

柚皮果胶的提取方法比较及其粘流性能研究

周尽花^{1,2}, 周春山¹, 吴宇雄², 汪 璠², 沈志强², 常文彬²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083

2. 中南林业科技大学理学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要: 比较了从江永柚皮中提取果胶的不同方法。研究了柚皮果胶溶液的粘流性能, 测定了果胶的特性粘度并由此计算出果胶的分子量。结果表明: 盐酸逆流萃取法为从柚皮中提取果胶的较好方法, 果胶溶液的粘流活化能约为 17.14kJ/mol (依赖于果胶浓度大小), 采用逆流萃取法提取的果胶特性粘度为 4.492ml/g, 果胶分子量为 7.17×10^4 。

关键词: 果胶; 柚; 提取; 粘流性能; 粘度

Study on Comparison of Pectin Extraction Methods from Shaddock Peel and Flow Properties of Pectin Solutions

ZHOU Jin-hua^{1,2}, ZHOU Chun-shan¹, WU Yu-xiong², WANG Fan², SHEN Zhi-qiang², CHANG Wen-bin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, South Central University, Changsha 410083, China

2. School of Science, South Central University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Different pectin extraction methods for Jiangyong Shaddock peel were compared. The flow properties of shaddock peel pectin solutions were studied and the intrinsic viscosity of pectin was determined and thus the viscosity-average molecular weight of pectin was obtained. Experiments results showed that the hydrochloric acid countercurrent extraction is the best method to extract pectin from shaddock peel. The viscous flow active energy of pectin solutions was about 17.14kJ/mol, depending on the concentration. Intrinsic viscosity and average molecular weight of pectin obtained by countercurrent extraction with hydrochloric acid are 4.492ml/g and 7.17×10^4 , respectively.

Key words: pectin; shaddock; extraction; flow property; viscosity

中图分类号: 0636.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)05-0167-05

果胶是一种直线型天然高分子聚合物, 为多糖类物质, 其链状构型含有数百到上千个结构单元 D-半乳糖醛酸。果胶在食品、医药、纺织及精细化工等中有着广泛的用途。自然界中果胶以不溶于水的原果胶形式存在于植物中, 尤以柑桔类果皮、苹果皮、西瓜皮、向日葵花盘、蚕沙等含量较高, 柑桔类果皮中果胶含量可达 10%~30%^[1]。我国果胶生产起步晚, 生产量不大, 远不能满足需求, 每年均要从国外进口。

柚子为芸香科(Rutaceae)柑桔属植物常绿果树的成熟果实, 在我国南方许多地区大量种植。以湖南江永为例, 该县地势较为平坦, 气候温和, 无霜期长, 降雨丰富, 而且具有得天独厚的地质优势(土壤富含硒), 适合高品位柚子生长。湖南省各级政府因势利导, 将香柚种植作为该地区农业产业化调整的重点, 现已培育柚林 14 万亩, 预计 2005 年香柚年产量将达到 30 万吨,

已成为全国最大的柚子生产基地。但随着各地柚林种植面积的不不断扩大, 国内柚子产量骤增, 柚子仅仅作为鲜食, 其消费量有限, 且柚子中尚有大约 20% 次果无法膳食。同时, 作为其它加工品下脚料的柚皮, 往往被直接丢弃, 资源浪费严重且污染环境。

柚皮果胶主要存在于柚皮的内果皮中, 含量高, 且胶凝强度大。从柚皮中直接提取果胶是一种变废为宝的好方法, 具有重要的经济和社会效益。目前果胶提取方法^[2]大致有: 酸提取沉淀法、离子交换树脂法、微生物法、微波法及 Phatak 等人提出的草酸铵法和 EDTA 法等改良提取法^[3]。本文研究了不同提取方法对柚皮果胶得率及其质量的影响, 比较了各种方法的优劣。同时, 我们研究了果胶溶液的粘流性能, 考察了果胶溶液的粘度—浓度及粘度—温度关系, 并测定了果胶分子量, 这对于果胶加工应用工艺具有重要的指导意义。

收稿日期: 2005-06-22

作者简介: 周尽花(1974-), 女, 讲师, 博士生, 主要从事天然产物及有机化学研究。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂

