

海带综合利用的进一步研究*

紀明侯 史升耀 蒲淑珠 張燕霞

(中国科学院海洋研究所)

海带类的工业利用在国外从 17 世紀末就开始, 19 世紀中叶起陸續出現了一些综合利用的方法^[1]。近 20 年来在这方面进行研究工作較多的国家有日本^[8,9]、英国^[12,14-17]、苏联^[10]等。

近几年来,我国由于大力开展了海带的人工养殖,产量猛增,为工业利用提供了必要的基础。我們在研究了海带综合利用中的两个关键性問題——原料处理^[2]和主产品褐藻酸的提取条件^[4]——之后,接着开始了综合利用方法的研究。

国外所研究的海带综合利用要点和缺点大致是: 1. 从同一份海带中綜合考虑的产品大多是褐藻酸、碘和甘露醇, 而很少同时考虑氯化鉀、褐藻淀粉等其他产品; 2. 水溶性成分是用稀酸提取^[7,12], 这不仅消耗酸和中和用碱, 而且对褐藻酸会带来很不利的影响; 3. 甘露醇和碘的分离也各有不同: 高桥等推荐用銅沉淀法^[8,9]; 英国則直接用酒精从海藻中提取甘露醇^[14], 或从稀酸提取液中加入有机藥品制成水不溶性甘露醇衍生物^[17]。前者所需銅盐量相当大, 且对于氯化鉀、褐藻淀粉的分离研究不利; 后者直接以酒精煮沸海藻, 必将显著減低褐藻酸粘度, 而水不溶性甘露醇沉淀的制备則成本太高, 无多大实用价值。

我們认为, 要寻求一个較全面、合理、經濟、簡易的綜合利用流程, 首先应考虑: 1. 各种成分如褐藻酸、甘露醇、碘、氯化鉀、褐藻淀粉等的全面利用的流程; 2. 以水代替稀酸作提取剂; 同时确定各种产品的适宜分离条件等。

綜合利用流程的初步輪廓和結果已于 1959 年初提出^[3]。其后至 1960 年初这段時間內, 我們对于各产品的分离条件和在各步驟中的产率等方面作了比較系統的进一步实验, 并且对于先前提出的流程作了部分修正、补充, 現將結果分述如下。

一、实验材料和方法

I. 实验材料

所用海带¹⁾为 1957 年和 1958 年于青島貴州路海边人工养殖的。采后未經淡水洗滌, 亦未經盐醃处理。取其大批干品用磨碎机磨細, 以 100 号篩孔篩过, 漏下的粉末不要, 篩

* 中国科学院海洋研究所調查研究报告第 188 号。

1) 实验用海带为本所植物研究室生态組供給, 特此志謝。

上的藻块长度均为 0.5 厘米以下,用四分法充分拌匀备用。以下各实验都用同一批原料。化学成分分析结果是(对干藻计):碘 1.15%,甘露醇 15.35%,钾 7.72%,褐藻淀粉 1.93%。

II. 实验方法

1. 分析方法:

(1) 水分 每组实验称取海带样品时都同时称取 5—10 克于 110℃ 烘箱中烘至恒重,测定所含水分。

(2) 褐藻胶 海带中的褐藻胶含量是用接近于工业实际提取量的粗定量法^[4]测定的;提取物中的褐藻胶含量则用 9-氮杂蒽比色法测定^[5],皆以钠盐表示。

(3) 粘度 用 Höppler 工业型粘度计于 20℃ 测定 1% 褐藻酸钠溶胶的绝对粘度,以厘泊表示。

(4) 甘露醇 用 Cameron 等的过碘酸氧化方法测定^[19]。

(5) 碘 将海带于 550℃ 碳化,然后测定^[6];海带提取物因具特殊性质,测定方法是:于 2 克样品中加入 3 克 K_2CO_3 和 2 克 Na_2CO_3 的混合盐,于 550℃ 碳化 40 分钟,热水浸取,以 10% 硫酸中和,然后以亚硝酸-尿素法^[6]测定碘含量。

(6) 钾 以钴亚硝酸钾重量法测定。

(7) 钠 用醋酸铀酰锌重量法测定。

(8) 硫酸根 用 $BaSO_4$ 重量法测定。

(9) 氯离子 以 $AgNO_3$ 滴定法测定。

(10) 褐藻淀粉 (laminarin) 大致按照 Kylin 法测定^[21]。但由于所得数据很低;因此不论是海带的水提取液,还是提取物的水提取液,都没有用醋酸铅处理,而是直接加酸(对 50 毫升试液加 2.5 毫升浓硫酸)逆流加热水解 4 小时,以 Bertrand 法测定葡萄糖,以此视为褐藻淀粉含量。

2. 操作流程:

前报中已初步提出我们试验的综合利用方法的特点和流程图^[3],其后经过 1959 年的继续研究,现将流程图修正和补充如图 1。

下面着重实验和讨论流程中几个重要关键问题:即水溶性成分的提取条件;甘露醇的分离和提纯;氯化钾与碘的分离;褐藻淀粉的分离等。关于褐藻胶的提取条件可参考先前的报导^[4]。

二、水溶性成分的提取

由于海带综合利用中的有用成分大部分为水溶性,提取的条件直接关系到下面各步骤的分离产率,因而它是综合利用整个工作中极为重要的一个问题。水溶性成分的提取在国外多用稀盐酸作提取剂,如越智等^[7]、Bashford 等^[12]都曾使用 0.05—0.2 N HCl 提取,且

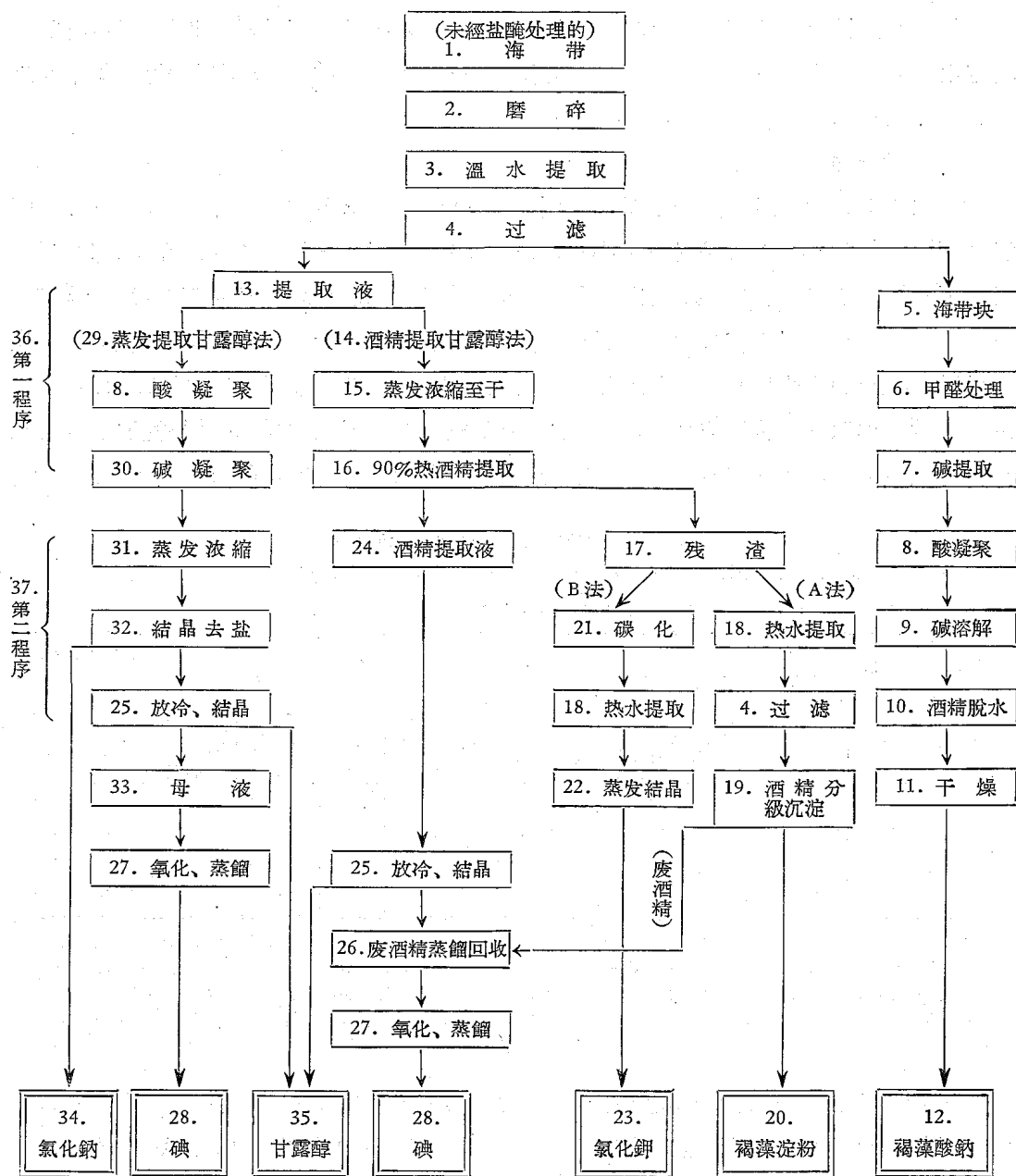


图1 海带综合利用流程图

Fig. 1. A recommended flow sheet for the comprehensive utilization of *Laminaria japonica* Aresch.

1. *Laminaria japonica* (unsalted); 2. Grinding; 3. Warm water extraction; 4. Filtration; 5. Seaweed flakes; 6. Formalin treatment; 7. Alkali extraction; 8. Acid coagulation; 9. Alkali dissolving; 10. Alc. dehydration; 11. Drying; 12. Sodium alginate; 13. Water extractive liquor; 14. Alc. extraction method for mannitol; 15. Concentrating by evaporation to dryness; 16. Extraction with 90% boiling alc.; 17. Residue; 18. Hot water extraction; 19. Fractional precipitation by alc.; 20. Laminarin; 21. Carbonization; 22. Evaporation and crystallization; 23. Potassium chloride; 24. Alc. extractive liquor; 25. Cooling and Crystallization; 26. Recovery of alc. by distillation; 27. Oxidation and distillation; 28. Iodine; 29. Evaporation method for mannitol; 30. Alkali coagulation; 31. Concentrating by evaporation; 32. Desalting by crystallization; 33. Mother liquor; 34. Sodium chloride; 35. Mannitol; 36. First process; 37. Second process.

