

有机改性粘土去除赤潮生物的机制研究

曹西华, 宋秀贤, 俞志明*, 王奎

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 研究了季铵化合物改性粘土的制备条件对其去除赤潮藻效果的影响, 探讨了该粘土体系高效除藻的机制. 实验表明, 十六烷基三甲基铵(HDTMA)可以有效地提高粘土的絮凝能力, 同时 HDTMA 改性粘土中含有亚稳态 HDTMA, 增加了该改性粘土对赤潮生物的灭杀能力. 改性粘土去除赤潮藻的能力与所吸附季铵化合物的杀藻能力、吸附量正相关, 当老化时间延长、吸附季铵化合物稳定性增强时改性粘土除藻能力大大降低. 结构不同的粘土对于吸附 HDTMA 的稳定化产生的空间阻力不同, 在吸附量相同的情况下 3 层结构的蒙脱土中会有更多的亚稳态 HDTMA 产生; 由于同离子效应, 反应介质中高价金属阳离子的存在提高了亚稳态 HDTMA 的量, 因此相应的改性粘土具有更高的赤潮藻去除能力. 在 60℃ 条件下吸附的 HDTMA 会更为有效地占据粘土中的阳离子交换位, 达到稳定态; 而升高或降低温度都会有利于亚稳态 HDTMA 的出现, 相应的改性粘土具有更高的赤潮藻去除能力.

关键词: 季铵化合物; 粘土; 改性; 赤潮; 去除; 机理; 亚稳态

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1522-09

Mechanisms of Removing Red Tide Organisms by Organo-Clays

CAO Xi-hua, SONG Xiu-xian, YU Zhi-ming, WANG Kui

(Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: We tested the influence of the preparation conditions of the quaternary ammonium compounds (QACs) modified clays on their capacities to remove red tide organisms, then discussed the mechanisms of the organo-clays removing red tide organisms. Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) improved the capacity of clays to flocculate red tide algae, and the HDTMA in metastable state enhanced the toxicity of the clay complexes to algae. The capacities of the organo-clays correlated with the toxicity and the adsorbed amount of the QACs used in clays modification, but as the incubation time was prolonged the stability of the organo-clays was improved and the algal removal efficiencies of the clay complexes decreased. When the adsorbed HDTMA was arranged in different clays in which the spatial resistance was different, there was more HDTMA in metastable state in the three-layer montmorillonite. Because of the homion effect the bivalent or trivalent metal ions induced more HDTMA in metastable state and the corresponding organo-clays had high capacities to remove red tide organisms. When the reaction temperature was 60°C the adsorbed HDTMA was easily arranged on cation exchange sites, if the temperature rose or fell the metastable HDTMA would increase so that the capacity of the clays was improved.

Key words: quaternary ammonium compound; clay; modification; red tide; removal; mechanism; metastable state

在藻类去除实验中粘土先是被作为“增重剂”来使用的, 其目的是提高藻细胞的沉降效率^[1]. 后来, 进一步的研究发现粘土矿物本身就对赤潮生物具有一定的凝聚去除作用, 并且其效果与粘土的种类、结构和表面性质等许多因素有关. 为了提高粘土去除赤潮生物的能力, 国内外科学家对粘土去除赤潮生物的机制进行了大量研究.

代田昭彦根据粘土颗粒比表面大, 吸附能力强的特点, 认为粘土去除赤潮生物细胞时主要以吸附为主^[2]; 九万田一已则根据高浓度的铝离子对赤潮生物有一定灭杀能力, 而许多粘土富含铝离子的实验结果认为粘土中溶出的铝离子能够杀死赤潮生物细胞是粘土法去除赤潮生物的基本原理^[3]. 此后, 大须贺龟丸进一步提出, 用适量盐酸处理后的粘土

可显著提高其去除效率^[4], 丸山俊朗分析后认为这主要是由于酸处理粘土对藻细胞有一定的破坏作用, 紧接着被带正电的 $Al(OH)_3$ 絮凝所致^[5,6]. 在我国, 俞志明等^[7]根据粘土的胶体化学性质建立了粘土絮凝赤潮藻细胞的理论数学模型, 提出了在赤潮治理中的粘土吸附絮凝理论, 认为改变粘土颗粒的表面性质是提高其去除赤潮生物能力的主要途径. 在该理论模型的指导下, 俞志明等^[7,8]在粘土中引入了 PACS(聚羟基氯化铝), MMH(混合金属层状

收稿日期: 2005-08-01; 修订日期: 2005-11-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB409710); 国家自然科学基金重点项目(50339040)

作者简介: 曹西华(1975~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为海洋环境科学, E-mail: caoxh@ms.qdio.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

氢氧化物正电溶胶)等无机改性材料,有效地提高了粘土的除藻效果。

季铵化合物改性粘土在去除废水中有机污染物,控制污染物在地下传播的研究中受到广泛重视,对于其作用机理也有许多文献报道^[9,10]。笔者^[12]报道了 HDTMA 改性粘土去除赤潮生物的效果及其对养殖生物的影响,发现有机改性粘土是一类有效的赤潮生物去除材料。

在此基础上,本文进一步研究了不同改性条件下所得改性粘土去除赤潮生物能力的差别,分析了 HDTMA 改性粘土去除赤潮藻的机理,并借助扫描电子显微镜观察了粘土絮凝赤潮藻细胞的过程,观测了 HDTMA 对粘土絮凝的促进作用。通过对 HDTMA 改性粘土去除赤潮生物机制的研究,为高效赤潮防治材料的研制,特别是进一步的粘土改性提供了理论参考。

