

乙醇抑制法提取低钾 Kappa-卡拉胶

Study on the extraction of low-potassium Kappa-Carrageenan by ethanol inhibition

陈艳红^{1,2,3}伍菱^{1,2,3}姜泽东^{1,2,3}倪辉^{1,2,3}CHEN Yan-hong^{1,2,3}WU Ling^{1,2,3}JIANG Ze-dong^{1,2,3}NI Hui^{1,2,3}

(1. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 福建 厦门 361021; 3. 厦门市食品生物工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

(1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen, Fujian 361021, China; 2. Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering Technology of Fujian Province, Xiamen, Fujian 361021, China; 3. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen, Fujian 361021, China)

摘要:目的:以乙醇抑制卡拉胶溶解替代钾离子凝胶法提取卡拉胶。方法:对卡拉胶提取过程中的碱处理、清洗残碱及过滤后沉淀卡拉胶等工序的乙醇体积分数进行优化,并探索卡拉胶中钾离子的控制方法。结果:碱处理及清洗残碱过程中抑制卡拉胶溶解的最佳乙醇体积分数为 60%,卡拉胶沉淀过程中 60%乙醇溶液与胶液体积比($V_{60\% \text{ 乙醇}} : V_{\text{胶液}}$)为 5 : 1;该工艺下卡拉胶得率为 $(28.76 \pm 1.38)\%$,显著高于传统工艺的 (22.9%) ;钾离子浓度为 0.63%,显著低于传统工艺提取的 (16.26%) ;黏度、硬度、弹性、咀嚼性和回复性与传统工艺提取的无显著差异。结论:乙醇抑制法提取的 Kappa-卡拉胶 K^+ 浓度和凝胶强度显著低于传统工艺提取的。

关键词:Kappa-卡拉胶;乙醇;抑制;钾离子

Abstract: Objective: In order to control the potassium ion content in Carrageenan, this project used alcohol inhibition method instead of potassium ion solution to extract Carrageenan.

Methods: The volume fraction of ethanol in the processes of alkali treatment, alkali residual cleaning, and precipitation of carrageenan after filtration during the extraction were optimized for controlling K^+ concentration. **Results:** The concentration of ethanol to inhibit the dissolution of Carrageenan was 60% in the process of alkali treatment and cleaning residual alkali, and the

ratio of 60% ethanol solution to glue solution was 5 : 1 in the process of Carrageenan precipitation. By using this process, the yield of Carrageenan was $(28.76 \pm 1.38)\%$, and the Carrageenan of potassium ion was 0.63%, which was significantly lower than that of potassium ion extracted from traditional Carrageenan (16.26%) . In addition, the gel strength was significantly lower than that of Carrageenan extracted by traditional methods. And there was no significant difference in viscosity, hardness, elasticity, chewiness, and recovery between the two methods. **Conclusion:** K^+ concentration and gel strength of Kappa-carrageenan extracted by ethanol inhibition were significantly lower than traditional technology.

Keywords: Kappa Carrageenan; ethanol; inhibition; potassium ion content

Kappa-卡拉胶(Kappa-Carrageenan)是从角叉菜属、麒麟菜属、杉藻菜属和沙菜属等红藻中提取的一类硫酸半乳糖的统称^[1],是由(1→3)连接的 4-硫酸基- β -D-半乳糖与(1→4)连接的 3,6-内醚- α -D-半乳糖的重叠二糖结构组成^[2-3],具有良好的凝胶特性和流变特性,被广泛应用于食品和化妆品的凝胶剂、稳定剂和增稠剂中^[4],且价格较低^[5]。将 Kappa-卡拉胶应用于饮料和水果软糖加工中,具有果味浓和甜度适宜等特点^[6]。此外,与刺槐豆胶^[7]及魔芋胶^[8]等多糖协同复配可形成富有弹性、爽口、风味优良的凝胶,可作为果冻、布丁的凝胶剂,并应用于可食性包装纸和保鲜膜的开发中^[9]。

目前,工业提取 Kappa-卡拉胶的主要原料是麒麟菜^[10],提取工艺包括碱处理、清洗残碱、中和、漂白、煮胶、过滤及沉淀等工序。提取过程中,由于 Kappa-卡拉胶易溶于水而流失,故传统提取工艺中通过加入钾离子使其

基金项目:国家重点研发计划蓝色粮仓科技创新重点专项课题(编号:2020YFD0900904);福建省科技重大专项课题(编号:2020NZ01040026);经济海藻资源化利用研究平台建设(编号:闽财指[2020]822)

