

火棘色素与果胶综合提取工艺优化

梁先长¹, 李加兴^{1,*}, 黄寿恩², 黄 诚³, 王小勇⁴

(1.林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000; 2.中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004; 3.吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 4.湖南省猕猴桃产业化工程技术研究中心, 湖南 吉首 416000)

摘 要: 对火棘色素和果胶的综合提取工艺条件进行研究。先采用乙醇浸提法提取火棘色素, 后采用盐酸水解法提取火棘果胶, 并分别采用 $L_9(3^3)$ 和 $L_9(3^4)$ 正交试验对色素和果胶提取工艺进行优化。结果表明: 火棘色素的最佳提取工艺为提取温度 90℃、提取时间 2h、料液比 1:20(m/V), 此条件下火棘色素粗提物的提取率为 25.31%; 用盐酸水解已提取色素的火棘渣提取火棘果胶, 最优工艺条件为提取温度 90℃、提取时间 2.5h、pH1.5、料液比 1:25(m/V), 此条件下的火棘果胶提取率为 4.72%。该工艺设备投入低、工艺简单、适合大规模生产。

关键词: 火棘; 乙醇浸提法; 色素; 盐酸水解法; 果胶

Optimization of Extraction Processes of Pigment and Pectin from *Pyracantha fortuneana* Fruits

LIANG Xian-chang¹, LI Jia-xing^{1,*}, HUANG Shou-en², HUANG Cheng³, WANG Xiao-yong⁴

(1. Key Laboratory of Hunan Forest Products and Chemical Industry Engineering, Zhangjiajie 427000, China;
2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forest and Technology, Changsha 410004, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;
4. Kiwi Fruit Industrialization Engineering Research Center of Hunan Province, Jishou 416000, China)

Abstract: The fruit pigment of *Pyracantha fortuneana* was extracted into aqueous ethanol solution, and the residue was then hydrolyzed with hydrochloric acid to obtain pectin existing in the supernatant. Orthogonal array designs $L_9(3^3)$ and $L_9(3^4)$ were used to optimize the extraction processes for pigment and pectin. The optimum conditions for pigment extraction were as follows: extraction temperature 90 °C; extraction time 2 h; and solid-to-liquid ratio 1:20 (m/V), which gave a crude pigment yield of 25.31%, and those for pectin extraction were as follows: extraction temperature 90 °C; extraction time 2.5 h; initial pH 1.5; and solid-to-liquid ratio 1:25 (m/V), under which a pectin yield of 4.72% was achieved. The two processes are of low-cost equipment investment and simplicity, thereby being suitable for massive production.

Key words: *Pyracantha fortuneana*; extraction with ethanol; pigment; hydrochloric acid hydrolysis; pectin

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)02-0088-05

火棘(*Pyracantha fortuneana*)俗名救兵粮、火把果、赤阳子等, 为蔷薇科苹果亚科(Maloideae)火棘属(*Pyracantha roemer*)的常绿野生灌木果树植物。世界上火棘属植物共有 10 种, 我国发现 7 种, 主要分布于我国东南、西南和西北部, 野生资源极为丰富, 且分布集中, 便于采集利用^[1-2]。

火棘果营养成分种类齐全, 含量丰富^[3-4], 其营养价值比苹果、猕猴桃更具特色^[3]。天然食用色素是重要的食品添加剂之一^[5-6], 而果胶是一种天然高分子多糖化合物, 是人体七大营养素中膳食纤维的主要成分, 同

时还具有很好的胶凝化和乳化作用^[7], 因而这两种物质在食品及日化行业得到广泛的应用。火棘果实由于色素、果胶等含量较高, 因此可成为提取天然色素和果胶的较好来源^[8-14]。

目前从火棘中提取色素和果胶的研究已有大量的文献报道, 但同时进行综合提取的报道不多^[8]。本实验的原料为脱籽取油^[15]后的火棘果渣, 先提取色素, 后提取果胶, 不仅可以提高原料的综合利用率, 降低生产成本, 而且可以大大提高火棘加工的附加值和企业的经济效益。

