

我国經濟褐藻的化学成分研究

II. 北方产海带、海蒿子和海黍子的主要化学成分季节变化* **

紀明侯

(中国科学院海洋研究所)

研究海藻所含各种化学成分的季节变化,不論对于工业利用或者生理生化現象的研究,都是很有意义的。国外已有不少关于褐藻化学成分季节变异方面的研究报导发表,例如 Black^[7-9]对英国产海带类和墨角藻类, Haug 等^[11]对挪威产海带类, Кизветтер^[6]对苏联远东沿海产海带, Hold 等^[12]对南非产褐藻的主要化学成分含量季节变异的研究工作等都是典型的例子。

在我国,只在近几年来才有三篇关于馬尾藻类主要化学成分季节变化的文章发表:一篇为舟山产羊栖菜和鼠尾藻的化学成分变异^[5],两篇为青島产馬尾藻类的褐藻酸的质与量变异^[2,3]。但工作仅是初步的,还很不系統。应当指出,国外关于馬尾藻类化学成分季节变异的研究报导,我們至今未見到,而我国早已应用馬尾藻类作提取褐藻胶的原料和药用材料,因此,有必要对我国盛产的馬尾藻类的化学成分及其变异进行系統的研究。另外,国外虽分析过自然生长的多年生海带所含化学成分的季节变化,但我国人工培育的一年生海带也需要进行系統的分析研究。为此,我們对于当前我国北方产量較大、在工业上和食用上有实际意义的海带、海蒿子和海黍子中所含灰分、碘、鉀、甘露醇、褐藻酸、粗蛋白、粗纖維等主要化学成分的含量季节变化进行了不同期間的測定。

一、分析方法与实验材料

1. 分析方法

与前报^[1]所列各項分析方法完全相同。

2. 实验材料

(1) 海带样品包括青島和大連两地人工养殖的品种¹⁾。青島海带是在青島貴州路前海面培育的,未进行人工施肥,但海区水质肥沃,故藻体較长而寬;所分析样品包括从1958年5月的中型个体至10月底孢子囊成熟初期的較大型成熟个体,翌年1959年1、2月由于小海带刚分苗不久,个体还較小,未进行分析,自3月开始分析,至9月为止。大連海带系在大連小平島人工培育的,該海区水质較貧瘠,藻体比較窄而且短,只測定了2—7月的样品。

* 中国科学院海洋研究所調查研究报告第210号。

** 张燕霞、郭玉彩、张敬芝、刘万庆等同志协助分析,特此致謝。

1) 海带样品系我所植物生态組供給,特此致謝。

(2) 海蒿子样品是 1954 年 5 月至 1956 年 1 月在青島大麦島前一定地点, 为研究褐藻酸含量和粘度变异^[2]而采的。部分样品因受其他实验用量的影响, 以致缺号, 是工作中遺憾之处。

(3) 海黍子为 1957 年 1 至 8 月采自青島貴州路前一定地点。

每次测定所用样品一般皆取 3 棵以上晒干海藻, 将粗根部除去, 藻体用磨碎机磨細, 通过 100 号篩孔, 取篩上約 0.3—0.5 厘米长的藻块作試样。

二、实验結果

对海带、海蒿子和海黍子的主要化学成分含量的季节变化分析結果如表 1、2、3、4 和图 1、2、3、4 所示。图 3 所示海蒿子化学成分变异資料中, 凡缺 2 个月資料的間隔处, 仍以綫条联接起来; 而如图 1 所示海带的資料中, 缺少 4 个月結果者則未加联接。碘值曲綫皆分別增大 10 或 100 倍繪制。

