

饮用水中微囊藻毒素去除研究进展

郭建伟, 高乃云, 殷娣娣, 隋铭皓

(同济大学 污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 随着水体富营养化问题日益严重, 由蓝藻产生的藻毒素问题成为最近研究的热点, 因此迫切需要一种先进、可靠和高效的藻毒素降解技术。综述了目前饮用水中去除微囊藻毒素的技术, 包括常规的预氧化、混凝、活性炭吸附以及最近研究比较热的 Fenton 技术、光催化氧化技术等, 并对未来藻毒素降解技术研究进行了展望。

关键词: 饮用水; 藻毒素; 去除技术

中图分类号: X 52 **文献标识码:** A

随着近年来水体富营养化问题日益严重, 饮用水处理中关于藻类的问题受到了普遍重视, 特别是水体中微囊藻产生的微囊藻毒素, 其对人类健康产生了极大威胁, 因而引起人们的普遍关注^[1-2]。微囊藻毒素(microcystins, MCs)是一类环状多肽类物质, 具有很强的肝毒性^[3-5]。MCs 主要是由微囊藻属、鱼腥藻属、颤藻属、念珠藻属产生, 目前已经发现有 70 多种变体, 其中分布最广泛、毒性最强的是微囊藻毒素-LR, 因此我国最新生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中规定 MC-LR 限值为 1 $\mu\text{g/L}$ 。目前, 藻毒素已经在多种水生动物中发现, 包括贝类、水蜗牛、甲壳类动物和鱼。在低浓度下暴露, 可以诱发肝癌, 并且毒素会通过肝脏向其他组织转移, 高浓度暴露下可以导致严重的肝损伤, 包括肝出血、肝脾肾肿大甚至死亡。我国及世界许多国家地区的大型淡水水体都已发生过微囊藻水华, 一些城市饮用水源受到污染^[1, 3, 6]。有调查表明, 黄浦江源水中总 MC-LR 浓度为 100~250 ng/L , 总 MC-RR 浓度为 450~650 ng/L ^[7]。而常规水处理工艺难以将其彻底去除, 所以急需开发出能经济高效去除微囊藻毒素的新技术。

1 微囊藻毒素的物化性质及毒性研究

1.1 微囊藻毒素的物化性质

微囊藻毒素分子量在 654~2 950, 由 5~6 个氨基酸组成。最近的研究表明^[8], 微囊藻毒素主要是一种单环七肽毒素, 由于在环状结构 2、4 位上的两个 L-氨基酸不同, 便形成了各种微囊藻毒素(如 MC-LR、MC-RR、MC-YR 等)。微囊藻毒素性质稳定, 具有水溶性和耐热性。其极易溶于水, 不易沉淀或被吸附于沉淀物和悬浮颗粒物中。微囊藻毒素在水体中的稳定时间与水质有关。有试验表明, 其在去离子水中可保持稳定长达 27 d, 在消毒的水库中可保持稳定 12 d^[5, 8]。MCs 同时耐高温, 加热煮沸后不失活、不挥发。也正是由于 MCs 的高稳定性特点, 才使得 MCs 的去除较常规物质难。

1.2 微囊藻毒素的毒性研究

MCs 的毒性主要是对肝脏的损害及致癌作用。动物经腹腔或静脉注射后出现嗜睡、竖毛、苍白、脚趾和尾部冰冷、后肢瘫痪、呼吸急促等急性中毒现象, 对肝脏的损伤在组织病理学上主要表现为肝脏大面积出血、坏死、肿胀、瘀血、肝体比重增加、肝细胞结构破坏。Kujbida 等^[6]的研究表明, 即使低浓度的 MC-LR 也会诱发在粒性白细胞内活性氧的产生, 增加白色念珠菌数量, 这可能是其损害肝脏和致癌作用的原因。梁艳等^[9]观察了 MC-LR 对原代和传代巨噬细胞功能的影响。结果表明, MC-LR 对小鼠腹腔巨噬细胞的吞噬功能有浓度依赖的抑制作用; 当 MC-LR 浓度高于 10 nmol/L 时, 小鼠腹腔巨噬细胞的胞内 ROS 水平明显降低。但 MC-LR 对小鼠巨噬细胞系 RAW264.7 细胞的吞噬功能和胞内 ROS 水平均无明显影响。

