

生物活性炭工艺去除微囊藻毒素的规律与途径

朱光灿 吕锡武

(东南大学环境工程系, 南京, 210096)

摘要 常规净水工艺不能有效去除饮用水中微囊藻毒素(MC), 对居民健康具有潜在危害。本文采用生物活性炭深度处理工艺去除饮用水中微囊藻毒素, HRT为1.5h时, COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除率分别为55.3%和35.1%; MC-RR、MC-YR和MC-LR的去除率分别为60.57%、63.30%和68.79%。原水中较高浓度的易生物降解有机物抑制生物活性炭工艺对MC的去除。生物活性炭工艺中微生物降解去除大部分MC, 同时使吸附饱和的活性炭得到一定程度的再生, 部分MC通过吸附作用被去除。

关键词 微囊藻毒素, 生物活性炭, 饮用水处理

微囊藻毒素(Microcystins, 简称MC)主要由富营养化淡水水体中发生普遍的微囊藻(*Microcystis*)“水华”产生, 它在细胞内合成, 细胞破裂后释放出来^[1]。MC是一类具有生物活性的七肽单环肝毒素^[2], 是由7个氨基酸组成的环状多肽, 分子量都在1000左右。目前已从不同微囊藻菌株中分离、鉴定了60多种MC结构^[3]。MC作用的靶器官为肝脏, 具有极高的细胞选择性和专一生物活性^[4]。流行病学调查表明, 我国江苏海门、启东和广西扶绥地区的原发肝癌发病率高与当地居民长期饮用含微量MC的浅滩水和河流水有关, 而当地饮用深井水居民的原发肝癌发病率则相当低^[5]。

MC化学性质较为稳定, 在自然水体中通常能存在1周至数周, 并且传统净水工艺不能有效去除藻毒素^[6], 导致我国多个以富营养化水为原水的自来水厂出厂水中检测到超过标准的MC^[7]。目前藻毒素的水处理技术主要包括活性炭吸附、光降解与光催化氧化、臭氧氧化、化学药剂氧化、膜滤及生物降解等, 它们均有各自的优点与局限性^[8]。本文考察生物活性炭(Biological Activated Carbon, 简称BAC)工艺去除饮用水中MC的影响因素与规律, 探讨MC的去除途径。

1 材料与方法

1.1 试验装置

生物活性炭反应器由有机玻璃制成, 内装平均颗粒尺寸为 $2 \times 5\text{mm}$ 的柱状活性炭。在活性炭层上部的进水区设微孔曝气头一只, 由无油气泵供气。试验水样由日本产MP-3N型恒流泵从配水箱送至BAC柱。

1.2 微囊藻毒素的提取与试验水样的配制

藻华暴发期间, 在中科院南京地湖所太湖湖泊生态系统研究站2#监测点附近收集蓝藻水华, 浓缩后冷冻备用。取一定量的蓝藻, 融化后加入75%的甲醇, 20MHz超声波间歇振荡30min, 破碎藻细胞。混合液再经振荡器振荡30min后, 离心20min(5000rpm), 收集上清液。管底物质重复上述步骤, 上清液合并。合并后的上清液经 $0.45\mu\text{m}$ whatman GF/C玻璃纤维膜过滤, 得到蓝藻粗提取液。

