

两种预氧化剂处理高藻水的对比实验研究

刘 成¹, 陈 卫¹, 黄廷林², 李 磊¹

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:利用烧杯实验研究了预氯化、高锰酸钾预氧化这两种目前最常用的预氧化工艺对高藻水及微囊藻毒素、致嗅物质的处理效果, 探讨处理过程中藻毒素、致嗅物质的释放程度。结果表明, 两预氧化工艺均可在一定程度上强化混凝工艺对藻细胞的处理效果; 预氯化工艺会在一定程度上增加水中溶解性微囊藻毒素的浓度(最高可增加 1 倍以上), 而高锰酸钾预氧化则几乎不会影响水中溶解性藻毒素的浓度, 原因在于两氧化剂对微囊藻毒素氧化和藻细胞破坏的顺序差异; 高锰酸钾预氧化对致嗅物质的控制效果要明显强于预氯化。对于暂没有条件采用其他有效措施的水厂, 高锰酸钾预氧化是应对高藻水源水的一种较理想的选择。

关键词:微囊藻毒素; 预氯化; 高锰酸钾预氧化; 臭味

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2009)02-0252-05

饮用水源中藻类的过度繁殖对水厂正常运行及出水水质具有极大的威胁^[1-3], 目前国内实际生产上的应对措施主要有预氯化和高锰酸钾预氧化这两种工艺。前期针对高锰酸钾预氧化和预氯化的研究主要集中在对藻类去除效能的强化上^[4-5], 而其对微囊藻毒素及致嗅物质释放的影响研究相对较少, 本文以太湖高藻水为对象, 主要考查预氯化和高锰酸钾预氧化工艺对藻类细胞的去除效能及对微囊藻毒素和土臭素、二甲基异冰片等“藻嗅”物质的去除效能。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

SPE 固相萃取装置(SUPELCO 公司, 美国)包括: SUPELCO VisiprepTM DL 12 孔多歧管固相萃取装置, SUPELCO VisiprepTM 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)。

高效液相色谱仪(HPLC-2010), 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 ENV18, 17% C, 3 mL/0.5 g); 显微镜; 藻类计数框。

1.2 实验方法

实验所用原水取自太湖流域某市水厂源水, 期间(2006 年 11 月 20 日左右)蓝藻爆发, 最高值达到 $20\,000 \times 10^4$ 个/L, 而且水中藻类主要为微囊藻, 部分为产微囊藻毒素的种类。实验分两部分进行, 首先进行加预氧化剂后的混凝实验, 步骤为: 投加不同量的预氧化剂至原水中, 混合搅拌 20 min 后投加 20 mg/L 的混凝剂(FeCl_3)进行混凝、沉淀(搅拌条件为: 快搅: 180 rpm, 2 min; 慢搅分两个阶段: 60 rpm, 6 min; 30 rpm, 9 min; 静沉 30 min), 取沉淀后的上清液测定浊度、藻类数目以及微囊藻毒素浓度等指标; 其次是加预氧化剂后的藻类形态、微囊藻毒素浓度测定实验, 步骤为投加不同量的次氯酸钠溶液至原水中, 混合搅拌 1 h 后取样观测原水中藻类的形态变化和水中溶解性微囊藻毒素的浓度。

收稿日期: 2008-05-06 修改稿日期: 2008-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50778062); 国家 863 高技术研究发展项目(2006AA06Z311)

作者简介: 刘 成(1977-), 男, 山东济南人, 博士, 讲师, 研究方向: 饮用水安全保障技术。

1.3 检测方法

1.3.1 SPE 小柱的预处理

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. SPE 小柱的出口端与真空泵相联,进口端与聚四氟乙烯采样管(大体积采样器)密封联接,采样管的另一端浸入到样品溶液中.使用前用甲醇清洗整套固相萃取装置.

1.3.2 水中痕量微囊藻毒素的固相萃取

取 500 mL 水样过 0.45 μm 膜,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,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.

1.3.3 HPLC 分析条件

色谱柱:色谱 ODS 柱(4.6 mm ×150 mm),柱温:40℃;检测器参数:紫外检测器,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.

1.3.4 藻类计数

藻类计数使用武汉水生生物研究所生产的浮游藻类计数框,其计数框面积为 20 mm ×20 mm,容量为 0.1 mL.显微镜下计数 100 个视野,并根据此数计算水中的藻类数目.藻细胞大体以门分类,常见或重要的藻细胞分类至属.种类的鉴定参照《淡水浮游生物图谱》中的分类方法.

2 结果与讨论

2.1 两种预氧化工艺对混凝工艺的强化

不同投加量的预氧化剂对混凝工艺的强化作用如图 1、图 2 所示.

