



预氧化对聚铝混凝去除拉氏尖头藻水华的影响

耿征颜^{1,2,3}, 徐丽¹, 梁荣昌^{2,3}, 姚玲爱^{2,3}, 马千里^{2,3}, 苟婷^{2,3}, 冯雁辉^{2,3},
孙瑞欣^{1,2,3}, 杨裕茵^{2,3}, 蔡启佳^{2,3,✉}, 赵瑞^{2,3,✉}

1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510535; 3. 国家环境保护水环境模拟与污染控制重点实验室, 广州 510530

摘要 以拉氏尖头藻 (*Raphidiopsis raciborskii*) 为优势种的有毒有害蓝藻水华在我国南方地区湖库水体频繁暴发, 严重影响当地水生态健康与用水安全, 拟采用过氧化氢 (H_2O_2) 与次氯酸钠 ($NaClO$) 研究预氧化混凝技术对拉氏尖头藻藻水的处置效果。通过测定藻丝体长度、表面电位、活性及溶解性有机物, 分析预氧化促进混凝效果的原因。结果表明, 随着氧化剂或混凝剂剂量增加, 拉氏尖头藻去除率升高, $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 或 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaClO$ 可将聚合氯化铝 (PACl) 消耗剂量从 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且去除率 $>80\%$ 。预氧化处理后, 藻细胞 Fv/Fm 从 0.39 降至 0.07 以下, 且荧光显微镜未能观察到酯酶活性, 说明藻细胞失活, 膜通透性升高。 H_2O_2 使藻水 Zeta 电位从 -14 mV 升至 -10 mV , 可促进 PACl 对藻细胞的静电中和作用, 而 $NaClO$ 对 Zeta 电位无明显影响。 H_2O_2 与 $NaClO$ 分别使藻水溶解性有机物 (DOM) 浓度从 $5.95\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $7.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $6.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但是强负电性的蛋白质组分与腐殖质组分含量明显降低, H_2O_2 与 $NaClO$ 处理的 DOM 可分别将藻细胞去除率提高 13.7% 和 7.1%, 说明预氧化处理可通过影响 DOM 特征而促进藻细胞的混凝效果。本研究为预氧化混凝处置拉氏尖头藻的有效性 & 安全性提供数据支撑与理论依据, 该技术在拉氏尖头藻原位应急处置工作具有较好的应用潜力。

关键词 拉氏尖头藻; 水华; 预氧化; 混凝; 溶解性有机物

在全球变暖与湖库富营养化加剧的背景下, 拉氏尖头藻 (*Raphidiopsis raciborskii*) 引发的有害藻类水华事件频频发生^[1-2]。拉氏尖头藻作为可固氮、耐受低磷、适应高温的丝状蓝藻, 是一种适应能力强、扩张速度快的有毒有害入侵种^[3], 起初发现于印度尼西亚, 近年来快速入侵我国南方地区, 替代其他蓝藻成为优势种^[4-6]。其在水中均匀分布, 不会在水面聚积, 处置难度高, 水华一旦形成, 严重威胁当地水体的水生态健康与居民用水安全^[7]。

混凝是广泛应用于水体蓝藻水华应急处置技术之一。在天然水体中藻类细胞通常携带负电荷^[8-9], 投加阳离子混凝剂可以使藻类形成絮体实现沉降^[10]。然而, 混凝除藻存在药剂消耗大, 产出藻泥多等问题。氧化处理被认为是强化蓝藻混凝效果、降低混凝剂消耗量的有效前处理技术之一。氧化剂 (如 H_2O_2 、 $NaClO$ 、 O_3 、 $KMnO_4$ 等) 通过诱使细胞失活、脱稳或释放藻源有机物等方式提高藻类去除效果^[11]。任鹏飞等^[12]使用 $KMnO_4$ 强化 PACl 处置拉氏尖头藻富藻水, 但是 $KMnO_4$ 颜色较深, 用量不当时容易造成水色变化。赵春禄等^[13]发现 H_2O_2 与混凝剂联用去除颤藻, 其浊度和叶绿素 a (Chl a) 去除率高达 96.4% 和 98.2%。 H_2O_2 所产生的 $\cdot OH$ (2.80V) 具有极高的氧化还原电位^[14], 高于 $NaClO$ (1.63V) 和 $KMnO_4$ (1.51V) 的氧化还原电位, 具有较强氧化性^[15-16]。MA 等^[17]认为次氯酸可破坏胞内结构与酶活, $KMnO_4$ 可以诱导藻源有机物释放后发挥架桥作用以强化混凝效果。LIN 等^[18]研究表明次氯酸钠预氧化对藻类的表面电位没有明显改变, 其强化机制以细胞失活为主。目前, 大部分预氧化混凝除藻研究主要针对微囊藻、伪鱼腥藻等水华蓝藻, 对拉氏尖头藻的混凝去除过程的影响尚不清晰, 难以满足有关管理部门对拉氏尖头藻水华水体治理工作的需要。

本研究针对华南地区典型富营养化水体的拉氏尖头藻水华, 选择环境友好的 H_2O_2 与水厂常用的氯氧化

收稿日期: 2023-11-06 录用日期: 2024-01-16

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项所自立资助项目 (PM-zx703-202204-075); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (42007295)

第一作者: 耿征颜 (1998—), 女, 硕士研究生, 2682196277@qq.com ✉通信作者: 蔡启佳 (1994—), 男, 博士, 助理研究员, caiqijiascies@163.com; 赵瑞 (1985—), 女, 硕士, 高级工程师, zhaorui@scies.org

物(NaClO), 对拉氏尖头藻混凝过程进行预氧化处理, 探究拉氏尖头藻去除的有效混凝剂量与氧化剂量, 同步研究预氧化混凝过程藻丝体长度、藻细胞光合活性、水中溶解性有机物(DOM)以及Zeta电位等相关反应特征的变化情况, 分析预氧化混凝技术对拉氏尖头藻的影响特征与去除能力, 旨在为拉氏尖头藻水华的应急处置工作提供数据基础与理论支撑。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所用拉氏尖头藻富藻水采自粤西某水库, 藻细胞密度为 $1.33 \times 10^8 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$, Chl *a* 浓度为 $36.98 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 拉氏尖头藻作为优势种, 其细胞密度占总细胞密度超过 90%。经检测, 藻水浊度为 12.1 NTU, 总氮为 $1.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总磷为 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高锰酸盐指数为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶解性有机物(DOM)浓度为 $6.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。聚合氯化铝(PACl, $\text{AlCl}(\text{OH})_3$, 28% Al_2O_3)与双醋酸荧光素(FDA)购自阿拉丁公司, 实验所用其他试剂购自国药集团, 均为分析纯级别。在实验开始之前, 将 H_2O_2 、NaClO 与 PACl 分别使用纯水配制成浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液待用。