太湖富营养化水经混凝、沉淀、砂滤后投加适量蓝藻粗提取液作为试验用水。

1.3 试验方法与条件

1.3.1 水力停留时间(HRT)影响试验

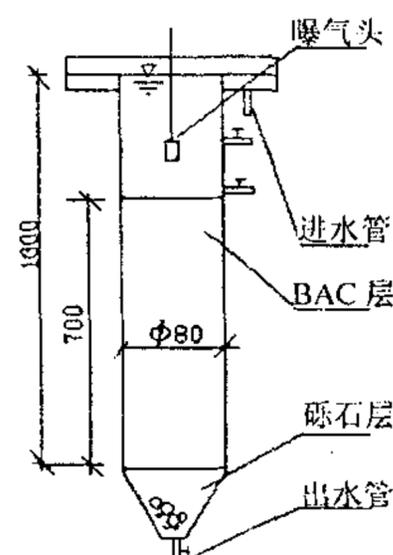


图1 生物活性炭装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of BAC reactor

BAC 反应器中生物膜成熟后, 考察 HRT 对 MC 去除的影响。试验中, HRT 由 4h 逐渐调至 1h, 每次调整 HRT 后稳定运行 5d 以上, 再连续 2 天按停留时间间隔取进出水水样分析, 结果取均值。试验期间水温 23~27℃。

1.3.2 易生物降解有机物影响试验

上述试验用水加入不同量的葡萄糖, 配成不同的试验水样。根据第一阶段试验结果确定 BAC 反应器的 HRT。试验由进水高 COD_{Mn} 浓度向低 COD_{Mn} 浓度进行, 每一浓度的水样稳定运行 4~5d 后, 取样分析。

1.3.3 微囊藻毒素的去除途径研究

准备 4 个 1L 试剂瓶, 分别向 3 个瓶中加入 800mL 未用过的颗粒活性炭(GAC)、生物活性炭(BAC)和灭活后生物活性炭(灭活 BAC), 第 4 瓶作空白对照。三种活性炭均为同种颗粒炭, 其中生物活性炭取自运行 5 个多月的 BAC 反应器, 灭活生物活性炭是将取自 BAC 反应器中的生物活性炭在灭菌锅内高温高压灭菌 1h 制备而成。向 4 个瓶中加入曝气后的试验用水至 1000mL 刻度, 置于振荡器上振荡并计时, 于不同的反应时间从 4 个瓶中各取 60mL 水样测定 MC 浓度。

1.4 分析方法

微囊藻毒素-RR、YR、LR(分别简称 MC-RR、MC-YR、MC-LR): HPLC 法测定, 分析仪器与方法见参考文献[9]; UV₂₅₄: 紫外分光光度法; COD_{Mn}: 酸性高锰酸钾法。

2 结果与分析

2.1 HRT 对微囊藻毒素去除的影响

表 1 与图 2 表明, 随着 HRT 的增加, COD_{Mn}、UV₂₅₄ 与各微囊藻毒素的去除率相应提高, 并与试验水样溶解氧的消耗率正相关, 表明微生物降解是有机物与 MC 去除的重要途径。一定 HRT 范围内, 微生物对有机物与 MC 的降解随 HRT 的增加更为充分; 但当 HRT 增大到一定值后, 生物活性炭反应器中 DO 供应不足, 系统中微生物、有机污染物、溶解氧与活性炭的相互作用达到了平衡, 去除率逐渐趋于稳定。综合 BAC 工艺对 COD_{Mn}、UV₂₅₄ 及 MC 的去除效果, 适宜水力停留时间取 1.5~2h。

表 1 不同 HRT 时进出水水质变化

Table 1 Changes in water quality with different HRT

HRT(h)	COD _{Mn} (mg/L)			UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)			DO(mg/L)		
	进水	出水	去除率(%)	进水	出水	去除率(%)	进水	出水	消耗率(%)
1	3.07	1.99	35.2	0.093	0.069	25.8	6.90	3.19	53.8
1.25	2.02	0.96	52.5	0.110	0.081	26.4	6.68	2.03	69.6
1.5	2.64	1.18	55.3	0.097	0.063	35.1	6.68	2.21	66.9
2	3.0	1.18	60.7	0.138	0.074	46.4	7.24	0.96	94.0
3	4.22	1.14	73.0	0.220	0.057	74.1	6.52	1.11	83.0
4	3.38	1.21	64.2				7.14	0.85	88.1

