

碱处理对中国江蓠属 海藻所含琼胶的作用*

史升耀 张燕霞 范晓 李智恩 刘万庆

(中国科学院海洋研究所,青岛)

提要 本文分析了10种22份中国产江蓠样品碱处理前后所得琼胶的产率、凝胶强度、凝固点、融点、粘度及其硫酸基、半乳糖和3,6-内醚半乳糖的含量,为筛选适宜的种作制造琼胶的原料提供依据。未经碱处理者,凝胶强度都很低,达不到商品要求。碱处理后,真江蓠、龙须菜和细基江蓠三种的凝胶强度大幅度上升,产率亦高,是极好的制造琼胶的原料。

主题词 琼胶,江蓠,海藻

碱处理能^[1]提高江蓠属海藻所含琼胶的凝胶强度,这已有很多报道^[1,2,5-7,11,12,21],但提高的程度差别很大,有的样品经碱处理后其凝胶强度可提高数倍至数十倍,甚至比用石花菜制的琼胶还好,但也有的样品尽管用多种方法处理,其凝胶强度仍达不到商品要求(一般要求在 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 以上)。这种差别主要是由于江蓠的种类不同所致。此外,生长地点和采集季节的不同也有影响。

近来,Hong^[15], Whyte^[23]和 Durairatnam 等^[14]为了筛选琼胶原料,曾测定了一些江蓠属海藻碱处理前后的变化。我国在这方面的研究还很少,研究的种类仅限于真江蓠(*G. asiatica*)^[4]、细基江蓠(*G. tenuistipitata*)和菜江蓠(*G. lichenoides*)^[9]等极少数种类,多数种类未被研究过。为了摸清我国江蓠属海藻所含琼胶的数量及其物化性质,我们曾调查分析了10种我国产江蓠属海藻未经碱处理时的琼胶产率及其物化性质。^[4]由于不经碱处理的凝胶强度均达不到商品要求,因此有必要进一步分析碱处理后的江蓠所含琼胶的产率及其物化性质,为筛选优良的江蓠种类作琼胶原料提供科学依据。

材料和方法

海藻样品的采集日期和地点见下表。

实验方法如下:

(一) 碱处理 用浓碱冷处理法^[6]。晒干的样品20.00g加300ml 32%的NaOH,在室温(约 30°C)浸泡处理5天,倒去碱液,水洗至近中性。

(二) 琼胶的提取 将上述水洗至近中性的海藻分别用两种溶剂提取:(1)加600ml 蒸馏水;(2)

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1454号。

(1) 过去曾误订为江蓠(*Gracilaria verrucosa*) 现改为本名。见参考文献[8]

用于本研究的海藻样品
The seaweed samples used in this study

种类 Species	标号 No.	采集时间与地点 Date and site of collection	注 Note
真江藻 (<i>G. asiatica</i>)	1	1978.6.20. 青岛贵州路沿海	
	2	1878.8.10. 青岛贵州路沿海	
	3	1978.10.17. 青岛贵州路沿海	
	4	1978.12.15. 青岛贵州路沿海	
	5	1979.2.15. 青岛贵州路沿海	
	6	1979.4.12. 青岛贵州路沿海	
	7	1979.2.12. 广东海丰汕尾	
细基江藻 (<i>G. tenuistipitata</i>)	8	1978.4.19. 海南岛文昌清澜港	雨淋过
	9	1979.2.15. 湛江南三岛	
	10	1979.4月中. 广东海丰大湖	
	11	1980.5.8. 海南岛万宁港北港	
	12	1979.2.16. 广西防城江平	
	13	1978.4.29. 海南岛海口盐灶	
龙须菜 (<i>G. sjoestedtii</i>)	14	1979.9.1. 青岛湛山湾	
	15	1979.8.28. 青岛湛山湾	
海南江藻(<i>G. hainanensis</i>)	16	1979.5.1. 海南岛临高新盈	
节江藻(<i>G. articulata</i>)	17	1979. 海南岛岱县新英	
绳江藻(<i>G. chorda</i>)	18	1980.4.30. 海南岛乐东莺歌海	
扁江藻(<i>G. textorii</i>)	19	1981.11.18. 青岛中港	
凤尾菜(<i>G. eucheumoides</i>)	20	1980.5.14. 海南岛琼海沙箸	
草根江藻(<i>G. blodgettii</i>)	21	1979.4.25. 海南岛万宁港北港	
江藻(<i>Gracilaria</i> sp.)	22	1979. 广西北海	已漂白

加 600ml 0.1% 六偏磷酸钠溶液, 其余同文献[4]。

(三) 凝胶强度、凝固点、融点和粘度, 3,6-内醚-半乳糖(3,6-AG)、半乳糖和硫酸基含量以及红外光谱的测定方法同文献[4]。

结果和讨论

用碱处理江藻以提高琼胶凝胶强度的方法很多, 根据过去的经验, 以浓碱冷处理法较好, 故本文亦采用该法。

碱处理后用水提取的琼胶产率多数很低。一些原来很容易烂的样品, 碱处理后变得难烂, 大部分琼胶仍在藻体中, 未被水提取出来。为了提高琼胶的产率, 根据我们先前^[40]

