

麒麟菜中Carrageenan之萃取及其特性測定

陳茂松·王燕鳳

Studies on the Extraction and Characteristics of Carrageenan from *Euchuma*

Mao-song CHEN and Yen-fong WAN

By using 95°C hot water and alcoholic precipitation method, the carrageenan was extracted from some kinds of *Euchuma* such as *E. serra*, *E. muricatum*, *E. spinosum* and *E. cottonii*. The results showed that the yield of the *E. muricatum* was 62.6% the highest one, followed by those of *E. cottonii* and *E. spinosum* and the yield of *E. serra* was 27.6%, the lowest one. The specific viscosity of carrageenan extracted from *E. spinosum* was always higher than that of *E. cottonii*.

By using 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 and 0.30% NaOH solutions instead of water, the carrageenan were extracted from *E. muricatum* and *E. cottonii*. The yield and the specific viscosity of carrageenan decreased when the NaOH solution was used. However, the differences in the yield between them were not obvious owing to the various concentrations of NaOH used.

The specific viscosity of 0.5% carrageenan solutions decreased while the temperature increased between 30 and 90°C. The specific viscosity at 90°C was lesser than half of that at 30°C. The 0.2% carrageenan solution was found to increase in the transmittance about 3~8% at 330 nm after filtering through the active carbon layer, while the effect of filtering through the diatomaceous earth was next to it.

the extracted K-carrageenan and I-carrageenan were respectively condensed to gel state by adding KCl or CaCl₂ solution. After being frozen, the gel was thawed in 0.5% KCl or CaCl₂ solution and then dried them up. The specific viscosity of the dried carrageenan decreased abruptly from 22.9% and 40.0% to 5.0% and 2.7% respectively. Therefore, the freezing dehydration method of carrageenan still remains further studies.

紅藻膠 carrageenan 係紅藻類之 *Cigartina* sp., *Chondrus* sp. 及 *Eucheuma* sp. 的細胞間物質，加以萃取，精製而成的高分子電解質多醣，在食品、化粧品上可做分散劑、安定劑等，其用途甚廣。

據曾等¹⁾報告，本省產麒麟菜有三種，即 *Eucheuma serra*, *E. cottonii* 及 *E. audiolis* 等。其中產量最豐富者為 *E. serra*，據其估計年產約有 20 噸（乾重）之譜，菲律賓的麒麟菜天然生產原僅 60 噸，但因淺海養殖之成功，年產量已提高至大約 1,000 噸。基於本省已有龍鬚菜養殖成功的先例，麒麟菜養殖似亦可嘗試，如獲成功，年產量當可大大提高，如斯者自可產生 carrageenan 抽製問題，乃從事此項試驗做為將來之預備，一方面如能促使此項養殖業之興起則有幸焉。

試 料

本試驗所用試料均為乾藻，分為天然生長及養殖者兩種。除其中一個樣品於採集後略予水洗乾燥外，其餘均經原樣乾燥，由於附着鹽分被乾燥濃縮，故表面有白色食鹽結晶物存在，水洗乾燥者則無

此種現象。於同一時期及地點採集者為一種樣品，試驗時由同一樣品抽出任何一個體使用，因大小不一，或有個體差出現，自所難免。除 *Euचेuma serra* 為本省北部所產者外，餘均產於菲律賓，由當地人採集寄來，平常貯於PE袋中置室溫下保存。

試驗方法

1. 水分：秤取一定量之原藻或成品樣品，置 105°C 恒溫箱中，經 5 小時後減失之重量百分率為水分。

2. carrageenan：秤取原藻10g，用水很快地沖洗附着於表面之鹽分等後，放入 1000ml 容燒杯中，加水 400ml，置於沸騰水浴內加熱了 3 小時，此時，須時時攪拌，將藻體壓潰，使完全溶解，而後用紗布過濾之，濾液中加入食鹽約 2g 及酒精 (ethyl alcohol) 1000ml，置於冷藏庫 (4°C) 內 16 小時，然後將白色粘質物再以紗布濾得，攤於竹簾上風乾即得 carrageenan，以其重量對於原藻重量之百分率表示。

3. 無水收率：將原藻及 carrageenan 各以無水物計算，所得之收率為無水收率，依下式算出之。

$$\text{無水收率}(\%) = \frac{\text{紅藻膠重量}(1 - \text{紅藻膠水分})}{\text{原藻重量}(1 - \text{原藻水分})} \times 100\%$$

