

胞外分泌物和天然有机物对混凝的影响

施国键¹, 乔俊莲^{2*}, 王国强¹, 吴烨³, 张普¹, 董磊²

(1. 同济大学化学系,上海 200092; 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; 3. 东华大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要 :分别研究了胞外分泌物(EOM)和天然有机物(NOM)对絮凝除藻及混凝除浊的影响. 实验发现 ,EOM 对混凝有利弊双重作用 ,它会阻碍絮凝剂的电中和作用 ,只有当改性壳聚糖投加 $> 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时藻表面电位才开始由 -40.6 mV 下降到 -14.7 mV . 但它一旦结合絮凝剂后便成为助凝剂. 除浊实验发现 ,适宜浓度的 EOM($5.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)能使浊度去除率达到峰值(96%) ,所以 EOM 能提高混凝效果. 而 NOM 则对混凝只起负面影响 ,加入 NOM 后最佳除藻及除浊率分别下降 11% 和 18% ,且絮凝剂最佳投加量分别由 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所以实际混凝除藻时 ,合理地利用 EOM 同时去除 NOM 是减少混凝药剂、提高混凝效果的关键.

关键词 :胞外分泌物 ;天然有机物 ;混凝 ;藻 ;高岭土

中图分类号 :X52 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2010)03-0673-05

Effect of Extracellular Organic Matter and Natural Organic Matter on Coagulation

SHI Guo-jian¹, QIAO Jun-lian², WANG Guo-qiang¹, WU Ye³, ZHANG Pu¹, DONG Lei²

(1. Department of Chemistry ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China ; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse ,Shanghai 200092 ,China ; 3. School of Environmental Science and Engineering ,Donghua University ,Shanghai 20092 ,China)

Abstract Influence of EOM and NOM on removal of algae and turbidity was investigated. The result showed that EOM had both beneficial and harmful effects on coagulation , it hindered the charge neutrality of the flocculant. Zeta potential of algae decreased from -40.6 mV to -14.7 mV , only when the modified chitosan was added above $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. But it became a coagulant aid when it combined with flocculant. The experiment indicated that turbidity removal would reach the peak efficiency(96%) with appropriate concentration of EOM($5.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) , therefore EOM would enhance the removal efficiency. NOM had the more negative effect on coagulation , the optimum removal efficiency of algae and turbidity decreased by 11% and 18% separately. Besides , the optimum dosage of modified chitosan increased from $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. So it is the key point to take advantage of EOM and remove the NOM in practice , as a result the flocculant loading will be decreased , the removal efficiency will be improved.

Key words :extracellular organic matter(EOM) ; natural organic matter(NOM) ; coagulation ; algae ; kaolin

藻细胞作为生命力极强的微生物 ,在絮凝沉降过程与固体颗粒有很大区别 ,藻类形态和表面性质都会影响混凝^[1-3]. 且藻类在生长过程中会分泌可溶解性的胞外有机物(EOM)^[4] ,其主要成分为含氮物质和戊糖胶类物质 ,而此类有机物多半为致癌前驱物^[5-7] ,因此 EOM 的存在极大地影响了饮水的安全性. 天然有机物(NOM)指动植物经腐烂分解所产生的大分子有机物 ,其中腐殖质占总量的 60% ~ 90% ,是水体色度的主要成分 ,也是最基本的消毒副产物(DBP)先质 ;在水处理过程中 NOM 会降低混凝工艺的处理效果、增加投药量.

实验以水华优势藻铜绿微囊藻及高岭土悬浊液为处理对象 ,将 EOM 和 NOM 分离 ,利用自制粉煤灰改性壳聚糖絮凝剂 ,分别进行了混凝实验研究 ,通过对叶绿素 a、浊度、DOC、Zeta 电位等多方面地测

定 ,分析和总结了 EOM 和 NOM 对混凝的影响. 研究结果对实际水处理有一定的指导作用 ,同时对新型除藻剂的研制开发也有积极意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

壳聚糖 ,脱乙酰度 $> 90\%$,购于国药集团化学试剂有限公司 ;粉煤灰 ,来自河南平顶山某火电厂 ;铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)购自中国科学院水生生物研究所(武汉)国家淡水藻种库.

