樊祎春,刘星雨,倪茂飞,等.钙镁影响下胞外聚合物对藻源有机物的吸附特征 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3896-3904.
Fan Y C, Liu X Y, Ni M F, et al. Adsorption characteristics of algal organic matter by extracellular polymeric substances under the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3896-3904.

钙镁影响下胞外聚合物对藻源有机物的吸附特征

樊祎春 [1],刘星雨 [1],倪茂飞 [1],王章鸿 [1],张润宇 [2],罗小勇 [3],王志康 [1*] (1.贵州民族大学生态环境工程学院,贵州 贵阳 550025；2.中科院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550009；3.贵阳市水务环境集团有限公司,贵州 贵阳 550009)

摘要：聚焦于喀斯特地区的钙镁离子(Ca^{2+}/Mg^{2+})背景下,小球藻(*Chlorella* sp.)和伪鱼腥藻(*Pseudanabaena* sp.)的藻源有机物(AOM)与细菌培养物提取的胞外聚合物(EPS)之间的吸附行为分析.通过吸附实验、动力学模型和等温吸附模型拟合、光谱学技术分析等表征手段,揭示了二价阳离子对生物吸附的影响机制.研究结果显示:二价离子(Ca^{2+}=89.38mg/L、Mg^{2+}=17.59mg /L)存在下,通过桥接带负电的官能团(符合准二级动力学作用下的化学吸附)提高 EPS 的生物吸附效率,其中小球藻 AOM 因含有更为丰富的官能团结构,吸附效率从 31.57%提高到 59.99%,显著高于伪鱼腥藻 AOM(从 59.59%提高到 62.77%).3D-EEM 解析显示吸附体系中芳香族蛋白(AP)和可溶性微生物产物(SMP)组分占主导, 在吸附过程中 Ca^{2+}/Mg^{2+}改变了荧光组分的稳定性;结合特定紫外波长 $SUVA_{254}$,吸附引起了芳香族化合物含量的增加.FTIR 在 3300~3600cm^{-1} (O-H/N-H 基团) 和 1600~1650cm^{-1}(C=O 基团) 波段检测到的特征峰位移,揭示二价离子与相关官能团结合形成配位键引起架桥作用.本研究表明,二价阳离子通过电荷中和与桥接作用而增强了 EPS 对 AOM 的吸附强度.

关键词：生物吸附；二价离子；化学特性；藻源有机物；胞外聚合物
中图分类号：X172 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3896-09

Adsorption characteristics of algal organic matter by extracellular polymeric substances under the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+}. FAN Yi-chun[1], LIU Xing-yu[1], NI Mao-fei[1], WANG Zhang-hong[1], ZHANG Run-yu[2], LUO Xiao-yong[3], WANG Zhi-kang[1*] (1.College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China；2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550009, Guizhou, China；3.Guiyang Water Environment Group Co., Ltd, Guiyang 550009, Guizhou, China). *China Environmental Science*, 2025, 45(7)：3896~3904

Abstract：The study focused on the influence of calcium and magnesium ions (Ca^{2+} and Mg^{2+}) in karst areas on adsorption behavior between algal organic matter (AOM) of *Chlorella* sp. and *Pseudanabaena* sp. and extracellular polymeric substances (EPS) extracted from bacterial cultures were conducted. The adsorption experiments, the fitting of kinetic and isotherm adsorption models, and the analysis of spectroscopic techniques revealed the influence of divalent cations on the biosorption between EPS and AOM. The results showed that in the presence of divalent ions (Ca^{2+}=89.38mg/L, Mg^{2+}=17.59mg/L), the biosorption efficiencies of the EPS were improved by bridging the negatively charged functional groups (which was consistent with adsorption under quasi-secondary kinetics). Among them, the adsorption efficiency of *Chlorella* AOM increased from 31.57% to 59.99% due to its richer functional group structure, which was significantly higher than that of *Pseudanabaena* AOM (from 59.59% to 62.77%). 3D-EEM analysis showed that aromatic protein (AP) and soluble microbial product (SMP) fractions dominated the adsorption system, and Ca^{2+} and Mg^{2+} altered the stability of fluorescent components during biosorption process. In combination with a specific UV wavelength $SUVA_{254}$, the adsorption induced an increase in the content of aromatic compounds. The characteristic peak shifts detected by FTIR in the bands of 3300~3600cm^{-1} (O-H/N-H groups) and 1600~1650cm^{-1} (C=O groups) revealed that divalent ions combined with related functional groups to form coordinate bonds and caused bridging effects. This study demonstrated that the divalent cations enhanced the adsorption strength of AOM and EPS through charge neutralization and bridging effects.

Key words：biosorption；divalent ions；chemical characterization；algal organic matter；extracellular polymeric substances

研究表明,水华爆发产生的过量藻类有机物(AOM)能穿透传统水处理工艺进入给水管网[1-2],与管网内的有机物质和微生物分泌的胞外聚合物(EPS)发生附着,形成稳定的生物膜结构[3].输水过程

收稿日期：2024-12-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(41867048,42167050,52260018);2023 贵州省科技厅优秀科技青年人才培养计划项目(黔科合平台人才-YQK[2023]017)
* 责任作者, 教授, wangzhikang@gzmu.edu.cn

中生物膜的长期存在可能会增加水的色度和浊度,导致管网腐蚀或结垢[4],从而威胁饮用水的安全.

由于喀斯特地貌的特殊性,在碳酸盐岩为代表的岩溶作用影响下,喀斯特水体中呈现出较高浓度的 Ca^{2+}和 Mg^{2+},对当地水环境的化学特征产生了一定程度的影响[5-6].钙镁会与物质细胞表面的带电基团相互作用,影响 EPS 的分泌从而加速生物膜的形成[7].根据二价阳离子架桥(DCB)理论,二价阳离子桥接生物吸附中带负电荷官能团的大分子物质,例如与 EPS 中存在的−COOH,$-NH^2$,−OH 等官能团结合,促进生物膜的形成[8].较高浓度的 Ca^{2+}/Mg^{2+}环境能够通过电荷中和作用,增加初始附着力以及分子之间的架桥络合[9-11],使得吸附过程变得不可逆.