1.2 拉氏尖头藻预氧化混凝实验

1) 氧化剂投加量对拉氏尖头藻混凝去除效果的影响实验。在粤西某水库收集富藻水放入 1 L 烧杯中, 经过预实验调试合适剂量范围之后, 投加不同剂量的 H_2O_2 ($0.2 \sim 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 NaClO ($0.8 \sim 1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 搅拌均匀后放置在岸边空地, 进行 2 h 的氧化预处理; 随后在原水与预氧化水样中添加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PACl, 以 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (242 s^{-1}) 快速搅拌 2 min, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (23 s^{-1}) 慢速搅拌 10 min; 静置沉淀 1 h。实验结束后收集水面以下 5 cm 处水样留待检测。

2) PACl 剂量对拉氏尖头藻混凝去除效果的影响实验。基于 1) 中实验结果选择合适剂量的 H_2O_2 和 NaClO 分别对拉氏尖头藻藻水进行预氧化, 并添加不同浓度 PACl ($0 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 混凝条件与样品采集如前所示。

3) 去除率。将预氧化与混凝处理后的水样依次检测吸光度($\text{OD}_{680\text{nm}}$)、Chl *a* 与浊度, $\text{OD}_{680\text{nm}}$ 在分光光度计(岛津 UV-1800, 日本)波长 680 nm 下测定, Chl *a* 浓度按照《水与废水监测分析方法(第四版)》采用丙酮提取-分光光度法检测, 浊度由浊度仪测定(哈希 HACH 2100Q, 美国), 并由以下公式(1)计算各自去除率。

$$\text{去除率}(\%) = \frac{(a_0 - a)}{a_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: a_0 与 a 分别为原水与预氧化混凝处理后水样的 $\text{OD}_{680\text{nm}}$ 、Chl *a* 或浊度。

4) 藻丝体特性表征。藻丝体形态以藻丝体长度变化表征, 采用显微摄影系统(Olympus CX33)进行图像采集, 然后利用 MingHui 软件对图像中的藻丝体长度进行统计分析。细胞膜的通透性以活性表征, 在荧光显微镜下观察藻细胞形态特征, 在绿色光下, Chl *a* 释放红色荧光; 将 FDA 丙酮溶液加入藻样进行染色, 最终浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在蓝色光下, 具备正常酯酶活性的藻细胞会释放亮绿色荧光。使用浮游植物荧光光谱仪(PHYTO-PAM, 德国)测定最大光电子产率(F_v/F_m)。藻体表面电性以 Zeta 电位表征, 使用 Zeta 电位分析仪(马尔文 Zetasizer NanoZ, 英国)测定收集水样的 Zeta 电位, 用于检测预氧化混凝过程藻类颗粒物表面电性变化情况^[19]。

5) 余铝检测。使用校准后的移液枪取 1 mL 各组试验上层水样, 加入 5% 稀硝酸溶液定容至 10 mL, 测定前使用注射器和孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 聚醚砜(PES)针筒式滤膜过滤器将溶液过滤, 去除溶液中的不溶性杂质。处理后的水溶液使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定水样中溶解性铝^[20]。

1.3 溶解性有机物(DOM)分析

将原水和预氧化混凝处理后的水样经 GFF 滤膜(Whatman, 美国)过滤, 收集滤液于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存留待检测。DOM 浓度以溶解性总有机碳浓度(DOC)表征, 使用有机碳分析仪(岛津 TOC-L, 日本)测定^[21]。SUVA₂₅₄ 表征 DOM 中可吸收紫外光的组成部分, 可揭示该部分有机物的变化情况。设置紫外-可见分光光度计检测 254 nm 与 700 nm 处的吸光度, 并根据校正参照公式对 SUVA₂₅₄ 进行计算^[22]。原藻水的 DOM 浓度为 $6.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SUVA₂₅₄ 为 2.07。

通过荧光分光光度计(日立 FL-7000, 日本)测定样品溶液的三维荧光光谱, 仪器的参数设置如下: 激发光谱波长 (Ex) 范围为 200~450 nm, 步长间隔为 5 nm; 发射光谱波长 (Em) 范围为 250~500 nm, 步长间隔为 2 nm; 扫描速度为 30 000 nm·min⁻¹, PTV 为 850 V。以超纯水作为空白样扣除拉曼散射, 采用平行因子分析 (PARAFAC) 方法识别荧光组分^[23]。

2 结果与讨论

2.1 预氧化对拉氏尖头藻混凝去除效果的影响

预氧化处理提高 PACl 对拉氏尖头藻的混凝效果, 并降低 PACl 的消耗剂量。在 H₂O₂ (0.2~0.8 mg·L⁻¹) 与 NaClO (0.8~1.4 mg·L⁻¹) 预氧化后, 拉氏尖头藻的去除率随氧化剂浓度增加而升高, 分别在 0.6 mg·L⁻¹ H₂O₂ 与 1.2 mg·L⁻¹ NaClO 处达到最优去除率; 随着氧化剂浓度进一步增加, 去除率趋于稳定 (图 1)。相比未氧化组, 0.6 mg·L⁻¹ H₂O₂ 使拉氏尖头藻的 OD_{680nm} 去除率从 28.2% 升至 69.2%, 浊度去除率从 30.8% 升至 66.5%, Chl *a* 去除率从 33.42% 升至 68.7%; 1.2 mg·L⁻¹ NaClO 使拉氏尖头藻的 OD_{680nm} 去除率升至 76.3%, 浊度去除率升至 71.7%, Chl *a* 去除率升至 88.8%。JIA 等^[24]发现 375 μmol·L⁻¹ H₂O₂ 可将 125 μmol·L⁻¹ FeSO₄ 对铜绿微囊藻去除率提升至 90% 以上, 并归因于 H₂O₂ 对藻细胞的氧化灭活以及表面电位绝对值的降低。MA 等^[25]认为 NaClO 会影响藻细胞的通透性并诱导胞内有机物的释放, 其中的大分子有机物有助于 AlCl₃ 对铜绿微囊藻的混凝去除, 并发现 NaClO 对藻细胞完整性与表面电位无明显影响。

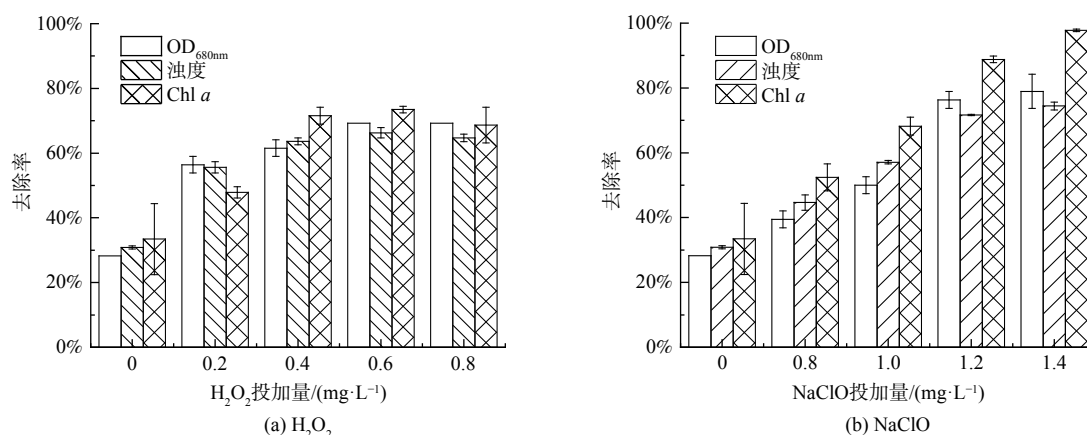


图 1 H₂O₂ 与 NaClO 预氧化浓度对拉氏尖头藻藻水 OD_{680nm}、浊度与 Chl *a* 的影响

Fig. 1 The influences of H₂O₂ or NaClO preoxidation concentration on the OD_{680nm}, turbidity, and Chl *a* in algal water of *Raphidiopsis raciborskii*

