



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911158

中图分类号 X52

文献标识码 A

吴昊澜, 刘菲, 徐慧, 等. 铜绿微囊藻的胞外有机物对不同混凝剂除藻效果的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1201-1209.

WU Haolan, LIU Fei, XU Hui, et al. Effects of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on algal removal by different coagulants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1201-1209.

铜绿微囊藻的胞外有机物对不同混凝剂除藻效果的影响

吴昊澜^{1,2,3}, 刘菲¹, 徐慧^{2,3}, 焦茹媛^{2,3}, 王东升^{2,3}, 杨晓芳^{2,3,*}

1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 吴昊澜(1991—), 男, 博士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: wuhaolan08@126.com

*通信作者: 杨晓芳(1981—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: xfyang@rcees.ac.cn

摘 要 为了保证水厂在高藻条件下的安全清洁供水, 以分布较为广泛的铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)为研究对象, 采用 2 种铝系混凝剂 $AlCl_3$ 和聚合氯化铝(polyaluminum chloride, PACl)进行烧杯混凝实验, 考察混凝过程中铝形态对除藻的影响, 分析铜绿微囊藻的胞外有机物(extracellular organic matters, EOM)对藻去除的影响机制。结果表明: 在 PACl 浓度为 $0.04\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对藻细胞及浊度的去除率均为 90%, 而 $AlCl_3$ 摩尔浓度为 $0.08\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 藻细胞及浊度去除率才达到 90%; 在制备 PAC 时, 会水解产生大量中等聚合形态、性质稳定的 Al_b , 在弱酸性到弱碱性的范围(pH 为 6~8)内, Al_b 对藻细胞去除率均可达到 95% 以上; 而 $AlCl_3$ 只有在比较窄的 pH 范围内形成原位 Al_b , $AlCl_3$ 只能在较窄的 pH 范围内(pH 为 6~6.5)保持 95% 藻细胞去除率。与 $AlCl_3$ 相比, PACl 可去除更多表观分子质量为 200~300 Da 的胞外聚合物, 同时 PACl 混凝后得到的絮体密实度大于 $AlCl_3$ 。以上结果为研究铝系混凝剂强化去除藻的胞外有机物提供了参考。

关键词 混凝; 铜绿微囊藻; 胞外有机物; 铝形态

铜绿微囊藻是产生藻华的主要藻种之一, 高藻水会给自来水厂水质处理带来困难, 藻细胞在新陈代谢过程中会释放有机物至水体中, 其中包括臭味物质, 并在消毒工艺过程中产生消毒副产物^[1-2]。目前, 常用的除藻方法有生物去除法、化学去除法和物理去除法 3 种^[3]。物理法包括超滤膜法、气浮法和活性炭吸附法。超滤膜法对水中藻细胞和胞外聚合物(extracellular organic matters, EOM)有良好的去除效果, 但是藻及藻源有机物极易堵塞膜孔, 造成严重的膜污染。气浮法只适合高藻低浊度的水处理, 同时水厂须新建的构筑物及新增加的水泵增大了能耗, 使水厂处理成本增加。生物法处理采用能溶解藻的细菌破坏藻细胞壁, 但藻破裂死亡后会将细胞内有机物的释放, 消耗水体中溶解氧, 增加水体中总有机碳的浓度, 破坏水生生物的生态平衡^[4]。

与上述技术相比, 化学法特别是混凝沉淀法依旧是最好的除藻方法之一, 铝系混凝剂因其经

收稿日期: 2019-11-26; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07501-002, 2017ZX07108-002)

济高效成为目前水厂使用最广泛的混凝剂。CHRISTOPHER 等^[5]通过研究发现, 混凝前后钾离子浓度没有明显变化, 证明铝系混凝剂没有杀死藻细胞, 没有破坏藻细胞细胞壁结构。通过 Ferron 逐级络合比色法可将铝系絮凝剂的形态分成3种: 单体形态 Al_a 、中等聚和形态 Al_b 、胶体及固体形态 Al_c ^[6]。YAN 等^[7]认为这3种形态去除有机物 (nature organic matter, NOM) 的机理分别为络合、电中和、吸附。分子式为 $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 的 Al_{13} 带有很高的正电荷及很强的架桥能力, 是 Al_b 的主要活性成分。WANG 等^[8]和 ISHIFUJI 等^[9]发现, 低浓度的 EOM 能促进混凝, 高浓度的 EOM 却抑制混凝过程。虽然很多学者研究了不同混凝剂对藻细胞的去除效果, 但是混凝除藻过程中胞外聚合物对不同混凝剂混凝效果的影响研究并不充分, 对于哪种铝系混凝剂去除藻的 EOM 效果最优及作用机理也没有达成共识^[2-4]。

