

有机蒙脱石对赤潮藻生长的影响

吕英海,周仕学,吕东琴,于小翠,李晓琳
(山东科技大学化学与环境工程学院,山东 青岛 266510)

摘要:蒙脱石对藻类细胞具有较强的吸附能力,CTAB具有良好的杀菌效果且易被生物降解,因此本文采用CTAB对蒙脱石进行了有机改性,并利用改性蒙脱石对两种代表性赤潮藻(东海原甲藻和亚历山大藻)进行了吸附处理,通过比较上清液的藻类生物量变化和蛋白质浓度改变,证明少量改性土就具有良好的除藻效果。这为有机蒙脱石在环境污染治理方面的有效利用提供了重要理论依据。

关键词:蒙脱石;CTAB;东海原甲藻;亚历山大藻;杀藻

中图分类号:X55 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)05-0030-04

1 前言

赤潮能分泌粘液、有害物质、毒素,还会影响海洋内的生态系统结构、滨海景观,对海水养殖业、沿海旅游业、人体健康等方面造成直接或间接的影响,可以说赤潮是一种全球性的海洋灾害。以前常用来处理赤潮的方法主要包括:药物杀除法、絮凝法、生物法、超声波杀除法,臭氧杀除法。目前国际上公认的一种方法是撒播粘土法,利用粘土微粒对赤潮生物的絮凝、吸附作用去除赤潮生物,或者利用粘土吸附藻毒素^[1]。20世纪90年代前后日本、韩国都曾

经进行撒播粘土治理赤潮的实验^[2];大须贺龟丸^[3]、俞志明^[4-5]、曹西华^[6]等人又进行了粘土微粒表面改性研究,以提高粘土对赤潮生物的絮凝力。

蒙脱石是一种层状2:1型粘土矿物,单位晶胞由Si-O四面体,夹Al-O(Mg-O)八面体形成。层间没有共用的氧,结合力很弱,有利于有机大分子的插层。此外,蒙脱石具有较强的吸附能力和离子交换能力。利用有机阳离子取代粘土矿物的无机阳离子形成有机粘土矿物,一方面使其具有疏水性,增加改性粘土与藻体有机物的亲和力,另一方面,可以利用携带的有机阳离子来杀死赤潮藻。十六烷基三

28.

[5]郑振辉,高宝玉,王红梅. 有机高分子絮凝剂 PDMDAAC

对活性染料印染废水混凝脱色研究[J]. 能源环境保护, 2006,20(1):31~33.

Experimental Study on Treatment of Wastewater Containing Oil with Modified Fly Ash

DENG Shu-ping

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning, China)

Abstract: An experimental study on treating wastewater containing oil with modified fly ash adsorption is conducted by the orthogonal test method. The results show that the removal rate of oil can reach over 96% under following optimal operating conditions: the dosage of modified fly ash 100g/L, the contacting time 100min, pH value 10 and the adsorption temperature is 20℃. The content of oil in the treated wastewater reduced from 150 to 5.1mg/L, which is up to the national first-degree standards. The adsorption accords with Freundlich adsorption isotherms.

Key words: Modified fly ash; Adsorption; Wastewater containing oil

收稿日期:2009-03-18; 改回日期:2009-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目资助(50574054)

作者简介:吕英海(1971-),男,讲师,博士生,主要从事生物材料研究。

甲基溴化铵(CTAB)是一种阳离子表面活性剂,具有性质稳定、能杀菌、易降解的特性。作者将蒙脱石与CTAB复合后,通过FT-IR和XRD对改性蒙脱石进行了分析和表征,并探讨了改性蒙脱石对赤潮藻生长的影响。

2 实验部分

2.1 原料

钙基蒙脱石来自山东省莱西市,其阳离子交换容量为74.25mmol/100g;CTAB为分析纯,Sigma有限公司生产;其他药品均为分析纯。原甲藻、亚历山大藻购自中国海洋大学与国家海洋局,本实验室保种。

