



再/生/资/源/科/学/与/工/程/技/术/丛/书

海洋藻类资源 高效利用技术

刘明华 张新颖 主编

HAIYANG
ZHAOLEI ZIYUAN
GAOXIAO
LIYONG JISHU



化学工业出版社



再生资源科学与工程技術丛书

海洋藻类资源 高效利用技术

刘明华 张新颖 主编



化学工业出版社

·北京·

本书系统介绍了海洋藻类资源高效利用的方法和原理。全书共分6章：第1章介绍了我国海洋藻类资源的分布、海藻与环境的关系，并对海藻资源化利用方向进行了展望；第2章讲述了海藻的基本生理学特征及其分类；第3章对常见的海藻养殖技术进行了介绍；第4章介绍了常见海藻产物的提取方法，如脂类、植物激素、海藻多糖、藻胆蛋白、多不饱和脂肪酸等；第5章重点介绍了目前流行的海藻生物质能转化技术；第6章对海藻及其产物的其他资源化利用方式进行了阐述。

本书内容丰富，实用性强，可供环境工程、能源工程、化学工程、生物工程等领域研究人员、工程技术人员和管理人员参考，也可作为高等学校再生资源科学与技术、环境工程、生物工程、能源工程、化学工程及相关专业的本科生、研究生选作教学用书或教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

海洋藻类资源高效利用技术/刘明华，张新颖主编.

北京：化学工业出版社，2016.2

（再生资源科学与工程丛书）

ISBN 978-7-122-26128-1

I. ①海… II. ①刘…②张… III. ①海藻-资源利用 IV. ①S968.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 013127 号

责任编辑：刘兴春

装帧设计：史利平

责任校对：边涛

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印装：北京云浩印刷有限责任公司

装订：三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数361千字 2016年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：68.00 元

版权所有 违者必究

前言

Foreword

海洋藻类是我国的重要海洋资源，但却没有得到足够的重视和利用，甚至在某些海域出现了污染的情况。纵观海藻及其产品的开发研究发现，海藻的价值不仅体现在食用价值，还在生态保护、海洋药物、功能食品、动物饲料、生物活性物质开发应用、食品添加剂、有机肥料、食品包装材料、微生物培养基、化工业、化妆品以及生物能源等诸多领域和范围发挥日益重要的作用，体现出了巨大的应用潜力和极高的经济价值。我国海藻资源丰富，市场广阔、开发潜力大，加强海藻的加工开发研究，具有深刻的战略意义。

本书系统地介绍了海洋藻类资源高效利用的方法和原理。全书共分6章：第1章首先介绍了我国海洋藻类资源的分布、海藻与环境的关系，并对海藻资源化利用方向进行了展望；第2章讲述了海藻的基本生理学特征及其分类；第3章对常见的海藻养殖技术进行了介绍；第4章介绍了常见海藻产物的提取方法，如脂类、植物激素、海藻多糖、藻胆蛋白、多不饱和脂肪酸等；第5章重点介绍了目前流行的海藻生物质能转化技术；第6章对海藻及其产物的其他资源化利用方式进行了阐述。

本书由刘明华、张新颖主编，许冉冉、李杰、陈小英、余杨波、汤真平、王美银等参加了编写；全书最后由刘明华统稿、定稿。本书在编写过程中参考了大量资料 and 许多学者的研究成果，在此表示真诚的谢意。

由于编者的专业水平和知识范围有限，虽已尽努力，但疏漏和不足之处仍在所难免，恳请广大读者和同仁不吝指正。

编者

2015年12月

目 录

Contents

第 1 章	绪论	1
1.1	海藻资源分布	1
1.2	海藻与环境保护	3
1.3	海藻的经济价值	4
1.4	海藻资源化利用技术的展望	5
	参考文献	8
第 2 章	海藻生理学	9
2.1	海藻的基本特征	9
2.2	海藻生理学	9
2.2.1	藻类细胞的结构	9
2.2.2	藻体类型	15
2.2.3	藻类繁殖	19
2.2.4	藻类的生活条件	27
2.2.5	藻类的生态类型	31
2.3	海藻分类	34
2.3.1	蓝藻门	35
2.3.2	裸藻门	36
2.3.3	甲藻门	37
2.3.4	隐藻门	39
2.3.5	金藻门	39
2.3.6	金鞭藻门	40
2.3.7	硅藻门	41
2.3.8	黄藻门	42
2.3.9	褐藻门	43
2.3.10	红藻门	44
2.3.11	绿藻门	45
2.3.12	轮藻门	47
	参考文献	47

第3章 海藻养殖 48

3.1 海藻养殖概述	48
3.2 影响海藻养殖的环境因子	49
3.3 海藻养殖的基本方法和程序	52
3.3.1 海底增殖	53
3.3.2 海藻养殖	54
3.3.3 浮筏式养殖	55
3.3.4 海藻养殖的基本程序	56
3.4 施肥	59
3.4.1 施肥的意义	59
3.4.2 在海水中施肥的特点	59
3.4.3 施肥方法和提高肥效的途径	59
3.4.4 肥料的种类及其作用	60
3.5 几种海藻的养殖	61
3.5.1 海带养殖	61
3.5.2 裙带菜养殖	66
3.5.3 紫菜的养殖	68
3.5.4 羊栖菜养殖	70
3.5.5 其他几种红藻的养殖	71
3.6 养殖海藻的疾病和防治	76
3.6.1 海带的病敌害	77
3.6.2 紫菜的病敌害	79
参考文献	82

