



MFCs 降解藻类生物质的预处理方法研究进展

宗友健^{1,2}, 王 强², 鲁秀国¹, 姚 娜², 胡林凯², 张 萌^{1,2}

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西南昌 330000;

2. 江西省生态环境科学研究与规划院, 江西南昌 330000)

[摘要] 微生物燃料电池(MFCs)能够在降解有机物的同时将化学能转化为电能,近年来其独特的能源环境效应在降解藻类生物质方面引起广泛关注。然而,成分复杂的藻类细胞壁会阻碍藻类生物质在微生物燃料电池中的降解。为了提高微生物燃料电池降解藻类生物质的效能,通常需要对藻类生物质进行预处理,破坏藻类细胞壁使生物基质释放,并将难降解的大分子有机物分解为易降解的小分子有机物。综述了目前应用于微生物燃料电池降解藻类生物质的预处理方法,包括机械法、加热法、微波法和超声波法等物理预处理法,酸、碱、氧化等化学预处理法,酶或微生物细胞(细菌或真菌)作催化剂的生物预处理法,以及上述多种预处理方法耦合的联合预处理法。评估了这些预处理方法的能耗和经济性,并对藻类生物质预处理过程与降解过程耦合的集成化或紧凑型微生物燃料电池系统进行介绍,以期为今后微生物燃料电池系统与其他藻类生物质预处理方法的结合研究提供一定参考和依据。

[关键词] 微生物燃料电池;藻类生物质;藻类细胞壁;预处理;降解

[中图分类号] X703;TM911.45 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0017-09

Advances in pretreatment methods for degradation of algal biomass by microbial fuel cells

ZONG Youjian^{1,2}, WANG Qiang², LU Xiuguo¹, YAO Na², HU Linkai², ZHANG Meng^{1,2}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330000, China;

2. Jiangxi Academy of Eco-Environmental Sciences and Planning, Nanchang 330000, China)

Abstract: Microbial fuel cells(MFCs) are capable of converting chemical energy into electrical energy while degrading organic matter, and their characteristics in degrading algal biomass have attracted much attention in recent years. However, the complex composition of algal cell walls hinders the degradation of algal biomass in microbial fuel cells. In order to improve the efficiency of microbial fuel cells in degrading algal biomass, pretreatment of algal biomass is usually required to destroy the algal cell wall and release biological matrix and to decompose the refractory macromolecular organic matter into easily degradable micromolecular organic matter. The pretreatment methods currently applied to microbial fuel cells for degradation of algal biomass were reviewed, including physical pretreatment methods such as mechanical, heating, microwave and ultrasonic methods, chemical pretreatment methods such as acid, alkali and oxidation, biological pretreatment methods with enzymes or microbial cells (bacteria or fungi) as catalysts, and combined pretreatment methods. The energy consumption and economics of these pretreatment methods were evaluated, and the integrated or compact microbial fuel cell system coupling the algal biomass pretreatment process with the degradation process was introduced, with a view to providing some reference and basis for future research on the combination of microbial fuel cell systems with other algal biomass pretreatment methods.

Key words: microbial fuel cell; algae biomass; algal cell wall; pretreatment; degradation

[基金项目] 江西省主要学科学术和技术带头人资助项目(20182BCB22016);江西省重点研发计划项目(20203BBG72W007);江西省自然科学基金青年基金项目(20212BAB214043)

近年来,大量氮、磷等营养物质被排入水体,导致藻华频繁爆发,严重威胁人类健康和生态安全。处理藻华时会产生大量藻类生物质,这些藻类生物质富含蛋白质、碳水化合物和脂质,可用于生产生物燃料,如生物柴油、甲烷、甲醇和氢气等^[1]。由于技术原因,藻类生物质产生生物燃料的效率较低且成本较高。新兴的藻类生物质微生物燃料电池(MFCs)可通过电活性微生物催化降解藻类生物质,并将藻类生物质中的化学能直接转换为电能,这种独特的能源环境效应使其受到科研人员的广泛关注^[2-4]。

藻类生物质在MFCs中的降解效能受藻类细胞壁和有机分子复杂程度的直接影响^[5-6]。这是由于藻类生物质存在于细胞壁包裹的藻细胞中,电活性微生物催化降解藻类生物质需首先破坏细胞壁,而大多数藻类细胞壁的结构强度较高^[7],阻碍电活性微生物对藻类生物质的有效利用;此外,相较于大分子有机物,MFCs中的电活性微生物更易降解小分子有机物,如乙酸、葡萄糖、乳酸等^[8],而藻类生物质主要为蛋白质、碳水化合物和脂质等复杂大分子有机物^[6],导致电活性微生物直接催化降解藻类生物质的效率较低。为了提高MFCs降解藻类生物质的效能,首先要破坏难降解的藻类细胞壁,其次需将藻类生物质中复杂的大分子有机物分解为电活性微生物易利用的小分子有机物。

藻类生物质的预处理方法通过破坏细胞壁和分解复杂有机物为小分子,提高了藻类生物质的溶解性和生物降解性^[9],对于提高MFCs降解藻类生物质的效能至关重要^[2,10]。近年来研究者已开发多种用于藻类生物质预处理的方法,包括物理法、化学法、生物法及联合法,笔者对这些预处理方法进行综述,对比了不同预处理方法改善MFCs降解藻类生物质的效果,评估不同预处理方法的能耗和经济性,并展望了未来应用于MFCs的藻类生物质预处理方法的发展趋势。

