



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202308012

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

岳佳妮, 肖峰, 李一鸣. 不同有机物对含藻水体混凝效果和絮体特性的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3333-3341. [YUE Jiani, XIAO Feng, LI Yiming. Effects of different organic substances on the coagulation effect and floc properties of water containing algae[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3333-3341.]

不同有机物对含藻水体混凝效果和絮体特性的影响

岳佳妮^{1,✉}, 肖峰², 李一鸣²

1. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110167; 2. 华北电力大学, 北京 102206

摘要 为了解不同有机物对含藻水体混凝过程的影响, 以含铜绿微囊藻水体作为实验对象, 考察牛血清蛋白(BSA)和腐殖酸(HA)2种有机物及其质量浓度对含藻水体浊度、藻类有机物的去除效果以及絮体形成、破碎、再絮凝的影响。结果表明, 少量的BSA对混凝反应起促进作用, 当BSA的投加量超过 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 转为抑制作用, 因为投加量升高时, BSA抢占混凝剂活性位点, 抑制混凝反应。HA不利于混凝反应的进行, 因为HA中的官能团优先与混凝剂结合, 从而导致混凝效果变差。提高混凝药剂投加量可缓解有机物质量浓度增加对混凝效果的影响。当BSA投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PACl投加量为 $0.06\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 能达到出水浊度小于1 NTU, 藻细胞去除率大于90%的混凝效果, HA添加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PACl投加量为 $0.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 也能达到相同的混凝效果。混凝更容易去除分子质量较大的BSA和HA, 而对小分子亲水性有机物的去除效果较差, 如藻类有机物或HA中小分子有机物。少量的BSA和HA增加了混凝絮体的生成速率和初始粒径。本研究结果可为天然水体混凝除藻工艺优化运行提供参考。

关键词 水源水质; 有机物; 混凝; 铜绿微囊藻; 絮体特性

近年来, 不少湖泊、水库水体都存在不同程度的富营养化现象。富营养化水体爆发“水华”现象带来的藻类大量繁殖使水质恶化, 严重威胁着饮用水水质的安全和人类的健康^[1]。铜绿微囊藻(*microcystis aeruginosa*)作为最常见的蓝藻之一, 是我国富营养化水体中最具生长优势的藻种^[2]。由于藻类具有密度小、电动电位低等特点, 可以稳定存在于水中, 去除藻类难度较大, 严重影响了水处理的效率^[3]。目前藻类去除方法主要包括物理法、化学法和生物法3类, 混凝是最为常见的化学除藻方法之一。

原水水质是影响混凝效率的主要因素之一。原水中包含的天然有机物(natural organic matter, NOM)主要由2部分构成, 一类是腐殖质包括腐殖酸、富里酸等, 大约占水中溶解性有机物50%以上, 其中腐殖酸占腐殖质总量的50%~80%; 另一类是非腐殖质, 如蛋白质、糖类、木质素等, 大概占有机质总量的20%~40%^[4]。NOM的质量浓度和化学组成会影响混凝效率和混凝后絮体形态^[5]。腐殖酸和蛋白质常被当作典型NOM物质来进行研究^[6]。在含藻水体中, 水中NOM会与藻类有机物抢夺混凝剂, 从而影响混凝效果及絮体的形成。KIM等^[7]和CHOW等^[8]研究发现混凝工艺中, 疏水性的有机物较亲水性有机物更易被去除。MATILAINEN等^[9]研究发现铁盐或铝铁混合盐能去除95%的大分子有机物, 而仅有10%的相对分子质量小于1 kDa的小分子有机物能被去除。雷青等^[10]研究发现腐殖酸较富里酸更容易被混凝药剂去除, 水中腐殖酸和富里酸质量浓度较大时会影响水中藻细胞的去除。刘艳静^[11]探究了腐殖酸和牛血清蛋白对混凝效果和出水余铝的影响。苏航等^[12]探究了水中有机物对混凝的影响及无机絮凝剂的使用。但目前较少有文献研究NOM存在时对藻类混凝效果的影响。

以含铜绿微囊藻的水体作为研究对象, 以牛血清蛋白(BSA)和腐殖酸(HA)为NOM的代表物, 通过改变BSA与HA的投加量来调节水中有机物质量浓度, 探究了有机物种类和质量浓度对含藻水体混凝效果的

收稿日期: 2023-08-04; 录用日期: 2023-08-22

第一作者: 岳佳妮(1983—), 女, 硕士, 工程师, amnita1314@hotmail.com; ✉通信作者

影响,结合水体有机物去除和絮体形成特征进一步分析影响机理。并探究不同水质下较优混凝药剂投加量,以期含不同有机物源水或源水有机物含量波动状况下混凝除藻工艺提供参考依据,优化混凝工况,保证出水水质。

1 材料与研究方法

1.1 实验材料与试剂

铜绿微囊藻藻源购自中科院武汉水生生物研究所,取 50 mL 藻种接种至 120 °C 灭菌 120 min 后的常温 BG11 培养基中,并放入光照培养箱进行培养,配养条件设置为 (25±1) °C、昼夜时间比为 12 h:12 h。取稳定期的藻类进行实验。

