

改性粘土对球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)和东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)的去除作用*

邱丽霞^{1, 2, 3} 俞志明^{1, 2, 3} 曹西华^{1, 2} 宋秀贤^{1, 2, 3} 刘扬⁴ 钟怡⁵

(1. 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室 青岛 266071; 3. 中国科学院大学 北京 100049; 4. 青海大学生态环境工程学院 西宁 810016; 5. 中国海洋大学海洋生命学院 青岛 266003)

摘要 利用改性粘土去除藻华生物是目前有害藻华应急处置最常用的方法。本文研究了六种铝盐改性粘土(PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC、AC-MC、AS-MC、PAS-MC)对藻华生物球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)、东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)的去除效率,考察了悬浮液 pH、改性粘土颗粒表面电位及粒径分布等因子对去除效率的影响。结果显示:不同赤潮生物由于生物特征不同,其去除效率存在较大差异,PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 对东海原甲藻有较高的去除效率,但对于球形棕囊藻去除能力较差;AC-MC、AS-MC、PAS-MC 对两种藻华生物均有较好的去除效果,但对水体酸碱扰动较大,在 pH 敏感水域应注意用量;对于同一种改性粘土,提高铝离子含量、增加改性粘土浓度有利于除藻效率的提升;自絮凝程度越低、表面正电性越强(或负电性越弱)、悬浮液 pH 值越低的改性粘土,除藻能力越强。本研究进一步为改性粘土应急处置有害藻华提供了参考。

关键词 改性粘土;球形棕囊藻;东海原甲藻;去除效率;表面电性

中图分类号 X55 **doi:** 10.11693/hyhz20170300050

近年来,有害藻华频繁发生,影响范围和持续时间不断增加,海洋环境受到严重破坏,对海洋渔业、水产养殖业、旅游业和人类健康等造成了严重威胁(Anderson *et al.*, 2012),成为世界性海洋灾害之一(McGillicuddy *et al.*, 2011)。球形棕囊藻是一类有毒有害的赤潮藻,自 1997 年在我国首次引发赤潮后,球形棕囊藻赤潮频繁发生,多次形成大面积赤潮(黄海燕等, 2016)。球形棕囊藻能产生溶血毒素,暴发时给渔业资源带来巨大损失,同时也是二甲丙磺酸(DMSP)和二甲基硫醚(DMS)的高产种,能够影响海洋生态系统结构和功能(齐雨藻等, 2002)。东海原甲藻是高频赤潮引发种,自 2001 年至今,东海原甲藻在我国几乎每年都形成赤潮(黄海燕等, 2016),对海洋环境和海洋渔业造成严重影响。

为了减少或防止其危害,一些有害藻华多发国家和地区对有害藻华的防治进行了广泛的研究,探索出了一些治理技术和措施(Yu *et al.*, 1994; Kim, 2006; Anderson, 2009)。其中,改性粘土法因成本低、快速有效、无不良生态效应,被认为是有害藻华应急防治最有发展前景的方法之一(Anderson, 1997, 2009),在我国已经被成功应用于 2005 年十运会(梅卓华等, 2010)、2008 年奥帆赛、2010 年广州亚运会、2011 年深圳亚运会等重大赛事,以及 2012 年秦皇岛近岸海域抑食金球藻藻华治理、2015 年广西防城港球形棕囊藻藻华治理(曹西华等, 2017)等。改性粘土治理有害藻华主要基于:改性粘土颗粒与藻华生物发生絮凝,使藻华生物沉降到底层死亡;同时该方法还可以降低水体富营养化程度(Lu *et al.*, 2015)、并对未絮凝

*国家自然科学基金资助项目, 41576119 号;国家重点研发计划, 2017YFC1404306 号;“鳌山人才”培养计划(青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山人才计划)。邱丽霞, 硕士研究生, E-mail: lxqiulxqiu@126.com

通讯作者: 俞志明, 研究员, 博士生导师, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

收稿日期: 2017-03-08, 收修改稿日期: 2017-04-01

的藻华生物细胞产生影响(刘淑雅等, 2016), 从而抑制藻华再次暴发。关于球形棕囊藻去除的研究相对较少, 而东海原甲藻的去除多集中在有机改性粘土法的研究(曹西华, 2004)。不同改性粘土在除藻效率上有很大差异(Sengco *et al*, 2004), 所以, 改性粘土材料是该方法的核心, 也是改性粘土法治理有害藻华的重要研究内容。