1 藻类生物质的预处理方法

1.1 物理法

MFCs降解藻类生物质时用到的物理预处理方法主要包括机械法、加热法、微波法和超声波法。与其他预处理方法相比,物理法的优势在于处理过程可以保护藻类生物质免受污染,同时可作为前置预处理步骤与其他预处理方法组合使用,提高预处理效率。

1.1.1 机械法

机械预处理是一种广泛应用的方法,通过切削、研磨、粉碎等机械操作直接破坏藻类的细胞壁和细胞膜,可减小藻类生物质的颗粒尺寸,破坏结晶度和聚合度,进而增加反应比表面积,同时释放出藻类细胞内的有机物,使藻类生物质的生物降解性得以提高^[9]。采用机械法预处理蠕虫叉红藻(*Furcellaria lumbricalis*)、墨角藻(*Fucus vesiculosus*)和一种丝状红藻(*Filamentous red algae*)时,3种藻的结构均被破坏,且藻类中的有机物被释放,溶液中可溶性COD分别是未经处理的2.4、3.0、1.5倍^[11]。在MFCs降解藻类生物质的研究中,机械预处理法较少单独使用,通常作为预处理前置步骤与其他方法联用^[4,12-14]。

1.1.2 加热法

加热预处理可分解藻类的所有细胞结构,使细胞形态发生显著变化,破坏细胞壁和细胞膜,增加细胞外可溶性有机物的含量^[15]。烘干和水热是加热预处理最常用的方法。烘干预处理的温度为50~200℃,50~100℃条件下藻类生物质发生脱水,120~200℃时维持机械强度的氢键被破坏,藻类生物质的结构会发生不可逆转的改变^[16]。水热或加压水热预处理是常规加热处理的替代方法,主要包括湿式氧化过程和热水解过程,产生的多种自由基和水解反应能够破坏细胞,并将复杂的大分子有机物氧化及水解为小分子易降解的挥发性脂肪酸等,如乙酸^[17]。在120~260℃和高压的水热条件下,水以亚临界状态存在,能够促进纤维素和半纤维素的水解,同时也有利于糠醛、羟甲基糠醛、甲酸和乙酰丙酸等糖转化产物的形成^[18]。MFCs降解藻类生物质时,加热预处理过程中氢键断裂、纤维素和半纤维素的水解及糖化产物形成等,有利于提高藻类生物质的溶解性和生物可降解性,促进MFCs中电活性微生物降解藻类生物质。

MFCs降解藻类生物质的效能与加热预处理的时间和温度呈正相关关系,这是由于藻类生物质溶液中可溶性COD受加热预处理时间和温度的影响。M. D. MARSOLEK等^[19]研究了微绿球藻(*Nanochloropsis* sp.)的厌氧消化过程,当加热预处理时间由1 h增加至12 h,可溶性COD由42.8 g/L增加至49.4 g/L;加热温度从30℃提升至90℃时,可溶性COD由39.6 g/L增加至

44.8 g/L。C. M. FERNÁNDEZ-MARCHANTE 等^[20]利用 MFCs 降解小球藻 (*Chlorella vulgaris*), 发现加热预处理温度由 25 °C 升至 95 °C 时, 溶液中的 COD 由 736.0 mg/L 升至 846.0 mg/L, 运行 70 d, 95 °C 预处理的 MFCs 最大输出功率密度为 72.5 mW/m², 远高于 25 °C 预处理 MFCs (36.5 mW/m²)。其原因一方面在于较高预处理温度下溶液 COD 更高, 另一方面为低温预处理时藻类多以完整细胞形态存在, 易沉积在阳极电极上污染电极。

1.1.3 微波法

与常规加热预处理相比, 微波预处理具有更高的加热效率且能随时控制热解过程^[21]。常规加热时, 热量沿温度梯度从藻类生物质颗粒表面传递至颗粒中心, 而微波加热直接将电磁能转化为分子水平的热量, 能够同时均匀加热藻类生物质颗粒的表面和中心^[22]。利用微波预处理藻类生物质时, 微波在藻细胞中迅速生成的热量和压力引发细胞水解, 迫使生物基质从藻类细胞内释放出来, 还可使大分子物质极化, 导致氢键断裂^[23], 有助于提高 MFCs 中电活性微生物对藻类生物质的降解。V. GADHAMSHETTY 等^[24]以糖褐藻 (*Laminaria saccharina*) 生物质为 MFCs 阳极底物, 探究微波预处理对 MFCs 降解藻类生物质效能的影响, 发现糖褐藻生物质经 750 W 微波处理 20 min 后, 溶液中的 COD 由 1.6 g/L 提高至 2.2 g/L, MFCs 的最大输出功率密度由 86 mW/m² 增加至 118 mW/m², COD 去除率由 60% 提高至 65%。

1.1.4 超声波法

超声波预处理主要通过超声波的空化效应和热效应增加藻类生物质的溶解性和生物可降解性。其中, 空化效应可使水溶液中形成的微泡迅速膨胀后突然闭合, 而微泡闭合时产生冲击波可破坏藻细胞, 释放胞内基质; 此外, 此过程中高温、高压和极端剪切力还能促进大分子复杂有机物分解为小分子有机物^[25]。通过增加超声波预处理的时间可最大限度地破坏细胞和提高可溶性 COD。S. CHO 等^[26]利用超声波预处理一种小球藻 (*C. sp.*) 与一种栅藻 (*Scenedesmus sp.*) 的混合生物质, 处理时间由 30 s 延长至 180 s, 可溶性 COD 由 973 mg/L 增加到 2 282 mg/L。与加热预处理法相比, 超声波预处理具有更高的处理效率。C. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ 等^[27]对比了超声法和加热法处理一种栅藻 (*S. sp.*) 生物质的效果, 发现经频率为 20 Hz、能量密度为 47.2 MJ/kg 的超声波处理后, 栅藻溶液温度升高

