

# 超声波辅助复合酶法提取 Iota 卡拉胶工艺优化

## Optimization of extraction technology of Iota carrageenan by ultrasonic wave combined with enzyme

谢立梅<sup>1,2</sup> 陈 静<sup>1,2</sup> 郑慧新<sup>1,2</sup> 郭少莉<sup>1,2</sup> 张宁宁<sup>1,2</sup>

XIE Limei<sup>1,2</sup> CHEN Jing<sup>1,2</sup> ZHENG Huixin<sup>1,2</sup> GUO Shaoli<sup>1,2</sup> ZHANG Ningning<sup>1,2</sup>

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002; 2. 闽台特色海洋食品加工及营养健康教育部工程研究中心, 福建 福州 350002)

(1. College of Food Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China; 2. Engineering Research Centre of Fujian-Taiwan Special Marine Food Processing and Nutrition, Ministry of Education, Fuzhou, Fujian 350002, China)

**摘要:**目的: 优化 Iota 卡拉胶提取工艺, 以期提高 Iota 卡拉胶产率。方法: 采用超声波辅助复合酶技术从刺麒麟菜中提取 Iota 卡拉胶。通过单因素和正交试验, 确定最佳复合酶(纤维素酶、半纤维素酶、木瓜蛋白酶)配比和复合酶酶解条件, 并优化超声处理条件和煮胶工艺条件。结果: 最佳复合酶配比为纤维素酶 0.50%、半纤维素酶 1.25%、木瓜蛋白酶 0.20%; 最佳酶解条件为酶解温度 60 °C, 酶解 pH 5.5、酶解时间 2.5 h、酶解料液比 1 : 30 (g/mL); 最佳超声处理工艺为超声功率 350 W、超声时间 25 min、超声温度 40 °C; 最佳煮胶工艺为煮胶温度 90 °C、六偏磷酸钠(SHMP)添加量 0.04%、煮胶时间 3 h。结论: 在最优工艺条件下, 提取的 Iota 卡拉胶产率高, 可达到 47.17%。

**关键词:** 刺麒麟菜; Iota 卡拉胶; 超声波; 纤维素酶; 半纤维素酶; 木瓜蛋白酶

**Abstract:** Objective: This study focused on optimizing the Iota carrageenan extraction process and improving Iota carrageenan yield. Methods: Iota carrageenan was extracted from *Euचेuma spinulosa* by ultrasonic-assisted complex enzyme technology. Through single factor and orthogonal experiments, the optimum ratio of complex enzymes (cellulase, hemicellulase and papain) and enzymatic hydrolysis conditions of complex enzymes were first determined. Then, the optimum ultrasonic treatment conditions were determined. Finally, the boiling process

conditions were optimized. Results: The optimal compound enzyme ratios were cellulase of 0.50%, hemicellulase of 1.25% and papain of 0.20%. The optimal enzymolysis conditions were as follows: enzymolysis at 60 °C and pH 5.5 for 2.5 h, with enzymolysis material-liquid ratio at 1 : 30 (g/mL). The best ultrasonic treatment process was ultrasonic power of 350 W, treated at 40 °C for 25 min. The best boiling process was using 0.04% sodium hexametaphosphate (SHMP), boiling at 90 °C for 3 h. Conclusion: Under the control of the optimal process conditions, Iota carrageenan can reach a high extraction yield as 47.17%.

**Keywords:** *Euचेuma spinosa*; Iota carrageenan; ultrasonic; cellulase; hemicellulase; papain

卡拉胶是一种线性硫酸酯多糖, 存在于不同藻类的细胞壁和胞间基质中, 因最早从角叉菜中提取出来, 又称角叉菜胶。研究发现, 红藻中的麒麟菜属(*Euचेuma*)、角叉菜属(*Chondrus*)等品种均可以提取出卡拉胶<sup>[1]</sup>, 且不同品种的红藻提取出的卡拉胶类型不同, 已经发现了 15 种卡拉胶<sup>[2]</sup>。当前工业生产卡拉胶的原材料以麒麟菜为主, 不同种类的麒麟菜所含的卡拉胶类型不同, 菲律宾产耳突麒麟菜藻体内主要含有 Kappa 卡拉胶, 印度尼西亚海域产刺麒麟菜和坦桑尼亚产细齿麒麟菜富含 Iota 卡拉胶<sup>[3]</sup>, 海南产琼枝麒麟菜则是 Lambda 卡拉胶的良好来源<sup>[4-5]</sup>。

从海藻中提取卡拉胶的常用方法包括碱提取法、物理破碎法、酶解提取法等。碱处理工艺是卡拉胶生产中常见的方法, 碱处理是指将洗净后的藻体, 在适当浓度碱溶液中浸泡一定时间, 水洗藻体至中性后再进行卡拉胶提取的方法<sup>[6]</sup>。物理破碎法包括超声波提取法、微波法和冷冻法。超声波提取法利用超声波产生的强烈震动和空化效应以及高速搅拌作用, 加快组织细胞破碎, 促使有

