

褐藻糖胶不同干燥方法的研究

杨波¹, 刘宝林¹, 张淑平², 王旭², 黄伟刚¹

(1. 上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学田家炳理学院, 上海 200093)

摘要:以褐藻糖胶沉淀为原料, 采用热风干燥、真空干燥和冷冻干燥三种工艺, 研究真空干燥和热风干燥的干燥速率曲线, 冷冻干燥过程的工艺参数, 分析了样品干燥后褐藻糖胶含量以及物理特征的变化。结果表明, 冷冻干燥较真空干燥和热风干燥得到的产品性能好, 并较好地保持样品理化性质, 但冷冻干燥过程费时长, 耗能多。

关键词:褐藻糖胶, 干燥速率, 真空冷冻干燥

Study on different drying technology of fucoidan

YANG Bo¹, LIU Bao-lin¹, ZHANG Shu-ping², WANG Xu², HUANG Wei-gang¹

(1. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai

for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Tinkaping College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Fucoidan crude extract as raw material, three different techniques such as hot-air drying, vacuum drying and freeze-drying were discussed in this experiment. The drying rate of hot-air drying and vacuum drying were tested, the technology parameter of freeze-drying was obtained. The content of sugar in fucoidan and characteristics of the dried sample by different drying techniques were analyzed. The results showed that the sugar content of the dried sample by freeze-drying was better than that by hot-air drying and vacuum drying, the quality of sample was better preserved. But the time was extend and energy consumption was added in process of freeze-drying.

Key words: fucoidan, drying rate, freeze-drying

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)02-0092-04

近年来, 有关海藻的研究主要集中在活性成分提取、纯化和药理学等方面^[1-2], 而对其提取物干燥方法的研究比较少。在褐藻糖胶的研发中, 为获得提取物干制品和测定褐藻糖胶的成分以及保存等, 均需要对褐藻提取物进行干燥。传统热风干燥易使提取液受热时间长, 破坏多糖有效成分, 从而影响到产品的品质和应用, 而真空浓缩、低温冷冻干燥、喷雾干燥技术的应用, 可有效地解决这一问题。褐藻糖胶(Fucoidan)是存在于所有褐藻中的细胞间多糖, 1913年由Kylin首次从褐藻掌状海带中提取出来。褐藻糖胶又称褐藻多糖硫酸酯(Fucose containing sulfated polysaccharides), 它是一种杂多糖, 除了含有岩藻糖和硫酸根外, 还含有半乳糖、木糖、甘露糖和糖醛酸等。近年的研究表明, 褐藻糖胶具有多种生理活性, 如抗菌、抗病毒(包括抗HIV)、抗肿瘤、调节

免疫、抗凝血、降血脂等功能^[3-6]。为探讨适用于褐藻糖胶提取液干燥的新工艺, 现以乙醇提取后的褐藻糖胶沉淀为研究对象, 采用热风干燥、真空干燥和冷冻干燥三种工艺, 以苯酚-硫酸法和3,5-二硝基水杨酸比色法分别测定样品中的总糖和还原糖, 计算褐藻糖胶的含量^[7], 并结合干燥后样品表现形貌和物理特征, 通过对比实验分析了不同干燥方法对褐藻糖胶提取物品质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

褐藻糖胶沉淀 由本校理学院提供, 是由褐藻糖胶粗提液经膜过滤、脱盐、乙醇沉淀; 葡萄糖、苯酚、浓硫酸、氢氧化钠、丙三醇、3,5-二硝基水杨酸上海高信化玻仪器有限公司, 均为分析纯。

WFJ7200型可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司; FA2004B型电子天平 上海精密科学仪器有限公司; 101-2-5型电热恒温鼓风干燥箱、DZF-0B型电热恒温真空干燥箱 上海跃进医疗器械厂; VIRTIS真空冷冻干燥机 美国VIRTIS公司; DK-S28型电热恒温水浴锅、SX2-A-40型箱式电阻炉 上海华连医疗器械有限公司。

