

水质对污水再生絮凝工艺中病原性原虫去除的影响

张彤, 胡洪营*, 宗祖胜 (清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 采用荧光微球模拟隐孢子虫和贾第鞭毛虫(简称两虫), 考察了有机物和颗粒物的浓度、组成等水质特性对污水再生处理絮凝工艺中两虫去除特性的影响。结果表明, 腐殖酸浓度增加可提高水样中胶体浓度, 从而提高对两虫的去除率; 而酪氨酸虽然能改变胶体表面性质, 但不参与絮凝过程, 故对两虫的去除率无明显影响。水样初始浊度对两虫去除率影响较小; 但水样中颗粒物的粒径分布, 特别是 1nm~100 μ m 粒子的比例与对两虫去除效果间存在较好的相关关系。

关键词: 隐孢子虫; 贾第鞭毛虫; 污水回用; 絮凝; 水质特性; 去除

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2007)03-0306-06

Effect of water quality on the removal of pathogenic protozoan from secondary effluent in flocculation process.
ZHANG Tong, HU Hong-ying*, ZONG Zu-sheng (State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2007,27(3): 306~311

Abstract: The influence of water quality characters such as the concentration and composition of organic and particle materials on the removal character of two insects in wastewater regenerated treating flocculation technique was inspected, adopting fluor-microball to simulate *Cryptosporidium* and *Giardia* (abbreviated two insects). Increase of humic acid concentration could raise colloid concentration in water sample, thus raised the removal rate of two insects; while tyrosine although could change the colloid surface property but did not participate in the flocculation process, therefore without obvious influence on the removal rate of two insects. The initials turbidity of water sample influence less on the removal rate of microball; but the diameter distribution of particle material in water sample, especially the proportion of 1nm~100 μ m particle existed better correlation with the removal effect of two insects.

Key words: *Cryptosporidium*; *Giardia*; wastewater reuse; flocculation; water quality character; removal

隐孢子虫(*Cryptosporidium*)和贾第鞭毛虫(*Giardia*)是2种具有较高致病风险的病原性原生动植物^[1-2]。研究表明^[3-5], 经一级、二级处理后的污水中两虫浓度仍然较高, 其卵囊和孢囊对传统的化学消毒手段有较强的抗性。絮凝、澄清、过滤等常用的污水再生处理工艺对两虫污染有较好的控制效果。

作者的前期工作表明, 即使在相同的操作条件下, 采用不同水质样品进行絮凝时两虫去除特性不尽相同, 推测水质特性会对絮凝处理效果造成影响。本实验采用北京市某城市污水处理厂生物处理二级出水和实验室自配水, 系统考察水中有机物和颗粒物的浓度、组成等水质特性对污水再生处理絮凝工艺中两虫去除的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

试验用 2 种水样分别为北京市某污水处理厂二沉池出水(主要处理工艺为传统活性污泥法)和实验室自配水(纯水添加腐殖酸/酪氨酸和高岭土浊液)。其中, 二沉池出水的水质: pH6.94, DOC 浓度 6.12mg/L, 浊度 2.54NTU, 温度 14.9 $^{\circ}$ C。水样取回后置于暗处, 4 $^{\circ}$ C 保存, 所有水质指标在 24h 内测定。自配水采用腐殖酸(化学纯, 天津市津科精细化工研究所)作为水中大分子有机物的代

收稿日期: 2006-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477021); 国家自然科学基金-JST 重大国际合作项目(20510076)

* 责任作者, 教授, hyhu@tsinghua.edu.cn

表物质,配制方法参考文献[6].采用酪氨酸(分析纯)作为水中小分子有机物的代表物质.制备 60g/L 酪氨酸储备液,置于暗处保存.采用高岭土作为水中颗粒物的代表物质,配制方法参考文献[7].

