

混凝对微囊藻毒素的去除效果及机理研究

刘成^{1,2}, 高乃云², 陈卫¹

(1. 河海大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用静态试验研究了混凝工艺对水源水中的细胞内和溶解性(细胞外)微囊藻毒素的去除效果,并初步探讨了其去除机理。试验结果表明,混凝剂投加量为25 mg/L时,将原水pH值调节到5.5~6.0可有效地去除水中的细胞内微囊藻毒素,去除率可达97.4%;投加10 mg/L的粉末活性炭对致嗅物质有一定的吸附效果。强化混凝工艺可显著提高对溶解性微囊藻毒素的去除效果,对MC-RR和MC-LR的去除率均达到60%~70%,原因为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。

关键词: 混凝; 强化混凝; 微囊藻毒素; 藻

中图分类号: TU991.22 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)23-0051-05

Study on Removal Effect and Mechanism of Microcystins by Coagulation

LIU Cheng^{1,2}, GAO Nai-yun², CHEN Wei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Jar-test was conducted to study the removal effect and mechanism of intracellular and dissolved (extracellular) microcystins from raw water by coagulation processes. The results show that when pH of raw water is adjusted to 5.5-6.0 and coagulant of 25 mg/L is added, the intracellular microcystins can be removed effectively, with the removal rate of 97.4%. Addition of 10 mg/L PAC has adsorption effect on odorous substances. The enhanced coagulation process can effectively improve the removal effect of dissolved microcystins, with the removal rates of MC-RR and MC-LR being 60% to 70%. The reason is that the enhanced coagulation process improves the removal effect of small molecular weight hydrophobic organic matters.

Key words: coagulation; enhanced coagulation; microcystins; algae

近年来由于我国水污染加重,水体富营养化进程加快,全国70%以上的湖泊沟塘受到藻类污染,各地不断出现蓝藻水华暴发的报道,而我国相当部分城市都是以水库、湖泊为主要水源,所以人们越来

越关注水华释放的微囊藻毒素对环境和人体健康的危害。目前报道的去除微囊藻毒素的方法主要包括:活性炭吸附、光降解、臭氧氧化、生物降解、化学药剂氧化以及膜处理等^[1-3],而我国绝大多数水厂

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

仍然采用常规处理工艺,因此研究常规处理工艺对微囊藻毒素的去除就具有一定的意义。笔者主要针对混凝工艺对细胞内、外微囊藻毒素的去除进行研究。

1 试验材料和方法

1.1 仪器与试剂

SPE 固相萃取装置(美国 SUPELCO 公司生产,其中包括 Visiprep™ DL 12 孔多歧管固相萃取装置、Visiprep™ 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;岛津 HPLC - 2010 高效液相色谱仪;自动进样器;紫外检测器;VP - ODS 150 × 4.6 mm I. D 色谱柱;SPE 小柱为商品化的聚丙烯固相萃取小柱(ENVI - 18, 17% C, 3 mL/0.5 g);显微镜;藻类计数框。

MC - LR 和 MC - RR 标样购自武汉水生生物研究所;流动相甲醇由美国 Sigma - Aldrich 公司生产。

1.2 试验方法

混凝剂采用氯化铁。搅拌条件为:快搅(180 r/min)2 min;慢搅分两个阶段,以 60 r/min 的转速搅拌 6 min,再以 30 r/min 的转速搅拌 9 min。静沉 30 min 后取上清液,测定各项水质指标。

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连,进口端与聚四氟乙烯采样管(大体积采样器)密封连接,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 浓度为 5% 的甲醇淋洗以净化样品,用 100% 的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 液相色谱分析

色谱柱:色谱 ODS 柱(4.6 mm × 150 mm),柱温:40 ℃;紫外检测器参数:检测波长为 238 nm;流动相:溶剂 A 为甲醇,浓度为 60%,溶剂 B 为磷酸盐缓冲液,浓度为 40%;总流速为 1.0 mL/min,进样量

为 10 μL。

1.3.4 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计数,计数框面积为 20 mm × 20 mm,容量为 0.1 mL。显微镜下视野范围可计数 100 个,根据此数可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。参照《淡水浮游生物图谱》中的分类方法进行种类的鉴定。

