

# 海带岩藻聚糖硫酸酯电渗析分离工艺\*

姜晓东 汪秋宽<sup>①</sup> 李鹏亮 何云海 宋悦凡 任丹丹 侯 丽

(大连海洋大学食品科学与工程学院 辽宁省水产品加工及综合利用重点实验室  
国家海藻加工技术研发分中心 大连 116023)

**摘要** 采用电渗析法对盐沉后的海带酶解液中岩藻聚糖硫酸酯进行分离,探索工业化分离生产岩藻聚糖硫酸酯的方法,以解决目前乙醇沉淀法存在的安全性和高成本等问题。以脱盐率、糖保留率为检测指标,采用响应面法优化了电渗析工艺参数。结果显示,在操作电压 80 V、料液流量 3.2 L/min、固形物浓度 10 mg/ml、pH=5 的条件下,电渗析连续循环 3 次,海带酶液解干基中多糖含量由 40.17% 提高至 47.11%,硫酸根含量由 3.36% 提高至 4.97%。电渗析后海带酶液干基中的金属离子含量为 Ca 0.13 mg/g、Mg 16.04 μg/g、Cu 0.29 μg/g、Se 11.7 μg/g、Cr 8.06 μg/g、Pb 未检出,较电渗析前均有降低。电渗析对脱除褐藻胶的海带酶解液进行脱盐纯化处理,可有效地分离纯化出岩藻聚糖硫酸酯。

**关键词** 电渗析;岩藻聚糖硫酸酯;响应面法;脱盐

**中图分类号** R151 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2014)06-0120-08

岩藻聚糖硫酸酯(Fucoidan)是一种存在于褐藻类的特殊硫酸多糖(纪明侯, 1987),具有抗凝血(Chen *et al.*, 2012)、降血脂(湛素华等, 2010)、抗慢性肾衰(Coothan *et al.*, 2006)、抗肿瘤(Men'shova *et al.*, 2012)、促进组织再生(Sezer *et al.*, 2011)、增强机体免疫(Caipang *et al.*, 2011)等多种生理活性,是 21 世纪研究的热点之一。

海带(*Laminaria japonica*)是褐藻门、海带目、海带科、海带属的一种大型海藻,是食药两用的褐藻类植物(陈云龙等, 2013),2012 年我国海带产量高达 97.9 万 t(干基),但这些资源还远未得到充分利用。目前从海带中提取岩藻聚糖硫酸酯普遍采用乙醇分级沉淀纯化法(Anno, 1966),但乙醇分级纯化法在工业生产中存在安全隐患。电渗析是运用带电离子交换膜(Atungulu *et al.*, 2007; Gong *et al.*, 2004),在电场的作用下,使阴阳离子发生定向移动,从而实现溶液的纯化、浓缩和淡化的目的。与其他方法相比,电渗析法耗能少,对生产的安全性要求低,具有操作连续、对环境污染小、成本低廉等诸多优点(Cai, 2006)。大量文献显示,电渗析在食品工业领域有广泛的应用(Xu, 2005; Mabrook *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2007)。

本研究采用电渗析的方法分离纯化岩藻聚糖硫酸酯,通过优化电渗析工艺条件,得到高产率、高纯度的岩藻聚糖硫酸酯。此方法的应用,对实际生产有一定的指导意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器设备

实验于 2012 年 5-9 月在辽宁省大连海洋大学进行。电渗析器由沧州晟达瑞水处理科技有限公司生产(100 对膜,单层膜面积 200 mm×800 mm),原子吸收分光光度计由北京普析通用仪器有限责任公司生产。

