

氯对粉末活性炭吸附微囊藻毒素能力的影响

刘成, 高乃云*, 董秉直, 刘遂庆, 赵建夫

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用瓶点法, 考察了预氯化工艺对粉末活性炭(PAC)吸附黄浦江原水中 2 种微囊藻毒素(MC-RR、MC-LR)效果的影响。结果表明, 粉末活性炭与氯同时投加可以大大提高微囊藻毒素的去除率(20% 以上), 原因可能是粉末活性炭表面的官能团与 HClO 作用催化了微囊藻毒素的去除; 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%); 氯对微囊藻毒素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。

关键词: 粉末活性炭吸附; 预氯化; 微囊藻毒素

中图分类号: X522; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-0997-04

Effect of Chlorine on PAC's Ability to Adsorb Microcystin

LIU Cheng, GAO Nai-yun, DONG Bing-zhi, LIU Sui-qing, ZHAO Jian-fu

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

Abstract: Bottle-point experiments were conducted in Huangpu river raw water to examine the extent to which chlorine influenced the ability of powdered activated carbon (PAC) to adsorb two kinds of microcystins (MC-RR and MC-LR). The result shows that, when adding PAC and chlorine at the same point, chlorine can enhance the removal effect of the combined process (about 20%), which may be because the surface of PAC catalyzes the reaction between microcystin and chlorine molecule, when adding PAC and chlorine at different points, the strengthening effect disappear [chlorine reduces the ability of PAC to microcystins to some extent (5% ~ 10%)], the effect of chlorine to PAC becomes weak when raise the dosage of PAC. PAC can effectively remove microcystins (the removal effect can reach 55% and 45% for MC-RR and MC-LR respectively at the dosage of 10 mg/L, contact time of 6 hours) when using PAC alone.

Key words: powdered activated carbon adsorption; pre-chlorine; microcystins

随着经济和社会的发展, 我国目前大部分城市的地表水源呈现富营养化的状态, 而富营养化水体中的相对丰富的氮、磷在夏秋季会造成藻类的疯长。原水中藻类含量较高, 不仅会造成水厂常规处理工艺运行困难, 而且部分藻类在生长过程中会产生对人体具有毒害作用的微囊藻毒素, 其中在中国水体中普遍存在是 microcystin-LR(MC-LR)和 microcystin-RR(MC-RR)这 2 种毒素。中国科学院武汉水生生物研究所近期的研究表明, 微囊藻毒素以肝脏为唯一的靶器官, 动物性腺是其攻击的第二靶器官^[1,2]。对于高藻水, 预氯化是常用的控制藻类的方法, 而已有的研究表明粉末活性炭(PAC)对溶解性的微囊藻毒素具有较好的去除作用^[3,4], 从而预氯化工艺是否会对 PAC 吸附微囊藻毒素的吸附能力产生负影响成为人们所关注的一个问题, 本实验将主要就氯对 PAC 吸附微囊藻毒素能力的影响进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

SPE 固相萃取装置(SUPELCO 公司, 美国)包括:

SUPELCO Visiprep™ DL 12 孔多歧管固相萃取装置, SUPELCO Visiprep™ 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(北京康林科技有限责任公司); 岛津 HPLC-2010 高效液相色谱仪, 自动进样器, 紫外检测器(UV), 色谱柱: VP-ODS 150 × 4.6 mm I. D. (日本岛津公司产)。SPE 小柱为商品化的聚丙烯固相萃取小柱(SUPELCO ENVI-18, 17% C, 3 mL/0.5 g)。

MC-LR 和 MC-RR 标样购自武汉水生生物研究所。其它试剂如流动相甲醇(Sigma-Aldrich Co., 美国), 乙腈(Merck Co., 德国)均为分析纯; 实验用去离子水购自复旦制水公司; 实验采用的粉末活性炭取自山西新华活性炭厂, 其他试剂均为分析纯。

1.2 检测方法

1.2.1 水样的采集和处理

收稿日期: 2006-06-01; 修订日期: 2006-10-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130, 2004AA649410); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

作者简介: 刘成(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: liucheng8791@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

黄浦江原水水样取自杨树浦水厂,实验期间原水水质见表 1.水样采集之后,保存在 4℃ 条件下,实验前用 0.45 μm 的醋酸纤维素膜过滤,滤过液用于后续的实验.