三、討 論

1. 海带 为人工培育的一年生品种, 未能得到完整的周年材料。由表 1 和图 1 所表示的青島产海带結果看, 褐藻酸含量于 1958 年 6 月底时为最高, 达 32%, 其后逐漸下降, 9、10 月为含量較低季节; 至 1959 年的 5 月又上升至 26%, 繼而下降, 7—9 月为低落时期。甘露醇同褐藻酸的含量变异大致成相反趋势, 即在 1958 年 6、7 月含量較低, 9 月較高, 达 28.4%; 1959 年資料中 3—5 月較低, 6—9 月为較高季节, 其間 7、8 月稍为有所降低。粗蛋白含量的变化, 据国外資料^[7,11]通常同褐藻酸的变化趋势是一致的。但我們的結果表明, 大致与褐藻酸的变异成反比例, 即 1958 年資料中 5—7 月較低, 9—10 月較高, 为 14% 左右; 1959 年 3 月达最高值 19%, 4—9 月为低落时期, 約 12—14% 左右, 其中 8、9 月含量与 1958 年最高值相似。粗纖維含量的变异幅度不大, 在 1958 年資料中 5、6 月較高, 达 4% 左右, 其后降至 3% 以下; 1959 年資料中 4 月又达最高值 4%, 一直維持至 7 月, 8 月降至 3.4%。大致可看出, 5—7 月是粗纖維含量較高的季节。灰分含量的变异在 1958 年时大致与褐藻酸变化相平行, 即 5、6 月时較高, 7—9 月降低, 11 月又上升; 1959 年資料中 3 月份猛增, 4、5 月也比較高, 7—9 月为含量低落季节。鉀的变异大致与灰分变化相平行。碘的变化不甚規律。粗纖維的变异不甚明显, 似乎是 5—7 月較高。由以上結果看来, 青島海带幼苗由室內移到海中, 生长至 3 月这段时期可認為是快速生长期, 此时, 海水表层富于氮肥(約 20 毫克 $\text{NO}_3\text{-N}$ /立方米海水²⁾), 藻体吸收后很快就合成为蛋白質, 因而粗蛋白含量增加; 其后貴州路前海面的氮肥虽受到陆地下水道排水影响, 增減不定(此时离岸較远处 $\text{NO}_3\text{-N}$ 已接近零值), 但藻体則主要积累褐藻酸和纖維素等多糖以及相应需要的无机阳离子(灰分); 7 月以后褐藻酸开始下降, 而自 8 月以后由于光合作用初期产物轉化为蛋白質、褐藻酸等产物的速度減低, 而甘露醇急速增加(有的文献認為此时为光合作用強度最大值^[7,10]), 此时相当于高等植物淀粉功能的褐藻淀粉(本工作未分析)含量也应增高^[7,11]。其后海面氮肥又开始升高, 9 月起粗蛋白含量也又增高, 如果以自然

2) 根据本所水化学組 1962 年在青島胶州湾中部 No. 15 站 5 米深处測得的結果。虽然此地点离采集海带地点較远, 但大致可以进行比較。

生长于深水的海带来考虑(夏季将海带移至深水較低温处,可跨年度生长),可以推断,粗蛋白含量其后仍維持高含量,直至翌年3月左右达最高值。

大連海带只分析了2—7月样品,如表2和图2結果所示,褐藻酸含量是在3、4月高,7月下降至最低值。粗蛋白与褐藻酸变异趋势相类似,即3—5月較高,6月以后降低。甘露醇含量大致与褐藻酸变异相反,在2、3月較高,达15%,5、6月降至最低,7月又开始上升。灰分变化不規律,但可看出,与甘露醇的变化趋势恰恰相反,即一年中在4、7月有两次高峯出現;鉀同样如此。碘似乎是在5月較高。

大連海带的結果与青島产者相比較,类似处是:褐藻酸皆在4、5月时高,7月后降低;粗蛋白都在3—5月較高,6、7月較低。大連海带的甘露醇含量比青島产者普遍低,是其

表1 海带所含主要化学成分的季節变化(于青島費州路前采集)

Table 1. Seasonal variations in the main chemical components of *Laminaria japonica* Aresch. from Tsingtao, North China

