粘土原位除藻技术研究

邹华[1,2], 潘纲[2], 程子波[1]
(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 对利用当地粘土治理水华蓝藻的原位除藻技术进行了研究. 实验表明, 经壳聚糖改性的当地不同类型粘土都能有效地絮凝除藻, 改性粘土的矿物组成和有机质成分对絮凝除藻没有明显的影响. 溶液中有机质(TOC≤40 mg/L) 的存在对壳聚糖改性粘土絮凝除藻有一定的负面影响. 在太湖梅梁湾水域围隔中进行的原位除藻试验表明, 采用经壳聚糖改性的当地粘土除藻效果明显, 在用量仅为 0.025 g/L (53 g/m^2) 时, 除藻后 SD 透明度由 15 cm 提高至 90 cm, 叶绿素 a 的去除率达到 98.6%.

关键词: 水华; 壳聚糖; 粘土; 除藻; 叶绿素 a
中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0407-04

Removal of Algae Using Local Soils and Sediments

ZOU Hua[1,2], PAN Gang[2], CHENG Zi-bo[1]
(1. School of Environment & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Removal of algal blooms using modified local soils and sediments was studied. It was found that the local soils and sediments modified by chitosan removed algae effectively. The component of local soils and sediments, the organic matter in local soils and sediments had no effect on algae removal. Organic matter content (TOC≤40 mg/L) in water had a little negative effect on removal of algal cells. Field experimental results suggested that chitosan-modified local soils could be highly effective and quick for emergency needs to clear up harmful cyanobacterial blooms in fresh waters. In enclosures in Meiliang Bay of Taihu Lake, a loading of 0.025 g/L or 53 g/m^2 chitosan-modified local soils removed 98.6% chlorophyll-a while secchi depth increased from 15 cm to 90 cm.

Key words: algae bloom; chitosan; clays; algae removal; chlorophyll-a

目前, 如何治理泛滥藻华已成为国内外正在探索的环境难题[1,2]. 利用粘土沉降除藻的局部应急除藻技术是当前的研究热点之一[3~5]. 粘土除藻具有材料廉价易得、安全无毒、操作简单等优点, 在大面积藻华治理特别是其改进技术被认为是很有前景的方法之一[6,7].

然而, 粘土除藻也有其不足, 如需要使用特定的粘土, 投加的粘土可能引起水底底泥和沉积物的积累, 造成底泥淤积的负效应, 外来的粘土也可能对当地的水生生物产生不利影响. 先前的研究发现用壳聚糖对粘土改性可以大幅度提高各种粘土的除藻效率[8], 在此基础上提出的利用当地"粘土"的原位除藻技术[9]更突出了粘土除藻来源充足、对生态环境影响小、使用方便等优点, 同时在提高沉降效率和防止底泥淤积等方面也有突出的优势."原位除藻"技术是指采用当地易得的底泥或岸边粘土等经改性处理后, 用于凝聚、沉降去除当地水体中的有害藻类.

本试验在壳聚糖改性粘土絮凝除藻[8]的基础上研究了有机物的存在对改性粘土除藻的影响, 在实验室处理太湖梅梁湾底泥和岸边粘土, 并用来去除梅梁湾实际湖水中的藻类, 现场围隔除藻试验获得了理想的效果.

1 材料与方法

1.1 实验材料

壳聚糖为青岛海生生物工程有限公司生产.

实验藻种为铜绿微囊藻 *Microcystis aeruginosa* 469, 购自中国科学院水生生物研究所(武汉) 国家淡水藻种库(FACHB), 编号为 FACHB-469. 据陆地水各种主要离子的组成和比例, 以及近几年太湖梅梁湾水域的氮、磷含量, 确定了实验用模拟湖水的组成(表 1).