1.2.2 水中痕量微囊藻毒素的固相萃取

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.取 500 mL 水样加入 10 mL 甲醇,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,使用真空泵抽真空以除去柱中残留的水分.然后用 10 mL 5% 的甲醇淋洗以净化样品,用 100% 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.

1.2.3 HPLC 分析条件

色谱柱:色谱 ODS 柱(4.6mm × 150mm),柱温:40℃.

检测器参数:紫外检测器或二极管阵列检测器,检测波长 238 nm.

流动相:溶剂 A 为甲醇,溶剂 B 为磷酸盐缓冲液,A 为 60%,B 为 40%.总流速为 1.0 mL/min,进样量 10 μL.

1.3 实验方法

采用瓶点法来进行相关的实验.根据预氯化 and PAC 吸附的可能作用点,分别考察了:预氯化作用 1 h 后进行 PAC 吸附;预氯化 and PAC 吸附同时进行;粉末活性炭吸附 40 min 后进行预氯化等 3 种情况下粉末活性炭对微囊藻毒素吸附能力的变化.氯投加液采用次氯酸钠配置,投加量为 3 mg/L;PAC 投加量为 10 mg/L.

表 1 实验期间原水水质

Table 1 Quality of the water during experiment					
浊度 /NTU	水温 /℃	pH	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹
42.5	21	7.35	0.136	6.345	6.105

2 结果与讨论

2.1 PAC 对预氯化原水中微囊藻毒素的吸附

实验先对原水进行预氯化处理,然后在原水中投加适量微囊藻毒素储备液配置一定的微囊藻毒素溶液,本实验根据实际水体中微囊藻毒素的含量确定 2 种常见微囊藻毒素(MC-RR 和 MC-LR)的初始浓度分别为 20 μg/L 和 10 μg/L, PAC 对 2 种微囊藻毒素吸附如图 1 所示.

由图 1 可以看出,预氯化对粉末活性炭吸附微

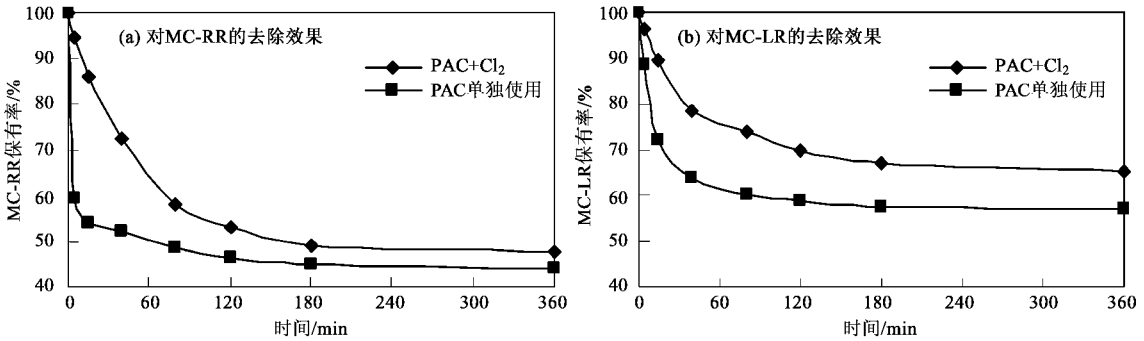


图 1 PAC 对预氯化后原水中 MC-RR 和 MC-LR 的吸附效果(预氯化 1 h 后进行粉末活性炭吸附)

Fig.1 Adsorption of PAC to MC-RR and MC-LR in raw water after pre-chlorination (3 mg/L chlorine added at 1h before adding PAC)

囊藻毒素(MC-LR、MC-RR)的能力有负的影响,这种影响不仅仅表现在 6 h 时对微囊藻毒素的吸附量上,还表现在对微囊藻毒素的吸附速率上.这与 Cook 等人对二甲基异冰片和土嗅素的研究结果类似^[5].原因应该与预氯化过程对原水中有有机物分子量和性质的改变有关,有研究表明预氯化会导致小分子有机物含量的明显增加^[6],而由于动力学扩散等方面的原因,小分子有机物更容易被活性炭吸附,而且吸附的速度也较快,从而导致了分子相对较大的 2 种毒素(MC-RR 和 MC-LR 分别为 1 037 和 994)的

吸附能力(5% ~ 10%)和吸附速率的下降.

