

# CTAB Modification of Attapulgite and Its Inhibition to Algae Growth

Shi-xue Zhou, Bin Wang, Dong-qin Lv, Ying-hai Lv, Gui-jiang Li

College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China

Email: zhoushixue66@163.com

**Abstract:** Attapulgite was purified by means of natural precipitation and modified by cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), and then the effect of the attapulgite on the growth of *Alexandrium tamarense* and *Prorocentrum donghaiense* was investigated. It was shown that some quartz was removed from attapulgite by purification. The bunchy aggregation of attapulgite was separated by CTAB modification and the surface of attapulgite was endowed with organic structure. The CTAB modified attapulgite decreased the content of protein and chlorophyll a of *Alexandrium tamarense* and *Prorocentrum donghaiense* remarkably, and the growth of the algae was inhibited.

**Keywords:** attapulgite; purification; modification; algae growth

## 凹凸棒石的 CTAB 改性及其对藻生长的抑制

周仕学, 王 斌, 吕东琴, 吕英海, 李桂江

山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛, 中国, 266510

Email: zhoushixue66@163.com

**摘 要:** 用自然沉降法对凹凸棒石进行提纯, 再用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 进行有机改性, 然后考察其对塔玛亚历山大藻和东海原甲藻生长的影响。结果表明, 提纯可减少凹凸棒石中的杂质石英组分; CTAB 改性可将其束状集合体分散开, 使凹凸棒石表面呈现出有机物结构; CTAB 改性凹凸棒石能显著地降低塔玛亚历山大藻和东海原甲藻中蛋白质和叶绿素 a 的含量, 有效地抑制藻的生长。

**关键词:** 凹凸棒石; 提纯; 改性; 藻生长

### 1 引言

凹凸棒石是一种含水富镁的硅酸盐粘土矿物<sup>[1]</sup>, 属于海泡石族, 呈针状、棒状、纤维状, 长径比大, 常形成集束, 或聚结成簇, 其比表面积大、吸附能力强<sup>[1,2]</sup>。凹凸棒石是亲水性的, 但通过有机改性, 使有机化合物与凹凸棒石中的无机阳离子进行交换, 会使凹凸棒石变为疏水亲油性。有机改性凹凸棒石既有原凹凸棒石优良的分散性、吸附性、膨胀性, 又有改性后的疏水亲油性, 与有机物有很好的亲和性和相容性, 在有机污染物治理方面具有重要应用前景, 如用于絮凝赤潮藻、吸附藻毒素、杀除赤潮藻等<sup>[3-6]</sup>。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验原料

凹凸棒石原土来自江苏南京亚东奥土矿业有限公

基金项目: 国家自然科学基金项目(50574054)

司; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、六偏磷酸钠均为分析纯; 塔玛亚历山大藻和东海原甲藻来自中国海洋大学, 本实验室保种。

#### 2.2 CTAB 改性凹凸棒石的制备方法

用自然沉降法对凹凸棒石原土进行提纯。将凹凸棒石原土在水中浸泡, 按质量比 50:1 加入分散剂六偏磷酸钠, 充分搅拌后浸泡 24h。将浸泡后的凹凸棒石悬浮液充分搅拌, 静置 0.5h 后, 利用虹吸法吸取上层清液约 10cm, 然后再加水到同样位置, 重复以上操作步骤数次。将抽出的上层清液放入烘箱中烘干, 研磨至粒径小于 0.074mm, 得到提纯凹凸棒石。

将 0.1~2.5g 的 CTAB 在烧杯中用蒸馏水溶解, 加入 10g 经提纯的凹凸棒石, 在恒温水浴中于 80℃ 搅拌 2h, 再用离心机以 4000r/min 的转速离心分离, 弃去上层清液, 用蒸馏水洗涤 3 次, 将沉淀物放入烘箱中烘干, 然后研磨至粒径小于 0.074mm, 得到 CTAB

改性的凹凸棒石。

### 2.3 凹凸棒石结构的表征方法

用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观测凹凸棒石的形貌, 加速电压为 150kV, 束流为 20 $\mu$ A; 用 Nicolet 510P 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测定凹凸棒石的官能团。

用 Netzsch STA 449C 型差示扫描量热分析仪 (DSC) 测定储氢材料的放氢温度。保护气为流速 60mL/min 的高纯 Ar 气, 加热温度为 500 $^{\circ}$ C, 加热速率为 10 $^{\circ}$ C/min。用排水法放氢测试装置测定储氢材料在常压 400 $^{\circ}$ C 下的放氢量, 即为材料的储氢密度。

