

省產藻類加工利用試驗

— 馬尾藻抽出海藻酸 —

賴永順、劉輝男

Studies on the processing of *Sargassum* spp. in taiwan

Extraction of Algine from *Sargassum* spp

Yun-Shun Lai. and Hui-Nan Lin

In this experiment, we modify "studies on the feasibility of extraction of algin from *Sargassum* spp. in Taiwan district."

More than twelve times, we find the optimum condition of extraction that is:

1. Pretreatment of material: 1% CaCl_2 and 0.6% HCHO mixture solution is best. Immersing time is 2 hrs.
2. Acid treatment: 1.2N H_2SO_4 solution, 2hrs.
3. Extraction: 2% Na_2CO_3 solution, $65 \pm 5^\circ\text{C}$, 1hr.
4. Bleaching: by NaCl , Optimum concentration is 0.1%, and before precipitation of the extract.

The yield of stem of *Sargassum* spp. is more than that of leaf but viscosity is less.

前 言

海藻酸 (Alginic acid, Algin) 係構成褐藻類細胞膜之主要成分。在化學上雖屬於炭水化物，但與澱粉、纖維素不同——擁有游離之酸根 COOH ——而類似果膠酸 (Pectic acid)。

海藻酸係由英國的化學家 Stanford 氏於1883年始由海帶抽出，再經1885年倫敦萬國發明博覽會展出之各種海藻加工品——象牙，骨等之模造品，Shellac Algine 等——廣範引起各國之注目。如斯由英國發起之海藻酸工業逐漸波及挪威、法國、美國、蘇聯及日本而至今天之盛況。

海藻酸係褐藻類的特有成分，而褐藻類雖有含量多寡之別，但均含有此物質。依據中外學者之研究褐藻類約含有15~34%之海藻酸。在外國多以昆布科海藻為主要原料，本省因限於產量關係，在本試驗中概以品質稍差之馬尾藻科之 *Sargassum* 屬為主要對象。

材 料 與 方 法

一、試驗材料

為求試驗結果劃一，所用之馬尾藻概在同一地點（展東縣海口村395~396號橋沿岸一帶）採集。主要品種係 *Sargassum binderi* Sounder。

二、原料海藻之前處理方法

前處理分三種方式實施即

(一)在海邊採集之原料(藻類)當天即運回分所以淡水沖洗至洗滌液無塩分後即行日光晒乾,然後裝入塑膠袋備用。在洗滌時同時除去雜物。

(二)原料海藻經沖洗後加20倍量之含有0.6%福馬林及1% CaCl_2 溶液浸漬2小時後撈出晒乾,然後裝入塑膠袋備用。

(三)原料成分定量法

1.將原料海藻略加洗滌後在 40°C 熱風下乾燥,然後磨成100mesh微粉。

2.秤取上記微細粉末1g加50ml蒸餾水抽出2小時(常溫,須不斷攪拌)。

3.將2.以離心機分離並採取上澄液以4N HCl調整抽出液至pH2以下,則發生沈澱。離心管中之殘渣再加50ml水如2.反復抽取數次至上澄液加酸時無沈澱反應為止。

4.將上澄液加酸所生成之沈澱集中,先以60%酒精洗滌三次,次以99%酒精洗滌二次,最後以乙醚洗一次。洗後之沈澱移入真空乾燥器乾燥秤量之。所得即為水溶性Algine之收量。

5.經水抽膠後之殘渣加1% Na_2CO_3 溶液50ml依水溶性Algine抽出法同樣處理(以1% Na_2CO_3 代替水)並同樣經酒精,乙醚洗滌後移入真空乾燥器乾燥,所得即為非水溶性Algin。

6.兩者合計即為總Algin之全量

三、粘度之測定

製成1%海藻酸鈉溶液以日製 RION VISCOTESTER 在室溫下測定,並以C. P. 表示之。

試驗及結果

一、加熱溫度對海藻酸鈉粘度之影響

秤取日製食品添加用海藻酸鈉4g加水溶解製成2%溶液 200c. c. 在不同溫度下加熱30分鐘(加熱中不斷攪拌)然後測定粘度所得結果如第一表及第一圖。

Table 1. The effects heating to the viscosity of Sodium alginate

Warm up time (min)	Heating temp ($^\circ\text{C}$)	Viscosity (cp)	loss of viscosity (%)
	room temp	1,800	0
30	60	1,750	3
40	65	1,700	6
45	70	1,600	9
55	75	1,500	17
30	80	1,500	17
30	85	1,400	23
35	90	1,200	34

