

混合酸提取豆腐柴叶中果胶的研究

宁海凤¹, 童群义^{2,*}

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122 ;

2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 研究了混合酸对豆腐柴叶中果胶提取效果的影响, 通过单因素实验考察了影响果胶提取的主要因素及最佳水平范围, 通过正交实验确定了其最佳提取条件: 磷酸: 亚硫酸 1:2 (v:v), 料液比 1:35 (w:v), pH 1.5, 提取时间 1.5h, 提取温度 90℃, 在此条件下豆腐柴叶中果胶的提取率为 18.53%, 透光率为 92.60%。

关键词: 混合酸, 豆腐柴叶, 果胶, 提取

Study on extraction of pectin from leaves of
Premna microphylla Turcz in the presence of mixed acids

NING Hai-feng¹, TONG Qun-yi^{2,*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China ;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The mixed acids of H_3PO_4 and H_2SO_3 were applied to extract the pectin from leaves of *Premna microphylla Turcz*. The single factor analysis and orthogonal test were designed to confirm the main factors and the optimum condition. The results showed that the optimum condition was as follows: $H_3PO_4-H_2SO_3$ ratio 1:2 (v:v), solid-liquid ratio 1:35 (w:v), pH 1.5, extraction time 1.5h and extraction temperature 90℃. Under these conditions, the extraction rate of pectin and its transmittance were 18.53% and 92.60%, respectively.

Key words: mixed acids, leaves of *Premna microphylla Turcz*, pectin, extraction

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2011)01-0222-04

果胶是从高等植物中提取得到的一种复杂多糖, 在食品行业被广泛用作果酱和果冻的增稠剂和稳定剂^[1]。果胶分子的基本结构是 D-半乳糖残基通过 $\alpha-1,4$ 糖苷键相连, 通常被部分甲酯化。此外, 也有一些中性糖存在于果胶分子中^[2]。商业化的果胶是由橘皮或苹果渣通过酸萃取、过滤、沉淀后得到的。橘皮和苹果渣中果胶含量分别为 25% 和 12%, 甜菜渣、向日葵盘果胶含量在 10%~20% 之间, 它们都被视为果胶来源^[3]。尽管可以从大量植物中获得果胶, 但是商品果胶的来源还是非常有限的。因此, 需要开发其它果胶源和改造现有果胶以获得理想品质的果胶^[4]。豆腐柴 (*Premna microphylla Turcz.*), 又名豆腐木、臭黄荆、腐婢, 属马鞭草科豆腐柴属的落叶灌木。分布于我国华东、华中、中南、西南各省区, 资源十分丰富。民间采集其嫩叶和嫩枝制作豆腐, 湘西一带称为“神仙豆腐”、“观音豆腐”或“斑鸠饭”。豆腐柴是一种重要的野生果胶资源植物, 叶片

含有丰富的果胶成分, 果胶含量仅次于桔皮的果胶含量 (20%~25%), 而为其它常用果实和果皮中果胶含量的数倍^[5]。可作为绿色食品原料和其它工业原料, 具有极大的开发利用价值。豆腐柴的生物学研究和加工工艺已逐渐为人们所重视, 正初步形成产业化。种植豆腐柴和进行豆腐柴果胶的提取加工是山区脱贫致富的好方法^[6]。由于豆腐柴在国外野生资源极为稀少, 国外关于此方面的研究尚未见报道^[7], 国内有少数学者^[8-10]对豆腐柴叶中果胶的提取及基本理化性质进行初步研究。但此方面的研究仍然相对较少, 且提取方法较单一, 大都采用单一的无机酸进行热萃取, 提取效果欠佳。本文在前人研究的基础上, 采用混合酸对豆腐柴叶中的果胶进行提取, 以期得到一种优化的用于提取豆腐柴叶中果胶的工艺, 为豆腐柴的开发利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

豆腐柴叶 由安徽宁国宁丰科技开发有限公司提供, 60℃烘干, 粉碎后过 80 目筛; 半乳糖醛酸 国药集团化学试剂有限公司, 生化试剂; 硫酸 国药集团化学试剂有限公司, 优级纯; 磷酸、亚硫酸 国药

收稿日期: 2009-12-31 * 通讯联系人

作者简介: 宁海凤 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事碳水化合物方面的研究。

集团化学试剂有限公司,分析纯。

LXJ- II 离心沉淀机 江苏江阴矿山机械厂 ;
HHS 电热恒温水浴锅 上海博讯实业有限公司医疗
设备厂 ;UV-2100 紫外可见分光光度计 龙尼柯(上
海)仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 果胶提取率及透光率测定方法 果胶物质
(以半乳糖醛酸计,%)根据参考文献[11]中的方法
进行测定、计算,透光率测定:用分光光度计,去离子
水为对照,在 630nm 下测定。

