

阳离子改性膜增强微藻粘附研究

汪晓环¹, 朱明超², 朱美赢¹, 杨俊玲², 李娜^{1*}, 陈守文¹

(1. 南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏省化学污染控制与资源化利用重点实验室, 江苏 南京 210094;

2. 西藏民族大学, 西藏自治区水安全与水生生态系统健康重点实验室, 陕西 咸阳 712082)

摘要: 微藻生物能源兼具固碳和清洁能源生产潜力。尤其是微藻附着培养具有很大发展潜力, 然而微藻在材料表面的粘附性能不佳仍是当前挑战。因此采用阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 对醋酸纤维素 (CA) 膜进行改性以增强微藻粘附能力, 基于热力学及 α DLVO 理论研究膜表面特性对微藻粘附行为的影响。结果表明, CPAM 改性成功将 CA 膜 Zeta 电位由负转正, 有效降低静电势能与总界面能。粘附实验表明 CPAM 改性提升了前 48 h 微藻在 CA 膜上的初始附着量, 其中 CA/CPAM1 表现最优, 第 7 天累计生物量达 17.946 g/m²。但在后续培养中, 膜表面特性与培养条件的动态变化降低了微藻粘附效能。

关键词: 微藻粘附; 热力学; α DLVO; 醋酸纤维素; 阳离子聚丙烯酰胺

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0100-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.019

Enhanced microalgal adhesion on cationically modified membranes

WANG Xiao-huan¹, ZHU Ming-chao², ZHU Mei-ying¹, YANG Jun-ling²,

LI Na^{1*}, CHEN Shou-wen¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Key Laboratory of Water Safety and Aquatic Ecosystem Health of Xizang Autonomous Region, Xizang Minzu University, Xianyang 712082, China)

Abstract: Microalgal bioenergy holds potential for carbon sequestration and clean energy production. Particularly, attached microalgal cultivation shows significant promise, yet poor adhesion to material surfaces remains a challenge. To address this, cellulose acetate (CA) membranes were modified with cationic polyacrylamide (CPAM) to enhance microalgal adhesion and the influence of membrane surface properties on microalgal adhesion was investigated based on thermodynamics and α DLVO theory. Results demonstrated that CPAM modification successfully shifted the zeta potential of CA membranes from negative to positive, effectively reducing electrostatic interactions and total interfacial energy. Adhesion experiments confirmed that CPAM modification improved initial microalgal adhesion within the first 48 hours, with the CA/CPAM1 membrane showing optimal performance, achieving a cumulative biomass of 17.946 g/m² by day 7. However, evolving membrane surface properties and culture conditions subsequently reduced adhesion efficacy.

Key words: microalgae adhesion; thermodynamics; α DLVO; cellulose acetate; cationic polyacrylamide

化石燃料在燃烧过程中会产生大量温室效应气体 (GHG), 尤其是二氧化碳 (CO₂)^[1]。CO₂ 的大量排放, 使得全球范围内温室效应不断加剧^[2]。逐步减少对化石能源的依赖, 发展清洁能源是实现碳达峰、碳中和目标的关键路径和必然选择^[3]。微藻作为可再生能源, 因其独特的优势成为研究热点^[4], 具有光合效率高、零净碳值、易培养、生长周期短、油脂含量高、环境适应性强等优点^[5-6]。目前, 微藻培养技术主要分为悬浮式和生物膜式 2 类, 微藻生物膜较微藻悬浮液具有更好的光渗透性和更高的 CO₂ 利用效率, 其耗水量小, 收获成本更低。在生物膜培养体系中, 微藻附着所用的基底材料是核心技术载

体^[7-8]。理想的大规模培养基底材料应对藻类生长影响小、具备高效传质特性且成本可控。然而商用基底材料在 CO₂ 传递过程中会受限于气液固 3 相界面产生传质阻力, 导致 CO₂ 供应效率不足, 难以满足高效微藻培养需求。研究人员提出采用多孔膜材料作为生物膜载体。膜材料凭借其独特的气液传输特性, 可显著提升微藻生物膜生产效率^[9-11]。将膜技术整合至微藻生物物质培养系统对于推动微藻固碳技术的商业化应用具有重要前景^[12]。

微藻粘附及其后续生物膜形成主要受微藻菌株与膜材料间界面相互作用的调控^[13]。因此, 微藻在膜基底上粘附效率很大程度上取决于材料的表面特

收稿日期: 2025-11-06; 修回日期: 2026-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52170153); 中央高校基础研究经费专项资金 (30925010505)

作者简介: 汪晓环 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为微藻生物膜, 13182389962@163.com; 李娜 (1988-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为厌氧膜生物反应器在废水处理、资源回收中的应用研究和新型功能性膜材料的制备及应用, 通讯联系人, nli@njjust.edu.cn。