二、福馬林之添加對海藻酸鈉粘度之影響

秤取日製食品添加用海藻酸鈉4g,加 100c. c. 水溶解後再加一定量之 35%福馬林,然後加水至 200c. c. 隔2小時後測定粘度。所得結果如第二表及第二圖。

三、碱之添加量對海藻酸鈉粘度之影響

秤取日製食品添加用海藻酸鈉4g,加水100c. c. 溶解後再加一定量之2%NaOH溶液,然後加水至200c. c. 經充分溶合後測定其粘度之變化。所得結果如第三表及第三圖。

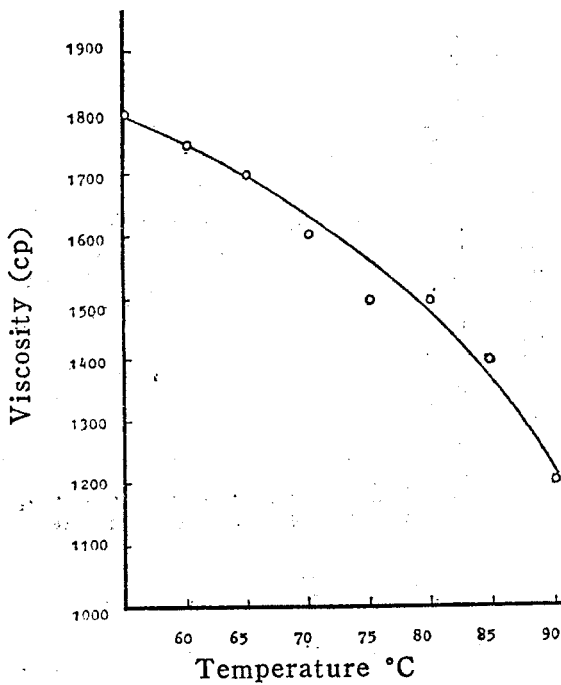


fig 1 The effects of heating to the viscosity of sodium alginate

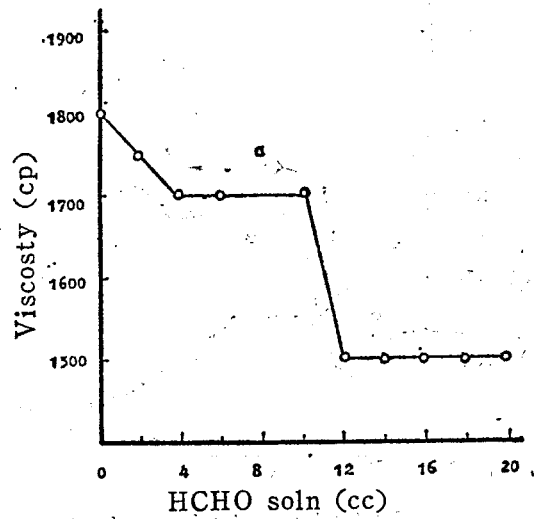


fig 2 The effects of the addition of HCHO soln on the viscosity of sodium alginate

Table 2. The effects of the addition of HCHO soln on the viscosity

HCHO soln added (cc)	Viscosity (cp/30°C)	HCHO soln added (cc)	Viscosity (cp/30°C)
0	1,800	12	1,500
2	1,750	14	1,500
4	1,700	16	1,500
6	1,700	18	1,500
8	1,750	20	
10	1,700		

Table 3. The effects of NaOH to the viscosity of sodium alginate

2% NaOH added (cc)	Viscosity (cp/30°C)	2% NaOH added (cc)	Viscosity (cp/30°C)	2% NaOH added (cc)	Viscosity (cp/30°C)
0	1,800	7	1,450	14	1,300
1	1,570	8	1,450	15	1,300
2	1,550	9	1,550	16	1,350
3	1,450	10	1,450	17	1,350
4	1,500	11	1,300	18	1,350
5	1,550	12	1,400	19	1,350
6	1,450	13	1,400	20	1,350

