

草酸铵逆流萃取法提取西番莲果皮中果胶的研究

黄永春, 杨 锋, 何 仁, 程谦伟, 乐伟平

(广西工学院生物与化学工程系, 广西 柳州 545006)

摘 要: 对草酸铵逆流萃取法提取西番莲鲜果皮中的果胶进行研究, 考察了逆流萃取的级数、温度、草酸铵浓度、料液比和反应时间对果胶得率的影响, 并对工艺条件进行了优化, 获得草酸铵逆流萃取法提取西番莲果皮中果胶的最优条件: 逆流萃取级数为3级、温度90℃、草酸铵浓度0.45%、果皮质量与草酸铵体积比为1:35、提取时间5.5h。与传统酸法提取相比, 得率由2.22%提高到3.82%, 并对所制备果胶的品质进行测定。结果表明, 草酸铵逆流萃取法果胶得率、品质均优于传统酸法。

关键词: 果胶; 西番莲果皮; 草酸铵; 逆流萃取法

Study on Countercurrent Extraction of Pectin from *Passiflora edulis* Peel with Ammonium Oxalate

HUANG Yong-chun, YANG Feng, HE Ren, CHENG Qian-wei, YUE Wei-ping

(Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: Effects of countercurrent extraction stage, temperature, concentration of ammonium oxalate, material to solution ratio and extraction time on extraction rate of pectin from *Passiflora edulis* peel with ammonium oxalate were investigated in this study. The results showed that the optimum extraction conditions are as follows: countercurrent extraction stage 3, temperature 90℃; concentration of ammonium oxalate 0.35%; material to ammonium oxalate solution ratio 35:1 (g/ml) and extraction time 5.5 h. Compared with conventional method, the extraction rate of pectin increases from 2.22% to 3.82%. The results of quality determination of pectin showed that the method is high-performance, which does not change the quality of pectin.

Key words: pectin; *Passiflora edulis* peel; ammonium oxalate; countercurrent extraction

中图分类号: TQ420.66

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)09-0226-04

果胶是一种亲水性植物胶, 广泛存在于绿色陆生植物细胞间质中, 通过其胶凝作用固定水分, 与纤维一起具有结合植物组织的作用^[1]。果胶是人体七大营养素中膳食纤维的主要成分, 具有良好的抗腹泻、抗癌、治疗糖尿病和减肥等功效, 并且果胶具有良好的凝胶性和乳化稳定性, 在食品工业中应用广泛, 也是医药和化妆品工业不可缺少的辅料。果胶作为食品添加剂, 以其优良的口感和具有低糖、低热量性能, 畅销国内外。全世界果胶的年需求量近2万吨, 据有关专家预计, 果胶的需求量在相当时间内仍将以每年15%的速度增长, 而我国每年消耗果胶约1500吨以上, 进口约占80%^[2]。

随着功能性多糖的研究开发, 果胶作为水溶性膳食纤维, 越来越受到研究与加工行业的重视。

西番莲是我国的主要热带水果之一, 产量较大, 但是目前西番莲除了少量用于鲜食外, 其余部分均用来生产果汁, 而果皮一般作为废料处理, 既浪费又造成环境污染。实际上, 西番莲果实中, 质量分数为50%~55%的果皮, 含有2.0%~4.5%的果胶(按新鲜果皮质量计算), 果胶中甲氧基含量是水果之冠^[3-4]。因此, 从西番莲果皮中提取果胶, 具有相当高的经济效益和社会效益。

果胶的提取目前主要有酸提取法、离子交换树脂法

收稿日期: 2008-05-23

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻0815009-2); 广西教育厅科研项目(桂教科研[2006]26);

柳州市科学研究与技术开发计划项目(2006040801)

