

声 明

本电子书由中国农业出版社数字出版,相关权利归中国农业出版社拥有。读者、著作权人和(或)依法可以行使著作权的权利人如有疑问,请与中国农业出版社联系:

地址:北京市朝阳区麦子店街18号楼

邮编:100026

电话:010-64194921 010-65005894

E-mail:lishanzhao@sina.com

中国农业出版社

褐藻胶生产及应用

甘纯玑 编著

农业出版社

前 言

大规模的褐藻胶生产与应用，在我国已经有10余年的历史了。这些年来，在从事这一工业生产和科研工作人员的共同努力下，生产工艺不断地得到改进和完善，形成了具有我国特色的褐藻胶工业体系，其产品的应用也日益广泛。目前，褐藻胶工业产品已广泛应用于食品、医药、纺织、造纸、日化、石油、机械、化工及农业等行业。我国的褐藻胶生产已具相当的能力。

为了提高从事褐藻胶生产和应用的广大工作者对这一产品的认识，适应这一工业发展的需要，我们编写了这本小册子。本书适用于具有中等文化水平的从事这一方面工作的人员，因此不介绍较为深入的理论与国内有关文献中所提供的所有成果，而只着重介绍有关的生产与应用知识，以及必要的基础理论。本书还讨论当前国内常用生产方法的基本原理与生产过程中有待解决的问题，以及解决这些问题的途径与建议。

本书在成稿过程中，编者曾得到有关生产及科研单位的科技人员的协作与帮助，特别是上海水产学院加工系提供的资料，对成书有很大的帮助。本书初稿写成后，承蒙福建师范大学甘景镛教授和上海水产学院黄金陵副教授仔细审阅，并提出许多宝贵意见，特此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，疏漏错误之处欢迎读者批评指正。

编者

1986年12月

目 录

前言

第一章 褐藻胶基础知识	1
第一节 褐藻胶的化学结构与性质	1
第二节 褐藻酸衍生物	3
第三节 褐藻胶的物理性质	3
第四节 褐藻胶的溶液性质	5
第五节 褐藻胶的降解	17
第六节 褐藻胶与其它物质的相容性	20
第七节 褐藻胶的安全性	25
第八节 褐藻胶在应用过程中的作用	27
第九节 褐藻胶使用方法	33
第二章 褐藻胶生产工艺过程	36
第一节 褐藻胶的原料来源	36
第二节 海带预处理	40
第三节 海带消化	42
第四节 杂质的分离	45
第五节 凝析	67
第六节 漂白	70
第七节 脱水	72
第八节 中和	77
第九节 蒸馏与酒精回收	80
第十节 干燥	82
第十一节 粉碎、除铁、筛分和包装	87

第十二节	检验	90
第十三节	褐藻酸丙二酯制法及其性质	92
第三章	褐藻胶的应用	95
第一节	食用褐藻胶	97
第二节	褐藻胶在纺织印染中的应用	115
第三节	褐藻胶在医药中的应用	121
第四节	褐藻胶在日用化工产品中的应用	131
第五节	褐藻胶在机械工业中的应用	135
第六节	褐藻胶在造纸工业中的应用	146
第七节	褐藻胶在制革工业中的应用	152
第八节	褐藻胶在电池工业中的应用	153
第九节	褐藻胶在建材工业中的应用	157
第十节	褐藻胶在陶瓷工业中的应用	159
第十一节	褐藻胶在石油工业中的应用	161
第十二节	褐藻胶在农业中的应用	165
附录：	中华人民共和国国家标准食品添加剂海藻酸钠	178

第一章 褐藻胶基础知识

褐藻胶是一种亲水性的天然聚合物，是从褐藻中提取的多糖类，也是我国海藻工业的一个主要产品。褐藻胶系褐藻酸盐和褐藻酸衍生物的统称。按其性质，主要可分为水溶性褐藻胶和水不溶性褐藻胶两类。水溶性褐藻胶包括褐藻酸的一价盐（褐藻酸钠、钾、铵等）、两种褐藻酸二价盐（褐藻酸镁和褐藻酸汞）和褐藻酸衍生物；水不溶性褐藻胶包括褐藻酸、褐藻酸二价盐（镁、汞盐除外）和褐藻酸三价盐（褐藻酸铝、铁、铬等）。其中应用最广泛的是褐藻酸钠、褐藻酸钙和褐藻酸丙二酯。

由于褐藻胶具有独特的凝胶性能，并且具有增稠、稳定、乳化、分散和成膜的能力，因而被广泛地用于食品、医药、纺织、造纸、日化、石油、机械、化工及农业等行业。

第一节 褐藻胶的化学结构与性质

褐藻胶是一种直链型（1→4）连接的 α -L-古罗糖醛酸和 β -D-甘露糖醛酸的共聚物。在一个分子中，可能只含有其中一种糖醛酸构成的连续链段，也可能由两种糖醛酸链节构成嵌段共聚物。两种糖醛酸在分子中的比例变化，以及其所在的位置不同，都会直接导致褐藻胶的性质差异，如粘性、凝胶性、离子选择性等。

实验表明，聚古罗糖醛酸链段的刚性比聚甘露糖醛酸链

段的刚性大，在溶液中的线团体积也较大；而由不同种糖醛酸链节构成的链段，比上述两种糖醛酸单独构成的链段具有更好的柔顺性，在溶液中的线团体积较小。在其它条件相同的情况下，褐藻胶分子链段的刚性越大，则配制成的溶液粘度越大，形成的凝胶脆性也越大。

不同藻类的褐藻酸中甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的比例如表 1，不同藻类的褐藻酸中糖醛酸链段的比例如表 2。

表 1 不同藻类的褐藻酸中甘露糖醛酸与古罗糖醛酸的比例

藻 类	甘露糖醛酸 (M) 含量 (%)	古罗糖醛酸 (G) 含量 (%)	M/G 比	M/G 比 范 围
巨藻 (<i>Macrocystis pyrifera</i>)	61	39	1.56	—
泡叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	65	35	1.85	1.40—1.95
掌状海带 (<i>Laminaria digitata</i>)	59	41	1.45	1.40—1.60
长角藻 (<i>Laminaria hyperborea (stipes)</i>)	31	69	0.45	0.40—1.00
腔昆布与羽叶藻 (<i>Ecklonia cava</i> 与 <i>Eisenia bicyclis</i>)	62	38	1.60	—

表 2 不同藻类的褐藻酸中糖醛酸链段的比例

藻 类	均聚甘露糖 醛酸链段 (%)	均聚古罗糖醛酸 链段 (%)	交替的古罗糖醛酸 -甘露糖醛酸链段 (%)
巨 藻	40.6	17.7	41.7
泡叶藻	38.4	20.7	41.0
长角藻	12.7	60.5	26.8

