

角叉菜卡拉胶的研究

I. 不同世代的产率与性质*

史升耀 李智恩 刘万庆

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 角叉菜属海藻是制造卡拉胶的重要原料。本文研究了青岛地区生长的雌配子体和四分孢子体的角叉菜所含卡拉胶的数量和物化性质的差异。结果表明四分孢子体的卡拉胶产率比雌配子体的高。雌配子体卡拉胶的凝固性能较好, 粘度低, 属 κ -卡拉胶。四分孢子体的卡拉胶不能凝固, 但粘度高, 属 λ -卡拉胶。雌配子体卡拉胶所含的3,6-内醚-半乳糖比四分孢子体的高, 而四分孢子体卡拉胶所含的半乳糖和硫酸基比雌配子体的高。

卡拉胶 (carrageenan) 是海藻体中含有的具有重要经济价值的三种海藻胶之一, 在食品、日用化工、医药和科学研究等方面用途很广^[1]。近年来国外发展很快, 它的生产历史虽比琼胶短, 但根据 Jensen^[8]的统计, 1977年世界卡拉胶的年总产量为10,000吨, 琼胶为6,000吨, 即卡拉胶的总产量已经超过了琼胶的总产量。

我国有相当丰富的含有卡拉胶的海藻资源, 但关于卡拉胶方面的研究报告还很少见, 我国最早有关卡拉胶的论文是著名海藻学家曾呈奎教授于1945—1946年在美国发表的^[16, 17], 1968年我们曾对沙菜作了初步研究^[2]。我国很多红藻资源尚未被工业所利用。1980年我们开始把研究工作的重点放在这方面, 希望有助于推动我国卡拉胶工业的建立和发展。

五十年代初, 根据卡拉胶在氯化钾溶液中溶或不溶而分成两种类型, 不溶的称 κ -卡拉胶, 能溶的称 λ -卡拉胶。六十年代以后, Rees等^[3, 11, 13, 14]和 Percival^[12]根据是否含有3,6-内醚-半乳糖以及硫酸基的含量与在分子中的联结位置, 将卡拉胶分为7种类型, 以希腊字母表示为 κ -, ι -, λ -, μ -, ν -, θ -, 和 ξ - (见表1)。其中在藻体内含量较多, 并已有工业性生产的只有 κ -, λ -和 ι -卡拉胶三种。 κ -卡拉胶凝固性能最好, 但粘度低; λ -卡拉胶粘度最高, 但不能凝固, 而 ι -卡拉胶介于两者之间。实际上, 工业生产的产品常是两种或两种以上卡拉胶的混合物。由于所用原料和生产方法不同, 所得卡拉胶产品性能或规格也不同。

含有卡拉胶的海藻种类很多, 主要的有角叉菜属、麒麟菜属、杉藻属、沙菜属、叉枝藻属和蜈蚣藻属等红藻。其中角叉菜属海藻在上一世纪即被爱尔兰人用作制造卡拉胶, 至今仍是卡拉胶的主要原料之一。国外对角叉菜的研究较多, 如 Butler^[5]报告皱波角叉菜 (*Chondrus crispus*) 的卡拉胶含量随季节而变。Neish等^[10]提出在温室中培养的皱波角叉

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1282号。文稿承曾呈奎教授审阅, 作者深表感谢。
收稿日期: 1983年12月15日。

表 1 不同类型卡拉胶的组成

卡拉胶类型	1→3 联结的单位	1→4 联结的单位
κ	半乳糖-4-硫酸基	3,6-内醚-半乳糖
μ	半乳糖-4-硫酸基	半乳糖-6-硫酸基
ν	半乳糖-4-硫酸基	半乳糖-2,6-二硫酸基
ι	半乳糖-4-硫酸基	3,6-内醚-半乳糖-2-硫酸基
θ	30%为半乳糖,70% 为半乳糖-2-硫酸基	3,6-内醚--半乳糖-2-硫酸基
λ	30%为半乳糖,70% 为半乳糖-2-硫酸基	半乳糖-2,6-二硫酸基
ξ	半乳糖-2-硫酸基	半乳糖-2-硫酸基

