

缓释铜离子法去除海洋原甲藻赤潮生物的研究

尹平河, 赵玲, 李坤平, 齐雨藻, 冯德雄, 白燕(暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632, E-mail: pinghe-yin@163.net)

摘要: 赤潮灾害日趋严重, 用硫酸铜去除赤潮是国际上仍在使用的最有效方法。但直接使用硫酸铜易对渔业造成危害。在研究高岭土、蒙脱土、硫酸铜和可溶玻璃粉去除赤潮藻的基础上, 提出并研究了可溶玻璃载体缓释 Cu^{2+} 的方法去除赤潮藻, 并对其凝聚和 Cu^{2+} 除藻模型进行了初步研究。结果表明, 可溶玻璃为载体的含铜除藻剂 TB 对海洋原甲藻(*Prorocentrum micans*)有明显的去除效果, 可以极大地减少除藻剂的用量。含铜越高, 除藻能力越大。当含 CuSO_4 15% 的 TB 用量为 3.5 mg/L 时, 藻细胞去除率在 12 h 内可达到 96.2%。由于其缓释 Cu^{2+} 的作用, 能维持 7 d 时间藻细胞数目没有明显增加。TB 较硫酸铜减轻了投药过程中易造成局部 Cu^{2+} 浓度过高而伤害鱼类的缺点。

关键词: 赤潮治理; 缓释除藻; 海洋原甲藻

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0012-05

Removal of Red Tide Algae by A Slow Releasing Copper Ions Algacide

Pinghe Yin, Ling Zhao, Kunping Li, Yuzao Qi, Dexiong Feng, Yan Bai(College of Life Science & Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China E-mail: pinghe-yin@163.net)

Abstract This paper studied the removal and control of red tide algae by a slow releasing algacide TB(a glass algacide copper containing). The results showed that the TB can control and remove the red tide algae effectively. The concentration level of mg/L copper ions are gradually eluted from the surface of the TB as it was dissolved slowly when it is put into water. The level copper can kill the red tide algae and keep not developing was within 7 days. The removal efficiency of *Prorocentrum micans* is more than 96.2% within 12 hours. A theoretical model on the removal of red tide algae was also investigated in the paper.

Keywords: control red tide; removal of red tide; slow releasing copper algacide; *Prorocentrum micans*

利用硫酸铜治理赤潮和水华是国内外普遍采用的方法。硫酸铜虽有一定毒性, 但它是最具实际效果的方法^[1,2]。近年美国环保局仍注册有多种铜类化合物的水生除藻剂^[2]。日本也仍有用硫酸铜治理赤潮的报道^[3]。直接使用硫酸铜易造成 Cu^{2+} 浓度局部过高的现象, 而且药效维持时间短。为了克服硫酸铜在使用过程中的缺点, 本文研究了缓释 Cu^{2+} 除藻剂对赤潮生物的去除作用、 Cu^{2+} 缓释和残留以及药效持久性。在此基础上, 对缓释除藻剂的微粒絮凝作用和 Cu^{2+} 破坏藻细胞的协同作用机理进行了初步探讨。

海洋原甲藻(*Prorocentrum micans*)是我国海域多发和常见的赤潮生物。细胞呈扁平、瓜子形, 长度约为 $50\mu\text{m}$, 具有一定代表性。藻种由暨南大学生命科学技术学院水生生物研究所提供, 培养基是 F/2 自然海水改良培养液经过高温高压灭菌。实验前 2 周将藻种转移到 500 ml 三角瓶进行扩大和驯化培养, 4 d 移种 1 次, 在通风的光照培养箱中控制温度为 $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$, 光照强度为 3000 lx, 光暗比 L: D= 12: 12, 实验用细胞密度 $10^4 \sim 10^5$ cells/ml(每次实验的具体浓度在图中说明)。

1 实验材料和方法

1.1 赤潮生物的选择与培养

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39790110)
作者简介: 尹平河(1959~), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为化学污染控制与防治。
收稿日期: 2000-05-10

1.2 可溶玻璃和 TB(载铜可溶玻璃粉)的制备

改变玻璃的组成,可以使它具有一定溶解性.在一定比例的 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 中掺入一定量的 CuSO_4 ,混合均匀后置于坩埚中,在箱式马佛炉中 1100°C 焙烧成玻璃体.冷却后碾碎、过筛,获得 $80\sim 100\mu\text{m}$ 粒径的可溶玻璃和 TB(载铜可溶玻璃)除藻剂粉备用.高岭土和蒙脱土取自广东地矿研究所.

