

# 活性炭、过氧化氢和次氯酸钠去除拟柱孢藻毒素的比较研究

杨世敏<sup>1,2</sup>,段雨琪<sup>1</sup>,蒋永光<sup>1</sup>

(1.中国地质大学 环境学院,武汉 430074;2.武汉大学 生命科学学院,武汉 430072)

**摘要:**水华蓝藻产生的拟柱孢藻毒素(Cylindrospermopsin, CYN)已经成为一种新型的生物源性污染物,给水生态系统健康和饮用水安全造成了严重威胁.为了有效应对 CYN 造成的突发性水污染,本研究利用从产毒藻株中提取的 CYN,首次系统比较了水处理工艺中常用的活性炭、 $H_2O_2$  和  $NaClO$  对 CYN 的应急处置效果,对比了吸附法和氧化法的处理效率.结果表明,对于初始浓度为  $217.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 CYN,  $1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性炭处理 48 h 可以达到约 70.5% 的去除效率,  $5 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性炭在 24 h 内就可以去除 74.6%~88.9% 的 CYN, 48 h 的去除效率达到 85.5%~94.1%. 3 种质量浓度  $H_2O_2$  去除 CYN 的效率无显著差异,且在 24 h 时就已经基本反应完全,  $1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $H_2O_2$  处理 48 h 的 CYN 去除效率为 60.2%.  $NaClO$  与 CYN 的反应也在 24 h 内基本完成,  $3 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $NaClO$  的 CYN 去除效率显著高于低质量浓度组,在 48 h 后达到 68.8%. 综上所述,活性炭吸附组去除 CYN 的效率更高,且随着添加量的增加和处理时间的延长而增大;  $H_2O_2$  和  $NaClO$  氧化组去除 CYN 的效率相对较低,但反应速度更快;在水处理过程中,可以将氧化法和吸附法相结合,以满足应急处置的要求.

**关键词:**蓝藻水华;蓝藻毒素;拟柱孢藻毒素;固相萃取;HPLC

**中图分类号:**X506

**文献标志码:**A

拟柱孢藻毒素(Cylindrospermopsin, CYN)是最先在拟柱孢藻(*Cylindrospermopsis*)中分离出的一种蓝藻毒素<sup>[1]</sup>,之后又在束丝藻、鱼腥藻等水华蓝藻中检测出了该种毒素<sup>[2-7]</sup>.拟柱孢藻是近年来引起广泛重视的一种有毒水华蓝藻,主要分布在热带和亚热带地区.在我国广东<sup>[8-9]</sup>、福建<sup>[10]</sup>、台湾<sup>[11]</sup>、云南<sup>[12]</sup>等地的许多湖泊和水库中常年存在拟柱孢藻水华,并呈现出向高纬度地区扩散的趋势<sup>[13-14]</sup>.水体中的 CYN 能够伴随着水华的发生并积累到较高的质量浓度,甚至超过  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[15-18]</sup>.CYN 是一种两性离子生物碱,其化学结构由三环胍基、羟甲基尿嘧啶和各种修饰基团组成<sup>[6]</sup>.CYN 具有较强的肝毒性,在体内暴露下会在肝脏富集,抑制肝细胞蛋白质合成并诱导肝细胞氧化性损伤<sup>[19]</sup>.20 世纪 70 年代澳大利亚昆士兰州发生一起儿童集体中毒事件,流行病学调查表明,饮用水中污染的 CYN 导致这些儿童的肝脏损伤,并诱发了急性肠炎<sup>[20]</sup>.此外,CYN 还能诱发细胞染色体损伤,具有遗传毒性和生殖毒性<sup>[21-22]</sup>.作为一种两性离子,CYN 具有较高的水溶性,容易造成饮用水污染,并严重威胁动物和人类健康.在饮用水预处理的过程中,需要建立可靠的 CYN 去除方法.

目前关于 CYN 去除的研究中,主要方法有  $TiO_2$  配合紫外光对 CYN 进行光催化降解<sup>[23]</sup>,以及利用氯系消毒剂<sup>[24-25]</sup>或其他氧化剂<sup>[26]</sup>来氧化降解 CYN.这些方法均有一定的效果,但是不同研究中所使用的毒素质量浓度从微克每升到毫克每升,反应时间从几分钟到几十小时,缺少在同等条件下对不同方法的比较研究.在水处理过程中,针对特定的毒素质量浓度和处理时间的需求,操作者难以根据以往的研究成果制定性价

收稿日期:2022-05-26;修回日期:2022-06-26.

基金项目:国家自然科学基金(31500071);中国博士后科学基金(2015M572349);中国地质大学(武汉)国家级大学生创新创业训练项目(S201910491142).

作者简介:杨世敏(1999-),男,湖北黄梅人,武汉大学硕士研究生,研究方向为环境微生物,E-mail:yangshimin@whu.edu.cn.

通信作者:蒋永光,中国地质大学副教授,博士生导师,研究方向为环境微生物,E-mail:jiangyg@cug.edu.cn.

