

活性炭去除饮用水突发性污染桔霉素的研究

刘爽, 朱曜, 唐书泽

(暨南大学理工学院食品科学与工程系, 广东广州 510632)

摘要: 本文研究不同浓度桔霉素对饮用水 pH 值、折射率、电导率、旋光性变化的影响以及探讨活性炭对饮用水中可能发生的突发性污染物桔霉素的去除工艺效果, 为饮用水突发安全事件应急处理提供技术支持。桔霉素在 1 mg/L~50 mg/L 范围内, 饮用水 pH 显著下降, 折射率呈线性增大。桔霉素在 0.1 mg/L~10 mg/L 范围内, 饮用水电导率显著增强, 但桔霉素没有旋光性。桔霉素对 pH、折射率、电导率影响情况可作为饮用水中桔霉素污染与否的参考指标。两种形态的活性炭比较试验结果, 粉末活性炭去除桔霉素的效果优于颗粒活性炭。粉末活性炭去除饮用水中桔霉素突发性污染的最优工艺参数为: 活性炭添加量 0.8 g/L, 时间 5 min, 去除率达到 109.86%。粉末活性炭去除桔霉素快速高效, 可用于饮用水桔霉素突发性污染事件的快速应急处理。

关键词: 桔霉素; 饮用水; 粉末活性炭

文章编号: 1673-9078(2015)5-243-247

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.038

Removal of Citrinin from Drinking Water by Powdered Activated Carbon in Emergency Pollution Incidents

LIU Shuang, ZHU Yao, TANG Shu-ze

(Department of Food Science and Engineering of college of Science and Engineering of Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The impact of different citrinin concentrations on pH, refractive index, conductivity and optical activity of drinking water was investigated. Additionally, the effect of activated carbon on removal of citrinin contamination from polluted drinking water was studied to provide technical support during emergency pollution incidences. The results showed that when the concentration of citrinin was in the range of 1 to 50 mg/L, pH of drinking water declined significantly, while the refractive index increased linearly. Conductivity increased significantly between 0.1 and 10 mg/L of citrinin, but no optical activity was observed. The impact of citrinin on pH, refractive index, and conductivity can be used as indicators for monitoring drinking water for contamination by citrinin. Comparison of two types of activated carbon showed that the powdered form removed citrinin more effectively than the granular one. The optimal conditions for removal of citrinin from drinking water included 0.8 g/L powdered, activated carbon and 5-min duration of treatment, resulting in 109.86% removal efficiency. Powdered, activated carbon removed citrinin rapidly and efficiently. Therefore, it has potential for use during emergency pollution incidents wherein drinking water is contaminated by citrinin.

Key words: citrinin, drinking water, powdered activated carbon

饮用水是居民尤其是城市居民的生命线, 也是恐怖袭击导致突发食品安全事件的主要目标。桔霉素(Citrinin)是一种青霉和曲霉次级代谢产物, 化学结构为一种聚酮体^[1]。Hetherington 和 Raistrick^[2]最初从桔青霉菌的培养物中分离得到该物质。Wong^[3]等人 1981 年从红曲中分离出一种抑菌因子, 命名为 monascolin A。Blanc^[4]等人 1993 年用吸收光谱、MS、NMR 对 monascolin A 进行了结构特征分析, 1995 年证实为桔

收稿日期: 2014-09-01

基金项目: 广东省食品安全卫生应急技术研究专项 ([2011]733)

作者简介: 刘爽(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全预警

通讯作者: 唐书泽教授

霉素。桔霉素是一种对人畜有害的真菌毒素, 经口灌喂, 大鼠和小鼠的 LD₅₀ 分别为 50 mg/kg 和 112 mg/kg^[5]。Durackva 等人认为桔霉素的毒性与黄曲霉素 B 的毒性处于同一水平^[6], 靶器官是人畜肾脏^[7], 能引起实验动物的肾脏肿大^[8]、尿量增多、肾小管扩张等症状, 还能致癌致畸^[9]、导致肿瘤、诱发突变^[10]等。因此, 桔霉素是一种来源广泛、原料易得、毒性很高的化学有毒有害物质, 容易被不法分子利用来污染饮用水资源。

活性炭是由无定形炭和不同数量灰分共同构成的一种吸附剂, 其微孔结构发达, 比表面大, 吸附性能优良, 可有效去水中有有机物杂质, 如今已作为饮用水

深度处理的有效手段^[11], 常见的形态有颗粒状和粉末状。

桔霉素在饮用水中的理化特性表现少有报道, 对于可能发生的桔霉素突发性污染事件的应急响应缺乏技术对策。本文旨在研究桔霉素在饮用水中 pH 值、折射率、电导率、旋光性变化规律, 重点探讨粉末活性炭对桔霉素的去除工艺技术及效果。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

