

微藻自絮凝采收工艺研究

张晋阳, 王慧岭, 滕杰, 罗建涛, 白雪梅*, 耿金峰 (新奥科技发展有限公司, 煤基低碳国家重点实验室, 河北廊坊 065001)

摘要 [目的]研究微藻低成本采收工艺。[方法]通过对微藻表面电荷与细胞自絮凝关系的研究, 获得细胞自絮凝的机理。明确 pH、微藻养殖深度、微藻细胞浓度和日辐射量对微藻细胞表面的影响, 分析影响试验结果的主要因素, 总结出微藻自絮凝条件。[结果]在 750 nm 处吸光度 (OD_{750nm}) 大于 5.0、液层深度 2 cm、日辐射量 16.2~28.1 MJ/($m^2 \cdot d$) 时, 3~5 h 均可实现自絮凝沉降, 沉降率均在 75% 以上。[结论]该研究可为微藻低成本自絮凝采收提供理论依据。

关键词 微藻; 自絮凝; 采收; 影响因素; 沉降率

中图分类号 S 181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)18-0057-02

Study on Self-flocculation Harvesting Technology of Microalgae

ZHANG Jin-yang, WANG Hui-ling, TENG Jie et al (ENN Science & Technology Development Co., Ltd. State Key Laboratory of Coal-based Low Carbon Energy, Langfang, Hebei 065001)

Abstract [Objective] The research aimed to study the process of microalgae harvesting at low cost. [Method] The relationship between cell surface charge and cell aggregation was studied, and the mechanism of microalgal cell aggregation was obtained. The effects of pH, microalgae culture depth, microalgal cell concentration and daily radiation on the surface charge of microalgae were determined. By analyzing the main factors affecting the experimental results, the flocculating conditions of microalgae were summarized. [Result] When OD_{750nm} was greater than 5, the depth of liquid layer was 2 cm, and the daily radiation was 16.2~28.1 MJ/($m^2 \cdot d$), the cell aggregation and sedimentation occurred after the reaction time was 3~5 hours. The settlement rate was above 75%. [Conclusion] This study can provide a theoretical basis for low cost harvesting of microalgae.

Key words Microalgae; Self-flocculation; Harvesting; Influence factors; Sedimentation rate

利用微藻生产生物柴油具有重要的经济意义, 但由于微藻细胞培养过程中的固有特性(个体微小、细胞密度低、细胞表面带负电荷), 个体在培养液中均匀地分散悬浮, 形成了稳定的分散体系, 采收难度很大^[1]。因此, 将微藻与培养液分离成为利用微藻生产生物柴油的一个重要环节, 尤其是对于工业规模的微藻养殖, 从藻液中采收微藻一直是个瓶颈。有资料表明, 微藻采收的成本占微藻生产总成本(包括培养和采收)的 20%~30%^[2], 有的甚至高达 50%^[3]; 特别是在燃油工业方面, 目前以微藻为原料的生物柴油生产成本极高, 而采收是一个重要的环节, 在微藻采收、脱水和干燥作业上可节省大量的费用。因此, 改进微藻细胞生物量的采收和分离, 寻求一种高效率、低成本的采收方法具有重要的经济意义。

由于微藻及其培养液的特殊性, 传统的固液分离技术都无法直接用于微藻采收, 个体过于微小的微藻及其分泌的有机物会导致滤膜堵塞而使过滤失效; 稳定的藻液悬浮体系无法自然沉降; 而藻液的低浓度则使动力离心效率较低、成本极高^[4]。因此, 国内外针对微藻的采收一般都先对藻液进行预处理, 而后再进行富集分离。

藻类和微生物细胞表层是由一些多羟基的有机酸或糖类组成的, 这些组分在水中易发生离解, 从而使细胞表面带有一定量的电荷^[5-6]。在某些特定的 pH 或离子条件下, 细胞表面的净电荷将减少甚至为零(可称之为“细胞等电点”), 此时细胞将发生团结并沉淀的现象, 称之为自絮凝^[7]。微藻可在不添加化学絮凝剂的情况下达到采收目的, 安全性高, 同时该工艺也可较直接离心法能耗大幅度降低^[8]。笔者

