

海带褐藻胶提取条件的研究*

紀明侯 史升耀

(中国科学院海洋研究所)

自 1881 年 Stanford^[6] 首次自海带类海藻发现褐藻酸以后,沿海各国都相继建立起以海带类为原料的褐藻胶工业,同时褐藻胶的用途也日益广泛^[2],特别在纺织工业、食品工业和医药卫生事业等方面的用途很广而且用量甚大。

我国在 1952 年时海带类海藻产量很少,海带刚开始人工养殖,还不能用作提取褐藻胶的工业原料;而当时在我国沿岸产量最大的褐藻只有野生的马尾藻类。考虑到医药方面对褐藻胶的需要,我们乃决定用马尾藻中的海蒿子进行试验,经过 1953—1954 年的系统工作确定了褐藻胶的提取条件^[1],并由生产部门于 1957 年初正式投入生产。所得产品主要用于纺织工业中。

在 1958 年全国大跃进的形势下,我国的海带养殖面积已由北方扩展至广东沿海,1959 年全国的产量达 3 万吨干品。这样,我国的海带逐渐具有用作工业原料特别是综合利用原料的可能性。

用海带提取褐藻胶虽在国外已有多年的经验,但在进行工业生产前,还有必要确定其适宜的制造条件。我们在 1958 年上半年就开始这项工作,8 月前后即大致告一段落。在此期间并协助工厂进行了试制。

本工作的目的在于研究从海带制造褐藻胶过程中的一些主要条件,即:①提取温度,②提取时间,③提取前处理,④所用酸的种类以及其他条件等。所得结果分述如下。

一、实验结果与讨论

海带褐藻胶的提取方法大致与马尾藻的情况^[1]相似。产量数值系由 110°C 烘干的产品对海藻样品计算的;粘度用 Höppler 粘度计于 20°C 对 1% 溶胶测定的;色调是以 Lovibond 比色计测定(比色池厚度为 20 毫米);甲醛溶液的浓度是将 40% 甲醛液作为 100% 配制成的,例如 1% 甲醛溶液即 1 毫升 40% 甲醛液加 100 毫升水而成。

1. 提取温度

在褐藻胶的提取过程中,提取温度对产量和成品粘度有密切的关系。海带褐藻胶本来可在室温下提取,如冷处理法^[4],但也有用加温提取的方法^[3]。下面试验温度对提取褐

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 162 号。

藻膠的質和量的影響。

稱取 10.00 克曬干的海帶樣品，大小一般在 3—5 毫米²左右（即將新鮮海帶曬干，磨碎，用 100 號篩子篩過，通過篩子的細小粉末去掉不要），加入 200 毫升 0.2% 硫酸，處理 1 小時，水洗三次，加入 500 毫升 1% Na₂CO₃ 溶液，以不同溫度即：①室溫、② 60 ± 2℃、③ 80 ± 2℃，攪拌提取 1 小時（攪拌條件為每分鐘 350 轉；室溫提取者夜間不攪拌，白天每隔 2、3 小時攪拌半小時），然後加入 300 毫升水稀釋，用紗布過濾，海帶渣滓再加入 400 毫升水提取第二次。將兩次所得的濾液合併，先用玻璃絲後用棉花抽氣過濾，然後向濾液中徐徐加入稀 HCl (3:10)，同時不斷攪拌，使褐藻酸鈉溶液變成褐藻酸凝膠凝聚出來，溶液 pH 約為 2—3。用紗布過濾，褐藻酸凝膠留在紗布上，用水洗 2 次，擠去水，將凝膠移入燒杯中，加入適宜的 2% NaOH 溶液使褐藻酸溶解，至完全溶解後加入酒精使褐藻酸鈉脫水沉淀出來，再用酒精洗 2 次，擠去酒精，30℃ 真空乾燥後即得褐藻酸鈉。所得結果如表 1 所示。

表 1 提取溫度對褐藻膠的質與量的影響*

Table 1. Effect of extracting temperatures on the yield and viscosity of Na-alginate*

1. 提取溫度	2. 提取時間	3. 產量 (%)	4. 粘度 (厘泊)	5. 1% 溶膠色調		
				A. 紅	B. 黃	C. 藍
D. 室溫 27℃	E. 提取 2 次，每次 1 天	17.0	3,890	0.5	1.0	0.1
60 ± 2℃	F. 提取 2 次，每次 1 小時	18.8	3,370	0.8	2.0	0.1
80 ± 2℃	F. 同上	18.4	1,300	1.8	4.0	0.7

* 原料為 1958-VII-25 採自青島大黑瀾。

* Raw material collected on 1958-VII-25 in Daheilan, Tsingtao.

