

微囊藻毒素在超声场中的降解研究

王波, 张光明, 马伯志, 吕洪刚, 王慧, 张锡辉

(清华大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要: 研究了功率超声对有毒蓝藻的主要次级代谢物藻毒素的降解作用, 以及超声参数等条件对降解效果的影响。结果表明微囊藻毒素在超声场中具有很好的降解效果, 实验条件下, 频率为 150 kHz 的超声对藻毒素的降解效果最好, 其功率为 40 W 时, 作用 20 min 后藻毒素的降解率可达到 70 % 以上。同时紫外光辐照可以有效地强化超声对藻毒素的降解。

关键词: 藻毒素(MC); 超声; 降解

中图分类号: X52; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0101-04

Study of Sonochemical Degradation of Microcystins

WANG Bo, ZHANG Guang-ming, MA Bo-zhi, LÜ Hong-gang, WANG Hui, ZHANG Xi-hui

(Shenzhen Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Sonochemical degradation of microcystins (MC) produced by *microcystis* in water and the influence of various ultrasonic parameters were studied. The results show that microcystins could be effectively degraded in ultrasonic fields. 150 kHz is the best ultrasound frequency for microcystins degradation, and the removal ratio of microcystins reached 70 % after 20 min ultrasonic irradiation at 150 kHz and 40 W. Furthermore, ultraviolet irradiation strengthened the ultrasonic degradation of microcystins.

Key words: microcystins; ultrasound; degradation

随着蓝藻水华的大量爆发, 有毒藻类产生的藻毒素污染也越来越严重, 已造成野生动物、鸟类、家禽中毒甚至死亡乃至人类中毒事件^[1]。微囊藻毒素(Microcystin, MC) 由于其毒性较大, 分布广泛, 是目前研究较多的一族有毒化合物。微囊藻毒素是一种环状多肽物质, 由于环状结构和间隔双键, 使其具有很强的稳定性, 常规的水处理工艺很难有效的去除。目前报道的去除藻毒素的方法包括: 活性炭吸附^[2]、光降解^[3-6]、臭氧氧化^[7]、化学药剂氧化^[8,9]以及生物降解^[10,11]等, 但利用功率超声技术降解水中藻毒素的方法鲜见报道。超声波技术是近年来发展起来的一门新型的环境友好技术^[12], 具有操作和控制容易、便于引进自动化操作手段、处理过程不引入其它的化学物质、反应条件温和以及反应速度快等优点。近几年, 利用超声技术抑制蓝藻生长、治理蓝藻水华的研究取得了一定的进展。本文采用了超声技术对藻毒素进行降解, 研究了不同的条件下藻毒素在超声场中的降解效果, 并对紫外线强化超声技术进行了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

藻毒素(直接从培养的铜绿微囊藻溶液取得); 藻毒素检测试剂盒(美国 ENVIROLOGIX 公司生产), 可检测水样中 MC 含量的综合值。

TECAN A5082 型酶标仪(美国 Genios 公司); MGC-300B 型光照培养箱(上海一恒科技有限公司); TCL-16G 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂); 功率超声实验装置(自行研制), 包括超声波发生器和超声波反应器。

1.2 实验方法

1.2.1 藻种选择及培养

实验选用的铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*), 购自中国科学院水生生物研究所, 编号为 fachb-315, 为产毒种类。培养温度为 25 ℃, 光照强度为 2 000 lx, 培养基为 BG11 培养液。

1.2.2 藻毒素溶液的制备

取培养的稳定期铜绿微囊藻液 10 mL, 10 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 用 0.45 μm 的滤膜过滤后, 直接稀释至所需浓度, 进行藻毒素浓度测量或者超声辐照处理。直接使用微囊藻液中的藻毒素进行实验, 更接近自然水体中水华蓝藻藻毒素等释放物, 结果更具有实际价值。

1.2.3 藻毒素含量测定

藻毒素含量采用竞争酶联免疫吸附法(competitive ELISA)测定, 选用的藻毒素试剂盒检

收稿日期: 2004-12-11; 修订日期: 2005-03-24

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601120); 国家自然科学基金项目(50238020)

作者简介: 王波(1979~), 男, 吉林省吉林市人, 硕士研究生, 主要从事处理富营养化水源水新技术研究。

测限为 $0.16 \mu\text{g/L}$, 测量范围为 $0.16 \sim 2.5 \mu\text{g/L}$. 整个测量过程需 120 min, 最多一次可测量 96 个样品.