和松桥^[17]试验的结果, 磷酸盐有提高产率的作用。本文便采用这一方法, 将碱处理后的江蓠分别用水和六偏磷酸钠提取。所得琼胶的产率、物理性质和化学组成见表1。并与未经碱处理直接水提取的结果作比较。碱处理后用水提取的, 由于产率很低, 样品很少, 故它们的凝固点、融点和粘度三个项目未测定。

碱处理后用水提取者, 琼胶产率多数很低, 从3.1%到30.6%, 平均12.5%。用磷酸

表1 中国江蓠属海藻的琼胶产率、性质和化学组成
Table 1 The yield, properties and chemical composition of agar extracted from Chinese species of Gracilaria

号 No.	种类、采集时间和地点 Species, date and site of collection	碱处理 Alkali treat- ment	提取法 Extra- ction	产率 Yield %	凝胶强 度 Gel- streng- th g/cm ²	凝固点 Gela- tion temp. °C	融点 Mel- ting temp. °C	粘度 Visco- sity CPS	SO ₄ %	半乳糖 Galac- tose %	3,6- AG %
1A	真江蓠 1978.6.20 青岛 Qingdao	- ³⁾	H ₂ O	29.0	30	31.0	75.0	49	8.36	47.2	27.9
1B		+ ³⁾	H ₂ O	18.6	695				1.50	44.8	35.1
1C		+	P ³⁾	27.6	675	37.2	88.2	11.3	1.93	45.7	32.5
2A	真江蓠 1978.8.10 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	33.6	210	37.3	80.3	17.1	3.21	49.0	31.1
2B		+	H ₂ O	15.6	527				1.35	43.9	36.2
2C		+	P	31.3	406	39.0	81.4	5.6	2.38		36.2
4A	真江蓠 1978.10.17 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	27.1	46	33.3	78.0	56.5	6.67	52.1	24.6
3B		+	H ₂ O	13.0	630				1.84	44.3	36.3
3C		+	P	28.7	455	39.2	81.0	10.9	2.32	46.6	30.2
3A	真江蓠 1978.12.15 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	30.2	19	28.3	72.0	17.3	6.63	54.5	21.7
4B		+	H ₂ O	14.8	405				2.72	45.6	30.6
4C		+	P	29.4	252	39.6	73.0	5.4	3.92	47.7	28.3
5A	真江蓠 1979.2.15 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	30.6	4	23.0	49.5	10.5	6.37	55.8	20.5
5B		+	H ₂ O	13.6	420				2.63	46.3	29.9
5C		+	P	29.9	234	39.0	78.8	7.4	4.40	47.7	28.4
6A	真江蓠 1979.4.12 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	27.6	3	24.0	48.5	26.7	7.09	55.5	20.1
6B		+	H ₂ O	24.6	715				1.40	44.9	33.3
6C		+	P	30.8	355	40.6	83.2	10.9	3.24	46.9	29.1
7A	真江蓠 1979.2.12 广东海丰 Haifeng, Guangdong	-	H ₂ O	35.0	21	27.3	78.0	77.5	8.25	50.3	25.3
7B		+	H ₂ O	19.7	1450				0.75	39.9	42.2
7C		+	P	31.3	1025	40.0	93.0	35.1	0.75	43.4	37.0
8A	细基江蓠 1978.4.19 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	11.7	122	36.5	91.0	17.5	3.20	46.7	28.3
8B		+	H ₂ O	4.94	408				1.63	43.6	33.4
8C		+	P	14.0	329	45.2	93.0	7.3	2.88	45.6	31.1
9A	细基江蓠 1979.2.15 湛江 Zhanjiang	-	H ₂ O	34.4	42	34.0	77.0	47.5	6.73	46.9	30.5
9B		+	H ₂ O	11.9	900				0.78	44.4	35.4
9C		+	P	29.3	1035	40.2	95.8	20.6	0.85	43.8	36.9
10A	细基江蓠 1979.4月中, 广东海丰 Haifeng, Guangdong	-	H ₂ O	23.1	143	37.0	86.0	19.5	3.67	48.4	30.7
10B		+	H ₂ O	7.33	433				2.42	46.7	34.7
10C		+	P	24.7	433	43.7	93.0	17.7	2.09	46.4	33.2

