

条斑紫菜氨基酸组成变化及与栽培海区氮含量相关性研究

许广平, 沈辉, 周伟, 杨立恩, 胡传明, 田翠翠, 邓银银

江苏省海洋水产研究所, 江苏 南通
Email: gpxu1980@163.com

收稿日期: 2021年6月21日; 录用日期: 2021年7月19日; 发布日期: 2021年7月26日

摘要

对2018~2019年度江苏沿海海域5个站位、5个采收期(剪收次数)的条斑紫菜中氨基酸含量及对应的海水氮含量进行了检测, 并分析了条斑紫菜中氨基酸的变化规律及其与海水氮含量的相关性。结果表明, 5个站位条斑紫菜中的18种氨基酸具有不同程度的差异性, 在各个站位间均呈极显著差异的氨基酸有天冬氨酸、丙氨酸、缬氨酸及脯氨酸; 5个采收期条斑紫菜中的氨基酸含量总体上是差异显著的($P < 0.05$); 其必需氨基酸之和在不同站位间差异不显著($P > 0.05$), 在不同采收期间差异极显著($P < 0.01$); 总氨基酸含量除12月与2月份之间的无显著差别外, 其它采收期之间均有极显著区别($P < 0.01$), 12月与4月、1月与3月、1月与4月、2月与4月的条斑紫菜样品中18种氨基酸均呈极显著差异($P < 0.01$)。海水中氮盐与条斑紫菜中氨基酸显著相关性的列为总无机氮 > 硝态氮 > 氨态氮。

关键词

条斑紫菜, 氨基酸, 差异性, 氮盐

The Study on Variation of Amino Acids in *Phycocalidia yezoensis* and the Correlation Analysis with the Nitrogen Content in Culture Area

Guangping Xu, Hui Shen, Wei Zhou, Li'en Yang, Chuanming Hu, Cuicui Tian, Yinyin Deng

Jiangsu Institute of Marine Fisheries, Nantong Jiangsu

文章引用: 许广平, 沈辉, 周伟, 杨立恩, 胡传明, 田翠翠, 邓银银. 条斑紫菜氨基酸组成变化及与栽培海区氮含量相关性研究[J]. 农业科学, 2021, 11(7): 678-689. DOI: 10.12677/hjas.2021.117091

Email: gpxu1980@163.com

Received: Jun. 21st, 2021; accepted: Jul. 19th, 2021; published: Jul. 26th, 2021

Abstract

This study investigated the variation of amino acids in *Phycocaulidia yezoensis* at 5 stations, 5 harvest periods from 2018 to 2019 in Jiangsu Province, and analyzed the correlation between the amino acids of samples and the nitrogen content in the water. The results showed that 18 kinds of amino acids of samples were various between 5 stations, among them, aspartic acid, alanine, valine and proline were presented highly significant difference in each station. The total amino acids showed highly significant difference between each other harvest period except the group between the December and the February, in addition, 18 amino acid presented highly significant difference in the groups between December and April, January and March, January and April, February and April. The content of essential amino acid in *Phycocaulidia yezoensis* presented highly significant difference between the harvest period, and no significant difference between the stations. The ranking of the relevance was $TN > NO_3-N > NH_4^+-N$.

Keywords

Phycocaulidia yezoensis, Amino Acids, Variation, Nitrogen

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

条斑紫菜(*Phycocaulidia yezoensis*)为红毛菜科(Bangiaceae)紫菜属(*Phycocaulidia*)植物,是重要的海洋经济藻类,长江以北的江苏南通、盐城、连云港沿海为人工栽培主产区,产量占全国条斑紫菜总产量的97%以上[1]。紫菜中的氨基酸不仅种类齐全,含量丰富,除蛋白质氨基酸外,还含有丰富的游离氨基酸[2][3];而且必需氨基酸组成比例符合FAO/WHO(1973年)推荐的理想蛋白质模式,可与蛋、乳等蛋白的营养价值相媲美[4][5]。

目前,对紫菜氨基酸研究主要集中在氨基酸的组成[6][7]、游离氨基酸[8][9][10]、脂脂肪酸及矿物质的含量[11][12]等方面,以及不同采收期不同品系条斑紫菜中氨基酸含量的变化[13][14]。在不同栽培海区中氨基酸的变化情况报道较少,仅纪明候等[15]对青岛不同海区条斑紫菜进行了氨基酸含量变化的研究,分析认为,紫菜中的氨基酸随着生长周期的不同呈现一定的变化规律,并得出高肥区(总无机氮)条斑紫菜中的总氨基酸高于中肥区和低肥区。本研究采用邻苯二甲酰/9-氯甲酸苄基甲酯(OPA/FMOC)柱前衍生反相高效液相色谱法首次对江苏条斑紫菜主产区5个站位及5个不同采收期的条斑紫菜叶状体进行氨基酸分析,采用LACHAT 8500流动注射分析仪,对取样点栽培海区进行总无机氮(硝氮、亚硝氮及氨氮三项之和)测定,以探索不同生境条件下条斑紫菜叶状体氨基酸的组成变化规律,以及氨基酸与栽培海区中氮含量变化的相关性。结果表明条斑紫菜的氨基酸含量与总无机氮的值相关性最大,而其氨基酸含量与总无机氮中硝态氮和氨态氮的组成比例相关性不大。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

实验所用的条斑紫菜叶状体及栽培区海水样品采自江苏沿海条斑紫菜主产区海门、北渔、环渔、大丰及连云港的 5 个站点点, 依次为站点 1 至站点 5, (图 1); 5 个不同采收期为: 2018 年 12 月、2019 年 1 月、2 月、3 月及 4 月, 每次样品采集 3 个平行样品, 所采集紫菜叶状体样品的种质均为江苏省海洋水产研究所国家级紫菜种质库提供的 Y-9008。样品材料冷藏取回实验室后用灭菌海水洗净、阴干、粉碎后-20℃ 保存。海水样品经孔径为 0.45 微米混合纤维素膜过滤后, 放入 100 ML 聚乙烯瓶中冷冻保存, 运回实验室进行氮元素的检测。

