

刺葡萄皮渣中果胶的联产提取工艺研究

王玲,曾树林,谢聃,王辉宪

(湖南农业大学理学院,湖南 长沙 410128)

摘要: 探索了湘西刺葡萄皮渣提取色素后果胶的联产提取工艺条件,并对提取所得果胶产品进行品质检测。结果表明,以0.05 mol/L的稀H₂SO₄为提取剂,料液比为1:10,pH值为2.5,在80℃条件下提取1h,提取2次,提取效果最好。产品得率为9.82%,半乳糖醛酸含量为68.86%。联产工艺用溶剂法从刺葡萄皮渣中提取的果胶产品4项指标优于国家标准,2项指标弱于国家标准。

关键词: 刺葡萄皮渣;果胶;联产提取工艺;检测

中图分类号:TS262.6;TS261.4;X797

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2012)04-0105-04

Technical Study of Combined Extraction of Pectin from Grape (*Vitis davidii* Foëx) Peel and Pomace

WANG Ling, ZENG Sulin, XIE Dan and WANG Huixian

(College of Technical Science, Hu'nan Agriculture University, Changsha, Hu'nan 410128, China)

Abstract: The technical conditions of combined extraction of pectin from grape peel and pomace were investigated and the quality of the extracted pectin was evaluated. 0.05 mol/L dilute H₂SO₄ was used as extracting agent, the ratio of raw materials and liquid was 1:10(g:mL), pH value was 2.5, 1 h extraction was carried out twice with temperature at 80 °C, and the best extraction effects could be achieved with product yield as 9.82 % and the content of galacturonic acid as 68.86 %. By the solvent method, the result showed that the extracted pectin had 4 indexes superior to the national standards and 2 indexes inferior to the national standards.

Key words: grape (*Vitis davidii* Foëx) peel and pomace; pectin; combined extraction; measurement

果胶(pectin)是一类具有共同特性的寡糖和多聚糖的混合物,其主要成分是D-半乳糖醛酸。果胶通常为乳白色或淡黄色的粉末,微甜且稍带酸味,易溶于水形成含负电荷的粘性液体,遇石蕊显酸性,不溶于乙醇等有机溶剂。果胶因具有良好的乳化、增稠、稳定和胶凝作用,在食品、纺织、印染、烟草、冶金等领域已得到广泛的应用。由于果胶具有抗菌、止血、消肿、解毒、降血脂、抗辐射等作用,还是一种优良的药物制剂基质。近年来,其在医药领域的应用越来越广泛^[1]。随着功能性多糖的开发研究,果胶作为一种完全无毒且应用广泛的天然食品添加剂,越来越受到研究与加工行业的重视。

根据成熟度的不同,植物细胞内的果胶物质分为3类:原果胶(Protopectin)、果胶(Pectin)和果胶酸(Pectic acid)^[2]。原果胶在酸或酶的作用下能分解为果胶,果胶进一步水解变成果胶酸。其中,只有果胶具有胶凝特性,而且3种形态之间存在着一种动态平衡。目前,国内外文献所报道的果胶提取方法很多,如酸提取法^[3]、离子交换树

脂法^[4]、酶提取法^[5]、微波提取法^[6]、超声波辅助提取法^[7]和盐提取法。

整个果胶分子中半乳糖醛酸所占百分比被定义为半乳糖醛酸含量,它不仅是一个被广泛使用的分析参数、一个纯度指标,也是衡量柑果胶品质的重要指标。在我国食品添加剂标准中,果胶中半乳糖醛酸的含量不得少于65%。葡萄榨取葡萄汁后的鲜红葡萄皮渣中,果胶含量为1%~1.6%,而经提取色素后的葡萄皮渣中果胶的含更高。

我国葡萄资源丰富,每年因葡萄酿酒而产出数以万吨计的葡萄皮渣。这些主要由葡萄皮、葡萄梗、葡萄籽组成的葡萄皮渣构成了数量可观的工业废料,如果处理不当,很容易变质,挥发出不良气味,污染环境。然而葡萄皮渣中含有丰富的果胶,具有开发应用价值,有十分广阔的市场前景。通常对于葡萄皮渣中色素、果胶的提取采用的分别单提法,资源浪费较大。为了达到使刺葡萄皮渣得以最大利用的目的,本实验以湖南省怀化市芷江县山区的

