

粘土- MMH 体系絮凝赤潮生物的动力学研究*

宋秀贤 俞志明 孙晓霞

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 根据分子碰撞理论和粘土表面改性对絮凝作用的影响, 进行了粘土- MMH 体系絮凝沉降赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo* 针胞藻) 和新月菱形藻(*Nitzschia closterium* 硅藻) 的动力学研究。在粘土中加入第二组分 MMH(混合金属层状氢氧化物正电溶胶), 改变粘土表面电性, 并对上述两种藻进行絮凝动力学实验。结果表明, 一定颗粒度的粘土对赤潮异弯藻和新月菱形藻的絮凝速率随体系中 MMH 比例的增大而呈不同程度的提高; 对于粘土/ MMH 比一定的混合体系, 絮凝速率随粘土浓度的增大而逐渐提高; 另外还考察了 pH 对粘土- MMH 体系絮凝赤潮生物的影响。从理论上分析讨论了以上各种因素的影响原因, 证明在粘土表面引入 MMH 组分是一种有效提高赤潮生物絮凝速率的途径。

关键词 粘土- MMH 体系 赤潮生物 絮凝速率

学科分类号 X145

近年来有害赤潮的频繁发生, 特别是近海和养殖水域有害赤潮的暴发给海水养殖业造成极大的经济损失, 并危害到人类的健康(Rhodbra *et al*, 1995), 所以有关赤潮的形成机制和赤潮生物的形态分类及生物学特征等是目前海洋环境科学的重要研究方向(黄长江等, 2000a, 2000b)。而如何防治赤潮的发生也成为该领域研究的热点之一, 其中粘土法在赤潮治理方面显示出成本低、使用方便、对环境无污染等优点(Shirota, 1989)。俞志明等(1994, 1995)、YU 等(1994a, b; 1995)从絮凝作用理论出发, 系统研究了多种高效去除赤潮生物的粘土矿物体系。粘土絮凝赤潮生物是一个动力学过程, 在研究如何提高粘土矿物对赤潮生物去除率的同时, 还要考虑其絮凝速率的大小。俞志明等(1995)曾研究过在粘土矿物中加入第二组分(PACS)对去除赤潮生物微型原甲藻的动力学规律, 认为在粘土中引入 PACS 是提高其絮凝速率的有效途径。本文在此研究基础上, 进一步考察在粘土表面引入 MMH 组分对赤潮异弯藻和新月菱形藻絮凝速率的影响, 探讨其动力学机制。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

粘土矿物取自青岛日庄, 纯度达 90% 以上。使用前经研磨、过筛取 100 目以上者使用; MH 为本实验室制备, 所用试剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓氨水等均为分析纯。

* 国家自然科学基金资助, 49406072 号; 国家自然科学基金“九五”重大项目资助, 39701110 号。宋秀贤, 女, 出生于 1966 年 5 月, 助理研究员, E-mail: zyu@ms. qdio. ac. cn

1.2 赤潮生物的培养

赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和新月菱形藻(*Nitzschia closterium*) 采自青岛上马镇养虾池,经分离、纯化,在室温自然光下 $f/2$ 培养液中培养,达到指数增长后期后使用。细胞密度分别达到 $10^5\text{cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ 和 $10^6\text{cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。

1.3 MMH 的制备

采用非稳态共沉淀法。先将 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例在蒸馏水中溶解,制成混合盐溶液,稀氨水为沉淀剂缓慢加入混合盐溶液中,使 Al 和 Mg 生成共沉淀。调节稀氨水的用量以使 pH 在 9.5—10 为宜。搅拌混合液,均匀后老化 1h 离心后即得。

1.4 絮凝速率的测定

取一定体积、达到指数增长期的藻液于 50ml 比色管中,加入一定量配制好的各种比例或各种浓度的粘土- MMH 混合物,迅速摇匀后,在室温、420nm 波长下用 2cm 比色池测定不同时间的透光率($T\%$)。

2 结果与讨论

根据作者以前的研究结果(俞志明等, 1995), 粘土颗粒与赤潮生物的絮凝作用及絮凝速率可用下式表示:

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = \mathcal{R}\alpha N_a N_b$$

