

文章编号:1672-058X(2012)08-0083-05

饮用水中藻类及藻毒素去除技术进展

熊建功¹, 邵承斌^{2*}

(1. 重庆市自来水有限公司, 重庆 400013; 2. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:水体富营养化日趋严重,藻类及藻毒素给饮用水处理带来很多不利影响,对饮用水中藻类与藻毒素去除技术从物理、化学、生物及其他方法进行具体论述,系统分析了各种技术的去除效果和局限性,并对饮用水中藻类及藻毒素去除技术进行了展望。

关键词:饮用水;除藻技术;进展

中图分类号: O653

文献标志码: A

近年来人类生产生活产生的大量氮、磷等营养元素进入水体,导致藻类等浮游生物大量繁殖,引起水华等富营养化现象。水中的藻类主要是微囊藻类属、鱼腥藻属、束丝藻属。它们都能产生藻毒素,其中分布广、危害大的是微囊藻毒素,是一组环状七肽物质,结构稳定,能抵抗极端 pH 值和 300 °C 高温^[1]。水体富营养化后水体透明度降低、溶解氧量减少,水质恶化,水体老化,水体生态系统和水体功能受到影响和破坏^[2],并且干扰了饮用水处理系统的正常运行,影响了水厂的水量和水质^[3]。因此藻类水的处理成为一个亟待解决的问题。

1 饮用水藻类去除方法

1.1 物理方法

物理法主要是通过机械筛虑、强制截留的手段将藻类物质从水中去除。在常规的水处理工艺中,过滤工艺多使用石英砂作为滤料,但其截留藻类分子的效果并不理想。而混凝沉淀和过滤工艺可以通过去除水中的藻类而达到去除藻类细胞中的藻毒素的目的,但对已溶解在水中的则去除效果不理想。粉末活性炭吸附对微囊藻毒素去除不彻底,当原水中微囊藻毒素浓度较高时,还应考虑采用臭氧或光氧化等水质深度处理技术以保障饮用水供水安全,另外活性炭后续洗脱工艺处理复杂且有可能带来污染。目前新兴的技术是膜滤法与气浮法。

膜滤法去除水中藻毒素的效果非常突出,已被许多欧美国家应用于 10 000 m³/d 以上水处理厂的水处理工艺中^[4],周斌等人在实验室采用超滤膜过滤工艺处理齐齐哈尔市附近江水研究表明:相对于水厂常规工艺,超滤所需混凝剂量少,超滤工艺处理水具有出水水质好且稳定、浊度超低(可达 0.1 NTU)^[5]。由于膜技术的成本很高,处理规模小,在发展中国家尚未大规模应用。

收稿日期:2011-12-23;修回日期:2012-02-17.

作者简介:熊建功(1984-),男,重庆铜梁人,硕士,从事饮用水处理研究.

* 通讯作者:邵承斌(1956-),男,四川巴中人,研究员,从事农业废弃物综合利用研究.

气浮浮选指以液相中上升的气泡作为转移介质,将目标物从溶液浮选至上层泡沫相或是有机溶剂相^[6]。气浮前先向悬浮液中加入絮凝剂,使悬浮的藻类物质絮凝,然后从气浮装置底部放出大量微细气泡,这些小气泡在上浮过程中碰到絮凝体则吸附其上,上浮到液体表面,再由刮板刮入贮槽而达到微藻采收目的。Teixeira^[7,8]等采用溶气气浮法除去蓝藻,在最佳条件下,蓝藻的采收率可达 92%。

1.2 化学方法

化学方法是通过化学氧化剂和某些盐类去除藻类。氧化剂除藻原理:氧化剂与藻细胞的蛋白质半胱氨酸 SH 基反应,钝化以 SH 基为活性点的酶。但可能破坏某些藻类的细胞壁,致使细胞内含物渗出,导致原水中有机物含量增加^[9]。常用的化学氧化剂有氯气、二氧化氯、高锰酸钾、高锰酸钾复合药剂、 H_2O_2 、臭氧等;常用的盐类药剂有铜盐和 $Ca(OH)_2$ 等。

氯气除藻在水处理工艺中应用最早、最广泛。预氯化可杀死藻类,使其易于在后续处理工艺中去除。尽管可以强化除藻的效率,但在氯化过程中氯易与水中的有机物作用生成三卤甲烷等多种有害副产物,并且增加藻毒素的溶解,致使饮用水安全性下降。如果出厂水藻类去除不彻底又会使管网中的水产生絮凝而影响水质^[10],因此工艺应用受到限制。

ClO_2 氧化电位为 1.73 V,其氧化能力强,用于饮用水净化预氧化除藻,是一种除藻效果较好的技术,但是二氧化氯会生成 ClO_2^- 、 ClO_3^- 对人体有害,因此要控制其投加量。同时大剂量会破坏藻细胞,进而释放藻毒素,增加藻毒素本底含量。目前由于其价格较高,在国内尚未应用于大水厂。