性。大量研究表明,具有亲水性、多孔结构和适宜表面粗糙度的膜基底更有利于微藻生物膜形成。Chen 等^[14]进一步证实经表面亲水改性的聚偏氟乙烯(PVDF)可显著提升微藻粘附性能与生长速率。Zeng 等^[15]对不同截留分子量的聚醚砜(PES)膜进行研究,发现表面粗糙度更高的膜材料能容纳更密集的微藻细胞,这归因于粗糙基底形貌中峰谷结构的存在。然而传统聚合物膜仍面临一定的局限,例如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSU)和聚醚砜(PES)由于其低表面能固有疏水性易导致有机污染,聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚四氟乙烯(PTFE)等高性能膜表现出优越特性,但其高成本阻碍了大规模应用^[16-17]。相比之下,醋酸纤维素(CA)膜因其综合优势成为微藻附着培养的理想基底。CA膜具有成本低、化学机械稳定性好、加工简便等特点。CA膜表面丰富的羟基赋予其优异亲水性,有助于微藻的初始粘附^[18]。然而CA膜表面固有的电负性可能限制微藻粘附效率^[19]。为解决该问题,研究人员开发了多种表面改性策略。阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)凭借其正电荷,通过静电相互作用在促进微藻粘附方面展现巨大潜力。因此本文采用涂覆法将不同浓度的阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)溶液涂覆于CA膜表面,制备了CA/CPAM改性膜,结合热力学方法与xDLVO理论,计算了CA/CPAM改性膜表面与栅藻细胞间相互作用能的变化规律。最后,通过微藻粘附实验,验证了CA膜表面电荷对微藻粘附行为的影响,为理论分析提供了实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料

阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的分子量 800 万~1 000 万,离子度 30%~35%,产自上海泰坦科技股份有限公司。醋酸纤维素(CA)(乙酰基 39.8%,羟基 3.5%)产自上海麦克林生化科技有限公司。*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)(分析纯)产自成都市科隆化学有限公司。

1.2 膜制备

采用相转化法制备CA基膜。首先,将一定量的CA溶解在DMAc溶剂中,连续搅拌4 h,制备15%的CA溶液。随后将溶液在超声波浴中脱气约2 h以去除气泡。将铸造溶液倒在玻璃板上,并用铸造刀涂抹一定的厚度。等待60 s后立即将玻璃板浸入去离子水浴中以完成相分离。然后,将膜转移到另一个装有新鲜去离子水的容器中,以除去多

余的DMAc。后将膜至于60℃烘箱中干燥,得到纯CA膜。分别将CA膜置于0.5%、1.0%、2.0%的CPAM溶液中1 h,然后在60℃下烘干,并用去离子水冲洗3次,得到CA/CPAM0.5、CA/CPAM1、CA/CPAM2膜。

1.3 微藻粘附实验

首先将膜样品切成大小为2 cm×2 cm的正方形薄片,然后浸入装有BG 11培养基的烧杯中,置于无菌和透明的6孔组织培养板的孔中。将5 mL的藻类培养溶液缓慢加入膜表面,初始藻液pH为7.0±0.1,OD₆₈₀为0.6。光强度为40 μmol/(m²·s),温度(25±2)℃。每24 h从培养孔侧面缓慢滴注,将灭菌的500 μL BG 11培养基加入每个孔中。在1、2、4、7 d定时取出膜样品,用5 mL的去离子水将粘附的在膜表面的微藻细胞收集到试管中,超声分散5 min,再利用分光光度计测量藻液在680 nm处的吸光度。通过测量细胞干重来量化膜表面上附着的微藻生物量。此外,使用照片记录附着微藻培养实验过程中膜的表面变化。

1.4 膜表征方法

采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS10,美国)分析样品物理结构。使用场发射环境扫描电子显微镜(FEI Quanta 250FEG,美国)观测微藻生物膜形貌。选取去离子水、二碘甲烷和乙二醇作为测试液体,测定膜材料与微藻的接触角。每个样品至少测量1~5次取平均值。使用固体表面Zeta电位分析仪(SurPass3,奥地利)测量膜材料表面电位,通过纳米粒径及Zeta电位仪(ZS 9,英国)测定微藻悬浮液Zeta电位。

1.5 热力学分析

采用热力学方法对微藻细胞与膜材料的相互作用进行研究,并对其表面之间的界面自由能进行比较,如图1所示。这种可采用粘附自由能来表示,如公式(1)所示^[20]。

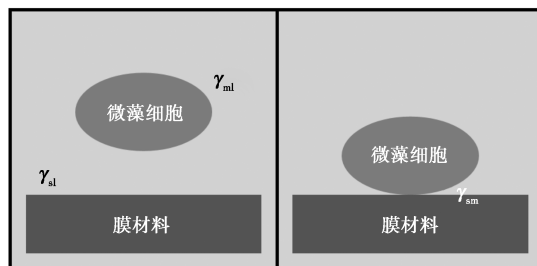


图1 微藻表面自由能示意图

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{sm} - \gamma_{sl} - \gamma_{ml} \quad (1)$$

其中, γ_{sm} 、 γ_{sl} 和 γ_{ml} 分别为材料/微生物、材料/液体

和微生物/液体的界面自由能。在热力学上,在粘附自由能为负值时,微生物粘附过程易于发生。界面自由能与接触角有一定的关系,可以根据杨氏方程的接触角进行计算^[21]。除上述方法,还可将粘附自由能分解为非极性的范德华(γ^{LW})作用以及极性的酸碱基(γ^{AB})作用,如式(2)~(4)所示。

$$\Delta G_{adh} = \Delta G_{adh}^{LW} + \Delta G_{adh}^{AB} \quad (2)$$

$$\Delta G_{adh}^{LW} = -2(\sqrt{\gamma_m^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}})(\sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{adh}^{AB} = 2[\sqrt{\gamma_l^+}(\sqrt{\gamma_m^-} + \sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_l^-}) + \sqrt{\gamma_l^-}(\sqrt{\gamma_m^+} + \sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_l^+}) - \sqrt{\gamma_m^+ \gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_m^- \gamma_s^-}] \quad (4)$$

