

石灰吸水后放出的热量，又使桔皮获得一定程度的干燥。发酵过程中产生的二氧化碳气体能被石灰中和，生成碳酸钙。其工艺过程如下：

以桔皮重量计，在桔皮中加入1~2%生石灰，石灰可脱去桔皮中20%左右的水分，在石灰吸水后，再在约4个大气压于脱水机中将桔皮脱水至水分60~70%。在脱水桔皮进行发酵时，为提高饲料的营养价值，可在桔皮中添加粗蛋白、粗脂肪含量高的油渣、米糠、麸皮等辅助饲料，添加量为湿桔皮重量的一半左右。混合物用好气性微生物在发酵槽中发酵3~4天。由于石灰中和了发酵过程产生的CO₂，饲料的碱性并不强，家畜食用这种饲料，不必担心胃酸被石灰的碱性所中和，引起消化不良的问题。相反，中和反应生成的CaCO₃还是一种饲料添加剂，过去在饲料中还要专门添加这种

辅料。根据试验，用这种桔皮发酵饲料喂养出生8个月左右的小牛（体重250公斤）1年，在前6个月内平均每天增加体重1.2公斤，在后6个月内每天增长1.1公斤。而喂养普通饲料的体重增加率分别为每天0.8和0.7公斤。由此可见，用这种发酵饲料对提高小牛长肉率具有极为明显的效果。

柑桔果皮除了上述十种用途外，还可以加工成桔皮酱、桔皮冻、桔皮糖等食品。柑桔果皮的白皮层经过适当处理并用纤维素补强后，可以制成具有一定机械强度的天然多孔膜，这种膜可用作超滤膜和反渗透膜，在科研和工业上都有一定的用途。总之，柑桔果皮的综合利用潜力还很大，它的开发应用前景是十分宽广的。

末水紫菜提取琼脂

福州大学化学系 潘薰文 陈端辉

一、前言

琼脂俗称洋菜、冻粉、外观为半透明乳白色或浅黄色条状或粉状固体。主要用途是做软糖原料和生化医药方面作细菌培养基，此外还可以作冰淇淋、奶糕、果酱、巧克力、乳酪等食品增稠剂，在医学上还可以作抗凝血剂，药物用胶，粘结剂等等。

精制琼脂的成分为：水5.22%，灰分3.21% 硅酸0.29%，可溶性无氮物89.29%，蛋白质1.14%，脂肪0.31%，纤维0.45%，可溶性无氮物中药70%为D—半乳糖与3.6—脱水L—半乳糖所组成的高分子化合物，其分子量约为 $1.1 \times 10^5 \sim 30 \times 10^5$ ，不溶于冷水，溶于热水，1%浓度的琼脂溶液其凝固点30~40℃，其熔点80~90℃，琼脂溶液冷却以后成为琼脂凝

胶，上述琼脂的多种用途都是由于琼脂溶液具有胶凝作用，而成为琼脂凝胶。

过去国内传统的生产方法是以石花菜为原料，本方法是以末水紫菜为原料生产琼脂。末水紫菜即紫菜下脚料，一般不作食用，其价格约为0.5~0.6元/市斤左右。国内固体琼脂另售价格目前接近40元/市斤，批发价1984年为5~6万元/吨，目前产量有下降趋势，进口高级琼脂价格为220元/公斤，从末水紫菜提取琼脂的得率一般在12%以上，所以用末水紫菜生产琼脂有很大的经济效益，采用本方法提取的琼脂，特点是琼脂颜色白，琼脂强度大，胶凝性好。

二、提取琼脂原理

由末水紫菜提取琼脂工艺流程如下：晒干末

水紫菜原料→精选→碱浸→碱煮→过滤→水洗

↓

废碱液处理

→漂白→水洗→酸浸→水煮提胶→过滤→胶凝
→切胶→冷冻脱水→解冻→干燥→质量检查→
包装

紫菜不经碱煮得不到琼脂，本方法试验过程中曾做过下列对比试验：

1、紫菜→水浸→叶片漂白→水洗→水煮提胶→胶液(无胶凝作用)

2、紫菜→水煮→叶片漂白→水洗→水煮提胶→胶液(无胶凝作用)

3、紫菜→水煮→酸浸→水煮提胶→胶液(无胶凝作用)

4、紫菜→碱煮→水洗→叶片漂白→水洗→水煮提胶→凝胶

上述对比试验说明在提取琼脂工艺中，碱煮过程必不可少。紫菜的琼脂成分存在于叶片胶质物中，紫菜有两层叶膜，叶膜内外均有色素物质，其色素物质在碱性中为绿色，在酸性中为褐色。为了提取半透明乳白色琼脂必须有效地除去色素物质，本方法采用碱煮使色素成为钠盐而溶解到碱液中，同时在碱煮过程中调整琼脂中 SO_4-2 含量，因只有适宜的 SO_4-2 含量才有利于增强多聚糖硫酸酯的胶凝性质，据有关资料介绍碱煮后生成多聚糖硫酸钙 $\text{R}(\frac{\text{OSO}_2\text{O}}{\text{OSO}_2\text{O}})\text{Ca}$ ，R代表了半乳糖聚合物，上述聚合物具有胶凝作用。