本研究通过引入二价离子(Ca^{2+}/Mg^{2+}),采用两种优势藻种 AOM 与悬浮细菌 EPS 进行吸附,通过分析 EPS 对 AOM 生物吸附行为的同时,关注环境变量(pH 值、吸附时间和不同细菌浓度等)的影响变化;结合光谱技术来表征 Ca^{2+}/Mg^{2+}对生物吸附的络合作用下的化学特征,将 DCB 理论拓展至岩溶水文场景中;旨在探究二价离子对 EPS 和 AOM 生物吸附的作用机制.

1　材料与方法

1.1　实验试剂及材料

实验所需试剂:HCl,NaOH,无水 Na_2SO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, NaClO, $Na_2S_2O_3$, $K_2HPO_4{\cdot}3H_2O$, Na_2CO_3, $CaCl_2{\cdot}2H_2O$, $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, $FeCl_3$,$NaNO_3$, $Na_2EDTA{\cdot}2H_2O$, H_3BO_3, $MnCl_2{\cdot}4H_2O$, $ZnSO_4{\cdot}7H_2O$, $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$,KBr 均为分析纯,购自上海 Macklin 合作公司(中国).所有化学试剂采用超纯水(18.25MΩ·cm)制备.纤维素醋酸酯(CA)膜(0.45 μm)购自密力浦股份有限公司(美国).

1.2　细菌培养及提取 EPS

生物膜样品采集自喀斯特地区贵州省某饮用水处理厂的砂质过滤系统.采集该水处理厂砂滤池中的滤砂,将沙子取出并放入无菌容器中,轻轻摇动以分离粘附在沙子上的细菌.将细菌转移到 1/10LB 肉汤(Luria−Becton)培养基中,在 37℃,120r/min 进行再生.收集生长稳定期 24h 的培养物,然后在磷酸盐缓冲液(0.479g Na_2HPO_4 和 0.88g KH_2PO_4 配制 1L 溶液,pH=(7±0.3)中洗涤 2~3 次,以去除多余的培养基,避免生长基质的干扰.

所有再生培养悬液在 UV−C(254nm,8W,光谱)灯下照射 4~5h 使其失活,排除生物降解影响及后期与 AOM 吸附的干扰[12].测定在 600nm 处的培养悬液光密度(OD),获得 3.06×10^5cells/mL.采用阳离子交换树脂(CER)法提取 EPS.将阳离子交换树脂和处理后提取的样品按 1:1 的比例加入离心管中,加入磷酸盐缓冲液离心.收集提取的 EPS(上清液),测定蛋白质和多糖的含量以及后续在生物吸附过程前后的化学表征.

1.3　藻种扩培及获取 AOM

小球藻 (FACHB−7)和伪鱼腥藻(FACHB−1277)购置于中国科学院水生生物研究所(武汉,中国).根据前期调查,选取中国西南地区贵州喀斯特水库夏季富营养化爆发期的优势藻种[13].根据生长条件,通过模拟喀斯特地表水的化学成分使用改良的 BG11 培养基.将藻种于 LGZ−80Y 生物光照培养箱(LV BO,中国)在(25±1)℃培养周期为 14d(光暗比为 12h:12h).AOM 由生长稳定期(小球藻 10d,伪鱼腥藻 7d)的藻细胞获取,密度约为 6.5×10^6cells/L,通过连续冻融研磨法提取[14].

1.4　吸附动力学试验

模拟加入 Ca^{2+}/Mg^{2+}前后的 AOM 进行生物吸附动力学试验,考虑到喀斯特水体的碱度变化范围[15],确定 pH 值在 7 和 8 条件下的平衡时间.选取管网口的二价离子浓度(Ca^{2+}=89.38mg /L、Mg^{2+}=17.59mg /L)[13].对于体系中无二价离子的对照组,加入氯化钠(NaCl)溶液匹配样品中二价离子相同的离子强度(IS).实验于 60mL 样品瓶中进行,加入 1:1 体积的 AOM 溶液和培养悬液,总体积为 40mL.小瓶以 120r/min 转速和室温(23℃)放置在 SI400D 生物培养箱(LABGIC,中国)中,取不同的时间间隔(0,2,4,6,8,12,16,20,24h)的样品离心过滤.监测上清液的浓度,通过减去对照样品的平均浓度(生物吸附前的 EPS)来校正每个样品的最终 TOC 和 UV_{254}.提取 EPS+AOM 吸附的步骤对照 1.2 提取 EPS 程序,并对吸附提取后的样品进行准一级、准二级动力学模型及 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合分析.

1.5　化学表征方法

表征方法包括总有机碳试验(TOC)、光谱分析紫外可见光谱(UV−Vis)、三维荧光激发发射矩阵

(3D−EEM)和傅里叶变换红外光谱(FT−IR).

1.5.1 DOC/UV−Vis 使用 Vario TOC 总有机碳分析仪(Elementar,德国)监测样品 DOC 水平.用 UV−1800 紫外分光光度计(Meixi,中国)分别在 254,280 和 285nm 处测定.描述特定波长的特征紫外吸光度(SUVA): $SUVA_{254}$、$SUVA_{280}$、$SUVA_{285}$ 分别揭示了芳香族物质的含量[16]、蛋白类物质的丰度[17]、腐殖质化合物的比值[18-19],通过以下公式计算:

$$SUVA_x=UV_x\times100/DOC \quad (1)$$

式中:x 表示波长;UV 单位为 cm^{-1};DOC 单位为 mg/L.

1.5.2 3D−EEM 采用 RF−6000 荧光分光光度计(Shimadzu,日本)进行 3D−EEM 测定样品的组成成分.在激发波长 200~450nm(5nm 间隔),发射波长 250~600nm(1nm 间隔)进行扫描.应用荧光区域整合(FRI)计算追踪.EEM 分为 5 个区域:区域 I(E_x:220~250nm;E_m:280~330nm)、芳香蛋白样(AP);区域 II(E_x:220~250nm;E_m:330~380nm)、芳香蛋白样(AP);区域 III(E_x:220~250nm;E_m:380~550nm)、黄腐酸样(FA);区域 IV(E_x:250~450nm;E_m:280~380nm)、可溶性微生物产物样(SMP);以及 V 区(E_x:250~450nm;E_m:380~550nm)、腐殖质样(HA).采用 MATLAB 去除瑞利散射和拉曼散射,并使用 Origin 软件二维积分法进行定量分析.计算过程如下:

区域 i 的体积:

$$\varphi_i=\int_{E_x}\int_{E_m} I(\lambda_{E_x}\lambda_{E_m})\mathrm{d}\lambda_{E_x}\mathrm{d}\lambda_{E_m} \quad (2)$$

当积分区域不连续时:

$$\varphi_i=\sum\sum I(\lambda_{E_x}\lambda_{E_m})\Delta\lambda_{E_x}\Delta\lambda_{E_m} \quad (3)$$

式中:$\Delta\lambda_{E_x}$ 为激发波长间隔,取 5nm;$\Delta\lambda_{E_m}$ 为发射波长间隔,取 1nm;$I(\lambda_{E_x}\ \lambda_{E_m})$为单个激发−−发射波长对应荧光强度.