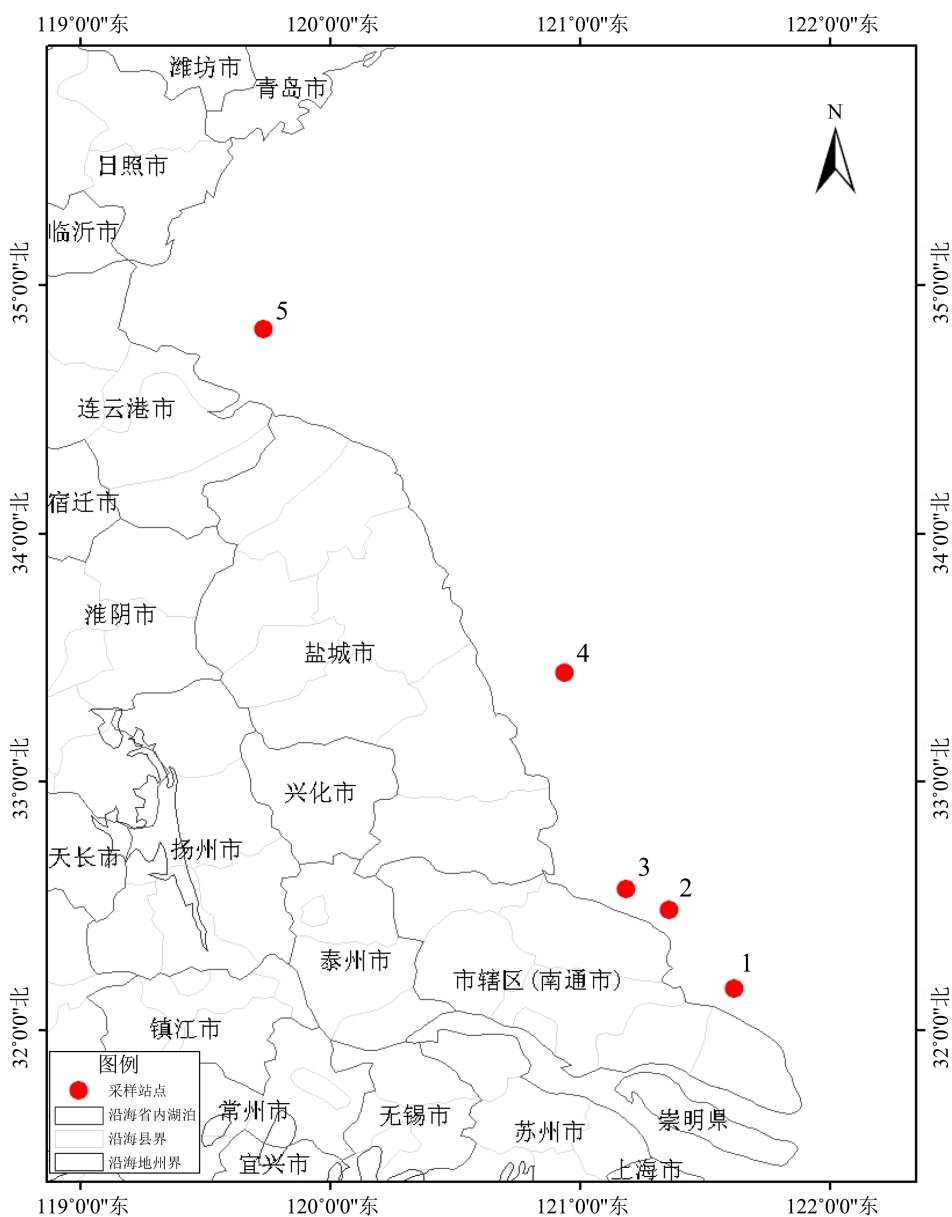


Figure 1. The different positions of samples

图 1. 样品采集站位示意图

2.2. 材料前处理

叶状体样品材料保鲜带回实验室, -20°C 保存。

样品研磨后过 0.15 mm 孔径筛, 准确称取 0.1 ± 0.005 g 样品于特制的水解管中, 缓慢加入 8 mL 6 mol/L HCL 溶液(其中色氨酸的分析用 6 mol/L KOH 溶液), 并轻轻转动水解管, 保证样品全部在试管底部并湿润, 抽真空, 10 min 后封口, 在 110°C 下水解 24 h, 切开水解管, 用去离子水全部转移到 50 mL 容量瓶中, 定容, 过滤后取滤液 1 mL 置于 25 mL 小烧杯中, 在加有 NaOH 的真空干燥器中蒸干, 加入 1 mL pH 2.2 的盐酸溶解后, 溶液转移到样品瓶中备用。

2.3. 柱前衍生

采用 Agilent 1200 HPLC 自动进样器, 对氨基酸标准品和样品 FAA 进行 OPA-FMOC 在线衍生。硼酸缓冲液(pH 10.4) 5 μL , 邻苯二甲醛(OPA) 1 μL , 洗针, 氨基酸标准品或样品液 1 μL , 混合 6 次, 洗针, 9-芴基甲氧羰酰氯(FMOC) 1 μL , 洗针, 混合 6 次, 衍生。

2.4. 色谱条件

色谱柱: Agilent AA-ODS C18 15 cm \times 4.6 mm; 柱温: 40°C ; FLD 检测波长: 0.00~17.50 min ($\lambda_{\text{Ex}} = 340$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 450$ nm), 17.50~26.00 min ($\lambda_{\text{Ex}} = 266$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 305$ nm)。流动相 A: 醋酸钠 1.36 g, 双蒸水 500 μL 溶解, 加入三乙胺 90 μL , 1%~2% 醋酸调 pH 至 7.20, 加入四氢呋喃 1.5 μL , 混匀; 流动相 B: 醋酸钠 1.36 g, 双蒸水 100 mL 溶解, 1%~2% 的醋酸调 pH 至 7.20, 加至乙腈 200 mL 和甲醇 200 mL 的混合液中, 混匀。

2.5. 定性与分析

以 18 种氨基酸标准品的保留时间定性; 在氨基酸标准品 9~90 pmol/ μL 范围内, 以氨基酸浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 求得 18 种氨基酸的线性方程, 面积归一化法计算测试样品中氨基酸的含量。