作者简介: 黄永春(1974-), 男, 教授, 博士, 研究方向为碳水化合物科学与工程。E-mail: huangyc@yahoo.cn

以及微生物法等^[5]。草酸铵的草酸根离子具有很强的金属螯合所用,可以将植物细胞壁中与钙离子螯合形成的水不溶性果胶提取出来,从而对西番莲果皮中的果胶进行提取。另外,由于它是一种弱碱性盐,对环境的污染远远低于强酸强碱,在实际生产中对设备的腐蚀要远远小于传统酸法;而逆流萃取的萃取相和萃余相逆向流动,富含溶质的萃取液流出体系前与新鲜的果皮接触,而将要被萃取完全的原料在流出体系前与新鲜的萃取剂接触,使萃取更完全^[6];因此,本实验探讨采用草酸铵逆流萃取法提取西番莲果皮中的果胶。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

西番莲 广西柳州市明朝饮料有限责任公司。

乙酸(冰醋酸, AR) 广州市东红化工厂; 无水氯化钙、氢氧化钠、草酸铵 广东省汕头市西陇化工厂; 盐酸(AR) 广西师范学院化学试剂厂; 硫酸 广西南宁市嘉缘精细化工厂; 95% 乙醇(AR) 天津市大茂化学试剂厂; 无水乙醇(AR) 成都科龙化工试剂厂; 其他试剂均为 AR。

1.2 仪器与设备

FW135型中草药粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司; LD4-2型离心机 北京医用离心机厂; BS224 S型电子分析天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; PHS-25型 pH计 上海雷磁仪器厂; RE-52D型旋转蒸发器 上海青浦沪西仪器厂; DZF-6021型真空干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; SH10型水分快速测定仪 上海第二天平仪器厂; NDJ-7型旋转黏度计 上海天平仪器厂; HH-S型数显恒温水浴锅 金坛市正基仪器有限公司; 万用电炉 萧山永发电器有限公司; 沪南仪器厂; ZFD-5250型鼓风干燥箱、ZHWY-110Y型水浴恒温振荡器 上海智城分析仪器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 草酸铵逆流提取

取 5.000g 经预处理的新鲜西番莲果皮,按照一定料液比(果皮质量:溶液体积, g/ml)加入一定浓度的草酸铵溶液逆流萃取,调节温度,控制反应时间,萃取液即为果胶提取液,经真空浓缩后使用酒精沉淀,离心分离使用乙醇洗涤,最后低温真空干燥得到成品果胶。

1.3.2 逆流萃取级数确定

在初步探索性实验的基础上,选定温度为 90℃,草酸铵浓度 0.25%,料液比 1:30,提取时间为 5h 作为反应条件,变化逆流萃取级数,对西番莲果皮中果胶进行提取,并测定得率,以分析确定合适的萃取级数。

1.3.3 逆流萃取条件优化

在萃取级数确定的基础上,考察温度、草酸铵浓度、液料比和反应时间对果胶得率的影响,在前期试验的基础上,确定试验的因素水平如表 1。

表 1 草酸铵逆流萃取法提取果胶的因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test for countercurrent extraction

水平	因素			
	A萃取温度(℃)	B料液比(ml/g)	C草酸铵浓度(%)	D反应时间(h)
1	80	1:25	0.35	5
2	90	1:30	0.45	5.5
3	100	1:35	0.55	6

1.3.4 果胶样品的制备

将提取液在旋转蒸发器中,60℃下浓缩至 4.0%左右除去水分,然后迅速降温冷却,以减少果胶的破坏和沉淀剂的用量。加入等体积 95%的乙醇,搅拌均匀,沉淀 1~2h,再用无水乙醇洗涤 2~3 次,进一步除去色素及其他杂质成分。将滤干的果胶在 50℃左右真空干燥,使果胶含水量在 10%以下,干燥后粉碎过 120 目筛即得到果胶产品。

1.3.5 果胶含量测定

采用重量法测定^[7]。

1.3.6 果胶甲氧基含量测定

采用容量法测定^[7-8]。

1.3.7 果胶水分测定

采用水分快速测定仪测定^[9]。

1.3.8 果胶灰分测定^[10]

