

浸洗对淡干海带中主要金属元素含量及海藻酸盐组成的影响*

潘若才 王兵兵 赵卫 龙晓静 朱嘉琳 朱顺生
姚久勇 李凯 夏延致

(青岛大学纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地 青岛 266071)

摘要 以烟台海域淡干海带为实验材料,对浸洗前后其主要金属元素含量及海藻酸根阴离子基团含量进行了研究。结果表明:淡干海带经过浸洗后钾、钠元素含量下降 60%以上,镁元素含量下降 31.6%,钙、锶元素含量下降小于 10%,海藻酸根阴离子基团相对含量上升了一倍;通过比较主要金属阳离子和海藻酸根阴离子基团含量,证明浸洗之后的海带样品中各金属元素主要以海藻酸盐的形式存在于海带中,计算得到各类海藻酸盐含量(湿重, wt%)依次为:海藻酸钾 22.2%、海藻酸钙 14.6%、海藻酸镁 11.4%、海藻酸钠 10.5%。XRD (X-Ray Diffraction, X 射线衍射)分析表明海带浸出物含有无机盐类物质,在浸洗之后海带样品无明显无机盐的衍射峰,证明浸洗可除去海带样品中的无机盐。

关键词 淡干海带; 浸洗; 元素分析; 海藻酸盐

中图分类号 TS254.1 doi: 10.11693/hyhz20130900135

海藻酸盐是一种天然阴离子聚合物,它是海藻酸与金属阳离子结合形成的水溶性的海藻酸钠、海藻酸钾和水不溶性的海藻酸钙及其它二价或二价以上的金属离子的线性高分子聚合物(Gomez *et al*, 2009)。因其具有良好的生物相容性,易于凝胶化,在医用敷料、药物传输和生物组织工程中有诸多应用(Lee *et al*, 2012)。近年来,由水溶性海藻酸钠通过湿法纺丝制得的海藻纤维因具有良好的本质自阻燃性和舒适性,作为环境友好型天然生物质材料,在服装面料方面应用前景广阔(王兵兵等, 2011)。

海藻酸盐主要存在于褐藻纲(Phaeophyceae)植物的细胞间质和细胞壁中,是褐藻纲藻类植物海藻多糖最主要的存在形式,其生物学功能主要是为褐藻细胞提供结构支撑和参与离子交换(Percival, 1979)。海藻酸盐的含量因褐藻品种、收获时间、生长地域的不同而有所差异,一般占褐藻干重的 10%—30% (湿

重, wt%),海带中海藻酸盐含量一般为 25%左右(纪明侯, 1997; Murakami *et al*, 2011; Wijesinghe *et al*, 2012)。由于海带产量丰富,价格低廉,海藻酸盐含量高,使其成为海藻酸盐主要的原料来源。

我国海带产量丰富,2010 年海带年产量达到 88.4 万吨(以干重计),占我国海藻总产量的 57.3%,海带养殖区域主要集中在山东、福建、辽宁等地。2010 年我国藻类加工品产量达到 94.6 万吨,其中过半产品均被加工成淡干海带(李晓川, 2012)。淡干海带便于运输储存,加工时经过淡水浸洗处理,但是浸洗对海藻酸钠的提取产量有无影响,相关方面的研究较少。本文以山东长岛海带作为实验样品,研究了海带中的主要金属元素组成,对海带浸洗前后金属元素含量及海藻酸根离子(Alg-COO⁻)含量作了比较,并计算出浸洗之后海带中海藻酸盐的组成,通过 XRD (X-Ray Diffraction, X 射线衍射)测试首次确认了通过

*山东省泰山学者计划; 国家重点基础研究发展计划(973 计划)前期研究专项, 2011CB612308 号; 山东省优秀创新团队发展计划, TD200902 号。潘若才, 硕士研究生, E-mail: oceanicfibers@hotmail.com

通讯作者: 夏延致, 教授, 博士生导师, E-mail: qduxzyh@163.com

收稿日期: 2013-09-24, 收修改稿日期: 2013-12-05

浸洗可除去海带中的无机盐类物质。

1 材料与方法

1.1 实验材料与样品

海带为 6 月份收获的山东长岛淡干海带, 所用实验材料为: 无水碳酸钠(国药集团, 分析纯), 盐酸(国药集团, 分析纯), 次氯酸钠(光华化学厂, 分析纯), 甲醛(光华化学厂, 分析纯), 氢氧化钠(国药集团, 分析纯), 无水乙醇(国药集团, 分析纯), 滤袋(200 目, 自制), 去离子水(自制)。