酸碱基作用可分解为电子受体和电子供体之间的相互作用,如式(5)所示。

$$\Delta G_{adh}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_{mv}^+} - \sqrt{\gamma_{sv}^+})(\sqrt{\gamma_{mv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^-}) - 2(\sqrt{\gamma_{mv}^+} - \sqrt{\gamma_{lv}^+})(\sqrt{\gamma_{mv}^-} - \sqrt{\gamma_{lv}^-}) - 2(\sqrt{\gamma_{sv}^+} - \sqrt{\gamma_{lv}^+})(\sqrt{\gamma_{sv}^-} - \sqrt{\gamma_{lv}^-}) \quad (5)$$

根据标准座滴法,使用接触角测角仪测量膜材料和微生物表面的接触角,计算界面自由能。 γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- 是通过3种检测液体(超纯水、二碘甲烷和乙二醇)的接触角和基于杨氏方程的表面张力确定,如式(6)所示。

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^+} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^-} \quad (6)$$

其中, θ 是材料表面与检测液体之间的接触角。电子受体参数 γ^+ 和电子供体参数 γ^- 是 γ^{AB} 的组分,如式(7)所示。

$$\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} \quad (7)$$

总表面张力(γ^{AB})可分为两个部分,非极性组分 γ^{LW} 是范德华相互作用(LW)组分,极性组分 γ^{AB} 是路易斯酸碱相互作用(AB)组分,如式(8)所示。

$$\gamma^{Tot} = \gamma^{AB} + \gamma^{LW} \quad (8)$$

在本研究中,使用的检测液体表面张力成分和参数见表1。

表1 液体表面张力成分和参数

	表面张力/(mJ·m ⁻²)				
	γ_l	γ_l^{LW}	γ_l^{AB}	γ_l^+	γ_l^-
水	72.8	21.8	51.0	25.50	25.5
二碘甲烷	50.8	50.8	0.0	0.00	0.0
乙二醇	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0

1.6 xDLVO 理论

xDLVO 理论包含了3种基本的相互作用:范德华相互作用、静电相互作用和酸碱相互作用。酸碱相互作用是基于水溶液中极性基团的供受电子相互

作用。xDLVO 可由式(9)计算。

$$\Delta G^{TOT}(d) = \Delta G^{AB}(d) + \Delta G^{LW}(d) + \Delta G^{EL}(d) \quad (9)$$

当两平面间距离为 d 时,LW、AB 和 EL 相互作用能 $[\Delta G^{LW}(d)$ 、 $\Delta G^{AB}(d)$ 、 $\Delta G^{EL}(d)$]根据式(10)计算。

$$\Delta G^{LW}(d) = -(A/6)\{a/d + a/(d+2a) + \ln[d/(d+2a)]\} \quad (10)$$

其中, a 为藻细胞半径, d 为两者距离, A 为 Hamaker 常数,是范德华力的一个重要组成,它是微生物与材料表面范德华力的关键因素,关系式如式(11)所示。

$$A = -12\pi d_0^2 \Delta G_{adh}^{LW} \quad (11)$$

其中, d_0 为藻细胞表面与材料表面的最小距离 0.158 nm, ΔG_{adh}^{LW} 为附着过程中非极性自由能变化,其具体表达如上(3)公式所示。

路易斯酸碱力计算公式如式(12)所示。

$$\Delta G^{AB}(d) = 2\pi a \lambda \Delta G_{adh}^{AB} \exp[(d_0 - d)/\lambda] \quad (12)$$

其中, λ 为相关液体介质分子的特征长度,取 6×10^{-10} m,关系式如式(13)所示。

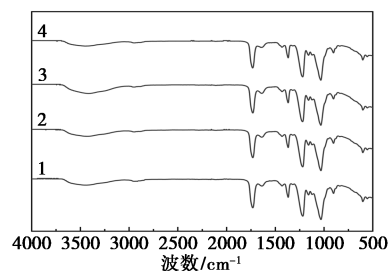
$$\Delta G^{EL}(d) = \pi \epsilon a (\zeta_m^2 + \zeta_s^2) \{ [(2\zeta_m \zeta_s) / (\zeta_m^2 + \zeta_s^2)] \ln \{ [1 + \exp(-\kappa d)] / [1 - \exp(-\kappa d)] \} + \ln [1 - \exp(-2\kappa d)] \} \quad (13)$$

式中, ϵ_0 、 ϵ 分别为真空的相对介电常数和液体的相对介电常数, ζ_m 、 ζ_s 分别为藻细胞及基底材料的 Zeta 电位,单位为 V; κ 为 Debye 长度的倒数,取 0.104,单位为 nm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 膜表征分析

图2显示了纯 CA 膜和 CA/CPAM 膜的 FT-IR 光谱。在纯 CA 膜中,光谱中有几个条带很明显。在 3 437 cm⁻¹的带归因于 O—H 的拉伸振动,其高强度可归因于尚未完全去除的聚合物的水分^[22]。在 2 950 cm⁻¹的弱带为 C—H 拉伸。1 637 cm⁻¹为 —C=O 拉伸。1 430、1 367 cm⁻¹的吸收峰表示 C—H



