

# ClO<sub>2</sub> 预氧化高藻水过程中 DOM 三维荧光特征变化分析

范功端<sup>1</sup>, 林 辉<sup>1</sup>, 罗 静<sup>2</sup>, 许仁星<sup>1</sup>

1. 福州大学土木工程学院, 福建 福州 350116

2. 福建闽科环保技术开发有限公司, 福建 福州 350002

**摘 要** 为探明饮用水处理中 ClO<sub>2</sub> 预氧化高藻水过程 DOM 三维荧光特征的变化规律, 采用三维荧光光谱研究了 ClO<sub>2</sub> 预氧化过程藻类胞内外溶解性有机物组分变化, 并通过荧光体积分法定量分析了 DOM 组分变化规律。结果表明, 高含铜绿微囊藻原水的 IOM 荧光特征光谱有 4 个较为明显的荧光峰, 主要为类酪氨酸类物质与类色氨酸类等代表的蛋白质类荧光峰、腐殖酸类荧光峰、富里酸类荧光峰及可溶性微生物代谢产物峰, 占比分别为 14.52%, 48.27%, 16.22% 和 20.99%; 而 EOM 荧光特征光谱只有 1 个较为明显的荧光峰, 主要为可溶性微生物代谢产物, 占比为 63.14%, 藻类有机物主要含在 IOM 中。在经过 0.5 mg · L<sup>-1</sup> 的 ClO<sub>2</sub> 预氧化后, 3 min 内叶绿素 a 的去除率达到 73.58%, IOM 中以氨基酸、蛋白质及富里酸为代表的 I 区、II 区及 III 区物质释放至胞外并被 ClO<sub>2</sub> 氧化为类腐殖质。随着 ClO<sub>2</sub> 预氧化的进行, 藻细胞不断破裂, IOM 释放到水中, 造成胞外 EOM 总响应值的提高, 即 EOM 总响应值增加了 54.89%, 而 IOM 总响应值降低了 51.50%。因此, 饮用水处理高藻水时应该特别注意藻细胞 IOM 的释放, 应选用合适氧化时间, 在保证除藻效果良好的情况下, 尽可能减少 IOM 的释放; 该研究将为饮用水预氧化除藻及藻类消毒副产物的控制提供一定的理论基础和科学依据。

**关键词** 三维荧光光谱; 高藻水; ClO<sub>2</sub>; DOM; 荧光体积分法

**中图分类号:** O657.3

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1792-06

## 引 言

水体富营养化已成为重要的全球性环境问题之一, 富营养化水体常引发藻类大量繁殖, 暴发水华<sup>[1]</sup>。含高浓度藻类的原水(高藻水)对饮用水净水工艺运行会造成极大的影响, 甚至引起供水中断, 如 2007 年太湖水华蓝藻暴发引发无锡饮水断供一周<sup>[2]</sup>。对高藻水处理时, 由于藻细胞表面的电负性, 生成的表面络合物附着在絮体颗粒表面, 阻碍颗粒的相互碰撞结合, 大大增加了混凝剂的消耗量<sup>[3]</sup>。藻细胞形态、运动性及其胞外有机物(extracellular organic matter, EOM)与胞内有机物(intracellular organic matter, IOM)浓度会影响预氧化效果。在水处理过程中, 粘附于藻细胞表面的 EOM 对藻细胞具有保护作用, 会减弱消毒剂的氧化作用。EOM 中酸性物质能与混凝剂的水解产物发生反应, 产生的絮体密度低, 沉淀性不佳, 影响混凝效果。当混凝阶段未能完全去除的藻细胞会继续繁殖, 附着于滤池表面并堵塞滤层, 由藻

细胞光合作用产生的气泡也会阻碍水流通过, 如果不及及时处理将缩短过滤周期, 降低产水率, 部分藻类还会穿透滤池, 影响出水水质。IOM 内含有大量的藻类有机物质, 包括有机质、藻毒素和臭味物质等<sup>[4]</sup>, 这些物质往往是消毒副产物的前体物, 对人类健康会产生极大的影响; 如果处理不当, IOM 中有机物容易释放到水中, 大大增加水处理的难度, 而常规工艺对于此类物质的去除效果不佳<sup>[5]</sup>。