比最优的处理方案,另外,某些方法使用的材料并不常用,推广应用时较为困难.在水处理过程中,活性炭是常用的物理吸附材料, $H_2O_2$ 和NaClO是常用的氧化消毒剂.本研究旨在模拟拟柱孢藻水华发生时的高浓度CYN条件,系统比较活性炭、 $H_2O_2$ 和NaClO对CYN的吸附去除或氧化降解效果,为充分利用现有的水处理工艺同步去除CYN提供科学参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 拟柱孢藻的培养与毒素处理试验

本研究使用的产毒藻株为拉氏拟柱孢藻 *C. raciborskii* CHAB3438, 来自中国科学院水生生物研究所有害藻类学科组.用BG11液体培养基培养藻株,温度为25℃,采用LED冷白光光源,光照强度为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,光/暗周期为12 h/12 h.通过测定藻液在750 nm处的吸光度监测藻细胞生长情况.取生长到平台期的藻液,超声破碎15 min,每破碎1 min,暂停1 min.将藻细胞破碎液在4℃的条件下高速离心,转速为12 000 r/min,收集上清液,用 $0.22 \mu\text{m}$ 孔径的聚醚砜滤膜(Millipore)过滤去除颗粒物,滤液用于毒素测定和去除试验.

取稀释后的滤液600 mL装入1 L锥形瓶,进行毒素处理试验.活性炭购于恒兴试剂,30%(m/v)过氧化氢和次氯酸钠溶液(有效氯 $56.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )均购于国药集团,以上试剂均为分析纯.在活性炭处理组加入活性炭后使其终质量浓度分别达到 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 $H_2O_2$ 处理组加入 $H_2O_2$ 后使其终质量浓度分别达到 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在NaClO处理组加入NaClO后使其终质量浓度分别达到 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其中次氯酸钠的浓度根据有效氯进行换算.加入不同试剂后,搅拌混合10 min,室温避光放置.分别于24 h和48 h后取100 mL溶液样品,用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后取滤液用于测定毒素.设置不添加处理剂的毒素溶液作为空白对照组.活性炭为固体颗粒,不影响溶液体积,加入 $H_2O_2$ 和NaClO后溶液总体积的变化小于1%,对毒素初始质量浓度无明显影响.

### 1.2 CYN的富集与检测

采用固相萃取法(Solid Phase Extraction, SPE)对水溶液中的毒素进行富集<sup>[16]</sup>.SPE柱的吸附材料为石墨化炭黑(6.0 mL, 250 mg),购买自上海安谱.在SPE柱中加入10 mL含体积分数5%甲酸的洗脱液( $V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{甲醇}} = 1 : 4$ )对填充材料进行活化,待液体流出后,加入10 mL的纯水进行洗涤.取100 mL样品溶液,加入终体积分数1%的甲酸和0.1%(m/v)的氯化钠,混合均匀后分批注入SPE柱,使其自由流出.当样品溶液全部流完后,加入10 mL纯水洗涤,向SPE柱中鼓入空气排出残余水分.加入10 mL洗脱液回收毒素,在50℃水浴条件下,用旋转蒸发器蒸发浓缩毒素洗脱液,干燥后加入1 mL的纯水溶解毒素,再用10 KDa的超滤管(Millipore)过滤除去大分子物质,所得滤液稀释5倍后用于HPLC检测.CYN标准品从加拿大国家研究理事会购买,加样回收率平均值为97.5%.

使用岛津LC-2010AHT型高效液相色谱仪(HPLC)联合光电二极管阵列检测器进行毒素的检测分析.色谱柱选用Phenomenex Synergi Polar-RP,尺寸为250 mm×4.60 mm,粒径为4 μm.参照Welker等人的方法<sup>[27]</sup>,配制流动相A[体积分数0.05%的TFA水溶液]和流动相B[体积分数50%甲醇水溶液,含体积分数0.05%的TFA].洗脱条件为:流动相B的初始比例为30%,从0~10 min逐渐增加到100%,恒定比例维持10 min.进样体积为20 μL,柱温为30℃,全波长扫描检测,吸收峰为261 nm,在该波长处进行定量分析.CYN标准品保留时间为8.1 min.

### 1.3 数据分析方法

使用SPSS 21.0对不同处理组的CYN浓度进行独立样本 $t$ 检验,当 $p < 0.05$ 时认为组间差异具有显著性,使用Graphpad prism 5.0绘制数据图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 藻株生长曲线和CYN含量

根据藻株 *C. raciborskii* CHAB3438 的生长曲线(图1)可以看出,细胞生长到第13 d时开始进入平台期.在该时间点收集藻培养液,裂解离心后,检测上清液中的CYN含量.图2展示了CYN标准品(图2a)和样

品(图 2c)的液相色谱峰图,可以看出样品中有一个物质峰与 CYN 标准品保留时间( $RT=8.068\text{ min}$ )相同,且其吸收光谱的结构和吸收峰(图 2d)也与 CYN 标准品(图 2b)一致,与文献中报道的该藻株的 CYN 检测结果对照后<sup>[16]</sup>,确定样品中该物质为 CYN.根据标准品质量浓度计算出样品溶液中的 CYN 含量为 $(754.9\pm 30.0)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,该结果表明有毒拟柱孢藻具有很强的产毒能力,水华发生时可能造成严重的水体污染.