1 mg 桔霉素标准品, Prilab 公司, 用 10 mL 无水乙醇溶解后用水定容至 100 mL 棕色容量瓶, 配成 10 mg/L 的储备液于 -4 °C 避光保存备用; 粉末活性炭, 200 目, 广州化学试剂厂; 颗粒活性炭, 粒径 1 mm, 广州化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙腈, HPLC 级, 三氟乙酸, HPLC 级; 超纯水。

PHS-3C 数字式 pH 计, 上海精密科学仪器有限公司; DDB-303A 雷磁便携式电导率仪; DJS-10C 型电导电极, 上海精密科学仪器有限公司; WYA 手持式糖度计, 上海精密科学仪器有限公司; WZZ-2B 自动旋光仪, 上海精密科学仪器有限公司; SH-2120 低温恒温槽, 上海嘉鹏科技有限公司; Agilent 1100 型高效液相色谱仪; G1321A 型荧光检测器, 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 桔霉素在饮用水中 pH 值、电导率、折射率和旋光度的变化趋势

精密吸取 10 mg/L 桔霉素储备液, 分别稀释成不同浓度的溶液, 通过 pH 计、电导率仪、糖度计、旋光仪分别检测饮用水的 pH 值、电导率、折射率和旋光度的变化趋势。

1.2.2 颗粒活性炭对桔霉素的去除效果

配制 1 mg/L 桔霉素溶液, 分别加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L 颗粒活性炭, 置于振荡器上震荡 30 s 后静置至 5 min 和 10 min, 取上清液经 0.45 μm 水相滤膜过滤, HPLC 检测。

1.2.3 粉末活性炭对桔霉素的去除工艺及效果

1.2.3.1 单因素选取

选取影响粉末活性炭吸附效果的 4 个因素 A(活性炭添加量)、B(吸附温度^[12])、C(桔霉素浓度)、D(吸附时间)进行单因素实验。在固定其他因素的情况下, 考察因素 A 在 0.1g/L~0.8g/L 范围内, 因素 B 在 5 °C~30 °C 范围内, 因素 C 在 1 mg/L~10 mg/L 范围内,

因素 D 在 1 min~5 min 内的去除率变化。

1.2.3.2 均匀实验设计及参数优化

为了得到最优参数组合, 采用 $U_6(6^3 \times 3)$ 均匀设计表, 参数水平表如表 1。

表 1 均匀设计因素水平表

Table 1 Factors and levels of uniform design

水平	因素			
	A[活性炭添加量/(g/L)]	B(温度/°C)	C[桔霉素/(mg/L)]	D(时间/min)
1	0.1	5	1	1
2	0.2	10	3	3
3	0.3	15	5	5
4	0.5	20	7	-
5	0.7	25	9	-
6	0.8	30	10	-

$$\text{去除率}(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad [13]$$

其中, C_0 为处理前桔霉素浓度, C_1 为处理后桔霉素浓度。

1.2.4 高效液相色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C18 反相柱 (4.6×150 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈:0.1%三氟乙酸水溶液=43:57; 流速: 1 mL/min; 荧光检测器: 激发光波长 λ_{ex} =331 nm, 发射光波长 λ_{em} =500 nm。

1.2.5 桔霉素浓度标准曲线的绘制

精确吸取桔霉素储备液, 分别稀释成 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L, 经 0.45 μm 水相滤膜过滤后, 置于棕色样品瓶中, 于冰箱中保存备用。按照上述色谱条件进行 HPLC 分析测定, 以峰面积和桔霉素浓度做标准曲线, 求出直线回归方程。

1.2.6 数据统计

采用 origin 8.0 和 IBM SPSS Statistics 19.0 对实验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 桔霉素浓度变化对饮用水 pH 值、电导率、折射率和旋光度的影响

2.1.1 对饮用水 pH 值的影响

饮用水 pH 值一般在 6.5~8.5^[14]之间, 过高或过低对于人体都有一定的损害, 当饮用水中出现酸性或碱性添加物时, 都会导致饮用水 pH 发生异常变化, 因此, 对于饮用水 pH 的检测也可以作为异物监测的一项指标。