收稿日期: 2010-03-26

基金项目: 2009 年度湘西土家族苗族自治州科技研发项目(湘西州科学[2009]43 号)

作者简介: 梁先长(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事林特产品的开发与产业化研究。E-mail: liangxianchang1@126.com

* 通信作者: 李加兴(1969—), 男, 教授, 硕士, 主要从事天然食物资源开发与利用研究。E-mail: jslijiaxing@sohu.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

野生火棘：采摘于湘西州永顺县高坪山区。

三氯甲烷、无水乙醇(均为 AR 级)。

1.2 仪器与设备

ZNJ-80 型小型不锈钢粗碎机 北京兴时利和科技发展有限公司；XA-1 型固体样品粉碎机 江苏金坛市亿通电子有限公司；RE-52A 型旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂；TMP-2 型上皿式电子天平 湘仪天平仪器设备有限公司；DSY-2-4 孔恒温水浴锅 北京国华医疗器械厂；PHS-3D 型 pH 计 上海精密科学仪器有限公司；DZF-6050 型真空干燥箱 上海博讯实业有限公司医疗设备厂；SHZ-D(III)循环水式真空泵 浙江黄岩求精真空泵厂。

1.3 方法

1.3.1 火棘色素与果胶综合提取工艺

1.3.1.1 工艺流程

果籽→提取火棘籽油色素
↑
火棘→破碎取籽→火棘果渣→干燥→粉碎过筛→乙醇浸提→抽滤→滤渣→盐酸水解→脱色→醇析→离心分离
↓
滤液→浓缩→烘干→色素
离→干燥→火棘果胶

1.3.1.2 操作要点

原料预处理：选择色泽鲜艳、成熟的火棘鲜果，去除杂物和腐烂果，然后清洗干净，沥干；破碎：采用不锈钢粗碎机破碎火棘果实，果渣经 40℃ 干燥至水分不高于 5%，火棘籽用于取油；粉碎过筛：将火棘果渣用粉碎机进行粉碎，过 60 目筛；乙醇浸提：将火棘籽粉末和体积分数 90% 乙醇溶液按一定比例加入磨口三颈烧瓶中，并将三颈烧瓶浸入恒温水浴锅中，上接冷凝装置和搅拌器，以防止暴沸，在适当温度下进行浸提；溶剂回收：浸提后对料液进行抽滤分离，所得滤液用旋转蒸发仪蒸发回收乙醇，得火棘色素；干燥：采用真空干燥箱对色素进行干燥处理，控制真空度 0.08~0.10MPa，温度 65~75℃；盐酸水解：将滤渣和蒸馏水按一定比例混匀，加入盐酸调节到设定的 pH 值，置于水浴锅中，在适当温度下进行搅拌水解；果胶析出：对料液进行抽滤分离，滤液中加入活性炭脱色，采用无水乙醇沉析出果胶，静置待果胶全部析出，即可离心分离；干燥：采用真空干燥箱对果胶进行干燥处理，控制真空度 0.08~0.10MPa，温度 40~45℃。

1.3.2 火棘色素提取工艺试验

1.3.2.1 影响火棘色素提取率的单因素试验

提取温度：采用料液比 1:10(m/V)，分别于 75、80、85、90、95℃ 条件下浸提 2h，以提取率为评价指标，考察提取温度对火棘色素提取率的影响。

提取时间：采用料液比 1:10(m/V)，于 90℃ 条件下分别浸提 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0h，以提取率为评价指标，考察提取时间对火棘色素提取率的影响。

料液比：料液比分别采用 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25(m/V)，于 90℃ 条件下浸提 2h，以提取率为评价指标，考察料液比对火棘色素提取率的影响。

