

咖啡果壳微晶纤维素制备及其吸附性能研究

Preparation and adsorption properties of microcrystalline cellulose from coffee nut shell

王 硕 李 森 李嘉怡 陈 誉 罗 磊

WANG Shuo LI Sen LI Jia-yi CHEN Yu LUO Lei

(上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093)

(School of Instruments and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

摘要:目的:利用咖啡果壳制备高吸附能力微晶纤维素。方法:用酸解法制备咖啡果壳微晶纤维素,考察酸解时间、酸解温度、盐酸质量分数和料液比对微晶纤维素得率和吸附能力的影响。结果:咖啡果壳微晶纤维素的最佳制备工艺为酸解时间 95 min,盐酸质量分数 16%,料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)1 : 22 (g/mL),酸解温度 60 °C,该工艺条件下咖啡果壳微晶纤维素得率为 80.08%,对香精的吸附能力为 0.89 g/g。结论:料液比对咖啡果壳微晶纤维素得率影响最大,酸解温度对其吸附能力影响最大,优化工艺得到的咖啡果壳微晶纤维素得率高,吸附能力强。

关键词:咖啡果壳;微晶纤维素;吸附能力

Abstract: **Objective:** This study focus on preparing microcrystalline cellulose with high adsorption capacity from coffee shells. **Methods:** Acid hydrolysis method was employed to prepare microcrystalline cellulose and the effects of acid hydrolysis time, acid hydrolysis temperature, percentage of acid and the ratio of material to solvent on the yield and adsorption capacity of microcrystalline cellulose were investigated. Furthermore, orthogonal experiment was taken to optimize the process parameters. **Results:** The optimum preparation conditions of coffee shell microcrystalline cellulose were as follows: acid hydrolysis time of 95 min, hydrochloric acid mass fraction of 16%, material to solvent ratio of 1 : 22 (g/mL) and acid hydrolysis temperature of 60 °C. Under the control of these conditions, the yield of coffee shell microcrystalline cellulose was 80.08%, and the flavor adsorption capacity of which was 0.89 g/g. **Conclusion:** The material to solvent ratio had the greatest influence on the

yield of coffee shell microcrystalline cellulose, and the acidolysis temperature had the greatest influence on its adsorption capacity. Coffee shell microcrystalline cellulose with highest yield and adsorption was obtained under the optimized process.

Keywords: coffee husk; microcrystalline cellulose; adsorption performance

咖啡果壳是咖啡果除去咖啡豆的外层部分,主要包括外果皮、果肉和种壳 3 部分^[1],是咖啡豆加工的主要副产物,除小部分用作肥料外大部分被丢弃,不但污染环境还造成资源浪费^[2]。其富含纤维素、蛋白质、维生素、总糖等成分,其中纤维素和总糖含量显著高于其他成分。通常情况下,咖啡果壳中纤维素占比 24.5%、半纤维素为 29.7%、木质素为 23.7%,是微晶纤维素的良好来源。

微晶纤维素是纤维素酸水解至极限聚合度所得的一种可自由流动的纤维素晶体物质,无味、无臭、不溶于水,呈颗粒状、短棒状或胶体状,拥有很强的吸水性^[3],被广泛应用于食品、医药、材料等行业^[4]。由于良好的吸附性能,微晶纤维素能够起到净化的作用,可将水中危害离子吸附除去^[5-6],还能用于食品工业中色素的吸附^[7]。此外,薛玉清等^[8]发现微晶纤维素可以作为优良的稳定剂,加入到中性乳饮料中可以使其更加稳定且不影响口感。黄敏^[9]研究表明,微晶纤维素加入到面包后能增强其保水性,从而延长保质期。Xu 等^[10]制备了高直链淀粉/微晶纤维素药物递送载体,发现其胃内漂浮性和缓释性能优异。大多数情况下,微晶纤维素与其他材料混合后形成的新复合材料的热稳定性和最大失重速率温度均有所提高^[11]。赵晨飞等^[12]研究发现,特定的微晶纤维素和聚己内酯按一定比例混合后可制成有优良降解性的可回收二次利用的打印材料。

庞军浩等^[13]指出微晶纤维素可通过对原料的水解来

基金项目:上海市“科技创新行动计划”国内科技合作项目(编号:19395800200)