2.2 氯对吸附于粉末活性炭上的微囊藻毒素的作用

含有微囊藻毒素的原水经粉末活性炭吸附一定时间(40 min)后,投加氯储备液进行氯化反应,投加氯后开始计时,水中微囊藻毒素的含量随时间的变化如图 2 所示.

由图 2 可以看出,在投加氯的初期,氯会导致原本已吸附到 PAC 上的微囊藻毒素重新释放入水体,这与 Gillogly 等人对二甲基异冰片的研究结果类

似^[7].原因可能为氯氧化了吸附有微囊藻毒素的吸附位,从而导致了微囊藻毒素重新进入水体.由图 2 还可以看出,随着时间的推移,水体中的微囊藻毒素在 PAC 和氯的作用下会逐步降低,但是在达到准吸附平衡状态(6 h)时,水中微囊藻毒素的残留率较没有加氯时要低,也就说明 PAC 吸附后投加氯这种方式不仅在氯投加初期会造成已吸附的微囊藻毒素的解吸,而且会造成对微囊藻毒素总体去除效果的降低(5.0%左右).

2.3 PAC 与氯同时投加对微囊藻毒素去除效果的影响

PAC 和氯同时投加时,对 2 种毒素的去除效果如图 3 所示.由图 3 可以看出,与前面 2 种情况不同,PAC、氯同时投加可明显改善 2 种毒素的去除效果,去除率较粉末活性炭单独作用时高出 20% 以上,这与 Gillogly 等人对二甲基异冰片的研究结果截然相反(PAC、氯同时投加会大大降低 PAC 对二甲基异冰片的吸附效果)^[7],原因应该与微囊藻毒素和二甲基异冰片的分子结构、化学性质以及 PAC 对氯氧化的催化作用有关.二甲基异冰片为小分子化合物(分子量为 222.208),性质稳定,与氯反应性能差,而

实验所采用的 2 种微囊藻毒素分子中含有较多的不饱和结构,较易与氯反应,从而部分微囊藻毒素分子会直接与氯反应;此外,有研究表明,粉末活性炭吸附、氯化氧化组合工艺用于去除酚类物质时,观察到了羟基自由基的产生,并认为是由于 HOCl 与活性炭表面作用产生,羟基自由基与有机物发生反应,从而提高此类物质的去除效果^[8,9],微囊藻毒素含有较多的不饱和结构,其中部分为类苯酚结构,从而可以认为 PAC 可以催化氯对 2 种毒素的氧化作用,进而改善 2 种工艺对微囊藻毒素的去除效果.

对比图 2 与图 3 可以看到,既然 PAC 可以催化氯对微囊藻毒素的氧化作用,在 PAC 先吸附后投加氯的情况下,PAC 同样具有对氯的催化作用,其总的去除率应该会较粉末活性炭单独使用时的去除率高,但实验的结果与此推论相矛盾,原因可能与活性炭对氯的催化作用形式以及氯与微囊藻毒素的接触方式有关,这部分内容尚需进一步研究验证.

2.4 不同 PAC 投加量时氯对吸附效果的影响

在不同粉末活性炭投加量时,氯对粉末活性炭吸附 MC-RR 的影响如图 4 所示.

