

卡拉胶与琼胶提取工艺的研究进展

Progress of extraction of the carrageenan and agar

汪春牛¹, 时杰¹, 葛思思¹, 刘洋洋², 刘平怀¹

(1. 海南大学 材料与化工学院 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海南 海口 570228;
2. 海南省药物研究所, 海南 海口 570311)

中图分类号: P745

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)06-0122-05

卡拉胶(carrageenan)与琼胶(agar)均属红藻多糖,是构成某些红藻细胞壁的主要成分。卡拉胶多从麒麟菜(*Euchema*)、角叉菜(*Chondrus*)、沙菜(*Hypnea*)中提取获得,琼胶从江蓠(*Gracilaria*)等海藻中提取获得。卡拉胶与琼胶均具有良好的胶凝性,由于这种特性使其在食品、医药、化工方面有着广泛的应用,其降解产物具有明显的抗氧化^[1-2]、抗病毒^[3-4]、抗结石^[5]、免疫调节^[6]等生物活性^[7-8]。

卡拉胶是由(1→3)- β -D-半乳糖和(1→4)- α -D-半乳糖交替连接而成的硫酸线性多糖。琼胶是由(1→3)- β -D-半乳糖和(1→4)-3,6-内醚- α -L-半乳糖交替连接构成的硫酸线性多糖。卡拉胶与琼胶的一般提取工艺是:原料→碱处理→洗涤至中性→酸化漂白→提胶→过滤→冷却→切条→冻结脱水→解冻→干燥→成品。影响卡拉胶与琼胶的胶凝性能及提取率的最重要的步骤分别是碱处理、酸化漂白、提胶、脱水干燥。本研究总结了这四个步骤对卡拉胶与琼胶提取的产率与品质的影响,为进一步开发更优的提取工艺提供参考。

1 碱处理工艺对提取结果的影响

1.1 碱处理工艺对卡拉胶提取结果的影响

碱处理工艺是琼胶与卡拉胶两者提取工艺中最重要的工艺步骤之一。卡拉胶生产中,碱处理的目的是使麒麟菜胶体中的1,4-连接的D-半乳糖-6-硫酸酯脱去C₆上的硫酸基转变为1,4-连接的3,6-内醚-D半乳糖,促使 μ -卡拉胶转变为 κ -卡拉胶,或使 ν -卡拉胶转变为 ι -卡拉胶,提高了卡拉胶的凝胶强度,改进了卡拉胶的性能,故亦称为“碱改性”。此外,碱处理还可以破坏麒麟菜中的色素和蛋白质,对提高胶的

质量有利。张其标^[9]在研究耳突麒麟菜卡拉胶提取工艺条件的优化选择时提出用稀NaOH-KCl混合处理耳突麒麟菜,得出在有KCl时,可避免藻体在煮胶前出胶,得率低,碱无法回收等现象。碱处理过程中,影响碱处理效果的三个重要的因素是碱处理时间、温度、碱浓度。一般来说,都必须对这三个因素作正交试验,得出最优的碱处理条件,Pelegri^[10]用1%KOH、3h的碱处理*Euchema isiforme*得到较高质量的卡拉胶。李春海等^[11]在对卡拉胶工业生产中碱改性的参数作了优化,研究表明在其碱改性过程中碱浓度对凝胶强度的影响最大,而温度对产率的影响最大,因此在工业生产中必须找到最优工艺参数。李春海等^[12]还对碱处理过程中使用KOH替代NaOH处理麒麟菜,提出了其最佳工艺参数,其卡拉胶凝胶强度高达1450 g/cm²,收率接近30%。许加超^[13]也对使用KOH处理麒麟菜提高卡拉胶产率作了研究,认为在用KOH代替NaOH处理麒麟菜,可降低成本提高产率。因为在用NaOH溶液处理麒麟菜,每处理若干批就扔掉废碱液一批,而KOH溶液处理麒麟菜,其碱液可以循环使用,故其碱液消耗费用较低且尽量避免废碱液污染环境。刘芳等^[14]对卡拉胶生产中碱处理工艺的作用机理进行了研究,并观察了碱处理前后藻体的微观结构的变化,碱处理藻体后其表面凸凹不平,使得其蜡质薄层被溶解,一些小分子纤维素、色素、胶质等被溶出。从分子机理上来看,经过碱处理后的卡拉胶分子链上半乳糖-6-硫酸酯脱去硫酸基转变为3,6-内醚-半乳糖残

