

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.06.008

## 混凝-活性炭吸附工艺去除水中甲氰菊酯农药

高俊敏<sup>1</sup>, 马 健<sup>1</sup>, 高 旭<sup>2</sup>, 郭劲松<sup>1</sup>, 何 琴<sup>1</sup>, 杨富莹<sup>1</sup>

(1.重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2.重庆水务集团股份有限公司, 重庆 400015)

**摘 要:**通过对含甲氰菊酯农药的模拟水样进行混凝-活性炭吸附处理, 分别考察了混凝剂种类、投加量、pH 等因素对混凝效果的影响以及木质粉末活性炭投加量、吸附时间、pH 等因素对吸附效果的影响。结果表明, 对水样作常规混凝处理时, 氯化铁的处理效果优于其他混凝剂, 当氯化铁的投加量为 20 mg/L, pH 为 8 时, 甲氰菊酯去除率可达 59.4%。对水样做活性炭吸附处理时, 适宜 pH 范围为 6~9, 木质粉末活性炭最佳投加量为 40 mg/L, 最佳吸附时间为 70 min, 在最优吸附条件下, 甲氰菊酯去除率可达 81.6%。在最优混凝吸附条件下, 氯化铁混凝协同木质粉末活性炭吸附去除甲氰菊酯的去除率均大于 90%, 对水中甲氰菊酯去除效果较好。

**关键词:**甲氰菊酯; 混凝; 木质粉末活性炭; 吸附

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)06-052-06

## Removal of fenpropathrin pesticides from water with coagulation-activated carbon adsorption process

GAO Junmin<sup>1</sup>, MA Jian<sup>1</sup>, GAO Xu<sup>2</sup>, GUO Jinsong<sup>1</sup>, HE Qin<sup>1</sup>, YANG Fuying<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400045, P.R.China; 2.Chongqing Water Group Co., Ltd.,

Chongqing 400015, P.R.China)

**Abstract:** By coagulation-activated carbon adsorption treatment of simulated water samples containing Fenpropathrin pesticide, effects on coagulation of coagulant species, dosage, pH and other factors, and wood powdered activated carbon dosage, adsorption time, pH and other factors affecting the adsorption effect are studied. The results show that when water samples are under routine coagulation treatment, the treatment effect of ferric chloride is better than other coagulants. The optimum dosage of ferric chloride is 20 mg/L, the optimal pH is 8, and the highest removal efficiency is up to 59.4%. When water samples are under activated carbon adsorption treatment, the optimal pH range is 6~9, the optimum dosage of wood powdered activated carbon is 40 mg/L, and the optimum adsorption time is 70 min. Under optimum adsorption conditions, fenpropathrin removal rate can reach 81.6%. Under the optimum coagulation adsorption conditions, efficiency to remove fenpropathrin by ferric chloride coagulation collaborating wood powder activated carbon adsorption is greater than 90%, which shows better removal of fenpropathrin.

**Key words:** fenpropathrin; coagulation; wood powdered activated carbon; adsorption

收稿日期: 2015-07-03

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAJ25B09)。

Supported by National Science and Technology Ministry(2012BAJ25B09).

作者简介: 高俊敏(1972-), 女, 重庆大学副教授, 博士, 主要从事水环境中有毒物质的监测、去除及风险评价研究,

(E-mail)gao-junmin@cqu.edu.cn。

农药在现代农业生产中已成为不可或缺的因素,它作为防治农作物病、虫、草害最快速、经济有效的手段在农业生产中得到了广泛的应用。农药的大量使用,不可避免地造成了农作物和环境中的农药残留。农药残留不仅严重污染了自然环境,而且会通过地表水、地下水等水源水和食物链的聚集作用危害人体健康<sup>[1-3]</sup>。

