

海带的碳酸钠消解过程动力学

代云法¹, 陈晓琳², 刘天中²

(1. 中国海洋大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003; 2. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

摘要: 以海带为原料, 考察了消解反应温度、碳酸钠浓度、搅拌速度及海带块尺寸对消解反应动力学、褐藻胶收率及产品黏度的影响。结果表明, 随温度、碳酸钠浓度、搅拌速度的升高, 消解反应速度明显加快, 褐藻胶提取速率随之增大。海带块大小对反应速率也存在一定的影响, 海带块越小, 褐藻酸钠提取反应速率越快。确定的较佳消解条件为: Na_2CO_3 浓度为 0.5%, 消解温度为 60℃, 搅拌速度 200 r/min, 海带块尺寸为 20 mm。在此条件下, 产品的产率可超过 22%, 黏度超过了 20 000 mPa·s。研究结果为优化传统海带消解工艺, 节约碱耗, 缩短反应时间、提高产品收率和品质提供了参考。

关键词: 海带; 消解反应动力学; 收率; 黏度

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)04-0037-06

褐藻胶是从褐藻中提取的一种有机多糖类化合物, 是由 1,4-聚- α -D-甘露糖醛酸和 α -L-古罗糖醛酸组成的一种线型聚合物。主要包括水溶性褐藻酸钠、钾等碱金属盐类和水不溶性的褐藻酸以及与 2 价以上金属离子结合的褐藻酸盐类。由于褐藻胶具有增稠性好、成膜性好、凝胶强度高, 而且具有降脂、排除重金属离子及抗肿瘤等作用, 已经广泛应用于食品、医药、化工、纺织、橡胶等领域^[1-5]。目前, 国内外褐藻胶的生产主要是从海洋褐藻中提取, 如我国人工养殖的海带, 欧洲国家及美国东部的糖海带和掌状海带、美国西部的巨藻和日本的狭叶海带等。

我国的褐藻酸钠加工产业开始于 20 世纪 50 年代, 至今为止, 我国的褐藻酸钠提取工艺大部分沿用碱溶消解酸析提取工艺。利用碱溶消解酸析提取工艺的褐藻酸钠生产中, 普遍存在消解时间长、褐藻酸钠品质较差(色度差、黏度(分子量)低)、碱耗高、水耗大等问题。近些年来, 由于节能减排和循环经济发展的要求, 以低能耗低水耗低污染低排放为特征的高效褐藻酸钠生产工艺及其技术改造受到重视。褐藻酸钠的生产, 海藻的消解过程是关键。其中海藻的消解过程动力学特征决定了消解过程的行为。虽然褐藻酸钠的生产已有多年的历史, 但对海藻(主要是海带)的消解过程的研究文献报道并不多。Hernandez-Carmona 等^[6]只研究了不同温度和条件 pH 值对巨藻(*Macrocystis Pyrifera*)提取率的影响, 确

定的最佳反应条件是反应温度为 80℃, pH 为 10 的条件下反应 2 h。Vauchel 等^[7]则考察了不同的搅拌速度和海带原料块尺寸对消解速率的影响条件, 通过反应动力学模型的建立, 认为可通过提高搅拌速率和减小海带块尺寸缩短提取时间, 以减轻产品的降解。然而, 海藻加工反应动力学是一个多因素的综合过程, 温度、碱浓度、pH 值、搅拌强度、海藻尺寸等都直接影响消解过程的水耗、能耗、碱耗与产品品质, 因此必须更全面地考察这些因此素对消解速度的影响, 从而为优化消解过程提供依据。为此, 本文从反应温度、碳酸钠浓度、搅拌速度、海带原料块大小四个方面综合考察了对褐藻酸钠提取反应速率, 产品黏度和产率的影响, 以期对优化海带的碱消解工艺, 降低碱耗、提高收率与产品品质提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料及仪器

海带为市场购买干海带; 褐藻酸钠(国药集团分析纯); 甲醛(浓度 37%~40%); DK-600S 超级数显恒

收稿日期: 2011-06-10; 修回日期: 2011-11-20

作者简介: 代云法 (1985-), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要从事海洋资源微生物及生物工程研究, 电话: 0532-80662737, E-mail: dyf126.88@163.com; 刘天中, 通信作者, 博士, 研究员, E-mail: liutz@qibebt.ac.cn, 电话: 0532-80662735

