

紫菜烷基多苷硫酸酯的制备及其性能

钟剑霞¹, 谢苗², 甘纯玟²

(1. 福建师范大学 福清分校, 福建 福清 350300; 2. 福建农林大学 生物技术中心, 福建 福州 350002)

摘要: 利用二步法合成烷基多苷硫酸酯探讨反应条件对反应的影响, 优化制备条件, 并对合成产物的溶解性、表面张力、临界胶团浓度、亲水亲油平衡值、乳化力和泡沫性能等理化性质进行表征。结果显示, 以紫菜多糖和 $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪醇为原料时, 最适反应条件为: 温度 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂量 20 g/L , 脂肪醇和糖的摩尔比 $6:1$, 反应时间 3 h 。不同碳链长度的 APGS 的亲水性随碳链的增长而减小。APGS 溶液的表面张力随烷基链的增长而增大。 AC_{12} APGS 的 cmc 点浓度为 0.0045% , C_{14} APGS 的 cmc 点浓度为 0.005% , C_{16} APGS 的 cmc 点浓度为 0.008% , 而 C_{16} APG 在浓度为 0.01% 以下时则未表现出 cmc 点。在烷基链 $C_{10} \sim C_{16}$ 范围内, 随烷基碳链的增长, APGS 的 HLB 值减小, 其乳化力随烷基碳链的长度增加而增大; 其起泡力随碳链长度的增加而增大。合成的产物 APGS 是一种良好的乳化剂, 为坛紫菜资源利用开辟了一条新的途径。[中国水产科学, 2006, 13(6): 980–989]

关键词: 烷基多苷; 硫酸酯多糖; 坛紫菜

中图分类号: TQ423.113

文献标识码: A

文章编号: 1005–8737–(2006)06–0980–10

坛紫菜 (*Porphyra haitanensis*) 是产于中国南方的一种重要的经济红藻。研究表明, 紫菜的各种生物活性主要来自其中的多糖成分。紫菜多糖是一种聚半乳糖的硫酸酯, 含硫酸酯基 $6\% \sim 11\%$, 6-O-甲基-半乳糖 $3\% \sim 28\%$, 半乳糖 $24\% \sim 45\%$, 3,6-内醚半乳糖 $5\% \sim 19\%$, 它的化学成分会因种类、季节和生长地区的不同而有较大的差别^[1]。

硫酸酯多糖是指在糖羟基上带有硫酸基的水溶性多糖, 海藻、真菌及细菌的胞外和某些植物中均存在天然的硫酸酯多糖, 大多数硫酸酯多糖具有免疫调节、降血压、降血脂、降血糖、抗肿瘤、抗凝血及抗病毒等多种生理活性^[2–7]。多糖的组成结构会直接影响其生物活性, 研究探讨紫菜多糖的组成、结构及其对生物活性的影响, 对进一步深入研究开发紫菜多糖具有重要的意义。

烷基多苷 (Alkyl Polyglycosides, APG) 是以碳水化合物及其水解产物与脂肪醇为原料, 在酸的催化下缩合得到的产物。烷基多苷作为一种优良的表面活性剂, 可以直接应用于工农业、日化产品中。近年来, 烷基多苷的人工合成衍生物趋于活跃^[8], 在国内已被逐渐认识和应用, 预示烷基多苷在国内将有

大的发展。

烷基多苷硫酸酯 (Alkyl polyglycoside sulfate, APGS) 是一种阴离子型烷基多苷衍生物, 相关研究是利用磺化试剂 SO_3 、氯磺酸和氨基磺酸, 对烷基多苷进行磺化生成烷基多苷硫酸酯 (APGS)。因为烷基多苷的熔点约在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 若在此高温下进行磺化反应, 副反应比较多, 故一般需用有机溶剂将烷基多苷分散或溶解, 而反应结束后, 需将溶剂蒸出, 这给工业生产带来许多困难。本研究采用含有硫酸酯基的紫菜多糖为原料, 经二步法合成烷基多苷, 得到带有硫酸酯基的烷基多苷 (APGS), 为制备具有生物活性的烷基多苷衍生物提供一条新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料

坛紫菜: 市售干燥坛紫菜; 其他化学试剂均为分析纯或化学纯。

1.2 紫菜多糖的制备

紫菜多糖的制备工艺流程如图 1 所示。

1.2.1 预处理 取干紫菜 10 g , 置 50 mL 烧杯中, 用 80% 乙醇 20 mL 回流 1 h , 过滤, 弃去滤液; 用无

收稿日期: 2005–08–12; 修订日期: 2006–03–27.

基金项目: 福建省自然科学基金课题 (C0410038).

作者简介: 钟剑霞 (1979–), 女, 硕士, 从事食品化学研究.