1.2 分析方法

叶绿素 a(chl-a) 含量的测定[10]: 取待测液 15 mL, 用 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤, 将滤后的滤膜充分溶解于 5 mL 90% 的丙酮溶液中. 经5 000 r/min 离心

收稿日期: 2008-03-10; 修订日期: 2008-05-25
基金项目: 国家自然科学基金项目(20707007); 江苏省自然科学基金项目(BK2006534)
作者简介: 邹华(1972~), 男, 博士, 主要研究方向为环境生物技术和天然水体藻华污染治理, E-mail: hoolzou@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

10 min, 取上清液在 665 nm 波长处测定其吸光值($A_{665\ nm}$),所得$A_{665\ nm}$值可由相应的换算关系式换算为叶绿素 a 的含量(chl-a mg/L= 13.4×$A_{665\ nm}$).

有机物(TOC): 采用 Appollo 90000(U.S.A Tekmar-Dohrmann Co.)总有机碳分析仪测定.

粘土组成测定: X-衍射矿物分析(核工业地质分析测试研究中心).

表 1 模拟湖水组成[1)]

Table 1 Components of the synthetic lake-water

成分	量浓度/mmol·L^{-1}	质量浓度/mg·L^{-1}
$Ca(HCO_3)_2$	1.5	243
$CaCl_2$	0.8	88.8
$MgSO_4$	0.7	84.3
K_2SiO_3	0.5	77.1
$Ca(NO_3)_2$	0.15	24.3
KH_2PO_4	0.01	1.4
合计		518.9

1) pH 为 7.0

1.3 实验方法

(1) 壳聚糖溶液的准备 称取 100 mg 壳聚糖,加入 10 mL 1% 的 HCl 溶液不断振荡或搅拌使之溶解然后加蒸馏水至 100 mL, 得到 1 mg/mL的壳聚糖盐酸溶液.

(2) 粘土的处理 实验所用粘土都经筛分, 粒度 < 74 μm, 干后使用.

(3) 粘土的改性 将处理后的粘土加入壳聚糖溶液中形成淤浆, 或将壳聚糖溶液喷洒在不断翻动的粘土上, 即可用于实验.

(4) 除藻实验

①当铜绿微囊藻达到指数生长期时, 将其在 12 000 r/min 下离心收获. 弃去上清液, 并用模拟湖水或实际湖水配置成一定浓度的藻悬液(4.78×10^6 cells/mL, 此浓度接近水华发生时水体中的藻细胞浓度, 吸光值 $A_{680\ nm}$= 0.100).

②在 800 mL 烧杯中加入 500 mL 的藻悬液, 用 0.1 mol/L的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值. 加入所需量的改性粘土, 用 ZR3-6 混凝实验搅拌机(深圳中润水工业科技发展有限公司)搅拌. 快速搅拌(100 r/min) 3 min, 然后改为慢速(30 r/min) 搅拌 20 min, 静置. 逐时于液面下 3 cm 处取样, 测定样品的叶绿素 a 的含量, 根据实验确定的叶绿素 a 浓度和藻浓度之间的线性关系计算出样品的藻浓度.

2 结果与讨论

2.1 溶液中有机质对改性粘土絮凝除藻的影响

利用当地的沉积物或岸边粘土, 去除当地的有害藻类, 必须考虑到粘土矿物成分, 离子强度和有机质等对絮凝除藻的影响. 研究已发现壳聚糖对粘土的包覆改性具有广泛性, 可以大幅度提高各种粘土的絮凝除藻效率[8], 而且适合在淡水(低离子强度)条件下应用[11].

