



从白葡萄皮中提取果胶

淮北煤师院化学系 王建华 陈朱明 董振吉

摘 要

果胶是一种具有生理活性的多糖衍生物,在食品和医药工业上有着广泛的用途。本文报道了在加热条件下,柠檬酸介质(pH1.8)中浸提葡萄皮,经真空浓缩后,用醇沉析,得到果胶。产品得率较好,颜色灰白,因而可免去一般果胶生产中的脱色过程,胶凝度符合国家标准(国标120度)^[1]。结果令人满意。

果胶是植物体内特有的细胞壁组分,大量存在于植物的软组织中。从结构上看,它可能是最复杂的一类糖的衍生物,但是关于果胶物质的真实结构,目前尚未有定论,有人认为是均多糖酸(聚半乳糖醛酸)的衍生物,更多的人认为是一种杂多糖的衍生物,即半乳糖醛酸、鼠李糖等组成的杂多糖的衍生物^[2]。果胶包括原果胶、水溶性果胶和果胶酸三大类,前者不溶于水、后两者皆溶于水。果胶的提取,主要是利用酸液将干葡萄皮中的原果胶质水解为水溶性果胶质而转移到水相中,又根据果胶不溶于乙醇的原理将其沉析而提取。

果胶的用途甚广。在食品工业中,果胶是制造果酱、果冻类、婴儿食品、冰淇淋及果汁的胶冻剂、稳定剂和增稠剂等;在医药工业中用来制造轻泻剂、止血剂、毒性金属解毒剂、血浆代用品及延长抗菌素的作用等;在轻工业生产中还可用来制造化妆品及代替琼脂作部分微生物的培养基,并可用作乳化剂等。

一、提取工艺流程和实验方法

1. 提取工艺

原料预处理→酸液水解→过滤→浓缩→酒精沉析→干燥、粉碎、标准化处理→成品

2. 实验方法

称取干葡萄皮*50g,将其破碎到粒度为2~

4mm,用70°C左右的热水浸泡20min,破坏果胶酶。然后用布袋过滤,用水反复洗涤除去其中的糖类、色素等水溶物。按原料:酸液=1:5的比例浸提(其中加入柠檬酸10g,并用6N盐酸调pH值为1.8)。浸提温度80°C,浸提时间6小时,使果胶原水解完全。离心过滤后,将滤液进行真空浓缩,直到有5~8%左右的固体析出为止,浓缩温度在50~55°C。冷却后,用乙醇沉析,使此混合液体内的酒精含量为55~60%左右,此时果胶即以絮状凝析析出。抽滤,烘干(烘箱温度为50~60°C),称重,标准化处理,得到果胶。

二、试验条件的讨论

1. 水的纯度:普通水一般都含有较多的钙、镁离子,由于这些离子对原果胶的封闭作用^[3],使原果胶难于转化成水溶性果胶,所以,水的转化处理对于果胶的萃取十分重要,本实验用水均为去离子水。

2. 原料的预处理:预处理对成品色泽及产品质量影响很大。比如糖分未经充分除去,即会降低果胶的胶凝强度以及成品果胶粉容易吸收水份。

(1) 破碎 将果皮用捣碎机破碎到粒度为2~4mm。果皮粒度的大小,直接影响到水解

*干葡萄皮为江苏沛县酒厂提供

(浸提)效果。粒度小,可增加与酸液接触的面积,从而有利于萃取。

(2) 灭酶 果皮中有天然的果胶酶存在,如果不除去它,在萃取时,会将果胶分解,使其胶凝度降低,粘度增大,颜色变深,品级下降。做灭酶与不灭酶的两个对比实验,发现灭酶的效果会更好些。灭酶的方法是用70°C左右的热水泡20min,使果胶酶失活。

(3) 漂洗 用水淋洗,以除去色素、苦味和糖分。虽然在漂洗时会损失掉一些可溶性果胶,然而并不很多。

(4) 沥干 用滤布袋沥干,挤压,弃去滤液,滤渣收集用于萃取。

3. 水解(浸提):果胶的提取方法目前大致有酸提法、常温常压浸泡法、离子交换法和微生物法^[4]。用得较普通的,也最为成熟的是酸提取法。本实验就是采用酸提取法。

(1) 酸类的选择 我们认为选择柠檬酸较好。在试验过程中,分别用盐酸、草酸和柠檬酸作为萃取液,在其它条件与一般实验方法相同的情况下水解,果胶的得率分别为2.63%、3.56%、7.90%。故选柠檬酸较好。

