超声改性对不同粘土去除藻华生物效率的影响*

姜文彬[1, 2, 3] 俞志明[1, 2, 3①] 曹西华[1, 2] 邱丽霞[1, 2, 3] 宋秀贤[1, 2, 3]

(1. 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室(中国科学院海洋研究所) 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)

摘要 粘土表面改性方法是提高改性粘土絮凝有害藻华效率的关键。本文研究了超声改性法对粘土去除藻华生物效率的影响, 对比分析了粘土颗粒在改性前后的粒度分布、扫描电镜图像以及表面电位等理化特征变化, 进而初步探讨了超声改性的作用机制。结果显示, 超声改性处理可以有效提高本研究中所试验五种粘土去除藻华生物能力。超声改性导致粘土颗粒粒径进一步减小, 且超声时间越长, 颗粒粒径越小; 超声处理后的粘土粒度分布集中、颗粒均匀, 延长超声处理时间可以有效提高增效效果。同时发现, 超声改性后粘土颗粒的表面电位负电性变弱, 降低了粘土颗粒与表面负电性藻细胞之间的静电斥力, 从而提高了粘土对藻华生物藻细胞的絮凝去除能力。本研究探索了提高粘土去除藻华生物效率的新方法, 为进一步增强改性粘土去除能力提供了参考。

关键词 粘土; 超声改性; 有害藻华; 治理效率

中图分类号 X55 doi: 10.11693/hyhz20171200312

近年来, 有害藻华频繁发生, 威胁多国近海海域的生态安全。近海的养殖业、旅游业、渔业等行业均受到有害藻华的影响(Anderson *et al*, 2012), 有害藻华已经成为世界性海洋灾害(McGillicuddy *et al*, 2011)。改性粘土法(俞志明等, 1994)作为一种高效、安全的藻华应急处置方法受到了广泛的关注, 被认为是有害藻华应急防治最有前景的方法之一(Anderson, 1997, 2009)。目前, 对新型改性方法的研究是改性粘土法的研究重点, 如有机改性粘土(曹西华等, 2003; 吴萍等, 2006; 樊平等, 2011)、无机改性粘土(Liu *et al*, 2016)等。目前对改性方法的研究大多集中于通过改性材料对粘土表面进行改性, 对物理改性手段关注较少, 本研究将采用超声改性的方法对粘土进行改性。

超声改性的主要作用机理是超声空化效应, 超声空化是液体中的微小泡核在超声波的作用下快速生长、压缩、再生长直至崩溃的过程(Brujan *et al*, 2008)。气泡崩溃时泡核内温度高达 5000K 以上, 压力高达 50MPa(应崇福等, 2002), 并伴有强烈的冲击波和 100m/s 的微射流。超声空化产生热效应、机械效应、光效应、活化效应等伴随效应, 对材料具有强烈改性作用(秦炜等, 1995)。超声改性已在较多方面应用, 如超声改性芳纶纤维(Liu *et al*, 2001)、超声改性半导体(Vlasov *et al*, 2009)、超声改性沸石(王群等, 2014)、超声改性催化剂(陈艳容等, 2015)等, 均取得了较好的效果。研究表明, 超声改性可以改变材料表面结构(Liu *et al*, 2001)、增强材料的吸附能力(王群等, 2014)、增大材料比表面积(陈艳容等, 2015)。超声改性引起的这些材料性质变化, 很可能增强粘土对藻细胞的絮凝能力。因此, 本文在前人研究的基础上, 将超声改性技术应用于改性粘土治理有害藻华, 旨在提高粘土絮凝藻细胞的效率, 减少粘土用量, 并初步探究超声改性的作用机制。

*国家重点研发计划资助项目, 2017YFC1404300 号; 青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山科技创新计划, 2016ASKJ02-3 号; 青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山人才计划资助, 2017ASTCP-OS16 号。姜文彬, 硕士研究生, E-mail: wbjiangbb@163.com

① 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: 2017-12-12, 收修改稿日期: 2018-01-25

1　材料与方法

1.1　实验材料

实验粘土材料分别为高岭土(广西兖矿北海高岭土有限公司)、蒙脱土(上海晶纯有限公司)、膨润土(山东潍坊膨润土矿)。高岭土性能较稳定, 晶层间阳离子较少, 表面电位较高, 中值粒径为(5.22±0.10)μm; 蒙脱土和膨润土层间结合力较弱, 易发生晶格取代, 层间阳离子较多, 表面电位较低, 中值粒径分别为(24.3±0.35)和(15.30±0.28)μm。

改性粘土制备方法参照文献(俞志明等, 1994; Liu *et al*, 2016), 分别使用聚合氯化铝(PAC)和氯化铝(AC)对高岭土进行表面改性, 获得两种改性粘土, 分别标示为 PAC-MC 和 AC-MC, 中值粒径分别为(6.03±0.13)和(6.15±0.17)μm。

