

蓝藻资源化技术研究及应用进展

周海云¹, 包健¹, 王伟霞¹, 陈赛楠¹, 付博², 张润叶²

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036; 2. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

摘要:针对蓝藻资源化问题, 概述国内外利用蓝藻制备有机肥、提取高纯度藻蓝蛋白、制备活性炭和藻粉这4种利用方式的特点、现状及应用进展。提出, 应从高温好氧堆肥技术、藻蓝蛋白提取技术和藻水分离技术这3个方面, 解决其关键技术问题并进行进一步研究开发。

关键词:蓝藻资源化; 蓝藻堆肥; 藻蓝蛋白; 藻基活性炭; 藻粉

中图分类号: X799

文献标志码: A

文章编号: 1674-6732(2018)03-0036-04

Review on Research and Application of Reclamation of Cyanobacteria

ZHOU Hai-yun¹, BAO Jian¹, WANG Wei-xia¹, CHEN Sai-nan¹, FU Bo², ZHANG Run-ye²

(1. Jiangsu Key Lab of Environmental Engineering, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China)

Abstract: In view of the reclamation of cyanobacteria, the research progress and application status of four utilization methods of preparation of organic fertilizer, extraction of high purity phycocyanin, preparation of activated carbon and algae powder at home and abroad are summarized. It points out that we should solve the key problems and carry out further research and development from the following three aspects: high temperature aerobic composting technology, phycocyanin extraction technology and separation of algae and water.

Key words: Cyanobacteria reclamation; Cyanobacteria compost; Phycocyanin; Algae-based activated carbon; Algae powder

近几十年, 随着社会经济的快速发展, 氮(N)、磷(P)等污染物被大量排入水体, 致使太湖、巢湖、滇池、鄱阳湖等淡水湖泊中的N、P等营养元素处于富营养化水平, 进而导致湖泊蓝藻水华常态化暴发。由于大面积暴发的蓝藻会消耗水中氧气, 致使水体生物因缺氧而大量死亡, 释放出的藻毒素会引起水质恶化, 尤其对饮用水的安全产生极大威胁。因此蓝藻的减量化、资源化和无害化是当前蓝藻处理处置亟待解决的重要问题。

蓝藻内含大量N、P等营养元素和藻蓝蛋白等可利用物质, 然而受当前技术水平和经济成本等因素的制约, 我国湖面打捞的蓝藻大多经藻水分离形成含水率相对较低的藻饼, 外运后简单填埋, 并未进行大规模资源化利用。现对目前国内外蓝藻好氧制备有机肥、提取高纯度藻蓝蛋白、制备活性炭和藻粉这4种资源化利用方式的研究和应用进展进行概述。

1 蓝藻制备有机肥料

1.1 好氧堆肥研究进展

蓝藻中含有大量的有机质和植物生长必需的营养物质(如N、P), 早年国外有些地区直接将蓝藻作为肥料施用至田地^[1], 但残留在肥料中的藻毒素会对作物生长和人类健康产生安全风险^[2]。近年来, 研究者将蓝藻进行堆肥处理, 依靠专性好氧细菌和兼性好氧细菌的作用使有机物得以降解。好氧堆肥发酵温度较高, 一般为55~65℃, 最高可达70℃以上, 此法脱水速度快, 发酵均匀, 可杀灭病菌和寄生虫卵, 使杂草种子失活, 且除臭效果好。经添加麦麸等进一步堆肥处理, 藻毒素降解率能达到90%以上, 且堆肥的总养分含量能够满足有机

收稿日期: 2018-03-20; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 江苏省环保科研基金资助项目(2016013); 江苏省环境工程重点实验室开放课题基金资助项目(ZX2015010)

作者简介: 周海云(1981—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事固体废物处理处置与资源化研究。