收稿日期: 2010-01-19

作者简介: 杨波(1968-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品与生物技术。

基金项目: 国家科技计划重点项目; 教育部新世纪优秀人才计划(07-0559); 上海市东方学者计划。

1.2 实验方法

1.2.1 干燥动力学实验方法 称取褐藻糖胶沉淀, 每份 1.1134g, 在一定的干燥工艺及参数下脱水, 每隔一段时间, 样品称重, 直至恒重, 得干样。

1.2.2 电热鼓风干燥工艺及条件 将褐藻糖胶沉淀置于电热鼓风干燥箱中, 设定加热温度为 60℃, 每干燥一段时间后取出称重, 直至恒重。

1.2.3 真空干燥工艺及条件 将褐藻糖胶沉淀置于真空干燥设备中, 抽真空至 0.1MPa, 设定加热温度为 50℃, 干燥一定时间后取出称重, 直至恒重。

1.2.4 真空冷冻干燥工艺及条件

1.2.4.1 样品预设 准确称量 10g 样品平铺在培养皿中, 将两个热电偶的电极端小心插入样品中, 设定预冻温度为 -40℃, 待样品冻结 4h 后再设定温度为 -70℃, 继续冻结 1.5h 至样品温度稳定。

1.2.4.2 样品的冷却固化过程 样品的冷却固化过程是将样品充分冷却, 通过冷却, 使样品完全固化。在冷却固化过程中, 样品的冷却速率很重要, 快速冷却能使物料在冻结过程中不致过多的脱水, 并能实现部分玻璃化^[8]。物料冻结时形成冰晶体, 冰晶体的大小又影响着升华速度。冰晶体晶粒大, 吸热快, 升华速度也快, 反之则慢; 但冰晶粒越小, 产品品质越好, 反之, 则差^[9]。经实验, 设定冻结时间为 3.5h。

1.2.4.3 升华干燥(一次干燥)过程 物料预冻结结束后, 启动真空泵, 使干燥仓内压力达到 40Pa 左右, 开始升温进入升华干燥。设定褐藻糖胶的干燥终温上限为 50℃, 在升华干燥阶段压力波动不能太大, 同时温度不超过物料共熔点, 因此设定升华干燥温度为 -20℃, 干燥进行约 12.5h, 升华干燥基本完成。

1.2.4.4 解析干燥(二次干燥)过程 解析干燥是在较高温度下加热, 在解析干燥过程中, 物料的温度必须低于物料的最高允许温度, 最高允许温度由物料的性质所决定, 影响物料最高允许温度的主要因素是组分的热变性、物料的颜色、风味、芳香成分及主要营养素的变化程度; 一般植物性物料的最高允许温度为 40~70℃^[9]。实验进入解析干燥, 在此阶段要保持物料不能升温过快, 设计每 0.5h 升温 5℃ 的方法进行干燥, 最终温度设定为 25℃ 并保持 0.5h, 干燥即告结束。

1.3 测定方法

1.3.1 苯酚-硫酸法测定褐藻糖胶多糖含量 标准曲线与线性回归方程: 分别吸取葡萄糖标准液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mL, 置于 10mL 容量瓶中, 加水至 2.0mL。依次加入 6% 苯酚溶液 1.4mL、浓硫酸 6.0mL, 置于沸水浴中加热 15min, 再于冷水浴中冷却 15min, 溶液呈浅粉色, 同时作试剂空白。用分光光度计在 490nm 处测定其吸光度, 并绘制标准曲线(见图 1)。

1.3.2 干燥样品还原糖含量的测定方法 3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS法): 分别吸取葡萄糖标准液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mL, 置于 10mL 容量瓶中, 加水至 2.0mL。依次加入 3,5-二硝基水杨酸溶液, 置于沸水浴中加热 15min, 再于冷水浴中冷却 15min, 溶液呈橙

