

Biosystems Engineering Report 201710

Johannes Josef Bialon

**Modelle für die Wachstumsraten
von *Chlorella vulgaris* bei
unterschiedlichen Photonen-
absorptionsraten und
Lichtspektren**

Biosystems Engineering Laboratory (BLaB), Hochschule Osnabrück, University of Applied Sciences, Germany

Johannes Josef Bialon

Modelle für die Wachstumsraten von *Chlorella vulgaris*
bei unterschiedlichen Photonenabsorptionsraten und
Lichtspektren (PhD Thesis)

Biosystems Engineering Report 201710, 1–136 (2017)
Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Germany (2017)

Published by

Biosystems Engineering Laboratory (BLaB)
Hochschule Osnabrück - University of Applied Sciences
Osnabrück, Germany
www.blab-osnabrueck.de



Modelle für die Wachstumsraten von *Chlorella vulgaris*
bei unterschiedlichen Photonenabsorptionsraten und
Lichtspektren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Johannes Josef Bialon, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. rer. hort. habil. Thomas Rath

Korreferent: apl. Prof. Dr. rer. nat Bernhard Huchzermeyer

Tag der Promotion: 23.10.2017

Kurzzusammenfassung

Ziel war die Erstellung von Modellen für die maximalen Wachstumsraten der Mikroalge *Chlorella vulgaris* in Photobioreaktoren in Relation zu den Photonenabsorptionsraten bei einer Kultivierung der Algen unter ausschließlich weißen, blauen, grünen und roten LEDs. Das Licht stellte den einzigen limitierenden Faktor für das Wachstum der Algen dar. Die Photonenabsorptionsrate, der Modellinput, bezeichnet die von der Algensuspension absorbierte Photonenmenge pro Liter und Tag. Da sich die Photonenabsorptionsrate auf das gesamte Kulturvolumen bezieht und die Belichtungsdauer berücksichtigt, stellt sie eine systemübergreifende Einheit dar und kann im Gegensatz zu etwa der einfallenden Quantenstromdichte auf andere Reaktorsysteme übertragen werden. Bei allen gemessenen und berechneten Werten für Quantenstromdichten und Photonenabsorptionsraten wurden die Wellenlängen-sensitivitäten der verwendeten Quantenstromsensoren und die Lichtspektren einschließlich ihrer Änderung während der Transmission durch die Algensuspension berücksichtigt. Dadurch wurde der Fehler, der durch die in der Literatur weit verbreitete Annahme eines konstanten Absorptionskoeffizienten der Algenbiomasse entsteht, beseitigt. Die maximale Wachstumsrate, der Modelloutput, bezeichnet die produzierte Algentrockenmasse pro Liter und Tag und kann mit den erstellten Modellen abhängig von Photonenabsorptionsraten bis $5,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ bei den verschiedenen Lichtspektren berechnet werden. Bei Photonenabsorptionsraten bis $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ wurden unter roten LEDs die höchsten Wachstumsraten erreicht, bei höheren Photonenabsorptionsraten übertrafen die Wachstumsraten unter weißen LEDs diejenigen unter den anderen LED-Typen. Die Wachstumsraten unter grünen und blauen LEDs waren nahezu identisch und konsequent die niedrigsten im Vergleich zu den anderen LED-Typen. Die höchsten gemessenen Wachstumsraten von $0,6 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ wurden unter weißen LEDs bei einer Photonenabsorptionsrate von $5,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ erreicht. Es wurde die Photoneneffizienz berechnet, welche die absorbierte Photonenmenge pro dauerhaft in der Trockenmasse über die Photosynthese fixiertem CO_2 bezeichnet. Die höchste Photoneneffizienz wurde mit etwa 130 absorbierten Photonen pro fixiertem CO_2 unter roten LEDs bei Photonenabsorptionsraten bis ca. $1 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ erreicht.

Schlagworte: Mikroalgen, Wachstumsraten, Lichtspektren

Abstract

Objective was the development of models for the maximum growth rates for the microalga *Chlorella vulgaris* in photobioreactors in relation to photon absorption rates for a cultivation under exclusively white, blue, green and red LEDs. Light represented the only limiting factor for growth of the algae. Photon absorption rate (model input) describes the amount of absorbed photons by the algae suspension per litre and day. Since it refers to the total volume of the culture and the exposure time, it depicts a unit which is transferrable to other photobioreactor systems in contrast to e.g. the incident quantum flux density. For all measured and calculated values of quantum flux densities and photon absorption rates, the wavelength sensitivities of the quantum flux sensors used and the light spectra including their change during transmission through the algae suspension were taken into account. This eliminated the error caused by the assumption of a constant absorption coefficients of the algae biomass, as it is widely used in the literature. The maximum growth rate (model output) refers to the produced amount of algae dry matter per liter and day and can be calculated with the generated models in relation to photon absorption rates up to $5.5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ under the different light spectra. At photon absorption rates up to $2.5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, *C. vulgaris* yielded highest growth rates under red LEDs. At higher photon absorption rates, white light led to the highest growth rates. Green and blue LEDs yielded similar growth rates which were consistently lower compared to the other LED-types. The highest measured growth rates of $0.6 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ were achieved under white LEDs at a photon absorption rate of $5.5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. The photon efficiency which describes the amount of photons absorbed per CO_2 fixed permanently in the dry mass via photosynthesis was calculated. Maximum photon efficiency of ~ 130 absorbed photons per fixed CO_2 was reached under red LEDs at photon absorption rates up to approximately $1 \text{ E photons L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Keywords: Microalgae, growth rates, light spectra

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| Abbildungsverzeichnis | X |
| Tabellenverzeichnis | XIV |
| Gleichungsverzeichnis | XV |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Stand des Wissens | 5 |
| 2.1. Begriffserklärung zum Thema Licht | 5 |
| 2.2. Photosynthese..... | 6 |
| 2.3. Wachstum und Photosynthese von Mikroalgen in Photobioreaktoren | 15 |
| 2.4. Lichtabsorption durch Mikroalgen..... | 20 |
| 2.5. Wachstumsmodelle für Mikroalgen | 25 |
| 2.6. Biomasseproduktion von <i>C. vulgaris</i> bei unterschiedlichen Lichtbedingungen | 31 |
| 3. Zielsetzung | 36 |
| 3.1. Allgemeines | 36 |
| 3.2. Erstellung der Wachstumsmodelle | 38 |
| 4. Material und Methoden | 39 |
| 4.1. Übersicht der durchgeführten Versuche | 39 |
| 4.2. Aufbau des Photobioreaktorsystems..... | 40 |
| 4.2.1. Kulturraum | 40 |
| 4.2.2. Belichtungssystem..... | 41 |
| 4.2.3. Begasungssystem | 42 |
| 4.2.4. Temperaturregelung | 44 |
| 4.3. Charakterisierung der Lichtbedingungen innerhalb der Photobioreaktoren | 44 |
| 4.3.1. Charakterisierung des Lichtsensors..... | 44 |
| 4.3.1.1. Allgemein | 44 |
| 4.3.1.2. Richtungsabhängigkeit..... | 45 |
| 4.3.1.3. Wellenlängensensitivität und Erstellung von Korrekturfaktoren | 46 |
| 4.3.2. Bestimmung und Charakterisierung der einfallenden Quantenstromdichten .. | 46 |
| 4.3.3. Charakterisierung der Transmissions- und Absorptionseigenschaften von <i>C.vulgaris</i> | 49 |
| 4.4. Berechnung der Photonenabsorptionsrate | 52 |
| 4.5. Kulturführung..... | 54 |
| 4.5.1. Allgemeines | 54 |
| 4.5.2. Langzeit-Kultivierung..... | 55 |
| 4.5.3. Kurzzeit-Kultivierung | 55 |
| 4.6. Erstellung einer Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung | 55 |
| 4.7. Erstellung der Wachstumsmodelle | 56 |
| 4.7.1. Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen | 56 |
| 4.7.2. Anwendung des generellen Modells auf Kurzzeit-Kultivierungen..... | 57 |
| 4.7.3. Wachstumsraten in Abhängigkeit der Photonenabsorptionsraten | 57 |
| 4.8. Bestimmung der Pigmentgehalte | 58 |
| 4.9. Messung des Kohlenstoffdioxidgehalts der Kultursuspension | 59 |
| 5. Ergebnisse | 60 |
| 5.1. Belichtungssystem | 60 |
| 5.2. Charakteristik des Lichtsensors..... | 60 |
| 5.2.1. Richtungsabhängigkeit | 60 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.2.2. | Wellenlängensensitivität und Korrekturfaktoren | 62 |
| 5.3. | Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung..... | 63 |
| 5.4. | Lichtbedingungen innerhalb der Photobioreaktoren | 64 |
| 5.4.1. | Einfallende Quantenstromdichten..... | 64 |
| 5.4.2. | Transmissions- und Absorptionseigenschaften der Algen..... | 66 |
| 5.4.3. | Lichtabsorption durch die Algen im Photobioreaktor | 70 |
| 5.5. | Wachstumsmodelle | 72 |
| 5.5.1. | Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen | 72 |
| 5.5.1.1. | Modellbildung | 72 |
| 5.5.1.2. | Evaluierung..... | 75 |
| 5.5.2. | Anwendung des generellen Modells auf Kurzzeit-Kultivierungen..... | 77 |
| 5.5.3. | Modellierung der Wachstumsraten in Abhängigkeit von den Photonenabsorptionsraten | 79 |
| 5.5.3.1. | Modellbildung | 79 |
| 5.5.3.2. | Evaluierung..... | 81 |
| 5.6. | Photoneneffizienz | 82 |
| 5.7. | Pigmentgehalte | 83 |
| 5.8. | CO ₂ -Gehalte verschiedener Kultursuspensionen | 87 |
| 6. | Diskussion | 88 |
| 6.1. | Charakteristik des Lichtsensors..... | 88 |
| 6.1.1. | Richtungsabhängigkeit | 88 |
| 6.1.2. | Wellenlängensensitivität..... | 89 |
| 6.2. | Aufbau des Photobioreaktorsystems..... | 89 |
| 6.2.1. | Belichtungssystem..... | 89 |
| 6.2.2. | Temperaturregelung | 90 |
| 6.3. | Kulturführung..... | 90 |
| 6.4. | Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung..... | 92 |
| 6.5. | Quantenstromdichten innerhalb der Reaktoren | 93 |
| 6.5.1. | Einfallende Quantenstromdichten..... | 93 |
| 6.5.2. | Transmissions- und Absorptionseigenschaften von <i>C. vulgaris</i> | 95 |
| 6.5.3. | Lichtabsorption durch die Algen im Photobioreaktor | 96 |
| 6.6. | Wachstumsmodelle | 98 |
| 6.6.1. | Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen | 98 |
| 6.6.2. | Wachstumsraten abhängig von den Photonenabsorptionsraten..... | 104 |
| 6.6.2.1. | Allgemeines zu den erstellten Modellen | 104 |
| 6.6.2.2. | Vergleich der Wachstumsraten bei den verschiedenen LED-Typen..... | 106 |
| 6.6.2.3. | Anwendung und Übertragung der Modelle auf andere Reaktorsysteme..... | 111 |
| 6.6.2.4. | Stärken und Grenzen der Modelle..... | 115 |
| 6.7. | Photoneneffizienz | 117 |
| 6.8. | CO ₂ -Gehalte verschiedener Kultursuspensionen..... | 119 |
| 6.9. | Licht als limitierender Faktor | 119 |
| 6.10. | Pigmentgehalte | 120 |
| 7. | Fazit | 124 |
| 8. | Ausblick | 128 |
| 9. | Literaturverzeichnis..... | 129 |

Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| A_{Kultur} | = Belichtete Hüllfläche der Algensuspension im Photobioreaktor (= die Mantelfläche des Zylinders plus dem halbkugelförmigen Boden der Reaktorröhre und der oberen Grenzfläche der Algensuspension) | (m^2) |
| $Abs_{\text{Kultur,LED}}$ | = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor | (-) |
| Abs_{LED} | = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension | (-) |
| ATP | = Adenosintriphosphat | |
| C | = Biomassegehalt der Algensuspension | (g L^{-1}) |
| C_a, C_b, C_c | = Konzentration an Chl a, Chl b, Car im Pigmentextrakt | (g L^{-1}) |
| Car | = Carotinoide | |
| $C_{\text{Chl a}}, C_{\text{Chl b}}, C_{\text{Car}}$ | = Konzentration an Chl a, Chl b bzw Car in der abzentrifugierten Algentrockenmasse | (g g^{-1}) |
| C_{prod} | = Von den Algen durch Photosynthese produzierte Biomasse | (g L^{-1}) |
| CO_2 | = Kohlenstoffdioxid | |
| Chl a | = Chlorophyll a | |
| Chl b | = Chlorophyll b | |
| d | = Tag/Kultivierungsdauer | (d) |
| d | = Differentialoperator | |
| E_λ | = Extinktion bei Wellenlänge λ | (-) |
| FNR | = Ferredoxin – NADP^+ -Oxidoreductase | |
| h | = Höhe des Messpunktes in einer Reaktorröhre | (m) |
| I_{LED} | = Anteil der Lichtintensität am gesamten Emissionsspektrum des verwendeten LED-Typs | (-) |
| $Kf_{\text{LED,Sensor}}$ | = Korrekturfaktor für die Kombination aus verwendetem LED-Typ und Quantenstromsensor | (-) |
| LD-Zyklen | = Licht-Dunkelheit-Zyklen | |
| LHC | = Light harvesting complex; Lichtsammelkomplex | |
| NADP(H) | = Nicotinamidadeninindinukleotidphosphat + H | |
| O_2 | = Sauerstoff | |
| OD_{850} | = Optische Dichte (= Extinktion) der Algensuspension bei 850 nm | (-) |
| PAR | = Photosynthetic Active Radiation; Photosynthetisch aktive Strahlung | |
| $PFD_{\text{em,LED}}$ | = Anteil an der in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte, der aus der Emission der entsprechenden LEDs resultiert | (-) |
| $PFD_{\text{in,LED}}$ | = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte unter Verwendung des | ($\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) |

| | | |
|------------------------|---|--------------------------------------|
| | entsprechenden LED-Typs | |
| $PF_{D_{in,abs,LED}}$ | = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-absorbierendem schwarzem Tonkarton unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $PF_{D_{in,appr,LED}}$ | = Näherungswert für die durchschnittlich in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-reflektierender Rettungsfolie unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (-) |
| $PF_{D_{in,refl,LED}}$ | = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-reflektierender Rettungsfolie unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $PF_{D_{LED}}$ | = Gemessene Quantenstromdichte in einer Reaktorröhre unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $PF_{D_{LED,Algen}}$ | = Quantenstromdichte des Lichts des entsprechenden LED-Typs mit Algensuspension im Versuchsgefäß | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $PF_{D_{LED,Wasser}}$ | = Quantenstromdichte des Lichts des entsprechenden LED-Typs mit Wasser im Versuchsgefäß | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $PF_{D_{refl,LED}}$ | = Anteil an der in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte, der aus der Reflexion an der Reaktorumhausung des von den entsprechenden LEDs emittierten und vom Reaktor transmittierten Lichts zurück in den Reaktor resultiert | (-) |
| $PF_{D(S_n)}$ | = Gemessene Quantenstromdichte an der Position S _n der LED | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| ppm | = Pars per million | |
| PS I | = Photosystem I | |
| PS II | = Photosystem II | |
| R _{CF} | = Relative Centrifugal Force; Vielfaches der Erdbeschleunigung | (-) |
| ROS | = Reactive oxygen species; Reaktive Sauerstoffspezies | |
| RPA_{LED} | = Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor | (E L ⁻¹ d ⁻¹) |
| rpm | = Revolutions per minute; Umdrehungen pro Minute | (min ⁻¹) |
| s | = Schichtdicke | (m) |

| | | |
|----------------------|--|--------------------------------------|
| S | = Sättigungswert für die produzierte Biomasse, an den sich die Algenkulturen bzw. Datenreihen mit der Zeit annähern | (g L ⁻¹) |
| S_R | = Richtungsabhängigkeit des Quantenstromsensors LI-193; vom Sensor gemessener Anteil der auf den Sensor einfallenden Quantenstromdichte | (-) |
| S_{Sensor} | = Relative Wellenlängensensitivität des verwendeten Quantenstromsensors | (-) |
| t | = Zeit | (s) |
| T_1, T_2 | = Zeitkonstanten des PT ₂ -Glieds, die zusammen das Anstiegs- und Annäherungsverhalten der Datenreihen an den Sättigungswert bestimmen | (-) |
| TM | = (Algen-) Trockenmasse | (g) |
| Tr_{LED} | = Transmission des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension | (-) |
| VE-H ₂ O | = Vollentsalztes/deionisiertes Wasser | |
| V_{Extrakt} | = Volumen des Pigmentextrakts | (L) |
| V_f | = Verdünnungsfaktor = Volumen der gemessenen Probe geteilt durch das Volumen der entnommenen Kultursuspension | (-) |
| w_{LED} | = Wachstumsrate unter dem entsprechenden LED-Typ | |
| $w_{\text{max,LED}}$ | = Maximale Wachstumsrate (= Wachstumsrate im Wendepunkt) unter dem entsprechenden LED-Typ | (g L ⁻¹ d ⁻¹) |
| V_{Kultur} | = Volumen der Algensuspension | (L) |
| x | = Anzahl an Durchgängen der von den LEDs emittierten Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumschließung zurück in die Reaktorröhre | (-) |

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1: Methoden zur Umwandlung der unbehandelten Algenbiomasse in flüssige, gasförmige und feste Energieträger (aus Brennan & Owende 2010) 3
- Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Lichtverteilung einer Zelle. Die Gesamtheit der absorbierten Photonen (Q_{phar}) lässt sich unterteilen in Dissipation und photosynthetisch aktive Elektronen. Teile der photosynthetisch aktiven Elektronen werden für alternative Elektronentransportwege genutzt, während die übrigen Quanten zur Biomassesynthese verwendet werden (aus Wagner 2007) 7
- Abbildung 2-2: Von den Photosynthesepigmenten absorbierte Lichtenergie (Gerade) und die Stoffwechselwege, die die absorbierte Lichtenergie bei steigenden Lichtintensitäten umwandeln (aus Asada 1999) 8
- Abbildung 2-3: Biochemische Pfade bezogen auf die Umwandlung der Photonen des Lichts. Die Prozesse der Photosynthese, C-Fixierung und des Metabolismus finden in Chloroplast, Cytosol, Mitochondrium und Peroxisom (höhere Pflanzen) statt. Das Licht wird durch die Lichtsammelkomplexe I und II (LHC I /LHC II) an die Photosysteme PS I und PS II (1) gebunden. Über die Elektronentransportkette (2) gelangen die durch ein wasserspaltendes Enzym am PS II abgespaltenen Elektronen vom H_2O zu der Ferredoxin – $NADP^+$ -Oxidoreductase (FNR, (3)) um $NADPH$ zu synthetisieren. Parallel zu dem Elektronentransport werden die H^+ - Protonen in das Thylakoidlumen entlassen, um einen Gradienten herzustellen, der die ATP – Synthese durch das Enzym ATP – Synthase fördert. Elektronen der Elektronentransportkette können alternativ einen zyklischen Elektronentransport um das PS I antreiben (4), H^+ zu H_2 via Hydrogenasen reduzieren (5) oder O_2 zu H_2O via der Mehler-Reaktion reduzieren (6). Das produzierte ATP und $NADPH$ wird im Calvin-Zyklus verbraucht, in dem auch die C-Fixierung durch Rubisco stattfindet (8). Über mehrere Zwischenschritte wird Stärke als Speicherstoff gebildet (9). In einigen Algen liegt Rubisco in einer dichter gepackten Form (Pyrenoid) vor. Rubisco kann auch eine Oxigenase-Reaktion im ersten Schritt der Photorespiration (10-11) katalysieren, also O_2 statt CO_2 binden. Photorespiratorische Reaktionen regenerieren Ribulose-1,5-bisphosphat, welches zurück in den photosynthetischen Reduktionskreislauf geführt wird. Stärke (9) kann im Cytosol zu Zuckermolekülen umgewandelt werden, die dann in die Glykolyse (12) zur Pyruvatproduktion eingehen. Pyruvat treibt den Citratzyklus in den Mitochondrien (13) an, wobei die reduzierenden Äquivalente für den oxidativen Elektronentransport in der inneren Mitochondrienmembran (14) generiert werden. Der oxidative Elektronentransport erzeugt einen H^+ -Gradienten, der die ATP Produktion durch die ATP-Synthase antreibt (verändert nach Kruse *et al.* 2005)..... 10
- Abbildung 2-4: Das sogenannte Z-Schema des photosynthetischen Elektronentransports (= Lichtreaktion). Die Länge der dickeren Pfeile gibt die Potentialdifferenz zwischen angeregtem und nicht-angeregtem Reaktionszentrum (P680 im PS II, P700 im PS I), aufgetragen auf der y-Achse, an. Die einzelnen Redoxsysteme sind auf der Höhe ihres Standardpotentials eingetragen. Neben dem linearen (offenkettigen) Weg (dünne Pfeile) ist der zyklische Elektronentransportweg dargestellt (unterbrochene Pfeile). Y = wasserspaltender Komplex; Z = Elektronendonator des P680; Pheo = Phaophytin a (Elektronenakzeptor des P680); QA, QB = im PS II gebundene Plastochinone; PQ= mobiler Plastochinonpool, Knotenpunkt der linearen und zyklischen Elektronentransportkette; Cyt b6 = Cytochrom b6 (high-potential- und low-potential-Form); $[2Fe \cdot 2S]$ = Rieske-Eisen-Schwefel-Zentrum; Cyt f = Cytochrom f; PC = Plastocyanin; A0, A1 = Elektronenakzeptoren des P700; $[4Fe \cdot 4S]$ = Eisen-Schwefel-Zentren im PS I; Fd = Ferredoxin. Dieses Schema stellt die funktionellen, nicht die räumlichen Zusammenhänge im Elektronentransport dar. (verändert nach Schopfer und Brennicke 2010) 11
- Abbildung 2-5: Veranschaulichung der Wirkungsweise des Lichtsammelkomplexes am PS I als „Energietrichter“. Einfallende Photonen werden von den Pigmenten des Antennensystems „gesammelt“. Die Energie der Photonen wird von den Pigmenten absorbiert, dadurch werden die Pigmente in einen angeregten Zustand versetzt. Anschließend wird die Anregungsenergie an niederenergetisch absorbierende Pigmente weitergeleitet. Die Energie kann auch Pigmente durchlaufen, deren angeregte Zustände unter dem des Reaktionszentrums liegen. Dann wird für den letzten Transferschritt die Absorption von Vibrationsenergie der Atomkerne aus dem Protein benötigt (verändert nach Studier 2007). 12
- Abbildung 2-6: Jablonski-Diagramm bzw. Termschema von Chlorophyll a (vereinfacht). Das Pigment kann, entsprechend seines Extinktionsspektrums, durch Photonen mit Wellenlängen zwischen etwa 400 und 700 nm vom Grundzustand (S_0) in distinkte elektronische Anregungszustände (Abstand ≈ 1 eV) überführt werden, die man 1. und 2. Singulett-Zustand (S_1 bzw. S_2) nennt. Jeder dieser elektronischen Terme besteht aus mehreren Vibrationstermen (Abstand $\approx 0,1$ eV), welche ihrerseits wieder aus mehreren Rotationstermen (Abstand $\approx 0,01 - 0,001$ eV) zusammengesetzt sind (nur jeweils beim tiefsten

| | |
|--|----|
| Vibrationsterm angedeutet). S_1 und S_2 unterscheiden sich stark in ihrer Lebensdauer. Der Übergang $S_2 \rightarrow S_1$ ist wegen der gegenseitigen Überlappung so schnell ($\Delta t \approx 10^{-12}$ s), dass die Energiedifferenz ausschließlich in Wärme umgewandelt werden kann. Dasselbe gilt für die Übergänge innerhalb der elektronischen Terme. Der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ ($\Delta t \approx 10^{-9}$ s) ist ausreichend langsam (keine Überlappung), um auch andere Energieumwandlungen zu gestatten: Emission eines Lichtquants = Fluoreszenz; Emission eines energiereichen Elektrons = photochemische Redoxreaktion, ΔE ; strahlungsloser Energietransfer zum Nachbarmolekül = Transfer. (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)..... | 13 |
| Abbildung 2-7: Relative Extinktionsspektren von Chl a und b und der Xanthophylle β -Carotin und Lutein über den Wellenlängenbereich von 300 nm – 740 nm in Diethylether. a: Chl a (durchgezogene Linie) und Chl b (gestrichelte Linie), b: β -Carotin (durchgezogene Linie) und Lutein (gestrichelte Linie) (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)..... | 14 |
| Abbildung 2-8: Absorption der Algensuspension (durchgezogene Linie) und Wirkungsspektrum der photosynthetischen Sauerstoffproduktion (gestrichelte Linie) bei <i>C. pyrenoidosa</i> (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)..... | 14 |
| Abbildung 2-9: Wachstumsphasen einer photosynthetischen Mikroalgenkultur (verändert nach Lee <i>et al.</i> 2013)..... | 15 |
| Abbildung 2-10: Funktionsweise eines Airlift-Photobioreaktors (aus Barbosa <i>et al.</i> 2003)..... | 16 |
| Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Lichtkompensationspunktes von <i>C. vulgaris</i> (verändert nach Huisman <i>et al.</i> 1999)..... | 17 |
| Abbildung 2-12: Zellzahlen (gefüllte Datenpunkte, primäre y-Achse) und gemessene, aus dem Reaktor austretende Quantenstromdichte I_{out} (ungefüllte Datenpunkte, sekundäre y-Achse) abhängig von der Kultivierungsdauer. Durchgezogene Linien sind Schätzungen (verändert nach Huisman <i>et al.</i> 1999)..... | 17 |
| Abbildung 2-13: Allgemeiner Zusammenhang der Photosyntheseleistung P und der Einstrahlung I (aus Eilers & Peeters 1993)..... | 18 |
| Abbildung 2-14: P-I-Kurve für <i>C. vulgaris</i> . Photosyntheseleistung definiert als ^{14}C -Aufnahmerate (verändert nach Roos & Flik 1985)..... | 18 |
| Abbildung 2-15: P-I-Kurve für <i>C. vulgaris</i> ■ = mit Clark-Elektrode gemessene Sauerstofffreisetzungsrate, ● = über Fluoreszenz-Daten berechnete Sauerstofffreisetzungsrate (verändert nach Gilbert <i>et al.</i> 2000)..... | 19 |
| Abbildung 2-16: Schematische Darstellung eines Halb-Querschnitts durch ein zylindrisches Kulturgefäß. a+b = Strahlengang, r = Zylinderradius, s = Distanz zur Gefäßwand, θ = Winkel des Strahlengangs zum Mittelpunkt (verändert nach Evers 1990)..... | 20 |
| Abbildung 2-17: Skizze des Messsystems für die solare Quantenstromdichte innerhalb der Kultur (a). Unterschiedliche Lichtabschwächung bei unterschiedlichen Biomassekonzentrationen in der Kultursuspension an drei Tageszeiten; (b) = 12:00 Uhr, (c) = 15:00 Uhr, (d) = 17:00 Uhr (verändert nach Acién Fernández <i>et al.</i> 1997)..... | 22 |
| Abbildung 2-18: Lichtenergiespektren einer Halogenlampe mit verschiedenen Farbfiltern: a= Blau, b= Grün, c= Gelb, d= Rot, e= Tageslichtkorrekturfilter (aus Yun & Park 2001)..... | 23 |
| Abbildung 2-19: Extinktion abhängig von der Wellenlänge wässriger Suspensionen bei unterschiedlichen Trockenmassegehalten an <i>C. vulgaris</i> (g L^{-1}): a= 1,71, b= 0,855, c= 0,427, d= 0,217, e= 0,107, f= 0,054, g= 0,027, h= 0,013, i= 0 (aus Yun & Park 2001)..... | 23 |
| Abbildung 2-20: Berechnete Lichtspektren des (I) blauen, (II) grünen und (III) roten transmittierten Lichts durch Algensuspensionen mit unterschiedlichen Biomasse-gehalten (kg m^{-3}): a = 1,71, b 0,855, c = 0,427, d = 0,217, e = 0,107, f = 0,054, g = 0,027, h = 0,013, i = 0. (aus Yun & Park 2001)..... | 24 |
| Abbildung 2-21: Lichtabschwächungskoeffizienten berechnet über die sich verändernden Lichtspektren abhängig vom Biomassegehalt der Algensuspension für die unterschiedlichen in die Algensuspension einfallenden Lichtspektren (vgl. Abbildung 2-18): Δ = blau, ∇ = grün, \blacktriangledown = gelb, \bullet = rot, \circ = simuliertes Tageslicht (aus Yun & Park 2001)..... | 24 |
| Abbildung 2-22: Vergleich der (a) tatsächlichen Lichtabschwächungskoeffizienten (b) Extinktionskoeffizienten nach dem monodimensionalen Modell nach Cornet und (c) Absorptionskoeffizienten nach Lambert-Beer abhängig vom Biomassegehalt der Algensuspension für das Tageslichtspektrum (verändert nach Yun & Park 2001)..... | 25 |
| Abbildung 2-23: a = Relative Elektronentransportrate abhängig von der einfallenden Quantenstromdichte und b = Absolute Elektronentransportrate abhängig von der Photonenabsorptionsrate des PS II. Blaue und rote Datenpunkte zeigen die Ergebnisse bei LED-Licht mit peak-Wellenlängen von 440 und 625 nm (verändert nach Schreiber <i>et al.</i> 2012)..... | 29 |
| Abbildung 2-24: Biomassegehalt abhängig von der Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtfarben (aus Hultberg <i>et al.</i> 2014)..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 2-25: a = Zelldichte und b = Wachstumsraten über die Kultivierungsdauer (verändert nach Blair <i>et al.</i> 2014)..... | 32 |
| Abbildung 2-26: Lichtspektren innerhalb der Reaktoren (aus Mohsenpour & Willoughby 2013) | 33 |
| Abbildung 2-27: Biomassegehalte über die Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtspektren (a) und (b) unterscheiden sich lediglich im Start-Biomassegehalt an Tag 0 (aus Mohsenpour & Willoughby 2013) ... | 33 |
| Abbildung 2-28: (a) = Zellzahlen über die Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtspektren (○ = rot, ● = weiß, ▼ = blau) und (b) = Durchschnittliche Zellgröße mit Standardabweichung unter den verschiedenen Lichtspektren (verändert nach Kim <i>et al.</i> 2014)..... | 35 |
| Abbildung 2-29: Zellkonzentrationen und durchschnittliche Zellvolumina in Femtolitern pro Zelle über die Kultivierungsdauer. Gefüllte und ungefüllte Datenpunkte repräsentieren die Ergebnisse bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (ohne Angabe zu den tatsächlichen Lichtintensitäten) (verändert nach Lee & Pallson 1994) | 35 |
| Abbildung 2-30: Biomassegehalte über die Zeit unter verschiedenen LEDs (siehe Legende) und unterschiedlichen Quantenstromdichten (a = 400, b = 800, c = 1200, d = 1600, e = 2000, f = 2400 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (aus Zhao <i>et al.</i> 2013) | 36 |
| Abbildung 4-1: Modellquerschnitt eines der verwendeten Photobioreaktoren | 41 |
| Abbildung 4-2: Foto eines aufgeschnittenen Photobioreaktors mit weißen LEDs, Reaktorröhre gefüllt mit Algensuspension (Foto: Bialon) | 41 |
| Abbildung 4-3: Eines der verwendeten LED-Panels, bestehend aus zwei LEDs auf einem Aluminiumprofil mit Kühlkörper (Foto: Bialon 2015) | 42 |
| Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Begasungssystems | 43 |
| Abbildung 4-5: LI-193 Underwater Spherical Quantum Sensor der Fa. LI-COR (Foto: LICOR [1]) | 44 |
| Abbildung 4-6: Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit S_R des Quantenstromsensor LI-193 | 45 |
| Abbildung 4-7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Transmissions- und Absorptionseigenschaften von <i>C. vulgaris</i> für verschiedene Lichtspektren (Foto: Bialon) | 49 |
| Abbildung 4-8: Horizontaler Schnitt durch eine Reaktorröhre, schematische Darstellung. D = Innendurchmesser, s = Schichtdicke bzw. Strahlengang | 53 |
| Abbildung 5-1: Relative Intensität der verwendeten LED-Typen normiert auf die peak-Wellenlänge, Reflexionsspektrum der Rettungsfolie und des schwarzen Tonkartons | 60 |
| Abbildung 5-2: Gemessene Quantenstromdichte $PF_D(S_n)$ an den verschiedenen Punkten S_1 bis S_{15} aus den unterschiedlichen Richtungen j . Vgl. Abbildung 4-6..... | 61 |
| Abbildung 5-3: Herstellerangabe zur Richtungsabhängigkeit (a) und gemessene Richtungsabhängigkeit (b) des sphärischen Quantenstromsensors LI-193. Die Darstellung entspricht einem vertikalen Querschnitt der Sensorsphäre (äußerer Kreis) mit dem Kabelanschluss bei $\varnothing = 180$ (a) bzw. S_{16} (b) und der Sensitivität des Sensors für das Licht, welches aus um den Mittelpunkt des Sensors radial um den Mittelpunkt der Sensorsphäre rotierten Einfallswinkeln auf den Sensor trifft (innere Kurve) (a verändert nach LICOR [1]). | 61 |
| Abbildung 5-4: Allgemeine Herstellerangabe für die Wellenlängensensitivität der LI-COR Quantenstromsensoren (verändert nach LICOR [2]) | 62 |
| Abbildung 5-5: Typische Wellenlängensensitivität von LI-COR Quantenstromsensoren und spezifische Wellenlängensensitivitäten der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Quantenstromsensoren (LICOR [3]) | 62 |
| Abbildung 5-6: Biomassegehalte der Algensuspension C abhängig von der Optischen Dichte bei 850 nm. Die Farben kennzeichnen den LED-Typ, unter dem die Algensuspensionen für die Kalibrierfunktion kultiviert wurden. | 63 |
| Abbildung 5-7: Typischer Verlauf für die gemessenen Quantenstromdichten ($= PF_{D,LED}(h)$) in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei unterschiedlichen Auskleidungsmaterialien der Reaktorumhausung. Lichtquellen = weiße LEDs. | 64 |
| Abbildung 5-8: Näherungswert für die einfallende Quantenstromdichte $PF_{D,in,appr,LED}$ für die verschiedenen LED-Typen abhängig von der Anzahl der Durchgänge der Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre ($= x$) | 65 |
| Abbildung 5-9: Anteile des Spektrums des reinen LED-Lichts (durchgezogene schwarze Kurven) und die Spektren des durch unterschiedliche Biomassen in der Schicht zwischen LED und Messkopf transmittierten Lichts pro nm | 67 |
| Abbildung 5-10: $K_{f,LED,LI-190}$ (= Wellenlängenkorrekturfaktor für die Kombination aus weißen LEDs und dem LI-190) abhängig von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt der Algensuspension C | 68 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 5-11: $Kf_{LI-190, 190}$ (= Wellenlängenkorrekturfaktor für die Kombination aus den jeweiligen LED-Typen und dem LI-190) für die vier LED-Typen Weiß, Blau, Grün und Rot abhängig von der Biomasse pro Schicht | 69 |
| Abbildung 5-12: Transmission des weißen LED-Lichts durch die Algensuspension $Tr_{\text{weiß}}$ abhängig von unterschiedlichen Schichtdicken s und Biomassegehalten der Algensuspension C | 69 |
| Abbildung 5-13: Transmission des Lichts der verschiedenen LED-Typen durch die Algensuspension Tr_{LED} abhängig von der Biomasse in der Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor. Über Gleichung 12 berechnete Werte als Datenpunkte, Regressionen als durchgezogene Linien. | 70 |
| Abbildung 5-14: Biomassegehalt der Algensuspensionen C (primäre y-Achse, gefüllte Datenpunkte) und Absorption des Lichts durch die Algenkultur im Photobioreaktor $Abs_{\text{Kultur,LED}}$ (sekundäre y-Achse, ungefüllte Datenpunkte) von drei verschiedenen Varianten bei unterschiedlich hohen einfallenden Quantenstromdichte $PFD_{\text{in,LED}}$ (durch die Zahlen in den Diagrammen gekennzeichnet) unter den verschiedenen LED-Typen über die Zeit. | 71 |
| Abbildung 5-15: Produzierte Biomasse C_{prod} der zur Modellbildung verwendeten Datenreihen der Langzeit-Kulturen bei verschiedenen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) über die Kultivierungsdauer. Die empirisch ermittelten Werte sind als Datenpunkte, die jeweiligen Kurvenfittings von Gleichung 27 sind als durchgezogene Linien, den Farben der Datenpunkte entsprechend, aufgetragen. | 73 |
| Abbildung 5-16: Standardisierte Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 27 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die im Modell auftraten und modellierter Biomassegehalt gegen den gemessenen Biomassegehalt inklusive der Winkelhalbierenden. | 75 |
| Abbildung 5-17: Produzierte Biomasse C_{prod} der zur Evaluierung verwendeten Datenreihen der Langzeit-Kulturen bei verschiedenen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) über die Kultivierungsdauer. Die empirisch ermittelten Werte sind als Datenpunkte, die jeweiligen Kurvenfittings von Gleichung 28 sind als durchgezogene Linien, den Farben der Datenpunkte entsprechend, aufgetragen. | 76 |
| Abbildung 5-18: Standardisierte Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 28 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die im Modell auftraten und modellierter Biomassegehalt gegen den gemessenen Biomassegehalt inklusive der Winkelhalbierenden. | 77 |
| Abbildung 5-19: Messwerte für die produzierte Biomasse C_{prod} (Datenpunkte) und die Kurvenfittings des PT_2 -Glieds mit den festen Werten $T_1 = 3,65$ und $T_2 = 20,55$ (durchgezogene Linien) bei unterschiedlichen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) unter den verschiedenen LED-Typen über die Kultivierungsdauer. Die Grafiken links und rechts unterscheiden sich ausschließlich in den Achsenskalierungen. | 78 |
| Abbildung 5-20: Die jeweils erste Ableitung der Kurvenfittings für die produzierte Biomasse für die verschiedenen Varianten unter weißen LEDs aus Abbildung 5-19. Der Funktionswert der ersten Ableitung entspricht jeweils der Wachstumsrate abhängig von der Kultivierungsdauer. Die Grafiken links und rechts unterscheiden sich ausschließlich in der Skalierung der x-Achse. | 79 |
| Abbildung 5-21: Maximale Wachstumsrate $w_{\text{max,LED}}$ (= Wachstumsrate im Wendepunkt) der zur Modellbildung verwendeten Datenreihen der Kurzzeit-Kultivierungen abhängig von der jeweiligen Photonenabsorptionsrate RPA_{LED} des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor. Die Datenpunkte entsprechen den gemessenen bzw. modellierten Werten für die maximale Wachstumsrate, die durchgezogenen Linien stellen die errechneten Regressionen dar. | 80 |
| Abbildung 5-22: Modellierte maximale Wachstumsraten gegen gemessene maximale Wachstumsraten inklusive der Winkelhalbierenden | 82 |
| Abbildung 5-23: Maximale Photoneffizienz d.h. absorbierte Photonen pro fixierten Kohlenstoffatomen abhängig von der Photonenabsorptionsrate im Wendepunkt der Wachstumskurven unter den verschiedenen LED-Typen (vgl. Abbildung 5-21). | 83 |
| Abbildung 5-24: Pigmentgehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Kultivierungsdauer unter den verschiedenen LED-Typen. Die Datenpunkte sind die Werte aller Kulturen bei den verschiedenen Quantenstromdichten PFD_{in} . Die durchgezogenen Linien sind die jeweiligen Mittelwerte der Datenpunkte. | 84 |
| Abbildung 5-25: Chl a-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PFD_{in} unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1 - 5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden. | 85 |
| Abbildung 5-26: Chl b-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PFD_{in} unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1 - 5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden. | 86 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 5-27: Car-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PPD_{in} unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1 - 5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden. | 86 |
| Abbildung 5-28: CO_2 -Konzentrationen der Kultursuspensionen an Tag 5 der Kurzzeit-Kultivierung verschiedener Versuchsvarianten bei unterschiedlichen Quantenstromdichten PPD_{in} unter weißen LEDs | 88 |
| Abbildung 6-1: Wachstumskurve, bei denen die OD_{850} über unterschiedliche Kalibrierfunktionen in den Biomassegehalt der Algensuspension berechnet wurden | 92 |
| Abbildung 6-2: Fluoreszenzemissionsspektren von isolierten pflanzlichen PS II (durchgezogene Linie) und PS I (gepunktete Linie) (aus Pedros <i>et al.</i> 2008)..... | 96 |
| Abbildung 6-3: Zeitliche Verläufe der Biomassekonzentration von <i>Porphyridium purpureum</i> in verschiedenen Photobioreaktoren (verändert nach Pruvost <i>et al.</i> 2002) | 98 |
| Abbildung 6-4: Verhalten verschiedener Differentialgleichungen entsprechender P-Glieder. P-Glied = ohne zeitliche Verzögerung, PT_1 -Glied = mit zeitlicher Verzögerung erster Ordnung, PT_2 -Glied = mit zeitlicher Verzögerung zweiter Ordnung, S = Sättigung (verändert nach Lunze 2008)..... | 100 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 2-1: Kurzbeschreibung verschiedener Wachstumsmodelle für Mikroalgen bei unterschiedlichen Lichtbedingungen in Photobioreaktoren..... | 25 |
| Tabelle 2-2: Überblick über die in der Literatur verwendeten Modellinputs und –outputs und die jeweiligen Eigenschaften. Grau hinterlegt sind die für die vorliegende Arbeit gewählten Varianten..... | 30 |
| Tabelle 4-1: Farbe, Angaben zur peak-Wellenlänge, Bezeichnung und Hersteller der verwendeten LED-Typen | 41 |
| Tabelle 4-2: Inhaltsstoffe und Konzentrationen des modifizierten M-8-Mediums | 54 |
| Tabelle 5-1: Korrekturfaktoren für die verwendeten Quantenstromsensoren LI-190 und LI-193 abhängig von den Lichtspektren der verwendeten LEDs..... | 62 |
| Tabelle 5-2: Anteile der Lichtemission der LEDs (= $PPD_{em,LED}$) und der Reflexion der Rettungsfolie (= $PPD_{refl,LED}$) an der in den mit Wasser gefüllten Reaktorröhren herrschenden Quantenstromdichte (= PPD_{in}) für die verschiedenen LED-Typen | 64 |
| Tabelle 5-3: Lösungen für die Variablen S (Sättigungswert) und T_1 und T_2 (Zeitkonstanten) der Kurvenfittings von Gleichung 27 für die verschiedenen Datenreihen mit unterschiedlicher einfallender Quantenstromdichte PPD_{in} | 74 |
| Tabelle 6-1: Literaturangaben zu den Pigmentgehalten von <i>C. vulgaris</i> | 121 |

Gleichungsverzeichnis

| | |
|--------------------|----|
| Gleichung 1 | 20 |
| Gleichung 2 | 22 |
| Gleichung 3 | 45 |
| Gleichung 4 | 46 |
| Gleichung 5 | 47 |
| Gleichung 6 | 47 |
| Gleichung 7 | 47 |
| Gleichung 8 | 48 |
| Gleichung 9 | 50 |
| Gleichung 10 | 51 |
| Gleichung 11 | 51 |
| Gleichung 12 | 52 |
| Gleichung 13 | 52 |
| Gleichung 14 | 53 |
| Gleichung 15 | 54 |
| Gleichung 16 | 56 |
| Gleichung 17 | 59 |
| Gleichung 18 | 59 |
| Gleichung 19 | 59 |
| Gleichung 20 | 59 |
| Gleichung 21 | 63 |
| Gleichung 22 | 70 |
| Gleichung 23 | 70 |
| Gleichung 24 | 70 |
| Gleichung 25 | 70 |
| Gleichung 26 | 73 |
| Gleichung 27 | 74 |
| Gleichung 28 | 75 |
| Gleichung 29 | 80 |
| Gleichung 30 | 80 |
| Gleichung 31 | 80 |
| Gleichung 32 | 80 |

1. Einleitung

Der Anteil des marinen Phytoplanktons an der globalen photosynthetischen Biomasseproduktion beträgt ca. 50 % (Field *et al.* 1998), was einer Fixierung von geschätzten 35 – 45 Gigatonnen atmosphärischen Kohlenstoffs in Form von Kohlenstoffdioxid (CO₂) entspricht (Sakshaug *et al.* 1997). Jegliche auf der Erde vorkommende Biomasse, wozu auch alle fossilen Energieträger wie Erdöl und dessen Derivate, z.B. Kunststoffe, zählen, ist zuvor durch Photosynthese entstanden. Weiterhin ist die Menge der fixierten CO₂-Moleküle mit der Menge der freigesetzten Sauerstoff- (O₂-) Moleküle gleichzusetzen.

Die Sauerstoffproduktion von Mikroalgen und Cyanobakterien und die dadurch entstandene sauerstoffreiche Atmosphäre der Erde hat die Entstehung komplexer Lebewesen wie den Menschen erst ermöglicht. Der Wohlstand und technische Fortschritt der Menschheit ist maßgeblich erst durch fossile Energieträger möglich geworden, die vor Jahrmillionen auch durch Mikroalgen entstanden sind. Die Algen bilden Biomasse über die Fixierung von CO₂, sedimentieren auf dem Meeresgrund und lassen unter bestimmten Voraussetzungen Gas- und Ölfelder entstehen. Auch terrestrische Gas- und Ölfelder können durch Mikroalgen entstanden sein, wenn diese heutigen Landstriche früher Meeresboden gewesen sind.

Mikroalgen sind die Grundlage aller aquatischen Nahrungsketten und können somit auch Teil der menschlichen Nahrungskette sein. Das größte Tier der Erde, der Blauwal, ist unmittelbar abhängig vom Vorkommen der Mikroalgen. Seine Nahrung besteht aus Krill, welcher sich wiederum von Mikroalgen ernährt. Dies ist eine der erstaunlichsten und direktesten Nahrungsketten - von einzelligen Mikroalgen zum größten Tier der Erde über einen einzigen Zwischenschritt. Mikroalgen, die zusammen mit den Cyanobakterien in der Summe der verschiedenen Arten das Phytoplankton ausmachen, können daher als enorm wichtige Organismen für das globale Ökosystem bezeichnet werden.

Aufgrund ihrer wertvollen Nährstoffzusammensetzung (u.a. hoher Proteingehalt, viele langkettige, ungesättigte Fettsäuren) können Mikroalgen auch direkt als Nahrungsquelle für den Menschen genutzt werden. Bereits im Jahr 1524 wurde dokumentiert, dass die Azteken *Spirulina*, ein Cyanobakterium (früher als „Blualgen“ bezeichnet), aus Seen ernteten und u.a. in Form von einer Art Brot verzehrten. Im Jahr 1942 sollte *Nitzschia palea*, eine Diatomee, in großem Maßstab in Deutschland kultiviert werden, um die im Zweiten Weltkrieg dringend benötigten Fette und Öle zu produzieren. Die NASA bezeichnet Mikroalgen als exzellente, kompakte Nahrung für Astronauten. Auch in der Tierhaltung

werden Mikroalgen als Futtermittel vielfältig eingesetzt: bei Geflügel, Wiederkäuern und Schweinen kann proteinreiches Kraftfutter, konventionell meist aus Soja hergestellt, durch Mikroalgen ersetzt werden (Becker 2013). In der Aquakultur von Fischen, Shrimps, Mollusken und Crustaceen sind Mikroalgen als Futter für die Larvenstadien unersetzbar (Belay *et al.* 1996, Guedes & Malcata 2012). Weitere Anwendungsgebiete von Mikroalgen aufgrund ihrer Nährstoffzusammensetzung sind Kosmetika, Nahrungsergänzungsmittel und pharmazeutische Produkte. In diesen Bereichen sind sehr hohe Gewinnspannen für die produzierte Biomasse möglich (Borowitzka 2013).

Der Gegenstand intensiver Untersuchung ist die Energiegewinnung auf Basis von Mikroalgen. Es herrscht Konsens darüber, dass die Nutzung fossiler Energieträger aufgrund schwindender Ressourcen und Akkumulation von Treibhausgasen in der Atmosphäre nicht nachhaltig ist (Demirbas 2010). Besonders flüssige Energieträger mit einer hohen Energiedichte sind speziell für den Flugverkehr zur Zeit alternativlos. Für den landgebundenen Transport bestehen zumindest Alternativen, z.B. elektrogetriebene Fahrzeuge. Die Entwicklung und Produktion von biogenen Treibstoffen aus Landpflanzen hat sich seit den 70er Jahren stark weiterentwickelt. Dabei besteht jedoch der Konflikt, dass für deren Produktion Ackerflächen benötigt werden, die somit nicht mehr für die Nahrungsmittelproduktion zur Verfügung stehen oder gar Waldflächen gerodet werden, um Energiepflanzen zu kultivieren. Die Pflanzen müssen im Anschluss an die Kultivierung geerntet, transportiert und weiterverarbeitet werden. Deshalb ist die CO₂-Bilanz einiger Biotreibstoffe sogar schlechter als die CO₂-Bilanz konventioneller, fossiler Treibstoffe. Weiterhin ergeben sich sozioökonomische Probleme wie Preissteigerungen von Nahrungsmitteln und Landflächen (Williams & Laurens 2010, Hoekman 2009, Scharlemann & Laurence 2008). Es gibt verschiedene Methoden, die unbehandelte Algenbiomasse in flüssige, gasförmige und feste Energieträger umzuwandeln, welche in Abbildung 1-1 dargestellt sind.

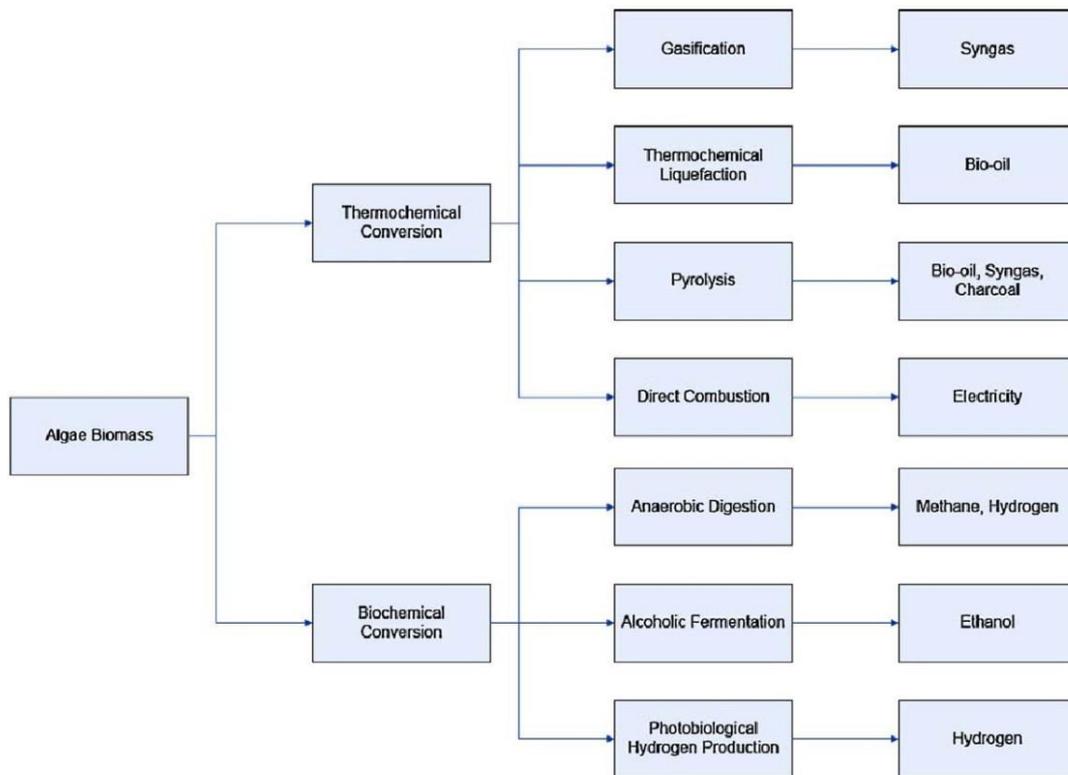


Abbildung 1-1: Methoden zur Umwandlung der unbehandelten Algenbiomasse in flüssige, gasförmige und feste Energieträger (aus Brennan & Owende 2010)

Die Algenbiomasse kann über thermochemische Verflüssigung, ein Prozess, bei dem die Entstehung des Erdöls durch hohe Temperaturen und hohen Druck technisch nachgeahmt wird, zu sogenanntem „Bio-Erdöl“ umgewandelt werden. Aus dem Bio-Erdöl können - wie aus fossilem Erdöl - diverse Derivate (Treibstoffe, Kunststoffe, etc.) gewonnen werden. Auch bei der Pyrolyse entsteht neben gasförmigen und festen Energieträgern Bio-Erdöl. Die Algenbiomasse kann weiterhin über alkoholische Fermentation zu Ethanol vergärt werden, wie es bereits in großem Maßstab mit zucker- bzw. stärkehaltiger Biomasse aus Zuckerrohr und Mais durchgeführt wird.

Eine viel diskutierte Möglichkeit ist die Herstellung von Biodiesel aus Mikroalgen (in Abbildung 1-1 nicht aufgeführt). Der Herstellungsprozess ist identisch zu der Biodieselproduktion aus ölhaltigen Landpflanzen, z.B. Raps oder Ölpalme. Das Öl wird aus der Biomasse extrahiert und mit Methanol verestert, es entstehen Glycerin und Biodiesel. Sollten 50 % des in den USA benötigten Treibstoffs über Biodiesel gedeckt werden, würden für eine Produktion aus Raps alle der in den USA verfügbaren Anbauflächen nicht ausreichen. Für eine Produktion aus Palmöl würden nur 24 %, für eine Produktion aus Mikroalgen lediglich 1,1 – 2,5 % der verfügbaren Anbauflächen, je nach Ölgehalt der Algen,

benötigt (Chisti 2007). Diese Betrachtung ist lediglich rein theoretischer Natur und stützt sich auf experimentell ermittelte mögliche Biomasse-Flächenerträge und maximal mögliche Ölgehalte der Algen, sie lässt jedoch das Potential von Mikroalgen als Energieträger erahnen. Andere Autoren sprechen von einem 31-mal höheren Flächenertrag pflanzlichen Öls aus Mikroalgen im Vergleich zur produktivsten Landpflanze, der Ölpalme. Werden marine Algenstämme kultiviert, so werden weder fruchtbares Land noch Süßwasser benötigt, um auf kleinerer Fläche höhere Erträge im Vergleich zu Landpflanzen zu erzielen (Demirbas 2010). Somit eignen sich küstennahe und sonnenreiche Gebiete wie Südeuropa, Nordafrika oder Mittelamerika, in denen fruchtbares Ackerland und Süßwasser knapp sind, sehr gut für die Kultivierung von marinen Mikroalgen. Landpflanzen könnten dann ausschließlich zur Nahrungsmittelproduktion kultiviert werden. Würden Landpflanzen zur Energiegewinnung wegfallen, entstünden weniger Probleme bezüglich der Nahrungsmittelproduktion, Waldrodungen, des Biodiversitätsverlusts und der sozio-ökonomischen Situation.

Der größte Nachteil der Energiegewinnung aus Mikroalgen gegenüber Landpflanzen sind die höheren Produktionskosten der Biomasse. Noch sind die Bereitstellungskosten für Energieträger aus Algenbiomasse nicht wettbewerbsfähig im Vergleich zu fossilen und Landpflanzen-basierten Energieträgern. Die Kultivierung der Algen erfolgt in verschiedenen Systemen wie offenen Teichen („open ponds“) oder geschlossenen Photobioreaktoren. Die Produktion von Algenbiomasse ist aufwändiger und kostenintensiver als die Produktion von Biomasse aus Landpflanzen (Fon Sing *et al.* 2013, Borowitzka 2013, Chisti 2013).

Mikroalgen können wesentlich höhere Wachstumsraten erreichen als Landpflanzen. Jede Algenzelle ist photosynthetisch aktiv, die Nährstoffe und CO₂ können direkt aus dem umgebenden Medium in die Zelle aufgenommen und in der Photosynthese zum Aufbau weiterer Biomasse und somit zur Bildung neuer Algenzellen verwendet werden. Bei Landpflanzen findet die Photosynthese maßgeblich in den Blättern statt, Nährstoffe müssen aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden, wozu zunächst Wurzeln und Transport- und Stützstrukturen ausgebildet werden müssen. CO₂ kann nur bei geöffneten Stomata in die Blätter diffundieren, was wiederum die Transpiration und somit den Wasserbedarf erhöht. Diese und weitere Faktoren führen im Allgemeinen zu der höheren Biomasseproduktion von Mikroalgen im Vergleich zu Landpflanzen. Weiterhin kann die Algenbiomasse täglich, stündlich oder sogar kontinuierlich geerntet werden, wohingegen Landpflanzen oft nur einmal jährlich geerntet werden können (Chisti 2013).

Für eine effiziente Produktion von Mikroalgen sind Modelle erforderlich, mit denen das Wachstum der Algen prognostiziert werden kann. Solche Modelle können die Auswahl geeigneter Lichtquellen erleichtern oder dabei helfen, die idealen Lichtbedingungen zu ermitteln, die für den Produzenten die beste Balance zwischen Energieverbrauch der Lichtquellen und Wachstumsrate der Algen bedeutet.

2. Stand des Wissens

2.1. Begriffserklärung zum Thema Licht

Im Folgenden werden einige Begriffe zum Thema Licht, die in der vorliegenden Arbeit häufig verwendet werden, erklärt. Die Lichtintensität wird in der Literatur häufig als Quantenstromdichte mit der Einheit $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ angegeben. Sie beschreibt die Menge an Photonen oder Quanten, die pro Sekunde auf einem Quadratmeter auftreffen. Der Begriff „Mol“ findet hauptsächlich in dem Fachgebiet der Chemie Verwendung um Stoffmengen zu beschreiben. Photonen sind zwar eine Art Teilchen (Stichwort „Teilchen-Welle-Dualismus“), haben jedoch keine Masse. Die Energie des Lichts bzw. der elektromagnetischen Strahlung besteht bildlich gesprochen aus Photonen. Je nach Wellenlänge ist der Energiegehalt der Photonen unterschiedlich. Um Verwechslungen zu vermeiden, wurden in der vorliegenden Arbeit alle Photonenmengen in der Einheit „Einstein“ (E), Quantenstromdichten dementsprechend in der Einheit $\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ angegeben. Die Einheit Einstein wird in der Literatur verwendet um zu verdeutlichen, dass es sich dabei um Energiemengen ohne Masse und nicht um Stoffmengen handelt.

Trifft ein Photon auf Materie so kann es entweder zur Absorption, Transmission, Reflexion, Brechung oder Streuung des Photons kommen. Bei der Absorption wird das Photon aufgenommen und seine Energie auf die Materie übertragen. Wir können dies spüren, wenn beispielsweise Sonnenlicht auf unsere Haut trifft und von ihr absorbiert wird. Bei der Transmission wandert das Photon durch die Materie hindurch. Fensterscheiben transmittieren den Großteil des sichtbaren Lichts, weswegen wir durch sie hindurchschauen können. Bei der Reflexion wird das Photon von der Materie dem Einfallswinkel entsprechend zurückgeworfen. Ein haushaltsüblicher Spiegel reflektiert nahezu das gesamte sichtbare Licht, weswegen wir uns darin betrachten können. Brechung findet statt, wenn ein Photon von einem Medium (z.B. Luft) in ein Medium mit anderem Brechungsindex (z.B. Wasser) übergeht. Es ändert sich die Ausbreitungsrichtung des Photons in Richtung des Mediums mit

dem höheren Brechungsindex. Eine Sammellinse bricht die Lichtstrahlen durch ihre konvexe Form dahingehend, dass Objekte damit optisch vergrößert werden können. Streuung findet statt, wenn das Photon von Materie ungerichtet abgelenkt wird. So können wir Sonnenstrahlen „sehen“, wenn sie auf Nebeltröpfchen treffen. An ihnen wird das Sonnenlicht in alle Richtungen gestreut und wir können erkennen, wo das Licht auf den Nebel trifft. Der Unterschied zur Brechung besteht darin, dass bei der Streuung eine ungerichtete Änderung der Ausbreitungsrichtung stattfindet. Bei der Brechung wird die Ausbreitungsrichtung abhängig von den Brechungsindices der beiden Medien und der Form der Grenzfläche bestimmt.

