

水产品综合利用

第四輯
(海藻類)

水產部供銷司 合編
輕工業部食品工業局

輕工業出版社

內 容 介 紹

海藻中很多种类不仅可供食用，經過加工还可制成多种經濟价值較高的产品。这本小册子就是根据水产部于1958年在北京召开的水产品綜合利用會議所交流的海藻类綜合利用資料，选編而成的。它介紹了褐藻类与紅藻类中的主要品种——海帶、馬尾藻、石花菜、紫菜等的加工利用經驗。主要内容有：利用海帶和馬尾藻制取甘露醇、褐藻膠、碘、無机鹽、活性炭等产品，利用褐藻膠制止血剂和透明膜，用石花菜等藻类加工冻粉，以及紫菜的加工等。此外，还介紹了藻类中含碘量的快速測定法。这些藻类加工，一般是操作容易，設備簡單，易于推广。

这本小册子可供各地水产部門、水产品加工厂、人民公社、以及水产学校和科学研究單位的有关人員参考。

水产品綜合利用

第 四 輯

(海藻类)

水 产 部 供 銷 司 合 編
輕 工 業 部 食 品 工 業 局

*

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白厂路)

北京市書刊出版業登記證出字第099号

北京市印刷一厂印刷

新华書店發行

*

787×1092 公厘 1/32 开 32,000 字

1959年8月第1版

1959年8月北京第1次印刷

印数：1—1,200 定价：(10)0.23 元

統一書号：15042·775

水 产 品 綜 合 利 用

第 四 輯

(海 藻 类)

水 产 部 供 銷 司
輕 工 業 部 食 品 工 業 局 合 編

輕 工 業 出 版 社

1959年•北京

目 录

海帶的綜合利用	山东大学水产系(3)
海帶与馬尾藻的綜合利用	
.....	中国科学院海洋生物研究所(19)
海帶綜合利用的經驗	旅大水产加工厂(23)
海藻耐火板	黄海水产研究所(28)
用褐藻膠制止血剂和透明膜	黄海水产研究所(29)
石花菜和江蘿制冻粉	青岛水产公司冻粉厂(31)
掺用海栢制冻粉	福州水产供销公司(33)
用江蘿制冻粉	黄海水产研究所(36)
海蘿藻加工海蘿膠	浙江海洋水产試驗所(38)
紫菜的加工	舟山专区漁場指揮部(40)
海藻中含碘量的快速測定法	黄海水产研究所(45)

海帶的綜合利用

山东大学水产系

利用海帶所制出的各种产品，可以广泛地应用在国防、医药、食品、紡織、橡膠、化工等工業及捕魚等方面，直接支援了工業的大發展。最近正在研究海帶提出甘露醇后，仍供食用問題，这样既提高了海帶的利用价值，也促进了它的养殖生产。在海帶綜合利用的制品中，如甘露醇、褐藻膠（高級的）、和碘等，以往多靠国外进口，今后如能利用海帶大量生产，不但可以节省外匯，并可出口。

現將我們目前所采用的海帶綜合利用方法圖解如下。



一、甘 露 醇

(一)性質及用途

甘露醇的分子式为 $C_6H_{12}(OH)_6$ ，是六元醇的一种。海帶在干制后表面呈現的白色粉狀物，大部分是甘露醇，它具有白色針狀結晶或柱狀結晶，味甜，有左旋光性，熔点 166.5°C ，易溶于热水、苯，不溶于乙醚。

甘露醇是一种貴重藥品，其用途除可做糖尿病患者食糖的代用品外，主要应用在細菌学方面，它是鑑別微生物的生理特性所不可缺少的培养剂，特别是可做固氮菌的良好培养基，其硝化物可制雷管起爆剂及炸藥，在国防工業上也很重要。

(二)加工方法

(1)原料 海帶中甘露醇的含量一般在3~20%(对干料)左右，因海帶的生产季节、生長环境、以及处理方法的不同有所差別。一般是鹽干海帶含量比淡干海帶要低的多，这主要是由于海帶在醃制过程中甘露醇滲入鹵水中流失所致。

