

馬尾藻褐藻胶的研究

IV. 海藻的前处理以及海藻和褐藻酸盐的貯存条件*

紀明侯 史升耀

(中国科学院海洋研究所)

褐藻胶在工业上的用途极其广泛,主要是利用它所具有的高粘度以及其溶胶 $\rightleftharpoons$ 凝胶的化学反应的性质。利用前述性质者如纺织工业、食品工业、医药等方面;利用后述性质者如医药用弹性印模、人造纤维、薄膜等方面。因而现在临海各国都进行着大量的生产。

在我国,1954 年已试用马尾藻类中的海蒿子进行了车间试验,1957 年初正式投入生产,供应各方面特别是纺织工业的需要。在这种情况下,相应地开展对褐藻胶的一些物理化学性质的研究,对于进一步了解和掌握这些性质,从而更广泛地利用这种胶体是很有意义的。

在自褐藻类提取褐藻胶的过程中,有许多因素能使粘度遭到破坏,例如加热提取温度、碱浓度、加酸凝聚时的酸度、干燥温度等。关于海蒿子褐藻胶在提取前和提取过程中的一些影响粘度的因素,海蒿子采集后经过淡水洗涤与不洗涤的影响,以及其在贮存期间的不同程度的变质等已在前报^[1]中报导过。

为了了解褐藻胶的降解原因,1954 年以来,我们对于褐藻胶原料海蒿子的处理以及原料和产品(褐藻酸及其盐类)的贮存条件进行了一些实验,所用提取方法和粘度测定方法与前报^[1]相同,所得结果有下列几项。

一、新鲜海藻的前处理对褐藻胶粘度的影响

1. 淡水洗涤

前已报导过^[1],新鲜海藻经晒干后,在贮存期间,其中所含褐藻胶有逐渐降解的现象。此时,淡水洗者比未水洗者降解程度缓慢;放于较密闭容器中比与大气接触者为好。我们推测,这可能与所含无机盐类吸水和氧化作用有关。

通过 1954—1955 两年对海蒿子所含褐藻胶季节变化的试验,我们发觉,在大多数情

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第 160 号。

況下新鮮原料經過淡水洗滌者的粘度比未水洗者為高^[2] (晒干后立刻提取)。(見表 1)

表 1 新鮮原料經淡水處理后对褐藻膠粘度的影响

Table 1. The influence of treatment of fresh raw material with fresh water on the viscosity of Na-alginate produced

1. 原料采集日期	2. 提取日期	3. 所得褐藻膠的粘度(厘泊)	
		A. 原料未淡水洗	B. 原料淡水洗三次
1954-XI-11	1954-XI-15	25,200	27,400
1955-I-11	1955-I-17	16,850	20,300
1955-III-8	1955-III-14	14,600	23,900
1955-VI-8	1955-VI-13	6,140	7,180

1. Date of collection; 2. Date of extraction; 3. Viscosity of Na-alginate produced(Cp);

A. Not washed with fresh water; B. Washed with fresh water 3 times.

就是說,采集后短短一个星期左右(主要是晒干过程),所含褐藻膠就有不同程度的降解,这显然是藻体内的微生物和酶系統促进多醣类氧化的原故,特别是大量无机盐类(例如未淡水洗的原料)的存在对于氧化有催化作用,加之,无机盐还能加速紫外光綫的解聚作用^[3],因而原料在日光晒干过程中褐藻膠的降解也較快。

2. 药品处理

考虑到对微生物和酶的抑制作用,我們試驗以甲醛、硫酸銅、苯酚处理新鮮海藻,以观察是否有預防降解的作用。所用方法是:取新鮮海藻以下述药品处理后,晒干,在提取前都按照前报方法^[1]先以 1% 甲醛溶液处理,然后加碱提取,所得結果如表 2。

从表 2 結果看来,以甲醛和苯酚处理者的产量都較水洗者为高,这是因为甲醛或苯酚处理海藻时能溶去其中大量无机盐,因而晒干后称取等量海藻样品提取胶质,它們的产量自然相对地要比水洗者較高些。