1.3.5 分子质量分布的测定

采用超滤膜法进行分子质量分布的测定。试验所使用的膜为美国 Amicon 公司提供,膜过滤采用平行法,即水样用 0.45 μm 微滤膜过滤后,分别通过截留分子质量为 30 000、10 000、3 000 和 1 000 u 的超滤膜,测定滤液的 DOC,各分子质量区间的有机物用差减法得到。超滤器为中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供,有效容积为 300 mL,有效过滤面积为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$,内有磁力搅拌装置。驱动压力由高纯氮气产生,压力为 0.1 MPa。DOC 采用岛津 TOC 测定仪测定。

1.3.6 有机物疏水性的测定

将 DOC 为 W_1 的水样分别过 XAD8 和 XAD4 树脂进行分离,测定出水的 DOC,分别记为 W_2 、 W_3 , $W_1 - W_2$ 即为强疏水性有机物含量, $W_2 - W_3$ 为弱疏水性有机物含量, W_3 为亲水性有机物含量。

2 结果和分析

由于微囊藻毒素为细胞内毒素,在藻类高发期主要位于细胞内,细胞外的部分所占比例较小,只有在其死亡后才大量释放入水体中,所以笔者分别就混凝工艺对藻类细胞的去除和细胞外溶解性毒素的去除这两方面的内容来进行讨论。

2.1 混凝工艺对藻类细胞的去除作用

试验所用高藻水取自同济大学校内三好坑,该水具有典型的富营养化水体的特征[藻类含量高达 $7\,000 \times 10^4$ 个/L 左右、浊度相对较低(为 13 NTU)、碱度较高]。针对该原水分别采用了目前比较常用的几种强化混凝除藻方法,主要有增加混凝剂投加量、投加粘土矿物、投加高分子助凝剂以及调节原水 pH 值等^[4~6]。针对藻类高发期的藻嗅问题,还考察了投加粉末活性炭对致嗅物质的去除效果。已有的研究表明,预氧化虽可强化混凝工艺对藻类的去除,但也会导致藻类细胞的破裂、细胞内毒素的释放,所以试验中未考虑采用预氧化工艺。

2.1.1 混凝剂投加量对除藻效果的影响

不同混凝剂投加量下的除藻效果如图1所示。

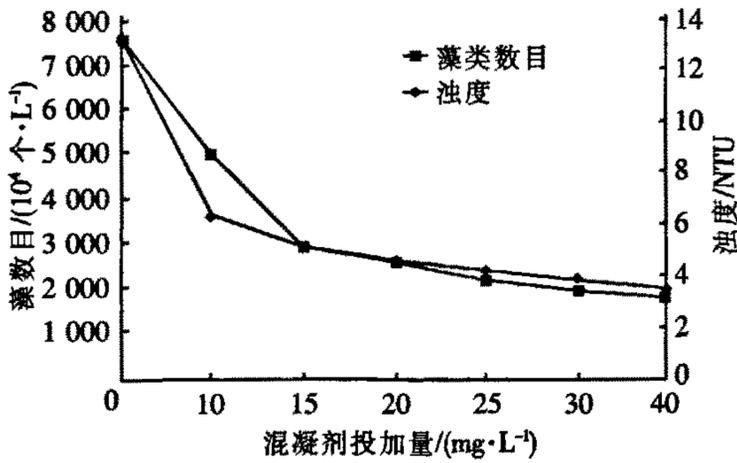


图1 混凝剂投加量对除藻效果的影响

Fig.1 Effect of coagulant dosage on removal efficiency of algae

由图1可以看出,虽然随着混凝剂投加量的增加,常规混凝工艺对藻类和浊度的去除效果均有所提高,但总体来说,去除效果不理想,在混凝剂投加量增加到40 mg/L时,静沉后水中的藻类含量仍然将近2 000 × 10⁴ 个/L,去除率 < 80%,对后续滤池的正常运行造成威胁。造成高藻水难以处理的主要原因有:藻类一般带负电荷,混凝困难,不易形成良好的絮体,且密度低,体积小,沉淀效果差;高藻水的pH值一般在8.0以上,不利于混凝过程中增加正电荷的数量和形成腐殖聚合物。

