

江蓠琼胶的研究

II. 碱处理对琼胶质和量的影响

史升耀 唐湛祥

(中国科学院海洋研究所) (广东水产制品厂)

提 要

为提高江蓠琼胶的凝胶强度和产率,本文报道了对提取过程中碱处理的温度、时间和碱的浓度对凝胶强度和产率影响的试验结果。试验结果表明,对于不同的江蓠原料,采用热碱处理法,其凝胶强度大体上都可以提高4倍,而采用冷碱处理时,对于某些原料可以提高10倍,比热处理效果好。而且冷碱处理的产率也较热碱处理的高。

江蓠是一种分布广、数量多、具有经济价值的红藻。多年前一些沿海居民便采做食用或作饲料。本世纪四十年代中期,一些缺乏琼胶和石花菜的国家,由于对琼胶的需要,先后开展了用江蓠制造琼胶的研究。用江蓠制造琼胶最经常遇到的问题是所含琼胶的凝胶强度低。这样,制造时操作困难,产品质量差,在工业上难以立足。因此,提高江蓠琼胶的凝胶强度是利用江蓠必须首先解决的问题。舟木等^[4]将江蓠用1%NaOH或1%NaOH加0.05%CaCl₂在85—90°C处理3小时,结果显著提高了产品的凝胶强度。其后,松原等^[5]用0.7%—1%NaOH在98—100°C处理2小时,水洗后提取琼胶,凝胶强度由碱处理前的200—280克/厘米²提高到1000—1400克/厘米²。产率则由碱处理前的22—26%下降到8—10%。碱处理液中含有4—5%的琼胶。在我们的第一篇报告中^[2],江蓠用0.025—2.0%不同浓度的NaOH加热提取,产品的凝胶强度随碱的浓度的上升而增高,由125克/厘米²逐步提高到533克/厘米²。而产率则相反,从17.1%逐步下降到9.5%。将2%碱处理后的江蓠,经水洗后再加热提取琼胶,产率约16%左右。这些结果表明不论是用热碱处理,还是用热碱提取,虽然能提高凝胶强度,但缺点是产率都较低,而且产品外观光泽差。

为了进一步搞清碱处理的变化规律,改进旧有的方法,我们于1966至1967年间系统地研究了碱处理的温度、时间和碱的浓度对江蓠琼胶的凝胶强度和产率的影响,现将结果报告如下:

• 中国科学院海洋研究所调查研究报告第501号。蒙曾呈奎、纪明侯教授对本文提出了宝贵意见,作者深表感谢。

实 验 材 料

1. 海南岛万宁收购的江蓐(*Gracilaria* sp.), 藻体细, 部分漂白, 泥土较多, 以下称万宁江蓐。

2. 广西北海收购的江蓐(*Gracilaria* sp.), 藻体粗大, 全部漂白, 干净, 以下称北海江蓐。以上两种江蓐都是晒干的原料。

实验方法和结果

测定凝胶强度——配 1% 琼胶溶液(松原等用 1.5% 浓度), 放压力锅中, 0.5 公斤/厘米² 压力加热半小时, 使完全溶化, 取出倒入三只 50 毫升小烧杯中, 每只 30 毫升, 放冷, 完全凝固后在室温下用简易的漏斗型凝胶强度测定器测定。凝胶强度不足 60 克/厘米² 者, 以“弱”表示之。

(一) 万宁江蓐的碱处理

(1) 冷碱处理 万宁江蓐每份称取 30 克, 放玻璃瓶中。加入不同浓度 NaOH (波梅 10°—45°), 使碱液能够浸过原料(约 370 毫升)。瓶口用盖子盖好, 室温浸泡不同时间(5 天—40 天)。然后倒去碱液, 用水洗, 约浸洗十次至第二天成中性。加 750 毫升水, 放压力锅中, 常压蒸气加热煮胶 1.5 小时。二层白细布过滤, 滤液放铝盘中, 经凝固、切条、冷冻、解冻, 然后干燥。称重计算产率, 结果见表 1 和图 1。用波梅 30°—35° 碱处理者凝胶强度提高的最快, 五天提高到 300 克/厘米², 形成中间高两头低的曲线, 随时间的延长, 曲线的两端逐渐上升, 处理十二天后, 用波梅 20°、25° 和 40° 碱处理者的凝胶强度也都上升到如同波梅 30°—35° 碱处理的水平。波梅 10° 碱处理者, 须二十六天才能达到 200 克/厘米²。这时除 45° 碱处理者外, 曲线基本变平。到四十天后, 用 45° 碱处理者也达到 244 克/厘米²。