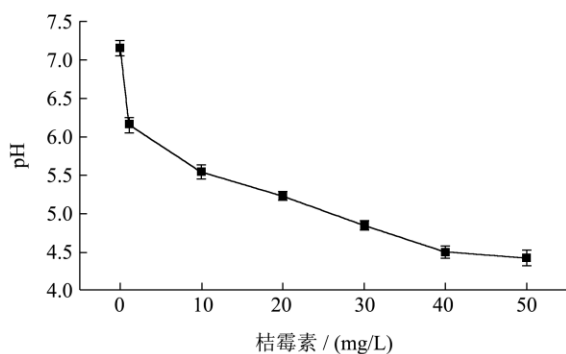


图1 桔霉素浓度变化对饮用水 pH 值的影响

Fig.1 Effect of various citrinin concentrations on pH of drinking water

由图 1 可知, 桔霉素含量为 1 mg/L 时, 饮用水 pH 急剧下降至 6.16; 随着桔霉素浓度的增大, pH 随之降低, 当桔霉素浓度为 50 mg/L 时, 饮用水 pH 降为 4.4。因此, 饮用水 pH 可以作为桔霉素监测的一项重要指标。

2.1.2 对饮用水折射率的影响

折射率是物质的一种物理性质。通过测定饮用水的折射率, 可以鉴别饮用水中是否夹杂了其他物质, 从而判断饮用水的纯净程度及品质。

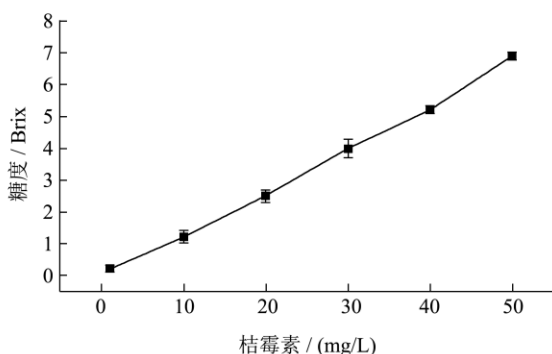


图2 桔霉素浓度变化对饮用水折射率的影响

Fig.2 Effect of various citrinin concentrations on refractive index of drinking water

由 2 可知, 随着饮用水中桔霉素浓度的增大, 饮用水折射率随之呈线性增大, 所以饮用水折射率的变化也可以作为桔霉素监测的一项重要指标。

2.1.3 对饮用水电导率的影响

电导率是表示物质传输电流能力强弱的一种测量值。水的电导率也是水质监测的重要衡量指标。不同的水质电导率也不同, 与水中的化学物质有极其重要的关联, 通过电导率的变化, 可以反映出水质的变化。

由图 3 可知, 桔霉素在 0.1~1 mg/L 范围内对饮用水的电导率有明显的增强, 且随着桔霉素浓度增大电导率也随之增大, 但是并没有呈现出一定的线性规律性, 因此也可以作为饮用水中桔霉素监测的一项指标。

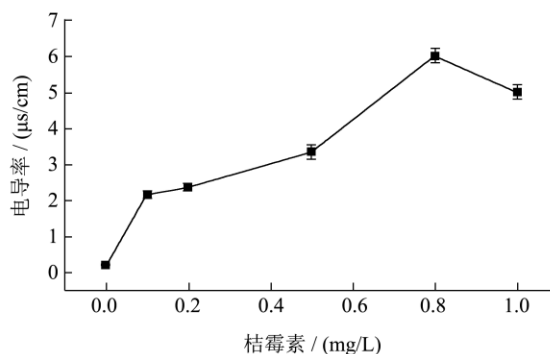


图3 桔霉素浓度变化对饮用水电导率的影响

Fig.3 Effect of various citrinin concentrations on conductivity of drinking water

2.1.4 对饮用水旋光性的影响

旋光性是指平面偏振光通过手型化合物溶液后, 使偏振面发生旋转的性能。由图 4 可知, 桔霉素分子没有对称面或对称轴, 所以没有旋光性。而水本身也无旋光性, 所以桔霉素的出现与否并不能使饮用水旋光性发生变化, 因此不能作为饮用水中桔霉素监测的一项指标。

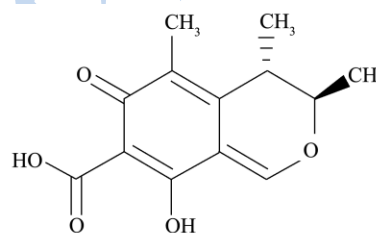


图4 桔霉素分子结构

Fig.4 Molecular structure of citrinin

2.2 活性炭去除饮用水中桔霉素

2.2.1 桔霉素浓度标准曲线

在规定的色谱条件下, 将桔霉素标准溶液系列进样, 以桔霉素浓度 X-峰面积 Y 做回归方程, 其回归方程 $y=703.67x+0.6213$, $R^2=0.9996$ 。

