

## 超声波和改性粘土集成技术在去除蓝藻水华上的应用\*

陆贻超<sup>1,2</sup>, 王国祥<sup>1</sup>, 李仁辉<sup>2\*\*</sup>

(1: 南京师范大学地理科学学院, 江苏省环境演变与生态建设重点实验室, 南京 210046)

(2: 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

**摘要:** 近年来, 改性粘土除藻技术广泛应用于“水华”的治理当中, 其原理是藻类与改性粘土絮凝后自然沉降。通过对铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)、集胞藻(*Synechocystis* sp.) 和小球藻(*Chlorella vulgaris*) 的絮凝比较, 发现具气囊的铜绿微囊藻比其他两种藻发生再悬浮的幅度更大, 次数更多。针对我国的水华藻类是以微囊藻(*Microcystis* sp.) 等为主的情况, 研究超声波和改性粘土集成技术对藻类的去除效果。结果表明, 超声波和改性粘土集成技术能将藻类去除率明显提高, 该法的絮体稳定性比单一絮凝法明显增强, 且对群体形态的藻的去除率提升效果更好。另外, 在 40kHz、160W 超声辐照下, 铜绿微囊藻的气囊去除率在 95% 以上, 但细胞壁保持完好, 细胞活性不变, 藻毒素不会因细胞破裂而释放, 因此超声波和改性粘土集成方法, 是治理我国蓝藻水华的有效方法。

**关键词:** 铜绿微囊藻; 超声波; 改性粘土; 絮凝; 气囊; 再悬浮; 水华去除

## Using the integrated technique of ultrasonic and modified-clay to remove algal blooms

LU Yichao<sup>1,2</sup>, WANG Guoxiang<sup>1</sup> & LI Renhui<sup>2</sup>

(1: *Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, College of Geographical Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, P. R. China*)

(2: *Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, P. R. China*)

**Abstract:** The technique of the modified-clay to control algal blooms has been widely applied, and removal of algal cells can be done through the flocculation of cells with modified-clay. *Microcystis aeruginosa*, a primary water bloom forming cyanobacteria with the gas vesicle, was shown to resuspend more frequently than non-gas vesicle algae, *Synechocystis* sp. and *Chlorella vulgaris*. The purpose of this paper was to study the integrated technique of ultrasonic treatment and the modified-clay to remove algal blooms, based on the fact that the main bloom-forming species in Chinese waters are *Microcystis* spp. with gas vesicle. The results showed that the integrated technique could greatly increase the efficiency of algal removal, especially removal of colony form of *M. aeruginosa*. 160W ultrasonic power and 40 kHz ultrasonic frequency were found to maintain cyanobacterial cell wall and cell viability unchanged, and therefore the release of algal toxins caused by cellular decomposition were avoided.

**Keywords:** *Microcystis aeruginosa*; ultrasonic; modified-clay; flocculation; gas vesicle; resuspension; algal bloom removal

近年来, 我国淡水水体中因富营养化现象而引发的“蓝藻水华”现象频繁发生, 例如在无锡太湖, 云南滇池、洱海以及安徽巢湖<sup>[1-5]</sup>。“水华”暴发时, 大面积水面被蓝藻层覆盖, 阻断了沉水植物的光合作用和水-气界面间氧气的交换, 水体溶解氧急剧下降, 致使水中生物如鱼类等因缺氧而窒息死亡, 水质腐败、恶臭, 严重影响水体功能<sup>[6]</sup>。水华中的产毒蓝藻所释放的毒素还会对人、畜以及水生动物造成影响<sup>[7]</sup>。此外, 水华期间饮用水因伴有难闻气味, 造成工农业生产和居民生活用水困难, 对经济造成重大影响<sup>[8]</sup>。因而人们不断寻找安全、高效、经济的除藻技术以缓解水环境的压力, 以确保人们的饮水安全。

\* 国家科技重大专项项目(2008ZX07105-006)和中国科学院“百人计划”项目(082303-1-501)联合资助。2009-09-03 收稿; 2009-11-08 收修改稿。陆贻超, 女, 1983 年生, 硕士; E-mail: luyichao5.6@163.com.

\*\* 通讯作者; E-mail: reli@ihb.ac.cn.

目前常用的除藻方法主要有物理法、化学法和生物法. 物理法有机械除藻、活性炭吸附除藻、超声波、电解及高频电磁脉冲除藻等, 由于运行费用较高, 难以大面积操作, 他们主要作为辅助措施<sup>[9-11]</sup>. 生物法有水生动物除藻、水生植物除藻、溶藻菌除藻和人工湿地除藻, 还可运用一些植物产生次生物质进行除藻, 如麦秆除藻<sup>[12-16]</sup>. 但是生物法存在受外界条件影响较大、作用时间较长的缺点. 化学方法主要通过臭氧、高锰酸钾、高铁酸钾等氧化剂进行预氧化除藻或是投加  $\text{FeCl}_3$ 、壳聚糖及一些表面活性剂如吉米奇等絮凝除藻<sup>[17-20]</sup>, 还可以加入一些盐类如  $\text{CuSO}_4$  等进行杀藻<sup>[21]</sup>. 虽然一些化学试剂能快速高效地杀死藻类, 但可能会带来水体的二次污染<sup>[22]</sup>. 因此在水安全越来越受到关注的趋势下, 环境友好型的除藻方法被更多的人所接受. 近年来, 由于粘土矿物具有来源充足、天然无毒、使用方便、耗资少、且粘土通过各种方法改性后用量大大减少、絮凝效果提高等诸多优点<sup>[17, 23]</sup>, 使得粘土除藻技术发展迅速, 也渐渐地被应用到淡水湖泊的治理中<sup>[24-27]</sup>. 另外, 一些化学改性剂在结合粘土后用量也下降到安全范围以内, 这使得可供选择的改性剂也增加了<sup>[28-29]</sup>. 改性粘土除藻已成为具有“立竿见影”的效果且成本较低的除藻方法, 具有广阔的前景<sup>[30-31]</sup>.

