

海产单胞藻沉淀方法的研究

STUDY ON THE PRECIPITATION METHODS OF MARINE UNICELLULAR ALGAE

孙建华 王如才 田传远 陈寅华 孙浩林 王锐

(青岛海洋大学 266003)

1994 年对运动的和不运动的单胞藻进行了浓缩方法的研究,其目的就是筛选毒副作用小、浓缩沉淀效果好、成本低的海产单胞藻凝絮剂,为单胞藻的开发利用提供一种方法。

1 材料和方法

1.1 材料

藻种 球等鞭金藻(*Isochrysis galbana*);小新月菱形藻(*Nitzschia closterium farraniana minutissima*)。

培养用水 取自太平角的自然海水,沉淀、过滤、消毒,盐度为 31~32.5, pH: 7.91~8.1, 在 30 L 的有机玻璃桶中培养,水温 20 ± 2 °C。

所用凝絮剂 氯化铁[$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (A. R), 明矾[$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] (A. R), 聚丙烯酰胺(A. R) [$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$]_n, 聚合氯化铝(C. P) [$\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$]_m, 聚合氯化铁(C. P) [$\text{Fe}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$]_m, 甲壳

素(即墨产)。

石灰水 用新鲜灰膏 1 kg 加 10 L 自来水浸泡 3 d 取其上清液。以上化学药品均在试验前先配成母液备用。

1.2 试验方法

试验分别在 1 000 ml 量筒、1 000 ml 的细口瓶及 1 000 ml 锥形量筒中进行,取生长处于指数生长期的藻液(小新月菱形藻,密度 41 000/ml,球等鞭金藻 30 000/ml),分别加入量筒、细口瓶和锥形量筒中,其量为 500 ml 藻液,然后加入不同浓度的凝絮剂,同时充分搅拌 1 min,定时测定量筒、细口瓶及锥形量筒 1/3 处上清液的细胞数。沉淀结果以单位时间内的沉淀度(%)表示。沉淀度计算:

$$\text{沉淀度}(\%) = \frac{(\text{原藻液细胞数} - \text{上清液细胞数})}{\text{原藻液细胞数}} \times 100$$

收稿日期:1996 年 3 月 22 日

试验中,每浓度设3个重复,一个对照组,试验重复3次,试验室温 $20\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

详细方法参照文献[8]。

2 结果

2.1 不同凝絮剂对单胞藻的沉淀效果

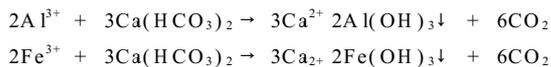
结果见表1~7。

2.2 不同容器对沉淀度的影响

结果见表8。

3 讨论

凝絮剂包括无机凝絮剂和有机凝絮剂,其种类繁多,功能各异。目前,国内用于海产单胞藻沉淀的凝絮剂大多用氯化铁和明矾等无机凝絮剂^[4,6,7],其作用机制, Golucke 等^[12]认为, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 与水中的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 形成不溶的金属氢氧化物,趋向凝聚,从而引起单胞藻的沉淀或漂浮。



试验证明,这两种凝絮剂对海产单胞藻的沉淀效果较好(见表1,2),但沉淀的单胞藻分散性差,细胞变形,说明其对藻副作用大。这与文献^[12]的结论是一致的。作者认为,氯化铁和明矾是强酸弱碱盐,水解后产

生强酸使 pH 下降很快, pH 值 3.1 左右,造成对单胞藻毒性较大。但据文献^[4,6]等报道,用 40~100 mg/L 的明矾浓缩的小新月菱形藻和 15~20 mg/L 的氯化铁浓缩的小球藻投喂中国对虾及褶臂尾轮虫与正常的小新月菱形藻和小球藻相比,其结果无显著差异。说明上述范围的明矾和氯化铁对轮虫及对虾幼体是安全的。聚合氯化铝和聚合氯化铁是无机离子凝絮剂,80年代,我国开始用于自来水和污水沉淀处理。其特点是毒性小,最优凝聚的 pH 值范围广,合成原料广泛易得,产品廉价^[9,10]。其作用机制:聚铝、聚铁加入水后,发生水解聚合作用,水解生成的多核羟基络合物及高分子聚合物促使胶体凝聚^[10]。作者用其沉淀单胞藻,结果表明,聚铝和聚铁对两种单胞藻沉淀效果较好(见表6,7),但对带鞭毛的、运动的单胞藻,沉淀完全后不及时分离,超过 8 h,部分细胞会重新浮起游动,这可能是无机高分子聚合物水解时酸性较弱, pH 值为 5.2 左右^[2]的缘故,说明聚铝、聚铁水解后对单胞藻的毒副作用较氯化铁和明矾毒副作用小。作者 1995 年,用聚铝和聚铁沉淀的藻投喂轮虫及海湾扇贝幼体,其效果与新鲜藻液无显著差异(结果另文发表)。由此可见,聚铝、聚铁在适宜浓度下沉淀的藻,对轮虫及扇贝幼体是安全的。但对扇贝成体投喂后安全性,须进一步实验。用聚铝沉淀海产单胞藻其效率较明矾提高(表2,表6),对藻的毒性及成本大大降低^[8,9]。而聚铁沉淀海产单胞藻效率较氯化铁等其他无机凝絮剂类似,但对藻的毒性及成本降低了^[4,6,8,9]。

