

# 钙析法和酸析法所产褐藻胶 质量比较的研究

李陶陶<sup>1</sup>, 许加超<sup>1,\*</sup>, 付晓婷<sup>1</sup>, 高 昕<sup>1</sup>, 李可昌<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003;

2. 青岛明月海藻集团有限公司, 山东青岛 266400)

**摘要:** 分别采用酸析法和钙析法提取褐藻酸钠, 对所得褐藻胶的质量和得率, 以及两种方法的耗费成本进行了比较。实验结果显示: 酸析法与钙析法所得褐藻胶在灰分含量、透明度、含钙量和纯度指标上没有显著差异, 但是酸析法所得褐藻胶的水不溶物含量较钙析法所得样品低, 粘度及凝胶强度均高于钙析法所得样品, 两者差异显著, 这表明酸析法所得褐藻胶的质量优于钙析法所得褐藻胶; 另经分析表明酸析法较钙析法消耗原料少、耗能少、省时省水, 且褐藻胶得率无显著性差异, 可达到节能减排的目的。

**关键词:** 褐藻胶, 钙析法, 酸析法, 质量比较, 节能减排

## Comparison on the quality of sodium alginate extracted by calcification precipitation and acidulation precipitation

LI Tao-tao<sup>1</sup>, XU Jia-chao<sup>1,\*</sup>, FU Xiao-ting<sup>1</sup>, GAO Xin<sup>1</sup>, LI Ke-chang<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Bright Moon Seaweed Group, Qingdao 266400, China)

**Abstract:** Two methods, calcification precipitation and acidulation precipitation, were carried out to extract sodium alginate from *Laminaria japonica* in this study. The quality and yield rates were compared. Production costs of the two processing were also contrasted at the same time. The results showed that there were no significant differences in ash content, transparency, level of calcium and purity between the sodium alginate samples extracted by calcification precipitation and acidulation precipitation respectively. However, the water-insoluble content of the sodium alginate extracted by acidulation precipitation was lower than that extracted by calcification precipitation with significant difference, but also the viscosity and the gel strength of the sodium alginate extracted by acidulation precipitation are higher than that extracted by calcification precipitation with extremely significant differences. All above indicate that the quality of sodium alginate extracted by acidulation precipitation is better than that extracted by calcification precipitation. In addition, by comparing the costs of the two kinds of processing, the acidulation precipitation consumed much shorter time and much fewer water and raw materials than calcification precipitation with no significant differences in the yield rates between the two methods. This indicates that the extraction of sodium alginate by acidulation precipitation is of great significance for energy savings and pollutant reductions.

**Key words:** sodium alginate; calcification precipitation; acidulation precipitation; quality comparison; energy savings and pollutant reductions

中图分类号: TS254.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2011)10-0314-03

褐藻胶系从褐藻中提取出的一种胶质<sup>[1]</sup>, 自1929年最早开始商业化生产褐藻胶后的近80年里, 世界各国生产褐藻胶的工艺基本相同, 即用纯碱使褐藻中的不溶性褐藻酸盐转化成水溶性的褐藻酸钠(俗称

褐藻胶), 然后采用酸析法或钙析法从水溶液中絮凝提取褐藻胶<sup>[2]</sup>。一般认为, 酸析法工艺流程中, 酸凝时沉降速度很慢<sup>[3]</sup>, 胶状沉淀的颗粒也很小, 不好过滤, 且生产的中间产物海藻酸不稳定, 易降解, 因此所得到的产品收率和黏度都比较低; 而钙析法产率一般比酸析法要提高10%左右, 且钙析法所生成的凝胶纤维组织坚韧、有弹性、脱水方便, 因此, 我国大部分褐藻胶生产厂家采用钙析法。但是, 目前并没有文献

收稿日期: 2010-09-27 \* 通讯联系人

作者简介: 李陶陶(1986-), 女, 硕士, 主要从事海藻化学研究。

基金项目: 科技部支撑计划(2008BAD94B00)。

对酸析法和钙析法两种方法所生产褐藻胶的主要质量指标进行过比较。本文对两种方法所产褐藻胶的七个主要质量指标(粘度、灰分含量、透明度、水不溶物含量、凝胶强度、含钙量、纯度)进行了比较,客观的评价了两种方法所产褐藻胶的质量,并比较了两种方法的得率及耗费成本。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

