

高铁酸钾对微囊藻毒素的去除效果探讨

雷庆铎, 孟春芳, 申明召

(华北水利水电学院环境工程实验中心, 河南 郑州 450008)

摘要:研究高铁酸钾对微囊藻毒素(MC-LR)的去除效果,探讨不同反应影响因素(反应时间、 K_2FeO_4 质量浓度、温度和pH)对去除率的影响。结果表明, K_2FeO_4 能够有效地去除水中的MC-LR。 K_2FeO_4 对MC-LR的去除率与 K_2FeO_4 投加质量浓度、反应时间成正相关,其中 K_2FeO_4 质量浓度对去除效果的影响较为明显;反应温度对去除率的影响不显著;pH对去除率也有重要影响,当pH分别为2和10时去除率分别为94.51%和87.96%。正交试验的结果也进一步证明了不同反应影响因素对去除效果的影响显著程度。

关键词:高铁酸钾;微囊藻毒素;去除率

中图分类号:X131.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2009)05-0111-04

自20世纪90年代以来,淡水水体富营养化程度日益加剧,藻类水华频繁发生,这已成为国内外普遍关注的环境问题(Hallegre G M, 1993)。蓝藻中的微囊藻产生的微囊藻毒素(Microcystin, MC)为具有生物活性的七肽单环肝毒素,是目前发现的最强的肝脏肿瘤促进剂(朱光灿和吕锡武, 2003)。微囊藻毒素是蓝藻的微囊藻属及其他属中的某些种类或品系产生的次生代谢产物,由于这类蓝藻是产生淡水水华的主要生物,使得大量水体中有微囊藻毒素存在。这类毒素已发现60多种异构体,其中存在较多、毒性较大的是LR、YR、RR(徐立红等, 1997)。目前世界各国科学家分别采用不同方法在MC去除方面进行了大量的研究,但是这些方法均存在不同程度的缺陷(Rosso D & Stenstrom M K, 2005),迄今如何有效控制蓝藻水华污染和去除MC仍是摆在环境科学领域的一个难题。

高铁酸钾(K_2FeO_4)是铁的6价化合物,为暗红色有光泽的粉末状晶体,极易溶于水生成紫红色溶液,与高锰酸钾类似。干燥的 K_2FeO_4 晶体在80℃以上十分稳定,但在水溶液中极易分解,放出氧气,并析出具有高吸附活性的絮状氢氧化铁,具有氧化、絮凝、杀菌等多种功能,是一种很有前途的新型水处理剂。由于其杀灭水中的细菌和病毒时,不产生三氯甲烷、氯代酚等衍生物,而且可去除水中的部分有

机污染物和重金属离子,脱色除臭(曲久辉, 1997; 冀亚飞等, 1998),所以被誉为“绿色水处理剂”。

本文针对 K_2FeO_4 与微囊藻毒素(MC-LR)的作用过程,系统研究了反应影响因素(K_2FeO_4 质量浓度、反应时间、温度和pH)对去除效果的影响。采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计,优化了 K_2FeO_4 去除MC-LR的实验条件。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器:酶标仪(DR-200Bc);微囊藻毒素快速检测试剂盒(美国Beacon公司)。试剂:MC-LR纯品,相对分子质量995.2,分子式 $C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$,纯度 $\geq 98\%$;高铁酸钾(自制)纯度大于90%。

1.2 高铁酸钾的制备

在强碱性条件下通入氯气得到饱和的次氯酸钾溶液,加入硝酸铁氧化成 K_2FeO_4 ,反应结束后,过滤除去溶液中不溶的残渣,然后向溶液中投加氢氧化钾至饱和,在低温下使 K_2FeO_4 沉淀,抽滤并用有机溶剂洗涤,得到 K_2FeO_4 质量分数在95%以上的固体。