1. 采集日期	2. 对烘干海藻的%						
	A. 灰分	B. 鉀	C. 碘	D. 甘露醇	E. 褐藻酸	F. 粗蛋白 (N × 6.25)	G. 粗纖維
1958—5—10	29.16	11.45	0.246	17.18	31.7	9.38	4.09
6—28	35.64	12.53	0.426	16.52	32.0	7.07	3.69
7—25	19.36	4.36	0.344	11.13	24.3	5.97	2.94
9—13	22.78	6.94	0.694	28.43	17.1	14.05	2.72
10—28	29.89	9.14	0.343	14.55	21.4	14.17	2.88
1959—3—10	45.29	13.66	0.132	8.57	19.3	19.50	2.08
4—18	30.66	11.62	0.551	8.46	21.8	13.68	3.96
5—22	30.27	8.60	0.446	14.99	26.1	12.85	—
6—24	21.19	6.24	0.396	27.30	19.5	12.10	—
7—7	19.98	5.00	0.424	23.72	8.6	12.95	3.86
8—4	25.00	6.55	0.451	21.90	14.1	14.37	3.42
9—3	19.58	5.47	0.596	29.78	12.0	13.99	—

1. Date of collection; 2. %, on the basis of oven-dried seaweed; A. Ash; B. Potassium; C. Iodine; D. Mannitol; E. Alginic acid; F. Crude protein; G. Crude fiber.

表2 海带所含主要化学成分的季節变化(于大連小平島采集)

Table 2. Seasonal variations in the main chemical components of *Laminaria japonica* Aresch. from Dalian, North China

1. 采集日期	2. 对烘干海藻的%						
	A. 灰分	B. 鉀	C. 碘	D. 甘露醇	E. 褐藻酸	F. 粗蛋白 (N × 6.25)	G. 粗纖維
1959—2—19	41.97	13.40	0.270	13.23	17.0	13.76	2.57
3—9	38.85	14.58	0.418	14.69	24.0	14.56	—
4—1	34.93	15.44	0.645	5.84	27.9	14.70	—
4—26	50.21	16.90	0.726	4.28	23.3	14.93	4.29
5—12	41.99	13.71	0.764	8.31	19.9	16.01	—
6—14	37.31	11.16	0.193	7.48	—	12.17	—
7—8	43.07	14.39	0.352	5.57	13.0	11.84	—
7—20	36.53	12.03	0.424	12.90	13.7	10.56	—

Explanations are the same as in Table 1.