甲氰菊酯作为一种高效菊酯类杀虫杀螨剂,其杀虫谱极广。同时,甲氰菊酯是目前菊酯类农药中少有的对螨类有杀灭作用的品种<sup>[4]</sup>,因此在农业上被广泛使用。但是甲氰菊酯可通过地表径流、雨水冲刷、土壤淋溶等途径进入水体环境<sup>[5]</sup>。甲氰菊酯对高等动物的毒性中等,对鱼类等水生生物为高毒,并可在鱼体中蓄积,且常温下在底泥中的半衰期较长,从而对人类健康构成威胁<sup>[6]</sup>。近年来,关于甲氰菊酯农药残留危害到人类健康的事例日渐增多<sup>[7]</sup>。因此,去除环境中尤其是水环境的甲氰菊酯农药是个亟待解决的问题。目前,利用化学氧化法<sup>[8]</sup>、混凝法、生物降解法<sup>[9]</sup>去除水中甲氰菊酯等拟除虫菊酯农药的研究较多,但是关于混凝和活性炭吸附联用法去除甲氰菊酯的研究相对较少。

笔者通过研究混凝-活性炭吸附工艺对水中甲氰菊酯的去除效果,寻求适合处理含甲氰菊酯水样的混凝剂、木质粉末活性炭的投加运行参数,为突发甲氰菊酯污染的水源水和受甲氰菊酯污染的地表水处理工艺提供可靠的数据支持和理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

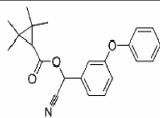
标准物质与试剂:甲氰菊酯标准农药(正己烷)来自北京奥科科技有限公司;聚合氯化铝(PAC)、氯化铁、硫酸铝、聚合硫酸铁(PFS)、盐酸和氢氧化钠均为分析纯;正己烷(色谱纯)、乙醚(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、无水硫酸钠(优级纯)、Cleanert Florisil 弗罗里硅土萃取柱(1 g, 6 mL)来自天津博纳艾杰尔科技有限公司;木质粉末活性炭(自制)。

仪器与设备:安捷伦 7820A 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)、六联搅拌机(武汉市梅宇仪器有限公司)、旋转真空蒸发仪(巩义市英峪高科仪器厂)、氮气吹脱仪(杭州奥盛仪器有限公司)。

### 1.2 研究对象性质和实验原水水质

甲氰菊酯基本物化特性如表 1 所示。为保证实验原水水质稳定,使前后实验结果具有可比性,本实验原水采用自配水,即向去离子水中加入适量甲氰菊酯农药,配成一定质量浓度的水样用于实验研究。

表 1 甲氰菊酯基本物化特性  
Table 1 The physical and chemical characteristics of fenpropathrin

名称	结构式	分子式	相对分子量	相对密度
甲氰菊		C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	349.167 79	d <sub>25</sub> 1.153(纯品)

### 1.3 甲氰菊酯农药的测定

在国内外报道中,甲氰菊酯的检测以气相色谱法为主,用液相色谱测定甲氰菊酯的研究也比较多<sup>[10]</sup>。在本研究中,甲氰菊酯农药的测定方法参考文献<sup>[5]</sup>,采用液液萃取-气相色谱法进行测定。气相色谱条件:安捷伦 7820A 气相色谱仪配电子捕获检测器( $\mu$ -ECD);HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m,5%苯基二甲基聚硅氧烷柱);进样口温度为 225  $^{\circ}$ C,检测器温度为 300  $^{\circ}$ C。柱箱升温程序:初始 100  $^{\circ}$ C,10  $^{\circ}$ C/min 升温至 230  $^{\circ}$ C 保持 5 min,再以 2  $^{\circ}$ C/min 升温至 280  $^{\circ}$ C,保持 7 min;载气为高纯 N<sub>2</sub>( $\geq$ 99.999%),载气流速 3.8 mL/min;不分流进样。尾吹气流量 60 mL/min;进样体积为 2  $\mu$ L。甲氰菊酯农药采用外标法定量,采用自动进样器进样,进样量为 2  $\mu$ L,利用 Chemstations 色谱工作站进行积分。

### 1.4 质量控制

通过配制标准溶液建立测定甲氰菊酯农药的标准曲线,以进样质量浓度( $\mu$ g/mL)为横坐标,以峰面积为纵坐标作图,甲氰菊酯农药的标准曲线拟合度  $R^2=0.998$ ,线性相关性很好,满足检测要求。

