

氯胺灭活水中剑水蚤类浮游动物的试验研究

崔福义¹ ,张 敏¹ ,刘冬梅¹ ,林 涛² ,徐 峰¹ ,吴雅琴¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090 ; 2. 河海大学环境科学与工程学院 江苏 南京 210098)

摘要 选用氯胺为氧化剂对剑水蚤进行灭活试验 , 先通过正交试验研究确定影响灭活剑水蚤效果的主要影响因素 , 并进行显著性分析 ; 之后分别考察在蒸馏水和腐殖酸配制水中有效氯的投加量、氯和氨的投加比例对灭蚤效果的影响 . 结果表明 , 氯胺对剑水蚤具有显著的灭活作用 . 在有效氯质量浓度为 3.00 mg/L、氯和氨投加比例 1 : 1 ~ 4 : 1 时 , 蒸馏水试验中对剑水蚤的灭活可达到 75 % ~ 95 % , 腐殖酸配制水试验可达 50 % ~ 80 % . 而灭活效果受 pH 值(在 6.0 ~ 8.0 之间)、剑水蚤密度、氯和氨的投加时间间隔影响较小 .

关键词 剑水蚤 ; 氯胺 ; 正交试验 ; 灭活
中图分类号 : X522 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-198X(2005)05-0485-05

由于我国一些湖泊、水库等水体富营养化日益严重 , 剑水蚤类浮游动物大量孳生 , 逐渐成为水体中的优势种群^[1] , 而常规水处理工艺无法将其彻底去除 , 严重威胁了饮用水水质安全 . 目前 , 国内外对剑水蚤类的研究多集中于生理生态学方面 , 如研究了影响剑水蚤生长的环境因子^[2]、摄食生态学^[3]及其对内陆水体^[4]和海洋生态系统动力学方面的影响^[5] . 我国运用“生物操纵”技术初步对控制剑水蚤以减少对饮用水水质安全的威胁^[6]及用氯、二氧化氯等氧化剂灭活剑水蚤进行了研究^[7] .

氯胺作为一种消毒剂已有广泛的应用 . 氯胺能减少氯化消毒过程中副产物的产量 , 在管网中持续时间长 , 能更有效地控制管网中的细菌及残余细菌的繁殖^[8] , 安全性较好 . 为此 , 本文采用氯胺灭活水中剑水蚤类浮游动物 , 通过正交试验研究了影响氯胺灭活剑水蚤的主要相关因素 , 并进一步考察了主要影响因素 .

1 试验设计

试验分为两步 (a) 通过正交试验 , 确定各外界环境因素对氯胺灭活剑水蚤效果的影响程度 , 找出相关的主要环境影响因素 (b) 分别以蒸馏水和腐殖酸(化学纯) 配制水为试验底物 , 进一步考察各主要环境影响因素对剑水蚤灭活效果的影响 .

正交试验选取 5 个对剑水蚤灭活可能有直接影响的外界环境因素进行考察 , 分别是氯和氨的投加量、投加顺序、投加比例、水体 pH 值、剑水蚤密度 . 其中 , 投加量为 NaOCl 溶液中有效氯的质量浓度 , 再由氯和氨的投加比例确定氨的投量 .

试验采用 5 因素 4 位级正交试验(表 1) , 列 $L_{16}(4^5)$ 正交表 .

试验使用的剑水蚤来自哈尔滨宾县二龙山水库刘氏中剑水蚤 , 经试验室培养繁殖后供试验使用(下同) . 以蒸馏水为试验底物 , 温度为 20℃ . 用 NaOCl 溶液和氨水配制氯胺溶液 , 用低浓度氢氧化钠溶液和稀醋酸溶液调节试验所需的 pH 值 . 按照正交表所列内容 , 先取 1 L 蒸馏水放入烧杯中 , 调节所需 pH 值 , 再放入不同密度的剑水蚤 , 然后向烧杯

表 1 正交试验方案
Table 1 Orthogonal experimental scheme

位级	投加量/ (mg · L ⁻¹)	投加顺序	pH 值	剑水蚤密度/ (个 · L ⁻¹)	氯和氨 投加比例
1	4.0	先氯后氨	6.0	5	1 : 1
2	3.0	同时投加	6.5	10	2 : 1
3	5.0	先氨后氯	7.0	15	3 : 1
4	2.0	仅投加氯	8.0	20	4 : 1

中投加所需药剂,之后开始计时,其中氨水和 NaOCl 溶液的投加时间间隔取 30 s. 每隔 5 min 观察剑水蚤的灭活情况,记录死体数目. 试验时间 30 min.

