

赤潮治理方法综述

韩锡锡^{1,2}, 李琴^{1,2}, 曹婧^{1,2}, 于文涛^{1,2}, 鞠莲^{1,2}

(1.国家海洋局北海环境监测中心 青岛 266033;2.山东省海洋生态环境与防灾减灾重点实验室 青岛 266033)

摘要:文章综述目前赤潮治理的主要方法,其中物理法重点介绍机械搅动法、超声波法、吸附法和气浮法,化学法重点介绍无机药剂法、有机药剂法和胶体絮凝沉淀法,生物法主要介绍引入赤潮藻类生物天敌、微生物技术和化感技术,分析各自优势和不足,采用微生物技术和化感技术具有重要意义和发展前景。

关键词:赤潮;海洋环境;防灾减灾;微生物技术;化感技术

中图分类号:S944.3+49;P76;G353.11 **文献标志码:**A **文章编号:**1005—9857(2018)04—0076—05

Review of the Methods for Red Tide Treatment

HAN Xixi^{1,2}, LI Qin^{1,2}, CAO Jing^{1,2}, YU Wentao^{1,2}, JU Lian^{1,2}

(1.North China Sea Environmental Monitoring Center, SOA, Qingdao 266033, China; 2.Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Ecology and Environment&Disaster Prevention and Mitigation, Qingdao 266033, China)

Abstract: This paper reviewed the main methods of Red Tide treatment. The physical methods mainly introduce the mechanical agitation, ultrasonic wave, adsorption and air floatation. The chemical methods mainly include the inorganic chemical method, organic reagent method and colloid flocculation precipitation method. The biological methods mainly introduce the natural enemies of Red Tide algae, microorganism technology and allelopathy technology. The advantages and disadvantages were analyzed, and the use of microbiological technology and allelopathic technology with great significance and development prospects were proposed in the paper.

Key words: Red Tide, Marine environment, Disaster prevention and mitigation, Microbiological technology, Allelopathy technology

0 引言

赤潮是全球性的海洋生态灾害,不仅破坏海洋生态系统,而且直接或间接危害海洋环境、海洋生

物和人类健康,对海洋渔业和滨海旅游业等构成严重威胁。日本自 20 世纪 70 年代开始对濑户内海和东京湾等赤潮多发区开展有针对性的监测和治理工作,卓有成效;美国于 1993 年确立“赤潮国家计

收稿日期:2017-08-14;修订日期:2018-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(41506204)。

作者简介:韩锡锡,工程师,硕士研究生,研究方向为海洋环境监测与评价

通信作者:鞠莲,高级工程师,博士研究生,研究方向为海洋环境监测与评价以及海洋生态效应

划”,在赤潮多发海域开展监测预测和发生机理研究工作;国际海洋研究委员会(SCOR)和联合国政府间海委会(IOC)于1998年共同发起“全球有害赤潮的生态学和海洋学研究计划”,得到众多国家和国际团体的积极参与和支持;加拿大以及欧、亚一些国家也相继制定国家赤潮防治和研究计划。

目前赤潮防治主要体现在2个方面:①从赤潮的形成入手,由于人类活动显著影响赤潮在全球范围的发生,从长期来看,控制赤潮发生的频率和规模需协调人类活动与环境之间的关系,采取预防措施;②从赤潮的影响入手,研究和发展应急治理技术,减少赤潮的危害。

1 赤潮治理技术

1.1 物理法

物理法主要是通过机械搅动、隔离、超声波、微滤机、吸附和气浮等方法去除藻类。

(1)机械搅动法借助机械动力或其他外力搅动赤潮发生海域的底质,加速分解海底污染物,使底栖生物的生存环境得以恢复,同时提高周围海域的自净能力,进而减缓和控制赤潮的进一步发生。该方法对局部赤潮有效。

