

引用格式:

周春妙, 肖锦程, 于俊杰, 张明胤, 宋长友, 唐永凯. 壳聚糖和纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(2): 242–250.

ZHOU C M, XIAO J C, YU J J, ZHANG M Y, SONG C Y, TANG Y K. Inhibition effects of chitosan and nano-carbon copper on *Microcystis aeruginosa*[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(2): 242–250.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



## 壳聚糖和纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制效果

周春妙<sup>1,2,3</sup>, 肖锦程<sup>1,2,3</sup>, 于俊杰<sup>1,2,3</sup>, 张明胤<sup>1,2,3</sup>, 宋长友<sup>1,2,3</sup>, 唐永凯<sup>1,2,3\*</sup>

(1.南京农业大学无锡渔业学院, 江苏 无锡 214128; 2.中国水产科学研究院淡水渔业研究中心, 江苏 无锡 214081; 3.农业农村部淡水渔业与种质资源利用重点实验室, 江苏 无锡 214081)

**摘要:** 选取 0.5、1.0、2.0 mg/L 的壳聚糖和 25、50、100 mg/L 的纳米碳铜分别加至铜绿微囊藻液中, 检测藻液中藻细胞浓度和叶绿素 a 质量浓度, 探讨壳聚糖和纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制效果; 比较 100 mg/L 纳米碳铜与 100、500 mg/L 硫酸铜在除藻过程中藻液的 pH 值、溶解氧、铜离子的残留量, 进一步验证纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制效果。结果表明: 壳聚糖抑藻效果不明显; 质量浓度为 100 mg/L 的纳米碳铜则具有明显的抑藻效果, 144、360、480 h 时, 添加 100 mg/L 纳米碳铜组的藻细胞浓度显著低于其他组的, 且 72~480 h 时, 其藻细胞浓度随培养时间的增加而显著降低; 48~240 h 时, 添加 100 mg/L 纳米碳铜组的藻液叶绿素 a 质量浓度和铜离子残留量均显著低于添加 100、500 mg/L 硫酸铜组的, 且 pH 值变动小。这表明 100 mg/L 纳米碳铜可有效抑制铜绿微囊藻, 且水体中铜离子的残留量较少, pH 值变动小, 可广泛用于水产养殖中。

**关键词:** 铜绿微囊藻; 壳聚糖; 纳米碳铜; 硫酸铜; 叶绿素 a; 抑制效果; 铜离子残留; pH 值; 溶解氧

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2022)02-0242-09

## Inhibition effects of chitosan and nano-carbon copper on *Microcystis aeruginosa*

ZHOU Chunmiao<sup>1,2,3</sup>, XIAO Jincheng<sup>1,2,3</sup>, YU Junjie<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Mingyin<sup>1,2,3</sup>, SONG Changyou<sup>1,2,3</sup>, TANG Yongkai<sup>1,2,3\*</sup>

(1.Wuxi Fisheries College, Nanjing Agricultural University, Wuxi, Jiangsu 214128, China; 2.Freshwater Fisheries Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuxi, Jiangsu 214081, China; 3.Key Laboratory of Freshwater Aquatic Germplasm Resources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuxi, Jiangsu 214081, China)

**Abstract:** The experiments of application of 0.5, 1.0, 2.0 mg/L chitosan and 25, 50 and 100 mg/L nano-carbon copper to the *Microcystis aeruginosa* liquid, respectively, were set to detect the concentration of algae cells and chlorophyll a mass concentration in the algae liquid, and to investigate the inhibition effects of chitosan and nano-carbon copper on *Microcystis aeruginosa*. In the experiments, the pH value, dissolved oxygen and copper ion residue under the conditions of 100 mg/L nano-carbon copper and 100, 500 mg/L copper sulfate were collected in the algae removal process to further verification of the inhibition effect of nano-carbon copper on *Microcystis aeruginosa*. The results showed that the algae inhibition effect of chitosan was not obvious, and the nano-carbon copper at 100 mg/L had obvious antibacterial effect, and the concentration of algal cells added to the 100 mg/L nano-carbon copper group was significantly lower than those of

收稿日期: 2020-09-13

修回日期: 2022-04-01

基金项目: 江苏省现代农业产业技术体系(JATS[2019]385); 江苏省农业重大新品种创制项目(PZCZ201749); 江苏省渔业科技类项目(D2018-4)

作者简介: 周春妙(1996—), 女, 海南琼海人, 硕士研究生, 主要从事河蟹生长生殖调控研究, 1143176020@qq.com; \*通信作者, 唐永凯, 博士, 研究员, 主要从事河蟹遗传育种研究, tangyk@ffrc.cn

other groups at 144, 360 and 480 h, and the concentration of algal cells decreased significantly over the increase of culture time at 72-480 h. At 48-240 h, the mass concentration of chlorophyll a and the residual amount of copper ion in algal liquid with the addition of 100 mg/L nano-carbon copper group were significantly lower than those of the 100 and 500 mg/L copper sulfate groups, while small change in the pH value. Collectedly, this reveal that 100 mg/L nano-carbon copper can effectively inhibit *Microcystis aeruginosa*, the residual amount of copper ions and the pH change in water bodies are small, and it can be widely used in aquaculture.

