 是一种有效可行的方法^[5]。用复合磷酸盐对橘皮进行预处理^[6], 因为聚磷酸盐能与溶液中的金属离子螯合, 屏蔽金属离子, 生成可溶性螯合物, 使其软化, 缩短蒸煮时间和提高果胶的提取率^[7]。

为了将橘皮中的不溶性果胶最大限度地水解为水溶性果胶, 同时控制水溶性果胶的继续水解, 针对目前的提取方法, 原料用复合磷酸盐进行预处理, 并在传统酸液提取的基础上, 使用微波辅助法提取果胶。采用正交试验对影响提取效果的因素进行探讨, 优化提取工艺条件。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售新鲜柑橘(产地: 重庆), 去皮后得新鲜橘皮。盐酸、硫酸、柠檬酸、硝酸、亚硫酸、氢氧化钠、95% 乙醇、无水乙醇、酚酞 重庆川东化工有限公司化学试剂厂; 草酸 上海化学试剂总厂; 磷酸三钠、磷酸二氢钠 重庆博艺化学试剂有限公司; 焦磷酸钠 重庆北碚化学试剂厂; 六偏磷酸钠 浙江省温州市东升化工试剂厂。以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

JA1003 电子天平 上海精天电子仪器有限公司; LD4-2 低速离心机 北京医用离心机厂; PHS-25 数显 pH 计 上海精密科学仪器有限公司; SFG-02 电热恒温鼓风干燥箱 湖北省黄石市恒丰医疗器械有限公司; SHB 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; 85-2 恒温磁力搅拌器 上海司乐仪器有限公司; HW.SY 电热恒温水浴锅 北京市长风仪器仪表公司; WP800TL23-3 格兰仕微波炉 佛山市格兰仕微波炉电器有限公司; SZ-96 自动纯水蒸馏器、RE52-A 旋转蒸发

收稿日期: 2008-10-07

基金项目: 重庆大学引进人才启动基金项目

作者简介: 郑杰(1979—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为功能性食品。E-mail: ridge821@163.com

器 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 提取果胶工艺流程

原料→灭酶处理→复合磷酸盐浸泡→微波辅助酸液提取→过滤→滤液浓缩→沉淀→过滤洗涤→滤饼干燥→果胶

1.3.2 操作方法

取橘皮粉碎成2~5mm,加入适量去离子水,加热到90℃,保持5~10min;倒去水液,用低于40℃的水漂洗2~3次,挤干水分。干燥后粉碎,过40目筛子备用。向已灭酶的原料中加入复合磷酸盐(Na_3PO_4 3%、 NaH_2PO_4 0.9%、焦磷酸钠 0.5%、六偏磷酸钠 0.6%)和10倍去离子水浸泡24h后,90℃水浴处理3min,混合液离心1min除去复合磷酸盐。对预处理后的原料按照一定液料比和pH值加入酸溶液,在一定微波处理方式和加热时间的作用下提取果胶。趁热抽滤,并将滤渣洗涤至不黏稠。用旋转蒸发器浓缩果胶溶液,浓缩比约为4:1。再在果胶提取浓缩液中呈柱状注入一定体积的60%乙醇溶液,静置60min以上至果胶完全析出。减压抽滤,滤渣用95%乙醇漂洗过滤,再用无水乙醇洗涤脱水。滤液减压蒸馏回收乙醇。所得果胶滤饼置于干燥箱内,调节55℃温度干燥,得果胶产品。采用酸碱滴定法确定果胶含量。根据文献[8]半乳糖醛酸含量的计算公式来计算果胶的含量。

1.3.3 单因素试验

分别研究萃取剂种类、酸液pH值、液料比、微波加热时间和微波处理方式对果胶提取效果的影响。

1.3.4 正交试验

以酸液pH值、液料比、微波加热时间、微波处理方式为因素进行微波辅助酸液提取的四因素三水平的正交试验,经沉淀洗涤干燥得果胶产品,比较每个因素对果胶提取效果的影响。

1.3.5 提取果胶质量指标的测定

1.3.5.1 外观要求

淡米黄色粉末,无异味,溶于20倍水中呈黏稠状液体。

1.3.5.2 鉴别实验

方法一:取果胶1g,加水40ml,不断搅拌,即呈黏稠状液体。

方法二:取果胶0.1g,加水50ml,再加入乙醇20ml,不断搅拌,即出现悬浮絮状沉淀。

方法三:取果胶0.4g,加水30ml,加热并不断搅拌,使果胶完全溶解。加蔗糖36.5g,继续加热浓缩至54.7g,倒入含有12.5%柠檬酸溶液0.8ml的烧杯中,冷

