

江蓠琼胶生产工艺中 稀碱处理新方法的研究*

王 铭 和

(湛江水产学院)

提要 本文提出了以酒精-水稀碱溶液处理原料江蓠以制造琼胶的新方法。溶液由酒精、水和氢氧化钠组成,其中酒精(工业用)与水的体积比约为4:1,氢氧化钠的浓度为2-6%(W/V),以3-4%为最好。不论干湿原料,经此种溶液在78-80°C加热处理3小时或在较低的温度下处理较长时间,所制琼胶的产率和凝胶强度都比一般用碱的水溶液处理的工艺高。

主题词 琼胶、江蓠、藻类加工

琼胶(agar)是由红藻类海藻中提取的多糖类物质,其主要原料为石花菜(*Gelidium*)和江蓠(*Gracilaria*)。但江蓠与石花菜不同,经酸处理后直接煮胶,所得琼胶的凝胶强度极低,不适合于工业和医药等方面使用。因此江蓠必须首先经过碱处理,其产品才有使用价值。碱处理方法的好坏,对琼胶的产率和质量有极重要影响。

国内外对碱处理方法作过许多研究。六十年代纪明侯、史升耀等人开始研究江蓠的碱处理,他们用0.025-2%的氢氧化钠溶液处理江蓠(*G. verrucosa*)^[1],使琼胶的凝胶强度由125g/cm²提高到533g/cm²(琼胶浓度为1%),但产率由17.1%下降到9.5%,未能用于工业生产。后来史升耀与唐湛祥首先研究成功了“高浓度冷碱处理法”^[2],用波梅(Be')35°的NaOH溶液在室温条件下长时间浸泡北海江蓠,使产品的凝胶强度由40-100g/cm²提高到715g/cm²(琼胶浓度为1%),产率上升到26.7%。在此基础上,广东水产制品厂开始了优质江蓠琼胶的工业性生产。1980年湛江水产学院江蓠加工研究小组,研究成功了“中温浓碱法高强度江蓠琼胶制造工艺”⁽¹⁾,用40%的NaOH溶液在60°C温度下处理电白细基江蓠16-20小时,产品的凝胶强度达到1000-1700g/cm²(琼胶浓度为1.5%),琼胶的平均产率为29%,大大缩短了生产周期。但上述两个方法的共同缺点是碱的浓度高,碱耗量大,操作不安全,对环境的污染严重。1981年王铭和等用正交设计对海南岛细基江蓠繁枝变形(前称为红江蓠、细江蓠)进行了研究,得出用10%的NaOH溶液在100°C温度下处理1小时,可以达到与“中温浓碱法”相似的效果(该资料已在1982年夏季广东藻类学会年会后散发),但这种稀碱工艺只适合于藻体较坚硬,能经受较强酸、碱处理的上述品种。对于含胶量较高的优质江蓠则不适用,而且所用碱的浓

* 李素云同志协助实验工作的进行,钟国涛和张秀清同志参加了部分工作;本文承曾呈奎、纪明侯、陈修白、骆肇尧四位教授审阅,作者深表谢意。

(1) 江蓠加工研究小组,1981.高强度江蓠琼胶制造工艺的研究.湛江水产学院学报,1:19-24.

度仍较高。

以上各种处理法所用的碱液均为氢氧化钠的水溶液。以氢氧化钠的稀水溶液处理江蒿时,往往有一部分胶质溶解于水而流失,碱的浓度越低流失越多,因此,稀碱法在国内一直未能采用,但目前国外在工业上多采用稀碱法,有的用1—2% (W/V)的NaOH溶液(0.25—0.5N NaOH)在80—90°C处理3—5小时^[4],有的用4—6%的NaOH在85°C处理3小时。其工艺中如何控制胶质的流失未见报导。台湾用5%的NaOH溶液在90±2°C处理原料1小时,但在碱处理时溶出粘质量超过25%时,不适用于该处理方法^[9],即要求对原料加以选择。

本研究的目的在于探索能防止胶质溶出的工业上能够应用的稀碱工艺方法。作者根据酒精的性质,它既能使水和NaOH溶解,又能限制水的作用,而且没有毒性,提出了可以采用酒精-水稀碱溶液(以下简称为AWS溶液)处理琼胶原料的设想,并进行了以下的实验。

