

## 胞外分泌物对铜绿微囊藻混凝去除的影响

乔俊莲,董磊,徐冉,胡颖慧

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

**摘要:**以铜绿微囊藻为对象,研究了胞外分泌物(EOM)对不同类型混凝剂混凝除藻的影响,并初步探究了其影响机理.结果表明,不同类型的混凝剂具有不同混凝特性和混凝除藻效果.EOM对混凝的影响具有利弊双重性,即在混凝初期由于优先结合混凝剂,减小了有效投加量并阻碍电中和,具有一定的负面效应;而在混凝后期,初期与混凝剂结合的EOM具有增强架桥和网捕卷扫作用,起到了提高絮体密实性和改善沉降性能等有利作用.综合而言,当EOM质量浓度处于 $3\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,混凝剂的除藻效果最好.因此,合理利用EOM是提高混凝除藻效果、减少药剂投加量的重要因素.研究结果为不同环境条件下除藻剂及其工艺条件的选择提供了重要的参考依据.

**关键词:**胞外分泌物;混凝;铜绿微囊藻;机理

**中图分类号:** X 131.2

**文献标识码:** A

### Effect of Extracellular Organic Matter on *Microcystis aeruginosa* Coagulation Removal

QIAO Junlian, DONG Lei, XU Ran, HU Yinghui

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Effects of extracellular organic matter (EOM) on algae coagulation removal were investigated with different types of flocculants. Different flocculants varied in their effects on coagulation performance and algae removal efficiencies. EOM could both beneficial and harmful effects on the coagulation. At the beginning of coagulation, EOM unified the flocculant, and subsequently reduced the effective dosage and hindered the charge neutrality of the flocculant. In the later period of coagulation, EOM could strengthen the adsorption bridging and entrapping-sweeping functions, and thus made the floc more close-grained and improved the settling property. Results show that EOM can aid the coagulant to remove algae when combining with flocculants. When the

concentration of EOM fell within  $3\sim 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the effects of coagulation on algae removal is optimal. In short, the addition of EOM can decrease the flocculant dosage and enhance the efficiency of algae removal when it is used properly. This study provides practical suggestions on the technical modifications of flocculants in blue algae removal.

**Key words:** extracellular organic matter (EOM); coagulation; *Microcystis aeruginosa*; mechanism

蓝藻水华已给我国国民经济和社会发展造成了巨大危害<sup>[1]</sup>.由于蓝藻水华爆发的突发性和大规模性等特点,混凝沉淀除藻法依然是处理这一环境污染问题的最主要的方法之一<sup>[2]</sup>.因此,如何优化混凝条件提高除藻效果并减少药剂投加量是近年来研究的热点<sup>[3]</sup>.

文献表明藻形态、表面电荷、活性、细胞密度及胞外分泌物(EOM)等都是影响混凝效果的因素<sup>[4]</sup>.其中EOM的组成和浓度是影响混凝剂绝对需求和除藻效果的主要因素<sup>[5]</sup>.目前分析认为胞外分泌物其主要成分是多糖、特定的酶和蛋白<sup>[6]</sup>.这些物质在混凝过程中均表现为阴离子特性,它们与混凝剂或形成络合物,或形成水合离子<sup>[7]</sup>,因此对阳离子絮凝剂具有强烈干扰作用,特别是分泌物中一种金属酶,其对金属离子有强吸附作用,所以当水体中胞外分泌物含量很高时,混凝剂的作用即被大大削弱<sup>[8]</sup>.Tomoko Takaaraa等<sup>[9]</sup>通过将胞外分泌物(EOM)与胞内分泌物(IOM)分别离心提纯后,独立研究两者对混凝的不同影响,实验发现EOM与IOM均对混凝有干扰作用.然而,目前对EOM如何影响藻混凝机理的研究未有报道.

