

蜈蚣藻、蜈蚣藻节夹变型和拟厚膜藻卡拉胶的研究^{*}

徐祖洪 史升耀 李智恩 郭玉彩 刘万庆 张星君

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 于1988—1990年对采自青岛的蜈蚣藻、河北的蜈蚣藻节夹变型和浙江的拟厚膜藻所含多糖的产率、物理性质、化学组分和结构进行分析研究。实验结果表明, 拟厚膜藻多糖无凝固性; 蜈蚣藻多糖凝固性很低; 蜈蚣藻节夹变型多糖有些凝固性, 是三者中凝固性最好的。在粘度方面, 拟厚膜藻多糖的粘度较高。碱处理后的蜈蚣藻节夹变型多糖含有 κ -和 l -卡拉胶, 还可能含有混种结构。由三种多糖的红外(IR)和¹³C核磁共振波谱(¹³C-NMR)看, 它们的结构都很复杂。有待进一步研究。

关键词 卡拉胶 红藻 多糖

红藻资源很丰富, 在三大海藻中, 种类最多, 其化学组分最复杂。目前从红藻中提取的卡拉胶按化学组分的不同, 可分为13种类型即 κ -, l -, λ -, μ -, ν -, θ -, ξ -, γ -, β -, δ -, α -, ω -和 π -卡拉胶, 所以红藻多糖化学的研究, 是海藻化学和开发利用最有前途的重要领域。蜈蚣藻属在我国相当多, 至今尚未对它所含多糖的化学组成进行过研究, 而拟厚膜藻的藻体相当大, 我国浙江舟山沿海生长很多, 也未被充分利用, 本文研究蜈蚣藻、蜈蚣藻节夹变型和拟厚膜藻三种红藻所产多糖的产率、物理性质、化学组成和结构, 并与国外的研究结果进行对比, 为利用这些海藻提供可靠资料。

1 实验材料与方法

1.1 材料

蜈蚣藻(*Grateloupia filicina*), 于1983年11月20日采自山东省青岛市; 蜈蚣藻节夹变型(*G. filicina* var. *lomentaria*), 于1984年8月5日采自河北省北戴河; 拟厚膜藻(*Pachymeniopsis elliptica*), 于1983年5月采自浙江省舟山。

1.2 方法

1.2.1 海藻未经碱处理直接提取多糖 分别称取蜈蚣藻和蜈蚣藻节夹变型各20.00g, 洗净, 第一次提取加600ml 0.1% 六偏磷酸钠水溶液放在压力锅中(9.8×10^4 Pa), 110℃提取1h, 先用100目筛绢粗滤, 再用脱脂棉抽滤, 藻渣加250ml水提取半小时。同样过滤, 两次滤液合并, 冷却后放搪瓷盘上, 放入低温冰箱中冻结。冻透后取出放烧杯中, 加2000ml 95%酒精, 使冰融化脱水, 过滤, 再用300ml酒精浸洗一次。过滤, 挤干, 放红外线下烘干、称重。

^{*} 国家自然科学基金资助项目, 3870492号。徐祖洪, 男, 出生于1941年1月, 研究员。

收稿日期: 1993年12月28日, 接受日期: 1996年1月26日。

称取拟厚膜藻 20.00g, 洗净加 600ml 水, 同上提取和过滤, 藻渣加 300ml 水提取, 其余同上。

1.2.2 海藻经碱处理后提取多糖 三种红藻各称取 20.00g, 分别加 300ml 32%NaOH, 在 30 ℃ 处理 5d, 水洗至中性, 各加 600ml 0.1% 六偏磷酸钠在 110 ℃ 提取, 其余同前。

1.2.3 凝胶强度的测定 配 1.0% 多糖溶液, 加 10%KCl 使之浓度为 0.2%, 凝固后测定。

1.2.4 粘度、凝固点、融点、硫酸基含量、3.6- 内醚- 半乳糖含量、红外光谱和 ¹³C-核磁共振波谱的测定 参照史升耀等(1983; 1986a,b; 1987)、李智恩等(1993)的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 多糖产率、物理性质和化学组成

