

不同黏土对中肋骨条藻的絮凝去除研究

王洪亮^{1,2}, 曹西华¹, 宋秀贤¹, 俞志明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 100049)

摘要: 比较了不同种类黏土对中肋骨条藻的絮凝去除效率, 分析了黏土理化特征对絮凝去除效率的影响。结果表明, 不同种类黏土的 Zeta 电位为 $-36.1 \sim -15.9$ mV, BET 比表面积为 $0.31 \sim 60.76$ m²/g, 硅铝比为 $1.35 \sim 3.62$ 。当黏土用量均为 0.50 g/L 时, 不同黏土对中肋骨条藻的絮凝去除速度和去除效率有较大的不同, 黏土 G 对中肋骨条藻的絮凝去除速度最慢, 去除率最低, 为 13% ; 黏土 C 对中肋骨条藻的絮凝速度最快, 去除率最高, 为 82% 。在黏土用量为 0.50 g/L 时, 利用线性关系与灰色关联度, 分析了中肋骨条藻去除率与黏土理化参数之间的关系, 研究结果表明: 中肋骨条藻的去除率与黏土的理化参数具有较强的线性相关, 去除率与黏土的 Zeta 电位、比表面积正相关, 而与黏土的硅铝比负相关; 较高的 Zeta 电位和 BET 比表面积、较低的硅铝比有利于增加藻细胞的去除率; 灰色关联度分析表明, 黏土比表面积是主要影响因子, 相关系数为 0.907 , 黏土硅铝比对去除率影响较小, 相关系数为 0.618 。

关键词: 黏土; 中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*); 去除效率; 影响因子; 有害藻华

中图分类号: S917.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)12-0015-06

随着人类经济的快速发展, 海洋富营养化在全球范围内进一步加剧。富营养化引起的有害藻华, 在全球范围内发生的频率、规模及其危害效应均呈逐渐上升的趋势^[1]。有害藻华已成为国际社会共同关注的重大海洋环境问题。探讨有害藻华的防治方法, 对于保护海洋环境, 减轻有害藻华的危害, 降低经济损失及维护人类健康, 具有重要的科学意义。

目前, 已有研究报道的有害藻华治理方法有许多^[2-4], 但真正有效且具有实用性的方法非常少。天然矿物絮凝法具有成本低、无二次污染、易于操作等优点, 利用天然矿物絮凝去除有害藻华被认为是最有发展前景的方法之一^[1-4]。

黏土矿物主要由次生硅酸盐矿物组成, 如高岭石、蒙脱石以及其他矿物。不同种类的黏土由于各种次生硅酸盐矿物含量的不同^[5], 具有不同的物理化学性质, 如粒径、比表面积、表面电位(电位)、硅铝比等, 这些性质会影响黏土对微生物及其他物质的吸附^[6-9]。

研究表明, 不同种类的黏土在去除藻细胞时具有不同的絮凝速度和效率^[10-14]。Sengco 等^[11]研究了 25 种不同种类黏土对 *Aureococcus anophagefferens* 和 *Gymnodinium breve* 的絮凝作用, 结果表明, 磷酸盐黏土(IMC-P2)对藻华生物的絮凝去除效率最高。

Jiang 等^[13]研究了 4 种不同种类黏土对 *Microcystis aeruginosa* sp. 的絮凝作用, 结果表明, Bent 及 Mont-KSF 黏土与藻细胞形成的絮体呈网状结构, 粒径较大, 对藻细胞的絮凝去除效率高。

本研究选取了具有代表性的 7 种黏土, 以我国沿海常见有害藻华藻种-中肋骨条藻为目标实验生物, 测定了黏土的比表面积、Zeta 电位、硅铝比等理化特征参数和其絮凝去除有害藻华的效率, 利用线性相关分析和灰色关联度分析方法, 评估了黏土的理化特征对其絮凝去除有害藻华生物效率的影响, 以为黏土治理有害藻华的发展提供技术参考。

1 材料与方 法

1.1 实验用黏土

实验选用的 7 种黏土分别为: 黏土 A(高岭土,

收稿日期: 2010-12-28; 修回日期: 2011-03-16

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(40906055); 国家重点基础研究发展计划“973 项目”(2010CB428706); 国家自然科学基金创新研究群体项目(40821004); 中国科学院海洋研究所知识创新领域前沿项目(200805)

