

海带中主要活性成分的浸提条件

刘晓琳 许加超* 高 昕 付晓婷

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003)

摘 要 以海带为原料, 采用单因素实验和正交实验, 研究了浸提温度、浸提时间、pH 以及料液比等条件对海带中碘、甘露醇及多糖等活性成分浸出率的影响, 确定了最佳浸提条件为: 料液比 1:30、浸提温度 80 °C、浸提时间 9 h、料液 pH 为 2.0。在此条件下的浸提结果为碘 0.347 g/100 g、甘露醇 29.104 g/100 g、总糖 3.502 g/100 g。

关键词 海带 浸提 碘 甘露醇 多糖

中图分类号 Q53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2011)06-0085-07

Study on leach conditions of major active constituents in kelp

LIU Xiao-lin XU Jia-chao* GAO Xin FU Xiao-ting

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

ABSTRACT In this experiment, kelp as raw material was used to study the factors affecting the leach rate of iodine, mannitol and polysaccharides, including temperature, time, pH and solid-liquid ratio. Single factor and orthogonal experiments were done to determine the best leach conditions which was found as 80 °C, 9h, pH 2.0, and at solid-liquid ratio of 1:30. Under this condition we obtained 0.347 g iodine, 29.104 g mannitol, 3.502 g polysaccharides in 100g kelp. This experiment will provide reference data for kelp deep processing.

KEY WORDS Kelp Leach Iodine Mannitol Polysaccharides

海带 *Laminaria japonica* Aresch, 又名纶布、昆布、江白菜, 是多年生大型食用藻类。藻体为长条扁平叶状体, 褐绿色, 有两条纵沟贯穿于叶片中部, 形成中部带, 一般长 1.5~3 m, 宽 15~25 cm, 最长者可达 6 m, 宽可达 50 cm (吕海燕等 2004)。海带来源广泛, 价格低廉, 产量较高, 我国的海带产量居世界首位。海带在我国已有上千年的食用历史, 不仅对人体无毒副作用还富含多种功能性成分, 如碘、甘露醇、V_A、V_B、V_C、牛磺酸、海带多糖等, 其食用和药用价值很早即为世人所关注 (李德远等 2002)。其中海带多糖具有抗肿瘤 (Itoh *et al.* 1993)、抗病毒 (Muto *et al.* 1988)、消除自由基和抗氧化 (Choi *et al.* 1999) 等作用; 其高含量的碘对甲状腺肿大具有较好的预防作用; 甘露醇可作为片剂的赋形剂及固体、液体的稀释剂。

目前海带中多糖的提取方法主要有水提法、酸提法、碱提法、酶法、微波法、超声波法等。余 华 (2006) 采用热水浴提取法对海带多糖的水提工艺进行了研究, 获得的水法浸提的最佳条件为在 40 目的海带粉中加入 25 倍于海带重量的水, 于 90 °C 下浸提 5 h, 海带多糖的得率最高。曾凡梅 (2008) 选用市场常见的海带作为原

山东省科技攻关计划项目 (2007GG10005008158) 和江苏省重大科技成果转化项目 (BA2009088) 共同资助

* 通讯作者。E-mail: xujia@ouc.edu.cn, Tel: (0532) 82032182

收稿日期: 2011-03-01; 接受日期: 2011-04-05

作者简介: 刘晓琳 (1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事海藻化学利用研究。E-mail: liuxiaolinkaoyan@163.com, Tel: 15376702293

料,采用水提法提取分离甘露醇。研究了提取时间、提取温度和固液比对甘露醇提取量的影响规律。通过正交试验得出了海带甘露醇提取工艺的最佳参数为:提取温度 25 ℃,提取时间 3 h,固液比为 1:50。在此最佳参数组合下,甘露醇提取量为 2.36%。严爱兰(2009)采用水提法研究了时间、浸泡水量、温度及浸泡液 pH 对碘浸出量的影响。实验表明,碘浸出量在 2h 左右达到最大值 0.32%,浸泡水量在 300 ml 时碘浸出量趋于平衡(0.31%);温度 40 ℃时碘浸出量达到最大值 0.32%,pH 8.5 时碘含量达到 0.3%。本研究采用水浴浸提的方法,研究浸提温度、浸提时间、pH 以及料液比等条件对海带中碘、甘露醇及多糖等主要活性成分浸出率的影响,以确定最佳的浸提条件。

