

污水再生处理絮凝工艺去除病原性原虫的机制分析

张彤, 胡洪营*, 谢兴, 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:通过考察在不同的絮凝剂种类、投加量、pH 和温度等操作条件下隐孢子虫和贾第鞭毛虫(以下简称“两虫”)的去除特性, 探讨了污水深度处理絮凝工艺去除病原性原虫的作用机制. 研究发现, 污水经絮凝处理后, 水样中胶体的平均 ζ 电位与 2 种荧光微球(两虫替代物)去除率和剩余浊度的线性相关度不高($R = 0.49, 0.48, 0.65$); 而 2 种荧光微球之间的去除率线性相关性较高($R = 0.99$), 并且与水样剩余浊度的变化趋势呈一定的指数相关关系($R = 0.92, 0.95$). 因此, 在本研究的各种絮凝工况下, 卷扫网捕是去除病原性原虫和浊度的重要作用机制. 在相同操作条件下, 贾第鞭毛虫的去除率大于隐孢子虫.

关键词: 隐孢子虫; 贾第鞭毛虫; 污水再生利用; 絮凝

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2287-04

Removal Characteristics and Mechanism of *Cryptosporidium* and *Giardia* from Secondary Effluent in Flocculation Process

ZHANG Tong, HU Hong-ying, XIE Xing, ZONG Zu-sheng

(Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Removal of *Cryptosporidium* and *Giardia* under different reaction conditions, such as flocculent dosage, pH, temperature, were investigated to study the removal characteristic and mechanism of pathogenic protozoan in a flocculation process. The experimental results showed that after flocculation, there were not good linear relationships between average ζ potential of colloid in water samples and removal efficiency of the two kinds of microspheres, the surrogates of the pathogenic protozoan, or the residual turbidity ($R = 0.49, 0.48, 0.65$). But the linear relationship between the removal of the two kinds of microspheres was obvious ($R = 0.99$), and there were also good exponential relationships between the removal of microspheres and residual turbidity ($R = 0.92, 0.95$). Sweep flocculation appeared to be an important mechanism for protozoan removal under the conditions in this study. The removal efficiency of *Giardia* was higher than that of *Cryptosporidium* under same reaction conditions.

Key words: *Cryptosporidium*; *Giardia*; wastewater reuse; flocculation

隐孢子虫(*Cryptosporidium*)和贾第鞭毛虫(*Giardia*)是 2 种严重危害水质安全的病原性原生动物(以下简称“两虫”). 再生水中的两虫可能通过直接或间接的方式进入人体, 引起隐孢子虫病和贾第鞭毛虫病, 目前国际上尚无有效的治疗方法. 因此, 有效去除污水中的病原性原虫是保障污水再生利用水质安全的重要前提.

研究表明, 隐孢子虫和贾第鞭毛虫对传统消毒手段有较强的抗性. 并且, 作为污水深度处理的预处理单元, 絮凝过程的运行情况直接影响后续各阶段对两虫的去除效果^[1,2]. 因此, 近来更多的研究开始关注两虫在絮凝过程中的去除机制, 一般认为主要包括絮凝剂形成胶体后吸附相反电荷粒子的电中和作用和卷扫网捕作用^[3]. 然而, 目前有关絮凝工艺对两虫去除特性和作用机制方面的报道多集中于实验室自配水和水源水试验结果, 作为污水深度处理单元的研究少见报道. 在污水再生处理系统中, 絮凝处理的对象一般是污水经生物处理后的二级出水, 其

中溶解性有机物和颗粒物等水质条件与水源水存在明显差异^[4,5]. 因此, 有必要对再生水中的两虫去除机制进行研究.

本研究通过考察在不同的絮凝剂种类、投加量、pH 和温度等操作条件下两虫的去除特性, 探讨了污水深度处理絮凝工艺去除病原性原虫的作用机制.