MF_i 指某一特定区域的系数,等于某一特定区域的激发−−发射区域的面积的倒数.单位面积的荧光体积计算为:

$$\varphi_{i,n}=MF_i\varphi_i \quad (4)$$

$$P_i=\varphi_i/\varphi_T\times100\% \quad (5)$$

式中:φ_T 和 φ_i 表示总荧光区域和区域 i 的积分标准体积;P_i 表示区域 i 的标准积分体积占总标准体积的比例.

1.5.3 FT−IR 采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo,美国),解读吸附前后样品的官能团变化情况.将样品与少量溴化钾(KBr)混合,经 LGJ−12T 真空冷冻干燥机(Songyuanhuaxin,中国)固化,然后进行平板压片 500~4000cm^{-1} 范围内扫描.

1.6 数据处理和统计分析

采用 SPSS 软件包(SPSS Statistics 21,美国)进行 Pearson 相关分析(分别为 0.01 和 0.05 水平),探讨 DOC、SUVA 和 3D−EEM 指标之间的关系.数据处理使用 OriginLab(OriginPro 2022,美国).

2 结果与讨论

2.1 吸附性能分析

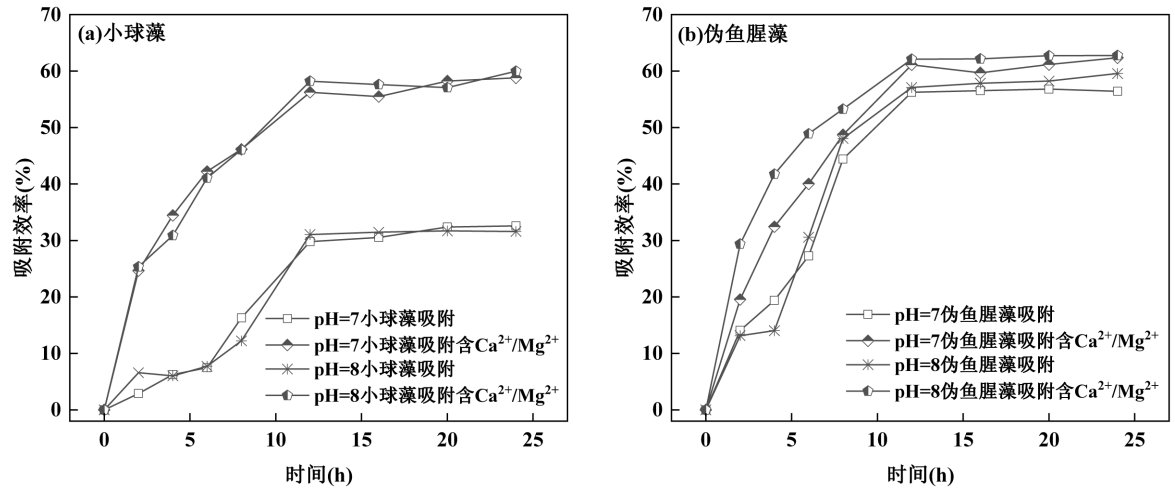


图 1 不同 pH 值情况下有无 Ca^{2+}/Mg^{2+}影响的生物吸附效率

Fig.1 Biosorption efficiency with or without Ca^{2+} and Mg^{2+} influence at different pH conditions

由图 1 可知,生物吸附平衡时间为 12h,在 pH=7 和 8 的吸附趋势相同,且二价离子的存在促

进了生物吸附速率.研究显示,吸附过程在最初的30min 内可快速达到总吸附量的 90% ;然而达到生物吸附的平衡则需要 4~6h 或更长时间,这更符合数据趋势.在相同初始条件下(两种藻类 AOM 的 TOC=2mg/L, 细 菌 OD_{600}=3.06×10^{5}cells/mL), pH=8 吸附效率更为突出(后续实验均以 pH=8 为背景).小球藻吸附体系效率从 31.57%提高到59.99%(图 1(a)),而伪鱼腥藻吸附体系从 59.59%提高到 62.77%(图 1(b)).这种情况可能是因为 pH 值的变化会影响吸附表面的络合作用及吸附过程的稳定性,同时 Ca^{2+}/Mg^{2+}的存在影响吸附活性位点和离子的化学状态[20].在碱性条件下,水中氢离子浓度较低,细胞表面会暴露出更多的弱酸性官能团(如−COOH、−OH 等),有利于二价阳离子接近细胞表面[21],从而提高其吸附能力.

2.2　吸附动力学

表 1　吸附后体系有无 Ca^{2+}/Mg^{2+}存在的动力学拟合参数

Table 1　Kinetic fitting parameters for the after−adsorption system with or without Ca^{2+} and Mg^{2+}

项目	Q_e^{EXP}(mg/10^{5}cells)	准一级动力学			准二级动力学		
		Q_e(mg/10^{5}cells)	K_1	R^2	Q_e(mg/10^{5}cells)	K_2	R^2
小球藻吸附	5.423	5.637	−0.057	0.953	−62.735	0.005	−0.177
小球藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	31.666	29.528	−0.176	0.974	33.490	0.008	0.984
伪鱼腥藻吸附	11.805	13.703	−0.183	0.825	21.358	0.003	0.667
伪鱼腥藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	35.786	36.311	−0.182	0.992	37.622	0.006	0.979

注: Q_e^{EXP}为实验计算值;Q_e为吸附平衡时的吸附容量(mg/10^{5}cells);K_1和K_2分别是准一级和准二级动力学模型的速率常数.

