



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202108114

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

王磊, 魏群, 马湘蒙, 等. 硫酸亚铁协同过硫酸氢钾去除铜绿微囊藻[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3572-3580.

WANG Lei, WEI Qun, MA Xiangmeng, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* by synergy of ferrous sulfate and potassium hydrogen persulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3572-3580.

硫酸亚铁协同过硫酸氢钾去除铜绿微囊藻

王磊, 魏群[✉], 马湘蒙, 陈记玲, 甘钰华, 刘璠, 姚金洁

广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004

第一作者: 王磊(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制工程。E-mail: 1655833089@qq.com

✉通信作者: 魏群(1971—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制理论与技术等。E-mail: hustweiqun@163.com

摘要 避免消毒副产物(DBPs)形成和胞内有机物(IOMs)的释放, 是解决传统工艺治理蓝藻水华潜在风险的关键。为此, 开展了FeSO₄协同过硫酸氢钾(PMS)高级氧化除藻研究, 分别探讨了FeSO₄投加量、pH及无机离子对铜绿微囊藻细胞去除效果的影响。结果表明: 当FeSO₄和PMS投加量均为0.1 mmol·L⁻¹时, 藻细胞、DOC和UV₂₅₄的去除率分别为94.66%、58.92%和41.52%, 藻细胞去除的氧化、絮凝的贡献率分别为30.50%和69.50%; 当pH为6.0~10.0时, 藻细胞去除率均保持较高水平, 其中弱酸环境有利于提高藻细胞的去除; 外加的HPO₄²⁻和NO₃⁻对SO₄²⁻的竞争抑制, 可导致藻细胞去除率降低; FeSO₄-PMS可以有效去除含有荧光特性的藻源性有机物(AOMs); 当FeSO₄投加量低于0.1 mmol·L⁻¹时, 藻细胞、叶绿素a去除率随着Zeta电位净值降低而升高。扫描电镜表征结果表明, 协同氧化后大多数藻细胞形态结构完整, 从而可有效避免IOMs释放。以上研究结果可为FeSO₄-PMS治理富营养化水体中蓝藻水华提供参考。

关键词 铜绿微囊藻; 硫酸亚铁; 过硫酸氢钾; 高级氧化; 去除效果

随着全球气候变暖和江河、湖泊等水体富营养化程度加剧, 蓝藻水华现象日益严重^[1]。蓝藻暴发会导致水体溶解氧(DO)含量急剧降低、水生生物大量死亡, 其在代谢过程中释放的具有极强肝毒性和遗传毒性的藻毒素(MCs)^[2], 也会对人类的生命健康造成严重威胁。根据理化性质及适用条件, 传统蓝藻水华治理方法可分为物理法、化学法和生物法。物理法可在短期内大幅削减蓝藻密度, 但存在二次污染、滤池堵塞及成本较高等不足^[3]; 化学法灭藻效率高, 但难以避免IOMs释放、DBPs产生及出水金属离子含量增加等环境风险^[4-5]; 生物法操作简单、对环境影响较小, 但见效周期长, 且易受气候、温度等环境因素影响^[6]。因此, 如何高效、安全地治理蓝藻水华, 已成为国内外学者关注和研究的热点。

AOPs是一种通过诱发链式反应产生·OH或SO₄⁻等自由基^[7], 从而降解有机污染物的水处理技术, 具有操作简便、反应条件温和等优点。但目前的研究主要集中于产生·OH的AOPs, 有关产生硫酸根自由基(SO₄⁻)的AOPs研究相对甚少。SO₄⁻氧化还原电位为2.50~3.10 V, 高于·OH(2.80 V)和O₃(2.07 V)^[8], 并且同·OH相比, SO₄⁻具有选择性强、受pH影响小以及半衰期更长等优点。基于AOPs产生的SO₄⁻, 可以通过UV辐照、过渡金属离子和氧化剂协同等方式催化PMS或过硫酸盐

收稿日期: 2021-08-19; 录用日期: 2021-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51769003); 广西重点研发计划(桂科AB1850006)

(PS) 来实现^[9]。本研究以铜绿微囊藻为研究对象, 探究了在 FeSO_4 -PMS 体系中 FeSO_4 投加量、pH、 HPO_4^{2-} 及 NO_3^- 对藻细胞去除效果的影响, 同时对藻液中溶解性有机碳 (DOC) 含量和 UV_{254} 进行了测定; 结合三维荧光光谱 (EEM)、Zeta 电位以及扫描电镜 (SEM) 等分析表征方法对藻细胞的去除机理进行了探究, 以期对 FeSO_4 -PMS 治理蓝藻水华提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验藻种为铜绿微囊藻, FACHB526, 购自中国科学院水生生物研究所; 培养基为 BG11 培养基^[10]; 过硫酸氢钾 (PMS) 为分析纯, 麦克林生化科技有限公司; 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸 (H_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH)、磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)、硝酸钠 (NaNO_3)、戊二醛、无水乙醇、叔丁醇、甲醇为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸盐 (PBS) 缓冲液, 北京索莱宝科技有限公司。实验用水均为超纯水。

