

# 海藻纤维素气凝胶:从绿潮到新材料

赵卫<sup>1</sup>, 卢芸<sup>2</sup>, 欧阳欢<sup>1</sup>, 闫小美<sup>1</sup>, 潘若才<sup>1</sup>, 杨东江<sup>1</sup>, 余希林<sup>1</sup>, 李坚<sup>2</sup>, 夏延致<sup>1</sup>

1. 青岛大学化学化工与环境学院, 纤维与现代纺织国家重点实验室, 青岛 266000
2. 东北林业大学材料科学与工程学院, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

**摘要** 系统讨论了绿潮浒苔的独特结构和功能特性, 旨在制备纳米纤丝化的海藻纤维素和高比表面积的气凝胶材料, 并为浒苔的高价值应用提供新的思路。将绿潮肇事种浒苔化学纯化脱去多糖、蛋白、脂肪后, 用圆盘胶磨(20000 r/min, 20 min)进行纳米纤丝化, 制备出均一直径(大约40 nm)和高长径比的I<sub>a</sub>纳米纤丝化纤维素。经由叔丁醇置换和冷冻干燥后可以制备出高比表面积(277 cm<sup>2</sup>/g)、密度为23 mg/cm<sup>3</sup>的柔性纳米纤丝化纤维素气凝胶。所有这些结果通过扫描电镜(SEM)、红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)进行分析。在此基础上, 采用机械法直接用胶体磨将浒苔原料进行纳米纤丝化, 冷冻干燥后制备出全组分的浒苔泡沫材料。

**关键词** 纳米纤丝化; 纤维素; 海藻; 气凝胶; 泡沫

**中图分类号** TQ050.4+25

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.004

## Algal Cellulose Aerogel: From Environmental Problem (Green Tide) to Novel High-tech Materials

ZHAO Wei<sup>1</sup>, LU Yun<sup>2</sup>, OUYANG Huan<sup>1</sup>, YAN Xiaomei<sup>1</sup>, PAN Ruocai<sup>1</sup>, YANG Dongjiang<sup>1</sup>, SHE Xilin<sup>1</sup>, LI Jian<sup>2</sup>, XIA Yanzhi<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile; College of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering Qingdao University, Qingdao 266000, China
2. Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology, Ministry of Education; College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

**Abstract** This paper discusses the special structure and properties of algal cellulose of *Ulva prolifera* from green tide for preparing nanofibrillated cellulose (NFC) and aerogels with a high specific surface area. Valuable applications of NFC are reviewed for developing novel applications of *Ulva prolifera*. NFC was prepared using a simple grinding treatment (20000 r/min, 20 min) after the removal of polysaccharide, ester acid, protein and salt. The obtained cellulose I<sub>a</sub> NFC had a uniform width of approximately 40 nm and a high aspect ratio. Grinding is an effective way to convert raw cellulose to nanofibrils. Furthermore, we also prepared flexible algal cellulose aerogel with a low density (23 mg/cm<sup>3</sup>) and a high specific surface area (277 cm<sup>2</sup>/g) after *t*-BuOH freeze-drying. It is also revealed that *t*-BuOH freeze-drying is an efficient way to assemble 1D NFC to meso-porous materials. All these results were confirmed by SEM, FTIR spectra, and X-ray diffraction profiles. On the basis of that, *Ulva prolifera* was nanofibrillated without any chemical purification by direct grinding, and algal foam was prepared with freeze-drying to fully use algae from green tide.

**Keywords** nanofibril; cellulose; algae; aerogel; foam

人类活动造成的水体富营养化危害了生态系统的脆弱平衡, 造成了绿藻大型藻华的频繁爆发<sup>[1,2]</sup>。过度增殖的大量绿藻, 潮水一般冲刷海岸, 看上去就像“绿潮”(green tide), 这

成为全世界沿海地区最大的环境危害之一。形成绿潮的藻种通常是石莼属(*Ulva*)、浒苔属(*Enteromorpha*)、硬毛藻属(*Chaetomorpha*)或刚毛藻属(*Cladophora*)等<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2013-12-11; 修回日期: 2014-01-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31270590); 《科技导报》“博士生创新研究资助计划”项目(kjdb2012006)

作者简介: 赵卫, 硕士研究生, 研究方向为海洋生物质纤维新材料, 电子信箱: 13553072857@163.com; 夏延致(通信作者), 研究员, 研究方向为阻纤纤维、海洋生物质纤维新材料, 电子信箱: qdxyzh@163.com

引用格式: 赵卫, 卢芸, 欧阳欢, 等. 海藻纤维素气凝胶: 从绿潮到新材料[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 34-39.

