

臭氧预氧化对藻细胞及胞外分泌物消毒副产物生成势的影响

方晶云¹, 马军^{1*}, 王立宁¹, 张涛¹, 陈忠林¹, 高月华²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 中国市政工程东北研究院设计四所, 长春 130021)

摘要: 以处于对数生长期后期的悦目颤藻为研究对象, 研究了藻细胞及胞外分泌物对氯化消毒副产物生成势 (DBPFP) 的贡献, 以及臭氧预氧化对 DBPFP 的影响规律, 即不同臭氧投量及预氧化时间对 DBPFP 的影响, 并探讨臭氧预氧化控制消毒副产物生成势的原因. 研究表明, 藻细胞和胞外分泌物的三卤甲烷类副产物都主要是氯仿和一溴二氯甲烷, 卤乙酸类副产物都主要是二氯乙酸和三氯乙酸. 颤藻细胞和其 EOM 本身及经臭氧预氧化混凝后形成卤乙酸的能力基本都高于形成三卤甲烷的能力, 在实际含藻水的处理中, 应该更加重视对卤乙酸的控制. 臭氧预氧化可以降低胞外分泌物形成氯化消毒副产物 (DBP) 的能力, 且随着反应时间延长, DBPFP 降低越多. 在本试验条件下, 0.975 mg/L 臭氧预氧化 10min 后混凝, 可比单纯混凝降低胞外分泌物 DBPFP 31%, 其中 HAAFP 降低 52.6%, 而 THMFP 却升高 12.5%, 可见臭氧预氧化控制胞外分泌物 DBPFP 主要原因是其可以很好地控制卤乙酸生成势. 同时臭氧预氧化会使含藻细胞水样的 DBPFP 大幅度升高, 且随着氧化时间延长, 各种氯化消毒副产物生成势几乎呈线性增加. 在实际水处理中, 应在去除藻细胞之后再行臭氧氧化以控制 DBPFP.

关键词: 藻细胞; 胞外分泌物; 臭氧预氧化; 消毒副产物生成势; 三卤甲烷生成势; 卤乙酸生成势

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1127-06

Effect of Preozonation on Disinfection By-Products Formation Potential of Algae Cells and Extracellular Organic Matter

FANG Jing-yun¹, MA Jun¹, WANG Li-ning¹, ZHANG Tao¹, CHEN Zhong-lin¹, Gao Yue-hua²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. China Northeast Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130021, China)

Abstract: Water containing *Oscillatoria agardii* was cultured under controlled conditions and harvested in the late log growth phase. The objective was to determine: the contribution of algae cells and algae extracellular organic matter (EOM) to the disinfection by-products formation potential (DBPFP), and the effects of preozonation including ozone dosage and preozonation time on DBPFP of algae cells and EOM and mechanism of these effects. The results show that the main trihalomethanes from both *Oscillatoria* cells and EOM are chloroform and bromodichloromethane, and that the main haloacetic acids are dichloroacetic acid and trichloroacetic acid. HAAFP from algae cells and EOM themselves or after preozonation followed by coagulation is more than THMFP, which shows that more attention should be paid to the control of HAA in the treatment of algae containing water. DBPFP of EOM is reduced by preozonation, and DBPFP clearly decreases with time. Compared with traditional coagulation, the dosage of 0.975 mg/L preozonation with reaction time of 10 minutes followed by coagulation can decrease DBPFP of EOM by 31% and decrease HAAFP by 52.6%, but increase THMFP by 12.5% under this experiment's condition. This result shows the major reason preozonation can control the DBPFP of EOM is that it can control HAAFP effectively. At the same time, the DBPFP of algae cells is significantly increased by preozonation, and this increase is almost a linear function of preozonation time. It can be concluded that in the real water treatment case most of algae cells should be removed intact before preozonation to control the DBPFP.

