第7卷 第1期 海 洋 与 湖 沼 Vol. 7, No. 1
1965年2月 OCEANOLOGIA ET LIMNOLOGIA SINICA Feb., 1965

几种食用海藻中抗坏血酸含量的測定*

史升耀 紀明侯
(中国科学院海洋研究所)

抗坏血酸是生物体中不可缺少的一种維生素成分，在生物氧化还原系統中起着重要的作用。它广泛地存在于植物中，除了人和少数动物外，大多数动物都能自身合成这种維生素。人缺少它就会患坏血病，因而必須每天从外界，特别是从植物性食物中摄取必需量以满足生理上的需要。

关于高等植物中的抗坏血酸含量的研究已有不少报导。許多海藻，除了含有較多量的碳水化合物以及各种大量的和微量的无机物、含氮化合物以外，而且还是各种維生素(包括抗坏血酸)的良好来源。因此，有不少海藻很早就被用作食品或动物飼料。在国外，有关海藻中抗坏血酸含量的研究，已有一些报导[3,4,5,9,10,12-15,17]，但还是比較少的。在我国，前中央卫生研究院在食物分析中[2]曾測定过商品紫菜中的抗坏血酸含量。

我国的海藻資源很丰富，其中象海带、裙带菜、紫菜、滸苔等海藻用作食品在我国已有悠久传統的历史。对于海带、紫菜等近几年来进行着大量的人工养殖及有关科学研究工作，因此研究海藻中抗坏血酸的含量及其变异，不論从了解海藻的营养价值和改进加工方法，还是为进一步研究其生理作用和生化过程都具有一定的意义。

实驗材料与方法

1. 实驗材料

(1) 所分析的各种海藻包括褐藻的海带和裙带菜，紅藻的五种紫菜以及綠藻的靈礁膜、孔石蓴和一种滸苔。都是采自青島海边。采集后用海水冲洗干淨，立即带回实驗室进行分析，尽量避免抗坏血酸受到氧化。分析前将新鮮海藻放紗布上滴去水分，对于个体大的海藻(如海带、裙带菜等)先用解剖剪剪小。称取50.00—60.00克进行分析；同样再称取一份于105℃烘干，測定水分，換算成对干藻的百分比。

(2) 紫菜中抗坏血酸含量的季节变化实驗中所使用的材料，系在青島同一地点采集的人工培育的条斑紫菜，共7份，采期自1960年3—5月。因3月以前藻体太小，不易分析，5月以后已收获完毕。

(3) 为了了解紫菜在貯存过程中抗坏血酸含量的变异，采集了一批条斑紫菜(青島栈桥附近人工培育的，1960—III—24采)，分成两部分：一部分用鉄制菜刀剁細(模仿实际生产时的条件)，然后用自来水洗两次；另一部分不作处理，作为对照。当天都作了分析(分析前的处理同上)，然后都經晒干，貯存于玻璃瓶中，經过不同貯存期間，分别測定其中抗坏血酸含量的变化。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第287号；本文承曾呈奎教授审阅，并提宝贵意见，刘万庆同志协助操作，作者就此一并致谢。

(4) 所分析的福建平潭东沃产的紫菜片(商品),共有三个等級: ①"第一水",系用刚开始采集的紫菜加工的(1959—X—26采),質量好,光泽好,色泽呈深紫色,为优質品; ②"第二水",是第二批采集加工的(1959—XI—22采),質量較差,光泽也暗; ③"第三水",是第三批采集加工的(采期不詳),質量差,光泽很暗,且掺杂有不少砂土,为劣質品。

2. 分析方法

分析植物中抗坏血酸含量的方法很多,其中較簡便、可靠而又常用的主要有滴定法和光度法。我們按照"Methods of Vitamin Assay"一书[11]中所叙述的两法对几份海藻先进行了比較測定,两方法的重复性大致相似,但用滴定法作一个样品,二个滴定值,大約需十余分鈡,而光度法則需要約半个小时(包括仪器的調整),因而我們选择了設备簡单、操作簡易、較省时間的滴定法进行了其他样品的分析。