本文采用不同类型的混凝剂,包括无机低分子

收稿日期: 2010-05-24

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ04A09);上海市科技攻关项目(09DZ1200802)

第一作者: 乔俊莲(1969—),女,讲师,工学博士,主要研究方向为水体富营养化的研究及治理. E-mail: qiaoqiao@tongji.edu.cn

混凝剂(硫酸铝、氯化铁)、无机高分子混凝剂(聚铝、聚铁)、天然高分子混凝剂(粉煤灰改性壳聚糖)等进行铜绿微囊藻混凝实验,分析了 EOM 对藻类混凝过程的影响,并通过可溶性有机碳(DOC)、Zeta 电位和  $UV_{254}$  的变化,探究了 EOM 对藻类混凝去除的影响机理,以期进一步完善人们对 EOM 影响藻类混凝的认识。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验仪器

总碳分析仪(TOCV-CPN,岛津),Zetasizer Nano Z 型 Zeta 电位分析仪(英国马尔文),叶绿素荧光仪(德国 WALZ),UV-1800 紫外可见分光光度计,MY3000-6 智能型混凝试验搅拌机,XSP-8C 三目生物显微镜,101a-1 型电热干燥箱,TGL-16C 台式离心机

### 1.2 药剂与材料

聚氯化铝(PAC)(市售, $Al_2O_3$ ,29%~32%,盐基度,50%~85%);硫酸铝(分析纯,上海美兴化工有限公司);聚硫酸铁(全铁含量 22%,盐基度,12.6%,淄博天水化工有限公司);三氯化铁(分析纯,上海精化科技研究所);壳聚糖(脱乙酰度>90%,国药集团化学试剂有限公司);聚丙烯酰胺(阳离子 Kingfloc 635,非离子 Kingfloc 4150,阴离子 Kingfloc 6180,上海美奈清工贸有限公司);粉煤灰(郑州某火力发电厂);0.45  $\mu m$  微孔滤膜。

藻种(铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*))购于中国科学院水生生物研究所国家淡水藻种库(FACHB),编号为 FACHB-469.接种好的水样置于玻璃瓶中,在光照生化培养箱中培养,培养温度为 25℃,光照强度为 1 000 lx,光暗比( $L:D$ )=12:12。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 粉煤灰改性壳聚糖的制备

将定量粉煤灰与 20.0 mL 的浓盐酸混合搅拌,在一定温度下反应 2 h.过滤得到活化后的粉煤灰滤液并定容至 500 mL,在滤液中加入定量壳聚糖,使壳聚糖浓度为 0.25  $g \cdot L^{-1}$ ,混合 1 h 后即得改性壳聚糖。

#### 1.3.2 藻液预处理

(1) 以培养箱中处于对数期原藻液用 0.5% NaCl 溶液稀释到藻细胞数为  $3.48 \times 10^6$  cells  $\cdot mL^{-1}$  进行不同混凝剂的混凝实验,此浓度接近水华发生时藻浓度,吸光值  $OD_{680\text{ nm}} = 0.150$ 。

(2) 分离除去 EOM:原藻液 12 000  $r \cdot \min^{-1}$  下离心 5 min,弃去上清液,并用 0.5% 的 NaCl 溶液将离心管中富集的藻配置成与(1)中浓度一致的藻悬液,然后进行不同混凝剂的混凝实验。

对比(1),(2)分析 EOM 对混凝的影响.每次进行混凝实验时藻悬液现用现配,避免放置时间过长藻细胞活性受到影响。

#### 1.3.3 DOC 的测定

将藻原液和絮凝后上清液分别经过 0.45  $\mu m$  的滤膜过滤后,用总碳分析仪(TOCV-CPN,日本岛津)直接测定水中 DOC,以表征胞外分泌有机物(EOM)。

#### 1.3.4 Zeta 电位的测定

用 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano Z,英国马尔文)测定藻细胞表面的 Zeta 电位,比较随条件变化藻细胞 Zeta 电位的变化情况。