Ein einzelnes Photon kann beim Auftreffen auf Materie immer nur einen Prozess durchlaufen. Es kann nicht zur einen Hälfte transmittiert und zur anderen Hälfte absorbiert werden. Betrachtet man jedoch beispielsweise das Sonnenlicht, welches auf die Erdatmosphäre trifft und aus unzähligen Photonen mit unterschiedlichen Wellenlängen besteht, in seiner Gesamtheit, stellt man fest, dass alle genannten Prozesse stattfinden. Teile des Sonnenlichts werden von der Atmosphäre transmittiert (deswegen ist es tagsüber hell), kürzere Wellenlängen werden stärker von der Atmosphäre gestreut als längere (deswegen ist der klare Himmel blau), noch kürzere, hochenergetische werden von Ozon absorbiert (deswegen ist das Sonnenlicht unter dem Ozonloch sehr schädlich für viele Materialien), unterschiedliche Anteile werden je nach Beschaffenheit der Erdoberfläche reflektiert (deswegen kann man auf Satellitenbildern z.B. Wasser von Land unterscheiden) und das Licht wird an Wasseroberflächen gebrochen (deswegen ist viel Übung erforderlich, um einen Fisch im Wasser mit einem Speer von außerhalb des Wassers zu erlegen).

2.2. Photosynthese

Mikroalgen sind phototroph, betreiben also wie Pflanzen oxygene Photosynthese. Die Photosynthese kann die Energie von Photonen mit einer Wellenlänge von 360 – 760 nm nutzen (Barnes *et al.* 1993). Dieser Wellenlängenbereich wird als „Photosynthetic Active Radiation“ (PAR) bezeichnet. In der Photosynthese wird die physikalische Energie der Photonen über die Lichtreaktion und den Calvin-Zyklus - zunächst in Form von einfachen Kohlenhydraten - in chemische Energie umgewandelt. Die gebildeten Kohlenhydrate stellen den Grundstein für den Aufbau des Organismus und seinen Energiehaushalt dar. Sie werden in jeder Zelle benötigt und können zu komplexeren Verbindungen wie Stärke, Amino- oder

Fettsäuren umgewandelt werden. Die Photosynthese läuft bei Mikroalgen wie bei den Pflanzen in den Chloroplasten der Zellen ab. Dabei wird nicht jedes von der Zelle absorbierte Photon von der Photosynthese zum Aufbau von Biomasse genutzt (Abbildung 2-1).

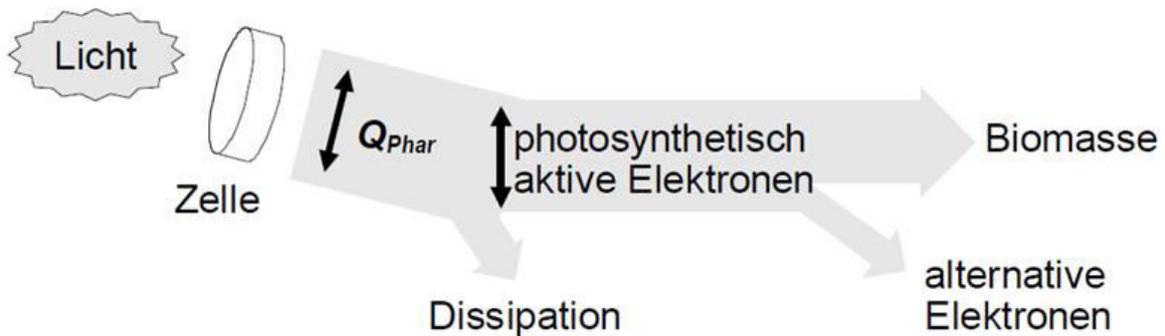


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Lichtverteilung einer Zelle. Die Gesamtheit der absorbierten Photonen (Q_{Phar}) lässt sich unterteilen in Dissipation und photosynthetisch aktive Elektronen. Teile der photosynthetisch aktiven Elektronen werden für alternative Elektronentransportwege genutzt, während die übrigen Quanten zur Biomassessynthese verwendet werden (aus Wagner 2007)

Je nach Absorptionseigenschaften der Zelle werden zunächst nur bestimmte Anteile des Lichts absorbiert. Die Absorptionseigenschaften einer Zelle sind hauptsächlich durch die Pigmentzusammensetzung charakterisiert. Ein Teil der von den Photosynthesepigmenten absorbierten Photonen wird als Wärme und/oder Fluoreszenz dissipiert (Dissipation). Dissipation in Form von Wärme kann im physiologischen Temperaturbereich als konstant angenommen werden und hängt u.a. mit der Wellenlänge des Lichts zusammen, worauf später innerhalb dieses Abschnitts genauer eingegangen wird. Dissipation in Form von Fluoreszenz erfolgt nur, wenn das durch ein Photon angeregte Chlorophyll vergleichsweise lange im angeregten Zustand verbleibt, und stellt den seltensten Fall der Energie-Abgabe dar. Nur 1 – 2 % des absorbierten Lichts werden als Fluoreszenz abgegeben (Maxwell & Johnson 2000). Fluoreszenz kann spontan ablaufen, zusätzlich dient sie dem Schutz des Photosyntheseapparats vor überschüssiger Anregungsenergie und der damit verbundenen Schädigung. Bei hohen Lichtintensitäten kann photooxidativer Stress zur Bildung von toxischen reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) führen. ROS entstehen u.a. dann, wenn die photosynthetische Elektronentransportkette gesättigt ist und somit keine weitere Anregungsenergie der Photonen aufnehmen und an Elektronenakzeptoren abgeben kann. Die Lichtenergie kann im Folgenden von angeregtem Chlorophyll auf den durch die Photosynthese reichlich vorhandenen Sauerstoff übertragen werden, der nun als

Elektronenakzeptor fungiert, wodurch ROS entstehen. Je schneller die Elektronen über die Elektronentransportkette abfließen können, desto geringer ist die Gefahr, dass ROS entstehen (Niyogi 1999, Melis 1999). Um die Entstehung von ROS zu vermeiden, kann überschüssige Anregungsenergie auch über den Xanthophyllzyklus als Wärme dissipiert werden (Baker 2008, Quaa *et al.* 2015, Goss 2005).

Von den photosynthetisch aktiven Elektronen - also der Lichtenergie, welche eine Ladungstrennung in der Lichtreaktion zur Folge hat - wird wiederum nur ein Teil für die Biomassesynthese verwendet. Ein Großteil der photosynthetisch aktiven Elektronen wird in anderen Stoffwechselprozessen verbraucht (alternative Elektronen), von denen einige im Folgenden genannt werden. So wird ein Teil der Elektronen aus der Elektronentransportkette zur Stickstoffreduktion benötigt (Lomas & Glibert 2000). Auch der zyklische Elektronentransport um das Photosystem I (PS I) verwendet die von den Photosynthesepigmenten absorbierte Lichtenergie, trägt jedoch nur indirekt über die Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) zur Biomassesynthese bei (Shikanai 2007). Weiterhin werden auch für die Sauerstoff verbrauchende Photorespiration - zum Schutz vor photooxidativem Stress - photosynthetisch aktive Elektronen benötigt, da bei der Photorespiration Nicotinamidadenindinukleotidphosphat + H (NADPH), welches in der Lichtreaktion gebildet wird, als Reduktionsmittel verwendet wird (Leboulanger *et al.* 1998). Nur ein Bruchteil der von den Zellen absorbierten Lichtenergie wird tatsächlich zur

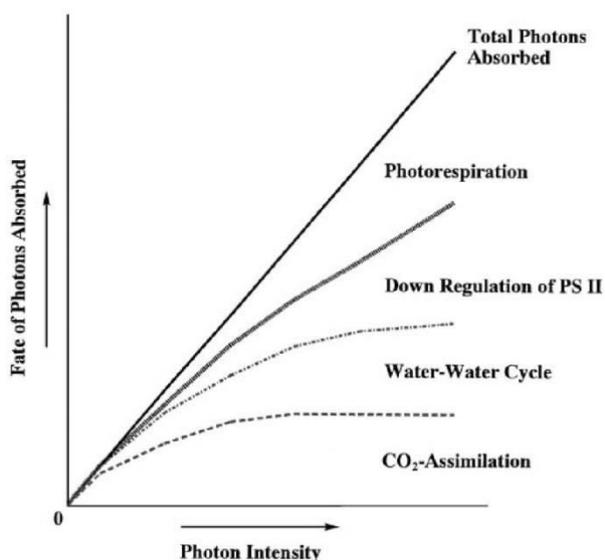


Abbildung 2-2: Von den Photosynthesepigmenten absorbierte Lichtenergie (Gerade) und die Stoffwechselwege, die die absorbierte Lichtenergie bei steigenden Lichtintensitäten umwandeln (aus Asada 1999)

Biomassesynthese verwendet.

Asada 1999 hat die Umwandlung der von den Photosynthesepigmenten absorbierten, für die CO₂-Assimilierung jedoch überschüssigen Anregungsenergie in drei Stoffwechselwege unterteilt (Abbildung 2-2). Demnach ist die Absorption der Lichtenergie durch die Photosynthesepigmente direkt proportional zur Lichtintensität. Mit steigender Lichtintensität kann jedoch nicht mehr die gesamte absorbierte Lichtenergie zur CO₂-Assimilation genutzt

werden. Der Wasser-Wasser-Zyklus (Water-Water-Cycle) hat eine photoprotektive Wirkung, indem er das Superoxid-Anion von Sauerstoff - eine ROS - unter Verbrauch von Elektronen aus dem Photosystem II (PS II) zu Wasser reduziert. Sowohl die ROS als auch die Elektronen aus dem PS II sind zuvor durch die Anregung von Chlorophyll durch Licht entstanden (Asada 1999). Die Herunterregulation des PS II („Down Regulation of PS II“) beschreibt einen Prozess, bei dem einige Lichtsammelkomplexe vom PS II zum PS I migrieren („state-transition“). Dieser Prozess hat zur Folge, dass ein größerer Anteil der absorbierten Photonen die zyklische Elektronentransportkette antreibt, wodurch mehr ATP als NADPH gebildet wird im Vergleich zu ohne Herunterregulation des PS II. Ohne die Herunterregulation des PS II kann die lineare Elektronentransportkette bei höheren Lichtintensitäten gesättigt sein, was wiederum zu photooxidativem Stress und zur Bildung von ROS führen würde (Shapiguzov *et al.* 2010). Photorespiration wurde weiter oben bereits beschrieben. Ein genereller Überblick über die wichtigsten, teilweise vorhergehend beschriebenen biochemischen Pfade der oxygenen Photosynthese, die im Anschluss an die Anregung eines Chlorophylls durch Photonen ablaufen (können), ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

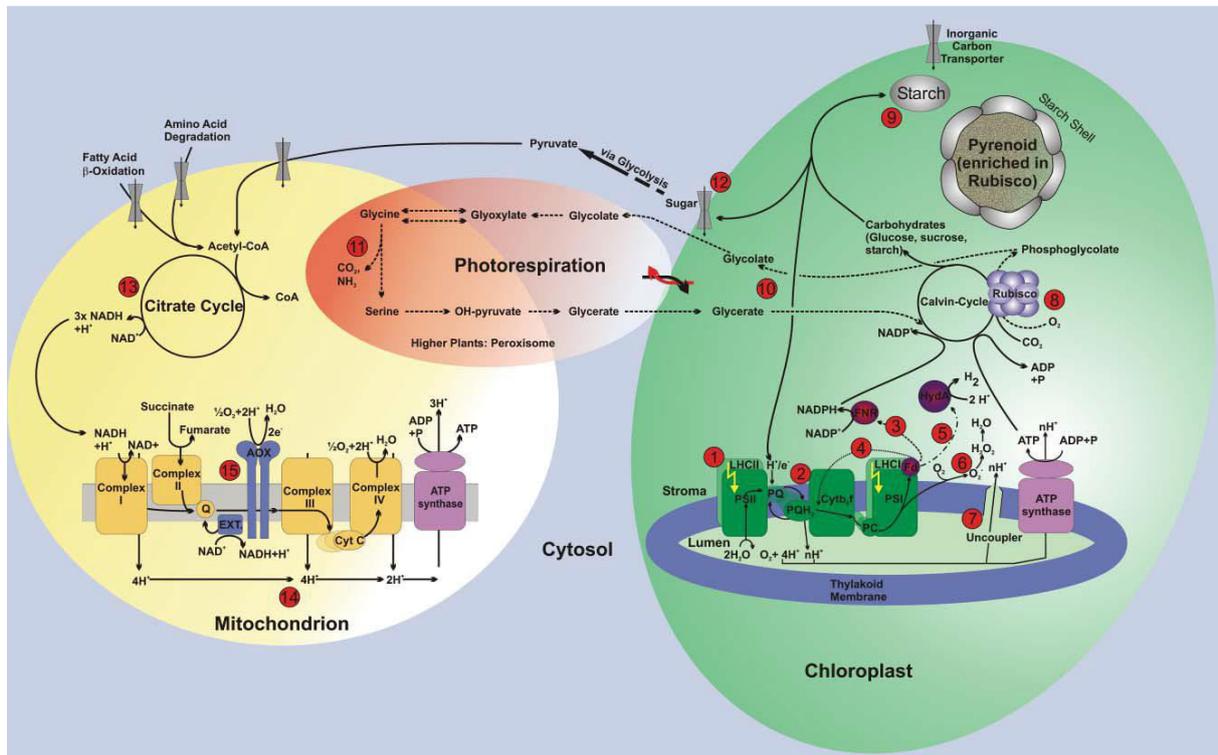


Abbildung 2-3: Biochemische Pfade bezogen auf die Umwandlung der Photonen des Lichts. Die Prozesse der Photosynthese, C-Fixierung und des Metabolismus finden in Chloroplast, Cytosol, Mitochondrion und Peroxisom (höhere Pflanzen) statt. Das Licht wird durch die Lichtsammelkomplexe I und II (LHC I /LHC II) an die Photosysteme PS I und PS II (1) gebunden. Über die Elektronentransportkette (2) gelangen die durch ein wassersplattendes Enzym am PS II abgespaltenen Elektronen vom H_2O zu der Ferredoxin – $NADP^+$ -Oxidoreductase (FNR, (3)) um $NADPH$ zu synthetisieren. Parallel zu dem Elektronentransport werden die H^+ - Protonen in das Thylakoidlumen entlassen, um einen Gradienten herzustellen, der die ATP – Synthese durch das Enzym ATP – Synthase fördert. Elektronen der Elektronentransportkette können alternativ einen zyklischen Elektronentransport um das PS I antreiben (4), H^+ zu H_2 via Hydrogenasen reduzieren (5) oder O_2 zu H_2O via der Mehler-Reaktion reduzieren (6). Das produzierte ATP und $NADPH$ wird im Calvin-Zyklus verbraucht, in dem auch die C-Fixierung durch Rubisco stattfindet (8). Über mehrere Zwischenschritte wird Stärke als Speicherstoff gebildet (9). In einigen Algen liegt Rubisco in einer dichter gepackten Form (Pyrenoid) vor. Rubisco kann auch eine Oxygenase-Reaktion im ersten Schritt der Photorespiration (10-11) katalysieren, also O_2 statt CO_2 binden. Photorespiratorische Reaktionen regenerieren Ribulose-1,5-bisphosphat, welches zurück in den photosynthetischen Reduktionskreislauf geführt wird. Stärke (9) kann im Cytosol zu Zuckermolekülen umgewandelt werden, die dann in die Glykolyse (12) zur Pyruvatproduktion eingehen. Pyruvat treibt den Citratzyklus in den Mitochondrien (13) an, wobei die reduzierenden Äquivalente für den oxidativen Elektronentransport in der inneren Mitochondrienmembran (14) generiert werden. Der oxidative Elektronentransport erzeugt einen H^+ -Gradienten, der die ATP Produktion durch die ATP-Synthase antreibt (verändert nach Kruse *et al.* 2005).

Die Lichtreaktion der Photosynthese mit der linearen und zyklischen Elektronentransportkette ist in Abbildung 2-4 gezeigt.

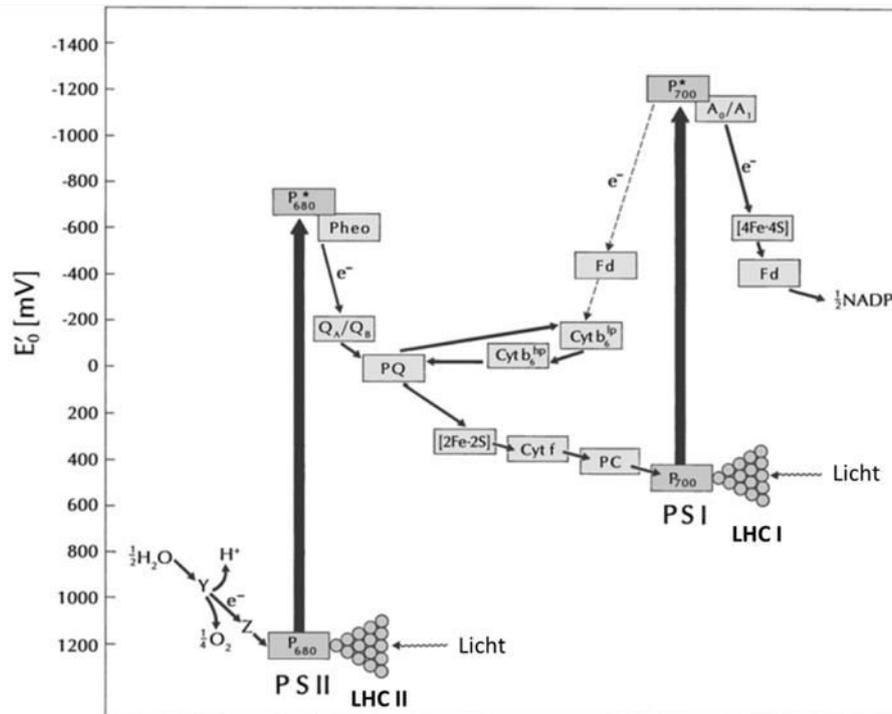


Abbildung 2-4: Das sogenannte Z-Schema des photosynthetischen Elektronentransports (= Lichtreaktion). Die Länge der dickeren Pfeile gibt die Potentialdifferenz zwischen angeregtem und nicht-angeregtem Reaktionszentrum (P680 im PS II, P700 im PS I), aufgetragen auf der y-Achse, an. Die einzelnen Redoxsysteme sind auf der Höhe ihres Standardpotentials eingetragen. Neben dem linearen (offenkettigen) Weg (dünne Pfeile) ist der zyklische Elektronentransportweg dargestellt (unterbrochene Pfeile). Y = wasserspaltender Komplex; Z = Elektronendonator des P680; Pheo = Phaophytin a (Elektronenakzeptor des P680); QA, QB = im PS II gebundene Plastochinone; PQ= mobiler Plastochinonpool, Knotenpunkt der linearen und zyklischen Elektronentransportkette; Cyt b6 = Cytochrom b6 (high-potential- und low-potential-Form); [2Fe · 2S] = Rieske-Eisen-Schwefel-Zentrum; Cyt f = Cytochrom f; PC = Plastocyanin; A0, A1 = Elektronenakzeptoren des P700; [4Fe · 4S] = Eisen-Schwefel-Zentren im PS I; Fd = Ferredoxin. Dieses Schema stellt die funktionellen, nicht die räumlichen Zusammenhänge im Elektronentransport dar. (verändert nach Schopfer und Brennicke 2010)

Die Photonen übertragen ihre Energie an die Lichtsammelkomplexe I und II (LHC I und II) an PS I und PS II. Über die lineare Elektronentransportkette wird die Anregungsenergie auf NADP^+ übertragen, wodurch NADPH gebildet wird, woraus u.a. im Calvin-Zyklus durch Bindung von CO_2 Glukose, also Biomasse, synthetisiert werden kann. Über die zyklische Elektronentransportkette wird nach der Übertragung der Anregungsenergie auf den Plastochinonpool (PQ) ein Protonengradient über die Thylakoidmembran aufgebaut, der wiederum von der ATP-Synthase zur Gewinnung von ATP genutzt wird. LHC II und LHC I bestehen bei Grünalgen wie *Chlorella vulgaris* aus den Chlorophyllen a und b (Chl a, b) und aus akzessorischen Pigmenten wie β -Carotin, Lutein und Astaxanthin, also Carotinoiden (Car) (Lewis & McCourt 2004, Safi *et al.* 2014). Bei höheren Pflanzen bestehen die LHCs aus 250 –

400 Pigmenten, in der Mitte befindet sich immer ein Reaktionszentrum aus zwei Chl a-Molekülen (Raven *et al.* 2000). LHC II hat aufgrund seines Chl a/b-Verhältnisses von etwa 1:1 ein Absorptionsmaximum von 680 nm und ist mit dem PS II assoziiert. LHC I hat aufgrund seines Chl a/b-Verhältnisses von etwa 4:1 ein Absorptionsmaximum von 700 nm und ist mit dem PS I assoziiert (Extinktionsspektren von Chl a und Chl b in Abbildung 2-7). Die Pigmente der Lichtsammelkomplexe werden von den photosynthetisch aktiven Photonen angeregt und leiten die Anregungsenergie an das Reaktionszentrum weiter. Vom Reaktionszentrum aus wird die Anregungsenergie an die Elektronenakzeptoren weitergeleitet und so die Elektronentransportkette in Gang gesetzt. In Abbildung 2-5 ist die Wirkungsweise des Lichtsammelkomplexes am PS I schematisch dargestellt.

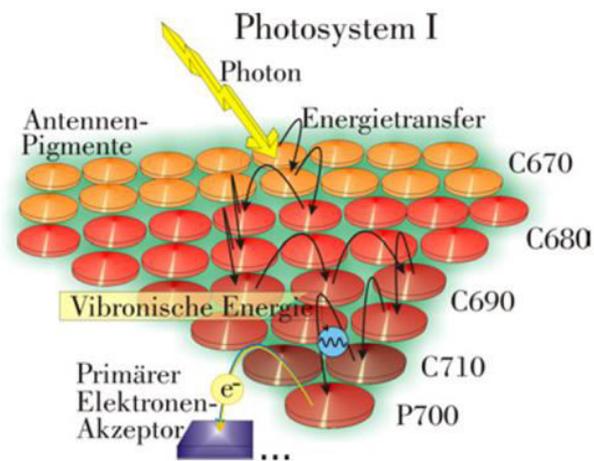


Abbildung 2-5: Veranschaulichung der Wirkungsweise des Lichtsammelkomplexes am PS I als „Energietrichter“. Einfallende Photonen werden von den Pigmenten des Antennensystems „gesammelt“. Die Energie der Photonen wird von den Pigmenten absorbiert, dadurch werden die Pigmente in einen angeregten Zustand versetzt. Anschließend wird die Anregungsenergie an niederenergetisch absorbierende Pigmente weitergeleitet. Die Energie kann auch Pigmente durchlaufen, deren angeregte Zustände unter dem des Reaktionszentrums liegen. Dann wird für den letzten Transferschritt die Absorption von Vibrationsenergie der Atomkerne aus dem Protein benötigt (verändert nach Studier 2007).

Die unterschiedlichen Anregungszustände und die Prozesse, die auf die Anregung eines Chlorophyllmoleküls folgen können, sind im Jablonski-Diagramm (Abbildung 2-6) dargestellt.

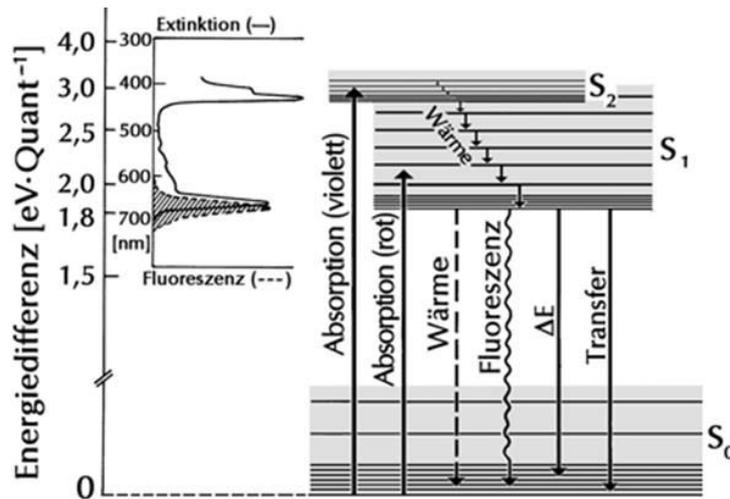


Abbildung 2-6: Jablonski-Diagramm bzw. Termschema von Chlorophyll a (vereinfacht). Das Pigment kann, entsprechend seines Extinktionsspektrums, durch Photonen mit Wellenlängen zwischen etwa 400 und 700 nm vom Grundzustand (S_0) in distinkte elektronische Anregungszustände (Abstand ≈ 1 eV) überführt werden, die man 1. und 2. Singulett-Zustand (S_1 bzw. S_2) nennt. Jeder dieser elektronischen Terme besteht aus mehreren Vibrationstermen (Abstand $\approx 0,1$ eV), welche ihrerseits wieder aus mehreren Rotationstermen (Abstand $\approx 0,01 - 0,001$ eV) zusammengesetzt sind (nur jeweils beim tiefsten Vibrationsterm angedeutet). S_1 und S_2 unterscheiden sich stark in ihrer Lebensdauer. Der Übergang $S_2 \rightarrow S_1$ ist wegen der gegenseitigen Überlappung so schnell ($\Delta t \approx 10^{-12}$ s), dass die Energiedifferenz ausschließlich in Wärme umgewandelt werden kann. Dasselbe gilt für die Übergänge innerhalb der elektronischen Terme. Der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ ($\Delta t \approx 10^{-9}$ s) ist ausreichend langsam (keine Überlappung), um auch andere Energieumwandlungen zu gestatten: Emission eines Lichtquants = Fluoreszenz; Emission eines energiereichen Elektrons = photochemische Redoxreaktion, ΔE ; strahlungsloser Energietransfer zum Nachbarmolekül = Transfer. (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)

Für die photosynthetischen Redoxreaktionen (ΔE) kann nur die Anregungsenergie des ersten Singulettzustands (S_1 -Zustand) des Chlorophylls verwendet werden, was dem Energiegehalt eines Photons im langwelligeren, roten Bereich entspricht. Wird ein Chlorophyll durch energiereicheres, beispielsweise kurzwelligeres blaues Licht angeregt und somit in den zweiten Singulettzustand (S_2 -Zustand) versetzt, so wird ein Teil der Anregungsenergie in Form von Wärme dissipiert, bis der S_1 -Zustand erreicht ist. Erst dann kann die verbleibende Anregungsenergie an ein benachbartes Pigment weitergegeben (Transfer), als Fluoreszenz emittiert oder an die primären Elektronenakzeptoren der Elektronentransportkette weitergegeben werden (ΔE) (Schopfer & Brennicke 2010). Der Energietransfer kann in zwei Arten stattfinden. Beim Förster-Energietransfer findet der Energietransfer strahlungslos, d.h. ohne die Emission eines Elektrons durch den Donator und Absorption durch den Akzeptor, statt. Er ist auch bei vergleichsweise großen Abständen von Donator und Akzeptor von bis zu 100 Å möglich und kann über einen Zeitraum von mehreren Pikosekunden erfolgen. Beim Dexter-Energietransfer findet der Energietransfer über den Austausch von Elektronen statt. Dazu müssen Donor und Akzeptor sehr nah beieinander liegen, der Energietransfer kann in wenigen Femtosekunden stattfinden. Für den Energietransfer von einem angeregten Carotinoid ist dies von großer Bedeutung, da der S_1 -Zustand von Carotinoiden eine

Lebensdauer von höchstens ca. 10 Pikosekunden hat. Daher sind Carotinoide häufig in sehr kleinem Abstand zu Chlorophyllen angeordnet. Nur so kann gewährleistet werden, dass die Anregungsenergie der Carotinoide an andere Pigmente weitergegeben werden kann (Studier 2007). Die Extinktionsspektren von isolierten, in Grünalgen enthaltenen Photosynthesepigmenten sind in Abbildung 2-7 gezeigt.

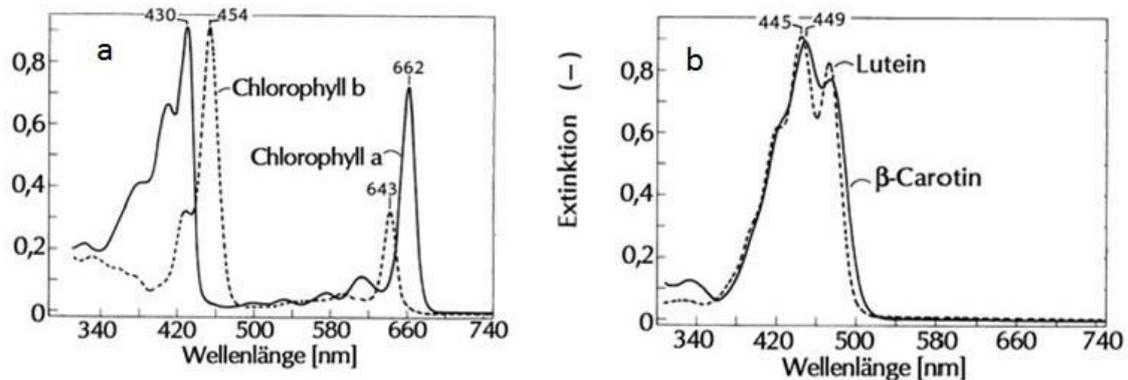


Abbildung 2-7: Relative Extinktionsspektren von Chl a und b und der Xanthophylle β -Carotin und Lutein über den Wellenlängenbereich von 300 nm – 740 nm in Diethylether. a: Chl a (durchgezogene Linie) und Chl b (gestrichelte Linie), b: β -Carotin (durchgezogene Linie) und Lutein (gestrichelte Linie) (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)

Es ist deutlich zu erkennen, dass Licht im Bereich von ca. 500 nm bis ca. 600 nm nur sehr schwach von den Photosynthesepigmenten absorbiert wird. Diese Tatsache wird häufig als „Grünlücke“ bezeichnet.

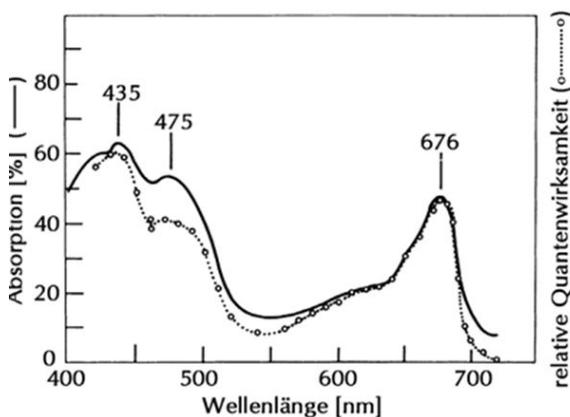


Abbildung 2-8: Absorption der Algensuspension (durchgezogene Linie) und Wirkungsspektrum der photosynthetischen Sauerstoffproduktion (gestrichelte Linie) bei *C. pyrenoidosa* (verändert nach Schopfer & Brennicke 2010)

Das Wirkungsspektrum einer Algensuspension von *Chlorella pyrenoidosa* mit geringem Biomassegehalt ist in Abbildung 2-8 gezeigt. Das Wirkungsspektrum der Photosynthese hängt hier maßgeblich von den Extinktionsspektren der Photosynthesepigmente ab. Es sind deutlich die peaks zu erkennen, die durch die gemeinsame Lichtabsorption von Chl a, Chl b und Car hervorgerufen werden. Demnach kann jedes absorbierte Photon ähnlich effizient für die Photosynthese genutzt werden. Im blau-

grünen Bereich (450 – 500 nm) ist die relative Quantenwirksamkeit im Vergleich zur Lichtabsorption geringer als beispielsweise im roten Bereich. Dies ist damit zu begründen,

dass in diesem Bereich die Carotinoide besonders stark absorbieren. Carotinoide spielen eine besondere Rolle bei der Dissipation von Anregungsenergie in Form von Wärme (Baker 2008, Quaaas *et al.* 2015, Goss 2005). Wird ein Photon von einem Carotinoid absorbiert, kann es durch die sehr kurze Lebensdauer seines S_1 -Zustands daher eher zur Wärmedissipation kommen als nach einer Absorption durch ein Chlorophyll. Dadurch ist die Effizienz der Energieübertragung von einem Carotinoid auf ein Chlorophyll verringert (Mirkovic *et al.* 2016). Die Anregungsenergie kann dann nicht mehr in der Photosynthese genutzt werden und die Quantenwirksamkeit wird verringert. Ab ca. 685 nm fällt die Quantenwirksamkeit stark ab, was bereits im Jahr 1943 für *Chlorella sp.* (Emerson & Lewis 1943) und 1951 für *Navicula minima* (eine Kieselalge) nachgewiesen wurde (Tanada 1951).

2.3. Wachstum und Photosynthese von Mikroalgen in Photobioreaktoren

Die generellen Wachstumsphasen einer photoautotrophen Mikroalgenkultur sind in Abbildung 2-9 dargestellt. So lange ein Teil des einfallenden Lichts transmittiert wird, findet eine exponentielle Biomassezunahme statt (exponential phase). Wird sämtliches einfallende

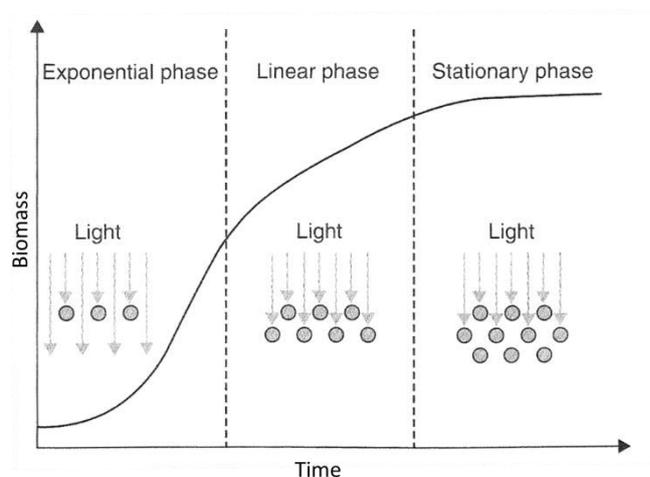


Abbildung 2-9: Wachstumsphasen einer photosynthetischen Mikroalgenkultur (verändert nach Lee *et al.* 2013)

Licht absorbiert, so findet eine lineare Biomassezunahme statt (linear phase). Das einfallende Licht wird konstant in Biomasse umgewandelt, bis ein Substrat zur Neige geht oder ein Inhibitor den limitierenden Faktor darstellt (stationary Phase) (Lee *et al.* 2013). Cornet *et al.* 1992 begründen die lineare Biomassezunahme damit, dass der Photobioreaktor in einen belichteten (photischen) Raum, in dem

nach wie vor exponentielles Wachstum stattfindet, und einen lichtlosen (aphotischen) Raum, in dem kein Wachstum stattfindet, unterteilt werden kann. Der photische Raum wird mit weiter zunehmender Biomassekonzentration immer kleiner. In der Summe ergibt sich jedoch eine lineare Biomassezunahme (Cornet *et al.* 1992).

Die Geometrie eines Photobioreaktors hat einen großen Einfluss auf die Aufenthaltsdauer der Algenzellen in der photischen und aphotischen Zone. In zylindrischen Airlift-Photobioreaktoren (Abbildung 2-10) findet eine strikte räumliche Trennung der Algenzellen statt. Das Airlift-Prinzip beruht auf einer mittig in der Kulturröhre positionierten dünneren Röhre, in der die Kultursuspension durch einen Luftblasenstrom - den Airlift - nach oben

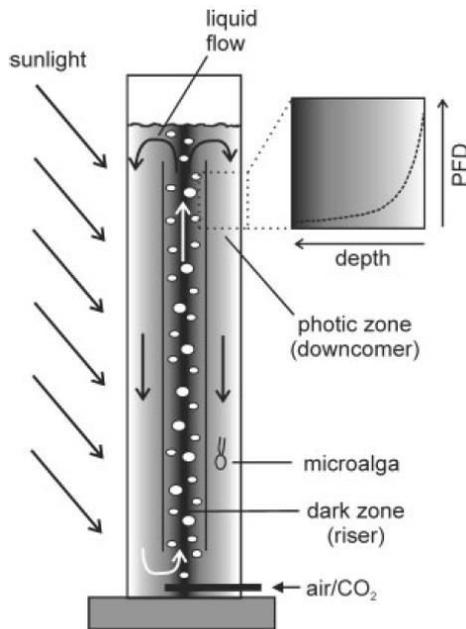


Abbildung 2-10: Funktionsweise eines Airlift-Photobioreaktors (aus Barbosa *et al.* 2003)

befördert wird. Am oberen Ende des Reaktors strömt die Kultursuspension nach außen und an der äußeren Wand des Reaktors wieder nach unten, bedingt durch den Sog, den der Luftblasenstrom erzeugt. Dadurch ergeben sich jeweils relativ lange Verweilzeiten in der photischen Zone an der Außenseite des Reaktors und der aphotischen Zone im Inneren des Reaktors. Durch die somit verhältnismäßig langen Licht-Dunkelheit-Zyklen (LD-Zyklen) ist das Wachstum der Algen nicht optimal. Kürzere LD-Zyklen, bei denen die Algen schneller zwischen photischer und aphotischer Zone wechseln, führen zu einer besseren Durchmischung der

Kultursuspension und einer besseren Lichtausbeute der Algen. In Blasensäulen- („Bubble-column“) -Reaktoren fehlt die innere, dünnere Röhre. Dadurch findet keine räumliche Trennung von auf- und absteigender Kultursuspension statt, die Durchmischung beruht auf turbulenter Strömung. Die Algen wechseln dadurch häufiger zwischen photischer und aphotischer Zone im Vergleich zu Airlift-Reaktoren. Versuche, bei denen Lichteinflüsse auf die Algen untersucht werden, sollten daher eher in Bubble-column-Reaktoren stattfinden (Barbosa *et al.* 2003).

Mit steigender Zellkonzentration ist jede Algenzelle im Durchschnitt einer sinkenden Lichtintensität ausgesetzt. Falls kein limitierender Faktor wie Nährstoffmangel das Wachstum der Algenzellen hemmt, so sind die Algenzellen ab einem bestimmten Zeitpunkt nur noch derjenigen Lichtintensität ausgesetzt, bei der sie lediglich ihre Stoffwechselfunktionen aufrecht erhalten können, jedoch insgesamt keine zusätzliche Biomasse mehr produzieren können. Diese Lichtintensität wird als Lichtkompensationspunkt bezeichnet (Eilers & Peeters 1993). Die Bilanz der Kohlenstofffixierung (CO₂-Aufnahme und

Biomassesynthese) und der Atmung (O_2 -Aufnahme und Veratmung von Biomasse) eines photosynthetisch aktiven Organismus sind im Lichtkompensationspunkt gleich hoch. Bei höheren Lichtintensitäten setzt das Wachstum ein, die Algenzellen vermehren sich.

Huisman *et al.* 1999 haben den Lichtkompensationspunkt bei *C. vulgaris* experimentell bestimmt. *C. vulgaris* wurde dazu in einem Flat-Panel-Reaktor mit einer Schichtdicke von 5 cm kultiviert, die Belichtung der Kulturen erfolgte mit Leuchtstoffröhren, die an einer Seite des Reaktors positioniert waren (Abbildung 2-11). Die einseitig auf dem Kulturgefäß herrschende Quantenstromdichte (I_{in}) betrug $60 \mu E m^{-2} s^{-1}$. Der Lichtkompensationspunkt wurde hier als diejenige Quantenstromdichte definiert, die auf der gegenüberliegenden Seite austritt (I_{out}), wenn die Algenkultur in die stationäre Phase übergeht. Die Wachstumskurve von *C. vulgaris* und die gemessene, aus dem Reaktor austretende Quantenstromdichte I_{out} über die Zeit ist in Abbildung 2-12 dargestellt. Nach ca. 20 Tagen gehen die Algen in die stationäre Phase über. I_{out} beträgt dann nur noch ein Bruchteil im Vergleich zum Beginn der Kultivierung. Der gemessene Lichtkompensationspunkt bei *C. vulgaris* liegt bei lediglich $2,75 \mu E m^{-2} s^{-1}$ (Mittelwert von I_{out} der letzten 7 Tage). *C. vulgaris* kann demnach bei sehr geringen Quantenstromdichten wachsen und Biomasse synthetisieren.

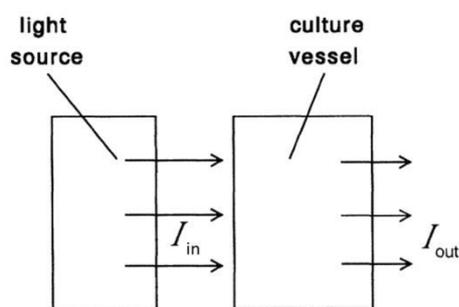


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Lichtkompensationspunktes von *C. vulgaris* (verändert nach Huisman *et al.* 1999)

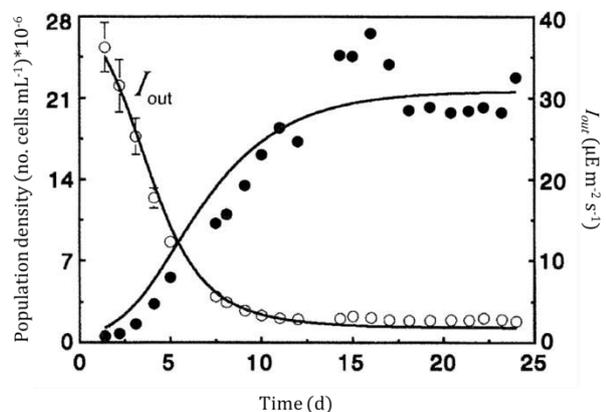


Abbildung 2-12: Zellzahlen (gefüllte Datenpunkte, primäre y-Achse) und gemessene, aus dem Reaktor austretende Quantenstromdichte I_{out} (ungefüllte Datenpunkte, sekundäre y-Achse) abhängig von der Kultivierungsdauer. Durchgezogene Linien sind Schätzungen (verändert nach Huisman *et al.* 1999)

Die Photosyntheseleistung ist im Allgemeinen eine Funktion der Einstrahlung. P-I-Kurven beschreiben den Zusammenhang zwischen Photosyntheseleistung (P) und Einstrahlung (I; Irradiance). In der Literatur werden sowohl die Photosyntheseleistung als auch die Einstrahlung unterschiedlich definiert. Der generelle Zusammenhang nach Eilers & Peeters 1993 ist in Abbildung 2-13 gezeigt. Ab dem Lichtkompensationspunkt steigt die Photosyntheseleistung (in Abbildung 2-13 definiert als Sauerstoffproduktionsrate) mit zunehmender Lichtintensität an. Die Photosyntheseleistung erreicht ihr Maximum bei einer bestimmten, optimalen Lichtintensität I_{opt} , die auch als Lichtsättigungspunkt bezeichnet wird. Bei weiter ansteigender Lichtintensität sinkt die Photosyntheseleistung aufgrund von Photoinhibition (Eilers & Peeters 1993).

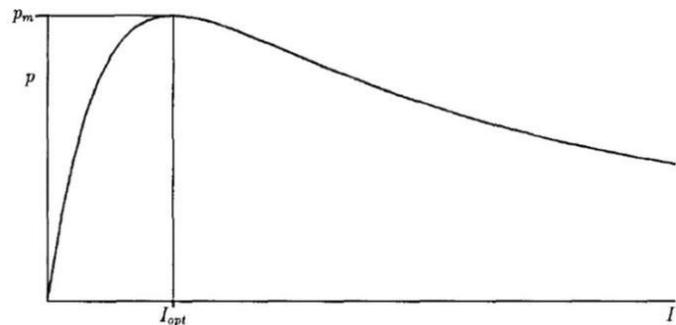


Abbildung 2-13: Allgemeiner Zusammenhang der Photosyntheseleistung P und der Einstrahlung I (aus Eilers & Peeters 1993)

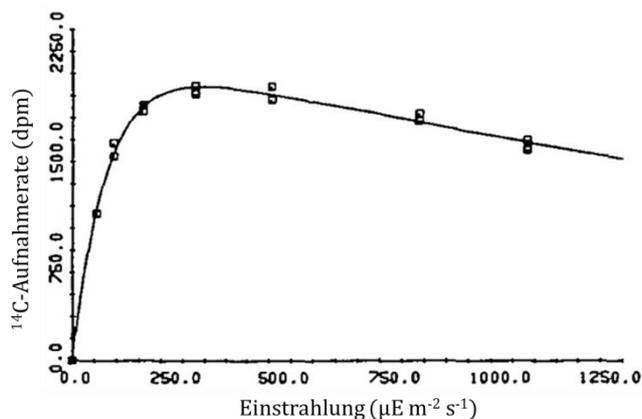


Abbildung 2-14: P-I-Kurve für *C. vulgaris*. Photosyntheseleistung definiert als ^{14}C -Aufnahmerate (verändert nach Roos & Flik 1985)

Roos & Flik 1985 haben mit der Radiokarbonmethode (^{14}C -Methode) eine P-I-Kurve für *C. vulgaris* erstellt (Abbildung 2-14). Als Lichtquelle dienten Leuchtstoffröhren, die Kultivierung erfolgte in 100 mL-Glasflaschen. Die Photosyntheseleistung wurde hier als ^{14}C -Aufnahmerate mit der Einheit dpm definiert. (Anmerkung zur Einheit

dpm: dpm steht für „Disintegrations per minute“, also die Zerfallsrate des radioaktiv markierten ^{14}C , gemessen mit einem Szintillationszähler). *C. vulgaris* wurde mit $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ bei verschiedenen Lichtintensitäten kultiviert, $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ dissoziiert in NaOH und $^{14}\text{CO}_2$. Das radioaktiv markierte CO_2 wurde von den Algen durch die Photosynthese assimiliert. Je höher die gemessene dpm ist, desto mehr CO_2 haben die Algen während der Kultivierung über die Photosynthese fixiert.) Nach Roos & Flik 1985 ist der Lichtsättigungspunkt bei *C. vulgaris* bei

ca. $300 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ erreicht. Bei höheren Lichtintensitäten nimmt die Photosyntheseleistung aufgrund von Photoinhibition wieder ab.

Gilbert *et al.* 2000 haben P-I-Kurven für verschiedene Phytoplankton-Spezies erstellt. Die Messungen wurden in 1 cm Standardküvetten mit einem Volumen von 1,3 mL durchgeführt. Dabei wurde die Photosyntheseleistung als Sauerstofffreisetzungsrates pro mg Chl a und Stunde ($\mu\text{mol mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) und die Einstrahlung als PAR-Quantenstromdichte ($\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) definiert. Das Ergebnis für *C. vulgaris* ist in Abbildung 2-15 gezeigt. Sowohl bei den über eine

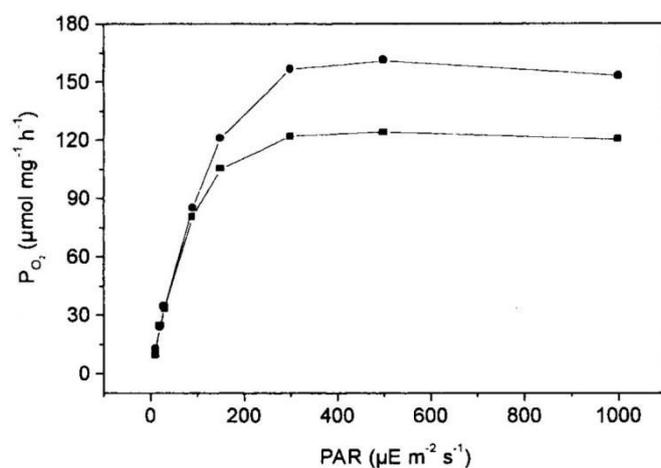


Abbildung 2-15: P-I-Kurve für *C. vulgaris* ■ = mit Clark-Elektrode gemessene Sauerstofffreisetzungsrates, ● = über Fluoreszenz-Daten berechnete Sauerstofffreisetzungsrates (verändert nach Gilbert *et al.* 2000)

Sauerstoffelektrode (Clark-Elektrode) gemessenen als auch aus Fluoreszenzdaten berechneten Sauerstofffreisetzungsrates geht hervor, dass *C. vulgaris* bei Quantenstromdichten über $300 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ keine höhere Photosyntheseleistung erzielen konnte und somit der Lichtsättigungspunkt wurde. Bei weiter steigender Lichtintensität blieb die

Sauerstofffreisetzungsrates nahezu konstant. Der von Gilbert *et al.* 2000 gemessene Lichtsättigungspunkt deckt sich mit den Ergebnissen von Roos & Flik 1985.

Die Photosyntheseleistung in Abbildung 2-15 bleibt bei Lichtintensitäten über $300 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ nahezu konstant statt wie in Abbildung 2-14 wieder zu sinken. Dies ist auf die verschiedenen Einheiten der Photosyntheseleistung zurückzuführen. Die Sauerstofffreisetzungsrates ist ein Maß für den linearen Elektronentransport der Lichtreaktion (vgl. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4), dessen Endprodukt NADPH ist. NADPH kann aber auch in anderen Stoffwechselwegen als der CO_2 -Fixierung verbraucht werden. Es kann also Sauerstoff freigesetzt werden, ohne dass CO_2 fixiert wird. Daher sinkt die Photosyntheseleistung mit steigender Lichtintensität in Abbildung 2-14, während sie in Abbildung 2-15 nahezu konstant bleibt. Die Sauerstofffreisetzung am PS II ist zwar Voraussetzung für eine CO_2 -Fixierung im Calvin-Zyklus, ist jedoch nicht proportional dazu (Wagner 2007, Lawrenz *et al.* 2013). Die Sauerstofffreisetzungsrates ist daher keine geeignete Maßeinheit für die Photosyntheseleistung. Sie ist ein Maß für den linearen

Elektronentransport, beschreibt genau genommen jedoch nicht die Biomasseproduktion oder das Wachstum.

2.4. Lichtabsorption durch Mikroalgen

Die Lichtintensitäten bzw. Quantenstromdichten innerhalb von Photobioreaktoren ändern sich mit dem Biomassegehalt in der Kultursuspension und sind von den spezifischen Absorptionseigenschaften des kultivierten Organismus abhängig. In der Literatur finden sich verschiedene Modelle, um Quantenstromdichten und Lichtabsorption innerhalb von Photobioreaktoren während der Kultivierung zu berechnen.

Evers 1990 hat ein Modell entwickelt, mit dem die Lichtintensität an jedem beliebigen Punkt in gleichmäßig von allen Seiten belichteten zylindrischen Kulturgefäßen bei unterschiedlichen Biomassegehalten berechnet werden kann. (Abbildung 2-16). Die Lichtintensität an einem Punkt im Zylinder mit der Distanz s zur Gefäßwand hängt in diesem Modell von der Lichtintensität an der Gefäßoberfläche, dem Biomassegehalt der Kultursuspension und dem Extinktionskoeffizienten der Biomasse ab. Zur Berechnung der durchschnittlichen Lichtintensität werden die Werte über den Winkel θ von $0 - 180^\circ$ integriert (Gleichung 1).

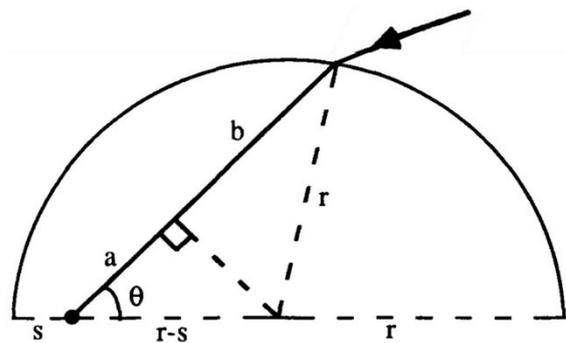


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung eines Halb-Querschnitts durch ein zylindrisches Kulturgefäß. $a+b$ = Strahlengang, r = Zylinderradius, s = Distanz zur Gefäßwand, θ = Winkel des Strahlengangs zum Mittelpunkt (verändert nach Evers 1990)

$$I(s, C) = \frac{I_{in}}{180} \int_{\theta=0}^{\theta=180} e^{(-\alpha \cdot C \cdot p) \cdot d\theta} \quad 1$$

mit

- I = Durchschnittliche Lichtintensität an einem Punkt mit der Distanz s zur Gefäßwand ($W m^{-2}$)
- I_{in} = Lichtintensität an der Gefäßoberfläche ($W m^{-2}$)
- α = Absorptionsskoeffizient der Biomasse ($m^2 g$)
- C = Biomassegehalt der Kultursuspension ($g L^{-1}$)
- p = Strahlengang = Distanz $a+b = (r-s) \cdot \cos\theta + (r^2 - (r-s)^2 \cdot \sin^2\theta)^{0,5}$ (m)

Für das Modell wurden mehrere Annahmen getroffen:

- Die Lichtabschwächung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz
- Es findet keine Brechung und Streuung des Lichts an Materialien und Algen statt
- Die Algenzellen sind gleichmäßig in dem Kulturgefäß verteilt
- Das Kulturgefäß wird von allen Seiten gleichmäßig belichtet
- Die Höhe des zylindrischen Kulturgefäßes ist nicht entscheidend, wenn Randeffekte am unteren und oberen Ende ignoriert werden

Die Nachteile des Modells sind, dass es die spektrale Zusammensetzung des Lichts nicht berücksichtigt, und dass die Lichtintensität in der Einheit $W m^{-2}$ gemessen wurde. Quantenströme bei unterschiedlichen Wellenlängen haben unterschiedliche Energiedichten, daher ergeben sich aus gleichen Quantenstromdichten ($\mu E m^{-2} s^{-2}$) unterschiedlicher spektraler Zusammensetzung unterschiedliche Energiedichten ($W m^{-2}$). Weiterhin ändert sich die spektrale Zusammensetzung des Lichts während des Strahlengangs durch die Algenkulturen aufgrund des charakteristischen Absorptionsverhaltens der Algenzellen (vgl. Abbildung 2-8). Die Annahme, dass die Lichtabschwächung dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, ist nicht korrekt, was im Folgenden anhand mehrerer Arbeiten verdeutlicht wird. Der methodische Ansatz zur Berechnung der Lichtintensitäten in gleichmäßig von allen Seiten belichteten, zylindrischen Photobioreaktoren ist jedoch schlüssig. Daher wird das Modell, in leicht veränderter Form, auch weiterhin in aktuellen Untersuchungen verwendet. So haben Kim *et al.* 2015 das Modell adaptiert, um die Lichtintensität, definiert als Quantenstromdichte ($\mu E m^{-2} s^{-1}$), in ihren Reaktoren zu berechnen.

Acién Fernández *et al.* 1997 haben nachgewiesen, dass die Lichtabschwächung in Mikroalgenkulturen nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Dazu wurde mit einem sphärischen Quantenstromsensor in der Mitte eines zylindrischen Reaktors die Quantenstromdichte bei unterschiedlichen Biomassegehalten und Tageszeiten gemessen. Der Messaufbau ist in Abbildung 2-17 a skizziert.

Die Lichtabschwächung wurde berechnet über Gleichung 2.

$$At(C) = \ln\left(\frac{I_0}{I(C)}\right)$$

2

mit

| | | |
|-------|---|--------------------------------------|
| At | = Lichtabschwächung | (-) |
| C | = Biomassegehalt der Kultursuspension | (g L ⁻¹) |
| I | = Quantenstromdichte im Reaktor | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| I_0 | = Quantenstromdichte ohne Biomasse im Reaktor | (E m ⁻² s ⁻¹) |

Die gemessenen Lichtabschwächungen sind in Abbildung 2-17 b - d dargestellt. Sie folgen nur bis zu einer Biomassekonzentration von ca. 1 g L⁻¹ in etwa dem Lambert-Beerschen Gesetz, bei höheren Biomassekonzentrationen wurde die Lichtabschwächung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz deutlich überschätzt.

Weiterhin sind in Abbildung 2-17 b - d die von Cornet *et al.* 1992 über ein monodimensionales Modell modellierten Lichtabschwächungen aufgetragen. Diese liegen bei Biomassekonzentrationen von unter 1 g L⁻¹ teilweise über den von Acién Fernández *et al.* 1997 gemessenen Werten. Monodimensional bedeutet in diesem Fall, dass das Licht von

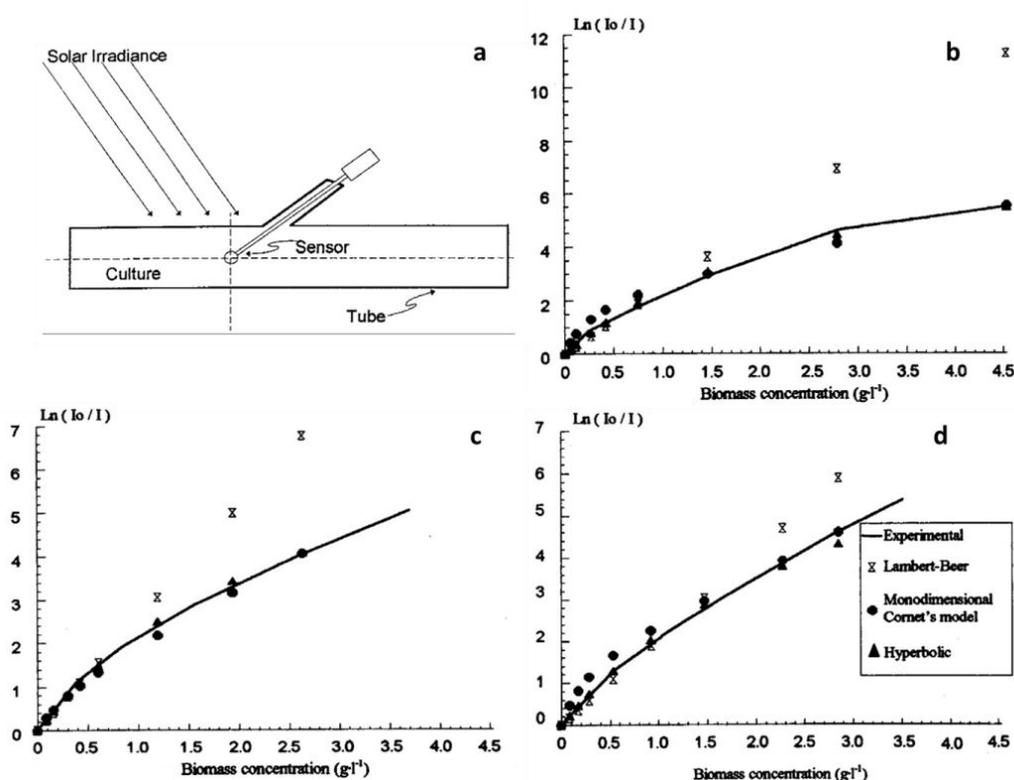


Abbildung 2-17: Skizze des Messsystems für die solare Quantenstromdichte innerhalb der Kultur (a). Unterschiedliche Lichtabschwächung bei unterschiedlichen Biomassekonzentrationen in der Kultursuspension an drei Tageszeiten; (b) = 12:00 Uhr, (c) = 15:00 Uhr, (d) = 17:00 Uhr (verändert nach Acién Fernández *et al.* 1997)

einer Seite in einen quaderförmigen Reaktor eingebracht wird und die Strahlung entweder absorbiert wird, in Richtung der einfallenden Strahlung transmittiert oder entgegengesetzt der Richtung der einfallenden Strahlung gestreut wird. Die Berechnung der Lichtabschwächung nach Cornet *et al.* 1992 erfolgte daher sowohl über einen Absorptions- als auch einen Streukoeffizienten. Beide Koeffizienten sind wellenlängenabhängig und können experimentell bestimmt werden. Bei der Messung der Koeffizienten, beispielsweise in einem Spektrophotometer, wird jedoch gewöhnlicherweise eine andere Lichtquelle verwendet als bei der Kultivierung der Algen. Daher weichen die gemessenen Koeffizienten immer von den tatsächlichen Koeffizienten in der Kultur ab. In Kombination mit der Änderung der spektralen Zusammensetzung des Lichts durch die Kultur ergeben sich die Abweichungen der experimentell bestimmten zu den über das Lambert-Beersche Gesetz und den über das Modell nach Cornet *et al.* 1992 berechneten Lichtabschwächungen in Abbildung 2-17 b - d (Acién Fernández *et al.* 1997).

Yun & Park 2001 haben bestätigt, dass weder das Lambert-Beersche Gesetz noch das monodimensionale Modell nach Cornet *et al.* 1992 die Lichtabschwächung durch Mikroalgen in Photobioreaktoren treffend beschreiben. In ihrer Arbeit haben sie unterschiedliche Lichtspektren (Abbildung 2-18) mit den Extinktionsspektren von *C. vulgaris* bei unterschiedlichen Biomassegehalten (Abbildung 2-19) verrechnet.

