

褐藻及褐藻酸的研究现状和进展^{*}

吴金华 王资生

(盐城工学院海洋工程系, 盐城 224003)

摘 要 褐藻及从褐藻中分离出的一种重要化合物——褐藻酸具有广泛的应用价值。对褐藻的生物性状、地域分布及其产品褐藻酸的种类、地域分布、化学结构、理化性质、生产工艺及应用作一全面的阐述。

关键词 褐藻 褐藻酸 褐藻胶

分类号 S968.42

世界海洋资源丰富,是人类食品、保健品、医药用品的宝库。在辽阔的海域中,生长着茂盛的海藻,海洋藻类约有一万余种,分属十个藻门。褐藻即是其中一类藻门的总称,约有1 500多种,人们所熟知的海藻如:海带、昆布、裙带菜、羊栖菜等都属于褐藻门。

随着科学技术的发展,褐藻的开发利用引起了人们广泛的重视。褐藻的重要产品褐藻酸具有广泛的食物、药用保健价值。

本文对褐藻的分布、生物性状及其重要产品褐藻酸种类、结构、理化性质、生产工艺及其应用作一较为详细的总结与阐述。

1 褐藻

1.1 生物性状

绝大多数为海产藻类,营固着生活。在1 500多种褐藻中,产于淡水的仅10种左右,其中有两种在我国嘉陵江中发现。其植物体均由多细胞构成,结构也比较复杂。褐藻色素体中除含有叶绿素A、C外,胡萝卜素和叶黄素的含量特别多,所以褐藻呈褐色。其同化产物不是淀粉,而是粘多糖和甘露醇,营养细胞均无鞭毛,游动孢子和雄配子具有两条侧生不等长的鞭毛,繁殖的方式有多种,都能行有性生殖,在生活史中多有明显的世代交替,常见而且作食用的有海带和裙带菜^[1]。

1.2 地域分布

褐藻类约有250属,一般褐藻为冷水性海藻,

多生长在寒带或南北极海中,但也有少数的褐藻,如马尾藻等,生长在热带海中,褐藻多数为阴生海洋植物,有些能够在弱光低温下生长,所以在极海区域生长很茂盛。但在热带地区的地中海和美国Florida州的海中,海底岩石上也有褐藻生长。美洲巨藻资源丰富,仅墨西哥年产就高达3万t,欧洲的指状海藻和泡叶藻资源丰富,仅挪威的褐藻资源贮量约为1 100万t^[2]。

我国海域辽阔,褐藻资源丰富,沿海常见的褐藻种类有:铁钉菜、鹿角菜、昆布、裙带菜、马尾藻、海带等,我国的褐藻除马尾藻外,主要分布于北方沿海,海带和裙带菜在我国的自然生长,仅限于辽东和山东半岛的肥沃海区;而人工养殖的海带,已推广到长江以南、浙江、福建以至广东汕头地区,马尾藻是热带及温带的藻类,我国南方的种类和数量都比北方多,据调查马尾藻的数量海南省最多,年产干藻约1万多t,约占全国其它地区产量的一半^[2]。

2 褐藻胶

2.1 化学结构

褐藻胶是从海带、马尾藻、巨藻等褐藻中提取的多糖聚合物,主要有两种糖醛酸单体聚合而成,一种是B-D-甘露糖醛酸(简称M),另一种是 α -L-古罗糖醛酸(简称G)。这两种糖醛酸的链式结构非常相似,仅区别于C5上羟基位置不同,但它们成环后的构象进一步聚合成链的空间结构,差别

* 收稿日期:1999-03-26

非常大,因而决定了它们理化性质的差异。

整个褐藻酸大分子是由多聚 α -L-古罗糖醛酸(G)_n,多聚 β -D-甘露糖醛酸(M)_n 以及 (MG)_n 即 α -L-古罗糖醛酸和 β -D-甘露糖醛酸构成(见图1)。

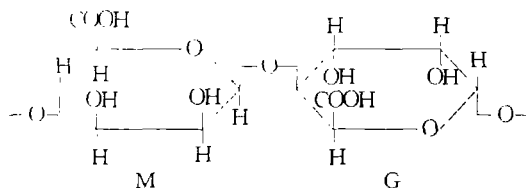


图1 褐藻酸分子结构中三部分基团示意图

(M)_n:...(β -1,4)M(β -1,4)M(β -1,4)M(β -1,4)...