2.6. 海水中氮的分析

海水在采样后经 0.45 微米的膜过滤后保存, 硝态氮, 亚硝氮, 氨氮经 LACHAT 8500 流动注射分析仪进行测定, 总无机氮(DIN)为硝氮、亚硝氮及氨氮三项之和。

2.7. 数据的分析

采用 SPSS 20.0 对氨基酸数据进行分析整理。对不同站位、不同采收期条斑紫菜氨基酸数据进行多因素方差分析、相关回归及距离分析等。设显著水平为 $P < 0.05$, 极显著 $P < 0.01$ 。

3. 实验结果

3.1. 氨基酸分析结果

不同站位、不同采收期的条斑紫菜共检测出 18 种氨基酸, 结果详见表 1~表 5。其中, 氨基酸的量变化区间为 28.69~42.68 g, 平均含量在 2 g 以上的氨基酸种类, 从高至低依次有谷氨酸、丙氨酸、天冬氨酸、亮氨酸、缬氨酸、甘氨酸、精氨酸、脯氨酸、苏氨酸, 共计 9 种; 平均含量在 1~2 g 的氨基酸, 依次为赖氨酸、丝氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸、酪氨酸, 共计 5 种; 平均含量在 1 g 以下的有 4 种(表 1~表 4)。各站位、采收期条斑紫菜中的总氨基酸含量普遍具有季节性变化特点, 其中海门、环渔及大丰站位样品中总氨基酸含量依月份的推迟逐步下降; 北渔站位样品总氨基酸含量则出现先下降, 后上升, 再逐步下降的现象; 连云港站位样品总氨基酸含量则随着时间的推移而缓慢上升, 至 3 月份开始下降, 且该站位条斑紫菜中总氨基酸含量除 12 月份低于环渔站位外, 其它采收期均高于另外 4 个站位(图 2)。

Table 1. Amino acids measurements of *Phycocalidia yezoensis* in position of station 1 (g/100g)**表 1.** 站位 1 样品中氨基酸的含量(g/100g)

种类	站位 1				
	12 月	1 月	2 月	3 月	4 月
天冬氨酸	4.49 ± 0.12	4.33 ± 0.02	4.15 ± 0.01	3.67 ± 0.03	3.1 ± 0.04
谷氨酸	5.17 ± 0.09	5.13 ± 0.03	5 ± 0.03	4.73 ± 0.02	3.64 ± 0.01
丝氨酸	1.89 ± 0.02	1.93 ± 0.03	1.93 ± 0.02	1.67 ± 0.02	1.47 ± 0.03
组氨酸	0.63 ± 0.02	0.61 ± 0.01	0.62 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.46 ± 0.02
甘氨酸	2.56 ± 0.06	2.5 ± 0.01	2.56 ± 0.02	2.27 ± 0.03	2.13 ± 0.02
苏氨酸	2.22 ± 0.02	2.25 ± 0.02	2.23 ± 0.01	1.96 ± 0.03	1.76 ± 0.04
精氨酸	2.51 ± 0.02	2.49 ± 0.05	2.5 ± 0.03	2.17 ± 0.03	1.99 ± 0.01
丙氨酸	5.1 ± 0.05	5.12 ± 0.02	5.16 ± 0.00	4.35 ± 0.02	3.55 ± 0.02
酪氨酸	1.16 ± 0.03	1.12 ± 0.03	1.15 ± 0.03	1.05 ± 0.03	0.87 ± 0.02
胱氨酸	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.02	0.18 ± 0.01
缬氨酸	2.67 ± 0.03	2.65 ± 0.01	2.64 ± 0.03	2.32 ± 0.02	2.11 ± 0.03
蛋氨酸	0.77 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.88 ± 0.04	0.71 ± 0.02	0.46 ± 0.02
色氨酸	0.47 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.39 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.31 ± 0.02
苯丙氨酸	1.72 ± 0.03	1.72 ± 0.03	1.71 ± 0.03	1.58 ± 0.01	1.38 ± 0.04
异亮氨酸	1.65 ± 0.02	1.63 ± 0.05	1.66 ± 0.02	1.48 ± 0.03	1.24 ± 0.01
亮氨酸	3.03 ± 0.03	3.06 ± 0.01	3.11 ± 0.03	2.70 ± 0.03	2.36 ± 0.03
赖氨酸	2.14 ± 0.02	2.17 ± 0.05	2.22 ± 0.01	1.86 ± 0.01	1.71 ± 0.02
脯氨酸	1.83 ± 0.02	2.45 ± 0.06	2.04 ± 0.03	2.23 ± 0.03	1.71 ± 0.03
总氨基酸	40.10 ± 0.24	40.44 ± 0.11	40.05 ± 0.08	35.79 ± 0.11	30.43 ± 0.14

Table 2. Amino acids measurements of *Phycocalidia yezoensis* in position of station 2 (g/100g)**表 2.** 站位 2 样品中氨基酸的含量(g/100g)