在指定的超声时间与功率条件下, 使用超声波细胞破碎仪(JY92-11DN, 新芝, 中国)对五种粘土进行超声改性。将高岭土、蒙脱土、膨润土超声改性后得到原土改性超声粘土, 将 PAC-MC 和 AC-MC 超声改性后得到改性粘土改性超声粘土。

本研究所用藻种为东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)、球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa*)、抑食金球藻(*Aureococcus anophagefferens*)、海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)、塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*)和米氏凯伦藻(*Karenia mikimotoi*), 由中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室提供。东海原甲藻为原甲藻, 具有鞭毛和细胞壁(陆斗定等, 2003); 球形棕囊藻为定鞭藻, 具有鞭毛和细胞壁(沈萍萍等, 2000); 抑食金球藻为海金藻, 不具有鞭毛和细胞壁(Deyoe *et al*, 1997); 海洋卡盾藻为针胞藻, 具有鞭毛不具有细胞壁(安鑫龙等, 2010); 塔玛亚历山大藻为膝沟藻, 具有鞭毛和细胞壁(Hallegraeff *et al*, 2003); 米氏凯伦藻为裸甲藻, 具有鞭毛不具有细胞壁(郭皓, 2004)。六种藻均使用 L1 培养基(Guillard *et al*, 1993), 培养温度(20±1)°C, 培养光照强度为 65μmol photons/(m^2·s), 光暗比为 12h∶12h。使用处于指数生长中后期的藻类进行实验, 此阶段的藻细胞密度较大同时活性也较好, 可更好地反映粘土对藻细胞的去除能力。其中, 东海原甲藻藻密度为4×10^5cells/mL, 球形棕囊藻藻密度为2×10^6cells/mL, 抑食金球藻藻密度为 7×10^6cells/mL, 海洋卡盾藻藻密度为 6×10^3cells/mL, 塔玛亚历山大藻藻密度为8×10^3cells/mL, 米氏凯伦藻藻密度为 8×10^3cells/mL。

1.2　实验方法

1.2.1　超声改性粘土的制备　　将粘土添加到海水中, 制备为 25g/L 的悬浮液, 对悬浮液进行超声处理, 调节超声时间和功率得到不同的超声改性粘土悬浮液, 超声时间梯度为 0、0.5、1、2、5、10、15、20、30、45、60、120min, 超声功率梯度为 0、90、180、270、360、450、540W。

1.2.2　赤潮生物去除实验　　赤潮生物去除实验于 50mL 比色管中进行, 实验设置三个平行。取 50mL 处于指数生长中后期的藻液加入到比色管中, 向其中添加一定量的粘土悬浮液, 上下颠倒摇匀, 静置 3h, 取 5mL 上层藻液使用活体荧光计(TD-700, Turner Designs, Sunnyvale, CA, USA)测量藻液荧光值, 使用荧光值计算去除效率。去除率计算公式为:

去除率(%)=(1–实验组荧光值÷对照组荧光值)×100%

绘制粘土去除率动力学曲线需分别在 1、2、3、4、5、9h 取上层藻液测量其荧光值, 计算去除效率。

1.2.3　超声改性对粘土颗粒性质的影响　　使用激光粒度仪(Mastersizer A3000, Malvern, UK)测量 1.2.1 中制备超声改性粘土的粒度分布。

使用扫描电镜(S-3400N, Hitachi, JP)观察未超声粘土与超声处理 20min 粘土的结构变化。

使用 Zeta 电位仪(Zetasizer nano ZS, Malvern, UK)分别测量超声处理 0、0.5、1、2、5、10、15min 粘土的表面电位。

2　结果与讨论

2.1　超声改性粘土去除率随时间的变化关系

本实验使用超声改性粘土进行实验, 绘制粘土去除率动力学曲线(图 1)。根据粘土去除率动力学曲线结果, 整理得出粘土的去除率稳定时间(表 1)。

去除时间达到 5h 各实验组的去除率均已达到稳定, PAC-MC 和 AC-MC 实验组去除率稳定较为快速, 相比之下高岭土实验组去除率稳定则较慢(表 1)。高岭土组去除效率的增加趋势从 1h 保持到 4h, 5h 去除率达到稳定。未超声粘土和超声粘土的去除率增加趋势相近, 稳定时间也相同。实验初期, 部分超声粘土去除率低于未超声粘土, 除此之外超声粘土去除率均高于未超声粘土。

未经过超声的 PAC-MC 和 AC-MC 的去除率稳定时间为 1h, 经过超声处理两种粘土的去除率稳定时间为 3h, 超声处理后 PAC-MC 和 AC-MC 的去除速率

降低，但对于去除藻华生物来说，3h 的反应时间仍然满足应急处置藻华的要求，所以去除率稳定时间的延长影响较小。

三个实验组中，超声粘土的去除效率均高于未超声粘土，但去除率的变化趋势基本相同，这说明超声处理对粘土的絮凝沉降速率影响较小，超声改性后的粘土仍具备快速絮凝沉降藻细胞的能力。