- | | |
|----------------------|---|
| 1. Extracting temp.; | A. Red; |
| 2. Extracting time; | B. Yellow; |
| 3. Yield; | C. Blue; |
| 4. Viscosity (Cp); | D. Room temp.; |
| 5. Color of 1% sol; | E. Extracted twice, each time 12 hours; |
| | F. Extracted twice, each time 1 hour; |

從表 1 中可以看出，於室溫提取者，提取速度慢，其產量雖也可達到加熱提取者之量，但所需時間比加熱提取者長，須提取 2 天（見下節——提取時間）；若提高溫度則粘度降低，同時色素溶出量增多，成品溶膠的色調增加，致使品質降低。加熱提取的優點是提取時間短，但溫度不能過高。根據上面的結果看來，以 60℃ 提取是比較合適的，時間相當短，而且對褐藻膠的品質的影響也不太大；室溫提取的優點是產品質量較好，並且生產時可以省去加熱設備，減少建廠時的投資與生產成本，因此也是可以考慮採納的。

2. 提取時間

褐藻膠的提取時間對工業生產以及成品的質與量有很大關係。提取時間除與溫度、磨碎與否、加鹼量等有關外，還與攪拌的條件有關。下面試驗在攪拌與不攪拌的條件下于

称取 10.00 克磨碎的海帶,以表 3 中所列的方法处理一定時間后,用紗布过滤去掉处理液,藻块用水洗 3 次,然后加入碳酸鈉溶液以前面提取溫度中所述的方法,于 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 提取,并制成褐藻酸鈉。所得結果如表 3 所示。

表 3 提取前处理对褐藻膠的質与量的影响*

Table 3. Effect of pretreatment of raw material on the yield and viscosity of Na-alginate*

1. 实验编号	2. 前 处 理 条 件	3. 产 量 (%)	4. 粘 度 (厘泊)	5.1% 溶 胶 色 調		
				A. 紅	B. 黃	C. 藍
1	D. 加 300 毫升水,室溫处理 4 小时	17.9	9,200	1.0	2.0	0.6
2	E. 加 300 毫升水, $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 处理 1 小时	17.9	7,200	0.9	2.0	0.6
3	F. 加 300 毫升甲醛溶液,室溫处理 4 小时	18.9	26,800	0.3	1.0	0.3
4	G. 不处理,直接提取 (对照)	19.1	10,880	0.9	2.0	0.5

* 原料为 1958-VII-25 采自青島大黑潮。

* Raw material collected on 1958-VII-25 in Daheilan, Tsingtao.

- | | |
|----------------------------|---|
| 1. Exp. No.; | A. Red; |
| 2. Pretreatment condition; | B. Yellow; |
| 3. Yield; | C. Blue; |
| 4. Viscosity (Cp); | D. Treated with 300ml of H_2O at room temp. for 4 hrs; |
| 5. Color of 1% sol; | E. Treated with 300ml of H_2O at $60 \pm 2^\circ\text{C}$ for 1 hr; |
| | F. Treated with 300ml of 1% formalin soln at room temp. for 4 hrs; |
| | G. Not treated (control). |

从所得結果中可看出,以甲醛溶液处理者粘度高,成品色調浅,这与馬尾藻的情况完全相似。以 60°C 水作前处理者粘度比直接提取者或室溫前处理者稍低,成品色調并未改善。用不同溶液做前处理者产量都比直接提取者稍低,这可能是由于部分水溶性物質去掉,产品中不純物減少,因而百分数稍为減低。另外,如前所述,由于实验結果的誤差范围大約有 $\pm 1\%$,因此表 3 中的結果大致可以认为是没有什么差异的。

