

两个品系羊栖菜褐藻胶与褐藻糖胶的联合提取及理化性质测定

李雅静, 范家兴, 程柳坤, 许加超, 高 昕, 付晓婷*
(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266000)

摘要: 本文利用联合提取方法对浙江洞头两个品系羊栖菜(SF-1、SF-2)的褐藻胶与褐藻糖胶进行了提取, 并对其理化性质进行了测定。结果表明, 品系 SF-1 的褐藻胶含量略高于 SF-2, 差异不显著 ($p = 0.149$), 而后的褐藻糖胶含量显著高于前者 ($p < 0.01$)。两个品系羊栖菜褐藻胶理化性质相似, 具有粘度低、凝胶强度高、剪切稀化、触变环面积小以及低温下不形成凝胶等特点。而¹H-NMR 分析表明两种褐藻胶以均聚结构为主, 尤其是均聚甘露糖醛酸嵌段, SF-1 相较 SF-2 甘露糖醛酸比例更高。两个品系羊栖菜的褐藻糖胶化学组成测定结果表明两种褐藻糖胶的结构组成差异较大。一方面, SF-1 的硫酸根含量接近于 SF-2 的两倍, 另一方面, SF-1 中以岩藻糖所占比例最高(42.24%), 而 SF-2 中甘露糖比例最高(36.40%), 其次为岩藻糖(31.97%)。总的来说, 两个品系羊栖菜具有高含量的褐藻胶与褐藻糖胶, 是联合提取的优质原料, 而两品系褐藻糖胶结构上的差异也会使其有不同的性能与应用。

关键词: 羊栖菜, 褐藻胶, 褐藻糖胶, 联合提取, 理化性质

Co-extraction and characterization of alginate and fucoidan from two *Sargassum fusiforme* strains

LI Ya-jing, FAN Jia-xing, CHENG Liu-kun, XU Jia-chao, GAO Xin, FU Xiao-ting*

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, China)

Abstract: Our present study put emphasis on the alginate and fucoidan extracted from two strains (SF-1 and SF-2) of *Sargassum fusiforme* from Dongtou, Zhejiang province, by co-extraction technology. The results showed that the content of alginate of SF-1 was relatively higher than that of SF-2 ($p = 0.149$), while the fucoidan content of SF-2 was significantly higher than that of SF-1 ($p < 0.01$). Moreover, the alginates from two strains were similar with each other on some physical and chemical properties, and both of them had properties like low viscosity, high gel strength, shear thinning, small thixotropic area, and none gel-formation at low temperature. The results of ¹H-NMR indicated that two kinds of alginates were mainly composed by homopolymeric blocks, especially polymannuronic blocks, and the alginate in SF-1 contain more mannuronic acid than that in SF-2. The chemical compositions of fucoidans from two *S. fusiforme* strains were detected, and the results showed that there were significant differences between their structures. On one hand, the sulfate content of SF-1 fucoidan was almost two times that of SF-2 fucoidan. On the other hand, the most abundant monosaccharide in fucoidan from SF-1 was fucose (42.24%), while which in SF-2 fucoidan was mannose (36.40%), followed by fucose (31.97%). In conclusion, the high content of alginate and fucoidan indicated that the two *S. fusiforme* strains could be developed as useful raw materials for the co-production of alginate and fucoidan, and the fucoidans from two strains with different compositions might have different properties and applications.

Key words: *Sargassum fusiforme*; alginate; fucoidan; co-extraction; characterization

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)06-0090-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.06.008

羊栖菜是我国经济海藻之一, 广泛分布于辽东半岛、雷州半岛以及浙江省和福建省沿海地区。其中浙江省洞头县是我国最主要的生产基地, 被称为

“中国羊栖菜之乡”。羊栖菜因具有很高的食用价值和药用价值, 被誉为“长寿菜”。研究表明, 羊栖菜中的活性多糖具有抗氧化、抗菌、降血脂、抗肿瘤、增强

收稿日期: 2016-09-01

作者简介: 李雅静(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学与营养支持, E-mail: sakura_yj@163.com。

* 通讯作者: 付晓婷(1980-), 女, 副教授, 研究方向: 海藻资源生物加工与利用、海藻保健食品及功能性化妆品开发, E-mail: xiaotingfu@ouc.edu.cn。

基金项目: 国家海洋局海洋公益项目(201405040); 科技部中韩国际合作项目(2015DFG32290)。

免疫力和神经保护等活性^[1-3]。除了气囊细长的传统羊栖菜品种系(SF-1),浙江省洞头县近年新培育出一种气囊相对较大的新品系“浙海一号”(SF-2)较大的气囊使其具有较高的复水率。两个品系均由中国海洋大学大型海藻种质库(Culture Collection of Seaweed at the Ocean University of China, <http://www3.ouc.edu.cn/mogbl/>)提供。

褐藻糖胶的传统提取方法有水提法、酸提法、表面活性剂加超声辅助提取以及酶辅助提取等。而在提取过程中,褐藻酸盐沉淀物总是被丢弃,并且大多数藻酸盐仍然以不溶性藻酸盐的形式存在的藻类残渣中。而传统的褐藻胶提取方法主要是碱消解法,其中用于藻体软化固色的甲醛等有机试剂具有较大的争议,并且保留在提取液或藻渣中的褐藻糖胶也总是被浪费。因此选择一种优越的联合提取的方式显得尤为必要。