第二节 褐藻酸衍生物

褐藻酸可以制成多种衍生物，褐藻酸丙二酯是目前唯一已经工业化生产的褐藻酸衍生物。褐藻酸丙二酯具有酸稳定性，以及抗钙和抗其它多价金属离子沉淀的能力。

褐藻酸与有机胺类反应，可以生成褐藻酸胺。可用的胺类有：三乙醇胺、三异丙胺、丁胺、二丁胺和二戊胺。目前虽然已能合成褐藻酸醋酸酯和褐藻酸硫酸酯，但尚未实际应用。羧甲基褐藻酸可以由褐藻酸钠经氯乙酸和碱处理制成，还可以合成一系列的褐藻酸烷基二醇酯。

环氧乙烷与褐藻酸反应，可以生长褐藻酸 α -羟乙酯。褐藻酰胺可以由褐藻酸丙二酯与伯胺反应制得，如氨、乙醇胺、乙二胺、丙胺、异丙胺和丁胺；但它与仲胺则不易发生反应。

第三节 褐藻胶的物理性质

商品褐藻胶主要包括褐藻酸一价盐（褐藻酸钠、钾、铵盐）、褐藻酸钙、褐藻酸铵-钙混合盐、褐藻酸和褐藻酸丙二酯。它们的物理性质见表3。

褐藻胶是一种亲水性聚合物，容易从大气中吸湿，因而平衡湿含量与相对湿度有关，图1为三种褐藻胶的平衡湿度曲线。在常温或更低温度下，褐藻胶具有良好的干贮存稳定性，因此，褐藻胶产品必须贮存在冷干处。

表3 典型的褐藻胶物理性质

项 目	褐藻酸	精 制 褐藻酸钠	特别澄清的 褐藻酸钠	褐藻酸铵	褐藻酸 丙二酯
干燥失重 (%)	7	13	9	13	13 (最大)
灰分 (%)	2	23	23	2	10 (最大)
色泽	白	乳白	奶 油	棕褐	奶油
比重	—	1.59	1.64	1.73	1.46
堆积密度 (公斤/米 ³)	—	54.62	43.38	56.62	33.71
褐变温度 (°C)	160	150	130	140	155
碳化温度 (°C)	250	340, 460	410	200	220
灰化温度(°C)	450	480	570	320, 470	400
发火温度 (°C)	•	•	•	•	•
燃烧热 (卡**/克)	2.80	2.50	2.44	3.04	4.44
当 1 %水溶液时: 溶解热 (卡/克)	0.090	0.080	0.115	0.045	0.090
折射率 (20°C)	—	1.3343	1.3342	1.3347	1.3343
pH值	2.9	7.5	7.2	5.5	4.3
表面张力 (达因/厘米)	53	62	70	62	58
冰点降低 (°C)	0.010	0.035	0.020	0.060	0.030

• 褐藻胶属自熄性，在空气中不会发生自燃。

•• 1卡 = 4.1868焦。

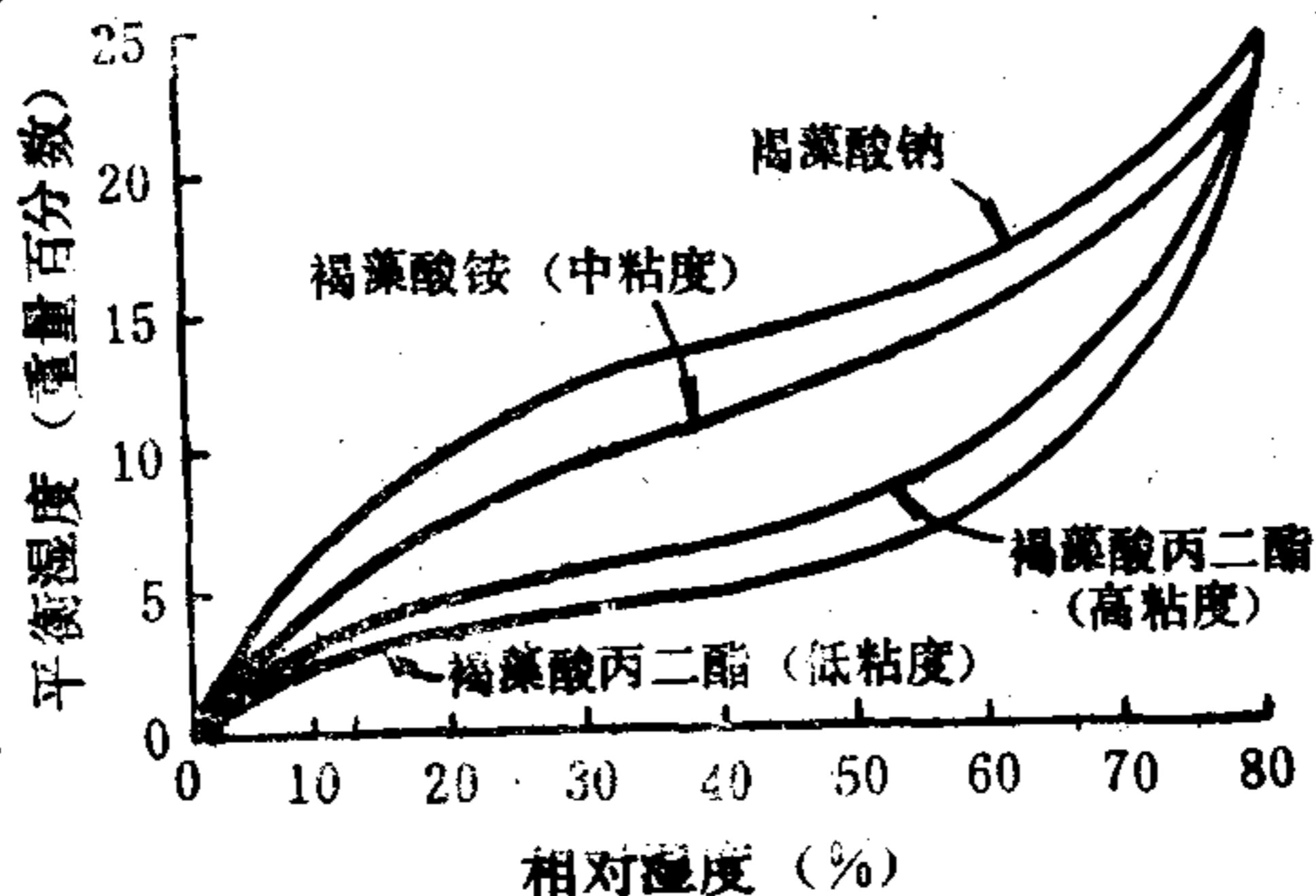


图1 三种褐藻胶平衡湿度曲线

第四节 褐藻胶的溶液性质

纯水溶性褐藻胶溶于蒸馏水中，可以制成具有高流动性的均匀溶液。影响褐藻胶溶液流体性质的物理因素是：温度、剪切力、聚合物分子体积、浓度以及可与蒸馏水混溶的有机溶剂。影响褐藻胶溶液的化学因素是：pH值、螯合剂、各种阳离子以及季胺化合物。