第4章 海藻主要产物的提取方法 83

4.1 脂类	83
4.1.1 有机溶剂法提取海藻油脂	84
4.1.2 超临界萃取法提取海藻油脂	84
4.1.3 亚临界溶剂法提取微藻油脂	85
4.1.4 耦合法提取微藻油脂	85
4.2 植物激素	86
4.2.1 常见植物激素	86
4.2.2 植物激素的提取	88
4.3 海藻多糖	89
4.3.1 海藻多糖的性质	89
4.3.2 海藻多糖的提取及测定方法	96
4.4 藻胆蛋白	105
4.4.1 藻胆蛋白的性质	105

4.4.2	藻胆蛋白的提取方法	106
4.5	海藻酸及其衍生物	108
4.5.1	海藻酸的性质	108
4.5.2	制备及提取方法	110
4.6	氨基酸及其衍生物	114
4.6.1	氨基酸的物化性质	114
4.6.2	氨基酸的提取方法	116
4.7	多不饱和脂肪酸	116
4.7.1	多不饱和脂肪酸的种类及性质	116
4.7.2	提取方法	118
4.8	烃类化合物及其衍生物	118
4.8.1	烃类化合物及其衍生物(类胡萝卜素)的化学结构	118
4.8.2	类胡萝卜素的提取及保存	119
4.9	硅藻土	119
4.9.1	硅藻土的主要性质	119
4.9.2	硅藻土的提取及提纯	120
4.10	叶绿素	121
4.10.1	叶绿素的定义及其性质	121
4.10.2	叶绿素的提取及测定方法	122
4.11	海藻膳食纤维	124
4.11.1	红藻膳食纤维	124
4.11.2	褐藻膳食纤维	131
	参考文献	141

第5章 海藻生物质能转化技术 144

5.1	海藻生物质开发的特点及优势	144
5.2	海藻生物质物理转化	145
5.2.1	压缩成型工艺	146
5.2.2	生物质压缩成型设备	147
5.3	海藻生物质化学转化	149
5.3.1	海藻生物质酯交换技术	149
5.3.2	海藻生物质直接燃烧技术	150
5.3.3	海藻生物质热解技术	152
5.3.4	海藻生物质液化技术	157
5.3.5	海藻生物质气化技术	159
5.4	海藻生物质生化转化	165
5.4.1	厌氧消化技术	166
5.4.2	发酵乙醇工艺技术	172
5.5	利用藻类直接合成生物燃料	182

5.5.1	醇类	183
5.5.2	烷烃	183
5.5.3	H ₂	184
5.5.4	微藻生物柴油	186
参考文献		190

第6章 海藻的其他资源化利用方式 195

6.1	海藻在食品行业的应用	196
6.1.1	海藻多糖	196
6.1.2	海藻膳食纤维	205
6.1.3	多不饱和脂肪酸	207
6.2	海藻在农业、水产业、畜牧业上的应用	210
6.2.1	固定氮素和用作肥料	210
6.2.2	饲料	211
6.2.3	硅藻土储量杀虫剂	212
6.3	海藻在工业上的应用	213
6.3.1	硅藻土	213
6.3.2	藻酸盐	215
6.3.3	琼脂	215
6.3.4	叶绿素	216
6.3.5	碘、钾	216
6.3.6	海藻酸纤维	217
6.3.7	防污剂及防污涂料	218
6.4	海藻在医药行业上的应用	219
6.4.1	海藻色素糖蛋白	219
6.4.2	维生素及氨基酸	219
6.4.3	海藻多糖	222
6.4.4	烃类化合物及衍生物	225
6.5	海藻在环境保护中的应用	226
6.5.1	藻类在食物链中的作用	227
6.5.2	生物吸附剂	228
6.5.3	污水处理	229
6.5.4	抑制赤潮	230
参考文献		230

第 1 章

绪 论

1.1 海藻资源分布

海藻是海洋植物的主体。根据光合作用产生的色素不同,海藻可以分为褐藻、红藻、蓝藻、绿藻四个大类。具有经济价值的海藻主要是褐藻、红藻、绿藻三大类,全球年总产量约为 $850 \times 10^4 \text{ t}$ 。褐藻、红藻、绿藻类植物种类繁多,其中褐藻有 1750 多种,红藻有 6000 多种,绿藻有 1200 多种。目前已经被广泛利用的海藻种类有以下 3 类。

(1) 褐藻

巨藻属、海带属、翅藻属、裙带菜属。

(2) 红藻

江篱、石花菜属、麒麟菜属、沙菜属、角叉菜属、杉藻属、紫菜属、叉红藻属、育叶藻属和伊谷藻属。

(3) 绿藻

石莼属、浒苔属和蕨藻属。

海藻主要生产地区集中于亚洲,尤其是日本、中国和朝鲜半岛,它们的海藻产量占世界总量的 69%,而产值占 96% 以上。其余的海藻产区则分布于前苏联、美国、英国以及一部分非热带国家,如挪威、智利、法国、墨西哥、加拿大、葡萄牙、冰岛等。热带国家只占很少一部分。按吨位计,远东地区较世界其他地区高 14 倍之多。

