

海藻生物质能源转化研究现状

邱庆庆, 任秀莲, 吴 泽, 陈泳兴, 魏琦峰*

哈尔滨工业大学(威海)海洋科学与技术学院, 山东 威海 264200

摘 要: 随着全球化石能源的日益枯竭, 寻求可替代传统化石能源的可再生生物质能源刻不容缓, 海藻生物质资源越来越受到人们的关注。综述了近年海藻生物质能源转化的研究进展, 详细介绍了可替代石油燃料的生物柴油技术, 以及利用海藻生物质转化为具有高附加值化学品的研究现状, 以期对海藻生物质能源的开发利用提供参考。

关键词: 海藻生物质能源; 生物柴油; 高附加值化学品

DOI: 10.3969/j.issn.2095-2341.2015.03.01

Review of Algae Biomass Resources Conversion

QIU Qing-qing, REN Xiu-lian, WU Ze, CHEN Yong-xing, WEI Qi-feng*

School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Shandong Weihai 264200, China

Abstract: With the global fossil energy are depleted, seeking renewable biomass sources is imperative, therefore algae biomass resources are increasingly concerned about. This article described the research of algae biomass energy conversion which was reported, including the development of biodiesel fuel technologies for alternative, and the use of algae biomass resources conversion for high value-added chemicals, which was expected to provide reference for development and utilization study of algae biomass resources.

Key words: algae biomass resources; biodiesel fuel; high value-added chemicals

目前, 世界范围内的能源生产大部分来源于化石能源。但是化石燃料有限, 而人类对化石燃料的需求越来越大。根据美国电子工业联合会在 2011 年发布的国际能源展望报道, 从 2009-2035 年全球市场的能源消耗预期将增加 50%, 其中化石燃料占 90%^[1], 人类消耗的化石能源将日益枯竭; 伴随而来的还有环境问题: 化石燃料开采过程中对环境造成的污染以及化石燃料燃烧过程对生态平衡造成的破坏。

植物是太阳光的转化器和收集器, 在碳循环中起着不可替代的作用^[2], 通过碳循环将太阳能转化成化学能, 并通过人类和其他生物有机体的生化反应将能量释放出来。但是, 当今的大气环境由于燃料的过度燃烧而遭到严重的破坏, 因此, 寻找能够替代化石能源的可再生资源是当务之

急, 而生物质能源是最有发展前景的可替代化石能源和其他化学品的资源^[3]。

目前, 人们对生物质转化为能源的研究很多。生物质能源主要来源于植物, 包括陆生植物和水生植物。陆生植物的研究开展的比较早, 因此较为成熟。联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)报道, 世界上种植的各类谷物每年可提供 17 亿 t 秸秆^[4], 其中我国秸秆的年产量达到 7 亿 t。利用秸秆为原料产生替代化石燃料的清洁能源——沼气是较为成熟的生物质转化技术之一。但是, 利用陆生植物产生柴油和高附加值化学品时, 产物复杂, 含有内酯类物质、有机酸、酮类、环戊烯酮、酚类物质、呋喃和长链烷烃等物质^[5], 陆生植物中的纤维素和木质素结构稳定且含量大, 在转化的过程中需要经过预

收稿日期: 2015-03-20; 接受日期: 2015-04-16

基金项目: 威海市科技发展计划项目(CTBA02211003)资助。

作者简介: 邱庆庆, 硕士研究生, 主要从事有机酸的分离提取及生物质的开发利用研究。E-mail: 18263120175@163.com。* 通信作者: 魏琦峰, 教授, 硕士生导师, 主要从事分离科学及生物质的开发利用研究。E-mail: wqf1229@126.com

