

# 江蕨琼胶的研究 I. 琼胶的提取与处理\*

中国科学院海洋研究所

纪明侯 史昇耀 刘万庆

琼胶 (Agar), 又称琼脂、冻粉, 是由某些红藻 (石花菜、江蕨、伊谷草等) 加水煮沸提取出的一种极有经济价值的多糖。它在80℃以上时形成溶胶, 而在30—40℃时则转变成凝胶。琼胶分子主要是由D-半乳糖和3,6-内醚-L-半乳糖交替地通过C 1,3和C 1,4相结合成的长链; 另外尚含有一定量的SO<sub>4</sub>、Ca、糖醛酸等<sup>[9, 10]</sup>。琼胶由于具有特殊的物理化学性质, 因而在食品工业、医药卫生以及其他科学研究方面有广泛的用途<sup>[10]</sup>。解放前, 我国的琼胶产量非常少, 国内消耗大量依靠进口; 解放后, 琼胶工业得到了较迅速的发展。我国琼胶工业一向是用石花菜作原料, 当前石花菜还是完全依靠天然生长的, 产量比较有限, 加之藻体生长速度慢, 且生长在深处, 采集较困难, 因而琼胶生产的进一步发展在原料上受到一定程度的限制。目前, 有效地解决琼胶生产的原料来源, 提高琼胶生产量, 以满足国家建设的日益需要, 已成为一项极为迫切的任务。

江蕨 (*Gracilaria verrucosa*) 是另一种红藻, 日本在很久以来就用它同石花菜适当配合<sup>[7]</sup>, 以制造琼胶。这种配合方法固然可以增加琼胶的生产量, 但其缺点是琼胶品质比单独用石花菜者为低, 降低了石花菜所含良质琼胶的价值。在美国东岸<sup>[10, 10]</sup>、澳洲<sup>[11]</sup>、南非等地<sup>[12]</sup>, 都早已单独地用当地盛产的江蕨制造或试制琼胶。江蕨作为琼胶原料的优点是: 藻体生长快、个体大、产量多, 且生长地点水浅, 退潮时可采集, 易于人工养殖; 但其缺点是: 所含胶质的凝胶强度比石花菜的较差, 在制造和使用中有不便之处。日本<sup>[2-3, 8]</sup>、印度<sup>[13]</sup>、菲律宾<sup>[14]</sup>等国近年来也作了一些单独用江蕨提取琼胶方法的研究。

在我国, 早自1951年我们就开始了对江蕨琼胶的研究, 现将有关琼胶的提取和药品处理条件等方面的结果报道如下。

## 实验结果与讨论

### 1. 蒸气加热提取

江蕨藻体的组织比石花菜松软得多, 如果象提取石花菜那样, 于敞口锅中以直火加热提取, 同时不断搅拌 (以防止藻体在锅底被烧焦), 则江蕨最后碎烂成浆状, 以致使过滤异常困难, 因此, 最好避免使用直火加热。我们根据过去几年的经验, 认为在较低蒸气压力下加热提取是较理想的。因为这样作, 压力锅内的胶液可保持轻度沸腾搅动状态, 藻体不致破碎

\* 中国科学院海洋研究所调查报告第295号。  
本文水曾呈至教授审阅, 特此致谢。

成細渣，便于过滤。

蒸气加热提取实验中所用材料是 1956 年 6 月 7 日在山东省荣城县沙窝海边采集的江蓠 [*Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papenf.]。采集后未经淡水冲洗和漂白，日晒于后不久即寄至实验室，复经日晒，放标本瓶中保存备用。

### (1) 提取压力

先试验在不同蒸气压力下作 1 次提取，观察琼胶的产量和凝胶强度。

称取若干份 20.0 克的江蓠，水洗 3 次，各加入 600 毫升水，于下列不同蒸气压力下加热提取 1 小时，胶液先以纱布，后以棉花抽气过滤，滤液用冻结-酒精脱水法制成琼胶干品。算出对干藻的百分比，并于 30℃ 测定其 1% 凝胶的凝胶强度<sup>[1]</sup>（以下皆同）。所得结果如表 1 所示。

冻结-酒精脱水法，是我们为了对凝固力强的和弱的琼胶都能作比较起 见而采用的一种脱水方法。即将过滤后的江蓠提取液倒入烧杯中，放冷后，用推具将凝胶推成细条，排列于搪瓷盘中（如果凝固力很弱时，则直接倒到搪瓷盘中即可），然后放入冰箱中，于 -10℃ 左右冻结 24—48 小时，取出，加入约 95% 的温酒精使冰融化，同时对胶质兼有脱水作用。搪瓷盘外用热水保温。融化后再以酒精洗 3 次，滤出，压挤，放红外线灯下烘干。

表 1 不同提取压力与江蓠琼胶的质与量的关系

Table 1. Different extracting pressures in relation to yield and quality of *Gracilaria* agar produced.

| 实 验 编 号 № | 压 力 (磅/吋 <sup>2</sup> ) | 产 率 (%) | 凝 胶 强 度 (克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|-----------|-------------------------|---------|------------------------------|
| 1         | 不加压力*                   | 21.3    | 104                          |
| 2         | 3                       | 23.1    | 125                          |
| 3         | 5                       | 32.8    | 104                          |
| 4         | 8                       | 18.1    | 107                          |