**Keywords:** *Microcystis aeruginosa*; chitosan; nano-carbon copper; copper sulfate; chlorophyll a; inhibition effect; copper ion residue; pH; dissolved oxygen

铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)为多细胞群体,通过细胞分裂繁殖,光合自养或自养、异养兼营。繁殖过盛时,使水体呈灰绿色,形成水华,有异味,其漂浮的漆膜会产生毒害<sup>[1-2]</sup>,抑制其他藻类生长对水产养殖产生较为严重的影响。

壳聚糖是一种天然有机高分子絮凝剂,具有良好的生物相容性和生物降解性,并具有较强的吸附和“架桥”能力,具有良好的除藻效果<sup>[3-4]</sup>。吕乐等<sup>[5]</sup>研究了壳聚糖与纳米钛、纳米铁或奶水湖底泥絮凝剂对铜绿微囊藻生长的絮凝作用。朱耀文<sup>[6]</sup>研究了季铵壳聚糖对铜绿微囊藻生长的影响及其作为混凝剂的应用。杨磊等<sup>[7]</sup>研究了聚合氯化铝铁和壳聚糖改性对高岭土、海泡石和红壤去除水中铜绿微囊藻的影响。杜胜蓝等<sup>[8]</sup>研究了壳聚糖与沸石单独絮凝去除铜绿微囊藻及壳聚糖-沸石复合物去除铜绿微囊藻的效果。王红强等<sup>[9]</sup>以建筑垃圾粉煤灰蒸压砖粉为最终原料,与壳聚糖和化感物质(N-苯基-1-萘胺和 N-苯基-2-萘胺)混合,制备复合除藻剂,去除铜绿微囊藻,研究了各种物质不同用量对除藻率的影响。靳晓光等<sup>[10]</sup>研究了阳离子壳聚糖改性黏土的除藻性能。这些研究表明,壳聚糖与其他材料复合对藻类有明显的抑制作用,但壳聚糖单独对藻类的抑制作用及最佳浓度范围尚不清楚。

随着纳米技术的飞速发展,纳米材料抑制藻类生长的研究也得到了迅速发展。傅凤<sup>[11]</sup>以斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)、椭圆小球藻(*Chlorella ellipsoidea*)、四列藻(*Tetraselmis tetrathele*)和亚心形扁藻(*Platymonas subcordiformis*)为试验对象,用纳米铜粉和铁粉与常规铜粉、铁粉对 4 种藻的生长抑制作用进行了研究,结果表明,纳米铜粉和常规铜粉对 4 种微藻的生长均存在不同程度的抑制作用,纳米铜粉加入量越大,4 种微藻细胞密度和叶绿素

含量的值越小。MARSALEK 等<sup>[12]</sup>研究了纳米零价铁对蓝藻生长的毒性作用,揭示纳米零价铁可抑制蓝藻的生长。贾云婷<sup>[13]</sup>用磁性 MOFs 材料除去富营养化水体中的藻类,该材料可利用磁性进行分离,使除藻材料具备了可回收利用的优异性能。MITRA 等<sup>[14]</sup>的研究结果表明,纳米 ZnO 产生的活性氧能引起细胞内生物大分子的氧化,纳米 ZnO 颗粒在细菌表面的堆积,在细胞质和膜周区可引起细胞功能的中断或细胞膜的解体。纳米材料对藻类生长的抑制效果显著,但重金属离子的纳米材料是否会污染环境,仍是一个值得深究的问题。

物理、化学和生物等方法都可去除蓝藻,但化学法是目前最为成熟的除藻、控藻技术。CuSO<sub>4</sub>通过铜离子作用于藻细胞,直接造成藻细胞的裂解死亡,还可通过抑制藻细胞内的藻胆体进行光合作用,从而抑制藻类的生长<sup>[15]</sup>。铜离子是人体及动植物必需的微量元素之一,对机体的新陈代谢有重要的调节作用,但过量的铜离子会造成二次污染,破坏水体环境<sup>[16]</sup>。壳聚糖作为天然高分子化合物絮凝剂,具有无毒、无污染、易降解和絮凝效果好等优点,常常与一系列黏土矿物<sup>[17]</sup>、絮凝剂<sup>[18]</sup>作用去除蓝藻。鉴于此,本研究中,以壳聚糖和纳米碳铜为研究对象,探究壳聚糖和纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制效果。现将结果报告如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

酸溶性壳聚糖,购于河南德尔赛科技有限公司。纳米碳铜,西安交通大学苏州研究院赠送。铜绿微囊藻,购自中国科学院水生生物研究所。将生长到对数生长期的铜绿微囊藻 8000 r/min 离心 5 min 后重悬浮于新的 BG-11 培养基中,在光照培养

箱(光照度 2000 lx、温度 25 °C、光暗培养各 12 h)中进行扩大培养,当藻液的吸光度  $OD_{680\text{ nm}}$  为 0.5 时开始试验。将铜绿微囊藻接种在灭菌后的锥形瓶中,其初始接种藻密度为  $1.4 \times 10^7/\text{mL}$ 。

## 1.2 方法

### 1.2.1 铜绿微囊藻浓度测定

为实时了解铜绿微囊藻的浓度变化情况,连续 5 d 使用紫外分光光度计测量  $OD_{680\text{ nm}}$  值,同时将藻液用鲁哥试剂黑暗状态下固定 24 h,利用血球计数板在显微镜下对藻液进行细胞计数,绘出对应曲线图,后续根据  $OD_{680\text{ nm}}$  值计算出铜绿微囊藻的细胞浓度。

### 1.2.2 壳聚糖和纳米碳铜对铜绿微囊藻的作用分析

在 5 mL 铜绿微囊藻中,加入一定量的壳聚糖或纳米碳铜,于光照培养箱中培养。壳聚糖设 1 个对照组(0.0 mg/L)和 0.5、1.0、2.0 mg/L 共 3 个质量浓度试验组,分别记为 A0、A1、A2、A3。纳米碳铜也设 1 个对照组(0 mg/L)和 25、50、100 mg/L 共 3 个质量浓度试验组,分别记为 B0、B1、B2、B3。每组设 3 个重复。分别于 0、12、24、48、72、144、360 h 时采用 1.2.1 的方法测定藻细胞浓度;采用丙酮浸提法<sup>[19]</sup>测定藻液的叶绿素 a 质量浓度。