4. 比粘度：將紅藻膠配製成爲 0.5% 水溶液，於 60°C 水浴中用 Ostwald 粘度計測定之。

$$\text{比粘度} = \frac{60^\circ\text{C 的 carrageenan}(10\text{ml}) \text{ 落下時間}}{60^\circ\text{C 的水}(10\text{ml}) \text{ 落下時間}}$$

5. SO₃：係用 Denis-Benedict 法²⁾測定，先秤取原藻 0.3g 於磁製蒸發皿中，加氧化劑 5 ml，充分混和後在水浴上加熱熱燒之，而後繼續灼熱 10 分鐘，最後將殘渣用 10% HCl 溶液溶解，定容後取一定量加氯化鋇溶液產生硫酸鋇沉澱，以重量法測定硫酸根量，結果以 SO₃ 表示之。

試驗結果與考察

1. 原藻的 carrageenan 含量及其特性：

原藻水分大約在 20% 左右，爲了避免供試料間的水分含量相差太大，乃在試驗前以 48°C 做 2 小時的乾燥，以期減低水分含量，並儘量使能達到齊一的水準。除 *Euचेuma serra* 未充分乾燥外，大部份樣品經乾燥後水分已降至 10~11% 之間，由此萃取的 carrageenan (無水收率) 量以本省產的 *Euचेuma serra* 爲最低，僅 27.6%，本樣品呈紅褐色，藻體遠較其他樣品爲小，葉面薄，一見即知細胞間物質微少，carrageenan 含量最多的係天然產的 *Euचेuma cottonii*，惟此一樣品在原藻採集後已經水洗曬乾，故其附着之食鹽等夾雜物減低，使得 carrageenan 含量相對的提高達 78.1%。就種類而言，*Euचेuma spinosum* 的紅藻膠含量大致可視做在 30~40% 之間，*Euचेuma cottonii* 則在 40~60% 之間，*Euचेuma muricatum* 檢體僅一個體，其收率爲 62.6%。因此，如按 carrageenan 含量之多寡評定原藻之優劣時，可得下列之順序。

E. muricatum > *E. cottonii* > *E. spinosum* > *E. serra*

雖然每種樣品之供試數目不同，樣品有限，上列順序並非完全正確，但係就實際測定結果縷列，當不會有太大的錯誤。至人工養殖者與天然生長樣品之間所含 carrageenan 亦無明顯的高低差別。同一種藻類在同一地方生長者，其細胞間隙物質含量並不盡相同，此種現象亦見於龍鬚菜中之洋菜成分含量³⁾。其原因似與成長情形、水質、水溫、生殖等複雜因素有關。Percival 認爲 carrageenan 存在於細胞或細胞間隙，可以提供屈性強度，故浪擊較大處，含量較多。

Table 1. Yield and chemical, physical disposition of carrageenan from some kinds *Eucheuma* algae.

material		carrageenan				major species	SO ₃ in dry matter
species	moisture	yield	dry matter yield (A)	viscosity (B) ratio (B) (A) × 100			
Culture <i>E. muricatum</i>	10.81%	74.5%	62.6%	7.28	11.62		12.77%
Natural <i>E. spinosum</i>	10.83	45.5	38.9	15.92	40.92	Iota	9.00
Culture <i>E. spinosum</i>	14.66	49.0	55.7	7.57	13.59	Iota	11.11
Natural <i>E. cottonii</i>	9.19	108.5	78.1	8.00	10.24	Kappa	14.14
Culture <i>E. cottonii</i>	13.71	57.0	61.6	4.28	6.94	Kappa	10.71
Natural <i>E. cottonii</i>	11.91	44.0	40.4	22.85	56.55	Kappa	—
Natural <i>E. cottonii</i>	11.35	68.0	60.1	17.09	28.43	Kappa	—
Culture <i>E. cottonii</i>	11.63	62.3	56.9	13.28	23.33	Kappa	—
Natural <i>E. spinosum</i>	11.35	45.3	39.7	40.00	100.75	Iota	—
Culture <i>E. spinosum</i>	14.38	38.0	43.1	13.33	30.92	Iota	—
Culture <i>E. spinosum</i>	11.13	34.3	30.0	34.42	114.73	Iota	—
Natural <i>E. serra</i>	23.21	33.0	27.6	51.00	184.78	Iota	—

