

季铵盐插层蒙脱土及其去除海洋卡盾藻的研究

吴 婷 闫新亚 蔡 祥 谭绍早 杨维东*

(暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632)

摘要: 利用插层法制备了 5 种季铵盐改性的蒙脱土, 通过 FTIR、XRD 和 DTG 等表征表明 5 种季铵盐已成功插入蒙脱土中; 随后以中国典型赤潮藻海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)为研究对象, 考察了 5 种季铵盐改性蒙脱土的除藻效果。发现以双溴化十四烷基二甲基乙基溴化铵改性的蒙脱土在用量为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 24 h 内对海洋卡盾藻的去除率最高, 可达 100%, 而未改性蒙脱土在相同条件下除藻率仅为 5.64%; 除藻效果与除藻剂的结构有密切关系, 在官能团相同时, 链长为 14 的脂肪族季铵盐除藻率最高, 24 h 可达 67.03%; 在链长数相同时, 含吡啶官能团的季铵盐比脂肪族季铵盐除藻率高, 24 h 为 33.62%, 且随时间延长明显提高。渗溢性评估实验显示, 改性蒙脱土经 72 h 浸泡后表现插层率从 71.9% 降低到 69.6%, 表明除藻剂在水体中基本不释放。

关键词: 有机改性蒙脱土; 季铵盐; 插层反应; 海洋卡盾藻

中图分类号: O647.33; O613.72; O625.63*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1399-05

Quaternary Ammonium Salts Intercalated Montmorillonite for Removal of *Chattonella Marina*

WU Ting YAN Xin-Ya CAI Xiang TAN Sao-Zao YANG Wei-Dong*

(College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Five quaternary ammonium salts were intercalated into montmorillonite (MMT) and the structures of organo-montmorillonite (O-MMT) were characterized. And then the performance of O-MMT was studied for the removal of Chinese typical HABs alga *Chattonella marina*. The results of FTIR, XRD and TGA show that the five ammonium salts have successfully intercalated into MMT. The removal rate of Gemini tetradecyl dimethylammonium ethyl bromide intercalated MMT ($8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) was 100 % in 24 h while that of unmodified MMT was 5.64% under the same condition, suggesting that the capacity of modified MMT for the removal of *Chattonella marina* is greatly enhanced. Furthermore, the removal effect is closely related to the molecular structure of the ammonium salts. With the same functional group, the removal efficiency of MMT modified by aliphatic quaternary ammonium salt with chain length of 14 is the highest (67.03% in 24 h); however, when the chain length is equal, the efficiency of MMT modified by quaternary ammonium salt with pyridine group is 33.62% in 24 h and increases with the extension of the time, which is higher than that of aliphatic quaternary ammonium salt. After 72 h soaking, the apparent intercalation ratio of O-MMT decreases from 71.9% to 69.6%, indicating a very slow release rate of ammonium salts of O-MMT in water. These findings suggest that the O-MMT is a potential algacide with high effectiveness and environment safety.

Key words: organo-montmorillonite; quaternary ammonium salts; intercalation; *Chattonella marina*

收稿日期: 2010-03-22。收修改稿日期: 2010-05-24。

国家自然科学基金(No.20676049, 20871058, 20971028), 广东省科技计划项目(No.2009B030803042), 广州市环保局项目(2008-07)资助。