续表

号 No.	种类,采集时间和地点 Species, Date and site of collecton	碱处理 Alkali treat- ment	提取法 Extra- ction	产率 Yield %	凝胶强 度Gel- streng- th g/cm ²	凝固点 Gela- tion temp. °C	熔点 Mel- ting temp. °C	粘度 Visco- sity CPS	SO ₂ %	半乳糖 Galac- tose %	3,6- AG %
11A	细基江蓐 1980.5.8 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	18.5	54	38.0	85.1	6.9	6.27	50.1	22.9
11B		+	H ₂ O	10.8	598			1.31	43.6	22.8	
11C		+	P	22.4	485	42.8	93.1	12.4	1.20	44.4	31.0
12A	细基江蓐 1979.2.16 广西防城 Fangcheng, Guangxi	-	H ₂ O	36.1	64	32.8	80.0	29.4	7.33	45.2	29.7
12B		+	H ₂ O	30.6	870			2.00	44.2	33.7	
12C		+	P	39.5	989	41.1	92.2	17.4	0.91	44.5	36.0
13A	细基江蓐 1978.4.29 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	16.7	123	37.4	91.2	4.3	5.32	48.6	28.3
13B		+	H ₂ O	4.5	470			1.35	46.7	31.4	
13C		+	P	21.8	360	42.8	94.0	8.3	2.21	47.7	30.3
14A	尤须菜 1979.3.1 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	26.3	152	29.5	88.8	11.2	5.35	50.9	31.7
14B		+	H ₂ O	13.9	470			2.01	45.9	36.8	
14C		+	P	27.8	375	39.4	95.0	4.6	2.39	46.3	34.7
15A	龙须菜 1979.8.28 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	27.8	59	28.5	84.8	27.6	7.31	47.1	23.8
15B		+	H ₂ O	12.1	723			1.59	44.5	33.2	
15C		+	P	22.4	855	41.0	96.3	16.6	0.99	43.5	35.9
16A	海南江蓐 1979.5.1 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	16.2	58	40.8	91.8	51.5	6.05	46.7	26.9
16B		+	H ₂ O	3.1	182						
16C		+	P	8.6	130	41.8	91.4	8.0	4.16	45.9	27.4
17A	节江蓐 1979 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	14.1	46	39.0	81.6	5.0	4.32	48.0	29.9
17B		+	H ₂ O	12.9	196			1.90		31.5	
17C		+	P	19.1	87	41.0	84.4	4.5	4.63	47.1	28.7
18A	绳江蓐 1980.4.30 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	17.3	15	29.4	76.2	25.2	7.11	51.2	21.9
18B		+	H ₂ O	8.0	712			1.74	48.6	32.9	
18C		+	P	15.4	376	44.1	99.0	25.4	2.59	47.5	29.0
19A	扁江蓐 1981.11.13 青岛 Qingdao	-	H ₂ O	24.5	—	—	—	10.5	11.70	52.2	19.5
19B		+	H ₂ O	4.9	119			5.94	48.6	24.8	
19C		+	P	21.6	10	22.4	35.1	7.5	11.00	51.5	21.0
20A	凤尾菜 1980.5.14 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	34.4	12	34.5	57.0	3.7	8.78	51.2	20.7
20B		+	H ₂ O	25.6	123			5.76	48.8	26.8	
20C		+	P	31.7	38	37.0	71.2	3.6	6.38	50.4	23.8
21A	芋根江蓐 1978.4.25 海南岛 Hainan Island	-	H ₂ O	23.6	16	29.8	75.5	9.9	8.95	54.9	22.0
21B		+	H ₂ O	5.3	364			2.68	46.2	30.1	
21C		+	P	27.6	323	38.0	88.2	6.2	2.94	46.3	29.6
22A	江蓐 sp. 1979,广西北海 Beihai, Guangxi	-	H ₂ O	50.5	19	30.0	67.5	9.0	8.07	47.4	28.6
22B		+	H ₂ O	17.2	523			1.38	43.6	33.1	
22C		+	P	42.6	923	37.0	88.2	6.7	0.60	41.4	37.3

1) - = 未碱处理 (Without alkali treatment) 2) + = 碱处理 (Treated with alkali) 3) P = 0.1% 六偏磷酸钠 (0.1% Sodium hexametaphosphate)

盐提取者为 8.6—42.6%，平均 26.3%。不经碱处理直接用水提取者为 11.7—50.5%，平均 26.7%。这表明碱处理后用磷酸盐提取者与未经碱处理的产率基本相同。7 份真江蓠碱处理后用磷酸盐提取的产率为 27.6—31.3%。6 份细基江蓠用同样方法提取，产率为 14.0—39.5%。海南文昌采的(8C)特别低，广西防城采的(12C)特别高。两份龙须菜的产率为 22.4—27.8%。海南江蓠是 8.6%，节江蓠是 19.1%，绳江蓠是 15.4%，扁江蓠是 21.6%，凤尾菜是 31.7%，芋根江蓠是 27.6%，未订出种名的江蓠(22C)为 42.6%。这份样品产率最高，可能是因原料已经漂白过所致。

