

烷基多糖苷季铵盐改性粘土治理赤潮研究

吴萍^{1,2}, 俞志明^{1*}, 宋秀贤¹

(1. 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; 2. 山东理工大学化学工程学院, 淄博 255049)

摘要: 研究了新型表面活性剂烷基多糖苷季铵盐在 2 种粘土高岭土和膨润土上的吸附行为, 发现其在 2 种粘土上的吸附符合 Langmuir 吸附等温线, 并且吸附速率很快, 在 1~2 min 之内就能够达到吸附平衡, 经红外分析发现其可以对粘土进行有效改性. 在此基础上, 还研究了烷基多糖苷季铵盐对东海原甲藻、强壮前沟藻、锥状斯氏藻生长的影响以及 2 种有机改性粘土对赤潮藻的去除情况和絮凝动力学. 结果表明, 烷基多糖苷季铵盐用量分别为 0~0.4 mg/L、0~0.5 mg/L、0~0.8 mg/L 时, 对上述 3 种藻的生长只是抑制作用; 当浓度为 0.6~1.2 mg/L、0.75~1.5 mg/L、1.2~2.4 mg/L 时, 就会阻碍上述 3 种藻的生长, 并且 3d 之后能够使其几乎全部死亡. 用其改性粘土后, 在与原土相同的用量条件下可对赤潮藻的去除率从 20% 左右提高到 90% 以上, 大大降低了有效去除赤潮藻的粘土用量. 其沉降动力学研究表明, 粘土的种类、用量以及改性剂的用量都是影响体系沉降速率的重要因素, 在实际应用中可以根据不同的情况而改变其中的某个因素以达到提高沉降速率的效果.

关键词: 烷基多糖苷季铵盐; Langmuir 吸附等温线; 改性粘土; 去除率; 絮凝动力学

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2164-06

Extinguishment of Harmful Algae by Organo-Clay Modified by Alkyl Glucoside Quaternary Ammonium Compound

WU Ping^{1,2}, YU Zhiming¹, SONG Xiuxian¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Science, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Systematic study of the sorption behavior of alkyl glucoside quaternary ammonium compound (AGQAC) on kaolin and bentonite showed that the isotherms of its sorption can be described very well by the Langmuir isotherm. the rate of alkyl glucoside quaternary ammonium compound sorption on kaolin and bentonite was very fast, it could reach equilibration in one or two minutes, and its saturate sorption amount was much enough to be used to modify clays. Then the influence of alkyl glucoside quaternary ammonium compound on the growth of *Prorocentrum donghaiense*, *Amphidinium carterae*, *Scrippsiella trochoidea* were studied, it was found that when its concentration was below 0.4 mg/L, 0.5 mg/L, 0.8 mg/L it just restrained the growth of the algae, but when the concentration was above 0.6 mg/L, 0.75 mg/L, 1.2 mg/L it could cumber the algae's growth and even made them die after three days. When it was used combined with clays the concentration below 5 mg/L could enhance the algal removal efficiency of 50 mg/L clay from about 20% to above 90%, so it could decrease the concentration of crude clays in removing algal blooms. Meanwhile, the kinetics of red tide organism coagulation with clay was studied, the effects of different kinds and concentrations of clays, the second component added in clays were examined. Results showed that adding the second component in clay was the most efficient method to improve the algal removal efficiency.

Key words: alkyl glucoside quaternary ammonium compound (AGQAC); Langmuir isotherm; modified clay; removal efficiency; coagulation kinetics

近年来有害赤潮在世界范围内频繁暴发, 影响面积越来越大, 对海水养殖业乃至整个海洋生态系统及人类的身体健康造成极大危害和威胁, 赤潮治理研究越来越引起人们的广泛关注. 赤潮治理的方法有很多种, 其中用粘土矿物去除赤潮生物是目前国际上最受推崇的方法^[1,2]. 但是如何提高粘土矿物对赤潮生物的去除能力, 减少粘土的用量, 一直是该方法存在的主要问题^[3]. 为此, 各国的赤潮专家都展开了粘土的改性及增效研究^[4~8]. 但是传统的季铵盐类等改性剂对海洋生态毒性较大, 为了降低