收稿日期: 2010-12-19; 修回日期: 2011-12-24

基金项目: 海南省重点科技计划项目(06202)

作者简介: 汪春牛(1985-),男,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向: 海洋生物制药,电话: 0898-66291892, E-mail: wchn1985@gmail.com; 刘平怀,通信作者,教授, E-mail: twlph@163.com

基。碱处理时所用碱试剂对卡拉胶分子结构修饰后,明显地提高了卡拉胶凝胶强度。

1.2 碱处理工艺对琼胶提取结果的影响

碱处理也是从江蓼中提取琼胶必要的工序之一。早在 20 世纪 80 年代,史升耀等^[15]就讨论过碱处理对琼胶质和量的影响,比较了冷碱处理和热碱处理,证明了不管在凝胶强度方面还是在产率方面,冷碱处理法都要比热碱处理法优越。戚勃等^[16]优化了冷碱处理条件,通过均匀设计方法确定龙须菜提取碱处理三因素与凝胶强度的定量关系,根据所拟合的回归方程调整工艺参数达到提取高质量琼胶的目的。穆凯峰等^[17]用高温稀碱法提取坛紫菜琼胶,探讨了碱浓度 4%,温度 80 °C,处理 3 h 条件下能得到较理想的提取产率。赵谋明^[18-20]也对江蓼琼胶加工过程中碱处理做了大量研究。比较了碱处理前后江蓼琼胶的理化性质,化学结构,组成方面的变化,高温稀碱法处理 8 份不同种类及不同产地的江蓼,所得琼胶的凝胶强度平均提高 12.3 倍,硫酸基含量平均减少 67.0%。凝固点和熔点分别提高了 4.5 和 8.6 °C。通过相关显著性分析,探讨了琼胶强度与硫酸基含量呈显著的负相关,与碱处理前后 3,6-内醚半乳糖(3,6-AG)增加幅度、硫酸基含量减少幅度呈显著的正相关。Pacheco 等^[21]、Arvizu-Higuera 等^[22]、Kumar 等^[23]通过改变碱处理时间、温度、碱浓度三个变量观察碱处理对琼胶性质及产率的影响,并对琼胶提取工艺作了优化,所得琼胶质和量都很理想。总之,卡拉胶与琼胶的提取时碱处理工艺最重要的目的是增强其凝固性,使其在碱处理后凝胶强度、凝固点、熔点都有较大程度的提高。这些指标提高的幅度大小除了与藻体结构特征、卡拉胶与琼胶分子的结构特征有关外,其碱处理工艺则是关键的因素。

2 酸化漂白对提取结果的影响

酸化漂白是麒麟菜卡拉胶和江蓼琼胶生产中必不可少的工序,它不仅影响产品的外观色泽,而且对卡拉胶和琼胶产品的凝胶强度和提胶率也有很大的影响。藻体中一小部分色素尽管在碱处理过程中即被除去,但仍剩下大部分残留色素,有必要通过酸化漂白除去。与此同时酸化漂白又易使琼胶或卡拉胶分子结构破坏,凝胶强度降低。此两者之间的矛盾急需解决。

2.1 酸化漂白工艺对卡拉胶提取结果的影响

卡拉胶提取时酸化漂白的步骤同琼胶大致相同,黄家康等^[24]在研究沙菜卡拉胶漂白工艺时,得出在其酸化漂白工艺环节中用 $H_2C_2O_4$ 再次酸化漂白步骤,可以综合兼顾到卡拉胶产品的色泽、出胶率和凝胶强度。且得出 $H_2C_2O_4$ 比 HCl 的酸化效果要好,酸化液只在一定浓度范围内对出胶率有提高作用。