1.2.4 超声辐照处理

每次取待处理的藻毒素溶液 400 mL, 置于自行研制的超声反应器进行辐照处理. 反应器包括探头式和杯式 2 种, 探头式反应器是将大功率的超声波聚能器(中科院声学所研制)直接伸入到反应溶液中; 杯式超声反应器由化学稳定性好的不锈钢材料制作, 在杯的底部紧密粘贴夹心式或圆片式换能器, 透过底面向反应器内辐照超声. 反应器置于流动的恒温水浴中以保持温度恒定. 具体超声实验装置示意图如图 1 所示.

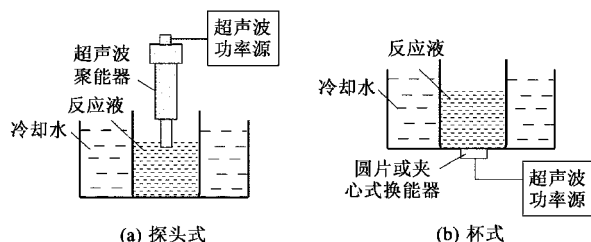


图 1 超声反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of ultrasonic devices

2 结果与讨论

2.1 超声辐照降解藻毒素动力学规律

将稀释好的藻毒素溶液(藻毒素含量约为 $2 \mu\text{g/L}$), 用探头式超声反应器(20 kHz, 40 W)进行辐照, 分别在 1.5、10、20、30 min 时取样进行测量, 得到藻毒素浓度变化结果如图 2(a) 所示.

结果显示, 藻毒素在超声场中迅速降解, 随着超声辐照时间的增加, 藻毒素的去除率也不断增加, 频率 20 kHz、功率 40 W 的超声作用 30 min, 藻毒素的去除率达到 65%. 藻毒素是水体中有毒物质, 常规的水处理工艺难以去除, 短时间的超声辐照能够有效的降解水中的藻毒素, 而且随着处理规模的放大并辅以其它技术的强化, 单位体积的能耗将极大的下降, 这说明藻毒素的超声降解对于富营养化水源水的深度处理来说是一种很有发展潜力的技术.

对藻毒素浓度的函数 $\ln(c/c_0)$ 和辐照时间 t 的曲线进行线性拟和分析, 发现二者呈现非常好的线性关系, 如图 2(b) 所示. 因此可以认为在该浓度范围内藻毒素在超声场中的降解反应为一级反应, 反应速率常数为 $0.0359/\text{min}$.

2.2 超声参数条件及溶液浓度对藻毒素降解效果的影响

2.2.1 超声功率的影响

将稀释好的藻毒素溶液(藻毒素含量约为 $2 \mu\text{g/L}$), 用 20 kHz 超声进行辐照, 调节声功率分别为 40、80、120 W, 每个功率条件下分别在 1.5、10、20 min 时取样进行测量, 得到藻毒素浓度变化结果如图 3 所示.

