

中国江蓠属海藻所含琼胶的产率与 物理化学性质的比较研究*

史升耀 张燕霞 刘万庆 李智恩

(中国科学院海洋研究所)

江蓠属海藻分布广,数量多,藻体大,生长于潮间带或浅水中,易于采集和人工养殖。由于碱处理法^[1,3]研究成功,提高了江蓠琼胶的凝固性,江蓠已成为制造琼胶的良好原料,我国相继建立了产品质量可与石花菜琼胶相媲美的江蓠琼胶工业,使我国琼胶工业有了很大发展。据 Whyte^[14] 等估计,1980 年世界用作琼胶的海藻大约有 39000 吨干品,其中 60% 是江蓠,35% 是石花菜,5% 是鸡毛菜。这表明目前江蓠已超过石花菜,成为制造琼胶的主要原料。

江蓠属海藻的种类相当多,世界上约有一百多种,根据张峻甫和夏邦美 1976 年的报道^[4],我国共有 21 种。种类不同的江蓠所含琼胶的数量和理化性质差别很大,即使种类相同也可能由于生长地区、环境和采集季节的不同而有差异。近年来研究这些变化情况的学者较多^[2,5-9,11,14,15]。但对我国不同种类江蓠所含琼胶的数量和性质的变化情况,除极少数种类外,尚未有人作比较系统的研究。本文的研究工作测定了我国 10 种江蓠属海藻的琼胶产率、凝胶强度、粘度、凝固点和融点等主要物理性质,同时分析了它们的 3,6-内醚-半乳糖,硫酸基和半乳糖的含量,并试图对它们之间的关系作一探讨。

一、实验材料

本实验共测定 10 种 28 份江蓠属海藻样品。一般,海藻采集后先捡去杂藻,再经淡水洗,然后晒干备用。采集的种类、时间和地点如下:

I. 江蓠 (*G. verrucosa*): 1. 1978 年 7 月 20 日,青岛贵州路沿海; 2. 1979 年 1 月 17 日,同上; 3. 1979 年 2 月 16 日,广西防城江平(晒干过程中受雨淋); 4. 1979 年 1 月 29 日,广东海丰汕尾; 5. 1979 年 2 月 12 日,同上; 6. 1978 年 6 月,广东电白县树仔海丰大队; 7. 1979 年 4 月上旬,厦门高浦。

II. 细基江蓠 (*G. tenuistipitata*): 8. 1978 年 4 月 19 日,海南岛文昌清澜港; 9. 1979 年 4 月上旬,厦门鼓浪屿; 10. 1979 年 2 月 15 日,湛江南三岛(其中混有少量江蓠); 11. 1979 年 3 月 15 日,湛江特呈岛(未经淡水洗); 12. 1979 年 4 月 27 日,海南岛海口养

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1081 号。

张峻甫和夏邦美同志帮助鉴定全部样品,李伟新、纪祥礼、范晓、牛洪、章景荣、陈新祥、王务稳、陈车盈和陈绍和同志以及广东省琼海海水养殖场、电白县树仔公社海丰大队薛屋养殖队和广西防城江平公社养殖场等单位协助采集部分样品,特此志谢。

收稿日期: 1984 年 1 月 19 日。

殖场; 13. 1979年5月16日, 海南岛海口新港; 14. 1978年8月中, 海南岛琼海卜敖港; 15. 1979年4月中, 广东海丰大湖; 16. 1979年2月16日, 广西防城江平(晒干过程中受雨淋); 17. 1980年5月8日海南岛万宁港北港。

