

余氯对再生水中铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 的生长抑制作用*

杨 佳 胡洪营* 李 鑫

(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实验室, 北京, 100084)

摘 要 以北京市污水处理厂二级出水为对象, 考察了余氯对再生水中铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 生长的影响. 实验表明, $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的余氯对铜绿微囊藻的生长有明显抑制效果, 抑制率在培养第 2 天达 60%—80%, 第 8 天达 99%, 抑制效果持续 60d. 再生水中的氨氮浓度越高, 余氯对铜绿微囊藻的抑制效果越差. 氯的不同形态对铜绿微囊藻的生长抑制效果不同, 氯对铜绿微囊藻的抑制效果优于氯胺.

关键词 余氯, 再生水, 铜绿微囊藻, 氨氮, 水华控制.

再生水回用于景观水体是一种常见的再生水利用途径^[1]. 在国外, 再生水回用于景观水体非常普遍^[2-3], 受到人们的高度重视^[4]. 而国内, 将城市污水处理后再生回用于景观水体还处于起步阶段^[5-8], 易爆发水华是回用过程中面临的主要问题^[9, 10].

氯消毒可有效杀死水中的微生物, 是保障再生水卫生安全的常用手段. 目前, 相关研究多集中于氯消毒对再生水中病原微生物的去除, 而氯消毒对水华藻控制的研究则少有报道^[11].

本研究以北京市三所城市污水处理厂的二级出水为研究对象, 研究了余氯对常见水华藻铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 的生长抑制作用及其影响因素.

1 实验部分

1.1 水样

水样取自北京市三所城市污水处理厂的二级出水, 其主要处理工艺为传统活性污泥法 (AS)、氧化沟 (OD) 及缺氧-厌氧-好氧处理 (AAO). 水样采集后经中速定性滤纸过滤去除悬浮物, 并于 24 h 内测定水质指标, 结果如表 1 所示.

表 1 试验水样及水质
Table 1 wastewater samples study in this study

样品	工艺	TN / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3\text{-N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
S1	传统活性污泥法	27.1	2.9	13	7.8
S2	氧化沟	16.7	0.08	2.3	7.6
S3	缺氧-厌氧-好氧处理	15.5	0.05	2.5	7.7

配置无氨氮的人工模拟二级出水用于研究氯和氯胺对铜绿微囊藻的生长抑制效果. 该水样的成分组成为: NaNO_3 $0.091 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $7.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.0375 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.018 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, citric acid $0.003 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Ferric ammonium citrate $0.003 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, EDTA (dinatrium-salt) $0.0005 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2CO_3 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{A}_5 + \text{Co}$ solution $1.0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$.

$\text{A}_5 + \text{Co}$ solution 的组成: H_3BO_3 $2.86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.222 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.079 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.390 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.049 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 试剂与藻种

氯消毒剂采用次氯酸钠 (分析纯) 溶液. 使用前稀释成有效氯浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的次氯酸钠溶液, 置

2009 年 2 月 12 日收稿.

* 国家杰出青年基金 (No. 50825801); ** 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

于棕色试剂瓶中 4℃避光保存, 试验前测定实际有效氯浓度后立即使用. 氯胺消毒剂采用提前配好的氯胺溶液, 步骤和氯消毒相似.

试验藻种铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*)由中国科学院水生生物研究所淡水藻种库提供. 铜绿微囊藻培养基采用 BG11 配方. 藻种置于温度为 25℃, 光照强度 40—60 μmol· photons· m⁻²· s⁻¹, 相对湿度 75%, 光暗比 14: 10 的人工气候箱中培养使之处于对数增长期. 试验前藻液先进行离心 (10000 r· min⁻¹ × 10 min × 4℃) 分离, 弃上清液后取藻细胞沉淀, 用 15 mg· l⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液清洗两遍后待用.

1.3 余氯对铜绿微囊藻抑制试验

通过摇瓶试验研究余氯对铜绿微囊藻生长的影响. 250 ml 锥形瓶中加入 100 ml 试验水样, 高温高压灭菌 (121℃, 30 min) 后, 加入适量的氯消毒剂或氯胺消毒剂待用. 取 1.0 ml 藻液接种至试验水样中, 置于人工气候箱中培养. 培养条件: 温度 25℃, 光照强度 40—60 μmol· photons· m⁻²· s⁻¹, 相对湿度 75%, 光暗比 14: 10 每组试验做三个平行样. 采用血球计数板计数藻细胞数目, 再换算出培养液中的藻细胞密度.