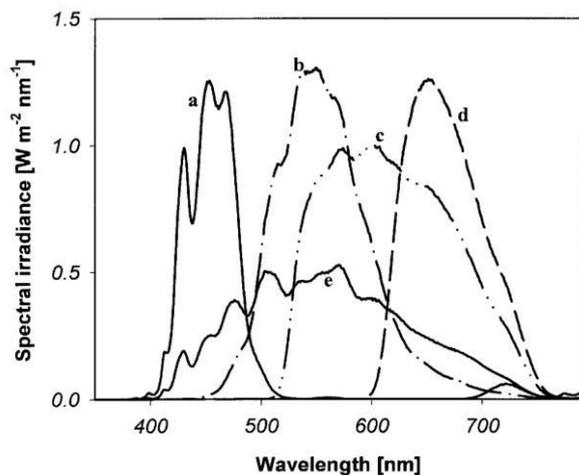


Abbildung 2-18: Lichtenergiespektren einer Halogenlampe mit verschiedenen Farbfiltern: a= Blau, b= Grün, c= Gelb, d= Rot, e= Tageslichtkorrekturfilter (aus Yun & Park 2001)

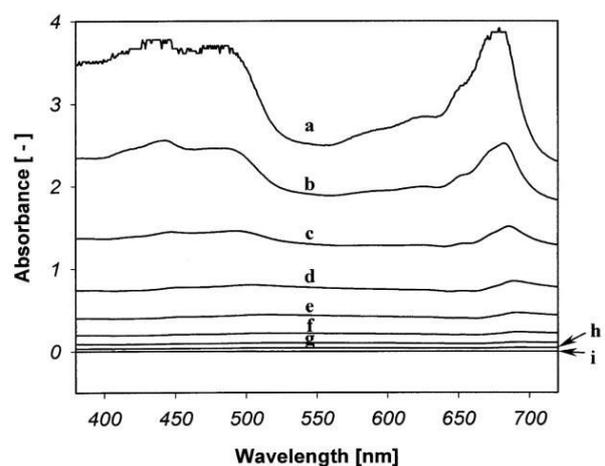


Abbildung 2-19: Extinktion abhängig von der Wellenlänge wässriger Suspensionen bei unterschiedlichen Trockenmassegehalten an *C. vulgaris* (g L^{-1}): a= 1,71, b= 0,855, c= 0,427, d= 0,217, e= 0,107, f= 0,054, g= 0,027, h= 0,013, i= 0 (aus Yun & Park 2001)

Die aus der Verrechnung resultierenden Lichtspektren für blaues, grünes und rotes Licht nach der Transmission durch unterschiedliche stark konzentrierte Algensuspensionen sind in

Abbildung 2-20 zeigt. Je höher die Biomassekonzentration, desto geringer ist generell die berechnete Quantenstromdichte. Die Spektren verändern sich jedoch auch qualitativ. Am deutlichsten ist dies bei rotem Licht (III) zu erkennen; die Wellenlängen ab ca. 660 nm werden stärker absorbiert als die kürzeren Wellenlängen des roten Lichts. Dadurch sind die Anteile des roten Lichts größer 660 nm nach der Transmission durch die Algensuspension umso geringer im Vergleich zu den Anteilen kleiner 660 nm, je höher der Biomassegehalt der Algensuspension ist. Da sich die Lichtspektren während der Transmission durch die Algensuspension ändern, ergeben sich unterschiedliche Lichtabschwächungskoeffizienten für die Algen je nach Lichtspektrum und Biomassegehalt der Algensuspension (Abbildung 2-21).

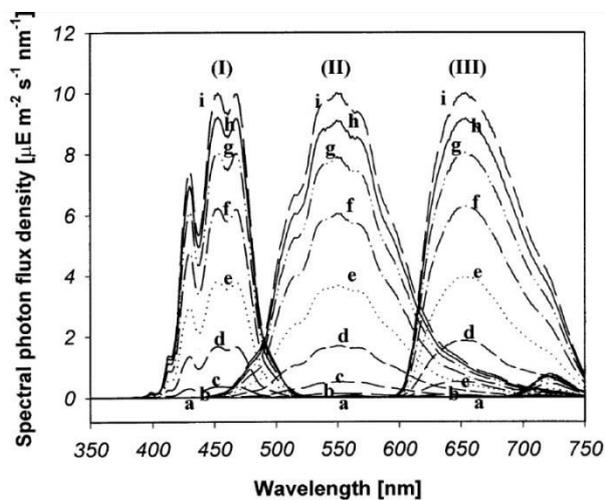


Abbildung 2-20: Berechnete Lichtspektren des (I) blauen, (II) grünen und (III) roten transmittierten Lichts durch Algensuspensionen mit unterschiedlichen Biomassegehalten (kg m^{-3}): a = 1,71, b 0,855, c = 0,427, d = 0,217, e = 0,107, f = 0,054, g = 0,027, h = 0,013, i = 0. (aus Yun & Park 2001)

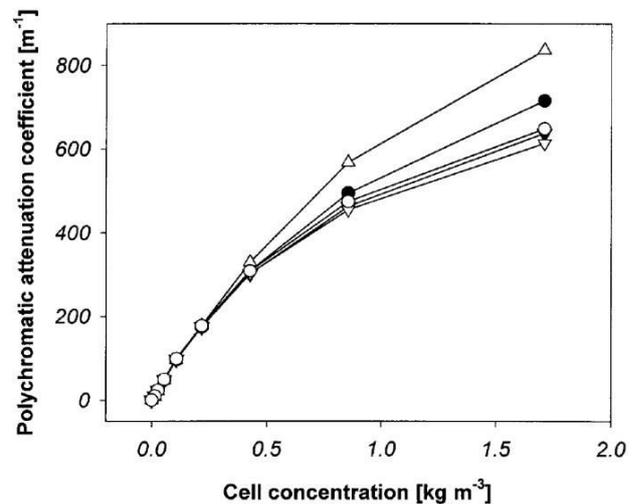


Abbildung 2-21: Lichtabschwächungskoeffizienten berechnet über die sich verändernden Lichtspektren abhängig vom Biomassegehalt der Algensuspension für die unterschiedlichen in die Algensuspension einfallenden Lichtspektren (vgl. Abbildung 2-18): Δ = blau, ∇ = grün, \blacktriangledown = gelb, \bullet = rot, \circ = simuliertes Tageslicht (aus Yun & Park 2001)

Die beschriebenen Effekte führen dazu, dass die Lichtabschwächung durch Algensuspensionen mit unterschiedlichen Biomassegehalten nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, welches von einem konstanten Absorptionskoeffizienten für die Algenbiomasse ausgeht. Auch das Modell nach Cornet *et al.* 1992, welches die Lichtabschwächung als Summe der Absorption und Streuung, somit der Extinktion, definiert, beschreibt die Lichtabschwächung nur unzureichend (Abbildung 2-22).

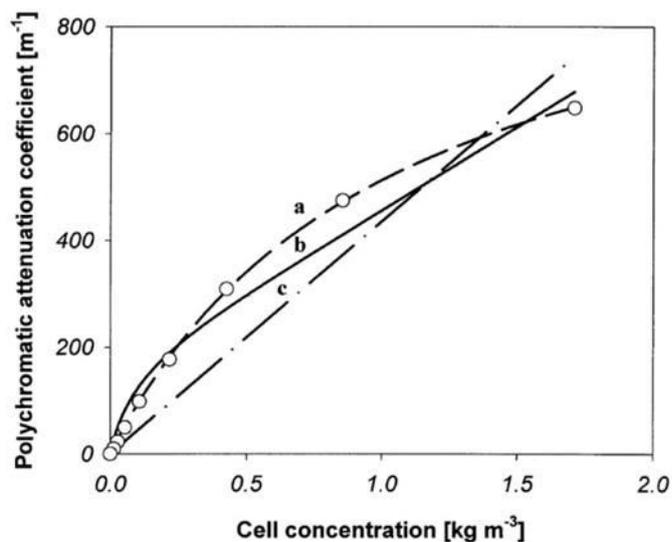


Abbildung 2-22: Vergleich der (a) tatsächlichen Lichtabschwächungskoeffizienten (b) Extinktionskoeffizienten nach dem monodimensionalen Modell nach Cornet und (c) Absorptionskoeffizienten nach Lambert-Beer abhängig vom Biomassegehalt der Algensuspension für das Tageslichtspektrum (verändert nach Yun & Park 2001)

Die Ergebnisse von Yun & Park 2001 verdeutlichen, dass die Lichtabschwächung für jede Kombination aus spezifischem Lichtspektrum und Algensuspensionen mit unterschiedlichen Biomassegehalten bestimmt werden muss.

2.5. Wachstumsmodelle für Mikroalgen

In der Literatur bestehen verschiedene Ansätze, das Wachstum von Mikroalgen abhängig von den Lichtbedingungen zu modellieren. Eine Kurzbeschreibung relevanter Wachstumsmodelle ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Kurzbeschreibung verschiedener Wachstumsmodelle für Mikroalgen bei unterschiedlichen Lichtbedingungen in Photobioreaktoren.

| Autor | Organismus, Lichtquelle, Reaktortyp | Modellinput | Modelloutput |
|---------------------------------|---|--|---|
| Jeon <i>et al.</i> 2005 | <i>Haematococcus pluvialis</i> , Halogenlampe mit verschiedene Farbfiltern, 3,58 mL Küvette | PFD_{in} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) | O ₂ -Freisetzungsrate ($mg L^{-1} h^{-1}$) |
| Gonçalves <i>et al.</i> 2016 | <i>C. vulgaris</i> , Leuchtstoffröhren, 0,5 L Flaschen | PFD_{in} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) | Spezifische Wachstumsrate (d^{-1}) |
| Molina Grima <i>et al.</i> 1994 | <i>Isochrysis galbana</i> , Leuchtstofflampen, 5 L Fermenter | PFD_{avg} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$), Lichtabschwächung berechnet über Lambert-Beersches Gesetz | Spezifische Wachstumsrate (h^{-1}) |
| Benson & Rusch 2006 | <i>Selenastrum capricornutum</i> , Halogen-Metalldampf Lampe, 447 L Rührreaktor | PFD_{avg} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$), Lichtabschwächung berechnet über Lambert-Beersches Gesetz | Spezifische Wachstumsrate (d^{-1}) |
| Martínez <i>et al.</i> 2012 | <i>Synechocystis sp.</i> , Leuchtstofflampen, 2,1 L Blasensäulenreaktor | PFD_{avg} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$), Lichtabschwächung berechnet über Lambert-Beersches Gesetz | Spezifische Wachstumsrate (h^{-1}) |

| | | | |
|---------------------------------|---|---|---|
| Kim <i>et al.</i> 2015 | <i>C. vulgaris</i> , 2 L-Blasensäulenreaktor | PFD_{in} , PFD_{avg} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) | Spezifische Wachstumsrate (h^{-1}) |
| Cornet & Dussap 2009 | <i>Arthrospira platensis</i> , 8 verschiedene Reaktortypen zw. 0,1 und 77 L und Lichtquellen | $LPFD$ ($\mu E m^{-2} s^{-1}$), Lichtabschwächung über konstante Absorptions- und Streukoeffizienten | Aufsummierte lokale Wachstumsraten ($g L^{-1} h^{-1}$) |
| De Mooij <i>et al.</i> 2016 | <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , 0,4 L Flat-Panel-Reaktor, versch. LED-Typen (blau, orange, rot, gelb, warm-weiß) | $LPFD$ ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) | Lokale spezifische Wachstumsrate (d^{-1}) |
| Gilbert <i>et al.</i> 2000 | <i>C. vulgaris</i> , Halogenlampe, 1,3 mL Küvette | RPA ($\mu E m^{-3} s^{-1}$), Lichtabsorption über konstanten Absorptionskoeffizienten | O_2 -Freisetzungsrate ($\mu mol m^{-3} s^{-1}$) |
| Molina Grima <i>et al.</i> 1997 | <i>Isochrysis galbana</i> , Leuchtstofflampen, 5 L Fermenter | Spezifischer absorbiertes Quantenstrom ($\mu E g^{-1} s^{-1}$) | Photonenumsetzungsrate ($g E^{-1}$) |
| Yun & Park 2003 | <i>C. vulgaris</i> , Halogenlampe plus Tageslichtfilter, 3,58 mL Küvette | 4 Modelle: - $LPFD$ ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) - PFD_{avg} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) - $LPAR$ ($\mu E kg^{-2} s^{-1}$) - $APAR$ ($\mu E kg^{-2} s^{-1}$) | Aufsummierte lokale ($LPFD$ und $LPAR$) bzw. durchschnittliche (PFD_{avg} und $LPAR$) O_2 -Freisetzungsraten ($g kg^{-1} h^{-1}$) |
| Zijffers <i>et al.</i> 2010 | <i>Dunaliella Tertiolecta</i> , <i>C. vulgaris</i> , Leuchtstofflampen, 144 und 258 mL Flat-Panel-Reaktoren | Spezifische Lichtzuführungsrate ($\mu E g^{-1} s^{-1}$) | Photonenumsetzungsrate ($g E^{-1}$) |
| Schreiber <i>et al.</i> 2012 | <i>C. vulgaris</i> , LEDs, 1 mL Küvette | 2 Modelle, beide bei unterschiedlichen Lichtspektren: - PFD_{in} ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) - RPA (Photonen $PS II^{-1} s^{-1}$) | rel. Elektronentransportrate ($\mu E m^{-2} s^{-1}$) und abs. Elektronentransportrate (Elektronen $PS II^{-1} s^{-1}$) |

PFD_{in} = in den Reaktor einfallende Quantenstromdichte, PFD_{avg} = durchschnittliche Quantenstromdichte im Reaktor, $LPFD$ = lokale Quantenstromdichte im Reaktor, $LPAR$ = lokale Photonenaabsorptionsrate (hier pro g Biomasse), $APAR$ = durchschnittliche Photonenaabsorptionsrate (hier pro g Biomasse), RPA = Photonenaabsorptionsrate

Bei den verschiedenen Wachstumsmodellen in Tabelle 2-1 werden sowohl das Wachstum der Mikroalgen (Modelloutput), als auch die Lichtbedingungen (Modellinput) unterschiedlich definiert. So wurde beispielsweise die O_2 -Freisetzungsrate abhängig von variierenden, in den Reaktor einfallenden Quantenstromdichten modelliert (Jeon *et al.* 2005, Gonçalves *et al.* 2016), die spezifische Wachstumsrate abhängig von den durchschnittlich im Reaktor herrschenden Quantenstromdichten (Kim *et al.* 2015) oder die aufsummierten lokalen Wachstumsraten abhängig von den lokalen Photonenaabsorptionsraten (eines der Modelle von Yun & Park 2003).

Die einfallende Quantenstromdichte kann mit einem vergleichsweise geringen Messaufwand bestimmt werden. Um die Effekte der einfallenden Quantenstromdichte auf das Algenwachstum zu untersuchen, muss die Biomassekonzentration sehr gering gehalten werden, damit alle Zellen der gleichen Lichtintensität ausgesetzt sind. Höhere Zelldichten führen zu höheren Wachstumsraten, da mehr Licht absorbiert wird und zur Photosynthese genutzt werden kann (Jeon *et al.* 2005). Zur kommerziellen Produktion von Algen sollten jedoch möglichst hohe Zelldichten verwendet werden, um die Lichtausbeute zu erhöhen und z.B. Erntekosten zu verringern (Béchet *et al.* 2013). Die einfallende Quantenstromdichte berücksichtigt weder die Geometrie eines Reaktors noch verschiedene Betriebsabläufe wie etwa die Größe eines etwaigen Ausgleichsbehälters, von dem aus der Reaktor beschickt wird oder die Lichtabsorption der Algenzellen (Béchet *et al.* 2013). Daher ist die Modellierung des Algenwachstums bezogen auf die in den Reaktor einfallende Quantenstromdichte ungeeignet, die Produktivität einer Mikroalgenkultur in einem Photobioreaktor zu beschreiben. Trotzdem wurde auch in aktuellen Arbeiten die einfallende Quantenstromdichte als Modellinput verwendet (siehe Gonçalves *et al.* 2016).

In anderen Modellen wurde die Photosyntheseleistung auf die durchschnittlich im Reaktor herrschende Quantenstromdichte bezogen (Molina Grima *et al.* 1994, Yun & Park 2003, Benson & Rusch 2006, Martínez *et al.* 2012). Der Hintergrund ist, dass in einem gut durchmischten System jede Algenzelle im Durchschnitt der gleichen Lichtintensität ausgesetzt ist und die gleiche Photosyntheserate leistet. Empirische Studien haben jedoch gezeigt, dass die Ergebnisse sowohl von der Biomassekonzentration als auch von der einfallenden Quantenstromdichte und der Reaktorgröße abhängen. Die Größenordnungen dieser Variablen sollten daher bei einer Anwendung der Modelle auf andere Photobioreaktoren innerhalb der Größenordnungen bleiben, wie sie während der Modellerstellung gewesen sind (Béchet *et al.* 2013). Weiterhin ändert sich die durchschnittliche Quantenstromdichte in einem Reaktor fortwährend mit dem Biomassegehalt der Algensuspension.

Viele Modelle verwenden die spezifische Wachstumsrate als Modelloutput. Die spezifische Wachstumsrate gibt die Zeit an, in der sich die Biomasse verdoppelt. Daher bleibt die spezifische Wachstumsrate in Batch-Kulturen lediglich in der exponentiellen Wachstumsphase zu Beginn der Kultivierung konstant. Sobald die Kultur in die lineare

Wachstumsphase übergeht, sinkt die spezifische Wachstumsrate konsequent und ist daher nicht aussagekräftig.

Statt das Wachstum abhängig von der einfallenden bzw. im Reaktor herrschenden Quantenstromdichte zu untersuchen, kann das Wachstum abhängig von den tatsächlich durch die Algenzellen absorbierten Photonen - der Photonenabsorptionsrate - modelliert werden. Dies ist von Vorteil, da so die spezifischen Absorptionseigenschaften der Algenzellen berücksichtigt werden und besonders dann wichtig, wenn der Einfluss unterschiedlicher Lichtspektren untersucht werden soll. Schreiber *et al.* 2012 haben erhebliche Unterschiede in der Elektronentransportrate festgestellt, je nachdem, ob sie auf die einfallende Quantenstromdichte oder die Photonenabsorptionsrate bezogen wurde. Die relative Elektronentransportrate abhängig von der einfallenden Quantenstromdichte unter blauen und roten LEDs mit peak-Wellenlängen bei 440 und 625 nm ist in Abbildung 2-23 a gezeigt. Werden die Algen mit blauen LEDs belichtet, so bleibt die relative Elektronentransportrate ab ca. $250 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ konstant bzw. fällt sogar leicht ab. Unter rotem Licht steigt die relative Elektronentransportrate bis $1000 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ weiter an.

Das blaue Licht wird stärker vom PS II absorbiert als das rote (vgl. Abbildung 2-8), weshalb der Bezug der relativen Elektronentransportrate auf die einfallende Quantenstromdichte eher ungeeignet ist, um darüber die Photosyntheseleistung zu quantifizieren. Um die wellenlängenspezifische Photosyntheseleistung von Organismen mit wellenlängenspezifischer Absorption zu untersuchen, sollte daher eine Einheit verwendet werden, die die Anzahl der absorbierten oder umgesetzten Photonen pro Zeit und PS II-Reaktionszentren beschreibt (Rappaport *et al.* 2007). Schreiber *et al.* 2012 haben daher die Einheiten beider Achsen in Abbildung 2-23 a umgerechnet. Die einfallende Quantenstromdichte wurde in die wellenlängenabhängige Photonenabsorptionsrate des PS II für die entsprechenden Lichtspektren der LED-Typen umgerechnet. Die relative Elektronentransportrate wurde in die wellenlängenabhängige absolute Elektronentransportrate des PS II umgerechnet. Für die beiden LED-Typen ergaben sich aufgrund der unterschiedlichen Absorptionen durch das PS II daher nahezu identische absolute Elektronentransportraten (Abbildung 2-23 b).

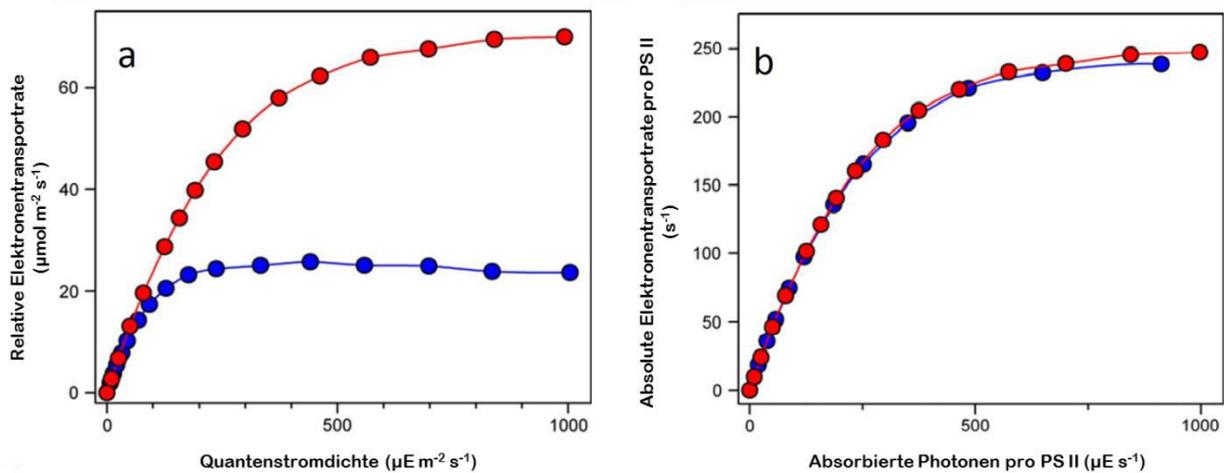


Abbildung 2-23: a = Relative Elektronentransportrate abhängig von der einfallenden Quantenstromdichte und b = Absolute Elektronentransportrate abhängig von der Photonenaufnahmerate des PS II. Blaue und rote Datenpunkte zeigen die Ergebnisse bei LED-Licht mit peak-Wellenlängen von 440 und 625 nm (verändert nach Schreiber *et al.* 2012)

Eine weitere Möglichkeit, das Algenwachstum zu modellieren, besteht darin, den Lichtgradienten innerhalb des Reaktors zu berücksichtigen. Es werden die lokalen Lichtintensitäten in der Algensuspension bestimmt, die lokalen Wachstumsraten werden berechnet, aufsummiert und so die Wachstumsrate des Gesamtsystems modelliert (z.B. Cornet & Dussap 2009, eines der Modelle von Yun & Park 2003). Meist werden dabei konstante Absorptions- und Streukoeffizienten bzw. das Lambert-Beersche Gesetz zur Berechnung der Lichtabschwächung verwendet (Béchet *et al.* 2013). In Abschnitt 2.4 wurde jedoch gezeigt, dass die Berechnung der Lichtabschwächung über konstante Absorptions- und Streukoeffizienten oder das Lambert-Beersche Gesetz nicht korrekt ist. Cornet & Dussap 2009 konnten mit ihrem Modell die Wachstumsraten bezogen auf die aufsummierten, lokalen Wachstumsraten abhängig von den lokalen Quantenstromdichten für 8 verschiedene Photobioreaktortypen unterschiedlicher Bauart mit einer Abweichung der gemessenen Wachstumsraten von maximal 15 % modellieren. Das Modell enthält jedoch 7 Parameter, die für jede Kombination aus Reaktortyp, Organismus und Lichtquelle geschätzt werden müssen.

Die Algenzellen in einem durchmischten Photobioreaktor sind ständig fluktuierenden Lichtbedingungen ausgesetzt. Konsequenterweise kann das Wachstum abhängig von der sogenannten „light story“ modelliert werden (Béchet *et al.* 2013). Diese Modelle setzen eine Berechnung der Quantenstromdichten voraus, der jede Algenzelle für einen gewissen Zeitraum ausgesetzt war. Dazu müssen komplexe Berechnungen der Fließdynamik der Algensuspension („computational fluid dynamics“; CFD) oder sogenanntes „particle tracking“

durchgeführt werden, um die Bewegungsbahn der Algenzellen zu modellieren. Diese hängt von mehreren Faktoren, z.B. der Reaktorgeometrie, der Größe der Gasblasen, der Größe der Algenzellen, der Begasungsrate und der Gasgeschwindigkeit ab. Die Wachstumsraten der einzelnen Zellen werden anhand eines entsprechenden biologischen Modells berechnet und aufsummiert. Viele Arbeiten wurden durchgeführt, um allein die Bewegungsmuster der Algenzellen in Photobioreaktoren zu berechnen (z.B. Perner-Nochta & Posten 2007 und Pruvost *et al.* 2006). Die Simulation der Fließprofile und Bewegungsbahnen unterliegen einem hohen Rechenaufwand, sollten idealerweise gegen experimentell erhobene Daten validiert werden und repräsentieren ein eigenständiges Arbeitsgebiet. Um die Wachstumsraten der Algen zu modellieren, müssen mehrere Modelle kombiniert werden: Ein Modell für das Wachstum abhängig von der „light story“, ein Modell für die Lichtverteilung im Reaktor und ein Modell für das Bewegungsmuster der Algenzellen (Béchet *et al.* 2013). Ein Überblick über die beschriebenen, in der Literatur verwendeten Modellinputs und -outputs mit ihren jeweiligen Eigenschaften ist in Tabelle 2-2 dargestellt. Grau hinterlegt sind die für die vorliegende Arbeit gewählten Varianten. Die Möglichkeit, die Zellzahl als

Tabelle 2-2: Überblick über die in der Literatur verwendeten Modellinputs und -outputs und die jeweiligen Eigenschaften. Grau hinterlegt sind die für die vorliegende Arbeit gewählten Varianten.

| Modellinput | Übertragbar auf andere Reaktorsysteme | Bleibt im jeweiligen System konstant (Batch-Kultur) | Kann direkt gemessen werden | Bezug auf die gesamte Biomasse im Reaktor |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|---|
| PFD_{in} | x | ✓ | (✓) ¹ | x |
| PFD_{avg} | ✓ | x | x | ✓ |
| RPA^2 | ✓ | (✓) ³ | x | ✓ |
| $LPFD, LPAR, APAR$ | ✓ | x | x | ✓ |
| Spezifische Lichtzuführungsrate | ✓ | x | x | x |
| Spezifischer absorberter Quantenstrom | ✓ | x | x | x |
| Light story | ✓ | x | x | ✓ |

| Modelloutput | Rückschluss auf die Elektronentransportrate der Lichtreaktion | Rückschluss auf die Biomasseproduktion | Bleibt bei linearem Biomassezuwachs konstant | Muss nicht über biologisches Wachstumsmodell berechnet werden |
|------------------------------------|---|--|--|---|
| O ₂ -Freisetzungsrage | ✓ | x | ✓ | ✓ |
| Photonenumsetzungsrate | x | ✓ | ✓ | ✓ |
| Spezifische Wachstumsrate | x | ✓ | x | ✓ |
| Wachstumsrate ⁴ | x | ✓ | ✓ | ✓ |
| Aufsummierte lokale Wachstumsraten | x | ✓ | ✓ | x |
| Elektronentransportraten | ✓ | x | ✓ | ✓ |

¹ sofern das Spektrum des Lichts und die spezifische Wellenlängensensitivität des Lichtsensors berücksichtigt wird

² Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor ($E L^{-1} d^{-1}$)

³ sofern sämtliches einfallendes Licht absorbiert wird, was bei einem bestimmten

Biomassegehalt in jedem Reaktorsystem der Fall ist, sofern keine extrem geringen Schichtdicken vorliegen

⁴ Biomassezuwachs pro Liter und Tag ($g L^{-1} d^{-1}$)

Modelloutput zu verwenden wurde nicht aufgeführt, da sie nicht geeignet ist, um die Photosyntheseleistung bzw. die Biomasseproduktivität von Mikroalgen zu charakterisieren (Kim *et al.* 2014, Lee & Pallson 1994). Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 2.6 näher erläutert.

2.6. Biomasseproduktion von *C. vulgaris* bei unterschiedlichen Lichtbedingungen

In der Literatur existieren kaum Wachstumsmodelle, mit denen das Wachstum von *C. vulgaris* über einen längeren Zeitraum, abhängig von sowohl der Lichtintensität als auch vom Lichtspektrum, modelliert werden kann. Hultberg *et al.* 2014 haben den Einfluss des Lichtspektrums auf die Biomasseproduktion bei *C. vulgaris* untersucht. Die Kultivierung der Algen erfolgte über 7 Tage in 0,5 L-Flaschen bei einer konstanten Temperatur von 20 °C unter sechs verschiedenen LED Typen (peak-Wellenlänge in Klammern): blau (460 nm), grün (525 nm), gelb (585 nm) rot (620 nm), violett (8 Teile 660 nm und 2 Teile 460 nm) und weiß (430 - 730 nm). Die Quantenstromdichte betrug bei allen Varianten $100 \mu E m^{-2} s^{-1}$ an der Oberfläche der Kulturgefäße. Die Wachstumskurven sind in Abbildung 2-24 gezeigt. Während bei den Algen unter rotem, gelbem und weißem Licht ein relativ schneller und

kontinuierlicher Anstieg der Biomassegehalte ab Tag 2 zu beobachten ist, scheinen die Algen unter blauem, grünem und violetterem Licht einen vergleichsweise langen Zeitraum von 6 Tagen benötigt zu haben, um nennenswert zu wachsen.

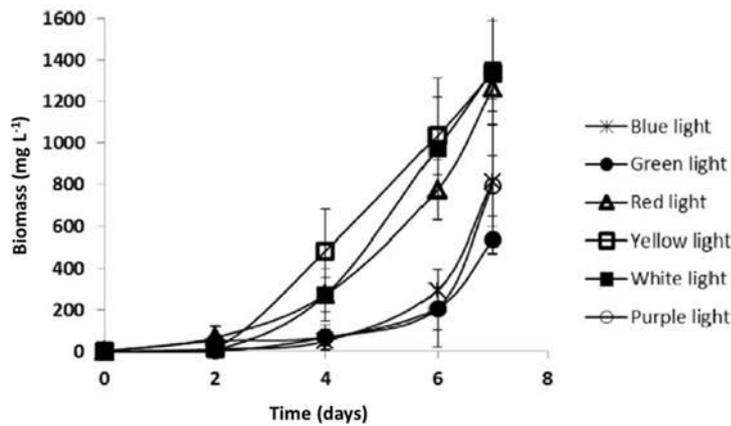


Abbildung 2-24: Biomassegehalt abhängig von der Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtfarben (aus Hultberg *et al.* 2014)

Ab Tag 6 ist jedoch auch bei diesen Kulturen ein ähnlich hoher Biomassezuwachs zu beobachten wie unter den anderen Lichtfarben. Für eine sichere Bestimmung der Wachstumsraten hätte das Experiment allerdings nicht bereits nach sieben Tagen beendet werden dürfen, da bei

der Hälfte der Kulturen erst nach sieben Tagen eine relevante Biomasseproduktion zu beobachten war.

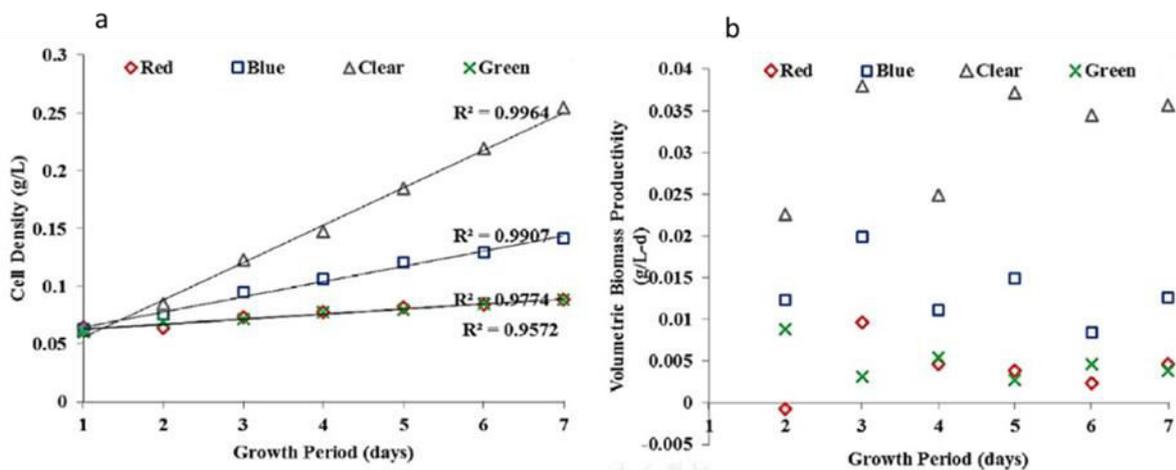
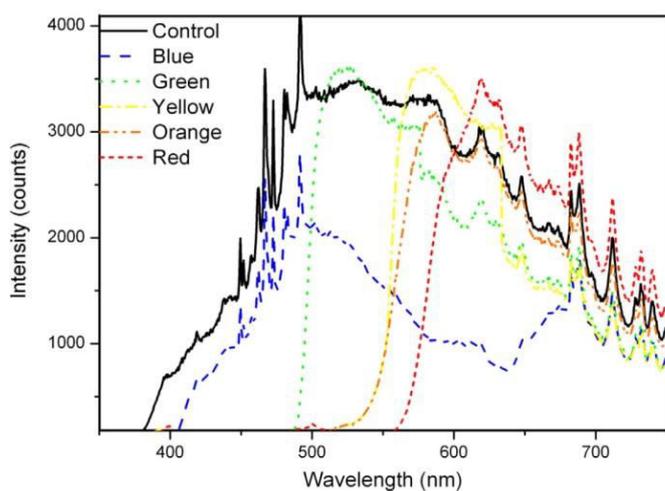


Abbildung 2-25: a = Zelldichte und b = Wachstumsraten über die Kultivierungsdauer (verändert nach Blair *et al.* 2014)

Ein ähnliches Experiment wurde von Blair *et al.* 2014 durchgeführt. *C. vulgaris* wurde hier in 6 L-Tanks unter Kompaktleuchtstofflampen mit verschiedenen spektralen Verteilungen (peak-Wellenlänge in Klammern): blau (475 nm), grün (510 nm), rot (650 nm) und weiß (keine Angabe) bei $276 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ kultiviert. An welchen Punkten und mit welcher Methode die Quantenstromdichte gemessen wurde, ist nicht angegeben. Der Anstieg der Zelldichte unter weißem Licht ist hier deutlich höher als bei den anderen Lichtfarben, unter rotem und

grünem Licht ist nur ein minimaler Anstieg der Zelldichte zu beobachten, die Zelldichten unter blauem Licht liegen dazwischen (Abbildung 2-25 a). Die Wachstumsraten sind demnach unter weißem Licht mit knapp $0,04 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ am höchsten, unter rotem und grünem Licht sind sie mit weniger als $0,01 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ sehr gering (Abbildung 2-25 b).

Mohsenpour & Willoughby 2013 haben *C. vulgaris* in 0,45 L fassenden zylindrischen Photobioreaktoren (Höhe 26 cm, Durchmesser 5 cm) aus eingefärbtem Acryl (Lichtspektren innerhalb der Reaktoren Abbildung 2-26) kultiviert und das Wachstum untersucht. Die



Belichtung der Kulturen erfolgte mit Xenon-Lampen, die Quantenstromdichte betrug bei allen Varianten $250 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ an der Innenseiten der Reaktoren, gemessen mit einem planaren Quantenstromsensor. Die Wachstumskurven unter den verschiedenen Lichtspektren sind in Abbildung 2-27 (a) und (b) dargestellt.

Abbildung 2-26: Lichtspektren innerhalb der Reaktoren (aus Mohsenpour & Willoughby 2013)

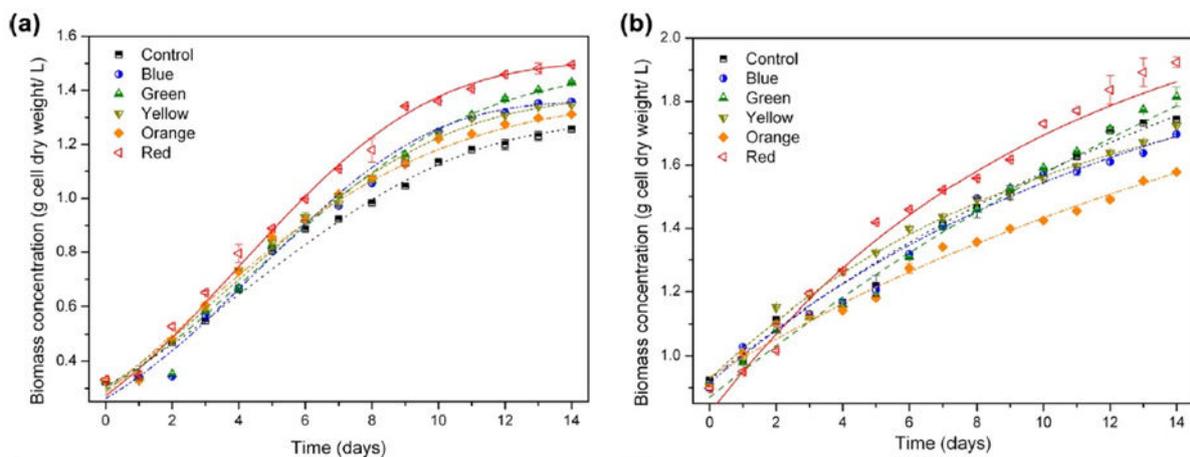


Abbildung 2-27: Biomassegehalte über die Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtspektren (a) und (b) unterscheiden sich lediglich im Start-Biomassegehalt an Tag 0 (aus Mohsenpour & Willoughby 2013)

Sowohl bei geringer Animpfdichte (a) als auch bei höherer Animpfdichte (b) wuchsen die Algen unter rotem Licht am besten. Bei geringer Animpfdichte (a) ist kein signifikanter Unterschied des Biomassegehalts über die Zeit unter den anderen Lichtspektren festzustellen, lediglich unter weißem Licht (control) war das Wachstum ab Tag 7 etwas

geringer als unter blauem, grünem, gelbem und orangem Licht. Bei höherer Animpfdichte (b) war das Wachstum unter orangem Licht am schwächsten, das Wachstum unter weißem, blauem, grünem und gelbem Licht war nahezu einheitlich. Bei (a) scheint ein stärkerer sigmoidaler Kurvenverlauf der Biomassegehalte über die Zeit vorhanden zu sein als bei (b). Bei vielen Kurven sind auffällige Stufen zu erkennen, am stärksten sind diese in (b) unter rotem Licht von Tag 2 auf 3, von Tag 4 auf 5 und von Tag 9 auf 10 zu erkennen. Diese Stufen sind auf die von Mohsenpour & Willoughby 2013 verwendete lineare Kalibrierfunktion zur Bestimmung des Biomassegehalts über die spektrometrische Messung der Optischen Dichte zurückzuführen. Eine Diskussion zu dieser Methode findet in Abschnitt 6.4 statt.

Auch Kim *et al.* 2014 haben festgestellt, dass *C. vulgaris* unter rotem Licht besonders gut wächst. Die Algen wurden hier in 1 L-Erlenmeyer-Kolben unter blauen LEDs (maximale Lichtemission zwischen 430 und 465 nm) und roten LEDs (maximale Lichtemission zwischen 630 und 665 nm) kultiviert, als Kontrollvariante dienten Kulturen unter kalt-weißen Leuchtstoffröhren. Die Quantenstromdichte betrug bei allen Varianten durchschnittlich $100 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$. An welchen Punkten die Quantenstromdichte gemessen wurde, ist nicht angegeben. Die Zellzahlen über die Kultivierungsdauer unter rotem Licht überstiegen die Zellzahlen unter weißem und blauem Licht (Abbildung 2-28 a). Gleichzeitig waren die Zellen unter rotem Licht am kleinsten im Vergleich zu den Zellen unter weißem und blauem Licht (Abbildung 2-28 b). Die Zellgröße ist proportional zum Zellgewicht (Daten nicht gezeigt, Kim *et al.* 2014). Wäre in Abbildung 2-28 a der Biomassegehalt in g L^{-1} statt der Zellzahl über die Kultivierungsdauer aufgetragen, so würden die Kurven anders verlaufen und es wäre wahrscheinlich kaum ein Unterschied in der Biomasseproduktion unter den verschiedenen Lichtspektren zu beobachten gewesen.

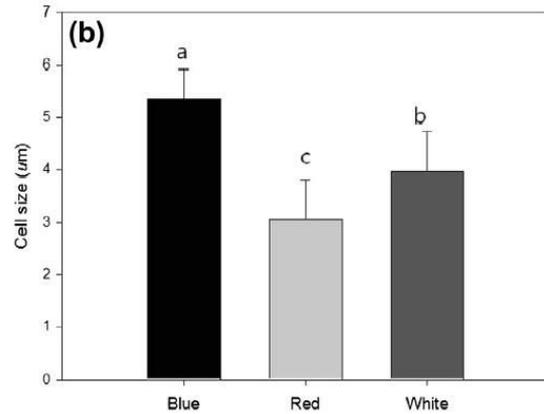
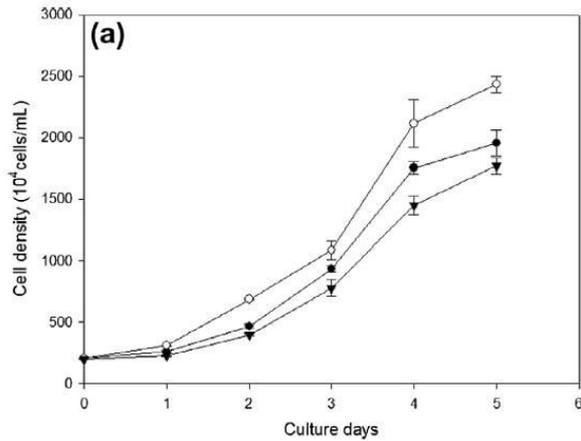


Abbildung 2-28: (a) = Zellzahlen über die Kultivierungsdauer unter verschiedenen Lichtspektrn (○ = rot, ● = weiß, ▼ = blau) und (b) = Durchschnittliche Zellgröße mit Standardabweichung unter den verschiedenen Lichtspektrn (verändert nach Kim *et al.* 2014)

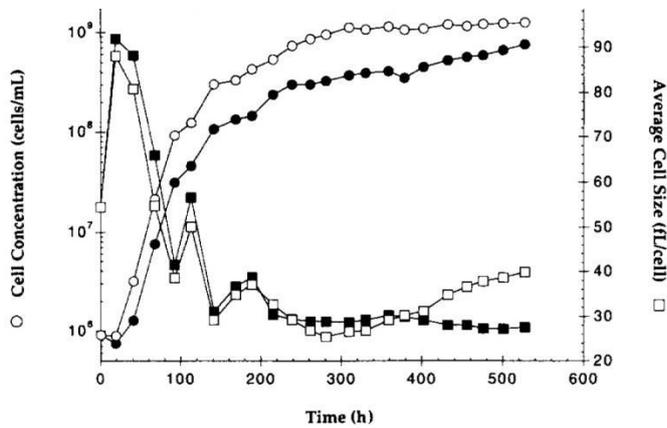


Abbildung 2-29: Zellkonzentrationen und durchschnittliche Zellvolumina in Femtolitern pro Zelle über die Kultivierungsdauer. Gefüllte und ungefüllte Datenpunkte repräsentieren die Ergebnisse bei unterschiedlichen Lichtintensitäten (ohne Angabe zu den tatsächlichen Lichtintensitäten) (verändert nach Lee & Pallson 1994)

Die Zellgröße hängt zudem von der Kultivierungsdauer ab. Die Zellgröße von *C. vulgaris* nimmt in den ersten 10 Tagen nach der Animpfung stark ab (Lee & Pallson 1994, Abbildung 2-29). Die Zellzahl ist daher nicht als Messgröße für das Algenwachstum oder die Photosyntheseleistung geeignet.

Zhao *et al.* 2013 haben den Einfluss sowohl verschiedener Lichtintensitäten als auch unterschiedlicher Lichtspektren auf den Biomassegehalt der Algensuspension bei *C. vulgaris* untersucht (Abbildung 2-30). Die Kultivierung erfolgte in Polyethylen-Beuteln als Kulturgefäße. Die Algen wurden bei unterschiedlichen Quantenstromdichten zwischen 400 und 2400 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ unter roten LEDs (peak-Wellenlänge = 660 nm), weißen LEDs (Lichtemission von 380 – 760 nm), gelben LEDs (peak-Wellenlänge = 590 nm) und blauen LEDs (peak-Wellenlänge = 430 nm) kultiviert. Die Quantenstromdichten wurden an der Oberfläche der Kulturbeutel gemessen. Die höchste Biomasseproduktion wurde bei allen Lichtfarben bei 2000 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ erzielt, unter roten LEDs war die Biomasseproduktion bei allen Quantenstromdichten am höchsten. Bei 2400 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ sind die Algen unter allen

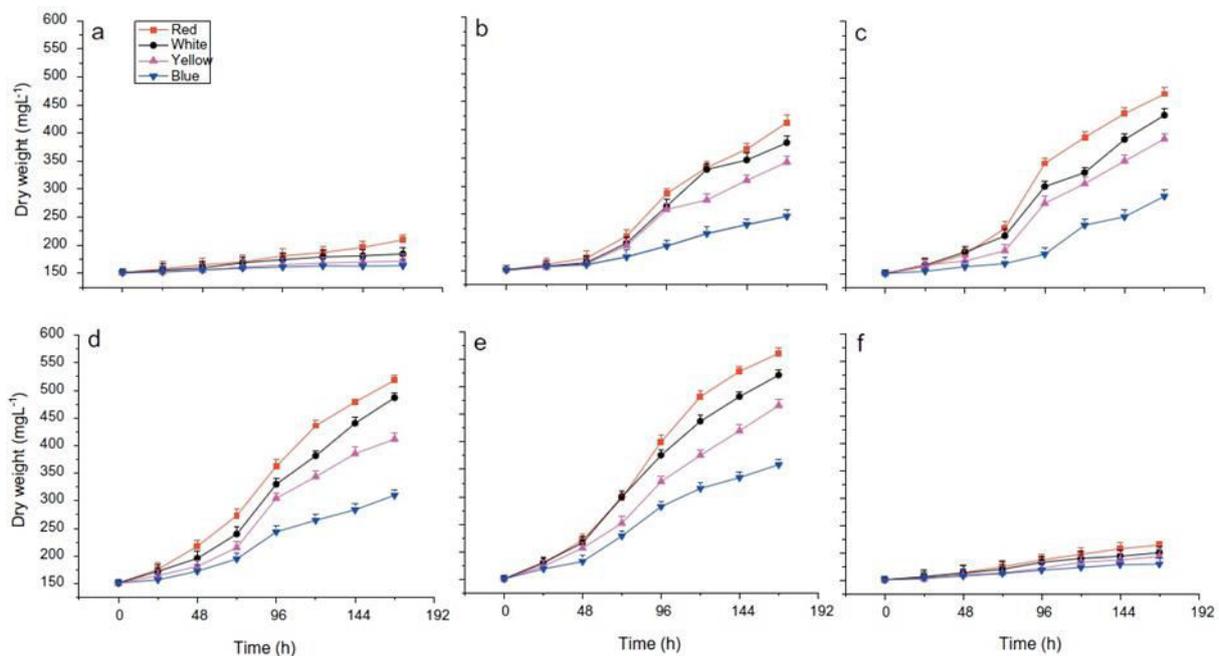


Abbildung 2-30: Biomassegehalte über die Zeit unter verschiedenen LEDs (siehe Legende) und unterschiedlichen Quantenstromdichten (a = 400, b = 800, c = 1200, d = 1600, e = 2000, f = 2400 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (aus Zhao *et al.* 2013)

Lichtspektren kaum gewachsen.

3. Zielsetzung

3.1. Allgemeines

Die Anwendungsmöglichkeiten für Mikroalgen sind sehr vielfältig. In manchen Bereichen sind Mikroalgen unverzichtbar (Aquakultur), in anderen sind sehr hohe Gewinnspannen möglich (Kosmetik, Nahrungsergänzung, pharmazeutische Produkte). Bezüglich der Energiegewinnung, besonders bei der Produktion flüssiger Energieträger, scheint sehr großes Potential vorhanden zu sein. Um die Vorteile der Mikroalgen nutzen zu können, muss

die Produktion von Algenbiomasse vor allem kostengünstiger und effizienter werden. Eine genauere Kenntnis der biophotonischen Prozesse und die Wirkung unterschiedlicher Lichtbedingungen auf die Photosyntheseleistung der Algen sind daher zwingend erforderlich. Bis heute haben keine umfassenden Untersuchungen stattgefunden, bei denen das Wachstum der Grünalge *C. vulgaris* in Photobioreaktoren bezogen auf die Photonenabsorptionsrate bei sowohl unterschiedlichen Lichtintensitäten als auch Lichtspektren modelliert wurde. In den bestehenden Untersuchungen wurden selten aussagekräftige Messgrößen verwendet, die für eine anwendungsorientierte Produktion relevant wären. Zellgrößen variieren mit der Kultivierungsdauer und ändern sich unter verschiedenen Lichtspektren, daher sind Zellzahlen als Messgröße für Produktivität ungeeignet. Über die Messung der Sauerstofffreisetzungsraten in kleinen Volumina können sehr gut die physiologischen Effekte auf Kleinstmengen an Algen, nahezu auf die einzelne Zelle, untersucht werden. Sie sagen jedoch nur wenig über die tatsächliche Biomasseproduktion oder das Wachstum aus. In Bioreaktoren herrschen i.d.R. hohe, sich verändernde Biomassekonzentrationen, wodurch kontinuierliche Veränderungen der Lichtbedingungen stattfinden. Vorhersagen über die Produktivität bei unterschiedlichen Lichtbedingungen lassen sich aus den meisten vorhandenen Daten kaum ableiten. Häufig wurden die Algen zudem über sehr kurze Zeiträume kultiviert, die keine Modellierung eines längerfristigen Wachstums ermöglichen. Bei den Messungen der Quantenstromdichten wurden die Wellenlängensensitivitäten der verwendeten Quantenstromsensoren weder berücksichtigt noch überhaupt erwähnt. Quantenstromdichten wurden mit planaren Quantenstromsensoren außerhalb statt innerhalb von Reaktoren gemessen, ohne zumindest Brechung und Reflexion an den Gefäßwänden zu berücksichtigen. Besonders in zylindrischen Photobioreaktoren sollten sphärische Quantenstromsensoren verwendet werden, da das Licht von allen Seiten in den Reaktor einfällt, welches mit planaren Sensoren nicht korrekt quantifiziert werden kann. In einen Reaktor einfallende Quantenstromdichten sind als Bezugsgröße für die Photosyntheseleistung durch die spezifischen Absorptionseigenschaften der Algenzellen ungeeignet. Der Absorptionskoeffizient der Algen zur Berechnung der Lichtabschwächung ist sowohl vom Lichtspektrum als auch der Biomassekonzentration abhängig und ändert sich fortlaufend während des Strahlengangs durch die Kultursuspension, bedingt durch die spezifischen Absorptionseigenschaften der Algenzellen. Bei der Berechnung von Quantenstromdichten und Lichtabschwächungen in den Reaktoren wurde

dies größtenteils nicht berücksichtigt. Es bestehen keine Untersuchungen, bei denen alle genannten Kritikpunkte beseitigt und aussagekräftige Ergebnisse generiert wurden. Aufgrund der beschriebenen Defizite in der Literatur ergeben sich für die vorliegende Arbeit die im Folgenden beschriebenen Zielsetzungen.

3.2. Erstellung der Wachstumsmodelle

Es soll zunächst ein allgemeines Wachstumsmodell für den langfristigen Verlauf der Biomassegehalte in Batch-Kulturen anhand von Langzeitversuchen in Bubble-column-Photobioreaktoren bei unterschiedlichen Lichtintensitäten unter weißem LED-Licht erstellt werden. Die Algen sollen daher möglichst bis zur Biomassesättigung der Kultursuspension wachsen. Das Licht soll den einzigen für das Wachstum der Algen limitierenden Faktor darstellen. Das allgemeine Wachstumsmodell soll den generellen Wachstumsverlauf (Dauer der lag-Phase, Form und Dauer der Wachstumsphase, Beginn der stationären Phase) möglichst vereinfacht, d.h. über die Änderung weniger Variablen in der Modellgleichung, beschreiben.

Im Anschluss sollen Kurzzeit-Batch-Versuche durchgeführt werden, bei denen das Wachstum der Algen bei sowohl unterschiedlichen Lichtintensitäten als auch Lichtspektren über fünf Tage dokumentiert wird. Die jeweils täglich gemessenen Biomassegehalte der Algen sollen unter Anwendung des erstellten allgemeinen Wachstumsmodells über einen längeren Zeitraum modelliert werden.

Für jedes verwendete Lichtspektrum soll ein Modell erstellt werden, anhand dessen die maximalen Wachstumsraten ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$, Modelloutput) von *C. vulgaris* in Bezug auf Photonenabsorptionsraten ($\text{E L}^{-1} \text{d}^{-1}$, Modellinput) berechnet werden können. Die Photonenabsorptionsrate wurde als Modellinput gewählt, da sie keine reaktorspezifische Größe ist und sich auf die gesamte Biomasse im Reaktor bezieht. Somit kann die Photonenabsorptionsrate für andere Reaktorgeometrien und -dimensionen berechnet werden, sie besitzt eine allgemeine Gültigkeit. Die Wachstumsrate wurde als Modelloutput gewählt, da sie die tatsächliche Biomasseproduktion wiedergibt, sich nicht auf die Zellzahl bezieht und nicht über ein separates biologisches Wachstumsmodell bestimmt werden muss (vgl. Tabelle 2-2). Werden Photonenabsorptionsrate und Wachstumsrate ins Verhältnis gesetzt, so ergibt sich die Photonenumsetzungsrate (E g^{-1}). Mit der Annahme eines konstanten Kohlenstoffgehalts der Algentrockenmasse soll die Photoneneffizienz in Form

von absorbierten Photonen pro dauerhaft in der Trockenmasse fixiertem CO₂ (E mol⁻¹) berechnet werden.

Für die Berechnung der Photonenabsorptionsrate soll das von Kim *et al.* 2015 verwendete Modell zur Berechnung der Quantenstromdichten innerhalb zylindrischer Reaktoren bei unterschiedlichen Biomassegehalten der Kultursuspension (Abschnitt 2.4) als Grundlage verwendet werden. Das Modell soll so angepasst werden, dass der Fehler, der durch die Annahme von konstanten Absorptionskoeffizienten für die Algenbiomasse entsteht, eliminiert wird.

Während der Kurzzeit-Batch-Versuche soll täglich der Gehalt der Photosynthesepigmente Chl a, Chl b und Car bestimmt werden, um potentielle Wachstumsdifferenzen bei den unterschiedlichen Lichtbedingungen physiologisch nachvollziehen zu können.

4. Material und Methoden

4.1. Übersicht der durchgeführten Versuche

Das erste Ziel bestand darin, ein Modell für den langfristigen Verlauf des Biomassegehalts in Batch-Kulturen zu erstellen. Die Erhebung der erforderlichen Daten erfolgte anhand von 24 Batch-Kultivierungen bei jeweils konstanten, in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichten PFD_{in} zwischen 20 und 1000 $\mu E m^{-2} s^{-1}$ unter weißem LED-Licht. Der Biomassegehalt wurde täglich gemessen. Die kürzeste Kultivierungsdauer betrug 27, die längste 44 Tage.

Das zweite Ziel bestand darin, das erstellte Modell für den langfristigen Verlauf des Biomassegehalts auf Kurzzeit-Datenreihen anzuwenden, bei denen die Algen unter ausschließlich weißen, blauen, grünen und roten LEDs kultiviert wurden. Dazu wurden insgesamt 55 Batch-Kultivierungen durchgeführt, bei denen die Algen fünf Tage lang bei jeweils konstanten, in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichten PFD_{in} zwischen 50 und 1450 $\mu E m^{-2} s^{-1}$ unter dem jeweiligen LED-Typen kultiviert wurden. Es wurden täglich der Biomassegehalt und die Gehalte an Chl a, Chl b und Car gemessen.

Die Modelle für die Wachstumsraten sollten auf die Photonenabsorptionsrate bezogen werden. Daher war es zunächst wichtig, die in die Photobioreaktoren einfallenden Quantenstromdichten PFD_{in} exakt zu quantifizieren. Der dazu verwendete Quantenstromsensor wurde charakterisiert, um dessen Richtungs- und Wellenlängenabhängigkeit ausgleichen zu können. Um die Richtungsabhängigkeit zu

quantifizieren, wurde eine einzelne LED an 135 Positionen radial um die Mitte der Sensorsphäre verschoben und die Quantenstromdichte gemessen. Die Daten für die Wellenlängensensitivität wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Weiterhin wurden zur Berechnung der Photonenabsorptionsraten die für jeden LED-Typ charakteristischen Absorptionseigenschaften der Algensuspension bestimmt. In einem zu diesem Zweck konstruierten Versuchsstand wurde die Lichttransmission des weißen, blauen, grünen und roten LED-Lichts bei Biomassegehalten zwischen jeweils $0,02 - 1,07 \text{ g L}^{-1}$ bei jeweils 30 Schichtdicken (zwischen 0 und 60 mm) gemessen. Es wurde bei allen Berechnungen von Quantenstromdichten die Änderung des Lichtspektrums während der Transmission durch die Algensuspension und die Wellenlängensensitivität des Quantenstromsensors berücksichtigt und der initial gemessene Wert für eine Quantenstromdichte über entsprechende Korrekturfaktoren korrigiert. Im Folgenden werden alle durchgeführten Versuche und die erforderlichen Materialien und Methoden erläutert.

4.2. Aufbau des Photobioreaktorsystems

4.2.1. Kulturraum

Das verwendete Photobioreaktorsystem bestand aus zehn Bubble-column-Reaktorröhren aus Glas mit einem Fassungsvermögen von je 1,26 Litern. Jede Reaktorröhre stand in einer Umhausung aus PVC auf darin eingelassenen Einlegeböden. Diese Kombination wird im Folgenden als Photobioreaktor bezeichnet. Eine Modellskizze und ein Foto eines aufgeschnittenen Photobioreaktors sind in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 gezeigt. Die Reaktorröhren hatten einen Durchmesser von ca. 65 mm, eine Höhe von ca. 50 cm und waren mit einem seitlich angebrachten Begasungsrohr versehen. Die Einlegeböden waren mit Löchern zur Durchströmung der Photobioreaktoren mit gekühlter Luft versehen (Temperaturregelung siehe Abschnitt 4.2.4). Das Füllvolumen von 1,26 L entsprach einem Wasserstand von 37 cm exklusive dem halbkugelförmigen Boden der Reaktorröhren. Die Reaktorröhren wurden von Fa. Pfeuffer Laborbedarf, Hannover, GER angefertigt. Die Röhren waren oben mit einem Gummistopfen verschlossen, in denen mittig ein Edelstahlröhrchen für den Abluftstrom eingelassen war. Weiterhin befand sich in dem Stopfen ein unterseitig verschlossenes Edelstahlröhrchen, welches 5 cm tief in die Kultursuspension hinein reichte. Dieses wurde von außen mit Wasser gefüllt und ein NTC-Temperaturfühler eingeführt.

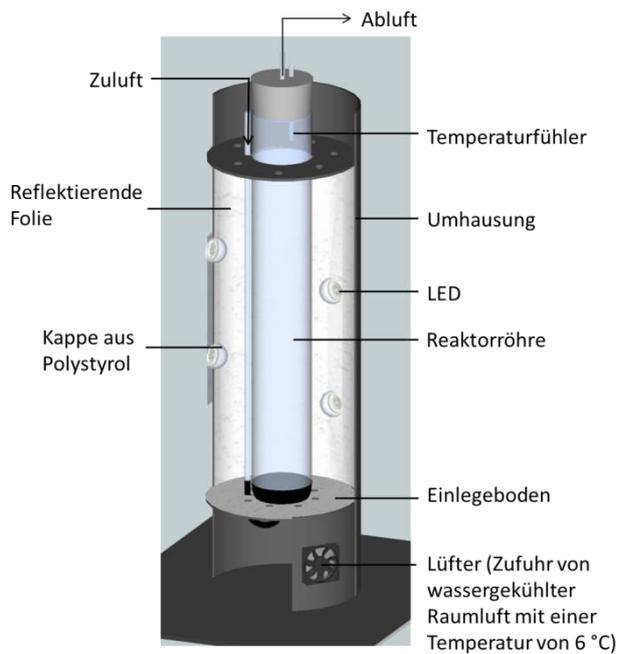


Abbildung 4-1: Modellquerschnitt eines der verwendeten Photobioreaktoren



Abbildung 4-2: Foto eines aufgeschnittenen Photobioreaktors mit weißen LEDs, Reaktorröhre gefüllt mit Algensuspension (Foto: Bialon)

4.2.2. Belichtungssystem

Die Belichtung der Kulturen erfolgte mit verschiedenen, in Tabelle 4-1 aufgelisteten High-Power-LEDs. Die Emissionsspektren der LEDs wurden mit einem Ocean Optics USB4000 Spectrophotometer erfasst. Jeweils zwei LEDs wurden mit Wärmeleitkleber auf ein Aluminiumprofil geklebt, welches auf der Rückseite mit einem U-Profil aus Aluminium als Kühlkörper ausgestattet war.