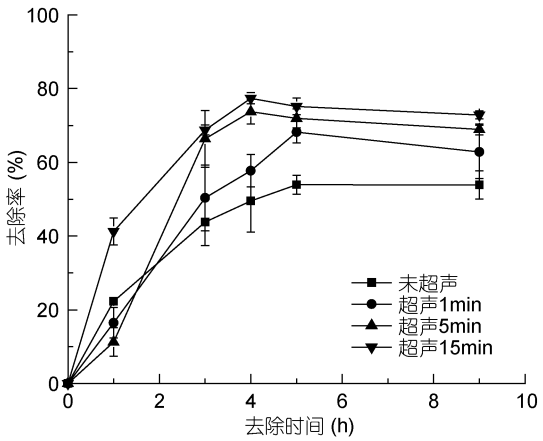


图 1 不同超声处理时长下超声改性粘土的去除率动力学变化

Fig.1 Dynamic changes of algae removal efficiency in ultrasound modified clay under different treatment time

注：所用粘土为高岭土，粘土添加浓度为 0.5g/L，实验生物为东海原甲藻

表 1 不同超声处理时长下粘土去除率达到稳定的时间

Tab.1 The time of stability in clay removal efficiency under different ultrasonic treatment time

超声处理时长 (min)	去除率稳定时间(h)		
	高岭土	AC-MC	PAC-MC
0	5	1	1
1	5	3	3
5	5	3	3
10	5	3	3
15	5	3	3

注：高岭土、PAC-MC (聚合氯化铝改性粘土)、AC-MC (氯化铝改性粘土)浓度分别为 1.0、0.5、0.25g/L，高岭土实验组实验生物为东海原甲藻，PAC-MC 和 AC-MC 实验组的实验生物为球形棕囊藻

2.2 超声改性对粘土去除率的影响

2.2.1 超声改性时间变化对不同粘土去除率的影响

经过超声处理后，五种粘土的去除效率均有所升高，并且在实验梯度内，超声时间越长，粘土的去除效率升高越明显(图 2)。高岭土经过 120min 的超声处理，去除率由 59.35%提升到 91.09%；蒙脱土经过 15min 的超声处理，由基本没有去除能力提高到 86.42%；膨润土去除率提高幅度同样显著，15min 超声处理后，膨润土由基本没有去除能力提高到 98.40%，值得注意的是仅经过 5min 超声处理膨润土的去除率就达到 98.27%；PAC-MC 经过 15min 的超声处理，去除率由 76.57%提升到 94.30%；AC-MC 经过 15min 的超声处理，去除率由 74.48%提升到 89.94%。以东海原甲藻为实验生物时，四种粘土中，膨润土的提升效果最为明显，AC-MC 的提升幅度最小。

超声改性可以有效提高粘土去除率，改性时间越长去除率提高越明显，对不同粘土的提高效果存在明显差异。超声改性 0—5min 时，粘土去除率提升较为迅速，超声改性时间超过 5min 去除率增速减缓。实验中未观测到超声时间延长粘土去除率下降的情况，即使经过 120min 的超声改性，粘土的去除率仍保持上升趋势。超声改性主要通过超声空化作用，超声处理时间越长，空化作用时间越长，改性效果越加明显。三种粘土原土去除率提升幅度均高于两种改性粘土，这在一定程度上是由于改性粘土去除率已经较高引起的。

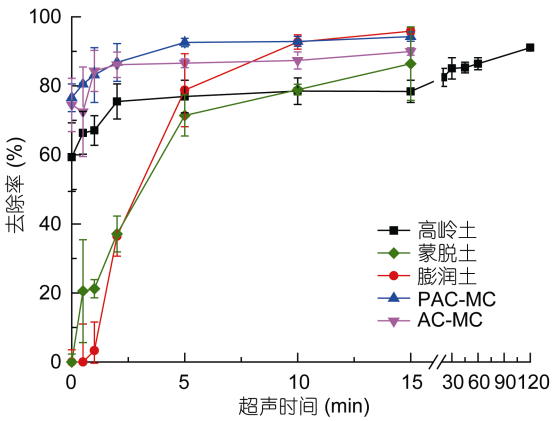


图 2 超声改性时间变化对粘土去除东海原甲藻效率的影响

Fig.2 The influence of ultrasonic modification time on the removal efficiency of clays for *Prorocentrum donghaiense*

注：高岭土、蒙脱土、膨润土、PAC-MC、AC-MC 浓度分别为 1.0、1.0、1.0、0.5、0.25g/L，实验生物为东海原甲藻，超声处理功率为 360W

2.2.2 超声改性功率变化对不同粘土去除率的影响

超声处理后的粘土去除效率增加，但并非超声功率越强粘土去除效率越高，超声功率变化对去除效率影响较小，影响幅度为 5%—15%(图 3)。不同实验组的去除效率随着超声功率的增大，大都呈现先升高