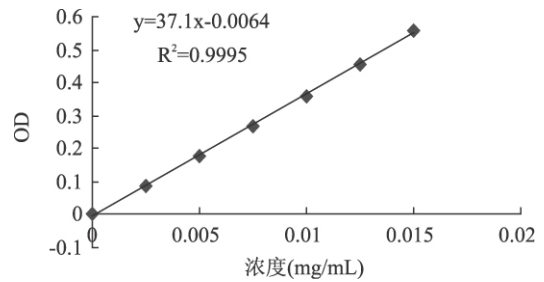


图1 苯酚-硫酸法测定葡萄糖的标准曲线

红色, 同时作试剂空白。用分光光度计在 540nm 处测定其吸光度, 并绘制标准曲线(见图 2)。

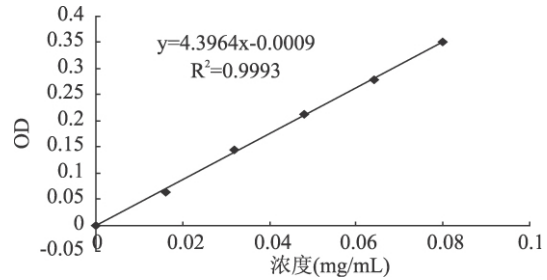


图2 3,5-二硝基水杨酸比色法测定还原糖的标准曲线

1.3.3 褐藻糖胶含量的测定方法 褐藻糖胶含量

$$(\%) = (\text{总糖含量} - \text{还原糖含量}) \times 0.9 \times 100\%$$

1.3.4 水分含量测定 直接干燥法。

1.3.5 灰分的测定 直接灼烧法。

2 结果与分析

2.1 褐藻糖胶冷冻干燥曲线

如图 3。

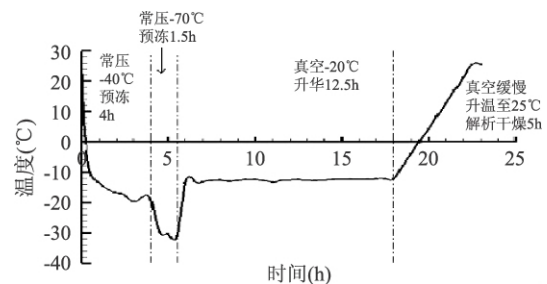


图3 褐藻糖胶的冷冻干燥曲线

2.2 褐藻糖胶粉的包装及感官指标

褐藻糖胶粉具有吸湿性强、易潮解等特性, 因此包装材料应选择透明、防潮性好的材料, 如复合铝箔膜等。

表1 褐藻糖胶冻干粉的感官指标

色泽	组织形态	气味	杂质
灰白色, 略带黄褐色	均匀松散 之块状	有正常气味, 无其它异味	不得检出

2.3 褐藻糖胶沉淀

由表 2 可看出, 由于褐藻糖胶是糊状沉淀, 因此含水量很大, 杂质不多。

表2 褐藻糖胶沉淀水分含量与灰分含量

样品	水分含量 (%)	灰分含量 (%)	外观色泽
褐藻糖胶沉淀	86.192	3.795	浅棕色糊状

2.4 不同干燥方法对褐藻糖胶沉淀干燥动力学特性的影响

由图4可以看出,用两种方法干燥后的样品质量接近,但时间相差3h;热风烘干的脱水速度最快,干燥7h即达到恒重;物料的干燥曲线在开始的2h下降很快,为降速阶段,随后无明显变化,几乎呈一条直线。干燥过程一般分为降速干燥阶段和恒速干燥阶段,而褐藻糖胶沉淀只有降速干燥阶段;干燥速率曲线的这种特点是由沉淀产生的多糖内部结构决定的,由于中和得到的沉淀物是一种多糖,从微观角度分析,多糖具有大量羟基,与多糖的羟基相结合的水分子被称为结合水,多糖除少量非结合水外,内部含水量全部是结合水;在恒速干燥阶段气化的水分一般为非结合水,与从自由液面的气化情况无异;在降速干燥阶段气化的水分一般都是结合水;多糖的干燥过程中,物料中含有结合水、非结合水,干燥速率由物料内部气化水分的迁移所控制,水分自物料内部向表面气化的速率越小,因此随着时间的推移干燥速率逐渐减小,曲线的变化就较小^[10-11]。