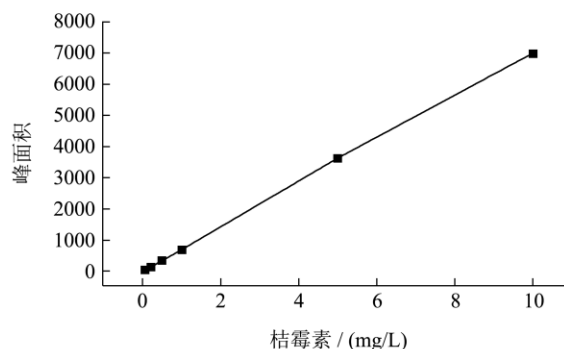


图5 桔霉素浓度变化标准曲线

Fig.5 Standard curve for citrinin

2.2.2 颗粒活性炭去除饮用水中桔霉素

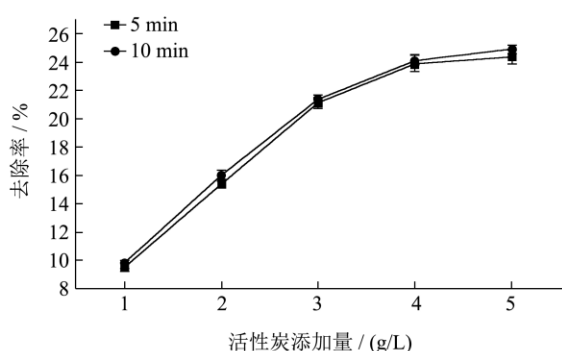


图 6 颗粒活性炭添加量和时间对桔霉素去除率的影响

Fig.6 Effect of granular activated carbon dosage and adsorption time required for removal of citrinin

由图 6 可知, 颗粒活性炭添加量在 1 g/L~4 g/L 范围内, 去除率随着活性炭添加量的增大而增大, 当增大至 4 g/L~5 g/L 时, 去除率基本不变, 且去除率都小于 30%; 当活性炭添加量一定时, 随着时间的延长, 去除率小幅度增大。颗粒活性炭去除效率较差原因主要是: 颗粒活性炭比表面积较小, 与吸附物质接触面积小, 从而使吸附效率较低。另外颗粒活性炭价格也较高, 如果用于饮用水突发性大面积污染, 则不论是去除效率还是经济层面上都不是合适的选择。

2.2.3 粉末活性炭去除饮用水中桔霉素

2.2.3.1 活性炭添加量和吸附时间对去除率的影响

取适量 1 mg/L 桔霉素标准液于锥形瓶中, 分别加入适量粉末活性炭, 在室温 25 °C 下置于振荡器上振荡 30 s, 静置至 1 min、3 min、5 min 后, 吸取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后, HPLC 检测。

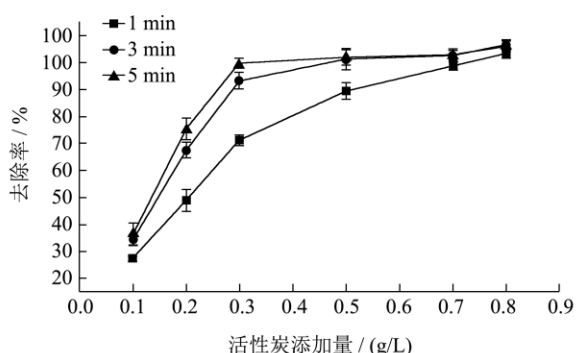


图 7 粉末活性炭添加量和吸附时间对桔霉素去除率的影响

Fig.7 Effect of powder activated carbon concentration dosage and adsorption time required for removal of citrinin

由图 7 可知, 吸附时间为 1 min 时, 桔霉素的去除率随着活性炭的添加量增大而增大, 直到活性炭为 0.8 g/L 时达到最大。吸附时间为 3 min 和 5 min 时, 在活性炭添加量为 0.1~0.3 g/L 范围内, 去除率呈线性增大, 0.3 g/L 之后, 去除率基本达到饱和。活性炭添加量在 0.1~0.5 g/L 范围内, 随着吸附时间的增大, 去

