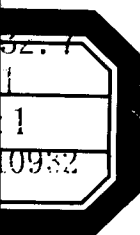


褐藻胶国外研究文摘汇编

第 一 辑

整 编：甘纯玑
编 译：甘纯玑 张碧聪
 陈水木 庄兴发
审 校：甘景镐



出版单位：农牧渔业部水产总局
编辑单位：福建师范大学化学系

编写缘起

褐藻胶工业是我国新兴的一种海洋产品综合利用工业。发展的时间虽短（不及十五年）但发展的趋势却很猛，以致整个科研与工艺、设备等工作有些跟不上，造成产品用途单调（以纺织浆料为主），产品质量不高。在国内每每是高档物资低档用；在外销方面，又因品种不齐，质量不高进展也不大。以致每年国家贴补企业损失为额甚巨。

我们研究机构前身（前福建师范学院天然高分子研究室）按照国家科学技术发展远景规划的安排已主攻这一方面的技术，虽然文革期间陷于停顿，但复校以后，我们又开始了这方面工作。十年来我们接受前燃化部、化工部、国家医药总局、国家水产总局与省科委的任务，曾不断地进行这一方面科研工作。

我们认为：扭转褐藻胶工业的被动局面，使我国这一门工业能进入世界前列，关键在于改革生产流程、更新生产设备与大力推广产品用途等方面。当前的关键是摸清前人工作，承先启后，使它在我国有大幅度的发展。因此，我们首先对前人工作，作出系统题录，编写数目达四千余篇的检索题录。此项工作由当时在我系研究生班学习的甘纯玘同志独力担任。他花了将近一年的时间作出较全面的工作，目前外文题录的工作业已完成。

1982初国家水产总局在青岛崂山召开的1982年褐藻胶科研规划会议上，同行认为这项工作很有意义，希望进一步在题录的基础编译“文摘”，印行供参考。此项建议经领导批准由我校化学系承担，组织人力编译、印行。另一方面，由我校向国内外有关情报部门搜集复印有关文献，形成这一题目的资料中心，必要时选译一部份材料提供参考。

本“文摘汇编”内容较多，拟分批出版，其主要来源为“美国化学文摘”与“日本文献速报”但为着补充必要的材料，也从原发表论文中摘要补充；早期文摘并参考德国的“中央公报”作为校正补充。这项工作因工作量较大已组织校内外有关专业人员协助完成，我本人仅起集编校译的责任，希望同行指正。

甘景镛识于福建师范大学化学系

1983.2.

第一部分 工艺流程与衍生产品

海藻中的褐藻酸盐

T. Ingham. 美国专利 1, 162, 926 1914, 12, 7; C. A. 10, 374⁸

用于织物防水或上浆的褐藻酸盐类可用碱类从海藻中萃取后, 于褐藻酸盐溶液中加入过剩量的 NH_4OH 或其他碱类, 而后在没有 NH_4OH 或其他碱类存在下加入适当分量的 CuSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、或 ZnSO_4 或其他盐类, 就足够使存在的褐藻酸沉淀。如是形成碱金属与加入的其他金属的复合褐藻酸盐。为着防水可以加入少量的油脂或蜡。

褐藻酸金属盐类的凝胶化

B. F. Erdahl. 美国专利 1, 415, 849 1921, 5, 9; C. A. 16, 2393⁵

用褐藻酸钠处理一种金属化合物, 如 FeCl_3 的冷水溶液, 可通过洗净排除其中的杂质, 再可加入一种物质如冷的 NH_3 溶液使反应产物转变成成为胶态的金属褐藻酸盐凝胶。全部反应均可在不加热下进行。

海藻 处 理 法

P. T. Freundler 英国专利 187, 970 1922, 10, 24; C. A. 17, 1116⁵

将海藻与亚硫酸氢钠饱和溶液于约 100° 下加热制得含褐藻胶与糖类、植物粘胶等的浸液。用稀的 Na_2CO_3 溶液处理该残留物, 制得含褐藻胶与由絮凝剂浸渍的纤维素残留物的液。将该项硫酸氢钠液与 CaO 混合使亚硫酸钙沉淀, 将分离出的液体按常法处理制得褐藻胶与可发酵产物。使碱溶液脱色后用无机酸类沉淀出褐藻酸, 过滤, 洗涤再溶入 NH_3 中, 将溶液蒸发或转化成为褐藻酸钠。将残留物洗净干燥再制成象线浆那样, 可以范型或压型。