(1)

式中, N_{ab} 、 N_a 、 N_b 分别表示单位体积中粘土- 细胞絮凝物、赤潮生物和粘土颗粒的数目; \mathcal{R} 为絮凝速率常数; α 为生成絮凝物的有效碰撞在总碰撞次数中所占的比例($0\leq\alpha\leq 1$)。设 $T\%$ 为絮凝体系的透光率,其变化不仅与细胞本身被絮凝沉降有关,而且与粘土自身的沉降也有关,所以 $T\%$ 表示的是体系中总颗粒数目的变化。令 N_t 为 t 时刻体系中粒子的总数,经推导可得 t 时刻体系的絮凝沉降速率为:

$$-\frac{dN_t}{dt} = \mathcal{R}_d N_t^2$$

(2)

其中

$$\mathcal{R}_d = \mathcal{R}\alpha$$

(2a)

$$N_t \propto 1 - T\%$$

(2b)

由以上公式可以看出透光率($T\%$) 随时间的变化[$d(T\%)/dt$] 反映了体系絮凝速率的大小,根据这一原理作者进行了以下实验。

2.1 MMH 对粘土絮凝赤潮生物速率的影响

图 1a、b 为不同比例的 MMH 对粘土絮凝赤潮异弯藻和新月菱形藻速率的影响,图 1a、b 中絮凝速率曲线分别表示 MMH 在粘土中所占的比例为 0%、10%、20%、100%。在初始阶段两种藻的絮凝速率均随实验体系中 MMH 比例的增大相应于对照组都有较大提高,

表 1 不同粘土/MMH 比对赤潮生物的最大絮凝速率

Tab. 1 Maximum rates[$d(T\%)/dt$] of the clays with various MMH ratios coagulating red tide organisms

MMH(%)	赤潮异弯藻	新月菱形藻	MMH(%)	赤潮异弯藻	新月菱形藻
0	1.0	0.4	20	10.5	4.0
10	2.0	3.0	100	15.0	4.3

随着时间的增加透光率虽然逐渐增大,但絮凝速率逐渐降低并很快达到平衡[即 $d(T\%)/dt \rightarrow 0$]。表 1 给出的是各种比例的粘土-MMH 体系对两种藻最大絮凝速率的比较。

由表 1 可知,体系中 MMH 比例为 100% 时,赤潮异弯藻的最大絮凝速率分别是 MMH 为 0%、10% 和 20% 体系的 15 倍、7.5 倍和 1.5 倍;新月菱形藻的最大絮凝速率分别是 MMH 为 0%、10% 和 20% 体系的 10.7 倍、1.4 倍和 1.1 倍。由图 1a、b 亦可以看出赤潮异弯藻的絮凝速率随着体系中 MMH 比例的增加而逐渐增大,而粘土中加入 MMH 后新月菱形藻的絮凝速率相应于对照组明显提高了,但随着 MMH 比例的逐渐增加对其絮凝速率的影响不大,即 MMH 为 10%、20% 和 100% 的体系之间相比较絮凝速率变化不明显。

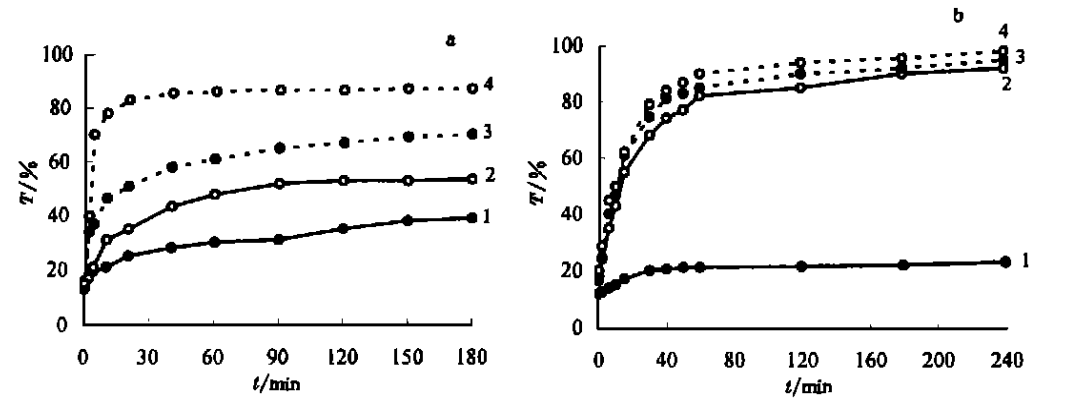


图 1 MMH 比例对粘土絮凝赤潮异弯藻(a)和新月菱形藻(b)的影响

Fig. 1 The effect of various proportion of MMH in clays on coagulation of *H. akashiwo* (a) and *N. dosterium* (b)

