

改性植物单宁絮凝剂的除藻性能及其生态毒理学评估

侯俊^{1,2},赵骁^{1,2},杨梓俊^{1,2},徐晓^{1,2},尤国祥^{1,2},吴军^{1,2},苗令占^{1,2},
王子轩³,程成³,魏建建³

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院,江苏南京 210098; 3. 江苏省环境工程技术有限公司,江苏南京 210019)

摘要:为了研究铵化改性植物单宁在水华水体净化中的应用潜力,制备了铵化改性植物单宁絮凝剂(modified tannin, MT),研究其除藻性能,并对其进行了生态毒理学评估。结果表明,在 30 mg/L 质量浓度下,MT 对蓝藻的去除率达 91.4%,对氨氮和总磷的去除率分别为 65.35%和 90.53%;斑马鱼在急性毒性试验中无死亡现象,96 h LC₅₀ 大于 120 mg/L,表明 MT 为低生物毒性;在亚慢性毒性试验中,暴露于 MT 的幼鱼生长发育指标(心率、孵化率、存活率、体长和畸形率)与对照组无显著差异;行为分析结果表明,暴露期及恢复期的幼鱼游泳能力和行为未发生改变,MT 对斑马鱼幼鱼的神经系统没有造成不良影响;生物可降解性试验表明 MT 在 28 d 内降解率达到 91%,远高于传统絮凝剂如聚丙烯酰胺(PAM)的 35%,表现出更高的生物降解性。

关键词:铵化改性植物单宁;除藻性能;生态毒理学;斑马鱼;生物降解性;生态友好型
中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2025)01-0170-08

Algae removal efficiency and ecotoxicological evaluation of modified plant tannin flocculant//HOU Jun^{1,2}, ZHAO Xiao^{1,2}, YANG Zijun^{1,2}, XU Xiao^{1,2}, YOU Guoxiang^{1,2}, WU Jun^{1,2}, MIAO Lingzhan^{1,2}, WANG Zixuan³, CHENG Cheng³, WEI Jianjian³ (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Jiangsu Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: In order to study the application potential of ammoniated modified plant tannins in the purification of bloom water, the ammoniated plant tannin flocculant (modified tannin, MT) was synthesized to investigate its algae removal efficiency and its ecotoxicology. At a concentration of 30 mg/L, MT achieved a removal rate of 91.4% for blue-green algae, and 65.35% and 90.53% for ammonia nitrogen and total phosphorus, respectively. In acute toxicity experiments with zebrafish, no mortality was observed, with 96 h LC₅₀ > 120 mg/L, indicating its low biotoxicity. Subchronic toxicity experiments showed that growth and development indicators (heart rate, hatching rate, survival rate, body length, and deformity rate) for zebrafish larvae exposed to MT were not significantly different from the control group. Further behavioral analysis also demonstrated that the swimming abilities and behaviors of larvae during the exposure and recovery phases remained unchanged, indicating that MT did not adversely affect the nervous system of zebrafish larvae. Additionally, biodegradability tests showed that the modified plant tannin flocculant had a degradation rate of 91% within 28 days, significantly higher than traditional flocculants like polyacrylamide (PAM), which only achieved 35%, showcasing its superior biodegradability.

Key words: ammoniated modified plant tannin; algae removal efficiency; ecotoxicology; zebrafish; biodegradability; eco-friendliness

湖泊水库中藻类大量繁殖形成的水华会造成生态灾害,危及饮水安全和人类健康^[1]。化学絮凝是目前应用最广泛的藻华治理方法之一,在高藻水体治理中具有成本低、效果好、见效快和操作简单等显著优势^[2-5]。化学絮凝剂的主要种类有:①无机絮凝剂。目前使用量较大,如硫酸铁、聚合氯化铝等,但

基金项目:国家自然科学基金项目(52370164;U23A2058);江苏省重点研发计划项目(BE2022834);江苏省环保集团科技研发项目(JSEP-TZ-2022-1005-RE)

作者简介:侯俊(1979—),男,教授,博士,主要从事河湖水水质改善理论与技术研究。E-mail:hjy_hj@hhu.edu.cn

通信作者:杨梓俊(1994—),男,助理研究员,博士,主要从事河湖水水质改善理论与技术研究。E-mail:hhuyzj079@163.com

铁系絮凝剂储存难且不稳定,易产生氢氧化铁沉淀,而残留的铁离子会影响水体色度^[6];铝系絮凝剂造成的铝残留具有金属毒性,会危害人体神经系统^[7]。②合成有机高分子絮凝剂。如聚丙烯酰胺,投加剂量低,处理范围广,但残留的合成单体对水生生物具有高度毒性且难以降解^[8]。

植物单宁是植物体普遍存在的次级代谢产物,广泛分布于自然界中,是仅次于纤维素、半纤维素和木质素的第四大林副产品。植物单宁具有的特殊多酚羟基结构和可生物降解性使其成为开发生态友好型絮凝材料、替代金属基控藻材料的潜在基材,在藻华治理等领域有着很好的应用前景^[9]。通过曼尼希反应将氨基引入植物单宁的化学结构中,可以合成具有黄酮类结构的改性植物单宁絮凝剂(tanfloc)^[10]。这种改性不仅提高了植物单宁的絮凝能力,还增强了其在水体中的稳定性和生物相容性。改性植物单宁絮凝剂作为一种新型絮凝材料,当前对其化学性质和处理效率^[11-13]的研究较多,但缺少关于毒性效应及环境友好性的相关文献,限制了改性植物单宁絮凝剂在实际应用中的推广。

