

# 中国海南岛麒麟菜属 卡拉胶的制备与性质\*

史升耀 刘万庆 李智恩 张燕霞

(中国科学院海洋研究所)

## 提 要

本文研究了用海南岛产的三种麒麟菜属海藻制造卡拉胶的方法,以及不同制造方法所得卡拉胶的产率和理化性质。用水提取的卡拉胶产率最高,用碱处理的产率较低。清澜琼枝的卡拉胶产率高达74.6%,耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的产率接近50%。在凝胶强度方面,以用浓NaOH处理的强度最高,耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的凝胶强度高达500g/cm<sup>2</sup>左右,琼枝的为350g/cm<sup>2</sup>左右。从硫酸基减少和3,6-内醚-半乳糖增加的幅度,以及凝胶强度提高的程度来看,本文浓碱处理法的效果要比国外使用的方法好。试验结果表明海南岛生长的耳突麒麟菜、珍珠麒麟菜和琼枝三者都是制造κ-卡拉胶的很好原料。

关键词:藻类加工,卡拉胶、麒麟菜属

近年来,国际上对红藻胶的需要量日益增加,与此相适应,对红藻多糖的研究也较多。E. Percival认为具有商品价值的红藻胶主要有两大类<sup>[12]</sup>,一是琼胶,二是卡拉胶<sup>[1]</sup>。琼胶的生产已有悠久历史,卡拉胶的生产则比琼胶晚得多,十九世纪末英国开始有小规模工业生产,本世纪六十年代后卡拉胶工业发展加快。根据国际商业中心的统计,1980年全世界共生产琼胶6,921吨,卡拉胶11,400吨,即卡拉胶的年总产量已远超过了琼胶的产量<sup>[1]</sup>。我国可制备卡拉胶的海藻资源相当丰富,但从事卡拉胶研究的还很少,为了把我国的海藻资源更好的利用起来,开展这方面的研究很有必要的。

早期卡拉胶工业的主要原料是角叉菜属和杉藻属的海藻,后来发现麒麟菜属海藻所含卡拉胶的数量与质量也很好,有的种类甚至比角叉菜还好,如Anderson<sup>[4]</sup>证明耳突麒麟菜(*Erucheuma cottonii*)所含的胶质,其化学组成最接近理想的κ-卡拉胶,故麒麟菜属海藻目前也已成为制造卡拉胶的重要原料。菲律宾等国已开始大批养殖麒麟菜,1980年菲律宾出口麒麟菜高达13,000吨。

目前已知含有卡拉胶的海藻种类多达上百种。不同种类的海藻所含卡拉胶的数量与性质差别很大。一般含卡拉胶30%左右,高的超过50%,有少数可达到80%以上,如

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1076号。文昌海藻养殖场和琼海海水养殖场提供部分样品,作者深表感谢。

Pickmer<sup>[18]</sup>测的有棱杉藻(*Gigartina angulata*)便是。生产方法对卡拉胶的产率和理化性质有很大影响,为了提高其凝胶强度,改进产品质量,一些学者在这方面做了不少工作。如牛山静一等<sup>[8]</sup>做了加CaO和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,使产生的NaOH的浓度在1—10%,于70—95°C处理海藻的试验。Strong<sup>[15]</sup>用约2%的Ca(OH)<sub>2</sub>在95—98°C直接提取。Dawes<sup>[6,7]</sup>则认为用12.5%Ca(OH)<sub>2</sub>加热提取的效果更好。这些用碱进行处理或直接用碱提取,都是为了改变所含胶质的化学组成和性质,故也可称之为“碱改性”,或只称为“改性”。

我国麒麟菜属海藻在海南岛、台湾和西沙群岛等处相当多。本文主要报道不同的提取和处理方法对琼枝、耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜三种海藻所含卡拉胶的影响和所得产物的物理性质化学组成的研究结果。

## 实 验 材 料

### 1. 琼枝(*Eucheuma gelatinae*)

- (1) 1979年取自海南岛文昌清澜养殖场,已漂白晒干。
- (2) 1979年6月取自海南岛文昌翁田抱虎港,经淡水洗过,晒干。
- (3) 1980年5月14日取自海南岛琼海沙笔,未经淡水洗过,晒干。