但是在许多实验和实际实施中, 单独使用粘土以及改性粘土除藻时都能观察到絮凝后的絮体有上浮的现象, 如 Sun 等在野外单独使用黄土和槐糖脂来絮凝赤潮藻类, 发现絮凝沉降 1h 后藻细胞又回到水面, 将黄土和槐糖脂混合使用后就能消除藻类上浮的现象<sup>[32]</sup>. Lee 等在使用黄土去除多环旋沟藻 (*Cochlodinium polykrikoides*) 时, 也发现在 1h 时表层叶绿素减少后又回升的现象<sup>[33]</sup>. 王仕汇在用淡水藻类小球藻与 PAC、PFS、 $\text{FeCl}_3$  改性高岭土进行絮凝实验时, 发现形成的絮体中夹杂着较多气泡, 使得部分沉积物发生再悬浮<sup>[34]</sup>. 刘国锋等则直接利用太湖原水对藻体进行絮凝, 当十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性粘土投加量较小时, 大部分的铜绿微囊藻在搅拌静止后能迅速上浮到水体表面<sup>[35]</sup>. 可见使用的絮凝剂以及所处理的藻类不同, 产生的絮体的形态结构和稳定性也不同.

藻类絮凝后上浮的原因可能有以下几种: (1) 粘土絮凝主要是依靠在吸附电中和以及絮凝剂的架桥网捕作用, 当粘土投加量不够大, 藻类与粘土结合能力较弱的时候, 藻细胞挣脱粘土的束缚, 在自身浮力的作用下上浮到水体中<sup>[35]</sup>; (2) 在风力的搅动下, 形成的絮体散开, 藻细胞脱离絮体发生上浮; (3) 在改性剂架桥作用下, 形成的絮体体积较大且较稳定, 增大的比表面积使絮体浮力增强, 发生上浮; (4) 在适当的条件下, 一些改性剂如壳聚糖能快速与藻细胞作用, 形成紧密的絮体, 由于絮凝速度较快, 而实施过程中的搅拌所形成的气泡被包裹在絮体内, 增强了絮体的浮力, 使絮体上浮<sup>[34]</sup>; (5) 一些藻类细胞含有气囊 (gas vesicle) 结构, 能够调节藻细胞的浮力, 絮凝后沉降的藻类在气囊的作用下重新回到水面. 综上, 粘土絮凝去除蓝藻水华的技术, 除了对粘土和絮凝剂的混合配量, 投加方式和时间需要注意掌握之外, 尽量减少藻类本身的浮力也是防止絮体再悬浮的一个途径.

目前, 我国“水华”藻类以一些具气囊的浮游蓝藻为主<sup>[4, 36-39]</sup>, 这些气囊结构所产生的浮力, 在使用絮凝沉降法除藻时, 很可能发生再悬浮, 因此本研究就是通过粘土絮凝对不同的藻种进行实验, 来研究不同藻类所形成的浮力差异对藻类絮凝后再悬浮的影响. 另外, 由于不同的除藻技术都有其利弊, 但是利用不同的除藻技术的集成来控制藻类水华的做法更受到人们的青睐<sup>[40-41]</sup>. 而超声波技术具有在小水域中操作容易、不引入其他的化学物质、反应条件温和、反应速度快等优点, 超声波技术的主要作用原理就是将藻类细胞壁和气囊破碎或破坏其生理功能使其死亡<sup>[10, 42-43]</sup>, 因此, 利用其破坏藻体气囊的功能来消除粘土絮凝中所产生的再上浮的做法成为可能. 因此本研究的另一个主要目的就是采用超声波和改性粘土集成技术, 力图在只去除藻类气囊而又不影响细胞活性的情况下进行絮凝, 在提高除藻率的同时防止大量藻类突发性死亡, 以减少二次污染.

## 1 材料与方法

### 1.1 藻种

实验藻株为铜绿微囊藻<sup>[44]</sup> (*Microcystis aeruginosa*, NIES-843); 蓝藻门 Cyanophyta 色球藻目 Chroococcales 微囊藻科 Microcystaceae, 群体形态、细胞直径 4 - 6  $\mu\text{m}$ 、气囊明显、浮力较强; 铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*, HAB-657); 单细胞形态、细胞直径为 3 - 6  $\mu\text{m}$ 、气囊明显、浮力较强; 集胞藻 (*Synechocystis* sp. PCC-6803); 蓝藻门 Cyanophyta 色球藻目 Chroococcales, 平列藻科 Merismopediaceae, 单细胞形态、细胞直径为 2 -

4 $\mu\text{m}$ 、无气囊、浮力小; 小球藻 (*Chlorella vulgaris* FACHB-31); 绿藻门 Chlorophyta 绿球藻目 Chlorococcales 小球藻科 Chlorellaceae, 单细胞形态、细胞直径为 2-5 $\mu\text{m}$ 、无气囊、浮力小。

将藻液接入 250ml 锥形瓶(内盛 150ml 培养基)中静置培养, 除小球藻用 CT 培养基外, 其余藻株用 MA 培养基, 光照强度为 25 $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 光暗周期为 12h:12h, 温度为 25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ 。逐级扩大培养。当铜绿微囊藻达到指数生长期时, 用吸管将浮在表面的藻吸出, 用单蒸水配置成一定藻浓度的藻悬液( $\text{OD}_{680} = 0.125$ ), 现用现配。

