

## 海带中褐藻酸盐组成的研究\*

范晓 郑乃余 张燕霞

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

**提要** 将海带 (*Laminaria japonica*) 进行蒸馏水沥洗和晾干处理, 定量测定海带中褐藻酸及其结合的金属元素的含量。结果表明: 海带中的褐藻酸是以多种褐藻酸盐的形式存在, 海带中的褐藻酸盐主要是由褐藻酸镁、钾、钠、钙、锂、硼和锶等组成(占褐藻酸盐总量的96.96%)。本文提出了海带中各种褐藻酸盐的含量以及海带对海水中各种金属元素的富集倍数。

褐藻中的主要组分——褐藻胶, 自1881年 Stanford<sup>[8]</sup> 首次由褐藻分离出来后, 近100年来, 人们对其化学结构、存在形态、化学性质及其应用等都做了大量的研究<sup>[3,4,10]</sup>。现在已确认: (1)褐藻酸(H-Alg)及其盐类(褐藻胶)是由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸和L-古罗糖醛酸以不同比例相互键合而成的多糖<sup>[4]</sup>, 褐藻胶也即糖醛酸聚合物。(2)藻体中的褐藻酸是以其盐的形式存在的<sup>[4,6,7]</sup>, 主要以碱金属钠、钾盐以及碱土金属钙、镁等盐为主。(3)曾有学者研究<sup>[9]</sup>, 藻体内质部分主要是钾、钠等碱金属盐, 而表皮部分以钙盐为主, 褐藻酸盐的存在部位被认为是在细胞间质部分或细胞壁的位置<sup>[4,10]</sup>。另外对褐藻酸在藻体中的排列构型等更为微观的内容, 在二十几年前已进行了研究<sup>[5]</sup>。

迄今, 褐藻胶已被广泛地应用于食品、纺织、印染、造纸、医药等许多领域<sup>[10]</sup>。褐藻酸盐的生产品种也日益增多。然而, 就我国的褐藻胶的原料——海带 (*Laminaria japonica*), 其体内褐藻胶的存在形态, 即褐藻酸盐的种类及其比例关系至今尚未有人研究。

本文是基于上述已确认的理论, 通过对材料合理的处理, 并分析结合的金属离子的种类及含量, 从而确定海带中褐藻胶存在形式和各种褐藻酸盐的组成比例, 进而为海带提取褐藻胶提供合理的工艺参数。并借以比较海带中结合的金属离子(褐藻酸盐中的金属离子)与海水中的有关金属离子的含量关系。

### 实验材料和方法

#### 1. 实验材料和处理方法

本工作所用材料为青岛地区(青岛第二海水养殖场)养殖的成熟海带(1984年7月), 取有代表性的完整裸体。

将整棵风干的海带于蒸馏水中浸泡, 并用蒸馏水充分沥洗, 将附着于藻体表面上的泥

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1466号。

在本文的数据测定中, 承蒙中国科学院海洋研究所熊孝先、姜传贤、王琦等三位同志大力协助, 特此致谢。

收稿日期: 1986年7月23日。

砂、胶质和无机盐类彻底洗净,直至水中无氯离子为止,以此标志藻体中游离的金属离子(主要是氯化物)和其它非结合状态的金属盐类已全部除去。最后将海带样品吊挂干燥并剪细保存。

## 2. 实验方法

对海带中的褐藻酸用醋酸钙法<sup>[6]</sup>和重量法进行测定。重量法分析步骤为:

样品→水浸泡→碱消化 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )→加水稀释→过滤(以 60, 100, 200 目筛网依次过滤)→滤液→钙化 ( $\text{CaCl}_2$ )→悬浮体→酸化 ( $\text{HCl}$ )→水洗→乙醇脱水→干燥→褐藻酸→称重。

结合金属离子的测定程序是:将称好的样品置于马福炉中  $550^\circ\text{C}$  灰化,以  $1\text{mol/L}$  硝酸溶解,过滤后,于  $25\text{ml}$  容量瓶中定容。常量元素 ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Fe}$  等)用 ICP 光谱法测定。仪器为 GP3.5-D<sub>1</sub> 型电感耦合高频等离子体发生器 (ICP),配 PGS-2 型摄谱仪(东德)。微量元素 ( $\text{Li}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  等)用原子吸收法测定。仪器为 PERKIN-ELMER373 型原子吸收分光光度计,配 HGA500 型石墨炉。