种类	站位 2				
	12 月	1 月	2 月	3 月	4 月
天冬氨酸	4.07 ± 0.03	3.82 ± 0.05	4.11 ± 0.03	3.61 ± 0.03	3.31 ± 0.03
谷氨酸	4.95 ± 0.04	4.61 ± 0.04	5.84 ± 0.20	6.09 ± 0.03	4.50 ± 0.04
丝氨酸	1.74 ± 0.01	1.68 ± 0.02	1.88 ± 0.04	1.61 ± 0.02	1.56 ± 0.01
组氨酸	0.58 ± 0.02	0.53 ± 0.01	0.59 ± 0.04	0.52 ± 0.03	0.45 ± 0.02
甘氨酸	2.35 ± 0.02	2.27 ± 0.06	2.49 ± 0.04	2.19 ± 0.00	2.16 ± 0.04
苏氨酸	2.10 ± 0.02	1.99 ± 0.02	2.14 ± 0.02	1.83 ± 0.01	1.87 ± 0.04
精氨酸	2.26 ± 0.02	2.16 ± 0.01	2.48 ± 0.04	2.18 ± 0.04	2.04 ± 0.02
丙氨酸	4.36 ± 0.03	4.20 ± 0.03	5.25 ± 0.03	4.64 ± 0.03	3.27 ± 0.07
酪氨酸	1.43 ± 0.02	0.98 ± 0.02	1.12 ± 0.01	0.95 ± 0.04	0.95 ± 0.04
胱氨酸	0.10 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.15 ± 0.03	0.2 ± 0.01
缬氨酸	2.48 ± 0.04	2.37 ± 0.04	2.58 ± 0.03	2.31 ± 0.02	2.14 ± 0.03
蛋氨酸	0.68 ± 0.04	0.71 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.73 ± 0.03	0.57 ± 0.01
色氨酸	0.44 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.38 ± 0.04	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.03
苯丙氨酸	1.61 ± 0.03	1.56 ± 0.02	1.62 ± 0.03	1.45 ± 0.01	1.44 ± 0.01
异亮氨酸	1.54 ± 0.04	1.46 ± 0.01	1.56 ± 0.03	1.41 ± 0.04	1.25 ± 0.03
亮氨酸	2.82 ± 0.01	2.7 ± 0.07	2.95 ± 0.04	2.62 ± 0.04	2.41 ± 0.04
赖氨酸	1.97 ± 0.02	1.89 ± 0.01	2.16 ± 0.02	1.83 ± 0.01	1.74 ± 0.02
脯氨酸	1.81 ± 0.04	2.17 ± 0.03	2.51 ± 0.04	2.16 ± 0.02	2.19 ± 0.01
总氨基酸	37.29 ± 0.07	35.56 ± 0.03	40.70 ± 0.11	36.61 ± 0.06	32.37 ± 0.23

Table 3. Amino acids measurements of *Phycocalidia yezoensis* in position of station 3 (g/100g)**表 3.** 站位 3 样品中氨基酸的含量(g/100g)

种类	站位 3				
	12月	1月	2月	3月	4月
天冬氨酸	4.41 ± 0.01	4.33 ± 0.03	3.86 ± 0.02	3.74 ± 0.03	2.74 ± 0.03
谷氨酸	5.42 ± 0.01	5.30 ± 0.03	5.03 ± 0.03	5.07 ± 0.04	3.87 ± 0.01
丝氨酸	1.87 ± 0.02	1.82 ± 0.02	1.81 ± 0.03	1.73 ± 0.02	1.38 ± 0.01
组氨酸	0.64 ± 0.02	0.59 ± 0.04	0.56 ± 0.02	0.54 ± 0.01	0.42 ± 0.02
甘氨酸	2.67 ± 0.02	2.57 ± 0.02	2.43 ± 0.02	2.32 ± 0.03	1.96 ± 0.03
苏氨酸	2.24 ± 0.04	2.15 ± 0.03	2.14 ± 0.04	2.00 ± 0.01	1.67 ± 0.02
精氨酸	2.53 ± 0.02	2.45 ± 0.05	2.40 ± 0.04	2.30 ± 0.01	1.81 ± 0.01
丙氨酸	5.38 ± 0.03	5.19 ± 0.04	5.04 ± 0.02	4.77 ± 0.02	3.25 ± 0.05
酪氨酸	1.15 ± 0.01	1.07 ± 0.02	1.10 ± 0.03	1.15 ± 0.01	0.80 ± 0.03
胱氨酸	0.13 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.16 ± 0.01
缬氨酸	2.95 ± 0.04	2.80 ± 0.01	2.50 ± 0.02	2.40 ± 0.03	1.92 ± 0.02
蛋氨酸	0.59 ± 0.02	0.50 ± 0.01	0.76 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.52 ± 0.03
色氨酸	0.58 ± 0.03	0.42 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.29 ± 0.01
苯丙氨酸	1.88 ± 0.04	1.70 ± 0.01	1.64 ± 0.01	1.70 ± 0.01	1.27 ± 0.02
异亮氨酸	1.83 ± 0.02	1.71 ± 0.03	1.53 ± 0.02	1.57 ± 0.01	1.14 ± 0.03
亮氨酸	3.21 ± 0.06	3.09 ± 0.02	2.89 ± 0.03	2.87 ± 0.02	2.17 ± 0.04
赖氨酸	2.18 ± 0.08	2.18 ± 0.04	2.07 ± 0.02	1.92 ± 0.02	1.53 ± 0.02
脯氨酸	2.59 ± 0.02	2.50 ± 0.02	2.49 ± 0.02	2.25 ± 0.03	1.92 ± 0.02
总氨基酸	42.25 ± 0.22	40.45 ± 0.8	38.78 ± 0.19	37.37 ± 0.05	28.82 ± 0.13

Table 4. Amino acids measurements of *Phycocalidia yezoensis* in position of station 4 (g/100g)**表 4.** 站位 4 样品中氨基酸的含量(g/100g)