### 1.2 粘土及改性剂

粘土: 高岭土(kaoline) 国药集团; 改性剂: 壳聚糖(chitosan) 上海如吉生物技术公司。

改性粘土的制备: 称取 100mg 壳聚糖, 加入 10ml 2% 的 HCl 溶液, 不断震荡或搅拌使之溶解, 然后加蒸馏水至 100ml, 混匀, 得到 1mg/ml 的壳聚糖盐酸溶液<sup>[45]</sup>。将 150mg 高岭土加入 10ml 壳聚糖盐酸溶液中, 配成 1:15 的壳聚糖改性高岭土溶液。由于壳聚糖在稀酸中放置时间较长会发生酸催化的水解反应, 要求壳聚糖溶液现用现配<sup>[46]</sup>。

### 1.3 絮凝实验

在 1000ml 烧杯中加入 1000ml 配好的藻液, 用稀 HCl 调 pH 值至 6.5, 加入壳聚糖改性高岭土溶液 2ml/L, 用 88-I 型定时恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司)搅拌。快搅拌(240r/min)3min, 然后转为慢速(100r/min)搅拌 3min, 静置。逐时于液面取样, 连续监测 72h。用 UV-2000 型分光光度计(UNIKO)测定样品的光密度值( $\text{OD}_{680}$ ), 与初始光密度值比较, 计算藻的去除率。当藻类絮凝后上浮到水体表面时, 藻光密度值大于初始值, 去除率表现为负值。絮凝于 9:00 开始, 实验期间光暗周期为 12h:12h, 光照从 9:00 开始, 温度为 25 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 。对照组除不加入改性粘土外, 其余处理同处理组。

### 1.4 超声波去除藻类气囊

选用不同的作用时间(0、1、1.5、2、2.5、3min) 分别对群体形态和单细胞形态的铜绿微囊藻进行气囊破碎, 实验于 KQ-200KDE 型高功率数控超声波清洗器中进行(昆山市超声仪器有限公司), 超声频率:40kHz, 超声功率:160W。实验结束后, 将样品置于显微镜(Olympus BX51, JAPAN)下观察、计数。计数时为避免盖玻片对气囊的损伤, 用移液枪取 100 $\mu\text{l}$  样品于浮游植物计数框中进行计数, 每个样品计 100 个细胞, 有气囊的记为 1, 无气囊的记为 0, 计算超声波对藻类气囊的去除率。每个样品设 3 个平行。

### 1.5 MTT 法测藻细胞活性

取 250 $\mu\text{l}$  样品, 1/2 浓度培养基清洗后悬于 250 $\mu\text{l}$  的 1/2 浓度培养基中, 加入 60 $\mu\text{l}$  MTT 贮存液开始染色。于 35 $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中染色 1h 后, 取 8 $\mu\text{l}$  样品于血球计数板中在光学显微镜下(Olympus BX51, Japan)计数, 每个样品至少计数 300 个细胞<sup>[47-49]</sup>。

## 2 实验结果

### 2.1 铜绿微囊藻、集胞藻、小球藻絮凝实验比较

用单细胞形态的铜绿微囊藻(*M. aeruginosa*, HAB-657)、集胞藻(*Synechocystis* sp. FACHB-6803)和小球藻(*C. vulgaris*, FACHB-31)分别进行絮凝实验, 以不加改性粘土的为对照。这三种藻处理组的去除率都比同时期对照组的高, 改性粘土提高了藻类的去除率(图 1)。从对照组来看, 小球藻和集胞藻的自然沉降率都随时间的延长而增加, 但小球藻是稳定增加, 48h 以内沉降率都比其他两种蓝藻的对照组高, 最大去除率为 62.93%, 最小去除率为 8.27%; 集胞藻的对照组的去除率则是先稍微减少再快速增加, 72h 时的去除率升至最高, 为 87.73%, 最小去除率为-6.40%; 铜绿微囊藻的对照组的沉降率是稳定一段时间后快速下降, 然后又上升, 最大沉降率为 9.6%, 最小沉降率为-92.8%。结果表明小球藻浮力最差, 从搅拌结束后藻类就开始下沉; 集胞藻次之, 在搅拌结束后还有一个上浮过程, 但随后藻类就快速下沉; 铜绿微囊藻的浮力最强, 藻细胞都随时间的延长而浮到水面, 表现为沉降率下降。

从处理组来看, 投加改性粘土后, 集胞藻的絮凝效果最好, 在 30min 时去除率就达到 92.27%, 而小球藻的去除率为 49.6%, 铜绿微囊藻的去除率为 41.60%。集胞藻在 4h 时发生一次再悬浮, 去除率降到 47.73%, 此后去除率回升并保持在 90% 以上, 最高达到 97.87%。小球藻在 72h 内没有出现再悬浮现象, 去除率保持

上升趋势,但去除率比同时期集胞藻的低,最大去除率为 93.60%。铜绿微囊藻絮凝后较不稳定,去除率在 6h 以内持续上升,但之后发生两次再悬浮,去除率分别降至 59.73% 和 72.53%,此后去除率保持在 88.8% 以上,最大去除率为 96.80%。因此,总体来看,改性粘土对集胞藻的去除效果最好,其次是小球藻,最后是铜绿微囊藻。