却后即呈柔软而有弹性的胶冻。

1.3.5.3 干燥失重的测定

称取试样1~2g(准确至0.0002g),置于已恒重的称量瓶(50mm×30mm)中,置于100~102℃恒温箱中,干燥1.5h,取出,置于玻璃干燥器中冷却50min,称量,反复操作至恒重(准确至0.002g)。

干燥失重率 X 按下式计算:

$$X(\%) = \frac{m - m_1}{m_2} \times 100$$

式中: m 为干燥前试样加称量瓶的质量(g); m_1 为干燥后试样加称量瓶的质量(g); m_2 为试样质量(g)。

1.3.5.4 pH值的测定

称取试样1.25g,用蒸馏水溶解,定容50ml,在25℃条件下用酸度计测定。

2 结果与分析

2.1 萃取剂种类对果胶提取效果的影响

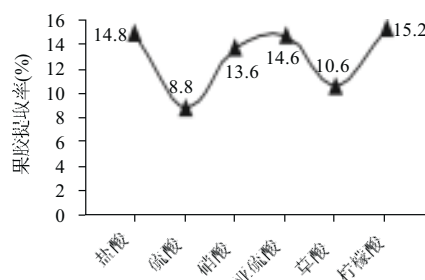


图1 酸的种类与果胶提取率的关系曲线

Fig.1 Comparison of yield of pectin extracted from orange peel with various solvents

选用pH2.0,相同浓度的盐酸、硫酸、硝酸、亚硫酸、草酸及柠檬酸作为水解酸,液料比5:1,在微波率37%×800W和加热时间5min作用下,进行微波提取。由图1可知,柠檬酸的果胶提取率最高,由于是弱酸,提取时用量较大,并不经济。硫酸对果胶的破坏较大,使水溶性果胶继续降解,造成得率低。亚硫酸对橘皮渣有软化作用,有利于组织中原果胶转化为可溶性果胶,同时有防腐及漂白氧化作用,使果胶的质量较好。然而提取过程中有二氧化硫挥发出来,既对人体有害又污染环境。盐酸不是果胶提取率最高的水解酸,但盐酸在电离过程中,只产生 H^+ 和 Cl^- , Cl^- 一般情况下只与 Ag^+ 产生沉淀,很难跟其他离子形成沉淀物,避免了后续实验过程中其他杂质的生成。而且在食品加工业上,盐酸可按“生产需要,正常使用”,

最终只要中和除去,即可认为是无害的^[9]。同时盐酸的来源容易,成本低。选用常规的盐酸作为水解酸。

2.2 酸液 pH 值对果胶提取效果的影响

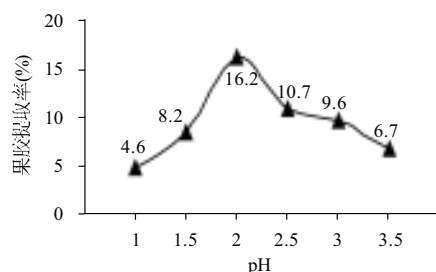


图2 酸液 pH 值与果胶提取率的关系曲线

Fig.2 Effect of pH value of HCl solution on extraction yield of pectin from orange peel

选用 pH 值分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 的盐酸作为水解液,液料比 10:1,在微波功率 37% × 800W 和加热时间 5min 作用下,进行微波辅助提取。由图 2 可知,当 pH 值为 2.0 时,提取效果最好。pH 值不断增大,提取液中果胶的含量也随之增高, pH > 2 时,果胶的含量又逐渐下降。由此可见,溶液 pH 值对提取效果的影响很大。溶液 pH 值过高,提取时间将会延长,导致果胶不稳定,容易分解成果胶酸,使产率下降。溶液 pH 值过低,提取时间缩短,造成果胶进一步分解,且过滤时易随溶液而滤掉,使产品的收率降低,同时也使果胶色泽加深。因为酸量的增加会导致部分纤维素、半纤维素分解,使果胶中己糖和戊糖的含量增加,影响果胶品质。

2.3 液料比对果胶提取效果的影响

选用 pH2.0 的盐酸作为水解酸,液料比分别为 6:1、8:1、10:1、12:1、14:1、16:1,在微波功率 37% × 800W 和加热时间 5min 作用下,进行微波辅助提取。液料比小不利于橘皮中的果胶质水解成果胶,难以转移到液相中,而且物料的黏度大,过滤困难,残留增多,造成提取不完全。由图 3 可知,随着液料比的增大,果胶提取率增大,当液料比为 10:1(ml/g)时,果胶提取率达到峰值。