(G)_n:...(α -1,4)G(α -1,4)G(α -1,4)G(α -1,4)...

(MaGb)_n:...(β -1,4)M(β -1,4)G(α -1,4)M(β -1,4)M(β -1,4)G(α -1,4)G(α -1,4)G...

M—甘露糖糖醛酸残基 G—古罗糖醛酸残基;a,b 为 1,2,3,...自然数

2.2 理化性质

褐藻酸的钠盐即通常所指的褐藻胶,褐藻酸及其衍生物也统称为褐藻胶。其天然聚合物亲水性极强,依据其溶解性的差异分为水溶性褐藻酸盐和水不溶性褐藻胶两大类:水溶性褐藻酸盐包括褐藻酸的一价盐(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)、镁盐、汞盐及其它一些衍生物;水不溶性褐藻胶包括褐藻酸及其除镁和汞之外的二价盐和三价盐。其中应用得最广的是褐藻酸钠、褐藻酸钙、褐藻酸丙二酯。

2.2.1 溶解性和粘度

褐藻酸含有游离羧基,性质活泼能和 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 成盐,呈粘稠状胶液,而褐藻酸的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 盐不溶于水。褐藻酸在纯水中几乎不溶,为无色非晶体物,也不溶解于乙醇、四氯化碳等有机溶剂。褐藻酸能与蛋白质、蔗糖、甘油、淀粉、磷酸盐类共溶。褐藻胶在水溶液中的溶解性随 pH 的增大而增加,在 pH 为 5.8~7.5 之间褐藻酸的盐溶液呈均匀透明液体,粘度随 pH 的变化却成一倒钟形曲线,在 pH 为 7 时其粘度最大。

2.2.2 凝胶特性

褐藻胶在 pH5.8 以上易溶于水,在 pH5.8 以下其水溶性下降,逐渐形成凝胶;pH 降到 3 以下时,褐藻酸脱水析出。褐藻酸可与多价阳离子产生凝胶。

2.2.3 稳定性

褐藻胶无论是在水溶液中或是干品,都会发生不同程度的降解,其粘度不断下降。褐藻胶在中性条件下,降解速率较低;pH 小于 5 或大于 10 时,其降解速率明显加快。一般而言,褐藻胶在 60℃ 以下比较稳定^[1]。

2.3 种类与分布

褐藻酸作为褐藻细胞之间主要的填充物质。用稀碱提取法提得褐藻酸是甘露糖醛酸和古罗糖醛酸按不同比例聚合而成的,研究表明,褐藻的种类不同,其褐藻酸的 M 和 G 比例也不同。另外,Haug^[1]调查研究了泡叶藻属及墨角藻属的甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的分布,了解构成细胞间隙的主体是甘露糖醛酸,而细胞壁是由古罗糖醛酸或者甘露糖醛酸与古罗糖醛酸所组成。在海带中也存在同样的倾向,但其化学结构还未能完全搞清楚。

褐藻的种类、生长地点、季节、部位不同,褐藻酸的含量也有差异,夏季积蓄较多,欧美提取褐藻胶的巨藻属、泡叶藻属、海带属的干体中褐藻胶占 9%~40%;日本的羽叶藻,腔昆部,铜藻、海带的干燥体中褐藻酸占 10%~30%。长海带的子囊部的褐藻酸比其它部位少,这同纤维的质量有关^[3]。

2.4 世界生产状况

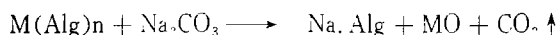
褐藻胶具有广泛的食物、药品应用价值,全世界都在开发应用,因而其用量也越来越大。欧洲挪威的褐藻资源非常丰富,其褐藻胶的生产技术也较为先进,产量较大,年产近 1 万 t。其产品有食用胶、药用胶、高纯度胶。美国的褐藻胶工业在世界占有重要地位,年产近 1.5 万 t,其品种近百种,应用广泛,质量优,尤以胶的纯度、粘度、稳定性三大质量指标闻名于世^[4]。