针对微藻出现的自絮凝现象, 通过微藻凝机理及 Zeta 电位分布情况与环境 pH、液层深度、日辐射量、藻液浓度等条件对其微藻形成絮凝的影响, 得到微藻细胞絮凝所需较为适宜的环境条件, 为确定微藻自絮凝采收新工艺提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 藻种。眼点拟微绿球藻藻种由新奥科技发展有限公司藻种库提供。新奥科技发展有限公司自建 180 m^2 跑道池式光生物反应器, 光照为自然光源, 温度为 25~35 $^{\circ}C$, 通入 10% 二氧化碳与空气混合气体培养。

1.1.2 仪器设备。PHS-2F 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); UV2550 型紫外分光光度计(日本岛津公司); 激光粒度 Zeta 电位仪(Nano Zetasizer Series, MALVERN)。

1.1.3 试剂。1 mol/L NaOH 溶液: 称取 40 g NaOH, 于 1 000 mL 容量瓶, 加水至刻度, 均匀待用。1 mol/L 盐酸溶液: 量取 38% 盐酸 87.72 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 均匀待用。

1.2 试验方法

1.2.1 环境 pH 对微藻自絮凝沉降率的影响。分别取 30 mL 眼点拟微绿球藻培养液置于 50 mL 离心管, 添加不同剂量 1 mol/L 盐酸溶液分别调整 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、6.9; 添加不同剂量 1 mol/L NaOH 溶液分别调整 pH 为 8.0、9.0、10.0、11.0、12.0, 以上各试验样品在沉降 30 min 后对藻样进行取样(上端近 1/3 处), 使用紫外分光光度计测量上层液 750 nm 处的吸光度 (OD_{750nm}), 计算微藻沉降率, 绘制 pH-微藻沉降率散点图。

1.2.2 环境 pH 对微藻表面电荷的影响。在眼点拟微绿球藻培养液中加入不同剂量的 1 mol/L NaOH 溶液、1 mol/L 盐酸

作者简介 张晋阳(1984—), 男, 山西原平人, 工程师, 从事微藻规模化采收及水体处理工作。* 通讯作者, 博士, 从事微藻学研究。

收稿日期 2018-04-10

溶液,改变藻液 pH,分别制备得到 pH 为 7.01、10.05、10.28、10.31 的微藻样品。使用移液枪移取 1 mL 各待测微藻样品,加入到与激光粒度 Zeta 电位仪相配套的电极中,样品没过电极的铜片,放入仪器,进行电位检测,记录数值,绘制 pH-微藻细胞表面 Zeta Potential(mV)值散点图。

1.2.3 液层深度对微藻自絮凝沉降率的影响。取 $OD_{750nm} = 8.8$ 的微藻液于各容器内,液层深度分别设置为 2、3、4、5 cm,每隔 1 h 对各试验组进行 pH 监测及光照强度、藻液温度测量,定时观察各试验组藻样变化情况。使用紫外分光光度计测量上层液 OD_{750nm} ,计算微藻沉降率。

1.2.4 日辐射量对微藻自絮凝沉降率的影响。取 $OD_{750nm} = 10.0$ 微藻液于各容器内,日辐射量分别为 12.1、18.4、28.1 $MJ/(m^2 \cdot d)$,各试验组液层深度均为 2 cm,每隔 1 h 对各试验组进行 pH 监测及光照强度、藻液温度测量,定时观察各试验组藻样变化情况。使用紫外分光光度计测量上层液 OD_{750nm} ,计算微藻沉降率。

1.2.5 藻液浓度对沉降率的影响。取 OD_{750nm} 分别为 5.0、11.7、22.1、32.4 的微藻液于各容器内,各试验组液层深度均为 2 cm,每隔 1 h 对各试验组进行 pH 监测及光照强度、藻液温度测量,定时观察各试验组藻样变化情况。使用紫外分光光度计测量上层液 OD_{750nm} ,计算微藻沉降率。