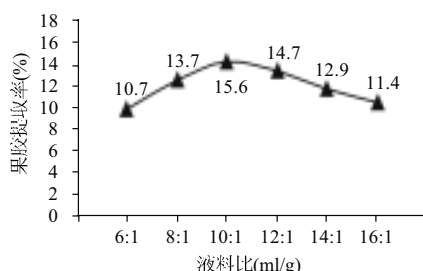


图3 液料比与果胶提取率的关系曲线

Fig.3 Effect of ratio of solvent to material on extraction yield of pectin from orange peel

2.4 微波加热时间对果胶提取效果的影响

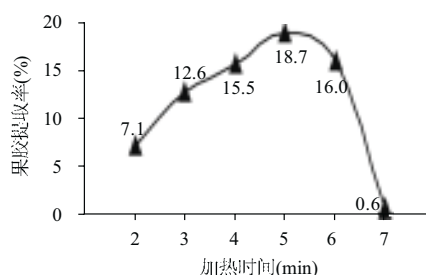


图4 加热时间与果胶提取率的关系曲线

Fig.4 Effect of microwave treatment time on extraction rate of pectin from orange peel

选用 pH2.0 的盐酸作为水解酸,料液比为 10:1 加热时间分别为 2、3、4、5、6、7min,在微波功率 37% × 800W 的作用下,进行微波辅助处理。微波作用时间延长有利于橘皮中的果胶质充分转移到提取液相中,果胶提取率不断提高。由图 4 可知,随着时间的延长果胶提取率增加,加热时间为 5min 时果胶提取率达到峰值。时间继续延长,果胶提取率急剧下降,因为溶液中的果胶质在较高温的酸性条件下发生了降解,破坏了果胶的提取。

2.5 微波处理方式对果胶提取效果的影响

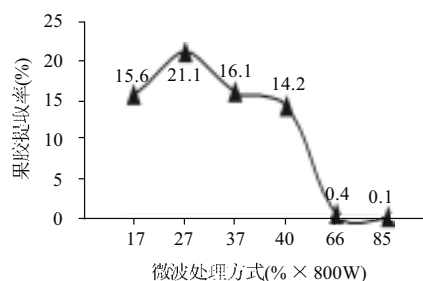


图5 微波处理方式与果胶提取率的关系曲线

Fig.5 Effect of microwave power on extraction yield of pectin from orange peel

选用 pH2.0 的盐酸作为水解酸,液料比 10:1,分别设定微波功率为 17% × 800、27% × 800、37% × 800、40% × 800、66% × 800、85% × 800、在加热时间 5min 作用下,进行微波提取。由图 5 可知,微波处理方式为 27% × 800W 时,果胶提取率达到最大。微波处理方式功率档选择较低,由于“内热”不足,果胶水解不充分,造成提取率低。若功率档选择较高,由于提取液温度高造成传递过程太剧烈致使果胶质水解,提取率都不超过 0.5%。

2.6 果胶提取工艺的优化

依据微波辅助酸液提取果胶的单因素试验,现着重

考察液料比、pH 值、微波加热时间和微波处理方式 4 个因素对果胶提取的影响, 采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表安排试验, 考察果胶提取的优化工艺条件并确定各因素的影响重要次序。酸法提取果胶的正交因素水平表如表 1, 正交试验结果如表 2。

表 1 酸法提取果胶的因素水平表

Table 1 Factors and levels in the $L_9(3^4)$ orthogonal array design for optimizing microwave-assisted extraction conditions

水平	因素			
	A pH	B 液料比(ml/g)	C 微波加热时间(min)	D 微波处理方式(% × 800W)
1	1.5	8:1	4	17
2	2.0	10:1	5	27
3	2.5	12:1	6	37

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

Table 2 Results of the $L_9(3^4)$ orthogonal experiments and range analysis

试验号	A	B	C	D	果胶提取率(%)
1	1	1	1	1	18.6
2	1	2	2	2	20.9
3	1	3	3	3	18.5
4	2	1	2	3	5.4
5	2	2	3	1	9.5
6	2	3	1	2	14.1
7	3	1	3	2	16.8
8	3	2	1	3	10.6
9	3	3	2	1	7.6
K_1	19.333	13.600	14.433	11.900	
K_2	9.667	13.677	11.300	17.267	
K_3	11.667	13.400	14.933	11.500	
R	9.666	0.267	3.633	5.767	