表 1 万宁江蓐冷碱处理后琼胶的产率和凝胶强度

碱度(波梅)	产 率 (%)						凝 胶 强 度(克/厘米 ²)					
	5 天	12 天	19 天	26 天	33 天	40 天	5 天	12 天	19 天	26 天	33 天	40 天
10°	12.2	12.1	11.2	10.5	11.1	10.4	弱	弱	160	215	209	235
20°	11.3	10.0	8.8	10.9	9.6	11.3	207	257	209	247	242	282
25°	10.2	9.8	10.4	10.8	9.7	11.9	198	278	224	224	261	288
30°	9.9	10.2	10.3	11.6	11.5	11.1	312	271	234	229	233	272
35°	11.5	10.3	9.5	10.8	10.8	12.1	299	245	227	245	263	276
40°	12.0	9.8	9.7	9.3	10.9	11.6	235	249	259	250	226	301
45°	11.8	14.3	12.2	14.5	12.1	12.0	弱	113	180	157	163	244
对照	22.1						弱					

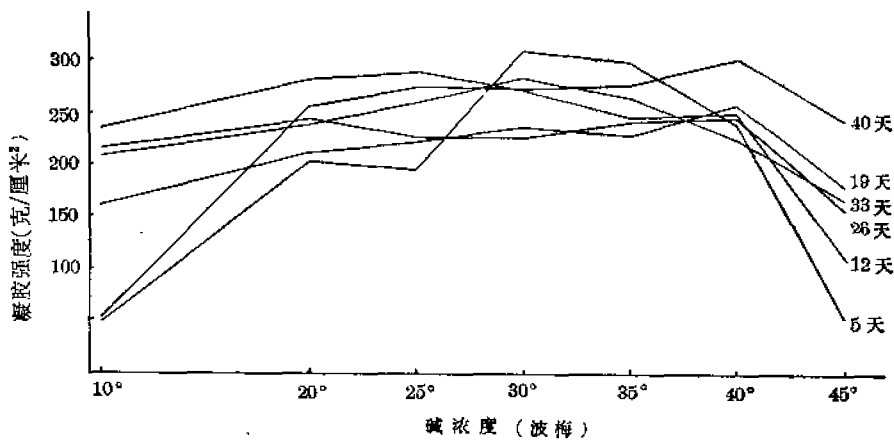


图 1. 万宁江蕨冷碱处理的碱浓度和凝胶强度的关系

在产率方面，碱处理后产率普遍低，变化幅度小，多在 11% 左右，比对照的 22.1% 约少一半。用波梅 10° 碱和 45° 碱处理时间短的产率比中间者稍高，呈现两头高中间低的倾向。

(2) 热碱处理 万宁江蕨每份称取 30 克，各加不同浓度碱液(波梅 5°—35°) 500 毫升，在 75°C 或 90°C 处理不同时间(2—6 小时)，倒去碱液，充分水洗至中性，各加 750 毫升水，同前一样提取，结果见表 2。在 75°C 处理者凝胶强度都在 260 克/厘米² 以上，最高的到 330 克/厘米²，普遍比 90°C 处理的好。处理时间的长短对凝胶强度影响小。在 75°C 处理 2 小时与处理 6 小时的结果几乎没有什么差异。处理 2 小时便够了。处理时碱的浓度不同，凝胶强度变化不大，浓度高的效果稍稍好点。

表 2 万宁江蕨热碱处理后琼胶的产率和凝胶强度

碱浓度(波梅)	75°C 处 理						90°C 处 理	
	2 小 时		4 小 时		6 小 时		4 小 时	
	产率(%)	凝胶强度(克/厘米 ²)	产率(%)	凝胶强度(克/厘米 ²)	产率(%)	凝胶强度(克/厘米 ²)	产率(%)	凝胶强度(克/厘米 ²)
5°			6.3	260			6.7	185
10°	7.0	276	4.9	276	4.7	294	3.3	150
20°			4.7	330			4.0	179
30°			7.7	289			4.3	222
35°	10.0	285	7.8	290	7.8	289	6.7	221
对 照	产率 22.1%；凝胶强度，弱。							

