正交试验优化山楂果心果胶微波-盐酸-盐析法提取工艺

唐 霞[1]，刘月英[2]，张子德[1]
(1.河北农业大学食品科技学院，河北 保定 071001；2.河北经贸大学生物科学与工程学院，河北 石家庄 050061)

摘 要：以山楂果心为原料，采用微波-盐酸-盐析法，通过单因素及$L_9(3^4)$正交试验分别研究了盐酸浓度、微波功率、微波时间、饱和硫酸铝溶液用量、料液比等因素对山楂果心提取液中果胶量及得率的影响。结果表明微波功率的影响最大，料液比的作用次之，饱和硫酸铝溶液用量的影响高于盐酸浓度，微波时间的影响最小；山楂果心中果胶提取的最佳条件为盐酸浓度0.05mol/L、微波功率800W、微波时间50s、料液比1:15，饱和硫酸铝溶液用量7mL，在此条件下果胶得率达5.87%。

关键词：山楂果心；果胶；微波；盐酸；盐析；提取

Orthogonal Array Design for the Optimization of Pectin Extraction from Hawthorn Pulp by Hydrochloric Acid Treatment, Microwave Heating and Salting Out

TANG Xia[1]，LIU Yue-ying[2]，ZHANG Zi-de[1]
(1. College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China；
2. College of Biological Science and Engineering, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract：Hawthorn pulp was used as the raw material to explore the effects of hydrochloric acid concentration, microwave power, microwave treatment time, saturated aluminum sulfate amount and material/liquid ratio on the extraction efficiency of pectin by one-factor-at-a-time method and orthogonal array design. The results indicated that the effect of microwave power revealed the strongest impact on extraction rate of pectin followed by material/liquid ratio, saturated aluminum sulfate amount, hydrochloric acid concentration and microwave treatment time. The optimal parameters for pectin extraction from hawthorn pulp were hydrochloric acid concentration of 0.05 mol/L, microwave power of 800 W, microwave treatment time of 50 s, material/liquid ratio of 1:15 and 7 mL of saturated aluminum sulfate. Under the optimal extraction conditions, the yield of pectin was 5.87%.

Key words：hawthorn pulp；pectin；microwave；hydrochloric acid；salting out；extraction
中图分类号：TS213.2 文献标志码：A 文章编号：1002-6630(2013)06-0112-04

果胶是一种大分子复杂多糖物质，存在于植物相邻细胞壁的中胶层中[1-2]。很早以来果胶以其良好的凝胶、增稠、稳定和乳化等性能，广泛应用于食品、纺织、印染、烟草、冶金等领域[3]；又由于果胶具有抗菌、止血、消肿、解毒、止泻、降血脂等作用，还是一种优良的药物制剂基质，近年来，在医药领域的应用也较为广泛[4]；最新研究表明，果胶具有防辐射作用；还具有吸附和抗菌性质；同时还具有防治心脑血管疾病、抗癌、美容等功效[5]。全世界果胶的年需求量近2万t，且在相当长的时间内仍将以每年15%左右的速度增长[6]。

目前工业生产果胶普遍采用酸法提取技术，如苹果等。近年来，利用微波法从柚皮[2,7]、苹果渣[8-9]、柑橘皮[10-11]、西番莲果皮[12]等众多原料中提取果胶的技术得到广泛关注。微波提取设备简单、适用范围广、萃取效率高、选择性强、重现性好、节省时间、溶剂、能源，污染小，被广泛用于天然活性成分的浸提，并迅速朝着工业化方向发展[13]。

山楂属于蔷薇科山楂属植物，其野生种分布于世界各地，但却是我国北方地区重要的栽培果树之一，果实产量仅次于苹果、梨、桃，位居第四。由于山楂果实具有浓厚而独特的酸味，鲜食量受到很大的限制，而传统的加工方式一直以初加工产品罐头、果酱、果汁、果丹皮等为主，特别是在罐头生产过程中会产生25%～35%原料质量的果心副产品，目前主要是作为工业废料弃去，不仅不能充分利用资源而且还会造成环境的污染。山楂

收稿日期：2011-11-27
作者简介：唐霞(1980—)，女，讲师，硕士，研究方向为果蔬贮藏加工及采后生物技术。E-mail：ndsptx@yahoo.com.cn
*通信作者：张子德(1962—)，男，教授，硕士，研究方向为果蔬贮藏加工。E-mail：shpjg@hebau.edu.cn

果实中果胶含量很高，本研究根据以此为切入点寻求山楂副产品综合利用技术，在实现山楂果实增值的同时减少环境污染，具有较高的经济价值和社会价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