材 料 和 方 法

1. 海藻原料 (1)合浦细基江蒿(*G. tenuistipitata*),经用淡水漂洗,成淡黄色,干净而硬韧。含水量为18.5%;(2)惠东细基江蒿,黑绿色,未漂洗,较湿,有弹性,含水量30.5%;(3)湛江细基江蒿,本院养殖系栽培,为放孢子后的样品,一部分以湿的鲜品直接用于实验,一部分晒干后用于实验;(4)海南岛细基江蒿繁枝变形(前称红江蒿、细江蒿),藻体纤细,色泽陈旧,用水洗涤后晒干供实验,水分含量为16%。

2. AWS溶液的配制 以3%NaOH溶液为例。酒精(95%):水:NaOH=400:100:15(V/V/W)。

3. 琼胶提取方法 称取一定重量的江蒿放入容器中,加入约10—12倍重量的AWS溶液,在指定的温度下保温处理一定时间。倒出残液,用自来水反复冲洗海藻数次,再于淡水中浸泡一夜使成中性。另取约20倍量的0.5% HCl溶液(海南细基江蒿繁枝变形用1% HCl)放入烧杯中,加入定量的固体亚氯酸钠,使溶解起反应,或加入定量的次氯酸钠液体(含有效氯60g/l),把洗好的海藻倒入,搅拌漂白约5分钟,使海藻退色并变软滑为止。倒去液体,换水,在其中加入约0.5%硫代硫酸钠(先溶解于少量水中)搅拌脱氯数分钟。水洗数次后,浸水过夜,使成中性。第二日取比干原料重30—40倍的自来水,加热至沸,投入漂白好的海藻,煮沸15分钟左右,中间加以搅拌,待胶质大部分溶出,用四层纱布过滤。根据出胶情况,必要时再加水煮第二次。合并胶液,放入搪瓷盘中,冷凝后放入冰箱,在-15°C以下冷冻1—2天,胶体冻透后,取出解冻,放铁丝网上晒干(一天),得琼胶。

4. 水分测定 用SO69—02型快速水分测定仪测定海藻及琼胶水份。

5. 凝胶强度 用1.5%溶液制成凝胶,过夜,用自制的日寒水式凝胶强度测定器测定^[3]琼胶凝胶强度,并加以温度校正。

结 果

(一) 原料用水溶剂稀碱处理的结果

为了进行对比,首先取合浦江蓠用 6%(W/V) NaOH 水溶液在 80°C 进行加热处理 1—3 小时,测定其琼胶的产率(Y)和凝胶强度(GS),并与不经碱处理,只用水浸 4 小时后提胶的结果相对照,所得数据如表 1。

表 1 6% NaOH 水溶液在 80°C 处理合浦江蓠后,其琼胶的产率 Y 和凝胶强度 GS

Table 1 Yield and gel strength of agar from *G. tenuistipitata* treated with 6% NaOH at 80°C

编 号 NO.	重 量 Wt (g)	NaOH% ²⁾		温 度 ¹⁾ Temperature (°C)	时 间 time (hr)	漂 白 ³⁾ bleaching method	产 率 Y (%)	水 分 moisture (%)	强 度 GS (g/cm ²)	色 泽 ⁴⁾ colour grade
		前 Before ^a	后 After							
A1	30	6.0	5.1	80	1	II	25.0	22	749	B
A2	20	6.0	5.0	80	3	II	19.5	22	1223	B
A3	15	0	0	80	4	II	35.3	22	278	B

1) 海藻均煮胶一次,下同; 2) 漂白 I 用次氯酸钠(有效氯 6%) 1.5ml; 漂白 II 用亚氯酸钠固体 100mg; 3) NaOH%, 记录反应前后两个浓度; 4) 色泽分为 ABCD 四级, A 级无色(或白色)透明, B 级无色(白色)微带黄, C 级淡黄, D 级暗黄, 均有光泽。

表 1 数据说明,合浦江蓠不经碱处理, Y 为 35.3%, GS 为 278g/cm²。用 6% NaOH 水溶液处理 1 和 3 小时, 其 Y 分别下降至 25.0% 和 19.5%, 而 GS 则分别上升到 749 和 1223g/cm², 处理 3 小时的 GS 最高, 但 Y 最低, 其琼胶的回收率只占不处理者的 55%。

