

甲醛前处理对提取海带褐藻胶质 与量的影响*

范 晓 张燕霞

(中国科学院海洋研究所)

陈正霖 齐桂兰

(山东海洋学院)

褐藻胶 (Na-alginate) 工业在国外已有半个多世纪的历史^[1], 其工艺流程及生产设备等都日趋标准化, 产品的种类及其在工业上的用途也走向多样化。我国在五十年代初期曾呈奎和纪明侯就用野生的马尾藻作为原料进行了褐藻胶的提取研究, 并确立了褐藻胶的生产工艺, 从而诞生了我国的褐藻胶工业。六十年代以来, 由于海带的大量人工栽培, 褐藻胶生产便采用海带作为原料, 由此, 这个新兴工业迅猛发展。目前, 中国的褐藻胶生产的规模和产量在世界上已名列前茅, 除了主产品褐藻胶以外, 还同时生产甘露醇、碘等联产品。但这个工业还存在不少问题, 特别是褐藻胶的粘度、透明度及色泽等质量指标是人们极为关切的问题。本文拟就海藻原料的前处理工艺对胶的质量和产量的影响做一系统的研究。

一、褐藻胶生产前处理工艺研究的简要回顾

早在 1930 年, Le Gloahec^[2] 根据甲醛可凝固蛋白质的化学特性, 首先试验了稀甲醛溶液处理海带类褐藻, 发现它对褐藻胶有明显的脱色效果。Bashford (1950)^[6] 等人及高桥武雄 (1951)^[5] 研究了原料用稀酸处理工艺, 认为稀酸处理藻体可加速碘、醇类及褐藻淀粉 (Laminarin) 等水溶性或酸溶性成分的溶出, 还可使藻体中的褐藻酸盐转化为褐藻酸, 便于碱提取。五十年代初期, 我国曾呈奎等^[4] 研究了甲醛溶液及稀酸等不同化学处理方法对马尾藻类褐藻的褐藻胶质与量的影响, 结果表明, 甲醛溶液 (Formalin)^[1] 前处理海蒿子 (*Sargassum pallidum*) 能提高褐藻胶的产量和质量。他们认为, 1% 的甲醛溶液处理原料 24 小时, 高温 70—75℃ 提取为适宜条件; 并指出, 高温 (>70℃) 提取比室温 (25℃ 左右) 提取时褐藻胶的得率和粘度都较高。五十年代后期, 纪明侯等^[3] 用海带作原料, 研究了褐藻胶的提取条件。他们做了一种甲醛浓度 (1%) 和两种浸泡时间 (1 和 4 小时) 的前处理实验。结论是, 1% 甲醛溶液处理 4 小时者褐藻胶的粘度高、色调好, 并认为室温提取需要 24—48 小时才能达到最高的提取率 Smidsrod 等 (1963)^[10,11] 及 Haug (1964)^[7] 研究了甲醛处理海藻对褐藻胶粘度的影响。他们认为海带 (如 *Laminaria digitata* 等) 经甲醛溶

中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1082 号。

* 本工作在成文过程中呈蒙曾呈奎教授详尽指教, 深致谢意。

收稿日期: 1984 年 6 月 4 日。

1) 此处甲醛溶液将 40% 化学纯甲醛 (Formaldehyde) 溶液作为 100% 处理, 因此, 1% 甲醛溶液实际只含有 0.4% 甲醛。

液的前处理不仅可以使褐藻胶脱色,而且还可以抑制藻体中还原性物质的影响,从而提高褐藻胶的粘度稳定性。

可以认为,迄今我们对褐藻胶生产工艺的甲醛溶液前处理的重要性及其反应机理已有所认识,但资料还不够系统,有些问题还有待于解决。当前我国褐藻胶工业的原料都是干海带,而且所采用的工艺是原料的综合利用,即再从海带浸泡水中提取甘露醇和碘。因此,适合于我国褐藻胶工业的工艺必须既要考虑胶的产量和质量,又要考虑到浸泡水的利用问题。我们认为,有必要对褐藻胶生产工艺的前处理进行较为系统的研究。

