

Fe₃O₄@胺甲基改性植物多酚磁絮凝 收集能源微藻

赵远, 王晓宇, 刘丽君, 梁文艳*

(北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 对落叶松植物多酚进行胺甲基化改性, 将其包覆于磁性 Fe₃O₄ 颗粒表面, 制备了功能化 Fe₃O₄@胺甲基改性植物多酚(Fe₃O₄@A-PP), 用于能源微藻-普通小球藻的收集。采用 FTIR、磁滞回线、zeta 电位的方法对 Fe₃O₄@A-PP 磁性材料的物理化学性质进行了测定, 并研究了投加方式、包覆比例对 Fe₃O₄@A-PP 收集微藻效能的影响。FTIR 显示 Fe₃O₄@A-PP 具有来自 A-PP 的 C—H、N—H 和—OH 等官能团。A-PP 包覆对 Fe₃O₄ 的磁性无改变。与 A-PP 的 zeta 电位相比, Fe₃O₄@A-PP 的 zeta 电位增大了 5~10 mV。Fe₃O₄@A-PP 中两者配比影响微藻的收集效率, 当配比为 20/200 时, 收集率达到最大值 84.2%。采用 Fe₃O₄@A-PP 可以将磁絮凝收集时间从 A-PP 的 30 min 缩短至 0.5 min 以内。显微图像显示, 与 A-PP 絮凝后絮体呈片状松散团聚的状态相比, Fe₃O₄@A-PP 收集的微藻细胞呈链状被 Fe₃O₄ 包裹或团簇在其四周。吸附电中和在 Fe₃O₄@A-PP 磁絮凝收集微藻的机理中发挥重要作用。

关键词: 植物多酚; Fe₃O₄; 胺甲基化改性; 微藻; 收集; 絮凝

中图分类号: TQ584 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)01-0121-08

Harvesting oleagious microalgae using magnetic flocculation by Fe₃O₄@amino-methylated plant polyphenol

ZHAO Yuan, WANG Xiaoyu, LIU Lijun, LIANG Wenyan*

(College of Environmental Science & Engineering, Beijing Forestry University, Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing 100083, China)

Abstract: The plant polyphenol was modified by amine methylation, and then coated onto Fe₃O₄ surface to obtain the functional Fe₃O₄@amine-methylated plant polyphenol (Fe₃O₄@A-PP) for harvesting the oleagious microalgae-*Chlorella vulgaris*. FTIR, magnetic hysteresis loop, and zeta potential of Fe₃O₄@A-PP were detected to investigate its physicochemical properties. The effects of dosing mode of Fe₃O₄@A-PP and the ratio of Fe₃O₄ to A-PP on harvesting efficiency were also studied. FTIR indicates that Fe₃O₄@A-PP has the functional groups of C—H, N—H, and —OH from A-PP. The coating of A-PP onto the Fe₃O₄ surface don't interfere the magnetic property of Fe₃O₄. Compared with A-PP, the zeta potential of Fe₃O₄@A-PP is improved by 5 - 10 mV. The ratio of Fe₃O₄ (g/L) to A-PP (mg/L) in Fe₃O₄@A-PP influences the harvesting efficiency obviously and the highest efficiency of 84.2% is achieved at 20/200. Fe₃O₄@A-PP can shorten the harvesting time from 30 min of A-PP to less than 0.5 min. The microscope images show that the microalgae cells are wrapped by Fe₃O₄@A-PP and form the cluster matrix or adhere around the Fe₃O₄, unlike the flaky and loose flocs or aggregates after A-PP flocculation. The mechanism of charge neutralization in the Fe₃O₄@A-PP magnetic flocculation plays an important role in microalgal harvesting.

Keywords: plant polyphenol; magnetite; amine-methylation; algae; seperation; flocculation

微藻作为一种生物质能源, 由于具有生长周期短和油脂含量高的特点而广受关注^[1]。但是, 由于藻细胞粒径较小($0.3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$)、生长浓度较低、细胞表面带有负电荷, 导致微藻采收成本较高, 约占整个油脂生产成本的20%~30%^[2]。因此, 高效且快速的微藻采收技术对微藻能源的开发利用有着重要的意义。

磁絮凝分离是近年来新兴的一项微藻采收技术, 它是指功能化磁性粒子与藻细胞聚集成为磁藻絮体, 然后利用外加磁场产生的磁力, 将磁藻絮体从微藻培养液里分离出来的方法^[3]。功能化磁性粒子是磁絮凝采收微藻的关键, 在磁性粒子功能化的过程中, 通常是以 Fe_3O_4 磁性粒子为核心, 在 Fe_3O_4 的表面包覆一定的化学物质, 形成功能化磁性微粒^[4]。功能化磁性微粒表面的化学官能团能够捕集微藻细胞, 并将细胞与 Fe_3O_4 粒子连接起来, 从而实现磁场作用下的分离收集。目前, 包覆 Fe_3O_4 微粒的化学物质主要有无机类化合物、有机高分子化合物和生物类提取物, 无机类和有机高分子类主要包括 FeCl_3 、聚二烯丙基二甲基氯化铵(Polydimethyl Diallyl Ammonium Chloride, PDDA)^[6]、聚合氯化铝(Polyaluminium Chloride, PACl)^[7]、聚乙烯亚胺^[8]等, 生物类提取物主要包括壳聚糖^[9]、阳离子淀粉^[10]、聚谷氨酸(从枯草芽胞杆菌中提取)以及从辣木种子中提取的面粉^[10]等。由于生物类提取物在具有絮凝特性的同时, 又具有低毒和环境友好的特征, 成为功能性磁粒子研究的热点。