1.3 除藻实验方法

称取一定量除藻剂粉依实验要求的浓度投入到 500m l 海洋原甲藻 *P. micans* 藻液中.搅拌,然后放回培养箱,以 150r/min 连续搅拌下培养,定期在显微镜下测定藻细胞浓度和观察藻细胞形态的变化.同时用 $0.4\mu\text{m}$ 滤膜头注射器取样,用原子吸收(日立 180-80)测定铜离子浓度.可溶玻璃微粒的电泳速度采用多功能电泳系统 PHAS SYSTEM 测定.应用 Helmholtz-Smoluchowski 公式^[4]计算其电动电位 ζ .

2 结果和讨论

2.1 不同材料和用量对藻细胞去除的影响

图 1 和图 2 为分别投加不同量的蒙脱土、高岭土、可溶玻璃、硫酸铜和 TB 于 $6.3\times 10^4\text{cells/ml}$ 藻液中,在 24h 后观察到的藻细胞浓度的变化.结果表明,24h 后对照组藻细胞浓度由 $6.3\times 10^4\text{cells/ml}$,上升到 $8.1\times 10^4\text{cells/ml}$,上升 28.6%.蒙脱土、高岭土、可溶玻璃均具有一定杀藻和藻细胞增长控制能力,用量越大,藻细胞浓度的降低程度越大,除藻效率越高.图 1 和图 2 对比可知,硫酸铜和 TB 对赤潮藻细胞灭杀和去除能力明显高于上述 3 种粘土类除藻剂,其用量显著减小. Cu^{2+} 浓度在 0.5mg/L (相当于 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量 2mg/L)时,海洋原甲藻的去除率已达 97.6%,TB ($\text{CuSO}_415\%$)用量在 3.5mg/L 时去除率是 96.2%.TB 除藻剂用量仅为粘土类除藻剂用量的 0.1%,接近使用硫酸铜的除藻效果.

2.2 TB 中 CuSO_4 含量对藻细胞去除的影响

图 3 是 TB 中 CuSO_4 含量对赤潮藻细胞去

除的影响.图 3 表明,在 TB 用量相同的情况下,其中 CuSO_4 含量愈大,24h 后藻细胞浓度越小除藻率愈高. TB 中溶解出来的 Cu^{2+} 在除藻过程中起重要的作用. TB 中 CuSO_4 的含量高,残留在水中的 Cu^{2+} 浓度也随之增加.为了尽可能减少 Cu^{2+} 在海水中的残留,选择 TB 中 CuSO_4 含量为 15% 是恰当的.当 TB 的用量大于 3.0mg/L 时,藻细胞浓度的降低开始变缓,除藻效率已达 90% 以上.

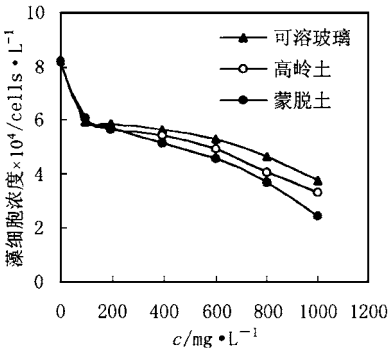


图 1 高岭土、蒙脱土和可溶玻璃除藻效果的比较

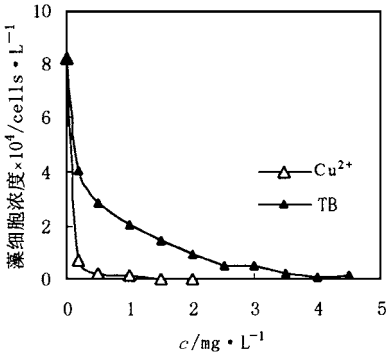


图 2 硫酸铜和 TB 除藻效果的比较

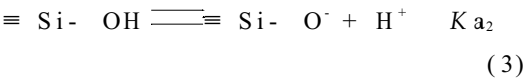
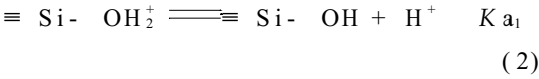
2.3 Cu^{2+} 溶出和残留

图 4 为时间和用量对 TB($\text{CuSO}_4 15\%$) 在水中溶出 Cu^{2+} 的影响.从图 4 可知,增加 TB 的用量,溶出到水中的 Cu^{2+} 浓度随之增加,但增加的幅度不是太大,基本维持在 $0.3\sim 1.0\text{mg/L}$ 范围,达到了除藻所需的 Cu^{2+} 浓度.当 TB 在水中溶解时间超过 12h 以后, Cu^{2+} 浓度随时间的变化比较缓慢,溶解达到平衡.说明

式中, E 表示酶. 硫是生物蛋白质分子中主要基团- SH 的电子给予体, Cu^{2+} 对 SH 基团有很强的亲和力, 降低了赤潮藻细胞的分裂率, 干扰了细胞的代谢. 实验结果与文献报道^[5]的铜、镉、镍、锌对等边金藻的相对毒性与金属硫化物溶度积之间呈线性关系的研究结果一致.