作者简介:陈艳红,女,集美大学实验师,硕士。

通信作者:倪辉(1973—),男,集美大学教授,博士。

E-mail: nihui@jmu.edu.cn

收稿日期:2021-10-12

形成凝胶,碱处理和清洗残碱过程中需加入 10% 以上的钾离子,沉淀环节需加入 5% 以上的钾离子,因此会导致 Kappa-卡拉胶中含有大量钾离子。而钾离子偏高易引发肾慢性疾病、老年人群的过敏及心血管疾病;例如,血钾高于 5.5 mmol/L 被称为高钾血症^[11],会导致心脏和肌肉并发症,包括致命的心律失常^[12]。此外,血清钾过高时,细胞外液钾离子浓度升高,使细胞膜对钾离子的通透性增高,钙离子内流延缓,心肌收缩性减弱^[13]。

钾离子的去除方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法^[14]。沉淀法使用的四苯硼钠、六硝基二苯胺铵盐等沉淀剂虽然能够定量沉淀钾,但由于前者价格昂贵,后者有毒、易爆、危险性大,难以工业化应用^[15]。离子交换和膜分离法可去除多种溶液中钾离子^[14],但对于卡拉胶等黏稠性液体操作成本高、效率低。有研究^[16]表明,乙醇对多糖具有良好的沉淀作用及抑制溶解能力,在工业生产中常用于沉淀回收溶液中的可溶性多糖。研究拟探讨乙醇体积分数对碱处理、清洗残碱和沉淀卡拉胶等环节中抑制 Kappa-卡拉胶溶解流失的影响,并进一步分析传统工艺和试验工艺中 Kappa-卡拉胶的理化指标和性质,为降低 Kappa-卡拉胶中钾离子浓度提供一种新方法。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

麒麟菜:含水量 35%,绿新(福建)食品有限公司;

乙醇、异丙醇、盐酸、过氧化氢、氯化钡、硝酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

NaOH 溶液:纯度 96%,天津天顺碱业有限公司;

KCl:分析纯,汕头精细化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

数显恒温水槽:ZSBB-728 型,上海智城分析仪器制造有限公司;

鼓风干燥箱:ZXRD-B5210 型,上海智城分析仪器制造有限公司;

质构仪:TA-XT Plus 型,英国 Stable Micro System 公司;

数显黏度计:DV-C 型,美国博勒飞公司;

天平:BP-II 型,上海光正医疗仪器有限公司;

酸度计:FE20 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

离心机:Avanti J-26S XP 型,上海安亭科学仪器厂;

微波消解仪:MDS-2003F 型,上海新仪微波化学科技有限公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪:Agilent 7500a 型,美国 Agilent 公司。

1.3 乙醇抑制法提取 Kappa-卡拉胶工艺优化

1.3.1 基本工艺流程

原料→碱处理(60 倍 12% KCl 和 10% NaOH 溶液, 65 °C 处理 4 h)→清洗残碱(60 倍 12% KCl 溶液,常温浸泡 30 min)→煮胶(60 倍清水,90 °C,4 h)→过滤→卡拉胶

沉淀→脱水→烘干→粉碎

传统工艺分别在碱处理、清洗残碱环节中加入 12% KCl 抑制卡拉胶流失,过滤后加入 5% KCl 沉淀卡拉胶;试验在碱处理、清洗残碱环节中加入乙醇抑制卡拉胶流失;过滤后,加入乙醇沉淀卡拉胶。

1.3.2 碱处理过程中乙醇体积分数优化 分别配制 300 mL 含不同乙醇体积分数(0%,20%,40%,60%)的 10% NaOH 溶液,加入 5 g 麒麟菜,65 °C 静置 4 h,60 倍 12% KCl 溶液清洗 3 次,干燥后测定干重。对照组为传统碱处理工艺,即 KCl 抑制卡拉胶溶解组。根据干重减少量判断卡拉胶流失量。

1.3.3 清洗残碱过程中乙醇体积分数优化 配制 300 mL 含 60%乙醇的 10% NaOH 溶液,加入 5 g 麒麟菜,65 °C 静置 4 h,分别用 300 mL 不同体积分数(0%,20%,40%,60%)的乙醇溶液浸泡碱 30 min,清洗残碱,去除滤液后重复浸泡处理 2 次,测定卡拉胶含量。

