

大型海藻纤维素的提取与分析

何沁峰, 胡建恩, 卢航, 赵慧, 汪秋宽, 武龙*

(大连海洋大学食品科学与工程学院, 大连 116023)

摘要:大型海藻富含多糖类物质, 尤其是其细胞壁中纤维素含量较高。我国是世界第一大经济海藻生产国, 主要养殖大型褐藻及红藻供食用及提取藻胶等化学品。目前, 对海藻纤维素资源的利用尚处于研究开发阶段, 海藻纤维素因其独特的结构与性质, 在能源、材料、保健食品等领域展示出良好的应用前景而受到广泛研究关注。本文对近年来国内外文献报道的海藻纤维素相关研究, 重点对其分离提取及理化性质分析等内容进行了梳理总结, 以期为我国经济海藻精深加工领域研究工作提供参考。

关键词:海带, 裙带菜, 藻渣, 膳食纤维, 碳水化合物, 生物质

Extraction and analysis of cellulose from macroalgae

HE Qin-feng, HU Jian-en, LU Hang, ZHAO Hui, WANG Qiu-kuan, WU Long*

(College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

Abstract: Macroalgae is rich in polysaccharides, in particular cellulose forming the cell wall. China is the world's largest economic algae producer, mainly cultivating brown and red algae for food and chemicals like algal hydrocolloids. At present, the utilization of cellulose extracted from algae is still in the phase of research and development, and this kind of cellulose shows attractive prospects in such areas as bio-ethanol, bio-material and functional food due to its unique structural and physicochemical properties. This paper reviewed some of the latest publications on cellulose from macroalgae, especially on its extraction and physical/chemical analysis, to provide references for research in deep processing of macroalgae in China.

Key words: *laminaria japonica*; *undaria pinnatifida*; algal residue; dietary fiber; carbohydrate; biomass

中图分类号: TS254.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)11-0378-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.11.069

纤维素由 D-葡萄糖单元经 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键聚合而成, 是自然界中分布最广、含量最多的一种天然碳水化合物聚合物, 被认为是具有高度开发利用潜力的生物质资源^[1]。除构成高等植物细胞壁外, 纤维素也存在于大型海藻细胞壁中, 以海带为例, 其纤维素含量可达干重的 10% 以上^[2]。我国的大型海藻养殖量长期居于世界首位^[3], 2014 年产量已达 2005 万 t, 其中大型褐藻海带及裙带菜产量占总产量的 78% 以上^[4]。长期以来, 大型海藻除供食用外主要被用于提取藻胶等化学产品, 提胶后剩余残渣约占原料干重的 50%, 其中纤维素含量可达 30% 以上^[5]。藻渣除少量被用于生产饲料及肥料外大多被直接废弃, 不仅浪费资源, 也带来环境问题。

大型海藻几乎不含赋予高等植物结构强度以及化学和生物降解拮抗性的芳香性高聚物-木质素^[6-8], 这使得其纤维素具有更高的可及性及反应活性^[9], 也使海藻生物炼制具有一些高等植物无可比拟的优势, 如: 过程条件温和、工艺环节简单、对环境的影响小等^[10]。近年来, 海藻纤维素的高附加值化利用

已成为经济海藻资源综合利用研究热点。

由于海藻的化学组成与高等植物差异显著, 而且根据海藻的种类及所关注应用领域不同, 所采用的研究方法与技术手段各有侧重。此外, 在我国海藻资源综合利用研究领域, “低碳”与“炼制”的理念还有待进一步加强。本文对国内外文献报道的海藻纤维素相关研究, 尤其是应用研究中涉及的纤维素的分离提取、结构及性质分析工作进行了梳理总结, 以期为我国经济海藻精深加工相关研究工作提供参考。

1 海藻纤维素应用研究领域

随着经济、社会、环境可持续协调发展理念在全世界范围的不断深化, 海藻资源高效及高值化利用相关研究方兴未艾。其中, 对海藻纤维素的开发利用研究主要集中于生物能源、生物材料、及功能食品等领域。

1.1 转化生物乙醇

生物乙醇是由生物质原料经生物化学转化而得到的清洁、可再生生物能源。由玉米(淀粉)、甘蔗

收稿日期: 2015-12-08

作者简介: 何沁峰(1992-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 水产品加工及贮藏工程, E-mail: heqinfeng2012@163.com。