(2)超声波是备受关注的新型除藻技术,不需化学物质即可较快去除藻类。肖群等^[1]利用超声波细胞均质仪处理杜氏盐藻,首先出现抑制现象,后期超声波对杜氏藻类产生超补偿现象,抑制作用减弱。

(3)吸附法利用具有多孔性的固体吸附材料,将赤潮藻类吸附在其表面,以达到富集和分离的目的,目前使用的赤潮吸附材料主要有炉渣、碎稻草和活性炭。大连市附近海域于20世纪80年代发生赤潮,利用碎稻草吸附处理藻类达12 km²,去除率较高。

(4)气浮法是在赤潮水体中通入大量微细气泡,使之与藻类依附,由于其比重小于水,进而借助浮力上浮至水面后去除。目前使用的气浮工艺主要有压力溶气气浮(DAF)、散气气浮(DiAF)和涡凹气浮(CAF)。其中,压力溶气气浮的工艺较成熟,对不同藻类的去除率均在80%以上^[2];散气气浮能较好去除绿藻类的小球藻;宫磊等^[3]运用涡凹气浮处理滇池水的藻类,局部去除率达99%。袁俊等^[4]研究发现,絮凝可影响气浮工艺的除藻效果,使用聚合氯

化铝(PAC)、硫酸铝(AS)和三氯化铁(FC)3种混凝剂分别与气浮法相结合,可去除90%的藻类。

传统的物理法不能较好地处理低密度或海水底部的藻类,且速度慢、花费高,难以大规模使用。同时,由于赤潮发生面积通常较大,物理法的实际可操作性不高,通常作为赤潮应急措施。

1.2 化学法

1.2.1 无机药剂法

无机药剂法是指利用无机药剂直接灭杀赤潮藻类的方法。目前研究的无机药剂主要集中在铜离子试剂(硫酸铜)、次氯酸、二氧化氯、氯气、过氧化氢和臭氧等。

(1)铜离子可抑制藻类的生长代谢和光合作用,破坏藻类细胞的原生质膜,进而有效去除赤潮藻类。研究表明,可利用海带和壳聚糖等生物载体吸附铜离子,投放到海水中缓释,2 d后可去除75%的赤潮藻类;Ebenezer等^[5]研究利用5 mg/L的硫酸铜杀灭多环旋沟藻(1.3×10^7 cells/mL),1 d后藻类致死率为100%。

(2)二氧化氯是高效的新型杀藻剂,适用于pH值为6~10的赤潮,不会产生三氯甲烷等有害物质和避免造成二次污染。Tsolaki等^[6]利用电解海水产生的次氯酸钠处理甲藻(1×10^4 cells/mL),致死投放浓度值为200 mg·min/L。

(3)Oemecke等^[7]向压载水中通5~10 mg/L的臭氧,6 h后可有效去除处理水中的前沟甲藻。

1.2.2 有机药剂法

目前研究的有机药剂主要包括有机胺、碘类消毒剂、有机溶剂、黄酮类和羟基自由基等。

(1)日本学者研制C8-C16脂肪胺用以灭杀藻类;利用0.8 mg/L的双季铵盐处理球形棕囊藻,96 h后可有效灭杀该藻类,且更低浓度的双季铵盐(0.4 mg/L)对亚历山大藻的灭杀效果较好^[8]。

(2)碘类消毒剂中除藻效果最明显的是四烷铵络合碘,其相对碘制剂更稳定,对碱性物质和阳光照射的耐受程度更高^[9]。洪爱华等^[10]将碘伏和异噻唑啉酮进行复配,得到新的除藻剂,针对球形棕囊藻的去除效果良好。