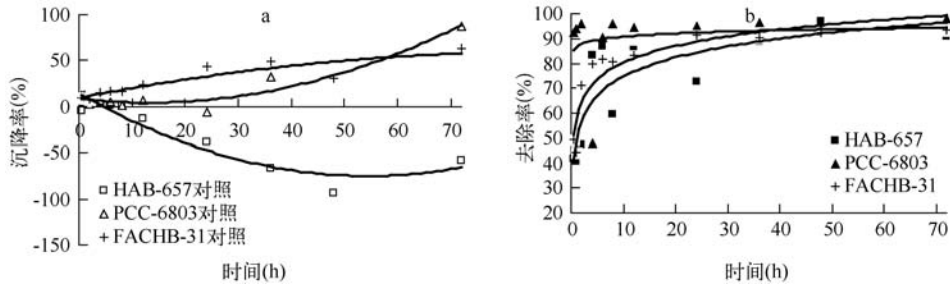


图 1 三种单细胞形态藻类 72h 内沉降率(a)和去除率(b)

Fig. 1 The sedimentation efficiency(a) and removal efficiency (b) of three unicell algae in 72 hours

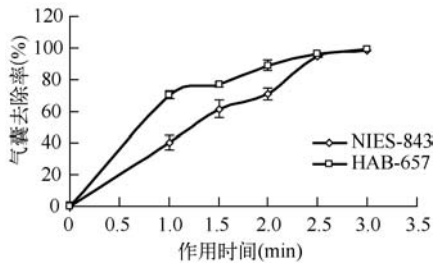


图 2 不同作用时间下超声波对铜绿微囊藻气囊的去除率

Fig. 2 The gas vesicle removal efficiency of *M. aeruginosa* by rasonic with different time

2.2 超声波对气囊的去除效果

利用超声波处理两种形态的微囊藻,结果表明随着处理时间的增加,两种形态铜绿微囊藻(NIES-843、HAB-657)气囊的去除率都有升高的趋势。HAB-657 在 1min 处理后气囊的去除速率比NIES-843高,然后速率变小,到 2.5min 后逐渐平稳,气囊去除率在 96% 以上。NIES-843 在 2.5min 以内气囊的去除速率基本不变,到 2.5min 后逐渐平稳,气囊去除率在 95% 以上(图 2)。当作用时间为 3min 时,NIES-843 的群体解体,且 NIES-843 和 HAB-657 都能观察到有少量细胞破碎,因而选择 40kHz,160W 功率下超声波作用 2.5min 作为去除藻类气囊的条件,处理之后进行改性粘土集成处理。

2.3 超声波去除气囊后对藻类活性的影响

将超声波去除气囊前后的两种形态的铜绿微囊藻(NIES-843、HAB-657)藻液进行 MTT 染色,在光学显微镜下检测,两种形态的铜绿微藻的气囊去除后,细胞存活率仍为 100%,对照组也都为 100%,但是 HAB-657 去气囊后的染色效果比其他组的差,颜色稍浅一些,但仍可清晰地看见细胞内蓝紫色的颗粒物(图 3,图 4)。表明用超声波去除铜绿微囊藻气囊后,仍可保持其细胞活性。

2.4 超声波和改性粘土协同除藻效果

用超声波去除群体形态(NIES-843)和单细胞形态(HAB-657)的铜绿微囊藻的气囊后,进行絮凝实验。对照组为未进行超声波处理而直接絮凝的藻液。结果表明,投加改性粘土后,NIES-843 能形成较大且紧密的絮体(矾花),且絮体逐渐长大,能形成一个大的絮体,水体清澈,于水下 5cm 取样,OD<sub>680</sub>能达到 0.002 以下。HAB-657 能形成多而小的絮体,絮体较紧密,水体也较清澈。

各时段去除率(图 5)表明,NIES-843 和 HAB-657 的处理组的去除率在各时段都大于对照组,在絮凝一段时间后差异更明显,72h 内最大去除率排序为:NIES-843 处理组(98.40%) > HAB-657 处理组(96.27%) > NIES-843 对照组(96.00%) > HAB-657 对照组(91.47%),且处理组的絮体稳定性比对照组的强,发生再悬浮的次数和幅度比对照组更少更小。NIES-843 的对照组在 4h 和 24 h 时出现再悬浮,其中 4h 时再悬浮最明显,大量絮体上浮,使 OD<sub>680</sub>升高至初始的 2.9 倍,去除率降至 -190.00%,此时处理组的去除率比对照组大 10 倍,为 -19.6%;24h 时 NIES-843 对照组也降至负值,为 -15.20%,而处理组在 24h 时没有发生再悬浮,去除率增加到 98.40%。HAB-657 的处理组和对照组在 4h、8h 和 24h 时出现再悬浮,对照组再悬浮幅度比处理组大。其中 4h 时只有小部分絮体再悬浮;在 8h 时再悬浮现象最明显,对照组的去除率降至 59.73%,