虽然大型藻类不会产生高毒性毒素,但会对生态系统、渔业资源和娱乐设施造成影响。大型藻华对生态系统的危害包括:导致当地生物群落结构和生物量的变化,生物地球化学循环的变化,当地海藻和珊瑚礁的绝迹等<sup>[4-9]</sup>。主要因为大型藻类的密集生长会遮光,水的透明度降低会削弱较深水域底栖植物的光合作用。当这些海藻老化死亡后水里漂浮堆积成厚垫,对其他水生生物造成危害。最终这些丝状海藻厚垫沉降在海底,被细菌分解,这个过程又会大量耗氧,将海底的氧气消耗殆尽。整个大型藻华和后续的海底缺氧都削弱了海洋生态系统。除此之外,大量的海藻在沿岸沙滩上堆积,腐烂的海藻生物质散发出刺鼻的腐臭味,给细菌的生长提供了充分条件,尤其是大肠杆菌、沙门氏菌、志贺氏杆菌、弯曲杆菌和肠球菌粪便细菌<sup>[10-11]</sup>。海岸线的清洁需要耗费大量的人力物力<sup>[12,13]</sup>,而仅靠志愿者远不能解决这个问题。大型藻华反复爆发、持续多年,还会给当地景观和旅游业造成巨大损失,同时导致海边房地产的降价。大型藻华不仅对生态系统还对社会经济的某些层面造成了负面影响<sup>[14]</sup>。

自2007年以来,大规模绿潮每年都在中国青岛沿海区域聚集<sup>[15]</sup>。此外,近年来黄海海域也连年暴发大规模绿潮,其显著特征是:规模最大,漂移路径最长,造成损失惊人,且呈周期性暴发,已经形成一种稳定发生的海洋灾害。通过形态学观察和分子标记序列分析,对黄海绿潮藻样品进行了分类学研究。经鉴定,黄海绿潮系同一物种,也是单一物种的连续暴发。肇事绿藻主要是绿藻门石莼目石莼科浒苔属的浒苔(*Ulva prolifera*=*Enteromorpha prolifera*)<sup>[16-18]</sup>。浒苔藻体呈鲜绿色或淡绿色,管状,膜质,由单层细胞组成的中空管状体,藻体长可达1~2 m,直径可达2~3 mm<sup>[19]</sup>。浒苔为底栖生物,常生长在潮间带岩石上、石沼中,或泥沙滩的石砾上,有时也可附生在大型海藻的藻体上<sup>[20]</sup>。青岛浒苔干物质中蛋白质质量分数为11.16%,粗脂肪质量分数为1.50%,粗纤维质量分数为6.70%,钙质量分数为1.55%<sup>[21]</sup>。

自2008年以来,每年黄海绿潮浒苔都创造了惊人的生物量,远超中国每年各种海藻栽培总产量。浒苔本身是一种经济藻类,是高膳食纤维、高蛋白、低能量、低脂肪,且富含矿物质和维生素的天然营养食品的原料<sup>[22]</sup>。日本、英国、印度、新西兰等国家都已经建立了规模化生产浒苔饲料的工厂,产品广泛应用于水产与畜牧业<sup>[23]</sup>。在国内,已有研究对浒苔作为饲料原料的产业化技术可行性进行了研究,确定了浒苔饲料生产所需的工艺和机器设备<sup>[24]</sup>。此外,由于浒苔富含多糖,具有成为纺丝等工业原料的潜力<sup>[25]</sup>;目前,也已有实验室以浒苔为原料,通过催化裂解制造生物燃料<sup>[26]</sup>。黄海绿潮浒苔有可能成为一种海洋生物资源,但目前最大的问题在于其暴发生长的不可预期性与不可控性。

这两种绿藻至今仅有非常有限的工业用途。自2008年以来,每年黄海绿潮创造了惊人的绿藻生物量,有可能成为一种海洋生物资源。作为一类没有开发的再生资源,它含有

高结晶度的纤维素,这使其具有多样化的工业化应用前景。近年来,纳米纤丝化纤维素(NFC)和纤维素气凝胶的制备与应用在全世界范围广泛的开展。本文尝试利用冷冻干燥的方法制备海藻纤维素气凝胶,开发出高比表面积的纤维素I<sub>g</sub>气凝胶材料。还通过机械胶磨和冷冻干燥技术,直接将浒苔制备成柔性泡沫材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

浒苔(*Ulva prolifera*)采于青岛市第一海水浴场。去除杂藻后用海水反复清洗,晾干后机械粉碎,过60目筛,贮存备用。试验中所用乙醇、乙酸乙酯、碳酸钠、亚氯酸钠、醋酸、氢氧化钾、盐酸、叔丁醇均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂开发中心。

### 1.2 海藻纳米纤丝化纤维素的制备

海藻纤维素的纯化过程如下。精确称取2 g干燥后的浒苔,置于索氏提取器中,利用体积比为2:1的乙酸乙酯/乙醇溶液在90℃下抽提6 h,脱除脂质抽提物。随后用碳酸钠溶液在60℃下提取多糖,过滤后得到浒苔残渣。再利用亚氯酸钠在酸性条件下(pH值4~5,冰醋酸调节)进行氧化,并利用氢氧化钾处理氧化漂白后的样品,脱除蛋白质和剩余的多糖。最后用稀盐酸在80℃下脱钙盐等无机盐,得到纯化的海藻纤维素。