拟厚膜藻不经碱处理单独用水提取即可, 而蜈蚣藻和蜈蚣藻节夹变型只用水提取的产率很低, 改用 0.1% 六偏磷酸钠水溶液提取, 可提高其产率。由表 1 可见。未经碱处理 3 种藻的产率都较高, 都在 30% 以上, 以拟厚膜藻的最高, 达 36.4%。碱处理后的产率大幅度减少, 显示大量多糖在碱处理时被破坏。

表 1 红藻多糖产率、物理性质和化学组成
Tab.1 The yield, properties and composition of red seaweed polysaccharide

海藻名称	碱处理	产率 (%)	凝胶强度 (Pa)	粘度 × 10 ⁻³ (Pa · s)	凝固点 (℃)	融点 (℃)	SO ₄ (%)	3.6-AG (%)
蜈蚣藻	-	33.2	0	8.8	0	0	18.86	2.21
	+	7.0	0	7.2	0	0	14.04	7.59
蜈蚣藻节夹变型	-	33.4	0	6.1	0	0	17.15	8.21
	+	12.4	0	3.5	0	0	14.30	16.67
拟厚膜藻	-	36.4	0	20.2	0	0	18.56	6.29
	+	8.0	0	15.9	0	0	14.84	9.54

- 代表未经碱处理, + 代表经碱处理; 凝固点和融点的“0”表示不凝固, 不能测。该溶液为 1% 浓度。

未经碱处理多糖的 1% 溶液都不能凝固, 其凝胶强度为 0Pa, 凝固点和融点测不出来。当将多糖溶液的浓度提高到 3% 时, 蜈蚣藻多糖仍不凝固, 而蜈蚣藻节夹变型便有很微弱的凝固性(表 2)。当在 3% 多糖溶液中含有 1%KCl 后, 蜈蚣藻节夹变型多糖的凝胶强度有明显提高, 同时碱处理的蜈蚣藻多糖也显示很微弱的凝固性。

表 2 3% 多糖溶液的凝胶强度
Tab.2 Gel strength of 3% polysaccharide solution

多糖溶液浓度	凝 胶 强 度 (Pa)			
	蜈 蚣 藻		蜈蚣藻节夹变型	
	未经碱处理	经碱处理	未经碱处理	经碱处理
3% 多糖	0	0	4.90 × 10 ²	2.45 × 10 ³
3% 多糖含 1%KCl	0	4.90 × 10 ²	7.84 × 10 ²	8.33 × 10 ³

拟厚膜藻多糖溶液的粘度稍高, 两种蜈蚣藻多糖的粘度都很低, 但当多糖溶液的浓度提高到 3% 时, 则不仅拟厚膜藻多糖的溶液很粘稠, 而且蜈蚣藻多糖的溶液也相当粘稠。

未经碱处理, 多糖的硫酸酯含量为 17.15%—18.86%, 碱处理后减少到 14.04%—14.84%, 见表 1。

与凝固性有密切关系的 3.6-内醚-半乳糖(3.6-AG)在三种不经碱处理多糖中的含量都很少, 蜈蚣藻只有 2.21%。碱处理后都增加, 增加最大的是蜈蚣藻节夹变型, 从 8.21% 上升到 16.67%, 是三者中的最高者。其凝胶强度也反映了这一关系。

2.2 红外光谱

蜈蚣藻和蜈蚣藻节夹变型的未经碱处理和碱处理多糖的红外光谱在 $820-845\text{cm}^{-1}$ 处都有较宽的吸收带(图 1a, b, c, d)。表明在这两种多糖的半乳糖残基的不同位置上连接有硫酸基(Lloyd et al., 1961; Anderson et al., 1968; Stansioff et al., 1969)。在 930cm^{-1} 处, 未经碱处理的吸收峰很小, 碱处理后, 该峰有所增强, 表示 3.6-AG 增加。