新鮮原料用稀硫酸銅溶液(0.1%)处理时,不仅沒有抑制降解的发生,反而产生激烈的降解,由对照的 18,800 厘泊竟降至 21 厘泊,显然,銅离子对褐藻膠有极其严重的降解作用,以后的实验^[3]也証实了这一点。以甲醛液处理者无明显的作用。

值得注意的是:新鮮海藻以苯酚溶液处理时,在秋季有极其明显的提高粘度的效果;而 11 月至次年 2 月气温降低时,苯酚处理的效果不明显,甚至还不如淡水洗者(实验 V)。我們推想,可能是因为秋季气温高,鮮藻在晒干过程中微生物的活动和酶作用对褐藻膠带来的破坏作用很大,同时由于温度較高,盐类加速了氧化作用;而苯酚的处理一方面溶去大量盐类,另一方面可能是具有抑制微生物等活动的作用,因而藻体内的褐藻膠相对地保持了原有的高粘度。

經過苯酚处理过的鮮藻,晒干后在贮存期間,似乎比不处理者有減輕褐藻膠降解的作用。例如表 2 实验 III 中的苯酚处理过的海藻贮存一个多月至 1955 年 12 月 29 日,提取出的褐藻膠产量为 34.4%,粘度为 22,850 厘泊;而以淡水洗三次者(对照)的产量为

表 2 不同药品处理新鲜海藻对褐藻胶粘度的影响

Table 2. The influence of treatment of fresh raw material with various chemicals on the viscosity of Na-alginate produced

1. 实验号	2. 原料采集期	3. 新鲜原料处理用药品	4. 处理方法	5. 提取日期	6. 产量 (%) (对烘干海藻计)	7. 粘度 (厘泊)
I.	1954-XII-10	HCHO	A. 1 公斤鲜藻放 4 升 1% HCHO 液中室温(10—15°C)浸 3 小时	1955-I-13	28.9	15,000
		CuSO ₄	B. 1 公斤鲜藻放 4 升 0.1% CuSO ₄ 液中室温(10—15°C)浸 3 小时	1955-I-13	24.2	21
		对 照	C. 室温(10—15°C)淡水洗三次	1954-XII-24	24.7	18,800
II.	1955-IX-5	C ₆ H ₅ OH	D. 0.5 公斤鲜藻, 以淡水洗三次, 加 4 升 0.5% C ₆ H ₅ OH 溶液, 室温(28°C)浸 3 小时	1955-IX-22	33.4	15,300
		对 照	E. 淡水洗三次(28°C)	1955-IX-12	26.4	2,900
III.	1955-XI-2	C ₆ H ₅ OH	F. 同 上 (室温 11°C)	1955-XI-15	31.9	26,100
		对 照	G. 淡水洗三次(11°C)	1955-XI-15	27.1	26,000
IV.	1955-XII-2	C ₆ H ₅ OH	H. 同 上 (10°C)	1955-XII-13	28.4	14,600
		对 照	I. 淡水洗三次(10°C)	1955-XII-13	19.4	13,900
V.	1956-II-29	C ₆ H ₅ OH	J. 同 上 (10°C)	1955-III-14	19.9	10,200
		对 照	K. 淡水洗三次(10°C)	1955-III-14	19.2	15,700
VI.	1956-VII-23	C ₆ H ₅ OH	L. 同 上 (26°C)	1956-VIII-1	29.8	7,950
		对 照	M. 淡水洗三次(26°C)	1956-VII-30	23.1	1,230

