

红江橙皮渣提取果胶的工艺研究

谌素华, 夏杏洲, 李德明, 王维民

(广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524025)

摘要: 对红江橙皮渣提取果胶的最佳工艺进行了研究。结果表明: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为最优果胶沉淀剂; 酸提条件为在水料比 20:1 (m/V)、85 °C 和 pH 2.0 下酸提 120 min; 盐析条件为在 pH 7.0 和 75 °C 下每 100 g 果胶粗提液 (由 10 g 红江橙皮渣制成) 中加入 5 mL 的饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 盐析 60 min; 脱盐条件为每 1 g 果胶粗品用 20 mL 的混合液 ($V_{\text{HCl}}/V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=47/50/3$) 脱盐 30 min。最终果胶得率为 6.70%, 含盐量为 4.34%; 成品中半乳糖醛酸含量为 47.3%, 甲氧基含量为 33.3%, 胶凝度 109。

关键词: 红江橙皮渣; 果胶; 提取; 盐析; 酸水解法

中图分类号: TS201.2; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)05-0452-03

Extraction of Pectin from Hongjiang Orange Peel

CHEN Su-hua, XIA Xing-zhou, LI De-ming, WANG Wei-min

(College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China)

Abstract: The extraction conditions of pectin from Hongjiang orange peel were studied by salting-out and acid-hydrolysis methods and the product quality was analyzed. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was found as the best precipitator and the optimal acid extraction conditions were shown as follows: the ratio of water to materials of 10:1, pH value of 2.0, temperature of 85 °C, and extraction time of 120 min. For salting out of the extracts, the best volume of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ saturated solution, pH value, temperature and time were 5 mL per 100 g pectin extracts, 7.0, 75 °C, and 60 min, respectively. The crude pectin was then desalted by the mixture of HCl, ethanol and water ($V_{\text{HCl}}/V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=47/50/3$) for 30 min with its content of 20 mL/g pectin. Under those conditions, the yield of pectin was 6.70% with the galacturonoglycan content, methoxyl content and gelatination degree being of 47.3%, 33.3% and 109, respectively.

Key words: Hongjiang orange peel; pectin; extract; salting out; acid hydrolysis

红江橙 (Hongjiang Orange) 又名红橙、廉江红橙, 是广东省名牌产品和国家优质水果, 是湛江市受国家原产地标记保护的水果^[1-2]。至目前, 湛江市红江橙的种植面积近 8 万亩, 2007 年红江橙产量近 3 万吨。果胶在食品工业、医药保健、化妆品等方面有广泛应用^[3], 以原果胶、果胶、果胶酸的形态广泛存在于高等植物的根、茎、叶、果的细胞壁中。红江橙皮渣约占果重的 25%, 渣中果胶含量较高, 大量的红江橙皮渣以废物处理, 不但浪费而且造成了较大环境污染。故利用红江橙皮渣提取果胶, 可变废为宝, 充分利用资源, 有效地减少环境污染, 产生良好的经济与社会效益。鉴于此, 本文研究利用废弃的红江橙皮提取果胶的工艺, 为红江橙的高值化综合利用提供一定的理论依据。

收稿日期: 2008-01-30

基金项目: 广东海洋大学自然科学基金项目 (0512318)

作者简介: 谌素华 (1974-), 女, 实验师, 在读硕士, 研究方向: 食品加工与贮藏

通讯作者: 夏杏洲

1 材料和方法

1.1 实验材料

红江橙购于湛江市水果批发市场。

硫酸铝、氨水、盐酸、硫酸、95%乙醇、99%乙醇、99%丙酮、活性炭、硫酸铜、氯化镁、氯化铝、咔唑、半乳糖醛酸等均为分析纯试剂。

AUW120 电子天平; 101-2A 型数显式电热恒温干燥箱; 雷磁 PXSJ-216 离子计; TDL-40B 型低速台式离心机; SHB-III 循环水式多用真空泵; SK-1 型快速混匀器。

1.2 果胶提取工艺流程

根据预备实验, 结合参考文献^[4], 确定以下工艺:

鲜橙皮 → 破碎 → 加热灭酶 → 热酸浸提 → 过滤 → 脱色、抽滤 → 滤液 → 盐析沉淀 → 离心分离 → 沉淀 → 脱盐 → 抽滤 → 洗涤 → 干燥 → 成品果胶

1.3 实验方法

1.3.1 红江橙皮渣预处理

取新鲜红江橙皮渣约 10 g, 称取 6 份, 用水洗净,

加水至搅拌破碎,然后放入 300 mL 烧杯中,加入 250 mL 水浸泡,置放于恒温水浴箱中,在 80 °C 下保温 20 min,灭酶,再用纱布滤干后备用。

1.3.2 脱色抽滤

考虑到成本和便于生产,利用活性炭对果胶粗提液进行脱色,抽滤后制得 100 mL 滤液备用。

1.3.3 盐析沉淀剂的选择^[5]

利用果胶分子中羧基被铝、铜、锌、钾等金属离子结合生成不溶性果胶盐而从溶液中分离出来的方法,分别探讨 Al₂(SO₄)₃、AlCl₃、ZnCl₂、MgCl₂ 对果胶提取率的影响,确定最佳盐析沉淀剂。