经碱处理后所得琼胶的凝胶强度都有提高。碱处理后用水提取的，多数比用磷酸盐提取的高。以水提取的来说，海丰采的真江蓠(7B)的凝胶强度最高，达 1450g/cm²。1% 的胶液有这样高的凝胶强度是极罕见的。扁江蓠琼胶由毫不凝固提高到 119g/cm²，是 22 份样品中最低的。从碱处理提高的倍数看，6 号真江蓠从 3g/cm² 提高到 715g/cm²，提高的倍数最多，达二百多倍，而 2 号真江蓠由 210g/cm² 提高到 527g/cm²，只提高一倍多。总的平均提高 34.4 倍。

碱处理时凝胶强度提高的多少与碱处理前凝胶强度的大小无关。如青岛 2 月采的(5A)在碱处理前是 4g/cm²，4 月采的(6A)是 3g/cm²，基本一样，但碱处理后前者提高到 420g/cm²，后者提高到 715g/cm²，差别明显。

青岛地区不同季节采的真江蓠碱处理后，4、6、8 和 10 月采的凝胶强度都在 500g/cm² 以上，12 月和 2 月采的稍低，在 400g/cm² 左右。这表明采集季节不同，碱处理后产品的质量也不同，而且种类相同而生长地区不同者，碱处理的效果也不同。7 号海丰产的真江蓠碱处理后比青岛真江蓠的凝胶强度高。又如 9 号湛江采的细基江蓠碱处理后达到 900g/cm²，而 8 号海南文昌采的同种江蓠只有 408g/cm²，差别也很大。这说明江蓠属海藻不论碱处理前或后，它们的凝胶强度的大小不仅与种类有关，而且与采集的季节和地点有关。因此，如果一种海藻只做一份样品，有时就不足以断定该种海藻的优劣。象海南江蓠，节江蓠等便是这样，需要进一步验证。但细基江蓠、真江蓠和龙须菜三种做的样品较多，而且做的任一份样品碱处理后，其凝胶强度都能达到商品要求，故目前来说，选这三种江蓠作为良好的琼胶原料，是无问题的。

江蓠属海藻经碱处理后凝胶强度提高是普遍现象^[1,7,25]，如田川等^[10]用 1—3% NaOH 在 50—70°C 处理阿根廷江蓠，凝胶强度由处理前的 250g/cm² 提高到处理后的 470g/cm²。Hong 等^[16]用 Rees^[18]的方法处理柔弱江蓠(*G. debilis*)、叶江蓠(*G. foliifera*)、扁压江蓠(*G. compressa*)、多刺江蓠(*G. ferox*)、小角江蓠(*G. damaecornis*)和巴岛江蓠(*G. domingensis*)，碱处理后凝胶强度自 22g/cm² 提高到 335g/cm²。其中提高最多的达 9 倍，最少的不到 1 倍，平均提高 2.6 倍。Tagawa^[21]用 1N NaOH 在 80°C 处理江蓠琼胶 2 小时，结果凝胶强度由 10g/25mm² 提高到 70g/25mm²(未加 KBH₄)与 180g/25mm²(加有 KBH₄)，分别提高 6 和 17 倍。Durairatnam^[14]用 1—2.5% NaOH 在 90°C 处理江蓠和龙须菜，凝胶强度由 265—345g/cm²，提高到 412—562g/cm²。但 Whyte 等^[28]的结果有所不同。他们研究了变异江蓠(*G. pseudoverrucosa variant*)、假多疣江蓠(*G. pseudoverrucosa*)、江蓠和绳江蓠四种琼胶。用约 3% NaOH 并加入 NaBH₄ 在 50°C 处理。结果，假多疣江蓠和绳江蓠分别由 12.7 和 25.4g/cm² 提高到 63.7 和 129g/cm²，而变异江蓠和江

藻碱处理后却下降,这和多数研究的结果不同,这种现象很少见。

上述国外的碱处理法提高凝胶强度的程度由不到1倍,甚至还有下降的,到最大的17倍,与本文平均提高34.4倍相比较,差别很大。这表明本实验浓碱冷处理法比他们的好。

江蓼属海藻碱处理后所得琼胶的凝固点和融点普遍升高。凝固点和融点升高的程度与凝胶强度提高的程度大体相似。凝胶强度提高倍数大的,如5、6和7号的真江蓼,其凝固点和融点上升的也多。碱处理后凝固点和融点最高的是绳江蓼和8号细基江蓼,凝固点达44.1—45.2°C,融点达98.0—99.0°C。最低的是扁江蓼,凝固点和融点分别为22.4°C和35.1°C。碱处理后青岛地区的真江蓼琼胶的凝固点和融点普遍比广东的真江蓼和细基江蓼的来得低。