一、褐藻胶溶液的流变性质 褐藻胶溶液的浓度是影响褐藻胶溶液流体性质的重要因素。例如：中粘度褐藻酸钠的2.5%溶液，在很宽的剪切速率范围内 $10-10000$ (秒) $^{-1}$ 都属假塑性流体；而这种褐藻胶的0.5%溶液，在低剪切速率下 $1-100$ (秒) $^{-1}$ 属牛顿流体，只有在高剪切速率下 $1000-10000$ (秒) $^{-1}$ 才属假塑性流体。图2为中粘度褐藻酸钠溶液的表现粘度-剪切速率曲线。

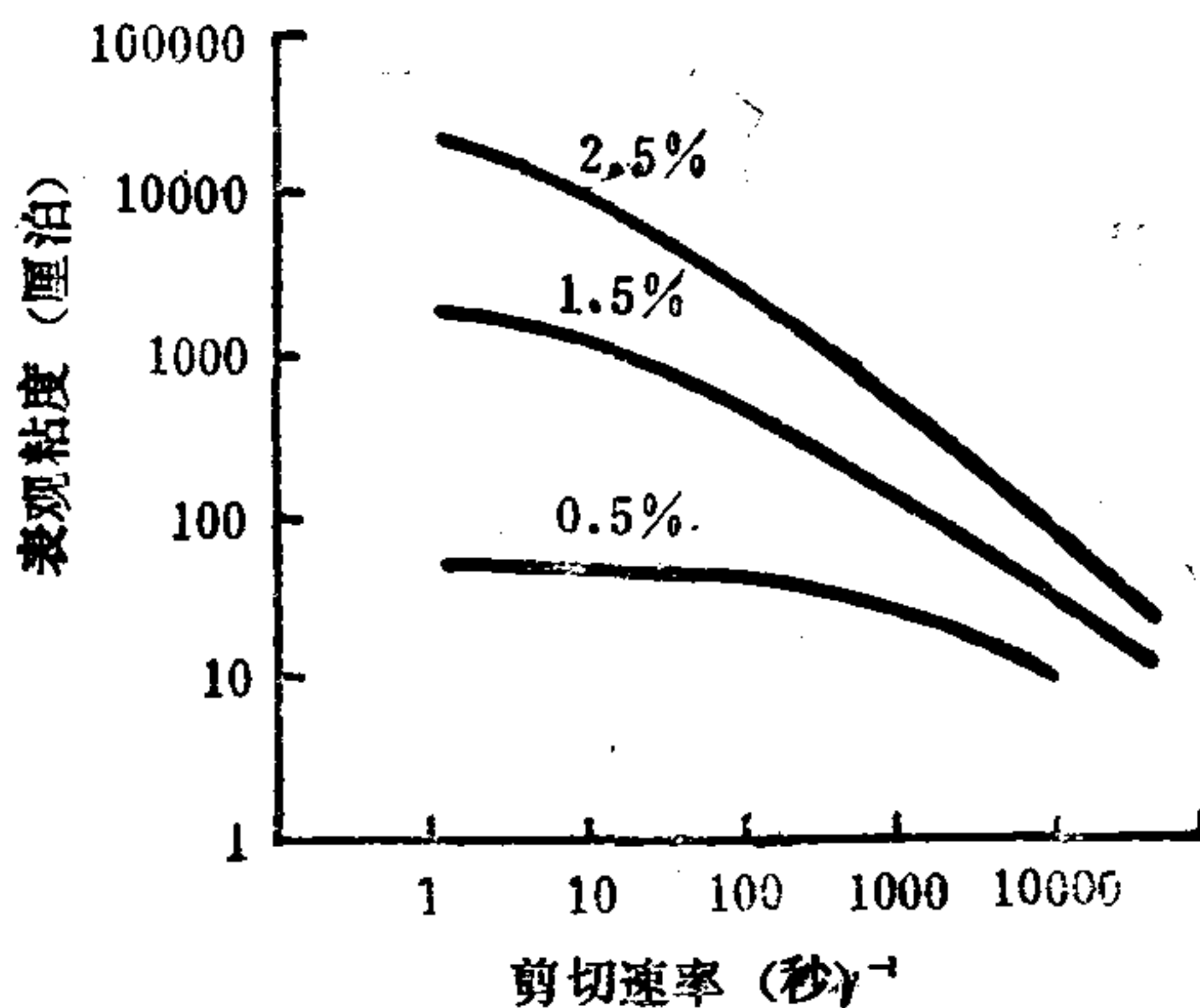


图2 中粘度褐藻酸钠溶液的表现粘度-剪切速率曲线

由于褐藻酸钠具有高分子量和分子刚性，因而即使在低浓度下也能制成高表观粘度的溶液。

褐藻酸丙二酯的 3% 溶液，在很宽的剪切速率范围内表现剪切稀化（就是随着剪切速率逐渐增大，溶液的表观粘度反而逐渐变低）；而当浓度为 1% 或更低时，溶液在低于 $100(\text{秒})^{-1}$ 剪切速率下，都具有几乎稳定的粘度，不表现剪切稀化。图 3 为低粘度褐藻酸丙二酯溶液的表观粘度-剪切速率曲线。