#### 1.3.5 絮凝效果的测定

600 mL 烧杯中加入 500 mL 藻悬液,投加指定量的药剂.250  $r \cdot \min^{-1}$  快速搅拌 2 min,30  $r \cdot \min^{-1}$  慢速搅拌 5 min.静沉 1 h 后,于液面下 2 cm 处取上清液计藻数目。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EOM 对无机混凝剂除藻的影响

分别使用 PAC、硫酸铝、聚铁、氯化铁 4 种无机混凝剂对原藻液(未移除 EOM)和 EOM 移除后同样浓度的藻悬液进行混凝实验.藻去除率及 EOM 变化结果如图 1a,1b 所示.图中实线代表藻的“去除率”;虚线代表藻液“DOC”,即 EOM 的变化.藻液 Zeta 电位和  $UV_{254}$  的变化如图 2a,2b 所示,图中实线代表“Zeta 电位”;虚线代表藻“ $UV_{254}$ ”。

由图 1a 可知,对于未移除 EOM 的藻液,4 种混凝剂在投加量上都存在一个阈值.以 PAC 为例,当 PAC 投加 20  $mg \cdot L^{-1}$  时,藻的去除率只有 26%,但 DOC 已从开始的 14.24  $mg \cdot L^{-1}$  急剧下降至 7.45  $mg \cdot L^{-1}$ .增加投加量至 40  $mg \cdot L^{-1}$  时,DOC 缓慢下降至 4.61  $mg \cdot L^{-1}$ ,藻去除率大幅上升到 92%。

由图 1b 可知,当大部分 EOM 移除后,PAC 投加 10  $mg \cdot L^{-1}$  时,去除率就可达到 83.3%,继续增加投加量,去除率增加不大,维持在 90%左右.从絮体来看,移除 EOM 后藻液形成絮体速度快,但絮体松散细小,其形态和处于衰亡期藻混凝形成的絮体类似,静沉速度也明显比未移除 EOM 的藻液缓慢。

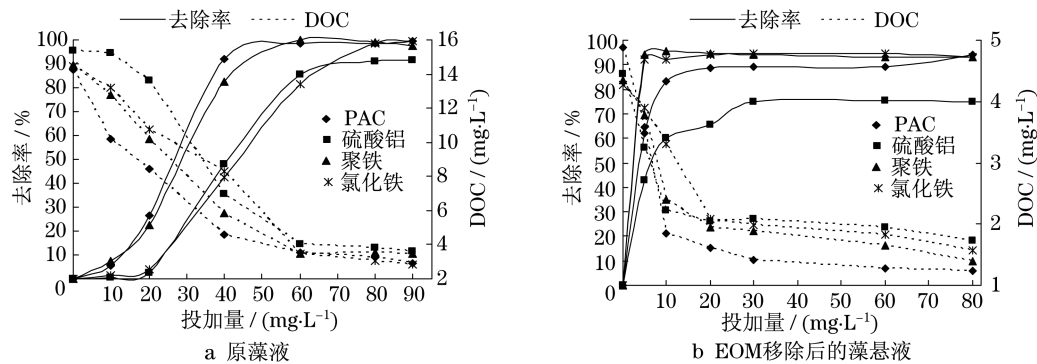


图1 EOM对无机混凝剂除藻效果的影响

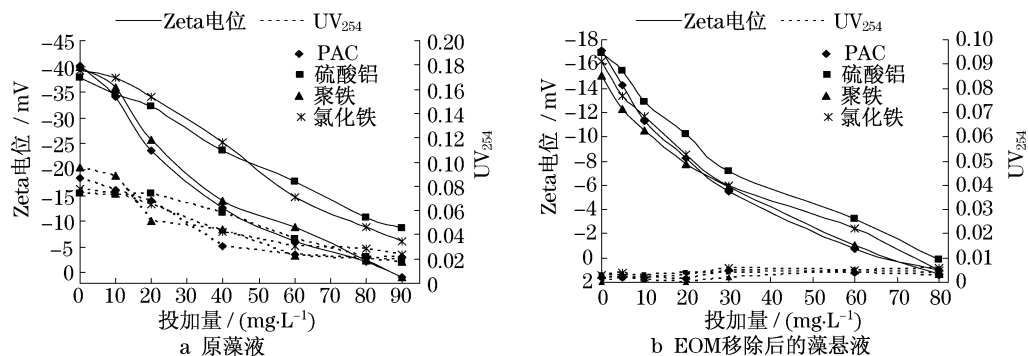
Fig.1 Effect of EOM on algae removal by inorganic flocculant