### 1.3 机械胶磨制备NFC

先将纯化后的湿态纤维素分散在水中,500 mL的水中分散了约0.5%(质量分数)的纯化纤维素。采用胶磨机制备纳米纤丝化纤维素。超微胶膜机的磨盘转速设定2000 r/min,磨盘间距调整为负10 μm。分散液经胶磨后重新流入物料槽,如此反复在磨盘间纳米纤丝化。整个过程在循环水下保持温度。得到的NFC水分散液经离心(5000 r/min,5 min)后收集上清液。

### 1.4 表征

利用美国FEI公司的Quanta 200型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌结构,高真空模式,工作电压12.5 kV,束斑5.0。

原材料和制备出的NFC的晶型结构和结晶度采用日本理学的D/MAX 2200型X射线衍射仪(XRD)进行表征,测试采用铜靶,射线波长为0.154 nm,扫描角度(2θ)范围为5°~60°,扫描速度为4(°)/min,步距0.02°,管电压为40 kV,管电流为30 mA。

利用美国Nicolet Magna 560(Nicolet, Thermo Electron Corp)型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试样品的化学组分,所有的表征样品都研磨成粉,溴化钾压片。波长范围400~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

采用美国麦克仪器公司TriStarII 3020比表面积和孔隙度分析仪测定制备的气凝胶样品和泡沫样品的比表面积,液氮为吸附质,利用BET法测定样品的比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浒苔的形态学观察

浒苔的主要分类鉴定特征为藻体暗绿色或亮绿色、管状扁压、中空、主枝明显、分枝较多、密集且细长。黄海绿潮的优势种被鉴定为浒苔 (*Ulva prolifera*=*Enteromorpha prolifera*)。浒苔藻体均有主枝且高度分支,分支的直径小于主枝,有的形成多级分支,在显微镜下,可以明显看到新长出的细小分支结构。藻体细胞大小差异较大,与藻体的粗细及生长状态有关。藻体表面细胞呈正方形、长方形或多边形,细胞排成

纵列,其顶部和分枝处细胞呈有圆角的不规则形状。

从浒苔单层细胞纵切及横切的切面图上可以看出其明显的管状结构。从纵切图上可以看出,管状的藻体由单层细胞组成,且细胞在单层藻体的中央。细胞大小不均一,形状不规则。

图1可以看到浒苔属藻类的典型特征,具有管状结构,且管状结构由单层细胞组成,细胞位于单层藻体的中央。与刚毛藻的细胞结构有很大差别(图2,长圆柱状多核细胞,来自于 *utex.org*)。虽然刚毛藻也是翠绿色的、具有分枝的大型丝状绿藻。

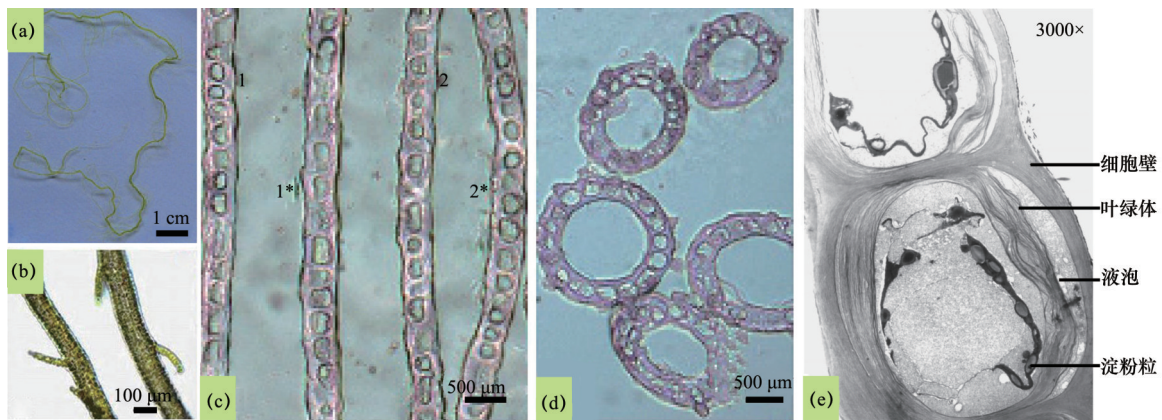
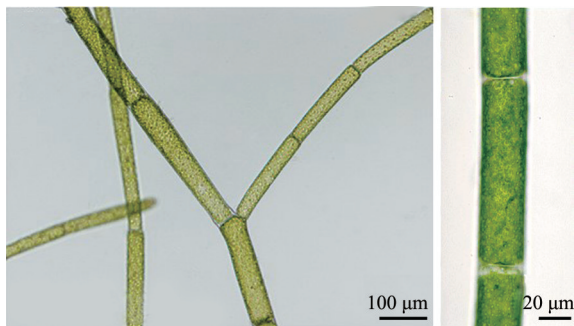