* 通讯作者: 武龙(1976-), 男, 博士, 研究方向: 生物资源应用科学, E-mail: wulong@dlou.edu.cn。

(糖分)等原料生产第一代生物乙醇技术已经成熟并已实现产业化^[11]。但由于存在粮食、土地和水资源的消耗与竞争等问题,这种能源生产模式已引起了各界的担忧^[12]。近年来,以纤维素这一大宗非粮生物质资源为原料转化第二代生物乙醇已成为研究的焦点,但目前转化过程的经济与环境可行性尚不能满足产业化的要求^[13]。

大型海藻因生长不占用耕地、无需淡水灌溉、光合效率及生长速率远高于陆生植物而受到越来越多的研究关注^[14]。海藻经工业提取藻胶等物质后,剩余残渣中纤维素含量高且不存在木质素和半纤维素等拮抗性成分,是极具潜力的生物乙醇转化原料。Ge等^[15]将海带提胶残渣用稀硫酸进行预处理,进而用纤维素酶和纤维素二糖酶在50℃下水解48 h,灭酶后接种酿酒酵母,30℃下发酵36 h,最终1 kg海带残渣干粉(纤维素含量约30%,下同)可转化0.143 L乙醇。缪锦来等^[16]利用南极的假交替单胞菌(*Pseudoalteromonas* sp.) NJ62中提取的低温纤维素酶,用酶量35 U/g在30℃下对海带残渣酶解72 h,然后接种酿酒酵母,30℃下发酵72 h,最终1 kg海带残渣干粉可转化0.177 L乙醇。上述研究乙醇转化率约达理论值的85%,且无需较高强度(高能耗、高污染)的原料预处理过程。

海藻纤维素作为生物乙醇生产原料在转化效率及环境影响方面较高等植物纤维素优势明显。如何进一步控制转化成本,提高过程经济可行性是实现海藻纤维素乙醇工业化生产的关键。

1.2 制备生物材料

微晶纤维素(MCC)是纤维素经纯化和部分解聚后的非纤维态的白色晶体粉末,具有较高的结晶度,粒度约20~80 μm,聚合度约15~375^[17]。MCC无气味,不溶于水、稀酸、油脂及有机溶剂等,流动性强,可在水中分散,并部分溶胀于弱碱性溶液中,同时羧甲基化、乙酰化、酯化反应性能相对较高^[18]。由于这些特殊的性质,MCC作为填充剂、粘合剂、悬浮剂和乳化剂等,已在医药、食品、化妆品和塑料等行业得到广泛应用^[19]。

MCC通常是将纤维素通过无机酸、酶或微生物水解至极限聚合度而来。考虑到生产成本和效率,目前一般采用盐酸或硫酸等无机酸水解法制备MCC^[20]。温瑾^[21]以海带纤维素为原料,加入2 mol/L盐酸,在料液比1:10(w/v),100℃下水解40 min,反复洗涤过滤后真空冷冻干燥,经球磨粉碎得到聚合度为138,结晶度为79%的MCC样品,其各项性能指标均符合要求,证明海藻纤维素可作为生产MCC的原料。由于没有木质素及半纤维素的保护,海藻纤维素的提取易于高等植物,但海藻MCC生产是否在过程成本及环境影响等方面具有显著优势仍有待研究证实。

此外,还有许多关于海藻生物质作为吸附材料的研究报道。近年来水体中的铅、汞、镉、铬、铜等重金属离子污染,对环境与人体健康带来了巨大威胁。海藻生物质中的羧基、羟基、磺酸基、氨基等对重金

属离子具有很强的吸附性,此外还存在一定的离子交换、微沉淀、螯合、配位等效应^[22],吸附去除重金属离子性能优异^[23]。目前已有许多关于褐藻^[24~26]和绿藻^[27]制备重金属吸附剂研究的报道。此类吸附剂制备工艺相对简单,最大程度保留了纤维素、藻胶、蛋白质等活性成分,吸附性能好,成本低廉,经再生后可循环使用。为了更好地与现有海藻工业相结合,以藻渣为原料开发优质生物吸附材料,有必要对海藻纤维素的吸附性能与效费比等相关问题进行深入研究。