至 62 °C, 可溶性 COD 约为 730 mg/L, 远高于 70 °C 加热条件下的 COD (540 mg/L)。超声波法处理藻类生物质后增加的可溶性 COD 有助于提高 MFCs 的降解效能。

Huan WANG 等^[28]在 4 °C 下用超声波 (3.5 W/mL) 对铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 破碎 20 min 并以 0.45 μm 滤膜过滤, 以处理后 COD 为 525 mg/L 的铜绿微囊藻生物质溶液为 MFCs 的阳极底物, 获得高达 4 140 mW/m³ 的最大输出功率和 81% 的 COD 去除率。

1.2 化学法

化学预处理是最常用的藻类生物质预处理方法, 主要包括碱预处理、酸预处理和氧化预处理等^[9]。在碱预处理过程中, 藻类生物质中的木质素和纤维素通过木聚糖的交联皂化反应发生解聚, 同时伴随着木质纤维素的膨胀, 以便微生物或酶类能够更容易水解糖类化合物。常用的碱预处理试剂有氢氧化钠、氢氧化钙和氨水等^[29]。P. BOHUTSKYI 等^[29]用 50% NaOH 溶液处理小球藻 (*C. sp.*) 和微拟球藻 (*Nannochloropsis sp.*), 可溶性 COD 分别增加了 70%、48%。与碱预处理相比, 酸预处理能够更有效地溶解半纤维素, 将其高效水解成木糖和其他糖类^[30]。硫酸为最常用的酸预处理试剂, 其次为盐酸和硝酸^[3]。经高浓度酸或碱预处理之后通常需要对藻类生物质进行中和处理, 以避免对后续生物降解过程产生影响。相比之下, 藻类生物质化学氧化预处理可以在较温和的温度和压力下进行, 不仅能将木质素、纤维素和半纤维素等氧化裂解, 还能将藻细胞内的复杂大分子有机物氧化分解为小分子有机物, 且预处理后不会有残留, 具有操作简便、高效和无二次污染等特点^[31]。对于常用的藻类生物质, 化学氧化预处理试剂为过氧化氢和臭氧, 但臭氧的成本较过氧化氢高^[32]。

在 MFCs 降解藻类生物质的研究中, 化学预处理能够显著提高藻类生物质的溶解性和可生物降解性, 其中碱预处理和酸预处理应用较多, 氧化预处理还未见报道。Huan WANG 等^[33]以净水厂气浮法除藻后积累的藻泥为阳极底物, 碱预处理之后调节 pH 至 7, 发现碱预处理后溶解性 COD 由 541 mg/L 增至 2 140 mg/L, MFCs 最大输出功率密度由 226 mW/m² 升至 311 mW/m², COD 总去除率由 33% 增至 57%。与其他方法相比, 化学预处理操作简单、能耗低, 可在短时间内获得较好的预处理效果^[34]。但化学预

处理可能产生抑制后续生物处理的中间产物,因此,单独的化学预处理应用较少,多与加热预处理联合应用,如在MFCs降解浒苔(*Enteromorpha prolifera*)和斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)生物质的研究中,酸预处理均与加热法联合使用^[3]。

1.3 生物法

藻类生物质的生物预处理方法可分为两类,一类是酶直接水解藻类生物质,另一类是微生物细胞(细菌或真菌)作生物催化剂分解藻类生物质^[9]。目前,用于藻类生物质预处理的商业酶主要有纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、蛋白酶、 α -淀粉酶和淀粉糖苷酶等^[35-36]。由于藻类细胞壁由多种复杂的聚合物构成,而生物酶具有高度特异性,因此,需要多种酶混合才能有效水解藻类细胞壁,预处理成本较高。相较于酶法,微生物细胞能够自我复制,无需不断投加,因而成本更低,应用更广泛。微生物细胞处理藻类生物质时,主要通过真菌产生的漆酶和过氧化物酶降解木质素、纤维素和半纤维素等,利用厌氧菌发酵的水解和酸化作用将复杂大分子有机物分解为易降解的小分子有机物。

目前,MFCs中藻类生物质的生物预处理法主要采用微生物细胞,包括纯菌和混菌。Y. E. SONG等^[37]采用酿酒酵母菌在30℃下对墨西哥衣藻(*Chlamydomonas mexicana*)生物质厌氧发酵3 d,并蒸馏去除发酵过程产生的乙醇,然后以发酵后的墨西哥衣藻生物质(COD约730 mg/L)作为MFCs的阳极底物,获得88.6 mW/m²的最大输出功率和85%的COD去除率。为提高纯菌分解藻类生物质的能力,减少预处理的成本和工序,K. BAHARTAN等^[38]通过基因工程对电活性酵母菌细胞进行基因修饰,使多糖消化酶过表达,将其加入MFCs阳极用于原位处理石莴藻(*U. lactuca*)生物质,发现投加基因修饰电活性酵母菌MFCs的最大输出功率密度比未投加的提高了125%。与利用纯菌预处理藻类生物质相比,混菌往往具有更高的处理效率。X. A. WALTER等^[5]利用混菌对10⁸ L⁻¹的聚球藻(*Synechococcus leopoliensis*)进行160 h厌氧消化,作为MFCs阳极底物,最大输出功率密度约为10 mW/m²。相较于其他预处理方法,生物预处理方法具有成本低、能耗低、操作条件温和等特点,但处理效率较低,所需时间较长。