一般认为水中有机质的存在影响胶体颗粒絮凝沉降是受静电机制(electrostatic mechanism)的作用[12], 即由于有机质的存在增加了水中藻细胞和粘土等胶体颗粒的负电性, 提高了粘土和藻液的稳定性, 使其更不易被絮凝去除. 也有人认为是位阻机制(steric mechanism)的作用[12, 13], 妨碍了水中颗粒的絮凝沉降, 即有机质吸附在粘土颗粒上形成了包覆层, 使颗粒之间的有效碰撞(当有机物分子间的范得华力小得可忽略时)大大减少, 从而起到了增稳作用. 但不管是受静电机制还是位阻机制或是它们的共同作用[14], 有机质的存在对天然水体中粘土颗粒和藻细胞的絮凝沉降具有很大的负面影响. 为了了解有机质的存在是否干扰壳聚糖改性粘土的絮凝除藻, 在模拟湖水配置的藻悬液中加入不同量的腐殖酸(模拟天然水体中不同浓度的有机物含量), 进行了絮凝除藻实验. 加入腐殖酸后藻悬液的有机碳浓度分别为 0、4、10、20 和 40 mg/L. 壳聚糖改性粘土作用此藻液的结果见图 1(改性粘土投加量为 11 mg/L).

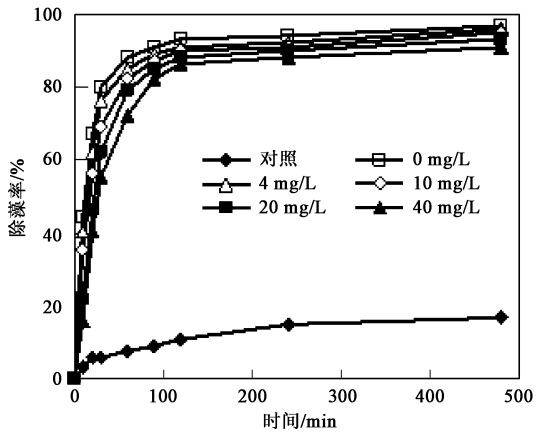

图 1 腐殖酸浓度对改性粘土除藻的影响

Fig. 1 Effect of humic acid on *Microcystis aeruginosa* cells removal

随着溶液中腐殖酸浓度的增加, 改性粘土除藻效率逐渐降低, 但是下降幅度不大, 絮凝沉降 240 min 后除藻率在 88% ~ 95% 之间, 絮凝沉降 480 min 后除藻率在 90% ~ 98% (TOC 40 mg/L). 可见, 在通常天然水环境有机质浓度的范围内, 藻悬液中有机质的存在, 对壳聚糖改性粘土的絮凝除藻有一定的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

负面影响, 随着有机质浓度的逐渐升高, 改性粘土的除藻效率逐渐降低. 但其影响是有限的, 尚不至于限制改性粘土的使用. 因为改性粘土具有与一般粘土不同的絮凝除藻机制和特点. 改性粘土同时具有了粘结架桥和电中和双重作用, 其中粘结架桥起着主要的作用[15]. 所以环境中有机质(本实验范围内) 的存在对壳聚糖改性粘土除藻的效果影响不大.

2.2　改性当地粘土的絮凝除藻

尝试了用改性后的太湖底泥和粘土进行实验室规模的除藻实验. 取梅梁湾地区的底泥、岸边(水陆交界处) 粘土和岸上粘土, 表 2 是所取底泥和粘土的组成成分.

表 2　底泥、岸边(水陆交界处) 粘土和岸上粘土的组成质量分数

Table 2　Component of sediment and clays

粘土来源	石英 /%	斜长石 /%	粘土总量 /%	粘土矿物/%				总有机碳 /mg·g^{-1}	总磷 /mg·g^{-1}	总氮 /mg·g^{-1}
				高岭石	绿泥石	伊利石	伊蒙混层			
底泥	61	30	9	10	9	37	44	10.1	0.18	1.1
粘土 1(岸边)	62	25	13	9	8	45	38	9.2	0.13	0.5
粘土 2(岸上)	60	30	10	7	6	39	48	13.2	0.45	1.0

从表 2 可见, 太湖梅梁湾地区的底泥和粘土的组成基本一致. 考虑到底泥或粘土中有机质成分是否会对除藻有影响, 对部分取来的底泥和粘土进行了去除有机质的处理(550 ℃灼烧 2 h), 并对取来的底泥/粘土和灼烧过的底泥/粘土用壳聚糖包覆改性后分别进行絮凝除藻实验.