菜的卡拉胶含量与营养和光照有关。Black 等^[4]认为皱波角叉菜中所含 κ/λ 比例与生长地区和季节有关。迄至 1973 年, Chen 等^[6]与 McCandless 等^[9]证明皱波角叉菜和星芒杉藻 (*Gigartina stellata*) 所含卡拉胶的类型与地区和季节无关, 而主要与世代有关。配子体(单倍体)海藻主要含 κ -卡拉胶, 四分孢子体(双倍体)海藻主要含 λ -卡拉胶。其后 Waaland^[19]进一步证明了这一现象。但对在我国生长的角叉菜 (*Chondrus ocellatus*) 则尚未见有研究报告。由于种类、生长地区和环境不同, 角叉菜中所含卡拉胶的数量和性质可能有变化。本工作目的在于研究青岛地区生长的不同世代的角叉菜所含卡拉胶的数量、性质和化学组成、以及外加电解质对卡拉胶凝固性能的影响。

一、实验材料和方法

1. 材料

角叉菜 (*Chondrus ocellatus*), 青岛贵州路沿海采集, 经过挑选, 分出雌配子体和四分孢子体, 晒干备用。

2. 卡拉胶的提取

称取晒干的角叉菜 10.00g, 放烧杯中水洗, 加 800ml 0.5% CaO 溶液, 置沸水浴中加热提取 1 小时, 筛绢过滤。藻渣再加 200ml 水提取半小时, 筛绢过滤, 两次的粗滤液合并, 用稀盐酸中和, 加助滤剂 Celite 545, 在布氏漏斗上用滤纸抽气过滤, 滤液冷后放入低温冰箱中, 在约 -15°C 冻结, 至完全冻透取出, 加 1500ml 95% 酒精脱水融化, 再用 85% 酒精浸洗一次, 挤去酒精, 在红外线灯下干燥。

3. 凝胶强度的测定

称取 0.75g 胶样品(无水干重)加 75ml 0.2% KCl, 配成 1.0% 的胶液, 加热溶解, 补充蒸发的水分, 搅匀后倒入三只小称瓶中, 每只 25ml, 放置冷却后放入 5°C 左右冰箱中过夜。次日在 30°C 恒温 1 小时后用凝胶强度测定器测定。

4. 凝固点的测定

同上, 用 0.2% KCl 配 1.0% 浓度的胶液, 取 10ml 放入内径 15mm 试管中, 通过橡皮塞插入一支精密温度计于溶液中, 试管置水浴里, 控制温度, 使温度慢慢地下降, 约每分钟下降 1°C, 至将试管倾斜 45° 角, 液面凝固不动时的温度为凝固点。

5. 粘度的测定

称取 0.500g 样品(无水干重)加 50ml 水,配成 1.0% 胶液,加热溶化,用 Höppler 落球式粘度计在 60℃ 测定,单位为厘泊 (CPS)。

6. 硫酸基的测定

胶样 50mg 放水解管中,加 1mol/L HCl 封管,在 100—105℃ 水解 4 小时,开管,中和,活性碳脱色,滤液加 BaCl₂,按 Verma^[18]的比浊法测定。

7.3,6-内醚-半乳糖(3,6-AG)和半乳糖的测定

按 Yaphe^[20,21]的方法以果糖作标准,用间苯二酚比色法测定 3,6-内醚-半乳糖含量。再用蒽酮比色法测定半乳糖和 3,6-内醚-半乳糖的总和,从中减去 3,6-内醚-半乳糖的数量,即得半乳糖含量。

二、结果和讨论

1. 不同世代的变异

分析了青岛地区采集的四批角叉菜的雌配子体和四分孢子体所含卡拉胶的数量,所得卡拉胶的凝胶强度、粘度、凝固点、硫酸基含量、3,6-内醚-半乳糖和半乳糖含量,结果见表 2。

表 2 不同世代角叉菜卡拉胶的产率、性质和组成

材料	产率(%)	凝胶强度 (g/cm ²)	粘度 (CPS)	凝固点(℃)	SO ₄ (%)	3,6-AG (%)	半乳糖(%)
80.10.11.♀	60.5	103	18.4	33.7	23.52	26.77	29.44
80.10.11.⊕	63.1	—	292.8	—	38.54	2.19	38.75
80.11.10.♀	51.3	115	13.0	33.3	23.38	26.71	29.88
80.11.10.⊕	58.7	—	171.9	—	34.01	2.07	38.85
81.10.15.♀	57.2	173	41.0	34.1	22.44	27.20	30.35
81.10.15.⊕	58.5	—	528.5	—	34.85	2.65	40.41
81.11.12.♀	53.4	189	34.8	34.2	23.47	27.89	26.08
81.11.12.⊕	60.9	—	891.9	—	36.87	2.38	37.26

