

季铵阳离子改性黏土对两种赤潮藻的去除作用

黄娟¹, 刘洁生^{1,2}, 谭绍早³, 杨维东^{1,2}, 曾晓红¹, 李宏业¹

(暨南大学 1. 生物工程系; 2. 水体富营养化与赤潮防治广东省高等学校重点实验室;

3. 化学系, 广东 广州 510632)

[摘要] 考查了十四烷基二甲基苄基季铵阳离子改性黏土对海洋卡盾藻和塔玛亚历山大藻两种赤潮生物的杀灭和控制作用。结果表明,改性黏土对两种赤潮藻均有较强的去除能力和絮凝沉降作用,去除效果具有明显的剂量-效应关系和时间依赖关系。相同用量的条件下,改性黏土对海洋卡盾藻的去除效果比塔玛亚历山大藻好。质量浓度为 $0.012\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,作用24 h后对海洋卡盾藻的去除率可达85%,72 h后达95%。质量浓度为 $0.016\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对塔玛亚历山大藻的除藻率不到50%;48 h时,为77%;72 h时,超过85%。在实验质量浓度和时间范围内,未改性黏土对两种赤潮藻的除藻率均未超过70%。这些结果表明,十四烷基二甲基苄基季铵阳离子改性黏土具有很强的除藻能力,且作用时效长,作为除藻剂有一定的应用前景。

[关键词] 有害赤潮; 海洋卡盾藻; 塔玛亚历山大藻; 季铵盐; 黏土

[中图分类号] X55 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)03-0339-04

Removal of HABs algae using clay modified by quaternary ammonium

HUANG Juan¹, LIU Jie-sheng^{1,2}, TAN Shao-zao¹, YANG Wei-dong^{1,2},
ZENG Xiao-hong¹, LI Hong-ye¹

(1. Department of Biotechnology, Jinan University;

2. Guangdong Province's High Education Key Lab of Eutrophication and Red tide Control;

3. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] The removal of the modified clay with tetradecyldimethylbenzyl ammonium cations on the harmful algal blooms (HABs) algae, *Chattonella marina* and *Alexandrium tamarense* were explored. The results indicated that the modified clay had an excellent ability to extinguish the two HABs algae in dose-effect manner and time-dependent relation. When the modified clay was $0.012\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 85% *C. marina* cells were removed in 24 h, and 95% in 72 h. Meanwhile, less than 50% *A. tamarense* cells were removed under the concentration of $0.016\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in 24 h. However, the removal efficiency increased with time. 77% of *A. tamarense* cells were removed in 48 h, and 85% in 72 h. Compared with the high removal efficiency, natural clay had less effect on the two algae. When the natural clay was $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiency was less than 70% in 72 h even for *C. marina*. Besides, the modified clay was shown to have a strong coagulation on the two algae. These suggested that the introduction of tetra-

[收稿日期] 2008-12-09

[基金项目] 国家重点基础研究发展规划 973 项目(2001CB409710);国家自然科学基金项目(20676049,20871058);广东省科技计划项目(2004B20501007);广州市环保局项目

[作者简介] 黄娟(1984-),女,硕士研究生,研究方向:环境生物分子与毒理学

通讯作者:杨维东,教授. E-mail: tywd@jnu.edu.cn

cyldimethylbenzyl ammonium cations could strengthen the removal ability of clay, which played an important role in the removal. The modified clay might be a potential algacide with high effectiveness and long acting time.

[Key words] harmful algal blooms; *Chattonella marina*; *Alexandrium tamarense*; quaternary ammonium salt; clay

近年来,有害赤潮在世界范围内频繁爆发,引起人们的广泛关注. 如何有效控制有害赤潮已成为赤潮研究的重要内容之一. 目前人们已建立了多种赤潮治理方法,其中用黏土矿物去除赤潮藻最受人们推崇^[1-2]. 但黏土用量过大,成为限制该方法推广应用的主要问题^[3]. 研究发现,黏土改性或者与其他絮凝剂复配是增强黏土除藻效能、减少黏土实际用量的有效办法^[4-12]. 20世纪90年代初,俞志明等^[7]分别以聚羟基氯化铝、混合金属氢氧化物正电胶体等为表面改性剂,制备出无机改性黏土,大大提高了黏土矿物对赤潮生物的去除效果和絮凝速率. 后来,他们又以表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵、双烷基聚氧乙烯基三季铵盐和烷基多糖苷季铵盐等对黏土进行改性^[5-6,8-10],进一步增强了改性黏土的除藻能力. 潘纲等^[11]用天然高分子聚合物改性黏土制备高效絮凝剂,也取得了良好效果.