温水浴锅(上海精宏)、JJ-1 精密增力电动搅拌器(金坛双捷实验仪器厂)、DHG9076A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏)、AuegraX-22R 台式高速冷冻离心机(Beckman Coulter)、2600 型可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司)、ALC-1100.2 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、NDJ-5S 数字式黏度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、电子万用炉(天津市泰斯特仪器有限公司)、PB-10 型 PH 计(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 褐藻酸钠浓度标准曲线

褐藻酸钠标准曲线,是将用乙醇反复脱水纯化的褐藻酸钠,精确配制成不同浓度的标准溶液,然后利用硫酸咔唑-乙醇方法^[8]测定褐藻酸钠的吸光值,得出褐藻酸钠含量和吸光值之间的线性关系。

1.2.2 海带中褐藻酸钠提取过程

将市售海带剪切成块后,经过清洗干燥后密封保存。称取 25 g 样品加入 375 mL 的水搅拌 1min 后浸泡 1.5 h,浸泡后分别用等体积的水清洗两次;重新加入 375 mL 水和 0.344 mL 的 37%~40%的甲醛,密封浸泡 4 h,然后分别用等体积的水清洗两次以备消解反应之用。对于不同温度条件下的反应,固定碳酸钠溶液的浓度为 1%,搅拌速度为 200 r/min,然后在 40, 60, 80 条件下反应;对于不同碳酸钠浓度条件下反应,固定反应温度为 60 ,搅拌速度为 200 r/min,分别加入碳酸钠溶液的浓度为 1%, 0.5%, 0.3% 进行反应;对于不同搅拌速度条件下的反应,固定反应温度为 60 ,碳酸钠溶液浓度为 1%,分别在 100 r/min、200 r/min、300 r/min 搅拌速度条件下反应;对于不同海带块大小条件下的反应,固定反应温度为 60 ,碳酸钠溶液浓度为 1%,搅拌速度为 200 r/min,海带块大小均剪切为正方形,边长分别选择为 10、20、30 mm 条件下进行反应。然后将指定浓度碳酸钠溶液在恒温水浴锅中预热到一定的温度,在该温度下和相应搅拌速度下反应 150 min,每隔 10 min 取样 10 mL 样品(并补充相同体积的碳酸钠溶液以保证褐藻酸钠溶液的浓度不变),用于离心分离,进行褐藻酸钠含量的测定。

对于褐藻酸钠提取率和黏度的测定,实验操作是将反应得到的胶液进行稀释,用尼龙网对其进行过滤^[9],利用酸凝-酸化法^[10-12]对过滤后的滤液加入 10%的盐酸进行转化 50 min,使其完全转化为海藻

酸胶块,然后将多余的酸液清洗掉,加入等体积 95%的酒精溶液,用 40%的氢氧化钠溶液把海藻酸转化为褐藻酸钠,收集,在 60 条件下烘干 2.5 h^[13,14]。称量所得烘干产品的质量,计算提取率,磨碎之后配制成 1%的溶液,用 NDJ-5S 数字式黏度计测其黏度^[15]。

1.2.3 褐藻酸钠含量的测定

分别将不同反应条件下取得的样品在 8 500 r/min 离心机下离心 5 min,收集上清液,并对其分别进行稀释到合适的倍数,然后按 1.2.1 中的硫酸咔唑-乙醇方法测定吸光值,根据褐藻酸钠标准曲线计算褐藻酸钠浓度,绘制褐藻酸钠反应过程动力学曲线。

2 结果及分析

2.1 褐藻酸钠浓度标准曲线

经过对不同浓度的褐藻酸钠吸光值的测定,得出褐藻酸钠的浓度和吸光值之间的标准曲线,其线性方程为 $y=5.181x+0.093$, y 为吸光值、 x 为褐藻酸钠的质量分数。

2.2 温度对海带消解反应的影响

由图 1 可见,不同温度对海带消解反应有明显影响。随着温度的升高,反应速率提高,反应时间缩短,这主要是因为温度升高,分子运动加快,固-液传质速率相应加快^[16]。在 40 条件下,在 120 min 时候才能反应完全,在 60 条件下,90 min 基本反应完全,而在 80 条件下,80 min 就能反应完全。经 150 min 反应后,3 个温度条件下的褐藻胶产率均约为 22%。