斑马鱼(*Danio rerio*)作为一种小型淡水鱼类,具有生命周期短、繁殖能力强、易于饲养等优点^[14-16],其胚胎发育过程相对简单,对环境敏感且易于观察和分析,已广泛用作毒理学研究和环境监测的模式生物^[17]。本文制备了铵化改性植物单宁絮凝剂(modified tannin,MT),考察其对蓝藻水样的絮凝性能;同时,以斑马鱼作为模式生物,系统评估了不同浓度下铵化改性植物单宁絮凝剂的急性毒性及其对胚胎生长发育的影响,利用经济合作与发展组织(OECD)标准方法评价了其生物的可降解性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 MT制备

先将二甲胺与甲醛按1:2在三颈烧瓶混合2 h,温度为80℃。加入黑荆树单宁栲胶,原料比控制在栲胶与二甲胺、甲醛之比为1:2:4,加0.03%冰醋酸催化,混合溶液搅拌3 h后9 000 rpm离心分离,取上清液先后进行旋转蒸发浓缩以及喷雾干燥,得到MT粉末,样品保存于干燥的环境中。向去离子水中溶解一定量的MT并使用磁力搅拌器在250 rpm转速下搅拌30 min得到10 g/L储备液。

1.1.2 藻种培养

将BG-11培养基于120℃高压灭菌30 min后,接种铜绿微囊藻FACHB-905(中国科学院淡水藻种库)。培养条件为:(25±1)℃、2 000 lx照度、

12 h/12 h的明/暗光周期。培养12 d至对数期(logarithmic phase)作为试验用藻^[18]。

1.1.3 试验动物

试验鱼为AB品系野生型斑马鱼成鱼,购自南京市一树梨花生物科技有限公司,体长为(2.8±0.2) cm,体重(0.35±0.03) g。斑马鱼在除氯自来水中驯养48 h后,7 d内死亡率为6.6%,继续驯养7 d^[19]。每天饲喂2次丰年虾(自孵育),直至试验前停止喂食。养殖光周期为14 h/10 h(光/暗),每天更换1/3除氯自来水。

1.1.4 配种及胚胎的收集

试验前一晚将雌雄斑马鱼以1:2的比例配对,置于设有隔板的交配缸中。次日光照后移除隔板,30 min内交配产卵。将受精卵收集在顶置光源LED光照培养箱中培养,温度为(28±1)℃,光暗周期为14 h/10 h。在MT溶液暴露5 d后,每天给斑马鱼幼鱼喂食两次开口饲料(南京市一树梨花生物科技有限公司),并在与胚胎培养相同的光照和温度条件下饲养。

1.2 絮凝试验设计

取500 mL对数期藻液于烧杯,烧杯预设MT,MT投加量梯度设置为:0、10、20、30、40、50、60 mg/L,放于六联搅拌器(ZR4-6,深圳市中润水科技发展有限公司)300 r/min快速搅拌5 min、50 r/min慢速搅拌10 min后静置,于液面下2 cm取样。测定絮凝前后OD₆₈₀、Zeta电位、氨氮和总磷,并计算蓝藻去除率:

$$R_E = \frac{\rho_{OD0} - \rho_{OD1}}{\rho_{OD0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_E 为蓝藻去除率; ρ_{OD0} 为680 nm下的初始光密度; ρ_{OD1} 为680 nm下的上清液光密度。

氨氮、总磷质量浓度分别按照《水和废水监测分析方法》^[20],用纳氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法测定。

1.3 急性毒性试验设计

根据预试验结果,将斑马鱼成鱼暴露于质量浓度分别为0、10、20、40、80、120 mg/L的MT溶液中,暴露方式为水体接触暴露,每个饲养缸中含2.5 L药液和10条成鱼,每个质量浓度设3个重复,每24 h更换一次药液,在24、48、72、96 h后检查试验鱼的情况,观察并记录死鱼数量后,将死鱼移出饲养缸。同时记录试验鱼的异常表现,如平衡失调、游泳和呼吸功能减弱和褪色等。

1.4 生长发育毒性试验设计

试验包括MT溶液的暴露期(5 d)和恢复期(20 d)两个阶段。在暴露期,随机选取健康胚胎置

于六孔板,每孔填充 20 mL 不同质量浓度(10、20、40、80、120 mg/L)的絮凝剂溶液进行暴露,空白对照组只含胚胎培养液。每个处理组设 3 个重复,每个重复含 120 个胚胎,试验持续到 120 hpf(受精后小时数, hours post-fertilization),每日更换暴露溶液。在恢复期,将一半存活的幼鱼转移到无絮凝剂的脱氯自来水中,持续 20 d,每日更换 1/3 水量。

a. 暴露期:在胚胎的 48、72、96、120 hpf 后分别记录斑马鱼的心率、孵化率、存活率、畸形率和体长等生长指标^[21]。每个处理组选取 6 个胚胎进行记录。

b. 恢复期:使用动物行为分析系统(Video Track, ViewPoint 公司,法国)评估斑马鱼幼鱼的运动能力,试验在恢复期第 0 天、第 5 天和第 20 天进行。试验全程保持安静,无噪声干扰。从各处理组随机选取一条幼鱼,置于 24 孔板中适应 10 min,记录其在 15 min 光照下的游泳活动情况,并利用得到的数据计算幼鱼游泳的平均速度、最大速度及低活性时间占比,每组重复 24 次。