植物多酚(又称植物单宁)是植物体内复杂酚类的次生代谢产物, 具有多酚羟基的化学结构和易缩合达到高聚合度的特性^[11]。但天然植物多酚电荷密度较小, 性质多活泼, 易发生缩合或降解失去活性, 絮凝效果并不理想, 通常将带电荷的基团如含氮基团、磺酸基等引入到多酚结构中进行改性, 絮凝效果大幅度提升^[12-13]。目前已有研究在落叶松单宁上引入含氮基团进行胺甲基化改性, 以絮凝去除水体中的铜绿微囊藻(细胞密度 $1\sim 2\times 10^9\ \text{cell/L}$), 在pH值为6、投加量20 mg/L时, 可以获得93%的去除效果^[14]。但是将植物多酚与 Fe_3O_4 包覆成为新型磁性材料来快速、高效分离收集微藻, 还未见报道。

本文以落叶松中提取的植物多酚为原料, 对其进行胺甲基化改性, 将改性产物-胺甲基化改性植物多酚(A-PP)包覆在 Fe_3O_4 磁性粒子表面得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@A-PP}$, 并通过磁滞回线、傅里叶红外光谱

(FTIR)和zeta电位的测定, 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@A-PP}$ 的物理化学性质进行表征, 研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@A-PP}$ 的投加方式以及 Fe_3O_4 与A-PP的包覆比例对微藻收集效率的影响。

1 实验材料与方法

1.1 藻的培养

普通小球藻(*Chlorella vulgaris*, FACHB-31)购自中国科学院水生生物研究所, 接种于7 L的BG11培养基中, 并在22℃~25℃、2 000 Lux、光暗比20 h:4 h实验室条件下进行培养, 以3 L/min通入空气, 培养24天, 细胞密度为 $2\sim 3\times 10^{10}\ \text{cell/L}$, 培养液pH值为8.2~8.5。

1.2 植物多酚的胺甲基化改性

落叶松植物多酚购自内蒙古牙克石栲胶厂, 按照落叶松植物多酚30 g/L的终浓度, 将落叶松植物多酚溶解于蒸馏水中, 抽滤去除不溶物, 得到植物多酚水溶液。按照体积比为植物多酚水溶液:石油醚=1:1的比例加入石油醚(沸程60°~90°)萃取去除杂质, 获取下层水溶液, 并向其中加入3倍体积的100%乙醇溶液, 混合均匀, 离心去除沉淀, 上清液旋转蒸发去除乙醇, 至溶液呈粘稠状。向粘稠状溶液中加入4~5倍体积蒸馏水, 并按体积比为植物多酚:二甲胺:甲醛=2:3:5(总体积为100)的比例加入体积分数为33%的二甲胺和体积分数为37%的甲醛, 混合均匀后, 加入体积分数为10%的醋酸溶液使其终浓度为0.03%, 于70℃氮气保护下反应3 h, 将所得反应产物冷冻干燥, 得到胺甲基化植物多酚(Amino-methylated Plant Polyphenol, A-PP)粉末。用蒸馏水将A-PP粉末配成10 g/L储备液, 于4℃暗处保存待用。

1.3 磁絮凝剂的制备

Fe_3O_4 磁粉(粒径 $0.25\sim 40\ \mu\text{m}$)购自包头市倍力肯工业科技有限公司, 使用前用蒸馏水清洗3~5次, 在室温下晾干。

用蒸馏水将A-PP储备液稀释成50~500 mg/L的A-PP使用液, 加入一定量(1~30 g/L)的 Fe_3O_4 磁粉, 振荡混合5 min, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@A-PP}$ 磁絮凝剂, 以 x/y 表示其浓度, 其中: x 表示 Fe_3O_4 磁粉浓度(g/L), y 表示A-PP(mg/L)浓度。

1.4 磁絮凝采收微藻操作

采收微藻实验采用混凝试验搅拌机(ZR 4-6, 深圳市中润水工业技术发展有限公司)进行。将

Fe₃O₄@A-PP 磁絮凝剂加入到 400 mL 藻液中, 500 r/min 下快速搅拌 1 min 后, 将藻液置于 0.38 T 的磁场(50 mm×50 mm×25 mm)上, 分别在 0.5、5、15 和 30 min 从液面下 10 cm 处取 10 mL 溶液测定藻细胞密度, 采用下式计算收集率:

$$r(\%) = \frac{x_0 - x_t}{x_0} \quad (1)$$

式中: x_0 和 x_t 分别为藻液初始和时间 t 时的细胞密度(cell/L)。上述实验均重复 3 次, 并取平均值。

1.5 分析测试方法

将 A-PP、Fe₃O₄、Fe₃O₄@A-PP 粉末与 KBr 固体(Sigma, 光谱纯, 红外专用)按照质量比为 1:120 的比例在红外光灯照射下磨细混匀(粒度<2 μm), 在 5~10×10⁷ Pa 压力下压成薄片并维持 1 min, 采用傅里叶红外光谱仪(VERTEX 70, Bruker, 德国)在分辨率为 1 cm⁻¹、范围 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹下进行扫描测定。

