文章编号:1673-1689(2010)06-0859-06

荸荠皮中果胶的酸法提取工艺

詹歌, 周兴虎, 屠康*, 刘鹏
(南京农业大学 食品科技学院,江苏 南京 210095)

摘 要:荸荠皮中果胶含量比较丰富,但加工时,荸荠皮通常却被当作废物丢弃。为了提高荸荠加工的附加值,减少污染,作者采用酸法提取荸荠皮中的果胶并运用反向传播神经网络(BP神经网络)对提取工艺进行优化,得到荸荠皮果胶最佳的酸法提取工艺参数为:盐酸浓度0.81 mol/L,处理温度78 ℃,液料比19.5∶1(mL∶g),处理时间1.53 h,在此条件下果胶的得率达到11.76%。

关键词:荸荠皮;果胶;酸法提取
中图分类号:TS 201.2 **文献标识码**:A

Study on Acidolysis Extraction of Pectin from Chinese Water Chestnut Peel

ZHAN Ge, ZHOU Xing-hu, TU Kang*, LIU Peng
(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to improve the value of Chinese water chestnut and to reduce the potential pollution, acidolysis extraction of Pectin from Chinese water chestnut peel was investigated in this study. Back—Propagation neural network was used to optimize the extraction process. And the optimum conditions listed as follows: hydrochloric acid concentration was 0.81 mol/L, temperature was 78 ℃, ratios solvent to material was 19.5∶1(mL∶g), extracting time was 1.53 h. Under the optimum conditions, the yield of pectin reached at 11.76%.

Key words: Chinese water chestnut peel, pectin, acidolysis extraction

荸荠原产于中国,广泛栽培于长江流域及其以南各省,属莎草科多年生草本植物,古称凫茨,俗称"马蹄",又称"地栗",其年总产量超过了80万t。荸荠可药食两用,不仅果肉营养丰富,有防病治病之功效[1],而且果皮中含有丰富的果胶。虽然果胶不提供机体能量,但它对人体正常的生理代谢起着重要的作用。在食品领域,果胶是高档的天然食品添加剂和保健品,可作胶凝剂、增稠剂、稳定剂、悬浮剂、乳化剂、增香增效剂。在医药保健品上,果胶是维持人体健康的重要物质,具有增强胃肠蠕动,促进营养吸收的功能,可显著降低血糖、血脂,减少胆固醇,疏通血管,对糖尿病、高血压、便秘,解除铅中毒都有明显作用,并可用于化妆品,对保护皮肤,防止紫外线辐射,治疗创口,美容养颜都有一定的作用[2]。目前果胶的提取方法主要有以下几种:酸法、酶解法、离子交换法、膜分离技术、微波提取法、微生物法、化学铁盐法[3-6]。但是酶法和膜分离法成本较高,且其他一些提取方法的技术还不够成

收稿日期:2009-12-02
基金项目:江苏省高等学校大学生实践创新训练计划(JSS0811)。
*通信作者:屠康(1968—),男,浙江黄岩人,应用生物学博士,教授,博导,主要从事农产品检测、加工与贮藏方面的研究。Email:kangtu@njau.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

熟。所以作者采用酸法对荸荠皮中的果胶进行提取，并针对提取的条件(提取剂浓度、处理温度、时间和液料比)进行研究，运用BP神经网络优化提取条件从而提高果胶的得率。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

荸荠皮：收集于南京童卫路菜市场；盐酸：分析纯，南京化学试剂有限公司产品；无水乙醇、95%乙醇：分析纯，国药集团化学试剂有限公司产品。

Anke TDL-40B离心机：上海安亭科学仪器厂制造；HR1844飞利浦四合一搅拌榨汁机：珠海经济特区飞利浦家庭电器有限公司制造；CT-C-HOT型热风循环烘箱：江苏省范群干燥设备厂制造；GZX-9240 MBE数显鼓风干燥箱：上海博迅实业有限公司医疗设备厂制造；SHZ-D(Ⅲ)予华牌循环水式真空泵：巩义市英予华仪器厂制造；R-201旋转蒸发器：上海申盛生物有限公司制造；JA1203型电子天平：上海良平仪器仪表有限公司制造；HH-L数显恒温水浴锅：国华电器有限公司制造。

