



预氯化输水对表面停留性有机物及混凝除藻的影响

倪蓉^{1,2}, 姜元承², 李海燕¹, 王茜², 张长禄², 吴佳萍², 谢铮铮³, 张明顺¹,
戚菁^{2,✉}, 胡承志²

1. 北京建筑大学, 环境与能源工程学院, 北京 102616; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 中持新概念环境发展宜兴有限公司, 宜兴 214000

摘 要 针对预氯化这一常用的预氧化方法, 考察了表面停留性有机物 (S-AOM) 在这一过程中对铜绿微囊藻起到的关键作用。同时, 探讨了表面停留性有机物及藻的氧化应激对混凝除藻效果的影响。结果表明, 预氯化过程可实现适度预氯化的最佳氯投加量, 适度预氯化可以在实现脱附 S-AOM 的同时不损伤藻细胞, 强化后续混凝除藻的效果。此外, 经过适度预氯化后的藻细胞在远程输水过程中可能会发生程序性死亡, 胞内有机物不断泄漏, 这仍会对水厂混凝除藻效果产生不利影响。因此, 预氧化后藻细胞发生程序性死亡是预氯化强化混凝工艺需要考虑的关键因素。

关键词 表面停留性有机物; 预氯化; 除藻; 混凝

由于氮、磷等营养元素大量释放, 天然水体中藻细胞疯长进而引发水华现象^[1-2], 藻水华爆发不仅严重破坏生态系统^[3], 也会干扰饮用水水厂正常运行^[4-5], 安全有效地去除水体中的藻类已成为当下国内外学者研究的热点问题^[6]。

藻类在生长代谢过程中分泌的有机物会导致饮用水水质发生恶化, 增加了水厂在常规水处理过程中的负担^[7-8]。饮用水处理厂内常见的去除藻类的方法有混凝法、预氧化法、气浮法等^[9,10]。其中, 预氯化是应用最为广泛的高藻水处理办法, 预氯化是指在投加混凝剂之前或同时加入定量的氯, 该方法可以使藻细胞失活同时改变藻细胞的表面形态^[11-12]。预氯化通过破坏藻细胞与其表面有机物之间键合方式使其与有机物脱附, 并以此改变藻细胞的电负性以及空间位阻效应进而使藻细胞脱稳, 从而实现提高混凝除藻效果的目的^[12]。

在高藻水的预处理过程中, 藻细胞表面停留性有机物 (surface-adsorbed organic matter, S-AOM) 不仅限制了传统的“混凝-沉淀工艺”对藻细胞及其代谢物的去除效果, 还有可能对后续的水处理工艺产生不利影响, 进而降低饮用水处理厂的处理效率^[13-14]。预氯化作为强化混凝除藻的前处理工艺已广泛应用于高藻水的预处理中^[15-16], 有研究^[17]证实了氯会优先与 S-AOM 反应。S-AOM 可提高藻细胞在水体中的稳定性使其难以被混凝去除, 故在高藻水的预处理过程中脱附 S-AOM 成为提高混凝除藻效果的有效方法之一^[18]。此外, 预氯化可能造成藻细胞胞内有机物 (intracellular organic matter, IOM) 的释放, 进而增加后续消毒工艺中氯化消毒副产物的生成风险, 故预氯化混凝除藻技术的关键在于藻细胞脱附 S-AOM 的同时不损伤藻细胞。

综上所述, 本研究首先研究了 S-AOM 对藻细胞在水体中的稳定性及混凝去除效果的影响, 分别考察 S-AOM 脱附程度对混凝除藻效果的影响, 进而通过预氯化对藻细胞 S-AOM 进行调控, 考察了藻细胞 S-AOM 在不同氯投量下的脱附情况对藻细胞表面特性及混凝除藻效果的影响, 以建立一种在不破坏藻细胞完整性的前提下, 达到预氯化强化混凝除藻效果。此外, 由于氯的存在会引起藻细胞的程序性死亡 (programmed cell death, PCD)^[9,19], 为此, 还研究了预氯化后的输水过程对混凝除藻效果的影响, 以期对需要长距离输送到饮用水厂的高藻源水的预氯化过程提供参考。

收稿日期: 2023-09-07; 录用日期: 2023-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170014, 51820105011); 长江生态环境保护修复联合研究第二期 (2022-LHYJ-02-0303)

第一作者: 倪蓉 (1998—), 女, 硕士研究生, Nr19524408353@163.com; ✉通信作者: 戚菁 (1987—), 女, 博士, 副研究员, jingqi@rcees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 藻种的选择与培养

本实验中所用的藻种为水华爆发时的优势藻种之一的铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*), 隶属于微囊藻属, 藻种 (FACHB 905) 购自中国科学院武汉水生生物研究所, 经传代扩培后做研究使用, 单个细胞直径约为 3.0~7.0 μm , 形状多为球形。铜绿微囊藻采用 BG-11 培养基。实验室培养铜绿微囊藻在人工气候箱 (MGC-350HP-2, 一恒, 中国) 中进行, 分别模拟昼夜交替的自然现象, 白昼条件为: 时间 14 h, 温度 29 $^{\circ}\text{C}$, 光照采用 2 只日光灯管对角照射, 利用照度计测定中心线平均光强为 400~650 lx; 黑夜条件为: 时间 10 h, 温度 26 $^{\circ}\text{C}$, 无光照。

1.2 实验方法

1) S-AOM 脱附对藻细胞稳定性及混凝效果的影响。为探究 S-AOM 对藻细胞在水体中稳定性及混凝去除效果的影响, 将培养的藻细胞储备液分别经过抽滤 (GF/F membrane, Whatman) 和 10 min 离心清洗 (4 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 弃上清液; 反复 3 次) 后用 PBS 重悬, 分别以 1 000、2 000、3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 (TGL-15B, 飞鸽, 中国) 处理 15 min 后, 取样过 0.45 μm 滤膜 (津腾, 中国) 进行溶解性有机碳 (DOC) 的测定与三维荧光光谱分析。

