

水产品加工技术丛书

海藻 加工技术

● ●
石光汉 过绍武 编著
农业出版社



封面设计 陈 英

水产品加工技术丛书

- | | |
|-------------|------------|
| 《海藻加工技术》 | 石光汉 过绍武 编著 |
| 《贻贝加工技术》 | 王嘉祥 编著 |
| 《海洋贝类加工技术》 | 江尧森 编著 |
| 《水产软罐头生产技术》 | 孙祖训 编著 |
| 《鱼露及水解鱼蛋白》 | 黄志斌 编著 |
| 《名特海产品加工技术》 | 宋文铎 编著 |
| 《淡水鱼加工技术》 | 叶桐封 编著 |

ISBN 7-109-02564-0/S · 1648

定价：9.60 元

水产品加工技术丛书

海藻加工技术

石光汉 编著
过绍武

农业出版社

水产品加工技术丛书

海藻加工技术

石光汉 编著
过绍武

• • •

责任编辑 陈力行

农业出版社出版(北京市朝阳区农展馆北路2号)
新华书店北京发行所发行 通县曙光印刷厂印刷

787×1092mm 32 开本 5.375印张 115千字

1996年7月第1版 1996年7月北京第1次印刷

印数 1—2500册 定价 9.60 元

ISBN 7-109-02564-0/S·1648

出 版 说 明

自从改革开放以来，我国水产事业获得飞速发展，产量达到一千二百万吨以上，由于水产加工技术普及不够，许多地方水产品大批腐烂变质，为此水产品的保鲜与加工问题就提到议事日程上来了。为了使广大渔民达到丰产丰收的目的，中国水产学会水产品加工和综合利用专业委员会与农业出版社联合组织编写了这套水产品加工丛书，该丛书共七册，包括《海藻加工技术》、《贻贝加工技术》、《海洋贝类加工技术》、《水产软罐头生产技术》、《鱼露及水解鱼蛋白》、《名特海产品加工技术》、《淡水鱼加工技术》。供广大渔民及从事水产品加工同志参考。

本丛书经王毅明同志最后审定。

中国水产学会

农业出版社

一九九一年八月

目 录

红藻加工技术及利用	1
一、红藻加工技术及利用的概况	1
(一) 直接食用	3
(二) 药用	4
(三) 提取红藻胶	4
二、红藻胶化学	4
(一) 琼胶化学	6
(二) 卡拉胶化学	9
三、琼胶	11
(一) 琼胶的定义	11
(二) 琼胶的历史沿革	11
(三) 琼胶的原料海藻	12
(四) 琼胶的质量标准	15
(五) 琼胶的制造方法	18
(六) 琼胶的用途	30
(七) 琼胶质量的检验方法	34
四、卡拉胶	37
(一) 卡拉胶的定义	37
(二) 卡拉胶的历史沿革	37
(三) 卡拉胶的原料海藻	38
(四) 卡拉胶的质量标准	39

(五) 卡拉胶的制造方法	41
(六) 卡拉胶的用途	44
五、紫菜加工	45
(一) 机械加工	45
(二) 手工加工	47
(三) 紫菜质量的鉴定	52
六、海人草酸的制取	52
褐藻加工技术及利用	54
一、我国褐藻加工的发展历史	54
二、褐藻种类及用作工业原料的主要品种	56
三、褐藻化学	57
(一) 化学成分	57
(二) 化学结构	65
四、产品及其制取技术	68
(一) 海藻制碘综合利用	68
(二) 海带食品和其它食用褐藻加工	141
五、世界食用褐藻胶的应用及其使用量问题	152
(一) 世界食用褐藻胶的质量要求	156
(二) 世界食用褐藻胶与其它海藻胶应用于食品品种的比较	156
(三) 世界食用褐藻胶的使用量	156
六、展望	161

红藻加工技术及利用

红藻是藻类中较重要的门类，有五百、四千种，主要为海产。由于红藻中有的含有丰富的维生素及多种微量元素，同时蛋白质含量又很高，而且味道鲜美，是人们喜爱的珍贵食品。例如紫菜；有的含有驱蛔虫的物质海人草酸及软骨藻酸，故海人草、鹧鸪菜等是驱蛔良药；有的含有多量的红藻胶（海萝胶、琼胶、卡拉胶等），石花菜、江蓠、紫菜、麒麟菜等，是提取红藻胶的优良原料；红藻胶具有广泛的用途，可做涂料、糊料、增稠剂、凝冻剂、赋形剂、稳定剂等用。因此红藻的利用价值相当高。