1.4 联合处理方法

上述单一预处理方法有各自的局限性,如操作复杂、存在二次污染、效率低等,为进一步提高藻类生物质预处理的效果,多种预处理技术联合方法被人们广泛采用。联合预处理方法多将机械研磨、高温和高压等物理预处理方法与化学试剂或生物酶联合使用,包括不同物理法联用、物理法与化学法联用、物理法与生物法联用,这些联用方法通常比单一方法更高效,但也更为复杂^[23]。

物理法联用一般将机械法、加热法、超声波法和微波法组合,以减小藻类生物质的粒径,破坏细胞结构。机械研磨可减小藻类生物质的粒径,增加降解反应的表面积,通常是先将藻类生物质加热干燥,降低含水率以获得更大的脆性,进而提高后续机械研磨的效率。S. B. S. B. VELASQUEZ-ORTA等^[13]对小球藻(*C. vulgaris*)和石莴藻(*U. lactuca*)分别进行喷雾干燥和置于热鼓中干燥,再机械研磨,以小球藻和石莴藻生物质为阳极底物的MFCs的最大输出功率密度分别高达980、760 mW/m²,COD去除率分别达60%、73%。超声波预处理能够破坏藻细胞壁,使胞内基质流出,通过前置的加热或机械处理能够提高该过程的效率。F. NDAYISENGA等^[39]利用MFCs降解小球藻生物质时,先将小球藻冷冻干燥,再于98℃水浴中加热2 h,最后高压超声处理破碎小球藻细胞壁,最大输出功率密度和去除率分别为1 070 mW/m²、65.2%,与小分子乙酸为底物的商业MFCs非常接近。

物理法和化学法联合预处理主要是通过高温强化碱或酸处理的效果,增加细胞壁的分解程度,提高可溶性COD。藻类生物质经热碱预处理后,细胞壁被严重破坏,溶液中溶解性COD、碳水化合物和蛋白质含量分别提高10.3、12.3、4.8倍^[40],而碳水化合物和蛋白质含量是影响藻类生物质厌氧发酵的主要因素^[23]。Juan ZHAO等^[41]探究沉积物型MFCs降解一种蓝藻(Cyanobacteria)生物质时发现,该种蓝藻生物质经90℃NaOH溶液和厌氧酸性发酵预处理后,MFCs的最大输出功率密度和COD去除率分别提高224%、79%。藻类生物质经热酸预处理后,细胞壁同样被严重破坏,但溶液中仅碳水化合物含量增加,蛋白质含量几乎不变^[23],因此,热酸处理后的藻类生物质通常不再进行厌氧发酵处理。以浒苔(*Enteromorpha prolifera*)和斜生栅藻

(*Scenedesmus obliquus*) 生物质为底物的 MFCs 中, 这些藻类生物质经热酸水解预处理后直接用于降解产电^[3, 14, 42]。

物理法和生物法联合预处理通过机械法减小藻类生物质的粒径, 增加生物反应的比表面积, 提高生物预处理的效率。用生物酶法处理蠕虫叉红藻(*F. lumbricalis*)、墨角藻(*F. vesiculosus*)和一种丝状红藻生物质时, 先用机械法对这些藻类生物质进行预处理, 可使溶液中可溶性 COD 分别提高 100%、24%、169%^[11]。在以掌状褐藻(*L. digitata*)为底物的 MFCs 中, 掌状褐藻生物质先经 50 °C 干燥和机械切割研磨处理, 再用纤维素酶、 β -葡萄糖苷酶和藻酸盐裂解酶水解 48 h, 可获得 42.7 g/L 的葡萄糖和 15.7 g/L 的甘露醇, 最后用 MFCs 降解总 COD 为 2 g/L 的掌状褐藻生物质预处理溶液, COD 去除率可达 95%^[12]。MFCs 降解藻类生物质所用预处理方法如表 1 所示。

2 能耗和经济性对比

藻类生物质的预处理对提高 MFCs 降解藻类生物质的效能至关重要。但预处理过程需消耗大量能量或投加昂贵的试剂, 增加了 MFCs 降解藻类生物质的成本。为了平衡预处理的效果和成本, 需综合评估不同预处理方法的能耗和经济性。

物理预处理法通常是高能量投入的过程, 专用设备的高成本和高电能消耗会增加成本^[43]。加热预处理过程简单, 运行中的能耗随反应温度和反应时间而变化^[44]。微波预处理能将电能迅速转化为热能, 并均匀分散到藻类生物质中, 考虑到较高的辐射功率和必要的延长处理时间, 此过程仍需大量的能量输入^[23]。同样地, 超声波预处理需要 205~900 kJ/L 的高能量输入和较长的处理时间^[45]。总体来说, 物理预处理方法处理速率较高, 但能源利用率较低^[30]。

化学预处理法通常无需能量输入, 耗能较低, 但预处理过程中需使用特定的反应器和大量化学试剂, 成本较高^[46]。预处理过程使用的化学试剂通常具有腐蚀性, 为增加藻类生物质的溶解性, 需要较高的浓度, 会加速反应器的腐蚀, 从而增加预处理过程的操作和维护成本^[47]。

生物预处理法与化学预处理法类似, 耗能较低, 但需使用专用的水解酶和微生物^[48]。由于商业酶

价格昂贵, 成本是酶法预处理的一大挑战, 也是其大规模开发利用面临的主要障碍^[49]。以微生物细胞为生物催化剂预处理藻类生物质可降低成本, 但处理过程耗时较长, 一般需 10~14 d, 预处理速率较低。此外, 生物预处理通常需要较大的空间, 增加了成本。