2 试验结果和分析

2.1 正交试验结果和分析

根据表 2 的试验结果,对各影响因素进行正交试验的级差分析,见表 3;同时对 30 min 试验结果进一步进行正交方差分析(表 4).

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交试验结果

Table 2 $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental results

%

试验 编号	灭活率						试验 编号	灭活率					
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
1	0	20	40	70	80	90	9	0	0	13	33	47	80
2	0	0	0	30	40	60	10	27	60	66	80	93	100
3	0	0	0	0	7	13	11	10	50	70	90	90	90
4	13	27	33	47	67	80	12	0	0	10	20	20	30
5	30	60	80	100	100	100	13	0	0	0	0	20	60
6	40	60	60	80	100	100	14	0	20	40	40	80	100
7	20	40	40	60	60	60	15	0	10	30	30	50	60
8	0	0	0	0	0	70	16	0	0	0	0	0	0

表 3 不同试验时间下各影响因素正交分析

Table 3 Orthogonal analysis of influential factors under different experimental time

%

影响因素	灭活率														
	试验时间 = 5 min					试验时间 = 10 min					试验时间 = 15 min				
	K_1	K_2	K_3	K_4	R	K_1	K_2	K_3	K_4	R	K_1	K_2	K_3	K_4	R
投加量	40	50	77	13	64	80	100	140	37	103	133	140	176	73	103
投加顺序	60	33	87	0	87	100	77	180	0	180	123	143	246	10	236
pH 值	63	27	50	40	36	127	70	90	70	57	163	106	130	123	57
蚤密度	30	40	40	70	40	70	70	87	130	60	110	130	112	170	60
氨氮投加比	83	0	57	40	83	137	20	120	80	117	136	83	146	130	80

影响因素	灭活率														
	试验时间 = 20 min					试验时间 = 25 min					试验时间 = 30 min				
	K_1	K_2	K_3	K_4	R	K_1	K_2	K_3	K_4	R	K_1	K_2	K_3	K_4	R
投加量	213	180	230	107	123	247	207	313	147	166	330	223	360	180	180
投加顺序	193	187	310	40	270	227	277	343	67	276	270	330	360	133	227
pH 值	237	140	190	163	97	267	183	247	217	84	300	250	273	270	50
蚤密度	150	210	160	210	60	220	230	217	250	36	290	270	273	260	30
氨氮投加比	227	133	210	160	94	277	197	233	207	80	330	270	250	243	87

注 (a) K_1, K_2, K_3, K_4 表示每个因素按照相应 4 个位级表示的试验条件进行试验, 结果所得的灭活率之和. 下标数字对应表 1 中的 4 个位级. 例如试验 30 min 结束时, “pH 值”因素的 K_1 表示 pH 值为 6.0 时进行的所有试验的灭活率之和. (b) R 为级差, $R = \max |K_i - K_j| (i, j = 1, 2, 3, 4)$. 因素级差 R 的大小反映该因素选取的位级变化对灭活率影响的大小. 级差 R 越大表明该因素的变化对灭活率的影响越大. 例如: 试验 30 min 结束时, “投加顺序”因素的级差 $R = \max |K_3 - K_4| = 360\% - 133\% = 227\%$.

a. 氯和氨的投加顺序、投加量两因素的级差自始至终都较大, 说明两因素对灭蚤效果影响较大, 为主要

表 4 30 min 试验结果方差分析结果

Table 4 Variance analysis of result of

experiments lasting 30 minutes

方差来源	S	f	$\bar{S}$	F	显著性
投加量	5 491.69	3	1 830.56	47.06	高显著
投加顺序	7 606.69	3	2 535.56	65.18	高显著
pH 值	316.69	3	105.56	2.71	非显著
蚤密度*	116.69	3	38.90		
投加比例	1 171.69	3	390.56	10.04	显著
误差**	116.69	3	38.90		

注: * 把平方和明显偏小的蚤密度因素作为误差项; ** $F_{0.05}(3, 3) = 9.28$, $F_{0.01}(3, 3) = 29.46$.