### 2.4 凹凸棒石影响藻生长的测试方法

利用无菌的 f/2 培养基培养藻, 光暗周期为 10:14h, 温度为 20 $^{\circ}$ C。将生长状态良好的藻液在无菌条件下混匀后接入新的培养基中, 加入凹凸棒石共同培养, 48h 后进行生物量和叶绿素 a 含量的测定。

蛋白质含量的测定采用考马斯亮蓝法。对于加凹凸棒石培养一定时间后的藻液, 以 10000r/min 离心分离 20min, 弃去上清液, 反复冻融破除细胞壁后再加入 pH 值为 6.98 的磷酸缓冲液提取 30~60min, 再取 1mL 提取液, 加 5ml 考马斯亮蓝试液, 在 5~20min 内于 595nm 处比色, 计算出蛋白质的含量。

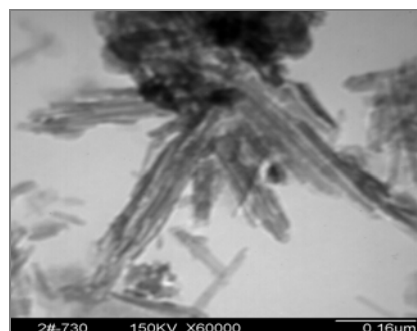
叶绿素 a 含量的测定采用丙酮提取法。将培养后的藻液在以 10000r/min 的转速离心分离 20min, 弃去上清液, 反复冻融裂解细胞后, 加入 90% 丙酮 5mL, 置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中浸提 20h, 期间振荡 2 次, 取出后, 置于漩涡振荡器上振荡 1min, 离心分离 15min, 分离得到上清液, 加 90% 丙酮定容至 5mL, 以 90% 丙酮为参比, 分别于 665nm 和 750nm 处比色, 再加几滴盐酸酸化, 分别于 665nm 和 750nm 处比色, 根据比色结果计算出叶绿素 a 的含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 凹凸棒石的形貌

图 1 为凹凸棒石原土以及经提纯、CTAB 改性后的 TEM 照片。由图 1 可见, 凹凸棒石原土呈针棒状, 有凹凸棒石针状晶体平行排列形成的束状集合体以及堆积而成的团簇, 还含有一些不规则形状的杂质; 凹凸棒石经提纯后, 部分束状集合体分散开来, 不规则形状的杂质减少; 经 CTAB 改性后, 凹凸棒石的束状

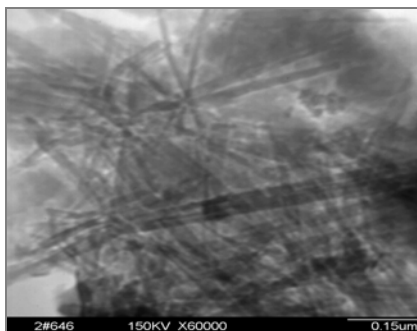
集合体分散开来, 呈现出大量纤细的针棒状、纤维状结构。



(a) 凹凸棒石原土



(b) 提纯凹凸棒石



(c) CTAB 改性凹凸棒石

Figure 1. TEM images of the raw, purified, and CTAB modified attapulgite

图 1. 凹凸棒石原土及经提纯和 CTAB 改性后的 TEM 照片

### 3.2 凹凸棒石的官能团

提纯凹凸棒石和 CTAB 改性凹凸棒石的 FTIR 图谱如图 2 所示。1680~1640 $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归于配位水和吸附水分子的弯曲振动, 1050~1020 $\text{cm}^{-1}$  又宽又强的吸收峰为 Si-O-Si 键的伸缩振动谱带<sup>[7, 8]</sup>。经过 CTAB 改性的凹凸棒石在 2924.4 $\text{cm}^{-1}$  处出现 -CH<sub>2</sub>- 的不对称伸缩振动吸收峰, 2852.2 $\text{cm}^{-1}$  出现 -CH<sub>2</sub>- 的对称伸缩振

动吸收峰, 这是 CTAB 的甲基和长链的烷基产生的, 表明改性凹凸棒石中有 CTAB 存在。

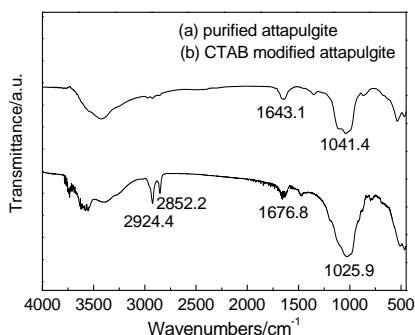


Figure 2. FTIR spectra of purified and CTAB modified attapulgite  
图 2. 提纯和 CTAB 改性凹凸棒石的 FTIR 谱图