**基金项目:** 福建省海洋经济发展专项资金项目(编号: FJHJF-L-2021-1)

**作者简介:** 谢立梅, 女, 福建农林大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 张宁宁(1984—), 女, 福建农林大学副教授, 博士。

E-mail: znnfst@163.com

**收稿日期:** 2023-03-22 **改回日期:** 2023-08-18

效成分向细胞壁外扩散进入溶剂<sup>[7]</sup>。王永良等<sup>[8]</sup>以异枝麒麟菜为原料,采用超声波法提取硫酸酯多糖,从提取结果看超声提取工艺具有提高提取率和多糖硫酸酯含量的双重效果。微波法又称微波萃取,其利用电磁波穿透萃取介质作用于细胞内部,使细胞内部升温产生的内外压力差迫使细胞壁破裂,从而释放内容物,但微波法提取周期较长,操作过程繁琐<sup>[9]</sup>。冷冻法是利用细胞壁在反复冻融过程中被生成的冰晶体破坏的一种物理破碎方法,此外相关研究证实冻融法能够最大限度保护多糖活性不受破坏,但生产成本相对较高<sup>[10]</sup>,不适用于工业大批量生产。酶辅助提取是在适宜的酶解条件下,酶的活性位点与细胞基质中的底物结合进而对细胞结构进行分解<sup>[11]</sup>,使细胞壁连接键发生断裂,释放出特定活性物。张伙平等<sup>[12]</sup>将纤维素酶和蛋白酶进行复配使用,发现使用复合酶能够在短时下获得比传统工艺更高的提取率,而且不会对卡拉胶的凝胶强度产生影响,说明酶解法在卡拉胶大批量的工业化生产中具有很大的应用前景和经济效益。

现有 Iota 卡拉胶的提取工艺基本沿用了 Kappa 卡拉胶提胶工艺,仅做了少量改进,因而存在产率较低,产品质量不佳等问题,导致行业发展难以适应市场需求。研究拟以刺麒麟菜为原料,在碱处理基础上采用超声波辅助复合酶技术从刺麒麟菜中提取 Iota 卡拉胶,以期提高 Iota 卡拉胶产率,为 Iota 卡拉胶的工业化生产提供重要的技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

刺麒麟菜:福建省绿麒食品胶体有限公司;  
柠檬酸、工业酒精(95%):广通化工有限公司;  
氢氧化钾:分析纯,广东翁江化学试剂有限公司;  
六偏磷酸钠(SHMP):上海源叶生物科技有限公司;  
纤维素酶(5 万 U/g)、半纤维素酶(2 万 U/g)、木瓜蛋白酶(80 万 U/g):上海源叶生物科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

电热恒温水浴锅:HWS26 型,上海化科试验器材有限公司;

超声波清洗器:KQ-500VDE 型,昆山舒美超声仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9140A 型,上海齐欣科学仪器有限公司;

旋转黏度计:NDJ-3 型,上海精其仪器有限公司;

快速水分测定仪:SH10A 型,上海菁华科技仪器有限公司;

电子分析天平:FA224 型,上海菁华科技仪器有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 刺麒麟菜预处理 水洗去除刺麒麟菜中的盐类、塑料、贝壳、泥沙等杂质,于电热鼓风干燥箱中烘干后将

藻体剪成小段备用。称取刺麒麟菜干制品 30 g,用 8% KOH 溶液浸泡并在 75 °C 下恒温水浴 3.5 h,滤去浸泡时的碱液,水洗碱处理后的藻体至中性。

### 1.3.2 超声波辅助复合酶法提取 Iota 卡拉胶工艺优化

(1) 复合酶配比优化:借助单因素试验,研究酶添加量对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响。具体操作:预处理后的藻体以 1:25 (g/mL) 的料液比加入去离子水,柠檬酸调节 pH 至 6.0 后加入相应酶(纤维素酶 0.25%,0.50%,0.75%,1.00%,1.25%;半纤维素酶 1.00%,1.25%,1.50%,1.75%,2.00%;木瓜蛋白酶 0.10%,0.15%,0.20%,0.25%,0.30%),于 60 °C 恒温水浴锅酶解 2 h。随后 90 °C 灭酶 10 min,将灭酶后的样品置于 30 °C、功率 350 W 下超声处理 15 min,超声处理结束后向胶液中加入 0.02% SHMP,并于 70 °C 下煮胶 3 h,煮胶结束用 200 目尼龙纱布滤去藻渣,将滤出的胶液冷却至 45 °C 左右后与 4 倍体积的酒精混合,使卡拉胶沉淀析出,挤压过滤出的卡拉胶凝胶块放置在 60 °C 鼓风干燥箱中干燥,粉碎后即得到成品 Iota 卡拉胶。

基于酶添加量单因素试验结果,选择 3 个合适的因素水平,通过  $L_9(3^4)$  正交试验确定最佳复合酶配比。

(2) 酶解条件优化:以复合酶最佳配比为基准。固定 pH 6.0,酶解时间 2.0 h,料液比 1:25 (g/mL),考察酶解温度(40,45,50,55,60,65,70 °C)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响;固定酶解温度 60 °C、酶解时间 2.0 h、料液比 1:25 (g/mL),考察 pH 值(pH 4.0,4.5,5.0,5.5,6.0,6.5,7.0)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响;固定酶解温度 60 °C、pH 6.0、料液比 1:25 (g/mL),考察酶解时间(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 h)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响;固定酶解温度 60 °C、pH 6.0、酶解时间 2.0 h,考察料液比[1:20,1:25,1:30,1:35,1:40 (g/mL)]对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响。