的是促进水溶性成分的溶出。我們考虑到稀酸处理能导致主产品褐藻胶粘度的降低,乃决定用水提取。下面試驗了用水提取的温度、提取次数、用水量以及用稀酸提取等条件对于各产品的质与量的影响。

I. 提取温度

称取 4 份 50.0 克上述磨碎海带, 分别加入 500 毫升水, 于 35、55、70、80 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C 不同温度下攪拌(每分鐘 350 轉)提取 1 小时, 以紗布过滤, 藻渣再加入 400 毫升水, 同样于各温度下攪拌 1 小时, 同样过滤。用手压挤紗布, 尽量使溶液滤淨。将滤液合并, 于电炉上煮沸 10 分钟, 趁热以棉花过滤, 滤液放直火上加热浓缩至接近干涸时, 放紅外線灯下蒸发至近干, 放冷, 加入少量 95% 酒精, 用刀子将提取物刮松, 繼續烘干, 然后放 110 $^{\circ}$ C 烘箱中烘 3 小时。称取一定量提取物, 分析其中所含各成分对淨干重的%, 同时将提取后的藻块按照工业型定量法^[4]提取褐藻胶(鈉盐), 測定其产量和粘度。所得結果如表 1 所示。

表 1 不同提取温度对各成分产量与质的影响

Table 1. The effect of different extracting temps on the yield and quality of various components

1. 提取 温度 ($\pm 2^{\circ}$ C)	2. 提取 物干重 (克)	3. 提 取 物 中 各 成 分									4. 藻渣中褐藻胶	
		A. 碘			B. 鉀			C. 甘露醇			E. 对干 藻%	I. 粘度 (厘泊)
		D. 含 量(克)	E. 对干藻 %	F. 对干藻 总碘的%	D. 含 量(克)	E. 对干藻 %	G. 对干 藻总鉀的 %	D. 含 量(克)	E. 对干藻 %	H. 对干 藻总甘露 醇的%		
35	17.64	0.329	0.73	63	2.51	5.58	72	6.75	15.04	98	29.4	350
55	17.44	0.395	0.88	76	2.52	5.60	72	6.20	13.81	90	24.2	460
70	17.93	0.426	0.95	83	2.55	5.69	74	6.69	14.89	97	27.1	210
80	17.98	0.406	0.90	78	2.56	5.70	74	6.79	15.12	98	26.8	180

1. Extracting temp. ($\pm 2^{\circ}$ C); 2. Dry wt. of extract (g); 3. Components in extract; 4. Algin in algal residue; A. Iodine; B. Potassium; C. Mannitol; D. Content (g); E. Yield (%) on the basis of dry raw material; F. % of the total iodine contents in the raw material; G. % of the total potassium contents in the raw material; H. % of the total mannitol contents in the raw material; I. Viscosity (Cp).

由表 1 結果看, 不同提取温度所得提取物的量皆在 17 克左右, 无显著差异。在 70—80 $^{\circ}$ C 时碘溶出量稍有提高, 达原料总碘量的 80% 左右; 鉀也有所增高, 达总鉀量的 74%; 甘露醇除 55 $^{\circ}$ C 外皆达总甘露醇量的 98%。藻渣中的褐藻胶含量一般为 27% 左右, 粘度随着提取温度的提高而逐渐下降, 可以看出提取温度达 70 $^{\circ}$ C 以上时, 对于综合利用的主要产品褐藻胶的质带来明显的損害。从节约燃料、保持褐藻胶高粘度等方面綜合起来看, 我們认为, 于 55 $^{\circ}$ C 左右温度下第 1 次用 10 倍量, 第 2 次用 8 倍量的水进行提取是比较适宜的。此时碘的溶出量达总含量的 76%, 鉀为 72%, 甘露醇达 90%, 褐藻胶粘度也比较高。

下面試驗在室温和延长室温处理时间时, 与各成分溶出量的关系。第 1 次提取加 500 毫升(10 倍量)水, 提取不同时间; 第 2 次提取均加 400 毫升(8 倍量)水, 提取 1 小时。

所得結果如表 2。

表 2 室溫(約 30°C)提取不同時間對各成分產量與質的影響
Table 2. The influence of different extracting times at room temp.
(ca. 30°C) on the yield and quality of various components

1. 第 1 次 的提取時 間(小時)	2. 提取 物干重 (克)	3. 提 取 物 中 各 成 分									4. 藻渣中褐藻酸	
		A. 碘			B. 鉀			C. 甘露醇			E. 對干 藻%	I. 粘度 (厘泊)
		D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	F. 對干藻 總碘的%	D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	G. 對干 藻總鉀的 %	D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	H. 對干 藻總甘露 醇的%		
1	17.64	0.329	0.73	63	2.51	5.58	72	6.75	15.04	98	29.4	350
4	16.96	0.327	0.73	63	2.55	5.68	74	6.26	13.93	91	25.3	450
12	17.09	0.357	0.79	69	2.54	5.65	73	6.18	13.77	90	24.2	470
24	17.45	0.342	0.76	66	2.52	5.62	73	6.57	14.63	95	25.2	480

1. Time in 1st extraction (hr.); Other explanations are the same as shown in Table 1.

表 2 結果表明, 室溫提取(30°C 左右)隨着時間的延長, 碘、鉀、甘露醇的溶出量以及褐藻膠的產率和粘度相差都不顯著。如果與表 1 的溫度試驗相比較, 在 30°C 左右雖然提取時間延長至 24 小時(第 1 次), 還不如於 55° 或 70—80°C 提取 2 次、2 小時的碘、鉀、甘露醇的溶出量為多。不過, 在工廠條件下在夏季室溫 30°C 左右攪拌提取, 是行之有效的辦法, 因為各成分大部分溶出, 而且可節省燃料, 減少費用。

II. 提取次數與用水量

稱取若干份 50.0 克磨碎海帶, 於 55±2°C 提取 1 至 3 次: 第 1 次提取加 500 毫升(10 倍量)水, 提取 1 小時; 第 2 次加 400 毫升(8 倍量), 1 小時; 第 3 次加 300 毫升(6 倍量), 半小時。將三次濾液合併, 用上述方法製成干提取物, 並分析各成分。所得結果如表 3 所示。

表 3 提取次數與各成分產量與質的關係
Table 3. Relation between the extractions and the yield and quality
of various components at 55 ± 2°C

1. 提取 次數	2. 提取 物干重 (克)	3. 提 取 物 中 各 成 分									4. 藻渣中褐藻酸	
		A. 碘			B. 鉀			C. 甘露醇			E. 對干 藻%	I. 粘度 (厘泊)
		D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	F. 對干藻 總碘的%	D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	G. 對干 藻總鉀的 %	D. 含 量(克)	E. 對干藻 %	H. 對干 藻總甘露 醇的%		
1	14.11	0.337	0.75	65	2.14	4.76	62	5.07	11.29	73	25.3	420
2	17.44	0.395	0.88	76	2.52	5.60	73	6.20	13.81	90	24.2	460
3	18.12	0.383	0.91	79	2.55	5.67	73	6.22	13.86	90	24.3	430

1. Extractions; Other explanations are the same as shown in Table 1.

表 3 結果表明, 提取物中的鉀與碘含量隨着提取次數而增加。藻塊中的褐藻膠產量與粘度無大影響。提取 2 次與 3 次者差異很小, 鉀的提取量對干藻計均為 5.6%, 為原料

总钾量的 73% 左右;碘为 0.88—0.91% 左右,为原料总碘量(1.15%)的 76—79%;甘露醇对干藻为 13.8%,即原料中总甘露醇量的 90% 被提取出来。在实际生产操作中可以采用提取 2 次的办法。

提取用水量的试验中都提取 2 次:第 1 次分别加入 8、10、12、16 倍量的水,第 2 次一律加 8 倍量水。提取温度为 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ 。所得结果如表 4 所示。

表 4 提取用水量与各成分产量与质的关系

Table 4. Relation between the volume of water used in extraction and the yield and quality of various components at $55 \pm 2^\circ\text{C}$

(All the 2nd extraction with 8 times of water (400ml.) by wt. of the raw material used)

1. 第 1 次提取 用水量	2. 提取 物干重 (克)	3. 提 取 物 中 各 成 分									4. 藻渣中褐藻胶	
		A. 碘			B. 钾			C. 甘露醇			E. 对干 藻%	I. 粘度 (厘泊)
		D. 含 量(克)	E. 对干 藻%	F. 对干藻 总碘的%	D. 含 量(克)	E. 对干 藻%	G. 对干 藻总钾的 %	D. 含 量(克)	E. 对干 藻%	H. 对干 藻总甘露 醇的%		
8 倍(400 ml.)	17.52	0.380	0.85	74	2.61	5.81	75	6.63	14.77	96	26.1	420
10 倍(500 ml.)	17.44	0.397	0.88	76	2.52	5.60	73	6.20	13.81	90	24.2	460
12 倍(600 ml.)	18.44	0.323	0.72	63	2.72	6.05	78	7.26	16.16	100	26.1	430
16 倍(800 ml.)	18.41	0.348	0.78	68	2.70	6.01	78	6.88	15.53	100	25.7	440

1. Volume of water used in the 1st extraction; Other explanations are the same as shown in Table 1.

由表 4 结果看,第 1 次提取加水量在 8、10 倍量时碘溶出量较多,达原料总碘量的 74—76%;而加水量至 12、16 倍量时钾和甘露醇溶出量较多,甘露醇则 100% 溶出;钾也多至总钾量的 78%;碘溶出量则比 8、10 倍用水量时似稍为下降。但一般说来,各成分并没有因第 1 次用水量的增加而成比例地增高。总之,在 55°C 左右提取时,用 10—12 倍量水即可。

III. 稀酸提取

如前所述,国外多用稀酸处理原料,一方面为了使褐藻胶转变成游离的褐藻酸,便于下步提取;另一方面为了促进水溶性成分溶出,以便制取副产品。

下面试验以不同浓度稀酸处理原料对各成分溶出量的关系。各取海带 50.0 克,第 1 次提取加入 500 毫升(10 倍量)水和不同量浓盐酸,于室温(33°C)及 55°C 搅拌提取 1 小时,然后将藻渣再用 8 倍量水(400 毫升)同温处理 1 小时,所得滤液与前同样蒸发至干,所得提取物中各成分的分析结果如表 5。

表 5 结果表明,用稀酸液提取时,钾和甘露醇的溶出量比先前的试验较多,即在 30°C 加酸提取例中甘露醇为 100% 溶出;但碘却不理想,且似随加酸量增加或温度增高至 55°C ,而稍有降低之势,即仅为原料总碘量的 56%。重要的是,综合利用主产品褐藻胶受到酸的影响,在产率和粘度方面都有所降低。因此,总起来看,用稀酸提取是没有多大益处的,在综合利用中可用水代替稀酸作提取液。

表 5 稀酸處理對各成分產量與質的影響

Table 5. The influence of treatment with dil. HCl on the yield and quality of various components

(1st extraction with 500ml. H₂O and various vol. of conc. HCl for 1hr;
2nd extraction with 400ml. H₂O for 1hr.)

1. 第 1 次提取 加入濃 HCl 量 及處理溫度	2. 提取 物干重 (克)	3. 提 取 物 中 各 成 分									4. 藻渣中褐藻膠	
		A. 碘			B. 鉀			C. 甘露醇			E. 對於 藻%	I. 粘度 (厘泊)
		D. 含 量(克)	E. 對於 藻%	F. 對於藻 總碘的%	D. 含 量(克)	E. 對於 藻%	G. 對於 藻總鉀的 %	D. 含 量(克)	E. 對於 藻%	H. 對於 藻總甘露 醇的%		
2.5ml. (30°C)	20.07	0.341	0.76	60	2.81	6.27	81	7.00	15.59	100	24.9	340
5.0ml. (30°C)	22.17	0.327	0.73	63	3.33	7.42	96	7.08	15.76	100	21.8	320
2.5ml. (55°C)	18.73	0.290	0.65	56	2.72	6.05	78	6.60	14.68	96	21.6	160

1. Volume (ml.) of conc. HCl added in 1st extraction and extracting temp.; Other explanations are the same as shown in Table 1.