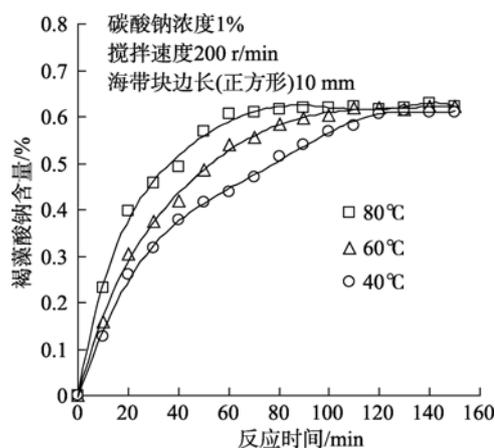


图 1 温度对消解反应的影响

Fig. 1 Effect of temperature on dissolution rate

图 2 给出了不同温度下经 150 min 消解反应后, 所获得的褐藻胶产品的黏度。从图中可以看出, 80 条件下所得产品黏度最低, 只有 17 000 mPa · s 左右, 这可能是由于在 80 下海带中的褐藻胶溶出最快。而溶解出的褐藻胶长时间处于高温下发生了较严重的降低。60 产品的黏度最高, 达到了 30 000 mPa · s。因此在提高温度以加快消解过程的同时, 必须充分考虑到高温对产品黏度分子的降解, 避免反应温度过高而造成产品黏度的降低。

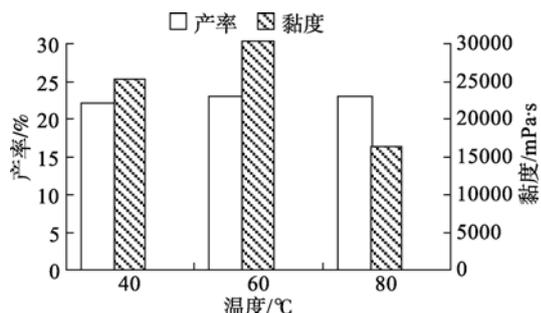


图 2 温度对产品黏度及产率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on alginate viscosity and yield

2.3 碳酸钠浓度对海带消解反应的影响

图 3 给出了不同碳酸钠浓度的消解液对海带消解速度的影响。由图 3 可知, 不同的碳酸钠浓度对反应速率有明显影响。碳酸钠浓度越高反应速率越快。但 1% 和 0.5% 碳酸钠浓度条件下的消解反应速度基本相当。而在 0.3% 碳酸钠浓度条件下反应速率缓慢, 观察发现 120 min 后其仍有相当量的海带碎片未消解完全。经 120 min 反应后, 1% 和 0.5% 碳酸钠消解的产品收率差别不大, 均达到了 22% 以上。而以 0.3% 碳酸钠溶液进行消解, 其收率较低, 只有 18% 左右。

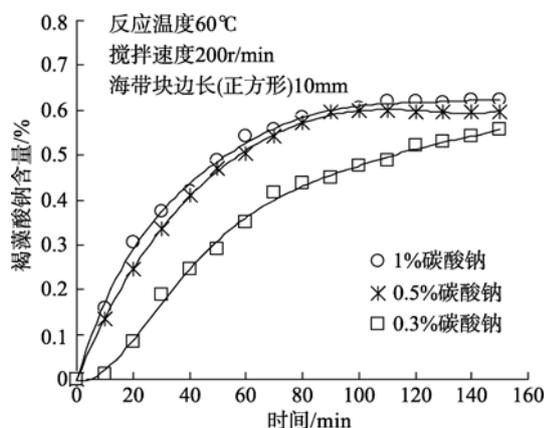


图 3 碳酸钠浓度对海带消解速度的影响

Fig. 3 Effect of Na₂CO₃ concentration on dissolution rate

由图 4 可见, 在本实验条件下, 随着碳酸钠溶液浓度的提高, 其产品黏度也增大。当碳酸钠溶液浓度为 0.5% 和 1% 时, 其产品黏度均大于 20 000 mPa · s。综合褐藻胶收率与产品黏度, 0.5% 碳酸钠溶液消解是比较可行的, 其可以获得较高的反应速度、收率和产品黏度, 虽然黏度较 1% 碳酸钠浓度条件下略低, 但 0.5% 碳酸钠浓度条件下所用的碱耗低, 在此方面具有较好的利用价值。