收稿日期:2011-12-05;修回日期:2012-02-13

作者简介:王玲(1987-),女,在校研究生,研究方向:生物资源监测与利用。

通讯作者:王辉宪,研究方向:天然产物提取与应用,E-mail:jsuwanghuixian@163.com。

优先数字出版时间:2011-03-12;地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120312.1117.001.html。

刺葡萄为原料,对提取色素后的刺葡萄皮渣采用溶剂法进行果胶的联产提取,采用正交实验探索联产工艺中果胶的最佳提取条件,并对提取所得果胶产品进行品质检验。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 原 料

刺葡萄(*Vitis davidii* Foëx),采自湖南省怀化市芷江县山区的刺葡萄园。刺葡萄果实洗净后先将果肉、果汁、种籽与果皮分离,再将其分类保存在低温冷库中备用。

1.1.2 仪 器

UV-2450 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;RE-200B 旋转蒸发仪,巩义市予华仪器有限责任公司;CCA-20 型低温冷却液循环泵,巩义市予华仪器有限责任公司;SHB- 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;DZ-2BC 型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;8904 型酸度计,江苏江环分析仪器有限公司;TP-620C 型电子天平,湘仪天平仪器设备有限公司;DK-S24 电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司。

1.1.3 试 剂

无水乙醇、蔗糖、浓硫酸、吡啶(化学纯)、D-半乳糖醛酸(标准品,湖南省药品检验所)、G5325 Pectin 果胶(Saland-chem International Inc)。

1.2 方 法

1.2.1 果胶提取的工艺流程

联产工艺中果胶提取的工艺流程为:

提取葡萄皮色素后的皮渣 $\xrightarrow[\text{提取2次}]{0.05 \text{ mol/L 热稀硫酸浸提}}$ 合并 2 次
 滤液 $\xrightarrow[\text{加入与浓缩液等体积的无水乙醇}]{45^\circ\text{C 真空浓缩至少量固形物出现}}$ 浓缩滤液 \rightarrow 冷却至室温
 机械搅拌 \rightarrow 静置过夜 \rightarrow 真空抽滤 \rightarrow 沉淀
 去离子水洗涤 2 次,无水乙醇洗涤 1~2 次 \rightarrow 45~50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥
 滤液回收制备酒石酸
 3~4 h \rightarrow 粉碎至 60 目大小 \rightarrow 果胶产品

1.2.2 材 料的 预 处 理

预处理对果胶成品色泽、产量及质量影响很大。原料粒度的大小直接影响提取效果——粒度小,可增加与酸液接触的面积,从而有利于提取。因此,联产提取前应将刺葡萄皮破碎至粒度直径为 2~5 mm。

1.3 提 取 条 件 的 选 择 和 优 化

进行涉及料液比、提取温度、提取时间、提取液 pH 值的 4 因素 3 水平正交实验,确定联产工艺中果胶提取的最佳工艺条件。

1.4 果胶产品的定性分析

表1 果胶提取L₉(3⁴)实验设计

水 平	因素			
	A:料液比	B:提取温度(°C)	C:提取时间(h)	D:pH值
1	1:5	70	1	1.5
2	1:8	80	1.5	2.0
3	1:10	90	2	2.5

按 QB 2484—2000《食品添加剂果胶》中的方法进行果胶水溶性实验、特征性实验和胶冻实验。

1.5 果胶产品的定量分析

成品果胶的纯度用半乳糖醛酸含量表示,半乳糖醛酸含量用吡啶硫酸分光光度法测定^[9-10]。吡啶硫酸分光光度法是利用果胶的水解产物 D-半乳糖醛酸在浓硫酸介质中与吡啶形成稳定的紫红色络合物,然后在最大吸收波长下建立吸光度与 D-半乳糖醛酸浓度的标准曲线。根据标准曲线,通过测定果胶产品吸光度值,求出 D-半乳糖醛酸的浓度,并计算果胶产品中半乳糖醛酸的含量。

1.5.1 对 照 品 溶 液 和 供 试 品 溶 液 的 制 备

对照品溶液的制备:准确称取 D-半乳糖醛酸标准品 0.05 g 于 50 mL 容量瓶中,加入蒸馏水溶解并定容至刻度摇匀,即得 D-半乳糖醛酸标准溶液(1000 mg/L)。