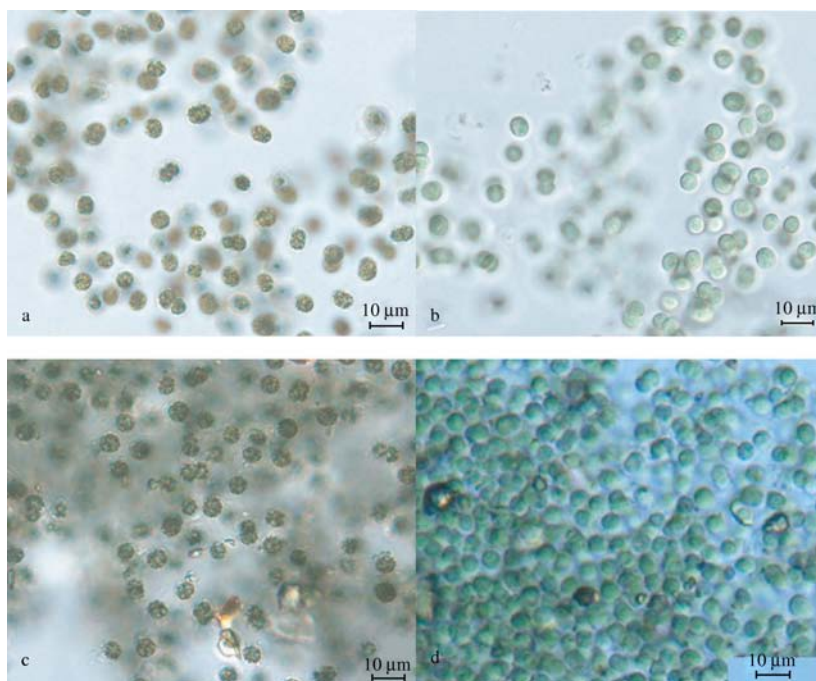


图3 光镜下两种形态的铜绿微囊藻去除气囊前后  
(a 为 NIES-843 去除气囊前;b 为 NIES-843 去除气囊后;  
c 为 HAB-657 去除气囊前(絮凝后);d 为 HAB-657 去除气囊后(絮凝后))

Fig.3 Two forms of *M. aeruginosa* strains under the light microscopy  
by the treatments of no removing gas vesicle and removing gas vesicle

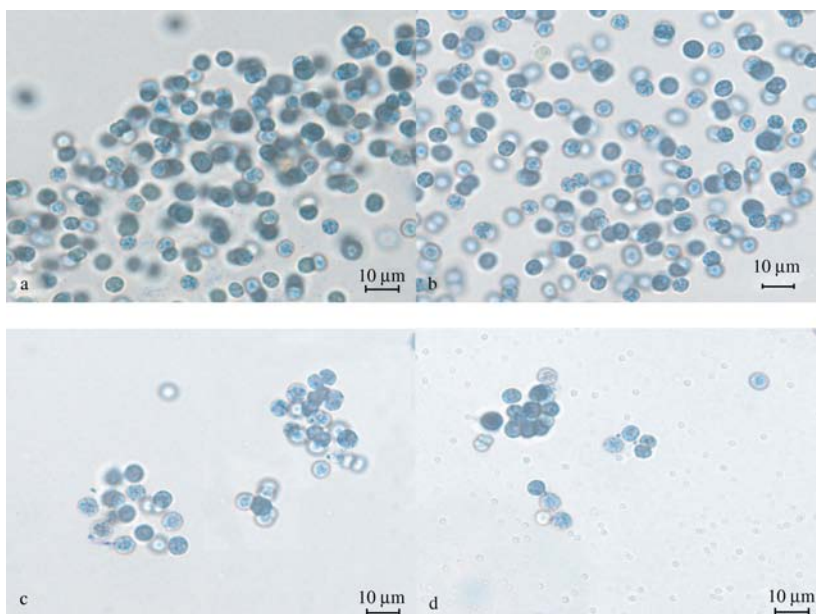


图4 两种形态的铜绿微囊藻去除气囊前后 MTT 染色效果  
(a 为去除气囊前的 NIES-843;b 为去除气囊后的 NIES-843;  
c 为去除气囊前的 HAB-657;d 为去除气囊后的 HAB-657)

Fig.4 Two forms of *M. aeruginosa* strains stained with MTT before and after removing gas vesicle

处理组只降至 80.80%；在 24h 时，对照组的去除率降至 72.53%，处理组只降至 86.13%。

两种形态的铜绿微囊藻类进行比较，发现群体形态的对照组发生再悬浮的幅度大，去除率随时间的变化较大，即絮体在水中的垂直分布不稳定；单细胞形态的对照组波动较大，但发生再悬浮的幅度稍小，去除率基本保持在 80% 左右。群体形态的处理组发生一次再悬浮后去除率就回升且保持在较高水平，而单细胞形态的处理组再悬浮次数稍多。群体形态的藻经集成处理后去除率提升效果比单细胞形态的好。

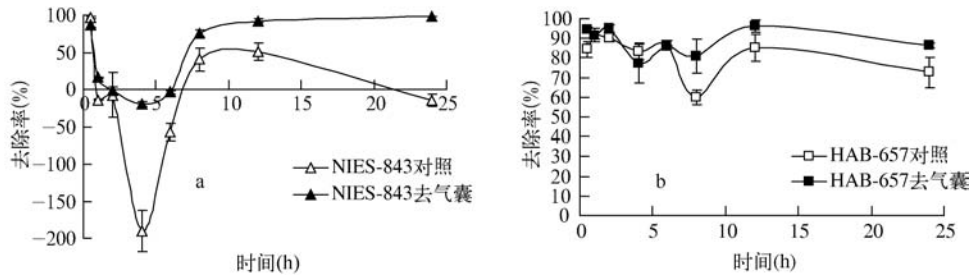


图 5 NIES-843 (a) 和 HAB-657 (b) 去除气囊前后絮凝效果

Fig. 5 The flocculation effect of NIES-843 (a) and HAB-657 (b) by the treatments of no removing gas vesicle and removing gas vesicle