III. 芋根江蓢 (*G. blodgettii*): 18. 1966年5月11日, 海南岛儋县新英; 19. 1978年4月25日, 海南岛万宁港北港。

IV. 海南江蓢 (*G. hainanensis*): 20. 1966年5月4日, 海南岛文昌清澜港; 21. 1979年5月1日, 海南岛临高新盈。

V. 节江蓢 (*G. articulata*): 22. 1979年(海南岛儋县新英渔民赠送, 采集日期不明)。

VI. 缢江蓢 (*G. salicornia*): 23. 1966年5月10日, 海南岛儋县新英。

VII. 龙须菜 (*G. sjoestedtii*): 24. 1979年3月1日, 青岛湛山湾; 25. 1979年8月28日, 同上。

VIII. 绳江蓢 (*G. chorda*): 26. 1980年4月30日, 海南岛乐东莺歌海。

IX. 扁江蓢 (*G. textorii*): 27. 1981年11月13日, 青岛中港。

X. 凤尾菜 (*G. eucheumoides*): 28. 1980年5月14日, 海南岛琼海沙笔。

二、实验方法

1. 琼胶的提取

称取海藻 20g, 放大烧杯中, 用自来水洗三次, 去离子水洗一次, 然后加 600ml 去离子水, 放压力锅中, 在 $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下加热提取 1 小时, 取出后先用筛绢过滤, 再经脱脂棉抽气过滤。将余渣再加 300ml 水在同样条件下作第二次提取, 半小时后取出, 同样过滤。两次滤液合并, 放置冷却, 凝固, 切条, 放搪瓷盘上, 放进约 -15°C 冰箱中冷冻。待完全冻透后取出, 加 1500ml 95% 酒精使冰融化脱水, 筛绢过滤。再加 500ml 85% 酒精浸洗一次, 滤去酒精, 挤干, 放红外线灯下干燥, 称量, 计算产率。

2. 凝胶强度的测定

称取无水干重样品 0.75g, 放小烧杯中, 加 75ml 去离子水, 浸泡约 1 小时, 放入真空烘箱中抽真空约 1 小时, 取出后放压力锅中在 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下加热半小时。从压力锅取出后如未完全溶解, 则再放入加热至完全溶解为止。搅匀得 1.0% 胶液, 分装三只小称瓶(高 25mm, 直径 40mm), 每只 25ml, 室温下放至次日, 再在 30°C 恒温中放置 1 小时后用凝胶强度测定器测定。

粘度、凝固点、融点、3, 6-内醚-半乳糖、半乳糖、硫酸基和红外光谱的测定方法与作者以前的报道^[2]相同。

三、结果和讨论

前述 28 份江蓢属海藻样品的测定结果见表 1。

表 1 中国江蓠属海藻的琼胶产率和性质

江蓠种类	产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)	粘度 (cP)	凝固点 (°C)	融点 (°C)	3,6-AG (%)	半乳糖 (%)	SO ₄ (%)
1. 江 蓠	31.4	187	18.9	35.3	84.5	32.5	44.6	4.48
2. 江 蓠	31.3	7	12.3	25.8	50.5	20.4	55.3	9.56
3. 江 蓠	35.9	113	35.7	31.8	81.3	32.4	44.4	3.55
4. 江 蓠	40.3	33	29.4	29.4	81.0	26.4	49.7	9.18
5. 江 蓠	35.0	21	77.5	27.3	78.0	25.3	50.3	8.25
6. 江 蓠	36.3	89	21.5	35.5	81.8	27.0	48.9	5.39
7. 江 蓠	40.7	64	28.5	29.3	80.8	25.7	50.4	8.30
8. 细基江蓠	11.7(31.0)	122(75)	17.5	36.5	91.0	28.3	46.7	3.20
9. 细基江蓠	27.0	36	30.7	29.3	76.5	23.9	51.8	10.08
10. 细基江蓠	34.4	42	47.5	34.0	77.0	30.5	46.9	6.73
11. 细基江蓠	34.1	113	71.6	33.3	84.5	32.5	44.0	5.95
12. 细基江蓠	29.4	98	13.4	37.0	89.8	29.1	46.4	4.84
13. 细基江蓠	20.5	98	27.8	37.8	93.5	29.2	46.5	4.93
14. 细基江蓠	17.5	180	14.7	39.0	86.8	32.0	44.5	3.62
15. 细基江蓠	23.1	143	19.5	37.0	86.0	30.7	48.4	3.67
16. 细基江蓠	36.1	64	29.4	32.8	80.0	29.7	45.2	7.33
17. 细基江蓠	18.5	54	6.9	38.0	85.1	22.9	50.1	6.27
18. 芋根江蓠	10.4	258	13.0	42.0	94.5	28.2	47.3	4.15
19. 芋根江蓠	23.6	16	9.9	29.8	75.5	22.0	54.9	8.95
20. 海南江蓠	22.7	113	7.0	39.8	90.0	30.4	44.6	5.97
21. 海南江蓠	16.2	58	51.5	40.8	91.8	26.9		6.05
22. 节 江 蓠	14.1(24.8)	46(40)	5.0	39.0	78.3	29.9		4.82
23. 缢 江 蓠	9.0(22.5)	272(41)				31.8	42.7	3.29
24. 龙 须 菜	26.3	152	11.2	29.5	88.8	31.7	50.9	5.35
25. 龙 须 菜	27.8	59	27.6	28.5	84.8	28.8	47.1	7.31
26. 绳 江 蓠	17.3	15	25.2	29.4	76.2	21.9	51.2	7.11
27. 扁 江 蓠	24.5	—	10.5	—	—	19.5	52.2	11.7
28. 凤 尾 菜	34.4	12	3.7	34.5	57.0	20.7	51.2	8.78

