

9种黏土对铜绿微囊藻的去除效果

蒋茜茜, 张小凤, 陈文清

(四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘要: 对比了9种黏土对铜绿微囊藻的絮凝去除效果,并通过对铜绿微囊藻、黏土以及藻絮体的扫描电镜观察,分析了黏土对铜绿微囊藻的网捕作用,同时探讨了黏土的固有理化性质对去除铜绿微囊藻的影响。结果表明,黏土种类对铜绿微囊藻的去除有较大影响,当黏土浓度为0.6 g/L时,烂黄泥土的去除效果最好,其对叶绿素a的去除率达到了98.75%。黏土的Zeta电位、有机质含量、铁+铝含量与铜绿微囊藻去除率呈线性正相关关系,相关性强弱顺序为Zeta电位>有机质含量>铁+铝含量。

关键词: 铜绿微囊藻; 黏土; 絮凝; 理化性质

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0056-04

Effect of *Microcystis aeruginosa* Removal by Nine Types of Clay

JIANG Qian-qian, ZHANG Xiao-feng, CHEN Wen-qing

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The flocculation and removal of *Microcystis aeruginosa* by nine types of clay was studied in this paper. Through SEM observation of *Microcystis aeruginosa*, clay, and algal floc, the enmeshment effect of flocculation was analyzed. Further, the relationship between the physical-chemical characteristics of clay and the removal of *Microcystis aeruginosa* was explored. The results showed that the type of clay had a great influence on the flocculation and the removal of the *Microcystis aeruginosa*. When the clay concentration was 0.6 g/L, the rotten yellow soil showed the highest removal efficiency, and the removal rate of chlorophylla was 98.75%. Zeta potential, organic matter content, and Fe + Al content demonstrated positive linear correlations with the *Microcystis aeruginosa* removal rate, and the order was: Zeta potential > organic matter > Fe + Al content.

Key words: *Microcystis aeruginosa*; clay; flocculation; physic-chemical characteristic

近年来,由于经济和人口的迅速增长,大量营养丰富的废水进入自然水体,导致水体富营养化,严重时还会发生水华。目前,针对水华藻类的控制技术主要有物理法、化学法和生物法,但各有优缺点。天然黏土矿物絮凝去除水华藻类具有原料廉价易得、操作简单、无二次污染等优点,是当前最有前景的除藻方法之一^[1]。而不同种类的黏土由于表面结构和理化性质的差异,其对藻类的去除效果及去除速率差异较大^[2]。

笔者选取9种黏土,以铜绿微囊藻为去除目标,

通过对铜绿微囊藻、黏土以及藻絮体的电镜扫描,考察了黏土对铜绿微囊藻的网捕作用,并且测定了黏土各项理化参数,计算了其去除铜绿微囊藻的去除率,探讨了黏土理化性质与去除铜绿微囊藻效果的相关性,旨在为絮凝去除铜绿微囊藻的黏土选择以及改性提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验黏土

选定灰潮砂泥土、姜石黄砂泥土、姜石黄泥土、

厚层卵石黄泥土、铁杆子黄泥土、面黄泥土、烂黄泥土、酸性紫色土、石灰性紫色土 9 种黏土作为试验用土。所用黏土经自然风干后研磨过筛,干燥保存。

1.1.2 试验藻种

试验选用的藻种为铜绿微囊藻,购自中国科学院武汉水生生物研究所国家淡水藻种库,编号为 FACHB-905。藻种采用 BG-11 培养基培养,培养条件:温度为(24±1)℃,光照强度为 2 000 lx,光暗比为 12 h:12 h。

1.2 试验方法

1.2.1 测定指标及方法

采用 Zetasizer Nano 测定 Zeta 电位,采用扫描电子显微镜分析元素含量,有机质含量的测定参照《土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6—2006),pH 值的测定参照《土壤 pH 的测定》(NY/T 1121.2—2006),土壤阳离子交换量的测定参照《石灰性土壤

阳离子交换量的测定》(NY/T 1121.5—2006),使用 X 射线衍射仪(XRD)测定土壤矿物成分,采用浊度仪测定浊度,叶绿素 a 的测定采用丙酮为提取液的分光光度法。

