

馬尾藻褐藻胶的研究

I. 海蒿子(*Sargassum pallidum*)褐藻胶的提取条件*

曾呈奎 紀明侯

(中国科学院海洋研究所)

1881 年 Stanford^[24] 首次自海带类海藻加碱提取出一种胶质,命名为“Algin”(褐藻胶),并对它的化学性质进行了初步研究^[25]。后来经过许多化学家对这种胶质的化学组成和结构进行了多年的研究^[3,5,11,15,19-23],才确定褐藻胶是一种主要由 β -D-甘露糖醛酸残基通过 1,4 位碳原子互相键合的多糖。“褐藻胶”这一名词在广义上包括水不溶性的褐藻酸、与多价金属离子构成的水不溶性褐藻酸盐类、以及与碱金属离子或铵基构成的水溶性褐藻酸盐类;狭义地说来,则指褐藻酸钠而言,因为市场上的商品主要是钠盐。

褐藻胶,由于它具有某些特殊的物理化学性质,近年来已经被广泛地应用到各种工业和医药中^[8,26,28],例如:纺织工业中用作经纱和经丝上浆、印花浆、整理浆、人造纤维等;造纸工业用作纸浆稳定剂;橡胶工业用作橡胶的膏化剂;医药方面用作乳化剂、代用血浆、弹性印模料、药膏基材等;食品工业用做稳定剂;其它如在农药、油漆、工业用水的软化等方面的用途也很广。

褐藻胶做为商品在国际市场上的出现,已有 80 年的历史,但褐藻胶工业实际上是本世纪 30 年代初期才稳定下来的。我国在过去虽然在某些方面(如医药、经丝上浆等)使用过外国的褐藻胶制品,但直到解放后的头几年,还没有自己制造的褐藻胶。

世界各国的褐藻工业所利用的原料大部分为海带目(Laminariales),小部分为鹿角菜科(Fucaceae)的海藻。这些海藻在我国沿岸的自然生产量非常少。1952 年我国虽然已开始发展海带的人工养殖事业,但当时的海带产量极少,以干品计算年产量仅有二、三十吨,远不能满足国家和人民的需要。因此,在当时情况下,利用海带做褐藻胶工业的原料显然是不合适的。但我国沿海自然生长着大量的马尾藻类褐藻,仅在辽东半岛和山东半岛地区每年干品产量就在 1,000 吨以上^[1];南方的马尾藻产量更大,估计在数万吨以上。当时,这些野生藻类除了部分被沿海居民零星地用作肥料、食品和药材以外,并没有多大用处;大连化工部门虽然曾用作制造氯化钾的原料,但解放后不久就停止了这项工作。因此,我

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 157 号。

們考慮到如果能利用這些至今幾乎沒有用途的、產量龐大的天然資源製造褐藻膠，供應國家建設的需要，從而推動海藻工業在我國的發展，那將是非常有意義的。國外用海帶目海藻提取褐藻膠已經有了不少較完整的工廠製造方法^[15,20]，但據我們所知，直到1952年，世界各國還沒有用馬尾藻作為工廠提取褐藻膠的主要原料；有關的研究工作報告也非常有限。因此，我們在1952年底用青島產量最大的馬尾藻——海蒿子做原料開展了一些摸索性的試驗。正值此時，青島醫務界反映，在牙科、眼科的醫療中頗感需要以褐藻膠製成的彈性印模料；這些材料過去全靠進口貨，解放後不久就沒有再進口。為此，我們就在1953年進行了較系統的研究，初步解決了提取方法的一些關鍵性問題^[21]；1954年又得到了一些重要結果，並提出了較為完整的製造方法。同時，我們還用實驗室試制的褐藻膠配製成牙科用彈性印模料，經幾個口腔醫院的試用，認為完全可以代替進口貨，並要求正式生產以解決當前的急需。因此，我們即與有關部門聯繫進行工廠生產的問題，最後在1954年底，得到青島市輕工業局的支持，在實業化工廠的合作下進行了車間試驗。自1954年至1956年間用車間試驗製成的成品試驗了牙科用彈性印模料的配製，並調製成經紗漿和印花漿進行了漿紗和布料印花試驗，效果都很好。根據有關各方面的需要和要求，青島市輕工業局於1957年初正式建廠，並投入大量生產。

一、前人有關馬尾藻褐藻膠的提取研究

日本同我國一樣，也擁有豐富的馬尾藻資源，早在本世紀30年代初期日本的科學工作者就開始對馬尾藻褐藻膠進行了研究。1931年越智與高橋^[7]分析了許多日本沿岸所產褐藻的化學成分，包括20個馬尾藻類樣品，其中半葉馬尾藻(*Sargassum hemiphyllum*)的褐藻膠含量最高，達30.98%；海蒿子的含膠量雖較差，但也有22.28%。他們的分析方法是將藻體先以氯水浸泡數次使褐藻酸鹽類成游離褐藻酸狀態易於溶出，然後加入1% Na_2CO_3 溶液於水浴上加熱攪拌至藻體完全破壞，過濾，加酸凝聚，酒精脫水，最後乾燥並稱重。1941年，林金雄^[4]曾將一種真馬尾藻亞屬的海藻以稀鹽酸煮沸3小時半，渣滓以5% Na_2CO_3 溶液室溫提取24小時，提取液加鹽酸凝聚，然後以乙醇和乙醚脫水，所得褐藻膠產量為20%。這些工作者的目的僅是分析馬尾藻的褐藻膠含量，並沒有考慮到在工廠條件下提取褐藻膠質的條件問題。

1949年富安等^[9]測定了日本九州產的銅藻(*S. horneri*)和扁托馬尾藻(*S. micracanthum*)的褐藻膠含量，前者為29.12%，後者為21.53%。他們還研究了不同溫度(40°、60°、80°C)和不同濃度 Na_2CO_3 溶液(0.2、0.4、0.6、0.8%)對所提取的銅藻褐藻膠的質和量的影響，結果指出： Na_2CO_3 溶液的濃度對膠質的產量和質量(以奧氏粘度計測0.2%溶液的相對粘度)的影響很大，即提取溫度為40°C時，取5克原料以0.2% Na_2CO_3 溶液處理，得到0.04克膠質，相對粘度1.83；但用0.8% Na_2CO_3 溶液處理，則得0.36克膠質，相對粘度2.9%。溫度對於產量幾乎沒有影響，但低溫提取的質量比高溫者好。例如，40°C提取

时,相对粘度为 2.96,60℃ 时为 2.42,80℃ 时为 2.33。他们并且用 SO_2 漂白产品,得到良好的结果。其后富安等^[10]为了制造精制品,于褐藻胶的碳酸钠提取液中通入氯气,然后将所得的凝胶于 0.5% HCl 中浸泡 24 小时,过滤,再同样浸泡 24 小时,最后充分洗涤,干燥。这样所得的精制褐藻酸含氮为 0.058%,灰分为 1.95%。

除了日本以外,一些欧美科学工作者也进行过马尾藻褐藻胶提取研究工作。根据 Davis^[12] 1950 年的报导,美国佛罗利达南部所产的马尾藻 (*Sargassum filipendula*) 的褐藻胶提取量随着温度的上升而增加:在 23℃ 时为 13.3%,40℃ 时为 22.2%,90℃ 时为 23.5%。但 Davis 对所提取的胶质的粘度并未进行测定,因而缺少提取温度对胶质粘度的影响的资料。1952 年 Varier 与 Pillai^[29] 测定了印度南部 Comarin 角的软叶马尾藻 (*S. tennerrimum*) 和威氏马尾藻 (*S. wightii*) 的褐藻胶含量,得到的结果分别为 34.6% 和 29.8%;并且研究了不同浓度的 NaOH 、 KOH 、 NH_4OH 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等在不同温度下的提取效果。根据他们的结果,最适宜的提取条件是:预先以酒精处理海藻,除去甘露醇和色素,加 1% HCl 使褐藻酸游离,然后加入 2—6% Na_2CO_3 溶液于室温条件下提取 1 小时,加入稀酸使凝聚,用 Na_2CO_3 溶液处理使转变成成为钠盐或其它盐类。但我们没有见到这项工作的原文。

