

碱处理对紫菜多糖结构与性能的影响

吴纹茵 蔡晓军 刘盈

(中国科学院广州化学研究所)

提 要 本文主要研究紫菜半乳聚糖硫酸酯经过碱处理后,其化学组成、溶液流变性质及凝胶性质的变化。对处理前后的多糖应用红外光谱、电子显微镜和核磁共振进行分析,观察到由于碱处理使紫菜半乳聚糖硫酸酯的结构,变成3,6-内醚-半乳糖与D-半乳糖交替连接的琼脂糖结构,因而各项理化性能均与红藻类其他原料制得的琼胶一致。

关键词 结构,性能,紫菜多糖,碱处理

我国紫菜的产量占世界首位。而占总产量20—25%不能食用的后期紫菜如何利用,需要人们去研究。用后期紫菜制取琼胶,不仅解决了它的出路,也增加了我国琼胶工业的海藻原料。国外对紫菜的应用研究极少报导。我们经过研究后认为,用后期紫菜生产的琼胶与其他原料制取的琼胶相比,其理化性能和结构是一致的。因此用后期紫菜生产琼胶,不仅有极大的经济效益,而且具有学术上的意义。D. A. Rees (1961)用硼氢化钠对紫菜半乳聚糖硫酸酯进行改性后,用 ^{13}C 核磁共振研究其结构变化,这方面的工作从六十年代初就有报导。八十年代D. J. Brasch (1981)提出,用碱处理方法可以得到强度很高的凝胶,Brasch认为这是有机化学上很难进行的一个反应,因为反应条件对产物的结构和性能影响极大。

本文通过用后期紫菜制取高强度、高收率的琼胶,研究碱处理对紫菜多糖结构和性能的影响。

材料和实验方法

一、原 料 采自福建和浙江的坛紫菜(*Porphyra haitanensis*),用不同浓度的碱处理后所得的琼胶。

二、实验方法

1. 凝胶强度测定条件 1.5%浓度,压头 1cm^2 , 20°C 恒温15小时。仿日本“日寒水型”测定法[马武贵(1980)]。

2. 凝固点测定 参考文献[史升跃(1986)]。

3. 硫酸酯测定 采用 BaSO_4 重量法测定。

4. 3,6-内醚-半乳糖及半乳糖测定 采用果糖作基准物,用比色法测定[yaphe, w(1960)]。

5. 红外光谱测试 采用 KBr 压片法,在Perkin-Elmer 325型红外光谱仪进行波谱分析。

6. 电子显微镜扫描测试 试样经喷涂白金后,在HITACHI S-430型电子显微镜上观察及拍照。

7. ^{13}C 核磁共振光谱分析 试样在 JNM-Fx-90Q 核磁共振光谱仪上测试。使用二氧六环作内标, 10% 溶胶浓度、90°C、 D_2O 为溶剂, 测得 ^{13}C 核磁共振谱图。

8. 粘度测定 1% 浓度的溶胶在 63°C、12ad 剪切速率下, 用 Rheotest 2.1 旋转粘度计测定粘度。

结果与讨论

1. 紫菜半乳糖硫酸酯经过碱处理后硫酸酯脱除, 随之发生溶液性质和分子结构的根本变化, 由半乳糖硫酸酯结构, 转变为 D-半乳糖和 3,6-内醚-半乳糖交替联结的琼脂糖结构, 硫酸酯脱除的结果使凝胶得以形成。表 1 是碱处理前后溶液性质的比较, 从表 1 观察到紫菜半乳糖硫酸酯经碱处理后, 硫酸酯含量由 5.8% 减少到 0.12%, 3,6-内醚-半乳糖由 6.0% 增加到 44.5%, 从而使溶液转变成具有一定特性的凝胶。

实验还显示出碱浓度与凝胶形成能力的提高是同步进行的, 这与渡濑峰南(1975)对琼胶的研究结果一致, (见表 2)。

表 1 碱处理前后凝胶溶液性质的变化

Table 1 Properties of gel solution changed before and after alkali treatment

项 目	处 理 前	处 理 后
硫 酸 酯(%)	5.80	0.12
3,6-内醚-半乳糖(%)	6.0	44.5
熔 点(°C)	0	89.3
凝 固 点(°C)	0	35.9
凝固强度(1.5%)(g/cm ²)	0	761
粘 度(C,P)	—	6.18

表 2 碱浓度与琼胶理化性质的关系

Table 2 Relationship between alkali concentrations and chemical composition and properties in alkali treatment.