1.2 实验流程

采用酸法提取果胶[7]，由于提取剂的不同对果胶的提取将会有很大影响，经过查阅资料发现盐酸[8]作为提取剂效果最好。

荸荠皮→清洗→热风干燥→粉碎过筛→灭酶干燥→95%乙醇脱色→盐酸溶液提取→离心抽滤取上清液→4倍体积无水乙醇沉淀[9]→抽滤烘干→成品→计算得率→神经网络确定最优化条件

1.3 操作要点

1) 清洗后的荸荠皮放在40 ℃热风循环烘箱中干燥4 h，注意荸荠皮在干燥前摆放要均匀分散，以保证充分除去荸荠皮中的水分。

2) 粉碎过80目筛，分为粗料和细料。由于荸荠皮细料中含有较多果肉，对实验结果会有一定影响，所以选取荸荠皮粗料作为实验原料。

3) 为了防止果胶酶对果胶进行分解，应在95 ℃电热鼓风干燥箱中放置3 min以除去果胶酶。

4) 为了尽量减少果胶提取后的杂质含量，用95%乙醇对灭过酶的荸荠皮进行处理，处理条件为：95%乙醇∶样品质量=8∶1，温度40 ℃，时间100 min[10]。

1.4 果胶质量分数的测定

果胶的分子为聚半乳糖醛酸，一般以原果胶、果胶酯酸的形态存在于植物体内，是影响果实质地软硬或发绵的重要因素。参考Bitter和Muir[11]的方法，采用咔唑比色法对果胶质量分数进行测定。

1.4.1 标准曲线的制作 将质量浓度为0、10、25、50、75、100 μg/mL的半乳糖醛酸标准液1 mL分别加入6支20 mL刻度试管中，然后小心地沿壁管加入浓硫酸6 mL，在沸水浴中加热20 min，取出冷却至室温后，各加入0.15%咔唑乙醇溶液0.2 mL，摇匀。于暗处放置2 h再于530 nm波长处用2 cm比色皿测定消光值，绘制标准曲线。

1.4.2 样品测定 均匀称取已过80目筛的荸荠皮粗料1.5 g，置于150 mL烧杯中，加入50 mL 95%乙醇，在沸水浴上加热40 min，除去糖分及其它物质。用滤纸过滤，弃去滤液，将沉淀放入原烧杯，加入40 mL蒸馏水，在50 ℃水浴里加热30 min，以溶解果胶酯酸。过滤，用少量水洗涤滤纸的沉淀。滤液移入50 mL容量瓶中加水至刻度，此为果胶酯酸测定液。在将滤纸上沉淀放入原烧杯中，加入0.5 mol/L硫酸100 mL，在沸水浴上加热1 h，以水解原果胶，冷却后移入100 mL容量瓶中，加水至刻度，此为原果胶测定液。吸取果胶酯酸溶液和原果胶溶液各1 mL，加入到20 mL刻度试管中，按标准曲线的操作步骤进行测定，并从标准曲线中查出相应的质量分数进行计算。

1.4.3 果胶质量分数的计算方法

果胶(%)=果胶酯酸(%)+原果胶(%)

$$果胶(\%)=\frac{c\times V\times 100}{W\times 10^6}\times 100\%$$

其中，c为从标准曲线中查得的半乳糖醛酸质量浓度(μg/mL)；V为样品的最终体积(mL)；W为样品的质量(g)。

1.5 实案设计

综合实验的流程，考察盐酸的浓度、处理温度、液料比和处理时间4种因素，采取果胶的得率来作为评价指标，从而找到最佳的实验工艺。

$$得率(\%)=\frac{果胶质量(g)}{原料质量(g)}\times 100\%$$

在确定其他几个参数不变的情况下改变其中一个参数进行单因素实验。每个因素分为5个水平，盐酸浓度分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 mol/L；处理温度分别为50、60、70、80、90 ℃；液料比分别为9∶1、12∶1、15∶1、18∶1、21∶1(mL∶g)；处理时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5 h。结合以上单因素实验结果，经过BP神经网络处理，从而确定果胶提取的最佳工艺参数。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果与讨论