在本試驗中，*Eucheuma spinosum* 的比粘度，最高者為44.00最低者為7.57，*E. cottonii*則在22.85~4.28之間。故就全部試料而言，前者較高。本省產之*E. serra*及菲律賓產之*E. muricatum*，測定樣品均只有一種，然其比粘度前者為所有樣品之首，後者則為屬於最低級之一。

比粘度與紅藻膠無水收率之間，具有關係存在，即 carrageenan 收率高者，比粘度則低，如*E. cottonii*即是，*E. spinosum*的比粘度指數（比粘度/無水carrageenan收率×100）高，甚至有超過100以上，此點可證明兩種*Eucheuma*在性質上的顯著不同。

根據用添加KCl及CaCl₂溶液方法檢查各種原藻所含 carrageenan的種類⁴⁾結果，*E. cottonii*屬於Kappa carrageenan而*E. spinosum*及*E. serra*則屬於 Iota carrageenan，至於 *E. muricatum*則不屬於兩種中任何一者。是否為μ-carrageenan或Lambda carrageenan 則尚須進一步化驗。當然一種藻類中所含 carrageenan，並非僅一種而已，是由不同比例的不同 carrageenan 所構成，上面的結果只顯示主要成份。加K⁺所形成的凝膠體硬而易碎，Ca⁺⁺則形成富有彈性的橡膠狀凝膠體，利用其特性各有不同的用途。

本試驗所測定的五個樣品包括 *E. muricatum*、*E. spinosum*、*E. cottonii*的SO₃含量，以無水物計在9.00~14.14%之間，此一數值與柳川⁵⁾的報告相去不遠。在本試驗所測定的各不同藻類之SO₃含量並無太大差異。

2. 原藻的鹼處理效果：

在洋菜製造時，原藻的SO₃基與COOH基含量比，對於萃取的洋菜膠強度具有密切關係⁶⁾，即其比數愈小，愈能製得高強度的洋菜。對於SO₃含量不甚多的原藻可用鹼處理加以調節，以降低SO₃

的含量。carrageenan的SO₃存於Ca⁺⁺不溶部份者多於可溶部份。如經過鹼處理，可使可溶部份如μ-carrageenan中的SO₃脫離，轉變成K-carrageenan的形態，故可提高凝膠強度。

筆者等在抽出*E. cottonii*及*E. muricatum*的carrageenan時，於抽出液中各添加0~0.30%的NaOH，結果如表2，由所得結果獲知收率方面：原藻為*E. muricatum*者收率降低較少，*E. cottonii*則降低比例較大，其中之一者，幾乎隨着NaOH濃度的增加而遞減。其比粘度的變化情形亦然，然收率與比粘度的減低情形有一共同的現象，即用0.05% NaOH抽出者，減少的比例最大，濃度再予增加者，減少的比率就較小了，由於鹼液的作用，似使carrageenan的部份聚合物被分解，分子減小，致粘度降低。故欲獲得高粘度的carrageenan時，則不可使用鹼液萃取。惟Rudersou指出，鹼處理可使原藻成分間的共價鍵構造得到規則性，而使膠強度提高。林⁶⁾試驗鹼處理結果使膠強度與牛奶反應表現增強。

Table 2. Carrageenan yield and viscosity ratio of alkali-treated some kinds

<i>Eucheuma algae.</i>							
concentration of NaOH soln.	Natural <i>E. cottonii</i> carrageenan		Culture <i>E. muricatum</i> carrageenan		Natural <i>E. cottonii</i> carrageenan		
	yield	viscosity ratio	yield	viscosity ratio	yield	viscosity ratio	
control	88.0%	9.3	55.0%	8.9	61.6%	18.3	
0.05	68.0	7.9	51.0	6.4	51.6	10.7	
0.10	62.0	7.6	60.0	7.4	45.0	9.3	
0.15	70.0	7.3	51.0	4.6	35.0	8.1	
0.20	66.0	8.9	52.0	8.4	44.0	5.7	
0.25	66.0	9.3	52.0	9.0	44.1	4.6	
0.30	68.0	7.6	55.0	4.3	40.0	3.6	

