

褐藻胶国外研究文摘汇编

第 二 辑

整 编：甘纯玑

编 译：潘学渊 甘纯玑 甘璇玑 朱鹏伟

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

第六部分 分析方法

在奶制品中检测褐藻酸钠

Charles W. Shroeder Phileas A. Racicot *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*,
13, 165—6 (1941) *C. A.* 35, 2987³

由糊精试验正反应指出其中含有褐藻酸钠。用HCl对食品和乙醇进行处理使胶沉淀。将胶溶入0.1N NaOH中再用经Fe₂O₃饱和的浓H₂SO₄ 1毫升处理。有褐藻酸钠时产生紫色，在较浓溶液中转为棕黑色。

用呋唑法检定与估测糖与糖苷类

Huzio Egami, *J. Chem. Soc., Japan*, 62, 277—80. (1941). *C. A.* 36, 4948⁴

当检定和估测多糖类与其衍生物时系将0.05~0.40毫克样品溶入10毫升N H₂SO₄中。应用水冷却下与0.3毫升0.5%的呋唑乙醇溶液混和，以后再在水浴上加热10分钟(Gurin法)。使用滤光片S₆₁, S₅₇, S₅₅, S₅₃, S₅₀, S₄₇, S₄₅与S₄₃将溶液放在Pulfrich光度计中检查。葡萄糖、甘露糖，半乳糖，果糖、山梨糖，左旋葡聚糖，鼠李糖，木糖，阿胶糖，古罗糖醛酸钡，甘露糖醛酸钡，褐藻酸（用NaOH中和），钙硫酸软骨素，AcH与BzH都会变成红色到棕色，但所有的对S₅₃都产生最大吸收率，吸收率的大小与浓度成比例。这种关系可以用以进行定量。一般说，吸收带在有糖醛酸时最为显明，对已酮糖，已醛糖与戊糖则依序减弱。葡糖胺，葡糖酸，甘露醇，抗坏血酸与麴酸则无颜色反应。与AcH和BzH将会成红色，但用S₅₃未呈现吸收带。与HCHO得出暗棕色沉淀。

海藻中的含碘量与海藻中其他组成的数据

H. Baggesgaard - Rasmussen Gudrun Bjerresø *Dansk Tids. Farm.*, 15,
121—58 (1941) *Kem. Maanedssblad*, 22, 68—78 (1941); *C. A.* 38, 1977⁴ *Chem.*
Zentr. 1941, I, 2849

文中先对碘的生产进行评述后再说明采用下方法测定海藻中的I。将风干的海藻与NaOH, KNO₃, Na₂CO₃和K₂CO₃共同熔化。将熔融物用HNO₂萃取。中和该溶液，再逐滴加入Br₂用无水HCO₂H除去过剩的Br，加入KI再用Na₂S₂O₃滴定。再对海藻检测溶解盐，不溶性灰分，Cl, K, Na, 其他金属，S与磷酸盐等的有机组成

分的利用提出建议,其中包括岩藻聚糖,岩藻多糖,岩藻糖,海藻淀粉,褐藻胶,单糖类与纤维素。也讨论了海藻的干馏,发酵与生产纤维素,肥料与饲料的方法。

糖 醛 酸 的 测 定 法

R. M. McCready, H. A. Swenson, W. D. Maclay; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*; **18**, 290—1 (1946). *C. A.* **40**, 4002⁹

对果胶质(1.5小时)与对褐藻酸(2小时)样品在145°下与19% HCl在油浴上加热,得到定量的CO₂。若与12.5% HCl对果胶也会得到同一结果,但反应时间要延长到5小时,但对褐藻酸得率稍低。即使有适量的菊粉,动物胶,葡萄糖-δ-内酯,淀粉,蔗糖,草酸或粘酸也无影响。文中并叙述对0.250克或更少些果胶样品进行反应的设备。

辨识褐藻酸盐类的方法

J. Dumas; *Ann. chim. anal.*; **29**, 114 (1947) *C. A.* **41**, 5055^h

褐藻酸盐与CaCl₂反应生成白色、海绵状沉淀,可以用手指挤压,表现典型的纤维状结构。

粗略测定海藻中的甘露醇、褐藻酸与混合岩藻糖

M. C. Cameron, A. G. Ross, E. G. V. Percival; *J. Soc. Chem. Ind. (London)*; **67**, 161—4 (1948). *C. A.* **42**, 7200^d

文中列举方法如何粗略估测磨碎海藻样品中的甘露醇,用高碘酸盐氧化法;褐藻酸用分离再用HOAc从Ca(OAc)₂中置换法,海藻淀粉用水解成葡萄糖以后用Shaffer-Somogyi试剂法;岩藻糖(水解后)用高碘酸氧化再由释出的HOAc量估测。

测定在食品中的增稠剂,特别是测定肉食品中的角豆树 (St. John's bread, Carobean) 粉

O. Wyler *Mitt. Jobensm. Hyg.*; **41**, 46—55 (1950) *C. A.* **44**, 7455^h

将磨细的肉(100克)与200毫升H₂O共同回流加热1/2小时;与脂肪和浮悬的颗粒分离,用富含麦芽酵素与Carrez I (K₄Fe(CN)₆)和II (ZnSO₄)的麦芽浸汁处理。将制成的提纯无淀粉溶液(5毫升)于有Carubin存在下的2—3毫升10%单宁溶液中反应沉淀成为粗片,它将不溶入乙醇中,如加入孔雀绿则转为绿色。Carubin(苜蓿素)可以在水溶液中(0.01%)或在香肠中(0.1%)检出,但感官试验要高达3%才能检出。……果胶与

