



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202107031

中图分类号 X703

文献标识码 A

胡云, 李翔, 卢昌琛, 等. 含藻水臭氧氧化过程中藻内含物转化及树脂吸附净化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3536-3544.
HU Yun, LI Xiang, LU Changchen, et al. Transformation of algae inclusions during ozonation of algae-laden water and the advanced treatment of ozonized effluent by resin adsorption[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3536-3544.

含藻水臭氧氧化过程中藻内含物转化及树脂吸附净化

胡云^{1,2}, 李翔^{1,2}, 卢昌琛^{1,2}, 王国祥^{1,2,✉}, 李启蒙^{1,2}

1. 南京师范大学环境学院, 南京 210023

2. 江苏省环境演变与生态建设重点实验室, 江苏省水土环境生态修复工程实验室, 南京 210023

第一作者: 胡云(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水环境生态修复。E-mail: 2417611924@qq.com

✉通信作者: 王国祥(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境生态与生态修复等。E-mail: guoxiangwang@yeah.net

摘要 随着我国许多湖泊、水库等水体富营养化加重且暴发季节性蓝藻水华, 饮用水安全受到极大威胁。为实现含藻水的深度净化, 本研究对不同藻含量水样进行臭氧氧化处理, 考察了氧化过程中藻内含物的释放和转化规律, 对溶解性有机碳(DOC)、叶绿素 a(Chl-a)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、总氮(TN)、总磷(TP)及微囊藻毒素(MC-LR)等水质参数的动态变化进行了分析。针对氧化出水 DOC 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量高的特征, 选取商业化的 A520 和磁性 MIEX 树脂进行了深度吸附处理。结果表明: 随臭氧氧化时间的延长, 颗粒态藻细胞内含物逐渐变为溶解态并被氧化降解。对于高藻含量水样, 氧化过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迅速积累, 有机氮主要转化为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 而对于低藻含量水样, 有机氮及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迅速转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 最终 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 对 TN 的占比低于 10%。臭氧氧化过程中, MC-LR 质量浓度表现出先升高后降低的趋势, 未被氧化降解的 MC-LR 可被 2 种阴离子交换树脂有效吸附去除, 同时树脂吸附处理可显著降低水体的 DOC 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量。因此, 臭氧氧化耦合阴离子交换树脂吸附可实现含藻水样的深度净化, 为含藻水应急处理提供了新思路。

关键词 蓝藻水华; 三维荧光光谱; 氧化降解; 阴离子交换树脂; 微囊藻毒素

湖泊、水库等水体富营养化是目前全世界共同面临的重大环境问题之一^[1-3]。当湖泊、水库等水体中的藻细胞浓度达到每升水中 100 万细胞以上时, 此类水可被称为高藻水, 其叶绿素含量可达到 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上^[4]。在太湖和许多富营养化湖泊, 夏秋季高藻水导致的蓝藻水华漂浮在水面, 堆积在岸边, 并在高温下分解, 形成恶臭, 对水体环境和周边居民生活带来严重威胁^[5-6]。

打捞法、直接过滤除藻和清淤法常用于处理藻含量较低的水体^[7]。李贵霞等^[8]采用均质石英砂作除藻滤料, 藻类平均去除率达到 90% 以上, 且出水浊度降低至 5 NTU。但直接打捞清淤和过滤除藻的效率较低, 并且过高的藻含量带来高昂的处理成本。气浮法通过生成的微小气泡带动藻絮体上浮完成固液分离, 能够有效去除水体中藻类^[7]。胡澄澄等^[9]利用沉淀和气浮工艺处理含藻太湖, 去除率达到 85%~95%, 但藻源有机物的干扰导致的无效气浮会使得去除效率下降^[10]。混凝沉

收稿日期: 2021-07-07; 录用日期: 2021-10-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-003); 国家自然科学基金资助项目(41971043)

淀法则利用絮凝剂使水体中藻类聚集形成絮状体并絮凝沉淀, 该技术成熟使用方便, 但易在水体中残留金属离子造成二次污染^[11]。氧化除藻是蓝藻水华爆发期间常用的藻类控制方法。KNAPPE 等^[12]利用高锰酸钾氧化灭活藻细胞, 藻的去除率随着高锰酸钾氧化时间和投量的增加而增加。高锰酸钾氧化后也可原位生成具有强吸附性能的二氧化锰, 起到助凝作用。臭氧氧化作为目前应用最广泛的强化给水处理工艺之一, 很多学者报道臭氧氧化可以改变藻细胞的形态结构、稳定性以及有机物的结构^[13-14]。SUKENIK 等^[15]对比了氯、ClO₂、臭氧对藻类混凝的影响。结果表明, 臭氧可以改变藻类分泌物的性质, 使藻类细胞外分泌物的分子质量变小。ROSITANO 等^[16]的研究表明, 当藻毒素质量浓度为 20 μg·L⁻¹ 时, 臭氧氧化 5 min 后, 藻毒素去除率可达 100%。另一方面, 尽管氧化工艺取得的灭藻效果较好, 氧化过程可使藻细胞破裂, 溶出藻细胞的胞内含物, 但大量藻源有机质 (algal organic matter, AOM) 的存在也使得水体溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 含量升高。同时, 氧化过程也造成硝酸盐、磷酸盐等无机盐浓度大幅升高^[17-19]。吸附法是最常用的去除这些污染物的手段, 强碱阴离子交换树脂凭借其季胺基团可以高效与电负性污染物发生离子交换作用而对其进行去除, 因此, 有望通过阴离子交换树脂对臭氧氧化后的含藻水进行深度净化。