脱除褐藻胶的海带酶解液由实验室制备,L-岩藻糖为 Sigma 公司生产,D-半乳糖为国药集团化学试剂有限公司生产,其他试剂均为分析纯。

### 1.2 方 法

**1.2.1 海带酶解液制备** 海带酶解液由大连海洋大学国家海藻加工技术研发分中心提供。海带加水,用高速组织捣碎机捣碎,酶解、抽提、离心,得上清

\* 公益性行业(海洋)科研专项(201405040)资助。姜晓东, E-mail: dejiaaa@126.com

<sup>①</sup> 通讯作者:汪秋宽,教授, E-mail: wqk320@dlou.edu.cn

收稿日期: 2014-01-17, 收修改稿日期: 2014-04-29

液, 上清液脱除褐藻胶沉淀, 得脱除褐藻胶的海带酶解液(何云海等, 2007)。

**1.2.2 电渗析实验方法** 海带酶解液进行电渗析试验。首先优化确定了电渗析的各单因素试验条件, 包括电渗析海带酶解液的 pH、电渗析电压、料液流量、海带酶解液的固形物浓度, 在单因素实验结果的基础上以响应面试验设计优化电渗析条件。

**1.2.3 总糖的测定** 用苯酚-硫酸法测定糖含量(张惟杰, 1987)。

**1.2.4 硫酸根的测定** 用盐酸水解-硫酸钡重量法测定硫酸根含量(张惠芬等, 2002)。

**1.2.5 甘露醇的测定** 用比色法测定甘露醇含量(余炜等, 2012)。

**1.2.6 碘的测定** 利用溴将碘离子转化成碘, 然后用硫代硫酸钠滴定析出的碘, 从而测定出样品中碘的含量(周令芬, 1997)。

**1.2.7 脱盐率的计算** 脱盐率计算公式:

$$R = (K_j - K_d) / K_j \times 100$$

式中,  $R$  为脱盐率(%),  $K_j$  为初始溶液的电导率(mS/cm),  $K_d$  为电渗析后溶液的电导率(mS/cm)。

**1.2.8 总糖保留率的计算** 总糖保留率计算公式:

$$R_s = (C_{i,p} / C_{i,f}) \times 100$$

式中,  $R_s$  为总糖保留率(%),  $C_{i,f}$  为处理前样品中总糖含量(mg/ml),  $C_{i,p}$  为电渗析处理后总糖含量(mg/ml)。

## 2 结果与分析

### 2.1 电渗析试验最佳 pH 的确定

当电渗析电压为 30 V、料液流量为 1.5 L/min、

固形物浓度为 10 mg/ml 时, 调节海带酶解液的 pH 分别为 4、5、6、7、8、9, 进行电渗析分离脱除重金属, 经喷雾干燥后, 测定样品中的各成分含量, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 当 pH=5 时电渗析后海带酶解液中总糖含量和硫酸根含量最高, 且各金属离子含量相对较低, 所以综合考虑选取 pH=5 作为电渗析的最佳 pH 值。

### 2.2 电渗析单因素试验

**2.2.1 不同电压条件下电渗析试验结果** 将海带酶解液 pH 调至 5, 调节固形物浓度为 10 mg/ml, 进料流量为 1.5 L/min, 测定不同电压条件下电渗析对海带酶解液脱盐率、总糖保留率的影响, 结果见图 1。在 20–120 V 电压范围内, 脱盐率随着电压的升高而增高, 当电压升高到 80 V 后, 脱盐率随着电压的升高其增幅减小。总糖保留率在 20–80 V 范围内均在 80% 以上, 说明电渗析较好地保存了海带酶解液中的岩藻聚糖硫酸酯, 电压在 80 V 时电渗析效果较好。

**2.2.2 不同进料流量对电渗析分离效率的影响** 海带酶解液(pH=5), 在固形物浓度为 10 mg/ml、电压 30 V 条件下, 测定电渗析流量对海带酶解液脱盐率、总糖保留率的影响结果见图 2。结果显示, 在 1.5–5.5 L/min 流量范围内, 脱盐率随着流量的增加而降低, 总糖保留率在 1.5–3.5 L/min 范围内逐渐增加, 流量大于 3.5 L/min 时, 总糖保留率基本保持恒定, 但此时脱盐率低于 40%。

**2.2.3 海带酶解液固形物浓度对电渗析脱盐率、总糖保留率的影响** 在海带酶解液 pH=5、流量 1.5 L/min、

表 1 海带酶解液 pH 对电渗析后岩藻聚糖硫酸酯粗品(干基)各成分含量的影响

Tab.1 The content of polysaccharide, sulfate and other components in the crude fucoidan electro dialysed from *L. japonica* enzymatic hydrolysis solution under different pH

项目 Items	起始 Initial	ED pH 4	ED pH 5	ED pH 6	ED pH 7	ED pH 8	ED pH 9
总糖 Polysaccharide (%)	40.17	48.32	57.61	47.20	53.25	35.64	38.41
硫酸根 $\text{SO}_4^{2-}$ (%)	3.36	3.60	3.69	1.51	2.50	2.74	3.10
甘露醇 Mannitol (%)	15.00	16.10	16.60	16.60	9.30	16.00	18.00
碘 Iodine (%)	2.05	2.04	2.31	2.31	1.76	2.00	2.34
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	2.85	1.58	1.81	0.23	0.23	0.01	0.27
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	7.12	5.62	4.97	5.68	5.38	6.55	5.65
Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	12.78	9.55	8.61	1.32	0.41	0.31	0.45
Mg ( $\mu\text{g/g}$ )	449	379	421	431	462	471	389
Ca (mg/g)	9.16	8.15	6.79	7.13	7.29	5.32	5.19
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	13.16	10.35	13.43	10.48	10.63	14.81	13.36
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
As ( $\mu\text{g/g}$ )	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: ED. 电渗析; ND. 未检出 Note: ED. Electrodialysis; ND: not detected

