

DOI: 10.13376/j.cbls/2014076

文章编号: 1004-0374(2014)05-0523-10

从情报学角度看微藻生物能源研究进展

孔亮亮^{1,2}, 曾 艳³, 于建荣^{1*}

(1 中国科学院上海生命科学信息中心, 上海 200031; 2 中国科学院大学,
北京 100049; 3 中国科学院科技促进发展局, 北京 100864)

摘要: 作为化石能源的替代品, 以微藻能源为核心的生物能源受到越来越多的关注。作为单细胞生物, 微藻有生长周期短、易培养、光合效率高及含油量高等优点, 在各类生物能源中具有理想前景。从情报学角度出发, 通过分析微藻能源相关文献和专利, 对微藻能源的发展概况进行分析, 并根据科学研究和公司产业发展现状, 对微藻的国内外进展进行对比, 总结微藻能源研究的进展, 并对微藻能源的发展进行展望。

关键词: 微藻; 生物能源; 情报学; 产业化

中图分类号: Q949.3; TE667; G353.11 文献标志码: A

Progress of microalgae bioenergy: a view from informatics

KONG Liang-Liang^{1,2}, ZENG Yan³, YU Jian-Rong^{1*}

(1 Shanghai Information Center for Life Sciences, Chinese Academy of Science, Shanghai 200031, China;

2 University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

3 Bureau of Science & Technology for Development, Chinese Academy of Science, Beijing 100864, China)

Abstract: As the alternative of the fossil fuel, bioenergy, with microalgae fuel at the core, is gaining more and more attention. Microalgae consist of many kinds of unicellular organisms which possess some ideal advantages including short life cycle, easy to culture, high photosynthetic efficiency and high oil content, making them much more suitable for bioenergy research. This article provided an informational view for the development of microalgae bioenergy by analyzing research articles and patents. Furthermore, a comparison between China and the world on scientific research and industrialization was made. Some strategies are proposed and the prospects of microalgae bioenergy are projected at last.

Key words: microalgae; bioenergy; informatics; industrialization

随着全球经济的高速发展, 对能源的需求日益迫切。在全球的主要能源消耗中, 化石能源贡献了约 88% (其中石油 35%、煤 29%、天然气 24%), 而核能和水力发电分别占 5% 和 6%^[1]。2010 年, 全球原油消耗量约合 8 704 万桶 /d, 据英国石油公司 (BP) 预测, 到 2035 年全球能源需求将在此基础上增加 41%, 二氧化碳的排放量将增加 29%。虽然就目前的情况来看, 化石能源仍可以在相当长的一段时间内以低廉的成本满足人们的需求, 但是, 化石能源的使用使温室气体不断增加, 全球变暖日趋加重, 其所导致的一系列后果, 给人们的生活带来很大的负面影响。荷兰和英国的科研小组的研究结

果显示, 21 世纪由于全球变暖导致的气候异常、干旱、洪水等造成的经济损失将达到 460 万亿美元, 而 2012 年全球的经济规模也只有 70 万亿美元^[2]。对单一能源的严重依赖危机和环境问题不良影响的日趋显现, 使得人们加快了对可持续发展的、环境友好型的清洁能源的研究。生物能源的概念就是在这样的背景下被提出来的, 它的发展一般认为历经 3 个阶段^[3]。第一代生物能源的原料来自于农作物, 如玉米、甘蔗、甜菜、油菜以及油棕榈等, 但是如

收稿日期: 2014-02-15

*通信作者: E-mail: jryu@sibs.ac.cn

果将这些作物大量用作能源,一方面会加剧全球粮食危机,另一方面会对农业多样性带来负面影响^[4]。第二代生物能源的原料主要是秸秆等农林废弃物^[5],虽然解决了“不与人争粮、不与粮争地”的问题,但是由于现有纤维素关键降解酶系性能不足,秸秆利用效率问题不能完全解决,因此,第二代生物能源尚未能实现大规模商业化。第三代生物能源摆脱了对原料的限制,关注利用微藻细胞工厂生产能源类产品。微藻能源一方面不需要占用耕地面积,而且生长速度快、单位产量高;另一方面,还可以吸收大气中的二氧化碳,这些优点让微藻成为最有前景的生物能源之一。甚至有学者提出,下一代生物能源仍然是以微藻为核心,主要集中在对微藻的基因工程改良,增强其光合效率,增加生物质产出,并改善其能源特性,更适于生产加工^[6]。

微藻是一类来自海洋或者淡水环境中的光合低等生物,既包括原核微藻,如蓝细菌(*Cyanobacteria*),又包括真核微藻,如绿藻(*Chlorophyta*)、红藻(*Rhodophyta*)和硅藻(*Chromalveolata*)^[7-8]。微藻被称为最原始的生物之一^[9],结构简单,一般是单细胞存在或者形成长链,但是不会形成分化的多细胞组织。在适宜的条件下,微藻可以呈指数式生长,而且其整个生物体都可以进行光合作用,因此,有很高的光合效率。某些种类微藻脂质含量较高,占其干重的70%,其生物能源产量可达到1.2万L/hm²,远远比其他陆生植物要高^[10-13]。虽然目前微藻培养的成本依然比较高,而且产量较低,但是由于其在相同的产量下占地面积极小(图1),仍然是生物能源研究中的一大热门。