综上所述, 开发基于臭氧氧化和树脂吸附的高藻水应急除藻工艺具有重要意义。因此, 本研究对不同藻含量的水样进行臭氧氧化处理, 对水样中 DOC、叶绿素 a (chlorophyll a, Chl-a)、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、总氮 (total nitrogen, TN)、总磷 (total phosphorus, TP)、微囊藻毒素 (microcystin-LR, MC-LR) 等水质参数进行了检测。此外, 利用商业化的磁性树脂 MIEX 和硝酸盐选择树脂 A520 对模拟氧化出水进行深度吸附处理, 探究了此过程中藻内含物转化及树脂吸附净化机制。

1 材料和方法

1.1 实验材料

含藻水采集自太湖梅梁湾, 在离岸不同距离的水域采集表层水样, 水样的 Chl-a 质量浓度分别为 1 345、117 和 41 μg·L⁻¹, 对应的平均浮游植物密度分别为 6.23×10⁷、5.30×10⁶ 和 1.36×10⁶ 个·L⁻¹, 其中铜绿微囊藻占比超过 80%。

1.2 实验过程

将 5 L 不同藻含量水样加入到柱式有机玻璃反应器, 底部安装曝气头进行臭氧曝气, 每隔不同时间间隔取样 (1、2、5、10、15、20、30、45、60 min), 对不同处理时间水样的水质参数如 DOC、Chl-a、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TN、TP 及 MC-LR 等进行测定分析。

配置不同浓度的单一组分 MC-LR 溶液 (10、5 和 2 μg·L⁻¹) 及混合溶液 (MC-LR+5 mg·L⁻¹ NO₃⁻-N+20 mg·L⁻¹ HA), 分别量取 100 mL 以上溶液加入到 250 mL 锥形瓶中, 加入 0.100 g 的 MIEX 树脂或 A520 树脂, 在 25 °C 及 150 r·min⁻¹ 条件下振荡不同时间后取样测定; 另取臭氧氧化处理 60 min 后的出水为深度吸附处理对象 (初始 Chl-a 质量浓度 117 μg·L⁻¹), 分别量取 100 mL 臭氧氧化出水加入到 250 mL 锥形瓶中, 加入 0.100 g 的 MIEX 树脂或 A520 树脂, 在 25 °C 及 150 r·min⁻¹ 条件下振荡不同时间后取样测定。

1.3 分析方法

水样的 DOC 使用 TOC 分析仪 (TOC-VCPH, HITSCHI) 测定; 水样中 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的测定先经过 RP10 离子色谱柱样品前处理小柱进行前处理, 然后采用离子色谱仪 (ICS-1 100, Dionex) 进行测定; NH₄⁺-N 采用 AA3 水质分析仪进行测定; TN 的测定采用过硫酸钾消解紫外分光光度法 (GB 11894-1989); TP 的测定采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893-1989); MC-LR 采用竞争型酶联免疫分析藻毒素试剂盒 (ELISA) 进行测定, 具体过程为把 50 μL 的 MC-LR 酶标记物和 50 μL 水样加入微孔板中, 再加入 50 μL 的 MC-LR 抗体, 捕获结合了 MC-LR 和 MC-LR 酶标记物的抗体。在 25 °C 下孵育 30 min 后洗去未结合抗体的分子, 加入 100 μL 底物液后与酶标记物反应显色呈蓝色, 利用多功能酶标仪 (Tecan SPARK) 在 450 nm 测量样品的吸光度^[20]。

三维荧光光谱 (excitation emission matrix, EEM) 分析: 将氧化后的原水经 0.45 μm 微孔滤膜过滤

后,利用三维荧光光谱仪(F-7000, HITACHI)进行测定,扫描速度为 $1\ 200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,其中激发波长(Ex)为 $200\sim 450\ \text{nm}$,间隔为 $5\ \text{nm}$,发射波长(Em)为 $250\sim 500\ \text{nm}$,间隔为 $2\ \text{nm}$,采用软件Origin8.5处理得到3D-EEM数据^[21]。

2 结果与讨论

2.1 Chl-a 和 MC-LR 质量浓度变化

图1为不同藻含量水样中Chl-a和MC-LR的质量浓度随臭氧氧化时间的变化情况。由图1(a)可知,在不同初始Chl-a质量浓度下,经臭氧氧化,Chl-a质量浓度均下降,Chl-a降解率均达到96%以上。在初始Chl-a质量浓度为 $1\ 345\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Chl-a下降最为明显。Chl-a质量浓度的变化间接反映了体系中藻含量的变化状态。在图1(b)中,MC-LR质量浓度表现出先急剧升高后迅速降低的趋势。水华蓝藻的重要污染特性是产毒特性。有研究表明,全世界50%~70%的水华蓝藻能够产生藻毒素,并可通过生物富集作用在动植物体内积累并经食物链危害人类健康^[22]。在臭氧氧化初期,藻细胞破裂,大量MC-LR被释放出来,当初始Chl-a质量浓度为 $1\ 345$ 、 117 、 $41\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧化2 min后MC-LR质量浓度分别达到峰值,为 23.3 、 10.2 和 $3.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,远超饮用水标准规定的 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 阈值;之后臭氧可以快速降解释放到水体中的MC-LR,在氧化60 min时MC-LR的质量浓度相对于峰值浓度降低了99%,尽管如此,臭氧氧化初期藻细胞破裂释放的高浓度MC-LR仍需特别注意。

