

# 三叶木通果皮果胶提取工艺研究

张孟琴<sup>1,2</sup>, 田爱琴<sup>1</sup>, 林纪元<sup>3</sup>, 张丽娜<sup>4</sup>, 谢达平<sup>2</sup>, 刘占超<sup>5</sup>

(1. 河南科技大学林业职业学院, 河南 洛阳 471002 2. 湖南农业大学生物科技学院, 湖南 长沙 410128

3. 湖南生物机电职业技术学院, 湖南 长沙 410127 4. 舞阳职业高中, 河南 舞阳 462415

5. 河南林业科学研究院, 河南 郑州 450008)

**摘 要:** 本实验采用酸解铁盐沉析法, 从三叶木通果皮中提取到了质量较高的果胶。结果表明, 酸解法提取果胶的最佳工艺参数为: 温度 95~100℃, pH1.0, 时间 2.0h, 固液比 1:25~1:30。在此条件下测得果胶的提取率为 11.08%; 活性炭脱色工艺为: 温度 65℃, 35min, 0.7~0.9g 活性炭/100ml 浸提液; 沉析工艺为: 在每 100ml 果胶溶液中, 加入 20% FeCl<sub>3</sub> 5ml, pH 为 4.0 左右, 沉析时间 3h 以上; 脱盐工艺为: 每 2g 果胶盐置于 150ml 脱盐液 (65% 乙醇+4% 盐酸+31% 水 (V/V)) 中, 时间 25min 左右。

**关键词:** 三叶木通果皮; 果胶; 提取工艺

## Study on Separation Technologies of Pectins from *Akebia trifoliata koiaz* Peels

ZHANG Meng-qin<sup>1,2</sup>, TIAN Ai-qin<sup>1</sup>, LIN Ji-yuan<sup>3</sup>, ZHANG Li-na<sup>4</sup>, XIE Da-ping<sup>2</sup>, LIU Zhan-chao<sup>5</sup>

(1. College of Forestry Vocational, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471002, China;

2. College of Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

3. Hunan Biological and Electromechanical Polytechnic, Changsha 410127, China;

4. Wuyang Vocational High School, Wuyang 462415, China;

5. Forestry Institute of Henan Province, Zhengzhou 450008, China)

**Abstract:** Extraction technology of pectin from *Akebia trifoliata koiaz* peels was studied by acid in this study. The optimal extracting technics were: 95~100℃, pH1.0, 2.0h and the ratio of peel materials to water 1:25~1:30. With this way, the extraction rate of extracted and unrefined pectin was up to 11.08%. The decoloring technics were: 0.7~0.9g active carbons mixed into 100 ml pectin extracting solutions for 35 min about 65℃; The optimal precipitant technics were: 5 ml 20% FeCl<sub>3</sub> (pH 4.0, adjusted with ammonia water) added into 100 ml pectin extracting solution, and precipitated over 3h. And the desalting technics were: 2g pectins put into 150 ml desalting solutions (65% ethanol + 4% hydrochloric + 31% distilled water). After 25 min, pectins were carefully washed with 100% ethanol.

**Key words** *Akebia trifoliata koiaz* peel; pectin; extraction technics

中图分类号: 0658

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)01-0154-04

果胶具有广泛的用途, 现已用于食品、医药、纺织、印染、烟草、冶金等众多领域, 尤其食品工业对其需求量最大。有资料显示, 果胶作为一种食品添加剂, 国外对果胶的需求量正逐年上涨, 但在我国还处于起步阶段。因此, 大力开发果胶资源, 尤其利用野生天然资源生产出优质果胶, 对于发展我国食品工业具有重要意义<sup>[1]</sup>。

野生三叶木通(*Akebia trifoliata koiaz*)属于木通属落叶木质藤本植物<sup>[2]</sup>, 果实皮厚、种子多, 因此, 可食

用率低, 仅占果实的 25%, 而丢弃的鲜果皮占总果重的 69.1% 之多<sup>[3]</sup>, 因此, 大量丢弃的果皮不仅降低了其经济效益, 而且也对环境造成了一定污染。已有报道, 桔皮、沙田柚和苹果渣等含有大量果胶<sup>[4-6]</sup>。我们推测, 三叶木通与这些果木非常相似, 且果皮非常厚, 其内可能含有较多的果胶, 但有关从三叶木通果皮中提取果胶的工艺尚未见报道。本实验探讨从三叶木通果皮中提取果胶的工艺流程, 旨在提高三叶木通的经济效益, 并解决因三叶木通果皮丢弃带来的环境污染问题。