3 耦合新型 MFCs 系统

为了简化藻类生物质预处理到 MFCs 降解的整个过程, 需将预处理过程与 MFCs 降解过程耦合, 开发集成化或紧凑型降解藻类生物质的 MFCs 系统。

省略藻类生物质的浓缩、干燥和机械研磨等步骤, 直接对含藻溶液进行预处理, 并将预处理装置与 MFCs 阳极串联, 可形成一个集成系统。S. MONASTERIO 等^[50]将小球藻(*C. vulgaris*)生物质电解预处理单元与多级串联单室空气阴极 MFCs 集成(见图 1), 在 25 A/m² 的电流密度下电解小球藻, 释放胞内基质, 溶液 COD 由 42 mg/L 增至 93 mg/L; 电解液进入串联 MFCs 后, 获得最大 4.1 W/m³ 的输出功率, 且多级串联 MFCs 产生的电能可抵消电解预处理 20% 的成本。类似地, X. A. WALTER 等^[5]集成了聚球藻(*S. leopoliensis*)培养单元、厌氧消化预处理单元和多级串联 MFCs(见图 2), 利用聚球藻培养单元固定二氧化碳生产生物质, 然后在厌氧消化单元将藻类生物质发酵转化为短链脂肪酸, 预处理后的藻类生物质消化液被泵入 MFCs 系统, 最大输出功率为 10 mW/m²。这些集成化藻类生物质 MFCs 系统的输出功率通常较低, 原因在于预处理过程省略了藻类生物质的浓缩步骤, 致使进入阳极的藻类生物质浓度很低。

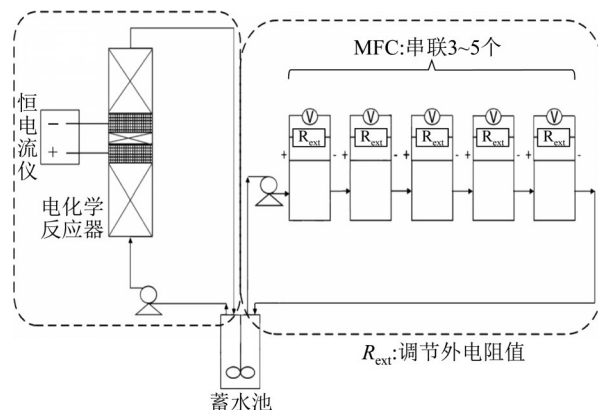


图1 藻类生物质电化学预处理和多级 MFCs 降解串联系统

Fig. 1 Algal biomass electrochemical pretreatment and multi-stage MFCs degradation

表1 MFCs降解藻类生物质使用的预处理方法

Table 1 Pretreatment methods used for algae biomass degradation in MFCs

藻类生物质	预处理方法	预处理时间/min	COD去除率/%	最大输出功率密度/(mW·m ⁻²)	阳极库仑效率/%	阳极微生物主要菌群	文献
小球藻(<i>Chlorella vulgaris</i>)	喷雾干燥	—	60	980	28	—	[13]
石莼藻(<i>Ulva lactuca</i>)	热鼓干燥+机械研磨	—	73	760	23	—	[13]
小球藻(<i>C. vulgaris</i>)	加热	1 440	—	72.5	—	—	[20]
糖褐藻(<i>Laminaria saccharina</i>)	微波处理	20	65	118	1.2	—	[24]
糖褐藻(<i>L. saccharina</i>)	高温高压	15	88	218	1.3	—	[24]
铜绿微囊藻(<i>Microcystis aeruginosa</i>)	超声波处理	20	81	4 140 ^a	22±2	—	[28]
小球藻(<i>C. vulgaris</i>)	加热处理+高压超声	120	65.2	1 070	61.5	梭状芽孢杆菌属的一种(<i>VadinBC27-group</i>), 纤维素类杆菌(<i>Bacteroides cellulosilyticus</i>), 微丝菌(<i>Candidatus microthrix</i>), [39] 红球菌属的一种(<i>Rhodococcus</i> sp.), 罗姆布茨菌属的一种(<i>Romboustia</i> sp.)	[39]
铜绿微囊藻(<i>Microcystis aeruginosa</i>)	冷冻干燥+机械研磨	—	67.5	83	7.6	微嗜酸寡养单胞菌(<i>Stenotrophomonas acidaminiphila</i>), 黏质沙雷氏菌(<i>Serratia marcescens</i>), 人苍白杆菌(<i>Ochrobactrum anthropic</i>), 拟杆菌(<i>Dysgonomonas mossii</i>), 金黄杆菌(<i>Chryseobacterium koreense</i>), 申氏杆菌(<i>Shinella zoogloeoides</i>), 假单胞杆菌属的一种(<i>Pseudomonas</i> sp.), 梭状芽孢杆菌属的一种(<i>Clostridium</i> sp. <i>vadinBC27-group</i>)	[4]
藻泥	化学预处理 碱处理	≥17 280	73	311	—	拟杆菌门(<i>Bacteroidetes</i>), 厚壁菌门(<i>Firmicutes</i>), 绿湾菌门(<i>Chloroflexi</i>), 放线菌门(<i>Actinobacteria</i>)	[33]
聚球藻(<i>Synechococcus leopoliensis</i>)	厌氧消化	9 600	—	10	—	—	[5]
墨西哥衣藻(<i>Chlamydomonas mexicana</i>)	酵母菌厌氧发酵	4 320	85	88.6	—	—	[37]
石莼藻(<i>U. lactuca</i>)	基因修饰酵母菌	—	—	18±3	—	酵母菌	[38]
斜生栅藻(<i>Scenedesmus obliquus</i>)	机械研磨+酸处理+高温高压	15	79.8 ^b	102	7.8	—	[3]
掌状褐藻(<i>L. digitata</i>)	机械研磨+生物酶	2 880	95	120±5	12.5	拟杆菌门(<i>Bacteroidetes</i>), 厚壁菌门(<i>Firmicutes</i>), 变形菌门(<i>Proteobacteria</i>), 广古菌门(<i>Euryarchaeota</i>), 脱铁杆菌门(<i>Deferribacteres</i>), 螺旋体门(<i>Spirochaetes</i>), 绿湾菌门(<i>Chloroflexi</i>), 放线菌门(<i>Actinobacteria</i>)	[12]
斜生栅藻(<i>Scenedesmus obliquus</i>)	加热处理+机械研磨+酸处理	—	—	22	—	—	[14]
蓝藻(<i>Cyanobacteria</i>)	加热+碱处理+生物发酵	120	76.2	72	—	—	[41]
浒苔(<i>Enteromorpha prolifera</i>)	高温+酸处理	2 880	76.1	1 027	69.1	—	[42]