对空白水样进行的加标回收率实验结果表明,回收率为 86.3%~105.9%,相对标准偏差(RSD, $n=6$ )小于 10%,满足实验要求。

## 1.5 实验方法

1) 常规混凝实验: 混凝实验在六联搅拌机上进行。选用的混凝剂为聚合氯化铝、氯化铁、硫酸铝、聚合硫酸铁。取 1 L 水样(甲氰菊酯质量浓度为 1 000 ng/L), 调节水样 pH 至确定的 pH(除投加聚合硫酸铁时水样的 pH 为 9.0 外, 其余均为 7.0), 分别向水样投加不等量的混凝剂进行搅拌。设置的混凝条件为: 先以 230 r/min 转速搅拌 30 s, 再以 180 r/min 转速搅拌 2 min, 最后以 80 r/min 转速搅拌 10 min。搅拌完毕后, 静置沉淀 30 min, 取上清液 500 mL 测定甲氰菊酯含量。先通过比较不同混凝剂的处理效果和投加量, 选择最佳混凝剂及用量。然后在所选定混凝剂的最佳投加量下, 将水样调节至不同的 pH, 混凝沉淀后, 取上清液测定甲氰菊酯浓度, 观察 pH 对混凝效果的影响, 确定最佳 pH。

2) 活性炭吸附实验: 选用活性炭为自制的木质粉末活性炭, 活性炭经蒸馏水浸泡 24 h, 再用去离子水洗至 pH 保持不变, 使用前在 105 °C 条件下烘干 2 h 以上, 于干燥器内冷却至常温备用。活性炭吸附实验设置的搅拌条件为 50 r/min 的转速搅拌。

## 2 结果与分析

### 2.1 常规混凝实验

#### 2.1.1 最佳混凝剂的选择

在 6 份 1 L 水样中分别投加 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg 的混凝剂, 研究混凝剂投加量对甲氰菊酯去除率的影响, 实验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 氯化铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铁对甲氰菊酯去除率的变化趋势基本一致, 均是随混凝剂投加量的增大, 去除率逐渐增大, 达到最大值后趋于稳定。随混凝剂投加量的增大, 硫酸铝对甲氰菊酯去除率呈现先逐渐增大后减小的趋势, 原因可能如下: 分散在水中的胶体颗粒带有一定的电荷, 它们之间的电斥是胶体稳定的主要因素; 胶粒表面的电荷值常用电动电位  $\zeta$  来表示, 又被称为 Zeta 电位, Zeta 电位的高低决定了胶体颗粒之间的斥力大小和影响范围; 一般在天然水中胶体颗粒的 Zeta 电位在 -30 mV 以上, 当电位升到 -15 mV 左右时可以得到较好的絮凝效果<sup>[11-12]</sup>, 当添加量超过最佳添加量时, 可能使 Zeta 电位超过了一 15 mV, 从而导致了甲氰菊酯去除率下降的现象。

这 4 种混凝剂中, 氯化铁对甲氰菊酯的去除率最大, 当投加量为 20 mg/L 时, 甲氰菊酯去除率达到最大值 56.6%; 硫酸铝的去除效果次之, 当硫酸铝的投加量为 15 mg/L 时, 甲氰菊酯的去除率达到最大值, 为 54.024%; 聚合氯化铝和聚合硫酸铁对甲氰菊酯的混凝去除效果相对较差。因此选定氯化铁为最佳混凝剂, 最佳投加量为 20 mg/L。

#### 2.1.2 氯化铁作用的最佳 pH

原水的 pH 值会影响混凝剂在水中的水解情况, 从而可能会对混凝效果产生影响。本研究取 6 份水样各 1 L, 氯化铁的投加量均为 20 mg, 分别在 pH 为 5, 6, 7, 8, 9, 10 时进行混凝实验, 研究氯化铁对甲氰菊酯的去除效果。实验结果如图 2 所示。

