第2期　　　　海 洋 科 学　　　　№2
1987年3月　　　　MARINE SCIENCES　　　　Mar., 1987

琼枝卡拉胶与海萝胶结构的^{13}C-NMR分析

纪明侯　顾柯楠

（中国科学院海洋研究所）

琼枝*Eucheuma gelatinae*是我国海南岛人工栽培的重要红藻类。琼枝的热水提取多糖是卡拉胶（carrageenan）。六十年代末，我国就开始用琼枝生产卡拉胶，但生产单位将其产品冒充为“琼脂”在市场上出售。卡拉胶不同于琼胶（亦称“琼脂”，即agar)，从基本化学结构上，前者是D-半乳糖及其衍生物相连接的多糖，而后者是D-和L-半乳糖及其衍生物交替地相连接的多糖。琼枝多糖的化学结构属于前者。

海萝*GloioPeltis furcata*的提取多糖是琼胶类型的，因基本结构骨架是D-半乳糖和3,6-内醚-L-半乳糖交替地相连接的被取代的琼胶糖（agarose)。海萝多糖，亦称“海萝胶”（funoran），主要在纺织工业中用作织物浆料。

作者等对琼枝（产地：海南岛，1983年11月采集）和海萝（产地：青岛，1983年3月采集）的热水提取多糖用DEAE-Sephadex A50离子交换柱进行了层析分级，并以浓度逐增的NaCl液洗脱。对所得主要级分以FX-100核磁共振仪进行了^{13}C-NMR谱图分析（Ji et al., 1985）。

1．各级分分布

图1中，a为琼枝卡拉胶和海萝胶(b)的水和不同浓度NaCl液洗脱级分的得率分布。

琼枝多糖中以1.0*M* NaCl级分的得率为最高，为各级分总量的62%，为所用卡拉胶的26%。海萝胶则以1.0*M*和2.5*M* NaCl级分为主要级分。前级分为各级分总量的42%，后级分为48%。两者的总合占90%，为所用海萝胶的35%。两种红藻多糖中的水溶中性级分都非常少，而主要是负电荷的，即含多量硫酸根的半乳糖胶（galactan)。海萝胶的1.0*M*和2.5*M* NaCl级分的SO_4含量分别为10.7%和10.9%[1]。

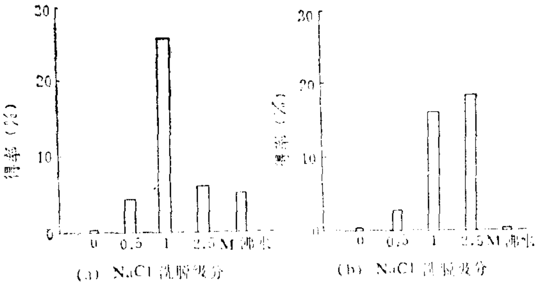

图1　琼枝卡拉胶(a)和海萝胶(b)的各级分得率分布

Fig.1　Distribution pattern of yield of fractions recovered from carrageenan(a) of *Eucheuma gelatinae* and funoran(b) of *Gloiopeltis furcata*

2．^{13}C-NMR分析

琼枝卡拉胶的主要级分（1.0*M* NaCl级分）的^{13}C-NMR谱图如图2所示，明显地有κ-卡拉胶（图3b）所特有的化学位移值δ：G1 102.3，G2 69.8，G3 78.9，G4 73.8，G5 74.7，G6 61.2；A1 95.0，A2 69.8，A3 78.5，A4 79.0，A5 76.6，A6 69.4ppm，与Usov等（1983）报道的数值完全相符。另外，还有清晰的脱硫κ-卡拉胶，即β-卡拉胶（Greer等，1984）所特有的信号：G′2 70.1，

