

沙菜胶的初步研究^{*}

史升耀 徐祖洪

(中国科学院海洋研究所)

程增善

(卫生部药品生物制品检定所)

唐湛祥 梁昭明

(广东水产制品厂)

提 要

本文报道了对沙菜胶在提取方法、性质和应用等方面的初步研究结果。其提取方法是先将沙菜置于室温条件下用波美20°的NaOH处理2天,水洗后加入15—20倍0.04%的硫酸,100°C煮胶1—1.5小时,加入KCl至0.2—0.3%过滤(或过滤后加KCl),滤液放置凝固、冷冻、解冻,最后干燥后得产品。电解质对沙菜的凝固强度影响很大,对提高凝胶强度,阳离子的顺序是:Ca⁺⁺>K⁺, Cs⁺, Rb⁺>Na⁺, Li⁺, NH₄⁺;阴离子的顺序是:Cl⁻>NO₃⁻, SO₄⁻>I⁻>CO₃⁻。沙菜胶的凝固温度与加入的KCl浓度有关,KCl浓度大,凝固温度也随之升高。试验了四种细菌在沙菜胶培养基上的生长情况,结果表明细菌在沙菜胶培养基上生长的活菌计数甚至比在琼脂培养基上的还多。

我国的琼胶工业,多年来一直以石花菜为主要原料。由于石花菜资源有限,因此寻找其它藻类以补充石花菜之不足,便成急待解决的一个问题。中国科学院海洋研究所^[1]和广东水产制品厂等单位曾先后开展了用江篱制造琼胶的研究工作。用江篱制造琼胶的最大问题是凝固性能差。经过研究,提出了碱处理法^[2],较好的解决了江篱琼胶的凝固性问题,并已用于生产。这样,其它红藻资源如沙菜和麒麟菜的利用问题便随之而来。

沙菜属红藻门杉藻目沙菜科。藻体一般呈红或紫褐色,具有细条状分枝。在我国的福建、广东、海南岛和西沙群岛等温暖的南方海域数量很多,是我国重要的经济海藻之一。除我国外,在世界的其它温暖性海域中也有广泛分布。从菲律宾、印度尼西亚、越南、印度、锡兰、非洲、红海、地中海、法国、西班牙,以及中南美洲,夏威夷和日本等地产量都不少。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第474号。本文承曾呈奎、纪明侯教授审阅,特此致谢。

(1) 史升耀、唐湛祥。江篱琼胶的研究 II。碱处理对琼胶的质与量的研究。(手稿)

早先,我国广东沿海居民,以及日本、印尼和菲律宾等国的居民便已将沙菜作食用或作糊料,日本还曾用作制造琼胶的辅助原料。

1946年美国 Dloach 等人^[5]用钩沙菜和氯化钾制备了一种“类琼胶”(agar-like)。1948年 Humm 等人^[6]报告1%钩沙菜提取物和0.2%KCl所形成的凝胶的强度可达370克/厘米²,比“Difco”琼胶(强度为130克/厘米²)还好。从此,沙菜胶的研究逐渐引起注意。

由沙菜制得的胶质在国外主要有三种不同的名称,即类琼胶^[5]、卡拉胶(carrageenan)^[6]和沙菜胶(Hypnean)^[15]。它与琼胶不同,首先在组成上它是由D-半乳糖和D-3,6-内醚-半乳糖构成^[4,14],而琼胶是由D-半乳糖和L-3,6-内醚-半乳糖构成;它所含的硫酸根比琼胶的多好几倍。其次它在凝胶强度方面不如琼胶,而且受钾等离子的影响很大,故它不是琼胶,而称做类琼胶也很含混不清。它与卡拉胶虽然在组成上相同,都是由D-半乳糖和D-3,6-内醚-半乳糖构成^[4,7,14],所以有人将它划入卡拉胶一类;然而它的硫酸根含量又比卡拉胶少,与卡拉胶也不尽相同。因此将它称为沙菜胶显然是更确切些。