絮凝剂:硫酸铝与聚合氯化铝(PAC)均为分析纯.使用前将其配制成浓度为 20g/L 的贮备液,置于暗处 4 保存.如不特别说明,所有研究涉及的絮凝剂投加量均为总投加量,不换算成以某元素(Al/Fe)计的形式.

荧光微球:美国 Polysciences 公司生产,粒径 4.5 μm (简称“微球 $\phi 4.5$ ”),用于模拟隐孢子虫卵囊)和粒径 20.0 μm (简称“微球 $\phi 20$ ”,用于模拟贾第鞭毛虫孢囊)2 种规格,激发波长 441nm,发射波长 486nm.

荧光微球测定时所需的滤膜、洗脱剂等材料参考文献[8].

1.2 试验方法

1.2.1 絮凝试验 将水样加入六联搅拌机(梅宇 SC2000-6 智能型)的 6 个 1000mL 烧杯中,并分别加入一定量的 2 种荧光微球(使添加后浓度达到 10000 个/L),玻璃棒搅拌混匀.在六联搅拌机的加样器中加入絮凝剂溶液.根据文献报道的混凝烧杯试验条件^[9-10],设定搅拌条件为 200r/min, 2min; 40r/min, 15min; 静沉 60min.启动搅拌装置.待静沉程序完成后,各取 300mL 左右上清液,经膜过滤后待测微球浓度.

1.2.2 溶解性有机物对病原性原虫去除率的影响 根据国际通用的方法,将两虫模型化,看作表面带负电的球形颗粒物^[11],并采用外形与两虫类似的荧光微球作为其替代指示物^[12-13].共进行了 12 组对比试验,温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,2 种絮凝剂的投加浓度均为 40mg/L,水样 pH 值为 5~9,DOC 浓度 0~30mg/L.按照 1.2.1 所述,对自配水样进行絮凝操作,考察有机物的种类和浓度与 2 种微球去除率的关系.同时,测定絮凝剂投加前水样的平均 ζ 电位和粒径分布.

1.2.3 颗粒物对病原性原虫去除率的影响 考察颗粒物浓度的影响,采用自配水进行絮凝试验.

向纯水添加腐殖酸、酪氨酸、高岭土,并用 NaNO_3 和 NaHCO_3 溶液调节水样的离子强度^[14],使得水样 DOC 浓度为 6mg/L,水样初始浊度为 1~10NTU.絮凝剂投加浓度为 40mg/L,水样温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 7.

考察颗粒物成分的影响,采用 4 种水样进行对比试验.a 水样为二沉池出水,浊度为 2.54NTU, DOC 浓度为 6.12mg/L;b 水样为 a 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,添加高岭土调节浊度至 2.54NTU;c 水样为自配水(纯水添加腐殖酸和高岭土),浊度为 2.54NTU,DOC 浓度为 6.12mg/L;d 水样为自配水(纯水添加酪氨酸和高岭土),浊度为 2.54NTU, DOC 浓度为 6.12mg/L.絮凝剂投加量为 40mg/L,温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 5~9.按照 1.2.1 所述的絮凝试验对各水样进行絮凝操作.同时,测定絮凝剂投加前水样的平均 ζ 电位和粒径分布.

1.3 分析方法

浊度采用 LP 2000 型浊度计(意大利 HANNA 公司)测定;pH 值采用 868 型 pH 电极测定仪(奥立龙公司)测定;DOC 采用 TOC-5000A 型总有机碳分析仪(日本岛津公司)测定;微球的测定参照文献[8]; ζ 电位采用 BI-Zplus 型 ζ 电位分析仪(美国 BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION 公司)测定;粒径分布采用 MICRO-PLUS 型激光粒度分析仪(英国马尔文公司)测定.

两虫去除率用对数去除率(n)表示, n 与百分比去除率(R)的关系为 $R=(1-0.1n)\times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 溶解性有机物对病原性原虫去除率的影响

水中的溶解性有机物是影响絮凝过程的重要因素^[15],有机物分子量分布对絮凝处理效果影响较大^[16].对地表水、地下水和污水处理厂二级出水的研究表明,大分子有机物主要是腐殖酸和富里酸,而二沉池出水中的小分子有机物以蛋白质类物质为主^[17].