三、提取琼脂过程

1、紫菜原料

(1)紫菜越是后期采收，其含胶率也越高，所以紫菜越老，得率也越高，但腐烂的末水紫菜例外。

(2)紫菜采收以后应尽量除去砂子、杂草，晒干封藏，保持干燥，如受潮发霉，琼脂得率极低。

(3)紫菜采收后，存放期越短，含胶率越高，随着存放时间增长，由于生化降解作用，聚糖分子量降低，含胶率降低。

(4)紫菜在搬运过程中应尽量减少叶片的折断破裂，因叶片破碎后，琼脂得率降低。

(5)紫菜如淋水后再曝晒，会使琼脂强度降低，因为曝晒过程中产生过氧化氢，使琼脂高分子氧化断键。

2、操作方法

(1)碱浸——普通晒干紫菜经 105°C 烘干1小时，干燥失重约15%。称一定量晒干紫菜，加入15倍重量的3~5%NaOH溶液，NaOH的纯度及配制碱液的水质对琼脂产品颜色会有影响，碱液中含 Fe^{+3} 多，则琼脂颜色变深。随着紫菜产地不同，紫菜中所含色素量也不同，碱液浓度要有所改变，紫菜在碱液中常温下浸泡1~3天，浸泡过程中搅拌若干次，使紫菜中色素不断浸出；同时在碱浸过程中，使叶片不断溶胀，则可以减少后工序水煮提胶的时间，所以如果条件允许，碱浸一周，则水煮提胶时间更短、漂白效果也好。

(2)碱煮——紫菜经碱浸以后，加热碱煮，室内试验用水浴锅加热，工业生产以耐酸碱容器用蒸汽夹套加热，碱煮温度 90°C 以上，温度要均匀，不可直接明火加热，如局部温度过高，会使琼脂溶解损失，得率降低。

碱煮所用碱液浓度及碱液数量随紫菜产地有所改变，在选用紫菜原料以后，由室内小试确定。碱煮时间在1.0~2.0小时，碱煮时间短，胶强度太低，且色素不易除去；碱煮时间长，胶量溶解损失多。碱煮过程搅拌叶片的动作要轻，以减少叶片破碎而损失胶量。碱煮以后叶片为褐绿色发亮，紫菜叶片中的色素溶解于碱液中，此时碱液为深绿色。

碱煮后废碱液还可以补充碱量后再进行碱煮使用1~2次，但碱液颜色越来越深，在后面漂白过程中消耗漂白剂量要增加。按上述碱量计，每次碱煮以后碱液浓度降低0.~0.8%，例如5%浓度碱液经碱煮以后，浓度约为4.5%，4%浓度碱液经碱煮以后，浓度约为3.4%，3%浓度碱液经碱煮以后，浓度约为2.2%，其具体数值也随紫菜品种而异。

紫菜叶片经碱煮以后,使碱液降温到70℃以下然后过滤除去碱液,将叶片进行水洗。

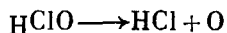
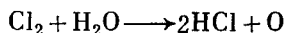
(3)水洗、水浸——叶片应在低温下水洗防止在高温条件下琼脂水合解离使叶片易于破碎。且叶片在高温下水洗胶量损失多。水洗所用的水应用洁净的淡水,如水中杂质多,琼脂颜色即变深,为了节省用水,用流水方式冲洗,水量应充足,使重叠的叶片足以伸展开来,例如水容量为紫菜量100倍以上,反复漂洗,直到叶片呈中性为止,同时通过水洗过程要除去叶片中的砂子,污泥等杂质。

水洗后进行水浸,叶片一经浸泡膨胀,有利于后工序漂白,也缩短水煮提胶时间,试验中曾做叶片水洗后不进行水浸而立即水煮漂白试验,如漂白后也不进行水浸而立即提胶,则因叶膜坚实,提胶通常要8~12小时以上才可提胶完成。

在水浸过程中要多次更换清水,尽量使叶膜中色素溶解渗透出来,水浸时间应12小时以上。水浸后将叶片滤出,然后进行漂白。

(4) 漂白

漂白是影响琼脂颜色的重要步骤,为了得到乳白色半透明琼脂,应尽可能除去色素,本方法以次氯酸钠NaClO进行漂白,有效氯太高时,琼脂分子断键,得不到琼脂凝胶。漂白操作中应将漂白液配成一定浓度后,然后加入要漂白的叶片,不可将浓的NaClO溶液加入,防止局部浓度过高。漂白操作温度不宜过高,温度要均匀,温度过高,胶量损失多,但温度低,漂白能力小,因在下列反应中



