

细基江蓠繁枝变型琼胶的研究*

A STUDY OF AGAR FROM *Gracilaria tenuistipitata* (Chang et Xia f. Liui Zhang et Xia)

黄家刚

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

我国的江蓠约有 20 多种。已深入研究过的有:真江蓠、细基江蓠、龙须菜、芋根江蓠、海南江蓠、节江蓠、绳江蓠、缢江蓠、凤尾菜和扁江蓠等^[1~3]。近年来,在我国养殖数量最大的一种是细基江蓠繁枝变型(*Gracilaria tenuistipitata* (Chang et Xia f. Liui Zhang et Xia))。该种江蓠比较容易养,故在海南、广东和广西沿海地区养殖较多,成为目前南方琼胶厂使用较多的一种原料。但对这种江蓠所含琼胶的性质和组成尚未研究过,故笔者对此进行了全面的研究。

1 材料与方法

1.1 材料

细基江蓠繁枝变型样品 1982~1983 年采自海口市白沙门鱼场,淡水洗后晒干;1987 年 3 月 25 日采自海口市海甸,未经淡水洗直接晒干。

1.2 方法

1.2.1 直接提取琼胶

海藻 20.00g,水洗后,加 400ml 水,放于压力锅中,在 $1.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下提取 1h,先用筛绢再用脱脂棉过滤,渣子再加 200ml 水,提取 0.5h,同样过滤,两次滤液合并,冷冻,用酒精化冻脱水,再用酒精浸洗一次,烘干。

1.2.2 碱处理后提取琼胶

海藻 40.00g,加 2% NaOH 600ml,在 90°C 处理 2h,水洗去碱,加 1.5% HCl 600ml 浸 0.5h,水洗,加 800ml 水,放压力锅中。在 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下提取,操作同前。最后用压榨法脱水,烘干。

1.2.3 琼胶素(Agarose)的制备

* 本文得到史升耀研究员的指导,特此致谢。

收稿日期:1994 年 10 月 14 日

取上述经碱处理的琼胶 8.00g,加 650ml 水,加热溶化,加入已处理好的 DEAE-纤维素处理,过滤,脱水,烘干。

1.2.4 琼胶的分级

取直接水提取的琼胶 6.00g,加 600ml 水,加热溶化,降至 75℃,加到装有 DEAE-Sephadex A-50 的具有保温夹套的层析柱(φ50mm×500mm)中,用超级恒温水浴使层析柱保持在 75℃。用蒸馏水洗脱,再分别用 0.5mol/L,1.0mol/L 和 2.5mol/L 的 NaCl 液洗脱。每次以苯酚-硫酸法检查洗脱液至无糖为止。含盐的洗脱液经透析。将各洗脱液分别加 4 体积的乙醇。使多糖沉淀,烘干。

凝胶强度、凝固点、熔点、粘度、3,6-内醚-半乳糖(3,6-AG),半乳糖和硫酸基的含量以及红外光谱的测定方法见参考文献^[2,3]。

表 1 碱处理方法对琼胶质的作用

编号	NaOH 浓度 (%)	温度 (℃)	时间 (h)	1 号样品		2 号样品	
				产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)	产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)
1	40	30	5d	14.38	810	13.29	990
2	32	30	5d	16.04	735	14.43	885
3	40	60	16	13.55	590	13.14	905
4	32	60	16	13.92	545	14.26	820
5	20	90	2	15.14	680	12.77	515
6	10	90	2	16.02	660	13.26	470
7	5	90	2	14.56	535	10.48	555
8	2	90	2	15.80	495	13.20	440
9	40	60	2	9.22	270	6.93	290
10	32	60	2	9.97	250	8.25	285
11	5	60	2	6.30	175	5.90	250
12	2	60	2	7.16	150	6.20	215
13	对照组			10.00	45	11.30	50

注:凝胶强度用 1%浓度测。

2 结果和讨论

2.1 碱处理方法

用江蓠制造琼胶的关键是选好碱处理的条件。因此,本文首先研究了细基江蓠繁枝变型的碱处理条件,结果见表 1。1 和 2 号原料采用浓碱冷处理,琼胶产率和凝胶强度最好,凝胶强度高达 800g/cm² 左右,属高度琼胶。3~8 号方法也较好,其中的 8 号用 2%NaOH 在 90℃处理,其凝胶强度虽不如前 7 种高,但已能达到一般商品的要求。而该法耗碱少,周期短,操作比较安全。

而且对环境污染小,故也能用于生产。9~12 号的处理效果不佳,不宜采用。

结果表明,该种江蓠只要碱处理条件合适,所得琼胶的凝胶强度是很高的,不低于真江蓠、细基江蓠和龙须菜的水平。只是产率不如真江蓠、细基江蓠和龙须菜高。

2.2 琼胶的性质与组成

比较了直接提取的琼胶与江蓠经过 2%NaOH 在 90℃处理 2h 后提取的琼胶的性质和组成,见表 2。碱处理后的琼胶其凝胶强度、凝固点、熔点和 3,6-内醚-半乳糖含量都明显升高,而粘度,半乳糖和硫酸基含量则显著下降。

表 2 琼胶的性质与组成

琼胶	凝胶强度 (g/cm ²)	凝固点 (℃)	熔点 (℃)	粘度 (mPa·s)	3,6-AG (%)	半乳糖 (%)	SO ₄ (%)
未碱处理	50	33.7	88.9	52.9	31.4	50.0	4.26
碱处理	440	38.6	98.7	31.3	42.3	41.1	<0.3