Tabelle 4-1: Farbe, Angaben zur peak-Wellenlänge, Bezeichnung und Hersteller der verwendeten LED-Typen

| Farbe | Peak-Wellenlänge (nm) | Bezeichnung, Hersteller |
|-----------|-----------------------|--|
| Kalt-Weiß | 455 | Luxeon Rebel, Philips, Amsterdam, NL |
| Blau | 450 | Luxeon Rebel, Philips, Amsterdam, NL |
| Grün | 530 | H2A3-H530, Roithner Lasertechnik, Wien, AUT |
| Rot | 660 | SMB1N-D660N, Roithner Lasertechnik Wien, AUT |

Ein solches LED-Panel ist in Abbildung 4-3 gezeigt. Die einzelnen Reaktorröhren waren mit jeweils 3 – 18 der LED-Panels ausgerüstet, je nachdem, welche Lichtintensitäten erreicht werden sollten. Die Stromversorgung erfolgte über Konstantstromquellen, wobei die Helligkeit der LEDs durch Pulsweitenmodulation (PWM-Dimmung) über Dreh-Potentiometer

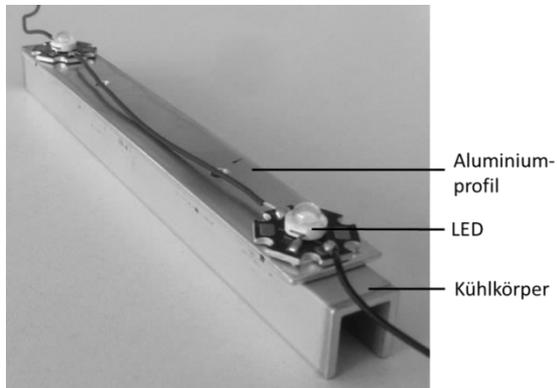


Abbildung 4-3: Eines der verwendeten LED-Panels, bestehend aus zwei LEDs auf einem Aluminiumprofil mit Kühlkörper (Foto: Bialon 2015)

an den Netzteilen eingestellt wurde. Die LED-Panels waren außen an den Photobioreaktoren befestigt und emittierten das Licht durch Aussparungen in der Umhausung nach innen in Richtung der Reaktorröhren. Über die LEDs wurden an der Innenseite der Umhausung halbkugelförmige Kappen aus Polystyrol geklebt. Die Innenseite der Reaktorumhausung war mit reflektierender Rettungsfolie ausgekleidet (vgl.

Abbildung 4-1), wobei auch in der Folie Aussparungen für die LEDs vorhanden waren. Das Reflexionsspektrum der Rettungsfolie wurde mit einem Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer der Fa. Perkin Elmer, Waltham, USA gemessen.

4.2.3. Begasungssystem

Die Begasung der Kultursuspensionen erfolgte in einem geschlossenen System. Eine Skizze des Begasungssystems ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Pro Photobioreaktor war in einem Kasten aus Plexiglas („Mischbox“) eine Luftmembranpumpe untergebracht. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abbildung 4-4 lediglich ein Reaktor mit der zugehörigen Luftmembranpumpe gezeigt. Die Begasungsluft wurde mit den Pumpen durch

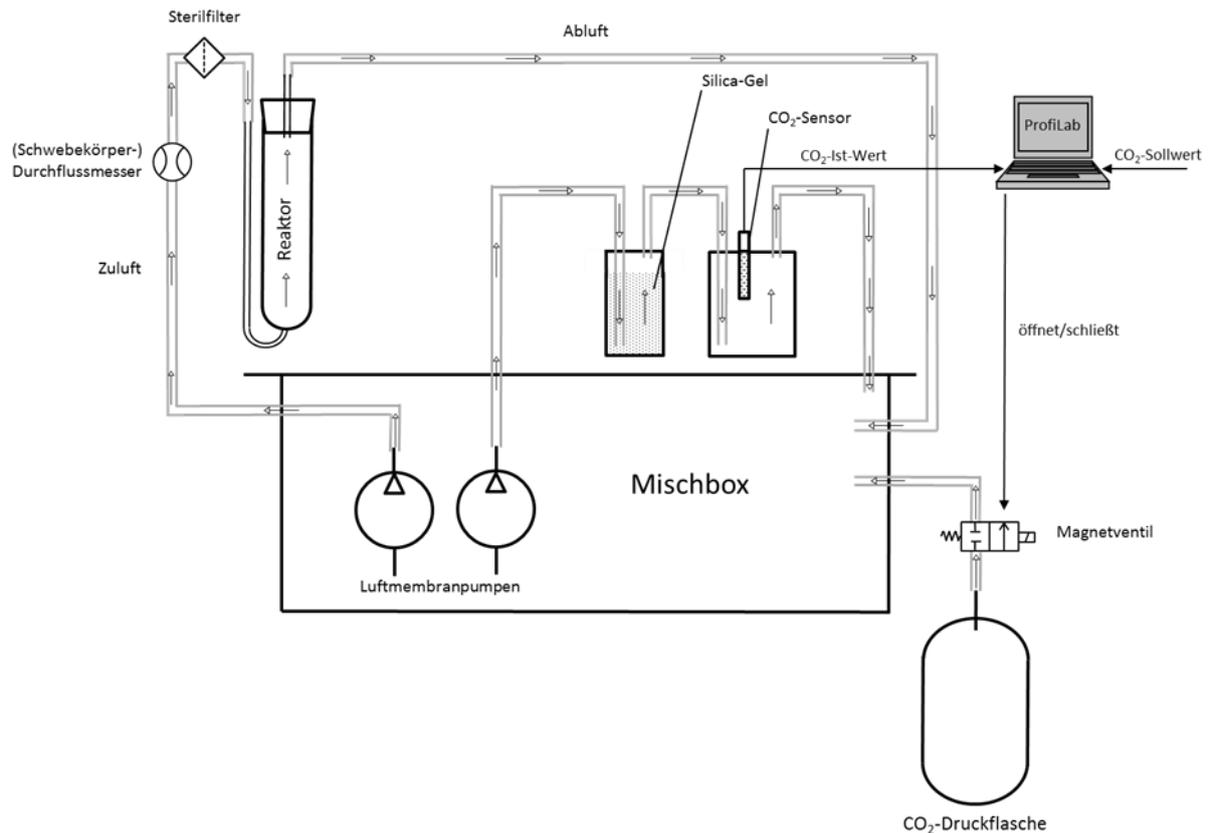


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Begasungssystems

Silikonschläuche zu den Reaktoren gepumpt, die Abluft wurde zurück in die Mischbox geleitet. Im Zuluftstrom war vor jedem Reaktor ein Schwebekörper-Durchflussmesser und ein Sterilfilter zur Entkeimung der Begasungsluft verbaut. Über ein Nadelventil an den Schwebekörper-Durchflussmessern wurde der Volumenstrom der Begasungsluft eingestellt. Die Begasungsluft wurde mit CO_2 angereichert. Eine CO_2 -Druckflasche war über ein Magnetventil an die Mischbox angeschlossen. Die CO_2 -Regelung erfolgte über die Software ProfiLab (Fa. Abacom, Ganderkese, GER) und verschiedene Hardwarekomponenten (LabJack U12, UB RE, Fa. Meilhaus, Alling, GER). Das Gasgemisch in der Mischbox wurde mit einer separaten Luftmembranpumpe kontinuierlich durch ein Gefäß geleitet, in dem ein CO_2 -Sensor (CO_2 -Sonde GMP221, Fa. Vaisala, Vantaa, FIN) verbaut war, und anschließend wieder zurück in die Mischbox. Bevor das Gasgemisch den Sensor passierte, wurde es durch ein Gefäß mit Silica-Gel, welches täglich ausgetauscht wurde, zur Entfeuchtung der Luft geführt, da die CO_2 -Sonde nur zuverlässige Werte misst, wenn kein Wasser im Sensor kondensiert. Wurde der Sollwert für die CO_2 -Konzentration unterschritten, so wurde das Magnetventil automatisch über ProfiLab für 0,2 Sekunden geöffnet und somit reines CO_2 in die Mischbox geleitet. In der Mischbox war zusätzlich ein Lüfter verbaut (nicht gezeigt in Abbildung 4-4),

um eine gleichmäßige Durchmischung des Gasgemisches und des eingeleiteten CO₂ zu erreichen. Der gesamte Begasungskreislauf wurde täglich für 5 Minuten geöffnet und somit das Gasgemisch durch Raumluft ersetzt.

4.2.4. Temperaturregelung

Die Temperaturregelung erfolgte wie die CO₂-Regelung über die Software ProfiLab und verschiedene Hardwarekomponenten (LabJack U12, UB RE, Fa. Meilhaus). Das Reaktorsystem war in einem geschlossenen Raum untergebracht. Über einen Raumluft-Temperaturfühler (NTC) und einen Heizlüfter wurde die Raumluft auf 1 °C über dem Temperatursollwert für die Kultursuspensionen geregelt. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, war jeder Reaktor mit einem NTC-Temperaturfühler ausgestattet, der die Temperatur der Kultursuspension erfasste. Die Temperierung der Kultursuspensionen erfolgte über die Lüfter am Boden jeder Reaktorumhausung (vgl. Abbildung 4-1). Sobald der Temperatursollwert für die Kultursuspension in einem Reaktor überschritten wurde, wurde der entsprechende Lüfter eingeschaltet, welcher gekühlte Luft ansaugte und unten in die Reaktorumhausung beförderte. Die Luft strömte an den Reaktorröhren entlang und trat oben aus der Umhausung wieder aus. Die Kühlung der Luft wurde über einen Wasserkreislaufkühler und eine Lamellenkühler-Konstruktion erreicht.

4.3. Charakterisierung der Lichtbedingungen innerhalb der Photobioreaktoren

4.3.1. Charakterisierung des Lichtsensors

4.3.1.1. Allgemein

Die Messung der Quantenstromdichten innerhalb der Photobioreaktoren erfolgte mit dem sphärischen Quantenstromsensor „LI-193 Underwater Spherical Quantum Sensor“ (Abbildung 4-5; LI-COR, Lincoln, USA). Die Charakterisierung des Sensors wird im Folgenden beschrieben.



Abbildung 4-5: LI-193 Underwater Spherical Quantum Sensor der Fa. LI-COR (Foto: LICOR [1])

4.3.1.2. Richtungsabhängigkeit

Die Richtungsabhängigkeit S_R - definiert als der vom Sensor *gemessene* Anteil der auf den Sensor *einfallenden* Quantenstromdichte - wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Lichtquellen (LEDs) quantifiziert, indem ein in Abbildung 4-6 skizzierter Versuch durchgeführt wurde. Dabei wurde eine der weißen LEDs (vgl. Tabelle 4-1) an die Positionen S_n ($n = 1 - 15$) radial um die horizontale Mittelachse der Sensorsphäre verschoben und an jeder Position die Quantenstromdichte mit einem an den Sensor angeschlossenen „LI-250A Light Meter“ (LI-COR) gemessen (= $PFD(S_n)$). Die Messreihe wurde aus zehn um die vertikale Gehäuseachse des Sensors rotierten Richtungen j von $0 - 360^\circ$ wiederholt ($\Delta j = 40^\circ$). $PFD(S_{16})$ wurde anhand von $PFD(S_{15})$ und der Herstellerangaben für die Richtungsabhängigkeit interpoliert, da an der Position S_{16} keine LED positioniert werden konnte. S_R wurde berechnet über

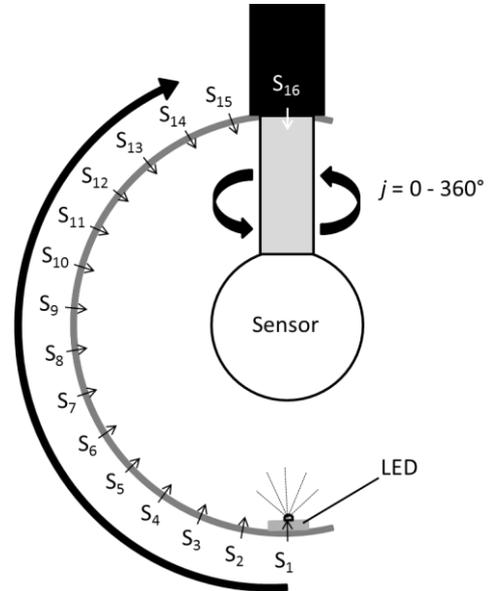


Abbildung 4-6: Skizze des Messaufbaus zur Bestimmung der Richtungsabhängigkeit S_R des Quantenstromsensors LI-193

Gleichung 3. Zur Bestimmung der in jeden Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte wurde jeder mit dem LI-193 gemessene Wert durch die Richtungsabhängigkeit S_R dividiert.

$$S_R = \frac{\frac{1}{16} \sum_{n=1}^{16} PFD(S_n)}{PFD(S_1)} \quad 3$$

mit

S_R = Richtungsabhängigkeit des Quantenstromsensors LI-193; vom Sensor gemessener Anteil der auf den Sensor einfallenden Quantenstromdichte (-)

$PFD(S_n)$ = Gemessene Quantenstromdichte an der Position S_n der LED ($E m^{-2} s^{-1}$)

4.3.1.3. Wellenlängensensitivität und Erstellung von Korrekturfaktoren

Die LI-COR-Quantenstromsensoren besitzen eine spezifische Wellenlängensensitivität. Die während der Kalibrierung gemessenen Werte für die explizit in dieser Arbeit verwendeten Sensoren wurden von LI-COR zur Verfügung gestellt. Die Sensitivitätsspektren der Quantenstromsensoren und jedes der in der vorliegenden Arbeit verwendete Emissionsspektrum der unterschiedlichen LED-Typen - erfasst mit einem USB4000 Spectrophotometer (Fa. Ocean Optics, Dunedin, USA) - wurden jeweils über Gleichung 4 verrechnet und somit Korrekturfaktoren für die Kombinationen aus den Quantenstromsensoren und den verschiedenen LED-Typen erstellt. Wurde mit einem der Quantenstromsensoren eine Quantenstromdichte des Lichts eines der verwendeten LED-Typen gemessen, so wurde der Messwert mit dem entsprechenden Korrekturfaktor $Kf_{LED,Sensor}$ multipliziert.

$$Kf_{LED,Sensor} = \sum_{\lambda=400}^{700} I_{LED}(\lambda) \cdot S_{Sensor}(\lambda) \quad 4$$

mit

$Kf_{LED,Sensor}$ = Korrekturfaktor für die Kombination aus verwendetem LED-Typ und Quantenstromsensor (-)

I_{LED} = Anteil der Lichtintensität am gesamten Emissionsspektrum des verwendeten LED-Typs (-)

S_{Sensor} = Relative Wellenlängensensitivität des verwendeten Quantenstromsensors (-)

λ = Wellenlänge (nm)

4.3.2. Bestimmung und Charakterisierung der einfallenden Quantenstromdichten

Die durchschnittlich in die Reaktorröhren einfallende Quantenstromdichte wurde vor jeder Kultivierung in jedem Photobioreaktor in Wasser bestimmt. Dazu wurde der Quantenstromsensor LI-193 bis auf den Boden der mit Wasser gefüllten Reaktorröhre eingeführt. Die Quantenstromdichte wurde an 38 vertikal verschobenen Messpunkten h gemessen (= $PF_{LED}(h)$; $\Delta h = 1$ cm). Während der Messung wurde der Füllstand konstant bei der späteren Füllhöhe der Algensuspension während der anschließenden Kultivierung gehalten (Höhe des oberen Einlegebodens in Abbildung 4-1). Die durchschnittliche Quantenstromdichte, die in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre herrschte (= $PF_{in,LED}$), wurde berechnet über Gleichung 5. Die Integration der empirisch ermittelten Messwerte $PF_{LED}(h)$, erfolgte über die „AREA.XFM-Transformation“ der Software SigmaPlot.

$$PFD_{in,LED} = \frac{\frac{1}{38} \sum_{h=0}^{37} \cdot PFD_{LED}(h)}{S_R} \cdot Kf_{LED,LI-193} \quad 5$$

mit

| | | |
|-------------------|--|--------------------------------------|
| $PFD_{in,LED}$ | = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| PFD_{LED} | = Gemessene Quantenstromdichte in einer Reaktorröhre unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| S_R | = Richtungsabhängigkeit des Quantenstromsensors LI-193; vom Sensor gemessener Anteil der auf den Sensor einfallenden Quantenstromdichte (vgl. Gleichung 3) | (-) |
| $Kf_{LED,LI-193}$ | = Korrekturfaktor für die Kombination aus verwendetem LED-Typ und dem Quantenstromsensor LI-193 (vgl. Gleichung 4) | (-) |
| h | = Höhe des Messpunktes in einer Reaktorröhre | |

Der Einfluss des Auskleidungsmaterials der Reaktorumhausung auf die Lichtverhältnisse innerhalb der Reaktorröhren wurde untersucht, indem $PFD_{in,LED}$ (Gleichung 5) für jeden LED-Typen beispielhaft zunächst mit der in Abschnitt 4.2.2 erwähnten Rettungsfolie als Auskleidungsmaterial bestimmt wurde ($PFD_{in,refl,LED}$). Anschließend wurde die Reaktorumhausung mit schwarzem Tonkarton ausgekleidet, welcher Licht nahezu komplett absorbierte, und $PFD_{in,LED}$ erneut bestimmt (= $PFD_{in,abs,LED}$). Dabei waren im Tonkarton an den gleichen Positionen wie in der Rettungsfolie Aussparungen für die LEDs, welche das Licht wie zuvor in Richtung der Reaktorröhren emittierten. Daraus folgend wurden für jeden LED-Typ die Anteile der Lichtemission durch die LEDs (= $PFD_{em,LED}$) und der Reflexion durch die Rettungsfolie (= $PFD_{refl,LED}$) an der in den Photobioreaktoren herrschenden Quantenstromdichte berechnet (Gleichungen 6 und 7).

$$PFD_{em,LED} = \frac{PFD_{in,abs,LED}}{PFD_{in,refl,LED}} \quad 6$$

$$PFD_{refl,LED} = 1 - \frac{PFD_{in,abs,LED}}{PFD_{in,refl,LED}} \quad 7$$

mit

$PFD_{em,LED}$ = Anteil an der in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte, der aus der Emission der entsprechenden LEDs resultiert (-)

$PFD_{refl,LED}$ = Anteil an der in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte, der aus der Reflexion an der Reaktorumhausung des von den entsprechenden LEDs emittierten und vom Reaktor transmittierten Lichts zurück in den Reaktor resultiert (-)

$PFD_{in,abs,LED}$ = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-absorbierendem schwarzem Tonkarton unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs herrscht ($E\ m^{-2}s^{-1}$)

$PFD_{in,refl,LED}$ = Durchschnittliche in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-reflektierender Rettungsfolie unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs herrscht ($E\ m^{-2}s^{-1}$)

Gleichung 8 beschreibt den mathematischen Zusammenhang der von den LEDs emittierten Photonen, ihrem Durchgang durch die Reaktorröhre und der Reflexion an der Rettungsfolie an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre. Für jeden LED-Typ wurde in Gleichung 8 die Laufvariable x solange um 1 erhöht, bis $PFD_{in,appr,LED}$ über 0,99 betrug. Der Wert der Laufvariable x entspricht dann der Anzahl an Durchgängen der von den LEDs emittierten Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre, deren weitere Erhöhung zu keiner bzw. kaum einer Steigerung der Quantenstromdichte in einem Photobioreaktor führte. Dieser Wert ist relevant für spätere Berechnungen der Photonenabsorptionsraten.

$$PFD_{in,appr,LED} = \sum_{i=1}^x PFD_{em,LED} \cdot PFD_{refl,LED}^{i-1} > 0,99 \quad 8$$

mit

$PFD_{in,appr,LED}$ = Näherungswert für die durchschnittlich in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Licht-reflektierender (-)

- x = Rettungsfolie unter Verwendung der entsprechenden LED
 = Anzahl an Durchgängen der von den LEDs emittierten Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre (-)
- $PFD_{em,LED}$ = siehe Gleichungen 6 und 7 (-)
- $PFD_{refl,LED}$ = siehe Gleichungen 6 und 7 (-)

4.3.3. Charakterisierung der Transmissions- und Absorptionseigenschaften von *C. vulgaris*

Um die Lichttransmission einschließlich der Änderung des Lichtspektrums abhängig von der Lichtquelle, dem Biomassegehalt C und der Schichtdicke s der Algensuspension zu bestimmen, wurde ein in Abbildung 4-7 gezeigter Versuchsaufbau konstruiert.

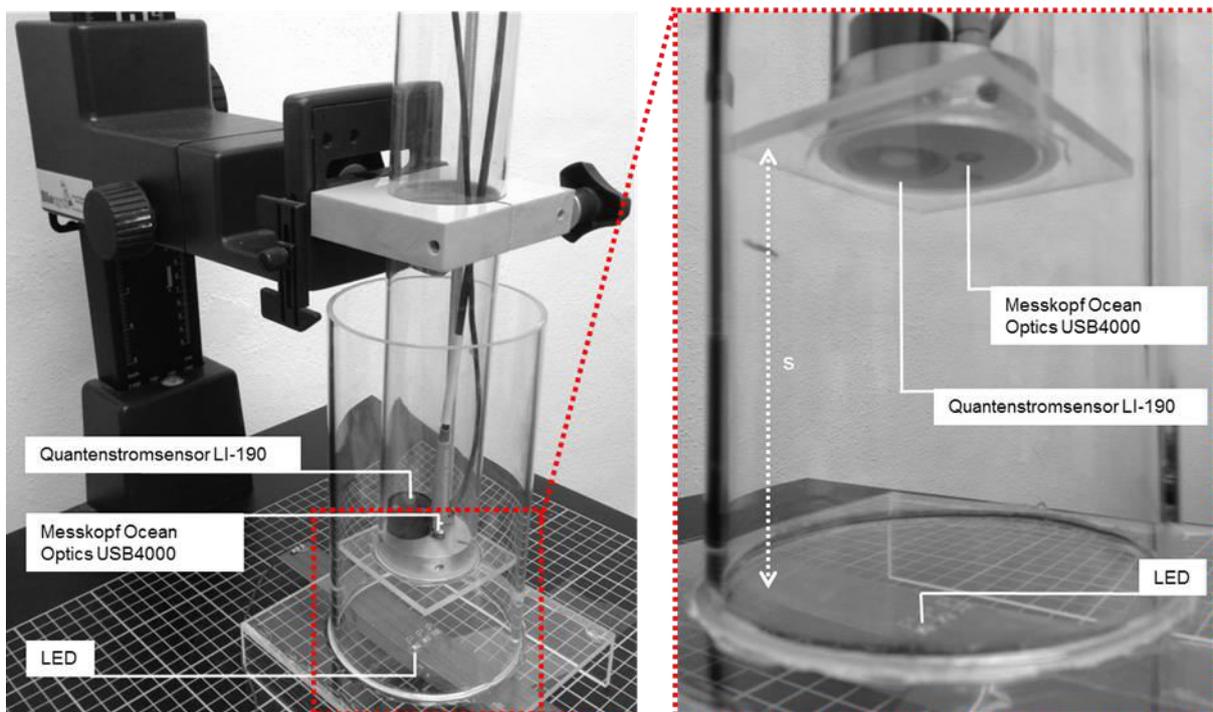


Abbildung 4-7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Transmissions- und Absorptionseigenschaften von *C. vulgaris* für verschiedene Lichtspektren (Foto: Bialon)

Kern des Aufbaus waren zwei zylindrische, nach oben geöffnete Gefäße mit unterschiedlichen Durchmessern aus Plexiglas. Das größere Gefäß wurde stehend über einer LED positioniert und zunächst mit Wasser bis zu einer Füllhöhe von 10 cm gefüllt. Der Lichtkegel der LED war nach oben gerichtet. Am Boden des kleineren Plexiglaszylinders war eine Messeinheit in Richtung der LED positioniert, bestehend aus einem Quantenstromsensor LI-190 (Fa. LI-COR) und dem Messkopf eines USB4000 Spektrometers (Fa. Ocean Optics). Für die jeweilige Messung von Quantenstromdichte und Lichtspektrum wurde die Messeinheit entsprechend um die vertikale Achse gedreht, sodass entweder der

Quantenstromsensor oder der Spektrometerkopf direkt über der LED ausgerichtet waren. Der kleinere Zylinder mitsamt der Messeinheit konnte vertikal verschoben und so die Schichtdicke der Algensuspension s zwischen LED und Messeinheit variiert werden. Die Quantenstromdichte wurde bei Schichtdicken s von 0 - 6 cm ($\Delta s = 0,2$ Cm) mit dem LI-190 gemessen ($= PFD_{LED,Wasser}(s)$). Anschließend wurde die gesamte Messreihe mit Algensuspensionen mit unterschiedlichen Biomassegehalten C wiederholt. Die gemessenen Quantenstromdichten mit Algensuspension im Gefäß abhängig von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt C der Algensuspension wurde als $PFD_{LED,Algen}(s,C)$ bezeichnet. Bei jeder Schichtdicke wurde das Lichtpektrum mit dem Ocean Optics USB4000 aufgenommen. Der Versuch wurde mit jedem für die Kultivierung verwendeten LED-Typs wiederholt. Die Algen wurden dafür über einen Zeitraum von 5 – 10 Tagen unter dem gleichen LED-Typ, der für die Messung der Lichttransmission verwendet wurde, kultiviert. Jeder Messwert für die Quantenstromdichte wurde anhand des gemessenen Lichtspektrums und der Wellenlängensensitivität des verwendeten Quantenstromsensors über einen Korrekturfaktor korrigiert. Die Berechnung des für den Quantenstromsensor LI-190 und jeden LED-Typ spezifischen Korrekturfaktors $Kf_{LED,LI-190}$ wurde hinsichtlich unterschiedlicher Schichtdicken und Biomassekonzentrationen der Algensuspension angepasst, um die Veränderung des Lichtspektrums während der Transmission des Lichts durch die Algensuspension zu berücksichtigen (Gleichung 9, vgl. Gleichung 4).

$$Kf_{LED,LI-190}(s, C) = \sum_{\lambda=400}^{700} I_{LED}(\lambda, s, C) \cdot S_{LI-190}(\lambda) \quad 9$$

mit

| | | |
|-------------------|--|----------------------|
| $Kf_{LED,LI-190}$ | = Korrekturfaktor für die Kombination aus entsprechendem LED-Typ und dem Quantenstromsensor LI-190 | (-) |
| I_{LED} | = Anteil der Lichtintensität am gesamten Emissionsspektrum des verwendeten LED-Typs | (-) |
| S_{LI-190} | = Relative Wellenlängensensitivität des Quantenstromsensors LI-190 | (-) |
| s | = Schichtdicke | (m) |
| C | = Biomassegehalt der Algensuspension | (g L ⁻¹) |
| λ | = Wellenlänge | (nm) |

Bei einer grafischen Darstellung der Ergebniss für $Kf_{LED,LI-190}(s,C)$ ergab sich für jeden LED-Typ und Biomassegehalt C eine Datenreihe für den Korrekturfaktor abhängig von der

Schichtdicke s . Für weitere Berechnungen wurde die Faktoren s und C miteinander multipliziert (Gleichung 10). Der Korrekturfaktor für jeden LED-Typ war somit nur noch von einem Faktor, der Biomasse in der Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor, abhängig. Es ergab sich für jeden LED-Typ somit nur noch eine Datenreihe.

$$Kf_{LED,LI-190}(s \cdot C) = \sum_{\lambda=400}^{700} I_{LED}(\lambda, s \cdot C) \cdot S_{LI-190}(\lambda) \quad 10$$

(Bezeichnungen entsprechend Gleichung 9)

Die Lichttransmission des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension wurde für jeden verwendeten LED-Typ abhängig von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt C der Algensuspension über Gleichung 11 berechnet.

$$Tr_{LED}(s, C) = \frac{PFD_{LED,Algen}(s, C) \cdot Kf_{LED,LI-190}(s, C)}{PFD_{LED,Wasser}(s) \cdot Kf_{LED,LI-190}} \quad 11$$

mit

| | | |
|--------------------|--|--------------------------------------|
| Tr_{LED} | = Transmission des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension | (-) |
| $PFD_{LED,Algen}$ | = Quantenstromdichte des Lichts des entsprechenden LED-Typs mit Algensuspension im Versuchsgefäß | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| $Kf_{LED,LI-190}$ | = Korrekturfaktor für die Kombination aus entsprechendem LED-Typ und dem Quantenstromsensor LI-190 | (-) |
| $PFD_{LED,Wasser}$ | = Quantenstromdichte des Lichts des entsprechenden LED-Typs mit Wasser im Versuchsgefäß | (E m ⁻² s ⁻¹) |
| s | = Schichtdicke | (m) |
| C | = Biomassegehalt der Algensuspension | (g L ⁻¹) |

Die Lichttransmission ($Tr_{LED}(s,C)$) in Gleichung 11 hängt für jeden LED-Typ von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt C der Algensuspension ab. Werden die Ergebnisse grafisch dargestellt, so ergibt sich für jeden Biomassegehalt C eine Datenreihe für die Transmission abhängig von der Schichtdicke s . Für weitere Berechnungen wurden die Faktoren s und C miteinander multipliziert (Gleichung 12). Die Lichttransmission ist somit nur noch von einem Faktor, der Biomasse in der Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor, abhängig. Bei einer grafischen Darstellung ergibt sich für jeden LED-Typ somit nur noch eine Datenreihe.

$$Tr_{LED}(s \cdot C) = \frac{PFD_{Algen,LED}(s \cdot C) \cdot Kf_{LED,LI-190}(s \cdot C)}{PFD_{LED,Wasser}(s) \cdot Kf_{LED,LI-190}} \quad 12$$

(Bezeichnungen entsprechend Gleichung 11)

Mit der Software SigmaPlot wurden nichtlineare Regressionen für jede Datenreihe durchgeführt um die Lichttransmission für jeden verwendeten LED-Typ und beliebige Biomassen pro Schicht berechnet zu können.

Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension abhängig vom verwendeten LED-Typ und der Biomasse pro Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor ($s \cdot C$) wurde berechnet über Gleichung 13.

$$Abs_{LED}(s \cdot C) = 1 - Tr_{LED}(s \cdot C) \quad 13$$

mit

Abs_{LED} = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension (-)

Tr_{LED} = Transmission des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension (-)

s = Schichtdicke (m)

C = Biomassegehalt der Algensuspension ($g L^{-1}$)

4.4. Berechnung der Photonenabsorptionsrate

Über Gleichung 14 wurde der Anteil des in jeden Photobioreaktor einfallenden Lichts, welcher abhängig vom Biomassegehalt C von den Algenzellen absorbiert wurde, berechnet. Als Grundlage diente dabei das Modell nach Evers 1990 (Gleichung 1), welches auch von Kim *et al.* 2015 verwendet wurde. Der in beiden Arbeiten verwendete konstante Absorptionskoeffizient wurde durch die empirisch ermittelte spezifische Transmission und Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension abhängig von der Schichtdicke s multipliziert mit dem Biomassegehalt C ersetzt (vgl. Gleichungen 12 und 13). Es wurde davon ausgegangen, dass das in einen Photobioreaktor einfallende Licht die Algensuspension durch die Reaktorröhre zu gleichen Teilen von $\theta = 0-180^\circ$ in Abbildung 4-8 passierte. Aus den unterschiedlichen Winkeln θ ergaben sich die unterschiedlichen

Schichtdicken s , die von $\theta = 0 - 90^\circ$ über die Kosinus-Winkelfunktion berechnet wurden. Es wurde die empirisch ermittelte spezifische Transmission und Absorption des Lichts des

entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension abhängig von der Schichtdicke s multipliziert mit dem Biomassegehalt C (vgl. Gleichungen 12 und 13) ermittelt. In beiden Fällen wurde von $\theta = 0 - 90^\circ$ integriert, um den Durchschnittswert zu erhalten. Es war nicht notwendig von $\theta = 0 - 180^\circ$ zu integrieren, da sich durch den kreisförmigen Querschnitt der Reaktorröhren die gleichen Schichtdicken bei $\theta = 0 - 90^\circ$ und $\theta = 90 - 180^\circ$ ergeben hätten. In

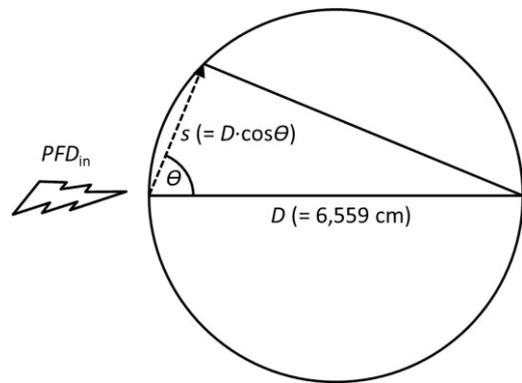


Abbildung 4-8: Horizontaler Schnitt durch eine Reaktorröhre, schematische Darstellung. D = Innendurchmesser, s = Schichtdicke bzw. Strahlengang

Gleichung 14 wurde zusätzlich die Reflexion des vom Reaktor transmittierten Lichts an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhren ab dem zweiten Iterationsschritt in die Berechnung einbezogen. Die Berechnungen von Gleichung 8 hatten ergeben, dass mehr als 10 Iterationsschritte bei jedem LED-Typ und Biomassegehalt keine Änderung des Ergebnisses zur Folge hatten. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 5.4.1 beschrieben.

$$Abs_{Kultur,LED}(C) = \sum_{i=1}^{10} \left(\frac{1}{90} \int_{\theta=0}^{\theta=90} Abs_{LED}(D \cdot \cos \theta \cdot C) d\theta \right) \cdot \left(\left(\frac{1}{90} \int_{\theta=0}^{\theta=90} Tr_{LED}(D \cdot \cos \theta \cdot C) d\theta \right) \cdot PFD_{refl,LED} \right)^{i-1} \quad 14$$

mit

- $Abs_{Kultur,LED}$ = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor (-)
- Abs_{LED} = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension, vgl. Gleichung 13 (-)
- Tr_{LED} = Transmission des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algensuspension, vgl. Gleichung 12 (-)
- $PFD_{refl,LED}$ = Anteil an der in den Photobioreaktor einfallenden Quantenstromdichte, der aus der Reflexion an der Reaktorumhausung des von dem entsprechenden LED-Typ emittierten und vom Reaktor transmittierten Lichts zurück in den Reaktor resultierte (vgl. Gleichung 7) (-)
- s = Schichtdicke, berechnet über $D \cdot \cos \theta$ (vgl. Abbildung 4-8) (m)
- C = Biomassegehalt der Algensuspension ($g L^{-1}$)
- D = Durchmesser der Reaktorröhre (m)

Die Photonenabsorptionsrate pro Kulturvolumen in den vorhergehenden 24 h wurde berechnet über Gleichung 15. Die Lichtintensität wurde jedoch - wie bei Kim *et al.* 2015 - als Quantenstromdichte ($E\ m^{-2}\ s^{-1}$) definiert.

$$RPA_{LED}(C) = \frac{PFD_{in,LED} \cdot ((Abs_{Kultur,LED}(C(d)) + Abs_{Kultur,LED}(C(d-1))) \cdot 0,5) \cdot A_{Kultur} \cdot 16 \cdot 3600}{V_{Kultur}} \quad 15$$

mit

| | | |
|--------------------|---|-------------------------|
| RPA_{LED} | = Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor | ($E\ L^{-1}\ d^{-1}$) |
| $PFD_{in,LED}$ | = Durchschnittlich in den Photobioreaktor einfallende Quantenstromdichte unter Verwendung des entsprechenden LED-Typs (vgl. Gleichung 5) | ($E\ m^{-2}\ s^{-1}$) |
| $Abs_{Kultur,LED}$ | = Absorption des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor | (-) |
| A_{Kultur} | = Belichtete Hüllfläche der Algensuspension im Photobioreaktor (= die Mantelfläche des Zylinders plus dem halbkugelförmigen Boden der Reaktoröhre und der oberen Grenzfläche der Algensuspension) | (m^2) |
| 16 | = Dauer der Lichtperiode | ($h\ d^{-1}$) |
| 3600 | = Sekunden pro Stunde | ($s\ h^{-1}$) |
| V_{Kultur} | = Volumen der Algensuspension | (L) |
| C | = Biomassegehalt der Algensuspension | ($g\ L^{-1}$) |
| d | = Kultivierungsdauer | (d) |

4.5. Kulturführung

4.5.1. Allgemeines

Für alle Versuche wurde *C. vulgaris* in modifiziertem M-8-Medium (Mandalam & Palsson, 1998; Inhaltsstoffe und Gehalte in Tabelle 4-2) bei einem 16/8 h Tag/Nacht-Rhythmus kultiviert. Die Medientemperatur betrug konstant $25 \pm 0,15\ ^\circ C$, der CO_2 -Gehalt der Begasungsluft betrug konstant $2 \pm 0,05\ Vol.\ %$. Der pH-Wert wurde täglich manuell mit einer Glaselektrode gemessen und bei Bedarf mit Salzsäure bzw. Natriumhydroxid auf 6,5 eingestellt. Die Begasungsrate wurde auf 0,4 L Begasungsluft pro Minute und Reaktor eingestellt, was

Tabelle 4-2: Inhaltsstoffe und Konzentrationen des modifizierten M-8-Mediums

| Inhaltsstoff | Konzentration ($g\ L^{-1}$) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| KNO_3 | 3 |
| KH_2PO_4 | 0,74 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$ | 0,26 |
| $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ | 0,013 |
| Fe EDTA | 0,1816 |
| $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ | 0,5153 |
| $MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$ | 0,013 |
| $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ | $3,58 \cdot 10^{-3}$ |
| $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ | $1,83 \cdot 10^{-3}$ |
| $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |
| H_3BO_3 | 0,01 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |

einem Volumenstrom von ca. 0,3 L Begasungsluft pro Minute und Liter Algensuspension entsprach. Sämtliche Versuche wurden mit einer Optischen Dichte (Extinktion) bei 850 nm (OD_{850}) von 0,1 gestartet, was einem Biomassegehalt von $\sim 0,02 \text{ g L}^{-1}$ entsprach. Alle Messungen der OD_{850} wurden in einem „Jenway 7310 Spectrophotometer“ durchgeführt (Bibby Scientific Ltd., Staffordshire, UK).

4.5.2. Langzeit-Kultivierung

Es wurden 24 Langzeit-Batch-Kultivierungen durchgeführt, bei denen die Algen unter weißen LEDs bei Quantenstromdichten (= $PFD_{in,LED}$, Bestimmung siehe Abschnitt 4.3.2) zwischen 20 und $1000 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bis zur Biomassesättigung der Algensuspension wachsen sollten. Die OD_{850} wurde bei allen Kulturen täglich gemessen. Über die Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung (Gleichung 21) wurde die produzierte Biomasse abhängig von der Kultivierungsdauer (Gleichung 16) berechnet.

4.5.3. Kurzzeit-Kultivierung

Es wurden für jeden LED-Typ eine unterschiedliche Anzahl von Versuchen bei Quantenstromdichten (= $PFD_{in,LED}$) zwischen 50 und $1450 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Die Algen wurden zunächst fünf Tage an die Lichtbedingungen in den Photobioreaktoren adaptiert. Nach der Adaptionsphase wurden die Algensuspensionen wieder auf den Startwert $OD_{850} = 0,1$ mit Kulturmedium verdünnt. In den folgenden fünf Tagen wurde die OD_{850} bei allen Kulturen täglich gemessen. Über die Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung (Gleichung 21) wurde die produzierte Biomasse abhängig von der Kultivierungsdauer (Gleichung 16) berechnet. Weiterhin wurden, soweit möglich, täglich bei allen Kulturen die Gehalte der Photosynthesepigmente Chl a, Chl b und Car bestimmt (Bestimmung der Pigmentgehalte siehe Abschnitt 4.8).

4.6. Erstellung einer Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung

Alle Bezeichnungen für Biomassegehalte in der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf den Algentrockenmassegehalt in der Kultursuspension. Die nicht-invasive Bestimmung der Trockenmasse während der Kultivierung erfolgte über die Messung der OD_{850} der Algensuspension, die über eine Kalibrierfunktion in den Gehalt an Algentrockenmasse umgerechnet wurde. Für die Erstellung der Kalibrierfunktion wurden jeweils 0,5 L

Algensuspension, die unter einem der vier LED-Typen kultiviert wurde, abzentrifugiert, getrocknet und die Trockenmasse gravimetrisch bestimmt. Die OD_{850} -Werte der zu zentrifugierenden Algensuspensionen betragen zwischen 0 und 1. Kulturen mit einer höheren OD_{850} wurden zuvor mit Kulturmedium so weit verdünnt, bis ein Wert unter 1 erreicht wurde. Die Zentrifugation erfolgte schrittweise in 50 ml-Zentrifugenröhrchen bei 4 °C für 5 min bei einem RCF von 2290 in einer Kühlzentrifuge (Universal 320 R, Hettich, Tuttlingen, GER). Die Algenpellets wurden zwei Mal mit vollentsalztem/deionisiertem Wasser (VE-H₂O), gewaschen. Nach dem zweiten Waschschrift wurde das in VE-H₂O resuspendierte Algenpellet in vorgetrocknete (bei 80 °C für 24 h) und gewogene 1,5 mL Eppendorf-Tubes überführt, bei 4 °C für 2 min bei einem RCF von 20620 abzentrifugiert und bei 80 °C für 24 h getrocknet. Anschließend wurden die Eppendorf-Tubes wieder gewogen, das Leergewicht der vorgetrockneten Tubes abgezogen, der Gehalt an Algentrockenmasse in der Algensuspension pro Liter berechnet und dieser über die zuvor gemessene OD_{850} aufgetragen. Es wurde eine Regression der Messwerte durchgeführt, die Gleichung stellt die Kalibrierfunktion dar. Anhand dieser Kalibrierfunktion wurde über die Messung der OD_{850} während der Kultivierung aller Versuchsvarianten der Biomassegehalt C (= Algentrockenmassegehalt) der Algensuspension berechnet. Über Gleichung 16 wurde berechnet, wie viel Biomasse von den Algen durch Photosynthese abhängig von der Kultivierungsdauer (Tage) nach der Animpfung ($d = 0$) produziert wurde.

$$C_{\text{prod}}(d) = C(d) - C(d = 0) \quad 16$$

mit

| | | |
|-------------------|--|----------------------|
| C_{prod} | = Von den Algen durch Photosynthese produzierte Biomasse | (g L ⁻¹) |
| C | = Biomassegehalt der Algensuspension | (g L ⁻¹) |
| d | = Kultivierungsdauer | (d) |

4.7. Erstellung der Wachstumsmodelle

4.7.1. Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen

Es sollte ein generelles Modell für den zeitlichen Verlauf der Biomasseproduktion in Batch-Kulturen von *C. vulgaris* erstellt werden. Für die Modellbildung wurde die Hälfte der Datenreihen der Langzeit-Kultivierungen (Abschnitt 4.5.2) per Zufallsprinzip ausgewählt. Dazu wurden die Datenreihen nummeriert und per Zufallsprinzip die Hälfte der Datenreihen selektiert. Mit der Software SigmaPlot wurden verschiedene Modelle bzw. Gleichungen

getestet, indem diese in die Datenreihen für die produzierte Biomasse (Gleichung 16) gefittet wurden. Es wurde eine Gleichung gesucht, die den allgemeinen, langfristigen zeitlichen Verlauf der Biomasseproduktion möglichst vereinfacht, d.h. nur über die Änderung einer einzigen Variablen in der Modellgleichung, beschreibt.

Die andere Hälfte der Datenreihen wurde zur Evaluierung der Modellgleichung verwendet. Dazu wurde die erstellte Modellgleichung in die nicht zur Modellbildung herangezogenen Datenreihen gefittet und wieder die standardisierten Residuen über die vorkommenden Bezugsgrößen (s.o.) geplottet und die modellierten Biomassegehalte über die gemessenen Biomassegehalte inklusive der Winkelhalbierenden aufgetragen.

4.7.2. Anwendung des generellen Modells auf Kurzzeit-Kultivierungen

Das erstellte Modell für den generellen Wachstumsverlauf wurde auf die Datenreihen für die produzierte Biomasse der Kurzzeit-Kultivierung (Abschnitt 4.5.3) angewendet. Somit wurde das langfristige Wachstum aller Kurzzeit-Kultivierung modelliert. Von diesen modellierten Kurven wurde jeweils die erste Ableitung berechnet. Die Funktionswerte der Ableitungen entsprechen den Steigungen der zuvor modellierten Kurven, also den Wachstumsraten bzw. dem Biomassezuwachs pro Kulturvolumen und Zeit mit der Einheit $\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$.

4.7.3. Wachstumsraten in Abhängigkeit der Photonenabsorptionsraten

Die modellierten Wachstumsraten im Wendepunkt - also die maximalen Wachstumsraten - der Kurzzeit-Kultivierungen wurden abhängig von der jeweiligen Photonenabsorptionsrate der Algenkultur im Photobioreaktor in den jeweils vorhergehenden 24 h für das Licht des jeweiligen LED-Typs (Gleichung 15, Einheit: $\text{E L}^{-1} \text{d}^{-1}$) aufgetragen. Die Datensätze für jeden LED-Typ wurden halbiert. Dazu wurden die jeweiligen Datenpaare aus Wachstumsrate und *RPA* nummeriert und per Zufallsprinzip die Hälfte der Datenpaare selektiert. Zur Erstellung der Modelle wurden mit der einen Hälfte der Datenpunkte des jeweiligen LED-Typs mit der Software SigmaPlot Regressionen durchgeführt, die den Zusammenhang von Wachstumsrate und *RPA* mathematisch beschreiben. Die berechneten Regressionsgleichungen stellen die Modelle für die maximalen Wachstumsraten unter den verschiedenen LED-Typen dar.

Die Validierung der Modelle erfolgte anhand der nicht zur Modellerstellung verwendeten anderen Hälfte des Datensatzes, indem die gemessenen maximalen Wachstumsraten gegen die über die Regressionsgleichungen modellierten Wachstumsraten aufgetragen wurden.

Es wurden weiterhin die Photonenabsorptionsraten (Einheit: $E L^{-1} d^{-1}$) ins Verhältnis zur Wachstumsrate (Einheit: $g L^{-1} d^{-1}$) der Kurzzeit-Kultivierungen gesetzt. Über die Annahme eines konstanten Kohlenstoffgehalts der Algentrockenmasse führte dies zu der Photoneneffizienz in Form von absorbierten Photonen pro fixiertem CO_2 ($E mol^{-1}$), welche für die verschiedenen LED-Typen abhängig von der jeweiligen Photonenabsorptionsrate aufgetragen wurden. Es wurde ein mittlererer Kohlenstoff-Masseanteil der Algentrockenmasse bei *C. vulgaris* von 45 % angenommen (nach Du *et al.* 2013 und Belotti *et al.* 2014).

4.8. Bestimmung der Pigmentgehalte

Während der Kurzzeit-Kultivierungen (Abschnitt 4.5.3) wurde täglich der Gehalt an Photosynthesepigmenten bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nach der Methode von Röbbelen 1957. Für die Pigmentbestimmung wurde diejenige Menge an Algensuspension in 2 ml Eppendorf-Tubes abzentrifugiert, sodass das Pellet aus insgesamt ca. 1,3 mg Algentrockenmasse bestand. Die Zentrifugation erfolgte bei 4 °C und einem *RCF* von 20620 in der Kühlzentrifuge Hettich Universal 320 R. Die Bestimmung der Trockenmasse erfolgte über die Messung der OD_{850} der Algensuspension und die Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung (Gleichung 21). Der Überstand nach der Zentrifugation wurde dekantiert und es wurden 1 ml Aceton 85 %, eine Spatelspitze $CaCO_3$ und ca. 0,7 g Keramikkügelchen (Ceramic Beads extra hard, Durchmesser 1,2 - 1,4 mm, soilGEN, Aachen, GER) dazugegeben. Die Tubes wurden 20 min bei 2850 rpm in einem Homogenisator (Disruptor Genie Digital, Scientific Industries, Bohemia, USA) homogenisiert. Anschließend wurde der Inhalt der Tubes in 15 ml-Zentrifugenröhrchen überführt und weitere 6 ml Aceton 85 % hinzugegeben. Die Zentrifugenröhrchen wurden 60 min bei 4 °C inkubiert. Danach wurden die Röhrchen 5 min bei 4 °C und einem *RCF* von 2290 zentrifugiert und anschließend die Extinktion des Überstands (E_λ) bei $\lambda = 663, 644$ und 452 und 453 nm gemessen. Die Pigmentgehalte pro Liter Aceton wurden über Gleichung 17 (Chl a), Gleichung 18 (Chl b) und Gleichung 19 (Car) berechnet (Röbbelen 1957).

$$C_a = (10,3 \cdot E_{663} - 0,918 \cdot E_{644}) \cdot 10^{-3} \quad 17$$

$$C_b = (19,7 \cdot E_{644} - 3,87 \cdot E_{663}) \cdot 10^{-3} \quad 18$$

$$C_c = (4,76 \cdot E_{452,5} - 0,226 \cdot (C_a + C_b)) \cdot 10^{-3} \quad 19$$

mit

$$C_a, C_b, C_c = \text{Konzentration an Chl a, Chl b bzw. Car im Pigmentextrakt} \quad (\text{g L}^{-1})$$

$$E_\lambda = \text{Extinktion des Pigmentextrakts bei den Wellenlängen } \lambda \text{ (s.o.)} \quad (-)$$

Die Pigmentgehalte pro Liter Aceton wurden über Gleichung 20 in die Pigmentgehalte pro g Algentrockenmasse umgerechnet.

$$C_{\text{Chl a}}, C_{\text{Chl b}}, C_{\text{Car}} = \frac{C_a, C_b, C_c \cdot V_{\text{Extrakt}}}{TM} \quad 20$$

mit

$$C_{\text{Chl a}}, C_{\text{Chl b}}, C_{\text{Car}} = \text{Konzentration an Chl a, Chl b bzw Car in der abzentrifugierten Algentrockenmasse} \quad (\text{g g}^{-1})$$

$$C_a, C_b, C_c = \text{Konzentration an Chl a, Chl b bzw Car im Pigmentextrakt} \quad (\text{g L}^{-1})$$

$$V_{\text{Extrakt}} = \text{Volumen des Pigmentextrakts} \quad (\text{L})$$

$$TM = \text{(Abzentrifugierte) Algentrockenmasse} \quad (\text{g})$$

4.9. Messung des Kohlenstoffdioxidgehalts der Kultursuspension

Am Ende der Kurzzeit-Kultivierungen wurde bei sechs Versuchsvarianten unter weißen LEDs bei Quantenstromdichten (= $PF_{D_{in,LED}}$) zwischen 250 und 1100 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ die Konzentration des gelösten CO_2 in der Kultursuspension gemessen. Die Messung wurde mit einer „Orion 9502BNWP Kohlendioxid-Elektrode“, angeschlossen an ein „Orion Star A324 portable pH/ISE Meter“ (beide Fa. Thermo Scientific, Waltham, USA), durchgeführt. Als CO_2 -Standard zur Kalibrierung der Elektrode wurde der „Carbon Dioxide Standard 0,1 M NaHCO_3 “ (Fa. Thermo Scientific) verwendet. Die Kalibrierungslösungen bestanden aus einer Verdünnungsreihe mit den Konzentrationen 5, 50 und 500 ppm CO_2 .

5. Ergebnisse

5.1. Belichtungssystem

In Abbildung 5-1 sind die Emissionsspektren der verschiedenen LED-Typen aufgetragen. Die gemessenen peak-Wellenlängen der blauen und roten LEDs stimmen mit den Herstellerangaben (vgl. Tabelle 4-1) überein. Bei der grünen LED wurde eine peak-Wellenlänge von 515 nm statt der vom Hersteller angegebenen 530 nm gemessen. Weiterhin ist das Reflexionsspektrum der Rettungsfolie und des in Abschnitt 4.3.2

erwähnten schwarzen Tonkartons aufgetragen. Bei 400 nm beträgt die Reflexion der Rettungsfolie knapp 100 %, danach fällt die Reflexion gleichmäßig auf etwa 90 % bei 700 nm ab. Das Licht der blauen LED wird demnach am besten von der Rettungsfolie reflektiert, das Licht der roten LED am schlechtesten. Die Reflexion des schwarzen Tonkartons liegt relativ gleichmäßig über den gesamten Wellenlängenbereich von 400 – 700 nm bei unter 5 %.

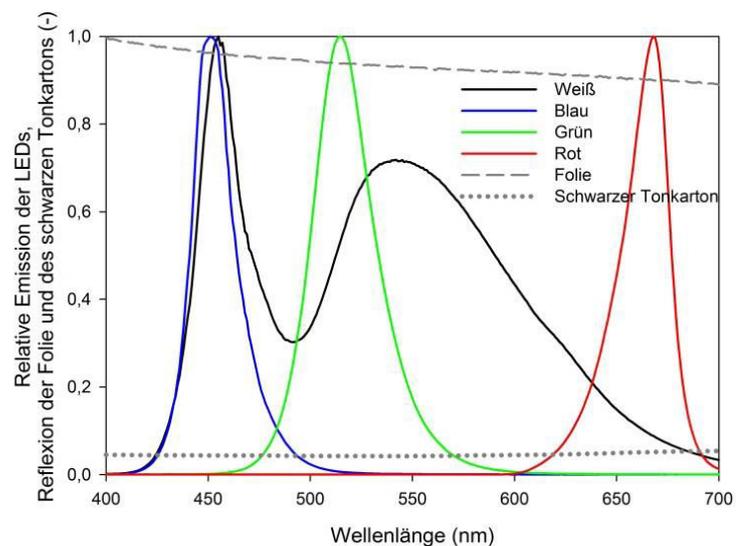


Abbildung 5-1: Relative Intensität der verwendeten LED-Typen normiert auf die peak-Wellenlänge, Reflexionsspektrum der Rettungsfolie und des schwarzen Tonkartons

5.2. Charakteristik des Lichtsensors

5.2.1. Richtungsabhängigkeit

In Abbildung 5-2 sind die mit dem LI-193 gemessenen Werte für die Quantenstromdichte abhängig von den unterschiedlichen Positionen der Lichtquelle S_n ($n = 1 - 15$) gezeigt (vgl. Abbildung 4-6). Wird die Lichtquelle radial um die Gehäuseachse rotiert, bleiben die Messwerte nahezu konstant. Dabei wurden am Punkt S_1 die höchsten Quantenstromdichten gemessen. Je höher n , desto niedriger die Messwerte. Die Ergebnisse in Abbildung 5-2 ermöglichen eine andere Darstellung der Messwerte. In Abbildung 5-3 sind die Herstellerangaben (a) und die Mittelwerte der Messreihen an den Positionen S_1 bis S_{15} (b) in einem Polardiagramm dargestellt. S_{16} wurde mit Hilfe von (a) interpoliert. Die Kurven für die

Herstellerangaben und die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Sensitivitäten verlaufen ähnlich, wobei die Herstellerangaben für die Sensitivität durchweg höher sind als die empirisch gemessenen Sensitivitäten. Im Bereich des Gehäuses/Kabelanschlusses sind die Unterschiede am größten.

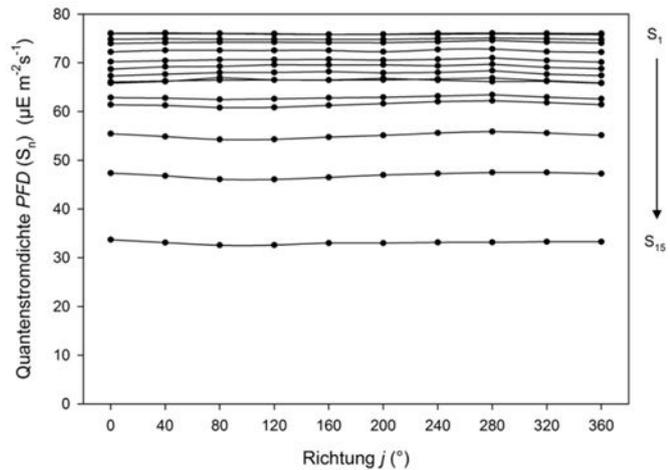


Abbildung 5-2: Gemessene Quantenstromdichte $PF D (S_n)$ an den verschiedenen Punkten S_1 bis S_{15} aus den unterschiedlichen Richtungen j . Vgl. Abbildung 4-6

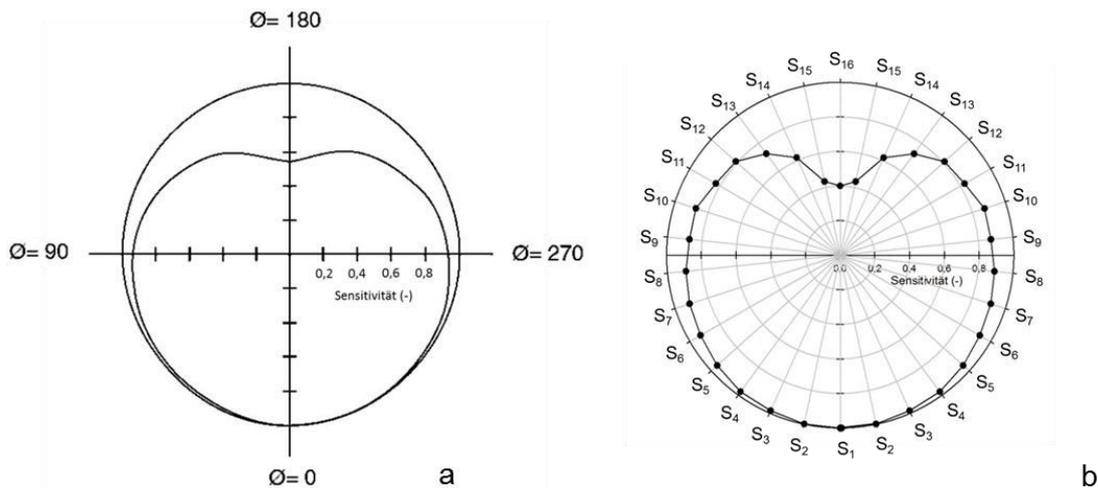


Abbildung 5-3: Herstellerangabe zur Richtungsabhängigkeit (a) und gemessene Richtungsabhängigkeit (b) des sphärischen Quantenstromsensors LI-193. Die Darstellung entspricht einem vertikalen Querschnitt der Sensorsphäre (äußerer Kreis) mit dem Kabelanschluss bei $\varnothing = 180$ (a) bzw. S_{16} (b) und der Sensitivität des Sensors für das Licht, welches aus um den Mittelpunkt des Sensors radial um den Mittelpunkt der Sensorsphäre rotierten Einfallswinkeln auf den Sensor trifft (innere Kurve) (a verändert nach LICOR [1]).

Die Richtungsabhängigkeit S_R , also der vom Sensor *gemessene* Anteil der auf den Sensor *einfallenden* Quantenstromdichte, wurde berechnet als Flächeninhalt der inneren Kurve in Abbildung 5-3 b (vgl. Gleichung 3). Die Richtungsabhängigkeit S_R beträgt 0,78155. Zur Bestimmung der Quantenstromdichte in den Reaktorröhren wurde jeder mit dem LI-193 gemessene Wert durch die Richtungsabhängigkeit $S_R = 0,78155$ dividiert.

5.2.2. Wellenlängensensitivität und Korrekturfaktoren

Die allgemeine Herstellerangabe für die Wellenlängenabhängigkeit der LI-COR Quantenstromsensoren aus einer Produktbroschüre ist in Abbildung 5-4 dargestellt. In Abbildung 5-5 sind die typische, d.h. durchschnittliche, Wellenlängensensitivität der LI-COR Quantenstromsensoren und die während der Kalibrierung im Herstellungsprozess gemessenen tatsächlichen Sensitivitäten der explizit in der vorliegenden Arbeit verwendeten Quantenstromsensoren dargestellt. Die beiden Darstellungen unterscheiden sich teilweise deutlich. Für alle Sensoren gilt, dass die Sensitivität bei Wellenlängen < 415 nm und > 690 nm stark abfällt. Jeder Sensor besitzt eine Seriennummer, anhand derer die Daten für die Wellenlängensensitivität vom Hersteller zugeordnet und übermittelt werden konnten. Die dargestellten Sensitivitäten für den LI-190 und LI-193 in Abbildung 5-5 gelten daher nur für diese beiden in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sensoren bzw. weitere Sensoren mit der gleichen Seriennummer.

