

异枝麒麟菜和扇形叉枝藻卡拉胶的研究*

史升耀 张星君 李智恩 徐祖洪 刘万庆 郭玉彩

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 于1988—1990年以海南文昌海藻养殖场进口的异枝麒麟菜和在山东省青岛市采集的扇形叉枝藻为材料进行多糖产率、凝胶强度、粘度、凝固点、熔点、硫酸酯和3.6-内醚-半乳糖含量分析,同时用红外光谱(IR)和 ^{13}C -核磁共振波谱(^{13}C -NMR)分析它们的组成结构。实验结果表明,异枝麒麟菜碱处理后所得多糖的凝胶强度很高,达 $8.6 \times 10^4 \text{Pa}$ 。多糖产率也高,主要由 κ -卡拉胶组成,故异枝麒麟菜是一种很好的制造 κ -卡拉胶的原料,扇形叉枝藻的多糖能形成凝胶,但其凝胶强度仅为 $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$,比异枝麒麟菜低得多。这种多糖的组成很复杂,由 κ -、 l -、 β -和 λ -卡拉胶组成。

关键词 异枝麒麟菜 扇形叉枝藻 卡拉胶

我国的卡拉胶工业近年来发展很快,但对我国卡拉胶海藻的化学组成与物理性质进行全面分析仍不多。已分析研究过沙菜(史升耀等,1981)、麒麟菜(史升耀等,1986a;1987)、角叉菜(史升耀等,1986b;李智恩等,1989)、琼枝(郑淑珍等,1983;郑淑珍,1991)、蜈蚣藻和拟厚膜藻(徐祖洪等,1996)。

异枝麒麟菜虽然已在国内被用作制造 κ -卡拉胶的原料,但对它进行综合研究的资料尚未见报道。国外已有这方面的报道(Laserna et al., 1981)。国外对叉枝藻属海藻研究较多(Stancioff et al., 1969; Santos et al., 1977; Penman et al., 1973),而国内对这方面的工作还没开始。本文分析研究异枝麒麟菜和扇形叉枝藻所含多糖的产率,凝胶强度、粘度、凝固点、熔点、硫酸酯和3.6-内醚-半乳糖含量,以及它们的组成和结构。

1 实验材料

实验于1988—1990年进行。异枝麒麟菜(*Eucheuma striatum*)是海南文昌海藻养殖场提供的进口样品。扇形叉枝藻(*Gymnogongrus flabelliformis*),1978年12月15日采自山东省青岛市。

2 实验方法

2.1 海藻未经碱处理直接提取多糖

称取异枝麒麟菜20.00g放入烧杯中,洗净,加600ml水,将烧杯放在沸水浴中提取1h,经常搅拌,先用100目筛绢粗滤,再用脱脂棉抽滤,渣子加水300ml,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(-15°C)冻结。冻透

*国家自然科学基金资助项目,3870492号。史升耀,男,出生于1927年12月,研究员。

收稿日期:1993年12月28日,接受日期:1996年8月20日。

后取出放烧杯中, 加 2 000ml 95% 的酒精, 使冰融化脱水, 过滤。再加 300ml 酒精洗一次, 过滤, 烘干, 称重。

称取扇形叉枝藻 20.00g, 洗净, 加 600ml 水, 放入压力锅中, 在 110 ℃ 高温下提取 1h。同上法过滤, 藻渣加 300ml 水提取半小时, 其余同前。

2.2 海藻经碱处理后提取多糖

称取异枝麒麟菜 20.00g, 加 400ml 10% 的 NaOH, 在 60 ℃ 处理 2h, 水洗至中性。第一次提取加 600ml 水, 在沸水浴中提取 1h, 同前法过滤。第二次加 300ml 水提取半小时, 亦同前法过滤。两次滤液合并, 加入 KCl 至 0.4%, 冷却凝固, 用压榨脱水法脱水、烘干、称重。

称取扇形叉枝藻 20.00g, 加 300ml 32%NaOH 在 30 ℃ 处理 5d, 水洗至中性, 加 600ml 0.1% 的六偏磷酸钠水溶液, 在 110 ℃ 高温下提取 1h, 其余同扇形叉枝藻未经碱处理的提取方法。