1. control; 2. MMH 10%; 3. MMH 20%; 4. MMH 100%。实验条件:1g 粘土·L⁻¹

在以往的实验中曾发现粘土中加入 MMH 后,随着 MMH 所占比例的不同,粘土的表面电性发生变化,当 MMH 含量为 3.8%—4.8% 时,粘土表面电性发生反转,由原来的负电性转变为正电性(孙晓霞等,1999)。本实验中采用的混合体系中 MMH 所占比例均超过 5%,应均是以粘土为中心的正电体系。根据速率公式(1),式中 α 可表达为:

$$\alpha^{-1} = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{RT}\right) r^{-2} dr \tag{3}$$

其中 r 是两粒子间距, $2a$ 为相互作用的粒子间最短距离, V 是其相互作用能($V > 0$ 表示排斥, $V < 0$ 表示吸引)。由以前实验(孙晓霞等,1999)可知,随着 MMH 比例的增加粘土表面正电性逐渐增大。而式(3)表明,随着粘土-MMH 体系与赤潮生物间的相互吸引作用能的增加(V 为负值,但其绝对值增大),粘土颗粒与赤潮生物的有效碰撞次数增大(即 α 增大),从而导致絮凝速率增大。所以实验结果表明,随着体系中 MMH 比例的增加对赤潮生物的絮凝速率逐渐增大。

根据絮凝动力学理论,如果只考虑异向絮凝和差速沉降,则式(1)中的絮凝速率常数 \mathcal{R} 可表示为:

$$\mathcal{R} = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{R}_B T}{\eta} \frac{(d_a + d_b)^2}{d_a d_b} + \frac{\pi g (\rho - 1)}{72 \nu} (d_a + d_b)^3 (d_a - d_b) \tag{4}$$

其中 \mathcal{R}_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, ρ 为粘土颗粒密度, ν 为动力粘度, g 为重力加

速度, d_a 和 d_b 分别表示细胞和粘土颗粒的直径。颗粒物的大小影响絮凝速率常数 \mathcal{R} 值, 随着粘土颗粒直径的增大, \mathcal{R} 值逐渐升高; 在本实验中, 体系加入 MMH 后, 由于 MMH 与粘土表面基团的桥联作用, 增大了粘土颗粒的有效作用半径, 使式 (4) 中的 d_b 增大、式 (3) 中的两粒子间距离 r 减小, 所以使絮凝速率常数 \mathcal{R} 和有效碰撞次数所占的比例 α 均增大, 导致絮凝速率加快 (如图 1a、b)。但从图 1a 和图 1b 也可以看出, MMH 比例的变化对两种藻的絮凝速率影响有差异。赤潮异弯藻的絮凝速率随着 MMH 比例的增加逐渐增大, 而 MMH 比例的增加对新月菱形藻絮凝速率的影响只表现出比对照组有较大的提高, 不同比例的体系之间差别很小。这可能与两种赤潮生物的种类、个体形态、表面结构、生活习性等因素有关。