供试品溶液的制备:准确称取 0.035~0.04 g 所得果胶粉于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 0.5 mol/L 硫酸、15 mL 蒸馏水,搅匀,在 75 $^\circ\text{C}$ 水浴中水解 15 min,冷却至室温后用蒸馏水定容于 50 mL 容量瓶中,作为供试品溶液待测。

1.5.2 最 大 吸 收 波 长 的 测 定

分别精确吸取对照品溶液 0 mL、5 mL 于 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度(浓度分别为 0 mg/L、100 mg/L),摇匀;再分别吸取该稀释液 1 mL 于 20 mm \times 150 mm 比色管中,然后各加入浓硫酸 6 mL,用自来水淋洗试管,冷却至室温后各加入 0.30 mL 0.15% 的吡啶无水乙醇溶液,摇匀,在室温暗处放置 1.5 h;以试剂空白作参比,在 360~680 nm 波长范围内进行紫外吸收扫描,得到最大吸收波长。

1.5.3 标 准 曲 线 的 制 作

精确吸取对照品溶液 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL,分别置于 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度(浓度 0~100 mg/L),摇匀;分别吸取不同浓度的标准稀释液 1 mL 于 6 支比色管中,然后各加入浓硫酸 6 mL,用自来水淋洗试管,冷却至室温后各加入 0.30 mL 0.15% 吡啶无水乙醇溶液,摇匀,在室温暗处放置 1.5 h;以试剂空白作参比,用 UV-1600 型紫外可见分光光度计在最大吸收波长下测定吸光度 A,以浓度 C 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,绘制标准曲线。

1.5.4 果胶产品中半乳糖醛酸含量的测定

精确移取 3.00 mL 供试品溶液于 50 mL 容量瓶,稀释至刻度,摇匀。以试剂空白作参比,于波长 529 nm 处测定吸光度,根据 1.5.3 方法所绘制的标准曲线得到的回归方程计算供试品溶液中半乳糖醛酸的浓度。

1.5.5 半乳糖醛酸含量计算公式

$$\text{半乳糖醛酸}(\%) = \frac{C \times 50 \times \frac{50}{3}}{W \times 10^{-6}} \times 100\%$$

式中:C——从标准曲线查得的联产果胶产品中 D-半乳糖醛酸浓度(mg/L);

W——果胶粉质量(g)。

1.6 果胶产品的品质检验

依据中华人民共和国轻工业行业标准 QB 2484—2000《食品添加剂 果胶》,对刺葡萄皮渣联产所得果胶产品的得率、性状、干燥失重、灰分、盐酸不溶物、pH 值、Pb 含量等理化指标进行测定和比较。

2 结果与分析

2.1 联产工艺刺葡萄皮渣中果胶的提取条件

按实验方案进行 $L_9(3^4)$ 正交实验,结果及极差分析见表 2。

表2 果胶 $L_9(3^4)$ 正交实验结果及极差分析表

序号	因素				得率(%)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	3.50
2	1	2	2	2	7.14
3	1	3	3	3	6.04
4	2	1	2	3	4.00
5	2	2	3	1	6.40
6	2	3	1	2	8.00
7	3	1	3	2	4.22
8	3	2	1	3	9.76
9	3	3	2	1	5.20
ΣK_1	16.68	11.72	21.26	15.10	
ΣK_2	18.40	23.30	16.34	19.36	
ΣK_3	19.18	19.24	16.66	19.80	
K_1	5.5600	3.9067	7.0867	5.0333	
K_2	6.1333	7.7667	5.4467	6.4533	
K_3	6.3933	6.4133	5.5533	6.6000	
极差 R	0.8333	3.8600	1.6400	1.5667	
调整 R^2	0.7506	3.4766	1.4771	1.4110	

由正交实验极差分析结果表 2 可知,各因素对果胶得率影响的强弱依次为:提取温度>提取时间>pH 值>料液比,说明提取温度对果胶得率影响最大,而料液比对果胶提取的影响则较小,故温度宜选取 80℃;宜采用的料液比为 1:10;提取时间为 1 h;随着 pH 值的升高,果胶的得率有所提高,且在 pH 值为 2.5 时得率最高,所以 pH 值 2.5 最佳。由此确定,联产工艺中酸提取法提取果胶的

