

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620081151591

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

龙须菜的综合利用

Comprehensive Utilization of Gracilaria Lemaneiformis

黄 婷 婷

指导教师姓名: 叶李艺 副教授

专业名称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

摘要

龙须菜是一种具有较高经济价值的食用性海藻，它的粗蛋白、总糖（包含多糖和粗纤维）、多糖、粗纤维含量分别为 15.6%、48.3%、37.1%、7.23%。其中，从龙须菜中提取的琼胶、藻胆蛋白广泛用于食品、医药、生物工程等方面；而粗纤维（又可称膳食纤维）可对肥胖、高血脂、糖尿病等起到一定的预防和治疗作用。因此，龙须菜可开发利用的有琼胶、藻胆蛋白和粗纤维。目前龙须菜主要作为琼胶的提取原料或作为藻胆蛋白的提取原料，但各自的残渣都被当作垃圾运到垃圾场埋掉，这造成资源上的一种浪费。在此背景下本论文开展龙须菜综合利用的研究，拟对龙须菜提取琼胶或藻胆蛋白后的残渣进行利用。在此基础上，为了提高琼胶的出胶率以及凝胶强度（与硫酸基含量和 3,6-内醚半乳糖含量有关），本论文还对琼胶提取工艺条件进行了优化。

本论文的主要研究内容及结果如下：

一、以龙须菜为原料，采用碱处理、不同漂白方法以及煮胶的方法对琼胶进行预处理、提胶，通过琼胶出胶率、硫酸基含量和 3,6-内醚-半乳糖的含量的结果对比，确定了从龙须菜中提取琼胶的最佳碱处理条件是：6% NaOH，80 °C 下处理 120 min；通过对光照漂白法、NaClO 漂白法和 H₂O₂ 漂白法的探讨，在夏天晴朗的天气下，光照能达到漂白的作用；三种漂白方法在最佳工艺条件下，龙须菜琼胶的出胶率以光照漂白法和 NaClO 漂白法最好，达到了 24%，H₂O₂ 漂白法最差。光照漂白绿色无污染，但容易受季节和光照强度的影响，在实际应用中，光照漂白和 NaClO 漂白法两者应结合使用。

二、以琼胶残渣为原料，采取两种不同方式利用残渣，其一，采用化学法提取不溶性膳食纤维，光照 3 d 得到的不溶性膳食纤维的得率为 55%；其二，将琼胶残渣进行苯酚液化后进一步和甲醛反应生成酚醛胶黏剂，纤维素苯酚液化的最佳实验条件为：质量比 6:1、催化剂用量 4%、反应时间为 1.5 h、反应温度为 130 °C，此时，纤维素的液化率达到了 99% 左右。

三、以龙须菜为原料，通过细胞破碎方法、硫酸铵盐析以及羟基磷灰石柱层析对藻胆蛋白进行提取、纯化，最佳工艺条件为超声波辅助反复冻融法破碎

细胞、40% 的硫酸铵沉淀藻胆蛋白、离子浓度为 200 mmol/L 的缓冲溶液洗脱藻胆蛋白，在此条件下分离的藻胆蛋白的纯度 (A_{570nm}/A_{280nm}) 可达 3.39。

四、以提取藻胆蛋白后的残渣为原料，实验结果显示其出胶率相对于龙须菜原料直接提取到的琼胶的出胶率下降了 4% 左右。

琼胶和藻胆蛋白的提取拓宽了龙须菜的应用范围，对二者提取后的残渣的合理利用减少了资源的浪费以及环境的污染，实现了生态和经济效益的共赢。

关键词：龙须菜；琼胶；不溶性膳食纤维；苯酚液化；藻胆蛋白

Abstract

Gracilaria lemaneiformis is an edible seaweed which has high economic value. Its crude protein content, total sugar content, polysaccharide content, crude fiber content were 15.6%, 48.3%, 37.1% and 7.23% respectively. Agar and phycobiliprotein could be widely used in food, medicine, biological engineering, etc. Crude fiber (namely dietary fiber) could be used for prevent or treat of fat, hyperlipidemia and diabetes. Therefore, *Gracilaria lemaneiformis* could be explored and used for agar, phycobiliprotein and crude fiber extraction. At present, *Gracilaria lemaneiformis* was mainly used for agar extraction or phycobiliprotein extraction separately, and their residues were throw away as garbages. Under this background, we proposed to study on the utilization of the residues. At the same time, optimum technological conditions of agar extraction were also studied in order to improve the yield of agar and gel strength which related to sulfate content and 3,6-AG content.