1—CA;2—CA/CPAM0.5;3—CA/CPAM1;4—CA/CPAM2

图2 CA 及复合膜的 FT-IR 光谱

的弯曲和摇摆模式^[23]。此外,1 218、1 031 cm⁻¹的吸收峰分别代表乙酸盐和 C—OH 的 C—O—C 拉伸。902 cm⁻¹ 处的最后一条带被分配给 C—H 的 C—O—C 拉伸和摇摆模式的组合^[24-25]。

所有 CA/CPAM 膜的光谱都显示了纯 CA 膜的主峰。此外,并没有看到新的波段,主要的变化是一些峰的强度的变化和位置的转移。CA/CPAM 膜在 3 437 cm⁻¹ 处的—OH 的伸缩振动吸收峰强度明显减弱,在 1 637 cm⁻¹ 处的—C=O 吸收峰强度减弱, C—O—C 的条带略微向右移动。

从图 3 中可看出,CA 膜表面致密且较为光滑,而在 CA/CPAM0.5 的表面有较明显的凸起,当膜中 CPAM 含量增加时,其表面逐渐变的光滑。这可能由于低浓度下,CPAM 分子可能倾向于形成局部聚集体,这些聚集体在膜表面形成不均匀分布,导致表面粗糙。随着 CPAM 浓度增加(1% 和 2%),CPAM 分子分散性提高,能够更均匀地覆盖膜表面,减少了聚集现象,从而形成更光滑的表面。

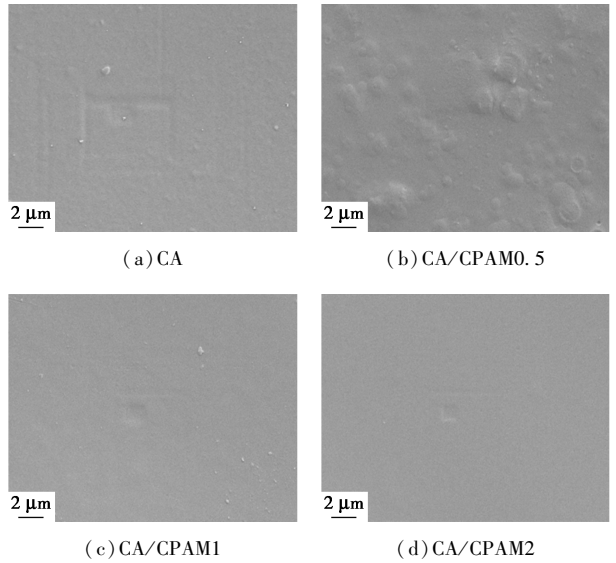


图 3 SEM 图像

2.2 接触角与表面能分析

表 2 列出了 CA 和 CA/CPAM 膜与极性(水和乙二醇)和非极性(二碘甲烷)液体的接触角值。纯水的接触角反映了膜表面或藻饼层的润湿程度,即膜的亲水性。接触角越小,亲水性越强。可以看出,纯 CA 膜的水接触角为 74.4°,随着 CPAM 的浓度增大,改性膜的水接触角变化不大,CA/CPAM0.5 和 CA/CPAM1 膜水接触角 73.8° 和 75.4°,而 CA/CPAM2 的水接触角降低,为 65.9°,表明低浓度的 CPAM 的涂覆改性对 CA 膜的亲水性无明显影响。

表 2 CA 和 CA/CPAM 膜的接触角

编号	样品	接触角/°		
		水	二碘甲烷	乙二醇
1	CA	74.4	37.1	39.0
2	CA/CPAM0.5	73.8	41.9	50.6
3	CA/CPAM1	75.4	49.5	49.5
4	CA/CPAM2	65.9	43.8	40.5

2.3 热力学分析结果

由表 3 可以发现酸碱基组分(γ^{AB})较小,CA/CPAM 膜的表面自由能主要受非极性组分(γ^{LW})影响,可知膜是非极性的。纯 CA 膜表现出明显的负电荷,Zeta 电位为-24.74 mV,对同样带负电荷的栅藻之间会有电排斥力。涂覆 CPAM 的 CA 膜 Zeta 电位都有所增大,从低 CPAM 含量的负值转变为高含量的正值。CA/CPAM0.5 的 Zeta 电位的-2.81 mV,与栅藻之间的电排斥力减小,CA/CPAM1 的 Zeta 电位为 9.01 mV,与栅藻之间的电排斥力转变为会自发发生的电吸引力,CA/CPAM2 的 Zeta 电位为 15.46 mV,与栅藻之间的电吸引力加强,进而增强栅藻的粘附力。这与之前的报告非常吻合,即与未改性载体相比,用带正电荷的聚合物改性的高密度聚乙烯载体实现了更高的生物质产率^[26]。

表 3 CA 和 CA/CPAM 膜的表面能及 Zeta 电位

编号	样品	表面能参数/(mJ·m ⁻²)					Zeta 电位/mV
		γ^{Tot}	γ^{AB}	γ^{LW}	γ^{+}	γ^{-}	
1	CA	44.47	3.44	41.04	6.50	0.45	-24.74
2	CA/CPAM0.5	45.40	2.47	42.94	35.42	0.04	-2.81
3	CA/CPAM1	41.67	0.97	40.70	37.09	0.01	9.01
4	CA/CPAM2	44.10	3.41	40.70	13.89	0.21	15.46