1.3 计算方法 沉降率可以通过下列公式计算:

$$\text{沉降率} = (1 - a/b) \times 100\%$$

式中, a 为取上层液的 OD_{750nm} ; b 为采收前样品的 OD_{750nm} 。

2 结果与分析

2.1 环境 pH 对沉降率的影响 从图 1 可看出,微藻细胞在酸性条件下未观察到明显絮凝、基本不沉降,但在 pH = 10.0 附近出现快速絮凝并沉降,静置 30 min 后沉降率达到 90.5%。

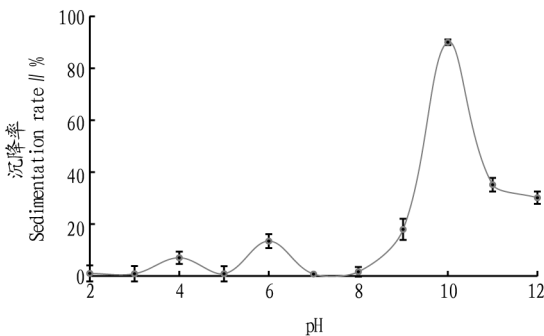


图 1 环境 pH 对眼点拟微绿球藻沉降性能结果

Fig.1 Result of pH value on the sedimentation performance of *Nannochloropsis oculata*

2.2 环境 pH 对微藻表面电荷的影响 试验结果表明,随着藻液 pH 的上升,细胞表面的负电荷逐渐降低,当 pH 上升至 10.3 附近时,微藻细胞表面电荷趋于“零电荷”,藻液由均一的稳定相变为不均一的非稳定相,此时藻细胞发生絮凝。

2.3 液层深度对沉降率的影响 在未加絮凝剂、搅拌的条件下,液层深度设置为 2、3、4、5 cm,其中液层深度为 2 cm 的试验组其 pH 均较其余 3 组提前达到高 pH 环境,2 cm 试验组

藻样出现絮凝现象并在该高 pH 环境持续 1 h 以上发生沉降,结果如图 2 所示。

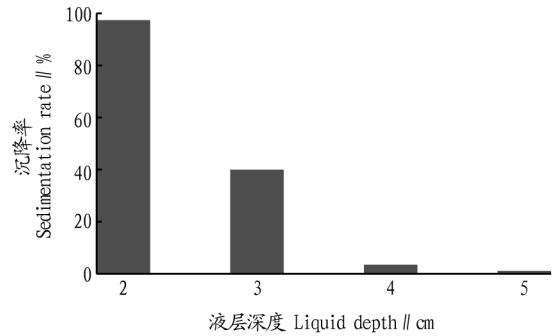


图 2 液层深度对沉降率的影响

Fig.2 Effect of liquid depth on sedimentation rate

2.4 日辐射量对沉降率的影响 从图 3、4 可看出,在微藻絮凝所需环境条件方面,18.4、28.1 $MJ/(m^2 \cdot d)$ 试验组环境 pH 上升趋势基本一致且均在 3 h 后达到絮凝所需环境条件,12.1 $MJ/(m^2 \cdot d)$ 试验组较其他试验组推迟 1 h 到达微藻絮凝所需环境条件 pH,各试验组均维持此条件约 1 h 后开始出现絮凝沉降;在沉降率方面,12.1、18.4、28.1 $MJ/(m^2 \cdot d)$ 各试验组均出现微藻细胞絮凝沉降条件且沉降率分别为 93.8%、95.8%、98.8%。因此, $OD_{750nm} = 10.0$ 微藻待采收液在日辐射量 12.1~28.1 $MJ/(m^2 \cdot d)$ 条件下 3~5 h 均可到达微藻絮凝所需环境条件 pH 且维持此条件约 1 h 后开始出现絮凝沉降,微藻絮凝沉降率为 93.8%~98.8%。

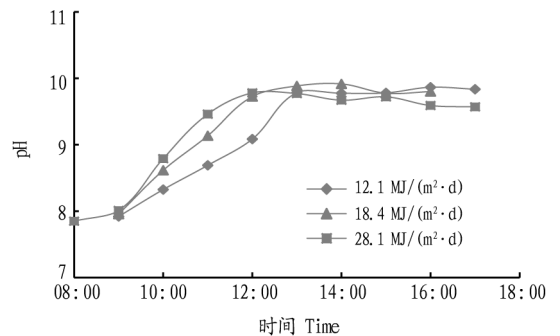


图 3 不同日辐射量下微藻液到达絮凝条件 pH 变化

Fig.3 pH variation of microalgae fluid reaching the flocculation condition under different radiation doses