利用微藻生产能源的想法,在50多年前就有人提出,但是直到1970年的石油危机,才让人们重视这个想法。从这之后,美国和日本先后有大量的项目都在研究微藻生物能源系统。用微藻来源的

生物能源,有诸多优点:(1)微藻培养可以实现全年不停产,而且产量很高;(2)可以利用不适于耕种的土地培养微藻,不占用耕地面积,不与作物种植发生冲突;(3)微藻生长速度快(约3.5 h增加1倍),且含油量高,占到干重的20%~50%;(4)能吸收二氧化碳,减少温室气体;(5)微藻可以利用废水作为营养来源,节约资源又能保护环境;(6)微藻在生产生物能源的同时,又可以生产很多种有价值的副产品,这样一定程度可以降低其生产成本。然而,目前微藻生物能源的研究仍然存在很多挑战,有很多因素都还制约着微藻生物能源的商业化。

1 微藻生物能源发展的概况分析

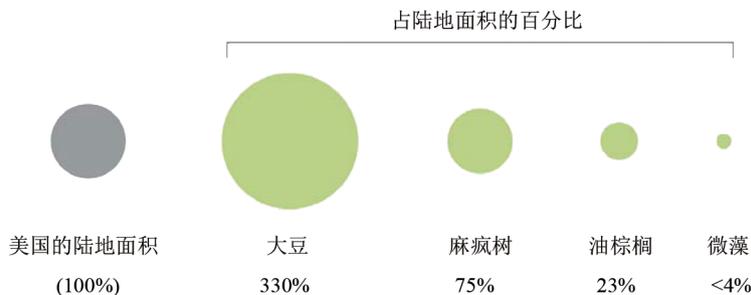
1.1 文献计量分析

利用 Web of Science 数据库,设计检索策略为:主题=(microalga* or microalgae* or diatom* or bacillariophyceae or chlorophyceae or cyanophyceae or chrysophyceae) 和 (triacylglycerol* or photosynth* or photobioreactor* or fuel* or bioenerg* or biofuel* or biohydrogen or biodiesel or biomethanol or bioethanol or biohydrocarbon*),时间跨度=2008~2013年,检索时间:2014年1月15日。检索微藻生物能源研究的相关文献,共检索到3 848篇文献,并分别从文献出版年、国家(地区),以及机构等角度对数据进行分析。

1.1.1 年度分布及国家(地区)分布

2008~2013年,微藻生物能源研究相关论文发表量总体呈现上升趋势,尤其是近3年(2011~2013)增长显著。在发文量的国家(地区)分布中,美国仍然是最多的国家,其次是中国、法国、德国等(图2,表1)。

从图2还可以看出,2011~2013年美国和中国在微藻生物能源领域发表的论文量增长都很明显,



若将全部的能源消耗换做生物能源,则需要的陆地面积^[14]。

图1 不同作物之间占陆地面积的对比

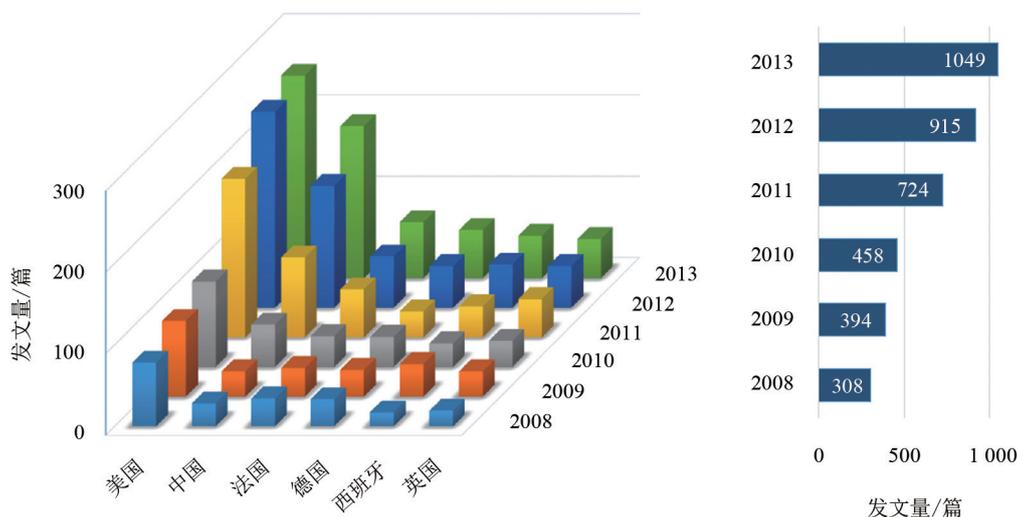


图2 2008~2013年微藻生物能源领域论文发表情况

表1 2008~2013年微藻生物能源研究发文量前10的国家(地区)

排名	国家(地区)	发文量/篇	占总发文量的比例/%	总被引频次	平均被引频次	h-指数
1	美国	961	24.97	12 340	12.84	49
2	中国	546	14.19	4 142	7.59	29
3	法国	298	7.74	4 044	13.57	32
4	德国	245	6.37	3 746	15.36	28
5	西班牙	229	5.95	1 621	7.08	20
6	英国	228	5.93	3 677	16.13	28
7	澳大利亚	217	5.64	3 305	15.23	29
8	加拿大	186	4.83	2 657	14.28	26
9	韩国	170	4.42	938	5.52	14
10	日本	168	4.37	947	5.64	15