1.3 MC-LR水样的配制

取1支MC-LR纯品(含量0.5 mg),溶解于水,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,MC-LR含量为500 $\mu g/L$,作为贮备液。再从上述贮备液中吸取3 mL放入1 000 mL容量瓶中,用滤膜过滤过的池塘水(不含藻细胞,藻毒素含量低于0.1 $\mu g/L$)稀释至1 000 mL,该水样中微囊藻毒素(MC-LR)含量约为1.5 $\mu g/L$ 。

收稿日期:2008-10-02

基金项目:郑州市科技局科技攻关资助项目(064SGDN18195-1)。

作者简介:雷庆铎,1962年生,河南方城人,高级实验师,主要从事污染水域生物修复及微污染物检测。E-mail: leiqingduo@ncwu.edu.cn

1.4 实验方法

K_2FeO_4 溶液采用高浓度现配溶液,质量浓度为 2 g/L。 K_2FeO_4 的投加量依次为 0、5、10、20、30、40、50 mg/L;反应时间是 3、6、9、12、15 min;温度依次为 10、20、30、40、50℃;调节溶液 pH 为 2、4、6、8、10。利用亚硫酸钠(1 mol/L)作为终止剂终止反应,分析 K_2FeO_4 投加量、反应时间以及溶液初始 pH 和反应温度对去除效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 K_2FeO_4 投加量对去除效果的影响

在室温、不调节反应体系初始 pH 条件下,改变 K_2FeO_4 投加量,反应 30 min,考察 K_2FeO_4 投加量对 MC-LR 去除效果的影响,结果见图 1。

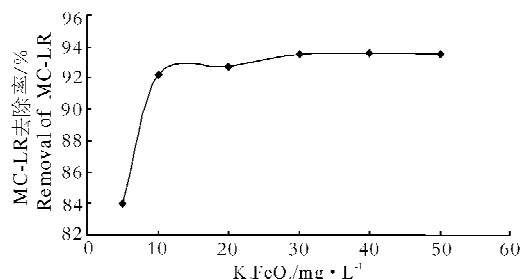


图1 K_2FeO_4 投加量对 MC-LR 去除率的影响

Fig.1 Effect on the removal of MC-LR by different concentration of K_2FeO_4

可以看出,在给定的实验条件下(室温,初始 pH 不变,反应时间 30 min), K_2FeO_4 对 MC-LR 具有很强的去除能力,并且随着 K_2FeO_4 投加量的增大,MC-LR 去除率升高。这主要是因为 K_2FeO_4 投加量过小时,不能很好地氧化去除体系中 MC-LR;增大投加量,氧化作用增强,同时其分解后最终产物 $Fe(OH)_3$ 的沉降物呈絮状,有较大的表面积和独特的表面化学特性,具有优良的吸附效能,且 $Fe(OH)_3$ 是在水处理过程中生成的,可起到对水中 MC-LR 的卷扫和共沉淀作用,从而提高了去除率,去除率高达 93.62%。但是 K_2FeO_4 投加量达到一定程度后去除效果趋于稳定。

2.2 反应时间对去除效果的影响

固定 K_2FeO_4 投加量为 10 mg/L, pH 为原水样中的初始 pH,在室温条件下,分别反应 3、6、9、12、15 min。测试 K_2FeO_4 在不同的反应时间下对水中 MC-LR 去除率,结果如图 2。

可以看出,10 min 内反应速度较快,3 min 时去除率为 82.89%,9 min 时去除率就增加到 93.66%,反应基本完全,再延长时间去除率没有明显的变化,