2.1　盐酸浓度对果胶得率的影响

在提取过程中盐酸的浓度对果胶得率有着密切的关系,因此实验过程中必须要控制好盐酸的浓度。取粉碎过筛的荸荠皮粗料 10.0 g,在水浴 70 ℃;液料比为 15∶1(mL∶g),处理时间为 1.5 h,在盐酸浓度分别为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 mol/L 的条件下进行单因素实验,结果见图 1。每次实验做 3 个平行,然后取平均值。

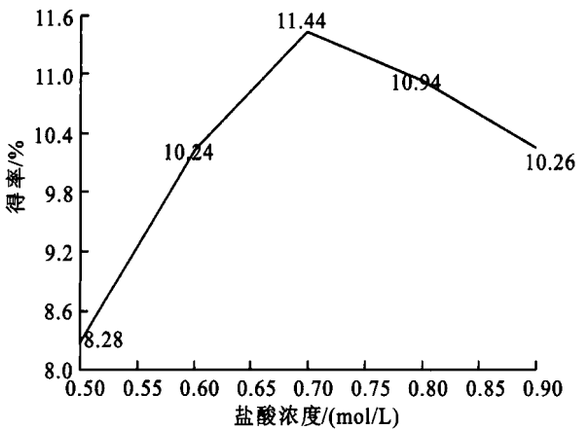


图 1　盐酸浓度对果胶得率的影响

Fig. 1　Effect of hydrochloric acid concentration on the pectin productivity

从图 1 中的线性关系可以直观地看出:当盐酸浓度小于 0.7 mol/L 时,果胶的得率随盐酸浓度的升高而增加,且增加的幅度较大。当盐酸浓度为 0.7 mol/L 时,果胶得率达到一个峰值,为 11.44%,此后得率开始缓慢下降。造成这些现象的原因主要是:当盐酸浓度过低时,水解反应不完全,得率较低。而当浓度超过 0.7 mol/L 时却造成果胶的脱脂裂解,得率也同样降低。但由于果胶脱脂裂解的速度较慢,所以得率降低的幅度不大。通过单因素实验可以看出,盐酸浓度在 0.7 mol/L 时,果胶的得率较高。

2.2　温度对果胶得率的影响

果胶是一种高分子有机化合物,热稳定性较差[11]。处理温度过高会导致果胶性质的改变,温度过低又会影响水解的速度,故温度对果胶的提取同样起着至关重要作用。

取粉碎过筛的荸荠皮粗料 10.0 g,液料比为 15∶1(mL∶g);处理时间为 1.5 h;盐酸浓度为 0.7 mol/L;温度分别控制在 50、60、70、80、90 ℃的条件下进行单因素实验,结果见图 2。每次实验做 3 个平行,然后取平均值。

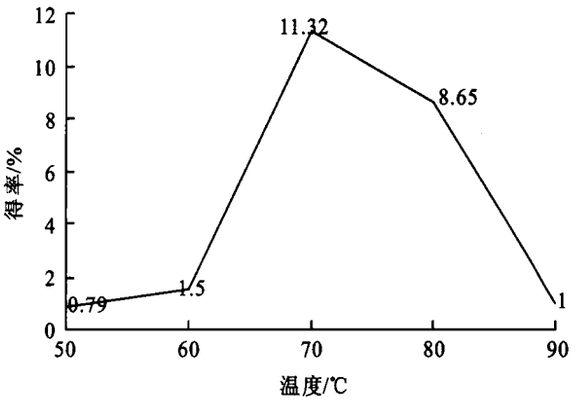


图 2　温度对得率的影响

Fig. 2　Effect of temperature on the pectin productivity

从图 2 可知,当温度在 50～60 ℃时,果胶的提取效果较差;但在 60～70 ℃的时候,果胶的得率迅速上升,并且在 70 ℃的时候达到最大值,为 11.32%,而后又随着温度的升高逐步降低。当温度在 50～70 ℃时,果胶迅速进入盐酸中,而随着温度继续升高,果胶被分解成半乳糖醛酸损失掉,得率又会降低。