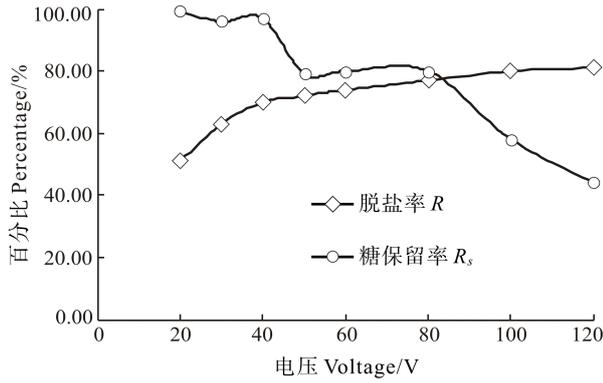


图1 不同电渗析电压的影响  
Fig.1 The effects of different voltage

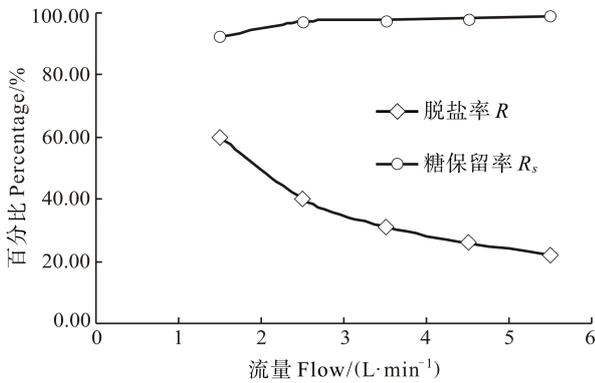


图2 不同流量条件的影响  
Fig.2 The effects of different flow

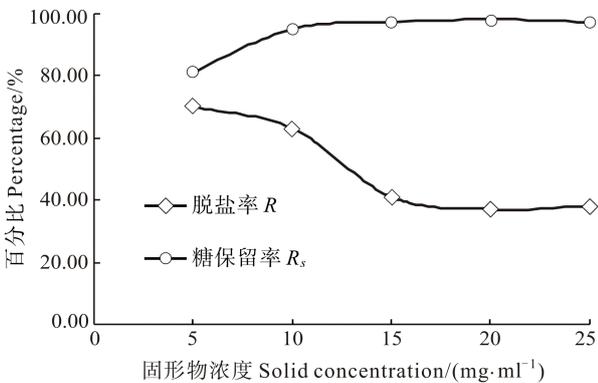


图3 固形物浓度的影响  
Fig.3 The effects of different solid concentration

电压 30 V 条件下,电渗析对海带酶解液脱盐率、总糖保留率的影响,结果见图 3。结果显示,在 5–20 mg/ml 固形物浓度范围内,脱盐率随着固形物浓度的增加而降低,固形物浓度大于 20 mg/ml 以后,脱盐率基本保持不变,这是因为固形物浓度增加,膜两侧电荷密度加大,但是电压保持不变,单位时间内只能迁移相同的电荷,所以脱盐率基本不变。总糖保留率在 5–20 mg/ml 范围内逐渐增加,固形物浓度大于 20 mg/ml 时,总

糖保留率基本保持恒定。

### 2.3 响应面法优化电渗析工艺

#### 2.3.1 响应面法试验设计及电渗析工艺条件的确定

在上述试验的基础上,利用 Design-Expert 软件进行响应面设计,采用中心组合试验 Box-Behnken 设计方案,以电压(V)、流量(L/min)、固形物浓度(mg/ml)为影响因素,利用电渗析器对海带酶解液脱盐工艺进行优化。试验因素水平编码见表 2。试验设计方案和方差分析结果如表 3–表 8 所示。其中表 3、表 5 中 3、6、8、9、15 组为中心试验,用来估计试验误差,其余组为析因试验。经 Design-Expert 软件处理得到响应面分析结果,见图 4–图 9。

表 2 试验因素水平编码  
Tab.2 The experimental factors and levels

自变量 Independent variable	编码水平 Code level		
	-1	0	1
A 电压 Voltage (V)	20	50	80
B 流量 Flow (L/min)	1.5	2.5	3.5
C 固形物浓度 Hydrolysate concentration (mg/ml)	10	17.5	25

2.3.2 电渗析对脱盐率的影响 以脱盐率为响应值时,海带酶解液电渗析响应面的试验设计及响应值如表 3、表 4 所示。结果显示,模型的  $F$  值为 34.29,  $P < 0.0001$ ,表明该回归模型高度显著差异,具有合理性。失拟项的  $P=0.127 > 0.05$ ,说明失拟项差异不显著。模型的信噪比(Adeq-Precision)为 20.775  $> 4$ ,这表明方程的拟合度和可信度均很高,进一步说明本模型可用于预测脱盐率。校正决定系数(Adj  $R^2$ )为 0.949,说明该模型能解释 94.93%响应值的变化。脱盐率关于电压、流量、固形物浓度的二次多项回归方程:

$$Y1 = 0.39 + 0.16A - 0.077B - 0.079C - 0.006602AB - 0.043AC + 0.027BC - 0.044A^2 + 0.043B^2 + 0.064C^2$$

式中,  $A$  为电渗析器的操作电压(V),  $B$  为通过电渗析器经脱除褐藻酸的海带酶解液流量(L/min),  $C$  为脱除褐藻酸的海带酶解液中固形物浓度(mg/ml)。