### 3 分析与讨论

通过三种单细胞形态藻类(铜绿微囊藻、集胞藻、小球藻)的絮凝实验发现,壳聚糖改性粘土对不同藻类的絮凝速度不同,但都能将藻类去除率提升至 90% 以上,表明壳聚糖改性粘土对藻类有较强的絮凝能力,是富集藻类、提高水体透明度的有效方法,这与潘纲、田娟等的结果相符<sup>[23,25,50]</sup>。但是实验中也出现类似于刘国锋等<sup>[35]</sup>提到的再悬浮现象,其原因可以认为是藻类浮力的影响。铜绿微囊藻浮力 > 集胞藻浮力 > 小球藻浮力(图 1a),三种藻絮凝后,其絮体稳定性是小球藻 > 集胞藻 > 铜绿微囊藻,即铜绿微囊藻形成絮体后,在藻类自身重力和粘土重力以及藻类浮力的平衡作用下,在水中上下浮动;而集胞藻和小球藻由于不具气囊,藻类浮力较小,形成絮体后,在藻类和粘土重力作用下下沉。集胞藻的去除率虽然比小球藻高,但仍发生一次再悬浮,小球藻则没有上浮,可能是这两种藻分别属于蓝藻门和绿藻门,藻类表面物质有差异。因而单独使用絮凝方法不能避免浮力较强的藻类的再悬浮,若加大絮凝剂的量则会增加处理成本,还有二次污染的可能,因而集合其它方法减少藻类浮力是有必要的。

将群体形态和单细胞形态的铜绿微囊藻进行超声波和改性粘土集成处理,由于气囊去除后藻类浮力大大减少,藻类的去除率比直接絮凝的明显提高,尤其在两次再悬浮时效果更明显,大大减少了再悬浮的幅度。超声波能有效地去除藻类的气囊<sup>[51]</sup>,从而减小藻类浮力,改性粘土能在较低投加量下高效地絮凝藻类,将两种技术集成后,能将藻类快速絮凝并使之沉降,有效地抑制了再悬浮。且本实验条件下藻类活性没有受到超声波的影响,细胞壁也保持完好,因而避免了藻类的突发性死亡和藻毒素的大量释放,减少了二次污染。在藻类活性评价方法中,MTT 法比 FDA 法、Evan's Blue 法和自发光法更准确、快速方便<sup>[52]</sup>,但都是在热激处理或是  $\text{CuSO}_4$  处理下进行比较的,MTT 法对超声波处理后藻类活性的评价还需进一步确定。另外,一些报道表明不同频率和功率下,超声波对藻类和藻毒素的作用不同。如董敏殷等认为 20kHz 低频超声过程中胞内藻毒素会释放,120W 功率下释放严重,且该条件下的超声波对高浓度的藻毒素不具降解作用<sup>[53]</sup>。王波等则认为在 150kHz、40W 条件下超声作用 20min 后藻毒素的降解率可达到 70% 以上<sup>[54]</sup>。张光明等用 PAC 作为絮凝剂,用超声波强化絮凝,藻类去除率明显提高,其超声频率也为 150kHz<sup>[51]</sup>。Liang 等所用超声波参数与本实验相似,其实验结果表明在 40kHz 频率下,功率大于 60W 时去除率反而降低<sup>[55]</sup>,而本实验所用功率为 160W,藻类去除率较高,且细胞壁未破坏,细胞保持活性,其原因可能是所用絮凝剂不同。Liang 等用的  $\text{FeCl}_3$  可能对藻细胞有一定的影响,当使用高功率超声时,藻细胞破裂,内含物质释放,影响去除率。因此,还需对不同超声波参数及絮凝剂作用下藻细胞的完整性、气囊的去除、藻毒素的释放和降解以及对营养盐、

TOC 的影响做进一步的研究.

虽然在 12h 内去除气囊的藻类和没有去除气囊的藻类都会出现再悬浮,但是随后两者的絮体仍会不同程度的下沉,这主要是由于受到凝聚过程中产生的气泡的影响.壳聚糖具有高分子聚合物特有的粘结架桥絮凝作用,将粘土包覆改性后,能充分发挥架桥网捕和沉积物卷扫的作用<sup>[56]</sup>,且在偏酸性条件下(pH 为 6.5),改性粘土与藻细胞的絮凝作用迅速完成,这与潘纲、邹华等的结果相符<sup>[25,30,56,57]</sup>.由于速度较快且壳聚糖絮凝能力较强,使在搅拌过程中产生的气泡被包裹在絮体内部以及吸附在絮体表面,从而使絮体浮力增强.絮体表面的壳聚糖除了吸附藻细胞以外,还能吸附烧杯壁,因此絮体在形成后 30min 内是可以沉降在烧杯底部的.但是烧杯壁较光滑,随着时间的推移,絮体与烧杯壁的粘合力减弱,絮体上浮.表现为水体表面藻类的去除率降低,甚至出现负值.随着时间的再延长,絮体表面和内部形态的气泡的破裂使絮体浮力减少,絮体在粘土和藻类自身重力作用下沉降.在 24h(次日 9:00)时的再悬浮则主要是受气囊的影响,小球藻、集胞藻以及去除气囊后的 NIES-843 在 24h 时没有出现再悬浮证实了这一点.这与吴生才等的研究结果相似,他认为处于指数期和稳定期的微囊藻群体受气囊调节的影响,在适光条件下会出现上浮的趋势<sup>[58]</sup>.

因此在使用超声波和改性粘土集成技术除藻时,应改进搅拌方式,尽量避免气泡的产生.此外,壳聚糖改性粘土除藻的最适 pH 范围是 5-8<sup>[23]</sup>,因此在 pH 值较高的水体中需适当增加改性粘土的量或将改性粘土的 pH 值适当调低以满足絮凝要求.另外,由于用超声波处理室培藻液与自然水体藻液时存在差异<sup>[51]</sup>,在实际应用中,各项参数还需要进行修正.综上,超声波和改性粘土集成技术能有效地避免单一技术产生的藻类再悬浮和二次污染,是在野外去除蓝藻水华的有效方法.