1 材料与仪器

1.1 试验材料

海带,黄海长岛海域;浓硫酸、苯酚、甲酸钠、甲基橙、碘化钾、溴、可溶性淀粉、硫酸铜、氢氧化钠、浓盐酸,均为分析纯。

1.2 试验仪器

PHS-3C 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;HH-2 型数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;722 型可见分光光度计,上海欣茂仪器有限公司;LD5-10(I)低速离心机,北京雷勃尔离心机有限公司;JJ-1 大功率电动搅拌器,国华电器有限公司。

2 实验方法

2.1 海带浸提液的制备工艺

选料→切片→烘干→称量→调节料液比、pH→常温浸泡 12 h→打浆→水浴浸提→压滤→5 000 r/min 离心 10 min→定容→甘露醇、碘、总糖等功能因子含量的测定

2.2 测定方法

2.2.1 海带多糖的测定:硫酸-苯酚法

用分析纯葡萄糖做标准曲线(王 翀等 2006),回归方程为 $y=129.09x+1.4958$, $R^2=0.9995$ 。式中, y 为多糖含量(μg), x 为 OD 值。

2.2.2 甘露醇的测定分光光度法

用分析纯的甘露醇做标准曲线(范 晓等 1996),回归方程为 $y=0.021x+0.0393$, $R^2=0.9936$,式中, x 为甘露醇含量(mg), y 为 OD 值。

2.2.3 碘的测定

按照中华人民共和国水产行业标准中海带碘含量的测定方法测定(SC/T 3010-2001)。

3 结果与讨论

3.1 浸提时间对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率的影响

探索了料液比在 1:20,温度 80 ℃及 pH 5.6~5.8 下,不同的浸提时间对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率(功能成分的质量 g/100 g 海带)的影响。

3.1.1 浸提时间对海带中碘浸出率的影响

碘在藻体中以无机碘和有机碘两种形式存在,其溶出速度、溶出量与时间有密切关系,不同浸提时间对浸提液中碘浸出率的影响情况见图 1。由图 1 可见,碘浸出率在 2~3 h 时很快达到最高峰,然后稍有下降,6 h 后

趋于平缓。这是由于在浸提初期,易溶于水的无机碘迅速溶出,体系中碘含量升高很快,至 2~3 h,致使碘总量达到最高值。水溶性不好的有机态碘,在体系中含量增加趋势较缓。随着时间的推移,由于无机碘的挥发性,体系中碘总量有所下降(严爱兰等 2009)。

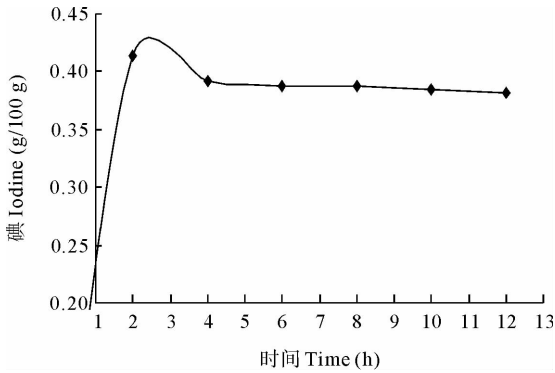


图 1 浸提时间对海带中碘浸出率的影响

Fig. 1 Effect of leach time on the concentration of iodine

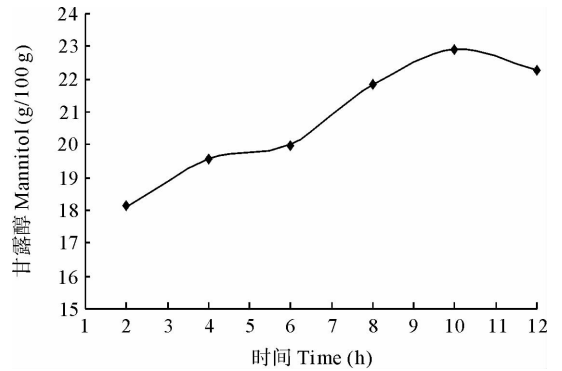


图 2 浸提时间对海带中甘露醇浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leach time on the concentration of mannitol