褐藻酸盐可以用 ThNO_3 从浓溶液中检出，1%的果胶溶液可以用2% KOH 使其形成凝胶此时褐藻酸盐还是保留在溶液中。糖醛酸可以用茚并树酯酚反应检出。

褐藻酸钠的快速检法

A. Gädeke *Z. anal. Chem.*, **131**, 428—9 (1950) *C. A.* **45**, 1915^b

于含有3—15毫克褐藻酸钠的25毫升溶液中加入40毫升的0.1N $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液+100毫克 Ag_2SO_4 +5克 K_2SO_4 。在经常振荡下徐徐煮沸2分钟。加入冷水掺成100毫升，再通过干燥滤纸过滤。用标化的 Fe^{2+} 溶液将50毫升前项滤液滴定，用试亚铁灵指示剂试出终点。1毫升的0.1N溶液=1.2毫克的褐藻酸钠。

在混合物中测定果胶质与褐藻酸盐

W. Pilnik G. Rothschild *Mitt. Gebiete Lebensm., Hyg.*, **42**, 409—12(1951).
C. A. **46**, 662ⁱ

将果胶与褐藻酸盐的混合物溶入水中，用乙醇或丙酮沉淀后再使沉淀物脱羧。制成的糖醛酸代表果胶与褐藻酸盐的混合量。用一种果胶酶萃取物处理一部分的溶液成为低分子的可溶性物质，沉淀物中就是以褐藻酸盐为主，它经脱羧后，可以作为糖醛酸测定。

褐藻酸的化学测定，并与水溶性纤维素比较

R. Nen *Deut. Lebensm.-Rundschau*, **46**, 207—8 (1950) . *C. A.* **46**, 8574^d

用 HCl , H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Al , Cu , Ag , 和 Fe 盐类均可使褐藻酸盐(1%)，乙基纤维素和乙醇纤维素沉淀，但用单宁或硅钨酸就不能使其沉淀；它们会使Fehling溶液还原，与季铵化合物成沉淀，即使在0.005%浓度下也会与3-甲基吡啶和 HCl 在加温时产生紫色反应。乙醇酸纤维素与乙基纤维素与二羟基茚类(1, 6-2, 3-和2, 7-衍生物；在浓 H_2SO_4 中的0.01%溶液)反应成红色，褐藻酸盐则不会。当将 HCl 加入到0.1%褐藻酸盐溶液(5毫升)后再离心，分离，蒸发到干以后加入氨水，再加热，可以与亚硝基铁氰化钠的5%水溶液成蓝绿色(与乙醇酸纤维素和乙基纤维素有别)。在发膏，发乳，甘油剂与冰淇淋中有0.2—3.5%的褐藻酸盐。如在这些制剂中有脂肪时，在用 HCl 沉淀之前要先用轻石油醚或乙醚除去。

在绞缬或纱中测定少量的褐藻酸盐

E. G. Brown, T. J. Hayes, *Analyst*, **77**, 445—53 (1952) . *C. A.* **46**, 11693^c

该方法系使褐藻酸水解成为呋喃甲醛而后与Bial试剂 (*Deutsche med. Wochschr*, 28, 253, 1902; 29, 477, 1903) 反应; 成为绿蓝色可以检测 (用Spekker光度吸收计或其他适当仪器)。即使每升仅含0.8克的褐藻酸也可以测出。文中也叙述如何从纒綯中抽取褐藻酸盐。

阴离子型多糖类与洗涤剂因光异色反应

Anne Levine, Maxwell Schubert; *J. Am. Chem. Soc.*; 74, 5702—6(1952).
C. A. 47, 1462ⁱ

叙述包括褐藻酸钠在内的多种阴离子型多糖类的检测法。

稳定剂的检定法

M. H. Ewart, R. A. Chapman; *Anal. Chem.*; 24, 1460—4 (1952). C. A. 47, 1895^o

见“食品部分”。

硫酸铈用于工业有机分析

Koji Kimoto; *Repts. Inst. Ind. Sci., Toky Univ.*; 3, 20—55 (1952).
C. A. 47, 5295^o

包括甘露醇在内的一元醇类或多元醇类均可用1~2N $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 处理后再用1~N FeSO_4 进行反滴定。

褐藻酸与褐藻酸盐类的分析

E. G. Brown; *Ind. Chemist*; 29, 157—9 (1953). C. A. 48, 80^o

评述褐藻酸与褐藻酸盐的测定方法。参考文献48篇。

可可食品中褐藻胶与植物胶检测的报告

Flora Y. Mendelsohn *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists.*; 36, 599—601 (1953).
C. A. 48, 8984^a

综合报道含有可可的奶制品中如何检查 (1) 未含植物胶或褐藻胶; (2) 加入槐豆胶; (3) 加入槐豆胶与褐藻胶。也可以检出角叉菜与阿拉伯胶。所列方法除对褐藻胶外均能