混凝剂的选取是除藻的关键因素之一, $AlCl_3$ 为传统铝盐絮凝剂, 其特点是制备工艺简单。PACl 的特点是除浊效果好、成本适中、污泥产量少。本研究对比了2种最常见的铝系混凝剂对藻细胞的去除效果, 分析了溶出有机物和形成絮体的特征, 讨论了胞外有机物在混凝过程中和铝形态的相互作用, 研究了 EOM 对混凝除藻的影响, 为水厂优化混凝处理富藻水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂均为国药集团生产优级纯试剂, 包括 $NaOH$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaHCO_3$ 以及 BG11 藻培养基。该培养基包括 $NaNO_3$ 、 K_2HPO_4 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $EDTANa_2$ 、 Na_2CO_3 、柠檬酸、柠檬酸铁铵、 H_3BO_3 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 Na_2MoO_4 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 。实验仪器包括 pH 计 (FE, METTLER TOLEDO, Switzerland), 浊度仪 (2100N, HACH, USA), 紫外/可见光分光光度计 (UH5300, HITACHI, Japan), 马尔文激光粒度分析仪 (3000, MALVERN, UK), 梅宇六联搅拌仪 (MY3000-6F, MEIYU, China), 高效排阻测定仪 (WATERS1525 液相色谱仪) 连接东曹凝胶色谱柱 (Shoko Corporation, Japan)。

1.2 藻种培养及水样配置

铜绿微囊藻 (蓝藻) 购于中国科学院武汉水生生物研究所, 藻种接种至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灭菌 15 min 的 BG11 培养基中, 并放入人工培养箱, 人工培养箱的设置参数为: 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 光照强度 $2\ 000\text{ lx}$, 光暗比 12 h:12 h^[10]。

藻细胞的密度与悬浮藻液在 680 nm 处的吸光度具有良好的线性关系, 因此, 本研究以含藻水在 680 nm 的吸光度值作为藻细胞密度的度量标准。在实验中, 将处于初始稳定期的铜绿微囊藻溶液用去离子水稀释至 680 nm 处, 吸光度值为 0.3, 加入 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 和 $4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 以提供离子强度和碱度。

1.3 实验和分析方法

本实验采用 $AlCl_3$ 和 PACl 2 种混凝剂, PACl 采用慢速滴碱法^[11]制备。采用 Al-Ferron 逐时络合比色法测定铝形态: 反应时间 $<1\text{ min}$ 的形态为单体态 Al_a , 反应时间为 $1\sim120\text{ min}$ 的形态为 Al_b , 不反应的形态为 Al_c 。实验所用混凝剂的 Ferron 表征结果见表 1。可以看出, $AlCl_3$ 主要以 Al_a 为主 (92.53%), PACl 以 Al_b 为主 (79.18%)。

使用六联搅拌机进行实验, 加入混凝剂后, 进行 0.5 min 的 $250\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌, 促进混凝剂的均匀分散, $40\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 10 min , 促进絮体形成, 沉淀 30 min 后, 取液面下 2 cm 的样品进行 OD680 及浊度检测。

表 1 2 种混凝剂铝形态的分布
Table 1 Al species distribution of two coagulants %

混凝剂种类	Al_a	Al_b	Al_c
$AlCl_3$	92.53	3.92	3.55
PACl	11.47	76.18	12.35

三维荧光主要用于描绘水中有机物的特征。本实验使用 F-7000 三维荧光分析 (Hitachi, Japan), 采用氙灯, 设置发射波长 (Em) 为 220~550 nm, 设置激发波长 (Ex) 为 200~400 nm。用高效体积排阻色谱仪 (HPSEC) 测定混凝前后溶液中有机物的表观分子质量。HPSEC 应用的是 Waters 的液相分析系统, 主要包括 Waters 2487 双波长检测器和 Waters1525 双泵系统。选用凝胶色谱柱 (Shoko Corporation, Japan) 对样品进行分离。配置含有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液及 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的流动相, 流动相用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 在使用前, 超声 15 min, 排出流动相中的微气泡。样品测定前, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。测试时, 流动相流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积为 $200 \mu\text{L}$, 在紫外波长 254 nm 处检测样品。