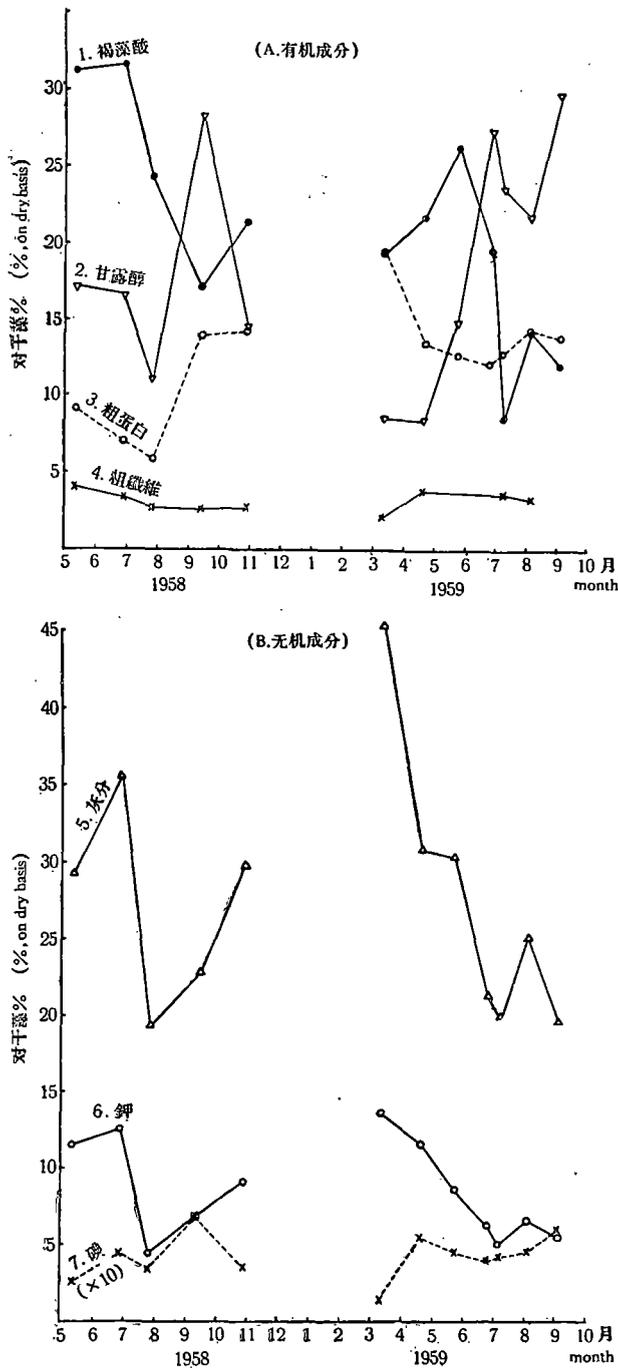


图1 海带(青島)主要化学成分的季节变化

Fig. 1. Showing the seasonal variations in the main chemical components of *Laminaria japonica* from Tsingtao
 A. Organic components; B. Inorganic components; 1. Alginic acid (by colorimetric method); 2. Mannitol; 3. Crude protein; 4. Crude fiber; 5. Ash; 6. Potassium; 7. Iodine (enlarged 10 times).

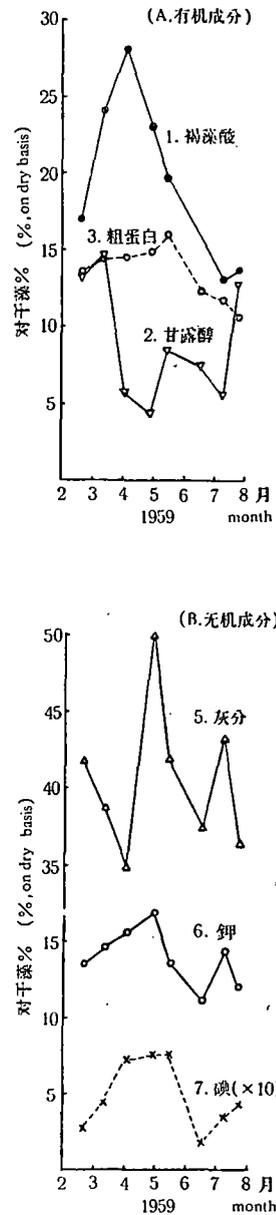


图2 海带(大連)主要化学成分的季节变化

Fig. 2. Showing the seasonal variations in the main chemical components of *Laminaria japonica* from Dalian(Talien)
 Explanations are the same as in Fig. 1.

特点;其变化趋势与1958年青島海带有类似,即5、6月低,但与1959年青島資料(3—5月低)不同。其他成分即灰分、碘、鉀的含量变化都不相似,是否由于两地区水文、水化学状况的差异而带来如此大的差别,尚不能确定。

Кизеветтер^[6]对苏联远东沿海产海带所作的季节变异分析結果也是褐藻酸含量在冬季高,夏季低(7月最低,15%),与我国青島、大連海带大致相似。甘露醇的結果同1959年青島海带結果类似,即3月低,7月高,但与1958年資料以及大連海带的結果不同。粗蛋白含量变异与我国海带相似,即冬季高,夏季低。远东产海带的粗纖維似6月高,我国青島产者大致也在5—7月較高。我国海带含碘量多数在0.5%,不少月份达0.7%左右,而苏联远东沿海产者約0.2—0.3%,是否也与前报^[1]所述,褐藻含碘量有自北向南逐增之势,是饶有兴趣的一个問題。

表3 海蒿子所含主要化学成分的季節变化(于青島大麦島采集)

Table 3. Seasonal variations in the main chemical components of *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag. from Tsingtao, North China