以脱盐率为响应值形成的响应面,见图 4–图 6。由图 4 可知,当固形物浓度一定时,电压对脱盐率影响较大,随着电压的升高,脱盐率呈现一直升高的趋势,但流量较大时,随着电压的升高脱盐率升高的比较慢;随着流量的增加脱盐率缓慢降低,电压较高时,随着流量的增大,脱盐率降低的非常缓慢;由图 5 可知,当电压一定时,固形物浓度和流量对脱盐率影响

表 3 Box-Behnken 设计方案及响应值  
Tab.3 Box-Behnken experimental design and the corresponding electro dialysis desalination rate

序号 No	电压 Voltage (V)	流量 Flow (L/min)	固形物浓度 Hydrolysate concentration(mg/ml)	脱盐率 R(%)
1	80	1.5	17.5	62.15
2	20	2.5	25.0	23.12
3	50	2.5	17.5	42.25
4	20	3.5	17.5	16.20
5	80	2.5	10.0	66.59
6	50	2.5	17.5	37.68
7	50	1.5	25.0	44.66
8	50	2.5	17.5	39.61
9	50	2.5	17.5	36.80
10	20	1.5	17.5	28.87
11	80	3.5	17.5	46.83
12	80	2.5	25.0	47.39
13	50	3.5	25.0	33.09
14	50	3.5	10.0	48.67
15	50	2.5	17.5	36.80
16	50	1.5	10.0	71.01
17	20	2.5	10.0	25.26

较小, 表现为曲面比较平缓; 由图 6 可知, 当流量一定时, 电压对脱盐率影响较大。随着电压的提高, 脱盐率呈现一直升高的趋势, 但在高固形物浓度的条件下, 电压的升高对脱盐率的影响不大; 而随着固形物浓度的增加脱盐率缓慢降低, 但是固形物浓度对脱盐率的影响较小。

**2.3.3 电渗析对总糖保留率的影响** 以总糖保留率为响应值时, 海带酶解液电渗析响应面的试验设计及响应值如表 5、表 6 所示。结果显示, 模型  $F$  值为 5.76,  $P=0.015$ , 表明该回归模型显著, 具有合理性。失拟项的  $P=0.011<0.05$ , 说明失拟项显著。模型的信噪比(Adeq-Precision)为 8.602>4, 这表明方程的拟合度和可信度均很高, 进一步说明本模型可用于总糖保留率的预测。校正决定系数(Adj  $R^2$ )为 0.728, 说明该模型能解释 72.81%响应值的变化。脱盐率基于电压、流量、固形物浓度的二次多项回归方程:

$$Y2 = 0.80 - 0.027A - 1.660E - 3B + 0.045C + 0.17AB - 0.053AC - 0.056BC + 0.11A^2 - 0.051B^2 + 0.12C^2$$

表 4 回归模型方差分析结果

Tab.4 The regression model analysis of variance results

变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 df	均方 Mean square	$F$ 值 $F$ value	$P$ 值 $P$ value	显著性 Significance
模型 Model	0.35	9	0.039	34.29	<0.0001	显著 Significant
残差 Residual	0.008	7	0.001			
失拟项 Lack of fit	0.006	3	0.001	3.55	0.127	不显著 Not significant
纯误差 Pure error	0.002	4	0.0005			
总残差 Total residual	0.36	16				

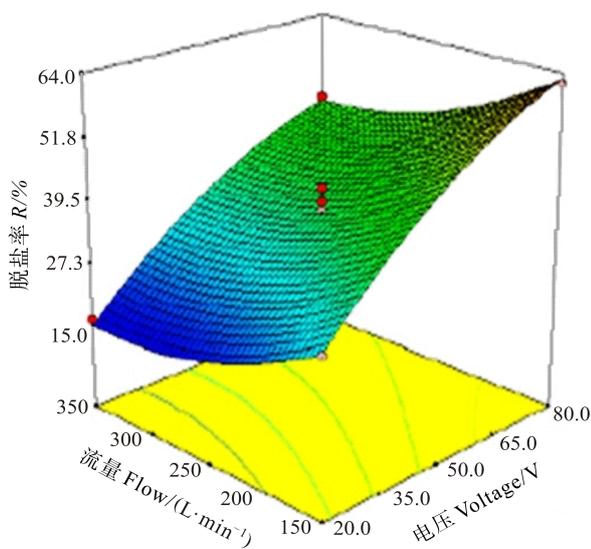


图 4 流量和电压对脱盐率的影响  
Fig.4 The effects of flow and voltage on the rate of desalination

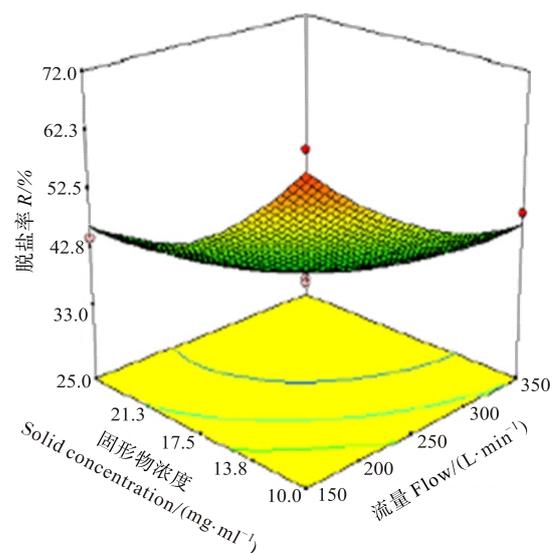


图 5 固形物浓度和流量对脱盐率的影响  
Fig.5 The effects of solids concentration and flow on the rate of desalination

