

11.0, 当 PH 值大于 11.0 时, 将不利于其生长^[14, 15], 而磁场处理对 pH 值有一定的影响, 可使 pH 值略提前进入最适 pH 范围, 以利于螺旋藻的生长。章之蓉^[16]指出, 磁场处理可以提高溶液的渗透压或渗透能力。螺旋藻培养液经磁场处理后, 电导率明显降低, 且随磁场强度增加而明显降低, 表明培养液中带电粒子(离子)减少或迁移速度减慢, 可能有利于提高细胞膜渗透压, 加快渗透速度, 利于细胞对矿物离子的吸收, 促进光合效能和新陈代谢, 加快其生长繁殖。

另外, 培养液经磁场处理后, 其 $N-NO_3^-$, $N-NH_4^+$ 含量有一定变化, 特别是藻类生长所必需的 $N-NO_3^-$ 含量明显增加, 而对藻类生长不利的 $N-NH_4^+$ 的含量基本不变, 这可能是磁场处理能提高生长速度和生物产量的原因之一。但是, 含氮量大幅度增加是否与蛋白质代谢和固氮有关及其机理有待进一步研究。

参考文献

- 1 Riccardi, G. et. al. Production of amino acid by analog resistant mutants of the cyanobacterium spirulina platensis. J. Bacteriology, 1981, 147, 1001.
- 2 杨娜. 螺旋藻开发与利用. 海洋药物, 1986, 3, 54.
- 3 郭宝江等. 螺旋藻多糖对植物细胞辐射遗传性损伤的防护效应. 植物学报, 1992, 34(10): 809.
- 4 庞启深等. 螺旋藻抗辐射多糖的提纯和分析. 生物化学与生物物理学报, 1995, 5, 445 ~ 449.
- 5 刘力生等. 螺旋藻多糖对机体免疫功能的提高作用及其机理研究. 海洋研究, 1991, 6, 44.
- 6 刘力生等. 螺旋藻多糖对移植性癌细胞的抑制作用及其机理研究. 海洋研究, 1991, 5, 33.
- 7 张爱琴等. 不同光质对螺旋藻生长和放氧放氢活性的影响. 植物生理学通讯, 1989(4): 23 ~ 26.
- 8 Miguel olaivola, et. al. Applied Phycology, 1990(2): 97 ~ 104.
- 9 Vonshak A. et. al. Biomass, 1982(2): 175 ~ 185.
- 10 黄世佑, 周芬碧. 化工(台湾), 1984, 124, 77.
- 11 刘慧瑛. 中华农业研究(台湾), 1986, 35(1): 63.
- 12 张惟杰. 复合多糖生化技术. 北京: 科学出版社, 1987, 6 ~ 7.
- 13 无锡轻工业学院, 天津轻工业学院合编. 食品分析. 轻工业出版社, 1992, 208 ~ 229.
- 14 Richmond A, et. al. Beihefte Ergebnisseder Limnologie, 1978(11): 274 ~ 280.
- 15 Richmond A, et. al. Enviromental Limitations in outdoor production of algal biomass. In: Alga Biomass, ed, G shelef and G J Soede, 1980, 65 ~ 72.
- 16 章之蓉等. 水生生物与物理因子. 北京: 科学出版社, 1994: 74 ~ 75.

鲨鱼软骨的溶解性及其差示扫描量热分析的研究

肖凯军 银玉容 郭祀远 李琳 蔡妙颜

华南理工大学轻化所 广州 510641

摘要 研究鲨鱼软骨在醋酸和氢氧化钠溶液中的溶解特性, 并采用差示热扫描法分析经 100℃ 热水、木瓜蛋白酶、醋酸和氢氧化钠溶液处理后鲨鱼软骨残留物的成分和热稳定性。结果表明: 鲨鱼软骨较容易溶解在碱性溶液中; 蒸气加压处理能提高鲨鱼软骨在醋酸溶液中的溶解度; 鲨鱼软骨在 40 ~ 132℃ 存在一个吸收峰, 从 230℃ 开始出现以 360℃ 为峰高的放热峰, 吸热峰可能主要由于胶原蛋白变性及其生物活性成分引起的, 放热峰主要为糖蛋白分子断裂分解产生的。