### 2.2 CYN 处理效果

试验开始时,将上述毒素溶液适当稀释,得到 CYN 初始质量浓度为 $(217.4\pm 15.0)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品溶液,用于毒素处理试验.如图 3 所示,空白对照组 24 h 时的 CYN 含量为 $(193.7\pm 3.0)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与初始质量浓度无显著性差异( $p>0.05$ );48 h 后的 CYN 含量为 $(155.2\pm 21.5)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与初始质量浓度和 24 h 时的含量有显著性差异( $p<0.05$ ),说明 CYN 存在自然降解,本研究中 48 h 的自然降解率约为 28.6%.文献中报道的自然降解速率较低,在酸性和碱性条件下维持数周的降解率仅为 25%<sup>[28]</sup>.因此,当水体中 CYN 质量浓度较高时,依靠自然降解很难在短时间内消除毒素污染,需要采取一定的技术手段将其去除.

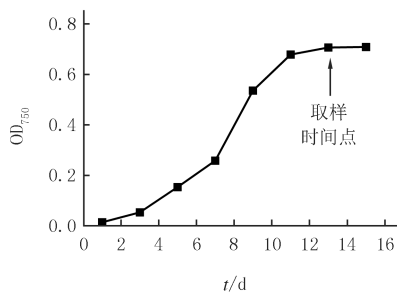


图1 *C.raciborskii* CHAB3438的生长曲线

Fig.1 Growth curve of *C.raciborskii* CHAB3438

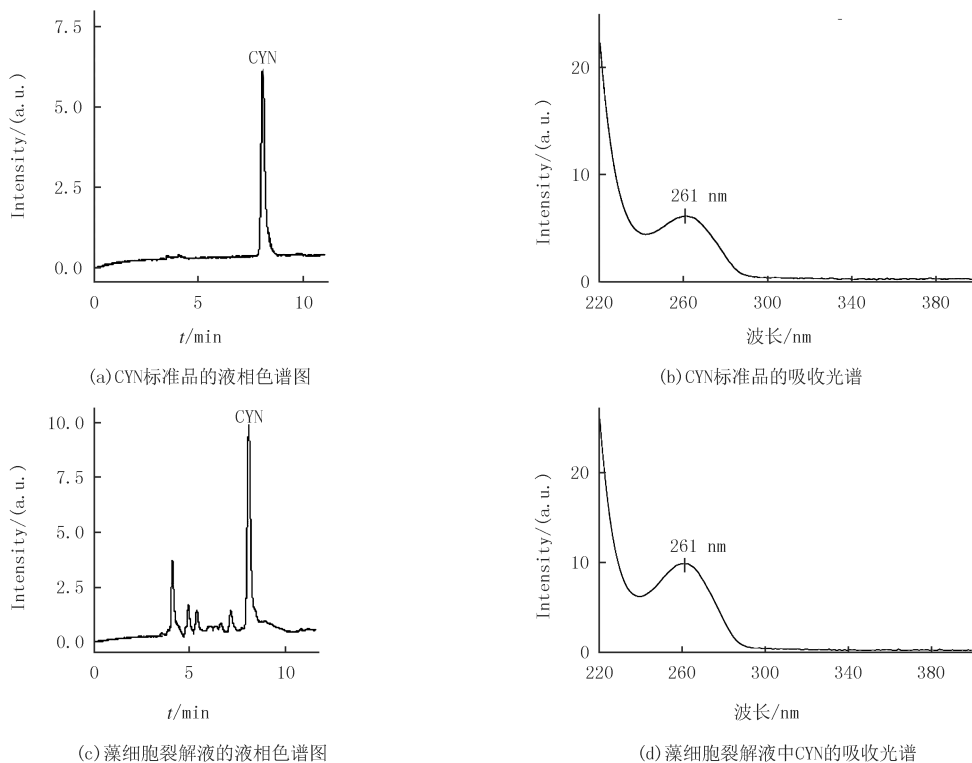


图2 CYN标准品和藻细胞裂解液的液相色谱分析

Fig.2 HPLC analyses of CYN standard and cell lysate

#### 2.2.1 活性炭处理组

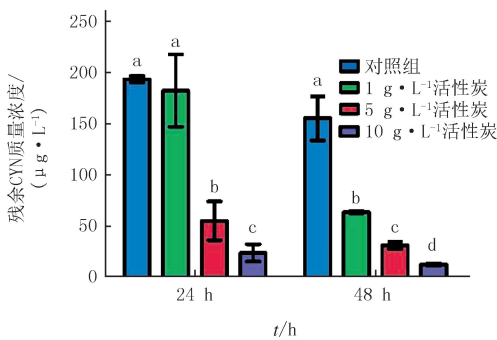
如图 3 所示,活性炭去除 CYN 的效率与添加量和处理时间有关,添加  $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  活性炭( $m/v$ )处理 24 h 后残余 CYN 的质量浓度为 $(179.8\pm 31.6)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与空白对照组无显著性差异.添加  $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  活性炭处理 24 h 后的残余 CYN 质量浓度分别为 $(55.3\pm 18.9)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $(24.1\pm 8.4)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,具有显著差异( $p<0.05$ ),且均显著低于空白对照组( $p<0.05$ ).处理 48 h 后, $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  活性炭处理组的残余 CYN 质量浓度依次显著降低( $p<0.05$ ),分别为 $(64.2\pm 1.7)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(31.6\pm 3.5)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(12.7\pm 1.2)\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均显著低于空白对照组( $p<0.05$ ).此外,处理时间从 24 h 延长到 48 h 后,各质量

