

水中两种微囊藻毒素的臭氧氧化及其影响因素

张可佳,殷娣娣,高乃云*,隋铭皓,黎雷 (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: 以 2 种典型的微囊藻毒素 MC-RR 和 MC-LR 为目标物,研究了臭氧氧化技术对其降解的动力学特性和差异.结果表明,臭氧氧化能有效降解 MC-RR 与 MC-LR,且符合准一级动力学反应.MC 的降解速率随臭氧投加量的增加而升高,随 pH 值的增加而降低.在相同的臭氧浓度下,MC-RR 的降解速率比 MC-LR 的大;随着臭氧量的增加,MC-RR 降解速率比 MC-LR 的降解速率增长快.MC-RR 的降解速率受 pH 值变化影响相对较小.pH 值从 4.51 变化到 10.08 时,MC-LR 的降解速率降低了 75.5%,而 MC-RR 的降解速率降低了 82.5%.水中常见阴离子对 MC-LR 与 MC-RR 的反应速率常数的影响次序基本相同,为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$,其中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 对 MC-RR 降解的抑制作用比较明显,而对 MC-LR 的降解几乎无影响.MC-RR 与 MC-LR 降解过程中存在的差异是由分子结构中存在不同活性的氨基酸引起.

关键词: 微囊藻毒素-RR; 微囊藻毒素-LR; 臭氧; 氨基酸

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2008)10-0877-06

Effect and influence of two representative microcystins degradation by ozonation in water. ZHANG Ke-jia, YIN Di-di, GAO Nai-yun*, SUI Ming-hao, LI Lei (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2008,28(10): 877~882

Abstract: The kinetics and comparison on degradation of MC-RR and MC-LR by ozonation were investigated. The result showed MC-RR and MC-LR could be effectively degraded by ozonation and pseudo first-order kinetics was observed. The rate constant of degradation increased with ozone dosage, but decreased with pH value. MC-RR was degraded more easily than MC-LR under the same dosage of ozone, and its degradation rate increased faster with ozone dosage. The pH value was less effective to MC-RR than MC-LR. When pH value changed from 4.51 to 10.08, the rate constant of MC-RR and MC-LR decreased by 75.5% and 82.5%, respectively. The sequences of effect to the degradation of MC-RR and MC-LR of the four anions were similar, which were $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$. The degradation of MC-RR was inhibited by SO_4^{2-} and Cl^- , but they hardly affected the degradation of MC-LR. The difference of degradation between MC-RR and MC-LR was caused by difference in reactivity of amino acids.

Key words: MC-RR; MC-LR; ozone; amino acids

微囊藻毒素(MC)是水华蓝藻释放的一类毒性很强的环七肽有机物,对蛋白磷酸酶 1 和蛋白磷酸酶 2A 具有抑制作用,是潜在的肿瘤生成促进剂,对饮水安全造成了严重的威胁^[1-2].MC-RR 和 MC-LR 是我国淡水藻中最常见的、产量较大的 2 种藻毒素^[3].由于它们分子结构为大环并间隔双键,具有较高的热稳定性;同时,因含有多个羧基、氨基、酰氨基等极性官能团,在水中具有较好的溶解性,因此常规水处理工艺对其几乎没有去除效果.采用臭氧氧化技术降解 MC 的研究报道比较少.本研究以 MC-RR 和 MC-LR 为目标物,考察臭氧在不同因素影响下对它们的氧化去除

效果及氧化反应速率常数,比较 MC-RR 和 MC-LR 的降解差异,探讨臭氧对不同分子结构的破坏情况.

1 材料与方法

1.1 试验流程

试验流程采用完全混合间歇式反应器(图 1).反应瓶中装入试验所需浓度的藻毒素溶液,混合均匀,连接好管路.进入臭氧发生器的纯氧量通过

收稿日期: 2008-03-31

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03);上海市科委科研攻关项目(072312001)

* 责任作者, 教授, gaonaiyun1@126.com

管路上的流量计精确计量,臭氧发生器(SK-CFG-10)产生的臭氧通过文丘里水射器均匀进入,反应后臭氧尾气由 2%KI 溶液吸收.臭氧通入一定时间后将反应瓶取出,密封静置.每隔一段时间取样,取出的水样滴加过量的 10%亚硫酸钠终止氧化.