日本有利用和养殖海藻的悠久历史,海藻约占海产品总量的 5%,商业价值的 10%。所有海藻中,紫菜占总量的 30%,总价值的 75%;海带占总量的 33%,总价值的 11%;裙带菜占总量的 22%,总价位的 9%;制胶植物占总量的 4%,总价值的 2%。日本的海藻主要用来提炼琼胶和褐藻胶以及食用。日本的大部分紫菜是人工养殖的,主要有 4 个种类。

日本的海带科藻类(海带属和裙带菜属)主要集中在北海道 3~8m 水深处(约为 $150 \times 10^4 \text{ t}$),每年可以采获 $15 \times 10^4 \text{ t}$ 海带, $5 \times 10^4 \text{ t}$ 裙带菜。海带属中被利用最多的是海带,未被食用的海带和昆布用来提炼褐藻酸钠(1260t)。天然生长的裙带菜产量低于人工养殖的。他们为大规模增殖经济海藻,投放了人工礁,对附着藻类采用人工授精,并清除了礁上的杂生植物。人工养殖的各种红藻的每公顷产量为:紫菜 32t(湿品),石花菜 10t(湿品),海萝 0.45t(干品)。在日本,每年获天然生长藻类 $(20 \sim 30) \times 10^4 \text{ t}$,而人工养殖则每年可提

供 40t 紫菜, 20t 裙带菜, 数十万吨海带。另外, 还从韩国、智利、阿根廷、南非和澳大利亚等国家进口海藻。

菲律宾居民多将海藻作为食物, 但难于估计所需海藻的数量。最常食用的海藻有: 江蓠、沙菜、凹顶藻、蕨藻和马尾藻。近年来, 菲律宾开始广泛养殖麒麟菜(食用和提炼卡拉胶), 麒麟菜的生长速度每天为 2%。最新资料报道, 现在年产量为 $(3\sim4)\times 10^4\text{t}$ (干品)。

东南亚的印度尼西亚、马来西亚、越南等国家的居民多喜食海藻, 作为食用的绿藻有蕨藻、硬毛藻和石莼; 褐藻有网地藻、团扇藻、马尾藻和锥形喇叭藻, 红藻有麒麟藻、石花菜、江蓠、杉藻和沙菜等。

在朝鲜半岛近岸水域, 依靠人工养殖获得大量海藻。朝鲜养殖海带的产量从 1962~1970 年增长 7~10 倍, 目前的产量为 $30\times 10^4\text{t}$ (湿重)。在韩国, 主要养殖从日本输入的紫菜, 他们为了迅速发展海藻生产, 建造了人工礁, 清除了一些岩石上的野生植物。

在中国近岸水域, 海藻的自然生长条件较好, 自古以来, 中国人就采捞和利用礁膜、浒苔、石莼、紫菜、小石花菜、江蓠、鹿角海萝、裙带菜、昆布和马尾藻等。在中国, 食用海藻主要是人工养殖的海带, 此外, 还有小规模养殖的裙带菜和石花菜等。台湾省养殖的江蓠用于食用的、被输出提炼琼胶的和在本地提炼琼胶的各占 1/3 左右。

海藻资源对人类有多方面的用途, 因此随着国民经济的发展, 仅依靠自然资源是难以解决问题的, 因而从 20 世纪 50 年代初期到中期, 在我国首先发展了人工海带栽培业, 解决了我国自然条件下没有海带分布、依靠国外进口的局面, 现在海带干品年产量已达 $30\times 10^4\text{t}$, 海带产量列居世界首位。70 年代又逐渐进行紫菜栽培业, 与日本、韩国共为世界三大养殖紫菜大国。产品行销于欧美、日本、东南亚等地及我国台湾省。紫菜和海带养殖业的发展既丰富了人民副食品的需要, 又为沿海人民解决了吃饭问题及开创了一条创收外汇而发家致富的道路。

海藻种类繁多, 用途各有不同, 这就需要开展获得更多种类的海藻资源, 但事实并非如此。随着工业的发展, 对海洋藻类无计划的采收, 没有采取合理的统一管理, 致使自然海藻资源遭到严重破坏, 甚至于使某些海藻已濒临绝迹。资源被破坏得比较严重的如羊栖菜(*Sargassum fusiformis*)、石花菜和麒麟菜。羊栖菜是利用假根匍匐于岩礁上生长于低潮区的一种褐藻, 出于出口的需要吸引着沿海居民盲目采捕连根拔除的采收方法, 结果造成浙江省沿海生长繁茂的羊栖菜资源严重遭到破坏; 又如石花菜这一生长于深水中的红藻是琼胶的主要原料, 不但生长水域需风浪大、水流急的清水区, 而且其生长又是十分缓慢, 作为琼胶的原料也同样采取了非科学的连根拔、超量的采收方法, 结果造成其他类似石花菜资源破坏的例子更是不胜枚举。

