

稀酸前处理对海带褐藻胶的提取 及其质量的影响

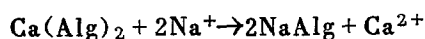
范 晓 张燕霞

(中国科学院海洋研究所)

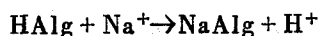
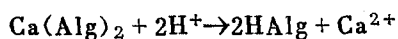
齐 桂 兰

(山东省日照市化工厂)

由海藻原料提取褐藻酸钠被视为离子交换过程^[5], 提取方法有直接提取法和间接提取法两种。所谓直接提取法只包括一步离子交换反应, 即藻体中的钙、镁、锶等离子被钠离子直接取代。



而间接提取法包括了酸的前处理和碱溶解两步离子交换过程。即:



对于稀酸前处理的作用, 过去的研究一般都是从对褐藻胶质与量的影响来考虑的, 且结论不尽相同^[6]。其实, 酸的前处理对褐藻胶的提取过程还有着相当重要的作用。基于我国目前褐藻胶工业的现状, 为了探索新的生产工艺, 本研究做了如下工作: (1) 系统地实验了不同种类、不同浓度、不同处理时间和不同温度的稀酸前处理对海带褐藻胶粘度和产率的影响; (2) 改用氢氧化钠作提取剂时, 稀酸前处理对褐藻胶提取过程的影响; (3) 稀酸前处理后, 水质硬度对褐藻胶提取率的影响。

一、实验结果和讨论

实验中所用海带 (*Laminaria japonica*) 原料均系山东荣城县产淡干海带 (1982.7), 含水量在30%左右。所计褐藻胶产率是相对于该原料的百分率, 仅为相对比较数值。原料的前处理、褐藻胶的提取方法及质量指标的分析

表1 不同种类的稀酸预处理海带对褐藻胶质与量的影响¹⁾ (1983.5)

Tab.1 The influence of pre-treatment of raw material (*Laminaria japonica*) with various kinds of acid on the yield and quality of Na-alginate produced (1983.5)

预处理方法 ²⁾	胶得率 (%)	胶 粘 度 (0.5%, CPS)
水浸4小时后, 0.1N HCl泡1小时	16.8	133.6
水浸4小时后, 0.1N H ₂ SO ₄ 泡1小时	16.7	92.6
水浸4小时后, 0.1N HAC泡1小时	10.8	101.8
水浸5小时 (对照)	16.1	178.6

1) 表1, 2, 4均为室温条件下处理;
2) 四种预处理方法均为褐色。

表2 不同浓度的HCl处理海带 (1小时) 对褐藻胶质与量的影响 (1983.5)

Tab.2 The influence of pre-treatment (1h) with various concentrations of HCl solution for raw material (*Laminaria japonica*) on the yield and quality of Na-alginate produced (1983.5)

HCl的浓度(N)	胶得率 (%)	胶 粘 度 (0.5%, CPS)
水	16.7	178.6
0.01	17.1	148.9
0.05	19.2	144.5
0.10	20.9	142.3
0.20	18.4	120.2

1) 范 晓等, 1985. 甲醛前处理对海带褐藻胶质与量的影响。海洋科学集刊25。(待刊)

表3 不同温度的HCl(0.1N) 处理海带
(1小时)对褐藻胶质与量的影响
(1983.5)

Tab.3 The influence of pre-treatment
(1h) with various temperatures
of HCL solution(0.1N) for raw
material (*Laminaria japonica*) on
the yield and quality of Na-
alginate produced

稀HCl浸泡温度 (℃, 1h)	胶得率 (%)	胶 粘 度 (0.5%, CPS)
20	20.9	327.3
30	19.2	350.4
40	19.4	340.9
60	19.0	104.8

表4 HCl (0.1N) 不同处理时间对
海带褐藻胶质与量的影响

Tab.4 The influence of pre-treatment
with various times of HCL solu-
tion (0.1N) for raw material
(*Laminaria japonica*) on the
yield and quality of Na-algi-
nate produced

稀HCl处理时间 (min)	胶得率 (%)	胶 粘 度 (0.5%, CPS)
15	14.7	389.0
30	12.2	328.5
60	16.3	327.5
120	17.4	324.5

与《甲醛前处理对海带褐藻胶的质与量的影响》¹⁾一文中相同。

(一) 酸处理对海带褐藻胶的粘度和提取率的影响

关于酸前处理对褐藻胶质量的影响,在本工作中,首先做了不同的酸处理实验,从中选出最佳的酸类,然后用这种酸做不同浓度,不同处理时间和不同温度前处理实验。分别测其产品褐藻胶的粘度和产率。提取条件是:10g干海带加300ml 0.5% 碳酸钠溶液,55℃条件下恒温搅拌1.5小时。结果如表1—4所示。