数 据 项 目	硫 酸 酯 (SO ₃ %)	3,6-内醚- 半 乳 糖 (%)	凝 固 强 度 (g/cm ²)	凝 固 点 (°C)	粘 度 (cp)	收 率 (%)	熔 点 (°C)
不加碱	5.80	6.0	0	0	—	—	—
C ₁	1.74	27.3	104	25.1	—	24.5	67.4
C ₂	0.70	38.4	384	32.7	5.74	24.3	71.5
C ₃	0.12	44.5	761	35.9	6.18	25.6	89.0
C ₄	0.08	45.5	698	36.7	6.55	21.7	91.0
C ₅	0.05	42.4	647.3	36.3	4.80	21.2	89.9

从实验数据看到, 用碱处理的方法脱除硫酸酯是凝胶可以形成的关键。随着碱浓度提高, 凝胶强度也提高, 但是碱对已形成的凝胶分子也有一定的降解作用, 使强度有所下降。

2. 凝胶的理化性质与它的结构有密切关系。当凝胶在一定的 pH 范围内时是稳定

的,强度也是最高的;超出此 pH 范围时,由于分子降介的原因,使凝胶强度迅速下降,(见图 1)。

盐的种类和盐溶液的浓度,对紫菜琼胶的凝胶强度都会产生一定的影响,(见表 3)。由实验观察到:在 4mol 氯化钙浓溶液里,溶胶不凝;但在稀溶液里,这种影响明显地减弱。这是因为浓盐溶液破坏了琼胶分子聚集成双螺旋体网状结构的能力造成的。

琼胶与尿素作用时,随着尿素浓度的增加,凝胶强度下降(见图 2)。这是因为尿素破坏了琼胶分子内氢键造成的。

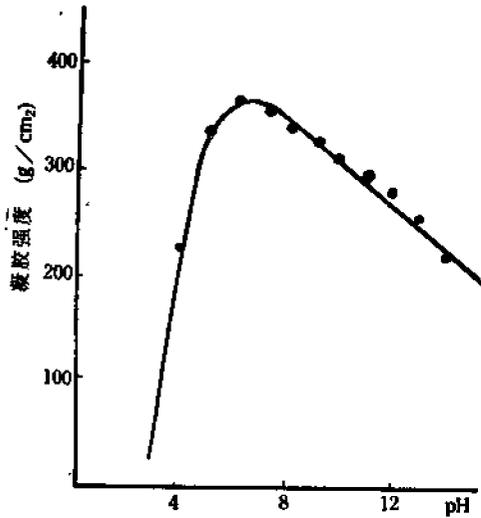


图 1 pH 对紫菜琼胶稳定性的影响
Fig. 1 Relationship between strength and pH of gel from *P. haitanensis*

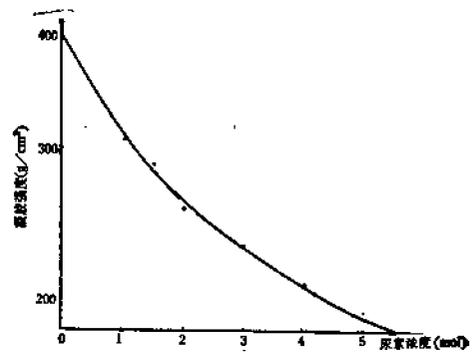


图 2 尿素对紫菜琼胶凝胶强度的影响
Fig. 2 Effect of urea concentration on strength of gel from *P. haitanensis*

表 3 不同浓度的盐溶液对凝胶强度的影响

Table 3 Effect of strength of gel on salt solution at various concentration

凝胶强度 (g/cm ²)	(mol) 盐浓度					
	0	1	2	3	4	5
CaCl ₂	305	172	148	128	不凝	不凝
NaCl	367	305	305	262	201	192

3. 从紫菜半乳糖硫酸酯的红外光谱图上(图 4a)看到:在 820cm^{-1} 处有硫酸酯吸收峰,这是 1.4 结合 C₆ 位上 C—O—S 的吸收峰;在 1250cm^{-1} 处有 S=O 吸收峰,这两个吸收峰经过碱处理后消失,形成 3.6—内醚—半乳糖(940cm^{-1} 吸收峰,见图 4b)。根据红外光谱结果,碱处理前后紫菜多糖分子构型起了变化(见图 3a,3b);改性后紫菜多糖的红外光谱(见图 4b),与日本琼胶的红外光谱(图 4c)一致。

