

正交相氧化钼的制备及除藻效果研究

谷娜^{1,2}, 赵扩林^{2,3}, 高金龙^{2,3}, 贾云婷^{2,3}, 王奎涛^{2,3*}

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省药用分子化学重点实验室, 河北石家庄 050018; 3. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 采用水热法制备了正交相氧化钼, 并研究了其除去铜绿微囊藻的性能。通过 XRD、IR、TEM 等对正交相氧化钼进行表征; 通过检测叶绿素 a 质量浓度、可溶性蛋白质质量浓度和钾离子的释放率探究除藻效果。结果表明, 合成的 α - MoO_3 结晶中没有杂质, 且其形貌较为规则, 具有良好的晶格结构。通过考察不同质量浓度和不同时间下 α - MoO_3 对铜绿微囊藻的去除性能发现, 2.0 g/L 的 α - MoO_3 在作用 60 min 时去除率即可达到 80% 以上。在除藻过程中, α - MoO_3 未对藻细胞结构造成破坏, 从而避免了藻细胞中微囊藻毒素的释放。

关键词: 氧化钼; 铜绿微囊藻; 水热法; 水华治理

中图分类号: TB32; X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.036

Preparation of orthogonal phase molybdenum oxide and its effect in removing algae

GU Na^{1,2}, ZHAO Kuo-lin^{2,3}, GAO Jin-long^{2,3}, JIA Yun-ting^{2,3}, WANG Kui-tao^{2,3*}

(1. School of Sciences, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Provincial Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug, Shijiazhuang 050018, China; 3. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Orthogonal phase molybdenum oxide is prepared through hydrothermal method and its performance for removing microcystis aeruginosa is studied. The material sample is characterized by XRD, IR and TEM, and its algae removal effect is explored through checking the mass concentration of chlorophyll a, total mass concentration of soluble proteins and release rate of potassium ion. The results show that α - MoO_3 prepared by hydrothermal method has good lattice structure, no impurities and regular morphology. The removal rate of microcystis aeruginosa by orthogonal phase α - MoO_3 is investigated at different concentrations and at different time. It is found that the removal rate can exceed 80% after it has been treated by 2.0 g·L⁻¹ α - MoO_3 for 60 min. Moreover, in the process of algae removal, α - MoO_3 does not destroy the structure of algae cells, thus avoiding the release of microcystis from algae cells.

Key words: molybdenum oxide; microcystis aeruginosa; hydrothermal method; water bloom control

目前,我国许多湖泊和水库发生了广泛的富营养化,有害藻类对公共卫生、渔业和生态系统的影响越来越严重,引起人们极大地关注^[1-2]。富营养化是由于藻类的大量繁殖引起的,而蓝藻是引起水华爆发的主要藻种^[3]。水华发生时会导致水体颜色和气味产生变化,溶氧量降低,鱼类大规模死亡,同时微囊藻毒素的释放对水生生物和人类健康产生危害^[4]。因此,研究水体藻类控制技术是我国乃至世界急需解决的重要问题。

近年来,氧化钼作为一种 n 型半导体环保材料引起人们的广泛关注^[5]。由于其特殊的结构以及高效、无毒、低廉的特点,在污水处理、有机物降解以及太阳能电池等方面都有着巨大的应用价值^[6-9]。 MoO_3 主要存在正交相、六方相和单斜相 3 种不同晶相,有着不同的晶体结构。正交相 α - MoO_3 是一种典型的层状结构材料,每层由沿 [001] 和 [100] 方向

通过共享 [MoO₆] 八面体顶角形成的 2 个子层组成,并且另外 2 个子层通过沿 [001] 方向共享八面体的边缘而堆叠在一起^[10-12]。Wu 等^[13] 最近发现, α - MoO_3 纳米片阵列对 Pb⁺ 具有优异的吸附能力,可以使 Pb⁺ 的质量浓度从 20 mg/L 降到 3 $\mu\text{g/L}$ 。Zhou 等^[14] 同时发现,在废水处理试验中当 α - MoO_3 纳米带变得更薄时对废水的吸附效率大大提高。笔者通过水热法制备了 α - MoO_3 材料,借助 XRD、IR、TEM 等分析手段对材料进行表征,并研究了 α - MoO_3 对淡水水体中蓝藻水华的主要生物—铜绿微囊藻的除藻效果。

1 材料、仪器与试剂

1.1 材料

铜绿微囊藻:购自中科院水生生物研究所,编号为 FACHB-942。

收稿日期:2019-01-30;修回日期:2019-03-11

基金项目:河北省自然科学基金(B2016208054)