1. Exp. No.; 2. Date of collection; 3. Chemicals used; 4. Method of treatment for raw material; 5. Date of extraction; 6. Yield(% to oven-dried raw material); 7. Viscosity (Cp); A. 1 kg of fresh raw material treated in 4l of 1% HCHO soln; B. 1 kg of fresh raw material treated in 4l of 0.1% CuSO₄ soln at room temp. (10—15°C) for 3 hrs; C. Raw material washed with fresh water 3 times at room temp. (10—15°C); D. 1/2 kg fresh raw material, after water-washing 3 times, treated in 4l of 0.5% phenol soln at room temp. (28°C) for 3hrs; E. Water-washed at 28°C as in C(control); F. Treated with phenol soln at 11°C as in D; G. Water-washed at 11°C as in C(control); H. Treated with phenol soln at 10°C as in D; I. Water-washed at 10°C as in C(control); J. Treated with phenol soln at 10°C as in D; K. Water-washed at 10°C as in C(control); L. Treated with phenol soln at room temp. (26°C) as in D; M. Water-washed at 26°C as in C(control).

26.7%, 粘度为 13,860 厘泊。这可能由于苯酚的处理, 溶去大量盐类, 因而在贮存期间降解作用减低的缘故。

二、干海藻的前处理对褐藻胶粘度的影响

我们还对晒干后的海藻试验了苯酚处理, 观察其对粘度的影响。方法是: 取晒干海藻 20.00 克加入 300 毫升 1% 苯酚溶液, 室温处理 2 小时, 过滤, 再加入 300 毫升 1% 甲醛溶液处理 14½ 小时, 然后以先前的方法^[1]加碱提取。所得结果如表 3。

显然, 海藻经晒干后以苯酚处理已无提高粘度的作用。由表 3 的结果以及第 II 报^[3]中对褐藻胶的试验表明, 苯酚对于干燥海藻中的褐藻胶以及制成的褐藻胶产品的简单处

表 3 苯酚处理原料对于褐藻胶質与量的影响

Table 3. The yield and quality of Na-alginate in relation to the treatment of raw material with phenol soln

1. 提取前处理	2. 产量 (%)	3. 粘度 (厘泊)
A. 原料晒干后以 1% 苯酚溶液处理	19.2	9,450
B. 不作处理(对照)	20.0	11,620

1. Treatment of raw material before extraction; 2. Yield; 3. Viscosity(Cp).

A. Dried raw material treated with 1% phenol soln; B. Not treated(control).

理,不能产生聚合作用。从表 2 看来,苯酚的提高粘度现象只发生在处理新鲜海藻的时候,因此,这种粘度提高,只能认为是由于:苯酚抑制了某种程度的微生物的、酶的降解作用,而相对地保持了原来具有的高粘度。

由于褐藻酸钠与许多高价金属盐类易产生沉淀,不易試驗它們的性质,我們乃在提取褐藻胶之前以不同无机盐类溶液对于原料进行了加热处理,观察其对褐藻胶产量、粘度以及产品色调的影响。方法是称取 20.00 克晒干磨碎的海藻,加入 300 毫升 0.5% 的各种不同盐溶液,于 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下搅拌半小时,水洗二次,然后根据前法^[1]以甲醛溶液处理后加碱提取褐藻胶。所得结果如表 4 所示。所用原料为 1957 年 9 月 12 日采,1957 年 9 月 23 日至 25 日进行提取。

表 4 海藻以不同药品处理对褐藻胶質与量的影响

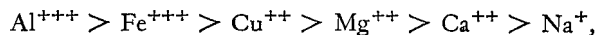
Table 4. The influence of treatment with various reagents for raw material on the yield and quality of Na-alginate produced

1. 处理药品 (300 毫升)	2. 褐藻酸钠		3. 1%褐藻酸钠溶液的色调		
	A. 产量(%) (对干藻計)	B. 粘度(厘泊)	C. 紅	D. 黃	E. 藍
0.5% AlCl_3 溶液	22.5	13	10	20	1.1
0.5% FeCl_3 溶液	24.6	29	1.4	3	0.3
0.5% CuCl_2 溶液	25.2	36	2.2	8	0.2
0.5% MgCl_2 溶液	25.6	8,850	0.6	2	0.2
0.5% CaCl_2 溶液	25.6	9,540	1	2	0.2
0.5% NaCl 溶液	25.0	10,300	0.5	1	0.3
1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液	24.5	11,070	1	2	0.5
H_2O (对照)	25.2	11,660	0.7	2	0.2