注:a—单位为mW/m³;b—溶解性化学需氧量(SCOD)的去除率。

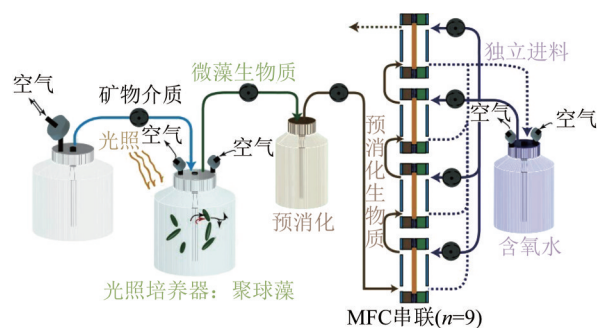


图2 藻类生物质厌氧生物预处理和多级MFCs降解集成系统

Fig. 2 Integrated system for anaerobic biological pretreatment of algal biomass and multi-stage MFCs degradation

将藻类生物质的预处理过程与MFCs系统的阳极或阴极耦合,可形成紧凑型降解藻类生物质的MFCs系统。K. BAHARTAN等^[38]通过基因修饰改造电话性酵母菌,并将改造后的电话性酵母菌加入MFCs阳极,使藻类生物质的预处理过程与阳极耦合;加入石莼藻(*U. lactuca*)生物质后,最大输出功率密度为 18 mW/m^2 ,显著高于未投加改造电话性酵母菌的功率密度(8 mW/m^2)。与阳极耦合不同,M. J. SALAR-GARCÍA等^[51]在藻类生物质进入MFCs阳极前,用阴极原位产生的碱强化藻类生物质的消化,将预处理过程与阴极耦合。藻类生物质经阴极碱液强化预处理后,与未经强化处理MFCs相比,输出功率增幅高达529%。

4 总结与展望

藻类生物质预处理是提高MFCs降解藻类生物质效能的必要步骤。用于藻类生物质MFCs的单一预处理方法较少,通常为多种方法联合使用。其中,物理方法应用最广泛,一般作为其他预处理方法的前置步骤;机械法多用于减小藻类生物质的粒径,增大反应比表面积;加热法多用于提高化学或生物处理的效率。物理预处理方法耗能高,化学预处理方法耗能较低但试剂成本高,生物预处理方法耗能和成本均较低,但处理速率较慢。

目前,利用MFCs降解藻类生物质的研究大多停留在证明预处理后藻类生物质作为阳极底物的可行性,关于不同预处理方法对MFCs降解藻类生物质效能的影响的研究极少。广泛应用的化学和生物藻类生物质预处理方法成本高且效率低,不利于MFCs降解藻类生物质的推广应用,亟需开发适于工业大规模生产的高效低成本的化学处理剂、生物酶和工程菌。另外,这

些预处理步骤主要在降解步骤前单独进行,导致整个过程操作复杂、成本高且占用较大空间。因此,耦合藻类生物质预处理过程与降解过程,开发集成化或紧凑化MFCs系统将是今后的研究方向。

