

壳聚糖-高岭土复合体去除铜绿微囊藻的试验研究

石 静¹, 刘春光¹, 王君丽¹, 金星龙², 赵乐军³, 袁有才¹, 庄源益¹

(1.南开大学 环境污染过程与基准教育部重点实验室 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071; 2.天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300160; 3.天津市市政工程设计研究院, 天津 300051)

摘 要:利用室内模拟试验,研究了壳聚糖和高岭土单独及复合作用对铜绿微囊藻的去除效果。以 250 mL 烧杯作为试验容器,纯种藻为试验用藻,以叶绿素 a 和浊度表征藻液浓度的变化。结果表明,单独使用高岭土除藻效率较低,增加高岭土用量难以提高藻的去除率;单独使用壳聚糖对藻的去除效果较好,但是藻的絮凝沉降速度较慢。壳聚糖-高岭土复合体可以明显加快藻类的沉降速率,改善除藻效果。

关键词:壳聚糖;高岭土;复合体;铜绿微囊藻;水华

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)09-1914-05

Removal of *Microcystis aeruginosa* by Chitosan-kaolinite Composite

SHI Jing¹, LIU Chun-guang¹, WANG Jun-li¹, JIN Xing-long², ZHAO Le-jun³, YUAN You-cai¹, ZHUANG Yuan-yi¹

(1.Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2.School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China; 3.Tianjin Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300051, China)

Abstract: Algal bloom is common in lakes throughout the world as a consequence of eutrophication. It is necessary to develop effective and environment-friendly materials to control algal bloom in lakes, especially in recreational waterbodies. A laboratory experiment was carried out to investigate the removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* by chitosan, kaolinite, and chitosan-kaolinite composite respectively from water. Experiments were conducted in 250 mL beakers with single species *Microcystis aeruginosa* as experimental alga. The initial chlorophyll-a concentration of algae culture solution was 100~200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and its turbidity was 35~40 NTU. After the addition of chitosan, kaolinite, and chitosan-kaolinite composite into algae solutions respectively, the solutions were stirred at a speed of 100 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ for 10 min, and then stirred at a speed of 50 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ for 20 min. After a certain standing time, the supernatant liquid samples of stirred algae solutions were taken for the analysis of chlorophyll-a and turbidity to assess the algae removal efficiency. Results show that the removal efficiency of algae is low by kaolinite alone, and it can not be improved by increasing the amount of kaolinite. The removal efficiency by chitosan is considerably high; however, the algae's flocculation and settling become slow. Composite of chitosan-kaolinite can improve the settling rate of algae, which is promising in the algae removal in practice.

Keywords: chitosan; kaolinite; composite; *Microcystis aeruginosa*; algal bloom

水体富营养化是目前困扰人类的主要环境问题之一。过量繁殖的藻类严重影响水质,影响水体的生态、渔业、景观等功能,甚至危害工业生产和人体健康。藻类的控制方法有很多种,其中,投加除藻剂是一种简单的应急控制方法,可取得立竿见影的效果。常

见的除藻剂有高锰酸钾复合药剂^[1]、硫酸铜^[2]、聚合氯化铝、 ClO_2 等,但化学除藻剂(如硫酸铜类)进入水体容易破坏水生生态系统,给水体带来二次污染。因此寻找无毒、高效的除藻剂是目前该领域的研究重点。

粘土具有来源广泛、天然无毒、使用方便、耗资少等优点,因此受到除藻剂研究者的关注。Anderson^[3]在《Nature》上发表文章,指出使用粘土除藻可能是去除藻类最有前途的方法。Pan等研究了26种天然粘土矿物凝聚铜绿微囊藻的动力学过程,将26种粘土在投加量 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时按平均除藻速率分成3类^[4]。然而,

收稿日期:2009-03-12

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07314-004)