总的说起来,在过去 30 年内,虽然国外的科学工作者对马尾藻褐藻胶的提取做了一些研究工作,但对不同种类所获得的结果不一致,而且工作不够系统,不够全面,因此我们有必要根据自己的材料作系统的研究,以便解决我国建立褐藻胶工业的需要。

二、实验材料和方法

我们开展这项研究工作的目的是为着建立我国的褐藻胶工业,因此,从 1952 年开始进行试验时¹⁾,对实验材料的选择和实验方法的采用,都实事求是地考虑到将来的工厂化问题。

1. 实验材料 在黄海和渤海地区,最常见而自然产量较为丰富的大型马尾藻是海蒿子。在广大外海性瘦区,水质贫瘠,一般海藻不大生长,但海蒿子却大量生长。据估计,在这些海区的野生海蒿子,年产量足够用作一个年产褐藻胶 15 万公斤以上的中型褐藻胶工厂所需要的原料。因此,我们选择了海蒿子 (*Sargassum pallidum*) 做为实验材料,以期通过这项研究的结果,为海蒿子褐藻胶工厂的建立提供基本资料。由于褐藻类的褐藻胶含量随着季节和地区而变异,因而我们所用的材料都从同一地点(青岛大麦岛)采取,并且对于同一个实验都是用同一份材料。材料经过洗涤后在日光下晒干,然后保存于玻璃瓶中(有的实验材料放在纸盒里)。

2. 基本提取方法 根据我们所了解,还没有任何国家用马尾藻类做为褐藻胶工业的

1) 从 1954 年起,史升耀同志协作了本项实验工作,特此志谢。

主要原料；因此，為了較深入地研究海蒿子褐藻膠在製造上的有關問題，首先必須有一套適合於實驗室用的基本提取方法。我們從 1952 年底開始進行這項研究。到 1953 年底這個階段里的任務，就是通過各方面的探索性工作，找出一套比較完整的基本提取褐藻膠方法；同時，根據所獲得的資料提出有關製造方面的關鍵性問題。1953 年底，我們根據許多探索性的試驗，提出了下列方法：

1) 原料處理：取原料 20.00 克(剪細到 0.5 厘米長左右)，水洗三次，加入 0.2—0.3% Na_2CO_3 溶液 600 毫升，室溫放置兩小時，水洗，注入 1% 甲醛溶液¹⁾ 600 毫升，室溫放置 14½ 小時，再水洗一次，最後以蒸餾水沖洗一次。

2) 加熱提取：共提取三次：第一次加入 1% 碳酸鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液 800 毫升，在水浴上加熱到 70—75°C，不斷用玻璃棒攪拌，維持 1 小時，以紗布過濾；第二次即渣滓中加同濃度碳酸鈉溶液 600 毫升，同溫加熱 40 分鐘；最後一次，渣滓中加入同濃度碳酸鈉 400 毫升，同溫加熱處理 30 分鐘。

3) 過濾：合併三次濾液，先用玻璃絲，後用棉花抽氣過濾。

4) 酸凝聚：濾液一面攪拌一面徐徐注入稀 HCl (3:10)，至 pH 達 1.4—2.0 時褐藻凝膠凝聚完全，浮於溶液表面上。

5) 鹼溶解：將凝膠濾出，加入適量的 2% NaOH 溶液攪拌，使其溶解，轉變成褐藻酸鈉溶液。

6) 酒精脫水：溶液中加入適量酒精使褐藻酸鈉脫水成絮狀沉淀。

7) 真空乾燥：將所得絮狀沉淀放入 30°C 真空乾燥器中減壓乾燥。

1955 年，在原料處理中省去加入稀 Na_2CO_3 溶液處理這一步驟，因為以後的實驗證明這一步驟(日本越智等^[6]所使用的去色方法)是不必要的，這在本項工作的第 II 報中將有討論²⁾。

3. 產量和質量 一個新製造方法的成效首先要取決於產品的量和質，兩者必須並重，如有偏廢，重量不重質或者相反，就不能對新方法得出正確的估價。

產量是以產品(褐藻酸鈉)對原料的烘乾重量百分比表示的，方法如下：取原料 10.00 克和製成的褐藻酸鈉 0.5 克各放入烘箱中 105—110°C 烘 3—4 小時，取出放乾燥器內放冷，稱重，算出樣品的含水量。必須指出，這樣所得膠含量是為人的，因為在自然狀態下，膠質在褐藻中並不是以鈉鹽，而是主要以鈣鹽，少量以鐵、鎂等鹽類的相當複雜的混合物^[13,16]狀態存在的。它們經過碳酸鈉的作用才轉變成褐藻酸鈉。但是，也可以肯定，根據這樣計算，樣品與樣品間的相對膠含量是正確的。更重要的是，此產品可以直接溶於水中以測定粘度，並且實際上在工廠製造中要求的是鈉鹽，因而實驗中所得到的鈉鹽的產量也就是我們所需要的資料。

1) 甲醛溶液濃度的表示法見第 147 頁。

2) 紀明侯、史升耀、曾呈奎：馬尾藻褐藻膠的研究 II. 海蒿子褐藻膠的質和量的季節變化(見本刊第 159 頁)。

关于質的鉴定,我們是以产品的粘度为标志的。个别实验則另外加上产品溶胶的色調和产品的含氮量測定。胶体粘度的差异代表着大分子的降解程度,因而可以做为产品质量的主要衡量标准。特别是褐藻胶的許多重要用途就是利用它的巨大分子量,粘度高的分子量可达 200,000^[26]。在国际市場上,产品的粘度大小也是区分褐藻胶品質等級的很重要标志。苏联、日本、英国、美国等都對褐藻胶依据粘度划分出不同等級,售價也不同。在文献中,关于溶胶粘度的測定,由于所使用的粘度計不同,因而所得結果的单位也不同:有的为国际单位——厘泊(Cp);有的为相对粘度;有的为恩格勒度数。我們是采用国际单位(厘泊),所用仪器是 Höppler 工业型粘度計,測定温度为 20.0°C,溶胶浓度是 1%;所得到的粘度(厘泊数字)未加校正,因为所得到的样品一般粘度都很高,溶胶比重不易測定,都假定为 1 計算,实际上由于溶胶比重的少許偏差而引起的誤差极小,可以忽略不計。

在与成品顏色变化有关的一些試驗中,我們使用 B. D. H. 型 Lovibond 色調計測定了产品褐藻酸钠 1% 溶胶(液厚 2 厘米)的色調。紅、黃色表明溶胶的混合色,藍色在很大程度上表示溶胶由于微小的悬浮藻渣而产生的混浊程度。

三、实验結果与討論

在探索海蒿子褐藻胶的基本提取方法过程中,我們前后发现了如下三个对利用这种馬尾藻制造褐藻胶的关键性問題,这些問題如果得不到适当的解决,就不能断定海蒿子是否有作为工业原料的价值。

1. 原料貯存中的变质問題

国外的褐藻胶工业所用原料主要都是晒干海藻,只有极少数厂如美国加州 San Diego 城的褐藻胶工厂的部分原料是新鮮海藻^[14,18]。有的工厂,如美国东部的褐藻胶工厂,所用的原料甚至是从外国(挪威、法国)进口的干品。据我們所了解,褐藻胶原料在貯存中的变质現象过去未曾发现过。我們在实验初期,把采到的海蒿子晒干,然后貯存在紙盒里,需要时再取出使用。当时,我們并未考虑到变质的問題。1953 年底,发觉了海蒿子所含胶质在貯存期間迅速降解的現象,具体表现在粘度的激烈下降,同时,也观察到藻体有不同程度的潮湿。因此,我們推测,可能由于藻体所含大量无机盐类,特別鎂盐类,在貯存期間吸收水分,因而导致胶质的降解。初步的探索性試驗証明了这种推测的正确性,而且还找到了淡水洗滌可以在某种程度上減輕原料所含胶质迅速降解的簡易办法。

为着比較系統地了解藻体胶质降解現象,我們在 1954 年 9 月开始了一个实验(编号 5—09A),翌年 7 月結束。原料于 9 月 15 日从大麦島采来后即分为两部分:一部分以淡水(自来水)洗滌 3 遍,每遍撈洗約 5 分鐘;另一部分不洗滌,全部掛在繩上晒干。分別貯存于具磨口盖玻璃瓶和紙盒中。9 月 21 日进行胶质提取,当年 11 月和翌年 4 月、7 月又进行了三次提取,每次实验都測定了产量、粘度和海藻样品中的含水量。所得实验結果列为表 1。