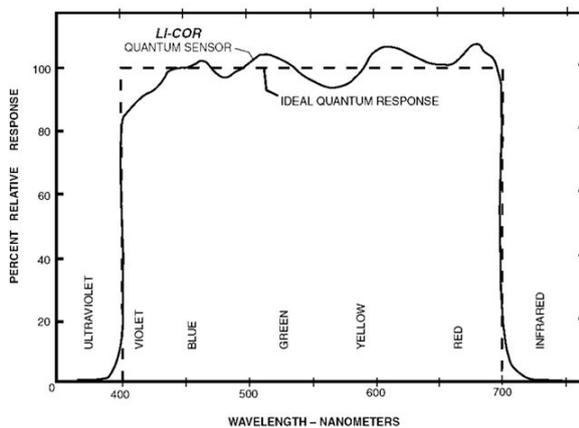


Abbildung 5-4: Allgemeine Herstellerangabe für die Wellenlängensensitivität der LI-COR Quantenstromsensoren (verändert nach LICOR [2])

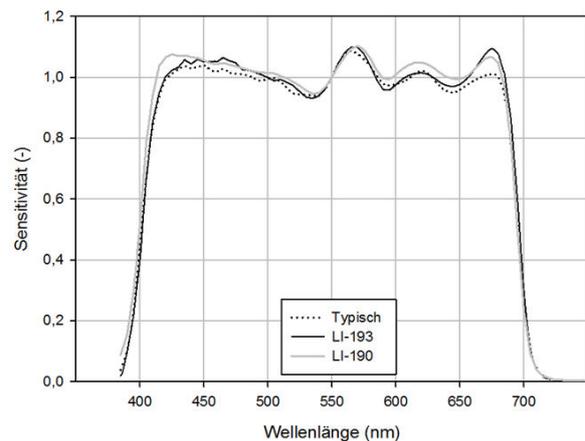


Abbildung 5-5: Typische Wellenlängensensitivität von LI-COR Quantenstromsensoren und spezifische Wellenlängensensitivitäten der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Quantenstromsensoren (LICOR [3])

Aus den spezifischen Wellenlängensensitivitäten der verwendeten Quantenstromsensoren LI-190 und LI-193 und den charakteristischen Emissionsspektren der verwendeten LED-Typen (Abbildung 5-1) ergibt sich für jeden Quantenstromsensor ein spezifischer Korrekturfaktor ($K_{f_{LI-190}}$ bzw. $K_{f_{LI-193}}$) abhängig vom LED-Typ (siehe Tabelle 5-1, Berechnung über Gleichung 4). Bei Werten über 1 unterschätzt der Quantenstromsensor die Quantenstromdichte des

Tabelle 5-1: Korrekturfaktoren für die verwendeten Quantenstromsensoren LI-190 und LI-193 abhängig von den Lichtspektren der verwendeten LEDs

| | $K_{f_{LI-190}}$ | $K_{f_{LI-193}}$ |
|----------|------------------|------------------|
| LED weiß | 0,9778 | 0,9880 |
| LED blau | 0,9495 | 0,9540 |
| LED grün | 1,0075 | 1,0211 |
| LED rot | 0,9859 | 0,9965 |

entsprechenden Lichtspektrums, bei Werten unter 1 wird die Quantenstromdichte überschätzt.

5.3. Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung

In Abbildung 5-6 sind die Trockenmassegehalte der Algensuspension über die OD_{850} aufgetragen (Datenpunkte, in den Farben des entsprechenden LED-Typs, unter dem die Algensuspensionen kultiviert wurden). Die berechnete Regression (Gleichung 21) ist als Kurve eingezeichnet und stellt die Kalibrierfunktion dar.

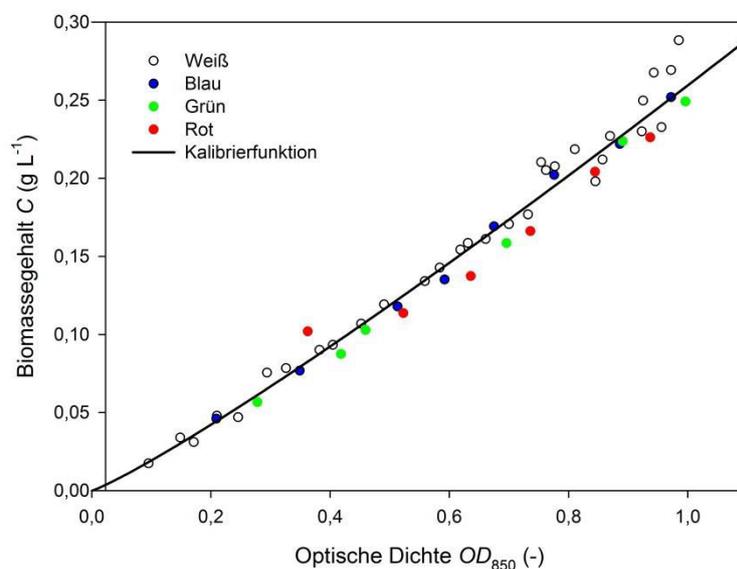


Abbildung 5-6: Biomassegehalte der Algensuspension C abhängig von der Optischen Dichte bei 850 nm. Die Farben kennzeichnen den LED-Typ, unter dem die Algensuspensionen für die Kalibrierfunktion kultiviert wurden.

$$C = (0,2595 \cdot OD_{850}^{1,1277}) \cdot Vf \quad 21$$

mit

- C = Biomassegehalt (= Algentrockenmassegehalt) der Algensuspension (g L⁻¹)
- OD_{850} = Optische Dichte (= Extinktion) der Algensuspension bei 850 nm (-)
- Vf = Verdünnungsfaktor = Volumen der gemessenen Probe geteilt durch das Volumen der entnommenen Kultursuspension (-)

Über die Kalibrierfunktion wurden sämtliche Bestimmungen des Trockenmassegehalts in den Algensuspensionen durchgeführt. Suspensionen mit einer OD_{850} größer 1 wurden mit Kulturmedium verdünnt bis ein Wert zwischen 0 und 1 erreicht wurde. Das Ergebnis wurde

mit dem entsprechenden Verdünnungsfaktor multipliziert, um den Trockenmassegehalt der unverdünnten Kultursuspension zu erhalten.

5.4. Lichtbedingungen innerhalb der Photobioreaktoren

5.4.1. Einfallende Quantenstromdichten

In Abbildung 5-7 ist beispielhaft ein typischer Verlauf von $PF_{LED}(h)$ in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre unter Verwendung der weißen LEDs bei einer Auskleidung der Reaktorumhausung mit Rettungsfolie und schwarzem Tonkarton dargestellt. Die Stromversorgung und somit die Lichtemission der LEDs war bei beiden Messreihen identisch. Die Quantenstromdichte ist für beide Auskleidungsmaterialien in der Mitte der Reaktorröhre (in ca. 18 cm Höhe) maximal. Darüber und darunter fallen die Quantenstromdichten relativ gleichmäßig ab. Bei einer Auskleidung mit schwarzem Tonkarton wurden maximal $488 \mu E m^{-2} s^{-1}$, bei einer Auskleidung mit Rettungsfolie wurden bis zu $1016 \mu E m^{-2} s^{-1}$ gemessen (Reflexionsspektren beider Auskleidungsmaterialien in Abbildung 5-1). In Tabelle 5-2 sind die Anteile der Lichtemission der LEDs und der Reflexion der Rettungsfolie (Gleichungen 6 und 7) an den einfallenden Quantenstromdichten in den Reaktorröhren für die verschiedenen LED-Typen aufgelistet.

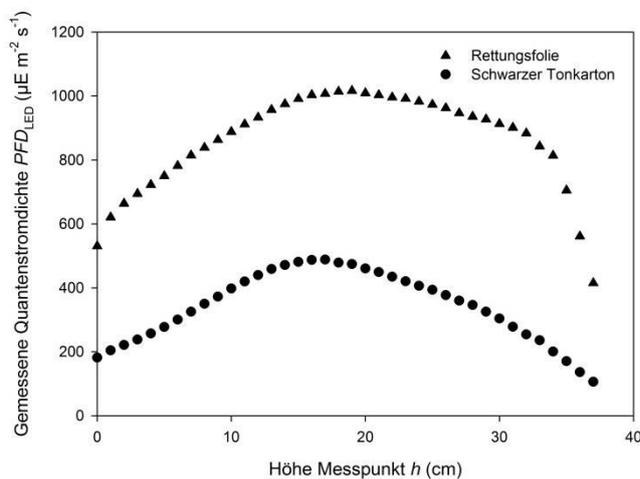


Abbildung 5-7: Typischer Verlauf für die gemessenen Quantenstromdichten ($= PF_{LED}(h)$) in einer mit Wasser gefüllten Reaktorröhre bei unterschiedlichen Auskleidungsmaterialien der Reaktorumhausung. Lichtquellen = weiße LEDs.

Tabelle 5-2: Anteile der Lichtemission der LEDs ($= PF_{em,LED}$) und der Reflexion der Rettungsfolie ($= PF_{refl,LED}$) an der in den mit Wasser gefüllten Reaktorröhren herrschenden Quantenstromdichte ($= PF_{in}$) für die verschiedenen LED-Typen

| LED-Typ | $PF_{em,LED} (-)$ | $PF_{refl,LED} (-)$ |
|---------|-------------------|---------------------|
| Weiß | 0,398 | 0,602 |
| Blau | 0,388 | 0,612 |
| Grün | 0,397 | 0,603 |
| Rot | 0,423 | 0,577 |

Demnach resultierte die in den mit Wasser gefüllten Reaktorröhren herrschende Quantenstromdichte bei einer Auskleidung mit Rettungsfolie nur zu ca. 40 % aus der direkten Lichtemission der LEDs. Etwa 60 % der Quantenstromdichte resultieren aus der Reflexion der Photonen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhren. Dieses Verhältnis gilt sowohl für das weiße als auch für das grüne LED-Licht aufgrund der nahezu identischen Reflexionsgrade der Rettungsfolie für diese beiden LED-Typen (vgl. Abbildung 5-1). Bei blauem Licht erhöht sich der Anteil des reflektierten Lichts an der in der Reaktorröhre gemessenen Quantenstromdichte auf etwas über 61 % als Resultat der geringfügig höheren Reflexion des blauen LED-Lichts durch die Rettungsfolie, bei rotem Licht verringert sich dieser Anteil auf ca. 58 %. Bei allen LED-Typen wird die Quantenstromdichte durch Verwendung der Rettungsfolie als Auskleidungsmaterial der Reaktorumhausung mehr als verdoppelt im Vergleich zu einer Auskleidung mit schwarzem Tonkarton.

Die Auflösung von Gleichung 8 für $x = 10$ ergibt für alle LED-Typen einen Wert $PF_{D_{in,appr,LED}}$ von über 0,99. In Abbildung 5-8 ist $PF_{D_{in,appr,LED}}$ für die verschiedenen LED-Typen abhängig von der Anzahl der Durchgänge der Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre (x) grafisch dargestellt.

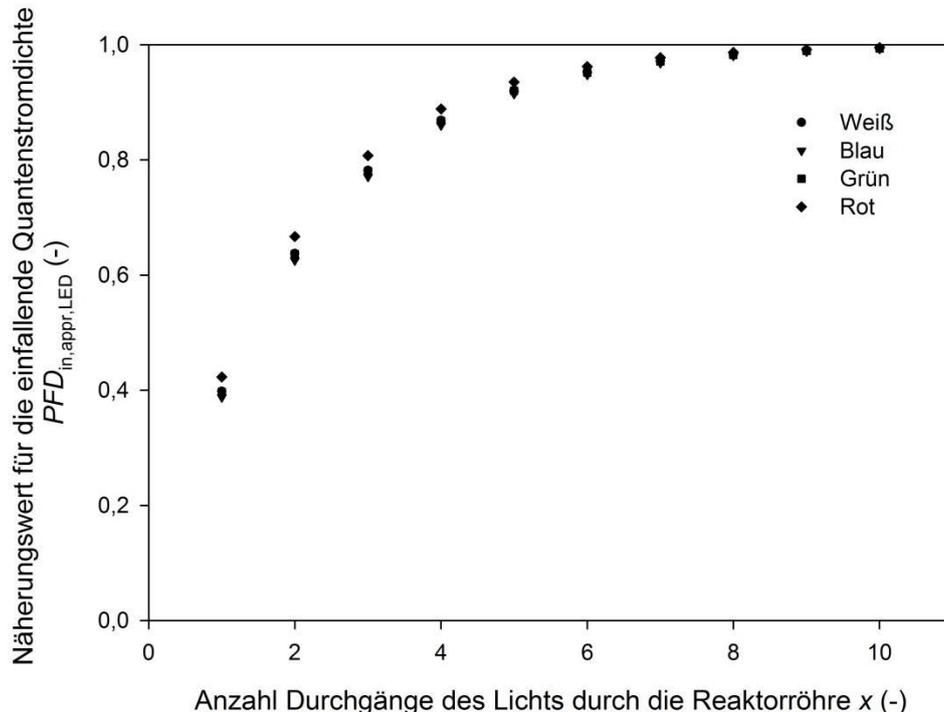


Abbildung 5-8: Näherungswert für die einfallende Quantenstromdichte $PF_{D_{in,appr,LED}}$ für die verschiedenen LED-Typen abhängig von der Anzahl der Durchgänge der Photonen durch die Reaktorröhre und Reflexionen an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre ($= x$)

Die Werte für $PF_{in,appr,LED}$ bei weißem, blauem und grünem Licht verlaufen auf sehr ähnlichem Niveau. Die Werte für rotes Licht verlaufen aufgrund des geringsten Reflexionsgrads der Rettungsfolie für das rote Lichtspektrum im Vergleich zu den anderen Lichtspektren etwas höher. Hier ist der Anteil der Lichtemission der LEDs an der Quantenstromdichte in den Reaktorröhren höher, d.h. ein größerer Anteil des Lichts in den Reaktorröhren resultiert aus der direkten Emission der LEDs; der Anteil des reflektierten Lichts ist geringer im Vergleich zu den anderen LED-Typen.

5.4.2. Transmissions- und Absorptionseigenschaften der Algen

In Abbildung 5-9 sind die Anteile des Spektrums des reinen LED-Lichts und vier der Spektren des durch unterschiedliche Biomassen in der Schicht zwischen LED und Messkopf transmittierten Lichts pro nm für die verschiedenen LED- dargestellt. Die Fläche unter jeder dieser Kurven ergibt den Wert 1. Mit zunehmender Biomasse zwischen weißer LED und Messkopf nimmt der Blauanteil des weißen LED-Lichts (der Bereich zwischen ca. 400 und 500 nm) ab und geht bei weiter ansteigender Biomasse gegen Null. Der Anteil des grünen Lichts (ca. 500 – 600 nm) hingegen wird mit ansteigender Biomasse immer größer. Bei hohen Biomassen ist im PAR-Bereich (400 – 700 nm) lediglich das zweite Maximum des weißen LED-Lichtspektrums bei ca. 540 nm vorhanden. Auffällig ist, dass, je stärker die beschriebenen Effekte auftreten, der Anteil an Strahlung im Nahinfrarotbereich (NIR-Strahlung) bei ca. 700 – 800 nm mit steigender Biomasse zunimmt.

Unter blauen LEDs sind die gleichen Effekte wie unter weißen LEDs zu beobachten: Mit zunehmender Biomasse nimmt der Anteil des blauen Lichts ab und geht bei weiter ansteigender Biomasse gegen Null, der Anteil im Bereich von 500 – 600 nm steigt, wobei die blaue LED kaum Licht in diesem Bereich emittiert. Je stärker die beschriebenen Effekte auftreten, desto stärker steigt auch hier bei hohen Biomassen der Anteil im NIR-Bereich zwischen 700 und 800 nm an.

Bei grünem LED-Licht verschiebt sich das Lichtspektrum mit zunehmender Biomasse nur um ca. 15 nm leicht nach rechts auf der x-Achse, der peak wird insgesamt etwas schmaler. Auch hier steigt mit zunehmender Biomasse der Anteil im NIR-Bereich.

Die Änderung des roten Lichtspektrums ist im Grunde ähnlich wie die Änderung des blauen Lichtspektrums: Mit zunehmender Biomasse nimmt die Höhe der Kurve ab (hier mit leichter

Verschiebung nach links auf der x-Achse) mit gleichzeitigem Anstieg der Anteile im NIR-Bereich.

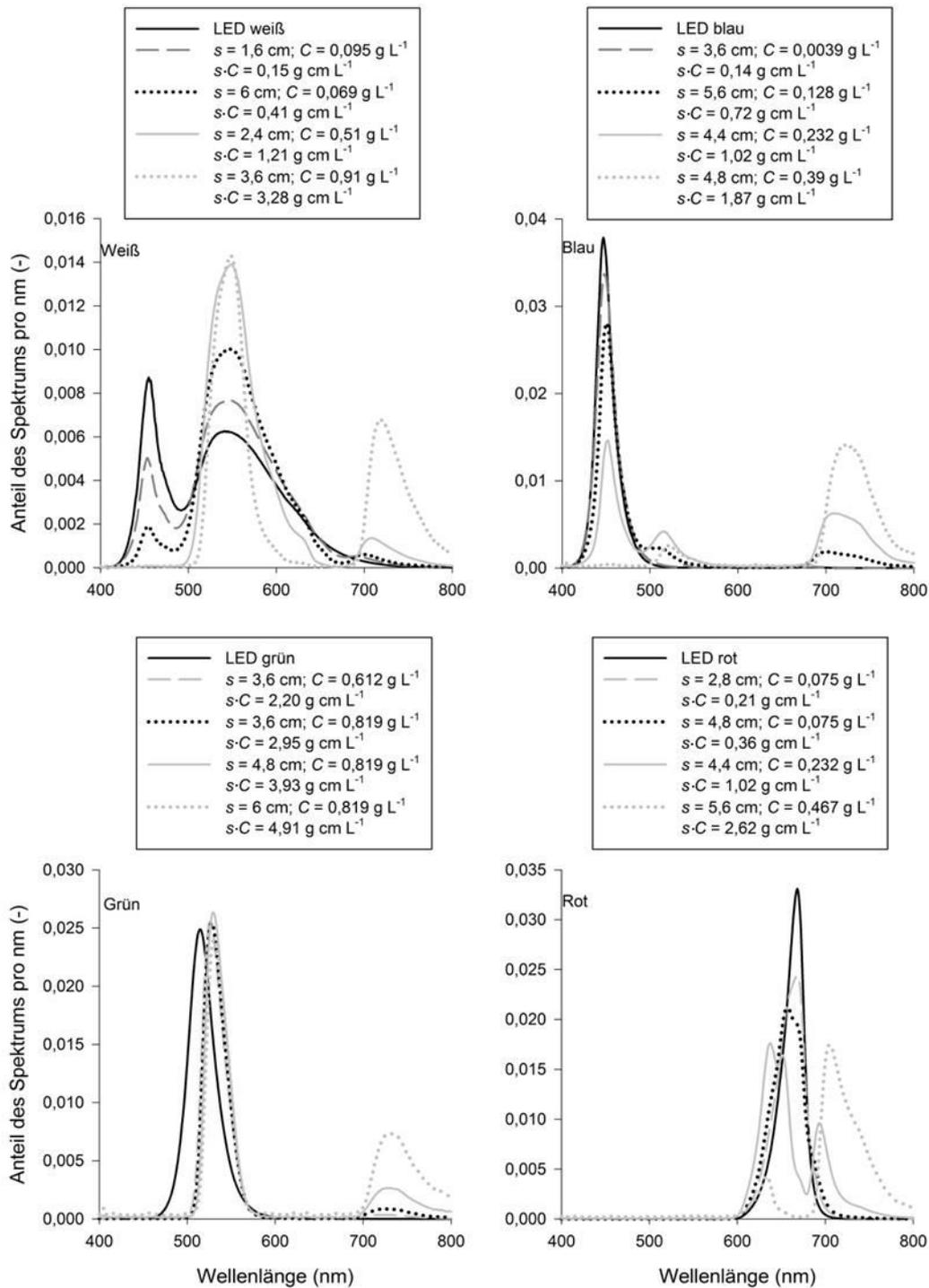


Abbildung 5-9: Anteile des Spektrums des reinen LED-Lichts (durchgezogene schwarze Kurven) und die Spektren des durch unterschiedliche Biomassen in der Schicht zwischen LED und Messkopf transmittierten Lichts pro nm

Aus den von den verschiedenen LED-Typen emittierten und anschließend von den Algensuspensionen transmittierten Quantenströmen abhängig von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt der Algensuspension C und der charakteristischen Wellenlängensensitivität des Quantenstromsensors LI-190 (vgl. Abbildung 5-5) ergeben sich die über Gleichung 4 und 9 berechneten Korrekturfaktoren $Kf_{LED,LI-190}(s,C)$ für jeden LED-Typ. Der Verlauf von $Kf_{LED,LI-190}(s,C)$ ist beispielhaft für die weiße LED in Abbildung 5-10 dargestellt, die Kurven für die anderen LED-Typen sind nicht gezeigt.

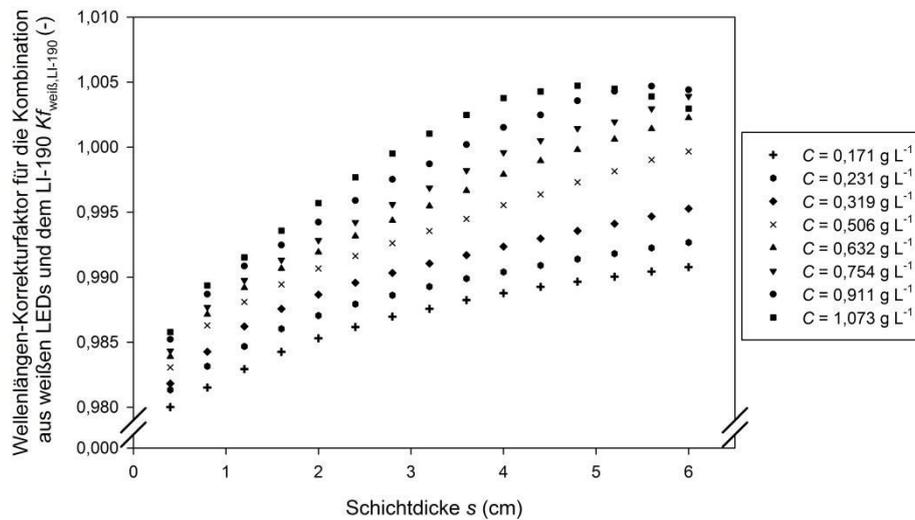


Abbildung 5-10: $Kf_{LED,LI-190}$ (= Wellenlängenkorrekturfaktor für die Kombination aus weißen LEDs und dem LI-190) abhängig von der Schichtdicke s und dem Biomassegehalt der Algensuspension C .

$Kf_{LED,LI-190}(s,C)$ steigt sowohl mit größer werdender Schichtdicke s als auch mit zunehmendem Biomassegehalt der Algensuspension C . $Kf_{LED,LI-190}(s \cdot C)$, berechnet über Gleichung 10 und in dieser Form für jeden LED-Typ nur noch abhängig von einem Faktor (Biomasse pro Schicht; $s \cdot C$) ist in Abbildung 5-11 für alle LED-Typen aufgetragen. Die Ordinatenabschnitte, also die Werte in Wasser ohne Biomasse, sind die über Gleichung 4 berechneten Werte aus Tabelle 5-1. $Kf_{LI-190}(s \cdot C)$ steigt für die weißen, grünen und roten LEDs mit zunehmender Biomasse leicht an, ab ca. 1,5 g Biomasse pro Schicht bleiben die Werte nahezu konstant. $Kf_{LI-190}(s \cdot C)$ für die blaue LED zeigt als einzige Kurve einen sigmoidalen Verlauf, auch hier bleiben die Werte für Biomassen ab 1,5 g pro Schicht konstant.

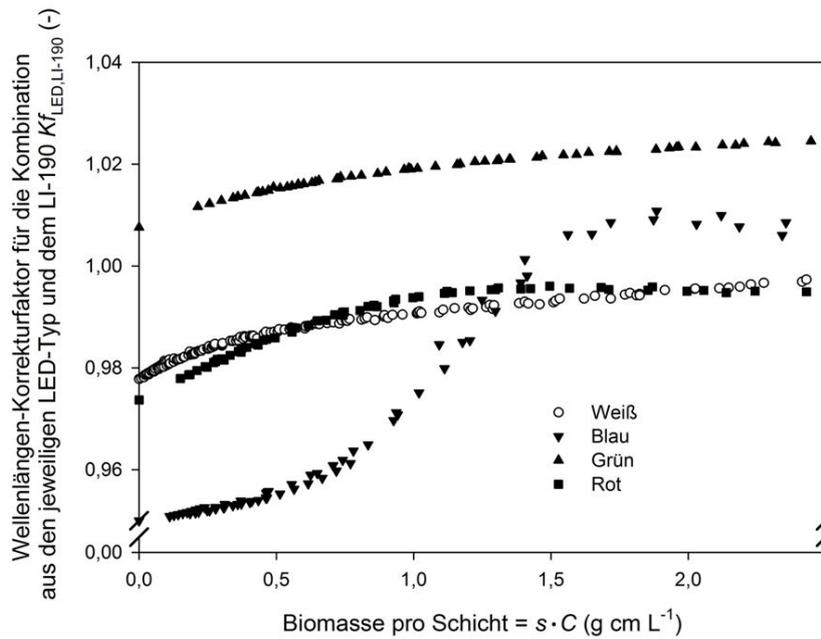


Abbildung 5-11: $K_{f_{LI-190\ 190}}$ (= Wellenlängenkorrekturfaktor für die Kombination aus den jeweiligen LED-Typen und dem LI-190) für die vier LED-Typen Weiß, Blau, Grün und Rot abhängig von der Biomasse pro Schicht

In Abbildung 5-12 ist beispielhaft die über Gleichung 11 berechnete Lichttransmissionen Tr_{LED} abhängig von unterschiedlichen Schichtdicken s und Biomassegehalten der Algensuspension C für die weiße LED dargestellt, die Kurven für die übrigen LED-Typen sind nicht gezeigt. Die Lichttransmission nimmt ab, je höher die Schichtdicke s und der Biomassegehalt der Algensuspension C sind.

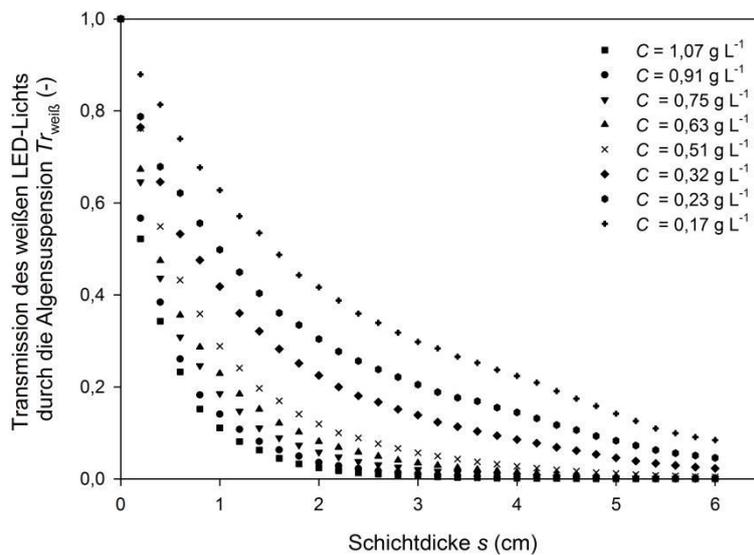


Abbildung 5-12: Transmission des weißen LED-Lichts durch die Algensuspension $Tr_{weiß}$ abhängig von unterschiedlichen Schichtdicken s und Biomassegehalten der Algensuspension C

In Abbildung 5-13 sind die über Gleichung 12 berechneten Lichttransmissionen Tr_{LED} abhängig von der Schichtdicke s multipliziert mit dem Biomassegehalt C der Algensuspension, also abhängig von der Biomasse pro Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor, für alle LED-Typen grafisch dargestellt. Die farbigen Kurven stellen die errechneten Regressionen für jeden LED-Typ dar (Gleichungen 22 bis 25).

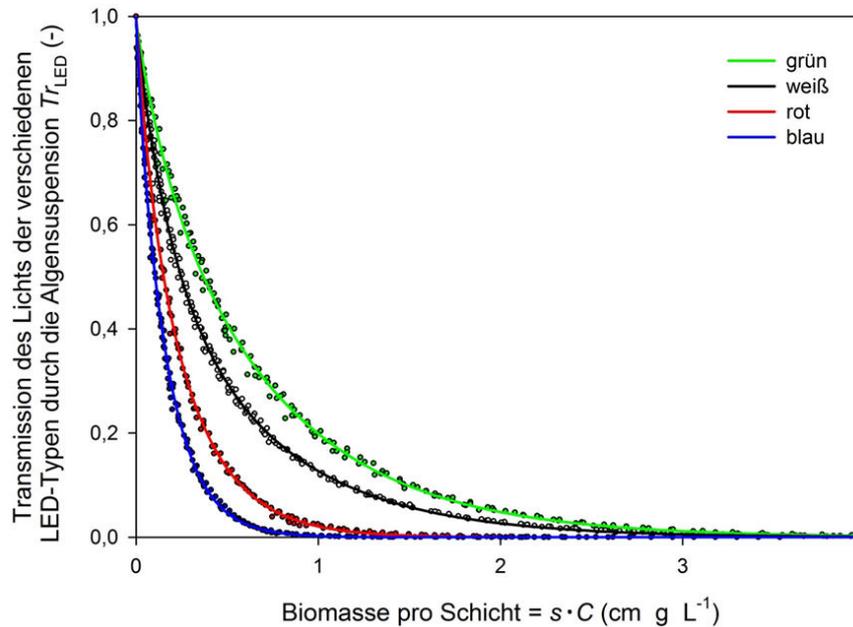


Abbildung 5-13: Transmission des Lichts der verschiedenen LED-Typen durch die Algensuspension Tr_{LED} abhängig von der Biomasse in der Schicht zwischen LED und Quantenstromsensor. Über Gleichung 12 berechnete Werte als Datenpunkte, Regressionen als durchgezogene Linien.

$$Tr_{weiss}(s \cdot C) = 0,5889 \cdot e^{-1,5443 \cdot s \cdot C} + 0,395 \cdot e^{-5,5991 \cdot s \cdot C} \quad 22$$

$$Tr_{blau}(s \cdot C) = 0,0608 \cdot e^{-49,6083 \cdot s \cdot C} + 0,9372 \cdot e^{-5,9804 \cdot s \cdot C} \quad 23$$

$$Tr_{gruen}(s \cdot C) = 0,176 \cdot e^{-6,293 \cdot s \cdot C} + 0,8147 \cdot e^{-1,4116 \cdot s \cdot C} \quad 24$$

$$Tr_{rot}(s \cdot C) = 0,8381 \cdot e^{-3,6955 \cdot s \cdot C} + 0,1609 \cdot e^{13,398 \cdot s \cdot C} \quad 25$$

(Bezeichnungen entsprechend Gleichung 12)

Die Ergebnisse zeigen, dass Licht der blauen LEDs bei gleicher Biomasse in der Schicht am stärksten absorbiert wird, gefolgt von rot und weiß. Grünes Licht wird am stärksten transmittiert.

5.4.3. Lichtabsorption durch die Algen im Photobioreaktor

In Abbildung 5-14 sind die Biomassegehalte der Algensuspensionen C für jeweils drei Varianten der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Kurzzeit-Kultivierungen jedes LED-Typs auf der primären y-Achse dargestellt. Es wurden jeweils die niedrigste, die höchste und eine

mittlere Quantenstromdichte $PF_{in,LED}$ ausgewählt. Auf der sekundären y-Achse sind die Lösungen für die Lichtabsorption durch die Algenkultur im Photobioreaktor $Abs_{Kultur,LED}$ (C) (Gleichung 14) der entsprechenden Varianten aufgetragen.

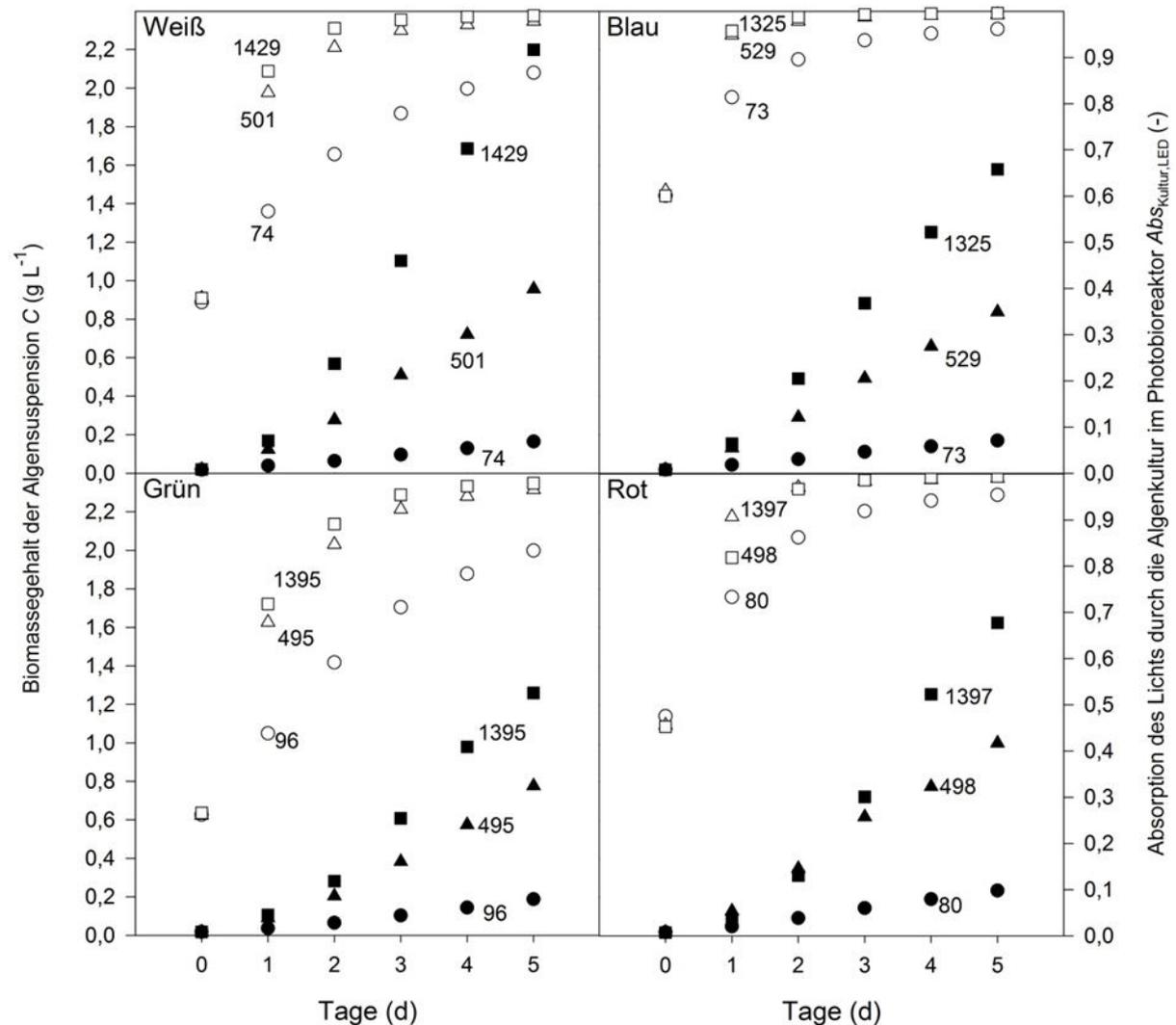


Abbildung 5-14: Biomassegehalt der Algensuspensionen C (primäre y-Achse, gefüllte Datenpunkte) und Absorption des Lichts durch die Algenkultur im Photobioreaktor $Abs_{Kultur,LED}$ (sekundäre y-Achse, ungefüllte Datenpunkte) von drei verschiedenen Varianten bei unterschiedlich hohen einfallenden Quantenstromdichte $PF_{in,LED}$ (durch die Zahlen in den Diagrammen gekennzeichnet) unter den verschiedenen LED-Typen über die Zeit.

Am Tag der Animpfung (Tag 0) ist $Abs_{Kultur,LED}$ (C) jeweils für die drei Varianten eines LED-Typs gleich hoch, da alle Varianten mit dem gleichen Biomassegehalt C der Algensuspension gestartet wurden. Unter grünen LEDs wird am wenigsten des in die Reaktorröhren einfallenden Lichts absorbiert, die Lichtabsorption am Tag der Animpfung beträgt knapp 30 % der einfallenden Quantenstromdichte $PF_{in,LED}$. Unter weißen LEDs werden etwa 40 %, unter roten LEDs knapp 50 % der einfallenden Quantenstromdichte PF_{in} am Tag der Animpfung von den Algen absorbiert. Unter blauen LEDs ist die Lichtabsorption am Tag der

Animpfung mit ca. 60 % am höchsten. Die Ergebnisse gehen einher mit der in Abbildung 5-13 dargestellten Lichttransmission der Algensuspension für die verschiedenen LED-Typen. Unter blauen LEDs wird bereits nach zwei Tagen bei der niedrigsten Quantenstromdichte, also bei Biomassegehalten von weniger als $0,1 \text{ g L}^{-1}$, etwa 90 % des in die Reaktorröhren einfallenden Lichts absorbiert. Unter grünen LEDs werden erst bei Biomassegehalten von ca. $0,3 \text{ g L}^{-1}$ etwa 90 % des einfallenden Lichts absorbiert. Unter allen LEDs-Typen wird nach drei Tagen ab der mittleren Quantenstromdichte über 95 % des einfallenden Lichts absorbiert.

$Abs_{\text{Kultur,LED}}(C)$ wurde bei jeder Versuchsvariante für jeden Tag berechnet und ist wichtiger Bestandteil zur Berechnung der Photonenabsorptionsrate über Gleichung 15.

5.5. Wachstumsmodelle

5.5.1. Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen

5.5.1.1. Modellbildung

In Abbildung 5-15 ist die produzierte Biomasse (Gleichung 16) der zur Modellbildung herangezogenen Datenreihen der Langzeit-Kulturen unter weißen LEDs bei verschiedenen Quantenstromdichten ($= PFD_{in}$) über die Kultivierungsdauer als Datenpunkte aufgetragen. Generell produzierten die Algen bei höheren Quantenstromdichten mehr Biomasse. Die Kulturen weisen bei allen Quantenstromdichten nach ca. zwei Tagen exponentiellen Wachstums einen nahezu linearen Biomassezuwachs auf. Nach ca. zehn Tagen wird die Biomasseproduktion im Allgemeinen etwas geringer und die Kurvenverläufe flachen zunehmend ab. Nach über 40 Tagen Kultivierungsdauer war das Wachstum noch nicht abgeschlossen, eine Sättigung der Algensuspension an Biomasse wurde vor allem bei höheren Quantenstromdichten nicht erreicht. Weiterhin verlief das Wachstum umso ungleichmäßiger, je höher die Quantenstromdichte und je länger die Kultivierungsdauer war. Der zeitliche Verlauf der Biomasseproduktion der Algen weist ein Verhalten mit einer Verzögerung zweiter Ordnung auf, d.h. die Kurven zeigen ein charakteristisches Anstiegs- und Abklingverhalten. Dabei sind das Anstiegs- und das Abklingverhalten nicht symmetrisch. Das Verhalten der produzierten Biomasse über die Zeit ließ sich mathematisch am besten über Gleichung 27 beschreiben, was der Sprungantwort eines PT_2 -Glieds, hier die produzierte Biomasse auf ein Eingangssignal, hier die Quantenstromdichte PFD_{in} , entspricht. Die Differentialgleichung des PT_2 -Glieds, anhand derer der zeitliche Verlauf der Datenpunkte beschrieben werden kann, ist in Gleichung 26 dargestellt (Lunze 2008).

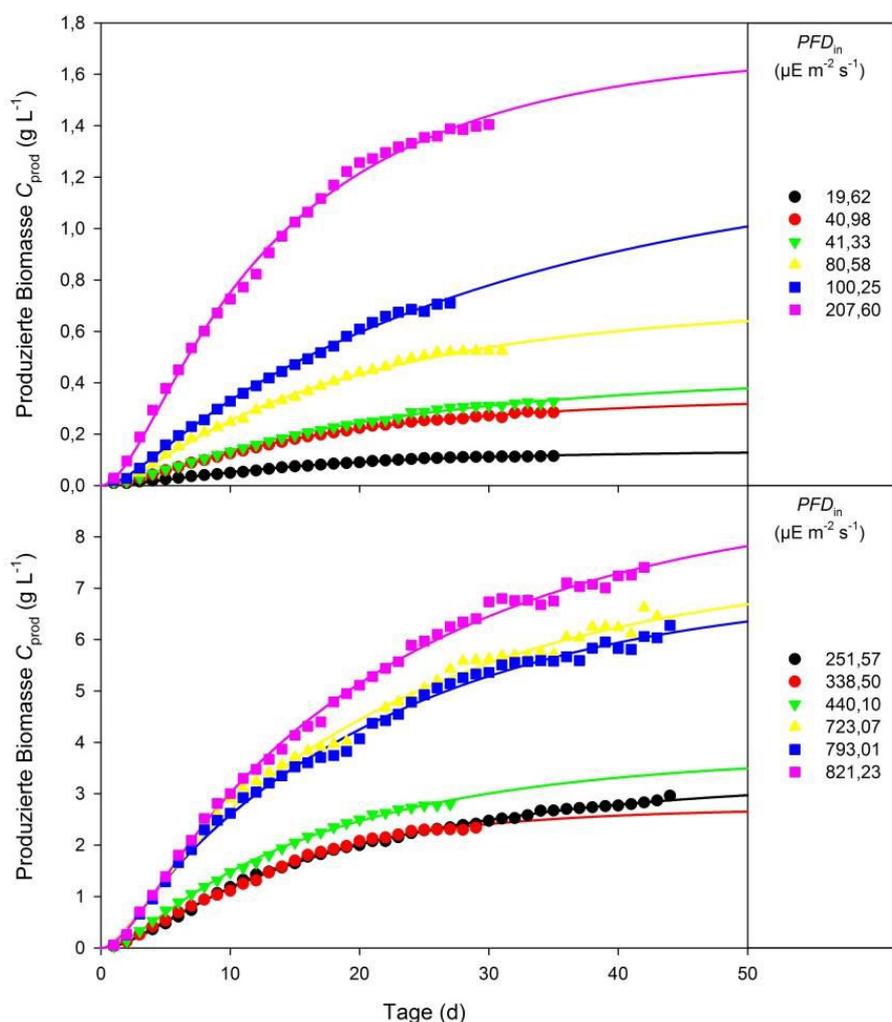


Abbildung 5-15: Produzierte Biomasse C_{prod} der zur Modellbildung verwendeten Datenreihen der Langzeit-Kulturen bei verschiedenen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) über die Kultivierungsdauer. Die empirisch ermittelten Werte sind als Datenpunkte, die jeweiligen Kurvenfittings von Gleichung 27 sind als durchgezogene Linien, den Farben der Datenpunkte entsprechend, aufgetragen.

$$S = C_{\text{prod}}(d) + (T_1 + T_2) \cdot \frac{dC_{\text{prod}}(d)}{dd} + T_1 \cdot T_2 \cdot \frac{d^2C_{\text{prod}}(d)}{d^2d} \quad 26$$

mit

S = Sättigungswert für die produzierte Biomasse, an den sich die Algenkulturen bzw. Datenreihen mit der Zeit annähern (g L⁻¹)

d = Kultivierungsdauer (d)

C_{prod} = Produzierte Biomasse (g L⁻¹)

$\frac{dC_{\text{prod}}(d)}{dd}$ = Änderungsrate der produzierten Biomasse (= Wachstumsrate); erste Ableitung der produzierten Biomasse (g L⁻¹ d⁻¹)

$\frac{d^2C_{\text{prod}}(d)}{d^2d}$ = Änderungsrate der Wachstumsrate; zweite Ableitung der produzierten Biomasse (g L⁻¹ d⁻²)

T_1, T_2 = Zeitkonstanten, die zusammen das Anstiegs- und Annäherungsverhalten der Datenreihen an den Sättigungswert bestimmen (-)

Die Lösung der Differentialgleichung (Gleichung 26) lautet nach Lunze 2008:

$$C_{\text{prod}}(d) = S \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \cdot e^{-\frac{d}{T_1}} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \cdot e^{-\frac{d}{T_2}} \right)$$

$$= S \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{T_1}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{T_2}} \right)$$
27

(Bezeichnungen entsprechend Gleichung 26)

Die Kurvenfittings des PT_2 -Glieds (Gleichung 27) in die zwölf sind in Abbildung 5-15 als durchgezogene Linien in den Farben der entsprechenden Datenpunkte aufgetragen. Die Kurven schmiegen sich i.d.R. sehr gut an die Datenpunkte an. Bei einigen Datenreihen liegen die Datenpunkte leicht über bzw. unter den Kurven. Dies ist besonders dann zu beobachten, wenn die Datenpunkte bei hohen Quantenstromdichten und Kultivierungszeiträumen ungleichmäßig verlaufen.

In Tabelle 5-3 sind die Lösungen für die Variablen S (Sättigungswert), T_1 und T_2 (Zeitkonstanten) der Kurvenfittings von Gleichung 27 für jede Datenreihe aufgelistet. Aus den unterschiedlichen Werten für T_1 und T_2 jedes Kurvenfittings ergeben sich die leicht unterschiedlichen Formen, d.h. das leicht unterschiedliche Anstiegs- und Abklingverhalten der Kurvenfittings in Abbildung 5-15. Der Mittelwert und Median für T_1 und T_2 liegen jeweils sehr nah beieinander; die Streuung der Werte ist also jeweils sehr gleichmäßig. Der Sättigungswert S nimmt i.d.R. mit steigender Quantenstromdichte $PF_{D_{in}}$ zu.

Tabelle 5-3: Lösungen für die Variablen S (Sättigungswert) und T_1 und T_2 (Zeitkonstanten) der Kurvenfittings von Gleichung 27 für die verschiedenen Datenreihen mit unterschiedlicher einfallender Quantenstromdichte $PF_{D_{in}}$

| $PF_{D_{in}}$ ($\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) | S | T_1 | T_2 | $PF_{D_{in}}$ ($\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) | S | T_1 | T_2 |
|---|------|-------|-------|---|------|-------|-------|
| 19,62 | 0,14 | 4,81 | 17,70 | 251,57 | 3,27 | 3,67 | 20,84 |
| 40,98 | 0,34 | 4,23 | 18,97 | 338,50 | 2,72 | 5,56 | 13,65 |
| 41,33 | 0,43 | 4,28 | 23,09 | 440,10 | 3,75 | 3,39 | 18,48 |
| 80,58 | 0,70 | 3,62 | 20,68 | 723,07 | 7,47 | 2,26 | 22,14 |
| 100,25 | 1,26 | 3,16 | 31,35 | 793,01 | 7,05 | 2,07 | 21,67 |
| 207,60 | 1,68 | 3,58 | 15,47 | 821,23 | 8,78 | 3,14 | 22,60 |
| | | | | Mittelwert | | 3,65 | 20,55 |
| | | | | Median | | 3,60 | 20,76 |

Die Mittelwerte von T_1 und T_2 führen zu dem allgemeinen Modell für den langfristigen zeitlichen Verlauf der produzierten Biomasse (Gleichung 28, vgl. Gleichung 27).

$$C_{\text{prod}}(d) = S \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{3,65}}\right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{d}{20,55}}\right)$$

28

(Bezeichnungen entsprechend Gleichung 26, S muss mittels Kurvenfitting von Gleichung 28 in jede Datenreihe berechnet werden)

5.5.1.2. Evaluierung

In Abbildung 5-16 sind die standardisierten Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 27 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die in dem Modell eine Rolle spielen, aufgetragen.

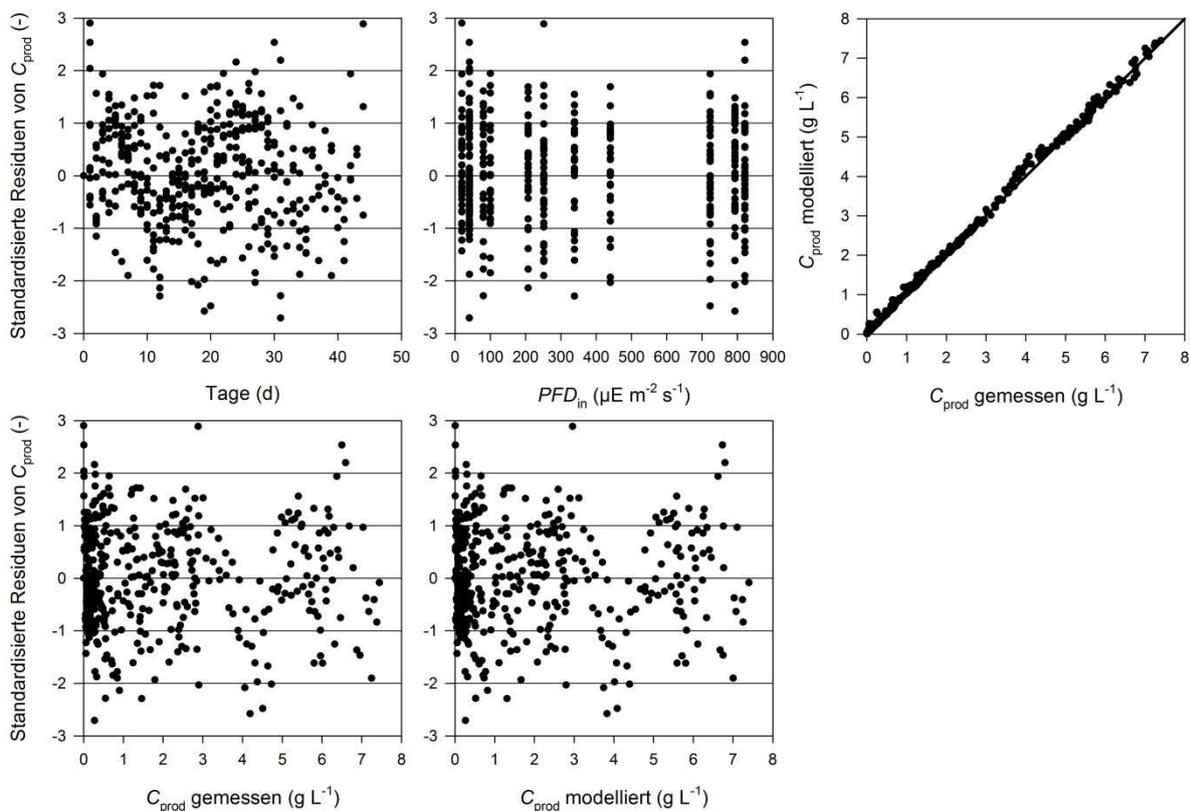


Abbildung 5-16: Standardisierte Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 27 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die im Modell auftraten und C_{prod} modellierte gegen C_{prod} gemessen inklusive der Winkelhalbierenden. C_{prod} = produzierte Biomasse (g L^{-1})

Bei jedem Parameter liegen nur relativ wenige Werte außerhalb des Bereichs 1 und -1. Alle standardisierten Residuen weisen eine gleichmäßige Streuung auf, es ist nirgends ein klares Muster zu erkennen. Modellierte und gemessene produzierte Biomasse liegen sehr nah an der Winkelhalbierenden, es gibt kaum abweichende Werte.

Das allgemeine Modell für den langfristigen zeitlichen Verlauf der produzierten Biomasse (Gleichung 28) in die zur Evaluierung herangezogenen Datenreihen gefittet ergibt die Kurven in Abbildung 5-17.

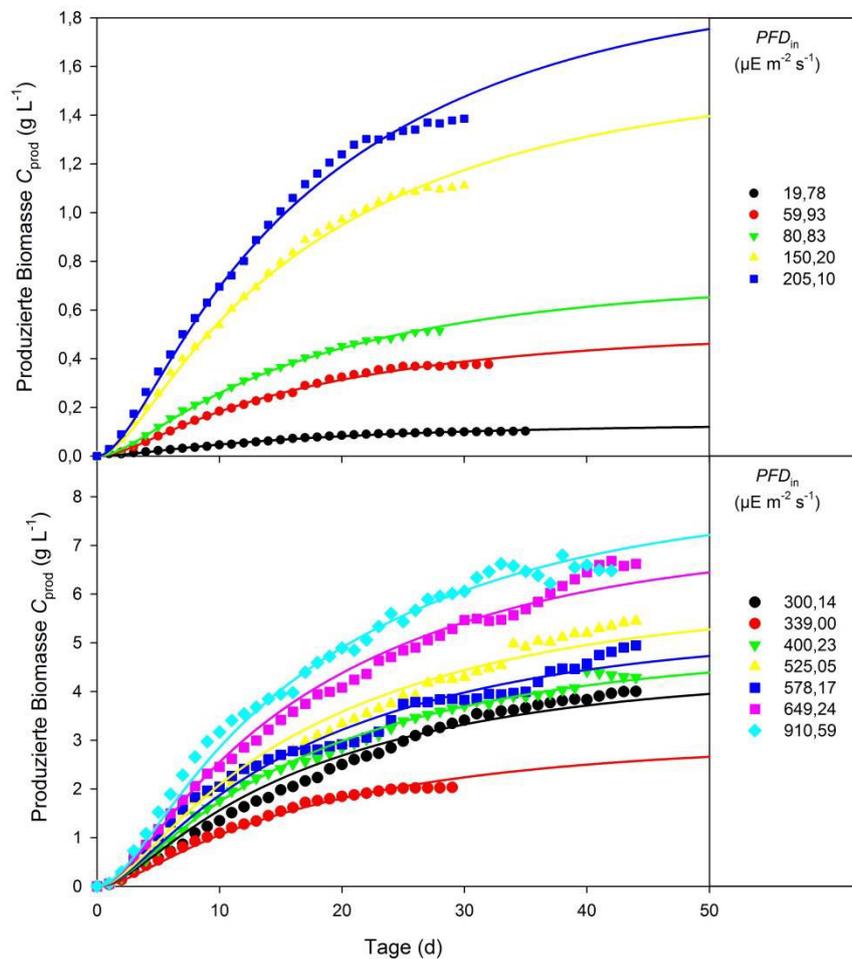


Abbildung 5-17: Produzierte Biomasse C_{prod} der zur Evaluierung verwendeten Datenreihen der Langzeit-Kulturen bei verschiedenen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) über die Kultivierungsdauer. Die empirisch ermittelten Werte sind als Datenpunkte, die jeweiligen Kurvenfittings von Gleichung 28 sind als durchgezogene Linien, den Farben der Datenpunkte entsprechend, aufgetragen.

Der einzige Unterschied zu Abbildung 5-15 ist, dass in Abbildung 5-17 T_1 auf 3,65 und T_2 auf 20,55 festgelegt wurde. Die Kurvenfittings unterscheiden sich nun lediglich in dem Sättigungswert für den Biomassegehalt S . Deswegen schmiegen sich die modellierten Kurven nicht ganz so gut in die Datenpunkte. Der Unterschied der Kurven zwischen Abbildung 5-15 und Abbildung 5-17 ist jedoch sehr gering.

In Abbildung 5-18 sind die standardisierten Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 28 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die in dem Modell eine Rolle spielen, aufgetragen.

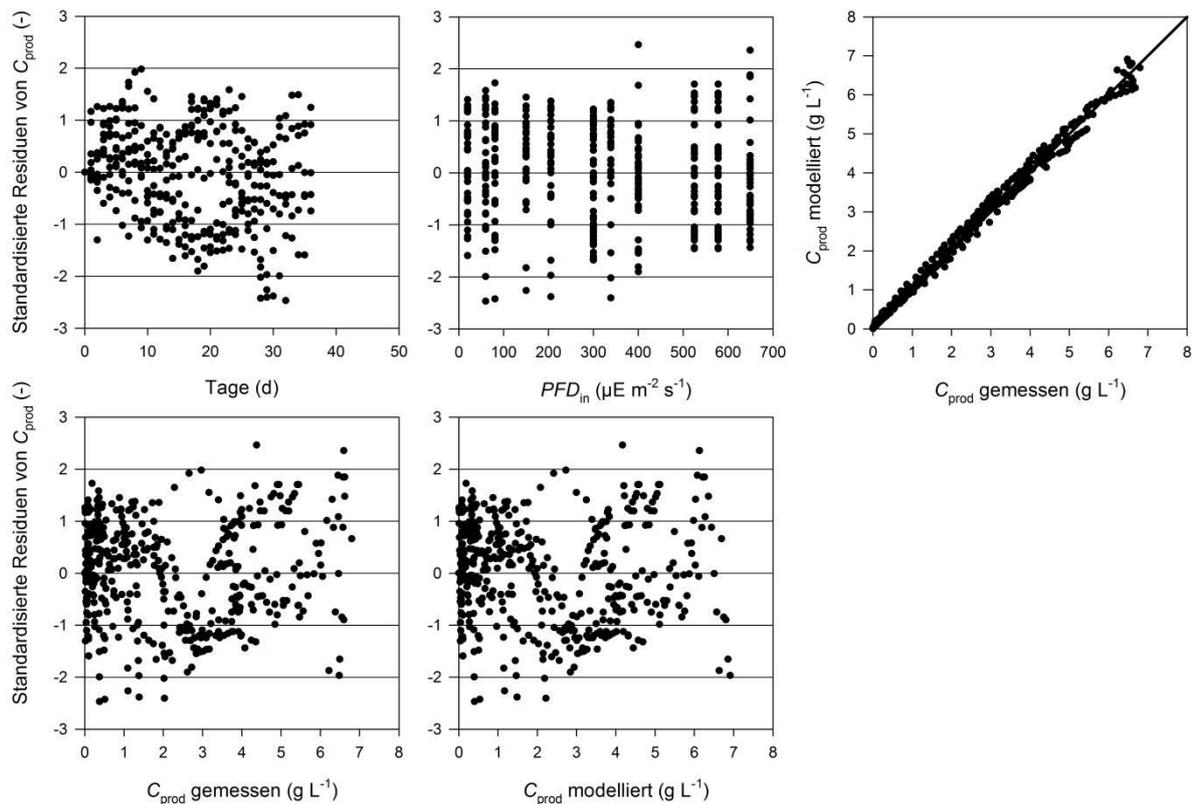


Abbildung 5-18: Standardisierte Residuen der Kurvenfittings von Gleichung 28 abhängig von den verschiedenen Bezugsgrößen, die im Modell auftraten und C_{prod} modellierte gegen C_{prod} gemessen inklusive der Winkelhalbierenden. C_{prod} = produzierte Biomasse (g L^{-1})

Auch hier liegen bei jedem Parameter die meisten Werte im Bereich 1 und -1. Da sich alle Kurvenfittings lediglich im Wert für S unterscheiden, fallen die Residuen jedoch etwas höher aus als in Abbildung 5-16. Die Streuung ist weiterhin gleichmäßig, es ist nirgends ein klares Muster zu erkennen. Modellerte und gemessene produzierte Biomasse liegen weiterhin sehr nah an der Winkelhalbierenden, auch wenn die Abweichungen etwas höher sind im Vergleich zu Abbildung 5-16.

5.5.2. Anwendung des generellen Modells auf Kurzzeit-Kultivierungen

Wendet man das allgemeine Modell für den langfristigen Verlauf (Gleichung 28) auf die Datenreihen der Kurzzeit-Kultivierungen an, dann führt dies zu den in Abbildung 5-19 modellierten langfristigen Wachstumsverläufen unter weißen, blauen, grünen und roten LEDs. In der Regel passen die modellierten Kurven sehr gut in die empirisch ermittelten Datenpunkte. Bei manchen Varianten müssten die Kurven teilweise etwas flacher verlaufen, um den gemessenen Datenpunkten exakt zu folgen. Dieser Effekt ist jedoch nur unter blauen und roten LEDs bei einigen wenigen Varianten zu beobachten. Unter weißen und grünen

LEDs ist so gut wie keine Abweichung von dem modellierten Wachstumsverlauf zu den empirisch ermittelten Datenpunkten zu beobachten.