综合上述实验结果, MMH 为 20% 的体系是新月菱形藻的优选体系, 而对赤潮异弯藻则是 MMH 的比例越高越好。

2.2 粘土- MMH 体系浓度变化对絮凝速率的影响

图 2a、b 给出的是一定比例粘土- MMH 体系 (MMH 占 20%) 浓度的改变对赤潮异弯藻和新月菱形藻的絮凝速率的影响。从图 2a、b 中可以看出, 随着粘土- MMH 浓度增加, 两种藻的絮凝速率均逐渐增大。如图 2a 所示, 当粘土- MMH 浓度为 1.6g/L 时赤潮异弯藻的最大絮凝速率 $d(T\%)/dt$ 分别是粘土- MMH 浓度为 0.4g/L 和 0.8g/L 时的 9.2 倍和 5.9 倍。图 2b 中粘土- MMH 浓度为 1.6g/L 时, 新月菱形藻最大絮凝速率分别是 0.4g/L 及 0.8g/L 体系的 3.4 倍和 2.0 倍。由式 (1) 可知粘土浓度的增加表示体系中 N_b 增大, 与赤潮生物细胞 (N_a) 间的有效碰撞次数就会相对的增加, 加之粘土自身的沉降作用必然导致絮凝速率的增大。

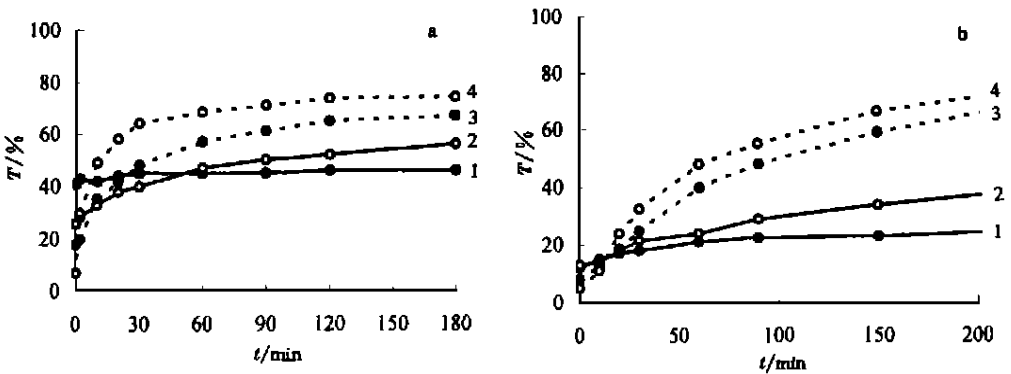


图 2 粘土- MMH 体系的浓度对赤潮异弯藻(a)及新月菱形藻(b)絮凝速率的影响

Fig. 2 Impact of clay- MMH concentrations on coagulation of *H. akashiwo* (a) and *N. dosterium* (b)

1. control; 2. 0.4g·L⁻¹; 3. 0.8g·L⁻¹; 4. 1.6g·L⁻¹

2.3 pH 对粘土- MMH 絮凝赤潮生物速率的影响

溶液 pH 对粘土- MMH 体系去除赤潮生物的影响在以前的工作中已进行了较细致的研究, 发现去除率随 pH 由低到高呈 V 型变化(YU *et al*, 1999; 孙晓霞等, 1999)。在此基础上进一步研究了 pH 对赤潮生物絮凝速率的影响。图 3a 是 pH 对赤潮异弯藻的絮凝速率

的影响,由该图可看出在絮凝实验初始阶段, pH 为 6.85 和 8.98 的体系絮凝速率升高的较快,而 pH 为 10.56 的体系絮凝速率基本保持不变,但随着絮凝时间的增长其絮凝速率迅速增大,而 pH 较低的体系很快达到平衡。作者认为造成此现象的原因,与 pH 对粘土-MMH 体系的表面结构和组成的影响以及赤潮生物本身的特性有关。当 pH 较低($\text{pH} < 7$)时,粘土-MMH 混合物的表面电性受到破坏,影响其对赤潮生物的吸附,所以絮凝速率较低;随着 pH 的升高,粘土表面的 MMH 可以结合更多的羟基,使颗粒半径增大,增加了与赤潮生物的碰撞机会,表现出当 pH 为 6.85 和 8.98 时随着 pH 的升高絮凝速率增大的情况。赤潮异弯藻属针胞藻,藻体一般呈椭圆形,仅有细胞膜而无细胞壁,细胞内为一大的空腔,在外界条件的刺激下(如 pH 较高时)细胞膜很容易遭到损坏(郭玉洁,1994)。当 $\text{pH} = 10.56$ 时有些细胞破碎成微小的碎片,所以絮凝开始时颗粒物的直径较小、沉降较慢;随着时间的增长,絮凝物直径增大,导致后期的絮凝速率迅速增加(图 3a)。图 3b 为 pH 对新月菱形藻絮凝速率的影响,从该图中可以看出随着体系 pH 的升高絮凝速率逐渐增大,与俞志明等(1995)所作的 pH 对高岭土-PACS 体系絮凝微型原甲藻的 $T\% - t$ 曲线相吻合。