收稿日期: 2006-11-15

基金项目: 河南省省属科研院所研究专项资金项目 (0441100102)

作者简介: 张孟琴 (1969-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事植物化学研究。E-mail: henanmengqin@yahoo.com.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

三叶木通果皮。

盐酸和硫酸均为分析纯；吡啶、半乳糖醛酸 Sigma 公司； $\alpha$ -萘酚 上海试剂三厂。

PHS-3C 型 pH 计；万分之一电子天平；电热鼓风干燥箱；SHZ-D 多功能循环水式真空泵；高速冷冻离心沉淀机；722N 可见分光光度计。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 果胶的测定方法

采用吡啶比色法<sup>[7]</sup>。称取干燥的三叶木通果皮 10.0g，置于 500ml 烧杯中，加 10 倍的去离子水浸泡 40min，再用去离子水洗涤 3~4 次，以去除色素和可溶性糖，直至滤液用穆立虚反应呈无糖反应为止。然后，按固液比 1:15 加水后，用  $H_2SO_4$  调 pH 至 1.2 左右，放入 500ml 烧杯中沸水浴恒温加热 90min。趁热用 200 目滤布过滤，洗涤滤渣数次至不黏稠，合并滤液并置 200ml 容量瓶静置过夜。吸取上清液 5ml 于 100ml 容量瓶，定容。吸取稀释液 2ml，按半乳糖醛酸标准曲线制作方法测其吸光度。由标准曲线查出半乳糖醛酸的浓度 ( $\mu g/ml$ ) 后，计算出果胶物质的总量。样品中果胶物质的总量以半乳糖醛酸表示。

#### 1.2.2 三叶木通果胶的提取工艺流程

三叶木通果皮→粉碎→漂洗→酸解→过滤→脱色→盐沉淀→脱盐→洗涤→干燥→研碎→果胶制品

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取剂的选择

本实验选用酸性较强的  $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$  和  $H_3PO_4$  进行萃取效果的比较，以确定最佳的萃取剂。通过比较用这几种强酸在三叶木通果皮中萃取果胶的效果与质量，我们发现使用  $H_2SO_4$  作萃取剂提取果胶，得率高于其它几种强酸(图 1)，且所得果胶的色泽和性质符合国家相关标准。因此，本实验选取  $H_2SO_4$  作萃取剂。

### 2.2 酸解工艺参数的确定

温度、溶液的 pH、提取时间、液固比等是影响果胶得率的主要因素。本研究通过  $L_{16}(4^4)$  进行全面正交试验以得到果胶酸解的最佳工艺条件。

由表 1 和 2 可以看出，各因素作用的主次顺序为： $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow D$ ，通过结果分析可确定各因素的最优水平为： $A_4C_1B_4D_4$ ，即酸解的工艺参数为：温度 95℃，pH1.0，时间 2.5h，固液比 1:30。

### 2.3 果胶的制备

#### 2.3.1 脱色工艺研究

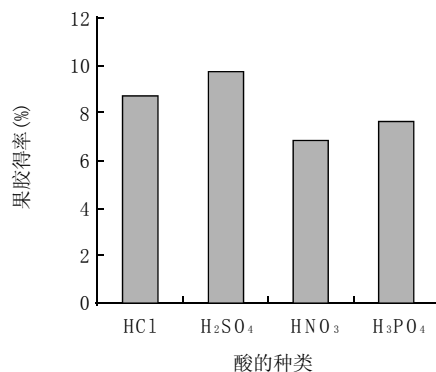


图 1 不同酸对三叶木通果胶提取效果的影响

Fig.1 Effects of different acids on extraction rates of pectins from peels of *Akebia trifoliata koiaz*

表 1 三叶木通果胶的正交试验方案及结果

Table 1 Orthogonal plans and results on pectins extraction from *Akebia trifoliata koiaz*