2.6 Cu^{2+} 与可溶玻璃微粒协同作用机理

TB 中 Cu^{2+} 对赤潮藻细胞具有很强的破坏作用, 这是 TB 除藻剂高效的主要原因. 此外, 可溶玻璃具有粘土类絮凝除藻剂^[6]类似的成分和作用, 在水中可溶玻璃微粒表面由于水化作用, 形成了带正负电荷的两性羟基膜:



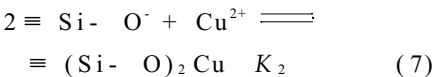
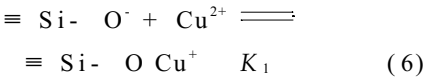
K_{a_1} 和 K_{a_2} 分别为微粒表面羟基的离解常数. 考虑在表面进行的是化学作用和库仑作用, 则表面反应的热力学方程可表示为:

$$K_{a_1} \cdot \exp\left|\frac{F}{RT}\Psi\right| = \frac{[\equiv \text{Si}-\text{OH}][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Si}-\text{OH}_2^+]} \quad (4)$$

$$K_{a_2} \cdot \exp\left|\frac{F}{RT}\Psi\right| = \frac{[\equiv \text{Si}-\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Si}-\text{OH}]} \quad (5)$$

式中, Ψ 为表面电位; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为绝对温度.

在可溶玻璃的溶液中加入带有正电荷的 Cu^{2+} , 与表面羟基发生反应:



忽略溶液中其它电解质的表面反应, 溶胶层表面交换点位被 Cu^{2+} 和 Na^+ 占据, 由于离子的扩散和交换建立起双电层获得膜电位. 该电位 Ψ 与膜表面的电荷密度 σ 有如下关系:

$$\Psi = \sigma/q_e \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \{ [\equiv \text{Si}-\text{OH}_2^+] -$$

$$[\equiv \text{Si}-\text{O}^-] + [\equiv \text{Si}-\text{OCu}^+] \} \quad (9)$$

式中, A : 颗粒的表面积(m^2/g); q_e : 表面电容; F : 法拉第常数.

表面基团的总浓度可表达为:

$$\begin{aligned} c_f = & [\equiv \text{Si}-\text{OH}_2^+] + [\equiv \text{Si}-\text{OH}] + \\ & [\equiv \text{Si}-\text{O}^-] + [\equiv \text{Si}-\text{OCu}^+] + \\ & [(\equiv \text{Si}-\text{O})_2 \text{Cu}] \end{aligned} \quad (10)$$

Cu^{2+} 总浓度为:

$$\begin{aligned} c_{\text{Cu}} = & [\text{Cu}^{2+}] + [\equiv \text{Si}-\text{OCu}^+] + \\ & [(\equiv \text{Si}-\text{O})_2 \text{Cu}] \end{aligned} \quad (11)$$

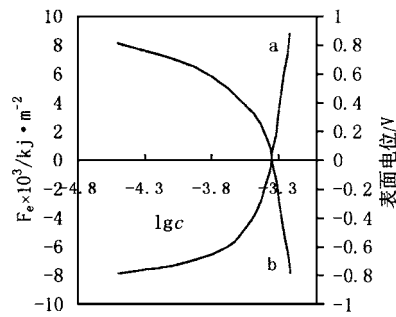
根据上述模型, 模拟得到可溶玻璃微粒表面电位 Ψ 和 Cu^{2+} 总吸附浓度 c_{Cu} 的关系, 如图 7 中 a 线所示. 该关系表明, 可溶玻璃微粒表面电位变化与 Cu^{2+} 有关; Cu^{2+} 的吸附量越大, 颗粒表面向正电性变化越大, 由负到正逐渐增强. 根据类似的粘土凝聚法除藻原理^[7], TB 对赤潮生物的凝聚作用与可溶玻璃的结构和表面性质等因素有关, 去除率的高低与玻璃微粒是否与赤潮生物形成絮凝物以及絮凝物的大小有关. 通常玻璃微粒溶胶表面电荷越多, 形成的絮凝物表面积越大, 赤潮生物的去除率越高. 可溶玻璃微粒与赤潮生物细胞间的静电作用^[6]可以表达为:

$$\begin{aligned} F_e = & \frac{\epsilon r_a r_b (\Psi_a^2 + \Psi_b^2)}{4(r_a + r_b)} \left| \frac{2\Psi_a \Psi_b}{\Psi_a^2 + \Psi_b^2} \right. \\ & \ln \left| \frac{1 + \exp(\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right| + \\ & \left. \ln[1 - \exp(-2\kappa H_0)] \right| \end{aligned} \quad (12)$$

由此得到在可溶玻璃体系中引入 Cu^{2+} 对静电作用力 F_e 的影响, 其结果见图 7 中 b 线.