1.2 实验仪器

AR124CN 型电子天平, 上海奥豪斯仪器有限公司; S400-K 型多参数测定仪, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; TDZ4-WS 型台式低速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; BXM-75 型立式压力蒸汽灭菌器, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; Smart2pure12 型超纯水仪, 美国赛默飞世尔公司; 台式低速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; UV-8000 型紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; 六联数显磁力搅拌器, 宁波市鄞州群安实验仪器有限公司; F-320 型荧光分光光度计, 天津港东科技股份有限公司; SCIENTZ-18N 型冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; TOC-VSH 型有机碳测定仪, 岛津国际贸易有限公司; Zeta 电位分析仪, 美国布鲁克海文仪器公司; S-3400N 型扫描电子显微镜, 日本日立公司。

1.3 铜绿微囊藻的藻细胞浓度与 OD_{680} 的相关性

取对数期的铜绿微囊藻液, 利用超纯水依次稀释至原体积的 1、1.33、2、4、6、8 和 10 倍, 采用血球计数板在 400 倍双目显微镜下进行藻细胞计数。藻细胞浓度与藻液在 680 nm 处的光吸收 (OD_{680}) 有良好的线性关系^[11], 如图 1 所示。藻细胞浓度和藻细胞去除率分别采用式 (1) 和式 (2) 计算。

$$y = 0.1181x + 0.026, R^2 = 0.9992 \quad (1)$$

式中: y 为藻液在 680 nm 处的吸光度值; x 为藻细胞浓度, 10^6 细胞数 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 。

$$R = (x_0 - x_t) / x_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: R 为藻细胞去除率, %; x_0 为初始藻细胞浓度, 10^6 细胞数 $\cdot \text{mL}^{-1}$; x_t 为处理不同时刻的藻细胞浓度, 10^6 细胞数 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.4 FeSO_4 协同 PMS 去除铜绿微囊藻实验

1) 藻液的稀释和储备液的配置。取对数期的铜绿微囊藻液, 使用超纯水稀释混匀, 藻细胞浓度为 10^6 细胞数 $\cdot \text{mL}^{-1}$, 初始 OD_{680} 为 0.144, 调节 pH 至 7.5 ± 0.1 ^[12]。称取 2.78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1.52 g PMS、2.48 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、1.419 g Na_2HPO_4 和 0.849 9 g NaNO_3 分别溶于超纯水并定容至 100 mL, 配制成浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的相应储备液。

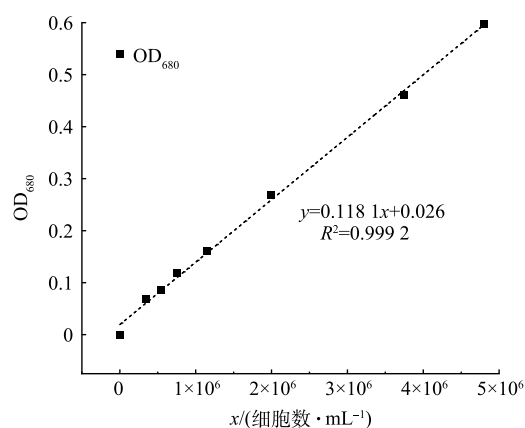


图 1 铜绿微囊藻细胞浓度与 OD_{680} 线性关系

Fig. 1 Linear relationship between the cell density of *Microcystis aeruginosa* and OD_{680}

2) 考察 FeSO_4 投加量、pH、 HPO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度对 FeSO_4 -PMS 除藻效果的影响。分别取 1 L 稀释后的藻液于 6 个烧杯中，PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， FeSO_4 投加量分别为 0、0.025、0.05、0.075、0.10 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下快速搅拌 2 min 后静置，在 10、20、30、40、50、60、90 和 120 min 处取样，并立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行淬灭反应^[13]，依据式 (2) 计算藻细胞去除率。pH 对 FeSO_4 -PMS 除藻效果的影响：分别取 1 L 稀释后的藻液于 5 个烧杯中，调节 pH 分别为 6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0， FeSO_4 和 PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，后续操作同上。 HPO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度对 FeSO_4 -PMS 除藻效果的影响：分别取 1 L 稀释后的藻液于 9 个烧杯中，烧杯编号为 1~9，1 号为对照 (不添加 Na_2HPO_4 和 NaNO_3)，2~5 号分别添加 0.5、1.0、1.5 和 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 ，6~9 号分别添加 2.5、5.0、7.5 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 ， FeSO_4 和 PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，后续操作同上。

1.5 分析方法

OD_{680} 、 UV_{254} 和叶绿素 a (Chl-a) 采用分光光度法测定；溶解性有机碳 (DOC) 采用有机碳测定仪测定；Zeta 电位采用 Zeta 电位分析仪测定。利用荧光分光光度计对具有荧光特性的藻源性有机质 (AOMs) 进行表征，仪器参数设置：激发波长 (Ex) 为 220~450 nm，发射波长 (Em) 为 200~500 nm，激发间隔和发射间隔均为 5 nm，扫描速度为 $2400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ，以超纯水为空白样，在数据处理中用以扣除拉曼散射。利用扫描电镜进行藻细胞形态观察，样品处理步骤为：以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 收集铜绿微囊藻细胞；在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下利用 2.5% 戊二醛固定藻细胞 4 h；利用 pH 为 7.0 的 PBS 缓冲液反复清洗样品 3 次；分别采用 30%、50%、70%、90% 和 100% 的乙醇溶液依次对样品进行脱水处理；利用叔丁醇溶液置换乙醇溶液；在 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥 12 h 后喷金；利用扫描电镜在 15.0 kV 下拍照。

