

HEZAOJIAO

陈正霖 高金诚 王学良 编

褐藻胶

青岛海洋大学出版社

褐藻胶

陈正霖 高金诚 王学良 编

青岛海洋大学出版社

1989 青岛

内 容 提 要

本文较详尽系统地介绍了褐藻胶的基本概念、化学组成与结构、物化性质、生产工艺、生产设备、工厂设计、产品标准、检验方法、应用技术、作用机理、实例配方、使用效果，并扼要地介绍了国内外发展动态以及有关技术、配方等。

本书是一本既有理论性、又有技术性和实用性的读物，可供从事海藻工业、食品工业及其它有关行业生产技术人员阅读，还可作为科研和教学的参考资料。

褐 藻 胶

陈正霖 高金诚 王学良 编

青島海洋大学出版社出版发行
(青島市鱼山路6号)

青島海洋大学印刷厂印刷

1989年10月第一版

开本: 787×1092 1/32

1989年10月第一次印刷

印张: 9.8

印数: 1—4500

字数: 208千字

ISBN·7-81026-000-6/S·1

定价3.5元

序 言

褐藻胶自问世以来，就因它有许多独有的特性而被广泛应用于印纺、食品、医药、化工、农业诸方面。当今世界，人们对褐藻胶的营养价值和生理作用不断有新的认识。应用褐藻胶作为食品材料或添加剂，世界发达国家使用甚广。日本人称其为长寿食品；美国人称之为奇妙的食品添加剂。目前我国在面食、冷食品、仿形食品、保健食品、饮料、软糖、果酱、调味品、可食性包装材料等方面用褐藻胶作粘结剂、增稠剂、乳化剂、稳定剂、保形剂等已获成果，并正在全国推广。同时，我国褐藻胶工业已走上现代化发展轨道。褐藻胶的进一步推广应用与褐藻胶生产工艺改革、提高产品质量和开发新品种、新用途正在同步进行。为了使广大读者了解褐藻胶的有关知识，我们在搜集、综合、整理国内外有关文献资料的基础上，结合国内实际，吸收部分先进生产工艺和经验，专利配方，编写成这本书，以供从事海藻工业、食品、医药、化工及其它工业的人员阅读，还可作为科研和教学的参考资料。

本书分为五章二十二节，分别介绍了褐藻胶的基本概念、化学组成与结构、物化性质、生产工艺、生产设备、工厂设计、产品标准、检验方法、应用技术、作用机理、实例配方、使用效果，并扼要介绍了国内外发展动态以及有关技术、配方操作等方法。本书内容丰富，详略得当，力求做

到，既有理论性，又有实用性；既有工艺详解，又有数据图表；既有专利配方，又有应用效果；既有物化性能，又有作用描述。总之，它是一本较为详尽、较为全面、具有实用价值的书籍。

据了解，国内迄今还没有出版过这样系统介绍褐藻胶工业及其应用方面的书籍。为此，本书的出版将有助于褐藻胶的推广应用，促进海藻工业的发展，为发展新型食品及其它相关工业服务。

由于编写时间短促，搜集资料有限，加之编者水平有限，书中难免有欠妥之处，欢迎读者批评指正。

本书的出版得到了山东省水产局、青岛黄海海藻工业公司、烟台海藻工业公司、青岛海洋化工厂、中国人民解放军九七三三工厂、青岛海水养殖二场、日照市化工厂、连云港市制碘厂等单位的大力支持，在此深表感谢。

编者

1989年5月

目 录

序 言

引 论

第一章 褐藻胶基本概念	4
第一节 褐藻胶及其衍生物.....	4
第二节 褐藻胶化学组成与结构.....	5
一、甘露糖醛酸的确定.....	5
二、单糖的联结方式.....	6
三、古罗糖醛酸的发现.....	9
第三节 褐藻胶的物理化学性质.....	16
一、物理性质.....	16
二、当 量.....	17
三、分子量.....	18
四、电离 常数(PK).....	19
五、溶液的性质.....	19
六、混溶性.....	33
七、褐藻胶的凝胶特性.....	35
八、成膜性.....	41
九、金属离子的交换性质.....	42
十、稳定性.....	44
十一、褐藻酸的有机化合物.....	45
十二、褐藻胶的生理作用.....	48
第二章 褐藻胶工业	50
第一节 褐藻胶工业历史沿革.....	50