图 2 是配制的模拟湖水中的絮凝除藻动力学曲线, 图 3 是在实际太湖梅梁湾湖水(pH 7.51) 中的除藻结果. 从中可见, 改性的底泥和岸边粘土都能有效除藻, 所有的实验中藻浓度随沉降时间的延长迅速降低. 取自不同地区的粘土改性后絮凝除藻能力不相上下, 粘土中有机质的存在对除藻也没有明显的影响. 在其它研究中发现不同的单一粘土矿物改性后都能有效地絮凝沉降藻细胞[8]. 由图 2、图 3 可知, 混合的不同粘土和矿物改性后也同样有效.

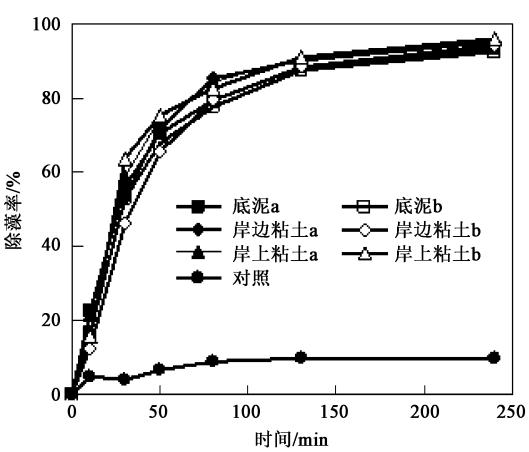

图 2　模拟湖水中的絮凝除藻

Fig. 2　Alga removal in synthetic lake-water

比较模拟湖水和实际湖水中的除藻效果发现, 壳聚糖改性粘土在实际湖水中有更好地除藻效果. 在模拟湖水中絮凝沉降 240 min 后铜绿微囊藻的去除率为 90%, 而在实际湖水中沉降 60 min 后即可去除 95% 以上藻细胞. 这是由于实际湖水有一定的浊度, 存在一定的胶体颗粒, 在相同投加量的情况下相当于增加了粘土的用量. 粘土的增加有助于提高除藻效率.

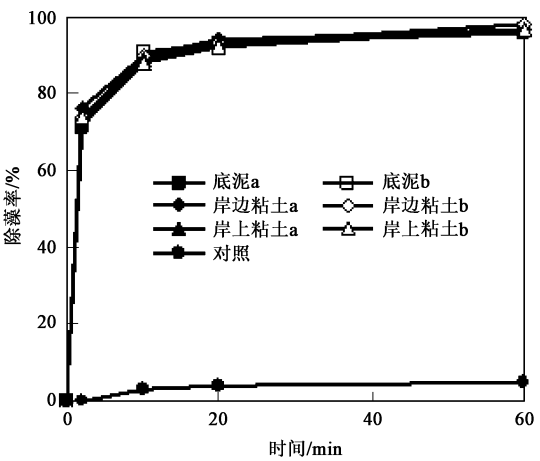

图 3　实际湖水中的絮凝除藻

Fig. 3　Algae removal in lake-water

2.3　围隔除藻试验

藻华暴发期间, 在太湖梅梁湾水域进行了围隔规模的原位除藻试验. 由于水华蓝藻在 1 d 内具有垂直迁移的特性, 白天上浮, 傍晚开始下沉. 因此选择在中午, 上层水体富集藻量较多时进行除藻试验. 结果如表 3 所示.

