

# 江蓐琼胶产率、物理性质和 化学组成的季节变化\*

史升耀 张燕霞 刘万庆 李智恩

(中国科学院海洋研究所)

六十年代以前,我国主要用石花菜作琼胶原料,为弥补石花菜资源的不足,我们开展了用江蓐制造琼胶的研究,并取得了成功<sup>[2,3]</sup>,使江蓐也成了制造琼胶的良好原料。但是,由于江蓐的种类、生长环境和采集季节等的不同,所含琼胶的数量及其物理化学性质变化很大,有的产琼胶率高、质量好,有的则很差。1946年美国的 DeLoach<sup>[5]</sup> 分析了江蓐 (*G. verrucosa*) 的琼胶产率和凝胶强度的季节变化。其后,John 等人<sup>[7]</sup>研究了加纳齿江蓐 (*G. dentata*)。Hoyle<sup>[6]</sup> 研究了夏威夷的脆江蓐 (*G. bursapastoris*) 和 伞房江蓐 (*G. coronopifolia*) 的琼胶产率和凝胶强度的季节变化。Oza<sup>[8]</sup> 除测定了印度的皮江蓐 (*G. corticata*) 的琼胶产率和凝胶强度外,还测定了凝固点和融点。最近,Asare<sup>[4]</sup> 分析了圆扁江蓐 (*G. rikvahiae*) 琼胶中的硫酸基和 3,6-内醚-半乳糖含量的季节变化。迄今为止,尚未见对江蓐琼胶的物理性质和化学组成进行全面分析的报道。

我们在1965年曾分析过青岛团岛和太平角海边江蓐 (*G. verrucosa*) 的琼胶产率和凝胶强度的季节变化<sup>[1]</sup>;本文则进一步分析了青岛贵州路海边采集的江蓐 (*G. verrucosa*) 所含琼胶的产率、凝胶强度、粘度、凝固点、融点以及硫酸基、半乳糖和 3,6-内醚-半乳糖含量的季节变化,并试图探索其间的相互关系与变化规律。

## 一、实验材料

1978年6月至1979年10月逐月在青岛贵州路沿海采集江蓐 (*G. verrucosa*) 样品,除去杂藻,用淡水洗三次后晒干备用。

## 二、实验方法

1. 琼胶提取与凝胶强度的测定 与前文报道相同<sup>[1]</sup>。

2. 粘度的测定 配1%胶液,用 Höppler 落球式粘度计在50°C条件下测定。

3. 凝固点的测定 配1%胶液,取10ml倒入内径15mm的试管中,通过橡皮塞插入一支温度计到胶液中,然后使胶液温度慢慢地下降,至试管倾斜45—50°角液面凝固不流动时的温度为凝固点。

4. 融点的测定 配1%胶液,取15ml倒入内径22mm的大试管中,通过橡皮塞插

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第841号。范晓、徐祖洪、郭玉彩和牛洪等同志协助采集部分江蓐,特此致谢。  
本刊编辑部收到稿件日期:1982年2月20日。

入一支温度计,使水银球部在液面之下,放置凝固,次日通过橡皮塞上的另一小孔放入一粒不锈钢珠(直径 3mm)于凝胶表面,将试管放水浴中加热,使凝胶的温度慢慢上升,观察至钢珠落下时的温度为熔点。

**5. 3,6-内醚-半乳糖和半乳糖的测定** 按 Yaphe 方法<sup>[13,14]</sup>用间苯二酚比色法测定 3,6-内醚-半乳糖的含量,以果糖为标准。再以蒽酮比色法测半乳糖和 3,6-内醚-半乳糖二者的总含量,由此减去 3,6-内醚-半乳糖的含量,得到半乳糖的含量。