在国外,提取褐藻膠之前多用稀酸处理,以便去掉无机盐类,并可使藻体内的褐藻酸盐轉变成游离的褐藻酸,便于下步的碱提取。下面着重試驗用稀酸、甲醛或两者并用处理时对褐藻膠的影响。結果如表 4。

表 4 結果表明,前处理对褐藻膠产量方面的影响,除了長時間酸处理者稍为降低外,可以說是没有什么变化的。但在粘度方面的影响則很大,以甲醛处理者与表 3 結果相同,粘度高达 25,100 厘泊,且成品色調也最浅。稀酸对褐藻膠的粘度破坏很厉害,以酸处理后再以甲醛处理者与只用酸处理者相比,在粘度上沒有明显的差別(如酸处理 1 小时),即沒有保持高粘度的作用。但如果先以甲醛处理 4 小时后再以稀酸处理 1 小时,則粘度虽不比只以甲醛处理为高;但仍可高达 11,390 厘泊。如果只以酸处理,則随着处理時間的延长,所得褐藻膠的粘度即逐漸降低,色調也变深 (IV、V、VI 号实验),这表明酸处理对褐藻膠的制造是弊多益少的。

表 4 提取前处理对褐藻胶質与量的影响*

Table 4. Effect of pretreatment on the yield and viscosity of Na-alginate*

1. 实验编号	2. 前处理条件(室温)	3. 产 量 (%)	4. 粘 度 (厘泊)	5. 1% 溶 胶 色 調		
				A. 紅	B. 黄	C. 蓝
I.	D. 先用200毫升 0.2% H_2SO_4 处理 1 小时,水洗 2 次,然后用 200 毫升 1% 甲醛溶液处理 4 小时	20.5	1,900	0.2	1	0.2
II.	E. 先用 200 毫升 1% 甲醛溶液处理 4 小时,水洗 2 次,然后以 200 毫升 0.2% H_2SO_4 处理 1 小时	21.2	11,390	0.4	1	0.2
III.	F. 以 200 毫升 0.2% H_2SO_4 与 1% 甲醛溶液同时处理 4 小时	20.1	2,700	0.3	1	0.2
IV.	G. 以 200 毫升 0.2% H_2SO_4 处理半小时	19.0	1,090	0.6	1	0.3
V.	H. 以 200 毫升 0.2% H_2SO_4 处理 1 小时	20.6	1,030	0.7	1	0.3
VI.	I. 以 200 毫升 0.2% H_2SO_4 处理 4 小时	16.1	710	1.0	2	0.5
VII.	J. 以 200 毫升 1% 甲醛溶液处理 4 小时	20.5	25,100	0.4	1	0.3
VIII.	K. 不处理,直接提取(对照)	21.1	5,020	1.1	3	0.4

* 原料为 1958-V-10 采自青島大黑瀾。

* Raw material collected on 1958-V-10 in Daheilan, Tsingtao.

1. Exp. No.;

2. Pretreatment condition (at room temp.);

3. Yield;

4. Viscosity (Cp);

5. Color of 1% sol;

A. Red;

B. Yellow;

C. Blue;

D. First treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 for 1 hr, washed twice, then treated with 200ml 1% formalin soln for 4 hrs;E. First treated with 200ml 1% formalin soln for 4 hrs, washed twice, then treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 for 1 hr;F. Treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 and 1% formalin soln for 4 hrs;G. Treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 for 1/2 hr;H. Treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 for 1 hr;I. Treated with 200ml 0.2% H_2SO_4 for 4 hrs;

J. Treated with 200ml 1% formalin soln for 4 hrs;

K. Not treated (control).

4. 前处理和凝聚用酸的种类

由上面的实验可以肯定,以稀酸作前处理时,对褐藻胶的粘度有显著的降低作用,考虑到以往在海尾藻褐藻胶的研究工作中,用硫酸或盐酸作凝聚剂时对褐藻胶粘度有不同的影响^[1],下面我们试验了用硫酸和盐酸作海带前处理以及用它们做海带褐藻酸凝聚剂的影响。结果如表 5 所示。