1.2 实验方法

收稿日期 2009-05-18 ;修订日期 2009-07-08

基金项目 :国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002)

作者简介 :施国键(1985 ~) ,男 ,硕士研究生 ,主要研究方向为水华的治理 ,E-mail :shiguojian@hotmail.com

* 通讯联系人 ,E-mail :qiaojiao@tongji.edu.cn

(1)粉煤灰改性壳聚糖的配制

将定量粉煤灰中与 20 mL 一定浓度的盐酸混合搅拌,在一定温度下反应 2 h. 过滤得到活化后的粉煤灰滤液,将其定容至 500 mL 后加入壳聚糖,配成壳聚糖浓度为 $0.25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液,混合 1 h 后即可使用.

(2)铜绿微囊藻液配置

取对数生长期的藻细胞,用蒸馏水将其稀释至 $D_{680\text{ nm}}=0.150$,藻细胞数 3.48×10^6 个/mL,此浓度接近水华发生时水体中的藻细胞浓度.

(3)EOM 的提取及 EOM 溶液的配制

取浓藻液在 12 000 r/min 下离心,将 EOM 与藻细胞分离,得到 EOM 提取液并将其稀释一定倍数,使 EOM 浓度与 $D_{680\text{ nm}}$ 为 0.150 的藻液相当,稀释倍数由浓藻液 $D_{680\text{ nm}}$ 稀释为 0.150 时所需倍数确定.

(4)NOM 溶液的配制

将同济大学的三好坞原水经定性滤纸过滤,去除颗粒物后,即得到 NOM 溶液.

1.3 分析方法

(1)叶绿素 a 的测定

用调制叶绿素荧光仪(PAM,德国 WALZ)测定溶液中叶绿素 a 含量变化,表征藻处理效率.

(2)DOC 的测定

将藻原液和絮凝后上清液分别经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,用总碳分析仪(TOCV-CPN,日本岛津)直接测定水中溶解性有机碳(DOC),以表征胞外分泌有机物(EOM)或天然有机物(NOM)的含量.

(3)藻细胞表面 Zeta 电位测定

用 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano Z,英国马尔文)测定藻细胞表面的 Zeta 电位,比较随条件变化藻细胞 Zeta 电位的变化情况.

(4)浊度的测定

用浊度测定仪(2100N,美国 HACH)对混凝前后的水样分别进行浊度的测定,比较 EOM 和 NOM 对混凝除高岭土浊度的影响.

(5)絮凝除藻效果的测定

在 600 mL 烧杯中加入 500 mL 藻悬液,投加定量的改性壳聚糖絮凝剂. 250 r/min 快速搅拌 3 min, 30 r/min 慢速搅拌 10 min. 静沉 1 h 后,于液面下 2 cm 处取上清液计藻数目.

(6)混凝除浊效果的测定

在 600 mL 烧杯中加入 500 mL 准备好的高岭土溶液,投加定量的改性壳聚糖絮凝剂. 250 r/min 快速搅拌 3 min, 30 r/min 慢速搅拌 10 min. 静沉 1 h

后,于液面下 2 cm 处取上清液测定浊度去除效果.

2 结果与分析

2.1 藻类分泌物(AOM)与天然有机物(NOM)特性

如表 1 所示,水体中 EOM 与 NOM 浓度很相近,但是 NOM 的 UV_{254} 值是 EOM 的 2 倍以上,由于 NOM 主要成分腐殖质含有大量的非饱和结构,如双键和苯环等,这些结构使得该物质卤代活性较高. 本实验中的 SUVA 为单位质量对特定光线的吸收程度,有学者用 SUVA 值来评价消毒副产物形成潜力(DBPFP)的大小^[8],可见 NOM 形成 DBP 的能力明显强于 EOM,所以 NOM 较 EOM 对饮水安全性影响更为显著.