1.2.2 混合酸提取豆腐柴叶中的果胶

1.2.2.1 单因素实验 以提取率及其透光率为指标,
考察提取用酸的种类及混合酸的配比、提取液 pH、
提取时间、料液比各单因素对提取效果的影响。

a.酸类型对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样品
于 4 个 500mL 的三角瓶中,选取用蒸馏水调至 pH2.0
的盐酸、硫酸、磷酸、亚硫酸,料液比 1:30,提取温度
90℃,提取时间 2h 进行提取。4000r/min 离心
30min,抽滤,滤液定容至 500mL,测定其透光率并按
照 1.2.1 中的方法测定并计算提取率。

b.酸的配比对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样
品于 5 个 500mL 的三角瓶中,选取 a.中提取率最高
及透光率最大的两种酸,分别按 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1
的比例混合,加蒸馏水调节 pH 至 2.0,料液比 1:30,提
取温度 90℃ 下进行提取,按照上述步骤进行处理后
测定。

c.pH 对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样品于
5 个 500mL 的三角瓶中,选取 a.中提取率最高及透光
率最大的两种酸,按 b.中最佳比例混合,分别用蒸馏水
调节 pH 至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0,料液比 1:30,提取温度
90℃ 下进行提取,按照上述步骤进行处理后测定。

d.料液比对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样品
于 5 个 500mL 的三角瓶中,选取 a.中提取率最高及
透光率最大的两种酸,按 b.中最佳比例混合,用蒸馏
水调节 pH 至 c.中最佳水平,提取温度 90℃,分别按
料液比 1:10、1:20、1:30、1:40、1:50 进行提取,按照上
述步骤进行处理后测定。

e.时间对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样品于
5 个 500mL 的三角瓶中,选取 a.中提取率最高及透光
率最大的两种酸,按 b.中最佳比例混合,用蒸馏水调
节 pH 至 c.中最佳水平,以 d.中得出的最适料液比,
90℃ 下分别提取 1、1.5、2、2.5、3h。按照上述步骤进
行处理后测定。

f.温度对提取效果的影响:分别称取 4.0g 样品于
5 个 500mL 的三角瓶中,选取 a.中提取率最高及透光
率最大的两种酸,按 b.中最佳比例混合,用蒸馏水调
节 pH 至 c.中最佳水平,以 d.中得出的最适料液比,
分别于 60、70、80、90、100℃ 下,根据 e.得出的最佳时
间进行提取,按照上述步骤进行处理后测定。

1.2.2.2 正交实验 在对以上单因素分析和实验的
基础上,采用 $L_9(3^4)$ 的正交实验设计,对影响果胶提
取效果的主要因素:料液比、pH、提取时间、提取温度
进行研究,确定最佳工艺参数。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	A 料液比	B pH	C 提取时间 (h)	D 提取温度 (℃)
1	1:35	1.5	1	85
2	1:40	2	1.5	90
3	1:45	2.5	2	95

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果与分析

2.1.1 不同酸对提取效果的影响 由图 1 可以看出,
在所用的四种酸中,磷酸的提取率最高,盐酸的提取
率接近磷酸,用亚硫酸提取时,透光率最大。这是因
为磷酸属于强酸,又是三元酸,在酸解过程中可起缓
冲溶液 pH 的作用,不会引起酸解过程中酸过度或酸
度不足,而亚硫酸具有漂白作用,结合二者优势,在
后续实验中采用二者的混合酸进行提取。

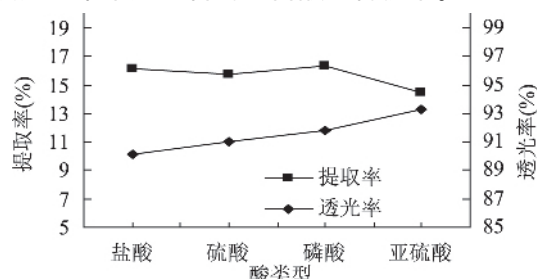


图 1 不同酸对提取效果的影响

2.1.2 磷酸与亚硫酸的配比对提取效果的影响 由
图 2 可知,磷酸与亚硫酸比例在 1:2 时,果胶的提取
率最高,透光率也较理想,因此在之后的实验中均采
用此比例混合的酸进行提取。