原料海帶在处理前如能切成小塊或絲狀，在下一步水浸时浸出甘露醇較多，但海帶在提过甘露醇后，还要出售的，則以不切絲为佳。

(2)將海帶浸在約10倍海帶重的0.1N稀鹽酸液中，不时攪拌，約3~4小时取出。再用清水浸泡，收集兩次浸出液。

(3)加苛性鈉(或石灰乳)中和浸出液的酸性，并繼續加入使溶液維持在pH11左右，則有大量凝膠沉淀，過濾后即

得除膠液。

(4)用鹽酸再中和上述的除膠液，維持中性，放在大鍋中直火加熱，濃縮至干，有大量的鹽及甘露醇的混合物結晶出來。

(5)將濃縮后的粗製品放在 5 倍量的 95% 的酒精中，在水浴上加熱，使酒精沸騰 10 余分鐘，保溫過濾。冷卻，即有粗甘露醇結晶析出。再用同法處理濃縮后的粗製品一次，使甘露醇全部提出。並將兩次所提甘露醇抽氣過濾。

(6)過濾后的粗甘露醇溶于 20 倍的 95% 酒精中，在水浴上加熱。溶解后，加入活性炭，它的用量為酒精量的二百分之一，經充分吸附后，抽氣過濾，濾去活性炭及不溶物。濾液冷卻后甘露醇即重新結晶。

(7)上項所得的甘露醇，再溶于 7~9 倍量的 80% 酒精中，水浴加熱。溶解后，保溫過濾，冷卻濾液，使甘露醇再重結晶一次，抽氣過濾。

(8)將上項重結晶的甘露醇，再用 2 倍量的 95% 的酒精（加熱至 50°C 左右）洗一次至二次，抽氣過濾。

(9)甘露醇放在 105°C 烘箱中烘干。所得成品裝瓶密封。

(三)加工設備

浸泡海帶用普通大缸。過濾用細布袋。水浸液濃縮用普通大鍋直火加熱。試驗酸鹼用 pH 試紙。萃取及精制設備如圖 1。

(四)產品質量和出品率

經青島市藥品檢驗局化驗結果，雜質含量均低於美國藥典(N.F.1955 年版)所規定的最高含量。主要質量指標如下：

熔点	165~167°C
比旋光	$[\alpha]_D^{20} + 23 \sim 24^\circ$
酸度	低于0.0070%
氯化物	低于0.0070%
水分	低于0.30%
硫酸鹽	低于0.010%
还原糖	檸檬酸銅試劑沒有沉淀

产品出品率根据原料种类和等級、以及制造的技术条件而有很大的差别，按目前技术条件，一般100斤干海帶能生产甘露醇成品3%左右。

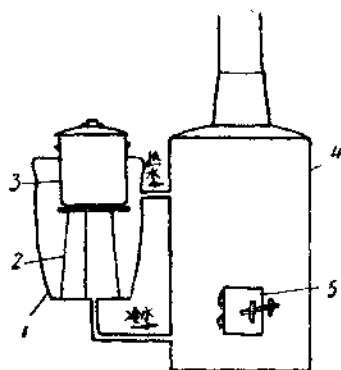


圖 1 萃取及精制設備

1. 磁缸；2. 鐵架；3. 搪瓷桶；4. 茶爐；5. 爐門。

(五)甘露醇生产中存在的問題

(1)在水浸过程中，浸泡的時間和应否用酸，以及如何使甘露醇充分而迅速地溶解出来，还在摸索中。

(2)在水浸过程中，用甚么碱液在什么条件下可充分除去膠，还没有成熟的經驗。

(3)在濃縮時用土法直火加熱，容易燒焦。

(4)在甘露醇的提純過程中，使用大量酒精，目下土法生產，因密封設備不好，酒精的損失很大，增加了成本，正在謀求改進。

(5)我們還未能做到把海帶中全部甘露醇毫無損失地制成品。有待進一步研究整理各個生產工序的技術條件。並也考慮試用其他方法來提取。以提高產量和質量。

(6)生產中所產生的副產品有膠粘質和無機鹽，尚未能很好利用。

二、褐藻膠

(一)性質及用途

褐藻膠是褐藻酸和褐藻酸鈉的通俗名稱，因二者均具有膠粘性，故名。褐藻酸是褐藻類的特有成分，含於褐藻體的細胞膜中，又名海藻酸或海帶酸。褐藻酸是具有羧基的多醣類。此物不溶於水，但易溶於鉀、鈉、銨等鹼類的水溶液，而成為可溶性鹽類。一般從褐藻類製成的褐藻膠，大多是褐藻酸鈉。

褐藻膠的用途很廣，主要在紡織工業上用於紗布上漿，作為面粉的代用品，並作印染之用。褐藻酸的重金屬鹽類不溶於水，因而可利用褐藻酸鈣、鋁、銅、鐵等鹽類加工製成人造纖維、膠膜（即賽尼龍）、防水布、防水紙及帶有彩色的偽裝幕等。在食品業方面，可以作為乳化穩定劑和澄清劑。在醫藥方面，可作牙模及血漿代用品的配合劑。此外，尚可作硬水軟化劑、鍋爐清淨劑、粘著劑、制紙用上膠劑、橡膠乳