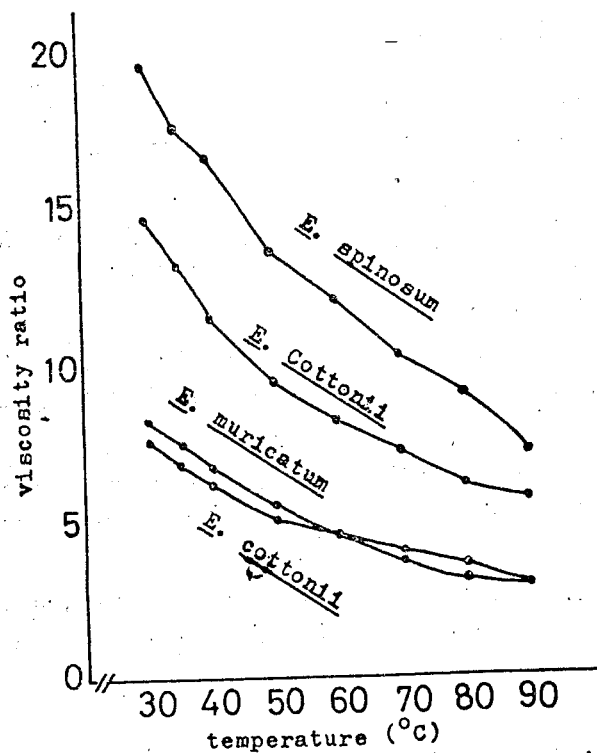


Fig1. Relation between viscosity ratio and temperature. (0.5% carrageenan concentration)

3. Carrageenan的粘度與溫度關係：

由各種麒麟菜製成的不同 carrageenan，調製成0.5%水溶液然後在一系列的不同溫度下測定比粘度，結果如圖1。由各種 carrageenan 水溶液所測定的比粘度，隨着溫度高低而大有變化，此種現象已見於過去的報告，本試驗中比粘度較高的*E. spinosum*和*E. cottonii*，其隨溫度的升高而減低的比率，由圖1即可窺知較大於另外兩種比粘度較低的*E. muricatum*及*E. cottonii*水溶液。

Carrageenan 可用做食品的保形劑而利用此種粘度的熱可逆性變化，在食品加工過程中，無論加熱或移送、攪拌等均較便利，而冷卻到常溫時，即可得希望的粘度。由於溫度愈低粘度愈高，故亦可用於做水產的包冰劑，其顏色透明，粘着性良好，必須形成強韌冰膜，發揮包冰效果。

4. Carrageenan 萃取液之過濾與脫色。

Carrageenan的水萃取液除*E. serra* 呈褐色外，餘均為土黃色，如未加以脫色則將嚴重地影響到品的外成觀，因此須加以過濾或脫色。筆者等將萃取液用紗布等濾材或加脫色劑等加以過濾，所得 carrageenan 成品的 0.2% 溶液用分光光度計測定結果，在 330nm 處有最大吸收帶，乃在此一波長下測定其透光率，結果列於表 3。

用紗布過濾時，只能將混入萃取液中的大型藻渣濾除，因此仍殘留微細浮游物，故其顏色較深，透光率亦低，而用濾紙（東洋定性濾紙 No. 2）過濾者，則已大有改善，但所帶的土黃（或紅褐）色係水溶性者，須用活性碳或矽藻土等予以脫色處理，結果以保溫濾斗（東洋定性濾紙 No. 2）中置一層活性碳，以之行過濾者脫色效果最佳，可使 0.2% carrageenan 溶液的 330nm 透光率提高 3~8% 不等，矽藻土則次之，而將活性碳直接加入萃取液行脫色者效果較差，其原因可能是懸浮於 carrageenan 溶液中的活性碳細粒，不能與色素部份充分接觸所致。因此筆者等建議採用活性碳層過濾方法，其效過必然會較大，而用過的活性碳，可用溫水反覆洗除色素後，仍可反覆使用。

Table 3. Percent transmittance (330nm) of discoloration treated some kinds carrageenan (0.2% sol.)

filtration method of carrageenan sol	percent transmittance		
	<i>E. spinosum</i>	<i>E. muricatum</i>	<i>E. cottonii</i>
gaze	61.0%	79.0%	48.7%
filtration paper	79.7	85.4	82.1
same, after added charcoal and boiled	80.8	88.7	83.4
same, by charcoal	83.7	93.1	87.2
same, by diatomaceous earth	81.9	91.6	85.3

Table 4. Yield, viscosity ratio and transmittance of carrageenan extracted from *Eucheuma* algae by different collection methods

items	<i>E. cottonii</i> (natural)		<i>E. spinosum</i> (cultural)	
	precipitation*	freezing**	precipitation*	freezing***
yield (%)	44.0	46.4	45.3	50.0
viscosity ratio (60°C)	22.9	5.0	40.0	2.7
transmittance (% , 330nm)	82.1	87.2	75.4	78.9

* by ethyl alcohol.