## 结果和讨论

### 1. 褐藻酸及结合金属元素的定量

(1) 实验中以重量法(即提取法)为计算标准,测定褐藻酸含量为:

$$\text{H-Alg} \% = 47.9 \% \text{ (以干海带计)}$$

因为褐藻酸 ( $\text{H-Alg}$ ) 分子量为 194,则褐藻酸根 ( $-\text{Alg}$ ) 的式量应为 193,所以,换算成褐藻酸根总含量为:

$$-\text{Alg} \% = \text{H-Alg} \% \times \frac{193}{194} = 47.7 \%$$

(2) 本实验选择测定金属元素种类基本上是按生物生命过程必需元素来测定的<sup>[1,2]</sup>。分析数据见表 1,各种金属元素含量总和为  $\sum M \% = 5.56 \%$ 。

(3) 各种褐藻酸盐的百分含量 ( $W/W$ ) 计算公式为

$$M(\text{Alg})_n \% = \frac{M \% \times M(\text{Alg})_n \text{ 分子量}}{M \text{ 的原子量}}$$

(式中,  $M(\text{Alg})_n \%$  代表金属褐藻酸盐含量;  $M$  为  $n$  价的金属元素)。

按  $\text{H-Alg}$  分子量=194 计算,所得各种褐藻酸盐的重量百分含量见表 2。

由表 1, 2 可知,海带中的褐藻酸结合了多种金属元素,其大量元素为  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Li}$ ; 微量元素为  $\text{B}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cd}$  等,含量顺序为:  $\text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Li} > \text{B} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ag} > \text{V} > \text{Co} > \text{Cd}$ 。其中以  $\text{K}$  元素为多。以褐藻酸盐计算其重量百分比顺序为  $\text{Mg}(\text{Alg})_2 > \text{KAlg} > \text{NaAlg} > \text{Ca}(\text{Alg})_2 > \text{LiAlg} > \text{B}(\text{Alg})_3 > \text{Sr}(\text{Alg})_2 \dots\dots$ 。

用蒸馏水沥洗过的海带样品以干计,含有褐藻酸盐为 52.3%。就整体褐藻酸盐计算,各种金属褐藻酸盐所占的比例见表 3。

由表 3 可见,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{B}$  和  $\text{Sr}$  的褐藻酸盐占 99.96%, 而其它褐藻酸盐仅占 0.04%。

表 1 海带中褐藻酸结合金属元素的含量及富集倍数

Tab. 1 Content and concentrated multiple of the metal elements bound with alginic acid in *Laminaria japonica*

	干海带含量 <sup>1)</sup> (%)	鲜海带含量 (ppm)	海水含量 <sup>[1]</sup> (ppm)	富集倍数 (鲜海带含量/ 海水含量)
K	2.5	4167	380	11
Na	1.2	2000	10500	5.2
Mg	1.00	1667	1350	1
Ca	0.8	1330	400	3
Sr	0.044	73	8	9
Li	0.01	17	0.17	100
B	$4.5 \times 10^{-3}$	7.5	4.6	2
Mn	$1.98 \times 10^{-3}$	3.3	0.002	1650
Cu	$1.35 \times 10^{-3}$	2.3	0.003	767
Fe	$1.30 \times 10^{-3}$	2.2	0.01	220
Ni	$2.15 \times 10^{-4}$	0.36	0.002	180
Pb	$1.71 \times 10^{-4}$	0.29	0.00003	9667
Cr	$1.59 \times 10^{-4}$	0.27	0.00005	5400
Ag	$1.16 \times 10^{-4}$	0.19	0.00004	4750
V	$1.00 \times 10^{-4}$	0.17	0.002	85
Co	$2.6 \times 10^{-5}$	0.043	0.0005	86
Cd	$1.38 \times 10^{-5}$	0.023	0.00011	209
Ga	痕量	—	—	—
Se	痕量	—	—	—
Bi	痕量	—	—	—
Y	痕量	—	—	—
Ti	痕量	—	—	—
Zn	痕量	—	—	—