本文改进了传统褐藻胶与褐藻糖胶提取方法,利用酶辅助联合提取方法对两个品系羊栖菜的褐藻胶、褐藻糖胶进行提取,将提取过程中产生的藻渣和含有褐藻胶的沉淀物收集起来,作为褐藻胶的提取原料,同时避免了褐藻胶提取前藻体软化所使用的有机试剂,节省了原料,降低了生产成本,节约了时间,是经济环保适用于工业生产的联合提取方式。本文进一步从羊栖菜多糖资源开发与利用的角度,比较两个品系多糖的含量及其理化性质差异,为多糖的深加工利用提供理论依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

两个品系羊栖菜(SF-1, SF-2) 2014.6收获自浙江省洞头县;纤维素复合酶 诺维信技术有限公司;重水 ARMAR Chemicals;葡聚糖系列分子量国家标准品 中国计量科学研究院;D-果糖、D-木糖、D-甘露糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、L-鼠李糖、肌醇 均为生化试剂;L-岩藻糖 索莱宝技术有限公司;明胶、碳酸钠、氯化钠 国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、甲醇、苯酚、吡啶、乙酸酐、盐酸、硫酸、氯化钡 均为分析纯。

Agilent 6890 N 气相色谱 美国 Agilent 公司; Agilent 1100 高效液相色谱仪,四元梯度泵,UV-A 检测器 美国 Agilent 公司;MCR101 流变仪 奥地利安东帕有限公司;722 旋转粘度计 上海欣巧仪器有限公司;HC-3018 质构仪 安徽中科中佳科学仪器有限公司;UV2102 可见紫外分光光度计 上海尤尼柯公司;Pro Pulse 500 MHz 核磁共振波谱仪 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 褐藻胶与褐藻糖胶的共同提取 准确称取 4 g 藻粉,加入 100 mL 含 1% 纤维素复合酶的磷酸缓冲液,在 50 °C 条件下振荡提取 12 h,改变温度至 70 °C,继续振荡提取 3 h,离心 4 °C 保存藻渣。上清液中加入 50 mL 2% CaCl₂ (w/v) 溶液,4 °C 静置过夜后离心,收集沉淀-20 °C 保存,上清液中加入无水乙醇至总体积的 20%,继续离心,得沉淀-20 °C 保存,上清

液中继续加入无水乙醇至 60%,4 °C 保存 8 h 后离心,得褐藻糖胶,45 °C 烘干过夜,称重计算得率。合并藻渣与两次沉淀,以 1:25 料液比加入 1% 碳酸钠溶液,60 °C 条件下振荡提取 3 h,后褐藻胶的提取采用酸沉法^[4]。

1.2.2 两个品系羊栖菜褐藻胶性质研究

1.2.2.1 羊栖菜褐藻胶分子量测定 采用高效凝胶渗透色谱法(HPGPC),使用 Tsk-gel GM PWXL 色谱柱测定多糖分子量;流动相为 0.2 mol/L NaCl 水溶液,柱温 35 °C,流速 0.5 mL/min,示差检测器。将各葡聚糖系列分子量标准品(1.5 × 10⁶, 5.21 × 10⁵, 2.89 × 10⁵, 1.1 × 10⁵, 6.06 × 10⁴, 1.26 × 10⁴ 以及 4.32 × 10³ g/mol) 及多糖样品用流动相配成 0.1% (w/v) 水溶液,以标准葡聚糖分子量的对数(log M_w) 对色谱保留时间(t_R) 作图,得标准曲线 log M_w = 13.163 - 0.5172t_R (R² = 0.9918),计算样品相对分子量。

1.2.2.2 羊栖菜褐藻胶粘度与凝胶强度测定 粘度测定:配制 1% 褐藻胶溶液,使用旋转粘度计测定,重复三次^[5]。凝胶强度测定:配制浓度为 1% (w/v) 的褐藻酸钠溶液,取适量倒入透析袋中(截留分子量 3500),浸入 10% CaCl₂ 溶液透析过夜,弃去透析袋,取 5 cm(直径) × 2.5 cm 圆柱状凝胶使用质构仪测定^[6]。测量选择直径为 9 mm 的圆柱形探头为测试探头,触发力 5 g,测试速率为 0.8 mm/s,压缩距离 20 mm,记录凝胶破裂时的最大力,单位为 g,并根据探头截面积换算为 g/cm²。

1.2.2.3 羊栖菜褐藻胶的核磁共振氢谱测定^[6] 准确称取待测褐藻酸钠样品 200 mg,先用超纯水完全溶解,再用 1 mol/L HCl 溶液调节 pH 至 3.0,100 °C 水浴 1 h,冷却,用 1 mol/L NaOH 溶液调 pH 至中性,使用截留分子量 1000 的透析袋在超纯水中透析完全,溶液冻干,用重水复溶,反复冻溶三次,进行核磁共振分析。

1.2.2.4 羊栖菜褐藻胶流变学性质测定^[7] 所有流变学性质测定均选择直径为 50 mm 不锈钢的平行板测量系统。

a. 浓度对羊栖菜褐藻胶粘度和剪切应力影响的测定:配制质量分数为 0.2%、0.5%、1% 和 2% 的羊栖菜褐藻酸钠溶液,测试温度为 20 °C,在剪切速率 0.1 s⁻¹ 至 600 s⁻¹ 范围内,记录流动曲线,并将剪切应力流动曲线与 Power law 模型 $\tau = k\dot{\gamma}^n$ 进行数学拟合,其中 τ 为剪切应力, k 为粘度系数, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, n 为流动指数。

b. 温度对羊栖菜褐藻胶粘度影响的测定:配制质量分数为 1% 的褐藻酸钠溶液,固定剪切速率为 100 s⁻¹,将温度从 10 °C 升至 90 °C,记录流动曲线。