The main research contents and results were as follows.

Firstly, *Gracilaria lemaneiformis* was taken as raw material to extract agar with the process of alkali treatment, bleaching and extraction. The optimum alkali treatment condition which was 6% NaOH for 120 min under 120 °C was determined according to the results of the yield, sulfate content, 3,6-AG content. The results from optimum bleaching conditions by NaClO bleaching, H₂O₂ bleaching and photobleaching showed that photobleaching could be active in bleaching and its results were as good as the results of NaClO bleaching and their agar yield was about 24%, while the results of H₂O₂ bleaching were the worse. Photobleaching was a pollution-free bleaching method but was affected by seasons and strength of illumination easily. So photobleaching should be used combining with NaClO bleaching in practical producing.

Secondly, agar residue was taken as raw material to be used in two different directions. One was extracting insoluble dietary fiber by chemical method. The yield of insoluble dietary fiber bleached by photobleaching for 3 days was 55%. The other was being liquefied by phenol, then the liquefaction product was synthesized phenolic resin with formaldehyde. The optimum condition of fiber liquidizing by phenol was

that mass ratio, catalyst dosage, reaction time and reaction temperature were 6:1, 4%, 1.5 h, 130 °C respectively, and the liquefaction rate was about 99% in such condition.

Thirdly, *Gracilaria lemaneiformis* was taken as raw material to extract phycobiliprotein with the process of cell disruption, salting-out with ammonia sulfate and purification through hydroxyapatite column chromatography. It was proved that ultrasonic-assisted repetitive freeze thaw had the highest efficiency of cell disruption compared with other methods, ammonium sulfate at saturation degree of 60% had much better salting-out effect, and 200 mmol/L buffer solutions had the best purification effect. The purity of phycobiliprotein was 3.39.

Fourthly, the yield of agar extracted by residue after phycobiliprotein extracting decreased about 4% compared with that extracted by *Gracilaria lemaneiformis* directly.

Extractions of agar and phycobiliprotein broaden the scope of application of *Gracilaria lemaneiformis*, while comprehensive utilization of residues after both extractions can reduce the environmental pollutions and waste of resources, which achieved a win-win situation of ecological and economic efficiency.

Key words: *Gracilaria lemaneiformis*; agar; insoluble dietary fiber; liquefaction by phenol; phycobiliprotein

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 综述	1
1.1 龙须菜介绍	1
1.1.1 蛋白质含量与氨基酸构成	1
1.1.2 碳水化合物含量及多糖的结构	2
1.1.3 脂肪含量	2
1.1.4 矿物质含量	2
1.2 藻胆蛋白、琼胶以及纤维素的作用	3
1.2.1 藻胆蛋白的作用	3
1.2.2 琼胶的作用	4
1.2.3 纤维素的应用	5
1.3 藻胆蛋白、琼胶以及纤维素的研究概况	6
1.3.1 藻胆蛋白的提取纯化的研究概况	6
1.3.2 琼胶加工工艺的研究概况	8
1.3.3 纤维素提取的研究概况	10
1.4 龙须菜的研究进展	10
1.5 本课题研究内容	11
1.6 本课题研究的目的是和意义	11
第二章 龙须菜成分分析	13
2.1 实验材料	13
2.2 主要试剂	13
2.3 主要仪器	13
2.4 实验方法	14
2.4.1 粗蛋白含量测定	14
2.4.2 总糖含量测定	15
2.4.3 多糖含量测定	16
2.4.4 纤维素含量的测定	16
2.5 实验结果与分析	17