### 1.2.3 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻作用的比较

根据 1.2.2 的结果,选择纳米碳铜与常用的除藻剂硫酸铜进行比较研究。设 3 个试验组和 1 个对照组,试验组在藻液中分别加入质量浓度为 100 mg/L 的纳米碳铜颗粒(T1)、质量浓度为 100、500 mg/L 的硫酸铜粉末(T2 和 T3),对照组(T0)为藻液,均于光照培养箱中培养。每组设 3 个重复。分别于 0、48、120、240 h 时采用 1.2.1 的方法测定藻细胞浓度;采用 1.2.2 的方法测定藻液的叶绿素 a 质量浓度;运用溶解氧测定仪测量藻液中的溶解氧;使用便携式 pH 计测量藻液的 pH 值;按照 DICU-048 铜离子试剂盒说明书操作步骤检测藻液中铜离子的残留量。

## 1.3 数据统计分析

运用 SPSS 25.0 对数据进行单因素方差分析,

并结合 Duncan 多重检验分析各组间数据的差异显著性;运用 Excel 2019 进行数据整理和绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 铜绿微囊藻细胞浓度与 OD 值的关系

铜绿微囊藻细胞浓度与不同波长测得的 OD 值均具有相关性,但波长 680 nm 时测得的相关系数最高,因此,在后面的试验中均以测定  $OD_{680\text{ nm}}$  来确定微囊藻细胞浓度。由图 1 可以看出,绝大多数数值靠近标准曲线,细胞呈群体聚集状态,没有产生显著的误差,铜绿微囊藻细胞浓度与其测定的  $OD_{680\text{ nm}}$  有良好的线性关系,且两者对应关系基本符合函数  $y=27\ 262\ 211x-878\ 755(R^2=0.998\ 1)$ 。

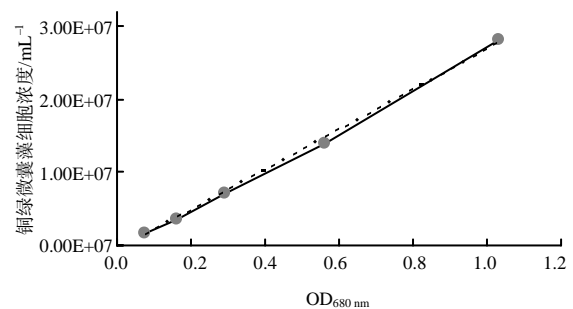
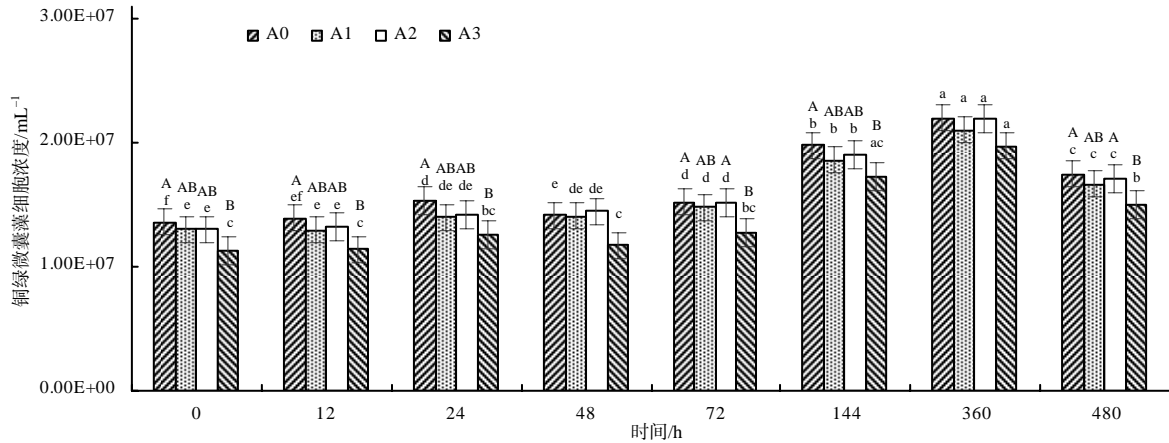


图 1 铜绿微囊藻细胞浓度与  $OD_{680\text{ nm}}$  值的线性关系

Fig.1 The liner relationship between *Microcystis aeruginosa* concentration and  $OD_{680\text{ nm}}$  value

### 2.2 壳聚糖对铜绿微囊藻的抑制作用

由图 2 可以看出,在加入不同质量浓度的壳聚糖后,各铜绿微囊藻细胞浓度初始 72 h 处在生长延滞期,其细胞浓度并无明显变化;144、360 h 时藻细胞浓度增加,除 144 h 时的 A3 外,360 h 时各组的藻细胞浓度均显著高于其他时间点的;480 h 时藻细胞浓度又有所下降;48、360 h 时,不同组间的差异均无统计学意义,0、12、24、72、144、480 h 时,仅 A3 的藻细胞浓度显著低于 A0 的,而 A0、A1 和 A2 的藻细胞浓度间的差异均无统计学意义,除 72 h 时的 A2 外,A1、A2 和 A3 的藻细胞浓度间的差异也均无统计学意义。除 48 h 时的 A2 外,在铜绿微囊藻中加入壳聚糖后藻细胞浓度均有降低,但降低不明显,铜绿微囊藻可进行正常的生长活动。可见,壳聚糖对铜绿微囊藻的抑制作用不明显。