图1 黄海自由漂浮浒苔的表性特征和细胞结构

Fig. 1 Morphology and cell structure of the Yellow Sea green-tide-forming algae: *Ulva prolifera*

注:图(a)为一条完整的浒苔丝状体,长有细小的分枝;图(b)发育出细小侧枝的浒苔片段;图(c)浒苔丝状体纵切,1和1'为1条丝状体的两壁,2和2'为另一条丝状体的两壁;图(d)浒苔丝状体横切;图(e)浒苔细胞的透射电镜照片(3000×)



(a) 刚毛藻的形态学特征 (b) 刚毛藻的细胞学特征

图2 刚毛藻的特征图片

Fig. 2 Morphology of *Cladophora*

### 2.2 海藻 NFC 的结晶结构与化学组分分析

1885年Stanford首次提出将海草/海藻中的海藻酸脱除后所剩的不溶物称为海藻纤维素(algic cellulose)<sup>[27]</sup>。当其遇到碘和硫酸时会显色,并且可以在铜氨溶液中溶解,还能制备醋酸纤维<sup>[28]</sup>。但是在20世纪20—30年代主要的争论集中在海藻纤维素通过(1-4) $\beta$ 键连接的基本单元是D-葡萄糖还

是别的多糖(如甘露糖和半乳糖)。随后Percival和Ross<sup>[29,30]</sup>证实了海藻纤维素是仅由D-葡萄糖单体组成的,同时用X射线衍射显示其衍射图与陆生植物中的天然纤维素相似。

绿藻细胞壁的主要成分是天然纤维素(或纤维素I),纤维素I有两种同质异晶体:纤维素I $\alpha$ 和纤维素I $\beta$ 。三斜的纤维素I $\alpha$ 主要存在于海藻纤维素和细菌纤维素<sup>[31]</sup>,纤维素I $\alpha$ 相较I $\beta$ 而言更容易被酶所降解,反应性和可及性会更高<sup>[32,33]</sup>。

由图3的XRD谱图可以观察到,经同样程序处理后的浒苔NFC出现明显的SiO<sub>2</sub>(JCPDS:47-1174)的衍射峰。这可能与样品的采集处有关,在沙滩上采集的样品不可避免的会含有沙子。浒苔NFC衍射峰的特征2 $\theta$ 峰在14°和16°处,说明浒苔细胞壁中是纤维素I $\alpha$ (JCPDS:50-2241)。宽衍射峰说明样品结晶度并不高。样品的结晶度与微纤维的直径相关,直径较宽的微纤维的取向度高,结晶度也高<sup>[34-37]</sup>。刚毛藻的纤维素微纤维的直径为10~30 nm<sup>[38]</sup>,远远高于木材中纤维素微纤维的5 nm<sup>[34,39]</sup>,这也是刚毛藻纤维素结晶度会高达95%的原因<sup>[38,40]</sup>。浒苔纤维素的结晶度较低,这说明浒苔细胞壁中的纤维素分子链会任意取向排列,且微纤维的直径可能会更小。更细的微纤维可以轻易地扭曲形成波状结构<sup>[41]</sup>,这也更有利于形成不规则形状的单层细胞并形成管状结构。

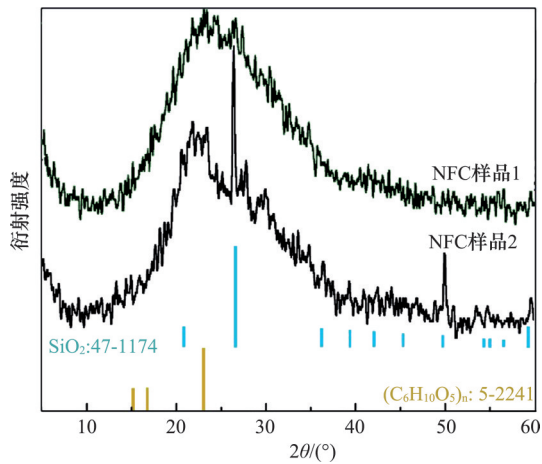


图3 经同样化学纯化和纳米纤化海藻纤维素的XRD谱图  
Fig. 3 X-ray diffraction profiles of nanofibrillated NFC samples from the same chemical purifying procedure