浓度活性炭均能进一步显著降低 CYN 质量浓度 ( $p < 0.05$ ). 由于空白对照组从 24 h 到 48 h 自然降解了  $38.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的毒素, 各活性炭组在 48 h 的去除效果可能也受到了自然降解的影响, 但自然降解的程度无法确定. 通过比较处理组 CYN 质量浓度在两个时间点的差异可以推测随着毒素浓度降低, 自然降解的毒素量也会降低, 下文  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaClO}$  两个实验组的结果也可以印证这一推测. 总体而言, 以上结果说明活性炭添加量越大、处理时间越长, 去除效果越好.

从图 3 可以看出,  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性炭组在前 24 h 吸附较慢, 后 24 h 吸附较快, 而两个高浓度活性炭组的吸附过程则是先快后慢. 通常, 吸附过程与吸附剂和溶质的浓度和比例, 以及吸附剂的结构特征有关. 由于活性炭具有疏松多孔结构, 其表面位点先与被吸附溶质快速结合, 孔隙内的活性位点则以相对较慢的速度与扩散进入孔隙的溶质结合<sup>[29]</sup>. 在本实验中,  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性炭提供了较多的易于结合的表面位点, 因而前期吸附较快, CYN 质量浓度迅速降低, 同时后期吸附也变慢. 在  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性炭组中, 表面位点较少, 前期吸附不明显, CYN 维持在较高质量浓度. 推测后期 CYN 向孔隙内的扩散和吸附量增加, 同时叠加了自然降解作用, 因而呈现了比前期较为显著的吸附.

### 2.2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理组

图 4 显示了添加  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  处理 24 h 后, 残余 CYN 浓度约为  $(97.7 \pm 22.8) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim (121.6 \pm 11.9) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 各质量浓度之间没有显著差异, 但均显著低于空白对照组 ( $p < 0.05$ ). 在 48 h 后, 各浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理组残余 CYN 质量浓度也没有显著差异, 约为  $(81.1 \pm 7.8) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim (97.7 \pm 22.8) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 均显著低于空白对照组 ( $p < 0.05$ ). 对比 48 h 和 24 h 的处理结果, 仅  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在延长处理时间后进一步降低了 CYN 的质量浓度, 但减少的比例不高, 而且可能是自然降解所导致的. 用  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  处理不同时间后残余的 CYN 质量浓度差异不显著. 这些结果说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化反应发生较快, 在 24 h 内就已经基本反应完全, 而且  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的质量浓度已经达到  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应的上限, 增加其质量浓度不能有效增强处理效果. 黎雷等<sup>[30]</sup>利用过氧化氢处理微囊藻毒素, 发现其动态过程符合改进的一级动力学反应模型, 初始阶段反应较快, 与本研究的結果具有一致性.



图中的不同字母表示同一个检测时间不同处理组的残余CYN质量浓度具有显著性差异 ( $p < 0.05$ ). 下同.

图3 活性炭处理组CYN质量浓度变化

Fig.3 Variation of CYN concentration in activated carbon treatment group

### 2.2.3 $\text{NaClO}$ 处理组

从图 5 中可以看出, 处理 24 h 和 48 h 后, 各浓度  $\text{NaClO}$  处理组的残余 CYN 质量浓度均与空白对照组有显著性差异 ( $p < 0.05$ ). 其中,  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaClO}$  处理 24 h 后残余的 CYN 质量浓度依次显著降低 ( $p < 0.05$ ), 处理 48 h 后残余的 CYN 质量浓度分别为  $(89.8 \pm 13.1) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(109.1 \pm 20.9) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(67.7 \pm 13.7) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与 24 h 的结果没有显著性差异,  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaClO}$  处理组残余的 CYN 质量浓度仍然显著低于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaClO}$  处理组 ( $p < 0.05$ ). 这些结果说明  $\text{NaClO}$  氧化反应较快, 在 24 h 内就已经完成, 且高质量浓度时处理效果最好.