由表 2 正交极差分析可知, $R_A > R_D > R_C > R_B$, 所以影响因素大小次序为: A(pH 值) > D(微波处理方式) > C(微波加热时间) > B(液料比)。果胶的提取效果受 pH 值影响显著。当 pH 值降低时, 果胶提取率明显增加。微波处理方式和微波加热时间也对果胶提取率有一定影响。试验结果显示加热时间的延长对果胶的提取是有利的, 但随着微波处理方式功率的增大, 导致对橘皮果胶的破坏, 使得果胶的提取率反而下降。液料比对果胶的提取效果影响相较而言最小。经优化提取果胶的试验结果得到优化因素水平为 $A_1B_2C_3D_2$, 对橘皮中果胶提取的优化工艺条件为 pH 1.5、微波处理方式 27% × 800W、微波加热时间 6min、液料比 10:1。在优化工艺条件下进行了果胶提取实验, 果胶的平均提取率可达到 16.9%。

2.7 果胶质量分析结果

对果胶质量指标进行测定, 果胶产品呈米黄色、无异味、干燥失重率 7.56%、pH 2.85。

2.8 果胶胶凝能力

胶凝强度是衡量果胶质量的一个重要指标。果胶的胶凝强度是指果胶产品在一个标准凝胶中所能胶凝的糖的数量。可以从定性方面了解果胶的胶凝能力。在鉴别实验中, 果胶黏稠, 经酒精处理有悬浮絮状沉淀, 用蔗糖和柠檬酸处理呈柔软有弹性的胶体。由此证明提取的果胶产品具有一定的胶凝能力。

3 结 论

目前国内果胶的提取, 主要采用酸液提取。在提取之前用复合磷酸盐进行预处理, 能很大提高果胶提取率。采用微波辅助加热提取果胶, 与传统方法相比, 能加快组织的水解, 使果胶提取时间由传统方法的 90min 缩短为 5min, 同时降低了能耗, 工艺操作容易控制, 减少劳动强度。通过单因素试验和正交试验分析, 得出优化工艺条件: 选用最常规的盐酸作为水解酸, 酸液 pH 值为 1.5, 微波处理方式 27% × 800W, 微波加热时间 6min, 液料比 10:1(ml/g)。在优化工艺条件下, 果胶的平均提取率可达到 16.9%。得到的果胶产品呈米黄色, 无异味, 具有一定的胶凝能力, 质量分析结果符合质量指标。微波能够强化橘皮中果胶的提取, 微波的作用在适当提取条件下不改变果胶的结构和性质。由于时间和实验条件的限制, 对橘皮提取的探讨还不完善, 实验中仍有一些问题有待深入研究, 如提高果胶的品质问题。在提取果胶过程中产生较多的乙醇溶液, 其含有部分活性成分, 在利用时可以浓缩添加到食品中制成保健食品, 也可继续用于提取果胶, 或者单独开发成保健饮品提取功能成分。

参考文献:

- [1] 张鸿发, 励建荣, 徐善超, 等. 从桔皮中提取果胶的工艺研究[J]. 食品科技, 2000(6): 67-68.
- [2] 许淑芳, 刘邻渭, 李元瑞. 食品新技术在果胶制备中的应用[J]. 食品与机械, 2005, 21(2): 74-77.
- [3] FISHMAN M L, CHAU H K, HOAGLAND P, et al. Characterization of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure[J]. Carbohydrate Research, 2000, 323: 126-138.
- [4] 肖凯军, 陈健, 李巧玲, 等. 高频电磁场强化浸取果胶的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(3): 50-52.
- [5] 候春友, 刘钟栋, 陈肇镁, 等. 微波条件下提取果胶的研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1999, 20(2): 8-11.
- [6] 万国福. 柠檬果胶原料预处理方法的研究[D]. 成都: 西华大学, 2006.
- [7] 朱秀灵, 车振明, 唐洁, 等. 胡萝卜复合磷酸盐去皮试验研究[J]. 食品科技, 2004(6): 35-38.
- [8] 鍾定南. 果胶含量测定的改进[J]. 中成药, 1990(6): 44.
- [9] 徐金瑞. 苹果渣中果胶的提取及纯化技术研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2003.
- [10] QB 2484—2000 食品添加剂: 果胶[S].