(二) AWS 溶液法

1. 在 78—80°C 加热时, 用不同浓度的氢氧化钠溶液处理合浦江蓠, 对琼胶的产率(Y)和凝胶强度(GS)的影响 用 4% 和 6% NaOH 的 AWS 溶液, 在 78—80°C 回流处理合浦江蓠不同时间, 所得数据列于表 2 和图 1、图 2 中。

表 2 和图 1、2 表明: (1) 4% 和 6% NaOH 的 AWS 溶液在 78—80°C 处理合浦江蓠, 其琼胶的 GS 均迅速上升, 处理 2 小时上升到最高点, 而后随着时间的延长而缓慢下降。4% NaOH 的效果比 6% 的略好, 其 GS 最高达到 1010g/cm²。(2) 琼胶的 Y 在第 1 小时最高, 以后逐步下降, 3 小时达到最低, 以后微有回升。碱的浓度高者, 产率略低。(3) 琼胶的色泽, 6% NaOH 处理者比 4% 的好。为了求得碱的最适浓度, 对 1—3% NaOH 的 AWS 溶液继续进行了实验, 所得数据列于表 3 中。

表 3 数据说明: (1) 用 1—3% NaOH 的 AWS 溶液在 78—80°C 处理原料, 琼胶的 GS 随着处理时间的增加而上升, 其中 3% NaOH 处理 3 小时者可得到满意的结果; (2) 碱浓度在 2% 以下处理 2 小时以下者效果较差。1% NaOH 处理 1 小时者其 GS 不足 120g/cm²。(3) 产率 Y 随时间的增加而下降, 但最低仍有 33.3%, 与不经碱处理的 A3 相比, 仍达到 A3 的 94%。

表2 AWS溶液在78—80°C不同处理时间对合浦细基江萼的琼胶产率Y和强度GS的影响
 Table 2 Effect of time on yield and gel strength of agar from *G. tenuistipitata* treated with AWS solution at 78—80°C

编号 NO	重量 Weight (g)	NaOH %		时间 time (hr)	漂白 bleaching method	产率 Y (%)	水分 moisture (%)	强度 GS (g/cm ²)	色泽 Colour grade
		前 Before	后 After						
D1	15	4.0	2.0	1	II	36.0	21	883	B
D2	15	4.0	2.0	2	II	32.7	21	1010	B
D3	15	4.0	2.0	3	II	30.0	21	945	B
D4	15	4.0	2.0	4	II	30.7	21	892	B
D5	15	4.0	2.0	5	II	31.3	21	862	B
E1	15	6.0	3.4	1	II	34.0	21	791	B
E2	15	6.0	3.8	2	II	30.7	21	945	A-
E3	15	6.0	3.8	3	II	26.6	21	930	A-
E4	15	6.0	3.5	4	II	28.7	21	935	A-
E5	15	6.0	4.0	5	II	31.3	21	850	A-

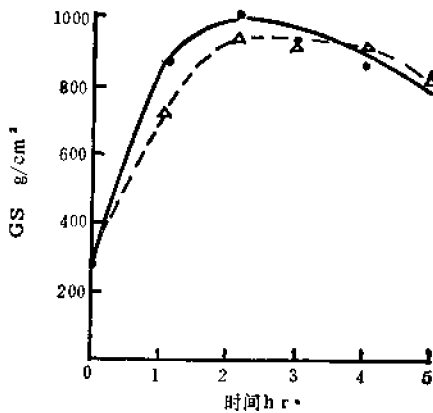


图1 78—80°C时碱处理时间与强度的关系
 • 4%NaOH溶液 △6%NaOH溶液

Fig. 1. Relation between time and gel strength of agar when *G. tenuistipitata* was treated with AWS solution at 78—80°C

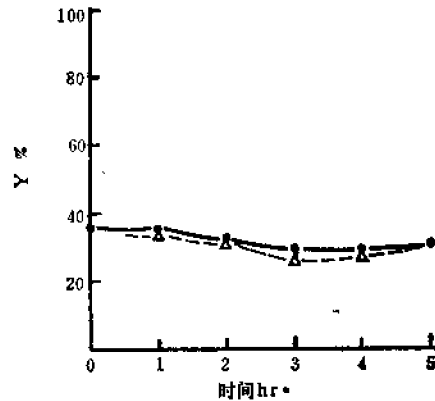


图2 78—80°C时碱处理时间与产率的关系
 • 4%NaOH溶液 △6%NaOH溶液

Fig. 2. Relation between time and yield of agar when *G. tenuistipitata* was treated with AWS solution at 78—80°C

