

# 柑桔果皮的综合利用

浙江省科技情报研究所 李兆龙 俞福惠

世界上柑桔的年产量超过5千万吨,其果皮重量约占果实重量的20%。我国的桔皮向来作中药材入药,但所需量有限,大部分桔皮、橙皮没有得到合理利用。近十多年来,世界上主要产桔国美国、巴西、日本、西班牙等国对柑桔果皮的综合利用作了大量研究,结果表明,从柑桔皮中可以提取果胶、饮料混浊剂、桔油、类胡萝卜素等经济价值比较高的产品;桔皮发酵后可以生产丙酮酸和具有桔香味的食醋以及液糖、果酒等;经过加工后的桔皮粉可用于食品工业中。下面根据国外专利和文献资料,对柑桔果皮的综合利用作一介绍。

## 一、提取果胶

在柑桔果皮中果胶含量约为5%(以湿皮重量计),大部分分布在柑桔的内果皮即白皮层中。

提取果胶的方法大致有三种,即酸法、离子交换法和微生物法。第一种方法是用盐酸、硝酸等无机酸加热浸出桔皮中的果胶,然后用乙醇沉淀出果胶,经过过滤、烘干和磨碎即得。这种方法的工艺较为成熟,但无机酸容易使果胶分子发生局部水解,影响果胶的得率和质量。此外,由于沉淀物的粘度很大,过滤操作比较困难。即使改用有机酸提取果胶,也不能克服上述工艺中存在的缺点。

第二种方法是先将果皮压碎,加水成浆状,洗去可溶性糖分,压榨除去水分,干燥,加入离子交换树脂,用稀酸调节浓浆的pH,加热,然后用磷藻土滤去固形物,用异丙醇等醇类沉淀出滤液中的果胶,减压干燥后即得成品。采用这种方法,果胶得率高,产品的胶凝

度也高。

第三种方法是用帚状丝孢酵母等微生物使果胶从柑桔果皮中游离出来,然后用乙醇沉淀出果胶,用丙酮洗涤、干燥后即得成品。这种方法具有产品质量高的优点,但方法不易掌握,目前尚处在试验阶段。

应该指出,果胶的得率和质量除了与所用的工艺流程有关外,也与柑桔果皮的品种有关,一般说来以柠檬皮为最好,其次是柚皮、橙皮和桔皮。

## 二、提取饮料混浊剂

柑桔果汁应该是混浊的,这种混浊物质是由果肉组织及微细颗粒组成的,但是这种混浊物很容易沉淀下来,使果汁分层,严重地影响了果汁的外观。此外在一些不含天然果汁的“配制”饮料中,也需要加入混浊剂以使饮料具有“真实感”。过去使用合成的溴化油混浊剂,但由于毒性问题,在许多国家限制使用这类合成混浊剂。从柑桔皮中提取混浊剂的研究已经取得了很大的进展。有一种方法是,用1~5份水煮沸带桔络的桔皮,再用酶处理,经离心、蒸发后就能得到产品。另一种方法是,从桔皮中分离出白皮层,将白皮层磨细到胶体颗粒大小,将这种白皮层细粉掺入桔汁中,就能起到混浊剂的作用。还有一种工艺是,将除去桔油后的桔皮、桔络和桔渣磨成粉末,加热煮沸,除去苦味,压榨后获得一种含有悬浮颗粒的液体,筛滤除去颗粒大的粒子,接着将滤液脱水浓缩,使固形物含量在15~40%之间。为了得到具有一定粘度的悬浮液,在滤液浓缩之前或之后加入一定量的果胶酶。这种产品既能作混

油剂用，又能作着色剂用。

### 三、桔油的提取和应用

桔油是一种不皂化物质和富有天然色素的产品。从桔皮和桔籽中提取桔油已经有悠久的历史了，但以往的方法是直接从切碎后的湿柑桔皮中用溶剂提取的，这种方法的缺点在于，容易形成难以分离的水——溶剂乳浊液，如果用与水不相混溶的溶剂，则提取率极低。目前有一种方法可以克服这种缺点。其工艺过程是，先将榨汁后的残渣干燥到残留水分为10~13%，然后将残渣粉碎到1毫米以下，用己烷等溶剂提取3次，经过真空蒸发浓缩后即可得到桔油，这种产品中含有丰富的类胡萝卜素和维生素E，可广泛用作食品着色剂，也能用于化妆品中。