作者简介:王硕,女,上海理工大学在读硕士研究生。

通信作者:李森(1982—),女,上海理工大学副教授,博士。

E-mail: lisen_1027@126.com

收稿日期:2021-05-13

制备,水解步骤主要包括无机酸碱的水解、无机盐的水解和纤维素酶的水解。李帅等^[14]利用酸水解法制备了玉米秸秆微晶纤维素。黄华等^[15]利用亚氯酸钠除去木质素,氢氧化钠溶液除去半纤维素,再通过酸水解制备了茶渣微晶纤维素。温俊峰等^[16-17]采用硝酸—乙醇法提取纤维素,纤维素酸水解制备了沙蒿微晶纤维素和山葡萄梗微晶纤维素。研究拟以咖啡果壳为原料,以得率和吸附能力为指标,采用单因素试验和正交试验,在不同酸解条件下进行微晶纤维素提取工艺优化,旨在为咖啡果壳的综合利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料与试剂

咖啡果壳:市售;

盐酸、氢氧化钠、无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

香精:食品级,上海维塔化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

分析电子天平:FA2004 型,上海良单仪器仪表有限公司;

恒温水槽与水浴锅:BWS-0505 型,上海一恒科学仪器有限公司;

水流抽气泵:A-3S 型,日本 EYELA 公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9003 型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 咖啡果壳纤维素提取 参照李婉月等^[18]的方法并修改:将干燥咖啡果壳粉碎,过 60 目筛,95%乙醇提取,抽滤,滤渣于 50℃烘干至恒重,得咖啡果壳纤维素。

1.2.2 咖啡果壳微晶纤维素制备 参照陈焯等^[19]的方法,并按式(1)计算咖啡果壳微晶纤维素得率。

$$Y = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——得率,%;

m_1 ——微晶纤维素质量,g;

m_0 ——纤维素质量,g。

1.2.3 吸附性能测定 参照李小红等^[20]的方法,并按式(2)计算咖啡果壳微晶纤维素对香精的吸附能力。

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (2)$$

式中:

A——吸附能力;

m_1 ——微晶纤维素初始质量,g;

m_2 ——吸附香精后微晶纤维素质量,g。

1.2.4 单因素试验

(1) 酸解时间:固定水浴温度 60℃,盐酸质量分数 10%,料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)1:16 (g/mL),考察酸解时间(20,50,80,110,140 min)对咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力的影响。

(2) 盐酸质量分数:固定水浴温度 60℃,酸解时间 50 min,料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)1:16 (g/mL),考察盐酸质量分数(2%,6%,10%,14%,18%)对咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力的影响。

(3) 料液比:固定水浴温度 60℃,酸解时间 50 min,盐酸质量分数 10%,考察料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$) [1:10,1:16,1:22,1:28,1:34 (g/mL)]对咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力的影响。

(4) 酸解温度:固定酸解时间 50 min,盐酸质量分数 10%,料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)1:16 (g/mL),考察酸解温度(20,40,60,80,100℃)对咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力的影响。

1.2.5 正交优化试验 根据单因素试验结果,以酸解时间、盐酸质量分数、料液比和酸解温度为考察因素,以咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力为评价指标,进行四因素三水平正交试验设计,优化咖啡果壳微晶纤维素制备工艺。

1.2.6 数据处理 采用 IBM SPSS Statistics 26 软件进行显著性分析, $P < 0.05$ 为有显著性差异;使用 Graphpad Prism 8.0 软件作图。正交试验数据采用 Minitab15 进行极差和方差分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 酸解时间对咖啡果壳微晶纤维素制备的影响 由图 1 可知,随着酸解时间的增加,微晶纤维素得率和香精吸附率呈先降低再增加后减少的趋势,当酸解时间为 110 min 时,咖啡果壳微晶纤维素得率和香精吸附能力最强。吸附率与微晶纤维素结构密切相关,时间过短酸液无法与纤维素充分混匀,不能有效去除无定型区,因此得率和吸附率都较低,而时间过长除了破坏纤维素无定型区的糖苷键外还可能会对部分晶体结构产生影响,得率和吸附率也会下降。