将 Fe₃O₄、Fe₃O₄@A-PP 粉末制成直径 6 mm、长 6 mm 的圆柱形薄片, 使用振动样品磁强计(7 410 VSM, Lake Shore, USA)于室温下, 在 -2.0 T~2.0 T 范围内测定磁滞回线, 磁场稳定度优于 0.01%/3 min, 磁场均匀度优于 100 mg/(cm·L)。

取 0.1 mL 待测样品滴入 20 mm×20 mm 植物计数板, 在光学显微镜(BX 51, Olympus, Japan)下观察计数, 采用电荷耦合器件照相机(DM320, 重庆市奥特光学仪器有限公司)进行拍摄。采用数字 pH 计(PB-10, BSISL, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)测定藻液 pH 值。

Fe₃O₄(20 g/L)、A-PP(200 mg/L)、Fe₃O₄@A-PP(20/200)和藻液(1~2×10⁹ cell/L)的 zeta 电位采用纳米激光粒度仪(2000HSA, Malvern, 英国)测定, 用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节 pH 至 2~12, 测定 5 次, 并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄@A-PP 的理化性质

2.1.1 磁核表面官能团

图 1 为 Fe₃O₄@A-PP 复合材料的官能团谱图。Fe₃O₄ 只有一个吸收峰, 为 570 cm⁻¹, 是表面 Fe—O 键的振动峰^[15]。A-PP 在 3 409 cm⁻¹ 的位置出现了羟基(—OH)的伸缩振动峰, 在 2 950 cm⁻¹ 和 1 466 cm⁻¹ 分别出现了 C—H 键和 N—H 键的振

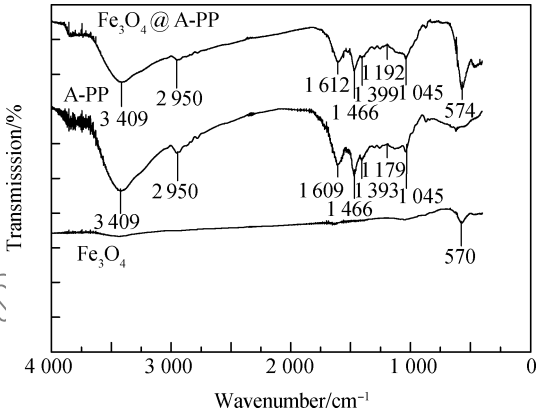
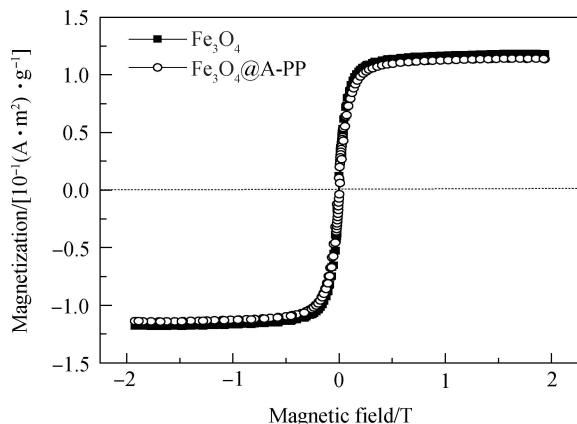


图 1 Fe₃O₄、胺甲基化改性植物多酚(A-PP)和 Fe₃O₄@A-PP 的 FTIR(配比浓度:(20 g/L)/(200 mg/L))
Fig. 1 FTIR spectra of Fe₃O₄, amino-methylated plant polyphenol (A-PP), and Fe₃O₄@A-PP (Concentration: (20 g/L)/(200 mg/L))

动峰, 苯环骨架的振动峰在 1 609 cm⁻¹、1 379 cm⁻¹、1 379 cm⁻¹ 三个位置均有出现。当 A-PP 与 Fe₃O₄ 混合制备得到 Fe₃O₄@A-PP 后, Fe₃O₄@A-PP 在相应位置也出现了一OH、C—H、N—H 的振动峰, 而 Fe₃O₄@A-PP 上苯环骨架的振动峰位(1 612 cm⁻¹、1 399 cm⁻¹、1 192 cm⁻¹)略有右移, 这是因为一方面包覆的过程中去掉了 Fe₃O₄ 表面的杂质, 而红外检测较敏感。撤掉了杂质影响带来的微弱变化; 另一方面包覆 A-PP 后, 其主骨架周围官能团的振动也会带来微弱的移动, 但这些微弱的移动依然在正常波数范围内^[14], 表明 A-PP 成功包覆在 Fe₃O₄ 表面, 形成一种新的功能性材料。另外, Fe₃O₄@A-PP 的 Fe—O 键的特征峰在 574 cm⁻¹ 处, 略有右移, 但峰位仍在正常波数范围内^[16], 说明 Fe₃O₄ 被 A-PP 包覆后其自身的 Fe—O 官能团并未受到 A-PP 的影响。

2.1.2 Fe₃O₄@A-PP 磁滞回线

图 2 为 Fe₃O₄@A-PP 复合材料的磁滞回线。Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@A-PP 的饱和磁化强度分别为 1.19×10⁻¹ A·m²/g 和 1.14×10⁻¹ A·m²/g, 说明包覆 A-PP 对 Fe₃O₄ 表面饱和磁化强度并无影响。此外, 采用阳离子聚丙烯酰胺(Cationic Polyacrylamide, CPAM)、聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP)包覆 Fe₃O₄ 后, 形成的磁絮凝剂 CPAM-Fe₃O₄、PVP-Fe₃O₄ 的饱和磁化强度分别为 1.12×10⁻¹ A·m²/g、1.34×10⁻¹ A·m²/g, 与 Fe₃O₄@A-PP 相比, 饱和磁化强度差别不大^[3, 17]。由于包覆后的 Fe₃O₄ 颗粒表面饱和磁化强度没有