1 材料与方法

1.1 粘土及改性试剂

实验粘土为高岭土和蒙脱土,分别产于江苏吴县和山东淄博,应用前利用悬浮法提纯、烘干、过 200 目(约为 75 μ m)筛备用。利用原子吸收分光光度计法测定其可交换阳离子量(CEC)分别为 0.134 4 mmol/g、0.468 9 mmol/g。改性材料选用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA Bromide,生化试剂),四甲基溴化铵(TMA Bromide)、四丁基溴化铵(TBA Bromide)、十四烷基三甲基溴化铵(TDTMA Bromide)均为分析纯试剂。

1.2 赤潮生物

实验赤潮生物包括东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*)和赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)。其中东海原甲藻取自于中国东海该种赤潮的多发区;赤潮异弯藻取自青岛上马镇对虾养殖池,在本实验室内分离、纯化。2 种藻均选用 f/2-Si 培养液,在 20 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C、光强 3 000 lx 和 L:D=14:10 条件下培养。

1.3 季铵化合物改性粘土的制备方法

方法见文献[12]。

1.4 赤潮生物的去除实验

赤潮生物去除实验中,对于实验藻细胞浓度的变化采用光学显微镜计数和活体荧光测定对照进行。具体实验方法见文献[12]。

1.5 不同季铵化合物及其改性粘土的除藻效果实验

配制浓度相同的四甲基铵、四丁基铵、十四烷基三甲基铵、十六烷基三甲基铵溶液,分别测定其对藻的去除效果。分别取该 4 种季铵化合物的溶液 50 mL 各加入 0.012 5 g 高岭土,摇匀、反应 1 h,测定不同季铵化合物改性粘土去除赤潮生物的效率。

1.6 季铵化合物用量对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

配制浓度为 0~ 2×10^{-4} mol/L 的系列 HDTMA 溶液,分别取 50 mL,加入高岭土 0.05 g,摇匀,反应一定时间,得到一系列吸附不同量 HDTMA 的改性高岭土悬浊液,测定其去除赤潮藻的效果。配制浓度为 0~ 7×10^{-4} mol/L 的 HDTMA 溶液,同样是在 50 mL 溶液中加入 0.05 g 蒙脱土,制备吸附不同量 HDTMA 的改性蒙脱土悬浊液,并测定其去除赤潮藻的效果。

1.7 粘土种类对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

配制 125 mg/L 的 HDTMA 溶液,在 2 组试管(每组 9 支)中分别加入 50 mL,其中 1 组都加入 0.25 g 的高岭土,另 1 组都加入 0.25 g 的蒙脱土,摇匀。分别在 10 min, 30 min, 60 min 时取样测定所得改性粘土去除赤潮藻的效果。

1.8 老化时间对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

在 50 mL 0.033 6 mmol/L 的 HDTMA 溶液中加入高岭土 0.025 g,摇匀后间歇振荡,分别在 0.1、0.5、4、6、12、16、20、24、36、48 h 后测定不同老化时间的 0.5CEC 改性高岭土的除藻效果。在 50 mL 0.117 mmol/L 的 HDTMA 溶液中加入蒙脱土 0.012 5 g,摇匀后间歇振荡,分别在 0.1、0.5、4、6、12、16、20、24、36、48 h 后测定不同老化时间的 1.0CEC 改性蒙脱土的除藻效果。

1.9 HDTMA 溶液的离子强度对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

配制浓度分别为 0、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.3、0.6、1.0 mol/L 的 NaCl 溶液,并以 NaCl 溶液为溶剂溶解 HDTMA。分别取含不同浓度 NaCl 的 HDTMA 溶液,加入高岭土,摇匀,老化 5 min 后测定所得改性粘土去除赤潮异弯藻的效果。

同样,配制浓度分别为 0、0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0 mol/L 的 MgCl₂ 溶液,0、0.001、0.005、0.01、0.03、0.05、0.1、0.3、0.5 mol/L 的 MgSO₄、Al₂(SO₄)₃ 溶液,并以此盐溶液配制 HDTMA 溶液,然后用该季铵盐溶液制备改性粘土。

用过 0.45 μm 微空滤膜的自然海水与二次蒸馏水按一定比例混合,得到不同盐度的海水,然后溶解一定浓度的 HDTMA 溶液,添加适量粘土进行粘土改性.测定不同盐度下所得有机改性粘土去除赤潮生物的效果.

1.10 制备温度对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

通过水浴加热,调整粘土与 HDTMA 反应体系的温度分别为 20、40、60、80、100 $^{\circ}\text{C}$,测定不同反应温度下所得改性粘土去除赤潮生物的效果.通过调整 HDTMA 溶液的物化参数,分别测定了不同条件下所得改性粘土去除赤潮生物的效果.

1.11 HDTMA 溶液 pH 值对改性粘土去除赤潮藻效果影响的实验

通过滴加 0.01 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液,调整 HDTMA 溶液的 pH 值分别为 3、5、7、9、11,控制其它条件不变,制备改性粘土,测定 HDTMA 溶液 pH 值对改性粘土去除赤潮生物能力的影响.

1.12 粘土吸附 HDTMA 后 Na^+ 的脱吸附实验

取 5g 高岭土钠化,方法参照栾文楼等的方法^[14].取钠化后的高岭土用 0.001 mol/L 的 NaCl 溶液稀释,配制成 50g/L 的悬浊液.将该悬浊液混匀,取 30mL 3 份,分别加入 120mL 蒸馏水(对照组),含 1.15mmol HDTMA 的溶液 120mL(0.5CEC 组),含 2.02 mmol HDTMA 的溶液 120mL(1.0 CEC 组).分别摇匀并间歇振荡,在 5、10、20、30、60、90、120、240、480、720min 时分别虹吸 4mL 悬浊液,离心分离,利用等离子发射光谱仪测定溶液中的 Na^+ .