2.5.1 蛋白质含量.....	17
2.5.2 糖类物质含量.....	18
2.5.3 粗纤维含量.....	19
2.6 本章小节.....	19
第三章 龙须菜琼胶提取.....	20
3.1 实验材料.....	20
3.2 主要仪器.....	20
3.3 主要试剂.....	21
3.4 实验方法.....	21
3.4.1 产品指标测定.....	21
3.4.2 扫描电子显微镜 (SEM)	22
3.4.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)	22
3.4.4 琼胶提取方法.....	22
3.5 实验结果与分析.....	23
3.5.1 碱处理工艺优化的研究.....	23
3.5.2 光照漂白的可行性研究实验.....	31
3.5.3 次氯酸钠漂白工艺优化的研究.....	31
3.5.4 双氧水漂白工艺优化的研究.....	33
3.5.5 光照漂白工艺优化的研究.....	36
3.5.6 三种漂白方法提取的琼胶实验结果对比.....	36
3.5.7 龙须菜琼胶的 FT-IR 分析.....	37
3.5.8 漂白过程中龙须菜藻体的变化.....	38
3.5.9 龙须菜琼胶其他理化性质.....	39
3.6 本章小结.....	39
第四章 琼胶残渣的利用研究.....	41
4.1 实验原料.....	41
4.2 实验试剂.....	41
4.3 实验仪器.....	41
4.4 实验方法.....	42
4.4.1 不溶性膳食纤维提取.....	42
4.4.2 粗纤维苯酚液化及其液化物的利用.....	43
4.5 实验结果与分析.....	44

4.5.1 琼胶残渣原料的成分.....	44
4.5.2 光照漂白时间对不溶性膳食纤维提取的影响.....	44
4.5.3 各因素对纤维素液化效果的影响.....	45
4.5.4 甲醛含量对酚醛胶黏剂粘度的影响.....	48
4.5.5 纤维素和纤维素苯酚液化物的 FT-IR 分析.....	49
4.5.6 酚醛胶黏剂的 FT-IR 分析.....	49
4.6 本章小结.....	50
第五章 龙须菜藻胆蛋白和琼胶提取.....	51
5.1 实验材料.....	51
5.2 主要仪器.....	51
5.3 主要试剂.....	51
5.4 实验方法.....	52
5.4.1 龙须菜藻胆蛋白-琼胶提取工艺流程.....	52
5.4.2 藻胆蛋白纯度鉴定.....	53
5.4.3 藻胆蛋白粗提取.....	53
5.4.4 不同饱和度硫酸铵分级沉淀对藻胆蛋白得率的影响.....	53
5.4.5 藻红蛋白的纯化研究.....	53
5.4.6 琼胶提取.....	54
5.5 结果与讨论.....	54
5.5.1 三种方法提取的藻胆蛋白的紫外光谱.....	54
5.5.2 硫酸铵饱和度对藻胆蛋白得率的影响.....	56
5.5.3 藻胆蛋白羟基磷灰石柱层析色谱图.....	56
5.5.4 琼胶的性质.....	57
5.6 本章小结.....	58
第六章 结论与综合利用评价.....	59
6.1 结论.....	59
6.2 综合利用评价.....	60
6.2.1 琼胶和粗纤维综合利用评价.....	60
6.2.2 藻胆蛋白和琼胶综合利用评价.....	60
第七章 展望.....	61
7.1 展望.....	61
7.1.1 光照漂白的展望.....	61

7.1.2 龙须菜综合利用的展望.....	61
7.1.3 纤维素制备碳纤维的展望.....	61
参考文献.....	63
附录 实验数据.....	70
攻读硕士期间发表的论文.....	76
致 谢.....	77

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of <i>Gracilaria lemaneiformis</i>	1
1.1.1 Protein content and amino acids profile	1
1.1.2 Carbohydrate content and the structure of polysaccharide	2
1.1.3 Fats content	2
1.1.4 Minerals content	2
1.2 The functions of phycobiliprotein, agar and cellulose	3
1.2.1 The functions of phycobiliprotein	3
1.2.2 The functions of agar	4
1.2.3 The functions of cellulose	5
1.3 Research situations of phycobiliprotein, agar and cellulose	6
1.3.1 Research situations of extraction and purification of phycobiliprotein`	6
1.3.2 Research situations of agar processing	8
1.3.3 Research situations of cellulose extraction	9
1.4 Process in research of <i>Gracilaria lemaneiformis</i>	10
1.5 The contents of this research	11
1.6 The purpose and significance of this research	11
Chapter 2 Component analysis of <i>Gracilaria lemaneiformis</i>	13
2.1 Experimental materials	13
2.2 Experimental reagents	13
2.3 Experimental instruments	14
2.4 Experimental methods	14
2.4.1 Determination of crude protein content	14
2.4.2 Determination of total carbohydrate content	15
2.4.3 Determination of polysaccharide content	16
2.4.4 Determination of cellulose content	16
2.5 Results and analysis of experiments	17
2.5.1 Crude protein content	17
2.5.2 Carbohydrate content	18
2.5.3 Cellulose content	19