根据酶解条件单因素试验结果,通过  $L_9(3^4)$  正交试验确定复合酶最佳酶解条件。

(3) 超声处理工艺优化:按复合酶最佳配比和最佳酶解条件进行试验。固定超声温度 30 °C,超声时间 15 min,考察超声功率(200,250,300,350,400,450,500 W)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响;固定超声功率 350 W、超声时间 15 min,考察超声温度(30,40,50,60,70 °C)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响;固定超声功率 350 W、超声温度 30 °C,考察超声时间(5,10,15,20,25,30 min)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响。

根据超声处理单因素试验结果,通过  $L_9(3^4)$  正交试验确定最佳超声处理工艺。

(4) 煮胶工艺优化:以复合酶最佳配比、最佳酶解条

件和最佳超声条件为基础。固定 SHMP 添加量为 0.02%，煮胶时间 3.0 h，考察煮胶温度(50, 60, 70, 80, 90, 100 ℃)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响；固定煮胶温度 70 ℃、煮胶时间 3.0 h，考察 SHMP 添加量(0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, 0.05%, 0.06%)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响；固定煮胶温度 70 ℃、SHMP 添加量 0.02%，考察煮胶时间(1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 h)对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响。

根据煮胶工艺单因素试验结果，通过  $L_9(3^4)$  正交试验确定最佳煮胶工艺。

1.3.3 产率测定 参照侯丽丽<sup>[13]</sup>的方法，用快速水分测定仪测定水分含量，按式(1)计算产率。

$$\gamma = \frac{m_2 \times (1 - M_2)}{m_1 \times (1 - M_1)} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$\gamma$ ——Iota 卡拉胶产率，%；

$m_1$ ——所取原料质量，g；

$m_2$ ——产品质量，g；

$M_1$ ——原料水分含量，%；

$M_2$ ——产品水分含量，%。

1.3.4 硫酸基含量和黏度测定 按 GB 1886.169—2016《食品安全国家标准 食品添加剂 卡拉胶(含第 1 号修改单)》中的方法执行。

1.3.5 凝胶强度测定 配制浓度为 2.0% 的样品溶液，冷却凝固后使用质构仪测定凝胶强度。选择 P/0.5R 测试探头，测前速率为 1.5 mm/s，测中速率为 1.0 mm/s，测后速率为 1.0 mm/s，触发力为 0.049 N，压缩距离为 20 mm。连续测试 3 次取其平均值并计算标准偏差。

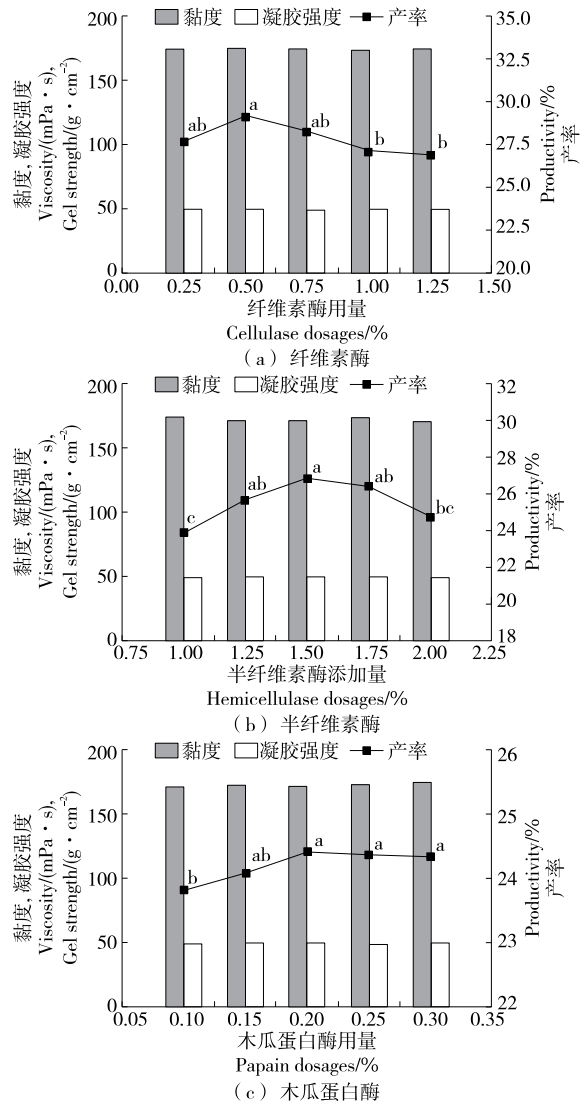
### 1.4 数据处理与分析

试验结果以平均值±标准差表示，采用 Origin Pro2023 软件作图，并结合 SPSS 软件进行显著性分析( $P \leq 0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酶解处理工艺优化

2.1.1 复合酶配比优化 由图 1 可知，酶添加量在一定范围内时，能提高 Iota 卡拉胶产率，产率随酶添加量的增加呈先增加后减少的趋势。分析原因可能为：酶添加量在一定范围内时，酶浓度的增大可使酶与底物原料充分接触，将藻体细胞壁中的纤维素、半纤维素和蛋白质水解，破坏细胞壁结构，改变细胞的通透性从而将 Iota 卡拉胶释放出来<sup>[14]</sup>；如果酶添加量过大，则会促进酶解产物进一步水解为小分子物质，这些小分子物质在水溶液中与 Iota 卡拉胶竞争，导致其溶解度降低，产率下降<sup>[15]</sup>。因此，选择纤维素酶添加量为 0.50%、半纤维素酶添加量为 1.50%、木瓜蛋白酶添加量为 0.20% 较佳。此外，试验结果显示酶处理只对产率有影响，对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度无显著性影响，说明酶处理未改变 Iota 卡拉胶的理