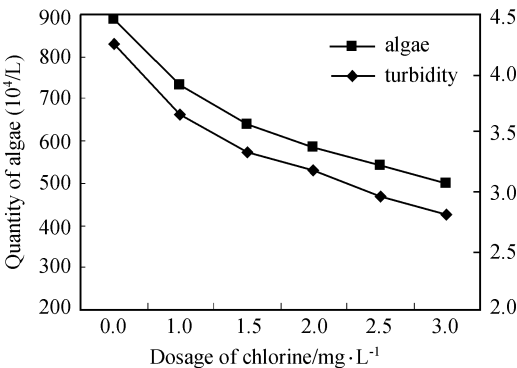


图 1 不同加氯量时混凝对藻类和浑浊度的去除效果

Fig. 1 Removal effect of algae and turbidity by coagulation under different dosages of chlorine

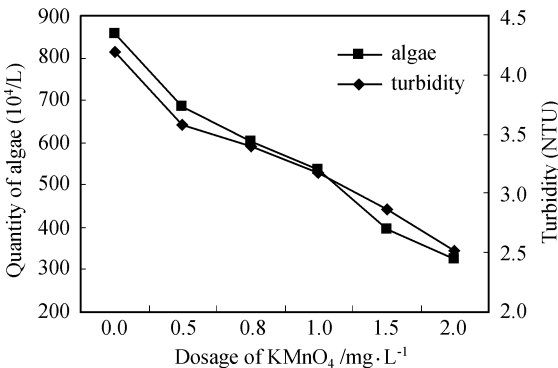


图 2 不同高锰酸钾投加量时混凝工艺对藻类和浑浊度的去除效果

Fig. 2 Removal effect of algae and turbidity by coagulation under different dosages of potassium permanganate

由以上两图可以看出,两种预氧化剂均对混凝工艺有一定的强化作用,且随着投加量的增加,强化效果逐渐增强,这可以从沉淀后上清液的浑浊度和藻类数目的数值的变化上可以看出.与未加预氧化剂时相比,投加 3 mg/L 的氯可以使沉淀后上清液的浑浊度从 4.25 NTU 降为 2.80 NTU,而上清液中藻类数目也从 888 万个/L 降为 497 万个/L(实际数值应该更低,因为加氯后部分群体藻类呈分散状,使藻类数目的测定值出现一定的偏差),强化效果明显;与此相似,投加 2.0 mg/L 的高锰酸钾可使沉淀后上清液的浑浊度降为 2.51 NTU,而上清液中藻类数目降为 326 万个/L.由上述结果也可以看出高锰酸钾预氧化工艺强化混凝的效果要略强于预氯化.

2.2 预氧化过程对溶解性微囊藻毒素浓度的影响

图 3 和图 4 分别显示了在不同预氧化剂投加量条件下,混凝、沉淀后上清液中两种微囊藻毒素浓度的变化。

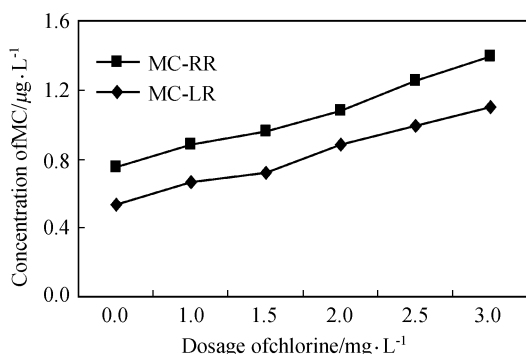


图 3 不同加氯量时混凝工艺对微囊藻毒素的去除效果

Fig. 3 Removal effect of microcystin by coagulation under different dosages of chlorine

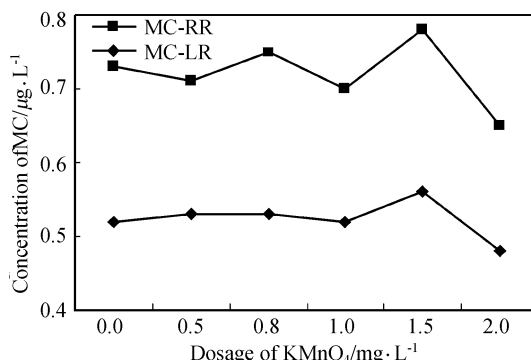


图 4 不同高锰酸钾投加量条件下混凝工艺对微囊藻毒素的去除效果

Fig. 4 Removal effect of microcystins by coagulation under different dosages of potassium permanganate

