

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.012



掺硼金刚石薄膜电极电化学氧化 对铜绿微囊藻的生长抑制

向平, 张亚晴, 万一会

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 阳极材料采用掺硼金刚石薄膜板状电极, 研究了电化学氧化中电流密度、电解时间、pH、氯离子浓度、硫酸根离子浓度对铜绿微囊藻生长抑制的影响, 以及电解前后藻细胞形态的变化。结果表明, 4 个影响因素对铜绿微囊藻生长抑制效果显著。抑藻效果随电流密度、电解时间的增加而增加, 电流密度为 17 mA/cm^2 时藻细胞出现破裂、细胞内物质流出的现象, 抑藻效果较好; 当电解时间为 20 min 时, 可完全抑制藻细胞生长; 再增大电解时间, 对抑藻效果无明显促进作用, 初始 pH 在中性及酸性条件下可完全抑制藻细胞生长。抑藻效果与溶液中氯离子、硫酸根离子浓度成正相关, 当溶液中氯离子浓度为 6 mg/L 时, 可完全抑制藻细胞生长; 无氯离子时, 藻细胞在 4 d 后出现继续增长现象。

关键词: 铜绿微囊藻; 掺硼金刚石薄膜电极; 生长抑制; 细胞形态; 氧化反应

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)04-0076-07

Inhibition of *Microcystis aeruginos* by electrochemical oxidation on boron-doped diamond electrode

Xiang Ping, Zhang Yaqing, Wan Yihui

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The influence of current density, electrolysis time, pH, Cl^- and SO_4^{2-} concentration on the inhibition of *Microcystis aeruginos* was investigated by Boron-doped diamond plate electrode. Algal cell morphology before and after electrochemical treatment were observed. The results show that the four factors had significant effects on the inhibition of algal cells. The inhibition of algae increase with the increase of current density and electrolysis time, which are good at 17 mA/cm^2 because of leading to the rupture of algae cells and outflowing of intracellular substances. Completed inhibition of algae could be obtained after 20 minutes. More than 20 minutes Electrolysis time have no obvious effect on the inhibition of algae. Completed inhibition of algae could be obtained under the initial pH in neutral and acidic conditions. The inhibition of algae increase with the concentration of Cl^- and SO_4^{2-} in the solution. The concentration of Cl^- of 6 mg/L could completely inhibit the growth of algae cells. The algal solution

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 中央高校基本科研业务费(106112015CDJXY210002)

作者简介: 向平(1973-), 女, 副教授, 博士, 主要从事给水处理研究, (E-mail) xiangping74@cqu.edu.cn.

Received: 2016-10-23

Foundation item: the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 106112015CDJXY210002)

Author brief: Xiang Ping(1973-), associate professor, PhD, main research interest: feedwater, (E-mail) xiangping74@cqu.edu.cn.

without chloride ion continue to grow after 4 days.

Keywords: *Microcystis aeruginosa*; boron-doped diamond; cell suppression procedures; cell culture-morphology; oxidation

蓝绿藻是自然水体中最常见的藻类,它不仅影响湖泊水质,更威胁饮用水安全,如果藻类去除不够彻底,将直接影响饮用水水质。化学除藻是一项比较成熟的技术,如氯化除藻、臭氧除藻、高锰酸钾除藻,它可直接杀死藻细胞而防止藻类的再次繁殖,但投加的化学药品会产生二次污染^[1]。