1. Reagents used(300ml); 2. Na-alginate produced; 3. Color of 1% Na-alginate sol;

A. Yield(%) to dried raw material); B. Viscosity (Cp); C. Red; D. Yellow; E. Blue.

从结果看来,无机盐对褐藻胶的影响是很大的,其对褐藻胶粘度的降解程度与金属离子的价数成正比例关系,即三价盐类中 Al^{+++} 最厉害,两价离子中 Cu^{++} 最为显著(这与新鲜海藻用 CuSO_4 溶液处理时的现象相同)。它们的顺序是:



苯酚处理与水处理(对照)没有什么差异。铝盐处理者由于引起了厉害的降解,加酸凝聚

出来的褐藻酸凝胶块很小,在过滤时有少量漏掉,因此产量较少些。由于所用药品不同,处理液的颜色也不一样:苯酚和铁盐处理者为黑褐色,铜盐处理者的颜色也较深。所得褐藻酸钠溶胶的色调,以铝、铁、铜盐处理者较深。

总之,可以确定,褐藻胶在提取过程中如遇有过多的铝、铁、铜等金属离子时,则所得最后产品的粘度势必大为降低,这在生产上是应特别注意的。

三、海藻和成品在不同贮存条件下的变化

1. 干海藻的贮存

前报^[1]已报导过马尾藻在贮存过程中褐藻胶的降解现象,用淡水洗过虽可在一定程度上减慢降解速度,但毕竟还是逐渐降解,如何能使其不降解或者减低降解程度是个很亟待解决的问题。为此目的,必须首先了解褐藻胶在贮存期中是什么主要因素导致褐藻胶的降解。虽然,褐藻胶在藻体内的降解机理是很复杂的,但我们考虑到大气中的氧气可能起着主导的作用。

我们将新鲜海藻(海蒿子)以淡水洗三次,晒干磨碎,放入广口瓶中,保存在氮气、二氧化碳气、抽空、自然状态等条件下,观察贮存期间中的水分、粘度的变化。每星期通入一次 N_2 , CO_2 和抽空一次。每次通气体的时间约 20 分钟。 N_2 系通过碱性焦性没食子酸溶液除去夹杂的氧气; CO_2 通过 $NaHCO_3$ 溶液和 $CaCl_2$ 塔除去微量酸和水分;抽空至真空度为 $0.1-0.06 \text{ kg/cm}^2$; 自然状态即将干藻放广口瓶中。过一定时期取出测定水分,并以前报方法^[1]提取褐藻胶,测其含量和粘度,然后再放入。所得结果如表 5 所示。

从结果看来,原料经淡水洗涤、干燥后,放不同条件下贮存一定时期(4 个月,7 个月,10 个月),所提取出的褐藻胶粘度除 N_2 气情况下都普遍降低。但一般是抽空条件下保存者的粘度较好,其次为 CO_2 气保存者,较差的为自然条件下玻璃瓶保存者,虽然玻璃瓶保存比纸盒(即直接与大气接触)要好得多^[1]。第 3 组实验表明, N_2 气贮存者虽贮存 7 个月,但粘度基本上没有什么变化,即大致都还在 6,000 厘泊左右,而在自然状态下保存者的粘度却由 6,000 多厘泊降至 1,550 厘泊。应当指出的,褐藻胶的粘度越高,例如 1 万厘泊以上者,虽然贮存短时期,其粘度降低差数则越大,如在第 2 组实验中的抽空条件下仅保存 4 个月,其粘度便由高粘度 19,000 厘泊降至 9,480 厘泊;而在第 3 组实验中的抽空条件下保存 7 个月仅由 6,030 厘泊降至 5,450 厘泊。

