

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.21.012

纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻去除水中总磷

吴义诚¹, 曾锦涵¹, 陈庆瑞²

(1. 厦门理工学院 环境科学与工程学院, 福建 厦门 361024; 2. 博天环境集团股份有限公司, 北京 100011)

摘要: 针对以海藻酸钠为代表的传统固定化材料制备的微藻胶球传质性能较差, 对水中总磷去除率低的问题, 开发了纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻胶球, 研究了初始总磷浓度、胶球粒径和粒数对联合固定化小球藻去除总磷的影响。结果表明: 纳米 Al_2O_3 增加了固定化小球藻胶球的比表面积, 促进了小球藻对水中总磷的去除, 总磷去除率随着胶球加入量的增加和胶球粒径的减小而提高。纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻胶球的最优制备方案如下: 将 0.15 g 纳米 Al_2O_3 加入到 30 mL 浓度为 1.8% 海藻酸钠溶液中, 然后再加入小球藻至藻细胞密度为 2×10^6 cell/mL, 交联 CaCl_2 浓度为 1%。胶球重复使用 3 次时总磷去除率仍达到 77.51%。

关键词: 小球藻; 固定化; 纳米 Al_2O_3 ; 海藻酸钠; 总磷

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)21-0071-04

Removal of Total Phosphorus by Nanometer Al_2O_3 and Sodium Alginate Jointly Immobilized *Chlorella vulgaris*

WU Yi-cheng¹, ZENG Jin-han¹, CHEN Qing-rui²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 2. Botian Environment Group Co. Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: The microalgae immobilized bead prepared by traditional immobilized materials has the problem of poor mass transfer performance and low removal efficiency of total phosphorus in water. Nanometer Al_2O_3 and sodium alginate jointly immobilized *Chlorella vulgaris* was prepared, and the effects of initial total phosphorus concentration, bead size and number on removal of total phosphorus in water were explored. The nanometer Al_2O_3 increased the specific surface area of the immobilized *Chlorella vulgaris* bead and promoted its removal efficiency of total phosphorus, and the removal efficiency of total phosphorus increased with the increase of the dosage of jointly immobilized *Chlorella vulgaris* and the decrease of particle size. The optimum conditions for beads preparation were as follows: 0.15 g nanometer Al_2O_3 was added to 30 mL sodium alginate solution with a concentration of 1.8%, then *Chlorella vulgaris* was added with algae cell density of 2×10^6 cell/mL, and cross-linking agent (CaCl_2) concentration was 1%. The removal efficiency of total phosphorus could still reach 77.51% after the jointly immobilized *Chlorella vulgaris* beads being reused for three times.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2019J01848); 厦门市科技计划指导性项目(3502Z20179029); 厦门理工学院科学攀登计划项目(XPDKQ18032)

通信作者: 吴义诚 E-mail: yewu@xmut.edu.cn

Key words: *Chlorella vulgaris*; immobilization; nanometer Al_2O_3 ; sodium alginate; total phosphorus

微藻吸收水中磷及其他无机盐维持其生长和繁殖,因此常被用于含磷废水资源化。微藻固定化可以实现藻细胞高密度培养,增强其对不良环境因素的耐受性,提高其对废水的处理能力^[1-3]。然而,以海藻酸钠为代表的传统固定化载体制备的胶球传质性能较差,限制了微生物与底物的接触^[4]。纳米 Al_2O_3 具有较大的比表面积和较好的生物相容性,能够提高固定化胶球的传质性能,促进固定化微生物对污染物的去除^[5-6]。基于此,笔者以海藻酸钠和纳米 Al_2O_3 联合包埋固定化小球藻,制得纳米 Al_2O_3 -海藻酸钠联合固定化小球藻胶球,并采用正交实验优化制备工艺,考察其对水中总磷的去除性能和影响因素,旨在为其实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 藻种及其培养

实验所用小球藻(*Chlorella vulgaris*)购自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库。微藻培养采用BG11培养基,培养温度为 $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$,光照强度为2 500 lx,光暗比为12 h:12 h。