从海洋植物体制褐藻胶与海藻糖

Laurie L. Burgess 美国专利 1, 820, 046 1931, 8, 25; C. A. 25, 5678⁹

为求制取褐藻胶与褐藻糖的浮悬液, 用淡水洗涤一定分量的海藻植物, 用一种保护胶体在有一种碱性试剂存在下(如 Na_2CO_3)进行处理。

从海产植物制得的碱金属褐藻酸盐、碘化物等

M. Mallet. 英国专利 355, 223 1929, 5, 15; C. A. 26, 4138³

根据逆流法用碱金属碳酸盐或其他碱类的溶液在不搅拌下对海藻植物进行萃取, 用酒精沉淀出褐藻酸盐并从母液中萃取矿物质。文中列举多种设备与步骤的详情。

作为化学原料来源的海藻

Gulbrand Lunde, *Angew. Chem.*; 50, 731—4 (1937); C. A. 31, 8747⁸

文中讨论了海藻的化学。最主要的化学药品为褐藻酸 (I), 褐藻淀粉 (II), 甘露醇 (III) 与岩藻多糖 (IV)。在春秋两季的掌状海带 (*Laminaria digitata*) 中分别有如下的成分: (I) 30和15%; (II) 0和20%; (III) (夏季) 17和3.4%; (IV) 4和9%。参考文献14篇。

海藻的电解处理法

P. A. Florenskii R. N. Litvinov N. Ya. Bryantsev; 苏联专利 51, 091 1937; 5, 31. C. A 33, 4531⁸

从切碎海藻的悬浮液中按多级电解法连续萃取I, Br, 甘露醇, 纤维素与褐藻酸盐, 是按逐渐增大电位差方法, 配合从海藻中按常规方法进行中间阶段分离。

从海藻制造饲料

G. Lunde; *Papir - J.*; 28, 147—52(1940) C. A 35, 2996⁹ 参看 C. A 34, 3393¹

利用挪威海岸盛产的大量海藻作为饲料, 并从实际经验与化学组成讨论将其作为化学生产中的原料。对某些主要品种, 如海带属 (*Laminaria*), 墨角藻属 (*Fucus*), 与岩衣藻属 (*Ascophyllum*) 等, 作者报道了不同季节的组成变化。并述及几种主要组成成分, 如褐藻酸, 褐藻淀粉, 甘露醇与岩藻多糖的性质与价值、作者等发现最后一种化合物系其硫酸酯, 而有机部份主要是岩藻多糖。海藻中的高含量矿物质使其成为有价值的饲料。据作者估计沿着挪威海岸每年可产卅万吨海藻。

白海产昆布类复杂处理法的理论基础

A. I. Vedrinskii Trudy Arkhangel'skogo Vodoroslevogo; *Nauch-Issledov-*

atel. Inst., Vodorosli Belogo Morya 1938 107-29; C. A. 35, 3360⁸ Chem. Zentr., 1939, I, 523

文中报道用水、HCl、CaCl₂、和NaHSO₃等从糖海带 (*Laminaria Saccharina*) , 掌状海带等通过各种方法处理生产碘与褐藻酸。生产碘和褐藻酸时用 0.5% HCl 处理可得最佳结果。该项海藻可以双倍溶胀, 约可萃取出87%的碘。按此处理有利于后续回收褐藻酸。这种方法的不利点是要用抗酸设备。用 NaHSO₃ 萃取海藻时大部的褐藻酸损失了, 但碘的回收是很好的。用CaCl₂溶液处理可得很好结果。在这种溶液中海藻稍有溶胀, 萃出的碘达86%, 蒸发该溶液后可以回收全部甘露醇, 最后该溶液供回收钾盐用。

海藻中的褐藻酸盐

Arthur H. Gruart 德国专利 687, 851 (1940, 1, 18); C. A. 35, 3366⁹

用一种酸处理海藻以除去矿物质。以后除去纤维素, 加入盐类使形成褐藻酸盐。全部流程均可在冷状态下进行。

南非联邦可能居于经济重要性的海藻

Wm. Edwyn Isaac J.S.; *African Botany*. 8, 225~36(1942); C. A. 38, 4065¹

文中讨论使用南非海藻制造琼脂、碳酸钾、碘与褐藻酸, 以及肥料、饲料与食品的可能性。

从海藻得到的胶体可以兴起成为一种单元工业

C. K. Tseng; *Chem. & Met. Eng.*, 52, 97-100 (1945); C. A. 39, 3940⁸

如果将一种乳化油放在凝固浴中或纺丝以后立即采用时, 则新经纺成的凝胶状褐藻酸盐长丝不会彼此粘着。将 5.5% 的褐藻酸钠溶液抽丝进入 (a) 含 0.5N H₂SO₄, 2.5% 橄榄油与 0.25% 乳化剂的浴中, 或 (b) 含有 1N CaCl₂, 0.2N HCl, 1% Lissapol C 糊与 2.5% 橄榄油的浴中。用酸稳定的阳离子型乳化剂 (Fixanol, Lissolamine, Sapamine) 等可以保持在纤维上, 进一步改善其手感。

电解法从海藻制备褐藻酸

Einar Kolle 挪威专利 64, 468 1942, 2, 23; C. A. 40, 526

用电解沉淀法从海藻制得褐藻酸, 系从用纯碱沥滤海藻制得的褐藻酸盐溶液中制取。于不断加入海藻于电解槽的阴极室时, 沉淀也不断地形成, 槽的结构备有螺旋输送机的旋转阴