(3)王梅等^[11]发现二氯异氰脲酸钠和三氯异氰

脲酸均可有效去除藻类,当其有机氯浓度不小于 4.5 mg/L 时,可去除 80% 的赤潮藻类。

(4)孙颖颖等^[12]选取 6 种溶剂提取物处理赤潮藻,发现 15 mg/L 的甲醇提取物对米氏凯伦藻、中肋骨条藻和塔玛亚历山大藻的抑制率均在 50% 以上。

(5)黄酮类物质可有效抑制赤潮藻类的生长代谢,黄芩素对海洋卡盾藻的灭杀效果优于黄芩苷,而木犀草素对于米氏凯伦藻灭杀效果较好^[13]。

(6)羟基自由基的氧化性很强,其氧化还原电位远高于氯气和臭氧,可通过脂质过氧化藻类细胞膜和破坏藻类基因结构等方式达到灭藻目的,且投放剂量较低,对鱼、虾等海洋生物不会产生影响。程超等^[14]利用羟基自由基处理压载水中的赤潮异弯藻、亚历山大藻和中肋骨条藻,3 种藻类的浓度均在 5.00×10^4 cells/mL 左右;羟基自由基剂量为 1.24 mg/L 可有效灭杀赤潮异弯藻,1.12 mg/L 可有效灭杀中肋骨条藻,2.01 mg/L 可有效灭杀亚历山大藻,该投放剂量具有明显优势。

1.2.3 胶体絮凝沉淀法

利用胶体的化学性质进行絮凝沉淀是目前治理赤潮的重要手段之一。目前国际上使用较多的絮凝剂主要包括无机絮凝剂、有机絮凝剂和天然矿物絮凝剂 3 类。

(1)无机絮凝剂。传统的无机絮凝剂主要包括铝盐和铁盐 2 个大类,其中铝盐具有一定的污染性,铁盐可促进赤潮生物的生长,二者在治理赤潮方面的应用具有局限性,因此新型无毒的高分子絮凝剂成为研究热点。近年来聚硅酸金属盐(PSMS)等无机高分子絮凝剂不断发展,其中聚硅酸硫酸铝(PSAS)相比铝盐絮凝效果更好,用量却低于铝盐约 33%^[15]。林以安等^[16]利用粉煤灰制备新型无机高分子絮凝剂,其表面电性高于高岭土,在 1998 年 6 月福州市水产所鲍鱼育苗基地赤潮治理过程中取得较好效果。

(2)有机絮凝剂。良好的有机絮凝剂具有荷电正、电荷密度大、水溶性好、具有一定链长和分子量等特点。有文献报道高密度电荷阳离子聚电解质,如聚丙烯酰胺-丙烯酸 β 羟基丙酯基三甲基氯

化铵和聚丙烯酰胺的 Mannich 反应产物等,都是良好的阳离子絮凝剂。此外,一些天然生物体在代谢过程中也可提取有机絮凝剂^[17],如脱去甲壳质分子中的乙酰基可提取得到壳聚糖,壳聚糖荷电正,在适当的化学或物理改性后其水合能力增强,是良好的有机絮凝剂;对淀粉进行一定的改性会产生淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物,其是一种阴离子絮凝剂,可利用架桥和电中和 2 种方法进行絮凝;F691 粉是一种植物胶粉,其中多聚糖成分具有絮凝作用,对其进行阳离子改性后得到的改性 F691 粉的分子量分布范围变宽,且水溶性好,有效提高絮凝沉降性能。