肥料标准,有效解决了藻毒素残留的问题^[3]。

针对蓝藻堆肥过程中N元素损失的问题,任云等^[4]研究发现利用N素固定剂或者损失抑制剂(酸化沸石、过磷酸钙和氢氧化镁与磷酸的混合液)高温堆肥,可有效抑制N素的损失。朱守诚等^[5]在藻泥中添加环境诱导材料,利用中温发酵的方法制备蓝藻有机肥,在稻田施用发酵后的蓝藻有机肥和化肥,比较其施肥效果,发现蓝藻有机肥能够显著提高水稻品质,尤其有助于增加水稻中的蛋白质含量,说明蓝藻有机肥更加高效。李云利等^[6]发明了一种蓝藻有机-无机玉米专用复合肥料及其制备方法,并对农作物进行了田间肥效试验,利用海泡石粉作为黏合剂,结果表明,作物有较好的成粒效果,水分含量低,解决了有机肥料作物水分含量高的问题,有利于农产品的保存和播种,且蓝藻有机肥能够有效改良土壤,提高作物的产量和品质。

1.2 好氧堆肥的应用

好氧堆肥技术有其独特的优势。一是易实现规模化,一个中等规模的堆肥工厂每年可处理蓝藻(含水率60%)3万t;二是好氧堆肥相对于焚烧、有用物质提取等处理方式,有耗能低、费用小、流程简单等优势^[3]。但该技术也有其缺点,现有研究表明,蓝藻高温好氧堆肥过程中藻毒素不能完全脱除,因此通过限制肥料的使用途径,如用于花草、树木等土壤的改良,以避免藻毒素进入食物链;另外,高温好氧堆肥过程往往需要强制通风,N元素挥发损失较大,废气往往带有强烈的刺激性气味,废气的收集、处理以及N元素的固定是急需解决的难题。

近年来,无锡市引进日本先进的蓝藻堆肥技术及设备,该设备可年产3万t蓝藻生物有机肥,结合无锡现有的苗木种植基础,初步形成了藻泥-肥料-种植-农产品-销售的产业链^[7]。2012年,合肥市采用蓝藻堆肥技术将蓝藻藻泥快速转化为藻肥,替代部分化肥和复合肥用于园林绿化等产业中。

2 蓝藻提取纯化藻蓝蛋白

2.1 藻蓝蛋白提取纯化研究进展

藻蓝蛋白是一类普遍存在于蓝藻细胞中的光合辅助色素,是一种特殊的色素蛋白,而蓝藻中螺旋藻的藻蓝蛋白含量高达10%~20%,是提取藻

蓝蛋白的主要来源。由于藻蓝蛋白属于胞内蛋白质,要使其溶出首先要破碎细胞的细胞壁和细胞膜使其溶于提取液中,因此螺旋藻藻蓝蛋白提取的关键是选择适宜的方法使细胞破碎,再将其沉淀,提取过程应保持蛋白的活性^[8],最后,再把藻蓝蛋白从杂蛋白中分离出来。

藻蓝蛋白的粗提液一般通过反复冻融法、化学试剂处理法、溶胀法、超声波破碎法和组织捣碎法等得到,之后通过盐析法、结晶法、等电点沉淀法、超滤法与多种色谱层析法结合使用,以分离纯化藻蓝蛋白^[9]。张发宇等^[10]以巢湖新鲜蓝藻为处理对象,采取冻融冷冻破壁的方式获取藻蓝蛋白的粗提液,采取两步盐析联合双水相萃取的方法提取纯化藻蓝蛋白,提取率为3.73%;候兆乾等^[11]探究了藻蓝蛋白的提取工艺,先冻融再超声,藻蓝蛋白的提取率较单独的冻融(0.37%)或超声(2.32%)明显提高,提取率为3.07%。

藻蓝蛋白的提取物中杂质蛋白的含量高,而藻蓝蛋白的纯度要达到4以上才具有实际应用价值^[9]。张发宇等^[12]采用两步盐析获得纯度为2.26的藻蓝蛋白,再经过Cellufine A-500层析柱后再接羟基磷灰石(HA)柱层析能获得纯度>4的藻蓝蛋白;李辉东等^[13]先后采用两步盐析、透析和双水相萃取获得了最高纯度为4.6的藻蓝蛋白;袁媛等^[14]采用两步盐析-聚乙二醇(PEG)双水相萃取-超滤的工艺提取纯化藻蓝蛋白,纯度为4.8;杨莹^[15]采用自由流区带电泳和等电聚焦电泳来分离纯化藻蓝蛋白,调节pH值,可获得纯度>4.5的藻蓝蛋白。