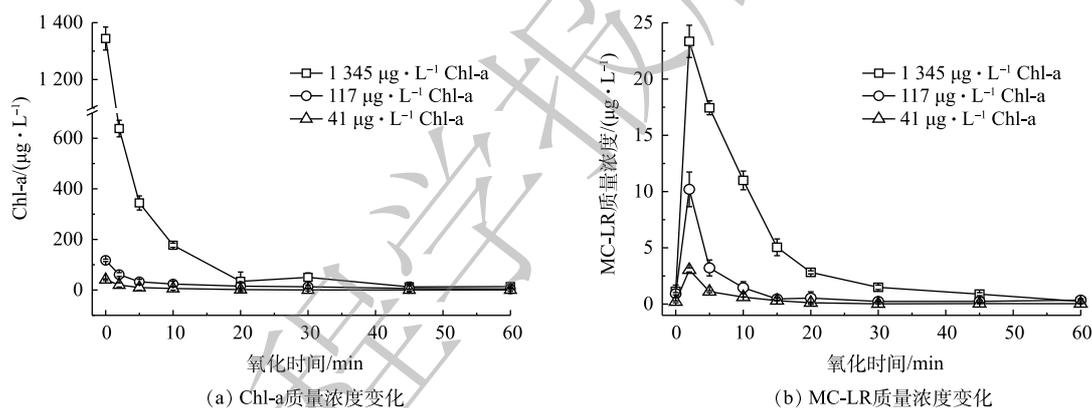


图1 不同臭氧氧化时间下含藻水样的Chl-a和MC-LR质量浓度变化

Fig. 1 Variations in Chl-a and MC-LR concentrations of algae-laden water samples at different ozonation times

2.2 含藻水臭氧氧化过程中DOC质量浓度变化

图2为臭氧处理不同藻含量水样的DOC质量浓度变化情况。通常,水样的藻细胞含量越高,水样的初始Chl-a质量浓度越高。由图2可知,当水样藻含量较高时,臭氧处理后水样的DOC质量浓度显著升高,在1 min内从 $15.03\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $32.85\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;而初始藻含量低的水样,经臭氧处理后水样的DOC先升高而后基本保持不变。由于水样中藻内含物的释放和转化同时进行,故随臭氧接触时间延长,水样中的颗粒态有机质逐渐变为溶解态,造成氧化初始阶段DOC质量浓度升高。CHANG等^[13]和方晶云等^[14]的研究结果表明,

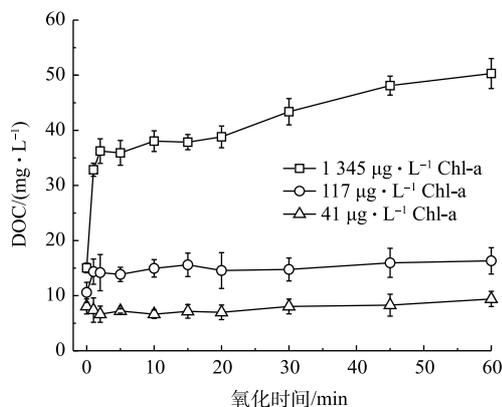


图2 不同臭氧氧化时间下含藻水样的DOC质量浓度变化

Fig. 2 Variations in DOC concentration of algae-laden water samples at different ozonation times

臭氧氧化过程使得 AOM 不断氧化为小分子羧酸、醛、酮等产物, 甚至被矿化。随着臭氧氧化时间的延长, 臭氧氧化过程中难以矿化的有机物逐渐积累, 故为降低氧化出水的 DOC 质量浓度, 仍需利用其他处理工艺对含藻水氧化出水进行深度处理。

2.3 三维荧光光谱及紫外光谱分析

EEM 和紫外光谱已被广泛用于 AOM 的特性研究^[24]。由于 AOM 含有大量具有低能量 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的芳香结构或共轭生色团, 故通过 EEM 光谱可对 AOM 的结构进行表征^[25-26]。根据 CHEN 等^[25]划分的区域, 在图 3 中可观察到类蛋白荧光区域 ($Ex < 280 \text{ nm}$, $Em < 300 \text{ nm}$) 强度呈现先显著升高而后逐渐降低的趋势, 其变化可以间接反映有机氮组分含量变化。在氧化反应初期, 类腐殖酸 ($Ex > 280 \text{ nm}$, $Em > 300 \text{ nm}$) 和类富里酸 ($Ex < 280 \text{ nm}$, $Em > 300 \text{ nm}$) 区域的荧光峰强度先升高后降低,