由图 1 可见,采用硫酸铝和 PAC 絮凝后各指

标变化趋势类似,随着腐殖酸浓度的上升,2种微球的去除率增加,絮凝效果明显变好.但随着酪氨酸浓度的上升,微球去除率变化不明显,絮凝效果不理想.

氨酸浓度的上升,微球去除率变化不明显,絮凝效果不理想.

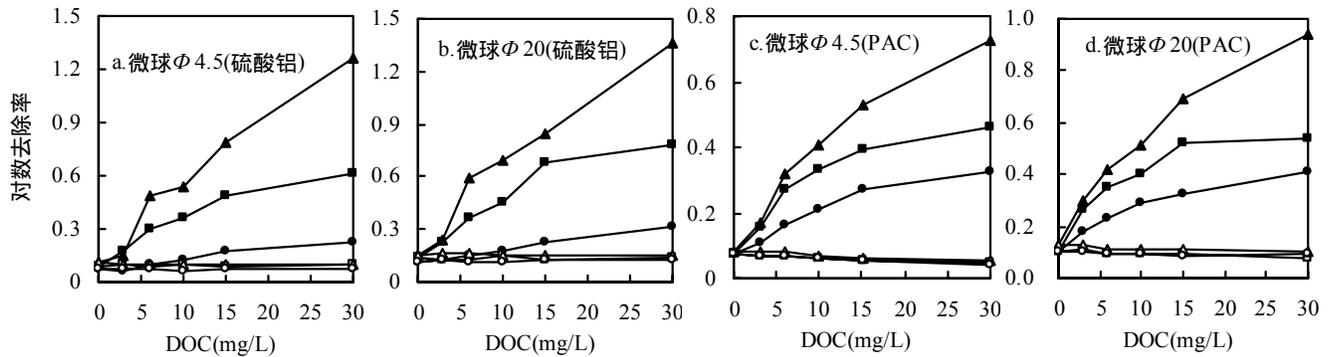


图1 pH值和DOC对硫酸铝及PAC絮凝处理效果的影响

Fig.1 Effect of pH value and DOC on the flocculation processes of aluminium sulfate and PAC

— — 腐殖酸(pH5) — — 腐殖酸(pH7) — — 腐殖酸(pH9) — — 酪氨酸(pH5)
 — — 酪氨酸(pH7) — — 酪氨酸(pH9)

2.2 颗粒物对病原性原虫去除率的影响

研究认为,浊度的增加不会提高颗粒物的去除难度^[18],因为颗粒物初始浓度的增加有利于提高颗粒物的聚集速率^[19],絮体形成较早且更多、更大,在一定程度上增强了卷扫网捕作用.

由图2可见,只有硫酸铝絮凝试验中微球 $\Phi 20$ 的去除率随初始浊度的增加而上升,但幅度较小.其他情况下,微球去除率随水样初始浊度的变化不明显.这与上述研究的结论不同.有报道指出,当水中颗粒物的粒径细小且均匀时,絮凝效果较差;颗粒大小不一,有利于沉淀^[20-21].这说明颗粒物的组成也是影响絮凝处理效果的重要因素.由此可见,仅根据水样初始浊度设定絮凝处理的操作条件不合理.

a水样和b水样含有的溶解性有机物基本相同,但颗粒物不同;b水样和c、d水样含有的颗粒物基本相同但溶解性有机物种类不同.由图3可见,在各种试验条件下,a水样的絮凝处理效果明显优于其他3种水样,d水样的絮凝效果最差.b水样和c水样的微球去除率和剩余浊度的变化规律均非常相似,说明二沉池出水中以大分子有机物为主^[22],腐殖酸可以较好地模拟二级出水水样中的溶解性有机物.但b水样与a、d2种水样

絮凝效果间显著的差异也表明,既使在相同DOC和浊度的情况下,溶解性有机物和颗粒物的种类也会对微球的絮凝处理效果产生较大的影响.