将坩锅送入 500~550℃马弗炉内灼烧 30min~1 h,取出放在炉门口处,带红热消失后放入干燥器内冷却至室温,称重再灼烧、冷却、称重,直至两次重量差不超过 2mg 为止。用坩锅称取果胶粉末 1.000~1.500g,放在电炉上加热至果胶完全碳化为止,然后把坩锅放进马弗炉炉口处,稍等片刻,再慢慢移入炉膛内,关闭炉门,在 500~550℃下灼烧 2h,灼烧过程中将坩锅内位置调换 1~2 次,灼烧至黑点全部消失,变成白色为止。取出坩锅冷却至室温,称重,再烧 30min 至恒重。

$$\text{灰分}(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100$$

式中, m_1 为空坩锅质量(g); m_2 为样品质量(g); m_3 : 残灰加空坩锅质量(g)。

1.3.9 果胶 pH 值测定^[11]

称取果胶样品 1.250g,用蒸馏水溶解,定容至 50ml,在 25℃下用酸度计测定。

1.3.10 果胶黏度测定

采用旋转黏度计测定。

2 结果与分析

2.1 逆流萃取级数的对得率的影响

在温度为 90℃, 草酸铵浓度 0.25%, 料液比 1:30, 提取时间 5h 的条件下, 不同逆流萃取级数对果胶得率的影响见表 2。

表 2 不同逆流萃取级数下果胶得率的变化

Table 2 Extraction rates of pectin under different countercurrent extraction stages

萃取级数	1	2	3	4
得率(%)	1.57	2.29	2.56	2.63

由表 2 说明, 萃取级数越大, 提取率越高。但是级数越大, 提取液中的果胶浓度越大, 黏度越大, 对提取液和果皮渣的分离造成困难。且从 3 级到 4 级, 果胶得率的增长不大, 故本实验选取的级数为 3。

2.2 逆流萃取条件的优化结果

在逆流萃取级数为 3 的条件下, 通过 $L_9(3^4)$ 正交试验对提取温度、料液比、草酸铵浓度、提取时间等因素进行优化, 结果如表 3。

由表 3 分析结果可知, 逆流萃取级数为 3 的条件下, 各因素对果胶得率的影响大小为: $B > D > A > C$, 即: 料液比 > 提取时间 > 提取温度 > 草酸铵浓度, 最优工

表 3 草酸铵逆流萃取法正交试验结果 $L_9(3^4)$

Table 3 Results of orthogonal test for countercurrent extraction with ammonium oxalate $L_9(3^4)$

序号	因素				得率(%)
	A提取温度 (℃)	B料液比 (g/ml)	C草酸铵浓度 (%)	D提取时间 (h)	
1	80	1:25	0.35	5	2.53
2	80	1:30	0.45	5.5	3.07
3	80	1:35	0.55	6	3.09
4	90	1:25	0.45	6	2.79
5	90	1:30	0.55	5	2.47
6	90	1:35	0.35	5.5	3.71
7	100	1:25	0.55	5.5	2.52
8	100	1:30	0.35	6	2.27
9	100	1:35	0.45	5	2.78
K_1	8.69	7.84	8.51	7.78	
K_2	8.98	7.81	8.65	9.3	
K_3	7.57	9.58	8.08	8.15	
k_1	2.9	2.61	2.84	2.59	
k_2	2.99	2.6	2.88	3.1	
k_3	2.52	3.19	2.69	2.72	
R	0.47	0.59	0.19	0.5	

艺条件为 $A_2B_3C_2D_2$, 即提取温度 90℃, 果皮质量与草酸铵体积比 1:35, 草酸铵浓度 0.45%, 时间 5.5h。在这一条件下进行果胶提取验证实验, 测得果胶的得率为 3.82%。

2.2.1 温度对得率的影响

温度提高, 分子热运动加快, 传质速率也随之变快, 果胶产率增加显著, 这是因为温度升高促使果皮中的不溶性果胶更快地水解成可溶性果胶, 但提取温度超过 90℃ 后, 果皮中的果胶水解加剧, 可能破坏果胶的结构, 导致果胶得率不再增加, 反而呈下降的趋势。实验还发现, 温度越高, 提取液颜色越深, 提取液中色素等杂质增多。从实验结果可知, 最适温度为 90℃。