图2 Fe_3O_4 @A-PP 复合材料的磁滞回线

(配比浓度: (20 g/L)/(200 mg/L))

Fig. 2 Magnetic hysteresis loops of Fe_3O_4 @A-PP

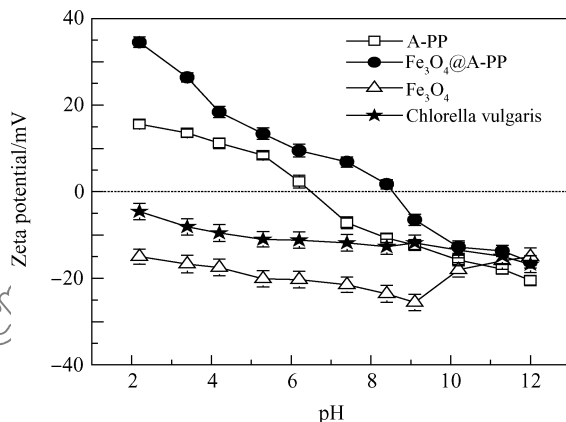
(Concentration: (20 g/L)/(200 mg/L))

改变,在外加相同的磁场作用下, Fe_3O_4 @A-PP 将可以和 Fe_3O_4 一样,受到相似的磁力,从水溶液中分离出来。

2.1.3 Fe_3O_4 @A-PP 的 zeta 电位

图3为 A-PP、 Fe_3O_4 、*Chlorella vulgaris* 和 Fe_3O_4 @A-PP 复合材料的 zeta 电位。可以看出,当 pH 在 2.1~12.2 之间时,藻细胞 zeta 电位均小于零,而且随着 pH 值升高, zeta 电位逐渐降低。由于藻细胞膜表面含有一COOH、—SH、—OH、C=O、N—H 等官能团,它们在中性和偏碱性环境下可以去离子化,而使细胞表面呈现电负性^[18]。因此,采用絮凝方法收集微藻细胞时,通常需要使用具正电荷的絮凝剂去中和细胞表面的负电荷^[19],才能获得较好的收集效果。

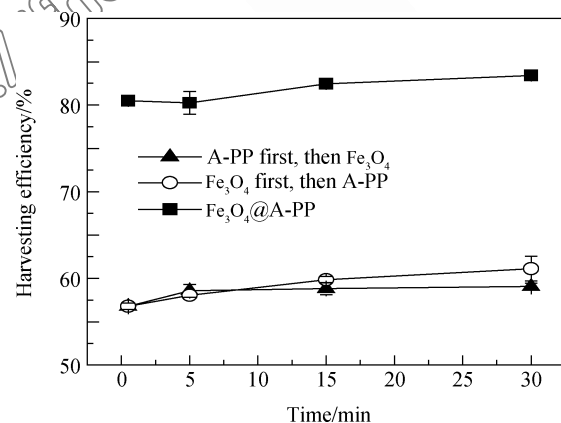
图3还显示, A-PP 的等电点为 6.5, 在 $\text{pH} < 6.5$ 时, A-PP 的 zeta 电位为正值, $\text{pH} > 6.5$ 时, zeta 电位为负值。由于胺甲基化改性将叔胺基团(— NH_2 —)加成到苯环结构的亲电位点上,而 — NH_2 — 只有在酸性条件下才能够解离生成 — NH_4^+ 离子,导致 A-PP 的 zeta 电位只有在弱酸环境下才能大于零^[14]。当 pH 在 2.1~12.2 之间时, Fe_3O_4 的 zeta 电位均为负值(−17.5~−25.6 mV), 且 pH 值在 2.1~9.5 范围内,随着 pH 升高而逐渐降低,但在被 A-PP 包覆后, Fe_3O_4 @A-PP 表面 zeta 电位大大增加,在 $\text{pH} < 8.6$ 时均为正值,与 A-PP 相比,在相同的 pH 值下, Fe_3O_4 @A-PP 的 zeta 电位相应增大了 5 mV~10 mV。由于 A-PP 与 Fe_3O_4 混合后, A-PP 的官能团 — NH_4^+ 能够与羟

图3 Fe_3O_4 @A-PP 复合材料的 zeta 电位(配比浓度: (20 g/L)/(200 mg/L); pH 值使用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节。 $n=5$)Fig. 3 Zeta potentials of Fe_3O_4 @A-PP which (Concentration: (20 g/L)/(200 mg/L); *Chlorella vulgaris* $1-2 \times 10^{10}$ cells/L; pH was adjusted using 0.1 mol/L HCl or NaOH. $n=5$)

基(—OH)上的 H^+ 发生交换形成 $\text{Fe}-\text{O}-\text{NH}_4^+$, 从而改变了 Fe_3O_4 表面的荷电性,这种离子交换作用易在 pH 为 2~9 之间发生,且交换后的磁絮凝剂比交换前表现出更高的等电点^[7]。