1) 每 kg 干海带约相当于 6kg 鲜海带。

## 2. 淡水沥洗对海带体内褐藻酸盐的影响

本实验是基于这样的理论基础,即海藻经淡水沥洗后,只能去除无机成分以及褐藻糖胶 (Fucoidan) 等胶体成分,而结合状态的金属离子是不会被游离出来的。根据 Whyte<sup>[11]</sup> 等人研究,巨藻 (*Macrocystis integrifolia*) 和海囊藻 (*Nereocystis luetkeana*) 经淡水沥洗后,其多糖和蛋白质等有机物都高比例地保留下来,以褐藻酸钠为代表的褐藻酸盐也是完全地保留于藻体中而不被游离溶出,但褐藻糖胶却被溶出。至于其他大分子有机物,诸如蛋白质(包括酶)、色素、某些维生素等,其结合的金属离子的数量是极微的,而且藻体干燥后其形态结构受到一定的破坏,一部分可能溶出。所以,这部分结合金属离子可忽略不计。这样一来,藻体中金属元素可视为全部是结合于褐藻酸上的金属元素了。我们把海藻中的糖醛酸盐视为结合有金属离子的树脂体,用无离子水洗,对其没有影响。

由我们的实验也可证实:海带中的褐藻酸盐经水沥洗后仍然保留。由结果可知,淡水洗过的干海藻原料,其褐藻酸 (H-Alg) 含量为 47.9%,即  $-Alg\% = 47.7\%$ 。又知各金属元素总含量为 5.56%。即  $\sum M\% + \sum -Alg\% = 47.7\% + 5.56\% = 53.3\%$ , 而  $\sum M(-Alg)_n\% = 52.3\%$ 。

表 2 海带中各种褐藻酸盐的百分含量

Tab. 2 Percentage of various alginates in *Laminaria japonica*

名 称	分 子 式	%(W/W)
褐藻酸镁	Mg(Alg) <sub>2</sub>	16.9
褐藻酸钾	KAlg	14.8
褐藻酸钠	NaAlg	11.3
褐藻酸钙	Ca(Alg) <sub>2</sub>	8.5
褐藻酸锂	LiAlg	0.29
褐藻酸硼	B(Alg) <sub>3</sub>	0.25
褐藻酸锶	Sr(Alg) <sub>2</sub>	0.24
褐藻酸锰	Mn(Alg) <sub>2</sub>	0.016
褐藻酸铜	Cu(Alg) <sub>2</sub>	9.5×10 <sup>-3</sup>
褐藻酸铬	Cr(Alg) <sub>3</sub>	1.9×10 <sup>-3</sup>
褐藻酸钒	V(Alg) <sub>4</sub>	1.6×10 <sup>-3</sup>
褐藻酸镍	Ni(Alg) <sub>2</sub>	1.6×10 <sup>-3</sup>
褐藻酸铁	Fe(Alg) <sub>3</sub>	1.5×10 <sup>-3</sup>
褐藻酸铅	Pb(Alg) <sub>2</sub>	4.9×10 <sup>-4</sup>
褐藻酸银	AgAlg	3.2×10 <sup>-4</sup>
褐藻酸钴	Co(Alg) <sub>2</sub>	2.0×10 <sup>-4</sup>
褐藻酸镉	Cd(Alg) <sub>2</sub>	6.1×10 <sup>-5</sup>
褐藻酸镓	Ga(Alg) <sub>3</sub>	痕量
褐藻酸硒	Se(Alg) <sub>4</sub>	痕量
褐藻酸铋	Bi(Alg) <sub>3</sub>	痕量
褐藻酸钇	Y(Alg) <sub>3</sub>	痕量

褐藻酸盐总量  $\sum M(\text{Alg})_n\% = 52.3\%$

表 3 各种褐藻酸盐在海带的褐藻酸盐总量中所占的百分数

Tab. 3 Percentages of various kinds of alginates to total alginates in *Laminaria japonica*

名 称	分 子 式	百分数(%)
褐藻酸镁	Mg(Alg) <sub>2</sub>	32.31
褐藻酸钾	KAlg	28.30
褐藻酸钠	NaAlg	21.61
褐藻酸钙	Ca(Alg) <sub>2</sub>	16.25
褐藻酸锂	LiAlg	0.55
褐藻酸硼	B(Alg) <sub>3</sub>	0.48
褐藻酸锶	Sr(Alg) <sub>2</sub>	0.46
其它褐藻酸盐	—	0.04