1.13 HDTMA 促进粘土沉降的实验

在 50mL 赤潮藻液中加入粘土至 1g/L,摇匀后分别加入不同浓度的 HDTMA 储备液 1mL,使溶液中的 HDTMA 添加量分别为 0、0.1、0.3、0.7、1.0CEC,摇匀,在 450nm 波长下利用分光光度计测定悬浊液的浊度变化.

在 50mL 赤潮藻液中分别添加未改性粘土、0.5CEC 改性粘土、1.0CEC 改性粘土、1.5CEC 改性粘土、2.0CEC 改性粘土至 1g/L,摇匀,利用分光光度计测定悬浊液的浊度变化,方法同上.

1.14 扫描电镜下观察添加 HDTMA 改性粘土后赤潮藻的凝聚实验

将一定量的改性粘土(悬浊液)加入到装有 50mL 藻液的比色管中,过 2.5h 后取沉降物用 5% 戊二醛固定 1h,然后用 30%~100% 酒精进行梯度脱水.再用醋酸异戊酯置换 30min,在临界点下干

燥,离子镀膜,最后在 KYKY-2800B 型扫描电镜下观察,照相.

2 结果与讨论

2.1 季铵化合物及其改性粘土去除赤潮藻的效果

季铵化合物对微藻的灭杀性,特别是其对藻细胞膜质结构的破坏作用已有详细报道^[13].图 1 是不同链长的季铵化合物去除赤潮藻的效果.结果表明,在相同浓度条件下,长链的 TDTMA 和 HDTMA 对东海原甲藻具有很好的灭杀能力,而短链的 TMA 和 TBA 没有表现出明显的赤潮生物去除能力.图 2 是利用不同季铵化合物改性粘土去除东海原甲藻的效果.在相同用量下,TMA 和 TBA 改性并没有提高粘土的除藻能力,TDTMA 以及 HDTMA 改性粘土具有很好的赤潮生物去除能力,并且改性粘土过程中残留在溶液中的季铵化合物对整个赤潮生物去除率的贡献可以忽略不计.利用 SPSS10.0 统计软件对季铵化合物及其改性粘土去除赤潮藻效率进行了相关性分析,结果表明在显著水平为 0.01 的条件下,双尾相关性分析表明两者之间显著相关($R^2=1$),这说明改性粘土去除赤潮藻的能力与改性所用季铵化合物的赤潮生物灭杀能力正相关.

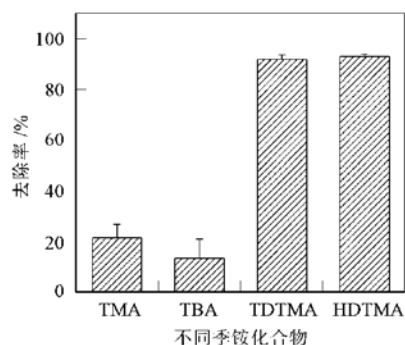


图 1 不同季铵化合物去除东海原甲藻的效果

Fig. 1 Removal efficiency of different quaternary ammonium compounds against *Prorocentrum donghaiense*

2.2 HDTMA 改性粘土中的亚稳态 HDTMA

图 3 是高岭土吸附 HDTMA 后,粘土中 Na^+ 的脱吸附量随时间的变化.先前的结果表明 HDTMA 在粘土上的吸附是个快速过程,图 3 的结果则表明吸附 HDTMA 后粘土中 Na^+ 的脱吸附也是个快速过程.当吸附 HDTMA 量分别为 $6.72 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ (约为 0.5CEC) 和 $13.44 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ (约为 1.0CEC) 时,在 10min 内分别有 $108\% \pm 8.8\%$ 和 $98\% \pm 5.7\%$ (相对于吸附 HDTMA 的理论量) 的

Na⁺ 脱吸附, 吸附到粘土表面的 HDTMA 分子与粘土中脱吸附的 Na⁺ 在总量上近似 1:1“交换”关系。

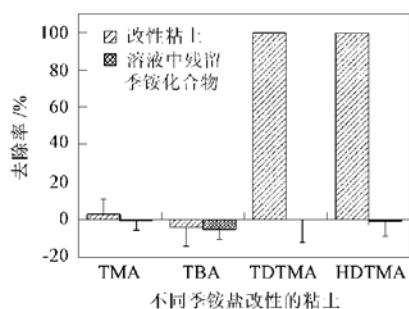


图 2 不同改性粘土去除东海原甲藻的效果

Fig. 2 Removal efficiencies of different organo-clays against *Prorocentrum donghaiense*