1.2.2 絮凝试验

藻液浓度为 4.78×10⁶ cell/mL,该浓度接近发生富营养化时水体中的藻细胞浓度,在波长 680 nm 处的光密度值为 0.100。

搅拌参数:在 600 r/min 下搅拌 4 min,然后在 50 r/min 下搅拌 2 min,静置,于液面以下 3 cm 处取样,检测浊度和叶绿素 a 浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同种类黏土的理化性质

表 1 为不同黏土的理化性质。可知,不同种类黏土的 Zeta 电位、有机质含量、pH 值、阳离子交换量、主要矿物成分及元素含量等理化性质差别较大。

表 1 不同黏土的理化性质

Tab.1 Physic-chemical characteristic of different clays

项 目	Zeta 电 位/mV	有机质含量/ (g·kg ⁻¹)	pH 值	阳离子交换量/ (mmol·kg ⁻¹)	主要矿物成分	元素含量/%							
						Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Ti	Si
灰潮砂泥土	-19.8	23.1	5.61	112	石英、伊利石、高岭石	7.85	0.77	5.25	2.36	1.11	0.94	0.51	18.03
姜石黄砂泥土	-15.3	8.2	5.65	158	石英、黑云母、高岭石	8.40	0.29	5.57	1.57	0.47	0.00	0.54	25.00
姜石黄泥土	-16.3	13.8	5.65	286	石英、蒙脱石	8.86	0.43	5.57	1.57	0.72	0.45	0.41	24.07
厚层卵石黄泥土	-19.8	3.5	5.31	142	石英、伊利石	6.87	0.34	2.12	1.45	0.32	0.51	0.60	28.9
铁杆子黄泥土	-14.8	45.5	8.56	84	石英、伊利石	7.86	0.00	6.80	1.43	0.54	0.00	0.52	25.77
面黄泥土	-18.8	10.55	5.59	117	石英、蒙脱石	7.02	0.22	4.48	1.44	0.48	0.00	0.55	28.52
烂黄泥土	-14.5	50.05	5.49	114	石英、蒙脱石	8.75	0.00	6.33	1.38	0.55	0.00	0.76	25.12
酸性紫色土	-18.9	17.35	5.30	114	石英、伊利石、钠长石	7.20	0.00	4.97	1.96	1.16	0.51	0.56	26.68
石灰性紫色土	-11.3	13.95	7.76	105	石英、伊利石、钠长石	7.19	3.57	5.49	2.46	1.38	0.79	0.33	22.09

2.2 黏土筛选结果

试验过程中,9 种黏土的投加量分别为 0.6、0.8、1.0、1.2 g/L。对叶绿素 a 的去除结果表明,不同的黏土因其结构及组成不同,具有不同的絮凝性能,对叶绿素 a 和浊度的去除效果有极显著的差异。表 2 为叶绿素 a 最佳去除率下的黏土投加量与浊度的变化。可知,烂黄泥土和铁杆子黄泥土对叶绿素 a 的最佳去除率较高,比去除效果最差的厚层卵石黄泥土高了 50% 以上。而且烂黄泥土和铁杆子黄泥土分别只需投加 0.6 和 0.8 g/L 就可达到最佳去除率。虽然其他 7 种黏土对叶绿素 a 的去除效果也不低,但是它们的黏土投加量超过 0.2 g/L 时几乎都会引起浊度的增加(姜石黄泥土除外),增加的浊度不但会对后续处理造成负面影响,还会引起水体

表观恶化。

表 2 叶绿素 a 最佳去除率下的黏土投加量与浊度的变化

Tab.2 Change of clay dosage and turbidity in maximum removal rate of chlorophyll a

项 目	叶绿素 a 最 佳去除率/%	投加量/ (g·L ⁻¹)	浊度变 化/NTU
酸性紫色土	60.11	1.0	+2.8
灰潮砂泥土	61.23	1.0	+5.2
姜石黄砂泥土	64.59	0.6	+4.8
厚层卵石黄泥土	39.29	0.6	+5.7
面黄泥土	57.83	0.8	+31.8
烂黄泥土	98.75	0.6	-11.91
铁杆子黄泥土	92.21	0.8	-14.03
石灰性紫色土	55.98	1.2	+6.8
姜石黄泥土	71.37	1.0	0