**6. 硫酸基的测定** 琼胶加 1NHCl,封管后在 100—105℃ 条件下水解 4 小时,以活性炭脱色,滤液加 BaCl<sub>2</sub> 按 Verma 的比浊法测定<sup>[12]</sup>。

**7. 红外光谱的测定** 琼胶样品 30mg,加 7.5ml 蒸馏水,加热溶化,补充蒸发的水份,加 Celite 545 过滤,取 3ml 滤液放在预先放有 4ml 水银的 15ml 的磁坩锅中,真空干燥成透明的薄膜,用 Unicam SP 1100 红外分光光度计测定。

### 三、结果和讨论

**1. 产率** 青岛贵州路沿海江蓐的琼胶产率为 24.2—33.6%(见图 1),缺乏明显的季节变化规律。1965 年所测结果是夏季产率比冬季高,与此有些出入,这可能是因江蓐生长的地区不同所致。DeLoach 分析了 7—11 月采获的江蓐的琼胶产率,发现 7 月采的琼胶产率最高为 38%,8 月以后逐月下降,到 11 月时为 18%。John 等人报道加纳的齿江蓐在每年的 10 月到下年的 4 月,即当地天气干旱少雨的季节,琼胶产率高达 25% 左右,而在 4—10 月的雨季,产率低。Oza 研究的皮江蓐是在每年的 6—7 月和 11—4 月期间琼胶产率高,最高为 25.5%,而 5 月和 8—10 月出现两次产率低的时期,最低时仅 14.5%。Hoyle 分析的脆江蓐和伞房江蓐在冬季的 1—2 月期间的琼胶产率都低,前者为 17%,后者为 22% 左右,其它月份较高,但也有些波动,不很规律。这些研究结果差别相当大,其原因估计主要是江蓐种类和生长环境不同造成的。

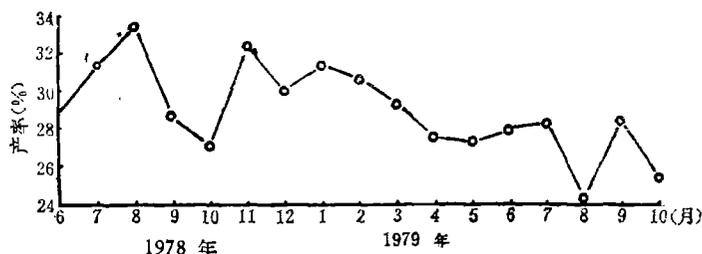


图 1 江蓐琼胶产率的季节变化

**2. 凝胶强度** 冬、春季采获的江蓐所制成的琼胶凝胶强度低,最低的仅 3g/cm<sup>2</sup>,夏、秋季采的高,最高为 210g/cm<sup>2</sup>,高低相差数十倍,具有十分明显的季节变化规律(见图 2)。DeLoach 的结果和本文的很相似,7 月最高为 154g/cm<sup>2</sup>,秋后逐月下降。Oza 测的印度皮江蓐的凝胶强度则是 7 月最低,为 17g/cm<sup>2</sup>,11 月最高为 27g/cm<sup>2</sup>,高低相差只有 10g/cm<sup>2</sup>,这很难说是季节变化造成的。Hoyle 做的夏威夷的伞房江蓐在 8—11 月间凝胶强度低,大约 30g/cm<sup>2</sup> 左右,最高时在 1 月,但也只有 58g/cm<sup>2</sup>;而脆江蓐在 1973 年 4—6 月较低,在 60g/cm<sup>2</sup> 左右,其它月份较高,最高时为 1974 年 2 月达 300g/cm<sup>2</sup>,但 1973 年 2 月则