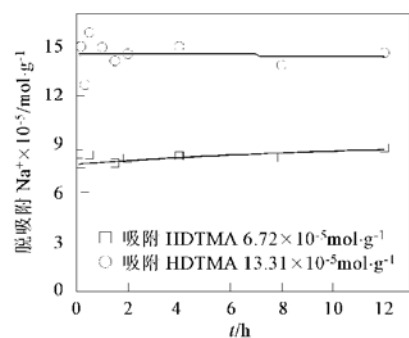


图 3 高岭土吸附 HDTMA 后, 粘土中 Na⁺ 的脱吸附量随时间的变化

Fig. 3 Desorption of Na⁺ after HDTMA adsorbed on clay

但是 HDTMA 分子与 Na⁺ 间的这种表现上的等量“交换”并不是一种置换关系, 也就是说吸附的 HDTMA 分子没有全部进入到粘土的阳离子交换位. 当 HDTMA 吸附到粘土上时除了离子交换作用外, 还有一部分是通过憎水吸附作用完成的, 该部分 HDTMA 由于有机分子与粘土片层间存在的空间阻力, 不可能在吸附到粘土上后随即占据阳离子交换位. Xu 等^[15]通过 X-衍射比较了干燥后的改性粘土和新合成的改性粘土中有机分子的排列方式后推断, 新吸附到粘土上的 HDTMA 分子不可能均匀单分子地排列在粘土表面. 另外, 如果 HDTMA 分子与 Na⁺ 是 1:1 置换, 改性粘土表面的 Zeta 电势在一定范围内应该具有稳定性, 但实验结果表明在粘土吸附 HDTMA 过程中并没有出现一个由于等离子交换而电位稳定的平台(图 4). 图 4 的结果表明高岭土的 Zeta 电势随着吸附 HDTMA 量的增加逐渐由负转为正. 因此, 有机阳离子 HDTMA 在粘土上的吸附并不以阳离子交换位为单一中心, 粘土片层

上的其它部位可以通过 Van der Waals 作用力、离子-偶基作用以及离子-离子作用吸附在粘土表面, 并且这一部分有机化合物多以离子态存在粘土表层, 容易导致粘土表面电性反转. 所以, 虽然 HDTMA 的吸附和 Na⁺ 的脱吸附都是快速过程, 但是二者之间并不存在 1:1 的置换关系.

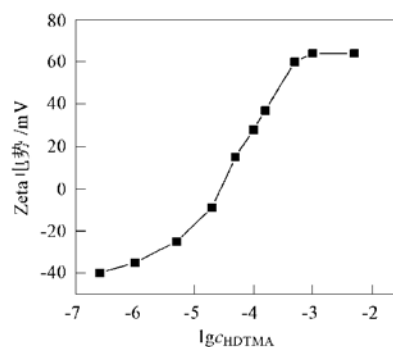


图 4 高岭土在 HDTMA 溶液中的 Zeta 电势
(根据文献[10]数据绘制)

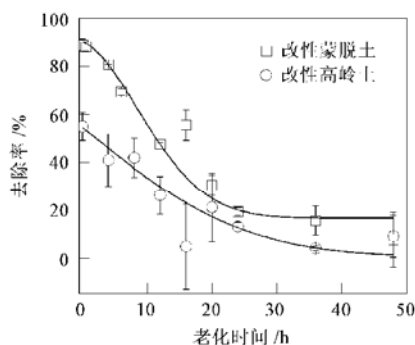
Fig. 4 Zeta potential of kaolinite in HDTMA solution
(based on data in [10])

实验还发现, 随着 HDTMA 改性粘土老化时间的延长, 其灭杀赤潮生物的能力逐渐减弱(图 5). 根据 Zhang 等的研究结果, 粘土中的阳离子交换位之间存在明显的能量差别(heterogeneity), 通常有机阳离子总是首先占据能量高的位置, 因此交换过程通常是渐进式的^[16]. 那些初始通过憎水作用吸附在粘土表面的 HDTMA 分子会通过分子热运动逐步转向更稳定状态, 占据阳离子交换位而失去活性. 因此在新合成的改性粘土中未占据阳离子交换位的 HDTMA 分子可能是最多的, 这部分有机分子仍保持着对赤潮藻的强灭杀性, 此时新合成的改性粘土也显示出最强的赤潮生物去除能力. 随着时间的延长, 粘土表面的 HDTMA 分子经过重排后进入阳离子位而稳定下来, 活性 HDTMA 分子大大减少, 改性粘土去除赤潮生物的能力也相应地降低.

Nye 等在实验过程中也发现吸附在粘土上的 HDTMA 并不会立即失去灭杀微生物的活性, 随着时间延长其活性逐渐降低^[17].

对于这种粘土上吸附有机分子活性随时间延长而降低的现象单纯用传统热力学方法是无法圆满解释的. 大多数文献基于表面化学原理, 分析了 HDTMA 在粘土表面吸附稳定后的排列方式和体系的热力学变化, 以及相对应的物理化学性质. 对于 HDTMA 在粘土表面吸附的动力学过程研究的较

少,对于非稳定态的 HDTMA-粘土的性质报道的就更少,而且由于现有实验手段的限制,现有报道都是以推理为主。Xu 等曾经从动力学上提出 HDTMA 在粘土表面吸附过程中存在一个分子排列的亚稳态 (metastable state)^[18],但他们并没有进一步考虑这些亚稳态有机分子的生物活性。本研究将已经吸附在粘土表面但仍具有生物灭杀活性的 HDTMA 称之为亚稳态 HDTMA。进一步的实验结果表明, HDTMA-粘土复合物具有较强的赤潮生物灭杀能力主要是由于在该复合物中有大量的亚稳态 HDTMA 分子。



改性蒙脱土为 1.0CEC HDTMA 改性,用量为 0.005 g/L;
改性高岭土为 0.5CEC HDTMA 改性,用量为 0.01 g/L

图 5 老化时间对改性粘土去除东海原甲藻的影响

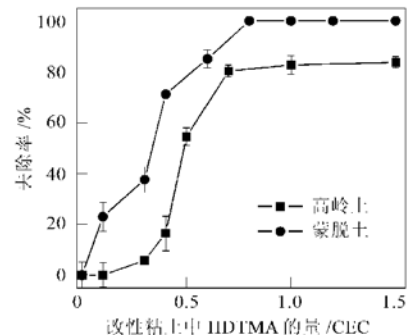
Fig. 5 Influence of incubation time on removal efficiencies of the organo clays