现将我们于1968年对沙菜胶的提取条件、性质及在微生物培养等方面应用的初步研究结果作报告。

实验的方法

1. 沙菜胶的制备法 取沙菜干品(来自海南博鳌)40克,置于烧杯中水洗后,加入600毫升水,在蒸汽锅中常压蒸汽加热煮胶1小时,过滤后将滤液倒入量筒,加入热水至总量为800毫升,吸出40毫升胶液于培养皿中,作为测提胶率用。其余的加入KCl溶液,使KCl含量达到0.2%,趁热倒入三只小秤量瓶中,每只25毫升,作为测提取液凝胶强度用。剩下的胶液放冷,凝固,推条,冻结,解冻,晒干得成品。

2. 提胶率的测算 将上述盛有40毫升胶液的培养皿放烘箱中,105°C烘干,称重后计算提胶率百分数。

3. 产率的换算 由经过冻结晒干所得的产品换算。然由于沙菜胶凝固性差,冻结解冻时随水流失较多,故规律性较差,仅作参考。

4. 成品凝胶强度的测定 称取成品0.75克(干重)加0.2%KCl溶液75毫升,加热溶化后分倒三只小秤量瓶中,每只25毫升,室温凝固后以凝胶强度测定器测定^[2]。

5. 凝固温度的测定 配1.0%沙菜胶溶液,加不同量KCl,用内径25mm的粗试管倒入20ml胶液,通过橡皮塞插入一支温度计和一支弯成钩状开口处拉细的玻璃管,都放入胶液液面以下,玻璃管上端联橡皮管,由此玻管通入空气,用螺旋夹调节空气流速,使每秒钟约出一个气泡。控制胶液温度,使每分钟约下降1°C。开始时气泡很快上升消失,至气泡上升迟缓时,记录此时温度,为凝固点。

实验结果

沙菜胶的提取及其性能试验的结果如下:

1. 提取时的加水量 沙菜 40 克,水洗后加入不同量水(10 倍至 35 倍)煮胶,其余同前述的制备法。结果见表 1。提胶率和产率随加水量而增加,到 1000 毫升(25 倍)时不再上升。提取液的凝胶强度则与之相反。凝胶强度低时操作困难,故加水不能过多。

表 1 提取时的加水量

| 加水量 (ml) | 提取液强度 (g/cm ²) | 提胶率 (%) | 产率 (%) | 产品强度 (g/cm ²) |
|-------------|-------------------------------|------------|-----------|------------------------------|
| 400 | 212 | 18.8 | 18.4 | 120 |
| 600 | 143 | 23.3 | 18.6 | 125 |
| 800 | 101 | 24.6 | 21.2 | 135 |
| 1000 | 83 | 25.7 | 21.6 | 89 |
| 1200 | 47 | 25.6 | 19.9 | 80 |
| 1400 | 50 | 25.8 | 20.8 | 103 |

2. 提取时的加酸量 沙菜 40 克,洗净,加入 600 毫升水,加入不同数量浓硫酸进行提取,其余同前,结果见表 2。加酸可以提高提胶率,最高达 26.7%,但超过一定限度后,胶质受到破坏,凝胶强度逐步下降,直至完全不凝固。因此,加酸量要选择适当。加酸量还与原料的种类和前处理的条件有关,根据本实验的结果,不宜超过 0.06 毫升,这相当于万分之一的硫酸。

表 2 提取时的加酸量

| 加酸量 (ml) | 提取液强度 (g/cm ²) | 提胶率 (%) | 产率 (%) | 产品强度 (g/cm ²) |
|-------------|-------------------------------|------------|-----------|------------------------------|
| 0.01 | 162 | 20.8 | 17.7 | 247 |
| 0.02 | 164 | 20.8 | 18.4 | 204 |
| 0.03 | 173 | 21.9 | 18.4 | 151 |
| 0.045 | 175 | 22.8 | 19.5 | 153 |
| 0.06 | 162 | 23.5 | 18.2 | 98 |
| 0.09 | 109 | 24.5 | 20.6 | 45 |
| 0.12 | 49 | 25.4 | 19.8 | 18 |
| 0.18 | 10 | 26.7 | 23.7 | 0 |
| 不加 | 144 | 20.1 | 18.6 | 144 |