的凝聚剂、耐油性橡膠的配合剂、車床刀具潤滑剂的配料。

(二)加工方法

1.原料 采用已經水浸提取过甘露醇的海帶作制膠原料。如海帶在提取甘露醇时未曾切碎或切的塊狀过大，最好再作一次切碎工作，切絲愈細愈佳。这样能使后面的消化工序进行迅速而完全。

2.浸洗 將切好的海帶絲用清水漂洗二次，充分洗去附着藻类的泥沙和夾杂物，然后浸入已配制好的0.5~1.0%甲醛溶液，至藻体完全浸沒为度。浸泡时间为8~20小时。浸泡甲醛液的目的，是利用甲醛固定藻体内的色素和蛋白質，使在下一步驟加碱时色素不致溶出而影响膠的色泽。

3.藻体消化 將浸过甲醛水溶液的海帶絲取出，放入缸內，加入相当于原料干海帶重量約20倍的1%碳酸鈉溶液（使用工業用碳酸鈉），再加入甲醛溶液（40%）約为原料重量3%，用以防腐。攪拌消化3小时，以保持产品的应有粘度。

4.過濾 消化溶液加水冲稀到2.5倍，分二次過濾。第一次为粗濾，用市售的白細布便可，過濾时随时攪拌，使濾布小孔不致被堵塞，而膠液濾过迅速。第二次为細濾，須用絨布，細濾速度較粗濾的速度快得多。過濾后的殘渣可另找用途，我們現在是將它制造活性炭。

5.加酸凝析 在過濾膠液中加入5%的工業硫酸，硫酸溶液量为藻体消化液的 $\frac{1}{4}$ （中和后的pH4~5），生成不溶于水的褐藻酸凝膠。加酸目的是使原膠純化，脫水。加酸量不可过多，否則粘度受到破坏。

6.過濾和洗膠 凝聚的褐藻酸凝膠立即用白細布（最好用离心机過濾）過濾或加壓過濾。濾出凝膠用水洗二次，去

其残余酸及鹽类再過濾。

7. 加碱 洗滌后的褐藻酸凝膠加碳酸鈉的飽和溶液，使變成褐藻酸鈉的濃液。加碳酸鈉的量同第一次消化時所用的碳酸鈉量，使 pH 為 8~9。在加碱過程中須隨時攪拌，加速褐藻酸鈉的生成。

8. 脫水和干燥 用 95% 的酒精作為脫水劑，將褐藻酸鈉膠液徐徐倒入與其體積相等的酒精中，邊倒邊攪，約攪拌 20~30 分鐘，褐藻酸鈉即脫水而成絲狀析出，然後，用壓榨機或離心機除去膠絲內的酒精和水分。脫水完畢進行干燥，其方法有兩種：陽光充足，空氣干燥時，可用自然晾干法；一般情況下，於 40°C 下進行低溫烘干，酒精易于揮發，此項脫水過程可在密閉器內進行。脫水用過的以及加壓擠出的吸水酒精可以回收，使其成本大大降低。

(三) 加工設備

浸泡海帶用普通缸。過濾膠液用細布袋和普通絨布袋。加碱加酸和酒精脫水均用普通缸。烘干用電烘箱，但規模大的須用熱風烘干室。酒精回收系和甘露醇部分合用。

(四) 產品質量及出品率

在現有技術水平的情况下，褐藻膠出產比率佔原料的 16~20% 左右（均按干品計算）。淡干海帶的出膠量比鹽干海帶為多。褐藻膠的質量主要是測定比粘度。根據原料海帶的質量、淡干鹽干的不同處理法，以及制膠過程中的各項技術條件，使膠的比粘度大有差別，最低的在 10 厘泊左右，最高的達 400 厘泊以上；淡干海帶所出膠的質量較佳。