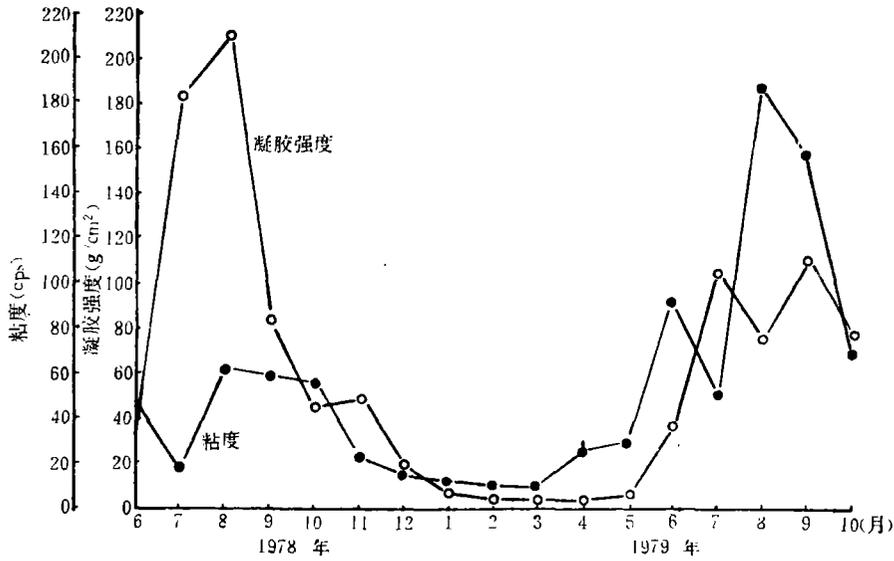


图2 江蓼琼胶凝胶强度和粘度的季节变化

仅  $123\text{g}/\text{cm}^2$ , 不是当年最高的, 两种江蓼变化的情况不同。1965年做的<sup>[1]</sup>青岛团岛和太平角两处江蓼, 其凝胶强度方面的变化趋势也是夏季高, 冬、春季低, 和本文的结果完全一致。

**3. 粘度** 江蓼琼胶的粘度差别也较大, 结果显示8—10月较高, 最高为186.3厘泊, 1—3月较低, 最低为10.5厘泊, 其季节变化趋势与凝胶强度的变化趋势相似(见图2)。

**4. 凝固点和融点** 都是冬、春季低, 夏、秋季高, 变化趋势和凝胶强度的一样。凝固点最高是8月的  $37.2^\circ\text{C}$ , 最低是3月的  $22.5^\circ\text{C}$  (图3)。印度皮江蓼琼胶的凝固点在  $40-42^\circ\text{C}$  之间, 变化很小。

融点最高为  $84.3^\circ\text{C}$ , 最低为  $26.5^\circ\text{C}$  (图3), 其季节变化的趋势和凝固点的相同。印度