1 材料与方法

1.1 水样

试验用水采用北京市 G 污水处理厂二沉池出水(主要处理工艺为传统活性污泥法). 水样取回后置于暗处 4℃ 保存, 所有水质指标在当天测定. 水样的水质指标: pH 6.94 ~ 7.24; DOC 6.09 ~ 6.48 mg/L;

收稿日期: 2007-08-18; 修订日期: 2008-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477021); 国家自然科学基金-JST 重大国际合作项目(20521140076)

作者简介: 张彤(1981 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水再生利用.

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

浊度 2.35 ~ 2.58 NTU; 温度 14.2 ~ 15.3 ℃.

1.2 试剂和材料

絮凝剂: 硫酸铝[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 分析纯], 氯化铁[$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯], 聚合氯化铝[PAC, 分析纯]. 使用前将其配制成浓度为 20 g/L 的贮备液, 置于暗处 4℃ 下保存. 如不特别说明, 文中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.

洗脱剂: 1 g Laureth-12(美国 PALL 公司生产), 10 mL 1 mol/L Tris(pH 7.4, 德国 Sigma 公司生产), 2 mL 0.5 mol/L EDTA(pH 8.0, 德国 Sigma 公司生产), 0.15 mL Antifoam A(德国 Sigma 公司生产), 加纯水至 1 000 mL 配制而成. 当天配制当天使用.

酸碱调节剂: 1 mol/L HCl 贮备液, 1 mol/L NaOH 贮备液.

荧光微球: 美国 Polysciences 公司生产, $\phi 4.5\ \mu\text{m}$ (以下称为“微球 $\phi 4.5$ ”, 用于模拟隐孢子虫卵囊)和 $\phi 20.0\ \mu\text{m}$ (以下称为“微球 $\phi 20$ ”, 用于模拟贾第鞭毛虫孢囊) 2 种规格, 激发波长 441 nm, 发射波长 486 nm.

滤膜: 美国 Millipore 公司生产, 硝酸纤维素滤膜, $\phi 47\ \text{mm}$, 孔径 $1.2\ \mu\text{m}$.

1.3 试验方法

国际上很多研究都使用荧光微球(微球 $\phi 4.5$ 和微球 $\phi 20$) 作为隐孢子虫和贾第鞭毛虫的指示物^[6~9]. 本研究的前期实验也证实荧光微球与两虫在表面性质上的相似性, 因此本研究也使用荧光微球作为两虫的指示物, 考察了在絮凝过程中的去除特性和作用机制.

1.3.1 絮凝试验

将水样分装入六联搅拌机(梅宇 SC2000-6 智能型)的 1 000 mL 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 10 000 个/L), 搅拌混匀后, 加入絮凝剂溶液. 启动搅拌装置, 搅拌条件为 200 r/min 2 min, 40 r/min 15 min, 静沉 60 min. 快搅(200 r/min)1 min 后, 迅速取样作水样中胶体 ζ 电位值的测定.

1.3.2 不同操作条件下污水深度处理絮凝过程对病原性原虫的去除试验

研究污水深度处理絮凝过程的絮凝剂种类(硫酸铝、氯化铁、PAC)、投加量(0 ~ 100 mg/L)、pH(5 ~ 9)和温度(4℃、15℃)等操作条件下两虫的去除效果. 按照 1.3.1 所述的絮凝试验对水样进行絮凝操作.

1.4 分析方法

1.4.1 水质指标

浊度: LP 2000 型浊度计, 意大利 HANNA 公司生产; pH: 868 型 pH 电极测定仪, 奥立龙公司生产; DOC: TOC-5000A 型总有机碳分析仪, 日本岛津公司生产.

1.4.2 微球

具体操作为: 膜过滤→对滤膜进行刮擦处理→50 mL 离心管中洗脱液浸泡滤膜 12 h(30 mL 洗脱液)→漩涡混合器上剧烈振荡盛有滤膜的离心管 3 ~ 5 min→振荡洗脱(250 r/min, 15 min, 两次相互垂直的方向)→离心浓缩(2 500 r/min, 10 min)将沉淀物质转移至井形玻片的计数井中, 室温下干燥后利用荧光显微镜进行计数^[10].