参考文献

- [1] WARD A J, LEWIS D M, GREEN F B. Anaerobic digestion of algae biomass: A review[J]. Algal Research, 2014, 5: 204-214.
- [2] RASHID N, CUI Yufeng, SAIF UR REHMAN M, et al. Enhanced electricity generation by using algae biomass and activated sludge in microbial fuel cell[J]. Science of the Total Environment, 2013, 456/457: 91-94.
- [3] KONDAVEETI S, CHOI K S, KAKARLA R, et al. Microalgae *Scenedesmus obliquus* as renewable biomass feedstock for electricity generation in microbial fuel cells (MFCs)[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, 8(5): 784-791.
- [4] ALI J, WANG Lei, WASEEM H, et al. Turning harmful algal biomass to electricity by microbial fuel cell: A sustainable approach for waste management[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115373.
- [5] WALTER X A, GREENMAN J, TAYLOR B, et al. Microbial fuel cells continuously fuelled by untreated fresh algal biomass[J]. Algal Research, 2015, 11: 103-107.
- [6] SANKARAN R, PARRA CRUZ R A, PAKALAPATI H, et al. Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review [J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122476.
- [7] ALLARD B, TEMPLIER J. Comparison of neutral lipid profile of various trilaminar outer cell wall (TLS)-containing microalgae with emphasis on algaenan occurrence [J]. Phytochemistry, 2000, 54(4): 369-380.
- [8] FADZLI F S, BHAWANI S A, ADAM MOHAMMAD R E. Microbial fuel cell: Recent developments in organic substrate use and bacterial electrode interaction [J]. Journal of Chemistry, 2021, 2021: 4570388.
- [9] HARUN R, YIP J W S, THIRUVENKADAM S, et al. Algal biomass conversion to bioethanol - a step-by-step assessment[J]. Biotechnology Journal, 2014, 9(1): 73-86.
- [10] XU Chang, POON K, CHOI M M F, et al. Using live algae at the anode of a microbial fuel cell to generate electricity[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(20): 15621-15635.
- [11] LI Huili, KJERSTADIUS H, TJERNSTRÖM E, et al. Evaluation of pretreatment methods for increased biogas production from macroalgae[R]. Malmö: Svenskt Gastekniskt Center AB, 2013.
- [12] ZHAO Nannan, JIANG Yinan, ALVARADO-MORALES M, et al. Electricity generation and microbial communities in microbial fuel cell powered by macroalgal biomass [J]. Bioelectrochemistry, 2018, 123: 145-149.
- [13] VELASQUEZ-ORTA S B, CURTIS T P, LOGAN B E. Energy from

- algae using microbial fuel cells[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 103(6): 1068–1076.
- [14] HUR J, LEE Bomi, CHOI K S, et al. Tracking the spectroscopic and chromatographic changes of algal derived organic matter in a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(3): 2230–2239.
- [15] SCHWEDE S, REHMAN Z U, GERBER M, et al. Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannochloropsis Salina* biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 505–511.
- [16] ALVAREZ-CHAVEZ B J, GODBOUT S, PALACIOS-RIOS J H, et al. Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 128: 105333.
- [17] YOUSEFIFAR A, BAROUTIAN S, FARID M M, et al. Fundamental mechanisms and reactions in non-catalytic subcritical hydrothermal processes: A review[J]. *Water Research*, 2017, 123: 607–622.
- [18] CHANG Sheng, ZHAO Zengli, ZHENG Anqing, et al. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138: 321–328.
- [19] MARSOLEK M D, KENDALL E, THOMPSON P L, et al. Thermal pretreatment of algae for anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 373–377.
- [20] FERNÁNDEZ-MARCHANTE C M, ASENSIO Y, LEÓN L F, et al. Thermally-treated algal suspensions as fuel for microbial fuel cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 814: 77–82.
- [21] MACQUARRIE D J, CLARK J H, FITZPATRICK E. The microwave pyrolysis of biomass[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2012, 6(5): 549–560.
- [22] BU Quan, LEI Hanwu, REN Shoujie, et al. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 108: 274–279.
- [23] RODRIGUEZ C, ALASWAD A, MOONEY J, et al. Pre-treatment techniques used for anaerobic digestion of algae[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 138: 765–779.
- [24] GADHAMSSETTY V, BELANGER D, GARDINER C J, et al. Evaluation of *Laminaria*-based microbial fuel cells (LbMs) for electricity production[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127: 378–385.
- [25] 方雨博, 王趁义, 汤唯唯, 等. 除藻技术的优缺点比较、应用现状与新技术进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(9): 1–6.
- FANG Yubo, WANG Chenyi, TANG Weiwei, et al. Comparison of advantages and disadvantages of algae removal technology, application status and new technology progress[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(9): 1–6.
- [26] CHO S, PARK S, SEON J, et al. Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-microalgal biomass to enhance anaerobic methane production[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 330–336.
- [27] GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ C, SIALVE B, BERNET N, et al. Comparison of ultrasound and thermal pretreatment of *Scenedesmus* biomass on methane production[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 610–616.
- [28] WANG Huan, LIU Dongmei, LU Lu, et al. Degradation of algal organic matter using microbial fuel cells and its association with trihalomethane precursor removal[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 80–85.
- [29] BOHUTSKYI P, BETENBAUGH M J, BOUWER E J. The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 366–372.
- [30] THOMPSON T M, YOUNG B R, BAROUTIAN S. Advances in the pretreatment of brown macroalgae for biogas production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106151.
- [31] MOU Hongyan, HEIKKILÄ E, FARDIM P. Topochemistry of alkaline, alkaline-peroxide and hydrotropic pretreatments of common reed to enhance enzymatic hydrolysis efficiency[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150: 36–41.
- [32] Sulfahri S, MUSHLIHAH S, LANGFORD A, et al. Ozonolysis as an effective pretreatment strategy for bioethanol production from marine algae[J]. *BioEnergy Research*, 2020, 13(4): 1269–1279.
- [33] WANG Huan, LU Lu, CUI Fuyi, et al. Simultaneous bioelectrochemical degradation of algae sludge and energy recovery in microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(18): 7228.
- [34] HILL J, NELSON E, TILMAN D, et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(30): 11206–11210.
- [35] CHOI S P, NGUYEN M T, SIM S J. Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5330–5336.
- [36] EHIMEN E A, HOLM-NIELSEN J B, POULSEN M, et al. Influence of different pre-treatment routes on the anaerobic digestion of a filamentous algae[J]. *Renewable Energy*, 2013, 50: 476–480.
- [37] SONG Y E, EL-DALATONY M M, KIM C, et al. Harvest of electrical energy from fermented microalgal residue using a microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(4): 2372–2379.
- [38] BAHARTAN K, AMIR L, ISRAEL A, et al. In Situ fuel processing in a microbial fuel cell[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(9): 1820–1825.
- [39] NDAYISENGA F, YU Zhisen, YU Yang, et al. Bioelectricity generation using microalgal biomass as electron donor in a bio-anode microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 286–293.
- [40] 吴强, 王宁, 李玉成, 等. NaOH 预处理对秸秆与蓝藻混合厌氧发酵产沼气的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6727–6731.
- WU Qiang, WANG Ning, LI Yucheng, et al. Anaerobic fermentation of rice straw and blue algae for biogas under NaOH pretreatment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6727–6731.