目前,有关季铵盐改性黏土的研究多侧重分析黏土与改性剂季铵盐不同配比下的除藻效能^[9]. 由于季铵盐阳离子主要吸附在黏土的表面,见水后容易脱吸附而影响除藻效能. 同时,改性黏土是否具有长效的除藻效能目前尚不清楚,用于海洋卡盾藻、塔玛亚历山大藻赤潮控制的研究也未见报道. 本研究采用离子交换法,制备出稳定的季铵盐改性黏土,通过絮凝沉降实验和除藻实验,考查并分析了改性黏土对海洋卡盾藻和塔玛亚历山大藻两种赤潮生物的杀灭和控制作用,为养殖区海洋卡盾藻和塔玛亚历山大藻赤潮的应急治理提供了依据.

1 材料与方法

1.1 藻种

海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)和塔玛亚历山大藻(*Alexandrium tamarense*)由暨南大学赤潮与水环境研究中心提供.

1.2 改性黏土的制备及其悬浮液的配制

将20 g蒙脱土(阳离子交换容量为100 mmol/100 g,浙江宇宏黏土有限公司)加入1 000 mL去离

子水中,在50℃搅拌0.5 h;再加入质量分数10%的十四烷基二甲基苄基溴化铵(氰特化工(上海)有限公司)的水溶液112 g,升温至60℃,搅拌反应5 h;然后将反应物抽滤得白色沉淀物,用去离子水反复洗涤和抽滤多次,直至滤液中无Br⁻检出(用0.1 mol·L⁻¹的AgNO₃检验);最后将得到的产物在70℃真空干燥48 h,研磨,过300目筛,即得到季铵阳离子改性黏土产品. 热重分析表明,改性黏土中季铵阳离子的质量分数为25.13%.

将所制备的季铵阳离子改性黏土配制成质量浓度分别为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.25、1.5 g·L⁻¹的悬浊液备用.

1.3 藻的培养

实验用培养液体积分数为3.3%人工海水按照f/2培养液改良配方加营养盐配成,经0.22 μm纤维滤膜除菌所得. 培养液置于温度为(20±1)℃,光照强度为3 000 lx,光暗比为12 h:12 h的LRH-250-GS型光照人工气候箱(杭州雪中炭恒温技术有限公司)中培养.

1.4 除藻实验

在一系列200 mL的三角瓶中分别加入50 mL处于对数生长期的藻液(海洋卡盾藻密度为6.8×10⁶/L;塔玛亚历山大藻密度为1×10⁷/L),然后加入一定量的天然黏土或对应浓度的季铵阳离子改性黏土,使黏土或改性黏土的终质量浓度为0.002、0.004、0.008、0.012、0.016、0.025、0.030 g·L⁻¹,轻轻摇匀. 于24、48、72 h在倒置生物显微镜(日本O-LYMPUS)下观察、计数,计算藻细胞去除效率,取样时注意轻摇培养瓶. 对照组不加黏土,每组设三重平行实验.

1.5 沉降实验

参照文献[9]方法,移取一定量对数生长期的藻液(起始藻密度与除藻实验相同)于50 mL的试管中,按比例加入已经配制好的改性黏土溶液,同时设空白对照. 迅速摇匀后,于0、30、60、90 min取培养液中间液层溶液,在20℃、420 nm波长下测定透

光率,计算沉降速率。

2 结果与讨论

2.1 改性黏土与天然黏土去除海洋卡盾藻的效果比较

图1为作用不同时间后黏土对海洋卡盾藻的去除效果。从图中可以看出,季铵阳离子改性黏土的除藻效果随改性黏土质量浓度的增加而增加,呈现明显的剂量-效应关系。24 h时,低于 $0.008 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的改性黏土除藻效果不明显; $0.012 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率可达80%; $0.025, 0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时除藻率高达99%。与此相对应,未改性黏土对海洋卡盾藻的去除效果非常有限, $0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时为64%。48、72 h后黏土对海洋卡盾藻的去除效果基本相同,明显高于与24 h的情况。 $0.008 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改性黏土对卡盾藻的去除率超过80%; $0.012 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率可达90%。表明季铵阳离子改性黏土的除藻作用强,持续时间长,具有长效除藻效能。