因此 EOM 对絮凝除藻影响很大,在混凝初期 EOM 优先与 PAC 结合,消耗混凝剂减小有效投加量,当 EOM 下降到一定浓度后,PAC 才吸附到藻表面发挥絮凝除藻的作用,同时前期与 PAC 结合的 EOM 有利于絮凝后续过程中的网捕卷扫,使得藻絮体大而密实,短时间内藻去除率也上升到 90% 以上.这与 H Bernhardt 等<sup>[10]</sup>的研究类似,即在条件合适时 EOM 起促凝作用.

硫酸铝、聚铁、氯化铁的实验结果相似,对于未移除 EOM 的藻液,投加量的阈值分别出现在 60, 40, 60  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,进一步加大混凝剂投加量后原藻液的去除率都可达到 99% 甚至 100%,而 EOM 移除后的藻液中硫酸铝、聚铁、氯化铁投加量只需 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,藻去除率就分别可以达到 60%, 94.3%, 92%.但最高去除率均低于 95%,其中硫酸铝除藻效率最高仅 75.3%.

从藻的表面电位及  $\text{UV}_{254}$  变化来看,仍以 PAC 为例,由图 2a 可知,对于原藻液混凝剂投加到阈值 40  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,藻液 zeta 电位才恰好由初始的  $-40.2 \text{ mV}$  降到  $-12.7 \text{ mV}$ ,去除率达到 92%.其他 3 种混凝剂的结果相似,即藻液的 Zeta 电位降到  $-12 \text{ mV}$  左右时,去除率可达 90% 以上.同时发现无机高分子混凝剂 PAC 和聚铁电中和的能力明显优于低分子药剂硫酸铝和氯化铁.

由图 2b 可知,移除 EOM 后藻液电位初始值在  $-15 \sim -17 \text{ mV}$ ,相比原藻液急剧下降,PAC 投加 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,藻电位就可以降到  $-10 \sim -12 \text{ mV}$ ,进一步印证了混凝剂优先和 EOM 结合,之后再通过电性吸附等作用结合到藻细胞的表面,降低藻表面电位<sup>[11]</sup>,减弱了藻细胞间静电排斥作用<sup>[12]</sup>,破坏了藻液的稳定性,进而发挥网捕架桥作用絮凝去除藻细胞.

图2 EOM对无机混凝剂除藻 Zeta 电位及  $\text{UV}_{254}$  的影响Fig.2 Effect of EOM for Zeta and  $\text{UV}_{254}$  on algae removal by inorganic flocculant

$\text{UV}_{254}$  的变化趋势和 DOC 一致,原藻液中 PAC、硫酸铝、聚铁、氯化铁投加量到阈值时  $\text{UV}_{254}$  的去除分别为 64.37%, 51.35%, 54.17%, 60.26%, 即当

$\text{UV}_{254}$  下降到 50% 以上时,混凝剂除藻的效果才得以显现.而 EOM 移除后的藻液中  $\text{UV}_{254}$  去除率达 99% 左右,进一步证明了离心去除 EOM 的有效性.

## 2.2 EOM 对粉煤灰改性壳聚糖除藻的影响

本实验中所用壳聚糖经粉煤灰改性后有效地利用了壳聚糖的架桥作用和粉煤灰滤液中的 Al, Fe 成分. 混凝剂集电中和、吸附架桥、网捕卷扫等多种作用于一身, 与其他混凝剂相比优势明显, 投加量小, 絮凝除藻效率高. 实验结果如图 3, 图 4 所示. 图中实线代表藻的“去除率”; 虚线代表藻液“DOC”, 即 EOM 的变化.