2.2 有机蒙脱石的制备

2.2.1 蒙脱石的预处理

利用静沉降法提纯蒙脱石原土,提纯后加入10% H_2O_2 煮2h去除有机物。去有机物的蒙脱石经过200目筛筛选,取一定量加入到去离子水中,超声分散至无明显颗粒沉淀,再向悬浮液中加入碳酸钠,搅拌至完全溶解,超声30min,离心,下层沉淀重复以上步骤3次得钠化处理的蒙脱石。

2.2.2 蒙脱石的有机改性

将钠化处理的蒙脱石加入到去离子水中,超声分散至无明显沉淀,加入CTAB至终浓度为0.012mol/L,磁力搅拌反应1h,离心洗涤至上层清液中无 Br^- 存在,于70℃烘干,得有机改性蒙脱石试样。

2.3 改性蒙脱石对赤潮藻的吸附处理

2.3.1 赤潮藻的培养

超净工作台上将一定浓度的赤潮藻藻种接入一定体积的灭菌f2培养基中,光照培养箱中培养,用10个30W的节能灯作光照系统,每天7:00AM~5:00PM光照,光暗周期为10h:14h,温度20℃。

2.3.2 蒙脱石与赤潮藻的共培养

取12个三角瓶,并进行编号,每瓶中加入一定量赤潮藻培养液,再加入CTAB改性蒙脱石,使改性蒙脱石终浓度分别为:0g/L、0.2g/L、1g/L、2g/L、3g/L、4g/L,培养48h后进行生物量和蛋白质含量测定。

2.3.3 赤潮藻的测定方法

(1)生物量的测定:对于加入改性粘土培养一定时间的藻液,用虹吸法吸取一定量的上清液,以空

白培养基为参比,于320nm处比色,根据吸光值的大小比较上清液中的藻含量。

(2)蛋白质的测定:对于加改性粘土培养一段时间后的藻液,10000r/min离心20min,弃去上清液后,反复冻融破除细胞壁,加入pH为6.98的磷酸缓冲液提取30~60min。取1mL提取液,加5mL考马斯亮蓝溶液,5~20min内于595nm处比色。

3 结果与讨论

3.1 蒙脱石对CTAB吸附的分析与表征

3.1.1 吸附曲线的测定

利用CTAB标准曲线 $y = 0.8065x - 0.1254$, x 为吸光值, y 为CTAB浓度(mmol/L),来计算上清液中CTAB含量,并用总CTAB含量减去上清液中CTAB含量,得到蒙脱石对CTAB的吸附量(μmol)。

图1为蒙脱石对CTAB的吸附曲线。由图1可以看出,蒙脱石对CTAB的吸附在10min内就可以完成,之后达到了平衡,随着时间的延长CTAB吸附量有所降低。而且随着CTAB的用量增多,蒙脱石对CTAB的吸附量也在增多,这个结果较前人研究有了很大区别,可能与蒙脱石本身性质和CTAB的纯度有密切关系^[7]。

3.1.2 FT-IR分析

图2为蒙脱石、改性蒙脱石和CTAB的红外光谱图。其中,提纯蒙脱石(MMT)的C-C吸收峰几乎没有出现,可以认为10%的 H_2O_2 煮沸悬浮液2h,然后离心洗涤的方法用于去除蒙脱石上微量有机物杂质是比较成功的。CTAB改性蒙脱石(C-MMT)的红外光谱中,在 2921cm^{-1} 、 2851cm^{-1} 和 1471cm^{-1} 处出现了较强亚甲基的强吸收峰,而这些峰恰好是CTAB的特征峰,说明CTAB已经与蒙脱石形成了复合物。

3.1.3 XRD分析

图3为提纯蒙脱石和CTAB改性蒙脱石的XRD衍射图。根据图3可以得知,提纯蒙脱石的 $d_{(001)}$ 为15.6704,而改性蒙脱石的 $d_{(001)}$ 为29.0246,层间距发生了明显改变,充分说明CTAB插入到蒙脱石层间,但改性蒙脱石还有一个18.9207的 $d_{(001)}$ 峰,说明存在两种晶型CTAB改性蒙脱石,也可以说蒙脱石存在混层结构。