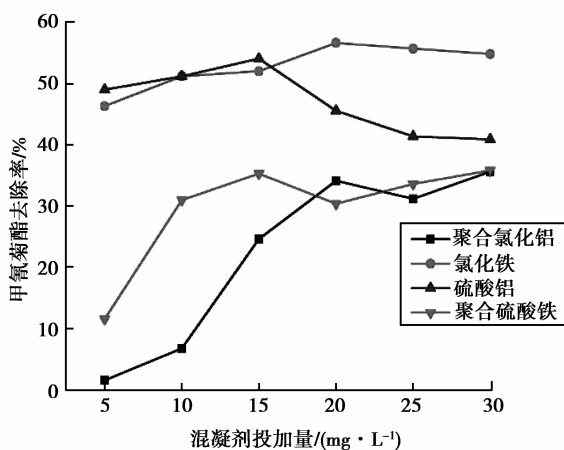


图 1 不同混凝剂对甲氰菊酯的去除效果  
Fig.1 The removal of fenpropathrin by different coagulants

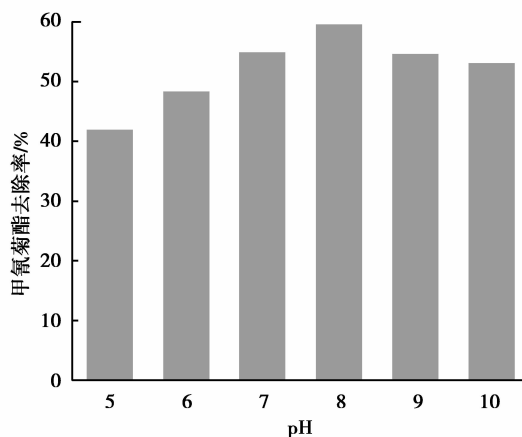


图 2 pH 对氯化铁混凝去除甲氰菊酯的影响  
Fig.2 Effect of pH on removal of fenpropathrin by ferric chloride coagulation

通过图2可以看出,在水样pH为5~10时,随pH增大,氯化铁对甲氰菊酯去除率先逐渐变大后变小,当pH=8时去除率达到最大值,此时去除效果最好。这符合一般的混凝理论:在pH为7.0~9.0这一最优絮凝沉降区内,既能充分发挥络合阳离子的压缩双电层和吸附电中和作用,又能发挥络合阴离子的吸附架桥作用<sup>[13]</sup>,因而此时氯化铁对甲氰菊酯有较高的去除率。本实验选定氯化铁混凝去除甲氰菊酯的最佳pH为8,此时甲氰菊酯的平均去除率为59.4%。

## 2.2 活性炭吸附实验

### 2.2.1 活性炭吸附最佳pH

取6份甲氰菊酯浓度为1 μg/L的水样各1 L,调节pH分别为4,5,6,7,8,9,向水样中投加30 mg活性炭,以50 r/min转速搅拌,持续时间均为50 min,搅拌完毕后,静置10 min,取上清液500 mL测定甲氰菊酯含量。实验结果如图3所示。

从图3可以看出,在pH为7时的去除率最高,为71.8%;pH为4时的去除率最低,为55.4%。总体来看,在pH为6~9时,木质粉末活性炭对于甲氰菊酯均有较好的吸附去除效果。甲氰菊酯在中性略偏碱性环境下更容易被活性炭吸附,原因可能是在此条件下,甲氰菊酯在溶液中以分子态形式存在,更有利于活性炭的吸附。考虑到氯化铁混凝作用的最佳pH为8,所以选定活性炭吸附去除甲氰菊酯的最佳pH为8。

### 2.2.2 活性炭吸附最佳投加量

配制8份甲氰菊酯浓度为1 000 ng/L的1 L水样,调节pH为8,并向这8份水样分别投加10,20,30,40,50,60,70,80 mg活性炭,以50 r/min转速搅拌,持续时间均为50 min,搅拌完毕后,静置10 min,取上清液500 mL测定甲氰菊酯含量。实验结果如图4所示。