作者简介: 王洪亮(1979-), 男, 山东济宁人, 博士研究生, 主要研究方向为海洋环境化学, 电话: 0532-82968311, E-mail: layne-wang22@hotmail.com; 曹西华, 通信作者, 副研究员, E-mail: caoxh@qdio.ac.cn

苏州)、黏土 B(青岛)、黏土 C(化工膨润土, 潍坊)、黏土 D(膨润土, 潍坊)、黏土 E(黄土, 潍坊)、黏土 F(膨润土, 胶南)、黏土 G(钾长石, 胶南)。

1.2 实验用有害藻华生物

实验所用中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)源于长江口水域, 经本实验室分离、纯化, 在 20 ± 1 、3 000 lx 光照和 12 h 光暗循环条件下, f/2 培养液中驯化培养。

1.3 黏土理化参数的测定

黏土的矿物组成采用 X 射线衍射分析法, 所用测定仪器为 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司), 采用粉末压片上机测试, 测试条件为: 管压 40 kV 电流 40mA, 扫描范围(2 θ)2°~30°, 扫描步长(2 θ)0.02°/step, 扫描速度 0.5s/step。黏土的比表面积采用 TriStar300 仪器(美国麦克仪器公司)测定, 黏土的 Zeta 电位采用 XDX-II/CTV 电视显微电泳仪(南京福海科学仪器厂)测定。

1.4 黏土絮凝去除有害藻华生物实验

取 1g 黏土矿物, 放置于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 蒸馏水, 搅拌均匀, 配置成储备液。在 50 mL 的具塞比色管中加入处于指数生长期的中肋骨条藻 ($1 \times 10^7 \sim 2 \times 10^7$ cells/mL, 下同)藻液 50 mL, 再加入一定体积的黏土储备液, 使藻液中的黏土最终浓度

为 0.50 g/L。同时设空白对照样品(原藻液)。将试管迅速摇匀后, 静置于微藻培养室中, 分别于 15、30、60、90、120、180、240 min 时取实验组和对照组上清液样, 利用活体荧光计法测定藻细胞浓度。重复实验 3 次, 利用下式计算微藻细胞的絮凝去除效率:

$$\%RE = \left[1 - \frac{\text{样品测定荧光值}}{\text{对照样品测定荧光值}} \right] \quad (1)$$

根据动力学研究结果, 黏土矿物沉降藻细胞实验一般在 180 min 时基本达到平衡, 因此选择在 180 min 时研究黏土矿物用量(0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 g/L)对中肋骨条藻的影响, 方法同上。

1.5 相关分析方法

灰色系统理论是在信息不是很完备或缺损的情况下, 对系统进行量化处理, 弥补信息的不足, 以得到较精确的分析结果^[15]。经原始数据的初值化处理, 绝对差值计算, 关联系数计算后可得到灰色关联度^[15-16]。灰色关联度越大, 因子之间的依存度越大。

2 结果与讨论

2.1 不同种类黏土的理化特征

表 1 为不同种类黏土的矿物组成。结果表明, 不同黏土的矿物组成有较大差别。黏土 B、C、D、E、F 主要由蒙脱石组成, 黏土 A 主要由伊利石组成, 黏土 G 主要由钾长石组成。

表 1 实验黏土的矿物组成

Tab. 1 Mineral constitution of various clays

黏土种类	矿物组成(%)								
	蒙脱石	高岭石	伊利石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	方解石	总计(%)
黏土 A	25.4	4.5	67.6	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	100.0
黏土 B	81.0	0.0	0.0	0.0	9.1	9.1	0.8	0.0	100.0
黏土 C	92.1	0.0	0.0	0.0	2.3	4.4	1.2	0.0	100.0
黏土 D	91.6	2.1	0.0	0.0	3.7	0.8	1.6	0.2	100.0
黏土 E	85.2	0.0	2.6	0.0	6.8	3.2	0.8	1.3	99.9
黏土 F	69.1	0.0	0.0	0.0	7.5	12.2	11.7	0.0	100.0
黏土 G	0.0	1.8	0.0	0.0	14.3	74.8	9.1	0.0	100.0