表 1 EOM 与 NOM 的物质特性
Table 1 Characteristics of EOM and NOM

指标	EOM	NOM
DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.16 ~ 13.32	8.10 ~ 14.16
UV_{254}	0.039 ~ 0.055	0.091 ~ 0.133
SUVA(100(UV_{254}/DOC))	0.413 ~ 0.545	0.941 ~ 1.123

2.2 EOM 与 NOM 对絮凝除藻的影响

2.2.1 EOM 对絮凝除藻的影响

取实验室培养的对数生长期藻细胞,用蒸馏水配制成藻悬液,投加改性壳聚糖絮凝剂考察 EOM 对藻类去除过程的影响.

如图 1 随着壳聚糖投加量的增加 DOC 值急剧下降,当改性壳聚糖投加 0.2 mg/L 时,DOC 已由初始的 13.3 mg/L 下降至 5.1 mg/L ,但藻的去除率却不到 20%,继续增加壳聚糖投加量,藻的去除率才开始大幅上升,到 90% 左右之后趋于平缓,而 DOC 则基本稳定不变,因此 EOM 对絮凝除藻影响很大,改性壳聚糖优先和 EOM 结合,当 DOC 下降到一定浓度后,壳聚糖才吸附到藻表面发挥絮凝除藻的作用. 可见改性壳聚糖在除藻的同时对 EOM 也有很好的去除,而这也解释了改性壳聚糖絮凝除藻出现阈值的原因.

从藻的表面电位变化看(如图 2),绿微囊藻生长时分泌多糖类有机物质使细胞表面成电负性^[9~11]. 当壳聚糖投加量 $>0.2\text{ mg/L}$ 时藻表面电位才开始由 -40.6 mV 下降到 -14.7 mV ,此时对应的藻去除率也开始上升到 90% 以上,进一步印证了改性壳聚糖优先和 EOM 结合,之后再通过电性吸附等作用结合到藻细胞的表面,降低藻表面电位^[12,13],减弱了藻细胞间静电排斥作用^[14],破坏了藻液的稳定性,进而发挥网捕架桥作用絮凝去除藻细胞.