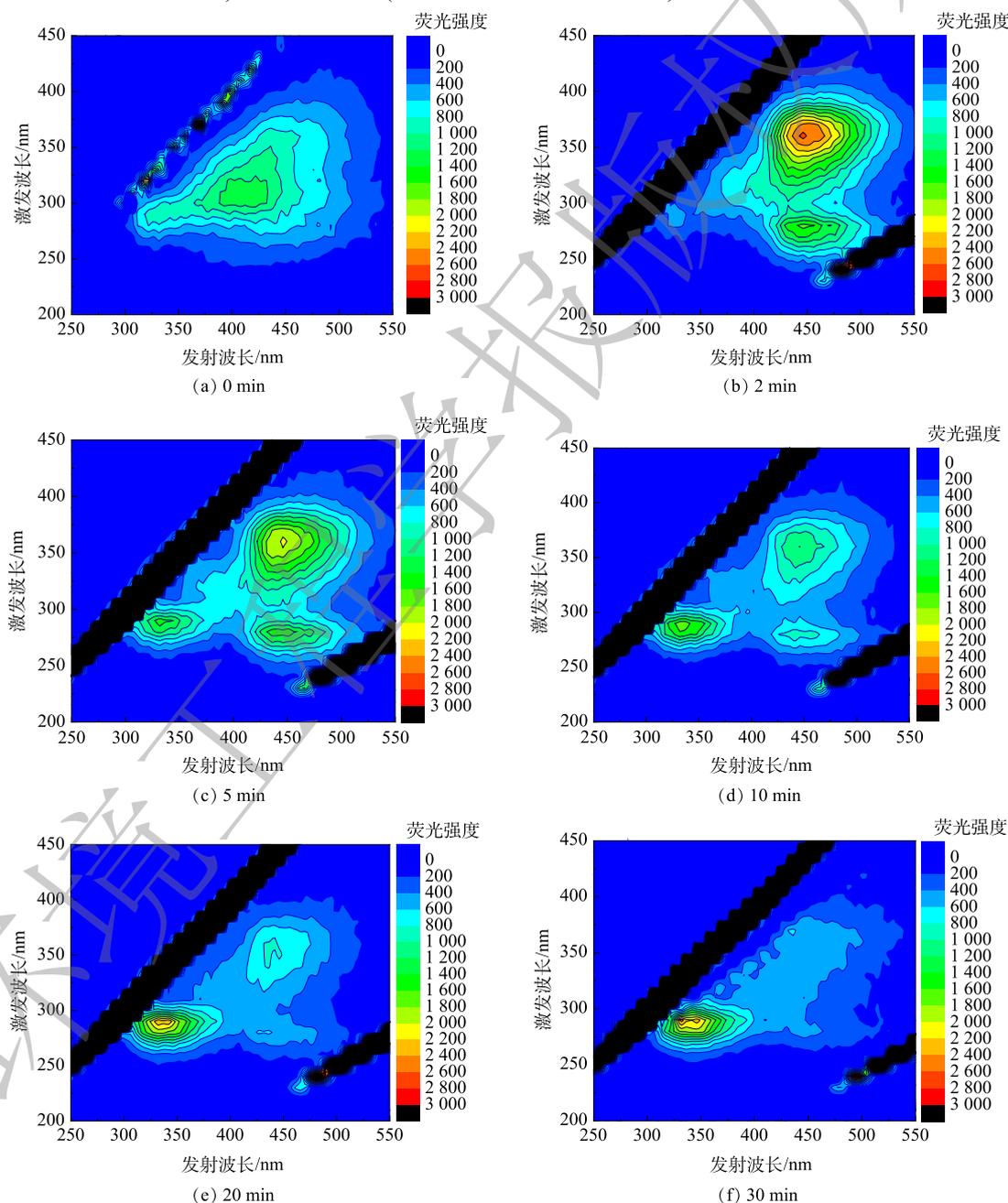


图 3 不同臭氧化时间下含藻水样的 EEM 图谱变化 ($1\ 345 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Chl-a)

Fig. 3 EEM spectra of algae-laden water samples at different ozonation times ($1\ 345 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Chl-a)

而类蛋白荧光峰强度在 5 min 后明显升高, 这是由于臭氧的氧化作用导致酚类化合物或芳香蛋白质分子结构中不饱和键被破坏, 芳香性降低, 类腐殖酸物质和类富里酸物质降解为小分子类蛋白荧光物质。已有研究^[27]也表明, 臭氧可以与富里酸和腐殖酸中的还原性官能团发生反应, 导致 C=C 键和含氮基团明显减少, 并产生一系列产生类蛋白荧光信号的醛、酮和酸类化合物, 这与本研究结果一致。

在臭氧氧化过程中, AOM 中大分子物质逐渐分解成小分子物质。UV 图谱可以反映水样中 AOM 的紫外吸收特征^[28]。UV₂₅₄ 值是水中一些有机物在 254 nm 波长下的吸光度, 比紫外吸光度 (specific ultra violet absorbance, SUVA) 的值 ($SUVA_{254}=UV_{254}\times 100/DOC$) 可以一定程度上反映水样的芳香性特征。E2/E3 表示水样在 250 nm 和 365 nm 处的紫外吸光度之比, 其值与 AOM 分子大小成反比。此外, UV 图谱在 275~295 nm 的吸光度拟合斜率与 300~400 nm 的吸光度斜率比 (slope ratio, SR) 也与 AOM 的分子大小成反比^[29-30]。以上参数的计算结果如图 4 所示。

