



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103951722 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410195428. 6

(22) 申请日 2014. 04. 30

(71) 申请人 湖南鑫利生物科技有限公司

地址 426100 湖南省祁阳经济开发区灯塔路

申请人 重庆大学

(72) 发明人 周志明 张龙 王瑶环 周小华

余淼英 袁观海 李龙 王康

(51) Int. Cl.

C07H 17/07 (2006. 01)

C07H 1/08 (2006. 01)

C08B 37/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法

(57) 摘要

一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,涉及柑橘皮综合利用的深加工方法。本发明方法:以干燥或新鲜的柑橘皮为原料,先对原料进行预处理,后制备橙皮苷产品,再制备果胶产品。本发明具有生产设备为常规设备,生产条件易实施,操作方便,适合工业化生产;产品的产率高,纯度高(即橙皮苷的产率高达1.85%~2.72%,橙皮苷的纯度高达91.56%~95.34%,果胶的产率高达9.35%~15.56%),产品质量符合市场要求等特点。本发明可广泛应用于生产橙皮苷和果胶产品,采用本发明方法生产的橙皮苷产品可广泛应用于抗炎、抗氧化、维持血管正常渗透压等领域中;生产的果胶产品可广泛应用于食品和化妆品等领域中。

1. 一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,其特征在于所述方法的具体步骤如下:

(1) 原料预处理

以干燥或新鲜柑橘皮为原料,所述干燥柑橘皮用粉碎机粉碎至粒径为 0.1 ~ 2mm 的粉末,所述新鲜柑橘皮用切碎机切碎至粒径为 0.1 ~ 2mm 的粉末,就制得柑橘皮粉末;

(2) 制备橙皮苷产品

①橙皮苷的提取

第(1)步完成后,先按照第(1)步制得的柑橘皮粉末的质量:水的体积之比为 1g : 5 ~ 20mL 的比例,将所述的柑橘皮粉末加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,第一次用强酸,即盐酸或硫酸调节混合溶液的 pH 值为 3 ~ 5,搅拌 30 ~ 240min 后;第二次再用粉末氧化钙或粉末氢氧化钙调节混合溶液的 pH 值为 9 ~ 11,再搅拌 10 ~ 40min;第三次再用强碱溶液,即氢氧化钠或氢氧化钾溶液调节混合溶液的 pH 值为 12 ~ 13,加热至 40 ~ 70°C 并保温,在转速为 60 ~ 120r/min 下进行第一次提取 30 ~ 120min,并进行第一次过滤,分别收集第一次的滤液和滤饼,对第一次收集的滤饼,按照所述滤饼的质量:水的体积之比为 1g : 3 ~ 10mL 的比例,将所述滤饼加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,再用强碱溶液,即氢氧化钠或氢氧化钾溶液调节该混合溶液的 pH 值为 12 ~ 13,加热至 40 ~ 70°C 并保温,在转速为 60 ~ 120r/min 下进行第二次提取 30 ~ 120min,并进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼,最后合并第一次和第二次收集的滤液而得到橙皮苷提取液;最后收集的滤饼为已提取橙皮苷后的柑橘皮;

②粗橙皮苷的制备

第(2)-①步完成后,先用强酸,即盐酸或硫酸调节第(2)-①步制得的橙皮苷提取液的 pH 值为 3 ~ 5,加热至 40 ~ 60°C 并保温,在转速为 60 ~ 120r/min 下结晶 2 ~ 10 小时后,再进行过滤,分别收集滤饼和滤液,所述的滤饼为粗橙皮苷;