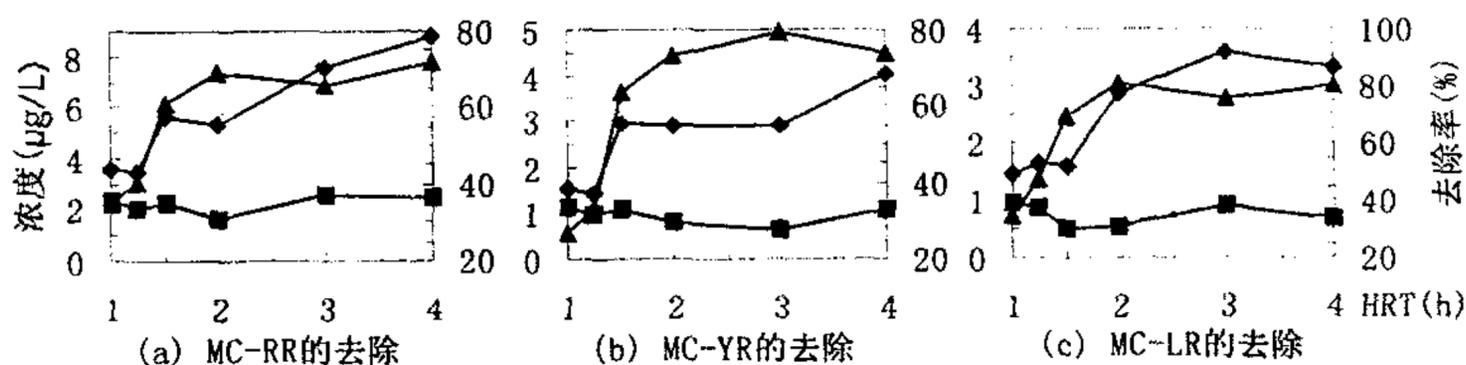


图 2 HRT 对微囊藻毒素去除的影响

Fig.2 Effect of HRT on the removal of MC

◆—进水 ■—出水 ▲—去除率

2 易生物降解有机物对微囊藻毒素去除的影响

BAC 工艺 HRT=1.5h, 不同原水的 MC 去除率与 COD_{Mn} 的去除率关系如图 3。图中 MC 浓度为 MC-RR、MC-LR 与 MC-YR 三种微囊藻毒素浓度之和。

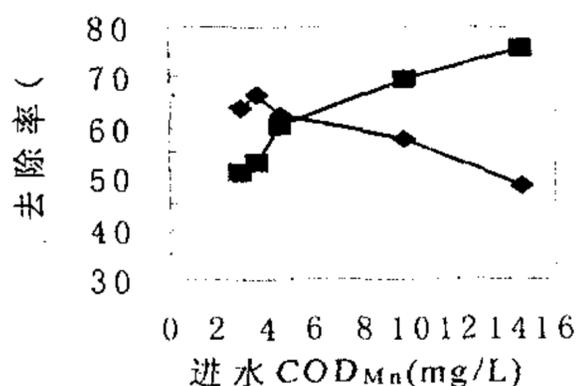


图 3 易生物降解有机物对 MC 去除的影响
Fig.3 Effect of biodegradable organic compound on the removal of MC

—◆— MC —■— COD_{Mn}

当进水 COD_{Mn} 浓度由 2.91mg/L 增加到 3.60mg/L 时, COD_{Mn} 的去除率和 MC 的去除率均出现上升; 此后随着进水 COD_{Mn} 浓度的进一步增加, COD_{Mn} 的去除率仍不断提高, 但 MC 的去除率开始降低。