一、红藻加工技术及利用的概况

红藻很久以前就已被人类所利用，主要是用它做食品、凝冻食品、糊料、涂料、肥料和药品。随着科学技术的进步，人类已能够从红藻中提取各种较纯的藻胶，广泛应用于食品工业、医药和生物工程等许多领域。据1980年有关资料估计，世界红藻胶产量及所用红藻数量见表1。而紫菜迄今仍为红藻中产量最大的一种，1986年世界紫菜产量高达6万多吨，主要生产国为日本年产量约3万吨；中国年产量约2万吨；南朝鲜年产量约1万吨。

表1 世界红藻胶产量及所用红藻量
(1980年)

产 品	海 藻 胶 (吨)	海 藻 (吨)
琼 胶	7000	28000
卡 拉 胶	9000	36000
帚叉藻胶	1000	4000

关于红藻胶的加工技术及利用，自第二次世界 大 战 以 后，有了很大的发展。从近十几年的情况看，琼胶的产量基本呈稳定状态，1976年全世界琼胶产量已达6000吨左右，而到1984年仍仅为7000吨左右，这主要是受原料的限制，因此琼胶在国际市场上的价格是稳中有升的，而卡拉胶则由于原料麒麟菜的产量近年来骤增，特别是菲律宾人工养殖的麒麟菜由1971年年产量仅500吨骤增至1984年的年产量2.5万吨。全世界卡拉胶的年产量1986年估计为1.5万—2万吨，由于市场需要量也大幅度地增加，所以价格还比较稳定，但竞争比较激烈。

中国的红藻加工技术及利用情况，总的来讲是 比 较 落 后，起步也较晚，但近年来发展很快。1949年新中国成立以前，旧中国只在大连、石岛、青岛和台北有私人小厂生产琼胶（又名冻粉、洋菜、琼脂），使用的技术是日本传统的天然冻结法，全靠手工操作。新中国成立后，于1950年在青岛建立了国营青岛冻粉厂，是我国第一家生产琼胶的国营工厂，当时仍沿用旧工艺，直至60年代中期才逐步实现机械化；此时期南方的广东水产制品厂开始用碱处理江蓠来生产琼胶。

70年代海南岛琼海海藻养殖场利用琼枝生产卡拉胶（当时亦称为琼胶），青岛海洋渔业公司水产品加工厂首先在我国实验成功压力法脱水新工艺生产琼胶，并且将此新工艺成功的用于生产新产品琼胶素。80年代初期，福建惠安化工厂首先研究出用紫菜生产琼胶的新工艺，在世界上亦属首创；同时期全国南、北方相继建立了几十家生产琼胶、卡拉胶的工厂。1986年全国红藻胶的产量估计已达600吨左右，而1980年时还不到200吨。

关于目前我国红藻胶的产量和所用红藻数量（不包括台湾省），见表2。

表2 中国红藻胶年产量及所用红藻量^①
(1986年)

产 品	藻 胶 (吨)	海 藻 (吨)
琼 胶	450	3600 ^②
卡 拉 胶	150	400

① 此系1987年作者调查估计数字。

② 其中包括石花菜类300吨、江藻1300吨、紫菜2000吨。

关于红藻利用的概况，分别按用途概述如下：

（一）直接食用

红藻中有的可供直接食用，如紫菜质嫩味美，干品中蛋白质含量与大豆相似，而且含有丰富的维生素及多种微量元素，实为一种味道鲜美、营养丰富和经济价值比较高的食用海藻之一。紫菜可以制成薄如纸的片状，稍烤后即呈黑绿色，放入口内就化，香甜可口，也可以加工成紫菜粉，作热

汤佐料，海鲜味十分爽口；麒麟菜因其质地脆嫩，形状特异，制成酱菜很受人们欢迎，也可凉拌食用；角叉菜、海萝因其很易出胶，而且粘度很大，所以常被用为汤汁增稠之用；仙菜、江蓠、麒麟菜洗净后，均可以煮制成糕食用。

（二）药用

有很多红藻具有药用价值，特别是海人草、鹧鸪菜及树枝状软骨藻，含有驱蛔虫的有效成分，海人草酸及软骨藻酸，乃副作用极少驱蛔药物，最适于幼儿驱蛔之用；《本草纲目》中曾提到紫菜有“主治热气”的功效，近年来还有报道经常食用紫菜，可以清除血管壁上聚集的胆固醇，对软化血管、防止动脉硬化和降低血压有一定的疗效；我们唐代医书《岭南采药录》中就有如下记载：牛毛菜能消化下食，治一切痰结、痞积、痔毒，用之做琥珀糖去上焦、浮热。这与近代认为琼胶具有缓泄、防便秘、能减肥的作用基本一致。