(3)天然矿物絮凝剂。利用黏土矿物絮凝沉淀是目前国际较公认的除藻方法。关于黏土矿物絮凝沉淀法的归类目前存在一定的争议,由于黏土矿物絮凝剂主要采用胶体化学的聚并理论,本研究将其归在化学法中。此类研究开展较早,研究表明 1 000 mg/L 的黏土可去除 65% 的赤潮藻类,对小规模赤潮发生区域的去除率更高,可达 95%~99%;日本于 20 世纪 80 年代利用黏土法治理鹿儿岛海面赤潮;韩国于 1996 年使用 6×10^4 t 的黏土治理 100 km² 的赤潮海域。黏土法具有对海洋环境和生物影响较小、操作简单和材料来源丰富等优点,孙晓霞等^[18]研究发现黏土对中国对虾基本没有毒性;但黏土的溶胶性差,导致水体中悬浮颗粒较多,因此在治理赤潮时黏土使用量很大而效率较低。我国学者于 20 世纪 90 年代初期致力于对天然黏土矿物进行改性,以提高其絮凝能力;曹西华^[19]利用季铵盐改性后的黏土矿物提高除藻能力;高咏卉等^[20]制备 3 种有机改性黏土,即 C12AGQAC 改性黏土、HDTMA 改性黏土和 TPQAC 改性黏土,可提高对水体中磷酸盐的吸附能力,降低磷酸盐解吸率,缓解赤潮蔓延,并显著提高太平洋牡蛎的存活率;李松涛等^[21]研究发现十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性蒙脱土可有效灭杀球形棕囊藻,即对于 1.10×10^6 cells/mL 的球形棕囊藻,14 mg/L 的改性蒙脱土作用 48 h 后可去除 87%,投放量提高到 22 mg/L 时可去除 91%。

赤潮波及范围通常较广,且含藻量多和难于打捞,很多学者着力于研究采用化学法对赤潮藻类进行

灭杀和沉淀。该方法的难点在于既要保持药剂浓度,又要保证药剂本身不会对海洋环境造成二次污染。

1.3 生物法

生物法是利用生物本身的特性治理赤潮,目前主要包括栽培大型藻类、养殖滤食性动物以及引入可侵染微藻的细菌和病毒等。此外,化感作用研究也受到越来越多的关注。

1.3.1 引入赤潮藻类生物天敌

通过引入赤潮藻类生物天敌来治理赤潮,是根据生态系统中食物链的关系,栽培与赤潮藻类存在营养竞争关系的大型经济藻类,或养殖摄食赤潮藻类的浮游动物。这种方法最大的弊端在于新物种的引进可能改变甚至破坏原有生态系统,我国曾采用凤眼莲、浮萍和水生花等除藻,最终其死亡腐烂反而加剧海洋污染。此外,一些赤潮藻类生物天敌有毒,对人类健康存在潜在危险。

1.3.2 微生物技术

微生物技术是利用对赤潮藻类具有特异性抑制甚至杀死作用的细菌和病毒等海洋微生物进行赤潮治理^[22]。

藻类和细菌能合成有害或有利于对方的代谢产物,杀藻效应就是利用细菌可通过直接或间接作用抑制藻类生长,甚至裂解藻细胞的特性^[23-24]。郑小伟等^[25]以球形棕囊藻为测试藻种,分离纯化出抑藻率高达 96.71% 的放线菌株 O3-26,经鉴定该菌株为灭癌素链霉菌;姜发军等^[26]从红树林中分离出假单胞菌属细菌,发现其对球形棕囊藻有融藻活性;Zheng 等^[27]提出“以菌治藻”的策略。

随着技术手段的不断进步,病毒在保护生态环境方面的作用愈加彰显。由于病毒能特异性杀灭赤潮藻类,利用病毒治理赤潮也有一定的发展潜力^[28]。

1.3.3 化感技术

由于可利用原料多、经济成本低和不造成二次污染,利用化感技术进行赤潮治理具有重要意义和发展前景。早期研究发现,一些海洋藻类能互相抑制生长;随着研究的深入,有学者尝试并成功从一些植物材料中提取出化感物质。李锋民等^[29]从芦苇中分离出抑制蛋白核小球藻生长的化感物质;

Yang 等^[30]和张信连等^[31]研究发现,杉木精油中含有大量具有很强抑藻效果的萜类物质;Chen 等^[32]和刘洁生等^[33]提取凤眼莲根系中的化感物质(亚油酸和 N-苯基-2-萘胺),其是凤眼莲根抑制藻类生长的主要化学因素。