综合表2和表3的结果可以看出,在78—80°C用AWS溶液处理合浦江萼,其碱浓度以3—4%,时间从2—3小时为最好。

2. AWS溶液在78—80°C处理另外几种江萼的效果 除了合浦细基江萼之外,我们还试验了惠东、湛江等地的细基江萼,其结果如表4。

表4数字表明,惠东江萼(含水量30.5%)用6%NaOH的AWS溶液处理3小时,其强度可达到866g/cm²(以NaClO₂为漂白剂),产率为18.5%(若原料的含水率以20%计,则Y为20.6%);湛江江萼(含水率以20%计)以6%NaOH的AWS溶液处理2小时,其GS为593g/cm²(NaClO为漂白剂),Y为41.6%。

表 3 在 78—80°C 用 1—3% NaOH 的 AWS 溶液处理合浦江藻, 其琼胶的产率 Y 和强度 GS
Table 3 Yield and gel strength of agar from *G. tenuistipitata* treated with AWS solution containing 1—3% NaOH at 78—80°C

编 号 NO.	重 量 Weight (g)	NaOH %		时 间 time (hr)	漂 白 bleaching method	Y (%)	水 分 moisture (%)	强 度 GS (g/cm ²)	色 泽 Colour grade
		前 Before	后 After						
F1	20	1.0		1	I	—	—	<120	C
F2	15	1.0	0.8	1	II	42.0	21	282	C
F3	15	2.0	0.7	2	II	33.3	21	642	D
F4	15	2.0	0.8	3	II	33.3	21	705	C
F5	15	3.0	1.8	1	II	38.6	21	710	C
F6	15	3.0	1.8	2	II	33.3	21	714	C
F7	15	3.0	1.8	3	II	34.0	21	888	C

表 4 惠东和湛江江藻在 78—80°C 用 AWS 溶液处理的结果
Table 4 Results of treatment with AWS solution at 78—80°C on *G. tenuistipitata* collected from different places

编 号 NO.	原 料 material	重 量 Weight (g)	NaOH (%)	时 间 time (hr)	漂 白 bleaching method	产 率 Y (%)	水 分 moisture (%)	强 度 GS (g/cm ²)	色 泽 Colour grade
B1	惠 东 (Huidong)	20	6.0	3	亚 8'	18.5	21	366	B
B2	惠 东 (Huidong)	20	6.0	3	次 8'	19.5	21	585	B
B3	惠 东 (Huidong)	20	6.0	3	次 3+2'	23.0	21	608	C
B4	湛 江 (Zhanjiang)	湿 100 (干 12.5)	4.0	1	次 5'	21.0	24	542	B
B5	湛 江 (Zhanjiang)	湿 500 (干 37.5)	6.0	2	次 5+5'	41.6	28	598	B

注: 1. 湛江江藻为鲜湿样品, 晒干后得率为 12.5%; 2. 惠东江藻的含水量为 80.5%, 故得率较低; 3. B3B5 各漂白两次。

3. AWS 溶液在“中温”和“常温”处理合浦江藻时, 琼胶的 GS 和 Y 为了进一步考察温度对 AWS 溶液处理法的影响, 我们又进一步实验了“中温”(60°C 左右)和常温(30°C 左右)对合浦江藻的琼胶 GS 和 Y 的效应, 并与“高浓度冷碱处理法”和“中温浓碱法”进行了对比, 所得结果列入表 5 和图 3、4 中, 由表和图可知: (1) 含 6% NaOH 的 AWS 溶液在 63±2°C 处理合浦江藻 5 小时, 所提琼胶的 GS 为 759 g/cm², Y 为 39.3%, 此后随着处理时间的延长, 均有所降低。(2) 6% NaOH 的 AWS 溶液在室温(30°C 左右)处理合浦江藻 8 天, 其 GS 为 814 g/cm², Y 为 39.3%, 此后随着时间的增加, GS 逐步降低, Y 则以处理 4 天的最高, 为 47.3%, 14 天次之, 为 40.6%。(3) 在上述两种条件下处理的江藻, 所得琼胶的色泽均较好。(4) 用含 2% 和 3% NaOH 的 AWS 溶液在常温(30°C 左右)处理江藻, 除 3% NaOH 处理 9 天者略好外, 效果均较差。以上