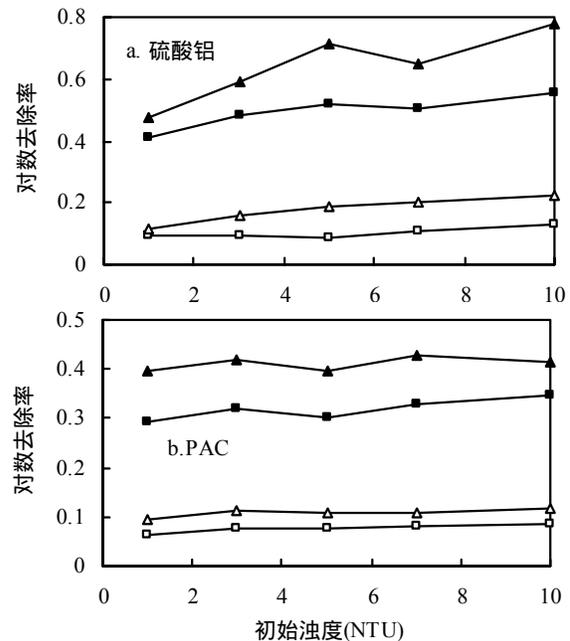


图2 自配水样硫酸铝及PAC絮凝时微球去除率随初始浊度的变化

Fig.2 Effect of initial turbidity on the flocculation processes of aluminium sulfate and PAC

— — 微球 $\Phi 4.5$ (腐殖酸) — — 微球 $\Phi 20$ (腐殖酸)
 — — 微球 $\Phi 4.5$ (酪氨酸) — — 微球 $\Phi 20$ (酪氨酸)

2.3 水质特性影响絮凝工艺去除病原性原虫的机理

一般认为,胶体的 ζ 电位值与其稳定性有较好的相关关系.胶体的带电量越多,其 ζ 电位值就越大,胶体就越稳定^[23].相反, ζ 电位值越小,即越接近等电状态时,胶体就越容易在絮凝剂的作用下发生凝聚下沉.由图 4 可见,无论是添加了腐殖酸还是酪氨酸的自配水样,其平均 ζ 电位均随着有机物浓度的增加和 pH 值的上升而下降.添加酪氨酸溶液的水样与添加腐殖酸溶液的水样相比,平均 ζ 电位相差不大,甚至一些情况下其平均 ζ 电位比腐殖酸水样更接近零.但根据图 1,酪氨酸自配水中的微球去除率却显著低于腐殖酸自配水.

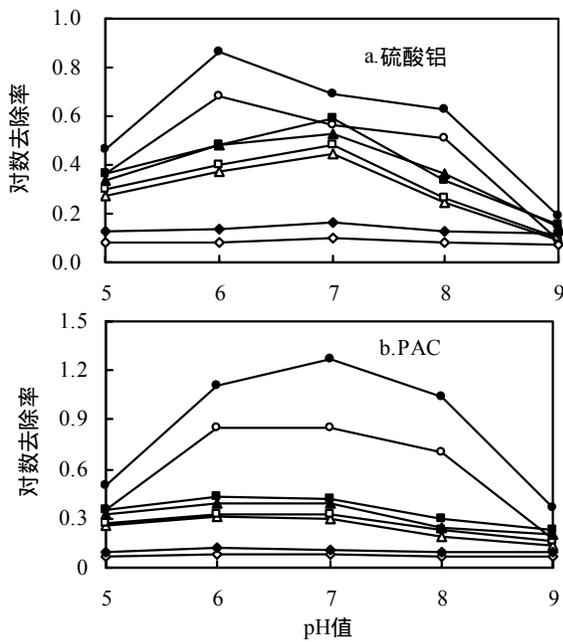


图 3 4 种水样絮凝时微球去除率随 pH 值的变化
Fig.3 Effect of pH value on the flocculation process in different water samples