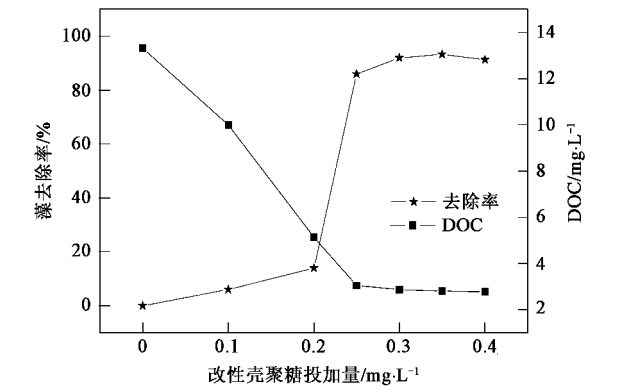


图1 EOM对藻絮凝去除的影响

Fig.1 Influence of EOM on algae removal by flocculation

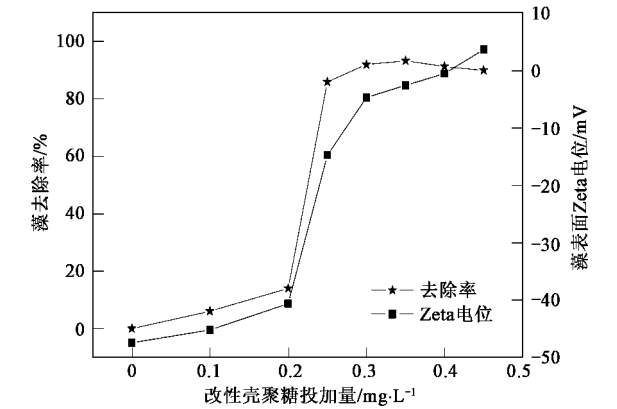


图2 Zeta电位与藻絮凝除藻的关系

Fig.2 Relationship between Zeta potential and algae removal

2.2.2 NOM对絮凝除藻的影响

将三好坞原水滤纸过滤去除颗粒物后,加入藻数目为 3.50×10^6 个/ mL^{-1} 左右的藻液,测得此时DOC为 $18.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.由于腐殖酸含有大量羧基—COOH和酚羟基—OH,所以腐殖酸通常带负电荷^[15,16],但是如表2所示加入NOM对藻液Zeta电位基本没有影响,可能是由于藻本身也有高电负性物质,两者存在静电排斥作用,所以NOM与藻细胞结合并不紧密,这也是NOM与EOM的区别.

表2 NOM对藻液的影响

Table 2 Influence of NOM on algae solution				
藻液	浊度 /NTU	藻数目 /个· mL^{-1}	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Zeta 电位 /mV
蒸馏水稀释的藻液	120.12	3.48×10^6	11.22	-42.5
三好坞原水稀释藻液	123.27	3.55×10^6	18.90	-42.7

由图3可知,NOM对絮凝除藻影响很大,首先是改性壳聚糖用量也大大上升了,原本 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 就可以去除80%以上的藻,现在需 0.5

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上才有较好的去除效果,其次即便增大投加量最终去除效果也一般,维持在85%左右.可见改性壳聚糖对NOM去除不是非常理想,从图3中DOC变化可得,水体絮凝后DOC浓度仍然较高($8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右),残余的NOM仍能干扰絮凝剂作用,使得体系最终除藻效率一般.

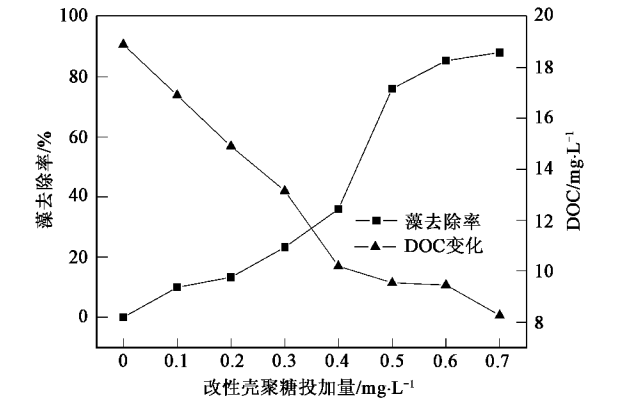


图3 NOM对絮凝除藻的影响

Fig.3 Influence of NOM on algae removal by flocculation

而电位变化(图4)也使得NOM会强烈干扰絮凝剂发挥电中和作用,即使壳聚糖投加量增至 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,藻细胞Zeta电位仍高达 -15 mV ,可见NOM对絮凝的干扰作用主要体现在阻碍电中和上.改性壳聚糖除藻关键是絮凝前期控制藻Zeta电位,所以NOM对改性壳聚糖絮凝除藻干扰很严重.

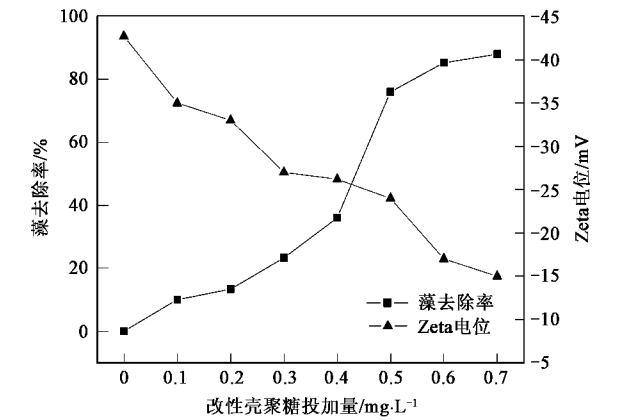


图4 Zeta电位与除藻关系

Fig.4 Relationship between Zeta potential and algae removal

2.3 EOM与NOM对混凝去除浊度的影响

高岭土表面呈电负性,与藻细胞性质接近,所以本次实验将经离心藻液分离得到的EOM与NOM分别加入高岭土($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),通过DOC、Zeta、浊度等指标探讨了NOM与EOM对混凝的影响.

