

有机改性黏土对海水中营养盐及主要水质因子的影响

高咏卉^{1,2}, 俞志明¹, 宋秀贤¹, 曹西华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, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 为了阐明黏土方法治理有害赤潮的生态环境效应, 研究了有机改性黏土对海水中营养盐和溶解氧、化学耗氧量、pH 等主要水质因子的影响。结果表明, 有机改性黏土对营养盐, 尤其是磷酸盐有一定的吸附作用, 吸附量随水体中磷酸盐浓度的增加而增大, 不同有机改性黏土对海水中磷酸盐的吸附能力为: 有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II > 有机改性黏土 III。通过有机改性黏土对磷酸盐的吸附-再释放作用研究, 进一步探讨了磷酸盐释放作用对赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)、东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*) 等赤潮生物生长的影响。实验结果表明, 经过有机改性的黏土有利于提高其对磷酸盐的吸附能力, 降低对磷酸盐的解吸率, 缓解海水富营养化程度, 虽然少量被吸附的磷酸盐能缓慢释放, 但仍不足以维持赤潮生物的正常生长。同时利用有机改性黏土治理赤潮能显著改善溶解氧、pH、化学耗氧量等水质指标, 有利于治理赤潮后的环境修复。

关键词: 改性黏土; 赤潮治理; 营养盐; 水质因子

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1009-3096(2007)08-0030-08

有害赤潮是一种全球性的自然灾害, 对生态平衡、水产养殖和人类健康造成严重危害。利用黏土矿物絮凝赤潮生物治理赤潮已有几十年的发展历程, 在韩国、日本和澳大利亚均有现场应用的报道^[1]。但是天然矿物的絮凝能力较低, 在使用时存在用量大、淤渣多等缺点, 鉴于此, 在 20 世纪 90 年代初期中国的科研工作者提出了黏土矿物表面改性方法^[2], 经无机和有机改性后的黏土在赤潮藻去除试验中取得了良好效果。

为了确保改性黏土的使用安全, 考察其对主要水质因子的影响十分必要。为此, 作者研究了 3 种本实验室制备的有机改性黏土: C12AGQAC 改性黏土、HDTMA 改性黏土、TPQAC 改性黏土对营养盐的吸附、解吸附及其对赤潮微藻生长的影响; 初步探讨了有机改性黏土在去除赤潮生物过程中, 水体溶解氧(DO)、pH、化学耗氧量(COD)等水质因子的变化情况, 以期了解改性黏土在治理赤潮过程中对生态环境可能产生的影响, 为该方法的实际应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 有机改性黏土的制备

黏土取自江苏吴县白泥厂, 经干燥、研磨、过筛(< 300 目)用于实验。分别利用季铵盐阳离子表面活性剂十二烷基多糖苷季铵盐(C12 Alkyl

glucoside quaternary ammonium compound, 简称 C12AGQAC)、十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyltrimethylammonium bromide, 简称 HDTMA)和三烷基聚氧乙烯基三季铵盐(trialkyl polyoxyethenyl quaternary ammonium compound, 简称 TPQAC), 制得有机改性黏土 I, II, III^[3]。

1.2 实验生物的培养

赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)、东海原甲藻(*Prorocentrum donghaiense*) 藻种均由中国科学院海洋研究所藻种室提供。东海原甲藻分离于 2003 年长江口赤潮爆发现场的表层水体。培养容器和接种用具消毒, 以过滤海水灭菌后加入 f/2 培养液单种培养。温度 20℃±1℃, 光照强度 3 000 lx, 光暗比为 12 h: 12 h, 选用达到指数增长期的藻细胞用于实验。

收稿日期: 2006-08-10; 修回日期: 2006-10-10

基金项目: 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); 国家基础研究项目(2001CB409710)

作者简介: 高咏卉(1980-), 女, 山东淄博人, 硕士, 主要从事赤潮治理研究, 电话: 0532-82898587, E-mail: ygao@hpl.umces.edu; 俞志明, 通讯作者, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

1.3 实验方法

1.3.1 有机改性黏土对营养盐的吸附和释放

1.3.1.1 有机改性黏土对磷酸盐的吸附和释放

称取 0.5 g 三种有机改性黏土和未改性的高岭土各若干份于塑料瓶中, 加入 0.1 mmol/L 和 0.3 mmol/L 的 NaH_2PO_4 海水溶液(盐度为 30) 100 mL, 在 HY-4 多用调速振荡器上振荡, 定时取样 5 mL, 离心, 经 0.45 μm 的滤膜过滤, 按比例稀释后, 用 722 分光光度计测定滤液中残留的磷酸盐浓度, 同时做空白实验, 两者之差即为有机改性黏土吸附的磷酸盐。以时间和吸附量作图, 得到吸附平衡时间。此外, 测定在 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mmol/L 外加磷酸盐浓度下, 振荡 4h(达到吸附平衡时)各黏土的吸附量。