表 4 栅藻在 CA 膜及 CA/CPAM 膜的粘附自由能

编号	样品	粘附自由能/(mJ·m ⁻²)		
		ΔG_{adh}	ΔG_{adh}^{AB}	ΔG_{adh}^{LW}
1	CA	-45.03	-38.31	-6.72
2	CA/CPAM0.5	-45.45	-39.47	-5.98
3	CA/CPAM1	-44.70	-40.02	-4.67
4	CA/CPAM2	-49.84	-44.17	-5.67

为了深入了解栅藻与膜表面之间的粘附行为,进行热力学分析,CA/CPAM 膜的粘附自由能如表 4 所示。栅藻在 CA 膜上的粘附自由能为-45.03 mJ/m²。对栅藻有较大的粘附效果。涂覆 CPAM 的 CA 膜的

粘附自由能分别为 -45.45 mJ/m^2 (CA/CPAM0.5)、 -44.70 mJ/m^2 (CA/CPAM1)、 -49.84 mJ/m^2 (CA/CPAM2)。结果表明在热力学上,CA/CPAM2对栅藻的粘附力最大,与前面所述的Zeta电位的变化相吻合。

从 $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{AB}}$ 和 $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{LW}}$ 分析,其皆为负值,表明栅藻和CA/CPAM膜之间有范德华吸引作用,酸碱相互吸引作用。其中, $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{LW}}$ 与膜表面的二碘甲烷接触角相关,接触角越小, $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{LW}}$ 绝对值越大,因而细胞的引力越大,而接触角主要受表面化学组成和粗糙度影响。

2.4 xDLVO 理论分析结果

作为理论的一个重要因素,本研究中的斜生栅藻形状被假定为球形,以便于计算,取斜生栅藻的半径为 5.18 nm 。基于xDLVO理论计算了栅藻与CA/CPAM膜之间初始粘附的总相互作用能。如图4(a)所示,对于CA膜,总相互作用能在 5.65 nm 处显示出最大约 999 KT 的能量势垒。虽然栅藻可能会克服最大屏障以获得不可逆的粘附,但更多的栅藻可能会可逆地粘附,因为它们更喜欢在次要最小值克服较低的能量屏障(约 -15 KT)。当栅藻接近离膜表面 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的范围时,此时3种界面相互作用能中,EL起着主要控制作用,表明静电作用发挥了巨大的作用。

由图4(b)所示,对于CA/CPAM0.5膜,总相互作用能为负值,表明栅藻可以在膜表面不可逆地粘附。此外,膜表面Zeta电位较小,在近壁距离膜对藻细胞的静电作用也较小,当栅藻接近离膜表面 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 的范围时,界面相互作用变得显著,在此时3种界面相互作用能中,LW和EL起着主要控制作用,EL为正值,表面藻膜之间有静电斥力,并且LW引起的吸引力随着分离距离的减小而增加,相比之下,AB的值相对较低。而在离膜表面 5 nm 内,AB对栅藻在CA/CPAM0.5膜表面近壁粘附行为的控制作用急剧增加。故而在较大的分离距离下粘附行为为受LW和EL影响较大。

由图4(c)、(d)所示,对于CA/CPAM1和CA/CPAM2膜,其LW和EL以及AB对表现出吸引作用,在3种能量相互作用下,总相互作用能也为负值,表明栅藻细胞可以不可逆地粘附在CA/CPAM1和CA/CPAM2膜表面。在膜表面分离距离 5 nm 内,酸碱作用(AB)发挥着主要作用,而在 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 的范围时,EL对总相互作用能的影响较大,表明静电作用发挥了巨大的作用。

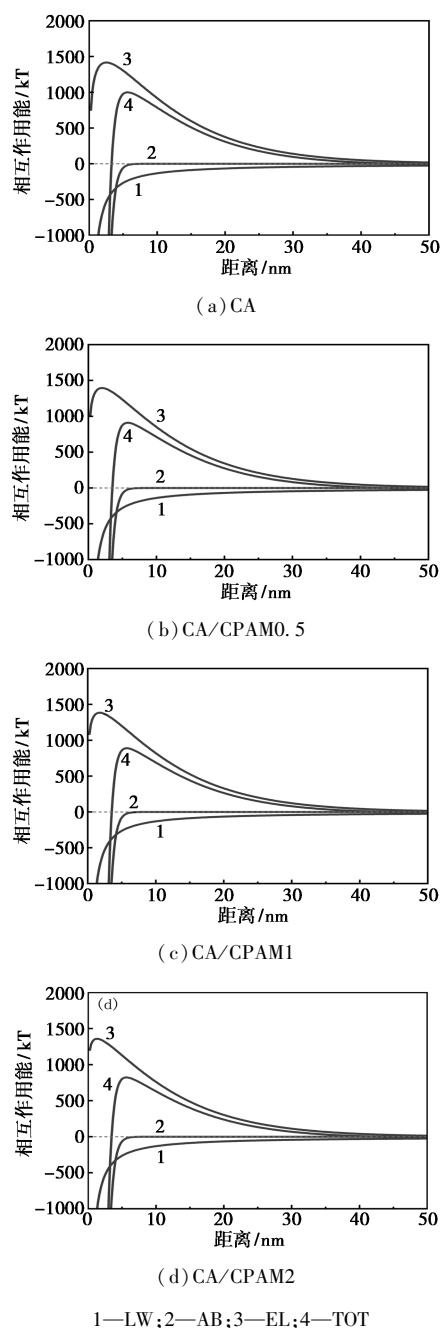
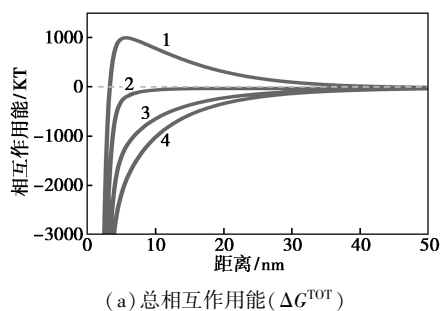
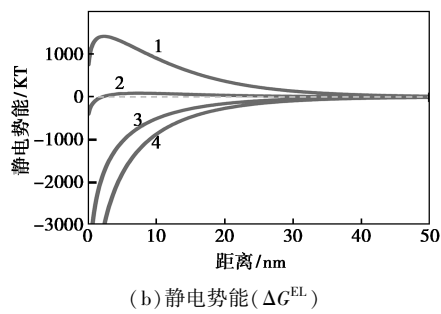