当前, 水厂除藻的方法主要包括气浮、强化混凝法和氧化剂氧化等, 然而, 气浮除藻过程受制于混凝条件、表面活性剂以及气泡特性等因素的影响, 除藻效果不够理想, 且常出现藻类穿透的问题。强化混凝法主要通过增加混凝剂的投加量或投加助凝剂来达到强化混凝的效果, 但该方法容易造成水中的残余的铁、铝的浓度超标, 对供水管道以及人体健康造成不利的影响<sup>[6]</sup>。ClO<sub>2</sub> 是目前水厂中最常用的消毒方式之一, ClO<sub>2</sub> 能与有机物、无机离子等发生氧化还原反应, 其有效氯含量约为氯气的 2.63 倍, 具有很强的氧化能力<sup>[7]</sup>, 因此, 采用 ClO<sub>2</sub> 消毒的水厂常用 ClO<sub>2</sub> 预氧化除藻, 但是

收稿日期: 2018-05-02, 修订日期: 2018-10-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51778146), 福建省自然科学基金杰青项目(2018J06013), 福州大学贵重仪器设备开放测试基金项目(2018T033)资助

作者简介: 范功端, 1984 年生, 福州大学土木工程学院副教授 e-mail: fgdfz@fzu.edu.cn

ClO<sub>2</sub> 预氧化除藻过程中产生的藻类有机物的变化及其规律还未引起广泛关注,藻类分泌的 IOM 和 EOM,在消毒过程中与消毒剂发生取代反应,是三氯甲烷、卤乙酸及卤代烃等有机消毒副产物的前体物,对人类健康存在潜在的威胁,同时 EOM 中的腐殖酸类物质会抑制微囊藻毒素的降解<sup>[8]</sup>。IOM 和 EOM 氯化消毒过程还会产生 N,N-二甲基亚硝胺消毒副产物<sup>[9]</sup>,且 IOM 贡献更大。高藻水 DOM 在预氧化过程中有机物如果不加以控制,会产生大量的消毒副产物,使水质更加恶化,因此,探究 ClO<sub>2</sub> 预氧化除藻过程中高藻水 DOM 的变化规律就显得尤为重要。

藻液中 DOM 主要来源于藻类 IOM 和 EOM,含有未饱和和脂肪链的各种官能团以及多种芳香环结构<sup>[10]</sup>,这些结构均在激发态下具有荧光性,可用荧光光谱技术检测研究。近年来,三维荧光分析技术被一些研究人员用于水质跟踪调查中<sup>[11]</sup>。但是,关于采用三维荧光技术对饮用水净化除藻过程中荧光特性变化的相关研究还未有过报道。故本文选取福州市某水厂作为实际考察水厂,通过在预氧化阶段投加 0.5 mg·L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub> 预氧化去除藻细胞,选取蓝藻水华中最常见的铜绿微囊藻作为研究对象,通过测定预氧化过程叶绿素 a 的含量变化考察 ClO<sub>2</sub> 预氧化除藻效果,并结合三维荧光技术探究含藻水中 DOM 组分变化情况,采用荧光体积分法(fluorescence regional integration, FRI)对其变化过程进行分析,得到 DOM 组分变化规律,以期在实际生产中预氧化除藻提供参考,同时为后续消毒副产物的控制与研究提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

#### 1.1.1 ClO<sub>2</sub> 的制备

纯 ClO<sub>2</sub> 溶液制备采用盐酸法<sup>[12]</sup>,其制备装置主要为 5 个 1 L 的锥形瓶串联组成,顺序标记为 A, B, C, D 和 E 瓶。实验时 B—D 用锡纸包裹以达成避光条件。A 为洗气瓶,其内含大约 600 mL 超纯水,前端通过空气泵鼓入空气,进气速度为 0.27 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。B 为反应溶液,配置 3% NaClO<sub>2</sub> + 3% HCl 反应溶液,保证酸过量。C 瓶含有 600 mL 亚氯酸钠饱和溶液,吸收制取过程中产生的氯酸盐。D 瓶为超纯水,吸收产生的 ClO<sub>2</sub> 气体,从而得到最终制取的 ClO<sub>2</sub> 溶液。E 瓶含有 600 mL 10% 的碘化钾溶液,作为尾气吸收瓶。