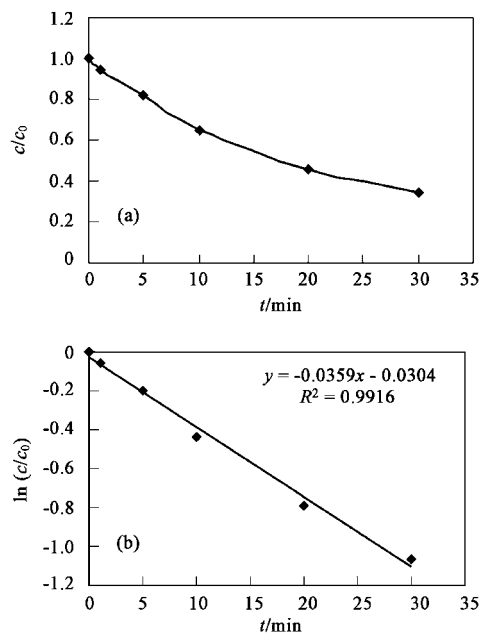


图 2 超声辐照对藻毒素的降解动力学

Fig. 2 Kinetics of microcystins sonodegradation

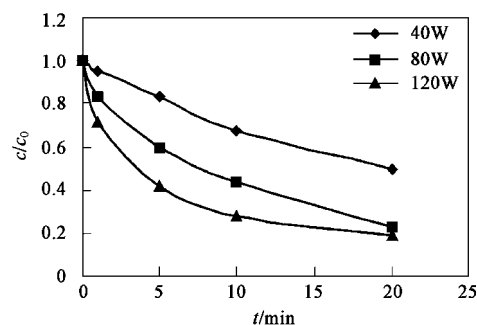


图 3 功率对超声降解藻毒素效果的影响

Fig. 3 Impact of ultrasonic power

从图 3 可以看出, 随着超声功率的增加, 藻毒素的降解速度加快, 功率为 80 W 和 120 W 的超声, 降解效果明显优于 40 W 的超声, 作用 5 min 后功率由低到高去除率分别为 18.1%、50.2%、63.6%. 但是 80 W 和 120 W 的超声作用 5 min 后, 藻毒素降解速度变得相对缓慢, 说明随着功率的增加, 超声对藻毒素的降解具有饱和趋势, 最终作用 20 min 后藻毒素的去除率分别为 54.8%、71.5%、81.4%.

一般来讲,频率不变时,超声降解反应的速率在一定范围内随功率强度的增大而增加,很多实验都证明了这一点^[13,14],但是超过这一范围,功率过大反而可能出现反效果,Wu^[15]等用 20 kHz 超声降解 CCl_4 水溶液时,发现超过一定功率后,强度过高降解效果会适得其反,因为声强太高时,空化泡会在负压相长得过大而形成声屏蔽,在随后的正压相不能瞬间完全崩溃,使系统可利用的声场能量降低,降解速度反而下降.因此在实际应用中需要找到一个经济适用的功率和作用时间.

2.2.2 超声频率的影响

选用频率为 20 kHz、150 kHz、410 kHz 和 1.7 MHz 的超声反应器,调整声功率均为 40 W,分别对稀释好的藻毒素溶液 ($2\mu\text{g/L}$) 进行辐照处理,在 1.5、10、20 min 时取样测量,得到藻毒素浓度变化结果如图 4 所示.

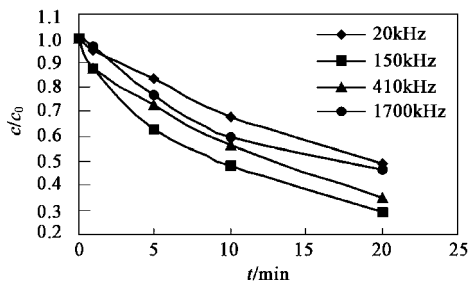


图 4 频率对超声降解藻毒素效果的影响

Fig. 4 Impact of ultrasonic frequency

图 4 可见,20 kHz、150 kHz、410 kHz、1.7 MHz 超声作用 20 min 对藻毒素的去除率分别为 54.7%、70.6%、65.2%、53.9%,150 kHz 和 410 kHz 超声对藻毒素的降解效果明显优于 20 kHz 和 1.7 MHz 超声,而 150 kHz 超声的效果最好.因此,中频超声对藻毒素的降解效果较好,而低频和高频超声的效果相对较差.