极。用滤布制的隔膜使它与旋转筒形的阳极隔开。沉积在阳极的褐藻酸随时刮下。在阳极形成的 NaOH 溶液，无论是否加入 CO₂，都利用来作为海藻萃取液使用。电解质可在槽内循环，并可以多次使用，经过浓缩后可得 KI。

北美洲的海藻资源与其利用

C. K. Tseng, *Econ. Botany*, 1, 69—97 (1947); *C. A.* 41, 3555° 参看 C. A. 40, 2245°

关于从十种海藻中生产丙酮，K，I，海藻碳，褐藻胶、琼脂、鹿角菜胶、琉蚁多糖 (iridophycin) 与食品的讨论。

从三叶波缘藻 (*Cymathaea triplicate*), *Hedophyllum sessile*, 和 *Egregia menziesii* 的植物化学研究

Rob. S. McCutcheon, Louis Arrigoni, Louis Fischer; *J. Am. pharm. Assoc* 38, 196—200; (1949) *C. A.* 43, 8616°

上列三种海藻中的褐藻胶，褐藻淀粉，与甘露醇在组成成分上与其他海藻相类似。它们也是维生素 B₁，B₂，与烟酸和泛酸、红萝卜素与维生素 C 的有用来源，只是三叶波缘藻中有一种抗生素

海藻中组成的联合生产法

Prosolmer, S. A. ; 英国专利 641, 440 1950, 8, 9; *C. A.* 45, 1276°

对新鲜的 (必要时用干的)，褐藻 (*Phaeophyceae laminaria*) 同时连续地萃取褐藻胶，褐藻酸盐，褐藻含碘盐，无碘褐藻酸盐与有机碘。将海藻破碎，浸渍，用回流水萃取溶解的化合物，倾出萃取物后浓缩。将浆状物，匀浆型的海藻，放蒸汽柜中干燥，成块再粉碎成为褐藻胶。如制造褐藻酸钠时，要在捏和机中用浓的 Na₂CO₃ 溶液加入到浆状物中，按上述方法处理，当完成步骤以后，反应儿已完成，制成了粗的褐藻酸钠。将水萃取液澄清 (其中的泥浆状物是优良的肥料) 刚好蒸发到饱和；如果蒸发到干，就得到具有医疗价值的有机碘盐，保持它们的天然特性；如果在真空中蒸发到盐类结晶析出，则有机碘制造业已完全。在溶液中残留有游离碘，可以在过滤后干燥。文中并附有设备图解。

从加拿大海藻中萃取褐藻酸盐类

R. C. Rose, *Can. J. Technol.* , 29, 19—28 (1951) ; *C. A.* 45, 4377°

对五种盛产的加拿大海藻,掌状海带, *Nereocystis luetreana*, *Macrocystis integrigolia*, *Ascophyllum nodosum* 与墨角藻 (*Fucus vesiculosus*) 从化学角度进行评价,其作为褐藻酸盐来源的适应性如上列顺序。前三种显然与其他地区所用的工业品种相类似。褐藻酸盐的产量与质量对萃取的方法与条件是有关系的。所引用的方法包含着在 60° 下用石灰水对干燥的海藻处理30分钟,再用冷的 $0.2N$ H_2SO_4 处理30分钟。以后在 $3\% Na_2CO_3$ 中于 20° 下将残留物煮沸2小时,使褐藻酸盐溶解,稀释以助过滤,在2小时内每分钟搅动一次后过滤。用 $NaClO$ 漂白该项溶液,再用 $CaCl_2$ 使褐藻酸盐沉淀。石灰预处理可以促进漂白并改善褐藻酸盐的粘度与澄清度。

如何利用海洋中的原材料

W. Rudolph, *Natur u Nahrung*, **3**, 1—2 (1949); *C. A.* **46**, 9227° *Chem. Zentr.*, 1950, I, 1921

文中讨论了褐藻酸等原材料。

高分子的电解质 XII. 从海藻电解萃取粗的褐藻酸钠溶液

清山哲郎 *J. Chem. Soc., Japan. Ind. Chem. Sect.*, **53**, 287—9 (1950), *C. A.* **46**, 10967°, f. 参看 *C. A.* **46**, 10789

在电解时可以使用 $NaCl$, 一分钟内可以还原一定分量的酸或碱。将海藻, 昆布, 放在阳极, 放入 $5\% NaCl$ 溶液, 在有隔膜的槽中电解。电解进行3小时。在阳极生成的 HCl 与 Cl_2 可以侵蚀海藻使能萃取。在阴极上生成 $NaOH$, 由稀的 $NaOH$ 萃取褐藻酸。

高分子的电解质 X. 用电解法提纯褐藻酸钠溶液

同上杂志, 335—6

用电解法易于使粗的褐藻酸钠溶液脱色。将达到 5% 的 $NaCl$ 加入到无隔膜槽中的溶液电解时, 生成 $NaOCl$ 可在50—90分钟内使溶液完全漂白。

从海产植物制碘与褐藻酸

Societe Bretonne de Produits Chimiques et pharmaceutiques, 法国专利 897, 641 1945, **3**, 27., *C. A.* **47** 11677°.