(1) 滴定法 将称好的样品加入等量的 6% HPO_3 溶液,放入组织捣碎机中捣碎 3 分鈡(分析晒干样品时,称取 5.00—10.00 克放入 110 克 6% HPO_3 溶液中浸 10 分鈡,然后捣碎 3 分鈡)。称取 20.00—30.00 克捣碎物移入 100 毫升容量瓶中,加入 3% HPO_3 溶液稀释至刻度,用干滤纸过滤,吸取 10—20 毫升滤液,用标定过的 2,6-二氯酚吲哚酚溶液滴定至粉红色维持 15 秒鈡不消失时即为终点。样品滤液中加入已知量抗坏血酸,所得回收率为 101.3%。

(2) 光度法 材料处理与上同样。称取 2.00—4.00 克捣碎物移入 100 毫升容量瓶中,加入 20 毫升柠檬酸缓冲液和 50 毫升 6% HPO_3 溶液,加水稀释至刻度。过滤,取 5 毫升滤液很快加至盛有 5 毫升 2,6-二氯酚吲哚酚的比色管中,于光电比色计中用 530 毫微米滤光片分别在不同时间內读取 G_{S_1} (5 秒鈡)、G_{S_2} (10秒鈡)、G_{Sr} (加一点抗坏血酸结晶后)等读数,以及染料与缓冲液配制的空白读数 G_b,对标准抗坏血酸进行同样測定,求出測定常数 K,然后由既定公式计算海藻中抗坏血酸含量的百分比。

測定结果皆是两份平行測定的平均值。

結果与討論

1. 几种海藻中抗坏血酸的含量

分析了 5 种紅藻、3 种綠藻和 2 种褐藻共 16 个样品中抗坏血酸含量。結果見表 1。

首先結果表明,光度法与滴定法之間,除了圓紫菜的两值差异較大(可能是誤差引起的)外,其他基本上相接近,因此,可以認为滴定法是一种比較簡便的分析方法。

由各种海藻的分析結果看,抗坏血酸含量最多的是紫菜类,为 35—53 毫克/100 克(鮮重)或 318—475 毫克/100 克(干重),比桔子含量(11—19 毫克/100 克[2])为高,同草莓(30—41 毫克/100 克[2])近似。Lunde 等[14]对臍紫菜(*Porphyra umbilicalis*)的分析值为 44—83 毫克/100 克(鮮重); Norris 等[15]对 *Porphyra nereocystis*, *P. naiadum* 和 *P. perforata* 的分析值为 36—60 毫克/100 克(鮮重); 大谷等[4]对甘紫菜所得結果为 663—821 毫克/100 克(风干);前中央卫生研究院的紫菜(种名不詳)分析值为 1.0 毫克/100 克(干重)。其中有的值与我們的相近,大谷等的結果較高,前研究院的数值偏低。我們知道,紫菜类不仅抗坏血酸含量高,其他如 B 族維生素也很丰富[7,8,15],另外紫菜中的粗蛋白含量在海藻中也是最高的[16],加之味道鮮美,由此可見,很久以来它就是人們所喜爱食用的一种海藻,不无道理。

其次含量較多的为孔石蓴、囊礁膜和裙带菜,含量較少的为海带和滸苔。根据文献对这些海藻的記載,Lunde 等[14]的分析結果为: 石蓴(*Ulva lactuca*) 28,掌状海带 15,糖

表 1　各种海藻中的抗坏血酸含量（各海藻皆采自青岛海边）

Table 1. The ascorbic acid contents in various seaweeds collected in Tsingtao.