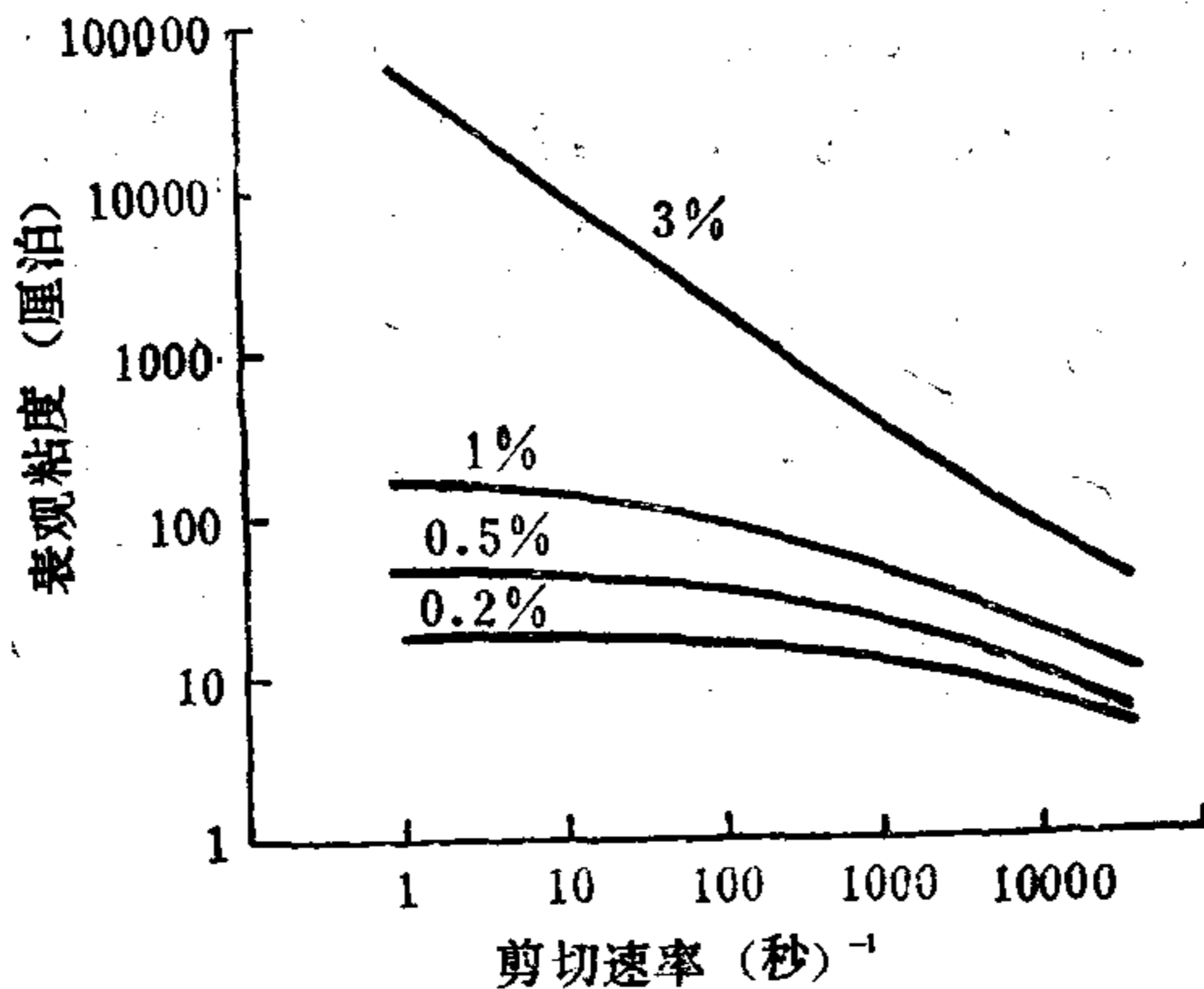


图 3 低粘度褐藻酸丙二酯溶液表观粘度-剪切速率曲线

图 4 表明，中粘度褐藻酸钠与褐藻酸钾的表观粘度-剪切速率曲线在整个剪切速率范围内是一致的。低粘度褐藻酸丙二酯与褐藻酸钠的表观粘度-剪切速率曲线，在高于 $10000(\text{秒})^{-1}$ 的剪切速率范围内基本重叠，只是在较低的剪切速率下才产生分叉。