1.3.4 酸浸提条件的研究

根据单因素实验结果,对料液比、浸提 pH 值、温度、时间四因素设计 L₉(3⁴)正交实验,以提取率为指标,寻求最佳酸浸提条件。

1.3.5 盐析条件的探讨

分别对盐析pH值、时间、温度、加盐量等主要因素进行单因素实验,在此基础上设计L₉(3⁴)正交实验对提取果胶的盐析工艺进行优化,以提取率为指标,确定最佳盐析条件。

1.3.6 脱盐条件的研究

通过对脱盐液的用量、脱盐时间、脱盐液中乙醇浓度等因素对果胶提取率的影响进行实验,确定最适脱盐条件。

1.3.7 半乳糖醛酸含量的定量测定方法

采用咪唑硫酸比色法,在 530 nm 处测定果胶液的吸光度,测得标准曲线为: Y=10.076X-0.0233, R²=0.9936。

1.3.8 果胶得率计算

重量法。

1.3.9 果胶成品的检验

按 QB 2484-2000^[6]的规定进行检测,理化指标包括:水分、灰分、盐酸不溶物、pH 值、半乳糖醛酸含量、甲氧基含量和胶凝度等。微生物指标包括菌落总数(cfu)和大肠菌群数量。

2 结果与讨论

2.1 不同盐对果胶提取率的影响

表 1 不同盐析沉淀剂对果胶提取率的影响

Table 1 Effects of salting out on pectin extraction rate

盐	Al ₂ (SO ₄) ₃	AlCl ₃	ZnCl ₂	MgCl ₂
果胶提取率/%	5.5	5.5	3.2	1.7

注:实验条件为料液比 1:20、温度为 75 °C、pH 为 7。

由表 1 知,四种盐中 MgCl₂ 的盐析沉淀效果最差,

果胶提取率最低; Al₂(SO₄)₃、AlCl₃ 的盐析沉淀效果最好,果胶提取率为 5.5%; 相比之下, Al₂(SO₄)₃ 的产品色泽较好,胶凝度高,因此选用 Al₂(SO₄)₃ 为盐析沉淀剂。

2.2 酸浸提条件对果胶提取的影响

由表 2 可知,4 因素中 pH 值对果胶提取率的影响最大,其次是温度,然后是料液比和时间,最优浸提条件为 A₃B₂C₃D₃,即料液比为 1:20 (m/V), pH 2,浸提温度 85 °C,浸提时间 120 min,此时果胶得率为 8.15%。

表 2 酸浸提正交试验 L₉(3⁴) 及结果表

Table 2 Design and results of orthogonal experiment of acid extraction

序号	A(料液比)	B(pH)	C(温度/°C)	D(时间/min)	果胶得率/%
1	1(1:10)	1(1.0)	1(65)	1(60)	3.99
2	1	2(2.0)	2(75)	2(90)	6.73
3	1	3(3.0)	3(85)	3(120)	2.77
4	2(1:15)	1	2	3	5.48
5	2	2	3	1	8.15
6	2	3	1	2	1.28
7	3(1:20)	1	3	2	6.86
8	3	2	1	3	6.70
9	3	3	2	1	2.61
K ₁	4.09	4.95	3.72	4.47	
K ₂	4.52	6.63	4.49	4.51	
K ₃	4.99	2.02	5.39	4.62	
k ₁	1.36	1.65	1.24	1.49	
k ₂	1.51	2.21	1.50	1.50	
k ₃	1.66	0.67	1.80	1.54	
R	0.30	1.54	0.56	0.05	

2.3 盐析条件对果胶提取的影响

由表 3 可知,最优盐析条件为 A₃B₁C₃D₂,即 pH=7,时间为 1 h,温度 75 °C,加盐量为 100 g 果胶粗提液中添加 5 mL,此时果胶得率为 7.20%。主次因素关系为 A>C>D>B。

2.4 最佳脱盐条件的确定

由图 1~3 可知,每 10 g 果胶盐的脱盐液用量为 200 mL 时果胶得率最高;而脱盐时间超过 30 min 后,果胶得率迅速下降,故脱盐时间定为 30 min;脱盐液中乙醇体积百分比超过 50% 以后果胶得率相差不大,考虑提取成本选取 50% 乙醇,即脱盐液组合为 3% HCl、50% 乙醇、47% 水。按照上述条件实验,最终果胶得率为 6.70%。

表 3 盐析沉淀提取果胶的正交实验 L₉(3⁴) 及结果表

Table 3 Design and results of orthogonal experiment of salting

out on extraction of pectin					
序号	A(pH)	B(时间/min)	C(温度/℃)	D(加盐量 ml/100 g)	果胶得率/%
1	1(5)	1(60)	1(55)	1(3)	3.66
2	1	2(90)	2(65)	2(5)	4.53
3	1	3(120)	3(75)	3(7)	4.68
4	2(6)	1	2	3	3.72
5	2	2	3	1	3.56
6	2	3	1	2	3.75
7	3(7)	1	3	2	7.20
8	3	2	1	3	5.67
9	3	3	2	1	6.05
K ₁	12.87	14.58	13.08	13.27	
K ₂	11.03	13.76	14.30	15.48	
K ₃	18.92	14.48	15.44	14.07	
k ₁	4.29	4.86	4.36	4.42	
k ₂	3.68	4.59	4.77	5.16	
k ₃	6.30	4.82	5.15	4.69	
R	2.62	0.27	0.79	0.74	