三、甘露醇的酒精法分離條件

將上述水提取液蒸發濃縮至極為濃稠時，置紅外線燈下烘至近干，放冷，加入少許酒精，用刀子將沉淀物刮松，然後繼續烘干，即為“提取物”。干的提取物中如上所述，其中含有多量的甘露醇、碘、氯化鉀以及其他有機物等。以下工作即研究分離這些成分的方法。

甘露醇可以用甲醇、乙醇或吡啶等溶劑加熱提取。它在這些溶劑中的溶解度是很小的，例如在沸騰的純乙醇中僅為 0.757%，在甲醇中為 1.306%^[18]；在室溫下則更小，如在純乙醇中僅為 0.4%。因此可以在沸騰條件下使甘露醇盡量溶於其中，趁熱過濾，與其他溶解度更小的有機高聚物 and 無機鹽分離開來。經放冷後便析出粗甘露醇。甲醇為最好的溶劑^[14]，但因其有毒，且目前來源不多，我們在實驗中決定採用乙醇作提取溶劑。乙醇用量和濃度對於實際生產中的設備和成本都將有密切關係。Black^[14] 曾用 85% 酒精自海藻進行提取甘露醇的試驗；高橋^[8] 也曾試驗和討論過用酒精提取時的酒精消耗問題；另外用酒精直接從海藻中提取甘露醇的工作已有不少。但對於“提取物”還沒有進行較系統的酒精提取試驗。我們認為，綜合利用中的酒精提取甘露醇過程必須是：甘露醇溶出量多，且較純（便於進一步提純）；碘溶出量多，但鉀溶解量要少。因而就有必要從酒精提取時間、酒精用量、濃度和提取次數等幾個方面進行試驗，以確定較適宜的條件。

下面以酒精分離甘露醇的實驗中所用的提取物，其所含化學成分為：甘露醇 38.16%，鉀 14.47%，碘 1.93%。每一個實驗例所取 15.0 克提取物（= 淨干重 14.4 克）含有甘露醇 5.50 克，鉀 2.08 克，碘 0.278 克。

I. 酒精提取時間

先試驗以 85% 濃度的酒精提取不同時間，以確定適宜的提取時間。即稱取 15 克提取物，加入 5 倍量的 85% 酒精（75 毫升），於逆流冷凝管下水浴中煮沸不同時間，待澄清後將上澄酒精液趁熱傾出，放冷，置冰箱中過夜，得粗甘露醇，測定其純度；同時將濾液中

酒精蒸馏除去,残渣烘干后测定尚残留在滤液中的甘露醇和碘量。结果如表 6 所示。

表 6 提取物用 85% 酒精煮沸不同时间后甘露醇、碘和钾在残渣与酒精中的分布
Table 6. The distribution of mannitol, iodine and potassium in residue and alcoholic liquor after boiling the extract for diff. times (min.) with 5 times of 85% alc. by wt. of the extract

1. 煮沸时间(分)	2. 分离出的粗甘露醇				3. 酒精液中的甘露醇		4. 酒精液中碘量(克)	5. 残渣中的钾	
	A. 重量(克)	B. 纯度(%)	C. 净含量(克)	D. 对提取物中总甘露醇的%	E. 含量(克)	D. 对提取物中总甘露醇的%		E. 含量(克)	F. 对提取物中总钾的%
15	4.63	70.6	3.27	59.5	1.33	24.2	0.254	1.28	61.4
30	4.56	74.1	3.38	61.4	1.40	25.2	0.279	1.29	61.8
60	4.29	76.4	3.28	59.6	1.51	27.5	0.282	1.33	63.8

1. Boiling time (min.); 2. Crude mannitol crystallized; 3. Mannitol in alcoholic liquor; 4. Content of iodine in alcoholic liquor (g); 5. Potassium in residue; A. Weight (g); B. Purity (%); C. Actual content (g); D. % of the total mannitol contents in the extract; E. Content (g); F. % of the total potassium contents in the extract.

由表 6 结果看,用 85% 酒精热提取 15—60 分钟,对甘露醇的产率并无多大差异,溶出量对于提取物中总甘露醇量计仅为 60% 左右,酒精液中仍残留 25% 左右。酒精液与提取物中碘含量的比较表明,15 分钟乃至 60 分钟,提取 1 次都已完全溶于酒精中,这对于进一步由此提取碘是有利的。钾大约有 62% 残留在残渣中,而其余一部分夹杂在析出的粗甘露醇中,一小部分则溶于酒精中。随着提取时间的延长,粗甘露醇的纯度似有所提高,即从 71% 增高至 76%,而残留在残渣中的钾量相应地由 61% 增至 64%,这是互相吻合的,这表明煮沸时间延长反而能使钾溶出量降低。一般看来,如果以 85% 酒精煮沸提取 1 次时,以 60 分钟为适;但如果提取 2 次,则以 90% 酒精提取 15 分钟为宜(见下述 III)。

II. 酒精提取的用量

下面用不同量 85% 酒精与 15 克提取物煮沸 1 次,15 分钟,澄清后倾出放冷,得粗甘露醇。测定甘露醇等各成分的分布,结果如表 7。

表 7 结果表明,所用酒精量在 3 倍时,结晶出的粗甘露醇量虽少,但纯度高;而随着酒精用量增加,达 8—15 倍时,则虽粗甘露醇量增加,但纯度却降低,主要是无机盐溶出量增加。析出的甘露醇量随着用酒精量增加而逐渐减少,达 8—15 倍量时,析出量只有提取物中总甘露醇量的 40% 左右;与此相适应,酒精液中残留的甘露醇量随着酒精用量增加而增多,用 15 倍量酒精时竟达 50% 仍残留于酒精中。不论酒精用量如何,碘都几乎完全溶出。随着酒精用量增加,钾的溶出量也增多,大多混入粗甘露醇结晶中,因而酒精提取后的残渣中所含钾量随着酒精用量的增加而越来越少。以 3—5 倍量酒精提取时,有总钾量的 61—86% 残留在残渣中。总的结果表明,以 3—5 倍量酒精提取,则无论对甘露醇、碘或钾都是适宜的。

表 7 用不同量 85% 酒精提取后各成分在殘渣和酒精液中的分布

Table 7. The distribution of mannitol, iodine and potassium in the residue and alcoholic liquor after boiling the extract with different times of 85% alcohol by weight of the extract for 15 min.

1. 85% 酒精用量	2. 分离出的粗甘露醇				3. 酒精液中的甘露醇		4. 酒精液	5. 残渣中的鉀	
	A. 重量 (克)	B. 純度 (%)	C. 淨含量 (克)	D. 对提取 物中总甘 露醇的%	E. 含量 (克)	D. 对提取 物中总甘 露醇的%	中的碘量 (克)	E. 含量 (克)	F. 对提取 物中总鉀的 %
45ml.(G. 3 倍量)	3.69	82.2	3.03	55.1	1.02	18.5	0.253	1.80	86.2
75 ml.(5 倍量)	4.63	70.6	3.27	59.5	1.33	24.2	0.254	1.28	61.4
120 ml.(8 倍量)	4.56	47.4	2.16	39.3	2.08	37.8	0.284	0.72	34.5
225 ml.(15 倍量)	4.03	57.2	2.31	42.0	2.69	48.9	0.285	0.34	16.3

1. Volume of 85% alcohol added; 2. Crude mannitol crystallized; 3. Mannitol in alcoholic liquor; 4. Iodine in alcoholic liquor (g); 5. Potassium in residue; A. Weight (g); B. Purity (%); C. Actual content (g); D. % of the total mannitol contents in the extract; E. Content (g); F. % of the total potassium contents in the extract; G. Time of alcohol used by wt. of the extract.

III. 提取用酒精浓度

取 15 克提取物以 5 倍量(75 毫升)的不同浓度的酒精附逆流冷凝管煮沸提取 1 次 15 分钟。各成分在各部分中的分布情况如表 8 所示。

表 8 用不同濃度酒精提取后各成分在殘渣和酒精液中的分布

Table 8. The distribution of mannitol, iodine and potassium in residue and alcoholic liquor after boiling the extract with 5 times of various concentrations of alcohol by wt. of the extract for 15 min.

1. 酒精浓度 (%)	2. 分离出的粗甘露醇				3. 酒精液中的甘露醇		4. 酒精液	5. 残渣中的鉀	
	A. 重量 (克)	B. 純度 (%)	C. 淨含 量(克)	D. 对提取 物中总甘 露醇的%	E. 含量 (克)	D. 对提取 物中总甘 露醇的%	中的碘量 (克)	E. 含量 (克)	F. 对提取 物中总鉀 的%
75	4.35	74.1	3.22	58.5	2.05	37.3	0.263	0.47	22.6
85	4.63	70.6	3.27	59.5	1.33	24.2	0.254	1.28	61.4
90	4.83	76.5	3.69	67.1	0.39	7.1	0.233	1.75	84.0
95	2.59	84.8	2.20	40.0	0.38	6.9	0.238	1.89	90.7
G. 无水酒精	0.49	93.1	0.46	8.4	0.11	2.0	0.207	2.07	99.3

1. Concentration of alcohol added (%); Explanations from 2 to 5 and A. to F are the same as shown in Tab. 7; G. Absolute alcohol.

即随着酒精浓度提高,由于甘露醇和无机盐的溶解度都逐渐下降,因而所得粗甘露醇量也漸次降低,純度虽逐步提高,但淨甘露醇量却逐步減少。即用 75—85% 酒精时甘露醇約有 59% 析出;而至 95% 浓度时只析出 40%;用无水酒精則仅析出 8% 左右。同时当酒精浓度达 90% 以上时,殘留于酒精中的甘露醇也大減,只有百分之几,而大部分仍殘留于殘渣中未溶出。碘和鉀的溶出量都随着酒精浓度的提高而減少,至 90—95% 浓度时殘留在提取殘渣中的鉀量有 84—90% 左右,用无水酒精則可留下 99%;碘在酒精浓度 75% 时溶出量为总碘的 95%,而当酒精浓度提高至 95%,甚至无水酒精时,溶出量降至总碘量的 86—74%,有小部分殘留于殘渣中。以上結果表明,以 5 倍量酒精提取 1 次时,从甘露醇、

鉀和碘三方面看似乎以 90% 酒精提取为宜。

IV. 提取次数

在表 8 所列結果的基础上, 下面我們用 90% 和 95% 酒精进行提取次数 (每次提取 15 分钟) 对各成分的提取率和分布关系的試驗。所得結果如表 9。

表 9 用酒精提取二或三次后各成分在殘渣和酒精液中的分布

Table 9. The distribution of mannitol, iodine and potassium in residue and alcoholic liquor after extracting twice or thrice with different times of alc. by wt. of the extract

1. 提取用酒精		2. 分离出的粗甘露醇				3. 酒精液中的甘露醇		4. 酒精液	5. 殘渣中的鉀	
A. 浓度 (%)	B. 提取次数与酒精用量	C. 重量 (克)	D. 純度 (%)	E. 淨含量 (克)	F. 对提取物中总甘露醇的%	G. 含量 (克)	F. 对提取物中总甘露醇的%	中的碘量 (克)	G. 含量 (克)	H. 对提取物中总鉀的%
90	1st 75ml. (5 倍)	6.20	70.5	4.37	79.4	0.56	10.2	0.284	1.55	74.4
	2nd 45ml. (3 倍)									
95	1st 75ml. (5 倍)	4.45	81.2	3.61	65.6	0.35	6.4	0.286	1.84	88.3
	2nd 45ml. (3 倍)									
95	1st 75ml. (5 倍)	5.41	67.1	3.63	66.0	0.45	8.2	0.306	1.75	84.0
	2nd 45ml. (3 倍)									
	3rd 45ml. (3 倍)									

1. Alcohol used in extractions; 2. Crude mannitol crystallized; 3. Mannitol in alcoholic liquor; 4. Iodine in alcoholic liquor (g); 5. Potassium in residue; A. Conc. (%); B. Extractions (15 min. per each extraction) and volume of alc. used; C. Weight (g); D. Purity (%); E. Actual content (g); F. % of the total mannitol contents in the extract; G. Content (g); H. % of the total potassium content in the extract.