(五)生产中存在的問題

(1)海帶經過加碱消化后的膠液過濾很慢，且需要經常攪動，所費勞動力大，正在考慮改進過濾方法。

(2)褐藻膠成品的色澤尚不夠潔白，須研究增加漂白和澄清等工序。

(3)成品的粘度忽高忽低不能穩定，須進一步究明各工序中影響粘度的因素，並尋求最適當的技術條件。

(4)在缸中進行酒精脫水，酒精揮發損耗量很大，有待改善設備和操作技術。

(5)褐藻酸液經加硫酸后的濾出液中含有鉀、鈉等無機鹽類，有待研究提取。

(6)所余的藻體殘渣，目下均利用作活性炭，但成本較高，須作其他利用的研究。

三、碘

碘是醫藥上大量使用的貴重藥品。從海帶中提取碘試制成功後，可將過去無用的海帶根一變而為貴重藥品的原料。

(一)原料及處理

1. 原料 海帶根或葉及其它褐藻均可作為制碘原料，目前我們用的是海帶根。

2. 處理 在收割海帶後即取下其根，曬干，不要經雨水淋濕或用水洗以防碘溶出流失。

分析海帶根中的含碘量是4%，但實際提取所得產品僅達2.75%。

(二)提取方法

1. 灰化 取晒干海帶根，除去泥沙，每20斤为一單位，放置地上点火讓其慢慢自燃，只使冒烟不使起火，以防碘逸失。燒至完全灰化，以呈黑色的炭灰为佳。

2. 煮灰 灰化后，將20斤海帶根灰放在鍋中，加水15,000毫升煮沸，不断攪拌，煮20分鐘后取出，將煮液用布過濾。灰渣再加水5,000~6,000毫升煮沸，操作同上。二次濾液混在一起靜置，沉淀過濾。再將殘渣加入水4,000毫升洗滌過濾，濾液留下再作另一批灰第一次煮灰用。

3. 濃縮 將上述過濾的澄清煮液置于鍋中，烈火煮沸濃縮，直到波美23°左右，即有無機鹽析出。此時不断攪動，以免結成鍋垢，發生裂鍋現象。取出冷卻，用布過濾。此時所得無機鹽結晶物另置缸中，作为提取氧化鈉的原料。

4. 蒸餾 蒸餾为制碘生产中主要环节。將20,000毫升濃縮液加入半斤工業用硫酸，調節酸度使pH小于1。加硫酸后，如有大量絮狀沉淀，可用玻璃棉過濾。濾液移入特制的錫子蒸餾器內，錫口加裝冷凝器，然后在濾液中加入二氧化錳250克进行蒸餾。当大量紫色气体进入冷凝管时，碘即結晶于冷凝玻璃管壁內，待紫色气体蒸發完畢，然后卸下冷凝管，从管中取出粗碘。

5. 提純 將粗制碘100克放入三角瓶，加入少量1:1的碘化鉀水溶液加塞，加热使溶，并不断搖動。除去粗碘內溴化物和氯化物，放冷，碘与溶液即很容易分离，傾出溶液，再用少量蒸餾水冲洗2、3次。將碘放入昇華瓶內，內用小燒杯盛氧化鈣及無水氯化鈣以吸收水分，置水浴鍋上加热，保持60°C左右，直至瓶內碘昇華完畢为止，放冷，如此使

之再昇華結晶一次，取出純碘。

(三) 產品質量

根據 1953 年中華藥典標準分析，用上法提純的碘，純度達 99.68%，不含氰化物。但每次產品質量不能恒定。

四、無機鹽的提取

在海帶根灰化提碘過程中所產生的無機鹽結晶混合物（在灰液濃縮時產生）和母液（蒸餾提去碘後的母液），數量相當多，應予利用。分析結果表明：無機鹽結晶混合物中大部分是氯化鈉，其餘尚有氯化鎂 0.0112% 和鉀離子 0.0368%，母液中除含有大量氯化鈉和氯化鎂 0.0569%、鉀離子 0.2154% 外，尚有相當數量的硫酸根和錳離子。

我們曾試圖利用此二種副產品分離提取氯化鈉、氯化鎂和氯化鉀，除前一種提取得較純產品外，後二種尚未分離成功。

從無機鹽結晶物提取氯化鈉的方法：

1. 灰化 海帶根灰化提碘時濃縮的無機鹽結晶物中，因含有若干有機物，必須先行灼燒，使有機物灰化，除去。將無機鹽放入鉄鍋中用直火灼燒，不斷炒拌翻動，至鹽粒不產生黑色為止。

2. 溶解 將灼燒後的無機鹽移入缸中，加清水溶化，成飽和溶液。

3. 除去硫酸根 將飽和鹽液入鍋中加熱至近沸騰，加入氯化鋇的飽和液，直到加氯化鋇不產生沉淀為止，使鹽液中所含硫酸根全部變為硫酸鋇而沉淀。

4. 沉淀 將上述加过氯化鋇的热鹽液移盛缸中，靜置1~2天，使所生硫酸鋇充分沉淀，然后取出上層澄清液，用数層細密布重迭過濾。

5. 除去雜質鹽類 將澄清鹽液移入鍋中煮沸，加入飽和碳酸鈉溶液，調節 pH 至 8 左右，使鹽液中的鎂、鈣以及过量的鋇鹽全部变成碳酸鹽而沉淀，過濾，除去雜質沉淀。