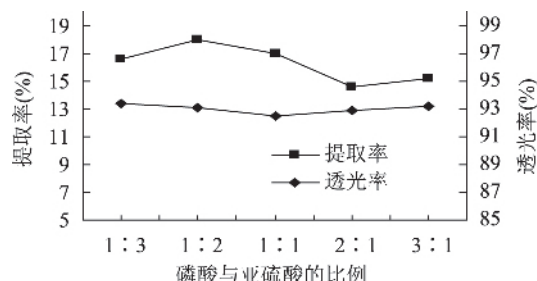


图 2 磷酸与亚硫酸的比例对提取效果的影响

2.1.3 pH 对提取效果的影响 从图 3 中可以看出,
透光率的总体变化较平缓,而 pH 对果胶提取率的影
响较为显著,当 pH 为 2.0 时,提取率最高,达到
17.90%,而 pH1.0 时,可能由于 pH 过低会引起果胶
的降解,导致此时提取率并不是最高的;当 pH 大于
3.0 时果胶的提取率显著降低,这是因为 pH 过高会

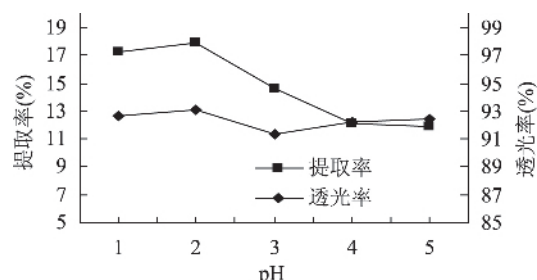


图 3 pH 对提取效果的影响

导致果胶不能完全被分离出。根据实验结果,选取 pH2.0 为最佳 pH。

2.1.4 料液比对提取效果的影响 从图 4 中可以看出,不同料液比下的透光率变化幅度很小,料液比对果胶提取率的影响也不是很大,取 1:40 比较合理。因为萃取溶液体积太少,无法完全溶解和提取出原料中的果胶;但溶液体积太大,浪费酸溶液的同时,也为后面的浓缩和沉淀工艺增加了困难。

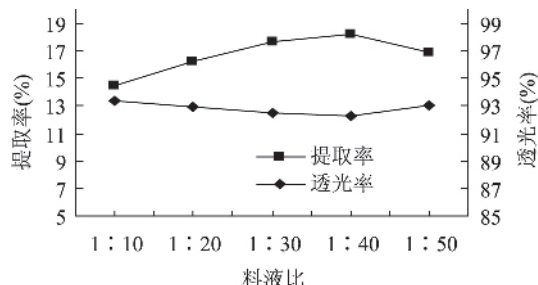


图 4 料液比对提取效果的影响

2.1.5 提取时间对提取效果的影响 从图 5 中可以看出,提取时间对果胶提取效果的影响不显著,在 1~1.5h 之间提取率呈上升趋势,此后开始缓慢下降。这可能是由于提取时间较短时,果胶没能充分溶解;而时间太长,果胶开始部分裂解导致提取率下降,且时间过长会消耗更多的能量。因此,选用 1.5h 为最佳提取时间,此时透光率也较理想。

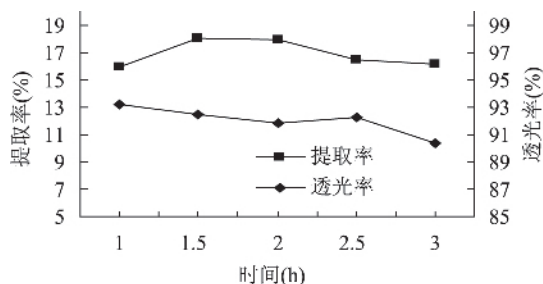


图 5 提取时间对提取效果的影响

2.1.6 提取温度对提取效果的影响 从图 6 中可以看出,温度对果胶的提取率具有显著影响,对透光率影响也较大,随着温度的升高,果胶的提取率也增加,当温度为 60℃ 时,提取率只有 9.15%,当温度到达 90℃ 时,提取率为 18.13%,但是继续升高温度时提取率开始下降。这是因为温度较低时,果胶水解不充分,从而导致提取率较低,但温度过高,会有部分果胶裂解,造成提取率有所下降。此外,温度过高对果胶胶凝度也有影响,故选取最佳提取温度为 90℃。