作者简介:石 静(1983—),女,硕士研究生,主要从事水污染控制及生态修复技术方面的研究。

通讯作者:刘春光 E-mail:liuchunguang@nankai.edu.cn

粘土使用量较大、除藻效率低成为限制粘土广泛使用的一个重要因素。通过粘土改性或与其他材料复合,以改善对藻类的絮凝效果,可以降低粘土使用量,提高除藻效率。

近年来,在各种与粘土复合除藻的材料中,源于自然界的壳聚糖受到较多的关注。壳聚糖具有可降解性、良好的成膜性和生物相容性等特点,尤其是具有较好的絮凝效果,对于水处理行业具有较大的吸引力^[5]。有研究发现,壳聚糖通过絮凝沉降作用能有效降低水体中的藻浓度,壳聚糖最佳用量取决于藻浓度,投加量大于最佳用量时可加速絮凝沉降速率^[6]。近年来,已有部分研究者使用壳聚糖改性海泡石等粘土的除藻效果^[7-9]。例如,Zou等研究了用壳聚糖改性当地粘土及沉积物去除太湖蓝藻,结果表明壳聚糖改性后的粘土能显著提高藻类去除效果^[9]。然而,使用壳聚糖-高岭土复合体进行的除藻研究尚鲜见报道。

本研究采用室内模拟试验,研究了壳聚糖-高岭土复合体对铜绿微囊藻的絮凝沉降效果,希望能够为天然材料复合除藻剂的深入研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

壳聚糖:浙江金壳生物化学有限公司生产。

高岭土:华北地区特种化学试剂开发中心生产。

藻种:铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa* 469)购于中国科学院水生生物研究所藻种库,使用M-11培养基,在温度为(26±1)℃,光暗比为12:12的光照培养箱中培养一周左右,即可用于试验。

1.2 试验方法

(1)壳聚糖溶液配制: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,然后加蒸馏水定容至100 mL,得到1 mg·mL⁻¹的壳聚糖盐酸溶液^[10]。

(2)壳聚糖-高岭土复合体:将过120目筛后的高岭土加入壳聚糖盐酸溶液中形成淤浆,或将改性剂溶液喷洒在不断翻动的高岭土上,即可用于试验^[7]。

(3)除藻试验:取适量处于对数生长期的铜绿微囊藻,用蒸馏水稀释,配成一定浓度的藻液。试验所用藻液初始叶绿素a浓度为100~200 μg·L⁻¹,浊度为35~40 NTU。在250 mL烧杯中加入200 mL藻液,投加特定量的除藻剂。用TS6系列程控混凝试验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司生产)快速搅拌(100 r·min⁻¹)10 min,再慢速搅拌(50 r·min⁻¹)20 min。搅拌完毕静置

一定时间,测其上清液的叶绿素a和浊度,用于分析除藻效果。

1.3 分析方法

叶绿素a和浊度的测定方法参见原国家环保总局《水和废水监测分析方法(第四版)》^[11]。

2 结果

2.1 高岭土的单独除藻效果

由图1可以看出,高岭土在投加量为100~500 mg·L⁻¹范围内对藻类的去除能力均较低,投加24 h后其叶绿素a去除率最高只有29.2%(此时投加量为100 mg·L⁻¹)。高岭土用量增加至200 mg·L⁻¹时,叶绿素a去除率降至25.4%,继续增加其用量,叶绿素a去除率基本保持稳定。由图1还可以看出,在高岭土用量100~500 mg·L⁻¹时,浊度去除率最高只能达到20.8%,高岭土用量增加时,浊度去除率呈下降趋势,且下降幅度大于叶绿素a。这可能是因为高岭土用量过多,不仅没有很好絮凝藻细胞,悬浮土颗粒反而增加了藻悬液的浊度。

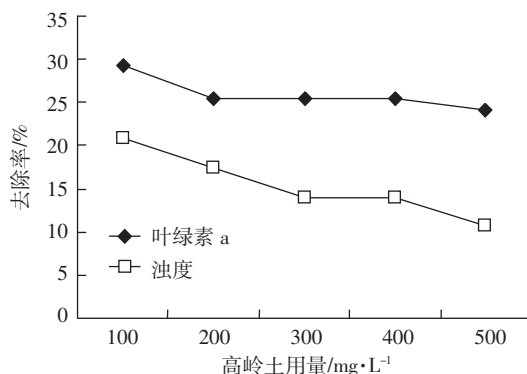


图1 高岭土对铜绿微囊藻的去除效果

Figure 1 Removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* by kaolinite

2.2 壳聚糖的单独除藻效果

由图2可以看出,壳聚糖用量在0.8~6.0 mg·L⁻¹范围内对藻类具有较好的去除能力,叶绿素a去除率均在84%以上,浊度去除率多数情况超过80%。当壳聚糖用量超过4.0 mg·L⁻¹后,去除率呈下降趋势,10 mg·L⁻¹时叶绿素a去除率降至55.6%,8 mg·L⁻¹时浊度去除率降至60.3%。

