

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期 2013年9月15日

## 目 次

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源 ······
利用PUF 被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源
FTIR 对天气颗粒物 PM <sub>2.5</sub> 中硝酸盐的定量分析 ··························
水体类固醇雌激素污染现状研究进展
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查 间幸,余卫娟,兰亚琼,李立,吕升,叶朝霞,张永明,刘锐,陈吕军(3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征 ·················· 姜国,陈来国,何秋生,孟祥周,封永斌,黄玉妹,唐才明(3374)
四环素类抗牛素对淡水绿藻的毒性作用
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响 李鸿妹,石晓勇,丁雁雁,唐洪杰(3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较 庞秋婷,李凤,刘湘庆,王江涛(3398)
长江中及邻近西域仔研植物巴系介布与群洛结构付证
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析 黄廷林,秦昌海,李璇(3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义
烈任尚含沙尔问人工浅小砌石杯小别问的变化观样 ····································
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究 邵学新,李文华,吴明,杨文英,蒋科毅,叶小齐(3451)
滇池优势挺水植物交阜相芦苇降解过程中 DOM 释放特征研究 … 谢理,杨浩,渠晓霞,朱元荣,鄢元波,张明礼,吴丰昌(3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响 ············· 张鸿,陈清武,王鑫璇,柴之芳,沈金灿,杨波,刘国卿(3467) J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价 ··········· 李晓玲,刘锐,兰亚琼,余素林,文晓刚,陈吕军,张永明(3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响 吴永丽,石宝友,孙慧芳,张枝焕,顾军农,王东升(3480)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响 ····· 吴永丽,石宝友,孙慧芳,张枝焕,顾军农,王东升(3480)重金属捕集剂对水中微量Hg(Ⅱ)的处理研究 ······ 胡运俊,盛田田,薛晓芹,谭丽莎,徐新华(3486)聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究 ····································
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚 A 的研究 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星(3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征 宿程远,李伟光,刘兴哲,王恺尧,王勇(3513)
<b>第 1 2 2 2 3 2 2 9 3 2 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9</b>
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中 $N_2O$ 产生量的研究 陈丽丽,高大文(3532)
Fenton 试剂与 CPAM 联合调理对污泥脱水效果的影响研究 ························· 马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛(3538)
向效厌氧氨氧化颗粒行死的切刀字符性 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
湘中矿区不同用地类型面源 Cd 输出负荷的原位实验研究 · · · · · · · · 刘孝利,曾昭霞,陈喆,铁柏清,陈求稳,叶长城(3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究 ————————————————————————————————————
省公县境内潮河流域土壤重金属分析评价 ····································
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征 何东,邱波,彭尽晖,彭亮,胡凌雪,胡瑶(3595)
安太堡露大矿复垦地不同人工租份恢复下的土壤鸭沽性和肥力比较 王嵙 李垩川 丘建蓝 周小梅 郭春燕 卢宁 王宝宏 杨井叔(3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响 ····································
二氯甲烷降解菌 Methylobacterium rhodesianum H13 的分离鉴定及降解特性研究 ····································
刘洪霞,朱润晔,欧阳杜娟,庄庆丰,陈东之,陈建孟(3613) 引物洪探对沅泥端片物炙详州分析的影响。
新初起学科召祀國王初多年任力研刊影响 $(3020)$ 新田
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响 ····································
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文
多证估分价技术任物地里金禺行案评价中的应用研究 ····································
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价 张鹏岩,秦明周,闫江虹,胡长慧,赵亚平(3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究 ************************************
吴铅畜电池/土壤甲铅的含量分布特征及生念风险····································
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究 张建荣,李娟,许伟(3684)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文 多证据分析技术在场地重金属污染评价中的应用研究
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析 任贝,黄锦楼,苗明升(3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究 王鑫杰,黄锦楼,刘志强,岳希(3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价 ····································
工术至亚洲区记忆及河上初次对明明习效时可且则无
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)

## 水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释 放的影响

吴永丽1,2,石宝友1\*,孙慧芳1,张枝焕2,顾军农3,王东升1

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085; 2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 3. 北京市自来水集团有限责任公司水质监测中心,北京 100192)