通讯作者: 甘纯玟. Tel: 13110775827; E-mail: ganchunji1949@yahoo.com.cn

水乙醇 20 mL 回流提取 0.5 h, 过滤, 弃去滤液; 加 60% 丙酮 20 mL 浸泡, 搅拌, 静置, 真空过滤, 弃去滤液; 再用丙酮重复处理 1 次; 常温下用乙醚洗涤, 过滤, 在空气中干燥, 备用。

1.2.2 提取 经过预处理的紫菜置烧杯中, 加入蒸馏水 200 mL, 于 40 ℃ 水浴浸提 2~3 h, 抽滤, 分离滤液, 得到 40 ℃ 提取液; 滤渣中加入适量水, 继续在 60 ℃ 水浴中提取 2~3 h, 抽滤, 分离滤液, 得到

60 ℃ 提取液; 同上继续水提, 分别得到 80 ℃、100 ℃ 和 120 ℃ (用高压锅) 的紫菜多糖粗提液。

1.2.3 纯化 各粗提液中分别加入 95% 乙醇-醋酸钠, 使多糖脱水沉淀, 然后经 95% 乙醇、乙醚洗涤, 真空干燥, 得到粗提物。用 Sevag 法^[9] 去除蛋白后, 溶液经旋转薄膜蒸发器浓缩、冷冻干燥, 得到纯化的紫菜多糖。

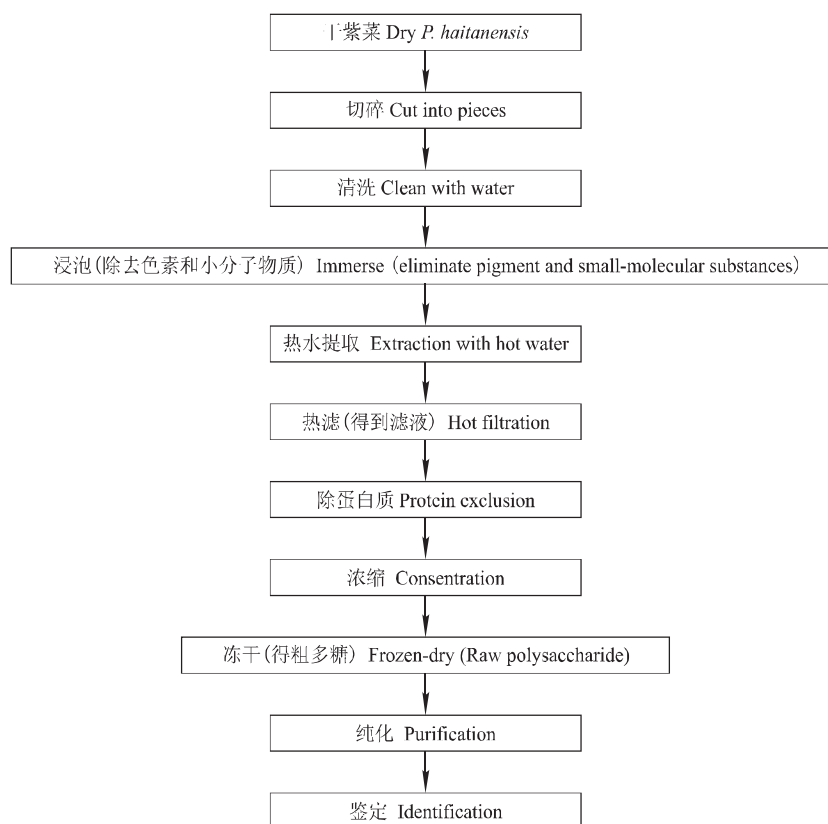


图1 紫菜多糖的制备工艺流程

Fig.1 Process of preparation in polysaccharide of *Porphyra haitanensis*

1.2.4 硫酸根含量测定 以 0.05 g/mL K_2SO_4 为标样, 用山梨醇比色法测定^[1]。

1.2.5 半乳糖和 3,6-内醚半乳糖的测定 分别用蒽酮-硫酸比色法和间苯二酚比色法^[1] 进行测定。以半乳糖和果糖为标准样。

1.3 紫菜烷基多苷硫酸酯的制备

1.3.1 制备方法 用 fischer 二步法制备^[10-11]。在三口烧瓶中, 加入正丁醇和多糖, 加入酸性催化剂, 在室温下搅拌至多糖完全分散后, 常压下搅拌加热至 100~120 ℃, 反应过程中不断分离生成的水分,

待溶液澄清后加入脂肪醇, 如十二醇、十四醇、十六醇等, 继续加热搅拌, 3~5 h 后加碱中和, 减压蒸出未反应的醇, 即得含不同长度碳链的产品。

1.3.2 转化率测定 用溶剂萃取法^[12] 分析产物中的残余多糖含量, 计算多糖的转化率。

多糖转化率 = $[(原料多糖量 - 乙醇不溶物量) / 原料多糖量] \times 100\%$ 。

1.3.3 反应条件优化

(1) 反应条件对反应的影响

固定其他实验条件, 以多糖的转化率、产品的性

状作为判定指标,分别观测催化剂种类、催化剂用量、原料糖醇比、反应温度和反应时间等各因素对反应结果的影响。

(2) 正交实验设计

根据以上各因素对反应结果的影响,采用四因素三水平 $L_9(3^4)$ 进行正交实验。

1.4 紫菜烷基多苷硫酸酯的表征

1.4.1 表面张力测定 在 DMPY-2C 型表面张力仪上用最大气泡法测定不同浓度(0% ~ 0.01%)样品的表面张力^[13]。将毛细管一端与被测液面接触,然后对管内加压,压力逐渐上升,当压力增至最大值时,管端突然吹出气泡且压力降低。由测出的最大压力,即可计算液体的表面张力。