二、实验材料和方法

1. 实验材料

本实验中所用的海带 (*Laminaria japonica*) 均为山东省荣城产淡干原料(1982年7月),经切细(长1cm)定水分后密封保存。

2. 褐藻胶的提取方法

为便于跟工业生产比较,本方法基本上是模拟褐藻胶工厂生产的工艺流程,进行一次性提取。称取10g海带样品,加入200ml浸泡液。沥干后加300ml 0.5% Na_2CO_3 消化液(所用 Na_2CO_3 为干海带的15%W/W),在水浴控温下搅拌(500r.p.m),消化。提取液分别用40目、100目和250目尼龙筛绢三次过滤。过滤后的胶液加3:10盐酸调至 $\text{pH} = 2-3$,酸化0.5小时后,用250目尼龙筛绢滤水。然后加4N NaOH溶液调至 $\text{pH} = 7.5-8.0$,碱溶解0.5小时。最后用95%酒精脱水两次,红外灯下50℃烘干3小时。

3. 褐藻胶样品分析项目

(1) 粘度(cps): 用美国 Brookfield 粘度计测定1%浓度胶液的绝对粘度。但有的胶样较少,改用0.5%的浓度。

(2) 褐藻胶产率(%): 本实验所计产率为烘干后的褐藻胶(含水量14%左右)相对于干海带原料(含水量30%)的百分比。仅为相对比值。

(3) 透明度(cm): 使用日本食品卫生法规(1978)^[4]中褐藻酸钠溶液套管式测定法。用能见深度cm表示。

(4) 色泽: 按棕、褐、黄、淡黄、白等几个肉眼测视品级。

(5) 含N量: 用凯氏定N法测定。

(6) 水不溶物: 为便于跟工厂生产实际比较,仍采用各生产厂常用的离心体积测量法。

三、实验结果和讨论

1. 甲醛溶液的前处理与海带褐藻胶质量的关系

由褐藻制备出的褐藻胶的粘度、色泽、透明度及杂质含量等,在相同工艺条件下,与藻

体内的化学因素紧密相关。Smidsrod^[10,11] 及 Haug^[7] 等人的研究发现,褐藻中苯酚化合物(Phenolic Compounds)以及其他还原性物质,如抗坏血酸(Ascorbin acid)、半胱氨酸(Cystein)、对苯二酚(Hydroquinone)、亚硫酸盐(Sulphite)等对褐藻酸盐的粘度稳定性、色泽等都有明显作用。在褐藻胶的提取过程中,这些化学组分是影响产品褐藻胶质量的内在化学因素。藻体经一定的化学手段预处理,可在不同程度上抑制或防止上述组分的氧化还原作用。曾呈奎、纪明侯等^[4,3] 证实甲醛对提高褐藻胶的粘度和色泽有很好的效能。Smidsrod^[10,11] 试验指出,甲醛对抑制或消除还原性物质的影响有明显作用。

在本研究中,我们首先验证了他们的一些结论,针对我国海带提取褐藻胶的具体情况,系统地试验了甲醛溶液处理褐藻胶质量的影响,并在工厂进行了相应的生产性试验,同时研究了对海带浸泡液提取甘露醇、碘的影响。生产性实验表明,由于甲醛的杀菌防腐作用,防止了微生物对甘露醇的侵食,特别是在高温季节能保证甘露醇的得率。如采用甲醛前处理工艺的日照化工厂,即使在夏季,甘露醇得率仍达到 10% 以上,其他不用甲醛溶液前处理的工厂仅为 8—9%。另外,甲醛处理对碘的提取也有利无弊,据观察,带有甲醛的海带浸泡水澄清度较好,可减少离子交换树脂的污染。

(1) 甲醛溶液的浓度与褐藻胶质量的关系 在我国需利用浸洗海带的浸泡水提取甘露醇和碘,从浸泡原料到制成褐藻胶的时间周期越短越好,所以合理的甲醛用量是很重要的。按上文介绍的提取方法,首先做甲醛溶液的浓度选择试验。在室温条件下,干海带用不同浓度的甲醛溶液预处理 4 小时,用 0.5% Na_2CO_3 300ml 65℃ 一次性提取 3 小时。产品褐藻胶的质量变化如表 1。

表 1 不同浓度甲醛溶液浸泡海带对胶质量的影响 (1983 年 5 月)

