

不同采收阶段的坛紫菜营养成分分析及预测模型

陈晓晨¹, 倪 辉^{1,2,3,4}, 姜泽东^{1,2,3}, 陈艳红^{1,2,3}, 杨远帆^{1,2,3}, 杜希萍^{1,2,3*}

(¹集美大学海洋食品与生物工程学院 福建厦门 361021

²福建省食品微生物与酶工程重点实验室 福建厦门 361021

³厦门市食品生物工程技术研究中心 福建厦门 361021

⁴厦门海洋职业技术学院 福建厦门 361021)

摘要 为获取不同采收阶段坛紫菜的区分方法,以 4 个采收阶段坛紫菜为原料,测定其色泽、营养物质、氨基酸等营养成分指标。依据坛紫菜采收阶段与营养成分指标的相关性建立模型,预测坛紫菜适宜的采收阶段。结果表明,随着坛紫菜采收阶段的增加, L^* 和 b^* 值显著上升($P<0.05$),而 a^* 值呈下降趋势;蛋白质、必需氨基酸、非必需氨基酸和总氨基酸含量先减小后增加,脂肪和粗纤维分别呈现下降和上升趋势,灰分含量先上升后下降。此外,三水坛紫菜中鲜味氨基酸的 TAV 值最高,四水坛紫菜中甜味氨基酸的 TAV 值最高,只在四水坛紫菜中检测到 C16:1 和 C18:3,采收后期坛紫菜的矿物质元素含量高于采收前期。根据除蛋氨酸外的必需氨基酸含量拟合的回归曲线,可准确鉴定不同海域的头水坛紫菜。本研究建立了坛紫菜采收阶段与相关品质指标的关联模型,为不同采收阶段坛紫菜的鉴定筛选及高值利用提供了技术参考。

关键词 坛紫菜;采收阶段;营养成分;相关性分析;模型

文章编号 1009-7848(2024)08-0371-14 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.08.034

海藻是海洋中最丰富、最重要的海洋植物资源,在烹饪、化妆品、制药和生物仿生材料中具有重要应用。我国是全球经济海藻主要生产国,每年收获的野生海藻和养殖海藻分别占全球的 27%和 72%左右^[1-2]。紫菜(*Porphyra*)属于红藻门红毛菜科,是一类重要的大型经济海藻,藻体呈紫红、紫褐或褐绿色,广泛地分布于寒带到亚热带的浅海潮间带^[3]。我国养殖的主要紫菜品种有条斑紫菜(*Porphyra yezoensis*)和坛紫菜(*Porphyra haitanensis*),其中,坛紫菜是我国特有的原始大型经济海藻,主要分布在福建、浙江和广东沿岸,近年快速向山东和辽宁扩展^[4]。坛紫菜富含蛋白质、氨基酸、纤维素和矿物质等营养物质^[5],还有多糖、多酚、维生素等生物活性物质,具有降血糖、降血脂、抗氧化、抗肿瘤等生物功能^[6-8],是一种广为人民喜爱的海洋食品原料。

坛紫菜的采收时间较长,采收后可以再次生

长后采收,通常第 1 次采收的紫菜称为“头水紫菜”,第 2 次采收的紫菜为“二水紫菜”,以此类推^[3]。例如,坛紫菜在福建从每年的 10 月到次年的 5 月都可以采收,通常可以采收 4 次,分别俗称为头水、二水、三水和四水紫菜。相关研究表明,不同采收阶段坛紫菜在色泽、质地、营养和风味等方面具有一定的差异^[5,9]。例如,头水和二水坛紫菜适合加工成菜肴,是家庭菜肴的主要原料;三水和四水紫菜质地较坚硬,适合工业化加工利用。深入了解不同采收阶段坛紫菜的营养成分特性,建立坛紫菜鉴定筛选技术,是坛紫菜高值加工利用的重要内容。

食品原料质量鉴定筛选技术包括:通过化学成分鉴定筛选食品质量^[10],近红外光谱在线鉴定筛选^[11],通过机器视觉结合人工智能鉴定筛选^[12],人工神经网络(ANN)筛选鉴定^[13],支持向量机(SVM)^[14]和 MLR 算法^[15]等。坛紫菜的营养质量指标主要包括基本营养成分、必需氨基酸、呈味氨基酸、脂肪酸和矿物质等^[16]。相关研究发现,随着采收阶段(头水、二水、三水、四水)的增加,坛紫菜的纤维素含量不断增加,而某些性状随着采收阶段的增加呈现先降低后增加的规律^[17],导致不同采收阶段坛紫菜的鉴定困难。此外,虽有文献对不同

收稿日期:2023-08-29

基金项目:福建省自然科学基金面上项目(2021J01833);福建省科技重大专项(2020NZ012015);国家自然科学基金重点项目(22038012)

第一作者:陈晓晨,女,硕士生

通信作者:杜希萍 E-mail: xipingdu@jmu.edu.cn

采收阶段坛紫菜的基本营养物质进行了研究,但对其氨基酸及呈味氨基酸等营养成分随采收阶段的变化研究不多。目前还没有准确鉴定坛紫菜采收阶段的方法。

基于以上研究背景,本文以福建霞浦坛紫菜为对象,测定不同采收阶段坛紫菜的营养成分、必需氨基酸、呈味氨基酸、脂肪酸及矿物质含量,研究坛紫菜采收阶段与营养成分指标的相关性,建立采收阶段与相关品质指标的关联模型,为不同采收阶段坛紫菜的鉴定、筛选及高值利用提供理论和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

坛紫菜干品(头水、二水、三水、四水),购于福建省宁德市福鼎市;验证模型的坛紫菜干品(头水、二水、三水、四水),分别购于福建省宁德市霞浦县和福建省漳州市东山县,冷藏避光储存。乙醇、氢氧化钠、硫酸钾、硫酸铜、硫酸、甲基红、亚甲基蓝均为分析纯级,国药集团化学试剂(北京)有限公司。

1.2 仪器与设备

AL104分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;WSC-S测色色差仪,上海申光仪器有限公司;L8900氨基酸自动分析仪,日本日立公司;BioTek Cytation-5酶标仪,美国伯腾仪器有限公司;Centrifuge5415D高速冷冻离心机,德国Eppendorf公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理 将坛紫菜干品用粉碎机粉碎,过筛(60目),在常温避光的干燥器中保存,用于后续测定。

1.3.2 营养成分测定 根据《食品安全国家标准食品中蛋白质的测定》(GB 5009.5-2016)中第一法测定蛋白质含量;根据《植物类食品中粗纤维的测定》(GB/T 5009.10-2003)中的方法测定粗纤维含量;根据《食品安全国家标准食品中灰分的测定》(GB 5009.4-2016)中第一法测定灰分含量;根据《食品安全国家标准食品中脂肪的测定》(GB 5009.6-2016)中第二法测定脂肪含量;根据《食品安全国家标准食品中氨基酸的测定》(GB 5009.124-

2016)中酸水解方法测定氨基酸的种类及含量;根据《饲料中氨基酸的测定》(GB/T 18246-2019)中酸提取的方法,用氨基酸分析仪测定游离氨基酸的种类和含量;根据《食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定》(GB 5009.168-2016)中内标法,用气相色谱测定脂肪酸的种类和含量;根据《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB 5009.268-2016)中第一法测定常量元素和微量元素的种类和含量。

1.3.3 氨基酸营养价值评价 根据联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)提出的氨基酸计分模式计算氨基酸评分(Amino acid score, AAS)^[18]。

AAS=

$$\frac{\text{被测样品蛋白质中氨基酸含量(mg/g)}}{\text{WHO评分标准模式中相应氨基酸含量(mg/g)}} \quad (1)$$

1.3.4 滋味活性值分析 呈味物质的滋味活性值(Taste active value, TAV)计算公式如下^[3]:

$$\text{TAV} = \frac{\text{样品中某种呈味物质的含量}}{\text{该物质的味道阈值}} \quad (2)$$

1.3.5 坛紫菜营养成分指标与采收阶段关联模型 选用常见的曲线回归模型将坛紫菜的质量指标与采收阶段进行拟合,回归方程如下:

$$Y = a \ln X + b \quad (3)$$

$$Y = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + \dots + a_n X^n \quad (4)$$