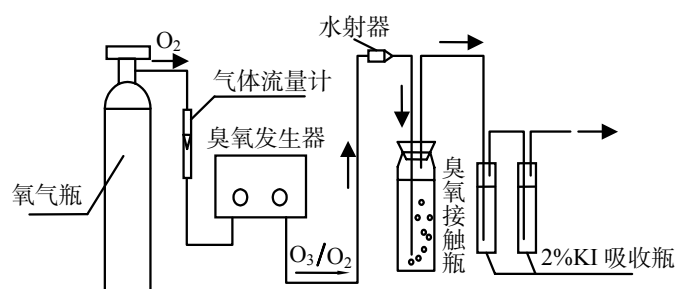


图 1 试验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experiment process

1.2 微囊藻毒素的提取

MC 标准溶液(纯度>99%)购自中国科学院水生生物研究所,用于高效液相色谱仪(HPLC,岛津 LC-2010AHT)的定性定量分析.

太湖蓝藻暴发期间,在无锡太湖流域收集蓝藻,晒干、捣磨制成干藻粉冷藏备用.准确称量 2g 干藻粉,加入 100mL 去离子水溶解,在室温下磁力搅拌 30min,然后放入-20℃的冰箱冷冻 12h,取出在常温下融解,再进行冷冻,如此反复 3 次,使藻毒素释放更彻底.经过冻融的藻溶液离心 10min(7000r/min),收集上清液,管底物质重复离心步骤 1 次.上清液合并,再经过 0.45μm 的乙酸纤维滤膜,得到藻毒素提取液.经 HPLC 测定提取液中 MC-RR 与 MC-LR 的浓度分别为 20.8mg/L 和 6.8mg/L.为更接近自然水体释放的藻毒素,提取液不经过固相萃取柱纯化,颜色为蓝色.

1.3 试验配水

用去离子水将藻毒素提取液稀释到试验所需浓度,配置 500mL 的试验用水.原水 pH 值为 6.5,所需溶液的 pH 值用分析纯药剂配置的 HCl 和 NaOH 溶液调节.试验期间水温为 (12±3)℃.CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻均为分析纯的钠盐,溶液浓度为 10mmol/L.

1.4 分析方法

臭氧浓度采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定^[4-5],固定臭氧通入的流量,确定不同的通气时间来控制臭氧浓度.pH 值采用雷磁 PHS-3C 精密 pH 计测定.MC-RR 和 MC-LR 的浓度用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定,色谱柱为 BDS-C₁₈ 反相色谱柱(5μm,150mm×4.6mm),测试条件为:流量 0.8mL/min,流动相体积配比为甲醇:磷酸缓冲溶液(pH3)=57:43;检测波长 238nm;柱温 40℃;分析时间 15min,MC-RR 的响应时间为 7.2min,MC-LR 的响应时间为 12.5min.

1.5 固相萃取

由于所使用的高效液相色谱仪对 MC 的检测限约为 10μg/L,因此对氧化反应后期(60,90min)的部分水样需进行固相萃取,浓缩倍数为 20 倍.所用固相萃取(SPE)小柱为 ENVI-18,先后用 10mL 二氯甲烷(分析纯)、15mL 甲醇(分析纯)活化 SPE 柱,再用 20mL Milli-Q 水冲洗,取 20.00mL 水样以 3mL/min 的流速经过萃取柱,最后用 1.00mL 甲醇(色谱纯)进行洗脱,液相色谱分析洗脱液.

2 结果与讨论

2.1 MC-RR 与 MC-LR 同臭氧的反应速率分析

由图 2 可见,在反应 90min 后,MC-RR 的去除率为 85%左右,MC-LR 的去除率接近 80%.可见臭氧可以有效地降解 MC-RR 和 MC-LR.这是因为 MC-RR 和 MC-LR 均为大环并间隔双键结构,如图 3 所示.臭氧作为一种具有选择性的强氧化剂,对氧化 C=C、C=N、N=N 等双键结构和氨基非常有效^[6],因此能将毒性表达基团 Adda 基的共轭双键饱和并羟基化,从而使藻毒素脱毒^[7].

