

金属有机框架抑藻研究进展

范绎蒙

长江大学资源与环境学院

DOI:10.32629/eep.v9i2.3081

[摘要] 水体富营养化致藻类过度繁殖成全球性环境问题,其不仅破坏水体生态景观、威胁渔业与饮用水安全,还产生藻毒素损害健康、影响生态平衡。传统抑藻技术有成本高、易二次污染、效果不稳定等局限,难以满足治理需求。金属有机框架材料(MOFs)作为新兴抑藻材料,凭借结构可调控等优势,在抑藻领域潜力巨大。近年来,MOFs抑藻研究快速增长,前景广阔。本文总结了MOFs抑藻性能的影响因素,分析其抑藻机制,展望了挑战与发展方向,以期期为水体富营养化治理提供有效方案,助力水生态修复与可持续发展。

[关键词] 金属有机框架(MOFs); 富营养化; 有害藻类; 抑藻机理; 光催化

中图分类号: F407.41 文献标识码: A

Research Progress on Metal–Organic Frameworks for Algae Inhibition

Yimeng Fan

College of Resources and Environment, Yangtze University

[Abstract] Eutrophication leading to excessive algae growth is a global environmental issue that not only damages aquatic ecosystems, threatens fisheries and drinking water safety, but also produces algal toxins harmful to health and disrupts ecological balance. Traditional algae control technologies face limitations such as high costs, secondary pollution risks, and unstable effectiveness, making them difficult to meet remediation demands. Metal–organic frameworks (MOFs) as emerging algae control materials offer significant potential in this field due to advantages like structural tunability. In recent years, MOFs–based algae control research has grown rapidly, showing promising prospects. This paper summarizes factors influencing MOFs' algae inhibition performance, analyzes their mechanisms, and explores challenges and development directions, aiming to provide effective solutions for eutrophication management and contribute to aquatic ecosystem restoration and sustainable development.

[Key words] Metal–organic frameworks (MOFs); Eutrophication; Harmful algae; Algae inhibition mechanism; photocatalysis

引言

水体作为生态系统重要组成部分,面临诸多挑战,水体富营养化已成为全球性环境问题。工业化、城市化及农业活动使大量含氮、磷废水排入天然^[1]水体,为藻类生长提供物质基础,导致藻类疯狂繁衍,蓝藻水华频发。全球超60%淡水湖泊受威胁,我国太湖、滇池^[2],^[3]美国五大湖^[4]、英国内格湖^[5]等均受藻华困扰。藻类大量繁殖^[6]破坏水体生态景观,威胁渔业与饮用水安全,^{[7][8]}破坏水体生态食物链,影响生态平衡。许多藻类产生藻毒素,如微囊藻毒素–LR毒性强且难去除,进入人体会造成不可逆损伤,还会通过食物链富集影响生态系统。因此,控制有害藻类繁殖意义重大。

1 控制藻类生长方法

控制藻类生长的方法主要有物理处理、化学控制和生物控制。物理抑藻方法如机械打捞、拦截过滤等,能在短期内降低水

体藻类浓度,但大多成本高、效率低。现有藻类抑制方法存在诸多问题。物理抑藻耗费人力、物力、财力,难以大面积推广,仅能局部应急。化学抑藻应用广泛,通过投放化学药剂抑藻,但可能造成二次污染,引发藻类抗药性,破坏水体生态。生物抑藻用微生物、水生生物、化感物质等,抑藻周期长且有不确定性,对复杂藻相水体效果不佳。因此,寻找高效可持续的藻类抑制方法是水环境修复研究重点。

金属有机框架材料(MOFs)是多孔聚合物材料,由金属离子通过有机桥联配体连接而成,具有高比表面积等特性。按材料构型可分为6种类型,按金属离子、有机配体结构特点又可分为多种。不同类型MOFs抑藻性能有差异,因在吸附等领域表现好,成为环境污染治理研究热点。

与传统抑藻方法相比,MOFs有独特优点。一是可控性,能通过选择金属中心和有机配体调控结构特征,提高抑藻特异性。

二是超高比表面积,内部孔隙多,能吸附藻类营养物质或负载抑藻活性物质。三是良好的再生性能和结构稳定性,能适应复杂水体环境,可重复使用,降低成本、减少污染。所以,随着水体富营养化问题加剧,MOFs凭借优势展现出巨大抑藻应用潜力,研究其性能和抑藻原理有重要现实意义。