摘要:针对出厂水水质化学组分变化可能引起管垢成分释放进而导致管网"黄水"的问题,利用管段反应器,研究了硫酸根  $(SO_4^{2-})$ 质量浓度变化对长期通地下水的铸铁管段总铁释放的影响,同时分析了硫酸根质量浓度变化可能造成的金属元素锰 (Mn)、砷(As)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn) 和镍(Ni)的释放行为. 研究表明,实验管段进水中  $SO_4^{2-}$  质量浓度的升高能导致管 垢总铁、Mn 释放量显著增加,且当  $SO_4^{2-}$  >400 mg·L<sup>-1</sup>时,出水呈现明显的"黄水"现象. 对实验管段进出水中微量金属元素 的检测发现,尽管随着进水  $SO_4^{2-}$  质量浓度的升高,出水中 As、Cr、Cu、Zn 和 Ni 质量浓度也随之增加,但其多数情况下低于进 水质量浓度,说明管垢对这些微量元素具有吸附作用. 增加水中溶解氧(DO)质量浓度对铁的释放具有明显控制作用,但当超过一定值时,其抑制作用反而降低.

关键词:管网;"黄水";硫酸根;铁释放;溶解氧;金属

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3480-06

### Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes

WU Yong-li<sup>1,2</sup>, SHI Bao-you<sup>1</sup>, SUN Hui-fang<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-huan<sup>2</sup>, GU Jun-nong<sup>3</sup>, WANG Dong-sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. Center of Water Quality Monitoring, Beijing Waterworks Group, Beijing 100192, China)

Abstract: To understand the processes of corrosion by-product release and the consequent "red water" problems caused by the variation of water chemical composition in drinking water distribution system, the effect of sulphate and dissolved oxygen (DO) concentration on total iron release in corroded old iron pipe sections historically transporting groundwater was investigated in laboratory using small-scale pipe section reactors. The release behaviors of some low-level metals, such as Mn, As, Cr, Cu, Zn and Ni, in the process of iron release were also monitored. The results showed that the total iron and Mn release increased significantly with the increase of sulphate concentration, and apparent red water occurred when sulphate concentration was above 400 mg·L<sup>-1</sup>. With the increase of sulfate concentration, the effluent concentrations of As, Cr, Cu, Zn and Ni also increased obviously, however, the effluent concentrations of these metals were lower than the influent concentrations under most circumstances, which indicated that adsorption of these metals by pipe corrosion scales occurred. Increasing DO within a certain range could significantly inhibit the iron release.

Key words: distribution system; red water; sulphate; iron release; dissolved oxygen; metal

为缓解水资源短缺以及地下水超采的问题,实施多种水源综合利用甚至跨流域的长距离调水是国内外许多城市解决水资源问题的重要策略. 然而不同水源切换导致的管网 pH 值、SO<sub>4</sub><sup>2</sup>、Cl<sup>-</sup>、碱度、硬度等水质化学组成成分突然变化容易打破管网内长期形成的管垢-水之间平衡,造成管垢成分特别是铁腐蚀产物大量释放到管网水中,从而引起水的浊度、色度升高,以至造成严重的"黄水"问题<sup>[1]</sup>,并且还有可能伴随产生水的异嗅味及微生物风险. 美国南加利福尼亚地区、亚利桑那州图森市都曾发生过因水源由地下水改为地表水后导致管网大面积"黄水"的问题. 我国北方某城市也出现过由于水源

更换造成管网局部地区发生"黄水"的现象[2].