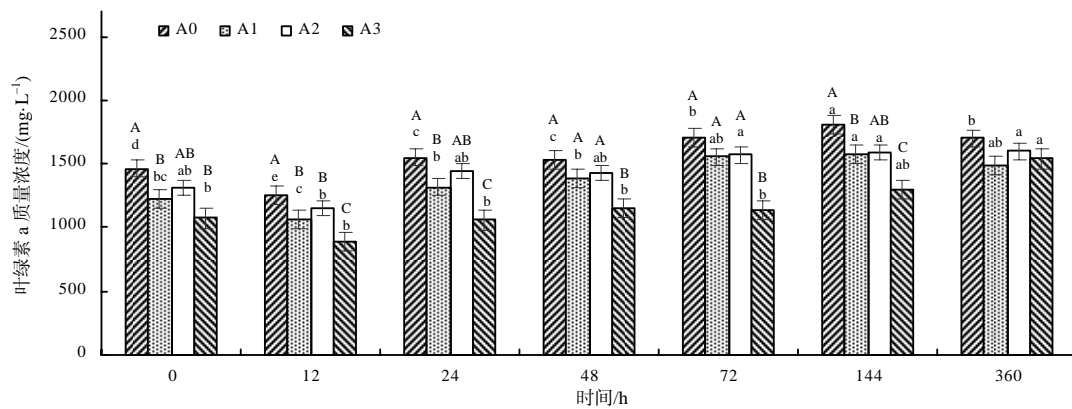
图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ ); 不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

图 2 添加不同质量浓度壳聚糖的铜绿微囊藻细胞浓度

Fig.2 The cell concentration of *Microcystis aeruginosa* with different mass concentrations of chitosan

从图 3 可知, 与 A0 相比, A1、A2、A3 的藻液叶绿素 a 质量浓度均降低, 0.5、1.0、2.0 mg/L 的壳聚糖对铜绿微囊藻均有凝絮作用; 12、24、48、72、144 h 时, A3 的藻液叶绿素 a 质量浓度显著低于其他组的, 这说明 2.0 mg/L 的壳聚糖溶液对铜绿

微囊藻的抑制作用比 0.5、1.0 mg/L 壳聚糖溶液的更明显; 360 h 时, 藻液叶绿素 a 质量浓度在 4 组间的差异均无统计学意义。在整个试验过程中, 通过肉眼观察, 加入不同质量浓度壳聚糖的铜绿微囊藻藻液颜色均相近, 变化不明显。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ ); 不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

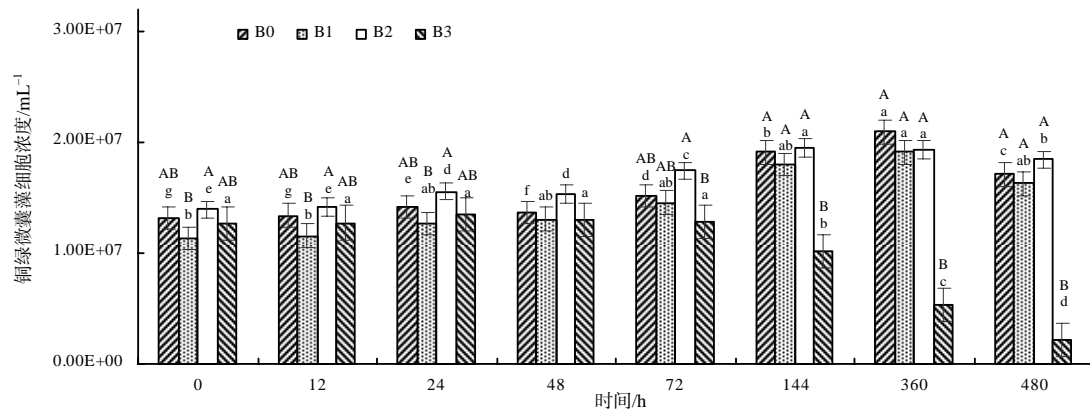
图 3 添加不同质量浓度壳聚糖的铜绿微囊藻藻液叶绿素 a 质量浓度

Fig.3 The mass concentration of chlorophyll a of *Microcystis aeruginosa* algae liquid with different mass concentrations of chitosan

### 2.3 纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制作用

由图 4 可以看出, 在加入不同质量浓度的纳米碳铜后, B1 和 B2 的藻细胞浓度变化不大, 与 B0 间的差异均无统计学意义; 72 h 前 B3 的藻细胞浓度变化也不大, 但 144、360、480 h 时 B3 的藻细胞浓度显著低于其他 3 组的; 除 360 h 的 B0 外, 所有时间点的 B2 的藻细胞浓度均最高; 48~360 h 时,

B0、B1、B2 的藻细胞浓度均随培养时间的增加而逐渐增加, 而 B3 的藻细胞浓度则随培养时间的增加而呈下降趋势, 且 72~480 h 时, B3 的藻细胞浓度随培养时间的增加而显著降低。可见, 50 mg/L 的纳米碳铜无法降低藻细胞浓度, 抑制铜绿微囊藻的生长, 但 100 mg/L 的纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制作用效果明显。