c. 羊栖菜褐藻胶溶液触变性的测定:配制质量分数为 1% 的褐藻酸钠溶液,温度设定在 20 °C,采用两步程序 Steady State Flow 使剪切速率先从 0.1 s⁻¹ 增加到 600 s⁻¹,之后立即以同样的变化速率从 600 s⁻¹ 下降到 0.1 s⁻¹,记录整个过程的剪切应力的变化情况。

d. 羊栖菜褐藻胶溶液动态粘弹性的测定:配制质量分数为 1% 的褐藻酸钠溶液,测试温度 20 °C,频率

范围为 0.1 到 20 Hz。在线性粘弹区,设定振荡应变为 2% 随振荡频率变化,测定样品的贮藏模量 G' 、损耗模量 G'' 和 $\tan\delta$ 的变化。

1.2.3 两个品系羊栖菜褐藻糖胶化学组成测定 总糖含量测定采用硫酸苯酚法^[8],硫酸根含量测定采用明胶-BaCl₂ 比浊法^[9]。单糖组成测定采用柱前衍生气相色谱法^[5]。

1.2.4 数据处理与统计分析 数据表示为平均值 ± 标准差(SD)。使用独立样本 T 检验(SPSS V19.0)对两个品系的褐藻胶褐藻糖胶含量进行统计分析,在 $p < 0.05$ 时认为组间显著不同。多糖含量与流变学特性曲线作图均采用 OriginPro 9.1H-NMR 图谱分析使用软件 MestReNova 6.1.1。

2 结果与分析

2.1 两个品系羊栖菜褐藻胶与褐藻糖胶含量

两个品系羊栖菜 SF-1、SF-2 的褐藻胶与褐藻糖胶含量见图 1,并列了前人对海带 (*Laminaria japonica*) 和泡叶藻 (*Ascophyllum nodosum*) 的研究数据作为对比^[10-12]。由图 1 可知,SF-1 的褐藻胶含量略高于 SF-2 ($p = 0.149$),以及泡叶藻和海带。SF-2 褐藻胶含量与泡叶藻相当,略高于海带。泡叶藻主要分布于欧洲西北海岸以及北美洲东北部分海岸,从上世纪五十年代开始作为邻近国家的褐藻胶生产原料^[13]。而海带广泛分布于中国、韩国和日本海域,是我国生产褐藻胶的主要原料。实验结果表明,两个品系羊栖菜褐藻胶含量均高于海带,且不低于泡叶藻,具有作为褐藻胶提取原料的潜在价值。就褐藻糖胶含量而言,两个品系羊栖菜远远高于其他两种褐藻,且品系 SF-2 含量显著高于 SF-1 ($p < 0.01$)。从两种多糖的总含量来看,两个品系羊栖菜均高于海带和泡叶藻,特别是品系 SF-2,在褐藻多糖开发具有很大优势。

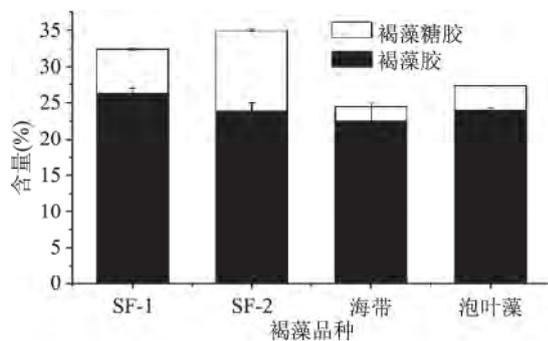


图 1 两个品系羊栖菜、海带以及泡叶藻多糖含量比较

Fig.1 Comparison of the polysaccharides

contents of two *Sargassum fusiforme* strains

with *Laminaria japonica* and *Ascophyllum nodosum*

2.2 两个品系羊栖菜褐藻胶性质分析

2.2.1 褐藻胶分子量、粘度与凝胶强度的分析 两个品系羊栖菜褐藻胶的分子量、粘度以及凝胶强度结果见表 1。结果显示,两个品系羊栖菜的分子量、粘度以及凝胶强度都很接近。多项研究表明分子量与粘度呈正相关^[14-15],本次实验 SF-1 相对 SF-2 分子量较低,但粘度却较高,这可能与不同品系褐藻胶

本身的结构有关。羊栖菜褐藻酸钠凝胶强度很高,这可能与两种糖醛酸的比例以及排列有较大的关系。

表 1 两个品系羊栖菜褐藻胶的理化性质

Table 1 The chemical and physical properties of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

样品	分子量 (g/mol)	粘度 (mPa·s)	凝胶强度 (g/cm ²)
SF-1	9.49×10^5	29.1	3206.0
SF-2	1.08×10^6	27.7	3244.3

粘度通常是影响褐藻胶应用的关键指标,不同粘度褐藻胶往往有不同的用途。根据 1999 年 Hernández-Carmona 的报道,褐藻胶大致可分为三类:粘度大于 800 mPa·s 为高粘度褐藻胶,粘度介于 400 与 800 mPa·s 之间为中等粘度褐藻胶,粘度在 400 mPa·s 以下为低粘度褐藻胶^[16]。羊栖菜褐藻胶属于低粘度褐藻胶,多用于造纸,果汁以及纺织印染^[16]。根据 Zubia 的统计表明马尾藻类褐藻胶大多属于低粘度褐藻胶^[17]。