1.4.3 ζ 电位

电泳法: BI-Zplus 型 ζ 电位分析仪, 美国 Brookhaven instruments corporation 生产.

2 结果与讨论

2.1 胶体平均 ζ 电位值与两虫去除率的相关性分析

由于胶体的 ζ 电位值与其稳定性有较好的相关性^[11], 通过考察不同条件下进行絮凝处理后水样中胶体的平均 ζ 电位值可以判断水中胶体粒子被脱稳的程度. 平均 ζ 电位值越接近于零, 说明胶体粒子越接近等电状态, 越容易凝聚下沉.

综合考察在不同操作条件下, 污水经絮凝处理后水样中胶体的平均 ζ 电位值与 2 种荧光微球去除率之间的相关关系, 如图 1 和图 2 所示.

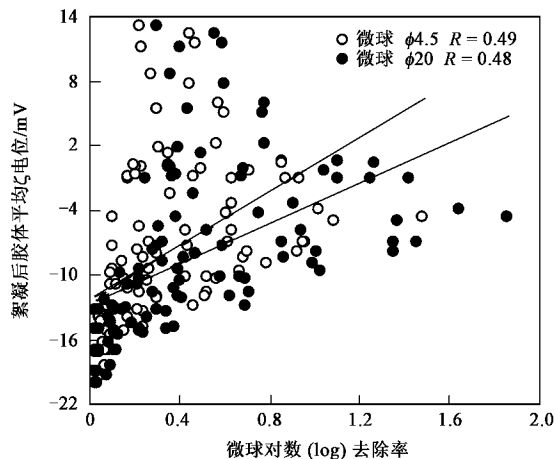


图 1 污水絮凝处理后胶体平均 ζ 电位与 2 种荧光微球去除率的相关性

Fig.1 Relationship between average ζ potential of water samples and removal of microspheres after flocculation

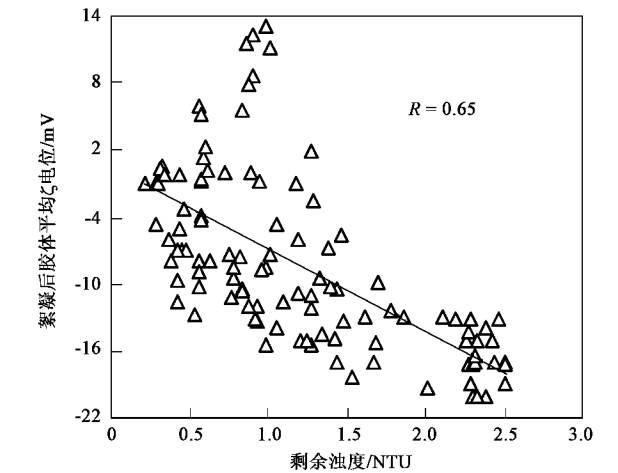


图2 污水絮凝处理后胶体平均ζ电位与水样剩余浊度的相关性

Fig.2 Relationship between average ζ potential and residual turbidity of water samples after flocculation

由图1和图2可知,絮凝后胶体平均ζ电位与2种微球去除率和剩余浊度的线性相关度不高($R = 0.49、0.48、0.65$),说明本研究的试验条件下,电中和不是去除两虫和浊度最主要的作用机制。

2.2 水样剩余浊度与两虫去除率的相关性分析

综合考察在不同操作条件下,污水经絮凝处理后水样的剩余浊度与2种荧光微球去除率,以及微球φ4.5去除率和微球φ20去除率之间的相关关系,结果如图3和图4所示。可以看出,污水经絮凝处理后,2种荧光微球去除率的线性相关性显著($R = 0.99$),并且与水样剩余浊度的变化趋势呈较好的指数相关关系($R = 0.92、0.95$)。