由結果看, 用 90% 酒精提取 2 次, 所得粗甘露醇量多, 純度也較高, 提取率由 1 次的 67% (見表 8) 提高至 79%。碘的溶出量也比 1 次提取者为多, 由 0.233 克增至 0.284 克。但鉀在提取殘渣中的含量較 1 次提取者为少, 即由 84% (見表 8) 減至 74%, 这表明一部分鉀溶于酒精中, 或混杂在析出的粗甘露醇結晶中。結果还表明, 粗甘露醇的純度由提取 1 次时的 76% 降至提取 2 次的 70%。用 95% 酒精提取 2—3 次者, 碘的溶出量都有所提高; 但甘露醇却比 90% 提取者为低, 虽然如此, 一般都比酒精提取 1 次者 (表 8) 的提取量为高。总的从析出的甘露醇量和酒精液中的碘量看, 提取物以 90—95% 酒精提取 2 次, 即第 1 次加 5 倍量, 第 2 次加 3 倍量是比較适宜的。

四、甘露醇的提純

自酒精中析出的粗甘露醇結晶的純度只有 60—70% 左右, 尚含有不少无机盐, 需要作进一步的提純, 方能适于医药、工业等用途。提純方法中較簡易的有: 水重結晶, 酒精重結晶和离子交換等方法。为了給工业生产提供必要的資料, 下面对这三种方法进行了比較試驗。

提純試驗中所用的粗甘露醇按下法制备。即取 1 公斤海带, 第 1 次加 10 升, 第 2 次

加 8 升水, 于 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ 按前述条件提取 2 次, 所得滤液經制成干提取物后, 用 90% 酒精热提取 2 次(第 1 次加 5 倍量, 第 2 次加 3 倍量酒精), 提取酒精液放冷, 得粗甘露醇, 溶于水中, 以活性碳脱色, 然后蒸发、烘干。粗甘露醇結晶的純度 70.8%, 灰分 21.1%, 水分 1.0%。

I. 水重結晶法

取三份粗甘露醇各 10.0 克(= 7.08 克純甘露醇), 加入不同量水, 加热溶解, 放冷后置冰箱 ($3-5^\circ\text{C}$) 中过夜。析出的結晶以少量 95% 酒精洗滌两次后于紅外線灯下烘干。所得甘露醇的純度和回收率如表 10。

表 10 用水重結晶法所得甘露醇的純度与回收率

Table 10. The purity and recovery of mannitol in water-recrystallization method

1. 加水量	2. 析出的甘露醇 (克)	3. 純度 (%)	4. 淨甘露醇 (克)	5. 回收率 (%)	6. 灰分 (%)
15 ml.	4.90	94.3	4.62	65	1.34
20 ml.	3.86	91.7	3.54	50	0.43
30 ml.	2.40	94.9	2.28	32	0.06

1. Vol. of water added; 2. Mannitol crystallized (g); 3. Purity (%); 4. Actual content of mannitol(g); 5. Recovery (%); 6. Ash (%).

即随着加水量增加, 甘露醇的純度可由原粗制品的 70.8% 提高至 95%, 灰分由 21% 降至 0.06%; 但由于用水量增加, 溶解量也显著增加, 因此甘露醇的回收率也显著降低, 至用水量达 30 倍量时只回收 32%。

II. 酒精重結晶法

如前所述, 甘露醇在酒精中的溶解度是很小的, 借此性質使甘露醇提純。用不同量和不同浓度酒精与粗甘露醇加热, 以确定溶解的和殘留在不溶物中的甘露醇含量以及結晶的甘露醇純度和回收率。即称取粗甘露醇各 10 克(= 7.08 克純甘露醇), 加入下表所示不同浓度和体积的酒精, 附冷凝管煮沸 10 分钟, 趁热滤去不溶物, 滤液放冷后析出的甘露醇以 95% 酒精洗滌两次, 然后用紅外線灯烘干。各部分的分析結果如表 11。

表 11 結果表明, 对于純度为 70% 左右的甘露醇以酒精重結晶提純时, 用 15 倍量酒精重結晶 1 次, 一般純度可提高至 84—87%。当用 85—90% 酒精时, 粗甘露醇皆溶解, 不出現不溶物。此时酒精浓度 90% 者, 因浓度高, 經放冷后甘露醇較易結晶出, 故回收率高达 93.4%; 而 85% 酒精者, 虽加热时粗甘露醇也都溶解, 但放冷后部分甘露醇能溶于酒精中, 因而回收率降低, 为 89.5%。酒精浓度一旦增高至 96% 时, 由于甘露醇的溶解度显著降低, 不溶解物大量出現, 其中灰分达 20%, 表明 KCl、NaCl 等无机盐大量析出, 但甘露醇不溶量也多至 4.55 克。因而由酒精結晶析出的甘露醇量大为減少, 按純甘露醇計, 仅为 2.31 克, 回收率也降低至仅为 32.6%。如用酒精重結晶两次, 則純度可提高至 93%, 但产率降低。由于第 1 次重結晶后純度提高, 第 2 次溶解时溶解度降低, 乃出現不溶物,

表 11 用酒精重結晶法所得甘露醇的純度与回收率

Table 11. The purity and recovery of mannitol in alcohol-recrystallization method

1. 重結晶次数	2. 所用酒精体积	3. 所用酒精浓度(%)	4. 自酒精液中析出的甘露醇					5. 酒精不溶物			
			A. 重量(克)	B. 純度(%)	C. 灰分(%)	D. 淨甘露醇(克)	E. 回收率(%)	A. 重量(克)	F. 甘露醇含量(%)	C. 灰分(%)	D. 淨甘露醇(克)
1	150 ml. (G. 15 倍)	85	7.30	86.8	7.51	6.33	89.5	无	—	—	—
	150 ml. (15 倍)	90	7.91	83.6	11.87	6.60	93.4	无	—	—	—
	150 ml. (15 倍)	96	2.76	83.5	9.30	2.31	32.6	6.23	73.0	20.3	4.55
2	1st 150 ml. (15 倍)	90	5.53	92.8	1.71	5.14	72.5	0.83	85.2	9.4	0.71
	2nd 150 ml. (15 倍)	85									
	1st 150 ml. (15 倍)	90	3.11	92.6	1.93	2.88	40.7	3.94	81.6	12.4	3.23
	2nd 150 ml. (15 倍)	90									

1. Time of recrystallization; 2. Volume of alc. used; 3. Conc. of alc. used; 4. Mannitol crystallized from alc.; 5. Alcohol-insoluble matter; A. Wt. (g); B. Purity (%); C. Ash (%); D. Actual content of mannitol; E. Recovery (%); F. Content of mannitol (%); G. Time of alc. by wt. of the crude mannitol.

特別第 2 次用 90% 酒精时,有較多的不溶物出現,其中主要为甘露醇,因而回收率大为降低,至 40.7%。

綜合以上結果看来,对 70% 左右純度的粗甘露醇用酒精重結晶提純时,如果提純一次,可用 15 倍量 90% 酒精,所得甘露醇純度稍低些(約 85%);如用两次重結晶,則純度可提高至 93%,即以第 1 次用 90%,第 2 次用 85% 的酒精为适。当然,甘露醇在酒精中的溶解量不仅取决于酒精浓度,还决定于其用量。我們为了尽量压缩酒精用量,乃采用 15 倍量为試驗界限。

III. 离子交換法

利用离子交換树脂提純甘露醇,在日本已进行过中間工厂試驗^[9]。我們用国产強酸阳 1 号阳离子交換树脂和弱碱 321 号阴离子交換树脂对上述粗甘露醇进行了提純試驗。即取 10.0 克粗甘露醇(= 7.08 克純品)溶于 150 毫升水中,先使通过阳离子交換柱(15 毫米內径,56 厘米高),然后通过阴离子交換柱(同上內径,46 厘米高),流出速度为 40 滴/分。各柱流完后皆用少量水冲洗,将流出液蒸发、烘干。分析結果如表 12。

表 12 用离子交換法所得甘露醇的純度与回收率

Table 12. The purity and recovery of mannitol in ion-exchange method

1. 离子交換后所得甘露醇量(克)	2. 純度(%)	3. 灰分(%)	4. 淨甘露醇量(克)	5. 回收率(%)
7.47	94.9	0.09	7.09	100

1. Mannitol obtained after ion-exchange (g); 2. Purity (%); 3. Ash (%); 4. Actual content of mannitol (g); 5. Recovery (%).