海带 山东青岛产;浓盐酸、浓硫酸、95%乙醇、无水碳酸钠 化学分析纯试剂。

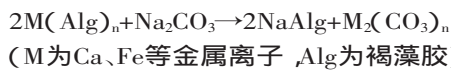
### 1.2 工艺流程

海带浸泡→剪碎→消化→稀释→过滤→絮凝(钙析法或酸析法)→液相转化→烘干→粉碎

### 1.3 实验方法

1.3.1 浸泡 称取适量海带于烧杯中,加入25倍水浸泡2h,然后加适量的甲醛,使甲醛溶液初始浓度为0.5%,40℃保温1h。

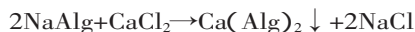
1.3.2 消化 加入一定质量比的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 进行消化。该过程的反应方程式如下:



1.3.3 过滤 将海带消化液稀释120倍,分别用10、140、400目筛绢进行过滤,得清胶液。

1.3.4 絮凝 钙析法和酸析法。

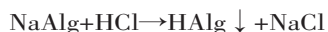
1.3.4.1 钙析法 将胶液用盐酸调节pH至6~7,加入适量10%  $\text{CaCl}_2$ 进行钙析,老化10min,该过程反应方程式如下:



将所得凝胶脱水后,向凝胶中加入适量3%的盐酸,不断搅拌脱钙40min后滤出沥干;再加入适量3%盐酸,不断搅拌脱钙20min后滤出沥干;然后加入适量蒸馏水,不断搅拌10min,滤出沥干。

1.3.4.2 酸析法 向胶液中加入适量10%的硫酸溶液,搅拌使其充分絮凝,静置老化10min左右。

该过程的反应方程式如下:



用筛绢滤出凝胶,并挤压脱去大部分水分。

1.3.5 液相转化 向1.3.4所得凝胶中加入适量95%乙醇,边搅拌边滴加40%氢氧化钠溶液,使pH维持在8.0左右,约需要40min。此过程反应方程式如下:



转化后的褐藻酸钠在60℃烘箱中烘干并称重计算得率。

### 1.4 质量指标检测方法

粘度的测定:旋转粘度计;灰分含量的测定:马弗炉灼烧测定法;透明度的测定:透光率法;水不溶物含量的测定:减压抽滤法;凝胶强度的测定:质构仪测定法;含钙量的测定:EDTA滴定法;纯度的测定:醋酸钙法。

## 2 结果与分析

2.1 钙析法和酸析法所产褐藻胶主要质量指标比较 分别用钙析法和酸析法制备褐藻胶样品,对所

得褐藻胶样品的七项质量指标进行了比较,结果如表1所示。

表1 钙析法和酸析法所产褐藻胶主要质量指标比较

质量指标	钙析法	酸析法	t	$t_{0.05}$	$t_{0.01}$
粘度(mPa·s)	418.5	471.7	20.771	3.182	5.841
灰分(%)	22.62	22.65	0.251	3.182	5.841
透明度(%)	80.1	81.6	1.765	3.182	5.841
水不溶物(%)	0.7627	0.6758	4.191	3.182	5.841
凝胶强度(gf)	106	128	13.153	3.182	5.841
含钙量(mg/100g)	83.01	86.03	2.454	3.182	5.841
纯度(%)	84.29	84.46	0.728	3.182	5.841

t检验分析结果表明,钙析法与酸析法所得褐藻胶样品的灰分含量、透明度、含钙量和纯度指标上没有显著性差异,水不溶物含量差异显著,而粘度、凝胶强度指标差异极显著。酸析法所得褐藻胶样品的水不溶物含量低于钙析法所得样品,而粘度和凝胶强度这两个重要指标均优于钙析法所得样品。