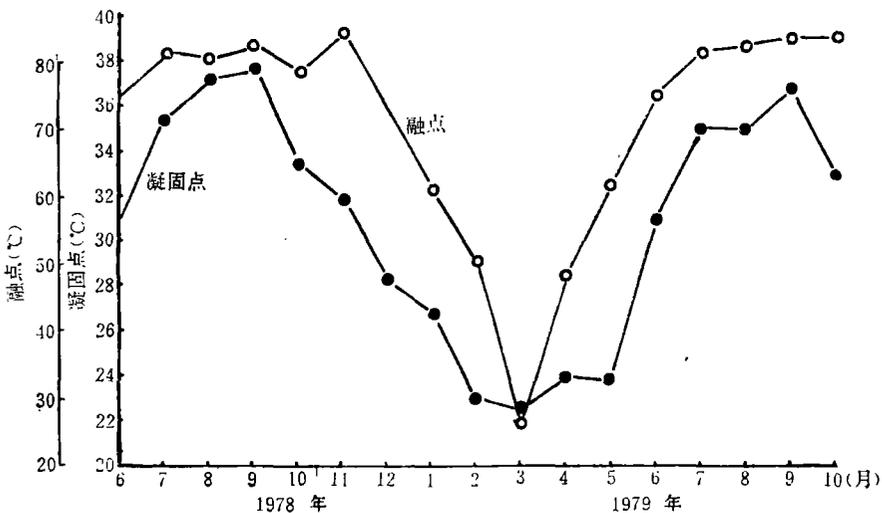


图3 江蓼琼胶凝固点和融点的季节变化

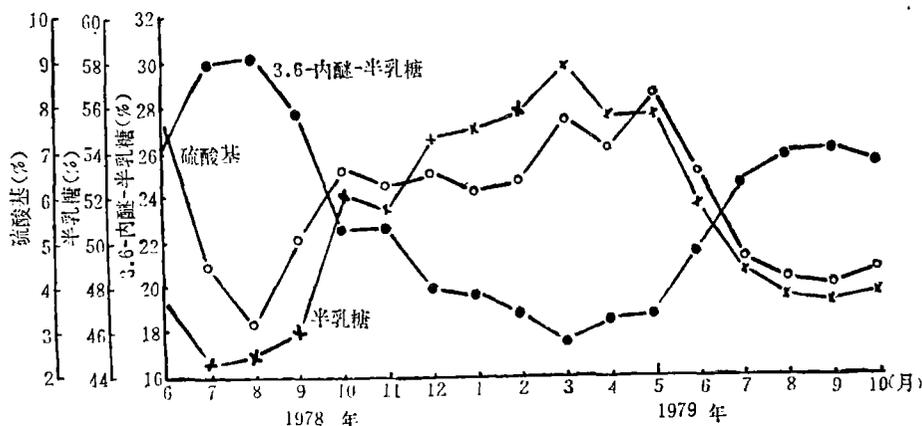


图4 江蓼琼胶3,6-内醚-半乳糖、半乳糖和硫酸基含量的季节变化

皮江蓼琼胶的融点在  $60-62^{\circ}\text{C}$  之间,差别亦很小,它和凝固点一样,都没有明显的季节变化规律,与我们的结果不同。

**5.3,6-内醚-半乳糖、半乳糖和硫酸基含量** 江蓼琼胶中3,6-内醚-半乳糖的含量是冬、春季低,夏、秋季高,最低为17.6%,最高为31.6%(图4),与凝胶强度等的季节变化规律相同。Asare 分析的结果是春季圆扁江蓼琼胶的3,6-内醚-半乳糖含量较高,但其结果波动较大,与我们的不同。

半乳糖和硫酸基含量的变化趋势是冬、春季高,夏、秋季低,正好与3,6-内醚-半乳糖和凝胶强度等的变化趋势相反。其变化范围,半乳糖的为44.6—56.9%,硫酸基的为3.21—8.36%(图4)。Asare 分析了圆扁江蓼琼胶的硫酸基含量,结果是夏、秋季高,和我们的结果正相反。

Rees<sup>[9]</sup> 等曾证明红藻胶的凝胶强度与其3,6-内醚-半乳糖和硫酸基的含量有密切关系,3,6-内醚-半乳糖含量高的凝胶强度好,而硫酸基的存在则妨碍凝胶的形成。我们的结果也是3,6-内醚-半乳糖含量高,硫酸基含量低的琼胶凝胶强度好,与 Rees 等的结果是一致的。

**6. 红外光谱** 测定了1978年7月和1979年1月两份江蓼琼胶的红外光谱。一份代表凝胶强度高的,一份代表低的。琼胶分子结构中的1,3-联结的半乳糖单位是当硫酸基联在其C-2上时,红外光谱在 $840-830\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰;在C-4上时,在 $850-845\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰;在C-6上时,在 $820\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰。又在1,4-联-3,6-内醚-半乳糖的C-2上有硫酸基时,在 $810-805\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰<sup>[10,11]</sup>。比较两者的图谱(图5),能看出凝胶强度低的琼胶在这些区域附近的吸收比凝胶强度高的强一些,表明前者联结的硫酸基比后者多,这与化学分析的结果一致。琼胶中3,6-内醚-半乳糖单位的吸收峰在