黏土吸附磷酸盐后的再释放实验。取 3 种有机改性黏土和未改性黏土各 2 g 在 1 L 外加 0.3 mmol/L 的 NaH_2PO_4 海水溶液中振荡 4 h 后, 经 0.45 μm 的滤膜过滤。将附着改性黏土的滤膜转移到 1 L 灭菌海水中, 振荡, 定时取样, 测定上清液中磷酸盐浓度的变化。为了扣除滤膜对测定产生的影响, 取滤膜过滤相同体积的上述海水, 在相同时间点测定磷酸盐浓度的变化, 作为空白扣除。

1.3.1.2 有机改性黏土对硝酸盐的吸附和释放

实验方法同上, 测定在 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mmol/L 外加不同 NaNO_3 浓度下, 改性黏土对硝酸盐的吸附情况。并将上述改性黏土在海水中振荡 2 d 后, 比较前后海水中硝酸盐的变化。

1.3.1.3 再释放磷酸盐的生物可利用性

实验选择解吸附量最高的有机改性黏土 I 模拟了磷酸盐的再释放对赤潮异弯藻、东海原甲藻生长的影响。改性黏土在 NaH_2PO_4 浓度 0.3 mmol/L 的海水溶液中振荡 4 h(达到饱和吸附量)后过滤, 将附着改性黏土的滤膜转移到灭菌海水中, 模拟其沉积在海底的状态。将在不同培养液中培养的赤潮藻, 按照供磷方式分为 A, B, C 3 个组, 其中, A 为 500 mL f/2 配方营养组; B 为 500 mL 无磷 f/2 培养液; C 为 500 mL 无磷 f/2 培养液 + 2g 吸附磷酸盐的有机改性黏土 I, 每组 2 份平行样。每天计藻细胞密度, 细胞生长率按 $\mu = (\ln F_2 - \ln F_1) / (t_2 - t_1)$ 计算, F_1 为时

刻 t_1 时的藻密度值, F_2 为时刻 t_2 时的藻密度值。

1.3.2 对其它环境因子的影响

在指数生长期的东海原甲藻液中分别加入 0.25 g/L 的 3 种改性黏土, 轻轻摇匀后静止培养。以不加黏土的藻液为对照, 保持温度 20 $^{\circ}\text{C}$, 光暗比为 12 h: 12 h, 光照开始后每隔 1 h 利用溶氧仪测 DO(每个三角瓶中装 200 mL 藻液, 测完后弃去, 避免空气流通对 DO 的影响), 测 DO 的日变化, 以获得一天当中 DO 最低值出现的时段。分别用 0.25 g/L 的改性黏土于东海原甲藻液, 连续 10 d 在 DO 最低点的时刻测 DO 值, 并与对照组相比较。另取同期培养的东海原甲藻液加入有机改性黏土后, 每天取 150 mL 藻液, 测藻密度、pH 和 COD 的变化。

2 结果

2.1 有机改性黏土对营养盐的吸附和释放

2.1.1 不同有机改性黏土对磷酸盐的吸附作用

图 1 为有机改性黏土 I、II、III 在 0.1 和 0.3 mmol/L 外加磷酸盐条件下, 磷的吸附量随时间变化的曲线。在磷酸盐浓度为 0.1 mmol/L 时, 有机改性黏土达到吸附平衡的时间均在 20 min 左右, 而未改性黏土的吸附平衡时间约为 180 min; 在磷酸盐浓度为 0.3 mmol/L 条件下, 有机改性黏土在 60 min 内达到吸附平衡, 未改性黏土约为 240 min。改性黏土达到吸附平衡的速度比未改性黏土快, 而且磷酸盐初始浓度越低, 在黏土表面达到吸附平衡的时间越短。在外加 0.3 mmol/L 的磷酸盐初始浓度下, 改性黏土 I ~ III 前 20 min 吸附速率(以磷计)分别为 3.308, 2.74, 1.75 $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$, 即有机改性黏土吸附速率大小为: 有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II > 有机改性黏土 III。

通常描述磷吸附过程的等温方程有 Langmuir、Freundlich 和 Tmpkin 等。本实验不同磷酸盐平衡浓度与磷在黏土上吸附量的关系最符合 Freundlich 拟合方程式(1), 结果如图 2、表 1 所示。

$$\ln C_s = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1)$$

式中, C_s 为吸附量; K_F 为与吸附剂吸附能力相关的 Freundlich 的常数; $1/n$ 为与吸附强度相关的 Freundlich 常数; C_e 为吸附平衡时的浓度, K_F 和 $1/n$ 可以通过 $\ln C_e$ 的直线拟合方程的截距和斜率求得。