适用。

用醋酸—铁试剂对酸酯表现的化学与组织化学的行为

J. Immers, *Exptl. Cell Research*, 6, 127—33 (1954). C. A. 48, 9438^f

用作检查玻璃糖醛酸 (I) 和其他粘多糖的, 由Hale引用的 (C. A. 40, 6537^g) AcOH-Fe²⁺ 试剂, 可以用以检查酸酯类中硫酸和磷酸基团的通用试剂。对糖醛酸残基 (褐藻酸) 也适用。

分离、检定与鉴别奶制品中较常见植物胶, 特别是褐藻酸盐的步骤

Herman N. Bundensen; Mathew. J. Martinek, *Milk and Food Technol.*, 17, 78—81, 105 (1954). C. A. 48, 14102^b

在有其他植物胶存在下分离褐藻酸盐时系将褐藻酸盐作为褐藻酸分离而后再用饱和的硫酸镁溶液重新溶解与蛋白质型沉淀分开。使用铁—硫酸试剂通过生色反应鉴定的褐藻酸盐。文中列举有助于鉴定和与其他植物胶判别的试验反应的特征。各种植物胶即使在每100毫升中低到0.1克的浓度也可以检出。

使用离子交换柱回收与定量收集褐藻胶中的二氧化硅

E. G. Brown, T. J. Hayes, *Mikrochim. Acta*, 1954, 522—31. C. A. 49, 98^c

设计下列步骤以测定商品褐藻酸钠中的少量溶解型SiO₂。取出可含10~250微克SiO₂的溶液。让溶液在pH 8~10下流经含15克提纯Amberlite IRA-400的交换柱。溶液通过后再三次各用25毫升部分的水洗涤。迅速量出10毫升2.5N NaOH放入树脂中置换出SiO₂。将流出液集入已贮2.8毫升10N H₂SO₄的聚乙烯烧杯中再两次各用15毫升的水洗柱。用塑料捧搅和流出液, 移入50毫升容量瓶中, 稀释到标, 按Milton (C. A. 45, 8403^d) 方法对6毫升部分进行测定SiO₂。本方法对硅酸盐类与氟硅酸盐类也适用。

测定桔子果酱中的果胶、纤基醋酸钠与褐藻酸盐

J. Koch, G. Bretthauer, *Deut. Lebensm. - Rundschau*, 50, 162—5 (1954). C. A. 49, 5719^f

在制造桔子果酱 (I) 时有可能使用代替果胶 (II) 的, 如10%羧甲基纤维素钠 (纤基醋

酸钠KN, (I)), D-甘露糖醛酸聚合物的钠盐 (Cohäsal或Manucol, IV) 的水溶液, 用量为7.9% (I) 20% (II) 或 (V)。如使用 (II) 型代替品时, 羟乙基甲基纤维素(纤维醋酸钠SL, V), 需要冷冻。检查 (II—V) 时, 文中列举其沉淀方法, 从 (I) 的乙醇溶液开始, 后用热水溶出 (II—IV) 后再沉淀。对 (I) 用NaOH或NH₄试剂; 对 (II) 用CaCl₂或HCl; 对 (IV) 用Ba(OH)₂或UO₂(NO₃)₂。对 (V) 即 (I) 溶液的残留物, 先用冷水浸渍, 过滤, 用ZnSO₄和K₄Fe(CN)₆溶液将滤液澄清, 再用单宁溶液处理 (有浑浊度说明有V); 也可以直接在 (I) 中检出。试验中沉淀次数愈多, 检出愈准确。

检出水溶性粘合与加稠剂的新方法

E. Letzig, *Deut. Lebensm. Rundschau*, 51, 41—7(1955). C. A. 49, 10550^g

对下列加稠剂溶液粘度产生影响的H₂SO₄, KOH与某种果胶酶制剂的作用进行了测定。加稠剂中有: 高的与低度酯化的果胶, 褐藻酸钠, 聚丙烯酸钠; 聚丙烯酸酯, 乙醇酸纤维素钠, 乙醇酸支链淀粉钠, 乙醇酸淀粉等。也列出加碘和加入 CaCl₂, Pb(OAc)₂, Cu-SO₄, 苦味酸后该加稠剂的颜色反应。

用示差沉降法测定微分比容

W. G. Martin, W. H. Cook, C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 34, 809—14 (1956). C. A. 51, 803ⁱ

测定了褐藻酸钠的微分比容为 0.54 ± 0.06 。

用红外光谱半定量估测褐藻酸盐的组成

Mackie, W., *Carbohydr. Res.*, 20 (2), 413—15 (1971). C. A. 76, 59937^h

从褐藻酸红外谱图中在808与787厘米⁻¹的峰区面积可以约计在多糖类中甘露糖醛酸-古罗糖醛酸的比例, 重现性达到10%以内。

红外光谱法测定褐藻酸盐的组成

Filippov, M. P. S *Chem. Zvesti* 28, (6), 817—19 (1974). C. A. 82, 140402^a

用红外光谱法定量聚合物中的糖醛酸

Bociek, Stephen M.; Welty, David; *Carbohydrate Res.*; 42 (2), 217—26 (1975). C. A. 83, 99639^F