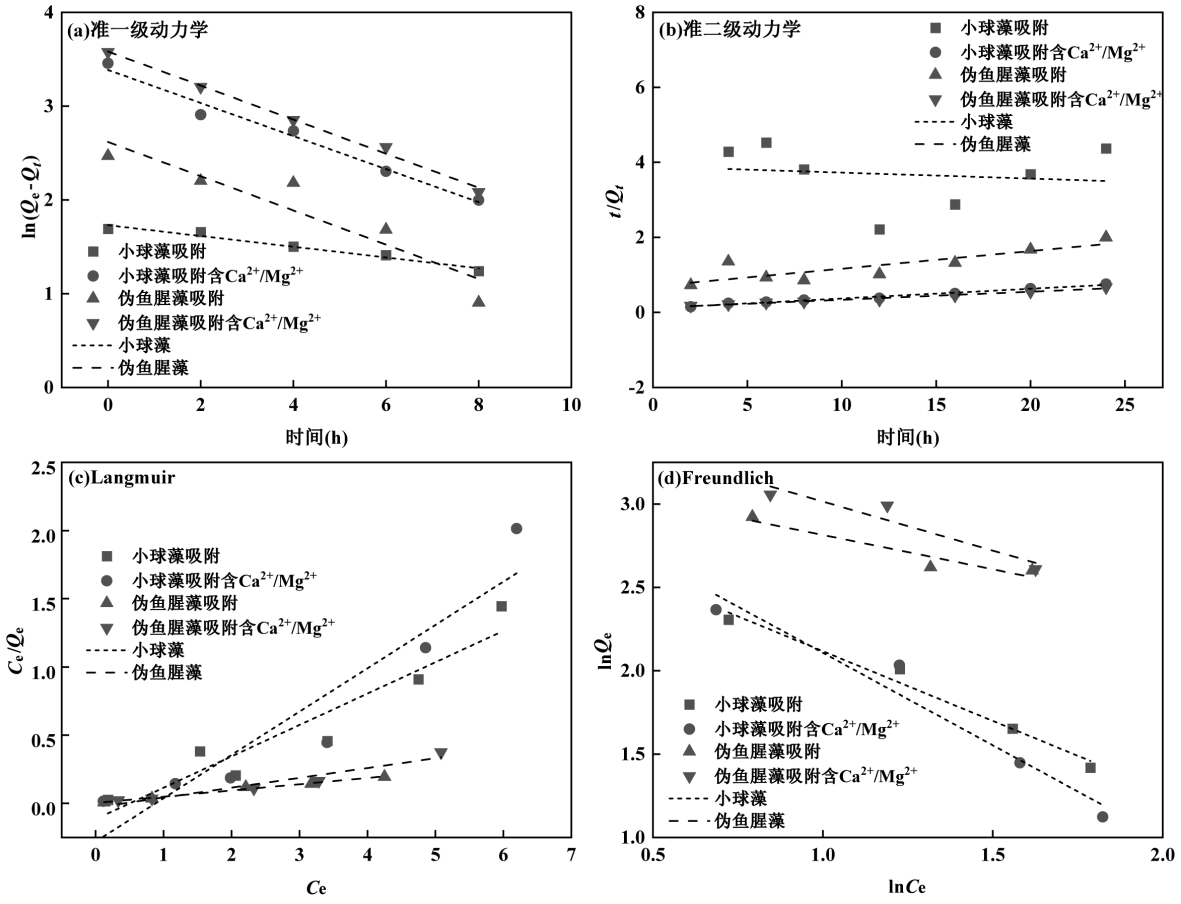


图 2　两种藻类 AOM 在有无 Ca^{2+}/Mg^{2+}影响的吸附动力学和吸附等温线

Fig.2　The adsorption kinetics and adsorption isotherms of AOM of two species with or without Ca^{2+} and Mg^{2+}

由表 1、图 2 可知,准一级动力学模型的 R^2≥0.8, 远高于准二级动力学模型的拟合结果,表明准一级

动力学适合解释 AOM 与 EPS 的生物吸附的动力学过程.当吸附体系引入 Ca^{2+}/Mg^{2+}后,准二级动力学模型在平衡状态下的拟合吸附(Q_e)与实验结果(Q_e^{EXP})接近.化学键的形成是影响准二级动力学吸附的要素之一,揭示了在基于二价离子的生物吸附过程更符合化学吸附[22-23],能促进更多的 Ca^{2+}/Mg^{2+}与负电官能团的络合.

2.3 吸附热力学

由表 2、图 2 可知, Langmuir 和 Freundlich 对等温吸附线均有较好的拟合结果,相较于小球藻的吸附体系,Freundlich 等温吸附模型能更好地描述吸附实验数据, 吸附体系有无 Ca^{2+}/Mg^{2+}的 R^2 分别为 0.93 和 0.97,说明小球藻的吸附涉及多分子层吸附,吸附团聚效率大于伪鱼腥藻.Langmuir 模型计算的伪鱼腥藻吸附体系大于 Freundlich 等温吸附模型实验结果值.其中, R^2 和 Q_m 都大于小球藻吸附体系.当体系投加 Ca^{2+}、Mg^{2+}后,通过附着形成更多结合点位,吸附过程主要是单分子层吸附.

表 2 吸附后体系有无 Ca^{2+}/Mg^{2+}参与的 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线参数

Table 2 The Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the after−adsorption system with or without Ca^{2+} and Mg^{2+}

项目	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K_F	R^2	Q_m(mg/10^5cells)	K_L	R^2
小球藻吸附	−0.837	19.189	0.967	4.345	−0.502	0.872
小球藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	−1.109	24.943	0.930	3.148	−0.883	0.857
伪鱼腥藻吸附	−0.411	25.173	0.806	21.820	0.057	0.984
伪鱼腥藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	−0.588	36.704	0.804	13.883	−0.409	0.921

注: Q_m为最大吸附容量(mg/10^5cells); 1/n为吸附强度; K_L和K_F分别为Langmuir和Freundlich方程平衡常数.

2.4 SUVA

对比 $SUVA_{254}$ 参数值的变化(图 3(a)):生物吸附前,小球藻 AOM 的 $SUVA_{254}$ 值为 1.95L/(mg·m),生物吸附后,小球藻吸附体系的数值显著增加到 2.60L/(mg·m) (P <0.05),Ca^{2+}/Mg^{2+}介入吸附后数值升高到最大值 2.63L/(mg·m).而伪鱼腥藻体系的 $SUVA_{254}$ 值,从吸附前的 0.72L/(mg·m)显著提升到吸附后的 1.67L/(mg·m) (P <0.05),Ca^{2+}/Mg^{2+}介入后到 1.71L/(mg·m).对照吸附前后,可以看出两种体系经吸附后 $SUVA_{254}$ 显著增加(P<0.05),表明吸附增加了含 C=C 和 C=O 双键的芳香族化合物含量,导致芳香程度增加.