表5 AWS溶液在“中温”和“常温”处理合浦江蓠时,对琼胶的产率和强度的影响。
Table 5 Effects on yield and gel strength of agar from *G. tenuistypitata* treated with AWS solution at medium($63\pm 2^\circ\text{C}$) and room(30°C) temperatures

编号 NO.	重量 Weight (g)	NaOH%		温度 Temperature ($^\circ\text{C}$)	时间 time (hr)	产率 Y (%)	水分 moisture (%)	强度 GS (g/cm^2)	色泽 Colour grade
		前 Before	后 After						
G ₁	15	6.0	—	63 ± 2	5	39.3	22	759	B
G ₂	15	6.0	—	63 ± 2	9	36.7	22	730	A-
G ₃	15	6.0	3.1	63 ± 2	13	33.3	22	716	A-
G ₄	15	6.0	—	63 ± 2	17	35.3	22	732	A-
G ₅	15	6.0	—	63 ± 2	21	36.0	22	673	A-
G ₆	15	6.0	—	63 ± 2	25	32.0	22	707	A-
H ₁	15	6.0	—	30	4天	47.3	22	698	A-
H ₂	15	6.0	—	30	6	34.7	22	700	A-
H ₃	15	6.0	3.4	30	8	39.3	22	814	A-
H ₄	15	6.0	—	30	10	34.7	22	735	A-
H ₅	15	6.0	—	30	12	37.3	22	739	B
H ₆	15	6.0	3.6	30	14	40.6	22	653	A-
H ₇	15	6.0	3.5	30	16	34.0	22	578	A-
J ₁	15	3.0	1.4	30	3天	43.3	22	<120	C
J ₂	15	3.0	1.2	30	6	39.3	22	<120	B
J ₃	15	3.0	1.2	30	9	31.3	22	506	C
J ₄	15	2.0	1.2	30	3	30.7	22	<120	C-
J ₅	15	2.0	1.1	30	6	23.3	22	<120	C-
J ₆	15	2.0	1.1	30	9	33.0	22	222	C
C ₁	15	40	36.4	27	10天	28.7	22	421	C
C ₂	15	40	37.5	62	24 h	38.0	21	631	A-

注:漂白方法全部为 II。40%NaOH 水溶液为重量百分数。

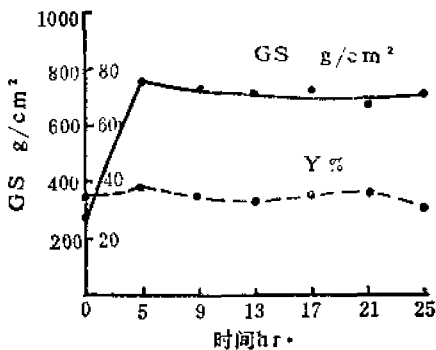


图3 $63\pm 2^\circ\text{C}$ 时 6%NaOH 处理, 时间与强度和产率的关系

Fig. 3 Relation between time and gel strength and yield of agar when treated with AWS solution at $63\pm 2^\circ\text{C}$

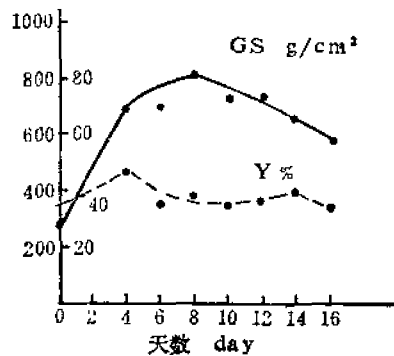


图4 常温(30°C)时 6%NaOH 处理, 时间与强度和产率的关系

Fig. 4. Relation between time and gel strength and yield of agar when treated with AWS solution at room temperature (30°C).

