

生物活性炭处理长江南京段微污染 原水的安全性评价

张徐军^{1,2}, 吕锡武¹

(1.东南大学环境工程系,江苏 南京 210096; 2.东南大学公共卫生学院,江苏 南京 210009)

摘 要: 为了评价生物活性炭处理微污染原水的安全性,应用人类乳腺癌(MCF-7)细胞增殖试验和子宫增重试验进行测定。结果表明,水源水及生物活性炭进水提取物能刺激 MCF-7 细胞增殖,在原水量 270 mL 和 810 mL 时细胞增殖效应达到最大,生物活性炭出水提取物不引起 MCF-7 细胞增殖。水源水及生物活性炭进水提取物为 $5, 25 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25, 125 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 剂量组均刺激大鼠子宫生长,与对照组比较有统计学意义。生物活性炭出水提取物对子宫增重无影响,未表现出类雌激素活性作用。

关键词: 生物活性炭;微污染原水;细胞增殖试验;子宫增重试验

中图分类号: X522;TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2009)05-072-03

随着经济的迅速发展和人口的不断增加,生活饮用水的水源正受到日益严重的污染。水中有机污染物对人体健康的危害已引起世界各国的广泛关注。研究表明,由于水源污染以及常规净水工艺处理过程中产生的微量有机物,严重威胁着饮用水的水质安全^[1-3]。目前用于饮用水生物安全性评价的方法多采用 Ames 试验检测致突变性,但水中有机污染物除具有遗传毒性外,还能产生内分泌干扰等其他的生物毒性效应。具有雌激素活性的内分泌干扰物普遍存在于不同国家、地区的污水和地表水中,在饮用水源、出厂水和配水管网中经常被检出^[4-5],这类物质在很低的浓度水平($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级)就能表现出较强的雌激素活性而干扰生物体正常的内分泌代谢和生殖机能^[6]。

近年来,长江南京段水源受上游城市生活污水及工农业生产废水排入的影响,水质已不能达到地表水环境质量标准(GB 3838-2002)中对生活饮用水地表水源地的水质要求,而南京市自来水厂均采用常规净水处理工艺,对有机物、氨氮、臭味等的去除能力非常有限^[7],给水质安全带来影响。为探讨生物活性炭深度处理工艺对饮用水安全性的影响,本

试验采用人类乳腺癌 MCF-7 细胞增殖试验和大鼠子宫增重试验对生物活性炭过滤出水的安全性进行评价。

1 材料与方法

1.1 试验材料

Amberlite XAD-2 树脂购自上海安谱科学仪器有限公司,DMEM 培养基购自上海生物工程公司,MTT、17 β -雌二醇为 Sigma 公司产品,二甲亚砜(DMSO)为进口分装,市售精制花生油。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程及试验用水水质

试验在南京北河口水厂进行,试验规模 $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;长江原水经常规工艺(混凝、沉淀、砂滤)处理后,其出水进入生物活性炭滤池。生物活性炭滤池结构为柱状有机玻璃,总高 2 500 mm,直径 DN 250,底部填料承托层高度 400 mm,球状活性炭填料高度 1 000 mm;反冲条件为气水联合反冲洗,其中气冲强度控制在 $4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,历时 5 min;水冲强度控制在 $15 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,历时 10 min。

试验期间生物活性炭滤池的进水水质为:COD

收稿日期 2008-06-23

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)

作者简介 张徐军(1963-)男,副教授,博士研究生,研究方向为水环境污染及饮用水安全保障技术

联系电话:13851582798;E-mail: zhangxujun@sina.com。

1.4~5.8 mg·L⁻¹, 氨氮 0.024~0.837 mg·L⁻¹, 亚硝酸盐氮 0.024~0.079 mg·L⁻¹, 浊度 17.7~77.8 NTU, pH 7.68~8.36, 水温 4.5~27.7℃。

1.2.2 水样采集和处理

采集水源水、生物活性炭进水和生物活性炭过滤出水水样各 200 L。水样经过装有 XAD-2 树脂的玻璃柱 (2.0×20 cm) 浓缩, 过柱流速约为 30~40 mL·min⁻¹, 吸附在树脂上的有机物用 3 倍柱体积的甲醇-丙酮洗脱液洗脱, 洗脱液置 45℃ 水浴挥发蒸干, 用二甲亚砜 (DMSO) 定溶至 2 mL。过滤除菌, -20℃ 保存备用。

1.2.3 人类乳腺癌 MCF-7 细胞增殖^[8]