③粗橙皮苷的精制

第(2)-②步完成后,先按照第(2)-②步收集的滤饼,即粗橙皮苷的质量:体积分数为 45% ~ 55% 的乙醇溶液的体积:强碱,即氢氧化钠或氢氧化钾的质量之比为 1g : 4 ~ 16mL : 0.5 ~ 1g 的比例,先将所述的粗橙皮苷加入到乙醇溶液中,后加入强碱,搅拌至粗橙皮苷溶解为止,再进行第一次过滤,分别收集第一次的滤饼和滤液,对第一次收集的滤液,用强酸,即盐酸或硫酸调节所述滤液的 pH 值为 3 ~ 5,再在转速为 60 ~ 120r/min 下结晶 2 ~ 10 小时后进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼,再按照所述粗橙皮苷的质量:体积分数为 70% ~ 99.5% 的乙醇溶液的体积:水的体积之比为 1g : 1 ~ 3mL : 1 ~ 3mL 的比例,依次用体积分数为 70% ~ 99.5% 的乙醇溶液和水对第二次收集的滤饼进行洗涤,分别收集洗涤液和洗涤后的滤饼,将洗涤后的滤饼放置于烘箱中,在 50 ~ 60°C 的温度下干燥 2 ~ 4 小时后,再经粉碎机粉碎至粒径为 0.01 ~ 0.2mm 的粉末,就制得橙皮苷产品;最后合并第二次收集的滤液和洗涤液;

(3) 制备果胶产品

①漂洗

第(2)步完成后,先按照第(2)-①步最后收集的滤饼的质量:水的体积之比为 1g : 2 ~ 10mL 的比例,将所述的滤饼加入到水中,搅拌漂洗 20 ~ 100min 后,进行过滤,

分别收集滤饼和滤液,对所收集的滤饼,再按照漂洗后的滤饼的质量:水的体积之比为 1g : 2 ~ 10mL 的比例,再将所述的滤饼加入到水中,再搅拌漂洗 20 ~ 100min 后,再进行过滤,再分别收集滤饼和滤液,如此重复 1 ~ 2 次,最后合并各次收集的滤液;

②果胶的提取

第 (3)-①步完成后,先按照第 (3)-①步最后收集的滤饼的质量:水的体积:果胶提取剂的质量之比为 1g : 3 ~ 8mL : 0.1 ~ 0.5g 的比例,将所述的滤饼加入到水中,再加入果胶提取剂,搅拌混合均匀而制得混合溶液,所述的果胶提取剂为乙二胺四乙酸或乙二胺四乙酸二钠或乙二胺四乙酸三钠或乙二胺四乙酸四钠,然后用强碱溶液,氢氧化钠或氢氧化钾溶液调节混合溶液的 pH 值为 8 ~ 11 并保持该 pH 值,再加热至 80 ~ 95℃ 并保温,在转速为 60 ~ 120r/min 下提取 60 ~ 180min,最后进行过滤,分别收集滤液和滤饼;

③浓缩和精制

第 (3)-②步完成后,先将第 (3)-②步收集的滤液,即果胶提取液放置于减压浓缩罐中,进行减压浓缩至原体积的 0.05 ~ 0.2 倍,然后边搅拌边加入体积分数为 85% ~ 99.5% 的乙醇使混合物中乙醇体积分数为 45% ~ 60%,进行果胶沉淀 1 ~ 4 小时而制得果胶沉淀混合溶液,再将所述的果胶沉淀混合溶液放置于板框压滤机中,先进行第一次压滤,后用体积分数为 45% ~ 60% 的乙醇洗涤压滤饼,分别收集第一次的压滤饼和滤液及洗涤液,所收集的第一次的压滤饼即为粗果胶;对第一次收集的压滤饼,即粗果胶,再按所述压滤饼的质量:体积分数为 45% ~ 60% 的乙醇的体积之比为 1g : 3 ~ 8mL 的比例,将所述压滤饼加入到所述的乙醇中,搅拌混合均匀制得混合溶液,然后用强酸,即盐酸或硫酸调节所述混合溶液的 pH 值为 1 ~ 3,并加热至 70 ~ 90℃,搅拌 15 ~ 45min 后,再用板框压滤机进行第二次压滤,分别收集第二次的压滤饼和滤液,将所收集的第二次的压滤饼置于烘箱中,在 60 ~ 80℃ 的温度下干燥 2 ~ 4 小时后,再经粉碎机粉碎至粒径为 0.01 ~ 0.2mm 的粉末,就制得果胶产品。

