

# 热和紫外光对海藻酸钠降解影响

马成浩<sup>1</sup>, 于丽娟<sup>2</sup>, 张义明<sup>2</sup>, 彭奇均<sup>1</sup>

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

2. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵州 贵阳 550003)

**摘 要:** 测得从海带和马尾藻中提取的海藻酸钠的 M/G 比例分别为 1.62 和 0.91。通过热稳定性实验, 发现 M/G 比例为 1.62 的海藻酸钠在 60℃ 加热, 粘度已经开始下降; 而 M/G 比例为 0.91 的海藻酸钠在 80℃ 加热, 粘度才开始下降。紫外光对海藻酸钠存在降解作用, 随着时间的增加, 粘度不断下降; 1% 海藻酸钠稀溶液的降解速率约是含水量 13.54% 干品的 13 倍。

**关键词:** 海藻酸钠; M/G 比例; 粘度; 热稳定性; 紫外光

## Effects of Heat and Ultraviolet Radiation on Sodium Alginate Degradation

MA Cheng-hao<sup>1</sup>, YU Li-juan<sup>2</sup>, ZHANG Yi-ming<sup>2</sup>, PENG Qi-jun<sup>1</sup>

(1. The Chemical and Material Engineering Institute of Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

2. Guizhou Province Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmacy, Guiyang 550003, China)

**Abstract:** The M/G ratios of the sodium alginate extracted from the kelp and gulweed were 1.62 and 0.91 respectively. After the heat-proof testing, it was found that the sodium alginate viscosity with M/G ratio 1.62 began decreasing at 60℃, but the sodium alginate viscosity with M/G ratio 0.91 would not decrease until 80℃. Ultraviolet radiation would have a degradation effect on sodium alginate and it would become obvious with the time. The degradation ratio of the 1% sodium alginate aqueous solution was thirteen times that of the dry sodium alginate with water content 13.54%.

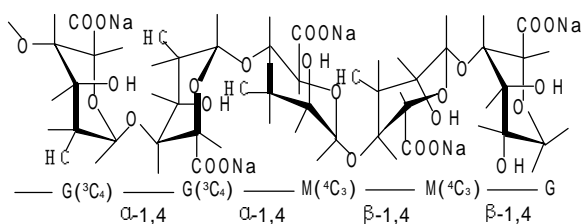
**Key words:** sodium alginate; M/G ratio; viscosity; heat-proof; ultraviolet radiation

中图分类号 0621.4

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)07-0090-03

海藻酸钠又称褐藻酸钠(NaAlg), 是一类从褐藻类的细胞壁中提取出来的天然多糖<sup>[1]</sup>, 它本质是一种线性天然高分子。海藻酸钠由 β-D-甘露糖醛酸(M区)和 α-L-古洛糖醛酸(G区)通过糖苷键连接而成<sup>[2]</sup>。海藻酸钠的分子式可以表示为(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na)<sub>n</sub>, 分子量为 32000~250000, 结构如下:



海藻酸钠的物理性质和凝胶特性取决于糖醛酸残基的相对组成和三个区的分布<sup>[3]</sup>, 海藻酸钠可用于食品添加剂、印染工业等用途, 特别是近年来在生物医学工

程领域作为药物缓释剂是目前的研究热点<sup>[4]</sup>。海藻酸钠理化性能对开发其新的应用用途影响很大, 但目前在理化性能方面的研究却相应不足<sup>[5]</sup>。海藻酸钠无论在水溶液中或含一定量水分的干品中, 都会发生不同程度的降解, 其特征是粘度的不断下降, 平均分子质量和相对分子质量分布范围也会不断变化。这种现象给海藻酸盐产品的生产、储存和应用带来许多困难。在生产过程中, 由于无法有效的控制降解过程, 致使产品质量不稳。在应用过程中, 由于这种原因, 海藻酸盐容易变质, 无法长时间保存, 影响了使用效果<sup>[6]</sup>。本论文讨论了热和紫外光对海藻酸钠降解的影响, 海藻酸钠的 M/G 比例对海藻酸钠的降解开始温度有很大影响, M/G 比例为 1.62 的海带提取海藻酸钠, 在 60℃ 加热粘度就开始下降; 而 M/G 比例为 0.91 的马尾藻提取海藻酸钠, 在 80℃ 加热才观察到降解的出现。紫外光对海藻酸钠有明显的降解作用, 在 15W 的紫外光灯同时照射 8h 后, 1%