褐藻胶的含量方面没有多大差异。

原料在贮存期中,水分都稍有增加,可能系因海藻晒得较干,因而在每次取出称量时自空气中吸收少量水分。但可以推想,如此微小的水分变化不会是导致降解的主要因素,而很可能还是由于微量的氧所引起的。

2. 褐藻胶的贮存

在 1953—1954 年的一系列实验过程中,不仅观察到海藻在贮存过程中所含褐藻胶的

表 5 海藻于不同貯存条件下其所含褐藻膠的粘度变化

Table 5. The relation between storing condition of raw material and the viscosity of Na-alginate produced

1. 實驗編號	2. 原料采期	3. 貯存条件	4. 貯 存 前			5. 第 1 次 測定			6. 第 2 次測定		
			A.海藻水分(%)	B.褐藻胶含量(%)	C.粘度(厘泊)	A.海藻水分(%)	B.褐藻胶含量(%)	C.粘度(厘泊)	A.海藻水分(%)	B.褐藻胶含量(%)	C.粘度(厘泊)
第 1 組	1955-XI-2	D.自然状态	11.9	26.7	13,860	16.2	25.9	160			
		CO ₂				15.2	26.9	870			
		E.抽空				13.8	27.8	820			
		(測定日期: 1955-XII-29)				(測定日期: 1956-X-29)					
第 2 組	1957-XI-12	D.自然状态	11.8	21.7	19,000	13.1	22.0	7,250			
		CO ₂				11.8	21.1	7,400			
		E.抽空				11.8	21.1	9,480			
		(測定日期: 1957-XI-28)				(測定日期: 1958-III-6)					
第 3 組	1957-VIII-13	D.自然状态	8.3	20.9	6,030	13.2	22.6	3,730	12.4	22.7	1,550
		CO ₂				11.5	21.7	4,680	—	—	—
		N ₂				10.4	21.7	6,030	9.8	21.2	5,880
		E.抽空				10.8	22.3	5,560	10.7	22.2	5,450
		(測定日期: 1957-VIII-19)				(測定日期: 1957-X-10)			(測定日期: 1958-III-4)		

1. No. of experiment group; 2. Date of collection of raw material; 3. Storage condition; 4. Determination before storage; 5. 1st determination; 6. 2nd determination; A. Moisture content in raw material; B. Yield of Na-alginate; C. Viscosity (Cp); D. Natural condition (in bottle); E. Diminished pressure.

逐渐降解,同时还发觉到制成的褐藻胶产品在貯存过程中也有降解现象,这对于褐藻胶工业是个不利的因素。我們考虑到,成品褐藻胶的降解不象新鲜海藻那样复杂,至少其降解不会受微生物和酶活动的影响,而在很大程度上是取决于氧化作用。

如同海藻的貯存条件試驗一样,我們將制备的褐藻酸及其鈉和銨盐放于氮气、二氧化碳气、抽空和自然状态(玻璃瓶中)下保存,定时地測定它們的粘度和水分的变化。每个实验中的褐藻酸及其鈉、銨盐都是由同一份原料制备的。提取方法与前报相同。鈉盐和銨盐系将所得褐藻酸凝胶分别加 NaOH 和 NH₄OH 溶液使轉变成相应的盐溶液,然后以酒精脫水,充分以酒精洗滌,減压干燥。褐藻酸系于粗褐藻酸鈉溶液上加酸凝聚,凝胶用酒精充分脫水洗滌,然后減压干燥。褐藻酸的粘度系将 1 克褐藻酸加 0.4% Na₂CO₃ 溶液溶解成鈉盐測定。各气体的处理和通入条件与前述海藻貯存条件的試驗相同。所得結果如表 6 所示。