图 6 比较了  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  活性炭、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaClO}$  去除 CYN 的效率. 活性炭在 24 h 和 48 h 的去除效率分别达到 88.9% 和 94.1%, 显著高于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaClO}$  ( $p < 0.05$ ). 在 24 h 时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的去

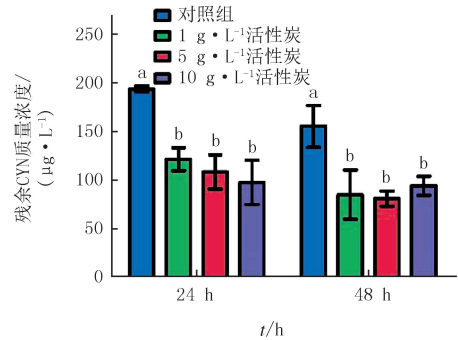


图4  $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理组CYN质量浓度变化

Fig.4 Variation of CYN concentration in  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment group

除效率显著低于 NaClO ( $p < 0.05$ ),但延长处理时间到 48 h 后,二者处理效率分别为 60.2% 和 68.8%,无显著差异.反应体系的 pH 会影响氯系消毒剂和  $H_2O_2$  对蓝藻毒素的氧化降解效果,pH 大于 8 时,毒素去除率降低<sup>[28,31-32]</sup>.本试验中的反应液 pH 值均小于 8,可以排除 pH 对去除效率的影响.

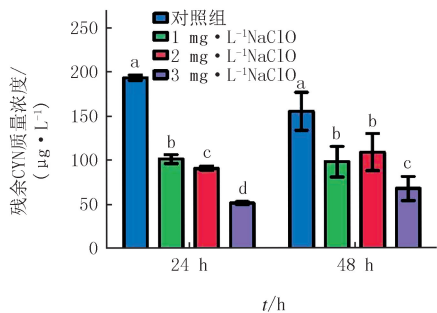


图5 NaClO处理组CYN质量浓度变化

Fig.5 Variation of CYN concentration in NaClO treatment group

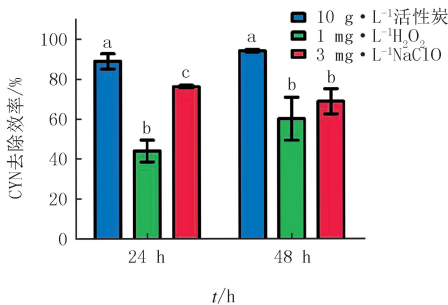


图6 活性炭、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和NaClO去除CYN的效率比较

Fig.6 Comparison of the removal efficiency of CYN after treatment with activated carbon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaClO

### 2.3 不同方法处理 CYN 的比较

表 1 展示了本研究和文献中报道的不同处理方法对 CYN 的去除效率.

表 1 不同方法去除 CYN 的效率

Tab. 1 Removal efficiency of CYN by different methods

| 试剂或材料                                                              | 质量浓度 /<br>(mg · L <sup>-1</sup> ) | 起始质量浓度 /<br>(µg · L <sup>-1</sup> ) | 去除效<br>率 / % | 反应时<br>间 / min | 来源   |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|------|
| 活性炭                                                                | 10 000                            | 217.4                               | 94.1         | 2 880          | 本研究  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                      | 1                                 | 217.4                               | 60.2         | 2 880          | 本研究  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                                  | 17                                | 2100                                | 99           | 文献未说明          | [33] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -R400/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 200/2~3                           | 500                                 | 100          | 120            | [34] |
| NaClO                                                              | 3                                 | 217.4                               | 68.8         | 2 880          | 本研究  |
| NaClO                                                              | 4.2                               | 185                                 | 99           | 30             | [24] |
| 二氧化氯(ClO <sub>2</sub> )                                            | 0.5                               | 28.04                               | 92.6         | 120            | [35] |
| TiO <sub>2</sub> /UV                                               | 100                               | 4 000                               | 100          | 10             | [23] |
| TiO <sub>2</sub> /UV-Vis                                           | 200                               | 70                                  | 50           | 360            | [36] |
| TiO <sub>2</sub> /UV-Vis                                           | 250                               | 4 200                               | 100          | 18             | [37] |
| TiO <sub>2</sub> /UV-A-Vis                                         | 200                               | 10 000                              | 100          | 15             | [38] |
| C - TiO <sub>2</sub> /UV-Vis                                       | 200                               | 10 000                              | 100          | 40             | [39] |
| N-TiO <sub>2</sub> /UV-Vis                                         | 200                               | 6.6                                 | 94           | 1 200          | [40] |
| NF-TiO <sub>2</sub> -P25/UV-Vis                                    | 15 000                            | 207.7                               | 100          | 240            | [41] |
| PM-TiO <sub>2</sub> /UV-Vis                                        | 文献未说明                             | 415.4                               | 100          | 20             | [42] |
| Anatase - brookite heterojunction TiO <sub>2</sub> /UV-Vis         | 250                               | 1 000                               | 100          | 15             | [43] |
| Hybrid carbon/TiO <sub>2</sub> nanotubes/UV-Vis                    | 8 600                             | 100                                 | 70           | 文献未说明          | [44] |
| BiOBr/UV-Vis                                                       | 200                               | 2 000                               | 86~100       | 210~720        | [45] |