与 $SUVA_{254}$ 值的趋势相似,在 Ca^{2+}/Mg^{2+}掺入后 $SUVA_{280}$、$SUVA_{285}$ 均有略微上升.以 $SUVA_{280}$ 为例(图 3(b)),小球藻吸附体系的从无 Ca^{2+}/Mg^{2+}的 1.08L/(mg·m)增加到 1.11L/(mg·m),伪鱼腥藻吸附从 0.58L/(mg·m)增加到 0.72L/(mg·m),表明二价离子可以促进吸附 EPS 中蛋白质成分的提升[24].对比整体可看出,小球藻体系的 SUVA 值普遍高于伪鱼腥藻体系,证明小球藻中有机物质的含量更为丰富,在吸附过程中表现更为明显,这种差异与先前研究结果相一致[25],表明不同微藻在对有机物的浓度和组成方面存在差异.

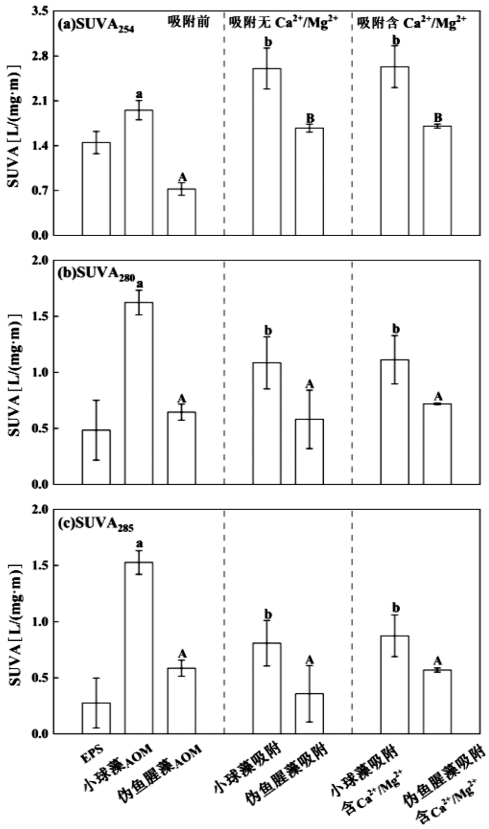


图 3 生物吸附前后的 $SUVA_{254}$、$SUVA_{280}$ 和 $SUVA_{285}$ 变化

Fig.3 Changes of $SUVA_{254}$, $SUVA_{280}$ and $SUVA_{285}$ before and after adsorption

不同小写字母表示小球藻体系在不同紫外特定波长下的差异显著(P<0.05); 大写字母为伪鱼腥藻体系在不同紫外特定波长下的差异显著(P<0.05)

2.5　3D−EEM

在吸附前(图 4(a)),小球藻和伪鱼腥藻 AOM 的主要成分均为芳香族蛋白(AP)和可溶性微生物产物(SMP),约占 AOM 总化学组分的 80%.两种 AOM 都以 SMP 占主导地位,约占 50%.生物吸附后(图 4(b)),小球藻吸附体系和伪鱼腥藻吸附体系中 AP 组分的比例略有增大,分别增加了 6%和 5%,对应的 SMP 比例下降了 6%和 7%.这可能是因为在富营养化的条件下,藻类生物量较高,AOM 作为营养物质参与了吸附,改变了水体的生物活性,使得样品的组分信号发生变化.当二价离子参与后,样品组分并未发生明显变化.

荧光区域积分法(FRI)进一步强调了 EPS 和 AOM 的成分变化.吸附前,小球藻 AOM 对应的 IV 区 (SMP) 的荧光强度最高(图 4(c)),对照上述 $SUVA_{280}$ 数据也表现出相似的变化.经过生物吸附后,小球藻和伪鱼腥藻吸附体系的 TFI 在无二价离子时分别为 487.59AU·nm^2 和 427.98AU·nm^2(图 4(d)).而当体系含有 Ca^{2+}/Mg^{2+}时,小球藻和伪鱼腥藻吸附体系的 TFI 增加了 36.53%和 49.53%,特别是 AP 和 SMP 成分.因此,3D−EEM 也表明 Ca^{2+}/Mg^{2+}促进了 EPS 中芳香族成分的增加. 可能是因为二价阳离子能够与 EPS 中的负电荷位点结合,从而改变了结构稳定性,促进了芳香族基团的形成或富集[26].

