

坛紫菜多糖的 ^{13}C -NMR结构分析*

纪明侯

(中国科学院海洋研究所)

紫菜类红藻是亚洲沿海居民很久以来所喜爱的一种副食品。它含有丰富的矿物质、维生素、蛋白质(40%左右)和糖类(30%以上)。1961年, Turvey 等提出脐形紫菜(*Porphyra umbilicalis*)所含多糖主要为紫菜胶(*porphyran*)。

我国南方福建沿海大量人工养殖坛紫菜(*P. haitanensis*), 主要用作副食品。近来的生产单位用坛紫菜试生产琼胶(agar)。但关于坛紫菜多糖的化学结构究竟如何? 是否是琼胶? 这需从化学结构上予以确定。作者用DEAE-Sephadex A-50层析柱对坛紫菜热水提取物以及用NaOH液处理后的多糖进行了层析分级, 并对其主要级分(见图1)进行了 ^{13}C -核磁共振图谱分析。现将结果简报如下。

1. 级分得率: 坛紫菜热水提取多糖以及藻体用碱处理后的多糖以离子强度递增的NaCl液洗脱, 所得级分得率见图1a,b。热水提取多糖的水和0.5M NaCl级分得率较少, 而主要为1.0和2.5M NaCl级分, 它们的 SO_4 含量较多(10%以上); 但经碱处理后1和2.5M级分大减, 而水和0.5M级分大增(SO_4 在2%左右)。同时碱处理后, 多糖中3,6-内醚-L-半乳糖含量由11%增高至35%。即当坛紫菜加碱液处理后多糖中的紫菜胶((1 $\rightarrow$ 3)- β -D-半乳糖和(1 $\rightarrow$ 4)- α -6- SO_4 -L-半乳糖交替长链)中L-半乳糖的C6上的 SO_4 被解脱下来, 同时, C6与C3上的OH进行内醚化, 生成3,6-内醚-L-半乳糖(Rees, 1961), 从而紫菜胶转变成琼胶糖(agarose)((1 $\rightarrow$ 3)- β -D-半乳糖和(1 $\rightarrow$ 4)- α -3,6-内醚-L-半乳糖的交替长链)(图2)。琼胶糖为组成琼胶的主要重复二糖。

2. ^{13}C -核磁共振谱分析: ^{13}C -NMR图

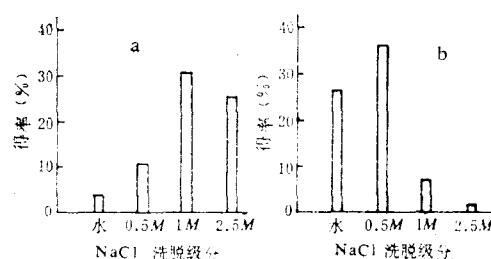


图1 坛紫菜多糖各级分得率分布
a为热水提取多糖; b为碱处理后的多糖。

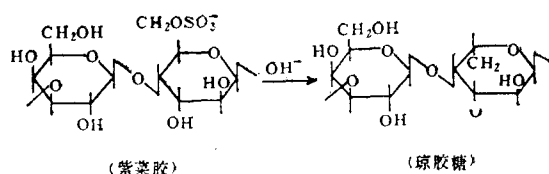


图2 紫菜胶在碱作用下转变为琼胶糖

谱(图3a)表明, 坛紫菜的热水提取多糖主要为紫菜胶。所测定的D-半乳糖(G')与6- SO_4 -L-半乳糖(A')12个碳的化学位移值 δ (ppm)分别为: $\text{G}'1$ 103.7, $\text{G}'2$ 70.6, $\text{G}'3$ 81.1, $\text{G}'4$ 69.1, $\text{G}'5$ 75.9, $\text{G}'6$ 61.7; $\text{A}'1$ 101.3, $\text{A}'2$ 69.9, $\text{A}'3$ 71.0, $\text{A}'4$ 79.1, $\text{A}'5$ 67.7, $\text{A}'6$ 67.5。还有琼胶糖的D-半乳糖(G)和3,6-内醚-L-半乳糖(A)的12个碳的化学位移值: $\text{G}1$ 102.5, $\text{G}2$ 70.3, $\text{G}3$ 82.3, $\text{G}4$ 68.8, $\text{G}5$ 75.4, $\text{G}6$ 61.5; $\text{A}1$ 98.3, $\text{A}2$ 70.0, $\text{A}3$ 80.2, $\text{A}4$ 77.4, $\text{A}5$ 75.7, $\text{A}6$ 69.4。此外, 还出现较弱的 $\text{G}''5$ 73.6 和 $\text{G}''6$ 71.8 信号, 虽然 OMe