2.2.2 褐藻胶核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析 褐藻胶是由 β -D-甘露糖醛酸(β -D-mannuronic acid)和 α -L-古罗糖醛酸(α -L-guluronic acid)组成的线性多糖,因此两种糖醛酸的含量、比例以及排列影响了褐藻胶的各方面性能。褐藻胶线性分子中存在均聚 M、均聚 G 以及杂聚 MG 三种嵌段结构,而利用 ¹H-NMR 图谱即可解析褐藻胶中糖醛酸的组成和序列结构。糖醛酸结构序列及其在 ¹H 谱中的信号归纳于表 2。

表 2 海藻酸钠片段质子峰位移

Table 2 Chemical shifts of proton resonance for alginate

结构序列	位移 (ppm)	结构描述
G-1	5.02	单体 G 异头碳上的质子 H-1
GM-5	4.67	单体 G 第 5 个碳原子上质子 H-5 与相邻单体 M 连接
M-1	4.62	单体 M 异头碳上的质子 H-1
G-5	4.44	单体 G 第 5 个碳原子上质子 H-5 与相邻单体 G 连接

两个品系羊栖菜褐藻胶的核磁图谱见图 2。从图 2 中可以看出,两个品系褐藻胶 M、G 构成相似。这也可以解释其褐藻胶分子量、粘度、凝胶强度相似的现象。

Grasdalen 等利用 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 对褐藻酸钠的结构序列进行了研究,首次得到了清晰的 ¹H 核磁图谱,并确定了 M、G 片段的质子峰位移,提出了计算公式^[18-20],公式(1)到(6)见下, I 表示峰强。本文参照他们的方法,计算单糖和二糖的摩尔比,结果见表 3。羊栖菜两个品系的 F_M 含量均高于 F_G 含量,且 M/G 值相似,SF-1 略高于 SF-2。另外,嵌段分布参数 η 用于衡量各嵌段的分布情况,其计算公式为 $\eta = F_{MG} / (F_M \times F_G)$ 或 $\eta = F_{GM} / (F_M \times F_G)$ 。两个品系

表3 两个品系羊栖菜褐藻胶的结构序列数据

Table 3 Compositional data of alginates extracted from two *Sargassum fusiforme* strains

样品	单糖比例				二糖嵌段比例			η
	F_M	F_G	M/G	F_{MM}	F_{MG}	F_{GM}	F_{GG}	
SF-1	0.623	0.377	1.653	0.553	0.070	0.070	0.307	0.298
SF-2	0.615	0.385	1.597	0.519	0.096	0.096	0.289	0.405

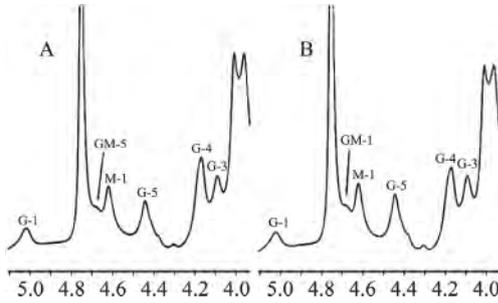


图2 两个品系羊栖菜褐藻酸钠¹H NMR 图谱

Fig.2 ¹H NMR spectra for solution of alginates from SF-1(A) and SF-2(B)

的嵌段分布参数 η 值均小于 1, 尤其是 SF-1 褐藻胶, 表明羊栖菜褐藻胶以均聚嵌段为主, MG 杂聚嵌段含量 ($F_{MG} + F_{GM}$) 比例很低, 分别仅占到 0.14 和 0.192。研究表明, 以多聚甘露糖醛酸为主褐藻胶具有良好抗肿瘤活性, 而以多聚古罗糖醛酸为主的褐藻胶往往具有很强的生物吸附能力^[6]。已有报道表明羊栖菜多糖具有良好的抗肿瘤活性^[1]。另一方面, M 比例较高会使褐藻胶更有弹性, 而 G 比例较高可以使褐藻胶更坚固^[6]。

$$F_G = I_{G-1} / (I_{GM-5} + I_{G-5}) \quad \text{式(1)}$$

$$F_{GG} = I_{GM-5} / (I_{GM-5} + I_{G-5}) \quad \text{式(2)}$$

$$M/G = (1 - F_G) / F_G \quad \text{式(3)}$$

$$F_M + F_G = 1 \quad \text{式(4)}$$

$$F_M = F_{MM} + F_{MG} \quad \text{式(5)}$$

$$F_G = F_{GG} + F_{GM} \quad \text{式(6)}$$

2.2.3 褐藻胶流变学性质的分析

2.2.3.1 浓度对羊栖菜褐藻胶粘度和剪切应力影响分析 浓度对两个品系羊栖菜粘度和剪切应力的影响见图 3 和图 4。从图中可以看出两个品系羊栖菜褐藻胶的粘度和剪切应力随着浓度的降低而降低, 这是因为褐藻胶浓度的增加使得溶液中单位体积内分子数增加, 分子间的摩擦增加, 从而溶液流动阻力增加。而当浓度不变时, 溶液的粘度随着剪切速率的增加而降低, 表现为剪切变稀的假塑性流体。

将褐藻胶剪切应力流动曲线与 Power law 模型进行拟合, 结果列于表 4。其中粘度系数 k 越大, 表示液体越粘稠。流动指数 n 与液体的流动性有关, $n < 1$ 为剪切变稀的假塑性流体, n 与 1 的差值越大表明液体假塑性程度越大; $n = 1$ 为牛顿流体, n 越接近于 1 表明液体越接近牛顿流体; $n > 1$ 则表明液体为剪切变稠的胀塑流性流体^[20]。结果表明随着褐藻胶溶液浓度的降低, k 值减小, 溶液粘度降低。品系 SF-1 褐藻胶溶液的 n 值随着浓度的降低, 流动指数反而降低, 表明 2% 的褐藻胶溶液最接近牛顿流体,