环境影响因素. 由方差分析可知, 在显著水平 $\alpha = 0.05$ 下, 两因素对灭蚤效果的影响均高度显著, 是高显著因素. 其中先氨后氯的投加方式为最佳投加方式, 灭活率可达 70% ~ 100%. 无论何种投加顺序, 氯胺对剑水蚤的灭活效果比单独投加氯(灭活率为 0 ~ 60%)要好.

b. 氯和氨的投加比例为二等主要影响因素. 由方差分析, $F_{0.05}(3, 3) = 9.28 < 10.04$, 确定其为显著影响因素. 在灭活过

程中,氯和氨投加比例的影响程度不稳定,分析其原因可能是投加比例范围选取较小,导致其重要性无法充分显示.在后续试验研究中将扩大氯和氨的投加比例范围至 1:1 ~ 6:1.

c. pH 值在试验过程中显示出一定的重要性,但在 30 min 试验结束时显示为次要影响因素.在显著水平 $\alpha = 0.05$ 下的方差分析中, $F_{0.05}(3, 3) = 9.28 > 2.71$,证明 pH 值是非显著影响因素.另外在表 3 中始终存在 $K_1 > K_4$ 的关系,说明 pH 值在偏酸性环境下对剑水蚤的灭活效果好于偏碱性环境,但相对于其他主要影响因素, pH 值在 6.0 ~ 8.0 之间的影响可以忽略.

d. 剑水蚤密度为次要影响因素,在方差分析中显示为非显著影响因素.

2.2 主要影响因素的系列试验

主要影响因素试验主要考察两个重要影响因素——有效氯的投加量、氯和氨的投加比例对氯胺灭活剑水蚤的影响.试验水体 pH 值均为 7.0,剑水蚤密度为 10 个/L,采用先氨后氯的投加方式,氨和氯的投加时间间隔 30 s,氯和氨的投加比例范围扩展为 1:1 ~ 6:1.试验时间 30 min.

2.2.1 蒸馏水中的试验

试验以蒸馏水为底物,有效氯分别取 2.0 mg/L, 2.5 mg/L, 3.0 mg/L, 结果见图 1.