甲醛溶液浓度 (%)	得 率 (%)	粘 度* (cps)	透 明 度 (cm)	色 泽	含 N (%)
0	20.8	394	4.0	深褐	0.28
0.5	20.0	642	6.2	黄色	0.17
1.0	20.5	639	6.9	浅黄	0.16
1.5	20.2	650	6.1	浅黄	0.16
2.0	20.2	653	6.0	浅黄	0.15

* 胶的粘度测定用 0.5% 浓度。

表 1 表明,干海带经甲醛溶液前处理后,褐藻胶的产率跟水处理相比无多大差别(此是高温消化),但粘度有显著提高,透明度增加,色泽变浅,含 N 量降低。在一定的甲醛浓度范围内(0.5%—2.0%),褐藻胶质量变化不明显。由结果可看出,0.5% 的甲醛浓度处理,褐藻胶粘度等质量指标就有明显提高,但色泽较 1% 处理者差。经工厂实验,1% 甲醛溶液处理比 0.5% 浓度处理效果明显。这可能是因为在实验室里原料切剪得细,浸泡均匀,

反应界面大,而在车间生产时海带是整棵浸泡,故甲醛浓度过低时,起不到太大的效用。所以我们仍把1%甲醛溶液作为最佳浓度。

(2) 甲醛溶液不同处理时间与褐藻胶质量的关系 试验中,采用选定的最佳甲醛溶液浓度1%,在室温下浸泡,消化条件同上,结果如表2。

表2 甲醛溶液不同处理时间对褐藻胶质量的影响 (1983年5月)

浸泡时间 (小时)	得 率 (%)	粘 度 cps(1%)	透 明 度 (cm)	水不溶物 (%)	色 泽
1	21.5	617	2.8	0.3	黄色
2	20.9	663	2.8	0.3	淡黄
3	20.4	1075	2.9	0.3	淡黄
4	21.2	1122	3.0	0.3	淡黄
6	20.6	1210	2.9	0.3	淡黄

由表2可知,在一定的时间范围内,随着处理时间的延长,褐藻胶粘度有较大变化,但在2小时之内没有质量上的显著影响,浸泡3小时以上才有了很明显的变化。可以认为,干海带必须经过甲醛溶液3小时以上的处理才能产生效果。由工厂生产性试验的效果看,1%甲醛溶液处理4小时比较合适。

(3) 甲醛溶液处理温度 我国是用贮存的淡干海带作为原料常年生产褐藻胶的。原料的甲醛溶液处理一般在室内自然条件下进行,但一年中室温变化很大,加之南北方气候条件的差异,这些是否会对褐藻胶的质量和产率有所影响,是一个值得研究的问题。因此,我们做了20℃,30℃和40℃三个温级的甲醛前处理实验。用1%甲醛溶液200ml浸泡4个小时,然后用300ml 0.5% Na₂CO₃溶液在65℃消化提取1.5小时。结果如表3所示。

表3 甲醛溶液不同温度浸泡海带对褐藻胶质量的影响 (1983年4月)

质量指标 前处理条件	得 率 (%)	粘 度 cps(1%)	水不溶物 (%)	透 明 度 (cm)
水泡 20℃	15.5	840	0.3	2.5
甲醛溶液 20℃	13.6	1719	0.3	2.9
甲醛溶液 30℃	15.4	1290	0.8	2.9
甲醛溶液 40℃	15.5	1142	1.0	2.9

实验结果表明,当用高温(65℃)消化时,甲醛处理后,褐藻胶的产率与水泡相比变化不大,随着处理温度的升高,胶的粘度即有下降的趋势。

2. 甲醛溶液前处理与海带褐藻胶产量的关系

褐藻胶的提取工艺有高温和低温(室温)提取。从纪明侯等人^[3]的结果以及我们在工厂的实践得知,高温消化和室温消化所提取的褐藻胶的粘度有非常大的差别。这与曾呈奎、纪明侯^[4]用马尾藻做的结果相反。这可能是因为马尾藻质硬,低温提取只能溶出低分子量的胶质,而真正的大分子胶在高温时才能提取出来。在生产厂车间试验中,原料按上述甲醛浸泡工艺预处理后,以两种温度消化提取褐藻胶4小时(消化时都用水泵循环消化),提取出的胶的质量明显不同(表4)。

由生产性试验可知,低温提取不仅褐藻胶粘度明显地高,而且色泽也比高温法好。但室温提取耗时长。为此,我们考察了甲醛溶液处理对褐藻酸钠溶出速率的影响。在不同的时间内,用同样的干海带原料,加0.5% Na_2CO_3 消化液300ml,对照实验结果如表5。