改性剂对海洋环境的危害, 本实验在这些研究的基础上, 引入烷基多糖苷季铵盐作为改性剂, 烷基多糖苷季铵盐表面活性剂是一种毒副作用较小、刺激性小、易降解的新型表面活性剂, 近年来国内外越来越重视其开发和利用, 以期取代刺激性强的阳离子表

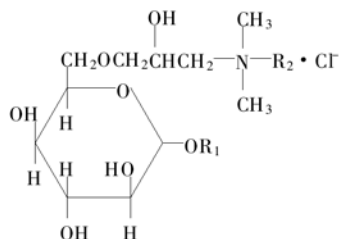
收稿日期: 2005-10-21; 修订日期: 2006-01-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB409710); 青岛市自然科学基金项目(02-kj-yk-32); 国家自然科学基金重点项目(50339040); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-232)

作者简介: 吴萍(1976~), 女, 博士, 主要研究方向为环境化学和分析化学.

* 通讯联系人

面活性剂^[9, 10]. 烷基多糖苷季铵盐在结构上是通过链桥将烷基糖苷和阳离子表面活性剂连接起来的新型表面活性剂. 其结构如下:



其中 R_1 、 R_2 为烷基链, 实验中选择烷基链长为 12C 的烷基多糖苷季铵盐, 并以在我国沿海常见的 3 种有害赤潮生物为研究对象, 试验了改性后的粘土对其去除作用, 并对其絮凝动力学进行了研究, 考察了粘土的种类、用量, 改性剂的用量等因素对絮凝沉降速率的影响, 以期为提高有机粘土治理赤潮的效果并降低其对海洋生态环境的危害提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

UV-1100 型紫外分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司); AVATAR 360 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet); THZ-82 恒温振荡器(华北实验仪器有限公司); LG10-2.4A 型离心机(北京医用离心机厂); SFC-18 型光学显微镜(Motic); TD-700 活体荧光计(Turner); GXZ 型智能光照培养箱(宁波江南仪器厂).

1.2 实验材料

烷基多糖苷季铵盐: 由河南省道纯化工技术有限公司生产. 高岭土: 取自江苏吴县白泥厂, 过筛, 取 200~300 目用于实验. 膨润土: 取自山东淄博, 过筛, 取 200 目用于实验.

1.3 实验方法

1.3.1 吸附改性实验

准确称取粘土 $0.05\text{g} \pm 0.0002\text{g}$ 于一系列 150mL 的磨口三角瓶中, 分别加入不同体积的烷基多糖苷季铵盐的标准溶液和蒸馏水(或海水), 使其总体积为 50mL, 于振荡器中恒温振荡所需时间达到平衡后, 离心分离, 然后测平衡液中季铵盐的浓度, 作吸附平衡曲线, 计算吸附量.

1.3.2 去除率实验

移取一定量指数生长期的赤潮藻($5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ cells/mL) 藻液于 50mL 的比色管中, 按比例加入粘土和烷基多糖苷季铵盐标准溶液, 同时设空白对照样品(原藻液), 迅速摇匀后, 静置于微藻培养室

中, 24h 后用虹吸法取上层约 40mL 水体混匀后, 用 Lugol 碘液固定样品, 光学显微镜下用血小板计数法进行计数, 跟原藻液比较计算其去除率.

1.3.3 动力学沉降实验

移取一定量指数生长期的锥状斯氏藻藻液于一系列 50mL 的比色管中, 加入相同体积的粘土和烷基多糖苷季铵盐标准溶液, 迅速摇匀后取其中 1 比色管测初始活体荧光值, 其他的静置于微藻培养室中, 每隔一定的时间取样测定, 直到体系的荧光值不再发生明显变化时为止. 通过比较体系活体荧光值随时间的变化, 判断体系中藻细胞的去除沉降速率.

2 结果与讨论

2.1 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附改性

烷基多糖苷季铵盐能否有效地对粘土进行改性取决于其在粘土表面的吸附情况, 所以首先对其吸附情况进行研究. 本实验中采用 UV-1100 紫外可见分光光度计对烷基多糖苷季铵盐的吸收情况进行了波长 190~300nm 扫描, 图 1 为烷基多糖苷季铵盐在紫外区的吸收图谱, 可见其在 197nm 处有吸收峰, 并且吸光度与浓度有很好的线性关系. 因此应用这种测定方法对其在粘土上的吸附情况进行了研究.