由图 4 可以看出,同样剂量的氯在不同粉末活

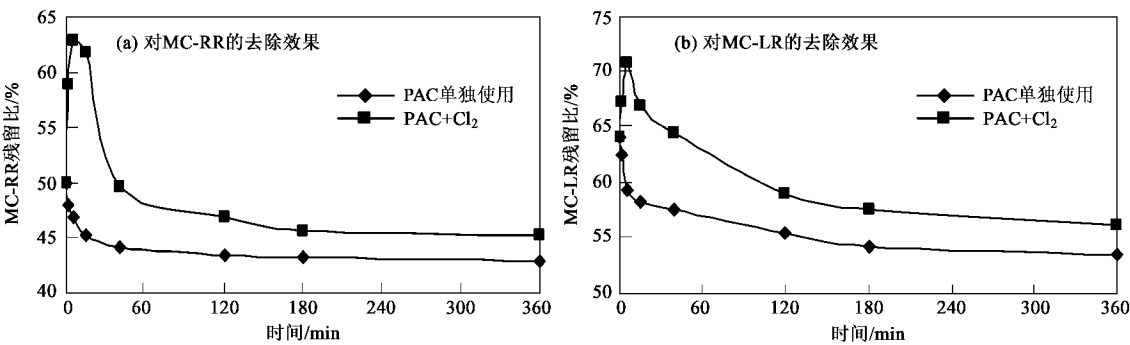


图 2 PAC + Cl₂ 对 MC-RR 和 MC-LR 的去除效果 (PAC 吸附 40 min 后加氯)

Fig.2 Removal effect of MC-RR and MC-LR for the combined process of PAC and pre-chlorine (3 mg/L chlorine added at 40 min after adding PAC)

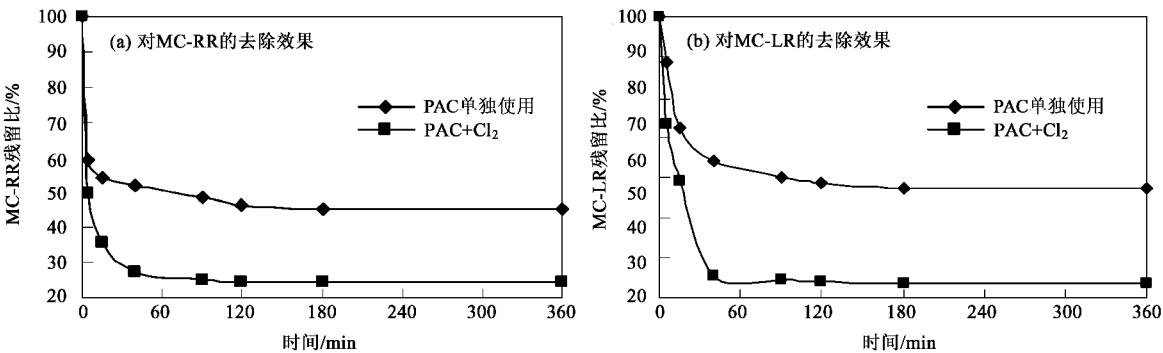


图 3 PAC 和氯同时投加时对 MC-RR 和 MC-LR 的去除

Fig.3 Removal effect of MC-RR and MC-LR for the combined process of PAC and pre-chlorine (chlorine and PAC added at the same time)

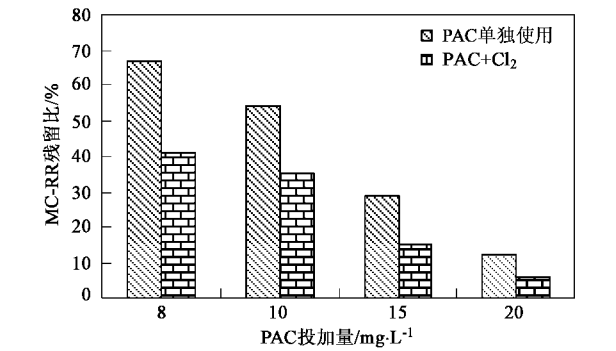


图 4 不同 PAC 投加量时氯对 PAC 吸附效果的影响

Fig.4 Effect of chlorine on adsorption of PAC to microcystins at different dosage of PAC

性炭投加量时,对粉末活性炭的强化效果是不同的,PAC 投加量越大,氯的强化效果就越差,投加量为 20 mg/L 时,MC-RR 的去除效果只增加了 5.0% 左右.因为粉末活性炭本身对氯有一定的还原作用,活性炭投加大时,被活性炭还原的氯就相应增加,从而弱化了催化氯氧化的作用.