1.5 生物可降解性试验

OECD-301B 快速生物降解法采用 28 d 的 CO₂ 产量作为测试指标,设立多组试验,包括空白对照组、内源呼吸组、两个对比组及 3 个待测组。空白对照组用来测量背景 CO₂ 值。活性污泥质量浓度在 1~30 mg/L(干重)范围内。持续以 100 mL/min 的速率通入无 CO₂ 空气,微生物以添加的受试物为唯一碳源(待测物和对比物的添加量均为 20 mg/L(以 C 计)),其产生的 CO₂ 由 Ba(OH)₂ 溶液吸收并每两天测定一次^[22]。根据受试物完全降解所能产生的理论 CO₂ 量,计算受试物的降解率^[23]:

$$R_c = \frac{12G_c}{I_c} \times 100\% \tag{2}$$

式中: R_c 为测试生物降解率; G_c 为降解过程中 CO₂ 产生量, mol/L; I_c 为待测物的 TOC 初始质量浓度, mg/L。

1.6 数据分析

使用 SPSS v. 26.0 (IBM Analytics, Armonk, Nwe York, USA)对数据进行单因素方差分析。数据均以平均值±标准差(SD)表示。使用 Levene 检验对数据方差齐性进行检验,采用独立样本 t 检验分析两组之间的数据。 $P<0.05$ 表示具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 絮凝剂絮凝性能

图 1(a) 为不同 MT 投加量对蓝藻的去除率和 Zeta 电位的影响。在投加量为 30 mg/L 时,蓝藻的去除率高达 91.4%,而 Zeta 电位接近于 0,表明此时

藻细胞的表面电荷趋于中和,带正电荷的 MT 与负电性藻细胞相互靠近,MT 逐渐中和藻细胞的负电荷并附着在藻细胞表面使得颗粒能够相互靠近并形成絮团,表明电中和是此时絮凝除藻的主要机制^[24]。当投加量增加至 60 mg/L, Zeta 电位发生逆转,可能是因为过量的 MT 导致藻细胞表面产生过量的正电荷,此时蓝藻的去除率仍在 95% 以上,这可以通过吸附架桥作用解释。Wang 等^[25]研究了胺甲基化和季铵盐化两种改性植物单宁絮凝剂除藻机制,结果表明,电中和作用不是唯一机理,架桥作用也发挥了重要作用。

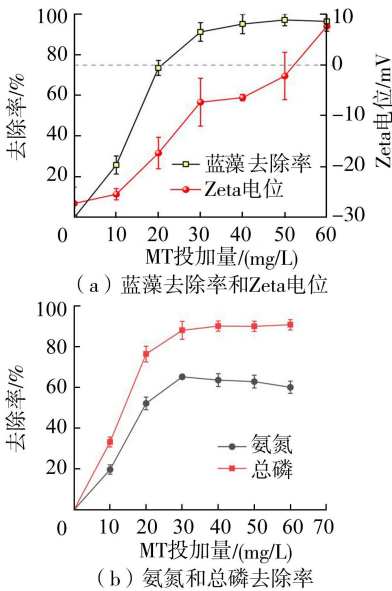


图 1 不同投加量 MT 对蓝藻去除的影响
Fig.1 Effect of different dosages of MT flocculant on removal of cyanobacteria

由图 1(b) 可以看到,随着投加量的增加,氨氮和总磷的去除效率起初迅速提升,随后逐渐趋于平稳。在 30 mg/L 剂量下,总磷去除率可达 90.53%,氨氮去除率可达 65.35%。

磷主要以磷酸盐的形式存在于水中,絮凝剂中含有的阳离子能够与磷酸盐离子形成沉淀,这些沉淀随着絮团一起沉降,从而实现磷的有效去除。

对于氨氮,MT 表面含有大量可以与氨反应的活性位点,这些位点可以吸附溶解性的氨并将其固定在絮团中^[26]。

赵莉莉等^[27]对比了聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)和聚合硫酸铝铁(PAFS)3 种絮凝剂去除水体中藻类和浊度的效果,PAC 效果最好,27 mg/L 投加量下除藻率与除浊率分别为 87.46% 和 92.74%,并达到最大值,继续投加除藻率与除浊率反而下降;添加助凝剂 PAM 2 mg/L 和 PAC 联用,除藻率和除浊率最高分别至 91.93% 和 98.1%。可

以看到,MT 絮凝剂与传统絮凝剂相比,不仅絮凝性能优越,可高效去除水体中的蓝藻细胞,还有助于去除营养盐并提高水质,降低水体富营养化风险。

2.2 絮凝剂毒理学评估结果

2.2.1 急性毒性试验结果

试验期间各组 pH 值、溶解氧、总硬度和温度均满足 GB/T 27861—2011《化学品 鱼类急性毒性试验》中试验用水的各项指标规定 (pH 值为 7.25~8.26,溶解氧为 5.79~8.39 mg/L,总硬度为 113~124 mg/L(以 CaCO₃ 计),温度为 22.3~25.6℃)。