2 结果与讨论

2.1 铜绿微囊藻的去除效果

1) FeSO_4 投加量的影响。由图 2 可知，单独投加 PMS 时，藻细胞浓度无明显变化，藻细胞去除率仅为 3.49%；而投加 FeSO_4 后，随着反应进行，藻细胞去除率与反应时间的关系符合为二级反应动力学模型，藻细胞去除率在前 30 min 内急剧升高，而后趋于平稳。当 FeSO_4 投加量依次增加为 0.025、0.05、0.075、0.1 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，藻细胞去除率分别提高至 22.64%、55.81%、86.82%、94.66% 和 95.00%。

有研究^[14]表明，带负电荷的 AOMs 可以提升藻细胞表面的负电性，藻细胞稳定性得以提高。常温下 PMS 极其稳定，对 AOMs 及藻细胞氧化效果较差，而投加 FeSO_4 后，藻细胞去除率大幅度上升。这是因为 Fe^{2+} 催化 PMS 分解产生了大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 用于氧化带负电的 AOMs^[15]，藻细胞稳定性被破坏 (式 (3) 和式 (4))。此外，协同过程产生了大量的原位 Fe^{3+} 对显负电性的藻细胞具有较好的絮凝效果，通过吸附架桥作用使藻细胞发生团聚而被去除^[16]。 FeSO_4 显著提高了 PMS 去除藻细胞的效果，而当 FeSO_4 投加量增加至 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，相较 FeSO_4 投加量为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，藻细胞去除率仅提高了 0.34%。这是因为过量 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的竞争反应导致自由

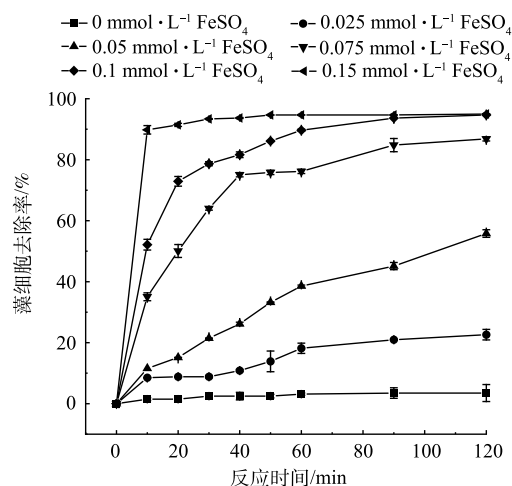
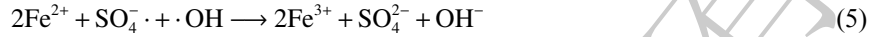


图 2 不同 FeSO_4 投加量下藻细胞去除率

Fig. 2 Removal rate of algae cells at different FeSO_4 dosage

基被清除(式(5))^[17]。



为分析藻细胞去除过程中氧化、絮凝阶段的贡献率,采用甲醇(MeOH)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的掩蔽剂。当未添加 MeOH 掩蔽剂时,在 FeSO_4 和 PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,由于氧化和絮凝作用,藻细胞去除率为 94.66%;当添加 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MeOH 掩蔽剂后,絮凝作用下,藻细胞的去除率为 65.79%。通过计算分析可知,藻细胞去除的氧化、絮凝阶段的贡献率分别为 30.50% 和 69.50%。

2) 初始 pH 的影响。当 FeSO_4 和 PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同 pH 条件下,藻细胞去除率随时间变化如图 3 所示。由图 3 可知,当 pH 为 6.0~10.0 时,藻细胞去除率均保持较高水平,随着 pH 升高,藻细胞去除率呈现缓慢降低的趋势。当 pH 分别为 6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0 时,在反应时间 30 min 时藻细胞去除率增幅最大,分别为 81.12%、79.46%、78.37%、77.52% 和 74.32%;当反应时间为 120 min 时,藻细胞去除率趋于稳定,分别为 97.37%、95.69%、94.25%、92.48% 和 89.79%。在碱性条件下,藻细胞去除率有所降低。这是因为:一方面 Fe^{2+} 与 OH^- 络合生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,使参与协同反应的 Fe^{2+} 减少;另一方面, FeSO_4 -PMS 体系中自由基种类主要为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,随着 pH 升高, $\cdot\text{OH}$ 逐渐增多、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化比例逐渐降低^[18],由于 $\cdot\text{OH}$ 半衰期小于 $1 \mu\text{s}$,远低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (4 s)^[19],藻细胞与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 接触并发生反应的概率得以削弱。