本实验采用慢速滴碱法^[13]制备的 PACl 作为混凝剂。实验中应用的氯化铝 (AlCl₃)、氢氧化钠 (NaOH)、牛血清蛋白 (BSA) 及腐殖酸 (HA) 试剂均为分析纯。

1.2 试验水样配制

1) 含藻水体的配制。为模拟藻类水华发生时水体中的藻类密度和质量浓度,以 680 nm 处的吸光度作为参考值,控制混凝水体中藻类吸光度为 0.06。此时藻类的密度约为 2.83×10⁶ 细胞数·mL⁻¹,接近藻类水华的临界点密度 2.5×10⁶ 细胞数·mL⁻¹。通过添加 5 mmol·L⁻¹ 的碳酸氢钠和硝酸钠来调节水体中的离子强度,使用氢氧化钠和盐酸调节水样 pH=7。

2) 牛血清蛋白溶液配制。取 1.0 g 的牛血清蛋白粉末,溶于 500 mL 超纯水中,连续搅拌 5 h 后,使用 0.45 μm 滤膜过滤,并在 TOC 标定之后,贮存于 4 °C 的冰箱中保存,以备后用。

3) 腐殖酸溶液配制。取 1.0 g 干燥腐殖酸固体碾磨的微细粉末,将其加入 0.5 或 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,连续搅拌 5 h 至完全溶解,将其 pH 调节至 12,用 0.45 μm 膜过滤,储存于 500 mL 玻璃瓶中,并在 TOC 标定之后,避光储存于 4 °C 冰箱。

1.3 实验方法

1) 混凝实验:使用混凝搅拌机 (MY3000-6F, 武汉梅宇仪器有限公司) 进行实验,加入 PACl 混凝剂后以快速搅拌 (200 r·min⁻¹, 30 s) 处理促进混凝剂分散,再以慢速搅拌 (40 r·min⁻¹, 10 min) 处理促进絮体形成,最后静置 30 min,取液面下 1.5 cm 处的样品,进行浊度和藻类吸光度检测。

2) 有机物质量浓度对藻类去除的影响实验:制备好的 BSA、HA 用 TOC 进行标定,对含藻水体分别投加 1、3 和 5 mg·L⁻¹ (以 DOC 计算) 的有机物,对配置好的水体进行混凝实验,反应条件同混凝实验一致,其中 PAC 投加量选取混凝实验中各有机物质量浓度最大水体的最优混凝药剂投加量,取液面下 1.5 cm 处的样品,进行三维荧光检测。

3) 絮体破碎与恢复实验:本实验反应条件同混凝实验一致,在混凝实验慢搅 10 min 后,进行快速搅拌 (200 r·min⁻¹, 5 min) 的破碎,破碎后再进行慢速搅拌 (40 r·min⁻¹, 10 min) 对絮体进行恢复。上述实验过程中,利用马尔文粒度仪来测定混凝过程中絮体的粒径变化,以 D_{50} 代表絮体平均粒径,通过絮体粒径变化来考察其的密实程度。并在混凝实验结束后对已经形成的絮体进行破碎再絮凝试验,通过强度因子 S_f 和恢复因子 R_f 来考察絮体的恢复能力,见式 (1) 和式 (2)。

$$S_f = \frac{d_2}{d_1} \quad (1)$$

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

式中: d_1 示混凝过程中絮体平均粒径, μm; d_2 表示絮体破碎后的平均粒径, μm; d_3 表示破碎再絮凝之后絮体的平均粒径, μm。

1.4 分析方法

三维荧光光谱通过荧光强度来揭示水中有机污染物的种类及其质量浓度^[14]。本实验通过荧光分光光度计 (F-7 000, 日立),以氙灯为激发光源,设置发射波长 $\text{Em}=220\sim 550$ nm,激发波长 $\text{Ex}=200\sim 400$ nm,扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹ 检测水样中的有机物。高效体积排阻色谱 (HPSEC) 主要测定水体中有机物的分子质量分布。本实验通过高效体积液相色谱 (Waters 1525, 上海驭铭实业有限公司),以 5 mol·L⁻¹ 磷酸盐 (pH 6.8)

和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 为流动相, 采用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤和 30 min 超声脱气, 设置进样量和进样速率分别为 $600 \mu\text{L}$ 和 $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 检测水体中有机物分子质量分布。

采用浊度仪 (2100N, 美国哈希) 测定水体浊度; 采用紫外分光光度计 (U-2910, 日立), 根据 OD680 nm 处的吸光度来检测藻细胞的去除率。其去除率见式 (3)。

$$R = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为藻细胞去除率, %; A_1 代表混凝处理前藻类在 680 nm 处的吸光度; A_2 代表混凝处理后藻类在 680 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 有机物质量浓度对浊度和藻类去除的影响

为探究有机物种类、质量浓度对含藻水体混凝效果及混凝药剂投加量的影响, 分别考察含藻水在 BSA 和 HA 质量浓度为 $0\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PACl 投加量为 $0.02\sim 0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下浊度和藻细胞去除效果, 结果如图 1 所示。