处理转化成还原糖;而利用富含淀粉的农作物存在与农民争地的问题,影响粮食安全。因此,人们开始将目光转向水生植物。

作为水生植物的典型代表——海藻是较为理想的生物质替代资源之一。首先,海藻具有高效率的光合作用,相对于陆生植物而言,它们具有更高的产量;其次,海藻种植在海水中,不占用淡水、土地资源,我国有丰富的海域资源,可以大大减少投资成本^[6]。另外,我国海产品养殖业迅速发展,目前产出已占到了全球海产品总量的 1/3,然而海产品养殖业发展的同时,各种环境问题也日益严重,例如营养盐超标导致水体恶化、浮游生物增生、赤潮等环境问题。这些问题的产生不但会引发养殖生物的疾病,同时也破坏了生态平衡。在这种情况下,净化养殖环境成为海产养殖业亟待解决的问题,是养殖业能否持续发展的关键。因此,迫切需要能够吸收利用养殖环境中营养盐的大型海藻(如海带、麒麟菜、龙须菜和马尾藻)来净化环境,在增加养殖系统经济利益的同时,减轻了养殖业对环境造成的污染,维持养殖业的持续发展。除此之外,海藻具有生物固氮作用,作为能够进行光合作用的自养生物,还能控制温室气体。因此,研究利用海藻资源势在必行^[7]。

1 海藻生物质转化为生物柴油

可再生能源如风能、太阳能和地热能是稳定的能量来源,但是目前只能通过这些能源产生电。要获得燃料能源只能通过生物质转化或可再生的其他能源(如氢)。目前,生物质水热液化转化生物质能源已有较多研究。水热液化也是仿生试验的一种,这个想法来源于大家所认可的生物假说:自然界的石油、天然气和煤都是通过埋藏在地下的生物遗骸经过几百万年的高温、高压热化学转化(TCC)而来,因此,人们从中得到启发而有了水热液化技术。TCC 是高温、高压和通常缺氧的条件下改造生物质的过程,在这个过程中可以将长链有机物和聚合物转化为短链有机物,如燃料气体和柴油。TCC 包括直接液化、水热液化和高温热解^[8]。除了水热液化得到海藻的油脂外,还可以通过提取分离、酯交换等技术制备生物柴油。

1.1 水热液化微藻制备生物柴油

水热液化是一项有广阔应用前景的技术:通

过水热液化,可以将高水分废弃生物质转化成能量密集的生物原油,该生物原油可直接作为燃料燃烧,也可以精炼成运输级燃料,因此,对海藻生物质转化成生物粗原油这一中间阶段的研究有相对较多的报道。生物质柴油是一种黑色的粘稠原油,每千克能产生能量 30~38 mJ。后续阶段是产生的生物柴油经过常规的原油精炼厂与原油混合处理或分离处理,以减少整个产品系列在炼油过程中的尾端排放;也有通过加氢处理后裂化和蒸馏进行原油升级或通过超临界催化处理,后续精炼处理的研究相对较少^[9~11]。若不经过后续处理而直接将粗原油燃烧,不但不能充分利用产生的生物原油,而且还会产生氮氧化合物污染空气。早在 1970–1980 年代,Pittsburgh 能源研究中心最先对生物质转化为生物质柴油进行了研究,最近,该中心以商业化目的对水热液化进行了升级研究^[12]。

高能量海藻特别是微藻中含有丰富的脂质,是潜在的生物燃料资源。利用海藻中的脂质转化为碳氢高能量燃料可以为机动车辆提供能量来源。水热裂解海藻最早由日本 Tsubaka 能源与环境国家研究所的 Minowa 教授领导的课题组开始进行研究,并奠定了以微藻为原料产生生物质原油的基础^[13~16]。此外,微藻产油量高也是一个不争的事实,微藻的产油量超过了最佳产油作物^[17,18],因此,有关于微藻水热裂解产生生物质柴油的报道逐渐增多。Johnson^[19]通过控制温度(250~350℃)和反应时间(从几秒到几个小时)在反应釜中进行水热反应对等鞭金藻转化为粗糙的生物燃油进行了研究。Biller^[20]用微波热液处理对微绿球藻转化成生物燃料进行了研究,该研究表明:以微绿球藻为原料,加入 0.1 mol/L 的 NaCl 可以降低反应温度,以微波热液法可以获得质量更高的原油,灰分含量从 26%减少至 5%,并用溶剂萃取法将原油回收,丰富的 N、P 等营养物质可以从水相中回收。Vardon^[21]以高湿度的废弃物为原料,将螺旋藻、猪粪和消化厌氧污泥三者进行对比研究,在该研究中三者获得的生物原油均表现出相似的高热量值(32~35 mJ/kg)、高的总氮和氧含量(19%~23%),但是生物原油的产量各异:消化厌氧污泥的生物原油产量最小为 9.4%,螺旋藻的生物原油产量最大为 33%;生物质的转化路线和生物质原料导致生物原油的物