碱处理后的江蓼琼胶粘度普遍下降,只有11号的细基江蓼和绳江蓼例外。粘度最低的是凤尾菜的3.6cps,最高的是7号真江蓼,为35.1cps。

Whyte等^[22]1977年报告,江蓼琼胶碱处理后,它们的凝固点、融点和粘度都升高。而他们1980年对四种江蓼做的结果则有所不同^[23],处理后凝固点有三种升高一种下降,而融点则有三种下降一种升高,粘度则全部下降。

碱处理使江蓼琼胶所含的硫酸基减少,同时使3,6-AG增加,这已被Rees^[18]和其他人等^[15,21,23]所证明。最近,作者等^[9]用¹³C-核磁共振波谱法测定了江蓼琼胶的化学结构,证明原来存在于江蓼琼胶中的L-半乳糖-6-硫酸基,经过碱处理后便转变成3,6-内醚-L-半乳糖。硫酸基含量减少,3,6-AG增加。本文的结果也是这样。碱处理前琼胶中的硫酸基含量为3.20—11.7%,平均6.7%。碱处理后水提取的硫酸基含量为0.75—5.94%,平均2.10%。磷酸盐提取的为0.60—11.0%,平均2.92%。碱处理后7号的真江蓼由8.25%减少到0.75%;9号细基江蓼由6.73%减少到0.78%,减少的幅度极大,已接近琼胶素(agarose)的硫酸基含量。而扁江蓼、凤尾菜和海南江蓼下降的很少。硫酸基含量减少幅度大的,凝胶强度提高的也多,如7号的真江蓼和9号的细基江蓼。

琼胶中3,6-内醚-半乳糖的含量,碱处理后的都增多,与硫酸基含量的变化正好相反。半乳糖的变化趋势与硫酸基的相似,也是碱处理后减少。碱处理前3,6-AG含量为19.5—31.7%,平均26.0%;碱处理后水提取的为24.8—42.2%,平均33.1%。琼胶中3,6-AG含量高的其凝胶强度也高,如7B3,6-AG含量为42.2%,其凝胶强度为1450g/cm²,二者都是本实验中的最高值。

Hong等分析的六种江蓼碱处理前后所得琼胶的化学成分的变化为,3,6-AG含量由碱处理前的平均36.76%增加到碱处理后的40.63%,硫酸基含量则由平均4.83%减少到3.15%。Tagawa的结果为3,6-AG由24.4%增加到43.2%,硫酸基由6.07%减少到2.75%。Whyte测定四种江蓼的结果是3,6-AG由30.6%提高到38.5%,硫酸基由4.59%减少到2.94%。

为了进一步比较江蓼琼胶碱处理前后化学组成与结构上的变化,本文还进行了红外光谱分析。红藻多糖的红外光谱根据Lloyd^[16]、Stanley^[20]、Stancioff等^[19]和Dawes等^[18]的结果,多糖的硫酸酯在1060和1250cm⁻¹处有吸收峰,3,6-AG在940—930cm⁻¹和1070cm⁻¹处有吸收峰,当半乳糖的第2、4和6碳上连接有硫酸基时,分别在840—830.850—845和820cm⁻¹处有吸收峰。

本文首先比较了用水提取(7B)和用六偏磷酸钠提取(7C)的红外光谱(图 1), 证明无何差别。由于用水提取的样品少, 故碱处理后的红外光谱都是用磷酸盐提取的琼胶, 所得的谱图见图 1、2 和 3。同时测了由石花菜做的琼胶素的红外光谱, 以资比较。

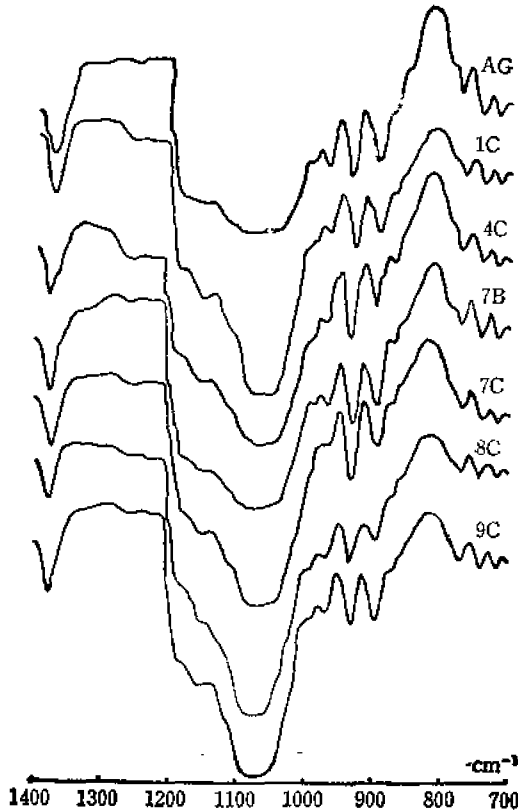


图 1 江蕨琼胶的红外光谱

Fig. 1 The infrared spectra of *Gracilaria* agars

AG—琼胶素(agarose); 1C, 4C, 7B, 7C—真江蕨(*G. asiatica*); 8C, 9C—细基江蕨(*G. tenuistipitata*)