#### 1.1.2 高藻水的配置与预氧化实验

为了使原水藻类达到高藻水浓度,实验中往原水加入一定量的实验室培养的铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*, 编号 FACHB-905 购自中国科学院野生生物种质库)。铜绿微囊藻培养所用光照培养箱温度设置为 30 °C,光照强度控制在 2 000 lux 左右,光暗周期为 12 h; 12 h。采用 BG-11 培养基进行藻种培养,培养基配方参考 Zhou 等的研究<sup>[13]</sup>,并用磷酸二氢钾与氢氧化钠缓冲溶液将 pH 值调至 7.25。实验采用对数生长阶段的铜绿微囊藻。实验前先通过分光光度计(UV-2000, UNICO, US)测定在 680 nm 处的吸光度值,确定实验藻细胞浓度,并用原水稀释至 1 L,实验时藻密度为 3.0 × 10<sup>5</sup> 个·mL<sup>-1</sup>,考察 ClO<sub>2</sub> 浓度为 0.5 mg·L<sup>-1</sup> 除藻效果,并

在预设时间时投加硫代硫酸钠猝灭反应并取样待测。

### 1.2 高藻水中 EOM 与 IOM 的分离方法

EOM 和 IOM 的提取采用离心法<sup>[14]</sup>,采用离心机(TDL-5-A, 上海安亭科学仪器厂, 中国)进行离心,取 500 mL 水样在 8 000 r·min<sup>-1</sup> 转速下离心 10 min,取上清液,然后采用 0.45 μm 玻璃纤维膜(OE67, Whatman, UK)过滤,滤后水即为 EOM 溶液。离心管底部和滤膜上残留的藻细胞用超纯水冲洗稀释,并采用冻融法进行 3 次冷冻/解冻操作,采用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤,滤出水即为含 IOM 的溶液。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 除藻效果的测定

通过测定叶绿素 a 的含量来反映藻类的去除效果<sup>[15]</sup>,预氧化后水样采用 0.7 μm 玻璃纤维(GF/F, Whatman, UK)过滤,过滤后滤膜置于 -40 °C 冰箱中冻融 3 次,并在 10 mL 丙酮溶液中避光浸泡 12 h 后测定其叶绿素 a 含量。叶绿素 a 测定在分光光度计上完成,以 3 500 r·min<sup>-1</sup> 的速度离心待测样品 15 min,将 90% 丙酮作为参比溶液,分别测定 750, 664, 647 和 630 nm 波长处的吸光度值。按照下列公式<sup>[16]</sup>计算叶绿素的浓度,每组实验做三组平行样以得到叶绿素 a 误差线。

$$\text{Chlorophyll a}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \{ [11.85(OD_{664} - OD_{750}) - 1.54(OD_{647} - OD_{750}) - 0.08(OD_{630} - OD_{750}) ] V_1 \} / 2V_2 L \quad (1)$$

#### 1.3.2 EEM 分析

通过荧光光谱分析仪(FS5, Edinburgh Instruments, UK)测定 IOM 与 EOM 的三维荧光。激发波长 Ex 设定为 220~450 nm,发射波长 Em 为 290~530 nm,激发波长与发射波长的步长均为 5 nm,狭缝宽度均为 3 nm。样品装入 1 cm 光程石英荧光样品池测定荧光强度并由光子数表示。测定数据经过超纯水校正二级瑞利散射后,根据 Em 与 Ex 波长范围将荧光区域划分五个区: I 区(Em < 330, Ex < 250)与 II 区(330 < Em < 380, Ex < 250)主要有有机组分来源为芳香类蛋白质; III 区(380 < Em < 500, Ex < 250)为类富里酸; IV 区(Em < 380, Ex > 250)为微生物代谢产物; V 区(Em > 380, Ex > 250)为腐殖质类物质<sup>[17]</sup>。用 Origin 9.1 软件绘制三维荧光图谱,并用 MATLAB10.0 分析 EEM 数据。采用 Zhou<sup>[18]</sup>的方法进行 FRI 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应时间叶绿素 a 的测量

考察预氧化时间(1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 和 25 min)对除藻效果的影响,预氧化时间为 0 min 组为对照组,以此计算各组叶绿素 a 去除率。实验设定 ClO<sub>2</sub> 投加量为 0.5 mg·L<sup>-1</sup>,反应初始 pH 值为 7.0 ± 0.1,反应温度为 (22 ± 0.5) °C。预氧化时间对于叶绿素 a 含量的影响情况见图 1。

由图 1 可知,0.5 mg·L<sup>-1</sup> ClO<sub>2</sub> 对于藻细胞的去除效果较好,在 10 min 内去除率即达到 94.21%。叶绿素 a 在 0~1 min 的去除率达到 27.99%。在 ClO<sub>2</sub> 反应初始时,藻细胞群体对于 ClO<sub>2</sub> 有一定忍耐度,因而 1 min 内去除效果较低,仅