2.6 Chapter summary	19
Chapter 3 Agar extraction from <i>Gracilaria lemaneiformis</i>.....	20
3.1 Experimental materials.....	20
3.2 Experimental instruments	20
3.3 Experimental reagents	21
3.4 Experimental methods	21
3.4.1 Determination of product index.....	21
3.4.2 SEM analysis	22
3.4.3 FT-IR analysis	22
3.4.4 Methods of agar extraction	22
3.5 Results and analysis of experiments	23
3.5.1 Optimization of alkali treatment.....	23
3.5.2 Feasibility study on photobleaching experiments.....	31
3.5.3 Optimization of sodium hypochlorite bleaching	32
3.5.4 Optimization of hydrogen peroxide bleaching	33
3.5.5 Optimization of photobleaching	36
3.5.6 Comparative effects of three bleaching methods.....	36
3.5.7 FT-IR analysis of <i>Gracilaria lemaneiformis</i>	37
3.5.8 Changes of algae bleached by different bleaching methods.....	38
3.5.9 Other physical and chemical properties of agar	39
3.6 Chapter summary	39
Chapter 4 Utilization of agar residue	41
4.1 Experimental materials.....	41
4.2 Experimental reagents	41
4.3 Experimental instruments	41
4.4 Experimental methods	42
4.4.1 Extraction of insoluble dietary fiber	42
4.4.2 Liquefaction of crude fiber by phenol and utilization of its product	43
4.5 Results and analysis of experiments	44
4.5.1 Composition of agar residue	44
4.5.2 Effect of photobleaching time on insoluble dietary fiber	44
4.5.3 Effect of various factors on liquefaction	45
4.5.4 Effect of formaldehyde content on phenolic resin viscosity	48
4.5.5 FT-IR analysis of cellulose and liquefied cellulose.....	49
4.5.6 FT-IR analysis of phenolic resin	49

4.4 Chapter summary	50
Chapter 5 Phycobiliprotein and agar extraction	51
5.1 Experimental materials.....	51
5.2 Experimental instruments	51
5.3 Experimental reagents	51
5.4 Experimental methods	52
5.4.1 Process of phycobiliprotein and agar extraction.....	52
5.4.2 Phycobiliprotein purity	53
5.4.3 Phycobiliprotein crude extraction.....	53
5.4.4 Effect of different saturations of ammonium sulfate on yield	53
5.4.5 Purification of phycoerythrin.....	53
5.4.6 Agar extraction	54
5.5 Results and analysis of experiments	54
5.5.1 UV spectra of phycobiliproteins extracted by three methods.....	54
5.5.2 Effect of different saturations of ammonium sulfate on yield	56
5.5.3 Hydroxyapatite column chromatography of phycobiliproteins	56
5.5.4 Properties of agar	57
5.6 Chapter summary	58
Chapter 6 Summary and evaluation	59
6.1 Summary	59
6.2 Evaluation	59
6.2.1 Evaluation of extraction of agar and cellulose	60
6.2.2 Evaluation of extraction of phycobiliproteins and agar.....	60
Chapter 7 Outlook.....	61
7.1 Outlook	61
7.1.1 Outlook of photobleaching	61
7.1.2 Outlook of comprehensive utilization.....	61
7.1.3 Outlook of preparation of carbon fiber	61
Reference.....	63
Appendix Experimental data	70
Publication during Author's Master Period.....	76
Acknowledgement.....	77

第一章 综述

江蓠是一种高纤维、高蛋白、低脂肪、低热能、且富含矿物质、微量元素和维生素的天然优质保健食品，因此它是一种很重要的经济红藻。江蓠中含有丰富的高度不饱和脂肪酸，具有降血压、促进平滑肌收缩、防治老年性痴呆等多种功能。江蓠藻体大、适应性强和繁殖快，在生长发育过程中需要吸收大量N、P等营养盐，并释放出大量氧气，可以减轻海水富营养化，进而减少赤潮发生^[1]。江蓠还是制造琼胶的主要原料。