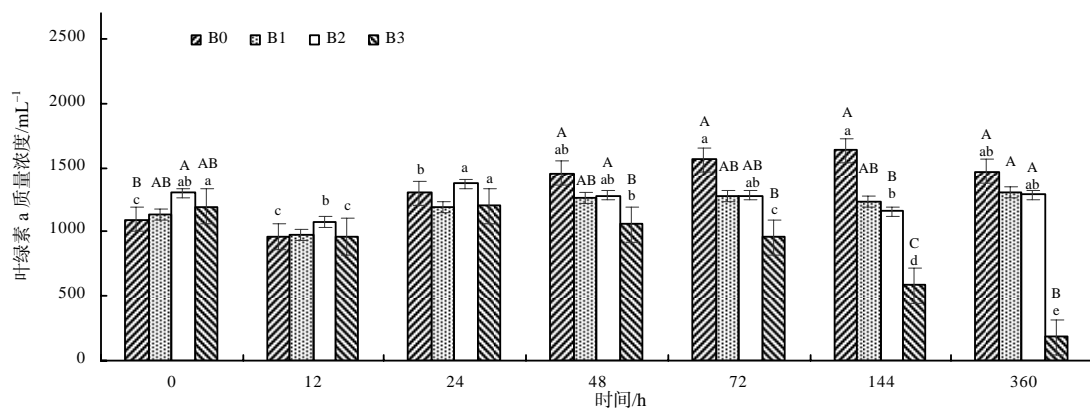
图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ ); 不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

图 4 加入不同质量浓度纳米碳铜的铜绿微囊藻细胞浓度

Fig.4 The cell concentration of *Microcystis aeruginosa* with different mass concentrations of nano-carbon copper

从图 5 可知,添加不同质量浓度的纳米碳铜后,藻液叶绿素 a 质量浓度先稍有升高,0、12 h 时 B1、B2、B3 的藻液叶绿素 a 质量浓度均高于 B0 的;48、72、144、360 h 时, B1、B2、B3 的叶绿素 a 质量浓度均低于 B0 的;144、360 h 时, B3 的藻液叶绿素 a 质量浓度显著低于其他组的;在 24~360 h 时, B3 中的叶绿素 a 质量浓度随培养时间的增加而显

著降低;在整个试验过程中, B1 和 B2 的叶绿素 a 质量浓度间的差异均无统计学意义。可见,纳米碳铜在 72、144、360 h 均具有降藻效果,且降藻效果明显,纳米碳铜的降藻效果远胜于壳聚糖的。故后续选择 100 mg/L 的纳米碳铜与常用的除藻剂硫酸铜进行比较试验。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ ); 不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

图 5 添加不同质量浓度纳米碳铜的铜绿微囊藻藻液叶绿素 a 质量浓度

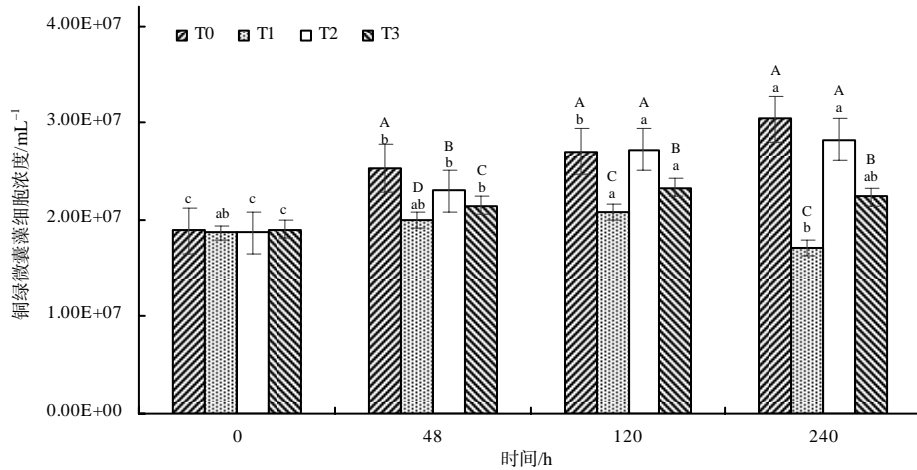
Fig.5 The mass concentration of chlorophyll a of *Microcystis aeruginosa* algae liquid with different mass concentrations of nano-carbon copper

## 2.4 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻的作用效果

### 2.4.1 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻细胞浓度的影响

由图 6 可以看出,48 h 时,铜绿微囊藻细胞浓度在 4 组间的差异均有统计学意义;120、240 h 时,

T2 与 T0 的藻细胞浓度间的差异无统计学意义, T1、T3 的藻细胞浓度则显著低于 T0 和 T2 的,且 T1 的藻细胞浓度也显著低于 T3 的。这表明 T2 对铜绿微囊藻生长的抑制效果不显著, T1 和 T3 对铜绿微囊藻生长的抑制效果显著,且 T1 的除藻效果比 T3 的更强。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ )；不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。

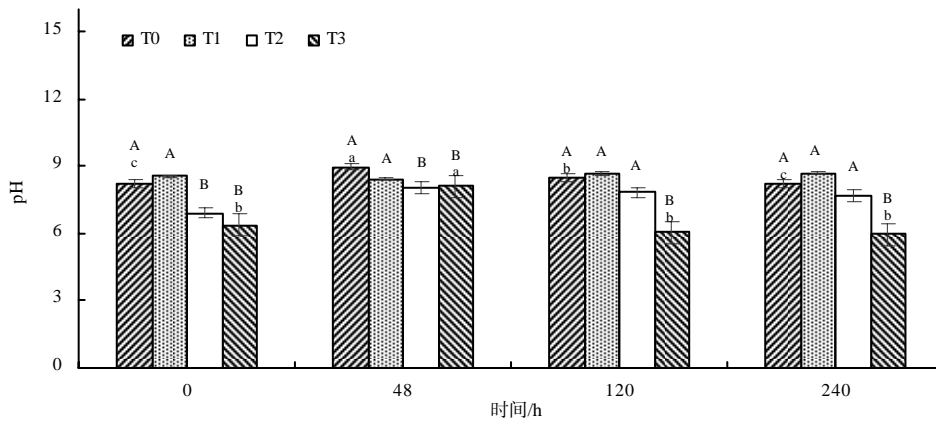
图 6 添加纳米碳铜或不同质量浓度硫酸铜的铜绿微囊藻细胞浓度

Fig.6 The cell concentration of *Microcystis aeruginosa* with nano-carbon copper or different mass concentrations of copper sulfate