理化性质各异:高温裂解生物质原油的分子量和沸点的分布比水热裂解的生物质原油低;在同为水热裂解的条件下木质素和纤维素含量高的栅藻的分子量和沸点的分布比螺旋藻高;能量的消耗各异;在同以湿度 80% 的海藻生物质为原料的条件下,水热裂解比高温缓慢裂解消耗能量低,因为后者需要蒸发水分;此外,该研究还发现,生物质原油的弊端是存在较多的杂质原子,因此,需要进一步将得到的生物质原油加工升级。Talukder 等^[22]对制备脂质和乳酸进行了研究,以微绿球藻为原料在以 5% 硫酸为催化剂,120℃ 条件下反应 1h,再用己烷为萃取剂在 40℃、200 r/min 条件下从水解产物中萃取分离脂质。其中,糖(包括木糖和葡萄糖)产量可达到 64.3%,在去除脂质后中和处理,可用做培养基发酵产生乳酸。Garcia 等^[23]研究了以微藻 *Desmodesmus* sp. 为原料,在 175~450℃ 温度范围内和 0~60 min 时间范围内,在间歇式反应系统中反应,优化条件后在 375℃ 和 5 min 条件下可以得到 75% 的油脂产量,得到的油脂能量密度是 22~36 mJ/kg。Levine 等^[24]以两步法得到生物柴油:第一步,在水热条件为 250℃ 反应 15~60 min 时 80% 湿度的湿海藻在亚临界水中发生分子内脂质水解,使团簇细胞变成易于过滤的固体而将脂质保留了下来,并形成一个无菌的、营养丰富水溶液。第二步,含酸丰富的湿脂肪固体在超临界水和乙醇[乙醇/固体为 2~8 (W/W)]中生产脂肪酸乙酯(FAEEs)形式的生物柴油,油脂的回收率可达 77%~90%。

1.2 水热液化海藻制油脂

除微藻外,也有以大型海藻为原料将生物质转化为生物质原油的研究报道,Elliott 等^[25]将湿大型海藻泥浆加入连续反应装置中进行水热反应。以湿度为 78.3% 的海藻泥浆在 350℃ 和 20 mPa 的超临界条件下可以将 58.8% 的碳转化为重力-可分离原油产物,并与催化热液汽化(CHG)相结合用于 HTL 副产品的水净化和从水溶性有机物中回收燃料气体。在这个整体的过程中大型海藻转化液态和气体的燃料产物的转化率高,另外还有少量的水溶液中残留的有机物。

1.3 其他方法制备油脂

除了水热液化水解转化生物质柴油外,用其他方法将生物质转化为生物质原油也有报道。

Martín 等^[26]研究了从海藻中同时得到生物乙醇和生物柴油的方法,先将海藻分离成海藻油、海藻淀粉和蛋白质,再通过 2 种方法将海藻油转化为生物柴油,即为酶催化或碱催化,并将海藻淀粉转化生物乙醇。在最优条件下可以得到 60% 的生物质柴油、30% 的淀粉和 10% 的蛋白质,将得到的淀粉通过发酵、脱水得到燃料乙醇,此外该研究表明通过酶转化的路线得到的生物柴油质量相对更高。Ahmad 等^[27]通过酯交换法从微藻中分离出生物柴油,且通过对萃取不同种类的微藻进行研究,不同微藻的产率为 92%,但通过这种方法制备的生物柴油杂质多,碘含量为 47~49 mg/g,酸值为 0.46~0.5 mg KOH/g,碳含量占总质量的 0.01%~0.013%,水分含量为 15~23 mg/kg。