烂黄泥土和铁杆子黄泥土在叶绿素 a 的最佳去

除率下仍可有效去除浊度,去除率分别为 73.52% 和 86.60%。综合以上分析,烂黄泥土和铁杆子黄泥土去除叶绿素 a 的效果最好。从表 2 还可以看出,9 种黏土对藻液叶绿素 a 的最佳去除效果强弱顺序为:烂黄泥土 > 铁杆子黄泥土 > 姜石黄泥土 > 姜石黄砂泥土 > 灰潮砂泥土 > 酸性紫色土 > 面黄泥土 > 石灰性紫色土 > 厚层卵石黄泥土。

2.3 扫描电镜结果

图 1 为铜绿微囊藻、黏土、藻絮体的扫描电镜照片。可以看出,铜绿微囊藻为圆状体,排列紧密;而黏土呈现不规则的颗粒状;藻絮体照片中,黏土并没有将藻细胞包裹起来,絮体比较分散,凝聚网捕的藻细胞液比较少。由于黏土絮凝藻细胞后的藻絮体比较松散,而且网捕的藻细胞液比较少,因而在絮凝试验中,黏土对藻细胞的去除率不高,而且单用黏土絮凝除藻投加量较大,同时松散的藻絮体又难以沉降,悬浮在藻液中,因此降低了浊度去除率,甚至会使浊度增加。以上说明黏土对铜绿微囊藻的网捕作用并不强。

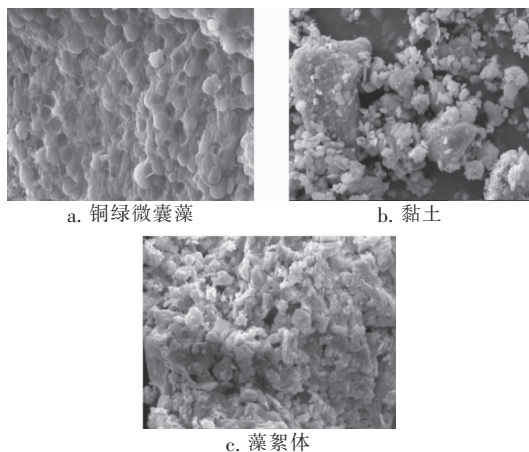


图 1 铜绿微囊藻、黏土、藻絮体的电镜扫描照片

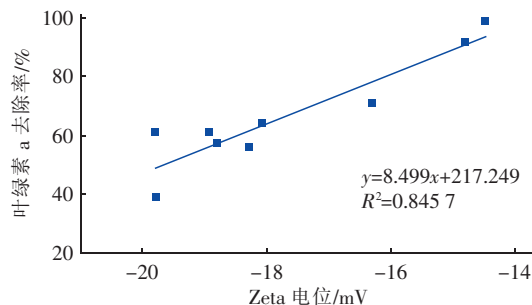
Fig. 1 SEM image of *Microcystis aeruginosa*, clay and algae floc

2.4 除藻效果与黏土理化性质的相关性

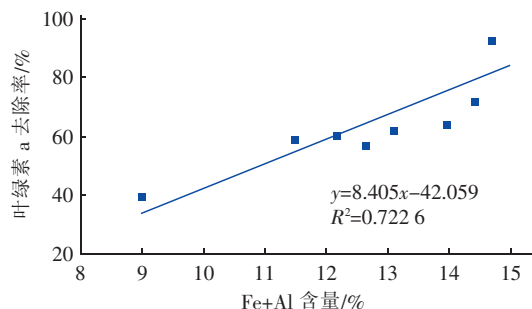
图 2 为铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除率与黏土(烂黄泥土)的 Zeta 电位、铁 + 铝含量、有机质含量的线性相关分析。可以看出,铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除率与黏土的性质具有较强的线性相关性。叶绿素 a 的去除率与黏土的 Zeta 电位、铁 + 铝含量和有机质含量均呈正相关关系。

有研究表明,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结构^[3],黏土絮凝去除藻细胞是黏土颗粒与藻细胞