试验鱼 96 h 在各个梯度质量浓度中均无死亡现象(图 2),也没有延迟性死亡发生,游泳情况正常,无颜色变浅现象,96 h LC₅₀ 大于 120 mg/L。依据 GB30000.28—2013《化学品分类和标签规范 第 28 部分:对水生环境的危害》,96 h LC₅₀ 大于 100 mg/L 的受试物属于低毒或无毒;此外,该试验使用 10 尾鱼,没有 1 尾鱼死亡,根据二项式理论^[28],该物质低毒或无毒的概率为 99.9%。因此可以得到初步结论,铵化改性植物单宁絮凝剂在急性毒性试验中,浓度范围内对斑马鱼表现出低毒性或无毒性,毒性低于商业絮凝剂。如 PAM 的单体丙烯酰胺 (AM) 被认为具有神经毒性,可以通过皮肤吸收,对动物和人类都可能造成危害,并伴有一定的致癌风险。

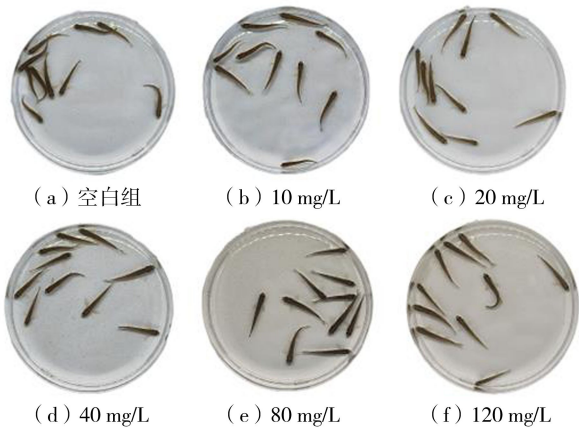


图 2 不同 MT 质量浓度下的 96 h 急性毒性试验结果
Fig.2 Results of 96 h acute toxicity test under different MT mass concentrations

美国环保署 (United States Environmental Protection Agency, EPA) 规定 PAM 用作絮凝剂和助凝剂时,最大使用量为 1 mg/L,未反应单体 AM 残留不超过 0.05%^[29],且大规模应用可能会造成较大的环境安全风险。易诚等^[30]利用发光细菌法检测 PAC、PAM 和壳聚糖的生物毒性,发现 3 种絮凝剂的 15 min EC₅₀ 值从大到小为 PAM、壳聚糖、PAC,其中 PAM 的毒性效应最大。此外,铝盐絮凝剂 (PAC、AlCl₃ 等) 是饮用水处理中极为有效的一类絮凝剂。

但铝元素进入人体后参与生物化学反应,能置换人体内必需的营养元素和微量元素,这些元素的流失或沉积,可能破坏人体各部位的正常生理功能,进而引发老年痴呆、铝性贫血等中毒病症^[31]。崔国祯等^[32]研究发现,在 0.05 mg/L AlCl₃ 溶液暴露下,斑马鱼幼鱼表现出运动轨迹紊乱和速度减慢现象,头部区域 ROS 水平显著增加;转录组学分析表明,AlCl₃ 对斑马鱼有神经毒性,Neurogenin 1 等 19 个与退行性神经疾病相关的基因表达发生显著变化,且富集在 MAPK 信号通路。

本文 30 mg/L 的 MT 投加即可去除蓝藻 91.4%,氨氮和总磷的去除率分别达到 65.35% 和 90.53%,但投加量远低于急性毒性试验设置的上限。这将有助于为 MT 治理水华水体的安全用量和水环境生态风险评估提供科学依据。

2.2.2 对斑马鱼生长发育的影响

已有研究^[33]指出,即使在标准的急性、毒性测试中对斑马鱼表现出低毒性或无毒性的物质,在生物体内积累后,可能对斑马鱼特别是生长发育或神经系统方面产生负面影响。氟苯达唑 (flubendazole, FBZ) 由于其高效的抗寄生虫活性和相对安全性,是公认的抗寄生虫有效药物,广泛应用于人类、家禽和宠物^[34]。但在 Kim 等^[35]的研究中发现,FBZ 暴露会导致斑马鱼胚胎存活率、孵化率下降,以及发育异常,如体长、头部大小和眼睛大小的减小。FBZ 会诱导大脑区域的细胞凋亡和脊髓运动神经元的轴突病变。此外,某些低剂量的重金属如锑 (Sb) 可能不会立即引起斑马鱼的死亡,但可以通过影响神经递质系统和氧化应激,从而改变斑马鱼行为,表现为自主运动频率降低、对触摸反应的延迟和运动距离缩短等^[36],因此应强调低毒性物质对生物慢性亚致死效应的重要性。

如图 3(a)~(d) 所示 (不同字母表示存在显著性差异 ($P < 0.05$)), 各梯度质量浓度的 MT 与对照组相比,斑马鱼胚胎的孵化率以及幼鱼的心率、存活率、体长和致畸率均无显著性差异 ($P > 0.05$), 72 hpf 胚胎孵化率除 80 mg/L 试验组略低外,其余试验组均在 85% 以上,且无显著性差异。80、120 mg/L 高剂量试验组 48 hpf 幼鱼心跳维持在 148~160 次/min,与低剂量对比无统计学差异;72 hpf 幼鱼存活率也没有显著变化,均在 85% 左右;幼鱼体长均处于正常范围 (2.8 ± 0.2) cm,所有处理组鱼类状况比较健康,致畸率低于 13% (11%~13%)。图 4 中,与对照组相比,72 h 幼鱼心脏形态均保持相似,心脏和心房清晰可见,未观察到明显的心包水肿现