3) 无机离子的影响。不同 HPO_4^{2-} 浓度下,藻细胞去除率随时间的变化如图 4 所示。随着 HPO_4^{2-} 浓度的升高,藻细胞去除率呈现出连续降低的趋势。当 HPO_4^{2-} 浓度为 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,藻细胞去除率达到了 94.20%;当 HPO_4^{2-} 依次增加至 0.5、1.0、1.5 和 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,藻细胞去除率分别降低至 90.02%、85.45%、80.10% 和 74.64%。这是因为 HPO_4^{2-} 是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[20], HPO_4^{2-} 通过竞争机制消耗了体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ (式(6)和式(7));此外, HPO_4^{2-} 会导致水溶液 pH 升高,碱性增强,从而阻碍 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成,并且, HPO_4^{2-} 水解产生的 H_2PO_4^- ,也会与溶液中游离的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 发生络合形成难溶的磷酸盐复合物(式(8))^[21],从而阻碍协同反应的进行。

不同 NO_3^- 浓度下,藻细胞去除率随时间变化如图 5 所示。由图 5 可知,藻细胞去除率随着 NO_3^- 浓度的升高而降低。当 NO_3^- 浓度依次为 0、2.5、5.0、7.5 和 $10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,藻细胞去除率分别为 94.20%、88.53%、85.46%、80.39%

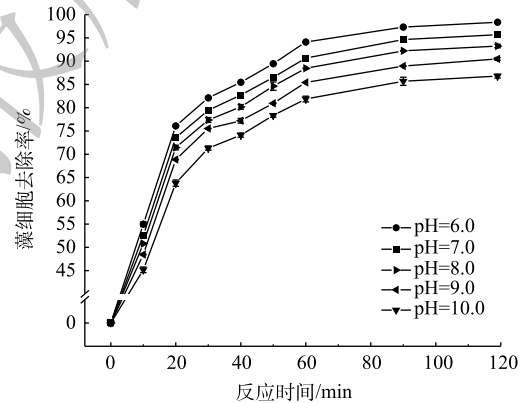


图 3 不同 pH 下藻细胞去除率

Fig. 3 Effect of pH on the removal rate of algae cells

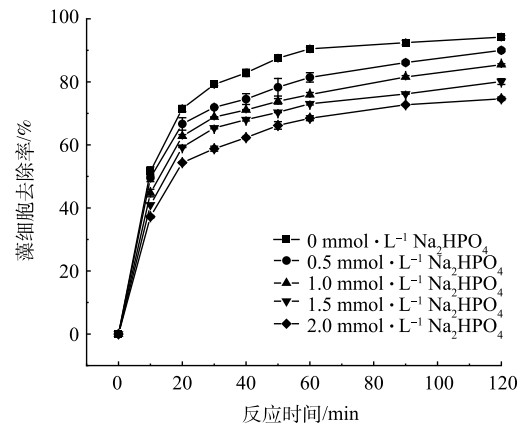
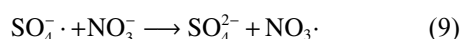
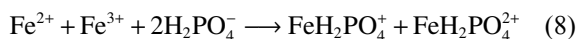


图 4 不同 HPO_4^{2-} 浓度下藻细胞去除率

Fig. 4 Effect of the concentration of HPO_4^{2-} on the removal rate of algae cells

和 76.80%。其原因为：一方面 NO_3^- 具有氧化性， Fe^{2+} 被氧化形成 Fe^{3+} ；另一方面 NO_3^- 消耗了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化形成了活性较低的 NO_3^- (式(9))^[22]。而 NO_3^- 氧化能力偏弱^[23]，不足以降解 AOMs。



2.2 溶解性有机碳 (DOC) 和 UV_{254} 的去除效果

UV_{254} 反映了 AOMs 中含不饱和碳键及芳香结构有机物的含量^[24]。图 6 为在不同 FeSO_4 投加量下反应 120 min 后 DOC 和 UV_{254} 的去除效果。随着 FeSO_4 投加量的增加，体系中 DOC 含量和 UV_{254} 持续降低。当 FeSO_4 投加量为 $0.025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，DOC 含量为 $6.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，DOC 去除率为 11.56%， UV_{254} 为 0.167， UV_{254} 去除率仅为 2.01%；继续增加 FeSO_4 投加量分别至 0.05、0.075、0.1 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，DOC 去除率分别为 40.56%、47.36%、58.92% 和 61.00%， UV_{254} 去除率分别达到了 13.01%、24.15%、40.83% 和 52.67%。

FeSO_4 -PMS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，对蛋白质类及含不饱和碳键的 AOMs 具有更好的降解效果，因此，随着 FeSO_4 投加量的增加，DOC 和 UV_{254} 去除率持续升高^[25]。此外，DOC 含量下降表明藻细胞未出现大规模的裂解，因为藻细胞的破裂会导致大量 IOMs 释放、DOC 浓度急剧上升^[26]。

2.3 AOMs 的变化

荧光光谱技术可以实时鉴别 AOMs 组成及变化^[27]，具有灵敏度高、选择性好等优点。CHEN 等^[28]将整个荧光光谱划分为 5 个区域：区域 I 和 II 代表芳香结构的蛋白质，区域 III 代表富里酸类物质，区域 IV 代表溶解性微生物代谢类物质，区域 V 代表腐殖酸类物质。