### 2. 耳突麒麟菜(*Eucheuma cottonii*)

- (1) 1980年5—6月取自海南岛琼海沙笔。
- (2) 1980年6月9日取自海南岛文昌清澜,经淡水洗过,晒干。

### 3. 珍珠麒麟菜(*Eucheuma okamurai*)

1980年5—6月取自海南岛琼海沙笔。

Doty曾提出珍珠麒麟菜与耳突麒麟菜是同一种<sup>[1]</sup>,本文仍暂按过去的分类分作两种。

## 实 验 方 法

### 1. 直接提取卡拉胶

称取晒干的海藻10g,放烧杯中,洗净加入500ml水,或者500ml不同浓度的碱液,置于沸水浴中搅拌加热提取3小时,用稀酸中和至pH7—8,先用筛绢粗滤,滤液中加入Celite 545,用滤纸抽气精滤,滤液冷却,推条,放搪瓷盘上,放入低温冰箱冷冻,取出,加750ml 95%酒精融化脱水,再用85%酒精洗,红外干燥。

### 2. 碱处理后提取卡拉胶

海藻10g放烧杯中,直接加碱处理。用两种方法处理,一是加入稀NaOH 150ml处理,二是加入浓NaOH 150ml处理。碱处理后倒去碱液,用水洗,然后各加入400ml水

置于沸水浴中加热提取,其余步骤同上。

### 3. 凝胶强度的测定

除特别指明者外,样品用 0.2% KCl 配成含有 1.0% 卡拉胶的溶液,放冷凝固后,用凝胶强度测定器在 30°C 测定。

### 4. 凝固点的测定

用上述同样的胶液,取 10ml,放入内径 15mm 试管中,通过橡皮塞插入一支精密温度计到溶液中,试管放在水浴里,控制温度使之慢慢下降,至将试管倾斜 45° 角液面凝固不流动时的温度为凝固点。

### 5. 透明度的测定

我们采用了一个简便的目测法比较了卡拉胶凝胶的透明度。用上述同样的胶液,倒入一内径 35mm、高 25mm 的称瓶中,倒满,放冷凝固后将称瓶放在“标准近视力表”上,用肉眼通过凝胶观看表上的符号,该表符号从大到小分为 12 排,分别有数字代表,符号最大的为 0.1,最小的为 1.5,其间分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 和 1.2。肉眼所能看清的最小符号便是该样品的透明度。

### 6. 硫酸基、3,6-内醚-半乳糖和半乳糖的测定

同参考文献[2]。

## 结果和讨论

海藻用水和不同浓度的 NaOH 或 CaO 直接提取的结果见表 1。海藻用稀碱或浓碱预处理,水洗去碱后再加水提取的结果见表 2。

### 1. 卡拉胶产率

琼枝、耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜用水提取的卡拉胶产率最高,随着提取液 NaOH 浓度的增加,产率逐渐减少,琼枝用 0.1% CaO 提取的产率接近用水提取的,CaO 浓度高的,产率都低些。在翁田采的琼枝和耳突麒麟菜用 CaO 提取的产率比用 NaOH 提取的高些,而珍珠麒麟菜用 CaO 提取的和用 NaOH 提取的基本一样。用浓碱处理者产率低,不如直接提取的高,但比用稀碱处理者高,翁田产的琼枝例外。总的趋势是水直接提取的产率最高,其次顺序为 CaO > 稀碱提取 > 浓碱处理 > 稀碱处理。三种麒麟菜以水提取的结果进行比较,以清澜采的琼枝最高,达 74.6%,耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜都接近 50%。

Mishigeni 等<sup>[11]</sup>测定了五种坦桑尼亚生长的麒麟菜,其卡拉胶产率从约 54% 到 73%。Dawes 等<sup>[6,7]</sup>分析了六种美国佛罗里达州的麒麟菜,结果为 47—82.7%,具钩麒麟菜(*B. uncinatum*)的产率为 30.7—40.7%。Doty 等<sup>[8]</sup>分析的六种麒麟菜为 47.25—65.79%,

表1 用水或碱液直接从海藻提取卡拉胶的产率及其性质  
Table 1 The production rate and properties of carrageenan  
extracted directly by water or alkaline liquid from algae