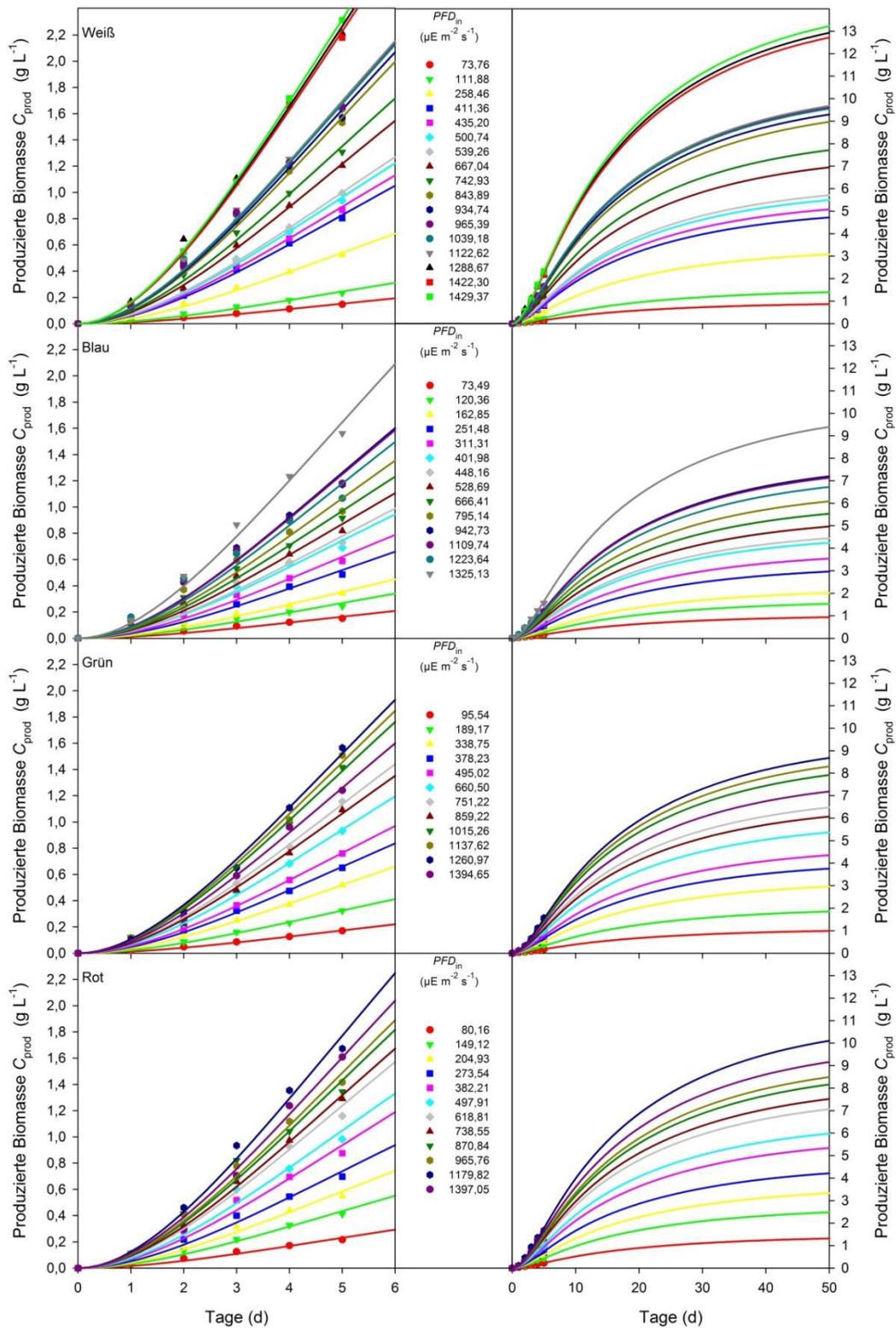


Abbildung 5-19: Messwerte für die produzierte Biomasse C_{prod} (Datenpunkte) und die Kurvenfittings des PT_2 -Glieds mit den festen Werten $T_1 = 3,65$ und $T_2 = 20,55$ (durchgezogene Linien) bei unterschiedlichen Quantenstromdichten (= PFD_{in}) unter den verschiedenen LED-Typen über die Kultivierungsdauer. Die Grafiken links und rechts unterscheiden sich ausschließlich in den Achsenskalierungen.

5.5.3. Modellierung der Wachstumsraten in Abhängigkeit von den Photonenabsorptionsraten

5.5.3.1. Modellbildung

In Abbildung 5-20 ist jeweils die erste Ableitung der Kurvenfittings für die verschiedenen Varianten unter weißen LEDs aus Abbildung 5-19 dargestellt. Die Funktionswerte der ersten Ableitungen entsprechen den Steigungen der Kurvenfittings in Abbildung 5-19, also den produzierten Biomassen pro Tag und somit den Wachstumsraten abhängig von der Kultivierungsdauer. Die Ableitungen der Kurvenfittings unter den anderen LED-Typen sind nicht gezeigt.

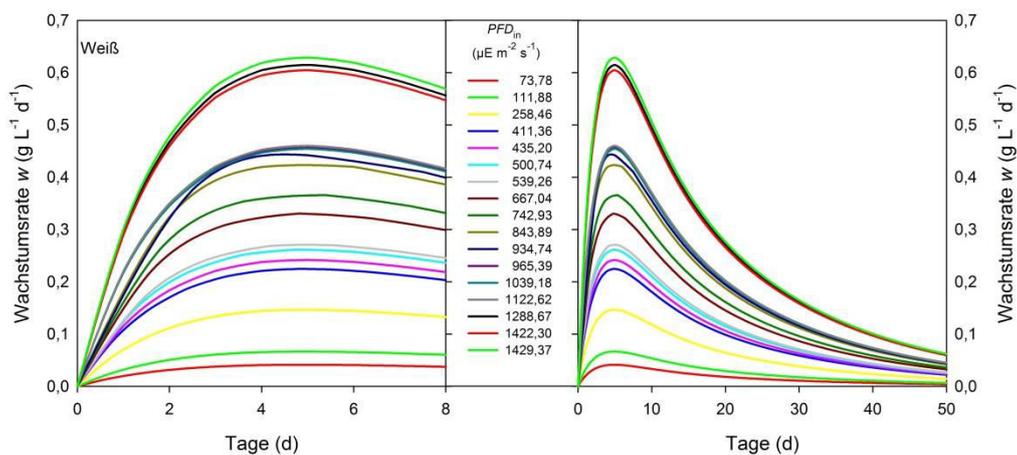


Abbildung 5-20: Die jeweils erste Ableitung der Kurvenfittings für die produzierte Biomasse für die verschiedenen Varianten unter weißen LEDs aus Abbildung 5-19. Der Funktionswert der ersten Ableitung entspricht jeweils der Wachstumsrate abhängig von der Kultivierungsdauer. Die Grafiken links und rechts unterscheiden sich ausschließlich in der Skalierung der x-Achse.

Die Wachstumsraten steigen zu Beginn der Kultivierung schnell und fast linear bis ca. Tag 2 an, in dieser Phase wachsen die Algen exponentiell. Kurz vor Tag 5 erreichen die Wachstumsraten ihr Maximum, welches den Wendepunkt der Kurvenfittings in Abbildung 5-19 darstellt. Im weiteren Verlauf fallen die Wachstumsraten wieder ab. Das Abklingen der Wachstumsrate nach dem Maximum verläuft langsamer als der Anstieg vor dem Maximum.

In Abbildung 5-21 sind die zur Modellbildung verwendeten Datenpaare aus Wachstumsrate im Wendepunkt (= $w_{max,LED}$) und Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor (= RPA_{LED} , Gleichung 15) für die unterschiedlichen LED-Typen aufgetragen.

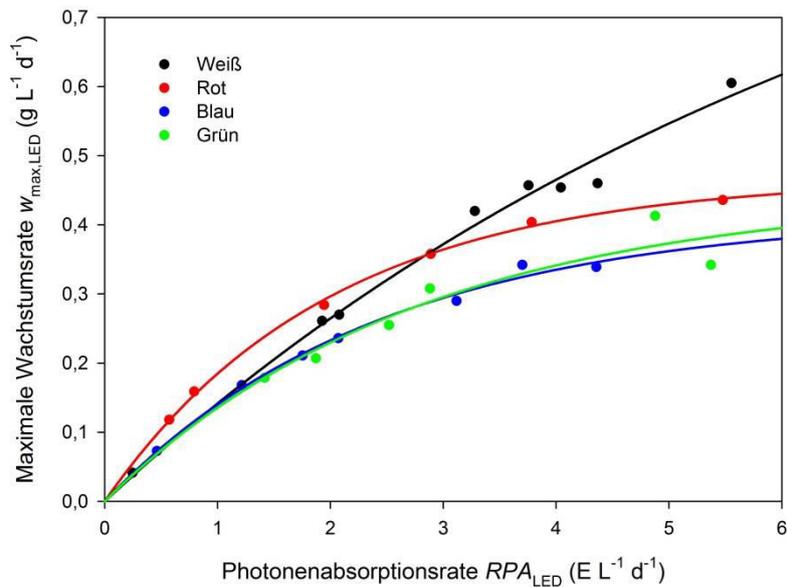


Abbildung 5-21: Maximale Wachstumsrate $w_{max,LED}$ (= Wachstumsrate im Wendepunkt) der zur Modellbildung verwendeten Datenreihen der Kurzzeit-Kultivierungen abhängig von der jeweiligen Photonenaabsorptionsrate RPA_{LED} des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor. Die Datenpunkte entsprechen den gemessenen bzw. modellierten Werten für die maximale Wachstumsrate, die durchgezogenen Linien stellen die errechneten Regressionen dar.

Die errechneten Regressionsmodelle (Gleichungen 29 bis 32) sind als durchgezogene Linien dargestellt. Sie stellen die Modelle dar, mit denen die maximalen Wachstumsraten von *Chlorella vulgaris* abhängig von den Photonenaabsorptionsraten in anderen Reaktorsystemen mit anderen Eingangsparametern berechnet werden können.

$$w_{max,Weiss}(RPA_{Weiss}) = 1,0927 \cdot (1 - e^{-0,1387 \cdot RPA_{Weiss}}) \quad 29$$

$$w_{max,Blau}(RPA_{Blau}) = 0,4147 \cdot (1 - e^{-0,4123 \cdot RPA_{Blau}}) \quad 30$$

$$w_{max,Gruen}(RPA_{Gruen}) = 0,4463 \cdot (1 - e^{-0,3619 \cdot RPA_{Gruen}}) \quad 31$$

$$w_{max,Rot}(RPA_{Rot}) = 0,468 \cdot (1 - e^{-0,5021 \cdot RPA_{Rot}}) \quad 32$$

mit

$$w_{max,LED} = \text{Maximale Wachstumsrate (= Wachstumsrate im Wendepunkt)} \\ \text{unter dem entsprechenden LED-Typ} \quad (g L^{-1} d^{-1})$$

$$RPA_{LED} = \text{Photonenaabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs} \\ \text{durch die Algenkultur im Photobioreaktor} \quad (E L^{-1} d^{-1})$$

Generell lassen sich die maximalen Wachstumsraten abhängig von der Photonenaabsorptionsrate für alle LED-Typen als exponentielle Annäherung an einen Sättigungswert beschreiben. Die Algen wachsen also umso effizienter, je geringer die Photonenaabsorptionsrate ist, also je weniger Photonen von den Algen absorbiert wurden.

Die maximalen Wachstumsraten unter grünen und blauen LEDs sind nahezu identisch und im Vergleich zu den maximalen Wachstumsraten unter weißen und roten LEDs bei allen Photonenabsorptionsraten die geringsten. Die maximalen Wachstumsraten unter weißen LEDs nähern sich wesentlich langsamer an den Sättigungswert an; auch bei sehr hohen Photonenabsorptionsraten wachsen die Algen noch vergleichsweise effizient. Unter roten LEDs ist die Annäherung am stärksten; ab einer Photonenabsorptionsrate von $4 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ist die Steigung der Kurve nur noch sehr gering. Bis zu einer Photonenabsorptionsrate von ca. $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ sind die maximalen Wachstumsraten unter rotem Licht jedoch höher als unter allen anderen LED-Typen; die Algen können hier das einfallende Licht am effizientesten in Biomasse umwandeln. Über etwa $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ zeigen die Algen unter weißem Licht die höchsten maximalen Wachstumsraten.

Über die errechneten Regressionsgleichungen (Gleichungen 29 bis 32) können die maximalen Wachstumsraten in Bezug auf die Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor in den jeweils vorhergehenden 24 h bis zu einer Photonenabsorptionsrate von etwa $5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ berechnet werden.

5.5.3.2. Evaluierung

In Abbildung 5-22 sind die modellierten maximalen Wachstumsraten (über die in Abbildung 5-21 erstellten Regressionsgleichungen) gegenüber den gemessenen maximalen Wachstumsraten aufgetragen. Alle Datenpunkte liegen bis zu maximalen Wachstumsraten von etwa $0,3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ sehr nah an der Winkelhalbierenden. Bei höheren maximalen Wachstumsraten unterschätzen die erstellten Modelle die maximalen Wachstumsraten geringfügig.

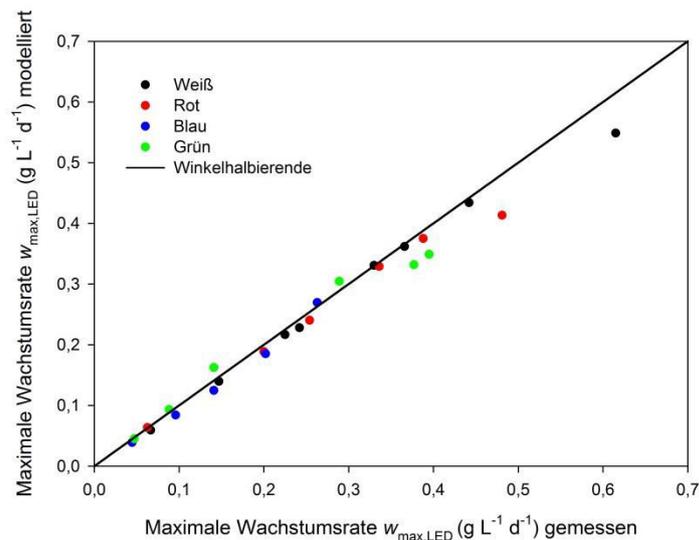


Abbildung 5-22: Modellierte maximale Wachstumsraten gegen gemessene maximale Wachstumsraten inklusive der Winkelhalbierenden

5.6. Photoneneffizienz

In Abbildung 5-21 sind die maximalen Wachstumsraten (Einheit: $\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$) abhängig von der Photonenabsorptionsrate (Einheit: $\text{E L}^{-1} \text{d}^{-1}$) aufgetragen. Das Kulturvolumen (L) und die Kultivierungsdauer (d) können auf beiden Achsen eliminiert werden. Es ergibt sich die maximale Photoneneffizienz mit der Einheit g E^{-1} , also die produzierte Biomasse pro absorptierter Photonen bei den unterschiedlichen LED-Typen. Über die Gleichungen 29 - 32 können demnach neben den maximalen Wachstumsraten auch die maximalen Photoneneffizienzen abhängig von der Photonenabsorptionsrate berechnet werden.

Bei der Annahme eines Kohlenstoffgehalts der Algentrockenmasse von 45 % bei *C. vulgaris* (nach Du *et al.* 2013 und Belotti *et al.* 2014) sind pro Gramm Trockenmasse 0,0375 mol Kohlenstoff enthalten. In Abbildung 5-23 sind die maximal erreichten Photoneneffizienzen, definiert als absorbierte Photonen pro dauerhaft in der Trockenmasse fixierten Kohlenstoffatomen (E mol^{-1}) aller Kurzzeit-Kultivierungen abhängig von der Photonenabsorptionsrate aufgetragen. Die Datenpunkte geben an, wie viel Einstein Photonen absorbiert wurden bzw. werden mussten, um ein Mol Kohlenstoffatome über die Photosynthese beständig zu fixieren (bei einem angenommenen Masseanteil von 45 % Kohlenstoff in der Algentrockenmasse). Wie in Abbildung 5-21 bereits zu erkennen ist, wandeln die Algen das rote Licht bei Photonenabsorptionsraten bis etwa $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{d}^{-1}$ am effizientesten in Biomasse um. Bis ca. $1 \text{ E L}^{-1} \text{d}^{-1}$ wurden unter roten LEDs etwa 130 E

Photonen für die dauerhafte Fixierung eines Mols Kohlenstoff von den Algen absorbiert. Diese Menge entspricht knapp 0,008 Mol Kohlenstoff pro Einstein absorbierter Photonen. Generell sinkt die Photoneneffizienz mit zunehmender Photonenabsorptionsrate, d.h. es mussten mehr Photonen von den Algen absorbiert werden um ein Mol Kohlenstoff zu fixieren. Über einer Photonenabsorptionsrate von $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ nutzten die Algen das

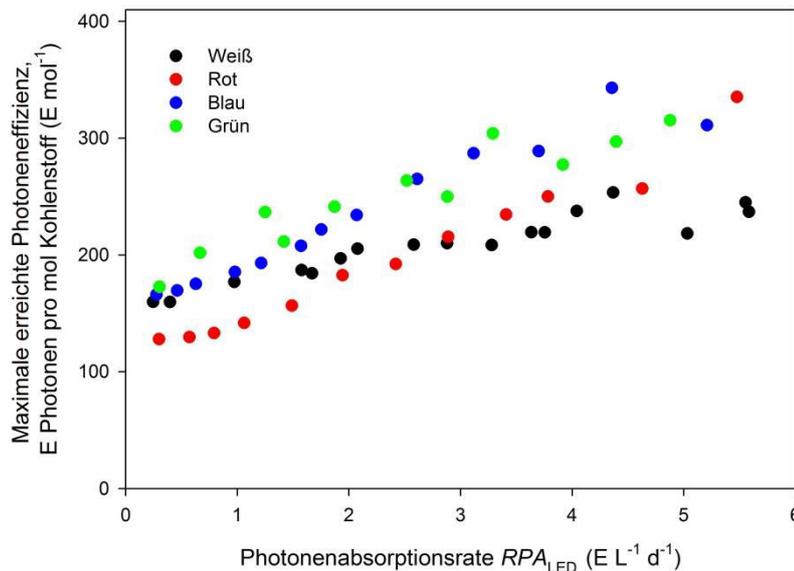


Abbildung 5-23: Maximale Photoneneffizienz, d.h. absorbierte Photonen pro fixierten Kohlenstoffatomen, abhängig von der Photonenabsorptionsrate im Wendepunkt der Wachstumskurven unter den verschiedenen LED-Typen (vgl. Abbildung 5-21).

absorbierte weiße Licht am effektivsten zur Kohlenstofffixierung mit Photoneneffizienzen von etwa 200 E Photonen pro Mol fixiertem Kohlenstoff.

5.7. Pigmentgehalte

In Abbildung 5-24 sind die Pigmentgehalte aller Kurzzeit-Kultivierungen über die Kultivierungsdauer unter den verschiedenen LED-Typen dargestellt. Für alle Ergebnisse in diesem Abschnitt sind nur sehr wenige Werte für Tag 1 vorhanden. Dort konnte nur von Varianten bei eher hohen Quantenstromdichten und somit ausreichend hohen Biomassegehalten das erforderliche Volumen an Algensuspension entnommen werden, ohne die weitere Kultivierung zu sehr zu beeinflussen. Unter allen LED-Typen stiegen die Gehalte aller Photosynthesepigmente mit fortlaufender Kultivierung an. Ab Tag 3 fanden keine großen Änderungen mehr statt, unter grünen LEDs scheint sich der Anstieg sogar schon ab Tag 2 nicht mehr stark verändert zu haben.

Bei jedem LED-Typ wurden einige Varianten der Kurzzeit-Kultivierungen bei unterschiedlich hohen Quantenstromdichten weitere 5 Tage testweise fortgeführt und die Pigmentgehalte gemessen. In dieser Zeit waren die Gehalte aller Pigmente an jedem weiteren Tag unter allen LED-Typen nahezu identisch zu den jeweiligen Gehalten an Tag 5 (Daten nicht gezeigt).

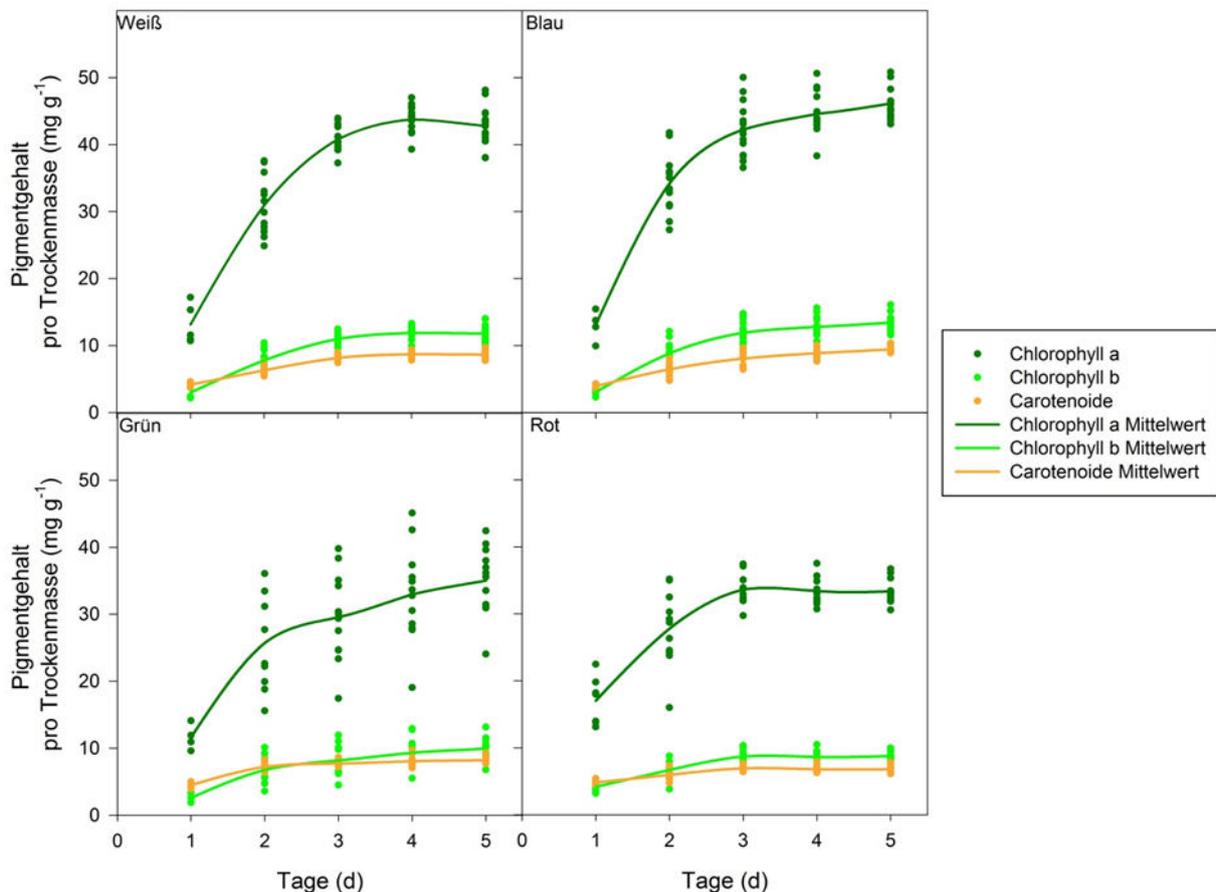


Abbildung 5-24: Pigmentgehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Kultivierungsdauer unter den verschiedenen LED-Typen. Die Datenpunkte sind die Werte aller Kulturen bei den verschiedenen Quantenstromdichten PPD_{in} . Die durchgezogenen Linien sind die jeweiligen Mittelwerte der Datenpunkte.

Die Werte unter den grünen LEDs streuten sehr stark im Vergleich zu den Werten unter den anderen LED-Typen. Die Gehalte von Chl a variierten bei allen LED-Typen am stärksten, so lagen sie an Tag 1 unter weißen, blauen und grünen LEDs bei nur knapp über 10 mg g^{-1} Trockenmasse und erreichten am Tag 3 sehr viel höhere Werte von bis zu 50 mg g^{-1} bei den blauen LEDs. Die Chl a-Gehalte unter roten LEDs variierten am wenigsten, sie stiegen von etwa 15 mg g^{-1} an Tag 1 auf gut 30 mg g^{-1} ab Tag 3 an.

An Tag 3 waren teilweise bis zu ca. 5-mal mehr Chl a in den Algen enthalten im Vergleich zu Tag 1. Die absolute Änderung bei Chl b war mit ca. 2 mg g^{-1} an Tag 1 auf bis zu ca. 14 mg g^{-1} an Tag 3 unter den blauen LEDs wesentlich geringer, relativ betrachtet hat sich der Gehalt

jedoch stark vervielfacht. Die geringste Änderung wiesen die Gehalte der Carotinoide auf. Sie änderten sich unter allen LEDs von ca. 4 mg g⁻¹ an Tag 1 auf ca. 8 mg g⁻¹ an Tag 3.

Die Streuung der Werte variierte stark unter den verschiedenen LED-Typen, vor allem bei Chl a und b. So variierten die Gehalte von Chl a an Tag 3 unter den weißen LEDs lediglich von ca. 37 – 44 mg g⁻¹, unter roten LEDs von ca. 30 – 37 mg g⁻¹, unter grünen LEDs jedoch von ca. 17 – 40 mg g⁻¹. Die Streuung der Werte unter blauen LEDs lag mit ca. 36,5 – 50 mg g⁻¹ dazwischen. Für die Streuungen der Gehalte von Chl b und Car gelten ähnliche Verhältnisse bei den unterschiedlichen LED-Typen.

An Tag 1 lagen die Gehalte von Car bei allen LED-Typen über den Gehalten von Chl b, ab Tag 2 war immer mehr Chl b als Car in der Biomasse enthalten, bis auf die Werte unter grünen LEDs, hier war an Tag 2 immer noch zumindest gleich viel Car in der Biomasse enthalten wie Chl b.

In den Abbildung 5-25 bis Abbildung 5-27 sind die Gehalte von Chl a, Chl b und Car über die Quantenstromdichte der verschiedenen Versuchsvarianten unter den verschiedenen LED-Typen aufgetragen.

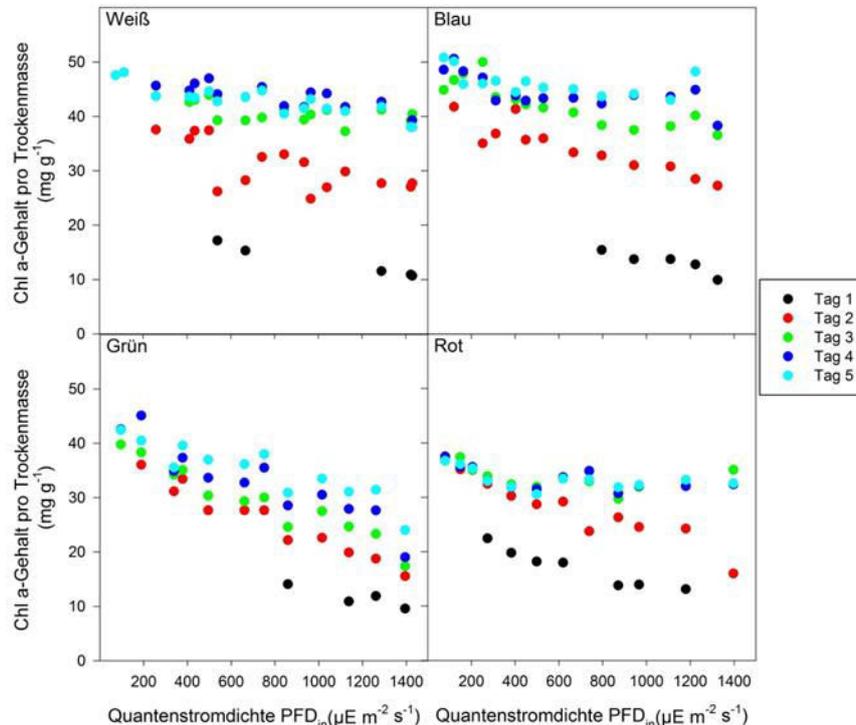


Abbildung 5-25: Chl a-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PFD_{in} unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1 - 5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden.

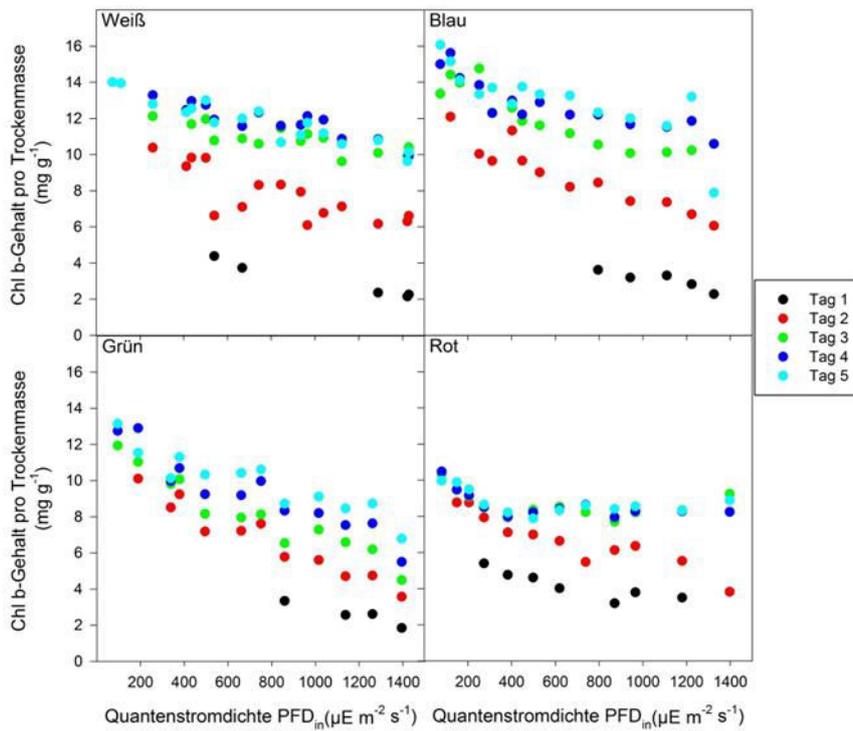


Abbildung 5-26: Chl b-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PFD_m unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1-5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden.

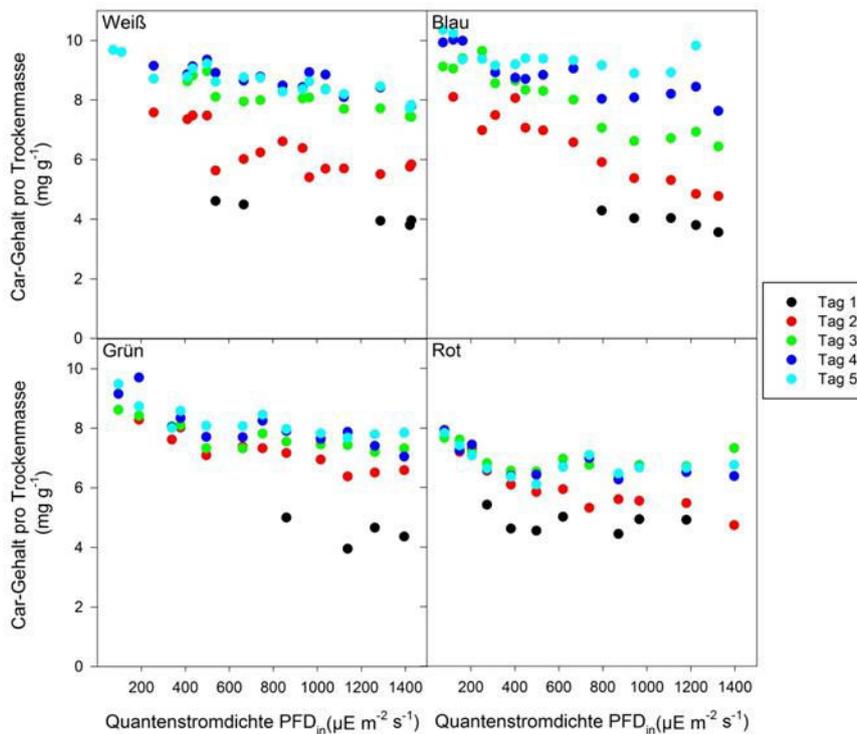


Abbildung 5-27: Car-Gehalte der Kurzzeit-Kultivierungen über die Quantenstromdichte PFD_m unter den verschiedenen LED-Typen. Die Farben der Datenpunkte kennzeichnen die Tage 1-5 nach der Animpfung, an denen die Werte gemessen wurden.

Mit steigender Quantenstromdichte nahmen die Gehalte aller Pigmente unter allen LEDs-Typen i.d.R. linear leicht ab. Unter weißen und blauen LEDs ist dieser Effekt moderat und bei allen Pigmenten ähnlich. Unter grünen LEDs gilt diese Abhängigkeit für Chl b und Car, nicht jedoch für Chl a. Die Chl a-Gehalte unter grünen LEDs zeigten eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der Quantenstromdichte; bei der höchsten Quantenstromdichte war nur etwa halb so viel Chl a in der Biomasse enthalten wie bei der niedrigsten Quantenstromdichte. Unter roten LEDs nahmen alle Pigmentgehalte mit steigender Quantenstromdichte bis Tag 2 ab. Ab Tag 3 ist die Abnahme der Pigmentgehalte lediglich bis zu Quantenstromdichten von etwa $500 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ zu beobachten, bei weiter steigender Quantenstromdichte blieben die Pigmentgehalte konstant. Die Gehalte von Chl b und Car unter roten LEDs waren bei allen Varianten die geringsten im Vergleich zu den Gehalten unter den anderen LEDs. Die Gehalte von Car unterschieden sich nur geringfügig bei den unterschiedlichen LED-Typen.

Die Ergebnisse stichpunktartig zusammengefasst:

- die Gehalte von Chl a unter grünen LEDs bei steigenden Quantenstromdichten sanken stärker als unter den anderen LED-Typen
- die Gehalte von Chl a und Chl b unter grünen LEDs stiegen kontinuierlich mit der Kultivierungsdauer, unter den anderen LED-Typen änderten sich die Gehalte ab Tag 3 nur noch geringfügig
- die Pigmentgehalte unter roten LEDs blieben ab einer Quantenstromdichte von ca. $500 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ konstant, statt wie unter den anderen LED-Typen weiter zu sinken
- die Pigmentgehalte unter roten LEDs waren generell am geringsten (bis auf die Chl a-Gehalte, diese waren unter grünen LEDs bei hohen Quantenstromdichten noch geringer)
- Die Gehalte aller Pigmente unter blauen und weißen LEDs waren ähnlich, wobei die Gehalte unter weißen LEDs konsequent etwas niedriger waren als unter blauen LEDs

5.8. CO₂-Gehalte verschiedener Kultursuspensionen

In Abbildung 5-28 sind die CO₂-Konzentration der sechs Versuchsvarianten unter weißen LEDs an Tag 5 der Kurzzeit-Kultivierung über die Quantenstromdichte aufgetragen. Die Werte liegen zwischen 125 ppm bei $251 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ und 171 ppm bei $1093 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Es scheint ein leichter Anstieg der CO₂-Konzentration mit zunehmender Quantenstromdichte

vorhanden zu sein. Die CO₂-Konzentrationen in den Kultursuspensionen sind sämtlich etwas niedriger als die CO₂-Konzentrationen in mit 2 % CO₂ begastem Kulturmedium. Bei autoklaviertem, mit Raumluft begastem Kulturmedium wurde ein Gehalt von unter 10 ppm gemessen, wurde das Medium mit 2 % CO₂ begast, so wurde ein Gehalt von etwa 250 ppm gemessen (Daten nicht gezeigt).

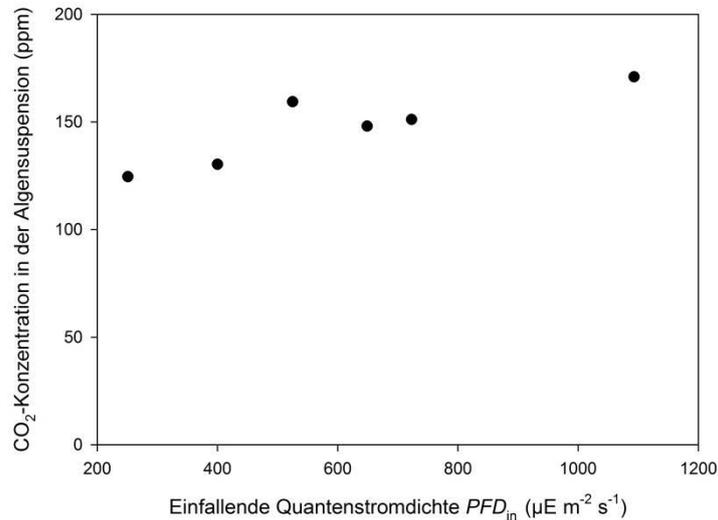


Abbildung 5-28: CO₂-Konzentrationen der Kultursuspensionen an Tag 5 der Kurzzeit-Kultivierung verschiedener Versuchsvarianten bei unterschiedlichen Quantenstromdichten $PFDI_{in}$ unter weißen LEDs

6. Diskussion

6.1. Charakteristik des Lichtsensors

6.1.1. Richtungsabhängigkeit

Die Messwerte in Abbildung 5-2 zeigen, dass der Sensor eine gleichmäßige Sensitivität für Licht besitzt, welches aus um den Mittelpunkt des Sensors radial um die vertikale Gehäuseachse rotierten Richtungen auf den Sensor trifft. Dies ist aus den nahezu horizontal verlaufenden Messpunkten zu schließen. Die minimalen Abweichungen vom horizontalen Verlauf sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Zur empirischen Ermittlung der Richtungsabhängigkeit wurde die gleiche Art von Lichtquellen wie bei der späteren Kultivierung verwendet – nämlich LEDs. Die Herstellerangabe für die Richtungsabhängigkeit mag evtl. für andere Lichtquellen zutreffen. Der Quantenstromsensor LI-193 findet vornehmlich in den Forschungsgebieten Limnologie und Meereskunde Anwendung. Wird der Sensor in freien Gewässern verwendet, so ist die Lichtquelle (Himmel bzw. Wasseroberfläche) neben dem System an sich, in welchem gemessen wird, wesentlich größer. Dies könnte die Abweichung im Bereich des Gehäuses erklären, da in größeren

Systemen das Größenverhältnis von Gehäuse/Kabel zu Lichtquelle wesentlich kleiner ist. In jedem Fall muss für eine exakte Quantifizierung von Quantenströmen mit einem sphärischen Sensor die Richtungsabhängigkeit des Sensors berücksichtigt werden.

6.1.2. Wellenlängensensitivität

Die Wellenlängensensitivität der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Quantenstromsensoren schwankt unterschiedlich stark (siehe Abbildung 5-5). Für die Messung von Quantenströmen mit einem kontinuierlichen Spektrum, z.B. Sonnenlicht, mag diese Tatsache kaum eine Rolle spielen, da die Sensitivität über den gesamten PAR-Bereich teilweise über und teilweise unter, im Durchschnitt jedoch sehr nah an der idealen Sensitivität von 1 liegt. Werden jedoch schmalbandige oder sich spektral verändernde Quantenströme gemessen, so muss zur exakten Quantifizierung das Spektrum des Lichts mit der Sensitivität des verwendeten Quantenstromsensors verrechnet werden (Schulze *et al.* 2014). Deswegen wurde für jeden LED-Typ ein Korrekturfaktor berechnet, mit dem jede gemessene Quantenstromdichte multipliziert wurde. Bei weiteren Berechnungen wurde das sich durch die Algenbiomasse verändernde Lichtspektrum berücksichtigt, indem die Korrekturfaktoren entsprechend angepasst wurden.

Die Sensoren sind kaum geeignet, Quantenströme bei Wellenlängen < 410 und > 690 nm zu messen, da die Sensitivität in diesen Bereichen stark abfällt. Diese Tatsache ist aus der allgemeinen Herstellerangabe nicht ersichtlich (vgl. Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5).

6.2. Aufbau des Photobioreaktorsystems

6.2.1. Belichtungssystem

In dieser Arbeit wurden LEDs verwendet, da sie einen hohen Quantenstrom bei sehr platzsparender Bauweise aufweisen. Der große Vorteil von LEDs ist jedoch, dass die Lichtemission farbiger LEDs mit sehr schmalbandigen Spektren im Vergleich zu anderen Lichtquellen erfolgt. Dadurch können zwar nicht die Effekte einzelner Wellenlängen untersucht werden, die schmalbandigen Spektren ermöglichen jedoch eine bessere Untersuchung der Effekte von Wellenlängenbereichen als etwa eine Kombination aus weißen Lampen und Farbfiltern wie in anderen Arbeiten auf dem Gebiet (vgl. Abbildung 2-26). Noch schmalere Spektren könnten nur mit Laserdioden erreicht werden, die jedoch um ein vielfaches teurer, lichtärmer und wesentlich komplizierter in der Handhabung sind.

Die Polystyrolkappen an der Innenseite der Reaktoren über den LEDs dienen einerseits der Trennung der LEDs von der umgebenden Raumluft und dem Kühlluftstrom innerhalb der Photobioreaktoren. Die Temperatur der Raumluft wurde konstant gehalten. Besonders bei hohen Quantenstromdichten war die Luft in den Reaktorumschaltungen wesentlich kälter als die Raumluft. Da die Effizienz der LEDs stark von ihrer Temperatur abhängt, ist es notwendig, konstante Umgebungstemperaturen für die LEDs zu schaffen, damit die Lichtemission der LEDs konstant bleibt. Würden die LEDs nicht von der gekühlten Luft getrennt, so würde sich die Umgebungstemperatur und somit die Lichtemission der LEDs abhängig von der benötigten Kühlleistung ändern.

6.2.2. Temperaturregelung

Der Sollwert für die Raumlufttemperatur wurde auf 1 °C über dem Sollwert für die Temperatur der Kultursuspensionen eingestellt, um einen Temperaturabfall der Kultursuspensionen unter den Sollwert zu verhindern. Das konstruierte Kühlsystem hat also immer bei Bedarf gegen die Erwärmung der Kulturen durch die Umgebungsluft gekühlt. Auf diese Weise wurden konstante Kulturtemperaturen bei allen Quantenstromdichten mit sehr geringen Schwankungen von lediglich $\pm 0,15$ °C realisiert. Selbst bei Varianten unter Quantenstromdichten von teilweise über $1400 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ konnte so verhindert werden, dass die Temperatur der Kultursuspensionen auf über 25 °C ansteigt. Bei teilweise ausgeschalteter Kühlung hatten sich die Kulturen teilweise auf über 40 °C erhitzt (Daten nicht gezeigt). Wurden teilweise Quantenstromdichten von über $1500 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ eingestellt, war die Kühlleistung des konstruierten Kühlsystems nicht ausreichend, um eine Solltemperatur der Kultursuspension von 25 °C aufrecht zu erhalten.

6.3. Kulturführung

Bei allen durchgeführten Versuchen sollte das Licht der einzige limitierende Faktor, alle anderen Kulturbedingungen sollten optimal für das Wachstum von *C. vulgaris* sein. Das M-8-Medium von Mandalam & Palsson 1998 wurde für die Versuche in dieser Arbeit ausgewählt, da es für sehr hohe Biomassegehalte („high-density cultures“) konzipiert wurde, also ein Überangebot aller von den Algen benötigten Nährstoffe beinhaltet. Das Rezept wurde leicht angepasst, da das von Mandalam & Palsson 1998 verwendete Medium Eisen(II)-Sulfat (FeSO_4) beinhaltete, welches zu einer Ausfällung des gelösten Phosphats und somit zu einer

Trübung des Mediums führte. Diese Trübung hätte die Bestimmung des Biomassegehalts über die Messung der OD_{850} stark beeinflusst. Aus diesem Grund wurde die in dem Eisen(II)-Sulfat enthaltene Menge an Eisen über eine vermehrte Zugabe von FE-EDTA und die Menge an Schwefel über eine vermehrte Zugabe an Magnesiumsulfat ersetzt und somit die Trübung des Kulturmediums verhindert. Die übrigen Kulturparameter wurden der Literatur entsprechend angepasst. Eine Medientemperatur von 25 °C kann laut verschiedener Autoren als optimal für die Kultivierung von *C. vulgaris* angesehen werden (Sharma *et al.* 2012, Munir *et al.* 2015, Adenan *et al.* 2013), ebenso wie ein pH-Wert zwischen 6,5 und 7 (Mayo 1997, Kim *et al.* 2012, Lustigman *et al.* 1995). Weiterhin entspricht ein pH-Wert von 6,5 dem p_{K_s} -Wert der ersten Säurekonstante von Kohlensäure, d.h. bei einem pH-Wert von 6,5 enthält die Kultursuspension gleich viel gelöstes CO_2 („freie Kohlensäure“) und Hydrogencarbonat. Bei höheren pH-Werten würde der Anteil der Hydrogencarbonate und im Folgenden der Carbonate steigen. Eine CO_2 -Konzentration der Begasungsluft von 2 - 2,5 % kann laut mehrerer Autoren als optimal für die Kultivierung von *C.* angesehen werden (Chiu *et al.* 2008, Li 2012, Fu *et al.* 2012). Die tatsächliche CO_2 -Konzentration der Begasungsluft ist jedoch irrelevant, da die Anreicherung der Begasungsluft mit CO_2 lediglich eine Anreicherung der Kultursuspension mit CO_2 zum Ziel hatte. Wie viel CO_2 aus der Begasungsluft in die wässrige Kultursuspension übergeht, hängt von mehreren Faktoren ab, u.a. der CO_2 -Konzentration der Begasungsluft, CO_2 -Konzentration und Temperatur der Kultursuspension, Begasungsrate, und Größe und Verweildauer der Begasungsluftblasen in der Kultursuspension. Die Begasungsrate wurde so gewählt, dass eine ausreichende Durchmischung der Kultur gewährleistet war und es zu keiner Sedimentation der Algenzellen kam. Aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 5.8 ist davon auszugehen, dass durch die gewählten Einstellungen von Begasungsrate und CO_2 -Konzentration der Begasungsluft bei keiner Versuchsvariante in dieser Arbeit die CO_2 -Konzentration der Kultursuspension unter 100 ppm gesunken ist. Eine weitere Diskussion dazu findet in Abschnitt 6.8 statt.

6.4. Kalibrierfunktion zur Biomassebestimmung

Es wurde für alle Trockenmassebestimmungen eine gemeinsame Kalibrierfunktion verwendet. Die Datenpunkte in Abbildung 5-6 verlaufen relativ gleichmäßig ungeachtet dessen, dass die Algen unter weißen, blauen, roten oder grünen LED kultiviert wurden. Alle Datenpunkte besitzen eine relativ gleichmäßige Streuung. Daher wurden alle Datenpaare aus Biomassegehalt und OD_{850} gepoolt und eine einzige Funktion für alle Biomassebestimmungen verwendet. Die Optische Dichte wurde bei 850 nm gemessen. Jenseits von 700 nm findet keine Absorption der Pigmente statt (vgl. Abbildung 2-7 und Abbildung 5-9). Wird die Optische Dichte außerhalb des Absorptionsbereichs der vorhandenen Pigmente gemessen, so sind die Pigmentgehalte irrelevant (Griffiths *et al.* 2015).

Die Kalibrierfunktion ist eine Potenzfunktion, keine lineare Funktion. Dies ist für eine genaue Bestimmung der Biomassegehalte der Algensuspensionen sehr wichtig, besonders bei hohen Zelldichten. Eine lineare Funktion berücksichtigt die Selbstbeschattung der Algenzellen unzulänglich. Dies fällt sofort auf, wenn Algensuspension 1:2 verdünnt wird und die OD_{850} gemessen wird. Multipliziert man den gemessenen Wert mit 2, so ist das Ergebnis immer höher als der Messwert der unverdünnten Suspension. Auch bei Hefezellen wurde dieser Effekt in der Literatur beschrieben (Warringer & Blomberg 2003). Abbildung 6-1 zeigt beispielhaft eine Wachstumskurve, bei der die Biomassegehalte einer Versuchsreihe aus der vorliegenden Arbeit beispielhaft über Messwerte der OD_{850} mit unterschiedlichen

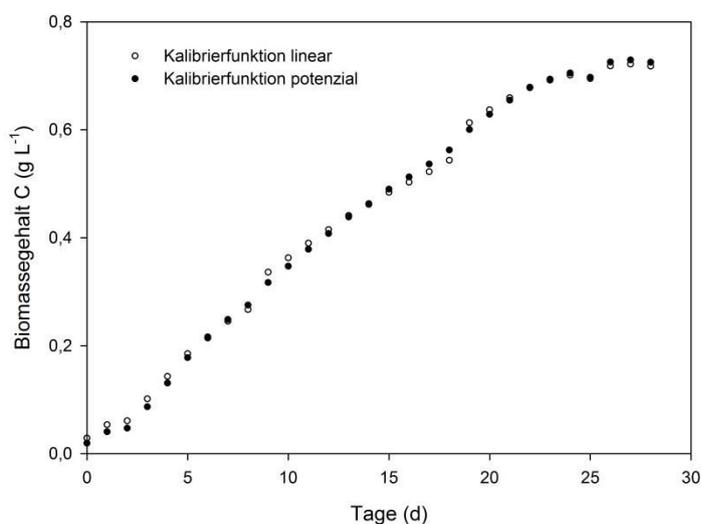


Abbildung 6-1: Wachstumskurve, bei denen die OD_{850} über unterschiedliche Kalibrierfunktionen in den Biomassegehalt der Algensuspension berechnet wurden

Kalibrierfunktionen berechnet wurden. Die Kalibrierfunktion „potenzial“ entspricht der in dieser Arbeit verwendeten Funktion (Gleichung 21). Für die Kalibrierfunktion „linear“ wurde eine lineare Ausgleichsgerade durch die Werte in Abbildung 5-6 gelegt. Es sind deutliche Stufen bei einer Berechnung über eine lineare Kalibrierfunktion an Tag 9 und 19 zu erkennen. Diese Stufen

entstehen dadurch, dass an diesen Tagen eine stärkere Verdünnung der Algensuspension zur Messung der OD_{850} erforderlich gewesen ist. Bis zu Tag 9 wurde die OD_{850} der Algensuspension direkt ohne Verdünnung gemessen. An Tag 10 überstieg die OD_{850} der unverdünnten Algensuspension den Wert 1, daher wurde die Algensuspension zur Messung der OD_{850} 1:2 mit Kulturmedium verdünnt und der errechnete Biomassegehalt mit 2 multipliziert. An Tag 19 wurde dann von einer Verdünnung von 1:2 auf 1:3 erhöht. Eine lineare Kalibrierfunktion überschätzt die Biomassegehalte von Algensuspensionen mit niedriger OD_{850} und unterschätzt die Biomassegehalte von Algensuspensionen mit hoher OD_{850} . Obwohl die beschriebenen Tatsachen relativ leicht zu erkennen und logisch sind, werden lineare Kalibrierfunktionen zur Biomassebestimmung von Algensuspensionen in sehr vielen Arbeiten verwendet.

6.5. Quantenstromdichten innerhalb der Reaktoren

6.5.1. Einfallende Quantenstromdichten

Der LI-193 Quantenstromsensor passt mit der Sensorsphäre (Durchmesser 60 mm) ideal in die verwendeten Reaktorröhren mit einem Innendurchmesser von ca. 65 mm. Der LI-193 ist somit sehr gut geeignet, um die einfallende Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren zu bestimmen. Durch den nur minimalen Unterschied im Durchmesser von Reaktorröhre und Quantenstromsensor und die sphärische Bauform des Sensors, wodurch die Photonen aus allen Richtungen detektiert werden, wird die Prozedur der Lichtmessung stark vereinfacht und es reicht aus, die Messpunkte lediglich vertikal zu verschieben. Würde ein planarer Sensor wie der LI-190 verwendet, so müsste dieser für verlässliche Ergebnisse bei jedem vertikal verschobenen Messpunkt zusätzlich um die y- und z- Achse rotiert werden. Diese Vorgehensweise würde jedoch immer noch die Photonenströme aus der dem Messkopf abgewandten Seite ignorieren. Für die Messung von Quantenstromdichten in Systemen, die nicht einseitig belichtet werden, sollte demnach immer ein sphärischer Sensor verwendet werden.

Das von den LEDs emittierte Licht kann in dem konstruierten Reaktorsystem auf verschiedene Materialien treffen: die Glasröhre, das Wasser in der Röhre, den halbkugelförmigen Boden oder den „Deckel“ bzw. Gummistopfen der Reaktorröhren, die Polystyrolkappen über den LEDs oder die Rettungsfolie. Weiterhin können die Photonen die Reaktorumhausung durch die Lüftungslöcher in den Einlegeböden aus der

Reaktorumhausung entweichen (vgl. Abbildung 4-1). Jedes dieser Materialien, auf die das Licht treffen kann, trägt zu der Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren bei, indem es das Licht entweder reflektiert oder absorbiert. Irgendwann wird jedes der von den LEDs emittierten Photonen von einem der genannten Materialien absorbiert bzw. verlässt den Photobioreaktor. Die Glasröhre und das Wasser transmittierten einen Großteil des Lichts, die Rettungsfolie reflektierte einen Großteil (vgl. Abbildung 5-1). Keines der Materialien jedoch reflektiert oder transmittiert das Licht vollständig. Die mit Rettungsfolie ausgekleidete zylindrische Reaktorumhausung macht flächenmäßig den größten Anteil aus, auf den die Photonen nach der Emission durch die LEDs treffen können. Daher bestimmt die Reflexionseigenschaft der Reaktorumhausung maßgeblich die Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren.

Über Gleichung 8 wurde der mathematische Zusammenhang der Lichtemission der LEDs und der Reflexion des von der Reaktorröhre transmittierten Lichts an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre beschrieben. Es wurden zwei Einflussfaktoren auf die Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren verrechnet: Die Lichtemission der LEDs ($PFD_{em,LED}$, Gleichung 6) und die Reflexion des Lichts an der Rettungsfolie $PFD_{ref,LED}$, Gleichung 7). Es wurde angenommen, dass die gemessenen Quantenstromdichten $PFD_{in,abs,LED}$ und $PFD_{in,ref,LED}$ ausschließlich von dem Auskleidungsmaterial der Reaktorumhausung abhängt. Streng genommen ist das nicht der Fall, da die Reaktoren, wie oben bereits beschrieben, nicht ausschließlich aus Reaktorröhre und Reaktorumhausung bestanden. Die Rettungsfolie für sich betrachtet reflektierte das Licht der blauen LED zwar laut spektrometrischer Messung zu über 90 % (vgl. Abbildung 5-1), im Photobioreaktor wurde das blaue Licht jedoch „nur“ zu etwa 61 % zurück reflektiert (vgl. Tabelle 5-2). Es handelte sich also immer um eine Betrachtung des gesamten Systems. Über Gleichung 8 wurde im Endeffekt berechnet, wie oft die Photonen nach der Emission durch die LEDs die Reaktorröhre passieren und zurück in die Reaktorröhre reflektiert werden (x = Anzahl an Durchgängen und Reflexionen zurück in die Reaktorröhre), bevor sie von einem der o.g. Materialien absorbiert werden oder das System durch die Lüftungslöcher in den Einlegeböden verlassen. Die Anzahl der Durchgänge ist für weitere Berechnungen der Photonenabsorptionsrate des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor (RPA_{LED} , Gleichung 15) wichtig.

Durch eine Auskleidung der Reaktorumhausung mit reflektierender Rettungsfolie wird die Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren mehr als verdoppelt im Vergleich zu einer Auskleidung mit schwarzem Tonkarton; der Anteil der Rettungsfolie an der Quantenstromdichte innerhalb der Reaktorröhren beträgt bei allen LED-Typen um die 60 %. Durch die Auskleidung der Reaktorumhausung mit Rettungsfolie werden weniger als halb so viele LEDs benötigt im Vergleich zu einer Auskleidung mit einem nicht reflektierenden Material, um eine bestimmte Lichtintensität zu erreichen. Die Folie bietet daher eine einfache und kostengünstige Möglichkeit, die Quantenstromdichte in Photobioreaktoren zu erhöhen.

6.5.2. Transmissions- und Absorptionseigenschaften von *C. vulgaris*

Das Spektrum des von einer farbigen, lichtdurchlässigen Substanz transmittierten Lichts verändert sich gezwungenermaßen, sofern das Strahlungsspektrum des Lichts und das Absorptionsspektrum der Substanz nicht deckungsgleich sind. Die verwendete Grünalge *C. vulgaris* enthält die Photosynthesepigmente Chl a, Chl b und Car (Safi *et al.* 2014). Die Photosynthesepigmente sind maßgeblich für das Extinktionsspektrum der Algensuspension verantwortlich. Alle anderen Substanzen in den Algenzellen (hauptsächlich Zucker, Proteine und Fette), die mengenmäßig im Vergleich zu den Pigmenten überwiegen, absorbieren ebenfalls Licht, jedoch weniger intensiv und mit keinem so charakteristischen Spektrum. Grüne Substanzen wie die meisten photosynthetisch aktiven Organismen sind grün, da sie Licht im Bereich von ~ 500 – 600 nm weniger stark absorbieren als andere Wellenlängen. Aus diesem Grund wurde mit zunehmender Biomasse das von der Algensuspension transmittierte Licht immer „grüner“, sofern das Licht der Lichtquelle Anteile in diesem Bereich aufwies (vgl. Abbildung 5-9). In der vorliegenden Arbeit war dies neben den grünen bei den weißen LEDs der Fall, die sogar einen Großteil der Strahlung im grünen Bereich emittierten (vgl. Abbildung 5-1). Auch die blauen LEDs emittierten einen geringen Anteil bis ca. 550 nm. Im Spektrum des transmittierten Lichts war dies jedoch erst bei höheren Biomassen in der Messschicht ersichtlich, wenn alle anderen Wellenlängen des PAR-Bereichs stark absorbiert wurden und nur noch das grüne Licht vergleichsweise stark transmittiert wurde (vgl. Abbildung 5-1 und Abbildung 5-9).

Bei allen Spektren des transmittierten Lichts fällt auf, dass mit zunehmender Biomasse in der Schicht der Anteil an nahinfrarotem Licht ab etwa 700 nm aufwärts anstieg (Abbildung 5-9).

Dieser Effekt ist mit der Chlorophyllfluoreszenz des PS I zu erklären. In Abbildung 6-2 sind die Fluoreszenzemissionsspektren von isolierten pflanzlichen PS II und PS I gezeigt. Die Kurve für

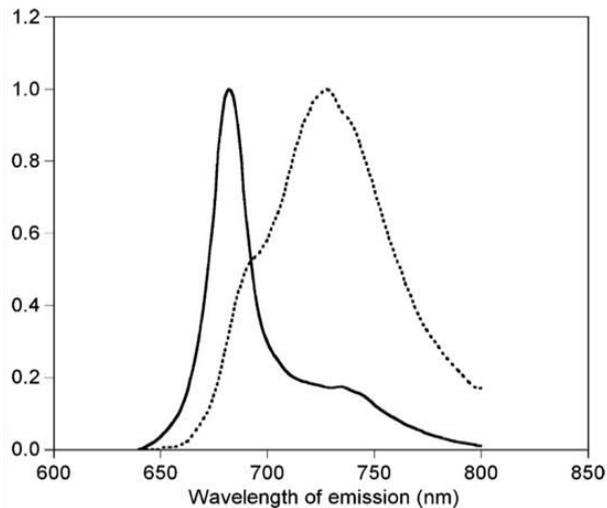


Abbildung 6-2: Fluoreszenzemissionsspektren von isolierten pflanzlichen PS II (durchgezogene Linie) und PS I (gepunktete Linie) (aus Pedros *et al.* 2008)

PS I ist mit der gemessenen Nahinfrarot-Strahlung bei hohen Biomassen in Abbildung 5-9 vergleichbar. Wenn das PS II mit einem Absorptionsmaximum bei 680 nm Fluoreszenz emittiert, so kann das PS I mit einem Absorptionsmaximum bei 700 nm diese langwelligere Strahlung immer noch (re-) absorbieren. Emittiert das PS I wiederum

Fluoreszenz, so findet keine Absorption des nun noch langwelligeren Lichts statt, das Licht kann von keinem Photosynthesepigment mehr für die Photosynthese genutzt werden (Pedros *et al.* 2008).

In Gleichung 12 wurden Biomassegehalt C der Algensuspension und der Schichtdicke s zu einem Faktor vereint. Durch diese Umrechnung ist es möglich, die Lichttransmission bei beliebigen Biomassekonzentrationen und Schichtdicken zu berechnen. Sowohl die Korrekturfaktoren $K_{f_{LED,LI-190}}$ als auch die Lichttransmission TR_{LED} (Abbildung 5-11 und Abbildung 5-13) weisen eine eindeutige Abhängigkeit von den miteinander multiplizierten Variablen Schichtdicke s und Biomassegehalt der Algensuspension C auf. Dies zeigt, dass die Verrechnung der beiden Faktoren zu einem Faktor, der Biomasse pro Schicht, zulässig war. Es ist irrelevant, wie hoch die Schichtdicke s oder der Biomassegehalt C tatsächlich war, sowohl die Korrekturfaktoren als auch die Lichttransmission hängen lediglich von der Biomasse in der Schicht, also der Kombination beider Faktoren, ab.