图4显示了浒苔和经化学纯化后制备的NFC的FTIR光谱。表1详细指认了图4中NFC的吸收峰。可以看出,浒苔原料的红外谱图有几个峰发生了变化,3269 cm<sup>-1</sup>处的强吸收峰消失,此峰表示聚合物上N—H的伸缩振动。原料浒苔谱图还出现了蛋白质的吸收峰C—O—N—H(1531 cm<sup>-1</sup>)、C—N(1235 cm<sup>-1</sup>)和N—H(779 cm<sup>-1</sup>)。这些峰在NFC样品中消失,说明化学纯化过程脱除了细胞壁中的蛋白质分子。另外NFC样品中所有吸收峰都与纤维素I<sub>α</sub>的特征峰对应,证明制备出的NFC是纯度很高的纤维素,且机械纳米纤丝化过程未对纤维素的化学基团产生影响,浒苔NFC保留了纤维素自身的化学组分及官能团活性。

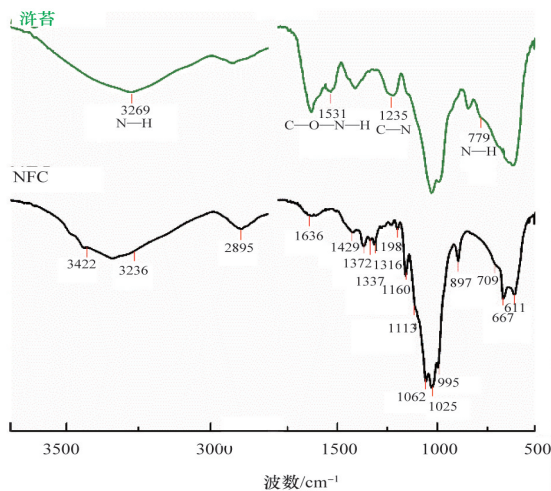


图4 浒苔和海藻NFC的FTIR谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of dried *Ulvaprolifera* powder as the raw material without purification and chemical purified nanofibrillated cellulose from algae

表1 浒苔NFC的红外吸收峰的识别和指认

Table 1 Frequencies of the main signals of cellulose I<sub>α</sub> nanofibers from *Ulvaprolifera* and the assignments

特征吸收峰/cm <sup>-1</sup>	官能团指认
3422	O—H伸缩振动(氢键)
3260	O—H键伸缩振动
2895	CH <sub>2</sub> 不对称伸缩振动
1636	O—H弯曲振动(吸收H <sub>2</sub> O),与C=O共轭
1429	CH <sub>2</sub> 剪式振动
1372	CH <sub>3</sub> 剪式振动
1337	O—H面内弯曲振动
1316	CH <sub>2</sub> 平面摇摆振动
1281	C—H弯曲振动
1262	C—H面内弯曲振动
1235	O—H面内弯曲振动
1198	O—H面内弯曲振动,C—O对称伸缩振动
1162	C(1)—O—C(4)对称伸缩振动(糖环连接键特征峰)
1113	C(1)—O—C(5)面内糖环不对称伸缩振动
1062	C(3)—OH伸缩振动
1025	C(6)—OH伸缩振动
995	CH <sub>3</sub> 分子链方向的摇摆振动
897	C(1)—H面外不对称伸缩振动(异头碳,β键特征峰)
709,667	O—H面外弯曲振动
611	C—C面内弯曲振动

### 2.3 浒苔NFC的形貌与气凝胶的制备

如图5(a)所示,纯化浒苔纤维素机械处理30 min后,得到的NFC表面光滑,其直径分布在100 nm以内,长度大于10 μm。比表面积是气凝胶的一个重要参数,高的比表面积使得气凝胶类材料有新的应用价值,比如作为载体(如催化剂,染料储存,药物释放)和电极等。本研究通过快速冷冻干燥,得到具有高比表面积的NFC组装的聚集体。结果显示通过叔丁醇置换后冷冻干燥的NFC气凝胶的比表面积高达277 m<sup>2</sup>/g,远远高于直接从水分散液中冷冻干燥的NFC泡沫(比表面积16 m<sup>2</sup>/g)材料。图5(b)显示了制备出的NFC气凝胶的内部结构,可以看到大量的NFC组装成密集均一的多孔材料。此方法制备的NFC气凝胶具有更高的比表面积,且纤维间的聚集更少,是从亲水的天然高分子水分散液中制备气凝胶材料的有效方法。图5(c)显示了所制备的浒苔NFC的宏观照片。