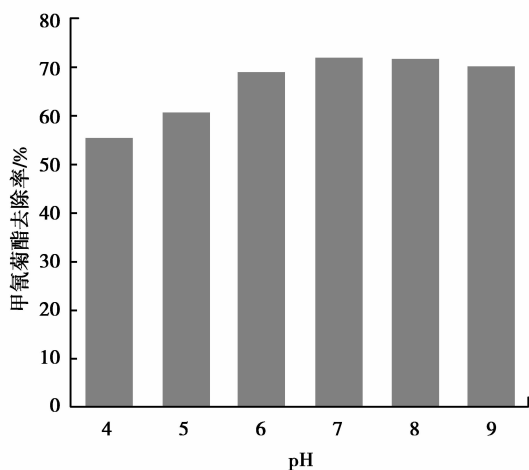


图3 pH对木质粉末活性炭吸附去除甲氰菊酯的影响

Fig.3 Effect of pH on fenpropathrin removal by activated carbon adsorption

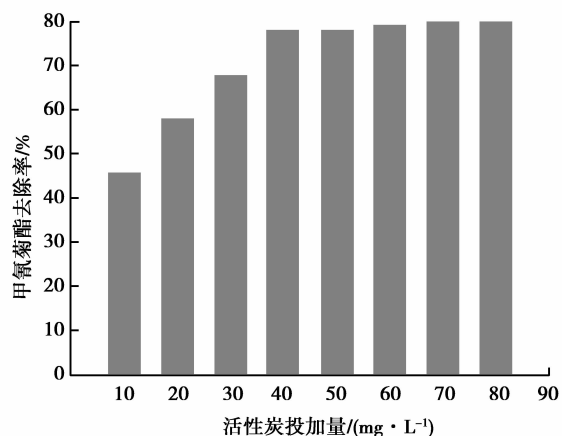


图4 活性炭投加量对木质粉末活性炭吸附去除

甲氰菊酯的影响

Fig.4 Effect of active carbon dosage on removal of fenpropathrin by activated carbon adsorption

从图4可以看出,最初甲氰菊酯的去除率随着活性炭投加量的增加而增加,但当活性炭的投加量达到40 mg/L以后,吸附效果趋于稳定,随活性炭投加量的增加甲氰菊酯的去除率增长不明显。这可能是由于吸附剂投加量增大到一定程度后,过量吸附剂不能被充分利用,产生空余吸附位,使得每单位吸附剂中吸附质的量逐渐降低。考虑到成本问题,选定40 mg/L为活性炭吸附去除甲氰菊酯的最佳投加量。

### 2.2.3 活性炭最佳吸附时间

配制8份甲氰菊酯浓度为1 000 ng/L的1 L水样,调节pH为8,均投加活性炭40 mg,以50 r/min转速搅拌,持续时间分别为10,20,30,40,50,60,70,80 min,搅拌完毕后,静置10 min,取上清液500 mL,测定甲氰菊酯含量,实验结果如图5所示。

从图5可以看出,在吸附初始阶段由于吸附量急剧上升,活性炭去除甲氰菊酯速率较快,这可能是由吸附剂与吸附质间的范德华引力造成的,表明此吸附过程是快速的物理吸附占主导的过程<sup>[14]</sup>。吸附40 min

后,吸附量上升减缓,活性炭去除甲氰菊酯速率减慢,这是因为吸附剂上的活性位置被充分利用或由表面吸附引起的,属于化学吸附占主导的吸附过程<sup>[15]</sup>。吸附在 60 min 后达到饱和,之后伴有微弱解析,并趋于平衡。所以活性炭吸附去除甲氰菊酯的最佳搅拌时间为 60 min,去除率为 81.6%。因为搅拌之后需要静置 10 min,因此活性炭吸附去除甲氰菊酯的最佳吸附时间为 70 min。

#### 2.2.4 活性炭吸附特性实验

木质粉末活性炭使用前在 105 °C 条件下烘干 2 h 以上。配制不同质量浓度(250~30 000 ng/L)的 1 L 甲氰菊酯水样于烧杯中,每个烧杯中加入 40 mg 木质粉末活性炭,调节水样 pH 至 8,温度(25±0.5)°C,以 50 r/min 速率搅拌水样 60 min,搅拌完毕后,静置沉淀 10 min,取上清液 500 mL 测定甲氰菊酯含量。

分别采用式(1)、式(2)两种模型拟合活性炭吸附甲氰菊酯的吸附等温线。

$$\text{Freundlich 公式: } \log q = 1/n \times \log C_e + 1/n \times \log K, \quad (1)$$

$$\text{Langmuir 公式: } 1/q = 1/q_m \times [1/(b \times C_e) + 1]. \quad (2)$$

式中: $q$  为单位质量的活性炭所吸附的吸附质的量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $C_e$  为吸附质的平衡质量浓度,  $\text{ng/L}$ ;  $q_m$  为饱和吸附容量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $K, b$  为常数。所测的吸附等温线如图 6 所示。