图4 膜和栅藻之间的相互作用能曲线

由图5更加直观地对比了不同含量CPAM的CA/CPAM膜的总相互作用能和静电势能图。从图中可知,CA/CPAM2膜栅藻之间的总相互作用能最



(a) 总相互作用能(ΔG^{TOT})



1—CA;2—CA/CPAM0.5;3—CA/CPAM1;4—CA/CPAM2

图 5 纯 CA 膜和 CA/CPAM 膜和栅藻之间的相互作用能曲线

低,并且体系中能量势垒表现出明显地降低,使得更多的栅藻能够越过此能垒,较容易附着在载体表面,从而增强附着能力。

在某种程度上,静电势能与膜表面的 Zeta 电位

相关,随着 Zeta 电位的增加,微藻细胞与膜表面之间的静电排斥作用将减小。Zeta 电位由负转为正值时,转变为静电吸引作用,并随着 Zeta 电位的增大,静电势能不断降低,藻类细胞和膜表面之间的吸引作用增强。而 CPAM 主要改变了 CA 膜表面的电荷,CPAM 的浓度的增大,使得膜表面 Zeta 电位增大,由 -2.81 mV (CA/CPAM0.5) 增至 15.46 mV (CA/CPAM2)。

2.5 微藻粘附实验分析

生物量在生物载体上的积累始于微藻的初始粘附。进行微藻粘附试验以评估 CA 膜和 CA/CPAM 膜微藻附着能力(图 7)。在整个培养过程中,CA/CPAM0.5、CA/CPAM1、CA/CPAM2 膜表面微藻生物膜都经历从浅绿色变至深绿,生物膜层不断加厚。如图 6 所示,栅藻随着时间从浅绿生物膜覆盖率随

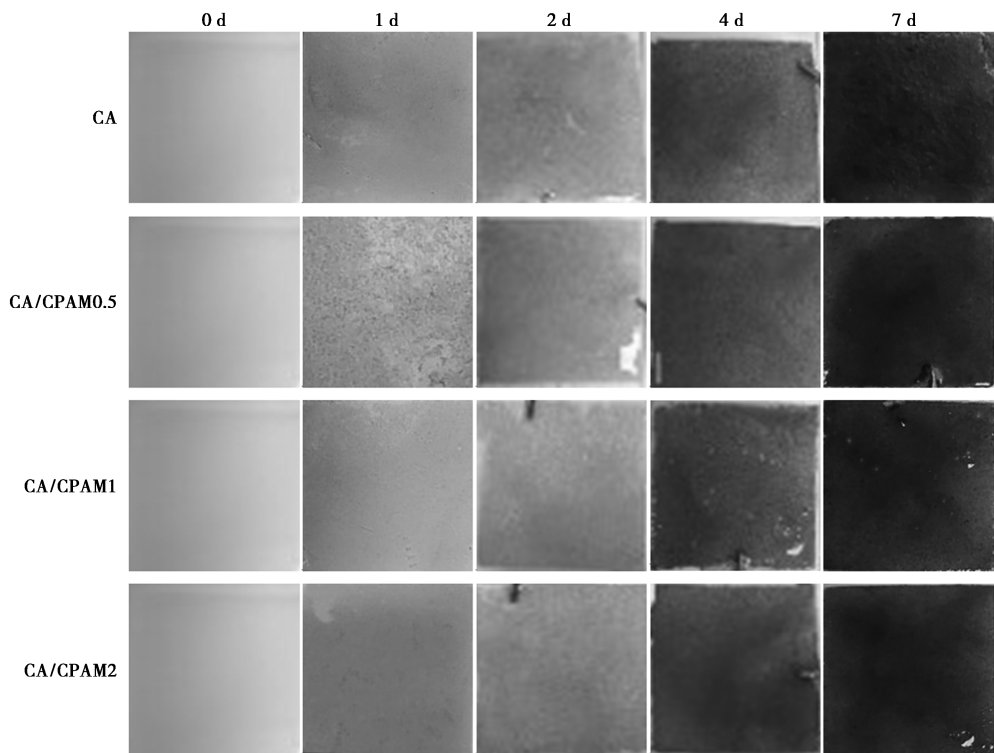


图 6 不同时期膜表面生长的微藻生物膜的形态图像

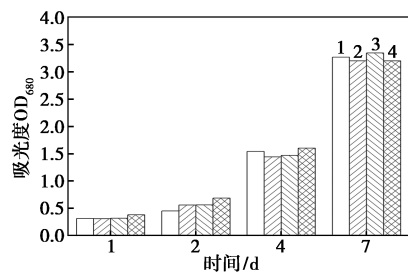


图 7 培养不同时期附着在膜上的栅藻 OD_{680}

时间增加,随着培养至第 7 天,微藻生物膜不断加厚,最终变成深绿色,进入成熟期,可以观察到均匀的生物膜分布。

根据图 8(a) 关系曲线可计算出不同时期附着在膜上的栅藻的生物量,如图 8(b) 所示。在培养初期(1 ~ 2 d), CPAM 改性膜表现出优势, CA/CPAM0.5 生物量分别为 2.046 g/m^2 和 3.360 g/m^2 , CA/CPAM1 为 2.087 g/m^2 和 3.370 g/m^2 , CA/CPAM2 达 2.417 g/m^2 和 4.019 g/m^2 ,均高于原始