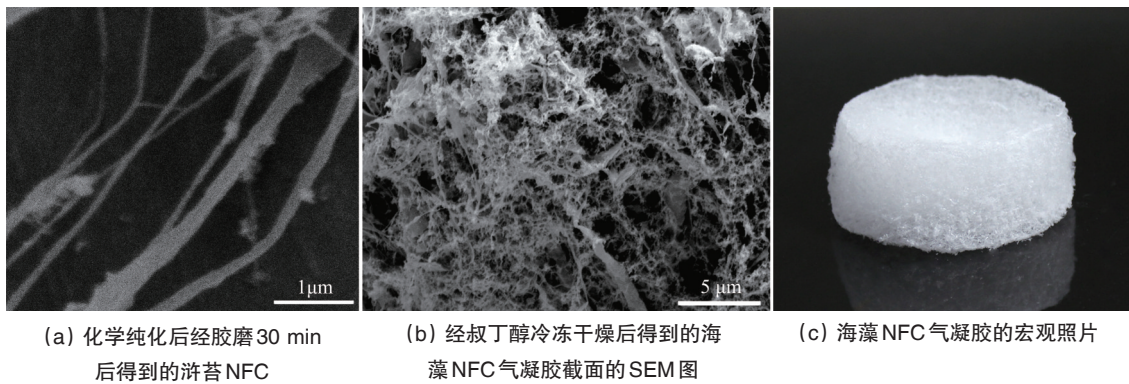


图5 制备出的浒苔NFC及所组装的气凝胶  
Fig. 5 Prepared NFC of *Ulva prolifera* and the assembled aerogel

### 2.4 浒苔全组份泡沫材料表征

Johnson等<sup>[42]</sup>报道了使用刚毛藻纤维(研磨的海藻粉末)作为聚氨酯泡沫材料的增强相。纤维素纤维表面的大量羟基与聚氨酯间的化学亲和力高,因此可能会在聚氨酯基体和纤维质填料间形成共价键<sup>[43]</sup>。增强的聚氨酯泡沫的弹性模量、冲击强度、耐热性都有所增强,同时颜色也可以控制,生物降解性好,同时降低了成本。这些优点都扩展了聚氨酯泡沫用途。这给我们的启发是,海藻细胞壁之间的蛋白质、淀粉、多糖等物质本身与细胞壁的纤维素微纤丝有良好的相容性,同时海藻本身的无机材料也可作为增强项(碳酸钙和镁

方解石)。与陆生植物不同,海藻中没有木质素,不会阻碍室温下纳米纤维化纤维素的进程。所以,将去除泥沙的海藻直接在胶磨机中进行机械纤维化,30 min后可得到分散均一的分散液。直接将其冷冻干燥,可得到柔性的全组份泡沫材料。

从图6可以看到,制成的泡沫材料形貌保持良好,柔性可弯折。SEM显示机械法有效分离了细胞壁的纤维丝纳米纤维,经冷冻干燥后,相互交缠形成的NFC网络结构被保持。同时,图6(c)显示,这种泡沫材料里有大量N元素,还有Mg和Ca等无机元素。说明海藻本身的蛋白质、碳酸钙和镁方解石都为泡沫材料的基体物质,可被完全利用组成新型材料。

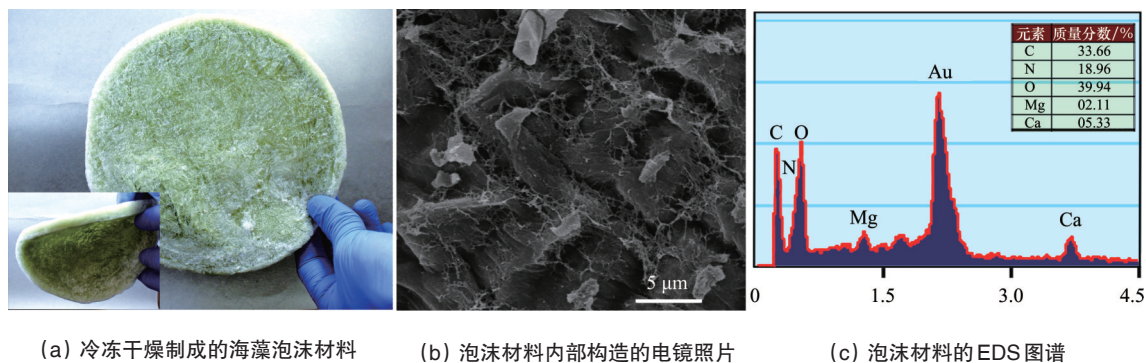


图6 全组份柔性海藻泡沫材料  
Fig. 6 Flexible foam of full-component algae

### 3 结论

采用传统的化学纯化处理和机械胶磨法,从绿潮肇事种浒苔中可以制备出高品质的纤维素I<sub>n</sub>NFC。本文对提取完浒苔多糖的残渣进行进一步化学纯化,可以得到理想的纳米纤维化纤维素。并通过冷冻干燥制备出高品质的气凝胶材料(比表面积高达277 m<sup>2</sup>/g)。同时尝试直接将浒苔进行机械胶磨和冷冻干燥这种简单的方法,可以直接得到全组分的浒苔泡沫材料。具有污染性的浒苔是一类没有开发的再生资源,它含有多糖、蛋白质和纤维素,具有多样化的工业化应用。寻找浒苔高值化新材料不仅能带来经济上的收益,还可以为解决季节性海藻暴发带来的严重环境问题提供新的思路。