在 FeSO_4 和 PMS 投加量均为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下，水样经 FeSO_4 -PMS 处理前后的三维荧光光谱分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示。原水以腐殖酸类物质和溶解性微生物代谢类物质为主，同时含有少量的芳香结构的蛋白质。经 FeSO_4 -PMS 协同氧化后，各区域荧光强度均出现不同程度降低，其中溶解性微生物代谢类物质和腐殖酸类代谢物质的荧光强度变化最为明显；区域 I、II 和 IV 荧光强度急剧减弱甚至消失，表明芳香结构的蛋白质类物质和微生物代谢类 AOMs 极易被去除，因为蛋白质类物质和微生物代谢类物质具有极强的亲水性以及较差的沉降性，极易被强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 氧化^[29]。

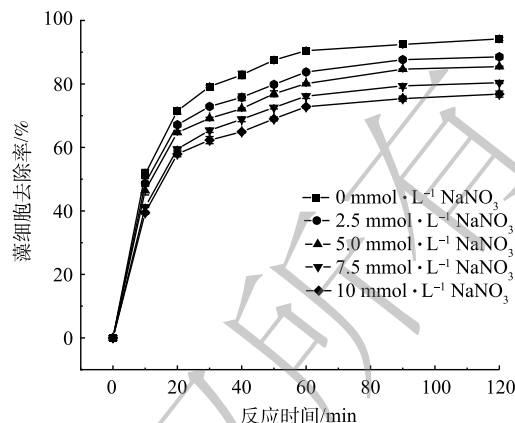


图 5 不同 NO_3^- 浓度下藻细胞去除率

Fig. 5 Effect of the concentration of NO_3^- on the removal rate of algae cells

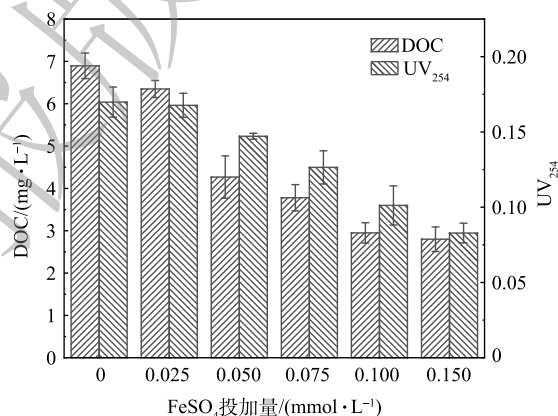


图 6 不同 FeSO_4 投加量下 DOC 和 UV_{254} 的去除效果

Fig. 6 DOC and UV_{254} removal effects at different FeSO_4 dosages

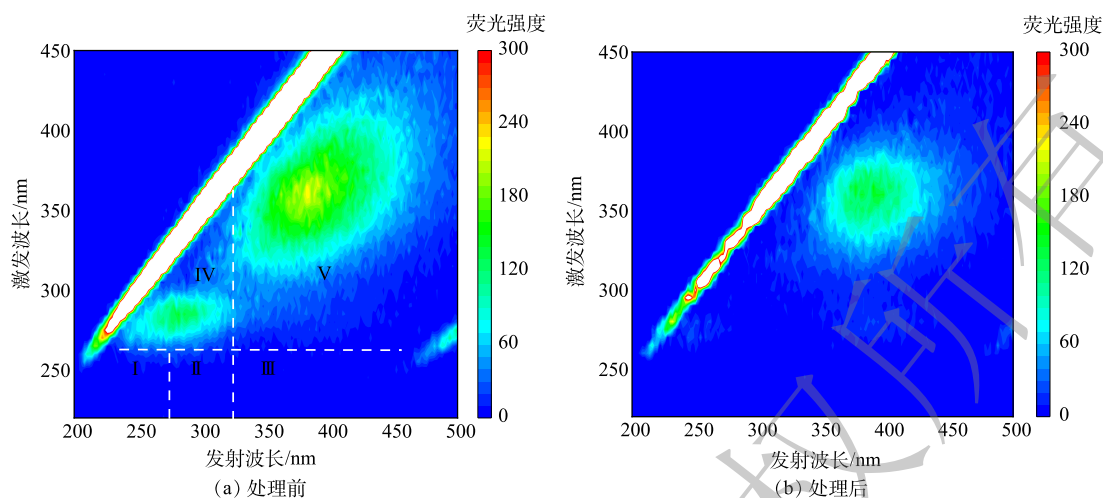


图 7 胞外 AOMs 的荧光特性变化

Fig. 7 Changes of fluorescence EEM spectra of extracellular AOMs

2.4 不同 FeSO_4 投加量下 Zeta 电位与藻细胞、Chl-a 去除率的变化关系

Zeta 电位反映藻细胞表面所带电荷大小，其净值越高，藻细胞间的静电斥力越大，藻细胞越稳定^[30]。为进一步探究 FeSO_4 -PMS 去除藻细胞的机理，分析了在不同 FeSO_4 投加量下，Zeta 电位净值及藻细胞、Chl-a 去除率的变化。由图 8 可知，原藻液含有大量带负电荷的 AOMs^[31]，Zeta 电位净值较高，为 28.44 mV。当 FeSO_4 浓度为 0~0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，随着体系中 FeSO_4 投加量的增加，Zeta 电位净值持续降低，藻细胞和 Chl-a 去除率显著提高。当 FeSO_4 投加量依次为 0.025、0.05、0.075、0.10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