万宁江蕨经热碱处理后，琼胶产率很低，从 4.3% 至 10%，平均 6.1%，比冷碱处理更少，只有冷碱处理的一半左右。

(二) 北海江蕨的冷碱处理

北海江蕨每份称取 30 克，碱处理和提取方法与前面万宁江蕨的冷碱处理相同，只是

提取时加 1200 毫升水与前者不同,结果见表 3,图 2 和图 3。碱处理对提高北海江蓐琼胶凝胶强度的作用极大,用波梅 30° — 35° 碱室温只处理五天便能将原来不足 60 克/厘米² 的提高到 700 克/厘米² 左右。碱浓度不同,处理效果也不同。处理五天者,凝胶强度从波梅 10° 碱开始逐步上升,到波梅 30° — 35° 碱达到最高峰,然后下降,形成中间高两头低的曲线。处理十二天者,仍以波梅 30° — 35° 碱处理的最高,其数值基本保持不变,但此时低浓度和波梅 40° 碱处理者,很快赶上来,波梅 40° 碱处理的也达到 600 克/厘米² 以上。碱处理十九天者除波梅 10° 碱和 45° 碱的以外,都达到 600 克/厘米² 以上。到三十三天时,波梅 10° 碱处理的也达到 600 克/厘米² 以上,使当中高两头低的曲线拉平,只有波梅 45° 碱处理的上升较慢,四十天后还没有达到 600 克/厘米²。

表 3 北海江蓐冷碱处理后琼胶的产率和凝胶强度

碱度(波梅)	产 率 (%)						凝 胶 强 度(克/厘米 ²)					
	5天	12天	19天	26天	33天	40天	5天	12天	19天	26天	33天	40天
10°	22.0	20.0	20.8	20.4	23.2	21.3	206	440	412	505	606	632
20°	17.0	16.8	18.0	15.7	18.0	19.6	343	549	614	591	644	680
25°	16.5	18.5	16.7	16.7	17.3	17.2	519	572	637	624	591	683
30°	19.8	16.3	16.6	19.5	18.7	18.0	668	722	605	626	650	693
35°	26.7	26.7	23.4	25.8	26.1	27.0	715	695	654	644	583	749
40°	33.3	37.2	35.4	27.0	40.4	37.4	342	623	698	720	673	680
45°	36.3	33.2	38.5	32.8	43.4	41.3	108	179	182	252	380	454
对照	35.9						弱					