采用马尔文激光粒度仪对混凝过程中形成的絮体进行连续监测^[12]。投加混凝剂后, 用蠕动泵将溶液引入样品池, 以光散色确定絮体生长的平均粒径^[13] (用 D_{50} 表示)。投加混凝剂慢速搅拌约 10 min 后, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 5 min, 模拟絮体与水厂构筑物的碰撞过程。为了描述絮体的强度及再生长能力, 可使用强度因子和恢复因子 2 个指标, 絮凝过程中的强度因子 (R_s) 和恢复因子 (R_f) 计算方法^[14] 见式 (1) 和式 (2)。

$$R_s = \frac{d_2}{d_1} \times 100 \quad (1)$$

$$R_f = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} \times 100 \quad (2)$$

式中: d_1 为慢速搅拌时的絮体平均粒径, μm ; d_2 为絮体破碎时的平均粒径, μm ; d_3 为再重组絮体的平均粒径。

将混凝后絮体进行 24 h 冷冻干燥, 将少量絮体粘贴至样品盘导电胶表面上, 然后对样品进行喷金, 采用日立 SU8020 扫描电子显微镜对其表面形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同混凝剂的除藻效果

投加不同摩尔浓度混凝剂, 考察单体铝和聚合铝 2 种混凝剂对藻细胞以及浊度的去除率。由图 1 可以看出, 对于这 2 种铝盐混凝剂, 浊度去除率和藻细胞的去除率都随着混凝剂摩尔浓度的增加而增加, 但是相同投加量下 PAC 对藻的去除效果优于 AlCl_3 。在摩尔浓度为 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 投加 PAC 对藻细胞的去除率能达到 93%, 而投加 AlCl_3 的藻细胞去除率只有 9%; 投加 PAC 和 AlCl_3 对浊度去除率分别为 91% 和 4%。这是因为 PAC 中存在大量高电量且稳定的多核预水解产物 (Al_6), 和水中带负电的 dEOM 及藻细胞。含有较低正电荷的 AlCl_3 只有不断增大投加量, 才达到

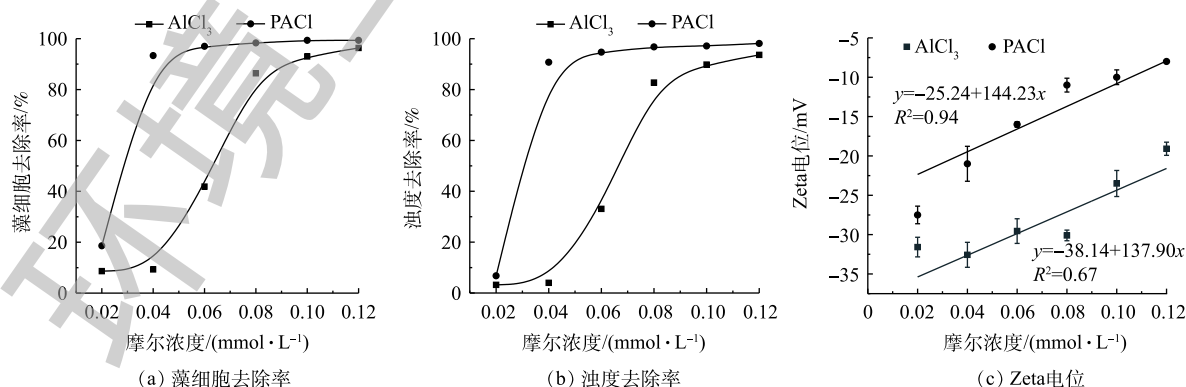


图 1 混凝参数随投加量增加的变化

Fig. 1 Changes of coagulation parameters with the increase of dosage

与高聚合态混凝剂 PACI 相同的混凝效果, 因此, AlCl_3 在摩尔浓度为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才能达到 85% 的藻细胞去除率^[15]。由图 1(c) 可知, PACI 和 AlCl_3 的 Zeta 电位均随着投加量的升高而增大, 这是因为投加带正电的混凝剂压缩了胶体的双电层。将 Zeta 电位和混凝剂投加量线性拟合, PAC 的 R^2 为 0.94, 可以看出, Zeta 电位随 PAC 投加量成正比增加, 因此, PAC 中的 Al_6 电中和藻表面负电荷是混凝除藻的主要机理。而 AlCl_3 的 R^2 为 0.67, 说明在较低混凝投加量下 (0.02 、 0.04 、 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为电中和, 随着投加量的增加, 氯化铝的架桥网捕作用得以有效发挥^[16-17]。