在淀粉存在下使碘沉淀, 再由所谓淀粉碘化物解离制得碘或碘化物。在用萃取法处理海产植物取碘时, 可先浸入极硬的石灰水中。在室温下接触达24—48小时, 或是在提高到 90°

下时间较短,然后使脱矿物质的液体与植物体分开。为着要从植物材料回收褐藻胶,就用水洗涤以除去 CaCl_2 ,再用2—6%碱金属碳酸盐洗涤12—24小时。在水中不溶的褐藻酸钙转化成成为溶解的褐藻酸碱金属盐。

印度尼西亚海藻中凝胶物质研究

J. Eisses, *J. Sci. Research Indonesia*, 1, 44—9 (1952), *C. A.* 48, 3594^s

文中讨论了从红藻类制取的琼脂、鹿角菜胶与海藻多糖,与从褐藻类制取的褐藻胶的化学与物理性质。文中包括列举在印尼港湾沿岸产各种海藻的表。

各种海藻与其用途

Heinz Kirschninck, *Die Fischwirtschaft*, 6, 15—16 (1954), *C. A.* 48, 6520^d

绿色的海藻中含有叶绿素(I)与少量的黄色的藻黄素(II),凝胶状的沉淀系由葡萄糖构成;其灰分中含有痕量的碘与溴。褐藻中含有(I)(II)与棕色的藻棕素,如特征的多糖类那样,甘露糖醛酸聚合成为褐藻酸。褐藻中含水分18;蛋白质4.9;脂肪4.2;非氮可萃取物46.4;粗纤维5.6;K 3.02;Na 2.36;Ca 1.9;Mg 1.3; SO_4^{2-} 1.6; PO_4^{3-} 0.014与溴0.003% (重量比)

一些菲律宾海藻的化学研究与用途

J. I. Sulit O. B. Navarro R. C. San Juan, *Indo-Pacific Fisheries Council Proc.* 4th Meeting, Quezon City, Philippines; 1952, Sect. I 165~70(1953) *C. A.* 48, 9585^e

属于马尾藻属(*Sargassum*)与喇叭藻属(*Turbinaria*)的海藻均为工业褐藻酸的主要原料。可直接作为食用。

从海藻回收褐藻酸与碘

Yoland P. P. Mayor, 法国专利 991, 682 1951, 10; 9 *C. A.* 50, 9653_i

在从一种海藻取得碘与褐藻酸的过程中,先用一种0.13% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(300升/100公斤藻),洗涤。该洗涤液含有0.2%碘,以后用 H_2SO_4 中和。过滤除去沉淀的 CaSO_4 后,加入活性的Cl于溶液中,超过量5%(对含碘量计)。将含有游离碘的溶液通过活性碳,接触时间为5~10分钟。当活性碳饱和和游离碘(按碘重量30~50%),用沸热的KOH溶液处理,使碘转化

为KI，以后洗出，用重结晶法提纯，可随意转化为纯碘。用纯碱溶液处理固态残留物，离心，再使制成的褐藻酸钠溶液酸化可以制得褐藻酸。

褐藻酸钠的制法 I. 海藻的处理

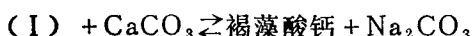
久米大藏等, *Records Oceang. Works Japan*, 2, No. 3 94—8; (1955) C. A. 51, 5328^f

用福麻林处理褐藻，双环昆布 (*Ecklonia bicyclis*) 以增强其溶胀力、褐藻酸提取量与褐藻酸的粘度。有些无机物，特别是Ca会使福麻林对溶胀能力与褐藻酸钠粘度产生影响。对新鲜的海藻用福麻林和次氯酸盐与次亚氯酸盐处理（比例2：1）会产生雪白色的褐藻酸而粘度下降却很少。

用碳酸钠萃取褐藻酸盐时的逆向反应

宫宅新江, 日本工业化学杂志, 60, 1169~71 (1957) C. A. 53, 13451^{a,b}. 参看 C. A. 53, 11714^f

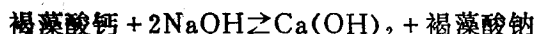
将纯的CaCO₃ (1克) 加入于褐藻酸钠 (I) 溶液中 (0.01~0.5%)，可以同时加入或不加入0~10毫升的N. Na₂CO₃。隔夜以后，测定溶入溶液中Ca的分量。按可逆反应讨论Na₂CO₃的萃取反应：



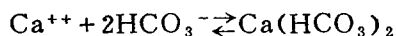
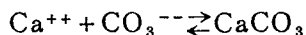
(I) 同一杂志, 1171~4

将溶胀在水中 (1克) 的海藻，于室温下用10毫升的N Na₂CO₃溶液处理，在24小时内于不同时间内进行滴定，使用一种高频滴定器。可以假设用Na₂CO₃萃取褐藻酸的机理如下：