27.99%；随后忍耐度达到极限，藻细胞被大量去除，叶绿素 a 在 3 min 时去除率达 73.58%。预氧化 5 min 后藻浓度去除效果明显趋缓，在 10 min 之后去除率基本无上升，主要是由于投加的  $\text{ClO}_2$  已经被消耗殆尽。

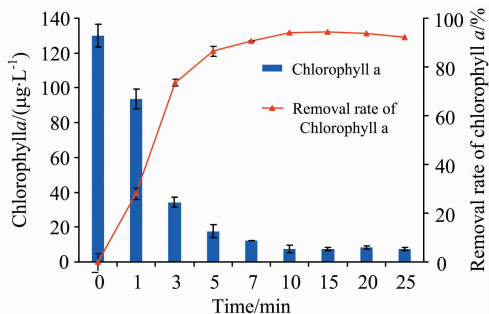


图 1 预氧化时间对除藻效果的影响

Fig. 1 Effect of preoxidation time on algae removal

## 2.2 含藻悬浮液的 EEM 特性

藻类通过光合作用形成藻类有机物。藻类有机物包括 EOM 和 IOM, EOM 是藻细胞正常生长繁殖过程中由代谢作用释放到水环境的有机物<sup>[19]</sup>；IOM 存在于藻细胞内, 由于细胞自身分解作用而形成, 当藻细胞衰亡破裂时, IOM 会由细胞内释放至水体中<sup>[20]</sup>, 未经  $\text{ClO}_2$  预氧化的高藻水的 EEM 分析见图 2。

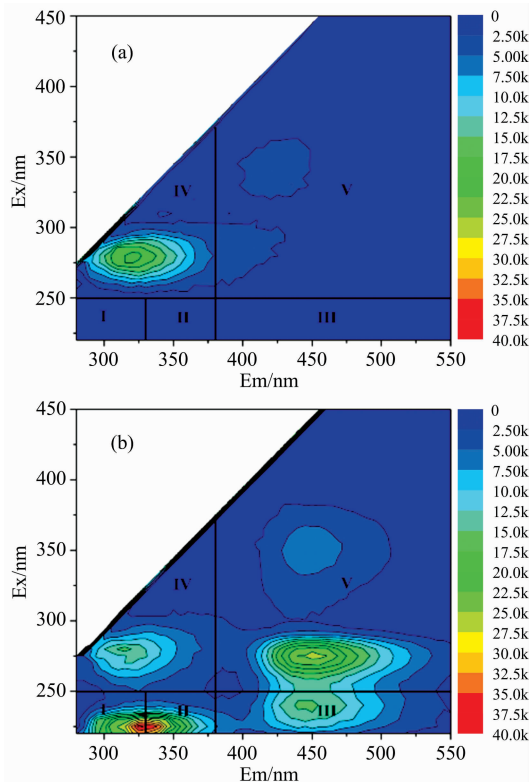


图 2 高藻水 DOM 三维荧光特征光谱

(a); EOM; (b); IOM

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence characteristic spectrum of DOM in high algae-laden water

(a); EOM; (b); IOM

由图 2(a)可知在不投加  $\text{ClO}_2$  时, 原始藻悬浊液 EOM 荧光特征光谱有一个较为明显的荧光峰, 位于 Ex/Em: 270~280/320~330, 定义为 T1 峰, 以类色氨酸类物质为主, 代表可溶性微生物代谢产物<sup>[21]</sup>；还有一个强度较低的峰, 为腐殖酸类物质, 出峰位置 Ex/Em: 325~370/400~450, 腐殖质是藻类的分泌物以及藻细胞死亡后被微生物分解而产生的, 腐殖质的荧光响应值低说明藻类活性高。图 2(b)所示 IOM 荧光特征光谱有 4 个较为明显的荧光峰, 其中除了前述 T1 峰以外, 在 Ex/Em: 225/325 位置有一蛋白类荧光峰, 主要为类酪氨酸类物质与类色氨酸类等蛋白类物质, 定义为 T2 峰；在 Ex/Em: 225~235/450 位置有一类富里酸荧光峰, 定义为 A 峰。在 Ex/Em: 275/435~450 位置有一类腐殖酸荧光峰, 定义为 C 峰。此外在 Ex/Em: 325~350/450 位置有一响应值较小的腐殖类荧光峰。峰 T1 和峰 T2 所表征的荧光特性物质属于藻细胞内部具有丰富活性的生化有机物, 正常的蓝藻细胞中含有多种物质, 具有荧光特性基团的物质主要有蛋白质(酶、藻蓝蛋白)、多肽(藻毒素)、氨基酸和 DNA 等<sup>[22]</sup>。峰 A 和 C 主要为类富里酸和类腐殖酸物质, 可能来源为死亡的藻细胞以及冻融过程中所破坏而产生的有机物。对比图 2(a)(b)两图可得, 虽然 EOM 与 IOM 的 EEM 图谱出峰位置不同, 但主要物质皆以蛋白类物质为主, 腐殖酸与富里酸类物质占比较少。