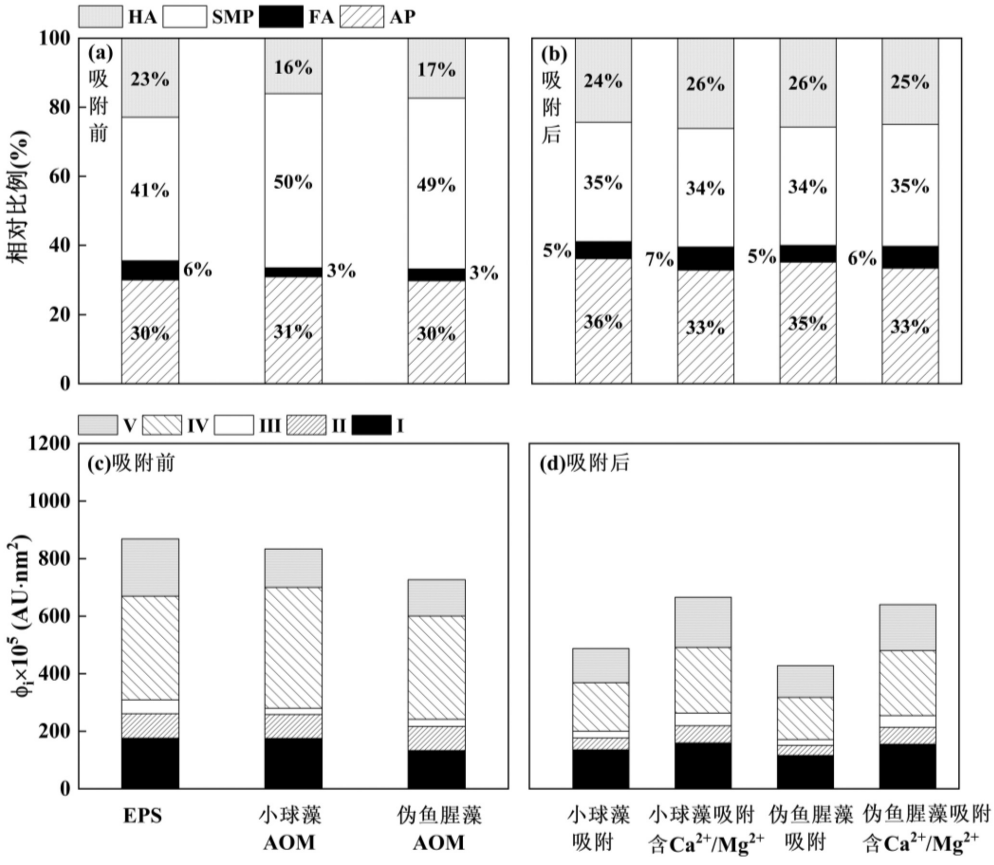


图 4　吸附前后体系的荧光组成的变化

Fig.4　Changes in fluorescence composition of the system before and after adsorption

2.6　相关性分析

在生物吸附过程中,EPS 会与 AOM 进行附着聚集,且 Ca^{2+}/Mg^{2+}参与更为显著.分析显示,小球藻的吸附性能明显优于伪鱼腥藻,其 AOM 对 EPS 的吸附能力及相关机制更为复杂.如图 5 所示,在小球藻体系中,$SUVA_{280}$ 和 $SUVA_{285}$ 之间表现出了显著的正相关关系(P<0.05,P<0.01),表明这两个波长的吸光度在有机物的性质及其在生态系统中的行为上密切相关,同时 DOC 与 SMP 组分之间亦呈正相关(P<0.05).而相对伪鱼腥藻体系中,$SUVA_{254}$ 和 SMP 组分的表现为正相关(P<0.05),这可能反映了不同藻类对有机物代谢及其生成的 SMP 成分的差异.

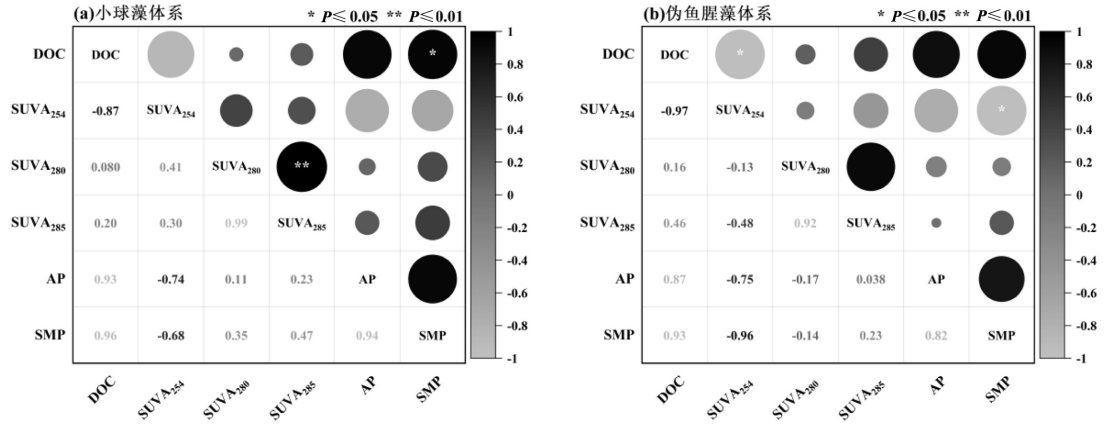


图 5 两种 AOM 化学特性指标 DOC、SUVA 和 3D-EEM 之间的相关性分析

Fig.5 Correlation analysis between the two AOM chemical characteristic indexes: DOC, SUVA and 3D-EEM

2.7 FTIR

FTIR 光图谱如图 6 所示,在 3300~3600cm^{-1} 和 1600~1650cm^{-1} 范围观察到两个强吸收峰.在 3436cm^{-1} 附近的宽吸收峰与蛋白质的 N-H 拉伸振动及多糖的 O-H 拉伸振动相关联[27-28],这表明样品中的生物大分子成分可能在吸附过程中发挥了重要作用.此外,C-H 的振动导致 2916~2946cm^{-1} 处出现了非常微弱的峰值[29],可以反应样品中有机成分的多样性.在 1636cm^{-1} 附近的吸收峰则与酰胺 I 带中 C=O 或 C-N 基团的典型拉伸振动相关[30-31],指示出样品中类蛋白物质的存在.通过对比 FTIR 光谱,可以看到吸附体系中有 Ca^{2+}/Mg^{2+}存在时,蛋白质相关特征峰的强度较明显(与表 3 蛋白质含量对应),这表明 Ca^{2+}/Mg^{2+}的参与可能使蛋白质的结构复杂化.而在相应的光谱中,以下活性官能团主要参与了 Ca^{2+}/Mg^{2+}对 EPS 和 AOM 的生物吸附-如碳水化合物中的 O-H 基团,能够与 Ca^{2+}/Mg^{2+}形成氢键与离子配合[32],这为生物吸附提供了额外的结合位点;蛋白质化合物中的 C=O 和 N-H 酰胺基团也可与 Ca^{2+}/Mg^{2+}结合,尤其是在 C=O 中的羰基氧或 N-H 酰胺中的氮原子,能通过桥接形成较强的配位键,使得这些大分子物质结合更加紧密.