离子掺杂方式和掺杂离子种类多样,常见有金属、非金属、稀土离子掺杂和离子共掺杂。Fan等人合成多个MOFs材料抑制铜绿微囊藻生长,发现MOFs中掺杂金属离子种类对抑制效果有不同程度影响,含 Cu^{2+} 和 Ag^+ 的MOFs抑制能力比含 Zn^{2+} 的更显著。Cu-MOF-74对铜绿微囊藻抑制效果最佳。Keila Martín-Betanco等发现Zn-SIM1、Co-SIM1和Ag-TAZ三种MOFs释放金属离子的种类和数量不同致抑藻性能有差异,如Co-SIM1释放钴离子最多,抑藻能力最强;Ag-TAZ释放银离子浓度低,但因银离子毒性高,抑藻效果较好。

1.1 复合材料。单一MOFs材料抑藻效果普遍低于90%,因MOFs材料具有微观可调控性和可修饰性等优势,研究者通过多种途径对其改性、修饰,将其负载于有机或无机基质中,所得复合材料的结构和功能得到优化,表现出较好的选择性、稳定性、催化性,有利于扩大光吸附、促使更多高氧化性的ROS产生,以提高抑藻性能。Wang等掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备复合纳米材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu-MOF}$,显著提高Cu-MOF抑藻性能,60mg/L时,藻细胞生长抑制率从75.67%提升到92.4%;还提高其可见光利用率、增强水稳定性,且 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu-MOF}$ 比Cu-MOF异质聚集能力更强。Li研究发现氨基($-\text{NH}_2$)促进藻类细胞与材料桥接和捕获,增强材料对藻类吸附能力,能更好地附着在藻类细胞表面,实现高效去除;30mg/L投加量时,1.5h内絮凝效率超95%,50mg/L时0.5h去除90%藻细胞,6h后几乎检测不到藻细胞。

1.2 漂浮型材料。传统光催化剂因表面积低、带隙宽,限制其在水处理中应用,粉末光催化剂可回收性是实际应用难点。为克服此难点,研究者将MOFs负载于漂浮载体上以回收利用,常用载体有膨胀石墨、三聚氰胺海绵、丝瓜海绵、膨胀珍珠岩、生物炭等。海绵是常见多孔负载材料,可漂浮于水面,成本低、使用方便,藻类多漂浮附着水面,将MOFs负载于海绵,可增大MOFs与藻类接触面积和作用时间,提高MOFs稳定性。Fan等用浸涂法将Ag/AgCl@ZIF-8负载于经十二烷基苯磺酸钠处理后的海绵,经三次循环光催化实验,其光催化活性高且结构稳定,具有良好再生性能和结构稳定性,多次使用仍保持较好催化效果,降低成本。Wang等用海藻酸钠将Bi₂O₃@Cu-MOF负载到三聚氰胺海绵合成MS/Bi₂O₃@Cu-MOF,0.4g负载量时120h灭活率达74.462%,四次循环实验后对铜绿微囊藻抑制率超70%,且改性漂浮光催化剂可有效抑制 C^{12} 释放。Fan等将Ag₂MoO₄/TACN负载到丝瓜海绵合成漂浮的Ag₂MoO₄/TACN@LF复合材料,6g/L负载量下4h内几乎完全去除叶绿素a,重复使用5次后除藻效率仍达92%,LF载体可降低金属离子泄漏量。

2 环境条件

2.1 pH值。不同pH体系可能改变MOFs材料的吸附能力、能

带结构,影响催化剂与藻类细胞的相互作用,包括吸附和接触程度,且催化剂的光吸收性能和电荷转移效率也会随pH体系的变化而改变。NH₂-MIL-101(Cr)在较宽的pH范围内能保持高去除效率,pH 4.0—8.0时絮凝效率达94—98%,pH 9.3时仍能絮凝超64%的藻类细胞。Fan等人发现Ag/AgCl@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ @UIO-66(NH₂)(A-GUN)在酸碱性条件下对铜绿微囊藻有优异的光催化活性,pH 3时最佳(抑制效率顺序为pH 3>pH 5>pH 9>pH 7);pH<6.6时,A-GUN带正电,藻类细胞带负电,pH 3时静电作用强,接触更好;pH 9时, OH^- 与 h^+ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,促进光催化反应。

2.2 光照方面,Gu等最早用光催化抑制铜绿微囊藻,黑暗条件下Zn-Fe-LDHs主要起吸附絮凝作用,藻细胞内含物未降解;可见光照射下,随时间延长,叶绿素a和总可溶性蛋白被光催化降解,去除率增加、含量减少。Fan等制备的Ag/AgCl@ZIF-8光催化剂,黑暗处理6h抑藻率仅12.6%,光照下达92.6%。

