

高锰酸钾氧化降解水中微量有机污染物的研究进展

许可^{1,2} 贾伟伟¹ 强志民^{1,2**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

由于抗生素、农药、内分泌干扰物等微量有机污染物 (Micro-organic pollutants, MCs) 在饮用水源水中被频繁检出, MCs 微污染日益受到水处理行业的关注。这些物质在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的痕量浓度便可能对人体及其它生物产生急性毒性、内分泌干扰活性等效应。当细菌与药物长时间接触后, 还可能使细菌产生抗药性。高锰酸钾 (Potassium permanganate, PM) 是一种深紫色并具有固体光泽的小颗粒结晶, 具有氧化和消毒作用。它能有效去除还原性铁、锰离子, 控制藻类、斑马贻贝等水生生物在取水口与处理构筑物中的生长, 强化颗粒物在混凝沉淀工艺中的去除, 并通过氧化消毒副产物的前体物和减少后续消毒剂用量来削减卤代消毒副产物的产生。PM 的适用 pH 范围广、操作简便安全, 因此在我国饮用水厂预氧化工艺中的应用已日趋广泛。由于 Mn(VII) 的氧化特性, PM 对 MCs 的氧化具有选择性, MCs 的官能团电负性会影响 PM 对其去除效能。在 pH、温度、反应浓度等条件相同的情况下, 不同 MCs 与 PM 反应活性的差别, 主要由 MCs 的分子结构差异所致。苯酚分子中, 酚羟基的给电子共轭效应有助于 PM 在 pH 7.4–8.4 内对苯酚的氧化降解。对于只含一个氯取代基的酚类, 氯取代基在 -OH 基团的对位可通过 π 电子共轭效应增强该酚类物质的反应活性, 它抵消了氯取代基吸引 σ 电子带来的不利影响。当 MCs 结构中所含碳碳双键上的两个碳原子只与碳和氢相连时, 此类型的碳碳双键有利于提高 MCs 与 PM 的反应活性, 如卡马西平含氮七元环上的碳碳双键。pH 是影响 PM 与 MCs 反应活性的另一关键因素。Mn(VII) 的氧化还原电势随 pH 的降低而升高, 即酸性 pH 有利于提高 PM 的氧化能力。甲氧苄啶与 PM 的反应速率随 pH 值的降低而升高, 而苯酚、林可霉素和磺胺甲恶唑等物质与 PM 的反应速率随 pH 的升高而升高。可见, 这种现象无法单从 PM 的氧化特性来解释, pH 对 PM 与 MCs 反应动力学的影响, 还与 MCs 分子的 pK_a 值有关。反应 pH 接近双酚 A 的 pK_a 时, pH 在其附近波动对双酚 A 与 PM 的反应活性影响明显; 反应 pH 远离卡马西平或甲基对甲苯亚砷的 pK_a 时, pH 的波动对这些污染物与 PM 的反应活性影响不明显。将现有的研究归纳发现, 相比于药物和农药, 内分泌干扰物与 PM 的反应活性总体较高, 药物的反应活性随其种类的变化较大, 以较强和中等型居多, 而农药与 PM 的反应活性在弱、中、强三种强度范围内均有分布。另外, PM 与藻毒素具有较强的反应活性。作为饮用水源水中广泛存在的天然有机物, 腐植酸既可作为还原剂抑制 PM 对磺胺甲恶唑的氧化降解, 也可促进 PM 对苯酚、三氯生和雌二醇的氧化降解, 这与 HA 和 PM 的反应浓度比有关。HA 的有机碳质量浓度低于 PM 的质量浓度时, HA 易加速 PM 对 MCs 的降解。PM 与 MCs 的常见反应路径包括脱氢、羟基化、羧基化、开环以及对部分碳原子的矿化, 生成的副产物通常有醇、醛、酮和酸。PM 氧化既能使敌敌畏水溶液的急性毒性升高, 也能使环丙沙星水溶液的抗菌活性降低。本文综述了 PM 对多类代表性 MCs 的降解效能, 讨论了 MCs 结构特点、pH 和水中共存物质 (腐植酸、无机离子) 对 PM 与 MCs 反应动力学的影响、反应机理以及反应溶液的毒性变化, 以期为饮用水厂 PM 预氧化工艺的优化提供参考。