一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法

技术领域

[0001] 本发明属于农副产品综合利用深加工技术领域,具体涉及柑橘皮综合利用的深加工方法。

背景技术

[0002] 近年来,我国柑橘的年产量达 2000 万吨,而柑橘皮是柑橘加工的副产物,它占整个果重的 15%~30%。柑橘皮一般被加工为动物饲料或直接作为废弃物进行填埋。被填埋的柑橘皮容易发霉发臭,其有效成分不仅得不到综合利用,而且会对环境造成严重污染;而加工成饲料通常需要干燥处理,耗费大量能源,价值很低。柑橘皮中有许多有用的成分急需开发研究,如橙皮苷和果胶等。橙皮苷是柑橘皮中主要的黄酮类化合物,分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$,纯品为白色针状晶体或淡黄色粉末,呈弱酸性,难溶于水,易溶于碱性溶液,微溶于甲醇、冰乙酸、丙酮。橙皮苷具有抗炎、抗菌、抗氧化、抗癌,维持血管正常渗透压,抑制骨质疏松等作用。果胶占柑橘皮干重的 15%~30%,是制取果胶的理想原料,果胶为白色、浅黄色到黄色的粉末,无异味、无固定熔点和溶解度,不溶于甲醇、乙醇等有机溶剂中。果胶在食品上用作胶凝剂、增稠剂、稳定剂、悬浮剂、乳化剂、增香增效剂,在化妆品方面,对保护皮肤,防止紫外线辐射,治疗创口,美容养颜有一定的作用。

[0003] 现有柑橘皮的综合利用深加工方法,如 2013 年 8 月 28 日公布的公布号为 CN103263514A 的“一种柑橘皮黄酮、低分子果胶和纤维素的联合提取方法”专利,公开的柑橘皮的综合利用深加工方法是:以干燥或新鲜的柑橘皮为原料,先将原料碾碎或切碎,后用 $Ca(OH)_2$ 在负压条件下保温浸提黄酮,进而制得黄酮粗品;再用 H_2SO_4 调节 pH 至 2.0 左右,加热提取低分子果胶,进而制得低分子果胶产品。该方法的主要缺点是:①只制得黄酮粗品,未进行精制为橙皮苷产品,不能满足市场需求;②在负压条件下提取黄酮,所用设备的钢材厚度比常压提取黄酮设备钢材厚,设备投资大;③只提取柑橘皮中的低分子果胶,未对高分子果胶进行提取;④未对果胶提取液脱色,不能保证所得低分子果胶的色泽。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有柑橘皮综合利用深加工方法的不足,提供一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,具有所用生产设备为常规设备,生产条件易实施,操作方便,产品质量高且满足市场要求,适合工业化生产等特点。

[0005] 实现本发明目的的技术方案是:一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,以干燥或新鲜的柑橘皮为原料,先对原料进行预处理,后制备橙皮苷产品,再制备果胶产品。所述方法的具体实施步骤如下:

[0006] (1) 原料预处理

[0007] 以干燥或新鲜柑橘皮为原料。干燥柑橘皮用粉碎机粉碎至粒径为 0.1~2mm 的粉末,新鲜柑橘皮用切碎机切碎至粒径为 0.1~2mm 的粉末,就制得柑橘皮粉末。

[0008] (2) 制备橙皮苷产品

[0009] ①橙皮苷的提取

[0010] 第(1)步完成后,先按照第(1)步制得的柑橘皮粉末的质量(g):水的体积(mL)之比为1:5~20的比例,将所述的柑橘皮粉末加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,第一次用强酸(即盐酸或硫酸等)调节混合溶液的pH值为3~5,搅拌30~240min后;第二次再用粉末氧化钙或粉末氢氧化钙调节混合溶液的pH值为9~11,再搅拌10~40min,以便柑橘皮粉末硬化,方便过滤;第三次再用强碱溶液(即氢氧化钠或氢氧化钾溶液等)调节混合溶液的pH值为12~13,加热至40~70℃并保温,在转速为60~120r/min下进行第一次提取30~120min,并进行第一次过滤,分别收集第一次的滤液和滤饼。对第一次收集的滤饼,按照所述滤饼的质量(g):水的体积(mL)之比为1:3~10的比例,将所述滤饼加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,再用强碱溶液(即氢氧化钠或氢氧化钾溶液等)调节该混合溶液的pH值为12~13,加热至40~70℃并保温,在转速为60~120r/min下进行第二次提取30~120min,并进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼。最后合并第一次收集的滤液和第二次收集的滤液,就得到橙皮苷提取液;最后收集的滤饼(即为已提取橙皮苷后的柑橘皮)供制备果胶用。