电化学杀藻一方面源于外电场对细胞膜的电击穿透、对细胞代谢的电渗和电泳作用,导致细胞质流出,藻类死亡;另一方面源于电解过程中产生的强氧化性物质(如 $\cdot\text{OH}$ 、 ClO^- 、 O_3 、 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等)^[2-3]对细胞膜和细胞核的破坏,以及蛋白质及碳水化合物的降解,最终导致细胞的死亡,从而达到杀藻并抑制水体中藻类生长的目的^[4]。Lacasa等^[5]认为活性氯等氧化性物质是电化学氧化杀灭大肠杆菌的主要原因。Patermaraxis等^[6]指出电场本身对微生物细胞是有害的,电场可以导致不可逆的膜渗透现象的发生,从而致使生物的正常生理功能受到影响。电解过程产生的氧化性物质中, HClO 、 ClO^- 、 H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等在水体中的半衰期较长^[7],进一步加剧了已经受损藻细胞的损伤程度,达到杀藻且持续抑制藻类生长的目的。Liang等^[8]使用 RuO_2/Ti 电极研究了电化学对藻细胞的即时杀藻效果,证明了电化学方法可有效灭活藻细胞;Xu等^[9]研究了 RuO_2/Ti 电极电化学氧化的抑藻效果,发现 RuO_2/Ti 电极可有效抑制藻细胞生长;掺硼金刚石薄膜电极(Boron-doped diamond,以下简称BDD)特性优良,电解中产生的 $\cdot\text{OH}$ 容易进入主体溶液,更多地参与藻细胞的氧化,且裸露的电极表面活性点也增加了电化学的直接氧化^[10]。Mascia等^[7]使用BDD电极预处理小球藻,研究了不同Re及电流密度情况下BDD电极对藻细胞的即时灭活效果,发现BDD电极可有效杀死藻细胞。

BDD电极对藻类生长抑制的研究并无报道,笔者以BDD为阳极,利用BDD电极的优良特性,研究电流密度、电解时间、初始pH、氯离子浓度对高浓度含藻水中铜绿微囊藻生长抑制的影响,并利用扫描电子显微镜观察处理前后藻细胞形态变化研究杀藻机理。

1 材料与方法

1.1 实验装置

整个反应系统由电源、磁力搅拌器、电解槽、电极板组成。电解槽为300 mL烧杯,实验有效容积为300 mL。阴极及阳极均采用板状电极,分别为AISI201型不锈钢和钼衬底BDD薄膜电极,极板间距为0.7 cm,有效面积为 29.25 cm^2 ,极水比(阳极工作面积与实验有效容积之比)为 0.0975 cm^{-1} 。电源由M8872型直流电源(5 A/30 V,美尔诺)提供,电解过程中保持电流恒定,并用78-1型磁力搅拌器对实验水样进行搅拌,保持转速为250 r/min。

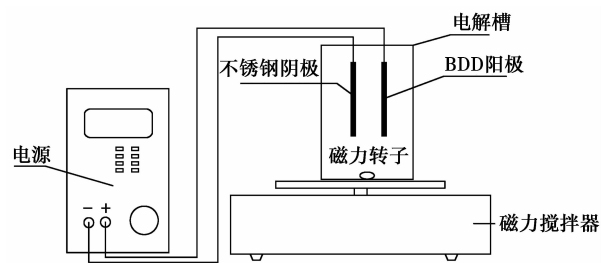


图1 电化学杀藻实验装置图

Fig. 1 The experimental apparatus for inactivation of algae by electrochemical oxidation

1.2 实验对象

实验采用的藻种为铜绿微囊藻,购于中国科学院水生生物研究所,编号为FACHB-315,尺寸大小约为 $3\sim6\ \mu\text{m}$ 。将铜绿微囊藻置于BG-11培养基中,并放在恒温生化培养箱(spx-250B-G)中进行培养,培养条件为:温度 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 、光照 $3\ 000\ \text{lx}$ 、光暗比14:10,每天对藻种进行摇晃2~3次。当藻种培养至7 d(对数生长期)后开始实验。实验过程中所用玻璃器皿均由高压锅在温度 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 下灭菌。

1.3 实验过程

实验开始前,用灭菌过的BG-11培养基稀释藻种至 $1.2\times 10^9\sim 1.4\times 10^9$ 个/L(OD_{680} 为 $0.065\sim 0.072$)作为实验水样,放置1 d后开始实验。研究离子浓度对抑藻效果影响时,先用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜真空抽滤后再用无氯离子或无硫酸根离子灭菌过的

BG-11 培养基稀释至 $1.1 \times 10^9 \sim 1.4 \times 10^9$ 个/L, 放置 1 d 后开始实验, 电解前加入相应离子浓度 NaCl、 Na_2SO_4 。实验过程中采用恒流方式供电, 所处室温为 22 ± 2 °C, 电解前用 0.1 mol/L HNO_3 或 0.1 mol/L NaOH 调节实验水样 pH, pH 通过 PH301 型 pH 计(HACH, 美国)测得。