(2) 有机酸添加量的选择 在其它条件相同下,分别选择不同量的柠檬酸进行对比实验,结果表明:柠檬酸最佳添加量为10克。如图1。

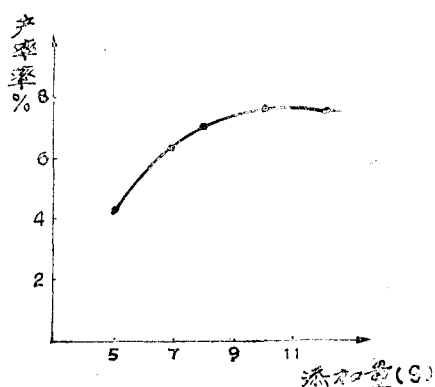


图1

(3) 酸度的选择 在一定温度下,果胶的得率及凝胶度与酸液的pH值有着直接的关系。pH值过低,水解过于强烈,就会降低果胶的

胶凝度, pH值过高,水解时间又会延长,若太高 ($\text{pH} > 7$),则果胶存在也不稳定,易水解成果胶酸。选择不同的pH值 (0.3~3.3),做平

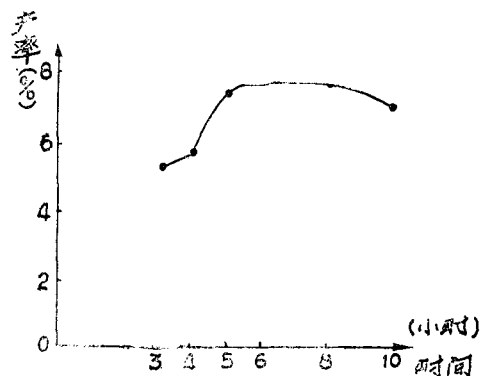


图2

行实验,其它条件同一般实验方法,发现pH值在1.3~2.3之间较好,如图2。选择最佳pH值为1.8,此时产率7.90%,产品颜色灰白。

(4) 水解的温度和时间的选择 果胶作为一种高分子有机物,它的耐热性较差,萃取温度过高,会引起它本身结构的破坏,在100°C以上的萃取温度下,是无法得到良好凝胶度的果胶的。但在40°C或更低的温度下,又需要很长的萃取时间,结果往往造成胶的过分脱脂。所以萃取应在40~100°C温度范围内进行。萃取温度和萃取时间又有着密切的相关关系,温度越高,时间就越短;反之时间就越长。当然,pH值对温度也起着决定性作用,pH值低时,就应避免较高的温度。我们在试验中选择从40~90°C范围内改变温度和时间做平行实验,其它条件同一般实验方法。选出最佳温度80°C,最佳时间6小时,如图3、图4。

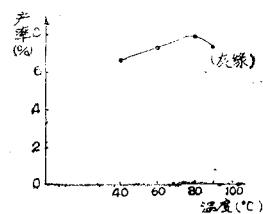


图3 不同温度下产率变化

(5) 原料与酸液的比例 果皮原料与酸液的比要从两个不同的角度来考虑:一是所加酸液在数量上应保证能使已经分解出的可溶性果

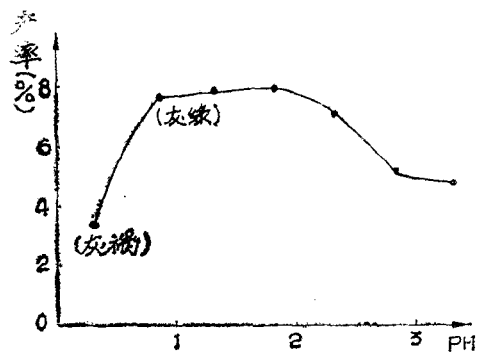


图4 不同时间下产率变化

胶转移到液相中去,并使最终萃取有一定的流度,以便于后面的过滤;另一个是尽量少用酸液,以获得较浓的果胶液,减少以后各工艺过程特别是浓缩时的能量消耗。试验发现料液比为1:4~6均合适,选择最佳料液比为1:5。如图5。

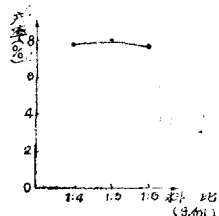


图5 不同料液比的产率变化

4. 过滤

果胶萃取液的过滤是果胶生产中较为困难的一步。它对果胶的质量的影响也较大,直接影响到果胶产品的溶解度和胶凝度。为了便于过滤,试验中我们先采用离心分离(2500转/分,5分),再过滤,这样,过滤就变得十分容易了。

5. 浓缩

过滤后的萃取如不经过浓缩而沉析,酒精用量过大,成本增高,因此,沉析前必须经过浓缩,但如在常压下进行浓缩,受热温度高,时间长,使果胶发生进一步降解,严重影响产品质量。故必须采用真空浓缩。

试验中采用真空度达100mmHg柱,蒸发温度45~50℃,进行连续操作。从节省沉淀果胶用酒精出发,果胶液浓缩程度越大,酒精用量越少。但浓度过高的浓缩液在作酒精处理时会产生“包心”的团块,使内层果胶凝固不完全,一部分糖类杂质保留在果胶沉淀物内,造成产品品级下降。作者的 经验 是浓缩至有