2.1.2 盐酸质量分数对咖啡果壳微晶纤维素制备的影响

由图 2 可知,微晶纤维素得率随盐酸质量分数的增大呈先增加后降低的趋势;吸附性能随盐酸质量分数的增加呈先下降后上升再下降的趋势;当盐酸质量分数为 14%时,得率最高,吸附能力最强。盐酸质量分数较小,不能完全除去纤维素无定型区,导致得率和吸附率较低;而盐酸质量分数过高,酸解过度会造成微晶纤维素的分解,使得率和吸附率下降。

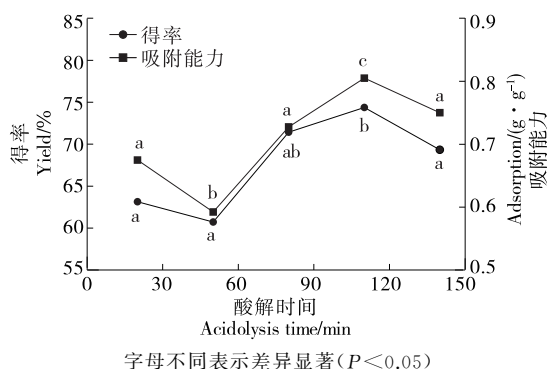


图 1 酸解时间对咖啡果壳微晶纤维素得率和吸附能力的影响

Figure 1 Effect of acidolysis time on yield and adsorption capacity of microcrystalline cellulose from coffee shell

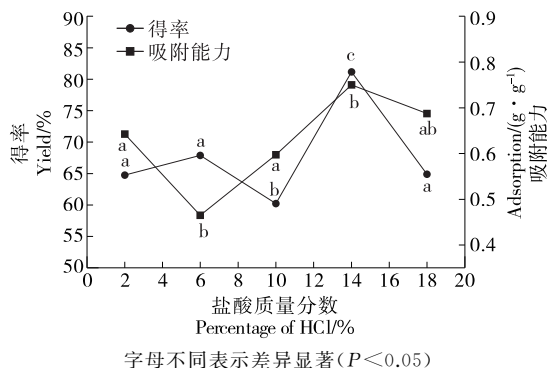


图 2 盐酸质量分数对咖啡果壳微晶纤维素得率和吸附能力的影响

Figure 2 Effect of hydrochloric acid content on yield and adsorption capacity of microcrystalline cellulose from coffee shell

2.1.3 料液比对咖啡果壳微晶纤维素制备的影响 由图 3 可知,当料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)为 1 : 22 (g/mL) 时,微晶纤维素得率最高;当料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)为 1 : 28 (g/mL) 时,香精吸附能力最强。适当的料液比使酸与纤维素充分接触反应从而除去无定型区,而当液体过多时,物料单位质量接触到的酸浓度相对较低,反而对微晶纤维素得率产生不良影响。综合比较,料液比($m_{\text{咖啡果壳纤维素}} : V_{\text{酸}}$)为 1 : 22 (g/mL) 最佳。

2.1.4 酸解温度对咖啡果壳微晶纤维素制备的影响 由图 4 可知,随着酸解温度的上升,咖啡果壳微晶纤维素得率逐渐下降,香精吸附能力先增加后降低。当酸解温度为 40 °C 时,微晶纤维素得率最高;当酸解温度为 80 °C 时,微晶纤维素的吸附能力最强。这可能是因为随着酸解温度的升高,相同时间内酸解度增加,因而微晶纤维素得率减小,但在此过程中也会对微晶纤维素的微观结构产生影响使其吸附性能增加。试验使用盐酸水解,推测

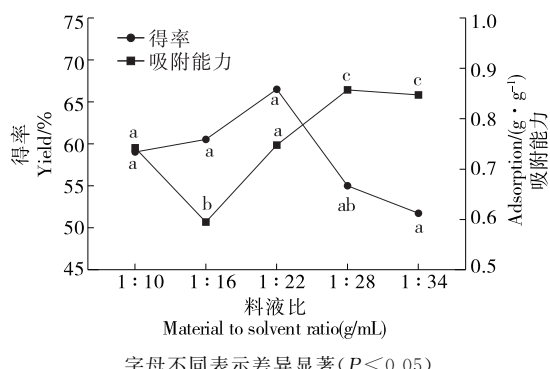


图 3 料液比对咖啡果壳微晶纤维素得率和吸附能力的影响

Figure 3 Effect of feed liquid ratio on yield and adsorption capacity of microcrystalline cellulose from coffee shell