2.2 pH 对混凝的影响

pH 是水化学的一个很重要的指标, 为了考察 pH 对混凝的影响, 调节水样的 pH 为 6.0、6.5、7、7.5、8、8.5。2 种混凝剂的投加量为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 藻细胞去除率为 80% 以上。由图 2 可知, 在弱酸性及中性条件下, AlCl_3 和 PACI 都有着较高的藻细胞去除率。在 pH 为 6 时, AlCl_3 对藻细胞的去除率为 95%, PACI 对藻细胞的去除率甚至达到了 98%, 这与本研究的结果一致。CLASEN 等^[18]研究表明, 铝系混凝剂的最佳 pH 为 6~6.5。随着 pH 的升高, 2 种混凝剂对藻细胞的去除率均降低, 但是 AlCl_3 下降更为显著。pH 从 6.5 上升至 7 时, AlCl_3 对藻细胞的去除率从 95% 下降至 68%; 当 pH 为 7 时, 水溶液中主要存在的是单体态的铝, 此时对藻细胞的去除率低于酸性条件下的去除率。对于 PACI, pH 从 6 上升至 7.5 时, 藻细胞去除率一直保持在 95% 左右; pH 上升至 8.5, 藻细胞去除率降至 85%。这是因为 PACI 中预水解生成的 Al_6 为 Al_{13} 聚体, 化学性质较为稳定, 受 pH 的影响较小^[19]。如图 2 所示, 在混凝时, 相同 pH 下 PAC 的 Zeta 电位高于 AlCl_3 , 这说明 AlCl_3 体系更稳定, 絮体沉降性低于 PAC。

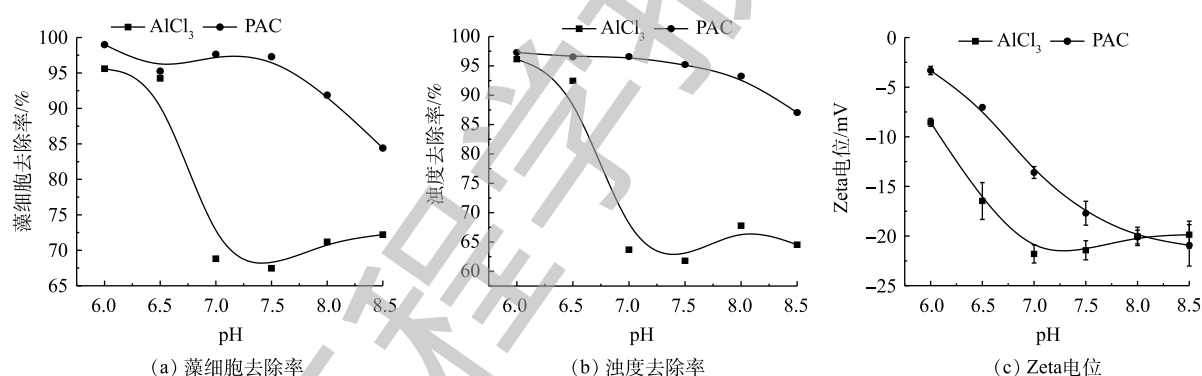


图 2 pH 对混凝效果的影响
Fig. 2 Effect of pH on coagulation

2.3 混凝后系统中的有机物分析

为研究混凝过程中胞外有机物的去除情况, 取混凝剂摩尔浓度为 0.04 、 0.08 、 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉后水, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后进行 EEM 测试, 结果见图 3。可以看出, 藻混凝前后都有 T、B 和 C 3 个峰, 分别代表微生物代谢产物、富里酸和腐殖酸^[20]。有研究^[8]表明, 芳香类蛋白质的降解会导致发射及激发波长的蓝移。而图 3 中的 2 种混凝剂荧光图的特征峰位置均没有发生变化, 只是强度发生了变化, 这说明 AlCl_3 及 PACI 在混凝过程中仅导致了蛋白质的聚集沉淀。

为了进一步分析三维荧光图中各组分随摩尔浓度的变化, 选出 T、B 和 C 3 个峰强最大值 (见图 4)。首先, AlCl_3 和 PACI 在本实验的摩尔浓度下对腐殖酸基本无去除效果。与原水对比, $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 摩尔浓度下的 T、B 和 C 3 个峰值未发生明显变化, 这说明 Al_6 在此摩尔浓度下对 EOM 的 3 种组分几乎无去除。当 AlCl_3 摩尔浓度上升到 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 腐殖酸没有去除效果, 微生物代谢产物的荧光强度从 306 降低到 237, 去除率为 22%。当 AlCl_3 的摩尔浓度上升至 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 富