2.2 Fe_3O_4 @A-PP 的投加方式

图4为 Fe_3O_4 @A-PP 直接投加于藻液中、先投加 A-PP 于藻液中再投加 Fe_3O_4 、先投加 Fe_3O_4 再投加 A-PP 三种投加方式的收集率。投加 Fe_3O_4 @A-PP (20/200) 的收集率为 83.4%, 而分开投加后,无论是先投加 A-PP 还是先投加 Fe_3O_4 到藻液中,收集率都大大降低,只有 59.0%~61.1%。由于藻液培养后的 pH 值为 8.2, 此时所对应的 A-PP 和 Fe_3O_4 的 zeta 电位均为负值,分别是 −10.2 mV 和 −22.5 mV, A-PP 在藻液中和 Fe_3O_4 之间产生静

图4 Fe_3O_4 @A-PP 复合材料的投加方式对微藻收集效率的影响 (*Chlorella vulgaris* 藻细胞密度: $2-3 \times 10^{10}$ cell/L. $n=2$)Fig. 4 Effects of dosing mode of Fe_3O_4 @A-PP on harvesting efficiency (*Chlorella vulgaris*; $2-3 \times 10^{10}$ cell/L; $n=2$)

电斥力, 导致 A-PP 无法包覆在 Fe₃O₄ 外层形成 Fe₃O₄@A-PP, 而且 pH 为 8.2 时, 藻细胞 zeta 电位为 -12.7 mV, 也使三者之间无法通过静电引力而聚集。而在蒸馏水中 (pH = 5.6), A-PP 和 Fe₃O₄ 的 zeta 电位分别为 8.21 mV 和 -11.0 mV, 相反的电位值导致两者之间产生静电引力, 而使 A-PP 包覆在 Fe₃O₄ 外层形成 Fe₃O₄@A-PP, 且在 pH 为 8.2 时, Fe₃O₄@A-PP 的 zeta 电位仍为正值 (3.72 mV), 因而能够有效地捕集分离藻细胞^[17]。由此可见, A-PP 和 Fe₃O₄ 无法在藻液实现两者之间的包覆作用, 且必须在一定的条件下包覆制备成功能性磁絮凝剂后才能够使用。

2.3 Fe₃O₄@A-PP 的包覆比例

图 5 为 Fe₃O₄@A-PP 中两者的不同配比下收集微藻所获得的收集率。可以看出, Fe₃O₄ 被 A-PP 包覆后, 除 1/50 外, Fe₃O₄@A-PP 的收集率都比 A-PP 有提高, 如 A-PP 为 200 mg/L 时, 包覆 Fe₃O₄ (20 g/L) 后, 收集率可由 64.2% 提高到 83.6%。对于不同的 A-PP 浓度, 均有一个最适的包覆比值, 如 20/50、

20/100、20/200、10/500。可见, Fe₃O₄ 和 A-PP 的包覆比例会影响其收集微藻的效果。

通常, 絮凝机理包括压缩双电层、吸附电中和、架桥和网捕, 这些机理在絮凝中可以单独或者多个同时作用^[3], 其中吸附电中和主要发生在两个胶粒带相反电荷的条件下。图 3 显示, 藻细胞表面 zeta 电位在 pH 8.2 时为 -12.7 mV, 因此表面带正电荷的胶粒就有更多的机会与其发生碰撞。由于 Fe₃O₄@A-PP 在 pH 8.2 时的 zeta 电位为 3.72 mV, 因此能够通过吸附电中和与藻细胞絮凝。但如果 A-PP 过量, 不仅会导致溶液中胶粒表面 zeta 电位下降, 而且带正电荷的 Fe₃O₄@A-PP 会提前与剩余的 A-PP 发生电中和, 从而降低 Fe₃O₄@A-PP 的 zeta 电位, 使收集率大大下降^[7, 14]。如果 Fe₃O₄ 过量, 一方面过量的 Fe₃O₄ 会使磁絮凝剂表面 zeta 电位由正变负, 使其无法与藻细胞发生吸附电中和^[7], 另一方面, 包覆后剩余的 Fe₃O₄ 会游离在溶液中, 与藻细胞产生相互排斥, 干扰藻细胞与 Fe₃O₄@A-PP 磁絮凝剂发生电中和, 进而也降低絮凝收集效果。