2.1.2 pH值对混凝除藻效果的影响

控制混凝剂的投加量为25 mg/L,考察不同的pH值时,混凝工艺对藻类的去除效果,结果如图2所示。

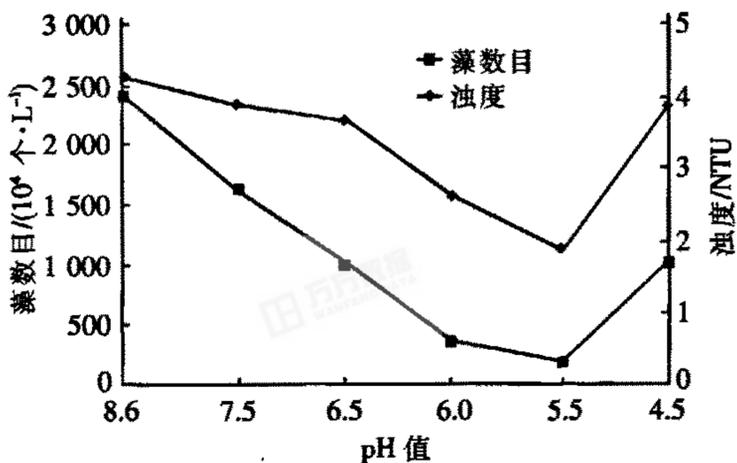


图2 pH值对除藻效果的影响

Fig.2 Effect of pH on removal efficiency of algae

由图2可以看出,随着原水pH值的改变,混凝工艺对藻类的去除效果有很大的变化,其中在pH值为5.5时,混凝工艺对藻类的去除效果最好,去除率达到了97.4%,水中藻类含量也仅有200 × 10⁴

个/L左右。有研究表明,混凝沉淀后藻类含量的数量级在10⁶ 个/L时,一般不会对后续净水工艺流程及出水水质产生严重危害。较低的pH值可以明显改善藻类去除效果的原因为:当pH值较低时,混凝剂的水解产物所带正电荷增多,电中和能力加强,有利于吸附絮凝的进行;在微酸性范围内,藻类分泌物所带的-COOH不易失去质子而显示出电荷中性,分子发生收缩,与羧基离解后的藻类分泌物相比,这种收缩了的分子不易增加水中胶体颗粒的稳定性,在一定程度上消弱了藻类分泌物对混凝的干扰^[7];此外,当pH值较低时,水中颗粒的电负性降低,从而可以相对较容易地通过吸附电中和作用去除。考虑到调节原水pH值及pH值回调的费用,笔者认为,去除藻类的最佳pH值应该在5.5~6.0。在此条件下,不但强化了混凝工艺对藻类的去除效果,而且对水中有机物的去除效果也有较大的提高^[8]。

2.1.3 投加粘土、PAM及PAC对除藻效果的影响

投加粘土、聚丙烯酰胺(PAM)、粉末活性炭(PAC)后混凝工艺对藻类的去除效果如表1所示。

表1 投加粘土、PAM、PAC对藻类去除的影响

Tab.1 Influence of clay, PAM and PAC on algae removal

添加剂种类	投加量/(mg·L ⁻¹)	残余藻量/(10 ⁴ 个·L ⁻¹)	残余浊度/NTU
不加	0	2 169	4.15
粘土	50	1 256	3.04
	80	890	2.62
PAC	10	1 941	3.87
	15	1 687	3.68
	20	1 430	3.45
PAM	0.5	1 545	3.08
	0.8	1 373	2.79

由表1可以看出,投加上述3种物质都可在一定程度上改善混凝工艺对藻类的去除效果,但总体而言效果不明显,在各自的极限投加量下,无法保证沉淀后水中藻类数目 < 1 000 × 10⁴ 个/L,也就无法保证后续工艺的正常运行。

综合考虑以上各强化措施,可以认为调节原水pH值是去除高藻期原水中藻类的最有效方法,考虑到混凝工艺对小分子有机物的去除效果有限,而导致藻嗅的土嗅素和二甲基异冰片都是小分子有机物(分子质量分别为182、168 u),故单靠混凝工艺无法解决藻嗅的问题。而PAC对这两种物质具有较好的吸附去除效果,因而考虑在调节pH值的同时,