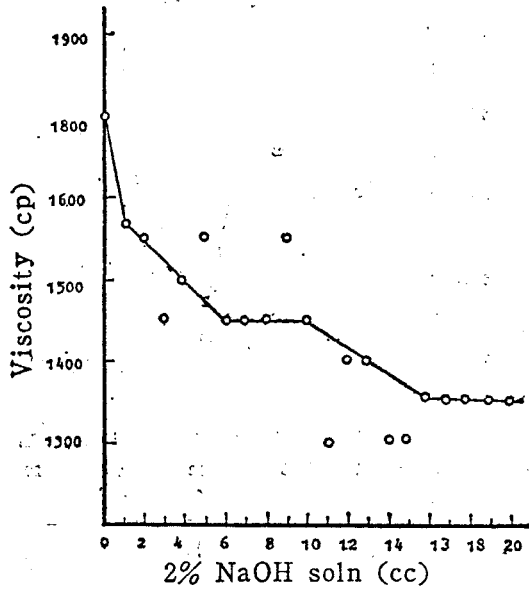


Fig 3 The effects of NaOH to the viscosity of sodium alginate

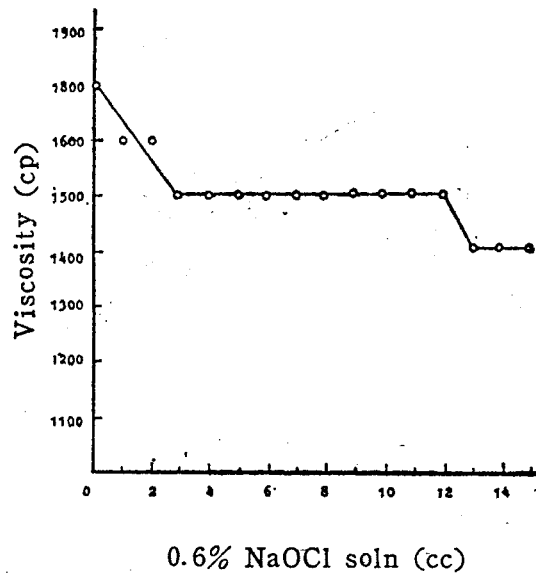


Fig 4 The effects of NaOCl to the viscosity of sodium alginate

Table 4 The effects of NaOCl to the viscosity of sodium alginate

NaOCl added (cc)	Viscosity (cp)	NaOCl added (cc)	Viscosity (cp)
0	1,800	8	1,500
1	1,600	9	1,500
2	1,600	10	1,500
3	1,500	11	1,500
4	1,500	12	1,500
5	1,500	13	1,400
6	1,500	14	1,400
7	1,500	15	1,400

四、漂白劑 (NaOCl) 對海藻酸鈉粘度之影響

據高橋武雄報告以 NaOCl 為漂白劑時較其他任何劑白劑影響最小，所以我們在這次試驗概以 NaOCl 為主，其他漂白劑不在此處討論。本項試驗係秤取海藻酸鈉 4g 加水 100c. c. 溶解後加一定量之溶液 (0.6% NaOCl)，然後再加水至 200c. c. 經充分溶合後測定粘度。結果如第四表及第四圖。

五、硫酸濃度對馬尾藻之抽出率及粘度之影響

秤取一定量之日乾馬尾藻經水洗後剪短至 2 公分左右，次加入不同濃度之 H_2SO_4 在常溫下浸漬 16 小時再洗淨。然後以離心機分離。將上澄液移入燒杯中以稀鹽酸調整 pH 至 2 即發生沈澱。沈澱以沙布 (二層) 過濾並洗淨滴乾後以 10% NaOH 中和並溶解，即得海藻酸鈉泡成 1% 溶液測定其粘度。所得結果如第五表。

Table 5 The effects of H_2SO_4 to the yield & viscosity of sodium alginate extract from *Sargassum* sp

Conc of H_2SO_4 N	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)	Conc of H_2SO_4 N	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)	Conc of H_2SO_4 N	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)
0.1	13.59	465	0.8	15.35	465	1.5	15.99	400
0.2	14.75	217	0.9	16.17	350	1.6	16.39	295
0.3	16.37	290	1.0	15.67	330	1.7	16.80	250
0.4	16.95	285	1.1	17.82	440	1.8	16.41	290
0.5	15.88	200	1.2	17.72	400	1.9	16.47	290
0.6	15.90	235	1.3	18.44	395	2.0	15.28	145
0.7	14.55	300	1.4	18.18	360			

Note: According our another tests, We find the immersion time need 2 hrs only.