用准一级动力学方程拟合 $\ln(C/C_0)$ 随反应时间 t 变化的规律:

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

式中: C_0 为 MC-RR 或 MC-LR 的初始浓度; C 为 t 时间 MC-RR 或 MC-LR 浓度; k 为准一级动力学反应常数; t 为反应时间.

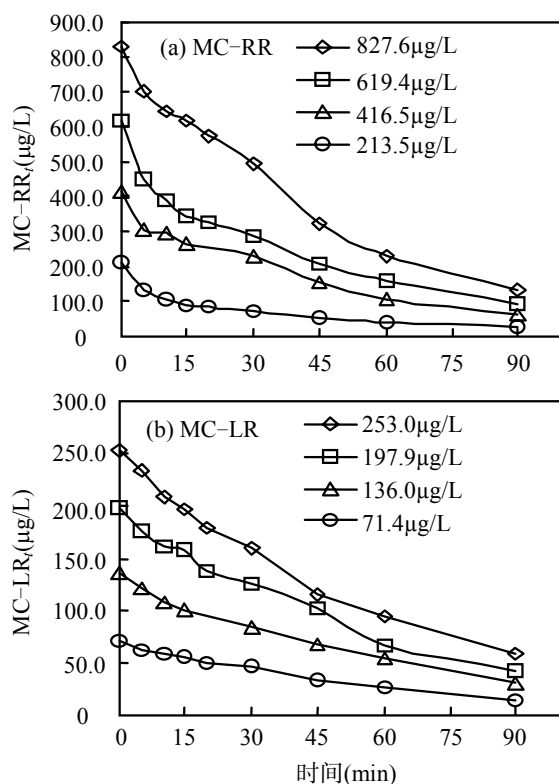


图2 不同初始浓度下的MC-RR与MC-LR剩余量随反应时间的变化

Fig.2 Variation of residual of MC-RR and MC-LR with reaction time under different initial dosages

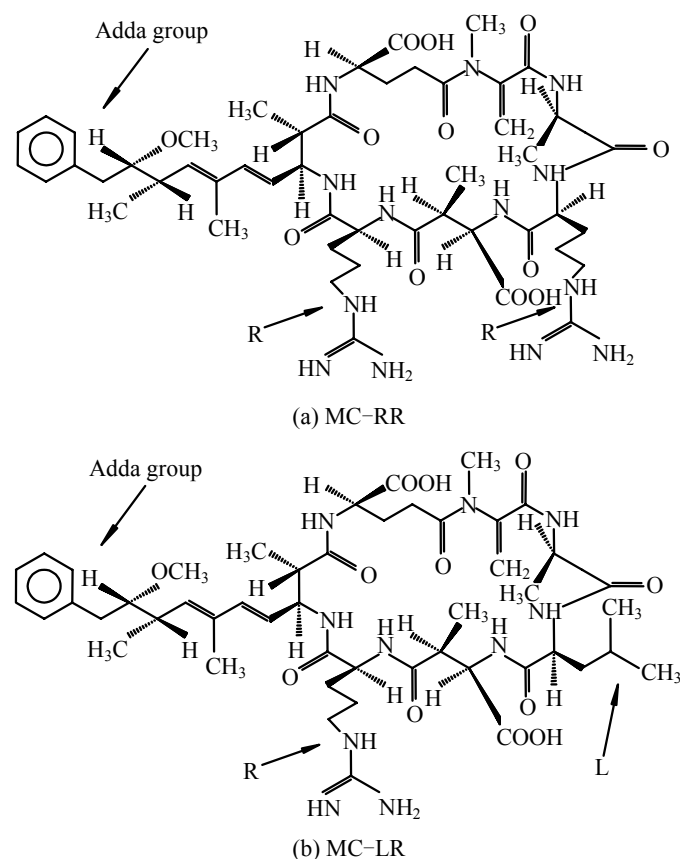


图3 MC-RR和MC-LR的分子结构

Fig.3 Molecular structures of MC-RR and MC-LR

由表1可见,MC-RR与MC-LR的臭氧降解反应均能较好地符合准一级动力学模型,且与MC的初始浓度无关.在同等条件下,初始浓度不同的MC-RR与MC-LR降解规律表明,MC-RR的降解速率比MC-LR快,说明除了它们共同具有的Adda基结构受到破坏外,支链上不同氨基酸的影响作用也不容忽视.由图3可见,MC-RR的支链上带有2个精氨酸,MC-LR带有1个精氨酸和1个亮氨酸^[8].亮氨酸属于脂肪类氨基酸,本质上是饱和的烷烃,因此不容易被臭氧氧化;而带有胺端基的精氨酸稳定性较差,容易反应.MC-RR带有2个容易反应的精氨酸,因此反应速率更快.