不同黏土由不同的矿物组成, 含有不同的化学成分, 因此, 它们的硅铝比有较大的差别。根据表 1 计算所得硅铝比见表 2 数据。

表 2 为不同黏土的 Zeta 电位、BET 比表面积、硅铝比。结果表明, 黏土种类不同, 黏土的性质有较大的差异。黏土的 Zeta 电位均为负值, 说明所有的黏土均呈表面负电性; 黏土 A 的 Zeta 电位最高, 为

-15.9mV; 黏土 G 的 Zeta 电位最低, 为-36.1mV。

黏土的 BET 比表面积存在较大的差异。黏土 A、C、D、E、F 的 BET 比表面积均为 30 m²/g 以上; BET 比表面积最高的为黏土 E, 为 60.755 5m²/g; BET 比表面积最低的是黏土 G, 仅为 0.311 2m²/g。

黏土的硅铝比均在 1.0 以上, 说明黏土中含有较高的 SiO₂。黏土 B、C、D、E、F、G 的硅铝比均为

2.0 以上; 硅铝比最高的为黏土 G, 为 3.62; 硅铝比最低的为黏土 A, 为 1.35。

表 2 实验黏土的 Zeta 电位、BET 比表面积及硅铝比
Tab. 2 Zeta potentials, BET surface areas and Si/Al ratios of various clays

黏土种类	Zeta 电位 (mV)	BET 比表面积 (m ² /g)	硅铝比
黏土 A	-15.9	44.0414	1.35
黏土 B	-23.4	15.8611	2.51
黏土 C	-21.9	45.3373	2.19
黏土 D	-19.6	38.6523	2.21
黏土 E	-19.9	60.7555	2.32
黏土 F	-21.3	32.5013	2.42
黏土 G	-36.1	0.3112	3.62

注: 计算硅铝比时, 伊利石按 SiO₂ 含量为 54%, Al₂O₃ 含量为 26%; 石英按 SiO₂ 含量为 100%; 钾长石按 SiO₂ 含量为 65.35%, Al₂O₃ 含量为 19.14%; 斜长石按 Na[AlSi₃O₈]:Ca[Al₂Si₂O₈] 为 1:1; 方解石按 CaCO₃ 含量为 100%。

2.2 不同黏土絮凝去除中肋骨条藻的差异

图 1 为黏土用量为 0.50g/L 时, 不同黏土种类对中肋骨条藻絮凝去除动力学的影响。结果表明, 黏土种类对中肋骨条藻絮凝去除动力学有较大的影响。30 min 时, 黏土 A、C、D、E、F 对中肋骨条藻的絮凝去除效率均为 30% 以上; 黏土 A 的絮凝去除效率最高, 为 41%; 黏土 G 为絮凝去除效率最低, 为 7%。随着时间的增加, 絮凝去除效率继续升高, 在 180 min 时, 基本达到平衡; 此时黏土 A、C、D、E 对中肋骨条藻的絮凝去除效率均为 70% 以上; 黏土 C 的