与羧酸衍生物官能团有关的红外吸收带,可用于分析褐藻酸盐与果胶。分别可以测出果胶中的酯、酰胺与糖醛酸盐的含量与褐藻酸盐中糖醛酸盐的含量;这是从用D₂O—磷酸盐缓冲溶液中的酯—羧基延伸带(1740厘米⁻¹),酰胺带(1650厘米⁻¹)和羧酸盐反对称带(1607厘米⁻¹)等光谱求出。所得结果,准确度可在±2—4%范围内,而且是自相一致的,与一些已经具有的可靠成果相吻合。该方法可用于测定其他多糖类中的羧酸衍生物。

使用固体采样技术的无焰原子吸收法 测定聚合物中痕量金属

Henn, Earl L.; *Anal. Chim. Acta*; 73 (2), 273—81 (1974) C. A. 82, 73724^S

使用无焰原子吸收与固体采样技术的方法于测定聚合物中痕量金属,如Fe, Cu和Cr(聚合物如聚丙烯酰胺,褐藻酸钠等,以此和聚合物溶液所得结果进行比较),文中并讨论了要获得最大准确度与灵敏度的最适条件以及各种基体的干扰作用与聚合物中各种痕量金属不均匀分布的影响。用固体采样技术时,测出极限为-0.01ppm。

在色谱测定有机碱中使用甲醛处理的褐藻酸

J. S. Foster, J. W. Murgin; *Analyst*; 86, 32—6 (1961). C. A. 55, 21479^S

褐藻酸,经用HCHO适当处理后,可在工厂中从溶液分离有机碱的羧型阳离子交换介质。先从水溶液中进行吸附而后再用(NH₄)₂SO₄洗提再对马线子碱(I),磷酸古柯碱(I),酸式石炭酸肾上腺素与喹啉盐酸盐等进行分光光度法检查。

用色谱法与电流变渗析法 (electrorheophoresis) 检查与鉴定有机增稠剂

Mlle. S. Stoll, Mlle. Y. Drat; *Ann. Fals. Expert. Chim.*; 55, 159—76 (1962). C. A. 57, 16948^d

用作增稠剂的植物胶,植物粘液,果胶,琼脂,褐藻酸盐,淀粉与纤维素衍生物均可用

纸上层析与电流变渗析法分离,方法是先在封管中于 100° 下用 H_2SO_4 使样品水解。色谱图用Partridge邻苯二酸苯胺(0.93 PhNH_2 克+1.66克 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ +100毫升 H_2O -饱和 BuOH)展开。

在天然光学活性离子交换剂上色谱分离消旋 物Ⅱ. 在褐藻酸上分离消旋物

Krachanov, Kristo G., Popova, M., 等. *J. Chromatogr.*, 43 (1), 66—71 (1969). C. A. 71, 95208^b

可以在褐藻酸(Ⅰ)色谱柱上分离(±)苏- $\text{PhCH}(\text{CH}_2)\text{CHPhCO}_2\text{Me}$, (±)-赤- $\text{PhCH}(\text{NH}_2)\text{CHPhCO}_2\text{Me}$ (Ⅰ)与ritaline(利他林, 苯胍啉醋酸甲酯)柱填料使用本文作者(1968)介绍的聚古罗糖醛酸(Ⅱ)交换剂。分离随(Ⅰ)的溶胀程度不同而异(最适为10—25毫升/克)。(Ⅰ)的异性体首先从(Ⅰ)中分离洗出, (+)异性体首先从(Ⅱ)的柱上洗出(Ⅰ)的盐酸化物可在褐藻酸钠柱上分离。

多糖级分组成成分的初步分析

Ovodov, Yu. S., Adamenko, M. N., *Khim. Prir. Soedin.*, 5 (4), 203—6 (1969). C. A. 72, 74570^u

在amberlite IR-120, Charcoal-Celite (1:2)和生物凝胶上作凝胶过滤对多糖类级分(Ⅰ)进行分离后于 $250\text{m}\mu$ 检测其紫外吸收。最佳的结果系用DEAE-Cellulose与凝胶过滤。所用样品计有:葡聚糖, 硫酸葡聚糖, 菊粉, 阿拉伯胶与褐藻酸。将直径为27毫米的柱用1% Me_2SiCl_2 在 C_6H_6 中处理; 5克的DEAE-Cellulose则用0.5N HClHO_2 , 0.5N碱处理后用水处理到中性反应。将纤维素加入柱中再用0.05M NaH_2PO_4 洗涤。在 NaH_2PO_4 中的(Ⅰ)也加入到柱中。用同一溶液洗提中性化合物; 对酸性化合物则用0.2MKOH。用凝胶过滤时系将2.5克的生物凝胶(从R-10到R-100)于室温下用 NaH_2PO_4 处理48小时。生物凝胶系在柱中用 H_2O 洗涤, 再用1毫升的(Ⅰ)在 NaH_2PO_4 洗涤而后加入。用 H_2O 作洗提剂。对各个级分用紫外吸收鉴定。

在褐藻酸与羧甲基纤维素柱上分离芳香伯胺类

Lepri, Luciano等; *J. Chromatogr.*, 49 (2), 239—48 (1970). C. A. 73, 76762^c

对上列化合物进行分离。用 HCl 水溶液, HOAc 水溶液, H_2O , $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 水溶液与 $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 作洗提剂。可以对各种异构体, 与具有不同酸碱特性的各种胺类例如从单胺产生的双胺类等进行重要的分离。可以适当分离胺类, 并可用于制备。从薄层与柱层谱所得的