时，Zeta 电位净值分别为 22.01、10.57、7.97 和 0.33 mV，Chl-a 去除率分别为 29.42%、60.18%、89.05% 和 94.92%；当继续增加 FeSO_4 投加量为 0.15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，Zeta 电位净值略有升高，为 1.29 mV。这是因为：一方面，带负电荷的 AOMs 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 有效降解；另一方面，经氧化形成的原位 Fe^{3+} 可以有效中和藻细胞表面的负电荷，Zeta 电位净值降低^[32]。然而当 FeSO_4 浓度高于 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，氧化过于剧烈，导致部分藻细胞裂解、带负电荷的 IOMs 释放，因此 Zeta 电位净值上升。 FeSO_4 -PMS 去除藻细胞的机理主要为氧化和絮凝。强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以有效降解水中的 Chl-a 和带负电荷的 AOMs^[33]，使得藻细胞稳定性降低。此外，经氧化原位形成的 Fe^{3+} 通过吸附架桥、电位中和作用与藻细胞结合，使其凝聚、沉降^[34]。

2.5 FeSO_4 -PMS 协同处理对铜绿微囊藻细胞形态的影响

使用高倍扫描电镜对铜绿微囊藻细胞的表面形态进行了分析。由图 9(a) 和图 9(b) 可知，正常的藻细胞为椭球形，形状饱满且通体光滑，尺寸为 2.0~3.5 μm ；而经 FeSO_4 -PMS 协同处理后，藻细胞被致密的絮体包裹、粘结，表面出现少量褶皱，整体结构依旧完整(图 9(c)、图 9(d))。其原因可能是：一方面 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以有效穿过铜绿微囊藻细胞的细胞膜且主要作用于 DNA，攻击嘌呤、嘧啶碱基，导致 DNA 链发生非选择性断裂^[35]，进而导致藻细胞失活；另一方面，经氧化原位形成

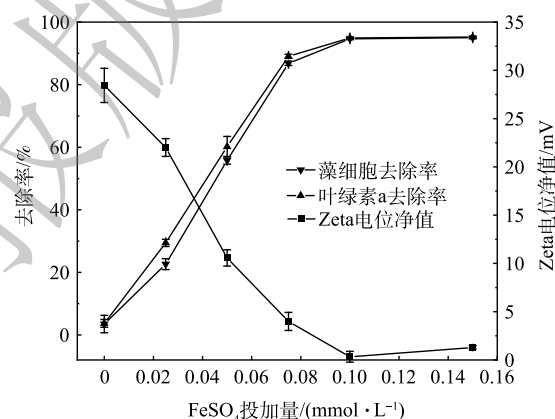


图 8 Zeta 电位净值、藻细胞、叶绿素 a 去除率变化

Fig. 8 Changes of the absolute value of zeta potentials and the removal rate of algae cells and Chl-a

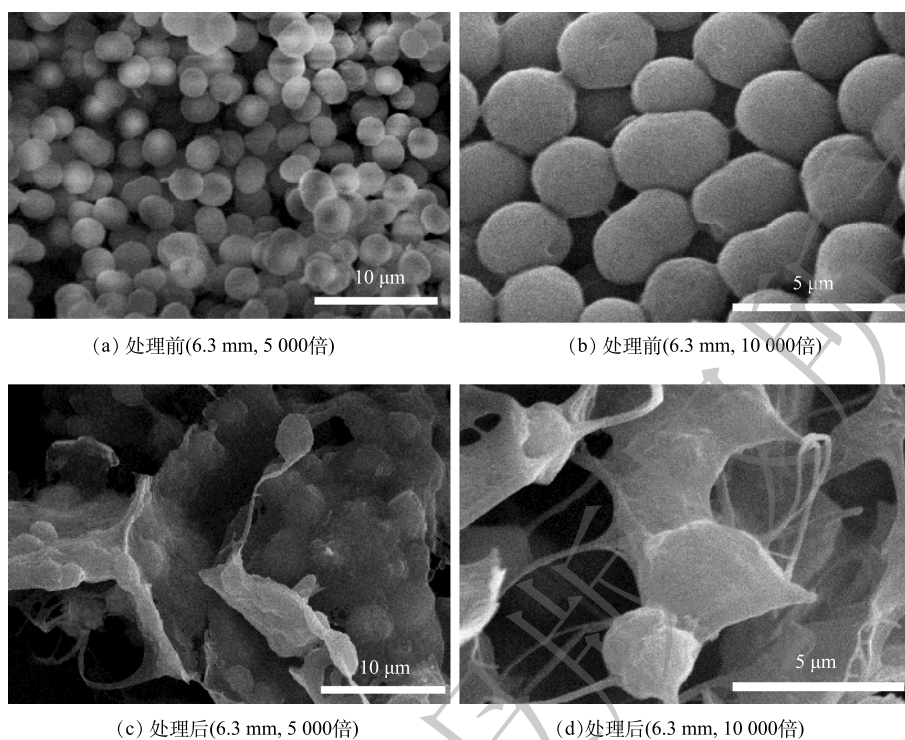


图9 FeSO_4 -PMS 处理前后铜绿微囊藻细胞形态变化

Fig. 9 SEM images of *Microcystis aeruginosa* before and after treatment by FeSO_4 -PMS