电解结束后将处理过的水样置于 250 mL 锥形瓶中进行培养, 并测定 0~8 d 同一时间点实验水样在 680 nm 处的光密度值, 以评价 BDD 电极对藻细胞的生长抑制效果。利用扫描电子显微镜观察一定电解条件下的藻细胞在电解前后的形态变化。

1.4 分析方法

藻细胞密度最直观地表达生物量多少, 可通过血球计数板和光学显微镜(BA310, MOTIC CHINA GROUP CO. LTD)直接计数。同一藻样观察 3 次, 每两个计数值相差范围应小于 15%, 否则, 重新计数, 取 3 次的平均值进行藻密度计数^[11]。利用紫外可见分光光度计(HACH, DR5000)对藻液进行波长扫描, 其在 680 nm 处有最高吸收峰, 因此, 用光密度 OD_{680} 间接表示藻的生长变化^[12-13]。

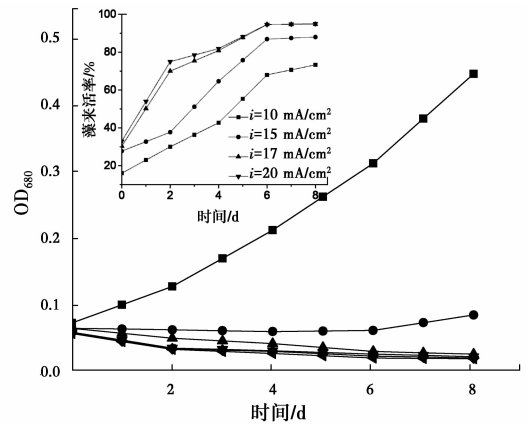
藻细胞形态的观测, 观测前首先将电解前后藻溶液进行离心浓缩, 然后进行一系列的固定、脱水、置换、干燥、离子溅射镀金后使用 MIRA 3 LMH 型扫描电子显微镜进行观测^[14]。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对藻细胞生长抑制的影响

电流密度不仅影响电场强度, 也影响电化学中羟基自由基以及氧化性物质的产生量, 因此, 提高电流密度, 将直接加快电化学氧化进程^[15-16]。在电解时间为 20 min、初始 pH 为 7、初始藻液 OD_{680} 为 0.071 的条件下, 铜绿微囊藻在不同电流密度下处理后 8 d 内的生长状况及藻细胞灭活率见图 2。

由图 2 可知, 与对照样相比较, 不同程度的电流密度均对铜绿微囊藻的生长产生了抑制作用, 且电流密度越大, 抑制作用越强。当电流密度为 5 mA/cm², 电解后培养至 4 d 时, 藻液的光密度 OD_{680} 由 0.071 下降为 0.060, 呈现略微下降的趋势, 在 4~8 d 时间内, OD_{680} 由 0.060 上升为 0.084, 表明在此电流密度下藻细胞有一部分受到损伤死亡, 但大部分仍能继续繁殖, 所以, 5 mA/cm² 的电流强度并不能抑制彻底藻类生长。当电流密度为 10、15、17、20 mA/cm²



注: —■— 对照样 —●— i=5 mA/cm² —▲— i=10 mA/cm²
—▼— i=15 mA/cm² —◆— i=17 mA/cm² —◀— i=20 mA/cm²

图 2 不同电流密度对藻类生长的抑制效果

Fig. 2 Inhibition of algae at different current density

cm² 时, 在 0~8 d 培养过程中, 藻液逐渐由绿色变为黄色再变为无色, 且 OD_{680} 逐渐下降, 表明在此范围内的电流密度产生的氧化性物质可达到彻底抑制藻细胞生长的目的。对 10、15、17、20 mA/cm² 条件下通过藻细胞计数方法求得藻细胞灭活率, 由图 2 可知, 当电流密度为 10、15 mA/cm² 时, 藻细胞灭活率在初始阶段上升缓慢, 表明藻细胞在此电流密度下的损伤程度较小或较少藻细胞受到损伤, 而损伤程度较小藻细胞裂解速度较慢。因此, 在初始阶段, 受损藻细胞在显微镜下仍然能够观察到完整的形态, 而随着培养时间的增长, 这些藻细胞不断裂解死亡, 灭活率不断上升。当培养至 8 d 时, 藻细胞灭活率分别为 73.3%、88.0%。而当电流密度为 17、20 mA/cm² 时, 藻细胞灭活率相差不大, 且均在初始阶段上升很快, 当培养至 2 d, 藻细胞灭活率已经达到 70.0%、75.0%, 表明藻细胞在此电流密度下受到较大程度损伤或受损伤藻细胞较多, 在培养初期大部分藻细胞裂解死亡。当培养至 8 d 时, 灭活率可达 94.7%、95.1%。