溶液中固体含量对剪切稀化的影响如图 5 所示。中粘度褐藻酸钠 2% 溶液(图中实线)的表观粘度-剪切速率曲线可以

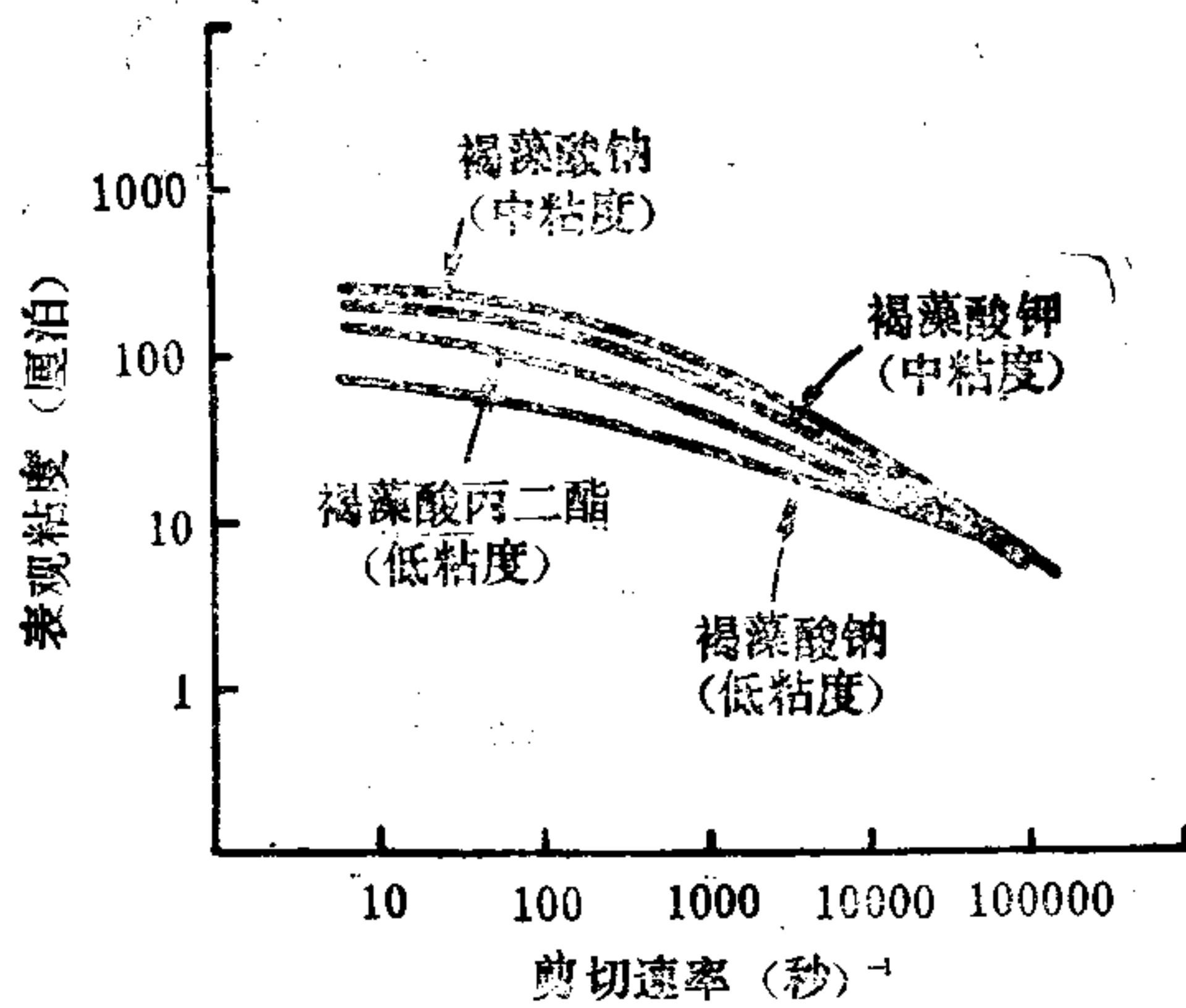


图4 各种褐藻胶的1%分散体系表观粘度-剪切速率曲线

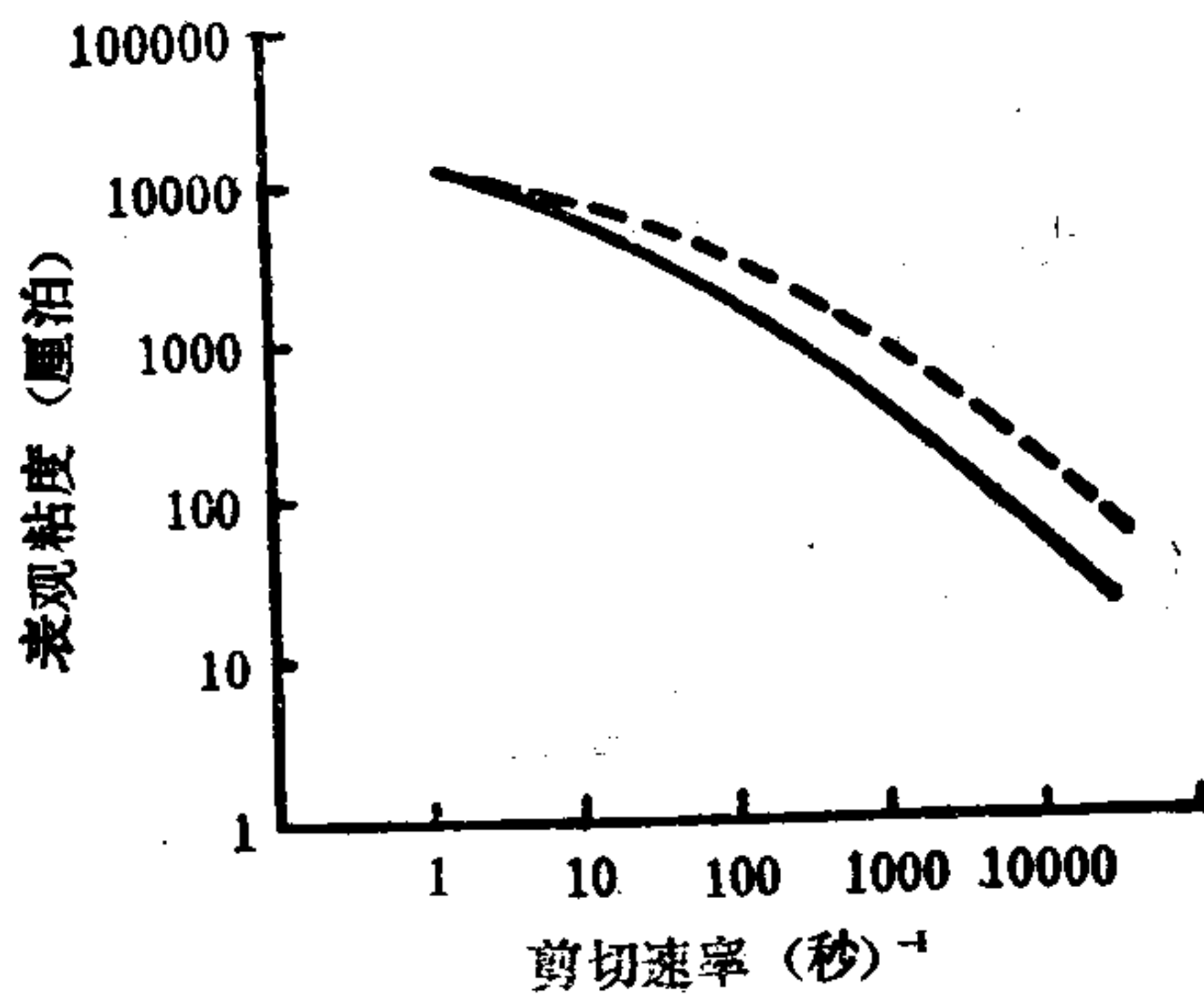


图5 溶液中固体含量对溶液剪切稀化的影响

与低粘度褐藻酸钠9%溶液（图中虚线）基本上一致。

图6表明温度对高粘度褐藻酸丙二酯流体性质的影响。图7为添加螯合剂六偏磷酸钠以后，中粘度褐藻酸钠在各种浓度下的表观粘度-剪切速率曲线，其流变性质与低含钙量的褐藻酸钠相类似。