[0011] ②粗橙皮苷的制备

[0012] 第(2)-①步完成后,先用强酸(即盐酸或硫酸等)调节第(2)-①步制得的橙皮苷提取液的pH值为3~5,加热至40~60℃并保温,在转速为60~120r/min下结晶2~10小时后,再进行过滤,分别收集滤饼和滤液。对收集的滤饼(即粗橙皮苷)进行下一步精制;对收集的滤液经处理达标后,排放。

[0013] ③粗橙皮苷的精制

[0014] 第(2)-②步完成后,先按照第(2)-②步收集的滤饼(即粗橙皮苷)的质量(g):体积分数为45%~55%的乙醇溶液的体积(mL):强碱(即氢氧化钠或氢氧化钾等)的质量(g)之比为1:4~16:0.5~1的比例,先将所述的粗橙皮苷加入到乙醇溶液中,后加入强碱,搅拌至粗橙皮苷溶解为止,再进行第一次过滤,分别收集第一次的滤饼和滤液。对第一次收集的滤饼送到废渣处理厂统一处理;对第一次收集的滤液,用强酸(盐酸或硫酸等)调节所述滤液的pH值为3~5,再在转速为60~120r/min下结晶2~10小时后进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼。再按照所述粗橙皮苷的质量(g):体积分数为70%~99.5%的乙醇溶液的体积(mL):水的体积(mL)之比为1:1~3:1~3的比例,依次用体积分数为70%~99.5%的乙醇溶液和水对第二次收集的滤饼进行洗涤,分别收集洗涤液和洗涤后的滤饼。将洗涤后的滤饼放置于烘箱中,在50~60℃的温度下干燥2~4小时后,再经粉碎机粉碎至粒径为0.01~0.2mm的粉末,就制得橙皮苷产品,橙皮苷产率为1.85%~2.72%,经高效液相色谱检测,纯度为91.56%~95.34%。最后合并第二次收集的滤液和洗涤液,经减压回收乙醇,可再利用,对回收乙醇后的溶液经处理达标后,排放。

[0015] (3) 制备果胶产品**[0016] ①漂洗**

[0017] 第(2)步完成后,先按照第(2)-①步最后收集的滤饼(即为已提取橙皮苷后的柑橘皮)的质量(g):水的体积(mL)之比为1:2~10的比例,将所述的滤饼加入到水中,搅拌漂洗20~100min后,进行过滤,分别收集滤饼和滤液。对所收集的滤饼,再按照漂洗

后的滤饼的质量(g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 2 ~ 10 的比例, 再将所述的滤饼加入到水中, 再搅拌漂洗 20 ~ 100min 后, 再进行过滤, 再分别收集滤饼和滤液。如此重复 1 ~ 2 次。最后收集的滤饼用于下一步提取果胶; 最后合并各次所收集的滤液, 经处理达标后, 排放。

[0018] ②果胶的提取

[0019] 第 (3) - ①步完成后, 先按照第 (3) - ①步最后收集的滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) : 果胶提取剂的质量 (g) 之比为 1 : 3 ~ 8 : 0.1 ~ 0.5 的比例, 将所述的滤饼加入到水中, 再加入果胶提取剂, 搅拌混合均匀, 制得混合溶液。所述的果胶提取剂为乙二胺四乙酸或乙二胺四乙酸二钠或乙二胺四乙酸三钠或乙二胺四乙酸四钠。然后用强碱溶液 (氢氧化钠或氢氧化钾溶液等) 调节混合溶液的 pH 值为 8 ~ 11 并保持该 pH 值, 再加热至 80 ~ 95℃ 并保温, 在转速为 60 ~ 120r/min 下提取 60 ~ 180min。最后进行过滤, 分别收集滤液和滤饼。所收集的滤液 (即果胶提取液) 用于下一步浓缩和精制; 对所收集的滤饼送到废渣处理厂统一处理。