目前利用 TiO<sub>2</sub> 及其衍生材料对 CYN 等藻类毒素进行光催化降解的研究较多<sup>[23,36-44]</sup>,这类方法可以在较短的时间内降解高达 10 mg · L<sup>-1</sup> 的 CYN.次溴酸铋与 TiO<sub>2</sub> 类似,也可以在光催化下氧化降解 CYN<sup>[45]</sup>.但是,TiO<sub>2</sub> 等催化剂的价格较高,在大规模水处理时成本高昂,一定程度上限制了其推广应用.活性炭作为一种廉价且绿色环保的吸附材料,在处理中等质量浓度毒素时,适当延长处理时间,可以达到与 TiO<sub>2</sub> 等催化剂相近的去除效率.NaClO 是最常用的含氯消毒剂,具有较强的氧化性,SENOGLES 等<sup>[24]</sup> 在处理较低质量浓度 CYN 时,使用了质量浓度高于本研究的 NaClO,取得了较高的去除效率并缩短了处理时间,与本

研究的结果具有一致性.另外,二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )是一种新型氯系消毒剂,用于低质量浓度 CYN 处理时也能得到较高的去除效率<sup>[35]</sup>.由于  $\text{ClO}_2$  在常温常压下为气态,使用时需要专用装置,不如  $\text{NaClO}$  更为便捷.本研究使用低质量浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理 CYN 的去除效率略低,但使用较高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并辅以紫外线激活或磁铁矿催化,可以高效的氧化降解高质量浓度 CYN<sup>[33-34]</sup>.由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应产物为水,不会产生二次污染物,相比于含氯消毒剂具有显著优势.

在实际水处理过程中,应秉持经济可行和环境友好的原则,根据处理时限的要求,对每一种特定的水源选择适当的毒素处理方式<sup>[46]</sup>.通过对降解剂种类、降解时间、投加量和 pH 条件等关键操作参数进行优化,提高 CYN 的去除效率并尽量减少毒性副产物的生成.此外,当  $\text{NaClO}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理 CYN 的效果不理想时,可以与活性炭联合使用,以达到最大的去除效率.

### 3 结 论

本研究针对 CYN 引起的水污染问题和应急处置的需要,根据水处理工艺的实际情况,比较了活性炭、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaClO}$  对 CYN 的处理效果.对于较高质量浓度 ( $217.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 CYN,  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  活性炭处理 24 h 的吸附去除效率为 88.9%,可以去除大部分的 CYN.处理时间为 48 h 时,  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  活性炭、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaClO}$  去除 CYN 的效率分别为 94.1%、60.2%、68.8%.总体上,提高处理剂的质量浓度和延长处理时间可以获得更高的 CYN 去除效率,在试验条件下,活性炭对 CYN 的吸附效率高于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaClO}$  对 CYN 的氧化降解效率,但  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaClO}$  用量更少,成本较低.

### 参 考 文 献

- [1] OHTANI I, MOORE R, RUNNEGAR M. Cyindrospermopsin: a potent hepatotoxin from blue-green algae *Cylindrospermopsis raciborskii* [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114: 7941-7942.
- [2] SPOOF L, BERG K A, RAPALA J, et al. First observation of cyindrospermopsin in *Anabaena lapponica* isolated from the boreal environment (Finland) [J]. Environmental Toxicology, 2006, 21(6): 552-560.
- [3] PREUSSEL K, STÜKEN A, WIEDNER C, et al. First report on cyindrospermopsin producing *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) isolated from two German Lakes [J]. Toxicon, 2006, 47(2): 156-162.
- [4] KOKOCI NSKI M, MANKIEWICZ-BOCZEK J, JURCZAK T, et al. *Aphanizomenon gracile* (nostocales), a cyindrospermopsin-producing cyanobacterium in Polish Lakes [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(8): 5243-5264.
- [5] HARADA K I, OHTANI I, IWAMOTO K, et al. Isolation of cyindrospermopsin from a cyanobacterium *Umezakia natans* and its screening method [J]. Toxicon, 1994, 32(1): 73-84.
- [6] MAZMOUZ R, CHAPUIS-HUGON F, MANN S, et al. Biosynthesis of cyindrospermopsin and 7-epicyindrospermopsin in *Oscillatoria* sp. strain PCC 6506: identification of the *cyr* gene cluster and toxin analysis [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2010, 76(15): 4943-4949.
- [7] LI R, CARMICHAEL W W, BRITAIN S, et al. First report of the cyanotoxins cyindrospermopsin and deoxycyindrospermopsin from *Raphidiopsis curvata* (Cyanobacteria) [J]. Journal of Phycology, 2001, 37(6): 1121-1126.
- [8] 赵莉, 雷腊梅, 彭亮, 等. 广东省镇海水库拟柱胞藻 (*Cylindrospermopsis raciborskii*) 的季节动态及驱动因子分析 [J]. 湖泊科学, 2017, 29(1): 193-199.  
ZHAO L, LEI L M, PENG L, et al. Seasonal dynamic and driving factors of *Cylindrospermopsis raciborskii* in Zhenhai Reser-voir, Guangdong Province [J]. Journal of Lake Sciences, 2017, 29(1): 193-199.
- [9] 雷腊梅, 雷敏婷, 赵莉, 等. 入侵蓝藻: 拟柱胞藻的分布特征及生理生态研究进展 [J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 531-537.  
LEI L M, LEI M T, ZHAO L, et al. Review of the distribution and ecophysiology of an invasive cyanobacterial species, *Cylindrospermopsis raciborskii* [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(3): 531-537.
- [10] 郑洪萍. 东圳水库浮游植物群落特征与营养状况分析 [J]. 化学工程与装备, 2012(5): 394-401  
ZHENG H P. Analysis of phytoplankton community characteristics and nutritional status in Dongzhen Reservoir [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012(5): 394-401
- [11] YAMAMOTO Y, SHIAH F K. Factors related to the dominance of *Cylindrospermopsis raciborskii* (cyanobacteria) in a shallow pond in northern Taiwan [J]. Journal of Phycology, 2012, 48(4): 984-991.
- [12] 李杰, 陈静, 赵磊. 异龙湖藻类群落特征及环境响应关系 [J]. 环境科学与技术, 2014, 37(2): 58-61.  
LI J, CHEN J, ZHAO L. Phytoplankton population response of water environmental index in Yilong Lake [J]. Environmental Science &