表 5 前处理与凝聚用酸同褐藻胶的質与量的关系*

Table 5. The yield and viscosity of Na-alginate in relation to acids employed in pretreatment and coagulation*

1. 实验编号	2. 前处理与凝聚用酸	3. 产 量 (%)	4. 粘 度 (厘泊)
I.	A. 加 200 毫升 0.2% H ₂ SO ₄ 前处理 1 小时	20.9	900
II.	B. 加 200 毫升 0.2% HCl 前处理 1 小时	18.7	1,020
III.	C. 不加酸处理 (对照)	21.1	5,020
IV.	D. 用稀 H ₂ SO ₄ (3:10) 作凝聚剂	12.5	140
V.	E. 用稀 HCl (3:10) 作凝聚剂	12.1	190

* I, II, III 号和 IV, V 号所用原料分别为 1958-V-10 和 1958-VII-2 采自青岛大黑潮。

* Raw materials used in expts No. I, II, III and No. IV, V were collected on 1958-V-10 and 1958-VII-2 respectively in Daheilan, Tsingtao.

1. Exp. No.;

2. Acid used as pretreating agent and coagulant;

3. Yield;

4. Viscosity (Cp);

A. Pretreated with 200ml 0.2% H₂SO₄ for 1 hr;

B. Pretreated with 200ml 0.2% HCl for 1 hr;

C. Not acid-treated (control);

D. Dil. H₂SO₄ (3:10) employed as coagulant;

E. Dil. HCl (3:10) employed as coagulant.

由上表結果看来,不論用硫酸或盐酸作前处理,粘度都受到破坏。在产量方面,II号以盐酸处理者偏低,这可能是操作誤差带来的,基本上产量应是一样的。从粘度看,以盐酸作凝聚剂或作前处理似較硫酸处理者稍好,因为处理時間較短,故基本上也可視為没有什么显著差异,但如果与酸接触時間过长时,則应考虑使用盐酸比硫酸要好些^[1]。

5. 海带的貯藏

我們在試驗过程中也观察到,海带与馬尾藻^[1]有着相同的性質,即干海带在貯存过程中,褐藻胶粘度有逐漸降解的現象。

下面将 1958 年 5 月采的原料晒干放瓶中貯存两个月,其間測定所含褐藻胶的粘度变化,所得結果如表 6 所示。

表 6 海带在貯存期中褐藻胶的質与量的变化

Table 6. The change in yield and viscosity of Na-alginate in *Laminaria japonica* during storage

1. 原 料 采 期	2. 提 取 日 期	3. 产 量 (%)	4. 粘 度 (厘泊)
1958-V-10	1958-VI-30	21.1	5,000
	1958-VII-20	19.6	2,250

1. Date of collection;

2. Date of extraction;

3. Yield;

4. Viscosity (Cp).

海带經貯存两个月,粘度即由 5,000 厘泊降低至 2,250 厘泊。由馬尾藻的情况^[1]推測,在冬季其降解程度可能要小一些,但海带一般采集期是在初夏,气温較高,故有关生产单位对海带的干燥程度以及貯存条件应多加注意,即晒干后应尽量放于干燥的庫房中保存,避免在夏季受潮,这样可在某种程度上可延緩褐藻胶的降解速度^[1]。

