

角叉菜卡拉胶的研究

II. 雌配子体与四分孢子体角叉菜卡拉胶的季节变化*

李智恩 刘万庆 郭玉彩 史 烁 史升耀

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 本文研究了雌配子体和四分孢子体两种世代角叉菜卡拉胶的季节变化。不论雌配子体还是四分孢子体角叉菜,其卡拉胶的产率都是夏、秋季高,冬季低。四分孢子体卡拉胶不凝固,雌配子体卡拉胶的凝胶强度是7和12两月的较高,其凝固点没有季节性变化。四分孢子体卡拉胶的粘度在秋、冬季较高,雌配子体的粘度无季节变化。雌配子体和四分孢子体卡拉胶的3,6-AG含量都是夏、秋季较高,冬季较低。硫酸基含量都是秋季的稍高。

上述结果证明,世代是决定角叉菜卡拉胶的物理性质和化学组成最主要的因素,当世代相同,季节对所含卡拉胶的产率、物理性质和化学组成也有不同程度的影响。

皱波角叉菜 (*Chondrus crispus*) 是制造卡拉胶的重要原料,多年来对它所含卡拉胶的数量、化学组成、结构及物理性质研究得相当多。由于从这一海藻提取出的卡拉胶的性质差别很大,有的凝固性好粘度低,有的粘度很高而又不能凝固;有的含 κ -卡拉胶多,又有的含 λ -卡拉胶多,因此引起一些学者的注意并研究其原因。如 Butler^[3], Black 等^[2]和 Neish 等^[12]的研究认为,季节、地区和环境等是造成这些变异的主要因素。但这些解释未能令人十分满意。1973年 Chen 等^[4]和 McCandless 等^[10]取得一大突破,证明皱波角叉菜和星芒杉藻 (*G. stellata*) 所含卡拉胶的性质和类型与季节和地区无关,而主要与世代有关。这些海藻的配子体主要含 κ -卡拉胶,而其四分孢子体主要含 λ -卡拉胶。一份样品中如果配子体占多数,所得的卡拉胶以 κ -型为主,凝固性便好;如果样品中四分孢子体占多数,所得卡拉胶便以 λ -型为主,凝固性便差,粘度便高。其后, Waaland^[16]在研究四种银杏藻和两种杉藻属海藻时,进一步证明了这一现象。至此,解决了一个长期没搞清的问题。但 Pickmere^[13]在研究四种杉藻属海藻的变化情况时发现,其中的三种与 Chen 和 McCandless 等的结果一致,有世代的差异,而暗紫杉藻 (*G. atropurpurea*) 则不同,不论其配子体还是四分孢子体都以 λ -卡拉胶为主,没有世代差异。这表明并非所有含有卡拉胶的海藻都有世代差异,因此进一步搞清哪些海藻有世代差异,哪些海藻无世代差异的工作便相继开展^[1,5-9,15]。解决了世代是决定海藻所含卡拉胶的类型和性质的主要因素之后,新问题随之出现,有世代差异的海藻有无季节变化?其变化情况又如何?在这方面进行研究的还很少,只有 McCandless 等^[14]和 Dawes 等^[5]做了点工作。本文比较系统的研究了青岛地区生长的角叉菜 (*Chondrus ocellatus*) 的雌配子体和四分孢子体

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1346号。
收稿日期: 1988年8月26日。

所含卡拉胶的数量、物理性质和化学组成的季节变化。

一、实验材料和方法

角叉菜 (*Chondrus ocellatus*): 1982 年 7 月至 1983 年 3 月于青岛贵州路沿海采集 (其中缺 1983 年 2 月的), 采后立即挑选, 洗净, 然后晒干。

卡拉胶的提取和测定方法同文献[1]。

二、结 果

本文测定了自 1982 年 7 月至 1983 年 3 月共 8 个月份角叉菜的雌配子体和四分孢子体的卡拉胶产率及所得卡拉胶的物理性质和化学组成。结果见图 1—6。

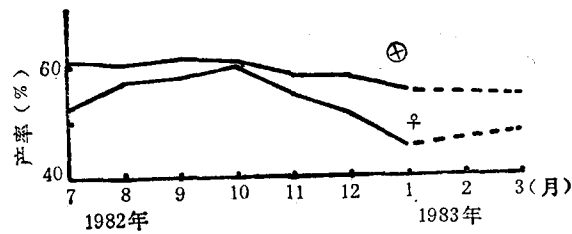


图 1 卡拉胶的产率

Fig. 1 The yield of carrageenan

⊕, 四分孢子体; ♀, 雌配子体。(图2—6同)