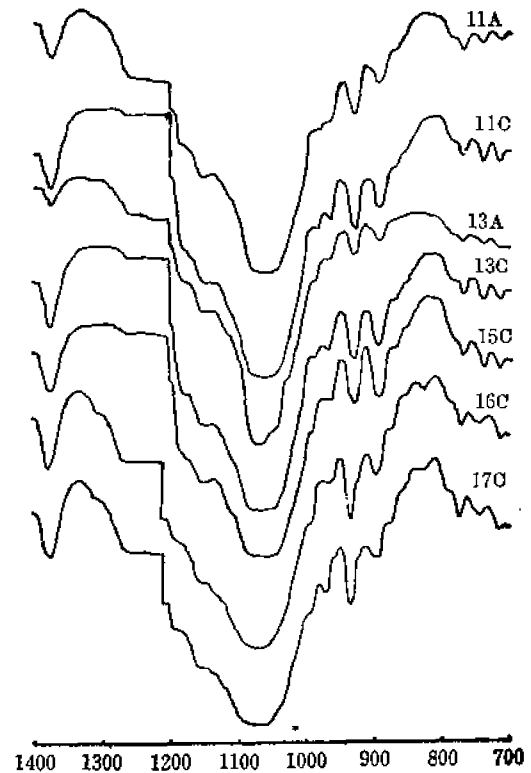


图 2 江蕨琼胶的红外光谱

Fig. 2 The infrared spectra of *Gracilaria* agars

11A, 11C, 13A, 13C—细基江蕨(*G. tenuistipitata*); 15C—龙须菜(*G. sjoestedtii*); 16C—海南江蕨(*G. hainanensis*); 17C—节江蕨(*G. articulata*)

江蕨琼胶碱处理前后其红外光谱的差别表现在: (1) 在 $1325-1200\text{cm}^{-1}$ 附近。琼胶素和碱处理后凝胶强度提高大的琼胶, 在此附近光谱曲线基本上成一水平线, 如 1C、7B、7C、8C、9C、11C、13C、15C、18C 和 21C, 表示硫酸基含量很少。而未经碱处理的 11A、13A、18A、19A 和 20A 在此处的光谱曲线不再成水平状而成倾斜状, 表示硫酸基含量多。经过碱处理后的 16C、17C、19C 和 20C 的红外光谱, 在该处也呈倾斜状, 表示所含的硫酸基仍较高。这与化学分析的结果一致; (2) 在 $940-930\text{cm}^{-1}$ 处, 碱处理的在此处的吸收峰比未碱处理的强, 表示 3,6-AG 含量增加; (3) 在 890 和 1375cm^{-1} 处的吸收峰碱处理后也比碱处理前的强些。此外, 海南江蕨(16C)、节江蕨(17C)和凤尾菜(20C)在 830cm^{-1} 处有一小吸收峰, 表示在这三种江蕨琼胶中的半乳糖, 有的在第 2 碳上连有硫酸基。真江蕨(1C、7C), 细基江蕨(8C、9C、11C、13C), 龙须菜(15C), 绳江蕨(18C)和芋根江蕨(21C)

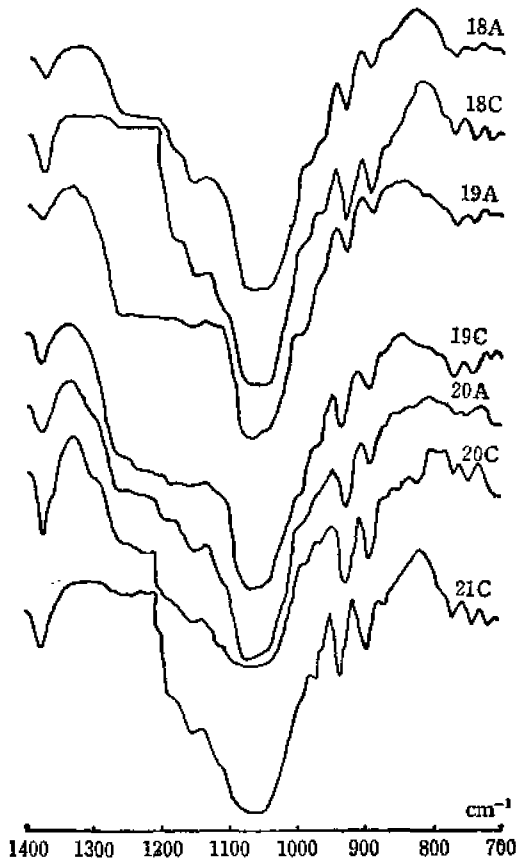


图3 江蓼琼胶的红外光谱

Fig. 3 The infrared spectra of *Gracilaria* agars

18A, 18C—绳江蓼(*G. chorda*); 19A, 19C—扁江蓼(*G. lextorii*); 20A, 20C—凤尾菜(*G. eucheumoides*); 20C—芋根江蓼(*G. blodgettii*)