101-3型电热鼓风恒温干燥箱; WS2-133-74型恒温水浴锅; 水循环真空泵; 分样筛(30目、60目); 马弗炉; Explorer Ohaus电子天平; 旋转蒸发浓缩仪; PHS-3C型精密pH计; 乌氏粘度计; EM-WT501秒表; 格兰仕G8023CTL-2微波炉。

柚子(次果, 湖南江永); 盐酸(AR); 草酸铵(AR); 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA, AR); 氢氧化钠(AR); 邻苯二甲酸氢钾(AR); 0.1mol/L磷酸钠缓冲溶液(自配, pH=7.0); 浓硫酸(GR、AR); 乙醇(95%, AR); 无水乙醇(AR); 白砂糖(食用级); 001X7(732)型离子交换树脂。

1.2 方法

1.2.1 原料处理

将柚皮切碎成小块, 晒干, 粉碎, 过60目筛, 混匀; 为防止果胶降解, 将柚皮粉置于沸水中煮10min, 使果胶酶失活; 再于95%的乙醇溶液中回流30min以除去色素、糖类物质。

1.2.2 果胶的提取

各称取10.0g干柚皮先按1.2.1方法前处理, 再以不同的方法提取果胶。除微波辅助法外, 其余均为水浴90℃、搅拌、提取90min。提取完毕, 过滤, 滤液用旋转蒸发仪减压浓缩至一定体积。向浓缩液中加入等体积的95%乙醇, 使果胶沉淀, 再过滤, 用70%乙醇洗涤; 然后用无水乙醇洗涤数次, 所得果胶于50℃真空干燥至恒重, 称重为W(g), 计算果胶得率。

常规盐酸提取法: 将柚皮处理料加入250ml的盐酸溶液(pH2.0)中提取。

EDTA法: 将柚皮料加入125ml 0.01mol/L的盐酸溶液与125ml 0.5%的EDTA溶液混合液中提取。

草酸铵法: 将柚皮处理料加入250ml 0.25%的草酸铵溶液中(以盐酸调节其pH值为3.5)进行提取。

盐酸逆流萃取法: 将柚皮处理料分为三份, 以pH为2.0的盐酸溶液进行三级连续逆流萃取。

微波辅助法: 将柚皮料加入250ml的盐酸溶液(pH2.0)中, 设置微波辐射功率为420W, 辐射时间为2min。

离子交换树脂法: 将柚皮料加入250ml盐酸溶液(pH2.0)中, 加入0.5g离子交换树脂, 提取。

果胶得率按下式计算。

$$\text{果胶得率} = \frac{\text{果胶重}}{\text{干柚皮重}} \times 100\% = \frac{W}{10.0} \times 100\%$$

1.2.3 果胶质量分析

果胶胶凝度用压力破碎法^[4]测定; 果胶半乳糖醛酸

含量、甲氧基含量、总灰分及酸不溶性灰分按文献^[5]测定, 目视法判定果胶色泽。

1.2.4 果胶溶液粘度及果胶特性粘度的测定

以磷酸钠缓冲溶液为溶剂, 配置一定浓度的果胶溶液, 采用乌氏粘度计, 测定溶剂、蒸馏水、果胶溶液分别在20、25、30、35、40、45℃的流出时间(果胶溶液按稀释法测定)。以比重瓶法分别测量溶剂及果胶溶液的密度。

根据泊肃叶公式^[6], 以水的密度及粘度为标准, 计算溶剂及不同浓度果胶溶液的绝对粘度 η 。

泊肃叶公式:

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8 l V} = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8 l V} = A \rho t \quad (1)$$

采用同一支粘度计在同一温度下测量:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta'} = \frac{\rho t}{\rho' t'} \quad (2)$$

所以对本实验有:

$$\eta_r = \frac{\eta_w}{\eta_0} = \frac{\rho_w t_w}{\rho_0 t_0} \quad (3)$$

及

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

$$\eta_w = \eta_r - 1 \quad (5)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = \lim_{C \rightarrow 0} \ln \eta_r / C \quad (6)$$

其中, η_w 、 ρ_w 、 t_w 为蒸馏水的绝对粘度、密度及流出时间; η_0 、 ρ_0 、 t_0 、 η_{r0} 为溶剂的绝对粘度、密度、流出时间及溶剂的相对粘度; η 、 ρ 、 t 、 η_r 、 η_{sp} 为果胶溶液的绝对粘度、密度、流出时间、相对粘度及增比粘度。