小写字母不同表示各组间同一指标存在显著差异( $P \leq 0.05$ )

图 1 酶添加量对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响

Figure 1 Effects of enzyme dosages on Iota carrageenan viscosity, gel strength and yield

化性质。

2.1.2 正交试验结果分析 在单因素试验基础上，确定正交试验的因素和水平见表 1，试验结果见表 2。

虽然提取工艺对产品黏度和凝胶强度有一定影响，

表 1 复合酶配比正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment of compound enzyme dosages %

水平	A 纤维素酶	B 半纤维素酶	C 木瓜蛋白酶
1	0.25	1.25	0.15
2	0.50	1.50	0.20
3	0.75	1.75	0.25

表 2 复合酶配比正交试验结果

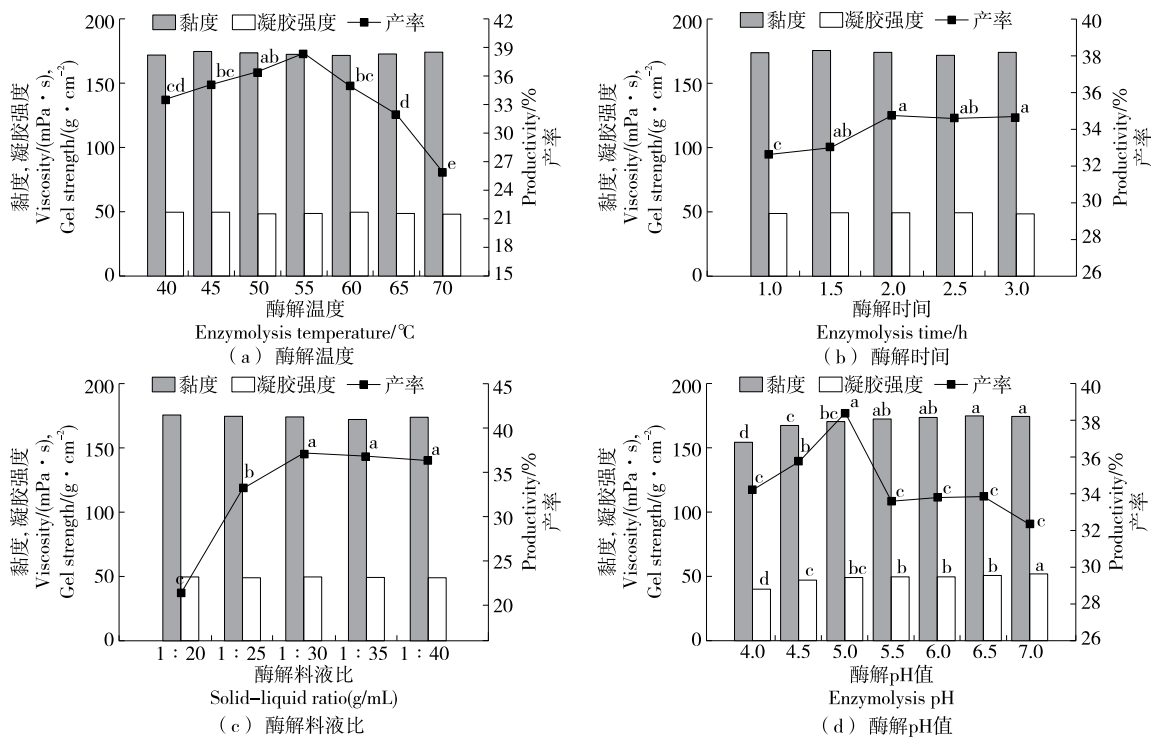
Table 2 Orthogonal experimental results of complex enzyme dosages

试验号	A	B	C	产率/%	黏度/(mPa·s)	凝胶强度/(g·cm <sup>-2</sup> )
1	1	1	1	32.38	171.67	49.87
2	1	2	2	34.20	175.00	49.81
3	1	3	3	32.47	173.67	48.99
4	2	1	2	34.66	173.00	49.26
5	2	2	3	33.47	175.67	48.33
6	2	3	1	32.89	173.00	46.42
7	3	1	3	32.84	172.00	47.23
8	3	2	1	30.21	173.00	47.79
9	3	3	2	30.04	185.33	45.44
<i>k</i> <sub>1</sub>	33.02	33.29	31.83			
<i>k</i> <sub>2</sub>	33.67	32.63	32.97			
<i>k</i> <sub>3</sub>	31.03	31.80	32.93			
<i>R</i>	2.64	1.49	1.10			

但在优化 Iota 卡拉胶提取工艺时,研究将产率视为主要评估指标,因为 Iota 卡拉胶的黏度和凝胶强度在不同应用领域期待值不一样,并不能简单认为黏度和凝胶强度越大产品品质越好。从正交结果来看,复合酶处理对黏度影响不显著,只有在最高复合酶浓度下黏度出现显著性增长,凝胶强度变化相对明显,这可能是因为在胶液中混入了纤维碎片的缘故<sup>[12]</sup>。由表 2 可知,3 个因素对 Iota