根据 Laplace 公式: $\Delta P = 2\gamma/R$, 其中 ΔP 为气泡内外压力差, R 为毛细管半径, γ 为液体的表面张力。

$\gamma = \Delta P R / 2$, 对于同一表面张力仪, R 为毛细管半径为常数, 故得

$$\gamma = K \Delta P$$

用已知 γ 的蒸馏水进行实验, 求出常数 K , 并利用其计算其他液体的表面张力。

1.4.2 亲水亲油平衡值(HLB)测定^[14] 用观察法测定产品的 HLB 值: 将产物 1 g 溶于 300 mL 蒸馏水中, 充分搅拌使其溶解, 定容至 500 mL; 取 100 mL

溶液于比色管中, 观察液体的外观和颜色, 并与标准对照。

1.4.3 乳化力测定^[15] 将所测样品用蒸馏水配成 0.15% 的水溶液, 分别取 40 mL 溶液和 40 mL 液体石蜡加入碘量瓶中, 上下振摇 5 次, 静置 1 min 后再上下振摇 5 次, 然后将乳液倒入 100 mL 量筒中, 用秒表记录乳液下层分出 10 mL 水所需的时间。

1.4.4 发泡力的测定 参照国际标准 ISO 696—1975(改进 Ross—Miles 法)^[16] 对合成的产物发泡力进行测定。在恒定的温度下, 使 200 mL 试液通过高度为 90 cm 的细管, 流入盛有 50 mL 同样浓度试液的刻度管中, 比较刚流完时的泡沫和 5 min 后的泡沫体积, 作为起泡力和泡沫稳定度的判据。

1.4.5 临界胶团浓度(cmc)的测定^[16] 表面活性剂水溶液的表面张力开始时随溶液浓度增大而急剧下降, 当达到 cmc 后, 这种下降则变得缓慢或不再下降。由此, 以表面张力 r (单位: mN/m) 对浓度 c 的对数作图, 曲线的拐点即为 cmc。

2 结果

2.1 多糖提取率及其成分测定

于不同提取温度得到的多糖提取液, 经冷冻干燥得到的提取率及其性能见表 1。

表 1 不同温度下提取的多糖提取率及其成分

Tab. 1 Yield and components of polysaccharide with different extract temperature

提取温度/℃ Temperature	色泽 Color	吸湿性 Moisture-absorption	提取率/% Yield	水分/% Water	硫酸根/% SO_4^{2-}	半乳糖/% Galactose	3,6-内醚 半乳糖/% 3,6-AG
40	暗褐色 Dark brown	极易吸湿 Very easy	11	20	*	*	*
60	褐色 Brown	易吸湿 Easy	1.2	6-	10.9	38.64	5.30
80	紫色 Purple	不易吸湿 Difficult	1.47	1.9	10.3	37.20	6.06
100	较白 Light white	不吸湿 Non	22.3	1.8	7.7	32.25	16.48
120	白色 White	不吸湿 Non	5.9	1.7	6.5	37.12	10.58
混合水提物 Mixture	-	-	-	-	8.2	33.6	89.57

注: * 表示因 40 ℃ 和 60 ℃ 提取物易吸潮, 部分参数未测定。

Note: “*” means that some multipliers were not determined, since the extractive produce was very hygroscopic at 40 ℃ and 60 ℃.

由表 1 可见,不同温度下提取得到的多糖具有不同吸湿性。40 ℃提取的多糖在冻干后,很容易吸湿。随提取温度升高,所得多糖的吸湿性依次降低。从提取率看,100 ℃提取的级分产率最高,40 ℃提取的级分次之,60 ℃提取的级分提取率最低,多糖的总提取率为 41.87%。

各级分的硫酸根含量在 6% ~ 11%,硫酸根含量随提取温度的升高而降低,60 ℃和 80 ℃提取级

分的硫酸根含量较高,3,6-内醚半乳糖含量较低;而 100 ℃和 120 ℃提取级分的硫酸根含量则较低,3,6-内醚半乳糖含量则比 60 ℃和 80 ℃提取级分高。

2.2 反应条件对紫菜烷基多苷硫酸酯制备的影响

2.2.1 催化剂种类的影响 分别以硫酸、硝酸、磷酸、对甲基苯磺酸作为催化剂,比较催化剂种类对反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂种类对反应的影响
Tab. 2 Influence of catalyst on reaction