注:♀=雌配子体,⊕=四分孢子体。

(1) 产率: 角叉菜四分孢子体的卡拉胶产率比同一批采的雌配子体的产率高,其产率为 58.5—63.1%,平均为 60.3%;雌配子体的产率是 51.3—60.5%,平均为 55.6%,即四分孢子体的产率平均比雌配子体的高 4.7%。McCandless 等^[9]分析了加拿大的皱波角叉菜的卡拉胶产率,结果为 50.2—65.4%,与我们的结果很相似。

(2) 凝胶强度: 由四分孢子体提取到的卡拉胶全都不凝固,而由雌配子体提取到的卡拉胶凝固性能较好,凝胶强度为 103—189g/cm²。

(3) 凝固点: 由雌配子体分离出来的卡拉胶的凝固点为 33—34℃,变化很小。四分孢子体的卡拉胶,当温度降到 5℃ 时仍不能凝固。

(4) 粘度: 雌配子体卡拉胶的粘度小,为 13.0—41.0CPS,平均为 26.8CPS。而四分孢子体的粘度高,达 171.9—891.9CPS,平均为 471.3CPS。即由四分孢子体得来的卡拉胶的粘度比由雌配子体得来的高 10 多倍。

(5) 硫酸基含量: 雌配子体卡拉胶的硫酸基含量为 22.44—23.52%,四分孢子体的

为 34.01—38.54%，四分孢子体的硫酸基含量明显比雌配子体的高。

(6) 3, 6-内醚-半乳糖含量: 雌配子体卡拉胶的 3, 6-内醚-半乳糖含量为 26.71—27.89%，而四分孢子体的只有 2.07—2.65%，相差 10 倍左右。

(7) 半乳糖含量: 雌配子体卡拉胶的半乳糖含量为 26.08—30.35%，四分孢子体的为 37.26—41.41%，其差异也十分显著。

根据 Rees 等人研究的结果, κ -卡拉胶的特点是凝固性好, 粘度低, 3, 6-内醚-半乳糖的含量高, 而硫酸基和半乳糖的含量低; λ -卡拉胶的特点是粘度高, 不能凝固, 硫酸基和半乳糖的含量高, 3, 6-内醚-半乳糖的含量很少或没有。因此, 由角叉菜的雌配子体得到的卡拉胶属 κ -卡拉胶, 而由角叉菜的四分孢子体得到的卡拉胶属 λ -卡拉胶。这些结果与 Chen 等和 McCandless 等所得的结果一致。这表明青岛地区生长的角叉菜与加拿大等地生长的皱波角叉菜一样, 所含卡拉胶的类型主要与生殖世代有关。

2. 外加电解质的作用

卡拉胶的一个重要特点是外加电解质的种类和数量对它的凝固性有很大的影响。Stoloff^[15]曾实验了不同阳离子对卡拉胶凝胶强度的影响, 结果认为 K 的作用最大, 其次顺序为 NH_4 , Ca, Mg, Al, Na。Zabik 等^[22]提出的顺序是: $\text{K} > \text{Ca}$, $\text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$, $\text{NH}_4 > \text{Na}$, $\text{Sn} > \text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} , 与 Stoloff 的不同。我们用角叉菜的雌配子体制备的 κ -卡拉胶, 进一步测定了 KCl, RbCl, Rb_2SO_4 , CsCl, NH_4Cl , CaCl_2 , MgCl_2 和 NaCl, 以及不同浓度 KCl 对 κ -卡拉胶的凝胶强度和凝固点的影响, 结果见表 3。RbCl 对提高 κ -卡拉胶凝胶强度的

表 3 不同电解质对卡拉胶凝固性能的影响

电解质种类和浓度	凝胶强度 (g/cm^2)	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)
RbCl 0.2%	203	35.0
Rb_2SO_4 0.2%	119	30.3
CsCl 0.2%	98	28.1
NH_4Cl 0.2%	69	27.5
CaCl_2 0.2%	19	21.2
MgCl_2 0.2%	14	17.4
NaCl 0.2%	11	15.0
空白 0	8	12.9
KCl 0.1%	74	27.3
KCl 0.2%	137	35.1
KCl 0.3%	195	39.0
KCl 0.5%	333	46.1
KCl 1.0%	580	57.2
KCl 1.5%	696	64.7
KCl 2.0%	692	68.9
KCl 3.0%	633	74.6