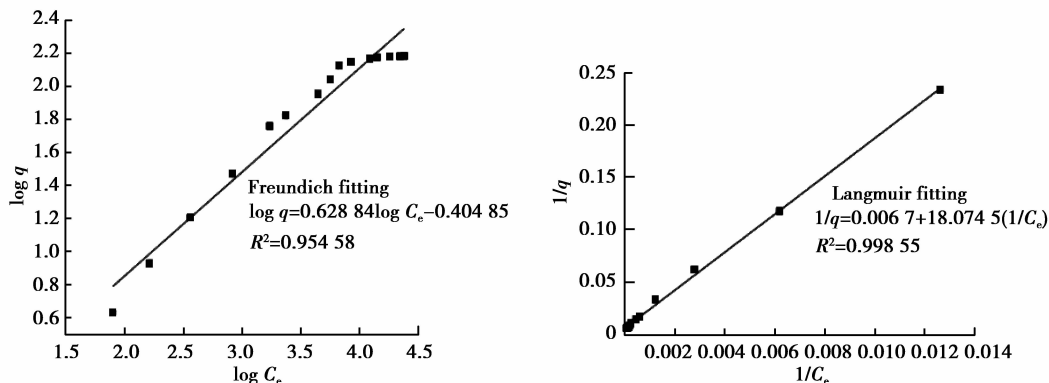


图 6 活性炭吸附甲氰菊酯的等温吸附曲线

Fig.6 The isothermal adsorption curve of fenpropathrin by activated carbon adsorption

由图 6 可见, Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线模型均能够较好地描述活性炭对甲氰菊酯的吸附过程,拟合方程的相关系数均在 0.95 以上,说明该吸附过程属于单层吸附和多层吸附同时发生的吸附行为。从图 6 可以看出, Langmuir 模型与 Freundlich 模型的拟合曲线走向是有差别的,当平衡浓度超过某一数值后, Freundlich 模型的吸附容量基本保持不变,即认为已经达到了吸附平衡。而 Langmuir 模型的吸附容量在该实验浓度范围内始终随平衡浓度的增加而增加。当甲氰菊酯的平衡浓度较高,吸附容量较大时, Freundlich 模型的拟合曲线与试验数据点偏差较大<sup>[16]</sup>。Langmuir 模型是通过一些假设条件而推导出来的吸附公式,较适用于低浓度条件下。而 Freundlich 吸附等温式则考虑了不均匀表面的情况,尤其是在适中浓度时能够更好地符合。可能因为本试验甲氰菊酯浓度较低,所以更符合 Langmuir 模型。因此, Langmuir 模型可以较好地描述甲氰菊酯在活性炭上的吸附等温过程。

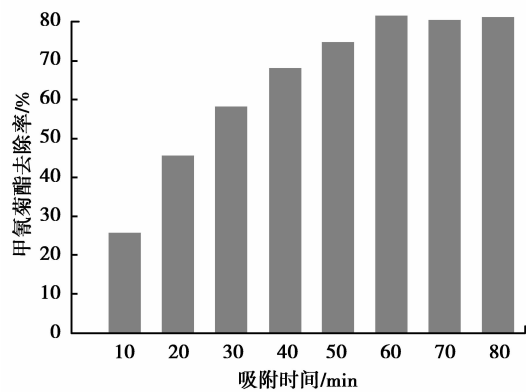


图 5 吸附时间对活性炭吸附去除甲氰菊酯的影响

Fig.5 Effect of adsorption time on removal of fenpropathrin by activated carbon adsorption

### 2.3 氯化铁混凝协同粉末活性炭吸附去除甲氰菊酯

配制6份1L的含甲氰菊酯农药质量浓度为1000 ng/L的水样,均分别应用最优的混凝和活性炭吸附条件。水样经氯化铁混凝活性炭吸附后,取上清液500 mL测定水样中剩余甲氰菊酯浓度,结果如图7所示。

从图7可以看出,采用前面实验确定的混凝和活性炭吸附去除甲氰菊酯的最佳工艺参数,应用最优的混凝和活性炭吸附条件,甲氰菊酯的去除率均在90%以上,处理效果良好。因此将该技术应用到受甲氰菊酯污染的地表饮用水源水处理时具有较高的可行性和实用性。