2.2.2 料液比对得率的影响

当溶剂的量少时, 果胶得率较低, 可能是溶剂量少, 使得物料黏度大, 且浓度梯度小, 扩散速度慢, 难以保证原料中的果胶质大量转移到提取液中, 提取不完全, 产率低且过滤困难, 胶质残留多; 当溶剂量增大, 提取率增大, 但料液比超过 1:35 后, 得率增加的幅度不大。考虑到成本及后续的浓缩环节, 取料液比取 1:35 为宜。

2.2.3 草酸铵浓度对得率的影响

草酸铵浓度低于 0.45% 时, 果胶得率随着草酸铵浓度的提高而升高; 再升高草酸铵浓度反而使得果胶得率有所下降。从实验结果来看, 采用草酸铵作为提取溶剂时, 浓度为 0.45% 时提取效果最佳。

2.2.4 提取时间对得率的影响

提取时间太短, 西番莲果皮中的果胶溶出很不完全, 果胶产率低; 时间延长, 果皮中果胶充分溶出, 果胶产率提高; 但若时间过长, 果胶易在溶液中降解, 造成果胶产量下降。结果表明, 最适时间为 5.5h。

2.3 果胶性质分析结果

在最优提取条件下, 对草酸铵逆流萃取和传统酸法^[12]提取得到的果胶样品性质进行定量分析, 结果如表 4。

表 4 草酸铵逆流萃取法和酸法提取的果胶性质

Table 4 Qualities of pectin prepared by acid extraction and ammonium oxalate extracion

项目	草酸铵逆流萃取法	传统酸法
色泽	浅黄色	深红色
水分(%)	8.0	8.0
甲氧基含量(%)	10.85	10.28
灰分(%)	4.7	5.3
pH	4.25	3.2
黏度(mPa·s)	1.3	1.1

分析结果表明,草酸铵逆流萃取法和传统酸法所得提取样品均为高酯果胶(甲氧基含量 $\geq 7\%$),且草酸铵逆流萃取法所得样品的部分指标优于传统酸法所得样品。

3 结 论

本实验通过实验研究,探讨了逆流萃取级数、提取温度、料液比、草酸铵浓度以及提取时间对果胶得率的影响,得到草酸铵逆流萃取法提取西番莲果皮中果胶的最适条件:逆流萃取级数为3级,提取温度 90°C ,果皮质量与草酸铵体积比1:35,草酸铵浓度 0.45% ,提取时间5.5h,在这一条件下果胶得率为 3.82% 。和传统酸法相比,果胶得率相对提高率为 72.07% 。果胶性质分析结果表明,两者所得产品为高酯果胶,而草酸铵逆流萃取法所得样品色泽浅,灰分低,粘度提高。因此,草酸铵逆流萃取法能有效提取西番莲果皮中果胶,并且果胶的品质较好。

参考文献:

- [1] 周坚,肖安红.功能性膳食纤维食品[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 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.
- [3] 余东,熊丙全,袁军,等.西番莲种质资源概况及其应用研究现状[J].中国南方果树,2005,34(1): 36-38.
- [4] 郑荣珍,钟永聪,叶海辉.从西番莲果皮中提取果胶[J].热带作物研究,1998(2): 32-35.
- [5] 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.
- [6] 谢练武,周春山,周尽花.连续逆流萃取法从桔皮中提取果胶[J].食品工业科技,2005,26(7): 140-142.
- [7] 无锡轻工业大学.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2003.
- [8] 刘岩梅.试样重量对果胶甲氧基测定的影响[J].食品科学,1989,20(8): 43-45.
- [9] 徐汶,张俊峰,王为国,等.果胶水分含量的快速测定[J].广州食品工业科技,2003(1): 79-80.
- [10] 刘峥,王永梅.微波法提取柚皮中的果胶[J].食品研究与开发,2003,24(1): 88-92.
- [11] 胡国华.功能性食品胶[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [12] 黄永春,马月飞,谢清若,等.超声波辅助提取西番莲果皮中果胶的研究[J].食品科学,2006,27(10): 341-344.