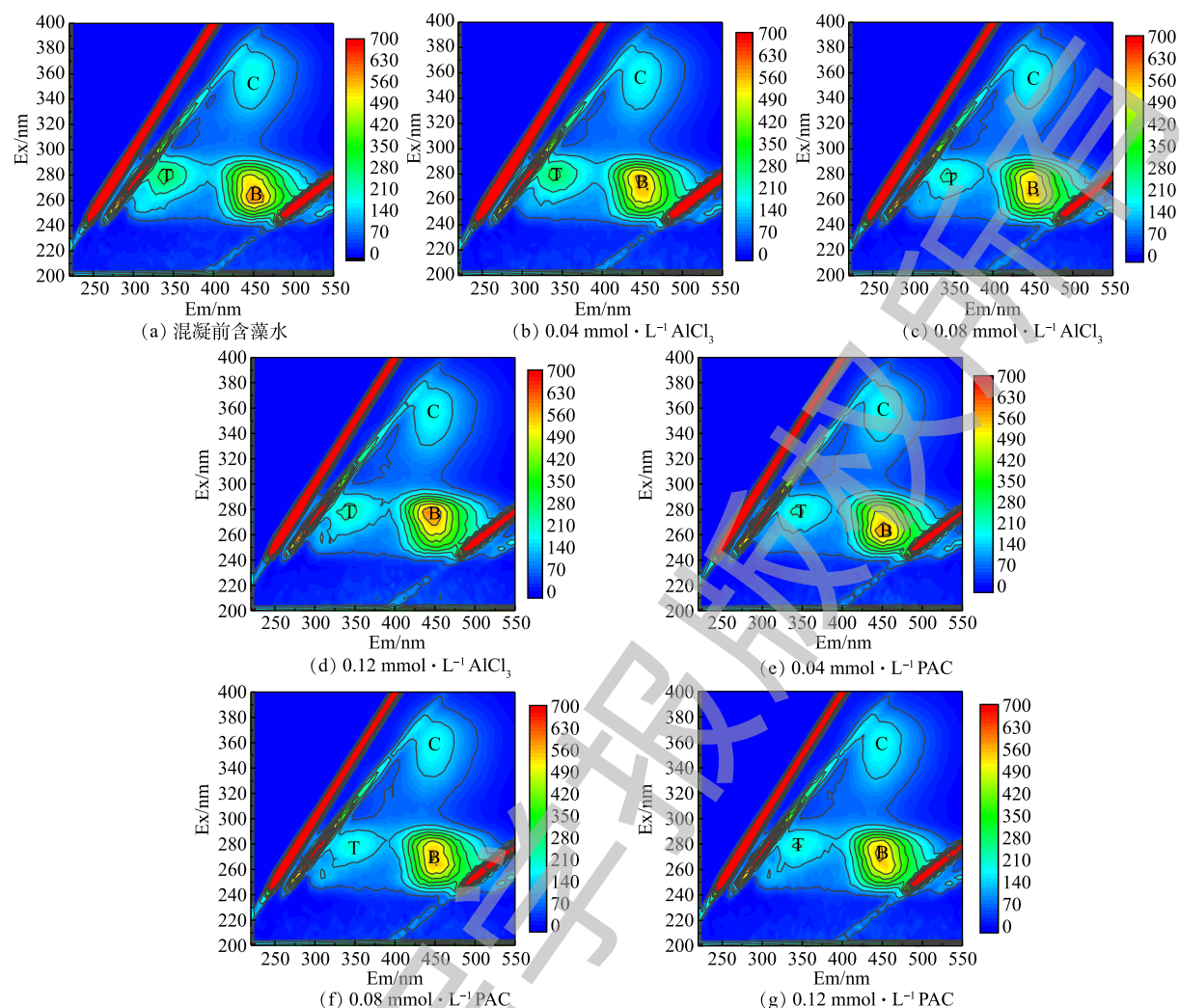


图3 藻配水及混凝后上清液荧光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of synthetic water with algae cell and supernatant after coagulation

里酸开始去除, 峰强从 611 下降至 575, 去除率为 5.8%。当 PACl 为 0.04、0.08、0.12 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 个摩尔浓度下 3 种胞外有机物的去除率接近, 当 PACl 浓度为 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对微生物代谢产物的去除率为 30.3% 左右, PACl 对微生物代谢产物的去除率比 AlCl_3 高 7.7%。