式中: n 为多项式的幂指数; $a, b, a_0, a_1, a_2, a_3, a_n$ 为待定系数。

采用二次项函数拟合各参数与模型,通过决定系数(R^2)和均方根误差(RMSE)比较模型的拟合程度,公式如下^[19]:

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - z_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \right] \quad (5)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - z_i)^2}{n}} \quad (6)$$

式中: n 为实测值数量; i 为预测值数量; y_i 为实测值; z_i 为模型预测值; \bar{y} 为实测值的平均值。

1.3.6 关联模型验证 根据模型的预测值和实测值的相对误差验证模型的计算结果,相对误差的计算公式如下^[20]:

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{|y_i - z_i|}{y_i} \times 100 \quad (7)$$

式中: y_i 为实测值; z_i 为模型预测值。

1.4 数据处理及统计方法

使用 Excel 2016 处理试验数据并进行统计学分析, 结果表示为平均值 \pm 标准差($\bar{x} \pm s$), 制作雷达图。利用 SPSS 27.0 软件进行显著性分析($P < 0.05$), 并拟合曲线回归方程。

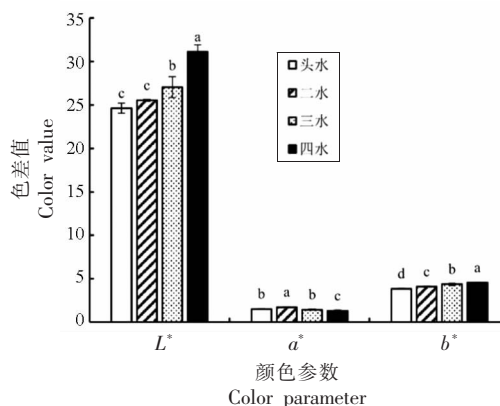
2 结果与分析

2.1 不同采收阶段坛紫菜色泽的变化

色泽是评价食品商业价值的重要指标, 与食品的成熟度、新鲜度和风味有关^[21]。坛紫菜的色泽由光合色素(藻红蛋白、藻蓝蛋白、别藻蓝蛋白和叶绿素)的含量决定, 颜色越黑表明质量越好^[3, 22]。之前文献^[3]报道, 随着采收阶段的增加, L^* 值增加, a^* 值没有显著性差异, b^* 值下降, 坛紫菜的白度降低, 色泽逐渐偏黄。如图 1 所示, 本研究中白度值 L^* 、红值 a^* 和黄值 b^* 值分别为 24.61~31.10, 1.31~1.74 和 3.86~4.55, 并随着采收阶段的增加, L^* 和 b^* 值呈显著上升趋势($P < 0.05$), 而 a^* 值呈下降趋势, 与上述文献^[3]报道具有一定的差异。 L^* 值和 b^* 值增加表示色泽逐渐趋向于白色和黄色, a^* 值下降表示色泽逐渐变绿。随着采收阶段的增加, 坛紫菜的颜色逐渐变浅, 变为黄绿色。据报道, 辐照强度、海水营养物质和盐度是调控海藻生物特性的三大重要因素。辐照强度的变化会影响海藻中的色素组成和浓度, 海水中氮和磷的含量会直接或间接影响藻红蛋白等光合色素含量, 盐度胁迫则会影响海藻的光合性能和颜色代谢^[23-24]。由于坛紫菜的采收阶段时间较长, 不同采收阶段坛紫菜生长环境的光照强度、海水营养物质和海水盐度不同, 因此导致坛紫菜产生的光合色素含量不同, 即色泽具有一定的差异。

2.2 坛紫菜营养成分随采收阶段的变化规律

蛋白质、粗纤维、灰分和脂肪是坛紫菜的基本



注: 不同小写字母表示显著性差异($P < 0.05$)。

图 1 不同采收阶段坛紫菜的色差值

Fig.1 Color values of *P. haitanensis* in different harvest periods

营养成分。李水根^[5]研究发现漳浦坛紫菜的蛋白质含量为 29.50%~29.90%, 粗纤维含量为 3.30%~5.40%, 脂肪含量为 3.60%~4.30%; 泉州坛紫菜的蛋白质含量为 29.10%~31.10%, 粗纤维含量为 3.70%~5.00%, 灰分含量为 8.10%~10.30%; 其中, 蛋白质和脂肪含量随坛紫菜采收时间的延长而略微下降, 粗纤维和灰分含量随采收阶段的增加呈上升趋势。如表 1 所示, 本研究中坛紫菜蛋白质含量为 27.87~31.17 g/100 g, 粗纤维含量为 3.03~3.97 g/100 g, 灰分含量为 9.43~10.23 g/100 g, 脂肪含量为 2.73~3.53 g/100 g, 与文献报道基本一致。其中, 随着采收阶段的增加, 蛋白质含量先减小后增加, 不同采收阶段蛋白质含量具有显著差异; 粗纤维含量呈上升趋势, 头水坛紫菜与其它采收阶段粗纤维含量具有显著差别; 灰分含量先上升后下降, 不同采收阶段灰分含量差异显著; 脂肪含量则呈下降趋势, 头水坛紫菜与其它采收阶段脂肪含量差异显著。本研究中粗纤维和脂肪含量随采

表 1 不同采收阶段坛紫菜的基本营养成分(g/100 g, 以干质量计)

Table 1 Basic nutrients of *P. haitanensis* in different harvest periods (g/100 g, by dry mass)

坛紫菜采收阶段	蛋白质	粗纤维	灰分	脂肪
头水	30.60 \pm 0.20 ^b	3.03 \pm 0.06 ^c	9.43 \pm 0.06 ^d	3.53 \pm 0.06 ^a
二水	28.33 \pm 0.12 ^c	3.50 \pm 0.00 ^b	10.23 \pm 0.06 ^a	3.10 \pm 0.10 ^b
三水	27.87 \pm 0.15 ^d	3.50 \pm 0.10 ^b	9.97 \pm 0.06 ^b	3.03 \pm 0.06 ^b
四水	31.17 \pm 0.21 ^a	3.97 \pm 0.06 ^a	9.60 \pm 0.00 ^c	2.73 \pm 0.06 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

收阶段的变化规律与上述文献相似,而蛋白质和灰分含量随采收阶段的变化规律与上述文献有一定差异。这种差异是由于坛紫菜养殖环境不同,导致坛紫菜生长过程中受到的光照强度、温度和氮含量不同,特别是氮元素作为合成蛋白质的必要元素,其含量与蛋白质含量呈正相关关系^[24-25],使不同养殖环境和不同采收阶段坛紫菜的蛋白质含量不同。

2.3 氨基酸组成及营养价值

氨基酸是蛋白质的基本组成部分和人体所必需的营养成分,它不仅可以代表食品的营养状况,也影响食品的风味^[26]。宣仕芬等^[3]报道宁波坛紫菜中含量较多的氨基酸为谷氨酸、天冬氨酸和丙氨酸,分别为2.89~3.14,2.64~2.97 g/100 g和2.54~2.85 g/100 g。有研究^[5]发现霞浦、漳浦和泉州坛紫菜含量最多的氨基酸分别为丙氨酸、谷氨酸和天冬氨酸;霞浦、漳浦、泉州坛紫菜中丙氨酸含量分别为2.30~3.80,3.80~4.40 g/100 g和6.90~7.20 g/100 g。坛紫菜氨基酸含量不仅随养殖海域的不同具有较大差异,而且随采收阶段的不同而变化^[3]。从坛紫菜中共检出17种氨基酸(表2),含量最多的氨基酸是丙氨酸(2.78~3.58 g/100 g),其次分别是谷氨酸(3.14~3.30 g/100 g)、天冬氨酸(2.64~2.91 g/100 g)和亮氨酸(2.01~2.41 g/100 g),主要氨基酸种类及含量与文献^[3,5]报道基本一致。此外,头水坛紫菜的总氨基酸含量显著高于其它采收阶段,其次是四水坛紫菜,采收中期坛紫菜的氨基酸含量较少,该变化趋势与表1中蛋白质含量变化趋势一致。

必需氨基酸含量是评价蛋白质营养价值的重要指标,它们维持机体的氮平衡,影响人类身体健康。FAO/WHO提出优质蛋白质的理想模式是必需氨基酸/非必需氨基酸(EAA/NEAA)大于60%,必需氨基酸/总氨基酸(EAA/TAA)为40%左右^[3]。陈胜军等^[17]报道汕头坛紫菜中必需氨基酸(EAA)、非必需氨基酸(NEAA)和总氨基酸(TAA)含量分别11.64~13.00,19.23~21.62 g/100 g和30.87~34.62 g/100 g,均随采收阶段的增加先下降后上升,EAA、NEAA和TAA在二水坛紫菜时含量最小,在末水时含量最高。赵玲等^[27]研究表明靖海湾条斑紫菜中EAA/NEAA和EAA/TAA分别在