当拉氏尖头藻经过 H₂O₂ 或 NaClO 预氧化后, 在 0~25 mg·L⁻¹ PACl 范围内, 随着 PACl 剂量增加, OD_{680nm}、浊度与 Chl *a* 去除率均高于相同 PACl 剂量的未氧化组 (图 2)。H₂O₂ 组的 OD_{680nm}、浊度与 Chl *a* 去除率在 25 mg·L⁻¹ PACl 处达到最高, 分别为 87.5%、84.0% 与 91.6%; NaClO 组的 OD_{680nm}、浊度与 Chl *a* 去除率在 15 mg·L⁻¹ PACl 达到最优, 分别为 87.5%、81.5% 与 95.5%。刘立明等^[26]使用 8 mg·L⁻¹ K₂FeO₄ 将 PACl 对铜绿微囊藻 Chl *a* 去除率提高 57.6%, PACl 用量减少 32 mg·L⁻¹, 与本研究结果相似。当去除率超过 80% 时, H₂O₂ 组与 NaClO 组需消耗 15 mg·L⁻¹ PACl, 而未氧化组消耗 25 mg·L⁻¹ PACl, 混凝剂消耗剂量减少 40%, 这不仅有助于混凝工艺的降本增效, 还可以实现絮体减量。

此外, 在 0~25 mg·L⁻¹ PACl 范围内, H₂O₂ 组与 NaClO 组 OD_{680nm} 与浊度的去除率无显著差异 ($P_{OD680nm}=0.082$, $P_{浊度}=0.739$), 但是 NaClO 组的 Chl *a* 去除率显著高于 H₂O₂ 组 ($P<0.05$), 相差 4.61~24.03%。Chl *a* 不仅与藻类生物量有关, 也与单个细胞内的 Chl *a* 含量有关, 说明 NaClO 可能具有更强的膜通透性从而影响胞内 Chl *a*。MA 等^[27]也发现 NaClO 氧化会引发铜绿微囊藻胞内物质的释放。H₂O₂ 与 NaClO 可能以不同的方式对拉氏尖头藻的混凝过程发挥强化效果。

铝残留含量事关预氧化混凝处理拉氏尖头藻藻水的健康风险。当 PACl 剂量为 15 mg·L⁻¹ 时, 对照组、H₂O₂ 组与 NaClO 组的余铝浓度分别为 0.087、0.067 与 0.066 mg·L⁻¹; 当 PACl 剂量增至 25 mg·L⁻¹ 时, 对

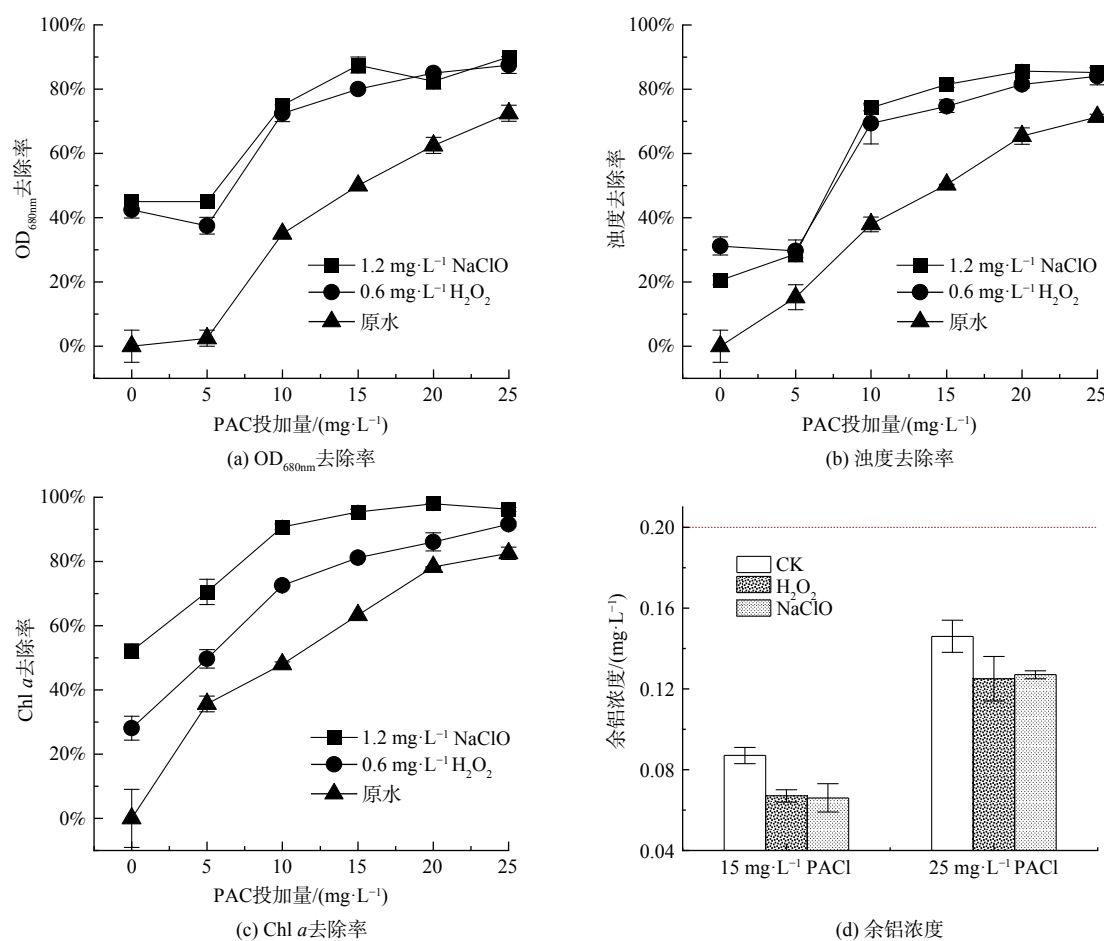


图 2 PACl 浓度对拉氏尖头藻预氧化混凝效果以及余铝浓度的影响

Fig. 2 The influences of PACl concentration on the efficiency of peroxidation-coagulation of *Raphidiopsis raciborskii* and residual aluminum concentration.

