

液氯消毒工艺去除微囊藻毒素的试验研究

刘 成^{1,2}, 高乃云², 陈 卫¹

(1 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 通过小试研究了氯消毒工艺对黄浦江水中两种微囊藻毒素的去除效果及对水厂实际运行的意义。结果表明, 游离氯对试验中所研究的两种微囊藻毒素 (MC-LR、MC-RR) 具有一定的去除效果, 两种微囊藻毒素的氯化降解过程均符合二级反应动力学模型, 通过提高游离氯的浓度和持续时间, 可以显著提高微囊藻毒素的降解速率; 在 pH 值为 7.25 时, 将黄浦江水中 10 $\mu\text{g/L}$ 的 MC-LR 降至国家水质标准中的要求值 (1 $\mu\text{g/L}$) 所需要的 CT 值为 107.99 $\text{mg}\cdot\text{min/L}$, 正常消毒条件下难以达到此值; 但氯消毒工艺能够明显降低微囊藻毒素的急性毒性, 可以作为目前控制水中微囊藻毒素脱毒的一种手段。

关键词: 饮用水; 氯消毒; 微囊藻毒素

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)23-0051-04

Study on Removal of Microcystins by Chlorine Disinfection

LU Cheng^{1,2}, GAO Naiyun², CHEN Wei¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098 China; 2 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Jar-tests were used to study the removal effect of microcystins from the Huangpu River water by chlorine disinfection and the significance for operation of waterworks. The results show that free chlorine can remove microcystins MC-LR and MC-RR to some extent, and their degradation process follows second-order kinetics. The degradation rate of microcystins can be improved by increasing the reaction time and the free chlorine concentration. When pH is 7.25, the CT value needs to be 107.99 $\text{mg}\cdot\text{min/L}$ in order to decrease MC-LR from 10 $\mu\text{g/L}$ in the Huangpu River water to 1 $\mu\text{g/L}$ specified in the national standard. This value is difficult to be achieved under normal disinfection. Chlorination can reduce the acute toxicity of microcystins and can be as a temporary measure for removing microcystins from water.

Key words drinking water; chlorine disinfection; microcystin

微囊藻毒素在自然水体中相对稳定, 但其具有较多的不饱和结构, 尤其是 Adda 结构中的共轭双键能被多种氧化剂氧化, 而 Adda 结构又是微囊藻

毒素表达其毒性的必需基团, 其结构的改变将直接导致微囊藻毒素毒性的丧失或减弱。由于液氯是目前消毒工艺中应用最为广泛的消毒剂, 所以液氯对

微囊藻毒素的氧化效果也成为目前的一个研究热点^[1~3]。笔者以黄浦江原水为例,研究了液氯消毒工艺对两种常见微囊藻毒素的去除效果及对实际水厂的应用意义。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

SPE 固相萃取装置包括: SUPELCO V isiprep™ DL 12孔多歧管固相萃取装置, SUPELCO V isiprep™ Large Volume Sampler大体积采样器, BOA-P504-BN 型无油隔膜真空泵。KL512 恒温水浴氮吹仪; 岛津 HPLC-201Q。

高效液相色谱仪, 自动进样器, 紫外检测器 (UV), 色谱柱: VP-ODS 150 mm × 4.6 mm I.D. SPE 小柱为商品化的聚丙烯固相萃取小柱 (SUPELCO ENV1-18 17% C, 3 mL/0.5 g)。

1.2 试验方法

试验用水取自黄浦江 (杨树浦水厂原水), 经混凝、沉淀、过滤处理后待用 (原水和经过处理后的水质见表 1)。将提纯后的微囊藻毒素溶于该水样, 并调整两种微囊藻毒素的浓度在 10 μg/L 左右, 以此水样为原水进行氯化反应的研究。根据水厂的实际情况, 投加适量次氯酸钠溶液使氯初始浓度为 3 mg/L, 于不同时刻取样测定余氯浓度, 水样经消毒、富集处理后测定残余的微囊藻毒素浓度。

表 1 原水和经常规处理后水样的水质

Tab 1 Quality of raw water and treated water of conventional treatment process

项 目	浊度 /NTU	pH	DOC / (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	氨氮 / (mg·L ⁻¹)
原 水	34.5	7.48	5.451	0.136	0.31
处理后水	0.51	7.25	4.790	0.121	0.26

1.3 检测方法

1.3.1 SPE 小柱的预处理

首先用 10 mL 甲醇活化萃取柱, 然后用 20 mL 去离子水冲洗, 将柱壁及柱内残余的有机溶剂淋洗干净, 避免其影响萃取效果。SPE 小柱的出口端与真空泵相连, 进口端与聚四氟乙烯采样管 (大体积采样器) 密封连接, 采样管的另一端浸入到样品溶液中。使用前用甲醇清洗整套固相萃取装置。