表 1 海蒿子的貯存前處理和貯存條件與所生產褐藻膠的量和質的關係

(原料系 1954 年 9 月 15 日采自青島大麥島;實驗編號: 5-09A)

Table 1. Pre-storage treatment and storage conditions of *Sargassum pallidum* in relation to yield and quality of sodium alginate produced. Raw material collected from Damaidao, Tsingtao on 15-IX-1954 (Exp. No. 5-09A)

A. 原料處理情況	1. 淡水洗, 裝玻璃瓶			2. 未水洗, 裝玻璃瓶			3. 淡水洗, 裝紙盒			4. 未水洗, 裝紙盒		
	D. 水分 (%)	E. 產量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 產量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 產量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 產量 (%)	F. 粘度 (厘泊)
C. 提取日期												
1954-IX-21	10.6	23.4	12,300	11.1	19.3	13,400	10.6	23.4	12,300	11.1	19.3	13,400
1954-XI-10	—	—	—	—	—	—	14.7	27.3	1,940	16.2	23.1	410
1954-XI-22	13.9	26.7	3,280	15.7	23.3	2,130	—	—	—	—	—	—
1955-IV-21	15.8	26.5	1,810	16.4	21.9	410	16.4	27.7	1,260	17.0	20.8	210
1955-VII-11	18.2	26.3	920	18.1	22.2	170	23.0	27.0	350	25.3	18.0	72

1. Washed in fresh water, stored in glass container; 2. Not washed, stored in glass container;

3. Washed in fresh water, stored in paper box; 4. Not washed, stored in paper box;

A. Conditions of treatment of raw material; B. Results; C. Date of extraction;

D. Water content; E. Yield; F. Viscosity (Cp).

从表 1 可以看出下列几点:

1) 原料的含水量的确是随着貯存期間而增加。其中,紙盒貯存的原料所吸收的水分比玻璃瓶貯存者多得多;裝紙盒的未經淡水洗过的原料吸水量也比淡水洗过的多一些。

2) 原料經過淡水洗过的產量比未洗过的显著地高。显然这是由于在淡水洗滌过程中,大量无机盐类和部分有机物溶解在淡水中,因而胶含量相对地增加。同一份样品在貯存期間產量所以提高,我們推测是因为:在最初提取时粘度很大,过滤較困难,提取不很完全,因而藻渣中还含留一小部分胶质未溶出;而当降解至低粘度时,过滤容易,提取較完全;但当粘度很低时,則部分胶质降解至分子量极小的单位,因而加酸凝聚时浮不出来,或即便凝聚出来也是凝块很小,过滤时多漏掉(这在工业制造中降解厉害的小块以离心机脫水时也易漏掉),因而含量相对減低。

3) 产品的粘度显著地随着貯存期間的延长而下降,特別在貯存的最初两个月。这反映了天然高分子的降解特点。粘度的下降程度与淡水洗滌和貯存容器有很大的关系:淡水洗过而貯存在玻璃瓶的原料,經過 10 个月的貯存,所得到的胶質的质量大为降低,1% 溶胶粘度从 12,300 厘泊下降到 920 厘泊,但这样产品的质量在国际市場上仍然是很高的;淡水洗过而貯存在普通紙盒的原料,在同一期間内比貯于玻璃瓶者有較大的降解,粘度下降至 350 厘泊;沒有經過淡水洗过的原料降解最厉害,裝玻璃瓶者粘度为 170 厘泊,而裝紙盒者只有 72 厘泊。

实验 5—09A 进行中,我們发觉所用玻璃瓶的玻盖磨口不够好,这从原料吸水的程度就可以看出来。因此,我們在 1955 年 4 月开始进行实验 5—09B,所用玻盖玻璃瓶密封程度都較好。为了了解原料渡过夏季高温的变质情况,在 9 月間,气温已经开始下降时进行最后

表 2 海蒿子的贮存前处理和贮存条件与所生产褐藻胶的量和质的关系

(原料系 1955 年 4 月 11 日采自青岛大麦岛;实验编号: 5-09B)

Table 2. Pre-storage treatment and storage conditions of *Sargassum pallidum* in relation to yield and quality of sodium alginate produced. Raw material collected from Damaidao, Tsingtao on 11-IV-1955 (Exp. No. 5-09B)

C. 提取日期	A. 原料处理情况			1. 淡水洗, 装玻璃瓶			2. 未水洗, 装玻璃瓶			3. 淡水洗, 装纸盒			4. 未水洗, 装纸盒		
	B. 结果			D. 水分 (%)	E. 产量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 产量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 产量 (%)	F. 粘度 (厘泊)	D. 水分 (%)	E. 产量 (%)	F. 粘度 (厘泊)
1955-IV-18				13.3	19.1	16,220	13.5	16.4	13,200	13.3	19.1	16,220	13.5	16.4	13,200
1955-V-18				13.2	19.2	4,710	16.3	16.3	4,480	15.7	19.7	1,840	18.1	16.5	940
1955-VI-15				—	—	—	—	—	—	17.0	18.4	490	18.3	11.5	110
1955-IX-7				14.4	13.8	380	15.4	6.1	57	16.0	12.8	59	25.8	4.0	24

Explanations are the same as shown in Table 1.

一次提取试验, 所得实验结果列为表 2。

从表 2 所看到的情况, 基本上与表 1 相同, 但有下列几点值得提出来:

1) 由于玻璃瓶磨口较好, 原料的含水量在贮存期间变化很小。淡水洗过的原料在纸盒中所吸收的水分也很有限; 但未经淡水洗过的原料在纸盒中含水量从 13.5% 增加到 25.8%。

2) 经过夏季后, 原料的变质不但表现在产品粘度的下降上, 而且在产量上也有显著的降低, 特别是未经淡水洗过的原料, 在短短的 4 个多月期间内, 淡水洗过的玻璃瓶装原料所含褐藻胶(钠盐)的粘度从 16,220 厘泊下降到 380 厘泊, 比实验 5—09 A 的 10 个月贮存期变化大得很多。在同一时间内, 其他原料中的褐藻胶已降解到基本上没有做为褐藻胶原料的价值。这充分说明了贮存期间内, 温度高、湿度大对马尾藻褐藻胶有剧烈的降解影响, 在生产上应特别注意。

2. 去色问题

1952 年底, 我们开始进行从海蒿子提取褐藻胶试验时, 曾应用一般从海带类提取褐藻胶的方法, 即在室温下以 1% Na_2CO_3 溶液处理海藻, 不但胶质提取量很少, 而且所得胶质颜色浓黑, 粘度很低。之后, 我们改用水溶加温(约 75°C)提取, 胶质提取量大增, 但色泽仍然深黑, 粘度还是很低。因此, 在这项工作开展的初期, 胶液去色问题就显得很重要了。

根据 Le Gloahec 的试验^[17]: 用稀甲醛溶液处理海带类原料可以将藻体内蛋白质固定, 叶绿素同时也被吸附到凝聚的蛋白质上, 因而当加碱提取时色素溶出量大减, 可以得到颜色很淡的产品, 但 Le Gloahec 并没提到对粘度的关系。这个方法虽然提出来多年, 但在国外一直没有被用在工业上, 因为海带类的色素不是个大问题。我们考虑到, 既然海带类的叶绿素可以固定在藻体内, 海蒿子的叶绿素以及其他色素也应当可以应用同样方法处理, 使其不致溶解在胶液而影响产品的质量。我们经过了多次试验, 确定了甲醛溶液处理原料确有不同程度的去色效果, 更重要的是, 还发觉去色后所得胶液的粘度大为提高。

在这些探索性工作的基础上，我們进行了一系列关于甲醛溶液的不同浓度和处理時間对于褐藻膠的提取量和質的关系的試驗。

1) 甲醛溶液浓度：用甲醛溶液处理海蒿子原料，在工厂制造条件下的成本核算上还是一項可觀的开支。因此，有必要通过实验以便找到較為合理的用量。实验 5—06 所用原料为 1954 年 9 月 15 日采自青島大麦島，經淡水洗过，晒干貯存，1955 年 2 月下旬进行实验。处理原料所用的甲醛溶液为含量 40% 的化純級，将 40% 甲醛溶液当做 100% 加水配制，因此，这里所提的“1% 甲醛溶液”实际上只含有 0.4% 的甲醛。处理原料时室溫約 12℃，加入甲醛水溶液为 300 毫升，处理時間 4 小时。用上述基本方法于 70—75℃ 进行提取。不过提取用碳酸鈉的量为：第 1 次 1% 浓度 1 升，提取 1 小时；第 2 次同浓度 500 毫升，提取 1 小时；第 3 次以 0.5% 浓度 500 毫升提取半小时。实验結果如表 3 所示。