在此基础上,进一步研究了低投加量下(0.1~0.8 mg·L⁻¹)壳聚糖不同用量对叶绿素a和浊度的去除效果。由图3可以看出,壳聚糖用量在0.4 mg·L⁻¹以下对藻类絮凝沉降效果不明显,叶绿素a和浊度去除率均较低。当壳聚糖用量增至0.5 mg·L⁻¹时,除藻效果

明显提高,叶绿素去除率达到 95.5 %,浊度去除率也达到 90.2 %。当壳聚糖用量超过 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,去除率开始呈现下降趋势。

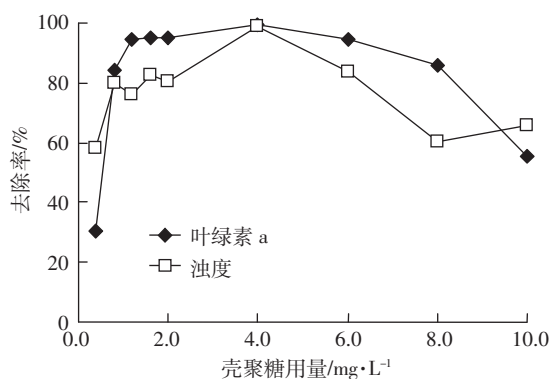


图 2 壳聚糖对铜绿微囊藻的去除效果

Figure 2 Removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* by chitosan

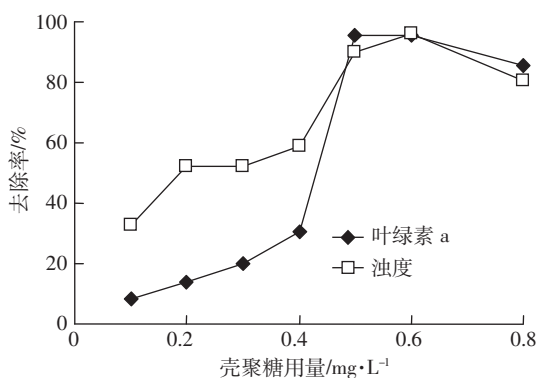


图 3 低投加量下壳聚糖用量与除藻效果的关系

Figure 3 Relationship between chitosan amount and removal efficiency of algae

2.3 壳聚糖-高岭土复合体的除藻效果

根据以上研究结果,确定壳聚糖用量为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,研究不同用量高岭土($2 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)与之复合后的除藻效果。结果显示,壳聚糖-高岭土复合体对藻液的叶绿素 a 和浊度去除率都达到了 90% 以上(图 4)。在本试验范围内,不同比例的高岭土对复合体的除藻效果影响不大。

2.4 壳聚糖-高岭土复合体与单加壳聚糖对藻的沉降时间比较

按照壳聚糖用量 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高岭土用量 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 制成复合体,比较壳聚糖-高岭土复合体与单加壳聚糖对藻类的沉降时间影响。试验现象显示,加入壳聚糖-高岭土复合体的藻液,絮体出现较快, $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 7 min 时就能看到明显絮体,而此时单加

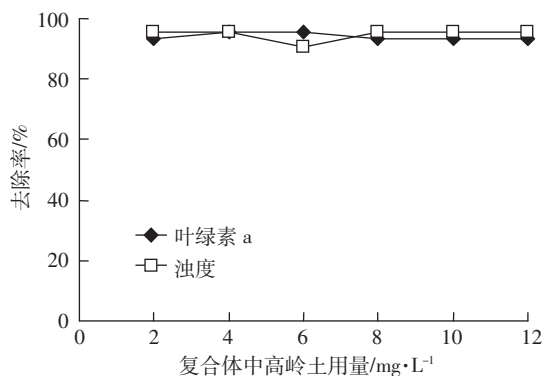


图 4 壳聚糖-高岭土复合体对铜绿微囊藻的去除效果

Figure 4 Removal efficiency of *Microcystis aeruginosa* by chitosan-kaolinite composite

壳聚糖的水样中絮体还不明显。停止搅拌后,加入壳聚糖-高岭土复合体的处理絮体迅速沉降,只有少量漂浮在表面,而壳聚糖的絮体大量悬浮,沉降较慢。

由图 5 可以看出,在静置 0.5 h 后,壳聚糖-高岭土复合体对铜绿微囊藻的浊度去除率达到 90.9%,叶绿素 a 去除率达到 92.4%;此时单加壳聚糖的浊度去除率只有 68.2%,叶绿素 a 去除率为 65.4%。单加壳聚糖