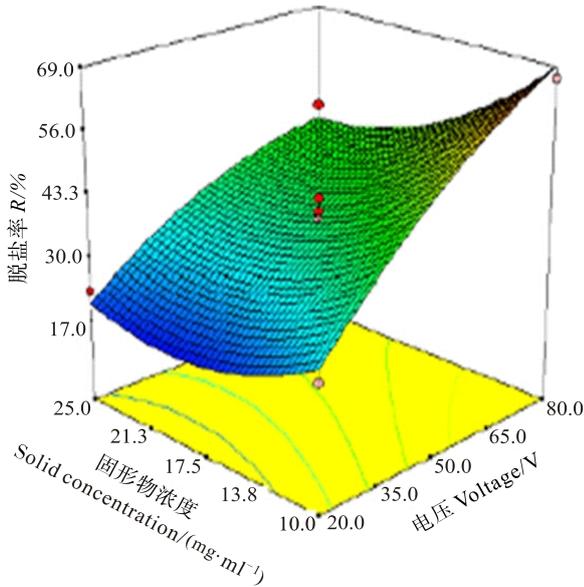


图 6 固形物浓度和电压对脱盐率的影响

Fig.6 The effects of solids concentration and voltage on the rate of desalination

式中,  $A$  为电渗析器的操作电压(V),  $B$  为通过电渗析器的脱除褐藻酸的海带酶解液的流量(L/min),  $C$  为脱除褐藻酸的海带酶解液的固形物浓度(mg/ml)。

以总糖保留率为响应值形成的响应面见图 7-图 9。由图 7 可知, 当流量一定时, 电压和固形物浓度对总糖保留率影响均较大。随着电压的升高, 总糖保留率呈先降低后升高的趋势; 随着固形物浓度的增加, 总糖保留率呈先降低后升高的趋势, 表现为一个锅型曲面。

由图 8 可知, 当电压一定时, 固形物浓度和流量对总糖保留率影响均较大。随着固形物浓度的升高, 总糖保留率整体表现为先缓慢降低, 随后快速升高; 流量对总糖保留率的影响表现为在较低固形物浓度时, 总糖保留率随着流量的增加而增加, 在较高固形物浓度时, 总糖保留率随着流量的增加而降低。

由图 9 可知, 当固形物浓度一定时, 电压和流量对总糖保留率影响均较大。电压对总糖保留率的影响表现为: 在较低流量时, 总糖保留率随着电压升高而降低, 在较高流量时, 总糖保留率随着电压的升高而增加; 流

表 5 Box-Behnken 设计方案及响应值  
Tab.5 Box-Behnken experimental design and the corresponding electro dialysis saccharide retention

序号 No	电压 Voltage (V)	流量 Flow (L/min)	固形物浓度 Hydrolysate concentration (mg/ml)	总糖保留率 $R_s$ (%)
1	80	1.5	17.5	80.43
2	20	2.5	25.0	94.14
3	50	2.5	17.5	97.87
4	20	3.5	17.5	93.01
5	80	2.5	10.0	97.98
6	50	2.5	17.5	97.67
7	50	1.5	25.0	98.27
8	50	2.5	17.5	97.81
9	50	2.5	17.5	89.12
10	20	1.5	17.5	99.47
11	80	3.5	17.5	92.11
12	80	2.5	25.0	86.45
13	50	3.5	25.0	92.89
14	50	3.5	10.0	94.84
15	50	2.5	17.5	91.55
16	50	1.5	10.0	97.42
17	20	2.5	10.0	85.87

量对总糖保留率的影响表现为, 在较低电压时, 总糖保留率随着流量升高而降低, 在较高电压时, 总糖保留率随着流量升高而增加。

**2.3.4 响应面优化结果** 以脱盐率最高、总糖损失最少为目的, 对电渗析工艺条件进行优化, 得出的理论值及实际检测值见表 7。由表 7 可以看出, 在理论最佳条件下, 实际的总糖保留率达到了 100%, 脱盐率也接近理论值。在最佳条件下, 将经电渗析处理的样品喷雾干燥, 并测定样品中各成分含量, 结果见表 8。由表 8 可知, 样品中(干基)总糖含量由 40.17%提高到 62.61%, 硫酸根含量由 3.36%提高到 3.73%, 各金属离子含量均下降。

**2.3.5 电渗析试验方案的进一步优化** 由于按优化条件进行电渗析处理后的样品硫酸根含量较低(硫酸根含量只占干基含量的 3.73%), 各金属离子含量依

表 6 回归模型方差分析结果  
Tab.6 The regression model analysis of variance results

变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 df	均方 mean square	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
模型 Model	0.280	9	0.031	5.76	0.015	显著 Significant
残差 Residual	0.038	7	0.005			
失拟项 Lack of fit	0.035	3	0.012	16.04	0.011	显著 Significant
纯误差 Pure error	0.003	4	0.0007			
总残差 Total residual	0.320	16				