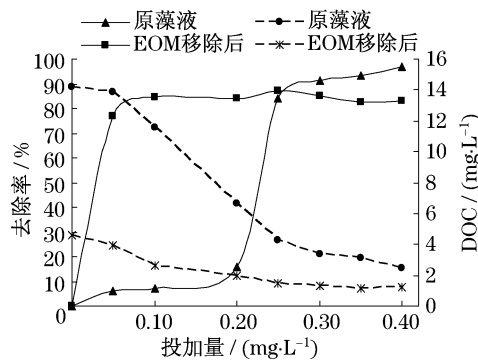


图3 EOM 对改性壳聚糖除藻效果的影响

Fig.3 Effect of EOM on algae removal by modified chitosan

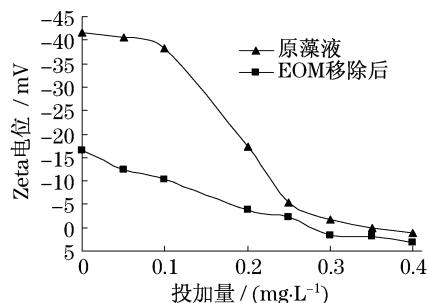


图4 EOM 对改性壳聚糖除藻 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effect of EOM for Zeta on algae removal by modified chitosan

由图 3 可知, 随着改性壳聚糖投加量的增加, DOC 值急剧下降, 当改性壳聚糖投加  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, DOC 已由初始的  $13.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  下降至  $5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 但藻的去除率却不不到 20%, 继续增加壳聚糖投加量, 藻的去除率才开始大幅上升, 到 90% 左右之后趋于平缓, DOC 则基本稳定不变, 而 EOM 移除后的藻液, 只需投加  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的改性壳聚糖除藻率就可以达到 76.7%, 投加  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时即达到除藻上限在 85% 左右.

从藻的表面电位变化看, 如图 4, 原藻液中当壳聚糖投加量大于  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时藻表面电位才开始由  $-40.6 \text{ mV}$  下降到  $-14.7 \text{ mV}$ , 此时对应的藻去除

率也开始上升到 90% 以上, 而 EOM 移除后的藻液中藻细胞 Zeta 电位下降至  $-16.3 \text{ mV}$ , 进一步证实了 EOM 是阴离子聚电解质, 使藻细胞成电负性, 影响了藻体的絮凝.

## 2.3 不同浓度 EOM 对藻类混凝的影响

配置  $\text{OD}_{680} = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$  四种浓度的藻液进行各混凝剂的混凝实验, 考察在藻、EOM 浓度梯度下实验结果的差异, 实验结果如图 5.

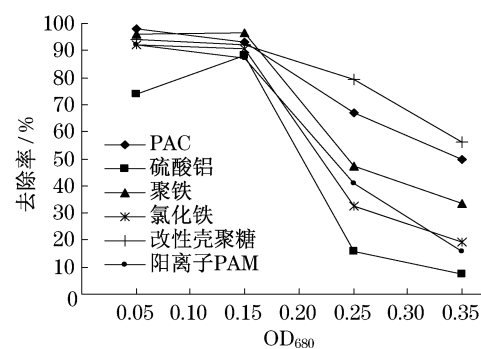


图5 不同浓度 EOM 对藻类混凝的影响

Fig.5 Influence of EOM concentration on coagulation

PAC、硫酸铝、聚铁、氯化铁、改性壳聚糖都采用  $\text{OD}_{680} = 0.15$  时的最佳投加量, 即分别投加 40, 80, 60, 70, 40,  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由图 5 可知, 不同混凝剂的絮凝结果呈现相近的趋势: 低浓度藻液混凝效果明显好于高浓度藻液, 高藻水的处理需要更高的药剂投加量. 这与周荣等<sup>[13]</sup>的研究结果一致.