1.3 开发功能食品

膳食纤维是食物中不能被人体内源酶分解消化的植物成分的总称^[28],具有降低血脂、稳定血糖、促进肠道蠕动、调节肠道菌群、预防癌症等多种生理功能^[29]。大型海藻富含膳食纤维,包括水溶性膳食纤维(SDF)和不溶性膳食纤维(IDF),其中SDF是以藻胶为主的细胞壁内贮存物及分泌物,IDF为细胞壁的组成成分,主要为纤维素^[30]。

一般认为食物中的SDF更多的发挥调节代谢相关功能,IDF主要起促进肠道蠕动作用,SDF比IDF更具生理活性^[31]。然而有研究表明大型海藻由来IDF特别是纤维素成分也具有特殊的生理功能。Azuma等^[32]以薏苡、谷糠和羊栖菜(*Sargassum fusiforme*,大型褐藻)为原料,提取纤维素并制备纤维素纳米纤维(CNF),然后分别喂食肠炎模型小鼠,5日后对病变组织进行观察,发现摄入CNF后组织损伤得到抑制,指出CNF通过抑制真核细胞转录因子(NF-κB)的激活而产生抗炎效果,并认为海藻纤维素可以作为开发功能性膳食纤维的原料。付慧等^[29]从多肋藻(*Costaria costata*,大型褐藻)中提取IDF和SDF,分别喂食高血脂模型小鼠,4周后测定血清中各项血脂参数。结果表明IDF、SDF及二者的混合物(DF)均有降低血脂、促进胆固醇排泄作用,其中IDF降血脂效果比SDF显著,且DF中IDF比例越高,降血脂作用越强,但作者并未就其内在原因进行探讨。根据实验方法判断,所提取多肋藻IDF的主要成分应为纤维素,如能确认海藻纤维素与机体脂类代谢之间的关联,对开发海洋功能性食品意义重大。

2 海藻纤维素的提取

海藻纤维素的分离纯化一般参考高等植物纤维素的提取方法。由于海藻中不含木质素和半纤维素,其纤维素提取过程注重通过各种手段除去藻胶、蛋白质、及其他杂质成分。文献报道常见的提取方法有化学法、酶法及其他辅助方法。

2.1 化学法

高等植物纤维素的提取采用化学法,基本原理是在热酸性条件下以亚氯酸钠处理样品除去木质素,得到综纤维素(纤维素和半纤维素混合物),然后以一定浓度的氢氧化钠在室温下处理除去半纤维素,残渣洗涤干燥后可得纤维素^[33]。

化学法提取海藻纤维素,重点是根据海藻成分特点,通过特殊处理去除藻胶。Mihriyan等^[34]对多种海藻的化学组成进行了研究,以亚氯酸钠在60℃

下处理海藻粉末 3 h, 洗涤过滤, 再用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液在 60 °C 下处理样品 12 h, 并洗涤过滤除去藻胶, 滤渣加入 5% 的盐酸溶液, 煮沸后冷却过夜, 洗涤干燥制得纤维素。Siddhanta 等^[35]对以上方法进行了改进, 先将海藻粉末在室温下于甲醇中浸泡 2 d, 重复 4 次, 以除去其中的脂类, 然后再进行化学提取, 提高了纤维素的得率与纯度。对于提胶残渣类原料, 则可对提取工艺做进一步简化。

由于海藻不含木质素, 使用亚氯酸钠处理海藻样品主要起去除色素及蛋白质等杂质的作用, 可适当降低处理过程强度。此外, 由于经济海藻不含半纤维素成分, 在纤维素提取过程中无需进行强碱处理, 简化了操作且对纤维素结构及性质的影响较小, 有利于后续研究分析。

2.2 酶法

酶法多与化学法联合使用, 主要应用于提取海藻中的不溶性膳食纤维(主要成分为纤维素)。Hela 等人^[36]将石莼(*Ulva lactuca*, 大型绿藻)干粉先用耐热 α -淀粉酶于沸水浴中酶解 30 min, 再依次用蛋白酶(pH7.5)和淀粉葡萄糖苷酶(pH4.5)60 °C 下分别酶解 30 min, 过滤后用依次用水、95% 乙醇和丙酮洗涤, 干燥, 制得不溶性膳食纤维, 得率为 34%。吕钟钟^[37]将海带粉末先用褐藻胶裂解酶 35 °C 酶解 2 h 除褐藻胶, 灭酶后向滤渣中加入 0.5% 的木瓜蛋白酶, 在 pH6.5、50 °C 下水解 2 h 除去蛋白质, 然后加入 12% 的过氧化氢溶液(料液比 1:15), 90 °C 下处理 2 h 脱色, 洗涤干燥, 得到不溶性膳食纤维, 并对其持水力、溶胀性、重金属吸附等进行考察, 发现其各方面性质优异。