龙须菜是江蓠属海藻的典型代表，分布于世界亚寒带至热带地区沿海的潮间带和浅海区域中，在我国的辽宁、山东、江苏、浙江、福建、广东等沿海都有分布。野生龙须菜主要分布在中国的黄海以及相近纬度的日本、美国、加拿大和南非海域。自上世纪八十年代以来，我国就开始了江蓠的人工栽培研究，并相继实现了龙须菜等的人工栽培。龙须菜既可以在浅海区栽培，也可以在深海区栽培，且琼胶含量高，品质优，已成为继裙带菜、海带和紫菜之后的第四栽培海藻。据不完全统计，我国琼胶生产的80%来源于龙须菜^[2]。

龙须菜分枝多，生长快，每年春秋两季为快速生长期。藻体含胶量高达20~30%。据报道龙须菜提取的琼胶是江蓠属种最好的^[2]，经过碱改性的琼胶可与石花菜的琼胶媲美：凝胶强度高，硫酸基含量低，3,6-内醚半乳糖含量高。龙须菜既是提取琼胶的重要原料之一，又可以作为鲍鱼养殖的良好饲料和人类的绿色保健食品，广泛用于工、农、医业，提取到的琼胶可作为细菌、微生物的培养基。

1.1 龙须菜介绍

江蓠藻富含藻胶和多种其他营养成分，是具有多种保健功能的食用海藻。余杰等^[3]对潮汕龙须菜的营养成分进行了分析，以下主要介绍龙须菜的主要化学组成成分。

1.1.1 蛋白质含量与氨基酸构成

龙须菜的蛋白质含量较高，其粗蛋白的含量达到了 19.14%，其中包含藻胆蛋白^[4]。以1973年联合国粮农组织（FAO）规定的必需氨基酸均衡模式为标准，用化学评分法对龙须菜蛋白的氨基酸进行分析发现，龙须菜蛋白的限制性氨基酸为含硫氨基酸，氨基酸评分为 100；而必需氨基酸含量均高于 FAO 模式中的必需氨基酸含量。可以说，龙须菜是营养价值较高的蛋白质资源。但目前龙须菜主要用于提取琼胶，蛋白质部分很少利用，因此应加强有关食、药用蛋白质的开发研究，以减少资源的浪费。

1.1.2 碳水化合物含量及多糖的结构

碳水化合物（主要指多糖类和粗纤维）是龙须菜的主要组成成分，其中多糖类含量占藻体的 31.05%，粗纤维含量占藻体的 3.4%。龙须菜多糖主要为琼胶型多糖，它的基本重复单位为（1→3）-β-D-半乳糖基-（1→4）-3,6内醚-α-L-半乳糖。而琼胶中的半乳糖衍生物，半乳糖基不同程度地被甲氧基、硫酸基、丙酮酸等取代，从而使琼胶具有不同的物理性质。其中，甲氧基半乳糖主要为6-O-甲基-D-半乳糖、4-O-甲基-半乳糖和2-O-甲基-3,6内醚-L-半乳糖，硫酸基半乳糖主要为 6-硫酸基-D-半乳糖和 6-硫酸基-L-半乳糖。

无论是多糖还是粗纤维，它们都是不被人体所消化和吸收的膳食纤维，因此龙须菜还是很好的膳食纤维源。

1.1.3 脂肪含量

龙须菜的脂肪含量很低，仅为 0.5% 左右，就其量而言是很少的，但其质不容忽视。赵明军^[5]对海藻中的脂肪进行研究发现，不饱和脂肪酸 C_{20:5}(EPA) 和 C_{22:6}(DHA) 在红藻中含量占总脂肪酸的 50% 左右。近年来研究证实，这两种高度不饱和脂肪酸具有降血压、促进平滑肌收缩、扩张血管、阻碍血小板凝集和防止动脉硬化、防治老年性痴呆等功能，广泛用作功能食品的新材料而加以开发利用。

1.1.4 矿物质含量

龙须菜能吸收海水中的矿物质元素富集于藻体内，因此含有丰富的矿物质元素。龙须菜中几种对人体有重要生理功能的矿物质含量见表 1.1^[5]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库