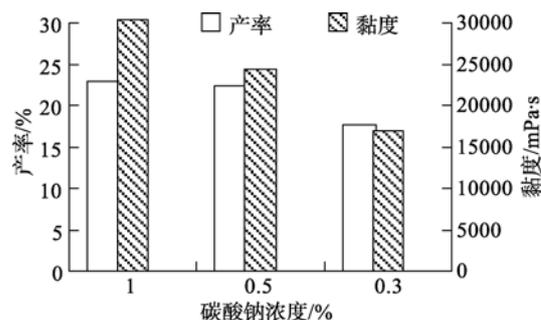


图 4 碳酸钠浓度对产品黏度及产率的影响

Fig. 4 Effect of Na₂CO₃ concentration on alginate viscosity and yield

2.4 搅拌速度对消解反应的影响

图 5 给出了不同搅拌速度对消解反应速度的影响。从图 5 可以看出, 随着搅拌速度的增加, 其反应速度明显加快。这是由于较快的搅拌强化了液固传质, 使得海带块与碳酸钠在反应过程中充分接触。在 200 r/min 和 300 r/min 条件下, 反应时间在 100 min 内即可实现完全反应, 二者在反应速度上差别不大。从能耗的角度, 200 r/min 是一个比较合适的搅拌速度。

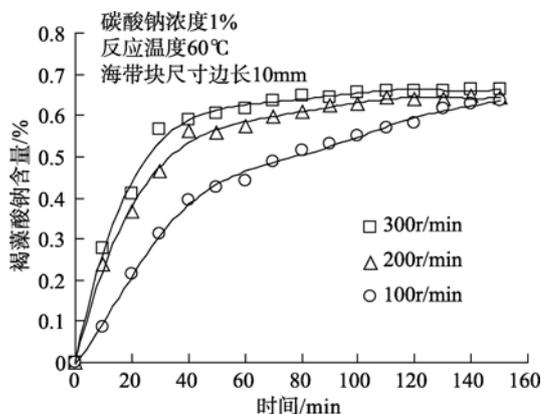


图 5 搅拌速度对反应速率的影响

Fig. 5 Effect of stirring rate on dissolution rate

结果表明,不同搅拌条件下,随着搅拌速度的增加,褐藻酸钠的产率也随之增加。在 100 r/min 条件下产率是 21.4%,而在 300 r/min 条件下产率达到了 24.4%,提高了 3%。图 6 可知,随着搅拌速度的增加,产品的黏度增加。这可能是由于在低搅拌速度下溶解出来的褐藻胶较长时间处于高温强碱的环境发生了较明显的降解所致。在 200 r/min 和 300 r/min 搅拌转速条件下反应得到的产品的黏度相差不多。这也进一步表明,选择 200 r/min 搅拌转速较优。

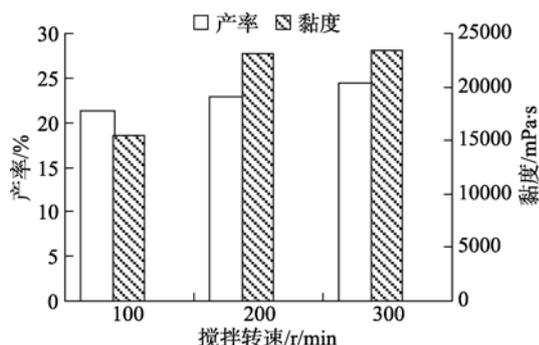


图 6 搅拌速度对产品黏度及产率的影响

Fig. 6 Effect of stirring rate on Alginate viscosity and yield

结果表明,不同搅拌条件下,随着搅拌速度的增加,褐藻酸钠的产率也随之增加。在 100 r/min 条件下产率是 21.4%,而在 300 r/min 条件下产率达到了 24.4%,提高了 3%。图 6 可知,随着搅拌速度的增加,产品的黏度增加。这可能是由于在低搅拌速度下溶解出来的褐藻胶较长时间处于高温强碱的环境发生了较明显的降解所致。在 200 r/min 和 300 r/min 搅拌转速条件下反应得到的产品的黏度相差不多。这也进一步表明,选择 200 r/min 搅拌转速较优。

2.5 海带块大小对消解反应的影响

图 7 给出了不同海带块尺寸对消解反应速率的影响。由图可见,海带块尺寸大小对反应速率有一定的影响,边长为 10 mm 的海带块较 20 mm 和 30 mm 的海带块,反应速率较快,反应完全所需的时间较短。但同温度、碳酸钠浓度、搅拌速度相比,其影响不明显。不同海带块尺寸对褐藻胶收率的影响不明显。图 8 给出了不同海带块尺寸对产品黏度的影响。结果表明,海带块尺寸对产品黏度还是有较明显的影响。边长 10 mm 的海带反应所得到的褐藻酸钠产品黏度略低于其他两种尺寸的海带块消解反应得到的褐藻酸钠产品黏度,这主要是因为小尺寸的海带块消解反应完全所需要的时间较短,这样就使得溶