6. 蒸發 將濾出鹽液入鍋中加熱蒸發，待濃縮至一半体积时，即有大量氯化鈉結晶出来，即为純品。

7. 烘干研細 烘干研細后即得成品。所提取的氯化鈉成品能达 96% 的純度。

五、賽 尼 龙

为了提高海帶的利用价值，將海帶制成的褐藻膠进行了賽尼龙片（褐藻膠膜）和賽尼龙絲（人造纖維）的試制工作。由于这两种产品的外观类似化学合成的尼龙制品，而且我們爭取作出比尼龙更結实的产品，故称它为賽尼龙。賽尼龙片可以做雨衣雨帽、包裝袋等。賽尼龙絲可以單獨紡綫或和其他纖維紡紗織布、并可制成耐腐爛的漁網和網索。

（一）加工方法

1. 賽尼龙片 用約有 3.5~4% 濃度的褐藻酸鈉溶液，加入 5% 的甘油，充分攪和，并調節 pH 至 7~9 之間（如膠液碱性过强，可用鹽酸調節）。其次，用罗茨泵压濾器濾去膠液內殘渣，必須使膠液非常潔淨。再用抽气机除去膠液內气泡，然后将膠液倒在玻璃板上，攤开，用邊緣平直而光滑的竹板刮成約 1 毫米厚度的膠膜（膠膜厚度可根据需要自

由調整)。此膠膜連同玻璃板一起浸入預先配制好的凝固液中約7分鐘(凝固液由氯化鈣40、水60，並加入食鹽至飽和配制而成)，此時膠膜褐藻酸鈉變成不溶性的褐藻酸鈣。取出玻璃板，揭下膠膜，用清水漂洗，除去附着的凝固液，移入6%的硫酸鋁酸性溶液中處理10~15分，取出水洗。再浸入10%甲醛溶液45分鐘，最後浸入4%的土耳其油中30分鐘，取出晾乾即成。

2.賽尼龍絲 用約有4.5~5%的褐藻酸鈉膠液加入10~15%的甘油，調勻，將膠液調整pH至7~8。先行粗濾，再用羅茨泵壓濾器細濾，必須濾得很潔淨，否則會使後一段的抽絲工作發生困難。其次，用抽氣機抽去膠內氣泡，然後裝入紡絲機，通過具有直徑0.09毫米的噴頭小孔，射入預先配制好的凝固液中(凝固液由氯化鈣50水100並加入食鹽至飽和配制而成)，膠絲即變成不溶性的褐藻酸鈣。而後用卷絲器卷上，再依次浸入下列各溶液使絲質固定而柔軟：(1)8%的氯化鈣液浸15分鐘，水洗；(2)4%的硫酸鋁酸性溶液浸10~15分鐘，水洗；(3)10%甲醛溶液浸40分鐘；(4)4%土耳其油浸25分鐘。最後取出晾乾即成。

(二)產品質量

按上述方法所制賽尼龍片和賽尼龍絲，基本上已獲成功，但其質量尚不夠理想，韌度不夠，成本亦高，還須進一步試制研究。

六、活 性 炭

甲、利用海帶渣試制活性炭

为了充分利用海帶加工过程中的副产品，曾用制褐藻膠所剩余的海帶渣試制活性炭。活性炭对于气体和色素有極强的吸附力，故在工業上它是極重要的脫色剂，在国防上是防毒面具的主要吸毒剂。又可作为空气電池中的去極剂，用途很大。茲將海帶渣試制活性炭的情况分述如下。

(一)加 工 方 法

(1)取已經提取过褐藻膠的海帶渣加入工業鹽酸或氯化鋅，直至渣中膠液凝固充分排出水分為度。然后用力挤压，除去水分，移置于陽光下或烘箱內干燥。

(2)將干燥后的海帶渣放入活化爐內进行活化，在微量空气下控制溫度在 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 連續灼燒 8 小时左右，直至干餾所产生的气体不再燃燒為度（最先出来的是黑烟，黑烟冒尽时产生白色可燃性气体，可燃点試驗）。取出研細，即成炭粉。

(3)將研細的炭粉用稀鹽酸浸泡數分鐘，取出水洗數次，除去炭粉中所含存的無機鹽类，使扩大空隙以增加其活性，烘干即成。

(二)加 工 設 备

附有进出气孔的密閉式自来風活化爐一座。球磨机或石磨一套。120 目的篩籬一个。