的 Fe^{3+} 对悬浮的藻细胞具有更好的絮凝效果^[36], 通过吸附架桥、电位中和作用, 使藻细胞聚集形成块状絮体沉淀得以去除。

3 结论

1) 综合考虑藻细胞去除效果, FeSO_4 和 PMS 的最佳投加量均确定为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在此条件下, 反应 120 min 时的藻细胞、DOC 和 UV_{254} 的去除率分别为 94.66%、58.92 和 41.52%, Zeta 电位净值降至 0.33 mV; 藻细胞去除的氧化和絮凝的贡献率分别为 30.50% 和 69.50%。

2) 碱性环境、 HPO_4^{2-} 和 NO_3^- 对去除藻细胞具有抑制作用。当 pH 为 6.0~10.0 时, 藻细胞去除率从 97.37% 降低至 89.79%; HPO_4^{2-} 和 NO_3^- 通过竞争机制消耗了 SO_4^{2-} , 当 HPO_4^{2-} 浓度为 0~2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 藻细胞去除率由 94.20% 降至 74.64%; 当 NO_3^- 浓度为 0~10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 藻细胞去除率由 94.20% 降至 76.80%。

3) 当 FeSO_4 浓度为 0~0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zeta 电位净值和藻细胞、Chl-a 去除率呈负相关, 藻细胞去除率随 Zeta 电位净值的降低持续升高。

4) 藻细胞高效去除的原因是 AOMs 组分及藻细胞表面电荷的变化。带负电荷的 AMOs 被 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 有效降解, 同时原位形成的 Fe^{3+} 中和藻细胞表面的负电荷, 导致 Zeta 电位净值降低, 最后通过吸附、网捕作用, 藻细胞聚集形成块状的絮体沉降得以去除。

参考文献

- [1] LI X, GUO M, DUAN X, et al. Distribution of organic phosphorus species in sediment profiles of shallow lakes and its effect on photo-release of phosphate during sediment resuspension[J]. *Environment International*, 2019, 130: 104916-104925.
- [2] 魏群, 王磊, 马湘蒙, 等. 淡水湖库蓝藻水华治理对策研究与展望[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 22-30.

