

nZVI 去除铜绿微囊藻效果及机制研究

李莎 吴欢 周斌

重庆城市职业学院, 重庆 402160

摘要: 蓝藻治理的常见方法有物理法、化学法、生物法。物理法成本高, 能耗大, 通常适用于大规模蓝藻水华爆发; 化学法会产生消毒副产物, 存在二次污染; 生物法通常见效慢、耗时且效率低下、制约因素多。鉴于目前对蓝藻水华的控制效果不稳定, 运行成本高, 以及溶藻后可能引发的二次污染等问题。因此, 应综合考虑社会、经济和环境效益等多个方面的因素, 研发一种 nZVI 去除蓝藻的方法对推动我国水环境污染治理具有重要作用。

关键词: 蓝藻治理、水污染、纳米零价铁

DOI: 10.63887/fns.2025.1.3.1

1.引言

水作为生命之源, 是人类生存和发展的重要物质基础, 是国家社会经济可持续发展的重要支撑。随着城市化和工农业活动的影响, 全球近 80% 的人口面临着严重的水安全威胁, 中国、印度、中东和南欧的某些地区正在经历水资源短缺问题^[1-2]。水资源质量的好坏直接影响着水环境的安全性和稳定性。自 2005 年中国国家主席习近平提出“绿水青山就是金山银山”以来, 中国发展战略将环境保护置于经济增长之上, 水污染治理作为生态文明建设的重要组成部分被推向了一个崭新高度。鉴于此, 加强对水体富营养化的治理不仅关系到水环境的健康发展, 也与人类的生活和生产息息相关。

铜绿微囊藻、水华微囊藻、鱼唇微囊藻、惠氏微囊藻和球形微囊藻等微囊藻是引起淡水水体中约 90% 蓝藻水华的主要原因, 其中, 铜绿微囊藻是最常引起蓝藻水华的藻类^[3]。代谢过程中或藻类破裂后, 会释放多种藻毒素, 微囊藻毒素 (Microcystin, 简称 MC) 的危害最为严重。MCLR、MCRR 和 MCYR 是三种微囊藻毒素, 它们在藻类中最为常见, 含量最高。特别是 MCLR, MCLR 是一类环状七肽化合物, 其侧链上的 Adda 是表达毒性的活性基团, 携带肝毒素、神经毒素等, 已被证实具有极强烈的肝脏致癌性, 被确认为最具毒性和危害性的淡水藻毒素之一, 具有致癌、致畸和致突变的特性, 对高温有较好的稳定性, 难以降解, 并且可以通过生

态食物链传递, 对生态环境造成破坏^[4-5]。蓝藻水华引起的全球性水体富营养化问题, 对人类的健康、生存和发展构成了巨大威胁, 已成为一项紧迫的全球环境挑战。因此, 必须采取合理有效的措施来强化蓝藻水华问题的治理, 以确保水资源的安全性, 维护水生态系统的繁荣和稳定, 有助于创造更加可持续和适宜的生活环境。

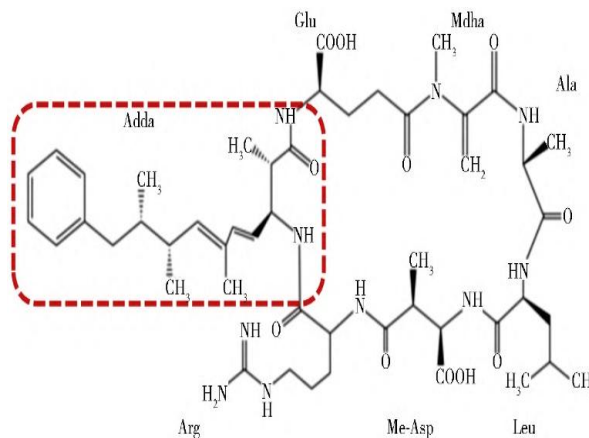


图 1 微囊藻毒素 (MCLR) 的分子结构示意图

蓝藻治理的常见方法有物理法、化学法、生物法。物理法主要包括曝气造流、水利调度、机械收获、膜过滤法和超声波法等, 物理法操作简单, 但成本高, 能耗大, 通常适用于大规模蓝藻水华爆发; 化学法是通过向水体中投加具有杀藻、抑藻效果的化学试剂以达到控制水华的效果, 根据其对蓝藻作用方式的不同, 可分为氧化型除藻剂和非氧化型除藻剂, 常见的氧化

型除藻剂包括次氯酸钠、二氧化氯、过氧化氢、臭氧等，其对蓝藻有很好的灭杀效果，但是会产生消毒副产物，存在二次污染；非氧化型除藻剂通常包括重金属化合物、氯酚类和季铵盐类等，其有较好的除藻效果，但氯酚类对水生生物有毒害作用且易产生重金属残留等问题；生物法主要包括微生物法、水生植物法和水生动物法，其主要通过构建健全的食物链来维持整个水生态系统的稳定和健康，生物法有环境友好、无二次污染的特点，但是通常见效慢、耗时且效率低下、制约因素多。

鉴于目前对蓝藻水华的控制效果不稳定，运行成本高，以及溶藻后可能引发的二次污染等问题。因此，应综合考虑社会、经济和环境效益等多个方面的因素，研发一种稳定、高效、安全且可持续发展的去除方法。



图 2 水体富营养化

2. 国内外研究现状与分析

纳米零价铁，是典型的纳米材料，已被公认为是一种优良的环境修复材料，拥有较高的比表面积，具有更强的吸附能力。目前，已有大量报道表明 nZVI 对环境中的各类污染物，如：抗生素类药物、偶氮染料、重金属污染等表现出优良的去除效果，而将 nZVI 应用于藻类治理方面的研究很少。