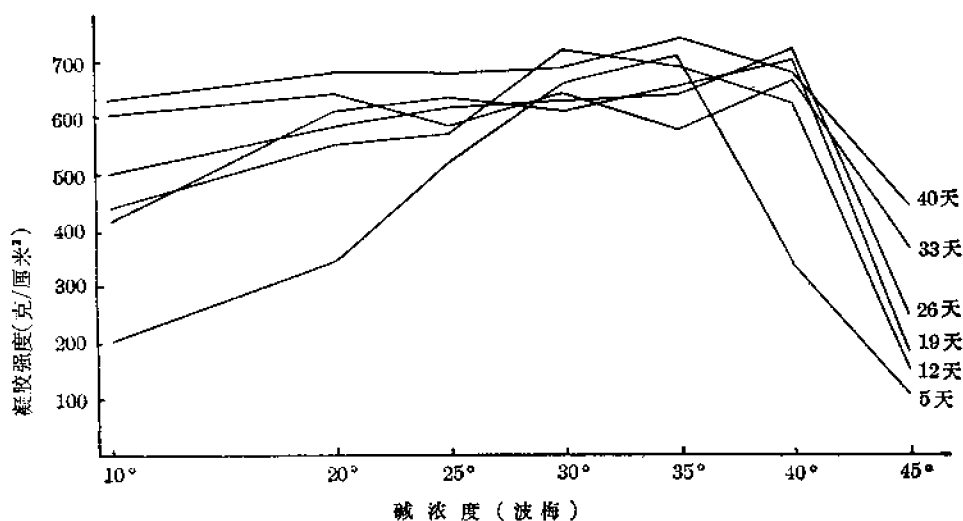


图 2. 北海江蓐冷碱处理的碱浓度和凝胶强度的关系

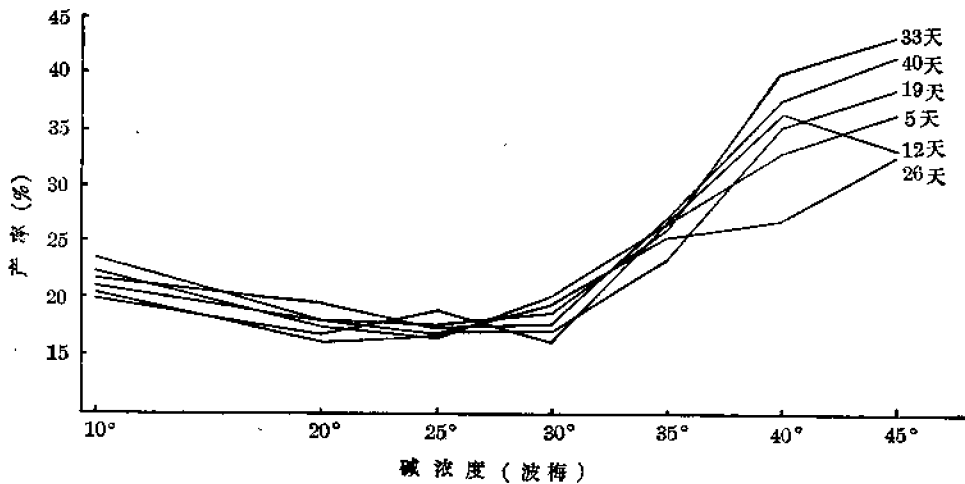


图3. 北海江蕘冷碱处理的碱浓度和产率的关系

不同碱处理条件对北海江蕘琼胶的产率影响很大。波梅 10° 碱处理者平均产率为 21% 左右, 比波梅 20° 、 25° 和 30° 碱处理的产率高。 25° 碱处理的最低, 平均在 17% 左右。用波梅 35° 以上碱处理的产率又随碱的浓度而逐渐增高, 基本上形成两头高中间低的曲线。碱浓度高而时间又长者, 产率最高, 如用 45° 碱处理三十三天以上的, 产率超过 40%, 比对照的 35.9% 还高。

讨 论

江蕘琼胶的凝固性能差, 为了提高其凝胶强度, 舟木^[4]、松原^[5]等都采用热碱处理法。本文除研究了这一热碱处理法外, 初次研究了冷碱处理法, 结果证明冷碱处理法比热碱处理法更好。

在凝胶强度方面。江蕘用冷碱处理时, 其凝胶强度与处理的时间和碱的浓度有密切关系。用波梅 30° — 35° 碱者, 效果最快, 处理五天凝胶强度便达到最高值, 见图 1 和图 2, 时间再长, 没有什么大变化。而碱的浓度低于波梅 30° 和高于波梅 35° 者, 处理时间则须适当延长, 在这方面虽然两种江蕘琼胶凝胶强度的实际数值有所不同, 但趋势一样。万宁江蕘用冷碱处理和用热碱处理, 对提高凝胶强度的作用一样, 由不足 60 克/厘米² 提高到 300 克/厘米², 提高四倍。北海江蕘经冷碱处理五天, 由不足 60 克/厘米² 提高到 700 克/厘米² 左右, 提高十倍。在松原的报告中, 热碱处理的效果是由 200—280 克/厘米² 提高到 1000—1400 克/厘米², 提高四倍。在我们的前一报告中^[1], 热碱处理的效果是由 125 克/厘米² 提高到 533 克/厘米², 提高三倍多, 与本报告万宁江蕘提高四倍的结果基本一致。这表明热碱处理, 虽三者的原料不同, 但效果都是提高四倍左右。而冷碱处理对某些原料可以提高十倍, 比热碱处理效果好。

在产率方面。万宁江蕘用冷碱处理的, 产率很低, 只有 11% 左右, 而用热碱处理者, 产率更低, 平均只有 6% 左右, 比对照的低很多。北海江蕘产率普遍比万宁江蕘高, 用波

梅 40°碱冷处理超过三十天者,产率达 40%以上,比对照的高。这证明冷碱处理法比热碱处理法优越。

此外,热碱处理者,碱处理液中含有较多琼胶,颜色很深,要回收这部分琼胶比较困难,不回收则又影响产率。同时热碱处理时气味大,影响工作人员健康,而且产品外观发暗,光泽性差。用冷碱处理者,虽然碱液中也有琼胶,但数量很少可以略去不计,处理时气味小,产品光泽性好。

江蓠经碱处理后提取琼胶时藻体完整,胶液粘度小,过滤较容易。解决了不经碱处理的江蓠在提取时经常出现的藻体易烂、胶液粘稠,过滤困难,甚至有时没法过滤的问题。但有时藻体可能过于结实,难于出胶,这时可采用稀酸冷浸的办法或直接用稀酸提取的办法提高产率。