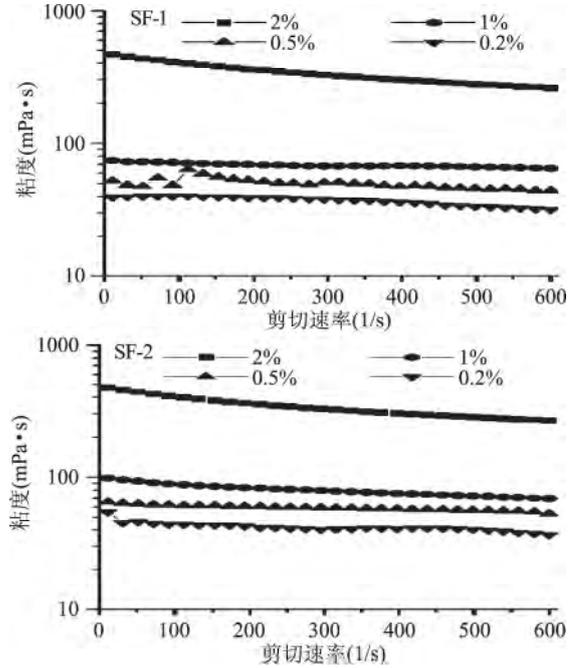


图3 浓度对两个品系羊栖菜褐藻胶溶液粘度的影响

Fig.3 Effect of concentration on viscosity of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

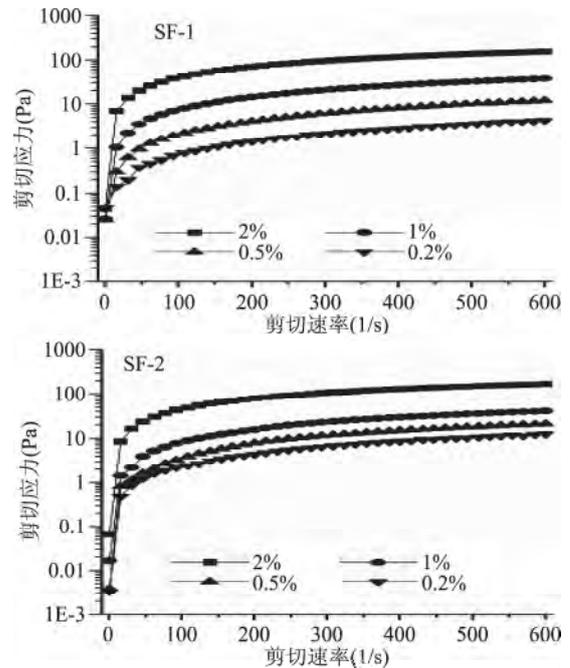


图4 浓度对两个品系羊栖菜褐藻胶溶液剪切应力的影响

Fig.4 Effect of concentration on shear stress of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

而 0.2% 的褐藻胶溶液假塑性程度最大。而品系 SF-2 褐藻胶溶液的 n 值随着溶液浓度的降低先增大

后降低 0.5% 的褐藻胶溶液 n 值高达 0.989, 最接近牛顿流体, 而 2% 褐藻胶溶液假塑性程度最大。

表 4 不同浓度褐藻胶的粘度系数和流动指数
Table 4 The consistency index and flow index of alginate of different concentrations

品系	浓度 (%)	粘度系数 (k)	流动指数 (n)	R^2
SF-1	2	0.5148	0.9145	0.9937
	1	0.1436	0.8665	0.9949
	0.5	0.0679	0.7833	0.9645
	0.2	0.0564	0.6297	0.8753
SF-2	2	0.6915	0.8815	0.9935
	1	0.1246	0.9112	0.9987
	0.5	0.0399	0.9890	0.9979
	0.2	0.0317	0.9368	0.9991

2.2.3.2 温度对羊栖菜褐藻胶粘度影响分析 图 5 是两个品系羊栖菜 1% 褐藻胶溶液粘度随温度的变化曲线。结果表明, 两个品系羊栖菜褐藻胶溶液粘度随着温度的升高而降低。这是因为随着温度的升高, 溶液体系中分子活动越剧烈, 减小了分子间相互作用力, 从而降低了溶液的流动阻力, 表现为粘度降低。在低温下, 褐藻胶溶液也不能凝胶, 这保证了其在冷冻食品中的应用。

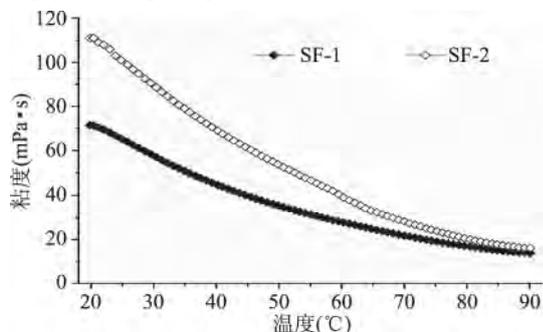


图 5 温度对两个品系羊栖菜褐藻胶溶液粘度的影响
Fig.5 Effect of temperature on viscosity of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

2.2.3.3 羊栖菜褐藻胶溶液触变性分析 两个品系羊栖菜褐藻胶溶液的触变性曲线见图 6。由图 6 可知, 两个品系褐藻胶触变曲线相似, 触变环面积都很小, 表明经外力作用, 体系发生较大变化后可快速恢复, 有助于食品加工过程中食品的保型。结果表明两个品系褐藻胶可以作为优良的食品添加剂。