第二节	我国褐藻胶工业的兴起与发展	52
第三节	褐藻胶工艺流程与原理	56
一、	工艺流程图	56
二、	褐藻胶工艺原理	58
第四节	褐藻胶工艺条件与步骤	59
一、	前处理	60
二、	消化提取	70
三、	过 滤	79
四、	凝 析	82
五、	漂 白	93
六、	压榨脱水	94
七、	中和反应	99
八、	干 燥	106
九、	粉碎与包装	107
第五节	褐藻胶生产的中间控制	108
一、	中间控制的控制点、控制项目和控制方 式	108
二、	连续自动控制调节	111
三、	程序式控制	117
第六节	褐藻胶生产设备	119
一、	输送泵	120
二、	原料清洗与预处理机械设备	121
三、	螺旋式沥水器	124
四、	消化罐	125
五、	溶气罐装置	126
六、	盘击式发泡器	128

七、悬浮液分离设施	129
八、过滤设备	130
九、连续式钙化和脱钙系统	135
十、液相中和反应罐	136
十一、固相反应捏合机	137
十二、流化床干燥器	138
十三、颗粒状物料混合器	140
十四、粉碎机	141
第三章 褐藻胶工厂设计	145
第一节 建厂依据	145
第二节 厂址选择及总平面设计	146
一、厂址选择	146
二、总平面设计	147
第三节 生产车间设计	154
一、产品方案及班产量的确定	154
二、工艺流程的确定和操作说明	157
三、物料衡算	157
四、褐藻胶车间的设备生产能力计算与选型	157
五、生产车间平面布置	163
六、劳动力衡算	164
第四节 水、电、汽工程	165
一、给排水工程	165
二、供热工程	178
三、供电工程	184
第五节 工厂管道系统设计	188
一、一般设计原则	188

二、管道计算	191
三、管道保温	196
四、管道的热补偿	197
五、管道布置图	199
第六节 工程概(预)算	203
第四章 褐藻胶检验分析	205
第一节 样品的抽样	206
一、采 样	206
二、抽样方案	206
第二节 原料的检验分析	208
一、水分的测定	208
二、沙杂物的测定	209
三、褐藻胶的测定	210
四、M/G比值的测定	217
五、粘度的测定	221
第三节 成品的检验分析	221
一、粒度；二、色度(白度)；三、水分；四、 粘度；	221
五、PH值；六、透明度；七、灰分；八、 含钙量；	223
九、水不溶物；十、重金属；十一、砷盐；	226
第四节 褐藻胶主要产品质量标准	226
第五章 褐藻胶应用	239
第一节 概 述	239
第二节 褐藻胶的主要用途与性能	240
一、食品工业	240

二、医药工业	242
三、印纺工业	244
四、其它工业	245
第三节 褐藻胶的应用实例与配方	248
一、褐藻胶溶液的制备	248
二、食品(挂面、面包、蛋糕、点心馅、夹心果酱糖果、软糖、苏打饼干和夹心饼胚、粉丝)	249
三、冷食品(冰糕、冰淇淋、凉粉、果冻)	260
四、饮料(啤酒、发酵乳饮料、果汁乳饮料、汽水、发酵大豆饮料)	265
五、仿形食品(海藻蜇皮、人造葡萄珠、人造樱桃)	273
六、食用薄膜材料(褐藻胶淀粉薄膜、褐藻酸钙肠衣、鱼、肉类食品保鲜膜)	278
七、疗效保健食品(降糖乐、排铅奶粉)	281
八、医药制剂(PS型胃肠双重造影硫酸钡制剂、新药PSS制剂、低聚藻酸钠注射液(代血浆)、盖胃平、止血剂)	282
九、牙模材料	284
十、药用胶囊	285
十一、饵料粘合剂	286
十二、印纺工业	291
十三、电焊条涂料	294
十四、其它工业(废水处理、铸造粘结剂、杀螨剂、造纸)	295
主要参考文献:	304

引 论

在大陆架海域里，凡是阳光能照射到的水体均生长着种类繁多、资源丰富的海藻。根据光合作用颜色沉积的不同而把海藻分为蓝、绿、褐、红藻四个大类，近一万种。它们象陆地植物一样是海洋中有机物的原始生产者。但由于栖息在海水中，其形态、生态、性质和陆地植物不同。最主要差异在于陆地植物是以纤维素做为供养介质，而海藻是以多糖做为供养物质。海藻中含有特殊的碳水化合物，主要包括：

碳水化合物	{	绿 藻	——石莼胶、藻藻胶、刚毛藻胶。
		红 藻	——琼胶、紫菜胶、卡拉胶、红藻淀粉、甘露糖胶。
		褐 藻	——褐藻胶、褐藻淀粉、褐藻糖胶、甘露醇。

海藻多糖主要是：D—半乳糖、3,6—内醚—L—半乳糖、D—木糖、D—甘露糖、D—甘露糖醛酸、L—古罗糖醛酸、D—葡萄糖、褐藻糖等。海藻中多糖类物质约占海藻干重的50%以上。此外，海藻中还含有丰富的矿物质，如钾、钙、碘、磷、铁、镁、硅、铝、锌、铜等，还含有丰富的氨基酸、各种维生素以及其它有效成分与抗生物物质。