因系小样試驗,回收率达 100%,純度为 94.9%;日本中間工厂用此法所得回收率为 91%,純度 98%^[9]。

在上述三種甘露醇提純方法中,看來離子交換法最為理想,回收率 100%,純度 95%;酒精重結晶法回收率較低,但兩次重結晶時回收率可以達到 72%,純度達 93%;而水重結晶法中純度雖可達 94%,但回收率太低,僅為 50—65%。

五、蒸發提取甘露醇法

前述甘露醇提取方法是用酒精煮沸提取物,甘露醇溶于其中,與有機渣滓分離,然後放冷使甘露醇結晶;剩下的有機渣滓則作進一步的利用。

還有一類方法是直接從提取液中分離甘露醇。即用稀酸處理海帶類,處理液中先加鹼除去鹼不溶性沉淀,中和,然後①加硫酸銅使碘沉淀,再加入鹼液使甘露醇成絡合物沉淀,將此沉淀以酸分解,製成甘露醇^[8];或者②直接蒸發濃縮,脫鹽,然後甘露醇結晶析出,母液用以制碘^[9,10]。前法如在前言中所述,耗銅鹽量大,不適用;後述方法,即蒸發提取甘露醇法,由於在我國目前工廠條件下大量用酒精制甘露醇在成本上還有困難,因而有一定的實用價值。為此,我們在這方面進行了下述幾個實驗,以確定甘露醇的分離條件。

I. 實驗方法

實驗用海帶的化學成分與前相同(見第 78 頁),即 500.0 克海帶(=438 克干品)含甘露醇 67.2 克,碘 5.0 克。實驗流程如圖 1 所示。即將水提取液以酸、鹼處理,除去不溶性有機物(以上稱為“第一程序”),然後蒸發濃縮,分部結晶(此稱為“第二程序”),母液用以制碘。具體操作步驟如下:

第一程序:取 500 克磨碎海帶,第 1 次加 5 升水,第 2 次加 4 升水,於 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ 先提取 1 小時,再提取半小時。兩次濾液混合後加入 90 毫升 12% HCl,攪拌使 pH 為 1.4—1.7,加熱煮沸,產生酸不溶性有機物沉淀,以棉花抽氣過濾。濾液中加入 80 毫升 20% NaOH 溶液,攪拌使 pH 呈 9—10 左右,生成鹼不溶性有機物沉淀,放置過夜,將上澄液以虹吸管吸出,底部沉淀用濾紙抽氣過濾或用離心機分離。將濾液加熱沸騰濃縮,此過程中不斷有絮狀沉淀產生,至體積為 600—700 毫升時過濾二次,至 300—400 毫升時再過濾一次,以除去生成的沉淀。

第二程序:這個程序是使無機鹽和甘露醇分部結晶的過程。我們進行了下述 5 個實驗例,以考查在濃縮到不同體積時分離出的結晶中甘露醇、碘和灰分的分布,為實際生產甘露醇和碘提供必要的參考資料。

以下各例所得各個結晶都先以 90% 酒精洗滌,然後以紅外線燈烘干。

例 1. 將經過第一程序後的濾液濃縮至 250 毫升(116°C)時趁熱濾出結晶 R_1 ;濾液濃縮至 200 毫升(118°C),待冷至 80°C 時用篩絹過濾,得結晶 R_2 ;濾液室溫放冷 2 小時,得結晶 R_3 ;濾液繼續濃縮至 130 毫升(118°C)時,濾出結晶 R_4 ;至 100 毫升(119°C)得結晶 R_5 ;然後將濾液於室溫下放冷,得結晶 R_6 ;最後母液為 R_7 。

例 2. 將第一程序之後的濾液濃縮至 200 毫升(119°C),趁熱濾出結晶 S_1 ;將濾液室

温放冷,得結晶 S_2 ; 滤液繼續濃縮至 100 毫升(118°C), 得結晶 S_3 ; 将滤液室温放冷,生成結晶 S_4 ; 最后母液为 S_5 。

例 3. 第一程序系先加入 75 毫升 12% HCl , 然后加入 65 毫升 20% NaOH 溶液进行处理的。滤液濃縮至 200 毫升(118°C)时稍冷至 90°C , 用篩絹趁热过滤出結晶 T_1 ; 滤液再蒸发濃縮至 130 毫升(119°C)时滤出結晶 T_2 ; 滤液繼續濃縮至 100 毫升, 室温放冷过夜, 得結晶 T_3 ; 滤液为 T_4 。

例 4. 第一程序的处理与例 3 相同。滤液蒸发濃縮至 160 毫升(118°C), 用篩絹趁热过滤出結晶 U_1 ; 滤液繼續濃縮至 120 毫升(118°C), 室温放冷过夜, 得結晶 U_2 ; 滤液为 U_3 。

例 5. 第一程序的处理与例 3 相同。将滤液濃縮至 250 毫升, 室温放冷过夜, 有大量結晶出現, 不过滤, 繼續濃縮至 170 毫升(118°C), 以篩絹过滤, 得結晶 V_1 ; 滤液濃縮至 110 毫升(119°C)时, 室温放冷过夜, 生成結晶 V_2 ; 滤出后浓液为 V_3 。

II. 实验結果与討論

上述 5 个实验例所得各結晶的产量与分析結果总结如表 13。

第一程序中用酸和碱处理是可以将有碍无机盐結晶的有机物(褐藻淀粉等)大部分除去, 惟需加热煮沸才能使有机物多量沉出; 在濃縮过程中需过滤数次, 过滤較困难, 短時間內不易分离, 需放置一段時間使其沉降, 然后虹吸出澄清液, 底层沉淀即可用离心机分离。濃縮至原体积的約 $1/50$ 时(即約 200 毫升), 开始进行分部結晶。下面对于表 13 所列結果逐例进行討論。

例 1 是經過 4 次趁热过滤, 除去大部分无机盐, 因而放冷后生成的結晶 R_6 中的甘露醇可达 32 克, R_5 和 R_6 中甘露醇总共 37 克, 为原料中总甘露醇量(67.2 克)的 55%, 而滤液中只有 4.5 克, 因此可以将 R_5 和 R_6 合并进行甘露醇的提純。或者也可濃縮至約 100 毫升时, 不趁热过滤, 而直接放冷, 則所得結晶应为 R_5 和 R_6 之和(参看例 3), 此时結晶 R_5 由于甘露醇含量較低(23.6%), 提純較不合算, 因而最好还是只用 R_6 作为甘露醇提純来源。

例 2 是将滤液一直濃縮至 200 毫升, 然后放冷, 所得結晶 S_2 中的甘露醇含量为 25.4 克, 为原料中总甘露醇含量的 38%; 然后, 繼續濃縮至 100 毫升再放冷, 所得結晶 S_4 含甘露醇 13 克。这样, S_2 和 S_4 中的甘露醇总量达 38.5 克, 占原料中总甘露醇量的 57%, 也可用来作为提純甘露醇的来源。

例 3 是将滤液濃縮至約 200 毫升和 130 毫升时分別趁热滤去結晶后, 繼續濃縮至約 100 毫升体积, 随即室温放冷, 使其結晶; 这样, 所得結晶 T_3 中甘露醇含量为 36.6 克, 为原料中总甘露醇量的 54%, 也为良好的提純甘露醇来源。滤液中还殘留 9.42 克, 为总甘露醇量的 14%。

例 4 是将滤液一直濃縮至 160 毫升, 然后濃縮至 120 毫升, 放冷, 則所得結晶 U_1 和 U_2 中甘露醇总和达 42.8 克, 惟 U_1 中甘露醇含量太低, 不适于作进一步提純, 因此只有

表 13 水提取液經除去酸、碱不溶物后于蒸發濃縮过程中所得各分部結晶和母液中的甘露醇和碘的分布

Table 13. The distribution of mannitol and iodine in various fractions of crystals and mother liquors obtained during the concentration of water-extractive liquor after removing alkali- and acid- insoluble organic impurities

(500 g. of raw material used contains 67.2 g of mannitol and 5.0 g of iodine)

1. 实验 例	2. 分部	3. 結 晶 条 件	4. 所 得 結 晶					
			A. 重量 (克)	B. 甘露醇 含量(%)	C. 甘露醇 量(克)	D. 灰分 (%)	E. 碘含量 (%)	F. 碘量 (克)
1	R ₁	G. 液縮至約 250 ml.	29.38	10.3	3.02	84.38	0.63	0.183
	R ₂	G. 液縮至約 200 ml.	5.68	8.8	0.50	85.46	0.62	0.035
	R ₃	H. 放冷	9.97	18.7	1.86	75.32	1.09	0.109
	R ₄	G. 液縮至約 130 ml.	12.82	15.1	1.94	80.24	0.98	0.126
	R ₅	G. 液縮至約 100 ml.	20.63	23.6	4.87	69.67	1.37	0.283
	R ₆	H. 放冷	51.61	62.2	32.10	26.96	0.57	0.294
	R ₇	I. 母液			4.55			2.33
2	S ₁	G. 液縮至約 200 ml.	68.27	15.5	10.58	78.13	1.09	0.744
	S ₂	H. 放冷	45.44	55.9	25.40	35.11	1.23	0.558
	S ₃	G. 液縮至約 100 ml.	6.77	16.6	1.12	72.59	—	—
	S ₄	H. 放冷	23.89	54.8	13.09	36.58	1.59	0.380
	S ₅	I. 母液			8.57			2.37
3	T ₁	G. 液縮至約 200 ml.	40.03	12.0	4.80	83.14	0.85	0.340
	T ₂	G. 液縮至約 130 ml.	24.50	15.8	3.87	76.45	1.12	0.274
	T ₃	J. 液縮至約 100 ml., 放冷	64.11	57.1	36.60	31.06	1.57	1.01
	T ₄	I. 母液			9.42			
4	U ₁	G. 液縮至約 160 ml.	59.19	15.8	9.35	78.20	1.18	0.696
	U ₂	J. 液縮至約 120 ml., 放冷	57.13	58.5	33.40	31.60	1.10	0.627
	U ₃	I. 母液			11.20			2.70
5	V ₁	G. 液縮至約 170 ml.	65.30	14.0	9.14	75.95	1.10	0.718
	V ₂	J. 液縮至約 110 ml., 放冷	66.44	53.1	35.26	33.77	1.31	0.870
	V ₃	I. 母液			10.30			2.49

1. Example; 2. Fraction; 3. Condition of crystallization; 4. Crystals obtained; A. Weight (g); B. Content of mannitol (%); C. Content of mannitol (g); D. Ash (%); E. Content of iodine (%); F. Content of iodine (g). G. Concentrated to a definite volume; H. Cooled to room temp.; I. Mother liquor; J. Concentrated to a definite vol. and cooled to room temp.

U₂ 为良好的甘露醇提純来源,其中含量 33.4 克,为原料中总甘露醇量的 50%。最后母液中尚含有总甘露醇量的 17%。

例 5 与例 4 大致相似,是将滤液一直液縮至 120 毫升,除去結晶 V₁ 后,繼續液縮至約 110 毫升,放冷,所得結晶 V₂ 中甘露醇含量为 35 克,为总甘露醇量的 52%。滤液中还殘留 10 克,为总甘露醇量的 15%。

各例中的碘分布大致相似,即約一半量(約 2.3—2.7 克)溶留于最后母液中,为原料总碘量(5.0 克)的 46—54%,其余随每次結晶析出。

由上述 5 个实验例看来,例 3、4 和 5 中的 T₃、U₂ 和 V₂ 所含甘露醇都有原料中总甘

露醇的約 50—54% 左右,可用作进一步提純甘露醇的来源;母液可用以提取碘。

蒸发提取甘露醇法与前述酒精提取法相比較: 蒸发提取法所得甘露醇为总甘露醇量的 60% 左右;避免了使用酒精;但需要大量热源进行蒸发;用酸和碱陸續凝聚沉下的有机物由于混杂有許多无机盐,且在酸、碱存在下經過煮沸,如褐藻淀粉等多糖类受到一定程度的破坏,因此不适于作为制取鉀盐或褐藻淀粉等的来源;最后母液中的碘量为原料总碘量的 46—54(表 13)。酒精提取法中以 90% 酒精提取两次时可以得到总甘露醇量的 79% (見第 86 頁);提取后的有机物殘渣可以用作进一步提取鉀盐(見第 86 頁),或作褐藻淀粉的来源;殘留于酒精液中的碘(表 9 中 90% 酒精提取二次者)也为原料总碘量的 50% 左右。