2.2.3.4 羊栖菜褐藻胶溶液动态粘弹性分析 图 7 和图 8 分别为两个品系羊栖菜褐藻胶溶液动态粘弹性图, 其中 G' (储能模量) 代表弹性部分, G'' (损耗模量) 代表粘性部分, $\tan\delta = G''/G'$ 表征体系的粘弹性的程度。 G' 、 G'' 曲线的交汇点处 $\tan\delta = 1$, 而当 $\tan\delta > 1$ 时, 样品体系以粘性为主的, $\tan\delta < 1$ 时, 体系以弹性为主。由图可知两个品系羊栖菜褐藻胶溶液的动态粘弹性曲线非常相似, 褐藻胶溶液的 G' 、 G'' 都随着频率的增加而增加, 当频率低于 15 Hz 时, G' 小于 G'' , $\tan\delta > 1$, 体系以粘性为主, 但随着频率的增加 G' 逐渐超过 G'' , 当频率高于 15 Hz 时, G' 大于 G'' ,

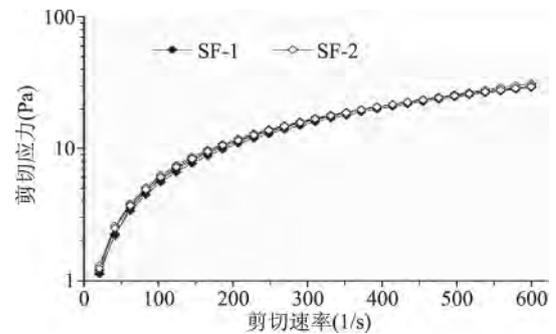


图 6 两个品系羊栖菜褐藻胶的触变性曲线
Fig.6 The thixotropic curves of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

$\tan\delta < 1$, 此时体系以弹性为主。羊栖菜褐藻胶溶液的 G' 与 G'' 交汇点在 15 Hz, 相对比于萱藻的 10 Hz^[7] 和多肋藻的 5 Hz^[5], 表明体系以粘性为主。

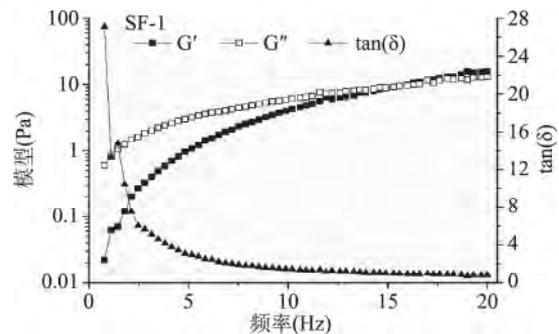


图 7 品系 SF-1 褐藻胶的动态粘弹性
Fig.7 Dynamic viscoelastic of alginate from SF-1

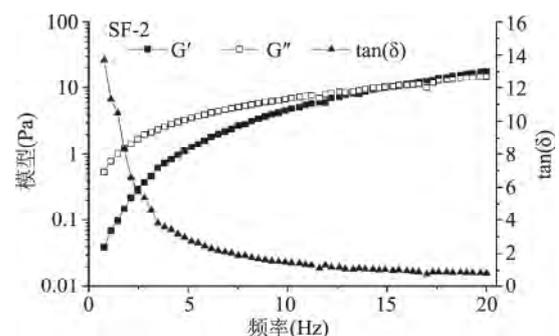


图 8 品系 SF-2 褐藻胶的动态粘弹性
Fig.8 Dynamic viscoelastic of alginate from SF-2

2.3 两个品系羊栖菜褐藻糖胶化学组成分析

两个品系羊栖菜褐藻糖胶的总糖含量, 硫酸根含量以及单糖组成列于表 5, 单糖组成气相分析图见图 9。结果表明品系 SF-1 褐藻糖胶的总糖含量和硫酸根含量均高于品系 SF-2, 尤其是硫酸根含量, 前者接近后者的两倍。在单糖组成方面, 品系 SF-1 中, 岩藻糖比例最高, 其次依次为甘露糖, 葡萄糖, 木糖以及半乳糖。而在品系 SF-2 中甘露糖所占比例最高, 其次才是岩藻糖, 接下来依次为木糖, 葡萄糖和半乳糖。两个品系羊栖菜褐藻糖胶在单糖组成, 硫酸基含量等方面的差异可能使得他们的性能与活性有很大不同, 从而影响他们的应用。

3 结论

本文建立了一种褐藻胶、褐藻糖胶酶法联合提

表5 两个品系羊栖菜褐藻糖胶的化学组成(%)

Table 5 Chemical composition of fucoidans from two *Sargassum fusiforme* strains(%)

	总糖含量 ^a	硫酸根含量 ^a	岩藻糖 ^b	木糖 ^b	甘露糖 ^b	葡萄糖 ^b	半乳糖 ^b
SF-1	37.12 ± 0.26	16.99 ± 0.40	42.24	10.94	19.93	18.13	8.78
SF-2	32.30 ± 1.76	9.86 ± 0.12	31.97	12.17	36.40	10.39	9.07