除率也随之增大, 大于 0.5 g/L 后去除率基本都达到饱和。因此综合考虑, 选择活性炭添加量为 0.5 g/L, 吸附时间为 3 min。

2.2.3.2 吸附温度对去除率的影响

取适量 1 mg/L 桔霉素标准液于锥形瓶中, 活性炭添加量为 0.5 g/L, 于振荡器上振荡 30 s 后分别置于 5 °C、10 °C、15 °C、20 °C、25 °C、30 °C 恒温槽内静置至 3 min, 吸取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后, HPLC 检测。

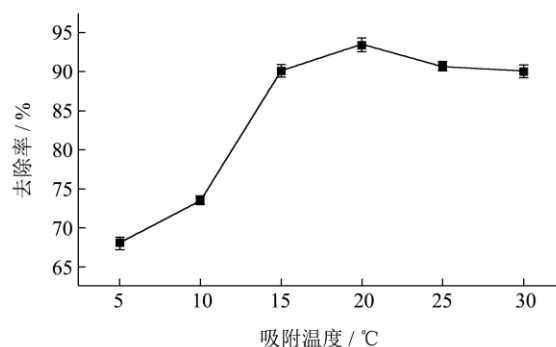


图 8 温度对去除率的影响

Fig.8 Effect of temperature on citrinin removal efficiency

由图 8 可知, 在低于 20 °C 范围内, 随着温度的升高, 去除率随之增大, 当温度高于 20 °C 后, 去除率反而有小幅下降。因此, 选择室温 25 °C 为吸附温度。

2.2.3.3 桔霉素浓度对去除率的影响

将 50 mg/L 桔霉素储备液精确稀释为 1 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、7 mg/L、9 mg/L、10 mg/L, 活性炭添加量为 0.5 g/L, 于振荡器上振荡 30 s 后静置至 3 min, 吸取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后, HPLC 检测。

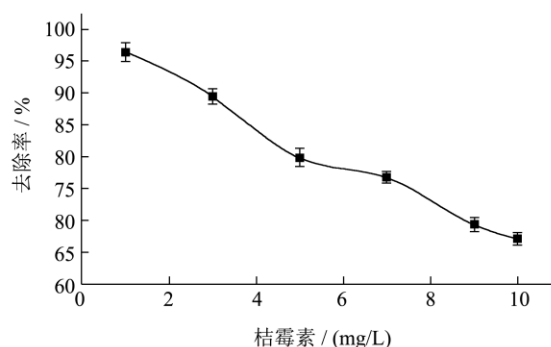


图 9 桔霉素浓度对去除率的影响

Fig.9 Effect of citrinin concentration on its removal

由图 9 可知, 当活性炭添加量一定时, 随着桔霉素浓度的增大, 去除率随之下降, 桔霉素浓度为 10 mg/L 时, 去除率也可达到 67.3%, 去除效果较好。

2.2.3.4 均匀实验结果分析

依据以上的单因素实验设计均匀实验, 结果如表

2 所示。

表 2 均匀设计方案及结果

Table 2 Uniform design matrix and test results

试验号	因素				去除率/%
	A[粉末活性炭添加量/(g/L)]	B(温度/℃)	C[桔霉素/(mg/L)]	D(时间/min)	
1	0.1	10	5	3	31.12
2	0.2	20	10	1	32.07
3	0.3	30	3	5	79.07
4	0.5	5	9	1	57.61
5	0.7	15	1	5	100.38
6	0.8	25	7	3	89.96

(1) 直观分析法

从表 2 中试验数据可见,第 5 号实验的去除率 100.38 最大,第 5 号实验对应的条件即为较优的条件组合:粉末活性炭添加量 0.7 g/L,温度 15 ℃,桔霉素浓度 1 mg/L,时间 5 min。

(2) 回归分析法

经 SPSS 软件回归分析,得到回归方程: $Y=6.747+76.752A+8.343D$, $R^2=0.963$,回归方程和回归系数均通过了 0.01 的显著性检验,该方程为最优回归方程。由此可知因素 A 和因素 D 即粉末活性炭添加量和时间对去除率有显著性影响,因素 B 和因素 C 即温度和桔霉素浓度对去除率影响不显著。所以当活性炭添加量取 0.8 g/L,时间取 5 min 时,经回归方程换算得去除率 $Y=109.86$ 为最大。故更优的条件组合为:活性炭添加量为 0.8 g/L,时间 5 min。