桔油制成粉剂后可以作为调味粉，用于汤粉、沙司粉和粉末饮料中，使这类食品具有桔香味。在香料、香辣粉和着色剂中添加桔油粉剂，能改善风味，提高质量。

### 四、提取类胡萝卜素

柑桔果皮中含有丰富的类胡萝卜素，这种类胡萝卜素是由二十多种组分组成的，主要是由植物烯、六氢番茄红素、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和 $\zeta$ -胡萝卜素、紫黄质、叶黄质、甜橙黄质、隐黄质等组成的。类胡萝卜素是一种重要的天然食用色素，广泛用于饮料和食品的着色。

过去常用丙酮、己烷等有机溶剂从切碎的外中果皮中提取类胡萝卜素，然后再用蒸馏方法除去溶剂以及苧烯等不要的组分。但这种方法有一个严重的缺点，就是产品中还残留一定数量的溶剂，作为食用色素受到一定的限制。

目前美国研究出一种不用溶剂的提取工艺，这种工艺的基本步骤是，先从外中果皮中提取果皮油，再从油中除去蜡分，脱蜡后在中等真空度下于刮板式薄膜蒸发器中除去苧烯。然后在90~120°C和10~1000微米汞柱的低真空度下，于分子蒸馏器中蒸馏，分子蒸馏步骤也可以分成两步进行，通过分子蒸馏步骤能

够除去残留的苧烯、葵醛、沉香醇、巴伦西亚桔烯、甜橙醛、圆柚酮等杂质组分。采用这种工艺所得的浓缩产品中不含溶剂、蜡分和苧烯。

### 五、制取丙酮酸

丙酮酸不仅是一种临床分析用的试剂，也是合成氨基酸的一种试剂。在实验室中可以用稀HCl处理过的桔皮汁作为糖源，用库氏德巴利氏酵母发酵法制取丙酮酸。其培养基组成如下：桔皮汁10%（以葡萄糖浓度计）、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.5%、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.1%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01%，酵母抽提物0.01%和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  2%。在最佳条件下经过48小时培养，丙酮酸的产率可达970mg/100ml。

### 六、制取果汁

桔皮中含有大量的维生素A和C，经过处理后也可以制取果汁。以往用加热和酸碱处理的方法制取果汁，但因果汁带有异味，不受消费者欢迎，因而用桔皮制造桔汁的方法一直没有受到重视和发展。

现在已研制出一种方法，可以克服果汁带有异味的问题，并已经申请了专利。这种方法是将桔皮在90°C以上加热3~20分钟，用大量水洗涤后，再用切碎机切碎桔皮，加入桔皮量3倍的水以及纤维酶（用量为桔皮重量的0.25%），在45°C于搅拌下进行酶反应3小时。然后，将温度升至100°C，保温5分钟使酶失去活性，离心分离，将所得离心液在80°C浓缩至体积减少一半，然后在浓缩液中加水至原来体积，即得到原汁桔汁。

采用这种工艺，由于在浓缩过程中除去了一些带有异味的挥发性组分，桔汁的风味良好。营养分析表明，这种桔汁中所含的碳水化合物、粗蛋白、总酸（柠檬酸）与普通桔汁不相上下，而维生素A的含量达0.3mg%、维生素C的含量高达130mg%，分别比普通桔汁中的含量高14和5.5倍。

笔者认为，如果将桔皮制得的果汁与用果肉制得的桔汁掺和起来使用，会取得更好的风

味。采用上述工艺,1公斤果皮可得3.7公斤桔汁,而采用常规的果肉制桔汁,1公斤柑桔只能制得0.3公斤左右的果汁。如果充分利用果皮后,1公斤柑桔可制得约4公斤的“全桔汁”,从而能大大提高果汁加工的经济效益。