拟厚膜藻未经碱处理和经碱处理的多糖在 $805-840\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰比上述两种蜈蚣藻的更宽(图 1e, f), 证明硫酸基在该多糖上的连接位置比蜈蚣藻的更复杂。 1230cm^{-1} 处有硫酸多糖的宽吸收峰, 930cm^{-1} 的吸收峰很小, 显示 3.6-AG 含量很少。

2.3 ^{13}C -核磁共振波谱(^{13}C -NMR)

蜈蚣藻未经碱处理的 ^{13}C -NMR 波谱图见图 2a, 其中属异头碳原子区域的信号重迭在一起, 而在其他区域的信号很多, 也有的互相重迭, 非常复杂, 目前尚难准确确定每个信号的归属。这和 Usov 等(1980)分析叉开蜈蚣藻时所得的结果很相似。

蜈蚣藻节夹变型碱处理多糖的谱见图 2b。

其中属 κ -卡拉胶的信号有: G1, 102.5; G2,

69.5; G6, 61.3; A1, 95.1; A2, 68.8; A4, 78.0; A5, 76.8 和 A6, 69.4ppm。属 l -卡拉

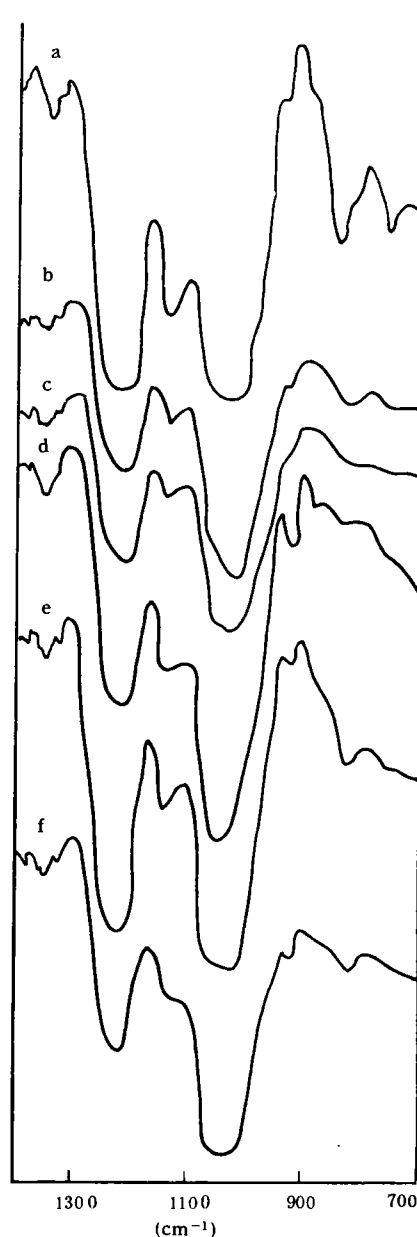


图 1 多糖的红外光谱

Fig.1 The infrared spectra of polysaccharides

蜈蚣藻: a. 为未经碱处理, b. 经碱处理; 蜈蚣藻节夹变型: c. 未经碱处理, d. 经碱处理; 拟厚膜藻: e. 未经碱处理, f. 经碱处理

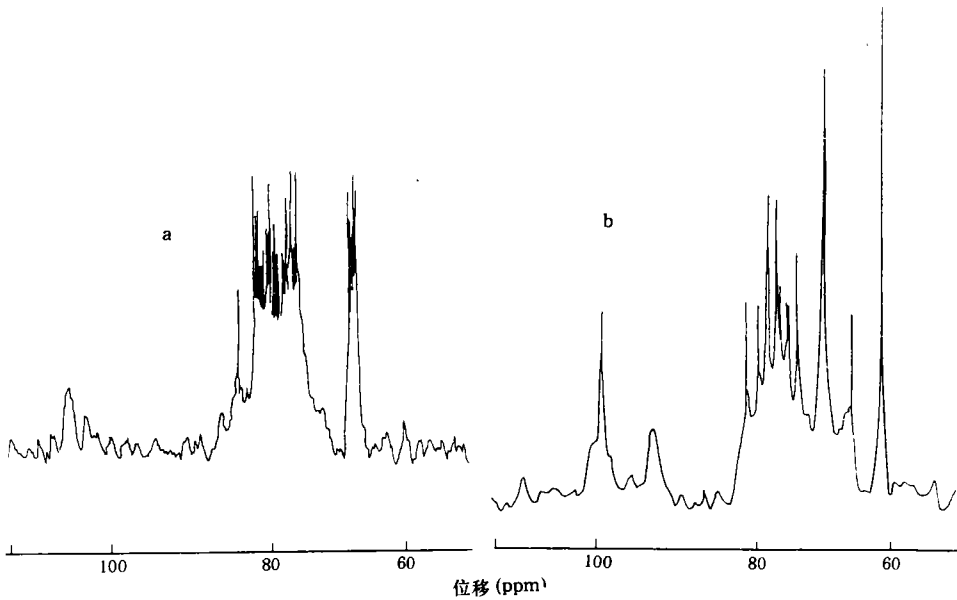


图 2 多糖的¹³C-NMR 波谱

Fig.2 ¹³C-NMR spectra of polysaccharides

a. 蜈蚣藻; b. 蜈蚣藻节夹变型。

胶的信号有 G2, 69.3; G6, 61.3; A2, 75.0 和 A6, 69.8ppm。属 β -卡拉胶的信号有: G2, 69.4; G5, 75.4; A2, 70.2 和 A3, 79.4ppm。属紫菜胶的信号有 G1, 104.0; G3, 81.8 和 A1, 101.2ppm。此外, 尚有几个难以确定的信号(Brasch et al., 1981; Greer et al., 1984; Lahaye et al., 1986; Usov et al., 1980)。这些结果显示, 此多糖与 Usov 等 (1980)研究的叉开蜈蚣藻多糖相似, 同时存在卡拉胶和琼胶的结构。