正是由于海藻中含有较高的特殊有效成分，世界各国科技工作者先后已从丰富的海藻资源中提取有实用价值或有经

济效益的各种产品，其中尤以天然的海藻胶占主导地位。它包括从海带、巨藻、泡叶藻、马尾藻等褐藻中提取的褐藻胶；从石花菜、江篱、紫菜等红藻中提取的琼胶；从角叉菜、沙菜、麒麟菜等红藻中提取的卡拉胶，这是当前海藻工业中最主要的“三大胶”。其中，褐藻胶是海藻工业中产量最大，品种最多，用途最广的产品。

褐藻胶是1881年由斯坦福（Stanford）首次从海带中提取出的。将海带以稀碱溶液处理，得到粘稠的水溶液，将它过滤，滤液中加酸时，生成有弹性的析出物，称它为褐藻酸。以后，他还研究了多种水溶性或水不溶性的褐藻酸金属盐及其加工制品。然而，在实现褐藻胶工业化生产方面，他没有获得成功。直到1929年美国首先形成工业生产规模。随后，在英国、挪威、法国、日本等国家相继得到迅速发展。目前世界褐藻胶工业的工艺、设备和生产技术日趋连续化和自动化。产品的结构多样化和标准化，应用之广几乎渗透到人类生产与生活的各个领域。

虽然所有各种褐藻中都含有褐藻胶，但是资源丰富且适合作褐藻胶工业原料的种类却为数甚少。使用最广泛的是海带（中国、美国、挪威、法国和日本），巨藻（美国）和泡叶藻（英国）。这些海藻的特点是：藻体大、产量高、资源丰富、采集容易。世界海湾国家天然繁殖的上述海藻的供应量，足以使褐藻胶工业在原料上得以保证。

我国的褐藻胶工业是在六十年代末发展起来的，迄今已有20年的历史。目前我国的褐藻胶工业已具有相当规模，产量约占世界产量的 $\frac{1}{4}$ ，产品远销欧美、日本及亚洲等30多个国家和地区。褐藻胶已向多品种、高质量、广应用方向发展

展，已能生产用于印纺、食品、医药、日用化工、农药、饮料等20多种不同品种和不同规格的产品。

大量研究已证明，褐藻胶不仅是一种安全的食品添加剂，而且可作为仿形食品或疗效食品的基材，它可减缓脂肪、糖和胆盐的吸收，具有降低血清胆固醇、血中甘油三酯和血糖的作用，预防高血压、糖尿病、肥胖症等。它在肠道中能抑制有害金属如镉、镉、铅等在体内的积累。正是因为褐藻胶具有上述重要作用，在国内外已日益为人们所重视。日本人把富含褐藻胶的食品称为“长寿食品”，美国人则称其为“奇妙的食品添加剂”。我国在面食、冷食、仿形食品、疗效食品等方面应用褐藻胶已获成效。只要我们正确了解褐藻胶的性能、反应机理和应用技术，可以预料，褐藻胶的应用前途广阔，特别是在食品方面，它将会立于健康食品之林，造福于人类。

第一章 褐藻胶基本概念

第一节 褐藻胶及其衍生物

褐藻胶系褐藻酸、褐藻酸与某些金属离子或有机碱类反应的生成物、以及褐藻酸的一些有机衍生物的统称。按其产品系列可划分为水溶性褐藻胶和水不溶性褐藻胶。褐藻酸的碱金属盐（褐藻酸钠、钾、铵）和褐藻酸有机衍生物（褐藻酸丙二酯、褐藻酸三乙醇胺、褐藻酸丁二醇等）是水溶性的。但是，褐藻酸以及它同大多数二价或多价金属盐类所形成的化合物（褐藻酸钙、铜、锌、铝、铁等）是不溶的。此外，还有一些褐藻胶的特殊规格或专卖品，是褐藻胶同其它物质的混合物。

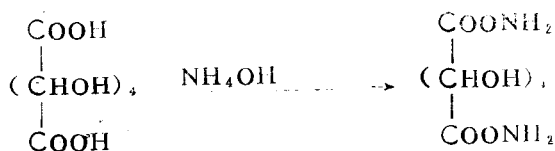
水溶性和水不溶性的褐藻胶既具有通性，又有各自不同的特性。因此，不同类型的褐藻胶就有不同的用途和应用价值。如褐藻酸钠易溶于水，形成粘稠的溶液，是一种高分子电解质，它广泛用途主要取决于增稠性、稳定性、乳化性以及凝胶和薄膜的形成能力；水不溶性的褐藻酸钙通常以凝胶的形式出现，也可以得到干燥的粉末，它可用以制作薄膜和纤维；褐藻酸丙二酯在酸性溶液中是可溶的，它应用于食品方面别具特性。