碱处理后的谱图与琼胶素的很相似。它们的硫酸基含量都在3%以下,凝胶强度都在300g/cm²以上。扁江蓼、凤尾菜、海南江蓼和节江蓼的谱图与琼胶素的明显不同。显示江蓼属海藻碱处理后所得琼胶的红外光谱,凡与琼胶素的红外光谱相似者,其产品凝胶强度,一般可达到商品要求。

江蓼琼胶的凝胶强度与其化学组成和结构有密切关系。碱处理后硫酸基减少幅度和3,6-AG增加幅度大的,其凝胶强度增加的幅度也大。凝胶强度与硫酸基含量成负相关,与3,6-AG含量成正相关。碱处理后凝固点和融点都升高,它们与化学成分之间也有相当的关系。

近年来,由于发展琼胶工业的需要,国内外有不少学者对不同种类江蓼进行了研究和评价工作。有的比较了碱处理前和后的质与量,然后进行评价,但也有的未做碱处理便作出判断的。由本文的结果证明,后一种作法是欠妥当的。如7号真江蓼未经碱处理的凝胶强度比2号真江蓼的低很多,但碱处理后则是7号真江蓼比2号真江蓼高。因此,同时测定碱处理前后的数量和理化性质,才能得到最全面的数据和结论。此外还应看到,碱处理方法不同,处理的效果也不同,由此所得的结论也可能不同。本文所用浓碱冷处理法,平均提高凝胶强度34.4倍,比一般的方法效果高。

总 结

(1) 用六偏磷酸钠提取碱处理后的江蓼,所得琼胶的产率比用水提取的高。真江蓼27.6—31.3%,平均29.9%;细基江蓼14.0—39.5%,平均25.3%;龙须菜22.4—27.8%,平均25.1%;海南江蓼8.6%;节江蓼19.1%;绳江蓼15.4%;扁江蓼21.6%;凤尾菜31.7%;芋根江蓼27.6%;江蓼 sp. 42.9%。

(2) 碱处理后的凝胶强度:真江蓼234—1025g/cm²,平均486g/cm²;细基江蓼329—1035g/cm²,平均597g/cm²;龙须菜375—855g/cm²,平均615g/cm²;海南江蓼130g/cm²;节江蓼87g/cm²;绳江蓼376g/cm²;扁江蓼10g/cm²;凤尾菜38g/cm²;芋根江蓼323g/cm²;江蓼 sp. 923g/cm²。