拟厚膜藻未经碱处理和经碱处理多糖的¹³C-NMR 波谱图的各个信号分离不清, 多数互相重叠, 故尚难予以解析。

3 结语

3.1 蜈蚣藻

未经碱处理的多糖产率相当高, 而碱处理后的很低。1% 的多糖溶液不能凝固, 浓度增加到 3% 又加入 1%KCl 的经过碱处理的多糖, 才出现很微弱的凝固性。该多糖的分子结构很复杂。

3.2 蜈蚣藻节夹变型

碱处理后多糖的产率比蜈蚣藻高, 其凝固性也比蜈蚣藻的强。该多糖的¹³C-NMR 波谱出现 κ -, l -, β -卡拉胶和紫菜胶的一些信号, 表明它可能是这些多糖的混合物, 也可能是一种混种结构的多糖。

3.3 拟厚膜藻

碱处理与否对其多糖的产率影响很大, 未经碱处理的产率高, 经碱处理的产率很低, 碱处理使多糖的硫酸酯减少, 并使 3.6-AG 增加, 但其变化幅度尚达不到改变多

糖凝固性的程度, 故碱处理后的多糖仍不能凝固。其红外光谱和 ^{13}C -NMR 波谱很复杂, 表明它是一种结构很复杂的多糖。

参 考 文 献

- 史升耀等, 1983, 海洋与湖沼, **14**: 272—278.
史升耀等, 1986a, 水产学报, **10**: 1—9.
史升耀等, 1986b, 海洋与湖沼, **17**: 130—135.
史升耀等, 1987, 海洋与湖沼, **18**: 265—271.
李智恩等, 1993, 海洋与湖沼, **24**: 93—99.
Anderson, N. S. et al., 1968, *J. Chem. Soc. (c)*, (5): 602—606.
Brasch, D. J. et al., 1981, *Austral. J. Chem.* **34**: 1095—1105.
Greer, C. W. et al., 1984, *Bot. Mar.* **27**: 473—478.
Lahaye, M. et al., 1986, *Can. J. Bot.* **64**: 579—585.
Lloyd, A. G. et al., 1961, *Biochem. Biophys. Acta*, **46**: 108—115.
Stancioff, D. J. et al., 1969, *Proc. Int. Seaweed Symp.* **6**: 595—609.
Usov, A. I. et al., 1980, *Biopolymers*, **19**: 977—990.