黄原胶 (xanthan gum) 是一种细菌产多糖，可以改

变褐藻胶溶液的流变性能。由图 8 可以发现，褐藻酸钠与黄原胶溶液的流变曲线有很大差异，而两者混合配成的溶液流体性能则居于两者之间。

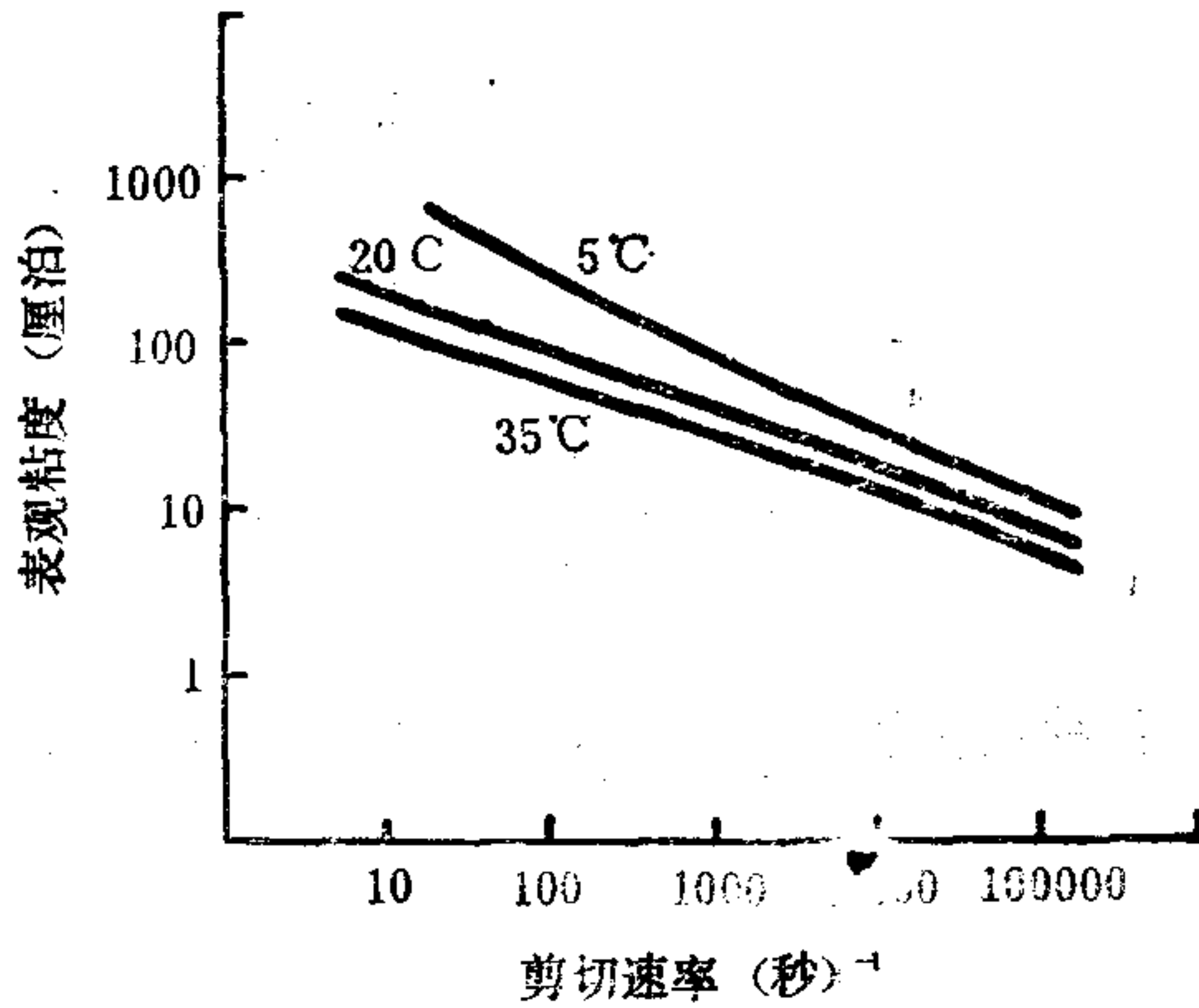


图 6 高粘度褐藻酸丙二酯1.5%溶液在不同温度下的表观粘度-剪切速率曲线

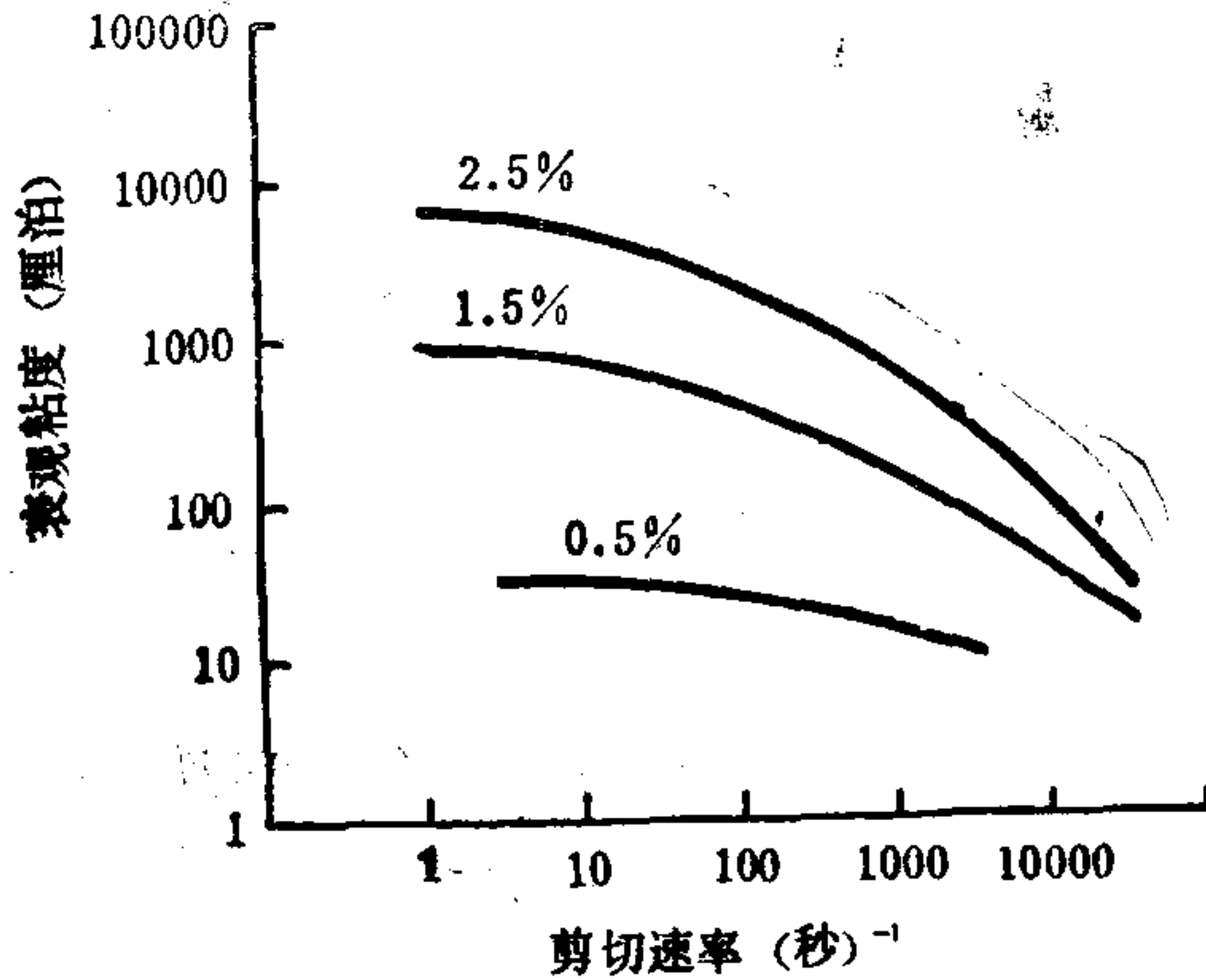


图 7 添加螯合剂六偏磷酸钠后，中粘度褐藻酸钠表观粘度-剪切速率曲线

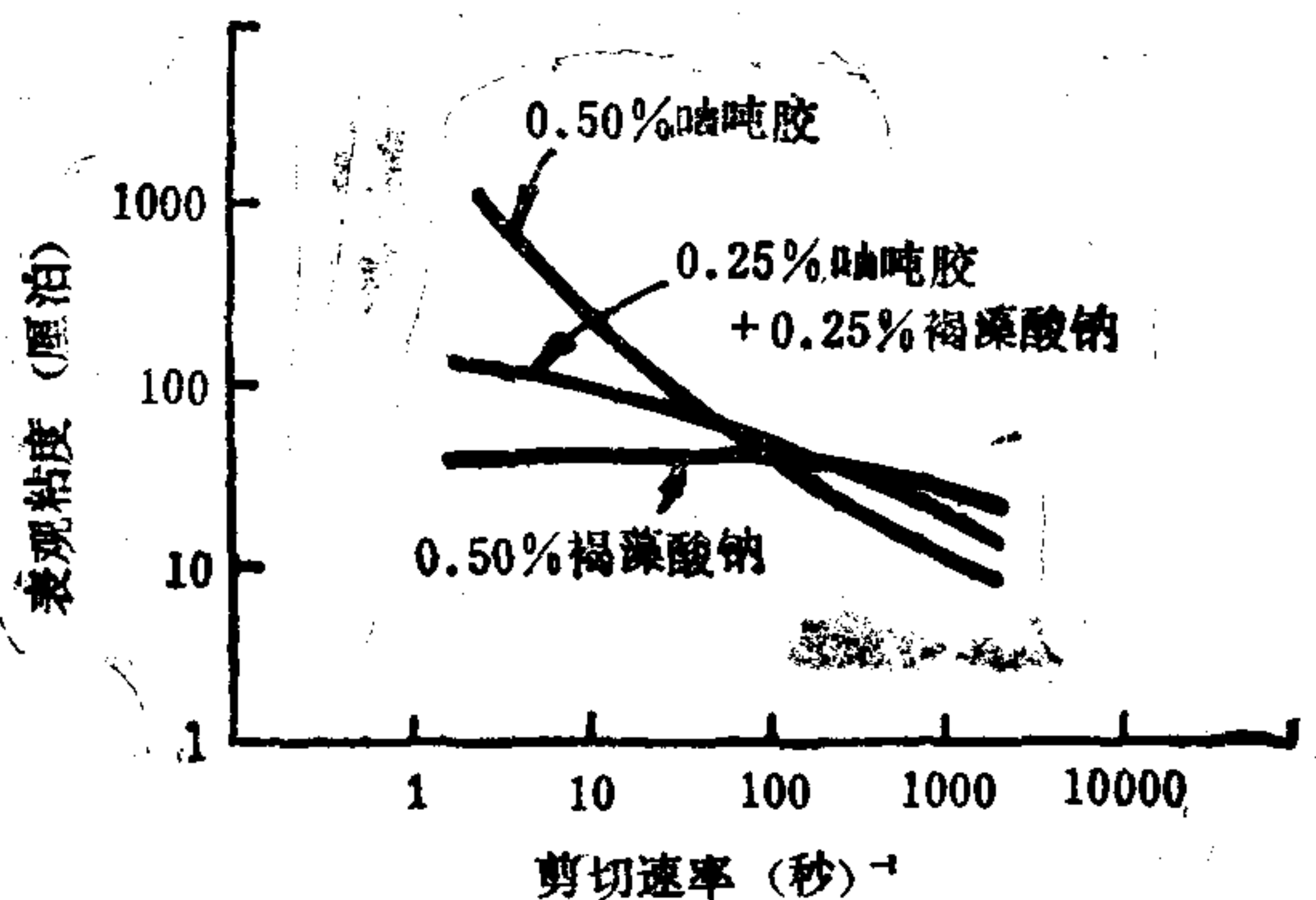


图8 含褐藻酸钠和黄原胶的分散体系表观粘度-剪切速率曲线

二、温度对褐藻胶溶液性质的影响 当温度升高时，褐藻胶溶液粘度下降，温度每升高 5.6°C ，粘度大约下降12%。如果不是长时间处于较高温下，当温度降低时，粘度还可以恢复。表4为时间和温度对溶液粘度的影响。显然，加热会导致褐藻胶热降解，其降解程度同温度和时间有关。

虽然降低褐藻胶溶液的温度会使粘度增大，但是不会生成凝胶。将褐藻胶溶液冷冻后，再重新解冻，其表观和粘度都不会改变。

三、溶剂对褐藻胶溶液性质的影响 添加少量能与水混溶的非水溶剂，如乙醇、乙二醇或丙酮，都会增大褐藻胶水溶液的粘度。若增大添加量，将导致褐藻胶沉淀。影响褐藻胶溶液的溶剂相容性的主要因素是：褐藻胶的来源、聚合

表4 温度和加热时间对褐藻酸钠粘度的影响 (1%水溶液)

贮存时间 (小时)	贮存温度		25℃		37.8℃		54.4℃		71.1℃		82.2℃	
	粘 度 测 定 值 (厘泊)	测 定	室温	高温	室温	高温	室温	高温	室温	高温	室温	高温
			测定	测定	测定	测定	测定	测定	测定	测定	测定	测定

高粘度褐藻酸钠

0	900	600	800	420	740	360	680	300	600
1	900	540	720	400	660	310	600	220	510
2	900	520	700	380	640	290	570	200	480
3	900	500	680	360	620	270	550	180	460
4	900	490	670	350	610	260	530	170	440

中粘度褐藻酸钠

0	530	330	400	215	330	185	295	180	290
1	530	290	385	200	310	170	285	160	280
2	530	280	380	195	280	165	275	155	260
3	530	275	370	190	270	160	260	150	250
4	530	260	360	185	265	155	250	145	240

