

# 馬尾藻褐藻胶的研究

## II. 海蒿子褐藻胶的質和量的季节变化\*

紀明侯 史升耀 曾呈奎

(中国科学院海洋研究所)

褐藻胶是組成褐藻細胞壁的一种重要成分。虽然它在藻体内的存在形式至今尚不很清楚,但由藻体的化学成分分析大致可以确定,大部分褐藻胶是与鈣离子結合成水不溶性盐类<sup>[12]</sup>,或者在生长的藻体中与鈣、鉄的胶体化合物結合着<sup>[9]</sup>,而不是以游离的褐藻酸状态存在<sup>[18,19]</sup>。

Lunde<sup>[14]</sup> 对挪威产掌状海带(*Laminaria digitata*)中褐藻酸含量的分析結果表明,在春季 4—5 月时最高,秋季 9—10 月最低。Кизеветтер<sup>[4]</sup> 测定了苏联远东产海带的褐藻胶含量,結果是 2 月为最高,7 月最低。据 Black<sup>[5]</sup> 的报导,苏格兰产克劳氏海带(*L. cloustonii*) 在 3 月时褐藻胶含量高,9—11 月时低;掌状海带 12—2 月为最高,7—8 月最低;而糖海带(*L. saccharina*) 在 1 月最高,7—8 月最低。Dillon<sup>[8]</sup> 对英国产克劳氏海带分析結果是:8—11 月間最低,4—6 月較高。1954 年 Haug 等<sup>[10]</sup>报导挪威产昆布属(*Ecklonia*)和海带属的褐藻胶含量,大致都在 3—6 月間高,9—10 月間低。

这些結果表明,褐藻胶的含量随着藻体的生长季节不同而有显著的变异,一般說来,在春季快速生长期間褐藻胶积累量較多;但这些报导中都沒談到褐藻胶在質上(即粘度)的变化。而关于馬尾藻类在不同季节中的褐藻胶質与量的同时比較研究的文献,至今我們还未見到。

1953 年以来,我們在进行海蒿子褐藻胶提取方法的实验过程中,察觉到海蒿子所含褐藻胶的質和量都有季节性的变化。为了給我国褐藻胶工业的建立提供可靠的基本資料,1954 年起我們連續地每月测定了海蒿子中褐藻胶的含量和粘度。现将所得結果报导如下。

### 一、研究材料

試驗所用材料为海蒿子(*Sargassum pallidum*),每月自青島大麦島湾一固定地点采集一次。原料采到后分为两份:一份立刻以淡水洗滌三次,每次洗滌約 4—5 分鐘,然后取出

\* 中国科学院海洋研究所調查研究报告第 158 号。

掛繩上晒干;另一份不作淡水处理,同样晒干。原料晒干后将較粗的短根部除掉,其余部分以磨碎机磨細,通过 100 号篩孔,篩下細小粉末不要,取篩上的藻体块約 2—3 毫米长的貯存于标本瓶中备用。

## 二、測定方法

根据文献的記載,褐藻胶的定量方法大致有四类:即重量法<sup>[3]</sup>、滴定法<sup>[6,7]</sup>、CO<sub>2</sub> 法<sup>[11,15]</sup>和比色法<sup>[16]</sup>。这些方法都着重在量的測定上,而沒有考虑同时測定胶质的粘度。

鉴于褐藻胶工业所需的原料不仅要知其褐藻胶含量的变化,同时粘度的变化也是关系到褐藻胶产品优劣的重要因素,因而我們采用了下述操作方法制成鈉盐,以此定量并測定粘度。

前报<sup>[1]</sup>已提到,褐藻胶随着原料貯存期的延长,粘度逐漸降低,因此,我們就在原料采到后一个星期以内及早进行提取工作。

即称取 20.00 克磨碎海藻,以淡水洗滌二次,加入 0.3% 碳酸鈉 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 溶液 600 毫升,室温下处理 2 小时(时而攪动),然后倒去碱液,水洗一次,加入 1% 甲醛溶液(以市售 40% 甲醛溶液为 100% 配成,即每 100 毫升水加 1 毫升市售甲醛溶液) 600 毫升,室温放置 14½ 小时,滤去处理液,水洗一次,再用蒸餾水洗一次。处理后的藻块加入 1% 碳酸鈉溶液加热提取三次,然后过滤,加酸凝聚,加 NaOH 使轉变成鈉盐,乙醇脱水,干燥,称重,最后算出对淨干海藻的百分数。质的測定是以 Höppler 粘度計于 20℃ 測定产品的 1% 溶胶的粘度表示之<sup>[1]</sup>。