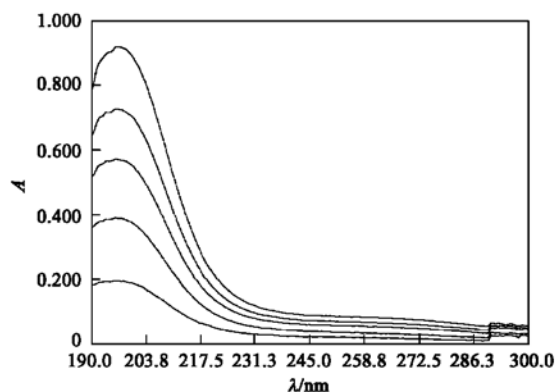


图 1 烷基多糖苷季铵盐在紫外区的吸收光谱

Fig. 1 UV-spectra of alkyl glucoside quaternary ammonium compound

2.1.1 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附平衡时间

改性剂在粘土上的吸附速率决定了有机粘土使用的方便程度, 所以首先对其吸附平衡时间进行研究. 实验方法与吸附实验方法基本相同, 只是在不同的时间点取样进行测定, 直到溶液中季铵盐的浓度不再变化为止, 实验中烷基多糖苷季铵盐的起始浓度为 30 mg/L, 粘土为 1 g/L, 图 2 为烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附平衡时间, 由图 2 可见, 烷基多

糖苷季铵盐在 2 种粘土上的吸附都非常迅速, 在开始的 1~ 2min 内吸附最快, 然后吸附速率开始减慢, 直到达到平衡, 平衡时间大约为 20min. 由于其吸附速率很快, 改性粘土在使用过程中具有方便易操作的特点, 可以在使用的时候随时制备, 不用储藏. 另外由图 2 可见, 烷基多糖苷季铵盐在 2 种粘土上的吸附时间基本相同, 但是在 2 种粘土上的饱和吸附量却相差很大.

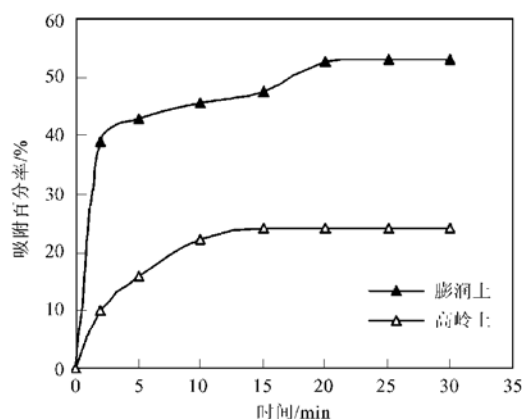


图 2 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附平衡时间

Fig. 2 Sorption equilibration time of AGQAC on clays

2.1.2 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的饱和吸附量

图 3 是烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附等温线, 由图 3 可见, 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附较好地符合 Langmuir 吸附等温线, Langmuir 吸附等温式表达形式如公式(1), 也可以转换为公式(2):

$$c_s = \frac{Q_0 c_e}{A + c_e} \quad (1)$$

$$\frac{1}{c_s} = \frac{1}{Q_0} + b \frac{1}{c_e} \quad (2)$$

式中, c_s (mg/g) 为吸附质在粘土(相对干重)中的浓度, c_e (mg/L) 为平衡溶液中吸附质的浓度, Q_0 表示饱和吸附量^[11,12]. $1/c_s$ 和 $1/c_e$ 之间存在以 $1/Q_0$ 为截距, 以 b 为斜率的线性关系. 图 3 中所示吸附等温线的 Langmuir 吸附等温式列于表 1 中, 通过吸附等温式可以得出烷基多糖苷季铵盐在高岭土上的饱和吸附量为 14.8 mg/g, 而在膨润土上的饱和吸附量为 32.8 mg/g. 由此可见烷基多糖苷季铵盐在膨润土上的饱和吸附量远大于在高岭土上的饱和吸附量, 这是由于高岭土是由 1 片铝氧八面体和 1 片硅氧四面体结合在一起形成层状, 通过氢键将这些层结合在一起形成的典型的 1:1 型粘土矿物, 这类矿物层间不带电荷, 阳离子交换容量很低. 而膨润土是