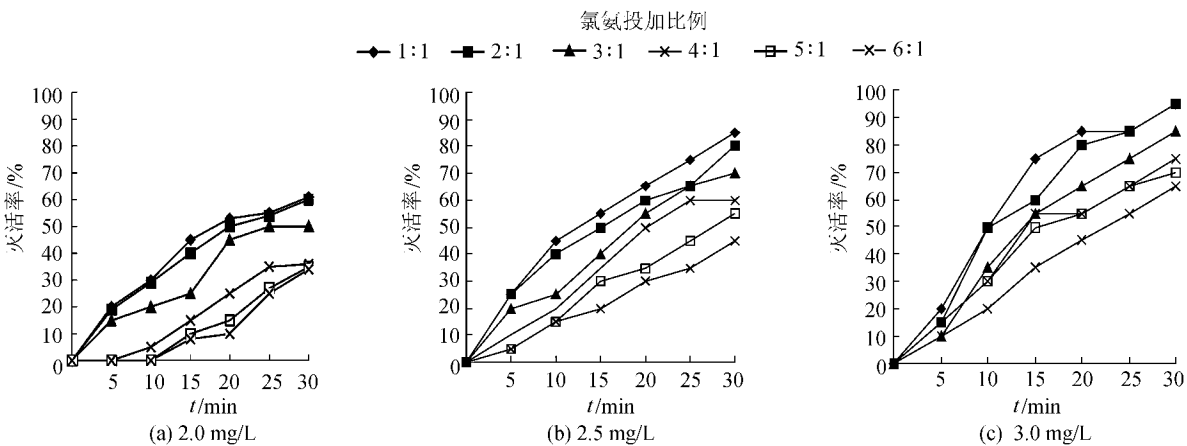


图 1 在有效氯质量浓度为 2.0 mg/L, 2.5 mg/L, 3.0 mg/L 时的灭蚤效果

Fig.1 Effect of inactivation on Cyclops under effective chlorine concentration of 2.0 mg/L, 2.5 mg/L and 3.0 mg/L

由图 1 可知,有效氯的投加量对氯胺灭活剑水蚤的效果起主要作用.当氯和氨投加比例相同时,随着有效氯质量浓度的增大,灭蚤效果越来越好.有效氯质量浓度每增加 0.5 mg/L,灭活率可以提高 10% ~ 20%.固定有效氯的投加量,随着氯和氨投加比例减小,氨的投加量逐渐增加,灭活率随之上升,说明氨对剑水蚤的灭活率也有重要的贡献.当有效氯质量浓度为 2.0 ~ 3.0 mg/L,氯和氨的投加比例在 1:1 ~ 3:1 之间时,均能灭活 50% 以上的剑水蚤.

2.2.2 腐殖酸配制水中的试验

以腐殖酸配制水为试验底物,模拟水中的有机物来源.考察高锰酸盐指数质量浓度分别为 2.5 mg/L, 5.0 mg/L, 7.5 mg/L 时,氯胺对剑水蚤的灭活情况.其中投加有效氯质量浓度为 3.00 mg/L,氨和氯投加时间间隔 30 s,试验时间为 30 min.试验结果见图 2.

由图 2 可见,相对于蒸馏水的试验结果,在腐殖酸配制水试验中剑水蚤灭活率明显下降,说明腐殖酸对氯胺灭活剑水蚤的效果有重要影响.这是因为向腐殖酸配制水中投加氯胺后,氯胺与水体中部分物质进行化学反应,消耗掉一部分氯胺,使得剑水蚤的灭活效果受到影响.

分析图 2 发现,高锰酸盐指数质量浓度每增加 2.5 mg/L,氯胺对剑水蚤的灭活率就会下降约 10%.而在同一高锰酸盐指数质量浓度下,根据灭活率的高低把氯和氨的投加比例分为两部分,即 1:1 ~ 4:1 和 5:1 ~ 6:1.在 1:1 ~ 4:1 氯氨投加比例内,氯胺对剑水蚤的灭活率集中在 50% ~ 70% 之间,波动不超过 20%.而当氯氨投加比例在 5:1 ~ 6:1 时,氯胺对剑水蚤的灭活率在 40% ~ 50% 之间,相差不到 10%.分析其原因,是氯和氨的不同投加比例导致氯胺物种的不同:当 pH 值在 6.0 以上时,氯氨比例在 1:1 ~ 5:1 范围内,氯胺中以一氯胺为最多,达到 75% 以上;氯氨比例在 5:1 ~ 7.6:1 之间,氯胺中以二氯胺居多.显然一氯胺有较好的灭蚤效果.