六、氯化鉀与碘的分离

表 6—9 結果已表明,鉀主要殘留于酒精提取甘露醇后的殘渣中;碘則主要在废酒精中。下面着重研究酒精提取甘露醇后的有机殘渣中鉀、碘等在分部結晶中的分布,以及碘在流程各步驟中的損耗。

I. 酒精提取殘渣

这部分殘渣除大部分应为褐藻淀粉、褐藻胶、褐藻糖胶等有机物外,还有多量的鉀盐以及其他无机物存在。下面我們將酒精提取殘渣碳化,水提取,然后分析其中无机盐的分布。

即將 800 克(= 690 克干品)海带按前述方法进行温水提取,提取物用酒精除去甘露醇。將殘渣放紅外線灯下烘干后于 400℃ 电炉中碳化 1 小时,碳渣用热水提取 5 次,提取液蒸发濃縮至 500 毫升,經小样分析得知含无机盐总量为 78.5 克。取 350 毫升濃縮液繼續蒸发濃縮,至 200 毫升(104℃, 于 80℃ 測比重 1.12)时,有絮状結晶出現;至 175 毫升(105℃,比重 1.17)时,趁热过滤,得結晶 K_1 ;繼續濃縮至 150 毫升(108℃,比重 1.24)时,放冷至室温,得到 1 份結晶,滤液再濃縮至 55 毫升(110℃,比重 1.26)时,放冷又得結晶,这两次結晶混合为 K_2 ;最后将母液蒸发至干,为 K_3 。各份結晶的分析結果如表 14。以上所記比重系在 80℃ 时測定的。所得各份結晶皆以少許酒精洗滌,然后烘干。

即酒精提取殘渣中的鉀盐在分部結晶 K_2 中含量較多,对干藻为 3.28%,对原料中总鉀量(7.72%)計为 42%,可以用作制取鉀的来源。碘在各結晶中的含量很少。

下面我們將水提取物未用酒精提取甘露醇,而直接碳化,將热水提取液經過蒸发濃縮,于不同条件下分部得到数份結晶,分析了其中的无机离子的分布情况。

即取 800 克(= 690 克干重)磨碎海带,与前同样温水提取,得提取物干重 217 克,沒有提取甘露醇而直接置电炉中 400℃ 碳化 3 小时,沸水提取 5 次,將滤液稀释至 600 毫升,取其中 50 毫升分析 K、Cl、 SO_4 和 I,其余 550 毫升以直火蒸发濃縮,于不同阶段共得到 4 份結晶。結晶条件如表 15。各份結晶皆以少許酒精洗滌,然后烘干。比重系在 80℃

表 14 酒精不溶殘渣經碳化后所得水浸取液中無机盐的分部結晶
Table 14. The fractional crystallization of inorganic salts in water extractive liquor
obtained from the carbonized alcohol-insoluble residue

1. 結 晶 条 件	2. 結晶及其 重量(克)	3. 碘		4. 鉀		
		A. 含量 (克)	B. 对干 藻%	A. 含量 (克)	B. 对干 藻%	C. 对干 藻中总鉀 量的%
105°C, E. 比重 1.17, F. 趁热过滤	D. 总盐, 78.5	0.078	0.011	29.67	4.30	56
108°C, E. 比重 1.24, G. 放冷过滤	K ₁ , 4.3	0.014	0.002	1.50	0.22	3
110°C, E. 比重 1.26, G. 放冷过滤	K ₂ , 51.6	0.036	0.005	22.60	3.28	42
H. 母液蒸干	K ₃ , 21.8	0.045	0.006	5.23	0.76	—

1. Conditions of crystallization; 2. Crystals and their weight (g); 3. Iodine; 4. Potassium; A. Content (g); B. % on the basis of the dry raw material; C. % of the total potassium contents in the raw material; D. Total salts; E. sp. gr. measured at 80°C; F. Filtered in the hot; G. Filtered on cooling; H. Mother liquor evaporated to dryness.

表 15 提取物經碳化后所得水浸取液中無机盐的分部結晶
Table 15. The fractional crystallization of inorganic salts in water extractive
liquor after carbonization of the water extract

1. 水提取液体积变化 (ml.)	2. 比重(80°C 測)	3. 沸騰溫度(°C)	4. 結 晶
550			
400	1.12	104	开始出現絮状結晶
350	1.13	104	結晶增多
300	1.15 (19° Bé)	104	A. 結晶不再增多, 趁热过滤, 得結晶 K ₁
250	1.18	106	开始出現粒状結晶
225	1.20	109	粒状結晶增多
150	1.28	110	粒状結晶增多, 液面有結晶膜
100	1.31 (34° Bé)	110	B. 趁热过滤, 得結晶 K ₂
75	1.32 (35° Bé)	110	C. 放冷, 过滤, 得結晶 K ₃
30			D. 蒸发至干, 得淡黄色結晶 K ₄

1. Volume change of water extractive liquor on evaporation; 2. Sp. gr. (at 80°C); 3. Boiling temp. (°C); 4. Crystallization; A. Filtered in the hot, and obtained crystals as K₁; B. Filtered in the hot, and obtained crystals as K₂; C. Filtered on cooling, and obtained crystals as K₃; D. Evaporated to dryness, and obtained light yellow crystals as K₄.

时測定; Bé 度数是按既定公式从 80°C 測得的比重計算的。

表 15 所列各种結晶的分析結果如表 16 (換算成 600 毫升提取液中的含量)。

从表 16 可看出, 104°C 开始析出的結晶 (K₁) 量少, 其中鉀含量为 34%; 至 110°C (比重 1.31, 34° Bé) 时結晶 (K₂) 多, 达 33.8 克, 其中鉀含量高至 40%, 鈉含量相对減少, 主要为氯化物, 部分为硫酸盐; 至 110°C, 比重 1.32 (35° Bé) 时, 結晶 (K₃) 量減少, 但鉀量仍高, 为 47%, 9.17 克, 仅次于 K₂, 鈉含量則更減少, 仅 0.91 克, 且多以氯化物存在; 最后蒸干的結晶中 NaCl 为最多, 鉀量減少, 碘含量也較最高(因提取物沒有用酒精提取甘露醇, 故大部分碘集中于 K₄ 中)。K₂ 和 K₃ 中所含鉀量共为 32.66 克, 对干藻計为 4.73%, 为原料中总鉀量(7.72%)的 61%。由此可知, 在能控制結晶条件下制取鉀盐时, 最好是将

表 16 各結晶中無機離子的含量

Table 16. The content of inorganic ions in crystals

1. 結 晶	2. 結晶重量	3. 結 晶 中 各 种 離 子 含 量 (克)				
		K	Na	Cl	SO ₄	I*
A. 水提取液	600 ml.	32.04	—	45.00	6.12	2.88
K ₁	5.4 g	1.84	0.45	1.59	1.29	0.006
K ₂	33.8	13.49	2.27	15.19	1.82	0.27
K ₃	19.6	9.17	0.91	7.96	0.36	0.16
K ₄	27.3	4.56	7.84	14.70	2.18	1.17

1. Crystals; 2. Weight of crystals; 3. Content of ions in crystals (g); A. Water extractive liquor, obtained by carbonizing 800g (=690g dry wt.) *Laminaria japonica* and extracting with hot water.

* Water extract in this expt has not been extracted with alc. for mannitol, therefore the iodine is in large proportion concentrated in K₄.

K₂ 和 K₃ 合并, 以此制取純的鉀盐。

II. 碘在各步驟中的損耗

从表 6—9 可以知道, 碘主要存在于提取甘露醇后废液中, 但从提取角度来看, 提取甘露醇后的有机殘渣中尚有少量碘(見表 14), 究竟是否可以将酒精回收后废液与有机殘渣合并一起碳化后提碘呢, 还是放弃殘渣中微量碘, 而只从酒精废液中直接氧化提碘呢, 需要作仔細的比較实验; 同时对于碘在流程各个步驟中的損失率也需作仔細的确定。

取 1 公斤磨碎海带(= 875 克干品)按前述条件进行温水提取, 然后以酒精除去提取物中的甘露醇, 酒精废液經过蒸馏回收并滤去色素后, 稀释至 500 毫升, 取其 300 毫升分以下三方面进行实验:

(A) 将 100 毫升酒精回收殘液直接蒸干^[3], 于 400℃ 碳化 1 小时, 以热水浸取, 濃縮, 稀释至 250 毫升, 加入适量硫酸以及溶液中碘含量三倍量的 MnO₂, 加热氧化, 游离出的碘以 20% KI 溶液吸收, 然后以 0.1 N Na₂S₂O₃ 溶液滴定, 以計算碘的收率。

(B) 将 100 毫升上述溶液蒸干, 与 47.5 克有机殘渣合并, 放 400℃ 碳化 1 小时, 然后与 (A) 同样测碘的收率。

(C) 于 100 毫升上述溶液中直接加氧化剂氧化, 然后与 (A) 同样测碘的收率。

以上实验步驟及碘在各步驟中的損失率如图 2 所示。

由图 2 結果可以看到, 在实验室仔細操作的条件下, 海带以温水提碘时, 碘的溶出量可以达到 95% (一般情况下用水提取二次, 碘的提取率如表 3、4 所示, 为原料总碘量的 70% 左右); 提取物以酒精提取甘露醇之后的废液中, 碘含量为提取物中碘含量的 90%, 損失約 10%, 表明碘主要在酒精液中, 而酒精提取甘露醇后的殘渣中, 碘含量仅为提取物中碘含量的 4% 左右, 在制取碘时可以不計。

提取甘露醇后的酒精液經蒸发回收后的废液, (A) 經蒸干直接碳化时, 碘的損失量最厉害, 損失率达 62%, 在碳化时可以看到大量碘气的挥发; (B) 如果酒精回收后的殘渣与有机殘渣一起碳化时, 則碘的損失达 48.8%; (C) 酒精回收殘液不进行碳化, 而直接加氧