这和近几年微藻研究中的重要投入是分不开的。早在 2007 年, 美国就提出了旨在开发微藻生物能源的“微型曼哈顿计划”, 从项目的命名中就足以看出对微藻能源的重视程度。2007 年 12 月, Shell 公司宣布与 HR Biopetroleum 公司组建 Cellena 公司, 投资 70 亿美元在夏威夷开展微藻生物柴油技术研究。奥巴马政府上台后, 提出了新的能源战略, 核心便是将绿色能源打造成拉动美国未来经济增长与发展的新动力。随后, 奥巴马在 2012 年和 2013 年年初的两次国情咨文中, 都强调了生物能源的重要性, 并且提议未来加大对清洁能源研究的投入。这些因素都有力地推动了以微藻能源为核心的生物能源的快速发展。我国则在 2011 年启动了微藻能源方向首个国家重点基础研究发展计划(“973”项目)项目, 该项目由华东理工大学、中国海洋大学、南京工业大学、中国科学院等多所高校和研究所共同承担, 旨在实现微藻能源规模化制备中核心技术的

重大突破, 提高规模化效率。2012 年 5 月, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所和美国波音公司研发中心签署了推进藻类可持续航空生物燃料合作备忘录, 在青岛组建联合实验室, 启动微藻生物航空燃油的大规模研发, 并预计在 10 年左右实现产业化。除此之外, 包括加拿大、日本、澳大利亚等多个国家的政府和企业都加大了对微藻生物能源研究的投入。

从 2008 年到 2013 年, 这 6 年中共有 90 多个国家(地区)发表了和微藻生物能源研究相关的文献, 其中有 20 个国家的发文数量大于 30 篇。美国发表了 961 篇论文, 占总数的 1/4。从论文的平均被引频次来看, 在发表论文前 10 的国家(地区)中, 英国、德国、澳大利亚这 3 个国家最高, 都达到了 15 次以上, 而中国、西班牙、韩国和日本则相对较低, 这说明从总体的发文质量上, 我国有待提高。通过观察 h- 指数, 可以看出发表的文献中高被引

论文占的比例, 这些高被引文章往往也在一个领域的研究中起主导作用。

1.1.2 主要研究机构

对发表论文的研究机构进行分析可以发现, 中国科学院共发表 171 篇文章, 远高于其他机构, 而总的被引频次最高的则是美国能源部。在所有机构中, 发文量大于 30 篇的共有 34 个机构, 主要来自美国、法国和中国。除了中国科学院, 厦门大学发文 37 篇, 清华大学发文 30 篇。

中国科学院的相关研究主要涉及青岛生物能源与过程研究所、青岛海洋研究所、微生物所、大连化物所、武汉水生生物研究所、广州能源研究所等多个机构, 研究主题很广, 从微藻品种的选育、生物合成途径研究到后期微藻生物质加工方法, 可以说覆盖了从基础研究到产业化的各个方面。美国能源部的研究则对微藻的培养方法——光合生物反应器关注得比较多; 此外, 还对微藻的收集方法以及后续的加工研究较为深入。亚利桑那州立大学发表的论文有很高的平均被引频次, 主要得益于他们对微藻内的甘油三酯合成以及光合反应和脂质累积等方面的基础研究做得比较好。

1.1.3 主要研究方向

根据 Web of Science 中的分类, 2008~2013 年微藻生物能源研究相关论文的研究方向主要集中在生物技术与应用微生物学 (Biotechnology & Applied Microbiology)、能源和燃料 (Energy & Fuels)、海洋和淡水生物学 (Marine & Freshwater Biology) 以及农业 (Agriculture) 等这几个方向。不同的研究方向侧重点不一样, 生物技术与应用微生物学研究方向主要关注微藻相关的基础研究, 如微藻品种选育以及光合作用相关基础研究; 能源和燃料研究方向更关注如何将微藻培养产生的生物质转化为生物燃料 (表 3)。

通过分析 2008~2013 年微藻生物能源论文研究方向随时间变化的关系 (图 3), 可以非常明显地看出, 生物技术和应用微生物学以及能源和燃料这两个研究方向论文增长十分明显。尤其是能源和燃料这个研究方向, 2008 年仅发表了 16 篇论文, 而 2013 年则增长到 344 篇, 从这里可以推断出, 微藻生物能源研究由早期的基础研究, 正逐步转向如何加工成为能源和燃料。

通过文献计量分析可以发现, 近几年微藻生物

表2 2008~2013年微藻生物能源研究发文量前10的机构

排名	研究机构	发文量/篇	总被引频次	平均被引频次	<i>h</i> -指数
1	中国科学院	171	1 321	7.73	16
2	美国加州大学	94	1 289	13.71	21
3	美国能源部	76	1 996	26.26	18
4	法国巴黎第六大学	59	1 014	17.19	18
5	荷兰瓦格宁根大学	54	786	14.56	14
6	法国勒芒大学	52	833	16.02	13
7	台湾国立成功大学	47	649	13.81	14
8	美国亚利桑那州立大学	46	1 547	33.63	14
9	法国国家科学院	45	1 146	20.84	17
9	英国自然环境研究委员会	45	422	9.38	13