细胞在 DMEM 培养液中 (内含 10% 小牛血清、30 IU·100mL⁻¹ 胰岛素), 在 37℃、5%CO₂ 培养箱中常规培养, 细胞传代使用 0.25% 的胰酶消化, 对数生长期的 MCF-7 细胞以 1 万个细胞/孔接种于 96 孔培养板, 经 24 h 预培养, 试验组分别加入相当于原水 10、30、90、270、810、2 430 mL 共 6 个不同浓度的水样提取物, 阳性对照采用 10⁻⁷~10⁻¹² mol·L⁻¹ 的 17β-雌二醇, 空白对照采用 DMSO。连续培养 72 h, 各孔加入 20 μL MTT 溶液 (5 mg·mL⁻¹), 继续培养 4 h, 小心吸去孔内的培养液。加入 150 μL DMSO 终止反应, 振荡 10 min 溶解沉淀, 用酶标仪在波长 490 nm 处测定各孔的吸光值。采用增殖指数 (PI) 评价类雌激素活性。计算公式为: $PI = A_t / A_c$, A_t 为试验组的吸光值, A_c 为对照组的吸光值。

1.2.4 21 天断奶大鼠子宫增重试验

新生 Wistar 大鼠, 随机分为 12 组, 每组 8 只, 每天染毒一次。21 天断奶后的 22、23 和 24 天连续 3 天腹腔注射相当于原水 1、5、25、125 L·kg⁻¹ 4 个浓度组的水样有机提取物, 溶剂对照采用精制花生油, 阳性对照采用 17β-雌二醇 (200 μg·kg⁻¹)。第四天称重后, 断颈处死动物, 分离子宫, 计算脏器系数, 数据以子宫湿重/体重表示, 结果采用 *t* 检验进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 17β-雌二醇对 MCF-7 细胞的增殖效应

MCF-7 细胞是一种雌激素受体表达阳性的细胞, 对雌激素或具有雌激素样作用的物质可产生特异性反应, 对雌激素的作用敏感, 常被用于检测外源性雌激素的活性。试验显示, MCF-7 细胞增殖效应最大的浓度出现在 10⁻⁸ mol·L⁻¹, 为对照组的 2.56 倍;

随 17β-雌二醇浓度的增加, MCF-7 细胞增殖效应出现逐渐下降, 出现细胞毒性反应 (见图 1)。表明被测样品在一定浓度范围内, 具有类雌激素活性, 一旦浓度超过该范围时可引起病理变化, 出现毒性反应。试验结果显示, 17β-雌二醇存在剂量-效应关系。

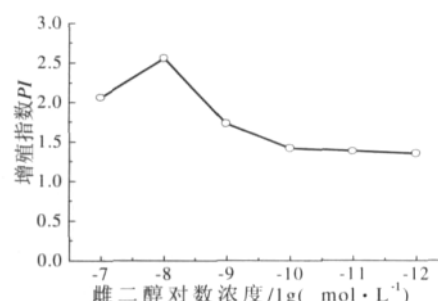


图 1 17β-雌二醇对 MCF-7 细胞的增殖效应

Fig.1 Effect of the MCF-7 cell proliferation of estradiol

2.2 水样提取物对 MCF-7 细胞的增殖效应

由图 2 可知, 在相当于原水 10~2 430 mL 浓度范围内, 水源水和生物活性炭进水提取物存在明显的类雌激素活性作用, 对 MCF-7 细胞的增殖效应与 17β-雌二醇类似, 也表现出剂量-效应关系, 最大增殖效应分别出现在相当于原水 270 mL 和 810 mL 的浓度。当原水浓度增加时, 水样提取物表现出细胞毒性作用, 在体外试验中可导致细胞死亡, 出现增殖指数下降的现象, 生物活性炭出水提取物对 MCF-7 细胞增殖指数基本稳定, 没有表现出增殖效应。活性炭作为一种多孔物质能有效吸附水中的溶解性有机物, 特别是对芳香族化合物的吸附优于非芳香族化合物。生物活性炭是活性炭的吸附作用与微生物氧化分解作用的相互结合, 微生物的氧化分解作用可以提高活性炭的吸附作用, 而活性炭的吸附作用又为微生物提供了丰富的养料和氧气。本次试验表明, 通过两者的协同作用, 生物活性炭出水提取物的类雌激素活性作用明显降低, 提高了饮用水的安全性。

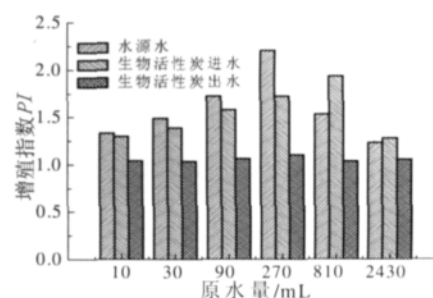


图 2 水样提取物对 MCF-7 细胞的增殖效应

Fig.2 Effect of the MCF-7 cell proliferation of organic extract from water sample