试验中, 一个围隔(32 m^2) 喷洒的改性粘土为 1.7 kg(0.025 g/L或 53 g/m^2). 喷洒后的围隔中, 蓝藻迅速絮凝成团生成矾花并沉降. 约 40 min 后, 除藻围隔中表面漂浮的蓝藻被清除干净, 水体景观明显改善. 除藻试验后第 2 d 上午(约 16 h 后) 采样的测定结果见图 4. SD 透明度由除藻前的 15 cm 提高至 90 cm, 叶绿素的去除率达到 98.6% (表 3). 对照围隔

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中指标也有稍许好转, 是由于蓝藻的垂直迁移的特性导致.

图 4 围隔除藻效果对比

Fig. 4 Surface conditions of enclosures before and after treatment

表 3 除藻试验结果1)

Table 3 Results of algal removal test

指标	除藻围隔		对照围隔	
	第 1 d	第 2 d	第 1 d	第 2 d
水深/ m	2.08	2.08	2.07	2.07
透明度/ cm	15	90	15	30
水温/ ℃	29.7	28.6	29.7	28.3
pH	8.60	7.45	8.61	7.63
叶绿素 a/ mg• L^{-1}	1.246	0.017	1.230	1.140

1) 时间: 第 1 d 13:00~ 14:30, 第 2 d 6:30~ 7:30; 天气情况: 第 1 d 晴, 37 ℃, 风力 5~ 6 级, 第 2 d 晴, 30 ℃, 风力 6 级

3 结论

(1) 溶液中有机质的存在, 对壳聚糖改性粘土絮凝除藻有一定的负面影响.

(2) 经壳聚糖改性粘土(包括底泥和岸边粘土)都能有效地絮凝除藻, 改性粘土的矿物组成和含有的有机质成分对絮凝除藻没有明显的影响.

(3) 太湖梅梁湾水域的围隔试验证明改性粘土(包括改性底泥和岸边粘土)在水华暴发的水体中能够有效除藻, 利用当地粘土的原位除藻是可行的.

参考文献:

[1] Guo L. Doing battle with the green monster of Taihu Lake [J]. Science, 2007, **317** (5842): 1166.

[2] Pan G, Zhang M 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]. Environ Pollut, 2006, **141** (2): 195-200.

[3] Yu Z M, Sengco M R, Anderson D M. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays [J]. J Appl Phychol, 2004, **16** (2): 101-110.

[4] 潘纲, 张明明, 阎海, 等. 粘土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 1-11.

[5] 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]. Mar Ecol Prog Ser, 2001, **210**: 41-53.

[6] Anderson D M. Turning back the harmful red tide [J]. Nature, 1997, **388**: 513-514.

[7] 吴萍, 俞志明. 有机改性粘土对赤潮藻絮凝沉降的动力学研究[J]. 环境科学, 2007, **28** (7): 1518-1523.

[8] 邹华, 潘纲, 陈灏. 壳聚糖改性粘土对铜绿微囊藻的絮凝去除[J]. 环境科学, 2004, **25** (6): 40-43.

[9] 潘纲, 邹华, 陈灏. 用湖泊沉积物治理水华和底泥二次污染的技术[P]. 中国专利: ZL 200310113305 5, 2003-11-10.

[10] 美国公共卫生协会, 美国自来水协会, 水污染控制联合会. 水和废水标准检验法[M]. (第十三版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1971. 526-528.

[11] 邹华, 潘纲, 陈灏. 离子强度对粘土和改性粘土絮凝去除水华铜绿微囊藻的影响[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 148-151.

[12] Kretzschmar R, Hesterberg D, Sticher H. Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinitie [J]. Soil Sci Soc Am J, 1997, **61**: 101-108.

[13] Kretzschmar R, Robarge W P, Weed S B. Flocculation of kaolinitic soil clays: Effects of humic substances and iron oxides [J]. Soil Sci Soc Am J, 1993b, **57**: 1277-1283.

[14] O'Melia C R. Particles-particle interactions in aquatic systems[J]. Colloid Surface, 1989, **39**: 255-271.

[15] 邹华, 潘纲, 阮文权. 壳聚糖改性粘土絮凝除藻的机理探讨[J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(5): 8-9, 13.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net