Larson 等<sup>[3]</sup>于1957年提出了一个表征水质因素对管网铁腐蚀速率的判别指数,即拉森指数 (Larson ratio, LR). 水的 LR 值越大,对铁质管材的腐蚀性越强. 在 LR 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度是这一指数的一个重要因子,在碱度和 Cl<sup>-</sup> 浓度不变的情况下,提高

收稿日期: 2012-12-28; 修订日期: 2013-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178450);国家水体污染控制 与治理科技重大专项(2012ZX07404-002,2012ZX07408-002)

作者简介: 吴永丽(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为饮用 水水质安全,E-mail;yongli\_ff@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: byshi@ rcees. ac. cn

SO<sup>2</sup>- 浓度可以促进铁腐蚀. 在美国图桑市和我国北方某市的管网"黄水"案例中,切换后水源的 LR 值都大大高于切换前的水源,特别是切换后水源的 SO<sup>2</sup>- 浓度远远大于切换前的水源. 米子龙等<sup>[4]</sup>研究了 SO<sup>2</sup>- 浓度远远大于切换前的水源. 米子龙等<sup>[4]</sup>研究了 SO<sup>2</sup>- 对管网铁释放的影响,发现 SO<sup>2</sup>- 浓度越高,总铁释放量增加的响应速度越快,且相对碱度而言,SO<sup>2</sup>- 对铁释放的影响更大;杨帆等<sup>[5]</sup>利用响应面法研究了多个水质参数对长期通地下水的铸铁管铁释放的影响,也发现铁的释放量与水的拉森指数具有正相关关系,而与余氯水平无显著相关性.

Clement 等<sup>[6]</sup>针对管网铁释放现象提出了溶解氧(DO)影响模型. 他们认为当管网水中 DO 浓度高时能够保持管垢外壳层的致密结构不被破坏,管垢内层的二价铁不会释放出来. 当 DO 浓度降低时,外壳层的致密性受到影响,内层的二价铁就会释放到水中. 因此他们认为 DO 是影响铁释放的关键因素. 另外,管网内部形成的管垢层中除了铁的腐蚀产物外,还往往存在其他多种金属元素<sup>[7,8]</sup>(包括一些有毒有害重金属). 金属元素如 Mn、As、Cr、Cu、Zn 和 Ni 等在给水管网中的释放行为也是一个不容忽视的问题<sup>[9]</sup>. 重金属元素能够在人和动物的体内累积并对某些组织器官和系统造成毒害,并可能产生致癌、致畸和致突变的作用<sup>[10]</sup>. 对于铁释放时是否会有其他金属元素伴随进入水中而影响水质的研究国内外报道较少.

本文在进一步研究 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 对给水管网管垢总铁及其他金属元素释放影响的基础上,探讨了总铁的释放与 Mn 元素释放行为的相关性,并分析了提高 DO 质量浓度控制管网总铁释放的作用效果,以期为供水行业综合利用多种水源时,避免发生管网水质恶化提供理论和技术支持.

#### 1 材料与方法

#### 1.1 实验装置与方法

实验所用管段取自北方某市一居民区的配水管 网,该区域长期输送以地下水为水源的自来水.管 段为铺设 15 a 以上的 DN100 无内衬铸铁管.管段 切割成长度为 100 mm 的多个小管段.小管段的切口截面用环氧树脂包封以避免与水接触,上下截面加 PVC 盖板.反应器内安装搅拌装置,装配成为管段反应器(装置图见图 1),慢速搅拌以模拟水在管中流动的状态.

实验分为两部分,第一部分考察了 $SO_4^2$ 对 Fe、Mn、Cr、As、Ni、Cu、Zn等金属元素释放的影响效

应;第二部分考察了 DO 对铁释放的影响作用.每一部分对应一个管段反应器.实验运行周期为 8 h (水力停留时间),运行期结束后对水质指标如浊度、总铁浓度、pH 值和电导率等进行检测分析,具体运行条件如下.

第一部分:管段先通实验室自来水运行一段时间,待管段出水水质稳定后(该阶段为"平衡期"),实验通过投加硫酸钠梯度增加进水  $SO_4^{2-}$  质量浓度 [分别为:72(本底值)、200、300、400、500、600  $mg \cdot L^{-1}$ ]. 在每一个运行期结束后检测出水水质指标.