1. 样品号	2. 海藻名称		3. 采集与测定日期	4. 抗坏血酸含量毫克/100 克			
				5. 滴定法		6. 光电法	
				7. 鲜重	8. 干重	7. 鲜重	8. 干重
1	半叶紫菜	*Porphyra hemiphylla* Tseng et T. J. Chang	1960—III—16	47.8	475	48.9	487
2	甘紫菜	*P. tenera* Kjellm.	1960—III—16	51.8	448	52.2	452
3	边紫菜	*P. marginata* Tseng et T. J. Chang	1960—III—18	42.9	420	43.9	431
4	圆紫菜	*P. suborbiculata* Kjellm.	1960—III—18	35.9	346	26.7	258
5	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—III—10	47.4	420		
6	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—III—15	52.9	430		
7	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—III—24	35.0	382		
8	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—III—29	48.3	428		
9	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—IV—11	48.8	372		
10	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—IV—27	43.3	318	44.3	326
11	条斑紫菜	*P. yezoensis* Ueda	1960—V—10	49.0	345		
12	礁膜	*Monostroma arcticum* Wittr.	1960—III—14	24.1	214	25.6	227
13	孔石莼	*Ulva pertusa* Kjellm.	1960—III—14	31.1	310	33.1	330
14	浒苔	*Enteromorpha* sp.	1960—V—11	6.5	69		
15	海带	*Laminaria japonica* Aresch.	1960—IV—13	12.9	111		
16	裙带菜	*Undaria pinnatifida* (Harv.) Sur.	1960—IV—22	16.0	174	16.5	179

1. No. of samples; 2. Name of seaweeds; 3. Date of collection and determination; 4. Ascorbic acid contents; 5. By titration method; 6. By photometric method; 7. By wet weight; 8. By dry weight.

海带 24，克氏海带 29 毫克/100 克（鲜重）；Norris 等[15]的結果是：石莼 46，浒苔（种名不詳）15，*Laminaria bullata* 2毫克/100 克（鲜重）；高岡等[10]对石莼的分析值为 55 毫克/100 克（鲜重）；大谷等[3,4]的結果是：海带 87—92，裙带菜 100—102 毫克/100 克（风干），孔石莼 28—41，礁膜 75—80 毫克/100 克（干重）；他們对緣管浒苔（*Enteromorpha linza*）的分析值則高达 255—290 毫克/100 克（干重），Tsuchiya[17] 对浒苔（种名不詳）的結果亦高至 239 毫克/100 克（干重），看来，我們的分析值偏低，只有 69 毫克/100 克（干重）。浒苔在我国江浙沿海一带羣众常制成条状，称为"苔条"出現市場上，很受欢迎。裙带菜不仅抗坏血酸含量达 174 毫克/100 克（干重），而且蛋白質含量也較高[1]，作菜味道鮮美，是值得大力推荐食用的一种海藻。

在同样环境中生长的高等植物，据高岡等[9]的研究，各科之間在新鮮叶片中的抗坏血酸含量有較大的差异，而在分类学上較近緣的种类中含量則大致相似。在海藻中是否也有类似現象，尙难說明，从目前的結果只能看出，紫菜类中含量最多，其次为某些綠藻，褐藻中含量較少，有待作进一步的比較研究。

2. 紫菜中抗坏血酸含量的季节变化

海藻在不同生长时期內所含各种化学成分的含量是有变异的。Tsuchiya[17] 研究过几种綠藻和紅藻中抗坏血酸含量的季节变化，发現孔石莼在 1 月初达最高值，241 毫克/100 克（干重，下同），浒苔（种名不詳）在 1 月底含量最高，为 239 毫克/100 克，江蓠則从 1—5

月大致不变，149—168 毫克/100 克。Lunde 等[14]对 11 种海藻作了 4 个月以上的季节性分析，其中臍紫菜自 1—5 月之間变化范围为 44—83 毫克/100 克（鮮重），似乎 3 月以后較高。矢吹等[5]测定了 12 月和 1 月产甘紫菜（*Porphyra tenera*）的抗坏血酸含量，都在 65 毫克/100 克（鮮重）左右。我們測定了在青島同一地点人工培育的 7 份条斑紫菜中的抗坏血酸含量季节性变异。結果列于表 1 。表 1 中第 5—11 号样品的分析結果表明，条斑紫菜中的抗坏血酸含量的季节性变异并不太明显，变化范围在 318—430 毫克/100 克（干重）之間，在 4 月以后似乎減少些，即低于 372 毫克/100 克（干重）。

3. 紫菜在貯存过程中抗坏血酸含量的变化

市場上的商品紫菜都是經过适当加工处理的，即經刀切、水洗、抄制、晒干等过程。为了了解在此过程和貯存期間抗坏血酸含量的变化，我們用条斑紫菜經过一定处理后，在一段时間內作了分析，得結果如表 2 。

表 2 条斑紫菜在貯存期間抗坏血酸含量的变化

Table 2. The variation of ascorbic acid contents in *Porphyra yezoensis* during storage.