由上述系列实验可以得出下列结论。

1. 无论哪种酸处理海带都明显地使褐藻胶的粘度降低,随着酸浓度的提高、时间的延

长及处理温度的增高,褐藻胶的粘度也在逐步下降。但当HCl浓度在0.1N、室温处理二小时之内时,褐藻胶得率都较水处理者高。并且当HCl浓度增至0.2N以上或处理温度升至60℃时,褐藻胶的粘度出现突跃性下降,产率也偏低。这是因为,水解作用使褐藻酸聚合物降解,而且在酸性环境下,一部分酸溶性褐藻酸或游离褐藻酸溶出^{〔4〕},故而使褐藻胶得率偏低。

2. 由表1可看出,硫酸对褐藻胶粘度破坏性较大,而HCl较其它两种酸为好。这与纪明侯等人^{〔2〕}的结果相同。但用同样浓度的醋酸溶液处理原料时,褐藻胶的提取率悬殊的低。这可能是因为醋酸是一种弱酸,当加Na₂CO₃消化时,与钠离子形成强碱弱酸盐,具有缓冲液的效应,使提取液的pH值过低,影响了褐藻酸钠的溶出,故在相同提取条件下,褐藻胶得率低。

3. 由上述实验结果表明,单纯用稀酸预

表5 甲醛-酸不同顺序的处理与
褐藻胶质与量的关系

Tab.5 The yield and quality of Na-
alginate in relation to pre-tre-
atment sequences of formol
solution and acid solution for
raw material

前处理方法	胶产率和质量 胶得率 (%)	胶粘度 (1%, CPS)	透明度 (cm)	色泽
水浸5小时(对照)	20.2	1700	4.2	褐色
1%甲醛浸5小时	20.4	3500	4.2	淡黄
1%甲醛浸4小时后 0.04% HCl浸1小时	22.0	510	5.2	淡黄
0.04% HCl浸1小时后 1%甲醛液浸4小时	19.0	400	5.2	淡黄
0.04HCl浸1小时	20.5	402	4.5	褐色

处理海带,在一定条件下可使褐藻胶提取率提高,但粘度大为降低。总起来看,利少弊多。

(二) 酸-甲醛组合处理与褐藻胶质量的关系

由纪明侯等人^[1-3]研究可知, 甲醛溶液处理能明显提高褐藻胶的粘度和色泽, 而稀酸处理有的有提高褐藻胶得率的作用, 鉴于二者的特点, 我们做了甲醛-酸组合前处理实验。结果如表 5。提取条件除将提取时间改为 3 小时外, 其他均同上。

由表 5 看出, 单纯甲醛处理的褐藻胶粘度最高, 色泽好; 由甲醛-酸组合前处理的褐藻胶粘度偏低, 但胶液透明度好。先用甲醛泡后再用酸处理的产率和粘度比先用酸泡后再用甲醛处理的效果要好些。

(三) 用氢氧化钠做提取剂时酸前处理对褐藻胶提取过程的影响

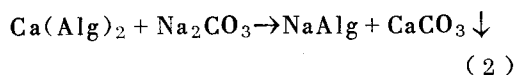
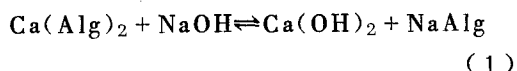
由褐藻提取褐藻酸钠, 最常用的提取剂是 Na_2CO_3 和 NaOH 。目前国内外都倾向于用纯碱 (Na_2CO_3) 提取。如果说海藻用酸提前处理对于 Na_2CO_3 消化提取只牵涉到褐藻胶的质与量的问题, 那么对于 NaOH 消化提取法, 酸的预处理对褐藻胶的提取过程的影响是相当大

表 6 褐藻胶提取结果

Tab.6 The extraction rate of Na-alginate

提取方法	提取率 (%)	
	未经稀HCl处理	经稀HCl前处理
Na_2CO_3 提取	18.0	19.0
NaOH 提取	0	19.6

的。两种提取方法的化学反应如下。



由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是可溶性(微溶)的, 故反应 (1) 是可逆的, 褐藻酸钠难于提取。而 CaCO_3 是难溶的沉淀, 反应 (2) 能定向进行, 所以能使褐藻酸钠提取完全。由此推断, 当采用 NaOH 做提取剂时, 酸的前处理是必不可少的一步。实验结果也证实了这一点。用同样海带原料两份, 分别用 0.5% Na_2CO_3 和 0.1N

NaOH (Na 的当量浓度和 Na_2CO_3 中 Na 相同) 溶液 300ml, 60°C 消化 3 小时, 褐藻胶的提取结果如表 6。

由实验结果可知, 用 NaOH 做提取剂时, 原料的预处理是至关重要的。即藻体中的 Ca , Mg , K 盐等首先转化为褐藻酸后, 才能用 NaOH 提取即:

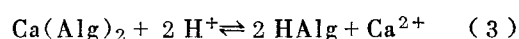


表 7 不同水质洗涤和提取对褐藻胶提取率的影响

Tab.7 The influence of hardness of waters on extraction rate of Na-alginate produced

水质硬度	藻体消化状况	胶提取率 (%)
纯水 0°	成浆状	20.4
软化水 0.08°	成浆状	19.3
自来水 1.86°	消化液中有少量藻块	17.0
井水 4.10°	消化液中有大量藻块	10.5
钙废水 $>10^\circ$	不消化	0

因褐藻酸 (HAlg) 跟 NaOH 生成褐藻酸钠和水, 反应可进行到底, 所以褐藻酸钠能得以充分溶出。

(四) 水质硬度对褐藻胶提取率的影响

我国的褐藻胶生产全部用纯碱提取, 所以很少考虑到水质对提取过程的影响。用 NaOH 提取时, 情况就不同了, 必须用酸前处理。由反应 (3) 可看出, 钙离子的影响是关键因素。为摸清水质硬度 (钙离子浓度) 对褐藻胶提取率的影响, 设计了下列试验。海带用 0.1N HCl 浸泡 1 小时, 然后用不同硬度的水洗涤和消化提取褐藻胶。提取条件为: 0.1N NaOH 300 ml (10g 海带), 60°C 搅拌 3 小时。结果如表 7。

由表 7 结果表明, 海带经稀盐酸预处理后, 用 NaOH 提取时, 水质硬度对褐藻胶提取率的影响是非常明显的。随着水质硬度的增大褐藻胶产率越来越低, 当水硬度达到 10° 时藻体基本不消化。由此可以确认, 当改用 NaOH

做提取用碱时,第一要用酸前处理,第二要用软化水或低硬度水洗菜和提取,否则,褐藻胶产率将受到严重的影响。这是由于有钙离子的存在会影响到海藻的前处理和胶质的提取两步反应。在前处理阶段,当藻体中褐藻酸盐转化为褐藻酸后,因水介质中有大量 Ca^{2+} ,它又被转为不溶性的褐藻酸钙;而在消化提取阶段, NaOH 跟 Ca^{2+} 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微溶性的产物;这都阻碍了褐藻酸钠的溶出。因此,也就导致藻体中的褐藻酸不能全部转化为可溶性褐藻酸钠。当水质硬度足够大(如 10° 以上),则酸处理过的海藻中的褐藻酸全部又转化为不溶性的褐藻酸钙,而用 NaOH 就根本提取不出褐藻酸钠来。

二、结 语

1. 据大量文献报道,由褐藻提取褐藻胶都用稀酸提前处理,但用海带做原料,以稀酸处理时,使藻体收缩变硬,产品粘度大幅度下降,如果给予适当处理,褐藻胶产率可适当提高。因此,我们认为,用这种工艺适于生产低粘度的褐藻胶。生产高粘度胶不宜采用酸预处理。

2. 用 NaOH 代替 Na_2CO_3 提取褐藻胶是可行的工艺,但必须具备两个先决条件,即酸的预处理和低硬度的水质。如果要采用 NaOH 消化工艺,那么必须将生产用水预先软化。

参考文献

- [1] 曾呈奎、纪明侯, 1962. 马尾藻褐藻胶的研究 I. 海蒿子 (*Sargassum pallidum*) 褐藻胶的提取条件. 海洋科学集刊 1:140—158.
- [2] 纪明侯、史升耀, 1962. 海带褐藻胶提取条件的研究. 海洋科学集刊1:188—195.
- [3] 高桥武雄 (Takahashi, T.) 1951. 海藻工业 (第三版). 日本产业图书株式会社.
- [4] Haug, A., Larsen, B., 1963. The solubility of alginate at low pH. *Acta Chem Scand* 17:1653.
- [5] Haug, A., 1964. Composition and properties of alginates. *Repot* 30: 20—31.
- [6] Bashford, L. A., Thomas, R. S. and Woodward, F. N., 1950. Manufacture of algal chemical I. production of alginate from brown marine algae. *J. Soc. Chem. Ind.* 69: 331—343.

STUDIES ON THE EFFECT OF DIL. ACID PRE-TREATMENT ON THE PROCESS AND QUALITY OF ALGIN FROM LAMINARIA JAPONICA

Fan Xiao Zhang Yanxia

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Qi Guilan

(Rizhao Chemical Factory)

Abstract

A series of dil. acid (HCl) pre-treatments were carried out. The results obtained can be summarized as follows.

1. The process of dil. acid pre-treatment reduced markedly the viscosity yet increased the yield of algin.
2. When NaOH was used in extraction of Na-alginate, algae must be pretreated with dil. acid and soft water must be used for washing and extraction.