### 参考文献(References)

- [1] Jousson O, Pawlowski J, Zaninetti L, et al. Invasive alga reaches California[J]. Nature, 2000, 408(6809): 157-158.
- [2] Naeem S, Hahn D R, Schuurman G. Producer-decomposer co-dependency influences biodiversity effects[J]. Nature, 2000, 403: 762-764.
- [3] Hiraoka M, Dan A, Shimada S. Different life histories of *Enteromorpha prolifera* (*Ulvales*, *Chlorophyta*) from four rivers on Shikoku Island, Japan[J]. Phycologia, 2003, 42(3): 275-284.
- [4] Lapointe B E, Tomasko D A, Matzie W R. Eutrophication and trophic state classification of seagrass communities in the Florida Keys[J]. Bulletin of Marine Science, 1994, 54(3): 696-717.
- [5] McGlathery K J. Nutrient and grazing influences on a subtropical seagrass community[J]. Marine Ecology Progress Series Oldendorf,

- 1995, 122(1): 239-252.
- [6] Ecohab E. The ecology and oceanography of harmful algal blooms[EB/OL]. [2013-08-31]. [http://www.reddtide.whoi.edu/hab/nationplan/ECO\\_HAB/ECOHABhtml.html](http://www.reddtide.whoi.edu/hab/nationplan/ECO_HAB/ECOHABhtml.html).
- [7] Valiela I, McClelland J, Hauxwell P, et al. Macroalgal blooms in shallow estuaries: controls and ecophysiological and ecosystem consequences[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(5): 1105-1118.
- [8] Board on sustainable development policy division, NRC. Our Common Journey: A transition toward sustainability[J]. *Renewable Resources Journal*, 2000, 18(1): 8-15.
- [9] Lapointe B, Thacker K, Getten L, et al. Land-based nutrient inputs and their ecological consequences on coral reefs in the Negril Marine Park[C]. Proceedings 9th International Coral Reef Symposium, Bali, Indonesia, October 23-27, 2000.
- [10] Byappanahalli M N, Whitman R L, Shively D A, et al. Population structure of *Cladophorabornae Escherichia coli* in nearshore water of Lake Michigan[J]. *Water Research*, 2007, 41(16): 3649-3654.
- [11] Byappanahalli M N, Sawdey R, Ishii S. Seasonal stability of *Cladophora*-associated Salmonellain Lake Michigan watersheds[J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 806-814.
- [12] Morand P, Briand X. Excessive growth of macroalgae: Asymptom of environmental disturbance[J]. *Botanica Marina*, 1996, 39(1-6): 491-516.
- [13] Lapointe B E, Thacker K. Community-based water quality and coral reef monitoring in the Negril Marine Park, Jamaica: Land-based nutrient inputs and their ecological consequences[M]/Porter J W, Porter K G. The Everglades, Florida Bay, and Coral Reefs of the Florida Keys. Boca, Raton, London, New York, Washington DC: CRC Press.
- [14] Burkholder J M. *Encyclopedia of inland waters*[M]. New York: Elsevier, 2009: 264-285.
- [15] 王超. 浒苔(*Ulva prolifera*)绿潮危害效应与机制的基础研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2010.  
Wang Chao. Primary studies on the harmful effects and mechanisms of *Ulva prolifera* green tide[D]. Qingdao: Institute of Oceanology Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [16] Tan I H, Blomster J, Hansen G, et al. Molecular phylogenetic evidence for a reversible morphogenetic switch controlling the gross morphology of two common genera of green seaweeds, *Ulva* and *Enteromorpha*[J]. *Molecular Biology and Evolution*, 1999, 16(8): 1011-1018.
- [17] Hayden H S, Blomster J, Maggs C A, et al. Linnaeus was right all along: *Ulva* and *Enteromorpha* are not distinct genera[J]. *European Journal of Phycology*, 2003, 38(3): 277-294.
- [18] Shimada S, Hiraoka M, Nabata S, et al. Molecular phylogenetic analyses of the Japanese *Ulva* and *Enteromorpha* (*Ulva*, *Ulvophyceae*), with special reference to the free-floating *Ulva*[J]. *Phycological Research*, 2003, 51(2): 99-108.
- [19] 曾呈奎, 张峻甫. 黄海西部沿岸海藻区系的分析研究— I. 区系的温度性质[J]. *海洋与湖沼*, 1962, 4(1/2): 49-59.  
Zeng Chengkui, Zhang Junfu. An analytical study of the marine algal flora of the western Yellow Sea Coast— I. The temperature nature of the region[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1962, 4(1/2): 49-59.
- [20] Tan I H, Blomster J, Hansen G, et al. Molecular phylogenetic evaluation for a reversible morphogenetic switch controlling the gross morphology of two common genera of green seaweeds, *Ulva* and *Enteromorpha*[J]. *Molecular Biology and Evolution*, 1999, 16(8): 1011-1018.
