

馬尾藻褐藻胶的研究

V. 温度、光、盐类和金屬对褐藻酸盐粘度的影响*

紀 明 侯

(中国科学院海洋研究所)

前报^[1,2]已报导过褐藻胶在新鲜海藻海蒿子 (*Sargassum pallidum*) 晒干过程中、在干海藻的贮藏过程中、以及制成各种褐藻酸盐在贮藏过程中的不稳定性,使我们进一步了解到馬尾藻褐藻胶的一些基本性质。

在上述工作进行的同时,我们还观察了另外一些因素对于馬尾藻褐藻胶 (特别是钠盐) 粘度的影响。这些因素包括不同温度的升降、紫外光和紅外光的照射、各种金属和金属盐类对褐藻胶粘度的影响。

粘度测定法与前报^[1]相同,系用 Höppler 粘度计测定的。

实验结果有下列几项:

一、温度的升降对褐藻胶粘度的影响

一般亲水性胶体都有这样一个特性:随着温度上升则粘度逐渐降低,但当温度再逐渐降低时,粘度却不能完全沿原变化曲线逆回。当然,这要依胶体的种类和加热温度等因素来决定。Евтушенко^[6]曾对可溶性褐藻酸溶胶试验过这种特性,发觉可溶性褐藻酸因温度的升降其粘度的可逆性比褐藻酸钠为差。

在工业上常用的褐藻酸盐类有钠盐和铵盐。前者为一般纺织工业、食品工业、医药等方面常用,后者多用于橡胶工业中作膏化剂。这些盐类对热的耐受程度大小对于某些需要加热的用途是很重要的。

我们将同一份褐藻酸钠转变成酸,然后分别加 NaOH 和 NH₄OH 使转变成钠盐和铵盐,最后以乙醇脱水,充分洗涤,30℃ 减压干燥,所得的铵盐粘度较钠盐为高,即钠盐的起始粘度为 120 厘泊,而铵盐则为 420 厘泊。各配制 0.5% 溶胶,放粘度计中逐渐提高温度,并测其粘度;然后再逐渐使温度下降,同样测其粘度,观察这两种盐类的粘度对温度的可逆程度。所得结果如图 1 所示。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 161 号。

从图 1 可看出, 褐藻酸钠对温度的稳定程度比铵盐大得多。經加热到 80℃ 再冷却后, 铵盐的粘度由原来的 420 厘泊降至 50 厘泊; 而钠盐由 120 厘泊才降至 80 厘泊。由此可見, 在生产和使用铵盐时(例如用作橡胶乳的膏化剂时) 其温度的控制是个很重要的关键。至于褐藻酸及其盐类对温度所表现的不同行为的原因有待进一步的研究。

二、光对于褐藻胶粘度的影响

纖維素受紫外光綫的照射极易产生降解^[8], 我們估計褐藻胶也可能具有同样的性質; 但高桥^[3]将褐藻酸钠粉末或溶液直接曝露于日光或紫外光下 1—1 $\frac{1}{2}$ 小时, 发觉有增高粘度的性質。这些性質不論在生产上或理論上都有一定意义, 因此, 我們做了下面几个实验。

1. 紫外光与紅外光的影响

我們試驗以紫外光灯和紅外光灯对褐藻胶照射, 观察其对粘度的影响。即于 250 毫升烧杯中配制数份 1% 褐藻酸钠溶液, 放于紫外光灯管和紅外光灯下照射不同時間(时常攪拌), 然后測定其粘度。对照試驗有二份: 一份放有光綫处, 一份放黑暗处以避免直接光綫的照射。所有試驗中的粘度都在測定前先加水补足蒸发掉的水量, 充分攪拌均匀后才測定。所得結果如表 1 所示。

由表 1 結果看, 紅外光綫照射 1/2—4 小时, 虽然温度上升至 37—46°, 但粘度并没有什么影响, 这表明波长长的紅外綫对褐藻胶沒有降解作用。以紫外光照射 1/2—1 小时在粘度上似稍有增加, 由 4,960 厘泊增至 5,200 厘泊, 这与高桥^[3]的結果有些相似, 但并不显著; 当照射至 4 小时則粘度急速下降至 3,650 厘泊。对照試驗表明, 褐藻酸钠溶液在室温下虽然放置 54 天, 粘度并无变化; 而工厂产品在此期間則由 150 厘泊降至 70 厘泊, 这是因为工厂产品中如碱、色素、藻渣等杂质較多, 促进了降解作用的緣故。