Key words: algae cells; EOM; preozonation; DBPFP; THMFP; HAAFP

饮用水氯化消毒过程中产生的三卤甲烷 (trihalomethane, THM) 和卤乙酸 (haloacetic acid, HAA) 等卤代副产物已引起世界各国的广泛重视. 水中天然有机物, 如腐殖酸和富里酸, 是这些副产物的主要前体物质^[1]. 天然水体中藻类以及它的胞外分泌物 (extracellular organic matter, EOM) 作为消毒副产物 (disinfection by-product, DBP) 前体物也已被证实: Graham 等人的研究表明, 藻细胞及 EOM

在氯化过程中产生三卤甲烷、卤乙酸等物质, 而且三卤甲烷的产生量和藻的种类、藻的生长期、氯化反应条件 (如 pH、反应时间和投氯量) 有关^[2~5]; Wachter 等人的研究表明, 藻细胞和 EOM 生成 THM

收稿日期: 2005-06-13; 修订日期: 2005-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378028)

作者简介: 方晶云 (1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为给水处理, E-mail: moran8800@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

的能力相当^[6],但 Plummer 等研究则认为,70%的 DBP 前体物来源于藻细胞^[5].与腐殖酸、富里酸相比,藻类对 DBP 的贡献值得引起重视. Hoehn 等的实验表明,4 种藻在不同生长期中最大氯仿产生量超过了腐殖酸^[3].但 Oliver 的研究表明,1 mg/L 项圈藻的藻细胞产生 48 $\mu\text{g/L}$ 的氯仿 (反应时间为 5d),而富里酸在同样条件下产生 80 $\mu\text{g/L}$ 的氯仿^[4].

相对于腐殖酸和富里酸,藻类也是 1 种很重要 DBP 前体物质.但由于藻类本身的复杂性,关于藻类作为氯化消毒副产物前体物尤其是卤乙酸的研究还很有限,结果报道差异较大.本文以天然水体中的 1 种优势蓝绿藻——颤藻 (*Oscillatoria agardii*) 为研究对象,将藻细胞和 EOM 分离后分别进行研究,提供一些关于颤藻细胞及其 EOM 对于 THM 和 HAA 生成势的原始数据,并考察臭氧预氧化对其 THM 和 HAA 生成势的影响,具体是不同臭氧投量及不同预氧化时间对 DBPFP 的影响规律.

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

DHX-SS-1G 型实验室用型臭氧发生器(哈尔滨久日电化学工程技术有限公司);752 型紫外光栅分光光度计;总碳分析仪 (TOC-VCN, 岛津);ZR4-6 型混凝试验搅拌机(深圳中润水工业技术发展有限公司);气相色谱分析仪 (Agilent-6890N),ECD 检测器,Column (Agilent 19095J-321, Capillary 15.0m $\times$ 530 μm $\times$ 1.50 μm).

1.2 实验方法

1.2.1 颤藻的纯培养

颤藻藻种 (编号:HB920) 购自中国科学院水生生物研究所.藻的培养采用序批式培养的方式,培养基采用 BG-11 培养基,即在装了 8L 培养基的 10L 的白细瓶分批培养,光照条件为 2000lx,温度为 20 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.培养的藻在对数生长期后期浓度达到最大(叶绿素 a 的浓度达到 414.96 $\mu\text{g/L}$),采用此水样进行试验.

1.2.2 臭氧预氧化试验

采集上述含藻水样,用 0.45 μm 滤膜将藻细胞和含 EOM 的水分离,然后在同体积的蒸馏水中加入分离出的藻细胞,再分别在含 EOM 的水样和藻细胞的水样中加入高岭土 (clay) 使其浓度为 0.18 g/L,放置 1h 使其在水样中达到平衡,以模拟天然水体环境,同时为混凝过程提供胶体颗粒.

用 500mL 容积的臭氧反应器,取含 EOM-clay 的水样和含藻细胞-clay 的水样 500mL 若干,进行臭氧预氧化试验.根据水厂臭氧投量一般为 0.5~2.0 mg/L,选定 4 个臭氧投量为:0.486、0.975、1.557、2.133 mg/L,氧化时间为 5min;取 0.975 mg/L 的投量考察不同预氧化时间(0, 2, 5, 10min)的影响.臭氧预氧化方式是将臭氧通入到反应器内一段时间使臭氧达到预定浓度,然后使反应器在密闭条件下反应预定时间,然后排氮气将反应器内水样中剩余的臭氧排出,以达到终止反应的目的.