### 2.2 酸析法与钙析法的耗费成本比较

工业化操作中,在采用钙析法絮凝时,老化时间一般为0.5~1.0h,之后需用稀盐酸进行脱钙处理,脱钙时间大约为1h。钙析时,所需最低钙量( $\text{Ca}^{2+}$ /褐藻胶)为0.77mol,即1.54g钙离子相当于氯化钙4.27g,而每390g褐藻酸钙耗纯氯化钙111g。但实际生产中,消耗量远比此数高得多,实际消耗达1176g左右,即褐藻胶与氯化钙比为1:1.2。所以,一般每吨成品胶消耗氯化钙1.2t左右。脱钙时,盐酸量与褐藻胶产品的重量比为0.82:1,包括钙析时酸性氯化钙用酸量应为1.1:1。当盐酸浓度大于2%时,基本上可以达到脱钙的要求,总耗酸量比达1.5:1,高于理论计算值。工业上采用浓度为3%左右的盐酸,用量为褐藻酸中和前重量的15%左右,一般每t成品胶消耗盐酸(37%)1.5t左右<sup>[4]</sup>。而在采用酸析法制备褐藻胶时省去了脱钙这一工艺,节省了时间。酸析时酸浓度应控制在10%左右,一般每t成品胶消耗工业硫酸(98%)2.0~2.5t。

表2 酸析法与钙析法的耗费成本及得率比较

絮凝方法	药品耗水量 (t/t褐藻胶)	耗水量 (t/t褐藻胶)	耗时 (h)	得率 (%)
钙析法	$\text{CaCl}_2$ 1.2, $\text{HCl}$ 1.5	约30	8.5	24.35
酸析法	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2.0~2.5	17.5~22.5	7.5	23.33

由以上分析可以看出,每产生1t成品褐藻胶,采用酸析法较采用钙析法耗费时间少1h左右,钙析法需要消耗1.2t氯化钙及1.5t盐酸试剂,而酸析法仅需要消耗2.0~2.5t的硫酸试剂。计算试剂配制的耗水发现,酸析法较钙析法耗水量少7.5~12.5t左右。

另外,精确称取100g海带,分别用钙析法和酸析法提取褐藻酸钠并计算得率,经过四次平行实验,得钙析法和酸析法制备褐藻胶的得率平均值分别为24.35%和23.33%。t检验分析结果表明,两种方法提取褐藻胶的得率并无显著性差异。因此,采用酸析法较采用钙析法消耗原料少,耗水少,耗费时间短,既节省了原料,又节约了时间,达到了节能减排的目的。

(下转第320页)

指导意义。

### 2.5 超声辅助提取与传统水提法的比较

采用超声波辅助提取法和传统水提法对杨梅渣槲皮素进行提取,按照各自的工艺流程比较槲皮素提取率,结果见表4。

表4 超声辅助提取与传统水提法的效果比较

提取方法	提取时间 (min)	提取温度 (°C)	槲皮素提取率 (mg/100g)
超声辅助法	30	60	3.82
传统水提法	120	60	2.13

由表4可见,超声辅助提取法与传统水提法相比,提取时间缩短了四分之三,槲皮素产率提高了近一倍,这是因为超声促进了细胞壁的破碎以及槲皮素物质的溶出和扩散,从而使提取时间大大缩短,提取率明显提高。

## 3 结论

3.1 单因素实验表明,超声辅助提取杨梅渣中槲皮素的适宜条件为:提取时间30min,提取功率224W,提取浓度60%,提取温度为60°C。

3.2 应用SAS统计软件V9.0 RSREG程序回归分析确定各因素对槲皮素提取率的影响;通过岭脊法分析得到超声辅助提取的最佳工艺条件为:提取时间33.5min,提取功率为254.6W,乙醇浓度为62.32%,槲皮素的提取率为3.82mg/100g,与理论值基本相符。

3.3 超声辅助法提取槲皮素与传统水提法相比,具有省时、高效、节能等优点。

### 参考文献

- [1] 胡静丽. 杨梅叶提取物抑菌作用的研究[D]. 浙江:浙江大学硕士学位论文,2002:6-13.
- [2] Lu Y R, Foo L Y. Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace [J]. Food Chemistry, 1997, 59(2):

187-194.

