

高锰酸钾氧化池塘藻毒素的研究

马 宁, 雷庆铎, 陈志冉

(华北水利水电学院环境工程实验中心, 河南 郑州 450011)

摘要: 研究了高锰酸钾 KMnO_4 对池塘微囊藻毒素 (MC-LR) 的去除效果, 探讨反应影响因素 (高锰酸钾质量浓度、温度、pH 值、反应时间) 对去除率的影响。结果表明, 高锰酸钾能有效地去除水中的微囊藻毒素。高锰酸钾对 MC-LR 的去除率与高锰酸钾投加的质量浓度、温度、反应时间成正相关, 其中高锰酸钾质量浓度对去除率的影响最大; 其次为温度和 pH, 当温度为 35°C 时, 去除率可达 96.65%, 当 pH 为 3 时, 去除率也达到了 95.1%; 反应时间对去除率的影响不太显著。正交试验的结果也进一步证明了这一点。

关键词: 高锰酸钾; 微囊藻毒素; 去除率

中图分类号: Q985.116 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2008)02-0028-03

随着工农业的发展, 大量氮、磷排入水体中, 导致自然水体的富营养化现象日益严重, 水体的富营养化往往导致藻类疯长形成水华。在其过度繁殖时, 不仅会造成水味腥臭、透明度下降、消耗水体中溶解氧、影响水产品的养殖, 而且蓝藻中的许多藻类能释放微囊藻毒素 (MC-LR) (Lawton L A et al 2003)。世界卫生组织建议饮用水中微囊藻毒素含量应低于 $1 \mu\text{g/L}$ (徐立红等, 1997), 而对于养殖用水还没有制定相应的标准。

微囊藻毒素具有环肽结构, 其化学性质较稳定。传统的水处理方法很难将其去除。高锰酸钾是一种强氧化剂, 其氧化还原电位 ($E_{\text{MnO}_4/\text{MnO}_2}$) 在酸性条件下为 1.70 V, 在碱性条件下为 0.59 V。高锰酸钾易与不饱和键作用, 可以使苯环断开, 在有机化学领域常用来使烯烃发生羟基化作用生成二醇。因此理论上它可以通过攻击微囊藻毒素 adda 基团中的共轭双键而使 MC 毒性消失 (徐立红等, 1998)。本文利用纯化的 MC-LR 研究了高锰酸钾对水中 MC-LR 的去除效果及其影响因素, 旨在探索养殖水体中藻毒素的去除方法, 为提高水产品质量及改善养殖水质提供科学的参考数据。

1 材料与方法

高锰酸钾对碳碳双键有很强的破坏能力, 采用高锰酸钾氧化去除藻毒素的机理主要是靠高锰酸钾氧化 adda 基团的共轭双键来达到的。藻毒素被氧化成邻二醇类有机物, 从而使藻毒素的毒性丧失。

1.1 仪器与试剂

DR2000Bc 型酶标仪、2002 型振荡器 (常州国华电器有限公司)、恒温培养箱、微囊藻毒素标准样 MC-LR (瑞士)、微囊藻毒素快速检测试剂盒 (美国)、硫代硫酸钠、高锰酸钾、硫酸、氢氧化钠。

1.2 实验方法

1.2.1 高锰酸钾降解 MC-LR 的过程 将一定量的 MC-LR 溶于重蒸水中, 配制成 $2 \mu\text{g/L}$ 的溶液, 取一定体积该溶液于烧杯中, 向其中加入一定量的高锰酸钾溶液, 搅拌均匀后置于暗处进行反应。按一定时间间隔取样, 取样后立即加入硫代硫酸钠终止反应。然后用酶标仪测定剩余 MC-LR 的浓度。用恒温培养箱来控制温度, 用氢氧化钠和硫酸来调节溶液的 pH。

1.2.2 MC-LR 的检测方法 微囊藻毒素 MC-LR 采用酶联免疫吸附法 (ELISA)。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾质量浓度对 MC-LR 去除率的影响

在藻毒素 MC-LR 的浓度为 $2.0 \mu\text{g/L}$, pH 为 6.7, 反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的实验条件下, 高锰酸钾氧化剂的加入量分别为 2.4、6.8、10.12 mg/L, 反应时间为 30 min。结果见图 1。由图 1 可知, 高锰酸钾的剂量较小时, 去除藻毒素的能力有限。去除

收稿日期: 2008-04-05

基金项目: 郑州市科技局科技攻关资助项目 (项目编号: 064SGDN18195-1)

通讯作者: 雷庆铎, 1962 年生, 男, 河南方城人, 高级实验师, 主要从事环境生物及微污染物质检测, 是本文相关基金项目负责人。
E-mail: lei.qingduo@nwwu.edu.cn