## 2.3 $\text{ClO}_2$ 预氧化高藻水过程中 DOM 的 EEM 特征变化

### 2.3.1 EEM 定性分析

为了全面了解  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{ClO}_2$  预氧化高藻水过程中 DOM 的变化情况, 分别在预氧化开始后 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 和 25 min 时间点, 对水样进行三维荧光分析, 预氧化过程中高藻水 IOM 和 EOM 三维荧光特征各个时间段变化过程见图 3 与图 4。

由图 3 可以看出, 随着预氧化的进行 IOM 中以芳香族蛋白质为代表的 I + II 区荧光响应值逐渐减小, 以类腐殖质为代表的 III + V 区荧光响应值也逐渐减小, 可溶性微生物代谢产物荧光响应值(IV 区)略微减小。与此相对应的 EOM 中腐殖酸类(V 区)的荧光响应值随着预氧化的进行逐渐增大, 说明 IOM 中的类腐殖质在藻细胞破裂后进入到了水中导致了 EOM 中的腐殖酸类物质荧光响应值的增大(见图 4)。另一方面 EOM 中的芳香族蛋白质(I + II 区)和富里酸类物质(III 区)几乎没有荧光响应。

### 2.3.2 EEM 定量分析

对 EEM 特性光谱进行 FRI 分析可以得到  $\text{ClO}_2$  预氧化过程中胞内外有机物荧光强度总含量及各分区含量, 其结果见图 5 和图 6。

图 5(a)中可知, IOM 响应值总量随着预氧化时间增加而下降。当预氧化时间为 5 min 时, IOM 响应值总量由原藻液的 252 003 690 下降至 88 206 106, 降低了 65%；三维荧光总响应值在 1~3 min 这段时间内下降程度最为明显；在 10 min 后三维荧光总响应值含量总体保持恒定。通过图 5(b)以分析在不同分区 IOM 响应值的变化, 10 min 内 I + II 区的响应值从 36 631 950 下降到 19 893 146 基本达到稳定, III + V 区的响应值从 162 497 990 下降到 20 449 514 基本达到

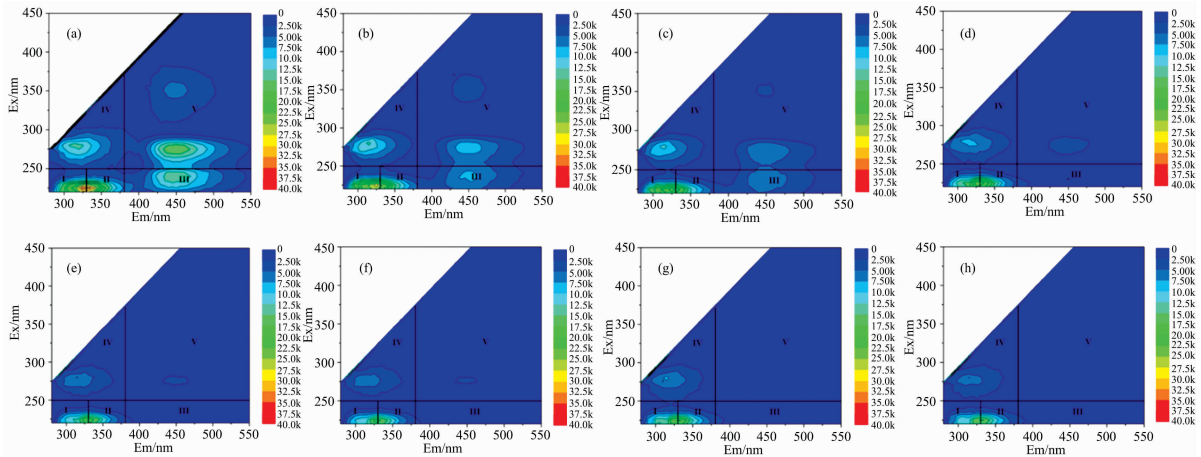


图 3 预氧化过程中高藻水 IOM 三维荧光特征光谱

(a): 1 min; (b): 3 min; (c): 5 min; (d): 7 min; (e): 10 min; (f): 15 min; (g): 20 min; (h): 25 min