2.3 组成与结构测定

凝胶强度、粘度、凝固点、熔点, 硫酸酯含量, 3,6-内醚-半乳糖(3,6-AG)含量, 红外光谱和 ^{13}C -核磁共振波谱的测定同徐祖洪等的方法(1996)。

3 结果与讨论

3.1 多糖产率、物理性质和化学组成

结果见表 1。异枝麒麟菜和扇形叉枝藻未经碱处理的产率很高, 都在 40% 以上。经碱处理后在 31% 左右, 虽比未经碱处理的低, 但仍属高产率。碱处理对异枝麒麟菜多糖凝胶强度的影响极大。未经碱处理的只有 $7.5 \times 10^3 \text{Pa}$, 经碱处理后达到 $8.6 \times 10^4 \text{Pa}$ 。扇形叉枝藻经碱处理后, 其凝胶强度虽也有提高, 但提高的幅度小。异枝麒麟菜多糖的粘度比扇形叉枝藻的高一些。异枝麒麟菜碱处理后多糖的凝固点和熔点均比未经碱处理的高, 这和江蓠多糖的变化一样(史升耀等, 1987)。多糖的硫酸酯含量经碱处理后都减少, 而多糖的 3,6-内醚-半乳糖含量经碱处理后都增加。

这些结果表明多糖的凝固性与其化学组成有密切的关系, 多糖的 3,6-AG 含量高而硫酸酯含量少的凝固性好。

表 1 两种红藻多糖的产率、物理性质和化学组成

Tab.1 The yield, physical properties and chemical components of two red seaweed polysaccharide

编号	海藻名称	碱处理	产率 (%)	凝胶强度 (Pa)	粘度 $\times 10^{-3}$ (Pa · s)	凝固点 (℃)	熔点 (℃)	SO ₄ (%)	3,6-AG (%)
1	异枝麒麟	-	40.9	7.5×10^3	44.6	34.6	45.2	19.04	27.00
2	麟菜	+	31.5	8.6×10^4	78.8	41.2	50.0	13.36	32.00
3	扇形叉	-	42.4	1.7×10^3	4.5			15.14	28.00
4	枝藻	+	30.9	1.2×10^4	5.6	38.2	46.4	13.75	30.00

- 表示未经碱处理; + 表示经过碱处理。

3.2 红外光谱测定结果

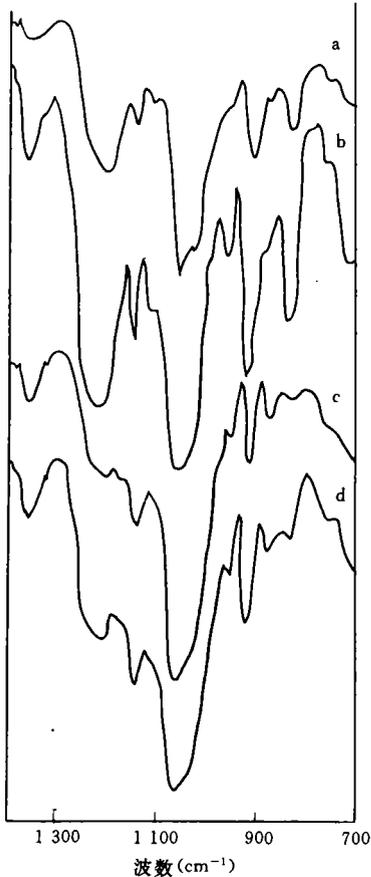


图1 两种红藻多糖的红外光谱
Fig.1 The infrared spectra of two red seaweed polysaccharides

异枝麒麟菜多糖的红外光谱: a. 未经碱处理; b. 经碱处理。扇形叉枝藻多糖的红外光谱: c. 未经碱处理; d. 经碱处理。

4 结语

异枝麒麟菜, 不论经碱处理与否, 其多糖的产率都很高。经碱处理后的多糖凝胶强度高达 $8.6 \times 10^4 \text{ Pa}$, 1% 浓度的溶液有如此高的强度是很罕见的, 比 Laserna 等(1981)测得的凝胶强度要高出好多倍。红外光谱表示它是 κ -卡拉胶。 ^{13}C -NMR 波谱证明它主要含 κ -卡拉胶, 并可能含有少量的 l -卡拉胶。