由 2 片铝氧八面体之间夹 1 片硅氧四面体生成层, 这些层再堆积在一起形成的 2:1 型粘土矿物, 其中存在同晶置换, 即四面体中的四价硅原子被三价铝原子置换, 或者八面体中的三价铝原子被三价铁原子或者二价镁原子或二价铁原子等置换, 或者是 2 种置换均发生, 由于通常是高价阳离子被低价阳离子置换, 导致负电荷存在于硅氧四面体或者铝氧八面体中, 或者两者兼有, 必须由阳离子来中和, 由此造成 2:1 型粘土矿物具有相对较高的阳离子交换容量^[13].

表 1 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附等温式

Table 1 Langmuir sorption isotherms for AGQAC on clays

粘土种类	Langmuir 吸附等温式	R^2
高岭土	$1/c_s = 1.4585/c_e + 0.0675$	0.9402
膨润土	$1/c_s = 1.3231/c_e + 0.0305$	0.9381

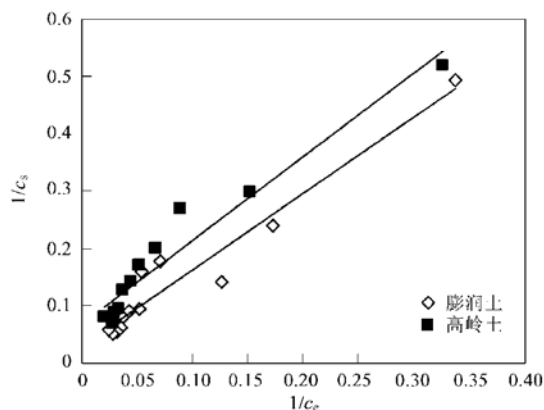


图 3 烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附等温线

Fig. 3 Langmuir sorption isotherms for AGQAC on clays

改性粘土用于治理赤潮是在海水中进行的, 所以又对海水介质中烷基多糖苷季铵盐在粘土上的吸附量进行了研究, 图 4 是海水和蒸馏水介质中烷基多糖苷季铵盐在粘土上的饱和吸附量比较. 由图 4 可见, 在海水介质中, 高岭土上的吸附量约为 31 mg/g, 膨润土上的吸附量约为 54 mg/g, 比在蒸馏水介质中的饱和吸附量有很大提高, 这是因为海水介质中的离子强度远大于蒸馏水介质, 有利于表面活性剂在粘土上吸附作用的进行. 因此在海水介质中将会更有利于吸附改性作用的进行.

另外, 还对季铵盐改性后的粘土与未经处理的原始粘土进行红外光谱分析, 谱图如图 5 所示, 图中曲线 a 是未经处理的粘土的红外吸收曲线, 曲线 b 是经过季铵盐改性后的粘土的吸收曲线, 比较 2 条曲线可以看出, 经过季铵盐改性后的粘土在 3000 cm^{-1} 附近出现了烷基的特征吸收峰, 而在 1470

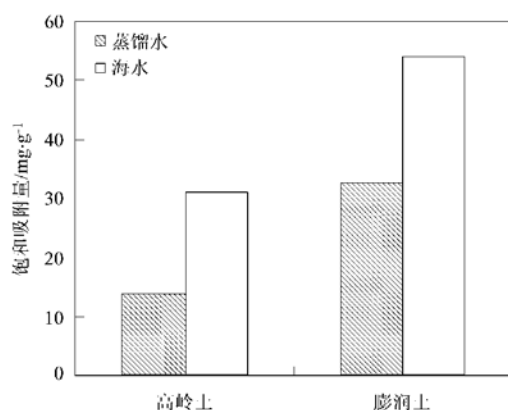


图 4 2 种介质中烷基多糖苷季铵盐的饱和吸附量比较

Fig. 4 Saturate sorption amount of AGQAC in two kinds of media cm^{-1} 附近出现了季铵阳离子的特征吸收峰,由此可见在用烷基多糖苷季铵盐改性粘土的过程中阳离子的交换反应确已发生.