作者简介: 马宁, 1969 年生, 女, 广西人, 高级工程师, 主要从事环境检测工作。

率随着高锰酸钾质量浓度的增大而增大。当高锰酸钾的质量浓度为 10 mg/L 时,去除率是 88.7%;当高锰酸钾的质量浓度提高到 12 mg/L 时,去除率只增长了 1.15%。同时,高锰酸钾的剂量越大,出水中锰的含量越大。因此,在应用高锰酸钾去除 MC-LR 时,不仅要考虑投加量,还是兼顾运行成本,否则,需要考虑去除额外的副产物。

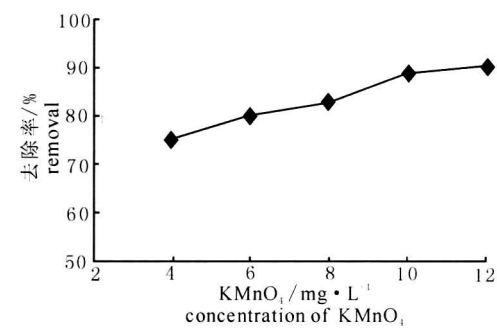


图 1 高锰酸钾质量浓度对 MC-LR 去除率的影响
Fig 1 Effect on the removal of MC-LR by concentration of KMnO₄

2.2 反应时间对 MC-LR 去除率的影响

在藻毒素 MC-LR 的浓度为 20 μg/L,高锰酸钾初始浓度为 10 mg/L,调节反应溶液的 pH 为 6.7,反应温度为 (25 ± 1) °C 的实验条件下,考察高锰酸钾在不同的反应时间内对 MC-LR 的去除情况。结果见图 2。从图中可以看出,随着时间的延长,藻毒素的降解率逐步增加。高锰酸钾氧化去除藻毒素的反应速率比较快,反应 20 min 后,可以去除 86.2% 的 MC-LR;反应 30 min 后,MC-LR 的降解率为 88.7%;继续延长反应时间,藻毒素的降解率变化不大。

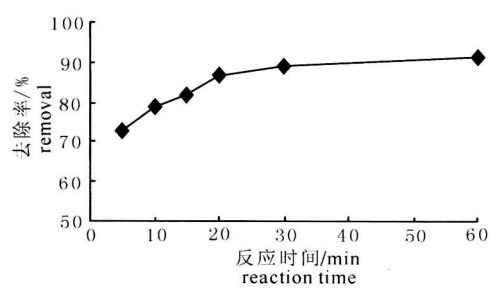


图 2 反应时间对 MC-LR 去除率的影响
Fig 2 Effect on the removal of MC-LR by reaction time

2.3 温度对 MC-LR 去除率的影响

为了研究温度对去除率的影响,在高锰酸钾初始浓度为 10 mg/L, pH 为 6.7,藻毒素 MC-LR 的浓度为 20 μg/L 的实验条件下,分别将反应温度设置为 15、20、25、30 和 35 °C。反应前溶液先在反应温度下恒温 30 min,待温度达到反应温度后再向其中

加入高锰酸钾,反应时间为 30 min。结果见图 3。由图 3 可知,随着温度的升高,MC-LR 的去除率随之增加。在 15 °C 时,去除率为 74.4%;当温度增至 30 °C 时,去除率已达到 94.8%;当温度达到 35 °C 时,去除率更是增至 96.65%。可见,温度在高锰酸钾氧化去除 MC-LR 过程中有着重要影响。

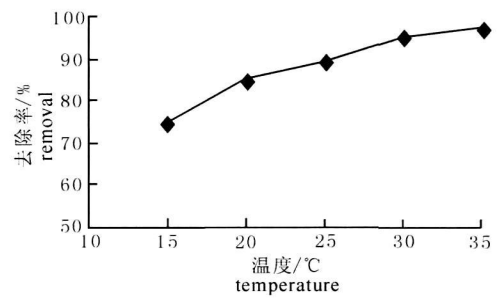


图 3 温度对 MC-LR 去除率的影响
Fig 3 Effect on the removal of MC-LR by temperature

2.4 pH 对 MC-LR 去除率的影响

在高锰酸钾初始浓度为 10 mg/L,反应温度为 25 °C,藻毒素 MC-LR 的浓度为 20 μg/L 的实验条件下,分别检测 pH 为 5、6、7、9 时高锰酸钾在 30 min 内氧化藻毒素的情况。结果见图 4。由图 4 可以看出, pH 对于高锰酸钾氧化 MC-LR 的去除率具有一定的影响,随着 pH 的升高,MC-LR 的去除率有所降低。高锰酸钾在酸性溶液中具有较强的氧化性,所以 MC-LR 的去除率较高。当 pH 为 3 时,去除率达到 95.1%。在中性和碱性介质中,其氧化性较弱,其 MC-LR 的去除也就随之降低。当 pH 为 6、7 时,去除率为 88.7%; pH 为 12 时,去除率降至 79.6%。