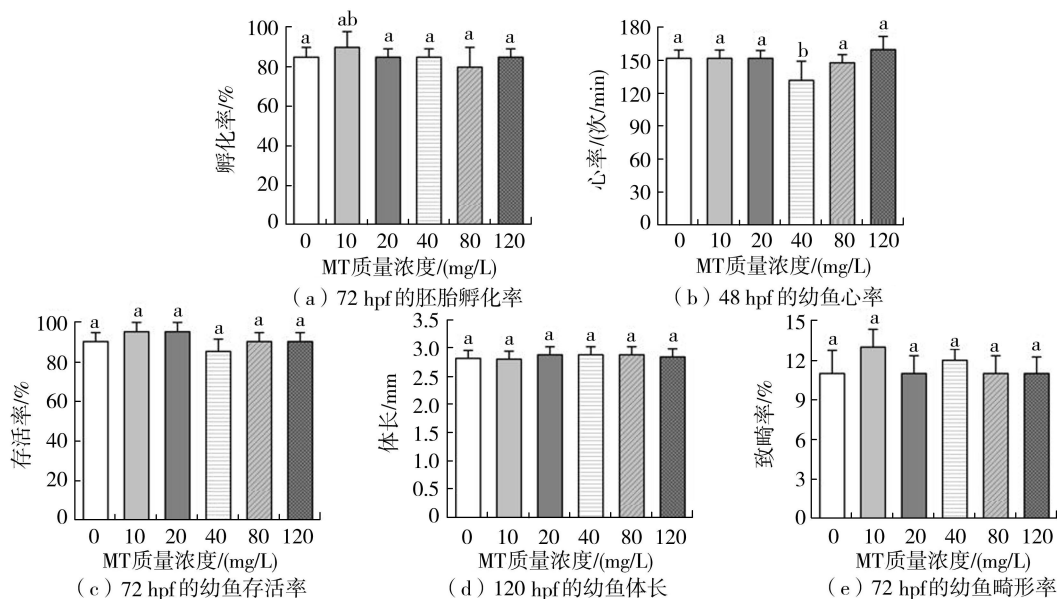


图 3 MT 对不同阶段斑马鱼幼鱼的影响

Fig. 3 Effects of MT flocculant on zebrafish larvae at various stages

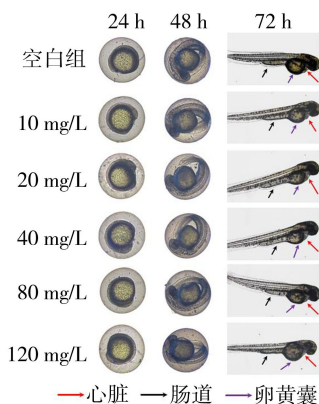


图 4 斑马鱼胚胎暴露于不同 MT 质量浓度不同时期的形态

Fig. 4 Morphology of zebrafish embryos exposed to MT solutions of different mass concentrations at various time points

象;肠腔清晰可见,胃肠道发育正常;卵黄颗粒清晰可见,大小无明显区别,表明吸收利用率均处于正常状态,且身体颜色未出现明显变化。虽然 MT 暴露下对斑马鱼未造成明显的生长发育抑制(图 4),但

是仍有必要探究 MT 暴露是否会对幼鱼产生一些亚致死性影响,包括运动活性和行为改变等方面。

2.2.3 对斑马鱼运动能力和行为的影响

运动行为是评估目标化合物对斑马鱼毒性的敏感指标^[16,37-38]。与对照组相比,即使暴露于更高质量浓度的 MT 溶液中,幼鱼在六孔板孔中部区域游泳的倾向以及在边缘的轨迹频率都与对照组保持一致(图 5),表明在所测试的质量浓度范围内,MT 对斑马鱼幼鱼的运动行为没有产生显著影响。

此外,斑马鱼幼鱼运动能力的变化可以直接反映化合物的神经毒性,因为其涉及神经系统的完整性和功能性^[37]。进一步分析表明,与对照组相比,暴露于 MT 的斑马鱼在平均和最大速度等运动参数上没有显著差异(图 6,图中不同字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)),低活性时间的占比也没有显著增加,进一步说明在试验条件下 MT 对斑马鱼幼鱼的神经系统没有造成不良影响。