由图 4 可知, SUVA 初始阶段显著升高, 5 min 时达到最大值, 之后随氧化时间的延长逐渐降低; 水样的 E2/E3 和 SR 值均是在前 2 min 显著降低, 之后随氧化时间延长而升高。由于臭氧氧化前 2 min 藻细胞破裂及藻内含物大量释放, 导致初始 E2/E3 和 SR 值均较高, 表明水样中 AOM 的分子变小。有研究^[31]表明, SUVA 值与芳香性以及疏水性物质含量呈正相关关系, SUVA 降低表明 AOM 中类腐殖酸和类富里酸物质、高分子量有机物、含不饱和双键及芳香族类有机物含量减少, 水样亲水性增加。

2.4 氨氮、硝氮及总氮质量浓度变化

图 5 所示为不同臭氧氧化时间下含藻水样的 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TN 的质量浓度变化。由图

5(a) 可知, 含藻水在臭氧氧化过程中 TN 呈明显上升趋势, 并且藻含量越高其上升趋势越明显; 如图 5(b) 所示, 对低浓度藻含量水样进行臭氧氧化处理时, NH₄⁺-N 质量浓度仅在氧化过程初始阶段升高, 之后 NH₄⁺-N 质量浓度随时间的延长基本保持稳定, 而对于高浓度藻含量水样 NH₄⁺-N 质量浓度显著升高; 由图 5(c) 可知, 所有检测水样中的 NO₃⁻-N 质量浓度均随臭氧氧化时间延长而显著升高。

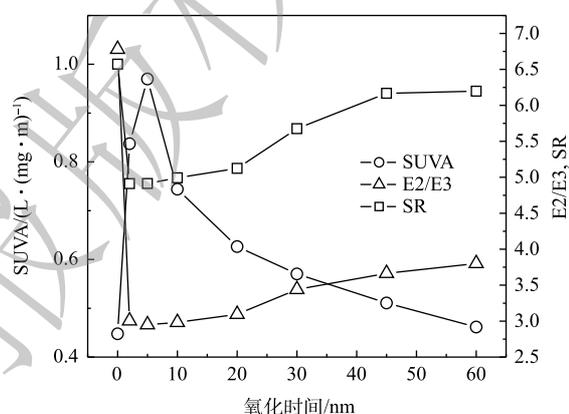


图 4 不同臭氧氧化时间下含藻水样的 UV 指数变化 (1 345 µg·L⁻¹ Chl-a)

Fig. 4 Variations of UV index of algae-laden water samples at different ozonation times (1 345 µg·L⁻¹ Chl-a)

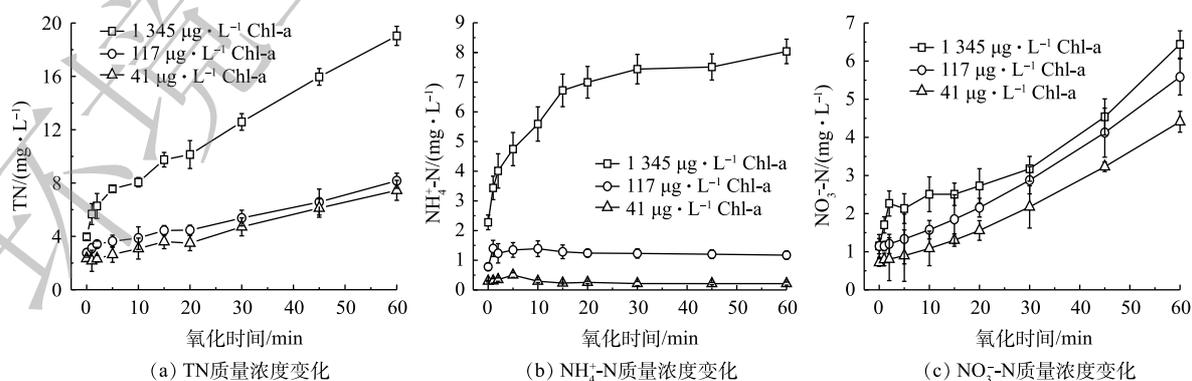


图 5 不同臭氧氧化时间下含藻水样的 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TN 质量浓度变化

Fig. 5 Variations in concentration of NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and TN of algae-laden water samples at different ozonation times

水样中的溶解态氮主要有 4 种形式: 溶解性有机氮、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 其中后 3 种均属于溶解性无机氮^[23]。溶解性有机氮包括藻细胞裂解产生的藻胆蛋白、氨基酸、多肽、色素等, 其可被臭氧氧化转化为无机氮^[23]。在经离子色谱仪测定后发现, 水样中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量均低于检测限或接近于 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果应主要为测定误差, 说明由于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 极易被氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 而难以在水样中积累。对于高藻含量水样 ($1\,345 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Chl-a), 其 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度有一定增加, 但增幅远小于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度的增长幅度。因此, 对于高藻含量水样, 藻体释放的有机氮主要被臭氧迅速转化成 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 再进一步缓慢氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。而对于含藻量较低的水, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的转化过程大大加快。当湖泊水体中 Chl-a 质量浓度达 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时, 一般会爆发蓝藻水华。由图 5(b) 结果可知, 在此初始低 Chl-a 质量浓度下, 水样中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可以被有效氧化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最终对 TN 的占比低于 10%。臭氧化过程也会造成 TN 质量浓度的升高, 由于氧化出水中的氮形态主要为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 可着重对氧化出水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 进行深度处理以降低水体 TN 质量浓度。