方程(4)中, 因果胶溶液浓度极稀, ρ 与 ρ_0 可认为相等, 因此可相互消去。

理想情况下, 比浓粘度 η_{sp}/C 应与浓度无关, 特性粘度测定的原理就是将比浓粘度外推至浓度为0, 此时的截距即为 $[\eta]$, 见式(6)。

2 结果与讨论

2.1 提取方法对果胶得率的影响

采用不同方法从柚皮中提取果胶的得率见表1。表1表明: 常规的盐酸提取法, 果胶得率较低。盐酸逆流萃取法由于多次萃取, 原料中果胶的萃取较为完全, 因而果胶得率高。加入离子交换树脂、草酸铵和

表1 提取方法与果胶得率的关系

Table 1 Effect of extraction methods on pectin yield

提取方法	常规盐酸 提取法	盐酸逆流 萃取法	草酸 铵法	EDTA 法	微波辅 助法	离子交换 树脂法
得率(%)	15.2	20.7	18.3	17.8	16.8	18.4

EDTA, 果胶的得率较常规盐酸法明显提高。其原因^[7]是由于在果皮中, 存在水溶性果胶、酸可溶性果胶以及钙、镁等金属离子结合生成的不溶于酸性水溶液的果胶盐, 后两者被称为不溶性果胶。常规的酸提取法只能提取水溶性果胶及酸可溶性果胶, 对于果胶盐则无能为力, 过滤时果胶盐以沉淀的方式被除去; 但在系统中加入树脂、草酸铵或EDTA后, 金属离子被树脂交换或者生成草酸钙被沉淀或者被EDTA络合, 使果胶从果胶盐中游离出来, 从而提高了果胶得率。微波辅助法亦能不同程度的提高果胶得率, 其原因可能在于微波的热效应能使细胞壁破裂并使分子迅速活化, 加速被萃取成分向萃取溶剂界面扩散。

2.2 几种提取方法果胶质量的比较

表2 不同提取方法果胶质量比较

Table 2 Comparison of the pectin qualities from different extraction methods

提取方法	总灰分 (%)	半乳糖醛酸 含量(%)	甲氧基 含量(%)	干燥 失重	色泽	胶凝度
常规盐酸提取法	3.82	73.81	9.17	7.43	浅灰	140
盐酸逆流萃取法	4.11	69.78	9.09	7.58	浅灰	147
草酸铵法	2.22	75.37	8.46	6.50	浅黄	122
EDTA法	2.30	74.65	9.24	6.71	浅黄	156
微波辅助法	3.95	75.92	9.27	6.26	浅黄	161
离子交换树脂法	2.67	76.11	9.23	6.77	米黄	163

从表2可以看出, 各种方法所提取的果胶, 其质量在总体上都能满足甚至超过QB2484-2000的要求。从总灰分来看, 草酸铵法、EDTA法及离子交换树脂法的灰分含量较低, 原因在于果胶中的钙、镁等多价金属离子被沉淀或络合或吸附, 从而降低了灰分含量。草酸铵法所得果胶具有较低的甲氧基含量和胶凝度, 其原因可能在于铵根离子能与部分甲氧基发生了酰胺化作用, 使得甲氧基含量及胶凝度下降。微波辅助法所得果胶的色泽较好, 其胶凝度也较高, 其原因可能是果胶受热时间较短, 果胶降解少。

常规盐酸提取法和盐酸逆流萃取法比较, 在相同的萃取级数时, 逆流萃取法大大降低了提取液的用量, 使后续的浓缩工作量减小, 降低了能耗, 同时也为乙醇沉淀这一步节约了大量的沉淀剂乙醇。逆流萃取法还能获得较高的果胶得率, 但是逆流萃取法耗时较长。