在六联搅拌机 (MY-3000-6, 梅宇, 中国) 上进行混凝实验: 取 300 mL 经过离心后重悬的藻液于 500 mL 烧杯中, 经过约 30 s (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 搅拌后投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (国药, AR, 99.95%) (文中所有的混凝剂均为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 且混凝剂投加量均以 Al 计), 并立刻快速搅拌 2 min (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 慢速搅拌 15 min (40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 静置沉降 30 min。静置结束后, 在液面 2 cm 以下取样于紫外分光光度计 (U-3900, 日立, 日本) 上测定 OD_{680} 以计算剩余藻细胞浓度。

2) 基于 S-AOM 脱附的适度预氧化-混凝实验。在六联搅拌机上进行预氧化-混凝实验, 氯的投加量分别为 0.3、0.4、0.5 和 0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (使用 NaClO_2 以 Cl_2 计, 文中所有氯投加量均以 Cl_2 计)。取 300 mL 经过离心的重悬的藻液于 500 mL 烧杯中, 分别经过 5 min 与 10 min 的氧化时间后投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 并立刻快速 2 min 搅拌 (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 慢速搅拌 15 min (40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 静置沉降 30 min。静置结束后, 在液面 2 cm 以下取样测定剩余藻细胞浓度。在氯被完全消耗后, 取 10 mL 样品并用过量 Na_2SO_3 淬灭余氯以进行 Zeta 电位 (Zetasizer 3 000, 马尔文, 英国) 的测定, 另取 20 mL 淬灭后的样品过 0.45 μm 滤膜进行三维荧光光谱分析。

3) 适度预氯化后远程输水中 PCD 对藻细胞完整性及混凝效果的影响。适度预氯化后输水过程中细胞发生程序性死亡对后续混凝效果影响的实验在六联搅拌机上进行。取 300 mL 经离心后重悬的藻液于 500 mL 烧杯中, 投氯后先快速搅拌 5 min (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 随后以 40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 60~240 min 来模拟长距离的管路输送过程 (实际工程中输水过程时间根据距离而定, 本研究取 4 h, 即 480 min), 输水时间结束后投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 并立刻快速搅拌 2 min (200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 慢速搅拌 15 min (40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 静置沉降 30 min。静置结束后, 在液面 2 cm 以下取样, 在荧光分光光度计 (F-7 000, 日立, 日本) 上测定 OD_{680} 以计算剩余藻细胞浓度。每个取样点取 10 mL 样品, 用 Na_2SO_3 淬灭余氯后, 进行 Zeta 电位的测定, 另取 20 mL Na_2SO_3 溶液淬灭后的样品过 0.45 μm 滤膜进行三维荧光光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 S-AOM 脱附对藻细胞表面特性及混凝除藻效果的影响

为探究 S-AOM 对藻细胞表面特性的影响, 分别通过过滤和离心 2 种方法对藻液进行处理, 离心方法已经被广泛应用于藻细胞与培养液的分离^[20]。如图 1 所示, 对藻悬液进行不同转速的离心处理, 未发现明显的藻细胞受损, 说明离心处理不会造成藻细胞胞内有机物的释放。经过滤处理的对照组样品主要包含藻液中的溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM), 离心处理的藻液主要含有 DOM 与 S-AOM。对藻悬液分别在 0、1 000、2 000、3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下进行离心处理, 由图 1 可见, 未发现明显的藻细胞受损及胞内物质泄漏。但随着离心转速的提高, 藻液的三维荧光光谱中区域 II (色氨酸类蛋白质) 和区域 IV (可溶性微生物副产物) 相关峰的荧光强度显著上升 (图 2), 说明藻细胞 S-AOM 的脱附程度随离心转速的增加而提高。有研究^[21]

表明,藻细胞外壁的变化会使得藻细胞表面 Zeta 电位发生变化。本研究中的 Zeta 电位变化 (图 3(a)) 结果表明,在不同离心转速下的藻细胞 Zeta 电位无明显变化,藻细胞表面 Zeta 电位略有上升,这可能是由于 S-AOM 的脱附导致的。但不同转速下离心后,藻细胞表面疏水性发生了明显变化 (图 3(b)),高转速离心的藻细胞的表面疏水性更高,说明 S-AOM 逐渐脱附降低了藻细胞的稳定性。藻细胞表面疏水性与混凝效果相关,有研究表明,藻细胞表面疏水性越强,混凝效果就越好。

已有研究^[22]表明, S-AOM 会与混凝剂发生络合反应干扰混凝过程的进行。且由于 S-AOM 可以使藻细胞互相粘附在一起形成藻细胞的聚集体,进而提高藻细胞在水体中的稳定性,使其难以被混凝去除^[23]。本研究考察了不同程度的 S-AOM 脱附对混凝除藻效果的影响,结果如图 4 所示。可见,对于不同

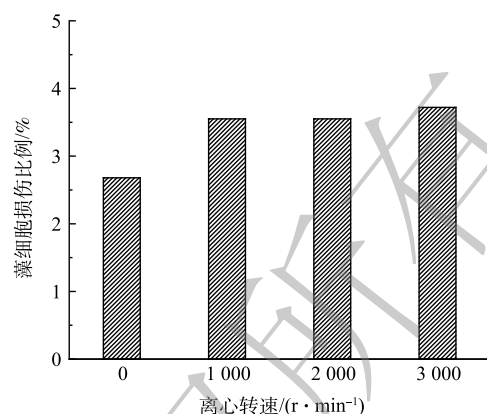


图 1 不同转速离心对藻细胞完整性的影响

Fig. 1 Effect of centrifugation at different speeds on the integrity of algal cells