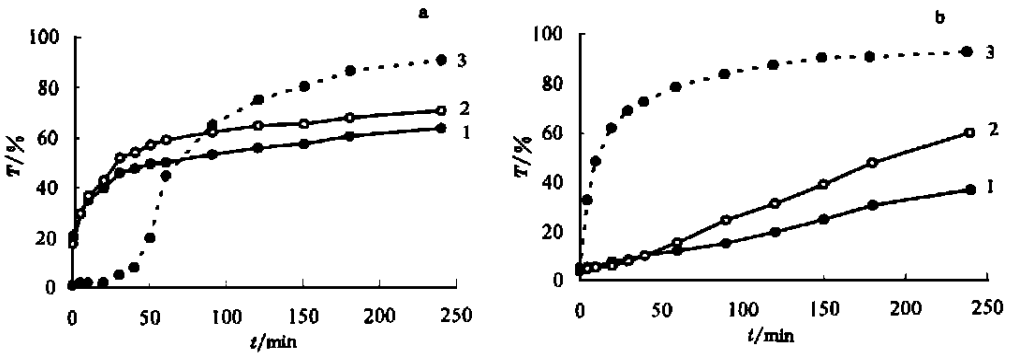


图 3 pH 对粘土-MMH 体系絮凝赤潮异弯藻(a)及新月菱形藻(b)速率的影响

Fig. 3 The effect of pH on clay-MMH coagulating *H. akashiwo* (a) and *N. closterium* (b)

a: 1. $\text{pH} = 6.85$; 2. $\text{pH} = 8.98$; 3. $\text{pH} = 10.56$; b: 1. $\text{pH} = 6.83$; 2. $\text{pH} = 8.82$; 3. $\text{pH} = 10.33$,

实验条件: $1\text{g 粘土} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结语

结合以前的研究(俞志明等,1995;孙晓霞等,1999),本文进一步说明在粘土表面引入第二组分 MMH 改变了粘土表面的电性,可以有效地提高粘土对赤潮异弯藻和新月菱形藻的絮凝速率,为赤潮动力学研究和赤潮的预防治理提供很好的方法和途径。

参 考 文 献

- 孙晓霞,宋秀贤,张 波等,1999. 粘土-MMH 体系对赤潮生物的絮凝作用机制研究. 海洋科学, 2: 46—49
 郭玉洁,1994. 大连湾赤潮生物——赤潮异弯藻. 海洋与湖沼, 25(2): 211—216
 俞志明,邹景忠,马锡年,1995. 粘土矿物去除赤潮生物的动力学研究. 海洋与湖沼, 26(1): 1—6
 俞志明,邹景忠,马锡年,1994. 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, 25(2): 226—232
 黄长江,董巧香,2000a. 1998 年春季珠江口海域大规模赤潮原因生物的形态分类和生物学特征 I. 海洋与湖沼,

31(2): 197—204

黄长江, 董巧香, 2000b. 1998 年春季珠江口海域大规模赤潮原因生物的形态分类和生物学特征 II. 海洋与湖沼,

31(3): 233—238

Rhodora A C and Maclean J L, 1995. Impacts of harmful algal on seafarming in the Asia- Pacific areas. J Appl Phycolgy, 7: 151—162

Shirota A, 1989. Red tied problem and countemeasures. Int J Aq Fish Technol, 1: 25—38, 195—223

YU Zhi- ming, ZOU Jing- zhong, MA Xi- nian, 1994a. Application of clay to removal of red tide organism I. Coagulation of red tide organism with clays. Chin J Oceanol Limnol, 12(3): 193—200

YU Zhi- ming, ZOU Jing- zhong, MA Xi- nian, 1994b. Application of clay to removal of red tide organism II. Coagulation of different species of red tide organism with montmorillonite and effect of clay pretreatment. Chin J Oceanol Limnol, 12(4): 316—324