3.1.2 浸提时间对海带中甘露醇浸出率的影响

不同浸提时间对海带中甘露醇的浸出率的影响见图 2。由图 2 可以看出,随着浸提时间的延长,甘露醇浸出率不断上升,到 10 h 时达到最大值,随后稍有下降。

3.1.3 浸提时间对海带中总糖浸出率的影响

不同浸提时间对海带中总糖的浸出率的影响见图 3。由图 3 可以看出,随着浸提时间的延长,总糖浸出率持续上升,到 10 h 左右达到最大值,随后趋于平缓,这可能是因为 10 h 时海带多糖浸提量已经达到平衡。

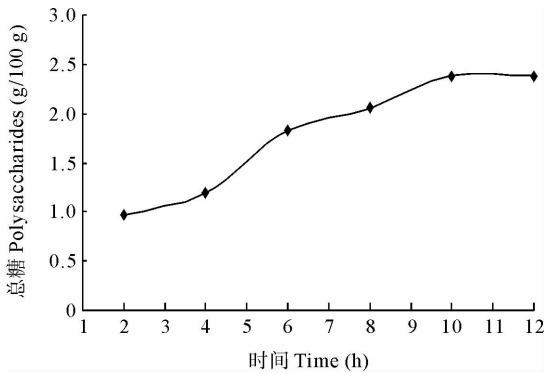


图 3 浸提时间对海带中总糖浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leach time on the concentration of polysaccharides

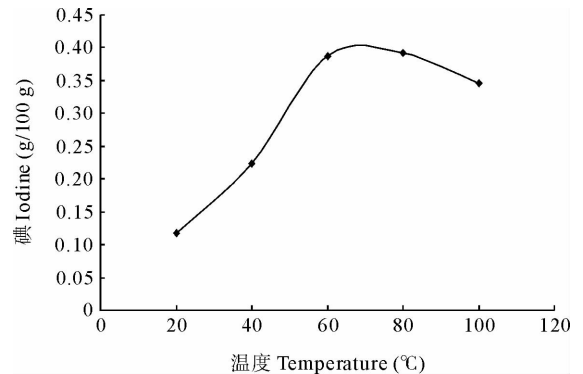


图 4 浸提温度对海带中碘浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leach temperature on the concentration of iodine

3.2 浸提温度对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率的影响

探索了料液比在 1:20 下,浸提时间 10 h 及 pH 5.6~5.8 下,不同的浸提温度对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率的影响。

3.2.1 浸提温度对海带中碘浸出率的影响

不同浸提温度对海带中碘浸出率的影响情况,结果见图 4。在温度 20~70 °C 范围内,随着温度的升高,碘浸出率升高较快。但当温度超过 80 °C 后,碘浸出率呈下降趋势。这可能是因为随着温度的升高,有机碘溶出速度虽然有所加快,但碘的升华速度也加快。

3.2.2 浸提温度对海带中甘露醇浸出率的影响

不同浸提温度对海带中甘露醇浸出率的影响情况见图5。

由于甘露醇易溶于水,在一定温度范围内其溶解度随着温度的升高而升高。从图5可以看出,在20~60℃范围内,随着温度的升高,甘露醇的浸出率上升缓慢,在此温度范围内,温度对甘露醇的浸出率影响较小。60~80℃浸出率上升迅速,此温度范围对甘露醇的浸出率影响较大。在80℃时浸出率达到最大值,随后基本保持不变。这可能是因为80℃时甘露醇已经基本浸提完全,提高温度对浸提液中甘露醇含量影响不大。