为进一步分析 2 种铝形态混凝对溶液体系中藻胞外有机物的影响, 采用高效液相排阻色谱分析了藻配水、PACl 和 AlCl_3 摩尔浓度为 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 沉后水有机物的表观分子质量分布情况, 结果见图 5。可以看出, 在表观分子质量为 200~300 Da 处有 1 个强峰, 表观分子质量为 400~500 Da 处有 1 个次强峰, 在分子质量为 20 000 Da 处有 1 个小峰。2 种混凝剂混凝静置后, 表观分子质量为 400~500 Da 和 20 000 Da 这 2 个峰几乎消失, 这说明 AlCl_3 和 PACl 都能沉降表观分子质量为 400~500 Da 和 20 000 Da 的有机物, 这符合马敏等^[21]的研究结果, 表观分子质量较大或芳香度较高的胞外聚合物在铝盐混凝中可被优先去除。结合三维荧光分析可知, 这 2 个峰可能为憎水性的蛋白质或多糖。但是对于 200~300 Da 处的最强峰, PACl 对其的去除率明显高于 AlCl_3 , 这和三维荧光得出的结论相符。结合图 1 可以看出, 在摩尔浓度为 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PACl 比 AlCl_3 多去除了表观分子质量为 200~300 Da 的胞外有机物, 造成 PACl 对藻细胞的去除率比 AlCl_3 的高 10%。

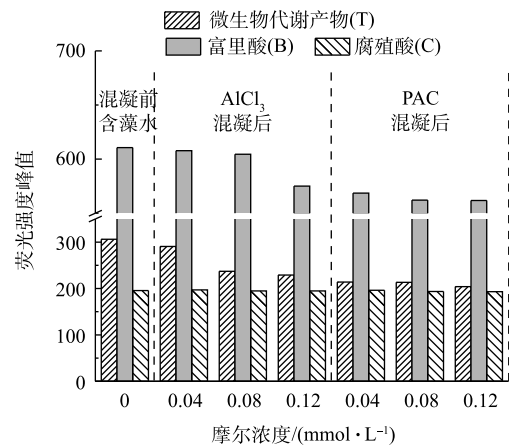


图 4 不同铝混凝剂摩尔浓度下三维荧光最强峰值对比

Fig. 4 Comparison of the strongest peak value of 3D fluorescence spectra under different dosages of Al coagulants

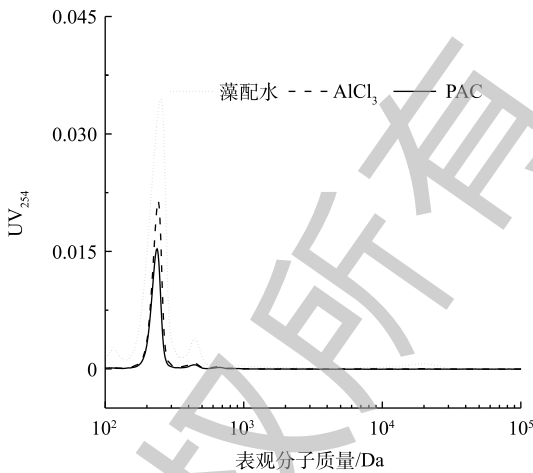


图 5 当摩尔浓度为 0.08 mmol · L⁻¹ 时沉后水的表观分子质量分布

Fig. 5 Apparent molecular weight distribution of supernatant after coagulation at 0.08 mmol · L⁻¹ dosage and sedimentation

2.4 絮体特征

当摩尔浓度为 0.08 mmol · L⁻¹ 时，用马尔文激光粒度仪监测投加不同混凝剂生成絮体的特征，结果见图 6。可以看出，待絮体粒径达到稳定时，投加 AlCl₃ 的藻配水中絮体的平均粒径可增加至 800 μm，投加 PACl 的藻配水中絮体的平均粒径可增加至 1 000 μm。但到了破碎期，2 种混凝剂投加下形成的絮体表现出不同的强度。在剪切力的作用下，投加 AlCl₃ 生成的絮体迅速破裂至 200 μm，而投加 PACl 形成的絮体粒径能保持在 9 000 μm 左右。这从表 2 中的强度因子可以证明，强度因子越大，絮体结构越紧密结实，PACl 的强度因子 86.28% 远大于 AlCl₃ 的强度因子 31.82%。分形维数^[22-24]是用来确定絮体形态及强度的一个常用指标，分型维数为 3 时表示该颗粒为球形，PACl 絮体的分形维数为 2.17，大于 AlCl₃ 絮体的分形维数 1.76，这也能证明 PACl 产生的絮体更密实。在絮体再生长期，投加 PACl 的絮体经过碰撞再链接，又能生长至 1 000 μm，而投加 AlCl₃ 的絮体再生长后只能达到 400 μm，为生长期的一半。这也可从表 2 得到验证，PACl 的恢复因子 49.52% 大于 AlCl₃ 的 29.6%。