出的褐藻酸钠大分子在碱液环境中停留的时间较长而产生降解,因此,最终得到的产品黏度较低。当然从工艺的角度综合考虑,通过剪切适当减小海带块尺寸,有利于搅拌的进行,及其与消解液的接触,从而缩短消解反应时间。

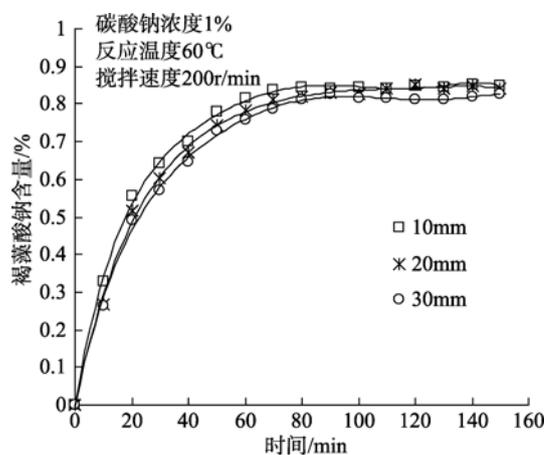


图 7 海带块大小对反应速率的影响

Fig. 7 Effect of algae pieces size on dissolution rate

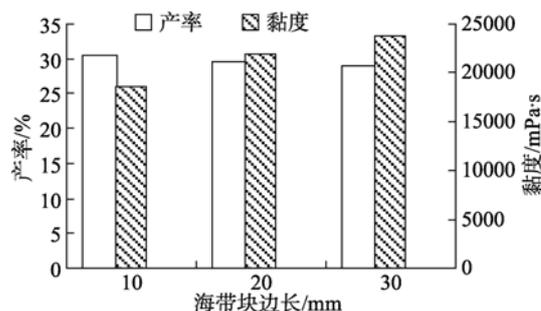


图 8 海带块大小对产品黏度及产率的影响

Fig. 8 Effect of algae piece size on alginate viscosity and yield

3 讨论

目前,海藻加工产业主要是利用传统工艺碱消解提取褐藻酸钠,近年来也有人利用酶解法,微生物酵解法等对褐藻胶提取做过研究^[17,18],但由于酶耗量大,微生物培养过程较长,且反应过程过于缓慢,因此大规模生产应用并不多,经济效益也不明显,因此碱消解仍然占主导。其于此,从碱消解力学的角度,通过深入了解影响消解过程的因素,来优化工艺过程具有更为实际有效。为此本文综合了各种因素对消解过程及产品质量的影响,对碱消解动力学做了细化研究。以期得出最佳碱提取工艺条件。

温度对碱提取速率和产品黏度影响较大,由实

验结果可知, 温度越高反应速率越快, 在碱提取过程中可适当提高温度, 缩短反应时间, 以提高生产效率。但是, 随着反应温度的升高, 会严重破坏产品的黏度, 降低产品的质量, 同时也会增加能耗, 增加成本。所以, 通过考察温度对反应过程的影响, 确定最佳工艺, 达到节能, 提高效率的目的。

在已发表的文献中^[2,6,19,20], 碱消解提取中一般使用较高浓度的碳酸钠, 现代褐藻胶工业提取工艺中一般使用的碳酸钠浓度为 1%, 本文以节碱为目的, 选取了较低浓度的碳酸钠消解液进行反应, 证实了在低浓度碳酸钠条件下也保证消解反应的正常进行, 实验结论表明: 0.5%的碳酸钠浓度在反应 150min 中后, 可达到完全反应, 其碱用量可以降低 50%。在后部分内容当中仍以 1% 碳酸钠浓度作为反应条件而没有选取上述结论中 0.5%的碳酸钠浓度, 这是基于在传统条件下, 考察不同搅拌速度对海带消解动力学的研究。而并非是对各因素的优化, 要得到最优的工艺, 可以在此基础上进行正交试验设计, 做进一步的研究分析。

增加搅拌速度可以提高反应过程的传质速率, 缩短反应时间。结果可知, 搅拌速度对消解反应速率有很大的影响, 100 r/min 和 300 r/min 两种条件下反应时间差别很大。300 r/min 条件下反应消解 100 min 左右即可反应完全, 但在 100 r/min 条件下反应时间需要 150 min 的时候才能基本完全反应。两种条件下反应时间相差将近 1 h, 故增加搅拌速度可以提高生产效率。但当搅拌速度从 200 r/min 提高到 300 r/min, 其差别不明显, 表明 200 r/min 可能是一个较优的搅拌强度。