(1) Na₂CO₃产生Na⁺与OH⁻，穿透入海藻中进行下列反应：



(2) Ca⁺⁺在溶液中释离后产生下列反应：



(3) 在Na₂CO₃浓度范围超过0.1N时萃取作业顺着Ca⁺⁺沉淀方式进行，加热到40~80°可以促进Ca⁺⁺的沉淀。

用碳酸钠萃取褐藻酸盐的新法

Shingo Miyake, 日本工业化学杂志, 61, 58~60 (1958), C. A. 53, 17369^d 参看: 53 11714_i, 13451^a

用Na₂CO₃水溶液从海藻中萃取褐藻酸可以设法提高产率：例如：加入NaOH从72%

提高到84%使pH升高到12。这样会使 Ca^{++} （还加上 Mg^{++} ）浓度下降，即在高pH下萃取。

褐藻的全部利用法

纪明侯等，化学世界，14，23—6（1959）

文中提供海藻萃取与副产物利用的流程图暨实验方法。不用稀酸，而用温水（60°）进行处理，使在萃取后褐藻胶粘度不至下降。因此从同一样品可以萃取出褐藻胶，甘露醇，KCl，I，与其他胶态物质。文中并叙述如何分离这些化学物质。

工业褐藻酸钠的中和与未反应的残留酸基团的关系

Fumto Kasahara，日本工业化学杂志，61，1196—2000（1958）；C. A. 55，23871^a

在酒精中中和制备的工业品褐藻酸钠中含有许多未反应的残留酸基团。文中对中和条件、例如酒精浓度、反应温度，褐藻酸凝胶的粒度与含水量、聚合度对残留酸基团分量的影响作出研究。

对海藻干褐藻酸盐萃取中进行酸预处理

Shingo Miyake，日本工业化学杂志，61，1204—6（1958），C. A. 55，23871^b

研究了酸处理的条件。实验结果说明不必使用 $>0.2\text{N HCl}$ ，先前浸水溶胀可以缩短处理时间。萃取出的Ca量如预先溶胀处理可以降低，如提高萃取温度其量会增大。

未反应的残留酸基团对工业品褐藻酸盐溶液性质的影响

Fumio Kasahara，日本工业化学杂志，61，1200—4（1958），C. A. 55，23871^c

当在酒精中中和褐藻酸凝胶时，有些酸基团还未反应。褐藻酸钠的粘度以及伴生的聚合程度在未反应酸基团增多时均会下降。褐藻酸钠粉在贮存中粘度下降程度随着残留酸基团的量增大而增剧。以溶液来说，在贮存中粘度降低也随着残留酸基团增多而增剧。

中国经济褐藻的化学组成 II

纪明侯等，海洋与湖沼，5 1—10（1963），4 161—8（1962），C. A. 60，5890^o

对人工养殖的海带（*Laminaria japonica*）与青岛与大连野生的海蒿子（*Sargassum Pallidum*）和青岛野生的海黍子（*Sargassum kjellmanianum*）的化学组成季节性变化

作出研究。化学组成的季节性变化涉及到不同藻类中的褐藻酸，粗蛋白质、甘露醇，K，I，与灰分的含量。海带中褐藻酸含量以六月份最高，达32.0%；九至十月下降；3—5月份粗蛋白质最高，六月以后又下降；甘露醇与褐藻酸和蛋白质刚相反，K与灰分显然是平衡的，碘则波动。所以有不同可能是由于不同海区中海水的水文和化学组成有关。

褐 藻 酸

Arne Haug, 挪威专利, 105, 975 1965, 2, 6, C. A. 63, 6796.

不同种类的海藻先用中性碱金属盐溶液或稀酸顶萃取以后再用水萃取。例如，将干的岩衣藻 (*Ascophyllum nodosum*) 用50倍的 2N NaCl 溶液萃取4~5小时。取出这种萃取液后，再在搅拌下用50倍的水于50°下萃取。用CaCl₂ 或酒精从滤液中沉淀出褐藻酸，得率20~25%。

从褐藻类萃取褐藻酸和褐藻酸盐

A. Visweswara Rao, I. C. Mody, *Indian J. Technol.*, 3, 261—2 (1965) C. A. 63, 16129^a

从生产于印度 Saurashtra 海湾的海藻提取褐藻酸 (I) 的最适条件的测定。从三个不同海区采集该种植物，洗净、晒干。从Okha, Dwarka与Porbandar 采得的分别含有41.2, 33.4和38.4%的灰分；10.08, 4.85和7.12%的 (I)；7.89, 8.83和15.08%的水分（均按干基计）。制备 (I) 的钠盐时，将100克的干粉用500毫升的 3% Na₂CO₃ 于搅拌下处理，次日离心。用30~50毫升的2.5% NaClO 将该项溶液漂白，在60°下蒸干制得片状的褐藻酸钠（某个别试验系将未漂白的溶液用 80 毫升的 0.1N HCl 中和，漂白以后蒸干）。为获得褐藻酸钙时，加入110毫升10% CaCl₂，将混合物离心处理，以后洗涤所得沉淀再干燥。为获得 (I)，用1.0N HCl (pH 2~3) 200毫升处理可使 (I) 成为凝胶沉淀，通过纱布过滤，洗去余酸，压干后干燥。也可以加HCl (pH2—3) 到褐藻酸钙中以制备 (I)，加入后搅拌3小时，离心后干燥。除干燥外，反应均在≤32°下进行。从褐藻酸钙制 (I) 较从褐藻酸钠的为佳；后者是一种凝胶不能充分洗净，含灰分较多。