对红藻胶质的凝胶强度问题,有过一些报道,影响凝胶强度的因素,归纳起来主要有:(1)硫酸基和羧基的含量^[2-4,6,7,10,11,15]; (2)单糖的组成和含量^[10,11,15]; (3)分子量的大小^[2,10]; (4)分子的立体结构^[8,9,14]; (5)琼胶素与琼胶酯的比例^[9,15]等等。

碱处理能提高凝胶强度,最早是柳川铁之助^[7]发现的。他将江蓠琼胶用碱加热处理,结果发现硫酸基减少,凝胶强度增高。由此,他认为凝胶强度的增高可能与硫酸基的含量

有关。其后,舟木等^[4]认为江蓠含有两种胶质,一种为 $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} R'$; 一种为 $R \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_2 \cdot O \\ \diagdown O \cdot SO_2 \cdot O \end{matrix} Me$ 。其中 R 和 R' 代表多糖, Me 代表二价金属离子如钙或镁等。前一种

没有凝固力,后一种凝固力好,当加碱处理时,前者被分解除去,剩下后者,从而提高凝胶强度。在本文中,北海江蓠经冷碱处理后,不但凝胶强度极大提高,而且产率也比对照的多,便与此说不一致。田川和小岛^[8]认为,组成琼胶的两个组分的凝固性能不同,琼胶素含硫酸基少凝胶强度高,而琼胶酯含硫酸基多凝胶强度低。碱处理使这部分含硫酸基多的琼胶酯除去,琼胶素的含量相对增加,从而提高凝胶强度。近年来,Rees^[14]认为卡拉胶和琼胶这类红藻多糖,在形成凝胶时包括四个过程:(1)开始时琼胶分子溶于热的水溶液中,成混乱的卷曲状;(2)温度下降时琼胶分子形成单个的螺旋体;(3)温度再下降,分子间形成双螺旋体,组成立体的网状结构,这时便开始有凝固现象;(4)最后,双螺旋体聚集便形成强的凝胶。当琼胶分子中的半乳糖带有 6 位联结的硫酸基时,形成一个“纽”,妨碍形成双螺旋体,因而妨碍形成凝胶。再就是静电排斥力的作用^[12],当琼胶分子中存在硫酸基和羧基这些带负电荷的基团时,便产生静电排斥力,这也影响形成凝胶。Rees 等^[12]已证明半乳糖—6-硫酸酯在碱处理时,其所含的 6 位硫酸基被除去,并相应的使半乳糖转变成 3,6-内醚—半乳糖(见图 4)。这样,碱处理的结果是:(1)使妨碍形成双螺旋的“纽”去掉;(2)减少静电排斥力;(3)使部分琼胶酯转变成琼胶素,提高了琼胶中琼胶素的含量。显然,这三方面对提高琼胶的凝胶强度,都起了积极的作用。目前,这一学说正被愈来愈多的学者所采纳。

碱处理时由于温度的不同对产率影响相当大。估计这可能是由于在进行碱处理时,它除了将硫酸基去掉之外,还可能有使分子链断裂,使大分子降解成小分子的副作用,温度愈高反应愈激烈,这样破坏便愈大,结果产率便愈低。因此,热碱处理不如冷碱处理好。