我国的海藻胶工业是随着提碘工业发展起来的,经过十几年的努力,摸索总结出现行的工艺。与美国、挪威等先进国家相比,制胶工艺大体相同,但设备差距较大,设备多为自制,许多工艺参数还达不到要求。因此生产产品单一,质量较差,尤以胶的纯度不高,粘度不稳定,溶解速度慢,在国际市场缺乏竞争力,售价仅为美国的 1/3~1/2。我国褐藻胶工业要赶超国际水平,必须提高企业管理水平,提高设备质量,生产过程必实现自动化和连续化,实行严格的中间质量控制。

2.5 生产工艺及流程^[2]

2.5.1 生产原理 褐藻胶提取工艺是一种典型

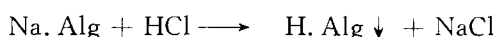
的离子交换过程。褐藻在碱和加热的作用下,使藻体中的水不溶性褐藻酸盐转化为水溶性的碱金属盐,如下:



M—表示钙、亚铁、铝等金属离子;

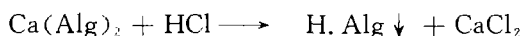
Alg 表示褐藻酸。

水溶性褐藻酸在无机酸钙盐作用下,与水溶液分离,形成水不溶性的褐藻酸或褐藻酸钙沉淀。

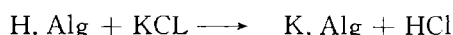
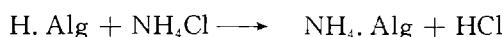
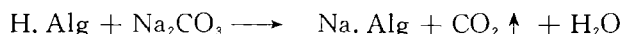


粗提过程既实现了褐藻酸的不溶性盐与水分离,同时又将大量无机盐、色素等水溶性杂质随水排出。

精制:将获得的粗制褐藻酸钙沉淀,用盐酸脱钙,转化为褐藻酸。



然后将褐藻酸与钠、钾、铵盐混和,制成不同类型褐藻胶。



2.5.2 工艺流程简图

褐藻(例如:海带)→浸泡与切碎→酸洗固色→消化→稀释→粗滤→漂浮→过滤→钙化脱钙或酸化→脱水→粉碎→液相中和脱水、固相中和→干燥→检验包装→成品

3 褐藻胶的应用

3.1 食品上的应用

褐藻胶的钠盐可以作为可塑剂,用于各种食品添加剂、纤维(褐藻酸人造丝)、冰淇淋、奶酪、果冻的稳定剂,应用极广。最近对褐藻酸排除体内胆固醇的作用,吸收体内锶、镉的效果,及其整肠作用或低热量性能进行评价,褐藻酸果冻在全世界作为膳食食品受到了人们的重视。世界上褐藻酸在食品工业中用量占总量的 35% 以上,且比例加大能使冰淇淋冰粒细腻;用于面包、蛋糕生产,使其体积膨胀,组织细腻,不易掉渣;用于面条、粉丝生产,可增强其韧性、色白耐煮,口感细腻;用于啤酒生产可大幅度缩短生产周期,提高产量;此外还可用于制造人造海蜇皮、凉粉、果冻、食品包装膜,效果特佳。在食品应用方面处于有待开发阶段,市场潜力大^[4]。

3.2 医药上的应用

3.2.1 抗凝血作用

褐藻胶是安全有效的止血药,其抗凝血作用与肝素相似。在医疗中,用褐藻胶制成的止血纱布,能止住压迫和包扎大动脉引起的出血。褐藻胶制成的各种药物剂型,在外科中应用较为普遍,如止血粉、止血海绵、喷雾止血剂等^[5]。

3.2.2 代血浆

低聚糖褐藻酸钠(MW2 000~2 600),可配成每 1 000 mL 含褐藻酸钠 4 g、葡萄糖 50 g、氯化钠 3 g、枸橼酸 0.015 g、十二水合磷酸氢二钠 0.113 g 的代血浆。对失血性休克、烧烫伤、中毒性休克、胃肠道出血及其它脱水症都有很好的疗效,它是维持血容量的良好的扩容剂。其扩容效率与右旋糖酐相似,对肝、肾、脾、骨髓无伤害,一般无过敏,能增进造血机能^[1]。