山楂产于河北省兴隆县，河北农业大学园艺学院果树教研室鉴定为大金星；半乳糖醛酸(分析纯) 美国Sigma-Aldrich公司；98%硫酸(优级纯) 厦门润科化工科技有限公司；咔唑、乙醚等均为国产分析纯；配制用水为二次蒸馏水。

0.15%咔唑乙醇溶液：称取分析纯咔唑0.150g，加入精制乙醇搅拌溶解，并定容至100mL。

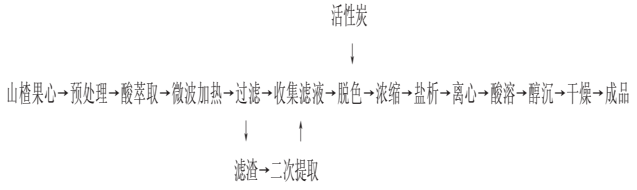
精制乙醇：取无水乙醇或95%乙醇1000mL，加入锌粉4g及1:1硫酸4mL，在水浴中回流10h，用全玻璃仪器蒸馏，馏出液每1000mL加锌粉和KOH各4g，重新蒸馏一次；半乳糖醛酸标准溶液：称取半乳糖醛酸100mg，溶于二次蒸馏水中并定容到100mL。用此溶液配制一组质量浓度为0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40、0.50mg/mL的半乳糖醛酸标准溶液。

1.2 仪器与设备

HH-2型数显恒温水浴锅 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司；WD800B型格兰仕微波炉 佛山市顺德区格兰仕微波炉电器有限公司；LXJ-2型离心沉淀机 上海分析仪器厂；SP-2100型可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司；pHS-4CT型精密酸度计 上海大普仪器有限公司；RE52-AAB型旋转蒸发器 温州奥利生物医学仪器厂；DHG72-1型电热鼓风干燥箱 湖北省黄石市医疗器械厂；FA1204电子天平 上海衡平仪器仪表厂；SHB-3循环水多用真空泵 郑州杜甫仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 果胶提取的工艺流程



1.3.2 主要操作要点

1.3.2.1 原料的预处理

取新鲜山楂，用不锈钢圆筒刀挖取果心，置于案板上，用擀杖压散。置于电热鼓风干燥箱中，于70℃干燥48h，放入研钵中研细，并使之通过60目筛，收集于塑料袋中备用。

1.3.2.2 果胶的提取

准确称取样品4.0000g于烧杯中，加入热的70%乙醇，充分搅拌以提取糖类，过滤。反复操作至滤液用苯酚-硫酸法检验不呈糖的反应。残渣用无水乙醇洗涤，再用乙醚洗涤，风干乙醚。

用试验设计所需浓度和所需量的加热至沸腾的盐酸将漏斗中残渣移入250mL锥形瓶中，充分混合后，瓶口覆盖保鲜膜，在设定的微波功率下萃取至设定时间，趁热抽滤，收集滤液；滤渣经再次提取后合并滤液，向滤液中加入其质量0.06%的活性炭，室温下振荡40min脱色，过滤后将滤液浓缩至样品质量的8倍，得无色果胶粗提液。

1.3.2.3 盐析

准确吸取10.00mL果胶粗提液于200mL烧杯中，边搅拌边加稀氨水，调pH值为3.7～3.8后，搅拌30min，慢慢加入设定量的饱和硫酸铝溶液，并调pH值为7.0，间歇搅动后静置60min，抽滤得颗粒状果胶盐，水洗3遍。边搅拌边加稀盐酸，维持pH值为2.7～2.8，转溶30min后，用无水乙醇沉淀，得无色凝胶，于40℃电热恒温鼓风干燥箱干燥48h即为果胶成品。

1.3.3 果胶提取条件的优化

1.3.3.1 单因素试验

设定盐酸浓度0.10mol/L、在料液比1:15、微波功率480W、微波加热时间40s、饱和硫酸铝溶液用量5mL，固定其他条件，探讨不同盐酸浓度、料液比、微波功率、加热时间、饱和硫酸铝溶液用量对果胶物质提取效果的影响。

1.3.3.2 正交试验

在单因素试验结果的基础上，选取盐酸浓度、料液比、微波功率和饱和硫酸铝用量4个因素利用$L_9(3^4)$正交表进行试验，以果胶得率为评价指标确定较优的提取条件。

1.3.4 半乳糖醛酸含量测定

取8支50mL比色管，各加入12mL浓硫酸，置冰水浴中，边冷却边缓缓依次加入质量浓度为0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40、0.50mg/mL的半乳糖醛酸标准溶液2mL，充分混合后，再置冰水浴中冷却。然后在沸水浴中准确加热10min，用流动水迅速冷却到室温，各加入0.15%咔唑试剂1mL，充分混合，室温下放置30min，以0号管为空白在530nm波长处测定吸光度，并绘制标准工作曲线。半乳糖醛酸质量浓度(x，mg/mL)与吸光度(y)的标准曲线方程为$y=4.9937x-0.0614$，$R^2=0.9976$。