种类	站位 4				
	12月	1月	2月	3月	4月
天冬氨酸	4.27 ± 0.03	4.26 ± 0.02	3.89 ± 0.01	3.56 ± 0.02	3.39 ± 0.02
谷氨酸	5.04 ± 0.02	4.93 ± 0.02	4.56 ± 0.03	4.90 ± 0.01	4.31 ± 0.02
丝氨酸	1.82 ± 0.01	1.84 ± 0.04	1.75 ± 0.02	1.67 ± 0.02	1.54 ± 0.03
组氨酸	0.58 ± 0.01	0.59 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.49 ± 0.02
甘氨酸	2.47 ± 0.02	2.41 ± 0.03	2.41 ± 0.04	2.28 ± 0.01	2.23 ± 0.03
苏氨酸	2.21 ± 0.03	2.18 ± 0.01	2.14 ± 0.03	1.96 ± 0.03	1.93 ± 0.01
精氨酸	2.33 ± 0.03	2.36 ± 0.01	2.27 ± 0.02	2.16 ± 0.02	1.98 ± 0.01
丙氨酸	4.35 ± 0.12	4.65 ± 0.02	4.77 ± 0.01	4.18 ± 0.01	3.94 ± 0.02
酪氨酸	1.04 ± 0.01	1.05 ± 0.01	0.99 ± 0.03	1.00 ± 0.02	0.82 ± 0.01
胱氨酸	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.17 ± 0.01
缬氨酸	2.63 ± 0.03	2.52 ± 0.02	2.50 ± 0.02	2.41 ± 0.03	2.21 ± 0.02
蛋氨酸	0.79 ± 0.02	0.81 ± 0.02	0.76 ± 0.03	0.69 ± 0.01	0.59 ± 0.01
色氨酸	0.37 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.31 ± 0.02
苯丙氨酸	1.70 ± 0.01	1.66 ± 0.01	1.60 ± 0.01	1.59 ± 0.01	1.39 ± 0.02
异亮氨酸	1.63 ± 0.03	1.54 ± 0.02	1.51 ± 0.02	1.54 ± 0.03	1.26 ± 0.01
亮氨酸	2.99 ± 0.02	2.91 ± 0.01	2.81 ± 0.04	2.78 ± 0.01	2.44 ± 0.03
赖氨酸	2.11 ± 0.02	2.07 ± 0.01	2.02 ± 0.03	1.88 ± 0.04	1.78 ± 0.01
脯氨酸	2.31 ± 0.02	2.34 ± 0.02	2.37 ± 0.02	2.25 ± 0.02	1.71 ± 0.04
总氨基酸	38.72 ± 0.28	38.6 ± 0.18	37.33 ± 0.15	35.9 ± 0.23	32.49 ± 0.29

Table 5. Amino acids measurements of *Phycocalidia yezoensis* in position of station 5 (g/100g)
表 5. 站位 5 样品中氨基酸的含量(g/100g)

种类	站位 5				
	12 月	1 月	2 月	3 月	4 月
天冬氨酸	4.13 ± 0.02	3.91 ± 0.02	4.05 ± 0.02	4.35 ± 0.02	3.66 ± 0.01
谷氨酸	5.84 ± 0.02	5.65 ± 0.03	5.87 ± 0.01	5.47 ± 0.01	4.54 ± 0.01
丝氨酸	1.80 ± 0.03	1.73 ± 0.01	1.86 ± 0.03	2.02 ± 0.03	1.44 ± 0.02
组氨酸	0.62 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.65 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.37 ± 0.02
甘氨酸	2.38 ± 0.01	2.46 ± 0.03	2.59 ± 0.03	2.63 ± 0.02	1.95 ± 0.02
苏氨酸	2.15 ± 0.03	2.11 ± 0.02	2.23 ± 0.01	2.27 ± 0.02	1.70 ± 0.01
精氨酸	2.48 ± 0.01	2.47 ± 0.02	2.63 ± 0.02	2.73 ± 0.03	2.00 ± 0.02
丙氨酸	5.67 ± 0.02	5.63 ± 0.03	6.09 ± 0.02	5.49 ± 0.02	2.86 ± 0.06
酪氨酸	1.10 ± 0.03	1.03 ± 0.02	1.19 ± 0.01	1.32 ± 0.01	0.85 ± 0.02
胱氨酸	0.19 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.08 ± 0.01
缬氨酸	2.52 ± 0.01	2.62 ± 0.03	2.69 ± 0.02	2.79 ± 0.02	2.07 ± 0.01
蛋氨酸	0.77 ± 0.02	0.55 ± 0.01	0.70 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.54 ± 0.02
色氨酸	0.39 ± 0.01	0.42 ± 0.03	0.36 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.29 ± 0.01
苯丙氨酸	1.61 ± 0.02	1.61 ± 0.01	1.71 ± 0.03	1.79 ± 0.01	1.60 ± 0.03
异亮氨酸	1.51 ± 0.02	1.57 ± 0.01	1.62 ± 0.02	1.73 ± 0.02	1.30 ± 0.04
亮氨酸	2.88 ± 0.01	2.91 ± 0.02	3.06 ± 0.02	3.26 ± 0.01	2.49 ± 0.02
赖氨酸	2.14 ± 0.02	2.17 ± 0.02	2.26 ± 0.01	2.35 ± 0.03	1.59 ± 0.02
脯氨酸	1.76 ± 0.03	2.43 ± 0.01	2.03 ± 0.01	2.03 ± 0.02	1.72 ± 0.01
总氨基酸	39.94 ± 0.32	40.02 ± 0.26	41.78 ± 0.15	42.43 ± 0.25	31.05 ± 0.22

3.2. 不同站位氨基酸差异显著性分析

对 5 个站位的条斑紫菜中 18 种氨基酸进行方差分析后发现,各站位间条斑紫菜中氨基酸有着不同的差异性,站位间不存在所有氨基酸都为显著性差异的情况。其中,海门站位与北渔站位间除酪氨酸、蛋氨酸及色氨酸外,其它 15 种氨基酸和总氨基酸差异为极显著;北渔站位与环渔站位间除胱氨酸外,其它 17 种氨基酸及总氨基酸差异极显著;环渔站位与大丰站位间除丝氨酸、组氨酸和赖氨酸外,其它 15 种及总氨基酸差异显著;大丰站位与连云港站位间除苏氨酸、色氨酸外,其它 16 种氨基酸及总氨基酸差异极显著;其它站位组间的各类氨基酸也存在着不同的差异性(见表 6)。

Table 6. The amino acids differences between different positions of *Phycocalidia yezoensis*
表 6. 站位间条斑紫菜氨基酸的差异性

站位对比	P 值																			
	天冬氨酸	谷氨酸	丝氨酸	组氨酸	甘氨酸	苏氨酸	精氨酸	丙氨酸	酪氨酸	胱氨酸	缬氨酸	蛋氨酸	色氨酸	苯丙氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	赖氨酸	脯氨酸	总氨基酸	
1	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.22	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.21	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.02	0.52	0.00	0.00	0.01	
	4	0.00	0.45	0.00	0.01	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.33	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.00	0.00	0.36	0.09	0.86	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
2	3	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.68	0.03	0.00	0.00	0.03	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.14	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.01	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	4	0.00	0.00	0.88	1.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	
4	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