(3) 从产率和凝胶强度这两项最主要的指标看,真江蓠、细基江蓠和龙须菜三种是制造琼胶的很好原料。

(4) 碱处理后凝固点和熔点普遍上升,而粘度普遍下降。

(5) 碱处理后,琼胶中的3,6-内醚-半乳糖含量升高而硫酸基和半乳糖含量下降。硫酸基减少幅度大而3,6-AG增加多的,其凝胶强度提高的也多。

(6) 碱处理对提高凝胶强度的效果,随江蓠的种类、采集的季节和地点而异。

(7) 浓碱冷处理法平均能提高凝胶强度34.4倍,比一般的方法效果高。

参 考 文 献

- [1] 马贵武,1982. 高强度江蓠琼胶工艺条件的试验. 海洋科学, (5)21—25.
- [2] 史升耀等,1979. 琼胶素与珠状琼胶素凝胶的研制. 海洋科学, (1)10—15.
- [3] 史升耀等,1984. 用¹³C-NMR研究几种中国江蓠琼胶. 海洋药物, (4)20—24.
- [4] 史升耀, 1986. 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. 海洋科学集刊, (26)57—64.
- [5] 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.
- [6] 纪明侯等,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.
- [7] 李智恩等,1984. 不同碱处理法制造江蓠琼胶的比较. 海洋科学, (5)32—34.
- [8] 张峻甫,夏邦美,1985. 中国的真江蓠和英国江蓠. 海洋与湖沼, 16(3):175—180.
- [9] 周国庆,1973. 本省龙须菜洋菜成分之研究(二). 台湾水产学会刊, 2(2):40—44.
- [10] 田川昭治,小岛良夫,1966. 外国产原藻より寒天製造の化学的研究, V. アルゼンチン産オゴノリからの寒天について. 水产大学研究报告, 14(3):1—8.
- [11] 舟木好右卫门,小岛良夫,1951. おごのり(*Gracilaria confervoides*)より寒天の製造に関する研究(第一報). 日本水产学会志, 16(9):401—404.
- [12] 柳川鉄之助,1936. 紅藻類海草の研究(第五報), 寒天のアルカリによる影响. 大阪工业试验所报告, 17(6)8—19.
- [13] Dawes, C. J. et al., 1977. Physiological and biochemical studies on the *l*-carrageenan producing red alga *Eucheuma uncinatum* Setchell and Gardner from the Gulf of California. *Bot. Mar.*, 20: 437—442.
- [14] Durairatnam, M. and N. de Queiroz Santos, 1981. Agar from *Gracilaria verrucosa* and *G. Sjoestedtii* from northeast Brazil. *Proc. Intl. Seaweed Symp.*, 10: 669—674.
- [15] Hong, K. C. et al., 1969. A chemical and enzymic analysis of the polysaccharides from *Gracilaria*. *Proc. Intl. Seaweed Symp.*, 6: 473—482.
- [16] Lloyd, A. G. et al., 1967. Infrared studies on sulphate esters, I. Polysaccharide sulphates. *Biochem. Biophys. Acta*, 46: 108—115.
- [17] Matsubashi, T., 1971. Effects of polyphosphates on extractability of agar in the cooking process of seaweeds, I. Relationship between variety of polyphosphates and extractability of agar. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 37: 441—448.
- [18] Rees, D. A., 1963. The carrageenan system of polysaccharides, Part I. The relation between κ - and λ -components. *J. Chem. Soc.*, 1821—1832.
- [19] Stancioff, D. J. and N. F. Stanley, 1969. Infrared and chemical studies on algal polysaccharides. *Proc. Intl. Seaweed Symp.*, 6: 595—609.
- [20] Stanley, N. F., 1963. Treating polysaccharides of seaweeds of the *Gigartinales* and *Solieriales* families. U. S. 8,094,517.
- [21] Tagawa, S. and Y. Kojima, 1972. The alkali-treatment of the mucilage of *Gracilaria verrucosa*. *Proc. Intl. Seaweed Symp.*, 7: 447—450.
- [22] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1977. Chemical composition on natural and cultured *Gracilaria* sp. *Proc. Intl. Seaweed Symp.*, 9: 437—443.
- [23] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1980. Chemical composition and quality of agars in the morpho-types of *Gracilaria* from British Columbia. *Bot. Mar.*, 23: 277—283.

THE EFFECTS OF ALKALI TREATMENT ON AGARS FROM CHINESE SPECIES OF *GRACILARIA**

Shi Shengyao, Zhang Yanxia, Fan Xiao, Li Zhi'en and Liu Wangqing

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT The purpose of this experiment is to study the effect of the alkali treatment on the yield and properties of agar extracted from Chinese *Gracilaria* and to select the suitable species of *Gracilaria* as raw materials for the production of agar. Specimens of *Gracilaria* were treated with 32% NaOH at room temperature for 5 days. Using this cold concentrated alkali method, 10 species of *Gracilaria* which were collected in China were studied. The agar yield, properties and chemical composition before and after alkali treatment are shown in table 1, and the infrared spectra are shown in figs. 1, 2 and 3. The main results obtained are summarized as follows:

1) Agars extracted with sodium hexametaphosphate after alkali treatment were much better than those extracted with water. The agar yield from *G. asiatica* was 27.6—31.3%, *G. tenuistipitata* was 14.0—39.5%, *G. sjoestedtii* 22.4—27.8%, *G. hainanensis* 8.6%, *G. articulata* 19.1%, *G. chorda* 15.4%, *G. textorii* 21.6%, *G. eucheumoides* 31.7%, *G. blodgettii* 27.6% and *G. sp.* 42.6%, respectively.

2) The Gel strength of agar extracted with $(\text{NaPO}_3)_6$ after alkali treatment were: *G. asiatica* 234—1025 g/cm², *G. tenuistipitata* 329—1035 g/cm², *G. sjoestedtii* 375—855 g/cm², *G. hainanensis* 130 g/cm², *G. articulata* 87 g/cm², *G. chorda* 376 g/cm², *G. textorii* 10 g/cm², *G. eucheumoides* 38 g/cm², *G. blodgettii* 323 g/cm² and *G. sp.* 923 g/cm².

3) According to the results of agar yield and gel strength, *G. asiatica*, *G. tenuistipitata* and *G. sjoestedtii* are considered to be the better raw materials for agar production than other species of *Gracilaria* ever studied.

4) The gelation and melting temperature of agar after being treated by alkali were increased while the viscosity decreased.

5) The 3,6-AG content of agar isolated from alkali-treated *Gracilaria* was higher than those without alkali treatment, and the reverse relation was observed about the sulfate and galactose content. The increase of gel strength lay in the extent of the sulfate decreased and the 3,6-AG increased.

6) The effect of the alkali treatment on the gel strength of *Gracilaria* agar varied with the species of *Gracilaria* as well as the season and location they were

* Contribution No. 1454 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica

collected.

7) The time of gel strength increased by the cold concentrated alkali method was 34.4 on the average, thus cold concentrated alkali method appears to be more effective than any other alkali treatment method reported.

KEYWORDS agar, *Gracilaria*, seaweed