- [3] Bao J, Cai Y, Sun M, et al. Anthocyanins, flavonols, and free radical scavenging activity of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) extracts and their color properties and stability [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(6):2327-2332.
- [4] Warren C A, Paulhill K J, Davidson L A, et al. Quercetin may suppress rat aberrant crypt foci formation by suppressing inflammatory mediators that influence proliferation and apoptosis [J]. Journal of Nutrition, 2009, 39(1):101-105.
- [5] Mikstacka R, Rimando AM, Ignatowicz E. Antioxidant effect of trans-resveratrol, pterostilbene, quercetin and their combinations in human erythrocytes in vitro [J]. Plant Foods Hum Nutr, 2010, 65(1): 57-63.
- [6] Boots AW, Haenen GR, Bast A. Health effects of quercetin: from antioxidant to nutraceutical [J]. European Journal of Pharmacology, 2008, 585(2-3):325-337.
- [7] 王宁, 李远志. 超声波法提取柿叶总黄酮的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(7):687-690.
- [8] 刘迪, 陈雪峰. 超声波辅助萃取法提取桃叶中总黄酮的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2008, 22(2): 141-149.
- [9] Monika O. Separation of quercetin, sexangularetin, kaempferol and isorhamnetin for simultaneous HPLC determination of flavonoid aglycones in inflorescences, leaves and fruits of three *Sorbus* species [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48: 629-635.
- [10] 高蓉, 陈练洪, 李稳宏, 等. 超声法提取化香树果序中黄酮类化合物工艺[J]. 化学工程, 2007, 35(8): 65-73.
- [11] 许晖, 孙兰萍, 李善菊, 等. 超声波辅助提取亚麻籽油的工艺条件优化[J]. 2009, 24(7): 64-69.
- [12] 黄运红, 高兴强, 黎伟伟, 等. 超声波提取脐橙皮黄酮类化合物的工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 102-105.
- [13] 黄燕, 吴平. SAS统计分析及应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2006: 202-252.

(上接第315页)

## 3 讨论与结论

本文对两种方法所产褐藻胶的七个主要质量指标(粘度、灰分含量、透明度、水不溶物含量、凝胶强度、含钙量、纯度)进行了比较,客观地评价了两种方法所产褐藻胶的质量,结果表明,钙析法与酸析法所得褐藻胶样品的灰分含量、透明度、含钙量和纯度指标上没有显著性差异,水不溶物含量差异显著,而粘度、凝胶强度指标差异极显著。酸析法所得褐藻胶样品的水不溶物含量低于钙析法所得样品,而粘度和凝胶强度这两个重要指标均优于钙析法所得样品,即酸析法所得褐藻胶的质量优于钙析法所得样品。同时,本文比较了两种方法制备褐藻胶的得率,发现其并无显著性差异,另经分析表明酸析法的工业操作较钙析法消耗原料少,耗费时间短,既节省了原料,又节约了时间,可达到节能减排的目的。

综上所述,酸析法所得样品较钙析法所得样品水不溶物含量更低,粘度更高,凝胶强度更大,且耗

费时间短,消耗原料少,但其缺点也十分明显,得率略低于钙析法,水分难于脱除,反应条件较难控制;钙析法的优点是得率高,所生成的凝胶纤维组织坚韧,脱水方便,含钙量较低,且其工业化早已成熟,安全性高,但其缺点也不容忽视,耗费时间长,原料消耗多,粘度、凝胶强度等褐藻胶的重要质量指标都不如酸析法所得样品好。随着人们对食品安全的重视,对食品质量的要求逐步提高,以及新的能源和环境危机,用酸析法提取褐藻胶将越来越受到人们的欢迎。

### 参考文献

- [1] 秦益民. 褐藻酸[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2008, 6.
- [2] 詹晓北. 食品胶的生产、性能与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2003.
- [3] 周家华, 崔英德, 杨辉, 等. 食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:250-254.
- [4] 许加超. 海藻化学[M]. 青岛:中国海洋大学出版社, 2006.