本文在前人研究的基础上, 进一步系统研究了不同铝化合物改性粘土(PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC、AC-MC、AS-MC、PAS-MC)对藻华生物球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)、东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)的去除效率, 考察了不同藻华生物特征、环境条件等对去除效率的影响, 为改性粘土应急处置有害藻华提供了参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的藻种球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)、东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)来自中科院海洋所海洋生态与环境科学重点实验室。在 $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$, $65\mu\text{mol photon}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$, 光暗比 L:D=12h:12h, L1 培养基(Guillard *et al*, 1993)中对其进行培养。定时摇匀后用活体荧光计(TD-700, Turner Designs, Sunnyvale, CA, USA)测定其荧光值, 并通过血球计数板计数校正。取指数生长中后期的藻液进行实验, 藻液中球形棕囊藻和东海原甲藻的藻细胞密度分别为 1.9×10^9 — 2.0×10^9 和 2.3×10^8 — $2.6\times 10^8\text{cell/L}$ 。实验用球形棕囊藻细胞呈球形或近球形, 直径 3— $6\mu\text{m}$, 为游动单细胞, 具鞭毛, 运动能力强(沈萍等, 2000); 东海原甲藻呈不对称梨形(陆斗定等, 2003), 长 15— $20\mu\text{m}$, 宽 8— $10\mu\text{m}$ 。

实验用的高岭土取自江苏省吴县, 其理化特征见张雅琪(2013)和王洪亮(2009)。铝()盐是水处理中最常用的絮凝剂(常青, 2011), 本文以常用铝盐为实验改性化合物。本文采用的六种铝盐改性化合物为 PAC、PAFC、PAFCs、AC、AS、PAS, 改性粘土缩写为 MC。采用氯化锌标准溶液滴定法(GB15892-2009)分别测定了改性化合物 PAC、PAFC、PAFCs、AC、AS、PAS 中的三氧化二铝含量, 分别为 31.773%、20.800%、26.728%、20.423%、15.215%、16.997%。粘土使用前经表面改性处理, 改性方法参照俞志明等(Yu *et al*, 1994), 以海水为分散介质, 分别制备不同铝离子含量、浓度为 25g/L 的改性粘土悬浮液, 悬

浮液铝离子浓度 $[\text{Al}_T]$ 分别为 0.396×10^{-2} 、 0.792×10^{-2} 、 1.584×10^{-2} 、 3.167×10^{-2} 、 $3.959\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 。配制改性粘土悬浮液所用海水取自青岛汇泉湾近海, 经沉淀、过滤处理后, 用 $0.45\mu\text{m}$ 混合纤维膜(上海新亚)过滤, 其盐度为 31 ± 1 , pH 为 8.1 ± 0.2 。

1.2 实验方法及实验指标测定

改性粘土对藻华生物的去除过程在 50mL 比色管中进行, 设置三个平行。选取 50mL 处于指数生长期中后期的藻液置于比色管中, 加入一定量的改性粘土悬浮液, 上下颠倒混匀后, 于培养条件下静置 3h, 取上部(距离液面 5cm 处)藻液 5mL 测定荧光值, 同时测定剩余藻液 pH 值(PHS-3C, 雷磁集团, 上海, 中国)。去除效率的计算公式为:

去除率(%)=(1-实验组荧光值÷对照组荧光值) $\times 100\%$ 。

将改性粘土悬浮液静置熟化, 充分作用后调节悬浮液 pH, 用 Zeta 电位仪(Zetasizer nano ZS, Malvern, UK)测定其 Zeta 电位。为避免 pH 对 Zeta 电位测定的影响, 将各改性粘土悬浮液 pH 调节至 25g/L 未改性粘土悬浮液的 pH (5.4 ± 0.03), 再进行 Zeta 电位的测定。

使用粒度仪(Mastersizer A3000, Malvern, UK)测定未改性粘土及改性粘土的粒径分布, 以 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 表示。

2 结果与讨论

2.1 不同改性粘土与浓度对除藻效率的影响

2.1.1 不同改性粘土对球形棕囊藻的去除效果
在本实验中, 为更接近现场赤潮治理时的实际情况, 以海水为分散介质, 分别制备不同改性条件下的各改性粘土预分散悬浮液, PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC、AC-MC、AS-MC、PAS-MC 对指数期中后期球形棕囊藻的去除效果分别如图 1 所示。

改性粘土浓度及改性剂浓度对其除藻效率有较大影响, 随着改性粘土中铝离子浓度增加, 六种改性粘土对球形棕囊藻的去除率大致呈现上升趋势; 而在相同铝离子含量的条件下, 随着改性粘土浓度的增加, 去除效率亦呈现上升趋势(图 1)。

不同改性粘土对球形棕囊藻的去除效果存在较大的差异, PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 对球形棕囊藻的去除效果普遍较差, AC-MC、AS-MC、PAC-MC 的去除效果相对较好。所用悬浮液铝离子浓度为 $3.959\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 、藻液改性粘土浓度为 1.0g/L