6.5.3. Lichtabsorption durch die Algen im Photobioreaktor

Über Gleichung 14 wurde berechnet, welcher Anteil des in eine Reaktorröhre einfallenden Lichts von der in ihr enthaltenen Algenkultur absorbiert wurde. Die Berechnung erfolgte durch die Multiplikation von zwei Teilschritten, die anschließend aufsummiert wurden. Der erste Teilschritt besteht aus der Absorption des von den LEDs emittierten Lichts durch die

Algensuspension, nachdem es in diese eintritt (Abs_{LED}). Abs_{LED} wurde anschließend multipliziert mit der Reflexion an der Reaktorumhausung zurück in die Reaktorröhre ($PFD_{refl,LED}$) des von der Algensuspension transmittierten bzw. nicht absorbierten Lichts (Tr_{LED}). Beim nächsten Iterationsschritt wurde berechnet, wie viel des zuvor transmittierten und zurück in die Reaktorröhre reflektierten Lichts dieses Mal absorbiert wurde usw. Lichtstreuung wurde nicht in die Berechnung einbezogen, da sie in Algenkulturen hauptsächlich die Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption durch eine Verlängerung des Strahlengangs erhöht (Blanken *et al.* 2016). Die Reflexion des Lichts an den Algenzellen wurde nicht berücksichtigt. In einem Kurzversuch wurde getestet, ob die Lichtreflexion der Algenzellen bei den verschiedenen Lichtspektren einen Einfluss auf die Berechnung von $Abs_{Kultur,LED}$ hätte haben können. In keinem Fall ist die Reflexion mit den verwendeten Quantenstromsensoren messbar gewesen oder hätte etwas an dem Ergebnis geändert (Daten nicht gezeigt).

Die in Abbildung 5-14 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Algen nach wenigen Tagen Kultivierungsdauer fast das komplette einfallende Licht absorbierten. Selbst am Tag der Animpfung, an dem nur ein minimaler Biomassegehalt der Algensuspension von 20 mg pro Liter angesetzt wurde, wurde sogar das grüne Licht, obwohl es am stärksten transmittiert wird, zu fast 30 % absorbiert. Je länger die Algen wuchsen, desto höher wurde der Biomassegehalt der Algensuspension und umso höher war die Lichtabsorption der Algenkultur in den Reaktorröhren. Bedenkt man, dass während der Kurzzeit-Kultivierungen bereits nach fünf Tagen bei den niedrigsten Quantenstromdichten etwa 10-mal höhere Biomassekonzentrationen erreicht wurden und teilweise bei den höchsten Quantenstromdichten das 100-fache der Biomasse in den Reaktoren enthalten war, so wird klar, dass bei fast allen Versuchsvarianten nach relativ kurzer Kultivierungsdauer sämtliches Licht, das in die Reaktorröhren einfiel, von den Algen absorbiert wurde. Je höher der Biomassegehalt der Algensuspension, desto weniger konnte das Licht die gesamte Kultur durchdringen. Das Licht wird dann zunehmend in den äußeren Schichten absorbiert. Die Algen verbringen dann die meiste Zeit in absoluter Dunkelheit und gelangen nur für kurze Zeit in die photische Zone in den äußeren Schichten der Kultursuspension. In Bubble-Column-Reaktoren, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, herrscht turbulente Strömung, wodurch die Algen relativ häufig zwischen photischer und aphotischer Zone wechseln. Dadurch sind die Algen einer Art „Blitzlicht“, also kurzen LD-Zyklen, ausgesetzt. Je

höher der Biomassehalt, desto kleiner ist die photische Zone und umso mehr Zeit verbringen die Algen in Dunkelheit (Barbosa *et al.* 2003). Sobald sämtliches einfallendes Licht absorbiert wird, bleibt auch die Photonenabsorptionsrate, welche sich auf das Volumen der Kultursuspension bezieht, konstant.

6.6. Wachstumsmodelle

6.6.1. Genereller Wachstumsverlauf in Batch-Kulturen

Die Langzeit-Kultivierungen - also die Grundlage des generellen Modells für den langfristigen Wachstumsverlauf - wurden ausschließlich unter weißen LEDs durchgeführt. Nur im weißen LED-Licht sind alle Wellenlängen mit ihren unterschiedlichen Wirkungen auf das Wachstum der Algen vorhanden (Diskussion dazu in Abschnitt 6.6.2.2). Nur unter weißen LEDs konnte ein durchschnittliches langfristiges Wachstumsprofil erstellt werden, welches im Anschluss auf die Datenreihen der Kurzzeit-Kultivierungen unter den verschiedenen LED-Typen angewendet wurde. Die generellen Wachstumsphasen einer photosynthetischen Mikroalgenkultur wie in Abschnitt 2.3 beschrieben konnten auch in dieser Arbeit bei allen Langzeit-Versuchsvarianten beobachtet werden und entspricht dem von Pruvost *et al.* 2002 festgestellten Verlauf einer Kultur von *Porphyridium purpureum* in Abbildung 6-3.

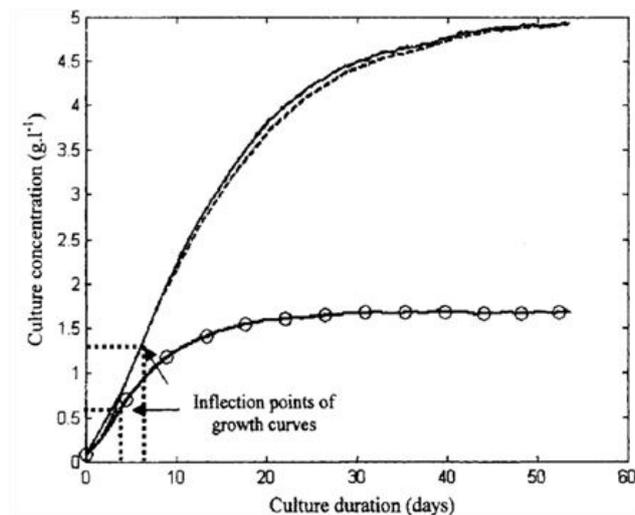


Abbildung 6-3: Zeitliche Verläufe der Biomassekonzentration von *Porphyridium purpureum* in verschiedenen Photobioreaktoren (verändert nach Pruvost *et al.* 2002)

Der limitierende Faktor, weshalb die Algen bei den Langzeit-Kultivierungen in die stationäre Phase übergegangen sind, war das Licht. Andere Faktoren konnten ausgeschlossen werden, was in Abschnitt 6.9 weitergehend diskutiert wird. Bei einigen Versuchsvarianten der Langzeit-Kultivierungen wurde testweise nach der letzten Messung des Biomassegehalts die Stromversorgung für die LEDs erhöht. Dadurch gelangte mehr Licht in die Reaktorröhren. Die Algen sind schlagartig

wieder gewachsen, die Biomassegehalte waren bereits 24 h später deutlich höher. Dies zeigt, dass die Algen nach einer gewissen Zeit einfach nicht mehr ausreichend Licht

bekamen, um weitere Biomasse zu produzieren. Es waren zu viele Zellen, die in der Kultursuspension um das einfallende Licht konkurrierten. Die Algen konnten lediglich einen bestimmten Biomassegehalt aufrecht erhalten. Demnach entsprach die Lichtintensität, der die Algen beim Erreichen der stationären Phase durchschnittlich ausgesetzt waren, dem Lichtkompensationspunkt (vgl. Abschnitt 2.3).

Vergleicht man die Wachstumskurven der Langzeit- und Kurzzeit-Kultivierungen (

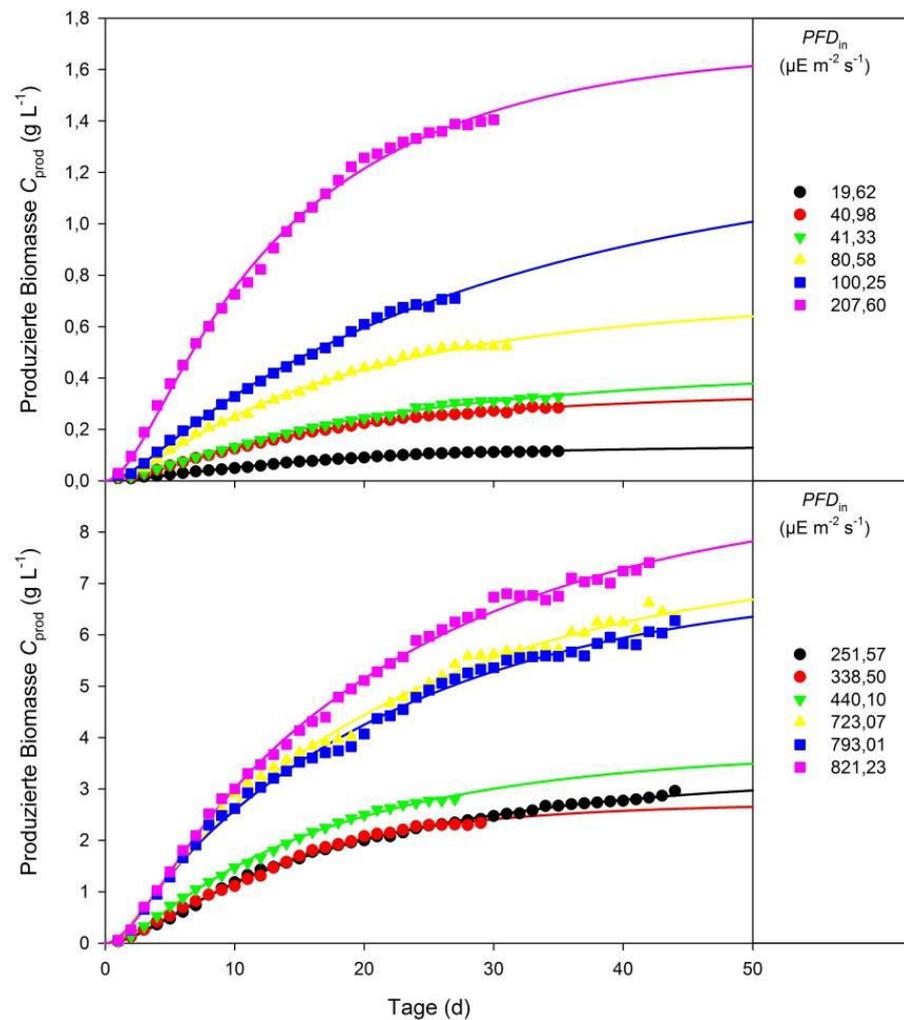


Abbildung 5-15 und Abbildung 5-19), so ist zu erkennen, dass die exponentielle Phase mit etwa zwei Tagen nur sehr kurz ist. Ab Tag 2 verläuft das Wachstum einige Tage lang nahezu linear, wird jedoch kontinuierlich - wenn auch nur sehr langsam - schwächer. Nach etwa 20 Tagen wird das Wachstum meist deutlich gehemmt, die Wachstumskurven flachen zunehmend ab.

Es wurden verschiedene Modelle bzw. Gleichungen getestet, um diesen Verlauf möglichst vereinfacht mathematisch beschreiben zu können. Es sollte eine Gleichung gefunden

werden, die den Wachstumsverlauf der verschiedenen Langzeit-Kultivierungen möglichst gut abbildet, selbst wenn in der Modellgleichung nur eine einzige Variable verändert wird.

In Abbildung 6-4 ist das Verhalten unterschiedlicher Differentialgleichungen entsprechender P-Glieder dargestellt. Das P-Glied ohne zeitliche Verzögerung ist zur Beschreibung biologischer Prozesse ungeeignet, da es sich dabei um einen reinen Schaltprozess handelt.

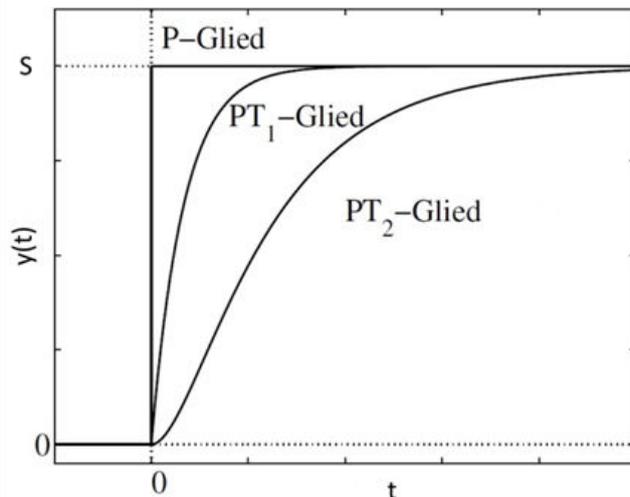


Abbildung 6-4: Verhalten verschiedener Differentialgleichungen entsprechender P-Glieder. P-Glied = ohne zeitliche Verzögerung, PT_1 -Glied = mit zeitlicher Verzögerung erster Ordnung, PT_2 -Glied = mit zeitlicher Verzögerung zweiter Ordnung, S = Sättigung (verändert nach Lunze 2008)

Wäre die kurze exponentielle Phase zu Beginn der Kultivierung nicht vorhanden und würde die Biomasseproduktion direkt nach der Animpfung nahezu linear verlaufen, so könnte der zeitliche Verlauf der produzierten Biomasse sehr gut über ein PT_1 -Glied beschrieben werden. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist bei phototrophen Mikroalgenkulturen im Allgemeinen jedoch eine exponentielle Phase zu Beginn der Kultivierung vorhanden. Deswegen wurde zur

Modellierung der produzierten Biomasse das PT_2 -Glied verwendet. Das PT_2 -Glied beinhaltet durch das Verzögerungsverhalten zweiter Ordnung die exponentielle Phase zum Beginn, die quasi-lineare Phase im Anschluss, einen Wendepunkt und die Annäherung an einen Sättigungswert. Alle Wachstumsphasen der Kultivierungen in der vorliegenden Arbeit ließen sich sehr gut über das PT_2 -Glied abbilden (vgl. Abbildung 2-9). Die Zeitkonstanten T_1 und T_2 (vgl. Gleichung 27) definieren dabei in ihrer Kombination das Anstiegs- und Abklingverhalten. T_1 und T_2 können dabei ihre Werte „tauschen“, es ist irrelevant, ob $T_1 = 3,65$ und $T_2 = 20,55$ oder umgekehrt, beide müssen lediglich beide positive Werte annehmen. Wird der kleinere Wert von beiden verändert, so verändert sich das Anstiegsverhalten der Kurve, wie im Ergebnisteil beschrieben wurde. Wird der größere Wert verändert, so verändert sich das Abklingverhalten der Kurve. Die Werte für T_1 und T_2 wurden durch die Software SigmaPlot durch die Kurvenfittings ermittelt und haben keine explizite Bedeutung wie beispielsweise „beim Zeitpunkt T_1 ist die Hälfte des Sättigungswertes erreicht“. T_1 und T_2 sind lediglich Zeitkonstanten, die für die Form des Anstiegs und des Abklingens der Kurve verantwortlich

sind. T_1 und T_2 wurden von der Software SigmaPlot über das Optimierungsverfahren der kleinsten Quadrate angepasst, bis die Abweichung der modellierten Werte zu den gemessenen Werten im Rahmen der vorgegebenen Gleichung (Gleichung 27) möglichst gering war.

Die Plots der standardisierten Residuen von Gleichung 27 (Abbildung 5-16) zeigen, dass die durch das PT_2 -Glied modellierten Werte sehr gut in die empirisch ermittelten Werte passen. Durch die Festlegung der Zeitkonstanten T_1 und T_2 in Gleichung 28 auf definierte Werte unterschieden sich die Kurven der Langzeit-Kultivierungen bei den unterschiedlichen Quantenstromdichten nur noch in dem Sättigungswert S . Da kein anderer limitierender Faktor als die Lichtintensität das Wachstum hemmte (vgl. Abschnitt 6.9), konnte der langfristige Wachstumsverlauf bei unterschiedlichen Quantenstromdichten bzw. Lichtbedingungen über eine Gleichung abgebildet werden, in der nur eine einzige Variable, nämlich der Wert für die Sättigung, vorkommt. Aus dem Wert für die Sättigung folgen die Wachstumsraten. Der allgemeine zeitliche Verlauf, also die Form der Kurve blieb immer gleich, es fand lediglich ein Streckung oder Stauchung in y-Richtung statt.

Obwohl nur dieser eine Wert verändert bzw. durch das Kurvenfitting berechnet wurde, passen die modellierten Werte nach wie vor gut in die empirisch ermittelten Werte. Daher ist die Modellgleichung mit den festgelegten Zeitkonstanten T_1 und T_2 (Gleichung 28) gut geeignet, um das langfristige Wachstum anhand der Messwerte der Kurzzeit-Kultivierung bei unterschiedlichen Lichtbedingungen zu prognostizieren. Dies ist auch an den standardisierten Residuen und der Winkelhalbierenden mit den gemessenen und modellierten Biomassegehalten in Abbildung 5-18 zu erkennen. Im Vergleich zu Abbildung 5-16 ist kaum ein Unterschied zu erkennen.

Das allgemeine Modell für den langfristigen Wachstumsverlauf (Gleichung 28) wurde auf die Datenreihen der Kurzzeit-Kultivierungen angewendet, die teilweise unter höheren Quantenstromdichten stattfanden als die Langzeit-Kultivierungen, anhand derer das allgemeine Modelle erstellt wurde. Es konnten keine Daten erhoben werden für Langzeit-Kultivierungen bei Quantenstromdichten von über $1000 \mu E m^{-2} s^{-1}$. Bei den durchgeführten Versuchen mussten die Algensuspensionen teilweise 1:40 mit Kulturmedium verdünnt werden, um überhaupt die OD_{850} messen zu können. Die Biomassegehalte der Kulturen waren so hoch, dass die Algensuspensionen regelrecht dickflüssig wurden und dadurch ein exaktes Pipettieren zunehmend schwieriger wurde. Dies ist ein Grund, warum besonders bei

hohen Quantenstromdichten gegen Ende der Kultivierung deutliche Schwankungen in den Biomassegehalten auftraten, obwohl die Messung der Optischen Dichte zu jedem Zeitpunkt mehrfach wiederholt wurde. Bei einer Verdünnung von 1:40 schlägt sich eine noch so kleine Messungenauigkeit, z.B. als Resultat nicht exakten Pipettierens, 40-fach im berechneten Ergebnis für den Biomassegehalt der Algensuspension nieder (vgl. Gleichung 21). Weiterhin sind die Kulturen mehrere Wochen bei optimaler Nährstoff- und CO₂-Versorgung bis zu sehr hohen Biomassegehalten gewachsen. Dies waren hoch artifizielle Bedingungen, die nicht der nativen Umgebung der Algen entspricht. Die Algenzellen sind teilweise verklumpt, haben sich an den Reaktorröhren festgesetzt, sind dort eventuell weitergewachsen und haben sich zu einem späteren Zeitpunkt wieder gelöst. All diese Faktoren führten zu den erwähnten Schwankungen, die besonders bei hohen Biomassegehalten auftraten. Daher war es konsequent, ein vereinfachtes Modell zu erstellen, welches solche Schwankungen ignoriert und den Wachstumsverlauf bei unterschiedlichen Lichtbedingungen über eine Gleichung mit nur einer Variablen beschreibt, die zu einer Streckung bzw. Stauchung der Kurven in y-Richtung führt.

Die modellierten Kurven verlaufen in

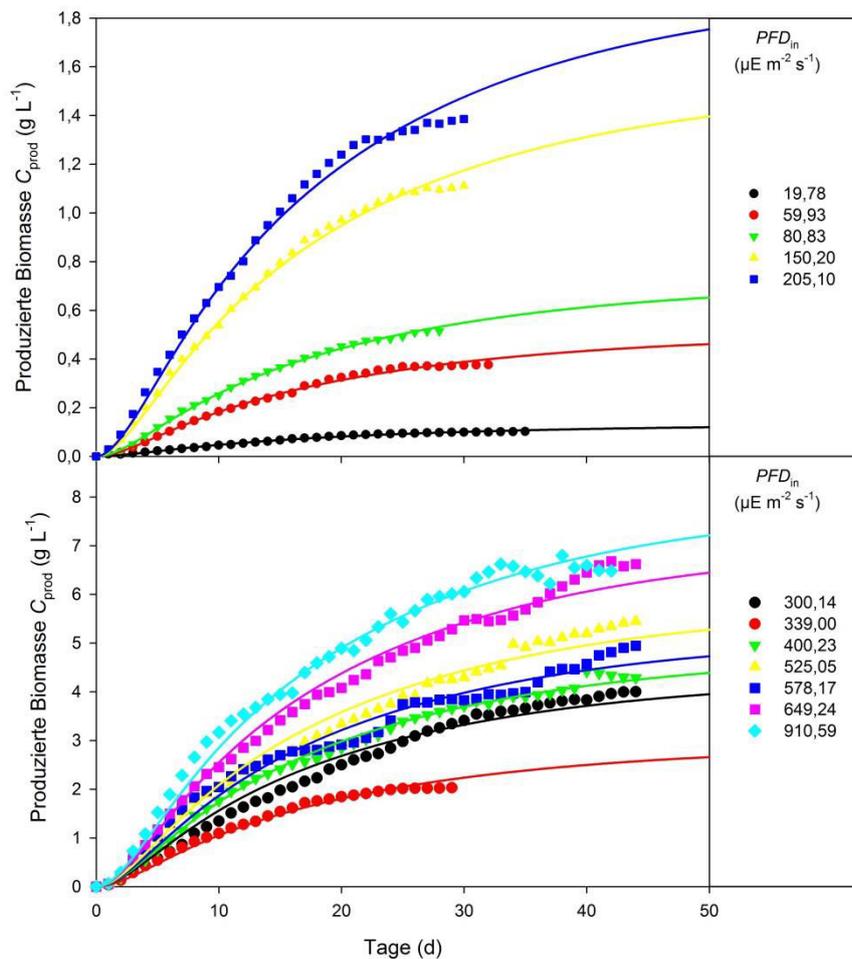
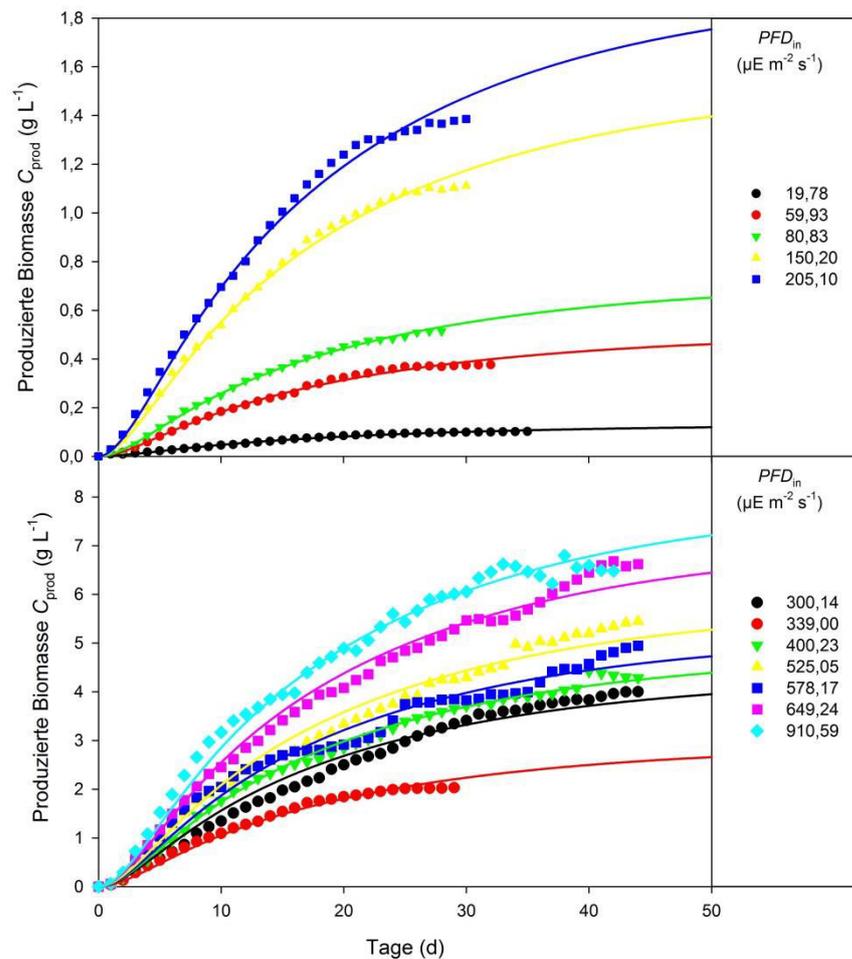


Abbildung 5-17 und Abbildung 5-19 nicht immer exakt durch die gemessenen Datenpunkte. Es war jedoch das Ziel, ein vereinfachtes Modell zu erstellen, welches Schwankungen durch Verklumpungen der Algenzellen etc. ignoriert und den langfristigen Wachstumsverlauf generalisiert über die Änderung von nur einer Variablen immer noch zuverlässig abbildet. Es ließen sich ohne Probleme Modelle finden, die exakt durch die Datenpunkte verlaufen würden. Je mehr Variablen in einem Modell enthalten sind, desto besser passt es in die Datenpunkte. Der Kurvenverlauf hätte dann jedoch nichts mehr mit dem generellen Wachstumsverlauf der Algen gemein. Obwohl sich in dem hier angewendeten Modell für den langfristigen Wachstumsverlauf die Kurven nur in dem Sättigungswert S unterscheiden, passen die modellierten Kurven sehr gut in die gemessenen Datenpunkte.

Bei einer Anwendung des allgemeinen Modells auf die Datenpunkte der Kurzzeit-Kultivierungen wurde nur der Sättigungswert S ermittelt, der zu einem Kurvenverlauf führt,

der am besten in die gemessenen Datenpunkte passt. Vergleicht man die Kurven bei



525,05 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ in

Abbildung 5-17 oben und die Kurve bei nur minimal höheren 539,26 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ unter weißen LEDs in Abbildung 5-19, so sind zwei nahezu identische Verläufe zu erkennen. Anhand weniger Datenpunkte, die über einen kurzen Zeitraum von fünf Tagen aufgenommen werden, kann also über Gleichung 28 das langfristige Wachstum zuverlässig modelliert werden.

6.6.2. Wachstumsraten abhängig von den Photonenabsorptionsraten

6.6.2.1. Allgemeines zu den erstellten Modellen

Zur Modellierung der Wachstumsraten bezogen auf die Photonenabsorptionsraten des Lichts des entsprechenden LED-Typs durch die Algenkultur im Photobioreaktor RPA_{LED} (Abbildung 5-21) wurden nur die Wachstumsraten im Wendepunkt verwendet. Der Wendepunkt war an Tag 5 (genaue genommen an Tag 4,93; vgl. Abbildung 5-20). Während der Kurzzeit-Kultivierungen sind die Pigmentgehalte in den ersten beiden Tagen stark gestiegen, danach war die Änderung nur noch sehr gering. Die Gehalte an Pigmenten

beeinflussen die Transmissions- und Absorptionseigenschaften von *C. vulgaris* natürlich stark, in dem hier angewendeten Modell wird die Lichttransmission bzw. -absorption lediglich abhängig von der Biomassekonzentration und der Schichtdicke der Algensuspension berechnet (Abbildung 5-13). Dies würde bei geringen Pigmentgehalten zu einer Überschätzung der Photonenabsorptionsrate und somit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Die gewählte Methode zur Berechnung der Photonenabsorptionsrate des Lichts durch die Algenkultur im Photobioreaktor ist nur bei konstanten, hohen Pigmentgehalten zulässig, was in der vorliegenden Arbeit meist ab etwa Tag 4 der Fall war (vgl. Abbildung 5-25 - Abbildung 5-27). Die Abhängigkeit der Wachstumsraten von der Photonenabsorptionsraten (Abbildung 5-21) kann für jeden LED-Typ als exponentielle Annäherung an einen Sättigungswert beschrieben werden (Gleichungen 29 bis 32). Dieser Sättigungswert entspricht dem Lichtsättigungspunkt, ab dem bei weiter steigender Lichtintensität keine höheren Wachstumsraten zu verzeichnen sind bzw. wären. Verglichen mit den P-I-Kurven in Abschnitt 2.3 wurde in dieser Arbeit der Lichtsättigungspunkt unter keinem der verwendeten LED-Typen erreicht. Auch bei höheren Photonenabsorptionsraten sind vor Allem unter weißen LEDs höhere Wachstumsraten zu erwarten. Besonders unter roten LEDs wurde der Lichtsättigungspunkt jedoch nahezu erreicht, die errechnete Regressionsgleichung (Gleichung 32) gibt eine maximal mögliche Wachstumsrate von $0,468 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ an. Unter weißen LEDs hingegen gibt die errechnete Regressionsgleichung eine maximal mögliche Wachstumsrate von $1,0927 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ an (Gleichung 29). Die höchste gemessene Wachstumsrate in der vorliegenden Arbeit unter weißen LEDs liegt bei lediglich $0,629 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, was weit entfernt von der errechneten maximal möglichen Wachstumsrate ist. Degen *et al.* 2001 haben in ihren Experimenten Wachstumsraten von $0,11 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht. Dies sind die höchsten Wachstumsraten, die für *C. vulgaris* in der Literatur beschrieben worden sind. Die Kultivierung dort erfolgte in einem Flat-Panel-Reaktor (Schichtdicke 1,5 cm) bei einer Quantenstromdichte von $980 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aus einer Halogen-Metallampflampe von einer Seite des Reaktors in einem 16/8 h Tag/Nacht-Rhythmus. Aus der Arbeit geht leider nicht hervor, ob die Wachstumsrate auf 1 h Belichtungszeit bezogen wird oder auf 1 h des gesamten Tages, in dem die Belichtung lediglich 16 h eingeschaltet war. Durch die Bauweise des Flat-Panel-Reaktors in Kombination mit der relativ hohen Lichtintensität von $980 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ war die Photonenabsorptionsrate sicherlich sehr viel höher als in der vorliegenden Arbeit, was zu der sehr hohen Wachstumsrate von $0,11 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ führt.

Derart hohe Photonenabsorptionsraten wurden in dieser Arbeit nicht erreicht, weshalb eine Gültigkeit der erstellten Modelle bei Photonenabsorptionsraten von über $5,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ nicht gegeben ist. Vor allem unter weißen LEDs handelt es sich bei der maximal möglichen Wachstumsrate (also der Wachstumsrate im Lichtsättigungspunkt) um eine weit reichende Extrapolation, zu der keine Daten erhoben werden konnten. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Algen in der vorliegenden Arbeit optimal mit allen benötigten Wachstumsfaktoren versorgt waren und somit vergleichsweise hohe Wachstumsraten zeigten.

6.6.2.2. Vergleich der Wachstumsraten bei den verschiedenen LED-Typen

Im Bereich einer RPA_{LED} bis etwa $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (entspricht einer einfallenden Quantenstromdichte von ca. $800 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei dem verwendeten Reaktorsystem) war das Wachstum unter roten LEDs mit Abstand am effizientesten im Vergleich zu den anderen LED-Typen. Dass die Photosyntheseleistung unter rotem Licht am höchsten ist, geht einher mit den Erkenntnissen vieler durchgeführter Arbeiten auf diesem Gebiet (Mohsenpour & Willoughby 2013, Kim *et al.* 2014, Zhao *et al.* 2013, Jeon *et al.* 2005; vgl. Abschnitt 2.5 und 2.6). Bei höheren Photonenabsorptionsraten war das Wachstum unter weißen LEDs wesentlich effizienter als unter den anderen LED-Typen. Dass die Algen unter weißem Licht am besten wachsen, wird ebenfalls in der Literatur beschrieben (Hultberg *et al.* 2014, Blair *et al.* 2014).

Durch die Funktionsweise der PS II können Photonen im roten Wellenlängenbereich am effizientesten über die Photosynthese in Biomasse umgewandelt werden (vgl. Abschnitt 2.1). LEDs mit einer peak-Wellenlänge von 660 nm werden als optimale Lichtquelle zur Kultivierung von Grünalgen erachtet, da sie weder Licht im Bereich jenseits von 680 nm, dem Absorptionspeak des PS II, noch im Bereich von unter 640 nm emittieren, welches entweder schlecht von den Algen absorbiert wird (Grünlücke) oder wie blaues Licht überschüssige, in der Photosynthese nicht nutzbare Energie beinhaltet (Blanken *et al.* 2013). Weiterhin ist die Lichtausbeute (Quantenstrom pro Watt elektrischer Leistung; $\text{E s}^{-1} \text{ W}^{-1}$) von roten LEDs wesentlich besser als die Lichtausbeute von LEDs mit anderen Emissionsspektren, was zu einer höheren Energieeffizienz eines Kultivierungssystems beiträgt (Zhao *et al.* 2013, Yan *et al.* 2013).

Am ineffizientesten wuchsen die Algen unter blauen und grünen LEDs mit nahezu identischen maximalen Wachstumsraten abhängig von der Photonenabsorptionsrate. Da die Photosynthesepigmente der Pflanzen und Grünalgen, also die Chlorophylle und Carotinoide, das grüne Licht schlecht absorbieren (vgl. Abbildung 2-7), liegt die Vermutung nahe, dass die Algen das grüne Licht vergleichsweise schlecht in Biomasse umwandeln können. Das Wirkungsspektrum der photosynthetischen Sauerstoffproduktion (vgl. Abbildung 2-8) wird durch die Absorptionsspektren der Photosynthesepigmente bestimmt. Grünes Licht wird besonders schwach absorbiert und hat demnach eine sehr niedrige Quantenwirksamkeit bzw. Photosyntheserate zur Folge (Emerson & Lewis 1943, Tanada 1951, Schopfer & Brennicke 2010). Dass die Grünlücke während der Kultivierung der Algen nicht so stark in Erscheinung tritt wie in Abbildung 2-8, ist in der Literatur bereits beschrieben. Mohsenpour & Willoughby 2013 haben unter grünem Licht ein Wachstum gemessen, welches besser als unter weißem und schlechter als unter rotem Licht ist (vgl. Abbildung 2-27). Letzteres geht einher mit den Ergebnissen in dieser Arbeit, ersteres konnte jedoch nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse von Mohsenpour & Willoughby 2013 sind durch zu wenige Versuchsvarianten und teilweise ungeeignete methodische Durchführung der Versuche nicht besonders aussagekräftig. In anderen Arbeiten konnte *C. vulgaris* ebenfalls unter grünem Licht kultiviert werden. Teilweise war das Wachstum ähnlich gering wie unter blauem Licht und nicht so gut wie unter rotem Licht (Hultberg *et al.* 2014), bei Blair *et al.* 2014 war das Wachstum unter grünem Licht ähnlich gering wie unter rotem Licht und wesentlich schlechter als unter blauem Licht. Schreiber *et al.* 2012 hingegen haben gezeigt, dass blaues und rotes Licht eine nahezu identisch hohe lineare Elektronentransportrate, die Grundlage der photosynthetischen CO₂-Fixierung, bewirken, wenn die charakteristischen Absorptionseigenschaften berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 2-23).

Ein wichtiges Ergebnis ist, dass bis zu einer Photonenabsorptionsrate von etwa $2 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (entspricht ca. $400 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ im verwendeten Reaktorsystem) die Wachstumsraten unter weißen, grünen und blauen LEDs in etwa gleich hoch waren. Die geringen Lichtintensitäten schienen keinerlei Stress auszulösen, es sind keine besonderen Anpassungen der Algen an die Lichtbedingungen notwendig gewesen. Erst bei höheren Lichtintensitäten waren die Wachstumsraten unter blauen und grünen LEDs niedriger als unter den anderen LED-Typen; die beiden Regressionskurven zeigten dabei einen nahezu

identischen Verlauf. Ab etwa $2 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ waren die Wachstumsraten unter grünen und blauen LEDs die geringsten. Blaues Licht unterdrückt die Zellteilung, die Zellen werden größer. Dieser Effekt beruht auf der vermehrten Expression des *minD*-Gens, welches für einen Zellteilungs-Inhibitor kodiert (Wakasugi *et al.* 1997, Kim *et al.* 2014). Weiterhin wurde unter blauem Licht ein erhöhter Stress durch ROS festgestellt (Kim *et al.* 2014). In der vorliegenden Arbeit mussten sich die Algen anscheinend stärker an die Lichtbedingungen anpassen als unter den anderen LED-Typen, vor allem über die Bildung von Carotinoiden (vgl. Ergebnisse in Abschnitt 5.7).

Die Lichtabsorption der Photosynthesepigmente ist im grünen Bereich nur sehr schwach (vgl. Abbildung 2-7). Die Lichtsammelkomplexe mit den Photosynthesepigmenten sind schlecht geeignet, das grüne Licht einzufangen und für die Elektronentransportkette nutzbar zu machen. Viele Autoren halten grünes Licht zur Kultivierung von Mikroalgen daher als „höchst ungeeignet“ (Schulze *et al.* 2014). Da die Pigmente das grüne Licht so schwach absorbieren, ist es eher verwunderlich, dass die Algen trotzdem noch so gut gewachsen sind und ähnlich hohe Wachstumsraten zeigten wie unter blauen LEDs, deren Licht wesentlich stärker von den Photosynthesepigmenten absorbiert wird. Möglicherweise kann die Anregungsenergie auch von anderen Molekülen als den Photosynthesepigmenten an die Lichtsammelkomplexe weitergegeben werden. Ungeachtet dessen ist die Absorption des grünen Lichts durch die Photosynthesepigmente zwar schlecht, jedoch nicht gleich Null. Chl b und Car absorbieren durchaus Teile des grünen LED-Lichts. Durch hohe Schichtdicken und Biomassegehalte wurde selbst das grüne Licht, welches am stärksten transmittiert wird (vgl. Abbildung 5-13), in den meisten Fällen fast vollständig absorbiert (vgl. Abbildung 5-14). Auch die Auskleidung der Reaktorumhausung mit reflektierender Folie trägt maßgeblich zu dem relativ guten Wachstum der Algen unter den grünen LEDs bei. Das Licht wurde mehrfach zurück in den Photobioreaktor reflektiert und wird schrittweise von den Algen absorbiert. Da das grüne Licht nicht so stark absorbiert wurde, herrschten in den Reaktorröhren unter grünen LEDs gleichmäßigere Lichtverhältnisse als unter den anderen LED-Typen. Unter blauen LEDs beispielsweise war die photische Zone wesentlich kleiner, da das blaue Licht bereits in der äußersten Schicht sehr stark von den Zellen absorbiert wurde. Das grüne Licht konnte tiefer in die Kultur eindringen, der Lichtgradient war daher nicht so stark. Das Spektrum des Lichts veränderte sich kaum (vgl. Abbildung 5-9), insgesamt waren die Algen also gleichmäßigeren Lichtbedingungen ausgesetzt und mussten sich weniger an fluktuierende Bedingungen

anpassen. Die Grünlücke der Photosynthese existiert aus beschriebenen Gründen daher nicht, sofern ausreichend Zellen vorhanden sind, die selbst das grüne Licht im Endeffekt vollständig absorbieren, und das von den Algen transmittierte Licht wieder zurück in den Photobioreaktor reflektiert wird.

Dass im Bereich von Photonenabsorptionsraten bis etwa $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (entspricht ca. $800 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei dem verwendeten Reaktorsystem) das Wachstum unter roten LEDs mit Abstand am effizientesten im Vergleich zu den anderen LED-Typen war, ist mit mehreren Faktoren zu begründen. Rotes Licht kann aufgrund seines Energiegehalts optimal in der Elektronentransportkette verwendet werden (vgl. Abschnitt 2.1). Die höchste Quanteneffizienz, d.h. die meiste produzierte Biomasse pro absorbierter Photonen, wird unter rotem Licht erreicht (Schulze *et al.* 2014, Blanken *et al.* 2013). Unter rotem Licht haben Kim *et al.* 2014 die niedrigsten ROS-Gehalte bei *C. vulgaris* verglichen mit blauem und weißem Licht gemessen, was auf geringeren Stress der Algenzellen hinweist. *C. vulgaris* vermehrt sich durch asexuelle Zellteilung (Safi *et al.* 2014). Rotes Licht beschleunigt die Zellteilung, die Zelldichten steigen schneller als unter anderen Lichtfarben (Schulze *et al.* 2014, Blanken *et al.* 2013, Lee & Palsson 1994), woraus die höheren Wachstumsraten unter roten LEDs bis zu einer Photonenabsorptionsrate von etwa $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ folgen.

Über einer Photonenabsorptionsrate von $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ übertreffen die Wachstumsraten unter weißen LEDs die Wachstumsraten unter den anderen LED-Typen. Licht wird nicht ausschließlich für die Photosynthese verwendet, in höheren Pflanzen induzieren bestimmte Wellenlänge die Blüte, stimulieren das Sprosswachstum oder die Keimung (Carvalho *et al.* 2011). Wie oben beschrieben hemmt blaues Licht die Zellteilung, rotes Licht fördert sie. Unter rein blauem oder rotem Licht waren die maximalen Wachstumsraten daher bei hohen Lichtintensitäten niedriger als unter weißem Licht, da sich die Zellen entweder durch blaues Licht nur langsam teilten oder die Zellen durch rotes Licht nicht ausreichend „heranreifen“ konnten, sondern sehr schnell zu weiteren Teilungen angeregt wurden. Auch rein grünes Licht ist nicht optimal, da es schlecht von den Pigmenten absorbiert wird. Im weißen Licht sind alle Wellenlängen vorhanden, die Algen gerieten daher in keine Mangelsituation. Es sind Wellenlängen im roten Bereich zur Zellteilung vorhanden und Wellenlängen im blauen Bereich, die die Zellen reifen lassen. Grünes Licht, welches tiefer in die Kultur eindringt, ist ebenfalls zu einem großen Anteil vorhanden (vgl. Abbildung 5-1). Die Algen konnten daher das weiße Licht auch noch bei höheren Quantenstromdichten relativ effizient in Biomasse

umwandeln. Weißes Licht sollte laut Carvalho *et al.* 2011 immer zu einem geringen Anteil bei der Belichtung von Algenkulturen vorhanden sein, um nicht-photosynthetische Bedürfnisse zum Wachstum der Algen erfüllen. Den Ergebnissen dieser Arbeit ist zu entnehmen, dass weißes Licht zumindest bei höheren Lichtintensitäten sinnvoll ist.

Für die Photosynthese scheint die Wellenlänge und damit der Energiegehalt eines absorbierten Photons tatsächlich irrelevant zu sein. Sobald das Reaktionszentrum eines Photosystems in den S_1 -Zustand versetzt wird und eine Ladungstrennung stattfindet, wird die Elektronentransportkette und somit die Photosynthese in Gang gesetzt. Das PS II benötigt dazu die Lichtenergie eines Photons mit einer Wellenlänge von 680 nm, das PS I die Lichtenergie eines Photons mit einer Wellenlänge von 700 nm. Wird ein Photon mit kürzerer Wellenlänge und somit höherem Energiegehalt von einem Photosynthesepigment absorbiert, so befindet es sich nur einen sehr kurzen Moment in einem Anregungszustand mit einem höheren Energieniveau, um danach in den S_1 -Zustand zurück zu fallen. Erst dann kann der Energietransfer innerhalb des Lichtsammelkomplexes zum Reaktionszentrum, wo die Ladungstrennung erfolgt, stattfinden (Croce & Amerongen 2014). Überschüssige Anregungsenergie durch kürzere Wellenlängen wird ungenutzt dissipiert, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde. Bei sehr niedrigen Lichtintensitäten führen nahezu 100 % der vom Lichtsammelkomplex absorbierten Photonen ungeachtet ihrer Wellenlänge zu einer Ladungstrennung im Reaktionszentrum eines Photosystems (Nelson & Junge 2015, Chenu & Scholes 2015). Die unterschiedlichen Wachstumsraten unter den verschiedenen LED-Typen können daher nur mit den oben beschriebenen, nicht-photosynthetischen Wirkungen wie etwa der Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Zellteilung durch rotes bzw. blaues Licht erklärt werden.

Die Evaluierung der errechneten Regressionsgleichungen (Abbildung 5-22) zeigen, dass die Wachstumsraten zuverlässig über die Regressionsgleichungen berechnet werden können. Da die Datenpunkte der modellierten Wachstumsraten gegen die gemessenen Wachstumsraten bei allen LED-Typen nur minimal von der Winkelhalbierenden abweichen, können die berechneten Modelle als robust bezeichnet werden.

6.6.2.3. Anwendung und Übertragung der Modelle auf andere Reaktorsysteme

Je höher die Photonenabsorptionsrate RPA_{LED} , desto höher ist die maximale Wachstumsrate $w_{max,LED}$. Die Photonenabsorptionsrate wurde über die Gleichungen 14 und 15 berechnet und ist von mehreren Parametern abhängig, die für eine Übertragung der Modelle auf andere Reaktorsysteme bekannt sein bzw. bestimmt werden müssen. Im Folgenden wird auf diese Parameter noch einmal eingegangen:

$PF_{D_{in,LED}}$: Je höher $PF_{D_{in,LED}}$ in einem System, desto höher ist die Photonenabsorptionsrate bei einem gegebenen Biomassegehalt.

$Abs_{Kultur,LED}$: Die Absorption des LED-Lichts durch die Algenkultur im Photobioreaktor (vgl. Gleichung 14). Sie ist abhängig vom Biomassegehalt der Algensuspension C und dem Durchmesser der Reaktorröhren D . Je höher C und D sind, desto höher ist $Abs_{Kultur,LED}$, woraus eine höhere Photonenabsorptionsrate folgt.

V_{Kultur} : Das gesamte Volumen der Algensuspension im Reaktorsystem und Bezugsgröße für die Photonenabsorptionsrate. Bleibt $Abs_{Kultur,LED}$ beispielsweise bei steigendem Suspensionsvolumen konstant, so sinkt die Photonenabsorptionsrate, da die gleiche Menge an Photonen von einem größeren Volumen absorbiert wird.

$PF_{D_{refl,LED}}$: Reflexion des vom Photobioreaktor transmittierten Lichts zurück in den Photobioreaktor. Je höher $PF_{D_{refl,LED}}$ desto höher die Photonenabsorptionsrate.

A_{Kultur} : Die belichtete Hüllfläche der Algensuspension, auf der die Quantenstromdichte $PF_{D_{in,LED}}$ herrscht. Wird benötigt, um die Menge der Photonen, die in den Photobioreaktor gelangt, zu berechnen. Je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, desto mehr Licht gelangt in den Photobioreaktor und desto höher ist in der Regel die Photonenabsorptionsrate.

Um die Wachstumsraten von *C. vulgaris* in beliebigen Reaktortypen zu berechnen, müssen lediglich zwei Parameter bestimmt werden, die nicht auf den ersten Blick ersichtlich sind: $PF_{D_{in,LED}}$ und $PF_{D_{refl,LED}}$. Um $PF_{D_{in,LED}}$ korrekt zu quantifizieren, muss u.a. die Wellenlängen- und Richtungssensitivität des verwendeten Quantenstromsensors berücksichtigt werden. Die Messung der Quantenstromdichte sollte weiterhin innerhalb der Reaktoren und in

Kulturmedium bzw. Wasser stattfinden (Diskussion dazu weiter unten in diesem Abschnitt). Um $PFD_{\text{refl,LED}}$ zu bestimmen, muss zunächst in der Umgebung, in der die spätere Kultivierung durchgeführt wird, eine Messung von $PFD_{\text{in,LED}}$ durchgeführt werden. Anschließend muss eine Referenzmessung der Quantenstromdichte durchgeführt werden, bei der das gesamte Licht, welches vom Photobioreaktor transmittiert wird, nicht zurück in den Reaktor reflektiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die gesamte Reaktorumhausung zu diesem Zweck mit schwarzem Tonkarton ausgekleidet, welcher das vorhandene Licht nahezu komplett absorbierte (vgl. Abbildung 5-1). Während dieser Referenzmessung muss gewährleistet sein, dass die LEDs den gleichen Quantenstrom emittieren wie bei der Messung der Quantenstromdichte zuvor. Werden die beiden Messwerte ins Verhältnis zueinander gesetzt (Gleichungen 6 und 7), so kann $PFD_{\text{refl,LED}}$ berechnet werden. In manchen Photobioreaktorsystemen mag diese Bestimmung nicht so einfach gelingen, vor allem wenn sich benachbarte Kulturgefäße in einem Belichtungssystem gegenseitig hinsichtlich der Lichtbedingungen beeinflussen.

In anderen Systemen wäre die Bestimmung von $PFD_{\text{refl,LED}}$ jedoch nicht nötig, etwa in einem einseitig belichteten Flat-Panel-Reaktor, der auf der den LEDs gegenüberliegenden Seite mit einem schwarzen, Licht absorbierendem Material beschichtet ist. Gleichung 14 würde komplett wegfallen, da zunächst der Faktor $PFD_{\text{refl,LED}}$ entfiel. Weiterhin würde sich die Integration von $0 - 90^\circ$, aus der sich die unterschiedlichen Schichtdicken bzw. Strahlengänge bei zylindrischen, von allen Seiten belichteten Photobioreaktoren ergeben, erübrigen. Abs_{LED} wäre identisch zu $Abs_{\text{Kultur,LED}}$ und könnte direkt in Gleichung 15 eingesetzt werden.

A_{Kultur} und V_{Kultur} in Gleichung 15 sollten für das jeweils verwendete Reaktorsystem mit einfachsten Mitteln bestimmt werden können. A_{Kultur} bezieht sich in den durchgeführten Versuchen auf die innere Fläche der Reaktorröhren, in denen die Algensuspension stand (plus der Kulturoberfläche, also der Grenzschicht zwischen Algensuspension und Luft). Erfolgt die Kultivierung beispielsweise in einem Schlaufenreaktor mit lichtundurchlässigem Sammelbehälter, von dem aus die Kultursuspension kontinuierlich durch die Röhren und zurück in den Behälter gepumpt wird, so muss die Oberfläche des Sammelbehälters und der Leitungen zu den belichteten Röhren des Reaktors aus A_{Kultur} ausgeklammert werden. Dringt durch die Strukturen außer dem eigentlichen Photobioreaktor ebenfalls Licht, so muss auch dort die Quantenstromdichte gemessen und die Photonenmenge, die in die Kultur gelangt, korrekt berechnet werden. Der Einfachheit halber sollte alle Zu- und Ableitungen und

eventuelle Sammelbehälter lichtundurchlässig sein, was die Berechnung der in die Kultursuspension gelangenden Photonen stark vereinfacht, da diese Fläche dann nicht in die Berechnung einfließen würde. V_{Kultur} bezieht sich immer auf das gesamte Suspensionsvolumen, welches im Reaktor zirkuliert bzw. enthalten ist.

Tr_{LED} bzw. Abs_{LED} (Abbildung 5-13, Gleichungen 22 bis 25) können aus der vorliegenden Arbeit übernommen werden, sofern die Pigmentgehalte ähnlich hoch sind. Sollten sich die Pigmentgehalte stark von den Gehalten in dieser Arbeit unterscheiden, so müssten Tr_{LED} bzw. Abs_{LED} vorher bestimmt werden. Allerdings sollte dringend untersucht werden, ob die Algen unter Nährstoff- oder CO_2 -Mangel oder anderweitigem Stress leiden (z.B. Salz-, Hitze-, Lichtstress oder Exposition gegenüber toxischen Substanzen) und deswegen nicht ausreichend Pigmente synthetisieren. Je nach Reaktorsystem ist es einfach, die Photonenabsorptionsrate zu berechnen, diese als Modellinput zu verwenden und darüber die maximalen Wachstumsraten zu berechnen.

Die tatsächlich in die Reaktoren einfallende Quantenstromdichte $PFD_{\text{in,LED}}$ ist bei ausreichender Durchmischung nahezu irrelevant. Würden die Versuche in dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktorsystem in einer Reaktorröhre mit halb so hohem Durchmesser durchgeführt werden, dann würde in den Reaktorröhren eine ähnlich hohe Quantenstromdichte herrschen. Würde ein vergleichbar hoher Anteil des einfallenden Lichts wie bei den durchgeführten Versuchen absorbiert, so wäre die Photonenabsorptionsrate, welche sich auf das Kulturvolumen V_{Kultur} bezieht, jedoch 4-Mal höher, da eine Halbierung des Durchmessers eines Zylinders zu einer Viertelung des Volumens führt. Jede Algenzelle hätte bei einer Halbierung des Durchmessers und gleicher Biomassekonzentration im Schnitt also vier Mal mehr Licht zur Verfügung. Die Photonenabsorptionsrate wäre wesentlich höher, was zu höheren Wachstumsraten führen würde. Genau dieser Effekt wurde von Degen *et al.* 2001 beobachtet. *C. vulgaris* wurde dort in zwei einseitig belichteten Flat-Panel-Reaktoren mit Schichtdicken von 15 und 30 mm kultiviert, die ansonsten baugleich waren. Bei doppelter Schichtdicke - somit doppeltem Volumen - und gleicher Quantenstromdichte auf einer Seite der Reaktoren waren die Wachstumsraten etwa halb so hoch. Angenommen, das gesamte Licht wurde in den ersten 15 mm des Reaktors absorbiert, dann waren die Wachstumsraten bezogen auf die volumenabhängige Photonenabsorptionsrate bei 15 und 30 mm Schichtdicke etwa gleich hoch. Die Quantenstromdichte definiert lediglich die Lichtintensität auf einer zweidimensionalen

Fläche und kann nicht als systemübergreifender Referenzwert verwendet werden. Für eine Modellierung der Wachstumsraten in verschiedenen Systemen muss demnach immer zunächst die Menge der vom gesamten, dreidimensionalen Photobioreaktor absorbierten Photonen bestimmt werden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist je nach Form des Reaktors sehr unterschiedlich.

Das entwickelte Modell für die maximale Wachstumsrate abhängig von der Photonenabsorptionsrate unter roten LEDs (Gleichung 32) wurde im Folgenden beispielhaft auf die von Fu *et al.* 2012 erhobenen Daten angewendet. *C. vulgaris* wurde dort in zylindrischen Blasensäulen-Photobioreaktoren kultiviert. Als Lichtquellen wurde wie in der vorliegenden Arbeit rote LEDs mit einer peak-Wellenlänge von 660 nm verwendet, die Temperatur der Kultursuspension wurde bei 25 °C gehalten. Um die maximalen Wachstumsraten (Modelloutput) zu berechnen, muss zunächst die Photonenabsorptionsrate (Modellinput, Gleichung 15) bestimmt werden. Die Werte der dazu benötigten Parameter waren bei Fu *et al.* 2012 wie folgt: $PPD_{in,LED} = 255 \mu E m^{-2} s^{-1}$, $A_{Kultur} = 0,03 m^2$ und $V_{Kultur} = 0,3 L$. Von den Autoren wurde angenommen, dass $Ab_{S_{Kultur,LED}}$ den Wert 1 hatte, die Beleuchtung war pro Tag 24 h, also 86400 s eingeschaltet. Die Berechnung der Photonenabsorptionsrate (Gleichung 15) ergibt einen Wert von $2,2 E L^{-1} d^{-1}$. Setzt man diesen Wert in das Modell für die maximale Wachstumsrate (Gleichung 32) ein, so wird eine maximale Wachstumsrate von etwa $0,34 g L^{-1} d^{-1}$ prognostiziert. Fu *et al.* 2012 konnten bei ihren Experimenten jedoch eine Wachstumsrate von über $0,75 g L^{-1} d^{-1}$ im zweiten von mehreren 3-Tages-Zyklen verzeichnen, in der vorliegenden Arbeit wurden alle Daten der Kurzzeit-Kultivierungen während des zweiten 5-Tages-Zyklus erhoben. Die erreichte Wachstumsrate war also mehr als doppelt so hoch wie von dem in der vorliegenden Arbeit erstellten Modell berechnet. Es ist zu vermuten, dass die tatsächliche Photonenabsorptionsrate - und somit auch die über Gleichung 32 modellierte maximale Wachstumsrate - bei Fu *et al.* 2012 höher gewesen sein muss. Die Messung der Quantenstromdichte wurde zwar innerhalb der Photobioreaktoren gemessen, die Messung wurde jedoch an Luft durchgeführt (der angegebene Quantenstromsensor ist nicht für Messungen unter Wasser geeignet). Die Dichte des Mediums, mit dem der Reaktor gefüllt ist, beeinflusst maßgeblich die Lichtintensität innerhalb des Reaktors. Je höher die Dichte des Mediums ist, desto mehr Licht wird von außerhalb in die Mitte des Reaktors gebrochen. Dies spielt besonders bei zylindrischen Photobioreaktoren eine große Rolle, da sie als

Sammellinse fungieren, die das Licht in Richtung der Röhrenmitte brechen. Empirische Messungen haben ergeben, dass bei der Füllung eines in der vorliegenden Arbeit verwendeten Photobioreaktors mit Wasser eine 31 % höhere Quantenstromdichte herrscht als bei einer „Füllung“ mit Luft (Daten nicht gezeigt). Durch den höheren Brechungsindex wird weniger des von außen auf den Photobioreaktor auftreffenden Lichts reflektiert und mehr nach innen gebrochen. Bei quaderförmigen Gefäßen wurde noch eine 17 % höhere Quantenstromdichte bei einer Füllung des Gefäßes mit Wasser gemessen (Daten nicht gezeigt). Berechnet man die Photonenabsorptionsrate mit einer 31 % höheren Quantenstromdichte, so ergibt sich eine Photonenabsorptionsrate von $2,89 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, was zu einer etwas höheren maximalen Wachstumsrate von etwa $0,38 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ führt. Gleichung 32 gibt an, dass unter den roten LEDs keine höhere Wachstumsrate als $0,468 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ erreicht werden kann. Die Kultivierung bei Fu *et al.* 2012 erfolgte unter intermittierenden Lichtverhältnissen (sog. „flashing-light“), im Durchschnitt wurden die angegebenen $255 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gemessen. In der Literatur bestehen zahlreiche Hinweise, dass die Photosynthese unter intermittierenden Lichtverhältnissen effizienter abläuft (Park & Lee 2000, Abu-Ghosh *et al.* 2013). Dies ist wahrscheinlich ein Grund, warum solch hohe Wachstumsraten bei Fu *et al.* 2012 erreicht wurden. Weiterhin war der CO_2 -Gehalt der Begasungsluft bei Fu *et al.* 2012 mit 9,5 % deutlich höher als in der vorliegenden Arbeit, in Kombination mit dem etwas niedrigeren pH-Wert stand den Algen wahrscheinlich mehr gelöstes CO_2 zur Verfügung. Zwar konnte in der vorliegenden Arbeit ein Mangel an CO_2 so gut wie ausgeschlossen werden, dennoch ist die Wahrscheinlichkeit, mit der das Enzym Rubisco im Calvin-Zyklus ein CO_2 -Molekül fixiert, umso höher, je höher die CO_2 -Konzentration im Medium ist. Dies könnte ein weiterer Grund für die höhere erreichte Wachstumsrate sein, als sie von dem in der vorliegenden Arbeit erstellten Modell modelliert wurde.

6.6.2.4. Stärken und Grenzen der Modelle

Die maximale Wachstumsrate ist für eine kommerzielle Kultivierung von besonderem Interesse. Sie gibt Aufschluss darüber, welche Wachstumsraten bei unterschiedlichen Quantenstromdichten unter den verwendeten LED-Typen erreicht werden können. Die Wachstumsrate hängt direkt von dem Sättigungswert S für den Biomassegehalt ab, wie in Abschnitt 6.6.1 beschrieben wurde. Der Sättigungswert S ist der einzige Wert, in dem sich

alle Kurvenfittings unterscheiden. Es gibt also nur eine einzige Variable, über die alle Kurvenverläufe definiert wurden. Die Wachstumsraten entsprechen den Ableitungen dieser Kurvenfittings. Mit den in der vorliegenden Arbeit erstellten Modellen muss lediglich die Photonenabsorptionsrate bestimmt werden, worüber die Biomassegehalte der Algensuspension oder die Wachstumsraten zu jedem Zeitpunkt der Batch-Kultivierung berechnet werden können. Um die Photonenabsorptionsrate zu bestimmen, müssen dazu - wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben - je nach Reaktortyp nur ein bzw. zwei nicht sofort ersichtliche Parameter bestimmt werden.

Die Grenzen der Modelle liegen in allen Parametern, die für alle Versuchsvarianten konstant gehalten wurden: eine Temperatur von 25 °C, ein pH-Wert von 6,5 und Photonenabsorptionsraten kleiner als $6 \text{ E}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Das Modell kann nur auf andere Systeme übertragen werden, wenn die gleichen bzw. ähnliche Lichtspektren, zumindest die gleichen Lichtfarben, verwendet werden. Für andere Mikroalgenarten müssten ebenfalls entsprechende Modelle erstellt werden. Darüber hinaus müssen für eine Übertragung auf andere Systeme ausreichend Nährstoffe und CO_2 in der Kultursuspension enthalten sein, sodass das Licht den einzigen limitierenden Faktor darstellt.