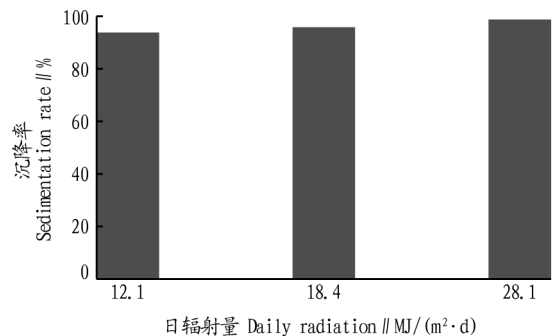


图 4 日辐射量对沉降率的影响

Fig.4 Effect of daily radiation on sedimentation rate

- 空变化特征研究[J].海洋环境科学,2017,36(5):662-669.
- [5] 国家海洋环境监测中心.海洋监测规范 第7部分:近海污染生态调查和生物监测:GB 17378.7-2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [6] SHANNON C E,WEAVER W.The mathematical theory of communication[M].Urbana,IL:University of Illinois Press,1949:379-423.
- [7] 孙军,宋书群,乐凤凤,等.2004年冬季南海北部浮游植物[J].海洋学报,2007,29(5):132-145.
- [8] PIELOU E C.An introduction to mathematical ecology[M].New York:Wiley-Interscience,1969.
- [9] MARGALEF D R.Perspectives in ecological theory[M].Chicago:University of Chicago Press,1968:1-111.
- [10] 武安泉,郭宁,覃雪波.寒区典型湿地浮游植物功能群季节变化及其与环境因子关系[J].环境科学学报,2015,35(5):1341-1349.
- [11] 张锦峰,高学鲁,庄文,等.莱州湾渔业资源与环境变化趋势分析[J].海洋湖沼通报,2014(3):82-90.
- [12] 杨俊丽,李希磊,于潇,等.2016年莱州湾扇贝养殖区浮游植物群落生态特征[J].中国海洋大学自然学报(已接收).
- [13] 杨东方,陈生涛,胡均,等.光照、水温和营养盐对浮游植物生长重要影响大小的顺序[J].海洋环境科学,2007,26(3):201-207.

- [14] 韦钦胜,臧家业,魏修华,等.秋季南海西部营养盐的分布及其与环流的关系[J].海洋学报,2011,33(1):74-82.
- [15] VAN LANDINGHAM S L.Some physical and generic aspects of fluctuations in non-marine plankton diatom populations[J].Bot Reiew,1964,30(3):437-478.
- [16] 杨东方,高振会,孙培艳,等.浮游植物增殖能力的研究探讨[J].海洋科学,2003,27(5):19-21.
- [17] YANG D F,GAO Z H,CHEN Y,et al.Influence of seawater temperature on phytoplankton growth in Jiangzhou Bay, China[J].Chinese journal of oceanology and limnology,2004,22(2):166-175.
- [18] 赵其彪,孙军,李丹,等.东海低氧区及邻近水域浮游植物的季节变化[J].生态学报,2015,35(7):2366-2379.
- [19] 宁璇璇,纪灵,王刚,等.2009年莱州湾近岸海域浮游植物群落的结构特征[J].海洋湖沼通报,2011,23(3):97-104.
- [20] 郭沛涌,沈焕庭,刘阿成,等.长江河口浮游动物的种类组成、群落结构及多样性[J].生态学报,2003,23(5):892-900.
- [21] LI K Z,YIN J Q,HUANG L M,et al.Dynamic variations of community structure and quantity of zooplankton in Zhujiang River estuary[J].Journal of tropical oceanography,2005,24(5):60-68.