[0020] ③浓缩和精制

[0021] 第 (3) - ②步完成后, 先将第 (3) - ②步收集的滤液 (即果胶提取液) 放置于减压浓缩罐中, 进行减压浓缩至原体积的 0.05 ~ 0.2 倍, 然后边搅拌边加入体积分数为 85% ~ 99.5% 的乙醇使混合物中乙醇体积分数为 45% ~ 60%, 进行果胶沉淀 1 ~ 4 小时后, 制得果胶沉淀混合溶液。再将所述的果胶沉淀混合溶液放置于板框压滤机中, 先进行第一次压滤, 后用体积分数为 45% ~ 60% 的乙醇洗涤压滤饼, 分别收集第一次的压滤饼和滤液及洗涤液。所收集的第一次的压滤饼即为粗果胶; 对第一次收集的压滤饼 (即粗果胶), 再按所述压滤饼的质量 (g) : 体积分数为 45% ~ 60% 的乙醇的体积 (mL) 之比为 1 : 3 ~ 8 的比例, 将所述压滤饼加入到所述的乙醇中, 搅拌混合均匀制得混合溶液。然后用强酸 (盐酸或硫酸等) 调节所述混合溶液的 pH 值为 1 ~ 3, 并加热至 70 ~ 90℃, 搅拌 15 ~ 45min 后, 再用板框压滤机进行第二次压滤, 分别收集第二次的压滤饼和滤液。将所收集的第二次的压滤饼置于烘箱中, 在 60 ~ 80℃ 的温度下干燥 2 ~ 4 小时后, 再经粉碎机粉碎至粒径为 0.01 ~ 0.2mm 的粉末, 就制得果胶产品, 果胶的产率为 9.35% ~ 15.56%。最后合并第一次收集的滤液和洗涤液及第二次收集的滤液, 经减压回收乙醇, 可再利用, 对回收乙醇后的溶液经处理达标后, 排放。

[0022] 本发明采用上述技术方案后, 主要有以下效果:

[0023] 1、本发明方法以干燥或新鲜的柑橘皮为原料, 采用联合提取的方式获得橙皮苷和果胶产品, 橙皮苷的产率高达 1.85% ~ 2.72%, 橙皮苷的纯度高达 91.56% ~ 95.34%, 果胶的产率高达 9.35% ~ 15.56%, 产品质量符合市场要求。

[0024] 2、本发明方法用较少的强碱对橙皮苷进行精制, 减少了强碱对生产设备的腐蚀, 延长了设备的使用寿命, 降低了生产成本。

[0025] 3、本发明方法采用新型的果胶提取剂, 实现了对硬化后柑橘皮中果胶的提取, 并解决了提取完果胶后过滤难的问题。

[0026] 4、本发明方法所用生产设备为常规设备, 生产条件易实施, 操作方便适合工业化生产。

[0027] 本发明可广泛应用于生产橙皮苷和果胶产品, 采用本发明方法生产的橙皮苷产品

可广泛应用于抗炎、抗菌、抗氧化、维持血管正常渗透压等领域中,生产的果胶产品可广泛应用于食品和化妆品等领域中。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式,进一步说明本发明。