注：括号内数字是经过 0.1% 醋酸浸泡的样品。

结果表明,不同样品的琼胶产率差别很大,不仅种类不同其产率不同,而且同一种类因采集地点不同也有差异。产率最低的是缢江蓼,只有9%,最高的是7号样品的厦门江蓼,达40.7%。在实验过程中发现,有的样品提取后藻体很烂,很难过滤,如3号、4号和5号的江蓼,10号和12号的细基江蓼等都是。而有些样品在同样条件下提取后藻体却不烂,很容易过滤,如8号和14号的细基江蓼,18号的芋根江蓼,22号的节江蓼和23号的缢江蓼等都如此。提取后藻体易烂的样品琼胶产率普遍较高,都在25%以上;藻体不烂者一般较低。10份细基江蓼样品提取后有6份不烂,其中5份是在海南岛生长的。而且采自海南岛的芋根江蓼、海南江蓼、节江蓼、缢江蓼和绳江蓼等也都不烂。但提取的7份江蓼以及作者以前研究青岛江蓼季节变化的17份样品,提取后都烂了。提取后藻体烂或不烂可能与种类和生长地区有关,海南岛生长的江蓼属海藻除凤尾菜外都不易烂。遗憾的是节江蓼、缢江蓼和绳江蓼等尚未在海南岛以外的其他地区采到,而在大陆分布很广的江蓼却又未能在海南岛采到,因而无法进行比较。

由提取后藻体的形态可知,缢江蓼等琼胶产率低的原因并不是藻体中所含琼胶数量少,而是由于藻体组织比较结实,所含琼胶难以用比较温和的方法提取出来。

测定海藻中琼胶含量的方法一直没有很好地解决,至今绝大多数学者仍用与本文相似的加水加热提取的方法。但是一旦遇到藻体组织紧密结实的样品;这个比较温和的方法便不能将琼胶完全提取出来,而需要较激烈的条件,如加酸、提高提取温度或延长提取时间等。这样做虽能增加琼胶的提取量,但往往使琼胶分子受到破坏,凝胶强度降低。为了对比,我们采用稀酸前处理法,将洗净的海藻用0.1%醋酸浸泡半小时,倒去酸液,用水洗一次,再进行提取。结果缢江蓼的琼胶产率由9.0%提高到22.5%,节江蓼由14.1%提高到24.8%,8号细基江蓼由11.7%提高到31.0%,产率都明显提高;但凝胶强度都有所下降,下降最多的是缢江蓼,由 $272\text{g}/\text{cm}^2$ 下降到 $41\text{g}/\text{cm}^2$,节江蓼下降很小。这表明原料不同,处理效果不同。如果条件选得合适,有可能做到既提高产率,而凝胶强度又不明显下降。

琼胶的凝胶强度由于种类不同而差别很大。最高的是缢江蓼,为 $272\text{g}/\text{cm}^2$,最低的是扁江蓼,不能凝固。即使是同一种类,由于采集地点和时间不同,其差异也很明显。江蓼琼胶的凝胶强度范围为 $7\text{--}187\text{g}/\text{cm}^2$;细基江蓼为 $36\text{--}180\text{g}/\text{cm}^2$;同是青岛地区的江蓼,1月采的只有 $7\text{g}/\text{cm}^2$,而7月采的则为 $187\text{g}/\text{cm}^2$;两份芋根江蓼一为 $16\text{g}/\text{cm}^2$,另一则为 $258\text{g}/\text{cm}^2$ 。过去国内的生产单位曾认为芋根江蓼的凝胶强度非常低,现在看来不尽如此。扁江蓼是否都不能凝固,由于实验中只有1份样品,现在还难于下结论。同样,节江蓼、缢江蓼、绳江蓼和凤尾菜等也都只有1份样品,它们的凝胶强度很有可能也像江蓼和细基江蓼一样受生长地区、环境和采集季节等的影响。

