

大鲵糖肽溶液共晶点及冷冻浓缩过程研究*

佟长青^{1,2}, 王文莉², 李伟^{1,2,4}, 孔亮³, 曲敏⁵, 金 桥²

(1 东北林业大学盐碱地生物资源环境研究中心, 东北油田盐碱植被恢复与重建教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2 大连海洋大学食品工程学院, 辽宁 大连 116023; 3 大连海洋大学海洋环境工程学院, 辽宁 大连 116023; 4 张家界(中国)金驰大鲵生物科技有限公司, 湖南 张家界 427400; 5 沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要: 在制备大鲵糖肽干粉过程中, 其溶液浓度较低, 导致其冷冻干燥速度较慢。为了提高大鲵糖肽冷冻干燥速度, 需要研究它的共晶点、冻融过程以及冷冻浓缩过程。采用电阻法测定了共晶点。结果表明: 大鲵糖肽溶液共晶点为 -3.6°C , 缓慢融化时溶液中大鲵糖肽浓度逐渐降低, 搅拌速度对大鲵糖肽溶液冷冻浓缩效果影响较小。

关键词: 大鲵; 糖肽; 共晶点; 冷冻浓缩; 冷冻干燥

The Studies on the Eutectic Point and Freezing Concentration of Glycopeptides from Giant Salamander*

TONG Chang - qing^{1,2}, WANG Wen - li², LI Wei^{1,2,4}, KONG Liang³, QU Min⁵, JIN Qiao²

(1 Alkali Soil Natural Environmental Science Center, Northeast Forestry University, Key Laboratory of Saline - alkali Vegetation Ecology Restoration in Oil Field, Ministry of Education, Heilongjiang Harbin 150040; 2 Food Engineering College, Dalian Ocean University, Liaoning Dalian 116023; 3 College of Marine Environmental Engineering, Dalian Ocean University, Liaoning Dalian 116023; 4 Jincheng Giant Salamander Biological Technology Co., Ltd., Hunan Zhangjiajie 427400; 5 College of Food Science, Shenyang Agriculture University, Liaoning Shenyang 110161, China)

Abstract: In preparation of glycopeptides dry powder of giant salamander, its solution with low concentration, the freeze - drying speed was slow. In order to improve freeze - drying speed, eutectic point, freezing and thawing process and freeze concentration process were needed to be researched. The eutectic point was studied by electric resistivity method. The results showed that the solution of glycopeptides had a eutectic point at -3.6°C . When the solution of glycopeptides melt slowly, glycopeptides concentration in the solution decreased. The stirring speed had little effect on freeze concentration of glycopeptides solution.

Key words: giant salamander; glycopeptides; eutectic point; freeze concentration; freeze drying

真空冷冻干燥技术是将含水物质在低温冻结, 在真空条件下水分升华, 从而使物质干燥的一种技术。与其它干燥方法相比, 它适于干燥对热敏感、易吸湿、易氧化以及易变性的生物制品, 如蛋白质、酶、核酸、激素等^[1-2]。目前, 广泛用于食品、药品等需要保持其生物活性的物质的干燥。大鲵糖肽是从大鲵黏蛋白中制备的具有抗氧化、抗疲劳活性的糖肽。为了保持大鲵糖肽的生物活性, 就需要在制备过程中保持其糖链的完整性^[3-4]。因此, 冷冻干燥技术是适用于大鲵糖肽干粉生产过程的一个重要技术。大鲵糖肽溶液浓度较低, 所需真空冷冻干燥时间较长, 因此有必要对大鲵糖肽溶液共晶点以及冻融过程对大鲵糖肽溶液浓度影响进行研究, 以减少真空冷冻干燥的时间, 降低生产成

本。真空冷冻干燥技术在大鲵糖肽粉生产过程中的应用尚无文献报道, 因此, 笔者对大鲵糖肽溶液共晶点、冻融过程及冷冻浓缩过程作了研究, 为其大规模生产提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

大鲵糖肽由大连海洋大学·张家界(中国)金驰大鲵生物科技有限公司生物技术联合实验室制备^[5]。

1.2 方法

1.2.1 共晶点温度测定

* 基金项目: 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(项目编号 2009R13); 海洋局公益性行业科研专项(项目编号 201005024-3); 湖南省科学计划厅科技计划项目(2010FJ6096); 张家界市科技局科技计划项目(2010ZD019)。

作者简介: 佟长青(1976-), 男, 博士研究生, 研究方向: 食品生物技术。

通讯作者: 李伟. aisingioro@hotmail.com

根据季阿敏等^[6]的方法,利用图1装置测定共晶点温度。在塑料盒中装入半盒大鲛糖肽溶液,随着温度下降,糖肽溶液不断结冰,可移动的带电离子不断减少,电阻增大。当全部冻结时,电阻突然增大,即为共晶点。在大鲛糖肽溶液温度下降过程中,记录温度与电阻,以温度为横坐标,电阻值为纵坐标,绘制温度-电阻坐标图。