1.3.2.2 火棘色素提取工艺的优化

通过单因素试验可知，提取温度、提取时间、料液比 3 个因素是影响火棘色素提取率的主要因素，故以此 3 因素设计 $L_9(3^3)$ 正交试验，以提取率为评价指标，优化提取工艺。试验设计的因素水平表见表 1。

表 1 火棘色素提取工艺正交试验因素与水平
Table 1 Factors and levels in the orthogonal array design for process optimization for pigment extraction

水平	A 提取温度 /℃	B 提取时间 /h	C 料液比(m/V)
1	85	1.5	1:10
2	90	2.0	1:15
3	95	2.5	1:20

1.3.3 火棘果胶提取工艺试验

1.3.3.1 影响火棘果胶提取率的单因素试验

提取温度：采用料液比 1:10(m/V)、pH1.5，分别于 75、80、85、90、95℃ 条件下浸提 2h，以提取率为评价指标，考察提取温度对火棘果胶提取率的影响。

提取时间：采用料液比 1:10(m/V)、pH1.5，于 85℃ 条件下分别浸提 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0h，以提取率为评价指标，考察提取时间对火棘果胶提取率的影响。

pH 值：采用料液比 1:10(m/V)，pH 值分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0，于 85℃ 条件下浸提 2h，以提取率为评价指标，考察 pH 值对火棘果胶提取率的影响。

料液比：料液比分别采用 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25(m/V)，pH1.5，于 85℃ 条件下浸提 2h，以提取率为评价指标，考察料液比对火棘果胶提取率的影响。

1.3.3.2 火棘果胶提取工艺的优化

通过单因素试验可知，提取温度、提取时间、pH 值和料液比 4 个因素是影响火棘果胶提取率的主要因素，故以此 4 因素设计 $L_8(3^4)$ 正交试验，以提取率为评价指标，优化提取工艺。试验设计的因素水平见表 2。

表2 火棘果胶提取工艺正交试验因素与水平

Table 2 Factors and levels in the orthogonal array design for process optimization for pectin extraction

水平	A 提取温度/℃	B 提取时间/h	C pH	D 料液比(m/V)
1	80	2.0	1.0	1:15
2	85	2.5	1.5	1:20
3	90	3.0	2.0	1:25

1.4 分析检测方法

1.4.1 水分检测

按照 GB/T 5009.3—2003《食品中水分的测定》方法进行检测。

1.4.2 提取率计算

火棘色素、果胶提取率按式(1)计算。

$$\text{提取率}/\% = \frac{m_1 \times (1 - r_1)}{m_2 \times (1 - r_2)} \times 100 \quad (1)$$

式中： m_1 为提取物的质量/g； r_1 为提取物水分及挥发物含量/%； m_2 为原料的质量/g； r_2 为原料水分及挥发物含量/%。

2 结果与分析

2.1 火棘色素提取工艺条件

2.1.1 单因素试验

2.1.1.1 提取温度对火棘色素提取率的影响

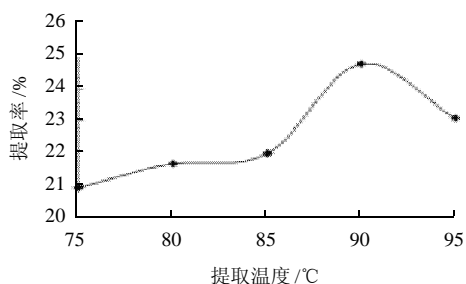


图1 提取温度对火棘色素提取率的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on the yield of *Pyracantha fortuneana* pigment

由图1可知,提取温度控制在75~85℃,火棘色素的提取率随着提取温度的升高而缓慢增加;提取温度控制在85~90℃,色素提取率迅速增大;当提取温度超过90℃后,火棘色素的提取率随温度的升高而降低。因此,提取温度控制在90℃左右较为适宜。