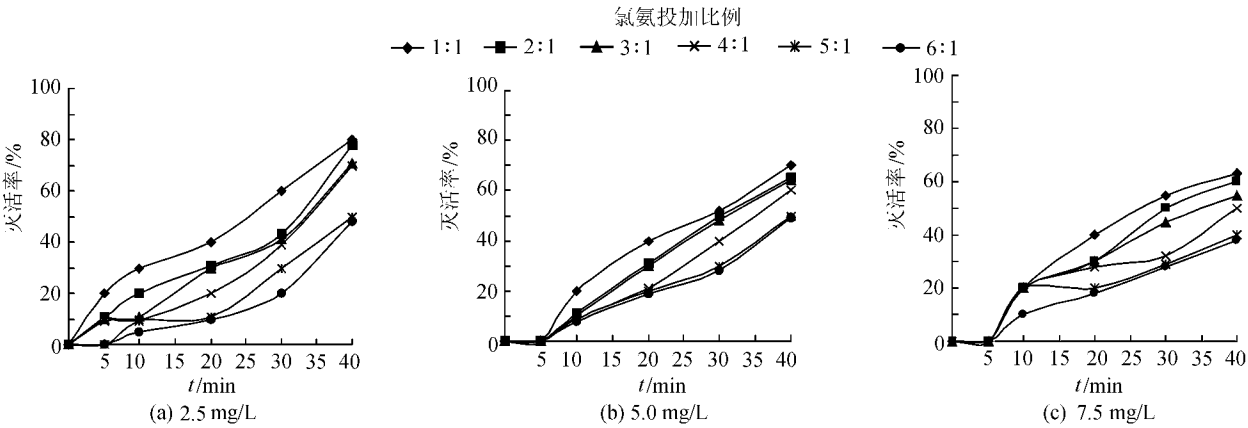


图 2 在高锰酸盐指数质量浓度为 2.5 mg/L 5.0 mg/L 7.5 mg/L 时的灭蚤效果
Fig.2 Effect of inactivation on Cyclops under COD_{Mn} concentration of 2.5 mg/L , 5.0 mg/L and 7.5 mg/L

2.3 氨氯投加时间间隔对灭活剑水蚤效果的影响

试验中发现投加NaOCl溶液和氨水的时间间隔 ,对氯胺灭活剑水蚤可能产生影响.现拟定时间间隔分别为 20 s ,40 s ,60 s ,80 s. 试验采取有效氯质量浓度为 3.0 mg/L ,氯和氨的投加比例为 3:1 ,pH 值为 7.0 ,蚤密度为 10 个/L ,以先氨后氯的投加方式进行. 每个时间间隔进行 3 次平行试验 ,取平均值 ,结果见图 3.

从图 3 可以看到 ,30 min 试验结束时灭活率均为 95% .可以说 ,试验以 30 min 为限 ,氨氯的投加时间间隔在 20 ~ 80 s 范围内 ,对氯胺灭活剑水蚤效果影响甚小.但如果反应时间较短 ,则时间间隔对氯胺灭活剑水蚤效果有明显影响 ,因此取较长时间间隔为好.

3 结 论

在氯胺灭活水中剑水蚤类浮游动物的试验研究中 ,通过正交试验和后续系列试验 ,得到以下结论 (a)氯胺对剑水蚤的灭活效果明显优于单纯的氯 ,同时在相同的投加量下 ,氯胺的安全性较好 ,是一种比氯更适于灭蚤的氧化剂. (b)有效氯的投加量、氯氨投加顺序、氯氨的投加比例对灭活剑水蚤的影响显著. (c) pH 值、剑水蚤密度、氨氯的投加时间间隔 3 个因素对灭活剑水蚤的影响不显著. (d)当有效氯质量浓度为 3.0 mg/L ,氯氨投加比例在 1:1 ~ 4:1 之间时 ,在蒸馏水的试验中氯胺对剑水蚤的灭活可达到 75% ~ 95%(试验时间 30 min) ,在腐殖酸配制水的试验中可达到 50% ~ 80%(试验时间 40 min).

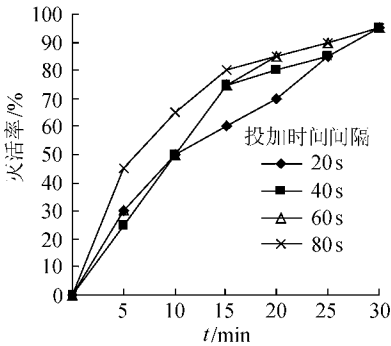


图 3 氨氯投加时间间隔对灭活剑水蚤效果的影响
Fig.3 Effect of time interval of adding of chlorine and ammonia

参考文献 :