\* 即放于密闭的压力锅中，加热沸腾，产生蒸气，徐徐由排气口排出，在压力计不表示压力的条件下提取。

由表 1 结果看，在提取 1 次的条件下，琼胶产率并没有因压力增高而增加，以每平方吋 3 磅压力时较好，压力再高，产率可能由于水解反而减少。凝胶强度也在 3 磅/吋<sup>2</sup> 压力时较好。

### (2) 提取次数与用水量

下面试验加入不同水量及提取不同次数对琼胶产率和凝胶强度的关系。

称取 20.0 克晒干的江蓠，洗涤 3 次，第一次提取时加入对原料重量不同比例的水量，于 3 磅/吋<sup>2</sup> 压力下加热提取 1 小时；第二次提取时均加 15 倍的水量，仍于 3 磅/吋<sup>2</sup> 压力下加热半小时。然后按照前述冻结-酒精脱水法制成干琼胶，测其产率和凝胶强度。所得结果如表 2 所示。

一般说来，第一次提取量都随着用水量增加有所提高，第二次提取量却逐渐减少。从凝胶强度与产率看来，加 30—40 倍量的水较为适宜，用水量为 50 倍时并不太理想。第二次提取物的凝胶强度一般比第一次者为高，这可能是由于第一次提取液中低分子量琼胶溶解的较

表 2 提取次数及用水量与江蕨琼胶的量与质的关系

Table 2. Extractions and quantities of water used in relation to yield and quality of *Gracilaria* agar produced.

| 实验编号 № | 提取次数与<br>用水量   | 提取时间<br>(小时) | 水与原料<br>之比 | 琼胶产率% (对烘干海藻叶) |      | 凝胶强度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|--------|----------------|--------------|------------|----------------|------|------------------------------|
|        |                |              |            | 每次产率           | 总产率  |                              |
| 1      | 第 1 次 400 毫升   | 1            | 20:1       | 13.7           | 22.6 | 56                           |
|        | 第 2 次 300 毫升   | 1/3          | 15:1       | 8.9            |      | 113                          |
| 2      | 第 1 次 500 毫升   | 1            | 25:1       | 18.3           | 24.9 | 74                           |
|        | 第 2 次 300 毫升   | 1/2          | 15:1       | 6.6            |      | 143                          |
| 3      | 第 1 次 600 毫升   | 1            | 30:1       | 18.3           | 23.2 | 126                          |
|        | 第 2 次 300 毫升   | 1/2          | 15:1       | 4.9            |      | 162                          |
| 4      | 第 1 次 800 毫升   | 1            | 40:1       | 20.3           | 24.5 | 112                          |
|        | 第 2 次 300 毫升   | 1/2          | 15:1       | 4.2            |      | 199                          |
| 5      | 第 1 次 1,000 毫升 | 1            | 50:1       | 19.0           | 22.2 | 152                          |
|        | 第 2 次 300 毫升   | 1/2          | 15:1       | 3.2            |      | 140                          |

多；而第二次提取液中高分子量琼胶占多数，因而其凝胶强度较高。第一次大致可以提取出 20% 左右，第二次提取量约有 5%，从另外的实验中得知第三次提取量约为 1.5% 左右，在本项各实验中省略了第三次提取。可以看到，表 1 中 3 磅/时<sup>2</sup>压力的一次提取量即达 23.1%，与表 2 的实验 №3 提取二次的总产率 23.2% 相近（但是，前者提取一次者的藻渣在过滤时都用手压挤，至无胶液滴下为止，因而产率较多些；而提取二次者的第一次提取，藻渣未经压挤，只是自然滤下，渣滓再加水提取第二次，因而第一次提取量较少些），因此也可考虑只提取一次；但实际生产时一般以提取二次为适，因有的江蕨所含琼胶质与量不同，往往一次不易提取和过滤完全。

### (3) 提取时间

上述各实验中第一次提取都是 1 小时，而第一次提取的时间可能与提取量有着密切的关系，有必要加以确定。下面试验第一次提取不同时间对提取量的影响。即称取若干份 20.0 克晒干的江蕨，水洗 3 次，加入 600 毫升水，于 3 磅/时<sup>2</sup>压力下提取一次，提取液以冻结-酒精脱水法制成琼胶，算出对于藻的产率，并测其凝胶强度。结果如表 3。

表 3 不同提取时间与江蕨琼胶的质与量的关系

Table 3. Various extracting times in relation to yield and quality of *Gracilaria* agar produced.

| 实验编号 № | 提取时间 (小时) | 琼胶产率%<br>(第 1 次提取) | 凝胶强度 (克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------|--------------------|---------------------------|
| 1      | 1/2       | 20.9               | 74                        |
| 2      | 1         | 23.1               | 125                       |
| 3      | 1 1/3     | 23.6               | 130                       |
| 4      | 2         | 23.0               | 119                       |

即在 3 磅/吋<sup>2</sup>压力下，第一次提取 1、1½、2 小时者，所得产率都在 23% 左右，1/2 小时者稍低，一般第一次提取以 1—1½ 小时为适。

## 2. 提取时加入药品对江蓼琼胶的质与量的影响

柳川<sup>[6]</sup>曾于琼胶液中加入碱液，发现有提高凝胶强度的作用；他<sup>[7]</sup>还于琼胶液中加入各种药品，观察了凝胶状态。舟木等<sup>[2, 3]</sup>、松原等<sup>[4, 5]</sup>都进一步试验过碱在江蓼提取前和提取过程中对琼胶凝胶强度的影响。