数据能相符,但只是在一定Rf范围才是如此。

某些食品中增稠剂的色谱分析

Cantafora, Alfredo; Di Muccio, Alfonso; Yillalohos Dora A., *Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment.* 3 (4), 99—102 (1974). C. A. 83, 112451^t

在奶,酸牛奶与蛋黄酱中的褐藻酸钠,琼脂,角豆粉与羧甲基纤维素在鉴定时可在85% HCO_2H 中水解再在硅胶G上进行薄层色谱分析用 $\text{EtOAc}-\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ (40:50:10) 和用对茴香胺在100°下显色。还原性双糖呈亮黄色,已糖类为绿黄色,戊糖类为红栗色,糖醛酸为玫瑰色。测出的极限为0.1—0.8%。

用纸上层析法鉴定溶胀剂,特别是在洗涤剂中

O. Pfrengle, I. Hintz; *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 63, 630—2 (1961). C. A. 55, 24056^f

当监测洗涤剂与牙膏中的溶胀剂时,可以先萃取出表面活性剂。残留物用浓HCl水解使水解物通过混合床的离子交换柱以移除干扰的阳离子与阴离子。剩余的糖混合物可用纸上层析法解离。对多种植物胶、褐藻酸盐与甲基纤维素列出实验结果。

用纸电泳法鉴定多糖类胶

M. T. Cuzzoni, T. Pietra Lissi; *Farmaco (Pavia) Ed. Pract.* 16, 416—21 (1961). C. A. 56, 7564^b

文中提出鉴定某些植物胶、果胶、褐藻酸钠与羧甲基纤维素钠的一种方法。比较在 pH 4, 7和10滴度 (3.8v/厘米, 五小时, 在Schleich & Schuell 2043 B 滤纸上, 2×40厘米)。用甲苯胺蓝对电泳图着色。使用淀粉作为掺和物对每一种多糖类乃至两种掺合物进行辨识。证明电泳技术成功地在粘性食品上鉴定这些多糖类。

离子交换纸上层析解析褐藻酸盐上的 某些消旋氨基酸类

El Din Awad, Aida M.; El Din Awad, Olfat M.; *J. Chromatogr.*, 93 (2), 393—8 (1974) C. A. 81, 136467^a

用浸过褐藻酸—硅胶的Whatman No. 1纸上层析解析DL-氨基酸类,用吡啶- H_2O -戊醇-0.5% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7:7:2:6) 冲洗。对亮氨酸,丙氨酸,蛋氨酸,丝氨酸,天冬氨

酸, 异亮氨酸均能与其L-异构体析离有较大的淌度。但氨酸, 精氨酸, 酪氨酸, 赖氨酸无一定淌度, 而半胱氨酸则不能析离。含有半乳糖的糖类在褐藻酸盐纸上用 BuOH-HOAc-H₂O (4:1:5) 洗提时呈现反淌度。使用褐藻酸盐时在分离过程中包括着一种离子交换的机理。

金属离子在褐藻酸上的薄层色谱

Cozzi, Danilo; Desidcri, Pier Giorgio等; *J. Chromatogr.* 35 (3), 405—15 (1968). *C. A.* 69, 32650^c

文中研究了金属在褐藻酸上的薄层色谱, 以 10^{-2} ~1M HCl, HNO₃, HClO₃, H₃PO₄, HOAc和H₂C₂O₄展开。表列41种金属的阳离子R_f值, 检测试剂与检测量。

褐藻酸, 一种新的薄层材料

Cozzi, Danilo; Desideri, Pier Giorgio等; *J. Chromatogr.*, 35 (3), 396—404 (1968). *C. A.* 69, 37300^r

作为载体的褐藻酸, 它是一种离子交换剂和复合剂, 建议用作薄层色谱法的一种新的固定相。制备褐藻酸时系使褐藻酸粉用 2 M HCl处理。产生最佳结果的薄层厚度为250微米可以由颗粒度为<150网目的褐藻酸制取。文中列出以酸溶液方式在薄层上的R_f值: Ag⁺, Tl⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, As²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺与Mg²⁺; 用HCl, HClO₄, AcOH或水洗提, 再用NH₄HS溶液, 8-羟基喹啉溶液 (在EtOH中的1%溶液再在NH₃蒸气曝露), 玫棕酸钠 (Na rhodizonate) 溶液 (水饱和) 或双硫脲溶液 (1%在CHCl₃) 检测。作为薄层色谱用的褐藻酸的行为类似于羧甲基纤维素。

氨基酸类在褐藻酸上的离子交换薄层色谱法

Cozzi, Danilo; Desideri, Pier G.等; *J. Chromatogr.*, 40 (1), 138—44 (1969). *C. A.* 70, 112219^c

在离子交换薄层色谱法中使用褐藻酸 (I) 作为吸附剂对 31 种氨基酸类, 以 HCl, HOAc, H₂O, KNO₃-H₂O和HCl-异PrOH-H₂O作为展开剂。产生保留值是由于对碱性氨基酸类有离子交换机理。显然中性氨基酸类对 (I) 的亲合力会受到位阻的影响。(I) 与其他弱离子交换剂有不同, 较羧甲基纤维素在分析应用上更为适合。