注: 卡拉胶的浓度都是 1.0%。

作用最大, 其次顺序为: $\text{KCl} > \text{Rb}_2\text{SO}_4 > \text{CsCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 。其中 K, Rb, Cs 和 NH_4 的作用很显著, 而 Ca, Mg 和 Na 的作用不大。对凝固点的作用 RbCl 和 KCl 的相同, 其余的与对凝胶强度的影响相似。不同 KCl 浓度者, 凝胶强度随 KCl 的浓度增大而升高, 到 1.5% 左右时达到最高点 $696\text{g}/\text{cm}^2$, 然后下降, 但在凝固

点方面,在所实验的浓度范围内没有最高点,一直上升,从不加电解质时的 12.9°C,增加到 3.0% KCl 时的 74.6°C。 κ -卡拉胶的这种特性是琼胶所没有的。当 κ -卡拉胶不加任何电解质时,其凝胶强度很差,远远不如琼胶的好,但若加入适当的电解质后,其凝胶强度便能接近或者超过一般琼胶的强度。故在使用时,可根据实际需要,选择加入不同种类或不同数量的电解质,以满足所要求的凝胶强度和凝固点。但如果所要求的只是提高凝胶强度,而不提高凝固点,这种方法便不适用。

上述结果表明青岛地区生长的角叉菜,其卡拉胶产率平均达 58%,是一种含胶较多的卡拉胶原料。其雌配子体含有凝固性能较好的 κ -卡拉胶,而其四分孢子体含有高粘度的 λ -卡拉胶,故雌配子体和四分孢子体分别是制造 κ -卡拉胶和 λ -卡拉胶的良好原料。天然生长的角叉菜包括不同世代的藻体,其比例常发生变化,有的四分孢子体占多数,有的配子体占多数,用这种原料做的卡拉胶产品,其性质很难控制,当原料中四分孢子体占多数时,产品的粘度高、凝固性能差,反之,则凝固性能好、粘度低。自从证明了世代是决定卡拉胶类型的主要原因之后,情况就发生了变化,人们可以通过人工养殖的办法,分别养殖四分孢子体和配子体,然后四分孢子体角叉菜专作 λ -卡拉胶的原料,配子体角叉菜专作 κ -卡拉胶的原料^[7]。这样,便能根据生产需要人为地加以控制。青岛地区天然生长的角叉菜尽管质量相当好,但为数很少,还不足以做工业原料。希望有关部门能够尽早地研究成功达到生产规模的、不同世代角叉菜分别养殖的方法,为我国的卡拉胶工业提供大批良好的原料。

三、小 结

1. 四分孢子体角叉菜的卡拉胶产率平均为 60.3%,雌配子体的平均为 55.6%,四分孢子体的产率平均比雌配子体高 4.7%。

2. 雌配子体卡拉胶的凝固性能好,凝胶强度平均为 145g/cm²,凝固点为 33—34°C,但粘度很低,平均为 26.8CPS。四分孢子体的卡拉胶不能凝固,但粘度高,平均达 471.3CPS。

3. 雌配子体卡拉胶的 3,6-内醚-半乳糖含量平均为 27.14%,硫酸基平均为 23.20%,半乳糖平均为 28.93%。四分孢子体的含有这三种成分的数量分别为 2.32%, 36.07% 和 38.82%。即雌配子体卡拉胶的 3,6-内醚-半乳糖含量比四分孢子体的高,而四分孢子体的硫酸基和半乳糖含量比雌配子体的高。

4. 外加电解质对角叉菜 κ -卡拉胶凝固性的影响很大,其作用大小的顺序是: RbCl > KCl > Rb₂SO₄ > CsCl > NH₄Cl > CaCl₂ > MgCl₂ > NaCl。

5. 青岛地区生长的角叉菜平均卡拉胶产率达 58%,是一种含胶较多的卡拉胶原料。其雌配子体适于作 κ -卡拉胶的原料,而其四分孢子体则是制造 λ -卡拉胶的良好原料,建议开展养殖工作。

参 考 文 献

- [1] 史升耀, 1981. 一种用途广泛的海藻多糖——卡拉胶。海洋科学 2: 47—53。
 [2] 史升耀、徐祖洪、程增善等, 1981. 沙菜胶的初步研究。水产学报 5(2): 179—185。
 [3] Anderson, N. S., T. C. S. Dolan and D. A. ees, 1973. Carrageenans. Part. III. Polysaccharides