扇形叉枝藻, 其多糖产率较高。多糖溶液能成凝胶, 虽强度不高, 但比 Stancioff 等(1969)测得的叉状叉枝藻和 Santos 等(1977)测得的叉枝藻的凝胶强度高很多。在粘度方面, Santos 等(1977)测的叉枝藻比本文的扇形叉枝藻的粘度高得多。这可能是由于本扇形叉枝藻已采集贮存多年才进行研究, 多糖发生了降解所致。红外光谱和 ^{13}C -NMR 波谱表明扇形叉枝藻多糖除含有 κ -和 l -卡拉胶外, 还含有少量 β -和 λ -卡

异枝麒麟菜未经碱处理和经碱处理多糖红外光谱在 845cm^{-1} 有很强的吸收峰(图 1a, b)。表示在它们的半乳糖的 C-4 位上连有硫酸基(Stancioff et al., 1969)。此外, 在 930 和 1230cm^{-1} 处有两个吸收峰。这三个峰的存在证明该多糖主要是 κ -卡拉胶。

扇形叉枝藻多糖不论碱处理与否, 在 845 , 930 和 1230cm^{-1} 三处均有吸收峰(图 1c, d), 但它在 845 和 930cm^{-1} 二处的吸收峰不如异枝麒麟菜多糖的强, 说明它含有 κ -卡拉胶的数量比异枝麒麟菜的少, 还存在其他型的卡拉胶。

3.3 ^{13}C -核磁共振波谱结果

异枝麒麟菜经碱处理的多糖 ^{13}C -NMR 谱图见图 2a。出现 κ -卡拉胶的 12 个碳原子的化学位移(Brasch et al., 1981; Furneaux et al., 1986; Greer et al., 1984; Lahaye et al., 1986; Usov et al., 1980): G1, 102.5; G2, 69.5; G3, 78.8; G4, 74.1; G5, 74.7; G6, 61.3; A1, 95.3; A2, 69.8; A3, 79.0; A4, 78.2; A5, 76.8; A6, 69.5ppm。此外还有 102.2 和 79.2ppm 2 个信号。这表示可能存在少量的 l -卡拉胶。未经碱处理的谱图无 79.2ppm 信号, 其余与经碱处理的相似。

未经碱处理的扇形叉枝藻多糖的 ^{13}C -NMR 谱图上的信号分离的不好, 有的重迭, 见图 2b。初步解析有 κ -卡拉胶的 G2, 69.5; G6, 61.3; A2, 69.9; A4, 78.3ppm 4 个信号。还有 l -卡拉胶的 G2, 69.3; G6, 61.3; A2, 75.0; A4, 78.3; A6, 69.8ppm。 β -卡拉胶的 G3, 80.5 和 λ -卡拉胶的 103.7ppm 的信号。