上述方法中提到原料以 0.3% 稀碳酸鈉溶液处理。在实验的初期即 1954 年,观察到海蒿子所含色素很浓,如不預先处理,則最后成品的粘度大降。后来参考試用高桥的稀碱处理法<sup>[2]</sup>,高桥曾将色素很浓的鵝掌菜先以稀盐酸处理,然后以 0.1% 碳酸鈉溶液处理 2—3 小时使色素部分溶出,接着再以 0.5% 碳酸鈉溶液进行褐藻胶的提取,这样所得成品顏色浅淡。在試用初期,发觉以稀碱液处理藻体确实可以溶出不少色素来,并且随着用

表 1 稀碱溶液处理原料对成品的色調和粘度的影响

Table 1. The color and viscosity of algin produced after treatment of the raw material with dil. alkali solution for 2 hours

| 1. 碳酸鈉浓度 (%) | 2. 处理后碱液的色調 |      |      | 3. 成品褐藻鈉 1% 溶胶的色調 |      |      | 4. 成品产量 (%) | 5. 粘度(厘泊) |
|--------------|-------------|------|------|-------------------|------|------|-------------|-----------|
|              | A. 紅        | B. 黃 | C. 藍 | A. 紅              | B. 黃 | C. 藍 |             |           |
| 0.1          | 2.4         | 11   | 0.9  | 1.2               | 3.1  | -0.2 | 20.9        | 14,400    |
| 0.3          | 2.8         | 13.1 | 1.0  | 1.6               | 4    | 0.6  | 21.1        | 13,000    |
| 0.5          | 3.4         | 15   | 1.4  | 1.9               | 6    | 0.4  | 21.5        | 17,600    |
| 0            | —           | —    | —    | 1.9               | 6    | 0.4  | 21.9        | 13,100    |

1. Conc. of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soln used; 2. Color of the dil. alkali liquor after treatment; 3. Color of the 1% sol of Na-alginate produced; 4. Yield of final product; 5. Viscosity (Cp); A. Red; B. Yellow; C. Blue.

碱浓度的增加,溶出色素也增多。同时,我们还参考了 Le Gloahec 的甲醛处理法<sup>[13]</sup>,用甲醛溶液处理藻体,脱色效果很好<sup>[1]</sup>。其后经过多次的试验证明,凡以稀碱液处理后再以甲醛溶液处理时,虽碱处理液中溶出不少色素,但最后成品的色调和粘度并没有明显的差别(表1),反而用0.5%碳酸钠溶液处理者的色调比0.1%处理者还稍深一些,因此以后的许多实验中则省略了稀碱处理这个步骤。但在本报关于粘度和产量的季节变化的测定中,由于使用此法已久,不便更改,作相对比较并无妨碍,故一直到1956年初的季节变化测定中仍沿用此法。

### 三、实验结果与讨论

经过淡水洗涤和未洗涤的海藻同时进行提取和粘度测定。1954年11月以前因无磨碎机,故所用海藻样品是以剪刀剪细至约5毫米长度,12月以后则使用磨碎机磨细。所得测定结果如表2和图1、图2。