CA膜的 2.066 g/m^2 和 2.783 g/m^2 。这些结果证实CPAM沉积产生的正电表面有效促进了带负电栅藻细胞的初始粘附。

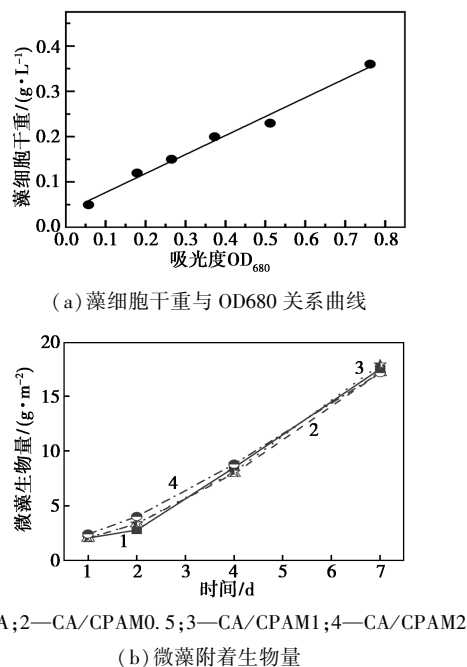
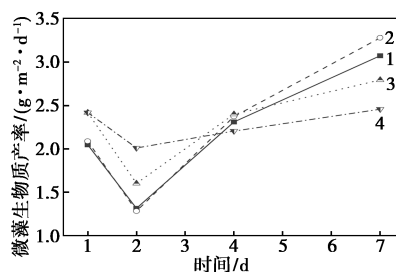


图8 藻细胞干重与 OD680 关系曲线与微藻附着生物量随时间的变化曲线

但随着培养时间延长(4~7 d),该优势逐渐减弱。至第7天,CA膜最终生物量达 17.548 g/m^2 ,与改性膜无显著差异。此动态规律与生物膜形成机制密切相关。在初始阶段,CPAM的正电荷通过静电作用增强微藻粘附;当生物膜进入稳定期(2 d后),膜表面达到饱和,使微藻接触面积减小。并且分泌的胞外聚合物(EPS)形成物理屏障,不仅覆盖CPAM活性位点,其带负电组分还会中和正电荷^[27-28]。在成熟阶段,增厚的生物膜发生局部脱落,使部分细胞回归浮游状态;同时微藻快速生长消耗 CO_2 ,导致培养体系pH升高,加速CPAM酯基水解从而降低表面Zeta电位^[29]。这些协同效应削弱了CPAM的改性效果,使后期生物量增长主要依赖微藻自身繁殖而非膜表面特性。

图9展示了不同培养时段膜表面微藻生物物质产率。培养第1天,CA/CPAM2膜的栅藻生物物质产率最高 $[2.417\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})]$,高于CA膜的 $2.066\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。但随着培养时间的增长,CA膜表面栅藻生长速度赶超CA/CPAM2膜表面栅藻生长速度。在培养的第7天时,CA/CPAM1膜上的栅藻生物物质产率最高,达 $2.564\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,CA膜为 $2.507\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,超过CA/CPAM0.5和CA/CPAM2的栅

藻生物物质产率。结果表明,CPAM涂层的稳定性在长期培养中成为限制因素,而膜基底的本征特性对维持微藻生长起着更为关键的作用。该结果凸显未来研究需着重提升CPAM在复杂生物环境中的稳定性,以实现改性膜的长期性能优势。



1—CA;2—CA/CPAM0.5;3—CA/CPAM1;4—CA/CPAM2

图9 不同培养时间附着在膜表面的微藻生物物质产率

3 结论

采用相变法制备了醋酸纤维素(CA)膜,随后通过在CA膜表面涂覆阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)对其进行改性。结果表明,由于阳离子CPAM的涂覆,CA的Zeta电位发生变化,从负值转向正值。这使得微藻在初始阶段(1~2 d)膜表面发生可逆吸附变得更加容易。然而,培养后期(2 d后)膜表面被附着的微藻及其所分泌的EPS覆盖,且CPAM的水解导致表面Zeta电位的下降,从而影响了微藻后续生物膜附着生长。基于CA和CA/CPAM膜表面Scenedesmus生物量测定结果,在所有测试膜中,CA/CPAM1膜在长期生物量积累方面表现出优异性能。未来研究应重点开发更稳定的CPAM固定化技术,以防止在长期运行过程中涂层脱落,从而提升微藻的附着能力。

参考文献

- [1] Jesus B, Ferreira I A, Carreira A, et al. Economic framework for green shipping corridors: Evaluating cost-effective transition from fossil fuels towards hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 83: 1429-1447.
- [2] Xin G, Ji C, Wang S, et al. Experimental study on the effect of hydrogen substitution rate on combustion and emission characteristics of ammonia internal combustion engine under different excess air ratio[J]. Fuel, 2023, 343: 127992.
- [3] Zhang C, Zhu H, Li X. Which productivity can promote clean energy transition—total factor productivity or green total factor productivity? [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 366: 121899.