### 3.3 凹凸棒石用量对藻生长的影响

CTAB 改性凹凸棒石用量对塔玛亚历山大藻和东海原甲藻蛋白质含量的影响如图 3 所示, 对叶绿素 a 含量的影响如图 4 所示。

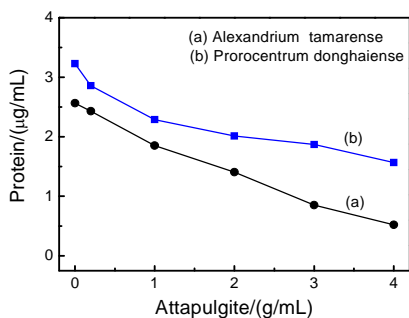


Figure 3. Effect of attapulgite dosage on protein content of algae  
图 3. 凹凸棒石用量对藻蛋白质含量的影响

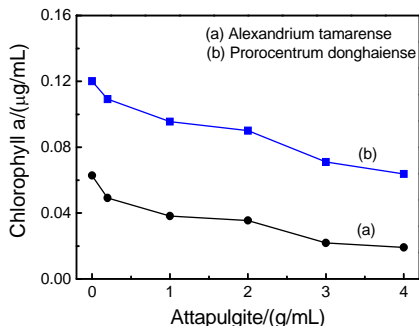


Figure 4. Effect of attapulgite dosage on chlorophyll a content of the algae  
图 4. 凹凸棒石用量对藻叶绿素 a 含量的影响

由图 3 和图 4 可见, 随着 CTAB 改性凹凸棒石用量的增大, 所培养塔玛亚历山大藻和东海原甲藻的蛋白质含量和叶绿素 a 含量都明显降低。CTAB 改性凹凸棒石能有效地抑制藻的生长。

## 4 结论

对凹凸棒石原土用自然沉降法进行提纯, 可除去其中的大部分石英。用 CTAB 改性可将凹凸棒石的束状集合体分散开来, 并使凹凸棒石表面呈现出有机物结构。经 CTAB 改性的凹凸棒石能有效地抑制塔玛亚历山大藻和东海原甲藻的生长, 随着凹凸棒石用量的增大, 藻的蛋白质和叶绿素 a 含量显著降低。

## References (参考文献)

- [1] Chao Yao, Jinchun Li, Yonghong Ding, et al. Organic Surface Modification of Nano-Attapulgite with Silane Coupling Reagent[J]. *Non-Metallic Mines*, 2007, 30(6): 1-3 (Ch).  
姚超, 李锦春, 丁永红, 等. 纳米凹凸棒石表面硅烷偶联剂改性研究[J]. *非金属矿*, 2007, 30(6): 1-3.
- [2] Ahmed K Helmy, Silvia G de Bussetti, Eladio A Ferreira. The Surface Energy of Palygorskite[J]. *Powder Technology*, 2007, 171(2): 126-131.
- [3] Yang Zhou, Shaohua He, Haiming Fan, et al. Research Progress for Adsorbing the Organic Pollutants in Water by Attapulgite[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2008, 19(2): 72-75 (Ch).  
周扬, 何少华, 樊海明, 等. 凹凸棒石吸附水中有机污染物研究进展[J]. *水资源与水工程学报*, 2008, 19(2): 72-75.
- [4] Jianhua Huang, Xingguo Wang, Qingzhe Jin, et al. Study on the Adsorption of Phenol on OTMAC-attapulgite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2005, 31(9): 61-64 (Ch).  
黄健花, 王兴国, 金青哲, 等. 超声波改性 OTMAC-凹凸棒土吸附苯酚[J]. *水处理技术*, 2005, 31(9): 61-64.
- [5] Yinghai Lv, Shixue Zhou, Dongqin Lv, et al. The Effect of Organic Modified Montmorillonite on Growth of the Redtide Algae[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009, 30(5): 30-33 (Ch).  
吕英海, 周仕学, 吕东琴, 等. 有机蒙脱石对赤潮藻生长的影响[J]. *矿产综合利用*, 2009, 30(5): 30-33.
- [6] Yinghai Lv, Shixue Zhou, Yuhong Zou, et al. The Effect of Micro-nano-particles on the Growth of Spirulina[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science)*, 2009, 28(2): 47-50 (Ch).  
吕英海, 周仕学, 邹玉红, 等. 微纳米颗粒对螺旋藻生长的影响[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(2): 47-50.
- [7] Ray L Frost, Oliver B Locos, Huada Ruan, et al. Near-infrared and Mid-infrared Spectroscopic Study of Sepiolites and Palygorskites [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 27(1): 1-13.
- [8] Jing Zhang, Shaodong Xie, Yuh-Shan Ho. Removal of Fluoride ions from Aqueous Solution Using Modified Attapulgite as Adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 218-222.