- [3] ZHAO F, CHU H, YU Z, et al. The filtration and fouling performance of membranes with different pore sizes in algae harvesting[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587: 87-93.
- [4] PAERL H W, OTTEN T G. Harmful cyanobacterial blooms: Causes, consequences, and controls[J]. *Microbial Ecology*, 2013, 65(4): 995-1010.
- [5] MOUSAVI S M S, DEGHANZADEH R, EBRAHIMI S M. Comparative analysis of ozonation (O_3) and activated carbon catalyzed ozonation (ACCO) for destroying chlorophyll a and reducing dissolved organic carbon from a eutrophic water reservoir[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 396-405.
- [6] DITTMANN E, WIEGAND C. Cyanobacterial toxins-occurrence, biosynthesis and impact on human affairs[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2010, 50(1): 7-17.
- [7] 刘宇程, 杨冰, 李沁蔓, 等. Cl和pH对高级氧化工艺去除含盐废水中有机物的影响及机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(5): 1487-1499.
- [8] FENG M, CIZMAS L, WANG Z, et al. Synergistic effect of aqueous removal of fluoroquinolones by a combined use of peroxymonosulfate and ferrate(VI)[J]. *Chemosphere Environmental Toxicology & Risk Assessment*, 2017, 177: 144-148.
- [9] MATILAINEN A, SILLANPAAE M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(4): 351-365.
- [10] MA X, YAN X, YAO J, et al. Feasibility and comparative analysis of cadmium biosorption by living *Scenedesmus obliquus* FACHB-12 biofilms[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130125-130133.
- [11] MA X, CHEN Y, LIU F, et al. Enhanced tolerance and resistance characteristics of *Scenedesmus obliquus* FACHB-12 with K3 carrier in cadmium polluted water[J]. *Algal Research*, 2021, 55: 102267-102276.
- [12] GU N, WU Y, GAO J, et al. *Microcystis aeruginosa* removal by in situ chemical oxidation using persulfate activated by Fe^{2+} ions[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 99: 290-297.
- [13] HAN D, JIANGYONG H. The optimal method for peroxydisulfate quenching: A comparison of commonly used reductants[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128000-128005.
- [14] MARTIN P, IVANA K, LENKA C, et al. Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 799: 149455-149473.
- [15] CHANIKYA P, NIDHEESH P V, BABU D S, et al. Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117570-117580.
- [16] WANG Z, CHEN Y, XIE P, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* by UV-activated persulfate: Performance and characteristics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 245-253.
- [17] KAYLA P, LEI L, YOUCHUL J, et al. The application of potassium permanganate to treat cyanobacteria-laden water: A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 400-414.
- [18] FANG G, DIONYSIOU D D, WANG Y, et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012: 227-228.
- [19] BANERJEE M, KONAR R S. Comment on the paper "polymerization of acrylonitrile initiated by $K_2S_2O_8$ -Fe(II) redox system"[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 2010, 22(5): 1193-1195.
- [20] LIPCZYNSKA-KOCHANY E, SPRAH G, HARMS S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(1): 9-20.
- [21] TAO Z, LILI D, HONGQIANG R, et al. Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176: 444-450.
- [22] MPRA B, CSL A, UKA C, et al. Oxidative degradation of benzoic acid using Fe^{0} - and sulfidized Fe^{0} -activated persulfate: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 426-436.
- [23] 王庆良, 李倩倩, 童东革, 等. 光化学反应中自由基的作用及反应影响因素的研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(2): 301-316.
- [24] ZHANG H, HUANG Q, KE Z, et al. Degradation of microcystin-LR in water by glow discharge plasma oxidation at the gas-solution interface and its safety evaluation[J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6554-6562.
- [25] GUO T, YANG Y, LIU R, et al. Enhanced removal of intracellular organic matters (IOM) from *Microcystis aeruginosa* by aluminum coagulation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 279-287.
- [26] YANG T, WANG L, LIU Y, et al. Removal of organoarsenic with ferrate and ferrate resultant nanoparticles: Oxidation and adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13325-13335.
- [27] 黄芳, 温佳欣, 赵成, 等. 紫外光催化耦合化学絮凝工艺及其对腐殖酸抑制污泥发酵产酸的缓解效果[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 2037-2045.
- [28] 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*, 2015, 37(24): 5701-5710.
- [29] TIAN J, WU C, YU H, et al. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water[J]. *Water Research*, 2018, 132: 190-199.
- [30] RAUL E M, OLEG S P, JACQUES S, et al. Surface charge and zeta-potential of metabolically active and dead cyanobacteria[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323(2): 317-325.
- [31] ZHANG G, ZHANG P, FAN M. Ultrasound-enhanced coagulation for *Microcystis aeruginosa* removal[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 16(3): 334-338.

- [32] ZHOU J, LIU J, ZHAO Z, et al. *Microcystis aeruginosa*-laden water treatment using peroxydisulfate enhanced Fe(II) coagulation: Performance and the role of in situ formed Fe_3O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123012-123023.
- [33] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [34] PIVOKONSKY M, SAFARIKOVA J, BUBAKOVA P, et al. Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation[J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5583-5590.
- [35] LIN J, LI X, HAN L, et al. Folium Sennae protects against hydroxyl radical-induced DNA damage via antioxidant mechanism: An in vitro study[J]. *Botanical Studies*, 2014, 55(1): 1-8.
- [36] LIU B, QU F, 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.

(责任编辑: 曲娜)

Removal of *Microcystis aeruginosa* by synergy of ferrous sulfate and potassium hydrogen persulfate

WANG Lei, WEI Qun*, MA Xiangmeng, CHEN Jiling, GAN Yuhua, LIU Fan, YAO Jinjie

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China

*Corresponding author, E-mail: hustweiqun@163.com

Abstract Avoiding the formation of disinfection by-products (DBPs) and the release of intracellular organic matters (IOMs) are keys to resolve the potential risks of cyanobacterial blooms treated by traditional techniques. In this study, the advanced oxidation technology based on FeSO_4 combined with potassium monopersulfate (PMS) for the treatment of *Microcystis aeruginosa* cells was investigated. The effects of FeSO_4 dosage, pH and inorganic ions on the removal rates of *Microcystis aeruginosa* were studied. Results showed that when the doses of FeSO_4 and PMS were controlled at $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, algal cell count, DOC concentration and UV_{254} measurements were reduced by 94.66%, 58.92% and 41.52%, respectively. The oxidation and flocculation process contributed to the algae cell removal rates were 30.50% and 69.50%, respectively. The removal rates of *Microcystis aeruginosa* could maintained at a high level when the pH was in the range of 6.0~10.0, especial with mild acidic conditions. Due to competitive inhibition of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ by extra added HPO_4^{2-} and NO_3^- , the removal efficiencies of algae cells began to decrease. FeSO_4 -PMS could effectively degrade organic matters (AOMs) with fluorescence characteristics. While the dosage of FeSO_4 was below $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rate of algae cells and Chl-a increased with the decrease of the absolute Zeta potential. Scanning electron microscopy analysis also showed that most of algae cells had non-destructive morphology and structure after coordinated oxidation, which indicated this process effectively avoiding the release of IOMs. The above results can provide theoretical foundation for FeSO_4 -PMS treating cyanobacteria blooms in eutrophic water bodies.

Keywords *Microcystis aeruginosa*; ferrous sulfate; potassium monopersulfate; advanced oxidation; removal efficiency