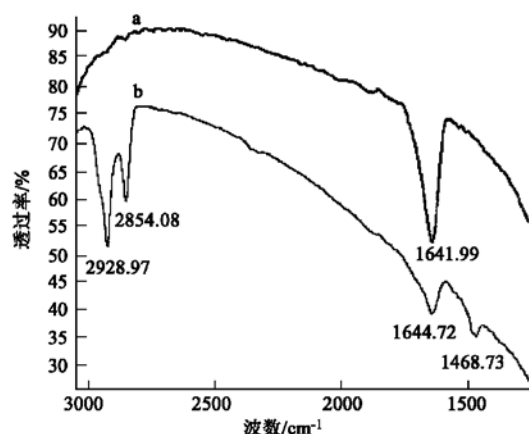


图 5 原土与改性粘土的红外吸收光谱

Fig. 5 FT-IR spectrum of bentonite clay and clay modified by AGQAC

2.2 烷基多糖苷季铵盐改性粘土对赤潮藻的去除作用

2.2.1 烷基多糖苷季铵盐对赤潮藻生长的影响

图 6~8 为烷基多糖苷季铵盐对 3 种赤潮藻生长的影响情况, 实验中设置 7 个浓度, 分别研究在 0~3d 的时间内对 3 种赤潮藻的生长情况的影响, 由图 6 可见在用量为 0~0.4 mg/L 时, 烷基多糖苷季铵盐对东海原甲藻的生长只是抑制作用, 而浓度在 0.6 mg/L 以上时就会阻碍东海原甲藻的生长, 在浓度大于 1 mg/L 时, 3d 之后东海原甲藻几乎全部死亡. 图 7 是烷基多糖苷季铵盐对强壮前沟藻生长的影响, 在用量为 0~0.5 mg/L 时对其生长只是抑制作用, 而当用量在 0.75~1.5 mg/L 时就能够阻碍其生长甚至使其死亡. 图 8 是烷基多糖苷季铵盐对锥