表3 2008~2013年微藻生物能源论文的主要研究方向分布情况

研究方向	论文数/篇	占全部论文的比例/%
Biotechnology & Applied Microbiology	1 287	33.45
Energy & Fuels	939	24.40
Marine & Freshwater Biology	727	18.89
Agriculture	597	15.52
Environmental Science & Ecology	586	15.23
Engineering	576	14.97
Plant Science	356	9.25
Chemistry	313	8.13
Biochemistry & Molecular Biology	263	6.84

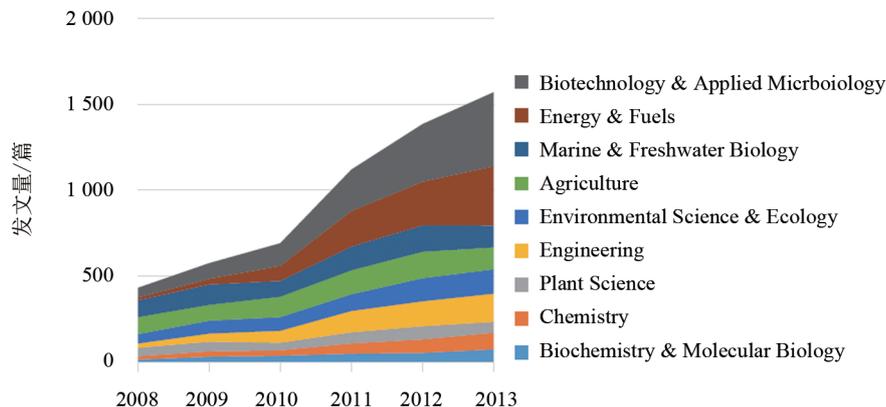


图3 各研究方向发表的论文的时间分布情况

能源研究论文增长迅速, 说明国际上的相关研究热度很高。在世界范围内, 微藻生物能源的研究主要集中在美国、欧洲、澳大利亚等一些发达国家, 亚洲则主要集中在中国、日本和韩国。美国在研究中仍然占据主导地位, 我国的研究发表的论文量很多, 但世界影响力相对较弱。

1.2 专利分析

1.2.1 国际专利分析

利用 Derwent Innovation Index (DII) 数据库检索微藻能源相关的专利, 仅仅利用主题 (microalgae* or microalga*) 为检索策略 (时间跨度: 2008~2013年, 检索时间为 2014 年 1 月 15 日) 就检索到 1 122 个专利家族。这些专利几乎都和微藻生物能源有关, 从新型的藻株到微藻的培养方法和设备, 再到收集方法及设备, 以及最终从微藻中运用各种方法得到生物燃料, 还有部分专利是利用微藻生物质来制备一些副产品, 在这里也放在一起, 一并进行分析。将这些专利数据导入 Thomson Innovation, 共得到 1 066 个 DWPI 同族专利, 包括 2 360 条专利。从专

利的公开年分布可以看出 (图 4), 近几年相关专利增长较快, 这与微藻生物能源的研究趋势相符。考虑到专利从申请到公开有相当长的滞后期, 2013 年的专利数量仍会大幅增加。

在相关专利的优先权国家 (地区) 分布中 (图 5), 美国最多, 中国紧随其后, 排在第三位的是韩国。这 3 个国家就占到了总体的 70%, 说明在这些地区微藻生物能源研究比较热, 也表明这些地方有更大