铜绿微囊藻生长抑制率的计算公式如下:

$$IR = \frac{C_t - C_t'}{C_t} \times 100\%$$

式中, IR: 铜绿微囊藻生长抑制率 (%); C_t: t 时刻空白的藻密度 (个· ml⁻¹); C_t': t 时刻试验水样的藻密度 (个· ml⁻¹).

1.4 水质测定方法

水质指标测定均采用国家环境保护总局颁布的标准方法, TN, TP 和 NH₄-N 的测定方法分别为过硫酸钾氧化紫外分光光度法、钼酸铵分光光度法和水杨酸-次氯酸盐光度法. pH 测定采用梅特勒 SG2 型 pH 计. 有效氯的测定采用 H193711 型总氯离子比色计.

2 结果与讨论

2.1 余氯对铜绿微囊藻生长的影响

向 S1—S3 水样中投加量不同浓度的氯, 获得余氯浓度分别为 0, 0.2, 0.7, 1.2, 1.5, 3.1, 9.3 mg· l⁻¹ 的水样, 接种铜绿微囊藻. 图 1 为铜绿微囊藻在 S1 水样中的生长曲线. 铜绿微囊藻在 0—17d 处于对数生长期, 17—24d 处于稳定生长期. 铜绿微囊藻藻密度在稳定期保持在 10⁷ 个· ml⁻¹ 以上. 而当余氯浓度高于 0.2 mg· l⁻¹, 铜绿微囊藻的生长明显受到抑制, 藻密度处于 10⁴ 个· ml⁻¹ 的水平. 该抑藻效果可持续 60d, 铜绿微囊藻在 S2—S3 水样中的的试验结果与 S1 相似 (数据略).

图 2 为不同余氯浓度下铜绿微囊藻的生长抑制率曲线. 由图 2 可见, 0.2—9.3 mg· l⁻¹ 范围内的余氯对铜绿微囊藻均有很好的抑制效果. 在培养 2d 后抑制率为 60%—80%, 培养 8d 后抑制率可以达到 99%.

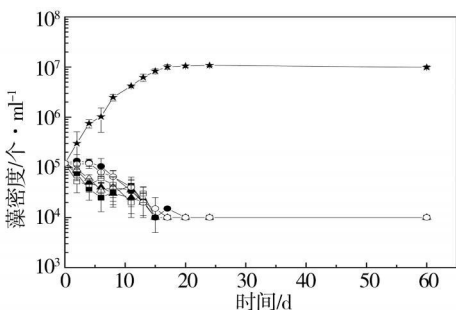


图 1 铜绿微囊藻在水样 S1 中的生长曲线
余氯浓度(mg· l⁻¹): —★—0.0 —■—0.2 —□—0.7
—▲—1.2 —△—1.5 —●—3.1 —○—9.3

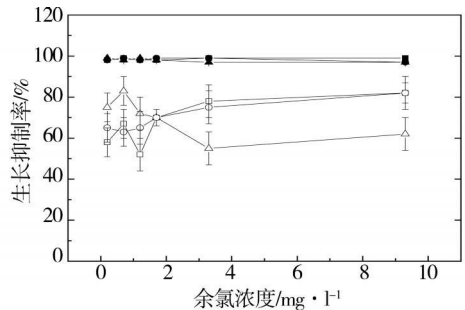


图 2 铜绿微囊藻在 S1—S3 水样中的生长抑制率
—△—S1第2天 —□—S2第2天 —○—S3第2天
—▲—S1第8天 —■—S2第8天 —●—S3第8天

Fig 1 Growth curves of *Microcystis aeruginosa* in water sample S1 with the addition of chlorine

Fig 2 Inhibition rate of *Microcystis aeruginosa* in water sample S1—S3

2.2 氨氮对铜绿微囊藻余氯抑制效果的影响

王丽莎^[13]等人曾证明污水中氯消毒后急性毒性与污水中氨氮浓度呈负相关,因而氨氮浓度可能影响余氯对铜绿微囊藻的抑制效果.选取 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度较低的水样 S3 投加一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 获得 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度分别为 2.5、5.0 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的试验水样, 投加 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的氯消毒剂, 测定铜绿微囊藻的生长曲线和抑制率曲线, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 氨氮浓度越高, 氯消毒对铜绿微囊藻的生长抑制效果越差. 当污水中存在氨氮时, 自由氯 (HOCl) 会同水中的氨发生反应生成化合氯 (NH_2Cl), 而化合氯的氧化能力弱于自由氯. 污水中的氨氮浓度越高, 自由氯转化为化合氯的程度越高, 污水的氧化能力也就越弱, 因而对铜绿微囊藻的抑制效果越差.