为了系统地比较药品对江蓼琼胶的质与量的影响，首先我们试验用各种不同药品（包括碱、碱+盐类、盐类）作提取剂，观察它们对于分离出的琼胶产率和凝胶强度的影响。以下各实验所用的江蓼皆系 1960 年 4 月 15 日在福建省东山县采集的，未经淡水洗和未漂白的晒干品（简称“福建产江蓼”）。

称取若干份 30.0 克晒干的江蓼，水洗 4 次，加入 30 倍（即 900 毫升）含各种不同药品（见表 4—6）的提取剂，放压力锅中于 3 磅/吋<sup>2</sup>的蒸气压力下提取 1 小时。因为是相对比较，故只作了 1 次提取。滤液经纱布、棉花依次过滤后，用冻结-酒精脱水法制成干品。提取药品分 3 类：①碱，②碱+盐类，③各种盐类。所得结果分别列于表 4、5 和 6。

表 4 以碱作提取剂对琼胶产率和凝胶强度的影响

Table 4. Effect of basic extracting reagents on yield and quality of agar produced.

| 实验编号<br>No | 提取剂 (900 毫升)                       | 琼胶产率 (%) | 凝胶强度 (克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|------------|------------------------------------|----------|---------------------------|
| 1          | 0.025% NaOH                        | 17.1     | 125                       |
| 2          | 0.05% "                            | 14.3     | 147                       |
| 3          | 0.1% "                             | 12.4     | 163                       |
| 4          | 0.2% "                             | 11.5     | 195                       |
| 5          | 0.5% "                             | 11.0     | 286                       |
| 6          | 0.75% "                            | 11.1     | 360                       |
| 7          | 1% "                               | 11.5     | 490                       |
| 8          | 2% "                               | 9.5      | 533                       |
| 9          | 1% KOH                             | 12.6     | 306                       |
| 10         | 1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 14.4     | 132                       |
| 11         | 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 27.9     | 25                        |
| 12         | 水                                  | 19.1     | 179                       |

从表 4 结果看，随着 NaOH 浓度的增加，凝胶强度也递增，特别达 0.2% 以上时，增高较快，但琼胶产率却逐渐减低；加 KOH 时凝胶强度也有所提高，但不如 NaOH 者，同样是 1% 浓度，加 NaOH 者凝胶强度可达 490 克/厘米<sup>2</sup>，而加 KOH 者为 360 克/厘米<sup>2</sup>；加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 者无效，至 5% 浓度时凝胶强度反而激烈下降。

表 5 结果表明，NaOH 与氯化物同时配合使用，比单独用 NaOH（参看表 4）时的凝胶强度更好些，并且氯化物中用 KCl 似比 NaCl 为好；KOH 与氯化物的配合，则同单独用 KOH 者无明显差别。用 NaOH 与 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 配合提取时，比单独用 NaOH 时提高了产率，但随着 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 用量的增加，凝胶强度却逐渐下降，例如用 1% NaOH + 0.1% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 提取时（A622），凝胶强度为 365 克/厘米<sup>2</sup>，而当 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 用量增至 0.5% 时，产率由 21.8% 升至 31.5%，但凝胶强度降至 254 克/厘米<sup>2</sup>。可能是，KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 增多，中和了部分 NaOH，降低了碱度，从而减弱

了 NaOH 提高凝胶强度的作用, 而增高了产率。磷酸盐等无机盐在酒精脱水时溶解度低, 可能部分夹杂在琼胶中, 也会在一定程度上引起产率偏高。但也可能是磷酸盐与碱配合有提高产率的作用。NaOH 与  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  相配合, 其效果大致与  $\text{NaOH} + \text{KH}_2\text{PO}_4$  相似 (No. 17 与 22 相比较)。用  $\text{NaOH} + \text{K}_2\text{SO}_4$  提取时, 从凝胶强度和产率看, 主要起作用的是 NaOH, 而与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  无关 (比较 No. 18 和表 4 的 No. 7)。用  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  提取时, 凝胶强度可增至 400 多, 但产率太低, 只有 5.4%。

表 5 碱与盐类配合作提取剂对琼胶产率和凝胶强度的影响

Table 5. Influence of mixtures of alkalis and salts as extracting reagents on yield and gel strength of agar produced.

| 实验编号<br>№ | 提取剂 (900毫升)                                       | 琼胶产率 (%) | 凝胶强度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|-----------|---|----------|------------------------------|
| 13        | 1% NaOH + 0.5% KCl                                | 12.8     | 552                          |
| 14        | 1% NaOH + 0.5% NaCl                               | 11.4     | 536                          |
| 15        | 1% KOH + 0.5% KCl                                 | 14.1     | 340                          |
| 16        | 1% KOH + 0.5% NaCl                                | 11.3     | 301                          |
| 17        | 1% NaOH + 0.1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 25.8     | 348                          |
| 18        | 1% NaOH + 0.1% $\text{K}_2\text{SO}_4$            | 13.0     | 485                          |
| 19        | 0.2% NaOH + 1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 5.4      | 422                          |
| 20        | 0.2% NaOH + 0.1% $\text{KH}_2\text{PO}_4$         | 20.6     | 94                           |
| 21        | 0.5% NaOH + "                                     | 23.1     | 250                          |
| 22        | 1% NaOH + "                                       | 21.8     | 365                          |
| 23        | 0.2% NaOH + 0.5% $\text{KH}_2\text{PO}_4$         | 20.5     | 133                          |
| 24        | 0.5% NaOH + "                                     | 26.0     | 168                          |
| 25        | 1% NaOH + "                                       | 31.5     | 254                          |