从海洋资源制取非纤维素型多糖类

G. K. Sutherland, *APPIITA*, 19, 17—22 (1965)

有广泛用途的海产多糖类中包括褐藻酸钠，鹿角菜胶，琼脂等。它们都可以和植物粘胶相比拟。文中特别着讨论前两种的来源，可能的分子结构，溶解度，流变学特性，成凝胶性，保护胶体作用，成膜性与其和蛋白质的反应。

褐藻胶 从西班牙海藻类制取

J. Villegas, *Bol. Inst. Espan. Oceanog* No: 123, (1966), C. A. 65, 9079^d

由西班牙产海带 (*Laminaria ochroleuca*) 提取的褐藻胶, 并列西班牙工业上用途。

海 藻 胶 体

Guisseley, Kenneth B., *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2nd, Ed. 1968, 17, 763—84 C. A. 70, 81152^v

关于褐藻胶的化学结构、性质、来源、制法和用途的评述。参考文献54篇。

从褐藻回收褐藻酸盐

Zverev, D. I. Afonin, B. P. Sendzimerzh, A. L. 等, 苏联专利 229, 213 (1968, 10, 17), C. A. 70, 85083^v

用 Na_2CO_3 水溶液在汽蒸的海藻中处理回收褐藻酸盐, 用水稀释制成的褐藻酸钠溶液, 静置澄清后过滤, 又再稀释和过滤。用 H_2SO_4 处理滤液, 分出沉淀的褐藻酸, 洗涤, 用 NaHCO_3 处理后干燥。为增大产物的产物, 使用囊链藻 (*Cystozira*) 作为原料, 其结果在纯碱溶液中增大了褐藻酸钠得率。

用二氧化氯对褐藻酸漂白

Aktiselskabet Protan, 挪威专利, 76, 877 1950, 5, 22, C. A. 44, 9086ⁱ

粉末状的褐藻酸含水分 20~90% 的可以用气态的 ClO_2 漂白, 其时 pH 保持在 0.5~3.0。

褐 藻 酸 钠

Masuo Murakami Kinehiko Akagi, 日本专利, 1629('52)1952/5/9, C. A. 47, 6071^d

在酒精中的褐藻酸凝胶, 可用 AcONa 中和, 过滤, 再在 80° 下干燥。

褐 藻 酸 的 脱 色

Fumio Kasahara, 日本专利, 1130 ('52) 1952, 4, 1, C. A. 47, 6071^d

用镁盐处理从褐藻得到的褐藻酸碱金属盐; 可除去蛋白质与色素成为含色素较少的产物。

褐藻酸的脱色与提纯

Shigeo Jinbo, 日本专利, 1533 ('52) 1952, 5, 2, C. A. 47, 6071^c 参看 C. A. 46, 11512^c

在MeOH中的褐藻酸凝胶用氯气或氯水漂白。

褐藻酸钠的漂白

Kaoru Ohkubo, 日本专利, 1532 ('52) 1952, 5, 2, C. A. 47, 6071^a

用由 NaClO 和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 混合物处理褐藻酸钠溶液, 使它一部分转化成为褐藻酸钙。

用电解法制备与提纯褐藻酸

V. 电解漂白与电渗析法制备脱色的褐藻酸

Yoshio Kojima, 日本水产杂志, 22, 180—3 (1956~7), C. A. 52, 165^c 参看: C. A. 52, 4730^b

褐藻酸(I)制剂的脱色如用电解漂白法更为适合, 这时将(I)的萃取物溶入NaCl溶液中, 在电解时NaOCl能很有效地进行脱色。漂白作用与电流密度无关, 但受到NaCl浓度的很大影响。当电流密度为3.56安/分米², NaCl为0.8~1.0%时最佳。更高浓度的NaCl(I)的产率将下降, 也会降低N含量与产物的粘度, 但灰分却增大。在最佳条件下, 制品是白色的, 产率按开始的海藻重量计为13—14%, 灰分为5%, N为0.13%, 特性粘度为2。在后续的室法电渗析后制剂中灰分含量相对地降低了。如是制得的(I)凝胶, 含灰分0.87%, N 0.12%, 特性粘度为2。在电渗析中电能消耗达233瓩小时/公斤, 可见较氯漂白耗电量大得多, 但产品很好。