- [41] ZHAO Juan, LI Xiufen, REN Yueping, et al. Electricity generation from Taihu Lake cyanobacteria by sediment microbial fuel cells[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012, 87(11): 1567-1573.
- [42] YAN Zhenhua, HUANG Baoxu, WANG Min, et al. Electricity generation by microbial fuel cells fuelled with *Enteromorpha prolifera* hydrolysis[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8: 2104-2111.
- [43] ARIUNBAATAR J, PANICO A, ESPOSITO G, et al. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste[J]. Applied Energy, 2014, 123: 143-156.
- [44] PASSOS F, ORTEGA V, DONOSO-BRAVO A. Thermochemical pretreatment and anaerobic digestion of dairy cow manure: Experimental and economic evaluation[J]. Bioresource Technology, 2017, 227: 239-246.
- [45] PÉREZ-ELVIRA S, FDZ-POLANCO M, PLAZA F I, et al. Ultrasound pre-treatment for anaerobic digestion improvement[J]. Water Science and Technology, 2009, 60(6): 1525-1532.
- [46] KAZI F K, FORTMAN J A, ANEX R P, et al. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover[J]. Fuel, 2010, 89: 20-28.
- [47] BORDELEAU É L, DROSTE R L. Comprehensive review and compilation of pretreatments for mesophilic and thermophilic anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 2011, 63(2): 291-296.
- [48] NARAYANASWAMY N, DHEERAN P, VERMA S, et al. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic saccharification [J]. Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries, 2013: 3-34.
- [49] BANU J R, KANNAH R Y, KAVITHA S, et al. Disperser-induced bacterial disintegration of partially digested anaerobic sludge for efficient biomethane recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 165-172.
- [50] MONASTERIO S, MASCIA M, DI LORENZO M. Electrochemical removal of microalgae with an integrated electrolysis-microbial fuel cell closed-loop system[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 183: 373-381.
- [51] SALAR-GARCÍA M J, GAJDA I, ORTIZ-MARTÍNEZ V M, et al. Microalgae as substrate in low cost terracotta-based microbial fuel cells: Novel application of the catholyte produced[J]. Bioresource Technology, 2016, 209: 380-385.
- *****
- [作者简介] 宗友健(1997—), 硕士研究生。电话: 17770839539, E-mail: eugenework@126.com。通讯作者: 王强, 博士, 助理研究员。E-mail: 1019755930@qq.com。
- [收稿日期] 2022-10-30(修改稿)
- *****
- (上接第16页)
- [40] KOSTRYTSIA A, PAPIRIO S, FRUNZO L, et al. Elemental sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation: Microbially catalyzed sulfur hydrolysis and nitrogen conversions[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 211: 313-322.
- [41] ZHANG Lili, SONG Yunda, ZUO Yu, et al. Integrated sulfur-and iron-based autotrophic denitrification process and microbial profiling in an anoxic fluidized-bed membrane bioreactor[J]. Chemosphere, 2019, 221: 375-382.
- [42] WANG Shenghui, LIANG Peng, WU Zhongqin, et al. Mixed sulfur-iron particles packed reactor for simultaneous advanced removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(1): 415-424.
- [43] ZHU Tingting, CHENG Haoyi, YANG Lihui, et al. Coupled sulfur and iron (II) carbonate-driven autotrophic denitrification for significantly enhanced nitrate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(3): 1545-1554.
- [44] 周翔. 硫铁矿物自养反硝化特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- ZHOU Xiang. Study on the characteristics of autotrophic denitrification with sulfurous iron ore as substrate [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [45] JIN Shunlong, FENG Chuanping, TONG Shuang, et al. Effect of sawdust dosage and hydraulic retention time (HRT) on nitrate removal in sawdust/pyrite mixotrophic denitrification (SPMD) systems[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5(2): 346-357.
- [46] WANG Wei, WEI Dongyang, LI Fuchang, et al. Sulfur-siderite autotrophic denitrification system for simultaneous nitrate and phosphate removal: From feasibility to pilot experiments[J]. Water Research, 2019, 160: 52-59.
- [47] GE Zhibin, WEI Dongyang, ZHANG Jing, et al. Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study[J]. Water Research, 2019, 148: 153-161.
- [48] SAHINKAYA E, KILIC A, DUYGULU B. Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal from activated sludge process effluent[J]. Water Research, 2014, 60: 210-217.
- [49] ZHOU Yin, CHEN Fangxin, CHEN Nan, et al. Denitrification performance and mechanism of biofilter constructed with sulfur autotrophic denitrification composite filler in engineering application[J]. Bioresource Technology, 2021, 340: 125699.
- *****
- [作者简介] 魏秋(1996—), 硕士研究生。电话: 15222965676, E-mail: weiqiu0307@163.com。通讯作者: 王春荣, 博士, 教授。电话: 13581874460, E-mail: wcrzg@126.com。
- [收稿日期] 2022-10-13(修改稿)