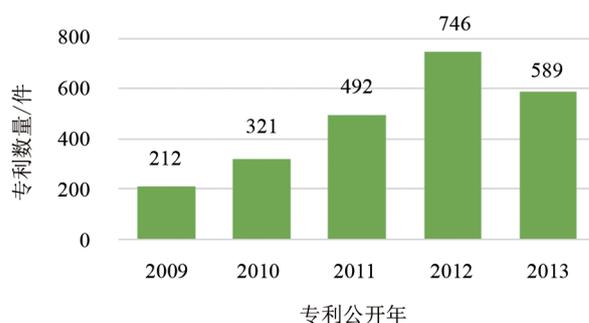


图4 2008~2013年微藻相关专利的公开年分布

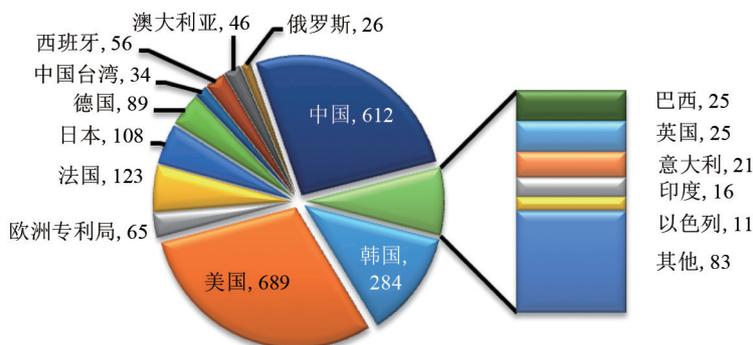


图5 2008~2013年微藻相关专利的优先权国家(地区)分布

的市场前景。

在微藻相关专利的专利权人分布中可以看出(表4),美国的公司占多数。Solazyme公司以140条专利占据首位。该公司成立于2003年,其核心技术是利用藻类将廉价的秸秆等植物多糖转化为高附加值的油脂类。在起步阶段,Solazyme公司也是想在大池中养殖微藻,利用光作为能源进行生产,但是随后他们改在黑暗环境下培养藻类,添加糖类碳水化合物促进藻类的生长。该公司在微藻生物燃料研究中取得了多项突破,2011年就已经与美国航空公司签署合同,每年提供2 000万gal的微藻生物燃料。此外,该公司还和联合利华公司达成协议,生产高品质的藻类油用于制作食品和肥皂。在Solazyme公司的140条专利中,包含了形形色色的微藻衍生品,多数专利都是和微藻加工生物柴油以及航空燃料相关;另外,有一部分专利关注微藻的培养方法和脂类提取方法。除此之外,还有些其他专利,如用微藻生物质来造纸,或者做食品添加剂、化妆品,甚至药物。从这里也可以看出,Solazyme公司对微藻生物能源及相关副产品都开发地非常深入,这些副产品的开发在一定程度上降低了微藻生物能源的价格。

此外还可以看到,我国的新奥科技发展有限公司拥有62件专利,排在第3位。作为国内民营能源企业的巨头,新奥集团从2010年就开始在内蒙古建设微藻生态基地,并预计在2014年实现正式产业化。2012年,空中客车公司和欧洲宇航防务集团就与新奥公司签署了合作备忘录,三方将合作共同探索开发环保型航空替代燃料的新途径,项目的核心就在于开发基于微藻的生物航空燃料,并促进在中国市场的应用。新奥公司的专利主要集中在新的微藻品种开发、微藻的培养方法、污染的防控、光生物反应器的改造以及微藻中油脂的提取方法。除了新奥集团,中科院过程工程研究所、青岛生物能源与过程研究所、中国石油化工股份有限公司等机构的专利的数量也超过了20件。

这些专利的德温特手工代码主要集中在B04-F08A(藻类)、D05-A03(工业发酵设备)、D05-H08(细胞或者组织培养)和B11-C06(容器、储存、运输设备)(图6)。可以看出,这几个分类代码所涉及到的技术,在微藻生物能源的开发中处于核心地位。

1.2.2 国内专利分析

利用上海知识产权信息平台数据库,检索微藻养殖、收集以及生物燃料相关的国内专利,其检索

表4 微藻生物能源前8位专利权人分布

专利权人	国家	专利数量
SOLAZYME INC	美国	140
WACKER CHEMIE	德国	98
XINAO SCI&TECHNOLOGY DEV CO LTD	中国	62
INHA IND PARTNERSHIP INST	韩国	50
KOREA RES INST BIOSCIENCE&BIOTECHNOLOG	韩国	36
EASTMAN CHEM CO	美国	31
RENEWABLE ALGAL ENERGY LLC	美国	30
MERIAL LTD	美国	30

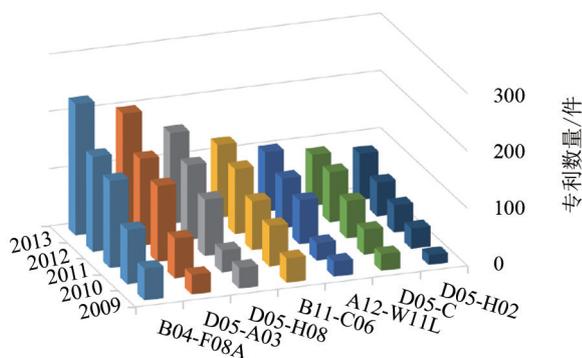


图6 2008~2013年微藻相关专利分类代码的公开年分布

策略:主题=(微藻 and (养殖 or 培养 or 生物反应器 or 采收 or 收集 or 产油 or 燃料 or 生物能源 or 生物柴油));时间跨度:2008~2013年;检索时间:2014年1月15日。共检索到823条结果,检索结果分析见图7和图8。

从专利的公告日可以看出,近几年我国的微藻生物能源相关专利申请量增加迅速,近3年增长十分迅速,这也说明我国近几年在微藻生物能源领域的研发产出增长迅速。从专利的地域分布来看,主要集中在北京、山东、广东、河北等地。在专利

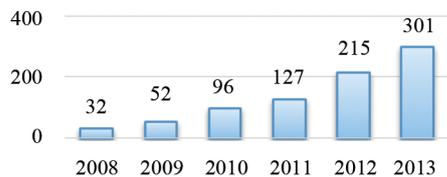


图7 国内相关专利的公告日分布情况

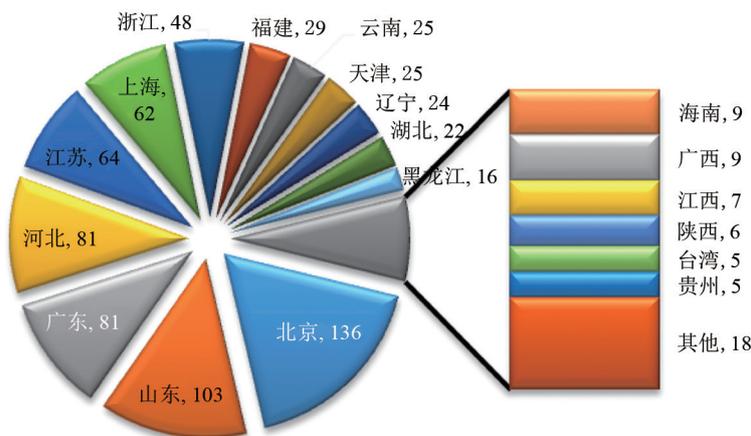


图8 2008~2013年国内微藻生物能源相关专利的区域分布

表5 国内微藻生物能源相关专利专利权人分布

专利权人名称	专利数量/件
新奥科技发展有限公司	78
中国科学院过程工程研究所	35
中国石油化工股份有限公司	27
中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院	23
中国科学院青岛生物能源与过程研究所	19
暨南大学	18
中国海洋大学	18
云南爱尔发生物技术有限公司	16
天津大学	15