酶法提取条件温和, 过程环保, 对提取物结构及性质的影响小, 具有高度的应用潜力。但此方法也存在效率较低、分离纯化效果差以及成本偏高等问题, 为在海藻纤维素开发利用中充分发挥其优势, 有必要针对上述问题开展深入研究。

2.3 其他辅助方法

离子液体是在较低温度下保持熔融状态的盐, 一般具有不挥发、热稳定性好、不可燃、无腐蚀性等特点^[38]。一些离子液体能够在相对温和的条件下破坏维持纤维素结晶结构的分子间及分子内氢键而实现对纤维素的溶解^[39], 属于目前纤维素研究前沿领域。被溶解的纤维素可通过加入质子性溶剂再生回收, 其结晶结构被彻底改变^[8]。王静^[5]将褐藻提胶残渣用离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物在固液比 1:10, 80 °C 下处理 2 h, 然后用 5 倍体积的去离子水洗涤使纤维素再生, 冻干后加 pH4.5 的醋酸缓冲液至底物浓度为 2.0%, 用纤维素酶(45 FPU/g)和纤维二糖酶(55 CBU/g)在 50 °C 下酶解 2 h, 酶解效率比未用离子液体组提升约 21%。目前, 由于离子液体价格昂贵, 其在纤维素化工中的应用尚处于实验室研究阶段。

其他辅助手段还包括微波^[40]、超声波和高能电子辐射^[41]等, 据报道有助于提高海藻纤维素的提取效率。

3 海藻纤维素的理化分析

对海藻纤维素的理化性质进行分析可为其开发利用提供理论依据。文献报道中常见的分析内容包括: 化学组成、化学结构、物理结构及物理特性等方面, 所采用研究手段随着分析技术的发展而不断更新。目前常用的分析方法简介如下:

3.1 化学组成

3.1.1 含量分析 高等植物纤维素的定量分析一般采用硫酸分步水解法^[42]。其原理是通过硫酸处理将样品中的纤维素水解为葡萄糖, 并用高效液相色谱(HPLC)确定水解产物中单糖含量, 进而求算纤维素(葡聚糖)的含量。但此方法用于海藻纤维素分析时需要根据样品化学组成特点对实验条件进行优化, 避免单糖过度降解。Schiener 等^[43]将多种冻干的海藻粉末分别用 72% 硫酸在 30 °C 下处理 60 min, 然后加入去离子水将酸浓度稀释至约 6.76%, 在 121 °C 下再处理 15 min 完成水解。水解液用碳酸钡粉末中和至 pH=3, 过滤后用 HPLC 进行定量。在计算纤维素含量时需注意减去非纤维素由来葡萄糖分(如褐藻淀粉等, 可用 0.5 mol/L 硫酸在 121 °C 下水解 15 min 后用 HPLC 定量)。该研究分析了不同品种和产季的海藻样品, 测得纤维素含量均为约 11% (干重)。

3.1.2 聚合度测定 聚合度(DP)表示纤维素分子链中所连接的葡萄糖单元的数目, 对纤维素各方面性质有着重要的影响^[17]。文献报道常用的纤维素聚合度测定方法有粘度法、纤维素改性法和凝胶色谱法等。其中粘度法具有操作简单、成本低廉等优点, 得到广泛的应用。粘度法测定的关键是在不改变纤维素样品聚合度的情况下将其溶解。天然存在的纤维素分子量大, 且存在由大量氢键维持的稳固的结晶结构, 使其不溶于一般溶剂。因此分析中通常采用铜铵溶液、铜乙二胺溶液和镉乙二胺溶液等^[44]金属配合物溶液溶解样品, 然后用粘度计测定纤维素溶液的相对粘度, 通过查表换算得出特性粘度, 可求出平均聚合度^[45], 并可进一步求算样品的相对分子质量。