由表 6 結果可以看出,褐藻酸及其盐类在貯存一年期間,不論貯存在自然状态、抽空或 CO₂ 和 N₂ 气中,其粘度都普遍下降。从第 1,2 組实验中可以看出,以 N₂ 气貯存者下降較慢,自然状态下最快。在第 1 組中,抽空者比 CO₂ 为好,而第 2 組中則 CO₂ 比抽空者好,似并不規律。但可以看出,褐藻胶的降解速度为:褐藻酸 > 褐藻酸銨 > 褐藻酸鈉。我們以自然状态下貯存者为例来看,第 2 組的实验結果很明显,貯存一年,褐藻酸鈉由原来的 19,000 厘泊降至 9,100 厘泊,而褐藻酸銨由原来的 37,000 厘泊則下降至 800 厘泊。褐

表6 褐藻酸及其鹽類在不同貯存條件下的粘度變化
Table 6. The viscosity change of alginic acid and alginates stored under different conditions

1. 實驗編號	2. 原料采期	3. 褐藻酸種類	4. 貯存條件	5. 貯存前		6. 第1次測定		7. 第2次測定		8. 第3次測定	
				A.水分(%)	B.粘度(厘泊)	A.水分(%)	B.粘度(厘泊)	A.水分(%)	B.粘度(厘泊)	A.水分(%)	B.粘度(厘泊)
第1組	1957-V-29 青島太平角采	C. 褐藻酸鈉	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	15.4	2,730	17.7	3,230	18.8	2,100	20.1	1,210
						18.4	3,260	17.9	2,200	17.8	1,610
						20.9	1,970	18.4	1,200	16.8	1,060
		D. 褐藻酸鉍	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	8.1	2,600	16.7	3,230	16.5	2,000	15.8	1,820
						13.2	2,410	15.7	1,100	20.2	230
						15.7	1,700	15.5	1,140	14.7	260
第2組	1957-XI-28 青島太平角采	E. 褐藻酸	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	10.1	180	18.6	1,100	14.4	420	13.9	46
						13.0	2,380	13.4	1,320	12.6	480
						13.8	23	14.4	10	15.7	4
		C. 褐藻酸鈉	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	15.3	19,000	12.6	25	12.9	11	11.7	6
						14.8	18	11.9	8	11.7	5
						11.6	33	11.8	13	10.8	8
第2組	1957-XI-28 青島太平角采	D. 褐藻酸鉍	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	14.4	37,000	16.1	18,410	20.4	8,740	22.1	9,100
						19.5	19,260	17.5	8,180	—	—
						16.9	14,330	16.8	9,640	16.6	8,220
		E. 褐藻酸	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	17.9	2,600	16.5	18,630	15.9	12,180	15.3	11,170
						14.8	33,150	21.1	770	20.9	800
						18.3	36,400	14.9	1,980	—	—
第2組	1957-XI-28 青島太平角采	E. 褐藻酸	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	17.9	2,600	15.9	28,400	14.8	3,370	14.9	2,850
						15.4	32,200	15.1	3,720	14.3	3,770
						16.6	970	15.4	7	16.5	6
		E. 褐藻酸	F. 自然狀態 G. 抽空 CO ₂ N ₂	17.9	2,600	15.2	490	12.4	10	—	—
						15.2	980	12.3	13	12.1	11
						15.0	960	11.8	16	11.7	12
H. (測定日期: 1957-VI-18)				(測定日期: 1957-VIII-5)		(測定日期: 1958-II-4)		(測定日期: 1958-IX-15)		(測定日期: 1958-XII-17)	
H. (測定日期: 1957-XII-10)				(測定日期: 1958-II-8)		(測定日期: 1958-IX-17)		(測定日期: 1958-XII-17)		(測定日期: 1958-XII-17)	

[注] 每一組實驗的褐藻酸的粘度和水分測定是在同一天進行的。

The detn of viscosity and moisture content in each experiment group was carried out in the same day.

1. No. of exp. group; 2. Date of collection of raw material; 3. Algin; 4. Storage condition; 5. Determination before storage; 6. 1st determination; 7. 2nd determination; 8. 3rd determination; A. Moisture content(%); B. Viscosity(Cp); C. Na-alginate; D. NH₄-alginate E. Alginic acid; F. Natural condition (in bottle); G. Diminished pressure; H. Date of determination.