关键词 鲨鱼软骨 溶解特性 差示扫描热分析

Abstract The solubility of shark cartilage in HAc and NaOH solution and their insoluble residues after being treated by boiling water, Papain, HAc and NaOH solutions and analyzed by Differential Scanning Calorimetry(DSC) were investigated. Shark cartilage was more soluble in the NaOH solution than in the HAc solution. The solubility of shark cartilage in the 40% HAc solution after being steam-cooked at 0.05 MPa pressure was increased to 34.2% in comparison with that without being treated. The result of DSC showed that endothermal peak at 76~83℃ mainly was due to the denaturation of collagen in the shark cartilage and carbohydrate protein greatly contributed the greatest cartilage and exothermal peak at about 360℃.

Key words Shark cartilage Solubility Differential scanning calorimetry

人们对于鲨鱼软骨的结构、物理化学特性和生理活性物质等开展了大量的研究。国外利用高压液相色谱,核磁共振和小角度中子衍射研究了鲨鱼软骨的软骨素中蛋白糖的分子结构^[1~3],研究了鲨鱼软骨消炎、解毒和抗癌的功能,鲨鱼软骨提取物已经应用于食品和药物^[3~10]。

本文研究了不同条件下鲨鱼软骨在醋酸和氢氧化钠溶液中的溶解特性,利用差示扫描量热法(DSC)初步研究了鲨鱼软骨的热学性质,分析了不同提取残留物的差示扫描量热法的特征曲线。

1 材料和方法

1.1 原料

新鲜鲨鱼软骨(由深圳水产公司提供)

1.2 主要仪器

低温冷冻干燥设备(日本 Yamata 公司),食品粉碎机(日本松下公司),TA-60 型热分析仪(日本岛津公司),恒温冷却装置(自制)

1.3 方法

1.3.1 鲨鱼软骨粉的制备

新鲜鲨鱼软骨粉碎至直径为 6~10mm 的颗粒,然后,在低温冷冻干燥设备内冷冻干燥至水分含量为 5.0% 以下,颗粒进一步粉碎至 0.1mm 以下,放置冰箱备用。

1.3.2 鲨鱼软骨溶解特性的测定^[11]

取约 10g 鲨鱼软骨粉添加于 100ml 一定溶液中,在不同温度下搅拌一定时间,用滤纸过滤除去滤液,得到溶解后的残留物。残留物用

50ml 蒸馏水冲洗干净,在 110℃ 下干燥 10h 恒重 W_1 。另取同样重量的鲨鱼骨粉,同法干燥,恒重至 W_2 。溶解率为

$$\text{溶解率} = \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100\%$$

1.3.3 鲨鱼软骨差示扫描量热分析(DSC)^[12]

溶解后的残留物经过蒸馏水洗净,低温冷冻干燥 10h,得干燥粉末颗粒样品。取 5mg 样品,用铝池密封,以空气作为气氛,升温速率为 10℃/min,终温为 430℃,以空池为参数。数据分析处理采用 Thermal Analysis Procecing2.0 软件系统。

2 结果与讨论

2.1 醋酸溶解特性

2.1.1 溶解时间的影响

表 1 不同溶解时间对溶解率的影响
(25℃、30% 醋酸溶液)

溶解时间(h)	2	4	6	8	10	12
溶解率(%)	13.1	20.3	21.2	23.5	23.9	23.8

由表 1 可知,鲨鱼软骨在室温 40℃、30% 的醋酸溶液中,在开始的 4h 内溶解速度相对较快,8h 后基本全部溶解,溶解率变化很小。

2.1.2 酸温度的影响

温度的升高有助于鲨鱼软骨成分在溶液中的溶胀和扩散,而鲨鱼软骨溶胀率的增加,主要由于葡氨聚糖和胶原蛋白的比率高^[13]。但是,温度太高对其有效成分有一定破坏作用,故选取温度在 5~25℃ 之间。由表 2,随着温度的提

高,溶解率也增加,在 25℃ 时达到 23.9%。

表 2 不同温度对溶解度的影响

(30% 醋酸溶液,处理 10h)