2.3 琼胶素的制备及其性质

原料经碱处理制成琼胶,再用离子交换剂法制成琼胶素,所得琼胶素的凝胶强度为 515g/cm²,凝固点为 39.2℃,熔点为 99.5℃,粘度为 24.4mPa·s,3,6-AG 为 44.1%,半乳糖为 40.5%,SO₄ 为 <0.30%,与表 2 相比较可看出,制成的琼胶素比原琼胶的质量更好,它的凝胶强度、凝固点、熔点和 3,6-内醚-半乳糖含量都比原琼胶高,而粘度和半乳糖含量比原琼胶低。其理化指标可达初级琼胶素的要求。如原料采用浓碱冷处理法,一则制成的琼胶素的质量将更好,表明该种江蓠也可作琼胶素的原料。

2.4 琼胶的分级及各级分的理化性质

为了更进一步了解琼胶的组成、结构和性质,常采用分级法。本文参照 Duckworth 等^[5]的方法,用大型层析柱对琼胶进行了分级。用蒸馏水和不同浓度的 NaCl 将琼胶分成 4 个级分,见表 3。分级后的产率以 0.5mol/L NaCl 级分为最高,其次是水级分。在凝胶强度方面是水级分最好,而 1 mol/L NaCl 级分的不能凝固。在凝固点、熔点和 3,6-内醚-半乳糖含量几个指标中是水级分最高,随着洗脱用 NaCl 浓度的增加而下降。而半乳糖和硫酸基含量的变化趋势正相反。这些规律和 Duckworth 等人的结果一致。

表 3 琼胶的分级

琼胶与级分	得率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)	凝固点 (°C)	融点 (°C)	3,6-AG(%)	半乳糖 (%)	SO ₄ (%)
原琼胶	/	50	33.7	88.9	31.4	50.0	4.26
水洗脱	20.30	350	38.6	94.2	38.6	45.2	0.60
0.5mol/L NaCl 洗脱	29.00	55	32.4	80.4	30.2	49.8	3.84
1mol/L NaCl 洗脱	16.67	不凝	不凝	不凝	13.5	54.4	4.88
2.5mol/L NaCl 洗脱	1.17	/	/	/	7.8	55.9	/

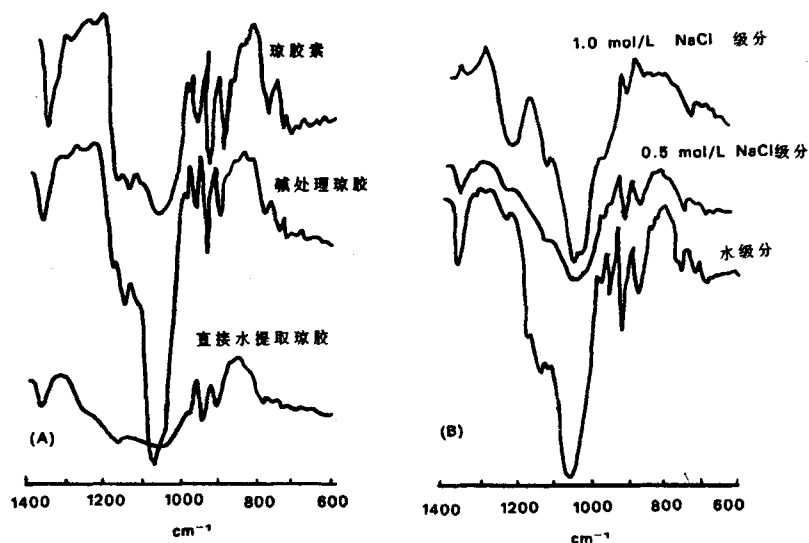


图 1 琼胶的红外光谱

按照 Duckworth 等人^[4-6]提出的理论,琼胶是由一系列具有相同的骨架并带有不同电荷基因的多糖组成的。用 DEAE-Sephadex 或 DEAE-cellulose 便可将琼胶分级成不同的级分。其中的水级分含 SO₄ 最少,而含 3,6-AG 最多。实际上此水级分便是琼胶素,它的 SO₄ 含量比原琼胶少,而其 3,6-AG 含量比原琼胶多,是琼胶中的精华部分。本文的结果与文献^[4]的结果不同。

2.5 红外光谱

直接水提取琼胶,碱处理琼胶、琼胶素和分级后各级分琼胶的红外光谱见图 1。直接水提取琼胶和两个 NaCl 级分在 930cm⁻¹处的吸收较弱,而碱处理琼胶、琼胶素和水级分在该处的吸收强,表示 3,6-内醚-半乳糖含量多。与化学分析的结果一致。碱处理琼胶和水级分的谱图与琼胶素的很接近,而直接水提取和 NaCl 级分的谱图与琼胶素的差别较大。

3 结论

细基江藻繁枝变型经适当碱处理后所得的琼胶其组成、性质和结构与通常的琼胶一样。它的凝胶强度良好,只是琼胶产率较低。在目前适宜的琼胶原料奇缺的情况下,它不失为一种较好的制造琼胶和琼胶素的原料。

参考文献

- [1] 史升耀、唐湛祥,1982。水产学报 6(1):51~58。
- [2] 史升耀等,1986。海洋科学集刊 26:57~64。
- [3] 史升耀等,1988。水产学报 12(2):145~155。
- [4] 纪明侯等,1986。海洋与湖沼 17(1):72~83。
- [5] Duckworth, M. and Yaphe, W., 1971. Carbohydr. Res. 16: 189-197。

[6] Yaphe, W. and Duckworth, M., 1972. Proc. 7th Intl.
Seaweed Symp. 15-22.

[7] Young, K. *et al.*, 1971. *Carbohydr. Res.* 16:446-448.