2 海藻生物质制备高附加值化学品

目前,大部分的化学品通过有机合成得到,合成这些化学品的原料多为短链烃类,主要来源于化石资源,并且有机合成也对环境造成了极大的污染。在全球面临石化资源枯竭和环境恶化的严峻形势下,开发新的生产高附加值化学品的途径具有重大意义。生物质除了可以转化为油脂外还可以选取适宜的生物质材料热解制备各种化学品^[28]。由于小麦、玉米等粮食作物的主要成分为淀粉,易于分解转化,因此,对粮食作物转化为乙醇、丙酮、乙酸和丁醇等化学品的研究较早,且易于投入生产^[29]。但是这容易造成粮食价格上涨,影响粮食安全。因此,将其他废弃生物质转化为高附加值的化学品越来越受到人们的重视。开始人们的研究对象只是局限于陆生植物^[30~33],但是,由于陆生植物主要含有聚合度高的木质素、纤维素和半纤维素等物质,需要将木质素、纤维素等物质降解后再转化得到各种化学品,因此,近年来人们的目光已经由陆地植物转向了裂解相对容易的水生植物制备各种生物化学品^[34]。

2.1 海藻转化为化工产品

大型海藻中的主要成分包括海带多糖、甘露醇、粗蛋白、粗纤维、活性碘和海带多酚,海带多糖和粗纤维均属于糖类,且占海藻的绝大部分。这些糖类在不同环境中经过不同的裂解途径可以得到不同的化学品。Wargacki 等^[35]以褐藻为原料

在一定条件下将多糖转化为异丁醇。Lee 等^[36]以典型的褐藻类—海带为研究对象,研究了在不同催化剂条件下得到的产物,包括无催化剂、Al-MCM-48介孔分子筛催化剂和 Meso MFI 介孔分子筛催化剂 3 种。用 GC-MS 检测产物表明:催化剂不同的条件下产物也不同。除了直接以海藻为原料,还有以海藻中的主要成分——褐藻酸盐为对象的研究。Matsushima 等^[37]以褐藻酸为原料,在 250℃、25 mPa 的超临界水条件下得到纯度极高的古罗糖醛酸均聚物和富含水的甘露糖醛酸异质聚合物。Aida 等^[38]对海藻中主要成分——褐藻酸盐进行了研究,以褐藻酸盐为原料在连续流动反应釜中控制温度和时间进行反应,在 350℃、40 mPa 和 0.7 s 的反应条件下得到了 46% 的最大有机酸化学品产量,得到的化学品包括甲酸、乙酸、乳酸、乙醇酸、2-羟基异丁酸、丁二酸和苹果酸,此外还有甘露糖醛酸和古罗糖醛酸等中间产物生成。

2.2 海藻蛋白转化为生物活性药物

近年来,海藻中含有的蛋白质也逐渐引起人们的关注。海藻是种类繁多的生物体,不同的海藻种类所含有的蛋白质种类和含量也不同,一般占藻体干重的 2.81%~15.44%^[39]。从海洋大型海藻和微藻中获得的蛋白质和一些多肽氨基酸由于具有特殊的生物活性功能也越来越受到人们的关注。海藻中所含有的各种多肽类蛋白质具有的特殊生物活性包括:抗氧化性、抗高血压、抗凝血、抗癌和增强免疫力等多种生物活性,另外还具有抗增殖活性,对癌症的治疗具有重要意义,这些新的对人类健康有影响力的生物活性多肽引起了人们的极大兴趣。海藻蛋白资源不仅可用于药物和食品方面,而且还可以用于化妆品、保健品等方面。目前,从海藻中提取蛋白质比较常用的方法为酶法,包括纤维素酶、胃蛋白酶和胰蛋白酶等。通过酶水解后再用不同孔径的超滤膜过滤分离得到。对于目标蛋白质水解物,可根据分子量用凝胶电泳得到,另外,也可以用连续色谱技术进一步分离或纯化得到最优纯度^[40]。

从海藻中提取的各种多肽所具有的生物活性具有很好的商业前景,因此,近几年海藻中的生物多肽逐渐受到药物公司的关注,对海藻中多肽的分离方法研究和利用的投入也是极大的。另外,海藻中还有一些尚未开发的生物活性多肽成分也