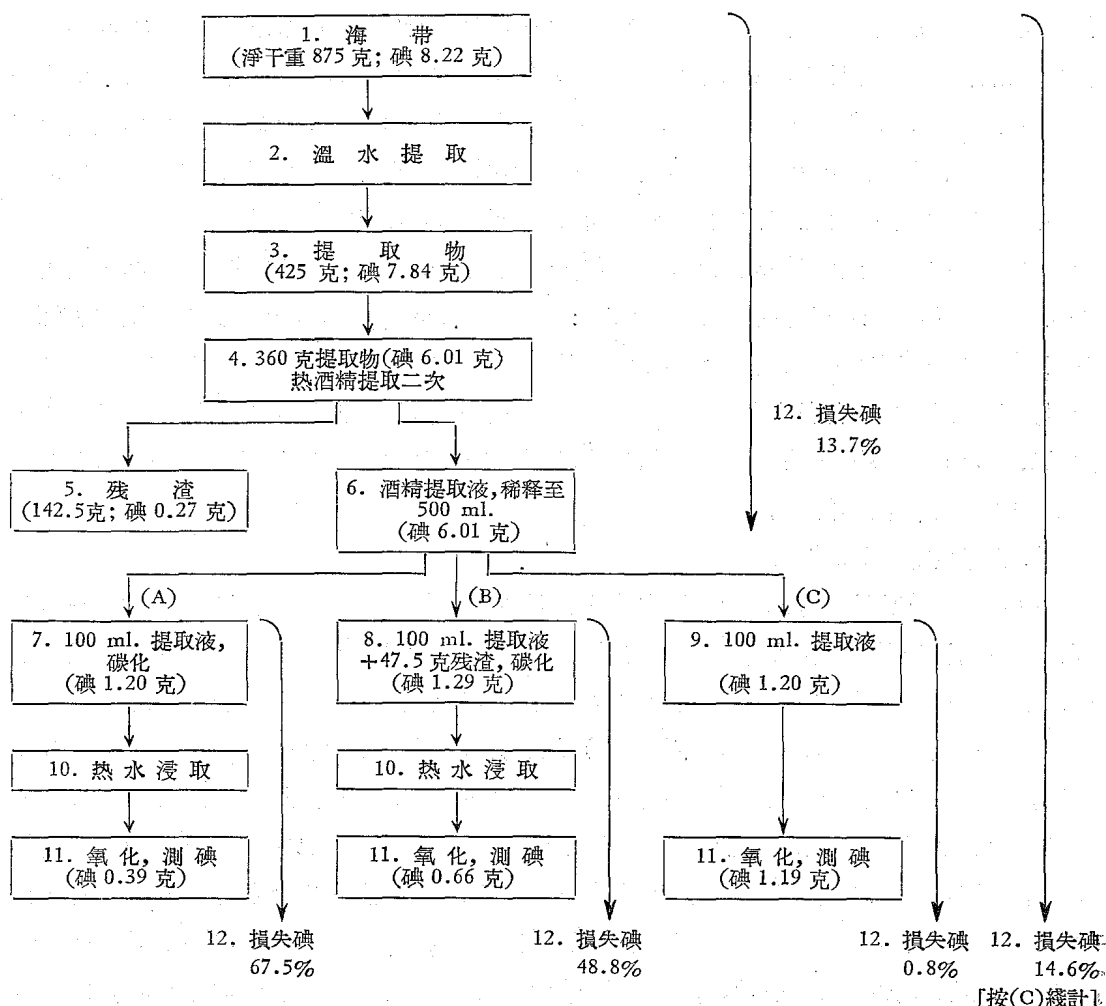


图2 碘在流程各步骤中的含量及损失

Fig. 2. The content and loss of iodine in every step of the flow sheet

1. 1 kg of *Laminaria japonica* (=875g dry wt.); 2. Extraction with warm water; 3. Water extract; 4. Extraction with boiling alc.; 5. Residue; 6. Alcoholic extractive liquor diluted to 500ml; 7. 100ml alc. extractive liquor evaporated to dryness and carbonized at 400°C for 1 hour; 8. 100ml alc. extractive liquor plus 47.5g organic residue evaporated to dryness and carbonized as above; 9. 100ml alc. extractive liquor; 10. Extraction with water; 11. Oxidation with MnO_2 in the presence of H_2SO_4 ; Iodine liberated was introduced into 20% KI soln and determined by titration with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ soln; 12. Loss of iodine, calculated along the (C) line.

化剂制碘, 则损失率最小, 仅 0.8%, 对原料海带所含总碘量(8.22 克)计, 收率为 85.4%, 损失率为 14.6%。可见, 按(C)线直接氧化制碘是较为理想的。因此, 前报中^[3]所述, 将酒精回收后的废液或与有机残渣一起蒸干、碳化后制碘的流程, 应作如图 2 的修正, 即从酒精回收废液直接氧化制取。

七、褐藻淀粉的分离

褐藻淀粉为某些褐藻(例如海带类)进行同化作用而生成的胞内贮藏物质, 其功能类

似高等植物的淀粉。正常的褐藻淀粉是由 β -D-葡萄糖吡喃糖单位通过 C_1 和 C_3 联结成的多糖;用酸部分水解时生成海带式糖,即 3- β -葡萄糖基 D-葡萄糖^[11]。褐藻淀粉在海带类褐藻中有显著的季节变化,一般 3、4 月时较低,有时几近于零,9、10 月时较高,最高时可达 25% 左右;其变异趋势恰与褐藻酸相反^[13]。褐藻淀粉至今在工业上尚未找到确定的用途,近几年来有不少研究工作试图将其进行磺化处理,供作抗凝血剂用^[20]。

在藻体中和在提取时褐藻淀粉通常与褐藻糖胶 (fucoidin) 相混合在一起,两者的纯分离是比较困难的。分离褐藻淀粉的方法有:(1) Le Gloahec 的碱土金属溶液提取和酒精沉淀法^[22];(2)水或稀酸液提取,酒精分级沉淀法^[15];(3)醋酸铅分离法^[16,23]。碱土金属(如 $CaCl_2$) 溶液提取法所得产品最为不纯,实际上是各种可溶性杂质的混合物。下面我们主要试验了酒精分级沉淀法和醋酸铅沉淀法,以考查褐藻淀粉在各沉淀物中的分布,以及是否有分离的可能性和价值。

I. 酒精分级沉淀法

Black 等^[15]用稀酸对海带类(如克劳氏海带等欧洲种类)处理,将处理液蒸发浓缩,加酒精至不同浓度使产生沉淀。我们原则上是按照此原理试验,但我们仍是根据前述综合利用流程(图 1)的特点,即用除去甘露醇后的有机残渣进行褐藻淀粉的分离试验。

取 500 克磨碎海带(= 440 克烘干品),加 5 升水,于 $55 \pm 2^\circ C$ 搅拌提取 1 小时,纱布过滤,藻渣再加 4 升水,同温度搅拌提取半小时,将两次滤液合并,加热至近沸,以棉花抽滤,滤液蒸发浓缩至干,得粗提取物 A。为了提取甘露醇,第 1 次加提取物重量 5 倍量、第 2 次加 3 倍量的 90% 酒精,各煮沸提取半小时,将两次澄清酒精液合并,放冷后置冰箱中过夜,析出甘露醇。剩余的有机残渣以红外线灯烘干,为 B。取 B 加入 6 倍量水,于 $80 \pm 2^\circ C$ 加热搅拌提取 1 小时,离心分离,渣滓再加入 5 倍量水同样提取半小时,同样过滤。将最后渣滓蒸干,红外线灯烘干,为 C。于两次滤液中加入 93% 酒精至最后浓度约为 20% (W/V) 时有沉淀出现,离心分离,为 D。滤液中继续加入 93% 酒精至浓度约为 60% (W/V) 时再离心分离,得沉淀为 E。滤液中加酒精至浓度约为 85% (W/V) 时,同样分离出沉淀物 F。F 中还夹杂有相当量的褐色糖浆状物质。

以上所得各个沉淀物的重量以及沉淀物中的褐藻淀粉的分布列表 17。所用海带含褐藻淀粉 1.93% (对干藻计)。

表 17 表明,当将甘露醇除去后的有机残渣 B 以热水提取,所得滤液中加入酒精至浓度为 20% 时,所生成的沉淀 D 中褐藻淀粉为原藻总含量的 41%;酒精浓度达 60% 时,生成的沉淀 E 中褐藻淀粉仅为总含量的 16%;酒精浓度至 85% 时生成的沉淀 F 中两者含量更少。从总的结果看,褐藻淀粉共沉淀出约 60%。各沉淀物中大部分为无机盐,还可能有一部分由于分析方法所限,未能测定出来。Black 等^[15]用克氏海带 (*Laminaria cloustonii*) 实验,则认为褐藻淀粉主要集中在 85% 酒精沉淀物中,而从我们的试验看,褐藻淀粉比较富积于 20% 酒精沉淀物中。

表 17 酒精分級沉淀物中的褐藻淀粉的含量

Table 17. The content of laminarin in alcoholic fractional precipitates

[500g raw material (=440g dry wt.) contains 8.5g laminarin]

1. 沉 淀	2. 重量(克)	3. 褐 藻 淀 粉	
		4. 含量(克)	5. 对总褐藻淀粉的%
A. (水提取物)	181.4		
B. (提取甘露醇后的残渣)	96.9		
C. (热水提取后的残渣)	6.3		
D. (20%酒精沉淀物)	24.3	3.6	41
E. (60%酒精沉淀物)	22.0	1.4	16
F. (85%酒精沉淀物)	9.8	0.1	1.2

1. Precipitate; 2. Weight (g); 3. Laminarin; 4. Content (g); 5. % of the total laminarin contents in raw material; A. Water extract; B. Residue after removing mannitol; C. Residue after hot water extraction; D, E, F. Precipitates formed at 20%, 60% and 85% (W/V) alcohol respectively.

85% 酒精沉淀物中含有的褐色糖浆，与在前报中^[3]当水提取液以碱处理后加酒精至 85% 浓度时出现的褐色糖浆是一样的。该褐色糖浆在酒精中为流动状，沉于酒精底层，滤出，极易溶于水中，其性质与化学组成有待进一步研究。

II. 醋酸铅沉淀法

Black 等^[16]将醋酸铅液加到海藻稀酸提取液中，使褐藻酸等沉淀，然后滤液中加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液，则褐藻糖胶可与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 成复合物沉淀，滤液中加酒精则可得褐藻淀粉沉淀。我们用类似方法，从提取物中试验两种化合物的分离。

与酒精分級沉淀试验同样制取水提取物 A' ；以热酒精除去甘露醇后的沉淀为 B' ；将此沉淀与前同样，加热水提取两次，用筛绢过滤，不溶沉淀为 C' 。滤下的热水提取液约有 900 毫升，其中加入 85 毫升 20% 醋酸铅溶液，生成的沉淀为 D' 。滤液中加入 120 毫升饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液使所谓褐藻糖胶的钡复合物沉淀。将此沉淀滤出，加入 100 毫升水和 100 毫升 4N H_2SO_4 液使 Ba^{++} 分解出，放置过夜，离心分离，除去生成的 BaSO_4 沉淀。滤液中加入约 2 升 93% 酒精至溶液最后浓度约 60% (W/V)，得沉淀为 E' 。在上述滤出“褐藻糖胶钡复合物”沉淀之后的滤液中，加入 93% 酒精至最后溶液中的酒精浓度达 85% 时生成的沉淀为 F' 。

上述各部分沉淀中褐藻淀粉的分析结果如表 18 所示。

根据 Black 等^[15]的实验，沉淀 E' （即醋酸铅沉淀后滤液以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理生成的沉淀）应主要含褐藻糖胶；沉淀 F' 应主要含褐藻淀粉。但由表 18 结果看，褐藻淀粉虽是在 F' 中比较多，但对总量计只有 24%； D' 、 E' 、 F' 三份沉淀中的褐藻淀粉总含量才 44%。重复试验得到类似结果。

以上酒精分級沉淀和醋酸铅沉淀时所得各产物中的褐藻糖胶含量，经初步分析相对地看来，分别在 20% 酒精沉淀中和醋酸铅-氢氧化钡沉淀后的滤液中比较多。由于其分析方法尚待确定，故数值俟以后再报。

表 18 醋酸鉛沉淀法所得沉淀中的褐藻淀粉含量

Table 18. The content of laminarin in the precipitates of lead acetate precipitation method

1. 沉 淀	2. 重量(克)	3. 褐 藻 淀 粉	
		4. 含量(克)	5. 对总褐藻淀粉的%
A' (水提取物)	170.8		
B' (提取甘露醇后的残渣)	85.0		
C' (热水提取后的残渣)	6.7		
D' (醋酸鉛沉淀)	27.7	1.3	15
E' ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ 沉淀經酸分解后的酒精沉淀)	26.1	0.4	5
F' (醋酸鉛- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 处理后的酒精沉淀)	30.7	2.0	24

Explanations from 1 to 5 are the same as shown in Table 17; A', B' and C' are the same as A, B and C in Table 17; D'. Precipitate by lead acetate; E'. Precipitate by alc. from the liquor after treatment with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and decomposition by acid; F'. Precipitate by alc. from the filtrate after lead acetate and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ precipitation.