在褐藻酸薄层上的氢离子梯度研究

Cozzi, Danilo; Desideri, Pier G.; 等 *J. Chromatogr.*, 42 (4), 532—40 (1969). *C. A.* 71, 87299^s

当用强酸类, 缓冲剂与中性盐溶液展开色谱时在褐藻酸和羧甲基纤维素薄层上形成的 H^+ 浓度梯度进行了研究。在所有条件下, 沿着薄层形成的 H^+ 浓度梯度如不是通过一种离子交换过程那就是通过被作用物的酸吸收。它与盐类象和酸类一样会产生吸收过程。pH梯度结合按质量作用定律的作用, 可在分析分离过程中应用。例如: Al, Ga和In可以按压紧吸收带分析, 因而可以在pH 1~1.4与0.2M HNO_3 -NaOAc缓冲剂下于褐藻酸薄层上显示。

芳香型伯胺类在弱离子交换剂上的 薄层色谱与电泳行为

Cozzi, Danilo; Derseri, Pier G.等; *J. Chromatogr.*, **43** (4), 463—72 (1969). C. A. 71, 116850*

研究了33种芳香伯胺类在褐藻酸和羧甲基纤维素上的色谱与电泳谱。褐藻酸出现较羧甲基纤维素更强的保留值, 两者对胺类均有显明的选择性。高压电泳可用于分离在碱性方面仅有些微差别的胺类。文中列举出胺类在有机与无机酸溶液, 水, 缓冲介质与水溶性有机溶剂中的 R_f 值与电泳淌度。已用 pK_b 值校正了 R_f 值。

磺胺类在离子交换剂薄层上的色谱与电泳行为

LePri, L., Desideri, P. G.; *J. Chromatogr.*, **93** (1), 201—10 (1974). C. A. 81, 63284^P

文中研究了14种磺胺类与其五种 N^4 衍生在强的与弱的阳离子和阴离子交换剂(以聚苯乙烯, 石蜡和纤维素作为基质)以水或水与有机洗提剂进行色谱时的行为。这些磺胺类的行为与这些化合物与其溶液的状态而且与洗提剂的质子活性有密切的关系。使用水与有机洗提剂时, 有可能对多种分离过程有影响。磺胺类在Bio-Rad AG 1-X4 (AcO^-)与硅胶薄层上的电泳行为, 象在薄层色谱法中一样, 与它们的酸-碱特征有关。

分离技术中的薄层要素

Bixler, Warris J.; France Demande; 2, 215, 991 1974/8/30 C. A. 82, 158182^P

色谱法与电泳法的要素包括有一薄层脱水固态材料, 它们是已经或是可能脱水成为凝胶, 例如琼脂糖与 $\leq 70\%$ 褐藻酸盐的混合物。这个薄层可切开成为深25微米, 相距为0.05~1毫米, 以增大其表面积。

薄层色谱法表示多糖类增稠剂与反应性染料间的键联

El-Thalouth, I. Abd; Geczy, I.; *Am. Dyest. Rep.*, 64 (10), 34, 37, 40—1 (1975). *C. A.* 84, 32561^j

羧甲基纤维素 (I) 和褐藻酸钠 (I) 增稠剂与纤维反应性染料间的反应可以使用薄层色谱法进行研究, 说明无论有无碱存在于24小时内没有产生反应的迹象。于高温和碱的存在下检出 (I) 可能形成化学键联。但在此实验条件下对 (I) 未能检出, 包括在DMF 中煮沸也一样。

生物碱在阳离子交换剂上的色谱行为 II 褐藻酸, Resyn 402, Dowex 50—X4与羧甲基纤维素钠

Lepri, L., Deseri, P. G.; *J. Chromatogr.*, 123 (1), 175—84 (1976).
C. A. 85, 124206^w

对48种生物碱类在阳离子型交换剂上的色谱行为, 以纤维素, 石蜡与聚苯乙烯作为基质同时测出酸与钠盐型。用H₂O与有机溶剂混合物, 以水相缓冲与有机相缓冲液 (有机酸的与无机酸的) 作为洗提剂。测出这些化合物在褐藻酸等的保留机理。

用气相色谱分析多糖类的热分解产物

C. T. Greenwood, J. H. Knox, E. Milne; *Chem. & Ind. (London)*, 1961, 1878—9 *C. A.* 56, 9394^e

使用气相色谱法分析挥发性产物 (2-甲基呋喃, MeOH, Me₂CO, EtCHO, 丙烯醛, 呋喃, MeCHO, CO₂与H₂O) 以及蔗糖, 麦芽糖, 麻半纤维素, 褐藻酸, 纤维素与淀粉均甚佳。该项柱系用由按重量10%的2:1邻苯二甲酸二丁酯与聚乙二醇400的混合物涂膜的60~80网目Celite。用导热析气计作检测器, 用N作载气。色谱图在50°下纪录。

用气相色谱法研究牛皮的内部结构

Esina, G. F., Chesunov, V. M., Strakhov, J. P.; *Kozh. - Obur. Prom.*, 13 (3), 23—5 (1971). *C. A.* 75, 22523^y