照组、 H_2O_2 组与 NaClO 组的余铝浓度分别为 0.146、0.125 与 0.127 $mg \cdot L^{-1}$ ，均低于我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022) 规定的 0.2 $mg \cdot L^{-1}$ 的铝残留限值。预氧化处理组的余铝浓度低于未氧化组， H_2O_2 组与 NaClO 组间的余铝浓度无显著差异 ($P=0.992$)。藻细胞表面为带正电荷的铝离子及其水解产物提供结合位点，形成的絮体在沉降过程中可能对游离铝进一步网捕吸附，造成氧化处理组中游离铝含量的减少。

2.2 预氧化对藻细胞形态与生理特性的影响

为探究预氧化处理的混凝强化方式，进一步分析拉氏尖头藻藻细胞的形态、表面电位与细胞活性等特征。如图 3(a)、(b) 所示，相比未氧化组与 NaClO 组， H_2O_2 组藻丝体明显变短。在未氧化组中，藻丝体平均长度为 242.5 μm ， H_2O_2 组藻丝体长度随 H_2O_2 浓度升高而缩短，在 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ H_2O_2 时仅为 94.5 μm ，藻丝体长度与 H_2O_2 浓度呈负相关；NaClO 组藻丝体长度在 0.8~1.2 $mg \cdot L^{-1}$ 浓度范围内为 209.6~218.9 μm ，相比原水的藻丝体长度略有降低，但与 NaClO 浓度无明显相关性 ($P=0.729$)，这说明 H_2O_2 对拉氏尖头藻细胞表面具有较强的侵蚀作用。 H_2O_2 在水中易产生羟基自由基 ($\cdot OH$)，氧化还原电位达 2.8 mV，高于 ClO^- 或 MnO_4^{2-} ，可能对细胞表面物质具有氧化降解作用。多数研究认为氯氧化作用虽然改变藻细胞通透性与部分内源物质释放，但是不会破坏藻细胞的完整性。尽管如此，添加 NaClO 后的藻丝体相比原水藻丝体仍略有降低，推测藻丝体部分细胞间连接较为脆弱的位置也容易被 NaClO 氧化降解。

表面电位也反映了藻细胞表面的变化。如图 3(c) 所示，未经处理的原水中，藻细胞 Zeta 电位为 -14 mV，0.6 $mg \cdot L^{-1}$ H_2O_2 使其升至 -10 mV，1.2 $mg \cdot L^{-1}$ NaClO 对 Zeta 电位无明显影响，两种氧化剂对藻细胞 Zeta 电位的影响存在差异。JIA 等^[24] 发现“紫外光+ H_2O_2 ”法可使铜绿微囊藻 Zeta 电位从 -54.5 mV 提升