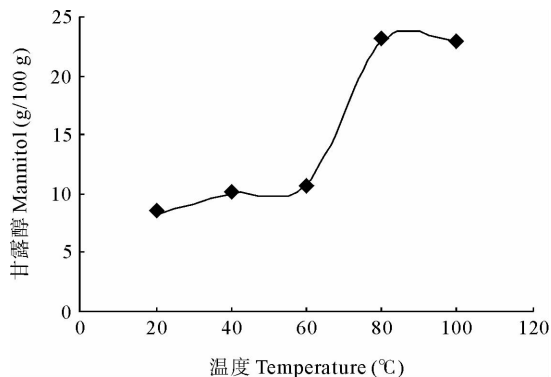


图5 浸提温度对海带中甘露醇浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leach temperature on the concentration of mannitol

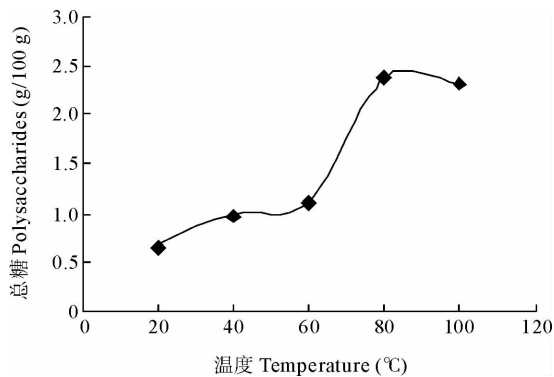


图6 浸提温度对海带中总糖浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leach temperature on the concentration of polysaccharides

3.2.3 浸提温度对海带中总糖浸出率的影响

不同浸提温度对海带中总糖浸出率的影响情况见图6。可以看出,20~60℃范围内,总浸出率随温度升高浸出率变化不大,60~80℃范围内,总糖浸出率随温度上升也迅速上升,80℃时达到最大值,随后有所下降。这可能是由于温度过高会使细胞壁中的蛋白等物质变性,导致多糖不易溶出,浸出率下降,所以浸提温度不宜过高。