2.3 有机物方面,水体中藻类有机物(AOM)会抑制MOFs抑藻效率。Fan等发现腐殖酸(HA)和富里酸(FA)会降低AgBr/NH₂-MIL-125(Ti)(ANMT)光催化除藻效果,可能因其遮光和竞争活性氧物种(ROS)。研究不同浓度HA和FA对A-GUN光催化降解叶绿素a的影响,高浓度FA降低光子利用率,抑制降解;低浓度HA早期略促进藻类灭活,高浓度HA抑制去除,因猝灭ROS和消光反应降低光催化活性。虽不同浓度溶解有机物有抑制作用,但A-GUN 3h内仍能达至少92%去除效率。

2.4 MOFs浓度方面,不同浓度MOFs实验显示,浓度1mg/L时五种MOFs开始抑制藻细胞生长,抑制率随浓度增加而上升;低浓度Cu-MOF-74(0.01~0.1mg/L)对藻细胞生长影响不明显甚至可能促进;Cu-MOF-74释放 Cu^{2+} 浓度高于1mg/L时,破坏藻细胞形态,促使聚集沉淀。Fan等人对比五种MOFs对叶绿素a的降解效果,发现并非所有MOFs低浓度下都能有效灭活藻类,只有Ag/AgCl@ZIF-8使叶绿素a浓度6h下降最多。Fan等人制备A-GUN异质结光催化剂用于可见光下光催化灭活铜绿微囊藻,30 mg/L A-GUN对叶绿素a的去除效率在3h内可达99.9%,不同浓度梯度(5、10、20、30、50、100 mg/L)均有明显抑藻效果,但浓度过高或过低抑制效率下降。

3 抑藻机理

3.1 离子释放。人们普遍认为,MOFs毒性取决于金属离子种类和形态,MOFs与环境作用会缓慢分解释放金属离子(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等),不同金属离子的MOFs对藻类细胞生长影响不同,可破坏藻细胞膜完整性、干扰酶活性实现抑藻。例如,Cu-MOF-74在120h内对铜绿微囊藻抑制率达75.5%,释放的铜离子致藻细胞膜破裂和胞内离子失衡;Co-ZIF和Zn-ZIF分别对鱼腥藻和衣藻抑制率为50%和80%。Keila Martín-Betanco等评估三种不同金属中心MOFs材料抑藻性能,发现Co-SIM1、Zn-SIM1和Ag-TAZ对蓝藻和绿藻抑制效率高,MOFs释放金属离子影响藻类细胞代谢和细胞膜完整性,破坏光合色素影响光合作用,从而抑制藻类生长,且金属离子释放数量和种类不同,抑藻效率有差异。

3.2 氧化损伤。氧化损伤指藻细胞在环境胁迫下氧化与抗氧

化系统失衡致细胞组织受损现象。MOFs材料光照下可生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基(O_2^-)等活性氧,破坏藻细胞膜结构和光合系统。Fan等人发现1 mg/L Cu-MOF-74在24h后开始抑制铜绿微囊藻的生长,抑制率可达272.74%,其通过释放 Cu^{2+} 并产生 $\cdot\text{OH}$,导致藻类细胞内ROS积累,造成氧化损伤,从而导致藻细胞破碎凋亡。SNP-TiO₂@Cu-MOF在可见光下对铜绿微囊藻的抑制率在6h内达93.75%,其机理与光催化剂通过电子跃迁到导带和在价带产生光生空穴,释放出 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧自由基有关,这些自由基作用于吸附的藻细胞,导致光合色素和细胞蛋白质降解,细胞膜通透性改变,产生氧化应激,最终导致藻细胞死亡。在可见光照射下,0.02 g/L的MIL-100/MIL-53(Fe)在3h内对MC-LR的降解率达到96.5%,MIL-53(Fe)的导带和MIL-100(Fe)的价带积累了大量的光生电子和空穴,光生空穴(h^+)是MC-LR光催化降解的主要活性物种。