注: 设定 $P < 0.01$ 为极显著, $P < 0.05$ 为显著。

3.3. 不同采收期条斑紫菜中氨基酸差异显著性分析

对不同采收期的样品氨基酸差异显著性分析发现, 12月与4月、1月与3月、1月与4月、2月与4月采收期中的样品中18种氨基酸及总氨基酸差异均为极显著。而相邻月之间, 未出现所有氨基酸组份显著性差异的情况, 其中12月份与1月份之间丙氨酸和赖氨酸差异不显著; 1月与2月之间缬氨酸、苯丙氨酸及异亮氨酸差异性不显著; 2月与3月之间谷氨酸、酪氨酸、胱氨酸、色氨酸差异性不显著; 3月与4月间胱氨酸差异性不显著。另外, 天冬氨酸、丝氨酸、精氨酸及脯氨酸在各个采收期间差异均为极显著(见表7)。

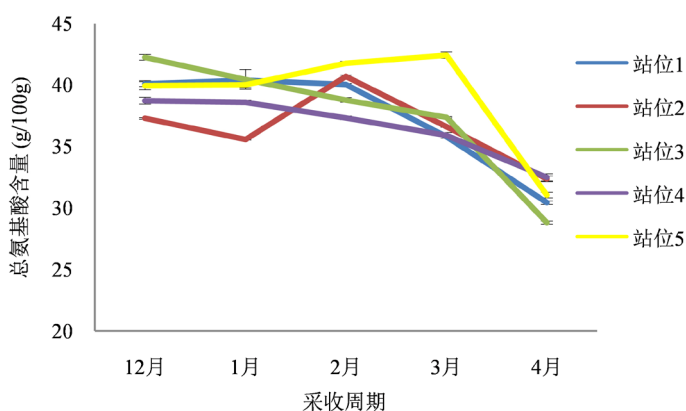


Figure 2. The variation of the total amino acids in different position and harvest period

图2. 不同采收期各站位总氨基酸的变化

Table 7. The amino acids differences between different harvest period

表7. 采收期间的氨基酸差异性

月份对比	P 值																		总氨基酸
	天冬氨酸	谷氨酸	丝氨酸	组氨酸	甘氨酸	苏氨酸	精氨酸	丙氨酸	酪氨酸	胱氨酸	缬氨酸	蛋氨酸	色氨酸	苯丙氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	赖氨酸	脯氨酸	
12月	1月	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00
	2月	0.00	0.22	0.01	0.05	0.37	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.30
	3月	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4月	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1月	2月	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.50	0.54	0.01	0.00	0.00	0.00
	3月	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4月	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2月	3月	0.00	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	4月	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3月	4月	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

3.4. 必需氨基酸的变化规律

条斑紫菜中8种必需氨基酸含量之和占总氨基酸含量的34.2%~37.4%, 且在不同站位间和不同采收期中其值的变化具有一定的规律性。站位1至站位4其必需氨基酸之和基本呈现出先逐月下降的趋势, 而站位5在前4个采收期呈现上升, 最后1个月出现明显的下降(图3)。通过分析, 发现各个采收期必需氨基酸之和呈极显著差异($P < 0.01$), 而5个站位间未出现显著差异($P > 0.05$)。

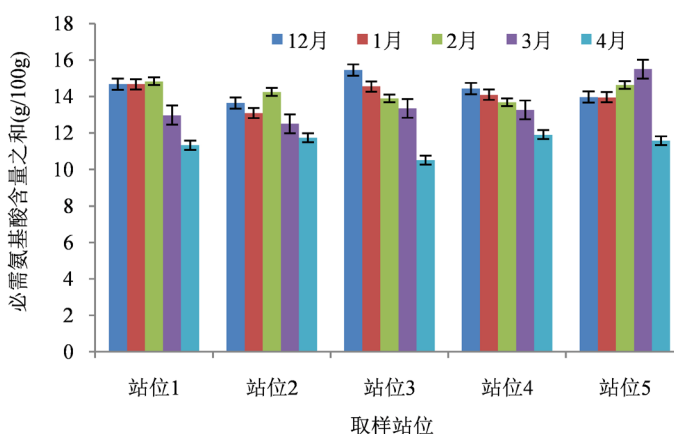


Figure 3. The variation of the essential amino-acid of *Phycocalidia yezoensis* in different position and harvest period
图 3. 不同站位、不同采收期必需氨基酸的变化

3.5. 海水中总无机氮、硝态氮和氨态氮的含量

5 个不同站位海水中无机氮的含量相差较大，其中大丰和连云港站位的含量较高，尤其是连云港站位的总氮、硝态氮和氨态氮都明显高于其它 4 个站位(图 4)。

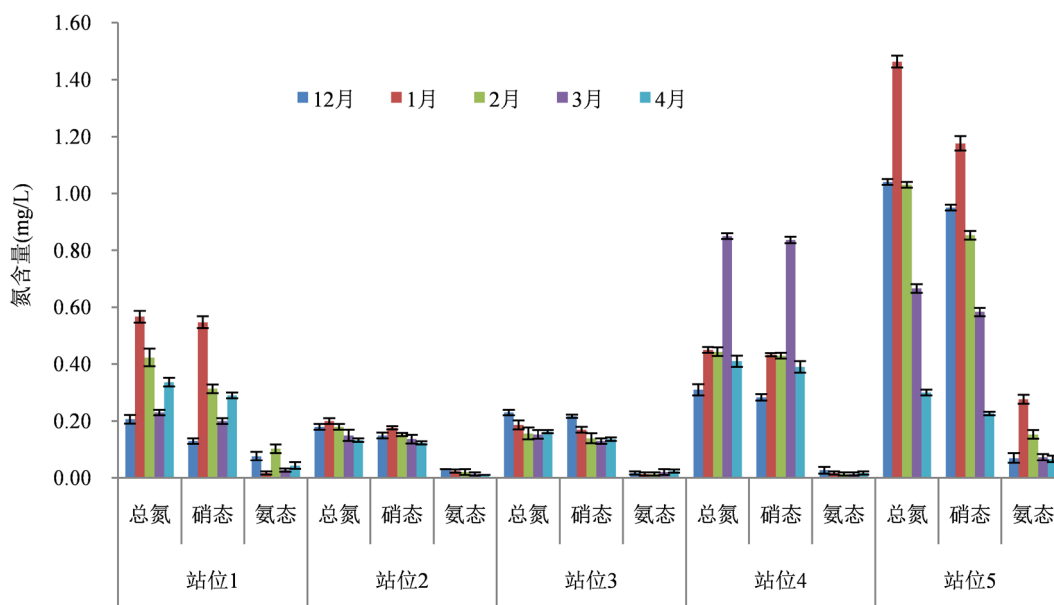


Figure 4. The content of nitrogen in different position and harvest period
图 4. 不同站位、不同采收期海水中氮含量