2.3.1 改性壳聚糖去除浊度性能

用蒸馏水中配制 50 mg · L⁻¹的高岭土悬浊液后 ,加入改性壳聚糖 ,考察其混凝除浊的性能. 如图 5 所示 ,投加 0.1 mg · L⁻¹的改性壳聚糖后 ,高岭土的 Zeta 电位已由 -16.5 mV 下降到 -2.3 mV ,继续增大投加量 ,高岭土 Zeta 电位则由负变正 ,而浊度去除率反而下降 ,并且改性壳聚糖与高岭土形成的絮体小 ,不易沉降 ,所以静置 1h 浊度总体去除效率不高(低于 70%).

2.3.2 EOM 对混凝的影响

将离心藻液得到的 EOM 溶液分别与蒸馏水按一定体积比混合后 ,加入 50 mg · L⁻¹的高岭土 ,如表 3 所示 ,随着 EOM 的浓度上升 ,藻 Zeta 电位由 -14.7 mV 上升到 -35.3 mV ,可见 EOM 会与高岭土紧密结合 ,这也进一步验证了 EOM 是造成藻细胞

高电负性的原因^[17].
在不同 EOM 浓度的高岭土溶液中投入 0. 1

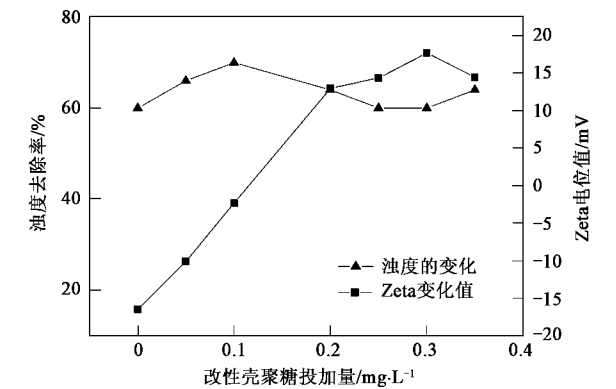


图5 改性壳聚糖除浊效果

Fig.5 Removal efficiency of turbidity by modified chitosan

表 3 EOM 对高岭土溶液性质影响

Table 3 Influence of EOM on the characteristics of kaolin solution

编号	EOM 体积 /mL	蒸馏水体积 /mL	混凝前 DOC /mg · L ⁻¹	混凝后 DOC /mg · L ⁻¹	处理前 Zeta /mV	处理后 Zeta /mV	浊度去除率 /%
EOM0	0	500	1.41	1.64	-14.7	-4.3	62
EOM1	100	400	3.24	2.11	-18.3	-7.9	82
EOM2	200	300	5.18	2.56	-27.5	-11.6	96
EOM3	300	200	8.01	5.24	-29.5	-25.5	68
EOM4	400	100	11.15	7.5	-34.5	-30.5	48
EOM5	500	0	13.22	10.52	-35.3	-34.7	42

mg · L⁻¹的改性壳聚糖 ,实验发现一定浓度的 EOM 对混凝是有利的. 随着 EOM 的浓度的上升 ,浊度去除先上升后又急剧下降. 如表 3 所示 ,当 EOM 与蒸馏水以体积比 200: 300 混合时 ,浊度去除率达到峰值(96%). 从混凝前后的 DOC 变化上看 ,当 EOM 加入量超过 200 mL 混凝后的 DOC 迅速上升 ,高岭土 Zeta 电位也出现突变 ,由 -11.6 mV 上升至 -25.5 mV ,可见该浓度的 EOM 是 0.1 mg · L⁻¹改性壳聚糖电中和的极限. 可见 EOM 对混凝有利弊双向作用 ,它既阻碍了絮凝剂的电中和作用^[18] ,同时它和絮凝剂结合后反而成为助凝剂 ,发挥高分子物质的网捕卷扫作用 ,提高了混凝的效果.