2.3 影响改性粘土去除赤潮藻能力的因素

2.3.1 HDTMA 吸附量对改性粘土去除赤潮藻能力的影响

图 6 是高岭土和蒙脱土吸附不同量 HDTMA 后对东海原甲藻的去除效果。结果表明,当粘土中 HDTMA 的量低于 0.8CEC 时,随着 HDTMA 吸附量的增加,改性粘土去除赤潮藻的能力逐渐升高;但当粘土中吸附 HDTMA 的量超过 0.8CEC 后,所得改性粘土的除藻率不再随吸附量的增加而增加。在图 6 中,改性高岭土对东海原甲藻的最大去除率约为 80%,但实际上当粘土吸附 HDTMA 的量超过 0.8CEC 后,溶液中的藻细胞已经全部死亡,只是在 24h 内还未完全沉降,因此实验所得藻细胞去除率要低于藻细胞的死亡率。这说明粘土表面吸附 HDTMA 量大有利于提高粘土的杀藻能力。根据亚稳态 HDTMA 分子存在特点可以预见,当大量 HDTMA 通过憎水作用快速吸附到粘土表面后,由于大多数 HDTMA 分子不能迅速占据粘土中的阳

离子交换位,因此粘土中亚稳态的 HDTMA 分子随着粘土表面吸附量的增加而增加,从而提高了 HDTMA 改性粘土的除藻效果。



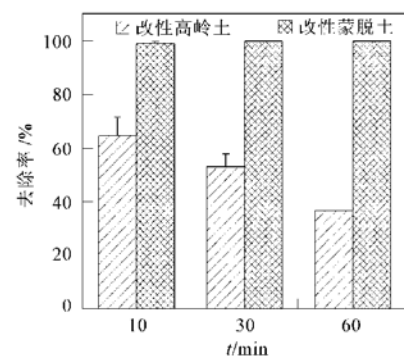
改性高岭土的用量为 0.02 g/L,改性蒙脱土的用量为 0.005 g/L

图 6 吸附不同量 HDTMA 的粘土去除东海原甲藻的效果

Fig. 6 Removal efficiencies of clays with different HDTMA adsorption against *Prorocentrum donghaiense*

2.3.2 粘土结构对改性粘土去除赤潮藻能力的影响

图 7 是相同质量的不同粘土吸附相同量的 HDTMA 后对赤潮异弯藻的去除效果。结果表明吸附相同量 HDTMA 的高岭土和蒙脱土的除藻效果有较大差别:当控制粘土复合物的老化时间为 10min 时,所得 HDTMA-高岭土及 HDTMA-蒙脱土在相同用量下对赤潮异弯藻的去除率分别为 64.5% 和 99%。而且随着老化时间的延长,2 种改性粘土去除赤潮藻的效果差别增大,当老化时间为



改性粘土的用量均为 0.1g/L,粘土中 HDTMA 的量均为 25 mg/g

图 7 不同粘土改性后去除赤潮异弯藻的效果

Fig. 7 Removal efficiency of different clays with improvement against *Heterosigma akashiwo*

60min 时,相同用量的 2 种改性粘土对赤潮异弯藻的去除率分别为 36.8% 和 100%。分析其原因可能是由于在三层结构的蒙脱土中大量可交换阳离子位于粘土内层,受空间阻力的影响,吸附到粘土表面的 HDTMA 不容易进入粘土片层内部,多数处于亚稳

态;而双层结构高岭土的可交换阳离子主要是位于粘土片层外部,被吸附的 HDTMA 置换时存在的空间阻力要小的多,因此 HDTMA-高岭土中亚稳态 HDTMA 量少,赤潮生物灭杀能力较低.图 5 的结果中,HDTMA-蒙脱土灭杀赤潮生物的能力随老化时间延长而降低的速率要比 HDTMA-高岭土慢,进一步说明由于粘土结构引起的空间阻力显著影响 HDTMA 的稳定化.

2.3.3 老化时间对改性粘土除藻率的影响

图 5 结果表明老化时间是影响亚稳态 HDTMA 产生的一个重要因素.随着老化时间的延长改性高岭土对藻的去除效果迅速降低,当老化时间为 36h 时改性高岭土对东海原甲藻的去除效果低于 10%.改性蒙脱土去除赤潮藻时也具有相似的规律.只是当老化时间小于 5h 时,改性蒙脱土去除赤潮生物的效率维持在 90% 左右,随时间的延长只是缓慢下降;但如果老化时间大于 5h 后,随老化时间的进一步延长,改性蒙脱土去除赤潮藻的效率会迅速下降,当老化 24h 后其对东海原甲藻的去除效果降为 20%.进一步的延长老化时间,改性蒙脱土去除赤潮藻的效果没有明显的变化.

2.3.4 HDTMA 溶液的离子强度及盐度对改性粘土去除赤潮藻效果影响

图 8 是在不同浓度电解质中制备的 HDTMA 改性粘土去除赤潮藻的效果.结果表明,在同一种电解质中,随着离子强度的增大所得改性粘土去除赤潮生物率逐渐增加,最后达到一个稳定值.对于阴离子相同的 2 种电解质,具有较高价态阳离子的溶液中制备的改性粘土具有更高的赤潮生物去除能力,例如 0.1 mol/L 的 NaCl 和 $MgCl_2$ 溶液中制备的改性粘土对赤潮藻的去除率分别为 40% 和 69%.而阳离子相同,具有高价态的阴离子(基团)溶液中制备的改性粘土去除赤潮生物的能力偏低,例如 0.1 mol/L 的 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 溶液中制备的改性粘土对赤潮藻的去除率分别为 69% 和 49%.这说明 HDTMA 溶液中的金属阳离子可以提高改性粘土的除藻能力,二价的金属离子促进效果要高一价离子;而共存的阴离子则不利于改性粘土除藻能力的提高,不过一价的阴离子要好于二价的.分析其原因主要是金属阳离子与荷正电的 HDTMA 分子之间存在同离子竞争,因此在金属阳离子存在时,吸附到粘土表面的 HDTMA 分子进入阳离子交换位时会受到更大的干扰,亚稳态的 HDTMA 分子增多,稳定化进程更缓慢,表现出更强的杀藻能力.而阴离子