2.2 藻蓝蛋白的应用

藻蓝蛋白既可以作为天然色素应用于食品、化妆品、染料等工业中,又可以制成荧光试剂、荧光探针、荧光示踪物质等产品,作为光敏剂用于临床医学诊断、免疫化学及生物工程等领域中。藻蓝蛋白作为一种重要的生理活性成分,具有抗癌、抗氧化、治疗脑缺血损伤、提高机体免疫力等多种生理功能,可制成药品用于医疗保健。螺旋藻藻蓝蛋白含量高,产品市场价值大,研发成熟、经济的提纯技术是获得高纯度藻蓝蛋白的关键。

3 制备蓝藻基活性炭

3.1 制备蓝藻基活性炭研究进展

蓝藻是一种低灰分、高水分、高挥发分的原料,

与富含碳的煤、木材、果壳、核桃壳、杏壳、枣壳等有机材料类似,满足制备活性炭所需的基本要求。近年来,传统原料受到资源、能源和环境等问题的限制,人们开始用藻类物质替代传统原料制备活性炭。

制备蓝藻基活性炭的方法有两种:一种是直接活化法,将蓝藻浸泡在活化剂中一段时间后,混合均匀,干燥,然后在缺氧条件下进行高温炭化,得到蓝藻基活性炭;另一种是碳化活化法,先在高温下将蓝藻碳化一段时间,将碳化物与活化剂充分混合后,再在一定活化温度下活化一段时间后制得活性炭。高俊等^[16]以蓝藻为前驱体,以 KOH 为活化剂,采用碳化活化法制备了一系列蓝藻基活性炭,制得了具有较大比表面积、微孔/介孔等孔参数的样品,在 25 ℃ 和 1.01×10^5 Pa 条件下 CO_2 的吸附量达 3.85 mmol/g。刘雪岩等^[17]采用直接活化法制备蓝藻基活性炭,认为 ZnCl_2 和 KOH 比 H_3PO_4 和 NaOH 更适合用来活化制备蓝藻基活性炭;采用碳化活化法,当 KOH 与蓝藻碳化物的质量分数为 2,活化温度为 800 ℃ 时,制备的蓝藻基活性炭的比表面积最大,达 1 951 m^2/g 。史宸菲等^[18]以蓝藻为原料制备生物炭,并将制备的生物炭作为过硫酸盐活化剂,在一定条件下对橙黄 G 的去除率可达到 99.9%,优于水稻秸秆生物炭。

3.2 蓝藻基活性炭的应用

目前,国内蓝藻基活性炭制备研究和应用刚刚起步,需要进一步研究其制备工艺技术。2017 年,宜兴建立了产量为 10 t/d 的蓝藻资源化活性炭工程项目,将蓝藻干化至含水率 < 10% 后,输入裂解炉炉体内进行热解,热解完成冷却后形成产品活性炭。得到的活性炭产品,碳质量分数为 30% ~ 45%,呈不规则颗粒状,粒径 2 ~ 10 mm 不等,以中粒数居多。该产品强度高、吸附速度快、吸附容量高、比表面积较大、孔隙结构发达,可用于高端空气净化、废气净化、高纯水处理、废水处理、污水处理、脱硫、水处理等净化处理工艺。以蓝藻为原料制备活性炭,制备周期短,可大量生产,为蓝藻资源化利用提供了新思路,是活性炭原料的有效补充。