表 3 甲醛溶液室溫处理原料与所提取褐藻膠的量和質的关系：不同濃度甲醛溶液处理4小时的影响
Table 3. Treatment of raw material with formaldehyde solution at room temperature in relation to yield and quality of the extracted sodium alginate. Effect of different concentrations of formaldehyde solution under 4 hours treatment

1. 实验编号	2. 甲醛溶液浓度 (%)	3. 产量 (%)	4. 粘度 (厘泊)	5. 1% 溶胶色调			6. 粗蛋白 (%) (N × 6.25)
				C. 紅	D. 黄	E. 蓝	
5-06-H	0(不加水)A.	27.3	1,890	4.3	17	0.7	0.36
5-06-G	0(加水)B.	30.0	1,500	3.4	13	0.2	0.44
5-06-A ₂	0.1	29.8	2,320	2.1	7	0.2	0.45
5-06-C ₂	0.4	28.4	2,190	1.1	3	0.2	0.29
5-06-E ₂	0.7	29.0	2,540	1.3	3	0.2	0.27
5-06-B ₂	1.0	29.0	3,060	1.1	3	0.2	0.26
5-06-D ₂	1.5	28.3	3,170	1.0	2.1	0.1	—
5-06-F ₂	2.0	28.4	3,120	1.0	2.2	0.2	0.34

1. Exp. No.; 2. Formaldehyde soln conc.; 3. Yield; 4. Viscosity(Cp); 5. Color of 1% sol; 6. Crude protein; A. Water not added; B. Same vol. of water added; C. Red; D. Yellow; E. Blue.

从表 3 的結果可以看出，产品的质量是随着甲醛溶液的浓度而提高的。从溶胶的色调和产品的含氮量看，0.4% 溶液是主要的質量轉变点，即产品顏色开始变淡，含氮量較少；增加甲醛浓度对色调和含氮量沒有显著的不同。但根据粘度的情况看，1% 是合理的浓度，浓度再高，质量的提高很有限。另外一个現象就是随着甲醛浓度的提高，产量有一定的降低。原来考虑到，可能因原料沒有經過甲醛溶液处理或者所用甲醛浓度不够，藻体的蛋白質类物質未被完全凝聚，因而在提取过程中与胶质同时溶解在碱液里，在加酸沉淀时，这些物質和色素都夹杂在褐藻酸凝胶中，因而产量有了不同程度的提高。但含氮量的測定表明，它們之間所含粗蛋白質量的变化很小，因而又可想到，褐藻胶量的多寡可能与夹杂的其他粘質物的量有关。

我們考虑到，在工厂生产中，4 小时的原料处理不一定是方便的；如果把原料放置在甲醛溶液里过夜，第二天早晨进行提取工作，对工厂生产可能更为方便些。因此，我們

在实验 6—06 中将甲醛处理时间改为 14.5 小时,处理时室温约 10°C,原料 1955 年 12 月 2 日采自大麦岛,1956 年 2 月下旬进行提取,方法与实验 5—06 相同,结果列为表 4。

表 4 甲醛溶液室温处理原料与所提取褐藻胶的量和质的关系:不同浓度甲醛溶液处理 14.5 小时的影响

Table 4. Treatment of raw material with formaldehyde solution at room temperature in relation to yield and quality of the extracted sodium alginate. Effect of different concentrations of formaldehyde solution under 14.5 hours treatment

1. 实验编号	2. 甲醛溶液浓度 (%)	3. 产量 (%)	4. 粘度 (厘泊)	5. 1% 溶胶色调			6. 粗蛋白 (%)
				A. 红	B. 黄	C. 蓝	
6-06-G	0	24.5	3,530	16.6	27.6	4.2	1.00
6-06-A	0.1	24.1	5,180	3.7	11.4	0.9	0.40
6-06-B	0.4	23.6	6,740	3.7	12.4	0.9	0.49
6-06-C	0.7	23.1	8,740	1.9	5.4	0.4	0.38
6-06-D	1.0	23.4	8,070	1.9	5.4	0.2	0.32
6-06-E	1.5	23.5	8,050	1.8	5.8	0.2	0.43
6-06-F	2.0	22.5	8,490	1.6	4.5	0.2	0.44

1. Exp. No.; 2. Formaldehyde soln conc.; 3. Yield; 4. Viscosity (Cp); 5. Color of 1% sol;
6. Crude protein; A. Red; B. Yellow; C. Blue.

从表 4 可以看到,实验结果基本上是与实验 5—06 一致的,但产品质量的转折点,是在甲醛溶液浓度为 0.7% 时候,此时不论在色调的变淡,粘度的增高,或者产品含氮量的降低方面都较明显。

从以上试验结果看,处理原料所需要最合适的甲醛溶液浓度,处理 4 小时者为 1%,处理 14.5 小时者为 0.7%,比这些浓度再大,产品的质量并没有提高多少。但在工厂制造时,条件的控制较实验室为差,甲醛溶液浓度还是以 1% 较为最合适。

2) 甲醛溶液处理时间:实验 5—06 和 6—06 的结果还指出,用同一甲醛溶液浓度处理原料,所得到的产品质量也与处理时间的长短有关。因此,我们进行了一个实验(5—07),即以 1.0% 浓度处理不同时间(2、4、10、24、48、60 小时),观察对产品的量和质的影响。另外,还以较低浓度甲醛溶液(0.1%)处理较长时间以做比较。原料为 1955 年 3 月 8 日采自大麦岛,晒干贮存。同年 3 月下旬进行提取工作,原料处理时室温约 7°C,方法与上实验同,只处理时间不同。实验结果如表 5。

表 5 表明,用 1% 甲醛溶液处理原料 24—48 小时,所得产品质量最高,具体表现在粘度高和颜色淡;原料处理时间延长到 60 小时,颜色不再减退,但粘度反而有所降低;不同处理时间所得产量和产品含氮量则没有显著的差别。用 0.1% 甲醛溶液处理原料所得产品的质量随着处理时间的延长而提高,以处理 60 小时的质量为最好,但粘度和色调还不如 1% 甲醛溶液处理的,这说明甲醛用量不够。

总结以上的实验,我们认为用 1% 甲醛溶液处理原料 24 小时,不论在实验室或工厂条件下都是较为合适的。

3. 提取胶质的温度问题

表 5 甲醛溶液室温处理原料与所提取褐藻胶的量和质的关系:不同处理时间的影响

Table 5. Treatment of raw material with formaldehyde solution at room temperature in relation to yield and quality of the extracted sodium alginate. Effect of different times of treatment

1. 实验编号	2. 所用甲醛溶液浓度 (%)	3. 处理时间(小时)	4. 产量 (%)	5. 粘度 (厘泊)	6. 1%溶胶色调			7. 粗蛋白 (%)
					A. 红	B. 黄	C. 蓝	
5-07-G ₁	0.1	4	22.2	5,670	4	17	0.7	0.42
5-07-H ₁	0.1	24	21.4	7,180	2.6	7.7	0.5	0.46
5-07-I ₁	0.1	48	21.6	7,920	2.4	9	0.4	0.44
5-07-J ₂	0.1	60	21.8	6,900	2.1	7	0.4	0.38
5-07-A ₁	1.0	2	21.1	15,400	3.2	10	1.1	0.45
5-07-B ₁	1.0	4	21.3	14,770	2	6	0.4	0.51
5-07-C ₁	1.0	10	20.6	17,120	2	5	0.8	0.40
5-07-D ₁	1.0	24	20.8	20,880	1.1	2.5	0.2	0.36
5-07-E ₁	1.0	48	20.1	22,960	1.1	2.4	0.2	0.37
5-07-F ₁	1.0	60	20.5	16,690	1.0	2.4	0.2	0.39

1. Exp. No.; 2. Formaldehyde soln conc.; 3. Time of treatment(hours); 4. Yield; 5. Viscosity; 6. Color of 1% sol; 7. Crude protein; A. Red; B. Yellow; C. Blue.