要解决资源不受破坏, 其途径有以下几方面。

(1) 建立海藻资源自然保护区: 严禁对海藻的滥采乱收, 建立科学、合理的管理制度。这项是以国家法令来执行的措施。

(2) 利用现在高新技术与现代化设备保存海藻资源, 建立种植库与基因库。这项工作农业方面已得到重视, 在海藻方面也已提到议事日程上来。

(3) 积极开展某些资源受到严重破坏而又有重要经济价值的海藻的人工养殖。

关于海藻人工养殖, 我国经过 40 多年的历程, 由于国家的重视以及科学工作者的努力, 已发展了海带、裙带菜、坛紫菜、条斑紫菜以及后来引种于墨西哥的巨藻。经过多年的不断

研究与生产实践,使它们无论在基础研究和生产技术上都已达到国际先进水平,成为具有中国特色的海藻养殖产业。现在海带产量、紫菜产量和产位在我国水产品中占有重要地位。显而易见,开展海藻人工养殖是解决海藻资源不足的重要途径与手段。现在号召开展羊栖菜与石花菜人工养殖也是这一措施的具体体现。

1.2 海藻与环境保护

海藻是世界上最古老的原植体生物。早在前寒武纪便出现在地球上。海藻与人类社会的发展关系极为密切。正像有些生物学家所说:“没有海藻,我们将怀疑人的进化和生存是否可能。”

海藻是具有叶绿素,能进行光合作用、放氧的绿色植物。它在地球上分布极广:从江、河、湖泊、池塘、小溪到冰川、雪地、土壤、岩石无所不在。特别在占地球面积 70% 以上的海洋中,海藻更是异常发达。人们通常说:“海洋是藻类的世界”。那么,历史古老、分布广袤的海藻在人类环境保护中究竟起什么作用呢?

(1) 净化空气

地球的大气主要由氮 (N_2)、氧 (O_2)、水蒸气、二氧化碳 (CO_2) 及其他微量惰性气体组成。当城市和工矿区向大气排放二硫化碳 (CS_2)、氮氧化物 (NO_x)、烃类化合物 (HC)、一氧化碳 (CO) 等污染物时,大气就会受污染,就会对自然环境和人类造成危害。大气污染的防治除运用减少或防止污染物的排放措施外,发展植物净化也是重要的措施,尤其是在植物界中占有重要地位的藻类的作用更是不可低估。海藻具有吸收和利用大气中二氧化碳的功能,又能通过光合作用向大气释放有益于净化空气的氧气。据统计,大气团中的氧有 1/4 是海洋的浮游植物(海藻)通过光合作用而产生的。因此,海藻植物一旦遭到严重的损害,势必影响全球氧含量的平衡。

(2) 清洁水质

除了少数海藻和细菌一样能同化有机物以外,大多数海藻通过光合作用,向水体提供氧气,以达到净化水体的作用。其原理是:细菌在水体中不断通过新陈代谢分解各种有机污染物,使污水达到白净,同时细菌却释放出二氧化碳和其他产物。而海藻却能利用这些二氧化碳和其他产物在阳光下借助于叶绿素进行光合作用、释放氧气。细菌再吸收氧气进行新陈代谢。这种不断重复的现象被称作“藻菌共生”现象。

当然,海藻在水体自净过程中的能力不是无限的,当排入的污染物质过多,而含有抑制生物的物质时,海藻则不仅不能起到自净作用,反而会破坏水体的自净能力。这也是我们必须看到的。

(3) 肥沃土地

土壤污染主要是来自工业及生活废水、团体废物、农药和化肥、牲畜排泄物、生物残体以及大气沉淀物等。土壤污染对植物和人类都会造成巨大伤害,因此,土壤污染的防治是保护人类生活环境的重要措施。土壤污染物种类千差万别,因此,土壤污染的治理方法也必然是多种多样的。海藻由于具有吸附有害物质和通过光合作用释放氧气的功能,因此,在治理土壤污染中也起着重要作用。有些海藻更具有固氮作用。空气中含有大量的氮素,约占空气的 78% 以上,这些都是游离状态的氮素。植物在生长繁殖过程中

需要大量的氮素，但它们只能利用水、土中化合状态的氮素，如硝酸盐、铵盐和一些有机氮，不能直接利用空气中的游离氮素，而固氮蓝藻却能吸收空气中的氮素进行同化，并把游离氮变为含氮的有机化合物，经过分解供给其他植物利用，作为植物的氮肥，可以减少工业化肥的毒害。

(4) 监测污染

水体在受到污染后，不仅水的物理、化学性质会有所变化，而且水中生物种类的组成和数量也会发生变化。以硅藻为例，在未受污染的水体中，其种类多，种群数量大都偏低；而在受到污染的水体中，由于不同种类对污染的反应不同，少数种类的种群数量会增加；在水体严重污染时，种类数和种群数量都会降低，甚至于消亡。对海藻的种类和数量进行研究，就能够对水体的污染性质和程度做出评价，这就是海藻污染监测；也可通过筛选对某种污染物敏感的海藻用于监测水体中该种污染物的污染状况。

(5) 用海藻进行废水深度处理

海藻在降低废水中的无机盐含量方面的作用是巨大的。因为海藻在进行光合作用的过程中，必须从基质中吸取简单的无机盐类用于合成复杂的有机物，故可在废水中培养海藻进行废水的深度净化处理以降低废水中的氮磷含量，增加溶解氧达到净化废水的目的。