1.2 胶球的制备

将一定质量纳米 Al_2O_3 加入海藻酸钠溶液中,加热搅拌均匀制得纳米 Al_2O_3 和海藻酸钠混合液,冷却后加入浓缩藻液,加入BG11培养基至混合液体积为30 mL,充分混合后用注射器逐滴滴入40 mL无菌 CaCl_2 溶液交联20 min,得到纳米 Al_2O_3 -海藻酸钠联合固定化小球藻胶球,胶球经无菌水洗涤3次后于4℃下保存待用。

以纳米 Al_2O_3 加入量(因素A)、海藻酸钠浓度(因素B)、胶球中藻细胞密度(因素C)以及交联的 CaCl_2 浓度(因素D)为正交实验因素,以总磷去除率为考核指标,采用4因素3水平进行正交实验优化小球藻胶球制备条件,正交实验因素、水平见表1。

表1 正交实验因素、水平

Tab.1 Factors and level of orthogonal experiment

水平	纳米 Al_2O_3 加入量/g	海藻酸钠 浓度/%	藻细胞密度/ ($10^6 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$)	CaCl_2 浓度/%
1	0.05	0.9	1	1
2	0.10	1.8	2	2
3	0.15	2.7	3	3

1.3 胶球对水中总磷的去除性能

将制备好的纳米 Al_2O_3 -海藻酸钠联合固定化小球藻胶球、海藻酸钠单独固定化小球藻胶球以及游离小球藻分别加入到250 mL锥形瓶中,然后向锥形瓶中加入100 mL的 PO_4^{3-} 浓度为40 mg/L的BG11培养基,并置于28℃恒温光照培养箱中,采用钼酸铵分光光度法定期测定溶液中总磷浓度。

1.4 胶球去除水中总磷的影响因素

研究初始总磷浓度(40、80、120和160 mg/L)、胶球投加量(100、350、600和850粒)、胶球粒径(2、5和7 mm)以及胶球循环利用对总磷去除率的影响,每个处理设置3个平行实验。

2 结果与讨论

2.1 胶球的制备条件优化

各实验组制备的纳米 Al_2O_3 -海藻酸钠联合固定化小球藻胶球对总磷的去除性能(处理时间为5 d)如表2所示。

表2 正交实验结果

Tab.2 Orthogonal experiment results

实验号	因素A	因素B	因素C	因素D	总磷去除率/%	成球性
1	1	1	1	1	84.43 ± 1.08	+
2	1	2	2	2	85.65 ± 1.31	++
3	1	3	3	3	70.27 ± 2.25	+++
4	2	1	3	2	71.69 ± 1.04	+
5	2	2	1	3	75.35 ± 0.96	++
6	2	3	2	1	85.38 ± 2.96	+++
7	3	1	2	3	85.79 ± 2.44	+
8	3	2	3	1	91.21 ± 1.32	+++
9	3	3	1	2	73.12 ± 2.13	++
k_1	80.12	80.64	77.63	87.01		
k_2	77.48	84.07	85.61	76.82		
k_3	83.37	76.26	77.72	77.14		
R	5.89	7.81	7.98	10.19		

注:“+”的数量表示成球性的好坏,“+”越多,胶球表面越圆滑、成球效果越好。

通过正交实验结果可以得到联合固定化小球藻胶球的最优制备方案为A3B2C2D1,即 Al_2O_3 加入量为0.15 g、海藻酸钠浓度为1.8%、藻细胞密度为 $2 \times 10^6 \text{ cell/mL}$ 、交联的 CaCl_2 浓度为1%;各因素对总磷去除率的影响程度排序为:D>C>B>A,即 CaCl_2 浓度>藻细胞密度>海藻酸钠浓度>纳米 Al_2O_3 加入量。

2.2 联合固定化小球藻胶球的表征

纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻胶球的 SEM 照片见图 1。可以看出,胶球孔道表面平滑,纳米 Al_2O_3 零散分布在胶球孔道的表面,增加了胶球的比表面积,提高了胶球的传质性能,进而促进了胶球内小球藻的生长,提高了其对总磷的去除率。

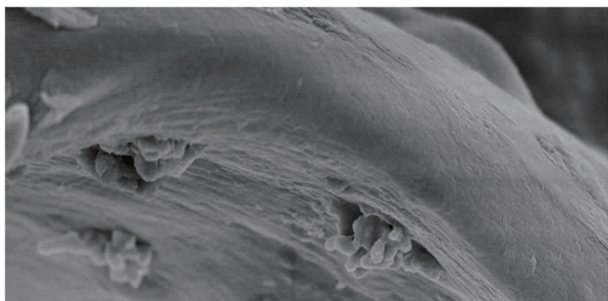


图 1 联合固定化小球藻胶球的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM graph of jointly immobilized *Chlorella vulgaris* bead