*通讯联系人。E-mail: tywd@jnu.edu.cn

第一作者: 吴 婷, 女, 27 岁, 博士后; 研究方向: 水环境治理研究。

“赤潮”是海洋中某一种或几种浮游生物在一定环境条件下爆发性繁殖或高度聚集而引起海水变色,影响和危害其他海洋生物正常生存的海洋生态异常现象^[1]。

来自国家海洋局 2009 年 8 月 12 日“关于海洋污染事故和赤潮灾害”的数据表明,我国是一个赤潮灾害频发的国家,仅 2008 年我国沿海就发生赤潮 68 次,累计发生面积 13 738 km²^[2],赤潮已成为影响和限制我国海洋产业可持续发展的重要因素。因此,有害赤潮的防治已成当务之急,并引起人们的广泛关注。赤潮治理的方法主要有化学法、生物法和物理法等^[3-4],其中利用粘土去除赤潮生物被认为是赤潮治理中最有前景的方法^[5-8]。由于单纯利用粘土治理赤潮需要粘土量太大^[9],聚合氯化铝与粘土的复合使用虽可显著降低粘土用量,但其对海洋环境的长远影响难以忽略^[3]。因此,高效、低毒改性粘土的研发成为赤潮治理研究新的方向。

本研究通过插层法,制备了十二烷基二甲基苯基溴化铵(DDBA)、十四烷基二甲基苯基溴化铵(TDMBA)、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)、十六烷基溴化吡啶(HDP)及双溴化十四烷基二甲基乙基溴化铵(GTDBEA)等 5 种季铵盐改性的蒙脱土,对改性蒙脱土(O-MMT)的结构及性能进行了表征,并以我国沿海常见的海洋卡盾藻(*Chattonella marina*)为研究对象,研究了改性蒙脱土的结构(季铵盐的链长和官能团)对除藻效果的影响,并就改性蒙脱土对水体的安全性进行了评估,为利用改性黏土治理赤潮提供了实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

钠基蒙脱土(Na-MMT),浙江宇宏粘土有限公司,阳离子交换容量(CEC)为 1 mmol·g⁻¹;十二烷基二甲基苯基溴化铵、十四烷基二甲基苯基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基溴化吡啶和双溴化十四烷基二甲基乙基溴化铵,氟特化工(上海)有限公司;海洋卡盾藻由暨南大学赤潮与水环境研究中心藻种室提供。实验前将保存藻种转移到三角烧瓶中进行扩大和驯化,温度控制在(21±1)℃,光照强度为 3 000 lx,光暗比为 12 h:12 h 的 GXZ 型人工气候培养箱中培养。所用培养液为人工海水加营养盐配成的 f/2 培养液经 0.20 μm 纤维滤膜除菌所得;其他药品均为分析纯。

1.2 有机改性蒙脱土的制备

将 Na-MMT 配制成 5wt% 的悬浮液,于 65℃ 下搅拌 1 h,然后分别加入 1.0 CEC 当量(Na-MMT)的季铵盐 DDDBA、TDMBA、HDTMA、HDP 或 GTDBEA,在 65℃ 下继续搅拌 6 h 后离心,所得沉淀用 50wt% 乙醇水溶液洗涤至无 Br⁻(用 0.1 mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液检验);将所得产物 65℃ 真空干燥 48 h 后研磨,过 48 μm(300 目)筛,即得季铵盐改性蒙脱土,分别记作 D-MMT、T-MMT、H-MMT、HDP-MMT 和 G-MMT。

1.3 样品的表征

使用 Nicolet 6700 型红外光谱仪进行样品红外光谱测试,样品质量为 1 mg, KBr 压片,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;使用日本理学 D/max-1200 型 X 射线衍射仪进行样品 XRD 测试,电压 40 kV,电流 30 mA,样品为粉末状, Cu 靶 Kα 射线,石墨单晶滤波器, λ=0.154 18 nm,狭缝 DS=SS=1°, R_s=0.3 mm,步长:0.02°,扫描速度为 1°·min⁻¹,扫描范围 2θ 为 2°~40°;使用美国 TA 公司的 SDT-Q600 型热重分析仪进行热重测试,样品质量为 20 mg,差热量程 100 μV,升温速率 10℃·min⁻¹,在 N₂ 气氛中进行。