56.35%~62.69%和36.04%~38.54%范围。本研究坛紫菜中EAA、NEAA和TAA含量分别为9.49~10.76,16.13~17.96 g/100 g和25.62~28.72 g/100 g,均随采收阶段的增加先下降后上升,EAA、NEAA和TAA在头水坛紫菜时含量最高,在二水坛紫菜时含量最小。EAA/NEAA和EAA/TAA分别在55.13%~59.93%和35.54%~37.47%范围(表2),基本符合FAO/WHO优质蛋白质的理想模式^[3],此结果与上述研究报道相似。

氨基酸评分(AAS)是FAO/WHO提出的对食品蛋白质营养价值的评价指标,当AAS=1时,表明食品中的必需氨基酸含量达到人体所需的必需氨基酸含量^[18]。此外,相关研究^[3,17]表明半胱氨酸和蛋氨酸是坛紫菜的限制性氨基酸,且随采收阶段的增加,缬氨酸、赖氨酸和苏氨酸的AAS值均呈现上升趋势^[17]。本研究中不同采收阶段坛紫菜的氨基酸AAS评价如表3所示,其中苏氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸+酪氨酸和赖氨酸的AAS值均大于1,除四水外,坛紫菜的亮氨酸、异亮氨酸的AAS值大于0.9,胱氨酸+蛋氨酸的AAS值大于0.4。同时还发现各种氨基酸的AAS值随采收阶段的增加整体呈下降趋势,而在三水坛紫菜时略微上升。结果表明,坛紫菜苏氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸+酪氨酸和赖氨酸的含量达到WHO/FAO/UNO成人氨基酸所需要的标准^[18],其中苏氨酸和缬氨酸的营养价值含量最高,亮氨酸、异亮氨酸基本达到WHO/FAO/UNO成人氨基酸评分的标准。此外,胱氨酸+蛋氨酸的含量较低,未达到标准,是坛紫菜的第一限制性氨基酸。

2.4 游离氨基酸组成及呈味特性

游离氨基酸对紫菜滋味具有重要影响,根据呈味特性的不同可以分为鲜味氨基酸(谷氨酸和天冬氨酸)、甜味氨基酸(甘氨酸、丝氨酸、丙氨酸和苏氨酸)和苦氨基酸(精氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸和缬氨酸)^[28]。TAV值是评价呈味物质滋味强度的指标,当TAV>1时,表示该物质具有可感觉到的滋味,数值越大表示该滋味表现越突出^[29]。Xu等^[30]报道丙氨酸、谷氨酸和苏氨酸是坛紫菜中含量最高的3种呈味氨基酸,分别为929.67,388.67 mg/100 g和152.00 mg/100 g。曹荣等^[31]研究表明漳州坛紫菜

表 2 不同采收阶段坛紫菜的氨基酸种类及含量(g/100 g,以干质量计)

Table 2 Types and contents of amino acids in *P. haitanensis* at different harvest periods (g/100 g, by dry mass)

氨基酸名称	头水坛紫菜	二水坛紫菜	三水坛紫菜	四水坛紫菜
苏氨酸	1.62 ± 0.03 ^a	1.45 ± 0.01 ^c	1.48 ± 0.01 ^{bc}	1.50 ± 0.02 ^b
缬氨酸	1.98 ± 0.04 ^a	1.77 ± 0.01 ^c	1.79 ± 0.01 ^c	1.83 ± 0.03 ^b
蛋氨酸	0.47 ± 0.01 ^a	0.40 ± 0.02 ^b	0.39 ± 0.01 ^b	0.34 ± 0.02 ^c
异亮氨酸	1.21 ± 0.02 ^a	1.02 ± 0.01 ^b	1.02 ± 0.01 ^b	0.98 ± 0.02 ^c
亮氨酸	2.41 ± 0.05 ^a	2.03 ± 0.01 ^b	2.05 ± 0.02 ^b	2.01 ± 0.04 ^b
苯丙氨酸	1.31 ± 0.03 ^a	1.19 ± 0.01 ^b	1.21 ± 0.01 ^b	1.21 ± 0.02 ^b
赖氨酸	1.77 ± 0.03 ^a	1.63 ± 0.01 ^b	1.65 ± 0.02 ^b	1.72 ± 0.02 ^a
色氨酸	—	—	—	—
必需氨基酸(EAA)	10.76	9.49	9.58	9.60
天冬氨酸	2.91 ± 0.06 ^a	2.64 ± 0.02 ^b	2.66 ± 0.02 ^b	2.72 ± 0.05 ^b
丝氨酸	1.58 ± 0.04 ^a	1.37 ± 0.01 ^b	1.38 ± 0.02 ^b	1.38 ± 0.03 ^b
谷氨酸	3.23 ± 0.08 ^{ab}	3.14 ± 0.03 ^b	3.18 ± 0.02 ^b	3.30 ± 0.06 ^a
甘氨酸	1.84 ± 0.03 ^{ab}	1.77 ± 0.01 ^c	1.80 ± 0.02 ^{bc}	1.89 ± 0.03 ^a
丙氨酸	3.32 ± 0.06 ^b	2.78 ± 0.02 ^c	2.80 ± 0.03 ^c	3.58 ± 0.08 ^a
酪氨酸	1.27 ± 0.03 ^a	1.06 ± 0.01 ^b	1.07 ± 0.01 ^b	1.01 ± 0.02 ^c
组氨酸	0.47 ± 0.01 ^a	0.41 ± 0.00 ^b	0.42 ± 0.00 ^b	0.41 ± 0.01 ^b
精氨酸	2.04 ± 0.04 ^a	1.82 ± 0.01 ^c	1.84 ± 0.01 ^c	1.89 ± 0.03 ^b
脯氨酸	1.31 ± 0.03 ^a	1.15 ± 0.00 ^c	1.17 ± 0.01 ^c	1.23 ± 0.02 ^b
非必需氨基酸(NEAA)	17.96	16.13	16.32	17.41
总氨基酸(TAA)	28.72	25.62	25.90	27.01
EAA/NEAA/%	59.93	58.82	58.73	55.13
EAA/TAA/%	37.47	37.04	37.00	35.54

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);“—”表示未检出。

表 3 不同采收阶段坛紫菜的氨基酸评价(AAS)

Table 3 Evaluation of amino acid (AAS) in *P. haitanensis* at different harvest periods

氨基酸名称	FAO/WHO 评分标准	头水坛紫菜	二水坛紫菜	三水坛紫菜	四水坛紫菜
	模式质量分数				
苏氨酸	4.00	1.32	1.28	1.32	1.20
缬氨酸	5.00	1.29	1.25	1.28	1.18
胱氨酸+蛋氨酸	3.50	0.44	0.40	0.40	0.31
异亮氨酸	4.00	0.99	0.90	0.91	0.79
亮氨酸	7.00	1.13	1.03	1.05	0.92
苯丙氨酸+酪氨酸	5.50	1.41	1.32	1.36	1.19
赖氨酸	6.00	1.05	1.04	1.08	1.00

的鲜味和甜味氨基酸含量较高,且随采收阶段的增加鲜味和甜味氨基酸含量逐渐减少,而苦味氨基酸含量逐渐增加。本研究从坛紫菜中共检出 14 种游离氨基酸,含量最高的是丙氨酸(0.38~0.87 g/100 g),其次是谷氨酸(0.33~0.47 g/100 g),其它依次是天冬氨酸(0.08~0.19 g/100 g)和苏氨酸(0.04~0.12 g/100 g)(表 4)。其中鲜味氨基酸的

TAV 值最高,其次是甜味氨基酸,而苦味氨基酸 TAV 值最低($TAV<1$)(图 2)。另外,鲜味氨基酸的 TAV 值在三水时最高,其次是二水和四水,头水采收阶段 TAV 值最低。丙氨酸呈现甜味,其 TAV 值在四水时最高,其次是头水坛紫菜。以上结果表明,四水坛紫菜较头水坛紫菜具有更强的鲜味和甜味,二水和三水坛紫菜较头水坛紫菜的鲜味更