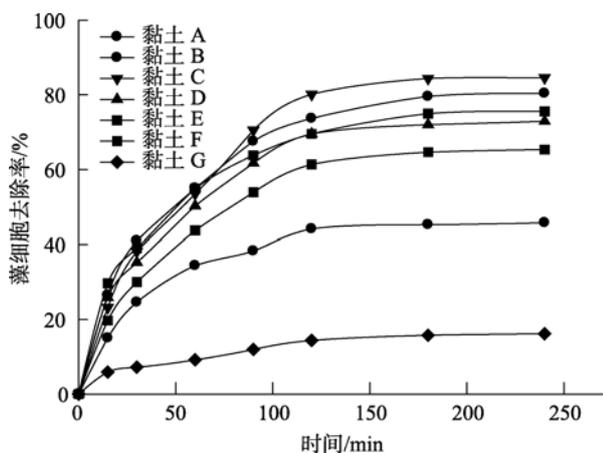


图 1 黏土用量为 0.50 g/L 时, 不同黏土种类对中肋骨条藻的絮凝去除动力学。

Fig. 1 RE of *S. costatum* using different clay types with a loading of 0.50g/L

絮凝去除效率最高, 为 84%; 黏土 G 为絮凝去除效率最低, 为 16%。

图 2 是絮凝去除时间为 180 min 时黏土用量对中肋骨条藻絮凝去除效率的影响。结果表明, 黏土用量对中肋骨条藻絮凝去除效率有明显的影。随着用量的增加, 黏土对中肋骨条藻絮凝去除效率有显著升高。当黏土用量由 0.10 g/L 增加至 0.50 g/L 时, 黏土 A 对中肋骨条藻絮凝去除效率由 55% 增加至 79%。当黏土用量为 1.00 g/L 时, 黏土 A、C、D、E 对中肋骨条藻的絮凝去除效率均为 80% 以上; 黏土 C 的絮凝去除效率最高, 为 91%; 黏土 G 为絮凝去除效率最低, 为 22%。

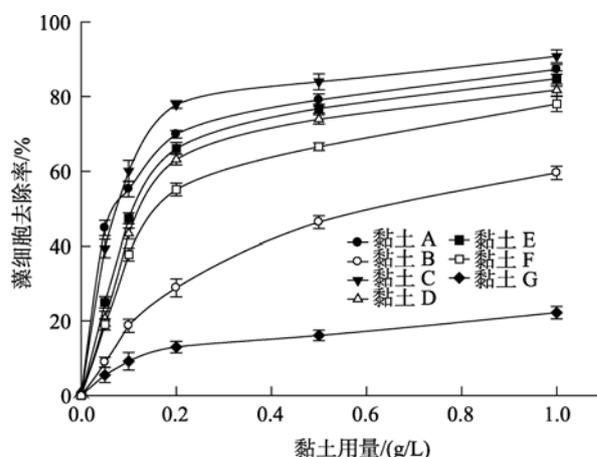


图 2 黏土用量对絮凝去除中肋骨条藻的影响

Fig. 2 Influence of clay loadings on RE of *S. costatum*

2.3 中肋骨条藻絮凝去除效率与黏土理化性质的相关性分析

当黏土用量为 0.50 g/L 时, 根据中肋骨条藻的絮凝去除效率与 7 种黏土的性质, 利用线性相关分析与灰色关联度分析方法, 分析了絮凝去除效率与黏土性质之间的关系。

2.3.1 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土性质的线性相关分析

图 3、图 4、图 5 为中肋骨条藻絮凝去除效率-黏土理化性质, 分别为 Zeta 电位、BET 比表面积、硅铝比的线性相关分析。结果表明, 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土的性质具有较强的线性相关; 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土 Zeta 电位、比表面积正相关, 而与黏土的硅铝比负相关。随着黏土 Zeta 电位的升高、比表面积的增大、硅铝比的降低, 黏土对中肋骨条藻的絮凝去除效率升高。

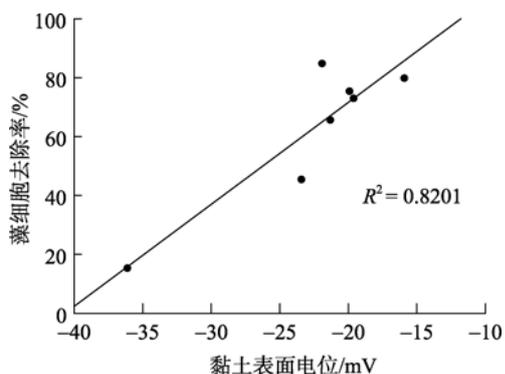


图3 中肋骨条藻絮凝去除效率与黏土 Zeta 电位的线性相关分析

Fig. 3 Linear correlation analysis between RE of *S. costatum* and Zeta potential

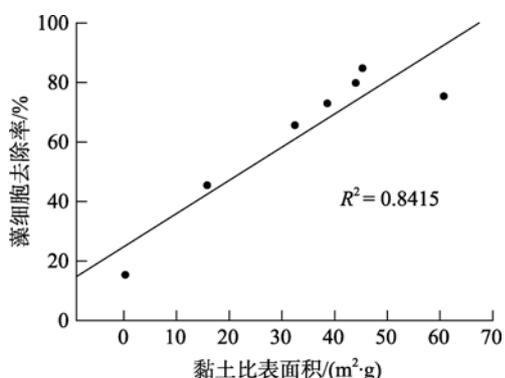


图4 中肋骨条藻絮凝去除效率与黏土 BET 比表面积的线性相关分析

Fig. 4 Linear correlation analysis between RE of *S. costatum* and BET surface area