由于细胞表面带负电荷, 可溶玻璃微粒与生物细胞的静电排斥作用随着 Cu^{2+} 的加入逐渐减弱, 而吸引作用逐渐加强. 该转变过程的强弱与表面电位的改变完全一致.

由上述理论模型分析可以得出结论: 可溶玻璃中加入 Cu^{2+} 可以增加和促进可溶玻璃微粒与赤潮生物之间的絮凝作用, 提高去除赤潮



$A = 39 \text{ m}^2/\text{g}$; $c_{\text{Cu}} = 0.01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 8.0$

图 7 Cu^{2+} 浓度对可溶玻璃微粒表面电位和玻璃微粒表面与赤潮生物静电相互作用的影响

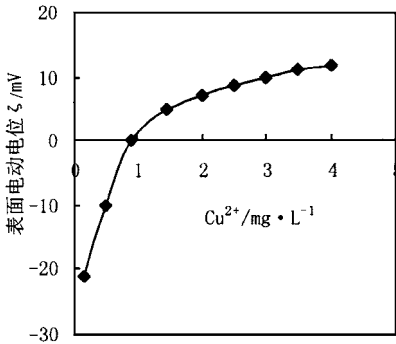


图 8 Cu^{2+} 对可溶玻璃微粒表面电位的影响

可溶玻璃微粒(无铜)浓度: 1.0 g/L ; 21°C

生物的能力。可溶玻璃中加入 Cu^{2+} 后,由于吸附作用, Cu^{2+} 和玻璃微粒发生了(6)和(7)的反应,平衡向右移动,使可溶玻璃微粒表面原来的负电性逐渐降低,直至表面电荷的电性反转,变为正电性表面,微粒表面电动电位 ζ 逐渐升高。从电泳实验获得图 8 可知,当 Cu^{2+} 加到 0.9 mg/L 时,表面电荷反转, ζ 电位由负值渐变为正值。 ζ 电位的变化在 Cu^{2+} 浓度低时变化较快,当 Cu^{2+} 浓度大于 0.9 mg/L 时,变化较缓慢。这说明在 TB 除藻体系中,在低 Cu^{2+} 浓度的情况下,可溶玻璃微粒和 Cu^{2+} 是通过絮凝和 Cu^{2+} 对赤潮藻细胞的毒性协同去除赤潮生物的。

3 结论

(1) 高岭土、蒙脱土、可溶玻璃均具有一定的除藻能力。用量越大,去除藻细胞的能力越强。硫酸铜和 TB 的除藻能力大于粘土类除藻剂,其用量仅为粘土类的 0.1% 。

(2) TB 中 CuSO_4 含量越高,除藻率越高。TB 中 CuSO_4 含量为 15% 是恰当的。当其用量为 3.5 mg/L 时,海洋原甲藻的去除率在 12 h 内可达 96.2% ,并维持 7 d 时间藻细胞数目没有明显增加。在使用过程中,投放 TB 不均匀造成的局部过量使用,不会随之产生 Cu^{2+} 的局部浓度过高。

(3) 机理研究表明,TB 中溶出的 Cu^{2+} 对赤潮藻细胞的 SH^- 有强亲和力,破坏了藻细胞的活性。TB 中溶出的 Cu^{2+} 可以促进可溶玻璃微粒对赤潮藻细胞的絮凝作用。

(4) 上述研究结果表明,缓释 Cu^{2+} 法既有硫酸铜法快速、高效的特点,又有药效持久和低毒的优点,是治理和控制赤潮的实用新方法。但尚需进一步研究解决 TB 在水中较易沉降的问题。

参考文献:

- 1 Auderson D M. Turning Back the Harmful Red Tide. Nature, 1997, 388: 513~ 514.
- 2 俞志明等. 治理赤潮的化学方法(综述). 海洋与湖沼, 1993, 24(3): 314~ 318.
- 3 矢野洋等. 淡水赤潮と 异臭味. 用水と 废水, 1989, 3(10): 36~ 44.
- 4 Heimez P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. New York: Marcel Dekker, Inc., 1977. 462.
- 5 郑志宏等. 重金属对近海等鞭金藻的毒性化学. 环境科学学报, 1986, 8(2): 200~ 207.
- 6 俞志明等. 一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法. 海洋与湖沼, 1994, 25(2): 226~ 232.
- 7 代田昭彦. 赤潮—— 共生机构と 对策. 东京: 恒星社厚生阁, 1980. 105~ 124.