强,而甜味较弱。本研究的主要游离氨基酸种类,果相同。呈现甜味和鲜味的主要氨基酸与上述文献报道结

表4 不同采收阶段坛紫菜的游离氨基酸种类及含量(g/100 g,以干质量计)

Table 4 Types and contents of free amino acids in *P. haitanensis* at different harvest periods (g/100 g, by dry mass)

氨基酸名称	阈值/[g/(100 g)]	头水		二水		三水		四水		
		含量/[g/(100 g)]	TAV	含量/[g/(100 g)]	TAV	含量/[g/(100 g)]	TAV	含量/[g/(100 g)]	TAV	
鲜味	天冬氨酸	0.10	0.08	0.80	0.09	0.90	0.09	0.90	0.19	1.90
	谷氨酸	0.03	0.33	11.00	0.42	14.00	0.47	15.67	0.34	11.33
甜味	丝氨酸	0.15	0.01	0.07	0.02	0.13	0.02	0.13	0.03	0.20
	甘氨酸	0.13	0.02	0.15	0.03	0.23	0.04	0.31	0.03	0.23
	苏氨酸	0.26	0.11	0.42	0.12	0.46	0.09	0.35	0.04	0.15
	丙氨酸	0.06	0.54	9.00	0.39	6.50	0.38	6.33	0.87	14.50
苦味	蛋氨酸	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
	缬氨酸	0.04	0.02	0.50	0.03	0.75	0.04	1.00	0.03	0.75
	亮氨酸	0.19	0.02	0.11	0.02	0.11	0.02	0.11	0.01	0.05
	异亮氨酸	0.09	0.01	0.11	0.02	0.22	0.02	0.22	0.01	0.11
	酪氨酸	0.26	ND	ND	0.04	0.15	0.04	0.15	0.03	0.12
	苯丙氨酸	0.09	0.01	0.11	0.03	0.33	0.03	0.33	0.02	0.22
	赖氨酸	0.05	0.01	0.20	0.02	0.40	0.02	0.40	0.01	0.20
	精氨酸	0.05	0.02	0.40	0.02	0.40	0.02	0.40	0.01	0.20

注:“-”表示未检出。

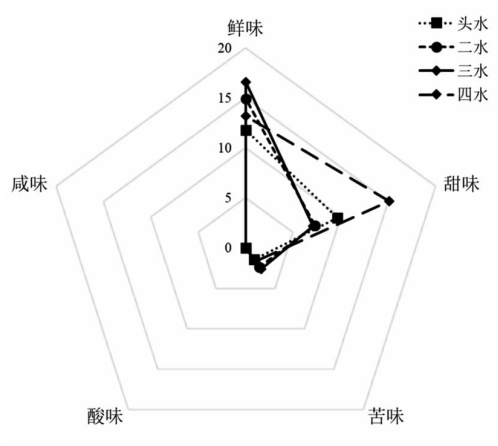


图2 不同采收阶段坛紫菜的TAV值雷达图

Fig.2 Radar chart of TAV of *P. haitanensis* in different harvest periods

2.5 坛紫菜脂肪酸随采收阶段的变化规律

脂肪酸是人体储存能量、维持细胞结构和细胞信号转导等多种生化途径的重要代谢物,其组成与机体组成与身体健康显著相关^[32]。据相关文献^[17,33]报道坛紫菜脂肪酸组成中多不饱和脂肪酸

(PUFA)的比例最高,单不饱和脂肪酸(MUFA),饱和脂肪酸(SFA)的比例最低,且不同采收阶段坛紫菜的SFA、MUFA和PUFA分别占总脂肪酸(FA)的31.93%~34.93%,5.61%~8.11%和57.71%~61.38%。其中,MUFA含量在四水坛紫菜中最高,PUFA含量在三水坛紫菜中最高,而SFA在采收过程中没有差异。本研究中共检出13种脂肪酸(表5),包含3种饱和脂肪酸,4种单不饱和脂肪酸和6种多不饱和脂肪酸,C16:1和C18:3仅在四水坛紫菜中检出。坛紫菜中SFA、MUFA和PUFA在FA的占比分别为29.90%~35.79%,7.14%~8.59%和57.07%~61.50%,与上述文献报道一致。李微等^[33]研究表明头水坛紫菜中SFA、MUFA和PUFA含量均最高,其中SFA、MUFA和PUFA中含量最高的脂肪酸分别是C16:0、C18:1和C20:5。C20:5被称为“脑黄金”,可改善大脑功能,增强神经网络功能和感觉功能,有助于提高学习和记忆能力^[34]。C20:5(EPA)与C18:3(ALA)、C22:6(DHA)和C22:5(DPA)共同组成 ω -3 PUFA^[35]。 ω -3 PUFA是维持神经健康的必需营养素,可以有效促进

人体生长发育,降低血脂和血糖,并表现出抗炎特性^[34]。而主要由 C18:2(LA)和 C20:4(AA)组成的 ω -6 PUFA 表现出促炎特性^[35]。 ω -6/ ω -3 PUFA 的比值十分重要,世界卫生组织建议 ω -6/ ω -3 PU-

FA 的比值应低于 10^[36]。本研究中 ω -6/ ω -3 PUFA 的比值为 0.37~0.50,且随采收阶段的增加呈下降趋势,符合世界卫生组织的要求。

表 5 不同采收阶段坛紫菜的脂肪酸种类及含量(g/100 g,以干质量计)

Table 5 Types and contents of fatty acids in *P. haitanensis* at different harvest periods (g/100 g, by dry mass)

脂肪酸	头水坛紫菜	二水坛紫菜	三水坛紫菜	四水坛紫菜
C12:0	0.018 ± 0.005 ^a	0.020 ± 0.003 ^a	0.016 ± 0.002 ^a	0.016 ± 0.001 ^a
C16:0	0.966 ± 0.059 ^a	0.808 ± 0.074 ^b	0.787 ± 0.010 ^b	0.657 ± 0.007 ^c
C18:0	0.038 ± 0.002 ^a	0.026 ± 0.004 ^b	0.029 ± 0.001 ^b	0.015 ± 0.000 ^c
C16:1(n-9)	—	—	—	0.010 ± 0.000 ^a
C18:1(n-9)	0.112 ± 0.006 ^a	0.086 ± 0.012 ^b	0.086 ± 0.009 ^b	0.066 ± 0.004 ^c
C20:1(n-11)	0.057 ± 0.001 ^b	0.055 ± 0.002 ^b	0.058 ± 0.002 ^b	0.086 ± 0.002 ^a
C22:1(n-13)	0.036 ± 0.001 ^a	0.036 ± 0.001 ^a	0.035 ± 0.000 ^a	0.036 ± 0.001 ^a
C18:2(n-9, 12)	0.092 ± 0.002 ^a	0.075 ± 0.007 ^c	0.084 ± 0.013 ^{ab}	0.071 ± 0.001 ^c
C20:2(n-11, 14)	0.027 ± 0.001 ^b	0.025 ± 0.001 ^b	0.026 ± 0.001 ^b	0.037 ± 0.001 ^a
C18:3(n-6, 9, 12)	—	—	—	0.010 ± 0.000 ^a
C20:3(n-8, 11, 14)	0.057 ± 0.003 ^a	0.051 ± 0.004 ^b	0.050 ± 0.001 ^b	0.054 ± 0.001 ^{ab}
C20:4(n-5, 8, 11, 14)	0.364 ± 0.019 ^a	0.321 ± 0.023 ^b	0.322 ± 0.012 ^b	0.212 ± 0.003 ^c
C20:5(n-5, 8, 11, 14, 17)	1.090 ± 0.057 ^a	0.968 ± 0.069 ^b	0.973 ± 0.015 ^b	1.032 ± 0.009 ^{ab}
ω -3	1.090 ± 0.057 ^a	0.968 ± 0.069 ^b	0.973 ± 0.015 ^b	1.032 ± 0.009 ^{ab}
ω -6	0.541 ± 0.021 ^a	0.471 ± 0.034 ^b	0.481 ± 0.012 ^b	0.384 ± 0.003 ^c
ω -9	0.204 ± 0.009 ^a	0.177 ± 0.016 ^b	0.179 ± 0.010 ^b	0.188 ± 0.004 ^{ab}
SFA	1.023 ± 0.060 ^a	0.854 ± 0.078 ^b	0.832 ± 0.009 ^b	0.689 ± 0.006 ^c
MUFA	0.204 ± 0.008 ^a	0.177 ± 0.015 ^c	0.179 ± 0.010 ^{bc}	0.198 ± 0.004 ^{ab}
PUFA	1.631 ± 0.078 ^a	1.440 ± 0.103 ^c	1.454 ± 0.016 ^d	1.417 ± 0.011 ^d
FA	2.858 ± 0.144 ^a	2.471 ± 0.196 ^b	2.465 ± 0.016 ^b	2.304 ± 0.022 ^b