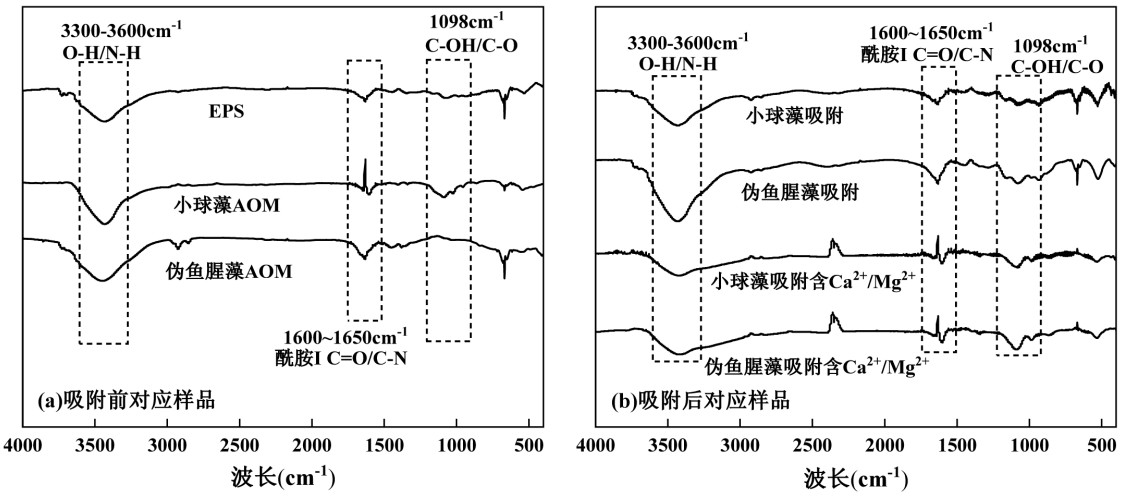


图 6 样品对应的红外光谱

Fig.6 Infrared spectra corresponding to the samples

在大约 1098cm^{-1} 处的峰值则显示出与多糖相关的 C-OH 和 C-O 基团的拉伸振动[33].对比生物吸附的样品在该波段的峰值,发现其光谱强度高于未经吸附的对照样品.可以推断为 C-OH 和 C-O 的增加主要源自多糖的上升,这与测定的多糖含量升高变化一致(表 4).

表 3　样品吸附前后蛋白质含量的变化

Table 3　Changes in protein content before and after adsorption of the samples

项目	pH=7		pH=8	
	OD_{595}(nm)	蛋白质含量(μg/mL)	OD_{595}(nm)	蛋白质含量(μg/mL)
EPS	0.059±0.006	6.361±0.232	0.062±0.004	6.852±0.696
小球藻 AOM	0.076±0.008	9.148±0.232	0.081±0.004	9.967±0.649
伪鱼腥藻 AOM	0.064±0.010	7.180±0.116	0.068±0.003	7.836±0.464
小球藻吸附	0.143±0.062	20.131±0.927	0.154±0.002	21.934±0.325
伪鱼腥藻吸附	0.126±0.073	17.344±1.159	0.139±0.004	19.475±0.696
小球藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	0.165±0.001	23.738±0.070	0.176±0.001	25.541±0.232
伪鱼腥藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	0.133±0.064	18.492±0.927	0.142±0.003	19.967±0.464

表 4　样品吸附前后多糖含量的变化

Table 4　Changes in polysaccharide content before and after adsorption of the samples

项目	pH=7		pH=8	
	OD_{620}(nm)	多糖含量(μg/mL)	OD_{620}(nm)	多糖含量(μg/mL)
EPS	0.012±0.003	0.931±0.488	0.018±0.001	1.966±0.244
小球藻 AOM	0.018±0.004	1.966±0.731	0.025±0.001	3.172±0.098
伪鱼腥藻 AOM	0.009±0.002	0.414±0.293	0.017±0.000	1.793±0.024
小球藻吸附	0.026±0.003	3.345±0.488	0.033±0.004	4.552±0.731
伪鱼腥藻吸附	0.019±0.002	2.138±0.366	0.024±0.006	3.000±0.975
小球藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	0.034±0.001	4.724±0.244	0.041±0.008	5.931±1.463
伪鱼腥藻吸附含 Ca^{2+}/Mg^{2+}	0.031±0.005	4.207±0.805	0.039±0.011	5.586±1.951

3　结论

3.1　EPS 和 AOM 之间根据吸附实验、动力学模型和等温吸附模型分析,二者之间存在着明显的吸附现象,其吸附过程的准一级动力学模型拟合度高(R^2≥0.8),二价离子介入增强了吸附性能,在一定程度上影响了水体的物理化学特性.

3.2　EPS 与 AOM 的吸附过程暴露了更多的吸附点位,二价离子介入前后的小球藻吸附体系更切合 Freundlich 等温吸附模型(R^2 分别为 0.93 和 0.97);吸附效率和特征紫外波长显示,小球藻所释放的 AOM 对 EPS 的吸附敏感性更高,这可能与小球藻 AOM 中含有更丰富的功能团和不同的分子结构有关.

3.3　在 EPS 与 AOM 吸附体系中引入 Ca^{2+}/Mg^{2+}后,生物吸附过程在化学键作用下更符合准二级动力学模型;二价离子通过与负电荷官能团桥接络合,增强了 EPS 的生物吸附能力,引起了荧光团组分(AP 占比增加)和红外峰位移对应官能团结构(如 O−H、C=O 和 N−H 基团)的变化.

参考文献:

[1] Aziz M T, Granger C O, Ferry J L, et al. Algae impacted drinking water: Does switching to chloramination produce safer drinking water? [J]. Science of The Total Environment, 2023,877:162815.

[2] Tong C Y, Lim S L, Chua M X, et al. Uncovering the role of algal organic matter biocoating on Navicula incerta cell deposition and biofilm formation [J]. Bioengineered, 2023,14(1):2252213.

[3] 王　杨,朱　斌,童　俊,等.基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性 [J]. 环境科学, 2019,40(2):853−858.
Wang Y, Zhu B, Tong J, et al. Growth features of water supply pipeline biofilms based on active microorganisms [J]. Environmental Science, 2019,40(2):853−858.

[4] Li M J, Liu Z W, Chen Y C, et al. Characteristics of iron corrosion scales and water quality variations in drinking water distribution systems of different pipe materials [J]. Water Research, 2016,106:593−603.

[5] 郭　琴,龙　健,廖洪凯,等.贵州高原喀斯特流域浅层地下水化学特征及质量评价——以普定后寨河为例 [J]. 环境化学, 2017,36(4):858−866.
Guo Q, Long J, Liao H K, et al. Chemical characteristics and quality evaluation of shallow groundwater in a typical karst plateau basin of Guizhou province: A case study of Houzhai river in Puding county [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(4):858−866.

[6] 蒙海花,王腊春.喀斯特流域水体中离子时空变化特征 [J]. 水资源保护, 2007,23(5):1−5.
Meng H H, Wang L C. Spatial−temporal characteristics of the ions in Karst Basin [J]. Water Resources Protection, 2007,23(5):1−5.