** firstly gelled with 0.5% KCl soln. then freezed and thawed in 0.5% KCl soln. finally.

*** firstly gelled with 0.5% CaCl₂ soln. then freezed and thawed in 0.5% CaCl₂ soln. finally.

5. Carrageenan凝膠的凍結耐性：

Carrageenan 的一般製法，係將原藻用水萃取，再將萃取液蒸發濃縮，而後用滾輪乾燥機乾燥，或加酒精，異丙醇使沈澱後，將沈澱凝固物乾燥而成，前者的製品因含有可溶性不純物，故品質不佳，後者則須加酒精等沈澱劑，爲了節省沈澱劑的用量，必先予以濃縮，已如前述，不僅費時，成本亦大。

本試驗乃利用Kappa-carrageenan與Iota-carrageenan溶液在 K^+ 及 Ca^{++} 在下，會形成凝膠原理，於carrageenan 萃取液中分別添加KCl或 $CaCl_2$ 使成5%溶液，放置常溫後即呈凝膠體，並依據洋菜(agar)凍結脫水方法，在 $-20^\circ C$ 實施凍結，而後各在0.5%KCl及 $CaCl_2$ 溶液中解凍，脫水乾燥之結果如表4。所得carrageenan 量較酒精沈澱法製成者略高，顏色亦因解凍時色素成分流失，呈色較淡，故透光率亦大，但粘度因凍結而顯著降低，幾近和水相同，由此證明carrageenan凝膠體的耐凍性較差，是否凍結溫度 $-20^\circ C$ 爲過低，尚須做一系列試驗後方能明瞭。由於Iota carrageenan凝膠體保水性大，而離漿水少的關係，欲參照洋菜凝膠的加壓脫水法似乎不可能，但Kappa carrageenan則否，故與凍結脫水法有進一步研究的價值。

摘 要

使用省產麒麟菜*Euचेuma serra* 1種及菲律賓產*E. muricatum* 1種、*E. spinosum* 5種、*E. cottonii* 5種萃取carrageenan，並從事其性狀及萃取方法的檢討。

1. carrageenan的含量(乾物量)以*E. muricatum*最高，62.6%以下依次爲*E. cottonii*、*E. spinosum*而以*E. serra*最低，僅27.6%。

2. 由*E. spinosum*萃取的carrageenan其比粘度恒高於原料爲*E. cottonii*者，前者與無水carrageenan之比(比粘度/無水carrageenan收率 $\times 100$)有達100以上者。

3. 用0~0.30%NaOH水溶液萃取的carrageenan其收率減少最少者約7%，最高者達約77%，其比粘度也普遍降低。

4. 0.5% carrageenan水溶液的比粘度在 $90\sim 30^\circ C$ 的範圍下，隨着溫度的升高而遞降。

5. carrageenan水溶液的脫色，以活性碳層過濾者，較用矽藻土，或直接加活性碳者，由測定濾液之透光率測定結果證明效果略佳。

6. carrageenan因 K^+ 及 Ca^{++} 而形成的水凝膠體，經凍結($-20^\circ C$)、解凍、乾燥後，收率及透光率雖較常法製成者略有改善，但比粘度則顯著降低。

參 考 文 獻

- 1) 曾文陽、陳忠信(1977)：臺灣的麒麟菜，臺灣省水產試驗所試驗報告，No. 28, 103~112.
- 2) 黑田久仁男(1952)：水產物を主とする分析の手引き(その2)北水試月報，9.12. 48~60.
- 3) 陳茂松、陳武雄(1969)：1968年本省外銷龍鬚菜之品質調查研究，臺灣省水產學會報，No. 1. 42~46.
- 4) Marine colloids (Philippine) INC. (1977): Test for *Euचेuma spinosum* or *E. cottonii*.
- 5) 柳川鐵之助(1942)：寒天植物分類體系と原藻品質との關係，工業圖書株式會社，東京。
- 6) 林惠清(1975)：臺灣產carrageenan之性質分析，國立臺灣大學海洋研究所碩士論文P. 66.