全部实验结果说明, AWS 溶液法只用 3—6% 的 NaOH 溶液在 60°C 以上处理琼胶原料, 均可得到满意的效果, 尤以 3—4% NaOH 溶液为好。以合浦江蕨为例, 所得琼胶(样品的含水率均在 20% 以上, 未扣除)的 GS 均可由 278g/cm² 提高到 759g/cm²—1010g/cm², 均高于“高浓度冷碱处理法”和“中温浓碱法”所得数据。其琼胶的产率 Y, 不但远比以水为溶剂的稀碱法高(在本实验中可高出二分之一以上), 而且与浓碱法相似或更高。

4. 不同漂白剂对琼胶的 Y 和 GS 的影响 不同漂白剂对同一原料所得琼胶的 Y 和 GS 也有所影响。我们在实验中主要使用了次氯酸钠和亚氯酸钠, 其结果列入表 6 中

表 6 不同漂白剂对琼胶的产率 Y 和 GS 的影响
Table 6. Effects of different bleaching agents on the yield and gel strength of agar produced

编号 NO.	material	重量 Weight g	NaOH (%)	温 度 Temperature (°C)	时间(天) time days	漂 白 bleaching method	产 率 Y (%)	水 分 moisture (%)	强 度 GS (g/cm ²)	色 泽 Colour grade
K ₁	合 浦 (Hepu)	15	40	27	10	次5'	38.3	22	400	D
K ₂	合 浦 (Hepu)	15	40	27	10	亚5'	28.7	22	421	C
K ₃	海 南 (Haining)	15	40	27	10	次5'	48.8	22	683	B
K ₄	海 南 (Haining)	15	40	27	10	亚5'	38.0	22	834	A

表 6 数据说明: 在相同条件下, 用次氯酸钠漂白所得产品的 Y 高于用亚氯酸钠漂白者, 而 GS 则相反。

讨 论

1. 碱处理能提高琼胶的凝胶强度是早已发现的。凝胶强度的高低与硫酸基含量有关。

琼胶的化学结构在 40 年代已有了初步的阐明, 1956 年荒木^[9] 确定琼胶分子主要由琼胶糖(agarose)和琼胶果(agaropectin)两部分组成, 它们的基本组成单位都是 D-半乳糖和 3,6-内醚-L-半乳糖。当琼胶糖分子中 L-半乳糖的 C-6 上结合有硫酸基时则不能生成 3,6-内醚-L-半乳糖。碱处理可以去掉此种酯型硫酸基, 因而提高凝胶强度, Ree 认为, 胶凝能力与 3,6-内醚-L-半乳糖残基上的平伏氢原子有关, 它能使多糖成螺旋形, 因而发生胶凝现象, 硫酸基的存在会抑制螺旋的形成^[4]。

2. 稀碱处理时, 原料中的胶质大量溶出, 导致了琼胶产率的降低。AWS 溶液处理法使用以酒精为主体的溶剂, 由于酒精分子与水分子之间存在着巨大的亲和力, 限制了水分子的自由活动, 因而降低了胶质的溶出量, 并使 NaOH 的作用力大为增强, 以含 3% NaOH 的 AWS 溶液为例, 从溶液中水和 NaOH 的量计算, 只相当于 11.1% 的水溶液(重量百分数), 但其对原料的实际效果甚至已超过 40% NaOH。

根据碱处理前后溶液中 NaOH 浓度的变化来看, 在反应中碱的消耗量甚少。因此,

提高 NaOH 在水溶液中的浓度的一般作法只是起到了有利于反应的进行和对胶质的溶出起了抑制作用。

AWS 溶液中有一定量的水,这样做,既有利于 NaOH 的溶解,也有利于反应的进行。因为海藻为固相干品,增加一部分水分,可使海藻适当吸水膨胀,对碱处理有利。

3. 碱处理之后,海藻的酸化过程对琼胶的产率和强度亦有很大影响、浸酸的目的是破坏细胞壁,使藻体软化易于出胶。酸的浓度过高或浸酸时间过长,会使胶体分子破坏,使 Y 和 GS 下降。酸的浓度过低或浸酸时间太短,则煮不出胶来,故必须适当掌握,以手摩试之,一般以使藻体柔滑而不破碎,加热时易于出胶为适当。