VI. 电渗析用的隔膜

上列文献, 184—90。

作者在电渗析中曾试验各种阴极隔膜, 这是按照在中电解室中pH变动, 电流效率与(I)的质量进行比较。结果找出有两种类型的膜, 其中用丝—布火棉胶, 膀胱膜, 羊皮纸与玻璃线时会迅速降低其基始的高效率, 但用滤布、火棉胶, 滤布, 滤布-铬动物胶, 无釉瓷与耐纶、火棉胶时可保持其低效率。对褐藻酸进行电渗析时, 前一类的隔膜是较佳的。

Ⅶ. 电 极

上列文献, 191~4。

作者试验了Pt、Fe、Pb、Ni与石墨电极在3室体系槽中考查从粗褐藻酸钠溶液电解制造褐藻酸的适应性。试验了这些电极对电能消耗, 电流效率与(I)的组成与质量影响的比较。Pt是最佳的阳电极。作为阴极, 镍与石墨最佳。

褐藻酸与其衍生物的漂白

Henkel & Cie, G. m. b. H., 法国专利, 1, 360, 504 1964, 5, 8; C. A. 62, 4654^b

先用NaOCl (或NaOBr) 后用ClO₂处理粗的褐藻酸盐溶液可以避免该溶液的粘度损失太剧。例如, 加入1.3% (按褐藻酸量计算) 的0.5%NaOCl溶液于100升的0.1%粗褐藻酸盐溶液中。5分钟后用5% HCl于pH 2下使褐藻酸沉淀。在20°下用0.35% ClO₂处理得出粘度为162,200厘泊的溶液。

褐藻酸复合盐

T. Ingham, 英国专利, 13,777 1913, 6, 14; C. A. 8, 3843^o

用Al, Cu, Cd, Fe或Zn的盐类或这些盐类的混合物处理含有过量碱金属或NH₃的碱性金属褐藻酸盐溶液中以制成复合盐。该项溶液仍保清沏但变为更粘, 可以使用作为印度橡胶或树脂的添加剂, 也可以处理织物, 线、线板, 皮革等。使用可加, 也可不加拒水剂如蜡、鲸脂或亚麻仁油等。

褐藻酸盐的制取

Norsk Tangsyndikat, 英国专利, 5,146 1914, 2, 27; C. A. 9, 2297¹

可以从海藻的梗, 通过拔除外皮, 磨、切或其他机械处理以取得褐藻酸盐。切碎后用温水浸取, 漂白。

褐藻酸

O. Reynard, 英国专利, 316,119 1928, 4; 23 C. A. 24, 1651^o

可以从海藻沥取褐藻酸与其盐类, 即将其与一种碱溶液共沸热1小时以内, 在离心磨内

将浆状物研磨，磨配有细的筛，用热水稀释达其原料海藻重量的8~10倍，在4小时内过滤（从碱处理算起）。将滤液流经冷却器进入沉淀剂，如 CaCl_2 溶液，中，分出不溶的褐藻酸盐，洗涤，制成膜，干燥到只含0.5%水分。通过浓 HCl 的作用从膜制成褐藻酸或是与碳酸钠或钾反应制成褐藻酸钠或钾。文中也提到如何制成褐藻酸铵。

褐 藻 酸

Otto Reynard, 美国专利, 1,778,688 1930, 10, 14, C. A. 24, 5768⁴

同C. A. 24, 1651

褐 藻 酸

Tomowo Miwa, *J. Chem. Soc., Japan*, ,51, 738—45(1930); C. A. 26, 734

讨论从四种海藻制得的褐藻酸的研究指出均能产生甘露糖醛酸，它可以作为辛可宁或番木鳖碱的盐类而分离。因为古罗糖醛酸与甘露糖醛酸均能产生同样的脘类，两者用这种方法不能分离。

褐 藻 酸

Donald E. Clark, Harland C. Green, 美国专利, 2,036,922 (1936, 4, 7); C. A. 30, 3443¹

制备供多种用途的纤维状褐藻酸时，系从新鲜海藻沥取，将其放含一种碱的加热溶液中消化，如 Na_2CO_3 ，将不会与褐藻酸反应成为不溶性的褐藻酸盐，直至海藻变成纸浆状物，将其与 CaCl_2 溶液混和使 CaCl_2 与褐藻酸盐完全反应，除去液态物，再用水洗涤纤维状的褐藻酸钙，用冷 HCl 使纤维状的褐藻酸分离，再加洗涤。

纤维状褐藻酸

Harland C. Green, 美国专利, 2,036,934 1936/4/7; C. A. 30. 3443¹

将海藻用冷沥取法处理，用碱，如 Na_2CO_3 溶液中消化（不必加热），粉碎消化的纸浆状物，在冷水混和后过滤，将滤液与冷的盐类，如 CaCl_2 溶液混和使其从褐藻酸钠溶液中成为褐藻酸的不溶盐而沉淀，分离沉淀物放入一种酸，如 HCl 中处理使褐藻酸游离，而后分离，并用冷水洗净。