后降低的趋势，去除效率最大时的超声功率为270—450W。超声功率为 360 和 450W 时, AC-MC 和 PAC-MC 对球形棕囊藻的去除率分别达到最大值，而 PAC-MC、粘土原土和 AC-MC 对东海原甲藻的去除率最大值分别出现在 270、360、450W。

超声功率变化对粘土的去除效率影响较小，去除效率达到最大值的超声功率受粘土种类变化和实验生物变化的影响。超声功率的增大即超声声强的加强，可有效增大液体内的压力，对空化泡的崩溃时间和崩溃时最高温度产生影响，使超声空化泡的崩溃更加激烈，空化效应加强，但不能无限制地提高声强，因为最大的空化泡半径受到声压幅值的影响，声压幅值变高，空化泡就可以在声波膨胀相内增长的更大，当空化泡增长到一定程度后，在声波压缩相内空化泡来不及崩溃，空化效应减弱(王萍辉, 2003)。实验结果中，超声功率增强初期，粘土去除效率上升，这是因为超声功率增强导致空化效应加强，改性效果增加加强了粘土的去除效率；超声功率增强中后期，粘土去除率下降，这可能是由于超声功率过强，导致了空化效应减弱，改性效果减弱降低了粘土的去除效率。

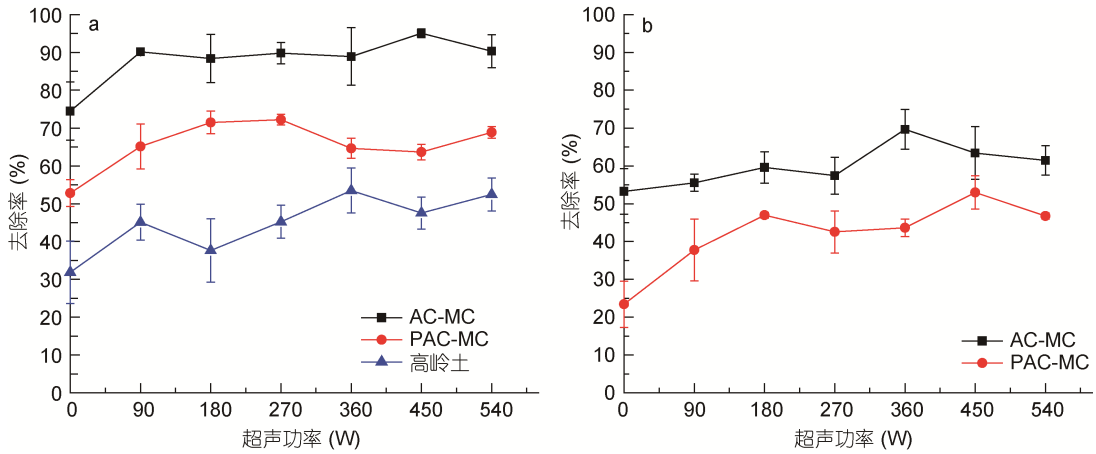


图 3　超声改性功率变化对粘土去除东海原甲藻和球形棕囊藻效率的影响

Fig.3　The influence of ultrasonic modification power on theremoval efficiency of clays for *Prorocentrum donghaiense* and *Phaeocystis globosa*

注：高岭土、PAC-MC、AC-MC 浓度分别为 0.5、0.5、0.25g/L，超声处理时间为 15min，图 a 实验生物为东海原甲藻，图 b 实验生物为球形棕囊藻

本实验通过对比超声改性粘土和未超声改性粘土的去除率，观察目标生物更换对超声改性效果的影响。

实验生物为抑食金球藻时，PAC-MC 可将46.00%的抑食金球藻去除，而超声处理后 PAC-MC 对抑食金球藻的去除率提高到 75.05%，其他四种粘土去除率基本没有变化。实验生物为球形棕囊藻时，蒙脱土、高岭土、PAC-MC 和 AC-MC 的去除率提高，PAC-MC 的提高最明显，从 30.67%提升到 50.78%。实验生物为东海原甲藻时，蒙脱土、高岭土、膨润土和 PAC-MC 的去除率提高，膨润土的提高程度最大，从去除率为 0%提高到 95.83%。实验生物为米氏凯伦藻时，高岭土、膨润土和 PAC-MC 的去除率提高，膨润土和高岭土的提升程度较高，均为 27%左右。实验生物为塔玛亚历山大藻时，经过超声处理的五种粘土去除率均有所上升，膨润土上升最为明显，从 31.76%提高到 99.43%。实验生物为海洋卡盾藻时，同样是五种粘土去除率均得到提升，其中 PAC-MC 的去除率从 54.76%提升到 89.41%，变化最为明显。

综上所述，以抑食金球藻和球形棕囊藻为实验生物时，超声改性的提升效果相对较差，对另外四种藻，超声改性后的粘土去除率提升较高，这种情况很可能是由藻细胞大小不同导致的。当藻细胞大小与粘土颗粒大小相近时，藻细胞与粘土颗粒的碰撞效率最高，当粘土颗粒比藻细胞大很多时，粘土与藻细胞的碰撞效率很低(Han *et al*, 2001)。抑食金球藻和球形棕囊藻的细胞大小均较小，所以其去除率较低，而经过超声的粘土颗粒虽然粒径减小但对碰撞效率的影响不足够明显。而其他四种藻细胞相对较大，经过超声处理后的粘土与藻细胞有较好的碰撞效率，粘土去除率得以提升。