1. 采集日期	2. 对烘干海藻的%					
	A. 灰分	B. 鉀	C. 碘	D. 甘露醇	E. 褐藻酸	F. 粗蛋白 (N × 6.25)
1954—5—17	31.32	5.14	0.0304	2.48	18.1	7.71
6—16	27.08	4.93	0.0261	6.38	18.5	4.90
8—14	29.30	5.12	0.0227	4.63	23.6	5.32
9—15	29.09	5.16	0.0276	1.98	22.1	9.20
11—11	30.32	7.25	0.0480	2.21	—	9.14
1955—2—8	26.71	4.38	0.0528	2.78	23.5	11.97
5—9	26.81	4.56	0.0288	4.28	18.1	7.19
6—8	29.43	5.31	0.0296	7.17	19.2	5.79
7—27	25.64	4.39	0.0258	11.54	21.9	7.37
8—11	23.39	6.12	0.0303	13.08	23.8	7.46
9—5	31.65	6.45	0.0246	8.76	22.9	5.75
10—4	33.79	7.20	0.188	9.07	19.1	6.73
12—2	37.33	6.56	0.114	7.31	20.6	5.50
1956—1—3	30.65	5.99	0.0179	9.07	19.0	9.69

Explanations are the same as in Table 1.

2. 海蒿子 結果如表3和图3所示。褐藻酸含量的变化趋势与前报^[2]結果大致类似,即冬季高,夏季低,除个别数字較低外,一般都較前报用重量法所得数值为高(图3中同时繪出前报結果曲綫以作比較),因为比色法能够測出重量法所測不出的低分子量的糖部分^[4]。甘露醇的变异,看来是同褐藻酸与粗蛋白含量成相反趋势,惟1955年下半年資料中,甘露醇变化則同粗蛋白相平行,是个反常現象。灰分含量与褐藻酸变化趋势大致类似,即10月至翌年2月为較高季节,7、8月較低;而同甘露醇的变化恰恰相反。鉀的变化与其他藻类的情况相同,很規律地随灰分而变迁。碘的变化看不出規律性,但1956年10、12月的分析結果竟高达0.11—0.18%,甚值得注意。看来,海蒿子在冬季即10月至翌年2月一般可認為是藻体快速生长期,此时較多地积累粗蛋白、褐藻酸和灰分,而到6—9月时,这些物質的积累减少,而甘露醇量显著增加,其后又下降,至翌年5月又开始上升。