从图 1(a) 与图 1(b) 可以看出, BAS 质量浓度较低时含藻水体混凝去除浊度及藻细胞效果更好。未投加 BSA 的含藻水体在 PACl 投加量为 $0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可以达到出水浊度小于 1 NTU、藻细胞去除率达到 90% 上的混凝效果。当 BSA 添加量为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 仅需投加 $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PACl 就能达到相同的混凝效果。投加 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 有利于混凝反应的进行, 因为与未添加 BSA 的含藻水体达到相同混凝效果时, 可节约 50% 的混凝药剂投加量。这可能是因为 BSA 作为大分子有机物, 可以通过提高絮体初始形成速率, 进而增强混凝的吸附架桥和网捕卷扫作用^[15], 因此少量的 BSA 对混凝有促进作用。在此混凝剂投加量下, 随着水中 BSA 质量浓度的增加, 混凝效果逐渐降低。BSA 的添加量超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含藻水无法达到出

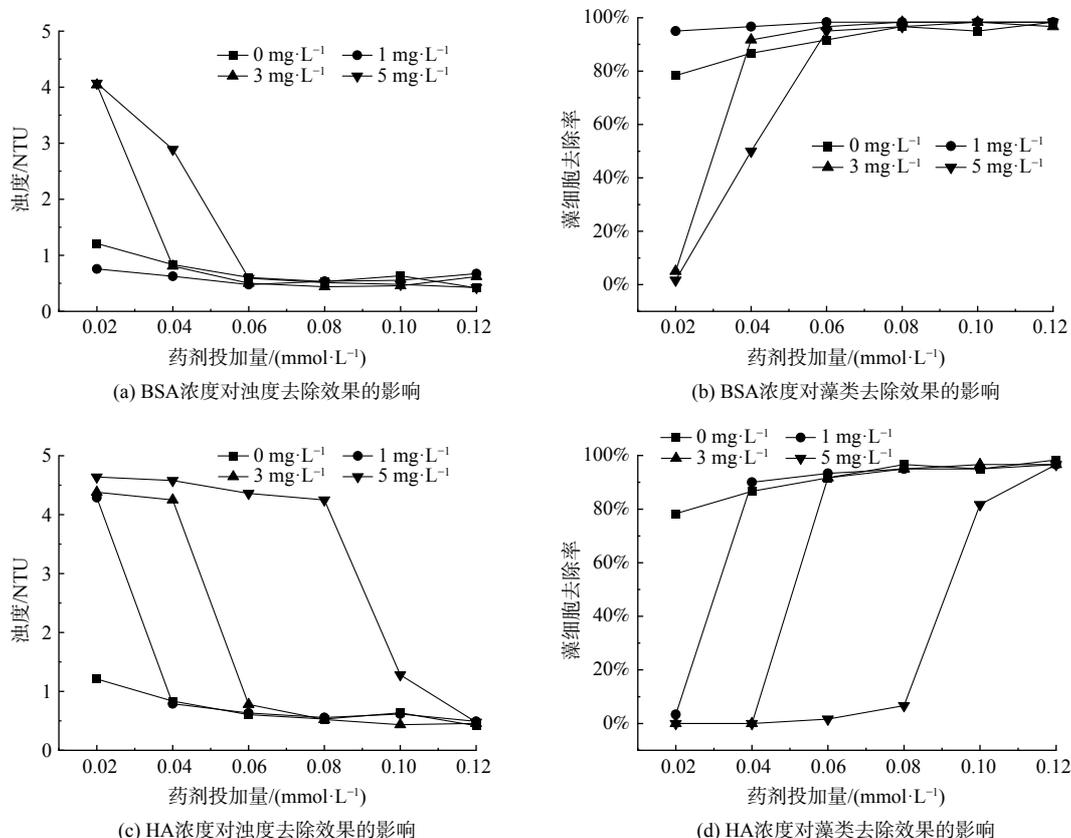


图 1 不同有机物质量浓度对混凝效果的影响

Fig. 1 Effect of different organic matter mass concentrations on coagulation effect

水浊度小于 1 NTU、藻细胞去除率达到 90% 上的混凝效果。提高混凝药剂投加量可有效缓解有机物质量浓度增加对混凝效果的影响。BSA 添加量增加至 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 当混凝药剂投加量增加到 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 亦能达到出水浊度低于 1 NTU、藻细胞去除率高于 90% 的混凝效果。但此时 PACl 的投加量较未添加 BSA 含藻水体的投药量增加 $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 不利于混凝反应的进行。这可能是因为大量的 BSA 添加会抢占混凝剂的活性位点, 对含藻水体混凝效果产生负面影响, 导致对混凝剂的需求量增大^[16]。

由图 1(c) 和图 1(d) 可以看出, HA 阻碍含藻水体混凝反应的进行, 在相同混凝药剂投加量下, HA 的添加量越大, 混凝出水效果越差。未投加 HA 的含藻水体在 PACl 投加量为 $0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 可以达到出水浊度小于 1 NTU、藻细胞去除率达到 90% 上的混凝效果。当 HA 添加量为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 需投加 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PACl 才能达到相同的混凝效果。HA 添加量进一步增加, 达到 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 需投加 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PACl 才能达到相同的混凝效果, 较未添加 HA 含藻水体的投药量增加 $0.08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可能是因为 HA 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体的亲和力较水中其他有机物更大。由于其表面电荷密度较其他有机物更大, HA 先与 PACl 进行电中和作用^[17], 所以阻碍了混凝反应的进行。HA 对含藻水体混凝效果的影响大于 BSA 对其的影响, 在相同混凝条件下, 相同添加量的 HA、BSA 水体达到出水浊度低于 1 NTU、藻细胞去除率高于 90% 的混凝效果, HA 需要更高的混凝药剂投加量。