2.5 总磷质量浓度变化

对不同藻含量水样臭氧化过程中的 TP 质量浓度进行了测定, 结果如图 6 所示。初始藻含量高的水样经臭氧化后, TP 的质量浓度也越高。同时, 相较于水样中 TN 的变化, 不同初始藻浓度下 TP 的变化幅度相对较小, 说明在氧化初始阶段有机磷就溶解到水样中, 氧化并未造成 TP 质量浓度显著升高。

2.6 树脂深度吸附净化

针对含藻水样氧化后 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 DOC 质量浓度升高以及氧化初期 MC-LR 质量浓度显著升高的情况, 本研究利用 A520 硝酸盐选择树脂和 MIEX 磁性树脂 2 种商业化离子交换树脂对 MC-LR、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 DOC 进行深度去除。2 种树脂去除单一 MC-LR 体系及 MC-LR/ $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) / HA ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中 MC-LR 的结果如图 7 所示。

单一 MC-LR 体系下 (图 7(a)、图 7(c)、图 7(e)), 2 种树脂对 MC-LR 均有较好的吸附效果。在 3 个浓度梯度下, MIEX 树脂对 MC-LR 的吸附效果均强于 A520 树脂。平衡状态下, MIEX 树脂对 MC-LR 的去除率可达 64.2%~81.4%, 而 A520 树脂对 MC-LR 的去除率仅为 40.4%~46.7%。混合溶液体系的 MC-LR 吸附效果如图 7(b)、图 7(d)、图 7(f) 所示。同样地, MIEX 树脂的吸附效果均强于 A520 树脂, MIEX 树脂对 MC-LR 的去除率可达 28.6%~38.0%, A520 树脂则仅为 25.1%~29.3%。在混合体系条件下, 共存的 HA 有机质和硝酸盐会竞争阴离子交换树脂的吸附位点, 因而显著降低了 2 种树脂对 MC-LR 的去除效果。

2 种阴离子交换树脂对含藻水臭氧化出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 DOC 的吸附情况如图 8 所示。可以看出, A520 树脂对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除率较高, 几乎可以完全吸附去除含藻水臭氧化出水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。这是因为其含有的三乙胺季胺基团可以显著提高树脂对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的选择性^[32]。另一方面, MIEX 树脂可以更快达到平衡状态, 这与其更小的树脂粒径及更快的动力学相一致^[33]。对于 DOC 的去除, 2 种树脂表现出和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 相反的趋势, MIEX 树脂对 DOC 的去除效果较 A520 树脂更好, 因为 MIEX 树脂含有更亲水的聚丙烯酸树脂骨架, 对亲水性有机物有更高的亲和力, 因而更有利于 DOC 的去除^[32]。

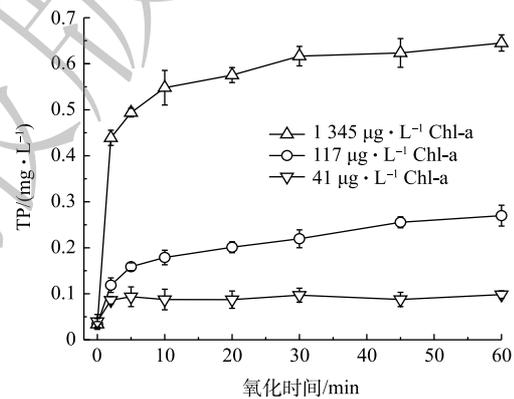


图 6 不同臭氧化时间下含藻水样的 TP 质量浓度变化
Fig. 6 Variations in TP concentration of algae-laden water samples at different ozonation times