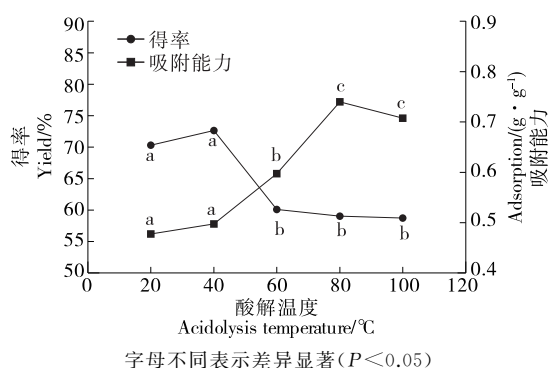


图 4 酸解温度对咖啡果壳微晶纤维素得率和吸附能力的影响

Figure 4 Effect of acidolysis temperature on yield and adsorption capacity of microcrystalline cellulose from coffee shell

温度升高可能会造成盐酸挥发性增加,使纤维素产生微孔结构,其具体原因有待进一步验证。综上,最适酸解温度为 60 °C。

2.2 正交试验结果与分析

正交试验因素水平见表 1。

由表 2 可知,各因素对咖啡果壳微晶纤维素得率的影响为料液比 > 酸解时间 > 盐酸质量分数 > 酸解温度。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal experimental factors and levels

水平	A 酸解时间/min	B 盐酸质量分数/%	C 料液比(g/mL)	D 酸解温度/°C
1	95	12	1 : 19	50
2	110	14	1 : 22	60
3	125	16	1 : 25	70

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results with yield as evaluation index

试验号	A	B	C	D	微晶纤维素得率/%	吸附能力/(g·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	73.29±1.22	0.54±0.06
2	1	2	2	2	83.78±3.19	0.88±0.06
3	1	3	3	3	79.90±3.28	0.61±0.00
4	2	1	2	3	80.81±2.82	0.65±0.02
5	2	2	3	1	79.83±3.34	0.46±0.05
6	2	3	1	2	73.91±3.18	0.73±0.04
7	3	1	3	2	74.63±2.68	0.64±0.03
8	3	2	1	3	68.76±0.97	0.57±0.01
9	3	3	2	1	81.30±3.91	0.60±0.01
微晶纤维 素得率	<i>k</i> ₁	78.99	76.24	71.98	78.14	最优条件 A ₁ B ₃ C ₂ D ₁
	<i>k</i> ₂	78.18	77.45	81.96	77.44	
	<i>k</i> ₃	74.90	78.37	78.12	76.49	
	极差 <i>R</i>	4.09	2.13	9.98	1.65	
吸附能力	<i>k</i> ₁	0.68	0.61	0.61	0.54	最优条件 A ₁ B ₃ C ₂ D ₂
	<i>k</i> ₂	0.61	0.64	0.71	0.75	
	<i>k</i> ₃	0.60	0.65	0.57	0.61	
	极差 <i>R</i>	0.07	0.04	0.14	0.21	

当酸解时间为 95 min,盐酸质量分数为 16%,料液比(*m*_{咖啡果壳纤维素}:*V*_酸)为 1:22 (g/mL),酸解温度为 50 ℃时,微晶纤维素得率为 84.13%,此时对香精的吸附能力为 0.61 g/g。各因素对吸附性能的影响为酸解温度>料液比>酸解时间>盐酸质量分数。当酸解时间为 95 min,盐酸质量分数为 16%,料液比(*m*_{咖啡果壳纤维素}:*V*_酸)为 1:22 (g/mL),酸解温度为 60 ℃时,得到的咖啡果壳微晶纤维素对香精的吸附能力最强为 0.89 g/g,此时微晶纤维素得率为 80.03%。由于酸解温度对咖啡果壳微晶纤维素得率的影响较小而对香精吸附能力影响最大,因此以香精吸附能力最强时的制备条件作为咖啡果壳微晶纤维素制备的最佳工艺条件。

