

由紫菜提取琼胶*

徐其耀

(浙江大学化学系)

琼胶 (Agar) 最初是从石花菜^[1]提取出来的植物胶, 广泛用作食品添加剂^[2], 也应用于医药、生化等部门。由于石花菜来源有限, 琼胶产量远不能满足需要。近年来, 以紫菜及其下脚料为原料, 研制生产琼胶也就越来越引起人们的重视。但文献上有关制取方法特别是对重要环节的控制条件很少具体报道。为了寻找适合于生产紫菜琼胶的具体工艺条件, 我实验室经过近两年的研制, 摸索出一套制取紫菜琼胶的清洁方法。本文就所取得的结果作一报道。

一、实 验

(一) 原料及设备

原料紫菜产于浙江沿海的坛紫菜 (*P. haitanensis*) 或其下脚料; 主要设备是 2000ml 电磁搅拌式不锈钢反应釜。

(二) 方法

以紫菜为原料提取琼胶, 其操作过程如下:

碱处理 → 水洗 I → 漂白 → 水洗 II → 提胶 → 抽气热过滤 → 切条冷冻 → 解冻脱水 → 干燥。

1. 碱处理^[2] 称取紫菜 50g 放入盛有 500 ml 5% NaOH 溶液的烧杯中, 搅拌, 浸没紫菜, 放于沸水浴中煮沸 1 小时, 取出放冷。

2. 水洗 I 将经碱处理过的暗绿色藻体, 倒于塑料筛或竹编筛 (筛孔约 $2 \times 2\text{mm}$) 上, 使碱性溶液尽量流出, 然后用大量水将藻体反复洗至中性 (用 pH 试纸检查), 再放入水中浸泡放置 24 小时。在此期间应换水 3—4 次, 最后把水尽量沥干。

3. 漂白 配制漂白液的步骤是, 取优质漂白粉 10g, 放入少量水中搅拌使其尽量溶化, 然

后加 1000ml 水配成约 1% 溶液, 煮沸, 冷却至温热 ($40-50^{\circ}\text{C}$) 时, 过滤后澄清溶液即漂液。然后, 量取 200ml 所配的漂液, 加入 6.6 ml 10% H_2SO_4 溶液, 混合均匀, 立即把经水洗过的藻体投入漂液中, 搅动藻体使藻体基本漂白为止 (应在 15 分钟内完成漂白, 否则对产品质量有严重影响)。

4. 水洗 II 将漂白过的藻体倒于筛上, 使残余的漂液流出, 然后如水洗 I 洗至中性。

5. 提胶 将水洗至中性的藻体, 加水至总体积为 600ml, 投入反应釜中, 按选定的提胶条件 (较佳条件是: 温度 120°C , 内压 $2\text{kg}/\text{cm}^2$, 加热提胶 2 小时) 进行提胶。当胶液冷却至室温时取出 (一般是半透明固体状胶冻)。

6. 抽气热过滤 将半固体状的胶冻重新加热至溶, 趁热倒入预热过的布氏漏斗中, 进行抽气过滤。布氏漏斗底面需用双层滤布, 底面一层较密 (用细白布做成), 上面一层较疏 (用尼龙窗纱做成)。当抽气过滤至小部分半固体残渣不易流下时, 挤压上层滤布使过滤加快。收集滤布上的残渣重新加适量水加热提胶, 再抽气过滤一次。

7. 切条冷冻 将抽滤瓶中的胶液 (如已成凝胶须加热至溶) 趁热倒于搪瓷盘中, 待冷至室温后把凝胶切成条状, 放入冰箱中冷冻 (-10°C 以下) 48 小时。

8. 解冻脱水、干燥 取出冻结的凝胶, 在室温 ($10-20^{\circ}\text{C}$) 自然解冻脱水, 当大部分水脱去后, 用适量清水冲洗去表面附着的少量杂质, 然后晒干或烘干 (75°C)。干燥后得到白色或淡黄色产品。

* 承胡耿源副教授的支持并审阅全文, 谨致谢意。

9. 产品检测 凝胶强度的测定是参照文献[8]提供的实验室凝胶强度测定法进行测定的。测定时溶液的浓度为1.5%，测得的凝胶强度一般为500—600g/cm²。其它项目符合国家标准 GB1975-80 食品添加剂琼胶的技术要求。

二、结果和讨论

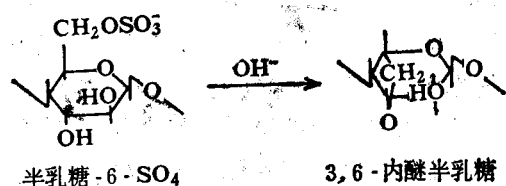
1. 由紫菜提取琼胶，首先遇到的问题是紫菜胶凝胶强度较差，不如其它海藻琼胶那样容易变成凝胶。为了解决此问题，采用了碱处理法来提高其凝胶强度以改善产品质量。现将不同条件的碱处理结果列于表1。

表1 不同条件的碱处理对提胶产率和凝胶强度的影响¹⁾

编号	碱处理条件	提胶产率 ²⁾ (%)	凝胶强度 (g/cm ²)
I	32%NaOH 室温放置5天	31.5	352
II	40%NaOH 60±5℃ 煮8小时	24.4	484
III	5%NaOH 沸水浴上煮1小时	23.5	540
IV	2%NaOH 沸水浴上煮2小时	22.6	405
V	2%NaOH 沸水浴上煮1小时	~14	~53
VI	不用 NaOH 沸水浴上煮1小时	提胶后无凝胶生成	

1) 本表中各实验的提胶条件相同，即120℃，2kg/cm²，提胶2小时。2) 取原料紫菜50g（相当于每次实验用量），用淡水洗净晒干至重量恒定（允许误差0.1g）作为计算琼胶产率时的干菜重量。以下均相同。