表 1 氯化铁对两种单胞藻的沉淀效果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)						备注
		2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	14 h	
小 新 月 菱 形 藻	5	25	40	58	75	95	100	超过
	10	37	75	95	100			20 mg/L
	15	60	90	100				出现
	20	74	98	100				结块
	对照	/	/	2	3	6	10	
球 等 鞭 金 藻	5	23	31	46	58	70	80	超过
	10	33	74	88	100			20mg/L
	15	48	83	95	100			出现
	20	70	90	100				结块
	对照	/	/	2	2	2	2	

注:“/”为未沉淀,后同。

表 2 明矾对两种单胞藻的沉淀效果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)						备注
		2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	24 h	
小	40	22	60	64	69	79	96	超过
新	60	39	55	69	77	87	100	100 mg/L
月	80	46	73	87	90	96	100	出现
菱	100	50	78	88	95	100		结块
形藻	对照	/	/	2	3	6	12	
球	40	20	38	60	70	75	85	超过
等	60	21	40	68	85	89	93	120mg/L
鞭	80	38	50	85	88	90	98	出现
金	100	48	68	87	90	95	100	结块
藻	对照	/	/	2	2	2	2	

表 3 石灰水对两种单胞藻的沉淀效果

藻种名	浓度 (mg/L)	pH 值	沉淀度(%)					备注
			2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	
小	3	8.1	50	80	96	100		超过
新	4	8.5	64	86	100			6%
月	5	8.7	68	90	100			出现
菱	6	8.9	95	100				结块
形藻	对照	7.9	/	/	2	4		
球	3	8.1	48	70	98	100		超过
等	4	8.6	60	80	98	100		7%
鞭	5	8.7	65	88	99	100		出现
金	6	8.9	72	96	100			结块
藻	对照	7.8	/	/	2	2	2	

表 4 聚丙烯酰胺对两种单胞藻的沉淀结果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)					备注
		2 h	4 h	8 h	12 h	24 h	
小	40	52	65	75	80	88	超过
新	60	54	66	77	84	86	100 mg/L
月	80	59	70	80	89	90	沉淀度
菱	100	53	65	74	78	80	反而减
形藻	对照	/	/	3	6	16	少
球	40	30	60	70	76	85	超过
等	60	35	70	78	84	89	100 mg/L
鞭	80	45	74	80	85	90	沉淀度
金	100	40	70	78	83	88	反而减
藻	对照	/	/	2	2	2	少

表 5 甲壳质对两种藻的沉淀结果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)					备注
		2 h	4 h	8 h	12 h	24 h	
小	20	23	50	62	70	80	超过
新	30	35	53	70	75	85	50 mg/L
月	40	40	60	72	77	91	沉淀度
菱	50	44	80	85	90	93	反而减
形	60	44	70	77	88	90	少
藻	对照	/	/	2	6	18	
球	20	30	49	61	68	75	超过
等	30	45	70	81	90	98	60 mg/L
鞭	40	50	75	85	93	98	沉淀度
金	50	60	75	87	95	98	反而减
藻	60	55	65	77	86	90	少
	对照	/	/	2	2	2	

表 6 聚合氯化铝对两种藻的沉淀结果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)					备注
		2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	
小	40	30	51	80	90	100	
新	60	55	75	90	95	100	
月	80	65	80	95	100		
菱	100	70	85	95	100		
形	对照	/	1	4	5	8	
藻							
球	40	22	30	55	80	75	超过 8 h
等	60	50	65	80	95	90	沉淀度
鞭	80	60	75	95	98	89	反而减
金	100	70	85	96	100	94	少
藻	对照	/	/	2	3	3	