聚合度与高等植物纤维素的生物降解性、生物材料特性及保健功能性之间的关联已得到学术界的广泛关注^[46], 也应成为海藻纤维素开发利用研究考察的重点内容。

3.2 化学结构

3.2.1 傅里叶变换红外光谱分析 傅里叶变换红外光谱(FTIR)常用于分析纤维素的化学基团、链结构单元连接方式和分子间、分子内的交互聚合作用等^[47]。Ravi 等^[48]对从石花菜(*Gelidium pusillum*, 大型红藻)中提取的纤维素进行了 FTIR 分析, 指出图谱中 3428 cm^{-1} 处吸收峰为羟基中 O-H 伸缩振动, 2923 cm^{-1} 为 -CH、-CH₂ 伸缩振动, 1628 cm^{-1} 为结合水吸收, 1434 cm^{-1} 为 -CH、-CH₂ 弯曲振动, 1022 cm^{-1} 为聚合葡萄糖的 C-O-C 伸缩振动, 约 895 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键振动。研究表明 895 cm^{-1} 处峰型越尖锐, 纤维素的结晶度越低^[46]。还有研究认为约 1157 cm^{-1} 处的峰肩对应吡喃葡萄糖环骨架

中 C-O-C 振动^[49-50]。上述特征峰都体现了海藻纤维素的化学结构。通过 FTIR 分析,可以判断纤维素样品中是否存在杂质,还可以了解各种加工处理过程对其结构造成的影响。

3.2.2 X-射线衍射分析 未经处理的纤维素具有结晶区(I 型晶型)和非结晶区(无定形区),结晶性区域占纤维素整体的百分率被定义为结晶度。分析纤维素结晶结构主要采用 X 射线衍射法(XRD)。通过纤维素样品的 X 射线衍射图谱(衍射强度随衍射角度的变化)可以获取晶体结构相关信息,依据布拉格公式可计算出晶粒尺寸^[51];对于 I 型结构,还可以根据下式计算样品结晶度(CrI):

$$\text{CrI}(\%) = 100 \times [(I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002}]$$

其中 I_{002} 为(002)晶面衍射强度,在衍射角 $2\theta = 21.8^\circ$ 附近测定; I_{am} 为无定形区衍射强度,其数据在 $2\theta = 18.0^\circ$ 附近取得^[52]。

由于致密的结晶性区域较难被纤维素酶消化降解,对酶的性质及用量、酶解条件要求较高,因此结晶度对海藻纤维素生物转化乙醇过程的效率及成本都有着显著影响;此外,结晶度也与海藻纤维素生物材料的性能密切相关,据报道降低结晶度会导致大型褐藻及绿藻由来纤维素材料吸水性的升高,因为非晶态纤维素分子链间会有更多裸露的羟基可与水分子键合^[46]。目前,通过 XRD 方法考查结晶性质已成为纤维素应用研究的必要环节。

3.2.3 核磁共振分析 纤维素 I 型结晶结构还存在 $I\alpha$ 和 $I\beta$ 两种晶型。 $I\alpha$ 为单链三斜晶系,是细菌和藻类等原始生物中纤维素的主要晶型; $I\beta$ 为双链单斜晶系,是高等植物纤维素的主要晶型。通过核磁共振(NMR)分析可以对不同构型进行判断。Siddhanta 等^[35]将滤纸和海藻纤维素进行了 CP/MAS13C 核磁共振检测,其 NMR 图谱可见 C-1 共振峰、C-4 共振峰、C-2,3,5 叠加共振峰和 C-6 共振峰^[53]。 α 构型(海藻纤维素)与 β 构型(滤纸)的主要区别体现在在 C-1 和 C-4 共振峰^[54],特别是 C-1 峰中,不同构型峰形差异显著。同时,C-4 峰可体现纤维素的结晶状态,数据可用来求算样品结晶度,但此方法所得结果比 XRD 方法稍大^[51]。

通过 NMR 分析对海藻纤维素的化学结构进行深入研究,能进一步说明海藻与陆生植物纤维素的差异性,为其开发利用提供科学依据。

3.3 物理结构与特性

形态学分析(MA),主要是通过显微观察来考察纤维素样品的微观结构特征,例如多重纤维结构、纤维断面形状和各种空洞、裂隙等^[54],为其性质及功效提供辅助说明。通常采用扫描电子显微镜(SEM)^[34]、透射电子显微镜(TEM)^[55]和原子力显微镜(AFM)^[56]等进行分析。此外纤维素材料的孔隙率^[57]、粒度^[20]等也是反映其性质的重要指标,可以通过相应的方法进行考查。对纤维素物理结构的分析在生物材料领域发挥着重要的作用。