STUDY ON CARRAGEENAN FROM *GRATELOUPIA FILICINA*, *GRATELOUPIA FILICINA* VAR. *LOMENTARIA* AND *PACHYMENIOPSIS ELLIPTICA*

Xu Zuhong, Shi Shengyao, Li Zhien, Guo Yucai, Liu Wanqing, Zhang Xingjun

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Abstract *Grateloupia* and *Elliptica* are abundant in chinese coastline, but their chemical components of polysaccharides and resource have not been studied systmatically and fully utilized. In the paper, the yield, physical properties, chemical components, and structure of polysaccharides extracted from *G. filicina*, *G. filicina* var. *lomentaria* and *P. elliptica* were investigated and compared with the results of other authors. *G. filicina* was collected from the Qingdao beach in Nov. 1983, *G. filicina* var. *lomentaria* from the Beidaihe beach, Hebei Province, in Aug. 1984 and *P. elliptica* from the Zhoushan Islands in May 1983. Polysaccharide was extracted directly from seaweed without alkali treatment. *G. filicina* (20.00g) was washed clean, extracted with 0.1% $(\text{NaPO}_3)_6$ solution (600ml) for an hour in a pressure cooker ($9.8 \times 10^4 \text{Pa}$) at 110°C , then filtrated through bolting silk and fat-free cotton successively. The residue was added to 250ml water and after half an hour, filtrated again. The filtrates were combined, dehydrated, and weighed. *G. filicina* var. *lomentaria*

and *P. elliptica* were treated as described above. polysaccharide was extracted from alkali-treated seaweed (20.00g) with 300ml 32% NaOH solution for 5 days at 30 °C, then washed until it was neutral and extracted again with 0.1% (NaPO_3)₆ solution (600ml) at 110 °C, the next process was as described above. The gel strength, viscosity, solidifying point, melting point, sulfate content, 3,6-AG content, IR and ¹³C-NMR were determined with the methods of Shi Shengyao et al. (1986, 1987). Without alkali treatment, polysaccharide could be adequately extracted from *P. elliptica* with water directly, but for *G. filicina* and *G. filicina* var. *lomentaria*, the yield was fairly low. The yield was increased when they were extracted with 0.1% (NaPO_3)₆ solution. The high yield of over 30% was obtained from seaweed without treatment by alkali, the highest yield was 36.4% from *P. elliptica*. This indicated that some polysaccharide was destroyed during treatment with alkali, one percent solution of polysaccharide without alkali treatment failed to form gel. Its gelation ability was 0Pa. When the concentration of polysaccharide solution was raised to 3%, polysaccharide from *G. filicina* still failed to form gel, but from *G. filicina* var. *lomentaria* showed weak gelation ability. When 3% polysaccharide solution contained 1% KCl, the gel strength of polysaccharide from *G. filicina* var. *lomentaria* increased remarkably, at the same time, polysaccharide from alkali-treated *G. filicina* also showed a little gelation ability. Polysaccharide extracted from seaweed not pretreated with alkali contained 17.15% — 18.86% of sulfate. However sulfate content in polysaccharide from alkali-treated seaweed decreased to 14.04% — 14.84%, 3,6-AG content was closely associated with the gelation ability of polysaccharide. It was quite low in all the polysaccharides extracted from seaweed without alkali treatment. The lowest yield was 2.21% from *G. filicina*. After seaweed was treated with alkali, 3,6-AG content was all increased. Among the three seaweeds, 3,6-AG of polysaccharide from *G. filicina* var. *lomentaria* showed biggest increased (8.21% to 16.67%).

Key words Carrageenan Red seaweed Polysaccharide