

# 红湘莲莲皮粉果胶多糖的提取工艺研究

王超, 李嫦, 黄师荣

(湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105)

**摘要:** 用草酸铵溶液作为提取溶剂提取了红湘莲莲皮粉中的果胶多糖。通过单因素实验法考察了草酸铵浓度、提取温度、提取时间以及料液比等四个因素对果胶多糖得率的影响。在单因素实验的基础上, 通过正交实验, 得到的最佳工艺条件为: 草酸铵浓度 0.7%, 提取温度 100 ℃, 提取时间 2 h, 料液比 1:30 (m/V)。在该条件下, 果胶多糖的得率为 12.50%。所得果胶多糖经 FTIR 分析和酯化度测定为低酯化度果胶。

**关键词:** 莲皮粉; 草酸铵法; 提取; 果胶

文章编号: 1673-9078(2013)1-146-149

## Study on Extraction Conditions of Pectin from Lotus (*Nelumbo nucifera* 'Hong Xiang Lotus') Seed Peel Waste

WANG Chao, LI Chang, HUANG Shi-rong

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Pectin polysaccharide was extracted from lotus (*Nelumbo nucifera* 'Hong Xiang Lotus') seed peel waste by using ammonium oxalate aqueous solution as the extraction solvent. Effects of extraction conditions such as extracting temperature, ratio of solid to solvent, concentration of ammonium oxalate and extracting time on the extraction yield were studied by single factor analysis method. The orthogonal experiment design was used to optimize the extraction conditions. The optimal extraction conditions are as follows: extracting temperature 100 ℃, ratio of solid to solvent 1:30 (m/V), concentration of ammonium oxalate 0.7% and extracting time 2 h. Under these conditions, the extraction yield 12.5% is highest. The obtained extract was identified as low methoxyl pectin by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and determination of the degree of esterification (DE).

**Key words:** lotus seed peel waste; pectin; extract; ammonium oxalate method

果胶 (pectin) 广泛存在于植物的果实、根、茎、叶的细胞壁和细胞内层中, 是细胞壁的组成成分<sup>[1]</sup>。果胶具有良好的胶凝、乳化、稳定和增稠性能, 作为一种新型添加剂在食品、医药、印染、纺织、烟草、冶金等领域得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>。据不完全统计, 我国每年消耗果胶达 1500 吨以上, 其中约 90% 依赖进口, 而且需求量在快速增长<sup>[3]</sup>。此外, 价格一直居高不下 (15~20 万元/吨), 货源供不应求。因此开辟果胶原料的新来源有着重要的实际意义。

红湘莲莲皮粉是磨皮莲子生产过程中产生的副产物, 约占莲子质量的 10~15%, 包括全部的种皮、莲芯、部分莲肉等。这些副产物通常被用作低效的肥料和动物饲料, 或者当作垃圾被废弃, 未能充分利用,

收稿日期: 2012-07-08

基金项目: 湖南省科技计划项目 (2010JT4052)

作者简介: 王超 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 植物资源综合利用

通讯作者: 黄师荣 (1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 植物资源综合利用

若直接丢弃还会对环境造成污染。本研究以莲皮粉为原料提取果胶多糖, 目的是开辟莲皮粉新的利用途径, 提高其利用率和利用水平, 增加其附加值, 减少对环境的污染, 同时为果胶生产企业探索新的廉价的原料。

近年来, 有许多研究采用草酸铵来提取果胶<sup>[4-5]</sup>, 由于草酸铵可以将不溶性果胶酸钙转为可溶性铵盐, 从而提高果胶的产量。此外, 草酸铵对环境的污染较小, 在实际生产中对设备的腐蚀也小。因此, 本文用草酸铵溶液来提取莲皮粉中的果胶多糖。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

莲皮粉由湖南宏兴隆湘莲食品有限公司提供; 草酸铵、盐酸、氢氧化钠、乙醇、咔唑、硫酸、D-半乳糖醛酸等均为分析纯。

GL21M 型高速冷冻离心机, 长沙英泰仪器有限公司; SHA-C 型水浴恒温振荡器, 江苏常州国华电器有限公司; PHS-3BW 型 pH 计, 上海般特仪器有限公司;