(6) 海藻对农药、重金属的净化作用

海藻对农药有降解作用，如菱形藻可使 DDT 少量降解为 DDE。海藻能吸收并浓缩废水中的有机氯农药，经过生物固定沉淀在水体底部沉淀物中，使水逐渐得到净化。Hill 和 MaCarty (1967) 曾报道过海藻对有机氯农药有相当高的吸附力，以 DDT 做试验，当水中 DDT 为 $15\text{g}/\text{m}^3$ ，7 天后小球藻中 DDT 的积累量为 $1084\text{g}/\text{m}^3$ ，其积累系数为 72 倍。海藻对镉、汞、锌、镉等重金属均有较强的积累能力，常被称为“积累者植物”。例如，褐藻能大量积累镉，羊角月芽藻吸收并富集铅的能力很强，在 PbCl_2 低于 $3.85 \times 10^{-5}\text{g}/\text{m}^3$ 时，对其生长尚未造成毒害时细胞内就能大量富集铅，此铅可沿食物链向更高营养级转移，造成潜在的危险，但另一方面，可以利用羊角月芽藻的这一特点来消除废水中铅污染。有的绿藻种类具有抗镉中毒的防御机能，通过合成一种与镉可结合的蛋白质，从而阻止了镉对细胞正常代谢的干扰，使其可耐受高浓度的镉，从而可治理含镉污水，所以，此类海藻不仅可作为污染指示生物，而且还可作为重金属污染的生物学处理手段。

1.3 海藻的经济价值

辽阔的海洋为人类提供了大量的食物、药品、原材料等物质。

随着对海藻研究的深入，将会有更多的海藻物种被不断地开发利用。人类虽然在陆地上安居，但却是海洋食物链的最高环节。海藻的营养价值很高，很多大型海藻被人们直接食用，如甘紫菜 (*Porphyra tenera* Kjellm)，海带 (*Laminaria japonica* Aresch)，裙带菜 [*Undaria pinnatifida* (Harv.) Sur.] 等。全世界可供食用的海藻有 100 多种，中国沿海可食用的海藻有 50 多种，而常见的、经济价值较高的只有 20 多种。全世界定性的海藻物种大约有 4500 种，目前被利用的只是少数，其资源潜力非常大。

大型藻类的光合效率 (6%~8%) 比陆生植物 (1.8%~2.2%) 更高。在养殖条件下，大型藻类生长更快，并能合成大量碳源以及储备能量。它们无需耕地，不使用饮用水，只用

废水。海藻可以去除多余的营养,如来自工厂化农业废水的钠、钾、钙、镁、氯、碘和溴,缓和沿海富营养化;它们还可以去除一些主要的金属污染,如铬、汞、铀、硒、锌、镉、金、银、铜和镍,其中镉不仅能被吸收还能稳定的和硫、氯、氧气结合。当前,大部分大型藻类的养成在多营养层次综合养殖(IMTA)系统中进行,并结合海藻和鲍鱼。在海藻/鲍鱼混养模式中,能通过海藻来改变海水的pH值,使之形成更有利于鲍鱼生长的条件。

海藻还有一个好处是能缓和气候变化。人们普遍对二氧化碳增排原因的观点是人类活动如使用化石燃料等,导致了全球变暖,海洋酸化以及气候变化。海洋酸化的例子有极其严重的环境恶化,特别是对贝类养殖影响最大。有相关事实认为南非的鲍鱼养殖将会受海洋酸化的影响,但IMTA系统中石莼和鲍鱼混养,有可能能缓和这一影响。

海藻是海洋药物的重要来源。从公元前300年起,中国和日本就直接用海藻来治疗甲状腺肿大和其他腺体病。罗马人用海藻来治疗外伤、烧伤和皮疹。英国人用紫菜预防长期航海中易患的坏血病。食用角叉藻(*Chondrus ocellatus Holmes*)可以治疗各种内部紊乱病。海人草[*Digenea simplex* (Wulf.) C. Ag.]中具有海人草酸而被用做驱虫药物等。迄今研究表明,海藻中含有各种藻胶、蛋白质、氨基酸、褐藻酸钠、褐藻氨酸、海藻淀粉、甘露醇、糖类、甾醇类化合物、丙烯酸、脂肪酸、维生素等药用成分。不少海藻性味属咸、寒,有清热解毒、软坚散结、消肿利水以及化淤痰的功效。不少海藻提取物对病毒、伤风感冒、肿瘤、子宫癌、肺癌、支气管病、心血管病及放射性锶病等都有一定的抑制或防治作用。