1.3.5 果胶得率计算

$$果胶得率/\%=\frac{获得果胶质量}{原料总质量}\times 100$$

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 盐酸浓度的影响

由表1可以看出，当盐酸浓度小于0.10mol/L时，果胶得率随盐酸浓度的增大而增加，在盐酸浓度0.10mol/L时

达到最大值，盐酸浓度进一步增大果胶得率略有下降。因此，盐酸浓度0.10mol/L时提取效果最佳。

表1 盐酸浓度对果胶提取的影响

Table 1 Effect of hydrochloric acid concentration on the extraction efficiency of pectin

盐酸浓度/(mol/L)	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15
半乳糖醛酸含量/(mg/mL)	0.0397	0.0770	0.1022	0.1435	0.1423
果胶量/mg	57.10	110.63	146.89	206.18	204.46
果胶得率/%	1.43	2.77	3.67	5.15	5.11

2.1.2 料液比的影响

表2 料液比对果胶提取的影响

Table 2 Effect of material/liquid ratio on the extraction efficiency of pectin

料液比	1:5	1:10	1:15	1:20	1:25
半乳糖醛酸含量/(mg/mL)	0.0511	0.1096	0.1457	0.1300	0.1050
果胶量/mg	73.50	157.54	209.35	186.90	150.92
果胶得率/%	1.84	3.94	5.23	4.67	3.77

由表2可以看出，当料液比为1:15时果胶的提取效果最佳，高于或低于此料液比时提取效率都有所降低。适宜的料液比既能保证果胶物质充分溶出，又不会造成提取剂的浪费，因此本试验条件下1:15为最佳料液比。

2.1.3 微波功率的影响

表3 微波功率对果胶提取的影响

Table 3 Effect of microwave power on the extraction efficiency of pectin

微波功率/W	160	320	480	640	800
半乳糖醛酸含量/(mg/mL)	0.0576	0.0720	0.0822	0.1469	0.1278
果胶量/mg	82.71	103.44	118.11	211.07	183.73
果胶得率/%	2.07	2.59	2.95	5.28	4.59

由表3可知，当微波功率为640W时，果胶物质的提取效率最高，高于或低于该功率，提取效率均有所降低。这是因为微波功率较低时，原果胶水解不完全，而功率过高，则会造成果胶分子链发生降解，使果胶得率下降。故试验条件下，640W为最佳提取微波功率。

2.1.4 微波时间的影响

表4 微波时间对果胶提取的影响

Table 4 Effect of microwave treatment time on the extraction efficiency of pectin

微波时间/s	20	30	40	50	60
半乳糖醛酸含量/(mg/mL)	0.0728	0.0788	0.1098	0.1391	0.1379
果胶量/mg	104.59	113.22	157.83	199.85	198.12
果胶得率/%	2.61	2.83	3.95	5.00	4.95

由表4可看出，当微波加热时间为50s时，果胶物质的提取效率最高，可达5.00%，高于或低于该加热时间，提取效率均有所降低。这是因为萃取时间短时，原果胶水解不完全，而时间过长，则会造成果胶分子链发生降解，使果胶得率下降，故50s为最佳提取微波时间。

2.1.5 硫酸铝用量的影响

表5 饱和硫酸铝溶液用量对果胶提取的影响

Table 5 Effect of saturated aluminum sulfate on the extraction efficiency of pectin

饱和硫酸铝溶液用量/mL	3	4	5	6	7
半乳糖醛酸含量/(mg/mL)	0.0625	0.1035	0.1464	0.1638	0.1641
果胶量/mg	89.82	148.78	210.44	235.57	235.72
果胶得率/%	2.25	3.72	5.26	5.59	5.60

由表5可知，果胶得率随着饱和硫酸铝溶液用量的增大而增大，当用量达6mL以上时得率增长缓慢。这是因为用量少于6mL时果胶沉淀不完全，致使得率较低，当用量达6mL时，提取液中的果胶可以全部盐析出来，再增加用量得率几乎没有变化。