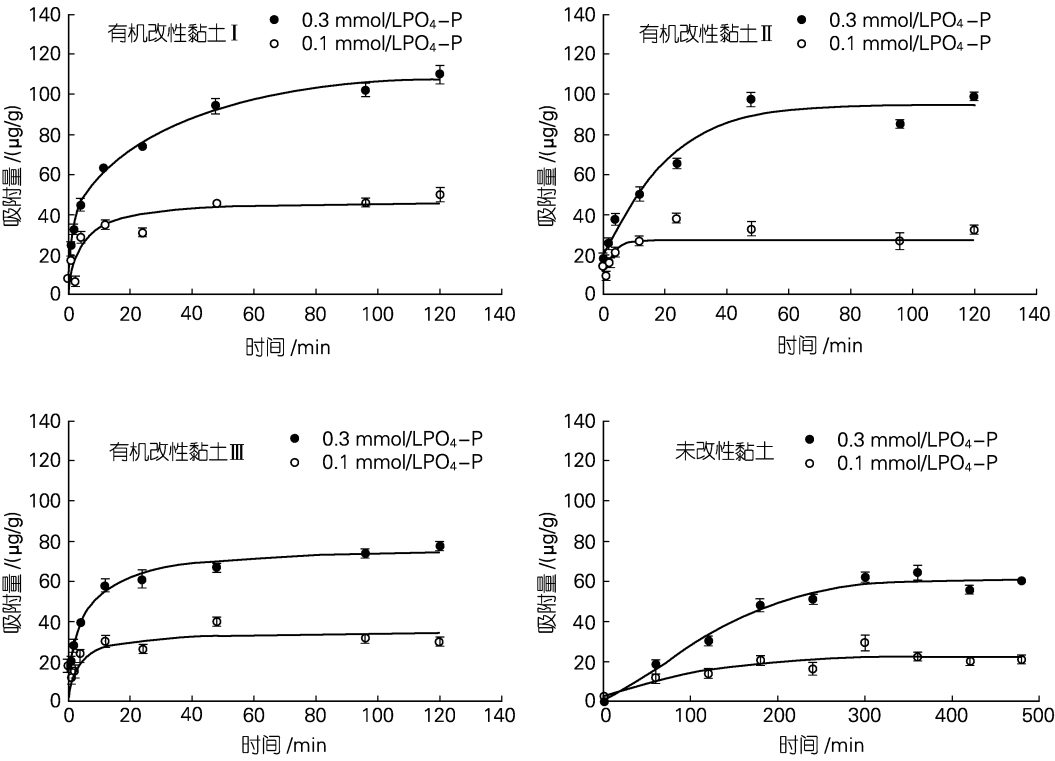


图 1 不同改性黏土和未改性黏土的吸附平衡时间

Fig. 1 Determination of adsorption equilibrium time of phosphate on different modified or unmodified clays

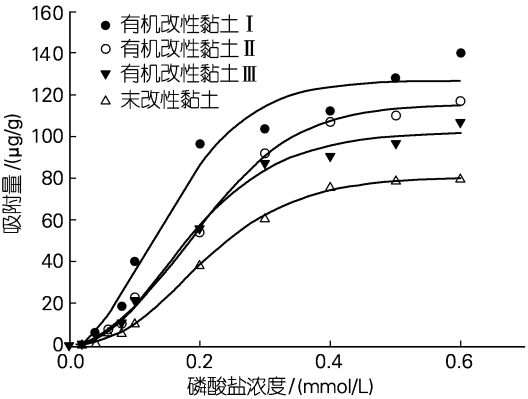


图 2 吸附量与不同外加 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的关系

Fig. 2 The relationship between clay adsorption amounts and phosphate concentration

磷在不同初始浓度条件下的等温吸附曲线表明 (图 2), 改性黏土对磷酸盐的吸附量随外加 $\text{PO}_4\text{-P}$

浓度的升高而增加, 不同改性黏土的吸附量不同, 改性黏土高于未改性黏土。(1) 式中 K_F 反映吸附剂吸附能力, 由 Freundlich 拟合吸附曲线表明不同黏土吸附能力由大到小的顺序为: 有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II > 有机改性黏土 III > 未改性黏土。

2. 1. 2 不同改性黏土对磷酸盐的解吸附

已达到饱和和吸附量的黏土在海水中的解吸率随时间的变化如图 3 所示, 黏土前 48 h 释放较快, 随时间延长, 磷酸盐的解吸率缓慢升高。有机改性黏土 II、III 解吸附曲线相似, 有机改性黏土 I 解吸率最低, 未改性黏土最高。有机黏土吸附量大, 解吸率低, 故从黏土表面磷经吸附-解吸附过程后残留的量来看, 有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II ($\approx$ 有机改性黏土 III) > 未改性黏土, 所以黏土的有机改性有利于降低水体中磷酸盐含量。

表 1 不同黏土吸附磷酸盐的 Freundlich 拟合方程

Tab. 1 Regression data of Freundlich for phosphate adsorption of different clays

黏土种类	Freundlich 方程	K_F	n	相关系数
有机改性黏土 I	$\ln C_s = 1.301 \ln C_e - 4.21$	1.49×10^{-2}	0.766 6	0.952 9
有机改性黏土 II	$\ln C_s = 1.241 \ln C_e - 4.28$	1.38×10^{-2}	0.806 0	0.972 7
有机改性黏土 III	$\ln C_s = 1.171 \ln C_e - 4.41$	1.21×10^{-2}	0.848 9	0.958 6
未改性黏土	$\ln C_s = 1.131 \ln C_e - 4.89$	7.50×10^{-3}	0.884 5	0.974 1