对不同电流密度下所需能耗进行分析, 由图 3 可知, 较高电流密度所需能耗较大。当电流密度分别为 10、15、17、20 mA/cm² 时, 所需能耗分别为 4.03、4.71、5.17、5.64 kWh/m³。虽然, 电流密度为 20 mA/cm² 的灭活率与 17 mA/cm² 的灭活率相差不大, 但能耗却高了 0.47 kWh/m³。同时, 考虑藻液在处理后的 8 d 内有较好的灭活率且较经济的情况下, 选用电流密度 17 mA/cm² 作为 BDD 电极抑制藻细胞生长电流。

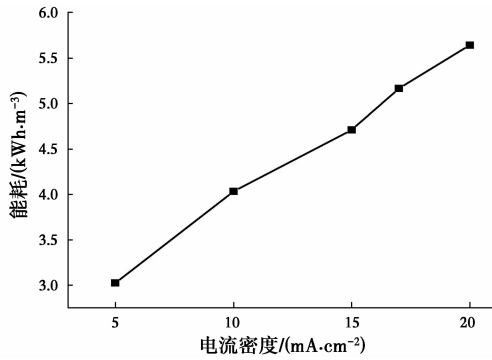


图3 电流密度对能耗的影响

Fig. 3 Effect of current density on energy consumption

2.2 电解时间对藻细胞生长抑制的影响

在电化学氧化技术中,电解时间是一项重要参数,不仅决定了处理效果的好坏,而且与能耗相关^[17]。为了在较低的能耗下达到藻类的完全抑制,在电流密度为 17 mA/cm²、初始 pH 为 7、初始藻液 OD₆₈₀ 为 0.072 的条件下,研究了电解时间分别为 10、20、30 min 时铜绿微囊藻在电解后 8 d 内的生长状况,结果如图 4 所示。

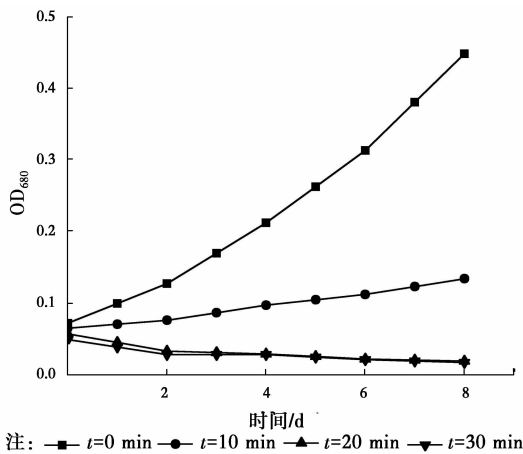


图4 不同电解时间对藻类生长的抑制效果

Fig. 4 Inhibition of algae at different electrolytic time

由图 4 可知,当电解时间为 10 min 时,藻液 OD₆₈₀ 在电解后由 0.072 下降至 0.065,这是由于电解过程中的直接氧化和间接氧化导致的细胞死亡。而在后续培养 8 d 时间内,藻液逐渐变绿,OD₆₈₀ 呈现稳定增长趋势,表明只有一部分藻细胞受到严重损伤,破损程度较小及未受损藻细胞仍可继续生长。这可能是因为:当电流密度及通电时间相同时,电化学产生的氧化性物质的量是一定的^[18]。当电解时间为 10 min 时,产生的氧化性物质的量较少,并不足以全部裂解藻细胞,而在后续 8 d 培养过程中藻细胞呈现继续生长的现象。当电解时间为 20 min

时,后续培养过程中藻液逐渐由绿色变为无色,且 OD₆₈₀ 稳定下降,说明此条件下可达到完全抑制藻细胞生长的目的。当电解 30 min 时所需能耗为 7.58 kWh/m³,较电解 20 min 时高 2.41 kWh/m³,且较 20 min 条件下抑制藻类生长无明显促进作用。因此,电解时间选为 20 min。