卡拉胶产率影响的主次顺序为纤维素酶>半纤维素酶>木瓜蛋白酶,复合酶配比最优水平组合为纤维素酶 0.50%,半纤维素酶 1.25%,木瓜蛋白酶 0.20%,在此条件下 Iota 卡拉胶的产率为 34.66%,黏度为 173.00 mPa·s、凝胶强度为 49.26 g/cm<sup>2</sup>,硫酸基含量为 31.24%。

2.1.3 复合酶作用条件单因素试验结果 酶解条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响如图 2 所示。



小写字母不同表示各组间同一指标存在显著差异( $P \leq 0.05$ )

图 2 酶解条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响

Figure 2 Effects of enzymatic hydrolysis conditions on Iota carrageenan viscosity, gel strength and yield



2.1.4 复合酶作用条件正交试验结果 在单因素试验基础上,确定正交试验的因素和水平见表 3,试验结果见表 4。

表 3 复合酶作用条件正交试验因素水平表

Table 3 Factors and levels of orthogonal experiment of enzymatic hydrolysis conditions

水平	A 酶解温度/℃	B 酶解 pH 值	C 酶解时间/h	D 料液比 (g/mL)
1	50	4.5	1.5	1:25
2	55	5.0	2.0	1:30
3	60	5.5	2.5	1:35

由表 4 可知,4 个因素对 Iota 卡拉胶产率影响的主次顺序为酶解温度>酶解 pH 值>酶解料液比>酶解时间,复合酶处理最优工艺条件为酶解温度 60 ℃、酶解 pH 5.5、酶解时间 2.5 h、酶解料液比 1:30 (g/mL)。按该酶解条件进行验证实验,Iota 卡拉胶产率为 42.76%,黏度为 168.09 mPa·s,凝胶强度为 47.18 g/cm<sup>2</sup>,硫酸基含量测定结果为 31.56%。

## 2.2 超声处理工艺优化

2.2.1 超声处理工艺单因素试验结果 超声条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响见图 3。

Iota 卡拉胶产率随超声波功率的增大呈先增加后减少的趋势,与李继伟等<sup>[6]</sup>利用超声波法提取琼枝麒麟菜多糖的试验结果一致。当超声功率从 200 W 升至 400 W,产率不断增加,400 W 时达到最大产率,功率升高到 500 W 时产率显著下降。Iota 卡拉胶的产率随超声时间的延长逐渐增加,20 min 时达到最大产率,超声时间再延长产率略微下降,可能是因为处理时间过长,由于超声

波长时间机械剪切作用,刺麒麟菜藻体中的其他杂质分解析出。超声温度在 40 ℃时,Iota 卡拉胶品质较好,产率最高。原因可能为:分子热运动速度随超声温度的提升而加快,促使多糖从高浓度向低浓度充分扩散;温度高于 40 ℃后,Iota 卡拉胶的产率、黏度及凝胶强度均出现下降,是因为高温和超声波破碎的协同作用导致分子水平上的一些键断裂使得部分 Iota 卡拉胶被破坏和降解,影响了产率<sup>[17]</sup>。因此,选择超声功率 400 W、超声时间 20 min、超声温度 40 ℃进一步试验优化。

2.2.2 超声处理工艺正交试验结果 在单因素试验基础上,确定正交试验的因素和水平见表 5,试验结果见表 6。

由表 6 可知,3 个因素对 Iota 卡拉胶产率影响的主次顺序为超声功率>超声时间>超声温度,超声处理最优工艺条件为:超声功率 350 W、超声时间 25 min、超声温度 40 ℃。按该条件进行验证实验,Iota 卡拉胶产率为 44.40%,黏度为 165.63 mPa·s,凝胶强度为 47.37 g/cm<sup>2</sup>。

此时硫酸基含量为 30.26%,相较于最佳酶解条件试验中的硫酸基含量略有下降。此结果与陈鑫<sup>[18]</sup>的研究结果一致,超声处理使部分硫酸基与多糖之间的连接键作用减弱,硫酸基由此变为游离态,从而导致产品的硫酸基含量降低。在此超声工艺基础上优化煮胶工艺。

## 2.3 煮胶工艺优化

2.3.1 煮胶工艺单因素试验结果 煮胶条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响如图 4 所示。

煮胶温度从 50 ℃升高到 80 ℃时,产率不断增加;煮胶温度为 80 ℃时,产率达到最高值 44.94%,当提胶温度继续升高,Iota 卡拉胶产率下降,推测是因为提取温度过高,已溶出的 Iota 卡拉胶因高温而降解。

表 4 复合酶作用条件正交试验结果

Table 4 Orthogonal experimental results of enzymatic hydrolysis conditions

试验号	A	B	C	D	产率/%	黏度/(mPa·s)	凝胶强度/(g·cm <sup>-2</sup> )
1	1	1	1	1	33.67	168.00	46.53
2	1	2	2	2	35.48	171.33	48.00
3	1	3	3	3	36.43	174.00	49.64
4	2	1	2	3	36.80	165.67	46.61
5	2	2	3	1	38.09	172.67	48.68
6	2	3	1	2	40.22	184.00	49.40
7	3	1	3	2	42.03	168.67	47.20
8	3	2	1	3	40.84	173.00	48.33
9	3	3	2	1	41.71	183.33	47.39
<i>k</i> <sub>1</sub>	35.19	37.50	38.24	37.82			
<i>k</i> <sub>2</sub>	38.37	38.14	38.00	39.24			
<i>k</i> <sub>3</sub>	41.53	39.45	38.85	38.02			
R	6.33	1.95	0.61	1.22			