引起了人们的极大兴趣。

3 展望

目前,利用海藻转化为人们所需要的资源已经取得了显著的成果,为缓解资源枯竭、环境污染等环境生态问题提供了可能。但是,在海藻生物质转化技术方面存在的问题限制了规模化的工业应用,主要问题有:①原料成分复杂,因此,得到的产物大部分纯度低,需要进行分离提纯以提高产物的纯度;②转化技术尚不成熟,还停留在试验阶段,并且还需要不断优化转化工艺路线。因此,还需要通过减少成本、减少污染、提高产品质量等方面的研究,不断优化生物物质的利用和转化,为该技术的产业化生产做准备。

我国具有辽阔的海岸线,具有丰富的海洋资源,未来要把握机会研究和利用生物质资源,将其转化为人类所需要的能源。

参 考 文 献

- [1] Ger P A, Bongaerts I, Ronney D A. Considerations for the selection of suitable energy sources needed for future world-wide energy consumption[J]. *Innov. Energy Polic.*, 2012, 2: 1-6.
- [2] Virmond E, Rocha J D, Moreira R F P M, *et al.*. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion a review, citing brazil as a case study[J]. *Brazilian J. Chem. Engin.*, 2013, 30(2): 197-229.
- [3] 蒋剑春. 生物质能源转化技术与应用(I) [J]. *生物质化学工程*, 2007, 41(3): 59-65.
- [4] 张立科, 田水泉, 杨凤岭, 等. 生物质的生物转化与利用研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(4): 2230-2234.
- [5] Li C J, Yang X, Zhang Z, *et al.*. Hydrothermal liquefaction of desert shrub *salix Psammophila* to high value-added chemicals and hydrochar with recycled processing water [J]. *Biol. Resour.*, 2013, 8(2): 2981-2997.
- [6] Bae Y J, Ryu C, Jeon J K, *et al.*. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae[J]. *Bioresour. Technol.*, 2011, 102: 3512-3520.
- [7] 刘生利, 杨磊, 李思东, 等. 海藻膳食纤维制取、特性及功能活化研究进展[J]. *广东化工*, 2010, 2(37): 117-119.
- [8] Zhang Y. Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil[A]. In: Hans P B, Thaddeus C E, Scheffran J. *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts* [M]. Blackwell Publishing, 2010, 201.
- [9] Duan P, Savage P E. Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water[J]. *Bioresour. Technol.*, 2011, 102(2): 1899-1906.
- [10] Duan P, Savage P E. Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2011, 104(1-2): 136-143.
- [11] Xiu S, Shahbazi A. Bio-oil production and upgrading research:

- A review[J]. *Renewab. Sustain. Energy Rev.*, 2012, 16(7): 4406-4414.
- [12] Peterson A A, Vogel F, Lachance R P, *et al.*. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub-and supercritical water technologies[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1(1): 32-65.
- [13] Dote Y, Zhang L, Zhang S C, *et al.*. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction[J]. *Fuel*, 1994, 73(12): 1855-1857.
- [13] Inoue S, Dote Y, Sawayama S, *et al.*. Analysis of oil derived from liquefaction of *Botryococcus braunii* [J]. *Biomass Bioenergy*, 1994, 6(4): 269-274.
- [15] Minowa T, Yokoyama S, Okakura T, *et al.*. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction[J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1735-1738.
- [16] Sawayama S, Minowa T, Yokoyama S Y. Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae [J]. *Biomass Bioenergy*, 1999, 17(1): 33-39.
- [17] Patil V, Tran K Q, Giselrød H R. Towards sustainable production of biofuels from microalgae[J]. *Internat. J. Mol. Sci.*, 2008, 9(7): 1188-1195.
- [18] 吴立柱, 窦世娟, 从均广, 等. 我国微藻生物柴油的研究背景与发展战略[J]. *生物技术进展*, 2015, 5(2): 85-88.
- [19] Johnson M C. Hydrothermal processing of high-lipid biomass to fuels [D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, Master Dissertation, 2012.
- [20] Biller P. Hydrothermal processing of microalgae [D]. England Leeds: University of Leeds, Doctoral Dissertation, 2013.
- [21] Vardon D R. Hydrothermal liquefaction for energy recovery from high-moisture waste biomass[D]. USA Illionis: University of Illinois at Urbana-Champaign, Master Dissertation, 2012.
- [22] Talukder M M R, Das P, Wu J C. Microalgae (*Nannochloropsis salina*) biomass to lactic acid and lipid[J]. *Biochem. Engin. J.*, 2012, 68: 109-113.
- [23] Garcia A L, Torri C, Samorì C, *et al.*. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept [J]. *Energy fuels*, 2011, 26(1): 642-657.
- [24] Levine R B, Pinnarat T, Savage P E. Biodiesel production from wet algal biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(9): 5235-5243.
- [25] Elliott D C, Hart T R, Neuenschwander G G, *et al.*. Hydrothermal processing of macroalgal feedstocks in continuous-flow reactors [J]. *ACS Sustain. Chem. Engin.*, 2013, 2(2): 207-215.
- [26] Martín M, Grossmann I E. Optimal engineered algae composition for the integrated simultaneous production of bioethanol and biodiesel[J]. *AIChE J.*, 2013, 59(8): 2872-2883.
- [27] Ahmad F, Khan A U, Yasar A. Transesterification of oil extracted from different species of algae for biodiesel production [J]. *African J. Environ. Sci. Technol.*, 2013, 7(6): 358-364.
- [28] Petersson G. Branched deoxyaldaric acids from alkaline degradation of carbohydrates: Structure determination by mass spectrometry of trimethylsilyl derivatives [J]. *Carbohydr. Res.*, 1975, 43(1): 1-8.
- [29] 李慧玲, 任俊莉, 王帅阳, 等. 农业废弃物转化成能源及高附加值化学品的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(6): 55-60.
- [30] 林鹿, 何北海, 孙润仓, 等. 木质生物质转化高附加值化学品 [J]. *化学进展*, 2007, 19(7): 1206-1216.
- [31] 马善为, 李明, 陈怡欣, 等. 毛竹热解制备高附加值化学品[J]. *化工学报*, 2014, 65(8): 3237-3242.
- [32] 李慧玲, 任俊莉, 彭新文, 等. 非酶催化转化半纤维素生成能源及高附加值化学品[J]. *化工进展*, 2012, 31(8): 1721-1725.
- [33] Yang P, Kobayashi H, Fukuoka A. Recent developments in the catalytic conversion of cellulose into valuable chemicals[J]. *Chin. J. Catal.*, 2011, 32(5): 716-722.
- [34] Broch A, Jena U, Hoekman S K, *et al.*. Analysis of solid and aqueous phase products from hydrothermal carbonization of whole and lipid-extracted algae [J]. *Energies*, 2013, 7(1): 62-79.
- [35] Wargacki A J, Leonard E, Win M N, *et al.*. An engineered microbial platform for direct biofuel production from brown macroalgae[J]. *Science*, 2012, 335(6066): 308-313.
- [36] Lee H W, Jeon J K, Park S H, *et al.*. Catalytic pyrolysis of *Laminaria japonica* over nanoporous catalysts using Py-GC/MS [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, 6(1): 1-7.
- [37] Matsushima K, Minoshima H, Kawanami H, *et al.*. Decomposition reaction of alginic acid using subcritical and supercritical water [J]. *Ind. Engin. Chem. Res.*, 2005, 44(25): 9626-9630.
- [38] Aida T M, Yamagata T, Abe C, *et al.*. Production of organic acids from alginate in high temperature water [J]. *J. Super. Fluids*, 2012, 65: 39-44.
- [39] 赵素芬, 孙会强, 王丹, 等. 湛江海区 8 种常见海藻营养成分分析[J]. *广东海洋大学学报*, 2008, 28(6): 30-34.
- [40] Samarakoon K, Jeon Y J. Bio-functionalities of proteins derived from marine algae—A review[J]. *Food Res. Inter.*, 2012, 48(2): 948-960.