2.2 有机物质量浓度对藻细胞去除的影响

荧光类有机物在水体有机物中质量分数达到 60%~70%, 因此通过三维荧光光谱可以判断水体中有机物的分布情况。为更好地对水中有机物进行分析, CHEN 等^[18] 将激发波长 (Ex) 在 200~400 nm, 发射波长 (Em) 在 300~550 nm 区域内的荧光数据划分为 5 个区域, 代表 5 种不同有机物, I 区为类蛋白质 I (Ex/Em=200~250/280~330 nm)、II 区代表类蛋白质 II (Ex/Em=200~250/330~380 nm)、III 区代表富里酸 (Ex/Em=200~250/380~550 nm)、IV 和 V 区分别代表溶解性微生物代谢产物 (SMP) (Ex/Em=250~280/280~380 nm) 和类腐殖酸 (Ex/Em=250~400/380~550 nm)。为对比添加 BSA、HA 物质含藻水体与含藻水体中有机物含量的差别, 进而分析水中有机物对混凝效果的影响, 对含藻水体、添加 BSA 和 HA 的含藻水体进行有机物检测, 3 种水体三维荧光表征结果如图 2(a)~图 2(c) 所示。由图 2(a) 可知, 含藻水体主要包含富里酸、少量 SMP 和腐殖酸类有机物。这符合吴昊澜等^[19] 研究结果, 含藻水体有机物主要来源于铜绿微囊藻胞外有机物。由图 2(b) 中可以看出, 加入 BSA 的藻液相较于单独藻液, SMP (Ex/Em=260~280/280~320 nm)、腐殖酸 (Ex/Em=250~270/420~480 nm) 峰强增加。在蛋白区域增加了一个吸收峰 (Ex/Em=220~250/280~350 nm) 包括酪氨酸类蛋白和色氨酸类蛋白, 富里酸强度略有上升。由图 2(c) 可知, 较单独藻液而言, 加入 HA 的藻液中, 腐殖酸 (Ex/Em=250~280/380~500 nm)、富里酸 (Ex/Em=230~250/380~500 nm) 的吸收峰大大增强。此外出现了 2 个新的吸收峰 (Ex/Em=220~280/280~330 nm 和 Ex/Em=220~280/330~400 nm), 可能为蛋白质类物质。

为探究有机物对含藻水体混凝效果的影响, 在 BSA 添加量为 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 取混凝药剂为 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混凝处理后的上清液进行检测; 在 HA 添加量为 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 取混凝药剂为 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 混凝处理后的上清液进行检测, 观察有机物去除情况。由图 2(d)~图 2(f) 可以看出, 在混凝过程中, 对激发波长在 280~350 nm, 发射波长在 220~280 nm 间的蛋白峰存在去除效果。在 BSA 质量浓度为 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 均可达到较好蛋白峰的去除效果, 在 BSA 质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 蛋白峰近乎完全去除。研究结果同马敏等^[20] 一致, 芳香度较高的蛋白类有机物优先在混凝中被铝盐去除。而对腐殖酸 (Ex/Em=250~280/400~480 nm) 和富里酸 (Ex/Em=220~250/400~480 nm) 去除效果相对较差。且随着 BSA 质量浓度的增加, 有机物去除效果越差。由图 2(g)~图 2(f) 可以看出, 混凝后腐殖酸 (Ex/Em=250~280/380~500 nm)、富里酸 (Ex/Em=230~250/380~500 nm) 的吸收峰明显减弱。相对于腐殖酸、富里酸而言, SMP (Ex/Em=250~280/280~380 nm)、蛋白类物质 (Ex/Em=200~250/280~380 nm) 去除效果明显减弱, 说明混凝对腐殖酸和富里酸去除效果较好。但随着水体中 HA 质量浓度的增加, 腐殖酸吸收峰被去除的程度降低。

为进一步探究有机物种类及质量浓度对含藻水体混凝效果的影响, 采用高效体积排阻色谱分析混凝前后水体有机物的分子质量分布情况。选取 BSA、HA 添加量为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体作为混凝前水体代表, 对 BSA 添加量为 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PACl 投加量为 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HA 添加量为 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PACl 投加量为 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种情况下混凝沉后水进行分析。从图 3(a) 中可看出, BSA 在表观分子约为 10 kDa 处有 1 个强