- from *Eucheuma spinosum* and *Eucheuma costonii*. The covalent structure of ι -carrageenan. *J. Chem. Soc. Perkin I.* 2173—2176.
- [4] Black, W. A. P., W. R. Blakemore, J. A. Colquhoun et al, 1965. The evaluation of some red marine algae as a source of carrageenan and its κ - and λ -component. *J. Sci. Food Agric.* **16**: 574—585.
- [5] Butler, M. R., 1936. Seasonal variation in *Chondrus crispus*. *Biochem. J.* **30**: 1338—1344.
- [6] Chen, L. C. M., J. McLachlan, A. C. Neish et al, 1973. The ratio of kappa to lambda-carrageenan in nuclear phases of the Rhodophycean algae, *Chondrus crispus* and *Gigartina stellata*. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* **53**: 11—16.
- [7] Chen, L. C. M., J. S. Craigie, E. L. McCandless et al, 1975. Algal polysaccharide production. *U. S.* **3**, 879, 890.
- [8] Jensen, A., 1977. Industrial utilization of seaweeds in the past present and future. *Proc. Intl. Seaweed Symp.* **9**: 17—34.
- [9] 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.
- [10] Neish, A. C. and P. F. Shacklock, 1971. Greenhouse experiments (1971) On the propagation of strain T4 of *Irish moss*. *Nat. Res. Coun. Can., Atl. Reg. Lab. Tech. Rep. Ser.* **14**.
- [11] Penman, A. and D. A. Rees, 1973. Carrageenans. Part X. Synthesis of 3, 6-di-O-methyl-D-galactose, a new sugar from the methylation analysis of polysaccharides related to ι -carrageenan. *J. Chem. Soc. Perkin J.* 2188—2191.
- [12] Percival, E., 1978. Sulfated polysaccharides of the Rhodophyceae—a review. *ACS Symp. Ser.* **77** (Carbohydrate Sulfates): 213—224.
- [13] Rees, D. A., 1969. Structure, Conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.* **24**: 267—332.
- [14] Rees, D. A., 1972. Shapely polysaccharides. *Biochem. J.* **126**: 257—273.
- [15] Stoloff, L., 1954. *Irish moss* extractives. *Adv. in Chem.* **11**: 92—100.
- [16] Tseng, C. K., 1945. The terminology of seaweed colloids. *Science* **101**: 597—602.
- [17] Tseng, C. K., 1946. Phycocolloids: Useful seaweeds polysaccharides. In J. Alexander, ed. *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, Reinhold Publishing Corporation, Vol. VI, 629—734.
- [18] Verma, B. C., 1977. Improved turbidimetric procedure for the determination of sulphate in plants and soils. *Talanta* **24**: 49—50.
- [19] Waaland, J. R., 1975. Differences in carrageenan in gametophytes and tetrasporophytes of red algae. *Phytochemistry* **14**: 1359—1362.
- [20] Yaphe, W., 1960. Colorimetric determination of 3,6-anhydro-galactose and galactose in marine algal polysaccharides. *Anal. Chem.* **32**: 1327—1330.
- [21] 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.
- [22] Zabik, M. E. and P. J. Aldrich, 1968. Gel strength of kappa-carrageenan as affected by cations. *J. Food Sci.* **33**: 371—377.

CARRAGEENANS FROM *CHONDRUS OCELLATUS***I. YIELD AND PROPERTIES IN THE GAMETOPHYTE
AND TETRASPOROPHYTE GENERATIONS***

Shi Shengyao, Li Zhien and Liu Wanqing

(Institute of Oceanology, Academic Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The differences in yield and properties of carrageenan extracted from cystocarpic and tetrasporic plant of *Chondrus ocellatus* in Qingdao, China, and the gelling abilities of κ -carrageenan affected by electrolyte have been studied.

The yields of carrageenan isolated from tetrasporic plants were higher than that from cystocarpic plants. The gel strengths, gelation temperatures and viscosities of carrageenan from cystocarpic plants were 103—189 g/cm², 33—34°C, and 13.0—41.0-CPS respectively. While the carrageenans extracted from tetrasporic plants showed the higher viscosity values of 171.9—891.9 CPS but failed to form a gel. The chemical composition of the carrageenan obtained from cystocarpic plants shows that it contained more 3,6-anhydro-galactose and less sulphate and galactose than that obtained from tetrasporic plants.

The gelling abilities of κ -carrageenan extracted from gametophytic plant of *C. ocellatus* were greatly affected by electrolyte. The order of effect by electrolyte is: RbCl > KCl > Rb₂SO₄ > CsCl > NH₄Cl > CaCl₂ > MgCl₂ > NaCl.

* Contribution No. 1282 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.