所以控制反应时间 10 ~ 15 min 为适宜。

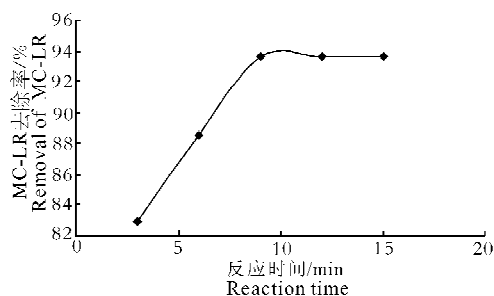


图2 反应时间对 MC-LR 去除率的影响

Fig.2 Effect on the removal of MC-LR by reaction time

2.3 温度对去除效果的影响

K_2FeO_4 投加量 10 mg/L,反应时间 10 min,改变反应温度,考察反应温度对 MC-LR 去除效果的影响,结果见图 3。

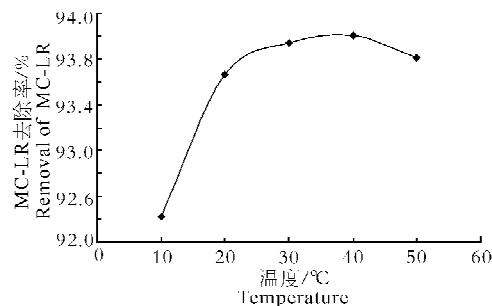


图3 温度对 MC-LR 去除率的影响

Fig.3 Effect on the removal of MC-LR by temperature

由图 3 可知,随着反应温度的升高,MC-LR 去除效果明显增强,在 40℃ 时 MC-LR 去除率为 93.81%;继续升高体系温度,当温度达到 50℃ 时,MC-LR 去除效果反而下降,其去除率为 93.61%。这主要是因为升高反应温度,增加了反应活化分子数,提高了体系 MC-LR 去除效果;当温度超过 40℃ 时, K_2FeO_4 分解加快,一部分尚未参与反应便已分解,导致去除效果减弱。实验证明,当反应温度在 40℃ 时,MC-LR 去除效果最佳。

2.4 pH 对去除效果的影响

K_2FeO_4 投加量 10 mg/L,反应时间为 10 min,考虑到实际应用的温度条件,不改变反应体系的温度,在室温下进行。考察体系初始 pH 对 MC-LR 去除效果的影响,结果见图 4。

从图 4 可以看出,在酸性条件下去除效果较好,在碱性条件下去除效果相对较差。这是因为在酸性条件下, K_2FeO_4 的氧化电位较高,氧化性比较强,对 MC-LR 的氧化效果明显。随着 pH 的升高,体系的酸性减弱, K_2FeO_4 的氧化电位也逐渐变低,因此对 MC-LR 的去除效果下降。但在中性条件下, K_2FeO_4

分解后产生的最终产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 呈絮状在水中大量存在, 是很好的絮凝剂, K_2FeO_4 氧化去除率的降低由 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝沉淀作用来补充, 故在中性条件下的去除率与在酸性条件的去除率相比没有太大的变化。继续升高反应体系 pH, 过强的碱性严重削弱了 K_2FeO_4 氧化效果, 致使 MC-LR 的去除率大幅度降低。

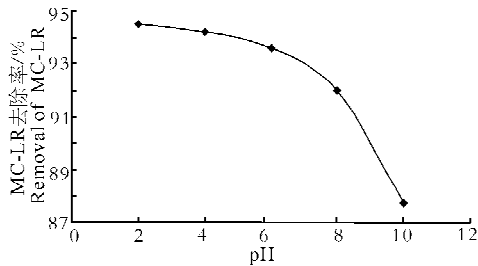


图 4 pH 对 MC-LR 去除率的影响

Fig. 4 Effect on the removal of MC-LR by pH

2.5 正交试验结果与分析

采用 $L_9(3^4)$ 正交试验, 4 因素分别为 K_2FeO_4 质量浓度、时间、温度、pH, 对应的 3 水平分别为 5、10、20 mg/L , 3、6、9 min, 10、20、40 $^{\circ}\text{C}$ 和 2、6、8。正交试验结果及分析见表 1、表 2。

表 1 正交试验结果和极差分析数据

Tab. 1 The results of orthogonal test and extreme difference analysis

试验号	A(K_2FeO_4 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	B(时间 / min)	C(温度 / $^{\circ}\text{C}$)	D(pH)	去除率 / %
1	5	3	10	2	92.13
2	5	6	20	6	91.42
3	5	9	40	8	90.86
4	10	3	20	8	92.35
5	10	6	40	2	94.26
6	10	9	10	6	94.18
7	20	3	40	6	94.26
8	20	6	10	8	93.65
9	20	9	20	2	94.96
I_j	274.41	278.74	279.96	281.35	
II_j	280.79	279.33	278.73	279.86	$T = 838.07$
III_j	282.87	280	279.38	276.86	
R_j	8.46	1.26	1.23	4.49	
S_j	12.9558	0.265	0.2524	3.4867	$S_T = 16.9599$