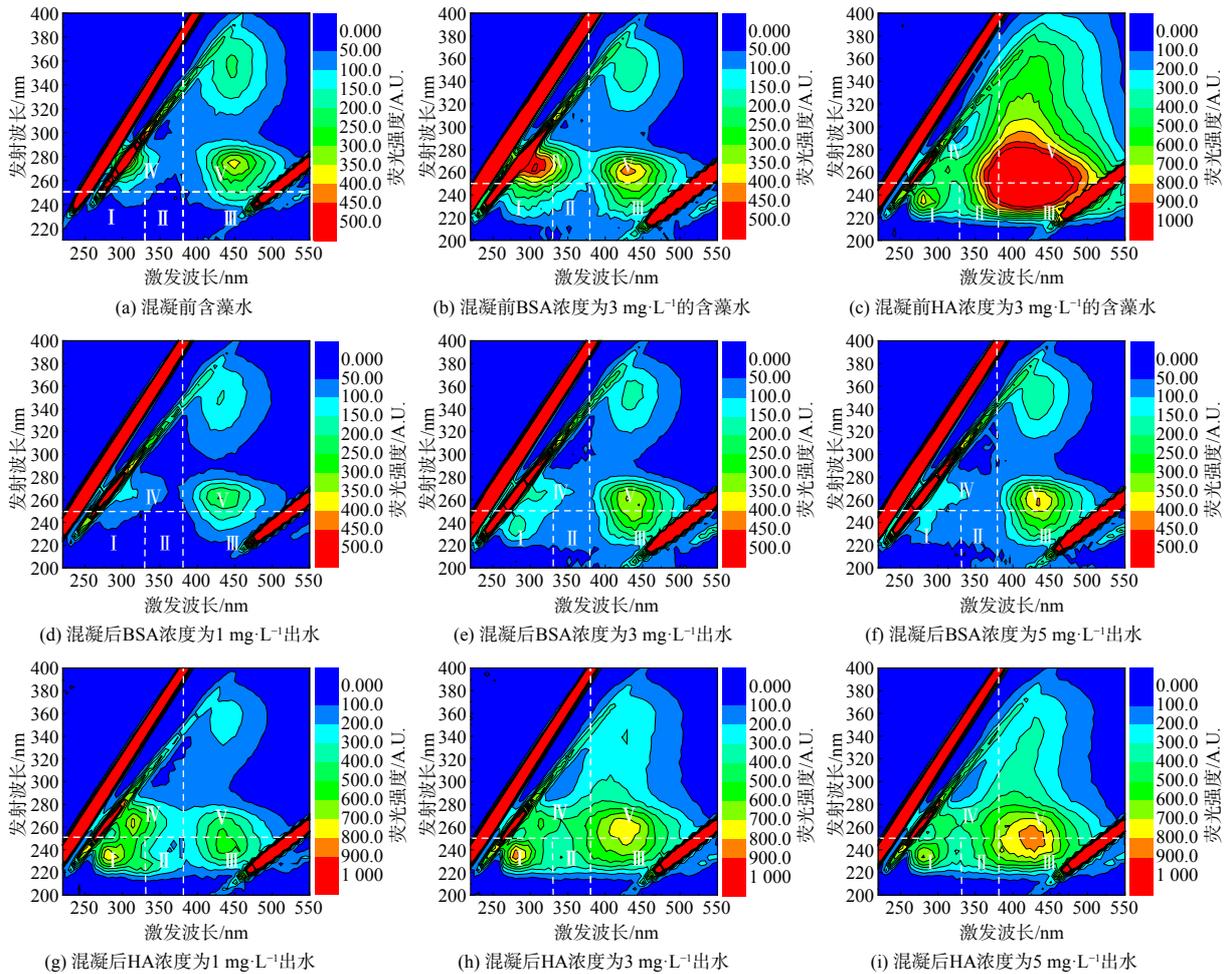


图 2 混凝前后水体三维荧光图

Fig. 2 EEM spectra of the coagulated raw water

峰，在表观分子质量约为 30 kDa 处出现次强峰。图 3(c) 分析了不同 BSA 质量浓度水体混凝后上清液中分子质量分布，可以看出，HA 在表观分子 1 kDa 到 30 kDa 均有分布，峰值出现在靠近 10 kDa 处。对比可得，BSA 的分子分布量相对较大，HA 的分子分布量范围较广。图 3(b) 表示混凝后的分子质量分布，可以看出 10 kDa 处蛋白质类大分子有机物基本去除，此时仅在表观分子为 1 kDa 处剩下 1 个峰，BSA 被完全去除。结合图 2(d)~图 2(f) 可也看出，含藻水添加了 BSA 后，藻类有机物基本没有被去除。这可能是由于铝盐作为混凝剂主要去除大分子有机物，其他成分则较难去除^[21]。图 3(d) 分析了不同 HA 质量浓度水体混凝后上清液的分子质量分布，可以看出，混凝后的表观分子仅在 1 kDa 处剩下 1 个峰，1 kDa~30 kDa 处的有机物均被去除，即大量的 HA 在混凝过程中被去除。结合图 2(g)~图 2(i) 可知，混凝对大分子的腐殖酸去除效果较好。SMP、蛋白区未被去除的可能为小分子亲水性物质，推测为藻类小分子有机物。因为混凝主要去除大于 3 kDa 的有机物，而藻类有机物分子质量主要为 1 kDa^[22]，小于等于 1 kDa 处的小分子有机物大部分是亲水性有机物，混凝对其物理吸附作用较弱。

2.3 有机物质量浓度对絮体形成的影响

根据徐磊等^[23]的研究，有机物通过改变絮体间静电作用力和水合层间的厚度来影响絮体颗粒的特性。因此，研究添加不同种类、不同质量浓度有机物的含藻水体在混凝反应过程中絮体结构的变化是十分必要的。其处理过程絮体粒径及强度变化见图 4、图 5。