DZ-2BC II 真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; NICOLET-380 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; WFZ UV-2802SH 型紫外可见分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司; PK-98-II 型电热恒温水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 莲皮粉中果胶含量的测定

采用咪唑比色法<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 莲皮粉中果胶多糖的提取的操作步骤

(1) 干燥: 将莲皮粉置于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重。装入自封袋并将其放入干燥器中备用。

(2) 提取: 准确称取 5 g 莲皮粉于锥形瓶中, 按不同的料液比加入一定浓度的草酸铵溶液, 在一定温度的水浴条件下保温并振摇不同的时间, 离心 (4000 r/min, 10 min), 收集上清液。

(3) 调 pH 值: 取上清液, 用 6 mol/L 盐酸调节 pH 值为 3.5, 离心 (4000 r/min, 10 min), 收集上清液。

(4) 乙醇沉淀: 取上清液, 加入等体积的 95% 乙醇溶液, 搅拌均匀, 静置 4 h, 使果胶充分沉析出来, 然后离心 (4000 r/min, 10 min), 并用 75% 的乙醇洗涤 2 次, 收集沉淀。

(5) 干燥: 用真空干燥箱在 60 °C 条件下真空干燥至恒重。称质量, 按下式计算果胶多糖的得率:

$$P = W_1 / W_2 \times 100\%$$

式中: P 为果胶多糖的得率 (%);  $W_1$  为果胶多糖的成品质量 (g);  $W_2$  为莲皮粉的质量 (g)。

### 1.2.3 果胶多糖提取的单因素实验

考察提取温度 (70、80、90、100 °C)、料液比 (1:20、1:25、1:30、1:35、1:40,  $m/V$ )、草酸铵浓度 (0.4%、0.6%、0.8%、1.0%)、提取时间 (1.0、1.5、2.0、2.5 h) 4 个因素对莲皮粉果胶多糖得率的影响。

### 1.2.4 果胶多糖提取的正交实验

在单因素实验基础上, 以影响果胶多糖提取率的提取温度 (A)、料液比 (B)、草酸铵浓度 (C)、提取时间 (D) 为 4 个因素, 通过 4 因素 3 水平  $L_9(3^4)$  正交实验确定莲皮粉果胶多糖最佳提取工艺条件。

### 1.2.5 果胶多糖的红外光谱分析

把果胶多糖研成粉末, 与 KBr 混合压片制样, 采用傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外分析。

### 1.2.6 果胶多糖的酯化度测定

按文献<sup>[7]</sup>的方法进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 莲皮粉中果胶多糖的含量

按照咪唑比色法, 绘制出以半乳糖醛酸含量为横

坐标(单位:  $\mu\text{g/mL}$ ), 以 530 nm 波长处溶液的吸光值为纵坐标的标准曲线, 其线性回归方程为:

$$y = 0.0034x - 4.17 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9999$$

式中: x 为半乳糖醛酸浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ; y 为吸光度。

经测定, 莲皮粉中果胶多糖的含量为  $14.90\% \pm 1.78\%$ , 与苹果渣中果胶含量 (13.4~16.3%) 很接近<sup>[8]</sup>, 可以作为果胶的原料来源。

## 2.2 果胶多糖提取单因素实验

### 2.2.1 提取温度对果胶多糖得率的影响

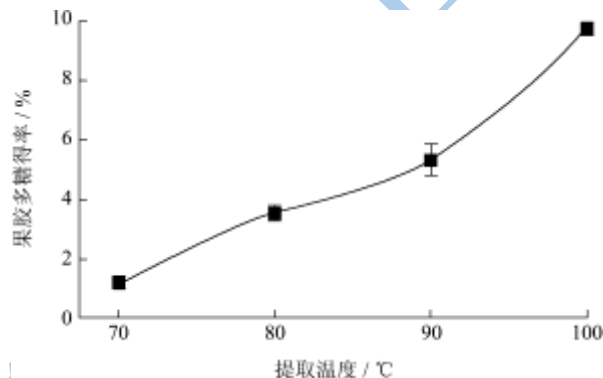


图1 提取温度对果胶多糖得率的影响

### Fig.1 Effect of extracting temperature on the extraction yield

在料液比为 1:20、草酸铵浓度为 0.6%、提取时间为 2.0 h 的条件下, 探讨了提取温度对果胶多糖得率的影响, 结果如图 1 所示。由图可知, 莲皮粉中果胶多糖得率随着提取温度的升高而升高, 这是由于提取温度的升高有利于原果胶水解成可溶性果胶<sup>[9]</sup>。周艳红等<sup>[10]</sup>在用草酸铵法提取大豆皮果胶多糖的研究中也得到相似结果。为了节约能源和降低成本, 提取温度以控制在 100 °C 为宜。