- Technology, 2014, 37(2): 58-61.
- [13] MOREIRA C, FATHALLI A, VASCONCELOS V, et al. Phylogeny and biogeography of the invasive *Cyanobacterium Cylindrospermopsis raciborskii* [J]. Archives of Microbiology, 2015, 197(1): 47-52.
- [14] PADISAK J. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju, an expanding, highly adaptive cyanobacterium; worldwide distribution and review of its ecology [J]. Archiv Fur Hydrobiologie, 1997, 107: 563-593.
- [15] LEI L M, PENG L, HUANG X H, et al. Occurrence and dominance of *Cylindrospermopsis raciborskii* and dissolved cylindrospermopsin in urban reservoirs used for drinking water supply, South China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(5): 3079-3090.
- [16] JIANG Y G, XIAO P, YU G L, et al. Sporadic distribution and distinctive variations of cylindrospermopsin genes in cyanobacterial strains and environmental samples from Chinese freshwater bodies [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(17): 5219-5230.
- [17] YANG Y M, YU G L, CHEN Y X, et al. Four decades of progress in cylindrospermopsin research: the ins and outs of a potent cyanotoxin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 406: 124653.
- [18] WILLIAMS C D, AUBEL M T, CHAPMAN A D, et al. Identification of cyanobacterial toxins in Florida's freshwater systems [J]. Lake and Reservoir Management, 2007, 23(2): 144-152.
- [19] PEARSON L, MIHALI T, MOFFITT M, et al. On the chemistry, toxicology and genetics of the cyanobacterial toxins, microcystin, nodularin, saxitoxin and cylindrospermopsin [J]. Marine Drugs, 2010, 8(5): 1650-1680.
- [20] GRIFFITHS D J, SAKER M L. The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin [J]. Environmental Toxicology, 2003, 18(2): 78-93.
- [21] LI R, CARMICHAEL W W, BRITTA S, et al. Isolation and identification of the cyanotoxin cylindrospermopsin and deoxy-cylindrospermopsin from a Thailand strain of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) [J]. Toxicon, 2001, 39(7): 973-980.
- [22] BAZIN E, MOUROT A, HUMPAGE A R, et al. Genotoxicity of a freshwater cyanotoxin, cylindrospermopsin, in two human cell lines: Caco-2 and HepaRG [J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 2010, 51(3): 251-259.
- [23] CHEN L, ZHAO C, DIONYSIOU D D, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, 307: 115-122.
- [24] 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.
- [25] 夏文琴. 二氧化氯除藻的特性及工艺条件研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- XIA W Q. Study on characteristics of algae removal by chlorine dioxide and technological conditions [D]. Guangzhou: Guangzhou University of Technology, 2011.
- [26] HE X X, DE LA CRUZ A, DIONYSIOU D. Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 251: 160-166.
- [27] WELKER M, BICKEL H, FASTNER J. HPLC-PDA detection of cylindrospermopsin: opportunities and limits [J]. Water Research, 2002, 36(18): 4659-4663.
- [28] 朱璐瑶. 二氧化氯杀灭拟柱孢藻过程中藻毒素的释放与降解研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
- ZHU L Y. Study on the release and degradation of microcystins in the process of chlorine dioxide killing *Corynebacterium* sp [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014.
- [29] 刘伟, 李立清, 姚小龙, 等. 活性炭孔隙结构在其甲苯吸附中的作用 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3210-3218.
- LIU W, LI L Q, YAO X L, et al. Pore structure effects on activated carbon adsorption behavior for toluene [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012, 6(9): 3210-3218.
- [30] 黎雷, 高乃云, 殷娣娣, 等. 一种改进的高级氧化工艺降解微囊藻毒素动力学模型 [J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1050-1054.
- LI L, GAO N Y, YIN D D, et al. Modified kinetics model of degradation of MCLR by advanced oxidation process [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2009, 30(4): 1050-1054.
- [31] NICHOLSON B, ROSITANO J, BURCH M. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine [J]. Water Research, 1994, 28(6): 1297-1303.
- [32] 乔瑞平, 漆新华, 李楠, 等. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化微囊藻毒素-LR 的动力学模型 [J]. 安全与环境学报, 2005, 5(3): 33-36.
- QIAO R P, QI X H, LI N, et al. Kinetic model of MC-LR degradation through UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processing [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(3): 33-36.
- [33] HE X X, ZHANG G S, DE LA CRUZ A A, et al. Degradation mechanism of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals in homogeneous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8): 4495-4504.
- [34] MUNOZ M, NIETO-SANDOVAL J, CIRÉS S, et al. Degradation of widespread cyanotoxins with high impact in drinking water (microcystins, cylindrospermopsin, anatoxin-a and saxitoxin) by CWPO [J]. Water Research, 2019, 163: 114853.
- [35] 李绍秀, 黎智君, 朱璐瑶, 等. 二氧化氯降解水中柱孢藻毒素的研究 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(1): 60-63.