收稿日期: 2008-10-24

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06, 2007BAC26B03); 上海市科委重点科技项目(072312001)

作者简介: 郭建伟(1984-), 男, 河北唐山人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术

通信作者: 高乃云(1950-), 女, 陕西府谷人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水处理技术和建筑给水排水工程。

2 目前饮用水中微囊藻毒素的去除技术

2.1 混凝去除 MCs 研究

混凝工艺是水厂常规工艺的核心,因此混凝单元运行的好坏直接影响后续单元的运行。目前,由于水源水质的恶化特别是藻类增加,很多水厂通过加大混凝剂用量、投加助凝剂及调节 pH 来实现强化混凝,以提高出水水质。但是藻类细胞死亡后可能会释放大量的藻毒素于水中,因此有必要对其进行研究以保证饮用水的安全。刘成等采用静态试验研究了混凝工艺对水源水中的胞内和胞外 MC-LR 的去除效果。试验中选用氯化铁为混凝剂,当其投加量为 25 mg/L、pH 值为 5.5~6.0 时可有效地去除水中的胞内 MC-LR,去除率可达 97.4 %。但是传统混凝对溶解性藻毒素的去除非常有限(20 %左右),而强化混凝工艺对胞外 MC-RR 和 MC-LR 的去除率均达到 60 %~70 %,比传统混凝去除率增加了近 50 %,分析其原因可能是强化混凝工艺强化了对小分子弱疏水性有机物的去除效果。

对于高藻期的原水,通过加大混凝剂用量并不能取得理想效果,原因是藻类细胞带有负电荷,不易形成良好絮体。调节其 pH 值到 6.0 左右并投加 10 mg/L 的粉末活性炭,可明显改善混凝工艺对藻类的去除效果^[10-11]。

2.2 活性炭吸附去除 MCs

活性炭是一种很好的吸附剂,在水处理应用中有粉末活性炭和颗粒活性炭两种。国外有研究表明粉末活性炭对溶解性的微囊藻毒素具有较好的去除作用。Fawell^[12]等研究发现:以硫酸铁为混凝剂,投加 20 mg/L 粉末活性炭可以去除 85 %的藻毒素。刘成等^[13]在此基础上研究了氯对 PAC 对 MCs 的吸附能力影响。试验表明,粉末活性炭与氯同时投加可以大大提高 MCs 的去除率(20 %以上),原因可能是粉末活性炭表面的官能团与 HClO 作用催化了 MCs 的去除,而粉末活性炭和氯在不同投加点投加时,则没有这种强化作用,相反氯会不同程度地降低粉末活性炭的吸附效果(降低 5 %~10 %),氯对 MCs 的强化去除作用随着 PAC 投加量的增大而逐渐弱化。粉末活性炭单独使用时,投加量为 10 mg/L、接触时间为 6 h,MC-RR 和 MC-LR 的去除率分别在 55 %和 45 %左右。闫海等^[14]研究了碳纳米管和高岭土等黏土矿物对 MCs 的吸附作用,发现碳纳米管对 MC-RR 和 LR 有很强的吸附能力。在 MC-RR 和 LR 初始质量浓度分别为 21.0 和 9.5 mg/L 下,碳纳米管吸附量分别高达 14.8 和 6.7 mg/g,是高岭土、海泡石和滑石等黏土矿物吸附 MC-RR 和 LR 量的 5 倍左右。同时将分离出的对 MCs 有很强降解能力的 *Ralstonia solanacearum* 菌(简称 RS 菌)与碳纳米管同时加入到水体中后,发现对 MC-RR 和 MC-LR 的去除产生协同作用。所以以碳纳米管为载体,RS 菌吸附在其上通过生物与吸附双重作用可以有效的降解 MCs。朱光灿等采用生物活性炭滤池对 MCs 的去除进行了研究。结果表明,生物活性炭深度处理工艺可以有效去除 MCs,当水力停留时间 HRT=1.5 h 时,MC-RR、MC-YR 和 MC-LR 的去除率分别为 60.57 %、63.30 %和 68.79 %^[15]。生物活性炭对藻毒素的去除机理主要是活性炭的物理吸附及其上生物膜的生物降解作用。Wang 等^[16]通过试验分别评价了这两种作用的单独去除程度,发现在活性炭运行初期以吸附作用为主,之后吸附作用减弱而生物降解作用开始,但是经过 6 个月的运行吸附作用的去除率仍高达 70 %,这说明吸附在生物活性炭滤池中始终占据重要地位。以上研究表明,水厂在实际运行中,可以通过投加粉末活性炭或增加生物活性炭滤池深度处理单元来达到较好的藻毒素去除效果。