第二部分:管段经"平衡期"后,梯度增加进水DO质量浓度(分别为:2.0~6.0、9.6~10.8、12.2~14.3、16.3~17.1 mg·L<sup>-1</sup>),并在运行期维持稳定的DO值.运行期结束后检测出水水质.实验采用砂岩扩散器将高纯氧气持续通入盛有一定体积水的容器中,用蠕动泵将水引入管段反应器中.进水容器与管段反应器连接成密闭环路,通过调节氧气罐阀门和气体流量计来控制反应器中 DO质量浓度.管段反应器运行过程中,每完成一个检测周期换水一次.

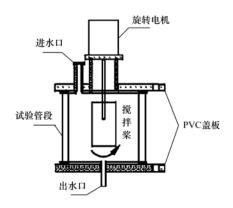


图1 管段反应器装置示意

Fig. 1 Schematic of pipe section reactor

#### 1.2 水质检测方法

对管段原通水水质和实验用水水质指标进行检测,同时对管段实验出水的一些常规指标及微量金属元素进行了测定.主要水质指标包括:pH、碱度(以 CaCO<sub>3</sub> 计)、浊度、DO、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、总铁和一些重金属元素.具体指标和检测方法见表 1.

### 1.3 管垢样品预处理及分析方法

用刮刀将管垢样品取下后,立即运送至实验室. 在厌氧培养箱内按照其形状特征进行分类并研磨, 再真空冷冻干燥后做 X 射线衍射、X 射线荧光光谱等表征测定.

	Table 1	Water	parameters	and	measuring	methods
--	---------	-------	------------	-----	-----------	---------

Tuble 1	tater parameters and measuring memoas
指标	方法
pH	Mettler Toledo 酸度计
总碱度	酸碱指示剂滴定法
浊度	Hach 2100P Turbidimeter 便携浊度仪
DO	Hach sension 156 便携 DO 仪
SO <sub>4</sub> - /Cl -	Dionex ICS-1000 离子色谱仪
总铁	Perkin Elmer Elan 5000 ICP-OES 电感耦合 等离子体发射光谱仪
Mn/As/Cr/Cu/Zn/Ni	Agilent -7500a ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪

采用 D/max-rA 型旋转阳极粉末 X 射线衍射仪 (XRD,Rigaku, USA) 对管垢中晶态物质组成进行分析检测. 该 X 射线衍射仪以 Cu Kα 作为放射源,加速电压 40 kV,管电流 100 mA. 通过 Jade XRD 软件识别样品中晶态物质,采用参比强度法<sup>[12]</sup>计算得到管垢样品物相定量分析结果.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 实验用水水质分析

对管段原通水水质、实验配水所用的水(实验室自来水)的部分指标进行检测,检测结果见表 2. 从中的分析结果可看出,实验自来水的  $SO_4^2$  和  $Cl^-$ 高于原通水水质,而碱度低于原通水水质,其中  $SO_4^2$  浓度是原通水水质的 3 倍以上.根据 LR 指数,增加  $SO_4^2$  和  $Cl^-$ 的浓度可以促进铁腐蚀,而提高碱度则可以抑制铁腐蚀.因此,从水质对比可看出,与原通水水质相比,实验室自来水水质具有相对较大的腐蚀性.

#### 表 2 管段原通水水质与实验室自来水水质比较

Table 2 Water quality comparison of original source water

for the test pipe and experimental tap water

Tor the	test pipe und experimentar i	up nater
指标	管段原通水	实验室自来水
pH	7. 6	7.7~8.0
总碱度/mg·L <sup>-1</sup>	198	125
$SO_4^2$ -/mg·L -1	22	72
$Cl^-/mg \cdot L^{-1}$	14	25
总铁/mg·L-1	< 0.05	< 0.05

#### 2.2 管垢形貌特征与晶体组成分析

根据管垢形貌特征,管壁腐蚀产物主要有两种类型.一种是基体表面的薄层垢和少量的瘤状实心垢<sup>[13]</sup>,另一种是附着在管垢表面的黄色质软的"锈泥",无明显凸起(称非凸起垢).