Kim等^[8]测定了美国大西洋沿岸四个州叶江蓼(*G. foliifera*)的琼胶产率,最低的是北卡罗来纳州的,为43%,最高的是弗吉尼亚州的,为57%。它们的凝胶强度以北卡罗来纳州和得克萨斯州的较好,其1%的胶液的凝胶强度在 $70\text{g}/\text{cm}^2$ 左右,而其它二州的1%的胶液不能凝固,佛罗里达州的需2%,弗吉尼亚州的需3%才能凝固。Yang等^[15]调查了台湾四个地区江蓼(*G. verrucosa*)的琼胶产率、性质和化学组成与环境等的关系,认为琼胶的产率与光照期的长短有正相关关系;生长于台湾南部地区者,其凝胶强度和凝固点

比中部地区的高。Bird^[6] 对圆扁江蓠 (*G. tikvahiae*) 所含琼胶的数量和性质与施肥多少的关系作了试验, 结果是施肥多者琼胶产率低而凝胶强度高。这些结果也证明影响江蓠属海藻的琼胶含量与性质的因素是多方面的, 除了种类之外, 生长地区与环境、采集季节等都是重要的因素。

粘度、凝固点和熔点也因种类、生长地区和采集季节的不同而异, 和凝胶强度的变化情况相似。其变化范围, 粘度为 3.7—77.5cP, 凝固点为 25.8—42.0℃, 熔点为 50.5—94.5℃, 差别相当大。凝固点和熔点之间关系密切, 一般凝固点高者熔点也高; 凝胶强度高者, 其凝固点和熔点一般也较高。但粘度与凝胶强度、凝固点和熔点之间没有什么关系。采自海南岛的样品的粘度除 21 号的海南江蓠较高外, 一般都较低。

琼胶的三种化学成分含量见表 1。3,6-AG 的含量为 19.5%—32.5%, 硫酸基含量为 3.20%—11.7%, 半乳糖的含量为 42.5%—55.3%。其中, 江蓠琼胶的三种成分含量分别为 20.4—32.5%, 3.55—9.56% 和 44.4—55.3%; 细基江蓠琼胶为 22.9—32.5%, 3.20—10.08% 和 44.0—51.8%; 芋根江蓠琼胶为 22.0—28.2%, 4.15—8.95% 和 47.3—54.9%, 变化都相当大。近来对这方面的研究较多, 如 Tagawa^[43], Whyte^[44] 和 Yang 等^[45] 曾分析了江蓠琼胶的 3, 6-AG 和硫酸基含量, 结果与本文很接近; 而 Nelson^[9] 等的分析结果则有所不同, 其 3, 6-AG 含量为 39.6%, 比 Tagawa, Whyte 和本文的结果高。Whyte 分析绳江蓠与 Nelson 分析缢江蓠的结果, 也与本文相似, 但 Nelson 分析的芋根江蓠琼胶, 其 3, 6-AG 含量达 40.5%, 比本文结果高很多。

琼胶的化学成分支配其物理性质, 将两者作一比较就不难看出, 3, 6-AG 含量高而硫酸基和半乳糖含量低者凝胶强度高, 即凝胶强度与 3, 6-AG 含量为正相关, 而与硫酸基和半乳糖含量成负相关。凝固点和熔点与化学成分之间的关系也有类似趋势。

Rees^[40], Whyte 等和 Yang 等都曾证明, 3, 6-AG 含量多的琼胶凝胶强度高, 硫酸基含量多者强度低, 我们的结果与其一致。但 Bird 则认为圆扁江蓠琼胶的凝胶强度与硫酸基含量有正相关关系, 而与 3, 6-AG 含量无关。