2.3　液料比果胶对得率的影响

液料比是一个关系着资源消耗的重要实验因素,液少料多会使果胶的提取不彻底,造成原料的浪费,而液多料少不仅会增加提取剂的消耗量,而且还会延长提取液浓缩的时间。因此选择合适的液料比是提高效率的有效方法。

取粉碎过筛的荸荠皮粗料 10.0 g,处理时间为 1.5 h,盐酸浓度为 0.7 mol/L,温度 70 ℃,在液料比为 9∶1、12∶1、15∶1、18∶1、21∶1(mL∶g)的条件下进行单因素试验,结果见图 3。每次实验做 3 个平行,然后取平均值。

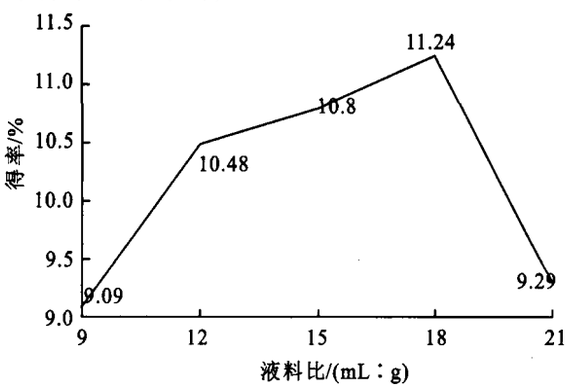


图 3　液料比对果胶得率的影响

Fig. 3　Effect of the solvent to material ratio on the pectin productivity

由图 3 可以看出,随着液料比的逐步增大,果胶的得率逐步增大,在液料比为 18∶1(mL∶g)的时候达到最大值,为 11.24%。而当进一步增加液料比,其得率又会降低。因为液料比过高会增加旋

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

转蒸发的时间，而过长时间的浓缩又会导致果胶被水解成半乳糖醛酸，从而造成损失。通过单因素实验，可以得到液料比在18∶1(mL∶g)时果胶的得率较高。

2.4 处理时间对果胶得率的影响

对荸荠皮的处理时间过短，果胶的水解不完全，而处理时间过长又会造成资源综合利用率的下降。取粉碎过筛的荸荠皮粗料10.0 g，盐酸浓度为0.7 mol/L，温度控制在70 ℃，液料比为18∶1(mL∶g)，处理时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5 h的条件下进行单因素试验，结果见图4。每次实验做3个平行，然后取平均值。

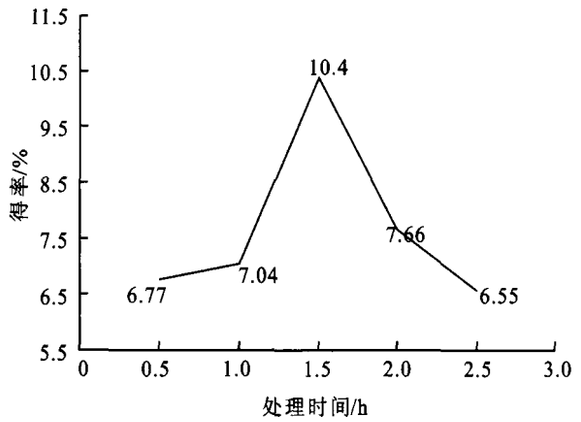


图4 处理时间对得率的影响

Fig. 4 Effect of the extracting time on on the pectin productivity

从图4可以看出，在1.5 h时，得率达到最大值，为10.4%，时间过长会导致果胶的分解而造成损失。因此处理1.5 h后提取效果较佳。

2.5 结果处理

2.5.1 BP神经网络数据处理流程 BP人工神经网络技术具有很强的非线性映射能力，它通过网络内部权值的调整来拟合系统的输入输出关系，即只根据输入输出数据来建模。最佳优化条件的确定是在神经网络建模的基础上，利用遗传算法在解空间中的并行全局随机搜索的特点而实现[12]。