3.2 改性蒙脱石对赤潮藻生长的影响

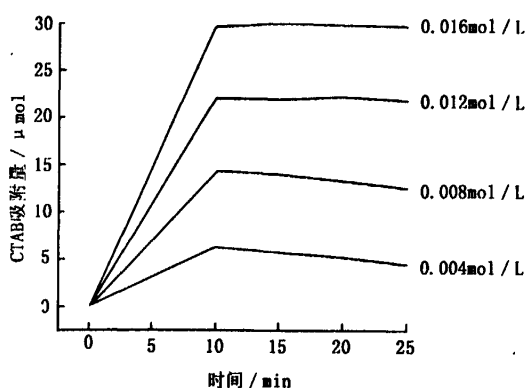


图1 蒙脱石对CTAB的吸附曲线

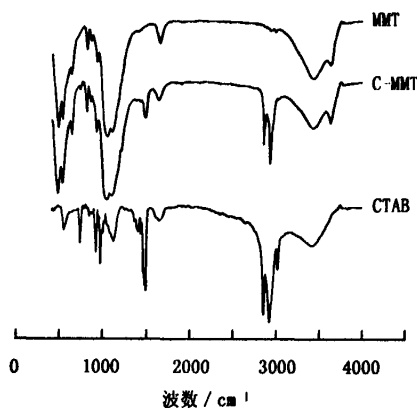


图2 蒙脱石、改性蒙脱石和CTAB的红外光谱图

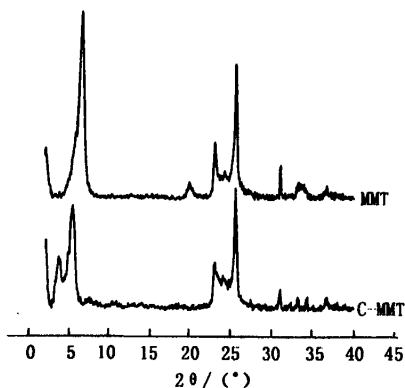


图3 蒙脱石与改性蒙脱石的XRD衍射图

3.2.1 赤潮藻生物量的变化

在加入改性蒙脱石培养足够时间的藻液中,取上清液于320nm处比色,上清液的吸光值大小可以反应藻液的生物量变化情况。虽然粘土除藻的机理依赖于藻类的形态、形状和大小以及粘土颗粒浓

度^[8~9],但是改性蒙脱石对两种藻的影响趋势大体都是相同的。图4表明,上清液的吸光值随着吸附剂用量的增加而明显下降,改性蒙脱石对赤潮藻的去除效率随着其用量的增加而显著提高。但曲线的斜率逐渐减小,在吸附剂用量达到2g/L后基本趋于不变,故吸附剂的最佳用量介于0.2~2g/L之间,就能起到较好的杀藻效果。如果兼顾经济效益,可以认为0.2g/L改性蒙脱石就会取得优良的去赤潮藻的效果。

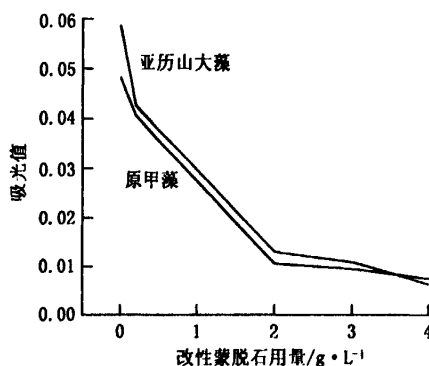


图4 改性蒙脱石对赤潮藻生物量的影响

3.2.2 藻液蛋白质含量的变化

采用考马斯亮蓝法测定试样在595nm处的吸光值,蛋白质标准曲线为: $y = 15.723x + 0.629$, $R^2 = 0.9915$, x 为吸光值, y 为蛋白质含量($\mu\text{g/mL}$)。参照标准曲线可求得相应的蛋白质含量。由图5可以看出,赤潮藻培养液中蛋白质含量随吸附剂用量的增加而减小,0.2g/L的吸附剂就可以起到明显的除藻效果。