1.2 实验方法

用去离子水快速清洗整株海带, 除去泥沙等附着在藻体表面的杂质, 自然晾干, 剪成小片状, 得海带样品 A。取样品 A, 置于 10 倍体积的(v, wt)去离子水中浸泡 12h, 用去离子水清洗, 充分洗去海带表面浸出的粘性胶状液体, 直至浸洗液中检测不到 Cl^- , 自然晾干, 得海带样品 B。样品 A、B 于 105°C 下干燥 4h 备用。

1.2.1 元素含量及金属阳离子含量 海带样品 A、B 中主要金属元素(钾 K、钠 Na、钙 Ca、镁 Mg、锶 Sr、锂 Li)含量(mol/100g)由电感耦合等离子体发射光谱(ICP, Thermo iCAP6300)测定, 金属阳离子含量计算公式如公式(1)所示(M 为海带中所含的金属元素, n 为 M 在海带中的化合价), 元素含量变化率按公式(2)计算

$$\text{阳离子含量(mol/100g)} = n \frac{\text{每百克海带中M的质量}}{\text{M的摩尔质量}} \quad (1)$$

元素含量变化率=

$$\frac{\text{浸洗后的含量} \times (1 - \text{失重率}) - \text{浸洗前的含量}}{\text{浸洗前的含量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.2 海藻酸根离子(Alg-COO⁻)含量 海带样品中 Alg-COO⁻含量(mol/100g)用重量法(纪明侯, 1997; 尚德荣等, 2011)测定(重复 3 次, 取平均值)。具体步骤为: 分别取 10g 海带样品 A、B 置于 100mL 去离子水中浸泡 12h, 清洗后加入 500mL 1% (wt%, 下同) Na_2CO_3 溶液, 60°C 下持续搅拌 1h, 过滤提取液, 滤渣中加入 400mL 0.5% Na_2CO_3 溶液 60°C 继续提取 1h, 合并两次滤液, 加入 1mol/L HCl 调节至 pH=2, 过滤海藻酸凝胶, 用去离子水充分清洗残余 HCl, 然后加入 2% NaOH 溶液至海藻酸全部溶解, 加入 5mL NaClO 溶液漂白 15min, 加入 2 倍溶液体积的无水乙醇, 得白色絮状海藻酸钠(SA)凝胶, 过滤后依次用 85%、95%乙醇脱水, 60°C 真空干燥至恒重。通过公

式(3)计算 Alg-COO⁻的含量(SA 摩尔质量取 198g/mol)。

$$\text{Alg-COO}^- \text{含量(mol/100g)} = \frac{\text{SA质量}}{\text{SA摩尔质量}} \times 10 \quad (3)$$

1.2.3 失重率 称取一定量海带样品 A, 经过浸洗处理得海带样品 B, 海带样品失重率按公式(4)计算。

$$\text{失重率(\%)} = \frac{\text{样品A} - \text{样品B}}{\text{样品A}} \times 100\% \quad (4)$$

1.2.4 浸出物含量分析 称取一定量海带样品 A, 冷冻干燥(LGJ-12 冷冻干燥机, 北京松源华星科技)由样品 A 经浸洗得样品 B 过程中的浸洗液, 干燥至恒重, 称重, 用 XRD (DX-2700, 浩元仪器)测试浸出物, 并与样品 A、B 的 XRD 谱图作比较, 浸出物含量按公式(5)计算。

$$\text{浸出物含量(\%)} = \frac{\text{浸出物质量}}{\text{样品A}} \times 100\% \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 海带样品 A、B 中 K、Na、Ca、Mg、Sr、Li 元素及阳离子含量

由表 1 可知, 金属元素总量由 10.5g/100g 下降到 7.6g/100g。海带样品 A、B 中各元素含量大小次序存在不同: A 中 $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Li}$, B 中 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Li}$ 。计算得出海带的失重率为 44.5%, 由此, 可计算出海带中各金属元素含量在浸洗过程中实际含量的变化(图 1)。

由图 1 可知, B 样品浸洗之后, 海带中一价元素 K、Na 含量下降均超过 60%, 二价元素 Ca、Sr 下降小于 10%, Mg 下降了 31.6%。这可能是因为: 部分一价金属元素在海带中以无机盐形式存在, 在经过浸洗之后这部分水溶性无机盐几乎完全溶出; 另