[0029] 实施例 1

[0030] 一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,其具体步骤如下。

[0031] (1) 原料预处理

[0032] 以干燥柑橘皮为原料。干燥柑橘皮用粉碎机粉碎至粒径为 0.5mm 的粉末,就制得柑橘皮粉末。

[0033] (2) 制备橙皮苷产品

[0034] ①橙皮苷的提取

[0035] 第(1)步完成后,先按照第(1)步制得的柑橘皮粉末的质量(g):水的体积(mL)之比为 1:10 的比例,将所述的柑橘皮粉末加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,第一次用盐酸调节混合溶液的 pH 值为 4,搅拌 120min 后;第二次再用粉末氧化钙调节混合溶液的 pH 值为 10,再搅拌 20min,以便柑橘皮粉末硬化,方便过滤;第三次再用氢氧化钠溶液调节混合溶液的 pH 值为 12.5,加热至 55℃并保温,在转速为 80r/min 下进行第一次提取 60min,并进行第一次过滤,分别收集第一次的滤液和滤饼。对第一次收集的滤饼,按照所述滤饼的质量(g):水的体积(mL)之比为 1:5 的比例,将所述滤饼加入到水中,搅拌分散成混合溶液后,再用氢氧化钠溶液调节该混合溶液的 pH 值为 12.5,加热至 55℃并保温,在转速为 80r/min 下进行第二次提取 60min,并进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼。最后合并第一次收集的滤液和第二次收集的滤液,就得到橙皮苷提取液;最后收集的滤饼(即为已提取橙皮苷后的柑橘皮)供制备果胶用。

[0036] ②粗橙皮苷的制备

[0037] 第(2)-①步完成后,先用盐酸调节第(2)-①步制得的橙皮苷提取液的 pH 值为 4,加热至 50℃并保温,在转速为 80r/min 下结晶 6 小时后,再进行过滤,分别收集滤饼和滤液。对收集的滤饼(即粗橙皮苷)进行下一步精制;对收集的滤液经处理达标后,排放。

[0038] ③粗橙皮苷的精制

[0039] 第(2)-②步完成后,先按照第(2)-②步收集的滤饼(即粗橙皮苷)的质量(g):体积分数为 50%的乙醇溶液的体积(mL):氢氧化钠的质量(g)之比为 1:10:0.7 的比例,先将所述的粗橙皮苷加入到乙醇溶液中,后加入氢氧化钠,搅拌至粗橙皮苷溶解为止,再进行第一次过滤,分别收集第一次的滤饼和滤液。对第一次收集的滤饼送到废渣处理厂统一处理;对第一次收集的滤液,用盐酸调节所述滤液的 pH 值为 4,再在转速为 80r/min 下结晶 6 小时后进行第二次过滤,分别收集第二次的滤液和滤饼。再按照所述粗橙皮苷的质量(g):体积分数为 95%的乙醇溶液的体积(mL):水的体积(mL)之比为 1:2:2 的比例,依次用体积分数为 95%的乙醇溶液和水对第二次收集的滤饼进行洗涤,分别收集洗涤液和洗涤后的滤饼。将洗涤后的滤饼放置于烘箱中,在 55℃的温度下干燥 3 小时后,再经粉碎机粉碎至粒径为 0.05mm 的粉末,就制得橙皮苷产品,橙皮苷产率高达 2.61%,经高效液相色谱检测,纯度高达 94.15%。最后合并第二次收集的滤液和洗涤液,经减压回收乙

醇,可再利用,对回收乙醇后的溶液经处理达标后,排放。

[0040] (3) 制备果胶产品

[0041] ①漂洗

[0042] 第(2)步完成后,先按照第(2)-①步最后收集的滤饼(即为已提取橙皮苷后的柑橘皮)的质量(g):水的体积(mL)之比为1:6的比例,将所述的滤饼加入到水中,搅拌漂洗60min后,进行过滤,分别收集滤饼和滤液。对所收集的滤饼,再按照漂洗后的滤饼的质量(g):水的体积(mL)之比为1:6的比例,再将所述的滤饼加入到水中,再搅拌漂洗60min后,再进行过滤,再分别收集滤饼和滤液。如此重复1次。最后收集的滤饼用于下一步提取果胶;最后合并各次所收集的滤液,经处理达标后,排放。

[0043] ②果胶的提取

[0044] 第(3)-①步完成后,先按照第(3)-①步最后收集的滤饼的质量(g):水的体积(mL):果胶提取剂的质量(g)之比为1:6:0.3的比例,将所述的滤饼加入到水中,再加入果胶提取剂,搅拌混合均匀,制得混合溶液。所述的果胶提取剂为乙二胺四乙酸二钠。然后用氢氧化钠溶液调节混合溶液的pH值为9并保持该pH值,再加热至85℃并保温,在转速为80r/min下提取120min。最后进行过滤,分别收集滤液和滤饼。所收集的滤液(即果胶提取液)用于下一步浓缩和精制;对所收集的滤饼送到废渣处理厂统一处理。