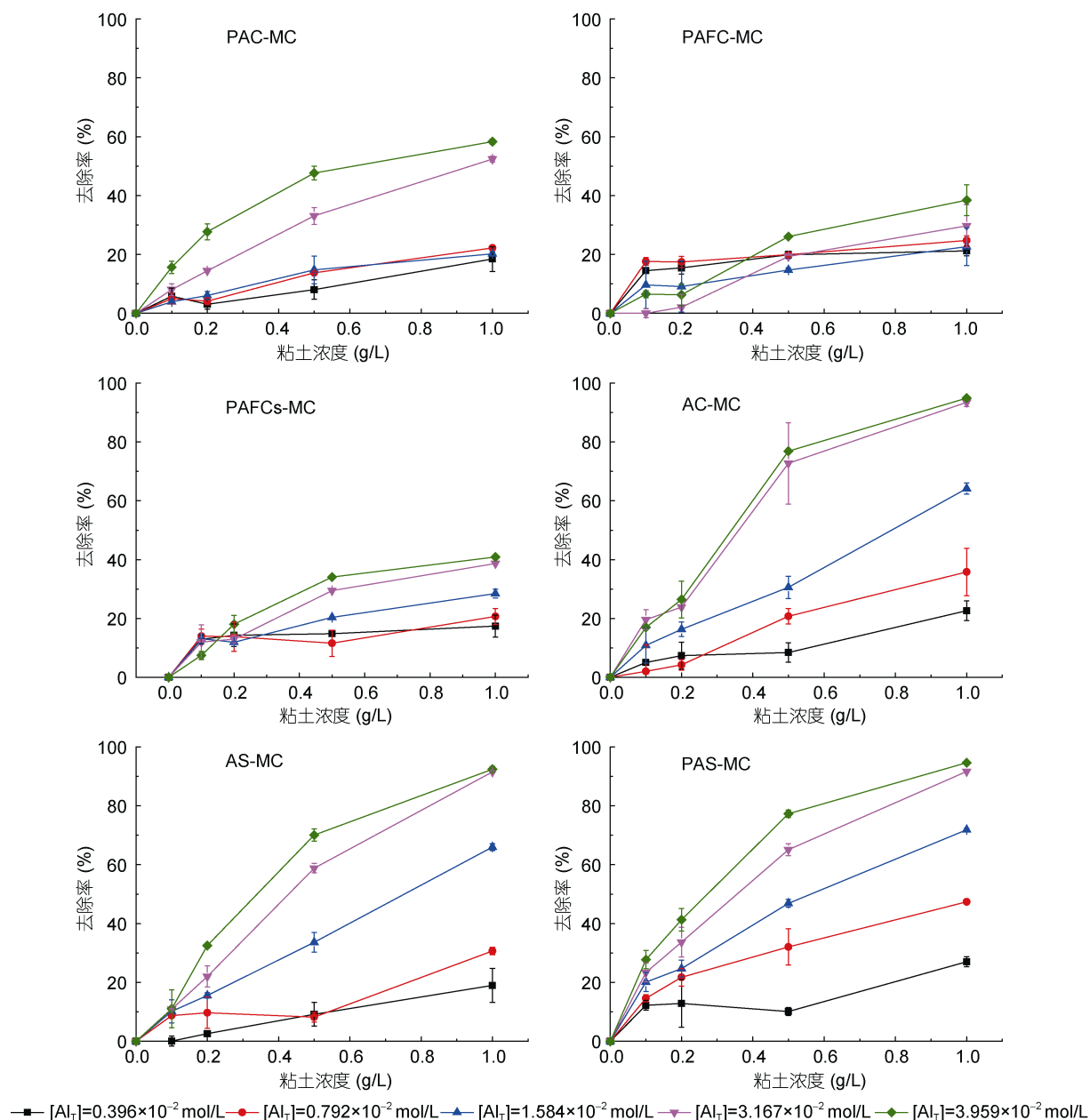


图 1 不同改性粘土及浓度对其去除球形棕囊藻效率的影响

Fig.1 The removal efficiencies of modified clays for *Phaeocystis globosa* under different aluminum dosage

时, PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 对球形棕囊藻的 3h 去除效率分别是 58.33%、38.46%、40.87%。在较高铝离子含量、较高改性粘土使用浓度条件下,效果仍然不够理想,难以达到低使用量、快速高效除藻的要求。AC-MC、AS-MC、PAC-MC 随铝离子含量增加或改性粘土浓度增加,去除效率升高较明显,使用铝离子浓度为 0.396×10^{-2} 和 0.792×10^{-2} mol/L 悬浮液时,去除效果均低于 50%;而在使用铝离子浓度为 3.167×10^{-2} 和 3.959×10^{-2} mol/L 悬浮液、藻液改性粘土浓度为 1.0g/L 时,可达到 80%以上的去除率。总体而