注:SFA:饱和脂肪酸;MUFA:单不饱和脂肪酸;PUFA:多不饱和脂肪酸;TFA:反式脂肪酸;FA:总脂肪酸;“—”:未检出。同行不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.6 坛紫菜矿物质元素随采收阶段的变化规律

矿物质元素是人体维持正常代谢的重要组成部分,只能从外界获取。根据文献^[17]报道,坛紫菜富含 4 种常量元素(钠、镁、钾和钙),还含有铁、锌、锰、铜等微量元素。其中,钾能维持人体的酸碱平衡,镁可降低患心血管疾病的风险^[37],钙是骨骼和牙齿的重要组成成分^[38],铁参与氧气输送、DNA 合成、细胞呼吸和新陈代谢等生理功能^[39],锌具有抑制氧化损伤和炎症的作用^[40]。据文献^[17]报道采收过程中钠、镁、钾和钙的含量分别为 8 670~13 690, 8 180~10 980, 17 410~24 650 mg/kg 和 410~810 mg/kg,微量元素中含量最高的是铁元素(590~1 450

mg/kg),其余元素均小于 200 mg/kg。随着采收阶段的增加,常量元素含量呈下降趋势,微量元素呈上升趋势。如表 6 所示,本研究中含量最高的矿物质元素是钾(20 000.00~24 666.67 mg/kg),其余元素含量从高到低排序为钠 镁 钙 铁 锰 锌 铜 硒。其中,钾元素和微量元素含量与上述报道相似,常量元素含量则与上述报道存在差异,这是由生长环境不同引起的^[41]。采收过程中,采收后期的矿物质元素含量高于采收前期,钠、镁、钾、锰、铁、铜和锌 7 种矿物质元素随采收阶段的增加呈上升趋势,硒元素含量则随采收阶段的增加呈下降趋势,钾和钙 2 种矿物质元素含量在三水时最高。

表6 不同采收阶段坛紫菜的矿物质种类及含量(mg/kg,以干质量计)

Table 6 Types and contents of minerals in *P. haitanensis* at different harvest periods (mg/kg, by dry mass)

元素	头水坛紫菜	二水坛紫菜	三水坛紫菜	四水坛紫菜
钠(Na)	3 623.33 ± 30.55 ^d	4 430.00 ± 151 ^e	4 933.33 ± 45.090 ^b	7 400.00 ± 95.39 ^a
镁(Mg)	3 320.00 ± 30.00 ^e	3 206.67 ± 106.93 ^d	3 656.67 ± 20.82 ^b	4 523.33 ± 23.09 ^a
钾(K)	22 366.67 ± 230.94 ^b	20 000.00 ± 173.21 ^d	24 666.67 ± 208.17 ^a	20 466.67 ± 57.74 ^c
钙(Ca)	2 550.00 ± 17.32 ^d	4 953.33 ± 159.48 ^b	6 173.33 ± 80.83 ^a	3 910.00 ± 17.32 ^c
锰(Mn)	38.30 ± 0.30 ^b	97.30 ± 1.13 ^a	96.13 ± 1.65 ^a	97.67 ± 3.75 ^a
铁(Fe)	218.00 ± 2.00 ^d	477.67 ± 8.33 ^c	524.00 ± 6.93 ^b	651.33 ± 12.66 ^a
铜(Cu)	13.30 ± 0.00 ^b	12.10 ± 0.20 ^c	11.87 ± 0.25 ^c	19.57 ± 1.00 ^a
锌(Zn)	27.80 ± 0.20 ^a	22.60 ± 0.82 ^b	23.40 ± 0.10 ^b	27.97 ± 0.85 ^a
硒(Se)	0.13 ± 0.01 ^a	0.13 ± 0.00 ^{ab}	0.12 ± 0.00 ^b	0.12 ± 0.00 ^b

注:同行不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.7 坛紫菜营养成分指标与采收阶段的相关性分析

坛紫菜的繁殖期长,产量大,生长采收时间长达7个月,通常有4个采收阶段。坛紫菜的理化品质和营养成分指标不仅受生长环境的影响,而且受不同采收阶段气候变化的影响^[41]。本研究为探索坛紫菜食品营养成分特性随采收阶段变化的量化关系模型,根据决定系数 R^2 、平方根误差RMSE判断试验值和模型的拟合程度。 R^2 大于0.3定为有效值,RMSE需为非负值, R^2 越接近1, RMSE越小,表示试验值与模型的拟合程度越好^[19]。本研究选用宁德市福鼎市坛紫菜为模型样品,每个采收阶段选择3片不同的坛紫菜进行指标测定,每个样品设定3组平行,取平均值进行模型拟合。基于上述研究结果中粗纤维和脂肪含量随采收阶段的增加分别呈现上升和下降趋势,选择粗纤维和脂肪含量与不同采收阶段进行线性回归模型拟合,得到的坛紫菜分级模型,如式(8)所示。粗纤维和脂肪的 R^2 分别为0.864和0.917, RMSE分别为0.135和0.092,表明拟合的线性回归模型拟合程度较好(表7)。必需氨基酸是维持人体健康必不可少的营养物质,其含量在采收过程中呈现不同的变化规律。对表2中不同采收阶段坛紫菜的必需氨基酸含量与采收阶段变化进行的曲线回归模型拟合,结果见表7,其中各指标的 R^2 均大于0.8,表明这些氨基酸模型拟合性较好,它们与采收阶段变化的相关模型如式(9)所示。

为了验证模型的有效性,选择宁德市霞浦县和漳州市东山县两个养殖海域的坛紫菜进行模型

验证,测定各采收阶段的指标含量,见表8。将表8中的数值代入模型式(8)和式(9),通过Excel软件拟合数据计算采收阶段。依据霞浦县坛紫菜的各项指标含量预测采收阶段的验证结果(表9),根据计算得到的4个采收阶段坛紫菜的粗纤维含量分别为0.07, 3.48, 0.06和0.24,根据计算得到的4个采收阶段坛紫菜的脂肪含量分别为0.20, 0.44, 0.87和0.68;与实际采收阶段相对误差大于50%,表明依据粗纤维和脂肪含量拟合线性模型式(8)无法准确鉴定霞浦县坛紫菜的采收阶段。除蛋氨酸和亮氨酸,根据其它必需氨基酸含量对第1采收阶段计算的预测值与表9中第1采收阶段实际值相对误差均低于30%,表明根据苏氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸和赖氨酸含量建立的曲线回归模型可以较准确预测霞浦县坛紫菜的第1采收阶段,其中根据苯丙氨酸含量预测的结果更准确;除苏氨酸和苯丙氨酸,根据其它必需氨基酸含量对第2采收阶段计算的预测值与表9中第2采收阶段实际值相对误差均低于30%,表明根据缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和赖氨酸含量均可较准确预测霞浦县坛紫菜的第2采收阶段,其中根据异亮氨酸含量预测的结果最准确,相对误差为(5.98±2.40)%;根据缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和赖氨酸含量对第3采收阶段计算的预测值与表9中第3采收阶段实际值的相对误差均低于30%,表明根据缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和赖氨酸含量建立的曲线回归模型可较准确预测霞浦县坛紫菜的第3采收阶段,其中异亮氨酸含量预测的结果最准确,相对误差为(3.79±3.10)%;分级模