将实验中的盐酸浓度、温度、液料比、处理时间4个单因子作为4个自变量，得率作为因变量。首先进行数据归一化处理，然后再用神经网络训练单元进行训练。如果训练误差在0.001处收敛，则产生最优化条件，如果误差不在0.001处进行收敛，则数据就进行网络化调整，继续进行训练，直到满足在0.001处收敛，结果见图5。

2.5.2 网络构建和训练过程 设输入层节点数为4(其中盐酸浓度、温度作为主变量，液料比、处理时间作为协变量)，取隐含层节点数为2，设输出层节点数为1，建立BP神经网络模型。其中训练集和测试集的样本个数分别为15个和4个，模型结构见表1，表2和图6。

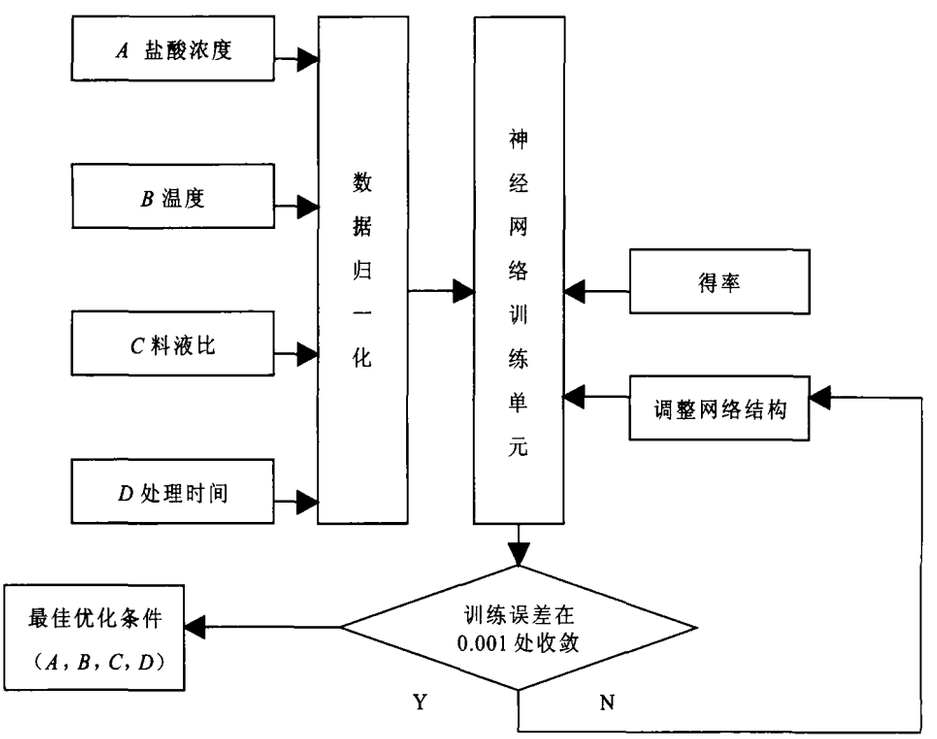


图5 数据处理流程

Fig. 5 Data processing flow

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　神经网络训练信息

Tab. 1　Training information of neural network

输入层	主变量	盐酸浓度
		温度
	协变量	料液比
		处理时间
	神经元个数	11
	协变量的标度方法	标准化
隐层	隐层数	1
	隐层神经元个数	2
	隐层激活方式	双曲正切
输出层	目标量	得率
	结点个数	1
	目标量的标的方式	标准化
	激活方式	对应
	误差标的	总方差