在恢复试验中,斑马鱼幼鱼在清水中恢复 20 d

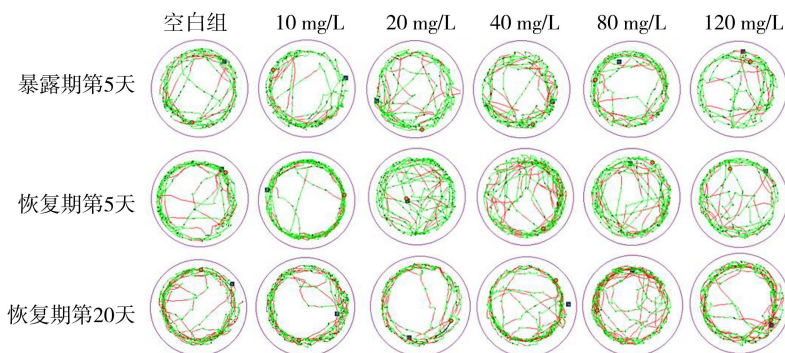


图 5 斑马鱼幼鱼的运动轨迹

Fig. 5 Movement trajectory of zebrafish larvae

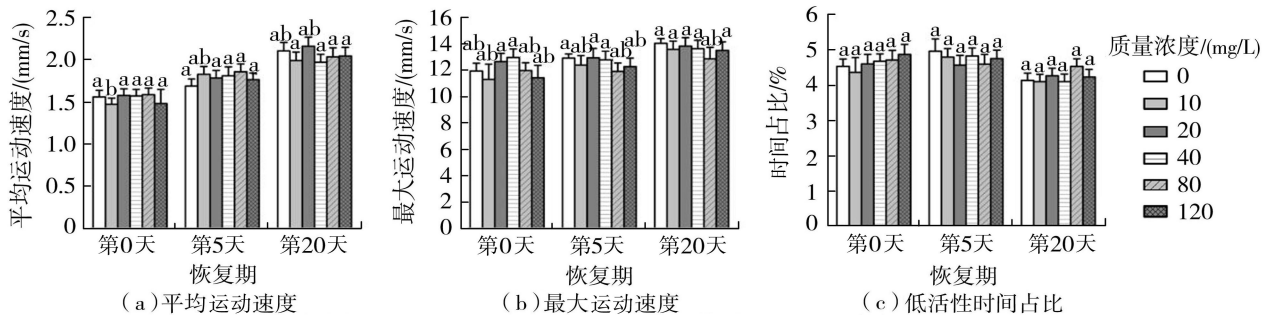


图6 斑马鱼幼鱼在光照条件下的运动行为

Fig. 6 Movement behaviors of zebrafish larvae under light condition

后,平均速度在 2.1~1.47 mm/s 之间,最大速度为 11.3~14.1 mm/s,低活性占比 4.1%~5.0%,没有观察到从 MT 暴露中恢复的斑马鱼运动能力有显著差异 ($P > 0.05$)。观察结果表明,MT 不仅在短期内安全,而且在长期也不会对斑马鱼幼鱼的运动能力和行为造成影响,表现出 MT 良好的生态友好性。

2.3 生物可降解性

MT 与 PAM 均在添加量为 20 mg/L (以 C 计) 的条件下,以活性污泥为接种微生物,采用 OECD-301B 法对 3 种絮凝剂的生物降解性进行评价对比。试验所测得 MT 絮凝剂、PAM 絮凝剂、醋酸钠 (SAT) 及内源呼吸的 PCD 曲线如图 7 所示。

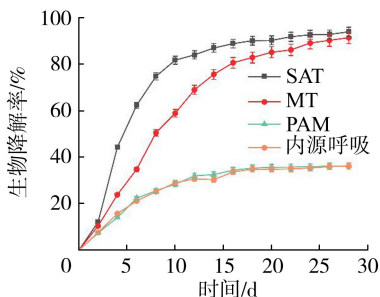


图7 MT、PAM、醋酸钠 (SAT) 及内源呼吸的 PCD 曲线受试物降解率

Fig. 7 Degradation rates of substances in PCD curves for MT flocculant, PAM flocculant, sodium acetate (SAT), and endogenous respiration

该试验中, SAT 的实际降解率达 94%, 表明所测数据有较高的可靠性、准确性^[39]。由图 7 可知, MT 的 PCD 曲线一开始就位于内源呼吸之上, 该曲线在前 14 天增长迅速, 第 16 天后增长缓慢, 但随着时间的增长, 仍呈现不断上升的趋势, 表明 MT 对微生物无毒无害, 可以被微生物分解用于自身代谢。随着时间的增长, MT 降解率会不断提高, 符合绿色化学品的要求^[40-41]; PAM 与内源呼吸线的 PCD 曲线相差甚小, 两条曲线相互叠加在一起, 不易区分, 说明 PAM 对微生物的生长影响很小, 既不能被微生物用于自身代谢, 也不会对微生物造成毒害作用。

但 PAM 的 PCD 曲线有高于内源呼吸的趋势, 表明 PAM 可以被微生物分解, 但分解过程较为困难, 且分解程度较低。这是因为 PAM 的分子量较高, 分子结构稳定, 且不具有生物亲和性, 微生物产生的酶难以进入化学品的分子主体, 反应接触面积较小, 导致降解速率偏低^[42]。MT 的 PCD 曲线从试验开始就位于内源呼吸以下, 且其 CO_2 产生量一直处于较低的水平。MT 和 PAM 第 28 天生物降解率分别可以达到 91% 和 35%。通过评估 MT 的生物可降解性, 可以确保絮凝处理方法的环境可持续性。

3 结论

a. MT 在 30 mg/L 的投加量下即可有效去除蓝藻、氨氮和总磷, 去除率分别达到 91.4%、65.35% 和 90.53%, 证明其良好的絮凝性能。

b. MT 具有良好的生物相容性, 其在急性毒性测试中对斑马鱼表现出极低的毒性, 未出现死亡现象, 96 h LC_{50} 大于 120 mg/L。

c. 斑马鱼胚胎和幼鱼暴露在各质量浓度的 MT 溶液中, 其心率、孵化率、存活率、体长和致畸率等关键的生长发育指标与对照组相比没有显著差异, 心脏、肠道和卵黄囊均表现出正常的发育特征。

d. 在较高质量浓度暴露下和后续恢复期中, 斑马鱼的游泳行为和活动参数 (包括平均游速、最大速度和低活性占比) 均未受影响。

e. MT 具有很好的可生物降解性, 其生物降解率高达 91%, 远高于目前广泛使用的絮凝剂如 PAM (35%)。

参考文献:

[1] 刘杰, 邓建明, 蔡永久, 等. 东部湖区典型湖泊浮游植物群落变化规律及驱动因子 [J/OL]. 环境科学: 1-17. [2025-01-19]. <https://doi.org/10.13227/j.hj.kx.202403139>. (LIU Jie, DENG Jianming, CAI Yongjiu, et al. Change patterns and driving factors of phytoplankton communities in typical lakes in the Eastern Lake region

- [J/OL]. Environmental Science; 1-17. [2025-01-19]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxx.202403139>. (in Chinese))
- [2] FAROOQ W, MOON M, RYU B G, et al. Effect of harvesting methods on the reusability of water for cultivation of *Chlorella vulgaris*, its lipid productivity and biodiesel quality[J]. Algal Research, 2015, 8: 1-7.
- [3] LAM G P, VERMUË M H, OLIVIERI G, et al. Cationic polymers for successful flocculation of marine microalgae[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 804-807.
- [4] YANG Z, HOU J, MIAO L. Harvesting freshwater microalgae with natural polymer flocculants[J]. Algal Research, 2021, 57: 102358.
- [5] 何敏, 郁静蕾, 周婧, 等. 天然有机高分子絮凝剂的改性及其在水处理中的应用[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(9): 45-49. (HE Min, YU Jinglei, ZHOU Jing, et al. Modification of natural organic polymer flocculant and its application in water treatment[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2023, 52(9): 45-49. (in Chinese))
- [6] JIANG X, LI Y, TANG X, et al. Biopolymer-based flocculants: a review of recent technologies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(34): 46934-46963.
- [7] EL-GAAYDA J, TITCHOU F E, OUKHRIB R, et al. Natural flocculants for the treatment of wastewaters containing dyes or heavy metals: a state-of-the-art review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106060.
- [8] VANDAMME D, FOUBERT I, MUYLEAERT K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production[J]. Trends in Biotechnology, 2013, 31(4): 233-239.
- [9] BOLTO B, GREGORY J. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. Water Research, 2007, 41(11): 2301-2324.
- [10] 於昌峰, 顾扣泉, 周涛, 等. 改性植物单宁对铜绿微囊藻的去除效果与机理[J]. 水资源保护, 2022, 38(2): 197-202. (YU Changfeng, GU Kouquan, ZHOU Tao, et al. Removal effect and mechanism of modified tannin on *Microcystis aeruginosa*[J]. Water Resources Protection, 2022, 38(2): 197-202. (in Chinese))
- [11] TONHATO J A, HASAN S D M, SEBASTIEN N Y. Optimization of coagulation/flocculation treatment of brewery wastewater employing organic flocculant based of vegetable tannin[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(8): 202.
- [12] ZAMAN B, HARDYANTI N, ARIEF B M, et al. Natural flocculant vs chemical flocculant where is better to used in wastewater treatment[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 852(1): 12014.
- [13] 侯俊, 刘佳林, 潘正国, 等. 改性植物单宁絮凝剂对污水中抗生素抗性基因的去除效果[J]. 水资源保护, 2023, 39(2): 244-251. (HOU Jun, LIU Jianlin, PAN Zhengguo, et al. Removal effect of modified plant tannin flocculant on antibiotic resistance genes in sewage[J]. Water Resources Protection, 2023, 39(2): 244-251. (in Chinese))
- [14] 吴若函, 郭晓瑜, 辛星, 等. 6种稻田除草剂对斑马鱼和大型溞的急性毒性[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(19): 223-226. (WU Ruohan, GUO Xiaoyu, XIN Xing, et al. Acute toxicity of six herbicides in paddy fields to zebrafish and *Daphnia magna*[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(19): 223-226. (in Chinese))
- [15] LI F, LIN J, LIU X, et al. Characterization of the locomotor activities of zebrafish larvae under the influence of various neuroactive drugs[J]. Annals of Translational Medicine, 2018, 6(10): 173.
- [16] JIN Y, XIA J, PAN Z, et al. Polystyrene microplastics induce microbiota dysbiosis and inflammation in the gut of adult zebrafish[J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 322-329.
- [17] NOYES P D, HAGGARD D E, GONNERMAN G D, et al. Advanced morphological-behavioral test platform reveals neurodevelopmental defects in embryonic zebrafish exposed to comprehensive suite of halogenated and organophosphate flame retardants[J]. Toxicological Sciences, 2015, 145(1): 177-195.
- [18] 陈灏, 潘纲, 张明明. 藻细胞不同生长阶段的海泡石凝聚除藻性能[J]. 环境科学, 2004(6): 85-88. (CHEN Hao, PAN Gang, ZHANG Mingming. Effect of growth phase on the flocculation of algal cells using clays[J]. Environmental Science, 2004(6): 85-88. (in Chinese))
- [19] SPRAGUE J B. Measurement of pollutant toxicity to fish I. Bioassay methods for acute toxicity[J]. Water Research, 1969, 3(11): 793-821.
- [20] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [21] 陈怡君, 钟玉绪, 董武, 等. 麝香酮对斑马鱼胚胎的发育毒性[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2014, 28(2): 267-273. (CHEN Yijun, ZHONG Yuxu, DONG Wu, et al. Developmental toxicity of muscone on zebrafish embryos[J]. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology, 2014, 28(2): 267-273. (in Chinese))
- [22] 杨倩, 蒋阳月, 王小军, 等. 化学品快速生物降解性测试不同接种物生物学评价[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 3041-3045. (YANG Qian, JIANG Yangyue, WANG Xiaojun, et al. Biological evaluation of different inoculums used for ready biodegradability of chemicals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 3041-3045. (in Chinese))
- [23] 岳秀萍, 李亚新, 曹京哲. 絮凝剂添加对厌氧微生物产