[1] 林秋奇 ,胡韧 ,段舜山 ,等.广东省大中型供水水库营养现状及浮游生物的响应 [J].生态学报 , 2003 , 23 (6) : 1102—1108.
[2] 杨宇峰 ,黄祥飞.浮游动物生态研究的进展 [J].湖泊科学 , 2000 , 12 (1) : 81—89.
[3] YANG Yu-feng. Feeding of mesocyclops leuckarti on moina and diaphanosoma [J].动物学研究 , 1998 , 19 (1) : 31—37.
[4] 赵文 ,姜宏 ,何志辉.三北地区内陆盐水的浮游甲壳类 [J].大连水产学院学报 , 1996 , 11 (1) : 1—13.
[5] 李超伦 ,王克.植食性浮游桡足类摄食生态学研究进展 [J].生态学报 , 2002 , 22 (4) : 593—596.
[6] 崔福义 ,林涛 ,马放 ,等.水源水种水蚤类浮游动物的孳生与生态控制研究 [J].哈尔滨工业大学学报 , 2002 , 34 (3) : 399—403.
[7] 崔福义 ,林涛 ,刘冬梅 ,等.氧化剂对剑水蚤类浮游动物的灭活效能及影响 [J].哈尔滨工业大学学报 , 2004 , 36 (2) : 143—146.
[8] 王宝贞 ,王欣泽 ,李冰 ,等.优质饮用水的消毒方法 [J].哈尔滨工业大学学报 , 2002 , 34 (4) : 478—482.

Experimental research on chloramine inactivation of Cyclops of zooplankton in water

CUI Fu-yi¹, ZHANG Min¹, LIU Dong-mei¹, LIN Tao², XU Feng¹, WU Ya-qin¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China ;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract :Inactivation experiments on Cyclops of zooplankton were performed by selection of chloramine as an oxidating agent. At first, orthogonal experiments were performed to determine the main influential factors, and a notability analysis was made on them. Then, the inactivation effects of doses of effective chlorine and the proportion of chlorine and ammonia were observed respectively in distilled water and in the water with humic acid. The results indicate that chloramine is of notable inactivation effect on Cyclops. The inactivation effect of 75%—95% can be obtained under the effective chlorine concentration 3.00 mg/L and the proportion of 1:1—4:1 of chlorine and ammonia in distilled water experiments, and the inactivation effect can reach 50%—80% in humic acid experiments. Other factors, such as pH value(between 6.0 and 8.0), concentration of Cyclops and the interval of adding of ammonia and chlorine, are of little influence on inactivation.

Key words :Cyclops ; chloramine ; orthogonal experiment ; inactivation

《河海大学学报(自然科学版)》征订启事

《河海大学学报(自然科学版)》是以水资源开发、利用与保护为重点的综合性学术期刊,主要刊登本校在水资源、水文、地质、测量、水利工程、水电工程、水运工程、海洋及海岸工程、水工结构、工程力学、水力学及河流动力学、岩土工程、计算机科学、电力工程、电子技术及自动化工程、工业与民用建筑、管理工程、水利经济、环境工程、机械工程等学科方面的科研成果、学术论文、学术讨论、研究动态等学术性文章,可供上述有关专业的科技工作者及大专院校师生阅读和参考。

本刊创办于 1957 年,是我国中文核心期刊,在国内工程技术界和学术界有较大影响。刊载的文章中,有不少国家科技攻关(重点)项目和各种科学基金资助项目的研究成果,部分达到了国内领先和国际先进水平,为我国水利、水电、水运工程及其他有关工程建设的规划、设计、施工和管理提供了科学理论、方法和具体建议,发挥了较大的社会效益和经济效益,深受工程界和科技界赞许,并获得全国高校科技期刊优秀编辑出版质量奖,以及中国期刊方阵“双效期刊”、江苏省优秀期刊、全国水利系统优秀期刊称号。

本刊每逢单月出版,国内外公开发行。邮发代号 28-63,2006 年每本定价 12.00 元。欢迎广大读者在全国各地邮局订阅或直接与编辑部联系。联系地址:南京市西康路 1 号《河海大学学报(自然科学版)》编辑部,邮政编码 210098。