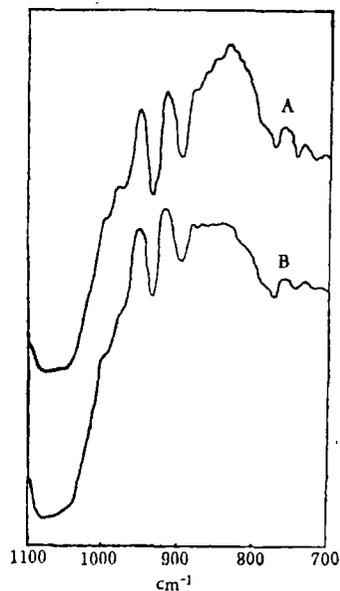


图5 江蓼琼胶的红外光谱  
A. 1978年7月; B. 1979年1月。

930cm<sup>-1</sup> 处<sup>[10,11]</sup>, 从图中看, 两者相差不明显。

以上结果表明江蓼所含琼胶的凝胶强度、粘度、凝固点和融点及其 3, 6-内醚-半乳糖、半乳糖和硫酸基含量均呈现明显的季节变化, 其中硫酸基和半乳糖含量是冬、春季高, 夏、秋季低。而其它各项则相反。这些变化趋势表明江蓼琼胶的物理性质与其化学组成之间存在着密切的相互关系。3, 6-内醚-半乳糖含量高, 硫酸基和半乳糖含量低(半乳糖不能无限度的低, 按 Rees 等的报告, 3, 6-内醚-半乳糖和半乳糖之比应以 1:1 最好)的琼胶, 其凝胶强度、粘度、凝固点和融点亦高。

由于江蓼琼胶的质量受采集时期的影响很大, 所以为了制得产品质量好的琼胶, 必须考虑采集时期, 它可能随江蓼的种类和生长环境而异。就青岛地区而言, 以每年的 7—8 月较好。

因为江蓼的采集季节对所含琼胶的物理性质和化学组成可能有很大影响, 为此, 在评价某种江蓼的优劣时, 应该做季节变化, 否则单凭个别样品, 有时就难以得到全面而又确切的结论。

#### 四、总 结

1. 青岛贵州路沿海江蓼的琼胶产率, 除个别月份较高或较低外, 变化不大, 没有明显的季节变化规律。

2. 江蓼所含琼胶的凝胶强度、粘度、凝固点和融点有明显的季节变化规律, 都是夏、秋季高, 冬、春季低。

3. 这些琼胶的化学组成的季节变化是夏、秋季 3, 6-内醚-半乳糖的含量高, 而硫酸基和半乳糖的含量低; 冬、春季则正好相反。

4. 江蓼琼胶的物理性质与化学组成之间存在密切的相互关系。3, 6-内醚-半乳糖含量高而硫酸基和半乳糖含量低者, 其凝胶强度、粘度、凝固点和融点亦高。

5. 青岛地区江蓼以 7—8 月采集的质量较好。

#### 参 考 文 献

- [1] 史升耀、纪明侯, 1980. 江蓼琼胶研究 III. 琼胶产率与凝胶强度的季节变化. 海洋湖沼通报 1:35—38.
- [2] 史升耀、唐湛祥, 1982. 江蓼琼胶研究 II. 碱处理对琼胶质和量的影响. 水产学报 6(1):51—58.
- [3] 纪明侯、史升耀、刘万庆, 1965. 江蓼琼胶的研究 I. 琼胶的提取与处理. 水产学报 2(2):1—12.
- [4] Asare, S. O., 1980. Seasonal changes in sulphate and 3,6-anhydrogalactose content of phyco colloids from two red algae. Bot. Mar. 23(9): 595—598.
- [5] Deloach, W. S., O. C. Wilton, J. McCaskill, H. J. Humm and F. A. Wolf, 1946. Gracilaria confervoides as a source of agar. Duck Univ. Mar. Stat. Bull. 3: 25—30.
- [6] Hoyle, M. D., 1978. Agar studies in two Gracilaria species (*G. bursapastoris* and *G. coronopifolia*) from Hawaii. II. Seasonal aspects. Bot. Mar. 21(6): 347—352.
- [7] John, D. M. and S. O. Asare, 1975. A preliminary study of the variations in yield and properties of phyco colloids from Ghanaian seaweeds. Mar. Biol. 30(4): 325—330.
- [8] Oza, R. M., 1978. Studies on Indian Gracilaria. IV. Seasonal variation in agar and gel strength of *Gracilaria corticata* J. Ag. occurring on the coast of Veraval. Bot. Mar. 21(3): 165—167.
- [9] Rees, D. A., 1969. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. 24: 267—332.
- [10] Santos, G. A. and M. S. Doty, 1975. IR studies on Carrageenan of *Ahnfeltia concinna*. a