4 制备蓝藻藻粉

4.1 制备蓝藻藻粉研究进展

蓝藻经初步脱水后,含水率降低至 70% 以下,进一步深度脱水干化至含水率 < 10%,研磨粉碎,

得到藻粉。合格的藻粉产品对灰分和蛋白质含量有较严格的要求,控制藻水分离过程中无机物的添加量和蛋白质的损失量,选择合适的藻水分离技术是制备藻粉产品的关键。藻水分离的深度脱水技术主要有太阳能干化技术、蓝藻浆叶干燥等技术。文献[19]公开了一种蓝藻藻粉的制备方法:蓝藻浆在囊破壁机中进行蓝藻囊团破壁处理,加入絮凝剂搅拌混合后,在沉淀池中沉淀,实现蓝藻与水的固液分离,然后将蓝藻泥送入浆叶干燥机或闪蒸干燥机进行干燥处理,制得藻粉。宜兴市利用太阳能干化技术建立了蓝藻干化工程,将含水率为 80% ~ 85% 的脱水蓝藻均匀布置在输送带上,通过上百个太阳能低温复合疏水膜箱组成的蒸馏系统,将蓝藻水分蒸发,干化后蓝藻的含水率降至约 8%,进一步通过研磨粉碎,得到藻粉。

4.2 蓝藻藻粉的应用

蓝藻中富含丰富的植物蛋白、氨基酸等可提取的物质,蓝藻制成的藻粉可用于生产生物塑料制品。随着近年来现代生物技术的发展,原料生产和制品加工技术的进步,生物塑料越来越受到重视,成为国际上研究开发的热点和可持续循环经济发展的亮点。安徽巢湖新建 5 座藻水分离站,提炼藻粉出口至美国;无锡和宜兴等地将太湖蓝藻制成藻粉,出口至美国用作生物塑料原料。

5 结论及展望

目前,蓝藻资源化技术开发和应用仍是研究的热点,还应在技术研发、成本控制、风险防控等方面进行进一步研究。蓝藻高温好氧堆肥具有处理量较大,能耗和费用相对较低,工艺相对简单,维护运行费用少,能综合利用蓝藻富含的 N、P 等营养元素等优点,但也存在堆肥过程中 N 元素损失较多,藻毒素不能完全去除,堆肥车间工作环境差的缺点,因此应完善安全高效的固 N 和去除藻毒素的高温好氧堆肥工艺,研制无异味、规模化的高温好氧堆肥设备;利用蓝藻提取藻蓝蛋白,产品附加值高,但缺乏成熟、经济的提纯技术,应深层次开发藻蓝蛋白的高附加值利用途径,如用于医疗诊断试剂等领域;将蓝藻制备成活性炭,制备周期短,可实现大规模生产,但生产成本相对较高,产品性能与商业级的活性炭还有一定差距;将蓝藻深度干化制备藻粉成本较低,技术工艺相对简单,但未解决蓝藻的最终出路问题,应利用低能耗、无机物质添加少、

脱水效率高的藻水分离技术和设备,生产高质量的藻粉,制备蓝藻基生物塑料或活性炭。

[参考文献]

- [1] 闫冉,李云利,毕相东,等. 有害蓝藻资源化利用现状和发展趋势[J]. 天津农业科学,2015,21(5):72-76.
- [2] 江君,杜静,常志州,等. 蓝藻堆肥中养分及微囊藻毒素含量变化[J]. 江苏农业学报,2012,28(2):314-319.
- [3] 江君. 蓝藻好氧堆肥无害化处理工艺参数研究[D]. 扬州:扬州大学,2012.
- [4] 任云,崔春红,刘奋武,等. 蓝藻好氧堆肥及其氮素损失控制的研究[J]. 环境科学,2012,33(5):1760-1766.
- [5] 朱守诚,苗春光,武艳,等. 蓝藻有机肥的制备及其对水稻生长的影响[J]. 安徽农业科学,2013,41(4):1513-1514.
- [6] 李云利,毕相东. 一种蓝藻有机-无机玉米专用复合肥料及其制备方法:CN105712793A[P]. 2016.
- [7] 张展鹏. 蓝藻可制肥料无锡变废为宝[N]. 新华每日电讯,2010-09-01(1).
- [8] 付丽丽,那日,郭久峰,等. 螺旋藻藻蓝蛋白提取纯化方法研究进展[J]. 生物技术通报,2016,32(1):65-68.
- [9] 赵静,祁岩,王月华,等. 藻蓝蛋白分离纯化技术及其影响因素分析[J]. 食品与发酵工业,2014,40(10):168-174.
- [10] 张发宇,赵冰冰,陈裕,等. 两步盐析联合双水相萃取提取纯化蓝藻中藻蓝蛋白[J]. 食品科学,2015,36(22):6-10.
- [11] 侯兆乾,刘鑫阳,史超,等. 冻融法和超声破碎法提取螺旋藻中藻蓝蛋白的工艺研究[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版),2017(2):69-75.
- [12] 张发宇. 试剂级藻蓝蛋白提取纯化工艺研究及光谱分析[D]. 合肥:合肥工业大学,2016.
- [13] 李辉东. 太湖蓝藻藻蓝蛋白提取纯化工艺研究[D]. 南京:南京理工大学,2012.
- [14] 袁媛. 巢湖蓝藻藻蓝蛋白提取纯化及微囊藻毒素-LR去除研究[D]. 合肥:安徽大学,2014.
- [15] 杨莹. 自由电泳快速分离纯化藻蓝蛋白的方法学研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [16] 高俊,胡辉,刘雪岩. 改性蓝藻基活性炭的制备及常压下对CO₂的捕集性能[J]. 高等学校化学学报,2018,39(2):284-291.
- [17] 刘雪岩. 蓝藻基活性炭的制备及储氢性能研究[D]. 武汉:华中科技大学,2015.
- [18] 史宸菲,李雨濛,冯瑞杰,等. 蓝藻生物炭的制备及对过硫酸盐的活化效能[J]. 生态与农村环境学报,2017(12):1140-1145.
- [19] 胡春华. 一种快速干燥蓝藻的方法:CN102210476A[P]. 2011.