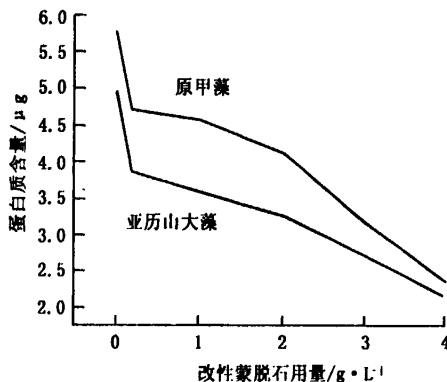


图5 赤潮藻蛋白质含量的变化趋势

4 结 论

CTAB 标准曲线的测定表明,CTAB 的浓度与其吸光度呈线性关系,可以用吸光度变化表征其浓度变化。从蒙脱石的吸附曲线可以得出,粘土对 CTAB 的吸附在 10min 内达到平衡,故在吸附一定时间(10min)后,仅仅增加吸附时间不会增加吸附量。FT-IR 与 XRD 分析表明,CTAB 已经插入蒙脱石层间,而且使层间距发生显著变化。

利用改性蒙脱石处理赤潮藻,用量较少,效果明显,0.2g/L 改性土就具有较好的除藻效果。而且 CTAB 毒副作用小,不会给治理的后续工作带来困难。采用生物量、蛋白质含量等生物指标来表征去除效果,既准确又简捷,能够方便快捷地确定不同浓度的吸附剂对赤潮藻生长的影响。

参考文献:

- [1] Sengco M R, Hagström J A, Granéli E, et al. Removal of *Prymnesium parvum* (Haptophyceae) and its toxins using clay minerals[J]. *Harmful Algae*, 2005, 4: 261 ~ 274.
- [2] 潘克厚,姜广信. 有害藻华(HAB)的发生、生态学影响和对策[J]. *中国海洋大学学报*, 2004, 34(5): 781 ~ 786.
- [3] 大须贺龟丸. 赤潮处理剂およびの制造方法[P]. 日本公开特许公报, JP 昭 59—97206, 1983.
- [4] Yu Zhiming, Song Xiuxian, Zhang Bo, et al. The research of clay surface modification effect on red tide creature flocculation[J]. *Journal of Science*, 1997, 44(3): 116 ~ 118.
- [5] 俞志明, 马锡年, 谢阳. 粘土矿物对海水中主要营养盐的吸附[J]. *海洋与湖沼*, 1995, 26(2): 208 ~ 213.
- [6] 曹西华, 俞志明. 有机改性粘土去除有害赤潮藻的研究[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(7): 1169 ~ 1172.
- [7] 杨瑞成, 李进娟, 陈奎, 等. 层状铝硅酸盐材料蒙脱石的吸附行为研究[J]. *兰州理工大学学报*, 2007(1): 18 ~ 20.
- [8] Han M Y, Kim W. A theoretical consideration of algae removal with clays[J]. *Microchemical Journal*, 2001, 68: 157 ~ 161.
- [9] Guenther M, Bozelli R. Factors influencing algae - clay aggregation[J]. *Hydrobiologia*, 2004, 523: 217 ~ 223.

The Effect of Organic Modified Montmorillonite on Growth of the Red - tide Algae

LU Ying - hai, ZHOU Shi-xue, LU Dong-qin, YU Xiao-cui, LI Xiao-lin

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) has stronger adsorption capacity for the algae cells and CTAB whose biodegradability is receptive has satisfactory sterilizing effect. Thus, first of all, the organic modification of montmorillonite was successfully performed by using CTAB as a modifying agent. Then the adsorption treatments of two representative red - tide algae (*Prorocentrum donghaiense* and *Alexandrium tamarense*) have been carried out by means of the modified MMT to examine modified montmorillonite's efficiency for removing red - tide algae. Through determining the variation of algae biomass and concentration of protein, it is found that a small quantity of modified MMT can effectively remove red - tide algae. This study provided an important theoretical criteria for rehabilitating environmental pollution using organic modified MMT.

Key words: Montmorillonite; CTAB; *Prorocentrum donghaiense*; *Alexandrium tamarense*; Alga - killing

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告