2.3 咖啡果壳微晶纤维素扫描电镜分析

由图 5 可知,咖啡果壳微晶纤维素呈棒状,表面存在孔隙和裂缝。而吸附香精后微晶纤维素形貌产生了变化,由于香精的吸附,微晶纤维素表面孔隙和裂缝减少,表面更加光滑。

3 结论

试验发现,料液比和酸解时间对咖啡果壳微晶纤维素影响较大,而酸解温度和料液比对制备的微晶纤维素的香精吸附性能影响较大。微晶纤维素的最佳制备工艺为酸解时间 95 min,盐酸质量分数 16%,料液比(*m*_{咖啡果壳纤维素}:*V*_酸)1:22 (g/mL),酸解温度 60 ℃,该条件下咖啡果壳微晶纤维素得率为80.08%,香精吸附能力

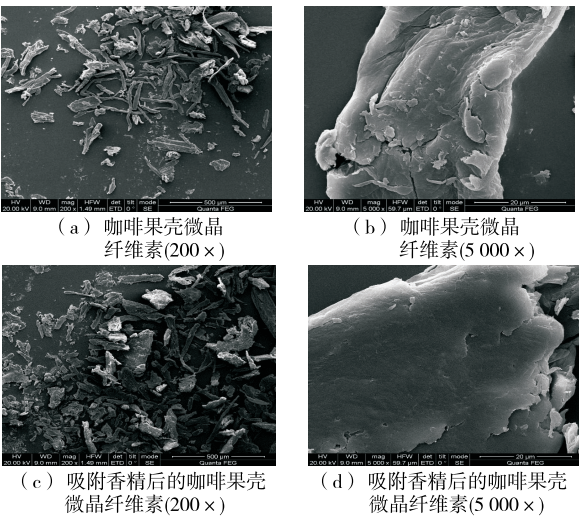


图 5 电镜下对香精吸附前后的咖啡果壳微晶纤维素
Figure 5 The microcapsule cellulose of coffee nut shell before and after adsorption by electron microscope

为 0.89 g/g。由于香精吸附性能仅仅是微晶纤维素中的一个质量指标,后续可根据不同的应用需求对制备工艺进行优化。

参考文献

[1] 郭芬. 咖啡深加工[M]. 昆明: 云南大学出版社, 2014: 1-2.
GUO Fen. Deep processing of coffee[M]. Kunming: Yunnan Uni-