2.3 预氧化工艺对 MCs 的去除研究

水厂预氧化常用的氧化剂为氯气、高锰酸钾和臭氧,预氧化不但具有氧化有机物的功能,而且有助于后续的絮凝效果,因此预氧化是水厂高藻期采用的常用手段。臭氧对藻毒素的去除率较高,投加 2 mg/L O₃ 即可去除原水中 80 %的藻毒素;当投加量为 8 mg/L 时,去除率超过 90 %^[12]。但是臭氧的运行成本较高,因此实际当中不能大范围推广。另有研究表明^[17],高锰酸钾对去除细胞外毒素有很好的效果,用 1 mg/L 的高锰酸钾 30 min 可去除质量浓度为 200 μg/L 溶液中 95 %的 MC-LR,但它对细胞内毒素的消除效果较差。预氯化在我国水厂应用较为普遍,氯气有较强氧化能力和细胞穿透能力,能杀死藻细胞,降解胞外藻毒素;但也会破坏藻细胞激发释放藻毒素或生成毒性更强的中间产物。Rodriguez 等^[18]使用蛋白磷酸酶抑制检测方法(PPIA)对高锰酸钾和氯化藻毒素生成的中间产物毒性进行了检测,结果发现中间产物均无毒性,两种预氧化均可作为去除藻毒素的技术,然而 Robert 等^[19]研究了氯气对藻细胞释放藻毒素的规律。结果发现,在氯投加量为 7~29 mg·L⁻¹·min 时,胞内藻毒素的释放速度是其被氧化的 3 倍以上,胞外藻毒素的氧化去除

率与 pH、氯气投加量、和藻浓度有关。因此,建议预氧化去除 MCs 时,应避免使用氯气,最好使用高锰酸钾。

2.4 去除 MCs 的高级氧化技术研究

高级氧化技术作为未来饮用水处理主流技术之一,在全球范围内得以研发和应用。高级氧化技术的研发工作已持续了近 30 年,在饮用水处理中主要用于各种常规处理工艺难去除物质。它对有机物的去除主要是基于反应中生成的羟基自由基的氧化。目前在去除 MCs 方面研究比较多的技术是 Fenton 及类 Fenton 技术和光催化氧化技术等,在下面将分别介绍。

2.4.1 Fenton 及类 Fenton 技术 Fenton 试剂由亚铁盐和过氧化氢组成。当 pH 值足够低时,在 Fe^{2+} 的催化作用下过氧化氢就会分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而引发一系列的链反应。许多研究表明, Fenton 试剂对 MCs 有较高的去除效果。乔瑞平等^[20]发现 Fenton 试剂可以有效地降解 MC-LR,在 H_2O_2 浓度 1.5 mmol/L、 Fe^{2+} 浓度 0.10 mmol/L、反应温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 、pH=4.18 及反应时间为 30 min 的条件下,初始质量浓度为 0.41 mg/L 的 MC-LR 去除率可以达到 92.4%。此外, Fenton 试剂在紫外光的照射下, MC-LR 的降解速率得到大幅度提高。紫外光能促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,所以光助 Fenton 试剂氧化反应中可以使用 Fe^{3+} 代替 Fe^{2+} 。苑宝玲等^[21]也研究了 Fenton 试剂对 MC-LR 的去除效果,得出的规律与乔瑞平等的基本相同,即都存在一个最佳的 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 物质的量比,酸性条件更有利于反应的进行,这是因为碱性环境下, Fe^{2+} 会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,失去催化作用。而过低的 pH 也不利于反应的快速进行,这可能是因为,在过低 pH 下 Fe^{3+} 的还原受到抑制,使催化反应难以进行。陈一萍在实验研究的基础上,对 Fenton 试剂降解 MC-LR 进行了反应动力学探讨,并得出了反应动力学公式^[22]。Fenton 试剂的优点是简单快速、试剂易得,缺点是有机物矿化不充分,中间产物往往毒性更大。此外,由于 Fenton 的一些缺点,人们开始引入紫外光、超声波等手段来提高 Fenton 的氧化能力,这类 Fenton 成为类 Fenton 试剂。Bandala 等^[1]对比研究了 Fenton 和紫外/Fenton 对 MC-LR 的降解效果。发现, H_2O_2 浓度高达 2.5~5 mmol/L 时,180 min 后去除率也只有 60%。而紫外/Fenton 在 25 min 时去除率达到 84%,在 35~40 min 时达到 100%。