由图 4 所示，不添加 BSA 的水体，混凝反应进行 100 s 左右时，溶液中产生了粒径约为 20 μm 的絮体，随着反应进行，约在 400 s 时，絮体达到平衡，此时絮体粒径增大到 1 010 μm。破碎再絮凝之后，絮体

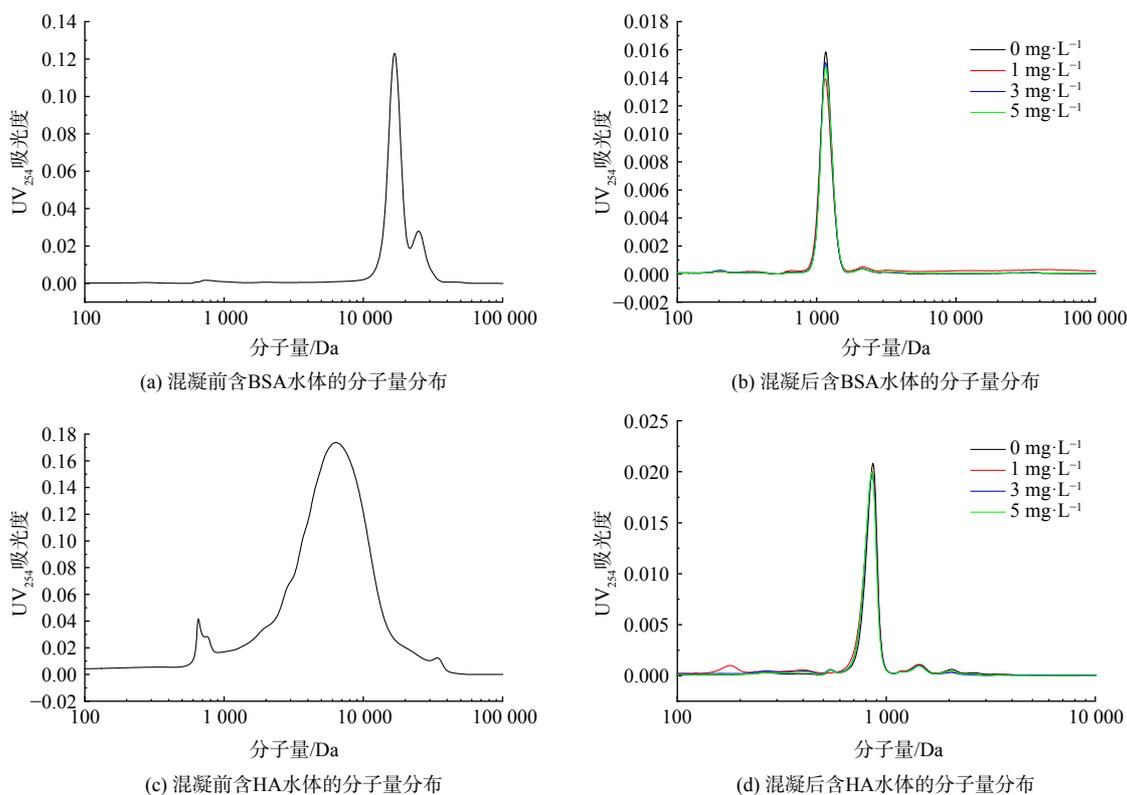


图 3 含藻水混凝前后有机物分子质量分布

Fig. 3 Molecular weight distribution of organic matter before and after coagulation of water containing algae