- marine red alga. *J. Pharm. Sci.* **64**(10): 1704—1706.
- [11] Stancioff, D. J. and N. F. Stanley, 1969. Infrared and chemical studies on algal polysaccharides. *Proc. Intl. Seaweed Symp.* **6**: 595—609.
- [12] Verma, B. C., 1977. Improved turbidimetric procedure for the determination of sulphate in plants and soils. *Talanta*. **24**(1): 49—50.
- [13] Yaphe, W., 1960. Colorimetric determination of 3,6-anhydro-galactose and galactose in marine algal polysaccharides. *Anal. Chem.* **32**: 1327—1330.
- [14] Yaphe, W. and G. P. Arsenault, 1965. Improved resorcinol reagent for the determination of fructose and 3,6-anhydro-galactose in polysaccharides. *Anal. Biochem.* **13**: 143—148.

## THE SEASONAL VARIATION IN YIELD, PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF AGAR FROM *GRACILARIA VERRUCOSA*\*

Shi Shengyao Zhang Yanxia Liu Wanqing and Li Zhien

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The seasonal variations in the yield, gel strength, viscosity, gelation and melting temperature, and the 3,6-anhydro-galactose, galactose and sulfate contents of agar from *Gracilaria verrucosa* collected monthly between June 1978 and October 1979 in Qingdao were studied.

1. The yield of agar extracted from *G. verrucosa* collected ranges from 24.2 to 33.6% (Fig. 1.). It appears to be rather irregular and the trend of seasonal variation is not discernible.

2. Seasonal variation of gel strength is obvious, i.e. the gel strength of agar from *G. verrucosa* in summer and autumn are higher than that in spring and winter (Fig. 2.). The variation is quite regular with maximum value up to 210 g/cm<sup>2</sup> and minimum value down to 3 g/cm<sup>2</sup>.

3. The viscosity of agar solution varied with the changing of seasons too, but its variation was not so regular as that of the gel strength (Fig. 2.), being higher around August at 186.3 c.p. and lower around February at 10.5 c.p.

4. The seasonal variation of gelation temperature and melting temperature of the agar from *G. verrucosa* coincide fundamentally with each other, being higher in summer and autumn, and lower in winter and spring. The highest gelation and melting temperature were at 37.2°C and 84.2°C and the lowest were at 22.5°C and 26.5°C respectively (Fig. 3.).

5. The seasonal variation in 3,6-anhydro-galactose content of agar from *G. verrucosa* was obvious (Fig. 4.), higher in summer and autumn, and lower in winter and spring, the highest being in August for agar with 31.6% of 3, 6-anhydro-galactose content, and the lowest in March for that with 17.6%.

6. The agar from *G. verrucosa* collected in winter and spring had higher contents of sulfate and galactose, being 8.36% and 56.9% respectively, than that collected in summer and autumn, being 3.21% and 44.6% respectively. Their trends in the seasonal variation were just opposite to that of 3,6-anhydro-galactose content.

From the seasonal variations in the physical properties and chemical composition, it showed that there existed a correlation. The agar with higher value in gel strength, viscosity, gelation and melting temperature has also higher 3,6-anhydro-galactose content but less sulfate and galactose content.

\*Contribution No. 841 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.