2.1.1.2 提取时间对火棘色素提取率的影响

由图2可知,随着提取时间的延长,火棘色素提取率迅速增加;当提取时间超过2h后,火棘色素提取率增幅趋于平缓。因此,提取时间选择2h左右较为适宜。

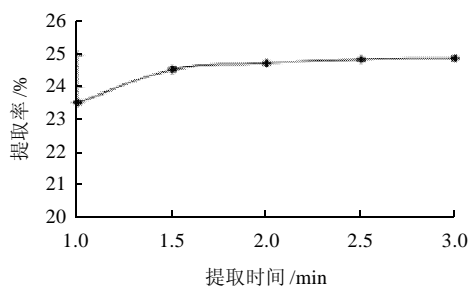


图2 提取时间对火棘色素提取率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on the yield of *Pyracantha fortuneana* pigment

2.1.1.3 料液比对火棘色素提取率的影响

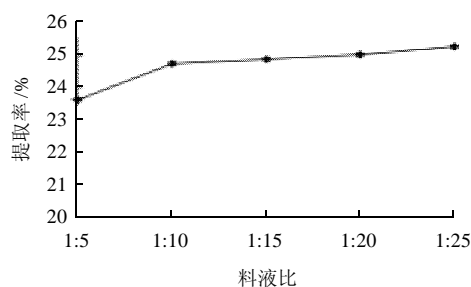


图3 料液比对火棘色素提取率的影响

Fig.3 Effect of solid-to-liquid ratio on the yield of *Pyracantha fortuneana* pigment

由图3可知,随着提取溶剂的增加,火棘色素提取率迅速增大;当料液比达到1:15(m/V)后,火棘色素提取率趋于平缓。从经济效益角度考虑,料液比选择在1:15(m/V)左右较为适宜。

2.1.2 火棘色素提取工艺优化正交试验

提取温度、提取时间、料液比的正交试验设计及数据处理结果见表3。

表3 火棘色素提取工艺正交试验设计及结果

Table 3 Orthogonal array design arrangement and experimental results for process optimization for pigment extraction

试验号	A	B	C	D(空列)	提取率/%
1	1	1	1	1	23.48
2	1	2	2	2	23.66
3	1	3	3	3	23.79
4	2	1	2	3	24.61
5	2	2	3	1	25.31
6	2	3	1	2	24.98
7	3	1	3	2	24.63
8	3	2	1	3	24.98
9	3	3	2	1	25.08
k_1	23.64	24.24	24.48	24.62	
k_2	24.97	24.65	24.45	24.42	
k_3	24.90	24.62	24.58	24.46	
R	1.33	0.41	0.13	0.20	
优水平	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	

由表3极差值 R 分析可知,影响火棘色素提取率的主要因素主次顺序为 $A > B > C$,即提取温度对火棘色素的提取率影响最大,提取时间影响次之,料液比影响最小。从 k 值大小可知,最优化工艺组合条件为 $A_2B_2C_3$,即提取温度 90°C 、提取时间2h、料液比1:20(m/V)。在此条件下,火棘色素粗提物的提取率为25.31%,外观呈暗红色膏状物。

2.2 火棘果胶提取工艺条件

2.2.1 单因素试验

2.2.1.1 提取温度对火棘果胶提取率的影响

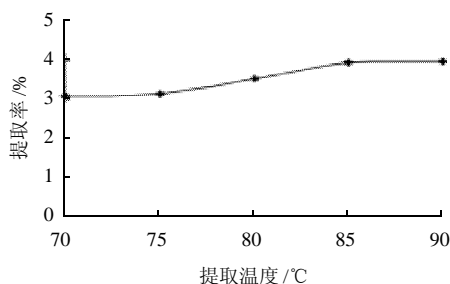


图4 提取温度对火棘果胶提取率的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on the yield of *Pyracantha fortuneana* pectin