糖醇摩尔比 Ratio of saccharide to aliphatic alcohol(mol: mol)	温度/℃ Temperature	催化剂 Catalyst	时间/h Time	转化率/% Transformant rate	色泽 Color
6: 1	118	H ₂ SO ₄	3	96	深黄 Dark yellow
6: 1	118	HNO ₃	3	87	褐色 Brown
6: 1	118	H ₃ PO ₄	3	43	黄 Yellow
6: 1	118	对甲基苯磺酸 p-Methyl phenyl sulfonic acid	3	65	浅黄 Light yellow

由表 2 可见,用硫酸作催化剂时,在相同的条件下多糖的转化率最高;较之常用的对甲基苯磺酸^[6],其产物色泽较深,通过后续的脱色处理可以

使色泽转淡。

2.2.2 催化剂用量的影响 以硫酸为催化剂,比较催化剂用量对反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂用量对反应的影响
Tab. 3 Influence of catalyst amount on reaction

糖醇摩尔比 Ratio of saccharide to aliphatic alcohol(mol: mol)	温度/℃ Temperature	催化剂用量/(g · L ⁻¹) Amount of catalyst	时间/h Time	转化率/% Transformant rate	色泽 Color
6: 1	118	5	3	82	浅黄 Light yellow
6: 1	118	10	3	89	深黄 Dark yellow
6: 1	118	20	3	95	深黄 Dark yellow

结果表明,催化剂量的增加,有利于多糖的转化,促进反应的进行;但催化剂量太大时,强酸性会引起多糖的碳化,使产品的色泽加深,给漂白工作带来困难。

2.2.3 醇糖比对反应的影响 以硫酸为催化剂,用量为 20 g · L⁻¹,常压下反应温度为 118 ℃,比较脂肪醇:糖(按单糖计)的摩尔比对反应的影响,结果如表 4 所示。

表 4 醇糖比对反应结果的影响(118 ℃)

Tab. 4 Influence of ratio of saccharide to alcohol on reaction(118 ℃)

项目 Item	糖醇摩尔比 Ratio of saccharide to aliphatic alcohol(mol: mol)						
	4: 1	5: 1	6: 1	7: 1	8: 1	9: 1	10: 1
反应时间/h Time	3	3	3	3.5	4	4	5
转化率/% Transformant rate	94.8	95.3	96.1	97.3	96.7	97.5	95.8

由表 4 数据可知,脂肪醇: 糖的摩尔比在 4: 1 到 10: 1 区间内,多糖的转化率并没有太大的变化,这可能由于在二步法反应中,多糖必须先与丁醇反应,再与脂肪醇发生转糖苷反应。丁醇作为反应原料和反应溶剂,其用量是过量的,而脂肪醇用量过高

不仅会稀释催化剂,而且会给后续的脱醇工作增加麻烦,因此,醇糖比可取 5: 1 到 7: 1。

2.2.4 反应温度对反应的影响 在常压下进行反应,最高温度不可能超过丁醇的沸点 118 ℃,比较温度对反应结果的影响,结果如表 5 所示。

表 5 反应温度对反应的影响

Tab. 5 Influence of temperature on reaction

糖醇比(mol: mol) Ratio of saccharide to aliphatic alcohol	催化剂用量/(g · L ⁻¹) Amount of catalyst	时间/h Time	温度/℃ Temperature	转化率/% Transformant rate	色泽 Color
6: 1	20	5	100	32	浅黄 Light yellow
6: 1	20	5	110	76	深黄 Dark yellow
6: 1	20	5	118	96	深黄 Dark yellow

结果表明,多糖转化率随着反应温度的提高而增加,但是在过高的温度下,多糖更容易发生焦化,产物的颜色加深,但是反应温度低于 110 ℃时,反应速度太慢,多糖转化率也太低。因此,选择适当的反应温度,对合成 APGS 非常重要。