2. 在盐类存在下紫外光的影响

紫外光的照射引起褐藻胶粘度的降低既是事实, 可以想象到, 溶胶中如果存在无机盐及其他药品时, 很可能对于胶体的降解具有不同程度的催化作用。

我們的实验是: 配制 0.5% 褐藻酸钠溶液若干份, 其中加入适量的无机盐或其他药品溶液: 易与褐藻胶产生凝胶者加入 2.5 毫升; 不易生成凝胶者加入 5 毫升; 甲醛和苯酚則

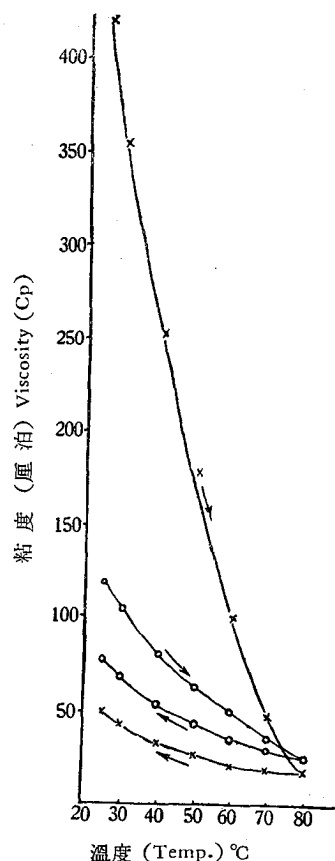


图 1 0.5% 褐藻酸钠和铵盐溶液在升温和降温时的粘度变化
Fig. 1. The viscosity change of 0.5% Na-alg. and NH_4 -alg. sol during increasing and decreasing temp.

表 1 紅外光与紫外光的照射对褐藻酸钠粘度(厘泊)的影响

Table 1. The influence of infrared and ultraviolet irradiation on the viscosity of Na-alginate

1. 褐藻酸钠浓度	2. 照射前粘度(厘泊)(22°C)	3. 照射光线*	4. 照射时间(小时)	5. 照射温度(°C)	6. 照射后的粘度(厘泊)	7. 放置54天后的粘度(厘泊)
1%	4,960	A. 紅 外 光	1/2	46 (4 ^F 灯)	4,850	
			1	39 (2 灯)	4,980	
			4	37 (1 灯)	4,900	
	4,960	B. 紫 外 光	1/2	24	5,070	
			1	24	5,200	
			4	24	3,650	
	4,960	C. 对 照	—	22	—	5,000
	4,960	对 照	E. 放 暗 处	22	—	5,070
D. 3% (工厂产品)	150	—	—	22	—	70

* 紫外光灯管为 30W, 灯管与溶胶表面的距离为 27 厘米; 紅外光灯每只为 250W, 灯与溶胶表面的距离为 28 厘米。

- | | |
|---|---|
| 1. Conc. of Na-alginate sol; | A. Infrared (Each lamp 250 W, Distance between lamp and sol surface—28 cm); |
| 2. Viscosity before irradiation (Cp at 22°C); | B. Ultraviolet (Lamp—30 W, Distance between lamp and sol surface—27 cm); |
| 3. Irradiating light; | C. Control; |
| 4. Irradiating time (hour); | D. Commercial product; |
| 5. Irradiating temp. (°C); | E. In dark; |
| 6. Viscosity after irradiation (Cp); | F. Number of lamp. |
| 7. Viscosity on standing 54 days; | |

各加 1 毫升; 冰醋酸加 0.2 毫升; 碳酸鈉加 1% 溶液 10 毫升。紫外綫照射 2 小时后补足蒸发的水量, 測定粘度, 然后再繼續照射 3 小时, 同样再測定粘度, 所得結果如表 2 和图 2 所示。