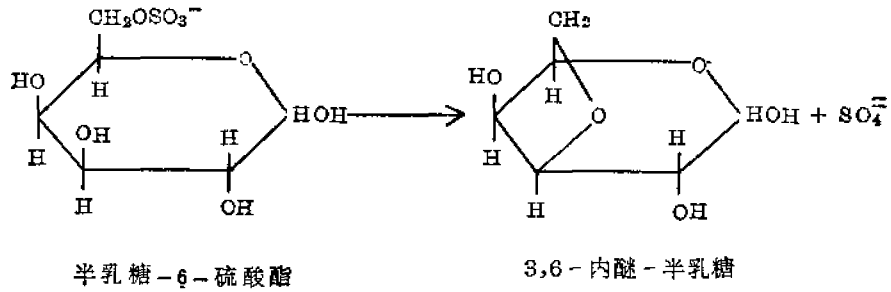


图4. 碱处理使半乳糖-6 硫酸酯转变成 3,6-内醚-半乳糖

不同的江蓼碱处理的效果也不同。北海江蓼碱处理后其凝胶强度比万宁江蓼高的多，差别很大，这显然是由于它们的化学组成与结构不同所致，有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 纪明侯、史升耀、刘万庆,1965. 江蓼琼胶的研究, I. 琼胶的提取与处理. 水产学报 2(2):1-12.
- [2] 布施恒明、好井久雄,1974. 寒天のデアル形成に関する因子. 寒天の利用に関する研究(第12报). 日農化 48(8):451-457.
- [3] 田川昭治、小島良夫,1966. 種々のオゴノリ寒天のアガロースおよびアガロペクチンについて. 水産大学研究报告 15(1):11-16.
- [4] 舟木好右卫门、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报). 日本水産学会誌 16(9):401-404
- [5] 松原良輔、黒田久仁男、徳澤信,1952. オゴノリ寒天に関する研究(第1报). 北水试月报 9(11):11-18.
- [6] 胜浦嘉久次、布施恒明、狩野和夫, 1965. 寒天より分離したアガロースおよびアガロペクチンのニ、三の物性. 日工化 68(1):205-209.
- [7] 柳川鉄之助,1946. 寒天,327. 产业图书株式会社.
- [8] Anderson, N. S., J. W. Campbell, M. M. Harding, D. A. Rees, and J. W. B. Samuel, 1969. X-ray diffraction studies of polysaccharide sulphates. Double helix models for K- and L-carrageenans. *J. Mol. Biol.* 45: 85-99.
- [9] Arnott, S., A. Fulmer, W. E. Scott, I. C. M. Dea, R. Moorhouse, and D. A. Rees, 1974. The agarose double helix and its function in agarose gel structure. *J. Mol. Biol.* 90: 269-284.
- [10] Fuse, T., and F. Goto. 1971. Studies on utilization of agar. X. Some properties of agarose and agaropectin isolated from various mucilaginous substances of red seaweeds. *Agric. Biol. Chem.* 35(6): 799-804.
- [11] Hong, K. C., M. E. Goldstein and W. Yaphe, 1969. A chemical and enzymic analysis of the polysaccharides from *Gracilaria*. *Proc. 6th. Intl. Seaweed Symp.*, 473-482.
- [12] Ng Ying Kim, N. M. K., and W. Yaphe, 1972, Properties of agar: Parameters affecting gel-formation and the agarose-iodine reaction. *Carbohydr. Res.* 25(2): 379-385.
- [13] Rees, D. A., 1961. Estimation of the relative amounts of isomeric sulphate ester in some sulphate polysaccharides. *J. Chem. Soc.*, 5168-5171.
- [14] Rees, D. A., 1969, Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. in M. L. Wolfrom and R. S. Tipson *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 24: 267-333. Academic Press. Inc.
- [15] Tagawa, S., and Y. Kojima, 1971. The alkali treatment of the mucilage of *Gracilaria verucosa*. *Proc. 7th. Intl. Seaweed symp.*, 447-450.

STUDIES ON THE AGAR FROM *GRACILARIA* II. THE EFFECT OF ALKALI TREATMENT ON THE YIELD AND GEL STRENGTH OF *GRACILARIA* AGAR

Shi Shengyao

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Tung Zhanxiang

(*Guangdong Fisheries products Plant*)

Abstract

For the purpose to improve the quality of *Gracilaria* agar two methods of alkali treatment were studied. (1) Cold alkali treatment method: Dried *Gracilaria* was treated with Baume 10—45° NaOH at room temperature for 5—40 days. (2) Hot alkali treatment method: Dried *Gracilaria* was treated with Baume 5—35° NaOH at 75° or 90°C. for 2—6 hours. After alkali treatment the seaweeds were washed thoroughly to remove the remaining alkali, and then the agar was extracted with water in the ordinary way. The results were summarized in the following:

The gel strength of *Gracilaria* agar is increased markedly by both cold and hot method.

The *Gracilaria* harvested in Wanning, Hainan Island, Guangdong Province, was pretreated either by cold or by hot method, their gel strength was increased about four times from below 60 g/cm² to about 300 g/cm². While the *Gracilaria* harvested in Beihai, Guangxi Province was subjected to pretreat by the cold method, their gel strength was increased about ten times, from below 60 g/cm² to about 700 g/cm².

The effect of treatment was related closely to the temperature, time of treatment and the concentration of sodium hydroxide.

In the cold alkali treatment method, *Gracilaria* was treated with Baume 30—35° alkali for only five days, its gel strength reached to maximum. In case of the concentration of alkali is above Baume 35° or below Baume 30°, the time of treatment should be longer.

The yield of agar by the cold method was much higher than that by the hot method. Therefore the cold alkali treatment method in comparison with the old hot method should be recognized as a better one.