型中氨基酸各指标对四水坛紫菜计算的预测值与表 9 中第 4 采收阶段实际值的相对误差均大于 30%，表明根据必需氨基酸含量拟合的曲线回归模型无法准确区分霞浦县坛紫菜的第四采收阶段。进一步比较第 3 和第 4 采收阶段的预测值，结果表明，它们数值相近，因此不能根据以上曲线回归模型准确判别第 3 和第 4 采收阶段。依据漳州市东山县坛紫菜的各指标含量预测采收阶段的验证结果，如表 10 所示，根据粗纤维和脂肪含量计算得到的 4 个采收阶段与实际采收阶段相对误差均大于 30%，表明依据粗纤维和脂肪含量拟合线性模型式 (8) 无法准确鉴定东山县坛紫菜的采收阶段。根据必需氨基酸含量计算坛紫菜的采收阶段，发现依据苏氨酸、缬氨酸、异亮氨酸和亮氨酸均可准确预测东山县坛紫菜的第 1 采收阶段，其中根据缬氨酸含量预测的结果最准确，相对误差为 (6.30±1.20)%，而根据必需氨基酸含量拟合的曲线回归模型无法准确预测东山县坛紫菜的其它采收阶段。这是由于漳州市东山县的地理位置和坛紫菜养殖环境与宁德市福鼎市和宁德市霞浦县差异大，不同采收阶段坛紫菜营养成分指标的含量及变化趋势与模型组差异较大，从而导致采收

后期的预测值与实际值有一定的差异。综上所述，根据除蛋氨酸以外必需氨基酸含量拟合的回归曲线，可以准确鉴定不同海域的头水坛紫菜。

$$\begin{pmatrix} 0.597 \\ -0.537 \end{pmatrix} \ln X = \begin{pmatrix} Y_1 - 3.026 \\ Y_2 - 3.526 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} 0.047 \\ 0.007 \\ 0.039 \\ 0.084 \\ 0.063 \\ 0.030 \\ 0.053 \end{pmatrix} X^2 + \begin{pmatrix} -0.268 \\ -0.073 \\ -0.264 \\ -0.538 \\ -0.357 \\ -0.177 \\ -0.276 \end{pmatrix} X = \begin{pmatrix} Y_3 - 1.832 \\ Y_4 - 0.532 \\ Y_5 - 1.423 \\ Y_6 - 2.841 \\ Y_7 - 2.260 \\ Y_8 - 1.447 \\ Y_9 - 1.988 \end{pmatrix} \quad (9)$$

式中： X 为采收阶段； Y_1 为粗纤维含量，g/100 g (以干质量计)； Y_2 为脂肪含量，g/100 g (以干质量计)； Y_3 为苏氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_4 为蛋氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_5 为异亮氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_6 为亮氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_7 为缬氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_8 为苯丙氨酸含量，g/100 g (以干质量计)； Y_9 为赖氨酸含量，g/100 g (以干质量计)。

表 7 坛紫菜质量指标对采收阶段的曲线模型拟合的 R^2 和 RMSE

Table 7 R^2 and RMSE of the curve model fit for quality indicators of *P. haitanensis* on harvest period

名称	回归方程	R^2	RMSE
粗纤维	$Y=0.597\ln X+3.026$	0.864	0.135
脂肪	$Y=-0.536\ln X+3.526$	0.917	0.092
苏氨酸	$Y=0.047X^2-0.268X+1.832$	0.837	0.031
蛋氨酸	$Y=0.007X^2-0.073X+0.532$	0.899	0.017
缬氨酸	$Y=0.063X^2-0.357X+2.260$	0.871	0.035
异亮氨酸	$Y=0.039X^2-0.264X+1.423$	0.898	0.033
亮氨酸	$Y=0.084X^2-0.538X+2.841$	0.880	0.066
苯丙氨酸	$Y=0.030X^2-0.177X+1.447$	0.819	0.023
赖氨酸	$Y=0.053X^2-0.276X+1.988$	0.865	0.025

表 8 不同海域坛紫菜的质量指标 (g/100 g, 以干质量计)

Table 8 Quality indicators of *P. haitanensis* in harvest periods (g/100 g, by dry mass)

名称	霞浦县坛紫菜				东山县坛紫菜			
	头水	二水	三水	四水	头水	二水	三水	四水
粗纤维	1.40	3.80	1.40	2.20	3.70	3.60	4.00	4.00
	1.40	3.80	1.40	2.20	3.40	3.70	3.90	4.00
	1.40	3.70	1.30	2.10	3.30	3.70	3.90	4.00

(续表 8)

名称	霞浦县坛紫菜				东山县坛紫菜			
	头水	二水	三水	四水	头水	二水	三水	四水
脂肪	4.40	3.90	3.60	3.70	4.00	4.00	4.30	4.30
	4.40	4.00	3.60	3.80	4.00	4.00	4.20	4.30
	4.40	4.00	3.60	3.70	4.10	4.00	4.20	4.30
苏氨酸	1.65	1.56	1.50	1.49	1.63	1.71	2.05	2.06
	1.63	1.59	1.50	1.51	1.64	1.73	1.91	2.05
	1.63	1.61	1.56	1.55	1.63	1.73	1.93	2.05
缬氨酸	2.01	1.81	1.77	1.76	2.00	2.11	2.48	2.51
	2.00	1.84	1.77	1.78	2.00	2.07	2.34	2.45
	2.01	1.85	1.77	1.83	1.99	2.10	2.36	2.48
蛋氨酸	0.56	0.44	0.44	0.42	0.26	0.22	0.28	0.30
	0.57	0.45	0.44	0.43	0.25	0.30	0.30	0.27
	0.56	0.43	0.46	0.44	0.24	0.25	0.27	0.26
异亮氨酸	1.25	1.04	0.98	0.98	1.17	1.15	1.48	1.49
	1.25	1.06	0.98	1.00	1.18	1.13	1.36	1.47
	1.25	1.07	1.02	1.03	1.18	1.24	1.38	1.47
亮氨酸	2.54	2.15	2.02	2.05	2.48	2.55	3.06	3.07
	2.53	2.18	2.02	2.08	2.50	2.56	2.79	3.05
	2.53	2.21	2.11	2.14	2.50	2.55	2.85	3.05
苯丙氨酸	1.29	1.14	1.08	1.12	1.45	1.45	1.72	1.73
	1.28	1.16	1.09	1.14	1.37	1.45	1.56	1.72
	1.29	1.18	1.13	1.17	1.37	1.45	1.61	1.72
赖氨酸	1.73	1.64	1.60	1.60	2.15	2.17	2.61	2.57
	1.71	1.67	1.60	1.61	2.04	2.11	2.45	2.59
	1.72	1.70	1.60	1.65	2.05	2.17	2.49	2.66

表 9 霞浦县坛紫菜质量指标的采收阶段预测模型的验证结果

Table 9 Validation results of harvest period prediction models for quality indicators of Xiapu *P. haitanensis*

名称	预测采收阶段				相对误差/%			
	头水	二水	三水	四水	头水	二水	三水	四水
粗纤维	0.07 ± 0.00	3.48 ± 0.33	0.06 ± 0.01	0.24 ± 0.02	93.44 ± 0.00	73.86 ± 16.28	97.92 ± 0.19	94.04 ± 0.56
脂肪	0.20 ± 0.00	0.44 ± 0.05	0.87 ± 0.00	0.68 ± 0.07	80.42 ± 0.00	78.16 ± 2.45	70.97 ± 0.00	82.91 ± 1.78
苏氨酸	0.86 ± 0.06	1.15 ± 0.16	1.65 ± 0.29	1.68 ± 0.27	14.22 ± 6.06	42.54 ± 8.00	44.92 ± 9.59	58.02 ± 6.75
缬氨酸	0.83 ± 0.02	1.72 ± 0.15	2.33 ± 0.00	2.15 ± 0.40	16.86 ± 2.28	14.12 ± 7.72	22.37 ± 0.00	46.19 ± 9.93
蛋氨酸	-0.42 ± 0.08	1.46 ± 0.18	1.34 ± 0.21	1.66 ± 0.20	141.58 ± 7.60	27.01 ± 9.20	55.36 ± 6.86	58.59 ± 5.12
异亮氨酸	0.73 ± 0.00	1.95 ± 0.14	2.81 ± 0.43	2.62 ± 0.43	26.79 ± 0.00	5.98 ± 2.40	3.79 ± 3.10	34.44 ± 10.69
亮氨酸	0.63 ± 0.01	1.66 ± 0.12	2.38 ± 0.37	2.07 ± 0.24	36.69 ± 1.32	20.77 ± 3.02	20.64 ± 12.29	48.23 ± 5.88
苯丙氨酸	1.11 ± 0.06	—	—	—	11.43 ± 5.60	—	—	—
赖氨酸	1.29 ± 0.07	1.77 ± 0.35	2.61 ± 0.00	2.42 ± 0.40	29.12 ± 7.13	16.32 ± 10.70	13.08 ± 0.00	39.47 ± 10.00