2.3 水样提取物对大鼠子宫重量的影响

表 1 显示,在 21 天断奶大鼠的子宫增重试验中,采用腹腔注射染毒方式,测定了水源水、生物活性炭进水和生物活性炭出水提取物的类雌激素活性。结果显示,水源水和生物活性炭进水的提取物在 $5、25 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25、125 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 剂量组均可引起大鼠子宫重量的增加,经 t 检验,两个剂量组子宫重量系数与对照组比较有统计学意义 ($p < 0.05$ $p < 0.01$),水源水高剂量的水样有机提取物对大鼠有一定的发育毒性,出现子宫重量系数下降。生物活性炭出水提取物对子宫增重无影响,未表现出类雌激素活性作用。子宫增重试验是最早建立的检测雌激素活性的整体试验方法,不仅可以测定外源性类雌激素化合物的雌激素干扰作用,还可检测需要在体内经代谢活化才具有雌激素活性的物质和某些中间代谢产物,被称为雌激素检测的“金标准”^[9]。美国 EPA 也将其作为筛选项目之一。由于整体试验充分考虑了外来化合物在动物体内的吸收、分布和代谢等方面的特点,具有离体试验无法比拟的优点。上述研究结果可以推断,水源水、生物活性炭进水提取物存在类雌激素活性作用,其体内作用剂量在 $5 \sim 125 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,微污染原水经生物活性炭处理后能有效去除有机污染物,其水样提取物不具有类雌激素活性作用。

表 1 水样提取物大鼠子宫增重试验结果

Table 1 Effect of the uterus weight of rat of organic extract from water sample

组别	剂量 / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	平均子宫重 /mg	子宫重量系数 / $\times 10^{-3}$
水源水	1	18.01 ± 2.84	0.58 ± 0.08
	5	28.71 ± 3.63	0.85 ± 0.16
	25	37.64 ± 4.29	1.16 ± 2.43
	125	22.56 ± 3.41	0.70 ± 0.07
生物活性 炭进水	1	18.12 ± 4.03	0.60 ± 0.11
	5	21.39 ± 3.87	0.72 ± 0.15
	25	28.38 ± 4.75	0.86 ± 0.08
	125	35.41 ± 5.06	1.09 ± 0.16
生物活性 炭出水	1	17.79 ± 3.16	0.54 ± 0.06
	5	18.23 ± 2.48	0.57 ± 0.03
	25	17.89 ± 2.97	0.51 ± 0.11
	125	17.85 ± 3.08	0.53 ± 0.04
溶剂对照		17.95 ± 2.10	0.52 ± 0.03
17 β -雌二醇	$200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	66.21 ± 10.04	2.49 ± 1.82

3 结 论

本文利用人类乳腺癌 (MCF-7) 细胞增殖试验 (体外试验) 和大鼠子宫增重试验 (体内试验) 相结合的方法,对生物活性炭处理长江南京段微污染原水的生物安全性进行评价。通过体外和体内试验的

组合,以混合物为整体进行的类雌激素活性作用检测,能较准确全面地反映生物活性炭工艺处理微污染原水的安全性。研究认为,长江南京段微污染原水和经过常规工艺 (混凝、沉淀、砂滤) 处理的水中存在具有雌激素活性作用的内分泌干扰物,在经过体内一系列代谢转化后,仍然具有雌激素活性,同时也说明目前常规的饮用水处理工艺尚难以去除水体中具有类雌激素活性的有机物。生物活性炭处理工艺可有效去除具有雌激素活性作用的内分泌干扰物,提高了饮用水的安全性。因此,有必要根据我国国情将生物学测试作为初步筛选的方法,同时将雌激素活性作为饮用水中内分泌干扰物对人体健康是否安全的指标进行深入研究。

参考文献:

- [1] Sujbert L, Racz G, Szende B, et al. Genotoxic potential of by-products in drinking water in relation to water disinfection: Survey of pre-ozonated and post-chlorinated drinking water by Ames-test[J]. Toxicology, 2006, 219(1-3): 106-112.
- [2] 饶凯锋, 马梅, 王子健, 等. 北方某水厂的类雌激素物质变化规律[J]. 中国给水排水, 2005, 21(4): 13-16.
- [3] Rodriguez-Mozaz S, de Alda M JL, Barcelo D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2004, 1045(1-2): 85-92.
- [4] Pawlowskia S, Ternesb TA, Bonerzb M, et al. Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen[J]. Toxicology in Vitro, 2004, 18(1): 129-138.
- [5] Shao B, Hu JY, Yang M, et al. Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in river water, drinking water, and fish tissues in the area of Chongqing, China[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2005, 48(4): 467-473.
- [6] Campbell CG, Borglin SE, Green FB, et al. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review [J]. Chemosphere, 2006, 65(8): 1265-1280.
- [7] 周克梅, 李维, 陈志平, 等. 投加粉末活性炭处理长江南京段微污染原水研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 106-108.
- [8] Gutendorf B, Westendorf J. Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens [J]. Toxicology, 2001, 166(1-2): 79-89.
- [9] Diel P. Tissue-specific estrogenic response and molecular mechanisms[J]. Toxicology Letters, 2002, 127(1-3): 217-224.

(下转第 90 页)

- 剂的协同作用[J].化工时报,2005,19(1):21-25.
- [6] 杨晓霞, 华涛, 周启星, 等. 水处理复合絮凝剂的研究及应用进展[J].水处理技术,2007,33(12):11-17.
- [7] J Broomberg S, et al. Review of magnetic carrier technologies for metal ion removal [J].Magnetic and Electrical Separation,1999 (9):169-188.
- [8] T Y Ying, S Yiacoumi, C Tsouris. High gradient magnetically seeded filtration [J].Chemical Engineering Science,2000,55 (6): 1101-1113.
- [9] 雷国元. 磁种和磁处理技术在废水处理中的应用[J].上海环境科学,1997,16(11):24-27.
- [10] Liu Robert L H, Hui Mei Chiu, Yeh-Ruth Y L. Colloid interaction and coagulation of dye wastewater with extra application of magnetite [J]. International Journal of Environmental Studies 2002, 59(1):143-158.
- [11] 刘宏宇, 梁海涛, 梁永祥, 等. 稀土磁盘在轧钢废水处理中的应用[J].冶金设备,2004,2(1):62-64.
- [12] 牛延龙. 稀土磁盘分离净化技术处理通钢小型连轧浊环水[J].冶金环境保护,2000(2):18-20.

EXPERIMENTAL STUDY ON MAGNETIC FLOCCULATION - MAGNETIC DISC SEPARATION TECHNIQUE FOR CHAOHU EUTROPHICATION OF WATER TREATMENT

Du Haiming¹, Zhang Fayu², Lv Fengming³, Ye Rui², Wang Xu⁴, Zhang Hong⁴, Jia Changchun¹, Yu Zengliang⁴

(1.School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230039, China; 2.School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3.School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 4.Key Laboratory of Ion Beam Bioengineering, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The new technology of magnetic flocculation-magnetic disc separation was applied to treat Chaohu eutrophication of water. The experimental research shows that the technology for removing N,P and algae in the lake is achieved good results. The best conditions was: compound flocculant dosage of 250.67 mg·L⁻¹, magnetic seeds dosage of 50 mg·L⁻¹, the magnetic disk rotational speed of 1.2 r·min⁻¹, the water flow speed of 0.09 m·s⁻¹. After the treatment of experimental lake water, the removal rates of TN, TP, COD and algae are 94.3%, 70.4%, 92.3% and 98.8%, respectively, which can meet the municipal wastewater discharge standard.

Keywords: eutrophication of water; magnetic flocculation; magnetic disc separation; effect of separation

(上接第 74 页)

SAFETY EVALUATION ON MICRO-POLLUTED SOURCE WATER FROM NANJING SECTION OF YANGTSE RIVER BY BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON PROCESS

Zhang Xujun^{1,2}, Lv Xiwu¹

(1.Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;
2.Public Health College, Southeast University, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to evaluate the security of micro-polluted source water by biological activated carbon(BAC) process, MCF-7 cell proliferation assay and uterotrophic assay were performed to detect the estrogen-like activity of the component of water. The results showed that the organic extract from source water and water of conventional drinking water processes stimulated the proliferation of MCF-7 cell. The dose inducing the maximum effect in cell proliferation assay was 270 mL and 810 mL. Organic extract from micro-polluted source water by BAC process did not stimulate the proliferation of MCF-7 cell. In uterotrophic assay, doses of 5 L·kg⁻¹, 25 L·kg⁻¹ and 25 L·kg⁻¹, 125 L·kg⁻¹ of organic extract from source water and water of conventional drinking water processes increased the weight of uterus of 21 day female rat significantly. Organic extracted from micro-polluted source water by BAC process did not exhibit the estrogenic effect.

Keywords: biological activated carbon; micro-polluted source water; cell proliferation assay; uterotrophic assay

实施可持续发展战略，
合理开发利用和保护水资源