随温度增加,新生态氧数量增加,漂白时间视叶片漂白效果而定,如果色素含量多,要漂白两次,直到全部叶片成为白色为止。漂白时间过长,胶量损失多,甚至用琼脂断键而失败,所以要十分注意。

漂白的溶液要保持为中性,当 $\text{PH} < 4$,琼

脂断键,如果溶液为碱性,则碱液进入叶片,在后工序水煮提胶过程中不断呈现碱性,琼脂颜色变深。所以应在中性条件下漂白,要用pH试纸不断检查pH值。

漂白过程中加入一些稀 H_2SO_4 ,使NaClO遇酸生成HClO,有利于漂白效果,但是溶液的pH值不可小于4,防止琼脂解离。漂白液用量应使叶片展开为宜,当分两次漂白时,可将第二次滤出的漂白液作为下一批第一次漂白带用,并添加适量NaClO溶液,调整到合适的浓度。漂白后的叶片过滤出,然后进行水洗。

(5) 漂白后水洗——漂白后叶片仍留有NaClO,要进行洗净,否则到下一步水煮提胶时,会在高温下使琼脂氧化断键,成为糊状胶液。漂白后水洗时,多次更换净化水,使叶片内部的NaClO浸泡出来,并使叶片溶胀。

(6) 酸浸——将白色叶片浸泡在稀的 H_2SO_4 溶液中,pH值不可小于4,溶液量应在紫素原料量的20倍以上,浸泡约10~15分钟,使叶片有一定酸性,有利于后工序水煮提胶。

(7) 水煮提胶——酸浸后将白色叶片滤出,加入紫菜原料量18~20倍的纯净水,加热水煮,不用明火加热,温度80~90℃,时间视叶片煮烂为止。水煮提胶也可分为2~3次进行,第一次水煮后,滤出滤液,再将滤渣加水,进行第二次水煮。水煮提胶过程中加热时间过长,琼脂强度降低。

(8) 过滤——水煮一定时间后,要检查胶液确有胶凝性才可以过滤,分粗滤、细滤两步。过滤温度在50~70℃,最好用保温过滤器防止胶液冷却而胶凝。接受滤液的容器可以用筒式或者盘式,例如高为10厘米的长方形盘,滤液在容器中冷却并胶凝。

(9) 切胶——胶凝后的琼脂凝胶用特制网状刀具切成细长条形,例如规格为35厘米×0.6厘米×0.6厘米的细条形,然后进行冷冻脱水。

(10) 冷冻脱水——冷冻时先以0~-6℃预冷,不可一开始就用急冷,因急冷后琼脂表

面覆盖冰层不易传热。预冷后以-10~-15℃进行冷冻。冷冻时间与琼脂数量厚度有关，工厂生产琼脂，冷冻40~48小时冻透，琼脂脱水后具有蜂洞状。

(11) 解冻、干燥——凝胶冷冻脱水后进行解冻，滴去水分，再晾干风干，保持琼脂洁净，防止尘埃污染，基本上晾干后进入干燥室以45℃左右干燥，直至干燥失重合于国家标准小于22%。

四、试验结果

(1) 不同采收期的紫菜琼脂得率试验结果 表1

紫菜产地名称	琼脂得率
福建福清县东汊—水紫菜—1	8%
“ “ —2	8%
福建福清县高山— “ —1	85%
“ “ —2	90%
福建平潭县凹水紫菜—1	15%
“ “ —2	14%
福建湄州湾末水紫菜—1	17.5%
“ “ —2	18.0%
福建罗源末水紫菜—1	14.5%
“ “ —2	13.5%
浙江省白迭海区末水紫菜	17.0%
“ 三叠 “	17.5%
“ 元甲 “	17.8%
“ 小朴 “	17.5%

以上试验说明越是老的末水紫菜，得率越高，不同产地得率不同。

(2) 不同碱煮条件时琼脂得率的试验结果 表2

碱液浓度	碱煮时间(小时)	碱煮温度(℃)	琼脂得率(%)
5%	2	90~95	18.5
4%	2	“	18.0
3%	2	“	17.5
3%	1.5	“	17.5
2%	1.5	“	16.0

以上以福建湄州湾末水紫菜进行试验，说明当碱煮温度相当时，碱液越稀，琼脂在碱煮过程中溶解损失越多，琼脂得率降低。

(3) 对不同存放期的紫菜琼脂得率试验 表3

存放期(个月)	得率(%)
5	12~14
9	10~11
12	7~8

以上以福建罗源县末水紫菜进行试验，说明紫菜存放期越长，由于酶的生化作用，琼脂得率降低。

(4) 琼脂质量检验结果 表4

试验名称	指标要求	试验结果
鉴别试验	按GB 1975-80	合格
干燥失重	≤22%	13.74%
烧灼残渣	≤5%	0.426%
吸水力	≤75 ml	60 ml
水不溶物	≤1%	0.867%
淀粉	不显兰色	合格
重金属(Pb计)	≤0.004	合格
砷	≤0.0001	合格