藻胶是海藻的重要产物,如琼胶、卡拉胶、褐藻胶等用途很多,可用于食品工业、纺织工业、印染业、医药卫生业以及国防工业等。

海藻能从海水中富集大量的无机盐,如卤化物、碳酸盐、氧化钙、钾盐、镁盐等。带动了海藻化学工业的发展。

由于人类对海藻的大量利用,自然资源远不能满足需求,人工养殖海藻业应运而生,已成为重要的海洋经济产业。凭借中国科学家的才智及卓有成效的研究,不仅开发了可养殖的海藻物种,并创造了科学的人工养殖海藻的技术。中国是目前世界上人工养殖海藻物种最多、养殖海藻技术最先进、海藻产量最高的国家。从20世纪50年代由中国首次开展人工养殖海带 *Laminaria japonica* Aresch 开始,70年代又增加了紫菜的人工养殖。迄今,养殖的海藻物种还有裙带菜,石花菜 [*Gelidium amansii* (Lamx.) Lamx.],麒麟菜 [*Eucheuma muricatum* (Gmel.) Web. v. Bos.],江蓠 [*Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papenf.],羊栖菜 [*Sargassum fusiforme* (Harv.) Setchell] 等。随着人类对海藻的大量需求,海藻资源的开发利用有非常广阔的前景。此外,单细胞海藻的养殖也为海洋动物虾、贝的人工养殖提供了饵料基础。海藻养殖业的兴起,带动了海藻化学工业,发展了海洋经济,提高了沿海百姓的经济收益。

海洋藻类不仅对整个海洋,乃至整个自然界具有重要意义;也与人类的日常生活密切相关。研究、了解海洋藻类,开发利用海洋藻类资源,是当今世界人口不断增加、有效耕地不断减少情况下的必然。

1.4 海藻资源化利用技术的展望

目前,能源和环境问题已成为全球关注的焦点。虽然石油、煤和天然气至今仍然是燃料

和有机化学原料的主要来源,但是随着化石能源的日益枯竭和环境问题的日趋严重,开发洁净可再生能源已成了紧迫的课题。在此背景下,生物质能作为唯一可储存和可运输的可再生能源,其高效转换和洁净利用的特点日益受到全世界的重视。

地球上每年形成的植物有机物大约有 $1000 \times 10^8 \text{ t}$, 是自然界分布最广、含量最多、价格低廉而又未得到充分利用的可再生资源。除少量用于造纸、建筑、纺织等行业或用作粗饲料、薪柴外,大部分未被有效利用,有些甚至还造成环境污染(例如焚烧)。通过生物技术将这些植物有机物转化成能源、化工产品等,将是今后人们利用生物质能的必然趋势。但总体来说,我国目前生物质能现代化利用的水平较低,生物质能的作用和对社会发展的贡献仍然很小,所以生物质能现代化利用技术推广应用的任务仍然十分艰巨,需要全社会的共同努力。

海藻中含有丰富的有机和无机物质,除了可以提供丰富的食物和药物以外,海藻还可以为人们提供潜力巨大的生物质能资源。海藻相对于陆上生物质有其独特优势,生长在海里,不占用土地资源;海藻没有叶、茎、根,即没有无用生物量,故整个藻体都可用于能源利用;而且其生长速度快,便于养殖,比如浒苔在适宜的条件下能每天每平方米增加 28g 干重;种类繁多,各类海藻生长季节不单一,可以交替大量繁殖,保证全年资源充足,解决了生物质资源分散和受季节限制等大规模应用的瓶颈问题。在 2008 年奥运会帆船青岛赛区近海领域,条浒苔和片浒苔(2 种绿藻)大量聚集疯狂生长,全民出动共清理了 60 多万吨浒苔。对于如此巨大的海藻量,肥料出口、食品等加工品的消耗能力有限,可以考虑能源利用,进行综合处理。我国沿海很多经济发达地区,适合因地制宜地开发当地海藻生物质能源解决当地的能源短缺问题。Huber 等提到过海藻和微藻生长迅速,能将更多的太阳能转化到自身细胞结构里。资料表明若有 1% 的海洋种上高产微藻等生物,我们每年就有可能得到 4200 多万吨生物柴油和巨大的环境效益,同时可以兼得近海污染治理的环境收益。

海藻类植物的生存环境是海洋,其在种植空间、生长速度和吸收二氧化碳方面与陆地植物相比有很大的优势。全球 50% 的光合作用发生在海洋。一些海藻植物的二氧化碳吸收量是陆地植物的 5 倍。海洋植被具有多产的特性,每平方米水域内可以生长 16~65kg 大型褐藻,而相同面积的陆地区域只能产出 8~18kg 甘蔗。这种多产的特性和不受面积限制的特点使海藻类植物可以大量用来生产生物能源。

海藻另一个优势是其生长周期相对于陆上生物质短很多,在生长期会净吸收碳,在死亡腐烂后,碳又回到大气中,保证了较短时间内的“碳中和”,不产生额外的温室气体排放,属于真正意义上的清洁能源。生物质一般被认为是碳中性的前提是 CO_2 的再吸收等于利用生物质时的 CO_2 排放。但一般陆上生物质能源系统经常存在 CO_2 削减效果的不稳定性。认为生物质是碳中性的原因是因为生物质是靠吸收 CO_2 而生长的,或者说生物质可以吸收其被利用时所排放出的 CO_2 而得到再生。但实际上就煤炭而言,也是在远古时代靠吸收 CO_2 而形成的,因此吸收 CO_2 并不能成为 CO_2 排放为零的根据,只有在今后能够进行 CO_2 的再吸收才具有 CO_2 减排的评价价值。如果生物质的再生不能进行,就不能通过利用生物质实现削减 CO_2 排放量。生物质的燃烧利用并不能保证燃烧后的 CO_2 吸收就一定能够进行,因此 CO_2 的削减经常存在不稳定性。