注: a 指占褐藻糖胶质量的百分比; b 指占褐藻糖胶总糖的百分比。

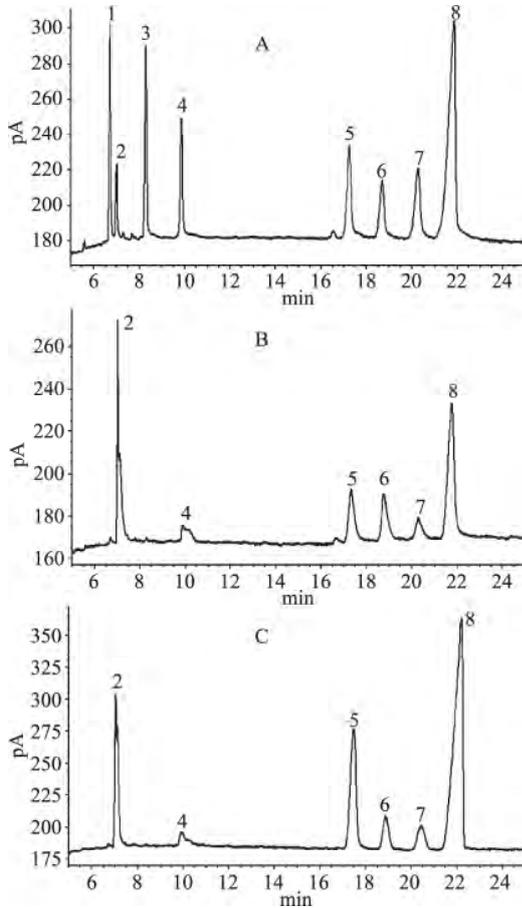


图9 羊栖菜褐藻胶的单糖组成气相分析

Fig.9 Chromatogram for monosaccharides components of alginates from two *Sargassum fusiforme* strains

注: A: 单糖标准品气相色谱图 B: 品系 SF-1 褐藻糖胶气相色谱 C: 品系 SF-2 褐藻糖胶气相色谱图;

- 1.鼠李糖; 2.岩藻糖; 3.阿拉伯糖; 4.木糖;
- 5.甘露糖; 6.葡萄糖; 7.半乳糖; 8.肌醇。

取工艺 相较传统提取工艺而言,是一种更加经济环保适用于工业生产的有效提取工艺。本文利用此工艺对洞头县两个品系羊栖菜的褐藻胶及褐藻糖胶进行了提取和理化性质测定。就褐藻胶而言,两个品系羊栖菜褐藻胶含量较高,与传统褐藻胶提取原材料海带和泡叶藻褐藻胶含量相当。理化性质测定表明两个品系羊栖菜褐藻胶的分子量、MG 组成、黏度、凝胶强度以及流变学特性相似,是优良的食品添加剂。就褐藻糖胶而言,且两个品系羊栖菜褐藻糖胶含量均高于海带及泡叶藻,尤以 SF-2 品系最高。两种褐藻糖胶在总糖含量、单糖组成以及硫酸根含量方面具有较大差异,其结构与活性的关系还需进一步探索。

参考文献

[1]Chen X ,Nie W ,Yu G ,et al.Antitumor and immunomodulatory

activity of polysaccharides from *Sargassum fusiforme* [J].Food and Chemical Toxicology 2012 50: 695-700.

[2]Jin W ,Zhang W ,Wang J ,et al.A study of neuroprotective and antioxidant activities of heteropolysaccharides from six *Sargassum* species [J].Int J Biol Macromol 2014 67(3) : 336-342.

[3]Wu X ,Jiang W ,Lu J ,et al.Analysis of the monosaccharide composition of water - soluble polysaccharides from *Sargassum fusiforme* by high performance liquid chromatography/electrospray ionisation mass spectrometry [J].Food Chemistry 2014 ,145(7) : 976-983.

[4]李陶陶,许加超,付晓婷,等.钙析法和酸析法所产褐藻胶质量比较的研究[J].食品工业科技 2011 ,10: 314-315 ,320.

[5]吴信.多肋藻(*Costaria costata*)的营养成分及多糖结构和性质研究[D].青岛:中国海洋大学 2014.

[6]Wu X ,Wang G ,Fu X.Variations in the chemical composition of *Costaria costata* during harvest [J] . Journal of Applied Phycology 2014 26(6) : 2389-2396.

[7]许小娟,付晓婷,林洪,等.萱藻褐藻胶的提取及流变学特性的研究[J].食品工业科技 2012(13) : 88-91.

[8]Foley SA ,Szegezdi E ,Mulloy B ,et al. An unfractionated fucoidan from *Ascophyllum nodosum*: extraction ,characterization , and apoptotic effects *in vitro* [J].Journal of Natural Products , 2011 74(9) : 1851-1861.

[9]Dodgson KS.Determination of inorganic sulphate in studies on the enzymic and non - enzymic hydrolysis of carbohydrate and other sulphate esters [J].The Biochemical Journal ,1961 78(8) : 312-319.

[10]Rioux L - E ,Turgeon SL ,Beaulieu M. Characterization of polysaccharides extracted from brown seaweeds [J].Carbohydrate Polymers 2007 69: 530-537.

[11]陈利梅,李德茂,赵玉山,等.海带不同部位褐藻胶含量及其凝胶性能研究[J].中国食品添加剂,2010(2) : 124 - 126 ,142.

[12]贲永光,钟红茂,吴晓燕.海带中褐藻糖胶的超声提取工艺的优化[J].广东药学院学报 2010(5) : 466-469.

[13]Ugarte R ,Sharp G.Management and production of the brown algae *Ascophyllum nodosum* in the Canadian maritimes [J] . Journal of Applied Phycology 2012 24(3) : 409-416.

[14]Clementi F ,Mancini M ,Moresi M.Rheology of alginate from *Azotobacter vinelandii* in aqueous dispersions [J].Journal of Food Engineering ,1998 36(1) : 51-62.