3.3 pH对海带中碘、甘露醇、多糖浸出率的影响

探索了料液比在1:20下,温度80℃及浸提时间为10h下,不同pH对海带中碘、甘露醇、多糖的影响。

3.3.1 浸提液pH对海带中碘浸出率的影响

浸提液的不同pH对海带中碘浸出率的影响情况见图7。

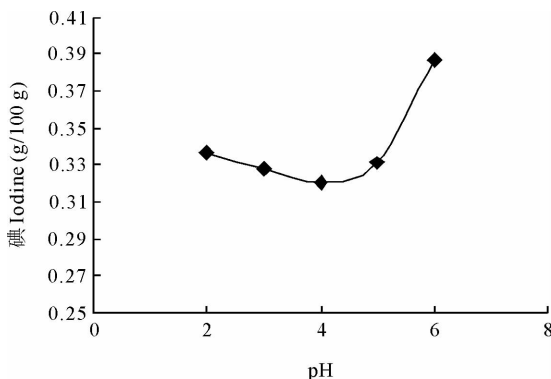


图7 浸提液pH对海带中碘浸出率的影响

Fig. 7 Effect of pH on the concentration of iodine

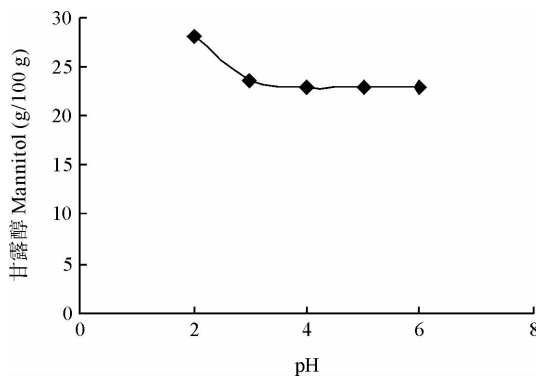


图8 浸提液pH对海带中甘露醇浸出率的影响

Fig. 8 Effect of pH on the concentration of mannitol

从图 7 可以看出,起始碘浸出率随着 pH 的升高而缓慢下降,在 pH4 左右,碘的浸出率最低。pH>4 后,随着 pH 值的增大,碘的浸出率上升较快,pH 5.5 左右超过 pH 2 时的浸出率,pH 6 时达到最大。

3.3.2 浸提液 pH 对海带中甘露醇浸出率的影响

不同 pH 的浸提液对海带中甘露醇浸出率的影响情况见图 8。可以看出,在 pH 2~4 范围内,甘露醇的浸出率随着 pH 的升高而降低。在 pH 4~6 范围内,随着 pH 的升高其浸出率趋于稳定。

3.3.3 浸提液 pH 对海带中总糖浸出率的影响

不同 pH 的浸提液对海带中总糖浸出率的影响情况见图 9。可以看出,pH 2~3 范围内,总糖的浸出率基本不变,pH>3 后呈现下降趋势,pH>4 后趋于稳定。这可能是因为强酸能够破坏细胞结构,更有利于海带多糖的浸出。

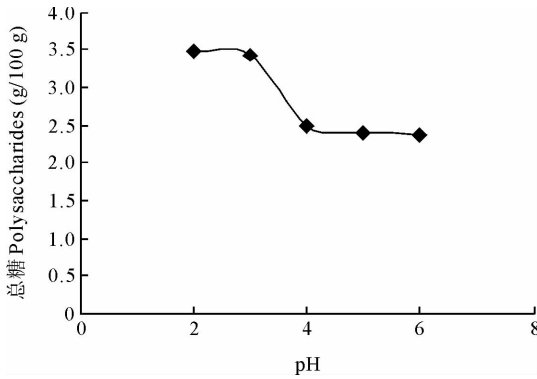


图 9 浸提液 pH 对海带中总糖浸出率的影响
Fig. 9 Effect of pH on the concentration of polysaccharides

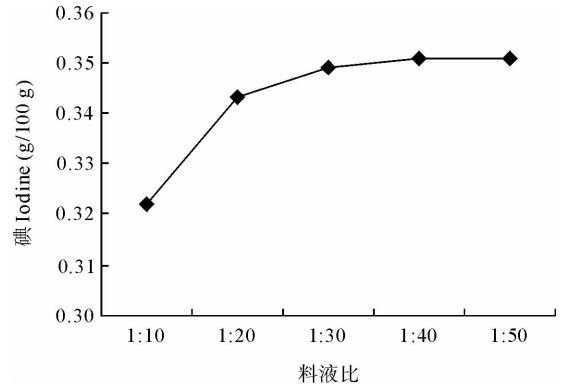


图 10 料液比对海带中碘浸出率的影响
Fig. 10 Effect of solid-liquid ratio on the concentration of iodine

3.4 料液比对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率的影响

探索了 pH 为 2、温度 80 °C 及浸提时间为 10 h 下,不同料液比[海带(g):用水量(ml)]对海带中碘、甘露醇及多糖浸出率的影响。

3.4.1 料液比对海带中碘浸出率的影响

在料液比由 1:10 上升为 1:30 的过程中,随着浸提水量增大,碘的浸出率逐渐增大。继续增加浸提水的比例,浸提液中溶出的总碘量已达到一个稳定值,再继续增加水量对浸泡液中溶出的总碘影响不大。