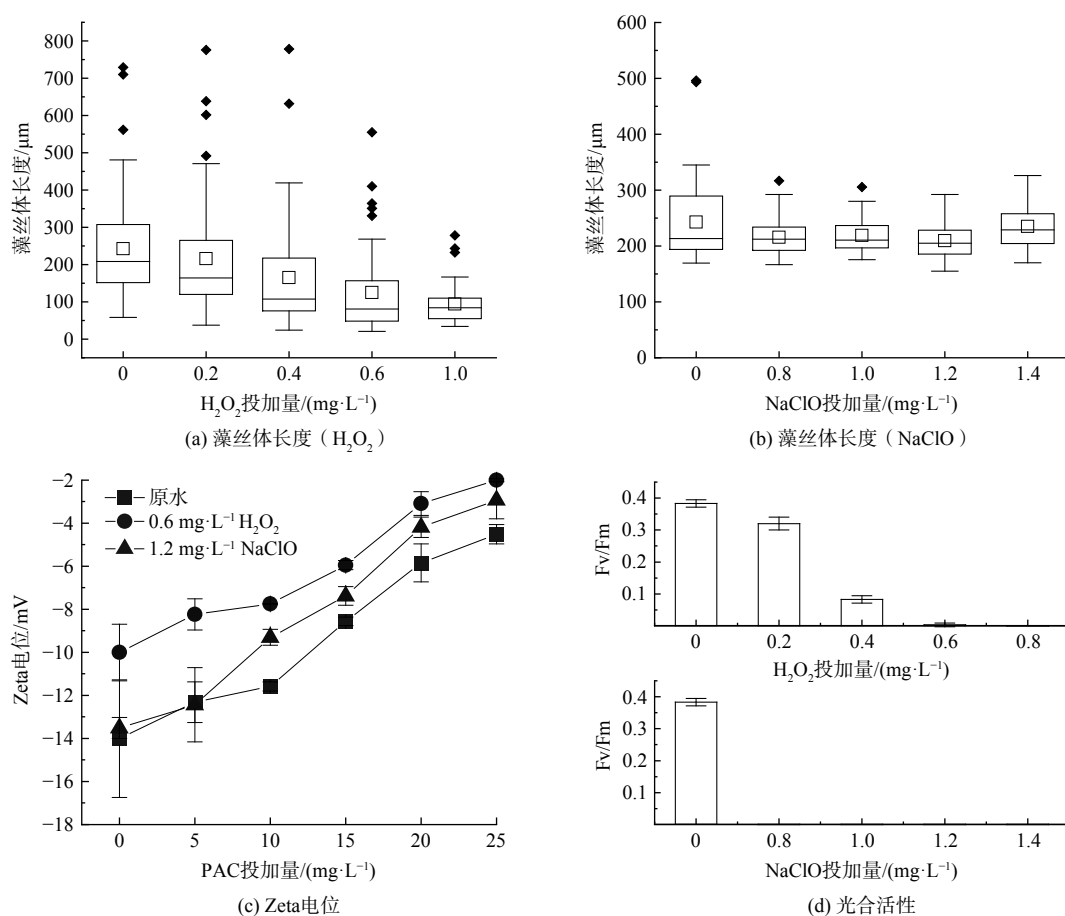


图 3 预氧化对藻丝体特性与藻细胞光合活性影响

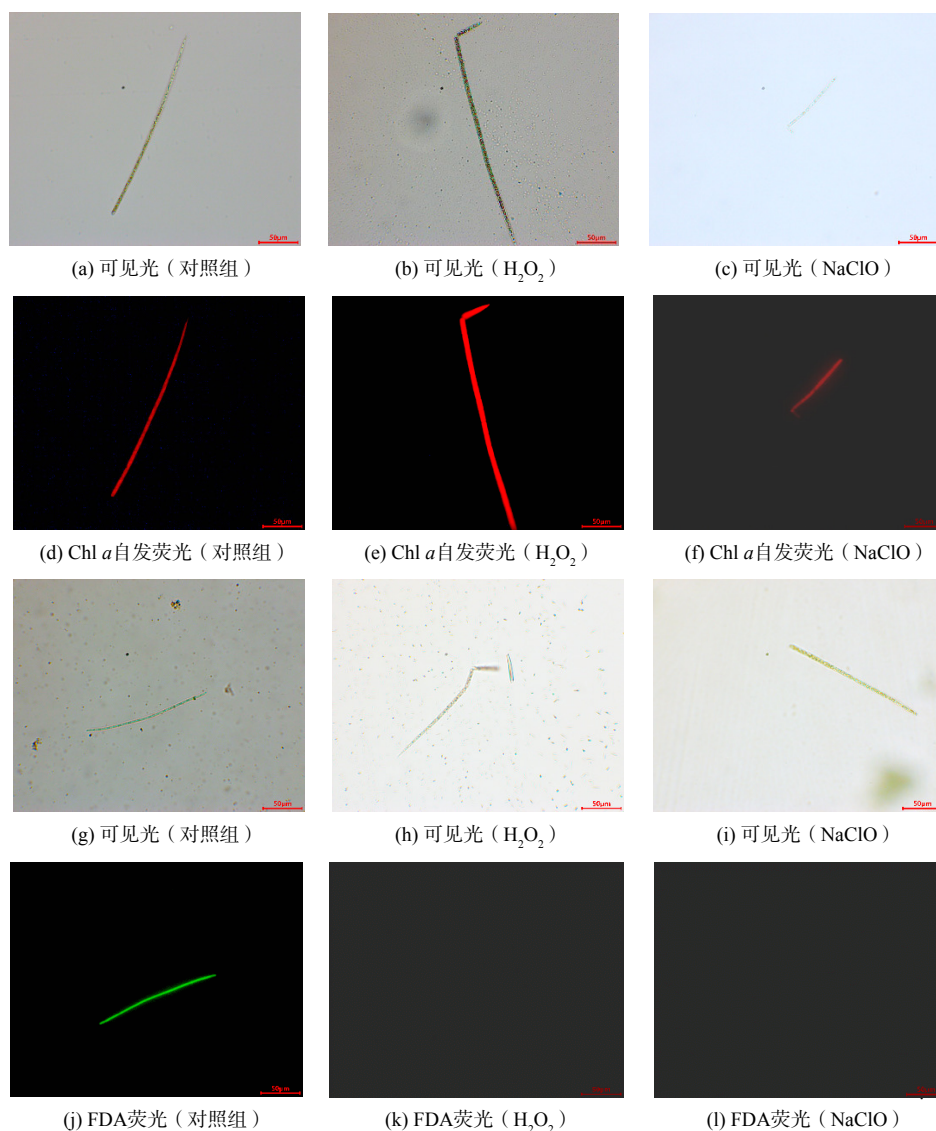
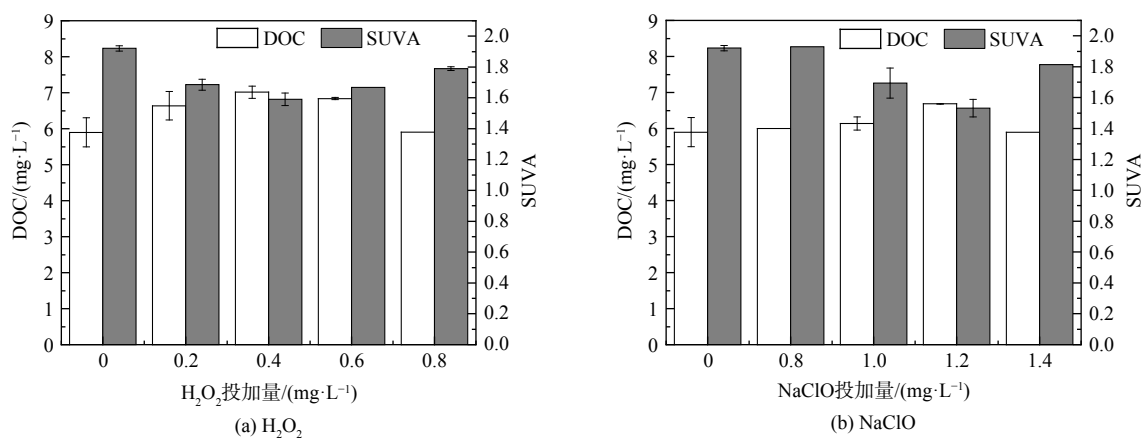
Fig. 3 The influence of preoxidation on the characteristics of algal filaments and photosynthetic activity of algal cells

至 -33.8 mV。 H_2O_2 可以降低体系内的负电性，Zeta 电位绝对值越低，藻细胞间静电斥力越弱，从而提高藻细胞混凝效果。相比 H_2O_2 ， NaClO 未明显改变藻细胞 Zeta 电位。MA 等^[17]也发现 NaClO 预氧化对铜绿微囊藻细胞表面电位无明显影响^[25]。 KMnO_4 对微囊藻 Zeta 电位无明显影响，与 NaClO 结果类似，推测与氧化能力有关。

通过 Fv/Fm 、叶绿素自发荧光与酯酶活性 (FDA 荧光) 分析预氧化对藻细胞活性的影响。如图 3(d) 所示，两种氧化剂明显削减藻细胞的 Fv/Fm 。 H_2O_2 组中，随着 H_2O_2 剂量升至 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， Fv/Fm 从 0.39 降低至 0.07 ，在最优剂量 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下， Fv/Fm 值为 0 ； NaClO 组中，在 $0.8\sim 1.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO 之间均未检测到光合活性， NaClO 对拉氏尖头藻光合活性具有显著抑制作用。显微镜镜检结果表明，尽管光合活性未检出，胞内 $\text{Chl } a$ 仍可发出荧光，表明光合色素未被完全氧化降解 (图 4)，推测氧化过程未破坏胞内结构，但是抑制胞内光合系统的正常运行。值得注意的是，在相同的激发光下， NaClO 组观察到的 $\text{Chl } a$ 自发荧光弱于 H_2O_2 组与正常对照组，说明 NaClO 造成部分 $\text{Chl } a$ 的荧光淬灭。预氧化对胞内酯酶活性的影响与光合活性类似，经 H_2O_2 或 NaClO 预氧化处理后，FDA 未能在藻细胞内发射绿色荧光，这意味着细胞膜的完整性受损或酯酶代谢的减弱。

2.3 预氧化混凝与 DOM 之间的相互影响

鉴于氧化剂对藻细胞活性的影响，部分藻源性有机物可能释放到胞外，并对混凝效果产生影响，这些有机物包含蛋白质、多糖、腐殖质等大分子物质^[28]。如图 5 所示，随着氧化剂浓度升高，DOM 浓度先升高后下降， SUVA_{254} 反之。在 H_2O_2 组中，当 H_2O_2 浓度增至 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，DOM 浓度升至 $7.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；在 NaClO 组中，当 NaClO 浓度增至 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，DOM 浓度升至 $6.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；进一步增加 H_2O_2 和 NaClO 剂量，DOM 浓度降为 $5.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，说明氧化作用诱导藻源性有机物释放^[29]，且该过