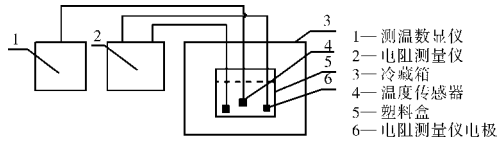


图1 共晶点温度测量装置图

1.2.2 冻结大鲛糖肽融化分析

将大鲛糖肽溶液冻结后,在室温下缓慢解冻,收集融化的溶液,每收集20 mL溶液后于真空冷冻干燥器中冻干,称量溶质质量。

1.2.3 大鲛糖肽冷冻浓缩过程分析

将大鲛糖肽溶液装入图2装置的塑料盒中,在冷冻过程中,调节搅拌速度,收集冰晶。将冰晶融化后测体积,然后冻干,称量质量,计算冰晶中夹带溶质的量。

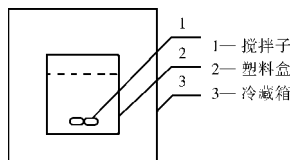


图2 大鲛糖肽溶液冷冻浓缩装置图

2 结果与讨论

2.1 大鲛糖肽共晶点温度测定

图3是大鲛糖肽溶液温度下降与电阻变化的曲线。大鲛糖肽溶液冻结过程中,经历三个阶段,即晶核形成、大冰晶成长及共晶区形成。在共晶区形成时,大鲛糖肽溶液逐渐全部冻结,电阻值突然升高。由于大鲛糖肽溶液电阻值发生突变时,是在一个温度内发生,参考程远霞等的方法^[6],选取电阻变化大于5 MΩ/℃为共晶区上限温度,电阻变化小于1 MΩ/℃为共晶区下限温度。从图中可知,大鲛糖肽溶液的共晶点为-3.6℃。测定共晶点使用的大鲛糖肽溶液浓度为9.4 mg/mL。由于浓度与共晶点温度成反比^[7]。大鲛糖肽溶液较低的浓度,导致了其具有的共晶点较高。在冷冻干燥工艺中,预冻结温度比共晶点温度低5~10℃能量消耗最小,因此,针对大鲛糖肽溶液在-8.6~-13.6℃进行预冻结,所需能量较少。

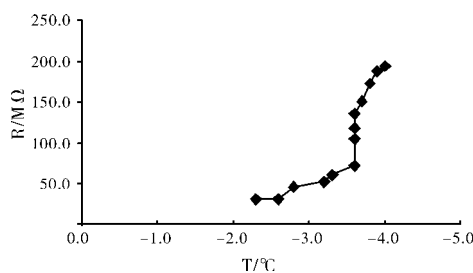


图3 大鲛糖肽溶液温度下降与电阻变化曲线

2.2 冻结大鲛糖肽融化分析

将大鲛糖肽溶液冻结后,在室温下融化。收集融化的溶液,发现随着固相逐渐融化成液相,液体中溶质的含量呈现由高到

低的趋势,结果如图4所示。由此说明,大鲛糖肽溶液在缓慢冻结过程中,首先是水分子结成冰晶,而在冰晶成长过程中夹带溶质的量则是逐渐增加。因而,可以通过冷冻浓缩,使溶液中溶质含量增加,提高真空冷冻干燥速率。

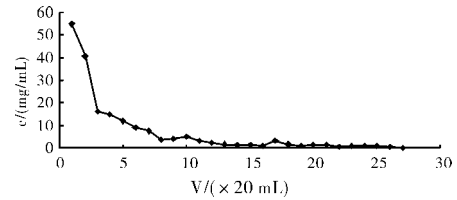


图4 大鲛糖肽融化过程浓度变化

2.3 大鲛糖肽溶液冷冻浓缩

温度为-4℃时,搅拌处理大鲛糖肽溶液,则溶液中不断有冰晶析出。由图5可知,未冻结前,大鲛糖肽溶液浓度较低,而经过搅拌有冰晶析出时,大鲛糖肽溶液浓度有上升的趋势,但搅拌速度对浓缩效果影响不大。析出的冰晶融化后的其浓度低于原始溶液浓度。因此,冷冻浓缩方法可以提高大鲛糖肽的浓度。

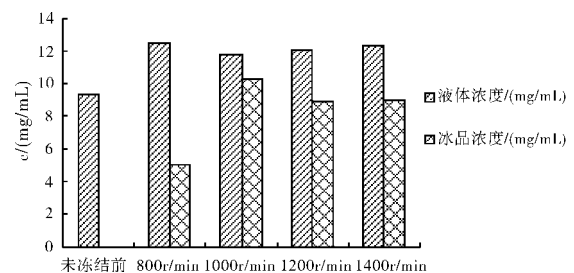


图5 不同搅拌速度下冷冻过程中大鲛糖肽溶液与冰晶中溶质的量

3 结论

通过对大鲛糖肽溶液共晶点、冻融过程以及冷冻浓缩过程的研究,得到了一些可以提高冷冻干燥大鲛糖肽溶液效率的措施。即冷冻干燥操作前,大鲛糖肽溶液在-8.6~-13.6℃进行预冻结,同时还可以通过冻结融化、冷冻浓缩等办法来提高大鲛糖肽溶液的浓度。

参考文献

- [1] 刘凌,薛毅,张瑾. 冷冻浓缩技术的应用与研究简介[J]. 化学工业与工程,1999,16(3):151-156.
- [2] 肖旭霖,李慧. 苹果汁冷冻浓缩工艺的研究[J]. 农业工程学报,2006,22(1):192-194.
- [3] Kong L, Wu X, Luo B R, Li Wei, et al. Glycoproteins isolated from skin glands secretion of *Andrias davidianus* [J]. Glycobiology, 2010, 20(11):1503.
- [4] Ye L, Zhang J, Zhou S, et al. Preparation of a novel sulfated glycopeptides complex and inhibiting L1210 cell lines property in viro [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 276-279.
- [5] 李伟,孔亮,金桥,等. 大鲛低聚糖肽、制备方法及其在化妆品中的应用[P]. 专利号:201010134998.6, 2010.
- [6] 程远霞,陈素芝,谢秀英. 食品共晶点和共熔点试验研究[J]. 食品工业,2004,25(1):49-50.
- [7] 李勇. 食品冷冻加工技术(第一版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:21-28.