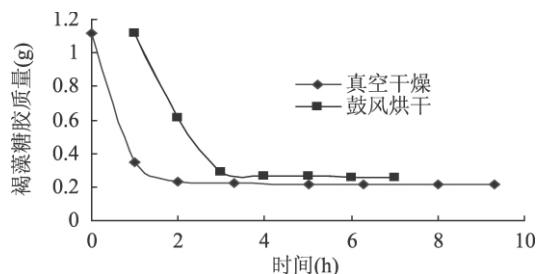


图4 褐藻糖胶在不同干燥方式下的失重曲线

2.5 不同干燥方法对褐藻糖胶沉淀物理性状的影响

由表3可以看出,60℃热风干燥和40℃的真空干燥对样品性状的改变都极为明显。经过长时间的干燥,样品板结成片,而且颜色明显变暗,可能是美拉德反应导致褐变;真空冷冻干燥对于样品的物理性状的变化较小,干燥后的样品保持松散外形,颜色灰白略带少量褐色,质地疏松多孔。

表3 褐藻糖胶沉淀经不同干燥方法干燥后的性状变化

干燥方法	色泽	质地	外形
电热鼓风干燥	黑褐色	紧密严实	板结成片状
真空干燥	红褐色	紧密严实	板结成片状
冷冻干燥	灰白色略带褐色	疏松多孔	保持松散外形

褐藻糖胶沉淀在不同干燥方式下所得干样的物理性状特征,与样品在干燥过程的脱水机理相关。褐藻糖胶沉淀中含有大量的水分,在冷冻干燥工艺中,先将其预冻成固体后再在真空条件下干燥,干燥过程是冰的升华与水蒸汽的迁移过程,随着固体内部大量水蒸汽的产生及其迁移,组成固体骨架的物质相对较少,干燥过程结束,被干样品内部结构呈疏松状态的现象。真空干燥条件下,样品内部所含水分在较低的汽化温度下也会发生汽化;热风干燥条件下,被干样品处于对流换热和对流传质条件下,样品表面的水分汽化及其内部水分的扩散迁移是脱水的主要机制,得到的干样呈现平整的类似膜的表现形态特征^[12]。

因此,从保持样品物理性状方面,真空冷冻干燥明显优于电热鼓风干燥和真空干燥,即对于热敏性样品和干燥过程中要求性状颜色变化较小的样品,

冷冻干燥能够达到要求。

2.6 真空干燥和冷冻干燥对褐藻糖胶沉淀含糖量的影响

由表4可以看出,冷冻干燥后样品的褐藻糖胶含量明显高于真空干燥和热风干燥后样品的褐藻糖胶含量。可见,在保持样品含糖量方面,冷冻干燥明显优于真空干燥和热风干燥。因为在食品加工和贮藏过程中,多糖比蛋白质更易水解。从表4可看出,采用冷冻干燥的褐藻糖胶的含量大于真空干燥的含量,这可能是由于褐藻糖胶中含有水解酶,在水解酶的催化下,多糖的糖苷键水解,而水解程度取决于温度、时间以及多糖的结构。冷冻干燥由于温度低,水呈固态,水解酶的活性很低,多糖被降解的可能性低;真空干燥和热风干燥中由于干燥时温度相应较高,水呈液态,水解酶活性高,多糖的水解程度就会高^[13]。因此,真空干燥的含糖量低于冷冻干燥。

表4 褐藻糖胶沉淀干燥后测定的糖分含量(%)