- [4] Lim J Y, Teng S Y, How B S, *et al.* From microalgae to bioenergy: Identifying optimally integrated biorefinery pathways and harvest scheduling under uncertainties in predicted climate[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112865.
- [5] Wu W, Tan L, Chang H, *et al.* Advancements on process regulation for microalgae-based carbon neutrality and biodiesel production[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2022, 171: 112969.
- [6] Zhang T, Hu H, Wu Y, *et al.* Promising solutions to solve the bottlenecks in the large-scale cultivation of microalgae for biomass/bioenergy production[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 1602–1614.
- [7] Karimi Z, Laughinghouse H D, Davis V A, *et al.* Substrate properties as controlling parameters in attached algal cultivation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(5): 1823–1835.
- [8] Zhang Y, Ma R, Chu H, *et al.* Evaluation of the performance of different membrane materials for microalgae cultivation on attached biofilm reactors[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(3): 1451–1459.
- [9] Dalirian N, Abedini Najafabadi H, Movahedirad S. Surface attached cultivation and filtration of microalgal biofilm in a ceramic substrate photobioreactor[J]. *Algal Research*, 2021, 55: 102239.
- [10] Podola B, Li T, Melkonian M. Porous substrate bioreactors: A paradigm shift in microalgal biotechnology? [J]. *Trends Biotechnology*, 2017, 35(2): 121–132.
- [11] Zhao Z, Muylaert K, Szymczyk A, *et al.* Enhanced microalgal biofilm formation and facilitated microalgae harvesting using a novel pH-responsive, crosslinked patterned and vibrating membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 127390.
- [12] Hashmi Z, Idriss I M, Zaini J, *et al.* Advancements in membrane modifications for enhanced microalgae harvesting: A comprehensive review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 131012.
- [13] Liao Y, Fatehi P, Liao B. Microalgae cell adhesions on hydrophobic membrane substrates using quartz crystal microbalance with dissipation[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2023, 230: 113514.
- [14] Chen X, Liu T, Wang Q. The growth of *Scenedesmus* sp. attachment on different materials surface[J]. *Microbial Cell Factories*, 2014, 13: 142.
- [15] Zeng W, Huang Y, Xia A, *et al.* Thermoresponsive surfaces grafted by shrinkable hydrogel poly(N-isopropylacrylamide) for controlling microalgae cells adhesion during biofilm cultivation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(2): 1178–1189.
- [16] Fahrina A, Arahman N, Aprilia S, *et al.* Functionalization of PEG-AgNPs hybrid material to alleviate biofouling tendency of polyether-sulfone membrane[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1908.
- [17] Romadiansyah T Q, Ali B T I, Lestari W C, *et al.* Modification of PVDF membrane for harvesting of *Nannochloropsis* sp. and its cleaning results[J]. *Materials Research Express*, 2023, 10(7): 75505.
- [18] Fahrina A, Fahrurrozi F, Munandar H, *et al.* Harvesting marine microalgae *Tetraselmis* sp. using cellulose acetate membrane[J]. *Biore-source Technology*, 2024, 399: 130622.
- [19] Li N, Zheng J, Hadi P, *et al.* Synthesis and characterization of a high flux nanocellulose-cellulose acetate nanocomposite membrane[J]. *Membranes*, 2019, 9(6): 70.
- [20] Wang J, Zhuang L, Xu X, *et al.* Microalgal attachment and attached systems for biomass production and wastewater treatment[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 92: 331–342.
- [21] Absolom D R, Lamberti F V, Policova Z, *et al.* Surface thermodynamics of bacterial adhesion[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 46(1): 90–97.
- [22] Sudiarti T, Wahyunigrum D, Bundjali B, *et al.* Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Engineering*, 2017, 223(1): 12052.
- [23] Sabir A, Shafiq M, Islam A, *et al.* Fabrication of tethered carbon nanotubes in cellulose acetate/polyethylene glycol-400 composite membranes for reverse osmosis[J]. *Carbohydr Polymers*, 2015, 132: 589–597.
- [24] Sajjan A M, Naik M L, Kulkarni A S, *et al.* Preparation and characterization of PVA-Ge/PEG-400 biodegradable plastic blend films for packaging applications[J]. *Chemical Data Collections*, 2020, 26: 100338.
- [25] Ahmad A, Waheed S, Khan S M, *et al.* Effect of silica on the properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes for reverse osmosis[J]. *Desalination*, 2015, 355: 1–10.
- [26] Cai H, Wang Y, Wu K, *et al.* Enhanced hydrophilic and electrophilic properties of polyvinyl chloride (PVC) biofilm carrier[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1240.
- [27] Babiak W, Krzemińska I. Extracellular polymeric substances (EPS) as microalgal bioproducts: A review of factors affecting EPS synthesis and application in flocculation processes[J]. *Energies*, 2021, 14(13): 4007.
- [28] Xiao R, Zheng Y. Overview of microalgal extracellular polymeric substances (EPS) and their applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(7): 1225–1244.
- [29] Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2301–2324. ■