### 2.2.2 料液比对果胶多糖得率的影响

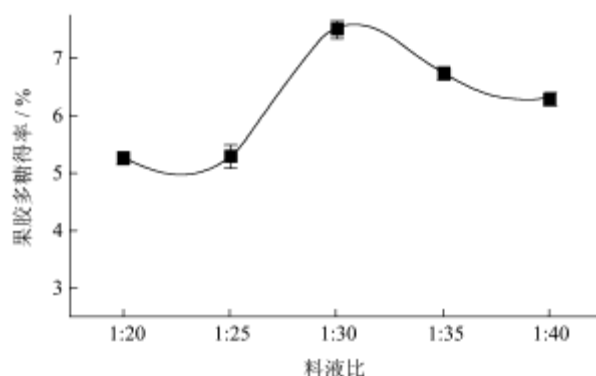


图2 料液比对果胶得率的影响

### Fig.2 Effect of ratio of solid to solvent on the extraction yield

图 2 示出了在提取温度为 80 °C、草酸铵浓度为 0.6%、提取时间为 2.0 h 的条件下, 料液比对果胶多糖得率的影响。由图可知, 随着料液比的增大, 果胶多糖得率先增大后减少。料液比为 1:30 时, 得率达到最大值。进一步增大料液比, 得率反而减少。其原因是料

液比增大, 虽然有利于果胶的溶出, 但是也会造成沉淀困难, 使得果胶损失增大<sup>[1]</sup>。因而, 莲皮粉果胶多糖提取的最佳料液比以1:30为宜。董艳辉<sup>[4]</sup>在用草酸铵法提取桔皮果胶的研究中也得到相同结果。

### 2.2.3 草酸铵浓度对提取率的影响

在料液比为1:20、提取温度为80 °C、提取时间为2.0 h的条件下, 探讨了草酸铵浓度对果胶多糖得率的影响, 结果如图3所示。从图中可以看出, 随着草酸铵浓度的增加, 果胶多糖得率不断增加, 草酸铵浓度为0.8%时果胶得率达到最大。进一步增加草酸铵浓度, 果胶得率反而下降, 这可能是由于草酸铵浓度达到一定程度时, 可以很好地与果胶酸钙发生螯合作用, 导致提取受阻所致。因此草酸铵的浓度以0.8%为宜。董艳辉<sup>[4]</sup>在用草酸铵法提取桔皮果胶的研究中也得到相同结果。

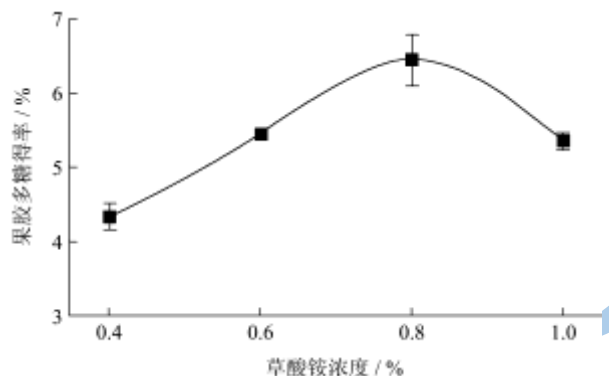


图3 草酸铵浓度对果胶得率的影响

Fig.3 Effect of ammonium oxalate concentration on the extraction yield

### 2.2.4 提取时间对提取率的影响

在料液比为1:20、提取温度为80 °C、草酸铵浓度为0.6%的条件下, 研究了提取时间对果胶多糖得率的影响, 结果如图4所示。由图可知, 果胶多糖的得率随着时间的延长, 先增大后减少, 当提取时间为1.5 h时, 果胶多糖得率达到最大值。而当提取时间大于2 h时, 提取率反而降低, 可能是因为果胶被铵离子解酯, 裂解, 导致果胶提取率降低<sup>[4]</sup>。因而提取时间以1.5 h为宜。