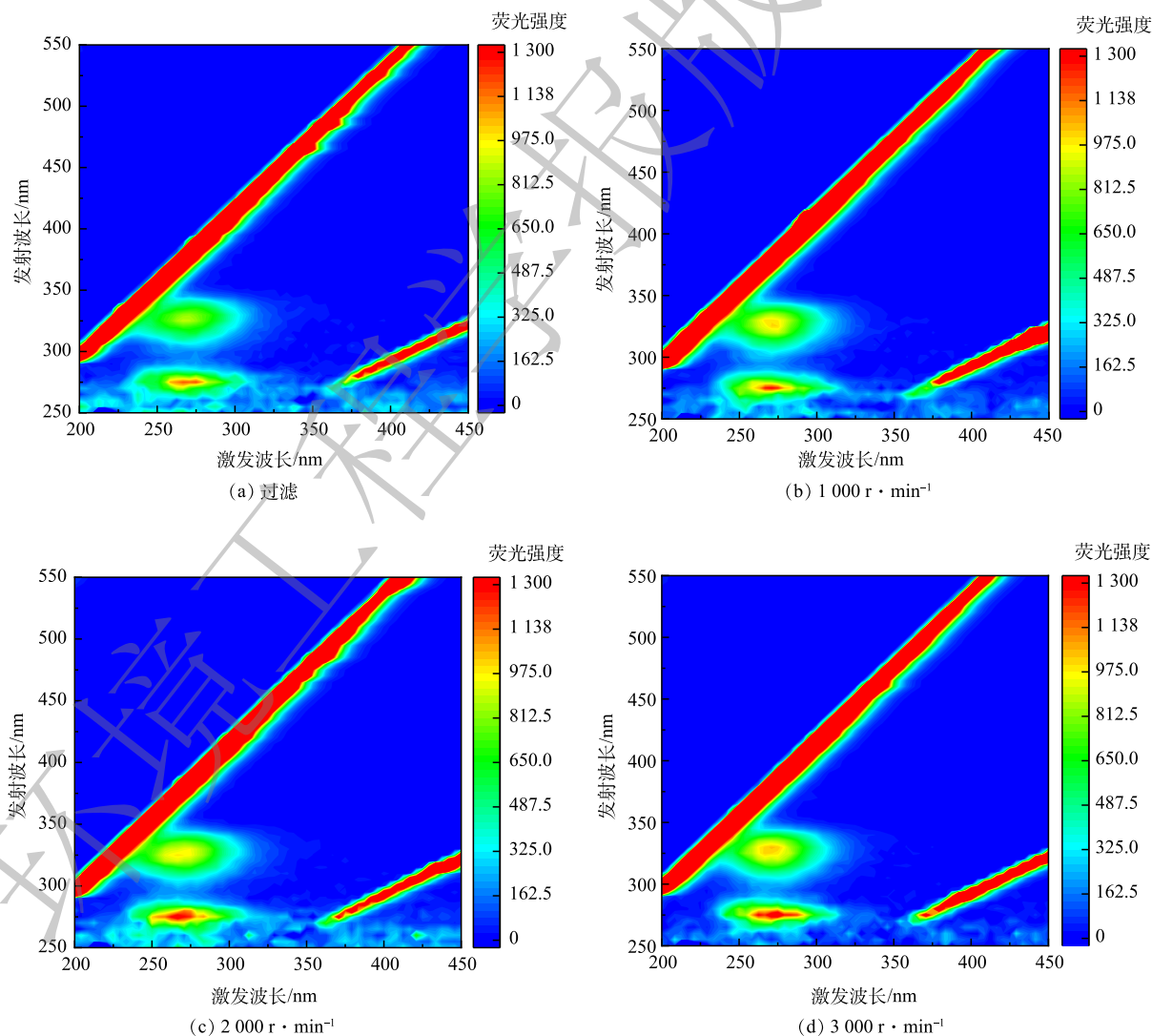


图 2 不同转速离心对藻液 DOM 三维荧光光谱的影响

Fig. 2 Effect of filtration and different speed centrifuge processes on the EEM of DOM

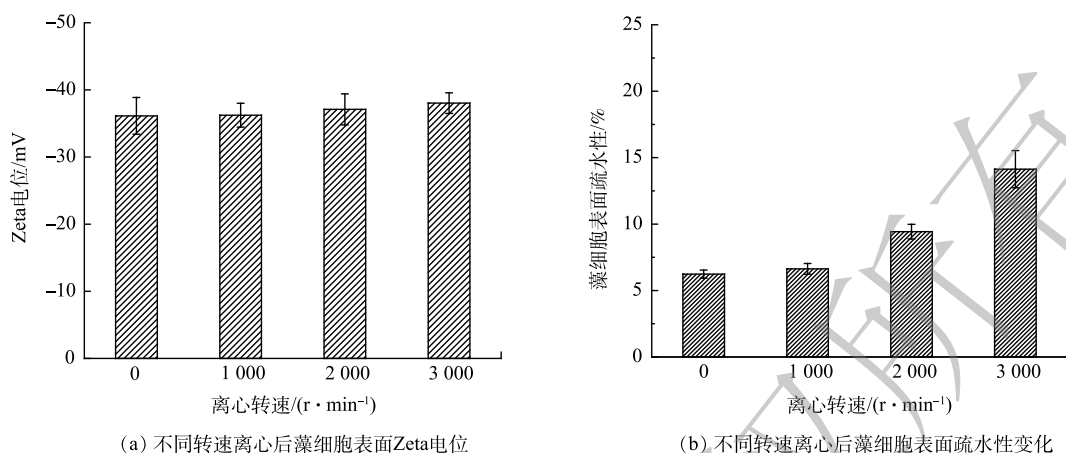


图 3 不同转速离心后藻细胞表面 zeta 电位及疏水性变化影响

Fig. 3 Effects of different centrifugation speeds on the zeta potential and hydrophobicity of algal cells

离心转速的藻处理液, 3 000 r·min⁻¹ 下的藻液混凝效果最好, 在混凝剂的投加量达到 0.81 mg·L⁻¹ 组别中, 藻的去除率可以达到 93 %; 混凝剂投加量在 0.675 mg·L⁻¹ 的组别藻的去除率也可以达到 83 %。这也进一步证实了 S-AOM 的脱附可以提高混凝除藻效果。