本研究结果还显示, 10、20、30 mm 三种尺寸的海带块, 其尺寸越小, 反应速度越快。表明在实际生产过程中通过切块或匀浆等手段可能有利于加快消解过程。

参考文献:

- [1] 秦益民. 海藻酸[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 9-18.
- [2] 盘茂东, 李嘉诚, 王向辉, 等. 海南马尾藻海藻酸钠的提取工艺及表征[J]. 资源开发与市场, 2009, 25(8): 673-675.
- [3] Draget K I, Taylor C. Chemical, Physical and biological properties of alginates and their biomedical implications[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(2): 251-256.
- [4] 范晓, 张士瑾, 秦松, 等. 海洋生物技术新进展[M]. 北京: 海洋出版社, 1999: 187.
- [5] Zhang Z Q, Yu G L, Guan H S, et al. Preparation and structure elucidation of alginate oligosaccharides degraded by alginate lyase from *Vibrio* sp. 510[J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(8): 1475-1481.
- [6] Hernandez-Carmona G, McHugh D J, Lopez- Gutierrez F. Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*[J]. Journal of Applied Phycology, 1999, 11: 493-502.
- [7] Vauchel P, Leroux K, Kaas R, et al. Kinetics modeling of alginate alkaline extraction from *Laminaria digitata*[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1291-1296.
- [8] 纪明侯. 海藻化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 230-231.
- [9] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994: 346-347.
- [10] 王孝华. 海藻酸钠的提取及应用[J]. 重庆工学院学报, 2007, 21(5): 124-128.
- [11] 高晓玲, 廖映粉. 从海藻中提取海藻酸钠的研究[J]. 四川教育学报, 1999, 15(7-8): 104-105.
- [12] 赖晓芳, 沈善瑞, 李杰. 裙带菜褐藻酸钠的提取及部分理化性质研究[J]. 科技通报, 2007, 23(4): 483-486.
- [13] 李博, 龚明, 杨红霞. 海藻酸钠热稳定性能的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(35): 17348-17349, 17375.
- [14] 马成浩, 彭奇均, 于丽娟. 海藻酸钠生产工艺降解情况研究[J]. 中国食品添加剂, 2004, 2: 17-19.
- [15] GB-1976-2008. 食品添加剂海藻酸钠[S].
- [16] 王孝华, 聂明, 王虹. 海藻酸钠提取的新研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(11): 146-148.
- [17] 李德茂, 陈利梅, 赵玉山, 等. 褐藻胶的酶法提取研究[J]. 中国酿造, 2001, 1: 88-90.
- [18] Saude N, Cheze-Lange H, Beunard D, et al. Alginate production by *Azotobacter vinelandii* in a membrane bioreactor[J]. Process Biochemistry, 2002, 38: 273-278.
- [19] 袁秋萍, 朱小兰. 海藻酸钠提取新工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26 (5): 98-100.
- [20] 张善明, 张善垒, 刘明. 从海带中提取高黏度海藻酸钠[J]. 食品工业科技 2002, 23(3): 86-87.

Dissolution kinetics of alginate from *Laminaria japonica*

DAI Yun-fa¹, CHEN Xiao-lin², LIU Tian-zhong²

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Received: Jun.,11,2011

Key words: *Laminaria japonica*; dissolution kinetics; yield rate; viscosity

Abstract: In this paper, the Dissolution kinetics of sodium alginate extracted from *Laminaria japonica* and its influence factors including reaction temperature, concentration of Na₂CO₃, stirring rate and size of algae piece were investigated. The results have shown that with the increases of reaction temperature, concentration of Na₂CO₃, stirring rate and the decrease of block size of *L. japonica* piece, the dissolution rate was increased obviously. Both the yield rate of sodium alginate and the quality, especially the viscosity of the product were evaluated. The optimal dissolution condition was determined as follows: 0.5% of Na₂CO₃ concentration, 60°C of digestion temperature, 200 r/min of stirring rate and 20 mm of the algae piece size. Under this condition, the product yield rate could be more than 22%, and the viscosity of sodium alginate product could be more than 20 000 mPa · s. These results have provided valuable references for optimizing traditional *L. japonica* dissolution techniques, reducing base consumption, shortening reaction time and increasing yield rate and quality of the products.

(本文编辑:康亦兼)