1.2.3 烧杯搅拌试验

在六联搅拌机上进行,将预氧化之后的水样移至 500mL 的若干个烧杯,向烧杯中同时加入 10.0 mg/L (以 Al^{3+} 计) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (前期试验证明此投量为最佳投量) 进行混凝试验.快搅 (300 r/min) 1min,慢搅 (50 r/min) 10min,静置 30 min 后取上表面 1cm 以下上清液 250mL 进行各项指标的测定.

1.3 分析测定方法

1.3.1 消毒副产物生成势的测定方法

消毒副产物生成势 (disinfection by-product formation potential, DBPFP) 间接代表了水中三卤甲烷 (THM) 前体物和卤乙酸 (HAA) 前体物的浓度水平.DBPFP 的测定是在高投氯量和长时间反应条件下,水样生成三卤甲烷和卤乙酸的量.其测定的具体步骤为:①取 200mL 水样,放入磨口玻璃瓶中,用 1mol/L 的稀 HCl 将水样的 pH 调至 7 左右;②称 11.7g 分析纯的 NaOH 和 68.1g KH_2PO_4 溶于 1L 高纯水中形成缓冲溶液 (pH=7),取 4mL 此缓冲溶液加入 200mL 水样中;③向水样中加入 NaClO 溶液,使水样中氯的投加量大于 20 mg/L;④加盖后将水样放入 20 $^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的生化培养箱中,在避光条件下反应 72h;⑤2h 后取出 50mL 和 40mL 水样,用过量抗坏血酸终止过量的氯,参考美国环保局 method 551.1 和 method 552.3 用 GC-ECD 分别测定三卤甲烷 (THM) 和卤乙酸 (HAA) 的浓度,剩下的水样中取出 100mL 测定余氯确保其大于 5 mg/L^[7].

1.3.2 水中三卤甲烷的测定

本试验测定了 4 种 THM,即三氯甲烷 (CHCl_3)、一溴二氯甲烷 (CHBrCl_2)、二溴一氯甲烷 (CHBr_2Cl)、三溴甲烷 (CHBr_3).测定条件参考 USEPA 的 method 551.1^[8],并在此基础上根据本试验条件略作修改.THM 测定条件如下:程序升温在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件保持 2min,以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升到

150 ℃, 保持 1.5min; 进样口温度 200 ℃; 检测器温度 290 ℃; 平均流速 55 cm/s; 进样量 1μL.

1.3.3 水中卤乙酸的测定

本试验测定了 5 种 HAA, 即一氯乙酸 (MCAA) 二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA) 二溴乙酸(DBAA). 测定条件参考 USEPA 的 method 552.3^[9], 并在此基础上根据本试验条件略作修改. HAA 测定条件: 程序升温: 40 ℃ 保持 15min, 以 40 ℃/min 的速度升到 205 ℃, 保持 2.5min; 进样口温度 210 ℃; 检测器温度 290 ℃; 平均流速 33 cm/s; 进样量 1μL.

1.3.4 水中有机物浓度的测定

水中溶解性有机碳(DOC)的测定是将水样经过 0.45μm 的滤膜过滤后直接用总碳分析仪测定, 代表水中总的有机物浓度. UV₂₅₄是 254nm 波长下水样的紫外吸收光度, 通常代表水中芳香性不饱和有机物的浓度, 本实验采用 UV₂₅₄间接代表有机物浓度, 其测定采用 752 型紫外光栅分光光度计.

1.3.5 水中臭氧浓度的测定

采用靛蓝二磺酸钠法^[10].

1.3.6 水中余氯测定

采用碘量法^[11].

1.3.7 藻类浓度测定

由于颤藻的尺寸较大且容易形成群落, 不易用显微镜计数法测准, 本试验采用测定叶绿素浓度的方法^[12]来反映藻的浓度.

2 结果与讨论

2.1 原水水质

从表 1 和表 2 可以看出, 未破坏的藻细胞几乎不释放有机物, 占 DBPFP 的比例很小, EOM 是主要的 DBP 前体物; 藻细胞和其 EOM 主要形成的卤乙酸是二氯乙酸 (DCAA) 和三氯乙酸 (TCAA), 主要形成的三卤甲烷是三氯甲烷 (CHCl₃) 和一溴二氯甲烷 (CHBrCl₂). 藻类和 EOM 形成卤乙酸的能力均高于形成三卤甲烷的能力.