XRD 的分析结果表明, 管垢中的晶体铁氧化物 主要为绿锈 $[Fe_6(OH)_{12}CO_3]$ 、针铁矿 $(\alpha$ -FeOOH)、 磁铁矿 ( $Fe_4O_3$ )、纤铁矿 ( $\gamma$ -FeOOH) 和菱铁矿 ( $FeCO_3$ ). 绿锈主要分布在瘤状垢内部靠近管道基体的地方,其含量约为 88%;针铁矿和纤铁矿主要分布在瘤状垢内部中间疏松部分和非凸起垢中,在非凸起垢中分别占 64% 和 6%. 磁铁矿主要分布在薄层垢和非凸起垢,在二者中均占有 12% ~ 14% 的含量. 而菱铁矿只在非凸起垢中检出,占有 18% 的比例.

#### $2.3 SO_4^{2-}$ 对总铁释放的影响

科

管段经平衡期后,梯度改变进水  $SO_4^{2-}$  质量浓度(72、200、300、400、500、600  $mg \cdot L^{-1}$ ),研究了  $SO_4^{2-}$  对出水总铁释放的影响. 实验中依次增加  $SO_4^{2-}$  的质量浓度,每个浓度运行 1 个实验周期,运行 6 个浓度梯度,即 6 个实验周期为 1 次平行实验. 连续做 5 次平行实验( $ran1 \sim ran5$ ). 实验结果见图 2.

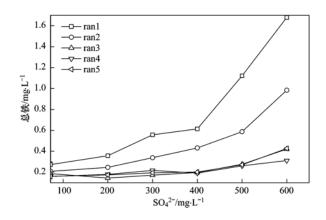


图 2 SO<sub>4</sub> - 对总铁释放的影响

Fig. 2 Effect of the change in sulphate concentration on total iron release

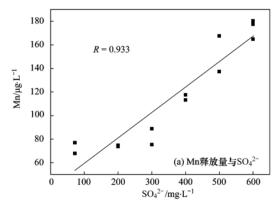
如图 2 所示,随着 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度逐渐增加,出水总铁质量浓度也相应增加. SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 是构成水中溶解盐类的主要阴离子,SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度的增加会使水的电导率升高,加速电化学腐蚀. 同时 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 可能与管垢成分结合破坏管垢的稳定性,从而造成管垢中的腐蚀产物释放到水中. 管垢的 XRD 分析结果表明,管段的腐蚀产物中含有大量的不稳定腐蚀产物,如 Fe<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>、γ-FeOOH 和 FeCO<sub>3</sub>等. 此外,通地下水的铸铁管垢中无定形铁氧化物的含量往往比通地表水的要高,且无定形铁氧化物容易被水流冲刷挟带<sup>[13]</sup>. 有研究表明,高质量浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 能够促使铁的不同氧化物之间物相转化<sup>[14]</sup>,而这种转化可能会打破管道中腐蚀产物-水的固液平衡状态,使得不稳定的腐蚀产物释放到水体中,进而造成出水

总铁浓度的升高. 但是对于 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 影响腐蚀产物释放的内在机制迄今并不清楚.

图 2 显示相同质量浓度的  $SO_4^{2-}$  所对应的 5 次连续平行检测的出水总铁浓度差异较大,第 1 次的检测数值(ran1) 明显大于第 2 次(ran2),第 2 次大于后 3 次(ran3~ran5),而后 3 次的检测值差异不大.对这一现象一种解释是,对同一管段而言,其表面易受  $SO_4^{2-}$  影响而释放的腐蚀产物随运行周期的增加是逐渐减少的;另一种解释是,前面实验周期产生的部分腐蚀产物覆盖在管段表面上,增加了管垢层的致密性,从而对铁的释放起到了抑制作用.

此外,从图 2 中还可看出,水中总铁与  $SO_4^{2-}$  质量浓度并不呈线性关系. 当  $SO_4^{2-}$  < 400 mg·L<sup>-1</sup>时,总铁浓度的升高相对较慢,而当  $SO_4^{2-}$  > 400 mg·L<sup>-1</sup>时,总铁森放量迅速升高(特别是 ran1),出水呈现明显的"黄水"现象. 说明管垢对于  $SO_4^{2-}$  有一定耐受范围. 需要特别指出的是,由于管垢成分的复杂性及其结构、致密稳定性等方面的差异,不同管垢状况的管道对不同水质条件以及  $SO_4^{2-}$  质量浓度变化的响应并不一样,这方面的研究还有待进一步深入.