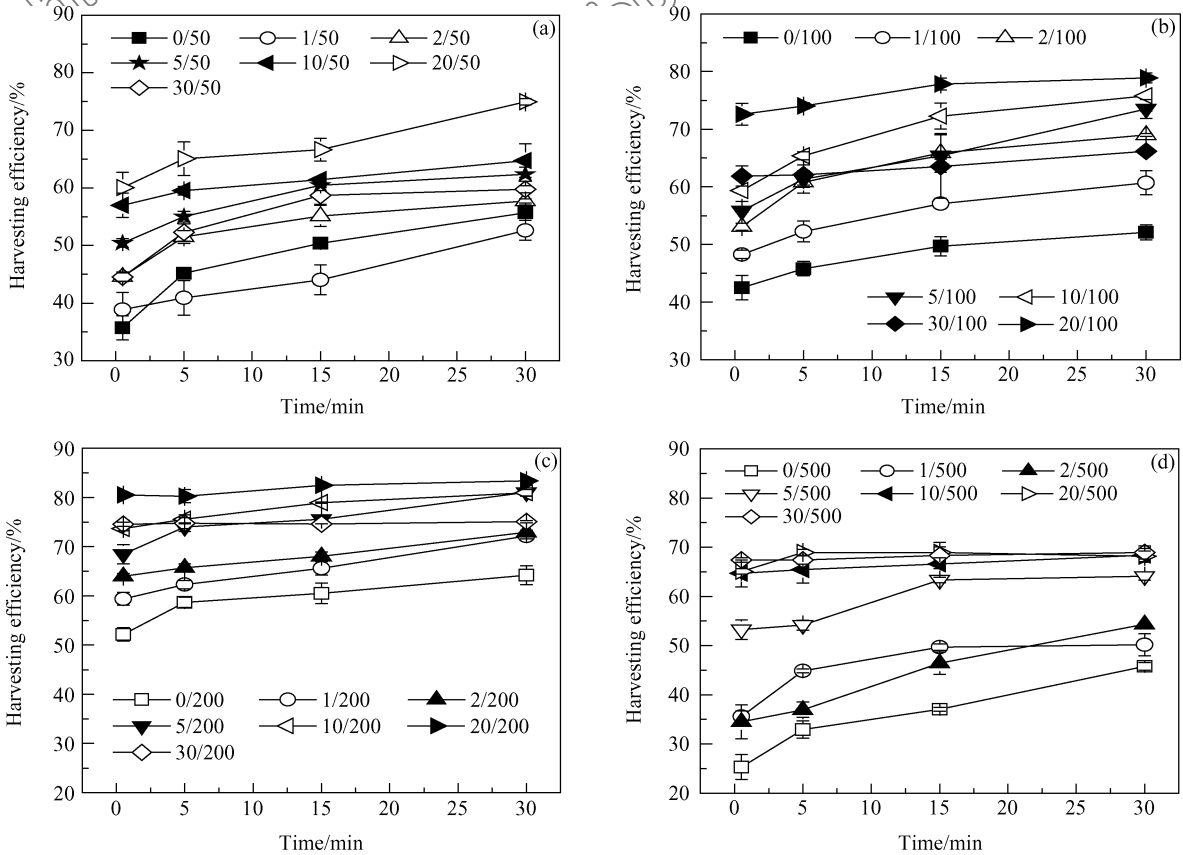


图 5 Fe₃O₄@A-PP 包覆比例对微藻收集效率的影响

Fig. 5 Effects of composite ratio of Fe₃O₄@A-PP on harvesting efficiency((a) A-PP: 50 mg/L; Fe₃O₄: 0~30 g/L; (b) A-PP: 100 mg/L; Fe₃O₄: 0~30 g/L; (c) A-PP: 200 mg/L; Fe₃O₄: 0~30 g/L; (d) A-PP: 500 mg/L; Fe₃O₄: 0~30 g/L; Cell density of the Chlorella vulgaris: 2~3×10¹⁰ cell/L, n=2)

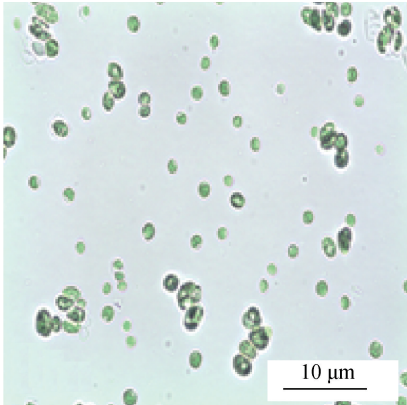
按照不同的包覆比例, 包覆后的磁絮凝剂在蒸馏水环境下(pH=5.6)的 zeta 电位如表 1 所示, 均大于 0。随着 Fe₃O₄ 浓度在 0 g/L~20 g/L 范围内逐渐升高, Fe₃O₄@A-PP 表面 zeta 电位逐渐增大。当 Fe₃O₄ 浓度在 2 g/L~20 g/L 范围内时, 磁絮凝剂表面 zeta 电位均在 10.1~13.0 mV 之间, 比 Fe₃O₄ 浓度为 30 g/L 时的 zeta 电位略高一些。投加磁絮凝剂到藻液后, 上清液的 zeta 电位如表 2 所述, 均变为负值, 且获得收集率较高的包覆比例, 如 20/50 和 20/100, 絮凝后上清液的 zeta 电位都大于-5.0 mV, 但不管是 A-PP 过量还是 Fe₃O₄ 过量, 上清液的 zeta 电位均比最佳包覆比下有所降低。以上结果进一步说明了吸附电中和在 Fe₃O₄@A-PP 磁絮凝收集微藻中起了重要的作用。

从图 5 还可以看出, 当 A-PP 浓度大于 100 mg/L 时, 最佳包覆比例下 Fe₃O₄@A-PP 收集微藻时间均在 5 min 以内, 对于 10/200、20/200、10/500、20/500 等包覆比例, 微藻收集时间进一步缩短至 0.5 min 以内, 而单独采用 A-PP 絮凝收集微藻, 至少需要 30 min。由于 Fe₃O₄@A-PP-微藻絮体中 Fe₃O₄ 的存在, 增加了絮体的重量, 相比 A-PP-微藻絮体, Fe₃O₄@A-PP-微藻絮体受到的重力更大, 因而絮体沉降的速度也相应加大; 同时, 磁

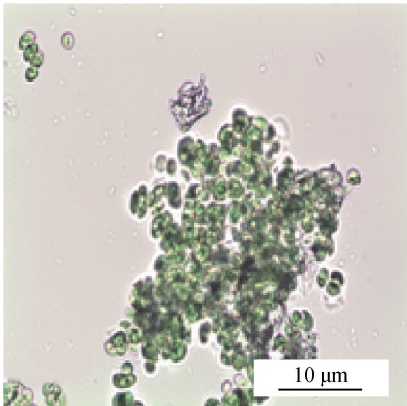
场的存在又使 Fe₃O₄@A-PP-微藻絮体受到磁力的作用, 磁力和重力的增加极大地增大了磁絮体的沉降速度, 从而极大地缩短了沉降时间^[20]。