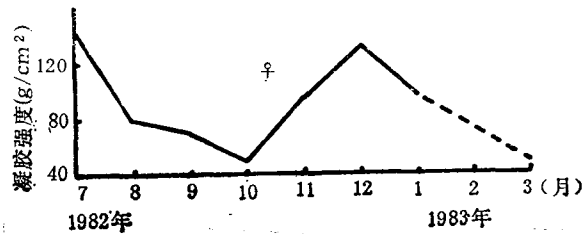


图 2 卡拉胶的凝胶强度

Fig. 2 The gel strength of carrageenan

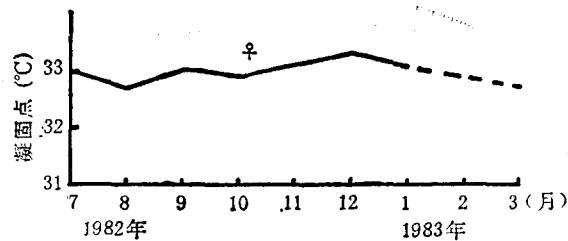


图 3 卡拉胶的凝固点

Fig. 3 The gelation temperature of carrageenan

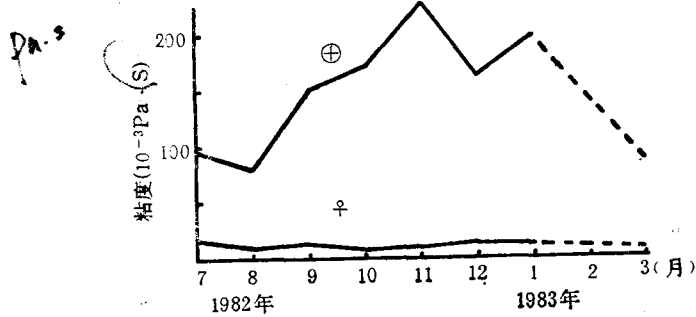


图4 卡拉胶的粘度

Fig. 4 The viscosity of carrageenan

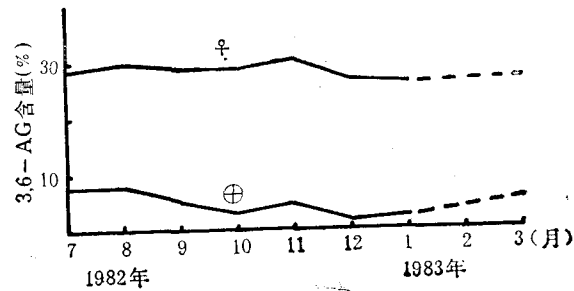
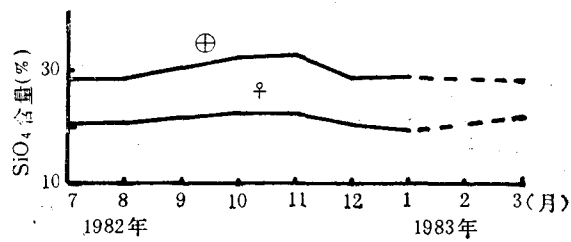


图5 卡拉胶的3,6-AG含量

Fig. 5 The 3,6-AG content of carrageenan

图6 卡拉胶的 SO_4 含量Fig. 6 The SO_4 content of carrageenan(图中 SiO_4 应为 SO_4)

1. 卡拉胶产率

角叉菜雌配子体的卡拉胶产率自 45.5% 到 59.9%，平均为 53.4% (见图 1)。四分孢子体的产率为 54.0—61.5%，平均为 58.7%。四分孢子体的产率都比同一时期的雌配子体的高，平均高 5.3%。产率的季节变化不论雌配子体还是四分孢子体都是夏、秋季 (7—10 月) 高，冬季低，表明世代相同而采集的季节不同时，产率有季节性变化。McCandless 等^[10]分析的加拿大皱波角叉菜的卡拉胶产率为 50.2—65.4%。本文的结果与他们的基本相同。

2. 凝胶强度

由四分孢子体提取出的卡拉胶都不凝固。雌配子体的卡拉胶都凝固,7月和12月采的样品凝胶强度高,为 $140\text{g}/\text{cm}^2$ 左右(见图2);10月和3月采的最低,为 $50\text{g}/\text{cm}^2$ 左右,平均凝胶强度为 $90\text{g}/\text{cm}^2$ 。前文测的1980年10月和1981年10月雌配子体卡拉胶的凝胶强度分别为 $103\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $173\text{g}/\text{cm}^2$ ^[1],比本次(1982年10月)的样品高,这可能是生物本身的个体差异造成的。然而可以确定的是10月的凝胶强度不是一年中的最低点。