溶解温度(℃)	5	10	15	20	25
溶解率(%)	20.5	21.2	22.7	23.4	23.9

2.1.3 酸浓度的影响

酸浓度增加,氢离子增多,酸度大,对蛋白质有一定的分解作用,有利于鲨鱼软骨溶解。从表 3 可以看出,醋酸浓度从 10~30%,溶解度增加,达到 40% 时,溶解度反而略有降低。这可能由于酸度过高,蛋白质部分变性,形成不溶物质,不容易溶出所致。总之,10~40% 浓度范围内,浓度的提高对鲨鱼软骨的溶解增加作用不大。

表 3 醋酸浓度对溶解度的影响(25℃,处理 10h)

醋酸浓度(%)	10	20	30	40
溶解率(%)	20.2	22.5	23.9	23.6

2.1.4 蒸气加压处理的影响

鲨鱼软骨在高压锅内(0.1MPa 压力下),保温 30min,然后用 20%,30% 和 40% 醋酸溶液在 40℃ 下处理 10h,结果如表 4。由表 4 可知,经过处理,鲨鱼软骨溶于 40% 醋酸溶液中高达 34.2%,使溶解率提高 44.9%,这是因为软骨组织之间存在较强的亲合力,经过高温高压破坏后,使骨中成分最大限度地释放出来^[14]。

表 4 高温加压对溶解特性的影响

醋酸浓度(%)	20	30	40
溶解率(%)	25.3	29.6	34.2

2.2 碱溶解特性

2.2.1 溶解时间的影响

表 5 不同溶解时间对溶解度的影响

(25℃,10% 氢氧化钠溶液)

溶解时间(h)	2	3	5	6	8	12
溶解率(%)	18.1	26.4	37.5	38.3	42.7	42.8

表 5 表明随着时间的增加,鲨鱼软骨中的

成分不断溶解,但 8h 后,溶解的物质已经很少。由此可见,鲨鱼软骨在氢氧化钠溶液中更容易溶解,这可能由于鲨鱼软骨中的酸性粘多糖容易被氢氧化钠溶解的缘故^[15]。

2.2.2 碱温度的影响

表 6 不同碱温度对溶解度的影响(10% 氢氧化钠溶液,8h)

溶液温度(℃)	5	10	15	20	25
溶解率(%)	20.5	21.2	22.7	23.4	23.9

由表 6,在 10% 的碱溶液中,5~25℃ 的范围内对提高鲨鱼软骨的溶解率影响不大,由 5℃ 升至 25℃ 时,溶解率只是提高 5.2%。

2.2.3 碱浓度的影响

从表 7 可知,在浓度为 2~20% 范围内,提高浓度能够明显提高鲨鱼软骨的溶解率。溶液碱性强,能够把胶原蛋白、蛋白多糖和许多有机物质分解,增加了溶解度;浓度为 20% 时,溶解度达到 59.3%。

表 7 氢氧化钠浓度对溶解度的影响

(25℃,8h)

氢氧化钠浓度(%)	2	5	10	20
溶解度(%)	32.8	36.0	42.7	59.3

2.3 鲨鱼软骨溶解残留物的差示热扫描热分析

鲨鱼软骨中含大量蛋白质(大部分是胶原蛋白及少量弹性蛋白)、糖胺聚糖(主要为 6-硫酸软骨素和少量 6-硫酸角质素)及丰富的钙、磷微量元素和少量脂类(胆固醇、棕榈酸和油酸等)^[16-17]。这些成分多在 400℃ 以下发生溶融、结晶、变性、裂解和缔合等变化,因此,本文采用 15~450℃ 的差示热扫描分析。

图曲线 A、B、C 分别表示鲨鱼软骨粉、2% 和 20% 氢氧化钠溶液处理后鲨鱼软骨粉残留物的差示热扫描分析曲线。结果表明:曲线 A、B、C 在 40~140℃ 内存在着一个较宽吸收峰,峰高处于 75~80℃ 之间。曲线 A 在 266℃ 处有一较小的放热峰,在 360℃ 时有很大的放热峰;