六、 $CaCl_2$ 之添加對馬尾藻之抽出率及粘度之影響

秤取一定量之日乾馬尾藻經水洗滴乾後浸漬於10倍量之1% $CaCl_2$ 溶液15小時，然後沖洗滴乾。再浸漬2N H_2SO_4 1~5小時。至於抽出方法及其他處理方法與五、相同。所得結果如第六表。

Table 6 Effects of $CaCl_2$ on the yield and viscosity

Immersion time (hr)	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)
1	14.86	450
2	16.30	650
3	18.40	440
4	20.20	700
5	16.68	700

七、福馬林及 $CaCl_2$ 浸漬對馬尾藻之海藻酸鈉收率及粘度之影響

實驗方法：除用1% $CaCl_2$ 浸漬15小時後再浸漬於0.7%福馬林（10倍量）外，其餘操作與五、相同。所得結果如第七表。

Table 7 The effects of the addition of $CaCl_2$ and HCHO on the yield and viscosity

Immersion time (hr)	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)
1	15.45	450
2	19.90	600
3	17.14	430
4	14.00	660
5	17.83	680
6	19.10	440

八、福馬林濃度提高對馬尾藻之抽出量及海藻酸鈉之粘度影響

實驗方法：除將福馬林濃度提高為1.5%外，餘概與七、同樣操作，結果如第八表。

Table 8 The effects of HCHO on the yield and viscosity

Immersion time (hr)	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)	Immersion time (hr)	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)
1	10.70	320	6	16.36	600
2	15.74	470	7	15.74	600
3	17.16	450	8	15.08	390
4	16.48	430	9	13.24	360
5	15.74	420			

九、Na₂CO₃濃度和抽取時間對海藻酸鈉收量之影響

實驗方法：除 Na₂CO₃濃度及抽出時間不同外餘概與六相同，結果如九表。

Table 9 The effects of Na₂CO₃ and extraction time on the yield (extracted at 65±5°C)

Na ₂ CO ₃ (%)	Time (hrs)			
	2	3	4	5
1	11.55	12.26	13.56	—
1.5	—	13.22	—	—
2	15.55	17.99	17.09	18.06
2.5	—	18.04	—	—
3	15.19	11.54	12.18	17.23

十、馬尾藻葉部及莖部之海藻酸含量比較

實驗方法：取原藻經前處理（用福馬林及CaCl₂處理過）後之乾藻以剪刀將莖部與葉部剪開分別取一定量，各以水洗淨分別浸酸（2N H₂SO₄）2小時，然後以2% Na₂CO₃溶液（20倍量）加熱（65°±5°C）抽取1小時2次，次以離心機分取抽出液加酸至 pH2 以下使海藻酸沈澱。沈澱在兩層沙布上水洗三次後加10% NaOH 中和溶解（變成海藻酸鈉）。最後注入培養皿中乾燥之（70°C）結果如第十表。

Table 10 The Yield and Viscosity of algine in leaf and stem

	Yield (%)	Viscosity (cp/30°C)
Leaf (treated before storage)	24	600
Stem (")	27	500
Leaf	16.5	300
Stem	23	300

十一、經前處理後之乾藻10g水洗，剪碎，加入2.5%草酸銨300ml在65°C~70°C抽1小時及2小時共2次，其收量如第十一表。

Table 11 The effects of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ and extraction time on the yield and viscosity

Warm up time (hrs)	1st Yield (g)	2nd Yield (g)	Total yield (g)	Viscosity (c.p./22°C)
1	2.5	0.4	2.9	500
1	2.4	0.3	2.7	300
2	2.4	0.3	2.7	400
2	2.5	0.3	2.8	400

十二、經前處理後之乾藻10g水洗，剪碎，加入2.5%草酸鈉300ml在65°C~70°C抽1小時及2小時共2次，其收量如第十二表。

Table 12 The effects of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and extraction time on the yield and viscosity

Warm up time (hrs)	1st Yield (g)	2nd Yield (g)	Total yield (g)	Viscosity (c.p./21.5°C)
1	2.5	0.7	3.2	850
1	1.7	0.9	2.6	500
2	2.0	1.3	3.3	1,700
2	2.5	0.6	3.1	2,000

結 論

- 一、原料前處理以併用1%氯化鈣及0.6%福馬林溶液為最佳，浸漬時間2小時即可。
- 二、浸酸處理以1.2 NH_2SO_4 溶液，時間以2小時為宜。
- 三、抽取條件，以碳酸鈉2%溶液，在65°C \pm 5°C抽取1小時為宜，殘渣雖可以再行抽取但收量不高。
- 四、漂白使用 NaOCl 溶液，濃度為100~200ppm 於加酸沈澱析出前添加漂白劑。
- 五、馬尾藻之葉片及莖部分別抽取。其葉部份抽出量較莖部為少但粘度較高。
- 六、用草酸鈉抽出比用草酸銨抽出無論收率及粘度，其效果皆較好。

參 考 文 獻

1. 周宏農 (1977)。利用省產褐藻生產褐藻膠之研究。臺大碩士論文。
2. 高橋武雄 (1954)，海藻工業，產業圖書KK出版。