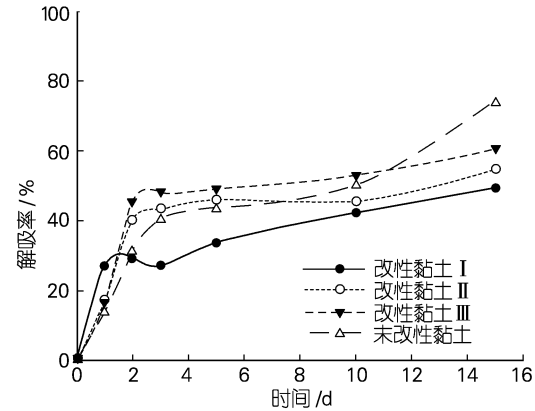


图 3 不同黏土的磷酸盐解吸附曲线

Fig. 3 The desorption curve of phosphate by different clays in seawater

2.1.3 硝酸盐的吸附和解吸附

图 4 为在不同硝酸盐浓度下, 4 种黏土对硝酸盐吸附量的变化。如图所示, 黏土对硝酸盐的吸附能力远远低于磷酸盐, 随外加硝酸盐浓度的升高, 不同的有机改性黏土之间以及改性黏土与未改性黏土之间对硝酸盐的吸附没有明显变化。此外, 实验结果显示, 将上述改性黏土在海水中振荡 2d, 海水的硝酸

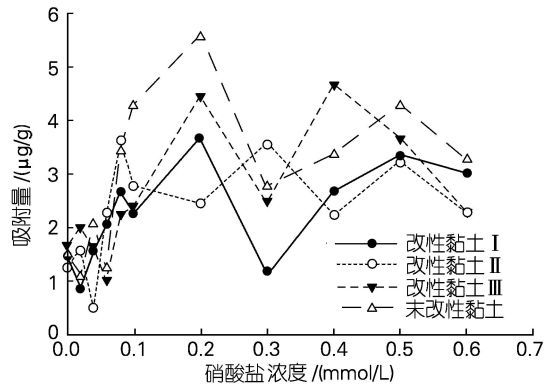


图 4 不同黏土随硝酸盐浓度变化的吸附曲线

Fig. 4 The nitrate adsorption changes on clays with different nitrate concentrations in seawater

盐浓度前后几乎没有变化, 即检测不出改性黏土对硝酸盐有释放作用, 因而改性黏土对硝酸盐含量无显著性影响。

2.1.4 解吸附磷酸盐对赤潮生物生长的影响

仅从磷酸盐的释放量来看, 有机改性黏土 I、II、III 和未改性黏土分别为: 66.78, 54.77, 50.71, 48.05 $\mu\text{g/g}$ (以磷计), 未改性黏土最低。考虑到改性黏土对磷的平衡吸附量远高于未改性黏土, 所以尽管改性黏土磷的释放量略高于未改性黏土, 但其解吸率远远低于未改性黏土。图 5 以磷的解吸附量最高的改性黏土 I 模拟了吸附-解吸附对赤潮微藻生长的影响, 从生长速度来看, f/2 培养液 (A 组) 中赤潮异弯藻的最大生长速率是 0.748 d^{-1} , 东海原甲藻最大生长速率为 0.906 d^{-1} 。无磷 f/2 培养液 (B 组) 和以改性黏土 I 为 P 源 (C 组) 的培养液中藻的生长趋势相似, 赤潮异弯藻生长速率 B、C 组最大生长速率分别为 0.171 d^{-1} 和 0.182 d^{-1} , 东海原甲藻生长速率分别为 0.173 d^{-1} 和 0.167 d^{-1} 。从藻密度来看, 赤潮异弯藻的 B、C 组最高藻密度分别为 $11.24 \times 10^4 \text{ 个/mL}$ 和 $11.25 \times 10^4 \text{ 个/mL}$, 约为 f/2 (A 组) 培养液中的最大藻细胞密度的 1/3; 东海原甲藻 B、C 组最高藻密度为 $19.24 \times 10^4 \text{ 个/mL}$ 和 $19.84 \times 10^4 \text{ 个/mL}$ 远低于 A 组中的最大藻细胞密度 $48.63 \times 10^4 \text{ 个/mL}$ 。在 f/2 培养液 (A 组) 中东海原甲藻和赤潮异弯藻长势良好, 而在无磷 f/2 培养液 (B 组) 与以有机改性黏土 I 为 P 源 (C 组) 的培养液中赤潮微藻的细胞生长缓慢, 所以改性黏土所释放的磷酸盐对赤潮微藻的生长无明显促进作用。