可以屏蔽金属阳离子的正电性,降低粘土表面正电性中心间的静电斥力,有利于亚稳态的 HDTMA 分子稳定化,因此阴离子的存在可以降低合成 HDTMA-粘土复合物的杀藻能力.图 6 中 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液制备的改性粘土具有非常好的赤潮生物去除效果,这主要是由于随着改性粘土添加到藻液中的 Al^{3+} 在海水环境中(pH 值为 8.3)迅速水解,形成大分子絮团,大大促进了有机改性粘土的除藻效率.

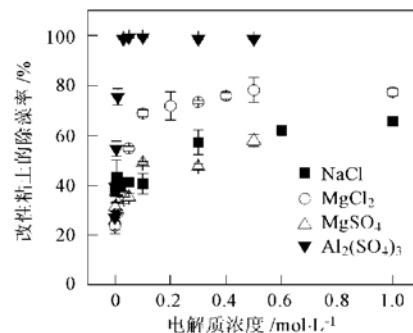


图 8 不同电解质对所得改性粘土去除赤潮异弯藻的影响

Fig. 8 Influence of different electrolytes on the organo-clays removing *Heterosigma akashiwo*

图 9 是在不同盐度海水中溶解 HDTMA 后所得改性粘土去除赤潮生物的效果.结果表明在不同盐度的海水中制备的改性粘土都比在蒸馏水中获得的改性粘土具有更好的去除赤潮生物能力,0.15 g/L 蒸馏水中制备的改性高岭土去除赤潮异弯藻约为 70%,而在盐度为 16‰ 的海水中制备的改性高岭土在相同用量的条件下,去除赤潮生物率为 90%.这说明在实际治理暴发赤潮时,选用海水作为 HDTMA 溶剂制备改性土要比用淡水效果好.

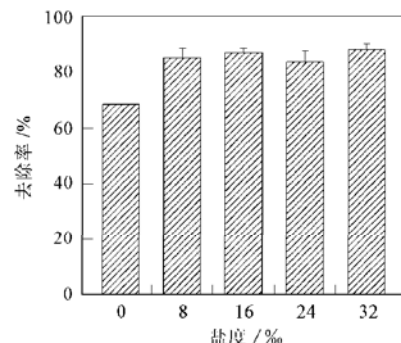
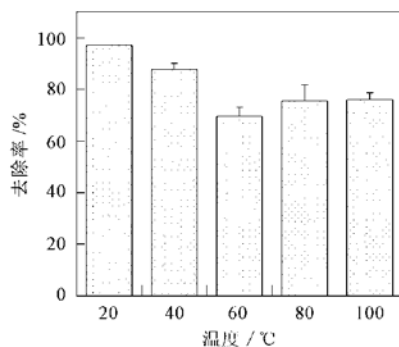


图 9 HDTMA 溶液的盐度对所得改性土去除赤潮异弯藻的影响

Fig. 9 Influence of salinity on the organo-clay removing *Heterosigma akashiwo*

2.3.5 制备温度对所得改性粘土去除赤潮生物的影响

老化时间相同、反应体系温度不同, 所得改性粘土的除藻效果差别明显(图 10). 由于 HDTMA 改性粘土的过程实际上是一个吸附平衡过程, 在 60℃以下, 随温度升高 HDTMA 中长脂肪链的运动能力增强, 有利于其与粘土阳离子的交换, 占据粘土的可交换阳离子位, 形成稳定状态的有机粘土复合物而失去灭杀赤潮生物的活性. 但进一步升高温度, 不利于季铵阳离子同硅酸盐片层上的负电荷达到静电平衡, 吸附在粘土表面的季铵化合物容易发生解离吸附, 降低了季铵化合物分子在粘土上的稳定机会, 亚稳态的 HDTMA 增多、灭杀性增强, 从而有机粘土复合物的除藻能力又有提高. 因此, 当反应体系的温度为 20℃、改性粘土用量为 0.15g/L 时, 对赤潮异弯藻的去除率约为 97%; 随着反应温度的升高, 改性粘土的除藻能力下降, 60℃时达到最低, 改性粘土对赤潮异弯藻的去除率仅为 70%. 当反应温度进一步升高, 改性粘土对赤潮生物的去除率又略有升高, 100℃时改性粘土的去除率约为 76%.



粘土为高岭土, 赤潮藻为赤潮异弯藻

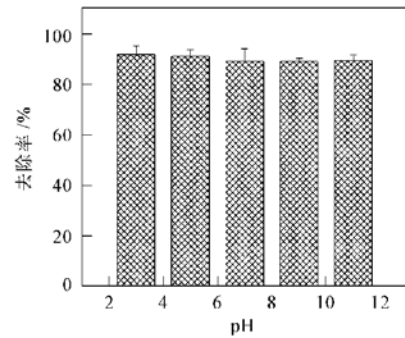
图 10 改性粘土的制备温度对其去除赤潮生物的影响

Fig. 10 Effects of temperature of clay modification on its removal efficiency

2.3.6 HDTMA 溶液的 pH 值对所得改性粘土去除赤潮生物的影响

由于粘土是一种很好的酸碱缓冲体, 调整粘土的 pH 值需要消耗大量的酸碱, 不利于实际应用. 但实际应用时调整 HDTMA 溶液的酸碱度是简单易行的. 因此实验过程中主要考察了 HDTMA 溶液 pH 值对所得改性粘土的影响, 结果如图 11 所示. 结果表明, 在 20℃、老化时间为 10min 时, 改变 HDTMA 溶液的 pH 对改性粘土的除藻效果没有明显影响 (F 检验, $\alpha = 0.05$). 实际上当溶液中的 HDTMA 与粘土发生阳离子交换后, pH 较高的溶液都有被“酸化”的趋势, 交换平衡体系的 pH 如表 1