[15]Torres MR ,Sousa AP ,Silva Filho EA ,et al.Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare*alginate from Brazil [J] . Carbohydrate Research ,2007 ,342(14) : 2067 -2074.

[16]Hernández - Carmona G ,McHugh DJ ,López - Gutiérrez F.

(下转第 100 页)

稳定性的研究[J].食品研究与开发 2004 25(6):121-123.

[6]曹霞敏,许文文,廖小军等.高压静压工艺中单元操作对草莓汁饮料中抗氧化物质含量与抗氧化活性影响[J].中国食物与营养 2011 17(10):30-35.

[7]Bevilacqua A,Corbo M R,Sinigaglia M. Use of natural antimicrobials and high pressure homogenization to control the growth of *Saccharomyces bayanus* in apple juice [J]. Food Control 2012 24: 109-115.

[8]Maresca P ,Donsi F ,Ferrari G. Application of a multi-pass high pressure homogenization treatment for the pasteurization of fruit juices [J]. Journal of Food Engineering ,2011a ,104: 364-372.

[9]Liu W ,Liu J ,Xie M ,Liu C ,et al. Characterization and high pressure microfluidization - induced activation of polyphenoloxidase from Chinese pear(*Pyrus pyrifolia* Nakai) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2009 57(12): 5376-5380.

[10]Yu Y S ,Xu Y J ,Wu J J ,et al. Effect of ultra-high pressure homogenization processing on phenolic compounds ,antioxidant capacity and anti-glucosidase of mulberry juice [J]. Food Chemistry 2014 153:114-120.

[11]Suarez-jacobo A ,Rufer C E ,Gervilla R ,et al. Influence of ultra-high pressure homogenization on antioxidant capacity , polyphenol and vitamin content of clear apple juice [J]. Food Chemistry 2011 127(2): 447-454.

[12]Silva V M ,Sato A C K ,Barbosa G ,et al. The effect of homogenization on the stability of pineapple pulp [J]. International Journal of Food Science & Technology ,2010 ,45(10): 2127-2133.

[13]Chen X H ,Qin W D ,Ma L H ,et al. Effect of high pressure processing and thermal treatment on physicochemical parameters , antioxidant activity and volatile compounds of green asparagus juice [J]. Food Science and Technology 2015 62: 927-933.

[14]Ferrari G ,Maresca P ,Ciccarone R. the application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: pomegranate juice [J]. J Food Eng 2010 100(2): 245-253.

[15]柳青,赵晓燕,张超,等.超高压处理对草莓汁贮藏期微生物及品质的影响[J].中国食品学报,2014,11(14): 111-116.

[16]国家标准局.GB/T 5009.159-2003 中华人民共和国国家标准[S].北京:中国标准出版社 2003.

[17]张启贵,魏梓芳,杨婷婷,等.不同品种甘薯汁抗氧化活性的研究[J].食品工业科技 2012 22(33): 119-122.

[18]刘文旭,黄午阳,曾晓雄,等.草莓、黑莓、蓝莓中多酚类物质及其抗氧化活性研究[J].食品科学,2011,23(32): 130-133.

[19]曾庆梅,潘见,谢慧明,等.超高压处理对多酚氧化酶活性的影响[J].高压物理学报 2004 18(2): 144-148.

[20]刘凤霞,孙建霞,李静.高压脉冲电场技术在食品加工中的应用研究新进展[J].食品与发酵工业,2010,136(4): 138-142.

[21]李沛生,张微,梅灿辉.超高压和热灭菌对鲜榨菠萝汁品质影响的比较[J].农业工程学报 2010 26(1): 359-363.

[22]Tiwari B K ,Cullen P J. Anthocyanin and ascorbic acid degradation in sonicated strawberry juice [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2008 56: 10071-10077.

[23]李佩,李倩,徐金龙,等.动态高压微射流对菠萝汁维生素C、总酚含量及其抗氧化性的影响[J].高压物理学报,2013 27(6): 936-940.

[24]Klopotek Otto K. Processing strawberries to different products alters contents of vitamin C , total phenolics , total anthocyanins and antioxidant capacity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2005 53: 5640-5646.

[25]Gimenez J ,Kajda P ,Margomenou L ,et al. A study on the colour and sensory attributes of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture 2001 81(13): 1228-1234.

[26]Zabetakis I ,Koulentianos A. The effects of high hydrostatic pressure on strawberry flavour compounds [J]. Food Chemistry , 2007 71: 51-55.

[27]朱玉昌,焦必宁.ABTS 法体外测定果蔬类总抗氧化能力的研究进展[J].食品与发酵工业 2005 31(8): 77-80.

(上接第95页)

Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera*. 2. Studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residue [J]. Journal of Applied Phycology , 1999 11(6): 493-502.

[17]Zubia M ,Payri C ,Deslandes E. Alginate ,mannitol ,phenolic compounds and biological activities of two range-extending brown algae , *Sargassum mangarevense* and *Turbinaria ornata* (Phaeophyta: Fucales) ,from Tahiti (French Polynesia) [J]. Journal of Applied Phycology 2008 20(6): 1033-1043.

[18]Grasdalen H. High-field $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy of alginate: sequential structure and linkage conformations [J]. Carbohydrate Research 1983 118(1): 255-260.

[19]Grasdalen H ,Larsen B ,Smidsrød O. A pmr study of the composition and sequence of urinate residues in alginates [J]. Carbohydrate Research 1979 68(1): 23-31.

[20]Larsen B ,Salem DMSA ,Sallan MAE ,et al. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast [J]. Carbohydrate Research 2003 338(22): 2325-2336.