1.4 海洋卡盾藻的去除实验

取处于对数生长期且生长良好的 50 mL 海洋卡盾藻(密度大于 5×10⁶ cells·L⁻¹)于 100 mL 三角烧瓶中,根据预实验结果,添加 1 mL 改性粘土母液,使得藻液中改性蒙脱土的终浓度达到 8 mg·L⁻¹。轻轻摇匀,置于培养箱中继续培养。分别在 24、48、72 h 取样于倒置显微镜下观察并记取藻细胞数目。以未加改性粘土的藻液为对照计算除藻率(RE)。每个样平行 3 组。

$$RE\% = \frac{D_{cg} - D_{eg}}{D_{cg}} \times 100\%$$

式中: D_{cg} 为对照组卡盾藻的密度, D_{eg} 为实验组卡盾藻的密度。

1.5 渗透性评估

取 10 mL O-MMTs 母液倒入 500 mL 海水中,每隔 12 h 均匀摇动溶液 1 次,72 h 后对溶液进行过滤、洗涤和干燥,并进行 XRD 测试,与未进行浸泡的改性粘土进行比较,得到表观出插层率的变化。样品表观插层率(I.R.)的计算如下式^[10]:

$$I.R. = \frac{I_{intercalate}}{I_{intercalate} + I_{clay}} \quad (1)$$

式中: $I_{intercalate}$ 为浸泡 72 h 后插层粘土的 XRD

(001)峰强度; I_{clay} 为未经浸泡的改性粘土的 XRD(0 01)峰强度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

Na-MMT 和 O-MMTs 的 FTIR 谱图如图 1 所示, $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰对应于 Na-MMT 层间吸附水上-OH 的伸缩振动, $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于 Na-MMT 层间吸附水上-OH 的弯曲振动; $1\,030$ 和 460 cm^{-1} 附近的宽吸收峰分别对应于 Na-MMT 中 Si-O 的伸缩振动和弯曲振动。在 O-MMTs 的 FTIR 谱图中出现了 2 个新的吸收峰: $2\,925$ 和 $2\,845\text{ cm}^{-1}$, 这是季铵盐改性蒙脱土中所含季铵盐上甲基与亚甲

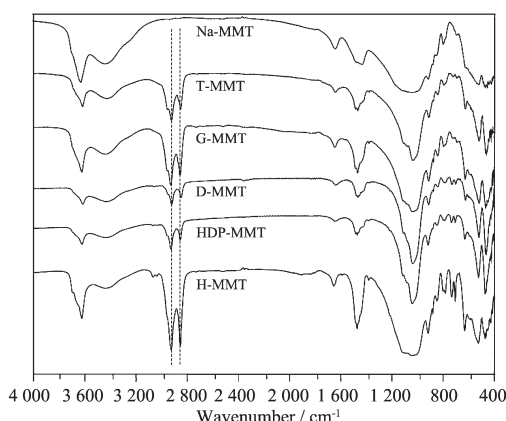


图 1 Na-MMT、T-MMT、G-MMT、D-MMT、H-MMT 和 HDP-MMT 的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of Na-MMT, T-MMT, G-MMT, D-MMT, H-MMT and HDP-MMT

基的反对称和对称伸缩振动引起的吸收峰。

2.2 X 射线衍射分析

XRD 是研究改性粘土最有效的定性定量方法之一^[11]。图 2 为 Na-MMT 和 O-MMTs 的 X 射线衍射图,由图可知,改性后蒙脱土的 2θ 角向低角度偏移,说明由于季铵盐的插入,改性蒙脱土的层间距已经增大。根据 Bragg 方程计算出蒙脱土的层间距 d_{001} 如表 1 所示。早期关于季铵盐改性蒙脱土的研究显示,季铵盐的甲基链会在蒙脱土的层间形成单层(1.37 nm)、双层(1.77 nm)、伪三分子层(2.17 nm)或石蜡层(2.20 nm)排列^[12]。由表 1 可知,改性蒙脱土的层间距都大于 2.20 nm ,所以可以推知季铵盐在蒙脱土中的排列为石蜡层。