言,六种改性粘土对球形棕囊藻去除能力为: PAS-MC > AC-MC > AS-MC > PAC-MC ≈ PAFCs-MC > PAFC-MC。

2.1.2 不同改性粘土对东海原甲藻的去除效果结果显示, AC-MC、AS-MC、PAS-MC 对东海原甲藻的去除效率接近, PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 对东海原甲藻的去除能力接近,前者的除藻能力要略高于后者(图 2)。使用铝离子浓度为 3.167×10^{-2} mol/L 悬浮液时, 0.5g/L 的 AC-MC、AS-MC、PAS-MC 对东海原甲藻的去除率均高于 90%, PAC-

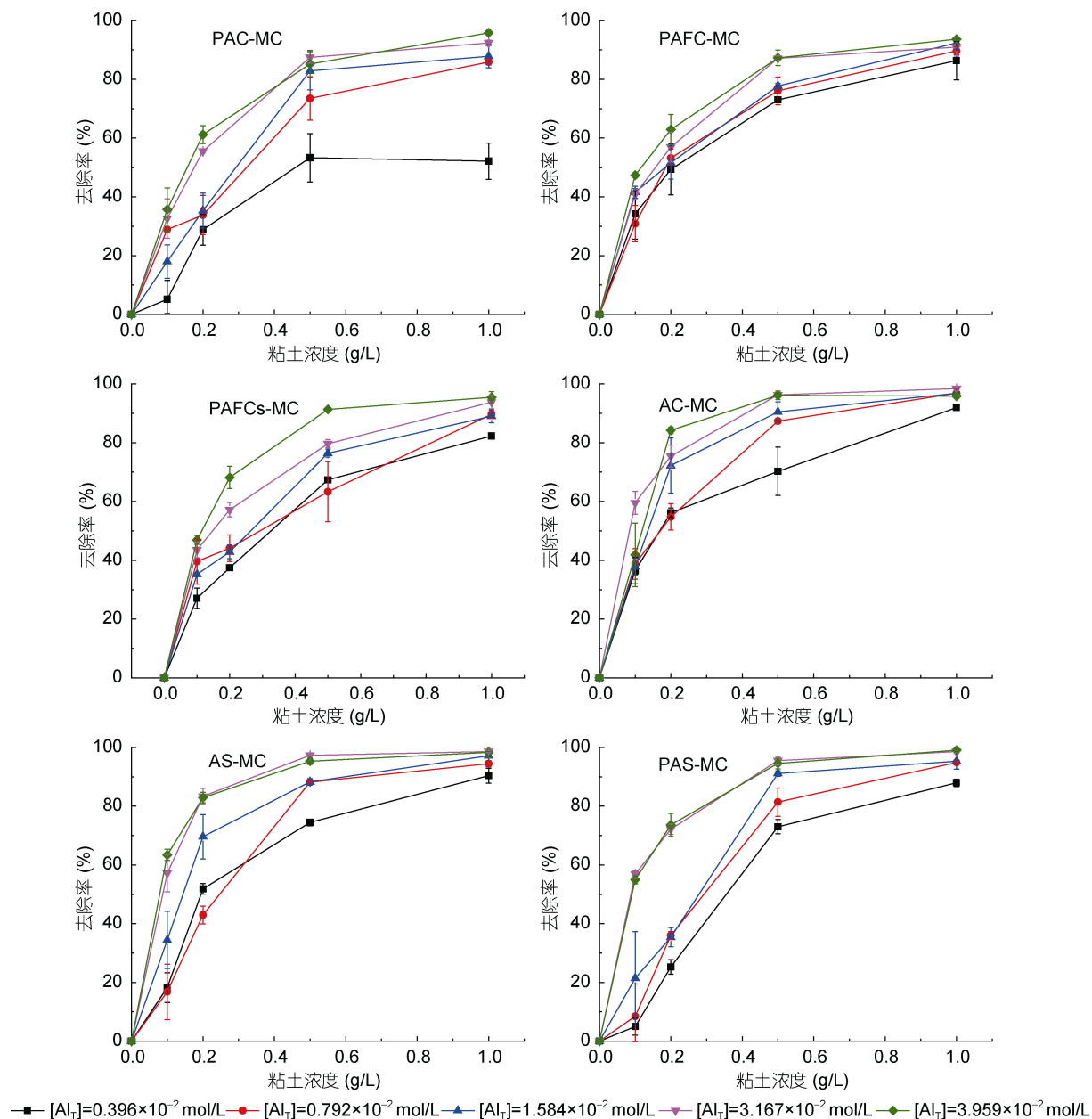


图 2 不同改性粘土及浓度对其去除东海原甲藻效率的影响

Fig.2 The removal efficiencies of modified clays for *Prorocentrum donghaiense* under different aluminum dosage

MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 的去除效率均高于 80%，大致可达到低剂量高效去除东海原甲藻的要求。不同赤潮生物由于生物特征不同，使用改性粘土法进行去除时存在较大差异，在现场治理时应根据赤潮生物的生理生化特点选择合适的改性粘土。改性粘土对不同赤潮生物去除效率的差异及机制是下一步的研究重点。

2.2 改性粘土除藻机制分析

为进一步探讨改性粘土去除赤潮生物的机制，本文对改性粘土悬浮液的 pH、Zeta 电位及改性粘土

颗粒粒径进行了测定。

粘土经表面改性后，悬浮液 pH 及 Zeta 电位有较大变化(图 3, 4)。未改性粘土悬浮液 pH 值为 5.37 ± 0.07 ，经改性后，各铝离子含量条件下的六种改性粘土悬浮液 pH 值均有不同程度的降低。随着铝离子含量增加，pH 值降低幅度增加，对球形棕囊藻和东海原甲藻的去除能力亦增强。悬浮液 pH 值的降低是酸性铝盐改性剂在碱性海水中水解造成的，因此改性剂含量越高，pH 值降低程度越大。PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 悬浮液 pH 值的降低程度较小，而

AC-MC、AS-MC、PAS-MC 悬浮液 pH 值降低程度较大, 前者对球形棕囊藻和东海原甲藻的去除效果低于后者。Liu 等(2016a)发现, 悬浮液 pH 值显著影响铝盐水解产物的形态, 从而影响改性粘土颗粒与藻华生物的电中和、卷扫和架桥等絮凝过程。本文也得出了相似结论, 悬浮液 pH 值是影响改性粘土去除能力的因素之一, 酸胁迫会对藻细胞造成损伤(陈自强等, 2013), 并影响铝盐的水解过程。

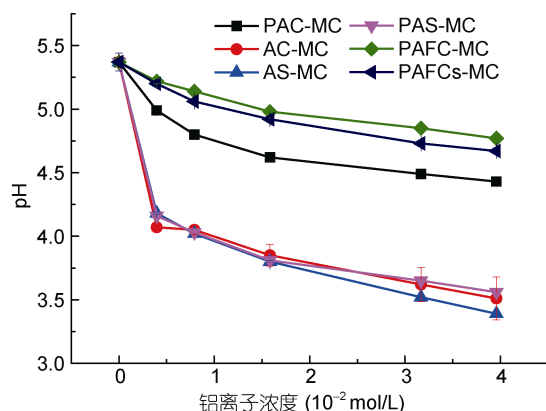


图3 不同铝离子含量改性粘土悬浮液的 pH 值

Fig.3 pH of modified clay suspension under different aluminum dosage

注: 悬浮液粘土浓度为 25g/L, 分散介质为海水

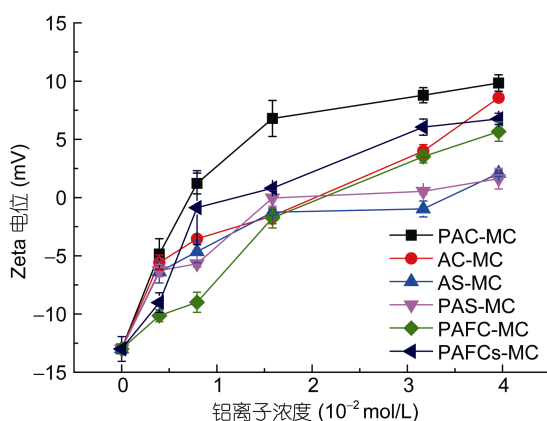


图4 不同铝离子含量改性粘土悬浮液的 Zeta 电位

Fig.4 Zeta potential of modified clay suspension under different aluminum dosage

注: 悬浮液粘土浓度为 25g/L, 分散介质为海水, pH=5.4±0.03

不同改性粘土悬浮液体系中, 粘土颗粒经表面改性后, 其悬浮液 Zeta 电位均有不同程度的升高(图4)。本研究中六种改性剂均为阳离子型絮凝剂, 而未改性粘土颗粒表面带有负电荷, 随改性粘土中改性剂含量增多, 铝离子浓度增加, 改性粘土悬浮液 Zeta 电位升高, 当铝离子浓度较高时, 悬浮液由负电性变