2.2.5 反应时间对反应的影响 当催化剂用量为 2 g · L⁻¹,反应温度为 118 ℃,醇糖比为 6: 1 时,多糖的转化率与时间的关系如图 2 所示。

如图 2 所示,在反应初期,多糖转化率增大很快;90 min 后,多糖转化率增加趋缓,在 130 min 时,反应基本趋于平衡。

2.3 合成条件的优化

根据以上各因素对反应结果的影响,为了优化反应条件,进行了正交实验,结果如表 6 所示。

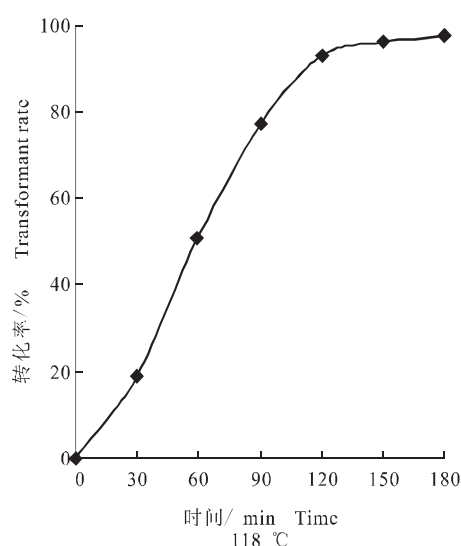


图 2 反应时间对反应结果(多糖转化率)的影响

Fig. 2 Influence of reactive time on transformant rate

表6 $L_9(3^4)$ 正交实验结果
Tab. 6 Result of cross design in $L_9(3^4)$

因素编号 Code No.	反应温度/℃ Temperature	催化剂用量/% Amount of catalyst	糖醇比(mol: mol) Ratio of saccharide to aliphatic alcohol	反应时间/h Time	转化率/% Transformant rate
1	110	1	5: 1	2	72.1
2	110	2	6: 1	3	79.5
3	110	3	7: 1	4	75.7
4	115	1	6: 1	4	92.7
5	115	2	7: 1	2	95.3
6	115	3	5: 1	3	91.3
7	118	1	7: 1	3	95.4
8	118	2	5: 1	4	97.3
9	118	3	6: 1	2	96.6
I	227.3	260.2	260.7	264.0	795.9
II	279.3	272.1	268.8	266.2	
III	289.3	263.6	266.4	265.7	
K_1	75.7	86.7	86.9	88.0	
K_2	93.1	90.7	89.6	88.7	
K_3	96.4	87.8	88.8	88.5	
R_j	21.4	4	2.7	0.2	

从表6中可见,4个因素对反应的影响程度顺序从大到小依次为:反应温度、催化剂用量、糖醇比、反应时间。在本研究选择的组合内,最优的实验条件组合是 $A_{III}B_{II}C_{II}D_{II}$ 。此条件组合在正交表中没有设置,因此按该组合进行实验验证,得到的产物多糖转化率为98.4%,色泽较浅。因此,确定优化的合成条件为:反应温度118℃,催化剂用量2%,脂肪醇和糖摩尔比6:1,反应时间3h。

2.4 烷基多苷硫酸酯的表征

2.4.1 色泽 所得到的烷基多苷硫酸酯为混合物,

颜色为浅色、淡黄色至褐色的固体。用0.5%过氧化氢在pH 10,70℃条件下脱色1h,可以得到色泽较浅的产品。

2.4.2 溶解性 实验结果表明,用不同碳链长度的脂肪醇制备的APGS具有相似的溶解性特征,但亲水性随碳链的增长而减小。以 C_{16} APGS 为例,其在各种溶剂中25℃的溶解性见表7。

表7 C_{16} APGS在25℃时的溶解性
Tab. 7 Solubility of C_{16} APGS at 25℃

样品 Sample	溶剂 Solvent							
	蒸馏水 Distill water	甲醇 Methanol	乙醇 Ethanol	丙酮 Acetone	氯仿 Chloroform	石油醚 Petroleum ether	甲苯 Toluene	乙醚 Diethyl ether
C_{16} APGS	±	+	+	±	+	±	±	±
十六醇 Cetyl alcohol	-	+	+	+	+	+	+	+
紫菜多糖 Polysaccharide of <i>Porphyra</i> <i>haitanensis</i>	+	-	-	-	-	-	-	-

注:“+”为可溶;“±”为乳浊液或悬浊液或部分可溶;“-”为不溶。

Note:“+”means soluble;“±”means emulsive or cloudy or partly soluble;“-”means insoluble.

由表7可知,以脂肪醇和紫菜多糖为原料合成的APGS的溶解性能与紫菜多糖的溶解性能相比发生了明显的改变,在各种常用有机溶剂中有了较好的溶解性,表现出表面活性剂的特征,但其在水中的溶解性明显下降。

2.4.3 表面张力 用最大气泡法测定溶液的表面张力,实验条件:室温 25 ℃,常压,蒸馏水的表面张力 $\gamma = 71.96 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。测得不同浓度样品的表面张力,用 Cubic 模型对实验数据进行拟合,得到表面张力对浓度的回归曲线如图3所示, R 为拟合度。