- LI S X, LI Z J, ZHU L Y, et al. Study on degradation of cylindrospermopsin by chlorine dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(1): 60-63.
- [36] PINHO L, AZEVEDO J, BRITO A, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 144-152.
- [37] Zhang G, Wurtzler E M, He X, et al. Identification of TiO<sub>2</sub> photocatalytic destruction byproducts and reaction pathway of cylindrospermopsin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163(8): 591-598.
- [38] FOTIOU T, TRIANTIS T, KALOUDIS T, et al. Photocatalytic degradation of cylindrospermopsin under UV-A, solar and visible light using TiO<sub>2</sub>. Mineralization and intermediate products[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 89-94.
- [39] FOTIOU T, TRIANTIS T M, KALOUDIS T, et al. Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO<sub>2</sub>[J]. *Water Research*, 2016, 90: 52-61.
- [40] JIN Y, ZHANG S S, XU H Z, et al. Application of N-TiO<sub>2</sub> for visible-light photocatalytic degradation of *Cylindrospermopsis raciborskii*-More difficult than that for photodegradation of *Microcystis aeruginosa*? [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 642-650.
- [41] PELAEZ M, FALARAS P, KONTOS A, et al. A comparative study on the removal of cylindrospermopsin and microcystins from water with NF-TiO<sub>2</sub>-P25 composite films with visible and UV-Vis irradiation light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 121(13): 30-39.
- [42] ZHANG G S, NADAGOUDA M N, O'SHEA K, et al. Degradation of cylindrospermopsin by using polymorphic titanium dioxide under UV-Vis irradiation[J]. *Catalysis Today*, 2014, 224: 49-55.
- [43] EL-SHEIKH S, KHEDR T, ZHANG G S, et al. Tailored synthesis of anatase-brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV-Vis light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310(23): 428-436.
- [44] CHAE S, NOEIAGHAEI T, OH Y, et al. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites[J]. *Water Research*, 2019, 149: 421-431.
- [45] WANG S L, MA W H, FANG Y F, et al. Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150(51): 380-88.
- [46] 何君, 张欣然, 杨欣. 化学氧化法去除微囊藻毒素的研究进展[J]. *化学通报*, 2018, 81(11): 981-985.
- HE J, ZHANG X R, YANG X. Progress in the removal of microcystins by chemical oxidation[J]. *Chemistry*, 2018, 81(11): 981-985.

## Comparing the removal efficiency of cylindrospermopsin by activated carbon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaClO

Yang Shimin<sup>1,2</sup>, Duan Yuqi<sup>1</sup>, Jiang Yongguang<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. College of Life Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Cylindrospermopsin(CYN) from bloom-forming cyanobacteria has become a new type of biotic pollutant, posing serious threat to the health of aquatic ecosystem and drinking water safety. In this study, the CYN extracted from a toxin-producing cyanobacterial strain was used for toxin-removal experiment. With an aim of emergency disposal, the removal efficiency of CYN by activated carbon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaClO were systematically compared for the first time. The efficiency of adsorption and oxidation methods were also compared. All these three chemicals were often used in water processing. For all experiments, the start concentration of CYN was 217.4 μg · L<sup>-1</sup>. The removal efficiency of CYN was 70.5% at 48 h by 1 g · L<sup>-1</sup> activated carbon. The 5 g · L<sup>-1</sup> and 10 g · L<sup>-1</sup> activated carbon removed 74.6% to 88.9% of CYN at 24 h and 85.5% to 94.1% of CYN at 48 h. The removal efficiencies of CYN were not significantly different for the three concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> used in the present study and the reactions with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were close to completion at 24 h. A percentage of 60.2% of CYN was removed by 1 mg · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 48 h. The reactions between NaClO and CYN were also close to completion at 24 h. The removal efficiency of CYN by 3 mg · L<sup>-1</sup> NaClO at 48 h was 68.8%, which was significantly higher than those by lower concentrations of NaClO. In summary, the removal efficiency of CYN could be improved by increasing the additive amount of activated carbon and the duration of treatment. Though H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaClO had relatively lower removal efficiency of CYN, their reactions were faster. The adsorption and oxidation methods could be combined to achieve the requirements of emergency disposal.

**Keywords:** cyanobacterial bloom; cyanotoxin; cylindrospermopsin; solid extraction; HPLC