为正电性。制备铝盐改性粘土悬浮液时, 铝盐改性剂发生水解, 产生正电性水解产物吸附在高岭土颗粒表面(Letterman *et al.*, 1983), 造成悬浮液中颗粒表面电位改变, 当吸附较多正电性铝化合物时, 粘土颗粒表面电荷由负值转为正值(Yu *et al.*, 1994, 1995)。细菌类和藻类微生物在水中带有表面电荷, 呈现出胶体特征(汤鸿霄, 2006)。实验藻细胞在海水中带有表面负电荷, 当粘土颗粒由负电性变为正电性时, 藻细胞与改性粘土颗粒间由相互排斥变为相互吸引, 絮凝作用增强。Yu 等(1994, 1995)发现, 改性粘土颗粒表面正电性与其对藻华生物细胞去除效率之间存在较好的相关性($R^2 > 0.81$), 改变其表面电性是提高其治理效率的重要途径。本文的结果也验证了这一观点, 对于同一种改性粘土, 随铝离子浓度升高, 改性粘土正电性增强(或负电性减弱), 可以有效提高与藻细胞的絮凝作用, 表明电中和作用在改性粘土法治理藻华过程中起着重要作用。

表1 未改性粘土及各改性粘土粒度

Tab.1 The particle size distributions of unmodified clay and modified clay

	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$
未改性粘土	3.47±0.07	19.03±0.54	41.87±1.18
PAC-MC	5.74±0.28	22.92±0.69	42.36±1.40
PAFC-MC	7.44±0.26	36.97±3.20	77.09±4.62
PAFCs-MC	4.57±0.15	31.73±0.54	78.59±1.45
AC-MC	6.30±0.42	23.83±0.96	43.65±1.59
AS-MC	7.01±0.25	26.28±0.60	49.18±1.12
PAS-MC	7.94±0.72	29.47±0.47	56.56±0.80

注: 改性粘土 $[\text{Al}_T]=6.334 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$

粘土颗粒经不同改性剂改性后, D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 均有不同程度升高(表1)。六种改性粘土粒径分布不同, 粒径差异是造成其除藻能力不同的原因之一。PAC-MC、AC-MC、AS-MC、PAS-MC 相比于未改性粘土, 粒径分布无明显差异, 而 PAFC-MC、PAFCs-MC 粒径明显增大。PAFC-MC、PAFCs-MC 难以克服海水的高离子强度, 颗粒稳定性差, 在制备悬浮液时即存在较为严重的自絮凝现象, 形成较大的颗粒或絮团, 与藻细胞絮凝能力较弱, 且沉降速度快, 卷扫作用时间短, 因此除藻能力相对较差。重力作用使颗粒产生垂向迁移, 颗粒群在沉降过程中, 大小和重量不同的颗粒有不同的沉降速度, 粗大密实的悬浮颗粒能够与细小或密度小的颗粒接触(汤鸿霄, 2006)。粘土颗粒在沉降过程中与藻细胞碰撞絮凝, 形

成藻细胞-改性粘土絮团。若粘土粒径较大, 则沉降速度快, 在水中停留时间较短, 难以与藻细胞充分絮凝; 但粘土粒径过小, 则会沉降速度慢, 在水体中稳定分散, 难以达到快速絮凝沉降除藻的目的, 且存在水体透明度低的问题。在赤潮治理时应选择与藻细胞大小接近、自絮凝程度低的改性粘土。

Han 等(2001)研究表明, 粘土颗粒的粒径是影响去除率决定性因素之一, 当粘土颗粒与藻细胞大小接近时碰撞效率高, 而粘土颗粒比藻细胞大很多时, 碰撞效率接近于零。不同赤潮生物, 由于其生物特征的不同, 在进行去除时存在较大差异。本研究中, 球形棕囊藻个体较小, 直径 3—6 μm , 多数改性粘土颗粒粒径与球形棕囊藻细胞相差很大, 碰撞效率低; 东海原甲藻宽 8—10 μm , 长 15—20 μm , 改性粘土颗粒大小与东海原甲藻较为接近, 因此相对容易去除。

另外, 球形棕囊藻藻细胞密度为 1.9×10^9 — 2.0×10^9 cell/L, 东海原甲藻藻细胞密度为 2.3×10^8 — 2.6×10^8 cell/L, 在相同改性粘土颗粒数量情况下, 未被絮凝的球形棕囊藻个体更多。因此相同用量情况下, 同一改性粘土对球形棕囊藻去除效率更低。

2.3 改性粘土对水体 pH 影响的研究

去除实验结束后进行藻液 pH 值的测定, 为评估改性粘土对水体酸碱扰动的程度提供依据。实验用球形棕囊藻藻液的 pH 值为 9.12 ± 0.02 , 东海原甲藻藻液的 pH 值为 8.90 ± 0.06 , 加入不同改性粘土后, 藻液 pH 值有不同程度的降低, 原因是酸性的改性粘土悬浮液添加到碱性的藻液中后, 铝盐改性剂发生水解, 导致藻液 pH 值降低(Liu *et al.*, 2016b)。同一改性粘土添加到球形棕囊藻藻液和东海原甲藻藻液之后 pH 值变化情况接近。