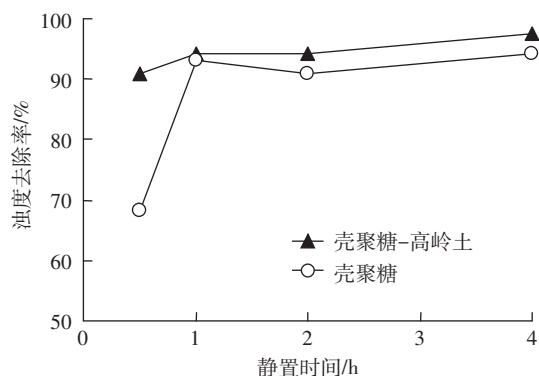
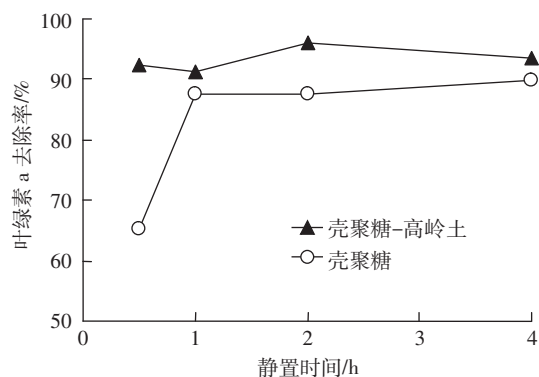


图 5 壳聚糖-高岭土复合体与单纯壳聚糖对铜绿微囊藻的絮凝沉降速率对比

Figure 5 Flocculation and sedimentation rate of *Microcystis aeruginosa* by chitosan-kaolinite composite and chitosan respectively

的去除效果到1 h时基本达到最大,此后变化幅度不大。整个试验过程中,壳聚糖-高岭土复合体的去除效果总体好于单加壳聚糖。

3 讨论

在藻类去除研究中,粘土先是被用作“增重剂”,其目的是提高藻细胞的沉降速率^[12]。经进一步研究发现,粘土本身就对藻类有一定的凝聚去除作用,其效果与粘土的种类、结构和表面性质等因素有关^[13]。也有研究表明,选择粒径与藻细胞接近的粘土颗粒对于除藻效果的提高至关重要^[14]。本研究试验了单独使用高岭土对铜绿微囊藻的去除效果,发现单独使用高岭土对藻类的絮凝沉降效果较差,去除率只能达到29.2%。试验发现,随着投加量的增加,絮凝效果并未提高,相反还略有下降趋势,且用量过大会导致藻液浊度增加。因此,要对高岭土进行改性或与其他絮凝剂复合使用,来提高粘土的除藻效果。

以往研究表明,粘土通过与化学絮凝剂如聚合氯化铝(PAC)复配,能显著提高对藻类的絮凝效果^[15]。本研究将壳聚糖与高岭土复合后用于试验,结果表明壳聚糖-高岭土复合体对铜绿微囊藻的絮凝效果较好。Strand等^[16]研究认为,壳聚糖分子链上分布着大量的游离氨基,这些氨基的氮原子上具有一对未共用的电子,致使氨基呈现弱碱性,能从溶液中结合一个氢离子(质子化)。这些氨基在稀酸溶液中质子化,从而使其分子链带上大量的正电荷,成为一种聚电解质。粘土颗粒经壳聚糖修饰后,Zeta 电位随着壳聚糖比例的增加,逐渐由负值变为正值,并不断增大,致使粘土表面也带上大量的正电荷。复合后的粘土与表面带负电荷的藻细胞作用,可降低和中和藻细胞表面电荷,使其脱稳,凝聚。Pan等研究了壳聚糖改性粘土除藻效率的影响因素,指出离子强度、pH值、藻细胞浓度、藻类生长期等因素都对除藻效果有影响^[17]。利用壳聚糖包覆后的粘土,既能通过壳聚糖的粘结架桥作用絮凝藻细胞,又能通过表面电性的改变凝聚带负电的藻细胞^[18]。

刘振儒等^[8]研究了单加壳聚糖对藻类的去除效果,指出如果单加壳聚糖,尽管发生了絮凝,但絮体密度与水相近且藻类物质没有完全脱稳,因此在搅拌过程的水力条件下不能形成较为密实的絮体,沉降速率较慢,本试验亦发现类似现象。本研究同时发现,壳聚糖与高岭土复合后,对藻的沉降速率明显加快,高岭土在复合体中的比例对复合体的除藻效