2.2 预氯化调控 S-AOM 对藻细胞表面特性及混凝除藻效果的影响

现有的预氯化强化混凝除藻的机制大多数是通过杀死藻细胞从而增强混凝效果。本研究考察了氯投量对藻细胞 S-AOM 脱附及对藻细胞表面特性的影响。如图 5 所示, 反应体系中氯的消耗较为迅速, 仅需不到 5 min 的时间, 所有投加量下的余氯浓度均接近于 0。在 5 min 的氧化时间里, 0.3~0.5 mg·L⁻¹ 的氯主要与藻细胞 S-AOM 反应, 藻细胞受损率与对照组相比无明显变化, 而 0.6 mg·L⁻¹ 的氯与 S-AOM 反应后仍可以继续氧化损伤藻细胞, 造成藻细胞大量破损。由图 6 可见, 0.3~0.5 mg·L⁻¹ 的氯氧化后的藻细胞悬液中色氨酸类蛋白质区和可溶性微生物副产物区的峰强度相较于过滤处理仅有较小变化, 这可能是由于氯的氧化作用使得藻细胞 S-AOM 脱附所导致的, 而 0.6 mg·L⁻¹ 氯氧化后的藻细胞相对应的峰强度明显增强, 这是由于短时间内过量投氯使得藻悬液中的大部分藻细胞失去了完整性 (图 5), 氯直接氧化损伤藻细胞导致藻胞内有机物发生泄漏。

藻细胞表面疏水性的强弱决定了其在水体中是否易于脱稳, Zeta 电位可以用来表征藻细胞表面的带电荷情况及荷电量, 表面为电负性及疏水性较强的藻细胞更易于在混凝过程中被去除。因此, 本研究通过表征藻细胞 Zeta 电位与疏水性来评价适度预氯化后的藻细胞表面特性。分别测定 0.3~0.6 mg·L⁻¹ 的氯预氧化 5 min 后的藻悬液样品的 Zeta 电位与疏水性。由图 7 可见, 相较于过滤处理的藻细胞, 0.3~0.5 mg·L⁻¹ 氯使得藻细胞 Zeta 电位略有降低, 并且可以显著增强藻细胞疏水性, 藻细胞在反应体系中的稳定性下降。0.6 mg·L⁻¹ 的氯导致 Zeta 电位上升, 藻细胞疏水性相较于过滤处理有所下降。这是由于反应体系中的藻细胞大量破损, 胞内有机物发生泄漏, 藻细胞在反应体系中的稳定性反而增强, 不利于后续混凝去除。

为探究氯调控 S-AOM 对混凝除藻效果的影响, 考察了经 0.3~0.6 mg·L⁻¹ 氯氧化后混凝除藻效果的变化情况, 结果如图 8 所示。可见, 当氯投加量在 0.5 mg·L⁻¹ 以下时, 藻细胞的去除效果随氯投量的增加而提高, 而氯投量过高时会导致除藻效果下降。当氯投量由 0 增加到 0.5 mg·L⁻¹ 时, 对应的藻细胞去除率由 68% 增至 82%。这一结果也可以通过较低的藻细胞受损率 (图 5(b)) 证实。当氯投加量较低时, 氯主要与藻细胞

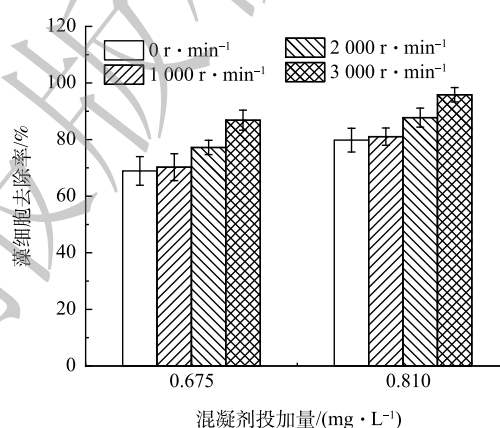


图 4 不同转速对混凝除藻效果的影响

Fig. 4 Effects of different centrifugation speeds on the algae removal efficiency by coagulation

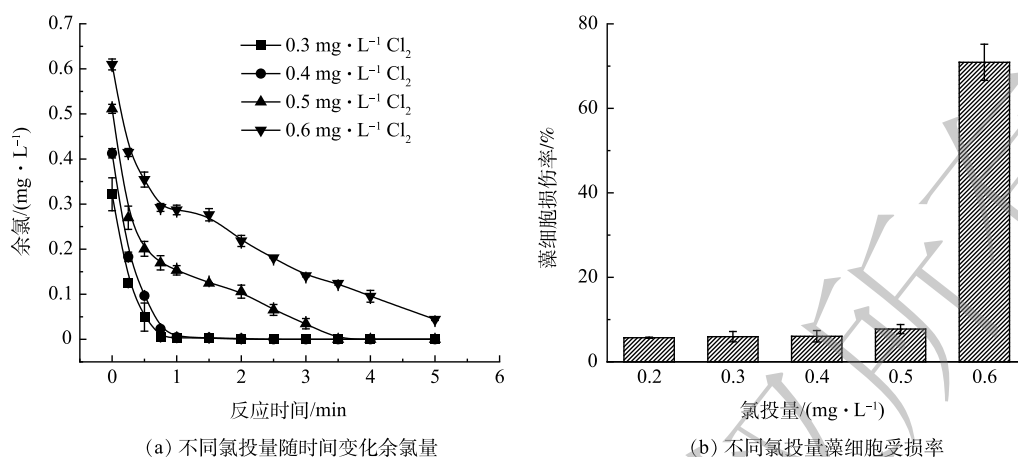


图 5 不同氯投量下余氯衰减情况及藻细胞受损率的影响

Fig. 5 Effects of different chlorine dosages on residual chlorine decay and algae cell damage rate