表 1 原水的水质指标

Table 1 The quality of raw water

水样	pH	叶绿素-a /μg·L ⁻¹	浊度 /NTU	DOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	消耗的氯 /mg·L ⁻¹	THMFP /μg·L ⁻¹	HAAFP /μg·L ⁻¹	DBPFP /μg·L ⁻¹
EOM-clay	9.54	0	28.6	8.165	0.023	19.62	215.89	362.59	578.48
藻细胞-clay	7.70	414.96	37.2	0.889	0.281	3.917	16.40	37.73	54.14

表 2 原水中各种 DBPFP 的浓度

Table 2 Concentration of various DBPFP in raw water

水样	HAAFP/μg·L ⁻¹			THMFP/μg·L ⁻¹		
	DCAA	TCAA	DBAA	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl
EOM-clay	115.84	246.52	0.22	170.66	33.76	11.46
藻细胞-clay	6.89	9.19	0	24.64	13.09	0

2.2 不同臭氧投量对 EOM-clay 水样混凝沉后水的影响

从图 1(a) 可以看出, 随着臭氧投量的增加, 含 EOM-clay 水样的沉后水 DOC 变化不明显, 但是消耗的氯量和 UV₂₅₄ 明显减少, 表明在本试验投量范围内, 臭氧预氧化并不能将水中有机物矿化, 但改变了有机物的结构, 使生成的有机物不饱和键减少, 生成的总的卤代产物浓度减小.

从图 1(b) 可以看出, 随着臭氧投量的增加, THMFP 和 HAAFP 都在明显降低后又略有升高, 总 DBPFP 呈下降趋势. 在臭氧投量为 0.486 mg/L 时, 臭氧预氧化降低 DBPFP 的效果达到最佳, 为 25.8%. 这是由于低投量的臭氧预氧化强化混凝的

作用明显^[13], 通过混凝去除了更多的 DBPFP; 而高投量的臭氧预氧化会对混凝过程产生不利影响. 从图 1(b) 还可以看出, 臭氧预氧化后, EOM 水样经预氧化混凝后的 HAAFP 仍明显高于 THMFP.

2.3 不同预氧化时间对 EOM-clay 水样混凝沉后水的影响

由图 2(a) 可以看出, 随着预氧化时间的延长, 含 EOM-clay 水样的沉后水的 DOC 变化不明显, 而消耗的氯和 UV₂₅₄ 却持续降低. 说明在本试验条件下, 预氧化时间的延长虽不能将有机物矿化, 但却改变了有机物的结构, 使生成的有机物不饱和键减少, 生成的总的卤代产物浓度减小.

从图 2(b) 可以看出, 随着预氧化时间的延长,

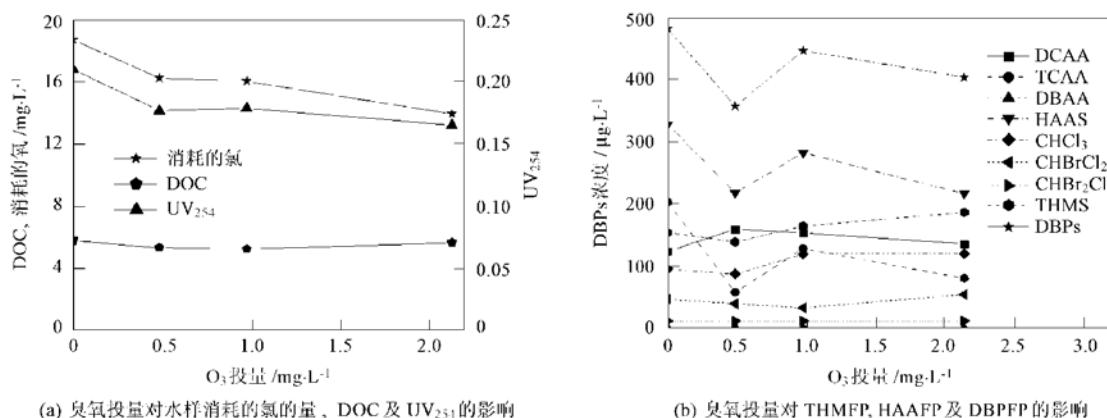


图 1 臭氧投量对 EOM-clay 水样沉后水的影响 (预氧化时间: 5min)
Fig. 1 Effect of ozone dosage on the EOM-clay water after coagulation (preozonation time: 5min)