可见,金属元素总含量及褐藻酸根总含量之和(53.3%)与褐藻酸盐的总量(52.3%)基本吻合,这说明淡水浸洗后,藻体中的褐藻酸盐不受影响。那么材料经过这一前处理后,再分析其金属元素的含量的方法是正确的。由上述结果也证明,海带中的褐藻酸是以多种金属盐的形式存在的。另外,经水浸泡后,藻体内一些低分子量的褐藻酸盐可能部分溶出,估计这类褐藻酸盐多属碱金属盐类,其含量是极少的,不会影响到各褐藻酸盐的比例

关系。对该部分物质存在形态,本工作未进一步探讨。

值得一提的是,本文未测定的元素均属微量元素,故上述 $\Sigma M\%$ 与海带中真实 $\Sigma M\%$ 较接近。且由于未测定元素及测定的变价金属元素(如 Fe, Mn, V, Co 等)、准金属元素(如 Se, B)含量较低,其相应褐藻酸盐的估算对总的 $\Sigma M(\text{Alg})_n\%$ 影响不很大,因此,可用上述 $\Sigma M\% + \Sigma - \text{Alg}\%$ 和 $\Sigma M(\text{Alg})_n$ 来讨论。

### 3. 海带中褐藻酸结合金属元素与海水中金属元素含量的比较

根据 Horne<sup>[1]</sup>就生命过程所列的海水元素组成看,海水中金属含量比例是:

Na(10500mg/L) > Mg(1350mg/L) > Ca(400mg/L) > K(380mg/L) > Sr(8mg/L) > B(4.8mg/L) > Li(0.17mg/L) > Fe(0.01mg/L), Zn(0.01mg/L) > Cu(0.003mg/L) > Mn(0.002mg/L), Ni(0.002mg/L), V(0.002mg/L) > Co(0.0005mg/L) > Cd(0.00011mg/L) > Cr(0.00005mg/L) > Pb(0.00003mg/L)

海带中褐藻酸结合的金属的比例:

K(2.5%) > Na(1.2%) > Mg(1.0%) > Ca(0.8%) > Sr(0.044%) > Li(0.01%) > B(45.0ppm) > Mn(19.8ppm) > Cu(13.5ppm) > Fe(13.0ppm) > Ni(2.15ppm) > Pb(1.71ppm) > Cr(1.59ppm) > Ag(1.16ppm) > V(1.0ppm) > Co(0.26ppm) > Cd(0.14ppm)

由上述数据表明,海带富集金属离子的多少与海水中某种金属元素的含量的大小是基本一致的,但其比例的顺序有明显差异。如海水中 Na 的浓度大于 K 二十几倍,但海带中褐藻酸结合的 Na 却比 K 少得多。就大量元素比较,海水的含量顺序是: Na > Mg > Ca > K > Sr > B > Li, 而海带褐藻酸结合顺序是 K > Na > Mg > Ca > Sr > Li > B。其它微量元素也有类似现象。这说明海藻对海水中的各元素选择性富集能力是很强的。由表 1 所示,海带褐藻酸对高价重金属离子的富集倍数明显地高于一般金属。这说明,褐藻胶有吸附 Pb, Cr, Sr 等有毒金属的能力,这对褐藻胶用于人体排铅、镉、铬是个有益的启示。

当然,海藻富集元素的多少,跟它的生长季节、海区不同以及沿海陆地的环境有关,对此本文未及详细探讨。

褐藻酸和褐藻酸盐的分子量有不同的计算方法,本实验是采用带结晶水的分子量,即  $H-\text{Alg}$  分子量 = 194,其它一系列盐都以此为准。

本实验也测定了 B, Se 等准金属,我们是以金属元素对待,另外对变价元素如 V, Fe, Mn, Co 等,我们是按照它们各自的常见稳定价态(氧化态)对待,如  $V^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ 。至于褐藻胶中是否还有其它价态的盐或以复盐的形式存在,本文未做进一步的研究。

## 结 语

通过对原料中的褐藻酸及其结合的 20 种常量和微量金属元素的分析测定,结果充分证实海带中的褐藻酸是以其盐的形态存在的。本文的研究又表明,我国海带中褐藻酸结合金属以 K 为最多,其次是 Na, Mg, Ca, Sr, Li 等以及其他多种微量重金属离子。以各褐藻酸盐所占总盐的比例计算,  $Mg(\text{Alg})_2$  32.31%,  $K\text{Alg}$  28.30%,  $Na\text{Alg}$  21.61%,