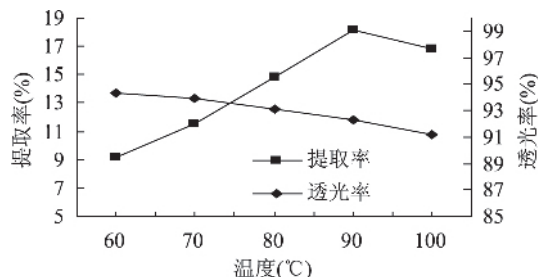


图 6 提取温度对提取效果的影响

2.2 正交实验结果与分析

由提取率的正交实验可以看出,各因素对豆腐柴叶中果胶提取率影响的主次顺序为 $D > B > A > C$,即提取温度 $>$ pH $>$ 料液比 $>$ 提取时间,最佳条件为 $A_1B_1C_2D_2$,即料液比 1:35, pH1.5, 提取时间 1.5h, 提取温度 90℃。方差分析表明,提取温度对实验具有显著性影响。

从透光率的正交实验可以看出,各因素对豆腐柴叶中果胶提取液透光率影响的主次顺序为 $:D > B > A > C$,即提取温度 $>$ pH $>$ 料液比 $>$ 提取时间,最佳条件为 $A_1B_3C_2D_1$,即料液比 1:35, pH2.5, 提取时间 1.5h, 提取温度 85℃。方差分析表明,提取温度对实验具有显著性影响。

由于实验以提取率为主要指标,且不同提取条件下透光率总体变化幅度很小,所以,最佳工艺条件选择提取率最高的组合,即 $A_1B_1C_2D_2$ 。

表 2 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	提取率 (%)	透光率 (%)
1	1	1	1	1	16.55	93.2
2	1	2	2	2	18.31	92.5
3	1	3	3	3	16.28	92.9
4	2	1	2	3	17.33	92.3
5	2	2	3	1	15.79	93.1
6	2	3	1	2	16.84	92.2
7	3	1	3	2	18.12	92
8	3	2	1	3	17.08	92.6
9	3	3	2	1	15.42	93.8

表 3 正交实验中果胶提取率的极差分析表

	A	B	C	D
k_1	17.047	17.333	16.823	15.92
k_2	16.653	17.06	17.02	17.757
k_3	16.873	16.18	16.73	16.897
R	0.394	1.153	0.29	1.837

表 4 正交实验中果胶提取率的方差分析表

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
料液比	0.233	2	1.779	19.000	
pH	2.179	2	16.634	19.000	
时间	0.131	2	1.000	19.000	
温度	5.067	2	38.679	19.000	*
误差	0.13	2			

注: * 表示差异显著 ($p < 0.05$) 表 6 同。

表 5 正交实验中透光率的极差分析表

	A	B	C	D
k_1	92.867	92.5	92.667	93.367
k_2	92.533	92.733	92.867	92.233
k_3	92.8	92.967	92.667	92.6
R	0.334	0.467	0.2	1.134

表 6 正交实验中透光率的方差分析表

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
料液比	0.187	2	2.337	19.000	
pH	0.327	2	4.088	19.000	
时间	0.080	2	1.000	19.000	
温度	2.007	2	25.087	19.000	*
误差	0.08	2			

(下转第 228 页)

3 结论

3.1 鱼片转换点含水量控制在 35%~50% 所制得的膨化鱼片膨化效果、脆度及感官分值较好,即鱼片微波膨化前最适宜的含水量为 35%~50%。

3.2 在理论能耗和时间相同的情况下,在鱼片热风脱水过程中应用变温干燥是可行的,降温干燥曲线所得的鱼片具有更均匀的水分分布质地,因而在后期的微波膨化中能获得更好的感官评分和脆度。

3.3 合适的微波间歇比,能较好地解决微波加热不均及鱼片口感问题。正交实验结果得到本实验的最佳间歇微波加热条件是微波功率 $418 \pm 2.5\text{W}$ (中高火档),微波时间 60s,间歇时间 30s。极差分析得出的因素主次顺序为:微波功率 > 微波时间 > 间歇时间。

参考文献

- [1] 何秋生,李向阳.淡水鱼的加工及综合利用初探[J].中国水产,1999(7):44-46.
- [2] 严宏忠.风味淡水鱼肉松生产工艺研究[J].食品科技,2002(3):22-23.
- [3] 段振华.微波技术在我国水产品加工中应用研究的现状[J].水产科技情报,2008,35(1):5-7.
- [4] Adu B, Otten L E, et al. Increasing hygroscopicity on microwave heating of solid food[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 27: 35-44.
- [5] G P Sharma, Suresh Prashad. Drying of garlic cloves

microwave-hot air combination[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 50: 99-105.