试验号	温度(℃)	时间(h)	pH 值	固液比	空白	果胶得率(%)
1	65	1.0	1.0	1:15	1	2.16
2	65	1.5	1.5	1:20	2	1.36
3	65	2.0	2.0	1:25	3	1.38
4	65	2.5	2.5	1:30	4	1.41
5	75	1.0	1.5	1:25	4	2.30
6	75	1.5	1.0	1:30	3	3.40
7	75	2.0	2.5	1:15	2	2.06
8	75	2.5	2.0	1:20	1	2.88
9	85	1.0	2.0	1:30	2	4.58
10	85	1.5	2.5	1:25	1	5.55
11	85	2.0	1.0	1:20	4	6.89
12	85	2.5	1.5	1:15	3	6.35
13	95	1.0	2.5	1:20	3	5.01
14	95	1.5	2.0	1:15	4	6.63
15	95	2.0	1.5	1:30	1	9.24
16	95	2.5	1.0	1:25	2	11.72
$\bar{K}_{1j}$	1.578	3.512	6.043	4.300	4.957	
$\bar{K}_{2j}$	2.660	4.235	4.813	4.035	4.930	
$\bar{K}_{3j}$	5.842	4.893	3.867	5.238	4.035	
$\bar{K}_{4j}$	8.150	5.590	3.507	4.658	4.308	
极差 R	6.572	2.078	2.536	1.203	0.922	

表 2 三叶木通果胶的正交试验方差分析结果

Table 2 Analysis of orthogonal test on extracted pectins in *Akebia trifoliata koiaz*

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
温度	108.153	3	33.309	9.280	*
时间	9.497	3	2.925	9.280	
pH	15.395	3	4.741	9.280	
固液比	3.247	3	1.000	9.280	
误差	3.25	3			

注： $F_{0.05}=9.280$ 。

由于三叶木通果皮中含有大量的多酚类化合物和色素，在果胶浸提过程中，多酚类化合物易发生氧化，并与色素从细胞器中同时析出，造成果胶浸提过滤后得

到的滤液常显棕红色,因此,无论从果胶的质量和外观角度都应在果胶沉析前进行脱色处理。

本实验选用活性炭为脱色剂。脱色条件包括脱色的温度、时间、脱色剂的用量。实验发现,活性炭在65℃、吸附时间35min时,吸附作用最大。在此体系下,研究了不同活性炭用量的脱色效果。

表3 活性炭用量对果胶浸提液脱色效果的影响

Table 3 Decoloring effects of different amounts of activated carbon on pectins from pectins *Akebia trifoliata koia*

浸提液量(ml)	100					
活性炭用量(g)	0	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
滤液颜色				由深变浅		
				棕褐色		浅黄色

由表3可知,随着活性炭用量的增加,滤液颜色由深变浅,但当活性炭用量超过0.7g时,颜色变化已经不明显,且加入过多的活性炭,其细小颗粒会影响过滤,造成果胶制品灰分增大。因此,活性炭的最佳用量是:100ml浸提液中加入0.7~0.9g的活性炭。

### 2.3.2 沉析工艺的确定

果胶沉淀的方法有醇沉淀法和盐沉淀法。醇沉淀法所得果胶颜色浅,外观好,但需要耗用大量的乙醇,鉴于国内目前乙醇生产量不足、价格偏高的现状,本实验研究了盐析沉淀法的果胶工艺。该法相对于醇沉淀来说,工艺路线较长,酸度的控制较难,且金属盐沉淀会使产品的灰分增加,但该法的最大优点在于减少了乙醇的用量,大大降低了生产成本。

沉淀果胶所用的高价金属离子盐主要有铝盐、铜盐、和铁盐。果胶盐析时不同的盐对果胶的沉淀效果不同(图2)。用CuCl<sub>2</sub>和FeCl<sub>3</sub>沉淀果胶得率最高,但CuCl<sub>2</sub>果胶颜色呈褐色,且由于铜盐的螯合作用强,脱盐时Cu<sup>2+</sup>残留在果胶中会造成重金属超标,副作用较大。铁盐比铝盐和锌盐所得果胶得率高,且铝盐和锌盐沉淀所得果胶灰分较大,溶解性较差,另外,铁盐沉淀所得果胶中少量的铁进入人体后还可作为微量元素,对人体