— — 微球 ϕ 4.5(a水样) — — 微球 ϕ 4.5(b水样) — — 微球 ϕ 4.5(c水样) — — 微球 ϕ 4.5(d水样) — — 微球 ϕ 20(a水样)
— — 微球 ϕ 20(b水样) — — 微球 ϕ 20(c水样)
— — 微球 ϕ 20(d水样)

由图 5 可见,4 种水样平均 ζ 电位的差异比较明显.其中,a 水样最接近于等电点,更易发生电中和作用,其对应的絮凝效果也最好.但其他水样 ζ

电位与微球去除率间不能很好的对应.对比图 4、图 5 和图 1、图 3 可知,采用水样的平均 ζ 电位预测污水深度处理絮凝过程对两虫的去除效果是不可靠的.

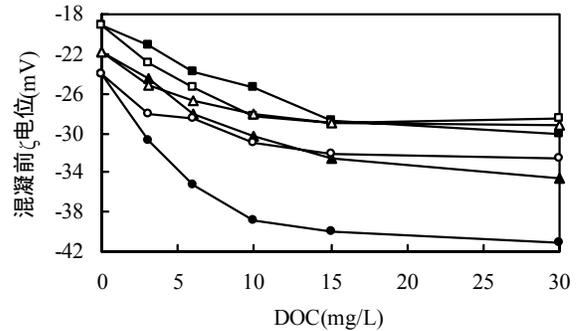


图 4 不同 pH 值时 2 种自配水样的平均 ζ 电位随有机物浓度的变化

Fig.4 Average ζ potential of water samples under different pH value and DOC

注同图 1

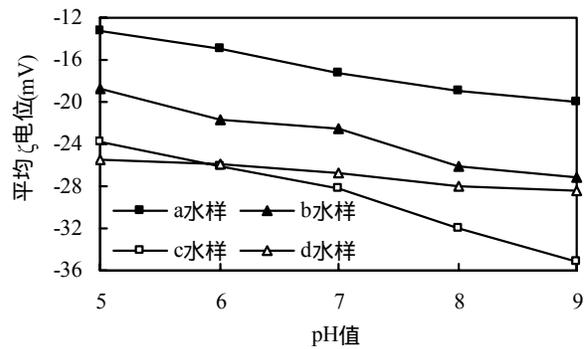


图 5 4 种水样絮凝前平均 ζ 电位随 pH 值的变化
Fig.5 Average ζ potential of different water samples under different pH value

本研究考察了各种水样的粒径分布情况.酪氨酸分子直径小于 1nm,属于真溶液溶质分子,而试验中使用的腐殖酸溶液平均分子直径为 398nm,属于胶体物质,溶液的平均 ζ 电位约为 -28.2mV.絮凝过程主要去除直径为 1nm~1 μ m 的胶体物质和直径为 1~100 μ m 的基本颗粒^[21].腐殖酸作为有机胶体物质,不仅改变了水样中无机颗粒物的表面性质,自身也要参与絮凝过程^[24].因此,腐殖酸浓度增加的过程其实是水样中胶体浓度增加的过程,有利于高浓度絮体的形成,促进卷

扫网捕作用的发生,改善絮凝处理效果.而酪氨酸分子虽然能够在一定程度上改变胶体表面性质,但由于自身不参与絮凝过程,对卷扫网捕作用的影响不大,因此其浓度变化对絮凝效果影响并不明显.

由图 6 可见,b、c 两水样中粒子的粒径分布,特别是属于胶体颗粒和基本颗粒范围的粒径分布非常相似,并且明显的区别于 a、d 两水样.