由图 3 可以看出,随着加氯量的增加,沉淀后上清液中两种微囊藻毒素的浓度却呈增加趋势,与未加氯时相比,投加 3 mg/L 的氯可以使沉淀后上清液的 MC-RR 和 MC-LR 的浓度分别从 $0.75 \mu\text{g/L}$ 、 $0.53 \mu\text{g/L}$ 增加到 $1.39 \mu\text{g/L}$ 、 $1.10 \mu\text{g/L}$,增加了将近一倍。原因与原水所含有的一定量的氨氮(0.5 mg/L 左右)有关,水中的氨氮与加入的游离氯反应生成化合性余氯,这个反应的速度很快,可以认为是即时进行的,而化合性余氯对细胞外微囊藻毒素没有明显的降解作用,但会导致部分藻类细胞的裂解,进而释放出其细胞内的藻毒素,而后续的混凝过程对溶解性藻毒素的去除作用较差,一般在 20% 以下,表现为混凝处理后水中的溶解性微囊藻毒素浓度不降反升。预加氯前后原水中部分藻类的形态变化情况如图 5 所示。

由图 5 可以看出,预加氯后原水中的藻类发生明显的裂解,微囊藻呈现分散状态,从而会导致藻类细胞内的藻毒素释放入水体中,水体中溶解性的微囊藻毒素浓度升高。

由图 4 则可以得出不同的结果,随着高锰酸钾投加量的增加,混凝静沉后上清液中的 MC-RR 和 MC-LR 浓度基本没有变化,分别稳定在 $0.7 \mu\text{g/L}$ 和 $0.5 \mu\text{g/L}$ 左右,这与预氯化时的结果有明显的差别,原因为高锰酸钾对细胞外的微囊藻毒素具有较强的氧化作用,而对藻类细胞的破坏作用较弱^[6-9],表现为水中的高锰酸钾优先与水中的微囊藻毒素发生反应,而且此反应受水体 pH 值的影响较小。为进一步验证此结果,进行了单独高锰酸钾氧化的实验,结果如图 6 所示。

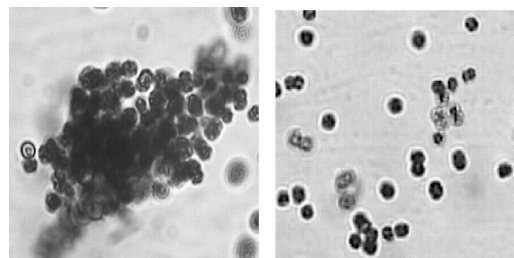


图 5 预加氯前后原水中藻类形态变化

Fig. 5 Shape of algae before and after pre-chlorination

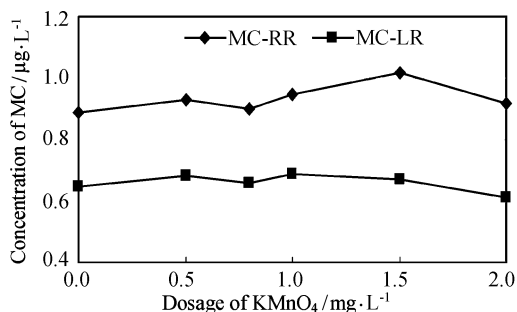


图 6 高锰酸钾单独作用时水中藻毒素浓度的变化

Fig. 6 Variation of microcystins under action of potassium permanganate

由图 6 可以看出,随着高锰酸钾投加量的增加,水中的胞外微囊藻毒素浓度并没有明显的变化,而对原水中藻类形态的观测结果则表明,随着高锰酸钾投加量的增加,水中藻类形态发生了很大的变化,投加量越大,水中的铜绿微囊藻被破坏的越严重,至投加量为 2 mg/L 时,水中的铜绿微囊藻几乎全部被破坏,呈现单体状态(结果与预氯化工艺相似)。

由以上针对预氯化和高锰酸钾预氧化对自然水体中微囊藻毒素的去除研究可以看出,预氯化由于受到水中氨氮以及 pH 值等条件的影响,对微囊藻毒素的去除效果较差,甚至具有相反的作用;高锰酸钾预氧化则由于高锰酸钾对胞外微囊藻毒素的优先氧化反应,可以控制水中的微囊藻毒素浓度在一较低的水平。此外考虑到高锰酸钾预氧化费用较低、应用方式较简单,水厂比较容易应用等特点,对于暂时没有条件采用其他有效去除微囊藻毒素工艺的水厂,采用高锰酸钾预氧化是一种比较理想的选择,但是由于各地水源中有毒藻类所占比例不同、所处生长阶段的变化以及水质条件的差异,应用时应事先进行适当的小试实验,确定出最优的高锰酸钾的投加量、反应时间等基本条件后应用,否则有可能会取得适得其反的应用效果;而对预氯化而言,虽然它具有一定的助凝作用,但由于氨氮的存在,会不同程度的导致水中溶解性微囊藻毒素浓度的升高,所以实际应用时应该慎重,或者考虑与其他工艺联用来规避其副作用。