二、实验室的海带褐藻胶提取方法

綜合上述各条件,可以得到如下实验室内海带褐藻胶的提取方法。

将干燥海带以磨碎机磨碎,用 100 号篩篩別,漏下的粉末不要,篩上較大的块也不要,一般都在 3—5 毫米²大小。取其 10.00 克(同时另取 5.00 克烘干測定水分),用水洗 3 次,加入 300 毫升 1% 甲醛溶液,室温处理 4 小时(或者为处理方便起見,放置过夜 15 小时也可),滤去处理液,藻体用水洗 3 次。然后用碳酸鈉溶液提取。第 1 次加 500 毫升 1% Na_2CO_3 溶液于 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 攪拌 1 小时,用紗布过滤;第 2 次加水 500 毫升(或加 400 毫升 0.5% Na_2CO_3 溶液也可),在同样温度条件下攪拌 1 小时。用紗布过滤后,将两次滤液合并,先以玻璃絲,然后以棉花抽气过滤。向滤液中徐徐加入稀盐酸(3:10),同时不停地攪拌,至褐藻酸凝胶凝聚完全,下层液呈透明状为止,此时下澄液的 pH 为 2—3 左右。尽量在較短的时间內以紗布过滤以免产生較大的降解,凝胶在紗布上用水洗 2 次。将凝胶移入烧杯中,加入 100 毫升水,攪拌均匀后,加入 50—60 毫升 2% NaOH 溶液,攪拌,使褐藻酸全部都轉变成均匀的褐藻酸鈉溶胶。然后注入 85% 酒精至約为溶胶体积的一倍半經過充分攪拌(最后酒精的浓度約达 50%),脱水析出的褐藻酸鈉用手撕成細条以促进其脱水作用,放置半小时后滤出,压挤,再放到 60—80% 酒精中洗 2 次,滤出,压去多余的酒精。然后撕成絮状,放入减压烘箱中, 30°C 干燥,便得灰白色輕松的褐藻酸鈉。

在工厂大型制造时,药品用量和一些細節問題是可以酌量稍加修改,以适应工厂实际操作的要求。上述提取方法在工厂还可以用作海带原料中褐藻胶含量的粗定量法。

三、結 語

由于我国近年来进行了大規模的海带人工养殖,海带产量已大增,有可能用做褐藻胶制造的原料。为了提供生产部門以必要的参考資料,我們对海带褐藻胶的提取条件作了一些試驗,并得到了如下結果:

1. 海带褐藻胶的提取温度和时间,确定在攪拌条件下以 60°C 提取两次(每次 1 小时)为适。由于提取时间較短,因而所得产品的質与量都較好。
2. 以甲醛溶液作提取前处理时,所得产品的粘度比酸处理或未作处理者都要高。
3. 原料在貯存过程中所含褐藻胶逐漸降解,生产部門应注意保存条件。
4. 提出一套实验室提取海带褐藻胶的方法,在工厂条件下可用作原料中褐藻胶含量的測定。

参 考 文 献

- [1] 曾呈奎、紀明侯, 1962. 馬尾藻褐藻胶的研究 I. 海蒿子褐藻胶的提取条件. 海洋科学集刊, 1: 140—158.
- [2] Tseng, C. K. (曾呈奎), 1946. Phycocolloids: Useful Seaweed Polysaccharides, "Colloid chemistry" Vol. VI, 629—734.
- [3] Clark, D. E. and H. C. Green, 1936. Alginic acid and process of making same. U.S. Pat. 2, 036, 922.
- [4] Green, H. C., 1936. Process for making alginic acid and product. U. S. Pat. 2, 036, 934.
- [5] Le Gloahec, V. C. E., 1939. Fixation of chlorophyllian colored matter. U. S. Pat. 2, 163, 147.
- [6] Stanford, E. C. C., 1881. Manufacture of useful products from seaweeds. Eng. Pat. No. 142, July 9.

STUDIES ON THE CONDITIONS FOR THE EXTRACTION OF ALGIN FROM *LAMINARIA JAPONICA*

M. H. JI AND S. Y. SHI

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

(ABSTRACT)

Since in recent years artificial cultivation of *Laminaria japonica* has been practiced in large scale on a great part of the China coast, it is now possible to consider utilizing this plant as the raw material for algin manufacture. In order to furnish some basic data to the algin manufacturers, some experiments dealing with the extraction conditions were carried out and the following results were obtained.

1. Treating *Laminaria japonica* under stirring conditions for 2 hours (2 times) at 60°C was found to be a suitable extracting condition. In this way the extracting time was apparently shorter than at room temperature, and the quality and yield of final products were found to be satisfactory (Tables 1, 2).

2. Pretreatment of raw material with formalin solution gave higher viscosity of algin produced than the acid-treated and non-treated examples (Tables 3, 4).

3. The degradation of algin during storage of the raw material was confirmed (Table 6).

4. A laboratory procedure of extracting algin from *Laminaria japonica* was outlined. This may also serve as an industrial estimation method for the algin content in raw materials.