所示. 这主要是由于吴县高岭土中的可交换 H^+ 较多, 通过交换作用大量的 H^+ 被置换到水溶液中, 导致 pH 降低. 因此溶液中的实际 pH 要低于交换反应前, HDTMA 吸附受到的影响较小, 所得改性粘土除藻效果受 pH 影响也不明显.



粘土为高岭土, 赤潮藻为赤潮异弯藻

图 11 HDTMA 溶液的 pH 对所得改性粘土去除赤潮生物的影响

Fig. 11 Effects of pH of HDTMA solution on removal efficiency of modified clay

表 1 添加粘土前后 HDTMA 溶液 pH 的变化

Table 1 Influence of clay on the pH value of HDTMA solution

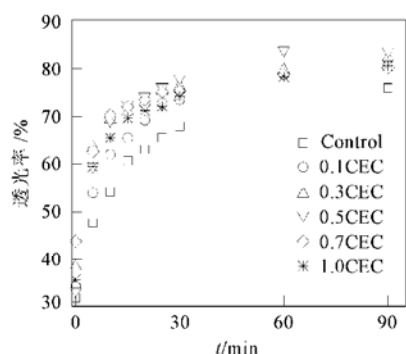
实验编号	A	B	C	D	E
添加粘土前 pH	3.00	5.00	7.00	9.00	11.00
添加粘土后 pH	3.02	4.49	4.75	4.88	7.41

2.4 HDTMA 对粘土沉降的促进作用

根据絮凝作用理论, 影响水体中颗粒稳定性的主要作用包括 Van der Waals 作用和静电作用. 其中, Van der Waals 作用是粒子间的吸引作用, 它与粒子间静电斥力的相对大小直接决定了体系的稳定性.

图 12 是在粘土去除赤潮生物时, 添加不同量的 HDTMA 对溶液中粘土沉降的影响. 结果表明, 添加适量的 HDTMA 可以促进粘土的沉降, 其中在 1g/L 的粘土溶液中当 HDTMA 的浓度约为 0.5CEC 时, HDTMA 的促凝作用达到最高, 悬浊液的透光率在 15min 内达到 70%, 而对照样仅为 55%. 但再增加 HDTMA 的用量并不能够进一步提高其促凝作用, 相反, 在相同时间内, 1.0CEC 用量的 HDTMA 悬浊液的透光率会比 0.5CEC 用量时的低. 这是由于未经改性的粘土颗粒表面显负电性, 而每个 HDTMA 分子中带一个正电荷, 2 种颗粒通过静电引力极易发生吸附, Cases 等称两者之间的作用为强相互作用^[19]. 因此, 在粘土悬浊液中添加适量 (0~1.0 CEC) HDTMA 后, 一方面 HDTMA 中的正电荷迅速

降低粘土颗粒的负电性,导致离子间的静电斥力大大降低;另一方面,吸附到粘土表面的 HDTMA 分子中的烃链可以增大粒子间的 Van der Waals 作用,从而促进了颗粒间的絮凝沉降能力.但如果添加的 HDTMA 浓度过高(> 2.0 CEC)后,大量吸附到粘土表面的 HDTMA 分子在粘土形成疏水层,有机分子在层内呈临界胶束状,不利于粒子间的“搭桥”作用;同时吸附大量 HDTMA 后,粘土表面电性由负转为正,粒子间的静电斥力增大,从而絮凝沉降效果反而变差.

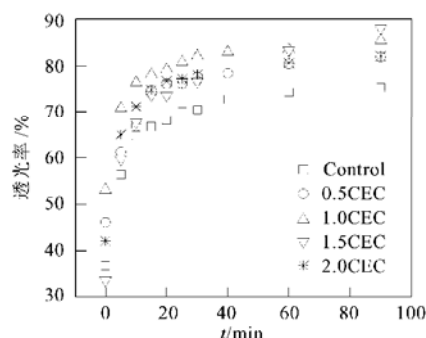


粘土为 1g/L 的高岭土

图 12 HDMTA 对藻液中的粘土沉降的促进作用

Fig. 12 Improvement of clay precipitation by HDTMA in algal culture

图 13 是在粘土上吸附不同量的 HDTMA 后,所得改性粘土的沉降速率.结果表明 HDTMA 改性后的粘土具有更好的沉降效果,其中 1.0CEC HDTMA 改性粘土的沉降速率最好,在 20min 内透光率由 35%~80%.同样,再增加 HDTMA 的吸附量后,改性粘土的沉降效果并不与吸附 HDTMA 量呈正比,反而在吸附太多量的 HDTMA 后,沉降效果有所下降.