表 6 各种盐类作提取剂对琼胶产率和凝胶强度的影响

Table 6. Influence of various salts as extracting reagents on yield and gel strength of agar produced.

| 实验编号<br>№ | 提取剂 (900毫升)                           | 琼胶产率 (%) | 凝胶强度 (克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------------------------------|----------|---------------------------|
| 26        | 1% $\text{KH}_2\text{PO}_4$           | 31.6     | 185                       |
| 27        | 1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 22.5     | 160                       |
| 28        | 1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 9.4      | 146                       |
| 29        | 0.1% $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$      | 19.7     | 不凝固                       |
| 30        | 1% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$   | 25.4     | 126                       |
| 31        | 1% KCl                                | 18.2     | 155                       |
| 32        | 1% $\text{CaCl}_2$                    | 15.5     | 230                       |
| 33        | 1% $\text{MgCl}_2$                    | 19.6     | 235                       |
| 34        | 1% $\text{K}_2\text{SO}_4$            | 24.7     | 135                       |
| 35        | 1% $\text{KNO}_3$                     | 18.0*    | 126                       |
| 36        | 水 + 0.9毫升 10% 醋酸                      | 30.5     | 215                       |

\* 藻体煮烂, 很粘稠, 过滤不完全。

一般看来, 用碱或与盐类配合作提取剂时 (除表 4 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和表 5 中配合  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的 No. 20、23、24 数例外), 普遍地可提高凝胶强度, 但产率除碱与磷酸盐配合者外, 都比用水提

取者（見表 4）为低。

表 6 結果表明，单独使用盐类作提取剂时， $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$ （皆系二价离子）稍有提高凝胶强度的作用，而 K 盐（一价离子）則无效果。加入  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ （三价离子）的浓度虽很低，但琼胶完全失去凝固能力。用硼砂处理者产率最低。 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的效果似比  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为好。在澳洲，因江蕨生长在泥滩，提取时自动缓冲在 pH 9 左右，故在提取时加入  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  作提取剂，調正 pH 至 6.5，得到良好結果<sup>[27]</sup>。

### 3. 琼胶用药品处理后对其质与量的影响

如上所述，江蕨加碱提取，可以提高琼胶的凝胶强度，但产率低。考虑到，可能琼胶在碱性介质中溶解度小，因此提取量少；是否可将制成的較低凝胶强度的琼胶加碱处理，既可提高其凝胶强度，又可保証較高的产率？为此，我們进行了以下实验。

#### (1) 琼胶溶胶加入不同药品后对其凝胶强度的影响

首先，我們作了如下两组探索性試驗，于琼胶溶胶中加入不同药品作不同处理。

第 1 組：取若干份 1.35 克的琼胶（= 1.00 克无水物；用福建产江蕨制成），加入 90 毫升水，于 5 磅/吋<sup>2</sup> 蒸气压力下加热 30 分钟，取出，攪拌使其溶解，各加入 1.0 克药品（先溶解于 10 毫升水中），攪匀，再放入压力鍋中，同样压力下再加热 30 分钟，取出，攪匀，分注于小烧杯中，放冷后于 30℃ 測定其凝胶强度（未經冻结，融化）。

第 2 組：方法与第 1 組相同，但在加药品后不再加热处理，只放冷后測定凝胶强度（未經冻结，融化）。

所得結果如表 7 所示。

表 7 琼胶溶胶加入不同药品后对凝胶强度的影响

Table 7. Influence of addition of reagents to agar sol on gel strength of agar produced.

| 实 驗 編 号<br>No | 处理溶液(100毫升)                                     | 凝 胶 强 度 (克/厘米 <sup>2</sup> ) |                       |
|---------------|---|------------------------------|-----------------------|
|               |   | 第 1 組<br>(加药品后經加热处理)         | 第 2 組<br>(加药品后未經加热处理) |
| 1             | 1% KOH  | 137                          | 87                    |
| 2             | 1% NaOH   | 14                           | 不凝固                   |
| 3             | 1% KCl  | 296                          | 262                   |
| 4             | 1% CaCl <sub>2</sub>                            | 267                          | 257                   |
| 5             | 1% MgCl <sub>2</sub>                            | 267                          | 241                   |
| 6             | 1% AlCl <sub>3</sub>                            | 不凝固                          |                       |
| 7             | 1% KNO <sub>3</sub>                             |                              | 233                   |
| 8             | 1% K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>               | 160                          |                       |
| 9             | 1% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               |                              | 263                   |
| 10            | 1% K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 261                          | 261                   |
| 11            | 水   | 239                          | 199                   |

由表 7 結果可看出，琼胶溶胶中加入 K、Ca、Mg 盐后未經加热处理者，都能使凝胶强度稍有提高；加入 KOH 和 NaOH 者，加热处理后凝胶强度皆有降低，而未加热者更为减低，甚至不凝固。加入 K、Ca、Mg 的氯化物后再經加热处理，都能使凝胶强度增高，但 K 盐作提取剂时，对凝胶强度并没有显著的结果（見表 6）。加入 Al 离子加热后，失掉凝固能力，这与用 Al 盐作提取剂时的情况相同（見表 6 及 29）。

## (2) 琼胶溶胶加入不同药品后加热不同时间对其凝胶强度的影响

上述实验是将各种药品分别加至溶胶后, 在加热前后测定凝胶强度, 测定的凝胶中包含加入的药品, 而且未经冻结和制成干品。下面我们将琼胶与药品一起加热不同时间后, 测定含有药品时的凝胶强度, 然后经冻干溶去药品后再测其凝胶强度, 并计算琼胶的回收率。