Ca(Alg)<sub>2</sub> 16.25%, LiAlg 0.55%, B(Alg)<sub>3</sub> 0.48%, Sr(Alg)<sub>2</sub> 0.46%。其它微量金属盐的含量约为 0.04%。

### 参 考 文 献

- [1] R. A. 霍恩著, 1976. 海洋化学, (厦门大学海洋化学教研室译)。科学出版社, PP. 92—95。
- [2] Albrt, E. P., and Yngve H. Olsen, 1953. The elementary composition of marine organisms. NEW HAVEN. MOSCOW, U. S. S. R., pp. 35, 118.
- [3] Andrew, A. L., 1976. Natural Gums for edible purposes. Noyes Data Co. Park Ridge, New Jersey, U.S.A., pp. 132—182.
- [4] Chapman, V. J., 1980. Seaweeds and their uses. (Third ed.). Chapman and Hall Ltd. U. S. A. pp. 194—219.
- [5] Frel, E. and R. D. Preston, 1962. Configuration of alginic acid in marine brown algae. *Nature* 196: 130—134.
- [6] Haug, A., 1964. Composition and properties of alginates. Report. 30. Norwegian Inst. Seaweed Res. Trondheim, pp. 4—5, 112—116.
- [7] McDowell, R. H., 1969. The manufacture and properties of alginates, *CIBA Review* 1: 3—12.
- [8] Stanford, E. C. C., 1881. Manufacture of useful products. Brit. Letters Pat. No. 142.
- [9] Sato, S., K. Hata and K. Sato, 1981. Changes during cooking in polysaccharide and metal compositions and in properties of alginate of tangle *Laminaria japonica*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 47(3): 429—434.
- [10] Whistler, L., 1973. Industrial Gums. (Second ed.), Academic Press. New York and London, pp. 49—77.
- [11] Whyte, J. N. C., J. R. Englar and P. E. Brognam, 1981. Compositional Changes on freshwater leaching of the marine algae *Nereocystis Lueskeana* and *Macrocystis integrifolia*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 193—198.

## STUDIES ON THE COMPOSITION OF ALGINATES IN *LAMINARIA JAPONICA*\*

Fan Xiao, Zheng Naiyu and Zhang Yanxia  
(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

### ABSTRACT

On the basis of the results of Whyte's work<sup>[11]</sup>, the alginates were almost totally retained in residual algal tissues, but fucoidan was leached from algal tissues after seaweeds were leached with freshwater. Quantitative determination of alginic acid and bound-metal elements after exhaustive distilled water leaching was carried out and compared with the content of metal elements in seawater. Results obtained may be summarized as follows.

\* Contribution No. 1466 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

### 1. Bound Metals with Alginic Acid

Analytical result demonstrated that the alginates in *Laminaria japonica* occur as soluble (or insoluble) salts with major metal elements, such as potassium, sodium, magnesium, calcium, lithium, strontium and trace elements, such as boron, manganese, copper, iron, nickel, lead, chromium, silver, vanadium, cobalt, cadmium, bismuth, titanium, zinc, selenium, yttrium.

### 2. Percentage of Various Alginates

The percentage of Magnesium alginate was the highest in the total alginates as listed below:

magnesium alginate	$Mg(Alg)_2$	32.31%
potassium alginate	$KAlg$	28.30%
sodium alginate	$NaAlg$	21.61%
calcium alginate	$Ca(Alg)_2$	16.25%
lithium alginate	$LiAlg$	0.55%
boron alginate	$B(Alg)_3$	0.48%
strontium alginate	$Sr(Alg)_2$	0.46%
other trace metal salt	$M(Alg)_n$	0.04%

### 3. List of elements in Seawater and algal tissue

Element	Content, ppm (Fresh seaweed)	Content, ppm (Sea-water)	Concentrated Multiple
K	4167	380	11
Na	2000	10500	0.2
Mg	1667	1350	1
Ca	1330	400	3
Sr	73	8	9
Li	17	0.17	100
B	7.5	4.6	2
Mn	3.3	0.002	1650
Cu	2.3	0.003	767
Fe	2.2	0.01	220
Ni	0.36	0.002	180
Pb	0.29	0.00003	9667
Cr	0.27	0.00005	5400
Ag	0.19	0.00004	4750
V	0.17	0.002	85
Co	0.043	0.0005	86
Cd	0.023	0.00011	209