表4 室温和高温提取褐藻胶的质量差别

(日照化工厂,1983年9月)

消化温度	胶产率(%)	粘度 cps (1%)	色 泽
25—30℃	17.8	700—1200	淡 黄
65℃	18.3	170—300	褐 色

表5 室温(25℃)消化时,甲醛和水浸泡时褐藻胶提取率的比较(1984年4月)

前处理方法 提取时间 (小时)	褐藻胶的提取率 (%)	
	水浸泡4小时	1% 甲醛液泡4小时
1	3.4	5.1
1.5	3.8	9.8
2.5	11.1	14.2
3.5	14.5	17.0
4.5	16.6	18.0
6.0	18.1	18.9

上述对照实验的结果表明,海带原料如果不用甲醛溶液处理,在同样的时间内,褐藻胶的提取率明显地低于用甲醛处理过的样品。也就是说,海带经1.0%的甲醛溶液浸泡4小时后,加碱提取时,可以加速藻体的解体和褐藻酸钠的溶出,从而使提取时间大为缩短。根据这一实验结果,我们在日照化工厂做了生产性验证试验,虽然产率较高温提取稍有偏低(因海带根部消化不彻底),由原来的18%降为16.5%,但粘度大大提高,由原来的200cps上升为1000cps。实验和生产实践证明,甲醛前处理海带对于低温提取工艺的

实施非常有利,不仅可提高胶的质量,还可降低能耗。应该指出,甲醛浸泡原料时间长一点效果会更好,但考虑到浸泡液的综合利用,延长时间不仅延长了工艺流程,而且会使藻体内的褐藻糖胶(Fuoidan)等水溶性杂质溶出量增加,给甘露醇及碘的提取带来困难,故以限定在4小时以内为宜。

另外,值得提出的是,经一年来的实际观察,甲醛浸泡对提取甘露醇和碘的工艺毫无不利影响,相反对浸泡液的防腐则大为有益。

3. 甲醛溶液处理海藻的化学反应机理的初步探讨

(1) 关于提高褐藻胶粘度的作用: Smidsrod^[41] 和 Haug^[7] 的研究指出,海藻中的还原性物质,如苯酚化合物等的存在,形成游离的羟基,引起了褐藻酸盐的降解。加甲醛后使其形成碱和酸不溶性的物质,在褐藻胶的提取过程中抑制了苯酚化合物的作用,从而提高了胶的粘度稳定性。我们认为,藻体内的苯酚化合物引起褐藻胶降解还有另一种可能的原因,即由于苯酚化合物是多间苯三酚化合物,分子结构中的羟基以酸性电离,游离出的 H^+ 对褐藻酸盐分子链起破坏作用。

就前处理工艺而言,除去或抑制苯酚化合物等还原物质的作用有两种方法:(A)加酸处理,使部分苯酚化物溶出或破坏^[7],但这又会产生酸水解作用,很难保证褐藻胶的稳定性,(B)加甲醛处理,使其跟苯酚化合物反应,形成不溶性聚合物^[10,12],以降低或抑制它们的氧化还原功能。

(2) 关于脱色效应:海带中的色素有类似于类脂物的结构,集中于藻体的表皮部分。Le Gloahec^[9] 认为,甲醛处理海藻原料时,在固定蛋白质的同时,将叶绿素也凝固于蛋白质上,从而使碱提取的褐藻胶色泽变浅。我们认为,还有一种可能,即蛋白质分子遇甲醛后硬化变性,其凝固而形成的微孔结构也可吸附色素,使色素的溶出量大大降低。另外 Haug^[7] 认为褐藻中的苯酚化合物在碱性介质中有褐色氧化作用,即胶液 pH 高时,其色泽显深。看来甲醛与苯酚化合物反应后,不仅有利于提高胶的粘度稳定性,而且还由于甲醛与苯酚化合物交联,形成了不溶性聚合物,从而抑制了苯酚化合物的褐色氧化作用。