1.3.4 卡拉胶沉淀过程中乙醇胶液体积比优化 配制 300 mL 含 60%乙醇的 10% NaOH 溶液,加入 5 g 麒麟菜,65 °C 处理 4 h,用 300 mL 60%的乙醇溶液浸泡清洗残碱 30 min,重复 3 次,过滤去除酒精溶液,将处理好的麒麟菜放入 300 mL 清水中,90 °C 煮胶 4 h,用 8 层纱布过滤,分别按 $V_{60\% \text{ 乙醇}} : V_{\text{胶液}}$ 为 1:1,2:1,3:1,5:1 进行卡拉胶沉淀试验,收集沉淀,测定提取液中卡拉胶含量,烘干粉碎后计算得率。

1.4 乙醇抑制法和传统 KCl 提取的卡拉胶得率和性质对比

对乙醇抑制法和 KCl 提取法得到的卡拉胶进行得率、钾离子、凝胶强度、黏度等分析。

1.5 指标测定方法

1.5.1 干重 将样品于 105 °C 烘干至恒重,称重。

1.5.2 提取得率 粉碎后所得胶粉干重占原料(麒麟菜)干重的百分比即为卡拉胶得率。

1.5.3 K^+ 含量 参照 GB 5009.268—2016,按式(1)计算样品中 K^+ 含量。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m}, \quad (1)$$

式中:

X ——试样中 K^+ 含量,mg/kg 或 mg/L;

ρ ——试样溶液中 K^+ 质量浓度,mg/L;

ρ_0 ——试样空白液中 K^+ 质量浓度,mg/L;

V ——试样消化液定容体积,mL;

f ——试样稀释倍数;

m ——试样称取质量或移取体积,g 或 mL。

1.5.4 凝胶强度 采用水压法。

1.5.5 黏度 采用 DV-C 黏度计测定。

1.5.6 质构参数 参考文献[17]。采用 TA-XT Plus 质构仪,探头为 36R,测前、中速度 1.00 mm/s,返回速度 5.00 mm/s,触发力 5.00 g,测试形变 30%,测试循环次数

2 次。

1.6 数据统计分析方法

使用 Excel 2016、SPSS Statistics17.0 软件对不同卡拉胶样品性质进行统计分析,并制作相关图表。

2 结果与讨论

2.1 碱处理过程中乙醇体积分数优化

由图 1 可知,碱处理后的样品得率随乙醇体积分数的增大而上升,当乙醇体积分数为 60% 时,干物质得率为 64.2%,接近卡拉胶提取原料的干物质极限值(65%)^[18],说明体积分数为 60% 的乙醇能够完全抑制碱处理过程中的卡拉胶流失。

2.2 清洗残碱过程中乙醇体积分数优化

由图 2 可知,使用清水浸洗的样品得率最低,随着浸洗液中乙醇体积分数的增大,样品得率不断提高,当乙醇体积分数为 60% 时,样品得率最高,已经达到了卡拉胶的理论值。

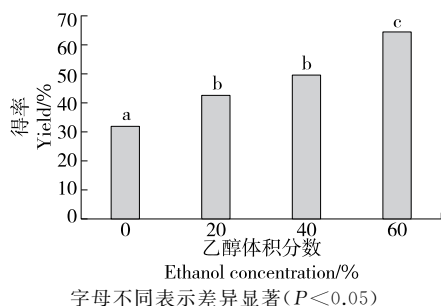


图 1 碱处理方式对卡拉胶得率的影响

Figure 1 Effects of alkali treatment on yield of Carrageenan

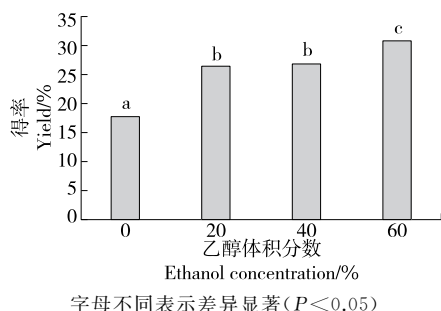
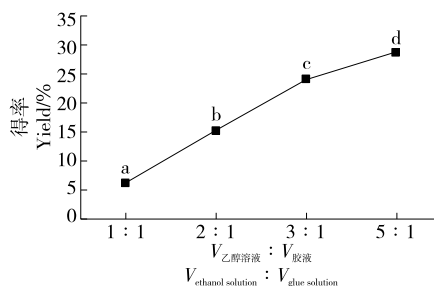