当今市售商品褐藻胶中主要是各种不同纯度和聚合度的褐藻酸钠。因此，从狭义而言，一般也称它为褐藻胶。

第二节 褐藻胶化学组成与结构

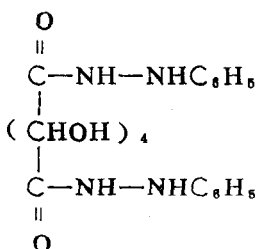
一、甘露糖醛酸的确定

1881年斯坦福发现褐藻酸后，他提出一个经验式，即 $C_{76}H_{77}N_2O_{22}M_3$ （M为金属离子），错误地认为褐藻酸为含N化合物。1896年克雷廷（Krefting）将提取的褐藻酸精制后，分析结果C39%，H5%，O56%，表明褐藻酸不含N。后来，许多科学工作者，通过定性反应，用碱滴定中和量，酸水解生成的二氧化碳和糖醛生成量，元素组成以及生成的生物碱盐的物理性质等数据，都认为褐藻酸组成单位为糖醛酸（ $C_6H_8O_6$ ）。1929年纳尔逊（Nelson）等从巨藻中提取褐藻酸，其中和当量176—184，无还原性；水解后，以辛可宁盐和马钱子碱盐处理，测定这些盐的结晶的熔点、旋光度，它不同于葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸；同时，还将褐藻酸的水解物用Br氧化，也没有分离出粘液酸（半乳糖醛酸氧化产物）或糖二酸（葡萄糖醛酸氧化产物）。这些都证明褐藻酸的组成单位既不是半乳糖醛酸，也不是葡萄糖醛酸。他们还将水解物制成钡盐，再以Br水氧化得到六碳二酸，此酸再以 NH_4OH 处理，得到双胍盐（胍）：

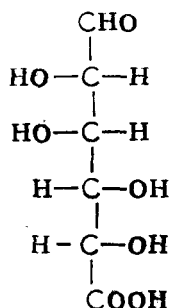


该二元酸如果用苯胍处理，得到二苯胍盐同以纯D—II

露糖醛酸二内脂制备的类似化合物的物理常数很吻合，这就证实了褐藻酸的组成单位是D-甘露糖醛酸。

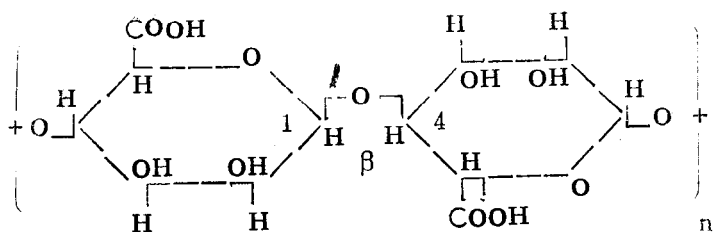


这是第一次在自然界找到D-甘露糖醛酸。其后，三论、伯德 (Bird) 等都得到同样结论，再次肯定了褐藻酸的组成单位。

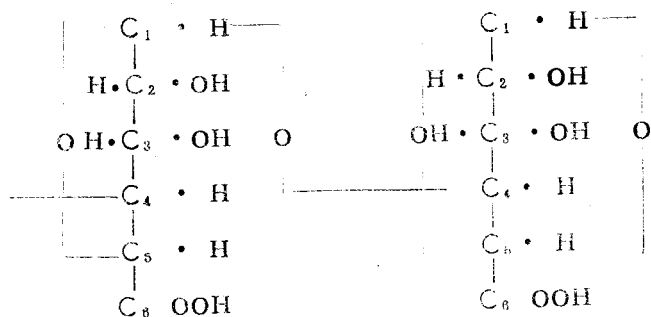


二、单糖的联结方式

关于D-甘露糖醛酸的联结方式，1938年克里斯特 (Kringstad) 等通过对褐藻酸的X射线图的分析，提出了褐藻酸为C₁...结合的D-甘露糖醛酸多聚物，β构型，其结构如下，



α -或 β -异构体，就是以碳链下边最后一个手性碳原子（对六元糖来说是第五个碳原子）为标准，端基碳原子上羟基和这个碳原子羟基成顺式为 α 反式为 β



直到1939年赫斯特(Hirst)等作了比较完整系统工作，应用多糖结构的甲基化方法，才证实了克里斯特等提出的结构式是对的。

赫斯特(Hirst)等先用甲醇-HCl将褐藻酸降解，然后进行甲基化，再以浓HNO₃水解，氧化生成2,3-二甲基内消旋酒石酸(I)。将甲基化的褐藻酸于压力下甲醇盐分解，生成2,3-二甲基-D-甘露糖醛酸甲酯(II)，