2.2 酸化漂白工艺对琼胶提取结果的影响

赵谋明等^[25]用 NaClO 漂白法和 H_2O_2 漂白法对江蓼进行了漂白工艺和机理的研究,得出两种漂白方法均需在弱碱性条件下先漂白后酸化,既容易出胶和达到好的漂白白度,又能避免漂白过程中琼胶分子结构的破坏,获得凝胶强度非常高的琼胶。蔡鹰等^[26]研究了草酸在江蓼藻漂白中的应用。提出了在 NaClO 漂白法中先用 NaClO 漂白酸化后再用草酸进行二次酸化处理,能得到较高凝胶强度和较好白度的琼胶。同时又比较了 HCl、 H_2SO_4 、 $H_2C_2O_4$ 三种酸化液对江蓼藻出胶率及凝胶强度的影响,得出在较低浓度酸化液酸化情况下, $H_2C_2O_4$ 的效果最好。

酸化漂白工艺中,除了主要考虑酸化漂白先后顺序及漂白液的选取问题,还要考虑到漂白液的不同清洗方法对提取琼胶的影响。黄家康等^[27]针对江蓼琼胶加工过程中漂白液清洗方式不当而造成的产品质量不稳定,提出了反冲和喷淋相结合的清洗方法,可以明显提高出胶率和琼胶凝胶强度。实验得出清洗液排放速度应在 6 L/s 时江蓼漂白处理效果最理想。靳艳等^[28]采用光能漂白工艺从海洋红藻中提取琼胶,与传统的 NaClO 漂白法相比较,减少了漂白过程中含氯废水的排放及对操作人员造成的健康危害。采用光能漂白工艺可降低反应中碱的浓度,降低成本,得到的高质量琼胶。Zhang 等^[29]提出了一种生态友好型的光漂白工艺,相比化学漂白方法,此法从江蓼中提取得到的琼胶凝胶强度最高。

3 不同提胶方法对提取结果的影响

提胶最常用的方法是恒温水浴提取法,Brasch 等^[30]研究认为恒温水浴提取法从江蓼中提取的琼胶凝胶强度较低,为了尽量增加提胶率和凝胶强度,还可以采用微波辅助提胶、超声波辅助提胶、蒸汽高压提胶、空气高压提胶等方法。

3.1 不同提胶方法对卡拉胶提取结果的影响

汤毅珊等^[31]研究了麒麟菜高压空气提胶和高压蒸汽提胶两种新工艺,发现蒸汽高压提胶产率不如常压提胶高且凝胶强度下降较大,而空气高压可以在较短的时间达到较高的产率。这可能是与蒸汽高压提胶时温度较高,而在空气高压提胶时温度较低有关,且空气高压提胶法是在不破坏卡拉胶分子结构的情形下破坏藻体的细胞结构和加速了传质进程。

3.2 不同提胶方法对琼胶提取结果的影响

Marinho-Soriano 等^[32]研究发现江蓐提胶率和琼胶质量好坏与江蓐采摘季节有很大的关系。用春季收获的江蓐提取琼胶,提胶率最大。而在秋季则最小。Romero 等^[33]分析了江蓐储存时间长短对后续提取琼胶的质量的影响,认为储存三个月后的江蓐所提取的琼胶质量为最佳。Rodriguez 等^[34]分析了在室温、70、90 三种温度条件下江蓐恒温水浴提取物含量和结构,由 ^{13}C 质谱分析得出 70 下提取物主要为琼胶,并特别提出红藻淀粉是琼胶凝胶强度大小的主要影响物。薛志欣等^[35]针对龙须菜提取琼胶比较了几种不同提取方法的提取效果,得出高压锅提取法较恒温水浴提取法、沸水冷凝回流提取法提取琼胶时产率高很多,很明显提取温度、沸水的气泡搅拌对提高琼胶的出胶率发挥着至关重要的作用。微波辅助或超声辅助提胶对提胶率贡献很大,尤其是在微波或超声波处理后,再用高压锅提取,较仅使用高压锅法效果显著。其中微波辅助提胶要比超声波辅助提胶效果好,这可能与其发生器的功率有关。Sousa 等^[36]利用微波辅助提取法提取琼胶,设计不同微波提取参数提胶,并用响应面分析法分析得出微波辅助提胶法优于恒温水浴法。赵谋明等^[37]优化了空气压力法提取琼胶的工艺,在其优化后的条件下比较了蒸汽压力提胶法、空气压力提胶法、常压提胶法三种方法提胶效果,得出空气压力提胶法在提胶率和凝胶强度上均高于蒸汽压力提胶法和常压提胶法。而对三种提胶方法所提藻体的微观结构观察发现,提胶前后对藻体的破坏程度由大到小依次是蒸汽压力提胶法、空气压力提胶法、常压提胶法。综合考虑,空气压力提胶法是一种出胶率高,提胶时间短,对琼胶分子结构和藻体破坏性小的新方法。