干燥方法	还原糖	总糖	褐藻糖胶
真空干燥	2.09	21.85	17.79
热风干燥	2.4	23.6	19.08
冷冻干燥	1.59	25.80	21.78

3 结论

3.1 褐藻糖胶沉淀的预冻温度为-40℃,升华干燥温度为-20℃,最高允许温度为50℃,得到了较好的褐藻糖胶冻干制品。

3.2 利用不同的方法干燥褐藻糖胶,其多糖含量差异较大,且以冷冻干燥后多糖含量最高,可达21.78%。

3.3 经不同干燥方式所得褐藻糖胶干品中,冷冻干燥能较好地保持样品的理化性质,产品疏松,颜色无明显褐变,脱水彻底,质量较轻,但实验过程耗时长,能量消耗大。

参考文献

- [1] 吴永沛,刘明,刘翼祥.制备低分子量岩藻聚糖的研究[J].食品工业科技,2007,28(9):150-154.
- [2] 李波,许时婴.褐藻糖胶的提取纯化方法[J].海洋水产研究,2003,24(3):75-79.
- [3] Takashi Nishino, et al. Isolation, purification and characterization of fucose-containing sulfated polysaccharides from the brown seaweed *Ecklonia kurome* and their blood-anticoagulant activities[J]. Carbohydrate Research, 1989, 186: 119-129.
- [4] Takashi Nishino, Nagumo Terukazu. Sugar constituents and blood anticoagulant activity of fucose containing sulfated polysaccharides in nine brown seaweed species[J]. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1987, 61(3): 361-363.
- [5] Takashi Nishino et al. Isolation and partial characterization of a novel amino sugar containing fucan sulfate from commercial *Fucus vesiculosus* fucoidan[J]. Carbohydrate Research, 1994, 255: 213-224.
- [6] Tatiana N et al. A new procedure for the separation of water

(下转第97页)

表1 12种窖泥浸出液 GC-MS 分析结果(mg/100g 新鲜窖泥)

保留时间 (min)	名称	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
4.420	乙醛	11.66	10.49	19.04	6.83	8.97	10.51	8.40	7.89	11.33	5.623	5.512	5.558
5.456	乙酸乙酯	9.23	7.73	14.69	3.84	11.33	6.18	9.52	7.48	9.649	5.155	7.349	4.764
7.411	丙醇	22.84	13.25	27.74	17.51	21.24	25.96	9.51	27.58	8.39	23.43	22.97	23.03
8.469	甲酸乙酯	—	—	25.57	—	—	—	—	—	—	—	—	13.10
9.565	正丁醇	—	—	—	—	—	—	5.596	13.01	—	3.749	10.56	5.558
10.981	异戊醇	56.38	61.82	68.54	48.68	62.3	59.95	48.67	54.77	44.47	47.33	51.44	53.20
11.620	己酸乙酯	175.9	120.3	133.8	3.84	121.3	6.80	41.97	255.3	62.51	20.62	161.7	100.5
13.548	羟基丙酮	—	—	—	—	4.72	—	—	9.85	12.17	—	7.35	8.734
14.121	庚酸乙酯	8.75	—	9.248	—	7.08	—	—	17.34	—	—	8.727	5.161
14.425	乳酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	13.79	10.91	—	5.512	5.162
14.622	己醇	—	6.62	6.528	—	5.19	—	—	19.31	—	—	12.86	12.71
16.170	己酸丁酯	—	—	—	—	—	—	—	16.94	—	—	8.73	9.925
16.230	丁酸己酯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.808	9.525
16.715	辛酸乙酯	24.79	13.25	21.76	—	24.07	—	—	81.95	10.07	5.622	39.50	18.66
21.078	己酸己酯	32.08	34.78	28.29	—	33.98	—	22.94	122.5	15.94	—	96.91	107.6
25.107	乙酰胺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29.75
26.228	辛酸己酯	—	—	—	—	—	—	—	67.37	—	—	29.85	29.78
26.786	棕榈酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	—	41.11	60.45	—	50.37
31.137	二甘醇	208.5	298.6	361.8	61.1	39.18	—	—	—	—	—	—	—
34.134	棕榈酸	—	—	—	216.5	—	—	—	—	—	—	—	—

注(1)、(2)、(3)表示20年上、下、底层窖泥;(4)、(5)、(6)表示100年上、下、底层窖泥;(7)、(8)、(9)表示200年上、下、底层窖泥;(10)、(11)、(12)表示300年上、下、底层窖泥;“—”表示未检测出。表2同。