作者简介:谷娜(1981-),女,博士,副教授,主要从事水环境污染功能材料研究,824359149@qq.com;王奎涛(1962-),男,本科,教授,主要从事化工工艺、药物制剂领域的研究,通讯联系人,3069186954@qq.com。

1.2 仪器及试剂

仪器: X 射线衍射仪, SmarLab 9kw 型, 日本 Rigaku 公司生产; 傅里叶红外光谱仪, FTS-65A1896 型, 美国 Bio-Rad 公司生产; 透射电子显微镜, JEM-2100 型, 日本 JEOL 公司生产; 紫外-可见分光光度计, TU-1810PC 型, 北京普析通用仪器有限公司生产; 原子吸收分光光度计, M6, 热电公司生产。

试剂: 钼酸铵、考马斯亮蓝、硝酸、无水乙醇。

2 实验方法

2.1 α -MoO₃ 的制备

在室温下, 称取 1.412 4 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶于 20 mL 去离子水中, 并磁力搅拌 30 min 制成悬浮溶液, 向溶液中缓慢加入 4 mol/L 的硝酸溶液, 边滴加边搅拌, 调节溶液的 pH 为 0, 即得所需的前驱液。再将前驱液放入容积为 100 mL 的水热反应釜中, 密封。将反应釜放入电热恒温鼓风干燥箱中, 设置水热反应温度为 200℃, 反应时间为 24 h。反应结束后, 取出釜中的产物, 通过离心收集沉淀, 依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 将样品在 60℃ 下干燥 5 h 可得最终产物。

2.2 铜绿微囊藻的培养

铜绿微囊藻 FACHB-942 购自中科院水生生物研究所, 藻细胞用 BG-11 培养基在人工气候箱中培养, 温度控制在 (25±1)℃, 光照强度为 1 000 Lx, 光暗周期 (12 h/12 h)^[15-16]。所用仪器和配制的液体培养基经过 120℃ 灭菌。

2.3 除藻效果及细胞完整性检验

当铜绿微囊藻生长到对数期时 (通常在接种后 10 d), 离心收取藻细胞, 弃去上清液, 用去离子水配制成一定浓度的藻悬液。取 100 mL 藻悬液加入到 250 mL 锥形瓶中, 加入一定量的二维 α -MoO₃, 搅拌一定时间, 静止 1 h 后, 取样, 按照 Jensen 等^[17] 所述

的方法测其叶绿素 a 的浓度。叶绿素 a 的去除率为:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中: η 为叶绿素 a 的去除率; C_0 和 C 分别为实验前和实验后样品的叶绿素 a 浓度。

按照 Bradford 等^[18] 的方法测定可溶性蛋白浓度, 可溶性蛋白浓度是检测藻细胞生理代谢功能的一个重要指标。通过原子吸收光谱在 766.5 nm 下检测 K⁺ 浓度, 用以验证藻细胞的完整性。在对照试验中, 将铜绿微囊藻细胞在沸水中加热 10 min 以完全破坏细胞膜, 然后测量藻细胞中的最大 K⁺ 浓度^[19-20]。计算释放的 K⁺ 的速率:

$$\% K^+ \text{ release} = [(C_t - C_0)/(C_m - C_0)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_m 为对照试验中的最大 K⁺ 浓度; C_t 为接触时间 t 时的 K⁺ 浓度; C_0 为没有铜绿微囊藻细胞的培养物中的 K⁺ 浓度。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

实验所制 α -MoO₃ 的 XRD 谱图如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可以看出, α -MoO₃ 的主要衍射峰出现在 12.8°、25.7° 和 39.0°, 这与 α -MoO₃ (ICDD No: 35-0609) 的 (020)、(040) 和 (060) 晶面一致。此外, XRD 图谱衍射峰尖锐, 没有其他杂峰存在, 说明样品很好地结晶且没有杂质存在。 α -MoO₃ 的傅里叶变换红外光谱图如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可以看出, 在 988 cm⁻¹ 处是端氧对称伸缩振动 (Mo=O) 吸收峰, 877 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 2 个相连的 [MoO₆] 八面体共用氧原子引起的, 对应桥连氧 Mo—O—Mo 的不对称伸缩振动, 在 594 cm⁻¹ 处为桥连氧的对称伸缩振动 (OMo₃) 吸收峰, 即由 3 个 [MoO₆] 八面体的边共享氧原子引起。

(上接第 163 页)

- [15] Yuan X, Fan S, Choi S W, *et al.* Potassium catalyst recovery process and performance evaluation of the recovered catalyst in the K₂CO₃-catalyzed steam gasification system [J]. *Appl Energy*, 2017, 195: 850-860.
- [16] Yuan X, Zhao L, Namkung H, *et al.* Lab-scale investigations on catalyst recovery of gasified residue collected from the potassium-catalyzed steam gasification process [J]. *Fuel Process Technol*, 2016, 141: 44-53.
- [17] Kim Y K, Park J I, Jung D, *et al.* Low-temperature catalytic conversion of lignite: 2. Recovery and reuse of potassium carbonate suppor-

ted on perovskite oxide in steam gasification [J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(1): 194-201.