4 脱水干燥工艺对提取结果的影响

提胶之后过滤所获得的胶液放置冷却,再进行脱水干燥。脱水的方式有多种,如压榨脱水法、转鼓脱水法、冻结融化脱水法、冷冻干燥法等,但使用压榨脱水法和转鼓脱水法时杂质不易除去,冷冻干燥法成本则很高。现可采用先冻结,后低温水漂解冻,再烘干即冻结融化脱水法来代替冷冻干燥法。冻结融化脱水法一般需要在 $-20\sim-15$ 冻结 $30\sim48$ h 再流水快速解冻除去杂质。

4.1 脱水干燥工艺对卡拉胶提取结果的影响

在卡拉胶脱水干燥工艺中,为了使卡拉胶凝聚达到除去水分的目的,可使过滤后的卡拉胶溶液,冷却后与氯化钾溶液反应。分离出的卡拉胶冻再进一步脱水干燥就更容易控制与操作。而酒精脱水法亦是一种很好的脱水方法,所用的酒精主要为异丙醇。韩国华等^[38]报道了从刺生麒麟菜中提取卡拉胶时将精滤好的胶液与 1.5 倍 95%酒精混合而沉淀。达到脱水的目的。李春海等^[11]做卡拉胶工业生产中碱改性的参数优化研究时,其工艺流程中也采用了酒精脱水的方法,并提出加入适量的 KCl 可以减少酒精的用量,滤出的沉淀置烘箱干燥即可。刘婉娇等^[39]以麒麟菜为原料探索提取卡拉胶的最佳生产路线,脱水工艺也采用异丙醇沉淀卡拉胶,再通过筛网干燥机干燥获得卡拉胶产品。

4.2 脱水干燥工艺对琼胶提取结果的影响

在琼胶的脱水干燥工艺中,综合考虑能耗和除杂效果,一般也都是采用冻结融化脱水法。

5 展望

卡拉胶与琼胶提取过程中,各个工序所用方法和条件都必须通过实验摸索,才能得出最优的提取方案。碱处理工艺是影响卡拉胶与琼胶质量的最关键工序,一般而言,提胶率越高,硫酸基质量分数越高,硫酸基质量分数越高则可以说明其凝胶强度越低。而衡量提取胶体的效果好坏不仅要看提胶率还要看胶体的凝胶强度,目前所采用的高温稀碱法来进行碱处理则可以避免因消耗碱液量过大而严重污染环境,同时高温稀碱法可缩短生产周期,但高温

稀碱法一定程度上能造成胶质的损失。利用细菌降解联合稀碱处理藻体亦可以提高胶体产品的质量。潘蓉英等^[40]研究利用常温低碱处理和耐碱性食纤维菌降解江蓠藻体表层相结合来提高所提琼胶质量。如果能合理控制影响碱处理的各个因素(时间、温度、碱浓度等), 高产率和高质量的胶体是完全可以提取获得的。酸化漂白工艺首要解决的是胶体色泽与凝胶强度之间的矛盾, 如果采用 NaClO 漂白法时, 可选择先在弱碱条件下漂白后再酸化的漂白工艺, 此工艺比在强酸条件下直接漂白时的提胶率和凝胶强度都要高。除此, 有 H₂O₂ 法、KMnO₄ 法亦能接近 NaClO 漂白法的效果, 选择合理的漂白工艺, 并优化漂白工艺条件(漂白液浓度、酸度和漂白时间)可以解决好胶体色泽与凝胶强度之间的矛盾。在提胶工艺中, 空气高压提胶法在几种不同的提胶方法中最优, 其出胶率高, 提胶时间短, 且对藻体破坏少, 便于过滤操作。脱水干燥工艺也应在综合考虑杂质含量和能耗后, 选择合适的脱水干燥法。现阶段也有利用复合酶在温和的条件下破坏藻体细胞壁从而提取卡拉胶与琼胶。随着提取技术和方法的不断进步, 卡拉胶与琼胶的提取工艺也在不断发展, 从某些红藻中提取得到的卡拉胶或琼胶产率和凝胶强度也会相应提高, 最终使卡拉胶与琼胶的生产满足人类的各项需要。