#### 2.4.2 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻藻液 pH 的影响

由图 7 可以看出, 0、48 h 时, T2、T3 的藻液 pH 显著低于 T0 和 T1 的; 120、240 h 时, T3 的藻液 pH 显著低于其他组的; T1 和 T2 的藻液 pH 间的

差异无统计学意义; T3 在 48 h 时的藻液 pH 显著大于其他时间点的, 而 T1 和 T2 的藻液 pH 在各时间点间的差异无统计学意义。水生生物生长的适合 pH 通常为 7.0~8.5, 而 T3 的 pH 波动过大, 用于除藻时会影响到水体中其他水生生物的生长。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ )；不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。

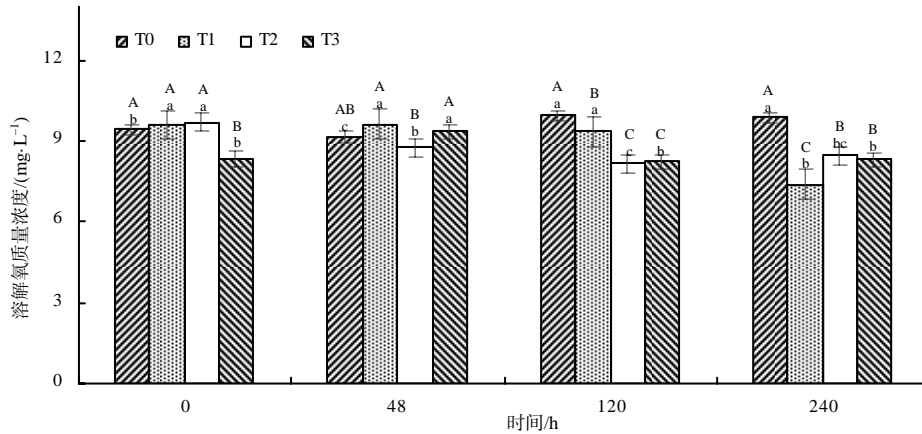
图 7 添加纳米碳铜或不同质量浓度硫酸铜的铜绿微囊藻藻液 pH

Fig.7 The pH of *Microcystis aeruginosa* algae liquid with nano-carbon copper or different mass concentrations of copper sulfate

#### 2.4.3 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻藻液溶解氧的影响

由图 8 可以看出, 120、240 h 时, T1、T2 和 T3 的藻液溶解氧质量浓度均显著低于 T0 的; 120 h 时, T1 的溶解氧质量浓度显著高于 T2 和 T3 的,

240 h 时, T1 的溶解氧质量浓度又显著低于 T2 和 T3 的; 240 h 时, T1 的溶解氧质量浓度显著低于其他时间点的。可见, 240 h 时, 纳米碳铜已经抑制了铜绿微囊藻的生长, 光合作用减弱, 溶解氧质量浓度降低。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P<0.05$ );不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P<0.05$ )。

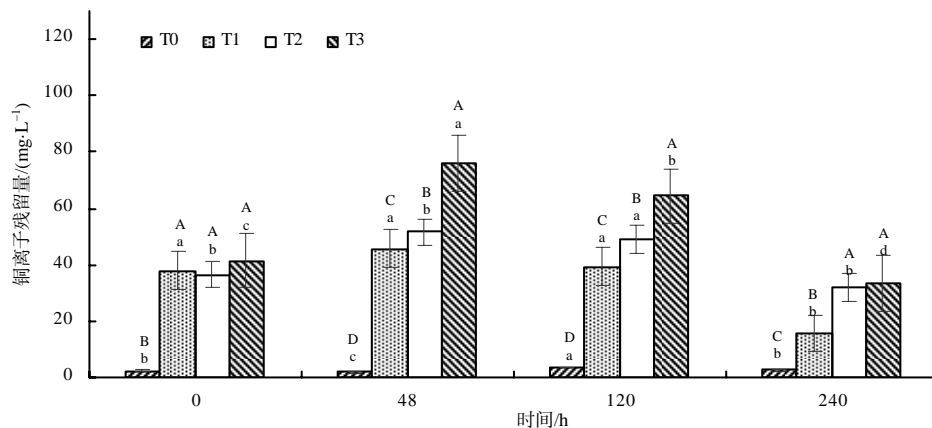
图8 添加纳米碳铜或不同质量浓度硫酸铜的铜绿微囊藻液溶解氧质量浓度

Fig.8 The dissolved oxygen mass concentration of *Microcystis aeruginosa* algae liquid with nano-carbon copper or different mass concentrations of copper sulfate

#### 2.4.4 纳米碳铜与硫酸铜对铜绿微囊藻液铜离子残留量的影响

从图9可以看出,48、120 h时,铜离子残留量在4组间的差异均有统计学意义;240 h时,T2

和T3中的铜离子残留量间的差异无统计学意义,但它们均显著高于T0和T1的;48、120、240 h时,T1、T2、T3的铜离子残留量随培养时间的增加呈下降的趋势。