4. 图 5a, b, c 是碱处理前后紫菜多糖和日本琼胶的电子显微镜照片。由照片观察到,改性后的紫菜多糖结构与改性前的完全不一样,而与日本琼胶的结构一致(表面呈束状有序排列)。

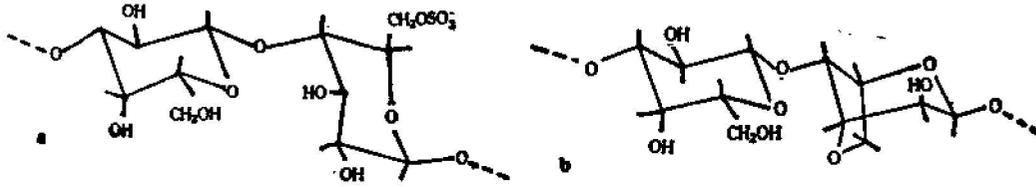


图3 紫菜多糖在碱处理前后硫酸酯的变化
Fig 3 Sulfated of polysaccharides of *P. haitanensis* changed before and after alkali treatment

3a 碱处理前 3b 碱处理后

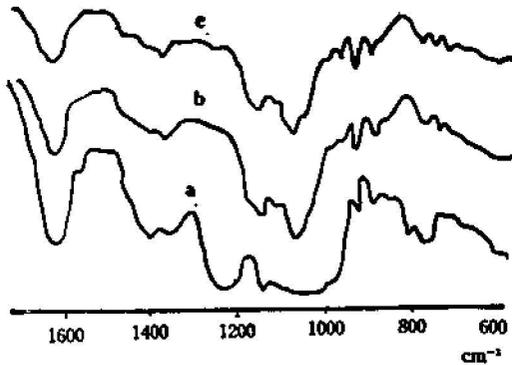


图4 紫菜多糖的红外光谱

Fig. 4 IR Spectra of polysaccharides of *P. haitanensis*

a 未处理样品 b 碱处理后样品 c 日本琼胶

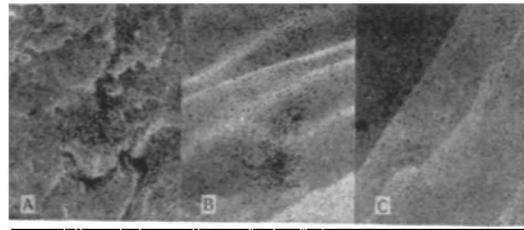


图5 紫菜多糖扫描电子显微镜照片

Fig. 5 Electron microphotographic of polysaccharides from *P. haitanensis*

a 未处理样品 b 碱处理后样品 c 日本琼胶

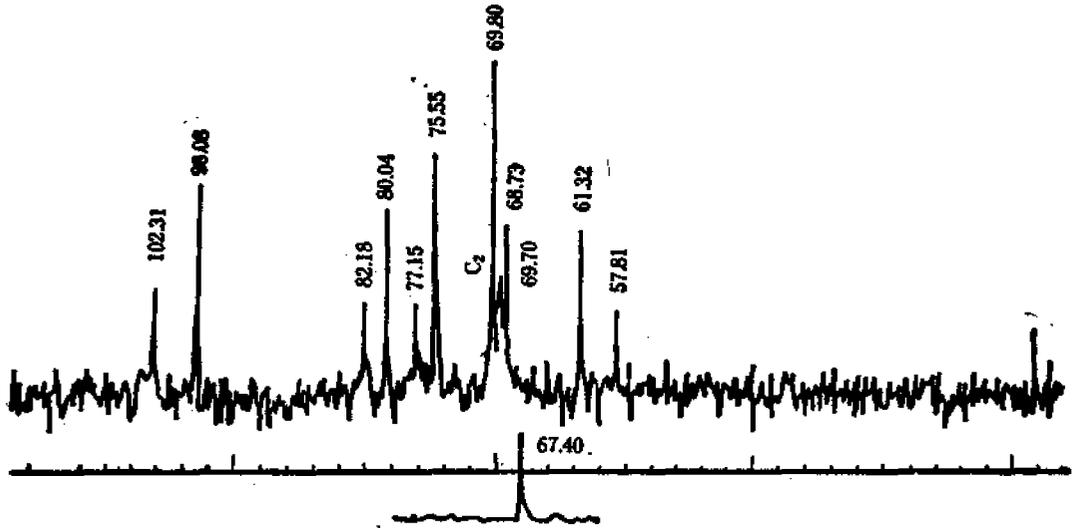
表4 碱处理后紫菜多糖和琼胶糖的¹³C核磁共振光谱
Table 4 ¹³C Chemical shifts of polysaccharides from *P. haitanensis* after alkali treatment and agarose