由結果看, 在照射前, 当褐藻酸钠溶胶中加入适当量 HCHO 、 MgCl_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 AlCl_3 等, 搅拌均匀后, 它們的粘度比对照(水)稍有提高(后两者不很显著); 加入 NaCl 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 等則稍有降低; 而加入 Na_2CO_3 、 CH_3COOH 等, 下降最为显著。随着紫外光照射时间的延长, 所有例子的褐藻胶粘度都普遍下降, 其中以銅盐、酸和碱以及鉄盐的下降程度较为明显, 特别是銅盐。由此可以推想, 新鮮海藻当以銅盐液处理后, 褐藻胶粘度的激烈降低^[2], 其原因至少部分与在銅离子的存在下受日光中的紫外光照射有关。通常海藻中除含大量鈉、鈣、鎂等盐类外, 尚含有微量 Fe 、 Al 、 Cu 等元素, 显然可以說, 新鮮海藻特别是未經淡水洗者, 在晒干过程中, 这些盐类的存在与日光中的紫外光的照射也是构成褐藻胶降解的一种因素。

表 2 在不同藥品存在下紫外光的照射對褐藻酸鈉粘度的影響
 Table 2. The influence of ultraviolet irradiation on the viscosity of Na-alginate
 in the presence of various reagents

1. 藥品加入量*	2. 加入藥品後的褐藻膠 粘度(厘泊)	3. 照射** 2 小時後的粘 度(厘泊)	4. 再照射 3 小時後的粘 度(厘泊)
0.01N AlCl_3 soln 2.5ml	60	50	—
0.01 FeCl_3 2.5	57	43	35
0.01 CuCl_2 2.5	57	9	3
0.01 CaCl_2 5	50	48	42
0.01 MgCl_2 5	68	64	58
0.01 NaCl 5	53	49	43
{ 0.01 CaCl_2 5 HCHO 1 HCHO 1	{ 56 72 72	{ 53 69 69	{ 48 62 62
1% Na_2CO_3 10	31	20	13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1	61	58	52
AcOH 0.2	35	18	8
H_2O (對照) 10	58	53	46

* 即 50 毫升 0.5% 褐藻酸鈉溶膠中加入 10 毫升含有下列試劑毫升數的溶液。

** 紫外光燈管為 30 W, 與液面距離為 10 厘米; 溫度 28°C ; 每 15 分鐘攪拌一次。

1. Volume of reagent added (To 50 ml of 0.5% Na-alginate sol added 10 ml of the soln containing following mls of reagent);
2. Viscosity of Na-alginate sol after addition of reagent (Cp);
3. Viscosity after 2 hrs of irradiation (Cp);
 Ultraviolet lamp—30 W; Distance between lamp and sol surface—10cm; Temp.— 28°C ; Stirred once per 15min.

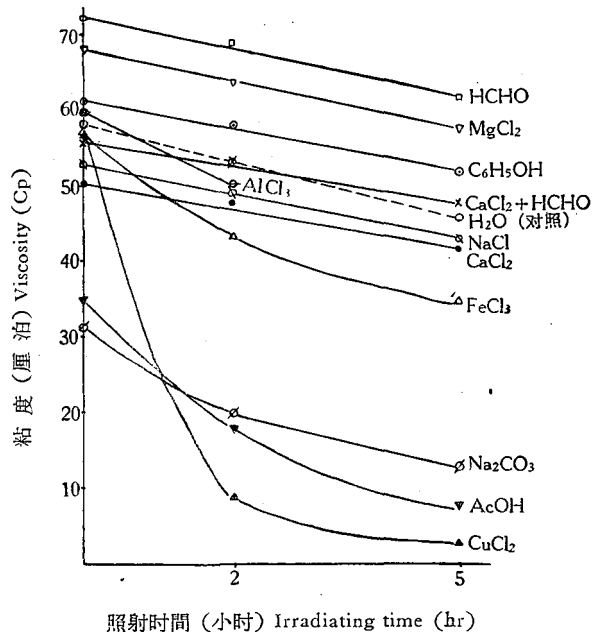


圖 2 在不同藥品存在下紫外光的照射對 0.5% 褐藻酸鈉溶膠粘度的影響
 Fig. 2. The influence of ultraviolet irradiation on the viscosity of 0.5% Na-alginate
 sol in the presence of various reagents (H_2O as a control)