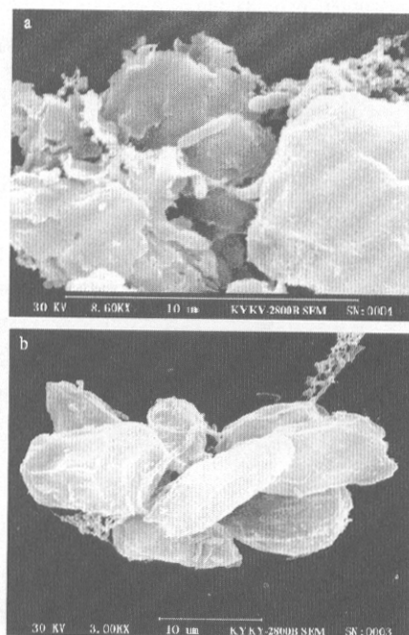


粘土为 1g/L 的改性高岭土

图 13 HDMTA 改性粘土在藻液中的沉降作用

Fig. 13 Precipitation of HDTMA-clay in algal culture

对于改性粘土,必须使用较多量的 HDTMA 才能够达到最佳的沉降效果.其原因可能是低浓度的 HDTMA 与粘土形成复合物后,粘土表面的 HDTMA 分子部分进入粘土片层内部,降低了 HDTMA 的“搭桥”能力.特别是当吸附量低于 0.5CEC 时,HDTMA 在表面多以平行于粘土表面的方式排列,HDTMA 几乎没有“搭桥”能力.当粘土表面的吸附量达到 1.0CEC 时,粘土表面的 HDTMA 分子可能以双层垂直排列为主,HDTMA 的“搭桥”能力得以发挥,而且此时改性粘土的表面正电性最强^[10],有利于粘土颗粒在海水介质中与带负电的藻细胞絮凝.另外,粘土表面亚稳态 HDTMA 分子仍然保持其对藻细胞的破坏作用,通过降低藻的活性甚至导致藻细胞分裂,大大提高粘土颗粒絮凝藻细胞的效率.图 14 是扫描电镜下观察到的 HDTMA 改性粘土去除东海原甲藻时的照片.结果表明改性后的粘土可以有效地捕获藻细胞,形成絮状颗粒(图 14a);损伤藻细胞膜,导致许多单个的藻细胞聚结成为一个整体,从而促进藻细胞的沉降(图 14b).



(a) HDTMA 改性蒙脱土与东海原甲藻形成的絮凝体

(b) HDTMA 改性蒙脱土导致东海原甲藻细胞凝聚

图 14 有机改性粘土絮凝赤藻的电镜照片

Fig. 14 SEM photographs of organo-clay flocculation with red tide algae

3 结论

(1) 通过 HDTMA 改性不但提高了粘土絮凝赤潮生物的能力,同时增强了改性粘土灭杀赤潮藻细

胞的能力。

(2) HDTMA 改性粘土具有较高赤潮生物灭杀能力的原因是在改性粘土中存在亚稳态的 HDTMA, 随着亚稳态 HDTMA 量的增加改性粘土的除藻能力增强。

(3) 影响改性粘土中亚稳态 HDTMA 量的主要因素包括 HDTMA 的吸附量, 粘土结构, 老化时间, 反应介质和制备温度等。通常, 随着粘土吸附 HDTMA 量的增加, 亚稳态 HDTMA 的量增加。在吸附量相同时, 3 层结构的蒙脱土中要比 2 层结构的高岭土中的亚稳态 HDTMA 多。HDTMA 吸附在粘土上后, 随着老化时间的延长亚稳态 HDTMA 的量逐步减少。如果反应介质中有高价态的阳离子, HDTMA 在粘土上吸附后会有更多的亚稳态季铵离子。

参考文献:

- [1] 小島禎男. プラנקトン藻類の凝集処理(I)凝集処理の室内実験[J]. 水処理技術, 1961, **2**(1): 21~ 27.
- [2] 代田昭彦. 赤潮——发生机构と対策[M]. 东京: 恒星社厚生阁, 1980. 105~ 124.
- [3] 九万田一已. モンモリロナイトの赤潮に対する浄化作用について[J]. 生态化学, 1982, **5**(2): 38~ 40.
- [4] 大須賀亀丸. 赤潮処理剤およびその製造方法[P], 日本公开特许公报, JP 昭 58-32805, 1983.
- [5] 丸山俊朗. 赤潮処理剤, 日本公开特许公报, JP 昭 59-21607, 1984.
- [6] 丸山俊朗. 酸処理粘土にちる海産赤潮プラנקトンの除去[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1987, **53**(10): 1811~ 1819.
- [7] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 一种提高粘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] Yu Z M, Sun X X, Song X X, *et al.* Clay surface modification and its coagulation of red tide organisms [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, **44**(7): 617~ 620.
- [9] Sheng G, Xu S, Boyd S A. Mechanisms controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(5): 1553~ 1557.
- [10] Wang J, Han B, Yan H, *et al.* Adsorption and adsolubilization behaviors of cationic surfactant and hydrophobically modified polymer mixtures on Narkalinite [J]. Langmuir, 1999, **15**(23): 8207~ 8211.
- [11] Lee S Y, Kim S J. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite [J]. Applied Clay Science, 2002, **22**(1-2): 55~ 63.
- [12] 曹西华, 宋秀贤, 俞志明. 改性粘土去除赤潮生物及其对养殖生物的影响研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 148~ 152.
- [13] 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.
- [14] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998.
- [15] Xu S H, Boyd A S. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates [J]. Langmuir, 1995, **11**(7): 2508~ 2514.
- [16] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays [J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**(8): 1625~ 1631.
- [17] Nye V J, Guerin F W, Boyd A S. Heterotrophic Activity of Microorganisms in Soils Treated with Quaternary Ammonium Compounds [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(5): 944~ 951.
- [18] Xu S H, Boyd A S. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates [J]. Langmuir, 1995, **11**(7): 2508~ 2514.
- [19] Cases J M, Villieras F. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption on heterogeneous surface [J]. Langmuir, 1992, **8**(5): 1251~ 1264.