表 2 不同超声改性粘土对几种典型藻华生物的去除效率(%)

Tab.2 Removal efficiencies of several typical red tide organisms by different ultrasonic modified clays (%)

	蒙脱土		膨润土		高岭土		PAC-MC		AC-MC	
	未超声	超声 20min	未超声	超声 20min	未超声	超声 20min	未超声	超声 20min	未超声	超声 20min
抑食金球藻	-	-	-	-	1.84	0.47	46.01	75.05	65.24	65.63
球形棕囊藻	3.04	20.50	-	-	4.14	9.97	30.76	50.48	57.72	68.45
东海原甲藻	31.87	67.70	49.48	92.08	22.16	27.90	75.74	87.57	77.78	71.17
米氏凯伦藻	67.05	57.76	55.08	78.35	27.72	54.90	47.58	54.35	91.87	82.62
塔玛亚历山大藻	71.27	86.22	31.76	99.43	87.17	98.81	99.91	99.52	98.77	98.89
海洋卡盾藻	-	24.40	-	9.20	-	29.53	54.76	89.41	78.99	82.01

注: "-"处的去除率由于实验误差或粘土影响藻细胞的自然沉降, 实验组的荧光值高于对照组的荧光值, 计算去除率为–3%— –5%, 其实际值应为 0.00%; 蒙脱土、膨润土、高岭土、PAC-MC、AC-MC 浓度均为 0.5g/L, AC-MC 浓度为 0.25g/L, 超声处理功率为 360W

2.3 超声改性对粘土颗粒性质的影响

2.3.1 超声改性对粘土粒度分布的影响 本实验通过测量粘土超声前后粒度分布的变化反映超声对粘土颗粒的影响, 分别探究了超声时间变化和功率变化对粘土颗粒的影响(图 4、图 5), 分析了粘土去除效率和粘土颗粒粒径的相关性(图 6), 并通过扫描电镜观测到粘土颗粒减小(图 7)。分别使用 D_{10}、D_{50}、D_{90} 表示样品的累计粒度分布数达到 10%、50%、90% 时所对应的粒径。

超声改性使粘土颗粒粒径减小, 并且超声时间越长, 粘土粒径减小越明显, 同时粘土的粒径分布曲线左移, 峰宽变窄, 峰值变大(图 4), 这表明粘土颗粒变小的同时也更加均匀。经 15min 超声处理, 高岭土 D_{90} 由 49.6μm 减小为 9.9μm, 膨润土 D_{90} 由 49.0μm 减小为 15.5μm, 蒙脱土 D_{90} 由 106.0μm 减小为 36.6μm。相同的超声处理条件对不同粘土颗粒的破碎程度不同, 蒙脱土的颗粒较大破碎程度较为明显, 未超声膨润土和高岭土的 D_{90} 均为 50μm 左右, 破碎之后 D_{90} 却相差 6μm, 这是由粘土材质不同导致的。

从图 7 中的蒙脱土扫描电镜图像可以明显看到超声处理前后粘土颗粒大小的差别, 超声处理前粘土颗粒粒径为 20—30μm, 并且粘土颗粒片层较厚, 小颗粒极少。经 20min 超声处理后粘土颗粒粒径为 10μm 左右, 颗粒片层厚度大大减小, 视野中存在较多粒径不大于 5μm 的小颗粒, 这一现象和粒度分布的测量结果相吻合。

超声时间改变引起的粘土颗粒大小变化明显, 超声功率改变对粘土颗粒大小的影响并不明显(图 5)。超声功率由 0 增大到 180W 时粘土的 D_{90} 由 18.3μm 减小到 15.2μm; 而超声功率从 180W 变化到 540W 时, 粘土的 D_{90} 在 15.2—15.6μm 的范围内波动, 变化很小。由图 5 的粒度分布局部放大图也可以看出, 不同超声功率的粒度分布十分接近。

通过 SPSS 分析发现, 超声改性粘土的去除率与 D_{90}、D_{50}、D_{10} 之间均存在明显相关性, P 值分别为 0.0027、0.0007、0.0007, 均小于 0.05。由图 6 可知, 超声改性粘土的去除率与粘土颗粒粒径显著负相关, 去除率与 D_{90}、D_{50}、D_{10} 的 R^2 分别为 0.875、0.98、0.978, 均大于 0.8。

综上所述, 超声改性可有效降低粘土颗粒大小, 并且改性时间越长粘土颗粒粒径减小越明显, 而超声功率的改变对粘土颗粒粒径影响较小, 功率增大到一定程度后, 粘土颗粒粒径基本不变, 超声改性粘土的颗粒粒径与粘土去除率存在显著负相关。