多 糖	D-半乳糖						3,6-内醚-半乳糖						oMe
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
琼胶糖 [Usov, A. I. and N. D. Shashkov (1980)]	102.3	70.3	82.2	68.6	75.3	61.3	98.2	69.7	80.0	77.2	75.5	69.7	—
碱处理紫菜多糖	102.3	69.8	82.2	68.7	75.6	61.3	98.1	69.9	80.0	77.2	75.6	69.7	57.8

碱处理后,紫菜多糖在 JNM—FX—90Q 核磁共振光谱仪上,使用二氧六环作内标,在溶胶浓度 10%,90°C,D₂O 为溶剂的条件下进行测试。琼胶 12 个碳原子的化学位移见表 4 和图 6。

从表 4 和图 6 中看到,改性后紫菜多糖 12 个碳原子的化学位移,几乎全部是琼脂糖结构,这与 Usov, A. I. (1980)所做的琼脂糖标准测定值相符合。

由此可见,紫菜半乳糖硫酸酯经碱处理后,形成了琼胶结构,它与其他原料制成的琼胶一样,是双螺旋体结构[渡濑 峰南(1975),Arnett, S. et al. (1974)],由 D-半乳糖

图6 碱处理紫菜多糖的¹³C核磁共振谱Fig. 6 ¹³C NMR spectrum of polysaccharide from *P. haitanensis* after alkali treatment

和 3.6-内醚—半乳糖交替排列, 趋向螺旋状结合, 通过羟基所形成的氢键与另一股螺旋体相联, 形成稳定的微晶结构。作者认为紫菜琼胶的氢键结合形式如图 7 所示。

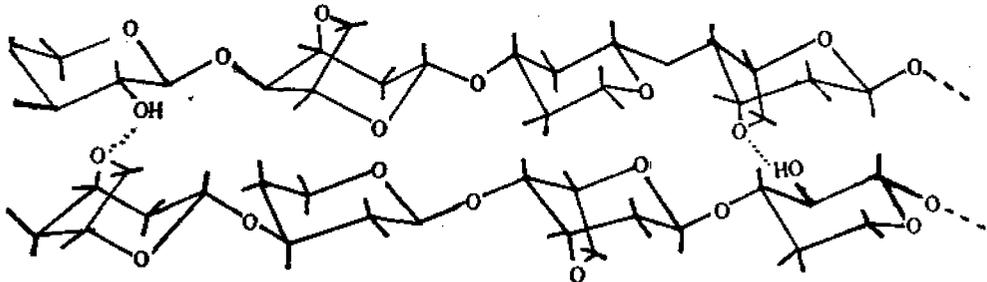


图7 紫菜琼胶双螺旋体中氢键的结合形式

Fig. 7 Models of formed hydrogen bond in helical structures of agar from *P. haitanensis*

改性后紫菜多糖各项理化性能与其他琼胶比较都很优良, 特别是凝胶强度达到 700 克/厘米² 以上(表 5)。

表 5 各种琼胶理化指标的比较

Table 5 Chemical composition and properties of agar compared with various specimens

数据 项 目	琼 胶	改性后紫菜多糖 (琼胶)	日本进口琼胶	商品琼胶	生化琼胶
3,6-内醚—半乳糖(%)		44.5	44.9	39.5	46.8
硫酸酯(SO ₃ ,%)		0.12	0.46	0.45	0.27
含 氮 量(%)		0.034	0.041	—	0.022
凝胶强度(g/cm ²)		761	423	528	714
凝 固 点(℃)		35.9	39.5	37.9	36.4
粘 度(cp)		6.18	3.13	6.53	6.48

结 论

1. 碱处理使紫菜多糖溶液性质发生根本变化,这一点已从溶液的硫酸酯减少、3,6-内醚—半乳糖增加,及凝胶强度、凝固点的变化中观察到。紫菜半乳聚糖硫酸酯经过本工艺条件的改性,得到琼胶,其理化性能优良、收率高。