2.2 果胶提取条件的优化结果

表6 果胶提取正交试验设计及结果

Table 6 Orthogonal array design and results

试验号	*A*盐酸浓度/(mol/L)	*B*微波功率/W	*C*硫酸铝用量/mL	*D*料液比	果胶得率/%
1	1(0.05)	1(480)	1(5)	1(1:10)	2.77
2	1	2(640)	2(6)	2(1:15)	4.92
3	1	3(800)	3(7)	3(1:20)	5.38
4	2(0.10)	1	2	3	3.25
5	2	2	3	1	4.03
6	2	3	1	2	4.34
7	3(0.15)	1	3	2	3.52
8	3	2	1	3	3.92
9	3	3	2	1	3.97
k_1	4.36	3.18	3.68	3.59	
k_2	3.87	4.29	4.05	4.26	
k_3	3.80	4.56	4.31	4.18	
R	0.56	1.38	0.63	0.67	

由表6可知，微波-盐酸-盐析法提取山楂果心果胶的优化条件为$A_1B_3C_3D_2$，即盐酸浓度0.05mol/L、微波功率800W、饱和硫酸铝溶液7mL、料液比1:15。各因素对果胶得率影响的主次顺序依次为微波功率＞料液比＞饱和硫酸铝溶液用量＞盐酸浓度，在此条件下进行3次验证实验，果胶的平均得率为5.87%，确优于以上各处理。

3 讨论与结论

由于果胶在现代工业中的应用极为广泛，很多研究人员从寻求果胶新来源方面也做了大量的工作。山楂果胶提取的研究都是基于山楂果实[14-15]，对于从工业副产品果心中提取的研究未见相关报道。本研究结果表明微波功率的作用最强，料液比的影响次之，而张佰清等[14]认为料液比的作用强于微波功率，这可能是由于试验品种及部位不同所致；微波时间的影响最小，这与张佰清

等[14]的研究结果一致。刘焕云等[2]研究了微波提取柚果皮中的果胶，结果表明微波功率的作用最强，微波时间的影响最小，与本研究结果一致；饱和硫酸铝溶液用量的作用高于料液比，而本研究中料液比的影响较高，这可能是由于所用原料不同所致。该实验所用的微波-盐酸-盐析提取法提取时间仅为常规酸提取-乙醇沉淀法的1%，乙醇用量约为常规酸提取-乙醇沉淀法的50%，因此该方法能够极大地提高生产效率、缩短生产周期、降低生产成本，为大规模工业化生产提供了技术支持。

微波-盐酸-盐析法提取山楂果心果胶的最佳条件为盐酸浓度0.05mol/L、微波功率800W、饱和硫酸铝溶液7mL、料液比1:15、微波时间50s。各因素对果胶得率影响的主次顺序依次为微波功率＞料液比＞饱和硫酸铝溶液用量＞盐酸浓度＞微波时间。在此条件下果胶的得率为5.87%。

从山楂果心中提取果胶，不仅扩展了提取果胶的新资源，而且可以使大量的工业副产品得以充分利用，对山楂果实的综合利用和高效增值均具有十分重要的意义。

参考文献：

[1] 张学杰, 郭科, 苏艳玲. 果胶研究新进展[J]. 中国食品学报, 2010, 10(1): 167-174.

[2] 刘焕云, 李慧荔, 顿博影. 微波加热法提取柚果皮果胶的工艺[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 302-304.

[3] 任吉君, 王艳, 孙秀华, 等. 盐析法提取红秋葵果胶的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 402-404.

[4] 岳贤田. 微波辅助提取橘子皮中果胶的工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(14): 7525-7526.

[5] FISHMAN M L, CHAU H K, HOAGLAND P, et a1. Characterization of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure[J]. Carbohydrate Research,1999, 323(1/4): 126-138.

[6] 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, 28(1): 53-55.

[7] 龚盛昭, 杨卓如. 微波协同提取柚皮果胶的条件优化研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(4): 87-90.

[8] 王似锦. 微波技术在苹果果胶提取中的应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.

[9] 吴继红, 彭凯, 张燕. 传统与微波辅助工艺提取苹果果胶品质比较[J]. 农业工程学报, 2009, 25(9): 350-355.

[10] 刘钟栋. 微波条件下萃取桔皮中果胶的显微观察研究[J]. 中国食品添加剂, 2006(2): 51-53.

[11] KRATCHANOVA M, PANLOVA E, PANCHEV I. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin[J]. Carbobydrate Polymers, 2004, 56(2): 181-185.

[12] 纵伟, 梁茂雨, 张世涛. 微波辅助提取西番莲果皮中果胶的研究[J]. 中国食品添加剂, 2007(2): 63-65.

[13] 徐怀德. 天然产物提取工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 48-51.

[14] 张佰清, 刘兰英, 朱丽霞. 微波萃取山楂果胶的试验研究[J]. 食品工业科技, 2003(增刊1): 56-59.

[15] 杜丽娟, 李拖平, 王娜, 等. 山楂果胶分解物抗氧化作用研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(6): 18-20.