纤维素的其他宏观物理特性还包括溶胀力^[58]、持水力^[53]、持油力^[58]等,在生物材料及功能食品等应

用研究领域也得到一定的关注。

4 结论与展望

我国作为经济海藻养殖大国,对大型海藻由来纤维素资源的开发利用亟待加强。与高等植物纤维素相比,海藻纤维素的提取工艺相对简单、过程条件较为温和,作为一种优质可再生生物质资源,其研究开发空间十分广阔。如何将海藻纤维素的应用与我国现有海藻工业有机结合,提高资源利用效率同时降低对环境的影响,应得到重点关注和深入研究。此外,在海藻纤维素应用研究中有必要加强对其各种理化性质的研究把握,为海藻精深加工与资源可持续高效利用提供科学依据。

参考文献

- [1] Chen H. Biotechnology of Lignocellulose Theory and Practice [M]. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2014.
- [2] 曾呈奎, 张德瑞, 张峻甫, 等. 中国海藻志 [M]. 北京: 科学出版社, 1962.
- [3] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The State of World Fisheries and Aquaculture: Opportunities and challenges, 2014.
- [4] 中国农业部渔业渔政管理局. 2015 中国渔业统计年鉴 [M]. 中国农业出版社, 2015.
- [5] 王静. 褐藻胶工业废弃残渣的生物乙醇转化工艺关键技术研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [6] Zhu L, O' Dwyer JP, Chang VS, et al. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3817-3828.
- [7] Wu L, Arakane M, Ike M, et al. Low temperature alkali pretreatment for improving enzymatic digestibility of sweet sorghum bagasse for ethanol production [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 4793-4799.
- [8] Wu L, Kumagai A, Lee SH, et al. Synergistic effect of delignification and treatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate on enzymatic digestibility of poplar wood [J]. Bioresource Technology, 2014, 162: 207-212.
- [9] Peter S, Kenneth DB, Michele SS, et al. The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species Laminaria digitata, Laminaria hyperborea, Saccharina latissima and Alaria esculenta [J]. Appl Phycol, 2015, 27: 363-373.
- [10] John RP, Anisha GS, Nampoothiri KM, et al. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 186-193.
- [11] Bothast RJ, Schlicher MA. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 67(1): 19-25.
- [12] Sánchez óJ, Cardona CA. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks [J]. Bioresour. Technol. 2008, 99: 5270-5295.
- [13] Roesijadi G, Jones SB, Snowden-Swan LJ, et al. Macroalgae as a Biomass Feedstock: A Preliminary Analysis (PNNL-19944) [M]. U.S. Department of Energy, 2010.
- [14] Kraan S. Mass-cultivation of carbohydrate rich macroalgae, a

possible solution for sustainable biofuel production[J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2013, 18(1): 27-46.

[15] Ge L, Wang P, Mou H. Study on saccharification techniques of seaweed wastes for the transformation of ethanol[J]. Renewable Energy, 2011, 36: 84-89.

[16] 缪锦来, 郑洲, 梁强, 等. 海带纤维低温酶解和制备生物乙醇的研究[J]. 现代农业科技, 2010, 17: 18-20.

[17] 何耀良, 廖小新, 黄科林, 等. 微晶纤维素的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(1): 12-16.

[18] 陈珍珍, 刘爱国, 李小敏, 等. 微晶纤维素的特性及其在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2014, 4: 380-383.

[19] Laka M, Chernyavskaya S. Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulp[J]. Bioresources, 2007, 2(3): 583-589.

[20] Abeer MA, Zeinab HA, Atef AI, et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 676-687.

[21] 温瑾. 海带微晶纤维素药用辅料的制备与应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.

[22] Raize O, Argaman Y, Yannai S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae[J]. Biotechnol. Bioeng. 2004, 87: 451.

[23] Das N. Recovery of precious metals through biosorption - a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103: 180-189.

[24] Hamedreza J, Maral A, Mohamad G, et al. Removal of Cr(VI) by modified brown algae sargassum bevanom from aqueous solution and industrial wastewater[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44: 977-989.