## 4 结论

(1) 壳聚糖改性粘土具有较强的除藻率,但不同藻类之间存在差异,有气囊的铜绿微囊藻因浮力较强,絮凝后絮体不稳定,容易发生再悬浮,没有气囊、浮力较差的小球藻的去除率则稳定上升,没有发生再悬浮.藻类气囊的存在使絮凝方法除藻受到影响.

(2) 改性粘土在与藻细胞絮凝的过程中,由于絮凝效果好,速率较快,容易将搅拌过程中产生的气泡包裹在絮体内部,或吸附在絮体表面,从而使絮体浮力增强,容易再悬浮.因而在实际应用应改进搅拌方法,减少气泡的产生.

(3) 超声波和改性粘土集成技术能将藻类去除率明显提高,絮体稳定性比单一絮凝法的明显增强,且对群体形态的藻的去除率提升效果更好,这更有利于实际的应用.

(4) 在本实验条件下,超声波去除了藻类的气囊但没有破坏其活性,这一方面避免了藻类的再悬浮,另一方面在不杀死藻细胞的情况下使其沉降,使藻类接近于自然死亡,从而避免了藻毒素的突然性释放,也避免了大量藻类突然性死亡而导致的营养盐的大量释放,从而减少了二次污染.超声波和改性粘土集成技术是治理我国蓝藻水华的有效方法.

## 5 参考文献

- [1] 张光生,王明星,叶亚新等.太湖富营养化现状及其生态防治对策.中国农学通报,2004,20(3):235-237.
- [2] Yang M, Yu J, Li Z et al. Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes. *Science*, 2008, 319(5860):158.
- [3] 万能,宋立荣,王若南等.滇池藻类生物量时空分布及其影响因子.水生生物学报,2008,32(2):184-188.
- [4] 董云仙.洱海蓝藻水华研究.云南环境科学,1999,18(4):28-31.
- [5] 王凤娟.巢湖东半湖浮游生物与水质状况及营养类型评价[学位论文].合肥:安徽农业大学,2007.
- [6] 徐大伟,施永生,柳伟等.除藻技术的研究进展.云南化工,2007,34(3):76-78.
- [7] 董军,施永生.除藻技术的现状分析及展望.水科学与工程,2007,(4):34-36.
- [8] 张宁红,黎刚,郁建桥等.太湖蓝藻水华暴发主要特征初析.中国环境监测,2009,25(1):71-74.
- [9] 赵章元.我国江河湖海除藻的治标与治本浅析.生态与自然保护,2000,2(8):29-30.
- [10] 邱潇潇,翟琦,吴晓歌.比较不同超声辐射时间对铜绿微囊藻生物活性抑制作用的研究.科技创新导报,2008,(1):3-4.
- [11] Poelman E, de Pauw N, Jeurissen B. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Resources, Conservation*