2.3.2 超声改性对粘土表面电位的影响 粘土经超声改性后, 表面电位呈现上升趋势(图 8)。未超声的粘土表面电位为–23.14mV, 经过超声改性后表面电位逐渐上升, 15min 超声处理后, 粘土表面电位上升为–17.68mV。经 SPSS 分析可知, 膨润土表面电位与去除率存在显著正相关(R^2=0.852, P=0.0316)。超声改性通过超声空化作用实现, 超声空化不仅具有可以将颗粒破碎的机械效应, 还具有热效应和化学效应, 超声改性对粘土表面电位的提高便可能是通过这两种效应实现的。Yu 等(1994, 1995)发现, 粘土表面正电性和其对藻细胞的去除效率之间具有较好的相关性(R^2＞0.81), 其他研究也证明了这一点(邱丽霞等, 2017)。本研究中, 经过超声改性的粘土表面负电性降低, 虽仍为负电位, 但可以降低粘土颗粒与藻细胞间的静电斥力, 有利于提高粘土的去除效率, 实验结果与上述文献相一致。

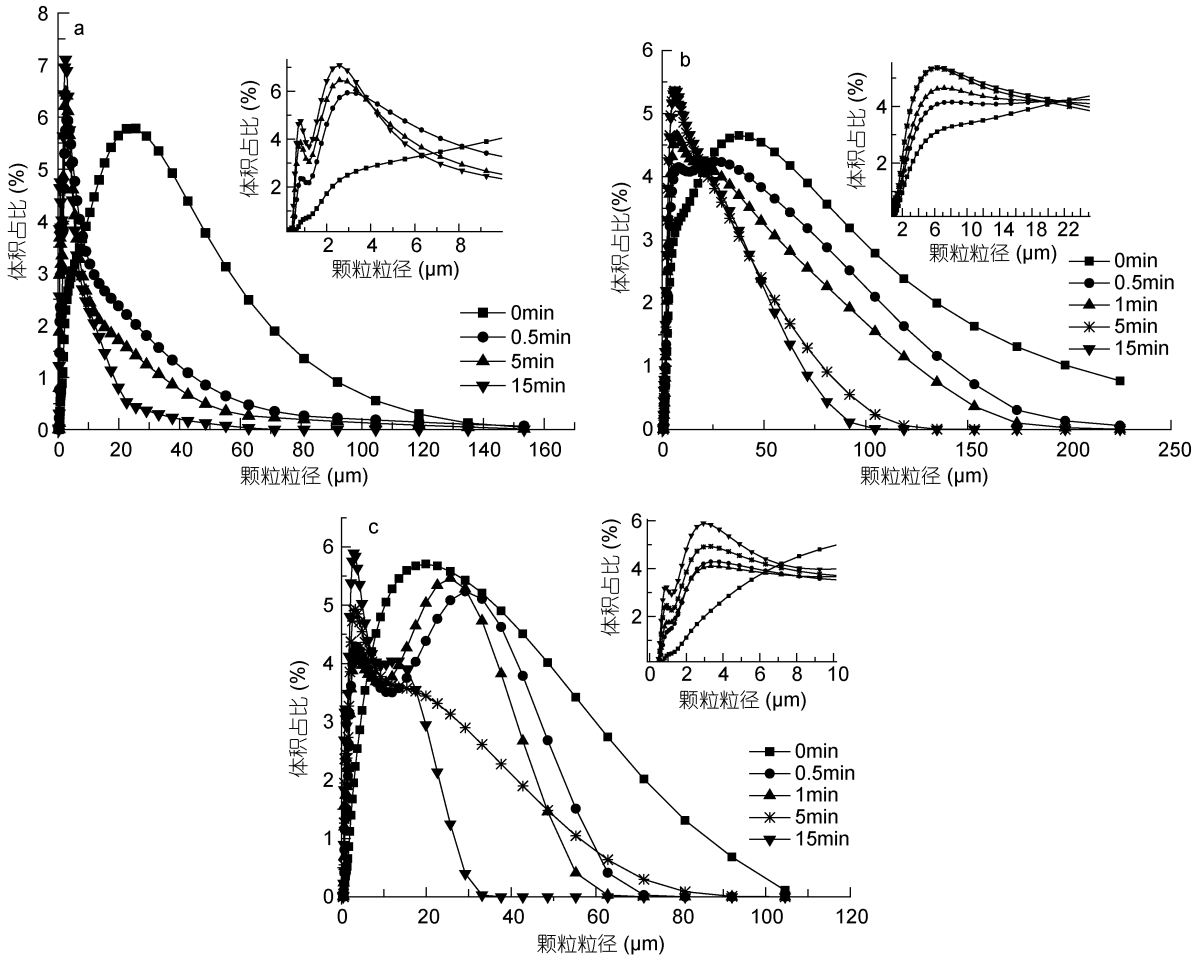


图 4　超声时间变化对粘土粒度分布的影响

Fig.4　Effect of ultrasonic time on clay particle size distribution

注：图 a、b、c 使用粘土分别为高岭土、蒙脱土和膨润土，超声功率为 360W，右上角小图为局部放大图像

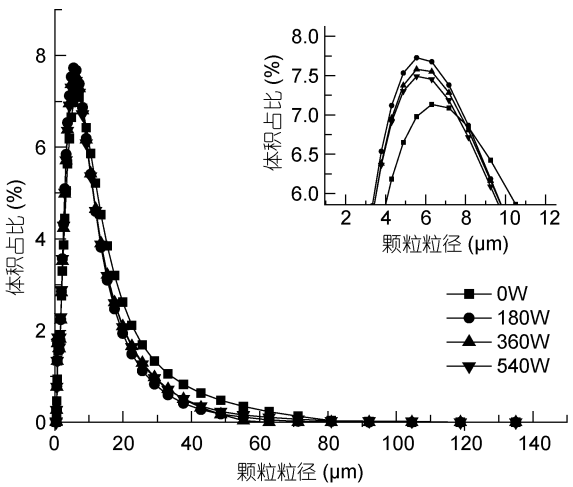


图 5　超声功率变化对粘土粒度分布和颗粒直径的影响