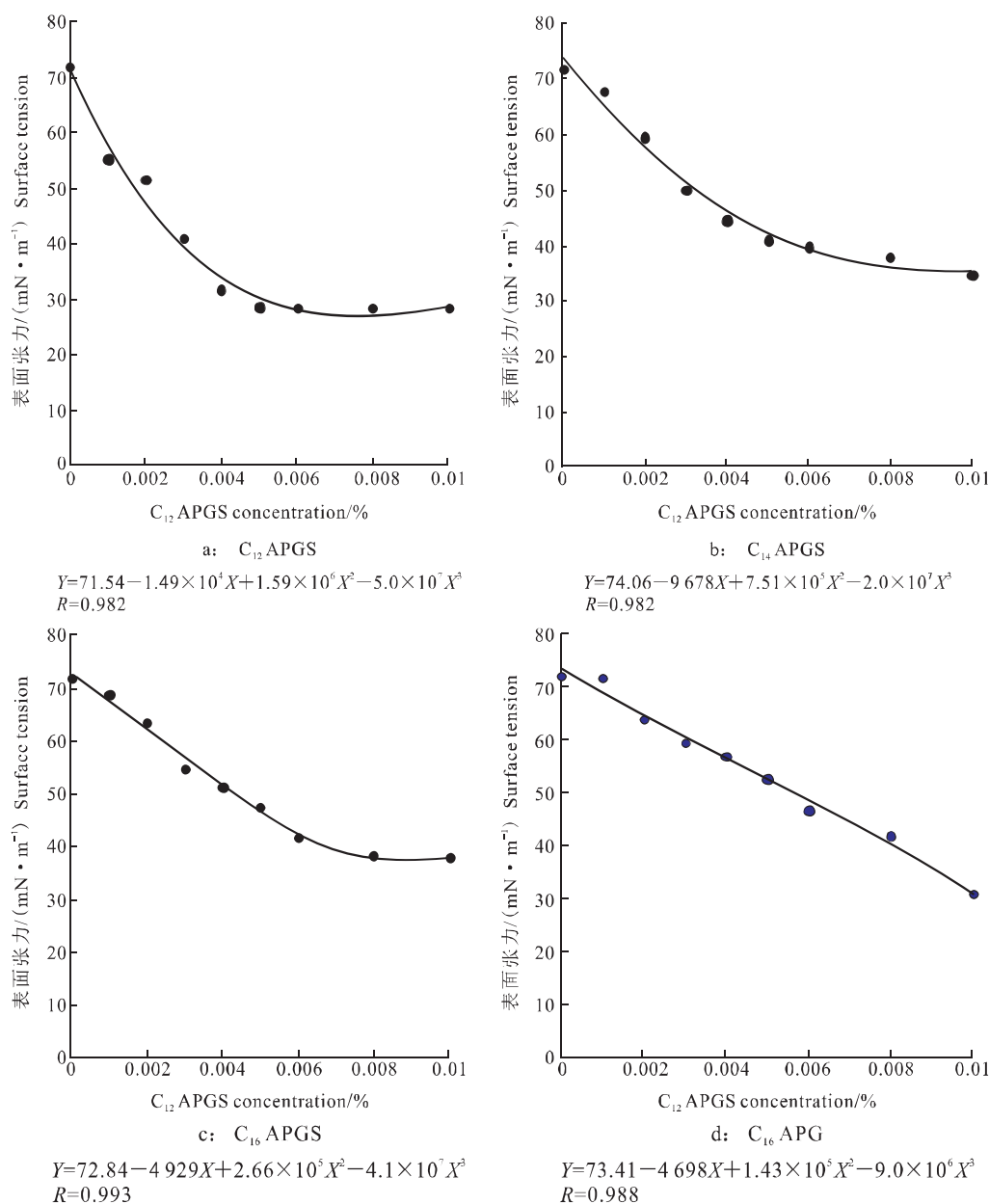


图3 APGS与APG的表面张力曲线(25 ℃)

Fig. 3 Surface tension of APGS and APG(25 ℃)

由图3可以看出,4种烷基多苷都能使水溶液的表面张力下降,变化趋势较为一致,溶液表面张力

均随着浓度的加大而降低。3种APGS样品的回归曲线相似,而APG的表面张力曲线接近于直线。相

同浓度时,APGS 溶液的表面张力随烷基链的增长而增大。

2.4.4 临界胶团浓度(cmc) 用表面张力法测定样品的 cmc,以表面张力 $\gamma(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ 对浓度 $C(\%)$ 作图,结果见图 4,表面活性剂水溶液的表面张力开始时随溶液浓度增大而急剧下降,当达到 cmc 后,这种下降则变得缓慢或不再下降。由图 3 可以看出, C_{12} APGS 的 cmc 点浓度为 0.004 5%, C_{14} APGS 的 cmc 点浓度为 0.005%, C_{16} APGS 的 cmc 点浓度为 0.008%,而 C_{16} APG 在浓度为 0.01% 以下时则未表现出其 cmc 点。

2.4.5 亲水亲油平衡值(HLB 值) 用观察法测定产品的 HLB 值,结果见表 8。

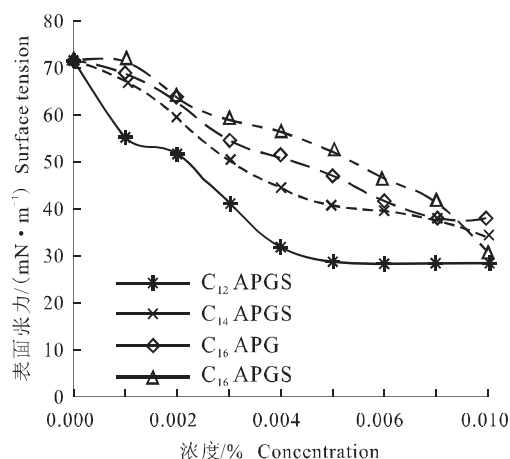


图 4 4 种烷基多苷的表面张力-浓度曲线(25 °C)