## 3 结论

分别使用无机混凝剂、合成高分子混凝剂, 改性天然高分子混凝剂进行混凝实验, 考察藻类胞外分泌物(EOM)对不同类型混凝剂除藻的影响, 得到以下结论:

(1) EOM 影响混凝具有利弊双重作用, 具体表现在混凝前期优先结合混凝剂减小了有效投加量并阻碍了电中和作用, 当适宜质量浓度的 EOM ( $3 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下, 前期与混凝剂结合的 EOM 有利于絮凝过程中的网捕卷扫作用, 起到了很好的助凝效果, 所以合理利用 EOM 将成为提高混凝效果, 节省资金的关键.

(2) 不同特性混凝剂的除藻效果存在差别, 混凝除藻要达到很好的效果最好结合混凝剂的电中和、吸附架桥、网捕卷扫等多种作用, 无机高分子混凝剂 PAC 和聚铁电中和的能力明显优于低分子药剂硫酸铝和氯化铁. 改性壳聚糖相比其他药剂, 投加量

少,有较强的环境适应性,是混凝除藻比较理想的药剂.

(3) 低浓度 EOM 宏观上对混凝有促进作用,高浓度干扰混凝. 因此在实际运用中,低的药剂投加量不适合高浓藻的处理,增加药剂投加量有助于缓解 EOM 对混凝的干扰,使高浓藻水质改善.

#### 参考文献:

- [1] 赵志刚,刘宏. 中国科学院“十一五”第一批知识创新工程重大项目简介(二)[J]. 中国科学院院刊,2008,23(4):353.  
ZHAO Zhigang, LIU Hong. A brief introduction of the knowledge innovation program of CAS in the 11th five year plan period(II)[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences. 2008,23(4):353.
- [2] Zou H, Pan G, Chen H, et al. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan[J]. Environ Pollut, 2006, 141(2):201.
- [3] Chen J J, Yeh 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.
- [4] Henderson R K, Parsons S A, Jefferson B. Successful removal of algae through the control of zeta potential[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43:1653.
- [5] Henderson R K, Parsons S A, Jefferson B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae[J]. Water Res, 2008, 42(8-9):1827.
- [6] Takaara T, Sano D, Konno H, et al. Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminum coagulant [C]//Proceedings of IWA World Water Congress. [S. l.]: IWA World Water Congress, 2004:19-24.
- [7] Takaara T, Sano D, Konno H, et al. Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminum coagulant [J]. Water Sci Technol: Water Supply, 2005, 4(5-6):95.
- [8] Schwartz B, Markwalder J A, Seitz S P, et al. A kinetic characterization of the glycosyltransferase activity of *Escherichia coli* PBP1b and development of a continuous fluorescence assay [J]. Biochemistry, 2002, 41:12552.
- [9] Tomoko Takaara, Daisuke Sano, Hiroshi Konno, et al. Cellular proteins of *microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride[J]. Water Research, 2007, 41:1653.
- [10] Bernhardt H, Clasen J. Flocculation of microorganisms[J]. J Water SRT-Aqua, 1991, 40(2):76.
- [11] Taki K, Seki T, Mononobe S, et al. Zeta potential measurement on the surface of blue-green algae particles for micro-bubble process[J]. Water Sci Technol, 2008, 57(1):19.
- [12] Divakaran R, Sivasankara Pillai V N. Flocculation of algae using chitosan[J]. Journal of Applied Phycology, 2002, 14(5):419.
- [13] 周荣, 罗晓鸿, 王占生, 等. 藻类对混凝的影响[J]. 中国给水排水, 1997, 13(4):37.  
ZHOU Rong, LUO Xiaohong, WANG Zhansheng, et al. Influence of algae on coagulation process[J]. China Water & Wastewater, 1997, 13(4):37.