为了直观地观察絮体的形貌，采用扫描电子显微镜观察摩尔浓度为 0.08 mmol · L⁻¹ PACl 和 AlCl₃ 冷冻干燥后的絮体，见图 7。

由图 7(a) 可以看出，绝大多数藻细胞相互紧贴，主要是由于 Al₃ 中和了藻细胞表面的负电荷，这些抱团的藻细胞聚集体再通过片状 Al(OH)₃ 卷扫网捕形成更大的絮体。由图 7(b) 可以看出，藻细胞和片状 Al(OH)₃ 近似均匀混

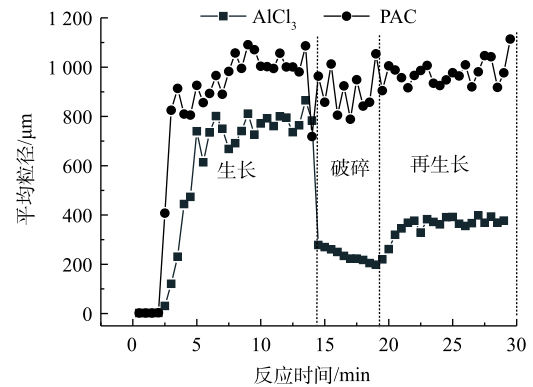
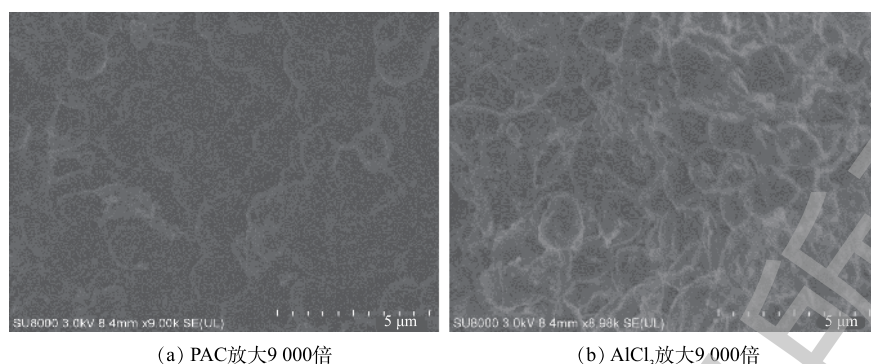


图 6 铜绿微囊藻在不同混凝剂作用下形成的絮体粒径的变化

Fig. 6 Floc size change during *Microcystis aeruginosa* coagulation by different coagulants

表 2 混凝后絮体的强度因子、恢复因子与分形维数
Table 2 Strength factor, recovery factor and fractal dimensions of flocs formed after coagulation

混凝剂	强度因子/%	恢复因子/%	分形维数
AlCl ₃	31.82	29.60	1.76
PACl	86.28	49.52	2.17



(a) PAC放大9 000倍

(b) AlCl_3 放大9 000倍

图7 混凝后的藻絮体形态

Fig. 7 SEM images of algae cell flocs after coagulation

合，因此可以确定主要混凝机理为卷扫网捕。可以看出，PAC絮体的密集性高于 AlCl_3 的密集性，这与PAC絮体分形维数大于 AlCl_3 的结论相吻合。

3 结论

1) 在常规混凝条件下，PAC比 AlCl_3 具有更好的藻细胞和藻源有机物去除率。当投加量为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，对藻的去除率分别为96%和82%。

2) 当pH为6~8时，PAC均可保持95%以上的藻细胞去除率， AlCl_3 只能在pH为6~6.5狭小的范围内保持相同的去除率。

3) 三维荧光结果表明，最佳投加量为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，PAC可去除30.3%的微生物代谢产物， AlCl_3 去除22.6%的微生物代谢产物。PAC中含有的 Al_6 对提高微生物代谢产物和富里酸的去除发挥了重要作用。

4) 在摩尔浓度为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，PAC比 AlCl_3 多去除了分子量为200~300 Da的胞外有机物。PAC的强度因子和恢复因子均大于 AlCl_3 ，且絮体的分形维数2.17大于 AlCl_3 的1.76，因此，PAC形成絮体的密实程度大于 AlCl_3 的絮体。

参考文献

- [1] 吴昊澜, 杨晓芳, 沈敏丽, 等. 钙离子对混凝去除水体中铜绿微囊藻的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 839-847.
- [2] GENG C X, CAO N, XU W, et al. Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12642-12648.
- [3] 何晓梅, 古宇力. 给水厂中处理高藻水常用的方法[J]. *能源与环境*, 2016(4): 84-85.
- [4] 张利. 水处理过程中常见的混凝除藻方法综述[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(4): 69-72.
- [5] CHRISTOPHER W K C, DRIKAS M, HOUSE J, et al. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*[J]. *Water Research*, 1999, 33(15): 3253-3262.
- [6] 汤鸿霄. 无极高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- [7] YAN M Q, WANG D S, NIA J, et al. Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3361-3370.