图4 预氧化对藻细胞 Chl *a*、光合活性与酯酶活性的影响Fig. 4 The influences of preoxidation on Chl *a*, photosynthetic activity, and esterase activity of algal cells图5 H_2O_2 与 NaClO 浓度对藻水 DOM (DOC) 的浓度与 SUVA_{254} 的影响Fig. 5 The influence of H_2O_2 or NaClO concentration on the DOM (DOC) concentration and the SUVA_{254} in the algal water

程较为温和, 当氧化剂浓度较高时, 氧化剂对藻源有机物的降解能力超过其释放到胞外的速度, DOM 浓度反而下降。LIU 等^[30] 也发现部分 DOM 在预氧化过程发生降解。与原水相比 (DOM 为 $6.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 预氧化混凝处理未造成藻水 DOM 浓度明显升高, 证明在 $0.2 \sim 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 与 $0.8 \sim 1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}$ 剂量范围内预氧化处理的安全性。SUVA₂₅₄ 用于表征藻水 DOM 的有色组分丰度, 包含蛋白质与腐殖质, 它们通常为强负电性的难降解组分^[31]。当 H_2O_2 与 NaClO 分别增至 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SUVA₂₅₄ 分别降至 1.59 和 1.53, 说明氧化剂对蛋白质或腐殖质等有色有机物具有降解能力^[32]。

进一步识别有色有机物组分的变化特征, 经 PARAFAC 分析筛选, 藻水在预氧化混凝处理过程中出现 3 种荧光组分 (图 6): C1 组分 (Ex: 230/305 nm, Em: 420 nm) 为微生物源的类腐殖质组分, C2 组分 (Ex: 245 nm, Em: 460 nm) 代表了陆源的类腐殖质组分^[33-34], C3 组分 (Ex: 200/220 nm, Em: 306 nm) 代表了类蛋白质组分, 该组分与水中藻类等水生生物的代谢活动高度相关^[31]。

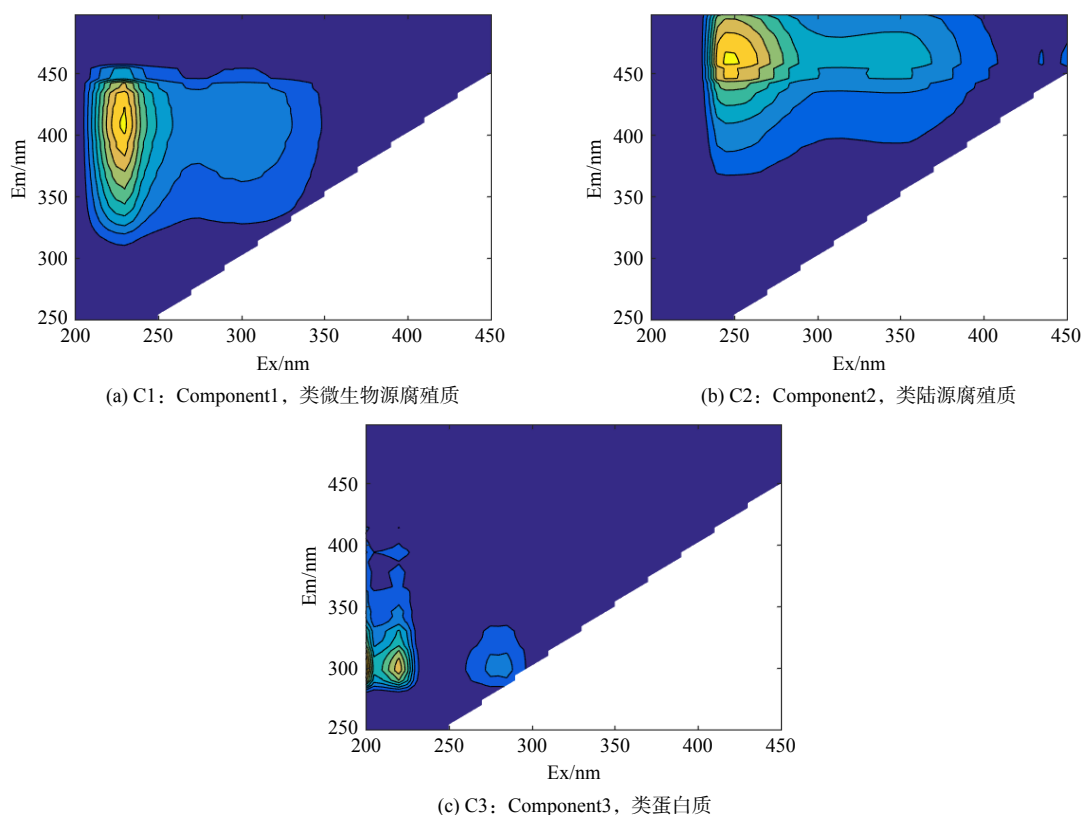


图 6 PARAFAC 分析对藻水 DOM 的荧光组识别

Fig. 6 Four fluorescent components were identified in algal water by PARAFAC analysis

类腐殖质组分与类蛋白质组分是 DOM 中携带高密度负电荷的大分子物质, 影响藻细胞的混凝效果^[35]。不同于 DOM 浓度, 随着 H_2O_2 剂量增多, C1 组分降至 0.162 R.U., H_2O_2 可以显著降解微生物源腐殖质类有机物; C2 组分先升高后降低, 在 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处最高为 0.166 R.U.; C3 组分先降低后升高, 在 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处最低为 0.093 R.U., 在 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处升至 0.138 R.U., 说明低浓度 H_2O_2 可以降低 DOM 中的类蛋白质有机物含量, 但是较高浓度 H_2O_2 可能反而造成胞外蛋白质组分增多 (图 7)。当 NaClO 剂量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, C1 组分降至 0.190 R.U., 随后升至 0.201 R.U., NaClO 对微生物源腐殖质降解能力较 H_2O_2 弱; C2 组分在 $0.8 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 约为 0.150 R.U., 在 $1.0 \sim 1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 0.172 R.U.; C3 组分不受 NaClO 影响 ($P=0.138$), NaClO 氧化作用没有引发明显的胞内蛋白质释放 (图 7)。在本研究中, $0.2 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 与 $0.8 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}$ 均未造成明显的胞内有机物释放行为, 与其他研究结论一致^[18,28]。

类腐殖质组分与类蛋白组分随着氧化剂剂量增多而下降, 说明氧化剂可以降解部分强负电性的有机物, 阻止它们与 PACl 螯合形成溶解性复合物, 从而提高藻细胞对 PACl 的竞争力^[36]。SAFARIKOVA 等^[37] 和