国外一些学者利用红外光谱研究红藻多糖的化学成分与结构^[42], 我们也用此法进行了测定, 结果见图 1—3。不同样品的谱图大体相似。在 930cm^{-1} 处都有明显的 3, 6-AG 的吸收峰。1, 3-连接的半乳糖当 C-2 上有硫酸基时, 在 $840—830\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰; C-4 上有硫酸基时, $850—845\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰; C-6 上有硫酸基时, 820cm^{-1} 处有吸收峰。从所得红外光谱图看, 这几处的峰都不明显。但采自同一地区不同时期的样品吸收强弱不同, 如青岛 1 月采的江蓠与 7 月采的相比, 以及 8 月采的龙须菜与 3 月采的相比, 其琼胶在 $870—820\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收均是前者强些, 这表明前者的硫酸基比后者多, 与化学分析的结果一致。

比较前述 10 种江蓠的测定结果可知, 江蓠、细基江蓠和龙须菜等三种海藻是较好的琼胶原料。

江蓠属海藻不经碱处理制成的琼胶的凝胶强度绝大部分达不到商品要求, 而碱处理后凝胶强度提高的程度又各不相同, 随原料而异。究竟何种原料最适合作琼胶原料, 应根据碱处理后的结果进行判断, 这方面的研究工作将在另文报道。