Fig.5　Effect of ultrasonic power on clay particle size distribution

注：粘土为高岭土，超声时间为 15min，右上角小图为局部放大图像

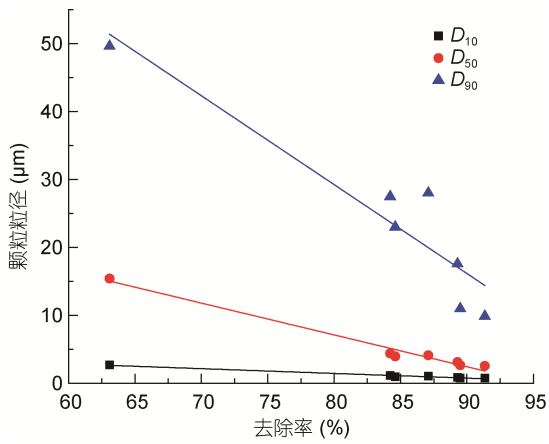


图 6　超声改性粘土去除率与颗粒粒径相关性

Fig.6　Correlation between ultrasonic modified clay removal efficiency and the particle size

注：图中使用粘土为高岭土

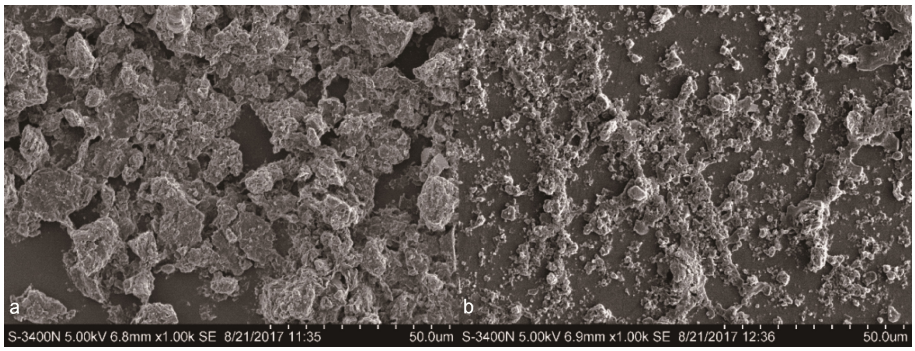


图 7 蒙脱土扫描电镜图
Fig.7 The SEM picture of montmorillonite
注: a. 未超声土样; b. 超声处理 20 min 土样

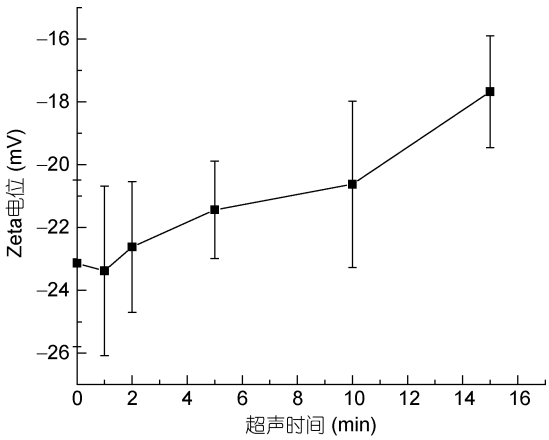


图 8 超声时间变化对粘土表面电位的影响
Fig.8 Effect of ultrasonic time on distribution of clay surface potential
注: 粘土为膨润土, 超声功率为 360W

3 结论

(1) 超声改性可以提高粘土去除藻华生物的效率, 但对不同粘土的提升效果存在差异;

(2) 超声改性效果受到超声时间与超声功率变化的影响, 超声改性时间越长, 改性效果越好, 超声功率增大仅在一定范围内增强改性效果, 功率提高到一定值后, 超声功率增大反而减弱改性效果;