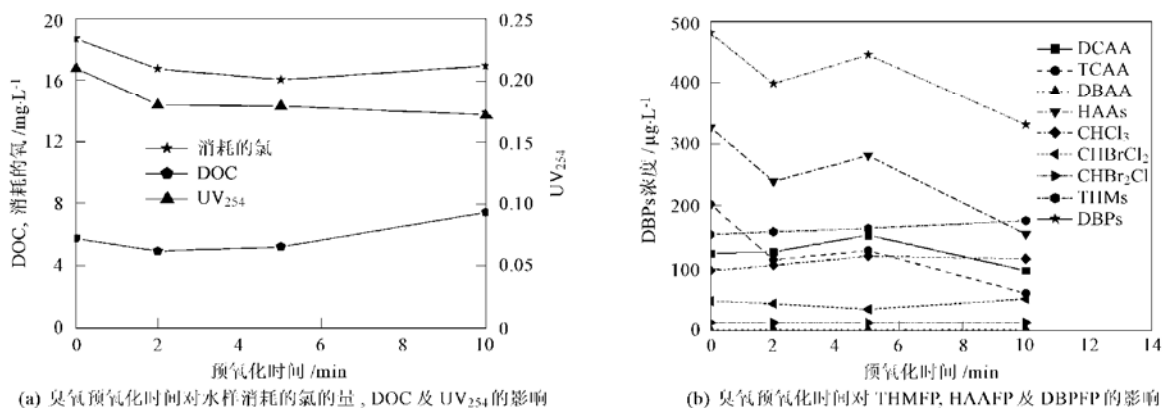


图 2 臭氧预氧化时间对 EOM-clay 水样沉后水的影响(臭氧投量: 0.975 mg/L)
Fig. 2 Effect of preozonation time on the EOM-clay water after coagulation (ozone dosage: 0.975 mg/L)

HAAFP 明显减小, 而 THMFP 却略有升高, 总的 DBPFP 明显下降. 这是因为, 随着反应时间的延长, 臭氧氧化大分子有机物为小分子有机物, 而三氯甲烷的前体物为小分子物质, 所以 THMFP 浓度增加; 而随着反应时间的延长, 臭氧将 EOM 中部分 HAA 前体物氧化为非 HAA 前体物, 使得 HAAFP 持续下降. 当反应时间为 10min 时, DBPFP 降低了 31%, HAAFP 降低了 52.6%, 而 THMFP 升高了 12.5%, 说明臭氧预氧化对颤藻 EOM 中 HAA 前体物的有很好的控制作用, 但同时会引起三氯甲烷前体物浓度的增加. 同时, 从图 2(b) 也可以看出在反应时间较短时, HAAFP 高于 THMFP, 再延长反应时间时, THMFP 略高于 HAAFP.

2.4 不同臭氧投量对藻细胞-clay 水样混凝沉后水的影响

从图 3(a) 可以看出, 随着臭氧投量的增加, 含藻细胞-clay 水样的沉后水的 DOC 增大, UV₂₅₄ 增

大, 且消耗的氯量增加. 这是由于臭氧氧化在一定程度上破坏了藻细胞, 使得胞内物质释放出来, 且投量越大释放的胞内物质越多, 产生的卤代产物量越大.

从图 3(b) 可以看出, 随着臭氧投量的增加, 三氯甲烷的生成势持续增加, 这与 Plummer^[5] 研究结果相同, 即臭氧预氧化使硅藻 (*Cyclotella*) 水样的三氯甲烷生成势提高, 并从 1 mg/L 臭氧投量提高 5% ~ 26% 到 3 mg/L 臭氧投量提高 39% ~ 109%, 这是由于: ①随着臭氧投量的增加, 水中 DOC 增大, 从藻细胞内释放出来的有机物浓度增大; ②三氯甲烷的前体物主要是小分子的物质, 而臭氧投量越大, 经臭氧氧化而生成的小分子物质越多. 而 HAA 变化趋势为: HAA 在 0.486 mg/L 臭氧时达到最大, 而后持续下降, 但均高于不投加臭氧时的生成量, 这是因为臭氧破坏藻细胞引起了胞内物质的释放(表现为 DOC 升高), 但臭氧投量较高时可将释放出的部分 HAA 前体物氧化为非 HAA 前体物. 这与