高锰酸盐具有很强的氧化性,经高锰酸盐处理的饮用水中藻类物质更易混凝沉降,其机理为^[11,12]高锰酸盐会水解生成中间体 MnO_2 , MnO_2 在水溶液中形成胶体,当水中存在金属离子时,胶体会与金属离子进行离子交换反应,使胶团表面带正电,从而吸附藻细胞,形成致密的絮团,这种包含 MnO_2 胶体的絮凝体密度较大,有利于微藻的沉降回收。河北大浪淀水库水中应用 $KMnO_4$ 处理^[13],滤后水除藻效率为 75.7% ~ 82.9%,当投加量为 0.6 mg/L 时,藻类去除率已近 90%,但出水的色度会升高,并伴有沉淀出水中锰的含量升高现象^[14]。

过氧化氢的标准氧化还原电位高于 $KMnO_4$,能直接氧化水中有机污染物和构成微生物的有机物质,但单独使用时,分解速度较慢,效果不很明显,化学性质不稳定,目前还在实验室阶段^[15]。

臭氧氧化分解藻毒素的作用明显强于液氯、过氧化氢、高锰酸钾,并能提高后续絮凝、过滤对藻类的去除效果,减少絮凝剂的用量,有一定的助凝作用^[16]。

金属盐除藻主要依靠吸附电中和、吸附架桥和网捕沉淀作用絮凝沉降微藻细胞。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子或水解生成的各种带正电荷产物能通过吸附电中和作用与带负电荷的微藻细胞形成聚集体。在一定 pH 下,这些金属盐还可形成 $Al(OH)_3(s)$ 、 $Fe(OH)_3(s)$ 、 $Mg(OH)_2(s)$ 和 $CaCO_3(s)$ 等难溶物质,以网捕沉淀作用絮凝沉降藻类;此外 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属盐还能形成 $[Al(OH)_3]_n$ 、 $[Fe(OH)_3]_n$ 等聚合物,通过吸附架桥作用于藻类细胞,进而絮凝沉淀。铝系金属盐和铁系金属盐是使用最为广泛的两类金属盐类絮凝剂^[17]。另外,许多重金属化合物的存在对藻类具有毒性和危害,美国、澳大利亚等国常采用硫酸铜控制藻类在湖泊、水库中的生长。有研究表明 1.5 mg/L 的铜离子对铜绿微囊藻表现出极为明显的致毒效应^[18]。另外研究表明,重金属对藻类的毒害性与总积累量无关,而与游离的金属离子浓度关系密切相关^[19]。控制藻类生长的硫酸铜浓度一般需大于 0.1 mg/L,这会导致水中铜盐浓度上升,危害人体健康。在饮用水源中一般不使用。只作为应急药物使用,不作为主要的控藻药物使用。

1.3 生物除藻方法

生物法一般是利用生物之间的相互竞争关系来抑制藻类生长,如在富营养化水体中种植的大型水生植

物能够通过“克制效应”控制藻类繁殖;生物法不会破坏当地水体生态系统,并能有效去除藻毒素^[22-24]。胡文容等人研究活性污泥驯化得到的生物系统经固定后能够有效去除藻类,去除率90%^[25]。

另外微生物除藻成为生物藻里最有前途的一种方式。有报道显示,中性柠檬酸菌、黏细菌、Micro-Bac 发酵液、光合细菌、消化细菌、玉垒菌组合等微生物能通过释放藻毒素或激发食藻生物的繁殖,达到良好的杀藻或抑藻效果,从而改善水体,净化水体^[26]。

目前微生物除藻菌种的研究多数停留在实验室阶段,微生物降解藻毒素机理的研究已取得了一定的进展,但具体转化过程和微生物中间和最终代谢产物尚不明朗,还存在很多空白有待填补^[27]。

1.4 其他方法

超声波技术是一种新型的环保技术,超声波抑藻是利用超声波的空化效应抑制水体中藻类的生长^[28],姜登岭等人采用60 kHz、0.24 W/cm²的低频、低功率超声波,处理1 min,抑藻效果明显,但功率超过0.24 W/cm²,抑藻效果基本不再增加;超声波施加周期为1次/(2-4)d,可以起到持续抑藻的效果^[29]。

廖振方^[30]等人在实验室利用电液压脉冲技术控制水体藻类,技术原理是放电产生的电磁场、等离子体、空化流和在放电区域内所发生的复合作用对液体具有强大的综合作用,它们瞬间同时对水体发生作用,达到杀菌和控制湖泊水体中的藻类目的。电液压脉冲的除藻效果与其作用次数呈指数关系。目前还在试验阶段。