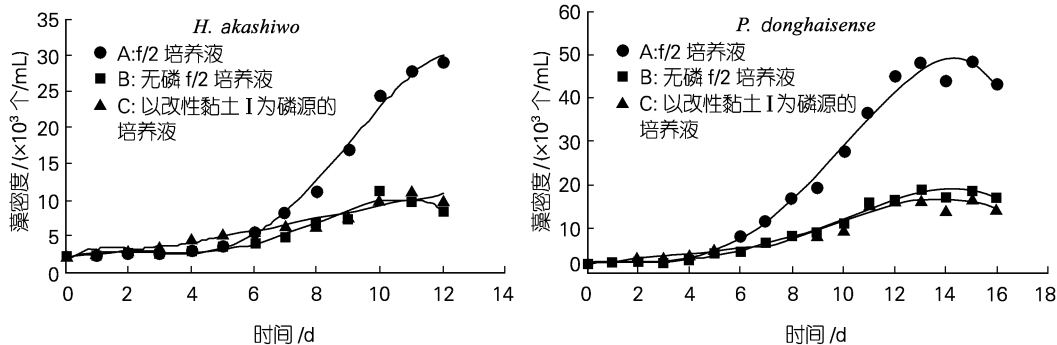


图 5 赤潮异弯藻和东海原甲藻在不同 P 源下的生长曲线

Fig. 5 The growth curve of *H. akashiwo* and *P. donghaiense* in different phosphorous sources

2.2 改性黏土絮凝法在去除赤潮藻时对其环境因子的影响

图 6 为东海原甲藻的溶解氧日变化曲线, 0~ 12 h 为光照时间, 12~ 24 h 为黑暗时间, 光照时藻细胞以产生氧气的光和作用为主, DO 升高; 而在黑暗中藻细胞以耗氧的呼吸作用为主, 随黑暗时间延长, DO 值降低, 最低值出现在再次出现光照前。由于 DO 降低易对生物生理生化产生影响, 甚至导致死亡, 所以每日观测溶解氧的最低值更有实际意义。

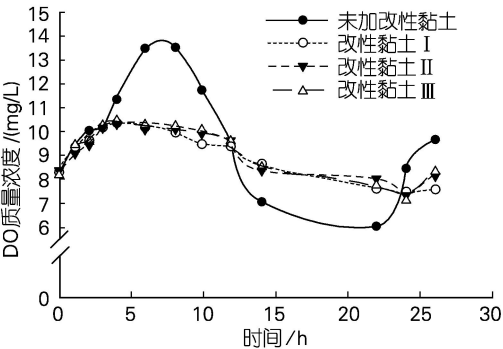


图 6 东海原甲藻溶解氧日变化曲线

Fig. 6 Dissolved oxygen daily change in *P. donghaiense*

对照组的东海原甲藻处于指数增长期, 在 6 d 内密度由 5.26×10^4 个/mL 升至 42.59×10^4 个/mL, 平台期较短, 很快进入消亡期。实验组中改性黏土对藻细胞的去除率为 98.25%, 且能抑制其进一步生长。图 7, 8, 9 分别显示了加入不同改性黏土后, 藻液中 DO、pH、COD 的长期变化。通过对比每日 DO 最低值(图 7)的变化可知, 黑暗培养条件下, 由于藻密度升高, 藻细胞呼吸作用加强, 耗氧量上升, 对照组的溶解氧一直呈下降趋势, 第 10 天时达到 2.75 mg/L, pH 一直升至 10.59, COD 高达 7.45 mg/L, 远远高于海水的正常范围。加入改性黏土的实验组先降后升,

可能由于藻细胞死亡分解, 前 4 天 DO 降低, 最低值约 3.5~ 4.0 mg/L, 4d 后, 系统趋于平衡, DO 逐渐升高。pH 与 DO 变化相一致, 经过 3~ 4d 小范围的波动后, pH 恢复到 8 左右。改性黏土去除赤潮藻的同时, 对 COD 有显著去除效果。前两天 COD 急剧下降, 降幅超过 90%, 在后续培养中 COD 无明显上升。