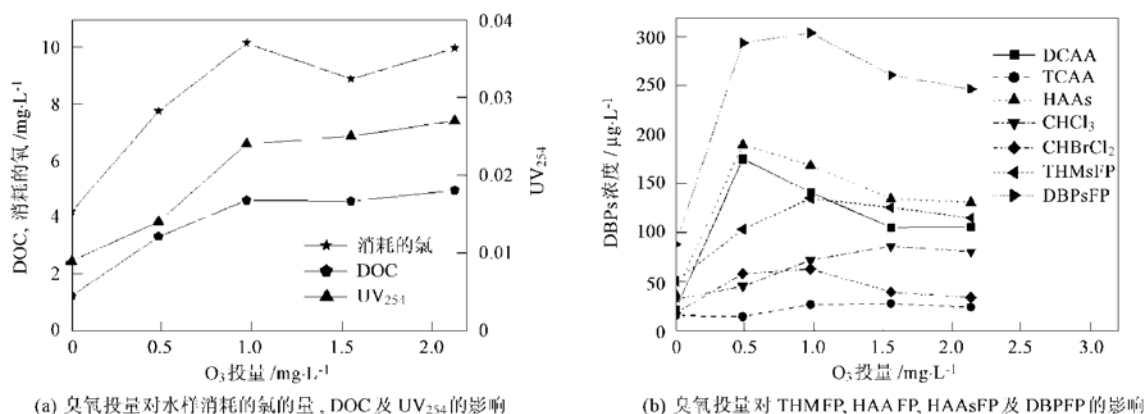


图 3 臭氧投量对藻细胞-clay 水样沉后水的影响 (预氧化时间: 5min)

Fig. 3 Effect of ozone dosage on the cells-clay water after coagulation (preozonation time: 5min)

Plummer^[5]的结果不同,即 1 mg/L 臭氧对硅藻 (*Cyclotella*) 水样 HAA 产量影响不大,但是 3 mg/L 臭氧使其提高了 38%~76%。而从图 3(b) 还可看出,藻细胞-clay 水样经臭氧预氧化混凝后的 HAAFP 明显高于 THMFP。

2.5 不同预氧化时间对藻细胞-clay 水样混凝沉后

水的影响

由图 4(a) 可以看出,随着预氧化时间的延长,含藻细胞-clay 水样的沉后水 DOC、UV₂₅₄ 和消耗的氯量都升高,说明随着预氧化时间的延长,藻细胞被破坏得更完全,释放的胞内物质更多,产生的卤代产物的量增大。

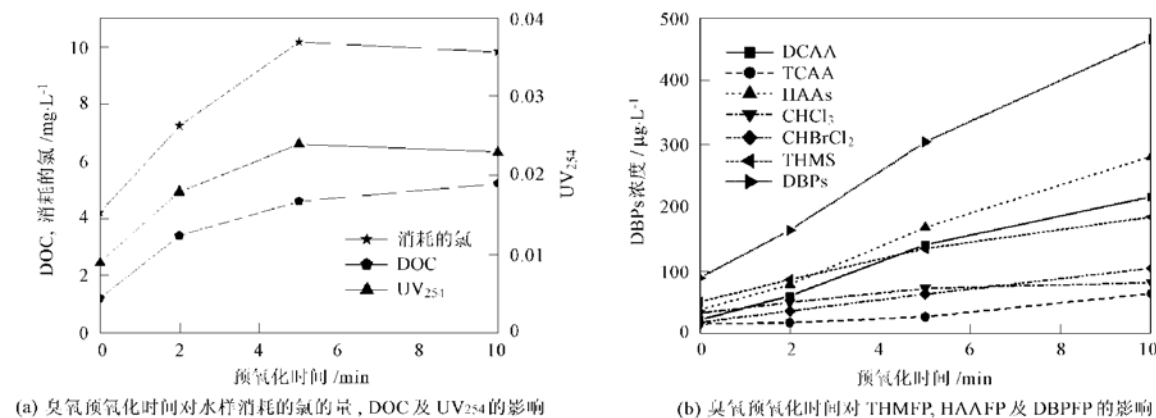


图 4 臭氧预氧化时间对藻细胞-clay 水样沉后水的影响 (臭氧投量: 0.975 mg/L)