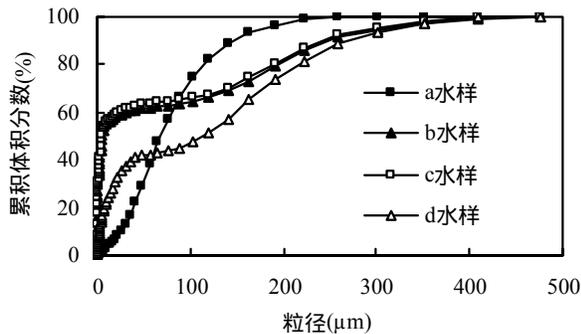


图 6 4 种水样絮凝前的粒径分布情况

Fig.6 Particle size distribution of different water samples before flocculation

计算 4 种水样在粒径 0~555 μm 和 0~100 μm 范围内的相关系数(即 a、c、d 3 种水样中不同粒径粒子的体积分数测量值与 b 水样的线性相关系数)及胶体颗粒和基本颗粒所占比例(即 1nm~100 μm 粒子的总体积分数),结果见表 1.

表 1 4 种水样粒径分布间的相关系数及 1nm~100 μm 粒子所占比例

Table 1 Relationship of particle size distribution and proportion of particles with diameter of 1nm~100 μm in different water samples

水样	线性相关系数		1nm~100 μm 粒子比例(%)
	0~555 μm	0~100 μm	
a	0.1221	0.4906	75.20
b			64.09
c	0.9034	0.7667	66.03
d	0.7338	0.3667	47.40

由表 1 可见,4 种水样中 c 水样和 b 水样的粒径分布相关性最好,并且 1nm~100 μm 粒子所占

比例非常接近.与图 3 的结果比较可知,1nm~100 μm 粒子比例较高的 a 水样絮凝处理后 2 种微球的去除率较高,而 1nm~100 μm 粒子比例最低的 d 水样絮凝处理效果最差.综上所述,水样中颗粒物的粒径分布,特别是 1nm~100 μm 粒子所占的比例,与污水深度处理絮凝过程去除两虫的效果具有较好的相关关系.

3 结论

3.1 腐殖酸浓度增加使水样中胶体浓度上升,有利于卷扫网捕作用的发生,使 2 种微球的去除率增加.酪氨酸分子虽然能够改变胶体表面性质,但自身不参与絮凝过程,其浓度的变化对微球去除率影响不大.与相同浓度的腐殖酸溶液相比,酪氨酸溶液中胶体浓度较低,絮凝效果相对较差.

3.2 絮凝处理后的微球去除率随水样初始浊度的变化不明显.即使在相同 DOC 和浊度的情况下,溶解性有机物和颗粒物组成的不同也会对絮凝后的微球去除率产生显著影响.

3.3 颗粒物的粒径分布,特别是 1nm~100 μm 粒子的比例,与絮凝过程两虫的去除效果间存在较好的相关关系.

参考文献:

- [1] 范志云,黄君礼,许 晶,等.隐孢子虫病及其水媒传播控制 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002,3(5):75-78.
- [2] Fayer R, Morgan U, Upton S J. Epidemiology of *Cryptosporidium*: transmission, detection and identification [J]. International Journal for Parasitology, 2000,30(12-13):1305-1322.
- [3] Bonadonna L, Briancesco R, Ottaviani M, et al. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts in sewage effluents and correlation with microbial, chemical and physical water variables [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2002,75(3):241-252.
- [4] 宗祖胜,胡洪营,卢益新.某市贾第鞭毛虫和隐孢子虫污染现状 [J]. 中国给水排水, 2005,21(5):44-46.
- [5] Finch G R, Li H B. Inactivation of *Cryptosporidium* at 1 degrees using ozone or chlorine dioxide [J]. Ozong-Science and Engineering, 1999,21(5):477-486.
- [6] 张永吉,南 军,刘前军,等.铁盐和铝盐混凝剂对消毒副产物的控制作用及机制研究 [J]. 环境化学, 2004,23(4):420-422.
- [7] 初永宝,高宝玉.聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态的分离纯化及形态表征 [J]. 环境科学, 2004,25(5):80-84.