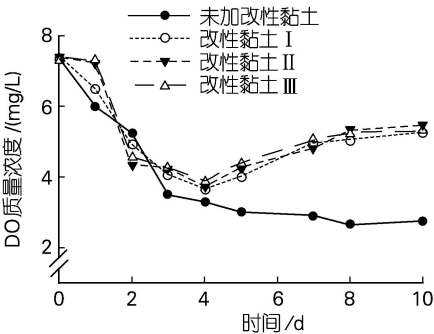


图 7 东海原甲藻溶解氧长期变化曲线

Fig. 7 A long-term change of dissolved oxygen in *P. donghaiense*

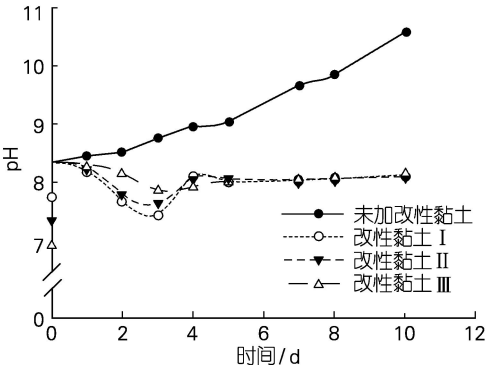


图 8 东海原甲藻 pH 的长期变化曲线

Fig. 8 pH changes in *P. donghaiense* caused by modified clay flocculation

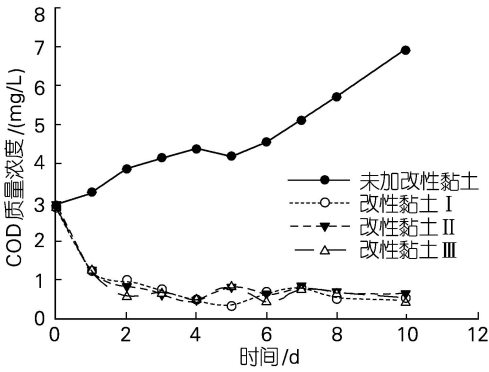


图9 东海原甲藻 COD 的长期变化曲线

Fig. 9 COD changes in *P. donghaiense* caused by modified clay flocculation

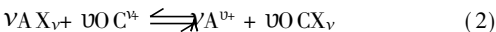
3 讨论

3.1 改性黏土对营养盐的影响

3.1.1 改性黏土对氮、磷营养盐的吸附

氮、磷是维持海洋浮游植物生长的必需元素,也是影响海水富营养化的主要因子。由于表面的特殊性质,黏土被称为“天然吸附剂”,对一些物质具有吸附、迁移等作用^[4]。在海水体系中,高岭土对营养盐具有较高吸附能力,有利于降低水体的富营养化程度,降低赤潮发生频率^[5]。其对磷酸盐的吸附主要是高岭石为典型的 Si: Al= 1: 1 型黏土矿物,磷酸盐可以与铝层表面发生反应,通过生成 $\equiv \text{AlPO}_4\text{H}_2$ 或 $\equiv \text{Al}-\text{OH}_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_2$ 等产物吸附磷酸盐。

图 1、图 2 显示,有机改性提高了黏土对磷酸盐的吸附能力,主要因为通常黏土矿物表面电荷特性以零电势点(PZC)表征,当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,矿物表面呈正电性;当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,矿物表面呈负电性。据文献报道^[6],高岭土的 $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.0$,在海水体系中高岭土表面显电负性,故对电负性的磷酸盐吸附速度慢,吸附量较低。以往研究表明阳离子表面活性剂可用于去除污水中带负电荷的离子,如十六烷基氯化吡啶(cetyl pyridinium chloride,简称 CPC)、十四烷基三甲基溴化铵(tetradecyltrimethylammonium bromide)等对磷酸盐去除效果显著^[7,8]。HDTMA 沸石可用以除去铬酸根、硒酸根和硫酸根离子^[9]。黏土的有机改性主要是通过有机阳离子与黏土矿物中的无机阳离子之间的离子交换反应进行的,其离子交换形式可以表示为:



式中, A^{u+} 为黏土矿物中可交换的无机阳离子, v 为无机阳离子的价数, $\text{OC}^{\nu+}$ 为有机阳离子, ν 为有机阳离

子的价数, X 为黏土矿物中进行离子交换的位置^[9]。

经季铵盐阳离子表面活性剂表面改性后,表面带正电荷,通过静电吸引力可以吸附溶液中的阴离子,同时会提高沉积物表层的氧化还原电位(E_h),例如当沉积物表面 E_h 较高时, Fe^{3+} 与磷酸盐结合成不溶的磷酸铁,可溶性 P 也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降。所以有机改性黏土对磷酸盐的吸附速率和吸附量均有较大提高。

此外,改性黏土对磷酸盐的吸附能力与改性剂有关,有机阳离子烷基链的长度和性质,决定了有机改性后黏土表面的电荷不同以及有机阳离子在黏土内层的排列方式,故经不同改性剂处理后,改性黏土的吸附性能表现出一定差异。

图 2、图 4 显示硝酸盐的吸附量低于磷酸盐,黏土对硝酸盐的吸附作用很小,吸附量与水体中硝酸盐浓度无关,并呈不规则波动。这是由于各种阴离子被黏土吸附的顺序为: $\text{F}^- > \text{草酸根}^- > \text{柠檬酸根}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{SiO}_4^{4-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{H}_2\text{BO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ^[10]。 $\text{pH} \approx 8$ 时,磷酸盐主要存在形式为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- ,易与带正电荷的黏土层上的阳离子 Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 等结合生成难溶性化合物而被强烈吸附。 NO_3^- 属于惰性电解质,活性极低,难以与黏土表面的官能团发生化学吸附作用,只在极酸性的溶液中才被吸附^[10]。该现象也表明,改性黏土能在一定程度上调节 N: P,尤其是在高磷区中对磷的吸收有利于改善水质。