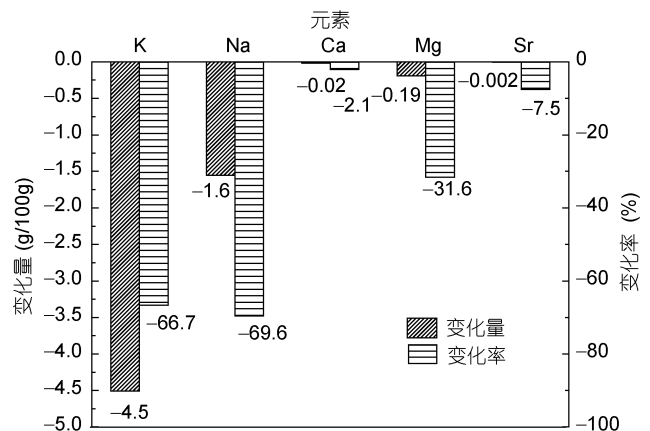


图 1 海带浸洗前后各元素相对含量变化
Fig.1 Relative content changes of metal elements in dehydrated *Laminaria japonica* after leaching

表 1 海带中主要金属元素及阳离子含量
Tab.1 Content of major metal elements and cation in dehydrated *Laminaria japonica*

元素	含量 (mg/kg)		百分含量 (g/100g)		阳离子含量 (mol/100g)	
	A	B	A	B	A	B
K	67575	40629	6.76	4.06	0.17	0.10
Na	22302	12232	2.23	1.22	0.10	0.04
Ca	8507	14963	0.85	1.50	0.04	0.07
Mg	5970	7383	0.60	0.74	0.05	0.06
Sr	347	518	0.03	0.05	<0.01	<0.01
Li	<0.01	<0.01	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶
Pb	8.61	1.24	8.61×10 ⁻⁴	1.24×10 ⁻⁴	<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁵
Cr	2.31	1.29	2.31×10 ⁻⁴	1.29×10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
Σ	104701	75725	10.47	7.57	0.36	0.27

元素含量以海带干重记; 元素 As、Cd、Hg、Cu、B、Ni 等, 因含量极低, 未予研究。

外, 浸洗并不能破坏海带的细胞壁结构, 浸出物主要为细胞质和细胞间质成分, 从而一部分溶解在细胞质中的海藻酸钾(KAlg)、海藻酸钠(NaAlg)也被洗出; 同时, 主要存在于海带细胞壁中的海藻酸钙(Ca(Alg)₂)、海藻酸锶(Sr(Alg)₂)、海藻酸镁(Mg(Alg)₂) 在细胞壁完整的情况下难以从海带中分离出来, 故在浸洗之后 Ca、Mg、Sr 元素含量下降较小, 由于 Mg²⁺ 与 Alg-COO⁻ 结合能力较差, 导致其比 Ca、Sr 损失重大。此外, 由于海带可以富集海水中的重金属元素, 导致 Pb、Cr 含量较高, 浸洗之后二者含量虽有所下降, 但均超出食品安全国家标准 GB 2762-2012(中华人民共和国卫生部, 2012)中所规定的含量, 直接食用存在一定的健康风险。

2.2 海藻酸阴离子基团含量及海藻酸盐组成

有研究认为, 海藻经过淡水浸洗后, 海带中的游离态金属离子全部被洗去, 而蛋白质、色素等海藻中其它有机物所结合的金属离子数量是微量的, 因而可以认为金属元素全部以海藻酸盐的形式存于藻体中(Whyte *et al*, 1981; 范晓等, 1988)。本文通过重量法测得海带中海藻酸阴离子基团(Alg-COO⁻)含量, 通过 ICP 测得常量金属元素含量, 然后计算出金属阳离子总含量, 如果浸洗之后的海带样品中金属阳离子含量与 Alg-COO⁻ 含量大致相同, 根据电荷守恒规律, 即可验证上述理论, 通过测定金属元素含量即可计算出海带中海藻酸盐的含量及组成。

重量法制得样品 A 海藻酸钠的产量为 2.10g, 样品 B 海藻酸钠的产量为 4.38g, 结合海带失重率计算得出, 每 10g 样品 A 浸洗之后所能提取出的海藻酸钠