4. 漂白剂对琼胶的 Y、GS 和色泽均有影响,根据实验中所采用的方法,在相同条件下,次氯酸钠与亚氯酸比较,前者的产品 Y 高,后者的产品 GS 高,而色泽无大差别,但海南原料较适合用 NaClO₂ 漂白。

5. 用 AWS 溶液处理海藻,对于干湿原料都适用,因此在南方雨天采收江蓢,可以不必担心霉烂变质,而且琼胶的产率高,质量稳定,碱的消耗大幅度下降,废碱水的量很少,易于处理,不会污染环境,酒精可以蒸馏回收,重复使用。

AWS 溶液法生产琼胶的工艺流程,如图 5。

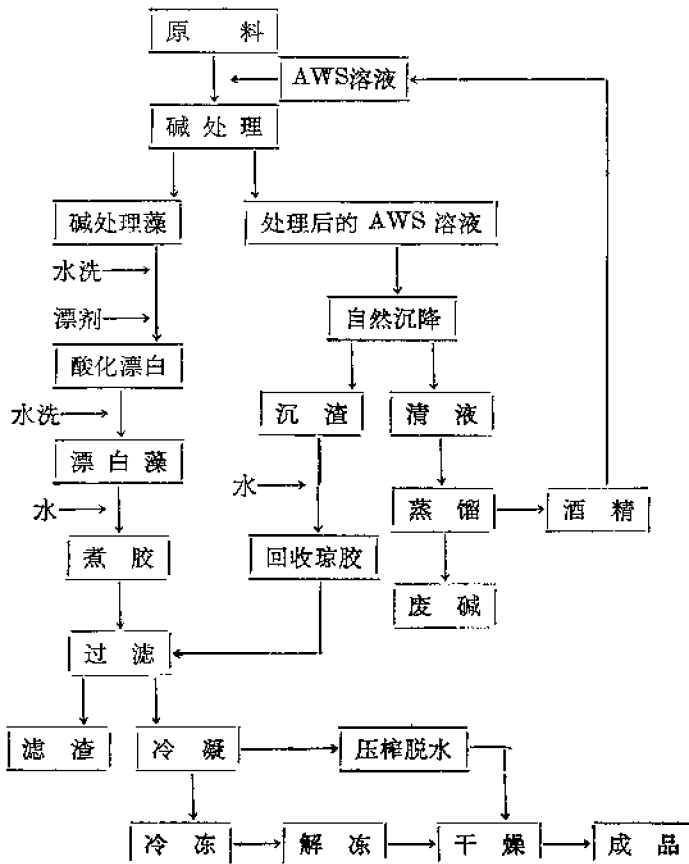


图5 AWS法琼胶生产工艺流程图

Fig 5. The flow diagram of agar production technique with AWS method

参 考 文 献

- [1] 纪明候、史升耀、刘万庆,1965。江蓠琼胶的研究 I. 琼胶的提取与处理。水产学报,2(2): 1-12。
- [2] 史升耀、唐湛详,1982。江蓠琼胶的研究,II 碱处理对琼胶的质和量的影响。水产学报,6(1): 51-57。
- [3] 陈茂松、吴纯衡,1977。洋菜制造业。台湾水产加工业实况,221。
- [4] Shōji Tagawa and Yoshio Kojima,1971. The Alkalitreatment of the Mucilage of *Gracilaria Ferruosa*, *Proc. 7th Intl Seaweed Symp.* 447-450。
- [5] Araki, C., Some Recent Studies on the Polysaccharides of Agarophytes
- [6] Tooru Akahane and Sei-ichi Izumi,1976. Sulfate groups of the mucilage of Red Seaweeds(Rhodophyceae), *Agr. Biol Chem.* 40(2): 285-289。

STUDIES ON A NEW METHOD IN PRODUCTION OF GRACILARIA AGAR WITH DILUTE ALKALI TREATMENT

Wang Minghe

(Zhanjiang Fisheries College)

ABSTRACT This paper describes a new method in producing agar from *Gracilaria* by treatment with dilute alkali prior to extraction. The raw material was treated with an AWS solution containing 3-4% sodium hydroxide at a temperature of 78-80°C for 3 hr or at a lower temperature for longer time. The yield and gel strength of the agar produced were higher than those treated with usual concentration of sodium hydroxide solution.

KEY WORDS *Gracilaria*, Agar, Alga process