3.2.3 防放射作用

褐藻酸钠能减少放射性锶、镉在消化道的吸收,它可与锶、镉结合形成不溶物而排泄。放射性锶是核污染的产物,随着核试验的升级,人类正遭受着核污染的严重威胁。放射性锶,经消化道进入人体,大量积存在骨骼中,引起人类患白血病和骨癌。锶在人体内有效时间达 5 000 d 之久、半衰期长达 28 a。研究人员将放射性锶注入鼠的消化道内,然后注入褐藻酸钠,发现锶在消化道的吸收减少了 50%~80%,研究还发现服用一定量的褐藻酸钠能减少放射性锶在血液和骨骼中的含量^[6]。

3.2.4 减肥作用

褐藻酸与等分子的药物苯丙胺制成药物合剂,可作为食欲抑制剂,从而达到减肥的目的。同时也能减轻减肥引起的失眠^[7]。

3.2.5 抗癌作用

褐藻酸经口服对欧利希氏(Ehrlich)固形癌有抑制效果,并对 Metha 固形肿瘤也有预防作用^[7],它们与抗癌剂不同,对正常细胞无伤害作用,发现其特征是能使抗原的效应细胞的反应性产生亢进的一种免疫学上的药理作用。

3.2.6 人工牙模材

褐藻胶也是镶牙时使用的良好模材。医院里常用的褐藻酸印模材,即是以褐藻胶为原料配成的。将印模粉和自来水按 1:3 比例混和成胶液,使用 3 min 后形成固态。其原理:褐藻胶遇到钙离子时,即由胶体状态的褐藻酸钠变成了不溶于水的凝胶——褐藻酸钙从而凝固。(下转第 59 页)

前误差的合理分类一直被看得很重要。但不确定度概念的引入,使这种分类显得不重要了,如果有条件进行多次重复观测得到一系列可供统计分析的数据,则用A类评定,否则用B类。因此不确定度使误差实现了良好综合,成为一个整体。

4 结论

(1)不确定度与误差是两个截然不同的概念,

参 考 文 献

- 1 费业泰. 误差理论与数据处理. 北京:机械工业出版社,1995. 9~28
- 2 沙定国,刘智敏. 测量不确定度的表示方法. 北京:中国科学技术出版社,1994. 10
- 3 刘智敏. 误差与数据处理. 北京:原子能出版社,1981

Measurement Uncertainty and Error

Zhang Chunyong

(Department of Electric Engineering of Yancheng

Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)

Abstract The connexions and differences between Uncertainty and error are discussed in this paper. The results point out that uncertainty and error are essentially different conceptions, however, they are connected to a great extent; error is the foundation of uncertainty; uncertainty is the development and synthesis of error.

Keywords measurement; error theory; error; uncertainty

(上接第54页)

4 结束语

从以上的阐述可以看出,近年来对褐藻及褐藻胶的全面研究取得了重大进展,在食品行业,褐藻酸由于其独特的性质而越来越受欢迎;其药

但它们之间有密切的联系。误差是不确定度的基础,不确定度是误差的综合和发展。

(2)不确定度使测量结果的质量评定有了统一的定量标准,它的推广应用对于实现交流有现实意义。

用价值也逐步为人们确证并加以应用。

随着研究的深度和广度的加大和拓宽,并根据目前的研究成果,我们可以预见并期待褐藻酸在食品、医药、环境污染治理等方面发挥更大的作用。

参 考 文 献

- 1 南开大学主编. 普通生物学. 北京:高等教育出版社,1983. 323
- 2 黄志斌. 水产品综合利用工艺学. 北京:中国农业出版社,1996. 89~93
- 3 H·Mateus, J. M. Regentein, et al, Economic Bot. 1977(31):24
- 4 张兴荣. 褐藻胶的应用价值. 中国海洋报,1998-10-17(3)
- 5 谭征. 海洋博物馆. 天津:天津教育出版社,1996. 267
- 6 姜凤梧. 中国海洋药物辞典. 北京:海洋出版社,1993. 267

Present state and development of stuies on the brown algae and the brown alginicacids

Wu Jinhua Wang Zisheng

(Department of Ocean Engineering of Yancheng

Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)

Abstract The paper reported that the brown algae and its important product-alginic acid, which is extracted from the algae, are widely applied. It summarizes geographic distribution and biological characteristic of the algae, and the distribution, variety, chemical structure, physical and chemical property, production process, and application of the alginic acid were also introduced in this paper.

Keywords Brown algae; Alginic acid; Algin