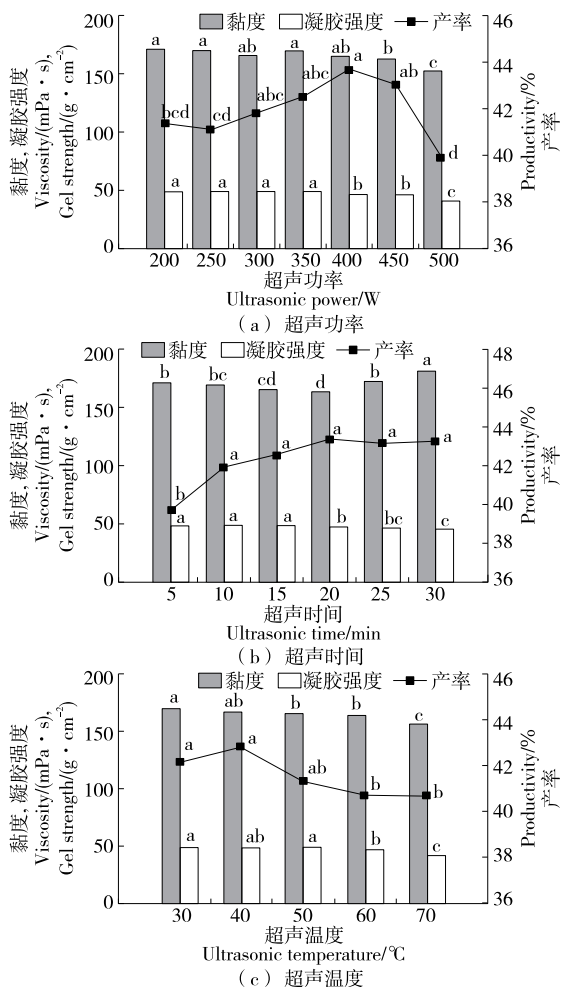


图 3 超声条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响  
Figure 3 Effects of ultrasonic conditions on viscosity, gel strength and yield of Iota carrageenan

表 5 超声处理工艺正交试验因素水平表

Table 5 Factors and levels of orthogonal experiment of ultrasonic conditions

水平	A 超声功率/W	B 超声时间/min	C 超声温度/°C
1	350	15	30
2	400	20	40
3	450	25	50

研究<sup>[19]</sup>表明,植物中存在的微量矿物质元素易与大分子物质结合进而影响提取结果,因此生产中常用外加提胶助剂的方法提高卡拉胶产率,其中磷酸盐类被证实效果最佳。试验选用六偏磷酸钠(SHMP)作为提胶助剂进行研究。Iota 卡拉胶产率随 SHMP 添加量的增加呈先上升后下降的趋势。SHMP 添加量为 0.03% 时, Iota 卡拉胶产率最高,随着 SHMP 添加量不断增加, Iota 卡拉胶产率逐渐下降。推测原因为:当体系中加入过高浓度的提胶助剂会使提取液的极性发生变化,从而降低 Iota 卡拉胶在提取液中的溶解度,导致产率降低。

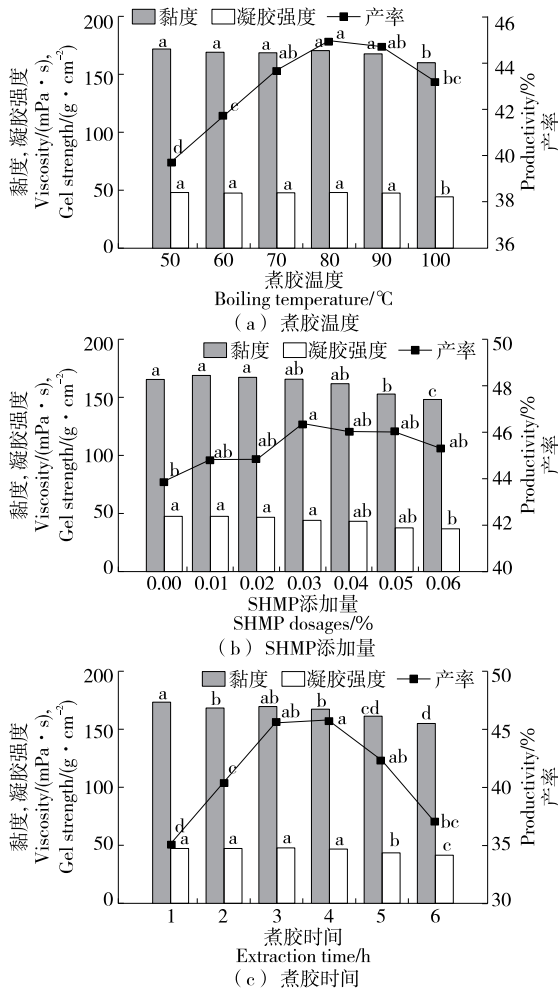
Iota 卡拉胶的黏度和凝胶强度随 SHMP 添加量的增大总体呈下降趋势,添加量 > 0.05%, Iota 卡拉胶的黏度和凝胶强度出现显著性降低,与刘芳<sup>[20]</sup>的研究结果一致,主要原因在于过量的磷酸盐携带大量负电荷使界面电势增加,从而减弱了 Iota 卡拉胶分子间的黏附力,同时磷酸盐具有吸附水分子的能力,大量的水分子会导致 Iota 卡拉胶发生溶胀导致其在煮胶过程中的热稳定性下降,从而使产品的凝胶强度和黏度值降低。