5~8%左右的沉淀析出时比较合适。然后将浓缩液冷却至室温。

6. 沉析

到目前为止,果胶的沉析主要有酒精沉淀法和铝盐沉淀法。

(1) 酒精沉淀法:浓缩液在机械搅拌下加入酒精,最好是把果胶液呈细线状注入酒精内,有利于果胶的完全沉淀,也便于清洗杂质,提高产品纯度。为节省酒精用量,最终酒精浓度可控制在50~60%,这时果胶基本上可完全沉淀。采用酒精沉淀法,果胶比较纯净,但酒精用量大,必须考虑酒精回收,否则从经济上讲是无法进行果胶工艺化生产的。此外,酒精对果胶的絮凝作用,必须存在痕量的电解质,否则果胶便不能完全沉淀。

(2) 铝盐沉淀法:此法采用铝盐沉淀,果胶液不作浓缩处理。它是一种电荷间互相中和作用引起的共同沉淀过程。采用铝盐法,优点是酒精用量少,缺点是铝离子不易除尽,灰分高。

本试验工艺采用酒精沉析法。静置一夜,使其完全沉析后,抽滤,用乙醇洗涤,得果胶产品。

7. 干燥、粉碎、标准化处理

在55~60℃下,烘箱中烘5~8小时后,置于真空干燥器中真空干燥。称重后,粉碎到60目大小,再标准化处理。所谓标准化处理,是为了让用户使用方便,使它的胶凝强度、凝胶时间和温度、pH值一致化,使用中效果稳定一致。通常所说的果胶的标准化,主要是指其凝胶强度而言的。凝胶倍数的标准化是通过混合工序来实现的,即在果胶中加入一定的蔗糖或葡萄糖混匀至预定的胶凝倍数。

$$\text{糖的加入量} = \left(\frac{A}{X} \cdot G \right) - G$$

式中 A——果胶原来的凝胶倍数

X——加糖后的凝胶倍数

G——果胶重量

三、果胶质量分析

对所得的果胶产品进行质量分析,是对

产品进行颜色、水分、灰分、pH值、甲氧基含量、酯化度、果胶酸含量及胶凝度方面的分析测定。其中主要的是对甲氧基含量、果胶酸含量及胶凝度的分析。甲氧基含量测定我们用的是容量法^[5]，对果胶酸含量的测定用的是重量法^{[6][7]}。产品质量分析结果如下：

状态	颜色	水分 (%)	灰分 (%)	pH值 (4%)	果胶酸含 量(%)	甲氧基 (%)	酯化度 (%)	胶凝度
粉末	灰白	5.10	6.30	3.1	74.10	7.36	45.15	145

关于从白葡萄皮中提取果胶的方法，我们做了一些探索性的工作。但有关它的机理，目前尚未完全清楚，处探讨之中。果胶以商品化作为食品工业原料之一，在我国尚属于初级阶段，国家还没有统一的技术指标。我们根据有关资料提供的果胶质量进行对比，本方法生产

的果胶在质量上完全符合商品果胶质量的要求。因此该生产工艺在广大的乡镇企业中推广是完全可行的。

参 考 文 献

- [1] 丁光辉：中国化学会第三届全国农副产品综合利用化学学术会议论文预印集，449，1989。
- [2] 吴东儒编：糖类的生物化学，高等教育出版社，414，1987。
- [3] 丁积善：食品科学，(6)：18~23，1985。
- [4] 梅家骏：食品科学，(5)：39~42，1986。
- [5] National Research Council, "Food Chemicals", 2nd ed National Academy of Sciences, Washington, 1972。
- [6] 黄伟坤等编著：食品检验与分析，轻工业出版社，1989。
- [7] 无锡轻工业学院、天津轻工业学院合编：食品分析，轻工业出版社，1987。

牵牛花色素的提取及其性质的研究

吉林化工学校 初玉侠 张惠祥 金春光

目前，市上所见的食用或化妆品用色素，均以合成品居多。本文从野生植物牵牛花中提取了天然色素。

牵牛花，又叫喇叭花，属旋花科，蔓生，有白色、红白和紫色等数种。作者从红色和紫色花中提取出两种颜色的色素，分别为玫瑰红色和葡萄紫色。水溶性好，资源广泛，工艺简单，成本低廉，适于在中性和弱酸性条件下使用。

实验部分

1. 色素的提取

分别取红色和紫色牵牛花，精选盛开的花冠色素部分，捣碎后，用蒸馏水在室温下反复提取3次。滤液经减压蒸馏，在650mmHg、40~

50°C条件下浓缩，得粘稠状液体，经乙醇萃取后得到固体色素。

2. 吸光度实验

使用仪器：722型光栅分光光度计（上海第三分析仪器厂）、比色皿厚度：1cm。

将色素配制成0.25%水溶液，测不同波长的吸光度，结果如表1。（表中所列均为红玫瑰色素实验结果，紫色素变化规律与红色素相同，略去，下同）

3. 耐酸、碱实验

将色素配制成0.5%水溶液，取此溶液5ml，分别与等体积不同浓度的柠檬酸溶液混合，室温下放置1小时后，测吸光度，结果如表2。

另取0.5%色素水溶液5ml，分别与等体积不同浓度的NaOH溶液混合，定温下放置1小