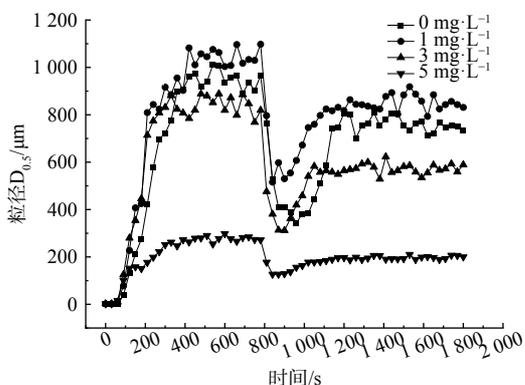


图 4 BSA 质量浓度对絮体生成的影响

Fig. 4 Effect of BSA mass concentration on floc production

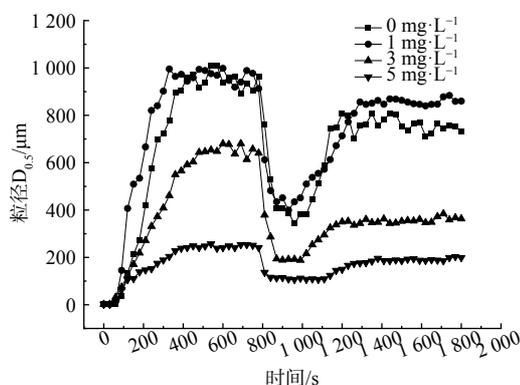


图 5 HA 质量浓度对絮体生成的影响

Fig. 5 Effect of HA mass concentration on floc production

粒径达到稳定约需要 400 s, 此时絮体粒径约为 880 μm 。水中 BSA 质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体, 絮体平均粒径达到了 1 100 μm , 破碎再絮凝后的絮体粒径也能达到 900 μm 左右, 并且其再次稳定的时间缩短至 200 s。水体中 BSA 质量浓度增大到 3~5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 混凝形成的絮体和破碎再絮凝形成的絮体粒径有所减小, 分别是 880、620、290 和 200 μm , 但再次稳定时间依然较少, 约为 200 s 和 400 s。这表明少量的 BSA 有助于絮体的形成, 过量的 BSA 则会影响含藻水体的混凝效果。表 1 中的强度因子可以证明, 越密实的絮体结构, 其强度因子越大, BSA 质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的絮体强度因子达到了 62.69%, 随着 BSA 质量浓度的增加, 絮体强度因子有所减小, 但仍高于未添加 BSA 水体的絮体强度因子 47.94%。分形维数也是确定絮体强度的一个指标^[24-26], 分形维数越低, 絮体结构越分散。BSA 质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的絮体分形维数为 2.03, 大于未添加 BSA 水体的絮体分形维数 1.86, 而 BSA 质量浓度为 3~5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水体中絮体恢复因子

表 1 不同 BSA 的含量下絮体的特性

Table 1 Characteristics of flocs at different BSA contents

BSA投加量/(mg·L ⁻¹)	强度因子/%	恢复因子/%	破碎前分形维数	破碎后分形维数	再絮凝分形维数
0	47.94	55.09	1.86	2.29	2.19
1	62.69	62.96	2.03	2.30	2.24
3	52.38	47.98	2.15	2.34	2.28
5	56.16	51.01	2.24	2.35	2.31

分别为 47.98 % 和 51.01 %, 均低于含藻水体中絮体的恢复因子 55.09 %。形成这种现象的原因主要是少量的 BSA 有助于增强吸附架桥作用, 从而使絮体粒径更大、稳定性更高, 而大量的 BSA 会增加水中污染物, 与混凝剂进行电中和作用, 从而使得絮体粒径减小, 恢复性降低。

由图 5 可知, 当絮体粒径达到稳定时, 含藻水体中絮体的平均粒径可达到 1 000 μm , HA 投加量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对混凝的效果影响并不明显, 絮凝速率有少量提升, 絮体平均粒径也可达到 1 000 μm 。随着 HA 投加量的增加, 含藻水体混凝效果逐渐变差, 絮凝速率明显降低, 絮体平均粒径降低到 700 μm 和 220 μm 。破碎再絮凝后, 含藻水体的絮体平均粒径下降到 800 μm 。HA 投加量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时絮体平均粒径有所下降, 但略大于含藻水体, 达到 900 μm 。随着 HA 投加量的增加, 再絮凝的絮体平均粒径降低到 380 μm 和 190 μm 。这表明大量的 HA 会影响含藻水体混凝效果。絮体的强度因子、恢复因子测定结果如表 2 所示。HA 投加量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水体中絮体的强度因子 (50.10 %) 和恢复因子 (73.75 %) 均高于含藻水体中絮体的数值 (47.94 %、62.96 %)。随着 HA 投加量的增加, 水中絮体的强度因子 (35.4 %、44.72 %)、恢复因子 (53.68 %、30.29 %) 呈现降低趋势, 破碎再絮凝能力持续减弱。这可能是因为混凝体系形成絮体不仅仅依靠电中和形成的物理键, 还依靠化学键的形成^[27]。表 2 还分析了不同 HA 投加量下絮体分形维数的变化, 絮体分形维数随着 HA 的投加量的增加呈现先增加后降低的变化趋势。这表明大量的 HA 会使絮体的结构更加松散, 可能是 HA 上的官能团同混凝剂上的有效结合点进行结合, 减少了有效结合点, 导致絮体结构不够紧实。

表 2 不同 HA 的含量下絮体的特性

Table 2 Characteristics of flocs at different HA contents

HA投加量/(mg·L ⁻¹)	强度因子/%	恢复因子/%	破碎前分形维数	破碎后分形维数	再絮凝分形维数
0	47.94	62.96	1.86	2.29	2.19
1	50.10	73.75	2.13	2.31	2.25
3	35.40	53.68	2.23	2.36	2.31
5	44.72	30.29	2.15	2.40	2.42

3 结论

1) 少量的 BSA 对混凝反应起促进作用, 当 BSA 的添加量超过 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时转为抑制作用。当 BSA 添加量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 仅需投加 0.02 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PACl 就能跟投加 0.04 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PACl 的未添加 BSA 的含藻水体达到相同的混凝效果。随着 BSA 添加量的增加, PACl 的投加量逐渐超过含藻水的 PACl 投加量。可能是因为随着 BSA 添加量的增加, 电中和作用成为主要的反应机理, BSA 抢占了混凝活性位点, 阻碍混凝反应进行。

2) HA 不利于混凝反应的进行。当 HA 添加量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 需投加 0.06 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PACl 才能跟投加 0.04 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PACl 的未添加 HA 的含藻水体达到相同的混凝效果。随着 HA 添加量的增加, PACl 的需求投加量也逐渐提高。可能是因为 HA 中的官能团优先与混凝剂结合, 从而导致混凝效果变差。