如前所述,国外褐藻胶工业所用的原料大多是藻体组织较为松弛、纤维质较少的海带类海藻,如苏联和其它欧洲国家以及美国东部的糖海带(*Laminaria saccharina*)和掌状海带(*L. digitata*),美国西部的巨藻(*Macrocystis pyrifera*)和日本的狭叶海带(*L. angustata*)等。对这类褐藻,在室温条件下用碳酸钠溶液即能使褐藻胶溶解出来,如 Green 的冷处理法^[4]是褐藻胶制造法中的比较典型的方法,即全部制造工序都是在室温条件下进行。我们在开始研究海蒿子褐藻胶的提取的初期,就试用室温提取,但结果很差,在室温条件下所提出的胶质非常少,经过几昼夜才逐渐溶出少量,而且多半是低粘度分子量部分。之后,我们考虑到海蒿子的藻体组织坚韧,纤维质多,与海带类褐藻基本不同,乃采用了高温提取方法。探索性工作结果很满意,因而高温提取就成了1953年的基本方法的一部分。1954年后,我们进一步系统地进行了有关提取温度的实验。

实验4—05 B和4—06所用原料系1954年4月20日采自大麦岛,同年5月上旬进行提取工作。实验4—05 B用基本方法,实验4—06用室温处理,共提取两次。第一次加入800毫升5% Na₂CO₃溶液,室温(15℃左右)处理95小时;第二次加500毫升5% Na₂CO₃溶液同样处理72小时。其他程序与实验4—05 B一样。结果列为表6。

表 6 室温和加热提取褐藻胶的量和质

Table 6. The yield and quality of sodium alginate extracted hot and at room temperature

1. 实验编号	2. 提取温度	3. 产量(%)	4. 粘度(厘泊)
4-05-B	70—75℃	16.7	12,000
4-06	室温(15℃左右)A.	4.2	830

1. Exp. No.; 2. Extracting temp.; 3. Yield; 4. Viscosity(Cp); A. Room temp. (ca. 15℃).

表 6 明显地表明, 提取温度在 70—75℃ 时, 所得产品不论在产量或者粘度方面都比室温提取者高得很多, 虽然室温提取的时间很长 (共 167 小时), 用的 Na_2CO_3 浓度很高 (5%)。

为了了解加温提取所需要的最适宜温度, 进行了实验 6—03。原料是 1955 年 12 月 2 日从大麦岛采的, 实验为 1956 年 1 月下旬进行。提取方法为基本方法, 但 5 种不同温度 (65°、70°、75°、80°、85° $\pm 2^\circ\text{C}$) 系在电炉上以电动搅拌器 (每分钟 350 转) 搅拌调节。结果列为表 7。

表 7 不同提取温度与褐藻胶的量和质的关系

Table 7. The yield and quality of sodium alginate in relation to different extracting temperatures

1. 实验编号	2. 提取温度 ($\pm 2^\circ\text{C}$)	3. 产量 (%)	4. 粘度 (厘泊)	5. 1% 溶胶色调		
				A. 红	B. 黄	C. 蓝
6-03-E ₁	65	19.0	20,800	1.7	5	0.1
6-03-A ₁	70	22.4	19,200	1.7	5	0.1
6-03-B ₁	75	23.8	15,100	1.9	9	0.1
6-03-C ₁	80	24.7	8,930	2.1	7	0.1
6-03-D ₁	85	25.0	3,890	2.7	11	0.1

1. Exp. No.; 2. Extracting temp.; 3. Yield; 4. Viscosity; 5. Color of 1% sol.

A. Red; B. Yellow; C. Blue.

从表 7 可以明显地看到, 随着温度的增高, 产量提高; 但产品的质量特别是溶胶的粘度, 逐渐下降。从产量看, 70℃ 是转变的温度, 在这温度以上, 产量继续提高, 但较有限。从粘度看, 转变点也在 70℃, 从 65℃ 到 70℃, 粘度只稍有下降, 即由 20,800 厘泊降至 19,200 厘泊, 基本上是一样, 但从 70℃ 到 75℃, 粘度则下降至 15,100 厘泊, 到 80℃ 下降至 8,930 厘泊, 到 85℃ 下降至 3,890 厘泊。在工业上, 究竟采用哪一温度最合适, 要看对胶质的具体要求: 如要求产品质量尽可能高, 则可用 70℃, 但如果要求一般的质量, 则以 80—85℃ 较为合算。实验室里的提取工作, 我们认为以 70—75℃ 是合适的。

4. 其它问题

除了以上三个关键性问题外, 我们还进行了四个有关褐藻胶生产问题的研究, 希望通过这些工作提供将来工厂实际生产时做参考。

1) 原料稀酸处理: 在一些褐藻胶提取方法中, 在提取前, 有用稀盐酸处理原料的程序^[8]。其目的在于使藻体内的一些无机盐类 (包括碘) 和甘露醇、褐藻淀粉 (laminarin) 等有机物质溶解出来, 以便制造副产品, 以降低褐藻胶的生产成本; 另一目的是使藻体内褐藻酸钙、铝、铁等盐类转变成褐藻酸, 为下一步碱提取创造有利条件。

实验 4—12 各号用的是 1953 年 11 月 24 日淡水洗过然后晒干的原料, 每次实验用样品 20.00 克, 实验号 A 和 B 在提取前将样品以 0.2% HCl 400 毫升室温 (20℃) 处理 2 小时, 然后提取。实验号 C 在提取前以蒸馏水浸泡同样时间。实验号 A 系在室温下加碱浸泡提

取(間斷攪拌),共提取兩次:第一次用 5% Na_2CO_3 溶液 800 毫升處理 41 小時,第二次用 3% Na_2CO_3 溶液 500 毫升處理 190 小時。實驗號 B 和 C 則以基本方法加碱加溫提取,結果如表 8 所示。

表 8 提取前干原料酸處理對褐藻膠的量和質的影響
(原料 1953 年 11 月 24 日採,提取日期 1954 年 6 月 9 日)

Table 8. Effect of acid treatment of dry material before soda extraction on yield and quality of sodium alginate produced. Materials collected on 24-XI-1953 and extraction made on 9-VI-1954

1. 實驗編號	2. 處理方法	3. 產量(%)	4. 粘度(厘泊)
4-12-A	A. 0.2% HCl 處理,室溫提取	9.4	550
4-12-B	B. 0.2% HCl 處理,70—75°C 提取	18.2	1,070
4-12-C	C. 未經酸處理,70—75°C 提取	19.0	1,870

1. Exp. No.; 2. Method of treatment; 3. Yield; 4. Viscosity; A. Treated with 0.2% HCl, extracted at room temp.; B. Treated with 0.2% HCl, extracted at 70—75°C; C. Not acid treated, extracted at 70—75°C.

根據表 8 的結果,干原料用稀 HCl 處理,對於產品的質量有顯著的不良影響,具體表現在粘度的下降,產量卻沒有增加;室溫加碱提取的(A),產量仍然很少,只有加溫提取的一半。這事實表明,稀酸處理並沒有象文獻所提到的那樣:藻體內的各種形態褐藻膠轉變為游離酸,因而提取比較容易,且產量較高。

實驗 5—16 各號用的材料是 1955 年 12 月 2 日採的新鮮原料。實驗號 K 系將原料以 8 倍體積的 0.2% HCl (500 克原料加 4 升稀酸)在室溫 (10°C) 處理 3 小時,然後取出晒干。實驗號 L 則以淡水洗滌三遍然後晒干。實驗時各取 20.00 克干原料。所得結果列為表 9。

表 9 新鮮原料酸處理對所生產褐藻膠的量和質的影響

Table 9. Effect of acid treatment of fresh material on yield and quality of sodium alginate produced

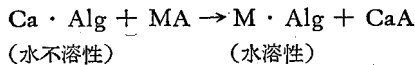
1. 實驗編號	2. 處理方法	3. 產量(%)	4. 粘度(厘泊)
5-16-K	A. 新鮮原料以 0.2% HCl 處理	25.6	2,250
5-16-L	B. 未經過酸處理	19.4	13,890

1. Exp. No.; 2. Method of treatment; 3. Yield; 4. Viscosity; A. Fresh material treated with 0.2% HCl; B. Not acid treated.