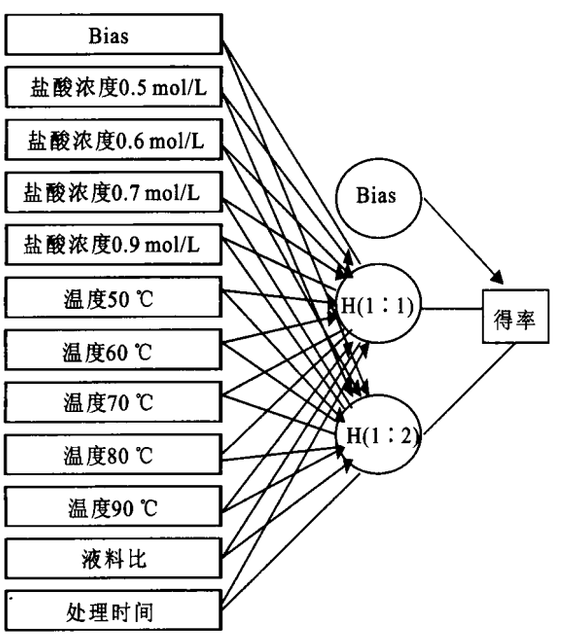


图 6　网络拓扑结构

Fig. 6　Network topology structure

表 2　神经网络模型训练过程概要

Tab. 2　Summary of neural network model training process

训练过程	总体方差	0.347
	盐酸浓度	0.017
	温度	0.022
	液料比	0.015
	处理时间	0.032
	训练终止法则	一步终止法
	训练时间	1 分 13 秒

续表 2

测试过程	总方差	0.024
	盐酸浓度	0.122
	温度	0.079
	液料比	0.017
	处理时间	0.091
	相关误差	0.075
目标量	得率	

2.5.3　*因子重要性分析和优化结果*　通过神经网络我们得到了 4 个输入量(温度,处理时间,盐酸浓度和料液比)对整个体系的贡献率和果胶酸法提取最可能的优化结果,结果见图 7 和表 3。

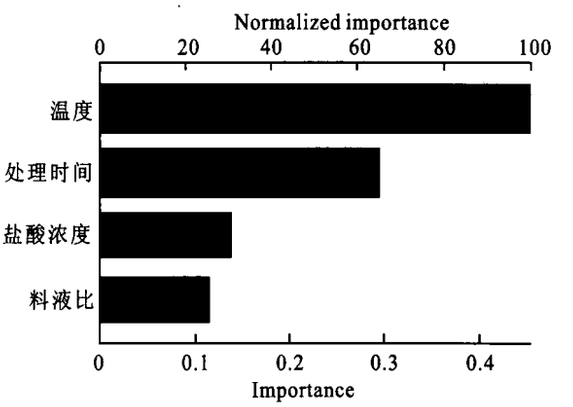


图 7　自变量的重要性

Fig. 7　Importance of independent variables

表 3　优化结果

Tab. 3　Results after optimization process

优化的参数	取值	网络给出该结果为最优的概率/%
盐酸浓度/(mol/L)	0.81	
处理温度/℃	78	95.13
液料比	19.5∶1	
处理时间/h	1.53	

从图 7 可以很直观的看出,影响果胶得率大小因素的主次顺序为:处理温度>处理时间>盐酸溶液的浓度>液料比,且处理温度的重要性非常显著,由此可以说明果胶是一种热不稳定的有机化合物,处理温度的控制对整个实验起着决定性作用。由表 3 可以看出,通过神经网络处理方法运算得到了荸荠皮果胶最佳的提取工艺参数为:盐酸浓度为 0.81 mol/L,处理的最佳温度是 78 ℃,液料比为 19.5∶1(mL∶g),处理时间为 1.53 h,其概率为 95.13%。