Fig. 4 Effect of preozonation time on the cells-clay water after coagulation (ozone dosage: 0.975 mg/L)

由图 4(b) 可看出,随着预氧化时间的延长,DBP 升高较快,这主要是因为反应时间越长,释放的胞内物质越多,从而释放出的各种 DBP 前体物也越多。这说明在实际水处理中,应该在去除藻细胞之后再行臭氧氧化处理,因为这样既可防止臭氧氧化使藻细胞内物质释放而增加 DBP 前体物浓度,又可以降低 EOM 中的 DBP 前体物浓度。从图 4(b) 还可看出,藻细胞-clay 水样经臭氧预氧化混凝后的 HAAFP 明显高于 THMFP。

3 结论

(1) 颤藻细胞和其 EOM 形成的卤乙酸主要是二氯乙酸和三氯乙酸,形成的三卤甲烷主要是三氯甲烷和一溴二氯甲烷;颤藻细胞和 EOM 本身及经臭氧预氧化混凝后形成卤乙酸的能力基本都高于形成三卤甲烷的能力,说明在实际的含藻水处理中,应该更加重视对卤乙酸的控制。

(2) 随着预臭氧投量的增加和预氧化时间的延

长,臭氧氧化 EOM 使其不饱和键减少,生成的总的卤代产物浓度减小;却使含藻细胞水样沉后水的 DOC、卤代产物浓度大幅度增大。

(3) 臭氧预氧化混凝处理含 EOM 的水样可以降低其 DBPFP,而且随着预氧化时间的延长,DBPFP 降低得越多,在本实验条件下,0.975 mg/L 臭氧预氧化 10min,可比单纯混凝的 DBPFP 降低 31%,HAAFP 降低 52.6%,而 THMFP 升高了 12.5%,说明臭氧预氧化对颤藻 EOM 中 HAA 前体物的控制作用较好。

(4) 臭氧预氧化会破坏藻细胞,使得胞内物质释放出来,且投量越大、预氧化时间越长,释放的胞内物质越多,这部分物质中的一部分是 DBP 的前体物,尤其是随着预氧化时间的延长,沉后水的 DBPFP 几乎呈线性增加。

(5) 在实际水处理中,应该在去除藻细胞之后再进行臭氧氧化处理,这样既可以防止由于臭氧氧化释放藻细胞内物质而增加 DBP 前体物,又可以发挥臭氧氧化控制 EOM 中 DBPFP 的作用。

参考文献:

- [1] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, **24**(11): 1655~ 1664.
- [2] Graham N J D, Wardlaw V E, Perry R, *et al.* The significance of algae as trihalomethane precursors[J]. Water Sci. Technol., 1998, **37**(2): 83~ 89.
- [3] Hoehn R C, Barnes D B, Thompson B C, *et al.* Algae as sources of trihalomethane precursors[J]. J. Am. Water Works Assoc., 1980, **72**(6): 344~ 350.
- [4] Oliver B G, Shindle D B. Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae[J]. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**(2): 80~ 83.
- [5] Plummer J D, Edzwald J K. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(18): 3661~ 3668.
- [6] Wachter J K, Andelman J B. Organohalide formation on chlorination of algal extracellular products[J]. Environ. Sci. Technol., 1984, **18**(11): 811~ 817.
- [7] APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. (20th ed.). Washington: APHA, 1998.
- [8] USEPA. Method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron capture detection[S]. 1990.
- [9] USEPA. Method 552.3: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S]. 2003.
- [10] 张全忠, 吴潘, 梁斌, 等. 液相中臭氧浓度的检测[J]. 工业水处理, 2001, **21**(4): 30~ 32.
- [11] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 171~ 172.
- [12] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 670~ 671.
- [13] Reckhow D A, Singer P C, Trussell R R. Ozone as a coagulant aid[A]. In: Proc. of the AWWA National Conference: Ozonation, Recent Advances and Research Needs[C]. Denver, CO, 1986.