用褐藻酸钠, 双氰胺树脂, 羧甲基纤维素钠盐或聚乙烯醇处理牛皮使其交联, 能增大其表面积, 可用气相色谱法测检。

用作食品添加剂的多糖类分析 II 在甲醇分解 与三甲基硅烷化后的气相色谱分析

Schmolck, W., Mergenthaler, E.; *Z. Lebensm. -Unters. Forsch.*; 152 (5), 263—73 (1973). *C. A.* 79, 114040*

文中提出如何通过气相色谱法鉴定作为食品添加剂的多糖植物胶。先用甲醇使多糖类分解,以后对分离出的甲基糖苷进行三甲基硅烷化这样可以在OV—17或SE—30上分离。文中列出各种TMS—的甲基糖苷的保留时间。槐豆胶,古柯豆胶,琼脂,鹿角菜胶,褐藻胶,果胶,阿拉伯胶,黄蓍胶,刺梧桐胶与甲基纤维素分析时均可使用此法。对古柯豆胶槐豆胶还可鉴定其中的半乳糖与甘露糖比例。从琼脂与鹿角菜胶的色谱峰经鉴定有2,4,5—三—O—三甲硅烷基—3,6—脱水半乳糖。

用于食品添加剂的多糖类分析 IV 多糖类水解 物中天然组分的气相色谱鉴定与测定

Mergenthaler, Engen等. *Z. Lebensm. -Unters. Forsch.*; 162 (1), 25—9 (1976). *C. A.* 85, 190829°

先使多糖类水解裂开,以后通过离子交换剂,分离后分部蒸干,用羟胺在吡啶中转化再乙酰化并溶入 CHCl_3 中,将这些化合物用气相色谱法鉴定。

天然的已糖醛酸类的气液色谱鉴定

Clamp, John R., Scott, John Erneat; *Chem. Ind. (London)*; 1969(20), 652—3 *C. A.* 71, 46528*

按J. R. Clamp等(1967)方法叙述的关于已糖醛酸在气液色谱中的行为测定已糖类与乙酰氨基已糖类。在85°下将在MeOH中的HCl进行甲醇分解,可将已糖醛酸类转化为甲基糖苷的甲酯,它们经过气液色谱后得出的吸收峰其保留时间相当于甘露醇〔已糖醛酸,相当的保留时间〕:古洛糖醛酸,0.30,0.42和0.55;艾杜糖醛酸,0.37;古罗糖醛酸,0.45和0.82;半乳糖醛酸,0.49,0.56和0.70;甘露糖醛酸,0.52。在用 NaIO_4 氧化前后检验褐藻酸盐类的糖醛酸组成。按照A. Haug与B. Larsen(1961)技术对褐藻酸盐的 H_2SO_4 水解物进行电泳,再行气液层析发现L—古罗糖醛酸与D—甘露糖醛酸的比例在氧化后显明降低。

用二圆色谱法鉴定多糖类的结构与互反应 褐藻酸钙体系中的有序—无序转变

Morris, Edwin R., Rees, David A., Thom, David; *J. Chem. Soc. Commun.*; 1973 (7), 245—6 *C. A.* 79, 18984^s

文中叙述一种用二圆色谱 (CD) 法测定褐藻酸盐的组成。CD指出连接 α -L-古罗糖醛酸盐残基的羧基 n 轨道在和 Ca^{2+} 结合时系与溶胶—凝胶转变协同出现。

糖苷类与多糖类中糖醛酸残基的构象与二圆色谱

Morris, Edwin R.; Rees, David A.; 等 *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2; 1975 (13), 1418—25. *C. A.* 84, 31358^m

对五种天然的已糖醛酸的甲基 α -与 β -糖苷的CD信号用构型复核, 由其在 C—5, C-4 构型决定它有无存在与主 $n \rightarrow \pi^*$ 带符号相反的一个反常长波长的带。对具有 0—4 赤道构型的衍生物其吸收带在大小方面与 $n \rightarrow \pi^*$ 带相将, 但不存在 0—4 轴。这种法则也适应于其钠盐, 但带的位置有不同。这一实验结果可用于测定褐藻酸钠样品中的单体组成。

在非水介质中滴定应用于药物分析 I 测定脂肪族与芳香族酸类中的碱金属

A. H. Beckett. R. M. Camp, H. W. Martin; *J. Pharm. Pharmacol.*; 4, 399—406 (1952). *C. A.* 46, 8325^d

对柠檬酸盐, 水杨酸盐, 醋酸盐, 苯甲酸盐与酒石酸盐在 AcOH 中以电位计与结晶紫作指示剂所得分析结果和法定的方法进行比较。要将足够分量的盐类溶入 50 毫升无水 AcOH 中, 除酒石酸盐用较少样品与 0.01N HClO_4 外均用 20—25 毫升的 0.1N HClO_4 。可以谨慎加热使终成溶液。在 AcOH 中加入足够的 Ac_2O 以保证无水 AcOH 有 1% 的过量。记下室温, HClO_4 要在使用时进行标化, 并使用校正值。在室温下滴定样品的 AcOH 溶液, 加入两滴的结晶紫指示剂溶液 (0.5 克在 100 毫升无水 AcOH 中), 以蓝色转变为蓝绿色作为终点。制备 0.1N HClO_4 时系将 20.5 毫升 HClO_4 慢慢搅入 2 升的无水 AcOH 中 (在用冰冷冻的大烧瓶中), 再缓缓加入 50.5 毫升的 Ac_2O 与无水 AcOH 使达 2.5 升。放置 24 小时后用邻苯二甲酸氢钾标化, 以两滴结晶紫作为指示剂。这种滴定法适用于褐藻酸钠, 甘油磷酸钠, 磷酸十二烷基钠等。