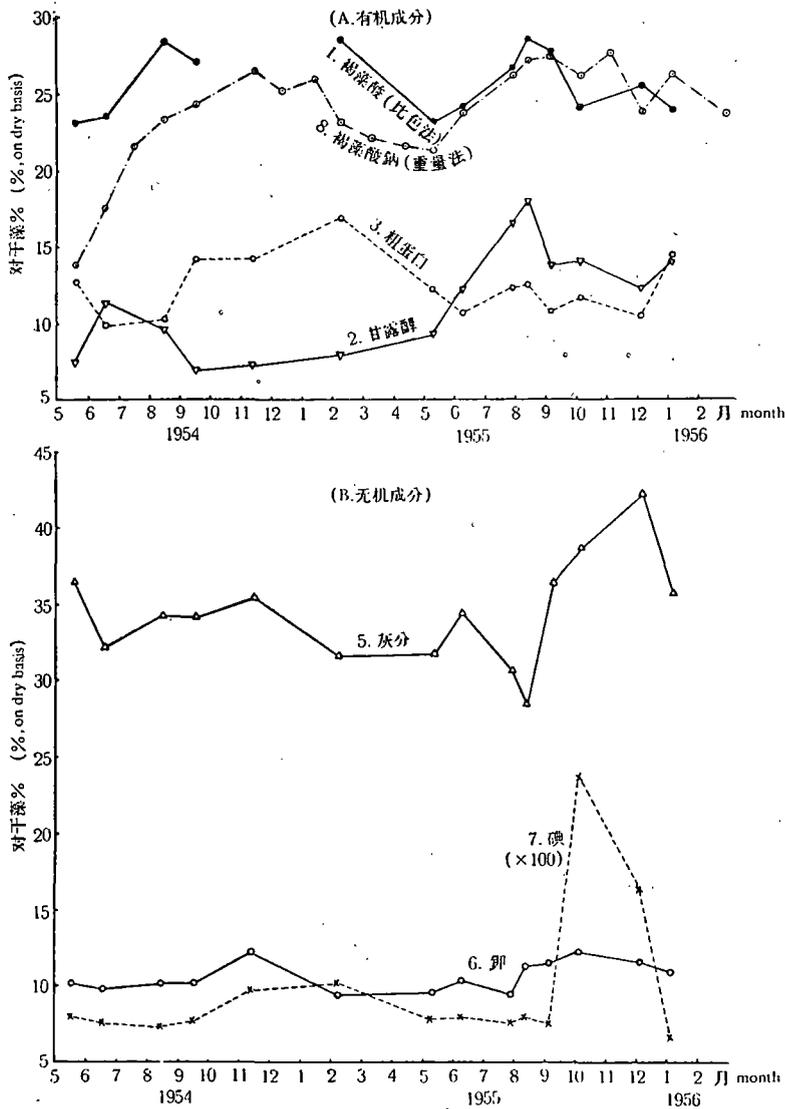


图3 海蒿子(青島)主要化学成分的季节变化

Fig. 3. Showing the seasonal variations in the main chemical components of *Sargassum pallidum* from Tsingtao

Explanations from 1 to 6 are the same as in Fig. 1; 7. Iodine (enlarged 100 times); 8. Alginic acid (by gravimetric method^[3]).

3. 海黍子 如表4和图4所示,褐藻酸含量的变化趋势与前报^[3]重量法测得的结果大致相似,只是绝对值普遍提高,即5月起开始上升,至8月达27%,此时海水温度上升,藻体已成熟,开始放散孢子,植物体逐渐脱落。海黍子中褐藻酸含量高涨的季节不是在冬、春季,而是在靠近成熟期的夏季,这与海蒿子全然不同。甘露醇的变异大致同褐藻酸成相反趋势,即在1—4月春季时含量高,6—8月为低落季节,也与海蒿子、海带等褐藻所习见的趋向完全相反。粗蛋白含量自春季逐渐上升,4、5月时达最高值,至32%,其后逐渐下降,至8月达最低值,11%。奇异的是:灰分含量变化不是与褐藻酸变化相平行,而

表 4 海黍子所含主要化學成分的季節變化(于青島貴州路前採集)

Table 4. Seasonal variations in the main chemical components of *Sargassum kjellmanianum* Yendo

1. 採集日期	2. 對烘乾海藻的 %						
	A. 灰分	B. 鉀	C. 碘	D. 甘露醇	E. 褐藻酸	F. 粗蛋白 ($N \times 6.25$)	G. 粗纖維
1957—1—17	27.44	3.16	0.0301	8.41	17.1	—	—
2—14	31.16	4.75	0.0287	10.81	14.1	21.69	3.42
4—18	25.66	4.76	0.0227	7.57	15.6	32.07	—
5—14	25.71	6.09	0.0142	7.94	21.7	30.01	4.22
6—14	23.13	6.53	0.0175	3.74	20.0	29.42	5.68
7—16	31.49	8.64	0.0132	4.36	22.4	20.94	3.85
8—12	27.81	7.84	0.0089	6.62	27.0	11.37	—

Explanations are the same as in Table 1.