这与国内学者发现小球藻、菱形藻、月牙藻和铜绿微囊藻藻类浓度对混凝的影响一致^[19-20] :低浓度对混凝有促进作用 ,高浓度干扰混凝.

2.3.3 NOM 对混凝除浊的影响

在预处理过的三好坞原水中加入高岭土(50 mg · L⁻¹) ,加入 NOM 的高岭土性质如表 4 所示. NOM 对高岭土溶液影响明显有别于 EOM ,高岭土的 Zeta 电位基本没有变化 ,这和之前发现实验藻细

胞电位不受 NOM 影响一致.

表 4 NOM 对高岭土溶液的影响

Table 4 Influence of NOM on the characteristics of kaolin solution

不同的高岭土溶液	浊度 /NTU	DOC /mg · L ⁻¹	Zeta 电位 /mV
蒸馏水稀释高岭土液	40	1.41	-16.5
三好坞原水稀释高岭土溶液	46	9.56	-17.1

从 NOM 对混凝的影响看 ,也与之前絮凝除藻发现一致. 如图 6 和图 7 ,高岭土溶液加入 NOM 后浊度的去除明显不如加入 EOM ,前者的浊度去除率不超过 80% ,而后者除浊存在峰值(96%). 主要是因为 NOM 阻碍电中和性能明显强于 EOM ,NOM 使得高岭土 Zeta 电位并不因改性壳聚糖的加入而有所下降 ,维持在 -15 mV 左右.

通过除藻及除浊实验均发现 ,NOM 对混凝的影响主要体现在减弱絮凝剂的电中和作用 ,使得絮凝剂投加量增加 ,而且即使增加了投加量 ,絮凝效果也并不理想.