这也反映了微藻生物能源技术正逐步走向成熟, 产业化进程不断加快。但与美国相比, 我国在专利领域的产出仍然存在一定差距。

2 微藻研究的最新进展

2.1 优良品种的选育

筛选培育优良的微藻品种提高微藻生物物质产量, 在很大程度上能降低微藻生物能源的成本, 因此, 优良品种的选育是开发微藻生物能源的首要步骤。微藻种类繁多, 据估计全球超过约 5 万个品种,

权利人分布上 (表 5), 新奥公司有 78 件专利, 远高于其他专利权人, 国内专利内容和其国际专利内容基本相似。中国科学院过程工程研究所的专利则主要关注光生物反应器、微藻培养装置及方法和微藻收集的方法。

对微藻生物能源相关专利的分析可以发现, 不论是国际还是国内, 近几年专利增长都十分迅速,

经研究和分析过的约有 3 万种^[15], 但是能工业化生产的仅有几十种, 而同时具有油脂含量高、产量大、生产性状稳定且抗逆性好的野生藻株就更少。相比于高等植物, 微藻生长速度快, 世代周期短, 育种不需要花费太长时间; 但即便如此, 高效的育种仍然需要借助于基因工程来实现^[16]。利用基因工程手段来完成对微藻生物能源的改良具有很高的可行性, 但是由于对脂质合成相关的目的基因和代谢途径了解比较少, 导致遗传改良的效率较低^[17]。

生物信息学的发展为微藻品种的选育提供了更多的途径。随着测序技术的发展, 到目前为止, 已有数十种微藻的全基因组已被测序, 这些基因序列将会对研究基因功能提供很大帮助^[18]。在微藻生长中, 能够积累大量的中性脂质, 主要是甘油三酯。Zhu 等^[19]的研究表明, 在氮元素缺乏的条件下, 这种环境胁迫可以导致代谢中的物质流动发生变化, 增加野生微藻中脂质的积累, 在细胞内形成油滴。但是由于营养缺乏, 在这种环境下微藻的总产量会下降, 从而导致脂质产量减少。这一研究为增加微藻的产量提供了思路, 如果可以利用基因工程方法, 在营养充足的条件下改变代谢物质流动, 将很大程度上提高微藻产量。近几年对微藻转录组的

研究,也让我们对微藻中的脂质代谢有了更深入的了解^[20]。这些都将为以后的微藻品种选育带来帮助。

目前,已有多达数十种微藻被用来大规模生产生物能源,它们的培养条件也已经经过优化。不同的藻株温度、无机盐,以及CO₂浓度和pH值的要求都不一样,因此,在选择品种时,要考虑多方面因素。如果利用废水作为原料,那么藻株一般需要耐受较高的盐度;如果是开放式养殖,那么藻株需要有较强的抗病性^[21]。在提高微藻脂质含量的同时,又要兼顾生长速率,等等。因此,只有综合考量各种因素,才能选出最适合生产的菌株。

2.2 微藻的培养方式

微藻的培养有不同的方法,主要有开放式的池塘或循环式水渠培养,还有封闭式的光生物反应器培养法。开放式的培养系统一般建立在户外,规模大、成本比较低廉。早期直接利用大池培养,但是由于效率比较低,逐渐被循环式水渠所取代。由于在户外培养,这种培养方式并不需要冷却系统,同时也不用担心在封闭系统中会出现的氧气浓度过高的风险。一般情况下,由于光的穿透能力有限,修建的水渠都比较浅。这种培养方式成本比较低,但单位产量也比较低。同时,在开放式培养系统中,易被环境中的微生物污染,因此,一般在养殖中都采用高pH或高盐浓度环境进行微藻培养,这就很大程度上限制了可以使用的微藻种类^[22]。此外,开放式培养方式还要受到气候的影响,在多数地区只能进行季节性生产,而且能源消耗也会增加。

相比之下,采用封闭式光生物反应器可以解决开放式培养系统的诸多限制。首先,利用管道式培养系统可以在单位体积获得更多光照,因此,可以有更高的光合强度。在封闭式系统中,污染的可能性被大大降低,能培养的微藻种类范围也很广^[23]。由于可以建成立体式培养系统,封闭式系统的占地面积也相对较小,系统中的各类因素,如温度、盐度、pH、CO₂浓度等更容易控制,因此,可以在很多地区实现全年高产,不受气候和天气影响^[24]。但是封闭式系统的建设成本很高,其培养效率和培养液的流速、气体交换与光照面积都有密切关系,需要监控系统中的各种因素,如流速、氧气浓度,以维持微藻在适宜的条件下生长。

不论是开放式培养还是封闭式培养,这两种方式都受到光在水中传播衰减严重带来的光照不足的影响,造成光能利用率差,培养效率也随之降低,耗水量也很大,培养密度也相对较低,导致收集能