投加适量的 PAC(10 mg/L)。

2.2 混凝工艺对溶解性微囊藻毒素的去除效果

常规混凝工艺对不同初始浓度的两种微囊藻毒素 MC-LR 和 MC-RR 的去除效果如图 3 所示。

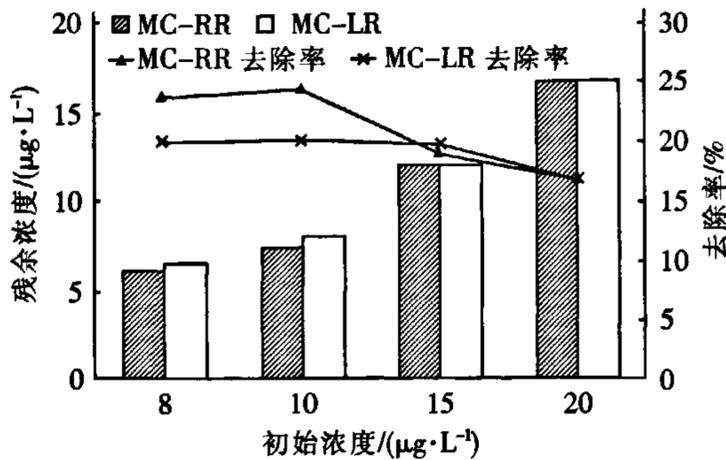


图3 常规混凝工艺对两种溶解性微囊藻毒素的去除效果
Fig.3 Removal effect of conventional coagulation on MC-LR and MC-RR

由图 3 可以看出,常规混凝工艺对溶解性微囊藻毒素的去除效果非常有限,去除率基本在 20% 左右,而且随着初始浓度的增加,去除率呈降低的趋势,原因与两种微囊藻毒素的分子质量相对较小 (MC-RR 和 MC-LR 的分子质量分别为 1 037 u 和 994 u) 有关。有研究表明,强化混凝可以强化对小分子有机物的去除^[9],所以试验考察了两种混凝工艺对微囊藻毒素的去除效果,结果如图 4、5 所示。由图 4、5 可以看出,强化混凝对两种微囊藻毒素都具有较好的去除效果,去除率基本上稳定在 60% ~ 70%,较常规混凝提高了近 50%。分析其原因为:强化混凝采用了较常规混凝更高的混凝剂投加量 (30 mg/L) 和较低的混凝 pH 值,较低的 pH 值使氯化铁的水解产物向水合金属离子的方向转变,从而形成了大量的金属水合离子,改善了混凝剂水解产物的形态且使其正电荷密度上升;同时由于微囊藻毒素分子具有较多的羧基、氨基和酰胺基,在不同的 pH 值时,其离解度和在水中的存在形态发生变化,较低的 pH 条件会使微囊藻毒素分子的质子化程度提高,电荷密度降低,进而降低其溶解度及亲水性,成为较易被吸附的形态,和大量金属水合化合物一起沉淀,这样可提高对水中溶解态微囊藻毒素分子的去除率,进而提高对水中微囊藻毒素的总去除率。为进一步分析其原因,考察了常规混凝和强化混凝对水中不同分子质量 (molecular weight, MW) DOC 的去除效果,结果如图 6 所示。

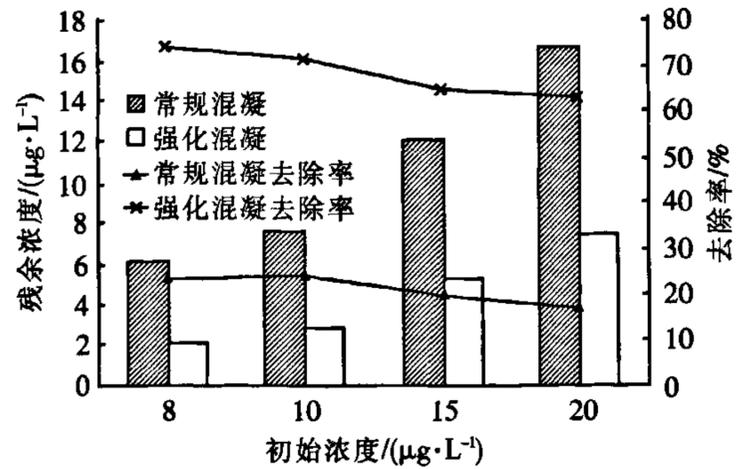


图4 两种混凝工艺对 MC-RR 的去除效果
Fig.4 Removal effect of MC-RR by two coagulation processes