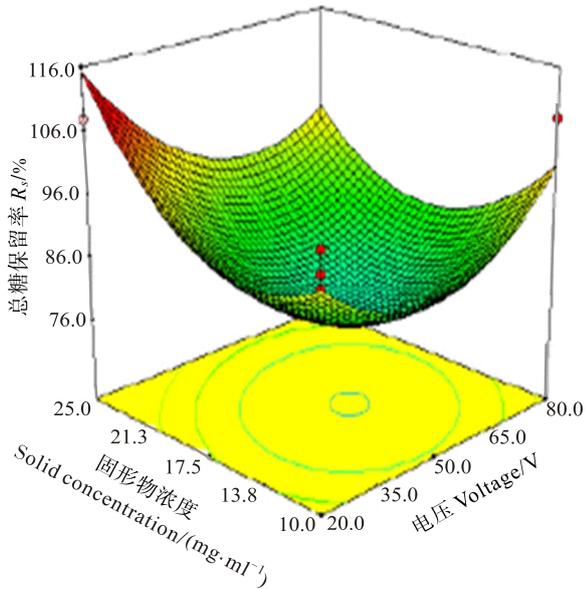


图 7 固形物浓度和电压对总糖保留率的影响

Fig.7 The effects of solids concentration and voltage on the rate of carbohydrate retention

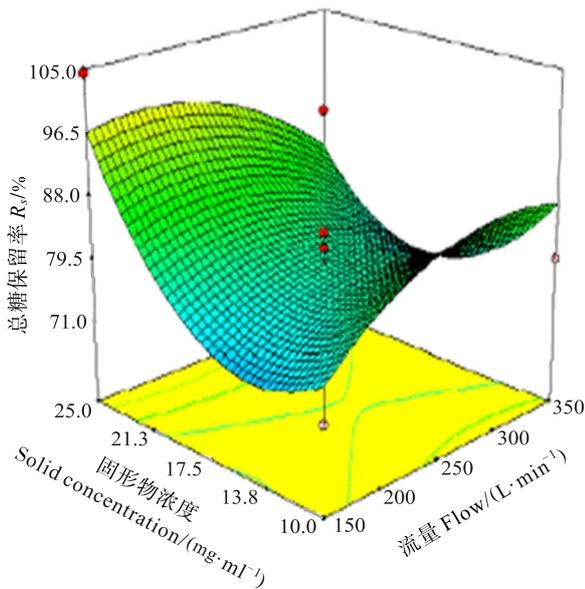


图 8 固形物浓度和流量对总糖保留率的影响

Fig.8 The effects of solids concentration and flow on the rate of carbohydrate retention

然较高, 因此采用多次脱盐处理, 考察脱盐次数对岩藻聚糖硫酸酯及各金属离子含量的影响, 结果见表 9。由表 9 可以看出, 当电渗析脱盐次数为 3 时, 岩藻聚糖硫酸酯粗品(干基)中硫酸根含量已经达到 4.97%, 再增加脱盐次数对其含量影响不大, 且此时各金属离子含量相对较低。综合考虑, 选择电渗析脱盐次数为 3 次。

### 3 讨论

电渗析在多糖脱盐方面的研究已经取得了一定

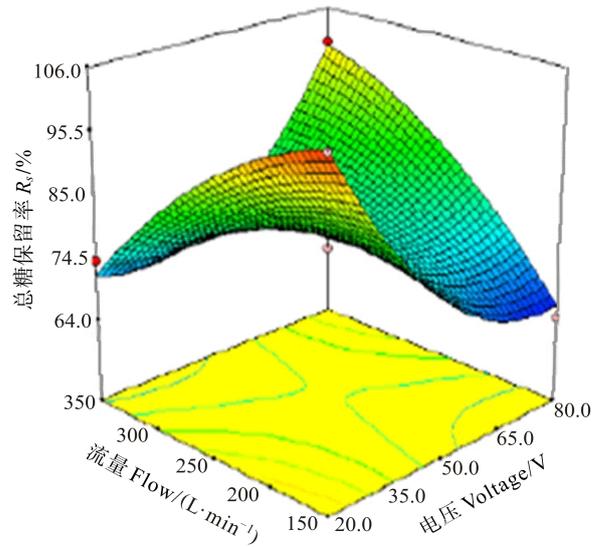


图 9 流量和电压对总糖保留率的影响

Fig.9 Effects of flow and voltage on the rate of carbohydrate retention

表 7 响应面优化结果理论值与实际值的比较

Tab.7 The comparison of the actual value and the theoretical value of response surface optimization

最佳条件 Optimum condition	电压 Voltage (V)	流量 Flow (L/min)	固形物浓度 Hydrolysate Concentration (mg/ml)	脱盐 率 R(%)	总糖保 留率 R <sub>s</sub> (%)
理论值 Theoretical value	79.99	3.13	10	63.65	100
实际值 Actual val- ue	80.00	3.20	10	60.32	100