所提取琼脂经省中心检验所检验，质量合乎国家规定。

五、问题讨论

由末水紫菜提取琼脂生产的经济效益与下列因素密切相关：(1)提取琼脂的得率。(2)琼脂的质量，主要是琼脂的色泽及琼脂强度。(3)经济消耗指标，成本核算，下面就琼脂得率、琼脂色泽及琼脂强度进行讨论，而这三者是互相联系的。

1. 琼脂得率

琼脂得率即合格固体琼脂产品数量与晒干末水紫菜数量的比值。琼脂得率一方面与紫菜采收期、紫菜贮存期及紫菜是否变质发霉等有关，另一方面在提取琼脂各生产环节中都与得率有关。凡是引起琼脂高分子溶解损失，凡是引起琼脂高分子断键分解的因素，都影响得率。得率和色泽互相联系，往往是琼脂颜色白，但得率要低，例如漂白时，当叶片漂得白，琼脂分子量则降低，而溶解损失也多，琼脂强度也

低。又例如水煮后过滤，过滤温度低，则琼脂分子量小，琼脂颜色白，但损失的也多。所以要在保证琼脂色泽条件下，尽量提高琼脂得率，根据室内反复试验，半透明乳白色琼脂，一般得率在12~17%。

2. 琼脂色泽问题

高质量的琼脂一方面要合乎国家规定的指标要求，同时琼脂颜色要浅，透明性好，有光泽。要使琼脂色泽好的条件是：（1）尽可能将紫菜中色素除去。（2）防止褐色的滤渣进入琼脂滤液之中。（3）水质要洁净。为了尽可能除去色素物质，碱煮温度不能过低，碱液要有一定的浓度，碱煮后水洗的水量要足够，碱煮后水浸时间要多些，使色素渗透出来。为了防止有色滤渣进入琼脂滤液，要用致密的滤布。水质对琼脂产品色泽影响大，如水中含有 Fe^{+3} 或 Mn^{+2} ，则琼脂色泽变深。

3. 琼脂强度问题

琼脂强度是将固体琼脂配成1.5%浓度的溶液，冷却胶凝以后20℃时测定每平方厘米面积经20秒所能承受的最大重量，以克/厘米²表示。琼脂凝胶的强度反映了琼脂高分子的胶凝能力，与下列因素有关：

（1）琼脂的平均分子量——分子量小时，琼脂强度大。

（2）琼脂溶液的浓度——浓度大时，凝

胶强度大，以正比例增加。

（3）琼脂凝胶中所含其他离子的性质及其浓度——凡是使琼脂分子水化增大，以及引起琼脂分子水合解离的离子如 H^{+} ，均使琼脂胶凝能力降低。

（4）琼脂溶液的 pH 值——当凝胶 pH 值在4~10范围内，凝胶强度变化不大，当 pH 值小于4，或 pH 值大于10，此时凝胶强度大大下降。

（5）温度——当温度升高，琼脂凝胶强度降低，每升高1℃，凝胶强度约降低3%，

（6）时间——凝胶以后，随时间的迁移，分子量因胶凝作用而不断增大，所以开始时凝胶强度随时间而增加，但增加到一定程度，凝胶因脱水收缩，自由水增加，凝胶强度不断下降。所以琼脂溶胶应完全胶凝以后才进行冷冻脱水，否则影响琼脂产品强度。

（7）冷冻时间和温度——对于固体琼脂强度亦与冷冻温度和时间有关，冷冻脱水要足够，琼脂强度才大。

六、结束语

由末水紫菜提取琼脂，把紫菜下脚料变为生产软糖的原料，无疑是有很大的意义。

在提取琼脂工作中对于废液的处理，进行碱液回收，对小分子琼脂的回收等进行了些工作，但对废渣利用，有待进一步做工作。

9公升18公升清水笋方形罐的生产工艺和探讨

福建农学院 艾 苹

我国南方竹笋资源丰富，一些被用作生产罐头，过去罐头厂都是生产较大罐型的清水笋圆罐式口，由于圆罐的体积、形状受到限制，大多数是将笋切块装罐，这样，使消费者不好按自己的意愿再利用，消费者受到限制。近年

来，许多地处山区有竹笋原料的罐头厂，都改为生产整只装的9公升和18公升方形罐清水笋出口日本，因保持了笋的原形，利于再利用，受到欢迎。同时，等级质量要求较粗放，也利于厂家。