相对于陆上传统木质纤维类生物质,国内外对海洋生物质的研究还相对较少。目前国内外对微藻转化为可再生能源的开发利用已取得较大进展,同时一些发达国家也逐步对海藻等

藻类植物开始进行了开发研究。Dote 等 (1994) 在 300°C 下以 Na_2CO_3 为催化剂对葡萄球藻 (*Botryococcus braunii*) (一种富含烃类的绿藻, 其含烃量可达干重的 $30\%\sim 70\%$) 进行高压 (10MPa , N_2) 液化, 所得液态油达干重的 $57\%\sim 64\%$, 其烃含量 (50%) 大, 油质与石油相当。美国可再生能源国家实验室运用基因工程等现代生物技术, 已经开发出含油超过 60% 的工程微藻, 每亩 ($1\text{亩}=666.67\text{m}^2$, 下同) 可生产 2t 以上生物柴油; 美国能源部和太阳能研究所用美国西海岸的巨型海藻提炼出优质柴油; LiveFuels 公司宣称 2010 年美国将实现海藻-生物质原油的转化; 日本也正在研究以海藻为原料提取甲烷发电; 西英格兰大学研制成功了海藻结合内燃机的发电系统。我国清华大学最近几年都在研究微藻热解生产燃料。他们对小球藻 (*Chlorella protothecoides*) 的研究表明, 在具有高升温速率、短停留时间的快速热解方式下, 藻粉的热解率达 93.0% 以上, 油、气总产率明显高于低升温速率、长停留时间的慢热解方式。中国科学院海洋研究所也针对海藻热解制取液体燃料和气体燃料提出了专利。当今世界上利用生物质能的方式很多, 如燃烧、热解、气化, 其中燃烧技术较为成熟。流化床燃烧具有负荷调节范围大, 燃料适应性强, 能有效减排 NO_x 与 SO_2 , 操作简单等优点, 因而被认为是最适合生物质的燃烧方式之一。对于大量海藻的处理最为简便的方法就是焚烧供热与发电, 而海藻由于其生长环境的不同, 燃烧处理必然与一般传统的陆上生物质有差异, 海藻能否在流化床内稳定着火燃烧, 这是个崭新的研究课题, 未见相关报道。

针对海藻的流化床燃烧方式, 上海交通大学也申请了专利: 海藻生物质的异密度循环流化床燃烧处理方法 (公开号: CN101182925), 技术特点: ①利用石灰石辅助混合物料, 能够实现直接脱硫, 脱硫系统简单、成本低; 同时能够提高海藻灰的结渣温度; ②控制海藻处于低温燃烧, 抑制了热力型 NO_x 的生成与排放, 也避免了海藻高温结渣; ③流化床燃烧方式有利于海藻的着火燃烧与燃尽, 具有高的燃烧效率; ④海藻的异密度循环流化床燃烧处理方法适应了海藻含水量大的特点, 可以稳定安全的连续运行; ⑤流化床燃烧后的灰渣可以进一步制作肥料。以前人们通常采用酯化作用 (transesterification) 将从藻细胞中抽提出来的脂类转化为脂肪酸甲酯来生产内燃机燃料。但这种方法要求海藻的脂类含量要很高且所得产物性能受脂类组成的影响很大, 为了充分利用藻细胞的所有组分, 人们开始采用热解技术来将海藻转化成燃料 (尤其是液态燃油)。常用的一种热解技术是催化热解技术, 干燥的藻粉为原料, 通过采用催化剂 [沸石型 (HZSM-5)] 来提高热解油的产量和质量。此外, 以色列耶路撒冷希伯里大学 B. Z. Ginzburg (1993) 尝试直接液化法, 用高蛋白含量的盐藻做原料经液化后获得了低硫低氮的优质油。Minowa 等 (1995) 也用液化法将含水量为 78.4% 的盐藻 (*Dunaliella tortiolecta*) 细胞直接转化为油, 所得油的产量可达有机成分的 37% , 而藻细胞的含脂量为 20.5% , 这也说明除脂类外其他细胞组分 (蛋白、糖类等) 都可转化成油。缪晓玲热解微藻所得生物质燃油热值高达 33MJ/kg , 是木材或农作物秸秆的 1.6 倍。同时发现, 微藻热解油的 C、H 含量高于木材热解油, 而 O 含量则低于木材热解油。因而可知海藻热解制油相对于木质类生物质制油具有一定优势, 为此上海交通大学提出了专利: 利用海藻与陆上生物质共同热解制取生物油的方法 (公开号: CN101333447)。鉴于海藻生物质作为新型生物质能源利用的多样性, 上海交通大学也提出了专利: 海藻生物质综合利用的方法 (公开号: CN101475860)。实际上国内外对于海藻的热解特性研究报道却很少。王君 (2006) 比较了龙须菜、交叉菜和马尾藻三种大型海藻与马尾松的热解动力学特性, 结果

表明高等陆生植物的热稳定性高,而大型海藻更易于热解转化。与马尾松等陆生高等植物相比,海藻热解发生在较低的温度区,且主要表现为放热效应,而马尾松等陆地高等植物热解发生在较高的温度区,存在明显的吸热效应。彭卫民也对微藻进行了热重分析。同时国内外关于海藻流化床燃烧特性的研究尚属空白,大型海藻热解制油的相关报道也寥寥无几。