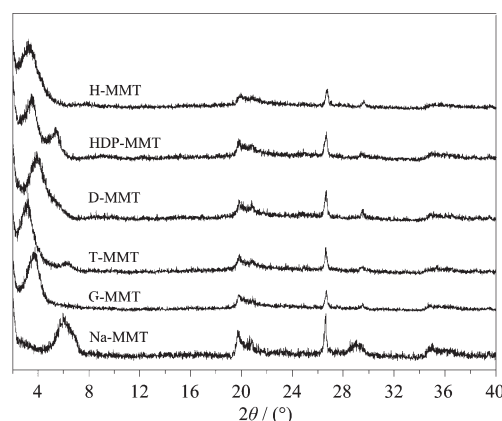


图 2 Na-MMT、T-MMT、G-MMT、D-MMT、H-MMT 和 HDP-MMT 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Na-MMT, T-MMT, G-MMT, D-MMT, H-MMT and HDP-MMT

表 1 Na-MMT、T-MMT、D-MMT、H-MMT、HDP-MMT 和 G-MMT 的结构和性能参数

Table 1 Structure and property parameters for Na-MMT, D-MMT, T-MMT, H-MMT, HDP-MMT and G-MMT

Sample	$t / ^\circ\text{C}$	$w / \%$	d_{001} / nm
Na-MMT	—	—	1.44
D-MMT	236	31.6	2.26
T-MMT	221	31.9	2.74
H-MMT	238	31.3	2.70
HDP-MMT	239	29.5	2.54
G-MMT	241	28.1	2.37

Note: w is mass loss of quaternary ammonium salt at $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$; t is temperatures at 5% mass loss rate; and d_{001} is basal spacing of samples by XRD

综合红外和 X 射线衍射的检测结果,可以确定 5 种季铵盐均已插入蒙脱土层间。

2.3 热重分析

图 3 为 Na-MMT 和 O-MMTs 的热失重曲线图,

由此得出的结构和性能参数如表 1 所示。按照 TG 曲线中的热失重数据和 DTG 曲线中的主要的吸热峰, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下 Na-MMT 的热分解主要分为 2 个阶段^[13]:(1) $50\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间是铝硅酸盐表面的自由(吸

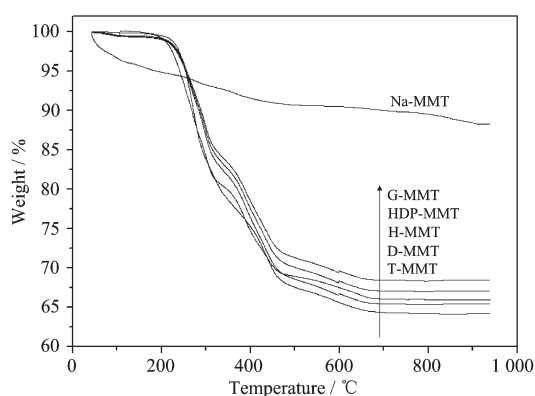


图3 Na-MMT、T-MMT、G-MMT、D-MMT、H-MMT 和 HDP-MMT 的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves of Na-MMT, D-MMT, T-MMT, H-MMT, HDP-MMT and G-MMT

附)水和片层间水的挥发;(2)500~700 °C之间是铝硅酸盐的结构水的挥发。比较而言,800 °C以下 O-MMTs 的热分解主要分为 3 个阶段:(1) 吸附水和气体在 200 °C 以下挥发;(2) 负载的有机物在 200~500 °C 之间分解;(3) 铝硅酸盐的结构水在 500~700 °C 之间分解。

与 Na-MMT 相比,O-MMTs 中所含的水在(1) (50~200 °C)之间比 Na-MMT 少,这是由于部分水被季铵阳离子取代所致。另外,O-MMTs 中季铵盐的含量可以根据 O-MMTs 在(2)(200~500 °C)之间的失重进行计算,得到 D-MMT、T-MMT、H-MMT、HDP-MMT 和 G-MMT 中季铵盐的含量分别为 31.6,31.9,31.3,29.5 和 28.1%(质量比),如表 1 所示。