2.4 絮凝前后藻细胞和复合材料的显微形貌

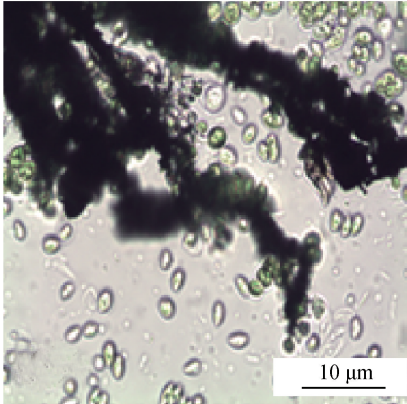
图 6 为絮凝前后 *C. vulgaris* cells 藻细胞和复合材料的显微形貌。从图 6 可以看出, 絮凝前藻细



(a) Before flocculation



(b) Floc after A-PP (200 mg/L) flocculation for 30 min



(c) Magnetic-microalgae floc after Fe₃O₄@A-PP; concentration: (20 g/L)/(200 mg/L) flocculation for 30 min

图 6 普通光学显微镜下磁絮体的形貌(*Chlorella vulgaris* 藻细胞密度: 2~3×10¹⁰ cell/L)

Fig. 6 Morphology of the magnetic-microalgae floc under microscope (The cell density of the *Chlorella vulgaris*: 2~3×10¹⁰ cells/L)

表 1 不同包覆比例下 Fe₃O₄@A-PP 的 zeta 电位(mV)

Table 1 Zeta potentials (mV) of Fe₃O₄@A-PP under different composite ratios

Fe ₃ O ₄ / (g · L ⁻¹)	A-PP/(mg · L ⁻¹)					
	50	100	200	300	400	500
0	8.21	8.35	8.40	8.29	8.37	8.31
1	9.87	10.1	10.8	10.5	9.64	10.2
2	10.9	11.5	11.4	11.7	10.4	10.6
5	11.3	11.6	11.9	12.6	11.8	11.4
10	11.5	12.4	12.2	13.3	12.9	12.8
20	12.9	13.1	13.4	12.9	12.5	12.1
30	5.45	6.34	7.66	7.12	6.89	7.11

表 2 不同包覆比例下的 Fe₃O₄@A-PP 絮凝后上清液 zeta 电位(mV)(投加方式为 Fe₃O₄@胺甲基化改性植物多酚(A-PP)直接投加到藻液中, 絮凝 30 min 后取上清液测定)

Table 2 Zeta potentials (mV) of the supernatants after flocculation using Fe₃O₄@A-PP with different composite ratios

Fe ₃ O ₄ / (g · L ⁻¹)	A-PP/(mg · L ⁻¹)					
	50	100	200	300	400	500
0	-6.96	-4.26	-5.66	-3.26	-5.25	-5.47
1	-4.65	-4.37	-4.21	-6.72	-5.14	-4.45
2	-5.81	-4.49	-4.33	-7.71	-4.42	-4.69
5	-5.6	-5.04	-4.2	-6.69	-4.96	-4.23
10	-5.56	-6.35	-3.95	-7.07	-3.05	-3.36
20	-4.32	-3.29	-2.19	-3.25	-4.12	-4.12
30	-7.79	-8.91	-4.55	-5.75	-4.25	-4.05

胞在培养液中呈均匀状态分布,投加 A-PP 絮凝剂 30 min 后,藻细胞团聚在一起,与絮凝前相比团聚较为紧凑,多数藻细胞呈大片聚集状。投加 Fe₃O₄@A-PP 后,藻细胞聚集方式有所不同,主要呈链状与 Fe₃O₄ 团簇在一起,且大多数藻细胞被 Fe₃O₄ 包裹或团簇在其四周,只有少数分散在外侧。从显微图像可以看出,在 Fe₃O₄@A-PP 絮凝剂收集微藻的过程中,除了电中和的作用外,磁絮凝剂与藻细胞架桥网捕也发挥了重要的作用^[7],网捕后大片的链状絮体在受力下迅速沉降,而且在沉降过程中,更多的磁性粒子吸附在一起,使得磁絮体明显比 A-PP 的絮体更大。理论上磁粒子越大,所受到的磁力也就越大,分离时间也就越短^[6],较大的 Fe₃O₄@A-PP-微藻絮体增大了它所受到的磁力和重力,反过来又增大了絮体的沉降速度^[20]。因此与 A-PP 絮凝相比,更多的藻细胞得以被 Fe₃O₄@A-PP 磁絮凝剂所俘获,不仅收集效率得到较大提高,收集时间也明显缩短。

3 结论

(1) 胺甲基改性后,胺甲基化改性植物多酚(A-PP)能够成功地包覆在 Fe₃O₄ 表面,所获得的 Fe₃O₄@A-PP 具有 Fe—OH、C—H、N—H 键和苯环骨架的振动峰。A-PP 包覆前后 Fe₃O₄ 的饱和磁化强度分别为 $1.19 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 和 $1.14 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,差别不大。但 A-PP 包覆前后 Fe₃O₄ 的 zeta 电位改变较大,在 pH 2.1~12.1 范围内,从 -25.6 mV 至 -15.0 mV 升高至 -16.2 mV 至 34.5 mV。