收稿日期: 2004-02-26

作者简介: 马成浩(1979-), 男, 硕士研究生, 从事海藻酸钠降解方面研究。

稀溶液粘度下降量约是含水量为 13.54% 干品的 13 倍。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

海藻酸钠 江苏连云港鸿源海藻工业有限公司; 电子恒速搅拌机 上海医械专机厂; 分析天平 上海天平仪器厂; TDJ-79 旋转粘度计 上海同济大学机电厂; 真空干燥箱; 紫外光灯; 傅立叶红外光谱仪 PyeUnicom 公司生产的 SP2000; 温度控制指示仪 上海医用仪表厂。

### 1.2 海藻酸钠 M/G 比例的测定<sup>[7]</sup>

$$M/G = 0.68 (M_v - M_g) / (G_v - G_g)$$

其中  $M_v$  和  $M_g$  分别为甘露糖醛酸的洗脱液体积 (ml) 及 1ml 洗脱液中甘露糖醛酸的质量 ( $\mu\text{g}$ );  $G_v$  和  $G_g$  为古洛糖醛酸洗脱液的体积 (ml) 及 1ml 洗脱液中古洛糖醛酸的质量 ( $\mu\text{g}$ ); 0.68 为校正系数。

### 1.3 海藻酸钠热降解实验

1.3.1 称量 1.00g 的海藻酸钠, 放入已经烘干至恒重的试剂瓶中, 并根据含水量计算绝干海藻酸钠的质量  $G_1$ 。

1.3.2 在指定温度下加热 1h

1.3.3 按照 GB1976-80 测量粘度

### 1.4 紫外光对海藻酸钠的降解作用

称量 5 份质量为 1.00g 的海藻酸钠样品, 有 4 份平铺在 100ml 烧杯底部, 在 15W 的紫外光灯下照射, 分别照射 2、4、6、8h, 按照 GB1976-80 测量粘度; 另 1 份配制成 1% 的海藻酸钠溶液, 用 15W 的紫外光灯灯管放置在液面下约 5cm, 每间隔 2h 按照 GB1976-80 测量粘度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 M/G 比例对海藻酸钠热降解开始温度的影响

测得从海带中提取的海藻酸钠的 M/G 比例为 1.62, 粘度为 430cps; 从马尾藻中提取的海藻酸钠的 M/G 比例为 0.91, 粘度为 152cps。将按照海藻酸钠热降解实验所得结果汇集为图 1,  $\eta_1$ 、 $\eta_2$  分别表示海带、马尾藻提取海藻酸钠经热处理 1h 后的粘度。

由图 1 可知, 一方面从海带、马尾藻提取的海藻酸钠在 80~170℃ 加热 1h, 粘度都会有不同程度的降

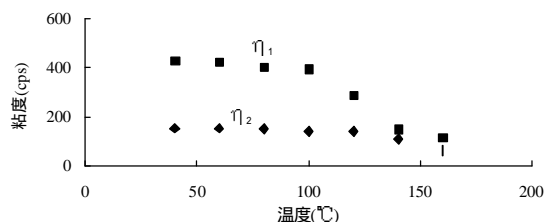


图1 粘度随加热温度变化趋势图

Fig.1 The viscosity changing trend to the heating temperature

解, 且随温度的升高粘度下降越快。另一方面由于 M/G 比例的差异, 从海带、马尾藻提取的海藻酸钠有不同的热降解温度, 海带提取海藻酸钠在 60℃ 加热 1h 后, 粘度开始下降; 而马尾藻提取海藻酸钠在 80℃ 加热 1h, 粘度才开始下降。M 区比例增大, 海藻酸钠的热稳定性下降; G 区比例增大, 海藻酸钠热稳定性上升。