1.3.2 水中痕量微囊藻毒素的固相萃取

取 500 mL 水样经 0.45 μm 膜过滤, 然后以 3~5 mL/min 的速度通过小柱对目标化合物进行富集,

水样全部通过后用真空泵抽真空以除去柱中残留的水分。最后用 10 mL 浓度为 5% 的甲醇淋洗以净化样品, 用 100% 的甲醇洗脱待测目标物, 浓缩洗脱液至一定体积, 用 HPLC 测定淋洗液。

1.3.3 HPLC 分析条件

色谱柱: 色谱 ODS 柱 (4.6 mm × 150 mm), 柱温为 40 °C; 检测器: 紫外检测器, 检测波长为 238 nm; 流动相: 溶剂 A 为甲醇, 溶剂 B 为磷酸盐缓冲液, V_A: V_B = 60: 40 (体积比)。总流速为 1.0 mL/min, 进样量为 10 μL。

2 结果与讨论

2.1 余氯衰减模型的建立

水中余氯衰减曲线如图 1 所示。

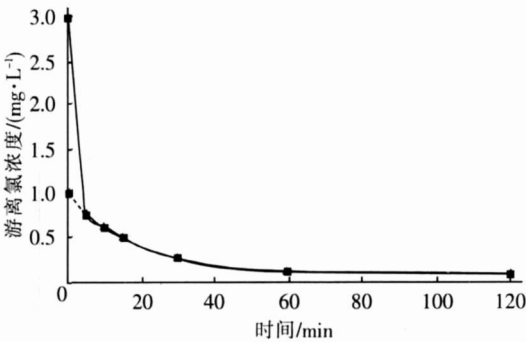


图 1 水样中游离氯的衰减曲线

Fig 1 Decay curve of free chlorine in water

由图 1 可知, 初始阶段游离氯浓度显著降低, 5 min 内从 3.0 mg/L 降至 0.75 mg/L (降低了 75%), 但这部分氯并非全部与水中的有机物发生反应, 而是有相当部分首先与水中的氨氮发生了反应, 从而造成水中余氯在初始阶段的巨大变化。假定氯与氨氮之间的氧化反应为即时反应, 即假定氯加入后一部分氯立即氧化水中的氨氮, 对游离氯的初始浓度进行推演, 根据 5 min 以后的余氯数据进行拟合, 得到反应初始的游离氯浓度为 1.03 mg/L。也就是说加入的氯有 1.97 mg/L 与水中的氨氮发生了反应, 消耗的氯与氨氮的比值为 7.58: 1, 这与被广泛认可的折点氯化时氯与氨的比值 (7.6: 1) 相近, 从而可以确定最初消耗的氯为氧化水中的氨氮所致。

对游离氯的衰减曲线进行最简单的一级反应动力学模型拟合 (见图 2), 结果表明, 30 min 内水中余氯的衰减可以很好地符合一级反应动力学模型, 相关系数为 0.983 4。根据实际情况, 试验选取了 30 min 内的拟合方程作为氯衰减的拟合曲线, 动力学

模型如下:

$$\ln(c_t/c_0) = -0.0479t \quad (1)$$

$$c_t = c_0 \times e^{-0.0479t} \quad (2)$$

式中 c_t —— t 时刻水中的余氯浓度, mg/L

c_0 ——初始时刻的余氯浓度, mg/L

t ——反应时间, min

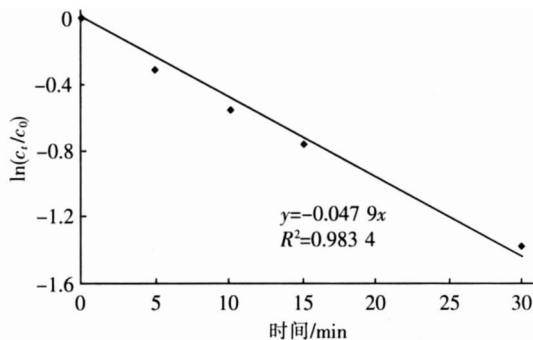


图 2 水中余氯衰减拟合曲线

Fig 2 Decay fitting curve of free chlorine

2.2 氯对两种微囊藻毒素的氧化效果

不同氧化时间内两种微囊藻毒素浓度的变化曲线见图 3。

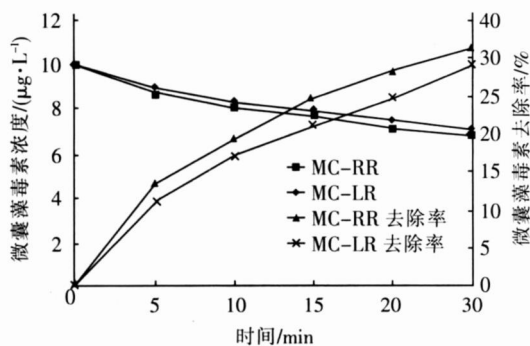


图 3 氯对两种微囊藻毒素的氧化效果

Fig 3 Removal effect of two microcystins by chlorine

由图 3 可以看出, 氯对两种微囊藻毒素具有一定的去除效果, 氧化 30 min 时, 对 MC-RR 和 MC-LR 的去除率分别为 31.1% 和 29%。

以往针对在不同 pH 条件下酚类化合物的氯化研究表明, 氯与酚类化合物之间的总反应级数为二级, 而对于游离氯 ($[HClO] + [OCl^-]$) 和酚类化合物则分别呈一级反应关系^[4]。根据此研究结果以及微囊藻毒素分子结构中的共轭双键, 完全可以假定微囊藻毒素与氯的反应遵循二级反应动力学, 动力学方程可表示为:

$$-\frac{d[MC]}{dt} = K_{app}[MC][Cl]_t \quad (3)$$

式中 K_{app} ——二级反应表观速率常数

$[Cl]_t$ —— t 时刻游离氯的总浓度,

$$[Cl]_t = [HClO] + [OCl^-]$$

将式 (3) 进行积分, 并结合式 (2) 可得:

$$\ln \frac{[MC]_t}{[MC]_0} = \frac{-K_{app} \times 1.03 \times e^{-0.0479t}}{-0.0479} \Big|_0^t \quad (4)$$

根据式 (4) 就可以通过作图得出试验所研究的两种微囊藻毒素 (MC-RR、MC-LR) 氯化的二级反应速率常数。对图 3 中的试验数据进行二级反应拟合, 结果如图 4 所示。

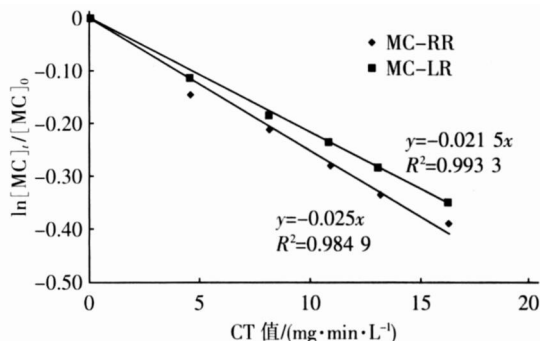


图 4 水样中微囊藻毒素氯化的二级反应拟合曲线

Fig 4 Degradation fitting curve of two microcystins' chlorination

由图 4 可以看出, 两种微囊藻毒素的氯化反应可以较好地符合二级反应动力学模型 (MC-LR: $\ln [MC-LR]_t/[MC-LR]_0 = -0.0215 \int [Cl]_0 \times e^{-0.0479t} dt$; MC-RR: $\ln [MC-RR]_t/[MC-RR]_0 = -0.025 \int [Cl]_0 \times e^{-0.0479t} dt$), 相关系数分别为 0.993 3 和 0.984 9 说明这两种微囊藻毒素的氯化反应均可以用二级反应动力学模型表示。就两种毒素而言, MC-RR 的二级反应表观速率常数略高于 MC-LR, 与 Line 等人^[3]的研究结果类似, 这可能与两种藻毒素取代基上氨基酸种类的差别有关。就微囊藻毒素的结构而言, 除了共轭双键较易与氯反应外, 毒素分子中的其他结构也可以与氯发生反应。Hureiki 等人^[5]的研究结果表明, 不同种类的氨基酸与氯反应的活性相差很大, 如亮氨酸、丙氨酸等脂肪性氨基酸较难与氯反应, 而具有末端氨基的化合物 (如精氨酸等) 则活性较强。所以 MC-RR 与氯反应的速率略高于 MC-LR 的反应速率。