低浓度 MC 与 COD_{Mn} 在生物反应器内同时被降解, 可能既有 MC 降解菌的降解作用, 也可能有异养微生物的协同同化作用^[9,10]。当有机物降解菌与藻毒素降解菌是不同菌种时, 易降解有机物含量增加, 相应的异养微生物活性增强, 由于微生物种群的竞争, 如对 DO 的竞争, BAC 柱中 MC 降解菌的活性受到抑制, 使 MC 的去除率下降。当低浓度 MC 是在异养微生物的协同同化作用下被降解时, 若比 MC 更易被微生物利用的有机物增加, 将优先被异养微生物降解, 微生物对 MC 的同化作用减弱, 使 MC 的去除率下降。由于原水中易生物降解有机物含量过高, 抑制 MC 的去除, 进入 BAC 系统的原水必须控制易生物降解溶解性有机物的含量, 可通过多级生物活性炭或原水的生物预处理来控制。

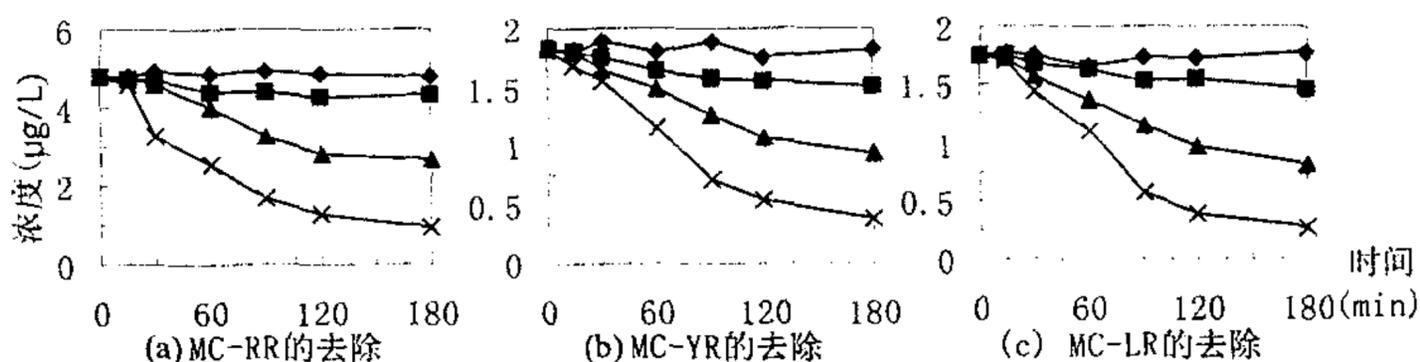


图 4 MC 在不同活性炭中的去除

Fig.4 Removal of MC by different actived carbon

—◆— 空白 —■— 灭活 BAC —▲— BAC —×— GAC

2.3 MC 在 BAC 工艺中的去除途径

表 2 中 MC 浓度是 MC-RR、MC-LR 与 MC-YR 三种微囊藻毒素浓度之和。结果表明, MC 在各种活性炭中的去除率随时间的延长而增加, 当反应时间大于 1.5h 后, MC 去除率增加趋缓。各种活性炭对 MC 的去除率大小依次为: GAC>BAC>灭活 BAC。

表 2 不同活性炭对 MC 的去除率

Table 2 Removal rates of MC by different actived carbon

时间 (min)	空白			灭活 BAC		BAC		GAC	
	MC 浓度 (µg/L)	MC 浓度 (µg/L)	去除率 (%)						
0	8.40	8.40	0.00	8.40	0.00	8.40	0.00	8.40	0.00
15	8.35	8.31	1.07	8.35	0.60	8.35	0.60	8.02	4.52
30	8.57	8.15	2.98	7.83	6.79	7.83	6.79	6.24	25.71
60	8.31	7.70	8.33	6.82	18.81	6.82	18.81	4.75	43.45
90	8.53	7.51	10.60	5.68	32.38	5.68	32.38	2.98	64.52
120	8.35	7.38	12.14	4.84	42.38	4.84	42.38	2.19	73.93
180	8.41	7.31	12.98	4.44	47.14	4.44	47.14	1.55	81.55