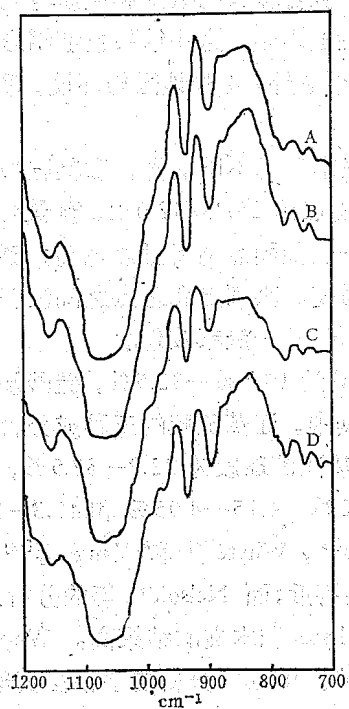


图1 琼胶的红外光谱

A. 龙须菜, 样品 25 号; B. 龙须菜, 样品 24 号;
C. 江蓠, 样品 2 号; D. 江蓠, 样品 1 号

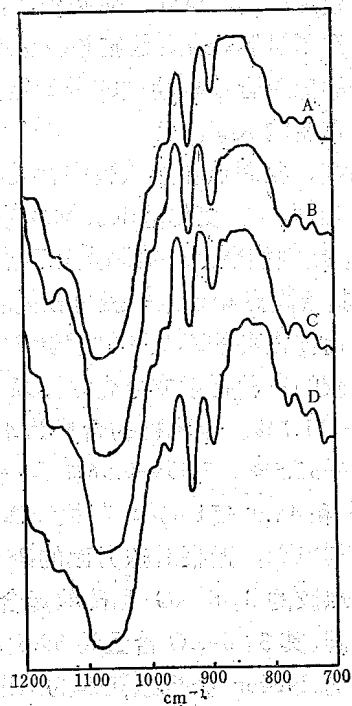


图2 琼胶的红外光谱

A. 海南江蓠, 样品 21 号; B. 细基江蓠, 样品 11 号;
C. 细基江蓠, 样品 8 号; D. 节江蓠, 样品 22 号

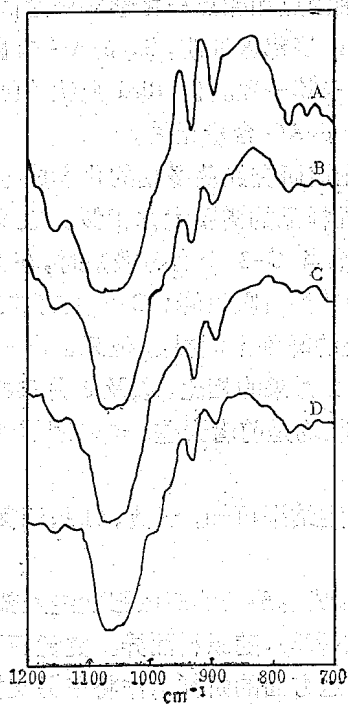


图3 琼胶的红外光谱

A. 芋根江蓠, 样品 19 号; B. 绳江蓠, 样品 26 号; C. 凤尾菜, 样品 28 号; D. 扁江蓠, 样品 27 号

参 考 文 献

- [1] 史升耀、唐湛祥, 1982. 江蓠琼胶的研究 II. 碱处理对琼胶质和量的影响. 水产学报 6(1): 51—58.
- [2] 史升耀、张燕霞、刘万庆、李智恩, 1983. 江蓠琼胶产率、物理性质和化学组成的季节变化. 海洋与湖沼 14(3): 272—278.
- [3] 纪明侯、史升耀、刘万庆, 1965. 江蓠琼胶的研究 I. 琼胶的提取与处理. 水产学报 2(2): 1—12.
- [4] 张峻甫、夏邦美, 1976. 中国江蓠属海藻的分类研究. 海洋科学集刊 11: 91—166.
- [5] Asare, S. O., 1980. Seasonal changes in sulphate and 3,6-anhydrogalactose content of phycocolloids from two red algae. Bot. Mar. 23 (9): 595—598.
- [6] Bird, K. T., M. D. Hanisak and J. Ryther, 1981. Chemical quality and production of agars extracted from *Gracilaria tikvahiae* grown in different nitrogen enrichment conditions. Bot. Mar. 24 (4): 441—444.
- [7] Hong, K. C., M. E. Goldstein and W. Yaphe, 1969. A chemical and enzymic analysis of the polysaccharides from *Gracilaria*. Proc. Int. Seaweed Symp. 6: 473—482.
- [8] Kim, C. S. and H. J. Humm, 1965. The red alga, *Gracilaria foliifera*, with special reference to the cell wall polysaccharides. Bull. Mar. Sci. 15: 1036—1050.
- [9] Nelson, S. G., S. -S. Yang, C. -Y. Wang and Y. -M. Chiang, 1983. Yield and quality of agar from species of *Gracilaria* collected from Taiwan and Micronesia. Bot. Mar. 26(8): 361—366.
- [10] Rees, D. A., 1969. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. 24: 267—332.
- [11] Shi Shengyao, Zhang Yanxia, Li Zhien and Liu Wanqing, 1983. The yield and properties of agar extracted from different life stages of *Gracilaria verrucosa*. Proc. Int. Seaweed Symp. 11. (in press)
- [12] Stancioff, D. J. and N. F. Stanley, 1969. Infrared and chemical studies on algal polysaccharides. Proc. Int. Seaweed Symp. 6: 595—609.
- [13] Tagawa, S. and Y. Kojima, 1971. The alkali-treatment of the mucilage of *Gracilaria verrucosa*. Proc. Int. Seaweed Symp. 7: 447—450.
- [14] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1980. Chemical composition and quality of agars in the morphotypes of *Gracilaria* from British Columbia. Bot. Mar. 23(5): 277—283.
- [15] Yang, S. -S., C. -Y. Wang and H. -H. Wang, 1981. Seasonal variation of agar-agar produced in Taiwan area. Proc. Int. Seaweed Symp. 10: 737—742.

COMPARATIVE STUDIES ON THE YIELD AND PROPERTIES OF AGAR FROM CHINESE SPECIES OF *Gracilaria**

Shi Shengyao Zhang Yanxia Liu Wanqing and Li Zhien

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

Comparative studies were made on the yield, properties and composition of agar from 10 species (28 samples) of *Gracilaria* collected on the China coast. The results obtained are listed in Tables 1 and the infrared spectra of which are shown in Figs. 1, 2 and 3.

There exists a close correlation between the physical properties (gel strength, gelation and melting temperature) and the chemical composition. The gel strength, gelation and melting temperature of agar extracted have the positive correlation with 3,6-anhydro galactose content and the negative correlation with sulfate content.

The yield, properties and composition of agars obtained are different and dependent on the species of *Gracilaria*, the season and site of collection.

Comparatively speaking, *G. verrucosa*, *G. tenuistipitata* and *G. sjoestedtii* at raw materials for agar production are better than other species studied.

* Contribution No. 1081 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.