- tion and Recycling, 1997, **19**:1-10.
- [12] 刘建康, 谢平. 揭开武汉东湖蓝藻水华消失之谜. 长江流域资源与环境, 1999, **8**(3):312-319.
- [13] 王国祥, 濮培民. 用镶嵌组合植物群落控制湖泊饮用水源区藻类及氮污染. 植物资源与环境, 1998, **7**(2):35-41.
- [14] 史顺玉. 溶藻细菌 DC21 的分离、鉴定及其溶藻特性. 中国环境科学, 2006, **26**(5):587-590.
- [15] 王国祥, 成小英, 濮培民. 湖泊藻型富营养化控制——技术、理论及应用. 湖泊科学, 2002, **14**(3):273-282.
- [16] Overall NC, Lees DR. The use of barley-straw to control general and blue-green algal growth in a Derbyshire reservoir. *Water Research*, 1996, **30**(2):269-276.
- [17] Zou H, Pan G, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan. *Environmental Pollution*, 2006, **141**:201-205.
- [18] 吴萍, 俞志明. 吉米奇表面活性剂改性粘土治理赤潮研究. 环境科学, 2007, **28**(1):80-86.
- [19] Sun XiaoXia, Han Kyung-Nam, Choi Joong-Ki *et al.* Screening of surfactants for harmful algal blooms mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**:937-945.
- [20] Ma Jun, Liu Wei. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Research*, 2002, **36**:871-878.
- [21] Wu Zhongxing, Gan Nanqin, Huang Qun *et al.* Response of *Microcystis* to copper stress—Do phenotypes of *Microcystis* make a difference in stress tolerance? *Environmental Pollution*, 2007, **147**:324-330.
- [22] Kenefick SL, Hrudey SE, Peterson HG *et al.* Toxin release from *Microcystis aeruginosa* after chemical treatment. *Water Science and Technology*, 1993, **27**(3/4):433-440.
- [23] 田娟, 宋碧玉, 林燊等. 两种改性粘土去除群体状铜绿微囊藻的比较. 湖泊科学, 2009, **21**(5):669-674.
- [24] 刘振儒, 赵纪强. 壳聚糖去除铜绿微囊藻的工艺研究及机理探讨. 青岛科技大学学报, 2005, **26**(5):394-395, 405.
- [25] 邹华, 潘纲, 阮文权. 壳聚糖改性粘土絮凝除藻的机理探讨. 环境科学与技术, 2007, **30**(5):8-9, 13.
- [26] 郝红伟. 功率超声抑制蓝藻水华的研究[学位论文]. 北京:清华大学, 2001.
- [27] 郝红伟. 功率超声抑制蓝藻生长及机理研究[学位论文]. 北京:清华大学, 2003.
- [28] Beaulieu Stace E Sengco Mario R Anderson Donald M. Using clay to control harmful algal blooms: deposition and resuspension of clay/algal flocs. *Harmful Algae*, 2005, **4**:123-138.
- [29] 吴萍, 俞志明, 宋秀贤. 烷基多糖苷季铵盐改性粘土治理赤潮研究. 环境科学, 2006, **27**(11):2164-2169.
- [30] 潘纲, 张明明, 闫海等. 黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理. 环境科学, 2003, **24**(5):1-10.
- [31] Anderson DM. Turning back the harmful red tide. *Nature*, 1997, **388**:513-514.
- [32] Sun XX, Lee Young-Ju, Choi Joong-Ki *et al.* Synergistic effect of sophorolipid and loess combination in harmful algal blooms mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**:863-872.
- [33] Lee Young-Ju, Choi Joong-Ki, Kim Eun-Ki *et al.* Field experiments on mitigation of harmful algal blooms using a Sophorolipid—Yellow clay mixture and effects on marine plankton. *Harmful Algae*, 2008, **7**:154-162.
- [34] 王仕汇. 联用聚合氯化铝和高岭土去除小球藻的研究[学位论文]. 长沙:湖南大学, 2007.
- [35] 刘国锋, 钟继承, 张雷等. 有机改性粘土对铜绿微囊藻的絮凝去除. 湖泊科学, 2009, **21**(3):363-368.
- [36] Chen Yuwei, Qin Boqiang, Teubner Katrin *et al.* Long-term dynamics of phytoplankton assembles: *Microcystis*-domination in Lake Taihu, a large shallow lake in China. *Journal of Plankton Research*, 2003, **25**(4):445-453.
- [37] 王志红, 陈华. 福建水华微囊藻的急性毒性及肝脏损伤作用. 海峡药学, 2002, **14**(1):12-13.
- [38] 余博识, 吴忠兴, 朱梦灵等. 水果湖湾蓝藻水华的形成及其对东湖影响的评价. 水生生物学报, 2008, **32**(2):286-289.
- [39] 吴忠兴, 余博识, 彭欣等. 中国水华蓝藻的新记录属——拟浮丝藻属 (*Planktothricoides*). 武汉植物学研究, 2008, **26**(5):461-465.
- [40] 陈杰, 王波, 张光明等. 超声强化混凝去除蓝藻实验研究. 环境工程学报, 2007, **1**(3):66-69.
- [41] 王利平, 杨显财, 段松林等. 超声波/改性粘土工艺去除人工水体中的蓝藻. 中国给水排水, 2008, **24**(19):44-46.
- [42] 董敏殷, 乔俊莲, 王国强等. 低频超声波对藻毒素释放和降解的研究. 净水技术, 2008, **27**(6):21-23.
- [43] 郝红伟, 陈以方, 吴敏生等. 低功率高频超声抑制蓝藻生长的研究. 生物物理学报, 2003, **19**(1):101-103.
- [44] 虞功亮, 宋立荣, 李仁辉. 中国淡水微囊藻属常见种类的分类学讨论——以滇池为例. 植物分类学报, 2007, **45**(5):727-741.
- [45] Divakaran R, Sivasankara Pillai VN. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Research*, 2001, **35**



- (16): 3904-3908.
- [46] 蒋挺大. 壳聚糖. 北京: 化学工业出版社, 2001: 21-32.
- [47] Li J, Song LR. Applicability of the MTT assay for measuring viability of cyanobacteria and algae, specifically for *Microcystis aeruginosa* (Chroococcales, Cyanobacteria). *Phycologia*, 2007, **46**(5): 593-599.
- [48] 王 栩, 邬于川, 夏世平等. MTT 法进行活菌计数的方法学探讨. 泸州医学院学报, 2002, **25**(4): 291-293.
- [49] 冯春琼, 马文丽, 宋艳斌等. 细胞凋亡的 MTT 染色法检测. 第一军医大学学报, 2002, **22**(3): 262-266.
- [50] Pan G, Zhou H, Chen H *et al.* Removal of harmful cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. III. Factors affecting the removal efficiency and an *in situ* field experiment using chitosan-modified local soils. *Environmental Pollution*, 2006, **141**: 206-212.
- [51] Zhang GM, Zhang PY, Fan MH. Ultrasound-enhanced coagulation for *Microcystis aeruginosa* removal. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, **16**: 334-338.
- [52] 李 杰. 微囊藻衰亡过程生理生化特征研究[学位论文]. 武汉: 中国科学院水生生物研究所, 2008.
- [53] 董敏殷, 乔俊莲, 王国强等. 低频超声波对藻毒素释放和降解的研究. 净水技术, 2008, **27**(6): 21-23.
- [54] 王 波, 张光明, 马伯志等. 微囊藻毒素在超声场中的降解研究. 环境科学, 2005, **26**(6): 101-104.
- [55] Liang Heng, Nan Jun, He Wenjie *et al.* Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation. *Desalination*, 2009, **239**: 191-197.
- [56] 邹 华, 潘 纲, 陈 灏. 壳聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除. 环境科学, 2004, **25**(6): 40-43.
- [57] Pan G, Zhang MM, Chen H *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals. *Environmental Pollution*, 2006, **141**: 195-200.
- [58] 吴生才, 陈伟民. 微囊藻和栅列藻的垂直迁移及生态学意义. 生态科学, 2004, **23**(3): 244-248.