注：“—”表示无法根据指标含量预测采收阶段。

表 10 东山县坛紫菜质量指标的采收阶段预测模型的验证结果

Table 10 Validation results of harvest period prediction models for quality indicators of Dongshan *P. haitanensis*

名称	预测采收期				相对误差/%			
	头水	二水	三水	四水	头水	二水	三水	四水
粗纤维	2.18 ± 0.80	2.93 ± 0.28	4.59 ± 0.46	5.56 ± 0.00	118.20 ± 80.12	46.68 ± 13.77	52.86 ± 15.17	38.95 ± 0.00
脂肪	0.39 ± 0.04	0.41 ± 0.00	0.27 ± 0.03	0.24 ± 0.00	61.04 ± 4.06	79.35 ± 0.00	91.06 ± 0.93	94.10 ± 0.00
苏氨酸	0.88 ± 0.03	0.44 ± 0.05	-0.45 ± 0.24	0.73 ± 0.02	12.49 ± 3.06	78.03 ± 2.55	114.96 ± 7.99	118.33 ± 0.46
缬氨酸	1.06 ± 0.01	1.27 ± 0.05	2.02 ± 0.20	2.25 ± 0.08	6.30 ± 1.20	36.28 ± 2.36	36.63 ± 6.57	43.83 ± 1.96
蛋氨酸	—	—	—	—	—	—	—	—
异亮氨酸	1.11 ± 0.04	1.15 ± 0.32	0.07 ± 0.25	-0.20 ± 0.04	11.50 ± 3.51	42.40 ± 16.24	97.77 ± 8.18	104.96 ± 1.01
亮氨酸	0.73 ± 0.03	0.59 ± 0.01	0.10 ± 0.25	-0.38 ± 0.02	27.07 ± 2.79	70.61 ± 0.65	103.40 ± 8.35	109.46 ± 0.48
苯丙氨酸	0.03 ± 0.02	-0.01 ± 0.00	-0.10 ± 0.05	-0.16 ± 0.00	97.16 ± 2.61	100.08 ± 0.00	103.44 ± 1.54	103.90 ± 0.08
赖氨酸	-0.31 ± 0.19	-0.53 ± 0.10	-1.49 ± 0.19	-1.69 ± 0.10	131.06 ± 19.23	126.53 ± 5.23	149.54 ± 6.33	142.36 ± 2.56

注：“—”表示无法根据指标含量预测采收阶段。

3 结论

对不同采收阶段坛紫菜的色泽、基本营养成分、必需氨基酸、呈味氨基酸等食品营养成分指标的研究表明,随着采收阶段的增加,坛紫菜色泽偏黄绿色,蛋白质、EAA、NEAA 和 TAA 含量先减小后增加,脂肪酸和粗纤维分别呈下降和上升趋势,灰分含量先上升后下降。此外,四水坛紫菜较头水坛紫菜具有更强的鲜味和甜味,二水和三水坛紫菜较头水坛紫菜的鲜味更强,而甜味较弱;软脂酸和 C18:3(ALA)仅在四水坛紫菜中检出;采收后期的矿物质元素含量高于采收前期。根据坛紫菜采收阶段与食品营养成分指标的相关性,首次建立坛紫菜分级模型,通过除蛋氨酸以外必需氨基酸含量拟合的回归曲线,可准确鉴定不同海域的头水坛紫菜。

参 考 文 献

- [1] ZHENG L X, CHEN X Q, CHEONG K L. Current trends in marine algae polysaccharides: The digestive tract, microbial catabolism, and prebiotic potential[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 344–354.
- [2] ENGASAMY K R, MAHOMOODALLY M F, AUMEERUDDY M Z, et al. Bioactive compounds in seaweeds: An overview of their biological properties and safety[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 135: 111013.
- [3] 宣仕芬, 朱煜康, 孙楠, 等. 不同采收期坛紫菜感官品质及蛋白组成分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(14): 291–296.
XUAN S F, ZHU Y K, SUN N, et al. Sensory quality and protein composition analysis of *Porphyra haitanensis* in different harvest periods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(14): 291–296.
- [4] CAO J, WANG J P, WANG S C, et al. *Porphyra* species: A mini-review of its pharmacological and nutritional properties[J]. Journal of Medicinal Food, 2016, 19(2): 111–119.
- [5] 李水根. 福建省不同海域坛紫菜营养成分及重金属含量分析[J]. 渔业研究, 2020, 42(5): 453–462.
LI S Y. Analysis of nutrient composition and heavy metal content of *Porphyra haitanensis* in different sea areas of Fujian Province[J]. Journal of Fisheries Research, 2020, 42(5): 453–462.
- [6] ZENG A Q, YANG R J, YU S H, et al. A novel hypoglycemic agent: Polysaccharides from laver (*Porphyra* spp.) [J]. Food & Function, 2020, 11(10): 9048–9056.
- [7] WANG X M, LI W D, XIAO L, et al. *In vivo* antihyperlipidemic and antioxidant activity of porphyran in hyperlipidemic mice[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 417–420.
- [8] PHAM T N A, LE B, YANG S H. Anticancer activity of the potential *Pyropia yezoensis* galactan fractionated in human prostate cancer cells [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2021,

- 26(1): 63–70.
- [9] 曹荣, 赵玲, 王联珠, 等. 基于电子舌技术分析不同采收期紫菜的滋味特征[J]. 渔业科学进展, 2019, 40(1): 147–154.
CAO R, ZHAO L, WANG L Z, et al. Taste characteristic analysis of *Porphyra yezoensis* during different harvest periods: A study based on electronic tongue technology[J]. Progress in Fishery Sciences, 2019, 40(1): 147–154.
- [10] COELHO E M, HAAS C I D, De AZEVEDO L C, et al. Multivariate chemometric analysis for the evaluation of 22 *Citrus* fruits growing in Brazil's semi-arid region[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 101: 103964.
- [11] 李姝洁, 刘杰, 邓子昂, 等. FTIR 光谱结合曲线拟合研究萌发水稻种子[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 1832–1840.
LI S J, LIU J, DENG Z A, et al. Study of germinated rice seeds by FTIR spectroscopy combined with curve fitting[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1832–1840.
- [12] SEPTIARINI A, SUNYOTO A, HAMDANI H, et al. Machine vision for the maturity classification of oil palm fresh fruit bunches based on color and texture features[J]. Scientia Horticulturae, 2021, 286: 110245.
- [13] CAO B, ZHANG K C, WEI B, et al. Status quo and future prospects of artificial neural network from the perspective of gastroenterologists[J]. World Journal of Gastroenterology, 2021, 27(21): 2681–2709.
- [14] HUANG S, CAI N, PACHECO P P, et al. Applications of support vector machine (SVM) learning in cancer genomics[J]. Cancer Genomics & Proteomics, 2018, 15(1): 41–51.
- [15] MARILL K A. Advanced statistics: Linear regression, Part II: Multiple linear regression[J]. Academic Emergency Medicine, 2004, 11(1): 94–102.
- [16] 张忠山, 王晓梅, 毛根祥, 等. 紫菜半乳聚糖结构与生物活性研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 342–350.
ZHANG Z S, WANG X M, MAO G X, et al. Research progress on structure and biological activity of *Porphyran* of laver[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(11): 342–350.
- [17] 陈胜军, 于娇, 胡晓, 等. 汕头地区不同采收期坛紫菜营养成分分析与评价[J]. 核农学报, 2020, 34(3): 539–546.
CHEN S J, YU J, HU X, et al. Nutritional analysis and evaluation of *Porphyra haitanensis* in Shantou area at different harvesting stages[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(3): 539–546.
- [18] 李晋祯, 郑惠娜, 任鼎鼎, 等. 2种塔形马蹄螺肌肉营养成分分析与品质评价[J]. 渔业科学进展, 2022, 43(4): 1–9.
LI J Z, ZHENG H N, REN D D, et al. Analysis and quality evaluation of nutrient components in the muscles of *Tectus pyramis* [J]. Progress in Fishery Sciences, 2022, 43(4): 1–9.
- [19] 梁懿, 倪辉, 姜泽东, 等. 江蓠琼脂生产中清洗残碱的逆流工艺[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2258–2269.
LIANG Y, NI H, JIANG Z D, et al. Countercurrent cleaning technology of residual alkali in gracilaria agar production[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 2258–2269.
- [20] 白雪, 刘瑞瑞, 张美莉. 预处理燕麦麸皮贮藏期预测模型的建立[J]. 中国食品学报, 2022, 22(8): 234–243.
BAI X, LIU R R, ZHANG M L. Establishment of prediction model for storage period of pretreated oat bran[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(8): 234–243.
- [21] MILOVANOVIC B, TOMOVIC V, DJECKIC I, et al. Colour assessment of milk and milk products using computer vision system and colorimeter[J]. International Dairy Journal, 2021, 120: 105084.
- [22] LEE M C, YE H Y, JHANG F J, et al. Enhancing growth, phycoerythrin production, and pigment composition in the red alga *Coelaconema* sp. Through optimal environmental conditions in an indoor system[J]. Bioresource Technology, 2021, 333: 125199.
- [23] HWANG E S, KI K N, CHUNG H Y. Proximate composition, amino acid, mineral, and heavy metal content of dried laver[J]. Preventive Nutrition and Food Science, 2013, 18(2): 139–144.
- [24] BERMEJO R, MACIAS M, SANCHEZ-GARCIA F, et al. Influence of irradiance, dissolved nutrients and salinity on the colour and nutritional characteristics of *Gracilariopsis longissima* (Rhodophyta)[J]. Algal Research, 2020, 52: 102121.