董艳辉<sup>[4]</sup>在用草酸铵法提取桔皮果胶的研究中也得到相同结果。

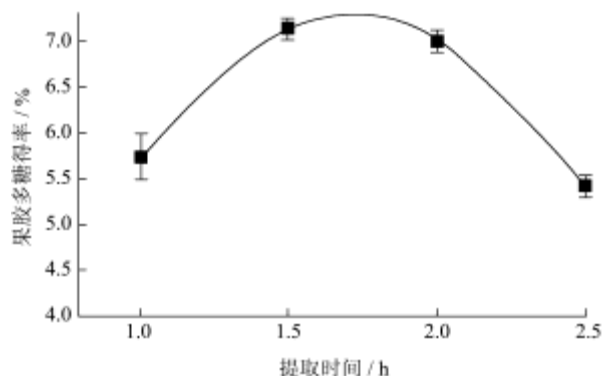


图4 提取时间对果胶得率的影响

Fig.4 Effect of extracting time on the extraction yield

### 2.3 果胶多糖提取的正交实验

表1 莲皮粉果胶多糖提取的L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验表和结果

组号	A (提取温度/°C)	B (料液比)	C (草酸铵浓度/%)	D (提取时间/h)	果胶得率/%
1	1(90)	1(1:25)	1(0.7)	1(1.0)	6.44
2	1	2(1:30)	2(0.8)	2(1.5)	7.38
3	1	3(1:35)	3(0.9)	3(2.0)	6.90
4	2(95)	1	2	3	10.27
5	2	2	3	1	10.28
6	2	3	1	2	10.91
7	3(100)	1	3	2	10.87
8	3	2	1	3	12.57
9	3	3	2	1	10.93
k <sub>1</sub>	6.91	9.19	9.97	9.22	
k <sub>2</sub>	10.49	10.07	9.52	9.72	
k <sub>3</sub>	11.46	9.58	9.35	9.91	
R	4.55	0.88	0.69	0.70	

在单因素实验结果的基础上, 以影响果胶多糖得率的草酸铵浓度、料液比、提取温度和时间为四个影响因素, 在其适宜水平附近取不同水平进行正交实验, 结果如表1所示。

表2 莲皮粉果胶多糖提取的L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验的方差分析

Table 2 Variance analysis of L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal test

因素	偏差平方和	自由度	均方	F 值	F 临界值	显著性
提取温度	68.914	2	34.457	538.391	F <sub>0.05</sub> (2,9)=4.26	**
料液比	2.343	2	1.172	18.313	F <sub>0.01</sub> (2,9)=8.02	**
草酸铵浓度	1.256	2	0.628	9.813		**
提取时间	1.546	2	0.773	12.078		**
重复误差	0.578	9	0.064			
总和	74.637	17				

由表1极差值可知, 影响果胶多糖得率的主次关系

为: 提取温度>料水比>提取时间>草酸铵浓度。表2

为实验结果的方差分析,由表可知,实验考察的四个因素均为高度显著因素。因此,对其水平的选择应选取使指标结果高的水平。综上,草酸铵法提取莲皮粉果胶多糖的最佳工艺条件为:提取温度100℃,料液比1:30,草酸铵浓度0.7%,提取时间2 h。在该条件下进行验证实验,果胶多糖得率为12.50%。

#### 2.4 莲皮粉果胶多糖的酯化度和红外光谱分析

草酸铵法提取的莲皮粉果胶多糖的红外光谱分析如图5所示,为了进行比较,我们还分析了果胶的传统提取方法—盐酸法提取到的莲皮粉果胶多糖的红外光谱。从图中可以看出,两种方法提取莲皮粉所得成分的红外谱图比较相似,在500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 之间具有糖类特征吸收峰,与Gnanasambandam<sup>[12]</sup>的果胶分析谱图主要特征峰基本相同,初步说明所得产品为果胶组分。3600~3000  $\text{cm}^{-1}$ 出现的宽而强的峰是-OH的伸缩振动峰。2930  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由C-H(CH,  $\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3$ )伸缩振动引起,这个吸收峰常常被O-H伸缩振动引起的宽峰所掩盖。