YU Zhi- ming, ZOU Jing- zhong, MA Xi- nian, 1995. Application of clay to removal of red tide organism III. The coagulation of kaolin on red tide organisms. Chin J Oceanol Limnol, 13(1): 62—70

YU Zhi- ming, SUN Xiao- xia, SONG Xiu- xian *et al*, 1999. Clay surface modification and its coagulation of red tide organisms. Chinese Science Bulletin, 44(7): 617—620

STUDY ON THE KINETICS OF CLAY- MMH SYSTEM ON COAGULATION OF RED TIDE ORGANISMS

SONG Xiu- xian YU Zhi- ming SUN Xiao- xia

(Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071)

Abstract Based on a theoretical model of molecular collision and the effect of surface modification of clay on coagulation, the impact of clay- MMH system on the kinetics of coagulating red tide organisms (*Heterosigma akashiwo* and *Nitzschia closterium*) was studied. The surface charge of clay was modified after adding the second component MMH (Mixed Metal Layered Hydroxide). Experiments of kinetics on coagulating the two red tide organisms were conducted by using this clay- MMH system. The results show that maximum coagulation rate of *H. akashiwo* increases with the increase of MMH ratio in clay. For example, when MMH ratio in clay is 100%, the maximum coagulation rate of *H. akashiwo* is 15.0 times as that of the control group (MMH ratio was zero), 7.5 and 1.5 times as those of the 10% and 20% groups, respectively. With the increase MMH ratio in clay, maximum coagulation rate for *N. closterium* increases significantly compared with the control group, but there is no obvious difference between the groups with various MMH ratios (such as 10%、20% and 100%). For instance, maximum coagulation rate of the system, in which MMH is 100%, is 10.7 times as that of the control group. However, it is only 1.4 and 1.1 times of the 10% and 20% groups, respectively. The reason is considered to be related to the difference between the species and structure of the algal cells. With regard to certain ratio of clay/MMH system (MMH ratio 20%), the coagulation rate of red tide organisms increases with the increase of clay/MMH concentrations. For instance, when clay/MMH concentration reaches 1.6g/L, maximum coagulation rate of *H. akashiwo* is 9.2 and 5.9 times as those of the 0.4g/L and 0.8g/L groups, respectively. As to *N. closterium*, when clay/MMH concentration reaches 1.6g/L the maximum coagulation rate is 3.4 and 2.0 times as those of the 0.4g/L and 0.8g/L groups, respectively. The impact of pH on coagulation rate is also studied. The coagulation rate of *N. closterium* increases obviously with the increase of pH. This result agrees with the previous research of Yu Zhi- ming(1995). Nevertheless, the effect of pH on coagulating *H. akashiwo* is different. At the beginning of the process, the coagulation rate of the highest pH group (i. e.

pH was 10.56) is much lower than those of the 8.98 and 6.85 groups, but increases rapidly after a period; at the same time the lower pH groups reach equilibrium. Investigations into the effects of some factors on coagulation rate of red tide organisms indicate that adding MMH in clay is one of the better ways to improve the coagulation rate of red tide organisms in seawater.

Key words Clay- MMH system Red tide organisms Coagulation rate

Subject classification number X145

本刊加入万方数据资源系统(ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化, 推进科技信息交流的网络化进程, 我刊现已入网“ 万方数据资源系统(ChinaInfo) 数字化期刊群”, 所以, 向本刊投稿并录用的稿件文章, 将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统(ChinaInfo), 进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者, 请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬, 不再另付。

万方数据资源系统(ChinaInfo) 数字化期刊群是国家“ 九五” 重点科技攻关项目, 截止 1999 年 7 月已有 600 种期刊全文上网(网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>), 将在年内增至 1 000 余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统(ChinaInfo), 读者可上因特网进入万方数据资源系统(ChinaInfo) 免费(一年后开始酌情收费) 查询浏览本刊内容, 也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统(ChinaInfo) 向我刊提出宝贵意见、建议, 或征订本刊。

《海洋与湖沼》编辑部

2000 年 5 月