

紫菜胶与紫菜琼胶*

史 燦 史升耀

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 研究了坛紫菜所含多糖的产率、性质和组成。用水直接提取的多糖产率为5.45~6.89%，无凝固性，含SO₄12.73~14.08%，含3,6-AG 9.98~12.12%。经碱处理后提取的多糖产率为4.9~9.5%，最高的达19.1%，它能形成很好的凝胶，其凝胶强度达750~1 100 g/cm²，含SO₄0.20~0.75%，含3,6-AG 40.28~43.04%，它的红外光谱和¹³C-NMR波谱与琼胶素的相同。故将前者称紫菜胶，将后者称紫菜琼胶是适宜的。结果证明，坛紫菜可以作为制造琼胶的原料。

关键词 琼胶,紫菜胶,紫菜

紫菜中含有紫菜胶(Porphyrin)。1957年 Nunn 等^[6]研究了好望角紫菜(*Porphyra capensis*)，该藻含紫菜胶32%。1961年, Peat 等^[7]用沸水提取脐形紫菜(*P. umbilicalis*)得紫菜胶41.7%。这些紫菜胶毫无凝固性。同年, Rees^[8]

将紫菜胶用 NaOH 和 KBH₄ 处理, 所得产物的 SO₃ 含量由原先的 9.8% 减少到 1.87%, 而 3,6-

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1572号。

收稿日期 1993年6月8日

AG 含量由12.9%增加到30.0%。而且碱处理后的胶液出现凝固现象。其后,他们又分析了40份不同的紫菜样品所含紫菜胶的组成^[9],结果是:(1)3,6-AG 含量5~19%;(2)硫酸酯含量6~11%;(3)6-O-甲基-半乳糖含量3~28%;(4)半乳糖含量24~45%。差别相当大。1981年Brasch等^[4]研究了新西兰的楼斗紫菜(*P. columbina*)多糖。经碱和NaBH₄处理后的多糖能形成凝胶,其组成结构与琼胶素很接近。

我国琼胶自古以来一直使用石花菜作原料,本世纪60年代研究成功用江蓠制造琼胶的方法使有些种类的江蓠也成为制造琼胶的良好原料^[2],但江蓠的数量仍不足。正在此时,我国紫菜养殖业大发展,后期不能食用的紫菜大增。故本文的目的便是研究此后期紫菜所含多糖的物理性、化学组成和结构,以及用它来制造琼胶的质和量,为其利用提供科学依据。

1 实验材料

实验用坛紫菜(*P. haitanensis*)的采收情况如下:1号,1986年1月采自福建连江,表面有少量附着物,比较干净;2号,1985年1月采自浙江洞头,藻体表面附着物多,很脏;3号,1984年12月采自浙江洞头,附着物较少;4号,1985年1月采自福建连江,附着物较少。以上样品都是晒干的。

2 实验方法

2.1 碱处理 称取坛紫菜30g,水洗,加15倍20%NaOH液在80℃处理4h,过滤,水洗,紫菜用于提取多糖。将碱处理液和水洗液收集合并,称碱处理液。将碱处理液加Celite 545,用滤纸过滤,清的滤液用732阳离子树脂(H⁺型)中和,转移到一玻璃层析柱中,将溶液放出,再用蒸馏水洗树脂。所得溶液在50℃减压浓缩,最后用真空冷冻干燥,得碱处理物。

2.2 未碱处理多糖的提取 坛紫菜30g不经碱处理,用水洗净,第一次提取加450ml水,放压力锅中用0.5kg/cm²压力加热1h时,先

用筛绢粗滤,滤液加Celite 545用滤纸过滤,渣子再加400ml水提取第二次,0.5h,同样过滤,两次滤液合并,放冷,毫无凝固现象,放入冰箱中冷冻,冻透后取出,各加2000ml 95%乙醇脱水融化,再用乙醇浸洗一次,干燥。

2.3 碱处理多糖的提取 将经上述碱处理后水洗后的坛紫菜用0.4% HCl浸20min,水洗2次,加450ml水提取。提取和过滤方法同上。滤液放冷后形成良好的凝胶,切条,放入压榨脱水袋中,压榨脱水,干燥。