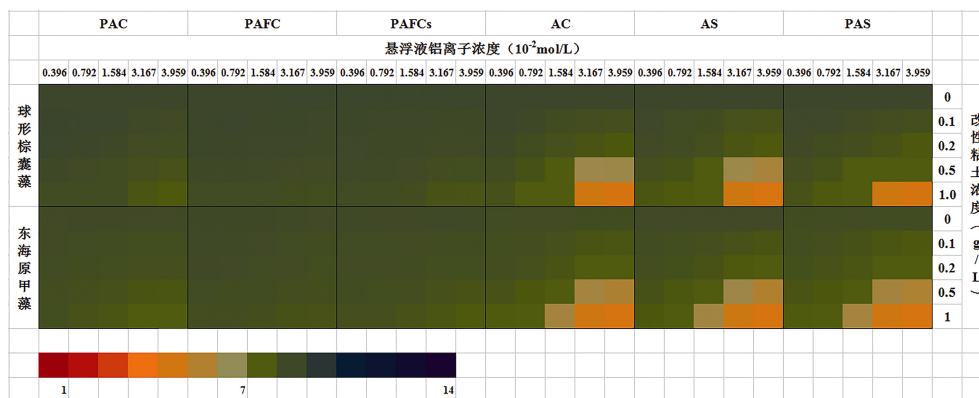


图 5 不同改性粘土对藻液 pH 值的影响

Fig.5 pH of algae culture after addition of modified clay

添加 PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 后藻液 pH 值降低程度小, 在实验条件下, 藻液均保持 $\text{pH}>7$, 对水体酸碱环境扰动较小。添加 AC-MC、AS-MC、PAS-MC 后藻液 pH 值降低程度相对较大, 尤其是在铝离子含量、改性粘土使用浓度较高时, 甚至会出现 pH 值低于 7 的情况。但在现场应用时, 使用浓度一般为 $4\text{t}/\text{km}^2$, 不会造成水体过酸的问题。AC-MC、AS-MC、PAS-MC 对水体酸碱环境的扰动问题在后续研究及现场应用时仍应引起注意, 关注添加后对水体环境和其他生物的影响, 综合考虑改性粘土的去除效果及对水体 pH 的扰动程度确定使用浓度。

3 结论

(1) 对于各改性粘土, 除藻能力与铝离子含量、改性粘土浓度呈正相关关系, 而藻液 pH 值与铝离子

含量、改性粘土浓度呈负相关关系;

(2) PAC-MC、PAFC-MC、PAFCs-MC 在除藻效率、对藻液 pH 影响等方面表现一致, 对球形棕囊藻去除能力较差, 但对东海原甲藻有较高的去除效率, 且对藻液 pH 扰动小; AC-MC、AS-MC、PAS-MC 表现一致, 对两种藻华生物均有较好的去除效果, 但用量较高时藻液 pH 值降低程度较大;

(3) 改性粘土悬浮液 pH、Zeta 电位和粒径分布共同影响其除藻能力, 改性粘土颗粒在悬浮液中自絮凝程度越低、表面正电性越强(或负电性越弱)、悬浮液 pH 值越低, 对藻华生物的去除能力越强。

参 考 文 献

- 王洪亮, 2010. 颗粒物对藻华生物的絮凝作用及其分形数值模拟研究. 青岛: 中国科学院海洋研究所博士学位论文
刘淑雅, 俞志明, 宋秀贤等, 2016. 改性粘土絮凝法对小球藻