表1 MC-RR和MC-LR降解的准一级动力学模型的拟合参数

Table1 Parameters of kinetics models (pseudo first-order) on degradation of MC-RR and MC-LR

序号	MC-RR 初始浓度 (µg/L)	k (min ⁻¹)	R^2	MC-LR 初始浓度 (µg/L)	k (min ⁻¹)	R^2
1	213.5	0.0207	0.9928	71.4	0.0167	0.9916
2	416.5	0.0203	0.9853	136.0	0.0161	0.9964
3	619.4	0.0195	0.9784	197.9	0.0168	0.9889
4	827.6	0.0204	0.9923	253.0	0.0161	0.9978

2.2 不同臭氧浓度下MC-RR与MC-LR的去除效果

由图4和表2可见,随着臭氧浓度的增加,MC的去除率也同时增加,降解速率明显提高.尤其当臭氧浓度增加到1.35mg/L时,历时90min,MC-RR与MC-LR的去除率分别达到了99.8%和97.9%,降解速率是臭氧浓度为0.82mg/L时的2~3倍.这可能是因为增加臭氧浓度可以增加臭氧分子攻击MC-LR的双键和氨基的几率,同时也生成更多的羟基自由基·OH,从而增强了氧化分解MC中官能团的能力,提高降解速率.Momani等^[9]也证实了在臭氧初始浓度较高的情况下(1.0~2.0mg/L)时,MC-RR和MC-LR浓度小于0.2µg/L.此外,可以看出,在相同的臭氧浓度下,MC-RR的降解速率始终比MC-LR的大;并且随着臭氧量的增加,MC-RR降解速率的增长

速度比 MC-LR 的快,从而进一步证实了胺端基的精氨酸更活泼,比脂肪类的亮氨酸更容易参与反应.

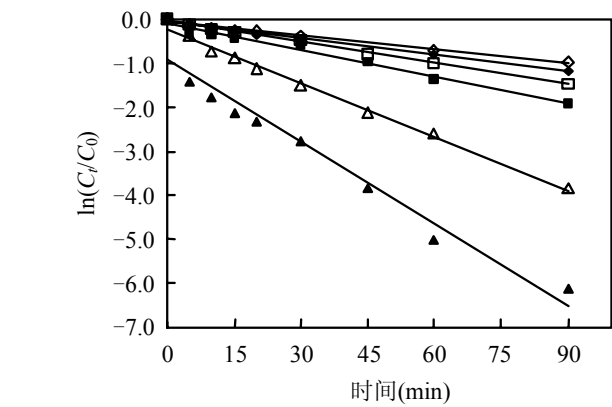


图4 不同浓度臭氧浓度对 MC-RR 与 MC-LR 降解的影响

Fig.4 Effect of different concentrabvivs of O₃ on the degradation of MC-RR and MC-LR

MC-RR、MC-LR 的初始浓度分别为 461.5,136.0μg/L

◆ O₃=0.31mg/L,RR ■ O₃=0.82mg/L,RR ▲ O₃=1.35mg/L,RR
◇ O₃=0.31mg/L,LR □ O₃=0.82mg/L,LR △ O₃=1.35mg/L,LR

表2 不同浓度的臭氧降解 MC-RR 与 MC-LR 的准一级动力学模型的拟合参数

Table 2 Parameters of kinetics models (pseudo first-order) on degradation of MC-RR and MC-LR under different ozone concentrations					
臭氧浓度 (mg/L)	$k_{RR}(\text{min}^{-1})$	R_{RR}^2	$k_{LR}(\text{min}^{-1})$	R_{LR}^2	k_{RR}/k_{LR}
0.31	0.0125	0.9878	0.0103	0.9892	1.21
0.82	0.0203	0.9853	0.0161	0.9964	1.26
1.35	0.0623	0.9523	0.0407	0.9929	1.53