有学者正致力于植物化感作用的机制研究,并提出一系列研究成果,如芦苇化感组分对羊角月牙藻和雷氏衣藻生长特性造成影响,可能的原因就是化感物质进入细胞后作用于蛋白核,阻止藻类类似孢子的形成或释放,从而抑制藻类生长^[29]。化感作用机理十分复杂,李寿田等^[34]提出一种化感作用机理模式(图 1)。

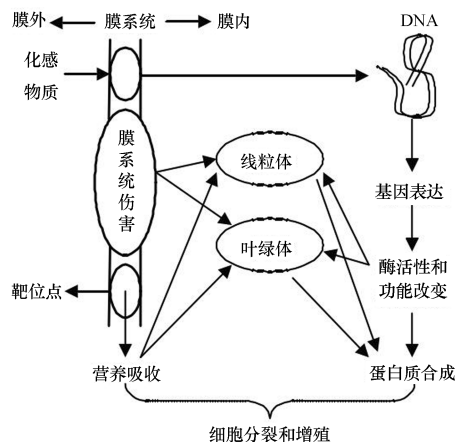


图 1 水生植物对藻类(非蓝藻类)的化感作用机理

目前采用生物法治理赤潮基本停留在实验室研究阶段,即探索和开发生物技术,而没有在实际环境中大规模应用,即使应用也以预防为主。

2 结语

赤潮治理需减少或避免带来其他生态环境问题,以满足海洋可持续发展要求。采用物理法、化学法和生物法治理赤潮各有优势和不足:物理法无二次污染,但费用高、效率低、难以大面积使用;化学法见效快、费用低,但需不断改良;生物法费用低、易操作,但易造成生态危害。采用微生物技术和化感技术为治理赤潮提供新思路,具有重要意义和发展前景。