3. 紫外光照射对干成品的影响

以上都是以褐藻酸钠溶胶试验的。下面我们试验紫外光对褐藻酸钠和铵盐干制品照射后的影响。方法与(2)相同,粘度系对 1% 溶胶测定的。

表 3 紫外光对干褐藻酸盐照射的结果

Table 3. The results of ultraviolet irradiation on the dry alginate product

1. 干 褐 藻 酸 盐	2. 未照射前的粘度(厘泊)	3. 照射 5 小时后的粘度(厘泊)
A. 褐 藻 酸 钠	1,290	870
B. 褐 藻 酸 铵	810	630

1. Dry alginate;

A. Na-alginate;

2. Viscosity before irradiation (Cp);

B. NH_4 -alginate.

3. Viscosity after irradiation (Cp);

即干褐藻酸钠和铵盐经紫外光照射 5 小时后,粘度都下降。

三、金属盐类对褐藻胶粘度的影响

高桥^[4]、铃木^[5]等曾经试验过不同浓度的弱酸、碱、中性盐等对海带属 (*Laminaria*)、肋藻属 (*Costaria*) 海藻的褐藻酸钠溶胶粘度的影响,结果都表明,随着所用试剂浓度的增加,粘度显著地降低。

我们先前已报导过,以不同无机盐溶液对干海藻加温处理时,对于提取出的褐藻胶都有显著的降解作用^[2]。现在的试验系在褐藻酸钠溶液中加入较低浓度的无机盐溶液,观察其在加热后及室温放置期间的变化。即取 50 毫升 0.5% 褐藻酸钠溶胶,另外加入 5—10 毫升 0.01N 不同的盐类溶液,搅匀,放水浴上 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ 加热 30 分钟,促进降解,放冷,补足

表 4 褐藻酸钠溶胶中加入无机盐加热后于室温(约 25°C) 放置期间的粘度变化

Table 4. The change of viscosity of Na-alginate sol on standing at room temperature (Ca. 25°C) after the addition of salt solution and then heating for 30min.

1. 0.01N 无机盐溶液加入量	2. 加热、放冷后的粘度 (厘泊)	3. 10 天后的粘度 (厘泊)	4. 19 天后的粘度 (厘泊)
10 ml H_2O (对照)	67	60	60
10 ml NaCl	59	57	54
10 ml MgCl_2	55	52	51
10 ml CaCl_2	57	51	53
5 ml $\text{CuCl}_2 + 5\text{ml H}_2\text{O}$	34 (出现少量沉淀) A.	—	—
5 ml $\text{AlCl}_3 + 5\text{ml H}_2\text{O}$	— (出现大量沉淀) B.	—	—
10 ml FeCl_3	34 (出现少量沉淀) A.	—	—

1. Volume of 0.01 N salt soln added to 50 ml of 0.5% Na-alginate sol;

2. Viscosity after heating at 75°C and cooling. On the detn of viscosity the loss wt. of water was supplemented in all cases;

3. Viscosity after standing 10 days (Cp at 25°C); 4. Viscosity after standing 19 days (Cp at 25°C);

A. Small amt of gel appeared; B. Large amt of gel appeared.

蒸发的水量，測粘度。然后于約 25°C 室温下放置至 10 天和 19 天后，补足蒸发水量再測粘度。所得結果如表 4。

即褐藻酸钠溶胶中加入无机盐加热时，立刻产生降解（与对照比較），室温放置 10—19 天后粘度仍繼續略有降低，但并不显著。Cu、Fe、Al 盐因加入量引起了沉淀的生成，故不能測其准确的粘度。

四、金屬对褐藻胶粘度的影响

由以上各个实验可以确定，金属盐类很容易促进褐藻胶的降解，可以預料到，各种金属很可能也具有加速褐藻胶降解的性质，由于在生产褐藻胶过程中要与各种金属特别是铁制容器、管道等相接触，因而这些問題的闡明将有助于生产单位在設計生产程序时作相应的措施。