3.1.2 改性黏土对磷酸盐的解吸附

改性黏土中磷解吸附对水体中营养盐含量的影响,是实际使用中需要谨慎对待的问题。由图 3 模拟磷酸盐的吸附-解吸附曲线看出,改性黏土在磷含量较高的实验海水中达到饱和吸附后,再转移到自然海水中,有部分磷酸盐迅速释放,解吸附率随时间的延长趋于平缓。主要由于吸附作用分两步完成,第一步是快速反应,属于表面吸附反应;第二步是慢反应,被吸附的磷酸盐在固体状态下扩散到颗粒内部,与黏土表面定位离子层上存在的部分 Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 等“活性点”相结合,使黏土层中部分磷难以释放^[11],这为室内模拟改性黏土在现场使用中磷的释放提供了可能。

由于在利用长链季铵盐有机阳离子 $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ 或 $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$ 制成的有机黏土矿物表面,电荷升高,“捕获”磷酸盐离子的能力增强,而且离子交换后的黏土矿物层间距增大^[12-14],比表面积增大,这使黏土表面“活性点”与磷酸盐离子结合的几率升高,使改性黏土的解吸率低于未改性黏土。所以改性后的黏

土对磷的吸附量高,解吸率低(图3)。从黏土表面磷酸盐解吸过程后残留的量来看,有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II (≈ 有机改性黏土 III) > 未改性黏土,对水体中磷含量起着缓冲作用,有利于降低富营养化程度。

3.1.3 磷的释放对生物的影响

实际使用过程中改性黏土的吸附-解吸过程较为复杂,主要由以下几种情况引起:(1)黏土在海水动力学作用下,由高磷海区向低磷海区迁移,水体中磷酸盐浓度差的变化造成磷酸盐释放。(2)被黏土絮凝沉降的藻细胞死亡后所释放的磷酸盐被黏土所吸附,在低磷、高 pH、厌氧等条件下的二次释放。(3)随着藻类的生长使水体中磷含量逐渐下降,改性黏土所吸附的磷酸盐及其黏土本身所含部分颗粒态的磷也可能由于环境的变化而释放,被藻类生长利用^[15]。在模拟黏土表面磷酸盐的吸附-解吸对藻细胞生长影响的培养试验中,预先将达到磷酸盐饱和吸附量的有机改性黏土过滤在 0.45 μm 滤膜上,模拟改性黏土去除藻细胞后沉积在海底的状态。在去除赤潮藻的过程中,由于改性黏土与藻细胞碰撞几率密切相关,总体而言,碰撞几率越高,对藻细胞的去除率越高。模拟实验中改性黏土主要沉积在三角瓶底部,所以二者碰撞几率极低,改性黏土对赤潮微藻的去除能力降到最低限度,对其生长及对磷的吸收几乎没有影响,以得到改性黏土中磷的释放对藻类生长的影响。

图5显示东海原甲藻和赤潮异弯藻在 B、C 组中生长没有明显差异,即与无磷的 f/2 培养液相比,有机改性黏土 I 达到磷饱和和吸附量后再次释放的磷酸盐对赤潮微藻的生长无明显影响。实验表明黏土达到饱和和吸附量后,黏土经吸附-解吸所产生的磷酸盐和黏土本身所释放的营养盐都不足以维持赤潮生物的生长。有机改性黏土 I 在几种改性黏土中磷释放量最高,由此推断其它几种改性黏土中磷的释放对微藻生长的促进作用更微弱,所以改性黏土对生态环境,尤其是赤潮生物的生长不会起根本性作用。降水、径流、人为排放等对磷的外源输入才是环境中磷酸盐变化的主要因素。

3.2 对其它水质因子的影响

对于生物而言,对溶解氧含量有最低耐受性,溶解氧不足除造成其它生物死亡而引起水质进一步恶化外,还会促进利于浮游植物增殖的磷从底泥中析出,从而加剧水体的富营养化程度^[16]。室内模拟每日 DO 最低值的长期变化(图7)显示,在前4天的培养中,由于改性黏土对东海原甲藻的去除灭杀作用,

藻细胞的死亡分解,造成 DO 均呈降低趋势,但总体来看,改性黏土组降低幅度仍然未超过对照组中藻细胞强烈的呼吸作用造成的影响。对照组中 DO 随着藻密度的增加,呼吸作用加强,以及部分藻细胞死亡分解,而持续降低。而经过改性黏土组中 DO 由于藻细胞分解的结束而逐渐回升至 5.96 mg/L,有利于其它生物的生存和环境修复。

pH 和 COD 的变化与藻类生长密切相关。由于 pH 值的变化同藻密度呈正相关性,当藻类快速增殖时,大量吸收 CO₂ 并放出 O₂,致使海水 pH 值增高。当藻类开始大量死亡时,藻体分解消耗水体溶氧并放出 CO₂,能使水体 pH 降低,pH 值的剧烈变化势必导致生态恶化。COD 含量是反映水体有机物污染程度的重要指标之一,藻密度越高,COD 值越高,污染越严重,改性黏土能通过去除东海原甲藻,控制 pH 波动幅度,使 COD 降幅超过 90%。通过对照实验表明(图8、图9),改性黏土处理后的水体中 pH、DO 和 COD 均有不同程度的改善,故在利用改性黏土赤潮治理过程中对改善海水水质有重要意义。