曲线 B 在 266℃ 的小吸收峰已消失,而 360℃ 吸收峰变得尖锐,峰高向低温方向移动;曲线 C 从 233℃ 开始基本为一条平坦的直线,在 349℃ 有一个微小的残留峰。软骨中的胶原蛋白和弹性蛋白包埋在不定形的粘液态细胞外蛋白质“基质”中,由 6-硫酸软骨素和 6-硫酸角质素形成的粘多糖链以其共价键和蛋白质核心结合组成蛋白多糖结合体^[3, 20]。糖胺聚糖是一种长而不分支的多糖链,含许多酸性基团,氢氧化钠溶液具有溶解蛋白多糖的能力,而胶原蛋白属于硬蛋白,常温下不被稀碱作用^[21]。由图 1 可以看出,经过稀碱处理后,在曲线 B 中,360℃ 放热峰向低温方向移动。因为鲨鱼软骨中的硫酸软骨素由硫酸软骨素 C、硫酸软骨素 A 和透明质酸等多种物质组成^[24],2% 氢氧化钠溶液可能溶解了一部分糖胺聚糖,266℃ 放热峰可能为 6-硫酸软骨素和 6-硫酸角质素的断裂放热峰,360℃ 放热峰可能为胶原蛋白和糖胺聚糖的分解断裂峰,由于失去外层多糖链的保护而蛋白质变得不稳定,向低温方向移动;葡萄糖胺和胶原蛋白的比率较高,而曲线 C 没有放热峰出现,由此表明:20% 氢氧化钠溶液几乎溶解了大部分的糖胺聚糖等有机物(溶解度为 59.3%)。

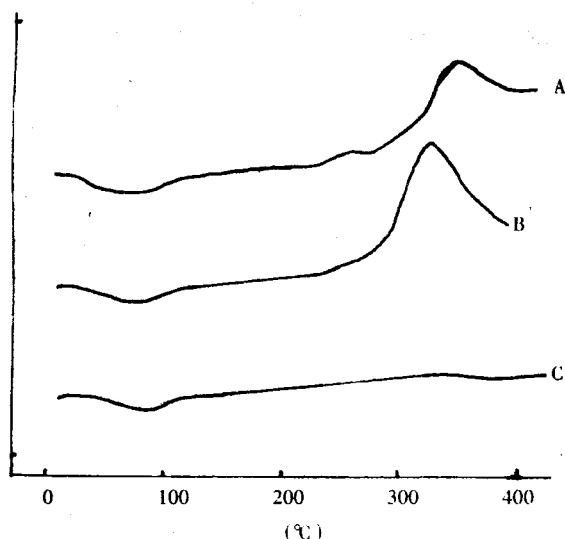


图 1 碱溶液处理后的鲨鱼骨差示扫描量热分析曲线 (25℃ 8h)

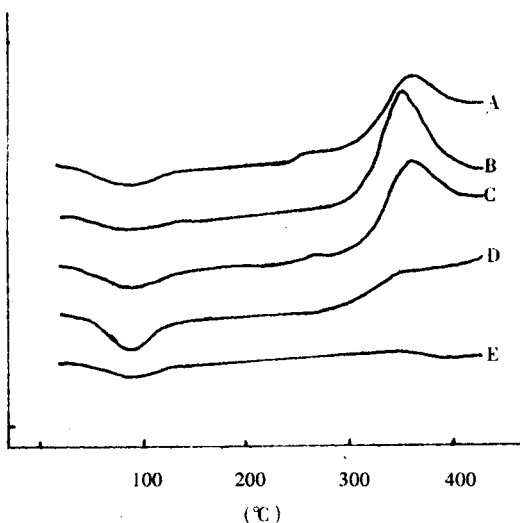


图 2 不同处理的鲨鱼软骨差示扫描量热分析曲线

图 2 曲线 A、B、C、D、E 都出现一个吸收峰和一个较宽的放热峰。在曲线 A、B、C、D、E 中,峰高为 76~83℃ 的吸收峰可能是胶原蛋白中的胶原纤维收缩产生的,因为胶原蛋白分子由三股螺旋组成,胶原蛋白分子横向结合成胶原纤维存在于软骨组织中,而胶原纤维具有高度结晶性,当加热到一定程度会发生收缩现象。峰高为 76~83℃ 吸热峰可能是胶原纤维中结晶区域的融化现象产生的吸热峰^[22]。

A: 鲨鱼软骨粉 B: 木瓜蛋白酶酶解 (pH = 6.5, T = 55℃, 12h) C: 热水处理 (100℃, 10h) D: 30% 醋酸溶液处理 (25℃, 10h) E: 20% 氢氧化钠溶液 (25℃, 8h)