3 结论

(1)EOM 在低浓度对混凝有促进作用 ,高浓度

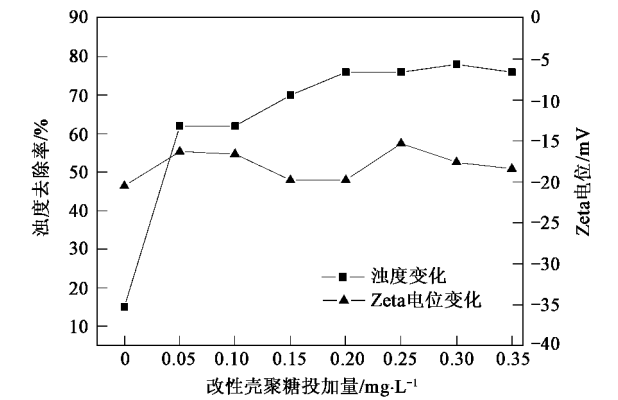


图6 NOM对混凝除浊的影响

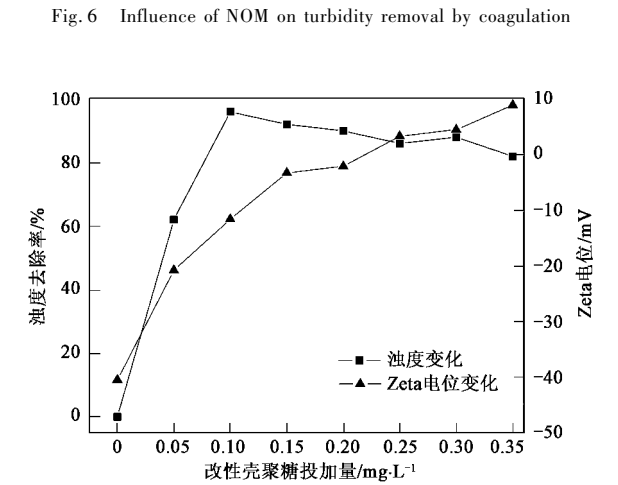


图7 EOM对混凝除浊的影响

干扰混凝。EOM对混凝影响具体表现在阻碍了絮凝剂的电中和作用,但是同时它和絮凝剂结合后反而成为助凝剂,提高了混凝的效果。

(2)由于静电排斥作用,NOM与藻或高岭土结合不紧密,所以NOM即使结合混凝剂后也不能起助凝效果,它对混凝更多的起到了负面作用。

(3)从饮水安全性及混凝影响两方面看,合理地利用EOM同时尽可能先去除NOM是减少混凝药剂,提高混凝效果,提升饮水安全性的关键。

参考文献:

[1] 罗晓鸿,周荣,王占生,等.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.

[2] Beaulieu S E, Sengco M R, Anderson D M. Using clay to control harmful algal blooms: deposition and resuspension of clay/algal floc[J]. Harmful Algae, 2005, 4(1):123-138.

[3] Zou H, Pan G, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of

Microcystis aeruginosa using local soils and sediments modified by chitosan [J]. Environ Pollut, 2006, 141(2): 201-205.

[4] Li D H, Xing W, Li G B, et al. Cytochemical changes in the developmental process of *Nostoc sphaeroides* (cyanobacterium) [J]. J Appl Phycol, 2009, 21(1): 119-125.

[5] 方晶云,马军,王立宁,等.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[J].环境科学,2006,26(6):1127-1132.

[6] Chen Z, Valentine R. The Influence of the Pre-Oxidation of Natural Organic Matter on the Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(14): 5062-5067.

[7] Nguyen M L, Westerhoff P, Baker L, et al. Characteristics and Reactivity of Algae-Produced Dissolved Organic Carbon [J]. J Environ Eng, 2005, 131(11): 1574-1582.

[8] Westerhoff P, Chao P, Mash H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine[J]. Water Res, 2004, 38(6): 1502-1513.

[9] 陈灏,潘纲,张明明.藻细胞不同生长阶段的海泡石凝聚除藻性能[J].环境科学,2004,25(6):85-88.

[10] 潘纲,张明明,闫海,等.黏土絮凝沉降铜绿微囊藻的动力学及其作用机理[J].环境科学,2003,24(5):1-10.

[11] Shen P P, Shi Q, Hua Z C, et al. Analysis of Microcystins in cyanobacteria blooms and surface water samples from meiliang Bay, Taihu Lake, China[J]. Environment International, 2003, 29(5): 641-647.

[12] Henderson R K, Parsons S A, Jefferson B. Successful removal of algae through the control of zeta potential[J]. Sep Sci Technol, 2008, 43(7): 1653-1666.

[13] Taki K, Seki T, Mononobe S, et al. Zeta potential measurement on the surface of blue-green algae particles for micro-bubble process [J]. Water Sci Technol, 2008, 57(1): 19-25.

[14] Divakaran R, Pillai V N S. Flocculation of algae using chitosan [J]. J App Phys, 2002, 14(5): 419-422.

[15] Zhao H, Hu C Z, Liu H J, et al. Role of aluminum speciation in the removal of disinfection byproduct precursors by a coagulation process[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(15): 5752-5758.

[16] Aloulou F, Boufi S, Labidi J. Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution[J]. Sep Purif Technol, 2006, 52(2): 332-342.

[17] Henderson R K, Baker A, Parsons S A et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatom[J]. Water Res, 2008, 42(13): 3435-3445.

[18] Takaara T, Sano D, Konno H, et al. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride[J]. Water Res, 2007, 41(8): 1653-1658.

[19] Bermhardt H, Hoyer O. Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation [J]. Z Wasser-Abwasser-Forsch, 1985, 18: 18-30.

[20] 余国忠,栗印环,黄斌,等.铜绿微囊藻的混凝特性与影响因素研究[J].给水排水,2005,31(2):21-25.