(2) Fe₃O₄ 与 A-PP 的包覆须在投加前进行,在藻液中无法实现,因此以 Fe₃O₄@A-PP 的方式投加比 A-PP 和 Fe₃O₄ 分开投加于藻液的收集率提高 20%~25%。Fe₃O₄ 与 A-PP 之间的包覆比例对藻细胞收集效率影响较大,A-PP 或 Fe₃O₄ 过量都会降低收集效率。

(3) Fe₃O₄@A-PP 与藻细胞形成的絮体中,藻细胞呈链状大片地被 Fe₃O₄ 包裹或团簇在其四周,而 A-PP 与藻细胞形成的絮体呈片状松散团聚状态。Fe₃O₄@A-PP 收集微藻的机制主要有吸附电中和作用。

参考文献:

- [1] HOH D, WASTON S, KAN E. Algal biofilm reactors for integrated wastewater treatment and biofuel production: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287(7): 466-473.
- [2] GRIMA E M, BELARBI E H, FERNANDEZ F A, et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics[J]. Biotechnology Advances, 2003, 20(7): 491-515.
- [3] WANG S K, WANG F, HU Y R, et al. Magnetic flocculant for high efficiency harvesting of microalgal cells[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2014, 6(1): 109-115.
- [4] PROCHAZKOVA G, PODOLOVA N, SAFARIK I, et al. Physicochemical approach to freshwater microalgae harvesting with magnetic particles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 112(2): 213-218.
- [5] 鲁凤芹,李兴盼,孙文.絮凝磁分离技术处理环烷酸钠废水的研究[J].环境科学与管理,2011,36(9):104-107.
LU F Q, LI X P, SUN W. Study on naphthenic acid sodium waste water treatment by flocculation magnetic separation technology[J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(9): 104-107 (in Chinese).
- [6] LIM J R, CHIEH D C, JALAK S A, et al. Rapid magnetophoretic separation of microalgae[J]. Small, 2012, 8(11): 1683-1692.
- [7] ZHAO Y, LIANG W Y, LIU L J, et al. Harvesting *Chlorella vulgaris* by magnetic flocculation using Fe₃O₄ coating with polyaluminium chloride and polyacrylamide[J]. Bioresource Technology, 2015, 198(8): 789-796.
- [8] GE S J, AGBAKPE M, WU Z Y, et al. Influences of surface coating, UV irradiation and magnetic field on the algae removal using magnetite nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(2): 1190-1196.
- [9] LEE K, LEE S Y, NA J G, et al. Magnetophoretic harvesting of oleaginous *Chlorella sp.* by using biocompatible chitosan/magnetic nanoparticle composites[J]. Bioresource Technology, 2013, 149(9): 575-578.
- [10] 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.
- [11] 秦小玲,刘艳红.植物单宁在水处理中的研究与应用[J].工业水处理,2006,26(3):8-11.
QIN X L, LIU Y H. Research and application of vegetable tannin in water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(3): 8-11 (in Chinese).
- [12] 汪丽,梁文艳,于建,等.纯化方式和保存条件对改性落叶松单宁絮凝性的影响[J].环境化学,2012,31(8):1244-1250.
WANG L, LIANG W Y, YU J, et al. Influence of purification and storage conditions on the flocculation of modified larch tannin[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(8): 1244-1250.

- 1244-1 250 (in Chinese).
- [13] 肖遥, 郭稚弧, 谭晓明, 等. 天然单宁改性水处理剂的制备及应用[J]. 工业水处理, 1998, 18(3): 20-22.
XIAO Y, GUO Z H, TTAN X M, et al. Preparation and application of natural tannin modified water treatment agent [J]. Industrial Water Treatment, 1998, 18(3): 20-22 (in Chinese).
- [14] WANG L, LIANG W Y, YU J, et al. Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5771-5777.
- [15] 沈昊宇, 赵永纲, 胡美琴, 等. 高分子聚羧酸-纳米 Fe_3O_4 磁性复合颗粒的制备及其对水中对羟基苯甲酸酯类化合物的吸附作用[J]. 复合材料学报, 2009, 26(4): 68-73.
SHEN H Y, ZHAO Y G, HU M Q, et al. Preparation and adsorption properties of polycarboxylate nano- Fe_3O_4 magnetic composite particles [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 68-73 (in Chinese).
- [16] MA M, ZHANG Y, YU W, et al. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles coated by amino silane [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 212(2): 219-226.
- [17] EROGLU E, DALONZO N J, SMITH S M, et al. Vortex fluidic entrapment of functional microalgal cells in a magnetic polymer matrix[J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2627-2631.
- [18] TOH P Y, NG B W, CHONG C H, et al. Magnetophoretic separation of microalgae: the role of nanoparticles and polymer binder in harvesting biofuel[J]. RSC Advances, 2014, 4(8): 4114-4121.
- [19] 谷娜, 张聪婧, 高金龙, 等. 复合改性蒙脱土去除水体中颤藻的研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 250-256.
GU N, ZHANG C Q, GAO J L, et al. Removal of the *Oscillatoria* via the compound modified montmorillonite [J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(4): 250-256 (in Chinese).
- [20] TOH P Y, YEAP S P, KONG L P, et al. Magnetophoretic removal of microalgae from fishpond water: Feasibility of high gradient and low gradient magnetic separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 211-212(15): 22-30.