3.6. 总无机氮、硝态氮、氨态氮与氨基酸的相关性分析

海水中总无机氮、硝态氮、氨态氮与条斑紫菜各类氨基酸的相关性分析发现，总无机氮与谷氨酸、组氨酸、苏氨酸等 10 种氨基酸具有明显的相关性，且与总氨基酸含量极显著相关。硝态氮也是与其中 10 种氨基酸具有明显相关性，与总氨基酸极显著相关，氨态氮与其中 7 种氨基酸具有相关性，与总氨基酸也具一定的相关性(表 8)。

Table 8. The correlation of nitrogen and amino acid in *Phycocaulidia yezoensis***表 8.** 氮盐与氨基酸的相关性

	P 值显著性																		
	天冬氨酸	谷氨酸	丝氨酸	组氨酸	甘氨酸	苏氨酸	精氨酸	丙氨酸	酪氨酸	胱氨酸	缬氨酸	蛋氨酸	色氨酸	苯丙氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	赖氨酸	脯氨酸	总氨基酸
总无机氮	0.163	0.001**	0.058	0.003**	0.022*	0.012*	0.001**	0.000**	0.356	0.020*	0.017*	0.449	0.331	0.148	0.078	0.021*	0.000**	0.796	0.003**
硝态氮	0.180	0.002**	0.057	0.003**	0.028*	0.011*	0.001**	0.000**	0.427	0.030*	0.019*	0.349	0.325	0.171	0.086	0.025*	0.001**	0.933	0.005**
氨态氮	0.229	0.005**	0.199	0.036*	0.044*	0.090	0.002**	0.000**	0.248	0.041*	0.052	0.674	0.440	0.173	0.140	0.056	0.004**	0.402	0.017*

注：显著*，极显著**。

4. 讨论

4.1. 条斑紫菜中氨基酸的变化规律

曾繁杰等[16]利用氨基酸自动分析仪对不同采收期的紫菜的氨基酸进行测定后发现,条斑紫菜和坛紫菜在不同的采收时间和剪收次数的条件下,其干紫菜中氨基酸总量为 33~40 克,认为其差别不明显。本文同样对紫菜进行盐酸水解后,利用液相色谱对紫菜中各种氨基酸进行测定,总氨基酸测定的结果与之相似(28.69~42.68 g),但本文通过 SPSS 20.0 软件对不同采收期的条斑紫菜中紫菜的氨基酸进行分析后发现,总氨基酸含量除 12 月与 2 月份之间的无显著差别,其它采收期之间(剪收次数)均有极显著区别。其中,天冬氨酸、丙氨酸、缬氨酸及脯氨酸在各个站位间均极显著差异,而色氨酸在 10 组站位间的比较中,有 6 组差异不显著,表明前者 4 种氨基酸对于站位较为敏感,很容易受到周围环境的影响,色氨酸的合成则相对其他氨基酸稳定。在不同的采收期中,天冬氨酸、丝氨酸、精氨酸、脯氨酸在各个采收期间差异均极显著,表明以上 4 种氨基酸在不同的采收期中变化幅度较大。综合站位及采收期两种因素,发现天冬氨酸和脯氨酸是 18 种氨基酸中变化敏感的两种氨基酸。另外,条斑紫基中的必需氨基酸符合 FAO 制定的人类必需氨基酸的理想模式,因此条斑紫菜具有较高的营养价值,本实验中对不同站位、不同采收期条斑紫菜的必需氨基酸分析,发现其含量占总含量的 34.2%~37.4%,其比例呈现较高的稳定性,表明条斑紫菜的营养价值的稳定性较高。条斑紫菜中的必需氨基酸之和分别在各个站位间和采收期中呈现不显著($P > 0.05$)和极显著差异($P < 0.01$),而必需氨基酸占总氨基酸的比例却表现为不同站位间极显著差异($P < 0.01$),不同采收期不显著($P > 0.05$)的特点,这个结论与曾繁杰等[16]认为的比例与养殖地区、采收季节无关的观点有些不同。

4.2. 氨基酸变化与不同氮源之间的关系

营养盐对藻类的采收至关重要,其中的氮盐是营养盐中最重要且需要最多者[17][18]。Young 等[19]分析了不同组氮源分别对坛紫菜生长的影响,认为硝态氮组较之氨态和亚硝态氮的生长效果要好,这一点和 Iwasaki [20]在 1967 年及 Chapman [21]等在 1977 年的研究结果相符合,本文对氮源的相关分析中也得到了一致的结论。在海洋环境中,氮盐的种类较多,包括有机氮、无机氮,其中有机氮包括尿素和数种氨基酸,Iwasaki [20]发现甘紫菜(*Phycocaulidia tenera*)的丝状体不但能利用硝酸盐,还能利用一些有机氮,多种形式的氮盐共同促进紫菜的生长。本文从总无机氮、硝态氮及氨态氮与氨基酸的相关性系数(P 值)分析,与氨基酸的相关性排列为总无机氮 > 硝态氮 > 氨态氮。纪明候等[15]对青岛三个不同氮含量的海区进行了条斑紫菜的氨基酸含量研究,认为条斑紫菜的总氨基酸及其他几种氨基酸如天冬氨酸、亮氨酸等氨基酸的含量变化与总氮含量的变化相一致。需要指出的是,纪明候等的研究实验海区以氨态氮的含量为主,硝态氮的含量较低,而本实验选取的各个站位海水中的硝态氮却明显高于氨态氮,也得