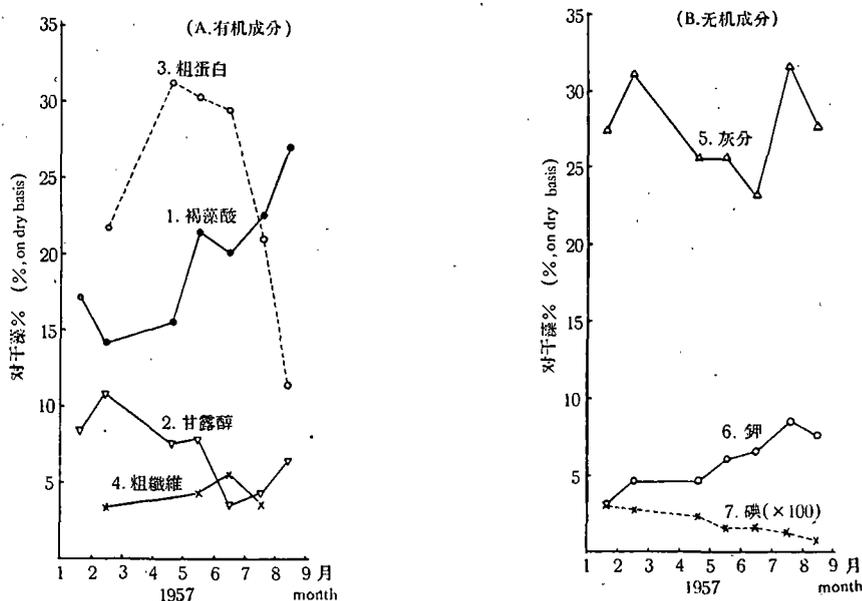


图 4 海黍子(青島)主要化學成分的季節變化

Fig. 4. Showing the seasonal variations in the main chemical components of *Sargassum kjellmanianum* from Tsingtao

Explanations are the same as in Fig. 3.

成相反趨勢，鉀與灰分的變異也不相一致。這種反常現象是海黍子的特徵呢，或是其他原因呢？尚不能斷定。碘的變化幅度不大，似在 1、2 月時較多。

總的看來，海蒿子與海黍子的主要化學成分季節變化趨勢是大不相同的。海黍子中的粗蛋白普遍比海蒿子約高 2—3 倍，一般說來，也是褐藻中含氮量最高的種類，是我們工作中所觀察到的重要現象，是值得深入研究的問題。相反地，海黍子的甘露醇變化範圍在 5—10% 左右，雖與海蒿子者大致類似，但卻比海帶的含量變化範圍 10—28% (表 1) 要小的多。由此可見，蛋白質與甘露醇含量之間，在某些海藻(例如海帶與海黍子)中似乎存在着相互“補償”的現象。Black^[7a] 認為褐藻在無光條件下如有 NO_3^- 存在時，則甘露醇

能合成为蛋白质,即藻体中甘露醇含量大减,而蛋白质质量增高。这个过程是否在海黍子采集后的晒干过程中比较显著,则尚不得而知。我们观察到,海黍子在夏季采到后,如果未能及时散开,或连续二、三天阴天,则藻体比其他海藻很快发生腐败,这可能也说明因其含氮量高,极易受细菌和酶活动的影响。

四、结 语

较系统地分析了我国北部沿海产量较大、有较大的工业和食用价值的经济褐藻——海带、海蒿子和海黍子所含灰分、碘、钾、甘露醇、褐藻酸、粗蛋白、粗纤维等主要化学成分含量的季节变化。

在所得结果基础上,对于青岛与大連产海带所含化学成分的相似点与差异,以及青岛产马尾藻-海蒿子与海黍子之间的差异等方面进行了讨论。

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] 纪明侯、史昇耀、曾呈奎, 1962。马尾藻褐藻胶的研究 II。海蒿子褐藻胶的质和量的季节变化。海洋科学集刊 1: 152—157。
- [3] 纪明侯、史昇耀、曾呈奎, 1962。马尾藻褐藻胶的研究 III。我国沿海产几种马尾藻所含褐藻胶的质与量的测定。同上 1: 158—162。
- [4] 纪明侯、张燕霞, 1962。褐藻酸 9-氮杂芴比色定量方法的研究。同上 1: 190—199。
- [5] 周志瑞, 1958。海藻的化学成分 II。舟山地区 *Sargassum fusiforme*, *Sargassum thunbergii* 化学成分的季节性变化。营养学报 3 (3): 170—172。
- [6] Кизеветтер, И. В., 1938。Сезонные колебания в химическом составе японской ламинарии (*Laminaria japonica*) и узкой ламинарии (*L. angustata*)。Изв. ТИНРО, 14: 109—143。
- [7] Black, W. A. P., 1948。The seasonal variation in chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. *J. Soc. Chem. Ind.*, 67: (a) 165—168, (b) 169—172, (c) 172—176。
- [8] ———, 1950。The seasonal variation in weight and chemical composition of the common British Laminariaceae. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 29(1): 45—72。
- [9] ———, 1950。The seasonal variation in the cellulose of the common Scottish Laminariaceae and Fucaceae. *J. Mar. Biol. Ass.*, 29(2): 379—387。
- [10] Fogg, G. E., 1953。The metabolism of algae. Methuen & Co. Ltd. (London). 149 pp.
- [11] Haug, A. and A. Jensen, 1954。Seasonal variations in the chemical composition of *Alaria esculata*, *Laminaria saccharina*, *L. hyperborea* and *L. digitata* from Northern Norway. *Norwegian Institute of Seaweed Research*, Report No. 4。
- [12] Holdt, M. M. V., S. P. Lightholm, and J. R. Num, 1955。South African seaweeds: seasonal variations in the chemical composition of some Phaeophyceae. *J. Sci. Food Agr.*, 6: 193—197。