- (*Chlorella vulgaris*)生理生化性质的影响. 海洋与湖沼, 47(4): 748—754
- 汤鸿霄, 2006. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂. 北京: 中国建筑工业出版社, 285—300
- 齐雨藻, 徐 宁, 王 艳等, 2002. 中国赤潮研究的新进展——球形棕囊藻赤潮及其产硫的研究. 中国基础科学, (4): 23—28
- 张雅琪, 2013. 改性黏土对褐潮生物种——*Aureococcus anophagefferens* 的去除研究. 青岛: 中国科学院海洋研究所硕士学位论文
- 沈萍萍, 王 艳, 齐雨藻等, 2000. 球形棕囊藻的生长特性及生活史研究. 水生生物学报, 24(6): 635—643
- 陆斗定, 齐雨藻, Goebel J 等, 2003. 东海原甲藻修订及与相关原甲藻的分类学比较. 应用生态学报, 14(7): 1060—1064
- 陈自强, 孙庆海, 陈全震等, 2013. 酸胁迫对铜藻早期生长阶段的影响. 生态毒理学报, 8(6): 864—870
- 常 青, 2011. 水处理絮凝学. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 51
- 曹西华, 2004. 有机改性粘土去除赤潮生物的机制与方法研究. 青岛: 中国科学院海洋研究所博士学位论文
- 曹西华, 俞志明, 邱丽霞, 2017. 改性粘土法消除球形棕囊藻赤潮的现场实验与效果评估. 海洋与湖沼, 48(4): 753—759
- 梅卓华, 张哲海, 赵春霞等, 2010. 南京玄武湖蓝藻水华治理后水质和浮游植物的动态变化. 湖泊科学, 22(1): 44—48
- 黄海燕, 康林冲, 杨 翼等, 2016. 2013 年我国近海赤潮引发种种类和分布研究. 海洋科学, 40(11): 17—27
- Anderson D M, 1997. Turning back the harmful red tide. Nature, 388(6642): 513—514
- Anderson D M, 2009. Approaches to monitoring, control and management of harmful algal blooms (HABs). Ocean & Coastal Management, 52(7): 342—347
- Anderson D M, Cembella A D, Hallegraeff G M, 2012. Progress in understanding harmful algal blooms: Paradigm shifts and new technologies for research, monitoring, and management. Annual Review of Marine Science, 4: 143—176
- Guillard R R L, Hargraves P E, 1993. *Stichochrysis immobilis* is a diatom, not a *Chrysophyte*. Phycologia, 32(3): 234—236
- Han M Y, Kim W, 2001. A theoretical consideration of algae removal with clays. Microchemical Journal, 68(2—3): 157—161
- Kim H, 2006. Mitigation and controls of HABs. In: Granéli E, Turner J T eds. Ecology of Harmful Algae. Berlin, Heidelberg: Springer, 189: 327—338
- Letterman R D, Vanderbrook S G, 1983. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III): Significance of sulfate ion and pH. Water Research, 17(2): 195—204
- Liu Y, Cao X H, Yu Z M *et al*, 2016a. Flocculation of harmful algal cells using modified clay: effects of the properties of the clay suspension. Journal of Applied Phycology, 28(3): 1623—1633
- Liu Y, Cao X H, Yu Z M *et al*, 2016b. Controlling harmful algae blooms using aluminum-modified clay. Marine Pollution Bulletin, 103(1—2): 211—219
- Lu G Y, Song X X, Yu Z M *et al*, 2015. Effects of modified clay flocculation on major nutrients and diatom aggregation during *Skeletonema costatum* blooms in the laboratory. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 33(4): 1007—1019
- Mcgillicuddy D J Jr, Townsend D W, He R *et al*, 2011. Suppression of the 2010 *Alexandrium fundyense* bloom by changes in physical, biological, and chemical properties of the Gulf of Maine. Limnology and Oceanography, 56(6): 2411—2426
- Sengco M R, Anderson D M, 2004. Controlling harmful algal blooms through clay flocculation. The Journal of Eukaryotic Microbiology, 51(2): 169—172
- Yu Z M, Zou J Z, Ma X N, 1994. Application of clays to removal of red tide organisms II. Coagulation of different species of red tide organisms with montmorillonite and effect of clay pretreatment. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 12(4): 316—324
- Yu Z M, Zou J Z, Ma X N, 1995. Application of clays to removal of red tide organisms III. The coagulation of kaolin on red tide organisms. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 13(1): 62—70

REMOVAL EFFICIENCIES FOR *PHAEOCYSTIS GLOBOSA* AND *PROROCENTRUM DONGHAIENSE* WITH MODIFIED CLAY

QIU Li-Xia^{1, 2, 3}, YU Zhi-Ming^{1, 2, 3}, CAO Xi-Hua^{1, 2}, SONG Xiu-Xian^{1, 2, 3}, LIU Yang⁴, ZHONG Yi⁵

(1. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. College of Ecological and Environment Engineering, University of Qinghai, Xining 810016, China; 5. College of Marine Life Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract Removing harmful algae blooms (HABs) with modified clay is an effective and widely applied method. In present study, we determined removal efficiencies for *Phaeocystis globosa* and *Prorocentrum donghaiense* with six different aluminum-modified clays, and analyzed the effects of zeta potential, pH of modified clay suspension, and the size of clay particles on the removal efficiencies. The results show that the removal efficiencies of the six modified clays for different HABs species are very different. Among the six experimental aluminum dosages, some are effective to *Prorocentrum donghaiense*, and some other to *Phaeocystis globosa*. In addition, to apply different dosage that specific and selective to an alga, pH should be considered and controlled in a sensitive water area. The removal efficiencies of six aluminum-modified clays improved gradually with the increasing concentration of modified clay and aluminum ion. To achieve a high removal efficiency, decreasing the pH of modified clay suspension, enhancing the surface positive charge, and selecting an appropriate clay particle size are recommended. This study provides a reference for the control and mitigation of HABs in emergency.

Key words aluminum-modified clay; *Phaeocystis globosa*; *Prorocentrum donghaiense*; removal efficiency; surface electricity