图 2 乙醇浸洗体积分数对卡拉胶得率的影响

Figure 2 Effects of ethanol leaching concentration on yield of Carrageenan

2.3 卡拉胶沉淀过程中乙醇与胶液体积比优化

由表 3 可知,随着乙醇提取液用量的增加,卡拉胶得率增大,当乙醇与胶液体积比($V_{60\% \text{ 乙醇}} : V_{\text{胶液}}$)为 5 : 1 时,卡拉胶提取得率达到 28.76%,接近 60% 乙醇浸洗的(29%),继续增加乙醇与胶液体积比从理论上来说不能显著增加卡拉胶得率。因此,确定采用 5 倍胶液体积的 60% 乙醇溶液沉淀卡拉胶。



字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 3 乙醇与胶液体积比对卡拉胶得率的影响

Figure 3 Effect of ethanol extraction liquid volume ratio on Carrageenan yield

2.4 乙醇抑制法与传统 KCl 法的比较

潘腾等^[19]研究表明,传统方法提取的卡拉胶中氯化钾含量最高可达 33.3%。由表 1 可知,传统方法提取的卡拉胶中钾离子含量为 16.26%,而乙醇抑制提取的卡拉胶中钾离子含量仅为 0.63%,说明试验建立的乙醇抑制法提取卡拉胶的工艺能显著降低($P < 0.05$)卡拉胶中钾离子含量。两种方法提取的卡拉胶中硫酸根离子含量无显著性差异,说明乙醇抑制法对卡拉胶中硫酸根离子含量影响极小。乙醇抑制法提取的卡拉胶 pH 值稍高于传统方法提取的,可能是清洗残碱环节中乙醇体积分数高达 60%,抑制了残碱清洗的效率。虽然乙醇抑制法提取的卡拉胶 pH 值高于传统方法提取的,但卡拉胶在食品中的添加量一般为 0.01%~1.00%,略高的 pH 值并不会显著影响被添加的食品体系,因此不会影响卡拉胶的应用^[20]。

2.5 乙醇抑制法与传统 KCl 法的卡拉胶的应用性质对比

由表 2 可知,乙醇抑制法提取的 Kappa-卡拉胶的黏度、硬度、弹性、咀嚼性和回复性与传统 KCl 法提取的无

表 1 乙醇抑制法与传统 KCl 法的卡拉胶得率、 K^+ 含量、 SO_4^{2-} 含量及 pH[†]

Table 1 Comparison of the yield, K^+ , SO_4^{2-} , and pH of Carrageenan extracted by ethanol inhibition and traditional KCl method

方法	卡拉胶得率/%	K^+ 含量/%	SO_4^{2-} 含量/%	pH
乙醇抑制法	28.76±1.38 ^a	0.63±0.08 ^b	18.90±1.70	9.57±0.12 ^a
传统工艺	22.47±1.56 ^b	16.26±1.56 ^a	17.10±1.82	8.53±0.22 ^b

† 字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

表 2 乙醇抑制法与传统 KCl 法的卡拉胶应用性质对比[†]

Table 2 Comparison of application properties of Carrageenan extracted by ethanol inhibition and traditional KCl method

方法	黏度/(Pa·s)	凝胶强度/(g·cm ⁻²)	硬度/g	弹性	咀嚼性	回复性
乙醇抑制法	0.16±0.035	1 697.07±49.69 ^b	1 173.79±44.15	0.92±0.01	950.05±38.94	0.65±0.01
传统工艺	0.18±0.003	2 026.10±56.78 ^a	1 324.78±130.53	0.89±0.04	1 017.65±75.96	0.64±0.00

[†] 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

显著性差异。但乙醇抑制法提取的 Kappa-卡拉胶凝胶强度显著低于传统工艺的($P<0.05$),可能是 K^+ 浓度偏低引起的^[21-22]。因此,除凝胶强度外,乙醇抑制法提取 Kappa-卡拉胶的应用性质与传统工艺的应用性质基本一致。

3 结论

乙醇抑制法提取卡拉胶最佳工艺为碱处理及清洗残碱过程中抑制卡拉胶溶解的乙醇体积分数为 60%,卡拉胶沉淀过程中加入 60%乙醇溶液与胶液体积比($V_{60\%乙醇}:V_{胶液}$)为 5:1,该工艺条件下卡拉胶得率为 $(28.76\pm1.38)\%$, K^+ 浓度和凝胶强度显著低于传统工艺提取的($P<0.05$),黏度、硬度、弹性、咀嚼性和回复性与传统工艺提取的无显著性差异。但用该方法提取的 Kappa-卡拉胶价格高于用氯化钾沉淀法提取的价格,如果将超滤膜过滤技术与乙醇沉淀技术相结合,将大幅度降低乙醇用量以及低钾 Kappa-卡拉胶的提取成本,后续可从该方面探究低钾 Kappa-卡拉胶生产工艺。