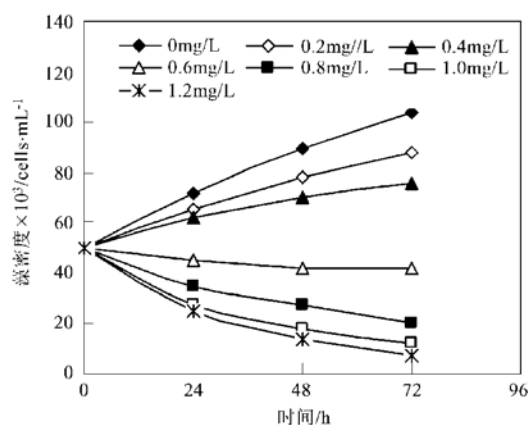


图 6 烷基多糖苷季铵盐对东海原甲藻生长的影响

Fig. 6 Influence of AGQAC on the growth of *Prorocentrum donghaiense*

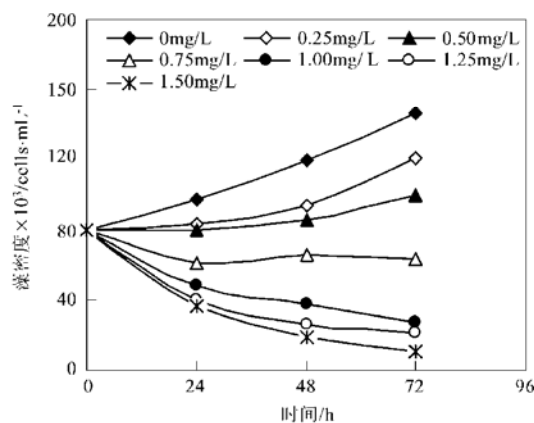


图 7 烷基多糖苷季铵盐对强壮前沟藻生长的影响

Fig. 7 Influence of AGQAC on the growth of *Amphidinium carterae*

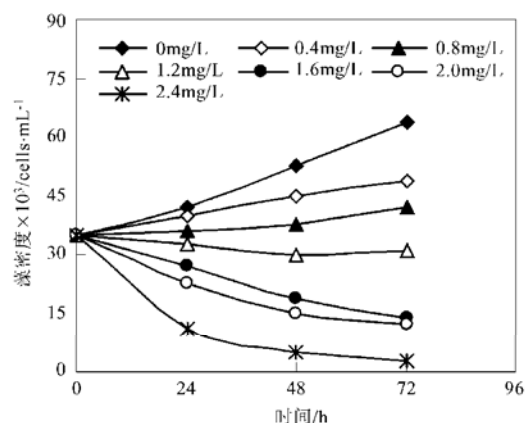


图 8 烷基多糖苷季铵盐对锥状斯氏藻生长的影响

Fig. 8 Influence of AGQAC on the growth of *Scrippsiella trochoidea* 状斯氏藻生长的影响, 在用量为 0~0.8 mg/L 时只是抑制其生长, 而当用量在 1.2~2.4 mg/L 时就能阻碍其生长甚至使其死亡. 烷基多糖苷季铵盐对 3 种赤潮藻的生长的影响程度是: 东海原甲藻 > 强壮

前沟藻> 锥状斯氏藻, 这可能是因为锥状斯氏藻具有坚硬的钙质细胞外壳, 而且细胞的个体较大, 活性很强, 所以环境的变化对其影响相对较小. 强壮前沟藻与东海原甲藻相比可能是因为前者的分裂生长能力要强于后者, 所以达到抑制并使强壮前沟藻消亡的季铵盐的用量要稍大于东海原甲藻.

2.2.2 烷基多糖苷季铵盐改性粘土对赤潮藻的去除

粘土矿物治理赤潮具有很多优点, 但是其去除赤潮生物的能力偏低, 在实验中发现高岭土和膨润土在用量为 0.1 g/L 时, 对赤潮生物的去除率仅为 $30\% \sim 40\%$, 所以在实际应用时必须大量播撒粘土, 给大面积治理造成原料量和淤渣量过大的问题, 所以已有大量对粘土进行改性的研究^[4-7], 以期能够增大粘土去除赤潮藻的能力. 另外在粘土的改性

中还必须要求所用的改性剂对环境的影响尽量小, 所以本研究选用烷基多糖苷季铵盐. 由于烷基多糖苷季铵盐具有相对较强的絮凝能力, 在跟 0.05 g/L 的粘土结合使用时就能与赤潮藻形成较大絮团(如图 9), 再增加粘土的用量去除效果增加不明显, 所以固定粘土的用量为 0.05 g/L , 改变烷基多糖苷季铵盐的用量分别对 3 种赤潮藻进行实验, 结果如图 10 所示. 实验中发现烷基多糖苷季铵盐改性粘土对强壮前沟藻的去除效果最好, 能够形成较大的絮团, 沉降速率也较快, 当改性剂用量达到 2 mg/L 时, 粘土对其去除率达 90% 左右, 而原土在这个用量时去除率只能达到 20% 左右. 同时在用量为 4 mg/L 时东海原甲藻和锥状斯氏藻的去除率也都能够达到 90% . 将此处改性剂的用量与前边实验中得到的烷