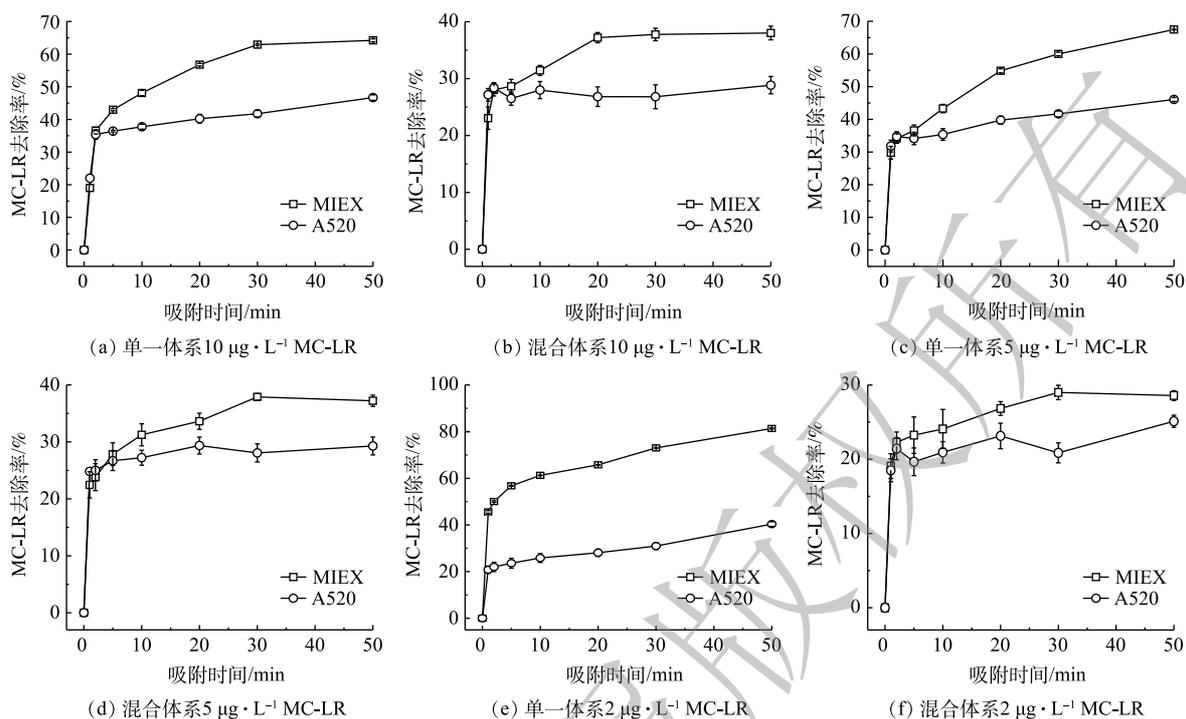


图7 单一MC-LR体系及混合溶液体系下2种树脂对MC-LR的去除率变化

Fig. 7 Variations in MC-LR removal from pure MC-LR solution or mixed MC-LR solution by two kinds of resin

3 结论

1) 高藻水样臭氧氧化处理会显著增加DOC质量浓度,且随臭氧氧化时间的延长,颗粒态藻细胞内含物逐渐变为溶解态并被氧化降解。当藻含量相对较低时,水样的DOC质量浓度稳定在一定范围内,说明部分藻细胞内含物被矿化为 CO_2 和 H_2O 。

2) 对于高含藻量水样,臭氧氧化可导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迅速积累;而对于低含藻量水样, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迅速被转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占TN的比例低于10%,但TN和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度呈近线性增加。

3) MIEX树脂和A520树脂对MC-LR的去除效率较高,但溶液中共存 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和HA的竞争作用会明显降低了树脂对MC-LR的去除效果。含藻水臭氧氧化出水中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和DOC可被阴离子交换树脂高效吸附去除,因而可实现对含藻水氧化出水的深度净化。

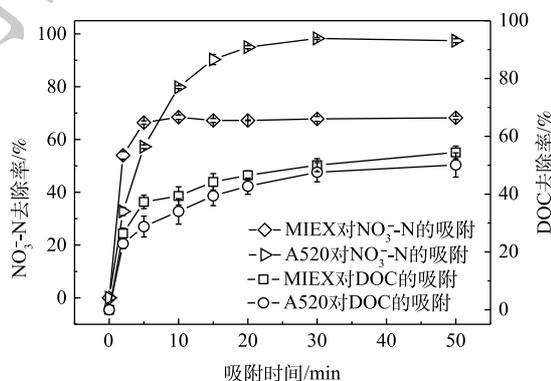


图8 2种树脂对含藻水臭氧氧化出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和DOC的去除率变化

Fig. 8 Variations in $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and DOC removal from ozonized effluent from algae-laden water by two kinds of resin