壁下层检出棕榈酸,所有样品均未检出小分子有机酸,这可能与挥发度及微生物代谢活性强度有关。所检出的棕榈酸与200、300年老窖所检出的棕榈酸乙酯对比分析,说明100年的老窖,微生物驯化程度没有200、300年的老窖成熟,高级脂肪酸不能被合成为其对应的酯类化合物。酰胺类化合物只在300年老窖泥中检出,来源不详。

3 结论

采用GC-MS技术,分析不同窖龄的窖泥浸出液,共检出20种主要成分,其中10种是4个不同窖龄窖泥共有的成分,例如乙酸乙酯、己酸乙酯、异戊醇、乙醛等;有的成分是只在百年以上窖龄的老窖中检出,例如正丁醇、羟基丙酮、乳酸乙酯、己酸丁酯、辛酸己酯等;有的成分只在百年以下窖龄的窖泥中检出,例如二甘醇和棕榈酸。各窖龄共同检出的成分,在含量上的差异,只有在百年老窖中检出的物质和只在新窖泥中检出的有害物质(二甘醇),都能够反映出“千年老窖万年糟,酒好须得窖池老”这一道理。

窖池质量是浓香型白酒生产的关键,窖池除了作为发酵容器外,还为微生物的生长繁殖提供了良好的环境,也为香味物质的形成提供了基础。窖池

窖泥年代越久,在酒的发酵过程中,窖池中会产生种类繁多的微生物和香味物质,窖泥中的物质成分就越多、微生物驯化程度越高,微生物群落功能就越复杂。窖泥质量的好坏和窖池微生物种类与浓香型白酒的质量有着密切的关系,因此,如果能更好地利用其中的微生物菌种来改良窖泥,使窖泥中优化组合的菌群之间相互协调,相互制约,就便于窖池内成酒生香的微生物菌群循环繁殖与积累,如此反映到白酒生产上,就能有效提高优质白酒的产出率。

参考文献

- [1] 张良,任剑波,唐玉明,等.泸州老窖窖泥物理特性及矿物元素含量差异研究[J].酿酒,2004,31(4):11-13.
- [2] 佟克兴,姜俊,李海燕,等.气相色谱/质谱联用检测牙膏中的二甘醇[J].仪器分析,2007(4):26-28.
- [3] 庄名扬.中国白酒香味物质形成机理及酿酒工艺的调控[J].酿酒,2007,34(2):109-113.
- [4] 杨春华,兰支利.生物甘油转化成羟基丙酮催化剂的TPR的研究[J].广州化工,2008,36(6):40-41.
- [5] 汪保兴,侯英,杨蕾.SBSE-TDs-GC-MS测定白酒中酯类成分的方法研究[J].食品工业科技,2008,29(7):250-253.
- [6] 蒋菁,詹晓北,吴剑荣.微生物多糖—热凝胶干燥工艺的研究[J].食品工业科技,2007,28(2):193-195.
- [7] 王璋,许时婴,汤坚.食品化学[M].北京:中国轻工业出版社,2004.
- [8] 杨俊红,张恒春,等.不同干燥方法对黄芪提取物品质的影响[J].干燥技术与设备,2007,5(5):225-229.
- [9] 孙丽娟,崔政伟.微波真空干燥高粘度的灵芝浓缩液[J].干燥技术与设备,2006,4(1):36-38.

(上接第94页)

soluble polysaccharides from brown seaweeds[J]. Carbohydrate Research,1999,322:32-39.

- [7] 赵前程,滕钊,汪秋宽,等.复合酶法提取海带多糖的研究[J].沈阳农业大学学报,2007,38(2):220-222.
- [8] 华泽钊,刘宝林,左建国.药品和食品的冷冻干燥[M].北京:科学出版社,2006.
- [9] 马文平,秦垦.枸杞色素的分离及其冷冻干燥技术的初步研究[J].食品科技,2002(9):48-49.