2.5.4　*验证实验*　取粉碎过筛的荸荠皮粗料 10.0 g,在盐酸浓度为 0.81 mol/L、处理温度 78 ℃、液料

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

比19.5∶1(mL∶g)条件下处理1.53 h,共做3个平行,取其平均值,得到在此条件下果胶得率为11.76%,高于单因素实验中的最大得率。因此可以确定该条件即为最佳的提取工艺参数。

3 结 语

1) 由单因素实验可以看出,盐酸浓度、处理温度、液料比和处理时间均对果胶的得率有影响。且当盐酸浓度为0.7 mol/L、处理温度为70 ℃、液料比为18∶1(mL∶g)、处理时间为1.5 h时获得的果胶较多。

2) 神经网络法数据处理设计显示,各因素对果胶提取影响程度依次是:处理温度>处理时间>盐酸溶液的浓度>液料比。最佳提取工艺参数为:盐酸的浓度为0.81 mol/L,处理的最佳温度是78 ℃,液料比为19.5∶1(mL∶g),处理时间为1.53 h,在此条件下果胶得率为11.76%。

参考文献(References):

[1] 江文,李杨瑞,杨丽涛,等. 荸荠球茎主要性状观察及营养品质分析[J]. 中国蔬菜,2009, 2: 51-54.
JIANG Wen, LI Yang-rui, YANG Li-tao, et al. Study on agronomic characters and nutrition of chinese water-chestnut [J]. **China Vegetables**, 2009, 2: 51-54. (in Chinese)

[2] 李鹏,范桂侠,隋世强. 果胶的提取和应用[J]. 科技信息,2009, 23: 46-49.
LI Peng, FAN Gui-xia, SUI Shi-qiang. Extraction and application of pectin[J]. **Technology Information**, 2009, 23: 46-49. (in Chinese)

[3] 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): 73-75.
PAN Hong. A review on the extraction of pectin from different raw material[J]. **Anhui Agricultural Science Bulletin**, 2009, 15(3): 73-75. (in Chinese)

[4] 谢碧霞,李安平. 膳食纤维[M]. 北京:科学出版社,2006: 36-44.

[5] 杨芙莲,任蓓蕾. 荞麦膳食纤维的研制[J]. 食品与生物技术学报,2008, 27(6): 57-60.
YANG Fu-lian, REN Bei-lei. The research of dietary fiber on buckwheat[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(6): 57-60. (in Chinese)

[6] T Prakongpan. Extraction and application of dietary fiber and cellulose from pineapple cores[J]. **Journal of Food Science**, 2002, 67(4): 1308-1313.

[7] 魏丹,王泽南. 荸荠果皮膳食纤维提取工艺的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2007.

[8] 史红兵. 苹果渣制备膳食纤维的工艺研究[D]. 西安:西北大学,2002.

[9] 储君,王海鸥. 乙醇沉淀法提取柚皮果胶的工艺研究[J]. 安徽农业科学,2008, 36(18): 7526-7528.
CHU Jun, WANG Hai-ou. Study on the extraction technology of pectin from pomelo peel by using alcohol precipitation method[J]. **Journal of Anhui Agriculture Science**, 2008, 36(18): 7526-7528. (in Chinese)

[10] 潘明. 锦橙皮渣膳食纤维提取研究[J]. 四川轻化工学院学报,1999, 4: 54-57.
PAN Ming. Studies on the extraction technology of dietary fiber(DF) from citrus sinensis peel residues[J]. **Journal of Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology**, 1999, 4: 54-57. (in Chinese)

[11] Bitter T, Muir H M. A modified uronic acid carbazole reaction[J]. **Analytial Biochemistry**, 1962, 4: 330-334.

[12] 罗家国,汪金良. 基于人工神经网络的正交实验分析软件的设计与实现[J]. 计算机应件,2006, 23(12): 75-77.
LUO Jia-guo, WANG Jin-liang. Design and implementation of orthogonal experiment analysis software based on neural network[J]. **Computer Applications and Software**, 2006, 23(12): 75-77. (in Chinese)

(责任编辑:李春丽)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net