1. 处 理	2. 采集日期	3. 測定日期	4. 抗坏血酸含量毫克/100 克	
			5. 鮮 重	6. 干 重
7. 切碎，水洗	1960—III—24	1960—III—24	28.9	628
		1960—IV—5		128
		1960—V—5		46.1
		1960—VI—7		17.3
8. 未处理，对照	1960—III—24	1960—III—24	35.0	382
		1960—IV—5		195
		1960—V—5		55.1
		1960—VI—7		13.0

1. Treatment; 2. Date of collection; 3. Date of determination; 4. Ascorbic acid contents; 5. By wet weight; 6. By dry weight; 7. Cut with kitchen knife and washed with fresh water; 8. Untreated, as control.

結果表明，紫菜在貯存期間不論处理与否，抗坏血酸含量都很快地減少，特别是貯存的头 10 天內降低最厉害：切碎、水洗者減少了 5 倍；未处理者減少了一半。其后降低速度緩慢。切碎、水洗者按干重計含量比較高，部分可能是由于水洗后一些无机盐溶解去掉，因而含量相对地增高；另外，藻体經切碎、水洗后是否有某些其他还原性物質增加，因而形成抗坏血酸含量的假相增加，尙不能确定。

片山等[6]将风干的甘紫菜于不同干燥条件下保存 19 天后，发覚用 $CaCl_2$ 干燥者（水分由 10%降至5%左右）抗坏血酸含量降低 10%，而用 $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 干燥者（水分保持在 11%左右），其含量降低了 87%。他們認为这种激烈降低是由于藻体中所含水分和氧化酶的綜合作用所致。高岡等[9]曾指出，叉开网翼藻（*Dictyopteris divaricata*）在采集后三天內抗坏血酸含量減少7‰。由以上各結果可以推想，前中央研究院对商品紫菜中抗坏血酸含量的分析值 1 毫克/100 克（干重），显然是由于在加工和长期貯存期間大量抗坏血酸被氧化破坏了，与紫菜原含量悬殊太大。

对福建产紫菜片的分析結果（表 3 ）表明，采期較晚、質量差的紫菜成品所含抗坏血酸

量也逐漸減少。由"第一水"产品看，自采集至分析已經过 5 个月，仍含有 46.7 毫克/100 克，而青島产紫菜采后一个半月就降低至 50 毫克/100 克左右，这表示，可能南方产的紫菜中抗坏血酸含量在采集当时比青島产紫菜的含量要高很多。

表 3　福建产紫菜片的抗坏血酸含量

Table 3. The ascorbic acid contents in *Porphyra* flakes produced from Fukian province.

1. 产　品	2. 采集日期	3. 测定日期	4. 抗坏血酸含量毫克/100克
5. 第一水	1959—X—26	1960—III—1	46.7
6. 第二水	1959—XI—22	1960—II—24	20.8
7. 第三水	8. 不　详	1960—III—9	9.5

1. Products; 2. Date of collection; 3. Date of determination; 4. Ascorbic acid contents on the dry basis; 5. First batch of products, in high grade; 6. Second batch of products, in medium grade; 7. Third batch of products, in low grade; 8. Unknown.