1）由邓志峰同志测定。

G′3 80.2，G′4 66.3，G′5 75.1，A′1 94.3 ppm，β-卡拉胶的生物前体是γ-卡拉胶。后者经碱处理可转变成前者（图3a），其在^{13}C-NMR谱图中的特征信号是104.8 和 96.3ppm（Greer等，1984），但没有在我们的谱图中出现。按β-和κ-卡拉胶的异头碳的强度比值估算，β-卡拉胶占63%，是琼枝卡拉胶的重要组分，而κ-卡拉胶为37%。β-卡拉胶虽含量高，但它与κ-卡拉胶均以嵌段连接在长链分子中，故β-卡拉胶未在水级分中而在1.0*M* NaCl级分中被洗脱下来。β-和K-卡拉胶都是凝固力较强的组分。

海萝胶的1.0*M* NaCl级分的^{13}C-NMR谱图（图4）显示出的化学位移值δ为：G1 102.4，G2 70.0，G3 82.0，G^{+}4 68.3，G^{+}5 72.9，G^{+}6 67.2 ppm；A1 98.1，A2 69.7，A3 80.0，A4 77.6，A5 75.6，A6 69.3ppm（2.5*M* NaCl级分的各碳信号与1.0*M* NaCl者很相似）。除G^{+}4，G^{+}5和G^{+}6是6-OSO_3-D-半乳糖的特征信号外（Usov等，1983），都是琼二糖（agarobiose）各碳的化学位移值；而琼胶糖（agarose）中D-半乳糖的G4 68.6，G5 75.2 和 G6 61.3ppm（Usov等，1980）信号都从谱图中消失掉。这表明D-半乳糖的C6上几乎全被硫酸基所取代（见图5）。

Hirase等（1972）曾对海萝多糖主要级分的甲基化产物进行过分析，认为海萝多糖由D-半乳糖、6-OSO_3-D-半乳糖、6-OCH_3-D-半乳糖同3,6-内醚-L-半乳糖、3,6-内醚-2-OCH_3-L-半乳糖和3,6-内醚-2-OSO_3-L-半

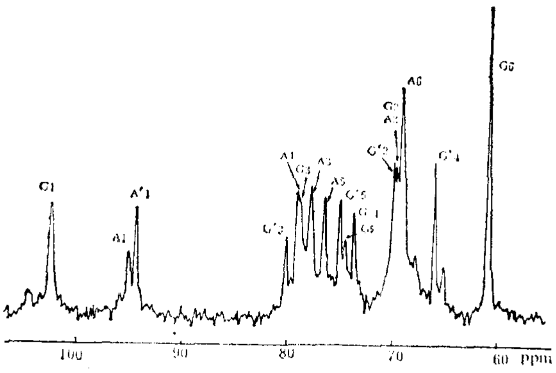

图2　琼枝卡拉胶1.0*M* NaCl级分的^{13}C-NMR谱图G和A分别表示4-OSO_3-D-半乳糖和3,6-内醚-D-半乳糖的碳；G′和A′分别表示D-半乳糖和3,6-内醚-D-半乳糖的碳

Fig.2　^{13}C-NMR spectrum of 1.0 *M* NaCl fraction recovered from carrageenan of *E.gelatinae*. G and A refer to carbons in D-galactose-4-sulfate and 3,6-anhydro-D-galactose, respectively; G′ and A′ to carbons in D-galactose and 3,6-anhydro-D-galactotose

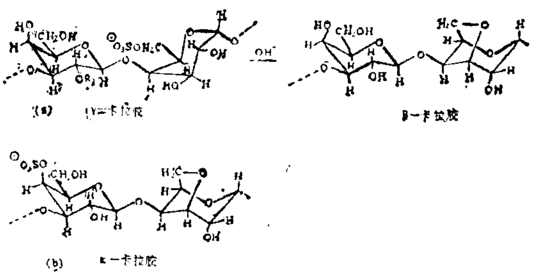

图3　γ-和β-卡拉胶（a）以及κ-卡拉胶（b）的化学结构式，它们分别由（1→3）-β-D-半乳糖基-（1→4）-6-OSO_3-α-D-半乳糖，（1→3）-β-D-半乳糖基-（1→4）-3,6-内醚-α-D-半乳糖和（1→3）-4-OSO_3-β-D-半乳糖为二糖重复单位组成