最佳工艺条件为:以 0.05 mol/L 稀硫酸为提取剂,料液比 1:10,pH 值为 2.5,提取温度 80℃,提取时间为 1 h,提取次数为 2 次。

2.2 联产所得果胶的定性、定量分析和得率计算

2.2.1 产品定性分析

对联产所得果胶按照行业标准 QB 2484—2000《食品添加剂 果胶》中的方法分别进行果胶水溶性实验、特征性实验和胶冻实验,结果如下:

①取果胶粉 1.0 g,加水 40 mL,不断搅拌,呈较粘稠状液体。

②取果胶粉 0.1 g,加水 50 mL,再加乙醇 20 mL,不断搅拌,出现白色悬浮物。

③取果胶 0.4 g,加水 30 mL,加热并不断搅拌,使果胶完全溶解,加蔗糖 36.5 g,继续加热浓缩至 54.7 g,倒入盛有 0.8 mL 12.5% 的柠檬酸溶液的烧杯中,冷却后即成柔软且有弹性的胶冻。

结果表明,联产所得果胶产品性质与国家果胶行业基本一致。因此,可确定提取产品为果胶。

2.2.2 果胶提取得率

$$X = A/50 \times 100\%$$

其中:X——果胶的得率;A——所得果胶产品的质量;50——皮渣量,g。

根据正交实验确定的联产工艺中果胶提取的最佳工艺条件,对刺葡萄皮渣中的果胶进行平行 3 次联产提取,产率分别为 9.86%、9.78%、9.82%,取平均值得 9.82%。

2.2.3 产品定量分析

2.2.3.1 最大吸收波长的测定

按 1.5.2 试验方法,以试剂空白作参比,在 360~680 nm 波长范围内,扫描测定其最大吸收波长,结果见图 1。

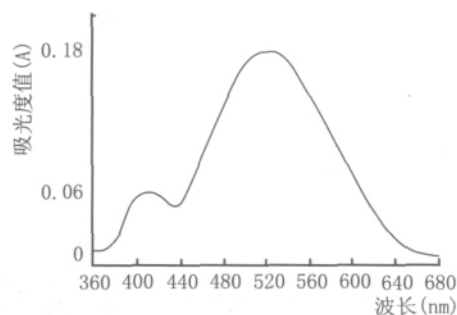


图1 D-半乳糖醛酸-吡啶络合物最大吸收波长

由图 1 可知,D-半乳糖醛酸与吡啶形成的络合物在 409 nm 和 529 nm 处有较大的吸收峰,最大吸收波长为 529 nm。

2.2.3.2 标准曲线的制作

在 529 nm 波长下,以试剂空白为参比,制作吸光度值 A 与 D-半乳糖醛酸浓度 C 的 A-C 标准曲线,见图 2。

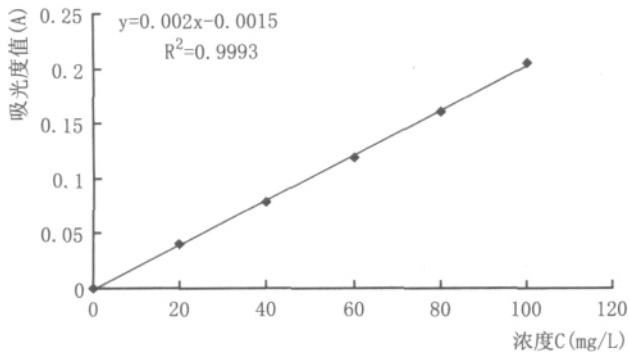


图2 D-半乳糖醛酸的标准曲线

2.2.3.3 联产果胶产品中半乳糖醛酸含量

实验测定,联产果胶最佳工艺得到产品的吡啶硫酸反应体系的吸光度值 $A=0.057$, $C=29.25$ mg/L, 计算得联产果胶产品中半乳糖醛酸含量为 68.86%。

2.2.4 产品品质检验

依据 QB 2484—2000《食品添加剂 果胶》,对联产所得果胶产品的产率、性状、干燥失重、灰分、盐酸不溶物、

表3 果胶产品与标准对照

项目	指标	联产果胶
性状	白色或淡黄色粉末	白色粉末
干燥失重(%)	≤8	9.60
灰分(%)	≤5	17
盐酸不溶物(%)	≤1	0.37
pH值(高甲氧基)	2.6~3.0	2.89
重金属(以Pb计)	≤0.0015 mg/kg	0.00083 mg/kg
半乳糖醛酸(%)	≥65.0	68.86
得率(%)		9.82