种类和采集地点 species of algae and sampling locale	提取方法 Extracting methods	产率 Production rate (%)	凝胶强度 Strength of Gel (g/cm <sup>2</sup> )	凝固点 Gelation tempera- ture(°C)	透明度 Transpa- rency	硫酸基 含量 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (%)	3,6-内醚 -半乳糖 3,6-AG (%)	半乳糖 Galacto- se (%)
琼枝(文昌县清澜) <i>Eucheuma gelatinae</i> (Qinglan, Wencha- ng county)	水, Water	74.6	57	39.3	1.5	14.7	22.4	46.9
	NaOH, 0.1%	66.9	72	38.6	1.5	14.5	22.5	47.1
	NaOH, 0.5%	65.7	114	40.1	1.2	14.0	27.6	42.6
	NaOH, 1.0%	62.8	187	44.7	0.7	11.0	28.6	41.7
	NaOH, 2.0%	58.9	244	47.4	0.3	10.2	29.9	40.8
	CaO, 0.1%	68.5	75	38.4	1.5	14.9	22.7	46.7
	CaO, 0.5%	58.3	80	39.6	1.2	14.0	22.8	48.9
	CaO, 1.0%	59.8	87	39.4	1.0	14.2	24.0	44.6
	CaO, 2.0%	60.9	78	40.0	0.1	14.4	23.4	45.3
琼枝(文昌县翁田) <i>Eucheuma gelatinae</i> (Wengtian, Wenchang County)	水, Water	59.1	45	40.0	1.5	17.9	22.5	46.2
	NaOH, 0.1%	52.5	58	39.9	1.5	18.1	22.4	45.0
	NaOH, 0.5%	47.0	107	42.3	0.7	14.5	25.4	43.1
	NaOH, 1.0%	44.9	152	45.6	0.5	14.4	27.4	41.4
	NaOH, 2.0%	44.8	145	46.5	0.1	14.4	27.3	41.9
	CaO, 0.1%	55.6	67	39.2	1.5	17.5	25.0	43.9
	CaO, 0.5%	52.9	70	39.9	1.5	18.0	23.0	44.8
	CaO, 1.0%	52.4	30	38.9	0.7	18.9	22.9	44.5
	CaO, 2.0%	49.5	34	39.8	0.4	18.7	22.6	45.0
耳突麒麟菜(琼海县 沙簪) <i>Eucheuma cottonii</i> (Shalao, Qionghai County)	水, Water	49.4	22	34.1	1.5	22.8	21.6	44.7
	NaOH, 0.1%	39.7	21	32.5	1.5	23.0	22.3	44.8
	NaOH, 0.5%	35.1	44	32.0	1.5	19.6	22.7	43.8
	NaOH, 1.0%	34.8	129	32.3	1.5	18.4	27.8	39.6
	NaOH, 2.0%	35.2	145	32.6	1.5	17.7	27.6	39.4
	CaO, 0.1%	39.0	33	34.0	1.5	19.8	22.6	44.9
	CaO, 0.5%	37.8	48	33.9	1.5	19.1	22.4	45.1
	CaO, 1.0%	37.8	33	33.2	1.2	20.4	22.1	45.0
	CaO, 2.0%	37.5	44	33.7	0.4	19.1	22.2	44.9
珍珠麒麟菜(琼海县 沙簪) <i>Eucheuma okamurai</i> (Shalao, Qionghai County)	水, Water	48.7	30	35.4	1.5	19.4	22.8	42.5
	NaOH, 0.1%	39.7	21	33.8	1.5	20.3	22.3	44.2
	NaOH, 0.5%	37.0	54	32.9	1.5	19.3	25.5	39.9
	NaOH, 1.0%	36.4	143	32.7	1.5	16.6	27.4	36.4
	NaOH, 2.0%	37.3	173	31.9	1.5	16.4	29.8	37.3
	CaO, 0.1%	39.1	62	34.4	1.2	19.3	22.2	39.1
	CaO, 0.5%	37.5	87	33.8	1.2	19.3	25.1	37.5
	CaO, 1.0%	36.9	41	32.3	1.0	24.3	22.9	36.9
	CaO, 2.0%	33.4	39	33.5	0.8	24.2	23.0	33.4

产率都相当高。本文的三种麒麟菜的产率与他们的结果很相似。

表 2. 经碱处理后海藻的卡拉胶产率与性质  
 Table 2 The production rate and properties of carrageenan  
 obtained by pretreating with alkali and then extracted by water