- [25] GRESSLER V, YOKOYA N S, FUJII M T, et al. Lipid, fatty acid, protein, amino acid and ash contents in four Brazilian red algae species[J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 585-590.
- [26] 黄小兰, 何旭峰, 杨勤, 等. 不同产地地参中17种氨基酸的测定与分析[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 255-261.
- HUANG X L, HE X F, YANG Q, et al. Determination of 17 amino acids in the dried rhizome of *Lycopus lucidus* Turcz. var. *hirtus* regel from different habitats[J]. Food Science, 2021, 42(2): 255-261.
- [27] 赵玲, 曹荣, 王联珠, 等. 靖海湾条斑紫菜的营养及鲜味评价[J]. 渔业科学进展, 2018, 39(6): 134-140.
- ZHAO L, CAO R, WANG L Z, et al. Nutritional analysis and umami assessment of *Pyropia yezoensis* from Jing bay [J]. Progress in Fishery Sciences, 2018, 39(6): 134-140.
- [28] YANG Y J, XIA Y J, WANG G Q, et al. Effects of boiling, ultra-high temperature and high hydrostatic pressure on free amino acids, flavor characteristics and sensory profiles in Chinese rice wine[J]. Food Chemistry, 2019, 275: 407-416.
- [29] 王福田, 向俊飞, 朱亚军, 等. 三种不同来源的养殖青蟹肌肉感官品质比较[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(8): 98-105, 112.
- WANG F T, XIANG J F, ZHU Y J, et al. Purification, identification and bioinformatics analysis of tropomyosin from *Litopenaeus vannamei*[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(8): 98-105, 112.
- [30] XU D, SUN N, XUAN S, et al. Effect of different drying methods on the physicochemical properties and phycobiliprotein structure of *Porphyra haitanensis* [J]. International Journal of Food Engineering, 2021, 17(2): 111-120.
- [31] 曹荣, 刘楠, 王联珠, 等. 不同采收期坛紫菜的风味比较[J]. 上海海洋大学学报, 2019, 28(5): 811-817.
- CAO R, LIU N, WANG L Z, et al. Flavor analysis of *Porphyra haitanensis* harvested during different periods [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2019, 28(5): 811-817.
- [32] 马妍, 陈晨, 霍军生. 人体样本中脂肪酸分析方法研究进展[J]. 营养学报, 2021, 43(4): 412-416.
- MA Y, CHEN C, HUO J S. The methodological progress in fatty acids analysis for human samples[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2021, 43(4): 412-416.
- [33] 李微, 阿曼尼萨·买买提, 徐继林, 等. 不同收获期不同品系坛紫菜脂肪酸组成比较[J]. 生物学杂志, 2016, 33(1): 27-31, 67.
- LI W, OMANNISA M, XU J L, et al. Comparative study on fatty acid composition of *Porphyra haitanensis* at different harvest periods in different culture areas[J]. Journal of Biology, 2016, 33(1): 27-31, 67.
- [34] METHEREL A H, REZAEI K, LACOMBE R J S, et al. Plasma unesterified eicosapentaenoic acid is converted to docosahexaenoic acid (DHA) in the liver and supplies the brain with DHA in the presence or absence of dietary DHA [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids, 2021, 1866(8): 158942.
- [35] BARTA D G, COMAN V, VODNAR D C. Microalgae as sources of omega-3 polyunsaturated fatty acids: Biotechnological aspects[J]. Algal Research - Biomass Biofuels and Bioproducts, 2021, 58: 102410.
- [36] SHAHIDI F, AMBIGAIPALAN P. Omega-3 polyunsaturated fatty acids and their health benefits[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2018, 9: 345-381.
- [37] 龙孟团, 朱晓宇, 魏雪娇, 等. 镁对慢性肾脏病及其主要并发症的作用研究进展[J]. 临床肾脏病杂志, 2021, 21(12): 1033-1040.
- LONG M T, ZHU X Y, WEI X J, et al. Role of magnesium in chronic kidney disease complications [J]. Journal of Clinical Nephrology, 2021, 21(12): 1033-1040.
- [38] MICHOS E D, CANIZOS-ACHIRICA M, HERAVI A S, et al. Vitamin D, calcium supplements, and implications for cardiovascular health[J]. Journal of the American College of Cardiology, 2021, 77(4): 437-449.
- [39] 范文新, 孙艳波, 陈众, 等. 鄂莲5号莲藕中铁元素含量周年变化及赋存形态[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(18): 49-54, 77.
- FAN W X, SUN Y B, CHEN Z, et al. Annual variation and occurrence form of iron content in Elian No.5 lotus root[J]. Food Research and Development, 2022, 43(18): 49-54, 77.
- [40] 郭洪辉, 陈晖, 赵雪, 等. 罗非鱼鳞胶原蛋白螯合锌

抗氧化及抑菌活性研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 120-125.

GUO H H, CHEN H, ZHAO X, et al. Antioxidant and antibacterial activities of collagen peptide chelated zinc from tilapia scales[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(20): 120-125.

[41] GARCIA-POZA S, LEANDRO A, COTAS C, et al. The evolution road of seaweed aquaculture: Cultivation technologies and the industry 4.0[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(18): 6528.

The Nutrient Components Analysis and Prediction Model of *Porphyra haitanensis* at Different Harvest Periods

Chen Xiaochen¹, Ni Hui^{1,2,3,4}, Jiang Zedong^{1,2,3}, Chen Yanhong^{1,2,3}, Yang Yuanfan^{1,2,3}, Du Xiping^{1,2,3*}

(¹College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian

²Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, Fujian

³Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, Fujian

⁴Xiamen Ocean Vocational and Technical College, Xiamen 361021, Fujian)

Abstract In this study, four harvest periods were used to determine and analyze the raw material properties such as color, basic nutrients, amino acids of *P. haitanensis*, and further according to the correlation between the harvest period and the quality index of nutrient components, the identification technique of different harvest periods of *P. haitanensis* were established. The results showed that as the harvest period increased, the L^* and b^* values increased significantly ($P < 0.05$), while the a^* values showed a decreasing trend; the protein, essential amino acid, non-essential amino acid and total amino acid contents first decreased and then increased, fat and crude fiber showed decreasing and increasing trends respectively, and ash content first increased and then decreased. In addition, the highest TAV values for the fresh amino acids were found in the third harvest period, the highest TAV values for the sweet amino acids were in the fourth harvest period, C16:1 and C18:3 were only detected in the fourth harvest period, and the mineral element content was higher in the late harvest than in the early harvest. The regression curve fitted to the essential amino acid content expert emethionin allows accurate identification of the first harvest period of *P. haitanensis* from different sea areas. This study established a correlation model between harvest periods and related quality indicators, which provides a theoretical and technical reference for the identification and screening of different harvest periods and high value utilization of *P. haitanensis*.

Keywords *Porphyra haitanensis*; harvest periods; nutrient components; correlation analysis; model