3) BSA、HA 对混凝效果的影响主要体现在对水中有机物的去除。BSA、HA 等大分子有机物先与混凝剂进行反应, 可以较好的被去除, 而剩余亲水性小分子有机物难以被去除, 如藻类有机物。并且, 少量的 BSA、HA 均有利于混凝絮体的形成, 有利于絮体沉降。

参考文献

- [1] STEFFEN M M, DAVIS T W, MCKAY R M L, et al. Ecophysiological examination of the Lake Erie Microcystis bloom in 2014: Linkages between biology and the water supply shutdown of Toledo, OH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6745-6755.
- [2] ZHOU Y, LI X, XIA Q, et al. Transcriptomic survey on the microcystins production and growth of *Microcystis aeruginosa* under nitrogen starvation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134501.
- [3] HENDERSON R, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae[J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1827-1845.
- [4] 李庆桂. 水中颗粒物形态特征对膜污染过程的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [5] 郑利娟, 张崇森, 徐慧等. 水样 pH 对不同碱度含藻水混凝性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(1): 104-114.
- [6] 王子阳. 天然有机质对纳米银颗粒在混凝、吸附处理工艺中去除的影响[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [7] KIM H C, YU M J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control [J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 4779-4789.
- [8] CHOW C W K, FABRIS R, DRIKAS M, et al. A case study of treatment performance and organic character [J]. *Journal of Water Supply*, 2005, 54(6): 385-395.
- [9] MATILAINEN A, LINDQVIST N, TUHKANEN T. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process [J]. *Environmental Technology Letters*, 2005, 26(8): 867-875.
- [10] 雷青, 乔俊莲, 王国强, 等. 天然有机物对混凝除藻的影响[J]. *工业用水与废水*, 2011, 42(4): 12-15.
- [11] 刘艳静. 原水有机物组分(腐殖酸、蛋白质)对混凝及出水余铝影响的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [12] 苏航, 徐慧, 王东升, 等. 水源水质对混凝过程的影响及无机复合絮凝剂应用[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(23): 16-21.
- [13] YAN M, WANG D, QU J, et al. Relative importance of hydrolyzed Al (III) species (Ala, Alb, and Alc) 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.
- [14] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review [J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 863-881.
- [15] GONZALEZ-TORRES A, PUTNAM J, JEFFERSON B, et al. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts [J]. *Water Research*, 2014, 60: 197-209.
- [16] 吴湖. 淀粉改性絮凝剂在去除印染生化尾水中溶解性有机污染物的应用研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [17] PURNENDU BOSE, DAVID A RECKHOW. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation [J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1516-1524.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 马敏, 刘锐平, 刘会娟, 等. 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, 34(1): 73-78.
- [21] 耿德力. 强化混凝及工艺联用处理藻类污染水体的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2017.
- [22] ZHAO Z, SUN W, RAY A K, et al. Coagulation and disinfection by-products formation potential of extracellular and intracellular matter of algae and cyanobacteria [J]. *Chemosphere*, 2020, 245(4): 125669.
- [23] 徐磊, 俞文正, 梁亮, 等. 天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析[J]. *环境科学*, 2013, 34(11): 4290-4294.
- [24] FICEK D, DERA J, WOZNIAK B. UV absorption reveals mycosporine-like amino acids (MAAs) in Tatra mountain lakphytoplankton [J]. *Oceanologia*, 2013, 55(3): 599-609.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.

(责任编辑: 金曙光)

Effects of different organic substances on the coagulation effect and floc properties of water containing algae

YUE Jiani^{1,*}, XIAO Feng², LI Yiming²

1. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China; 2. North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract In order to understand the influence of different organic substances on the coagulation process of algal water, this study took the water containing *Microcystis aeruginosa* as the experimental object, and investigated the influence of two kinds of organic substances, bovine serum albumin (BSA) and humic acid (HA), and their mass concentrations on the turbidity of the algal water, the removal of algal organic matter, and the formation of flocs, fragmentation, and re-flocculation. The results showed that: 1) a small amount of BSA promoted the coagulation reaction, and when the dosage of BSA exceeded $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, it turned into an inhibition, because when the dosage was elevated, the BSA seized the active sites of the coagulant and inhibited the coagulation reaction. 2) HA was detrimental to the coagulation reaction because the functional groups in HA preferentially bound with the coagulant, which led to the deterioration of coagulation effect. 3) Increasing the dosage of coagulant could alleviate the effects of organic matter mass concentration and floc formation. The dosage can alleviate the effect of increasing organic mass concentration on the coagulation effect. When the dosage of BSA was $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the dosage of PACl was $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the coagulation effect of effluent turbidity less than 1 NTU and algal cell removal rate more than 90% can be achieved, and the same coagulation effect can be achieved when the dosage of HA was $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the dosage of PACl was $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 4) Coagulation was more likely to remove molecular weights BSA and HA, while it was less effective in removing small hydrophilic organics, such as algae organics or small molecule organics in HA. 5) Small amounts of BSA and HA increased the generation rate and initial particle size of coagulated flocs. The results of this study can provide a reference for the optimal operation of coagulation and algal removal processes in natural waters.

Keywords source water quality; organic matter; coagulation; *microcystis aeruginosa*; floc properties