由表 1 的极差 R_j 数据分析可知, 各因素对 MC-LR 去除率的影响从大到小的顺序为 K_2FeO_4 质量浓度、pH、时间、温度。 $F_{0.95}(2, 4) = 6.94$, $F_{0.99}(2, 4) = 18.0$, 由表 2 中 F_j 值可知, K_2FeO_4 的质量浓度对

氧化降解 MC-LR 的作用高度显著, pH 作用显著。温度和时间变差平方和明显偏小, 作为误差列来处理, 故这 2 个因素在实际中以节约、方便的原则确定, 可取常温和 10 min。

表 2 正交试验的方差分析

Tab. 2 Variance analysis of orthogonal test

变差来源	S_j	自由度 f_j	$\bar{S}_j$	F_j	显著性
A(K_2FeO_4 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.95582	2	6.477911	50.08264	**
D(pH)	3.486689	2	1.743344	13.47831	*
误差	0.517378	4	0.129344		

3 讨论

K_2FeO_4 集氧化、絮凝功能于一体, 可以有效去除水体中的 MC-LR, 同时处理过程中不会产生二次污染。根据正交试验确定 K_2FeO_4 质量浓度对 MC-LR 去除率的影响最为显著, 随着 K_2FeO_4 投加量的增大, MC-LR 去除率随之升高。但是固体高铁酸盐成本较高, 一方面是因为制备反应产率低, 另一方面是因为工艺流程复杂, 如果不能降低高铁酸盐的成本将不能大规模使用其去除 MC-LR。此外, 不同的混合方案是否对高铁酸盐性能和 MC-LR 去除率有影响, 还有待进一步研究。

参考文献:

冀亚飞, 丁毅, 张雁秋. 1998. 高铁酸钾的制备及在水处理中的应用[J]. 现代化工, (3): 17-19.
曲久辉. 1997. 高铁酸盐的多功能水处理效果及其应用展望[J]. 中国给水排水, 13(3): 21-23.
徐立红, 张雨元, 陈国胜, 等. 1997. 微囊藻毒素对鱼蛋白磷酸酶抑制作用的研究[J]. 水生生物学报, 21(2): 185-186.
朱光灿, 吕锡武. 2003. 去除藻毒素的水处理技术研究进展[J]. 中国给水排水, 19(8): 36-39.
Hallegreiff G M. 1993. A review of harmful bloom and their apparent global increase[J]. Phycologia, 32(2): 79.
Rosso D, Stenstrom M K. 2005. Comparative economic analysis of the impacts of mean cell retention time and denitrification on aeration systems[J]. Water Res., 39: 3773-3780.

(责任编辑 杨春艳)

Efficiency of Microcystin-LR Removed by K_2FeO_4

LEI Qing-duo, MENG Chun-fang, SHEN Ming-zhao

(School of Environmental and Municipal Engineering, North China Institute of
Water Resources and Hydropower, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Focus on efficiency of microcystin-LR removed by K_2FeO_4 and discuss effect of affecting factors of reaction such as reaction time, concentration of K_2FeO_4 , temperature and pH value on removal efficiency. The result showed that K_2FeO_4 can effectively remove microcystin-LR. Efficiency of removal was direct proportion on concentrations of K_2FeO_4 and reaction time. And the concentration of K_2FeO_4 had an important effect on the efficiency of removal. Temperature could not affect efficiency of removal obviously. The pH value was one of the most important factors affecting the efficiency of removal. Efficiency of removal was 94.51% or 87.96% when pH value was 2 or 10. Perpendicular test results confirmed it.

Key words: K_2FeO_4 ; Microcystin-LR; Efficiency of removal