另外, 综合考虑果胶质量、生产成本及工业化应用可行性, 盐酸逆流萃取法目前具有较强的竞争力, 值得推广应用。

得推广应用。

2.3 果胶的粘流性能

2.3.1 温度对果胶溶液粘度的影响

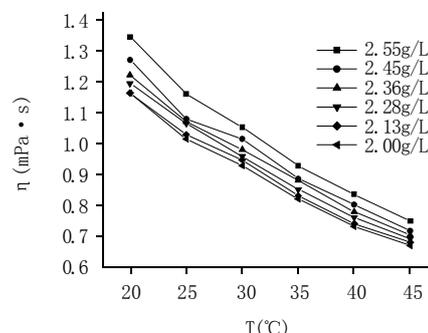


图1 不同浓度的果胶溶液粘度与温度的关系

Fig.1 Changes in the viscosity of pectin solutions with temperature at different concentrations

图1为不同温度下果胶溶液粘度随浓度的变化关系, 当温度升高时, 果胶溶液的粘度下降。较高温度下, 分子热运动的能量增加, 分子间的距离增大, 因而粘度下降。另外, 随果胶溶液浓度的增加, 粘度也增加, 较高浓度下温度对粘度的影响更为强烈。温度对粘度的影响可由Arrhenius粘流方程^[8]解释。

2.3.2 粘流活化能的计算

Arrhenius粘流方程:

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad (7)$$

其中, η 为果胶溶液的粘度(mPa·s), η_0 为指前因子(mPa·s), E_a 为粘流活化能。

将(7)两边取对数得:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (8)$$

以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图(见图2及图3), 从截距及斜率即可求得 E_a 及 η_0 。

不同浓度对应得到的 E_a 及 η_0 均不同, 见表3, 其中 r 为线性相关系数。可看出, 在测定的浓度范围内(2.00~2.55kg/m³), 随浓度的升高, 活化能变化不大,

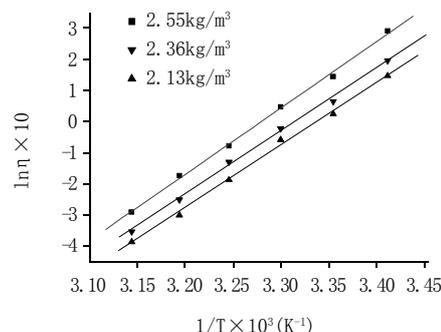


图2 粘流活化能的求取(I)

Fig.2 Calculation of viscous flow active energy (I)

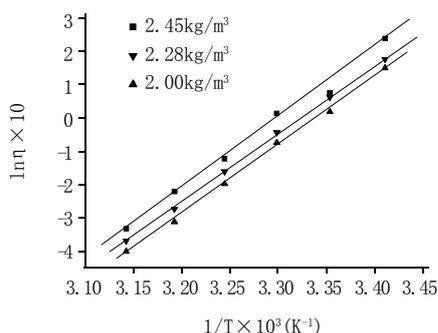


图3 粘流活化能的求取(II)

Fig.3 Calculation of viscous flow active energy (II)

表3 不同浓度果胶溶液阿仑尼乌斯粘流方程的Ea及η₀
Table 3 Ea and η₀ values of Arrhenius equation for pectin solutions at different concentrations

C (kg/m³)	Ea (kJ/mol)	η₀ × 10³ (mPa · s)	r
2.55	17.86	0.872	0.9992
2.45	17.18	1.085	0.9961
2.36	16.87	1.20	0.9988
2.28	17.06	1.09	0.9997
2.13	16.80	1.18	0.9984
2.00	17.08	1.04	0.9988

其平均粘流活化能为17.14kJ/mol。因此,根据粘流方程,在适当的浓度范围内,可以预知果胶溶液粘度随温度的变化,以便及时调整工艺。

2.3.3 浓度对果胶溶液粘度的影响

相同温度下果胶溶液粘度随温度的变化见图4。浓度对溶液粘度的影响可用以下两个方程^[8]来描述:

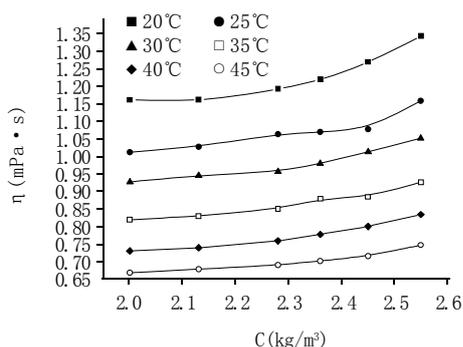


图4 不同温度下果胶溶液粘度随浓度的变化

Fig.4 Changes in the viscosity of pectin solutions with concentration under different temperatures