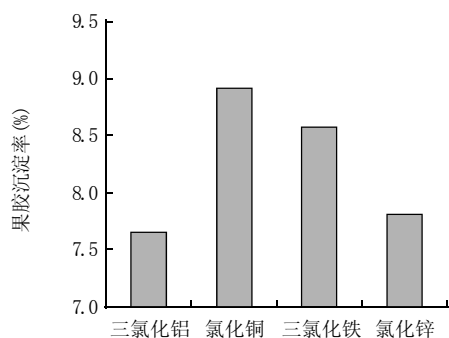


图2 不同种盐对果胶的沉淀效果

Fig.2 Effects of different salts on pectin precipitation

健康有益。故综合考虑,采用FeCl<sub>3</sub>作果胶盐析的沉淀剂较佳。

### 2.3.3 沉析工艺参数的确定

影响沉析的因素主要有铁盐的用量、pH值、温度等。本研究以沉淀层厚度为指标,进行了三因素三水平L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)的全面正交试验(表4)。

表4 沉析工艺的试验方案和结果

Table 4 Plan and results of precipitating technic of pectin

试验号	pH值	FeCl <sub>3</sub> 用量(ml)	温度(℃)	试验结果
1	4.0	3.5	50	1.7
2	4.0	5.0	40	1.8
3	4.0	2.0	30	1.5
4	3.5	3.5	40	1.9
5	3.5	5.0	30	2.1
6	3.5	2.0	50	1.7
7	4.5	3.5	30	1.2
8	4.5	5.0	50	1.3
9	4.5	2.0	40	1.1
均值1	1.667	1.600	1.567	
均值2	1.900	1.733	1.600	
均值3	1.200	1.433	1.600	
极差	0.700	0.300	0.033	

表5 沉析工艺方差分析表

Table 5 Analysis of variance on precipitating technic of pectin

因素	偏差平方和	自由度	F比	F <sub>0.05</sub> 临界值	F <sub>0.01</sub> 临界值	显著性
pH值	0.762	2	381.000	19.000	99.000	**
FeCl <sub>3</sub> 用量	0.136	2	68.000	19.000	99.000	*
温度	0.002	2	1.000	19.000	99.000	
误差	0.00	2				

注: F<sub>0.05</sub>=19.000, F<sub>0.01</sub>=99.000。

由表5可以看出, A因素(沉淀体系的pH)对果胶得率的影响最显著, B因素(铁盐的用量)对果胶得率的影响也达到显著水平。结果表明, 果胶沉析的最佳工艺条件为: A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, 即pH为4.0, 铁盐用量为5.0ml, 温度40℃。

### 2.3.4 脱盐条件的确定

#### 2.3.4.1 盐酸用量对果胶脱盐效果的影响

果胶质沉淀出来后, 得到的是果胶盐(果胶和氢氧化铁两种胶体的聚合物), 呈黑褐色。因氢氧化铁在酸性醇中是可溶的, 而果胶是不溶的, 故需用酸性乙醇和无水乙醇洗涤后才能得到合乎标准的果胶制品。本实验中酸性乙醇中的酸选用盐酸, 这是因为盐酸来源容易, 成本低廉, 且电离过程中产生的Cl<sup>-</sup>一般只与Ag<sup>+</sup>产生沉淀, 很难与其它金属离子形成沉淀物, 可避免脱盐过程中其它杂质的产生。

果胶脱盐时, 脱盐液中盐酸的用量即盐酸在脱盐液中所占的比例, 对产品质量有很大的影响。酸量不足时, 果胶沉淀中的高价盐离子很难被置换完全, 从而

影响果胶的溶解度,且金属残留较多,溶解性较差;相反,当酸量过多时,果胶的色泽加深,另外,过多的酸含量还会造成果胶的降解,从而影响果胶成品的质量。

表6 不同用量盐酸的洗脱效果

Table 6 Desalting effects of pectins by different amounts of HCl

盐酸用量(%, V/V)	1	2	3	4	5	6
果胶产量(g)	0.47	0.36	0.27	0.24	0.22	0.18

由表6可见,当盐酸用量小于2%时,金属离子未能被完全置换出,使果胶产量不真实增大;当盐酸用量大于3%时,果胶产量趋于稳定,进一步增加酸的用量时,产量反而呈现下降的趋势。这可能是由于酸度过高,果胶被降解之故。故综合考虑果胶质量和色泽,脱盐时盐酸用量应选择4%较宜,即脱盐液组成为:65%乙醇+4%盐酸+31%水(V/V)。