3. 提取的时间与次数 沙菜 40 克,洗净,第一次加 600 毫升水,以不同时间提取,从半小时到两小时。第二次加 300 毫升水各提取半小时,其余同前,结果见表 3。第一次提取时间不宜短于一小时,以 1—1.5 小时较好。第二次提取的提胶率在 3% 以上,故以提取两次较好。

4. 沙菜的碱处理 沙菜 40 克,加波美 20° 的氢氧化钠加至将沙菜完全浸入碱液中为止,室温分别浸泡 2 天、5 天、10 天和 15 天,倒去碱液,水洗至中性,然后常法提取,结果见表 4。碱处理两天的提胶率最高,处理五天和十天的都很快下降,十天以后的基本稳定。表明在碱处理过程中某些在冷碱中易溶的胶质溶到碱液中,处理后的碱液粘度变稠也证明这一点。因此,碱处理时间不宜过长。碱处理过的沙菜提取时的加酸量,要比没经

表3 提取的时间与次数

| 第一次提取 时间(小时) | 提 胶 率 (%) | | | 提取液强度(g/cm ²) | | 产品强度 (g/cm ²) |
|-----------------|-----------|-----|------|---------------------------|------|------------------------------|
| | 第一次 | 第二次 | 合 计 | 第一次 | 两次混合 | |
| 2 | 21.9 | 3.8 | 25.7 | 191 | 99 | 151 |
| 1½ | 22.1 | 3.1 | 25.2 | 211 | 98 | 170 |
| 1 | 20.4 | 3.8 | 24.2 | 191 | 106 | 176 |
| ½ | 17.9 | 4.1 | 22.0 | 155 | 124 | 196 |

表4 沙菜的碱处理

| 提取时加酸量 (ml) | 提 胶 率 (%) | | | | 产品凝胶强度(g/cm ²) | | | |
|----------------|-----------|------|------|------|----------------------------|-----|-----|-----|
| | 碱 处 理 | | | | 碱 处 理 | | | |
| | 2天 | 5天 | 10天 | 15天 | 2天 | 5天 | 10天 | 15天 |
| 0.06 | 20.5 | 13.3 | 8.1 | 9.5 | 281 | 175 | 176 | — |
| 0.12 | 21.9 | 15.4 | 8.1 | 9.9 | 268 | 184 | 174 | 186 |
| 0.18 | 23.2 | 17.0 | 9.3 | 10.6 | 264 | 115 | 175 | 184 |
| 0.24 | 25.8 | 18.8 | 10.0 | 10.9 | 232 | 107 | 171 | 169 |
| 0.30 | 26.1 | 18.7 | 12.2 | 11.9 | 156 | 94 | 163 | 153 |
| 0.36 | 29.2 | 22.3 | 11.4 | 13.1 | <60 | <60 | 81 | 122 |
| 不加 | 19.6 | 11.3 | 7.6 | 8.0 | 281 | 170 | 225 | 201 |

过碱处理的多,以万分之四较好。沙菜胶凝固性能很差,为了提高其凝固性能常用碱处理法^[8]。适当的碱处理有提高凝胶强度的作用,但提高的不如江篱那样大,这是由于沙菜胶的化学组成和结构跟江篱的不同所致。

5. 沙菜胶的凝胶强度与凝固温度 配不同电解质溶液,加入沙菜胶使含胶量均为1%,加热使溶解,倒入二只小秤量瓶中,凝固后测凝胶强度,结果见表5。沙菜胶的凝胶强度除受碱处理的影响外,受电解质的影响更大。在所试的十二种电解质中,当浓度为0.2%时二价的钙提高得最大,凝胶强度超过300克/厘米²以上。其次是钾和铯的氯化物