藻酸系褐藻膠中最不穩定的一種形態，在實驗中它雖與其他鹽類皆用同一份原料制成，但它在干燥過程中(30℃減壓干燥)就比鈉、銨鹽大為降低。第2組中的褐藻酸在一年過程中由原來的2,600厘泊(與第2組的褐藻酸的起始粘度相同)竟降至6厘泊，而第1組的鈉鹽雖經過一年零三個月，才由原來的2,730厘泊降至1,210厘泊，銨鹽由原來的2,600厘泊降至230厘泊。

在成品的水分方面，自然狀態貯存者都隨着貯期的延長而逐漸稍有增加；但抽空、CO₂和N₂中貯存者都一度上升，這是由於這些褐藻膠自減壓干燥器中取出時過干(特別象第1組實驗中的褐藻酸銨過干，水分僅8.1%)，當將它們分別放到各種條件中時則先吸收該條件下的水分近達平衡，其後又逐漸稍為降低，推想可能是原來減壓干燥後的成品中存在着微量游离的或者結合狀態的乙醇(脫水時加入的)，在長期貯存過程中逐漸被趕出來，因而水分%有輕微的降低。不過總的看來，褐藻膠的降解與水分雖有一定程度的關係，但並不是主要因素，而由所得結果可以推測，氧氣的多寡對降解的程度即粘度的大小具有顯著的影響。我們考慮到，在N₂中的降解可能係因我們所用N₂(雖然以焦性沒食子酸處理過)中仍夾雜有微量氧或者在取出樣品測定粘度時吸收大量氧，其後當通入N₂氣替換時，吸收的氧不能完全被趕掉，因而仍引起成品的降解。在工業上必要時可以於盛褐藻膠的鐵桶中充滿N₂氣，然後封閉，這樣可以在一定程度上減輕降解的進行。

至於氧氣對於褐藻膠的降解機理，是否與水分、純度(例如夾雜的其他膠體和無機鹽類等)有關，以及是否還有其他因素等則有待進一步的研究。

我們在此試驗之前曾考慮到，褐藻膠的降解可能與容器顏色有關。我們曾將褐藻酸鈉分別裝入白色和褐色玻璃瓶中貯存，結果表明，兩者的降解程度相似，即與容器顏色無關(表7)。

表7 褐藻膠于不同顏色容器中貯存與粘度的關係

Table 7. The viscosity of alginates in relation to the color of storage bottles

1. 褐藻膠種類	2. 貯存條件	3. 第1次測定 (1956-VI-9)		4. 第2次測定 (1956-VII-24)		5. 第3次測定 (1957-XI-1)	
		A. 水分(%)	B. 粘度(厘泊)	A. 水分(%)	B. 粘度(厘泊)	A. 水分(%)	B. 粘度(厘泊)
C. 褐藻酸鈉	F. 白色瓶	18	4,850	19	4,060	20	3,820
	G. 褐色瓶			17	3,720	20	4,000
D. 褐藻酸銨	F. 白色瓶	18	4,850	17	1,700	17	570
	G. 褐色瓶			18	1,590	17	460
E. 褐藻酸	F. 白色瓶	16	250	16	14	14	5
	G. 褐色瓶			16	14	15	5

1. Algin; 2. Storage condition; 3. 1st determination; 4. 2nd determination; 5. 3rd determination;
A. Moisture content; B. Viscosity(Cp); C. Na-alginate; D. NH₄-alginate; E. Alginic acid; F. In white bottle; G. In brown bottle.