#### 2.3.4.2 脱盐液用量对果胶脱盐效果的影响

脱盐液用量较少时,金属离子置换不彻底,果胶产量不真实,且果胶沉淀形态较差;脱盐液用量过大有利于金属离子的置换和果胶的沉淀。但成本高,造成浪费。

表7 脱盐液用量对果胶脱盐效果的影响

Table 7 Desalting effects of pectins by different amounts of desalting solutions

脱盐液用量(ml)	50	75	100	125	150	175	200	250
果胶产量(g)	0.376	0.301	0.202	0.233	0.287	0.288	0.279	0.291

从表7可以看出,在2g果胶盐中,当脱盐液增加到150ml时,果胶产量趋于稳定,脱盐基本彻底。因此,每2g果胶盐用150ml脱盐液进行脱盐较宜。

#### 2.3.4.3 洗脱时间对果胶脱盐效果的影响

洗脱时间长短对脱盐效果也有很大的影响。时间短,金属离子置换不彻底,使果胶产量不真实增大;但脱盐时间过长,由于脱盐液酸性较强,将使果胶降解,得率低。实验发现,脱盐时间以20~30min较适宜。这样,既可充分脱盐,又可避免降解,得到了质量和得率较佳的果胶。

综合上述结果,得出三叶木通果皮果胶脱盐的最佳条件为:每2g果胶盐置于100ml脱盐液(65%乙醇+4%盐酸+31%水)中,洗脱20~30min后,过滤,干燥。

#### 2.4 果胶制品质量结果

由表8可见,用上述工艺流程从三叶木通果皮中得

表8 三叶木通果胶制品质量检测结果

Table 8 Testing results of quality of pectins from *Akebia trifoliata* koiaz

检测项目	国家标准 GB.246-85	测定值
干燥失重(%)	≤12	6.89
灰分(%)	≤7	6.17
甲氧基含量(%)	8.4	
pH	2.8±0.2	2.97
颜色		淡黄色

到的果胶产品符合甚至高于国家标准。

### 3 结 论

3.1 首次报道了从三叶木通果皮中提取到了果胶,这对于提高三叶木通的经济效益,减少环境污染,具有重要意义;并且本实验用酸解法成本低,所得果胶质量符合国家标准,这为生产上大量从三叶木通果皮中提取果胶提供了技术支持。

3.2  $H_2SO_4$ 是一种从三叶木通果皮中提取果胶调整溶液pH的很好萃取剂,所得果胶产率较高。

3.3 酸浸提的最佳工艺参数为:温度95~100℃, pH1.0, 时间2.0h, 固液比1:25~1:30。在此条件下测得粗果胶的提取率为11.08%。

3.4 活性炭脱色工艺为:温度65℃, 35min, 0.7~0.9g活性炭/100ml浸提液。

3.5 沉析工艺为:在每100ml果胶溶液中,加入20%  $FeCl_3$  5ml, pH为4.0左右,沉析时间3h以上。

3.6 脱盐工艺为:每2g果胶盐置于150ml脱盐液(65%乙醇+4%盐酸+31%水(V/V))中,时间25min左右。

通过上述工艺流程所得的三叶木通果胶符合国家标准。

#### 参考文献:

- [1] 田三德,任红涛. 果胶生产技术工艺现状及发展前景[J]. 食品科技, 2003(1): 53-55.
- [2] 高愿君. 野生植物加工[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [3] 谢碧霞,张美琼. 野生植物资源开发与利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1995.
- [4] 邓红,张宝善. 从苹果渣中提取食用纤维和果胶的研究[J]. 食品科技, 2002(5): 61-63.
- [5] 张鸿法,励建荣,周勤. 从柑橘皮中连续提取色素果胶的工艺研究[J]. 食品科学, 2000, 21(11): 37-40.
- [6] 张一清. 原果胶酶提取柚皮中果胶的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(1): 12-16.
- [7] 马莺,王静,牛天娇. 功能性食品活性成分测定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.