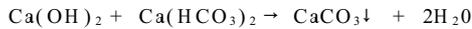
表 7 聚合氯化铁对两种藻的沉淀结果

藻种名	浓度 (mg/L)	沉淀度(%)					备注
		2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	
小	5	35	61	90	95	100	
新	10	60	80	95	100		
月	15	65	85	100			
菱	20	75	90	100			
形	对照	/	1	2	2	3	
藻							
球	5	30	35	85	75	65	
等	10	55	65	95	86	80	
鞭	15	65	75	100	90	80	
金	20	78	95	100	95	90	
藻	对照	/	/	2	3	3	

试验中,用石灰水做凝絮剂沉淀海产单胞藻,取得了较好的结果(见表 3)。石灰水对海产单胞藻的沉

淀机制尚不清楚。但 Folkman 和 Wachs^[12]报道,用石灰处理淡水和污水中的悬浮物效果不错,并解释其原

因:



由于 CaCO_3 不溶于水, 产生沉淀, 引起单胞藻的凝聚沉淀。石灰水中含有大量的 Ca^{2+} 和 OH^- 离子, 故其产生沉淀的原因可能与 Folkman 的解释有相似地方。但俞敏娟等^[6]报道, 直接用生石灰或熟石灰作淡水单胞藻的凝絮剂效率很低。由此看来, 石灰水对单胞藻的沉淀机制与石灰直接沉淀单胞藻的机制是有差别的, 有待进一步研究。聚丙烯酰胺、甲壳质、褐藻胶, 作凝絮剂早在医药、食品、化工等生产中广泛应用^[3,12]。但试验发现, 其对海产单胞藻沉淀效果并不理想(见表 4, 5), 聚丙烯酰胺与甲壳素各浓度组之间沉淀效果差异不大, 且浓度分别超过 80 mg/L, 50 mg/L 时沉淀度反而变小, 这可能是浓度增加到一定程度时, 水溶液增稠有关。甲壳质的沉淀效果要比聚丙烯酰胺好, 这可能与甲壳质须用醋酸溶解, 其 pH 值低有关。G. Shelef 等^[12]曾报道, 有机多聚凝絮剂适合于淡水单胞藻的沉淀。对海产单胞藻效果差, 可能与海水中的离子强度大有关^[11]。

表 8 沉淀容器与小新月菱形藻沉淀度的关系

处理容器	沉淀度(%)		备注
	2h	8h	
量筒	55	86	1 000 ml, 内径 6 cm
锥形量筒	70	100	1 000 ml, 上口内径 14 cm, 下口内径 5 cm
细口瓶	62	90	1 000 ml, 内径 10 cm

凝絮剂对单胞藻的沉淀作用, 受诸多因素的影响^[6,12], 所以, 试验中作者选取两种代表性的(运动的, 不运动的)单胞藻, 用 3 种不同容器, 在一定温度及光强下进行沉淀试验。试验说明, 容器形状与沉淀

度有一定关系(见表 8), 容积一定, 开口的直径越大, 沉淀度越大, 这与文献[6]的结论是一致的, 这对生产上有一定的指导意义。总之, 用化学凝絮剂沉淀的单胞藻, 由于凝絮剂分离困难^[11,12], 目前只能作为轮虫和扇贝、对虾等动物幼体的饵料^[4,7]。作为人类的食物尚须进一步研究。

参考文献

- [1] 朱志平, 1993. 水处理技术 19(2): 107~119.
- [2] 冯利、栾兆坤、汤鸿霄, 1993. 环境化学 12(5): 373~379.
- [3] 华侨大学化工系编译, 1987. 食品胶和工业胶手册. 福建人民出版社, 480~487.
- [4] 金娟、赵荣平、李美芝、宋秀丽, 1994. 海水养殖 47~48(1, 2): 24~27.
- [5] 郑严, 1978. 海洋科学 2: 59.
- [6] 俞敏娟、夏宜王争、黎尚豪、刘昆山、朱惠, 1959. 水生生物学集刊 4: 482~488.
- [7] 蒋霞敏、朱艺锋、王志铮、周盛梅, 1993. 浙江水产学院学报 12(2): 6~8.
- [8] 许保玖, 1992. 水处理理论与设计. 中国建筑工业出版社, 135~167.
- [9] 安鼎年, 1994. 水与废水处理国际会议论文集. 中国建筑工业出版社, 236~239.
- [10] 北京环境保护科学研究所, 1990. 水污染防治手册. 上海科学技术出版社, 308~317.
- [11] G. Shelef and C. J. Soeder, 1980. Algae Biomass. Elsevier/North-Holland Biomedical Press.
- [12] Michael A. Borowitzka and Lesley J. Borowitzka, 1988. Microalgae Biotechnology. Cambridge University Press. 357-395.