表2 海蒿子褐藻胶的含量与粘度的季节变化

Table 2. Seasonal variation in yield and viscosity of algin of *S. pallidum*

| 1. 采集日期    | 2. 提取日期    | 3. 产 量 (%) |          | 4. 粘 度 (厘泊) |          |
|------------|------------|------------|----------|-------------|----------|
|            |            | A. 未淡水洗    | B. 淡 水 洗 | A. 未淡水洗     | B. 淡 水 洗 |
| 1954-IV-20 | 1954-IV-28 | —          | 16.7     | —           | 12,700   |
| V-17       | V-24       | 8.9        | 14.2     | 410         | 740      |
| VI-16      | VI-21      | 12.6       | 17.1     | 2,960       | 2,850    |
| VII-15     | VII-19     | 16.8       | 22.6     | 3,500       | 8,100    |
| VIII-14    | VIII-20    | 18.4       | 22.2     | 1,970       | 1,970    |
| IX-15      | IX-21      | 19.3       | 23.4     | 13,400      | 12,300   |
| X-18       | X-21       | —          | 25.4     | —           | 10,900   |
| XI-11      | XI-15      | 21.8       | 26.0     | 25,200      | 27,400   |
| XII-10     | XII-13     | 20.5       | 23.9     | 25,000      | 31,000   |
| 1955-I-11  | 1955-I-17  | 21.0       | 21.8     | 16,850      | 20,300   |
| II-8       | II-23      | 18.1       | 20.8     | 17,400      | 27,000   |
| III-8      | IV-14      | 17.1       | 19.7     | 19,600      | 23,900   |
| IV-11      | IV-18      | 16.4       | 19.2     | 13,200      | 17,860   |
| V-9        | V-16       | 16.2       | 16.1     | 3,480       | 4,800    |
| VI-8       | VI-13      | 18.9       | 19.4     | 6,140       | 7,180    |
| VII-8      | VII-14     | 17.4       | 17.7     | 700         | 1,580    |
| VII-27     | VIII-1     | 21.2       | 21.9     | 710         | 1,580    |
| VIII-11    | VIII-16    | 22.0       | 24.0     | 2,160       | 3,560    |
| IX-5       | IX-12      | 22.3       | 26.4     | 1,060       | 2,900    |
| X-4        | X-6        | 21.0       | 28.4     | 18,400      | 25,400   |
| XI-2       | XI-7       | 22.7       | 26.2     | 30,400      | 31,500   |
| XII-2      | XII-6      | 18.8       | 23.7     | 20,400      | 19,200   |
| 1956-I-3   | 1956-I-9   | 21.2       | 23.4     | 33,200      | 30,200   |
| II-29      | III-7      | 18.6       | 19.7     | 14,100      | 14,100   |

1. Date of collection; 2. Date of extraction; 3. Yield; 4. Viscosity(Cp);

A. Not steeped in fresh water; B. Steeped in fresh water.

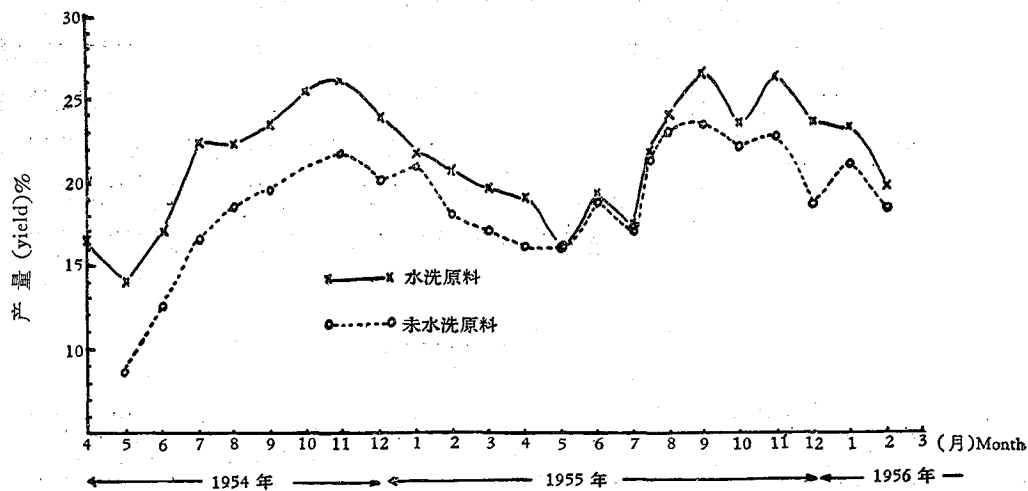


图1 海蒿子中褐藻胶含量的季节变化

Fig. 1. Seasonal variation in the content of algin of *Sargassum pallidum*

X—X Fresh water washed raw material; O—O Unwashed.