参考文献:

- [1] 吴立根, 王岸娜, 毛文君. 低分子量琼胶的抗氧化活性研究[J]. 海洋科学, 2007, 31(5): 93-96.
- [2] 周革非, 魏元臣, 孔娜娜, 等. λ -卡拉胶降解组分的分离纯化、抗氧化及免疫活性研究[J]. 海洋科学, 2009, 33(8): 58-62.
- [3] 马悦欣, 董双林, 牟海津, 等. κ -卡拉胶寡糖的酶解制备及其体外抗病毒活性[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2009, 48(6): 105-108.
- [4] 栾晖, 牟海津, 罗兵, 等. κ -卡拉胶寡糖硫酸基含量与其抗疱疹病毒活性的关系[J]. 渔业科学进展, 2010, 31(1): 111-116.
- [5] 王森, 于海燕, 欧阳健明. 异枝麒麟菜硫酸多糖的降解及其对尿石矿物草酸钙的抑制作用[J]. 海洋科学, 2008, 32(8): 34-37.
- [6] 周革非, 李树福, 王长海. κ -卡拉胶硫酸多糖的免疫调节活性初步研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(8): 56-59.
- [7] 刘美英, 梅建凤, 易喻, 等. 琼胶寡糖生物活性的研究进展[J]. 药物生物技术, 2008, 15(6): 493-496.
- [8] 郭丹, 栾晖, 孙黎玮, 等. 低分子量卡拉胶及其衍生物的生物学活性研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(5): 2581-2583, 2589.
- [9] 张其标. 耳突麒麟菜卡拉胶提取工艺条件的优化选择[J]. 食品科学, 1999, (04): 34-36.
- [10] Pelegrin Y F, Robledo D, Azamar J A. Carrageenan of *Eucheuma isiforme* (Solieriaceae, Rhodophyta) from Yucatan, Mexico. I. Effect of extraction conditions[J]. Botanica Marina, 2006, 49: 65-71.
- [11] 李春海, 杨礼俊. κ -卡拉胶工业生产中碱改性的参数优化研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(10): 127.
- [12] 李春海, 蔡德泉. 卡拉胶氢氧化钾碱处理工艺的研究[J]. 食品科技, 2003, (11): 48-49.
- [13] 许加超. 氢氧化钾预处理提高卡拉胶产率的工艺研究[J]. 海洋科学, 1996, (05): 7-9.
- [14] 刘芳, 赵谋明, 徐建祥, 等. 卡拉胶生产中碱处理工艺的作用机理[J]. 食品科学, 2000, 21(11): 11-14.
- [15] 史升耀, 唐湛祥. 江蓠琼胶的研究. 碱处理对琼胶质和量的影响[J]. 水产学报, 1982, 6(01): 51-57.
- [16] 戚勃, 杨贤庆, 李来好, 等. 冷碱处理条件与龙须菜琼胶强度的关系[J]. 食品科学, 2009, 30(22): 23-26.
- [17] 穆凯峰, 吴永沛, 陈昭华, 等. 坛紫菜琼胶生产工艺的研究[J]. 水产科学, 2009, 28(8): 454-457.
- [18] 赵谋明. 江蓠琼胶加工中碱处理的作用及机理[J]. 食品科学, 1991, (11): 14-17.
- [19] 赵谋明, 吴晖, 刘通讯, 等. 江蓠琼胶加工过程中碱处理及最佳工艺条件的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996, (04): 33-37.
- [20] 赵谋明, 刘通讯, 吴晖, 等. 碱处理对江蓠琼胶出胶率、性质和化学组成影响的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996, (06): 1-6.
- [21] Pacheco F P, Robledo D L, Carvajal R, et al. Optimization of native agar extraction from *Hydropuntia cornea* from Yucatan, Mexico[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(6): 1278-1284.
- [22] Arvizu-Higuera D L, Rodriguez-Montesinos Y E, Murillo-Alvarez J I, et al. Effect of alkali treatment time and extraction time on agar from *Gracilaria Vermiculophylla*[J]. J Appl Phycol, 2008, 20: 515-519.
- [23] Kumar V, Fotedar R. Agar extraction process for