3. 凝固点

角叉菜雌配子体卡拉胶的凝固点都在 33°C 附近(见图3),差别很小,无季节性变化。四分孢子体的卡拉胶都不凝固,测不出凝固点。

4. 粘度

四分孢子体卡拉胶的粘度为 $78.4\text{--}227.5(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,平均为 $145.2(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$ (见图4)。雌配子体卡拉胶的粘度比四分孢子体的低很多,为 $8.3\text{--}17.9(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,平均为 $11.9(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,这一粘度和琼胶的粘度相似。四分孢子体卡拉胶的粘度在秋、冬季(9—1月)较高,而雌配子体卡拉胶的粘度变化很小,季节变化不明显。

5. 3,6-内醚-半乳糖(3,6-AG)含量

雌配子体卡拉胶的3,6-AG含量为 $26.19\text{--}30.53\%$,四分孢子体的为 $2.04\text{--}8.48\%$,比雌配子体的低很多。不论是雌配子体还是四分孢子体卡拉胶,其3,6-AG含量都是夏、秋季(7—11月)稍高点,冬季(12—3月)稍低点,但差别不大(见图5)。

6. 硫酸基含量

硫酸基的含量及其联结的位置对卡拉胶的性质影响很大。角叉菜雌配子体卡拉胶的硫酸基含量为 $19.37\text{--}22.80\%$,平均为 21.23% ;四分孢子体的为 $28.20\text{--}32.88\%$,平均为 30.02% (见图6)。四分孢子体的硫酸基含量明显比雌配子体的高。秋季两种世代卡拉胶的硫酸基含量比其他季节稍高。

三、讨 论

最早研究角叉菜属海藻季节变化的是 Butler, 1936年他报告了皱波角叉菜藻体本身及提取物中的碳水化合物(主要是卡拉胶)、灰分和氮的季节变化,以及提取物中的灰分和硫酸基的季节变化,发现藻体和提取物中碳水化合物的含量在5—10月较高。Black测的皱波角叉菜的卡拉胶产率是夏季高。本文研究的角叉菜的卡拉胶产率是7—10月高,与他们的结果近似。青岛地区生长的角叉菜卡拉胶产率平均在 50% 以上,比沙菜的高,是良好的制造卡拉胶的原料。雌配子体角叉菜卡拉胶的凝胶强度平均为 $90\text{g}/\text{cm}^2$,不如沙菜卡拉胶的高。沙菜卡拉胶在同样条件下(1%卡拉胶加0.2%KCl)的凝胶强度为 $255\text{g}/\text{cm}^2$ 。四分孢子体角叉菜卡拉胶的粘度平均为 $145.2(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,雌配子体的平均粘度为 $11.9(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$ 。Santos等^[4]曾分析了一种角叉菜属海藻四分孢子体的卡拉胶,其粘度为 $11700(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,雌配子体的为 $177(10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$,虽然他们测定时用的浓度是 1.5% ,比本文的浓度(1.0%)大,但即便我们也用 1.5% 的浓度测,也达不到他们那样高的结果。

不同世代的角叉菜除在卡拉胶的产率上有较明显的季节变化外,在所测卡拉胶的物

理性和化学组成上缺乏很明显的季节变化趋势。青岛地区生长的这种角叉菜不论四分孢子体还是雌配子体,卡拉胶产率都是夏、秋季的高。夏季藻体较小,而秋季藻体长大,此外秋季天气也好,便于采集和晒干,因此,当大规模养殖时,在秋季进行采收是比较适宜的。