表5 外加电解质对沙菜胶凝胶强度的影响

| 加入的 电解质 | 浓 度 (%) | 凝胶强度 (g/cm ²) | 加入的 电解质 | 浓 度 (%) | 凝胶强度 (g/cm ²) |
|-------------------|------------|------------------------------|---------------------------------|------------|------------------------------|
| KCl | 0.05 | 127 | KNO ₃ | 0.2 | 213 |
| KCl | 0.1 | 198 | Rb ₂ SO ₄ | 0.2 | 210 |
| KCl | 0.2 | 255 | K ₂ SO ₄ | 0.2 | 206 |
| KCl | 0.3 | 310 | N ₄ Cl | 0.2 | 129 |
| KCl | 0.5 | 388 | LiCl | 0.2 | 119 |
| KCl | 1.0 | 447 | KI | 0.2 | 117 |
| KCl | 1.5 | 443 | NH ₄ Cl | 0.2 | 114 |
| KCl | 2.0 | 383 | K ₂ CO ₃ | 0.2 | 91 |
| KCl | 3.0 | 373 | K ₃ PO ₄ | 0.2 | 40 |
| CaCl ₂ | 0.2 | 310 | 不加 | | 68 |
| CsCl | 0.2 | 229 | | | |

及钾的硝酸盐和硫酸盐以及硫酸铷,在200—250克/厘米³之间,相差不多。碘化钾和碳酸钾提高较少,而磷酸钾则反而下降,说明阴离子影响也不小。阳离子影响大小的顺序是:Ca⁺⁺>K⁺,Cs⁺,Rb⁺>Na⁺,Li⁺,NH₄⁺。阴离子的顺序是:Cl⁻>NO₃⁻,SO₄⁻>I⁻>CO₃⁻。加有磷酸钾的,在加热溶化后,胶液变黄褐色并出现大量絮状沉淀,可能这便是导致凝固性下降的原因。

浓度不同对凝胶强度影响也很大。以氯化钾为例,凝胶强度开始时随氯化钾浓度而增加,到氯化钾浓度为1.0—1.5%时,凝胶强度达最高点,然后又下降。

沙菜胶的凝固温度也与氯化钾的数量有关。浓度高凝固温度亦随之上升,见表6。

表6 外加电解质对沙菜胶凝固温度的影响

| KCl 浓度 (%) | 凝固温度(°C) |
|------------|----------|
| 0.2 | 34.8 |
| 0.4 | 41.8 |
| 0.6 | 47.0 |
| 0.8 | 50.9 |
| 1.0 | 53.8 |

6. 细菌培养 以沙菜胶和别的琼胶分别制成普通培养基,比较伤寒杆菌,鼠疫杆菌、志贺氏痢疾杆菌和布氏杆菌在这些培养基中的生长情况。伤寒杆菌的培养基pH调在7.4—7.6,志贺氏痢疾杆菌的培养基,pH调在7.2—7.4,其余两种细菌(鼠疫杆菌和布氏杆菌)的培养基都调在pH7.0。接种后在相同条件下培养,比较其活菌计数,结果见表7。用沙菜胶制的培养基,活菌计数最高。沙菜胶的最大缺点是凝胶较脆较弱,用白金耳接种时,如果不熟练或不小心时,容易将凝胶划破。