预处理方法 Pretreating methods	海藻种类 Species	采集地点 Sampling locale	产率 Production rate (%)	凝胶强度 Strength of Gel (g/cm <sup>2</sup> )	凝固点 Gelation temperat- ure (°C)	透明度 Trans- parency	硫酸基 含量 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (%)	3,6-内醚 -半乳糖 3,6-AG (%)	半乳糖 Galacto- se (%)
NaOH(稀) NaOH (Diluent)	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	清澜 Qinglan	30.6	65	39.5	1.5	16.1	22.9	43.9
	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	翁田 Wengtian	28.8	54	38.8	1.5	17.9	22.8	43.7
	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	沙笔 Shalao	34.1	22	36.6	1.5	16.1	20.6	48.7
NaOH(浓) NaOH (Concentra- ted)	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	清澜 Qinglan	43.7	346	48.9	0.7	11.4	29.5	40.2
	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	翁田 Wengtian	26.4	385	44.9	0.7	12.5	31.2	39.9
	琼枝 <i>E. gelatinae</i>	沙笔 Shalao	38.5	299	48.7	0.7	12.8	27.8	41.4
	耳突麒麟菜 <i>E. cottonii</i>	沙笔 Shalao	29.6	521	32.1	1.5	13.2	33.6	40.0
	耳突麒麟菜 <i>E. cottonii</i>	清澜 Qinglan	49.4	498	31.9	1.5	14.6	32.6	39.5
	珍珠麒麟菜 <i>E. okamurai</i>	沙笔 Shalao	31.4	520	32.3	1.5	13.7	33.9	39.7

## 2. 凝胶强度

用水直接提取的卡拉胶,凝胶强度最低;用 NaOH 提取的凝胶强度随 NaOH 浓度的增加而增强;用 2%NaOH 提取的比水提取的高 3—5 倍;用 CaO 提取的多数比水提取的稍高点,但差别不大。用稀 NaOH 处理的对提高凝胶强度的作用很小,效果最好的是用浓 NaOH 处理的。其凝胶强度比水直接提取的高 5—22 倍。经这样处理后,琼枝卡拉胶的凝胶强度在 300g/cm<sup>2</sup> 左右,耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的达 500g/cm<sup>2</sup> 左右,都是质量好、强度高的卡拉胶产品。

## 3. 凝固点

琼枝用水提取的卡拉胶的凝固点与用 CaO 提取的基本一样,多数在 39—40°C 之间,比 NaOH 提取的低。用 NaOH 提取的凝固点随 NaOH 浓度的升高而升高。耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的凝固点不同于琼枝,水提取的最高,而且 CaO 提取的比 NaOH 提取的稍高些,但差别都很小。用浓 NaOH 处理的琼枝,其凝固点也升高,而耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的不升高,见表 2。琼枝的凝固点和它的凝胶强度一样,随 NaOH 浓度的升高而升高,而耳突和珍珠麒麟菜的无此现象。显示海藻种类不同,碱的作用也不同。

#### 4. 透明度

琼枝用水和稀 NaOH 或 CaO 提取的凝胶的透明度最好,为 1.5。NaOH 或 CaO 的浓度超过 0.5% 的透明度便逐渐下降。耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜用水和 NaOH 提取的都很好,只有 1% 以上 CaO 提取的透明度才不好。琼枝用浓 NaOH 处理的透明度较差,而耳突和珍珠麒麟菜的透明度不受这一处理的影响,仍然很好。

#### 5. 化学组成

琼枝、耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜用水和用 CaO 提取的卡拉胶,其硫酸基含量基本一样,比 NaOH 提取的高。NaOH 提取的浓度愈大,硫酸基的含量愈低。清澜的琼枝由水提取的 14.7% 减少到 2% NaOH 提取的 10.2%,翁田的琼枝则由 17.9% 减少到 14.4%,这两份琼枝卡拉胶的硫酸基含量比一般麒麟菜属卡拉胶的硫酸基含量低。耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的分别由 22.81% 和 19.4% 减少到 17.7% 和 16.4%。用稀 NaOH 处理的,硫酸基含量基本没有变化。用浓 NaOH 处理的对耳突和珍珠麒麟菜的影响最大,其硫酸基含量下降到 13—14% 左右。