出也与前者一致的结论, 由此表明条斑紫菜的氨基酸含量与总无机氮的值相关性最大, 而其氨基酸含量与总无机氮中硝态氮和氨态氮的组成比例相关性不大。

4.3. 合理规划紫菜适宜栽培区

条斑紫菜产业在江苏从 70 年代发展至今, 已形成了一个栽培面积达 62.2 万亩, 从业人员约 15 万人, 年总产值达 200 亿规模的行业(省紫菜协会, 2021)。尤其在连云港地区, 栽培面积和密度的快速增长, 导致总产量上升的同时, 紫菜的品质却大打折扣。氨基酸含量是体现紫菜品质与风味的重要因素, 已有研究表明紫菜中的氨基酸总量受到风浪、潮流和海水中营养物质等的影响。本研究也证明紫菜必需氨基酸的占比与其养殖海区位置有着密切关系。因而在紫菜栽培区的规划中, 海区的营养盐含量与来源、海水潮流方向和海水的交换量, 都是保证高品质紫菜生产的重要因素。

基金项目

项目资助: 国家藻类体系, CARS-50, 江苏省农业科技自主创新资金项目, CX (19) 3017, 江苏现代农业产业技术体系, JATS [2020] 372。

参考文献

- [1] 马家海, 蔡守清. 条斑紫菜的栽培与加工[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 132-137.
- [2] Noda, H., *et al.* (1975) Studies on the Flavor Substances of Nori *Prophyra tenera*. *Bulletin of Japanese of Scientific Fisheries*, **41**, 1299-1303.
- [3] 王海明, 周彦钢, 任玉翠. 条斑紫菜营养成分分析[J]. 浙江省医学科学院学报, 1997, 8(2): 24-25.
- [4] 陈必链, 林跃鑫, 黄键. 坛紫菜的营养评价[J]. 中国海洋药物. 2001, 20(2): 51-53.
- [5] 张全斌, 赵婷婷, 綦慧敏, 李智恩, 徐祖洪. 紫菜的营养价值研究概况[J]. 科学视野, 2005, 29(2): 69-72.
- [6] 马家海, 大住幸宽, 川合正允. 浙江省象山港紫菜轮栽及其品质分析的研究[J]. 中国水产科学, 1997, 4(1): 31-33,35-38.
- [7] 何培民, 王素娟. 条斑紫菜细胞苗培养及总氮量、氨基酸分析[J]. 水产学报, 1991, 15(1): 48-54.
- [8] Takagi, M. and Kuriyama, M. (1959) Chemical Studies on Marine Algae. XII. The Free Amino Acids in Several Species of Marine Algae. *Bulletin of the Faculty of Fisheries Hokkaido University*, **10**, 72-76
- [9] Yoshie, Y., Suzuki, T. and Shirai, T. (1993) Free Amino Acids and Fatty Acid Composition in Dried Nori of Various Culture Locations and Prices. *Nippon suisan gakkaiishi*, **59**, 1769-1775.
- [10] 李瑞霞, 伊纪峰, 沈颂东, 刘海勇, 龚兴权, 郑佳亮, 等. 条斑紫菜(*Porphyra yezoensis*)游离氨基酸组成分析[J]. 氨基酸和生物资源, 2011, 33(1): 4-9.
- [11] Fleurence, J. (1999) Seaweed Proteins: Biochemical, Nutritional Aspects and Potential Uses. *Trends in Food Science & Technology*, **10**, 25-28. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00015-1)
- [12] 马飞, 陆勤勤, 胡传明, 张涛, 周伟, 李家富. 多个条斑紫菜品系采收期内脂肪酸组成、含量的变化分析[J]. 水产学报, 2013, 37(10): 1551-1557.
- [13] Sakai, H. and Kasai, T. (2000) Fatty Acids, Free Amino Acids and 5'-Nucleotides of Dried Laver, Hoshi-Nori, Harvested in Different Months in Hokkaido and Produced under Different Drying Conditions. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **47**, 327-332.
- [14] 胡传明, 陆勤勤, 张美如, 朱建一, 马飞, 周伟, 等. 不同品系条斑紫菜采收期游离氨基酸组成与含量变化特征[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(7): 334-337.
- [15] 纪明侯, 蒲淑珠, 牛仁庆. 不同海区生长的条斑紫菜的氨基酸含量变化[J]. 海洋与湖沼, 1981, 12(6): 522-530.
- [16] 曾繁杰, 蒋丽金, 徐秀璋, 张伟, 林裕水. 中国坛紫菜和条斑紫菜中的氨基酸组成和营养价值的研究[J]. 海洋与湖沼, 1991, 22(6): 590-593
- [17] Lapointe, B.E. (1987) Phosphorus and Nitrogen Limited Photosynthesis and Growth of *Gracilaria tikvahiae* (Phodophyceae) in the Florida Keys: An Experimental Field Study. *Marine Biology*, **93**, 561-568. <https://doi.org/10.1007/BF00392794>

-
- [18] Niwa, K., Furuita, H. and Yamamoto, T. (2008) Changes of Growth Characteristics and Free Amino Acid Content of Cultivated *Pyropia yezoensis* Ueda (Bangiales Rhodophyta) Blades with the Progression of the Number of Harvests in a Nori Farm. *Journal of Applied Phycology*, **20**, 687-693. <https://doi.org/10.1007/s10811-007-9273-5>
- [19] Chiang, Y.M. and Lin, S.H. (1988) Studies on the Effects of Nitrogen and Salinity on the Growth of the Conchocelis of *Pyropia haitanensis* Chang and Zheng in Culture. *Journal of the Fisheries Society of Taiwan*, **16**, 189-195.
- [20] Iwasaki, H. (1967) Nutritional Studies of the Edible Seaweed *Pyropia tenera*. II. Nutrition of *Conchocelis*. *Journal of Phycology*, **3**, 30-34. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1967.tb04625.x>
- [21] Chapman, A.R. and Craigie, J.S. (1977) Seasonal Growth in *Laminaria longicuris* Relations with Dissolved Inorganic Nutrients and Internal Reserves of Nitrogen. *Marine Biology*, **40**, 197-205. <https://doi.org/10.1007/BF00390875>