采用全自动比表面积与孔隙度分析仪测得纳米 Al_2O_3 的比表面积为 $37.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$,纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻胶球的比表面积为 $3.57 \text{ m}^2/\text{g}$,而海藻酸钠单独固定化小球藻胶球的比表面积仅为 $2.64 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.3 联合固定化小球藻对总磷的去除性能

纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻以及对照处理(海藻酸钠单独固定化小球藻、游离小球藻)对水中总磷的去除性能如图 2 所示。

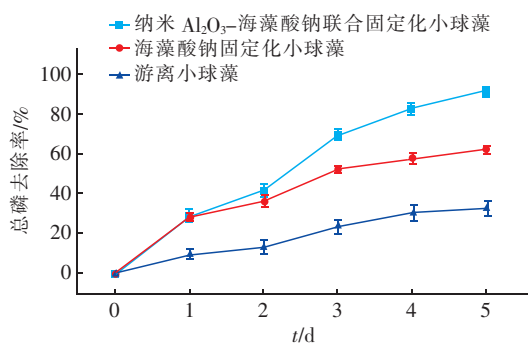


图 2 不同条件下小球藻对水中总磷的去除

Fig. 2 TP removal by *Chlorella vulgaris* under different treatment conditions

由图 2 可以看出,处理 5 d 后,游离小球藻对总磷的去除率仅为 32.55%,远低于海藻酸钠固定组的 62.21% 和纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定组的 91.23%。结果表明,固定化小球藻对总磷的去除率

高于游离小球藻,纳米 Al_2O_3 的加入则进一步促进了固定化小球藻对磷的去除,这可能是因为游离小球藻加入体系后有一个较长的适应期,而胶球中的小球藻细胞密度高、适应期较短,加入到待处理水后便能够吸收磷而用于自身代谢,纳米 Al_2O_3 具有较大的比表面积,改善了胶球的传质性能,有利于胶球中微藻与磷的接触,进而促进了总磷的去除。

2.4 联合固定化小球藻去除总磷的影响因素

2.4.1 初始总磷浓度的影响

初始总磷浓度对纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻去除水中总磷的影响见图 3。可知,随待处理水中初始总磷浓度的增加,联合固定化小球藻对水中总磷的去除率减小,这可能是由于总磷浓度增加,抑制了小球藻的生长,使得小球藻的生理活性降低。当初始总磷浓度分别为 40、80、120 和 160 mg/L 时,联合固定化小球藻作用 5 d 的总磷去除率分别为 91.97%、80.49%、62.24% 和 52.25%。

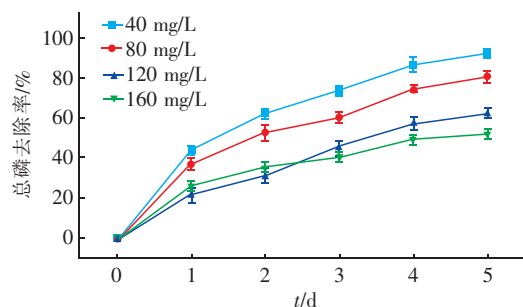


图 3 初始总磷浓度对联合固定化小球藻去除总磷的影响

Fig. 3 Effect of initial TP concentration on its removal rate by jointly immobilized *Chlorella vulgaris*

2.4.2 胶球加入量的影响

处理系统中联合固定化小球藻胶球的投加量一方面影响了去除总磷的小球藻细胞数量,同时也影响了胶球对总磷的吸附量,最终影响了联合固定化小球藻对水中总磷的去除效果。实验结果表明,100 mL 待处理含磷废水(总磷浓度为 40 mg/L)中,当纳米 Al_2O_3 - 海藻酸钠联合固定化小球藻胶球加入量从 100 粒增至 600 粒时,总磷去除率增大,600 粒胶球作用 5 d 时的总磷去除率达到 92.82%,但当加入量增加到 850 粒时,总磷去除率反而降至 84.44% (见图 4)。可能的原因是,胶球粒数过多,胶球遮光效应更加明显,影响了胶球中小球藻对光能的捕获,从而影响了小球藻的光合作用和代谢,最终降低了小球藻对水中总磷的去除。