## 3 结论

笔者研究了混凝-木质粉末活性炭联用工艺去除水中甲氰菊酯农药的有效性。仅对水样做常规混凝工艺处理时,甲氰菊酯的去除效果有限,4种混凝剂聚合氯化铝、氯化铁、硫酸铝、聚合硫酸铁对甲氰菊酯的最高去除率分别为35.6%、56.67%、54.1%、35.8%,混凝剂氯化铁的混凝效果优于其他3种混凝剂,氯化铁的最佳投加量为20 mg/L,最佳pH为8。木质粉末活性炭对水中甲氰菊酯有较好的去除效果,活性炭吸附去除甲氰菊酯的适宜pH范围为6~9,最佳活性炭投加量为40 mg/L,最佳吸附时间为70 min,在最优吸附条件下,木质粉末活性炭对甲氰菊酯的去除率可达81.6%。在最优的混凝-活性炭吸附条件下处理,甲氰菊酯去除率均在90%以上。因此,该混凝-木质粉末活性炭联用工艺可以为突发甲氰菊酯污染的水源水和受甲氰菊酯污染的地表水的处理工艺提供可靠的数据支持和理论参考。

### 参考文献:

- [1] 张征,李今,梁威,等. 拟除虫菊酯杀虫剂对水生态系统的毒性作用[J]. 长江流域资源与环境,2006,15(1):125-129.  
ZHANG Zheng, LI Jin, LIANG Wei, et al. Toxic effects of pyrethroid pesticide on water ecosystem[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2006, 15(1): 125-129. (in Chinese)
- [2] Weston D P, Lydy M J. Urban and agricultural sources of pyrethroid insecticides to the Sacramento-San Joaquin delta of California[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(5): 1833-1840.
- [3] Feo M L, Eljarrat E, Barcelo D. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(7): 692-705.
- [4] 薛斌,谭志诚,陆世维,等. 甲氰菊酯的热容及热力学性质的研究[J]. 化学学报,1999,57(8):881-886.  
XUE Bin, TAN Zhicheng, LU Shiwei, et al. Heat capacities and thermodynamic properties of Fenprothrin[J]. Acta Chimica Sinica, 1999, 57(8): 881-886. (in Chinese)
- [5] 龚得春. 梁滩河流域拟除虫菊酯农药多介质残留和环境行为研究[D]. 重庆:重庆大学,2013.  
GONG Dechun. Pyrethroids pesticides residues and their behavior in a multimedium environment of Liangtan River Basin[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013. (in Chinese)
- [6] 赵华,李康,徐浩,等. 甲氰菊酯农药环境行为研究[J]. 浙江农业学报,2004,16(5):299-304.  
ZHAO Hua, LI Kang, XU Hao, et al. Study on environment behavior of fenprothrin [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2004, 16(5): 299-304. (in Chinese)
- [7] 吴声敢,王强,赵学平,等. 毒死蜱和甲氰菊酯对家蚕毒性与安全评价研究[J]. 农药科学与管理,2003,24(9):11-14.  
WU Shenggan, WANG Qiang, ZHAO Xueping, et al. Study on toxicity and safety evaluation of chlorpyrifos and fenprothrin to silkworm (bombyx mori L.) [J]. Pesticide Science and Administration, 2003, 24(9): 11-14. (in Chinese)
- [8] 徐慧,蒋栋磊,张银志,等. 臭氧降解8种蔬菜中农药残留研究[J]. 食品工业科技,2012,33(22):75-77.  
XU Hui, JIANG Donglei, ZHANG Yinzi, et al. Study on degradation of pesticide residues in eight kinds of vegetables by ozone [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(22): 75-77. (in Chinese)

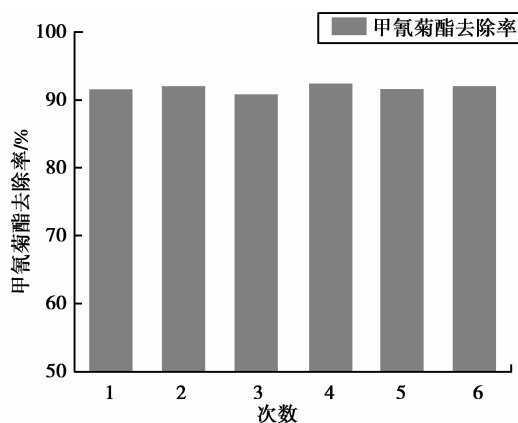


图7 氯化铁混凝协同粉末活性炭吸附对甲氰菊酯的去除率

Fig.7 Removal rate of fenprothrin by ferric chloride coagulation-activated carbon adsorption