耗增加。为了解决微藻规模化培养中的这些问题,中国科学院青岛生物能源与过程所开发出了基于微藻贴壁培养的新方法。这种方法将微藻细胞贴在一定的支撑介质上,并保持完全湿润,通过调节培养基组成与空气中CO₂的浓度,让微藻能够贴壁生长,同时还可以诱导促使油脂积累。目前,通过这种方法,其室外产率提高到传统培养方法的3~5倍;此外,该法在节水、控制污染和病害、大规模培养等方面也具有优势。

2.3 微藻的回收方法

将微藻从培养液中富集并分离出来,是一个耗费很大的过程,据估计可以占到微藻生物燃料总成本的20%~30%^[25],因此,如果开发出高效节能的分离方法,也有助于降低生物燃料的成本。能否高效回收微藻,对于大规模培养来说至关重要,在选种的时候,都要考虑这个问题。

传统的回收方法包括絮凝法、离心法、过滤法、气浮法。这些方法实施起来简单易行,但是有些方法耗能很大。例如,絮凝法又可以分为自发絮凝、化学絮凝和电解絮凝,本质都是在于打破微藻表面的电荷平衡,使其絮凝聚集成团,进而通过沉降、离心等方法,提高回收效率。Chen等^[26]利用氨水做絮凝剂,絮凝效率高达99%,而且氨水还可以作为后续的氮源。电解絮凝法不需要加入额外的絮凝剂,不会引入杂质;但是能耗却很高,不适合大规模使用。离心法可以获得非常高的回收效率。Heasman等^[27]的研究表明,当离心力为 $1.3 \times 10^4 g$ 时,微藻的回收率高达95%,但是当培养液体积非常大时,这种方法显然要耗费大量时间,同时能耗也很高。因此,离心法多用于实验应用,回收高附加值的微藻品种。随着膜技术的发展,用膜过滤法回收微藻的应用日益广泛,但是这种方法处理能力也比较小,暂时无法应用于大规模回收。气浮法则是在微藻培养液中通入微小的气泡,微藻吸附这些气泡后,会浮起来,从而方便回收。气浮法由于回收流程和设备简单、操作方便且回收效率高,不引入杂质对细胞损伤小,在微藻回收中有较大发展潜力^[28]。

近几年,随着微藻研究越来越热,出现了一些新的回收方法,如中国科学院过程工程研究所利用磁分离技术实现了对微藻的回收。他们利用磁性Fe₃O₄纳米颗粒和微藻的静电力吸附作用以及纳米效应,在60s左右就实现了微藻的高效回收。此外,Zhang和Hu^[29]通过将微藻与一种丝状真菌共培养

的方式,使微藻在真菌形成的网状结构里生长,从而增加微藻的采收效率,但是采用这种方法必须要控制种群优势,以免影响微藻的生长。

微藻回收完成之后,要先进行脱水处理,干燥后加工成粉末,而后可以用不同的物理化学方法,将微藻中的油脂提取出来。例如,对于有机溶剂萃取法,一般可以利用多种有机溶剂以增加萃取效率。有研究表明,用异戊二烯辅助己烷进行脂质萃取时,收率可增加300%。也可以不脱水处理,在高温高压下直接将微藻生物质进行液化处理,也可以得到很高的回收效率;在结合脉冲电磁场使用的情况下,细胞会被深度破碎,收率可以达到94%~97%^[30]。

2.4 微藻生物能源的生产方法

从微藻生物质中直接萃取出来的油脂主要成分是甘油三酯,并不适合直接作为燃料,一般仍需要简单加工以优化其燃油性能。如可以通过酯交换法,在催化剂的作用下,让甘油三酯和醇反应生成甘油和3个长链脂肪酸酯,而后者就是生物柴油的主要成分。很多因素会对生物柴油的产量产生影响,如反应中醇的用量、催化剂的选择、游离脂肪酸含量、水的含量、反应温度等。虽然从理论上讲,1 mol的甘油三酯只能与3 mol的醇反应,但是为了保证反应能够完全,一般醇的用量都会加倍。此外,催化剂的选择也很重要,通常都用NaOH做催化剂。2009年,Widjaja等^[31]研究表明,利用微波和超声对反应进行辅助,提高了反应效率,减少了反应时间。酯交换反应也可以直接在“原位”进行,即不需要提前把油脂从微藻中提取出来。Ehimen等^[32]利用原位酯交换反应,在90℃下微藻生物质转化为生物柴油的效率已经达到92.0%。到目前,很多研究表明,原位酯交换法的产量和先萃取法的产量并无太大差异。这样,用原位酯交换法就省去了从微藻中提取油脂这一步,便可以节约成本。

3 展望

随着全球工业化程度不断提高,能源问题将会在相当长的一段时间继续存在,世界各国也必将对生物能源的研发加大投入。微藻由于其光合效率高、生长速度快、易于培养等特点,目前已经成为生物能源研究的热点,将来也具有更大的发展空间。不论是从文献还是专利的分析中,都可以发现近几年全球微藻生物能源领域的研究正快速升温。我国的发展现状较为乐观,但是与美国相比仍有差距,在微藻的能源产业化研究中仍然存在瓶颈和亟待解决