参考文献

[1] 肖群,段舜山.超声波对杜氏盐藻生长的刺激效应研究[J].生

- 态环境学报, 2010, 19(4): 771—775.
- [2] CRAENENBROECK W V, BOGAERT J V D, CEULEMANS J. The use of dissolved air flotation for the removal of algae: the antwerp experience [J]. Water Supply, 1993, 11 (3/4): 123—133.
- [3] 宫磊, 徐晓军, 魏在山, 等. 小型 CAF 气浮设备处理滇池含藻水的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(2): 88—91.
- [4] 袁俊, 朱光灿. 气浮除藻工艺的比较及影响因素[J]. 净水术, 2012, 31(6): 25—28.
- [5] EBENEZER V, LIM W A, KI J S. Effect of the algicides CuSO_4 and NaClO on various physiological parameters in the harmful dinoflagellate *cochloclodium polykrikoides*[J]. Journal of Applied Phycology, 2014, 26(6): 2357—2365.
- [6] TSOLAKI E, PITTA P, DIAMADOPOULOS E. Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *artemia salina* as indicator[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(2): 305—312.
- [7] OEMECKE D J, VAN L J H. Ozonation of the marine dinoflagellate alga *amphidinium* sp.-implications for ballast water disinfection[J]. Water Research, 2005, 39(20): 5119—5125.
- [8] 张琦, 刘洁生. 双季铵盐对两种赤潮藻的去除研究[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(4): 68—71.
- [9] 肖锋, 尹平河, 晏荣军, 等. 四烷基络合碘对球形棕囊藻去除作用的研究[J]. 热带海洋学报, 2006, 25(4): 75—78.
- [10] 洪爱华, 尹平河, 赵玲, 等. 碘伏和异噻唑啉酮灭杀球形棕囊藻机理的初步研究[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2005, 26(3): 396—400.
- [11] 王梅, 尹平河, 赵玲, 等. 二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸对棕囊藻细胞去除的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 956—959.
- [12] 孙颖颖, 张静, 王长海. 孔石莼的 6 种溶剂提取物对 3 种赤潮微藻生长的影响[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(2): 43—49.
- [13] 李赞辉, 吴婷, 杨维东, 等. 十种黄酮类化合物对两种赤潮藻的抑制作用[J]. 暨南大学学报, 2012, 33(1): 72—75.
- [14] 程超, 白敏冬, 郑琦琳, 等. 羟基自由基杀灭压载水中有害赤潮物种的生物有效性研究[J]. 海洋学报, 2016, 38(2): 131—137.
- [15] 孙晓霞, 张波, 俞志明. 无机高分子絮凝剂 PSAS 的制备及其在赤潮防治中的应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(11): 1468—1470.
- [16] 林以安, 唐仁友, 陈全震. 赤潮新防治材料的研制和初步试验[J]. 实验与技术, 2002, 26(7): 7—12.
- [17] 曹西华, 俞志明. 有机絮凝剂在赤潮治理中的应用展望[J]. 海洋科学, 2001, 25(5): 12—14.
- [18] 孙晓霞, 张波, 俞志明. 赤潮防治剂对中国对虾的毒性研究[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(4): 6—7.
- [19] 曹西华. 有机改性黏土去除赤潮生物的机制与方法研究[D]. 北京: 中国科学院, 2004: 57—65.
- [20] 高咏卉, 俞志明. 有机改性黏土对海水中营养盐及主要水质因子的影响[J]. 海洋科学, 2007, 31(8): 30—37.
- [21] 李松涛, 尹平河. 有机改性蒙脱土去除球形棕囊藻赤潮研究[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(2): 255—258.
- [22] 张亮, 张栋梁. 利用海洋微生物防治赤潮的初探[J]. 海洋开发与管理, 2014, 31(11): 77—80.
- [23] COLE J J. Interactions between bacteria and algae in aquatic ecosystems[J]. Ecology, Evolution and Systematics, 1982, 13: 291—314.
- [24] GROSSART H P. Interactions between marine bacteria and axenic diatoms (*Cylindrotheca fusiformis*, *Nitzschia laevis* and *Thalassiosira weissflogii*) incubated under various conditions in the lab[J]. Aquatic Microbial Ecology, 1999, 19: 1—11.
- [25] 郑小伟, 黄丽萍, 张帮周, 等. 一株高效抑藻放线菌的分离筛选及鉴定[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2012, 51(5): 923—928.
- [26] 姜发军, 何碧娟, 许铭本, 等. 球形棕囊藻与红树林细菌相互关系的研究[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(1): 71—75.
- [27] ZHENG T L, SU J Q. The role of marine microorganisms in the occurrence and decline of red-tide[J]. Acta Hydrobiol Sin, 2003, 27(3): 291—295.
- [28] 杨小茹, 郑天凌. 海洋病毒: 一种新的、潜力巨大的赤潮防治工具[J]. 应用与环境生物学报, 2005, 11(5): 651—656.
- [29] 李锋民, 胡洪营, 种云霄, 等. 2-甲基乙酐乙酸乙酯对藻细胞膜和亚显微结构的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1534—1538.
- [30] YANG W D, ZHANG X L, LIU J S, et al. Inhibitory effect and sinking behavior of wood meals from china fir on alexandrium tamarense incultures[J]. Acta Hydrobiol Sin, 2005, 29(2): 215—218.
- [31] 张信连, 杨维东, 刘洁生, 等. 杉木粉对塔玛亚历山大藻生长的影响[J]. 海洋环境科学, 2005, 24(2): 23—25.
- [32] CHEN Z L, YANG W D, LIU J S, et al. Allelopathic effects of eichhornia crassipes roots on alexandrium tamarense[J]. Acta Hydrobiol Sin, 2005, 29(3): 313—317.
- [33] 刘洁生, 陈芝兰, 杨维东, 等. 凤眼莲根系丙酮提取物抑制赤潮类生长的机制研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 1—6.
- [34] 李寿田, 周健民, 王火焰, 等. 植物化感作用机理的研究进展[J]. 农村生态环境, 2001, 17(4): 52—55.