### 2.2 降解过程分析

关于海藻酸钠的热降解, Vijayakumar<sup>[9]</sup>报道认为海藻酸钠的降解首先发生在 50~100℃ 之间, 为海藻酸钠的内酯化或转糖苷作用; 而席国喜<sup>[10]</sup>报道认为在 60~170℃ 之间的加热, 发生的降解只是海藻酸钠结合水的失去, 并没有官能团的生成。将海带提取的海藻酸钠在 120℃ 加热 1h 后, 其红外光谱图如下:

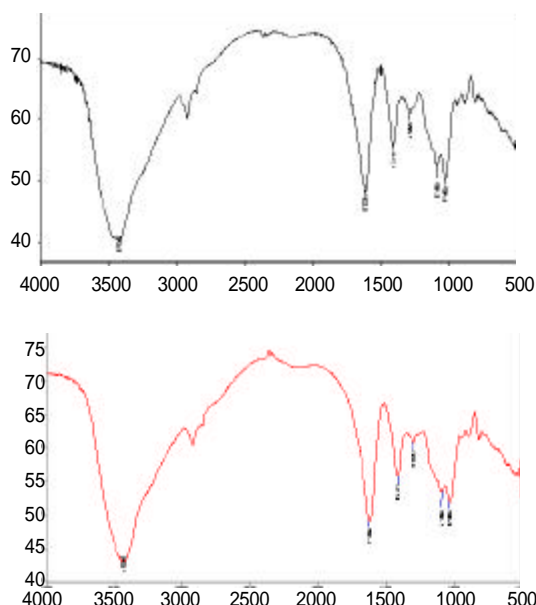


图2 原料海藻酸钠和在 120℃ 热处理 1h 后海藻酸钠红外光谱图比较

Fig.2 The IR spectrogram contrast between raw material and NaA1g after 1h heat treatment of 120℃

所得红外光谱图和未加热的海藻酸钠红外光谱图完全相同, 这说明没有发生官能团的失去与生成。由图 1 可知, 在上述加热过程中, 伴随着粘度的显著下降, 分子量的降低, 也就有糖苷键的断裂。这说明海藻酸钠的降解过程不应只是海藻酸钠结合水的失去, 因为结合水的失去, 在配制成稀溶液后, 粘度、分子量不会有影响。而关于内酯化的论断也不确切, 我们在 1000~1300cm<sup>-1</sup> 酯的指纹区, 未见有强峰出现。海藻酸钠在 60~170℃ 之间的热降解, 应该既有物理变化, 也有化学变化, 海藻酸钠随温度的上升, 海藻酸钠质量下降, 含水量下降, 说明有分子内结合水的失去, 另一方面粘度的下降, 也证明海藻酸钠分子量的下降, 糖苷键的断裂。

## 2.3 紫外光对海藻酸钠的降解作用

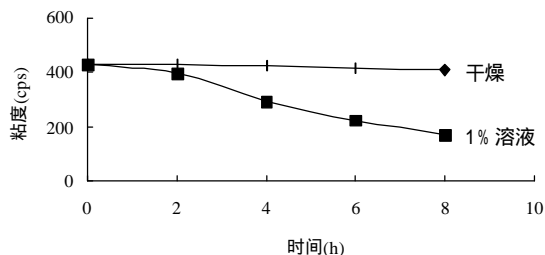


图3 紫外光对海藻酸钠的降解作用

Fig.3 The ultraviolet radiation effect to the NaAlg degradation

由图3可知,初始粘度为430cp 海藻酸钠,无论是含水量13.54%符合国标的商业成品,还是配制的1%稀溶液,在紫外光的照射下,都会导致粘度的不断下降,发生明显的降解。海藻酸钠在稀溶液状态更容易降解,在紫外光照射8h后,干燥状态海藻酸钠粘度只下降了20cps,而1%溶液有260cps之多,也就是干燥状态下下降量的13倍。