无论是超声降解水体中有机污染物,还是超声降解藻毒素,都是源于超声的空化效应,一般认为,随着超声频率的提高,空化阈提高,使空化难以进行,但同时单位时间内超声周期亦随之增多,因此声化学产率应随超声频率先增后降,即存在一个最佳频率,这一点认识是一致的.Cum 等用 20、40、60 和 80 kHz 超声辐照 KI 水溶液,发现碘的释放量在 60 kHz 时最大^[16].Huang 等用电化学的方法,发现声化学产率从 0.76 MHz、1 MHz 到 1.7 MHz 随频率的升高而降低,并理论估算最佳频率为 159 kHz^[17].

Koda 等研究了 20、40、45、96、130、200、400、500 和 1 200 kHz 超声辐照下的声化学产率,发现用碘释放法测得的最佳频率为 200 kHz,而用 Fricke 法则最佳频率为 130 kHz^[18].虽然不同的文献报道最佳降解频率有一定差异,但超声最佳化学产率的频率基本在 100 kHz ~ 500 kHz 中频范围内,本文的实验结果也证实了这一规律.

2.2.3 藻毒素溶液初始浓度的影响

取稀释至不同浓度的藻毒素溶液(浓度由低到高依次为 $2\mu\text{g/L}$ 、 $5\mu\text{g/L}$ 、 $30\mu\text{g/L}$),分别用 150 kHz 的超声辐照 20 min,超声功率为 40 W.

藻毒素初始浓度不同,超声的降解速率有一定差别,作用 20 min 后去除率按初始浓度由低到高依次是 70.6%、55.3%、41.4%,初始浓度高的样品去除率较低,说明随初始浓度升高,反应速率下降.但是对于藻毒素去除总量,高浓度藻毒素溶液远高于低浓度藻毒素溶液,反应效率提高,可能是因为在高浓度的藻毒素溶液中,超声波空化产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与溶液中藻毒素分子碰撞反应的机率比稀溶液大得多,因而在相同时间内反应的藻毒素也较多.

2.3 紫外光对超声降解藻毒素的强化

分子中具有不饱和结构的化合物对紫外光具有较强的吸收,因此应用紫外光辐照微囊藻藻液可以降解藻毒素.张维昊等的实验表明,初始浓度为 $20\mu\text{g/L}$ 时,在紫外光的辐照下,微囊藻毒素降解 1/2 的时间约为 70 ~ 90 min^[19].实验中进一步研究了紫外光与超声作用联合降解藻毒素的效应.紫外光的波长为 253.7 nm,强度为 1.03 mW/cm^2 ,超声频率为 150 kHz,功率为 40 W.结果如图 5 所示.

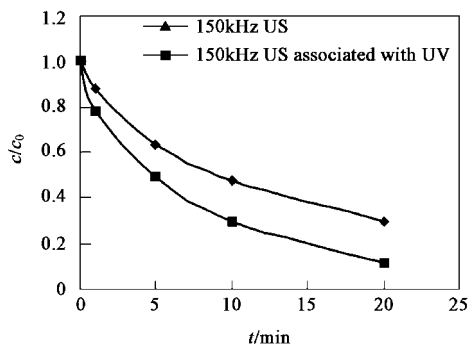


图 5 紫外光对超声降解藻毒素的强化

Fig. 5 Ultraviolet enhancement of microcystins sonodegradation

紫外光强化超声对藻毒素的降解也符合一级反应动力学规律,实验条件下反应速率常数 k 为 0.1058,藻毒素降解 1/2 需要的时间仅为 6.55 min,

20 min 藻毒素的去除率为 88.70 %;而单独的超声作用反应速率常数 k 为 0.059 7,藻毒素降解 1/2 需要的时间为 11.61 min,20 min 藻毒素的去除率为 70.63 % .这说明紫外光对超声降解藻毒素有很好的强化作用,显著的降低了藻毒素降解半衰期时间,提高了反应的效率和藻毒素的最终去除率.

3 结论

(1) 超声辐照是一种有效的降解微囊藻毒素的方法,藻毒素在超声场中迅速被分解去除,降解过程属于一级反应.