李伟英^[31]等研究了紫外光对微囊藻毒素的去除,发现反应时间的延长和紫外光光强的增大有利于对微囊藻毒素的去除;中性和弱酸性环境有利于对微囊藻毒素的去除,而在强酸性和碱性条件下的去除效果较差;温度的升高可促进紫外光对微囊藻毒素的去除,且去除率随温度呈线性变化;微囊藻毒素的初始浓度越低则其去除速率越大。

水体中投加大麦秸秆能够有效地控制蓝绿藻类发生,研究表明大麦秸秆在水中腐烂时能够释放一种活性物质,这种物质对蓝绿藻类生长具有很强的抑制作用^[32],在水华发生前2-3个月,2.5 g/m³就能有效地抑制藻类的发生,而且这种抑制作用可持续6个月。这项技术成本低,易于操作而且没有副作用^[33]。

光催化降解水体中的微囊藻毒素是指在光线照射的情况下,某些特定的半导体材料会产生氧化降解有机污染物的能力。藻毒素被彻底分解为二氧化碳、水与无机离子。目前,应用最多材料是锐钛型二氧化钛,二氧化钛光催化氧化技术能够有效破坏水体中的微囊藻毒素,并且其降解产物生物毒性极低甚至没有毒性。Dong-KeunLe等人^[34]将二氧化钛负载到颗粒活性炭表面制成固定相催化剂。二氧化钛的负载率为0.6%(质量比),20 min反应后微囊藻毒素就被完降解。随后又将载钛活性炭应用于流化床反应器中,连续运行超过540 min,对微囊藻毒素的降解率稳定保持在95%以上^[35]。

富营养化严重的水体,目前普遍采用人工或机械打捞方法应急的较多;磁聚移出技术是近几年在国内兴起的去除藻类方法,此方法对氮、磷、COD、浊度均有较好的去除效果,但其扩大试验的效果如何仍有待于进一步论证。

2 问题与展望

传统的化学絮凝和砂滤对于低浓度藻毒素的去除效果不明显;加氯消毒需要很高的投量和较长的接触反应时间,并且可能会产生三氯甲烷之类的有毒副产物;投加颗粒或粉末活性炭虽然有效的,但是费用很高,活性炭对藻毒素的解吸至今仍是一个难题。

生物处理一般需要数小时甚至几天反应时间,无法满足实际需要;目前借助水中原生动物及一些较高

级动物的捕食,削减有毒藻类及藻毒素含量的方法实用性较差。但生物调控法仍是很有前途的方法。研究的方向是寻找高效的土著菌种进行筛选驯化对含藻类水进行处理。

利用臭氧降解藻毒素是可行的,但是臭氧利用率较低且工艺复杂,设备维护及运行成本高昂。其他一些化学氧化剂如高锰酸钾、二氧化氯等由于针对性不强,对藻毒素的降解效率偏低;膜技术成本高,易堵塞且处理水量小,难以大规模应用。此外,其他一些新技术如超声、紫外、电化学等都基本处于实验阶段,难以应用于工程实践。气浮法和过滤法适合应用于低浊度,藻类较多的水体,存在操作复杂、运行成本较高、对水质的适应性问题,应用尚不广泛。此外,气浮法存在藻渣难以处理、臭味重、操作环境差等缺点。因此,还需要开发新的藻毒素处理技术,即节能又环保。

综上所述,在水处理过程中应根据具体水质特征选用较好的方法。控制消毒副产物产生同时的更应该从源头控制藻类的暴发,保障饮水健康。

参考文献:

- [1] IRENEUSZ M, PAULINA S, TARCYNKA, et al. Toxicity of microcystin from cyanobacteria growing in a source of drinking water [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 2004, 139(3):175-179
- [2] 李洪远. 生态学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2006
- [3] 崔福义, 马华. 水源水中藻的危害与饮用水除藻技术[J]. *给水排水*, 2011, 37(6):1-2
- [4] 左金龙, 崔福义, 刘智晓. 饮用水中蓝藻毒素污染研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(3):8-13
- [5] 周斌, 王大龙, 张宏伟. 超滤膜处理地表水研究[J]. *有色冶金设计与研究*, 2007, 28(4):70-71
- [6] 王赞, 韩娟, 解雪乔, 等. 气浮浮选法机理及其研究进展[J]. *冶金分析*, 2010, 30(11):30-38
- [7] TEIXEIRA M R, ROSA M J. Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis aeruginosa*[J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 52(1):84-94
- [8] TEIXEIRA M R, ROSA M J. Comparing Dissolved Air Flotation and Conventional Sedimentation to Remove Cyanobacterial Cells of *Microcystis aeruginosa*[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 53(1):126-134
- [9] 王娜, 葛飞, 吴秀珍, 等. 藻类及其胞外分泌物对净水工艺的影响[J]. *水处理技术*, 2010, 36(2):19-23
- [10] 刘杰, 王毓丹, 陈建, 等. 论现代除藻技术[J]. *重庆工商大学学报:自然科学版*, 2011, 28(5):532-535
- [11] CHEN J J, EH H H. Mechanisms of Potassium Permanganate on Algae Removal[J]. *Ter Res*, 2005, 39:420-428
- [12] 王淳弘. 氧化剂对于藻体胞外物作用之影响[D]. 台南:台湾国立成功大学, 2007
- [13] KUO W S. Effects of Photolytic Ozonation on Biodegradability and Toxicity of Industrial Wastewater[J]. *J Environ Sci Health A*, 1999, 34(4):919-933
- [14] CHANDRAKANTH M S, KRISHNAN S, AMY G L. Interactions between Ozone AOM and Particles in Water Treatment[J]. *Environ Eng*, 1996, 122(6):459-468
- [15] 阮久丽, 王祥勇, 陈洪斌. UV/H₂O₂ 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. *四川环境*, 2010, 29(3):92-97
- [16] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2002
- [17] 王九思, 陈学民, 肖举强, 等. 水处理化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2002
- [18] 张树林, 邢克智, 周艳. 离子对铜绿微囊藻的急性毒性效应[J]. *水产科学*, 2007, 26(6):323 - 326
- [19] 刘华, 吴国荣, 周耀民, 等. 模拟酸雨引起水体 pH 下降导致 Zn 对金鱼藻的毒害[J]. *环境科学学报*, 2007, 23(4):525 -529
- [20] COUSINS I T, BEALING D J, JAMES H A, et al. Biodegradation of MCYST-LR by indigenous mixed bacterial populations[J]. *Wat Res*, 1996, 30(2):481-485
- [21] 吕锡武, 稻森悠平, 丁国际. 有毒蓝藻及毒素生物降解的初步研究[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(2):138-140
- [22] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1999

- [23] 李家就,钱望新. 富营养化湖泊水源生物预处理研究[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1994
- [24] 陈鸣钊,王沛芳,许京怀. 应用浮动生物滤清器除藻研究[J]. 上海环境科学,2000,19(8):385-387
- [25] 胡文容,李力,刘培启. 物系统固定化强化除藻试验及机理浅析[J]. 山东工业大学学报,2001,12(31):6
- [26] ROULEAU C, BORG-NECZAK K, GOTTOFREY J, et al. Accumulation of waterborne mercury (II) in specific areas of fish brain[J]. Environ Sci Technol, 1999(2):3384-3389
- [27] 李长征,李捍东,刘琴,等. 微生物降解藻毒素的研究进展[J]. 环境科学与技术,2006,29(8):103-105
- [28] 唐玉霖,高乃云,庞维海. 超声波技术在饮用水中应用的研究进展[J]. 给水排水,2007,33(12):113-118
- [29] 姜登岭,倪国葳,高林,等. 低频、低功率超声波抑制藻类生长的效果[J]. 生态环境学报,2009,18(5):1732-1735
- [30] 廖振方,汪朝晖,陈德淑,等. 利用电液脉冲技术控制水体藻类的研究[J]. 环境工程学报,2008,4(4):450-454
- [31] 李伟英,许京晶,张明,等. 紫外光对微囊藻毒素-LR 的去除效果研究[J]. 中国给水排水,2010,26(17):62-65
- [32] 李惠英,田魁祥,周易勇. 北方"静水水域"生态系统中藻类优势种及其环境行为[J]. 环境保护,2000(7):39-42
- [33] 刘广奇,刘杰,宋兰合,等. 给水处理除藻技术最新进展[J]. 净水技术,2008,27(2):27-31,50
- [34] GOBEL P, DIERKES C, COLDEWEY W G. Storm water runoff concentration matrix for urban areas[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, 91(1-2):26-42
- [35] GNECCO I, BERRETTA C, LANZA L G, et al. Storm water pollution in the urban environment of Genoa[J]. Atmospheric Research, 2005, 77(1):60-73

Research Progress in Algae and Algae Toxin Removal Technology

XIONG Jian-gong¹, SHAO Cheng-bin²

(1. Chongqing Drinking Water Co., Ltd, Chongqing 400013, China;

2. School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Water eutrophication is more and more serious, and algae and algae toxin have many adverse effects on drinking water treatment. This paper makes real elaborations on algae and algae toxin removal technologies in drinking water from the perspective of physics, chemistry, biology and so on, systematically analyzes the removal effect and limitations of each technology and prospects algae and algae toxin removal technologies development.

Key words: drinking water; algae removal technology; progress

责任编辑:田 静