参考文献

[1] 王晨, 赵小亮, 李国云, 等. 不同来源麒麟菜多糖的提取分离和结构比较[J]. 中国海洋药物, 2017, 36(2): 7-14.
WANG Chen, ZHAO Xiao-liang, LI Yun-guo, et al. Extraction, separation and structural characteristics of comparison of polysaccharides from different sources of Eucheuma[J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2017, 36(2): 7-14.

[2] YU Fei, CUI Tian-ran, MA Jie. κ -Carrageenan/sodium alginate double-network hydrogel with enhanced mechanical properties, anti-swelling, and adsorption capacity[J]. Chemosphere, 2019, 237: 47-48.

[3] GIROD S, BOISSERE M, LONGCHAMBON K, et al. Polyelectrolyte complex formation between iota-Carrageenan and poly(L-lysine) in dilute aqueous solutions: A spectroscopic and conformational study[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 37-45.

[4] 任艳艳, 李斌, 商龙臣, 等. 湿热降解对花魔芋魔芋胶/ κ -卡拉胶复配凝胶性能的影响[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 17-22, 54.
REN Yan-yan, LI Bin, SHANG Long-chen, et al. The effect of hydrothermal degradation on the properties of A. guripengensis konjac/ κ -carrageenan compound gel[J]. Food & Machinery, 2020, 36(7): 17-22, 54.

[5] 刘雪平, 许加超, 侯丽丽, 等. 低黏度低硫酸基卡拉胶提取方法

研究[J]. 农产品加工(下), 2013, 7(14): 4-8.

LIU Xue-ping, XU Jia-chao, HOU Li-li, et al. The extraction technology of low viscosity and low sulfate group of Carrageenan[J]. Products Progressing, 2013, 7(14): 4-8.

[6] 贺雪姣, 姜在祥, 马朝阳, 等. 降解魔芋胶与 Kappa-卡拉胶复配胶在凝胶软糖中的应用[J]. 食品工业科技, 2013, 34(3): 284-287.

HE Xue-jiao, LOU Zai-xiang, MA Zhao-yang, et al. Application of the mixture of Carrageenan and enzyme digested Konjac gum in jelly sweets[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(3): 284-287.

[7] 王小英, 金虹. 卡拉胶复配凝胶特性及其在红葡萄酒果冻中的应用[J]. 食品工业, 2009, 30(3): 43-46.
WANG Xiao-ying, JIN Hong. Gel properties of compound Carrageenan and its application in red wine jelly[J]. The Food Industry, 2009, 30(3): 43-46.

[8] 王元兰, 黄寿恩, 魏玉. Kappa-卡拉胶与魔芋胶复配胶的流变性能及其微观结构研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(7): 49-54.
WANG Yuan-lan, HUANG Shou-en, WEI Yu. Rheological properties and microstructure of κ -Carrageenan-Konjac gum mixed gel[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(7): 49-54.

[9] 张荣飞, 王相友. 卡拉胶/魔芋胶复合膜保鲜纳米 SiO_2 修饰工艺优化[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 184-191.
ZHANG Rong-fei, WANG Xiang-you. Optimizing the preparation of Carrageenan/Konjac glucomannan films modified by SiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(7): 184-191.

[10] 王爱梅. 琼枝麒麟菜硫酸化酶的提取纯化及卡拉胶的改性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 1-2.
WANG Ai-mei. The extraction and purification of sulfury and the modification of Carrageenan from Betaphycus gelatinus [D]. Wuxin: Jiangnan University, 2014: 1-2.

[11] 王翔宇, 马丽云, 苗芸. 高钾血症治疗机制及最新进展[J]. 器官移植, 2017, 8(1): 10-14.
WANG Xiang-yu, MA Li-yun, MIAO Yun. Treatment mechanism and recent progress of hyperkalemia[J]. Organ Transplantation, 2017, 8(1): 10-14.

[12] NOMURA N, SHODA W, UCHIDA S. Clinical importance of potassium intake and molecular mechanism of potassium regulation[J]. Clinical and Experimental Nephrology, 2019, 23(10): 1 175-1 180.

(下转第 231 页)