未使用过的活性炭具有较强的吸附作用,能有效去除 MC;挂膜成熟后的 BAC,活性炭的表面及大孔附着大量微生物,MC 通过生物降解与活性炭吸附而去除;灭活 BAC 由于微生物已失活,因此通过吸附作用去除 MC。灭活 BAC 在高压灭菌锅内灭菌时不能使活性炭再生,它对 MC 的吸附能力即为 BAC 对 MC 的吸附能力。通常活性炭运行 5 个多月后已基本吸附饱和,而此时 BAC 仍能吸附有机物,意味着附着于活性炭上的微生物具有再生活性炭的能力,即被活性炭吸附的部分有机物被微生物降解。另一方面,灭活 BAC 对 MC 的去除率远小于 BAC,灭活 BAC 对 MC 的去除率在 HRT=180 min 时,也只有 12.98%,而 BAC 在 HRT=180 min 时,去除率可达 47.14%。由此表明,BAC 反应器中微生物降解对 MC 的去除作用,较活性炭吸附 MC 的去除作用更大。然而,BAC 中分别被这两种途径去除的 MC 的比例很难确定,因为 BAC 中被吸附的 MC 又会被微生物降解,BAC 可以继续吸附 MC,而灭活 BAC 吸附 MC 后不再具有生物再生功能。MC 被吸附后又生物降解这一现象表明:运行较长时间的 BAC 对 MC 的去除,最终都是通过微生物的降解实现的。GAC 与 BAC 相比,去除效率更高,但前者的吸附作用易因活性炭饱和而失效,后者则通过微生物与活性炭的协同作用延长了活性炭的运行周期,有效降低了净水成本。

3 结论

3.1 BAC 工艺可作为饮用水中 MC 的深度处理工艺,适宜的 HRT 为 1.5~2h。

3.2 原水中较高浓度的易生物降解有机物抑制 BAC 工艺对 MC 的去除,进入 BAC 系统的原水必须控制易生物降解有机物的含量。

3.3 生物活性炭运行初期,主要通过吸附作用去除 MC,生物膜成熟后,主要通过微生物的降解去除 MC。微生物降解同时使吸附饱和的活性炭得到一定程度的再生,可以通过吸附作用去除部分 MC。

参考文献

- [1] Carmichael W W. Toxic microcystis and the environment In: Watanabe M F: Toxic microcystis[M]. Boca Raton: CRC Press,1996,2-4
- [2] Carmichael W W. The toxins of cyanobacteria. Sci Am[J],1994,270:64-72
- [3] Hitzfeld B C, Hoger S J, Dietrich D R. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. Environ Health Perspect[J], 2000,108(Suppl 1):113-122
- [4] 吴伟,崔建宏,陈家长,等.藻毒素对鱼类肝脏的毒理学效应.中国环境科学[J],2002,22(1):67-70
- [5] Ueno Y, Nagata S, Tsutsumi T, *et al.* Detection of microcystins, a blue-green algal hepatotoxins, in drinking water sampled in Haimen and Fusui, endemic areas of primary liver cancer in china, by highly sensitive immunoassay. Carcinogenesis[J],1996,17:1317-1321
- [6] Lambert T W, Holmes C F B, Hruddy S E. Microcystin class of toxins: health effects and safety of drinking water supplies. Environ Rev[J],1994,2:167-186
- [7] 董传辉,俞顺章,陈刚等.江苏几个地区与某湖周围水厂不同类型水微囊藻毒素调查.环境与健康杂志[J],1998,15(3):111-113
- [8] 朱光灿,吕锡武.去除藻毒素的水处理技术进展.中国给水排水[J], 2003,19(8):36-39
- [9] 朱光灿,吕锡武.不同流态生物膜反应器对微囊藻毒素的降解特性.中国环境科学[J],2003,23(3):267-271
- [10] Jones G J, Bourne D G, Robert L, *et al.* Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by aquatic bacteria. Natural Toxins[J],1994,2:228-235

致谢: 本文的试验研究得到中科院南京地理与湖泊研究所太湖湖泊生态系统研究站的支持,分析测试得到南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室的支持。