[7] Fletcher M. Attachment of Pseudomonas fluorescens to glass and influence of electrolytes on bacterium−substratum separation distance [J]. Journal of Bacteriology, 1988,170(5):2027−2030.

[8] Tezuka Y. Cation−dependent flocculation in a Flavobacterium species predominant in activated sludge [J]. Applied Microbiology, 1969,17(2):

222−226.

[9] 张 燕,胡学伟,江 孟,等.Ca^{2+}对生物膜形态结构及其组分的影响[J]. 环境工程学报, 2015,9(4):1547−1552.
Zhang Y, Hu X W, Jiang M, et al. Effect of Ca^{2+} on morphological structure and component of biofilm [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,9(4):1547−1552.

[10] Chalke S, Vidovic S, Fletcher G C, et al. Differential effects of magnesium, calcium, and sodium on Listeria monocytogenes biofilm formation [J]. Biofouling, 2022,38(8):786−795.

[11] Wang T Y, Flint S, Palmer J. Magnesium and calcium ions: roles in bacterial cell attachment and biofilm structure maturation [J]. Biofouling, 2019,35(9):959−974.

[12] Lehmann A R, Kirk−Bell S, Arlett C F, et al. Xeroderma pigmentosum cells with normal levels of excision repair have a defect in DNA synthesis after UV−irradiation [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 1975, 72(1):219−223.

[13] Zhou H, Tian L Y, Ni M F, et al. Effect of dissolved organic matter and its fractions on disinfection by−products formation upon karst surface water [J]. Chemosphere, 2022,308:136324.

[14] Pivokonsky M, Safarikova J, Baresova M, et al. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga [J]. Water Research, 2014,51:37−46.

[15] 郎赟超,刘丛强,赵志琦,等.贵阳市地表水地下水化学组成:喀斯特水文系统水−岩反应及污染特征 [J]. 水科学进展, 2005,16(6):826−832.
Lang Y C, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Chemical compositions of surface and ground waters of Guiyang city:discussion of water−rock interaction and contamination in karstic hydrological system [J]. Advances in Water Science, 2005,16(6):826−832.

[16] Liu S J, Hou J J, Zhang S D, et al. The transformation of heavy metal speciation during rapid high−temperature aerobic fermentation of food waste and their potential mechanisms [J]. Journal of Environmental Management, 2023,346:119030.

[17] Fichot C G, Benner R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S275–295) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins [J]. Limnology and Oceanography, 2012,57(5):1453−1466.

[18] Buffle J, Deladoey P, Zumstein J, et al. Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters [J]. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 1982,44(2):325−362.

[19] Kalbitz K, Geyer S, W. Geyer. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances [J]. Chemosphere, 2000,40(12):1305−1312.

[20] Tagavifar M, Jang S H, Sharma H, et al. Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: Experimental study and surface complexation modeling [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018,538:549−558.

[21] Davis T A, Volesky B, Vieira R H S F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals [J]. Water Research, 2000,34(7):4270−4278.

[22] 周细霞,刘朝淑,孙荣国.Fe(II)改性蒙脱石对土壤汞的吸附固定机理探究 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2024,42(4):63−74.
Zhou X X, Liu C S, Sun R G.Investigation of the adsorption and immobilization mechanism of Fe(Ⅱ)−modified montmorillonite on soil mercury [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2024,42(4):63−74.

[23] Yang K, Yan L G, Yang Y M, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2014,124:36−42.

[24] Chen M, Nan J, Ji X Y, et al. Effect of adsorption and coagulation pretreatment sequence on ultrafiltration membrane fouling: Process study and targeted prediction [J]. Desalination, 2022,540:115967.

[25] Borowitzka M A. Microalgae as Sources of Pharmaceuticals and Other Biologically Active Compounds [J]. Journal of Applied Phycology, 1995,7(1):3−15.

[26] Nkoh Nkoh J, Yan J, Hong Z N, et al. An electrokinetic perspective into the mechanism of divalent and trivalent cation sorption by extracellular polymeric substances of Pseudomonas fluorescens [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019,183:110450.

[27] Jawad A H, Abdulhameed A S, Surip S N, et al. Hybrid multifunctional biocomposite of chitosan grafted benzaldehyde/montmorillonite/algae for effective removal of brilliant green and reactive blue 19 dyes: Optimization and adsorption mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,393(8):136334.

[28] Zou Y, Wang X, Ai Y, et al. Coagulation Behavior of Graphene Oxide on Nanocrystallined Mg/Al Layered Double Hydroxides: Batch Experimental and Theoretical Calculation Study [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(7):3658−3667.

[29] Rhazzane N, Jmiai A, El Brychy R, et al. Corrosion inhibition potential of a green inhibitor “Red Algae” for copper in 1M sulfuric acid solution determined by electrochemical measurement, weight loss technique, UV–visible, FTIR spectroscopy and complemented with surface analysis (SEM–EDS) [J]. Journal of Bio− and Tribo−Corrosion, 2023,9(2):31.

[30] Mecozzi M, Pietroletti M, Gallo V, et al. Formation of incubated marine mucilages investigated by FTIR and UV–VIS spectroscopy and supported by two−dimensional correlation analysis [J]. Marine Chemistry, 2009,116(1−4):18−35.

[31] Shou W J, Kang F X, Lu J H. Nature and value of freely dissolved EPS ecosystem services: Insight into molecular coupling mechanisms for regulating metal toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(2):457−466.

[32] Saladini M, Menabue L, Ferrari E. Sugar complexes with $metal^{2+}$ ions thermodynamic parameters of associations of Ca^{2+}, Mg^{2+} and Zn^{2+} with galactaric acid [J]. Carbohydrate Research, 2001,336(1):55−61.

[33] Shi Y J, Liu Y. Evolution of extracellular polymeric substances (EPS) in aerobic sludge granulation: Composition, adherence and viscoelastic properties [J]. Chemosphere, 2021,262(Jan. Pt.2):128033.

致谢：本项目的采样工作由贵州省贵阳市水务环境集团有限公司的工作人员协助完成,实验工作由贵州民族大学饮用水安全研究中心进行,在此表示感谢.

作者简介：樊祎春(2001−),女,山西运城人,贵州民族大学硕士研究生,主要从事水处理技术研究.发表论文 1 篇.fanyichuna@163.com.