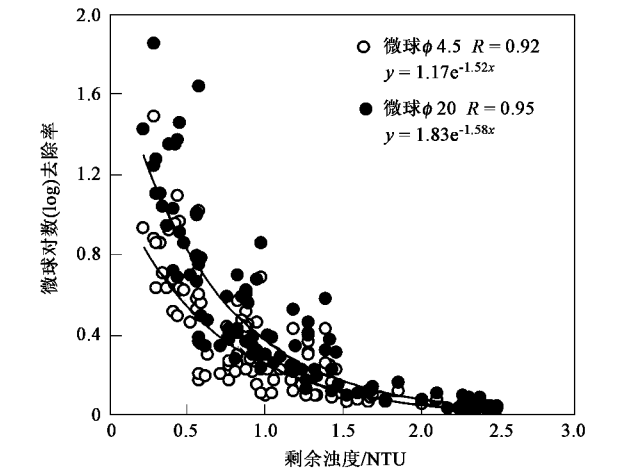


图3 污水絮凝处理后水样剩余浊度与2种荧光微球去除率的相关性

Fig.3 Relationship between residual turbidity of water samples and removal of microspheres after flocculation

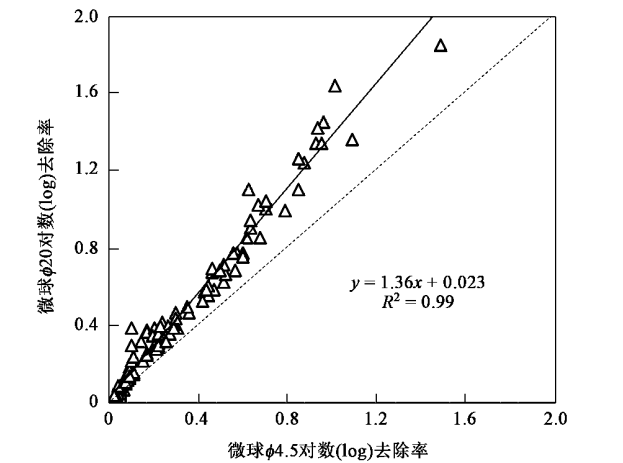


图4 污水絮凝处理后微球φ4.5和微球φ20去除率的相关性

Fig.4 Relationship between removal of microsphere φ4.5 and φ20 after flocculation

进一步考察了采用不同絮凝剂,在不同pH和低温条件下进行絮凝反应时2种微球去除率与剩余浊度,以及2种微球去除率间的相关关系,结果如表1和表2所示。从中可见,在本研究的各种絮凝工况下,微球φ4.5和微球φ20的去除率之间均具有良好的线性相关关系(R 为0.94~0.99),并且微球去除率与水样剩余浊度间呈指数相关(R 为0.85~0.98)。

表1 不同絮凝工况下2种微球去除率与水样剩余浊度的相关性

Table 1 Relationship between residual turbidity of water samples and removal of microspheres under different reaction conditions of flocculation

项目	指标	指数相关系数 R	
		微球 φ4.5	微球 φ20
絮凝剂种类	硫酸铝	0.94	0.95
	氯化铁	0.95	0.98
	PAC	0.94	0.97
pH	5	0.85	0.92
	6	0.94	0.95
	7	0.97	0.96
	8	0.96	0.97
	9	0.96	0.98
低温(4℃)		0.95	0.95

一些研究者分析水源水絮凝试验结果认为,虽然浊度可以在一定程度上代表水中颗粒物的整体水平,但絮凝处理后剩余浊度与某种特定的剩余颗粒物间不存在确定的相关关系,即剩余浊度低并不代表某种细颗粒去除率高^[12-14]。这可能是由于水源水与污水厂二级出水水质特性的差异导致了絮凝过程主要作用机制不同所致。当电中和发挥主要作用时,粒子表面带电特性的差异会造成絮凝处理过程去除

效果的不同,从而产生某种特定颗粒的去除率变化趋势与剩余浊度不同的现象.在本试验条件下,各种颗粒物的去除特性间存在较好的相关关系,可以认为卷扫网捕是重要的去除机制.