#### 2.4 SO<sub>4</sub> 对其他金属元素释放的影响



在研究 SO<sub>4</sub> 对总铁释放影响的同时,对出水 中的一些其他金属元素如 Mn、As、Cr、Cu、Zn、Ni 也进行了检测分析. 结果发现,改变进水 SO<sup>2-</sup> 质量 浓度时,管段中 Mn 的释放行为与总铁的释放行为 较为相似,均随 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度的增加而增加. 图 3 反映了 Mn 的释放量分别与 SO<sub>4</sub>-、总铁释放量的相 关性. 可以看出, Mn 的释放量与上述二者都具有较 好的线性关系(相关系数分别为 0.933、0.886). Mn 的释放量与 SO<sup>2-</sup> 的相关性要大于其与总铁的 相关性,这说明 SO<sub>4</sub> - 质量浓度的变化是造成 Mn 释 放的直接原因. 管垢中 Mn 的来源可能是金属管材 自身,也可能是管网水体中的微量 Mn 在管壁上长 期沉淀、累积的结果(特别是水源水锰含量高且去 除不彻底时). Mn 和 Fe 的化学性质较为相似,在管 垢中锰氧化物和铁氧化物可以结合而同时存在. 因 此,管段中 Mn 和 Fe 的释放量具有较好的相关性. 当  $SO_4^{2-} > 400 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时, 出水中 Mn 的质量浓度为 115 μg·L<sup>-1</sup>,已超出国家《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2006)的允许水平(100 μg·L<sup>-1</sup>). 因此, 当管网水质成分变化引起铁的腐蚀产物释放明显升 高时,应密切关注出水中 Mn 的质量浓度.

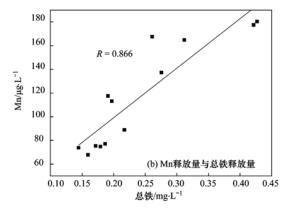


图 3 Mn 释放量与 SO<sub>4</sub> - 的相关关系及其与总铁释放量的相关关系

Fig. 3 Correlation of Mn release with sulphate concentration and total iron release

与 Mn 和 Fe 类似, As 和 Cr 在出水中的质量浓度随 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度的增加而增加,且当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> <600 mg·L<sup>-1</sup>时, As 和 Cr 的质量浓度出水低于进水(图 4、图 5). 原因可能是管垢中的羟基氧化铁等腐蚀产物对 As 和 Cr 产生了吸附. 有文献报道, 羟基氧化铁作为一种环境矿物, 颗粒细小, 表面吸附位点较多, 对重金属污染物有很好的吸附作用. 环境介质溶液中的 Cr( VI) 可吸附在羟基氧化铁表面<sup>[15]</sup>. 另外, 铸铁管段的部分腐蚀产物能够吸附和富集 As<sup>[16]</sup>, 并且在弱酸性到弱碱性条件下无定形水合氧

化铁和针铁矿( $\alpha$ -FeOOH)吸附砷的能力最强<sup>[17]</sup>,能够同时去除水中的As(V)和As(II). 由于上述管垢成分对 As 和 Cr 的吸附作用, As 和 Cr 的质量浓度出水低于进水. 另外, 羟基氧化铁对  $SO_4^{2-}$  等含氧酸根也具有较强的吸附能力. 有研究表明  $SO_4^{2-}$  会对Cr(VI)在  $\alpha$ -羟基氧化铁上的吸附产生严重干扰,当  $SO_4^{2-}$  浓度增大时, Cr(VI)的吸附量会直线下降<sup>[18]</sup>. 这是因为  $SO_4^{2-}$  对羟基氧化铁的表面吸附位点的竞争, 使得溶液中  $SO_4^{2-}$  的浓度增加时, 羟基氧化铁(如针铁矿等) 对重金属离子的吸附就会受到

抑制,使得被吸附的重金属元素或离子重新解吸出来. 在一定范围内, $SO_4^2$  质量浓度越大,被解吸出的金属量就越多<sup>[15]</sup>. 因此,As 和 Cr 在出水中的质量浓度随  $SO_4^2$  质量浓度的增加而增加,尤其当  $SO_4^2$  > 600 mg·L<sup>-1</sup>,其出水质量浓度急剧增加,甚至超过进水.