3 结论

3.1 桔霉素在 1 mg/L~50 mg/L 范围内,随着桔霉素浓度的增大,饮用水 pH 值由 7.15 将至 4.14,折射率呈线性增大。桔霉素在 0.1 mg/L~1 mg/L 范围内,饮用水电导率随桔霉素浓度增大而显著增大。旋光性无变化。桔霉素的 pH、折射率、电导率变化情况可作为饮用水中桔霉素污染与否的参考指标。

3.2 本文选取了活性炭作为吸附剂来去除饮用水中桔霉素。实验结果表明,颗粒活性炭不但比粉末活性炭价格高,而且去除效果较差,且当添加量为 5 g/L,吸附时间 10 min 时,对 1 mg/L 桔霉素的去除率仅为 24.9%。粉末活性炭去除效果更好,经均匀设计得到最优条件:活性炭添加量为 0.8 g/L,时间 5 min,经回归方程换算得去除率为 109.86%。综上所述,采用粉末活性炭去除饮用水中桔霉素不仅经济、简单易行、去除效果好,而且可以避免二次污染,可用于饮用水中桔霉素突发性污染的应急处理。

参考文献

- [1] 许赣荣,卢晨,穆晓青,等.部分红曲霉菌株产桔霉素的研究[J].无锡轻工大学学报,2000,19(1):58-61
XU Gan-Rong, LU Chen, MU Xiao-Qing, et al. Investigation of citrinin production by some *Monascus* Spp [J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2000, 19(1): 58-61
- [2] 许赣荣.红曲桔霉素的检测及发酵控制技术[D].无锡:江南大学,2004
XU Gan-Rong. Determination and fermentation control of *Monascus citrinin* [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2004
- [3] Wong H C, Koehler P E. Production and isolation of an antibiotic from *Monascus purpureus* and its relationship to pigment production [J]. Journal of Food Science, 1981, 46(2): 589-592
- [4] Blanc P J, Laussac J P, Le Bars J, et al. Characterization of Monacolin A from *Monascus* as citrinin [J]. International Journal of Food Microbiology, 1995, 27(2): 201-213
- [5] Zaied C, Zouaoui N, Bacha H, et al. Natural occurrence of citrinin in Tunisian wheat grains [J]. Food Control, 2012, 28(1): 106-109
- [6] 张徐兰,吴天祥,李鹏.桔霉素与红曲霉的安全性争议[J].酿酒科技,2007
ZHANG Xu-Lan, WU Tian-Xiang, LI Peng. Dispute about the safety of citrinin of *Monascus* [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2007
- [7] Li Y, Zhou Y, Yang M, et al. Natural occurrence of citrinin in widely consumed traditional Chinese food red yeast rice, medicinal plants and their related products [J]. Food Chemistry, 2012, 132(2):1040-1045
- [8] 王芳.食品中桔霍素的检测 降解特性及其控制技术研究[D].杭州:浙江工商大学,2013
WANG Fang. Study on detection and degradation of citrinin and control technology [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013
- [9] 郝常明,罗伟.红曲制品的桔霉素(Citrinin)问题及应对措施[J].中国食品添加剂,2002,1:30-33
HAO Chang-Ming, LUO Yi. Solution to the problem of citrinin in red rice [J]. China Food Additives, 2002,1:30-33
- [10] 鲁佳慧,刘昕,王江海,等.红曲的生产工艺及MonacolinK和桔霉素的检测[J].现代食品科技,2006,22(1):144-146
LU Jia-hui, LIU Xin, WANG Jiang-hai, et al. Production Techniques of Red Yeast Rice and Determination of Monacolin K and Citrinin [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(1): 144-146

- [11] 王文清,高乃云,刘宏,等.粉末活性炭在饮用水处理中应用的研究进展[J].四川环境,2008,27(5):84-88
WANG Wen-Qing, GAO Nai-Yun, LIU Hong, et al. Research advance of drinking water treatment using powdered active carbon [J]. Sichuan Environment, 2008, 27(5): 84-88
- [12] 朱伯芳.库水温度估算[J].水利学报,1985,2:77-90
ZHU Bo-Fang. The estimation of reservoir water temperature [J]. Shuili Xuebao, 1985, 2:77-90
- [13] 李琛,葛红光,刘军海,等.超声波辅助活性炭吸附处理高浓度食品废水的研究[J].食品工业科技,2014,11:202-207
LI Chen, GE Hong-guang, LIU Jun-hai, et.al. Study on heavy organic concentration food-wastewater treatment with activated carbon under ultrasonic assistant [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 11: 202-207
- [14] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S]
GB 5749-2006, Standards for drinking water quality [S]

现代食品科技