（三）提取红藻胶

红藻的细胞壁由内外两层所组成，内层为坚韧的一层，是由纤维素组成；外层是由藻胶所组成，这也是红藻的特征之一。有人将红藻胶分为琼胶和类琼胶、卡拉胶、吊叉胶、紫菜胶和粘液多糖。由于红藻胶具有许多特殊性能，用途非常之广，因而红藻的利用价值也随之提高，现在红藻用来提取红藻胶已成为最主要用途之一。

二、红藻胶化学

有人对各类红藻半乳聚糖所含的主要单糖单体做过分析，结果可见表3。从表3可以看到虽然各类红藻胶所含的主要单糖单体各异，但总的来看却明显的有一大类只含有 D-

表3 红藻半乳聚糖的单糖单体

半乳聚糖	主要单糖单位
琼胶素和琼胶酯	D-半乳糖 3,6-内醚-L-半乳糖 L-半乳糖-6-硫酸酯
紫菜胶	D-半乳糖 6-氧甲基-D-半乳糖 L-半乳糖-6-硫酸酯 3,6-内醚-L-半乳糖
L-卡拉胶	D-半乳糖-4-硫酸酯 3,6-内醚-D-半乳糖-2-硫酸酯
K-卡拉胶	D-半乳糖-4-硫酸酯 3,6-内醚-D-半乳糖
λ-卡拉胶	D-半乳糖-2-硫酸酯 D-半乳糖-2,6-二硫酸酯
μ-卡拉胶	D-半乳糖-4-硫酸酯 D-半乳糖-6-硫酸酯 3,6-内醚-D-半乳糖
γ-卡拉胶	D-半乳糖-4-硫酸酯 3,6-内醚-D-半乳糖 D-半乳糖-2,6-二硫酸酯
帚叉藻胶	D-半乳糖 D-半乳糖-2-硫酸酯 D-半乳糖-4-硫酸酯 D-半乳糖-6-硫酸酯 3,6-内醚-D-半乳糖
沙菜胶	D-半乳糖 3,6-内醚-D-半乳糖

半乳糖单体及 D-半乳糖衍生物，例如各型卡拉胶、帚叉藻胶及沙菜胶，我们可以称之为卡拉胶类型。而另一大类则除含有 D-半乳糖单体和 D-半乳糖衍生物以外还含有 L-半乳糖的

衍生物，例如琼胶素、琼胶酯和紫菜胶，我们可以称之为琼胶类型。

（一）琼胶化学

经过前人的长期研究，现在已经明确琼胶主要是由琼胶素及琼胶酯组成，琼胶素是由琼胶二糖为基本重复单体的长链结构，即以1,3联接的 β -D-半乳糖和1,4联接的 α -3,6-内醚-L-半乳糖交替联接起来的长链结构，见图1。琼胶酯则是由琼胶二糖的衍生物所构成。有人分析过江蓠琼胶中的琼胶二糖重复单体共有9种，见图2。由此可见琼胶二糖有许多种衍生物，也正是由于各种红藻琼胶中所含的琼胶二糖的衍生物各不相同，因而造成各种红藻琼胶的性质各异。但基本都属于琼胶类型。

研究工作证明，琼胶中琼胶二糖的衍生物中如果含甲氧基量增加，则琼胶的凝固点提高，如果含硫酸基增多，则凝胶强度降低。

研究工作也提出了某些红藻中含有较多的琼胶二糖原，它在 α -L-半乳糖的C₆上带有硫酸基，经碱处理后可以水解去掉，转变为 α -3,6-内醚-L-半乳糖，也就是说由琼胶酯变为琼胶素，这样就可以使原来硫酸基含量高、凝胶强度低的类琼胶转变为硫酸基含量低、凝胶强度高的琼胶，例如江蓠、紫菜、伊谷草、凹顶藻等，经碱处理后，都能不同程度地提高凝胶强度。