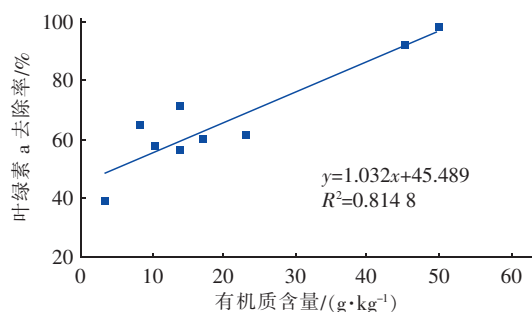
“接近—碰撞—黏结—沉降”的过程^[4]。接近、碰撞取决于黏土颗粒—藻细胞之间的相对运动和相互碰撞,即碰撞频率;能否黏结,则取决于黏土颗粒—藻细胞交互作用能的势垒大小,即有效碰撞。黏土 Zeta 电位的升高可以降低黏土颗粒—藻细胞之间的势能,提高有效碰撞,从而提高藻细胞的去除效果。



a. 与黏土 Zeta 电位的相关性



b. 与黏土 Fe+Al 含量的相关性



c. 与黏土有机质含量的相关性

图 2 铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除率与黏土的 Zeta 电位、Fe + Al 含量、有机质含量的线性相关性

Fig. 2 Linear correlation analysis between removal rate of *Microcystis aeruginosa* and Zeta potential, Fe + Al content and organic content

因为当 pH 值为 6~8 时,水溶性铝水解后几乎都以沉淀的聚合体形态 $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ 显现,而该形态具有较大的吸附架桥能力,有利于藻细胞的去除;而铁水解后形成氢氧化铁胶体,藻细胞会被铁的水解产物包裹,然后通过网捕和卷扫作用去除污染物,

提高藻细胞絮凝效果。另外, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等高价离子的置换能力较强,能置换双电层水膜中的低价离子而进入吸附层,使双电层中反离子的价位升高,对颗粒表面离子的吸引力加强,并压缩双电层,Zeta 电位绝对值减小,降低了颗粒-藻细胞之间的势垒,更加容易絮凝沉降^[5]。黏土有机质可以包裹在藻细胞表面,形成有机裹层,而且有机质还会将小的有机裹层桥连起来,形成较大的絮团,更有利于絮体的沉降,实际应用中,只要合理控制黏土投加量,则黏土中的有机质对水体基本无影响。

3 结论

① 黏土的种类对铜绿微囊藻的絮凝去除作用差别较大。当黏土投加量为 0.6 g/L 时,烂黄泥土的去除效果较好,其对叶绿素 a 的去除率达到了 98.75%;效果最差的为厚层卵石黄泥土,其对叶绿素 a 的去除率仅为 39.29%。除了烂黄泥土和铁杆子黄泥土,其他 7 种黏土(姜石黄泥土除外)对浊度不仅没有去除效果,反而会增加藻液的浊度。

② 9 种黏土对藻液叶绿素 a 的最佳去除率大小顺序为:烂黄泥土 > 铁杆子黄泥土 > 姜石黄泥土 > 姜石黄砂泥土 > 灰潮砂泥土 > 酸性紫色土 > 面黄泥土 > 石灰性紫色土 > 厚层卵石黄泥土。

③ 电镜扫描结果表明,黏土并没有很好地将藻细胞网捕起来,絮体较分散,黏土对铜绿微囊藻的网捕作用并不强。

④ 铜绿微囊藻的叶绿素 a 去除率与黏土的 Zeta 电位、铁+铝含量、有机质含量均呈较强的线性正相关关系,相关性强弱顺序为 Zeta 电位 > 有机质含量 > 铁+铝含量。

参考文献:

- [1] 邹华,潘纲,程子波. 粘土原位除藻技术研究[J]. 环境科学,2009,30(2):407-410.

Zou Hua, Pan Gang, Cheng Zibo. Removal of algae using local soils and sediments [J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 407-410 (in Chinese).

- [2] 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 Phycol, 2004, 16(2): 101-110.
- [3] Jiang Q, Logan B E. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 2031-2038.
- [4] Guenther M, Bozelli R L. Factors influencing algae-clay aggregation [J]. Hydrobiologia, 2004, 523(1): 217-223.
- [5] 刘启贞. 长江口细颗粒泥沙絮凝主要影响因子及其环境效应研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- Liu Qizhen. Study on the Flocculation Parameters of Fine Sediments Sand and the Environmental Effects in the Changjiang Estuary [D]. Shanghai: East China Normal University, 2007 (in Chinese).



作者简介: 蒋茜茜(1992-), 女, 四川广安人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail: 601207746@qq.com

收稿日期: 2017-09-12