由图4可知,提取温度控制在 $70\sim 75^\circ\text{C}$,火棘果胶提取率随着提取温度的升高而缓慢增加;提取温度控制在 $75\sim 85^\circ\text{C}$,提取率迅速增大;当提取温度超过 85°C 后,火棘果胶提取率随温度的升高反而有所下降。因此,提取温度控制在 85°C 左右较为适宜。

2.2.1.2 提取时间对火棘果胶提取率的影响

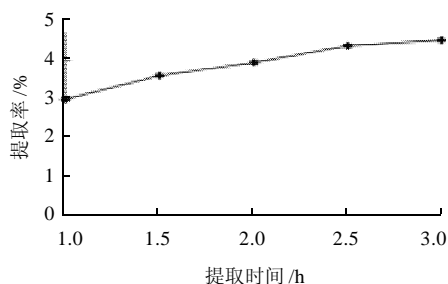


图5 提取时间对火棘果胶提取率的影响

Fig.5 Effect of extraction time on the yield of *Pyracantha fortuneana* pectin

由图5可知,随着提取时间的延长,火棘果胶提取率逐步增加,当提取时间达到2.5h时,火棘果胶提取率趋于稳定。因此,提取时间选择在2.5h左右较为适宜。

2.2.1.3 pH值对火棘果胶提取率的影响

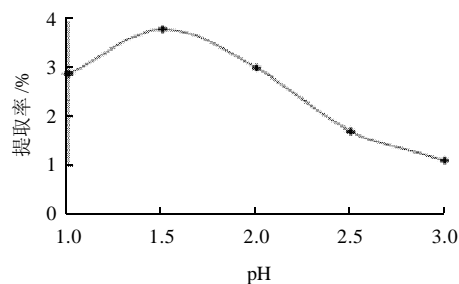


图6 pH值对火棘果胶提取率的影响

Fig.6 Effect of pH on the yield of *Pyracantha fortuneana* pectin

由图6可知,在 $\text{pH}1\sim 1.5$ 时,随着 pH 值的增大,提取率迅速提高;当 pH 值大于1.5后,提取率随着 pH 值的增大而降低。因此, pH 值选择在1.5左右较适宜。

2.2.1.4 料液比对火棘果胶提取率的影响

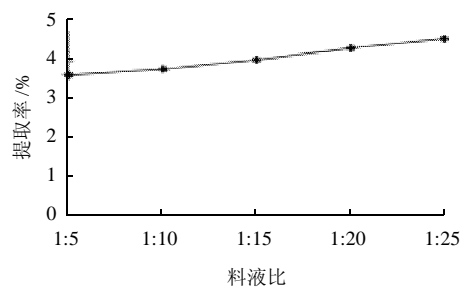


图7 料液比对火棘果胶提取率的影响

Fig.7 Effect of solid-to-liquid ratio on the yield of *Pyracantha fortuneana* pectin

由图7可知,随着料液比的增加,火棘果胶提取率逐渐增大,当料液比达到1:20时,火棘果胶提取率的增幅趋于平缓。因此,料液比选择在1:20(m/V)左右较为适宜。

2.2.2 火棘果胶提取工艺优化正交试验

提取温度、提取时间、 pH 值和料液比的正交试验设计及数据处理结果见表4。

由表4的极差值 R 分析可知,影响火棘果胶提取率的主要因素主次顺序为 $A > C > D > B$,即提取温度对火棘色素的提取率影响最大, pH 值和料液比影响次之,提取时间影响最小。从 k 值大小可知,最优化工艺组合条件为 $A_3B_2C_2D_3$,即提取温度 90°C 、提取时间2.5h、 $\text{pH}1.5$ 和料液比1:25(m/V)。在此条件下进行3次平行验证实验,火棘果胶的平均提取率为4.72%,高于正交表中最大提取率4.66%,外观呈无色至淡黄色。

若采用未提取色素的火棘果渣为原料,在最优化条件下采用盐酸水解法提取果胶,用活性炭脱色,提取率为5.05%,所得果胶呈微红色。由于此法提取的果胶中含有少量色素,导致提取率稍大于提取色素后的果渣原料。