原料用 NaOH 提取的卡拉胶,它们的 3,6-内醚-半乳糖(缩写为 3,6-AG)含量与 NaOH 的浓度有关,浓度大的,3,6-AG 含量高。清澜琼枝的卡拉胶由 22.4% 增加到 29.9%,翁田的由 22.5% 增加到 27.3%。耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的分别由 21.6% 和 22.8% 增加到 27.6% 和 29.8%。用 CaO 提取以及用稀 NaOH 处理的对 3,6-AG 含量没有明显的作用。影响最大的是用浓 NaOH 处理的耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜,其 3,6-AG 含量增加到 33% 左右。

根据化学组成结构与凝固性能等的不同可将卡拉胶分为  $\kappa$ -、 $l$ - 和  $\lambda$ -卡拉胶等七种类型。 $\kappa$ -卡拉胶的凝固性能最好,其次是  $l$ -卡拉胶,而  $\lambda$ -卡拉胶不能凝固。本文提取的卡拉胶都能凝固,因此不是  $\kappa$ -卡拉胶便是  $l$ -卡拉胶。在化学组成方面, $\kappa$ -卡拉胶是所有卡拉胶类型中硫酸基含量最少,3,6-AG 含量最多的,其化学组成根据 Black<sup>[51]</sup> 分析角叉菜  $\kappa$ -卡拉胶的结果是,硫酸基含量为 25.5—33.0%,3,6-AG 含量为 19.9—28.4%。McCandless<sup>[52]</sup> 分析同种卡拉胶的结果是硫酸基 22.6—25.6%,3,6-AG 22.4—28.1%。Doty<sup>[8]</sup> 分析四种麒麟菜  $\kappa$ -卡拉胶,其硫酸基含量没改性的为 23.28—28.87%,改性的为 22.05—28.22%,3,6-AG 含量没改性的为 21.00—25.84%,改性的为 23.33—29.05%。 $l$ -卡拉胶的化学组成根据 Dawes 分析的具钩麒麟菜的结果是,硫酸基含量没改性的为 32.2—33.9%,改性的为 28.3—29.2%,3,6-AG 含量没改性的为 15.1—16.3%,改性的为 21.7—21.9%。Doty<sup>[8]</sup> 分析的两种麒麟菜  $l$ -卡拉胶,其 NaSO<sub>3</sub> 含量没改性的为 35.29—36.46%,改性的为 31.59—34.21%,3,6-AG 含量没改性的为 18.07—20.89%,改性的为 21.50—25.46%。我们测的琼枝卡拉胶没改性的 3,6-AG 含量与上述  $\kappa$ -卡拉胶的结果相似,而硫酸基含量不仅比  $l$ -卡拉胶低的很多而且比  $\kappa$ -卡拉胶的也低不少,碱改性后硫酸基含量更低,与一般  $\kappa$ -卡拉胶不同。我们分析的没改性的耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜卡拉胶,其成分与 Doty 和 Mc Candless 的结果相似,都是  $\kappa$ -卡拉胶。但改性后,硫酸基含量便比他们的低很多,而 3,6-AG 又比他们的高,更接近  $\kappa$ -卡拉胶的理论值。这一

情况很值得注意,可能它们是一类低硫酸基的 K-卡拉胶。

碱改性能减少卡拉胶中的硫酸基含量,同时增加 3,6-AG 含量,从而提高其凝胶强度,这已为 Rees 等学者所证明。Dawes 等用 12.5%Ca(OH)<sub>2</sub> 提取,硫酸基平均减少 4.3%,3,6-AG 平均增加 5.9%。本文采用的浓 NaOH 处理法,使硫酸基平均减少 6.4%,使 3,6-AG 增加 11.0%。显示这一方法比 Dawes 等国际常用的方法效果更高。

## 6. 外加电解质对卡拉胶凝固性的影响

卡拉胶与琼胶在凝固性能上的主要差别是,外加电解质对卡拉胶的凝固性能影响极大,而对琼胶的影响很小。本文对比了不同电解质与不同浓度 KCl 的作用。卡拉胶和琼胶的浓度都是 1.0%,然后加入不同种类和不同浓度的 KCl,加热溶化后测其凝固点,冷却后测其凝胶强度,结果见表 3。