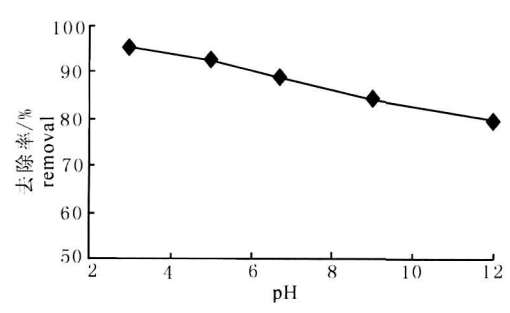


图 4 pH 对 MC-LR 去除率的影响
Fig 4 Effect on the removal of MC-LR by pH

2.5 正交试验结果与分析

采用 L₉(3⁴) 正交试验,4 因素分别为高锰酸钾质量浓度、时间、温度、pH 值。各因素 3 水平分别为 4、8、10 mg/L, 10、20、30 min, 15、25、35 °C 和 pH 5、6、7、9。

由表 1 的极差 R 这一行的数据分析可知,各因

素对去除率的影响从大到小的顺序为质量浓度、温度、pH、时间;从因素的主次可以看出,高锰酸钾的质量浓度和温度对高锰酸钾氧化降解微囊藻毒素 MC- LR 反应的去除率影响最大, pH 和反应时间相对于前 2 个因素重要性要差些。因此,提高去除率就必须优化高锰酸钾质量浓度和温度这 2 个因素,不过 pH 和反应时间也不可忽视。

表 1 正交试验结果和极差分析数据
Tab 1 The results of orthogonal trial and the data of range analysis

编号 Serial number	1 KM nO ₄ 浓度 / mg·L ⁻¹ KM nO ₄ concentration	2 时间 / min Time	3 温度 / ℃ Temperature	4 pH	去除 率 % Removal
1	4	10	15	5	71.7
2	4	20	25	6.7	73.1
3	4	30	35	9	80.4
4	8	10	25	9	72.3
5	8	20	35	5	89.7
6	8	30	15	6.7	79.65
7	10	10	35	6.7	90.4
8	10	20	15	9	79.85
9	10	30	25	5	93.25
K ₁ /3	75.07	79.8	72.07	85.35	
K ₂ /3	82.22	80.88	81.22	81.05	
K ₃ /3	87.83	84.43	86.83	79.18	
R	12.76	4.63	9.76	6.17	

3 讨论

高锰酸钾能够有效地氧化降解微囊藻毒素,去

除率受高锰酸钾浓度、温度、pH、反应时间的影响。去除率与高锰酸钾质量浓度、反应温度、反应时间成正比,与 pH 成反比。其中高锰酸钾质量浓度和反应温度对去除率的影响最大, pH 值次之,影响最小的为反应时间。当高锰酸钾的浓度为 10 mg/L 时,去除率达到 88.7%。温度升至 35℃时,去除率可达到 96.65%。在酸性介质中,高锰酸钾去除微囊藻毒素的氧化性更强,在中性和碱性介质中要弱一些。反应的时间并不是越长越好,最佳时间在 30 min 左右。

高锰酸钾氧化过程中不会产生三氯甲烷等致癌物,而且具有操作简单、无需特殊设备等特点,因此是一个较有潜力的 MC 处理技术。

参考文献:

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
徐立红,陈加平,张雨元. 1998 活体及离体条件下微囊藻毒素对鱼蛋白磷酸酶的抑制作用 [J]. 中国环境科学, 18(5): 391-393
Lav ton L A, Robertson P K J, Comish B J P A, et al 2003. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts [J]. J. Catal., 213(1): 109-113

(责任编辑 杨春艳)

M icrocystins Oxidation by Potassium Permanganate in Ponds

MA Ning LEIQ ing-duo CHEN Zhi-ran

(The Environmental Engineering Experiment Center of North China University of Water Conservancy and Electric, zhengzhou 450011, China)

Abstract It attained the removal result of MC- LR oxidated by potassium permanganate, discussed the removal effect by affecting factors (the concentration of potassium permanganate, temperature, pH, reaction time). The result is that the potassium permanganate can remove the MC- LR in water effectively. The removal result of MC- LR oxidated by potassium permanganate is positive correlation with affecting factors(the concentration of potassium permanganate, temperature, pH). The greatest impact factor to removal is the concentration of potassium permanganate, then is tempeature and pH. When the tempeature is 35 degree, the removal is 96.65%; when the pH is 3, the removal is 95.1%. The reaction time is not significant. The results of Orthogonal trial can prove these results.

Key words potassium permanganate; M icrocystins- LR; removal