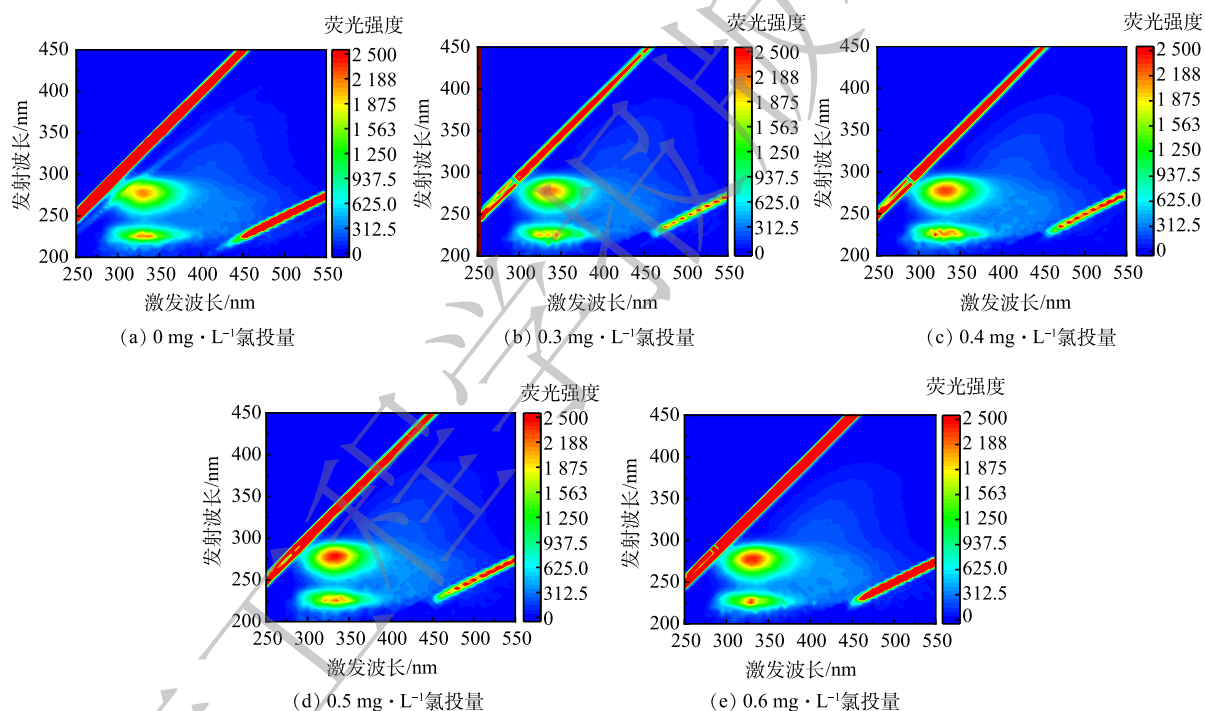


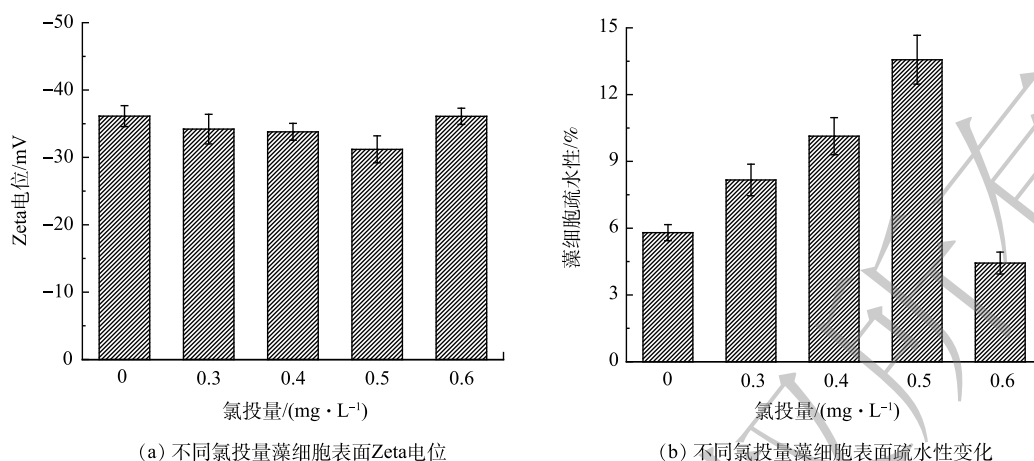
图 6 不同氯投量对 DOM 三维荧光光谱的影响

Fig. 6 Effect of different chlorine dosages on the EEM of DOM

表面的 S-AOM 反应, 不会因藻细胞受损而导致胞内有机物释放。0.3~0.5 mg · L⁻¹ 氯显著提高了 S-AOM 的脱附程度, 混凝除藻效果随之增强, 这一结论与轻度氧化促进水中 AOM 存在有利于混凝的研究结果一致^[24]。然而, 当氯投加量增加到 0.6 mg · L⁻¹ 时, 藻细胞的去除效果反而变差, 甚至低于未经氯处理过的对照组。这可能是由于藻细胞胞内有机物出现泄露干扰了混凝对藻细胞的捕获过程, 导致混凝效果变差。

2.3 预氯化后远程输水过程中 PCD 对混凝效果的影响

在实际的高藻水处理中, 源水距离饮用水处理厂具有一定的距离, 经预氯化后的高藻水需要经过一定时间的管路输送才能到达水厂。预氯化后的含藻水在运输过程中会有藻的程序性死亡, 本研究探究了预氯化后输水过程中细胞发生 PCD 对水厂混凝除藻效果的影响 (图 9), 未投加氯的对照组藻细胞在输水时间内无较大变化, 藻细胞未发生破损。当氯的投量为 0.3 mg · L⁻¹ 时, 受损藻细胞的比例由 60 min 的 7.5% 上升至 240 min 时的 25.7%, DOC 由 1.5 mg · L⁻¹ 增至 2.3 mg · L⁻¹; 当氯的投加量为 0.4 mg · L⁻¹ 时, 受损藻细胞的比



(a) 不同氯投量藻细胞表面Zeta电位

(b) 不同氯投量藻细胞表面疏水性变化

图7 氯投量对藻细胞 zeta 电位及疏水性的影响

Fig. 7 Effect of chlorine dosage on zeta potential and hydrophobicity of algae cells

例由 11% 上升至 44.2%，DOC 由 $2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，当氯的投加量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，受损藻细胞的比例由 15% 升至 67%，DOC 由 $2.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；当氯的投加量为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，60 min 时 97% 的藻细胞发生受损现象。

由图 5 可知，实验投加的氯在 5 min 内基本耗尽，而预氯化后受损藻细胞的数目仍随着输水时间的延长而上升。这主要是由于藻细胞在适度投量氯的氧化作用下脱附 S-AOM，细胞在水体中的稳定性下降，胞内活性氧 (ROS) 持续上升并诱导细胞发生 PCD，最终导致藻细胞在输水过程中持续受损。