胶体滴定的方法（聚合物离子间的滴定）

Hiroshi Terayama, *J. Polymer Sci.*, 8, 243—53 (1952). *C. A.* 46, 11015^f 参见: *C. A.* 44, 5755^b

此滴定法系将正和负的胶体离子并合计算。终点表现系用一些象甲苯胺盐这样可以产生因光异色现象的指示剂(参见:*C. A.* 44, 3542^b)。标准试剂用聚乙烯基硫酸钠与 Macramin, 文中列出甲壳质氢氯化物与其甲基化衍生物(直接滴定)以及下列物质的滴定曲线, 羧甲基纤维素钠, 褐藻酸钾, 合金欢胶, 透明质酸(间接滴定)与褐藻酸硫酸钾, 与软骨素硫酸钾(示差滴定)。滴定可以在极稀溶液中(0.005N)进行, 其误差少于 $\pm 5\%$ 。

实用硫酸铈有机分析滴定法 I 多元醇类的容量测定法

Takeo Takahashi, Koji Kimito, Thigekichi Minami, *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect.*, 55, 115—16 (1952). *C. A.* 47, 9862^a

利用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的氧化性, 研究其用于测定多元醇类, 如甘露醇, 山梨醇, 肌醇与季戊四醇。使 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 与多元醇类共热, 再将溶液冷到室温, 用电位滴定法以 $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ 滴定残余的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 。从 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 耗量测出多元醇的量。文中并提出简易型由交流操纵的滴定仪器。

II 褐藻酸钠的容量

同上文献, 68—9

Takeo Takahashi 等

是对Gödeke方法(*C. A.* 45, 1915^b)的附加提示, 用 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 测定褐藻酸。很可能这一方法也可用于测定羧甲基纤维素。

用胶体滴定法测定海藻中的褐藻酸

Satoshi Okimasu, *Bull. Agr. Chem. Soc., Japan*, 22, 63—8 (1958). *C. A.* 52, 18703^a

于室温下将1~2克海藻浸没入50毫升的0.1N Cl_2 溶液中达1小时, 倾滗, 再重复这种处理法使其漂白, 在80℃下用1% Na_2CO_3 萃取褐藻酸, 过滤后洗涤, 再稀释到250~300毫升。取出5毫升的萃取物, 用胃酶消化蛋白质后中和。加入20毫升 H_2O , 10毫升0.05N, N-三甲基甲壳质与几滴的甲苯胺蓝。几分钟后用0.0025N的聚磺酸乙烯酯的钾盐(PVSK)

溶液滴定到蓝色变为红紫色为度。1 毫升的PVS₂K相当于0.44毫克的褐藻酸。

褐藻酸的中和

Shingo Miyake; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 63, 1606—8 (1960). C. A. 57, 1138^d

当加水后, 干的粉状褐藻酸即溶胀而成为褐藻酸悬液。此悬液可用0.1N NaOH滴定。用电导法得出的滴定值较用电位法的高, 但两个值都远较真值更小。这种趋向与褐藻酸的聚合度无关, 其原因可能由于分子中的内酯所引起的。但在某些情况下褐藻酸浓度与滴定值之间的良好线性关系又有重复性。当悬胶处在强酸中时, 可用电导法测定褐藻酸与强酸。

褐藻酸丙二酯的胶体滴定

Eiichi Nishide; *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 12 (12), 533—4 (1965). C. A. 64, 20515^e

将约0.8毫克的褐藻酸丙二酯(I)在5毫升中调节到不同的pH值。调节pH后, 加入5毫升的0.15%甲壳质甲二酯与两滴的0.1%甲苯胺蓝于(I)的溶液再用0.0025N聚乙烯醇硫酸钾溶液滴定。如pH递升到3时(I)的滴度也递增, 在pH 3~7.5之间则无增大, 以后如pH再升高又急剧地增大了。对褐藻酸钠, 当pH升到6.0时滴定曲线也随着升高, 但pH在6.0之上时就不然。随着褐藻酸盐溶液的稀释度增大(I)中的COOH与COONa的离解度也增大了。

褐藻酸丙二酯胶体滴定曲线与发酵奶品饮料的关系

Eiichi Nishide; *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 13 (3), 104—6 (1966). C. A. 64, 20530^e

各种褐藻酸丙二酯的胶体滴定与它对发酵奶品饮料的稳定作用间无相互关系。

浊度法对研究动物胶—褐藻酸钠—水体系的复合凝聚

Vainerman, E. S., Grinberg, V. Ya; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1973 (1), 198—9 C. A. 78, 128800^p

文中报道了浊度测量用于对动物胶—褐藻酸钠在水介质中的凝聚体系, 以及凝聚物浓度 $>6 \times 10^{-4}$ 克/100克溶液的凝聚复合物颗粒大小约为6000~8000 Å。可以由这个体系的光密度作为体系中凝聚物分量的一个参数。