低粘度褐藻酸钠

0	62	40	54	26	51	22	44	19	40
1	62	38	54	25	49	22	43	19	40
2	62	37	52	25	47	21	42	19	39
3	62	37	52	24	47	20	41	18	38
4	62	36	51	24	46	20	40	18	37

度、溶液中存在的阳离子类型，以及溶液的浓度。表5为各种类型褐藻胶对溶剂相容性的数据。

表5 褐藻胶溶液的最高溶剂相容性

褐藻胶溶液类型	甲醇 (%)	乙醇 (%)	异丙醇 (%)	丁醇 (%)	丙三醇 (%)	乙二醇 (%)	丙二醇 (%)	乙二醇 丁二醚 (%)	丙酮 (%)
2%褐藻酸钠(低粘度)	20	20	10	20	70	70	40	20	10
1%褐藻酸钠(中粘度)	20	20	10	10	70	70	40	30	10
1%褐藻酸钠(高粘度)	20	20	10	10	70	70	70	20	10
1%褐藻酸钾	20	20	20	20	70	70	50	40	20
1%褐藻酸铵	30	30	20	20	70	70	70	20	20
1%褐藻酸丙二酯 (低粘度)	40	30	30	30	60	70	50	30	30
1%褐藻酸丙二酯 (高粘度)	30	20	20	20	60	70	40	30	20

注 1. 先将褐藻胶溶于水，然后再用溶剂稀释到给定的比例。在最终溶液中，除注明者外，褐藻胶浓度均为1%，溶剂用量偏差为10%以下。

2. 最高溶剂相容性系指，当褐藻胶在所给定的浓度下出现分层时，溶剂的浓度。

3. 对于大多数溶剂，相容性的终点是十分明显的，这时会出现褐藻胶沉淀或粘度下降。只有丙三醇和乙二醇的终点不明显。

四、浓度对褐藻胶溶液性质的影响 选择不同规格的褐藻酸钠、褐藻酸铵、褐藻酸钾及褐藻酸丙二酯时，它们的浓度对褐藻胶溶液的影响如图9。

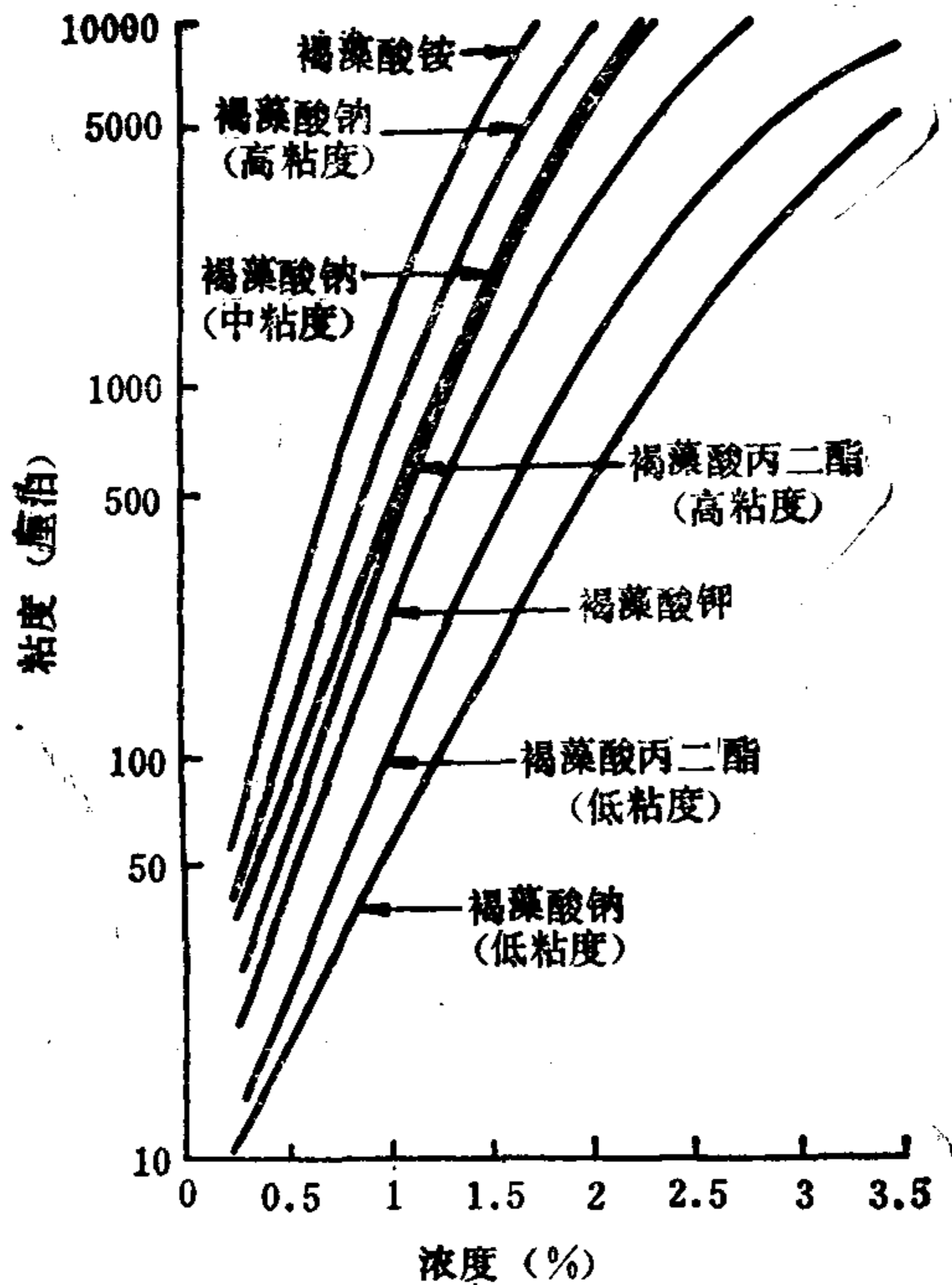


图9 各种类型和规格的褐藻胶的粘度-浓度曲线

五、pH值对褐藻胶溶液性质的影响 对于含有残留钙的褐藻酸钠,当pH值低于5.0时,粘度增加;当pH值在11.0左右时,则不稳定。但是,含有最低限钙的褐藻酸钠,即使在pH值为3.0—4.0时,也未发现粘度增加。如果完全分离掉钙,则低分子量褐藻酸钠即使在pH3.0的条件下,也是稳定的。

褐藻酸丙二酯即使在pH值降到3.0以下时,也不产生凝胶。但是,当pH值高于7.0时则会被水解。

当pH值达到10.0时,对褐藻酸钠溶液的长期稳定性会