氯的投加量和输水过程中 PCD 对藻细胞疏水性及混凝除藻效果的影响如图 9 所示。图 9(a) 为 240 min 输水时间内藻细胞受损率变化。可见，随着输水时间的增加，藻细胞的受损率逐渐上升，且 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}_2$ 的组别在短时间的变化最明显。图 9(b) 为随着输水时间的变化。可见，随着输水时间的延长，DOC 逐渐上升。图 9(c) 为随着输水时间的变化藻的去除效率的变化。可见，随着输水时间的延长，藻细胞的去除效率逐渐下降。图 9(d) 为藻细胞疏水性变化。可见，随着输水时间的延长，藻细胞的疏水性提高。在未投加氯的对照组中，藻细胞经远程输水后藻细胞疏水性与混凝除藻效果无明显变化，预氯化的藻细胞在经过远程输水过程后，由于藻细胞发生程序性死亡，胞内有机物发生泄漏，水中 DOC 的上升不仅使得藻细胞的疏水性下降，而且抑制了其与混凝剂的结合，导致混凝除藻效果变差。

2.4 S-AOM 与预氯化后输水过程对混凝的影响机理分析

预氯化调控 S-AOM 对混凝除藻的影响如图 10 所示。S-AOM 可以提高藻细胞在水体中的稳定性，并在混凝除藻过程中影响混凝对藻细胞的捕获，最终干扰混凝除藻的效果。当氯的投量过高时，脱附 S-AOM 的同时还会导致细胞完整性被破坏，胞内有害物质释放进入水体，造成水体二次污染。有研究表明，高度受损的藻细胞对有机物有着较强的吸附作用^[25-26]，藻细胞在水体中的稳定性经过度氯化后反而上升，进而降低了藻细胞的去除效果。藻细胞经适量氯氧化后，S-AOM 脱附，细胞表面电位下降，细胞表面疏水性升高使其易于在混凝过程中被捕获形成絮体，最终得到较高的藻细胞去除率。

输水过程中 PCD 对混凝除藻效果的影响如图 11 所示。在实际的高藻水处理过程中，即使较低的氯投量也会对藻细胞造成氧化胁迫，藻细胞胞内的氧化损伤在输水过程中持续的累积导致细胞启动程序性死亡，进而导致胞内有机物泄漏，最终干扰水厂混凝除藻效果^[27]。因此，在实际高藻水的处理过程中，可以先取少量

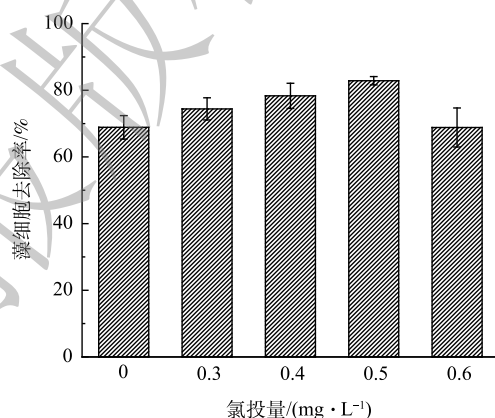


图8 氯投量对混凝除藻效果的影响

Fig. 8 Effect of chlorine dosage on the algae removal efficiency by coagulation

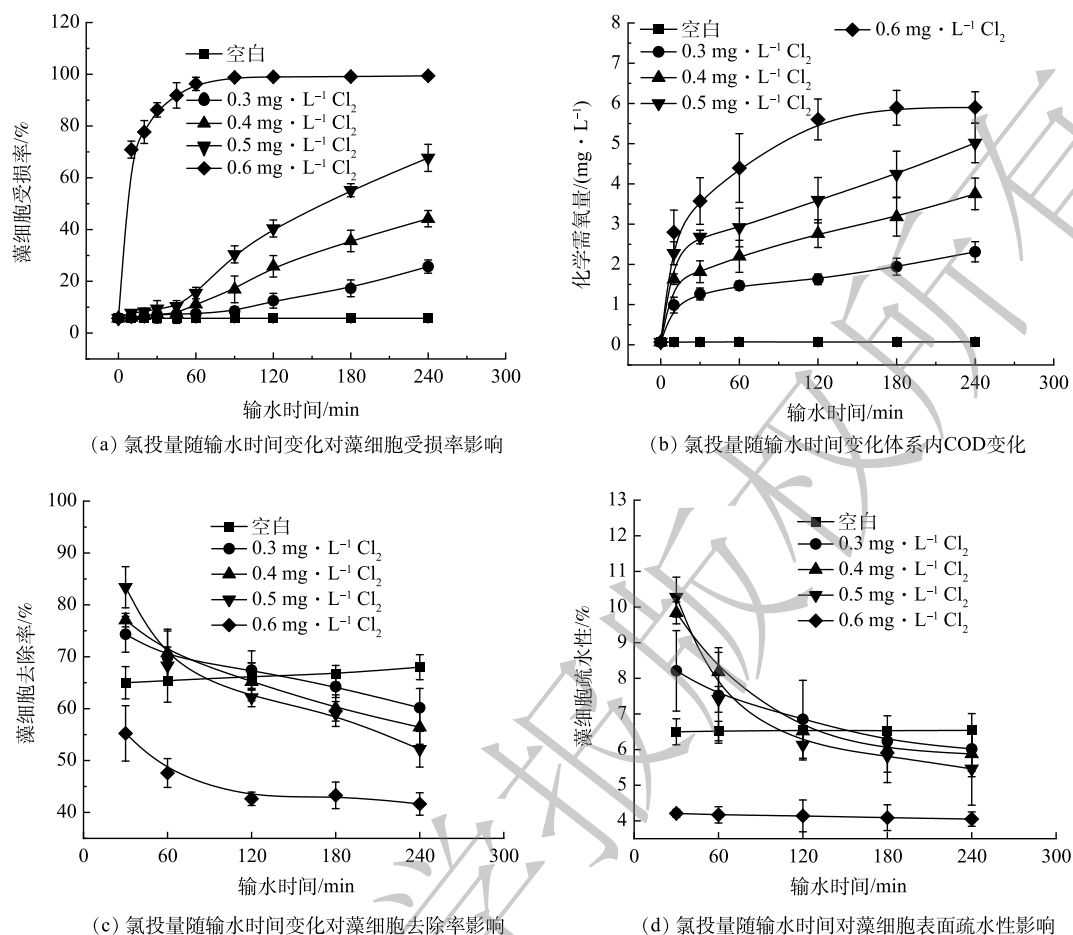


图9 氯投量与输水时间对藻细胞以及混凝效果的影响

Fig. 9 Effect of chlorine dosage and water transport process on algal cells and coagulation efficiency