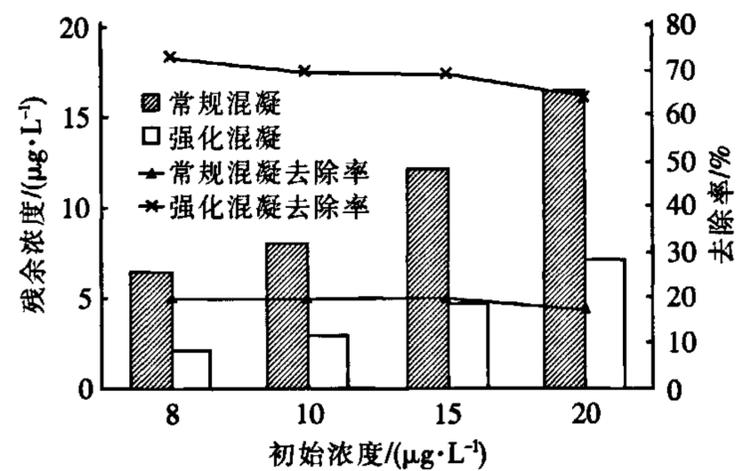


图5 两种混凝工艺对 MC-LR 的去除效果
Fig.5 Removal effect of MC-LR by two coagulation processes

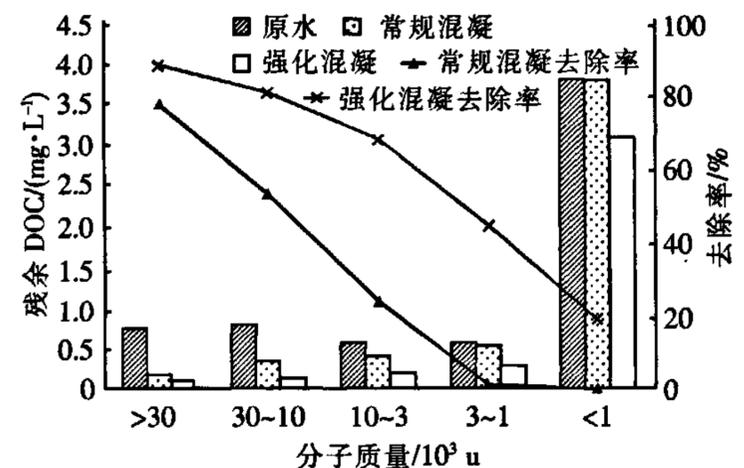


图6 不同分子质量 DOC 的去除
Fig.6 Removal of DOC with different MW

由图 6 可以看出,与常规混凝相比,强化混凝对各分子质量区间的有机物都有一定的强化去除效果,对小分子有机物的强化去除效果更明显。由图 6 还可以看到,虽然强化混凝对小分子有机物有了较明显的去除效果,但强化效果远没有达到强化混凝对两种微囊藻毒素的去除效果 (对分子质量在 3 000 ~ 1 000 u 和 <1 000 u 区间的有机物去除率分别为 45%、19%,而对两种微囊藻毒素的去除率则在 60% ~ 70%),原因可能是强化混凝工艺较易去