2.3 液氯消毒对水厂工艺运行的实际意义

Tsujii 等人^[6]对微囊藻毒素氯化途径和氯化产

物进行了测定,结果表明二羟基化微囊藻毒素为其主要降解产物,反应机理为 HCD 攻击微囊藻毒素分子的 Adda 结构形成其共轭基团的氯化反应,进而通过水解形成二羟基化微囊藻毒素。Restino 等人^[7]利用小鼠生物检定方法检测了微囊藻毒素氯化前、后毒性的变化,结果表明氯化过程可以消除急性毒性,但仍可检测到动物出现进行性的肝损伤,这种亚急性毒性可能是由于毒素去除不完全或氯化副产物所致。Senogles 等^[2]用经氯化去除微囊藻毒素、柱胞藻毒素和麻痹贝类毒素后的溶液进行了毒理学效应研究,结果表明经氯化处理后的水样中,消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸浓度未见显著增大,远低于规范规定的限量。用氯化后的水样分别对小鼠进行 90 d 和 170 d 的试验,发现小鼠患癌症的几率未见增加。组织学检查发现,除用氯处理柱胞藻毒素的水样引起 40% 的雄性小鼠出现肝脂肪空泡外(原因不明),也未见其他效应。

在 pH 值为 7.25 时将水中 10 μg/L 的 MC-LR 降至国家水质标准中的要求值(1 μg/L)所需 CT 值为 107.99 mg·min/L,该值大大高于正常采用氯消毒时所要求的 CT 值(按加氯 30 min 后余氯浓度 ≥ 0.5 mg/L 计算,CT 值为 20 mg·min/L 左右),也高于美国环保署针对灭活 99% 的贾第虫所建议的 CT 值(69 mg·min/L),这表明实际生产中氯消毒工艺对 10 μg/L 的微囊藻毒素很难达到 90% 以上的去除率。由图 4 计算可知,在 CT 值为 20 mg·min/L 时,对两种微囊藻毒素的去除率分别达到 35% 和 40%。综合上述研究结果可知,氯化工艺能够明显降低微囊藻毒素的急性毒性,可以作为微囊藻毒素脱毒工艺的一种选择。

由于湖泊和水库水一般情况下具有较高的 pH(原水 pH 值一般在 8.0 左右)并具有较高的氨氮浓度,而较高的 pH 又不利于氯对微囊藻毒素的氧化,而且氨氮也会大大降低有效氯的浓度,并在氯化过程中产生大量的对人体有害的有机氯代物质。虽然微囊藻毒素氯化产物的急性毒性明显降低,但其他方面的毒性是否依然存在及其危害程度还没有最终的结论,所以在今后的研究中还应探讨安全、有效的水中藻毒素处理工艺。

3 结论

① 游离氯对试验中所研究的两种微囊藻毒素(MC-LR、MC-RR)具有一定的去除效果,两种微

囊藻毒素的氯化降解过程均符合二级反应动力学模型。通过提高游离氯的浓度和持续时间,可以显著提高微囊藻毒素的降解速率。

② pH 值为 7.25 时,将黄浦江水中 10 μg/L 的 MC-LR 降至国家水质标准中的要求值(1 μg/L)所需要的 CT 值为 107.99 mg·min/L,正常消毒条件下难以达到此值;但在 CT 值为 20 mg·min/L 时,对两种微囊藻毒素的去除率分别达 35% 和 40%,能够明显降低微囊藻毒素的急性毒性。

③ 氯化工艺可以作为目前控制水中微囊藻毒素的一种手段,但从人们长远的健康方面考虑,应该寻找一种对微囊藻毒素去除效果更好、副作用极小的处理工艺来控制水源水微囊藻毒素的污染。

参考文献:

- [1] Nicholson B C, Shaw G R, Morrall J *et al*. Chlorination for degrading saxitoxins (paralytic shellfish poisons) in water[J]. *Environ Technol* 2003, 24(6): 1341-1348
- [2] Senogles P, Shaw G, Smith M, *et al*. Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin from *Cylindrospermopsis raciborskii* by chlorination[J]. *Toxicon* 2000, 38(9): 1203-1213
- [3] Lionel H, Gretchen O, van Gunton Urs *et al*. Difference in the chlorine reactivity of four microcystin analogues[J]. *Water Res* 2006, 40(6): 1200-1209
- [4] Gozmen B, Oturan M A, Oturan N. Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent[J]. *Environ Sci Technol* 2003, 37(16): 3716-3723
- [5] Hurek L, Crue J P, Legube B. Chlorination studies of free and combined amino acid[J]. *Water Res* 1994, 28(12): 2521-2544
- [6] Tsuji K, Watanuki T, Kondo F, *et al*. Stability of microcystins from cyanobacteria-IV. Effect of chlorination on decomposition[J]. *Toxicon* 1997, 35(7): 1033-1041
- [7] Restino J, Bond P, Nicholson B. By-products of the destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins using chlorine[A]. 16th AWWA Federal Convention, Darling Harbour Sydney [C]. Australia Australian Water and Wastewater Association, 1995

电话: (025) 83786585

E-mail: liucheng8797@sina.com

收稿日期: 2009-07-05