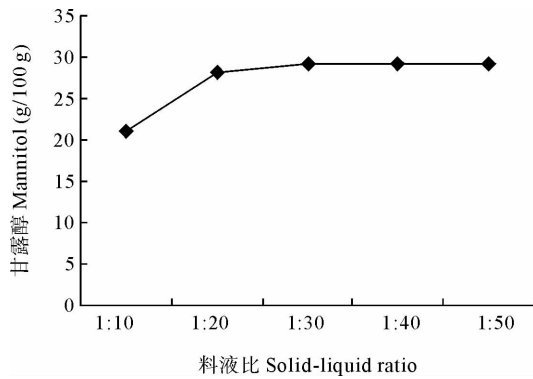


图 11 料液比对海带中甘露醇浸出率的影响
Fig. 11 Effect of solid-liquid ratio on the concentration of mannitol

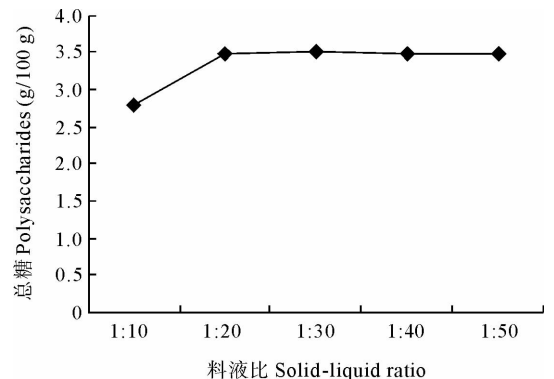


图 12 料液比对海带中总糖浸出率的影响
Fig. 12 Effect of solid-liquid ratio on the concentration of polysaccharides

3.4.2 料液比对海带中甘露醇浸出率的影响

由图 11 可以看出,在 1:10~1:20 的料液比条件下,甘露醇的浸提率增长较快,但随着用水比例继续加大,甘露醇的浸出率变化甚微。

3.4.3 料液比对海带中总糖浸出率的影响

由图 12 可以看出,在料液比从 1:10 变为 1:20 的过程中,甘露醇的浸出率增加明显,但在升为 1:30 的过程中变化不大,随着用水比例的继续加大,甘露醇的浸出率基本保持不变。

3.5 正交试验

根据单因素试验所得到各试验参数的基本范围,以浸提温度、浸提时间、浸提液 pH 值和料液比 4 因素为依据,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验确定海带浸提的最佳工艺条件。正交试验结果分析见表 1、表 2。

表 1 因素与水平的确定
Table 1 Factors and levels

水平 Level	A 浸提温度 Temperature(°C)	B 浸提时间 Time(h)	C 浸提 pH Leaching pH	D 料液比 Solid-liquid ratio
1	70	9	2.0	1:25
2	80	10	2.5	1:30
3	90	11	3.0	1:35

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验分析
Table 2 The results and analysis of $L_9(3^4)$ orthogonal experiments

试验号 Sample number	因素与水平 Factors and levels				碘 Iodine (g/100g)	甘露醇 Mannitol (g/100g)	总糖 Polysaccharides (g/100g)
	A	B	C	D			
1	1	1	3	2	0.347	27.998	3.476
2	1	2	1	1	0.347	24.798	3.469
3	1	3	2	3	0.354	25.014	3.176
4	2	1	2	1	0.341	27.518	3.496
5	2	2	3	3	0.345	26.655	3.483
6	2	3	1	2	0.348	29.098	3.501
7	3	1	1	3	0.342	28.869	3.481
8	3	2	2	2	0.348	29.088	3.493
9	3	3	3	1	0.339	26.663	3.482
碘 Iodine	k1	0.349	0.343	0.348	0.344		
	k2	0.345	0.347	0.342	0.346		
	k3	0.343	0.347	0.347	0.348		
	极差 R	0.006	0.004	0.006	0.004		
甘露醇 Mannitol	k1	25.937	28.128	28.728	27.105		
	k2	27.757	26.847	26.326	27.588		
	k3	28.207	26.925	26.846	27.207		
	极差 R	2.270	1.281	2.402	0.483		
总糖 Polysaccharides	k1	3.374	3.484	3.490	3.480		
	k2	3.493	3.482	3.482	3.484		
	k3	3.485	3.386	3.380	3.388		
	极差 R	0.119	0.098	0.110	0.096		