2.3 初始 pH 对藻细胞生长抑制的影响

电化学氧化在电解过程中产生的氧化性物质的种类受溶液 pH 影响^[19],且铜绿微囊藻在不同 pH 环境下的生长状况不同^[20]。为了考察初始 pH 对铜绿微囊藻细胞生长抑制的影响,在电流密度为 17 mA/cm²、电解时间为 20 min、初始藻液 OD₆₈₀ 为 0.067 的条件下,研究了初始 pH 分别为 4、6、7、8、10 时铜绿微囊藻在电解后 8 d 内的生长状况以及电解后溶液 pH 的变化。

由图 5 可知,藻液初始 pH 在中性及酸性条件下对藻细胞的生长抑制效果较好,而在碱性条件下并不能得到完全抑制。当初始 pH 为 4 时,电化即时杀藻效果是最好的,这是因为此条件下电解产生的气泡尺寸与藻细胞尺寸相近,一部分藻细胞通过电气浮作用被带至溶液表面。把漂浮在溶液表面的藻细胞接种于新鲜培养基进行培养,其 OD₆₈₀ 在 8 d 时间里从 0.027 下降至 0.018,说明通过电气浮漂浮至溶液表面的藻细胞已经受到损伤^[21]。当 pH 为 4、6、7 时,处理后溶液 OD₆₈₀ 持续稳定下降,表明在此范围内藻细胞受到氧化性物质氧化而逐渐裂解死亡,BDD 电极电化学氧化可完全抑制藻细胞生长。而当 pH 为 8、10 时,处理后溶液 OD₆₈₀ 在第 2 天出现小幅度下降后开始上升,表明此初始 pH 条件下,只有部分藻细胞受到损伤而死亡,剩余藻细胞仍能继续生长,BDD 电极电化学氧化并不能达到完全抑制藻类生长的目的。

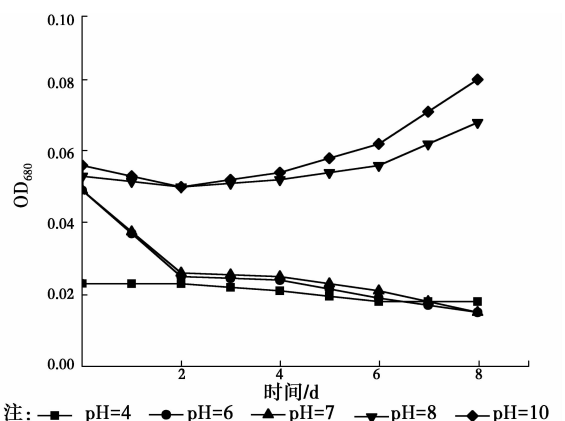
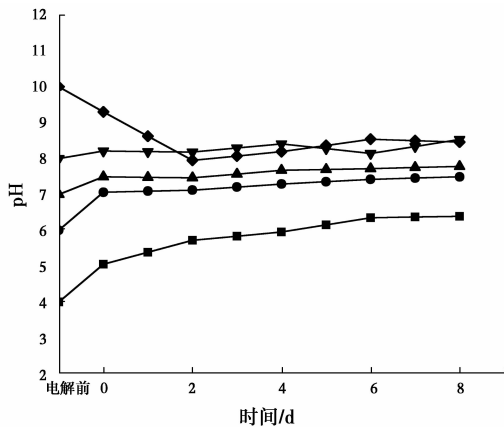


图5 不同初始 pH 对藻类生长的抑制效果

Fig. 5 Inhibition of algae at different initial pH

测定不同条件下电解前后及培养至 8 d 内溶液的 pH 值,由图 6 可知,当初始 pH 在中性及酸性条件下溶液 pH 在 8 d 内出现上升的趋势,并趋于稳定;而当 pH 在碱性条件下溶液 pH 在 8 d 内出现下降,并趋于稳定。陈建中等^[20]研究表明,当溶液 pH 为 8~8.5 条件下铜绿微囊藻的生长量最高,而由图 6 可知,初始 pH 为 8、10 时,处理后溶液 pH 在 7.95~8.53 范围波动。因此,在此条件下藻细胞的生长条件较其他情况下好,这也是导致细胞生长良好的一个原因。