2. 紫菜琼胶与尿素反应时,由于氢键被破坏,使凝胶强度下降,由此可证实紫菜琼胶分子内是氢键结合。

3. 从红外光谱、电镜扫描观察和¹³C核磁共振光谱中证实,紫菜琼胶与其他琼胶一样,是双螺旋体结构,彼此通过羟基所形成的氢键联结,这样的结构赋予紫菜琼胶很高的凝胶强度。

参 考 文 献

- [1] 马武贵,1980. 介绍日本一种琼胶凝胶强度测定器。湛江水产学报,1:98~101。
- [2] 史升跃等,1986. 中国海南岛麒麟菜属卡拉胶的制备与性质。水产学报,10(1):1~9。
- [3] 渡瀬峰男、赤羽徹、荒川泓,1975. 寒天ゲルのンオロジ——的性质——オゴノリおびマクサ水溶液ゲルのオロジ——的性质に与えるアルカリ前处理浓度の影響。日本化学会志,45(9):1564~15。
- [4] Arnott, S et. al., 1974. The Agarose Double Helix and Its Function in Agarose Gel structure. *J. Mol. Biol.* 90: 269—84.
- [5] Brasch, D. J. et. al.,1981. A ¹³C N. M. R. study of some Agar-Related Polysaccharides from New Zealand Seaweeds *Aust J. chem.*, 34: 1095—101.
- [6] Rees, D. A., 1961 Estimation of the Relative Amounts of Isomeric sulphate Esters in some sulphated Polysaccharides. *J. chem. Soc.*, 51:68—71.
- [7] Usov, A. I., and shashkov, N. D., 1980. ¹³C—n. m. r. Spectroscopy of Red Algal Galactans. *Biopolym.*, 19: 977—90.
- [8] Yaphe, w. et al., 1965 Improved Resorcinol Reagent for the Determination of Fructose and of 3,6-anhydrogalactose in polysaccharides. *Anal. Biochem.*, 13: 143—8.

EFFECT OF ALKALI PRETREATMENT ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF AGAR FROM *PORPHYRA HAITANENSIS*

Wu Wenyin, Cai Xiaojun and Liu Ying

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT This paper reports the changes in properties and structure of the agar from *Porphyra haitanensis* under various concentration of alkali-pretreatment. Having been treated with concentrated alkali, chemical component and rheological properties of the solutions change remarkably. The content of sulfate ester (SO₃) decrease from 5.8% to 0.12%. 3,6-anhydrogalactose increase from 6% to 44.50%, the gel strength (g/cm²) increase from 0 to 761. It is suggested that the de-esterification of sulfate residues increased the gel forming power. This is caused by the

increase of hydrogen bond and of 3,6-anhydro-L-galactose. These two factors make agar molecules stabilize of double helix structure.

The IR spectrum and electron microphotograph show a great difference between agar porphyra and porphyran. IR spectra of alkali treated porphyra polysaccharide further show that the results of alkali treated is agar. This agar as well as other agar is double helices formed the microcrystalline structure.

KEYWORDS structure, properties, porphyran, alkali treatment

上接第 137 页(continued from page 137)

THE EFFECTS OF TRIACONTANOL ON GROWTH AND PHYSIOLOGICAL ACTIVITIES OF *LAMINARIA JAPONICA*

Yao Nanyu and Chen Minzi

(Department of Biology, Liaoning Normal University, Dalian)

ABSTRACT The paper reports the notable effect of the triacontanol upon the initial growth of *Laminaria japonica*. Before cultivated, the thalli are immersed in different concentrations of triacontanol solutions (0.25, 0.5, 1ppm) for six hours. Ten days later, the length of kelps, compared with the check, increases by 26%, 50% and 48% respectively, and the superiority in growth can continue to a fairly long period. Moreover, the thickness of the fronds also exceed that of the control from forty days after treatment.

The results show that the positive effect on growth is closely connected with the stimulation of the physiological activities. The triacontanol makes a notable effect on photosynthesis in the first twenty days. The triacontanol also plays an active role in the absorption of phosphate and nitrate, and this effect can remain for quite a long time. Besides, the content of nucleic acids increase in the process and it implies a possible mechanism of the growth promotion by the triacontanol.

KEYWORDS *Laminaria japonica*, growth regulator, triacontanol, photosynthesis, nutrient absorption