取 8 份 30.0 克福建产江蕨, 水洗 4 次, 各加 900 毫升水和 0.9 毫升 10% 醋酸, 于 3 磅/时<sup>2</sup>蒸汽压力下提取 1 小时, 以冻结-酒精脱水法制成干琼胶。

取若干份 4.73 克的琼胶, 加入 300 毫升水 (=1.0% 浓度) 和药品 (先以 50 毫升水溶解), 于不同条件下处理不同时间, 放冷后于 30℃ 测含有药品时的凝胶强度 (I), 然后以冻结-酒精脱水法制成干琼胶, 以此再测凝胶强度 (II), 并由琼胶损失量算出干琼胶的回收率。所得结果如表 8 所示。

表 8 琼胶溶胶加入不同药品后加热不同时间对凝胶强度的影响

Table 8. Influence of addition of reagents to agar sol and heating for various times on gel strength of agar produced.

| 实验编号<br>№ | 加入药品   | 加热条件<br>(磅/时 <sup>2</sup> ) (小时) | 凝胶强度(I)<br>(克/厘米 <sup>2</sup> )<br>(加热后测得) | 凝胶强度(II)<br>(克/厘米 <sup>2</sup> )<br>(冻结脱水后测得) | 回收率<br>(%) |
|-----------|--|----------------------------------|--|---|------------|
| 1         | 1% NaOH  | 5 1/2                            | 110  | 207   | 58.5       |
|           |  | 5 1                              | 215  | 277   | 58.6       |
|           |  | 5 2                              | 247  | 317   | 58.9       |
| 2         | 2% NaOH  | 5 1/2                            | *138                                       | 203   | 61.8       |
|           |  | 5 1                              | *233                                       | 243   | 48.7       |
|           |  | 5 2                              | *138                                       | 217   | 46.6       |
| 3         | 1% NaOH<br>+<br>0.1% KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 5 1/2                            | 128  | 223   | 72.0       |
|           |  | 5 1                              | 203  | 352   | 59.4       |
|           |  | 5 2                              | 217  | 380   | 54.9       |
| 4         | 水  | 5 1/2                            | 227  | 333   | 89.5       |
|           |  | 5 1                              | 223  | 227   | 89.5       |
|           |  | 5 2                              | 230  | 242   | 86.9       |
| 5         | 1% NaOH  | 沸水浴中加热 2 小时<br>(80—90°C)         | 50   | 270   | 61.5       |
| 6         | 2% NaOH  | 同上                               | * 55                                       | 263   | 60.4       |

\* 当天和次日都不凝固, 放到第三天才凝固。

表 8 结果表明, 加碱再经加压或沸水浴加热处理后, 凝胶强度较低 (以 №4 加水的作对照), 但经冻结脱水后则皆有所提高。加入浓碱处理者 (№2, 6), 在处理时皆无凝固力, 只是到第 3 天才呈现凝胶。由表 7 的 №1、2 同表 8 的实验结果可以看出, 琼胶溶胶中加入 1% 碱后并不凝固, 待加压加热后呈现凝胶, 将此经冻干去碱后, 凝胶强度可达到约 300 克/厘米<sup>2</sup>。加入 1% NaOH 和 0.5% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 者, 冻干后凝胶强度可增高至 380 克/厘米<sup>2</sup>。凡以稀碱 (1%) 处理者, 其凝胶强度皆随加热时间延长而有所提高; 而加浓碱 (2%) 者, 加压时间 2 小时比 1 小时者稍降。加碱处理者回收率普遍降低, 仅为 50—60% (即损失了大约一半), 而加水处理者可达 90% 左右。

前人<sup>[13]</sup>认为琼胶分子中有两种成分：即  $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} R'$  和  $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} Me$  ( $R, R'$  为多糖类,  $Me$  为 2 价金属离子, 如  $Ca, Mg$  等)。前者没有凝固力; 后者有凝固力, 即对温度有溶胶 $\rightleftharpoons$ 凝胶的可逆反应。前者当加碱处理时分解流失, 即  $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} R' + 2NaOH \longrightarrow ROH + R'OH + Na_2SO_4$ , 而  $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} Me$  部分相对地增加, 因此提高了凝胶强度。从我们加碱处理后的回收结果表明, 有一部分多糖被分解(产率降低), 同时凝胶强度提高。但上述  $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} R'$  是假设的表示式, 硫酸根究竟如何与半乳糖相结合, 分解方式怎样, 尚不清楚。Rees<sup>[14]</sup>用碱处理咖喱胶, 证明有一部分 C 1, 4 结合的 D-半乳糖 2, 6-二硫酸酯转变成 3, 6-内醚半乳糖, 因而具有凝固的趋向。但琼胶中尚未知有前述二硫酸酯, 是否碱处理后, 3, 6-内醚半乳糖相应地增加, 从而提高凝胶强度, 还没有实际根据。总之, 加碱处理提高凝胶强度的确切原因, 有待深入的化学工作来阐明。