表4 火棘果胶提取工艺正交试验设计及结果

Table 4 Orthogonal array design arrangement and experimental results for process optimization for pectin extraction

试验号	A	B	C	D	提取率/%
1	1	1	1	1	3.33
2	1	2	2	2	3.77
3	1	3	3	3	3.42
4	2	1	2	3	4.57
5	2	2	3	1	4.19
6	2	3	1	2	4.22
7	3	1	3	2	4.42
8	3	2	1	3	4.66
9	3	3	2	1	4.63
k_1	3.507	4.107	4.070	4.050	
k_2	4.327	4.207	4.323	4.137	
k_3	4.570	4.090	4.010	4.217	
R	1.063	0.117	0.313	0.167	
优水平	A_3	B_2	C_2	D_3	

3 结 论

3.1 提取火棘色素的最佳工艺条件为提取温度 90℃、提取时间 2h、料液比 1:20(m/V)，在此条件下火棘色素粗提物的提取率为 25.31%，外观呈暗红色膏状物；提取火棘果胶的最佳工艺条件为提取温度 90℃、提取时间 2.5h、pH1.5 和料液比 1:25(m/V)，在此条件下火棘果胶的提取率为 4.72%，外观呈无色至淡黄色。从火棘果渣中先提取色素对后续提取果胶的提取率没有太大影响，但果胶品质较好。

3.2 采用综合提取工艺可以得到色素和果胶两种产品，下一步应开展提纯、结构分析与特性研究工作，为实际应用提供参考。采用此工艺不仅可以提高原料综合利

用率，降低生产成本，还可以大幅度提高火棘加工附加值和企业经济效益。该工艺设备投入低、工艺简单、适合大规模生产。

参考文献：

- [1] 侯建军, 魏文科, 薛慧, 等. 野生植物火棘的研究进展[J]. 湖北民族学院学报: 自然科学版, 2002, 20(1): 15-18.
- [2] 蒋利华, 熊远福, 李霞, 等. 野生火棘果有效成分研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2007, 26(2): 8-10.
- [3] 邓如福, 王三根, 李关荣. 野生植物 - 火棘果实的营养成分[J]. 营养学报, 1990, 12(1): 79-84.
- [4] 王敬勉, 廖德胜, 粟巧功, 等. 火棘果营养成分及果胶的研究[J]. 食品科学, 1992, 13(4): 40-42.
- [5] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 尤新. 天然食用色素和功能[J]. 中国食品添加剂, 2002(5): 1-3.
- [7] 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.
- [8] 周先玉, 陈渭萍. 火棘果实中油、色素及果胶的联产工艺研究[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 211-213.
- [9] 王敬勉, 廖德胜, 粟巧功, 等. 火棘色素的化学成分及性能研究[J]. 食品科学, 1992, 13(8): 4-6.
- [10] 向纪明, 王琳, 潘晓辉, 等. 火棘红色素的提取及稳定性研究[J]. 化学世界, 1998(2): 77-79.
- [11] 余红英. 天然火棘色素提取方法的研究[J]. 湖北民族学院学报: 自然科学版, 1998, 16(6): 37-39.
- [12] 高向阳, 李桂云, 刘娜. 郑州市火棘果红色素的提取及理化特性研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 242-244.
- [13] 卞伦永, 吕金顺, 孙磊, 等. 超声辅助剂提取火棘果果胶的工艺考察[J]. 中国医院药学杂志, 2009, 29(18): 1539-1542.
- [14] 陈熠, 黄忠良, 蒋利华, 等. 超声波法提取野生火棘果中果胶的研究[J]. 中国食品添加剂, 2009(6): 54-57.
- [15] 梁先长, 李加兴, 黄寿恩, 等. 火棘籽油提取工艺优化[J]. 食品与机械, 2009, 25(6): 93-95.