- Gracilaria cliftonii* (Withell, Millar, & Kraft, 1994)[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 813-819.
- [24] 黄家康, 蔡鹰, 李思东, 等. 沙菜卡拉胶漂白工艺研究[J]. 广东化工, 2009, 36(4): 31-33.
- [25] 赵谋明, 邱慧霞, 李小丽. 江蓠藻酸化漂白及其琼胶分子结构保护的研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1998, 26(2): 81-85.
- [26] 蔡鹰, 黄家康, 吴湛霞. 草酸在江蓠藻漂白中的应用研究[J]. 研究与探讨, 2002, 23(11): 25-27.
- [27] 黄家康, 蔡鹰, 李思东, 等. 江蓠漂白液清洗方法对提取琼胶的影响研究[J]. 广州化工, 2009, 37(3): 91-93.
- [28] 靳艳, 李海燕, 张卫, 等. 一种琼胶的绿色提取方法[P]. 中国专利: 200610047762.2, 2008-03-19.
- [29] Zhang W, Li H Y. Development of an eco-friendly agar extraction technique from the red seaweed *Gracilaria lemaneiformis*[J]. Bioresource technology, 2008, 99(8): 3301-3305.
- [30] Brasch D J, Chuah C T, Melton L D. The agar-type polysaccharide from the red alga *Gracilaria secundata*[J]. Carbohydrate Research, 1983, 115: 191-198.
- [31] 汤毅珊, 赵谋明, 高孔荣. 麒麟菜卡拉胶提取新工艺的探讨[J]. 食品工业科技, 1997, (2): 30-34.
- [32] Marinho-Soriano E, Bourret E. Effects of season on the yield and quality of agar from *Gracilaria* species (*Gracilariaceae*, *Rhodophyta*)[J]. Bioresource technology, 2003, 90(3): 329-333.
- [33] Romero J B, Villanueva R D, Montano M N E. Stability of agar in the seaweed *Gracilaria eumatooides* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) during postharvest storage[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8151-8155.
- [34] Rodriguez M C, Matulewicz M C, Nosedá M D, et al. Agar from *Gracilaria gracilis* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) of the Patagonic coast of Argentina content, structure and physical properties[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1435-1441.
- [35] 薛志欣, 杨桂朋, 王广策. 龙须菜琼胶的提取方法研究[J]. 海洋科学, 2006, 30(8): 71-77.
- [36] Sousa A M M, Alves V D, Morais S, et al. Agar extraction from integrated multitrophic aquacultured *Gracilaria vermiculophylla*: evaluation of a microwave-assisted process using response surface methodology[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9): 3258-3267.
- [37] 赵谋明, 邱慧霞, 彭志英, 等. 江蓠琼胶提胶新工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(2): 3-7.
- [38] 韩国华, 李海霞, 吴杨桦. 菲律宾刺生麒麟菜提取 ι -卡拉胶的工艺探讨[J]. 食品与机械, 2001, (3): 31-32.
- [39] 刘婉娇, 邝荣泽. 红藻麒麟菜提胶卡拉胶新工艺[J]. 食品科学, 1992, (8): 23-26.
- [40] 潘蓉英, 洪亚阔, 洪鹏翔, 等. 食纤维粘菌常温低碱法降解江蓠提取琼脂[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2005, 34(3): 390-393.

(本文编辑: 康亦兼)