### (3) 江蓐提取液加入各种药品后对琼胶产率和凝胶强度的影响

对琼胶溶胶加碱处理, 既有正效果, 考虑对藻体提取后的滤液进行药品处理, 是否可能操作更方便、更易于控制。为此, 作了下述实验。

称取 16 份 30.0 克福建产江蓐, 水洗后各加入 900 毫升水, 于 3 磅/吋<sup>2</sup> 压力下加热提取 1 小时, 将滤液共分为 22 份(每份 550 毫升), 各份中加入不同药品。其中 11 份(1) 于 3 磅/吋<sup>2</sup> 压力下处理 1/2 小时; 另 11 份(2) 则不作加热处理。都分别用冻结-酒精脱水法制成干品, 并测其产率和凝胶强度。结果如表 9 所示。

表 9 江蓐提取液中加入各种药品后对琼胶产率和凝胶强度的影响

Table 9. Influence of addition of reagents to *Gracilaria* extractive liquor on yield and quality of agar produced.

| 实验编号<br>No | 处 理 溶 液   | 第 1 组 (加药品后经加热处理) |                                 | 第 2 组 (加药品后未经加热处理) |                                 |
|------------|---|-------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|
|            |   | 产 率 (%)           | 凝 胶 强 度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) | 产 率 (%)            | 凝 胶 强 度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) |
| 1          | 1% KOH  | 17.4              | 255                             | 22.6               | 195                             |
| 2          | 1% NaOH   | 17.9              | 321                             | 21.5               | 170                             |
| 3          | 1% NaOH + 0.5% KCl                              | 18.3              | 345                             | 19.2               | 185                             |
| 4          | 1% NaOH + 0.5% KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 40.3              | 76                              | 35.8               | 80                              |
| 5          | 1% K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 24.9              | 140                             | 23.6               | 158                             |
| 6          | 1% K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>               | 25.0              | 149                             | 26.2               | 159                             |
| 7          | 1% KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>              | 24.1              | 136                             | 22.8               | 140                             |
| 8          | 1% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 39.2              | 129                             | 29.0               | 131                             |
| 9          | 1% KCl  | 24.3              | 96                              | 21.0               | 113                             |
| 10         | 1% CaCl <sub>2</sub>                            | 20.2              | 221                             | 22.2               | 218                             |
| 11         | 水   | 24.8              | 171                             | 22.0               | 184                             |

表 9 结果表明, 提取液中加碱后加压加热处理者, 都比不加热者的凝胶强度增高 (NaOH



处理者似较 KOH 为好), 而产率稍降低(如 1、2、3), 与前实验(表 8) 结果类似。加入各种盐类者, 加热与否均无明显的变化, 但都比对照降低。一般看来, 不加热处理者, 除 NaOH +  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (4) 处理者外, 都没有显著的差异。加入磷酸盐、硫酸盐处理者的琼胶产率都有所增加, 可能这些盐类在用酒精脱水时, 因其溶解度小, 而少量夹杂在干琼胶中。

#### (4) 江蕨提取液加入不同药品后加热不同时间对凝胶强度的影响

如上所述, 江蕨提取液加碱于 3 磅/时<sup>2</sup> 蒸气压力下加热处理后, 琼胶的凝胶强度有所提高。下面实验加压加热不同时间的影响。

称取 6 份 30.0 克福建产江蕨, 各份水洗后加入 900 毫升水和 0.9 毫升 10% 醋酸(加酸目的为了提高产率), 于 3 磅/时<sup>2</sup> 蒸气压力下提取 1 小时, 过滤, 将滤液合并, 分为 9 份(每份 600 毫升)。各加入药品(先用少量水溶解), 于不同压力处理不同时间, 然后取出, 放冷, 以冻结-酒精脱水法制成干品。测其凝胶强度和产率。结果如表 10。

表 10 江蕨提取液加入不同药品后加热不同时间对琼胶产率和凝胶强度的影响  
Table 10. Influence of addition of reagents to *Gracilaria* extractive liquor and heating for various times on yield and gel strength of agar produced.

| 实验编号<br>No | 加入药品  | 加热条件<br>(磅/时 <sup>2</sup> ) (小时) |     | 产率<br>(%, 对于藻汁) | 凝胶强度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) |
|------------|---|----------------------------------|-----|-----------------|------------------------------|
| 1          | 1% NaOH                                       | 3                                | 1/2 | 18.2            | 317                          |
|            |   | 3                                | 1   | 18.5            | 367                          |
|            |   | 3                                | 2   | 18.0            | 430                          |
|            |   | 10                               | 1   | 18.5            | 407                          |
| 2          | 1% NaOH<br>+<br>0.1% $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | 3                                | 1/2 | 19.0            | 233                          |
|            |   | 3                                | 1   | 19.4            | 337                          |
|            |   | 3                                | 2   | 19.9            | 353                          |
|            |   | 10                               | 1   | 20.2            | 327                          |
| 3          | 水   | —                                | —   | 29.0            | 227                          |

由表 10 结果看, 加 NaOH 者随加热时间延长凝胶强度逐渐增高; 加 NaOH 和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  者则增高较少。两者都是 10 磅/时<sup>2</sup> 压力处理 1 小时比 3 磅/时<sup>2</sup> 压力处理 2 小时的凝胶强度稍弱。从凝胶强度看, 似乎是 1% NaOH 于 3 磅/时<sup>2</sup> 压力处理 2 小时较适宜; 从产率看, 一般用 NaOH 处理者都普遍降低, 与琼胶溶胶加碱处理不同时间所表现的现象(表 8) 相同。