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of IOM in high algae-laden water during preoxidation process

(a): 1 min; (b): 3 min; (c): 5 min; (d): 7 min; (e): 10 min; (f): 15 min; (g): 21 min; (h): 25 min

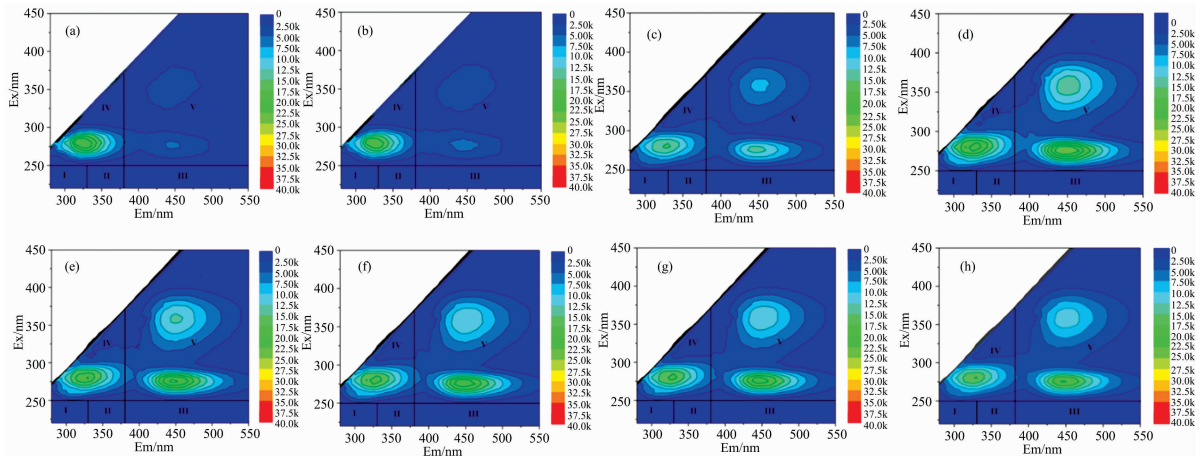


图 4 预氧化过程中高藻水 EOM 三维荧光特征光谱

(a): 1 min; (b): 3 min; (c): 5 min; (d): 7 min; (e): 10 min; (f): 15 min; (g): 20 min; (h): 25 min

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence characteristics of EOM in high algae-laden water during preoxidation process

(a): 1 min; (b): 3 min; (c): 5 min; (d): 7 min; (e): 10 min; (f): 15 min; (g): 20 min; (h): 25 min

稳定。各区响应值含量基本随着预氧化时间增加呈下降趋势，Ⅲ区与Ⅴ区荧光强度响应值下降最为显著。

由图 6(a)可知，随着预氧化过程的进行，EOM 荧光强度总响应值从 78 400 645 逐渐上升，直至预氧化时间为 7 min 达到 200 948 105 后略微下降，7 min 内 EOM 总响应值提高了 156%；在 5~7 min EOM 显著提高，10 min 后荧光强度基本保持恒定，荧光总响应值达到了 189 440 967。由图 6(b)可知，类腐殖质(Ⅲ+Ⅴ区)及可溶性微生物代谢产物(Ⅳ区)与 EOM 总荧光响应值的变化趋势基本一致，而以氨基酸、蛋白质和富里酸为代表的 I、II 和 III 区物质几乎没有荧光响应，这与图 5 的荧光图谱变化相一致，可能的原因是 IOM 中 I 区、II 区和 III 区物质在藻细胞破裂后立刻被氧化为无生物性的类腐殖质。随着预氧化时间的不断增加，除藻率明显上升，且在预氧化时间为 7 min 时有明显突破。在 10 min 后，