Fig. 4 Influence of concentration on surface tension of four kinds of APGS(25 °C)

表 8 30 °C 时 APGS 的 HLB 值*

Tab. 8 HLB* of APGS at 30 °C

项目 Item	C_{10} APGS	C_{12} APGS	C_{14} APGS	C_{16} APGS
HLB	8—10	8—10	6—8	4—6

注: * 以油酸(1.0)、Span80(4.3)、Span60(4.7)、Span40(6.7)、Span20(8.6)、Tween85(11.0)、Tween60(14.9)、Tween80(15.0)在水中的溶解行为为参考标准,括号内为相应的 HLB 值。

Note: * The status of oleic acid(1.0), Span80(4.3), Span60(4.7), Span40(6.7), Span20(8.6), Tween85(11.0), Tween60(14.9) and Tween80 dissolved in water are used as the standards, with their HLB values in the brackets, respectively.

亲水亲油平衡值(HLB)用以表示表面活性剂的亲水性。数值越大表示亲水性越高。由表 8 可以看出,产品的 HLB 值低于 10,宜作为油包水型乳化剂或作为润湿剂。合成的烷基多苷硫酸酯(APGS)在烷基链从 C_{10} 到 C_{16} 范围内,随着烷基碳数的增加,其 HLB 值减小。这是因为在亲水基一定的前提下,随烷基碳数的增加,疏水性增强,则 HLB 值减小。

这样就可以根据需要,选择特定烷基链长度的脂肪醇,制得具有预期 HLB 值的 APGS。

2.4.6 乳化力测定 以液体石蜡为乳化对象,测定乳化后乳液的稳定性,以分出 10 mL 水的时间为衡量指标,分水时间越长,则 APGS 对液体石蜡的乳化力越强。对不同碳链长度的 APGS 的乳化力测定结果如表 9 所示。

表 9 APGS 的乳化力

Tab. 9 Emulsifying capacity of APGS

项目 Item	C_{10} APGS	C_{12} APGS	C_{14} APGS	C_{16} APGS
时间/s Time	113	208	267	314

测定结果表明,各种 APGS 都具有良好的乳化性,且乳化力随烷基碳链的长度增加而增大。

2.4.7 泡沫性能 倾注法测定 20 °C 时,样品浓度

为 0.025% 的 APGS 溶液的泡沫体积,其结果如表 10 所示。

表 10 20 ℃时 APGS 的泡沫体积
Tab. 10 Form volume of APGS at 20 ℃

时间 Time	C ₁₀ APGS	C ₁₂ APGS	C ₁₄ APGS	C ₁₆ APGS	mL
30 s	45	130	140	200	
5 min	45	120	130	180	
10 min	45	110	120	160	
20 min	45	110	120	160	

由表 10 可知,在碳链长度从 10 到 16 范围内,APGS 的起泡力随碳链长度的增加而增大。5 min 时泡沫的稳定系数均大于 90%,可见 C₁₀ ~ C₁₆ APGS 具有良好的泡沫稳定性,且 APGS 的泡沫较小较细腻,呈圆形,较稳定。

3 讨论

以福建坛紫菜提取的多糖为原料,与 C₁₀ ~ C₁₆ 脂肪醇进行烷基化,得到烷基多苷硫酸酯,经测定表明:

(1)于 100 ℃和 120 ℃下提取的紫菜多糖总提取率为 30%,多糖的硫酸根含量为 6% ~ 11%。

(2)探讨不同的反应条件对反应的影响,发现反应温度是影响反应结果的最主要因素。经过正交实验优化,得到合成 APGS 的最佳反应条件为:反应温度 118 ℃,催化剂用量 2%,脂肪醇和糖摩尔比 6 : 1,反应时间 3 h。

(3)对产物的溶解性、表面张力、临界胶团浓度等理化性能进行测定表明,产物在水和各种常用有机溶剂中都有一定的溶解度,能够降低水溶液的表面张力,其临界胶团浓度为 0.004% ~ 0.008%。

(4)测定产物的亲水亲油平衡值、乳化力和泡沫性能等,产物具有良好的乳化力和良好的泡沫性能,其亲水亲油平衡值较低,表明其亲水性较差,产物宜作为油包水型乳化剂或作为润湿剂,较适合香波、溶液和口腔卫生用品。

本实验利用紫菜多糖来制备烷基多苷硫酸酯表面活性剂,开发一类新的紫菜工业产品,不仅可以大大提高其经济价值,还为开发紫菜资源开辟一条新的途径,这对于更好地利用紫菜这一丰富的海藻资源具有重要的意义,也为进一步研究烷基多苷硫酸酯在人们生产生活中的应用,提供科学依据和实验基础。

参考文献:

- [1] 金 骏,林美娇.海藻利用与加工[M].北京:科学出版社,1993.48.
- [2] Itoh H, Noda H, Amano H, et al. Antitumor activity and immunological properties of marine algal polysaccharides, especially fucoidan, prepared from *Sargassum thunbergii* of phaeophyceae[J]. *Anticancer Res*, 1993, 13: 2 045.
- [3] Rao N V. Sulfated polysaccharides prevent human linukocyte elastase-induced acute lung injury and emphysema in hamsters[J]. *Am Rev Respir Dis*, 1990, 142: 407.
- [4] Feldman S C, Reynaldi S, Stortz C A, et al. Antiviral properties of fucoidan fractions from *Leathesia difformis*[J]. *Phytomedicine*, 1999, 6(5): 335 - 340.
- [5] Matsuda M, Shigeta S, Okutani K. Antiviral activities of marine *Pseudomonas* polysaccharides and their oversulfated derivatives[J]. *Mar Biotechnol*, 1999, 1(1): 68 - 73.
- [6] Ito M. *In vitro* activity of mannan sulfate, a novel sulfated polysaccharide, against human immunodeficiency virus type 1 and other enveloped viruses[J]. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*, 1989, 8: 171.
- [7] 王长云,管华诗.多糖抗病毒作用研究进展 II. 硫酸多糖抗病毒作用[J]. *生物工程进展*, 2000, 20(2): 3 - 8.
- [8] 于珍祥,马菊瑛.烷基多苷的现状和未来[J]. *日用化学工业*, 1996, (2): 29 - 32.
- [9] 张伟云,陈 颢,汪水娟,等.条斑紫菜中一种琼胶多糖的分离纯化及鉴定[J]. *植物学通报*, 2000, 17(5): 429 - 434.
- [10] 王 军.烷基多苷及衍生物[M].北京:中国轻工业出版社,2001.10.
- [11] 金玉琴,朴贞顺,林晶华. C₁₀ ~ C₁₆ 烷基糖苷的合成及其性能的研究[J]. *化工科技*, 1999, 7(2): 43 - 48.
- [12] 张 剑.烷基糖苷中二糖多糖的分析[J]. *日用化学工业*, 1995, (5): 31 - 33.
- [13] 赵国玺.表面活性剂物理化学[M].北京:北京大学出版社,1991.26 - 27.
- [14] 王 军,张 剑,程玉梅.烷基多苷磺基琥珀酸酯二钠盐的物化性能[J]. *日用化学工业*, 1999, 4(2): 1 - 4.
- [15] 北原文雄,玉井康胜,早野茂夫,等.表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,1984.108 - 109.
- [16] 北原文雄,早野茂夫,原一郎.表面活性剂分析和试验法[M].北京:轻工业出版社,1988.83.57.

Preparation and properties of alkyl polyglycosides sulfate of *porphyra*

ZHONG Jian-xia¹, XIE Miao², GAN Chun-ji²

(1. Fuqing Branch of Fujian Normal University, Fuqing 350300, China; 2. Biotechnology Center, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The alkyl polyglycoside produced from carbohydrates and their hydrolysates is a new kind of surfactant. Besides the qualities of general surfactants, alkyl polyglycoside as an environment-friendly surfactant is biodegradable and thus benign to environment. The research of alkyl polyglycoside and its derivatives is becoming the focus of many international studies and researches. In this study, the polysaccharides of *Porphyra haitanensis* from Fujian Province were extracted. Alkyl polyglycoside sulfate (APGS), a kind of alkyl polyglycoside derivative, was produced from polysaccharides of *Porphyra haitanensis* through two-step method. The process for preparation of APGS was studied in detail. Prime conditions of synthesis of APGS were fixed. The physical and chemical properties of APGS were also discussed. The process was as follows:

1. Polysaccharides of *Porphyra haitanensis* were extracted in boiling water and removed from proteins by Sevag's means. The contents of total galactose, 3,6-anhydro-galactose (3,6-AG) and sulfate were measured by chemical methods.

2. Polysaccharides of *Porphyra haitanensis* and aliphatic alcohol were used for the synthesis of APGS. The invert rate of polyglycosides was used as the guideline and reaction temperature, amount of catalyst, polysaccharides/aliphatic alcohol ratio and time of reaction were used as the restricted factors. The optimal reaction conditions were confirmed by $L_9(3^4)$. The optimal temperature was 118 °C; the content catalyst was 2%; the polysaccharides/aliphatic alcohol ratio was 6: 1 and the total time of reaction was 3 h.

3. The solubility, surface tension, critical micelle concentration (CMC), hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value, emulsifying capacity and foam property of APGS were measured.

A new approach to exploit *Porphyra haitanensis* and to produce polysaccharides sulfated is provided. It also provides the necessary scientific evidences and set up an experimental foundation for the further research of the application of polysaccharides sulfated. [Journal of Fishery Sciences of China, 2006, 13(6): 980–989]

Key words: alkyl polyglycoside; polysaccharides sulfated; *Porphyra haitanensis*

Corresponding author: GAN Chun-ji. E-mail: ganchunji1949@yahoo.com.cn