表 9 的結果明顯地証明了,稀酸處理對產品的質有顯著的不良影響。在產量上都有顯著的提高,這是因為藻體內的可溶有機物 and 無機鹽類以及各種色素大量溶出(處理液呈濃褐色),因而在同樣重量的干品中,所含的膠質量相對地提高了,但是,我們並沒有分析處理液中所含的各溶出物的重量和成分。

根據以上兩個實驗的結果,可以確定,干原料或者新鮮原料經稀酸處理,對褐藻膠都沒有什麼好處,而膠質的粘度大為下降。因此,是否使用稀酸處理則決定於對褐藻膠質量的要求和副產品的價值。在目前用海蒿子提取褐藻膠時,應儘可能避免用稀酸處理。

2) 提取时的碳酸钠溶液浓度: 褐藻胶是褐藻细胞壁中的一种组成成分, 在藻体内如前所述是以褐藻酸的钙、铝、铁等盐类的状态而存在的。加入碱金属类的碱溶液可以使藻体细胞膨胀破坏, 同时, 碱金属离子(如钠)则与褐藻胶中的钙、铝等离子进行离子交换, 而形成水溶性的褐藻酸钠溶液而溶解出来。例如 M_2CO_3 、 M_2HPO_4 、 M_3PO_4 、 M_3PO_4 、 M_2SO_3 、 $(COOM)_2$ 、 $MSiO_3$ 等^[27]都能使褐藻胶溶出:



(M 代表碱金属离子或铵基、镁等阳离子, A 代表阴离子, Alg 代表褐藻酸基)

在工业上, 一般都用碳酸钠作为提取剂, 因此, 在确定加热提取的必要性后, 就必须进一步明确所用碳酸钠溶液的适宜浓度。我们是以 75°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) 作为提取温度的基准的, 但又考虑到提取温度的高低也影响到所用碳酸钠的浓度, 因此, 实验 6—03 的目的是要明确在 75°C 条件下不同浓度碳酸钠溶液对产品质量和量的关系; 同时, 还要了解在较低温度 (65° 、 75°C) 用较高的碱液 (3%、5%), 和在较高的温度 (80°C) 用较稀的碱液 (0.5%) 对产品的质和量的影响。原料系 1955 年 12 月 2 日采。所用方法是: 将原料以 1% 甲醛溶液处理 $14\frac{1}{2}$ 小时, 共提取三次: 第一次为 1 升 Na_2CO_3 溶液, 第二次为 600 毫升同浓度 Na_2CO_3 溶液, 第三次为 500 毫升 0.5% 的 Na_2CO_3 溶液。其余步骤与基本方法相同。结果如表 10 所示。

表 10 不同浓度 Na_2CO_3 溶液对褐藻胶的量和质的影响

Table 10. Effect of different concentrations of Na_2CO_3 solution on yield and quality of sodium alginate

1. 实验编号	2. 提取温度 ($\pm 2^\circ\text{C}$)	3. Na_2CO_3 浓度 (%)	4. 产量 (%)	5. 粘度 (厘泊)	6. 1% 溶胶色调		
					A. 红	B. 黄	C. 蓝
6-03-C ₂	80	0.5	18.1	13,200	2.5	10	0.1
6-03-B ₈	75	0.5	17.8	13,300	2.2	9	0.1
6-03-B ₁	75	1.0	23.8	15,100	1.9	9	0.1
6-03-B ₄	75	3.0	22.6	3,400	1.4	5	0.1
6-03-B ₅	75	5.0	20.1	1,560	1.3	4	0.1
6-03-A ₂	70	3.0	19.0	6,100	1.2	3	0.1
6-03-E ₂	65	5.0	18.2	6,270	1.2	4	0.1

1. Exp. No.; 2. Extracting temp.; 3. Na_2CO_3 conc.; 4. Yield; 5. Viscosity(Cp); 6. Color of 1% sol; A. Red; B. Yellow; C. Blue.

表 10 所列结果明显地表明, 在 75°C 提取时, 碳酸钠的适宜浓度是 1%。如果用较稀 (0.5%) 的碱液, 所得产品虽然在质的方面相差有限, 但产量相差很多, 只有 18% 左右 (1% 者约为 24%); 即使把提取温度提高到 80°C , 结果仍然一样。显然这是因为碱液的钠离子浓度不够, 因而不能与藻体内褐藻酸盐类起全部置换作用。而且当加酸凝聚时, 因无多余的碳酸钠存在, 不能产生 CO_2 , 以致凝聚出来的褐藻酸凝胶不易浮起, 同时凝胶含水多, 难于作进一步的处理。相反地, 如果碳酸钠浓度较高 (3—5%) 时, 则不但质方面大为下

降,而且产量也有显著的降低;即使把提取温度降低到 70°C,甚至 65°C,質的方面虽然有相应的提高,但仍远不如 1% 者,而且产量还不如 75°C 提取的。这說明了过高的碱浓度对胶质引起了降解作用。用高浓度碱液时,虽然产品顏色略为淡一些,但并不明显。

3) 酸凝聚:加碱加热提取的溶液是不純的粗褐藻酸钠溶液,其中大部分为水。此时加入适量的无机強酸可以使水溶性的褐藻酸钠轉变为水不溶性的褐藻酸凝胶而濃縮出来;同时,所加的酸,除了部分与褐藻酸钠进行反应外,剩余的部分将与胶液中的多余碳酸钠中和而产生 CO_2 气体。这时的 pH 值为 1.4—2.0。由于气体的大量产生,褐藻酸凝胶借助气体的上升浮到液面而起了濃縮的作用,对下一步的加工制造提供了有利条件。因此,加酸凝聚是褐藻胶制造程序中的一个重要的精制和濃縮过程。

在青島,凝聚好的褐藻酸凝胶加碱溶解就可以直接用于印花浆的調制。在一般情况下,褐藻酸凝胶到实际加碱使用前总有較长的一段时间,因此,了解放置时间的长短与胶质的关系具有现实意义。所用的酸,一般是盐酸或硫酸,因此,也有必要了解这两种酸对产品的質和量的可能不同影响。实验 4—39 各号系用 1954 年 12 月 10 日采的原料,加碱加热提取后,将滤液分为 4 份,每份 1,275 毫升,分別注入稀盐酸 (3:10,比重約 1.05) 或稀硫酸 (3:10,比重約 1.23) 使褐藻胶凝聚。部分凝胶 (实验号 A 和 B) 立即水洗,溶解,干燥为成品;另一部分 (实验号 C 和 D) 經水洗、挤出水后在室温 (約 5—15°C) 放置 4 昼夜,然后溶解,干燥为成品。結果如表 11 所示。

表 11 HCl 和 H_2SO_4 作凝固剂对褐藻胶的量和質的影响(酸的濃度为 3:10)

Table 11. Effect of HCl and H_2SO_4 as coagulating agents on yield and quality of sodium alginate produced, acid conc. used 3:10

1. 实验编号	2. 酸(实际所用体积)	3. 凝胶处理	4. 产量(%)	5. 粘度(厘泊)
4-39-A	HCl (73ml.)	A. 凝胶立刻用烧碱处理	24.7	18,800
4-39-B	H_2SO_4 (33ml.)		24.2	19,800
4-39-C	HCl (73ml.)	B. 凝胶挤去水分,放置 4 昼夜	23.7	7,840
4-39-D	H_2SO_4 (30ml.)		23.3	4,000

1. Exp. No.; 2. Acid (actual vol. used); 3. Treatment of gel; 4. Yield; 5. Viscosity(Cp);

A. Gel immediately treated with soda; B. Gel de-watered and set aside 4 days.

表 11 表明,如果凝胶立即处理,不論用盐酸和硫酸,所得产品的質和量基本上差不多;如果凝胶在实验室里放置 4 天后处理,則产品粘度有显著的下降,特别是以硫酸处理的样品。