表 8 电渗析前后各成分(干基)含量比较

Tab.8 The comparison of the components before and after electrodialysis

项目 Items	ED 前 Before ED	1 次 1 time
总糖 Polysaccharide (%)	40.17	62.61
硫酸根 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	3.36	3.73
甘露醇 Mannitol (%)	15.0	16.7
碘 Iodine (%)	2.05	2.34
Pb (μg/g)	2.85	1.71
Cu (μg/g)	7.117	4.94
Cr (μg/g)	12.78	8.85
Mg (μg/g)	449	415
Ca (mg/g)	9.16	6.38
Se (μg/g)	13.16	12.32
Cd (ng/g)	ND	ND
As (ng/g)	ND	ND

注: ED. 电渗析; ND. 未检出

Note: ED. Electrodialysis; ND: not detected

表 9 不同电渗析次数下各成分(干基)含量比较

Tab.9 The comparison of the components under different times of electro dialysis

项目 Items	ED 前 Before ED	1 次 1 time	3 次 3 times	5 次 5 times	7 次 7 times
总糖 Polysaccharide (%)	40.17	62.61	47.11	54.94	58.23
硫酸根 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	3.36	3.73	4.97	5.09	4.93
甘露醇 Mannitol (%)	15	16.7	16.02	17.17	17.65
碘 Iodine (%)	2.05	2.34	2.54	1.75	1.63
Pb (μg/g)	2.85	1.71	ND	ND	ND
Cu (μg/g)	7.12	4.94	0.29	0.12	0.08
Cr (μg/g)	12.78	8.85	8.06	8.12	7.96
Mg (μg/g)	449	415	16.04	8.35	2.28
Ca (mg/g)	9.16	6.38	0.13	0.13	0.08
Se (μg/g)	13.16	12.32	11.7	12.55	13.93
Cd (μg/g)	ND	ND	ND	ND	ND
As (μg/g)	ND	ND	ND	ND	ND

注: ED. 电渗析; ND. 未检出

Note: ED. Electro dialysis; ND: not detected

的成果,王秋霜等(2008)通过电渗析的方法对大豆低聚糖进行脱盐处理,得出电渗析的最佳操作条件为:工作电压 20 V、进料流量为 1 L/min,脱盐率达到 96.07%,大豆低聚糖保留率 83.82%。本研究将盐沉淀后的海带酶解液进行电渗析脱盐,得出电渗析条件为料液 pH 为 5、电压为 80 V、进料流量为 3.2 L/min、固形物浓度为 10 mg/ml 的条件下连续脱盐 3 次,脱盐率达到 72%,岩藻聚糖硫酸酯保留率 100%。与大豆低聚糖电渗析相比,本研究岩藻聚糖硫酸酯无损失,且电渗析前后岩藻聚糖硫酸酯由 43.53%提高到 52.08%。与文献相比,脱盐率相对低的原因是:采用的原料不同,且前者的流量很小,不能满足工业化生产的需要。

黄伟等(2007)采用批量循环式脱盐的方式对竹笋原液进行电渗析脱盐,在电压为 26 V、流量为 1.17 L/min、固形物浓度为 21.4 mg/ml 的条件下,脱盐率达到 47.5%,氨基酸保留率 93.48%,且各金属离子都有明显的下降。本研究将盐沉淀后的海带酶解液进行电渗析纯化,对电渗析前后的海带酶解液进行喷雾干燥,检测干基中的金属离子含量,其中 Ca 脱除了 98.56%,Mg 脱除了 96.42%,Cu 脱除了 96%,Cr 脱除了 36.93%,Se 脱除了 11.09%,电渗析后 As、Pb、Cd 均未检出,说明电渗析对金属离子有较好的脱除作用。