关于碱处理能提高凝胶强度的理论，目前国内外均认为Rees的说法比较完善，现简介如后：

根据Rees的理论，琼胶和卡拉胶在形成凝胶时由于分子的形状的变化所致，即在水溶液中藻胶分子呈混乱的卷曲状，而随着温度的降低，分子成为单螺旋体、双螺旋体、

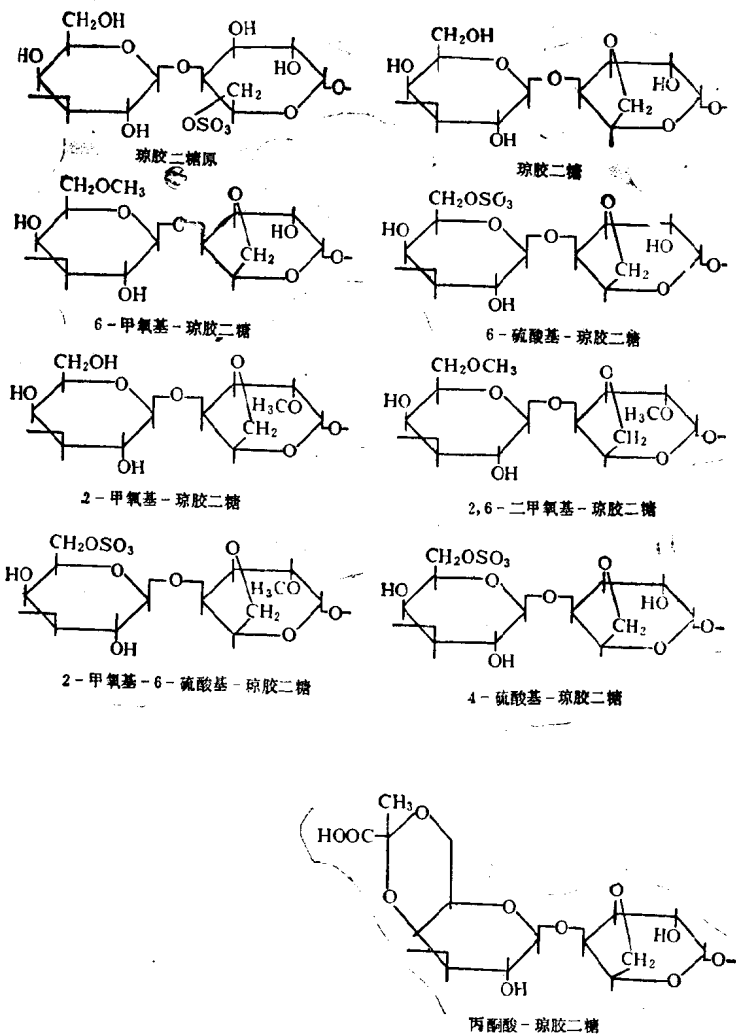


图1 琼胶素的结构式

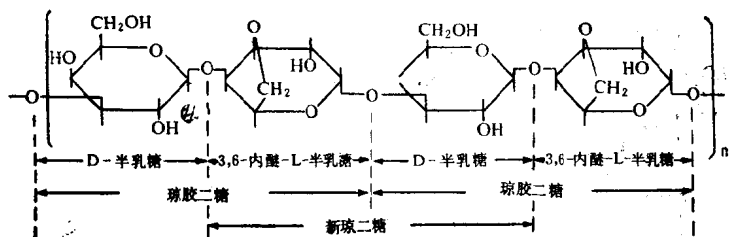


图2 江藻琼胶中的琼胶二糖重复单体

最后成为聚集的双螺旋体而形成凝胶。如果分子中的半乳糖的C₆、C₃上带有硫酸基，则单螺旋体形成一个“纽”，它会妨碍双螺旋体的形成，因而会妨碍凝胶的形成。

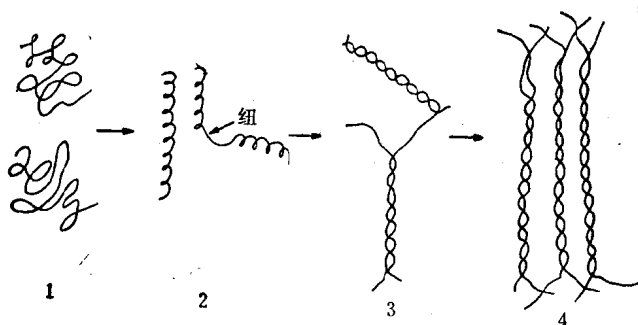


图3 琼胶的凝胶形成过程

1. 卷曲状 2. 单螺旋体 3. 双螺旋体 4. 聚集

碱处理证明可以去掉L-半乳糖或D-半乳糖C₆、C₃上所带的硫酸基使，其转变为3,6-内醚-L-半乳糖或3,6-内醚-D-半乳糖。换言之也就是使琼胶酯结构转变为琼胶素结构，见图4。使无3,6-内醚-D-半乳糖结构的卡拉胶转变为有3,6-内醚-D-半乳糖结构的卡拉胶，见图6。由于去掉了硫酸基，