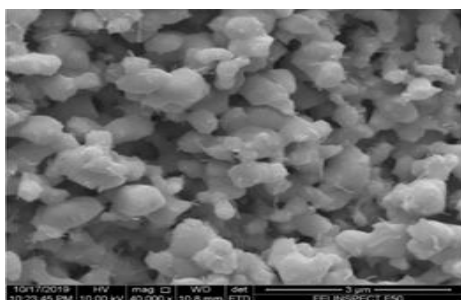


图 3 纳米零价铁 SEM 图

Lei 等研究考察了四种不同粒径的纳米零价铁颗粒对蛋白核小球藻的毒性，结果发现 nZVI 在细胞表面的捕获增加通过降低光的可用性而导致细胞生长抑制，这种对细胞壁的附着会破坏诱导脂质过氧化的离子运输通道，因此是对这些藻类产生毒性的主要原因，而且纳米粒子的磁性和弱的静电斥力导致藻细胞团聚沉降，nZVI 对藻细胞的毒性主要是由氧化性损害和与细胞的物理相互作用的综合结果引起的，nZVI 的抑藻效果随着粒径的减小而显著增强。Fan 等研究了纳米零价铁 (nZVI) 和一种新型的核壳结构纳米颗粒，镁羟基包覆的 nZVI ($\text{nZVI}@\text{Mg}(\text{OH})_2$)，对水中铜绿微囊藻的去除和生存的影响，在最低剂量 (20 mg/L) 的 $\text{nZVI}@\text{Mg}(\text{OH})_2$ 处理 0.5 小时后，蓝藻的去除效率达到了 86.6%，而最高剂量 (100 mg/L) 的 nZVI 仅去除了 57.5% 的细胞。这种改善的效果可以归因于 $\text{nZVI}@\text{Mg}(\text{OH})_2$ 降低了蓝藻细胞和 nZVI 之间的静电排斥作用，nZVI 对蓝藻细胞的毒性可能与 nZVI 颗粒表面产生的 ROS 有关，表面的 Fe^0 和 Fe^{2+} 会被溶解氧氧化，产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基，从而给微生物带来氧化应激。Marsalek 等研究发现 nZVI 引起的蓝藻细胞破坏主要是由于产生了由 nZVI 与水反应产生的亚铁离子，在蓝藻细胞内氧气和过氧化氢反应产生活性氧物质，导致严重的细胞损伤，而且大量 $\text{Fe}(\text{II})$ 的导入会导致大规模的铁 (III) 水合氧化物纳米粒子沉淀和细胞的二次破坏；此外，经 nZVI 处理的蓝藻细胞迅速获得铁和铁 (III) 水合氧化物的包覆层，这会导致光合系统的光吸收复合物受到致命的阻碍，这也是 nZVI 消灭蓝藻的关键机制。

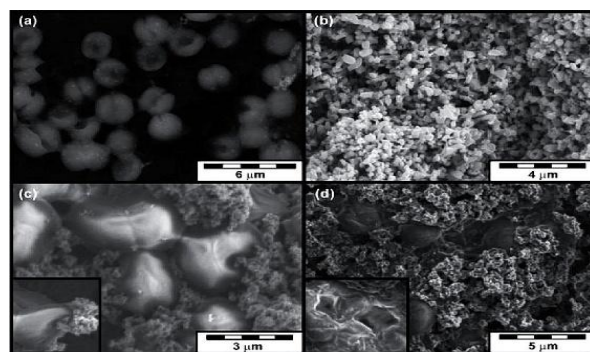


图 4 (a) 蓝藻处理前的 SEM 图像 (b) 未使用的 nZVI 颗粒

结语

综合上述文献可知,对于 nZVI 应用于控藻方面的研究具有较好的应用前景。然而,为了更好地理解其在控藻中的作用机制,需要进行进一步的分析和研究。首先,需要深入研究 nZVI 的特异性,虽然已经证实 nZVI 对藻类有一定的去除效果,但其对水环境中水生

生物的选择性还需要进一步的验证。其次, nZVI 的安全性评价是至关重要的,在使用 nZVI 进行除藻时,需要评估其对水体生态系统和人类健康的潜在影响,这包括了对 nZVI 残留物和产物的毒性研究,以及 nZVI 在水体中的长期行为和生态风险的评估。此外,对 nZVI 在天然水体中的适应性也需要更多研究。天然水体的复杂性和多样性可能会影响 nZVI 的活性和稳定性。

参考文献

- [1]Huisman J, Codd G A, Paerl H W, et al. Cyanobacterial blooms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2018, 16(8), 471-483.
- [2] 中华人民共和国生态环境部.2023 年 12 月全国地表水水质月报 [EB/OL].2024.01.25, https://www.mee.gov.cn/hjzl/shj/dbsszyb/202401/t20240125_1064733.shtml.
- [3]Kim M, Shin B, Lee J, Yoon P H, Park W. Culture-independent and culture-dependent analyses of the bacterial community in the phycosphere of cyanobloom-forming *Microcystis aeruginosa*[J]. Scientific reports, 2019, 9(1), 20416.
- [4]Le M S, Sotton B, Huet H, Duval C, Paris A, et al. Physiological effects caused by microcystin-producing and non-microcystin producing *Microcystis aeruginosa* on medaka fish: A proteomic and metabolomic study on liver[J]. Environmental pollution, 2018, 234, 523-537.
- [5]王菲凤,张天芳,孙启元等.水中微囊藻毒素-LR 的光化学氧化降解与减毒研究进展[J].福建师范大学学报(自然科学版),2023,39(05),104-116.

课题项目:重庆市教委科学技术研究项目: KJQN202403913