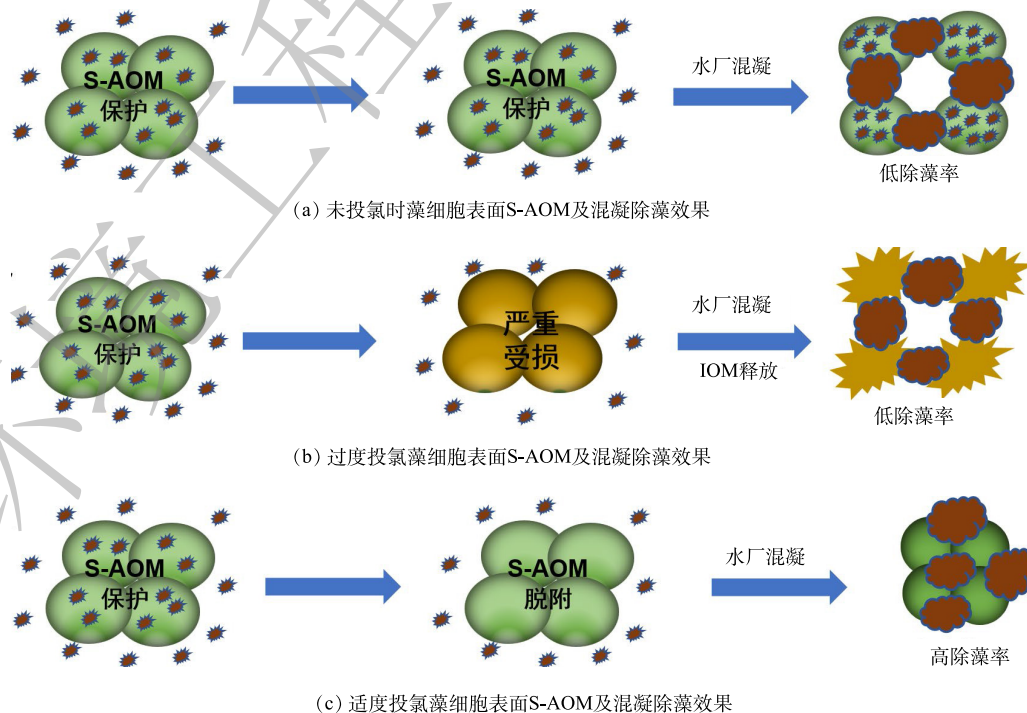


图10 预氯化调控 S-AOM 对混凝除藻过程影响机制

Fig. 10 The influence mechanism of pre-chlorination regulation of S-AOM on algae removal process by coagulation

高藻水样品以确定临界氧化剂投加量，并在此投加量下测定细胞在预氧化后藻细胞受损与时间的关联性，优化投氯点位，最终通过控制氧化剂投加量与氧化后输送至水厂的时间，达到控制胞内有机物释放，减少胞内有毒物质释放，达到水厂混凝除藻效果的目的。

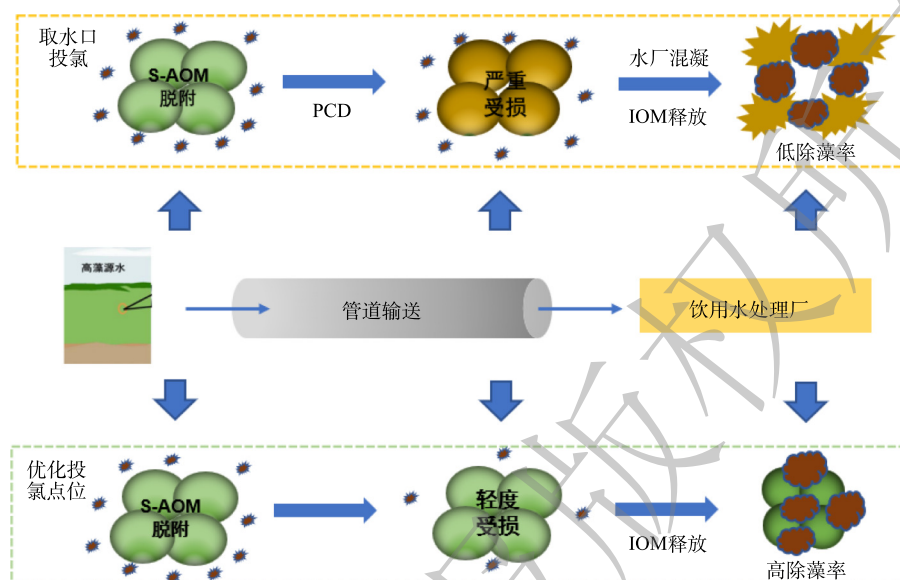


图 11 输水过程中 PCD 对混凝除藻效果的影响机制

Fig. 11 The influence mechanism of PCD during water transport on algae removal process by coagulation

3 结论

1) 对藻细胞分别进行过滤和离心处理调控 S-AOM 的实验中，混凝除藻效果随着 S-AOM 的脱附有着逐渐上升的趋势，S-AOM 的脱附使得藻细胞在水体中的稳定性下降，细胞表面的疏水性上升，藻细胞更易于从水中分离。

2) 预氯化调控藻细胞 S-AOM 强化混凝除藻的研究发现藻细胞的预氯化存在适度投量，在适度氯投量条件下藻细胞受损程度较轻。故在实际高藻水的预处理中，可以通过调控预氯化氯投加量使藻细胞在脱稳的同时保持完整，进而增强混凝除藻效果。