#### 4. 江蕨在提取前用药品处理对琼胶质与量的影响

舟木等<sup>[2]</sup>以及松原等<sup>[4]</sup>将江蕨用 NaOH 或 NaOH +  $\text{CaCl}_2$  溶液作提取前加热处理, 处理后的藻体干后磨成粉末, 视为粗琼胶, 加水提取(舟木等不进行过滤), 则所得粗琼胶的凝胶强度有所增高。为了验证此法, 我们作了如下实验。

称取若干份 30.0 克福建产江蕨, 水洗 3 次, 加入 300 毫升含不同药品的溶液, 于沸水浴(87—95℃) 中, 处理 2 小时, 过滤。滤液(称为“处理液”) 中所含琼胶用冻结-酒精脱水法回收, 制成干品。处理后的藻体用不同方法洗涤去掉过剩碱后, 加入 900 毫升水, 于 3 磅/时<sup>2</sup> 压力下提取 1 小时, 滤液放冷后同样制成干品。所得结果如表 11 所示。

表 11 提取前用药品处理对琼胶产率和凝胶强度的影响  
Table 11. Pretreatment of raw material with reagents.

| 实验编号<br>№ | 处 理 液                             |                | 藻 作                          |                                    |                |                              |
|-----------|-----------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------|
|           | 加 入 药 品                           | 产率(%,<br>对干藻计) | 凝胶强度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) | 洗 涤 条 件                            | 产率(%,<br>对干藻计) | 凝胶强度<br>(克/厘米 <sup>2</sup> ) |
| 1         | 2% NaOH                           | 8.8*           | 338                          | 流水洗19小时                            | 16.6           | 420                          |
| 2         | 2% NaOH                           | 10.2**         | 350                          | { 水洗3次,加900毫升0.2%<br>HCl泡半小时,再水洗3次 | 17.8           | 415                          |
| 3         | 2% NaOH                           | 11.4***        | 343                          | 水洗3次                               | 8.8            | 513                          |
| 4         | 1% NaOH                           | 11.9           | 250                          | 流水洗19小时                            | 13.2           | 332                          |
| 5         | 1% NaOH + 0.05% CaCl <sub>2</sub> | 10.5           | 235                          | 流水洗19小时                            | 15.0           | 320                          |
| 6         | 2% NaOH + 0.05% CaCl <sub>2</sub> | 11.3           | 333                          | 流水洗19小时                            | 14.2           | 457                          |

\*冻结后用少量酒精融化,再用水洗3次。

\*\*冻结后用温水融化,再用酒精洗2次。

\*\*\*冻结后用酒精融化,再用酒精洗2次。№4,5,6实验皆用此法。

用碱处理后,藻体中的琼胶凝胶强度都有不同程度的提高(与表4中№12用水提取的179克/厘米<sup>2</sup>相比较),但产率稍低。以NaOH + CaCl<sub>2</sub>处理者,同单独用NaOH处理者的产率和凝胶强度相比,没有明显的差别,实际有效的是NaOH。看来,加入CaCl<sub>2</sub>没有多大意义。碱处理后,藻体必须经过充分洗涤,或用稀酸中和后,方能进行提取。否则,因为残留的碱量过多,虽然凝胶强度有所提高,但琼胶产率太低(如№3)。用稀酸中和时要仔细控制,中和后仍要水洗数次,去掉少量多余酸,以免在提取时引起酸水解,以致凝胶强度显著降低。碱处理后的处理液中尚含有约10%的琼胶(对干藻计),凝固能力一般较高,可以回收。

## 总 结

1. 江蓠藻体组织松软,在提取时应避免人力搅拌和直火加热,最好用压力锅或用敞口锅通入蒸气加热提取,这样有利于过滤,亦可缩短提取时间。江蓠琼胶的适宜提取条件是:在3磅/吋<sup>2</sup>的蒸气压力下,加入30—40倍量的水,加热提取1—1 $\frac{1}{2}$ 小时,藻渣再加入15倍量水同样再提取 $\frac{1}{2}$ 小时。

2. 以NaOH或KOH作提取剂,所得琼胶的凝胶强度显著地增高,NaOH比KOH更有效;NaOH与KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>配合使用,对琼胶的质与量比单独用NaOH有较好的作用;NaOH与中性无机盐配合使用,无机盐无明显的效应,主要是碱的作用。

3. 琼胶溶胶中加入K、Ca、Mg盐时,不论加热处理与否,凝胶强度皆有所提高;加入NaOH或NaOH + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>处理,然后冻结、脱水、干燥后,凝胶强度也皆有提高。

4. 江蓠提取液中加碱后,经加热处理者的凝胶强度都比不加热者为高,而加无机盐者无显著变化。提取液中加碱加热处理不同时间的结果表明,以3磅/吋<sup>2</sup>蒸气压力处理时间越长,凝胶强度越增高,但琼胶产率较低(与琼胶溶胶的处理情形相似);如果从凝胶强度看,以1%NaOH于3磅/吋<sup>2</sup>压力处理2小时较为适宜。

5. 提取前处理的实验表明, 以  $\text{NaOH} + \text{CaCl}_2$  加热处理, 同单独用  $\text{NaOH}$  处理者相比较, 所得琼胶的凝胶强度无明显差异; 碱处理液中尚残留约 10% 琼胶, 可回收; 碱处理后藻体必须用流水充分洗涤, 或以稀酸中和、水洗后, 方得提取。