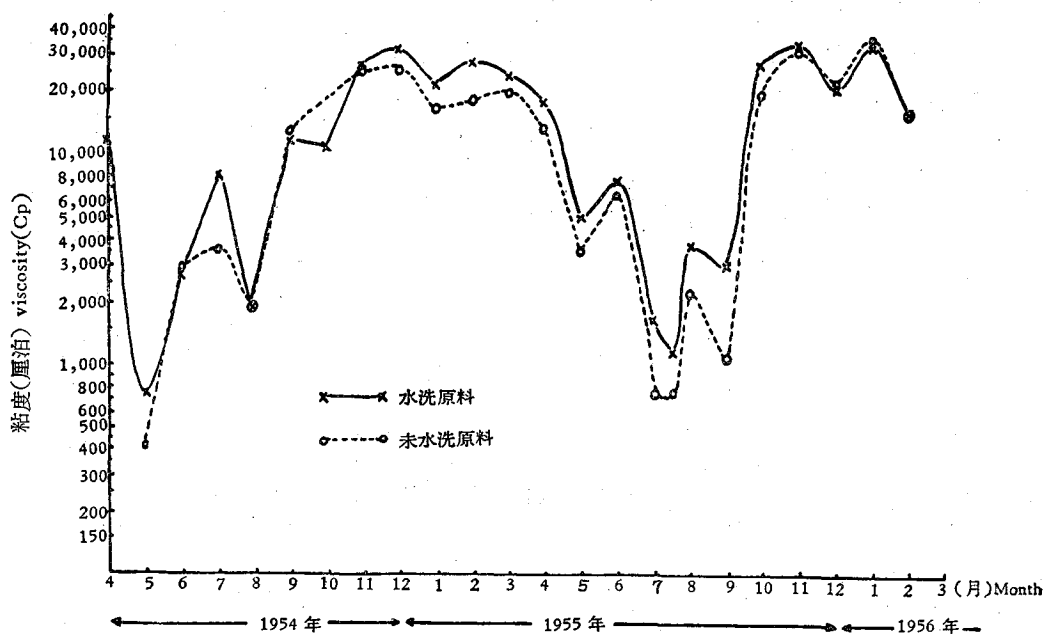


图2 海蒿子中褐藻胶粘度的季节变化

Fig. 2. Seasonal variation in the viscosity of algin of *S. pallidum*

X—X Fresh water washed raw material; O—O Unwashed.

从所得结果可以看到,样品经淡水洗三次后,因洗去不少可溶性物质,因而在量上一般相对地比未水洗者要高一些,差数有1—5%,这表明藻体内所含可溶性无机盐类也有变异,同时用淡水洗滌的条件虽力求一致,但总是有出入的,因而在褐藻胶的量上会带来一定的误差。

从 1954 年的材料看来,水洗原料中的褐藻胶含量在 5 月最低,为 14.2%,从 9 月逐渐增高,11 月达最高值 26%。其后逐渐下降,至 1955 年 5 月达至最低值 16.1%,这段时期藻体长约 1 米多,但此时叶部较少,因而根、茎部相对地在所取样品重量中占多数,而根、茎部中的褐藻胶的提取量较叶部为少。8—12 月为提取量较高季节,9、11 月最高,为 26% 左右。其后又下降,其间 6、10 月表现得不很规律。由两年的资料总起来看,9—12 月为褐藻胶平均含量较高的季节。

取 1955 年全年的资料来看,褐藻胶的最高和最低含量的比值为 1.6,而 Ricard<sup>[17]</sup> 对于糖海带进行研究所得的比值为 1.8, Кизеветтер<sup>[4]</sup> 对海带所得的比值为 1.4。

在粘度方面,由 1954 年资料看,5—8 月为低落季节,5 月最低,740 厘泊;9 月至翌年 4 月为普遍较高的时期,12 月最高,竟达 31,000 厘泊。1955 年的结果是:7—9 月为低落季节,7 月最低,为 1,150—1,580 厘泊;10 月至 1956 年 2 月为粘度较高的季节,11 月最高,达 31,500 厘泊。

虽然产量与粘度的升降季节不是完全吻合的,但总的说来,海蒿子中所含褐藻胶的质量和量比较高的季节是在 10 月至翌年 2 月期间,也即马尾藻快速生长期,生产部门应在这个时期内进行原料的采集,以保证制出的褐藻胶产品具有较高的质量。

#### 四、結 語

1954—1955 年两年間测定了青島产海蒿子所含褐藻胶的含量和粘度的变化。由两年的资料看,我国北方产海蒿子的适宜采集期大致可确定为 10 月至次年 2 月,因这段时期内海蒿子所含褐藻胶的质量和量都比较好。其他月份应设法保护,特别是 7—9 月为海蒿子的繁殖季节,应采取措施禁止滥采,以免自然资源受到破坏,影响到褐藻胶工业所需的原料来源。