的质量为 2.43g, 海藻酸钠产量没有降低, 反而高于未浸洗之前样品 A 的提取产量, 这可能因为海带在浸洗过程中, 存在于细胞壁中海藻酸盐损失较小, 同时由于长时间浸泡海带组织已充分胀大, 此时进行碱提取时 Na⁺ 容易与海藻酸盐中的其它金属离子发生离子交换, 有利于海藻酸钠的提取, 从而使提取产量变高。按公式(2)计算海带样品 A 中 Alg-COO⁻ 含量为 0.11mol/100g, 海带样品 B 中 Alg-COO⁻ 含量为 0.22mol/100g。由表 1 可知, A 中金属阳离子含量为 0.36mol/100g, 与 Alg-COO⁻ 含量相差较大, XRD 测试结果表明海带 A 中含有 KCl, 说明在海带样品 A 中金属离子只有一部分与 Alg-COO⁻ 结合, 在浸洗之前, 海带中的金属阳离子部分与无机阴离子结合, 以无机盐的形式存在于海带中。

样品 B 中金属阳离子含量为 0.27mol/100g, 与 Alg-COO⁻ 含量 0.22mol/100g 相当, 我们可推断: 海带经去离子水浸泡及清洗之后, 在不存在其它无机盐的情况下, 海带中的金属阳离子大部分与 Alg-COO⁻ 结合。根据通过 ICP 法测得的金属元素含量, 按公式(6)即可计算出海带样品 B 中海藻酸盐含量(Alg-COO⁻ 的摩尔质量为 175g/mol)。

海藻酸盐含量(g/100g) =

$$\frac{\text{金属元素含量} \times \text{海藻酸盐摩尔质量}}{\text{金属元素摩尔质量}} \quad (6)$$

图 2 列出了海带样品 B 中各海藻酸盐的含量, 海藻酸盐总含量(ΣM(Alg)_n%)为 59.0%, KAlg 为海带中含量最多的海藻酸盐, 占总组成的 37.7%, 其它依次为 Ca(Alg)₂、Mg(Alg)₂、NaAlg、Sr(Alg)₂、LiAlg 的含量 <0.0001%。

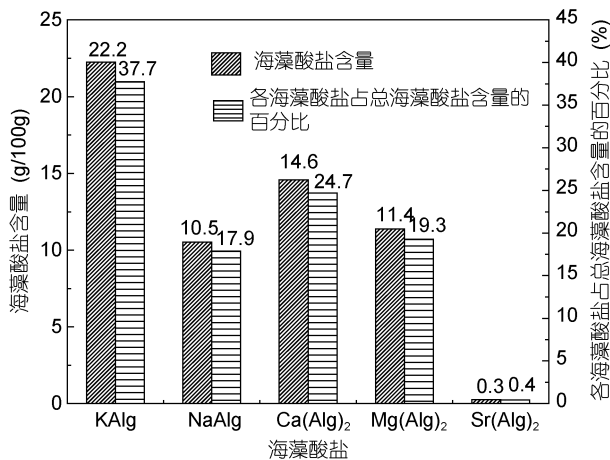


图2 海带样品B中海藻酸盐的含量及各海藻酸盐在总的海藻酸盐中的百分含量

Fig.2 The mass fraction of alginates in the seaweed and percentage of each of the alginates in *Laminaria japonica* (Sample B)

2.3 失重率及浸出物分析

由公式(4)计算得出浸洗后海带失重率为44.5%，由公式(5)计算得出浸出物含量为42.3%，这可能是因为在冷冻干燥过程中存在一定质量损失。对浸出物作XRD分析(图3)，通过对比标准XRD卡片(PDF#41-1476)可知，浸洗前海带样品A(图3b)与浸出物(图3a)均有明显的KCl衍射峰，说明海带中部分K元素以无机盐的形式存在，图3a、b中的衍射峰与NaCl标准谱图不能对应，其它钠盐的XRD标准卡片也不能与之对应，可能存在两方面原因：一是海带中Na的无机盐含量较少，二是Na元素在海带中不以NaCl等无机盐形式存在，而是与Alg-COO⁻结合成海藻酸钠存在于细胞间质中，浸洗过程中Na元素以海藻酸钠的形式浸出。同样，在XRD谱图3b中也没有

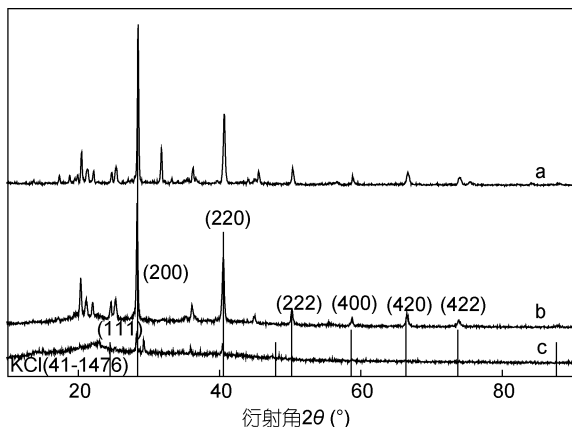


图3 X射线衍射图

Fig.3 The X-ray diffraction
a: 浸出物; b: 海带 A; c: 海带 B

发现Ca、Mg、Sr等元素的衍射峰。XRD谱图3c只是在 $2\theta=20^\circ$ 左右有一个凸起的包状峰，其它衍射峰消失，这证明在经过充分浸洗之后，海带样品B中无机盐被除去。