参 考 文 献

- [1] CAI T, PARK S Y, LI Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19(19): 360-369.
- [2] HANNON M, GIMPEL J, TRAN M, et al. Biofuels from algae: Challenges and potential[J]. *Biofuels*, 2010, 1(5): 763-784.
- [3] 付娇. 二氧化氯对水中微囊藻和微囊藻毒素-LR去除效果的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [4] 刘坤乔, 胥倩倩, 汪步云, 等. 不同深度处理工艺净化太湖高藻原水的中试研究[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(9): 21-26.
- [5] 董文翠. 光响应高级氧化技术的除藻性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
- [6] CHO Y H. Effect of UV on algae removal in ozone oxidation process[J]. *Journal of Korean Society of Water Science and Technology*, 2019, 27(6): 107-113.
- [7] 刘琪. 电催化氧化法去除铜绿微囊藻的效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [8] 李贵霞, 刘艳芳, 张自力, 等. 杨垆水库水的直接过滤除藻中试试验研究[J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(3): 75-78.
- [9] 胡澄澄, 高乃云, 楚文海. 沉淀与气浮工艺单元处理太湖原水效果比较[J]. *给水排水*, 2010, 46(2): 13-17.
- [10] HENDERSON R K, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of differing cell and algal organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae[J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3617-3624.
- [11] LELKOVA E, RULIK M, HEKERA P, et al. The influence of the coagulant PAX-8 on Planktothrix agardhii bloom in a shallow eutrophic fishpond[J]. *Fottea*, 2008, 8(2): 147-154.
- [12] KNAPPE D R U. Algae Detection and Removal Strategies for Drinking Water Treatment Plants[M]. American Water Works Association, 2004.
- [13] CHANG J, CHEN Z L, WANG Z, et al. Ozonation degradation of microcystin-LR in aqueous solution: Intermediates, byproducts and pathways[J]. *Water Research*, 2014, 63(63): 52-61.
- [14] 方晶云. 蓝藻细胞及藻类有机物在氯化消毒中副产物的形成机理与控制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [15] SUKENIK A, TELTCH B, WACHS A W, et al. Effect of oxidants on microalgal flocculation[J]. *Water Research*, 1987, 21(5): 533-539.
- [16] ROSITANO J, NICHOLSON B C, PIERONNE P. Destruction of cyanobacterial toxins by ozone[J]. *Ozone Science & Engineering*, 1998, 20(3): 223-238.
- [17] WAN Y, XIE P C, WANG Z P, et al. Comparative study on the pretreatment of algae-laden water by UV/persulfate, UV/chlorine, and UV/H₂O₂: Variation of characteristics and alleviation of ultrafiltration membrane fouling[J]. *Water Research*, 2019, 158: 213-226.
- [18] XIE P C, MA J, FANG J Y, et al. Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14051-14061.
- [19] LIU B, QU F S, CHEN W, et al. Microcystis aeruginosa-laden water treatment using enhanced coagulation by persulfate/Fe(II), ozone and permanganate: Comparison of the simultaneous and successive oxidant dosing strategy[J]. *Water Research*, 2017, 125: 72-80.
- [20] METCALF J S, BEATTIE K A, RESSLER J, et al. Cross-reactivity and performance assessment of four microcystin immunoassays with detoxication products of the cyanobacterial toxin, microcystin-LR[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2002, 51(3): 145-151.
- [21] 石玉飞, 李胜楠, 耿金菊, 等. 发酵制药废水二级出水中溶解性有机物特性分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5): 1901-1909.
- [22] CHANG J, CHEN Z L, WANG Z, et al. Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 97-105.
- [23] CAO H T T, NAKAMURA T, TOYAMA T, et al. A protocol for nitrogen isotopic measurement of dissolved organic nitrogen with a combination of oxidation-denitrification and gas phase diffusion methods[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2021: 1-9.
- [24] HALL G J, CLOW K E, KENNY J E. Estuarial fingerprinting through multidimensional fluorescence and multivariate analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7560-7567.
- [25] CHEN H, LIAO Z L, GU X Y, et al. Anthropogenic influences of paved runoff and sanitary sewage on the dissolved organic matter quality of wet weather overflows: An excitation-emission matrix parallel factor analysis assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1157-1167.
- [26] 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.
- [27] 钟东伟. 实验室自制臭氧发生器对有机废水的处理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [28] YU H B, SONG Y H, DU E D, et al. Comparison of PARAFAC components of fluorescent dissolved and particular organic matter from two urbanized rivers[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2016, 23(11): 10644-10655.
- [29] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质(DOM)的紫外-可见光谱特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 933-941.
- [30] KELLERMAN A M, KOTHAWALA D N, DITTMAR T, et al. Persistence of dissolved organic matter in lakes related to its molecular characteristics[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(6): 454-457.

- [31] LI P H, HUR J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [32] LI Q M, LU X Y, SHUANG C D, et al. Preferential adsorption of nitrate with different trialkylamine modified resins and their preliminary investigation for advanced treatment of municipal wastewater[J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 39-47.
- [33] LI Q M, SONG H O, HAN R M, et al. Efficient removal of Cu(II) and citrate complexes by combined permanent magnetic resin and its mechanistic insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 1-10.

(责任编辑: 曲娜)

Transformation of algae inclusions during ozonation of algae-laden water and the advanced treatment of ozonized effluent by resin adsorption

HU Yun^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, LU Changchen^{1,2}, WANG Guoxiang^{1,2,*}, LI Qimeng^{1,2}

1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Environment Change and Ecological Construction, Jiangsu Engineering Laboratory of Water and Soil Eco-Remediation, Nanjing 210023, China

*Corresponding author, E-mail: guoxiangwang@yeah.net

Abstract Many lakes, reservoirs and other water bodies in China are seriously eutrophicated with the occurrence of seasonal cyanobacteria blooms, which seriously threatens the safety of drinking water. In this study, water samples with different algal contents were treated by ozonation, and the release and transformation of algal inclusions during the oxidation process were investigated. The dynamic changes of water quality parameters such as dissolved organic carbon (DOC), chlorophyll a (Chl-a), $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and microcystin-LR (MC-LR) were analyzed. According to the characteristics of high DOC and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ contents in the oxidized effluent, commercial A520 and magnetic MIEX resin were selected for advanced adsorption treatment. The results showed that with the prolongation of ozonation time, the cell inclusions in granular algae were gradually dissolved and degraded by oxidation. For water samples with high algal content, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ accumulated rapidly during the oxidation process, and the organic nitrogen mainly converted to $\text{NH}_4^+\text{-N}$. However, for water samples with low algal content, organic nitrogen and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ rapidly converted to $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and the final ratio of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to TN was less than 10%. The concentration of MC-LR increased first and then decreased during the ozonation processes, and the undegraded could be effectively removed by two kinds of anion-exchange resins. Meanwhile, the contents of DOC and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in water can be significantly reduced by resin adsorption treatment. Therefore, ozonation coupled with anion exchange resin adsorption can realize the deep purification of algae-laden water, providing a new idea for emergency treatment of algae-laden water.

Keywords algae blooms; excitation-emission matrix spectroscopy; oxidative degradation; anion exchange resin; microcystin-LR