## 3 结 论

3.1 海藻酸钠M/G比例随提取物的不同存在很大差异,从海带中提取的海藻酸钠M/G比例为1.62,而从马尾藻中提取海藻酸钠的M/G比例为0.91。

3.2 海藻酸钠M/G比例对海藻酸钠的降解开始温度有很大影响,当M/G比例为1.62的海带中提取海藻酸钠,在60℃粘度就开始下降;而M/G比例为0.91的马尾藻

中提取海藻酸钠,在80℃才观察到降解现象。

3.3 紫外光对海藻酸钠有明显的降解作用,海藻酸钠在稀溶液状态时降解更加明显,在同时照射8h后,1%稀溶液粘度下降约是含水量为13.54%干品的13倍。

## 参考文献:

- [1] T Windhues, W Borchard. Effect of acetylation on physico-chemical properties of bacterial and algal alginates in physiological sodium chloride solutions investigated with light scattering techniques[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52, 47-52.
- [2] Sherry X Ci. Molecular mass distribution of sodium alginate by high-performance size-exclusion chromatography Journal of chromatography A[J]. 1999, 864: 199-210.
- [3] ARNE HAUG. Studies on the Uronic acid Residues in Alginic Acid[J]. Acta chemica scandinavica, 1967, 21, 691-704.
- [4] 蒋新国. 海藻酸钠的分子量与缓释作用[J]. 药学学报, 1994, 29(4), 306-310.
- [5] 左渠. 海藻酸钠热稳定性的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1995. 40-45.
- [6] 黄来发, 洪文生. 食品增稠剂[M]. 中国轻工业出版社, 2000. 25-26.
- [7] 金骏, 林美娇. 海藻利用与加工[M]. 科学出版社, 1993.
- [8] Vijayakumar M T, Raghunath K, Reddy C R. Leather Sci (Madras), 1984, 31(1): 12.
- [9] 席国喜. 海藻酸钠的热分解研究[J]. 化学世界, 2000, 254-258.

## 新型粮食包装多层纸袋广受欢迎

随着包装科技的不断发展,一种广泛用于粮食包装的多层纸袋已经面市,并受到包装企业的青睐。

这种新型纸包装与普通纸袋相比,其强度提高1.5倍,结构合理且牢固。比如糊底袋采用梯形排列,每层独立粘接,从而使其更加牢固。一袋装满25公斤重面粉的四层伸性纸袋,在1.2米高处自由落下10次,仍不破包。纸张本身具有吸湿性,可以吸收粮食中的多余水分,又能有效防止因环境潮湿而使粮食受潮,同时,纸袋的密封性要比布袋好,相同条件下保质期可延长二至三个月。

纸袋的突出优点是无毒、无味、无污染,符合国家粮食卫生标准。由于纸张的印刷性能好,可根据用户的要求,印刷图形、文字。用这种纸制成的阀口纸袋,在面粉灌装过程中非常方便、迅速,灌装速度可提高3倍,而且没有粉尘飞扬,能改善工作环境。

另外,阀口纸袋灌装后呈长方形,便于码垛,不宜滑包。

大豆油、花生油国家标准  
推迟至10月1日实施

国家标准化管理委员会日前发出通知,将《花生油》(GB1534-2003)和《大豆油》(GB1535-2003)两项国家标准实施日期推迟至2004年10月1日。

据了解,《花生油》(GB1534-2003)和《大豆油》(GB1535-2003)两项国家标准已于2003年11月11日发布,2004年5月1日起实施。但近期部分企业反映,按新标准组织加工生产和重新印制产品标签有一定的难度,准备和调整的时间不足。国家标准化管理委员会同意国家粮食局提出的延迟大豆油和花生油国家标准实施日期的建议,并明确了食用植物油标签中“原产国”的标注方式。食用植物油“原产国”标注方式可以按以下的方式处理:一是将“原产国:原料产于XX国”字样直接喷印在标签中。二是比照生产日期的标注方式,在标签中印上“原产国:见瓶(或桶等)XX处”,再在包装的相应部位喷印上“原产国:原料产于XX国”字样。