图柱上不同小写字母示同组不同时间的差异有统计学意义( $P<0.05$ );不同大写字母示同一时间不同组间的差异有统计学意义( $P<0.05$ )。

图9 添加纳米碳铜或不同质量浓度硫酸铜的铜绿微囊藻液铜离子残留量

Fig.9 The copper ion residues of *Microcystis aeruginosa* algae liquid with nano-carbon copper or different mass concentrations of copper sulfate

### 3 结论与讨论

壳聚糖可作为阳离子絮凝剂、重金属离子吸附剂及有机物螯合剂等,能有效去除水中有机物及有害微生物<sup>[20]</sup>。AHMAD等<sup>[21]</sup>研究表明,当壳聚糖在水中投入量为10 mg/L时,可絮凝部分小球藻,但是絮凝速率低,絮体不够密实。FAST等<sup>[22]</sup>比较了传统明矾絮凝除低浊度的藻液和投加壳聚糖进

行超声波搅拌絮凝的除藻效果,结果投加壳聚糖并用超声波搅拌絮凝比传统明矾絮凝去除率高出1%。本研究中,在铜绿微囊藻液中加入0.5、1.0、2.0 mg/L的壳聚糖溶液,0、12、24、48、72、144 h时,藻细胞浓度和对照组的藻细胞浓度变化趋势一样,加入壳聚糖的藻液叶绿素a质量浓度均低于对照组的,表明投入0.5~2.0 mg/L的壳聚糖对铜绿微囊藻具有一定的絮凝去除作用,但效果并不明显。

360 h 时,藻液叶绿素 a 质量浓度在 4 组间的差异均无统计学意义,原因可能是壳聚糖溶液为酸溶液,有缩醛结构的存在,会在藻液种发生降解,无法继续“架桥网捕”和吸附藻类。

居荫诚等<sup>[23]</sup>研究表明,纳米材料添加金属粉末,如 Cu、Al、Zn、Ti 等毒性作用会大大增强。本研究中,在铜绿微囊藻液中加入质量浓度为 25、50、100 mg/L 的纳米碳铜溶液,0、12、24 h 时叶绿素 a 质量浓度差异不明显,48、72、144、360 h 时各个试验组叶绿素 a 的质量均比对照组的低,且藻液中添加纳米碳铜的叶绿素 a 质量浓度比添加壳聚糖的低,纳米碳铜对铜绿微囊藻的抑制作用更加明显。何莹等<sup>[24]</sup>研究表明,在水体中加入纳米碳铜会造成铜离子增多,而高浓度的重金属胁迫与其他形式的氧化胁迫类似,能抑制藻体内一些保护酶的活性。添加纳米碳铜后叶绿素 a 质量浓度低可能是受到重金属损伤后,一些酶的活性被抑制所致;也可能是由于铜离子直接破坏了叶绿体的功能结构,使其不能吸收外界的营养元素所致<sup>[25]</sup>。纳米材料非常的细小,且容易分散悬浮在水中<sup>[26]</sup>,也会阻碍铜绿微囊藻叶绿素 a 的合成,降低铜绿微囊藻的藻细胞密度和光合色素含量,造成铜绿微囊藻的死亡<sup>[27]</sup>。但纳米材料的毒性与自身的特性和诸多环境因素(pH、天然有机质浓度、离子强度等)有关,在环境因素的影响下,纳米材料在水中的沉积和形态发生变化,从而影响对藻类的毒性作用<sup>[28-29]</sup>。

硫酸铜是目前最常用的除藻剂之一,具有效果明显、操作简单等特点,但是过量使用会造成水体的二次污染<sup>[30]</sup>。本研究中,0 h 时,添加硫酸铜的 2 组的 pH 值均低于对照组的,这是由于硫酸铜溶液呈酸性,导致 pH 降低;使用 100 mg/L 纳米碳铜除藻,水体的 pH 波动不大;而使用 500 mg/L 硫酸铜除藻,pH 显著降低。原因可能是在富营养化水体中,pH 与藻类的数量存在关联性,水体中有衰亡的藻类,该有机物可在生物化学氧化作用下转化为 CO<sub>2</sub>,导致 pH 降低<sup>[31]</sup>。

水体中溶解氧主要来源于大气中氧气的渗入和水生植物通过光合作用释放出的氧。本研究中,240 h 时,添加 100 mg/L 纳米碳铜组的溶解氧质量浓度降到最低,可能是由于水体藻类被杀死,不能进行光合作用,从而导致水体中溶解氧浓度下降;

另外,纳米碳铜粉末为不溶于水的颗粒,在加入藻液后会悬浮于水中或漂浮于水面,阻止水体从空气中获取氧气,也会导致水体中溶解氧浓度下降。

本研究中,0 h 时,3 个试验组的铜离子残留量没有显著变化,可能是由于加入的纳米碳铜颗粒和硫酸铜粉末未完全溶解,但在 48、120、240 h 时,3 个试验组的铜离子残留量随培养时间的增加均呈下降的趋势,原因可能是藻细胞内藻胆体可吸收铜离子,导致水体中的铜离子残留量变少;添加 500 mg/L 硫酸铜组的抑藻效果比添加 100 mg/L 硫酸铜组的更明显,但过高的硫酸铜溶液也很容易造成铜离子的二次污染;添加 100 mg/L 纳米碳铜组的降藻效果优于添加硫酸铜的 2 组的,且铜离子的残留量也显著低于添加硫酸铜的 2 组的,这可能是由于纳米碳铜表面活性大,对水体中残留的铜离子具有吸附作用,降低了水中铜离子的浓度<sup>[32]</sup>。廖明阳<sup>[33]</sup>用纳米铜、微米铜经口染毒对小鼠的急性毒性进行研究,结果发现,同等条件下,纳米铜的毒性明显高于微米铜,这可能也是添加 100 mg/L 纳米碳铜组的降藻效果优于添加 500 mg/L 硫酸铜组的原因。