实验 5—11 号用 1954 年 10 月 15 日的原料进行了类似試驗,但褐藻胶凝胶沒有滤出,在酸中放置 24 小时。所得結果如表 12 所示。

表 12 的結果同样說明了,褐藻酸在酸液中虽然仅放置一天,也能引起显著的降解現象,特别是以硫酸处理的产品,粘度下降更为显著,其粘度只有盐酸处理的一半左右。

4) 产品的漂白:在国外,因褐藻胶的制造大都以海带类褐藻为原料,所得产品顏色

表 12 HCl 和 H₂SO₄ 作凝固剂对褐藻胶的量和质的影响Table 12. Effect of HCl and H₂SO₄ as coagulating agents on yield and quality of sodium alginate produced, acid conc. used 3:10

1. 实验编号	2. 酸(实际所用体积)	3. 凝胶处理	4. 产量(%)	5. 粘度(厘泊)
5-11-A	HCl (71ml.)	A. 凝胶立刻用烧碱处理	25.0	1,450
5-11-B	HCl (70ml.)		25.2	1,450
5-11-C	H ₂ SO ₄ (35ml.)		24.4	1,090
5-11-D	H ₂ SO ₄ (37ml.)		24.4	1,150
5-11-E	HCl (72ml.)	B. 凝胶在酸液中放置 24 小时	23.8	680
5-11-F	HCl (71ml.)		23.7	630
5-11-G	H ₂ SO ₄ (37ml.)		23.2	350
5-11-H	H ₂ SO ₄ (38ml.)		23.7	350

Explanations of 1—5 and A are the same as shown in Table 11; B. Gel in acid soln for 24 hours.

很淡,但国外仍不断在研究其进一步的脱色方法,一般多使用漂白剂(如漂白粉、氯气或氨水、SO₂等),在制造过程中对于褐藻酸或褐藻酸钙凝胶或者对于褐藻酸钠溶胶或成品进行漂白。海蒿子以甲醛处理对于制成的产品虽然有显著的去色效果,但有一定限度,不能完全脱色,故仍然带淡黄褐色。因此,在特殊情况下要求洁白产品时,仍然需要做进一步的漂白。我们试用次氯酸钠(NaOCl)溶液进行对成品的漂白试验。实验 4—25 号系用 1954 年 9 月 15 日所采的干原料 100 克,用基本方法提取,将加碱提取后的滤液分为 5 份,分别注入稀盐酸,使其形成褐藻酸凝胶,滤出,加入不同量 NaOCl 溶液,搅拌 5 分钟,然后水洗 4 次,加碱溶解,最后脱水干燥,结果列为表 13。

表 13 不同浓度 NaOCl 溶液用于漂白褐藻酸凝胶对褐藻胶的量和质的影响

Table 13. Effect of different concentrations of NaOCl solution employed in bleaching alginic acid gel on yield and quality of resulting sodium alginate

1. 实验编号	2. 粗褐藻酸钠溶胶(毫升)	3. NaOCl 溶液加入量(毫升)*	4. 产量(%)	5. 粘度(厘泊)	6. 1%溶胶色调		
					A. 红	B. 黄	C. 蓝
4-25-A	1,100	0	24.2	22,000	1	3	0.2
4-25-E	1,800	5	22.1	16,700	0.5	1.2	0
4-25-D	1,800	10	22.1	15,260	0.2	0.7	0
4-25-C	1,800	15	22.5	13,040	0.1	0.9	0
4-25-B	1,800	20	22.8	12,550	0.1	0.3	0

* NaOCl 溶液——系按比例将 Ca(OCl)₂ 和 Na₂CO₃ 溶液混合,滤去沉淀后的溶液,分析结果为每 1 毫升含 0.118 克有效氯。

1. Exp. No.; 2. Crude Na-alginate sol(ml.); 3. Vol. of NaOCl soln added (ml.), each ml. of this soln contains 0.118g. effective chlorine; 4. Yield; 5. Viscosity; 6. Color of 1% sol; A. Red; B. Yellow; C. Blue.

表 13 结果表明,随着加入的 NaOCl 液量的增加,产品颜色逐渐从淡黄色变成洁白,溶胶呈无色透明,产量无显著差别,但粘度逐渐下降。我们所用的 NaOCl 溶液浓度较大,漂白时间很短(5 分钟),即可达到漂白目的,在工厂条件下可考虑将 NaOCl 浓度减小,延

长漂白時間,便于控制。一般說来,海蒿子經甲醛溶液处理后,成品在許多方面都可直接使用。但經過漂白的成品,更适合于高級用途,如医药、食品等工业和科学研究方面的需要。当然这种漂白方法对于粘度高的褐藻胶是很适用的,如果对粘度已很低劣的产品,再以此法漂白,可以想象到,粘度将更加減低,甚至达到沒有应用价值的地步。因此,須視褐藻胶的具体情况酌量进行漂白。

四、实验室的提取法

綜合上述各点,我們提出在实验室中自海蒿子提取褐藻胶的适宜条件和方法如下。

1. 原料采集后的处理

洗滌与磨碎。即海蒿子从海中采获后用淡水洗滌三遍,每遍約 5 分鐘,尽可能洗去附着的无机盐类,以避免原料中的胶质在貯藏期中迅速的降解。然后掛在繩索上晒干,干后以磨碎机磨碎至約 0.5 厘米长短,用 100 号篩子篩去微小顆粒,将篩上的藻块裝于标本瓶中备用。

2. 提取前处理(去色处理)

在提取时先称取 20.00 克磨碎样品放入 2 升烧杯中,以自来水洗二次,然后加入 300 毫升 1% 甲醛溶液,室温浸泡 14—24 小时(一般以 14 小时左右即可,因恰为一夜,对于实验很便利),过滤,藻块以自来水和蒸餾水各洗滌一次。

3. 加热提取

去色处理后的藻块中加入 1 升 1% 碳酸鈉溶液(10 克 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 升蒸餾水中),放电炉上用电动攪拌器以每分鐘 350 轉的速度不断攪拌,調节温度于 70—75°C (一般为 $73 \pm 2^\circ\text{C}$),加热提取 1 小时,然后以单层紗布过滤,如果溶胶的粘度太大时可适当地加入 300—400 毫升水先稀释后再过滤。过滤后的渣滓以玻璃棒輕輕压挤。渣滓中再加入 1% Na_2CO_3 溶液 600 毫升,同温进行第二次加热提取 1 小时,同样过滤。渣滓再加入 0.5% Na_2CO_3 溶液 500 毫升,同温提取半小时,过滤,最后用手压挤,使胶液尽量流出。第四次提取視原料性質决定,一般含量在百分之点几(对干藻計),可以省略不作。将三次滤液合并,用布氏漏斗先以玻璃絲繼之以棉花抽气过滤。玻璃絲与棉花最后用水冲洗。所得粗褐藻酸鈉溶液呈淡黃褐色,浓度大約为 0.2% 左右,大部分为水,此外尚含有 Na_2CO_3 、色素、粗蛋白以及各种水溶性盐类,故必須經過下述步骤进行濃縮和精制。

4. 酸凝聚

自滴定管向粗褐藻酸鈉溶胶中徐徐注入稀盐酸(3:10,比重約 1.05),同时不断攪拌,褐藻酸逐漸凝固成凝胶浮到液面,至下澄液呈透明黃色即为終点。此时溶液 pH 在 1.4—2.0 之間。

用紗布将凝胶滤出,以蒸餾水洗三次,洗去多余的酸和无机盐类,但不能洗得太厉害,因当水溶液趋向中性时褐藻酸凝胶吸水增多,致压挤脫水处理較困难。凝胶經挤去多余

的水分后,在紡織工业中即可以凝胶状态直接加碱溶解使用,或者以酒精脱水,真空干燥为成品。但褐藻酸不論是凝胶或者干燥状态下都很容易产生降解,因而通常都需将其再轉变成鈉盐保存,使用时加水即可配制成任一浓度的溶胶。

5. 碱溶解

将水洗后的凝胶移入 1 升的烧杯中,加入 100 毫升水,攪拌,使凝胶充分吸水,然后一面攪拌,一面注入 80 毫升 2% NaOH 溶液,充分攪拌后,室温放置一夜,凝胶即可全部溶解为鈉盐。此时因胶質浓度很高,异常粘稠,要注意所有小凝胶块都須完全溶解。