表7 沙菜胶与琼胶作细菌培养基用,细菌生长的活菌计数

| 样 品 | 伤寒杆菌 | | | 鼠疫杆菌 | | | 志贺氏痢疾杆菌 | | | 布氏杆菌 | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------|
| | 第一次 | 第二次 | 平均 | 第一次 | 第二次 | 平均 | 第一次 | 第二次 | 平均 | 第一次 | 第二次 | 平均 |
| 建设牌琼胶,大连 | 45.7 | 48.7 | 47.2 | 37 | 37.3 | 37.2 | 33.0 | 28.0 | 30.5 | 55.0 | 47.3 | 51.2 |
| 海燕牌琼胶,青岛 | 84.3 | 47.7 | 48.0 | 39.7 | 39.3 | 39.5 | 32.7 | 30.0 | 31.4 | 78.0 | 63.3 | 70.7 |
| 沙菜胶 | 68.0 | 71.0 | 69.5 | 42.3 | 44.0 | 43.2 | 33.7 | 43.7 | 38.7 | 77.0 | 73.0 | 75.0 |
| 江篱琼胶,广州 | 55.3 | 47.7 | 51.5 | 36.7 | 36.0 | 36.4 | 29.0 | 30.0 | 29.5 | 45.0 | 60.0 | 52.5 |
| 沙菜江篱混合胶,广州 | 52.7 | 62.7 | 57.7 | 40.0 | 41.0 | 40.5 | 33.7 | 42.7 | 38.2 | 60.0 | 70.0 | 65.0 |
| Difco,琼胶,美 | 56.3 | 47.0 | 51.7 | 36.0 | 44.0 | 41.5 | 29.3 | 32.7 | 31.0 | 47.3 | 45.0 | 46.2 |
| Oxoid, №3 琼胶,英 | 56.0 | 51.3 | 53.7 | 34.7 | 39.0 | 36.9 | 28.3 | 33.7 | 31.0 | 51.3 | 45.7 | 48.5 |
| Oxoid. Ionagar, №2,琼胶,英 | 32.7 | 29.7 | 31.2 | 33.3 | 32.0 | 32.7 | 30.7 | 31.0 | 30.8 | 43.3 | 46.7 | 45.0 |
| Griffin & George,琼胶,英 | 43.3 | 42.3 | 42.8 | | | | 25.7 | 23.0 | 24.4 | 46.0 | 42.3 | 44.2 |
| 鹿印,琼胶,日 | 45.3 | 47.2 | 46.3 | | | | 30.3 | 29.3 | 29.8 | 45.3 | 52.7 | 53.5 |

讨 论

在本工作中,我们研究了沙菜胶的制造条件,它的一些物化性质和作为细菌培养基用的一些情况。通过实验,得出初步制法如下:沙菜先用碱处理两天,水洗后加入15—20倍

万分之四的稀硫酸,煮胶1—1.5小时,加入KCl至混合物中KCl的浓度为0.2—0.3%,搅拌均匀,过滤,滤液放置凝固,冻结,解冻,干燥。必要时可煮第二次,其滤液或是与第一次的合并,或是作为提取下一批沙菜的水使用。

沙菜的凝胶强度较差,尽管原料用碱处理和加入KCl,有的还是不如石花菜和江篱(经碱处理的)制的琼胶好。国产石花菜琼胶的凝胶强度多在300克/厘米²以上,有的可达500克/厘米²以上。碱处理的江篱琼胶也大体相似。对比之下碱处理对提高沙菜胶的凝胶强度的作用,仍远不如对江篱的效果大。近来,Rees^[10-12]曾证明硫酸根的存在会妨碍形成凝胶,在半乳糖的碳6位置上联结的硫酸根,经碱处理后此硫酸根被除去,并使半乳糖转变成3,6-内醚-半乳糖,这样便能提高凝胶强度。由此,推测沙菜胶的硫酸根只有少部分是联结在半乳糖的碳6位置上,而多数是联在别的碱处理时除不去的位置上,因而凝胶强度提高较少。

沙菜胶的一个特点是对外加的电解质极为敏感^[6,12],这与卡拉胶^[13,15]相同。它的凝胶强度主要决定于加入电解质的种类和多少,少量的KCl便能显著的提高其强度,而琼胶受电解质的影响很小。此外,沙菜胶的透明度极好,几乎没有琼胶凝固后所出现的乳光现象。同时沙菜胶的融点较低,约70°C左右,比琼胶凝胶容易融化。

沙菜胶做的培养基用于培养细菌时,其活菌计数比琼胶高,说明它是可以代替琼胶作细菌培养基用。此外,还可用于食品工业,日用化工和医药等方面。

总之,沙菜胶与琼胶是两类东西,各有其优缺点。利用我国丰富的沙菜资源,变无用为有用,制成沙菜胶以解决当前琼胶之不足,是应当提倡的。但由于沙菜胶不论在国内或是国外,都还是个新东西,因此,进一步研究它的制造原理和工艺,研究它的物化特性和发挥它的特长的新的应用途径也是急待解决的一些问题。