总的說来,褐藻淀粉在海带中的含量一般只有百分之几,在尚未找到其理想的用途之前,在工业上似无进行分离提取的必要。当前我国生产部門可先按照图 1 中 B 法生产鉀盐,而不必考虑褐藻淀粉和褐藻糖胶的分离。但是关于褐藻淀粉、褐藻糖胶和褐色糖浆(85% 酒精沉淀中)的分析方法、分离和提純、褐色糖浆的化学組成等的研究,还是需要作进一步深入的工作。

八、結 語

在前报^[3]提出的海带綜合利用初步工作基础上,对綜合利用各步驟的条件作了进一步的研究。所得結果总括如下:

1. 用水提取水溶性成分比用稀酸提取为适,后者极易引起綜合利用的主产品褐藻酸的降解。用水在 35—80℃ 不同温度下提取时,虽然在 70—80℃ 时碘和鉀溶出量似稍为提高,但褐藻酸粘度則开始下降。从节省燃料、保持褐藻酸高粘度等方面着想,我們认为在 55℃ 左右第 1 次用 10—12 倍量,第 2 次用 8 倍量的水(每次提取 1 小时)进行提取,是比较合适的。此时,碘的溶出量达原料中总含量的 76%,鉀为 72%,甘露醇达 90%,褐藻酸粘度也比较高。

2. 自提取物中用酒精提取甘露醇的适宜条件为:以 90% 酒精提取 2 次;第 1 次加提取物重量的 5 倍量,第 2 次加 3 倍量;每次提取 15—30 分钟。

3. 甘露醇的提純以离子交換法最为理想,純度可达 95%,全部回收;酒精重結晶两次时純度可达 93%,回收率为 72%;而水重結晶法中純度虽可达 94%,但回收率太低,仅为 50—65%。

4. 試驗了蒸发提取甘露醇的方法。先以酸和碱除去不溶性有机物,然后蒸发濃縮至适宜浓度时,結晶出来的粗甘露醇純度可达 53—58%,析出量为原料所含总量的 50—54% (表 13 中的 T_3 、 U_2 和 V_2),可用以进一步提純,以制取純甘露醇。

5. 酒精提取甘露醇后剩下的殘渣，經碳化、热水浸取后，蒸发濃縮至比重 1.24—1.26 时，放冷析出的粗結晶(表 14 中 K_2)中鉀含量較多，适于作制取鉀的来源。

6. 提取甘露醇后的酒精廢液含有丰富的碘，为良好的制碘来源。只需在酒精廢液中直接加入氧化剂氧化、蒸餾即可得到为原料总含碘量的 85% 的碘。

7. 分离甘露醇后的提取物用酒精分級沉淀时，褐藻淀粉在 20% 酒精沉淀物中較多；而用醋酸鉛沉淀时，則在醋酸鉛-氫氧化鋇处理后的滤液中較多。

8. 对于先前提出的海帶綜合利用流程加以适当修正和补充，并提出較适宜的綜合利用流程图解；按照此图解和上述諸条件，可以从同一份海帶中逐次得到产率和質比較好的褐藻酸、甘露醇、碘和粗氯化鉀或粗褐藻淀粉等产品。

参 考 文 献

- [1] 紀明侯, 1959. 海藻的綜合利用. 科学通报 1959 (4): 120—122.
- [2] 紀明侯、张燕霞、蒲淑珠、史升耀, 1958. 新鮮海帶在盐醃过程中的化学成分变化. 科学通报 1958 (21): 666—667.
- [3] 紀明侯、张燕霞、蒲淑珠、史升耀, 1959. 海帶綜合利用研究. 化学世界 1959 (6): 273—276.
- [4] 紀明侯、史升耀, 1962. 海帶褐藻胶提取条件的研究. 海洋科学集刊 1: 182—189.
- [5] 紀明侯、张燕霞, 1962. 褐藻酸 9-氮杂芴比色定量方法的研究. 同上 1: 190—199.
- [6] 鈴木升, 1952. 海藻成分的分析方法に関する研究, 沃素、加里、マンニト. 北海道大学水产学部研究汇报 3 (1): 58—67.
- [7] 越智主一郎、高桥武雄, 1931. かちめニ关スル研究 (第四版), かちめヨシ“アルギン”酸ノ分別抽出法, 东京工业試驗所报告 26 (1): 11—25.
- [8] 高桥武雄, 1951. 海藻工业, 增訂第三版, 紀明侯譯, 北京輕工业出版社, 1961 年版.
- [9] 海藻高度利用工业化試驗报告, 1951. 第 1 集, 日本水产厅.
- [10] Зикеев, Б. В., 1950. Переработка водного нерыбного сырья. Пищепромиздат-Москва. 314 стр.
- [11] Bächli, P. and E. G. V. Percival, 1952. The synthesis of laminaribiose (3- β -D-glucosyl D-glucose) and proof of its identity with laminaribiose isolated from laminarin. *J. Chem. Soc.* 1952: 1243—1246.
- [12] Bashford, L. A., R. S. Thomas and F. N. Woodward, 1950. Manufacture of algal chemicals. I. Production of alginates from brown marine algae. *J. Soc. Chem. Ind.* 69: 337—343.
- [13] Barry, V. C., 1938. Preparation, properties and mode of occurrence of laminarin. *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* 21: 615—622.
- [14] Black, W. A. P., E. T. Dewar and F. N. Woodward, 1951. Manufacture of algal chemicals. II. Laboratory-scale isolation of mannitol from brown marine algae. *J. Appl. Chem.* 1: 414—424.
- [15] Black, W. A. P., W. J. Cornhill, E. T. Dewar and F. N. Woodward, 1951. Manufacture of algal chemicals. III. Laboratory-scale isolation of laminarin from brown marine algae. *J. Appl. Chem.* 1: 505—517.
- [16] Black, W. A. P., E. T. Dewar and F. N. Woodward, 1952. Manufacture of algal chemicals. IV. Laboratory-scale isolation of fucoidin from brown marine algae. *J. Sci. Food Agr.* 3: 122—129.
- [17] Black, W. A. P., and E. T. Dewar, 1955. Extraction of mannitol, laminarin, and alginic acid from seaweed. Brit. Pat., 727, 013.
- [18] Braham, J. M., 1919. Some physical properties of mannitol and its aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 41: 1707—1718.
- [19] Cameron, M. C., A. G. Ross, and E. G. V. Percival, 1948. Methods for the routine estimation of mannitol, alginic acid, and combined fucose in seaweeds. *J. Soc. Chem. Ind.* 67(4): 161—164.
- [20] Dewar, E. T., 1955. Sodium laminarin sulphate as a blood anticoagulant. Second International Seaweed Symposium, Pergamon Press, 55—61.

- [21] Kylin, H., 1918. Weitere Beiträge zur Biochemie der Meeresalgen. *Z. physiol. Chem.* 83:171—197.
[22] Le Gloahec, V. C. E., and J. R. Herter, 1938. Method of treating seaweed. U. S. Pat., 2, 128, 551.
[23] Percival, E. G. V., and A. G. Ross, 1950. Fucoidin. Part I. The isolation and purification of fucoidin from brown seaweeds. *J. Chem. Soc.* 1950: 717—720.

FURTHER STUDIES ON THE COMPREHENSIVE UTILIZATION OF *LAMINARIA JAPONICA* ARESCH.

M. H. JI, S. Y. SHI, S. Z. PU AND Y. X. ZHANG

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

A method of comprehensive utilization of *Laminaria japonica* had been suggested previously^[3], on the basis of which further studies were carried out in greater details, the following results being obtained:

1. Extraction of water soluble components from the raw material with warm water was confirmed to be better than with dil. acid, which will cause certain degree of degradation of alginic acid, the main product of comprehensive utilization (Tab. 5). Although at 70—80°C the amounts of iodine and potassium dissolved appeared to be higher than those at low temperatures, yet from the points of view of economization of fuel and maintenance of high viscosity of the alginic acid, extraction at about 55°C twice, first with 10—12 times and second with 8 times of water by weight of the raw material used for 1 hr per each extraction, seemed to be more reasonable (Tab. 1, 2, 3 and 4).

2. Extraction for mannitol from the water extract with 90% alcohol twice, first with 5 times and second with 3 times of alcohol by weight of the extract for 15—30 min. per each extraction, were found to give the best results (Tab. 6, 7, 8 and 9).

3. Among the purification methods of mannitol the highest purity (95%) and complete recovery were obtained in ion-exchange method, 93% in purity and 72% in recovery in the alcohol recrystallization method after crystallization twice, while in water recrystallization method the recovery was very low, being only 50—65%, though the purity might attain 94% (Tab. 10, 11 and 12).

4. Evaporation method for mannitol without using alcohol has been studied (Fig. 1). The water extractive liquor was first eliminated from organic impurities with alkali and acid, and then concentrated to a preferable concentration, crude mannitol thus isolated having a purity of 53—58%, amounting to 50—54% of the total mannitol contents in the raw material (Tab. 13, as T₃, U₂ and V₂). Pure mannitol may be prepared from the crude mannitol by any of the purification methods mentioned above.

5. The remaining residue after the extraction of mannitol with alcohol was carbonized, and extracted with hot water. The aqueous extract was then concentrated on direct heat evaporation to a definite concentration (Sp. gr. 1.24—1.26, Boiling temp.

108°C) and cooled to room temp. The crude crystals thus settled out were rich in potassium, amounting to 42% of the total potassium contents in the raw material (Tab. 14).

6. The waste liquor after the alcohol was distilled out was confirmed to be rich in iodine and a good source for its preparation (Fig. 1). By direct oxidation and distillation iodine liberated amounted to 85% of the total iodine contents in the raw material (Fig. 2, (C)).

7. In the study of fractional precipitation for obtaining laminarin from the aqueous extract of the remaining residue after the extraction of mannitol, it was found that in alcohol fractional precipitation method in the precipitate at 20% alcohol (W/V) the laminarin was relatively abundant (Tab. 17), while in lead acetate precipitation method, was richer in the filtrate obtained after treating the liquor with lead acetate and then barium hydroxide solution (Tab. 18).

8. A reasonable flow sheet of laboratory-scale complex utilization of *Laminaria japonica* was recommended as Fig. 1, through which and under above mentioned conditions from *Laminaria japonica* may be successively obtained the products as alginic acid, mannitol, iodine and crude potassium chloride or crude laminarin mixture in relatively good yields and qualities.