从马尾藻中提取高粘度海藻酸钠*

ALGINATE WITH HIGH VISCOSITY FROM *Sargassum*

侯振建[1]　　刘婉乔[2]

([1] 河南南阳理工学院生化工程系 473066)
([2] 华南理工大学轻工食品学院 广州 510641)

* 马尾藻(*Sargassum*)是热带及温带多年生藻类, 资源丰富, 目前大多处于自生自灭状态. 作者以马尾藻为原料, 采用离子交换法生产海藻酸钠, 得胶率达 23.7%, 粘度达 1 300 mPa• s, 远高于 GB1976-80 规定的粘度(150 mPa• s), 也远高于目前的工业品的粘度, 同时生产成本大幅度降低。

1　材料与方法

1.1　原料及试剂

* 国家教委博士点基金资助项目 9456113 号。
收稿日期: 1996 年 11 月 14 日

马尾藻采自广东汕尾海面, 洗净晾干备用。

Na_2CO_3, $CaCl_2$ 等均为分析纯试剂。

1.2 工艺流程

原料清洗→ 粉碎→ 浸泡→ 消化→ 预中和、冲稀→ 过滤→ 钙析→ 离子交换脱钙→ 漂白→ 干燥→ 成品。

2 结果及讨论

2.1 浸泡

该步骤可以除去杂质, 并使藻体软化, 有利于下一步提取。过去的工艺采用中性水浸泡, 需时较长, 并会引起酶促水解, 作者采用加酸短时浸泡, 实验结果见表1。

表 **1** 不同浓度 **HCl** 浸泡对提取效果的影响

HCl(mol/L)	产率(%)	1% 胶液粘度(mPa• s)
0	17.7	470
0.01	18.1	455
0.05	20.2	450
0.10	21.8	423
0.20	18.4	415

注: 浸泡时间为 2 h。

稀酸处理, 可使水溶性成分如海藻糖胶、海藻淀粉、无机盐等溶出, 还可使藻体内海藻酸盐转变为游离的海藻酸, 同时使海藻酸部分降解, 便于过滤提取。生产中选择 0.1 mol/L HCl。

2.2 消化

此过程完成以下转换:

$$2M(Alg)_n + nNa_2CO_3 \rightarrow 2nNaAlg + M_2(CO_3)_n$$

(M 代表 Ca, Fe, Al 等金属离子, Alg 代表海藻胶)。

影响消化效果的主要因素有: 碱液浓度、温度和时间(表 2、表 3)。

表 **2** **Na_2CO_3** 浓度对海藻胶粘度和产率的影响

Na_2CO_3 (%)	粘度 (mPa• s)	产率 (%)
0.5	490	18.1
1.0	515	20.9
1.5	560	22.0
2.0	545	22.3
3.0	456	21.5
4.0	400	20.4

Na_2CO_3 浓度较低时藻体不能被完全破坏, 复分解反应生成海藻酸钠的反应难以进行到底, 使产量降低。相反 Na_2CO_3 浓度较高, 则不但粘度大为下降, 且由于水解作用使海藻胶变为小分子物质而流失, 产量也有所减少。综合考虑各种因素, 以 1.5 % 的 Na_2CO_3 为好。

表 **3** 消化温度和时间对海藻胶的影响

消化时间(h)	消化温度(℃)	粘度(mPa• s)	产率(%)
2	70	495	16.3
	75	510	16.8
	80	532	17.2
3	70	505	17.0
	75	520	17.8
	80	538	18.4
4	70	510	19.3
	75	525	20.5
	80	520	20.1

从表 3 可以看出, 选择 75 ℃, 4 h, 可获较好提取效果。

2.3 钙析

经过滤后的胶液含大量水、水溶性无机盐和色素, 加入 $CaCl_2$ 可使水溶性海藻酸钠转变为水不溶性的海藻酸钙而析出, 与水及其他杂质分离, 反应式如下:

$$2NaAlg + CaCl_2 \rightarrow Ca(Alg)_2 + 2NaCl$$

表 **4** **pH** 值对钙析的影响

pH 值	凝析情况
1.0~ 2.0	属酸析
3.0~ 5.0	凝集不完全, 母液中带有胶
6.0~ 7.0	母液清晰
7.5~ 8.0	母液清晰, 凝集物加 HCl 有少量 CO_2

由表 4 看出, 钙析时, 受 pH 值影响颇大。即当胶液的 pH 值低于 6 时, 凝析不完全, pH 为 6~ 7.0 时, 凝析近乎完全, 此时溶液清澈见底, 当胶液 pH 高于 7.5 时, 凝析完全, 但产生较多的 $CaCO_3$ 沉淀, 对下道脱钙工序增加了困难。将 HCl 加进 $CaCl_2$ 溶液中, HCl 加入总量(含预中和时加入量)占原料的 11 %, 以保证钙析时胶液 pH 值为 6.0~ 7.0。

当每升胶液加入 25 ml 10 % $CaCl_2$ 溶液, 即加入量为 0.25 % 时, 凝析完全, 母液清晰。当 $CaCl_2$ 用量过大时, 会给下步脱钙造成困难(见表 5)。

表 **5** **$CaCl_2$** 用量对钙析的影响

10 % $CaCl_2$ 用量 ($\times 10^{-3}$)	凝析情况
15	极不完全
20	不完全
25	完全, 母液清晰
30	完全, 母液清晰

2.4 离子交换

海藻酸钙凝胶中的 Ca^{2+} 可被 Na^{+} 交换下来, 获得最终产品海藻酸钠, 反应如下: $Ca(Alg)_2 + 2NaCl \rightleftarrows 2NaAlg + CaCl_2$

洗脱液为10 % 的NaCl溶液。这一过程可采用柱层析交换, 也可用容器进行间歇式交换。间歇式交换的过程为: 将海藻酸钙凝胶投入 6 倍体积的 NaCl 溶液中, 常温搅拌 60 min, 滤出 NaCl 溶液, 即完成第一次交换。重复上述过程 5~ 6 次即可。废 NaCl 溶液可再生重复使用。所得海藻酸钠经 H_2O_2 漂白、干燥后即为成品。

3 结语

3.1 本研究在国内外首次使用离子交换法, 以马尾藻作原料生产高粘度的海藻酸钠, 产率为23. 7 %, 产品粘度大于 1 300 mPa• s。应用于工业生产, 预计可产生很大的经济效益和社会效益。

3.2 目前在海藻酸钠工业生产中, 用酸凝法或钙凝法从海带中提取海藻酸钠, 其产率和质量都不理想。本研究为改造海带提胶工艺提供了可能性。

3.3 从马尾藻提取的海藻酸钠, 其 L-古罗糖醛酸的含量较高, 具有特殊的空间结构。对重金属和放射性元素结合力较强, 具有更好的保健功能。经第一军医大学动物实验表明, 对恶性肿瘤抑瘤率大于 30 %。

3.4 高粘度的海藻酸钠除增稠性好以外, 还有凝胶强度高、成膜性、成丝性好等特点, 可望开发出新用途的产品, 如止血纱布、食用薄膜等。

参考文献

[1] 金 骏等, 1993。海藻利用与加工。科学出版社, 80~ 107。

[2] 曾呈奎、纪明侯, 1962。海洋科学集刊 1: 140~ 157。

[3] 外相键山, 1980。粗海藻酸钠制造法, 公开特许公报, 昭 55-147 752。

[4] 田中茂穗, 1981。水溶性高分子化合物制造法, 公开特许公报, 昭 56-104 902。