除水中与微囊藻毒素性质相似的这一类物质。为进一步验证此推论,试验考察了不同混凝工艺对水中不同性质有机物的去除效果,结果如图7所示。

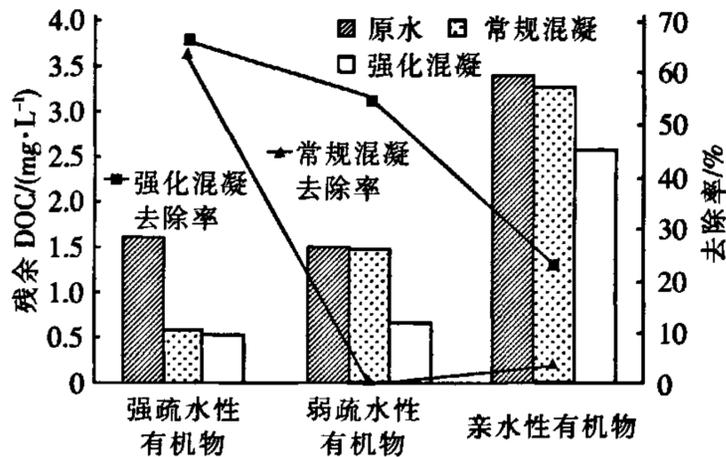


图7 各种性质 DOC 的去除

Fig. 7 Removal of DOC with different properties

由图7可以看出,与常规混凝相比,强化混凝工艺主要强化了对弱疏水性、亲水性有机物的去除效果,去除率分别提高了60%和20%。由于微囊藻毒素分子含有羧基、氨基和酰胺基,所以在不同的pH值时,藻毒素有不同的离子化倾向。在中性水体中,测得其正辛醇水分配系数($\lg k$)在4左右,因此有一定的疏水性,但由于其具有极性官能团,其疏水性较弱,所以强化混凝能够有效地去除水中的微囊藻毒素。

2.3 讨论

微囊藻毒素为细胞内毒素,在藻类高发时主要集中于藻细胞内部,只有在藻类死亡后才会释放入水体,而常规处理工艺对溶解性毒素的去除效果非常有限,从而高藻期对微囊藻毒素的去除应该以完整地去除藻类细胞为主,尽量避免采用导致藻类细胞破坏的工艺。试验结果表明,混凝工艺可以通过适当的强化措施来有效地去除水中的藻类细胞和溶解性微囊藻毒素,而且可以使高藻期藻类细胞在处理过程中保持完整,进而以完整的形态加以去除。此外,由于藻类暴发在我国大部分地区具有一定的季节性,属于周期性的水质问题,因此应对此类水源水时,在保证出水水质合格的前提下,应优先考虑经济、灵活的水处理工艺,如粉末活性炭、强化混凝处理等措施,盲目采用诸如活性炭滤池、高级氧化及臭氧-生物活性炭等深度处理工艺的做法有欠斟酌,笔者所采用的强化混凝及粉末活性炭吸附工艺对富营养化水体有较好的适用性。

3 结论

① 在混凝剂投加量为25 mg/L的条件下,调节原水pH值为5.5~6.0可有效地去除水中的藻类细胞,去除率达到97.4%,沉淀后水中藻类含量在 200×10^4 个/L左右。

② 投加粘土、高分子助凝剂(PAM)、粉末活性炭(PAC)以及提高混凝剂投加量虽然可以改善混凝工艺对藻类细胞的去除效果,但总体效果不理想,投加10 mg/L的PAC对于致嗅物质有一定的吸附去除效果。

③ 强化混凝可以显著提高对溶解性微囊藻毒素的去除效果,去除率达到60%~70%,原因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。

参考文献:

- [1] Pendleton P, Schumann R, Shiao H W. Microcystin-LR adsorption by activated carbon [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 240(1): 1-8.
- [2] Andrew J, Feitz A T, David W. Kinetic modeling of TiO_2 -catalyzed photodegradation of trace levels of microcystin-LR [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(3): 561-568.
- [3] Lain L, Linda A L, Peter K J R. Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of microcystin-LR: an investigation of byproduct of the decomposition process [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(14): 3214-3219.
- [4] Anderson D M. Turning back the harmful red tide [J]. *Nature*, 1997, 388: 513-514.
- [5] Hah M Y, Kim W. A theoretical consideration of algae removal with clays [J]. *Microchemistry*, 2001, 68(2-3): 156-161.
- [6] 苑宝玲, 曲久辉. 高铁酸盐氧化絮凝去除藻类的机制 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(5): 397-399.
- [7] 罗晓鸥, 周荣, 王占生. 藻类及其分泌物对混凝过程的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 1998, 18(3): 318-324.
- [8] 刘成, 高乃云, 蔡云龙. 强化混凝去除黄浦江原水中有机物研究 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(1): 84-87.
- [9] 董秉直, 曹达文, 范瑾初. 强化混凝中不同分子质量有机物的变化特点 [J]. *工业水处理*, 2003, 23(9): 41-43.

电话: 13482590924

E-mail: liucheng8791@sina.com

收稿日期: 2007-06-28