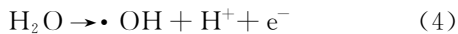
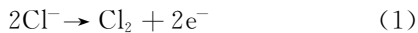
注: —■— pH=4 —●— pH=6 —▲— pH=7 —▼— pH=8 —◆— pH=10

图 6 不同初始 pH 对溶液电解后的 pH 影响

Fig. 6 Effect of solution pH after electrolysis at different initial pH

2.4 离子浓度对藻细胞生长抑制的影响

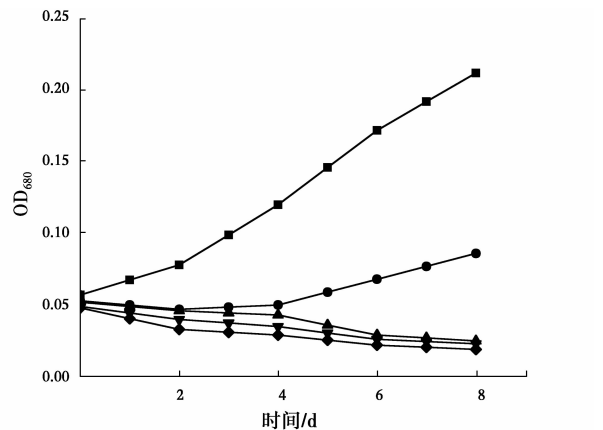
电解过程中,溶液中的氯离子及硫酸根离子参与氧化性物质的生成,见式(1)~(5)^[2-3]。



因此,氯离子浓度、硫酸根离子浓度直接影响半衰期较长氧化性物质活性氯、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的产量,进一步影响抑藻效果^[22]。为了考察氯离子浓度、硫酸根离子浓度对铜绿微囊藻生长抑制的影响,在电流密度为 17 mA/cm^2 、电解时间为 20 min、初始藻液 OD_{680} 为 0.065 的条件下,以 BG-11 培养基中氯离子浓度 (18 mg/L)、硫酸根离子浓度 (30 mg/L) 为限值,研究了氯离子浓度分别为 0、6、12、18 mg/L 时,硫酸根离子浓度分别为 0、15、30 mg/L 时藻细胞在电解后 8 d 内的生长状况,见图 7、图 8。

对照样为藻细胞在无 CaCl_2 (图 7) 或 MgSO_4

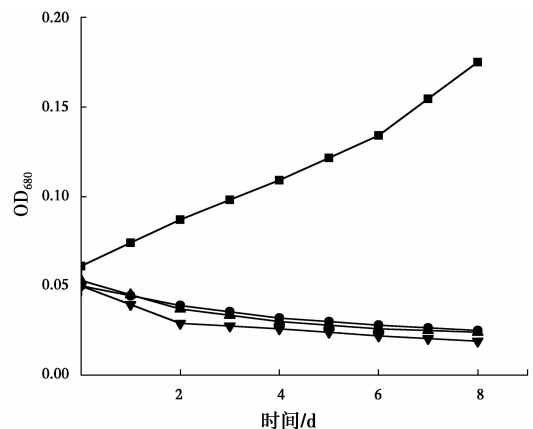
(图 8) 的 BG-11 培养基中的生长状况,由图 7、图 8 可知,藻细胞可正常繁殖。如图 7 所示,当电解液中无氯离子时,溶液在第 2 天的 OD_{680} 下降为 0.047,在第 4 天出现上升现象, OD_{680} 为 0.050,在第 8 天达到 0.086。这是因为:在此条件下仅有直接氧化、 $\cdot\text{OH}$ 氧化、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等其他氧化性物质氧化破坏藻细胞,藻细胞氧化破坏遭到限制,在 0~4 d 时间内,受损程度较大藻细胞直接裂解死亡,未受损或受损程度较小藻细胞活性降低而不能进行繁殖, OD_{680} 出现下降趋势;在 4~8 d 时间内,受损较小藻细胞在培养过程中进行自身修复而继续生长, OD_{680} 又出现上升趋势。当氯离子浓度为 6、12、18 mg/L 时, OD_{680} 均出现稳定下降趋势,说明 6 mg/L 的氯离子浓度即可在后续培养中加剧破坏藻细胞损伤程度,达到完全抑制藻类生长的目的。但由图 7 可以看出,氯离子浓度较高时 OD_{680} 下降速度较快,这是因为较高氯离子浓度产生较多活性氯,因此,氧化破坏