干的褐藻酸水溶性盐类

A/S Protan, 挪威专利, 73,484 1948, 5, 10; C. A. 42, 7462^h

用碱性试剂处理海藻可以制得水溶性的褐藻酸盐类, 用酸分离出褐藻酸, 混入有机溶剂, 如酒精或丙酮中, 它们可以溶解水但不溶褐藻酸盐, 用碱中和只剩一些水分, 可以将产物干燥。

褐藻酸

Fumio Kasahara, 日本专利, 174,264 1946, 12, 10; C. A. 44, 962^s

制取褐藻酸钠, 可以将海藻与NaOH共煮, 而后使用NaCl进行电解。在阳极收集褐藻酸。从褐藻酸钠与NaCl产生的NaOH可以制褐藻酸钠, Cl₂则用于消毒与漂白。

褐藻酸, 凝胶化的汽油

R. F. Berthier, J. F. P. E. Labour, 法国专利, 948, 267 (1949, 7, 27); C. A. 45, 4032^b

海藻或工业品的褐藻酸可以与3%的Ba(OH)₂与NaOH分别共沸或拼合共沸6小时, 后过滤, 用HCl酸化以制纯的褐藻酸, 它可以使烃类凝胶化, 如对汽油。

高粘度褐藻酸

Takeo Takahashi, Koji Kimoto. *Repts. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*; 1, 119—50 (1951) C. A. 45, 5000^d

褐藻酸钠(I)是一种在接近pH7下出现最大 η 的一种典型的有极性高分子电解质(粘度用配有不变剪割力的新型粘度计测定借以适应于非牛顿式的流体)。粘度当加入NaCl或Na₂CO₃(或任何一种低分子电解质)后消失, 在适度稀释后 η 浓度因数也下降了。按Andrade方程式, η 随温度而变, 从此计算1%的(I)的流动性的活化能是约5000卡。按照Arrhenius方程式当浓度很高时是这样, 否则一般是按Baker方程式(C. A. 7, 4069)的(但符合不是太好), 从此再结合Sakurada方程式就可以粗略地估计出褐藻酸钠胶态颗粒的形状与比容。加入1%的Na₂CO₃其形状将转变为球形其主轴约等于副轴的8~9倍, 每1克纯的高度聚合的(I)将能凝住3500毫升的水。以碱金属与NH₄的褐藻酸盐来说, 其当量电导率随着稀释度增大而增大, 但达到某一限度为止, 随后就不变或降低; 如在碱类, Mg与三乙醇胺中褐藻酸盐依Kohlraush方程式(*Am. Physik*, 148, 443 (1872))随聚合度, m , 不同而变。以褐藻酸碱金属盐来说其离子强度在较高 m 时则较低, 且褐藻胶的离解

度也同样地产生变化。在悬浮液中的褐藻胶于无机酸存在时就易于解聚。其水解的速度常数于80°时随HCl（同样地H₂SO₄或HNO₃）浓度的 n 次方产生直线关系；它在1.86N HCl中于80°下经计算出活化能为24.3千卡/克分子。在低浓HCl和低温度下水解进行有随HCl的解离常数直线的关系，在水中单独并加热时，则随时间而变，其速度随解离的氢离子吸附在褐藻胶凝胶的量而增大。中性的褐藻胶如(I)是稍为稳定的。

高粘度褐藻酸 I. 褐藻酸盐的电导率

Takeo Takahashi, Koji Kimoto, Yoshio Takano, *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* 72, 292—5 (1951) *C. A.* 46, 811^d 参看 *C. A.* 45, 5000^d

褐藻酸的化学特性 I. 褐藻酸的制法

V. A. Evtushenko, *Kolloid Zhur.*, 16, 255~63 (1954), *C. A.* 48, 13358^e 参看 *C. A.* 48, 13631^f

当用AcOH使褐藻酸钠(I)溶液酸化后再透析数星期，该项制成溶液是乳光色但没有沉淀物形成，剩余的固体基本上没有灰分。曾用四种方法滴定该溶液得出当量为176~180的褐藻酸(II)。用HCl或H₂SO₄制得的沉淀可作为酸酐。由在水中的粘度看，(II)的分子量为221,000；(I)的分子量为110,000。(II)的单乙酯与双乙酯的混合物可以按同一方法进行制备。

褐藻酸的化学特性 I. 褐藻酸的制备

V. E. Eytushenko *Colloid J.*; (苏联)16, 253~9 (1954); *C. A.* 49, 6699^d 参看 *C. A.* 48, 13358^e

制造褐藻胶中的机理 II. 游离褐藻酸的溶液

Noboru Suzuki, *Bull. Fac. Fisheries, Hokkaido Univ.*; 4, No. 1, 60~64 (1953) *C. A.* 49, 1241^f

用HCl处理使褐藻胶转化成为褐藻酸。褐藻酸的平均解离常数为 0.87×10^{-1} 。Na₂CO₃是先经HCl处理过从褐藻制成的褐藻酸的良好溶剂。

III. 复分解的褐藻酸钙溶液

上列文献，65~8。

狭叶海带 (*Laminaria angustate*) 的真组织与髓细胞中有褐藻酸钙作为细胞间物质，已由显微化学观察证明。