- [6] Medeni Maskan. Microwave/air and microwave (r) nish drying of banana[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 44: 71-78.
- [7] 迟玉森,朱玉晶,崔文新,等.微波膨化马哈鱼片的研究[J].食品科学,1999(7):25-28.
- [8] 李应彪,童军茂,孙丽萍.微波膨化鱼片的研究[J].食品研究与开发,2003(3):46-47.
- [9] 周明超,张春晖,郭伟.磷酸盐对西式蒸煮火腿质构影响研究[J].食品研究与开发,2006,27(9):143-146.
- [10] 姬长英.感官模糊综合评价中权重分配的正确制定[J].食品科学,1993(3):9-11.
- [11] 李志远,郑素霞,罗树灿.真空微波加工马铃薯脆片的工艺特性[J].食品与发酵工业,2003,29(8):40-43.
- [12] 高福成,陈卫.微波食品[J].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [13] Lin Y E, Anantheswaran R C. Studies in popping of popcorn in a microwave oven[J]. Journal of Food Science, 1988, 53: 1746-1749.
- [14] 段振华,张慧,郝建,等.香脆鳊鱼片的制备工艺[J].食品工业科技,2003(2):44-47.
- [15] 黄儒强,曾庆孝.水分对微波真空膨化爆裂玉米的影响[J].食品与机械,2002(6):15-16.
- [16] 胡光华,张进疆.罗非鱼热泵梯度变温干燥实验研究[J].现代农业装备,2004(5):35-37.

(上接第 224 页)

2.3 验证实验

根据筛选得到的最佳提取条件 $A_1B_1C_2D_2$,即料液比 1:35, pH1.5, 提取时间 1.5h, 提取温度 90℃, 进行提取,并得到此条件下的提取率和透光率。经实验验证,最佳提取条件下的提取率为 18.53%,优于正交实验中的结果,且此条件下透光率为 92.60% 也较理想,因此本最佳工艺条件合理。

3 结论

通过单因素实验和正交实验确定用热酸提取豆腐柴叶中果胶的最佳提取工艺为:磷酸与亚硫酸比例 1:2 (v:v), 料液比 1:35 (w:v), 提取液 pH1.5, 提取时间 1.5h, 提取温度 90℃, 该条件下,豆腐柴叶中果胶的提取率为 18.53%, 透光率为 92.60%。

本文通过几种无机酸的筛选得到提取率最高的为磷酸,透光率最大的为亚硫酸,后续采用二者的混合酸进行提取,并得到最佳比例,通过单因素及正交实验表明,利用此两种酸的混合酸对豆腐柴叶中果胶进行提取时,不仅提高了提取率,而且对果胶液的颜色也有所改善,利于后续脱色工艺。

参考文献

- [1] Masmoudi M, Besbes S, Chaabouni M. Optimization of pectin extraction from lemon by-product with acidified date juice using response surface methodology[J]. Carbohydrate Polymers, 2008,

74:185-192.

- [2] Wang S, Wu F, Chen J. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78: 693-700.
- [3] Kalapathy U, Proctor A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin [J]. Food Chemistry, 2001, 73: 393-396.
- [4] 潘虹.从不同原料中提取果胶工艺的研究综述[J].安徽农学通报,2009,15(3):73-79.
- [5] 白晓琼,何沛,罗红林,等.江西豆腐柴的开发与利用[J].江西林业科技,1988(3):1-4.
- [6] 刘世彪,朱杰英,李国民,等.豆腐柴及其开发利用初步研究[J].中国野生植物资源,2009,20(4):11-34.
- [7] 王燕,许锋,张凤霞,等.豆腐柴研究进展[J].中国野生植物资源,2007,26(4):12-14.
- [8] 徐汶,张俊峰,王存文,等.豆腐柴叶果胶的提取工艺条件研究[J].天然产物研究与开发,2003,15(2):138-140.
- [9] 文谦,王建安.从豆腐柴中提取果胶的研究[J].安康师专学报,2003,15(12):67-68.
- [10] 张俊峰,徐汶,王存文.从豆腐柴叶中提取果胶的工艺研究[J].湖北化工,2002(3):37-38.
- [11] 无锡轻工业学院,天津轻工业学院.食品分析[M].北京:轻工业出版社,1983:211-213.