2.3 pH 值对 MC-RR 与 MC-LR 降解速率的影响

MC-RR 与 MC-LR 的初始浓度分别为 461.5 和 136.0μg/L,臭氧浓度为 0.82mg/L,随着 pH 值的升高,MC-RR 与 MC-LR 的降解速率降低,当 pH 值从 3.08 变化到 10.08 时,MC-RR 的降解速率从 0.1906min⁻¹降低到 0.0102min⁻¹, MC-LR 的降解速率从 0.2528min⁻¹降低到 0.0099min⁻¹(图 5),可见 pH 值是影响降解速率的重要因素,酸性条件下更有利于臭氧降解 MC.该结论与 Momani^[9]和 Shawwa^[10]等的研究类似,他们认为藻毒素的分

子结构中存在很多双键和氨基,更容易被臭氧直接氧化,臭氧分子的氧化电势在酸性条件下 (2.07V)比碱性条件下(1.24V)更高,氧化能力更强.此外,藻毒素提取液中 MC-LR 与色素等天然有机物(NOM)共存,在酸性条件下,会抑制氧化中间产物(如醛、酮、羧酸类)的生成,减少了对·OH 的竞争^[11].由图 6 可见,MC-RR 的降解情况受 pH 值的影响相对较小,pH 值为 4.51~10.08 时,其降解速率降低了 75.5%,而 MC-LR 的降解速率降低了 82.5%. MC-RR 降解的相对稳定说明 MC-RR 分子结构中的精氨酸与 MC-LR 支链上的亮氨酸相比,不容易受到环境中 pH 值的影响.

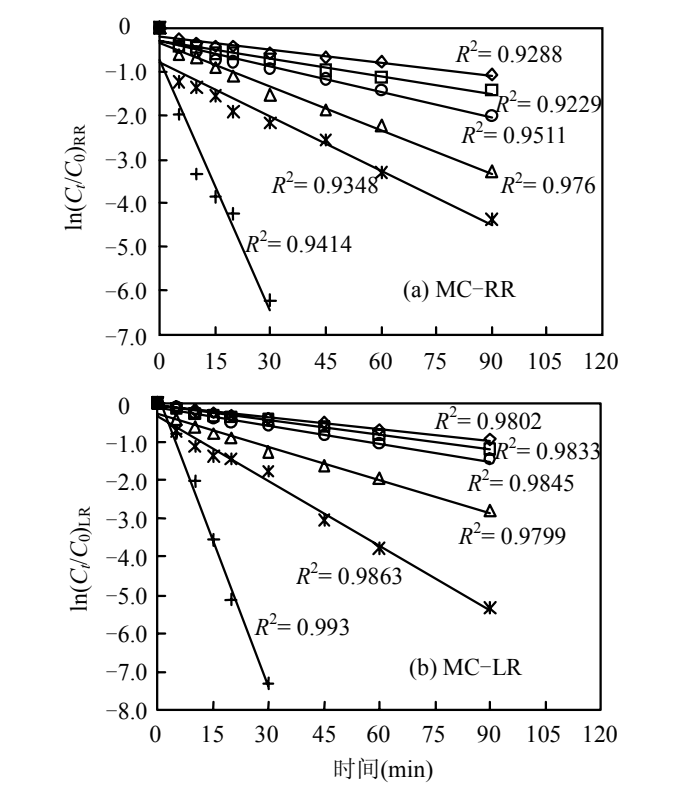


图5 pH 值对 MC-RR 与 MC-LR 臭氧降解的影响

Fig.5 Effect of pH value on the degradation of MC-RR and MC-LR by ozonation

+ pH3.08 × pH4.51 △ pH6.19
○ pH7.20 □ pH8.83 ◇ pH10.08

2.4 水中常见阴离子对 MC-RR 与 MC-LR 降解速率的影响

MC-RR 与 MC-LR 的初始浓度分别为 461.5,136.0μg/L,臭氧控制在 0.82mg/L, CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻等阴离子对反应速率常数的影响次序:对于 MC-RR,为 NO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻>