从图 1~图 3 可以看出,粉末活性炭单独使用时对 2 种毒素都有较好的去除效果,在投加量为 10 mg/L,接触时间为 6 h 时,MC-RR 和 MC-LR 的去除率分别在 55% 和 45% 左右.而就这 2 种毒素而言,MC-RR 较 MC-LR 更易通过粉末活性炭的吸附去除,这与笔者的直观认识有一定的差别:一般认为粉末活性炭对水中有机物的吸附能力随着有机物的疏水性增强而增加,而实验结果与此有一定的出入,原因与 2 种毒素在分子结构上细微差别有关,2 种毒素的差别见表 2.

表 2 2 种毒素的主要性质				
Table 2 Properties of two microcystins				
毒素	毒性(LD ₅₀) /μg·kg ⁻¹	pH 为 7 时 净电荷	相对分子质量	疏水性
MC-LR	50	-1	994	较强
MC-RR	600	0	1 037	较弱

由表 2 可以看出,2 种毒素的最大差别是:在中性条件下,两者带不同的电荷(分别为 -1 和 0 价),从而可以认为微囊藻毒素分子与粉末活性炭之间的静电效应可能是 2 种毒素吸附效果差异的最大原因.

3 结论

(1)粉末活性炭与氯在不同点投加时,投加的氯会不同程度地降低粉末活性炭对微囊藻毒素的去除效果,去除率大概降低 10%;粉末活性炭与氯同时投加时,会明显地改善工艺对微囊藻毒素的去除效果,去除率可提高 20% 以上.

(2)随着粉末活性炭投加量的增大,氯对微囊藻毒素的强化去除效果逐渐降低.在投加量为 10 mg/L,接触时间为 6 h 时,粉末活性炭单独吸附对 MC-RR 和 MC-LR 的去除率分别在 55% 和 45% 左右.

(3)当预氯化 and 粉末活性炭吸附连用于去除水中的微囊藻毒素时,粉末活性炭与氯同时投加是一个比较好地选择.

参考文献:

[1] Chen J, Xie P. Tissue distributions and seasonal dynamics of hepatotoxic microcystins-LR and -RR in two freshwater shrimps, *Palaemon modestus* and *Macrobrachium nipponensis*, from a large shallow eutrophic lake of subtropical China[J]. *Toxicon*, 2005, **45** (5):615 ~ 625.

[2] Chen J, Xie P. Tissue distributions and seasonal dynamics of hepatotoxic microcystins-LR and -RR in a freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from a large shallow, eutrophic lake of the subtropical China[J]. *Environmental pollution*, 2005, **134**(3): 423 ~ 430.

[3] Newcombe G, Nicholson B. Water treatment options for dissolved cyanotoxins[J]. *Water Supply: Research and Technology*, 2004, **53** (4):227 ~ 239.

[4] Newcombe G, Cook D, Brooke S, *et al.* Treatment options for microcystin toxins: similarities and differences between variants[J]. *Environmental Technology*, 2003, **24**(3):299 ~ 308.

[5] Cook D, Newcombe G, Sztajnbnok P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw water[J]. *Water Research*, 2001, **35**(5):1325 ~ 1333.

[6] Hesse S, Kleiser G, Frimmel F. Characterisation of refractory organic substances (ROS) in water treatment[J]. *Water Science Technology*, 1999, **40**(9):1 ~ 7.

[7] Gillogly T, Snoeyink V, Holthouse A. Effect of chlorine on PAC's ability to adsorb MIB[J]. *Journal of American Water Workers Association*, 1998, **90**(2):107 ~ 114.

[8] Jackson D E, Larson R A, Snoeyink V L. Reaction of chlorine and chlorine dioxide with resorcinol in aqueous solution and adsorbed on gradular activated carbon[J]. *Water Research*, 1990, **24**(4): 427 ~ 435.

[9] Glaze W H. Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply[J]. *Journal of American Water Workers Association*, 1990, **82**(5):79 ~ 86.