#### 参 考 文 献

- [1] 曾呈奎、紀明侯, 1962. 马尾藻褐藻胶的研究 I. 海蒿子褐藻胶的提取条件. 海洋科学集刊, 1: 140—158.
- [2] 高桥武雄, 1931. かちめ=关スル研究(第三报), かちめノ 黑褐色色素=就テ. 东京工业試驗所报告, 26 (1).
- [3] 越智主一郎、高桥武雄, 1933. 褐藻类ノ化学的成分=关スル研究, 同上, 28 (4).
- [4] Кизеветтер, И. В., 1938. Сезонные колебания в химическом составе японской ламинарии (*Laminaria japonica*) и узкой ламинарии (*L. angustata*). Изв. ТИНРО, 14: 109—143.
- [5] 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: 165—168, 169—172, 172—176.
- [6] Black, W. A. P. and F. N. Woodward, 1954. Alginates from common British brown marine algae. In "Natural Plant Hydrocolloids." *Advances in chem. Ser.*, 11: 83—91.
- [7] Cameron, M. C., A. G. Ross and E. S. V. Percival, 1948. Methods for the routine estimation of mannitol, alginic acid, and combined fucose, in seaweeds. *J. Soc. Chem. Ind.*, 67: 161—164.
- [8] Dillon, T., 1943. Utilization of seaweed. Its present and future industrial development. *Chem. Age*, 49: 279—283. Food and fodder value. *Ibid.*, 49: 305—308.
- [9] Dillon, T. and A. McGuinness, 1931. On alginic acid: Its mode of occurrence and its constitution. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 20: 129—133.
- [10] Haug, A. and A. Jensen, 1954. Seasonal variation 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.
- [11] Jensen, A. and A. Haug, 1955. The quantitative determination of alginic acid. *Ibid.*, Report No. 12.
- [12] Kylin, H., 1915. Untersuchungen über die Biochemie der Meeresalgen. *Z. physiol. Chem.*, **94**: 337—425.
- [13] Le Gloahec, V. C. E., 1939. Fixation of chlorophyllian colored matter. U.S. Pat. 2,163,147.
- [14] Lunde, G., 1937. Der Meerestang als Rohstoffquelle. *Angew. Chem.*, **50**: 731—734.
- [15] McCready, R. M., H. A. Swensen and W. D. Maclay, 1946. Determination of uronic acids. *Ind. and Eng. Chem.* (anal. ed.), **18**: 290—291.
- [16] Percival, E. G. V. and A. G. Ross, 1948. A colorimetric method for the estimation of alginic acid in seaweed specimens. *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**: 420—421.
- [17] Ricard, M. P., 1931. Les constituants des Laminaires, nature, variations saisonnières. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **13**: 417—435.
- [18] Wassermann, A., 1948. The continuous swelling of brown algae. *Ann. Bot.*, **12**: 137—145.
- [19] Wassermann, A., 1949. Cation adsorption by brown algae: The mode of occurrence of alginic acid. *Ibid.*, **13**: 79—88.

## STUDIES ON THE ALGIN FROM SARGASSUM

### II. SEASONAL VARIATIONS IN YIELD AND QUALITY OF THE ALGIN FROM *SARGASSUM PALLIDUM*

M. H. JI, S. Y. SHI AND C. K. TSENG

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

#### (ABSTRACT)

Studies were made on the seasonal variations in yield and quality, as expressed in viscosity, of the algin of *Sargassum pallidum* collected monthly from Damaido, Tsingtao from 1954 to 1955.

Fresh water treated raw material after collection usually gave higher viscosity than the untreated. For the fresh water treated material, the following results were obtained:

1. In the yield of algin the data of 1954 show that it reached a minimum of 14.2% in May, gradually increased from September until it reached a maximum of 26% in November and then started to decline gradually. In the next year a minimum yield of 16.1% again occurred in May. The period from August to December was the season giving higher yield of algin, the maximum of about 26% reached in September and November.

2. As regards the viscosity, results of experiments made in 1954 indicated that from May to August, algin produced gave lower viscosity, reaching a minimum of 740 Cp in May. From September to April of the next year, it gave higher viscosity, being at a maximum of 31,000 Cp in December, 1954. In 1955, a minimum of 1,150 Cp occurred in July and a maximum of 31,500 Cp in November.

On the whole, from the data of yield and viscosity the period from October to February of the next year may be regarded as suitable season for collecting *Sargassum pallidum* as raw material in algin industry, and at other times, its collection should be suspended to protect this natural resource.