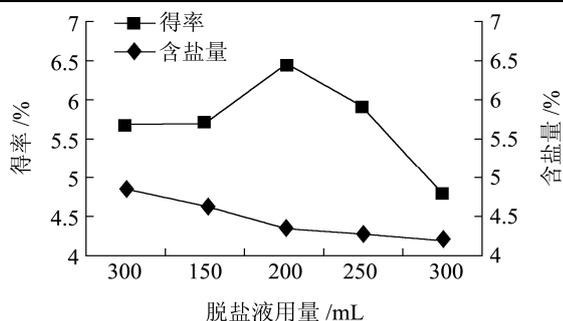


图 1 脱盐液用量对果胶得率的影响

Fig.1 Effects of desalination liquor dosage on pectin yield

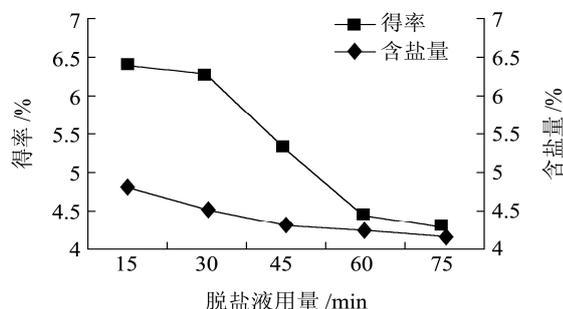


图 2 脱盐时间对果胶得率的影响

Fig.2 Effects of desalination time on pectin yield

2.5 果胶制品的品质

按照前述实验最适条件提取的果胶经无水丙酮、无水乙醇洗涤后, 得到灰白色粉状物, 其成分分析见

表 4, 对照 QB 2484-2000 标准, 基本符合标准要求。

表 4 成品果胶的理化性质

Table 4 Physicochemical properties of pectin

指标	水分/%	总灰分/%	酸不溶灰分/%	pH 值	总半乳糖醛酸/%	甲氧基/%	胶凝度
含量	4.25	4.88	1.32	3.18	64.31	33.3	109

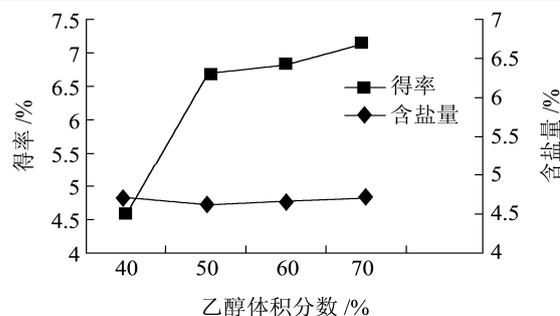


图 3 乙醇体积分数对果胶得率的影响

Fig.3 Effects of volume fraction of ethanol on pectin yield

对样品进行微生物检验分析结果为: 细菌总数 <100 cfu/g, 大肠杆菌 <25 cfu/g, 致病菌未检出, 符合食品卫生要求。

3 小结

对红江橙皮渣提取果胶的最佳工艺进行了研究。结果表明: Al₂(SO₄)₃ 为最优果胶沉淀剂; 酸提条件为在水料比 20:1 (m/V)、85 °C 和 pH 2.0 下酸提 120 min; 盐析条件为在 pH 7.0 和 75 °C 下每 100 g 果胶粗提液 (由 10 g 红江橙皮渣制成) 中加入 5 mL 的饱和 Al₂(SO₄)₃ 盐析 60 min; 脱盐条件为每 1 g 果胶粗品用 20mL 的混合液 (V_{HCl}/V_{乙醇}/V_水=47/50/3) 脱盐 30 min。最终果胶得率为 6.70%, 含盐量为 4.34%; 成品中半乳糖醛酸含量为 47.3%, 甲氧基含量为 33.3%, 胶凝度 109。

参考文献

- [1] 黄小萍.红江橙-中国橙中之王.[J].中国农垦,1991,(3):11-12
- [2] 陈万灵,陈汉能.廉江红江橙的发展过程及其启示[J].南方农村,2004,(1):39-41
- [3] 赵利,王杉.果胶的制备及其在食品工业的应用综述[J].食品科技,1999,(5):32-34
- [4] 邓红,宋纪.盐析法从苹果渣中提取果胶的工艺条件研究[J].食品科学,2002. 23(3):57-60
- [5] 张争光,李于善.用柑橘皮渣提取果胶的工艺优化研究[J].吉林化工学院学报, 2003,20(1):10-12
- [6] 张小玲.果胶的咪唑硫酸分光光度测定法研究[J].甘肃农业大学学报,1999,34(1):75-78