综上所述,电渗析对脱除褐藻胶的海带酶解液进行脱盐纯化处理,可比较有效地分离、纯化海带酶解

液中的岩藻聚糖硫酸酯。

## 参 考 文 献

- 王秋霜,应铁进,赵超艺,等. 电渗析技术在大豆低聚糖溶液脱盐上的应用. 农业工程学报, 2008, 24(10): 243-247
- 纪明侯. 海藻化学. 北京: 科学出版社, 1987: 208-231
- 何云海,汪秋宽,张婷,等. 海带岩藻聚糖硫酸酯酶解工艺及分离和纯化研究. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(2): 215-219
- 余炜,伍时华,张英. 甘露醇测定方法研究. 广西民族师范学院学报, 2012, 29(3): 19-23
- 张惟杰. 复合多糖生化研究技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 6-7
- 张惠芬,李宝才,范家恒,等. 盐酸水解-硫酸钡重量法测定硫酸酯化多糖硫酸基含量方法考察. 食品科学, 2002, 23(5): 107-111
- 陈云龙,单秀娟,戴芳群,等. 东海近海带鱼群体相对资源密度、空间分布及其产卵群体的结构特征. 渔业科学进展, 2013, 34(4): 8-15
- 周令芬. 新法从海带中提取碘. 海南大学学报(自然科学版), 1997, 15(3): 236-238
- 黄伟,刘东红. 竹笋原液电渗析脱盐工艺的研究. 食品与发酵工业, 2007, 33(3): 72-74
- 谌素华,王维民,刘辉. 马尾藻岩藻聚糖硫酸酯. 食品与发酵工业, 2010, 36(5): 28-31
- Anno K. Isolation and purification of fucoidan from brown seaweed *Pelvetia wrightii*. Agr Biol Chem, 1996, 30(5): 495-499
- Atungulu G, Koide S, Sasaki S. Ion-exchange membrane mediated electro dialysis of scallop broth: Ion, free amino acid and heavy metal profiles. Food Eng, 2007, 78(4): 1285-1290
- Cai BX. Study of membrane separation processes of a betaine-like medicinal solution. Desalination, 2006, 191(3): 432-437
- Caipang CM, Lazado CC, Berg I, et al. Influence of alginic acid and fucoidan on the immune responses of head kidney leukocytes in cod. Fish Physiol Biochem, 2011, 37(3): 603-612
- Chen A, Zhang F, Shi J, et al. Study on antithrombotic and antiplatelet activities of low molecular weight fucoidan from *Laminaria japonica*. Journal of Ocean University of China, 2012, 11(2): 236-240
- Gong Y, Tang Y, Wang XL. The possibility of the desalination of actual 1, 3-propanediol fermentation broth by electro dialysis. Desalination, 2004, 161(2): 169-178
- Huang CH, Xu TW, Zhang YP. Application of electro dialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. J Membr Sci, 2007, 288: 1-12
- Mabrook MF, Petty MC. Effect of composition on the electrical conductance of milk. J Food Eng, 2003, 60(3): 321-323
- Men'shova RV, Ermakova SP, Rachidi SM, et al. Seasonal variations of the composition, structural features, and antitumor properties of polysaccharides from *Padina pavonica* (Leba-

- non) as a function of composition. *Chemistry of Natural Compounds*, 2012, 47(6): 870–875
- Sezer AD, Cevher E. Fucoïdan: A Versatile Biopolymer for Bio-medical Applications. *Tissue Engineering and Biomaterials*, 2011, 8: 377–406
- Veena CK, Josephine A, Preetha P, *et al.* Renal peroxidative changes mediated by oxalate: The protective role of fucoïdan. *Life Sciences*, 2006, 79(19): 1789–1795
- Xu TW. Ion exchange membrane: State of their development and perspective. *J Membr Sci*, 2005, 263(1–2): 1–29

(编辑 刘丛力)

## Separating Fucoïdan From *Laminaria japonica* Using Electro-dialysis Technology

JIANG Xiaodong, WANG Qiukuan<sup>①</sup>, LI Pengliang, HE Yunhai, SONG Yuefan, REN Dandan, HOU Li

(Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Utilization of Liaoning Province, National R & D Branch Center For Seaweed Processing, College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023)

**Abstract** Fucoïdan is a type of heteropolysaccharides that contains the sulfate group. It has gradually become a hotspot of research on the marine bioactive ingredients because it has various biological activities. Fucoïdan is commonly found in brown algae such as *Laminaria japonica*. Fucoïdan can be separated from *L. japonica* with the ethanol method. However this method costs a large amount of ethanol and requires special safety facilities during the precipitation process. In order to establish a more practical and efficient technology, here we explored the separation of fucoïdan from pretreated *L. japonica* enzymatic hydrolysate using electro-dialysis technology. We used salt removing and carbohydrate retention rates as the indicators and optimized the electro-dialysis with the response surface method. The contents of each component in the fucoïdan crude (on dry basis) were determined before and after the electro-dialysis. The results suggested that the optimal conditions were: voltage 80 V, pH 5, flow 3.2 L/min, and solids content 10 mg/ml. Under these conditions, the salt removing rate was 60.32% and the carbohydrate retention rate was 100%. After continuous electro-dialysis for three times, the polysaccharide content in the dry matter increased from 40.17% to 47.11% and the level of  $\text{SO}_4^{2-}$  increased from 3.36% to 4.97%. Some metal ions and heavy metal ions decreased after electro-dialysis, which were Ca 0.13 mg/g, Mg 16.04  $\mu\text{g/g}$ , Cu 0.29  $\mu\text{g/g}$ , Se 11.7  $\mu\text{g/g}$ , and Cr 8.06  $\mu\text{g/g}$  on the dry basis, and Pb was not detected. These results suggested that electro-dialysis technology could be an efficient and practical method for desalination and fucoïdan purification from alginate-free kelp enzymatic hydrolysate. This method should help optimize the pre-treatment process in the industrial mass production of fucoïdan, and provide a new idea and theoretical foundation on fucoïdan separation from *L. japonica*. Moreover it follows the trend in current food industry: high efficiency, high quality, and environmental protection.

**Key words** Electro-dialysis; Fucoïdan; Response surface; Desalination

① Corresponding author: WANG Qiukuan, E-mail: wqk320@dlou.edu.cn