2.3 预氧化工艺对原水中致嗅物质的去除

当水体中的藻类含量达到一定程度时,水体常会伴随有剧烈的腥臭味,因为藻类生长过程中的部分分泌物为致臭物质,目前从藻类分泌物中识别的致臭物质有烯烃类、饱和及不饱和的脂肪醇类、醛类、酮类、酯类、硫酯类和硫醚类等^[10]。两种预氧化剂对原水中两种常见致臭物质(土嗅素 geosmin、二甲基异冰片 2-MIB)的去除结果如表 1 所示。

表 1 不同预氧化对原水中致嗅物质的去除
Tab. 1 Removal of odor by two pre-oxidation

	Raw water	KMnO ₄ (2 mg/L)	Chlorine (3.0 mg/L)
geosmin	47.5	36.5	58.9
2-MIB	37.8	29.7	48.3

由表 1 可以看出,预氯化非但没有明显降低水的臭味,反而导致水中致臭物质的浓度增加,而高锰酸钾预氧化则可在一定程度上去除水中的致臭物质,2007 年太湖蓝藻爆发事件处理过程中也有相同的结论。

4 结 论

(1) 高锰酸钾预氧化和预氯化均可在一定程度上改善混凝工艺对高藻水的处理效果,高锰酸钾预氧化的强化效果要高于预氯化;

(2) 预氯化工艺会在一定程度上增加水中溶解性微囊藻毒素的浓度,而高锰酸钾预氧化对水中藻毒素浓度影响较小,因为其对溶解性微囊藻毒素的氧化优先于藻类细胞的破坏;

(3) 高锰酸钾预氧化对高藻水中致臭物质的去除效果要明显强于预氯化;

对于暂时没有条件采用其他有效措施的水厂,高锰酸钾预氧化是应对高藻水源水的一种相对比较理想的选择。

参考文献 References

[1] PLUMMER J D, EDZWALD J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid[J]. Environ. Sci. Technol, 2001, 35:3661-3668.

[2] SCHMIDT W, HAMBSCH B, PETZOLDT H. Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and byproducts formation[J]. Water Sci. Technol., 1998, 37 (2):91-96.

- [3] 韩宏大,周玉文,黄廷林.天津市水源水质特性分析与评价[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版,2006,38(2):285-289.
HAN Hong-da, ZHOU Yu-wen, HUANG Ting-lin. Analysis and evaluation of raw water in the city of Tianjin [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2006, 38(2):285-289.
- [4] 解岳,陈霄,黄廷林,等.北方城市供水水源藻类高发特征及其影响因素探讨[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版,2005,37(2):184-188.
XIE Yue, CHEN Xiao, HUANG Ting-lin, et al. Characteristics of algae bloom and its affecting factors of a source water in northern cities[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2005, 37(2):184-188.
- [5] CHEN Jen-jeng, YE Hsuan-hsien, TSENG Cheng. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal: Pilot and bench scale tests. Chemosphere, in press.
- [6] HALL T, HART J, CROLL R, et al. Laboratory-scale investigations of algal toxin removal by water treatment [J]. Water Environmental Management, 2000, 14(1):143-149.
- [7] PIETSCH J, BORNHANN K, SCHMIDT W. Relevance of intra- and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment[J]. Acta Hydrochim Hydrobiol, 2002, 30(1):7-15.
- [8] CHEN X, XIAO B, LIU J, et al. Kinetics of the oxidation of MCRR by potassium permanganate[J]. Toxicon, 2005, 45(7):911-917.
- [9] EVA R, MARIA E M, JUSSI M, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment[J]. Water Research, 2007, 41(1):102-110.
- [10] RITA K Hendersona, ANDY Bakerb, SIMON A Parsonsa, et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms[J]. Water Research, 2008, 42:3435-3445.

Comparative study of two pre-oxidation process to treat high-algae raw water

LIU Cheng¹, CHEN Wei¹, HUANG Ting-lin², LI Lei¹

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes
(Ministry of Education) Hohai University, Nanjing 210098; 2. School of Muni.
and Envir. Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract Jar-test was used to study the removal effect of two popular pre-oxidation processes on removing algae in raw water, and the influence to the variation of dissolved microcystins and odor. The results showed that both process could enhance the removal effect of algae cells during the process of coagulation. Pre-chlorination couldn't reduce the concentration of extra-cellular microcystins, but could, increase it to some certain extent (double the initial concentration). Potassium permanganate could influence the concentration of extra-cellular microcystins, for it oxidized the microcystins prior to destroy the cell of algae. Potassium permanganate could control odour more effectively than pre-chlorination. Potassium permanganate pre-oxidation could be used as a temporarily measure in the absence of effective removal technology.

Key words: algae; microcystins; pre-chlorination; potassium permanganate pre-oxidation; odor