可见,与 100、500 mg/L 硫酸铜相比,100 mg/L 纳米碳铜不仅除藻效果明显,而且铜离子残留量少及 pH 值变动小,保障了水体的安全,对水体其他生物的正常生长影响小,可广泛用于水产养殖中。

#### 参考文献:

- [1] CAMPBELL G, PHINN S R, DEKKER A G, et al. Remote sensing of water quality in an Australian tropical freshwater impoundment using matrix inversion and MERIS images[J]. Remote Sensing of Environment, 2011, 115(9): 2402-2414.
- [2] 谢平. 蓝藻水华及其次生危害[J]. 水生态学杂志, 2015, 36(4): 1-13.
- [3] 董磊, 乔俊莲, 张普, 等. 改性壳聚糖混凝去除太湖藻研究[J]. 环境工程, 2011, 29(5): 48-51.
- [4] 邹华, 潘纲, 阮文权. 壳聚糖改性粘土絮凝除藻的机理探讨[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5): 8-9.
- [5] 吕乐, 杨晓静, 关珊珊, 等. 壳聚糖-纳米金属絮凝剂絮凝沉降水华蓝藻研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(3): 521-525.
- [6] 朱耀文. 利用季铵盐壳聚糖控制铜绿微囊藻的研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- [7] 杨磊, 张高科, 汤丹丹, 等. 壳聚糖改性红壤去除铜绿微囊藻[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3745-3750.
- [8] 杜胜蓝, 刘文杰, 臧常娟. 壳聚糖-沸石复合体对铜绿



- 微囊藻的去除效果[J]. 水资源保护, 2013, 29(4): 87-90.
- [9] 王红强, 李夏, 张列宇. 壳聚糖-粉煤灰蒸压砖粉末-化感物质复合除藻剂对铜绿微囊藻去除效能的研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(5): 55-59.
- [10] 靳晓光, 张洪刚, 潘纲. 阳离子化壳聚糖改性黏土絮凝去除藻华[J]. 环境工程学报, 2018, 12(9): 2437-2445.
- [11] 傅凤. 纳米金属对四种微藻抑制效应的初步研究[D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [12] MARSALÉK B, JANCULA D, MARSALKOVA E, et al. Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against cyanobacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4), 2316-2323.
- [13] 贾云婷. 磁性 MOFs 纳米材料的制备及除藻特性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [14] MITRA S, PATRA P, CHANDRA S, et al. Efficacy of highly water-dispersed fabricated nano ZnO against clinically isolated bacterial strains[J]. Applied Nanoscience, 2012, 2(3): 231-238.
- [15] 陈识文, 毛涛, 袁科平, 等. 水华治理方法研究进展[J]. 长江大学学报(自科版), 2014, 11(35): 69-73.
- [16] 汪小雄. 化学方法在除藻方面的应用[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 24-26.
- [17] 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[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 1-10.
- [18] PAN G, ZHANG M M, CHEN H Z, 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[J]. Environmental Pollution, 2006, 141(2), 195-200.
- [19] 付军, 闫海, 王东升, 等. 聚铝及其加载粘土矿物高效絮凝沉降铜绿微囊藻的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006(1): 76-79.
- [20] 王浩. 壳聚糖的改性研究进展及其应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(1): 187-194.
- [21] AHMAD A L, MAT YASIN N H, DEREK C J C, et al. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(3): 879-882.
- [22] FAST S A, GUDE V G. Ultrasound-chitosan enhanced flocculation of low algal turbid waters[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24: 153-160.
- [23] 居荫诚, 解世文, 吕刚, 等. 应用发光细菌检测纳米金属添加剂生物毒性的研究[J]. 润滑与密封, 2006, 31(3): 7-9.
- [24] 何莹, 楚梦玮, 刘洋, 等. 铜及氧化铜纳米颗粒对浮萍、藻类的毒性效应及机理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(4): 56-65.
- [25] 李今, 华江环. 几种除藻剂对铜绿微囊藻生长的毒性效应[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2011, 29(3): 444-448.
- [26] HAI H, PAN G, ZOU H, et al. Effective removal of microcystins using carbon nanotubes embedded with bacteria[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(16): 1694-1698.
- [27] 陈蕾, 何义亮. 盐度和纳米颗粒物 nC<sub>60</sub> 联合作用对铜绿微囊藻光合作用、氧化应激和微囊藻毒素释放的影响[J]. 净水技术, 2019, 38(10): 62-70.
- [28] LI Z Q, GREDEK K, ALVAREZ P J J, et al. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli*[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3462-3467.
- [29] LYON D Y, ADAMS L K, FALKNER J C, et al. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: effects of preparation method and particle size[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(14), 4360-4366.
- [30] 陈思莉, 邴永鑫, 常莎, 等. 除藻剂应急治理湖水蓝藻水华案例分析[J]. 中国农村水利水电, 2019(3): 20-23.
- [31] 曹樱樱. 叶绿素 a 含量与 pH、DO、氮磷浓度关系研究: 以杨溪水库为例[J]. 现代商贸工业, 2015, 36(17): 208-209.
- [32] 常永慧, 黄雪玲, 杨子超, 等. 磁性纳米复合材料在重金属吸附方面的研究进展[J]. 化工管理, 2020(16): 88-89.
- [33] 廖明阳. 纳米铜和微米铜的毒性比较研究[D]. 南宁: 广西医科大学, 2013.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正