6. 脱水与干燥

待完全溶解后注入其体积約一倍半的 85% 乙醇,充分攪拌,褐藻酸鈉經脱水成絮状沉淀浮起。大量色素和剩余碱溶于乙醇中。放置 1 小时左右后,将沉淀滤出,以 300 毫升 50% 酒精浸洗二次,每次約 1 小时,目的系尽量洗去掺杂的碱。然后压挤去多余的乙醇,撕成纖維状,置玻璃皿中,放入 30°C 真空干燥器中以 CaCl_2 做吸水剂抽空干燥一夜,即得淡黄色輕松纖維状褐藻酸鈉,含水量約为 16—17%,灰分約为 25%。

五、結 語

为了在我国建立褐藻工业特別是褐藻胶工业,我們以我国北方沿海盛产的馬尾藻——海蒿子为原料进行了褐藻胶的提取試驗。通过 1953—1955 年的实验工作,証明了海蒿子所含的褐藻胶不論在質和量上都是良好的,并闡明了下述一些关键性問題,給 1957 年初的建厂提供了必要的資料。

1. 原料以淡水洗滌、晒干后放置較干燥的条件下保存,在貯藏期間可減輕褐藻胶的降解速度,以保持褐藻胶的較高粘度。
2. 提取前以甲醛溶液处理,不仅有去色作用,而且显著地有保持高粘度的特点。
3. 确定了馬尾藻褐藻胶的提取温度和提取用碱浓度。
4. 闡明了酸凝聚、漂白以及以稀酸处理原料对胶質的影响。
5. 提出了海蒿子褐藻胶的實驗室提取方法。

参 考 文 献

- [1] 曾呈奎、张峻甫, 1952。中国北部的經濟海藻。山东大学学报, 2: 57—82。
- [2] 科学通报, 1953。褐藻胶試制成功。7: 98。
- [3] 厚木胜基、友田宜孝 (Atsuki, K. and Y. Tomoda), 1926。日本产海草の化学的研究 (第一报), 昆布の成分に就て。工业化学杂志, 29: 509—517。
- [4] 林 金雄 (Hayashi K.), 1941。海藻の多糖类的研究 (第八报), *Sargassum* sp. (Sectio *Eusargassum*) のアルギン酸について。热帯农学会志, 13: 321—333。
- [5] 三輪知雄 (Miwa, T.), 1930。アルギン酸の研究。日本化学会志, 51: 738—745。
- [6] 越智主一郎、高桥武雄 (Ochi, S. and T. Takahashi), 1931。かちめニ关スル研究 (第四报), かちめヨリアルギン酸の分別抽出法。东京工业試驗所报告, 26 (1): 11—25。
- [7] 越智主一郎、高桥武雄 (Ochi, S., and T. Takahashi), 1933。褐藻类ノ化学的成分ニ关スル研究。同上, 28 (4): 1—51。

- [8] 高橋武雄 (Takahashi, T.), 1951. 海藻工業. 日本産業図書株式會社, 增訂第三版, 458 頁。
- [9] 富安行雄、原毅、三宅正人 (Tomiyasu, Y., T. Hara and M. Miyake), 1949. アルギン酸に関する研究 (第 1 報), アカモク, トゲモクを原料とせるアルギン酸の製造. 日本農芸化學會志, **23**: 19—22。
- [10] 富安行雄、原毅、三宅正人, 同上 (第 2 報), アカモク, トゲモクを原料とせるアルギン酸の精製法及び其の應用に就て. 同上, **23**: 362—365。
- [11] Chanda, S. K., E. L. Hirst, E. G. V. Percival and A. G. Ross, 1952. Structure of alginic acid II. *J. Chem. Soc.*, **1952**: 1833—7.
- [12] Davis, F. W., 1950. Algin from *Sargassum*. *Science*, **111** (2876): 150.
- [13] Dillon, T. and A. McGuinness, 1931. Alginic acid. Its mode of occurrence and its constitution. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, **20**: 129—133.
- [14] Green, H. C., 1936. Process for making alginic acid and product, U. S. Pat. 2,036,934.
- [15] Hirst, E. L., J. K. N. Jones and W. O. Jones, 1939. Structure of alginic acid I. *J. Chem. Soc.*, **1939**: 1880—1885.
- [16] Kylin, H., 1915. Untersuchungen über die Biochemie der Meeresalgen. *Z. physiol. Chem.*, **94**: 337—425.
- [17] Le Gloahec, V. C. E., 1939. Fixation of chlorophyllian colored matter. U. S. Pat. 2,163,147.
- [18] Le Gloahec, V. C. E. and J. R. Herter, 1938. Method of treating seaweed. U. S. Pat. 2,128,551.
- [19] Lunde, G., E. Heen and F. Øy, 1938. Untersuchungen über Alginsäure. *Kolloid-Z.*, **83**: 196—202.
- [20] Nelson, W. L. and L. H. Cretcher, 1929. The alginic acid from *Macrocystis pyrifera*. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**: 1914—1922.
- [21] ———, 1930. Isolation and identification of d-mannuronic acid lactone from *Macrocystis pyrifera*. *Ibid.*, **52**: 2130—2132.
- [22] ———, 1932. The properties of d-mannuronic acid lactone. *Ibid.*, **54**: 3409—3412.
- [23] Schmidt, E. und F. Vocke, 1926. Zur Kenntnis der Polyglykuron-säuren. I. *Ber.*, **59B**: 1585—1588.
- [24] Stanford, E. C. C., 1881. Manufacture of useful products. Brit. Letters Pat. No. 142.
- [25] Stanford, E. C. C., 1883. On algin: a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae. *Chem. News*, **47**: 254—257, 267—269.
- [26] Steiner, A. B. and W. H. McNeely, 1954. Algin in review. In "Natural Plant Hydrocolloids", *Advances in Chemistry Series*, **11**: 68—82.
- [27] Suzuki, N. (鈴木昇), 1954. Studies on mechanisms of manufacturing algin. V. Amended theory on manufacturing algin. *Bull. Fac. Fisheries, Hokkaido Univ.*, **5**(1): 20—28.
- [28] Tseng, C. K. (曾呈奎), 1946. Phycocolloids: Useful Seaweed Polysaccharides. In J. Alexander, "Colloid Chemistry, Theoretical and Applied." Vol. VI, "General Principles and Specific Industries. Synthetic Polymers and Plastics", 629—734.
- [29] Varier, N. S., and K. S. Pillai, 1952. Marine products II. Optimum conditions for the large-scale extraction of alginic acid from *Sargassum* seaweeds of Cape Comorin. *Bull. Central Research Inst., Univ. Travancore* **11**(1): 39—62. (C. A. **47**: 1871a).

STUDIES ON THE ALGIN FROM *SARGASSUM*

I. CONDITIONS FOR EXTRACTION OF ALGIN FROM *SARGASSUM PALLIDUM*

C. K. TSENG AND M. H. JI

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

(ABSTRACT)

In order to establish an algin industry in our country, we carried out a series of experiments from 1952 to 1955, concerning to the extraction of algin from *Sargassum pallidum*, an alga occurring abundantly along the North China coast. The results obtained have shown that algin extracted from *Sargassum pallidum* was quite satisfactory in quality and the yield was good enough. Based on these results, an algin factory was founded at the beginning of 1957 in Tsingtao, utilizing this species of *Sargassum* as its raw material.

Some of the results obtained may be summarized as follows:

1. Steeping fresh raw material in fresh water before sun-drying and storage under dry conditions appeared to be effective in reducing the degradation of algin and maintaining high viscosity during storage (Tables 1, 2).
2. The influences of different concentrations of formalin solution and different treating times on the viscosity and colors of algin produced were investigated. It was found that the treatment of raw material by formalin solution prior to the extraction not only was effective in the decolorization of the product, but also enhancing remarkably its viscosity (Tables 3—5).
3. Hot alkali extraction of algin was necessary when using *Sargassum pallidum* as the raw material. The optimum extraction temperature was found to be 70—75°C, and may be as high as 80—85°C if the raw material was of high quality. Optimum alkali concentration used in extraction appeared to be 1% solution (Tables 6, 7, 10).
4. The effects of pretreatment of raw material by dil. acid, employment of different coagulants and bleaching of alginic acid gel by NaOCl solution in relation to the viscosity of final products were described (Tables 8, 9, 11, 12, 13).
5. Finally, on the basis of the results obtained, a laboratory method of extracting algin from *Sargassum pallidum* was suggested.