3 结论

淡干海带经浸洗实验及测试后证明，浸洗可除去淡干海带中的无机盐成分，淡干海带中金属元素总量由10.5g/100g下降到7.6g/100g，其中一价元素K、Na含量下降较大，均超过60%，Mg元素含量下降了31.6%，其它二价元素Ca、Sr含量下降小于10%。过去离子水浸洗之后的干海带，失重率达44.5%。海藻酸盐总含量为59.0% (wt%)，各类海藻酸盐含量依次为：KAlg占22.2%，Ca(Alg)₂占14.6%，Mg(Alg)₂占11.4%，NaAlg占10.5%，Sr(Alg)₂占0.3%；浸洗之后Alg-COO⁻的相对含量并没有下降反而升高了1倍，海藻酸钠的提取产量有所升高。

参 考 文 献

- 王兵兵, 薛志欣, 付永强等, 2011. 海洋生物质纤维材料的开发与研究. 高分子通报, 12: 1—10
- 中华人民共和国卫生部, 2012. 食品安全国家标准 食品中污染物限量(GB2762-2012). 北京: 中国标准出版社, 2—7
- 纪明侯, 1997. 海藻化学. 北京: 科学出版社, 229—231
- 李晓川, 2012. 我国鲜海带加工的综合利用. 中国水产, 10: 22—23
- 范晓, 郑乃余, 张燕霞, 1988. 海带中褐藻酸盐组成的研究. 海洋与湖沼, 19(1): 64—70
- 尚德荣, 宁劲松, 赵艳芳等, 2011. 海带中褐藻胶含量测定方法的建立. 食品科技, 36(8): 252—254
- Gomez C G, Perez Lambrecht M V, Lozano J E *et al*, 2009. Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). Int J Biol Macromol, 44(4): 365—371
- Lee K Y, Mooney D J, 2012. Alginate: properties and biomedical applications. Prog Polym Sci, 37(1): 106—126
- Murakami K, Yamaguchi Y, Noda K *et al*, 2011. Seasonal variation in the chemical composition of a marine brown alga, *Sargassum horneri* (Turner) C. Agardh. J Food Comp Anal, 24(2): 231—236
- Percival E, 1979. The polysaccharides of green, red and brown seaweeds: Their basic structure, biosynthesis and function. Br Phycol J, 14(2): 103—117
- Whyte J N C, Englar J R, Borgmann P E, 1981. Compositional changes on freshwater leaching of the marine algae *Nereocystis luetkeana* and *Macrocystis integrifolia*. Can J Fish Aquat Sci, 38(2): 193—198
- Wijesinghe W A, Jeon Y J, 2012. Enzyme-assisted extraction (EAE) of bioactive components: a useful approach for recovery of industrially important metabolites from seaweeds: a review. Fitoterapia, 83(1): 6—12

CONTENT CHANGES OF MAIN METALLIC ELEMENTS AND ALGINATES IN *LAMINARIA JAPONICA* BY LEACHING

PAN Ruo-Cai, WANG Bing-Bing, ZHAO Wei, LONG Xiao-Jing, ZHU Jia-Lin,
ZHU Shun-Sheng, YAO Jiu-Yong, LI Kai, XIA Yan-Zhi

(State Key Laboratory Cultivating Base of Advanced Fibers and Textile Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract We studied the composition change of main metallic elements and alginates in *Laminaria japonica* collected in Yantai, Shandong, China after being leached. The result shows that leaching reduced contents of K and Na by more than 60%, Mg by 31.6%, and Ca, Sr by <10%, while nearly doubled the relative content of alginate. The content of potassium alginate, calcium alginate, magnesium alginate, and sodium alginate is 22.2%, 14.6%, 11.4%, 10.5% (wt%) respectively. XRD analysis reveals that the extract of *L. japonica* contains inorganic substances, no obvious diffraction peaks of inorganic salt were shown after being leached. Therefore, leaching can remove mineral salt in *L. japonica*.

Key words *Laminaria japonica*; leaching; elemental analysis; alginates