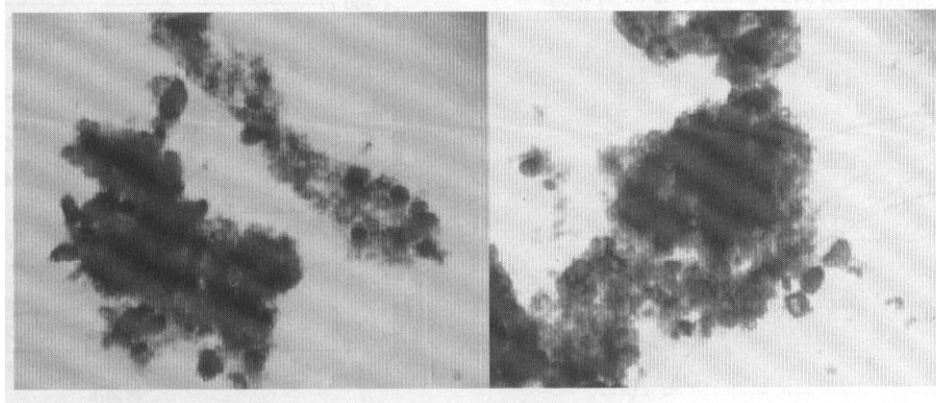


图 9 烷基多糖苷季铵盐改性粘土与强壮前沟藻形成的絮团

Fig. 9 Floccule of organo-clay and *Amphidinium carterae*

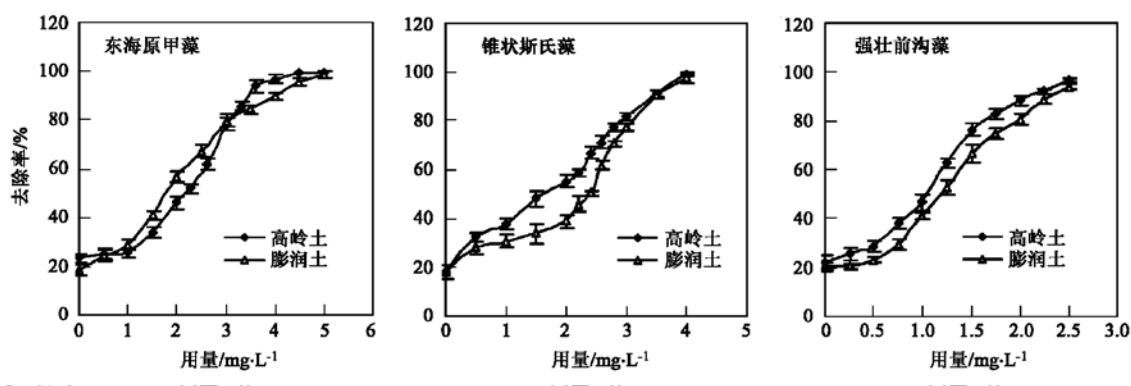


图 10 烷基多糖苷季铵盐改性粘土对赤潮藻的去除

Fig. 10 Removal efficiency of clays modified by AGQAC against 3 kinds of algae

基多糖苷季铵盐在粘土上的饱和吸附量相比较可以看出, 在去除赤潮藻的过程中主要依靠有机改性粘土的絮凝沉降作用, 同时少量游离的季铵盐阳离子也会起到灭杀赤潮藻的协同作用. 由此可见, 改性后的粘土能够达到很好地去除赤潮藻的效果, 大大降低了粘土的用量.

2.3 烷基多糖苷季铵盐改性粘土对赤潮藻的去除动力学研究

图 11 为粘土种类、用量以及改性剂的用量对赤潮藻沉降速率的影响, 在粘土种类实验中高岭土和膨润土用量固定为 50 mg/L , 改性剂用量为 3 mg/L ; 在改变粘土用量的实验中, 有机改性剂用量

固定为 3 mg/L; 在改变改性剂用量的实验中, 粘土用量固定为 50 mg/L. 由图 11 可见, 在相同的用量下使用有机高岭土时体系的活体荧光值较使用有机膨润土时下降要快, 所以有机高岭土对锥状斯氏藻的去除速率要略高于有机膨润土; 在改性剂用量不变的情况下, 粘土的用量越大体系的活体荧光值下降的速率越快, 并且在前 0.5 h 的下降速率最快, 这可能是因为一部分粘土的快速沉降而带动藻细胞的

快速沉降; 而在粘土用量不变的情况下, 改性剂的用量越大其沉降速率也会越快, 在用量为 2 mg/L 时体系的沉降速率很小, 而在用量增加到 4 mg/L 以上时, 体系的沉降速率就会显著增加, 在 2 h 内就基本达到沉降平衡. 由此可见, 粘土的种类、用量以及改性剂的用量都是影响体系沉降速率的重要因素, 在实际应用中可以根据不同的情况而改变其中的某个因素以达到提高沉降速率的效果.