从表1看出，未经碱处理的紫菜（VI号实验）提胶后无凝胶生成，而经过碱处理的，其产率和凝胶强度均有所提高。但不同条件下的碱处理效果不同。I—II号实验为浓碱常温或中温处理，虽然产率较高，但凝胶强度较III号的差得多，且所用的碱浓度过高，于工业生产不利。IV—V号实验为稀碱高温处理，实验结果无论产率或凝胶强度都不如III号。因此选择III号实验的碱处理条件，即用5% NaOH 于沸水浴上煮1小时是较合适的。这对紫菜提胶是有重要影响的一步。碱处理之所以能提高产品的凝胶强度，是因碱能使紫菜胶中的半乳糖-6-硫酸根转变成3,6-内醚-半乳糖所致^[3]。其反应式如下图。



半乳糖-6-SO₄ 和 3,6-内醚半乳糖的反应式图

2. 漂白不仅使产品色泽好，且能在一定程度上提高产率。表2中列出了对比实验结果。漂白所以能提高产率可能是漂白的同时也起了酸化处理作用，因为漂白溶液中含有一定浓度的硫酸，而酸化处理对某些红藻的提胶是有利的，这在文献上已有不少报道。此外，表2实验结果也表明，经过漂白，琼胶的凝胶强度下降了。因此，严格控制漂白剂的浓度和漂白时间是很重要的。

表2 漂白对提胶产率和凝胶强度的影响¹⁾

编号	不 漂 白		漂 白	
	提胶产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)	提胶产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)
I	17.2	635	23.3	540
II	17.8	536	23.3	472
III	17.4	641	23.7	547
平均	17.5	604	23.4	520

1) 本表内各实验的碱处理条件是：5% NaOH 在沸水浴上煮1小时；提胶条件是：120℃，2kg/cm²，加热2小时。

3. 按前述操作方法，原料紫菜中存在的少量盐类、泥沙等杂质，在碱处理时不须特别除去，对碱处理并无影响；待碱处理后，用水漂洗时可同残留的碱液一起同时除去。这样可简化操作减少麻烦。漂白后进行水洗II时，要特别注意漂洗充分，以保证提胶前菜体达到中性，否则对提胶不利。

4. 提胶条件是个关键问题，应用通常用于石花菜等的沸水常压法提胶是不成功的。实践表明，对紫菜的提胶需在较高的温度和压力下进行。现将不同提胶条件下所取得的结果列于表3。

由表3可见，随着提胶温度及内压的上升

(由 90℃ 升至 120℃), 在相同加热时间 (2 小时) 内 (I、II、III、V 号实验), 琼胶的产率依次有规律地上升, 而当温度上升至 130℃ 时 (VIII 号实验), 提胶后胶液呈现焦黄色, 不成凝胶, 说明在此温度 (或以上) 胶体完全分解或碳化。而从对应的凝胶强度来看, 则在 120℃ 以下基本上变化不大, 但当温度固定在 120℃ 时, 随着加热时间的延长, 由 1 至 4 小时 (IV—VII 号实验), 则逐个明显下降, VI、VII 号的凝胶强度已很低了。因此从质 (凝胶强度) 和量 (产率) 两项指标综合考虑, 较佳的提胶条件应是: 温度 120℃, 内压 2kg/cm², 加热时间 2 小时。在此

表 3 提胶条件对提胶产率和凝胶强度的影响¹⁾

编号	提胶条件			提胶产率 (%)	凝胶强度 (g/cm ²)
	温度 (℃)	内压 ²⁾ (kg/cm ²)	加热时间 (小时)		
I	90	0.6	2	4.4	607
II	100	1.0	2	9.2	620
III	110	1.4	2	15.5	610
IV	120	2.0	1	17.4	642
				23.7	547
V	120	2.0	2	23.0	540
				23.3	521
VI	120	2.0	3	24.3	336
VII	120	2.0	4	~17.4	~134
VIII	130	2.5	2	提胶后胶液呈焦黄色, 不成凝胶	

1) 本表内各实验除提胶条件不同外, 其它实验操作均按前述实验方法进行。2) 内压是反应釜表压的指示值, 随温度变化, 读数误差约 $\pm 0.1 \text{ kg/cm}^2$ 。

条件下琼胶平均产率约为 23.3%, 凝胶强度约在 500—600g/cm² 之间。

此外, 提胶时的用水量对提胶也有一定的影响。用水量过少, 胶液过分粘稠将给抽气热过滤操作带来困难; 用水量过多, 胶液浓度过稀不易结成凝胶。实践表明, 提胶时用水量以菜量: 水量 = 1:10 或 1:12 较为合适。

三、结 语

1. 本文对由紫菜提取琼胶的最宜实验技术条件进行了研究。

2. 提取琼胶的关键步骤是: (1) 碱处理最合适合条件为紫菜在 5% NaOH 溶液中于沸水浴上煮 1 小时; (2) 提胶较佳条件为 50g 紫菜用水 600ml 在温度 120℃ (内压 2kg/cm²) 加热提胶 2 小时。

3. 按本文实验方法, 紫菜琼胶产率平均约为 23.3%, 凝胶强度一般为 500—600g/cm²。

主要参考文献

- [1] 史升耀、刘万庆等, 1979. 琼胶素与珠状琼胶素凝胶的研制。海洋科学 3(1): 10—15。
- [2] 李智恩、刘万庆、史升耀, 1984. 不同碱处理法制造江蓠琼胶的比较。海洋科学 8(5): 32—34。
- [3] 纪明侯, 1985. 坛紫菜多糖的¹³C-NMR 结构分析。海洋科学 9(5): 44—45。