Bell 等^[7]曾指出，纖維素当与锈鉄相接触时很易产生纖維断裂强度降低的現象，特別当介質是碱性时。

我們在試驗中試用 7 种金属对褐藻酸钠粘度的作用。即先配制若干份 50 毫升 0.5% 褐藻酸钠溶胶，其中各放入面积（約 3 × 4 厘米）大致相等的金属片（事先都以鉄刷擦光，以蒸餾水冲洗，并用淨布擦干）。于 75 ± 2°C 加热攪拌 30 分钟，观察其在加热后的降解情形，然后于室温下放置 20 天。每次測定粘度时都先加水补足蒸发掉的水量，并充分攪勻。放置期間每天攪拌一、二次。所得結果如表 5 和图 3。

結果表明，各种金属对褐藻胶都有程度不同的降解作用，其降解程度为：Fe > Al > Cu > Sn > Zn > Ni，即鉄、鋁等最厉害，銅等次之，鎳最稳定，与对照相似。鉛和鋅在 9

表 5 各种金属对褐藻酸钠粘度的影响

Table 5. The influence of various metals on the viscosity of Na-alginate

1. 金 属	2. 加热后的粘度 (厘泊)	3. 9 天后的粘度 (厘泊)	4. 20 天后的粘度 (厘泊)	5. 附 注
Fe	82	32	11	A. 2—3 天后溶液混浊，带紅褐色。 B. 20 天时有少量凝胶出現。 C. 9 天时有凝胶出現，其后更多。 D. 9 天时有少量凝胶出現。
Cu	92	68	45	
Pb	104	18	—	
Zn	97	72	68	
Sn	94	71	61	
Ni	104	97	95	
Al	100	42	13	
E. 对 照	104	99	99	

1. Metal;

3. Viscosity after 9 days (Cp at 25°C);

5. Remarks:

A. Soln became turbid with red-brown color;

C. Gel appeared after 9 days;

E. Control.

2. Viscosity after heating at 75°C (Cp at 25°C);

4. Viscosity after 20 days (Cp at 25°C);

B. Small amount of gel appeared after 20 days;

D. Small amount of gel appeared after 9 days.

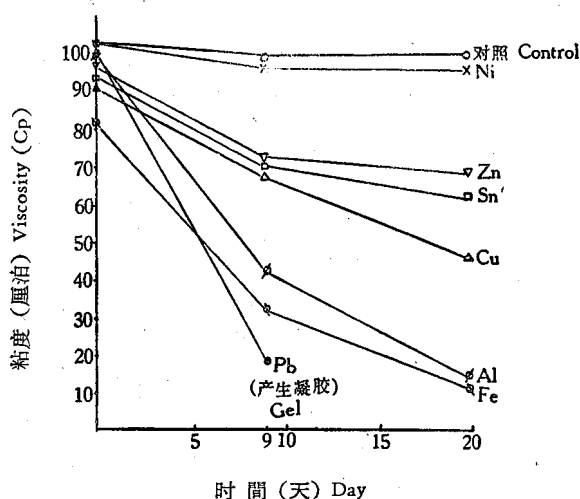


图3 不同金属对褐藻酸钠溶胶粘度的影响(室温 25°C)

Fig. 3. The influence of different metals on the viscosity of Na-alginate (Cp at 25°C)

結 語

我們試驗了温度、光綫、无机盐类和金属等对于褐藻酸钠粘度的影响。

1. 褐藻酸钠和铵盐经过加热至 80°C 再放冷后, 粘度不能沿原来下降曲线返回, 特别是铵盐, 这表明, 褐藻酸铵和褐藻酸钠在分子结构上可能有着不同的结合状态, 前者不论在贮存期间或加热过程中都极不稳定。

2. 紫外光对褐藻胶的照射试验表明, 1 小时以内的照射对粘度无影响, 似稍有提高; 但照射 2—4 小时则粘度显著地降低, 特别当铜盐存在时其降解速度尤快。由此可推测, 新鲜海藻在晒干过程中的降解与日光中紫外光的照射有关系。