幂方程:

$$\eta = k_1 C^{A_1} \tag{9}$$

或指数方程:

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C) \tag{10}$$

其中, K₁: (mPa · s (kg/m³)^{-A₁}), K₂: mPa · s A₁:

无因次, A₂: (kg/m³)⁻¹ 均为常数, C: kg/m³。

将方程(9)和(10)转化为对数形式,得:

$$\ln \eta = \ln K_1 + A_1 \ln C \tag{11}$$

$$\ln \eta = \ln K_2 + A_2 C \tag{12}$$

方程(11)和(12)为直线形式,分别以lnη对lnC及lnη对C作图,即可从截距及斜率求出常数A₁、A₂、K₁、K₂及线性相关系数r。

表4 不同温度下果胶浓度与粘度关系模型方程参数

Table 4 Parameter values of pectin concentration — viscosity theoretical models under different temperatures

温度(°C)	20	25	30	35	40	45
等温幂方程	η = k ₁ C ^{A₁}					
K ₁	0.763	0.720	0.654	0.579	0.498	0.495
A ₁	0.570	0.475	0.488	0.486	0.532	0.420
r	0.9093	0.9135	0.9446	0.9607	0.9601	0.9467
等温指数方程	η = K ₂ exp(A ₂ C)					
K ₂	0.679	0.655	0.593	0.526	0.449	0.455
A ₂	0.256	0.213	0.218	0.217	0.238	0.188
r	0.9234	0.9231	0.9549	0.9683	0.9694	0.9567

表4说明,无论采用幂方程模型还是指数方程模型,其线性相关系数均不好,相比之下,指数方程有较好的线性相关。运用该方程,在指定温度下,可以在一定程度上预测果胶溶液的粘度随浓度的变化。

2.4 果胶分子量的计算

特性粘度[η]是高分子的特征值,间接反映高分子的形状和尺寸大小。当高分子、测量条件确定后,[η]的数值仅由试样的分子量M决定。特性粘度[η]与分子量M之间的关系可用Mark-Houwink-Sakurada方程^[9]表示:

$$[\eta] = KM^\alpha \tag{13}$$

其中K、α取决于高分子及溶剂的本性及测量温度,在一定体系及分子量范围内可视为常数;M为粘均分子量。

根据式(13),只要求出[η],就可求出果胶分子的粘均分子量M。[η]的求取可采用以下几个方程。

Schulz-Blaschke方程^[10]:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_{SB} [\eta] \eta_{sp} \tag{14}$$

Huggins方程^[11]:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C \tag{15}$$

Kraemer方程^[12]:

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta [\eta]^2 C \tag{16}$$

及Martin方程^[13]:

$$\log \frac{\eta_{sp}}{C} = \log [\eta] + K'' [\eta] C \tag{17}$$

分别以25°C的数据η_{sp}/C对η_{sp}、η_{sp}/C对C、lnη_r/C对C、及log η_{sp}/C对C作图,考察图形的线性关系,我们发现,η_{sp}/C对C、ln η_r/C对C、及log η_{sp}/C对C的图形并不为直线,这说明果胶溶液粘度对浓度的依赖

性不能用 Huggins 方程、Kraemer 方程及 Martin 方程拟合。相反, η_{sp}/C 对 η_{sp} 得到的图形线性关系非常好, 见图 5, 即 Schulz-Blaschke 方程能较好地反映果胶溶液粘度的浓度依赖性。

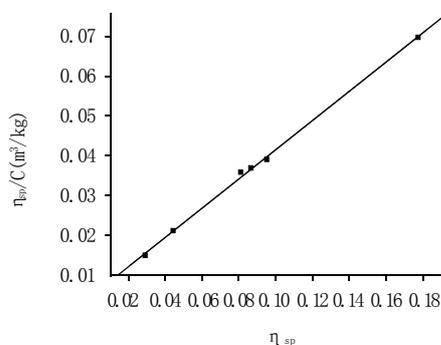


图 5 η_{sp}/C 对 η_{sp} 作图(25°C)
Fig.5 Plot of η_{sp}/C versus η_{sp} (25°C)