随着投入的  $\text{ClO}_2$  消耗殆尽，时间的增加不会增加除藻率，藻细胞不再破裂释放 IOM，从而计算的 EOM 响应值恒定。

综合叶绿素 a 与 EEM 的分析，在  $\text{ClO}_2$  浓度为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的情况下，可以将预氧化时间设置在 3 min 内。在此段时间内，叶绿素 a 的去除率达到了 73.58%，而且此时 IOM 释放量相对比较少，EOM 提高了 54.89%。

### 3 结论

采用  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{ClO}_2$  预氧化来处理高藻水效果较好，随着预氧化时间的增加除藻效果也随之增加，作用 3 min 后去除率即达到 73.58%。 $\text{ClO}_2$  会破坏藻细胞结构诱导 IOM 释放到水中从而增强了 EOM 的荧光响应强度。在预氧化前，EOM 荧光特征光谱只有一个较为明显的荧光峰，主

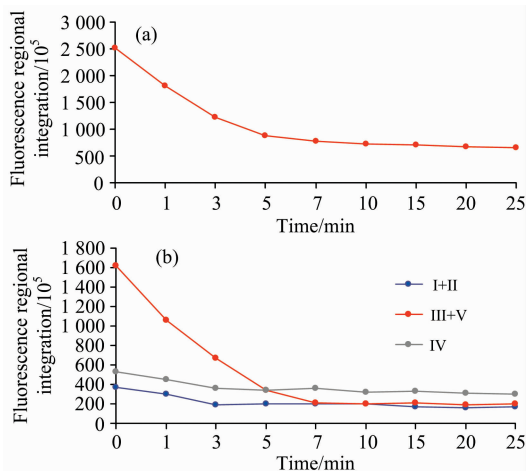


图 5 预氧化过程中 IOM 的 (a)总荧光和 (b)分区荧光响应值

Fig. 5 Fluorescence response of (a) total fluorescence and (b) partition fluorescence of IOM during preoxidation process

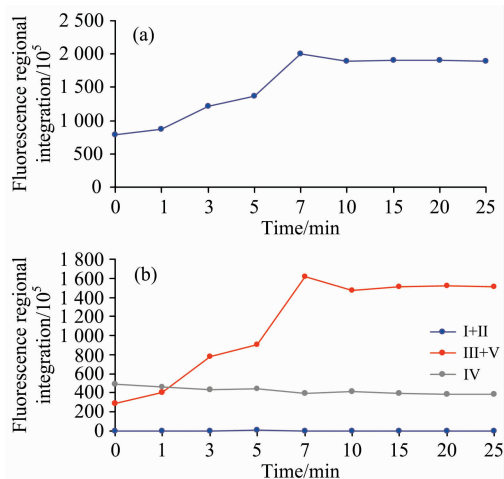


图 6 预氧化过程中 EOM 的 (a)总荧光和 (b)分区荧光响应值

Fig. 6 Fluorescence response of (a) total fluorescence and (b) partition fluorescence of EOM during preoxidation process

要为可溶性微生物代谢产物, IOM 中主要是以氨基酸、蛋白质及富里酸为代表的 I 区、II 区及 III 区物质。随着  $\text{ClO}_2$  预氧化的进行, 藻细胞破裂, IOM 释放到水中, 造成 EOM 总响应值的提高, IOM 总响应值降低了 51.50%, 而 EOM 总

响应值增加了 54.89%。因此, 高藻水处理时应该特别注意藻细胞 IOM 的释放, 应选用合适浓度的氧化剂与氧化时间, 在保证除藻效果良好的情况下, 尽可能减少 IOM 的释放。