表 3 电解质对卡拉胶凝固性的影响

Table 3 The effect of electrolyte on gelling abilities of carrageenan

电 解 质 Electrolyte	凝胶强度 Strength of glue (g/cm <sup>2</sup> )					凝固点 temperature of Gelation (°C)				
	琼枝 卡拉胶 Eg. Carr.	耳突 卡拉胶 Ec. Carr.	日 本 卡拉胶 Carr. (Jap.)	西 德 卡拉胶 Carr. (GFR)	琼 胶 Agar	琼枝 卡拉胶 Eg. Carr.	耳突 卡拉胶 Ec. Carr.	日 本 卡拉胶 Carr. (Jap.)	西 德 卡拉胶 Carr. (GFR)	琼 胶 Agar
	空白, Without	54	4	5	17	299	34.8	5.0	10.5	14.3
KCl, 0.1%	138	68	49	30		42.9	27.2	29.5	27.8	
KCl, 0.2%	167	124	110	60	324	46.7	33.6	34.4	34.5	32.0
KCl, 0.3%	164	210	200	165		49.6	38.2	39.4	39.4	
KCl, 0.5%	126	339	285	250	310	54.9	45.4	46.8	45.4	32.0
KCl, 1.0%	171	504	413	380	288	61.8	54.4	57.2	56.2	32.6
KCl, 1.5%	117	508	508	520		65.0	61.4	66.2	64.2	
KCl, 2.0%	109	483	434	441	263	68.9	68.4	71.0	67.6	34.0
NaCl, 0.2%	50	27	15	19		36.5	16.6	18.2	19.0	
NH <sub>4</sub> Cl, 0.2%	72	102	45	39		42.5	27.4	28.6	28.1	
CaCl <sub>2</sub> , 0.2%	44	109	40	20		33.7	25.0	24.0	23.5	
MgCl <sub>2</sub> , 0.2%	53	27	45	22		37.3	22.0	22.4	21.7	
RbCl, 0.2%	205		113	90		47.6		35.8	33.8	
CsCl, 0.2%	104	60	58	50		41.8	26.3	28.0	28.8	
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.2%	123	44		44		43.2	27.6		29.2	

不加电解质的卡拉胶,凝胶强度很低,远远不如琼胶的好,但加入少量 KCl 后,凝胶强度便有很大提高,甚至比琼胶的还高。KCl 加入量为 1.0—1.5%者,凝胶强度达到最高点。琼枝的卡拉胶不加电解质时,其凝胶强度比其他三种卡拉胶高,但加入 KCl 后,提高的不如其他三种大。不同种类的电解质对不同的卡拉胶的影响不同。对琼枝卡拉胶来说,RbCl 的作用最大,其次是 KCl、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CsCl、NH<sub>4</sub>Cl、MgCl<sub>2</sub>、NaCl、CaCl<sub>2</sub>。对耳突麒麟菜卡拉胶来说,KCl 的作用最大,其次是 CaCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、CsCl、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl。这表明卡拉胶的来源不同,受电解质的影响也各异。

在凝固点方面,所有卡拉胶的凝固点在试验的 KCl 浓度范围内随 KCl 的浓度上升

而上升。铷和钾对卡拉胶凝固点的影响最大,钠的作用最小。不加电解质的卡拉胶,除琼枝卡拉胶外凝固点都很低,在室温(20°C)时不能凝固。琼胶的凝固点受外加电解质的影响很小。

## 结 语

我国海南岛生长的三种麒麟菜含有丰富的卡拉胶,经碱处理后凝胶强度提高很大,特别是耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜用浓碱处理后达到 500g/cm<sup>3</sup> 左右,是高强度的卡拉胶产品,故耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜是制造 K-卡拉胶的很好原料。由琼枝制备的卡拉胶其凝胶强度虽不如耳突麒麟菜和珍珠麒麟菜的高,但也是制造 K-卡拉胶的较好原料。

碱改性对卡拉胶产率、化学组成与物理性质的影响很大,其作用的大小随所用碱改性的方法与海藻的种类而异。以提高凝胶强度的效果来说,以用浓 NaOH 处理的方法最好。

从所得制品的凝固性和 3,6-AG 含量来看,由这三种原料制成的卡拉胶都属 K-卡拉胶,但硫酸基含量,特别是碱改性后的硫酸基含量比一般 K-卡拉胶的低很多,这一点比较特殊。