图 5 所示的直线方程为:

$$y=A+Bx=4.4917 \times 10^{-3}+0.36855x。$$

其线性相关系数 $r=0.99931$, 对比方程(14), 即有:

$$[\eta]=4.492 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}=4.492 \text{ml/g}。$$

将 $[\eta]$ 代入文献[14]给出的公式:

$$[\eta]=KM^\alpha=1.4 \times 10^{-6} \cdot M^{1.34}$$

$$M=71689 \approx 71700=7.17 \times 10^4$$

即柚皮果胶分子量为 7.17×10^4 。

3 结论

3.1 不同果胶提取方法比较表明盐酸逆流萃取法为较好的从柚皮中提取果胶的方法, 其果胶得率可达 20.7%。

3.2 温度对果胶溶液粘度的影响可用粘流方程 $\eta=\eta_0 \exp(E_a/RT)$ 描述, 其粘流活化能为 17.14kJ/mol; 浓度对果

胶溶液粘度的影响在一定程度上可用等温指数方程 $\eta=K_2 \exp(A_2C)$ 描述, 这两个方程可在一定程度上指导果胶的生产及应用工艺。

3.3 采用盐酸逆流萃取法得到的江永柚皮果胶 25°C 的特性粘度为 4.492ml/g, 粘均分子量为 7.17×10^4 。

参考文献:

- [1] Endress HU. Nonfood uses of pectin. In R. Walter (Ed.). The chemistry and technology of pectin[M]. New York: Academic Press, 1991. 251-261.
- [2] 李巧玲. 果胶的提取[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(3): 16-17.
- [3] Phatak L, Chang K C, Brown G. Isolation and characterization of pectin in sugar-beet pulp[J]. Journal of Food Science, 1988, 53: 830-833.
- [4] 周应浩. 从柑桔皮中提取果胶的工艺的研究[J]. 广州食品工业与科技, 2004, 20(3): 77-79.
- [5] QB2484-2000, 食品添加剂果胶. 中华人民共和国轻工行业标准[S].
- [6] 金日光, 华幼卿. 高分子物理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 91.
- [7] 李兆龙, 俞福惠. 柑桔综合利用(第一版)[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 39.
- [8] Ibarz A, Pagan J, Miguelsanz R. Rheology of clarified fruit juices. II: blackcurrant juices[J]. Journal of Food Engineering, 1992, 15: 63-73.
- [9] Isihara A. On the viscosity of chain polymers[J]. Polymer, 1992, 33(1): 111-112.
- [10] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 178.
- [11] Tehchien D C, Kokini J L. Rheological properties and conformation of tomato paste pectins, citrus and apple pectins[J]. Journal of Food Science, 1987, 52(6): 1658-1664.
- [12] Tanglertpaibul T, Rao M A. Intrinsic viscosity of tomato serum as affected by methods of determination and methods of processing concentrates [J]. Journal of Food Science, 1987, 52: 1642-1645.
- [13] McMillan D E. A comparison of five methods for obtaining the intrinsic viscosity of bovine serum albumin[J]. Biopolymers, 1974, 13: 1367-1372.
- [14] Owcs H S. Shape and size of pectinic acid deduced from viscometric Measurements[J]. Journal of American Chemical Society, 1946, 68: 1628.



美国发明可自动冷却啤酒的啤酒罐

专门研究冷热技术的美国滕普拉科技公司发明了可以自动冷却啤酒的啤酒罐, 这种啤酒罐可大幅降低内装啤酒的温度。

据墨西哥《千年报》近日报道, 新技术的特别之处在于罐内有一个机械装置, 可在 3 分钟内将啤酒的温度下降至少 16.7°C。罐底冷却装置被扭动后, 包围着饮品的凝胶就会蒸发, 使罐壁夹层形成真空, 而这种特殊材料的凝胶蒸发时会吸收大量的热量, 使啤酒得到冷却。蒸发热量最后被带至一个绝缘度很高的散热器中散发掉。

滕普拉科技公司表示, 新技术的工作原理是一个水分蒸发的物理过程, 无毒无害, 非常安全。

传统的罐装啤酒因不能冷却到合适温度而给啤酒爱好者带来缺憾, 如今这一缺憾将很快得到弥补。