2.4.2 光催化氧化技术 目前关于 MCs 去除的光催化氧化技术有日光辐照法、紫外辐照法、 TiO_2 光催化氧化以及联用技术如 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 O_3/UV 等。许多研究表明,使用 TiO_2 光催化氧化技术对于降解 MC-LR 是一种可行的技术。Liu 等^[23]使用 TiO_2 光催化氧化 MC-LR 发现,即使初始 MC-LR 质量浓度高达 1 g/L 时, MC-LR 5 min 的去除率为 86.5%,20 min 达到 97.2%。但是 TiO_2 光催化氧化技术会产生许多有害的副产物,这也限制了该技术的应用。与单独辐照等高级氧化技术相比,一些联用工艺表现出明显的优势,如降解速率高、矿化程度高、生成中间产物少、运行费用低等优点。其中比较有前景的典型技术是 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺。该工艺具有无相传递、无污泥生成、操作简单、运行成本低等突出优点。乔瑞平等^[24]研究了 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺对 MC-LR 的去除效果。发现由于 UV 和 H_2O_2 发生协同作用,使得对 MC-LR 的降解加快,该反应受如 H_2O_2 浓度、pH 值、光强、MC-LR 浓度等因素影响。根据 Huang 等^[25]的研究, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统发生的主要反应如下:



由以上反应可知, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要机理是:在 UV 的照射下,激发产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化 MC-LR,从而得到降解。

3 总结与展望

我国目前许多城市以湖泊、水库水作为饮用水水源,由于污染加剧及水源地保护不够,这些水源大多发生了富营养化。因此藻及由藻产生的臭味、藻毒素等问题在我国十分突出。国外对 MCs 的研究较早,已有几十年的历史。目前的研究热点在于 MCs 的提取、检测技术及其在环境中的迁移转化。国内在这方面的研究则相对较为薄弱,基本上是围绕各种技术对 MCs 的去除效果,很少对反应动力学、反应机理等深层次问题进行探讨。近些年来,很多学者开始用高级氧化技术降解 MCs,取得了很好的效果。特别是 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 有二次污染、成本低等优点,很有希望在不久的将来得到实际应用。