3. 褐藻胶与无机盐类共存时, 经加热和室温放置后粘度都逐渐降低, 这说明褐藻胶的纯度对其溶胶的稳定性有关, 即褐藻胶中混杂的无机盐能加速降解作用。

4. 各种金属对褐藻胶有不同程度的降解作用, 特别是铁最为显著, 其次为铝、铜等; 镍最稳定。铁制容器和管道为褐藻胶工业常用的设备, 但铁对褐藻胶粘度的危害最大。故能否设法用搪瓷、木制等容器代替铁制品, 是关系到能否制出高粘度褐藻胶成品的关键之一。

参 考 文 献

- [1] 曾呈奎、纪明侯, 1962. 马尾藻褐藻胶的研究 I. 海藻子褐藻胶的提取条件. 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] 高桥武雄, 1951. 高粘性アルギン酸ソーダの製造法. 日本特許公报, 昭 26—31.
- [4] 高桥武雄, 1951. 海藻工业, 第 3 版, 251—252.
- [5] 鈴木升, 1938. アルギン酸可溶性盐类的胶体化学的研究(第 1 报). アルギン酸可溶性盐类的粘度に就て. 日

天后都在金属表面上产生少量凝胶, 特别以铅最显著, 这种高分子电解质与金属表面之间的电化学反应, 有待进一步研究。

在褐藻胶工业中常用的提取锅等容器和管道多为铁制, 而铁的降解最为显著, 这对于褐藻胶工业是个很大的威胁, 可能是工业上目前不易作出高粘度褐藻胶的原因之一。这可提供生产单位在设计时考虑用搪瓷衬里的容器、木制容器, 尽量少与铁制品相接触, 以保持褐藻胶的高粘度。

- 本农艺化学会志, **14**: 28—34.
- [6] Евтушенко, В. А., 1954. О химической природе альгиновых кислот I. Выделение свободных альгиновых кислот. *Колл. ж.*, **16**: 255—263.
- [7] Bell, W. A. and J. M. Gibson, 1957. Degradation of cellulosic fibres in contact with rusting iron. *Nature*, **180** (4594): 1065.
- [8] Stilligs, R. A. and R. J. Van Nostrand, 1944. The action of ultraviolet light upon cellulose. *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**: 753—760.

STUDIES ON THE ALGIN FROM *SARGASSUM*

V. EFFECT OF TEMPERATURE, LIGHT, SALTS AND METALS ON THE VISCOSITY OF ALGINATES

M. H. Ji

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

(ABSTRACT)

An investigation has been made on the effect of temperature, light, inorganic salts and metals on the viscosity of alginates. The results obtained may be summarized as follows:

1. When Na-alginate or NH_4 -alginate sol was heated to 80°C and set aside to cool, the change of viscosity appeared irreversible. This tendency was more intensive for NH_4 -alginate than Na-alginate, thus indicating that between Na- and NH_4 -alginates there would exist some differences in molecular combination, since the former showed extremely unstable either in the duration of storage or in heating process than the latter (Fig. 1).

2. Infrared light irradiation did not affect the viscosity of alginate appreciably, but ultraviolet light did cause a remarkable effect on its viscosity (Table 1). It has been ascertained that inorganic metallic salts in alginate sol could accelerate the rate of the degradation during irradiation, and among them cupric and ferric salts appeared to be more remarkable. Alkali and acid also cause degradation which was however not so remarkable (Fig. 2), since during the heating treatment before irradiation they have already caused serious degradation of the algin (Table 2, Fig. 2).

3. Dry products, Na-alginate or NH_4 -alginate, were also degraded upon ultraviolet light irradiation (Table 3).

4. Small amounts of inorganic salts might cause the degradation of algin with lengthening time of setting (Table 4).

5. Degradation of alginate sol proceeded strongly when in contact with various metals, especially with Fe, Al and Cu. Ni appeared to have not affect on the quality of the algin (Fig. 3). It was suggested that in the manufacture of algin of high quality, wooden or enamelled extractors and vessels should be used instead of ironware when possible.