Fig. 3　Structure of γ-, β-and κ-carrageenan(a,b), composed of (1→3)-β-D-galactosyl-(1→4)-6-OSO_3-α-D-galactose, (1→3)-β-D-galactosyl-(1→4)-3, 6-anhydro-α-D-galactose and (1→3)-4-OSO_3-β-D-galactosyl-(1→4)-3,6-anhydro-α-D-galactose as alternating disaccharide repeat units, respectively

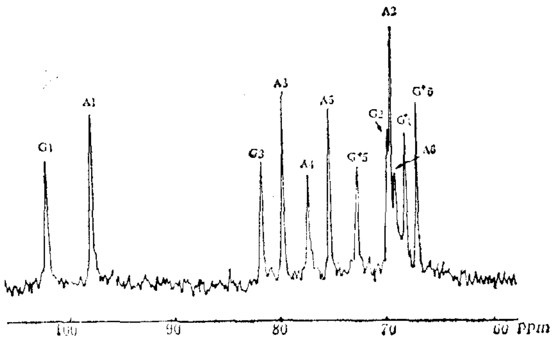

图4 海萝胶主要级分（1.0M NaCl级分）的^{13}C-NMR谱图
G和A分别表示D-半乳糖和3,6-内醚-L-半乳糖的碳；
G^+表示6-OSO_3-D-半乳糖的碳

Fig. 4 ^{13}C-NMR spectrum of 1.0M NaCl fraction recovered from funoran of *Gloiopeltis furcata*
G and A refer to carbons in D-galactose and 3,6-anhydro-L-galactose, respectively; G^+ refers to carbons in D-galactose-6-sulfate

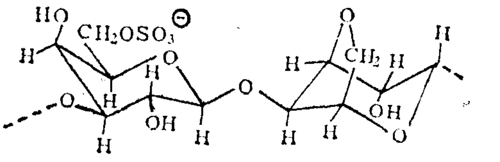

图5 海萝胶主要级分的结构式
6-OSO_3-琼胶糖〔(1→3)-6-OSO_3-β-D-半乳糖基-(1→4)-3,6-内醚-α-L-半乳糖为二糖重复单位〕

Fig. 5 Structure of main fractions of funoran from *C. furcata* 6-OSO_3-agarose, composed of(1→3)-6-OSO_3-β-D-galactosyl-(1→4)-3,6-anhydro-α-L-galactose as alternating disaccharide repeat unit

乳糖交替混合组成。本项工作用^{13}C-NMR分析法首次证明海萝多糖的主要级分是由接近单一结构的6-OSO_3-琼胶糖〔(1→3)-6-OSO_3-β-D-半乳糖基-(1→4)-3,6-内醚-α-L-半乳糖为其二糖重复单位。见图5〕构成。虽然6-OSO_3-D-半乳糖-D-半乳糖与未被取代的3,6-内醚-L-半乳糖相交替连接成多糖，但此多糖并不呈现任何凝固能力。

^{13}C-NMR SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF CARRAGEENAN FROM *EUCHEUMA GELATINAE* AND FUNORAN FROM *GLOIOPELTIS FURCATA*

Ji Minghou and Gu Kenan

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Abstract

The carrageenan extracted from *Eucheuma gelatinae* collected from South China and funoran from *Gloiopeltis furcata* from North China were fractionated on EDAE-Sephadex A 50 column, and the structure of their main fractions was studied using ^{13}C-NMR spectroscopy. The ^{13}C-NMR spectrum of the main fraction of *Eucheuma* showed that β-carrageenan or desulfated K-carrageenan composed of(1→3)-β-D-galactosyl-(1→4)-3,6-anhydro-α-D-galactose disaccharide repeat unit is the predominant component, and K-carrageenan the next one. The ^{13}C-NMR spectra of the major fractions of *Gloiopeltis* eluted with 1.0M and 2.5 M NaCl indicated they are agar-type polysaccharode, 6-OSO_3-agarose, consisting of (1→3)-6-OSO_3-β-D-galactosyl-(1→4)-3, 6-α-L-galactose disaccharide repeat unit as a nearly single constituent in block in agar molecules.