参 考 文 献

- [1] 秦益民. 海藻酸. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.
- [2] 林碧琴, 姜彬慧. 藻类与环境保护. 沈阳: 辽宁民族出版社, 1999.
- [3] 李改莲, 王远红, 杨继涛, 等. 中国生物质能的利用状况及展望. 河南农业大学学报, 2004, 38 (1): 100-104.
- [4] Kaygusuz K., Trker M. F. Biomass energy potential in Turkey. Renewable Energy, 2002, 26 (4): 661-678.
- [5] Moll B., Deikman J. Enteromorpha Clathrata: A Potential Seawater-Irrigated Crop. Bioresource Technology 1995, 52 (3): 225-260.
- [6] Huber G. W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews, 2006, 106 (9): 4044-4098.
- [7] Ginzburg B. Z. Liquid fuel (oil) from halophilic algae: a renewable source of non-polluting energy. Renewable Energy, 1993, 3 (2-3): 249-252.
- [8] Wu Q. Y., Dai J. B., Shiraiwa Y., Sheng G. Y., Fu J. M. A renewable energy source-hydrocarbon gases resulting from pyrolysis of the marine nanoplanktonic alga *Emiliania huxleyi*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 11 (2): 137-142.
- [9] Minowa T., Yokoyama S., Kishimoto M., et al. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. Fuel, 1995, 74 (12): 1735-1738.
- [10] Dote Y., Sawayama S., Inoue S., et al. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. Fuel, 1994, 73 (12): 1855-1857.
- [11] 彭卫民, 李祥书, 吴庆余, 葛月云. 采用热解技术将湖泊浮游藻类用于燃料生产. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1 (3): 24-28.
- [12] 王爽, 姜秀民, 韩向新, 王辉, 刘建国. 海藻生物质的异密度循环流化床燃烧处理方法. 中国发明专利, CN101182925, 2008.05.21.
- [13] Nagle N., Lemke P. Production of methyl ester fuel from microalgae. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1990, 24-25 (1): 355-361.
- [14] Milne T. A., Evans R. J., Nagle N. Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites. Biomass, 1990, 21 (3): 219-232.
- [15] Minowa T., Yokoyama S., Kishimoto M., et al. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. Fuel, 1995, 74 (12): 1735-1738.
- [16] 缪晓玲, 吴庆余. 微藻生物质可再生能源的开发利用. 可再生能源, 2003, (3): 13-16.
- [17] 王爽, 姜秀民, 韩向新, 王辉, 刘建国. 利用海藻与陆上生物质共同热解制取生物油的方法. 中国发明专利, CN101333447, 2008.12.31.
- [18] 钟绮文. 养殖海藻的三大优势. 海洋与渔业·水产前沿, 2015 (3).

第2章

海藻生理学

2.1 海藻的基本特征

海藻是生长在海洋里的含叶绿素或含其他辅助色素的低等植物，是海洋植物的主要品种。海藻是生长在海中的藻类，是海生资源的一大家族，有 250 属，1500 余种，有经济价值的种类就有 100 多种，是植物界的隐花植物，藻类包括数种不同类以光合作用产生能量的生物。它们一般被认为是简单的植物，主要特征为：无维管束组织，没有真正根、茎、叶的分化现象；不开花，无果实和种子；生殖器官无特化的保护组织，常直接由单一细胞产生孢子或配子；以及无胚胎的形成。由于藻类的结构简单，所以有的植物学家将它跟菌类同归于低等植物的“叶状体植物群”。藻类植物是具有叶绿素、能进行光合作用，自养生活的无维管束、无胚的叶状体植物。藻类植物的特点之一是个体虽然各式各样，有的物种在外形有类似高等植物的根、茎、叶的构造，但不具备高等植物那样的内部结构和功能。藻体除固着器外，表层细胞都能进行光合作用，释放氧气，相当于高等植物的叶的功能，所以，藻类植物的藻体亦被统称为“叶状体”。藻类植物的另一个特点是它们的有性生殖器官一般都为单细胞，有的可以是多细胞的，但缺少一层包围的营养细胞，所有细胞都直接参与生殖作用。

作为最原始的生命形态，藻类生长速度快、结构简单、适应能力强，整个藻体可充分地被开发利用。海藻不但可供人类食用，而且也是海藻化学工业、药品工业及海藻胶工业的重要原料。此外，海藻中含有大量陆地生物所缺乏的生物活性物质、营养物质及功能成分。这些特性决定了海藻具有重要的商业开发价值。

2.2 海藻生理学

2.2.1 藻类细胞的结构

藻类细胞内部结构基本上有两种类型，即原核细胞和真核细胞。属于原核细胞的藻类有蓝藻纲 (*Cyanophyceae*) 和原绿藻纲 (*Prochlorophyceae*)，其余藻类都是真核细胞的。

原核细胞主要特征是没有线粒体、质体等膜细胞器，没有核膜和核仁，只有一个环状的 DNA 分子构成的染色体，含组蛋白及其他蛋白质的核区（拟核）如图 2-1 所示，这是储存和复制遗传信息的部位，具有类似细胞核的功能，蓝藻门和原绿藻门物种的细胞结构都属于