CO_3^{2-} ; 对于 MC-LR, 为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, 两者次序基本相同, (图 7). CO_3^{2-} 是自由基抑制剂, 能大量消耗臭氧分解产生的 $\cdot\text{OH}$, 生成惰性的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ^[12], 因此抑制 MC-RR 与 MC-LR 的降解, 其降解速率分别为未投加阴离子时的 42.4% 和 37.9%. NO_3^- 本身就是强氧化剂, 硝酸盐是天然水体中 $\cdot\text{OH}$ 产生的主要来源^[13], 因此 NO_3^- 能促进 MC-RR 与 MC-LR 的降解, 其降解速率分别是未投加阴离子时的 1.11 和 2.32 倍. 阴离子对这 2 种 MC 降解的影响大致相同, 说明臭氧的氧化反应主要集中在 MC 的相同结构上. Lawton 等^[14] 认为, $\cdot\text{OH}$ 首先进攻 Adda 支链的共轭双键.

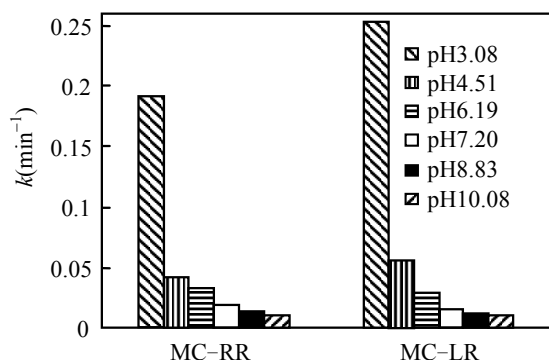


图 6 不同 pH 值下 MC-RR 与 MC-LR 降解速率的比较
Fig.6 Comparison of degradation rate constant between MC-RR and MC-LR under different pH values

对于 MC-RR 而言, SO_4^{2-} 与 Cl^- 对其降解的抑制作用比较明显, SO_4^{2-} 存在下的降解速率仅为未投加阴离子时的 63.1%, Cl^- 存在下降低到 82.8%. 而对于 MC-LR, SO_4^{2-} 与 Cl^- 对降解速率几乎无影响, 分别是未投加阴离子时的 95.6% 和 97.5%. 此外, CO_3^{2-} 或 NO_3^- 对 MC-RR 降解的抑制或促进作用都低于 MC-LR, 这是由于 MC-LR 与 MC-RR 支链存在不同的氨基酸. 从图 3 可见, MC-RR 与 MC-LR 存在蛋白质、缩氨酸和氨基酸. 缩氨酸或蛋白质绑在独立的氨基酸之间, 反应很慢, 而边缘或终端的氨基酸会反应比较活跃, 它将决定整个反应情况. 已有数据表明参与反应的是 MC 中的 22 个自由的氨基酸、4 个缩氨酸和 3 个蛋白质^[15]. 由此说明 MC-RR 与 MC-LR 分子中位于支链末端的精氨酸和亮氨酸也在反应中起到重要作用, 由于它们的不同, 直接影响到

MC-RR 与 MC-LR 同其他有机物交互作用的不同以及被臭氧降解情况的不同.

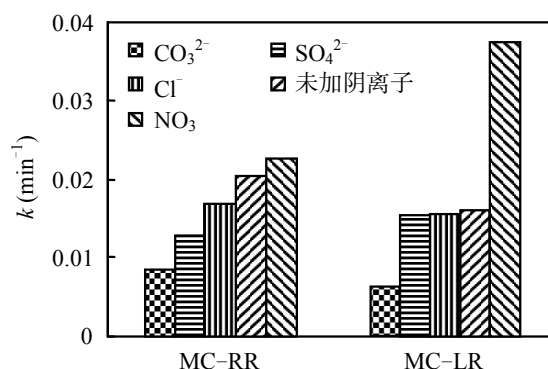


图 7 阴离子存在下 MC-RR 与 MC-LR 降解速率的比较
Fig.7 Comparison of rate constant between MC-RR and MC-LR with anions

3 结论

3.1 臭氧氧化技术能有效地降解 2 种典型的微囊藻毒素 MC-RR 与 MC-LR, 当臭氧浓度为 0.82 mg/L, MC-RR 与 MC-LR 初始浓度分别为 461.5, 136.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 90 min 去除率分别为 85.5% 和 77.0%; 去除率与时间的关系符合准一级动力学模型.

3.2 臭氧降解 MC-RR 与 MC-LR 的速率随臭氧投加量增加而提高; 在相同的臭氧浓度下, MC-RR 的降解速率始终比 MC-LR 的大; 并且随着臭氧投加量的增加, MC-RR 降解速率较 MC-LR 增长快.