Die erstellten Modelle können nur angewendet werden, wenn sich die Photonenabsorptionsrate, also der Modellinput, anhand dessen die (maximale) Wachstumsrate modelliert wird, bei steigendem Biomassegehalt in einem Photobioreaktor konstant bleibt und sich nicht mehr ändert. Die Modelle können nicht angewendet werden, wenn beispielsweise eine sehr hohe Lichtintensität mit einem sehr geringen Biomassegehalt kombiniert werden und die Photonenabsorptionsraten zu Beginn der Kultivierung als Modellinput verwendet werden. Die Photonenabsorptionsrate wäre zu diesem Zeitpunkt vergleichsweise gering, da durch den geringen Biomassegehalt nur wenig Licht absorbiert werden würde. Mit zunehmender Kultivierungsdauer würde jedoch der Biomassegehalt steigen, was zu einer höheren Photonenabsorptionsrate und somit zu einer höheren modellierten Wachstumsrate führen würde. Ab dem Biomassegehalt, bei dem die Photonenabsorptionsrate konstant bleibt, hängt die Photonenabsorptionsrate nur noch von der einfallenden Quantenstromdichte $PFD_{\text{in,LED}}$ ab. Diese ist als Modellinput jedoch ungeeignet, wie in Abschnitt 2.5 bereits beschrieben wurde. Für eine effiziente Biomasseproduktion ist es jedoch ohnehin nicht sinnvoll, Algenkulturen mit solch geringen Biomassegehalten in einem Photobioreaktor zu kultivieren, weil sonst ein Großteil des Lichts

nicht absorbiert wird. Je mehr des in einen Reaktor einfallenden Lichts von den Algen absorbiert wird, desto mehr Licht steht ihnen für die Photosynthese zur Verfügung und desto mehr Biomasse kann produziert werden.

Eine weitere Einschränkung besteht darin, dass es bei einer Kultivierungen in anderen Photobioreaktoren mit abnehmender Schichtdicke zu einer zunehmenden Verlängerung der exponentiellen Wachstumsphase zu Beginn der Kultivierung kommen würde (vgl. Abschnitt 2.3). Die (quasi-) lineare Wachstumsphase im Anschluss und damit auch der Wendepunkt, in dem die Wachstumsrate maximal ist, würde dann erst zu einem entsprechend späteren Zeitpunkt eintreten. Im Gegensatz dazu wäre die exponentielle Phase zu Beginn kürzer, wenn durch höhere Schichtdicken ein größerer Anteil des einfallenden Lichts absorbiert würde. Da in der vorliegenden Arbeit die exponentielle Phase kürzer als 48 h war, wird dieser Fall eher nicht bzw. nur schwach auftreten. In jedem Fall würde lediglich die Dauer der exponentiellen Phase beeinflusst. Sobald die (quasi-) lineare Wachstumsphase eintritt, wäre der Kurvenverlauf wieder vergleichbar.

6.7. Photoneneffizienz

Das theoretische Maximum der photosynthetischen Kohlenstofffixierung liegt bei 0,125 Mol fixiertem Kohlenstoff pro Einstein absorbiertes Photonen, da für die Fixierung eines Kohlenstoffatoms im Calvin-Zyklus mindestens 8 Photonen in der linearen Elektronentransportkette benötigt werden (Grobbelaar 2009, Hill & Govindjee 2014). Für eine Effizienz von 0,125 Mol Kohlenstoff pro Einstein absorbiertes Photonen muss jedoch jedes absorbierte Photon ausschließlich zur Bildung von NADPH führen, jedes NADPH muss im Calvin-Zyklus zur Fixierung von Kohlenstoff verwendet werden. Es dürfte kein zyklischer Elektronentransport um das PS I und keine Veratmung der Biomasse stattfinden. Dass dies nie der Fall sein kann, wurde in Abschnitt 2.2 bereits beschrieben. Daher kann eine Photoneneffizienz von - in der vorliegenden Arbeit erreichten - 0,008 mol dauerhaft fixiertem Kohlenstoff pro Einstein absorbiertes Photonen - als realistisch hoher Wert angesehen werden. Inclusive aller Vorgänge, die nach der Absorption der Photonen stattfinden (z.B. Dissipation, zyklischer Elektronentransport, Nitratreduktion, Veratmung von Zuckern, Fett- und Aminosäuren- synthese etc.), wurden im besten Fall unter roten LEDs etwa 6 % der absorbierten Photonen für die dauerhafte Fixierung von Kohlenstoff, d.h. die Biomasseproduktion, verwendet. Die restlichen 94 % gehen an die o.g. Prozesse „verloren“.

Bei steigenden Lichtintensitäten bzw. Photonenaabsorptionsraten sinkt die Photoneneffizienz der Algen unter allen LED-Typen. Bei niedrigen Lichtintensitäten arbeiten die Lichtsammelkomplexe besonders effizient, d.h. ein großer Anteil der absorbierten Photonen führt zu einer Ladungstrennung in den Reaktionszentren (Nelson & Junge 2015, Chenu & Scholes 2015). Bei steigender Lichtintensität können die LHC II von den Photosystemen abgekoppelt werden, was eine Form des „state transition“ darstellt. Weiterhin kann überschüssige Anregungsenergie gezielt in Form von Wärme dissipiert werden (Nicht-Photochemisches Quenching, NPQ), wobei Carotinoide eine Schlüsselrolle spielen. Beide Vorgänge verhindern eine weitere Anregung der Chlorophylle, was zur Entstehung toxischer ROS führen kann. Außerdem verringern sie die Effizienz, mit der die absorbierten Photonen in Biomasse umgewandelt werden (Mirkovic *et al.* 2016).

Generell sind die in der vorliegenden Arbeit erreichten Photoneneffizienzen geringer als die von vielen anderen Autoren erreichten Effizienzen. Die Einheit für die Photoneneffizienz wird dabei unterschiedlich definiert. Wagner 2007 erreichte bei *C. vulgaris* eine Photoneneffizienz von 0,015 mol dauerhaft fixiertem Kohlenstoff pro Einstein absorbiertem Photon, was in etwa einer doppelt so hohen Effizienz wie in der vorliegenden Arbeit entspricht. Die Versuchsdurchführung war jedoch grundlegend verschieden. Die Algen wurden in einem Flat-Panel-Reaktor in einer kontinuierlichen Durchflusskultur kultiviert. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampflampe in einem 10/14 h Tag-Nacht-Zyklus, die Bestimmung der absorbierten Photonemenge erfolgte über eine Verrechnung des Absorptionsquerschnitts von Chl a und dem Emissionsspektrum der Lichtquelle auf Grundlage des Lambert-Berrschen Gesetzes, was wahrscheinlich zu einer Unterschätzung der absorbierten Photonemenge führte (Yun & Park 2001). Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit sind daher durchaus mit denen von Wagner 2007 zu vergleichen. Andere Arbeiten haben noch höhere Photoneneffizienzen zum Ergebnis. Kliphuis *et al.* 2010 erreichten eine Photoneneffizienz von bis zu 0,8 g produzierte Biomasse pro E einfallender Photonen. Setzt man die beiden Achsen in Abbildung 5-21 ins Verhältnis zueinander, so ergibt sich im besten Fall eine Photoneneffizienz von 0,2 g produzierte Biomasse pro E absorbiertem Photon unter roten LEDs bei einer Photonenaabsorptionsrate von etwa $0,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Bei höheren Photonenaabsorptionsraten sinken die Effizienzen auf unter 0,1 g produzierte Biomasse pro E absorbiertem Photon. Die Unterschiede zu der Arbeit von Kliphuis *et al.* 2010 besteht darin, dass dort eine andere *Chlorella*-Art verwendet wurde und

die Kultivierung in einem zylindrischen Dünnschicht-Reaktor mit Halogenlampen als Lichtquellen stattfand. Vor allem jedoch wurde von Kliphuis *et al.* 2010 die produzierte Biomasse ins Verhältnis zu der einfallenden Photonenmenge statt wie in der vorliegenden Arbeit zu der absorbierten Photonenmenge gesetzt. Daher dürfte die tatsächlich von Kliphuis *et al.* 2010 erreichte Photoneneffizienz weitaus geringer ausfallen, wenn die Lichtabsorption berechnet worden wäre, was die Ergebnisse mit denen in der vorliegenden Arbeit wieder etwas näher zusammen bringt.

6.8. CO₂-Gehalte verschiedener Kultursuspensionen

Die CO₂-Konzentrationen in den Kultursuspensionen sind mit 125 – 170 ppm sämtlich etwas niedriger als die CO₂-Konzentrationen in mit 2 % CO₂ begastem Kulturmedium. Dort wurden etwa 250 ppm gemessen. Die Algen haben dem Medium während des Wachstums kontinuierlich CO₂ entzogen. Die CO₂-Konzentrationen in den Kultursuspensionen sind jedoch wesentlich höher als in mit Raumluft begastem Medium, in welchem *C. vulgaris* ebenfalls gut wächst. Dort wurden weniger als 10 ppm gemessen. Selbst bei über 1000 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, bei denen die Algen sehr hohe Wachstumsraten zeigten und demnach mehr CO₂ verbrauchten als die Kulturen bei niedrigeren Quantenstromdichten, wurde keine verminderte CO₂-Konzentration gemessen. Die Kulturen waren also ausreichend mit CO₂ versorgt. Da mit zunehmender Quantenstromdichte keine verminderte CO₂-Konzentration gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass keine Kultur in der vorliegenden Arbeit unter CO₂-Mangel gelitten hat. Dass scheinbar ein Zusammenhang zwischen höheren CO₂-Konzentrationen und höheren Quantenstromdichten besteht, kann nur durch eine Kombination aus Messungenauigkeiten und minimal unterschiedlichen, wenn auch täglich kontrollierten Begasungsraten der Kultursuspensionen erklärt werden.

6.9. Licht als limitierender Faktor

Photosynthetisch aktive Organismen benötigen Wasser, CO₂, Nährstoffe und Licht für ihr Wachstum. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Lichteinflüsse auf *C. vulgaris*. Daher sollte das Licht der einzige Faktor sein, der das Wachstum der Algen limitiert. Wasser entfällt als limitierender Faktor. CO₂ war selbst bei sehr hohen Wachstumsraten und entsprechendem CO₂-Verbrauch in nahezu unverändert hoher Konzentration in der Kultursuspension enthalten (siehe Ergebnisse in Abschnitt 5.8). Nährstoffe waren in

überschüssiger Konzentration im Medium enthalten. Das Medium wurde speziell für high-density-Kulturen entwickelt (Mandalam & Palsson, 1998). Selbst wenn eine Nährstofflimitation bei dem höchsten in dieser Arbeit gemessenen Biomassegehalt (über 7 g L^{-1}) eingetreten wäre, so wären alle anderen Situationen bei geringeren Biomassegehalten nicht Nährstoff-limitierend gewesen. Temperatur und pH-Wert wurden konstant bei Werten gehalten, die laut der Literatur als optimal erachtet werden können. (Temperatur: Sharma *et al.* 2012, Munir *et al.* 2015, und Adenan *et al.* 2013; pH-Wert: Mayo 1997, Kim *et al.* 2012 und Lustigman *et al.* 1995). Durch die gezielte Kühlung der Photobioreaktoren wurde gewährleistet, dass die Lichtintensität keinen Einfluss auf die Temperatur der Kultursuspensionen hatte. Es wurden also Bedingungen geschaffen, in denen ausschließlich die Lichtbedingungen das Wachstum der Algen beeinflussen.

6.10. Pigmentgehalte

Da die Photosynthesepigmente die Schnittstelle der Photosynthese von Lichtenergie und Elektronentransportkette sind, sollten durch die Pigmentgehalte Rückschlüsse auf den Photosyntheseapparat der Algen gezogen werden. Carotinoide wirken einerseits als akzessorische Pigmente, die das Absorptionsspektrum von Chlorophyll a und b erweitern. Mindestens ebenso wichtig ist die photoprotektive Wirkung der Carotinoide. Wenn Lichtenergie von den Lichtsammelkomplexen absorbiert wird, aber nicht an das Reaktionszentrum weitergegeben werden kann, so wird die Lichtenergie von den Carotinoiden übernommen und in Wärme umgewandelt. Dieser Fall tritt bei einem Überangebot von Lichtenergie ein. Die Elektronentransportkette kann die Reaktionszentren dann nicht schnell genug „entleeren“, also die angeregten Elektronen ableiten, und für neue Anregungsenergie frei machen. Würde weitere Lichtenergie absorbiert, so entstünden toxische ROS (vgl. Abschnitt 2.1). Durch die Carotinoide wird der Photosyntheseapparat also vor Schäden durch hohe Lichtintensitäten geschützt (Safi *et al.* 2014, Schopfer & Brennicke 2010, Vasil'ev & Bruce 2004, Demmig-Adams & Adams 2002, Masojídek *et al.* 2013, Goss 2005)).

Der Gehalt an Carotinoiden wie Lutein in Mikroalgen kann durch hohe Lichtintensitäten gesteigert werden, die Gehalte der anderen Photosynthesepigmente (Chl a und b, bei Cyanobakterien außerdem die Phycobiliproteine) sinken generell, je höher die Lichtintensität ist (Fernández-Sevilla *et al.* 2010, Hu 2013). Ein hoher Gehalt an Carotinoiden kann den Algen also zur Erweiterung des Absorptionsspektrums der Chlorophylle dienen, um Licht im

blau-grünen Bereich besser absorbieren zu können (vgl. Abbildung 2-7). Andererseits kann ein hoher Gehalt an Carotinoiden, insbesondere in Kombination mit niedrigen Gehalten an Chlorophyllen, für (entstehenden) Lichtstress sprechen.

Die Kurven für die Mittelwerte der Pigmentgehalte in Abbildung 5-24 sind nicht aussagekräftig, da bei den verschiedenen LED-Typen die unterschiedlichen Kultivierungen jeweils nicht bei exakt den gleichen Quantenstromdichten durchgeführt wurden. Die Mittelwerte dienen lediglich der besseren Übersicht, die generellen Tendenzen lassen sich hier gut erkennen. Generell steigen die Gehalte an Chl a und b mit schwächer werdender Lichtintensität (Fernández-Sevilla *et al.* 2010, Hu 2013). Die Lichtbedingungen während der Kultivierung änderten sich fortlaufend, da der Biomassegehalt stieg und somit jeder Algenzelle im Schnitt weniger Licht zur Verfügung stand bzw. jede Algenzelle einen kürzeren Zeitraum in der photischen Zone der Reaktorröhre verbrachte. Die Lichtintensitäten, denen die Algen im Durchschnitt ausgesetzt waren, wurden mit der Zeit immer geringer. Daher könnte es für jede Algenzelle von Vorteil sein, im zeitlichen Verlauf höhere Pigmentgehalte zu generieren, um das zunehmend weniger werdende Licht einfangen zu können. Genauer gesagt war es für die Algen eher vorteilhaft, die Pigmentgehalte unmittelbar nach der Animpfung „herunter zu fahren“, also Pigmente abzubauen. Die Algensuspension zur Animpfung hatte immer einen höheren Pigmentgehalt, da die Algen dort bereits mehrere Tage gewachsen sind. Wurden die Kulturen neu angesetzt, so waren die Algen schlagartig wesentlich höheren Lichtintensitäten ausgesetzt. Bei niedrigeren Pigmentgehalten ist die Gefahr von Lichtstress durch überschüssige Anregungsenergie und damit verbundene Bildung von ROS geringer. Hatten sich die Pigmentgehalte auf ein bestimmtes Level eingependelt, konnte man davon ausgehen, dass sich die Algen an die Bedingungen adaptiert hatten und die Gefahr durch Lichtstress geringer gewesen ist.

Tabelle 6-1: Literaturangaben zu den Pigmentgehalten von *C. vulgaris*

| Pigment | Gehalt pro TM (mg g ⁻¹) | Quelle |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Chl a | 3 – 12,9 | Mohsenpour <i>et al.</i> 2012 |
| | 8 - 14 | Mohsenpour & Willoughby 2013 |
| | 0,25 - 9,63 | Safi <i>et al.</i> 2014 |
| | 2,96 – 11,5 | Czepak <i>et al.</i> 2003 |
| | 4,48 | El-Sheekh & Fathy 2009 |
| | ~12,5 | Goiris <i>et al.</i> 2015 |

| | | |
|-----------------|--------------|-------------------------------|
| Chl b | 0,072 – 5,77 | Safi <i>et al.</i> 2014 |
| | 0,3 - 2 | Mohsenpour & Willoughby 2013 |
| | 2,4 – 3,9 | Mohsenpour <i>et al.</i> 2012 |
| | 0,56 | El-Sheekh & Fathy 2009 |
| | 1,25 – 4,62 | Czepak <i>et al.</i> 2003 |
| Chl a + b | 8,8 – 19,8 | Mohsenpour & Willoughby 2013 |
| | 2,9 – 36,5 | Piorreck <i>et al.</i> 1984 |
| | 22,43 – 35,3 | Jeon <i>et al.</i> 2014 |
| Carotinoide | 1,86 – 7,88 | Czepak <i>et al.</i> 2003 |
| | ~4 – 5,3 | Watanabe <i>et al.</i> 2009 |
| | 6,06 | El-Sheekh & Fathy 2009 |
| | ~4 | Goiris <i>et al.</i> 2015 |
| Chl a + b + Car | 0 - > 60 | Griffiths <i>et al.</i> 2014 |

Bezüglich der absoluten Pigmentgehalte von *C. vulgaris* bestehen unterschiedliche, teilweise stark voneinander abweichende Angaben in der Literatur (Tabelle 6-1).

Summiert man die in der vorliegenden Arbeit maximal erreichten Gehalte an Chl a, Chl b und Car, so wurden etwa 70 mg Pigmente pro Gramm Trockenmasse erreicht. Dieser Wert korreliert relativ gut mit dem von Griffiths *et al.* 2014 erreichten Pigmentgehalt von etwas über 60 mg pro Gramm Trockenmasse. Die absoluten Gehalte für Chl a, die in anderen Quellen angegeben sind, wurden in dieser Arbeit mehrheitlich lediglich zu Beginn der Kultivierung erreicht, im weiteren Verlauf stiegen die Gehalte deutlich. Ausnahmen machen hier die von Piorreck *et al.* 1984 und Jeon *et al.* 2014 gemessenen, addierten Gehalte für Chl a und b. Die dort erreichten Werte lassen sich mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Gehalten (je nach LED-Typ) vergleichen, auch wenn im zeitlichen Verlauf durchaus höhere Werte gemessen wurden. Am besten korrelieren die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Car-Gehalte mit den Literaturangaben. Die absoluten Pigmentgehalte sind in dieser Arbeit jedoch von keiner allzu großen Bedeutung, es geht eher um die Verhältnisse zueinander bei den unterschiedlichen Lichtbedingungen.

Unter grünen LEDs sind die Car-Gehalte bereits nach zwei Tagen Kultivierungsdauer vergleichsweise hoch. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Algen unter grünen LEDs vermehrt Carotinoide als akzessorisches Pigment bilden, um das grüne Licht besser einfangen zu können. Die Absorption des grünen Lichts findet dann vermehrt durch Car statt, deren Gehalte eine relativ geringe Abhängigkeit von der Quantenstromdichte aufweisen. Die Gehalte an Chl a unter grünen LEDs zeigen die höchste Abhängigkeit zur

Quantenstromdichte im Vergleich zu den Gehalten unter den anderen LED-Typen. Bei zunehmender Lichtintensität des grünen Lichts benötigen die Algen immer weniger Chl a, welches das grüne Licht kaum absorbiert.

Unter blauen LEDs wurden unter allen Lichtbedingungen die höchsten Gehalte aller Pigmente gemessen. Die Gehalte an Chl a und Chl b sind besonders hoch, da das blaue Licht aufgrund der starken Absorption durch die Algen am wenigsten tief in die Kultursuspension eindringt. Dadurch war jede Algenzelle unter blauem Licht für sich betrachtet im Durchschnitt einer geringeren Quantenstromdichte ausgesetzt als unter den anderen LED-Typen bei gleichem Biomassegehalt. Daher sind hohe Gehalte an Chl a und b unter blauem Licht für die Algen von Vorteil, da sie so das wenige Licht, was ihnen zur Verfügung steht, besser absorbieren können. Die hohen Car-Gehalte unter blauen LEDs sind dadurch zu begründen, dass die Algen, wenn sie in die photische Zone gelangten, hohen Intensitäten von blauem Licht ausgesetzt waren und dann eher unter Lichtstress geraten konnten. Die Algen hatten unter blauem Licht also im Schnitt am wenigsten Licht zur Verfügung im Vergleich zu den anderen LED-Typen und bildeten daher relativ viel Chl a und b. Wenn sie dann jedoch dem Licht ausgesetzt waren, absorbierten sie vergleichsweise viel davon. Dass blaues Licht zu stärkerer Photoinhibition führt, die Quanteneffizienz des PS II vermindert und die Carotinoidbildung fördert, ist in der Literatur beschrieben (Schreiber *et al.* 2012, Kirilovsky & Kerfeld 2012, Hakala *et al.* 2005, Tyystjärvi *et al.* 2002). Da blaues Licht die Zellteilung verlangsamt (Wakasugi *et al.* 1997, vgl. Abschnitt 6.6.2.2), hatten die Algen zudem viel Zeit, eine große Menge an Pigmenten zu synthetisieren.

Die Gehalte von Chl a und Chl b unter weißen LEDs liegen gewissermaßen zwischen den Gehalten unter blauen und grünen LEDs. Dies ist damit zu erklären, dass das Spektrum der weißen LED in gewisser Weise aus der Kombination der Spektren der blauen und grünen LEDs besteht (vgl. Abbildung 5-1). Der Peak im blauen Bereich ist eindeutig zu erkennen, der grüne Peak der weißen LED ist etwas breiter und flacher als bei der grünen LED. Bei der weißen LED ergibt sich das weiße Licht mit leichtem Blaustich, daher auch die Bezeichnung „cool-white“. Unter weißen LEDs benötigen die Algen mehr Chl a und Chl b als unter grünen LEDs, um den Blauanteil besser absorbieren können. Den Anteil im grünen Bereich konnten die Algen schlecht über Chl a und b nutzen. Daher waren auch unter weißen LEDs die Car-Gehalte ähnlich hoch wie unter blauen und grünen LEDs. Unter weißen LEDs waren die Carotinoide für die Algen wahrscheinlich sowohl zur besseren Absorption des Grünanteils als

auch zur Vermeidung von Lichtstress durch den Blauanteil, welcher besonders stark absorbiert wurde, von Vorteil. Unter blauen LEDs dienten die Carotinoide eher der Vermeidung von Lichtstress, unter grünen LEDs hauptsächlich als akzessorisches Pigment.

Die Algen unter roten LEDs zeigten sich bezüglich der Pigmentgehalte geradezu unbeeindruckt. Ab dem dritten Tag der Kultivierung war keine Abhängigkeit der Pigmentgehalte von der Quantenstromdichte gegeben, unter den anderen LED-Typen war zumindest noch eine Tendenz zu erkennen. Die Car-Gehalte waren die niedrigsten im Vergleich zu den anderen LED-Typen. Unter roten LEDs benötigten die Algen Car weder als akzessorisches Pigment, noch zur Umwandlung überschüssiger Anregungsenergie. Die Gehalte von Chl a und Chl b waren deutlich niedriger als unter weißen und blauen LEDs, bei hohen Quantenstromdichten hingegen etwas höher als unter grünen LEDs, unter denen die Algen nur vergleichsweise wenig Chl a aufgrund der geringen Absorption des grünen Lichts benötigten. Da rotes Licht den Zellzyklus beschleunigt (Schulze *et al.* 2014, Blanken *et al.* 2013, Lee & Palsson 1994), hatten die Algen möglicherweise nicht genug Zeit, höhere Pigmentgehalte aufzubauen, bevor sie sich wieder teilten. Die Algen wären dann mit den Reproduktionsprozessen (DNA-Replikation, Zellwandaufbau, etc.) ausgelastet gewesen. Das rote Licht wird etwas weniger von den Algen absorbiert als das blaue. Daher waren die Algen bei gleichem Biomassegehalt und gleicher einfallenden Quantenstromdichte $PFD_{in,LED}$ im Durchschnitt etwas etwas höheren Quantenstromdichten ausgesetzt. Deswegen benötigten die Algen unter roten LEDs weniger Chl a und b als unter blauen LEDs.

Kim *et al.* 2014 haben die ROS-Gehalte von *C. vulgaris* unter blauem, weißem und rotem LED-Licht gemessen. Ein höherer ROS-Gehalt bedeutet, dass die Algen einem höheren Stresslevel ausgesetzt sind. Unter blauem Licht waren die ROS-Gehalte am höchsten, unter rotem etwa halb so hoch. Die Gehalte unter weißem Licht lagen mittig dazwischen. Diese Ergebnisse korrelieren mit den hier interpretierten Ergebnissen der Pigmentgehalte. Weiterhin wurden von Kim *et al.* 2014 die Pigmentgehalte unter blauem und rotem Licht gemessen. Unter blauen LEDs waren die Chlorophyllgehalte höher als unter rotem Licht, was ebenfalls mit den Ergebnissen dieser Arbeit einher geht.

7. Fazit

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Biomasseproduktion von *C. vulgaris* in Photobioreaktoren bei sowohl unterschiedlichen Lichtintensitäten als auch Lichtspektren zu

modellieren. Dabei sollten die maximalen Wachstumsraten abhängig von der Photonenabsorptionsrate bei unterschiedlichen Lichtspektren modelliert werden. Die Photonenabsorptionsrate wurde als Modellinput gewählt, da sie die Größe der Oberfläche und das Volumen der Algensuspension berücksichtigt, somit eine systemübergreifende Einheit darstellt und auf andere Photobioreaktoren übertragen werden kann. Die Wachstumsrate wurde als Modelloutput gewählt, da sie im Gegensatz zu etwa der Zellzahl die tatsächliche Biomasseproduktion wiedergibt.

Um die Wachstumsraten abhängig von der Photonenabsorptionsrate zu modellieren wurde zunächst ein allgemeines Modell für den generellen Wachstumsverlauf von Batch-Kulturen anhand von Langzeit-Kultivierungen unter weißen LEDs bei unterschiedlichen einfallenden Quantenstromdichten erstellt. Der generelle Wachstumsverlauf ließ sich am besten über ein PT_2 -Glied abbilden, welches ein Verzögerungsverhalten zweiter Ordnung aufweist. Obwohl nur eine einzige Variable - der Sättigungswert für den Biomassegehalt S - in der allgemeinen Modellgleichung enthalten ist, konnte das langfristige Wachstumsverhalten zuverlässig bei unterschiedlichen Lichtintensitäten modelliert werden.

Das langfristige Wachstumsmodell wurde auf Datenreihen von Kurzzeit-Kultivierungen angewendet, die fünf Tage unter jeweils weißen, blauen, grünen und roten LEDs bei Quantenstromdichten zwischen 50 und $1450 \mu E m^{-2} s^{-1}$ kultiviert wurden. So wurde das Wachstum über einen längeren Zeitraum modelliert. Bei allen Kultivierungen stellte Licht den limitierenden Faktor dar. Es wurden für die vier LED-Typen Modelle entwickelt, über welche die maximalen Wachstumsraten abhängig von der jeweiligen Photonenabsorptionsrate berechnet werden können. Die maximalen Wachstumsraten (= Wachstumsraten im Wendepunkt) wurden abhängig von der jeweiligen Photonenabsorptionsrate aufgetragen und für jeden LED-Typ eine Regression der Datenpunkte durchgeführt. Die Regressionsgleichungen stellen die Modelle für die maximale Wachstumsrate abhängig von der Photonenabsorptionsrate dar.

Es hat sich gezeigt, dass das Wachstum unter den roten LEDs bis zu einer Photonenabsorptionsrate von etwa $2,5 E L^{-1} d^{-1}$ effizienter abläuft als unter den anderen LED-Typen. Bei Photonenabsorptionsraten von über $2,5 E L^{-1} d^{-1}$ war das Wachstum unter weißen LEDs deutlich effizienter als unter den anderen LED-Typen. Da rotes Licht die Zellteilung beschleunigt, wirkt sich dies bis zu einer bestimmten Lichtintensität bzw. Photonenabsorptionsrate positiv auf die Biomasseproduktion aus. Bei höheren

Lichtintensitäten schienen die Algen durch rein rotes Licht jedoch in eine Mangelsituation zu gelangen, weshalb das weiße Licht, welches alle Wellenlängen beinhaltet, wesentlich höhere Wachstumsraten zur Folge hatte. Die Wachstumsraten unter grünen und blauen LEDs waren nahezu identisch und ab einer Photonenabsorptionsrate von etwa $1,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ geringer als unter den anderen LED-Typen. Unterhalb einer Photonenabsorptionsrate von $1,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ waren sie jedoch nahezu identisch zu den Wachstumsraten unter weißen LEDs. Es existiert keine konkrete „Grünlücke“ bei der Kultivierung von *C. vulgaris*, wenn durch hohe Biomassegehalte, hohe Schichtdicken und Reflexion des von der Algensuspension transmittierten Lichts zurück in den Photobioreaktor auch das grüne Licht im Endeffekt vollständig absorbiert wird. Rotes Licht kann als optimal für die Kultivierung von *C. vulgaris* betrachtet werden, so lange die Photonenabsorptionsrate bzw. Lichtintensität nicht zu hoch ist.

Bei der Berechnung der Photonenabsorptionsraten wurden - üblicherweise nicht berücksichtigte - Fehlerquellen beseitigt. So wurden bei sämtlichen Messungen der Quantenstromdichte die Richtungs- und Wellenlängensensitivitäten der verwendeten Quantenstromsensoren und die Spektren des jeweils gemessenen Lichts verrechnet und so der primäre Messwert für die Quantenstromdichte korrigiert. Weiterhin wurden die Änderungen der Lichtspektren, resultierend aus der Transmission des Lichts der verschiedenen LED-Typen durch die Algensuspension mit spezifischen Absorptions- und Transmissions-eigenschaften, berücksichtigt. Diese Änderung ist umso größer, je höher die Biomasse in der Schicht ist, durch die das Licht transmittiert wird. Der Fehler durch die weit verbreitete Annahme von konstanten Absorptionskoeffizienten der Algenzellen wurde dadurch behoben.

Da sich die Modelle für die maximalen Wachstumsraten auf die Photonenabsorptionsrate der Algen beziehen, lassen sie sich auf andere Reaktorsysteme übertragen, sofern einige Bedingungen (vgl. Abschnitt 6.6.2.3) erfüllt sind. Es muss lediglich der Modellinput, die Photonenabsorptionsrate, berechnet werden.

Unter den roten LEDs wurden bei Photonenabsorptionsraten bis $1 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ die höchsten Photoneffizienzen erreicht. Dort wurden etwa 130 E Photonen von den Algen absorbiert um 1 Mol CO_2 zu fixieren. Der erreichte Wert ist weit vom theoretischen Maximum mit 8 E absorbierten Photonen pro Mol fixiertem CO_2 entfernt. Dennoch wurden von den Algen hier über 6 % aller absorbierten Photonen verwendet, um CO_2 langfristig zu fixieren. Dieser Wert

beinhaltet bereits den durch diverse Stoffwechselprozesse bedingten Verbrauch der verschiedenen Produkte der Photosynthese (ATP, NADPH und Glucose). Bei steigenden Photonenabsorptionsraten sank die Photoneneffizienz unter allen LED-Typen. Unter weißen LEDs war das Wachstum ab Photonenabsorptionsraten von $2,5 \text{ E L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ mit etwa 200 E absorbierten Photonen pro Mol CO_2 effizienter im Vergleich zum Wachstum unter den anderen LED-Typen.

Die Messung der Pigmentgehalte hatten zum Ziel, potentielle Wachstumsdifferenzen bei den unterschiedlichen Lichtbedingungen physiologisch nachvollziehen zu können. Sobald die Algen unter Licht, welches einen Blauanteil enthielt (also unter blauen und weißen LEDs, unter denen sich die Wachstumsraten stark unterschieden) gewachsen sind, wurden vergleichsweise hohe Pigmentgehalte gemessen. Blaue Anteile im Licht führten dabei zu erhöhten Gehalten an Carotinoiden. Da die blauen Anteile besonders stark von den Chlorophyllen absorbiert werden und am stärksten zu Photoinhibition führen, lassen die erhöhten Carotinoid-Gehalte darauf schließen, dass über diese überschüssige Anregungsenergie abgeleitet wurde. Auch unter grünem Licht wurden vermehrt Carotinoide gebildet. Das Absorptionsspektrum wurde auf diese Weise erweitert und so das grüne Licht besser für die Lichtreaktion nutzbar gemacht. Chl a absorbiert das grüne Licht nicht besonders effektiv, weshalb unter grünen LEDs dort vergleichsweise niedrige Gehalte gemessen wurden.

Lichtstress konnte bei keiner Versuchsvariante festgestellt werden, da der Lichtsättigungspunkt bei keiner Versuchsvariante erreicht wurde. Es sind höhere Wachstumsraten bei höheren Lichtintensitäten bzw. Photonenabsorptionsraten unter allen getesteten LED-Typen zu erwarten. Erst wenn die Wachstumsraten bei steigender Lichtintensität sinken (durch verstärkte Photoinhibition), geraten die Algen unter Lichtstress. Höhere Lichtintensitäten konnten in dem verwendeten Reaktorsystem nicht erreicht werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Algen, eine optimale Versorgung mit allen benötigten Wachstumsfaktoren vorausgesetzt, bei äußerst hohen Photonenabsorptionsraten bzw. Lichtintensitäten wachsen können. Die Algen wachsen wohlgernekt umso ineffizienter, je höher die Lichtintensität ist.

C. vulgaris wächst unter allen getesteten Lichtspektren gut, auch unter grünem Licht, welches nur sehr schwach von den Photosynthesepigmenten absorbiert wird. Für möglichst hohe Wachstumsraten sollte weißes Licht mit hoher Lichtintensität, für ein möglichst

effizientes Wachstum sollte rotes Licht mit entsprechend geringerer Lichtintensität verwendet werden. Zur Maximierung der Pigmentgehalte würde sich rein blaues Licht am besten von allen getesteten Lichtspektren eignen.

8. Ausblick

Die vorliegende Arbeit kann noch durch eine Vielzahl von Versuchen fortgeführt werden, um die erlangten Erkenntnisse der Wachstumsraten von *C. vulgaris* bei unterschiedlichen Lichtbedingungen zu erweitern. Zunächst könnten noch höhere Photonenabsorptionsraten generiert werden, um in den Bereich des Lichtsättigungspunkt bzw. darüber hinaus zu gelangen, was in der vorliegenden Arbeit leider nicht realisiert werden konnte. Dies könnte durch noch höhere Lichtintensitäten im verwendeten Photobioreaktorsystem erreicht werden. Dazu müsste jedoch ein leistungsfähigeres Kühlsystem installiert werden.

Es könnten Versuche durchgeführt werden, bei denen rein rotes und blaues Licht - jeweils in verschiedenen Intensitäten - gemischt verwendet wird, um die ideale Balance aus Anregung zur Zellteilung (durch rotes Licht) und zur Zellreifung (durch blaues Licht) zu finden. Denkbar wäre auch ein alternierender Modus zwischen rotem und blauem Licht, bei dem die Zellen abwechselnd heranreifen und sich danach teilen. Unterschiedliche Rhythmen könnten hier getestet werden.

Mit anderen Versuchen, auf einem kontinuierlichen Modus wie der Turbidostat- oder Chemostat-Kultivierung basierend, könnten die in dieser Arbeit erstellten Modelle validiert werden. Dazu müsste die Algensuspension kontinuierlich verdünnt werden und die entnommene Biomasse in Relation zu der Photonenabsorptionsrate gestellt werden. Eine Validierung in anderen Reaktorsystemen, z.B. in quaderförmigen Panel-Reaktoren steht ebenfalls noch aus.

Weitere Versuche könnten zum Ziel haben, den Wachstumsfaktor Temperatur in die Modelle zu implementieren. Eventuell müssten die in der vorliegenden Arbeit modellierten Wachstumsraten lediglich mit einem Temperaturfaktor versehen bzw. multipliziert werden. Nicht zuletzt könnten die Gültigkeit der erstellten Wachstumsmodelle für andere wirtschaftlich vielversprechende Algenspezies überprüft werden.

9. Literaturverzeichnis

- Abu-Ghosh S, Fixler D, Dubinsky Z, Iluz D (2013): Flashing light in microalgae biotechnology. *Bioresource Technology* 203, Pp. 357–363
- Adenan N S, Yusoff F M, Shariff M (2013): Effect of Salinity and Temperature on the Growth of Diatoms and Green Algae. *Journal of Fisheries and Aquatic Science* 8 (2), Pp. 397-404
- Acién Fernández F G, García Camacho F, Sánchez Pérez J A, Fernández Sevilla J M, Molina Grima E (1997): A Model for Light Distribution and Average Solar Irradiance Inside Outdoor Tubular Photobioreactors for the Microalgal Mass Culture. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, VOL. 55, NO. 5*, Pp. 701-714
- Asada K (1999): THE WATER-WATER CYCLE IN CHLOROPLASTS: Scavenging of Active Oxygens and Dissipation of Excess Photons. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 50 Pp. 601–39
- Baker N R (2008): Chlorophyll Fluorescence: A Probe of Photosynthesis In Vivo. *Annu. Rev. Plant Biol.* 59 Pp. 89–113
- Barbosa M J, Janssen M, Ham N, Tramper J, Wijffels R H (2003): Microalgae Cultivation in Air-Lift Reactors: Modeling Biomass Yield and Growth Rate as a Function of Mixing Frequency. *Biotechnology and Bioengineering, Vol. 82, No. 2*, Pp. 170-179
- Barnes C, Tibbitts T, Sager J, Deitzer G, Bubenheim D, Koerner G, Bugbee B (1993): Accuracy of Quantum Sensors Measuring Yield Photon Flux and Photosynthetic Photon Flux. *HORTSCIENCE* 28(12), Pp. 1197–1200.
- Béchet Q, Shilton A, Guieysse B (2013): Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation. *Biotechnology Advances* 31, Pp. 1648–1663
- Becker E W (2013): Microalgae for Human and Animal Nutrition. *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology, Second Edition*, Pp. 461-503
- Belay A, Kato T, Ota Y (1996): *Spirulina (Arthrospira)*: potential application as an animal feed supplement, *Journal of Applied Phycology* 8, Pp. 303 – 311
- Belotti G, de Caprariis B, de Filippis P, Scarsella M, Verdone N (2014): Effect of *Chlorella vulgaris* growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. *Biomass and bioenergy* 61, Pp. 187-195
- Benson B C, Rusch K A (2006): Investigation of the light dynamics and their impact on algal growth rate in a hydraulically integrated serial turbidostat algal reactor (HISTAR). *Aquacultural Engineering* 35, Pp. 122–134
- Blanken W, Cuaresma M, Wijffels R H, Janssen M (2013): Cultivation of microalgae on artificial light comes at a cost. *Algal Research* 2, Pp. 333–340
- Blanken W, Postma P R, de Winter L, Wijffels R H, Janssen M (2016): Predicting microalgae growth. *Algal Research* 14 (2016), Pp. 28–38
- Blair M F, Kokabian B, Gude V G (2014): Light and growth medium effect on *Chlorella vulgaris* biomass production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, Pp. 665–674
- Borowitzka M A (2013): High-value products from microalgae—their development and commercialization. *J Appl Phycol*, DOI 10.1007/s10811-013-9983-9
- Brennan L & Owende P (2010): Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, Pp. 557–577
- Chisti Y (2007): Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 25, Pp. 294–306

- Carvalho A P, Silva S O, Baptista J M, Malcata F X (2011): Light requirements in microalgal photobioreactors: an overview of biophotonic aspects. *Appl Microbiol Biotechnol* 89, Pp. 1275–1288
- Chenu A, Scholes G D (2015): Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 66, Pp. 69–96
- Chisti Y (2013): Raceways-based Production of Algal Crude Oil. *Microalgal Biotechnology: Potential and Production*, 1. Auflage, Pp. 197-216
- Chiu S-Y, Kao C-Y, Chen C-H, Kuan T-C, Ong S-C, Lin C-S (2008): Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella sp.* in a semicontinuous photobioreactor. *Bioresource Technology* 99, Pp. 3389–3396
- Cornet J-F, Dussap C-G, Dubertret G (1992): A Structured Model for Simulation of Cultures of the Cyanobacterium *Spirulina platensis* in Photobioreactors: I. Coupling Between Light Transfer and Growth Kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, Pp. 817-825
- Cornet J-F, Dussap C-G (2009): A Simple and Reliable Formula for Assessment of Maximum Volumetric Productivities in Photobioreactors. *Biotechnol. Prog.*, Vol. 25, No. 2
- Croce R, van Amerongen H (2014): Natural strategies for photosynthetic light harvesting. *NATURE CHEMICAL BIOLOGY* ,VOL 10, Pp. 492-501
- Czepak R, Piotrowska A, Dobrzyń P, Tatur A, Marczuk M (2003): The effect of biochanin A on the chlorophylls and carotenoids content in the alga *Chlorella vulgaris* Beijerinck. *PHYSIOLOGIAE PLANTARUM* Vol. 25. No. 3. Pp. 271-278
- Demirbas A (2010): Use of algae as biofuel sources. *Energy Conversion and Management* 51, Pp. 2738–2749
- Demmig-Adams B, Adams WW III (2002): Antioxidants in photosynthesis and human nutrition. *Science* 298 Pp. 2149-2153
- Du Z, Hu B, Ma X, Cheng Y, Liu Y, Lin X, Wan Y, Lei H, Chen P, Ruan R (2013): Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresource Technology* 130, Pp. 777-782
- Eilers P H C & Peeters J C H (1993): Dynamic behaviour of a model for photosynthesis and photoinhibition. *Ecological Modelling*, 69, Pp. 113-133
- El-Sheekh M M, Fathy A A (2009): Variation of Some Nutritional Constituents and Fatty Acid Profiles of *Chlorella vulgaris* Beijerinck Grown under Auto and Heterotrophic Conditions. *International Journal of Botany* 5 (2) Pp. 153-159
- Emerson E & Lewis C M (1943): The dependence of the quantum yield of *Chlorella* photosynthesis on wave length of light. *American Journal of Botany*, Vol. 30, No. 3, Pp. 165-178
- Evers E G (1990): A Model for Light-Limited Continuous Cultures: Growth, Shading, and Maintenance. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 38, Pp. 254-259
- Fernández-Sevilla J M, Ación Fernández F G, Molina Grima E (2010): Biotechnological production of lutein and its applications. *Appl Microbiol Biotechnol* 86 Pp. 27–40
- Field C B, Behrenfeld M J, Randerson J T, Falkowski P (1998): Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science* Vol. 281, Pp. 237-240
- Fon Sing S, Isdepsky A, Borowitzka M A, Moheimani N R (2013): Production of biofuels from microalgae. *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 18, Pp. 47–72

- Fu W, Gudmundsson O, Feist A M, Herjolfsson G, Brynjolfsson S, Pálsson B Ø (2012): Maximizing biomass productivity and cell density of *Chlorella vulgaris* by using light-emitting diode-based photobioreactor. *Journal of Biotechnology* 161, Pp. 242–249
- Gilbert M, Wilhelm C, Richter M (2000): Bio-optical modelling of oxygen evolution using *in vivo* fluorescence: Comparison of measured and calculated photosynthesis/irradiance (P-I) curves in four representative phytoplankton species. *J. Plant Physiol.* 157 Pp. 307-314
- Goiris K, Van Colen W, Wilches I, León-Tamariz F, Cooman L, Muylaert K (2015): Impact of nutrient stress on antioxidant production in three species of microalgae. *Algal Research* 7, Pp. 51–57
- Gonçalves A L, Pires J C M, Simões M (2016): The effects of light and temperature on microalgal growth and nutrient removal: an experimental and mathematical approach. *RSC Adv.* 6, Pp. 22896-22907
- Goss R (2005): Habilitationsschrift: Role of carotenoid molecules in the regulation of photosynthetic light utilization. Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie, Universität Leipzig
- Griffiths M J, Garcin C, van Hille R P, Harrison S T L (2015): Interference by pigment in the estimation of microalgal biomass concentration by optical density. *Journal of Microbiological Methods* 85, Pp. 119–123
- Griffiths M J, van Hille R P, Harrison S T L (2014): The effect of nitrogen limitation on lipid productivity and cell composition in *Chlorella vulgaris*. *Appl Microbiol Biotechnol* 98 Pp. 2345–2356
- Grobbelaar J U (2009): Upper limits of photosynthetic productivity and problems of scaling. *J Appl Phycol* 21, Pp. 519-522
- Guedes A C, Malcata F X (2012). Nutritional Value and Uses of Microalgae in Aquaculture, Aquaculture, Dr. Zainal Muchlisin (Ed.), ISBN: 978-953-307-974-5, InTech, DOI: 10.5772/30576. Available from: <http://www.intechopen.com/books/aquaculture/nutritional-value-and-uses-of-microalgae-in-aquaculture>
- Hakala M, Tuominen I, Keränen M, Tyystjärvi T, Tyystjärvi E (2005): Evidence for the role of the oxygen-evolving manganese complex in photoinhibition of Photosystem II. *Biochimica et Biophysica Acta* 1706, Pp. 68–80
- Hill J F, Govindjee (2014): The controversy over the minimum quantum requirement for oxygen evolution. *Photosynth Res* 122, Pp. 97–112
- Hoekman S K (2009): Biofuels in the U.S. – Challenges and Opportunities. *Renewable Energy* 34, Pp. 14–22
- Hu Q (2013): Environmental Effects on Cell Composition. *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology*, Second Edition, Pp. 114-122
- Huisman J, Jonker R R, Zonnefeld C, Weissing F J (1999): Competition for light between phytoplankton species: Experimental tests of mechanistic theory. *Ecology*, Vol. 80, No. 1, Pp. 211-222
- Hultberg M, Larsson Jönsson H, Bergstrand K J, Carlsson A S (2014): Impact of light quality on biomass production and fatty acid content in the microalga *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology* 159, Pp. 465–467
- Jeon J Y, Kwon J-S, Kang S T, Kim B-R, Jung Y, Han J G, Park J H, Hwang J K (2014): Optimization of Culture Media for Large-Scale Lutein Production by Heterotrophic *Chlorella vulgaris*. *Biotechnol. Prog.*, Vol. 30, No. 3, Pp. 736-743
- Jeon Y-C, Cho C-W, Yun Y-S (2005): Measurement of microalgal photosynthetic activity depending on light intensity and quality. *Biochemical Engineering Journal* 27, Pp. 127–131
- Kim W, Park J M, Gim G H, Jeong S-H, Kang C M, Kim D-J, Kim S W (2012): Optimization of culture conditions and comparison of biomass productivity of three green algae. *Bioprocess Biosyst Eng* 35:19–27

- Kim D G, Lee C, Park S-M, Choi Y-E (2014): Manipulation of light wavelength at appropriate growth stage to enhance biomass productivity and fatty acid methyl ester yield using *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology* 159, Pp. 240–248
- Kim J, Lee J Y, Lu T (2015): A model for autotrophic growth of *Chlorella vulgaris* under photolimitation and photoinhibition in cylindrical photobioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 99. Pp. 55–60
- Kirilovsky D, Kerfeld C A (2012): The orange carotenoid protein in photoprotection of photosystem II in cyanobacteria. *Biochimica et Biophysica Acta* 1817, Pp. 158–166
- Kliphuis A M J, de Winter L, Vejrazka c, Martens D E, Janssen M, Wijffels R H (2010): Photosynthetic Efficiency of *Chlorella sorokiniana* in a Turbulently Mixed Short Light-Path Photobioreactor. *Biotechnol. Prog.*, 2010, Vol. 26, No. 3, Pp. 687-696
- Kruse O, Rupprecht J, Mussgnug JH, Dismukes GC, Hankamer B. (2005): Photosynthesis: a blueprint for solar energy capture and biohydrogen production technologies, In: *Photochemical & Photobiological Sciences* 4: S. 957 – 969
- Lawrenz E, Silsbe G, Capuzzo E, Ylöstalo P, Forster RM, *et al.* (2013): Predicting the Electron Requirement for Carbon Fixation in Seas and Oceans. *PLoS ONE* 8(3): e58137. doi:10.1371/journal.pone.0058137
- Leboulanger C, Martin-Jezequel V, Escolas-Gros C, Sciandra A, Pin H (1998): Photorespiration in continuous culture of *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyta): relationships between serine, glycine, and extracellular glycolate. *Journal of Phycology* 34:651-654
- Lee C-G, Palsson B Ø (1994): High-Density Algal Photobioreactors using Light-Emitting Diodes. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 44, Pp. 1161-1167
- Lee Y-K, Chen W, Shen H, Han D, Li Y, Jones H D T, Timlin J A, Hu Q (2013): Basic Culturing and Analytical Techniques. *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology*, Second Edition, Pp. 37-68
- Lewis L A, McCourt R M (2004): Green algae and the origin of land plants. *American Journal of Botany* 91 (10): 1535 - 1556
- Li Y (2012): Dissertation: Cultivation of algae on highly concentrated municipal wastewater as an energy crop for biodiesel production. Faculty of the Graduate School of the University of Minnesota
- Lomas MW, Glibert PM (2000) Comparisons of nitrate uptake, storage, and reduction in marine diatoms and flagellates. *Journal of Phycology* 36(5):903-913
- Lunze J (2008): *Regelungstechnik* 1. 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Lustigman B, Lee L H, Khalil A (1995): Effects of Nickel and pH on the Growth of *Chlorella vulgaris*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 55 Pp. 73-80
- Mandalam R, Palsson B (1998): Elemental balancing of biomass and medium composition enhances growth capacity in high density *Chlorella vulgaris* cultures, *Biotechnology & Bioengineering*, vol. 59, no. 5, pp. 605–611
- Martínez L, Morán A, García A I (2012): Effect of light on *Synechocystis* sp. and modelling of its growth rate as a response to average irradiance. *J Appl Phycol*, Pp. 24:125–134
- Masojídek J, Torzillo G, Koblížek M (2013): Photosynthesis in Microalgae. *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology*, Second Edition, Pp. 21-36
- Maxwell K, Johnson G N (2000): Chlorophyll fluorescence—a practical guide. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 51, No. 345, Pp. 659–668

Mayo A W (1997): Effects of Temperature and pH on the Kinetic Growth of Unialga *Chlorella vulgaris* Cultures Containing Bacteria. *Water Environment Research*, Vol. 69, No. 1, Pp. 64-72

Melis A (1999) Photosystem-II damage and repair cycle in chloroplasts: what modulates the rate of photodamage in vivo? *Trends in Plant Science* 4(4):130-135

Mirkovic T, Ostroumov E E, Anna J M, von Grondelle R, Govindjee, Scholes G D (2016): Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms. *Chem. Rev.* 117, Pp. 249–293

Mohsenpour S F, Richards B, Willoughby N (2012): Spectral conversion of light for enhanced microalgae growth rates and photosynthetic pigment production. *Bioresource Technology* 125, Pp. 75–81

Mohsenpour S F, Willoughby N (2013): Luminescent photobioreactor design for improved algal growth and photosynthetic pigment production through spectral conversion of light. *Bioresource Technology* 142, Pp. 147–153

De Mooij T, de Vries G, Latsos C, Wijffels R H, Janssen M (2016): Impact of light color on photobioreactor productivity. *Algal Research* 15, Pp. 32-42

Molina Grima E, García Camacho F, Sánchez Pérez J A, Fernández Sevilla J M, Acien Fernández F G, Contreras Gómez A (1994): A Mathematical Model of Microalgal Growth in Light-Limited Culture. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 61, Pp. 167-173

Molina Grima E, García Camacho F, Sánchez Pérez J A, Acien Fernández F G, Fernández Sevilla J M, (1997): Evaluation of photosynthetic efficiency in microalgal cultures using averaged irradiance. *Enzyme and Microbial Technology* 21, Pp. 375-381

Munir N, Imtiaz A, Sharif N, Naz S (2015): OPTIMIZATION OF GROWTH CONDITIONS OF DIFFERENT ALGAL STRAINS AND DETERMINATION OF THEIR LIPID CONTENTS. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 25(2), Pp. 546-553

Nelson N, Junge W (2015): Structure and Energy Transfer in Photosystems of Oxygenic Photosynthesis. *Annu. Rev. Biochem* 84, Pp. 659–683

Park K H, Lee C G (2000): Optimization of algal photobioreactors using flashing lights. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 5, Pp. 186–190

Pedros R, Moya I, Goulas Y, Jacquemaud S (2008): Chlorophyll fluorescence emission spectrum inside a leaf. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, Pp. 498–502

Perner-Nochta I, Posten C (2007): Simulations of light intensity variation in photobioreactors. *Journal of Biotechnology* 131, Pp. 276–285

Piorreck M, Baasch K-H, Pohl P (1984): BIOMASS PRODUCTION, TOTAL PROTEIN, CHLOROPHYLLS, LIPIDS AND FATTY ACIDS OF FRESHWATER GREEN AND BLUE-GREEN ALGAE UNDER DIFFERENT NITROGEN REGIMES. *Phytochemistry*, Vol. 23, No. 2, Pp. 207-216

Pruvost J, Legrand J, Legentilhomme P (2002): Simulation of Microalgae Growth in Limiting Light Conditions: Flow Effect. *BIOENGINEERING, FOOD. AND NATURAL PRODUCTS* Vol. 48, No. 5, Pp.1109-1120

Pruvost J, Pottier L, Legrand J (2006): Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chemical Engineering Science* 61, Pp. 4476 – 4489

Quaas T, Berteotti S, Ballottari M, Flieger K, Bassi R, Wilhelm C, Goss R (2015): Non-photochemical quenching and xanthophyll cycle activities in six green algal species suggest mechanistic differences in the process of excess energy dissipation. *Journal of Plant Physiology* 172 Pp. 92–103

- Rappaport F, Béal D, Joliot A, Joliot P (2007): On the advantage of using green light to study fluorescence yield changes in leaves. *Biochim Biophys Acta* 1767:56–67
- de Roos A M & Flik B J G (1985): Modelling time-series of photosynthesis and comparisons with the fluorescence yield in *Chlorella vulgaris*: a study of adaptation, inhibition and recovery. *Journal of Plankton Research* Vol.7 no.5 Pp.665-677
- Röbbelen, G (1957): Bestimmung des Pigmentgehaltes. *Z. indukt. Abstamm. U. Vererb.-L.* 88
- Safi C, Zebib B, Merah O, Pontalier P-Y, Vaca-Garcia C (2014): Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 35, Pp. 265–278
- Sakshaug E, Bricaud A, Dandonneau Y, Falkowski P G, Kiefer D A, Legendre L, Morel A, Parslow J, Takahashi M (1997): Parameters of photosynthesis: definitions, theory and interpretation of results. *J Plankton Res* Vol. 19 No. 11 Pp. 1637–1670
- Scharlemann J P W, Laurence W F (2008): How Green Are Biofuels? *SCIENCE* Vol. 319, Pp. 43-44
- Schopfer P, Brennicke A (2010): *Pflanzenphysiologie*, 7. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Schreiber U, Klughammer C, Kolbowski J (2012): Assessment of wavelength-dependent parameters of photosynthetic electron transport with a new type of multi-color PAM chlorophyll fluorometer. *Photosynth Res* 113 Pp. 127–144
- Schulze P S C, Barreira L A, Pereira H G C, Perales J A, Varela J C S (2014): Light emitting diodes (LEDs) applied to microalgal production. *Trends in Biotechnology*, Vol. 32, No. 8, Pp. 422 - 430
- Shapiguzov A, Ingelsson B, Samol I, Andres C, Kessler F, Rochaix J-D, Vener A V, Goldschmidt-Clermont M (2010): The PPH1 phosphatase is specifically involved in LHClI dephosphorylation and state transitions in *Arabidopsis*. *PNAS* 9;107(10); Pp. 4782–4787
- Sharma R, Singh GP, Sharma V K (2012): Effects of Culture Conditions on Growth and Biochemical Profile of *Chlorella vulgaris*. *J Plant Pathol Microb* 3:131
- Shikanai T (2007): Cyclic electron transport around photosystem I: genetic approaches. *Annual Review of plant Biology* 58:199-217
- Studier H (2007): Dissertation: Einzelmolekül-Spektroskopie am Photosystem I, Freie Universität Berlin
- Tanada T (1951): The photosynthetic efficiency of carotenoid pigments in *Navicula minima*. *American Journal of Botany*, Vol. 38, No. 4, Pp. 276-283
- Tyystjärvi T, Tuominen I, Herranen M, Aro E-M, Tyystjärvi E (2002): Action spectrum of psbA gene transcription is similar to that of photoinhibition in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *FEBS Letters* 516, Pp 167-171
- Vasil'ev S, Bruce D (2004): Optimization and Evolution of Light Harvesting in Photosynthesis: The Role of Antenna Chlorophyll Conserved between Photosystem II and Photosystem I. *The Plant Cell*, Vol. 16, Pp. 3059–3068
- Watanabe Y, Yamada N, Machida T, Honjoh K, Kuwano E (2009): Influence of Cold Hardening on Chlorophyll and Carotenoid in *Chlorella vulgaris*. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 54 (1), Pp. 195–200
- Wagner H (2007): Dissertation: Die molekularen und physiologischen Besonderheiten der Biomasseproduktion in Diatomeen, Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie
- Wakasugi T, Nagai T, Kapoor M, Sugita M, Ito M, Ito S, Tsudzuki J, Nakashima K, Tsudzuki T, Suzuki Y, Hamada A, Ohta T, Inamura A, Yoshinaga K, Sugiura M (1997): Complete nucleotide sequence of the chloroplast genome

from the green alga *Chlorella vulgaris*: The existence of genes possibly involved in chloroplast division. Proc. Natl. Acad. Sci. USA Vol. 94, Pp. 5967–5972

Warringer J, Blomberg A (2003): Automated screening in environmental arrays allows analysis of quantitative phenotypic profiles in *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast* 20, Pp. 53–67.

Williams P J B, Laurens L M L (2010): Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy Environ. Sci.*, 3, Pp. 554–590

Yan C, Zhang L, Luo X, Zheng Z (2013): Effects of various LED light wavelengths and intensities on the performance of purifying synthetic domestic sewage by microalgae at different influent C/N ratios. *Ecological Engineering* 51, Pp. 24–32

Yun Y-S, Park J M (2001): Attenuation of monochromatic and polychromatic lights in *Chlorella vulgaris* suspensions. *Appl Microbiol Biotechnol* 55, Pp. 765–770

Yun Y-S, Park J M (2003): Kinetic Modeling of the Light-Dependent Photosynthetic Activity of the Green Microalga *Chlorella vulgaris*. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING*, VOL. 83, NO. 3, Pp. 303-311

Zhao Y, Wang J, Zhang H, Yan C, Zhang Y (2013): Effects of various LED light wavelengths and intensities on microalgae-based simultaneous biogas upgrading and digestate nutrient reduction process. *Bioresource Technology* 136, Pp. 461–468

Zijffers J-W F, Schippers K J, Zheng K, Janssen M, Tramper J, Wijffels R H (2010): Maximum Photosynthetic Yield of Green Microalgae in Photobioreactors. *Mar Biotechnol* 12, Pp. 708–718

Internetquellen

LICOR [1]: Underwater PAR Measurement, <http://www.licor.com/env/pdf/light/193SA.pdf>

LICOR [2]: Radiation Measurement Instruments, <http://www.licor.com/env/pdf/light/RMB.pdf>

Weitere Quellen

LICOR [3]: Persönliche Korrespondenz

Software

Excel 2010, Microsoft Corporation, Redmond, Washington State, USA

Profilab-Expert 4.0, ABACOM-Ingenieurgesellschaft GbR, Ganderkesee, Deutschland

SigmaPlot 11.0, Systat Software Inc, London, UK

SketchUp, Trimble Navigation Limited, Sunnyvale, California, USA

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zunamen: Johannes Josef Bialon

Geburtsdatum: 02.04.1986

Geburtsort: Langenhagen

Berufserfahrung

- Seit 08/2016 Angestellter bei der NOVAgreen Projektmanagement GmbH im Bereich Mikroalgen
- 06/2015 - 08/2016 Promotionsstudent ohne Anstellung
- 10/2012 - 05/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Gartenbauliche Produktionssysteme, Abteilung Biosystemtechnik
- 05/2009 - 06/2012 Studentische Hilfskraft im Institut für Gartenbauliche Produktionssysteme
Abteilung Biosystemtechnik, Leibniz Universität Hannover
- 10/2007 - 10/2014 Aushilfskraft in der technischen Abteilung Beleuchtung Staatsoper Hannover

Studium

- 09/2012 Erlangung des Hochschulgrades „Master of Science“ (M.Sc.) im Studiengang Pflanzenbiotechnologie
- 07/2008 – 01/2009 Englischsprachiges Auslandssemester, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala
- 10/2006 Beginn des Studiums der Pflanzenbiotechnologie an der Leibniz Universität Hannover

Zivildienst

- 09/2005 – 05/2006 Behindertenhilfe Berkhöpen/Burgdorf

Schulbildung

- 06/2005 Abitur am Gymnasium Burgdorf