- versity Press, 2014: 1-2.
- [2] 余见. 咖啡副产品综合利用研究[J]. 热带作物译丛, 1983(2): 54-58.
- YU Jian. Study on comprehensive utilization of coffee by-products[J]. Transliteration of Tropical Crops, 1983(2): 54-58.
- [3] 朱墨书棋, 骆微, 林春香. 微晶纤维素的研究现状及发展趋势[J]. 华东纸业, 2016, 47(3): 6-9.
- ZHU Mo-shu-qí, LUO Wei, LIN Chun-xiang. Research status and development trend of microcrystalline cellulose [J]. East China Paper, 2016, 47(3): 6-9.
- [4] NSOR-ATINDANA J, CHEN M, GOFF H D, et al. Functionality and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food[J]. Carbohydr Polym, 2017, 172: 159-174.
- [5] 杨苗秀, 刘子迪, 许亮, 等. 离子液体改性微晶纤维素的制备及其对铜离子的吸附[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(5): 13-19.
- YANG Miao-xiu, LIU Zi-di, XU Liang, et al. Preparation of ionic liquid modified microcrystalline cellulose and its adsorption of Copper ions[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2019, 37(5): 13-19.
- [6] GARBA Z N, LAWAN I, ZHOU W, et al. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals: A review [J]. Sci Total Environ, 2020, 717: 135070.
- [7] 王超, 吕晓玲, 孙敏, 等. 微晶纤维素吸附紫甘薯色素[J]. 食品工业, 2016, 37(8): 152-154.
- WANG Chao, LU Xiao-ling, SUN Min, et al. Adsorption of purple sweet potato pigment by microcrystalline cellulose [J]. Food Industry, 2016, 37(8): 152-154.
- [8] 薛玉清, 舒成亮, 余立意, 等. 微晶纤维素特性及其在中性乳饮料中的应用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016(8): 3 143-3 147.
- XUE Yu-qing, SHU Cheng-liang, YU Li-yi, et al. Study on properties of microcrystalline cellulose and its application in neutral milk beverage[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016(8): 3 143-3 147.
- [9] 黄敏. 微晶纤维素的制备方法与应用[J]. 国防技术基础, 2016(5): 42-46.
- HUANG Min. Preparation method and application of microcrystalline cellulose[J]. Foundation of National Defense Technology, 2016(5): 42-46.
- [10] XU Jin-chuan, TAN Xiao-yan, CHEN Ling, et al. Starch/microcrystalline cellulose hybrid gels as gastric-floating drug delivery systems[J]. Carbohydr Polym, 2019, 215: 151-159.
- [11] 王嘉婧, 于光华, 刘雅欣, 等. 微晶纤维素/不饱和聚酯复合材料的力学与热稳定性研究[J]. 化学与黏合, 2018, 40(5): 326-329, 33.
- WANG Jia-jing, YU Guang-hua, LIU Ya-xin, et al. Study on mechanical and thermal stability of microcrystalline cellulose/unsaturated polyester composites[J]. Chemistry and Adhesion, 2018, 40(5): 326-329, 33.
- [12] 赵晨飞, 王军, 王子鑫. 微晶纤维素在 3D 打印中的应用研究[J]. 数字印刷, 2019(3): 173-177.
- ZHAO Chen-fei, WANG Jun, WANG Zi-xin. Application of microcrystalline cellulose in 3D printing[J]. Digital Printing, 2019(3): 173-177.
- [13] 庞军浩, 常江, 王宇, 等. 微晶纤维素研究进展[J]. 化学工程师, 2017, 31(9): 29-31.
- PANG Jun-hao, CHANG Jiang, WANG Yu. Research progress of microcrystalline cellulose [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(9): 29-31.
- [14] 李帅, 谷雨, 魏登. 玉米秸秆微晶纤维素制备及其在可食膜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(11): 123-128.
- LI Shuai, GU Yu, WEI Deng. Preparation of corn straw microcrystalline cellulose and its application in edible membrane[J]. Food Research and Development, 2019, 40(11): 123-128.
- [15] 黄华, 黄惠华. 茶渣微晶纤维素的制备及表征[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(7): 59-65.
- HUANG Hua, HUANG Hui-hua. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from tea residue[J]. Food Research and Development, 2018, 39(7): 59-65.
- [16] 温俊峰, 刘侠, 李霄. 沙蒿微晶纤维素制备工艺及性质研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(8): 139-144.
- WEN Jun-feng, LIU Xia, LI Xiao. Preparation and properties of artemisia sphaerea microcrystalline cellulose [J]. Food & Machinery, 2018, 34(8): 139-144.
- [17] 邵信儒, 于雅萱, 王金阳, 等. 响应面法优化山葡萄梗微晶纤维素制备工艺[J]. 食品工业, 2019, 40(6): 9-12.
- SHAO Xin-ru, YU Ya-xuan, WANG Jin-yang, et al. Optimization of preparation technology of microcrystalline cellulose from grape stalk by response surface methodology[J]. Food Industry, 2019, 40(6): 9-12.
- [18] 李婉月, 李想, 岑丹丹, 等. 落叶松松针微晶纤维素提取工艺的研究[J]. 食品工业, 2019, 40(1): 10-14.
- LI Wan-yue, LI Xiang, CEN Dan-dan, et al. Study on extraction technology of microcrystalline cellulose from Larch needle [J]. Food Industry, 2019, 40(1): 10-14.
- [19] 陈烨, 张秀梅. 柚皮微晶纤维素的制备及采用 SI-ATRP 法接枝改性的研究[J]. 中华纸业, 2019, 40(4): 20-24.
- CHEN Ye, ZHANG Xiu-mei. Preparation and grafting modification of pummelo peel microcrystalline cellulose by Si-ATRP method[J]. China Paper, 2019, 40(4): 20-24.
- [20] 李小红, 黄薇薇, 王润东, 等. 甘蔗渣微晶纤维素制备及其性能研究[J]. 中国食品添加剂, 2017(11): 58-63.
- LI Xiao-hua, HUANG Wei-wei, WANG Run-dong, et al. Preparation and properties of bagasse microcrystalline cellulose[J]. China Food Additives, 2017(11): 58-63.