本实验中,用 O-MMTs 中季铵盐损失 5% 的有机物重量表示 O-MMT 的热稳定性。按照 TG 曲线,D-MMT、T-MMT、H-MMT、HDP-MMT 和 G-MMT 的 5% 的有机物热失重温度分别为 236、221、238、239 和 241 °C,表现出良好的热稳定性。

表 2 G-MMT 浸泡前后表观插层率的变化
Table 2 Changes in I.R. of G-MMT with soaking

Sample	Intensity(first peak)	I.R. / %
Na-MMT	1 614	—
G-MMT	4 131	71.9
G'-MMT(72 h)	3 695	69.6

进一步对季铵盐的结构分析后发现,在官能团相同时,链长为十四烷基的季铵盐的除藻效率最好,24 h 为 67.03%;当链长相同而官能团不同时,含吡啶基团的季铵盐 24 h 的除藻率(33.62%)明显高于脂

2.4 改性蒙脱土对海洋卡盾藻的去除作用

从图 4 可以看出,所有测试样品中,Na-MMT 的除藻率最低,24 h 仅为 5.64%。其次是 H-MMT,而 G-MMT 在相同条件下的除藻率可达 100%,除藻效果最好。

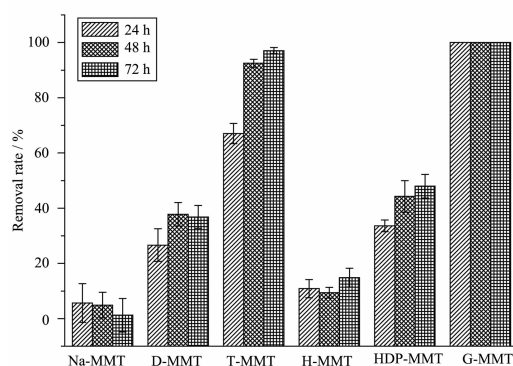


Fig.4 Na-MMT 和 O-MMTs 对海洋卡盾藻的除藻率

Fig.4 Removal rates of *Chattonella marina* by Na-MMT and O-MMTs

一般认为,季铵盐的杀菌特性是通过铵正离子吸附在带负电荷的细菌表面,改变了细菌细胞壁的通透性,使菌体内组分泄露而死亡;同时烷烃链可与细胞的类脂层发生疏水相互作用而插入其中,导致细胞内的酶失活和蛋白质变性^[14]。GTDBEA 是一类含有双链结构的新型两亲分子,具有 2 个长链亲油基团及 2 个带正电荷的季铵盐亲水基团,其中 2 个亲水基团通过亚甲基连接构成 GTDBEA 分子,其分子内铵正离子间距离很近,较小的铵正离子间距离带来了高烷烃链密度,从而大大促进了分子的吸附与聚集^[15-16]。因此,具有更大铵基正电荷密度和烷烃链密度的季铵盐 GTDBEA 更加有利于吸附在带负电荷的藻细胞表面,并最终改变藻细胞壁的通透性,导致细胞内的酶失活和蛋白质变性,从而表现出更好的除藻活性。

肪族季铵盐(10.85%)。这与 Kamaya 等^[17]的研究有些类似。他们发现,饱和脂肪酸对羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)的毒性随链长的增加而减弱,十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸中,十四烷酸的毒性

最强。另外,季铵盐抗菌实验表明,烷基链的长短对抗菌力影响大,当烷基链中碳原子数少于 10 或大于 16 时,抗菌剂对细菌的杀伤力不大,而当碳原子数为 14 时,抗菌剂的抗菌力最大;另一烷基链为苜基及其衍生物时抗菌力要比甲基时高得多^[18]。这些结果表明,改性黏土对微藻的毒性作用可能主要与长链脂肪酸有关,季铵盐中的取代基除藻活性也有一定影响,但具体机制目前尚不明确。