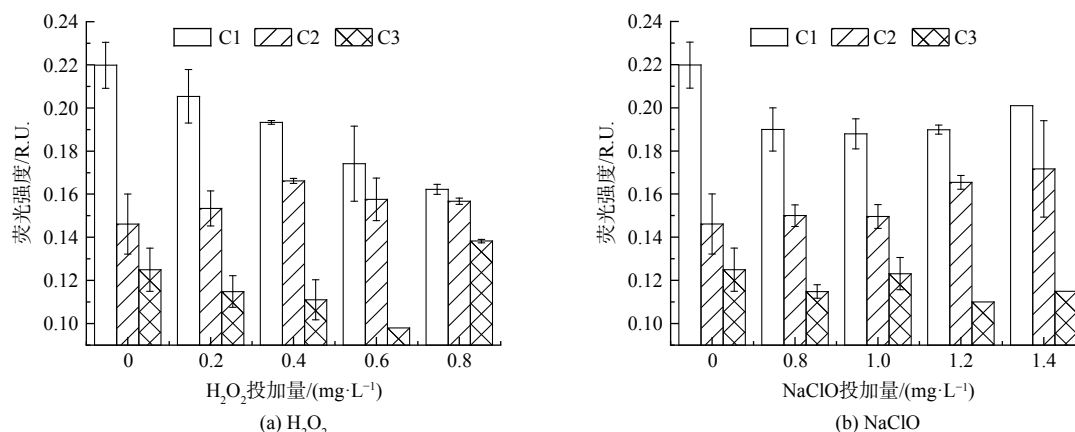


图 7 H₂O₂ 与 NaClO 浓度对藻水 DOM 的荧光组分的影响

Fig. 7 The influences of H₂O₂ or NaClO concentration on the fluorescent components of the DOM in algal water

HANUMANTH 等^[38] 则认为低浓度的藻源性有机物尤其是蛋白质类组分可以在藻细胞混凝过程中发挥架桥作用而提高混凝效果。为探究氧化后 DOM 对藻细胞混凝效果的独立影响,将氧化处理的藻水滤液与正常的藻细胞重新混合,并以原藻水滤液为对照组 (DOM),以藻细胞单独混凝为空白组 (无 DOM),相比对照组的去除率仅为 48.4%,空白组、NaClO 组与 H₂O₂ 组的去除率分别升至 61.1%、55.5% 与 63.1% (图 8)。考虑到水体中的无机物质较为稳定, H₂O₂ 组去除率的提升可能主要受 DOM 特征变化影响。当 DOM 被分离, PACl 对剩余藻细胞的去除率提高, 2 种氧化剂处理后的 DOM 与正常藻细胞再次混合,混凝去除率同样提高。这一结果意味着 DOM 中蛋白质类或腐殖质类组分的减少可能是拉氏尖头藻预氧化处理后混凝效果改善的关键原因之一。考虑到 DOM 组分的复杂性与易变性,拉氏尖头藻胞外 DOM 对其预氧化混凝去除过程的影响机制需要进一步的研究进行解析。

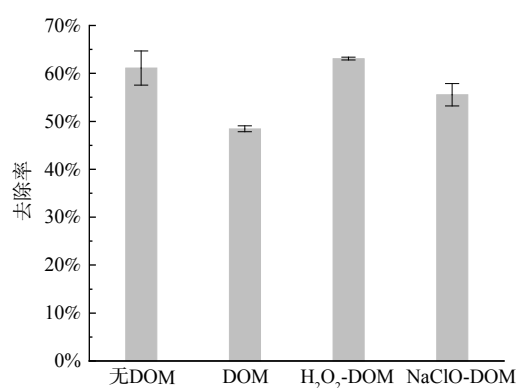


图 8 氧化处理组的溶解性物质对正常藻细胞的混凝效果的影响

Fig. 8 The effect of dissolved substances in the oxidation treatment group on the coagulation effect of normal algal cells

3 结论

1) 低浓度预氧化处理 (0.6 mg·L⁻¹ H₂O₂ 与 1.2 mg·L⁻¹ NaClO) 可将 PACl 消耗剂量从 25 mg·L⁻¹ 降至 15 mg·L⁻¹, 并将拉氏尖头藻去除率提升至 80% 以上。

2) H₂O₂ 或 NaClO 均可引发藻细胞活性降低提高藻细胞沉降能力, H₂O₂ 还可降低藻细胞表面负电性; 同时 H₂O₂ 与 NaClO 导致胞外 DOM 浓度升高以及强负电性组分 (如蛋白质与腐殖质) 减少, 这些可能是预氧化处理提高拉氏尖头藻混凝效果的原因。

3) 以 H₂O₂ 与 NaClO 为代表的低剂量预氧化处理均未造成拉氏尖头藻胞内物质大量释放。预氧化处理用于提高拉氏尖头藻混凝效果具备可行性。考虑 H₂O₂ 的环境友好属性及其更低的剂量消耗, 在拉氏尖头藻水华应急处置工作中, 可优先选择 H₂O₂ 进行预氧化处理。

参考文献

- [1] LU Z, LEI L M, LU Y, et al. Phosphorus deficiency stimulates dominance of *Cylindrospermopsis* through facilitating cylindrospermopsin-induced alkaline phosphatase secretion: Integrating field and laboratory-based evidences [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 117946.
- [2] YANG Y M, YU G L, CHEN Y X, et al. Four decades of progress in cylindrospermopsin research: The ins and outs of a potent cyanotoxin [J]. *Journal of*