- [8] 张 彤,胡洪营,宗祖胜.污水再生处理系统中隐孢子虫和贾第鞭毛虫检测方法的优化 [J]. 环境科学, 2006,27(12):2547-2552.
- [9] Xagorarakis I, Harrington G W. Zeta potential, dissolved organic carbon, and removal of *Cryptosporidium* oocysts by coagulation and sedimentation [J]. Journal of Environmental Engineering, 2004,130(12):1424-1432.
- [10] 陆 柱,蔡兰坤,丛 梅.给水与用水处理技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [11] Schaldach C M, Bourcier W L, Shaw H F, *et al.* The influence of ionic strength on the interaction of viruses with charged surfaces under environmental conditions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006,294(1):1-10.
- [12] Lau B L T, Harrington G W, Anderson M A, *et al.* Physicochemical aspects of *Cryptosporidium* surrogate removal in carbon block filtration [J]. Journal of American Water Works Association, 2005,97(2):92-101.
- [13] Emelko M B, Huck P M, Douglas I P. *Cryptosporidium* and microsphere removal during late in-cycle filtration [J]. Journal of American Water Works Association, 2003,95(5):173-182.
- [14] 初永宝,高宝玉,岳钦艳,等.聚合氯化铝中纳米 Al_13 形态的混凝效应 [J]. 中国环境科学, 2005,25(4):504-507.
- [15] White M C, Thompson J D, Harrington G W, *et al.* Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance [J]. Journal of American Water Works Association, 1997,89(5):64-77.
- [16] 赵志伟,徐勇鹏.控制混凝条件对天然有机物指标的去除影响 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2003,19(2):191-193.
- [17] Her N, Amy G, McKnight D, *et al.* Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection [J]. Water Research, 2003, 37:4295-4303.
- [18] 赵华章,杨宏伟,蒋展鹏,等.混凝沉淀过程中铝系混凝剂的形态转化规律 [J]. 中国环境科学, 2005,25(2):183-187.
- [19] 王东升,汤鸿霄, Gregory John. IPF-PACl 混凝动力学研究:形态组成的重要性 [J]. 环境科学学报, 2001,21(6):17-22.
- [20] 胡万里.混凝·混凝剂·混凝设备 [M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [21] 金兆丰,徐竟成.城市污水回用技术手册 [M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [22] Boero V J, Bowers A R, Eckenfelder W W. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems [J]. Water Science and Technology, 1996,34(5-6):241-248.
- [23] 刘文君,贺北平,张锡辉.生物预处理对受有机污染源水中胶体 Zeta 电位的影响研究 [J]. 中国给水排水, 1996,12(4):27-29.
- [24] Becker W C, O'Melia C R. Ozone: its effect on coagulation and filtration [J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2001,1(4):81-88.

作者简介:张 彤(1981-),女,天津人,清华大学环境科学与工程系硕士研究生,主要从事污水再生利用研究.发表论文 4 篇.

《中国环境科学》第六届编辑委员会成立

《中国环境科学》第六届编辑委员会成立会议于 2006 年 12 月 26 日在北京京民大厦召开。部分第六届编辑委员会委员参加了会议。

本着具有较高的学术水平、热心期刊工作,覆盖相关专业领域、具有单位代表性、兼顾地区性、增加海外编委的原则,第六届编辑委员会共聘请了 54 名编委,其中包括 5 位来自美国、加拿大等国家和香港地区的学者。从受聘之日起,他们将担当起为期刊的稿件筛选把关、为期刊的发展建言献策的任务。

在会议中,编辑委员会委员们就《中国环境科学》的发展方向、存在问题等进行了探讨。

最后,中国环境科学学会理事长王玉庆就期刊的发展作了讲话,对提高期刊的质量、扩大期刊的信息量、拓展发行量等方面提出了意见与建议。