### 七、制取食醋

榨取果汁后的柑桔果皮,经过醋酸菌发酵后可制得具有桔香味的食醋,其工艺如下:

将榨过汁的果皮粉碎后,加入桔皮量0.5%的石灰乳,在混合器中使石灰乳与桔皮得到均匀的混合,加入石灰乳的目的是使果皮中的果胶形成不溶性的钙盐予以除去。将混合物用压滤机压汁,可得到pH为8.8、白利糖度为18.1°、糖分为14.7%的黑褐色汁液,将汁液加热至60°C,吹入CO<sub>2</sub>,调节pH为7.2,此时会出现沉淀,用过滤方法除去固形物,把清液转移到发酵槽中,并进行加热,当升温到100°C后即进行冷却,加入在压榨汁中培养过的清酒酵母种液,在30°C发酵2昼夜。发酵后可得到浓度约为5%的酒精,在发酵液中加入适量桔汁以调节糖分,并加热到80°C以便杀菌,冷却后在搅拌下加入于压榨汁中培养过的种菌(醋酸杆菌醋酸盐),在30°C发酵7天。发酵后可得到醋酸浓度为4%的食醋,这种醋完全没有苦味,色香味俱佳。

### 八、生产液糖和果酒

柑桔果皮经强力纤维分解酶处理后,通过发酵可以生产液糖和果酒,其工艺如下:

**生产液糖** 将柑桔果皮洗干净后进行杀菌处理,以果皮重量计,加入5%强力纤维分解酶和果糖(糖度60%以上),在10~12°C的温度下进行发酵。这种发酵物可在5°C左右的低温下当作原料长期保存,当要制成成品时可在45°C左右搅拌发酵30~45小时,在充分发酵后于80°C加热0.5~1小时即可得到液糖制品,这种液糖制品能直接作为饮料用,若糖度太高,可以添加在其他食品中使用。

**生产果酒** 将果皮干燥后,磨成粉状,加入石灰使之呈强碱性。即在100份果皮粉中加

入55份石灰,然后加入10份水和40~65份液糖,再加20~35份水,调节pH为5~7,然后进行酶反应。在上述物料中加入30~35份强力纤维分解酶,使物料成为糖度约50%的蜜状,然后加入适量的捣碎的香蕉,再加入0.1~0.3份糖化酶,在20~40°C加热5~8小时,尔后加入0.1~0.3份制酒精用酶,在液化的同时加入0.3~0.5份酿造用酵母,发酵后即可得到高纯度的酒精含量达45°的果酒。这种果酒呈天然的金黄色,不需要添加色素,带有天然的桔香味。

### 九、生产桔皮粉

桔皮中含有果胶物质,经过适当处理后可以用作食品胶凝剂。加工桔皮粉的方法是,把榨汁后的果皮在切碎机中粉碎,磨细的桔皮用自来水洗涤,压榨后将桔皮悬浮在水中,加入一定量的无水碳酸钠,并仔细混合均匀以调节PH到9.0,将悬浮液放置18小时,然后进行压榨、洗涤、压榨、滚筒干燥,再将滚筒干燥的薄片磨成细粉。处理10公斤桔皮可获得0.5公斤桔皮粉。

桔皮粉可添加在雪糕、冰淇淋、果酱、酸奶、牛奶冻等食品中,由于桔皮粉中含有果胶,增加了食品的胶凝能力,使冷饮食品不容易融化,并改善了食品组织,提高了食品的风味和质量。

只经过干燥、粉碎而未经其他处理制得的粗制桔皮粉,可以作为层压板用粘合剂增量填料,在加工层压板时,常用小麦粉、大麦粉等作为增量填料,粗制桔皮粉完全可以代替麦粉,但成本却低廉得多。