减少了单螺旋形成“纽”，而有利于形成双螺旋，因而增强了凝胶强度。

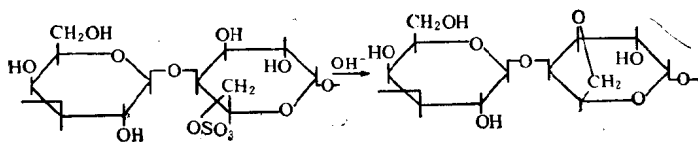


图4 琼胶酯碱处理变化

(二) 卡拉胶化学

卡拉胶的化学结构，较琼胶为复杂，但它的重复二糖结构均为卡拉二糖，即1,3联接的 β -D-半乳糖（或其衍生物）和1,4联接的 α -D-半乳糖（或其衍生物），见图5。

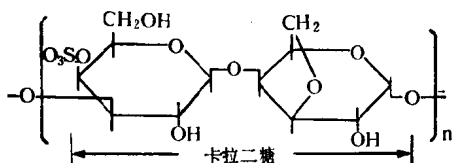


图5 K-卡拉胶的结构式

到目前已知有13种类型卡拉胶，其理想化的重复二糖结构见图6。

卡拉胶由于重复二糖结构中硫酸基的位置和有无、多少，对卡拉胶的性质影响很大，特别是1,4联接的3,6-内醚- α -D-半乳糖的含量，对凝胶强度影响特大。所以碱处理可以使无凝冻能力的 γ 、 δ 、 μ 、 ν 及 λ -卡拉胶转变成有凝冻能力的 β 、 α 、K、L及Q-卡拉胶，同时由于3,6-内醚- α -D-半乳糖上有无硫酸基，凝冻性能也不同，如无硫酸基的 β 、K-

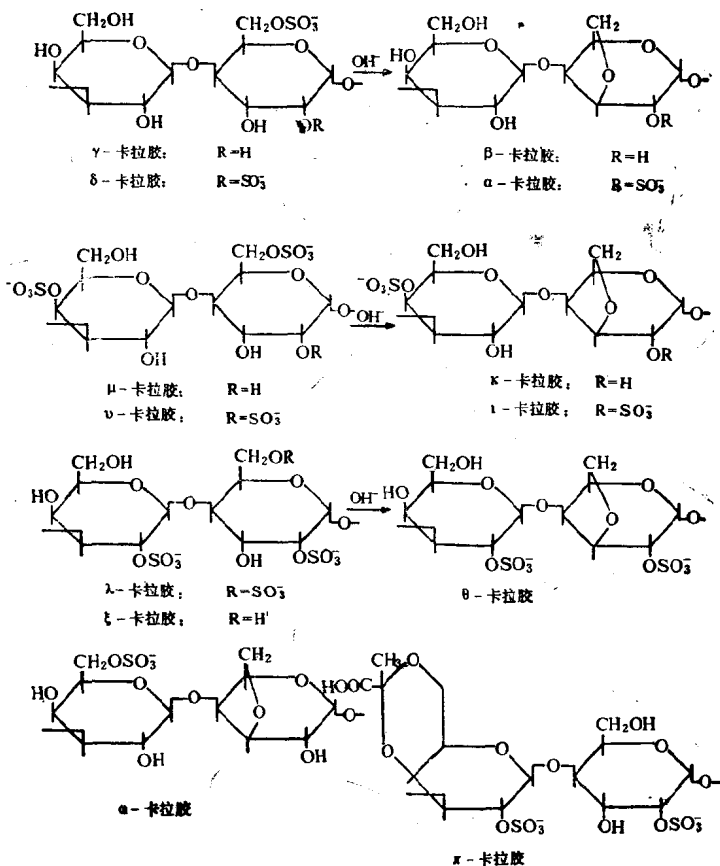


图6 各种卡拉胶的重复二糖结构 (理想化)

卡拉胶凝冻后凝胶强度大而脆；而有硫酸基的 α 、L、Q-卡拉胶则凝胶强度稍低但弹性较好。

卡拉胶碱处理增加凝胶强度的原理与琼胶基本相同，可参看前面琼胶化学部分，不再重述。