(2) 随着功率的增加,超声对藻毒素的降解效果增强,20 kHz、120 W 的超声作用 5 min 藻毒素的去除率就达到 60 % 以上.但是功率较大时降解效果在时间上具有饱和趋势.

(3) 超声频率对藻毒素降解效果影响较大,150 kHz 频率的超声效果最好,功率为 40 W 时作用 20 min,去除率达到 70 %.

(4) 藻毒素初始浓度升高,降解反应速率降低,但相同时间内藻毒素去除总量升高.

(5) 紫外对超声降解藻毒素有很好的强化作用,显著的降低了藻毒素降解半衰期时间,提高了反应的效率和藻毒素的最终去除率,紫外-超声联合处理 20 min 藻毒素的去除率可达 88.70 %.

参考文献:

- [1] Dawson R M. The toxicology of microcystins[J]. *Toxicon*, 1998, **26**(7): 953 ~ 962.
- [2] Donati C D, Drikas M, Hayes R, *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon[J]. *Water Research*, 1994, **28**(8): 1735 ~ 1742.
- [3] Tsuji K, Watanuki T, Kondo F, *et al.* Stability of microcystins from cyanobacteria-II. effect of UV light on decomposition and isomerization[J]. *Toxicon*, 1995, **33**(12): 1619 ~ 1631.
- [4] Andrew J, Feitz T, Walte D, *et al.* Photocatalytic degradation of the blue green algal toxin Microcystin-LR in a natural organic aqueous matrix [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(2): 243 ~ 249.

- [5] Shephard G S, Stockenstrom S, Villiers D, *et al.* Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst [J]. *Water Research*, 2002, **36**(1): 140 ~ 146.
- [6] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等. 不同波段紫外光对微囊藻毒素光降解的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(1): 1 ~ 5.
- [7] Rositano J, Newcombe G, Nicholson B, *et al.* Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters [J]. *Water Research*, 2001, **35**(1): 23 ~ 32.
- [8] Nicholson B, Rositano J, Burch M D. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine [J]. *Water Research*, 1994, **28**(6): 1297 ~ 1303.
- [9] 苑宝玲,曲久辉,王敏. 高铁酸盐对藻类肝毒素的降解[J]. *环境科学*, 2002, **23**(2): 96 ~ 99.
- [10] Jones G J, Boume D G, Robert L, *et al.* Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by aquatic bacteria[J]. *Natural Toxins*, 1994, **2**(4): 228 ~ 235.
- [11] 吕锡武,稻森悠平,丁国际. 有毒蓝藻及藻毒素生物降解的初步研究[J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(2): 138 ~ 140.
- [12] 袁易全. 近代超声原理与应用[M]. 南京: 南京大学出版社, 1996.
- [13] Gondrexon N, Renaudin V, Petrier C, *et al.* Degradation of pentachlorophenol aqueous solutions using a continuous flow ultrasonic reactor: experimental performance and modeling[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, **5**(4): 125 ~ 131.
- [14] 王宏清,钟爱国,李珊,等. 超声波诱导降解甲胺磷的研究[J]. *环境化学*, 2000, **19**(1): 84 ~ 86.
- [15] Wu J M. Ultrasonic destruction of chlorinated compound in aqueous solution[J]. *Environment Progress*, 1992, **11**(2): 195 ~ 201.
- [16] Cum G, Galli G, Gallo R, *et al.* Role of frequency in the ultrasonic activation of chemical reactions [J]. *Ultrasonics*, 1992, **30**(4): 267 ~ 270.
- [17] Huang J L, Feng R, Zhu C P, *et al.* Low-MHz frequency effect on a sonochemical reaction determined by an electrical method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1995, **2**(2): 93 ~ 97.
- [18] Koda S, Kimura T, Kondo T, *et al.* A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2003, **10**(3): 149 ~ 156.
- [19] 张维昊,方涛,徐小清. 滇池水华蓝藻中藻毒素光降解的研究[J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(1): 1 ~ 3.