注: —■— 对照样 —●— 0 mg/L —▲— 6 mg/L —▼— 12 mg/L —◆— 18 mg/L

图 7 不同氯离子浓度对藻类生长的抑制效果

Fig. 7 Inhibition of algae at different concentration of Cl^-



注: —■— 对照样 —●— 0 mg/L —▲— 15 mg/L —▼— 30 mg/L

图 8 不同硫酸根离子浓度对藻类生长的抑制效果

Fig. 8 Inhibition of algae at different concentration of SO_4^{2-}

藻细胞能力就越大。

由图8可知,当溶液中无硫酸根离子时,在后续培养过程中 OD_{680} 呈稳定下降趋势,且当硫酸根离子浓度升高时,抑制效果变好。说明无硫酸根存在条件下产生的活性氯可达到完全抑制藻细胞生长的目的,这也说明活性氯在抑制藻类生长中起到重要作用,而仅有直接氧化或其他活性物质氧化在此电解条件下并不能达到完全抑制藻类生长的目的,但硫酸根离子浓度也加剧藻细胞的抑制。

2.5 电化学氧化对藻细胞形态的影响

为了考察BDD电极电化学氧化抑制藻细胞生长的机理,对处理前以及电流密度分别为10、17 mA/cm^2 处理后的藻细胞利用扫描电子显微镜进行细胞形态观察,如图9所示。

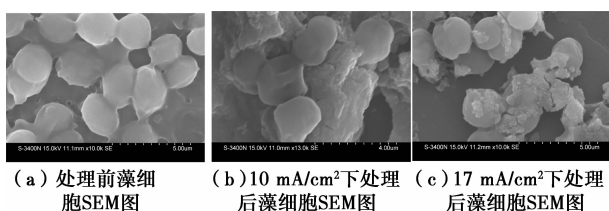


图9 电解前后藻细胞扫描电子显微镜观测图

Fig 9 Scanning electron micrographs of algae before and after electrochemical treatment

由图9可以看出,电解处理前藻细胞饱满,细胞结构完整;当电流密度为10 mA/cm^2 时,细胞形态已出现明显变形,不再为椭球形,出现干瘪现象,在后续培养过程中活性氯的进一步氧化使 OD_{680} 不断下降;当电流密度为17 mA/cm^2 时,藻细胞受损严重,周围已经有物质流出,说明藻细胞已经破裂,在后续培养过程中因为活性物质的进一步氧化而加剧其裂解死亡。因此,BDD电极电化学氧化破坏藻细胞结构及其完整性,这是导致藻细胞死亡的原因。

3 结论

1) 电流密度为10 mA/cm^2 可导致藻细胞结构变形,并达到完全抑制藻类生长的目的;17 mA/cm^2 和20 mA/cm^2 电流密度下的抑藻效果较好且相差不大,但是能耗相差0.47 kWh/m^3 ,17 mA/cm^2 电流密度下可使藻细胞破裂,细胞内物质流出;电解时间20 min即可完全抑制藻类生长,且再增大电解时间对抑藻效果无明显促进作用。

2) 初始pH为中性及酸性时可完全抑制藻类生长;初始pH为碱性时,藻细胞在4 d后出现生长量逐渐增大现象。由于溶液中 CO_2 缓冲体系的形成,

不同初始pH下溶液pH出现上升或下降后维持稳定。

3) 当溶液中氯离子、硫酸根离子浓度越高时,电化学氧化对藻细胞的抑制效果越好,但活性氯对藻细胞的氧化破坏起主要作用。当溶液中无氯离子时,后续培养过程中由于无活性氯的氧化作用,受损较小藻细胞通过自身修复仍可继续生长。

参考文献:

- [1] MEREL S, WALKER D, CHICANA R, et al. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins [J]. *Environment International*, 2013, 59C(3): 303-327.
- [2] MURUGANANTHAN M, LATHA S S, RAJU G B, et al. Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79 (1): 56-62.
- [3] TRAN N, DROGUI P. Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 114: 253-260.
- [4] DROGUI P, ELMALEH S, RUMEAU M, et al. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell [J]. *Water Research*, 2001, 35 (13): 3235-3241.
- [5] LACASA E, TSOLAKI E, SBOKOU Z, et al. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223(5): 516-523.
- [6] PATERMARAKIS G, FOUNTOUKIDIS E. Disinfection of water by electrochemical treatment [J]. *Water Research*, 1990, 24 (12): 1491-1496.
- [7] MASCIA M, VACCA A, PALMAS S. Electrochemical treatment as a pre-oxidative step for algae removal using *Chlorella vulgaris* as a model organism and BDD anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(3): 512-519.
- [8] LIANG W Y, QU J H, CHEN L B, et al. Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (12): 4633-4639.
- [9] XU Y F, YANG J, OU M M, et al. Study of *Microcystis aeruginosa* inhibition by electrochemical method [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 36(3): 215-220.

- [10] 卓琼芳, 杨波, 邓述波, 等. 用于有机物降解的电化学阳极材料[J]. 化学进展, 2012, 24(4): 628-636.
ZHUAO Q F, YANG B, DENG S B, et al. Electrochemical anodic materials used for degradation of organic pollutants [J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(4): 628-636. (in Chinese)
- [11] 环境保护部化学品登记中心. 化学品. 藻类生长抑制试验: GB 21805—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Chemical Registration Center of the Ministry of Environmental Protection. Chemicals-Alga growth inhibition test: GB 21805-2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [12] JOYCE E M, WU X G, MASON T J. Effect of ultrasonic frequency and power on algae suspensions [J]. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2010, 45(7): 863-866.
- [13] RAJASEKHAR P, FAN L H, NGUYEN T, et al. Impact of sonication at 20 kHz on *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena circinalis* and *Chlorella* sp [J]. Water Research, 2012, 46(5): 1473-1481.
- [14] 梁文艳, 王珂, 阮铃铃, 等. 电氧化杀藻过程中藻细胞活性变化的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1464-1469.
LIANG W Y, WANG K, RUAN L L, et al. Study on the variation of algae activity during the electrochemical oxidaton as inactivation method [J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1464-1469. (in Chinese)
- [15] PACHECO M J, SANTOS V, CIRIACO L, et al. Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1033-1041.
- [16] 肖宏康, 肖书虎, 张国芳, 等. 电化学氧化法处理模拟黄连素制药废水的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(5): 987-991.
XIAO H K, XIAO S H, ZHANG G F, et al. Treatment of simulated berberine wastewater in electrochemical progress [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(5): 987-991. (in Chinese)
- [17] TRAN N, DROGUI P. Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 114: 253-260.
- [18] 林莉, 李青云, 黄茁, 等. 微电流电解对铜绿微囊藻的持续抑制研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 87-90.
LIN L, LI Q Y, HUANG Z. Rwsearch of *Microcystis aeruginosa*' s inactivation and inhibition by micro-current electrolysis [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science), 2012, 40(10): 87-90. (in Chinese)
- [19] 代晋国, 宋乾武, 袁芳, 等. pH对电化学氧化垃圾渗滤液的影响[J]. 环境工程, 2012, 30(6): 55-59.
DAI J G, SONG Q W, YUAN F, et al. Effect of pH value on electrochemical oxidation of landfill leachate [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(6): 55-59. (in Chinese)
- [20] 陈建中, 刘志礼, 李晓明, 等. 温度、pH和氮、磷含量对铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)生长的影响[J]. 海洋与湖沼, 2010, 41(5): 714-718.
CHEN J Z, LIU Z L, LI X M, et al. Effect of temperature, pH, nitrogen and phosphorus on growth of *Microcystis aeruginosa* [J]. Oceanologia et Limnologia Sinice, 2010, 41(5): 714-718. (in Chinese)
- [21] DA CRUZ S G, DUTRA A J B, MONTE M B M. The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3): 3681-3687.
- [22] 冯聰, 林莉, 李青云. 氯离子浓度与电流密度对电解抑制铜绿微囊藻生长的影响[J]. 长江科学院院报, 2015(6): 53-58.
FENG C, LIN L, LI Q Y. Effect of chlorine ion concentration and current density on *Microcystis aeruginosa*' s growth inhibited by low-amperage electric current [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2015(6): 53-58. (in Chinese)

(编辑 胡英奎)