参 考 文 献

- [1] 纪明侯、史升耀、刘万庆,1965. 江篱琼胶的研究 I, 琼胶的提取与处理. 水产学报 2(2):1—12.
- [2] 纪明侯,1962. 一种改进的琼胶凝胶强度测定器. 海洋科学集刊 1:206.
- [3] 太田冬雄、田中刚,1964. 南九州产二、三红藻类的寒天原藻としての利用. 鹿儿岛大学水产学部纪要, 13: 38—44.
- [4] Clingman, A. L. et al., 1959. Red-seaweed polysaccharides. Part III. polysaccharide from *Hypnea specifera*. *J. Chem. Soc.* 498—498.
- [5] Deloach, W. S., O. C. Wilton, H. J. Humm. and F. A. Wolf, 1946. Preparation of an agar-like gel from *Hypnea musciformis*. Duck University Marine Station, Bull. №3. 31.
- [6] Di Rosa, M., 1972. Biological properties of carrageenan. *J. Pharm. Pharmac.* 24. 89—102.
- [7] Hamilton, R. D. and J. J. Carroll, 1962. A comparison of polysaccharides of *Hypnea musciformis* and *chondrus Crispus*. *Nature*, 196, 1200—1201.
- [8] Humm, H. J. and L. G. Williams, 1948. A study of agar from two Brazilian seaweeds. *Am. J. Botany* 35, 287—292.
- [9] Marshall, S. M., L. Newton and A. P. Orr. 1949. A study of certain British seaweeds and their utilization in the preparation of agar. London.
- [10] Rees, D. A., 1961. The constitution of carrageenin. *Chem. & Ind.* 798.
- [11] Rees, D. A., 1961. Estimation of the relative amount of isomeric sulphate ester in some sulphate polysaccharides. *J. Chem. Soc.* 5168—5171.
- [12] Rees, D. A., 1969. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysac-

- charide gels and networks, in M. L. Wolfson et al "Adv. Carbohydr. chem. Biochem." Vol. 24, 267—332. Academic Press, New York.
- [13] Schachat, R. E. and M. Glicksman. 1959. Some lesser-known seaweed extracts. in R. L. Whistler "Industrial Gums" 135—191, Academic Press, New York.
- [14] Shimahara, H. and Sugiyama, N. 1974. A sulfated galactan from the red seaweed *Hypnea charoides*. *Agr. Biol. Chem.* 38(12):2569—2570.
- [15] Zabik, M. E. and P. J. Aldrich, 1968. Gel strength of kappacarrageenan as affected by cations. *J. Food Sci.* 33, 371—377.

A PRELIMINARY STUDY ON HYPNEAN

Shi Shengyao and Xu Zuhong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Cheng Zengshen

(*National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Products, Ministry of Health*)

Tang Zhanxing and Liang Zhaoming

(*Guangdong Fishery Products Plant*)

Abstract

1. For the preparation of hypnean from *Hypnea* sp. prior to extraction the algae should be treated with Baume' 20° NaOH at room temperature for 2 days, and rinsed with water. The treated seaweed was then extracted with 15—20 times of its quantity of 0.04% dilute H₂SO₄ solution at 100°C for 1—1.5 hr. After filtration, to the filtrate KCl was added to bring its concentration to 0.2—0.3%, and the solution was allowed to gelatinate. The gelatine was frozen, thawed and dried.

2. The gelatinous strength of hynean was affected by electrolyte markedly. The order of effect by cations is: Ca⁺⁺ > K⁺, Cs⁺, Rb⁺ > Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, and by anions is: Cl⁻ > NO₃⁻, SO₄⁻ > I⁻ > CO₃⁻.

3. The setting point of hynean was affected by KCl, it was increased with increase of concentration of KCl.

4. The culturing effects of bacteria (*Salmonella typhasa*, *Pasteurella pestis*, *Shigella dysenteriae* and *Brusella abortus*) in hynean media and in agar media were compared. Hynean gave better results.