3) 基于 S-AOM 脱附的适度预氧化存在时间效应，氯在消耗完后藻细胞在输水过程中发生程序性死亡，藻细胞持续受损，胞内有机物大量泄漏。可以通过控制氧化剂投加量与氧化后输送至水厂的时间，使高藻水在到达水厂时藻细胞实现失活脱稳且避免胞内有机物释放，在不增加饮用水安全风险的前提下增强混凝除藻效果。

参考文献

- [1] FRUMIN G T, GILDEEVA I M. Eutrophication of water bodies: A global environmental problem[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, 84(13): 2483-2488.
- [2] 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.
- [3] SUNDA W G, GRANIELI E, GOBLER C J. Positive feedback and the development and persistence of ecosystem disruptive algal blooms[J]. *Journal of Phycology*, 2006, 42(5): 963-974.
- [4] TREUER G, KIRCHHOFF C, LEMOS M C, et al. Challenges of managing harmful algal blooms in US drinking water systems[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(11): 958-964.
- [5] 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.
- [6] QI J, LAN H, LIU H, et al. Simultaneous surface-adsorbed organic matter desorption and cell integrity maintenance by moderate prechlorination to enhance *Microcystis aeruginosa* removal in $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)}$ process[J]. *Water Research*, 2016, 105: 551-558.
- [7] HE X, LIU Y L, CONKLIN A, et al. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment[J]. *Harmful Algae*, 2016, 54: 174-193.
- [8] 曹琳, 刘煌, 许国静, 王图锦. 壳聚糖-铜改性膨润土的制备及除藻除磷性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(8): 2555-2562.
- [9] BADIAA GHERNAOUT D G A S. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 20: 133-143.
- [10] QI J, LAN H, MIAO S, et al. $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)}$ pretreatment to enhance *Microcystis aeruginosa* removal by aluminum coagulation: Does it work after long

- distance transportation? [J]. *Water Research*, 2016, 88: 127-134.
- [11] ODJADJARE E, MUTANDA T, CHEN Y-F, et al. Evaluation of pre-chlorinated wastewater effluent for microalgal cultivation and biodiesel production [J]. *Water*, 2018, 10(8). doi. org/10.3390/w10080977. ODJADJARE E, MUTANDA T, CHEN Y-F, et al. Evaluation of pre-chlorinated wastewater effluent for microalgal cultivation and biodiesel production [J]. *Water*, 2018, 10(8). doi.org/10.3390/w10080977.
- [12] QI J, LAN H, LIU R, et al. Prechlorination of algae-laden water: The effects of transportation time on cell integrity, algal organic matter release, and chlorinated disinfection byproduct formation [J]. *Water Research*, 2016, 102: 221-228.
- [13] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae [J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3617-3624.
- [14] 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.
- [15] GAD A A M, EL-TAWEL S. Effect of pre-oxidation by chlorine/permanganate on surface water characteristics and algal toxins [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(38): 17922-17934.
- [16] 石颖, 马军, 蔡伟民, 等. 湖泊、水库水的强化混凝除藻的试验研究 [J]. *环境科学学报*, 2001, 02: 251-253.
- [17] CHOW J C U M M D C. 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 Services Research and Technology-Aqua*, 2000, 49(2): 89-101.
- [18] SHEN Q, ZHU J, CHENG L, et al. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation [J]. *Desalination*, 2011, 271(1-3): 236-240.
- [19] BIDDLE K D. Programmed Cell Death in Unicellular Phytoplankton [J]. *Current Biology*, 2016, 26(13): R594-R607.
- [20] 梁文辉, 法芸, 王明林. 高效阴离子交换色谱积分脉冲安培法测定蓝藻细胞培养液中的蔗糖和甘油葡萄糖苷 [J]. *化学分析计量*, 2014, 23(S1): 9-12.
- [21] DUDLEY J, EDZWALD J. Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 2002, 51: 307-318.
- [22] VANDAMME D, FOUBERT I, FRAEYE I, et al. Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 508-511.
- [23] 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 - AQUA*, 2000, 49: 89-101.
- [24] BERNHARDT H, HOYER O, SCHELL H, et al. Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation, F, 1985 [C].
- [25] MARUNGRUENG K, PAVASANT P. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera* [J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, 78(3): 268-274.
- [26] SALIMA A, BENAOUA B, NOUREDDINE B, et al. Application of *Ulva lactuca* and *Systoeira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents [J]. *Water Research*, 2013, 47(10): 3375-3388.
- [27] ELMORE S. Apoptosis: A review of programmed cell death [J]. *Toxicologic Pathology*, 2007, 35(4): 495-516.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of pre-chlorination on surface-adsorbed organic matter and coagulation for algae removal in water transportation

NI Rong^{1,2}, JIANG Yuancheng², LI Haiyan¹, WANG Xi², ZHANG Changlu², WU Jiaping², XIE Chengcheng³, ZHANG Mingshun¹, QI Jing^{2,*}, HU Chengzhi²

1. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102616, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. CSD New Concept Environmental Development Yixing Co. Ltd., Yixing 214000, China

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

Abstract Aiming at the pre-chlorination, a commonly used pre-oxidation method, the pivotal role played by surface-adsorbed organic matter (S-AOM) in this process on *Microcystis aeruginosa* was studied, the influence of S-AOM and algal oxidative stress on coagulation for *Microcystis aeruginosa* removal was also investigated. The results showed that pre-chlorination could determine the optimal chlorine dosage for achieving moderate pre-chlorination. Moderate pre-chlorination effectively promoted the desorption of S-AOM without causing harm to algal cells, thereby enhanced the subsequent coagulation-based algal removal. In addition, that algal cells subjected to moderate pre-chlorination might undergo programmed cell death during long-distance water transmission, and the continual leakage of intracellular organic matter occurred, which could still adversely affect the efficiency of algal removal during water treatment. Therefore, the programmed cell death of algal cells caused by pre-chlorination emerges as a critical factor to consider in enhancing coagulation-based algal removal processes.

Keywords surface-adsorbed organic matter; pre-chlorination; algal removal; coagulation