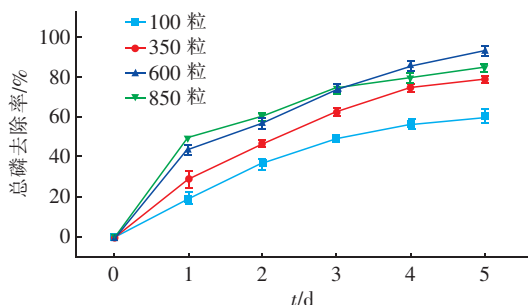


图4 胶球加入量对联合固定化小球藻去除总磷的影响

Fig. 4 Effect of amount of jointly immobilized *Chlorella vulgaris* on TP removal

2.4.3 胶球粒径的影响

固定化小球藻胶球的粒径能够影响其比表面积和传质性能,进而影响其对总磷的去除性能。实验结果表明,联合固定化胶球的粒径越小,总磷去除率越高,2 mm 小粒径的胶球作用 5 d 时的总磷去除率降至 82.20%,胶球粒径增加到 7 mm 时总磷去除率仅为 70.17%。胶球粒径越小,比表面积越大,胶球中的微藻能更容易吸收水中的磷用于代谢。随着胶球粒径的增大,胶球传质性能降低,限制了胶球中小球藻与水中总磷的接触,进而限制了联合固定化小球藻对水中总磷的去除。

2.5 联合固定化小球藻胶球重复使用效果

实验结果表明,联合固定化小球藻随着循环使用次数的增加,总磷去除率出现不同程度的下降。胶球重复使用 3 次时总磷去除率仍达到 77.51%,但从第 3 个循环开始,联合固定化小球藻胶球出现膨胀以及部分裂解的现象愈发明显,包埋的小球藻外溢,体系对水中总磷的去除率逐步降低。

3 结论

纳米 Al_2O_3 提高了固定化小球藻的传质性能,进而促进了固定化小球藻对水中总磷的去除率。纳米 Al_2O_3 -海藻酸钠联合固定化小球藻对水中总磷的去除率随着水中总磷初始浓度和胶球粒径的增加而减小,但随着胶球投加量的增加而增加。联合固定化小球藻胶球重复使用 3 次时总磷去除率仍达到 77.51%,循环使用降低了处理成本。

参考文献:

[1] Spinti M, Zhang H, Trujillo E M. Evaluation of

immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters[J]. Water Environ Res, 1995, 67(6): 943-952.

[2] Mujtaba G, Lee K. Treatment of real wastewater using co-culture of immobilized *Chlorella vulgaris* and suspended activated sludge[J]. Water Res, 2017, 120: 174-184.

[3] 丁一,侯旭光,郭战胜,等. 固定化小球藻对海水养殖废水氮磷的处理[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 336-342.

Ding Yi, Hou Xuguang, Guo Zhansheng, et al. Studies on the treatment of nitrogen and phosphorus in seawater aquaculture wastewater by immobilized *Chlorella* [J]. China Environmental Science, 2019, 39(1): 336-342 (in Chinese).

[4] 曲洋,张培玉,郭沙沙,等. 复合固定化法固定化微生物技术在污水生物处理中的应用[J]. 四川环境, 2009, 28(3): 78-84.

Qu Yang, Zhang Peiyu, Guo Shasha, et al. Application of multi-technology of microorganisms immobilization for biological treatment of sewage[J]. Sichuan Environment, 2009, 28(3): 78-84 (in Chinese).

[5] Joshi A, Keerthiprasad R, Jayant R D, et al. Nano-in-micro alginate based hybrid particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(4): 790-798.

[6] Zhang J S, Sun Z T, Li Y Y, et al. Biodegradation of *p*-nitrophenol by *Rhodococcus* sp. CN6 with high cell surface hydrophobicity[J]. J Hazard Mater, 2009, 163(2/3): 723-728.



作者简介:吴义诚(1984-),男,江西九江人,博士,讲师,研究方向为水污染控制技术。

E-mail: ycwu@xmut.edu.cn

收稿日期:2019-09-03