的问题。首先,在基础科学研究领域,国内的微藻能源相关的重大科技项目起步相对较晚,应用于生产尚需一段时日;而在产业化领域,仅有少数公司可以赶上国际巨头的脚步,应该鼓励更多有实力的企业进入这个领域,以提高在国际上的竞争力。相信在不久的将来,微藻培养和规模化生产的一些瓶颈问题能解决的话,微藻生物能源的发展将会进入一个新的高度,若最终能够彻底取代化石燃料,定将一劳永逸地造福人类。

[参 考 文 献]

- [1] Global BP. Statistical review of world energy 2009. 2009
- [2] Whiteman G, Hope C, Wadhams P. Climate science: Vast costs of Arctic change. *Nature*, 2013, 499(7459): 401-3
- [3] Misra N, Panda PK, Parida BK. Agrigenomics for microalgal biofuel production: an overview of various bioinformatics resources and recent studies to link OMICS to bioenergy and bioeconomy. *Omic: J Integrative Biol*, 2013, 17(11): 537-49
- [4] Chisti Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol*, 2008, 26(3): 126-31
- [5] Immerzeel DJ, Verweij PA, van der Hilst F, et al. Biodiversity impacts of bioenergy crop production: a state-of-the-art review. *GCB Bioenerg*, 2014, 6(3): 183-209
- [6] Lam MK, Lee KT. Microalgae biofuels: a critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnol Adv*, 2012, 30(3): 673-90
- [7] Li Y, Horsman M, Wang B, et al. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 81(4): 629-36
- [8] Li Y, Horsman M, Wu N, et al. Biofuels from microalgae. *Biotechnol Prog*, 2008, 24(4): 815-20
- [9] Falkowski PG, Raven JA. *Aquatic photosynthesis [M]*. Malden, Massachusetts, USA: Blackwell Science, 1997: 375
- [10] Mercer P, Armenta RE. Developments in oil extraction from microalgae. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(5): 539-47
- [11] Schenk PM, Thomas-Hall SR, Stephens E, et al. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenerg Res*, 2008, 1(1): 20-43
- [12] Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, et al. Commercial applications of microalgae. *J Biosci Bioeng*, 2006, 101(2): 87-96
- [13] Suali E, Sarbatly R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16(6): 4316-42
- [14] Georgianna DR, Mayfield SP. Exploiting diversity and synthetic biology for the production of algal biofuels. *Nature*, 2012, 488(7411): 329-35
- [15] Richmond A. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology [M]*. Ames, Iowa, USA: Blackwell Publishing, 2008
- [16] Beer LL, Boyd ES, Peters JW, et al. Engineering algae for

- biohydrogen and biofuel production. *Curr Opin Biotechnol*, 2009, 20(3): 264-71
- [17] Khozin-Goldberg I, Cohen Z. Unraveling algal lipid metabolism: Recent advances in gene identification. *Biochimie*, 2011, 93(1): 91-100
- [18] Liu B, Benning C. Lipid metabolism in microalgae distinguishes itself. *Curr Opin Biotechnol*, 2013, 24(2): 300-9
- [19] Zhu S, Huang W, Xu J, et al. Metabolic changes of starch and lipid triggered by nitrogen starvation in the microalga *Chlorella zofingiensis*. *Bioresour Technol*, 2014, 152: 292-8
- [20] Rismani-Yazdi H, Haznedaroglu BZ, Bibby K, et al. Transcriptome sequencing and annotation of the microalga *Dunaliella tertiolecta*: pathway description and gene discovery for production of next-generation biofuels. *BMC Genomics*, 2011, 12(1): 148
- [21] 刘建国, 龙元霁, 黄园, 等. 微藻生物柴油研究现状与发展策略. *海洋科学*, 2013, 37(10): 132-41
- [22] 郑洪立, 张齐, 马小琛, 等. 产生物柴油微藻培养研究进展. *中国生物工程杂志*, 2009, 29(3): 110-6
- [23] Sánchez-Mirón A, Contreras-Gómez A, García-Camacho F, et al. Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae. *J Biotechnol*, 1999, 70(1): 249-70
- [24] Grima EM, Ación-Fernández F, García-Camacho F, et al. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup. *Prog Industrial Microbiol*, 1999, 35: 231-47
- [25] Chen JJ, Yeh HH, Tseng I. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal--pilot and bench scale tests. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 840-6
- [26] Chen F, Liu Z, Li D, et al. Using ammonia for algae harvesting and as nutrient in subsequent cultures. *Bioresour Technol*, 2012, 121: 298-303
- [27] Heasman M, Diemar J, O'connor W, et al. Development of extended shelf-life microalgae concentrate diets harvested by centrifugation for bivalve molluscs-a summary. *Aquacult Res*, 2000, 31(8-9): 637-59
- [28] 林喆, 匡亚莉, 郭进, 等. 微藻采收技术的进展与展望. *过程工程学报*, 2009, 9(6): 1242-8
- [29] Zhang J, Hu B. A novel method to harvest microalgae via co-culture of filamentous fungi to form cell pellets. *Bioresour Technol*, 2012, 114: 529-35
- [30] Singh A, Nigam PS, Murphy JD. Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels. *Bioresour Technol*, 2011, 102(1): 26-34
- [31] Widjaja A, Chien CC, Ju YH. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2009, 40(1): 13-20
- [32] Ehimen E, Sun Z, Carrington C. Variables affecting the *in situ* transesterification of microalgae lipids. *Fuel*, 2010, 89(3): 677-84