[25] Bruno LM, Claudio CVC, Aderval SL, et al. Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead Sargassum sp. biomass[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 27: 310-314.

[26] Chen JP, Yang L. Chemical Modification of Sargassum sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44: 9931-9942.

[27] Suzuki Y, Kametani T, Maruyama T. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving Ulva seaweed as biosorbent[J]. Water Research, 2005, 39: 1803-1808.

[28] Chau CF, Chen CH, Lee MH. Comparison of the characteristics, functional properties and *in vitro* hypoglycemic effects of various carrot insoluble fiber-rich fractions[J]. Lebensm Wiss U Technol, 2004, 37(2): 155-160.

[29] 付慧, 汪秋宽, 何云海, 等. 多肋藻渣膳食纤维对小鼠降血脂作用的研究[J]. 大连海洋大学学报, 2012, 27(3): 200-204.

[30] 郑建仙, 高孔荣. 论膳食纤维[J]. 食品与发酵工业, 1994, 4: 71-74.

[31] 李来好. 海藻膳食纤维[M]. 北京: 海洋出版社, 2007.

[32] Azuma K, Osaki T, Ifuku S, et al. Suppressive effects of cellulose nanofibers - made from adlay and seaweed - on colon inflammation in an inflammatory bowel - disease model[J].

Bioactive Carbohydrates and Dietary Fiber, 2013, 2: 65-72.

[33] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社: 第四版, 2014.

[34] Mhraryan A, Llagostera AP, Karmhag R, et al. Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 269: 433-442.

[35] Siddhanta AK, Prasad K, Meena R, et al. Profiling of cellulose content in Indian seaweed species[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 6669-6673.

[36] Hela Y, Haikel G, Souhail B, et al. Chemical composition and functional properties of Ulva lactuca seaweed collected in Tunisia[J]. Food Chemistry, 2011, 128: 895-901.

[37] 吕钟钟. 海藻复合膳食纤维的制备及其生物活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.

[38] 叶君, 赵星飞, 熊捷. 离子液体在纤维素研究中的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 478-484.

[39] Michels C, Kosan B. Contribution to the dissolution state of cellulose and cellulose derivatives[J]. Lenzinger Berichte, 2005, 84: 62-70.

[40] 万益琴, 王应宽, 林向阳, 等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的实验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 295-300.

[41] Kumari P, Reddy CRK, Jha B. Comparative evaluation and selection of a method for lipid and fatty acid extraction from macroalgae[J]. Anal Biochem, 2011, 415(1): 34-44.

[42] Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples[M]. National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report, NREL/TP-510-42621.

[43] Schiener P, Black KD, Stanley MS, et al. The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species Laminaria digitata, Laminaria hyperborea, Saccharina latissima and Alaria esculenta[J]. Appl Phycol, 2015, 27: 363-373.

[44] Bassem BH, Arthur JR. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2011, 5(2): 215-225.

[45] 苧麻纤维素聚合度测定方法[S]. 中华人民共和国国家标准, GB 5888-86.

[46] Sherif MASK, Mohammad AH. A new method for producing microcrystalline cellulose from Gluconacetobacter xylinus and kenaf[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84: 1301-1305.

[47] Pang JH, Wu M, Zhang QH, et al. Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 121: 71-78.

[48] Ravi SB, Reddy CRK, Bhavanath J. Characterization of agarophytic seaweeds from the biorefinery context[J]. Bioresource Technology, 2014, 159: 280-285.

[49] Gupta S, Madan RN, Bansal MC. Chemical composition of Pinus Caribaea hemicellulose[J]. Tappi Journal, 1987, 70(8): 113-116.

[50] Peng XW, Ren JL. Nanocomposite films based on xylan-rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(9): 3321-3329.

(下转第 389 页)

研究[J].白求恩医科大学学报,2001,27(4):384-385.

[39] Ippoushi K, Azuma K, Ito H, et al. [6]-Gingerol inhibits nitric oxide synthesis in activated J774.1 mouse macrophages and prevents peroxynitrite-induced oxidation and nitration reactions[J].Life sciences,2003,73(26):3427-3437.

[40] 王晓梅,张忠山,郑卫红,等.生姜多糖的提取纯化工艺及鉴定[J].中国调味品,2011,36(5):44-46,51.