(3) 关于褐藻胶产率的提高:所谓“消化”大体包括三个过程,即干海带的溶胀解体,离子的交换(不溶性的钙盐等转化为可溶性的钠盐)和褐藻酸钠的溶出及扩散。甲醛是一种低分子有机溶剂,对藻体有渗透和溶胀作用。另外,由于甲醛交联了苯酚化合物等还原性化合物^[10],并使蛋白质固定,使离子交换作用变得容易,从而也使褐藻酸钠加速溶出。所以在室温条件下,同样的提取时间,用甲醛处理过的原料褐藻胶的提取量大。

四、结 语

综上所述,我们确认下述观点:

1. 用干海带提取褐藻胶工艺的甲醛溶液前处理,使褐藻胶质量(具体表现在粘度、色泽、透明度等)有明显提高,含N量降低,即胶的纯度提高。生产实践证明,适合于工业生产用的甲醛溶液浓度为1%(对于干海带计为2%),处理时间以4小时为宜。

2. 室温提取褐藻胶时,甲醛前处理海带比之一般水处理,产率明显提高。这对实施低

温消化工艺大为有利。

参 考 文 献

- [1] 曾呈奎、纪明侯, 1962。马尾藻褐藻胶的研究, I. 海蒿子 (*Sargassum pallidum*) 褐藻胶的提取条件。海洋科学集刊 1: 140—158。
- [2] 纪明侯、史升耀, 1962。马尾藻褐藻胶的研究, IV. 海藻的前处理以及海藻和褐藻酸盐的贮存条件。海洋科学集刊 1: 170—179。
- [3] 纪明侯、史升耀, 1962。海带褐藻胶提取条件的研究。海洋科学集刊 1: 188—195。
- [4] 中国科技情报所编译, 1978。日本食品卫生法规(上)。中国科技情报所出版。
- [5] 高桥武雄, 1951。海藻工业。日本产业图书株式会社, 第3版。548页。
- [6] Bashford, L. A., R. S. Thomas and F. N. Woodward, 1950. Manufacture of algal chemical I. Production of alginate from brown marine algae. *J. Soc. Chem. Ind.* 69: 331—343.
- [7] Haug, A., 1964. Composition and properties of alginates. Report No. 30, Norwegian Institute of Seaweed Research, Oslo, pp. 4—120.
- [8] Jensen, A. 1977. Industrial utilization of Seaweeds in the past, present and future. Pro. IXth International Seaweed Symposium. pp. 17—34.
- [9] Le Gloahec, V. C. E., 1939. Fixation of Chlorophyllian colored matter. *U. S. Pat.* 2: 163, 147.
- [10] Smidsrod, O., Haug, A. and Larsen, B., 1963. The influence of reducing substances on the rate of degradation of alginates. *Acta Chem. Scand.* 17: 1473.
- [11] Smidsrod, O., Haug, A. and Larsen, B., 1963. Degradation of alginate in the presence of reducing compounds. *Acta Chem. Scand.* 17: 2628.
- [12] Ragan, Mark A. and J. S. Graigie, 1978. Phenolic compounds in brown and red algae. in *Physiological and Biochemical Methods* (Helleoust, J. A. and Graigie, J. S., ed.) 157—179. Cambridge University Press.

STUDIES ON THE EFFECT OF FORMALDEHYDE PRETREATMENT ON THE QUALITY AND YIELD OF ALGIN FROM

*Laminaria japonica**

Fan Xiao Zhang Yanxia

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Chen Zhenglin Qi Guilan

(Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

Experiments about the influence of raw material pretreatment on the quality of algin at different durations of time, concentrations and temperatures of formalin solution were carried out. The influence of formalhyde on the extraction rate of algin and the principle of chemical reaction between formalhyde and some reducing substances were also discussed in this study.

The results obtained were summarized as follows:

(1) Pretreatment of raw material with formalhyde solution could improve remarkably quality of algin from dry *Laminaria japonica*. The improving of algin qualities (e.g. viscosity, color, transparency, insoluble contents etc.) was accompanied by the increase of concentration and prolonging the time of pretreatment of formalhyde solution. (Table 1, 2). 1% Conc. of formalin solution and treatment for 4 hours at room temperature were found to be the best suitable pretreatment condition.

(2) Extraction of algin under room-temperature from dry sample pretreated with formalhyde solution could increase extraction rate.

(3) Degradation caused by reducing substances (e.g. phenolic compound), and the effects of formalhyde solution on the decolorization and stability of algin are discussed here.

* Contribution No. 1082 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.