- [18] Wang Y, Wang Z, Huang J, *et al.* Investigation into the characteristics of Na₂CO₃-catalyzed steam gasification for a high-aluminum coal char [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 131(2): 1213-1220.
- [19] Wang Y, Wang Z, Huang J, *et al.* Catalytic gasification activity of Na₂CO₃ and comparison with K₂CO₃ for a high-aluminum coal char [J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(10): 6988-6998.
- [20] Wu S, Huang S, Wu Y, *et al.* Characteristics and catalytic actions of inorganic constituents from entrained-flow coal gasification slag [J]. *J Energy Inst*, 2015, 88(1): 93-103. ■

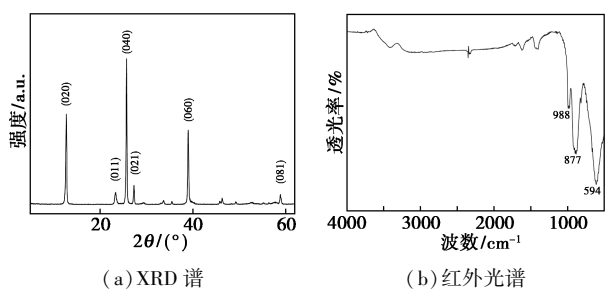


图 1 $\alpha\text{-MoO}_3$ XRD 和红外光谱

为了进一步分析 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的结构,通过 TEM 对 $\alpha\text{-MoO}_3$ 材料形貌进行了研究,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,实验所得 $\alpha\text{-MoO}_3$ 为块状结构,形状较为规则,尺寸约为 $1\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$,且 TEM 图像进一步揭示了 $\alpha\text{-MoO}_3$ 具有良好的晶格,间距为 $0.39\ \text{nm}$,与正交相 $\alpha\text{-MoO}_3(100)$ 晶面所对应。

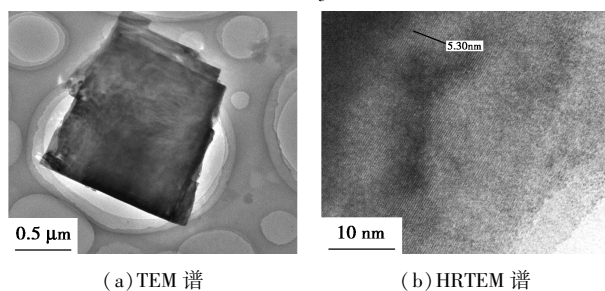


图 2 $\alpha\text{-MoO}_3$ TEM 图

3.2 铜绿微囊藻的去除

叶绿素 a 是铜绿微囊藻中最主要的色素,叶绿素 a 浓度变化是表征除藻效果的重要指标之一。不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的除藻率如图 3 所示。由图 3 可以看出, $\alpha\text{-MoO}_3$ 的除藻率随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 质量浓度的增大而增大,除藻率最高可达 80% 左右。当 $\alpha\text{-MoO}_3$ 质量浓度在 $0\sim 0.8\ \text{g/L}$ 时,其除藻率几乎成直线上升的趋势,而质量浓度为 $1.2\ \text{g/L}$ 之后,除藻率的变化趋于平缓,最终达到一种吸附平衡状态。不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 在不同时间的除藻率如图 4 所示,从图 4 中可以看出,随着 $\alpha\text{-MoO}_3$ 质量浓度的增加和时间的延长,叶绿素 a 的质量浓度逐渐降低。 $\alpha\text{-MoO}_3$ 对铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除率在初始阶段较快,然后逐渐减慢直至达到平衡。当采用

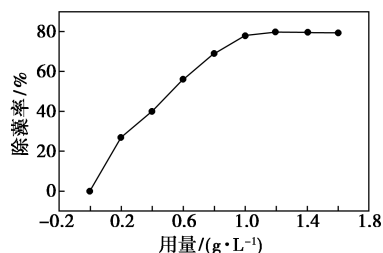
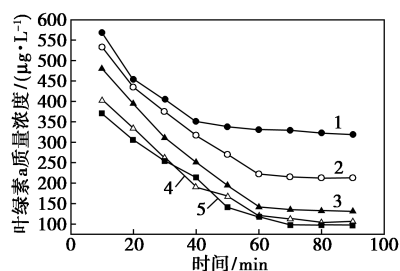