* 本工作作为作者1983年在加拿大蒙特利尔大学进行的一部分研究。

信号不明显, 但仍表明D-半乳糖 C6 上有少量甲氧基。紫菜多糖经碱处理后的图谱 (图3b) 表明, 几乎全是琼胶糖结构 (各碳的 δ 值与上相似)。以上这些 δ 值与 Usov 等 (1980) 的标准测定值相符合。

由此可知, 坛紫菜多糖在碱处理前主要为紫菜胶和部分琼胶糖; 经过碱处理后则主要为琼胶糖。因此, 紫菜经过碱浸泡处理后生产的多糖是真正的琼胶。

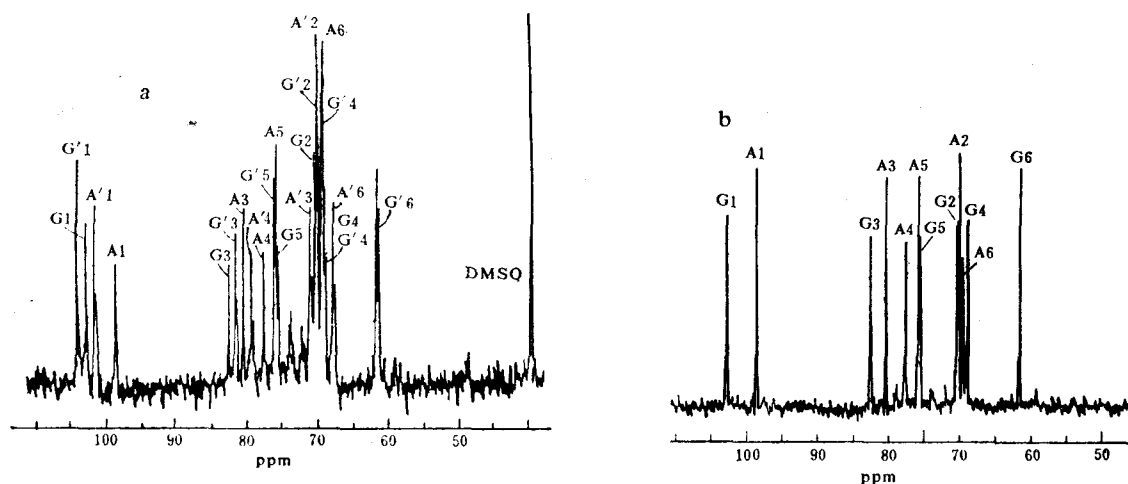


图3 坛紫菜多糖的 ^{13}C -NMR图谱 a为热水提取多糖; b为碱处理后的多糖。

作者更正: 图2 琼胶糖中的L-半乳糖的C3与C6的O应划一联线。图3a中A'6应为A'5, 其前的小信号 (67.5ppm) 应为A'6。

^{13}C -NMR STRUCTURAL ANALYSIS OF THE POLYSACCHARIDE FROM PORPHYRA HAITANENSIS

Ji Minghou

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Both hot water extracted and alkali treated polysaccharides from *Porphyra haitanensis* were fractionated with DEAE Sephadex A-50 column and some fractions eluted were analyzed by using ^{13}C -NMR spectroscopy. The ^{13}C -NMR spectrum of the hot water extracted polysaccharide indicates porphyran linked by (1→3)- β -D-galactosyl-(1→4)- α -6-SO₄-L-galactose is the major component, and that of the alkali treated polysaccharide is actually an agar with the agarose structure composed of agarobiose reacting unit.