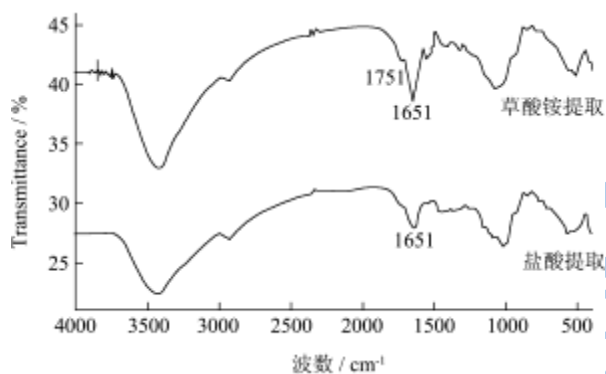


图5 莲皮粉果胶多糖的红外光谱图

Fig.5 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of pectin samples extracted from lotus seed peel waste.

1000~2000  $\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是鉴别果胶的主要官能团和区分不同类型果胶的特征峰<sup>[12]</sup>。1651  $\text{cm}^{-1}$ 和1751  $\text{cm}^{-1}$ 的红外吸收峰是分别鉴别自由羧基官能团(-COO<sup>-</sup>)和酯化羧基官能团(-COOR)的特征峰,这两个特征峰的存在初步说明所得到的物质为果胶。1751  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰是用来区分果胶为高酯果胶还是低酯果胶,该处吸收峰强度很弱,说明从莲皮粉中提取的果胶为低酯化度果胶<sup>[12]</sup>。该果胶的酯化度经测定

为48.39%,表明所得果胶为低酯化度果胶,印证了红外光谱的分析结果。

### 3 结论

红湘莲莲皮粉可作为果胶多糖的原料来源,可以用草酸铵溶液来提取其中的果胶多糖。提取温度、料液比、草酸铵浓度和提取时间四个因素对果胶多糖得率的影响均高度显著,影响的主次关系为:提取温度>料液比>提取时间>草酸铵浓度。通过正交实验优化的提取条件为:提取温度100℃,料液比1:30,草酸铵浓度0.7%,提取时间2 h。在该条件下,果胶多糖的得率为12.50%。所提取的果胶多糖经红外光谱分析和酯化度测定为低酯化度果胶。

### 参考文献

- [1] 詹晓北.食品胶的生产、性能与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005:23-27
- [2] 王文婷,朱思明,陈志江,等.甜菜压粕中果胶的提取工艺研究[J].现代食品科技,2011,27(11):1328-1331
- [3] 宁海凤.豆腐柴果胶的分离及其性质研究[D].江南大学,2010
- [4] 董艳辉.草酸铵法提取桔皮中果胶的工艺研究[J].广东农业科学,2011,17:72-74
- [5] 王媛莉,李梅青,董明,等.草酸铵超声辅助提取豆腐柴果胶[J].食品科学,2011,32(10):88-91
- [6] 靳敏,夏守玉.食品检验技术[M].北京:化学工业出版社,2003
- [7] 雷激,马力,赵义梅,等.低温碱法脱脂制取低酯果胶的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(1):45-48
- [8] 游新侠.苹果渣中果胶提取、纯化及不同分子量果胶特性的研究[D].陕西师范大学,2007.3-63
- [9] 王川,游见明.芦荟中分离提取果胶的研究[J].现代食品科技,2006,22(3):150-151
- [10] 周艳红,金征宇.大豆皮果胶多糖的提取工艺研究[J].食品工业科技,2004,25(3):76-77,95
- [11] 姜丽娜,但建明,周文斌,等.籽瓜皮果胶的提取工艺研究[J].现代化工,2009,29(1):315-317
- [12] Ravin Gnanasambandam, A Proctor. Preparation of soy hull pectin[J]. Food Chemistry, 1999, 65: 461-467