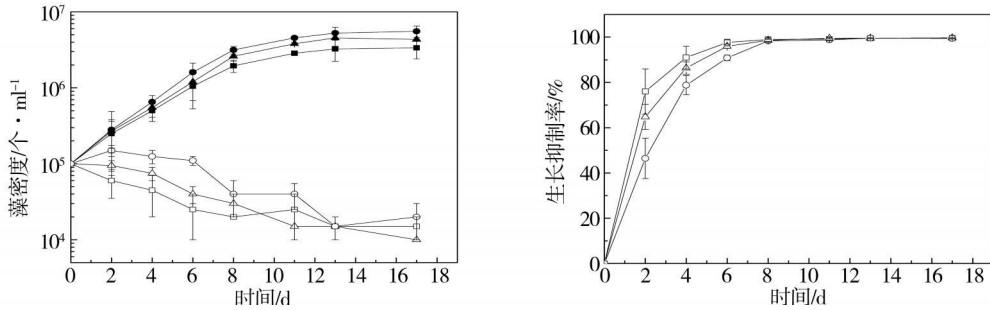


图 3 不同氨氮浓度水样经氯消毒后铜绿微囊藻的生长曲线和抑制曲线

未加氯, 氨氮浓度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) —■— 2.5 —▲— 5.0 —●— 10
加氯, 氨氮浓度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) —□— 2.5 —△— 5.0 —○— 10

Fig. 3 The growth and inhibition ratio curves of *M. aeruginosa* with the addition of chlorine under different $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations

2.3 氯和氯胺对铜绿微囊藻的生长抑制效果比较

选择无氨氮的人工模拟二级处理出水为试验水样, 分别设置空白水样、氯投加浓度为 2.0、5.0、 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的加氯水样和氯胺投加浓度为 2.0、5.0、 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的加氯胺水样.

图 4 为铜绿微囊藻在空白水样、加氯水样和氯胺水样中的生长曲线. 空白水样中, 铜绿微囊藻在培养第 0—4 天处于对数生长期, 培养第 4—18 天处于稳定期, 最大藻密度可达 9×10^6 个 $\cdot \text{ml}^{-1}$. 加氯水样中, 藻密度在培养第 2 天后开始降低, 之后藻密度保持在 10^4 — 10^5 个 $\cdot \text{ml}^{-1}$. 加氯胺水样中, 藻密度在培养第 4 天后开始降低, 之后保持在 10^4 — 10^5 个 $\cdot \text{ml}^{-1}$.

图 5 为氯消毒和氯胺消毒在第 2 天和第 8 天对铜绿微囊藻的生长抑制率. 培养第 2 天, 氯消毒对铜绿微囊藻的生长抑制率明显高于氯胺消毒, 这是由于氯的氧化能力高于氯胺的氧化能力. 随培养时间增加, 氯和氯胺对铜绿微囊藻的生长抑制率增加, 到培养第 8 天, 氯消毒和氯胺消毒对铜绿微囊藻的生长抑制率相近, 均可达 99% 以上.

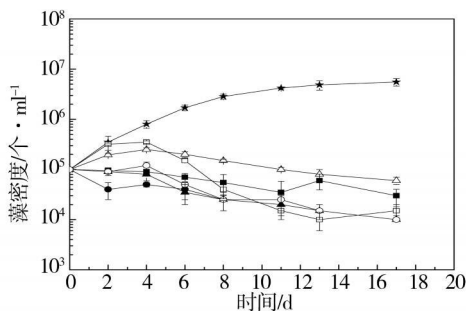


图 4 铜绿微囊藻在氯/氯胺消毒水样中的生长曲线
—★— 空白 加氯浓度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$): —■— 2.0 —▲— 5.0 —●— 10
加氯胺浓度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$): —□— 2.0 —△— 5.0 —○— 10