3.3 臭氧降解 MC-RR 与 MC-LR 的速率随 pH 值的增加而提高, MC-RR 的降解情况受 pH 值的影响相对较小.

3.4 水中常见阴离子对反应速率常数的影响次序: 对于 MC-RR, 为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, 对于 MC-LR, 为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, 两者次序基本相同. CO_3^{2-} 和 NO_3^- 对 MC-RR 与 MC-LR 的降解分别起抑制和促进作用, 但对 MC-RR 的降解的影响比对 MC-LR 的影响小.

参考文献:

- [1] Ito E, Takai A, Kondo F, et al. Comparison of protein phosphatase inhibitory activity and apparent toxicity of microcystins and

- related compounds [J]. *Toxicon*, 2002,40(7):1017-1025.
- [2] Mackintosh C, Beattie K A, Klumpp S, et al. Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of protein phosphatases 1 and 2A from both mammals and higher plants [J]. *FEBS Letters*, 1990,264(2):187-192.
- [3] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等.微囊藻毒素在紫外光下的光降解[J]. *农业环境科学学报*, 2003,22(3):283-285.
- [4] GB/T 15437-1995 环境空气-臭氧的测定-靛蓝二磺酸钠分光光度法 [S].
- [5] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-456.
- [6] Huber M M, Ternes T A, Gunten U von. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004,38(19):5177-5186.
- [7] An J S, Carmichael W W. Use of a colorimetric protein phosphatase inhibition assay and enzyme linked immunosorbent assay for the study of microcystins and nodularins [J]. *Toxicon*, 1994,32(12):1495-1507.
- [8] Ho L, Onstad G, Gunten U von, et al. Difference in the chlorine reactivity of four microcystin analogues [J]. *Water Research*, 2006,40(6):1200-1209.
- [9] Momani F A, Smith D W, El-Din M G. Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,150:238-249.
- [10] Shawwa A R, Smith D W. Kinetics of microcystin-LR oxidation by ozone [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2001,23:161-170.
- [11] 朱世云,张全兴,陈金龙,等.臭氧氧化降解水溶液中 1-萘酚的动力学研究 [J]. *环境化学*, 1999,18(3):227-231.
- [12] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II Dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983,17(2):185-194.
- [13] Sørensen M, Frimmel F H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate [J]. *Water Research*, 1997, 31(11):2885-2891.
- [14] Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, et al. Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO₂ photocatalytic oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999,33(5):771-775.
- [15] Hureiki L, Croué J P, Legube B. Chlorination studies of free and combined amino acids [J]. *Water Research*, 1994,28(12):2533-2544.
- 作者简介:** 张可佳(1983-),女,四川隆昌人,同济大学博士研究生,研究方向为饮用水处理技术。

良好的卫生习惯可减少有毒化学物质暴露

饮食前洗手可减少病毒和细菌感染的机会.研究表明,良好的卫生习惯也有助于人们(尤其是儿童)在日常生活中减少接触持久性有机污染物(POPs),如电视机和手机等.

杜克大学环境学院的 Heather Stapleton 和波士顿大学公共卫生学院的 Tom Webster 领导的研究小组测量了 33 名志愿人员(包括 6 名儿童)手上的 PBDE 阻燃剂.开始时研究人员不能确定会检测到 PBDEs 类物质,但后来几乎在每一份收集的擦拭物样品上都发现了 PBDEs,有些样品中 PBDEs 浓度还比较高.Stapleton 说将数据纳入暴露模式后得出结论认为从手到嘴可能是暴露的主要途径.

食物是人们暴露于 PCBs、二噁英的主要途径.今年年初,美国环境保护局(EPA)的环境评价中心的 Matt Lorber 估计超过 80%的 PBDEs 暴露来源于非食品途径.Lorber 建议进一步提供坚实的数据找出 PBDEs 的暴露源.

PBDEs 被用于许多日常消费品中,因此室内灰尘中含有 PBDEs.尤其是儿童,如果经常把手放入口内,则接触 PBDEs 的危险将增加.研究人员认为 PBDEs 可通过皮肤直接进入体内.

江 刚 摘自《Environmental Science & Technology》May 1,3124(2008)