3.3絮凝沉淀。MOFs材料可附着于藻细胞表面,通过集絮凝聚作用使藻细胞沉淀。Fan等人通过研究Cu-MOF-74、Zn-MOF-74、ZIF-8、Ag/AgCl@ZIF-8和MIL-125(Ti)对铜绿微囊藻生长的影响,发现MOFs材料可以吸附在藻类细胞表面,直接破坏细胞膜的结构,甚至破坏藻细胞形态和细胞完整性,使细胞内容物部分释放,使不稳定的藻细胞积累和沉淀,达到抑藻;同时在使用MOFs材料处理后,藻类细胞会发生聚集现象,这可能是由于MOFs材料破坏了藻类细胞的表面电荷平衡,导致细胞之间的相互作用力发生变化,从而促进了细胞的聚集,当细胞聚集后,会形成较大的细胞团,这些细胞团由于密度增加而沉淀到水底,实现了藻类的去除。Li等人首次证明了MOFs材料可作为絮凝剂用于铜绿微囊藻的絮凝和沉淀,通过研究证明NH₂-MIL-101(Cr)对铜绿微囊藻具有高效的絮凝去除能力,在24 h后去除率可达86%—97%;本研究发现NH₂-MIL-101(Cr)在藻类溶液中聚集,附着在蓝藻表面,并充当藻类细胞相互连接的桥梁,促进藻类的聚集和沉淀;同时还发现NH₂-MIL-101(Cr)在藻类介质中的沉降特性使其能与铜绿微囊藻细胞接触更长时间,有利于更多的MOFs聚集体附着在藻类上,从而实现高效的藻类去除。

4 总结与展望

藻类过度繁殖致水体富营养化,威胁全球生态与人类健康。金属有机框架(MOFs)材料因可调控、高比表面积、再生与稳定性好等优势,成为抑藻研究热点,近年来相关论文增多,潜力大。但多数研究局限于铜绿微囊藻等除藻率和抑藻机理,未来应加强对其他藻类去除及抑藻机理研究。尽管MOFs在抑藻研究有进展,但仍面临挑战。

(1)材料性能优化方面,要探索更高效MOFs材料设计合成。探究MOFs结构与抑藻性能关系,精确调控金属离子和有机配体构建特殊材料,增强对藻类特异性吸附与抑制能力,如针对不同藻类定制适配结构。此外,加强MOFs与其他抑藻技术协同研究,形成更高效、可持续治理策略。(2)实际应用研究也重要。复杂水体有多种干扰物,未来需研究MOFs材料长期稳定性和实际抑藻

效果,评估对生态系统潜在影响,确保不引入新污染物,降低成本,提高大规模生产可行性。还需建立环境风险评估体系,规范应用标准,为实际应用提供理论和技术支持。(3)MOFs抑藻与人工智能(AI)融合潜力大,有望带来创新方案。在材料设计环节,AI可通过机器学习算法挖掘数据构建预测模型,指导研发新型材料,缩短研发周期、降低成本。在实际应用中,AI监测系统能跟踪抑藻过程、分析数据、评估效率、预测趋势,为调整策略提供依据,还可自动调控材料释放装置,提高治理效率、减少资源浪费。

[参考文献]

[1]Liu W,Zhang Q,Liu G.Lake eutrophication associated with geographic location,lake morphology and climate in China[J].Hydrobiologia,2010,644(1):289-299.DOI:10.1007/s10750-010-0151-9.

[2]Yan X,Xia Y,Ti C,et al.Thirty years of experience in water pollution control in Taihu Lake: A review[J].Science of the Total Environment,2024,914:169821-.DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.169821.

[3]Qin B,Paerl W H,Brookes D J,et al.Why Lake Taihu continues to be plagued with cyanobacterial blooms through 10 years(2007 - 2017)efforts[J].Science Bulletin,2019,64(6):354-356.DOI:10.1016/j.scib.2019.02.008.

[4]Bullerjahn S G,McKay M R,Davis W T,et al.Global solutions to regional problems: Collecting global expertise to address the problem of harmful cyanobacterial blooms. A Lake Erie case study[J].Harmful Algae,2016,54:223-238.DOI:10.1016/j.hal.2016.01.003.

[5]Wang, Q.,et al.Hysteresis effects of meteorological variation-induced algal blooms: A case study based on satellite-observed data from Dianchi Lake, China (1988-2020). Sci Total Environ,2022,812:p.152558.

[6]Zhang K,Lin F T,Zhang T,et al.Characterization of typical taste and odor compounds formed by Microcystis aeruginosa[J].Journal of Environmental Sciences,2013,25(08):1539-1548.

[7]Paerl HW,Bland PT,Bowles ND,Haibach ME.1985.Adaptation to High-Intensity, Low-Wavelength Light among Surface Blooms of the Cyanobacterium Microcystis aeruginosa.Appl Environ Microbiol49:https://doi.org/10.1128/aem.49.5.1046-1052.

[8]BoQiang Q,Guang G,GuangWei Z,et al.Lake eutrophication and its ecosystem response[J].Chinese Science Bulletin,2012,58(9):961-970.DOI:10.1007/s11434-012-5560-x.

作者简介:

范绎蒙(2000--),女,汉族,甘肃平凉人,本科在读,研究方向:环境地球化学。