2.4 凝胶强度、凝固点、熔点、粘度、3,6-AG含量和硫酸基含量的测定 参阅文献^[3]。

2.5 C,H,N的元素分析 碱处理物中的C,H,N含量用Perkin-Elmer公司的240C型元素自动分析仪测定。

2.6 糖的分析 碱处理物中的含糖量用Dubois等^[5]的苯酚-硫酸法测定。

2.7 灰分 在560℃烧灰至恒重。

2.8 红外光谱 多糖制成薄膜,用岛津IR-440型红外光谱仪测定。

2.9 ¹³C-核磁共振波谱(¹³C-NMR) 多糖配成溶液用Jeol公司的FX-90Q核磁共振波谱仪在80℃测定。

3 结果和讨论

坛紫菜经水洗后,其损失率见表1。

表1 水洗的损失率

Tab. 1 Loss rate on washing

样品	损失率(%)	平均损失率(%)
1号	29.7	/
2号	56.3	38.3
3号	29.0	/

注:1号福建连江坛紫菜;2号,3号浙江洞头坛紫菜。

原料比较干净的损失少,不干净的损失多,平均损失38.3%,相当大。

坛紫菜经碱处理和水洗,其损失率见表2。最少损失63.1%,最多损失84.9%,平均损失72.4%。扣去水洗的损失,碱处理平均损失34.1%。

紫菜不经碱处理,直接用水提取时多糖的

产率见表3,产率相当低,与 Peat 等^[7]从脐形紫菜提取的产率41.7%相比,低很多。坛紫菜经提取后的藻体仍完整不烂,表示这种紫菜藻体组织较紧密、坚韧,只用水提取时有些多糖仍留在藻体中,未被提取出来,需要更激烈的条件才能被提取出来。

紫菜经过碱处理后再用水提取,其多糖的产率见表4。对海藻干重计算的产率很低。2号坛紫菜只有4.9%,1号的为9.5%,也不高。改变处理条件,提高酸处理的浓度时,产率能增加。此时,1号的产率为18.5%,2号的为13.8%。此外,还曾测了其他十几份坛紫菜样品的多糖产率,一般在10~14%之间,最高的达19.1%。

表2 碱处理和水洗的损失率

Tab. 2 Loss rate on alkali treatment and washing

样品	损失率(%)	平均损失率(%)
1号	75.6	/
2号	84.9	
3号	66.0	
4号	63.1	

注:4号福建连江坛紫菜。

表3 水提取多糖的产率

Tab. 3 Yields of polysaccharide by water extraction

样品	多糖产率(%)	
	对海藻干重	对水洗海藻干重
1号	6.89	9.80
2号	5.45	12.47

表4 碱处理后提取多糖的产率

Tab. 4 Yields of polysaccharide after alkali treatment

样品	多糖产率(%)		
	对海藻干重	对水洗海藻干重	对碱处理海藻干重
1号	9.5	13.5	38.8
2号	4.9	11.1	32.2

碱处理和水洗平均损失达72.4%,为了探明其成分,本文将碱处理液和碱处理后的水洗液合并,分析其成分,结果见表5。即灰分、糖和粗蛋三者占75%以上。

未经碱处理和经过碱处理后所得多糖的物理性和化学组成见表6。未经碱处理所得的多糖毫无凝固性,硫酸酯基含量高达12.73~

14.08%,与 Nunn, Peat 和 Rees 等的结果相似。它们的3,6-AG含量也与 Rees 等的结果一致。经过碱处理后所得的多糖的凝固性提高很大,1%胶液的凝胶强度高达750^{g/cm²}以上,比有名的美国琼胶高很多,不低于由石花菜和江蓠制的琼胶。碱处理后3,6-AG含量提高到40.28%以上,而硫酸酯基减少到0.75%以下,变化极大。Rees 将多糖用碱硼氢处理,使多糖的SO₄含量减少,3,6-AG含量增加,处理后的多糖出现凝固现象。Brasch 等^[4]将紫菜经碱硼氢处理后3,6-AG含量增加到46.3%而SO₄减少到0.00%,这时,其凝固性明显增加,但他们均未测定凝胶强度,无具体数字以资比较。

表5 碱处理物的成分

Tab. 5 Composition of material soluble in alkali solution

样品	干重(%)	C(%)	H(%)	N(%)	糖(%)	灰分(%)	粗蛋白(%)
1号	5.83	19.94	2.89	3.67	20.32	44.80	22.93
2号	10.21	22.82	3.15	2.19	14.79	46.03	13.69

表6 紫菜多糖的性质和组成

Tab. 6 The properties and composition of porphyra polysaccharides

样品	处理	凝胶强度(g/cm ²)	凝固点(°C)	熔点(°C)	粘度(mPa.s)	3,6-AG(%)	SO ₄ (%)
1号	未碱处理	0	/	/	6.3	9.98	14.08
	碱处理	1100	35.2	97.2	8.2	43.04	0.75
2号	未碱处理	0	/	/	6.9	12.11	12.73
	碱处理	750	36.9	82.4	16.6	40.28	0.20
美国琼胶	/	255	/	/	/	/	/

红外光谱测定的结果显示未经碱处理和经碱处理的多糖有明显的差别;见图1。未碱处理的多糖在820cm⁻¹附近有明显的吸收,表示硫酸酯基主要连接在半乳糖的C-6上。碱处理后的多糖在此处便无吸收峰,表示C-6上的硫酸酯基被除去。在1200~1280cm⁻¹附近,未碱处理的图谱在此处的曲线下凹,有一很宽的吸收带,表示含有大量的硫酸酯基,而碱处理后的图谱在此处的曲线向上凸起,表示经碱处理后SO₄大量减少,与化学分析的结果一致。在930cm⁻¹处,未碱处理的在此处只有一微弱的吸收峰,而

碱处理后该处的吸收峰很强,表示碱处理后3,6-AG含量明显增加。与从石花菜制的琼胶素相比较,未碱处理坛紫菜多糖的红外光谱与琼胶素的明显不同,而碱处理后的与琼胶素的几乎一样。