4 结论

(1) 黏土的有机改性提高了其对水体中磷酸盐的吸附量和吸附速度,由大到小为:有机改性黏土 I > 有机改性黏土 II > 有机改性黏土 III > 未改性黏土,吸附量随水中磷酸盐浓度的升高而增加。上述黏土对硝酸盐的吸附-解吸作用不明显,这有利于调整 N:P 的值,改善水质。

(2) 黏土的有机改性使黏土抑制了磷酸盐解吸,从而有效降低水体中的磷浓度,缓解富营养化程度。解吸附的磷酸盐无法满足藻类生长需求,故有机改性黏土在治理赤潮过程中有利于环境修复。

(3) 黏土絮凝去除藻细胞后能有效控制海水恶化,DO、COD、pH 等水质指标水质均有不同程度的改善或在短期内能够恢复。

参考文献:

- [1] Beaulieu S E, Sengco M R, Anderson D M. Using clay to control harmful algal blooms: deposition and resuspension of clay/algal flocs [J]. *Harmful Algae*, 2005, 4 (1): 123-138.
- [2] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 一种去除赤潮生物更有效的黏土种类 [J]. *自然灾害学报*, 1994, 3 (2): 105-109.
- [3] 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.
- [4] Swartzen Allen S L, Matijevic E. Surface and solloid chemistry of clays [J]. *Chemical Review*, 1974, 74

- (3): 38-40.
- [5] 俞志明, 马锡年, 谢阳. 黏土矿物对海水中主要营养盐的吸附研究[J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(2): 208-213.
- [6] 魏宏斌, 郭藏生. 阴阳离子表面活性剂在黏土矿物表面的混合吸附[J]. 同济大学学报, 1996, 24(3): 269-274.
- [7] Baek K, Kim B K, Yang J W. Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal[J]. *Desalination*, 2003, 156(1-3): 137-144.
- [8] Morel G, Gracia A, Lachaise J, *et al.* Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 56(1): 1-12.
- [9] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 1-14.
- [10] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 200-217.
- [11] Froelich P N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. [J]. *Limnology Oceanology*, 1988, 33(4): 649-668.
- [12] Boyd S A, Laynes W F, Ross B S. Immobilization of organic contaminants by organoclays: Application to soil restoration and hazardous waste contaminants [A]. Baker R A. Organic Substances and Sediments in Water[C]. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1991. 1: 181-200.
- [13] Jaynes W F, Boyd S A. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyl trimethylammonium exchanged clays [J]. *Soil Sci Soc Amer*, 1991, 55: 43-48.
- [14] Xu S, Boyd A S. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates [J]. *Langmuir*, 1995, 11: 2 508-2 514.
- [15] 郑爱荣, 沈海为, 李文权. 沉积物中磷的存在形式及生物的可利用性[J]. 海洋学报, 2004, 24(6): 49-57.
- [16] McGechan M B, Lewis D R. Sorption of phosphorus by soil, part 1: principles, equations and models[J]. *Biosystems Engineering*, 2002, 82(1), 1-24.

The influence of organic modified clay on nutrients and main water quality index in sea water

GAO Yong-hui^{1,2}, YU Zhì-ming¹, SONG Xiù-xian¹, CAO Xì-hua¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Received: Aug. , 7, 2006

Key words: modified clay; mitigation on red tide bloom; nutrients; water quality

Abstract: Three organic cationic surfactants —C12AGQAC, HDTMA and TPQAC —acted as coagulant aids of organic modified clays I, II, and III, which proved high efficiency of removal algae to mitigate harmful algae bloom. The object of this study under controlled laboratory conditions is to evaluate the organic modified clays impact on water quality, which is helpful for ensuring the security of coagulation/flocculation processes for HAB bloom control in situ. The result showed that phosphate adsorption amount increased along with phosphorus concentration increasing, phosphate adsorption ability of different clays was modified clay I > modified clay II > modified clay III > unmodified clay, however, those were no obvious removal ability of nitrate. Simulating the phosphate adsorption/desorption and the consequent effect on the growth of *Heterosigma akashiwo* and *Prorocentrum donghaiense*, the result revealed little phosphate desorption in seawater could not afford phytoplankton growth, so the clay flocculation would not bring a significant influence on promoting next algae bloom. Moreover, in the mitigation of algae bloom by modified clay flocculation methods, water quality parameters, such as Dissolved Oxygen (DO), Chemical Oxygen Demand (COD), and pH were controlled or smoothed compared with control. On all accounts, modified clays are helpful for promoting the environmental quality.

(本文编辑: 张培新)