結 語

我們自 1954 年以來發覺海蒿子褐藻膠的粘度性質極其不穩定。

1. 觀察到,新鮮海藻采到後立刻以淡水洗滌、晒干者比未水洗者的粘度為高。

2. 為防止晒干過程中所含褐藻膠的降解,試驗用苯酚處理新鮮海藻,所得結果是粘度大為提高,特別在氣溫高的季節里很顯著,在冬季則不明顯。關於此現象的機理尚不清楚,但可能是由於苯酚的處理溶去大量無機鹽類,而減低無機鹽對褐藻膠的催化氧化作用,也可能是由於苯酚處理抑制了細菌和酶的降解作用。

3. 干海藻與不同無機鹽類加熱處理時所含褐藻膠有不同程度的降解,其降解程度取決於陽離子價數,即 $\text{Al}^{+++} > \text{Fe}^{+++} > \text{Cu}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+$ 。這對於工業提取是應注意的。

4. 干海藻在不同貯存條件下都有不同程度的降解,但以 N_2 氣和抽真空條件下保存者降解小,放自然條件下(玻璃瓶)貯存者最厲害。各種形態的褐藻膠在不同條件下貯存也是逐漸降解,褐藻酸鈉較穩定,褐藻酸銨次之,褐藻酸最不穩定。以 N_2 氣保存者較穩定,其次為抽真空和 CO_2 氣保存者。

雖然在不同貯存條件下褐藻膠中的水分多少有些增加,看來並不一定是引起降解的主要因素,而氧氣可能在降解過程中起重要作用。

5. 貯存用玻璃容器的顏色對褐藻膠的粘度無影響。

參 考 文 獻

- [1] 曾呈奎、紀明侯,1962。馬尾藻褐藻膠的研究 I. 海蒿子褐藻膠的提取條件。海洋科學集刊, 1: 140—158。
- [2] 紀明侯、史升耀、曾呈奎,1962。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。海洋科學集刊, 1: 159—164。
- [3] 紀明侯,1962。馬尾藻褐藻膠的研究 V. 溫度、光、鹽類和金屬對褐藻酸鹽粘度的影響。海洋科學集刊, 1: 180—187。

STUDIES ON THE ALGIN FROM *SARGASSUM*

IV. PRETREATMENT OF SEAWEED AND STORAGE CONDITIONS FOR SEAWEED AND ALGINATES

M. H. JI AND S. Y. SHI.

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

(ABSTRACT)

Since 1954 we have observed that the algin of *Sargassum pallidum* were very unstable, and have therefore studied the influences of pretreatment and storage conditions for raw material on the viscosity of algin produced, and also studied the viscosity change of alginate products under various storage conditions. The following results were obtained.

1. Samples steeped in fresh water immediately always gave higher viscosity than the untreated ones (Table 1).

2. Fresh raw material was treated with dil. phenol solution. Results obtained have shown that this treatment exhibited a remarkable effect of enhancing the viscosity of the product, particularly in the summer, while in winter such effect was not conspicuous. The mechanism of such phenomenon is not clear. It is possible that by the phenol treatment, large amounts of salts were dissolved, some of which were involved in the catalytic oxidation of the algin; it is also possible that bacterial and enzymic actions on the algin were retarded by the phenol (Table 1, 2).

3. When raw material was treated while hot with various metallic chlorides solutions, the algin produced had lower viscosities (Table 4). The degrading effects depend upon the cationic valency, thus $\text{Al}^{+++} > \text{Fe}^{+++} > \text{Cu}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^{+}$.

4. Dry raw material as well as the algin were stored under various conditions, namely, natural condition (in bottles), N_2 , CO_2 , and diminished pressure (0.06–0.1 kg/cm^2) (Table 5, 6). The results showed that algin under all the conditions specified above was gradually degraded, the rate of degradation appearing to be smaller under the conditions of N_2 and diminished pressure than the natural condition. The rate of degradation also depends upon the kinds of algin, thus $\text{H} \cdot \text{alg} > \text{NH}_4 \cdot \text{alg} > \text{Na} \cdot \text{alg}$.

Although the moisture content during storage under all the above conditions more or less increased, it does not seem to be a principal factor for the degradation. Oxygen might play an important role in the degradation process.

5. The color of glass containers does not affect the viscosity of alginates produced (Table 7).