煮胶时间过长或过短均影响 Iota 卡拉胶的产量,时间过短时,藻体中的 Iota 卡拉胶尚未完全溶出导致提取不完全;而提取时间过长,溶出的 Iota 卡拉胶分子经长时间热处理会发生分解,使产率降低;提取时间为 4 h 时,产

表 6 超声处理工艺正交试验结果

Table 6 Orthogonal experimental results of ultrasonic conditions

试验号	A	B	C	产率/%	黏度/(mPa·s)	凝胶强度/(g·cm <sup>-2</sup> )
1	1	1	1	43.09	169.67	47.69
2	1	2	2	43.11	171.33	48.34
3	1	3	3	44.18	167.33	47.62
4	2	1	2	43.08	170.33	48.38
5	2	2	3	41.86	165.33	48.52
6	2	3	1	43.02	168.00	47.30
7	3	1	3	41.01	161.33	46.38
8	3	2	1	40.99	161.67	45.99
9	3	3	2	41.35	159.67	44.65
<i>k</i> <sub>1</sub>	43.46	42.39	42.37			
<i>k</i> <sub>2</sub>	42.65	41.99	42.51			
<i>k</i> <sub>3</sub>	41.12	42.85	42.35			
<i>R</i>	2.34	0.86	0.16			



小写字母不同表示各组间同一指标存在显著差异 ( $P \leq 0.05$ )  
 图 4 煮胶条件对 Iota 卡拉胶黏度、凝胶强度及产率的影响  
 Figure 4 Effects of boiling conditions on viscosity, gel strength and yield of Iota carrageenan

率最高。

因此,选择煮胶温度 80 °C、SHMP 添加量 0.03%、煮胶时间 4 h 比较合适。

2.3.2 煮胶工艺正交试验结果 在单因素试验基础上,确定正交试验的因素和水平见表 7,试验结果见表 8。

表 7 煮胶工艺正交试验因素水平表

Table 7 Factors and levels of orthogonal experiment of extraction conditions

水平	A 煮胶温度/°C	B SHMP 添加量/%	C 煮胶时间/h
1	70	0.02	3.0
2	80	0.03	4.0
3	90	0.04	5.0

由表 8 可知,3 个因素对 Iota 卡拉胶产率影响的主次顺序为煮胶温度>SHMP 添加量>煮胶时间,煮胶工艺最优水平组合为煮胶温度 90 °C,SHMP 添加量 0.04%,煮胶时间 3 h。按该条件进行验证实验,Iota 卡拉胶产率为 47.17%,黏度为 167.37 mPa·s,凝胶强度为 43.79 g/cm<sup>2</sup>。此时硫酸基含量为 30.47%,相较于最佳超声条件试验中的硫酸基含量未发生显著性变化,表明试验所设定的煮胶条件不会对多糖硫酸基团造成显著性破坏。

### 3 结论

采用超声波辅助复合酶技术从刺麒麟菜中提取 Iota 卡拉胶。结果表明,通过逐步正交试验优化了提取工艺,提高了 Iota 卡拉胶产率。Iota 卡拉胶最佳提取工艺为:复合酶配比为纤维素酶 0.50%、半纤维素酶 1.25%、木瓜蛋白酶 0.20%;酶解温度 60 °C,酶解 pH 5.5、酶解时间 2.5 h、料液比 1:30 (g/mL);超声功率 350 W、超声时间 25 min、超声温度 40 °C;煮胶温度 90 °C、六偏磷酸钠添加

表 8 煮胶工艺正交试验结果

Table 8 Orthogonal experimental results of extraction conditions

试验号	A	B	C	产率/%	黏度/(mPa·s)	凝胶强度/(g·cm <sup>-2</sup> )
1	1	1	1	43.70	161.67	47.10
2	1	2	2	43.55	164.00	46.87
3	1	3	3	44.61	156.00	43.31
4	2	1	2	43.71	165.33	47.13
5	2	2	3	44.62	163.00	46.35
6	2	3	1	46.63	161.67	44.01
7	3	1	3	45.80	159.00	43.88
8	3	2	1	45.61	163.00	42.38
9	3	3	2	46.57	162.33	39.79
$k_1$	43.95	44.40	45.31			
$k_2$	44.99	44.59	44.61			
$k_3$	45.99	45.94	45.01			
R	2.04	1.53	0.30			

量 0.04%、煮胶时间 3 h。该条件下 Iota 卡拉胶产率高达 47.17%，比传统提取工艺显著提高，所得产品的硫酸基含量和黏度符合现行国家标准，说明该技术有望应用于工业生产。后续可对 Iota 卡拉胶的持水性和流变学特性进行研究。