图 3 不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的除藻率



1— $0.5\ \text{g/L}$; 2— $1.0\ \text{g/L}$; 3— $1.5\ \text{g/L}$; 4— $2.0\ \text{g/L}$; 5— $2.5\ \text{g/L}$

图 4 不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$

在不同时间的除藻率

质量浓度为 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0\ \text{g/L}$ 和 $2.5\ \text{g/L}$ 的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 除藻时,叶绿素 a 的质量浓度分别从 $610\ \mu\text{g/L}$ 降到了 $320, 212, 130, 105\ \text{g/L}$ 和 $98\ \text{g/L}$ 。故 $\alpha\text{-MoO}_3$ 除藻的最佳质量浓度为 $2.0\ \text{g/L}$,最佳作用时间为 $60\ \text{min}$ 。

3.3 钾离子的释放率的测定

钾(K)是铜绿微囊藻细胞膜中的关键元素,将 K^+ 的释放作为生物体中细胞膜损伤的应答是一种普遍现象。从细胞释放到水中的 K^+ 水平与膜的损伤程度有关,因此可间接表明细胞膜的完整性。一般而言,钾离子的释放率随暴露时间的延长而增加。不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 在不同除藻时间的 K^+ 的释放率如表 1 所示。由表 1 可以看出,在不添加氧化钼时,藻液中钾离子的释放率维持在一个较低水平,在氧化钼质量浓度为 $0.5\ \text{g/L}$ 时,接触 $36\ \text{h}$ 后最大钾离子释放率为 16% ; $1.0\ \text{g/L}$ 的氧化钼最大钾离子释放率为 18% ; $2.5\ \text{g/L}$ 的氧化钼最大钾离子释放率为 20% 。由此可知, $\alpha\text{-MoO}_3$ 在除藻的过程中未造成 K^+ 的大量释放,表明铜绿微囊藻的细胞膜没有被破坏。

表 1 不同质量浓度的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 在不同除藻时间的 K^+ 的释放率 %

接触时间/h	氧化钼质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	0	0.5	1.0	2.5
3	11.8	13.9	17.2	17.9
12	13.0	13.8	16.5	18.1
36	13.7	15.8	17.7	19.4

3.4 总可溶性蛋白质质量浓度的测定

总可溶性蛋白质质量浓度是检测藻细胞生理代谢功能的一个重要指标,如果藻液中总可溶性蛋白质质量浓度较大,说明藻细胞可能被破坏,生长受到抑制。通过检测除藻后上清液中的总可溶性蛋白质质量

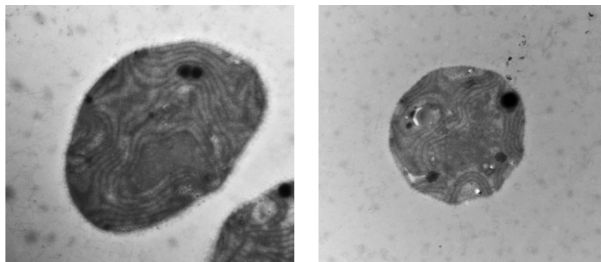
浓度来确定藻细胞是否遭到破坏,实验所用的铜绿微囊藻细胞内的总可溶性蛋白质量浓度约为 45 mg/L。不同质量浓度的 α -MoO₃ 在不同除藻时间的总可溶性蛋白质量浓度如表 2 所示。由表 2 可以看出,在不添加氧化钼时,藻液中的总可溶性蛋白质量浓度在 2 mg/L 左右,除藻后上清液中的总可溶性蛋白质量浓度总体在 2~7 mg/L 范围内,并没有随着氧化钼的质量浓度增大和时间的延长而明显升高,表明氧化钼与铜绿微囊藻的吸附没有破坏细胞膜,进而佐证了检测钾离子释放率中的结论。

表 2 不同质量浓度的 α -MoO₃ 在不同除藻时间的

接触时间/h	总可溶性蛋白质量浓度 mg/L			
	氧化钼质量浓度/(g·L ⁻¹)			
	0	0.5	1.0	2.5
3	2.4	2.9	3.0	3.6
12	2.4	3.0	4.2	4.9
36	2.7	3.8	5.7	6.8