- 甲烷活性的影响[J]. 化学工程,2005(4):48-50. (YUE Xiuping, LI Yaxin, CAO Jingzhe. Effect of floccule addition on specific methanogenic activity of anaerobic microbe[J]. Chemical Engineering,2005(4):48-50. (in Chinese))
- [24] ZAMRI N,SULEIMAN N N,MOHD J N,et al. Harvesting aurantiochytrium sp. SW1 via flocculation using chitosan: effects of flocculation parameters on flocculation efficiency and zeta potential[J]. Marine Drugs,2023,21(4):251.
- [25] WANG D,PILLAI S C,HO S H,et al. Plasmonic-based nanomaterials for environmental remediation[J]. Applied Catalysis B(Environmental),2018,237:721-741.
- [26] LYU J,WANG X,LIU W,et al. The performance of a self-flocculating microalga *chlorococcum* sp. GD in wastewater with different ammonia Concentrations[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health,2018,15(3):434.
- [27] 赵莉莉,刘文静,何贤珍,等. 三种絮凝剂除藻效果的比较[J]. 广东化工,2011,38(5):69-71. (ZHAO Lili,LIU Wenjing,HE Xianzhen,et al. Comparison of alage removal effect of three kinds of flocculant [J]. Guangdong Chemical Industry,2011,38(5):69-71. (in Chinese))
- [28] CASSAR S,ADATTO I,FREEMAN J L,et al. Use of zebrafish in drug discovery toxicology [J]. Chemical Research in Toxicology,2020,33(1):95-118.
- [29] KING D J,NOSS R R. Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer [J]. Reviews on Environmental Health,1989,8:1-4
- [30] 易诚,龙九妹,刘最,等. 混凝好氧颗粒污泥絮凝剂微生物毒理实验研究[J]. 衡阳师范学院学报,2015,36(3):127-130. (YI Cheng, LONG Jiumei, LIU Zui, et al. Experimental study on microbial toxicology of flocculant in coagulation aerobic granular sludge [J]. Journal of Hengyang Normal University,2015,36(3):127-130. (in Chinese))
- [31] 宋力. 絮凝剂在水处理中的应用与展望[J]. 工业水处理,2010,30(6):4-7. (SONG Li. Application of flocculants to water treatment and its forecast [J]. Industrial Water Treatment,2010,30(6):4-7. (in Chinese))
- [32] 崔国桢,张莹,龙紫苇,等. 铝对斑马鱼幼鱼的神经毒性作用及其转录组学研究[J]. 广东医学,2017,38(6):830-833. (CUI Guozhen,ZHANG Ying, LONG Ziwei, et al. Neurotoxic effects of aluminum on juvenile zebrafish and its transcriptomic studies [J]. Guangdong Medical Journal,2017,38(6):830-833. (in Chinese))
- [33] LIU Kehui, DU Jiyang, MA Yuanyuan, et al. Embryonic exposure to glycopeptides induces acute toxicity and developmental neurotoxicity in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Journal of Hazardous Materials,2024,480:136415-136415.
- [34] 蒋则孝,许隆祺. 广谱抗蠕虫新药:氟苯达唑[J]. 新药与临床,1985(6):347-350. (JIANG Zexiao,XU Longqi. Broad-spectrum anti-helminth new drug - flubendazole [J]. Chinese Journal of New Drugs and Clinical Remedies,1985(6):347-350. (in Chinese))
- [35] KIM J, BANG J, RYU B, et al. Flubendazole exposure disrupts neural development and function of zebrafish embryos (*Danio rerio*) [J]. Science of The Total Environment,2023,898:165376.
- [36] XIA S,ZHU X,YAN Y,et al. Developmental neurotoxicity of antimony (Sb) in the early life stages of zebrafish[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,218:112308.
- [37] HOU Y, LIU X, QIN Y, et al. Zebrafish as model organisms for toxicological evaluations in the field of food science[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,2023,22(5):3481-3505.
- [38] LIANG X, ZHAO Y, LIU W, et al. Butylated hydroxytoluene induces hyperactivity and alters dopamine-related gene expression in larval zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Pollution,2020,257:113624.
- [39] 张广良,冯瑜,李国晋,等. 表面活性剂最终生物降解试验装置的搭建及可行性研究[J]. 应用化工,2013,42(5):959-961. (ZHANG Guangliang, FENG Yu, LI Guojin, et al. Ultimate biodegradation test device and feasibility study[J]. Applied Chemical Industry,2013,42(5):959-961. (in Chinese))
- [40] GAO Z,JU B,TANG B,et al. Residue-free and recyclable starch-based flocculants for dye wastewater flocculation [J]. Langmuir,2024,40(6):3231-3240.
- [41] 马兴元,余梅,俞从正,等. 制革废水的厌氧生物降解性研究[J]. 中国皮革,2011,40(7):39-42. (MA Xingyuan, YU Mei, YU Congzheng, et al. Anaerobic biodegradability of tannery wastewater[J]. China Leather,2011,40(7):39-42. (in Chinese))
- [42] AWOLUSI O O, ADEMAKINWA A N, OJO A, et al. Marine actinobacteria bioflocculant: a storehouse of unique biotechnological resources for wastewater treatment and other applications [J]. Applied Sciences,2020,10(21):7671.

(收稿日期:2024-05-27 编辑:胡新宇)