### 参 考 文 献

- [1] 紀明侯, 1962. 一种改进的琼胶凝胶强度测定器, 海洋科学集刊, 7: 200—202.
- [2] 舟木好右卫門, 小島良夫, 1951. おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に関する研究 (第1報). 日本水产学会志, 16(9): 401—401.
- [3] 小島良夫, 舟木好右卫門, 1951. 同上 (第2報). 同上 16(9): 405—410.
- [4] 松原良輔, 黒田久仁男, 徳泽信, 1952. オゴノリ寒天に関する研究 (第1報). 北水試月報 9(11): 11—18.
- [5] 同上, 1953. 同上 (第2報) オゴノリ寒天製造工业化試験, 同上 10(3): 45—52.
- [6] 柳川鉄之助, 1936. 紅藻类海草の研究 (第五報) 寒天質のアルカリによる影响, 大阪工业試験所報告. 17(6): 8—19.
- [7] 同上, 1946. 寒天, 产业图书株式会社, 352頁.
- [8] 篁胜治, 1951. 寒天製造の配合原藻であるおごのり单独にちつて冷冻法によつて寒天の造製をする試験. 日本水产庁, 海藻高度利用工业化試験報告. (第1集), 32—41.
- [9] Araki, C., 1958. Seaweed polysaccharides. Symposium I. Carbohydrate chemistry of substances of biological interest. *Proceedings of the 11th International Congress of Biochemistry*, Vienna 1958, 15—30, Pergamon Press Ltd., 1959.
- [10] Chakraborty, D., 1945. Manufacture of agar-agar from *Gracilaria confervoides*. *J. & Proc. Inst. Chem. (India)*, 17, 188—192. (CA, 41:1355h).
- [11] Clingman, A. L., J. R. Nunn, and A. M. Stephen, 1957. Red-seaweed polysaccharides I. *Gracilaria confervoides*. *J. Chem. Soc.*, 1957, 197—203.
- [12] DeLoach, W. S., O. C. Wilton, J. McCaskill, H. J. Hamm, and F. A. Wolf, 1946. *Gracilaria confervoides* as a source of agar. *Duke Univ. Marine Station, Bull. No. 3*, 25—30.
- [13] Marshall, S. M., L. Newton, and A. P. Orr, 1949. A study of certain British seaweeds and their utilization in the preparation of agar. viii+181pp. London.
- [14] Rees, D. A., 1963. The carrageenan system of polysaccharide. Part I. The relation between the  $\kappa$ - and  $\lambda$ -components. *J. Chem. Soc.*, 1963, 1821—1832.
- [15] Sulit, J. I., L. G. Salcedo, and P. C. Panganiban, 1955. Bleaching and utilization of *Gracilaria confervoides*. *Indo-Pacific Fisheries Council Proc. 6th*, 230—283.
- [16] Tseng, C. K. (曾呈奎), 1946. Phycocolloids; Useful seaweeds polysaccharides. in J. Alexander, "Colloid chemistry, Theoretical and applied". Vol. VI, 629—734.
- [17] Wood, E. J. Ferguson, 1946. Agar in Australia. *Australia, Council Sci. Ind. Research, Bull. No. 203*, 43pp.

# STUDIES ON THE AGAR FROM *GRACILARIA VERRUCOSA*

## I. EXTRACTION AND TREATMENT OF AGAR

*Institute of Oceanology, Academia Sinica*

JI MING-HOU SHI SHENG-YAO AND LIU WAN-GING

### ABSTRACT

1. It is recommended to extract the *Gracilaria* agar by steam in an autoclave or an open kettle to shorten the extracting time and to facilitate the filtration. Extraction of *Gracilaria* agar under 3 lb/in<sup>2</sup> of steam pressure with 30- or 40-fold of water for 1 to 1½ hour and then with 15-fold of water for a half hour, seemed to be more preferable (Table 1,2,3).

2. When NaOH or KOH was used as an extracting reagent, the gel strength of agar obtained was highly increased, and NaOH appeared to be more effective than KOH (Table 4). The mixed reagents of NaOH and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> showed more marked effect on the yield of agar than did NaOH alone. But the effect of the combination of NaOH and neutral salts solution was about the same as the NaOH alone (Table 5), and various salts without NaOH exhibited no distinct effects (Table 6).

3. On the addition of K, Ca, Mg salts to the agar sol, their gel strength was enhanced in spite of whether or not being heated (Table 7), while the agar sol, treated with NaOH + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> under 5 lb/in<sup>2</sup> of steam pressure for 1-2 hours, and then cooled, thawed and dried, also gave a higher gel strength with about 60% of recovery (Table 8).

4. The extracted liquor from *Gracilaria* after adding alkali and heating gave a higher gel strength than untreated, while no distinct change was observed if inorganic salts were added (Table 9). Our experiment on the effect of different heating time upon the extracted liquor treated with alkali indicated that their gel strength increased with the increase of heating time under 3 lb/in<sup>2</sup> of steam pressure, but the yield was relatively low. Judging from the gel strength, the treatment with 1% NaOH under 3 lb/in<sup>2</sup> of steam pressure for 2 hours seemed to be an optimum condition in obtaining a good quality of agar (Table 10).

5. The pretreatment of *Gracilaria* with NaOH + CaCl<sub>2</sub> or NaOH alone<sup>(2)</sup> showed no marked difference in the gel strength of agar. In the alkali-treated liquor remained about 10% of agar, which might be recovered by freezing-drying. The thalli of *Gracilaria* after treatment with alkali ought to be washed as thoroughly as possible with running water before the extraction to remove the alkali, or neutralized with acid, and were then subjected to extraction (Table 11).