[41] 林敏,安红钢,吴冬青,等.响应面分析法优化超声提取生姜多糖的工艺[J].食品研究与开发,2013,(10):42-44.

[42] 马利华,秦卫东,贺菊萍,等.复合酶法提取生姜多糖[J].食品科学,2008,29(8):369-371.

[43] 夏树林,吴庆松.生姜多糖的提取及其抗疲劳作用[J].江苏农业科学,2014,42(4):240-242.

[44] 马利华,秦卫东.生姜多糖抗氧化性及其组分的研究[J].中国食品添加剂,2010,(3):113-118,89.

[45] 韩冬屏,吴振,詹永,等.不同提取方式对生姜多糖化学组成及其抗氧化活性的影响[J].中国调味品,2014,(8):12-15.

[46] Zhongshan Zhang, Xiaomei Wang, Jingjing Zhang, et al. Potential antioxidant activities *in vitro* of polysaccharides extracted from ginger (*Zingiber officinale*) [J]. Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2011, 86(2): 448-452.

[47] 熊运海,彭小平.不同产地生姜挥发油共有成分的气-质联用及化学计量学分析[J].食品科学,2013,34(16):288-292.

[48] Bhupesh C Roy, Motonobu Goto, Tsutomu Hirose. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 607-612.

[49] Michele C Mesomo, Marcos L. Corazza, Papa M. Ndiaye, et al. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity

(上接第382页)

[51] Trache D, Donnot A, Khimeche K, et al. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fires [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104: 223-230.

[52] Segal L, Creely JJ. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29: 786-794.

[53] Kono H, Yunoki S. CP/MAS¹³C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1. Complete assignment of the CP/MAS¹³C NMR spectrum of the native cellulose [J]. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 7506-7511.

[54] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社(第四版), 2014.

[55] Haafiz MKM, Hassan A, Zakaria Z, et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass

[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 80: 44-49.

[50] Singh G, Kapoor I P S, Singh P, et al. Chemistry, antioxidant and antimicrobial investigations on essential oil and oleoresins of *Zingiber officinale* [J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(10): 3295-3302.

[51] Ernst E, Pittler M H. Efficacy of ginger for nausea and vomiting: a systematic review of randomized clinical trials. [J]. British Journal of Anaesthesia, 2000, 84(3): 367-371.

[52] Choi K H, Laursen R A. Amino-acid sequence and glycan structures of cysteine proteases with praline specificity from ginger rhizome *Zingiber officinale* [J]. Eur J Biochem, 2000, 267: 1516-1526.

[53] Lee Y B, Shenert D J, Ashmore C R. Tenderization of meat with ginger rhizome protease [J]. Journal Food Science, 1986, 51: 1558-1559.

[54] Thompson E H, Wolf I D, Allen C E. Ginger rhizome: a new source of proteolytic enzyme [J]. Journal Food Science, 1973, 38: 652-655.

[55] 王菲, 黄玉艾, 沈雪, 等. 不同生姜提取物的急性毒性研究[J]. 食品研究与开发. 2009, 30(1): 138-140.

[56] 李素民, 杨秀岭, 赵智, 等. 干姜和生姜药理研究进展[J]. 中草药. 1999, 30(6): 130-134.

[57] Ali B H, Blunden G, Tanira M O, et al. Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): a review of recent research [J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(2): 409-420.

[58] Weidner M S, Sigwart K. Investigation of the teratogenic potential of a *Zingiber officinale* extract in the rat [J]. Reproductive Toxicology, 2000, 15(1): 75-80.

[59] Wilkinson J M. Effect of ginger tea on the fetal development of Sprague-Dawley rats [J]. Reproductive Toxicology, 2000, 14(6): 507-512.

microcrystalline cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 119-125.

[56] Mehdi J, Reza O, Yalda D, et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review [J]. Cellulose, 2015, 22: 935-969.

[57] Gregory T, Fabrice K, Eric R, et al. Understanding the impact of microcrystalline cellulose physicochemical properties on tabletability [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 490: 47-54.

[58] James AR, Francois DM, Patrick D, et al. Hydration Properties of Dietary Fibre and Resistant Starch: a European Collaborative Study [J]. Food Science and Technology, 2000, 33(2): 72-79.

[59] 刘约权. 现代仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.