- [21] 林英庭, 朱风华, 徐坤, 等. 浒苔营养成分分析与评价[C]/2009 山东饲料科学技术交流大会论文集. 济南: 山东畜牧兽医学会, 2009.  
Lin Yingting, Zhu Fenghua, Xu Kun, et al. The nutrition analysis and evaluation on *enteromorpha prolifera* at Qingdao sea area[C]/2009 Shandong Food Science and Technology Exchange Conference. Jinan: Shandong Institute of Animal Husbandry and Veterinary, 2009.
- [22] 林文庭. 浅论浒苔的开发与利用[J]. *中国食物与营养*, 2007(9): 23-25.  
Lin Wenting. Development and Utilization of *Enteromorpha*[J]. *Food and Nutrition in China*, 2007(9): 23-25.
- [23] 孙文, 张国琛, 李秀辰, 等. 浒苔资源利用的研究进展及应用前景[J]. *水产科学*, 2011, 30(9): 588-590.  
Sun Wen, Zhang Guochen, Li Xiuchen, et al. Potential utilization of *enteromorpha prolifera* as biotic marine resources[J]. *Fisheries Science*, 2011, 30(9): 588-590.
- [24] 庞国兴, 陈长法, 陈欣, 等. 浒苔饲料产业化技术研究[J]. *饲料工业*, 2009, 30(23): 43-44.  
Pang Guoxing, Chen Changfa, Chen Xin, et al. Study on *enteromorpha* feed industrialization[J]. *Feed Industry*, 2009, 30(23): 43-44.
- [25] 薛志欣, 叶乃好, 姜雪琴, 等. 浒苔多糖纺丝性能的探索性研究[J]. *海洋科学*, 2012, 36(1): 65-68.  
Xue Zhixin, Ye Naihao, Jiang Xueqin, et al. Feasibility of wet-spinning of fibers from *enteromorpha* polysaccharides[J]. *Marine Sciences*, 2012, 36(1): 65-68.
- [26] Zhao J, Jiang P, Liu Z, et al. Genetic variation of *Ulva* (*Enteromorpha*) *prolifera* (*Ulva*, *Chlorophyta*)—the causative species of the green tides in the Yellow Sea, China[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2011, 23(2): 227-233.
- [27] Murphy K J. Aquatic weed problems and their management: A review I. The worldwide scale of the aquatic weed problem[J]. *Crop Protection*, 1988, 7(4): 232-248.
- [28] Kylin H Z. Biochemistry of sea algae[J]. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie*, 1915, 94(5/6): 337-425.
- [29] Percival E G V, Ross A G. The Cellulose of Marine Algae[J]. *Nature*, 1948, 162(4127): 895-896.
- [30] Percival E G V, Ross A G. Marine algal cellulose[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1949, 11: 3041-3043.
- [31] Horii F, Hirai A, Kitamaru R. CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Spectra of the Crystalline Components of Native Celluloses[J]. *Macromolecules*, 1987, 20(9): 2117-2120.
- [32] Hayashi N, Kondo T. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I<sub>β</sub> crystalline domains Ishihara M[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(2): 191-197.
- [33] Hayashi N, Sugiyama J, Ishihara M O T, et al. Selective degradation of the cellulose I<sub>α</sub> component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viridicellulose*[J]. *Carbohydrate Research*, 1997, 305(1): 109-116.
- [34] Bayer E A, Chanzy H, Lamed R, et al. Cellulose, cellulases and cellulosomes[J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 1998, 8(5): 548-557.
- [35] Brett C T. Cellulose microfibrils in plants: Biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall[C]/International Review of Cytology. San Diego: Academic Press, 2000, 199: 161-199.
- [36] Larsson P T, Wickholm K, Iversen T. A CP/MAS<sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celluloses[J]. *Carbohydr Res*, 1997, 302(1-2): 19-25.
- [37] Koyama M, Sugiyama J, Itoh T. Systematic survey on crystalline features of algal celluloses[J]. *Cellulose*, 1997, 4(2): 147-160.
- [38] Gaill F, Persson J, Sugiyama J, et al. The chitin system in the tubes of deep sea hydrothermal vent worms[J]. *Journal of Structural Biology*, 1992, 109(2): 116-128.
- [39] O'Sullivan A. Cellulose: The structure slowly unravels[J]. *Cellulose*, 1997, 4(3): 173-207.
- [40] Ek R, Gustafsson C, Nutt A, et al. Cellulose powder from *Cladophora* sp. Algae[J]. *Journal of Molecular Recognition*, 1998, 11(1-6): 263-265.
- [41] Kataoka Y, Saiki H, Fujita M. Arrangement and superimposition of cellulose microfibrils in the secondary walls of coniferous tracheids[J]. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 1992, 38(4): 327-335.
- [42] Johnson M, Shivkumar S. Filamentous green algae additions to isocyanate based foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(5): 2469-2477.
- [43] Rozman H D, Tay G S, Abubakar A, et al. Tensile properties of oil palm empty fruit bunch-polyurethane composites[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(9): 1759-1765.

(责任编辑 刘志远)