[0045] ③浓缩和精制

[0046] 第(3)-②步完成后,先将第(3)-②步收集的滤液(即果胶提取液)放置于减压浓缩罐中,进行减压浓缩至原体积的0.1倍,然后边搅拌边加入体积分数为95%的乙醇使混合物中乙醇体积分数为50%,进行果胶沉淀3小时后,制得果胶沉淀混合溶液。再将所述的果胶沉淀混合溶液放置于板框压滤机中,先进行第一次压滤,后用体积分数为50%的乙醇洗涤压滤饼,分别收集第一次的压滤饼和滤液及洗涤液。所收集的第一次的压滤饼即为粗果胶;对第一次收集的压滤饼(即粗果胶),再按所述压滤饼的质量(g):体积分数为50%的乙醇的体积(mL)之比为1:5的比例,将所述压滤饼加入到所述的乙醇中,搅拌混合均匀制得混合溶液。然后用盐酸调节所述混合溶液的pH值为2,并加热至80℃,搅拌30min后,再用板框压滤机进行第二次压滤,分别收集第二次的压滤饼和滤液。将所收集的第二次的压滤饼置于烘箱中,在70℃的温度下干燥3小时后,再经粉碎机粉碎至粒径为0.05mm的粉末,就制得果胶产品,果胶产率高达14.18%。最后合并第一次收集的滤液和洗涤液及第二次收集的滤液,经减压回收乙醇,可再利用,对回收乙醇后的溶液经处理达标后,排放。

[0047] 实施例2

[0048] 一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法,同实施例1,其中:

[0049] 第(1)步中,粉碎至粒径为0.1mm的粉末。

[0050] 第(2)-①步中,柑橘皮粉末的质量(g):水的体积(mL)之比为1:5,第一次用盐酸调节混合溶液的pH值为3,搅拌时间为30min;第二次用粉末氧化钙调节混合溶液的pH值为9,搅拌时间为10min;第三次用氢氧化钠溶液调节混合溶液的pH值为12,加热至40℃并保温,转速为60r/min,提取时间为30min。滤饼的质量(g):水的体积(mL)之比为1:3,用氢氧化钠溶液调节混合溶液的pH值为12,加热至40℃并保温,转速为60r/min,提取时间为30min。

[0051] 第(2)-②步中,用盐酸调节橙皮苷提取液的pH值为3,加热至40℃并保温,转速

为 60r/min, 结晶时间 2 小时。

[0052] 第 (2)-③步中, 滤饼 (即粗橙皮苷) 的质量 (g) : 体积分数为 45% 的乙醇溶液的体积 (mL) : 氢氧化钠的质量 (g) 之比为 1 : 4 : 0.5。用盐酸调节第一次收集的滤液的 pH 值为 3, 转速为 60r/min, 结晶时间 2 小时。粗橙皮苷的质量 (g) : 体积分数为 70% 的乙醇溶液的体积 (mL) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 1 : 1, 依次用体积分数为 70% 的乙醇溶液和水对第二次收集的滤饼进行洗涤。洗涤后的滤饼在 50℃ 下干燥, 干燥时间为 2 小时, 经粉碎机粉碎至粒径为 0.01mm 的粉末, 橙皮苷的产率高达 1.85%, 纯度高达 91.56%。

[0053] 第 (3)-①步中, 滤饼 (即为已提取橙皮苷后的柑橘皮) 的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 2, 搅拌漂洗 20min。漂洗后的滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 2, 搅拌漂洗 20min。重复 1 次。

[0054] 第 (3)-②步中, 滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) : 果胶提取剂的质量 (g) 之比为 1 : 3 : 0.1。果胶提取剂为乙二胺四乙酸。用氢氧化钠溶液调节混合溶液的 pH 值为 8, 加热至 80℃ 并保温, 转速为 60r/min, 提取时间为 60min。