2.5 渗透性研究

选取 G-MMT 样品进行了渗透性评估,将检测结果代入式 (1) 计算出 G-MMT 样品的表观插层率 (I.R.),如表 2 所示。发现 G-MMT 样品在浸泡前后的表观插层率分别是 71.9%和 69.6%,经过 72 h 的浸泡后,G-MMT 样品的表观插层率仅降低 2.3%,表明季铵盐改性粘土浸泡在水体中基本不会释放,不会造成水体和环境的污染。

3 结 论

(1) 以蒙脱土为载体,5 种季铵盐为改性剂,通过插层反应制备了季铵盐改性蒙脱土。FTIR、XRD 和 TGA 测试结果表明季铵盐已成功插入蒙脱土的层间。

(2) 蒙脱土改性后,去除海洋卡盾藻的能力显著增强,其中以双溴化十四烷基二甲基乙基溴化铵改性蒙脱土除藻效果最好。改性蒙脱土的用量为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,24 h 内除藻可达 100%,相同条件下未改性蒙脱土的除藻率仅为 5.64%。

(3) 除藻效果与除藻剂的结构有密切关系。在官能团相同时,链长数为 14 的脂肪族季铵盐改性蒙脱土的除藻率最高,24 h 可达 67.03%;在链长数相同时,含吡啶官能团的季铵盐比脂肪族季铵盐的除藻率高,24 h 为 33.62%,且随时间的增加明显提高。

(4) 渗透实验显示,经 72 h 浸泡,改性蒙脱土表观插层率仅降低 2.3%,表明改性剂在水体中基本不会释放,不会造成水体和环境的污染。

参考文献:

- [1] ZHANG Ting-Lu(张亭禄), DU Xiang-Zhi(杜祥之), XU Qing-Na(徐青娜), et al. *Spectrosc. Spect. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**,**29**(10):2743-2747
- [2] <http://www.soa.gov.cn/hyjww/ml/yhzl/ellb/bohailwebinfo/2009/08/1238639586648536.htm>. *Marine Pollution Incidents and Red Tide Disaster* (海洋污染事故和赤潮灾害) State Oceanic Administration, Peoples Republic of China(国家海洋局), **2009-08-12**.
- [3] Mario R S. *Harmful Algae*, **2009**,**8**(4):623-628
- [4] Yang W D, Liu J S, Li H Y, et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2009**,**83**:537-541
- [5] Lee Y J, Choi J K, Kim E K, et al. *Harmful Algae*, **2008**,**7**(2):154-162
- [6] Song Y C, Sivakumar S, Woo J H, et al. *Harmful Algae*, **2010**,**9**(2):227-232
- [7] Ross G, Haghseresht F, Cloete T E. *Harmful Algae*, **2008**,**7**(4):545-550
- [8] Mario R S, Hagström J, Granéli E, et al. *Harmful Algae*, **2005**,**4**(2):261-274
- [9] Lewis M A, Dantin D D, Walker C C, et al. *Harmful Algae*, **2003**,**2**(4):235-246
- [10] Gardolinski J E, Ramos L P, de Souza G P, et al. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2000**,**221**(2):284-290
- [11] Oueslati W, Ben Rhaïem H, Lanson B, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2009**,**43**(2):224-227
- [12] Kozak M, Domka L. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**,**65**(2/3): 441-445
- [13] Awad W H, Gilman J W, Nyden M, et al. *Thermochim. Acta*, **2004**,**409**(1):3-11
- [14] DONG Ze-Hua(董泽华), LIU Jing(刘 靖), LIU Hong-Fang(刘宏芳), et al. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (Riyong Huaxue Gongye)*, **1997**,**6**(6):7-8
- [15] Rosen M J. *Chemtech*, **1993**,**23**(3):30-33
- [16] ZHAO Jian-Xi(赵剑曦). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **1999**,**11**(4):348-357
- [17] Kamaya Y, Kurogi Y, Suzuki K. *Environm Toxicol*, **2003**,**18**(5):289-294
- [18] ZHANG Chang-Rong(张长荣), JIN Cong-Lin(金聪玲). *Shanxi Chemical Industry(Shanxi Huagong)*, **1997**,**3**:1-13