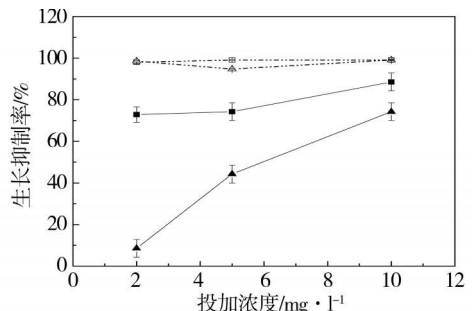


图 5 氯和氯胺消毒在第 2d 和第 8d 对铜绿微囊藻的抑制曲线
—■— 投加氯, 第 2 天 —▲— 投加氯胺, 第 2 天
--□-- 投加氯, 第 8 天 --△-- 投加氯胺, 第 8 天

Fig. 4 Growth curve of *M. aeruginosa* with addition of chlorine or chloramine

Fig. 5 Inhibition ratio curve of *M. aeruginosa* after chlorine disinfection in 2nd day and 8th day

3 结论

(1) 再生水中余氯对铜绿微囊藻的生长有明显抑制作用. $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上的余氯对铜绿微囊藻的生长抑制率在培养第 2 天可达 60%—80%, 培养第 8 天达 99%, 抑制效果持续时间较长.

(2) 再生水中氨氮浓度越高, 氯消毒后余氯对铜绿微囊藻的抑制效果越差. 氯的不同形态对铜绿微囊藻的生长抑制效果不同, 氯对铜绿微囊藻的抑制效果优于氯胺.

参 考 文 献

- [1] Chu JY, Chen JN, Wang C et al, Wastewater Reuse Potential Analysis—Implications for China's Water Resources Management [J] . *Water Research*, 2004, **38** (11) : 2746—2756
- [2] Metaxa E D, Eviler G, Pagand P et al, High Rate Algal Pond Treatment for Water Reuse in a Marine Fish Recirculation System: Water Purification and Fish Health. *Aquaculture*, 2006, **252**: 92—101
- [3] 陈立, 王启山, 邱慎初等, 缺水地区性实现水资源良性循环的技术途径 [J] . 中国给水排水, 2003, **19** (2) : 32—33
- [4] Sak L, Mujeriego R, Cultural Eutrophication Control through Water Reuse. *Water Science and Technology*, 2001, **43** (10) : 109—116
- [5] 江雄志, 李超, 江立安, 石家庄市污水回用现状与发展构想 [J] . 中国给水排水, 2001, **17** (9) : 62—64
- [6] 徐强, 刘晓松, 唐炎等, 天津纪庄子污水再生回用试验与工程设计 [J] . 中国给水排水, 2003, **19** (7) : 97—99
- [7] 李永安, 安森, 沈晓南等, 青岛市海泊污水处理厂二级出水深度处理技术研究 [J] . 环境科学与技术, 2000, **11**: 20—23
- [8] 肖锦, 城市污水处理及回用技术 [M] . 北京: 化学工业出版社, 2002
- [9] 李丽春, 周律, 贾海峰等, 再生水景观功能保障系统的试验研究 [J] . 给水排水, 2005, **31** (8) : 6—9
- [10] 周律, 霍振远, 甘一萍等, 以二级出水作为景观补水和冷却水源效益分析 [J] . 环境工程, 2006, **24** (5) : 16—18
- [11] Huang JL, Wang L, Ren N Q et al, Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Viruses, Algae and Animal Planktons in Water [J] . *Water Research*, 1997, **31** (3) : 455—460
- [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 (第四版) [M] . 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 243—284
- [13] Wang L S, Hu H Y, Wang C, Effect of Ammonia Nitrogen and Dissolved Organic Matter Fractions on the Genotoxicity of Waster Effluents during Chlorine Disinfection. *Environ Science and Technology*, 2007, **41** (1) : 160—165

INHIBITION EFFECT OF RESIDUAL CHLORINE ON *MICROCYSTIS AERUGINOSA* GROWTH IN RECLAIMED WATER

YANG Jia HUHong-ying LIXin

(Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory,

Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT

Several kinds of reclaimed water were used to study the effect of residual chlorine on water bloom alga *Microcystis aeruginosa*. Results showed that residual chlorine had strong inhibition effect on *Microcystis aeruginosa* with an inhibition rate above 60%—80% on the 2nd day and 99% on the 8th day, and the inhibition effect could remain for 60 days. The concentration of ammonia nitrogen in water lowered the inhibition effect. The inhibition rate of residual chlorine on *Microcystis aeruginosa* decreased when the ammonia nitrogen increased. The inhibition effect of combined chlorine (NH_2Cl) is weaker than that of free chlorine (HOCl).

Keywords residual chlorine, reclaimed water, *Microcystis aeruginosa*, ammonia nitrogen, water bloom control