## 参 考 文 献

- [1] 史升耀, 1981。一种用途广泛的海藻多糖——卡拉胶。海洋科学, (2): 47—53。
- [2] 史升耀、张燕霞、刘万庆、李智恩, 1983。江蓠琼胶产率, 物理性质和化学组成的季节变化。海洋与湖沼 14(3): 272—277。
- [3] 牛山静一、伊藤佐加三, 1953。オユ<sup>レ</sup>ノ及び<sup>レ</sup>キリンサイ<sup>ノ</sup>ノ处理方法。特许公报 昭28—4037。
- [4] Anderson, N. S., T. C. S. Dolan and D. A. Rees, 1978. Carrageenans Part VII. Polysaccharides from *Eucheuma spinosum* and *Eucheuma cottonii*. The covalent structure of l-carrageenan. *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 2173—2176。
- [5] Black, W. A. P., W. R. Blakemore, J. A. Colquhoun and E. T. Dewar, 1965. The evaluation of some red marine algae as a source of carrageenan and of its k- and λ-components. *J. Sci. Food Agric.*, 16: 574—585。
- [6] Dawes, C. J., N. F. Stanley and D. J. Stancioff, 1977. Seasonal and reproductive aspects of plant chemistry, and l-carrageenan from Floridian *Eucheuma*. *Bot. Mar.*, 20(3): 137—147。
- [7] Dawes, C. J., N. F. Stanley and R. E. Moon, 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(7): 437—442。
- [8] Doty, M. S. and G. A. Santos, 1978. Carrageenans from tetrasporic and cystocarpic *Eucheuma* species. *Aquatic Bot.*, 4: 143—149。
- [9] International Trade Centre UNCTAD/GATT. 1981, Pilot survey of the world seaweed industry and trade 111p.
- [10] McCandless, E. L., J. S. Craigie and J. A. Walter, 1978. Carrageenans in the gametophytic and sporophytic stages of *Chondrus crispus*. *Planta*, 112: 201—212。
- [11] Mshigeni, K. E. and A. K. Semesi, 1977. Studies on carrageenans from the economic red algal genus *Eucheuma* in Tanzania. *Bot. Mar.*, 20(4): 239—242。
- [12] Percival, E., 1978. Sulfated polysaccharides of the *Rhodophyceae*—a review. *ACS Symp. Ser.* 77, 213—224。
- [13] Pickmere, S. E., M. J. Parsons and R. W. Bailey, 1978. Composition of *Gigartina* carrageenan in

relation to sporophyte and gametophyte stages of the life cycle. *Phytochem.*, 12: 2441-2444.

- [14] Rees, D. A., 1969. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 24: 267-332.
- [15] Strong, C. H. D., 1975. Process of extracting carrageenan from seaweed. U. S. S. 8, 907, 770.

## PREPARATION AND PROPERTIES OF CARRAGEENAN FROM SOME SPECIES OF *EUCHEUMA* IN HAINAN ISLAND, CHINA

Shi Shenyao, Liu Wanqing, Li Zhien and Zhang Yanxia

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

### Abstract

This paper deals with the preparation of the carrageenan from some species of genus *Eucheuma*, they are *E. gelatinae*, *E. cottonii* and *E. okamurai* collected in Hainan Island, China. The properties of carrageenan produced were also studied.

In the preparation, extraction in water afforded the highest yield, and those pretreated with concentrated NaOH and then extracted by Zate gave the lowest yield. While the gel strength of carrageenan extracted in water with 0.1% NaOH were the lowest and those extracted with 0.1-2.0% CaO had no significant effect on the gel strengths.

The gel that extracted by 2% NaOH had the strength 3-5 times higher than those extracted in water. The maximum gel strengths of carrageenan obtained by pretreating with concentrated NaOH (*E. gelatinae* 346-385 g/cm<sup>2</sup>, *E. cottonii* 498-521 g/cm<sup>2</sup>, *E. okamurai* 520 g/cm<sup>2</sup>).

The sulfate and 3,6-AG contents of carrageenan were: 10.2-18.9% and 21.0-31.2% from *E. gelatinae*, 13.2-23.0% and 21.6-33.6% from *E. cottonii* and 13.7-24.3% and 22.2-33.9% from *E. okamurai* respectively.

The above results show that *E. gelatinae*, *E. cottonii* and *E. okamurai* grown in Hainan Island in China hold great promise as raw materials for K-carrageenan production.

**Key words:** Algae preparation, Carrageenan, *Eucheuma*