对各指标的数据进行极差分析,根据各指标不同水平平均值确定各因素的优化水平组合。

根据极差大小列出各指标下的因素主次顺序。碘浸出率(g/100 g)(A=C)(B=D),甘露醇浸出率(g/100 g)CABD,总糖浸出率(g/100 g)ACBD。

根据各指标不同水平平均值确定各因素的优化水平组合。碘浸出率(g/100 g)(A1C1)(B2=B3D3),甘露醇浸出率(g/100 g)C1A3B1D2,总糖浸出率(g/100g)A2C1B1D2。

综合平衡确定最优工艺条件。以上3指标单独分析出的优化条件不一致,必须根据因素的影响主次,综合考虑,确定最佳工艺条件。

对于因素A,其对总糖影响大小排第1位,此时取A2;其对碘影响也排第1位,取A1;而其对甘露醇影响排次要第2位,为次要因素,因此A可取A1或A2,取A2时,碘减少1.15%而总糖增加3.53%,且由甘露醇看,取A2比A1高,故A因素取A2。同理可分析B取B1,C取C1,D取D2。优组合为A2B1C1D2。

即最佳浸提条件为浸提温度80℃,浸提时间9h,料液比1:30,浸提液pH为2。通过验证试验获得在此条件下的浸提结果为碘0.347 g/100 g、甘露醇29.104 g/100 g、总糖3.502 g/100 g。

4 总结

海带中含有多种活性成分如碘、甘露醇、 V_A 、 V_B 、 V_C 、牛磺酸、海带多糖等,其营养特点是高碳水化合物、高纤维素、高矿物元素、中蛋白、低脂肪。近年来利用水提法浸提海带中活性成分的研究较多,但是利用水提法同时浸提多糖、甘露醇、碘的研究较少。本实验采用单因素和正交实验,研究了浸提温度、浸提时间、pH以及料液比等条件对海带中碘、甘露醇及多糖等活性成分浸出率的影响,确定了最佳浸提条件为:料液比1:30、浸提温度80℃、浸提时间9h、料液pH为2.0。在此条件下的浸提结果为碘0.347 g/100 g、甘露醇29.104 g/100 g、总糖3.502 g/100 g。

参 考 文 献

- 王 翀,吴 涛. 2006. 羊栖菜多糖提取与含量的测定. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版),22(1):11~12,35
- 吕海燕,王正方. 2004. 海洋标准物质——海带的研制. 科技通报,20(4):363~367
- 余 华. 2006. 海带多糖提取条件的优化和脱蛋白研究. 中国食品添加剂,(3):39~43
- 严爱兰. 2009. 海带活性碘提取的研究. 杭州农业与科技,(2):26~28
- 李德远,徐现波,熊 亮,钟 飞,朱经华,徐常红,王勤根,李 林. 2002. 海带的保健功效及海带生理活性多糖研究现状. 食品科学,23(7):151~154
- 范 晓,严小军,韩丽君. 1996. 海藻化学分析方法. 北京:学苑出版社,262~63
- 曾凡梅. 2008. 海带甘露醇提取工艺的研究. 农产品加工·学刊,6:60~62
- SC/T 3010-2001. 海带碘含量的测定. 51~52
- Choi, Jin-Ho. 1999. Effects of sea tangle (*Laminaria japonica*) and fucoidan components on the attacks of oxygen radicals in kidney. Han' guk Susan Hakhoechi,32(6):758~763
- Itoh, H., Noda, H. *et al.* 1993. Antitumor activity and immunological properties of marine algae polysaccharides, especially fucoidan, prepared from *Sargassum thunbergii* of Phaeophyceae. Anticancer Res. 13(6A):2 045~2 054
- Muto, S. K., Niimura, M., Oohara, Y. *et al.* 1988. Polysaccharides from marine algae and antiviral drugs containing the same as activatingredient. Eur. Pat. Appl., EP 295,956; 12~21