(3) 超声改性会引起粘土粒度分布的变化, 粘土颗粒粒径减小, 粒度分布集中, 颗粒更加均匀, 并且粘土颗粒粒径与其去除率存在显著负相关关系;

(4) 超声改性可降低粘土负电性, 降低粘土颗粒与藻细胞之间的静电斥力, 有利于提高粘土对藻细胞的去除效率。

参 考 文 献

王 群, 王 林, 王静超等, 2014. 超声改性沸石去除微污染原水中氨氮的研究. 中国给水排水, 30(15): 66—69

王萍辉, 2003. 超声空化影响因素. 河北理工学院学报, 25(4): 154—161

安鑫龙, 么 强, 李雪梅, 2010. 赤潮微藻海洋卡盾藻研究. 安徽农业科学, 38(32): 18281, 18283

吴 萍, 俞志明, 杨桂朋等, 2006. 新型表面活性剂改性粘土去除赤潮藻研究. 海洋与湖沼, 37(6): 511—516

邱丽霞, 俞志明, 曹西华等, 2017. 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. 海洋与湖沼, 48(5): 982—989

应崇福, 安 宇, 2002. 声空化气泡内部的高温和高压分布. 中国科学(A 辑), 32(4): 305—313

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

陈艳容, 李浩杰, 杨仲卿等, 2015. 超声改性的 CuO/Al_2O_3-MgO 催化剂结构及其超低浓度甲烷催化燃烧性能. 燃料化学学报, 43(1): 122—128

俞志明, 邹景忠, 马锡年, 1994. 一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法. 海洋与湖沼, 25(2): 226—232

秦 炜, 原永辉, 戴猷元等, 1995. 超声场对化工分离过程的强化. 化工进展, 34(1): 1—5

郭 皓, 2004. 中国近海赤潮生物图谱. 北京: 海洋出版社, 67

曹西华, 俞志明, 2003. 有机改性粘土去除有害赤潮藻的研究. 应用生态学报, 14(7): 1169—1172

樊 平, 杨维东, 李宏业等, 2011. 季铵盐改性黏土对铜绿微囊藻的去除研究. 环境科学与技术, 34(11): 91—94

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 Manage, 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

Brujan E A, Ikeda T, Matsumoto Y, 2008. On the pressure of cavitation bubbles. Experimental Thermal and Fluid Science, 32(5): 1188—1191

Deyoe H R, Stockwell D A, Biolagare R R *et al*, 1997. Description and characterization of the algal species *Aureoumbra lagunensis* gen. et sp. nov. and referral of *Aureoumbra* and *Aureococcus* to the Pelagophyceae. Journal of Phycology, 33(6): 1042—1048

Guillard R R L, Hargraves P E, 1993. Stichochrysis immobilis is a diatom, not a chrysophyte. Phycologia, 32(3): 234—236

Hallegraeff G M, Anderson D M, Cembella A D, 2003. Manual on Harmful Marine Microalgae. Paris: UNESCO, 283—309

Han M Y, Kim W, 2001. A theoretical consideration of algae removal with clays. Microchemical Journal, 68(2—3): 157—161

Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q *et al*, 2001. Ultrasonic modification of aramid fiber-epoxy interface. Journal of Applied Polymer Science, 81(11): 2764—2768

Liu Y, Cao X H, Yu Z M *et al*, 2016. Controlling harmful algae blooms using aluminum-modified clay. Marine Pollution Bulletin, 103(1—2): 211—219

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

Vlasov S I, Ovsyannikov A V, Zaveryukhin B N, 2009. Effect of ultrasonic treatment on the generation characteristics of a semiconductor-glass interface. Technical Physics Letters, 35(4): 312—314

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

EFFECT OF ULTRASONIC MODIFICATION OF DIFFERENT CLAYS ON ALGAE REMOVAL EFFICIENCY

JIANG Wen-Bin[1, 2, 3], YU Zhi-Ming[1, 2, 3], CAO Xi-Hua[1, 2], QIU Li-Xia[1, 2, 3], SONG Xiu-Xian[1, 2, 3]

(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*)

Abstract The clay surface modification is to improve the efficiency of harmful algal blooms flocculation with modified clay. We studied the effect of ultrasonic modification of clays on algae removal. We compared the changes of clay particle properties before and after ultrasonic treatment in particle size distribution, SEM images, and surface potentials, and discussed the mechanism. Ultrasound modification could reduce the particle size of the clay; the longer the ultrasonic time, the smaller the particle size. The particle size distribution of the clay after ultrasonic treatment was concentrated, the particles became evener, and prolonged sonicating time could effectively enhance the synergistic effect. Meanwhile, after ultrasonic modification, the negative electricity of the clay particles became weaker, which reduced the electrostatic repulsion between the clay particles and the surface negatively charged algal cells, thus improving the flocculation removal ability of the clay on the algal cells. This method could enhance the removal algae efficiency of clays, and provide a reference for enhancing the removal ability of modified clay.

Key words clay; ultrasonic modification; harmful algal bloom; disposal efficiency