3.5 铜绿微囊藻的形态表征

除藻前和除藻后的铜绿微囊藻的透射电镜图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,原铜绿微囊藻细胞生长良好且完整,除藻后的铜绿微囊藻细胞基本保持着完好的形态,细胞结构没有发生改变,说明除藻过程中没有破坏藻细胞结构。



(a) 除藻前

(b) 除藻后

图 5 除藻前后铜绿微囊藻的 TEM 图

4 结论

通过水热法合成了正交相 α -MoO₃ 材料,结晶中没有杂质,且其形貌较为规则。通过利用 α -MoO₃ 进行除藻实验,结果发现, α -MoO₃ 的最佳除藻质量浓度为 2.0 g/L,最佳作用时间为 60 min,且其除藻率达到 80% 以上。在除藻过程中 α -MoO₃ 未对藻细胞结构造成破坏,从而避免了藻细胞中微囊藻毒素的释放。

参考文献

[1] Sun R, Sun P, Zhang J H, et al. Microorganisms-based methods for

harmful algal blooms control: A review [J]. Bioresource Technology, 2018, 248(1): 12-20.

[2] Zakaria A M. Potentially harmful microalgae and algal blooms in the Red Sea; Current knowledge and research needs [J]. Marine Environmental Research, 2018, 140(3): 232-242.

[3] Graham J L, Loftin K A, Meyer M T, et al. Cyanotoxin mixtures and taste-and-odor compounds in cyanobacterial blooms from the Midwestern United States [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(19): 7361-7368.

[4] Sangolkar L N, Maske S S, Chakrabarti T. Methods for determining microcystins (peptide hepatotoxins) and microcystin-producing cyanobacteria [J]. Water Res, 2006, 40(19): 3485-3496.

[5] Li T M, Zeng W, Zhang Y Y, et al. Nanobelt-assembled nest-like MoO₃ hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties [J]. Materials Letters, 2015, 160(12): 476-479.

[6] Hanlon D, Backes C, Higgins T, et al. Production of molybdenum trioxide nanosheets by liquid exfoliation and their application in high performance super capacitors [J]. Chem Mater, 2014, 26(4): 1751-1763.

[7] Scarminio J, Lourenco A, Gorenstein A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films [J]. Thin Solid Films, 1997, 302: 66-70.

[8] Chen D, Liu M, Yin L, et al. Single-crystalline MoO₃ nanoplates: Topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance [J]. Mater Chem, 2011, 21: 9332-9342.

[9] Mai L, Yang F, Zhao Y, et al. Molybdenum oxide nanowires: Synthesis & properties [J]. Mater Today, 2011, 14: 346-353.

[10] 任引哲, 王建英, 王玉湘, 等. 纳米级 MoO₃ 微粉的制备与性质 [J]. 化学通报, 2002, 65(1): 47-49.

[11] 高海燕, 彭文修, 魏欣, 等. 纳米三氧化钼的制备与电化学性能研究 [J]. 南开大学学报, 2010, 43(5): 72-77.

[12] Wang J F, Rose K C, Lieber C M. Load-independent friction: MoO₃ nanocrystal lubricants [J]. Phys Chem B, 1999, 103: 8405-8409.

[13] Wu Y Y, Cheng X L, Zhang X F, et al. High efficient and selective removal of Pb²⁺ through formation of lead molybdate on α -MoO₃ porous nanosheets array [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 491: 80-88.

[14] Zhou Y F, Bi K, Wan L, et al. Enhanced adsorption and photocatalysis properties of molybdenum oxide ultrathin nanobelts [J]. Materials Letters, 2015, 154: 132-135.

[15] Pivokonsky M, Kloucek O, Pivokonska L. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter [J]. Water Res, 2006, 40: 3045-3052.

[16] Li L, Wang Z, Rietveld L C, et al. Comparison of the effects of extracellular and intracellular organic matter extracted from Microcystis aeruginosa on ultrafiltration membrane fouling: Dynamics and mechanisms [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48: 14549-14557.

[17] Jensen A. Handbook of physiological and biochemical method [M]. New York: Cambridge University Press, 1978: 59-70.

[18] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72(1): 248-254.

[19] Wu J T, Chang Y R, Huang W Y, et al. Cytotoxic effects of free fatty acids on phytoplankton algae and cyanobacteria [J]. Aquat Toxicol, 2006, 80: 338-345.

[20] 高乃云, 沈嘉钰, 黎雷, 等. 高锰酸钾灭活铜绿微囊藻及胞内毒素释放机制 [J]. 同济大学学报, 2014, 42(5): 721-729. ■