拉胶。与 Penman 等(1973)研究的叉状叉枝藻多糖的组成大同小异。

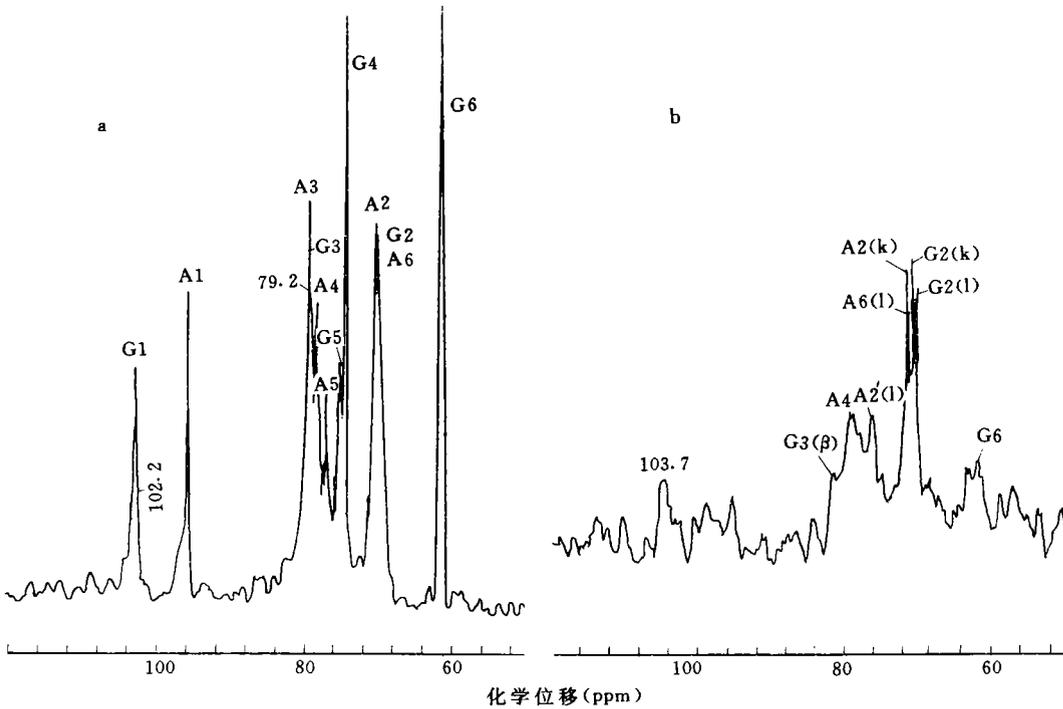


图2 异枝麒麟菜(a)和扇形叉枝藻(b)多糖的¹³C-NMR 波谱

Fig.2 ¹³C-NMR spectra of two red seaweed polysaccharides

参 考 文 献

史升耀等, 1981. 水产学报, **5**: 179—185.
 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, 1989. 海洋与湖沼, **20**: 238—243.
 郑淑珍等, 1983. 水产学报, **7**: 325—330.
 郑淑珍, 1991. 生物化学与生物物理学报, **23**: 112—116.
 徐祖洪等, 1996. 海洋与湖沼, **27**: (5): 492—498.
 Brasch, D. J. et al., 1981, *Austral. J. Chem.*, **34**: 1 095—1 105.
 Furneaux, R. H. et al., 1986, *Bot. Mar.*, **29**: 3—10.
 Greer, C. W. et al., 1984, *Bot. Mar.*, **27**: 473—478.
 Lahaye, M. et al., 1986, *Can. J. Bot.*, **64**: 579—585.
 Laserna, E. C. et al., 1981, *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **10**: 443—448.
 Penman, A. et al., 1973, *J. Chem. Soc. Perkin*, **1**: 2 182—2 187.
 Santos, G. A. et al., 1977, *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **9**: 361—367.
 Stancioff, D. J. et al., 1969, *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **6**: 595—609.
 Usov, A. I. et al., 1980, *Biopolymers*, **19**: 977—990.

A STUDY OF THE CARRAGEENANS FROM *EUCHEUMA STRIATUM* AND *GYMNOGONGRUS FLABELLIFORMIS*

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

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

Abstract In this paper, the yield, physical properties, chemical components and structure of polysaccharides extracted from *Eucheuma striatum* and *Gymnogongrus flabelliformis* were discussed and compared with the results of other author in 1988 — 1990. *E. striatum* was from southeast Asia and *G. flabelliformis* was collected from the Qingdao beach in Dec. 1978. The polysaccharides extracted from *E. striatum* with and without alkaline treatment have been studied, the polysaccharides yields were very high (31.5% and 40.9%), their gel strength were 8.6×10^4 Pa and 7.5×10^3 Pa; contents of sulfate were 13.36% and 19.04%; 3,6-anhydro-galactose of polysaccharide were 32.00% and 27.00% respectively. Infrared and ^{13}C -NMR spectroscopy analysis indicated that the composition of this polysaccharide mainly was κ -carrageenan production and it is possible that this polysaccharide contain very little *l*-carrageenan. So *E. striatum* is very well raw material from production of κ -carrageenan. At the same time, polysaccharide extracted from *G. flabelliformis* with and without alkaline treatment have been studied, their yields were 30.9% and 42.4%; gel strength were 1.2×10^4 Pa and 1.7×10^3 Pa; contents of sulfate were 13.75% and 15.14%; 3,6-AG contents were 30.00% and 28.00% respectively. The polysaccharide of *G. flabelliformis* could from a gel, but its gel strength was much lower than that of *E. striatum*, the composition of this polysaccharide was very complex. It is composed of κ -, *l*-, β - and λ -carrageenan. This component was similar to the result of polysaccharide from *G. furcellatus* reported by Penman et al. (1973).

Key words *Eucheuma striatum* *Gymnogongrus flabelliformis* Carrageenan