- [8] WANG L, LIANG W, YU J, et al. Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5771-5777.
- [9] ISHIFUJI S, SATO Y, IMAE H, et al. Identification of coagulation inhibitor proteins from *Microcystis aeruginosa*[J]. Journal of Japan Society on Water Environment, 2010, 33(6): 73-79.
- [10] 张大为, 徐慧, 王希. 藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3281-3289.
- [11] YAN M, WANG D, QU J, et al. Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Al_3 , Al_4 , and Al_5) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316(2): 482-489.
- [12] 焦茹媛. 水质特征对铝盐混凝剂混凝过程的影响-残余铝生成及沉后水过滤特性[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [13] 唐立朋, 魏群山, 刘亚男. 对位芳纶纤维对印染废水中染料的吸附行为研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(6): 28-33.
- [14] JARVIS P, JEFFERSON B, PARSONS S A. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2307-2314.
- [15] YAN M Q, WANG D S, QU J H, et al. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization[J]. Water Research, 2008, 42(8/9): 2278-2286.
- [16] SHI B, LI G, WANG D, et al. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1): 567-574.
- [17] SU Z Y, LIU T, YU W Z, et al. Coagulation of surface water: Observations on the significance of biopolymers[J]. Water Research, 2017, 126(2): 144-152.
- [18] CLASEN J, MISCHKE U, DRIKAS M, et al. An improved method for detecting electrophoretic mobility of algae during the destabilisation process of flocculation: Flocculant demand of different species and the impact of DOC[J]. Journal of Water Supply Research and Technology, 2000, 49(2): 89-101.
- [19] WANG D S, SUN W, XU Y, et al. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACI[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 243(1/2/3): 1-10.
- [20] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence Excitation-Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [21] 马敏, 刘锐平, 刘会娟. 预氯化对铝盐混凝铜绿微囊藻过程中溶解性有机物和残余铝的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 5(1): 73-78.
- [22] FICEK D, DERA J, WOZNIAK B. UV absorption reveals mycosporine-like amino acids (MAAs) in Tatra mountain lake phytoplankton[J]. Oceanologia, 2013, 55(3): 599-609.
- [23] XU H, ZHANG D W, XU Z Z, et al. Study on the effects of organic matter characteristics on the residual aluminum and flocs

in coagulation processes[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63(5): 307-317.

[24] 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤. 分形理论及其研究方法[J]. 环境科学学报, 2001, 24(1): 10-16.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Effects of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on algal removal by different coagulants

WU Haolan^{1,2,3}, LIU Fei¹, XU Hui^{2,3}, JIAO Ruyuan^{2,3}, WANG Dongsheng^{2,3}, YANG Xiaofang^{2,3,*}

1. Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environmental, School of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research for Eco-Environmental Sciences, China Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: xfyang@rcees.ac.cn

Abstract In order to guarantee the safety of tap water under high algae level conditions, the widespread *Microcystis aeruginosa* was taken as targeted object in this study. Two kinds of coagulants (AlCl_3 and polyaluminum chloride) were used to evaluate the effects of Al species on algae removal through jar test, and identify the effect mechanism of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on algal removal. The results showed that at PACl dosage of $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rates of both algae and turbidity reached 90%, while at AlCl_3 dosage of $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal rates of both algae and turbidity reached 90%. During the preparation of PACl, large amount of intermediate polymer species (Al_b) with high stability were produced through hydrolysis, which could achieve 95% algae removal within the weak acid and alkaline pH range of 6 to 8. However, Al_b could only be in situ formed after AlCl_3 dosing into water for hydrolysis within a narrow pH range of 6 to 6.5 and maintain 95% algae removal within it. Compared with AlCl_3 , PACl could remove more extracellular polymers with apparent molecular mass of 200~300 Da, and the formed flocs through PACl coagulation were more dense than through AlCl_3 coagulation. The research results provide reference for study the enhanced removal of algal extracellular organic matters by aluminum coagulants.

Keywords coagulation; *Microcystis aeruginosa*; extracellular organic matters; Al species