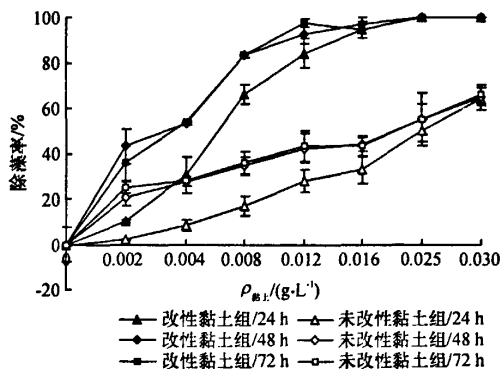


图1 不同质量浓度改性黏土对海洋卡盾藻的去除效果

2.2 改性黏土与未改性黏土对塔玛亚历山大藻的除藻效果比较

图2为不同用量黏土对塔玛亚历山大藻的去除效果。从图中可以看出,黏土对塔玛亚历山大藻的去除作用与海洋卡盾藻的情况非常相似,也存在明显的剂量-效应关系;随着时间的延长,改性黏土的去除效率明显增加。24 h时,低于 $0.008 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的改性黏土对塔玛亚历山大藻的去除效果不明显; $0.016 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时除藻率不到50%; $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率为71%。48 h后,质量浓度为 $0.016 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改性黏土的除藻率为77%; $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率达到91%。72 h后,质量浓度 $0.016 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率达到85%以上; $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除藻率达到97%。与

此相对应,未改性黏土对塔玛亚历山大藻的去除效果非常有限, $0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时尚不到50%。

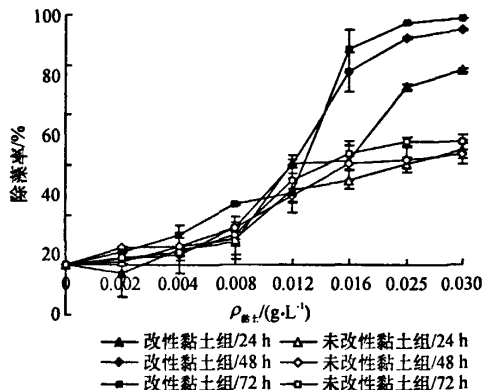


图2 季铵阳离子改性黏土对塔玛亚历山大藻的去除效果

对比图1和图2可以看出,改性黏土对海洋卡盾藻的去除效果显著高于塔玛亚历山大藻。72 h时,质量浓度为 $0.008 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的改性黏土对海洋卡盾藻的去除率达81%,对塔玛亚历山大藻的去除率仅为24%。造成这种差异的原因可能与海洋卡盾藻无细胞壁有关。曹西华等^[5]研究发现,季铵盐对赤潮异弯藻的“毒性”主要是由于其强表面活性,易于吸附在藻细胞的磷脂双分子膜结构的表面,从而引起膜结构的破坏和功能的丧失,进而导致细胞死亡。海洋卡盾藻无细胞壁结构,其细胞膜上的磷脂分子与改性黏土中的季铵盐离子更易于接触,而造成细胞死亡。

改性黏土对两种赤潮藻均有显著的去除作用,其去除率明显高于未改性黏土,表明十四烷基二甲基苄基季铵阳离子的有效插入能够显著提高黏土的除藻能力。这与吴萍等^[8]的研究结果类似。吴萍等发现, $0.021 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吉米奇表面活性剂三烷基聚氧乙烯基三季铵盐改性黏土对东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)、强壮前沟藻(*Amphidinium carterae* Hulburt)和锥状斯克列普藻(*Scrippsiella trochoidea*)的去除率达90%。曹西华等^[13]也有类似发现。

2.3 有机改性黏土对赤潮藻的絮凝沉降动力学研究

为进一步了解改性黏土对藻细胞的短期沉降作用,我们以 $\lambda = 420 \text{ nm}$ 处的透光度为指标^[9],探讨了有机改性黏土对两种赤潮藻的絮凝沉降动力学。结果见图3和图4。由图可见,改性黏土对两种赤潮藻均有很强的絮凝沉降作用,沉降速率非常快。在