## References

- [1] Watson S B, Miller C, Arhonditsis G, et al. *Harmful Algae*, 2016, 56: 44.
- [2] FAN Ya-min, JIANG Wei-li, LIU Bao-gui, et al(范亚民, 姜伟立, 刘宝贵, 等). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2018, 30(1): 25.
- [3] GAO Nai-yun, SHEN Jia-yun, LI Lei, et al(高乃云, 沈嘉钰, 黎雷, 等). *Journal of Tongji University • Natural Science(同济大学学报 • 自然科学版)*, 2014, 42(5): 721.
- [4] Henderson R, Parsons S A, Jefferson B. *Water Research*, 2008, 42(8-9): 1827.
- [5] JIANG Lei(姜蕾). *Water & Wastewater Engineering(给水排水)*, 2017, 43(9): 11.
- [6] YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan(杨忠莲, 高宝玉, 岳钦艳). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2011, 56(14): 1103.
- [7] LÜ Jia, YUE Yin-ling, ZHANG Lan(吕佳, 岳银玲, 张岚). *Chinese Journal of Public Health(中国公共卫生)*, 2017, 33(3): 428.
- [8] Villacorte L O, Ekowati Y, Neu T R, et al. *Water Research*, 2015, 73: 216.
- [9] Liao X, Liu J, Yang M, et al. *Sci Total Environ.*, 2015, 532: 540.
- [10] Maqbool T, Hur J. *Chemosphere*, 2016, 161: 190.
- [11] WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, et al(王书航, 王雯雯, 姜霞, 等). *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2016, 36(2): 517.
- [12] ZHU Ming-xin, SUN Yi-min, SHEN Li-na, et al(朱明新, 孙轶民, 沈丽娜, 等). *Journal of Nanjing Normal University • Natural Science(南京师大学报 • 自然科学版)*, 2012, (4): 55.
- [13] Zhou S, Shao Y, Gao N, et al. *Water Research*, 2014, 52(3): 199.
- [14] Shen Y, Fichot C G, Benner R. *Biogeosciences*, 2012, 9(12): 4993.
- [15] Martín-Betancor K, Aguado S, Rodea-Palmares I, et al. *Sci Total Environ.*, 2017, 595: 547.
- [16] Fan G, Chen W, Su Z, et al. *Desalin. Water Treat.*, 2017, 68: 70.
- [17] Korak J A, Dotson A D, Summers R S, et al. *Water Research*, 2014, 49(1): 327.
- [18] Zhou J, Wang J J, Baudon A. *J. Environ. Qual.*, 2013, 42(3): 925.
- [19] Chu H, Yu H, Tan X, et al. *Colloids Surf., B*, 2015, 125: 238.
- [20] Wert E C, Rosarioortiz F L. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47(12): 6332.
- [21] Zhu G, Yin J, Zhang P, et al. *Desalination*, 2014, 346: 38.
- [22] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(5): 2603.



# Three-Dimensional Fluorescence Analysis of DOM in Preoxidation Process of High Algae-Laden Water by Chlorine Dioxide

FAN Gong-duan<sup>1</sup>, LIN Hui<sup>1</sup>, LUO Jing<sup>2</sup>, XU Ren-xing<sup>1</sup>

1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

2. Fujian Minke Environmental Technology Development Co. Ltd., Fuzhou 350002, China

**Abstract** In order to explore the three-dimensional fluorescence characteristics of DOM during the preoxidation process of high algae-laden water with  $\text{ClO}_2$ , the three-dimensional fluorescence spectroscopy technique was used to qualitatively investigate the changes of the composition of intracellular and extracellular organic matters in algae, and the quantitative analysis of changes in DOM composition was performed by fluorescence regional integral method. The results showed that the IOM fluorescence spectrum of the raw water containing high concentration of *Microcystis aeruginosa* had four distinct fluorescence peaks, which were protein fluorescence peaks, humic acid fluorescence peaks, fulvic acid fluorescence peaks, and soluble microbial metabolites peaks that were represented mainly by tyrosine-like substances and tryptophan-like proteins with 14.52%, 48.27%, 16.22% and 20.99%, respectively. While the EOM fluorescence spectrum had only one significant fluorescence peak with 63.14% that was mainly behalf of soluble microbial metabolites, and algae organics were mainly contained in IOM. The removal rate of chlorophyll a reached to 73.58% within 3 min after preoxidation process with  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ClO}_2$ . During this process, substances in the regions I, II, and III represented by amino acids, proteins, and fulvic acid respectively were released to outside of the algal cell membrane, and then were oxidized to non-biological humus by  $\text{ClO}_2$ . Owing to algal cells burst constantly, IOM was released into the water during the  $\text{ClO}_2$  preoxidation process, leading to the results that the total response value of EOM increased by 54.89% within 3 min and the total response value of IOM decreased by 51.50%. Therefore, the drinking water treatment of high algae-laden water should pay close attention to the release of IOM from the algae cells. The appropriate preoxidation time and dosage should be properly selected, and the release of IOM should be reduced as much as possible under the premise of effective algae removal. This study will provide further theoretical and scientific basis for the removal of algae by pre-oxidation in drinking water and the control of algae disinfection by-products.

**Keywords** Three-dimensional fluorescence analysis technique; High algae-laden water; Chlorine dioxide; Dissolved organic matter; Fluorescence regional integration

(Received May 2, 2018; accepted Oct. 19, 2018)