栏目编辑 李文峻 周立平

(上接第13页)

- [7] 李旭文,季耿善,杨静. 太湖藻类的卫星遥感监测[J]. 湖泊科学,1995,9(1):65-68.
- [8] BINDING C E, GREENBERG T A, BUKATA R P, et al. The MERIS MCI and its potential for satellite detection of winter diatom blooms on partially ice-covered Lake Erie[J]. Journal of Plankton Research, 2012, 34(6):569-573.
- [9] ESA. Copernicus [Z/OL]. [2018-02-13]. <http://www.copernicus.eu>.
- [10] ESA. SENTINEL-3 [Z/OL]. [2018-02-13]. <https://sentinels.copernicus.eu/web/sentinel/missions/sentinel-3>.
- [11] ESA. SENTINEL-3 OLCI Introduction [Z/OL]. [2018-02-13]. <https://earth.esa.int/web/sentinel/user-guides/sentinel-3-olci/>.
- [12] ESA. Sentinel-3 User Handbook [Z/OL]. (2013-09-02) [2018-02-13]. https://earth.esa.int/documents/247904/685236/Sentinel-3_User_Handbook.
- [13] GOWER J, DOERFFER R, BORSTAD G. Interpretation of the 685 nm peak in water-leaving radiance spectra in terms of fluorescence, absorption and scattering, and its observation by MERIS [J]. International Journal of Remote Sensing, 1999, 20(9):1771-1786.
- [14] ESA. SNAP [Z/OL]. [2018-02-13]. <http://step.esa.int/main/toolboxes/snap/>.
- [15] ESA. Sentinels Scientific Data Hub [Z/OL]. [2018-02-13]. <https://scihub.copernicus.eu>.
- [16] GOWER J, KING S, BORSTAD G, et al. Detection of intense plankton blooms using the 709nm band of the MERIS imaging spectrometer [J]. International Journal of Remote Sensing, 2005, 26(9):2005-2012.
- [17] WYNNE T T, STUMPF R P, TOMLINSON M C, et al. Relating spectral shape to cyanobacterial blooms in the Laurentian Great Lakes [J]. International Journal of Remote Sensing, 2008, 29(12):3665-3672.
- [18] BINDING C E, GREENBURG T A, BUKATA R P. The MERIS Maximum Chlorophyll Index: its merits and limitations for inland water algal bloom monitoring [J]. Journal of Great Lakes Research, 2013, 39(supplement):100-107.
- [19] SALEM S I, STRAND M H, HIGA H, et al. Evaluation of MERIS chlorophyll-a retrieval processors in a complex turbid lake Kasumigaura over 10-year mission [J]. Remote Sensing, 2017(9):1022.