果无明显影响。

4 结论

(1)单独使用高岭土时除藻效率较低,24 h叶绿素a去除率最高只达到29.2%,浊度去除率最高只有20.8%(此时投加量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。高岭土用量的增加并未提高除藻效果,相反还会使叶绿素a和浊度去除率有所下降。

(2)单独使用壳聚糖,用量在 $0.8 \sim 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内对藻类具有较好的去除能力,叶绿素a去除率均在84%以上,浊度去除率多数情况超过80%。进一步研究表明,壳聚糖用量为 $0.5 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下,其叶绿素去除率达到95.5%,浊度去除率达到90.2%。

(3)在壳聚糖用量为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高岭土用量为 $2 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,其复合体对藻类有较好的去除效果,叶绿素a和浊度去除率都能达到90%以上。试验条件下,高岭土用量对该复合体的除藻效果没有明显影响。

(4)与单加壳聚糖相比,加入壳聚糖-高岭土复合体对藻类的絮凝沉降速度明显加快,去除率提高, 0.5 h 内可使藻液叶绿素去除率达到92.4%,浊度去除率达到90.9%。而单加壳聚糖至少需要1 h才能接近壳聚糖-高岭土复合体的去除效果。

参考文献:

- [1] George P Fitzgerald. Evaluation of potassium permanganate as algicide for water cooling towers[J]. *I & EC Product Research and Development*, 1964, 3(2): 82-85.
- [2] Gibson C E. The algicide effect of copper on a green and a blue-green alga and some ecological implications[J]. *The Journal of Applied Ecology*, 1972, 9(2): 513-518.
- [3] Anderson D M. Turning back the harmful red tide[J]. *Nature*, 1997, 388(6642): 513-514.
- [4] Pan G, Zhang M M, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soil. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 195-200.
- [5] No H K, Meyers S P. Application of chitosan for treatment of wastewaters[J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2000, 163: 1-28.
- [6] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of algae using chitosan[J]. *Journal of Applied Phycology*, 2002, 14(5): 419-422.
- [7] 邹华, 潘纲, 陈灏. 壳聚糖改性粘土对水华优势藻铜绿微囊藻的絮凝去除[J]. *环境科学*, 2004, 25(6): 40-43.
ZOU Hua, PAN Gang, CHEN Hao. Flocculation and removal of water blooms cells *Microcystis aeruginosa* by chitosan-modified clays[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(6): 40-43.
- [8] 刘振儒, 田重威. 壳聚糖复合粘土矿凝聚铜绿微囊藻的研究[J]. *环境*

- 工程, 2004, 22(3):80-82.
- LIU Zhen-ru, TIAN Zhong-wei. Study on coagulation removing *Microcystis aeruginosa* in water[J]. *Environmental Engineering*, 2004, 22(3):80-82.
- [9] Zou H, Pan G, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soil. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2):201-205.
- [10] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan[J]. *Water Research*, 2001, 35(16):3904-3908.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002:96-97, 670-671.
- SEPA. Methods for examination of water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:96-97, 670-671.
- [12] 张季栋. 日本赤潮研究和防治[J]. 海洋通报, 1995, 14(6):78-82.
- ZHANG Ji-dong. Red tide research and countermeasures of prevention in Japan[J]. *Marine Science Bulletin*, 1995, 14(6):78-82.
- [13] Guenther M, Bozelli R. Factors influencing algae-clay aggregation[J]. *Hydrobiologia*, 2004, 523(1-3):217-223.
- [14] Han M Y, Kim W. A theoretical consideration of algae removal with clays[J]. *Microchemical Journal*, 2001, 68:157-161.
- [15] Sengco M R, Anderson D M. Controlling harmful algal blooms through clay flocculation[J]. *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 2004, 51(2):168-172.
- [16] Strand S P, Nordengen T, Hstgaard K. Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria[J]. *Water Research*, 2002, 36(19):4745-4752.
- [17] Pan G, Zhang M M, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soil. III. Factors affecting the removal efficiency and an in situ field experiment using chitosan-modified local soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2):206-212.
- [18] 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.
- ZOU Hua, PAN Gang, RUAN Wen-quan. Mechanism of flocculation and removal of *Microcystis aeruginosa* by chitosan-modified clays[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(5):8-9, 13.