### 十、生产发酵饲料

桔皮直接用作饲料的营养价值不高,一般需要经过发酵处理,但因鲜桔皮中水分太高,不能直接进行发酵,如果采用烘干的方法脱水,则在经济上不一定合算。

这里介绍一种桔皮脱水的简易方法,可使发酵过程简单易行。在桔皮中加入一定量的生石灰,利用石灰的吸水特性使桔皮脱水,同时

石灰吸水后放出的热量，又使桔皮获得一定程度的干燥。发酵过程中产生的二氧化碳气体能被石灰中和，生成碳酸钙。其工艺过程如下：

以桔皮重量计，在桔皮中加入1~2%生石灰，石灰可脱去桔皮中20%左右的水分，在石灰吸水后，再在约4个大气压于脱水机中将桔皮脱水至水分60~70%。在脱水桔皮进行发酵时，为提高饲料的营养价值，可在桔皮中添加粗蛋白、粗脂肪含量高的油渣、米糠、麸皮等辅助饲料，添加量为湿桔皮重量的一半左右。混合物用好气性微生物在发酵槽中发酵3~4天。由于石灰中和了发酵过程产生的CO<sub>2</sub>，饲料的碱性并不强，家畜食用这种饲料，不必担心胃酸被石灰的碱性所中和，引起消化不良的问题。相反，中和反应生成的CaCO<sub>3</sub>还是一种饲料添加剂，过去在饲料中还要专门添加这种

辅料。根据试验，用这种桔皮发酵饲料喂养出生8个月左右的小牛（体重250公斤）1年，在前6个月内平均每天增加体重1.2公斤，在后6个月内每天增长1.1公斤。而喂养普通饲料的体重增加率分别为每天0.8和0.7公斤。由此可见，用这种发酵饲料对提高小牛长肉率具有极为明显的效果。

柑桔果皮除了上述十种用途外，还可以加工成桔皮酱、桔皮冻、桔皮糖等食品。柑桔果皮的白皮层经过适当处理并用纤维素补强后，可以制成具有一定机械强度的天然多孔膜，这种膜可用作超滤膜和反渗透膜，在科研和工业上都有一定的用途。总之，柑桔果皮的综合利用潜力还很大，它的开发应用前景是十分宽广的。

## 末水紫菜提取琼脂

福州大学化学系 潘 薰 文 陈 端 辉

### 一、前 言

琼脂俗称洋菜、冻粉、外观为半透明乳白色或浅黄色条状或粉状固体。主要用途是做软糖原料和生化医药方面作细菌培养基，此外还可以作冰淇淋、奶糕、果酱、巧克力、乳酪等食品增稠剂，在医学上还可以作抗凝血剂，药物用胶，粘结剂等等。

精制琼脂的成分为：水5.22%，灰分3.21% 硅酸0.29%，可溶性无氮物89.29%，蛋白质1.14%，脂肪0.31%，纤维0.45%，可溶性无氮物中药70%为D—半乳糖与3.6—脱水L—半乳糖所组成的高分子化合物，其分子量约为 $1.1 \times 10^5 \sim 30 \times 10^5$ ，不溶于冷水，溶于热水，1%浓度的琼脂溶液其凝固点30~40℃，其熔点80~90℃，琼脂溶液冷却以后成为琼脂凝

胶，上述琼脂的多种用途都是由于琼脂溶液具有胶凝作用，而成为琼脂凝胶。

过去国内传统的生产方法是以石花菜为原料，本方法是以末水紫菜为原料生产琼脂。末水紫菜即紫菜下脚料，一般不作食用，其价格约为0.5~0.6元/市斤左右。国内固体琼脂另售价格目前接近40元/市斤，批发价1984年为5~6万元/吨，目前产量有下降趋势，进口高级琼脂价格为220元/公斤，从末水紫菜提取琼脂的得率一般在12%以上，所以用末水紫菜生产琼脂有很大的经济效益，采用本方法提取的琼脂，特点是琼脂颜色白，琼脂强度大，胶凝性好。

### 二、提取琼脂原理

由末水紫菜提取琼脂工艺流程如下：晒干末