[0055] 第 (3)-③步中, 减压浓缩至原体积的 0.05 倍, 边搅拌边加入体积分数为 85% 的乙醇使混合物中乙醇体积分数为 45%, 果胶沉淀时间为 1 小时。用体积分数为 45% 的乙醇洗涤压滤饼。压滤饼的质量 (g) : 体积分数为 45% 的乙醇的体积 (mL) 之比为 1 : 3。用盐酸调节混合溶液的 pH 值为 1, 加热至 70℃, 搅拌时间为 15min。压滤饼置于 60℃ 的温度下干燥, 干燥时间为 2 小时, 经粉碎机粉碎至粒径为 0.01mm 的粉末, 果胶的产率为 9.35%。

[0056] 实施例 3

[0057] 一种从柑橘皮中联合提取橙皮苷和果胶的方法, 同实施例 1, 其中:

[0058] 第 (1) 步中, 原料为鲜柑橘皮。用切碎机切碎至粒径为 2mm 的粉末。

[0059] 第 (2)-①步中, 柑橘皮粉末的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 20, 第一次用硫酸调节混合溶液的 pH 值为 5, 搅拌时间为 240min; 第二次用粉末氢氧化钙调节混合溶液的 pH 值为 11, 搅拌时间为 40min; 第三次用氢氧化钾溶液调节混合溶液的 pH 值为 13, 加热至 70℃ 并保温, 转速为 120r/min, 提取时间为 120min。滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 10, 用氢氧化钾溶液调节混合溶液的 pH 值为 13, 加热至 70℃ 并保温, 转速为 120r/min, 提取时间为 120min。

[0060] 第 (2)-②步中, 用硫酸调节橙皮苷提取液的 pH 值为 5, 加热至 60℃ 并保温, 转速为 120r/min, 结晶时间 10 小时。

[0061] 第 (2)-③步中, 滤饼 (即粗橙皮苷) 的质量 (g) : 体积分数为 55% 的乙醇溶液的体积 (mL) : 氢氧化钾的质量 (g) 之比为 1 : 16 : 1。用硫酸调节第一次收集的滤液的 pH 值为 5, 转速为 120r/min, 结晶时间 10 小时。粗橙皮苷的质量 (g) : 体积分数为 99.5% 的乙醇溶液的体积 (mL) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 3 : 3, 依次用体积分数为 99.5% 的乙醇溶液和水对第二次收集的滤饼进行洗涤。洗涤后的滤饼在 60℃ 下干燥, 干燥时间为 4 小时, 经粉碎机粉碎至粒径为 0.2mm 的粉末, 橙皮苷的产率高达 2.72%, 纯度高达 95.34%。

[0062] 第 (3)-①步中, 滤饼 (即为已提取橙皮苷后的柑橘皮) 的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 10, 搅拌漂洗 100min。漂洗后的滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) 之比为 1 : 10, 搅拌漂洗 100min。重复 2 次。

[0063] 第 (3)-②步中, 滤饼的质量 (g) : 水的体积 (mL) : 果胶提取剂的质量 (g) 之比

为 1 : 8 : 0.5。果胶提取剂为乙二胺四乙酸四钠。用氢氧化钾溶液调节混合溶液的 pH 值为 11, 加热至 95℃ 并保温, 转速为 120r/min, 提取时间为 180min。

[0064] 第 (3) - ③ 步中, 减压浓缩至原体积的 0.2 倍, 边搅拌边加入体积分数为 99.5% 的乙醇使混合物中乙醇体积分数为 60%, 果胶沉淀时间为 4 小时。用体积分数为 60% 的乙醇洗涤压滤饼。压滤饼的质量 (g) : 体积分数为 60% 的乙醇的体积 (mL) 之比为 1 : 8。用硫酸调节混合溶液的 pH 值为 3, 加热至 90℃, 搅拌时间为 45min。压滤饼置于 80℃ 的温度下干燥, 干燥时间为 4 小时, 经粉碎机粉碎至粒径为 0.2mm 的粉末, 果胶的产率为 15.56%。