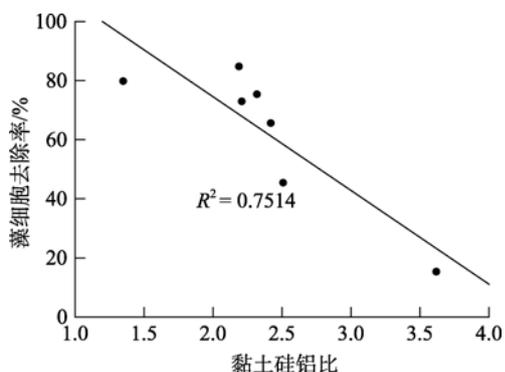


图5 中肋骨条藻絮凝去除效率与黏土硅铝比的线性相关分析

Fig. 5 Linear correlation analysis between RE of *S. costatum* and the ratios of Si/Al

2.3.2 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土理化特征的关联度分析

按照吴新民等^[15]计算关联度的方法, 计算结果如下。

表 3 为中肋骨条藻絮凝去除效率与影响因子的灰色关联度。结果表明, 黏土性质, 即黏土 Zeta 电位、BET 比表面积、硅铝比, 对中肋骨条藻絮凝去除效率的影响系数分别为 0.907、0.722、0.618。影响系数 BET 比表面积 > Zeta 电位 > 硅铝比, 表明 BET 比表面积为影响絮凝去除效率的主要影响因子, 其次为 Zeta 电位, 最后为硅铝比。

表 3 中肋骨条藻絮凝去除效率与影响因子的灰色关联度
Tab. 3 Grey relational analysis between removal efficiency of *S. costatum* and influence factors

影响因子	黏土 Zeta 电位	BET 比表面积	硅铝比
灰色关联度	0.722	0.907	0.618

研究表明, 黏土颗粒与藻细胞碰撞形成的絮体是包含黏土颗粒、藻细胞和封闭水的多孔隙结构^[4,17], 黏土絮凝去除藻细胞是黏土颗粒与藻细胞“接近-碰撞-黏结-沉降”的过程^[4,18-20]。能否接近、碰撞, 取决于黏土颗粒-藻细胞之间的相对运动和相互碰撞, 即碰撞频率; 能否黏结, 则取决于黏土颗粒-藻细胞交互作用能的势垒大小, 即是有效碰撞效率。黏土理化特征的差异通过影响黏土颗粒-藻细胞之间的碰撞频率及有效碰撞效率, 从而影响藻细胞的絮凝去除效率。黏土比表面积增加, 可以增大黏土颗粒-藻细胞之间的接触面积, 增加碰撞频率, 从而增大藻细胞的絮凝去除效率; 同时, 黏土 Zeta 电位的升高和硅铝比的降低, 可以降低黏土颗粒-藻细胞之间的势能, 增加有效碰撞效率, 同样可以增大藻细胞的絮凝去除效率。该实验结论与俞志明等^[21], Han 等^[22]的研究结果一致。

3 结论

(1) 黏土用量和种类对中肋骨条藻絮凝去除效率有较大的差别。絮凝去除效率随黏土浓度增加而增大。当黏土用量为 0.50 g/L 时, 对中肋骨条藻絮凝去除效率最高的为黏土 C, 絮凝去除效率为 84%; 絮凝去除效率最低的为黏土 G, 絮凝去除效率为 16%。

(2) 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土性质具有较强的线性相关。絮凝去除效率与黏土的 Zeta 电位、比表面积正相关, 而与黏土的硅铝比负相关。

(3) 中肋骨条藻的絮凝去除效率与黏土性质的关联度分析结果表明, 黏土比表面积是主要影响因子, 相关系数为 0.907, 对絮凝去除效率的影响最大, 而黏土硅铝比对絮凝去除效率的影响较小。

参考文献:

- [1] Anderson D M. Approaches to monitoring, control and management of harmful algal blooms (HABs) [J]. *Ocean & Coastal Management*, 2009, 52: 342-347.
- [2] 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 治理赤潮的化学方法. *海洋与湖沼*[J]. 1993, 24(3): 314-318.
- [3] Anderson D M. Turning back the harmful red tide [J]. *Nature*, 1997, 388: 513-514.
- [4] Kim H G. Mitigation and Controls of HABs [A]//Granéli E, Turner J T. *Ecology of Harmful Algae*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006. 189: 327-338.
- [5] Aparicio P, Perez-Bernal J L, Galan E, et al. Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties [J]. *Clay Minerals*, 2004, 39: 75-84.
- [6] Fontes D E, Mills A L, Hornberger G M, et al. Physical and chemical factors influencing transport of microorganisms through porous media[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57(9): 2473-2481.
- [7] Scholl M A, Mills A L, Herman J S, et al. The influence of mineralogy and solution chemistry on the attachment of bacteria to representative aquifer materials [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1990, 6(4): 321-336.
- [8] 刘晓, 陈忠, 曾凡刚. 矿物性质对聚丙烯酰胺吸附的影响[J]. *矿物岩石*, 2004, 24(1): 97-100.
- [9] 袁东海, 高士祥, 景丽洁, 等. 几种黏土矿物和黏土对溶液中磷的吸附效果[J]. *农村生态环境*, 2004, 20(4): 1-5.
- [10] 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.
- [11] Sengco M R, Li A, Tugend K, et al. Removal of red and brown-tide cells using clay flocculation. I. Laboratory culture experiments with *Gymnodinium breve* and *Aureococcus anophagefferens* [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2001, 201: 41-53.
- [12] Sengco M R, Anderson D M. Controlling harmful algal blooms through clay flocculation [J]. *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 2004, 51: 169-172.
- [13] Jiang J Q, Kim C G. Comparison of algal removal by coagulation with clays and Al-based coagulants [J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43: 1677-1686.
- [14] Pan G, Zhang M, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141: 195-200.
- [15] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6): 921-928.
- [16] 白良明, 张凤鸣. 水稻产量及构成因素的灰色关联度分析初探[J]. *农业系统科学与综合研究*, 2001, 17(1): 65-66.
- [17] Jiang Q, Logan Bruce E. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25: 2031-2038.
- [18] Guenther M, Bozelli R. Factors influencing algae-clay aggregation [J]. *Hydrobiologia*, 2004, 523: 217-223.
- [19] Thomas D N, Judd S J, Fawcett N. Flocculation modeling: a review [J]. *Water Research*, 1999, 33(7): 1579-1592.
- [20] 杨铁笙, 熊祥忠, 詹秀玲, 等. 黏性细颗粒泥沙絮凝研究概述[J]. *水利水运工程学报*, 2003, 2: 65-77.
- [21] 俞志明, 宋秀贤, 孙晓霞, 等. 黏土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究[J]. *科学通报*, 1999, 44(3): 308-311.
- [22] Han M Y, Kim W. A theoretical consideration of algae removal with clays [J]. *Microchemical Journal*, 2001, 68: 157-161.

Removal of *Skeletonema costatum* by different clays via coagulation

WANG Hong-liang^{1,2}, CAO Xi-hua¹, SONG Xiu-xian¹, YU Zhi-ming¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Dec., 28, 2010

Key words: Clays; *Skeletonema costatum*; Removal efficiency; Influence factors; Harmful algal blooms

Abstract: The efficiencies of *Skeletonema costatum* removal were influenced by different clays. We studied the relationships between removal efficiencies (RE) and the features of different clays. Our results showed that, for different clays at 0.50g/L, the Zeta potentials of ranged from -36.1 to -15.9 mV, the BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface areas varied from 0.31 to 60.76 m²/g, the Si/Al ratios changes from 1.35 to 3.62, and the RE span from 13% to 82%. There were strong linear relationships between RE and Zeta potential, BET surface area, Si/Al ratio. High Zeta potential, BET surface area and low Si/Al ratio resulted in RE increasing. According to grey correlation analysis, BET surface area had the most significant effect on RE with a correlative degree of 0.907, while Si/Al ratio had the least effect on RE with a correlative degree of 0.618.

(本文编辑: 康亦兼)