(上接第58页)

2.5 藻液浓度对沉降率的影响 从图5可看出,OD_{750nm} = 5.0藻液的pH上升缓慢,4h的沉降率仅5%,8h后达到76%;OD_{750nm}大于11.0的高浓度藻液的pH均上升迅速,4h的沉降率达到84%以上,8h后超过96%。由此可知,藻液浓度显著影响藻液pH的上升速度和沉降率。在相同的光照条件下,随着藻液浓度的增加,微藻细胞进行光合作用消耗CO₂的速度加快,使藻液pH快速上升至微藻絮凝所需pH的时间缩短。

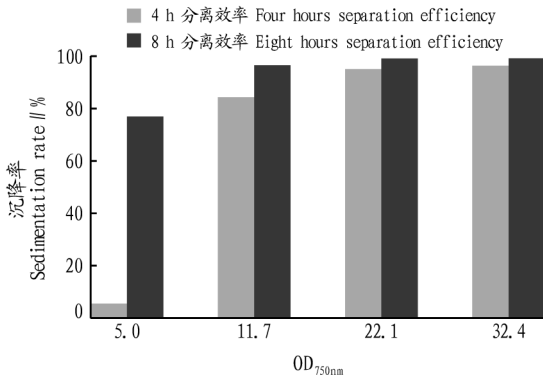


图5 不同吸光度对沉降率的影响

Fig.5 Effect of different absorbance on sedimentation rate

3 小结与讨论

微藻在酸性条件下基本无沉降性能,在环境pH至10.0附近其微藻细胞出现絮凝现象,微藻细胞表面电荷趋于“零”电荷,藻液由均一的稳定相变为不均一的非稳定相。

当OD_{750nm}大于5.0、液层深度2cm、日辐射量16.2~

28.1 MJ/(m²·d)时,各试验组3~5h均可到达微藻絮凝所需环境条件pH,其各试验组微藻絮凝沉降率均在75%以上。

微藻自絮凝采收技术是微藻采收将来较为理想的潜在应用技术,该技术无需添加任何化学絮凝剂、回收效率高并且对清液回用继续培养微藻无任何危害;在采收成本方面占有较大优势,以0.7g/L微藻采收生物量为例,该法比现有微藻采收成本降幅达70%;但仍有一些技术工艺、工程放大等方面的问题需要解决,例如微藻经自絮凝达到所需絮凝条件值耗时过长;将产生的微藻絮体与清液分离后,得到的微藻浓缩液仍存有大量水分,需要使用固液分离设备进一步将浓度进行提升等。

参考文献

- [1] VERGINI S,ARAVANTINO A F,MANARIOTIS I D.Harvesting of freshwater and marine microalgae by common flocculants and magnetic microparticles[J].Journal of applied phycology,2016,28(2):1041-1049.
- [2] VANDAMME D,FOUBERT I,MUYLAERT K.Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production[J].Trends in biotechnology,2013,31(4):233-239.
- [3] 樊华,韩佩,王菁晗,等.微藻生物采收技术的现状和展望[J].生物学杂志,2017,34(2):26-32.
- [4] 张海阳,匡亚莉,林喆.能源微藻采收技术研究进展[J].化工进展,2013,32(9):2092-2098.
- [5] SALIM S,KOSTERINK N R,TCHETKOUA WACKA N D,et al.Mechanism behind autoflocculation of unicellular green microalgae *Eutlia texensis* [J].Journal of biotechnology,2014,174:34-38.
- [6] SALIM S,BOSMA R,VERMUÉ M H,et al.Harvesting of microalgae by bio-flocculation[J].Journal of applied phycology,2011,23(5):849-855.
- [7] ALAM M A,WAN C,GUO S L,et al.Characterization of the flocculating agent from the spontaneously flocculating microalga *Chlorella vulgaris* JSC-7[J].Journal of bioscience and bioengineering,2014,118(1):29-33.
- [8] 万春,张晓月,赵心清,等.利用絮凝进行微藻采收的研究进展[J].生物工程学报,2015,31(2):161-171.

科技论文写作规范——结果

利用图、表及文字进行合乎逻辑的分析。务求精练通顺。不需在文字上重复图或表中所具有的数据,只需强调或阐述其重要发现及趋势。