上述结果证明,世代是决定角叉菜卡拉胶的物理性质和化学组成最主要的因素,当世代相同时,季节对其卡拉胶的产率和所含卡拉胶的物理性质和化学组成也有不同程度的影响。

参 考 文 献

- [1] 史升耀、李智恩、刘万庆, 1986. 角叉菜卡拉胶的研究 I. 不同世代的产率与性质. *海洋与湖沼* 17(2): 130—135.
- [2] Black, W. A. P., W. R. Blakemore, J. A. Colquhoun and E. T. Dewar, 1965. The evaluation of some red marine algae as a source of carrageenan and of its κ - and λ -components. *J. Sci. Food Agric.* 16: 574—585.
- [3] Butler, M. R., 1936. Seasonal variation in *Chondrus crispus*. *Biochem. J.* 30: 1338—1344.
- [4] Chen, L. C. M., J. McLachlan, A. C. Neish et al., 1973. The ratio of kappa- to lambda-carrageenan in nuclear phases of the Phodophyceae algae, *Chondrus crispus* and *Gigartina stellata*. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 53: 11—16.
- [5] Dawes, C. J., N. F. Stanley and D. J. Stancioff, 1977. Seasonal and reproductive aspects of plant chemistry and ι -carrageenan from *Floridian eucheuma*. *Bot. Mar.* 20: 137—147.
- [6] Dawes, C. J., N. F. Stanley and R. E. Moon, 1977. Physiological and biochemical studies on the ι -carrageenan producing red alga *Eucheuma uncinatum* Setchell and Gardner from the Gulf of California. *Bot. Mar.* 20: 437—442.
- [7] Doty, M. S. and G. A. Santos, 1978. Carrageenans from tetrasporic and cystocarpic *Eucheuma* species. *Aquatic Bot.* 4: 143—149.
- [8] Hoyle, M. D., 1978. Agar studies in two *Gracilaria* species [*G. bursapastoris* (Gmelin) Silva and *G. coronopifolia* J. Ag.] from Hawaii I. Yield and gel strength in the gametophyte and tetrasporophyte generations. *Bot. Mar.* 21: 343—345.
- [9] Kim, Dong Ho and N. P. Henriquez, 1979. Yields and gel strengths of agar from cystocarpic and tetrasporic plants of *Gracilaria verrucosa*. *Proc. Intl. Seaweed Symp.* 9: 257—262.
- [10] McCandless, E. L., J. S. Craigie and J. A. Walter, 1973. Carrageenans in the gametophytic and sporophytic stages of *Chondrus crispus*. *Planta* 112: 201—212.
- [11] McCandless, E. L. and J. S. Craigie, 1974. Reevaluation of seasonal factors involved in carrageenan production by *Chondrus crispus*: Carrageenans of carposporic plants. *Bot. Mar.* 17: 125—129.
- [12] Neish, A. C. and P. F. Shacklock, 1971. Greenhouse experiments (1971) On the propagation of strain T4 of Irish moss. *Nat. Res. Council. Can., Atl. Reg. Lab. Tech. Rep. Ser.* 14.
- [13] Pickmere, S. E., M. J. Parsons and R. W. Bailey, 1973. Composition of *Gigartina* carrageenan in relation to sporophyte and gametophyte stages of the life cycle. *Phytochem.* 12: 2441—2444.
- [14] Santos, G. A. and M. S. Doty, 1979. Carrageenans from some Hawaiian red algae. *Proc. Intl. Seaweed Symp.* 9: 361—367.
- [15] Shi, S. Y., Y. X. Zhang, Z. E. Li and W. Q. Liu, 1984. The yield and properties of agar extracted from different life stages of *Gracilaria verrucosa*. *Hydrobiologia* 116, 117: 551—553.
- [16] Waaland, J. R., 1975. Differences in carrageenan in gametophytes and tetrasporophytes of red algae. *Phytochemistry* 14: 1359—1362.

CARRAGEENANS FROM *CHONDRUS OCELLATUS*

II. SEASONAL VARIATION OF CARRAGEENANS IN THE CYSTOCARPIC AND TETRASPORIC STAGES OF *CHONDRUS OCELLATUS**

Li Zhien, Liu Wanqing, Guo Yucai, Shi Rou and Shi Shengyao

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The seasonal variations in yield, gel strength, gelation temperature, viscosity and contents of 3,6-AG and sulfate of carrageenan extracted from cystocarpic and tetrasporic stages of *Chondrus ocellatus* collected in Qingdao, China have been studied.

1. The yields of carrageenan from cystocarpic and tetrasporic *C. ocellatus* in summer and autumn were higher than that in winter.

2. The cystocarpic plants collected in July and December gave carrageenans higher gel strength, nevertheless the gelation temperature of cystocarpic carrageenan did not show any significant seasonal variation. The carrageenans produced from tetrasporic plants failed to form a gel.

3. The carrageenans derived from tetrasporic plants showed the marked seasonal variation in viscosity, which appeared to be high in autumn and winter. But no seasonal variation was observed to those derived from cystocarpic plants.

4. For the carrageenan obtained from cystocarpic and tetrasporic plants, the contents of 3,6-AG were slightly higher in summer and autumn, and the sulfate contents were slightly higher in autumn.

The results obtained show that the properties of carrageenan extracted from *C. ocellatus* mainly depend on the life stage of the plant, and if the life stages are the same, the season for collection is also a factor affecting in certain degree the yield and properties of carrageenan.

* Contribution No. 1346 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.