### 参考文献

- [1] MARTÍN-DEL-CAMPO A, FERMÍN-JIMÉNEZ J A, FERNÁNDEZ-ESCAMILLA V V, et al. Improved extraction of carrageenan from red seaweed (*Chondracantus canaliculatus*) using ultrasound-assisted methods and evaluation of the yield, physicochemical properties and functional groups[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2021, 30(7): 901-910.
- [2] ELFARUK M S, WEN C R, CHI C D, et al. Effect of salt addition on iota-carrageenan solution properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106491.
- [3] KAMBEY C S B, CAMPBELL I, SONDAK C F A, et al. An analysis of the current status and future of biosecurity frameworks for the Indonesian seaweed industry [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2020, 32(4): 2 147-2 160.
- [4] 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 C, ZHAO X L, LI G Y, et al. Extraction, separation and structural characteristics comparison of polysaccharides from different sources of *Euचेuma*[J]. *Chinese Journal of Marine Drugs*, 2017, 36(2): 7-14.
- [5] KRAVCHENKO A, ANASTYUK S, GLAZUNOV V, et al. Structural peculiarities of carrageenans from far eastern red seaweed *Mazzaella parksii* (Gigartinaceae) [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 228: 346-357.
- [6] KE J X, CHANG Y, NIE C Y, et al. Formation mechanism of complex coacervation of chayote (*Sechium edule*) pectin-sodium caseinate in aqueous solution [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 143: 108902.
- [7] CHEMAT F, ROMBAUT N, SICAIRE A G, et al. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications: A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 540-560.
- [8] 王永良, 范贤, 李玉兰, 等. 超声辅助提取异枝麒麟菜硫酸酯多糖的工艺优化[J]. *食品科学*, 2010, 31(6): 6-10.  
WANG Y L, FAN X, LI Y L, et al. Ultrasonic-assisted extraction of sulfated polysaccharides from *Euचेuma striatum*[J]. *Food Science*, 2010, 31(6): 6-10.
- [9] CHEVENIER A, JOUANNEAU D, FICKO-BLEAN E. Carrageenan biosynthesis in red algae: A review[J]. *Cell Surface (Amsterdam, Netherlands)*, 2023, 9: 100097.
- [10] 陈玉芳, 陈鑫, 郑华, 等. 冷冻法提取刺麒麟菜多糖工艺优化及性质分析[J]. *食品科技*, 2018, 43(12): 224-229, 238.  
CHEN Y F, CHEN X, ZHENG H, et al. Freezing method for extraction and properties analysis of polysaccharide from *Euचेuma spinosum*[J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(12): 224-229, 238.
- [11] NADAR S S, RAO P, RATHOD V K. Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to novel extraction technology: A review[J]. *Food Research International*, 2018, 108: 309-330.
- [12] 张伙平, 宋洪波, 郑宝东, 等. 复合碱及复合酶处理提取高强度卡拉胶研究[J]. *福建轻纺*, 2014(12): 29-33.  
ZHANG H P, SONG H B, ZHENG B D, et al. Study on extraction of high strength carrageenan by compound alkali and compound enzyme treatment[J]. *The Light & Textile Industries of Fujian*, 2014(12): 29-33.
- [13] 侯丽丽. 刺麒麟菜(*Euचेuma spinosum*)提取 $\iota$ -卡拉胶的新工艺及流变学特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014: 18-30.  
HOU L L. The new extraction of iota-carrageenan from *Euचेuma spinosum* and studies of rheological properties[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014: 18-30.
- [14] LIN B B, WANG S S, ZHOU A Q, et al. Ultrasound-assisted enzyme extraction and properties of Shatian pomelo peel polysaccharide[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 98: 106507.
- [15] 石海燕. 复合酶法提取向日葵果胶的工艺及其果胶的特性[D]. 太原: 中北大学, 2015: 22-23.  
SHI H Y. Study on complex enzymes-assisted extraction of sunflower pectin and its characterization [D]. Taiyuan: North University of China, 2015: 22-23.
- [16] 李继伟, 杨贤庆, 许加超, 等. 超声波辅助酶法提取琼枝麒麟菜多糖及其理化性质研究[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(12): 3 030-3 039.  
LI J W, YANG X Q, XU J C, et al. Ultrasound-assisted enzymatic extraction and physicochemical properties of polysaccharide from *Euचेuma gelatinae*[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2020, 51(12): 3 030-3 039.
- [17] MARTINEZ-SANZ M, GOMEZ-MASCARAQUE L G, BALLESTER A R, et al. Production of unpurified agar-based extracts from red seaweed *Gelidium sesquipedale* by means of simplified extraction protocols [J]. *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, 2019, 38: 101420.
- [18] 陈鑫. 刺麒麟菜多糖与寡糖的制备工艺及功能性研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2018: 32-33.  
CHEN X. Study on preparation and function of polysaccharides and oligosaccharides from *Euचेuma spinosum* [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2018: 32-33.
- [19] 伊莉, 赵处敏, 冯翠萍, 等. 螯合剂辅助乙醇提取猕猴桃皮黄酮的工艺优化[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(11): 129-132.  
YI L, ZHAO C M, FENG C P, et al. Optimization on the extraction process of flavonoids from kiwi fruit peels[J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(11): 129-132.
- [20] 刘芳. 沙菜高凝胶性能卡拉胶提胶机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2001: 23-24.  
LIU F. Studies on the mechanism of extracting high gelation property carrageenan from *Hypnea* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2001: 23-24.