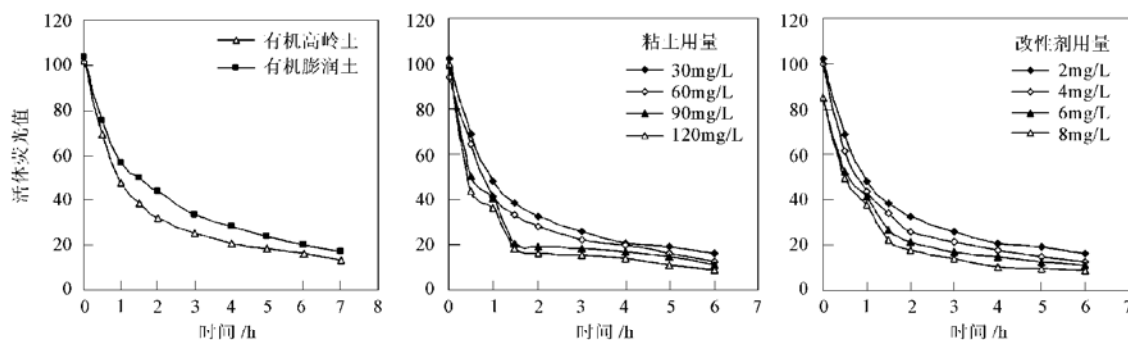


图 11 粘土种类、用量及改性剂用量对赤潮藻沉降速率的影响

Fig. 11 Effect of various clays and their concentration in organo-clay on coagulation rate of *Scrippsiella trochoidea*

3 结论

烷基多糖苷季铵盐在 2 种粘土上的吸附等温线较好地符合 Langmuir 吸附等温线, 吸附速率较快, 经红外分析发现其能对粘土进行有效改性. 烷基多糖苷季铵盐对赤潮藻的生长具有影响作用, 用量分别为 0~0.4 mg/L、0~0.5 mg/L、0~0.8 mg/L 时, 能够抑制东海原甲藻、强壮前沟藻、锥状斯氏藻的生长; 当浓度为 0.6~1.2 mg/L、0.75~1.5 mg/L、1.2~2.4 mg/L 时, 就会阻碍上述 3 种藻的生长, 并且 3d 之后能够使其几乎全部死亡. 当将其与粘土结合使用时, 用量低于 5 mg/L 时与 50 mg/L 的粘土结合使用就能够达到很好的去除赤潮藻的效果, 能够将原土的去除率从 20% 左右提高到 90% 以上, 大大降低了有效去除赤潮藻的粘土用量. 通过对其沉降动力学的研究发现粘土的种类、用量以及改性剂的用量都是影响体系沉降速率的重要因素, 其中改性剂用量的变化对沉降速率的影响最大, 因此在实际应用中可以根据不同的情况而改变其中的某个因素以达到提高沉降速率的效果.

致谢: 感谢中国海洋大学化学化工学院陆小兰老师在样品的红外光谱分析方面给予的帮助.

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]. Int. J. Aq. Fish. Technol., 1989, **1**: 25~38, 195~223.
- [3] 俞志明, 邹景忠. 治理赤潮的化学方法 [J]. 海洋与湖沼, 1993, **24**(3): 314~318.
- [4] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 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.
- [5] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 矿物去除赤潮生物能力的动力学研究 [J]. 海洋与湖沼, 1995, **26**(1): 1~6.
- [6] Yu Zhiming, Sun Xiaoxia, Song Xuxian. Clay surface modification and its coagulation of red tide organisms [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, **44**(7): 617~620.
- [7] 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.
- [8] 曹西华, 俞志明. 季铵盐类化合物灭杀赤潮异湾藻的实验研究 [J]. 海洋与湖沼, 2003, **34**(2): 201~207.
- [9] 陈永杰, 耿秀娟, 关瑾, 等. 烷基多糖苷季铵盐表面活性剂的性能研究 [J]. 沈阳化工学院学报, 2003, **17**(2): 81~84.
- [10] 天津纺织工学院. 含糖基的新型表面活性剂的制备 [P]. 中国专利: CN1074389A, 1993-07-21.
- [11] Voice T C, Weber Jr W J. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils, and suspended solids I [J]. Water Research, 1983, **17**(10): 1433~1441.
- [12] Corwin D L, Farmer W J. Non-single-valued adsorption-desorption of bromacil and diquat by freshwater sediments [J]. Environmental Science and Technology, 1984, **18**: 507~514.
- [13] McBride M B. Environmental Chemistry of Soils [M]. New York: Oxford University Press, 1994. 31~56.