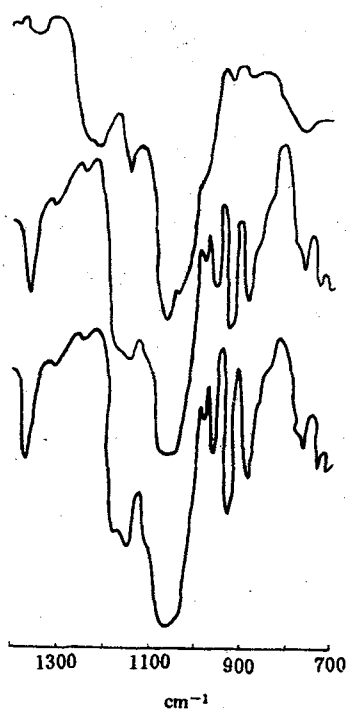


图1 坛紫菜多糖的红外光谱

A. 未碱处理; B. 碱处理; C. 石花菜琼胶素

Fig. 1 The infrared spectra of porphyra polysaccharides

A. not alkali treated; B. alkali treated; C. agarose

用¹³C-NMR进一步测定了坛紫菜多糖的化学结构。福建连江坛紫菜未碱处理的多糖在101.2和67.5×10⁻⁶处有信号,它表示硫酸酯基连在1,4-连接-半乳糖的C-6上。碱处理后这二信号消失,而102.2,98.2和61.5×10⁻⁶三处的信号明显增强,这三者是琼胶素的信号。浙江洞头坛紫菜未碱处理多糖的¹³C-NMR波谱比福建连江的多一个58.5×10⁻⁶的信号,它表示1,3-连接-D-半乳糖的C-6上连接有OCH₃基,碱处理后的波谱便与福建的几乎一样,也与琼胶素的波谱一致。

1994年第1期

福建坛紫菜多糖未出现OCH₃的信号,表示它不含OCH₃,或者含量很少,未被检出。浙江坛紫菜虽有OCH₃信号,但很弱,表示其含量也不多。

上述结果表示我国的坛紫菜未经碱处理所得的多糖无凝固性,硫酸基含量在12%以上,3,6-AG含量约11%,与前人测定紫菜胶的结果相似。碱处理后,硫酸基大幅度减少,3,6-AG大幅度提高,1%胶液的凝胶强度高达750 g/cm²以上,达到高强度琼胶的水平,其红外光谱和¹³C-NMR均与琼胶素的很接近。这表明碱处理前后两种多糖的物理性质、化学组成与结构差别很大。前者与文献报道的紫菜胶一样,后者与从石花菜或江篱中提取的琼胶相同,故为了区分这两种多糖,将前者称为紫菜胶,将后者称为紫菜琼胶或琼胶应是比较合适的。

后期紫菜经过适当的碱处理后,凝胶强度很好,只是产率低些,但老坛紫菜的价格比石花菜或江篱便宜很多,因此,用它来作制造琼胶的原料仍是可行的。这样,既解决了大量老紫菜的利用问题,又为琼胶工业提供了一种新的原料来源,一举两得。

参考文献

- [1] 史升耀、唐湛祥,1982.水产学报 6(1):51~58.
- [2] 史升耀等,1988.水产学报 12(2):145~155.
- [3] 史升耀等,1986.海洋科学集刊 26:57~64.
- [4] Brasch, D. J., et al., 1981. *Carbohydr. Res.* 97:113-125.
- [5] Dubois, M., et al., 1956. *Anal. Chem.* 28(3):350-356.
- [6] Nunn, J. R. and H. M. von Holdt, 1957. *J. Chem. Soc.* 1 094-1 097.
- [7] Peat, S., et al., 1961. *J. Chem. Soc.* 1 590-1 595.
- [8] Rees, D. A., 1961. *J. Chem. Soc.* 5 168-5 171.
- [9] Rees, D. A. and E. Conway, 1962. *Biochem. J.* 84: 411-416.

STUDIES ON THE PORPHYRAN AND PORPHYRA AGAR*

Shi Rou and Shi Shengyao

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

Received: June, 8, 1993

Key Words: Agar, Porphyran, Porphyra agar

Abstract

The yield, properties and composition of polysaccharides extracted from Chinese *Porphyra haitanensis* were studied. The yield of polysaccharides extracted directly with water was 5.45-6.89%. It failed to form a gel and contained 12.73-14.08% of SO₄ and 9.98-12.11% of 3,6-AG. The yield of polysaccharides isolated from alkali-treated *Porphyra* was 4.9-9.5%. The highest may reach 19.1%. It forms very strong gels with the gel strength of 750-1100g/cm² (1.0% gel) and contained 0.20-0.75% of SO₄ and 40.28-43.04% of 3,6-AG. The IR ¹³C-NMR spectra of the alkali-treated products were very similar to that of agarose. So it seems to be suitable to call the former porphyran and to call the later porphyra agar.

The results show that *P. haitanensis* may be used as raw material for agar industry.