今后在藻毒素去除方面,在现有技术基础上开发各种技术的组合工艺,将是一种趋势,从而做到优势互补。

补、节省费用。另外,机理研究及中试试验也是新技术能否工程化应用的关键。随着我国经济的发展及水质标准的不断提高,寻找一种高效、价廉的 MCs 去除技术是亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] Bandala E R ,Martinez D ,Martinez E et al. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes[J]. *Toxicon* 2004 43(7) 829-832.
- [2] 苑宝玲 陈一萍 郑雪琴,等. 高铁-光催化氧化协同去除藻毒素的研究[J]. *环境科学* 2004 25(5) :107-108.
- [3] Qiao R P ,Li N ,Qi X H et al. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. *Toxicon* 2005 45(6) :745-752.
- [4] 左金龙 崔福义 刘智晓. 饮用水中蓝藻毒素污染研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备* 2006 7(3) 8-13.
- [5] 柳丽丽 钟儒刚 曾 毅. 微囊藻毒素及其毒性研究进展[J]. *卫生研究* 2006 35(2) 247-249.
- [6] Kujbida P ,Hatanaka E ,Campa A et al. Effects of microcystins on human polymorphonuclear leukocytes[J]. *Biochem Biophys Res Commun* 2006 341(1) 273-277.
- [7] 刘 成 高乃云 严 敏,等. 黄浦江源水中藻类和微囊藻毒素状况调查[J]. *中国给水排水* 2006 22(15) 5-8.
- [8] 樊有赋 詹寿发 甘金莲,等. 微囊藻毒素的危害及其防治[J]. *生命的化学* 2008 28(1) :101-103.
- [9] 梁 艳 卢 彦 沈萍萍,等. 中国药理学与毒理学杂志[J]. *生命的化学* 2007 21(1) 55-58.
- [10] 刘 成 高乃云 陈 卫,等. 混凝对微囊藻毒素的去除效果及机理研究[J]. *中国给水排水* 2007 23(23) 51-55.
- [11] 刘 成 高乃云 马晓雁,等. 高藻及微囊藻毒素污染原水的应急处理工艺研究[J]. *中国给水排水* 2006 22(21) 9-13.
- [12] Fawell J K ,Hart H A ,Parr W. Blue algae and their toxins-analysis ,toxicity ,treatment and environmental control[J]. *Water Supply* ,1993 ,11(3/4) :109-121.
- [13] 刘 成 高乃云 董秉直,等. 氯对粉末活性炭吸附微囊藻毒素能力的影响[J]. *环境科学* 2007 28(5) 997-1000.
- [14] 闫 海 潘 纲 邹 华,等. 碳纳米管加载微生物高效去除微囊藻毒素研究[J]. *科学通报* 2004 49(13) :1244-1248.
- [15] 朱光灿 吕锡武. 饮用水微囊藻毒素污染与生物活性炭深度处理控制[J]. *净水技术* 2005 24(6) 22-25.
- [16] Wang H X ,Ho L ,Lewis D M et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins[J]. *Wat Res* 2007 41 :4262-4270.
- [17] LA M A ,PRE PAS E ,SPINK D et al. Control of hepatotoxic phytoplankton blooms implication for humance health[J]. *Water Res* ,1995 29 :1845-1854.
- [18] Rodriguez E M ,Acero J L ,Spoof L et al. Oxidation of MC-LR and-RR with chlorine and potassium permanganate .Toxicity of the reaction products[J]. *Wat Res* 2008 42 :1744-1752.
- [19] Daly R I ,Lionel H O ,Brookes J D et al. Effect of chlorination on microcystis aeruginosa cell integrity and subsequent microcystin release and degradation[J]. *Environ Sci Technol* 2007 41 :4447-4453.
- [20] 乔瑞平 漆新华 孔承林,等. Fenton 试剂氧化降解微囊藻毒素-LR[J]. *环境化学* 2007 26(5) 614-617.
- [21] 苑宝玲 陈一萍 李艳波,等. Fenton 催化氧化降解藻毒素 MCLR 的效能研究[J]. *环境科学学报* 2005 25(7) 925-929.
- [22] 陈一萍. Fenton 试剂催化氧化降解微囊藻毒素的动力学研究[J]. *安全与环境学报* 2006 13(4) 50-54.
- [23] Liu I ,Lawton L A ,Cornish B et al. Mechanistic and toxicity studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry* 2002 148 :349-354.
- [24] 乔瑞平 李 楠 漆新华,等. UV/H₂O₂ 催化氧化去除微囊藻毒素-LR[J]. *安全与环境学报* 2005 5(2) 46-49.
- [25] Huang C R ,Shu H Y. The reaction kinetics ,decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation ,UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes[J]. *J Hazard Mater* ,1995 41(1) 47-64.

A Review of Studies on Removal of Microcystins in Drinking Water

Guo Jianwei , Gao Naiyun , Yin Didi , Sui Minghao

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China)

Abstract: With the deterioration of eutrophication ,the problem of microcystins produced by some algae become a concern of research. and it is urgent to develop an advanced ,reliable and efficient degrading technology. All kinds of methods of degrading microcystins including pre-oxidation ,coagulation ,carbon absorbing ,Fenton photo-catalytic oxidation and so on ,were discussed in this article. Meanwhile ,some scientific tendencies in this field were prospected.

Key words: drinking water ; microcystins ; degradation