曲线 B 中 266℃ 处放热峰消失,而且在 350℃ 形成一个尖锐的放热峰,采用木瓜蛋白酶可以提取高纯度的硫酸软骨素^[23],这进一步证实了 266℃ 吸收峰为硫酸软骨素长链断裂产生的;曲线 C 基本和曲线 A 一致,说明热水处理对鲨鱼软骨 DSC 曲线并没有明显的变化。用稀酸可以水解软骨中的糖蛋白^[21],稀酸在常温条件下并不能水解胶原蛋白,曲线 B 中,360℃ 的吸收峰已经削弱,但是仍有残留峰存在,所以,这可能为鲨鱼软骨中的糖蛋白产生的分解断裂放热峰。

参考文献

- 1 Sano, yoh. Food Hydrocolloids, New york, 1992.
- 2 Karamanos, Nikosiki. Anal. Biochem, 1994, 221(1): 189 ~ 99.
- 4 PCT. Int. Appl. Wo9309, 766.
- 5 Alves, M. L. M. et al. Braz. J. Med, Biol. Res. 1994, 27 (9): 2103 ~ 2108.
- 6 Geomes, E. M. Mutat. res., 1996, 1367(4): 203 ~ 208.
- 7 日本公开特许公报, JP07, 255, 416.
- 8 Eur. Pat. appl. Ep682, 873.
- 9 日本公开特许公报, JP07, 303, 169.
- 10 日本公开特许报, JP07, 327, 632.
- 11 肖凯军等. 大豆蛋白中 7S 和 11S 的功能特性研究. 中国食品工业. 1996, 3.
- 12 刘振海, [日] 富山立子, 主编. 分析化学手册(第六分册, 热分析). 化学工业出版社, 1995, 5.
- 13 Matheus, Martin B, et al. Biochem. Biophys. Acta. 1977, 497(1): 151 ~ 159.
- 14 PCT Int, Appl, 8002, 501.
- 15 戴有盛. 食品的生化 and 营养. 科学出版社, 1994.
- 16 Got, Reve, Comp. Biochem, Physiol., 1968, 26(3): 947 ~ 954.
- 17 J. Doyle, Comp. Biochem. Physiol., 1967, 25(1): 201 ~ 206.
- 18 Alencar, J, W, et al. Rev. Bras. Farm, 1995, 76(1): 7 ~ 8.
- 19 Hanoalkar, et al. Thermal Analysis of Foods, Elsevier Applied Science, London and new york, 1992.
- 20 天津轻工学院编, 食品生物化学. 轻工业出版社. 1989.
- 21 [台湾] 续光清. 食品化学. 徐氏基金会出版社, 1982, 6.
- 22 [日] 五十岚修著, 刘继生, 奚印慈译. 食品化学, 科学出版社, 1994.
- 23 Dpdrogiez Dora. Rev. Cubara Farm, . 1987, 21(2): 123 ~ 401.
- 24 Kubota, minora, et al. J. Tokyo Univ. Fish, 1967, 54 (10): 11 ~ 20.
- 25 US, OS4, 473, 551.

固体支撑双层脂质膜(S—BLM)味觉传感器的初步研究

邓少平 郝俊光 张传瑞 胡国华 周抒

南昌大学食品科学与工程系 330047

摘 要 介绍一种固体支撑双层脂质膜(S—BLM)味觉传感器的制作方法。通过对膜的形成过程和寿命的观察, 验证了 S—BLM 具备制作简单, 成形快, 稳定好, 寿命长等优点。S—BML 味觉传感器对不同浓度的蔗糖、柠檬酸进行测定, 发现在一定范围内, 味物质浓度与膜电容之间较好地符合 G. H. Techner 感觉对数定律。

关键词 S—BLM 味觉传感器 膜电容

Abstract A metho of forming S—BLM (solid supported self—assemblig bilayer Lipid membrane) is described. By obcerving the fomation of BLM and life of BLM, S—BLM is found possessing some advantages, such as easy to make, good stability and long life span. By using it as taste sensor to measure different concentrations of sugar and citric acid, if is concluded that in some range, the relation between the concentration and the membrane capacity follows the G. H. Techner's feeling logarithm law.

Key Word S—BLM Taste sensor Membrane capacity