STUDIES ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CHINESE ECONOMIC BROWN SEAWEEDS

II. SEASONAL VARIATIONS IN THE MAIN CHEMICAL COMPONENTS OF *LAMINARIA JAPONICA*, *SARGASSUM PALLIDUM* AND *SARGASSUM KJELLMANIANUM* FROM THE NORTH CHINA

M. H. Ji

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

(ABSTRACT)

In this paper studies were undertaken on the seasonal variations in the chemical composition of the artificially cultivated *Laminaria japonica* taken from Tsingtao in 1958—1959 and from Dalian (Talien) in 1959, and of the wild *Sargassum pallidum* and *S. kjellmanianum* collected in Tsingtao in 1954—1956 and 1957 respectively.

In the *Laminaria japonica* cultivated in Tsingtao the alginic acid content reached a maximum of 32% in June, 1958, followed by a gradual decrease, the period from Sept. to Oct. being the depressing season in content. Thereafter it increased again with a maximum of 26% in May, 1959, and then declined gradually, from July to Sept. being again the season giving lower content. The mannitol content fluctuated in contrary with the alginic acid. In 1958 a minimum of 11% was found in July and a maximum of 28.4% in Sept., while in 1959 it commenced from April to increase to a maximum of 29.8% again in Sept. The variation of crude protein content differed from the general trend shown by the earlier workers^[6,9] in being contrary to the variation of alginic acid. Its content was in the minimum from May to July and in the maximum in Aug./Sept. 1959. The variation of crude fiber content was not conspicuous, the period from May to July being a season giving somewhat higher content. A pronounced parallelism was always found between the curves of ash and potassium contents. The iodine content fluctuated irregularly (Tab. 1 and Fig. 1).

In the *Laminaria japonica* taken from Dalian, the variation of alginic acid showed similar tendency as that taken from Tsingtao in 1958, but an inverse tendency took place in 1959. The characteristic feature of *Laminaria japonica* in Dalian was that its mannitol content was always lower than in Tsingtao (Tab. 2 and Fig. 2).

As with the *Sargassum pallidum* taken from Tsingtao, the fluctuation of alginic acid content resembled in general that shown in the previous work^[2], the maximum occurring in winter and the minimum in summer. The mannitol content varied in inverse relation to the alginic acid and crude protein. The data obtained during the second half of the year 1955, however, appeared to be parallel to the variation of crude protein. The variations of ash and potassium were in coincidence with that of alginic acid, but in contradiction to that of mannitol (Tab. 3 and Fig. 3).

In the *Sargassum kjellmanianum* taken from Tsingtao the variation of alginic acid

content was approximately similar to that shown in the earlier work^[3]. The mannitol content varied just opposite to the alginic acid content, showing the maximum in spring from Jan. to April, and the minimum in summer from June to August. The crude protein content reached the highest value of about 30% in April/May and the lowest value of 11% in August. One of the outstanding features in *Sargassum kjellmanianum* is that the crude protein content is always considerably higher than that found in the other species, and the inverse variation of the ash and alginic acid contents forms another characteristic feature in this alga (Tab. 4 and Fig. 4).