- Hazardous Materials, 2021, 406: 124653.
- [3] 雷腊梅, 雷敏婷, 赵莉, 等. 入侵蓝藻—拟柱胞藻的分布特征及生理生态研究进展[J]. 生态环境学报, 2017, 26(03): 531-537.
- [4] JIANG Y, XIAO P, YU G L, et al. Sporadic distribution and distinctive variations of cylindrospermopsin genes in cyanobacterial strains and environmental samples from Chinese freshwater bodies[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(17): 5219-5230.
- [5] LEI L M, PENG L, HUANG X H, et al. Occurrence and dominance of *Cylindrospermopsis raciborskii* and dissolved cylindrospermopsin in urban reservoirs used for drinking water supply, South China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(5): 3079-3090.
- [6] LEI L M, LEI M T, CHENG N, et al. Nutrient regulation of relative dominance of *cylindrospermopsin*-producing and non-*cylindrospermopsin*-producing *Raphidiopsis raciborskii*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 793544.
- [7] 薛现光, 方光宏, 邹楚均, 等. 大沙河水库拟柱胞藻昼夜垂直分布特征[J]. 生态学杂志, 2020, 39(7): 2348-2355.
- [8] 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: 1827-1845.
- [9] EDZWALD J K. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation[J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(10): 67-81.
- [10] 宋金思. 聚合氯化铝混凝去除铜绿微囊藻的实验研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- [11] CHEN J J, YRH H H, TSENG I C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal-pilot and bench scale tests[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 840-846.
- [12] 任鹏飞, 蒋白懿, 何南浩, 等. 混凝/预氧化去除微污染水源水中拟柱胞藻的效能[J]. 中国给水排水, 2019, 35(11): 21-25.
- [13] 赵春禄, 侯孝来, 孙鹏程. H_2O_2 预氧化颤藻及其复合高岭土除藻性能研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 357-360.
- [14] 邱丽佳. H_2O_2 及 O_3 氧化两种典型蓝藻致嗅物质和灭藻效应研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2017.
- [15] 陈伯俭. 南水北调(邯郸段)水源水预氧化-强化混凝试验研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
- [16] 李春梅. 预氧化对南方某水库中藻类控制效果的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [17] MA J Y, JIA B T, LI S, et al. Enhanced coagulation of covalent composite coagulant with potassium permanganate oxidation for algae laden water treatment: Algae and extracellular organic matter removal[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 13: 100427.
- [18] LIN J L, HUANG C, WANG W M. Effect of cell integrity on algal destabilization by oxidation-assisted coagulation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 262-268.
- [19] CAI Q J, GONG S H, SONG K Z, et al. Effective harvesting of *Scenedesmus* using quaternary ammonium chitosan and xanthan gum: Formation of mega flocs with oppositely charged polyelectrolytes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 329: 129730.
- [20] 凌卫卫. 高温季节深度处理水厂二氧化碳控铝研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(13): 66-70.
- [21] CAI Q J, SONG K Z, TIAN C C, et al. Harvesting of *Microcystis* from waterbody by flocculation and filtration: the essential role of extracellular organic matters[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 41: 102053.
- [22] SONG K S, LI L, TEDESCO L, et al. Spectral characterization of colored dissolved organic matter for productive inland waters and its source analysis[J]. *Chinese Geographical Science*, 2014, 25(3): 295-308.
- [23] CAI Q J, CAI P, XU L, et al. Role of lake dissolved organic matter in cyanobacteria removal by cationic polyacrylamide flocculation and screen filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123350.
- [24] JIA P L, ZHOU Y P, ZHANG X F, et al. Cyanobacterium removal and control of algal organic matter (AOM) release by UV/ H_2O_2 pre-oxidation enhanced Fe(II) coagulation[J]. *Water Research*, 2018, 131: 122-130.
- [25] MA M, LIU R P, LIU H J, et al. Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 86: 19-25.
- [26] 刘立明, 李丽萍, 黄应平. 高铁酸钾/PAC 氧化-混凝去除水体中铜绿微囊藻[J]. 生态科学, 2013, 32(6): 686-691.
- [27] MA M, LIU R P, LIU H J, et al. Chlorination of *Microcystis aeruginosa* suspension: Cell lysis, toxin release and degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218: 279-85.
- [28] QI J, MA B W, MIAO S Y, et al. Pre-oxidation enhanced cyanobacteria removal in drinking water treatment: A review[J]. *Journal of Environment Science (China)*, 2021, 110: 160-168.
- [29] PARK J W, KIM H C, MEYER A S, et al. Influences of NOM composition and bacteriological characteristics on biological stability in a full-scale drinking water treatment plant[J]. *Chemosphere*, 2016, 160: 189-198.
- [30] LIU X L, WANG J Q, LIU T T, et al. Effects of assimilable organic carbon and free chlorine on bacterial growth in drinking water[J]. *Plos One*, 2015, 10(6): e0128825.
- [31] ZHANG Y L, ZHOU Y Q, SHI K, et al. Optical properties and composition changes in chromophoric dissolved organic matter along trophic gradients: Implications for monitoring and assessing lake eutrophication[J]. *Water Research*, 2018, 131: 255-263.
- [32] 邱丽佳. H_2O_2 氧化铜绿微囊藻致嗅物质及灭藻效应研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 954-961.
- [33] ZHOU Y Q, XIAO Q T, YAO X L, et al. Accumulation of terrestrial dissolved organic matter potentially enhances dissolved methane levels in eutrophic Lake Taihu, China[J]. *Environment Science Technology*, 2018, 52(18): 10297-10306.
- [34] CHEN Y H, YU K F, ZHOU Y Q, et al. Characterizing spatiotemporal variations of chromophoric dissolved organic matter in headwater catchment of a key drinking water source in China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(36): 27799-27812.
- [35] SILLANPAA M, NCIBI M C, MATILAINEN A, et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 54-71.
- [36] SANO D, ISHIFUJI S, SATO Y, et al. Identification and characterization of coagulation inhibitor proteins derived from cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1096-1102.

- [37] SAFARIKOVA J, BARESOVA M, PIVOKONSKY M, et al. Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 49-57.
- [38] RAO N R H, GRANVILLE A M, WICH P R, et al. Detailed algal extracellular carbohydrate-protein characterisation lends insight into algal solid-liquid separation process outcomes[J]. *Water Research*, 2020, 178: 115833.

(责任编辑:金曙光)

Effects of pre-oxidation on the removal of *Raphidiopsis raciborskii* by coagulation with polyaluminum chloride

GENG Zhengyan^{1,2,3}, XU Li¹, LIANG Rongchang^{2,3}, YAO Lingai^{2,3}, MA Qianli^{2,3}, GOU Ting^{2,3}, FENG Yanhui^{2,3}, SUN Ruixin^{1,2,3}, YANG Yuyin^{2,3}, CAI Qijia^{2,3,*}, ZHAO Rui^{2,3,*}

1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Water Environmental Simulation and Pollution Control, Guangzhou 510530, China

*Corresponding author, E-mail: caiqijiascies@163.com; zhaorui@scies.org

Abstract Toxic and harmful cyanobacteria blooms with *Raphidiopsis raciborskii* as the dominant species have erupted frequently in lakes and reservoirs in Southern China, seriously affecting local ecological health and water safety. In this investigation, hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium hypochlorite ($NaClO$) were used to study the treatment effect of preoxidation coagulation technology on the disposal of algal water of *Raphidiopsis raciborskii*. By measuring the length, surface potential, activity and dissolved organic matter of algal filament, the reason why preoxidation promotes coagulation effect is analyzed. The results showed that an escalation in the dosage of oxidants or coagulants correspondingly heightens the removal efficiency of *Raphidiopsis raciborskii*. Specifically, doses of $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 or $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaClO$ reduced the polyaluminum chloride (PACl) dosage from $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, achieving a removal efficiency surpassing 80%. Post oxidation treatment, Fv/Fm of algal cells plummeted from 0.39 to below 0.07, and esterase activity was not observed by fluorescence microscopy, indicating that algal cells were deactivated and membrane permeability increased. H_2O_2 elevated the Zeta potential of algal water from -14 mV to -10 mV, facilitating the electrostatic neutralization of PACl on algal cells, while $NaClO$ exhibited negligible impact on the Zeta potential. Both H_2O_2 and $NaClO$ augmented the dissolved organic matter (DOM) concentration in algal water from $5.95\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $7.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $6.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. However, the content of strongly negatively charged protein and humic substance components exhibited a notable decrease with H_2O_2 or $NaClO$ treatment, resulting in a 13.7% or 7.1% enhancement in algal cell removal efficiency. This implies that preoxidation treatment can enhance coagulation effectiveness by influencing DOM characteristics. The outcomes of this study furnish data support and a theoretical foundation for the effectiveness and safety of oxidation coagulation in the treatment of *Raphidiopsis raciborskii*, underscoring its potential utility in the in-situ emergency disposal of *Raphidiopsis raciborskii* blooms.

Keywords *Raphidiopsis raciborskii*; blooming; preoxidation; coagulation; dissolved organic matters