表 2 不同絮凝工况下微球 $\phi 4.5$ 和微球 $\phi 20$ 去除率间的相关性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Relationship between removal of microsphere $\phi 4.5$ and $\phi 20$ under different reaction conditions of flocculation/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
项目	指标	$y = ax + b^{(1)}$	
		线性相关系数 R	a 值
絮凝剂种类	硫酸铝	0.99	1.42
	氯化铁	0.99	1.30
	PAC	0.99	1.40
pH	5	0.94	1.26
	6	0.99	1.42
	7	0.99	1.36
	8	0.98	1.40
	9	0.97	1.73
低温(4°C)		0.99	1.26

1) y 为微球 $\phi 20$ 去除率, x 为微球 $\phi 4.5$ 去除率

另外,各种工况下微球 $\phi 20$ 的去除率均略高于微球 $\phi 4.5$ 的去除率($a > 1$),并且两者存在很好的线性相关性.这是因为微球 $\phi 20$ 的个体较大,比较容易在絮凝过程中发生凝聚、沉降.因此,在污水絮凝处理后,可通过水样剩余浊度对两虫的去除特性进行预测,隐孢子虫去除率是贾第鞭毛虫去除率的保守估计.

3 结论

(1) 在本研究的各种絮凝工况下,污水经絮凝处理后,水样中胶体的平均 ζ 电位与 2 种荧光微球去除率和剩余浊度的线性相关度不高($R = 0.49$ 、 0.48 、 0.65).2 种荧光微球的去除率间的相关性较高($R = 0.99$),并且与水样剩余浊度的变化趋势呈一定的指数相关关系($R = 0.92$ 、 0.95).

(2) 污水絮凝过程中,卷扫网捕是去除病原性原虫和浊度的重要作用机制.在相同操作条件下,贾第鞭毛虫的去除率均高于隐孢子虫.

参考文献:

[1] Betancourt W Q, Rose J B. Drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia* [J]. Veterinary Parasitology, 2004, **126**(1-2): 219-234.

[2] Dugan N R, Fox K R, Owens J H, et al. Controlling *Cryptosporidium* oocysts using conventional treatment [J]. Journal American Water Works Association, 2001, **93**(12): 64-76.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Boero V J, Bowers A R, Eckenfelder W W. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems [J]. Water Science & Technology, 1996, **34**(5-6): 241-248.

[6] Baeza C, Ducoste J. A non-biological surrogate for sequential disinfection processes [J]. Water Research, 2004, **38**: 3400-3410.

[7] Kim H S, Shikiya J, Akiba M, et al. Examination of monodispersed artificial particles similar to *C. parvum* oocysts in size as the removal surrogate of *Cryptosporidium* [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology, 2004, **53**(1): 51-59.

[8] Lau B L T, Harrington G W, Anderson M A, et al. Physicochemical aspects of *Cryptosporidium* surrogate removal in carbon block filtration [J]. Journal American Water Works Association, 2005, **97**(2): 92-101.

[9] Emelko M B, Huck P M. Microspheres as Surrogates for *Cryptosporidium* Filtration [J]. Journal American Water Works Association, 2004, **96**(3): 94-105.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 周勤, 肖锦. 搅拌条件对强化混凝去除给水微细颗粒的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2004, **27**(3): 18-19.

[13] 王东升, 陈勇生. 在线激光颗粒计数仪在水处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2003, **19**(9): 29-31.

[14] States S, Tomko R, Scheuring M, et al. Enhanced coagulation and removal of *Cryptosporidium* [J]. Journal American Water Works Association, 2002, **94**(11): 67-76.