总　結

1. 用 2, 6-二氯酚吲哚酚滴定法測定了 10 种食用海藻的抗坏血酸含量，其中各种紫菜的含量最多，其次順序为：石蓴、礁膜、裙带菜、海带和滸苔。

2. 由 3—5 月間采集的 7 份条斑紫菜中的抗坏血酸含量沒有表現出明显的季节变化。

3. 紫菜在貯存期間其抗坏血酸含量降低很快，特别在貯存以及加工处理过的初期其降低尤快。

参　考　文　献

[1] 纪明侯、张燕霞，1962。我国经济褐藻的化学成分研究 I. 各种经济褐藻的主要化学成分。海洋与湖沼 **4**(3—4): 161—168。

[2] 中央卫生研究院营养学系，1955。食物成分表。商务印书馆，修订本。

[3] 大谷武夫、石井教景，1940。食用海产无脊椎动物及び海藻に於ける Vitamin C。日本水产学会志 **9**(4): 151—153。

[4] 大谷武夫、广澤裕，1936。海产动物及び海产食品に於ける Vitamin C。同上 **5**(3): 195—198。

[5] 矢吹輝男、片山輝久、富山哲夫，1949。アマノリ (*Porphyra tenera* K.) のビタミンC含量について。同上 **15**(5): 249—252。

[6] 片山輝久、矢吹輝男、富山哲夫，1949。アマノリ (*Porphyra tenera* K.) の乾燥并に貯藏中に於ける Vit. C 量の变化。同上 **15**(8): 415—418。

[7] 辻村みちよ、田部井菊子、和田つる，1952。海藻成分の研究(第 1 报)海藻中のフラビンに关する研究。日本农艺化学会志 **26**(1): 11—13。

[8] 金澤昭夫，1961。海藻のビタミンB羣に关する研究—I. ビタミン含有量について。鹿儿岛大学水产学部纪要 **10**: 38—69。

[9] 高岡道夫、石原义雄、松原良辅、角野浩一、安藤芳明、小野俊子，1948。植物のヴイタミンC含有量。科学 **18**: 368—369。

[10] 高岡道夫、松原良辅、中村正，1949。海藻中の见掛け上のヴイタミン C。科学 **19**(4): 182—183。

[11] The Association of Vitamin Chemists, 1951. Methods of vitamin assay. 2nd Ed. 301pp.

[12] Hagene, P., 1959. Sur les variations de la teneur en acide ascorbique de quelques Phaeophycées sous l'action de divers factiurs, spécialement de l'hydrataoion. *Compt. rend.* **248**:579—582.

[13] Ishihara, Y., S. Umemoto, and Y. Matsubara, 1951. Vitamin C contents of marine algae in Hokkaido. *Mem. Fac. Agr. Hokkaido Univ.* **1**:83—86. (CA, **47**:7611b).

[14] Lunde, G. and J. Lie, 1938. Vitamin C in Meeresalgen. *Z. physiol. Chem.* **254**(316): 227—240.

[15] Norris, E. R., M. K. Simeon and H. B. Williams, 1937. The vitamin B and vitamin C content of

marine algae. *J. Nutrition* **13**(4):425—433.

[16] Ogino, C., 1955. Biochemical studies on the nitrogen compounds of algae. *J. Tokyo Univ. Fisheries* **41**(2):107—152.

[17] Tsuchiya, Y., 1950. Physiological studies on the vitamin C content of marine algae. *Tohoku J. Agr. Research* **1**:97—102. (引自 Black, W. A. P., 1954. Constituents of the marine algae. *Ann. Reports on the) Chemical Society for 1953.* **50**:322—335.

DETERMINATION OF THE ASCORBIC ACID CONTENTS IN SOME EDIBLE SEAWEEDS

S. Y. Shi and M. H. Chi

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

(Abstract)

The ascorbic acid contents in some Chinese edible seaweeds were studied by using the 2,6-dichlorophenol indophenol titration method. Results obtained were as follows:

1. The ascorbic acid contents showed the highest in *Porphyra* spp. among the seaweeds investigated, ranging 318—475 mg% by dry weight, and decreased in the following order: 310, 214, 174, 111 and 69 mg% for *Ulva, Monostroma, Undaria, Laminaria* and *Enteromorpha* respectively (See Table 1).

2. The ascorbic acid contents in seven samples of the artificially cultured *Porphyra yezoensis* collected from March to May in 1960 did not show conspicuous seasonal variation (See Table 1, No. 5—11).

3. The ascorbic acid contents in *Porphyra* rapidly decreased during storage in glass containers, especially in the earlier stage of storage and in the samples cut with kitchen knife and treated with fresh water before drying (See Table 2).