受试黏土浓度范围内,30 min 时改性黏土对两种赤潮藻的沉降率均达到 80% 以上,其后变化不大。随改性黏土质量浓度的增加,絮凝沉降速率有所增加。24 h 时对两种藻的除藻率分别只有 62% 和 10%,说明低剂量的改性黏土虽然能够很快将赤潮沉降到底部,但不能有效杀灭;除了絮凝作用外,改性黏土中的改性剂在去除赤潮藻的过程中发挥重要作用。

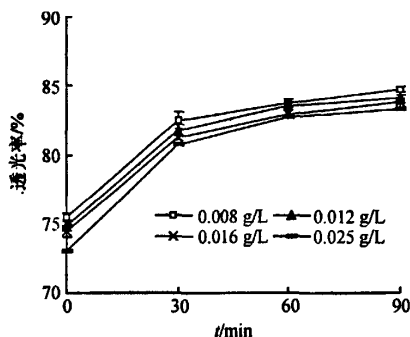


图3 季铵阳离子改性黏土对海洋卡盾藻沉降速率的影响

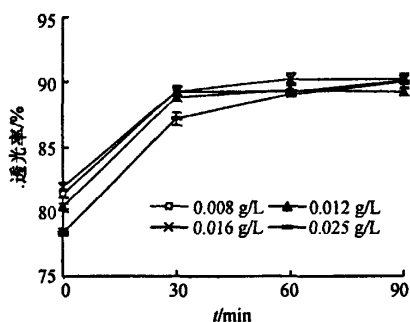


图4 季铵阳离子改性黏土对塔玛亚历山大藻沉降速率的影响

3 结论

(1) 十四烷基二甲基苄基溴化铵插入黏土能显著提高黏土的除藻能力。

(2) 改性黏土对海洋卡盾藻和塔玛亚历山大藻的去除作用有明显差别,改性黏土对海洋卡盾藻的去除效果显著高于塔玛亚历山大藻。

(3) 除了絮凝作用外,改性黏土中的改性剂在去除赤潮藻的过程中发挥重要作用。

(4) 季铵阳离子改性黏土除藻具有高效、作用时效长的特点,是一种较为理想的赤潮藻去除剂。

【参考文献】

- [1] ANDERSON D M. Turning back the harmful red tide [J]. Nature, 1997, 388: 513 - 514.
- [2] SHIROTA A. Red tide problem and countermeasure [J]. International Journal of Aquaculture and Fisheries Technology, 1989, 1: 25 - 38, 195 - 223.
- [3] ZOU H, PAN G, CHEN H. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan [J]. Environmental Pollution, 2006, 141: 201 - 205.
- [4] MARIO R S. Removal of red and brown tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens* [J]. Marine Ecology Progress Series, 2001, 210: 41 - 53.
- [5] 曹西华, 俞志明. 季铵盐类化合物灭杀赤潮异弯藻的实验研究[J]. 海洋与湖沼, 2003, 34(2): 201 - 207.
- [6] YU Z M, MARIO R S, ANDERSON D M. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays [J]. Journal of Applied Phycology, 2004, 16: 101 - 110.
- [7] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 一种提高黏土矿物去除赤潮生物能力的新方法[J]. 海洋与湖沼, 1994, 25(2): 226 - 232.
- [8] 吴萍, 俞志明. 吉米奇表面活性剂改性黏土治理赤潮研究[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 80 - 86.
- [9] 吴萍, 俞志明, 杨桂朋, 等. 新型表面活性剂改性黏土去除赤潮藻研究[J]. 海洋与湖沼, 2006, 37(6): 511 - 516.
- [10] 吴萍, 俞志明. 新型黏土改性剂-烷基多糖苷季铵盐[J]. 中国环境科学, 2006, 26(6): 680 - 684.
- [11] 邹华, 潘纲, 阮文权. 壳聚糖改性黏土絮凝除藻的机理探讨[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5): 8 - 13.
- [12] LEE Y J, CHOI J K, KIM E K, et al. Field experiments on mitigation of harmful algal blooms using a Sophorolipid-Yellow clay mixture and effects on marine plankton [J]. Harmful Algae, 2008, 7: 154 - 162.
- [13] 曹西华, 俞志明. 有机改性黏土去除有害赤潮藻的研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(7): 1169 - 1172.

[责任编辑:黄建军]