注:指标均参照 QB 2484—2000《食品添加剂 果胶》。

pH值、Pb含量等理化指标进行测定和比较,结果见表3。

从表3可见,联产工艺用溶剂法从刺葡萄皮渣中提取所得果胶产品的4项指标优于符合国家标准,2项指标弱于国家标准。

3 结论

正交实验研究表明,联产工艺中用溶剂法从刺葡

萄皮渣中提取果胶的最佳条件为:以 0.05 mol/L 稀硫酸为提取剂,料液比为 1:10, pH 值为 2, 在 80 °C 温度下提取 1 h, 提取 2 次, 得率为 9.82%, 半乳糖醛酸含量为 68.86%。

联产工艺用溶剂法从刺葡萄皮渣中提取所得果胶产品的4项指标优于符合国家标准,2项指标弱于国家标准。由于中华人民共和国轻工业行业标准 QB 2484—2000《食品添加剂 果胶》中没有规定葡萄类水果果胶产品的质量指标,故本实验联产所得果胶的部分理化性质与该标准不完全一致,

实验研究表明,联产工艺能大大提高葡萄皮渣的利用率,且所得果胶成品基本符合指标,完全符合国家相关标准。课题组将在今后工作中进一步探索果胶产品的纯化工艺,为刺葡萄皮渣作为色素、果胶的联产生产原料,具有更大的利用价值和较好的开发前景提供基础。

参考文献:

- [1] 田三德,任红涛.果胶生产技术工艺现状及发展前景[J].食品添加剂,2003(1):53-55.
- [2] 胡笑安,谭兴和,张喻,等.柑橘果皮果胶含量与性质的测定方法[J].农产品加工·学刊,2011(9):95-97.
- [3] 姜丽娜,但建明,周文斌.籽瓜果皮果胶的提取工艺研究[J].实用技术研究,2011(1):62-65.
- [4] 戴玉锦,张敏艳,徐珏.离子交换法提取橙果皮果胶的研究[J].江苏农业科学,2005(2):103-106.
- [5] 赵莎莎,姚晓丽,吴昱丹,等.酶法提取猕猴桃皮和渣中果胶的工艺研究[J].安徽农业科技,2011,39(12):7097-7100.
- [6] 刘焕云,李慧荔,顿博影.微波加热法提取柚果皮果胶[J].农业工程学报,2008,24(8):302-304.
- [7] 宁海凤,童群义.超声微波协同萃取豆腐柴叶中果胶的研究[J].食品科技,2010,36(3):148-151.
- [8] 张新利.从苜蓿籽中提取果胶[J].中医药学报,2004,32(4):22-24.
- [9] 丁建东,张雪红,姚先超,等.吡啶比色法测定剑麻果胶含量[J].食品研究与开发,2010,31(11):138-140.
- [10] 任雪梅,胡梅,周传静,等.吡啶比色法测定掺假蜂蜜中果胶的含量[J].山东农业科技,2011(3):100-102.

第86届糖酒会酒类成交总额达129.6亿元

本刊讯 第86届全国糖酒商品交易会于2012年3月26日中午12点落下帷幕。

在本届全国糖酒商品交易会总结大会上获悉,实际展览面积13万平,近3000家企业参展,累计入场人数达31.1万人次。

据中国糖业酒类集团公司副总经理杨成刚介绍,第86届全国糖酒商品交易会商品成交总额为210.63亿元,再创新高。其中酒类成交总额为129.6亿元,糖及制品实现成交总额60.4亿元,罐头类成交总额为17.1亿元,食品机械类成交总额为3.52亿元。

据了解,本届交易会坚持“继承、发展、创新”的基本原则,围绕着“展示、交流、合作、发展”的主题,重点在展示环境、交易秩序、现场服务及宣传推广等方面下功夫,“规范化、专业化、国际化”的程度明显提升。

在总结大会上获悉,3月12日,中国糖业酒类集团公司与福州市人民政府在北京签署合作协议,决定共同主办第87届全国糖酒商品交易会。(小小)