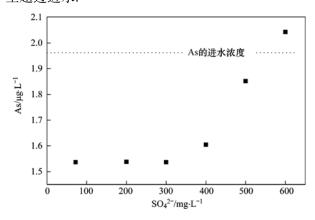


图 4  $SO_4^{2-}$  对 As 释放的影响

Fig. 4 Effect of the change in sulphate concentration on As release

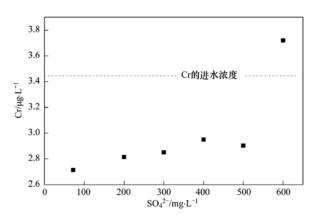


图 5 SO<sub>4</sub> - 对 Cr 释放的影响

Fig. 5 Effect of the change in sulphate concentration on Cr release

出水中 Cu、Zn 和 Ni 质量浓度随 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度的变化波动较大,但总体趋势与 As 和 Cr 相似,即这 3 种金属元素在出水中的浓度也随 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度的增加而增加,且出水浓度小于进水浓度,具体浓度及变化情况见表 3. 有研究表明,带有表面电荷及含有变价元素的天然铁锰氧化物及氢氧化物具有良好的表面吸附与氧化还原等化学活性. 在不同介质条件下,它们能不同程度地表现出对 Cr、As、Cu、Zn、Ni 等金属离子吸附作用<sup>[19]</sup>. 另外,与 As、Cr一样,由于 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 的竞争吸附使得原来被管垢中铁锰氧化物及氢氧化物吸附的 Cu、Zn 和 Ni 被释放出来,因此,这 3 种金属元素在出水中的浓度也随 SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 质量浓度的增加而增加,且进水浓度大于出水

浓度.

#### 表 3 Cu、Zn 和 Ni 进出水质量浓度比较

Table 3 Comparison of Cu, Zn and Ni concentrations

between influent and effluent

元素	进水/μg·L <sup>-1</sup>	出水/µg·L-1
Cu	54. 68	4. 63 ~ 11. 37
Zn	134. 54	48. 32 ~ 56. 23
Ni	5. 41	0. 31 ~ 5. 20

在本实验中, 当配水  $SO_4^{2-}$  达到最高为 600  $mg \cdot L^{-1}$ 时,除  $Fe \setminus Mn$  外,其他金属元素都没有超标现象,但由于微量元素的释放随  $SO_4^{2-}$  质量浓度的升高而增大,所以若切换高质量浓度  $SO_4^{2-}$  水源对某些金属含量较高的管垢,将存在金属含量超标的风险.

#### 2.5 DO 对铁释放的控制作用

图 6 反映了不同质量浓度 DO 条件下,出水总铁的变化趋势. 未曝氧时(DO:2.0~5.5 mg·L<sup>-1</sup>),出水总铁约为 1.27 mg·L<sup>-1</sup>; 曝氧之后,出水总铁均远小于 1.27 mg·L<sup>-1</sup>. 其中,当 DO 为 12.2~14.3 mg·L<sup>-1</sup>时,出水总铁可降至 0.30 mg·L<sup>-1</sup>左右. 但继续增加 DO 至 16.3~17.1 mg·L<sup>-1</sup>时,出水总铁浓度又有上升趋势,升高至 0.50 mg·L<sup>-1</sup>以上. 总体而言,增加水体中 DO 质量浓度,对于铁释放有一定的控制作用,但 DO 质量浓度并非越高越好.

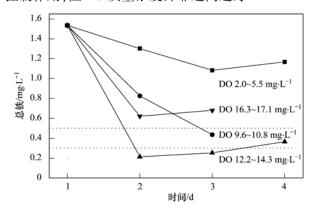


图 6 DO 对总铁释放的影响

Fig. 6  $\,$  Effect of the change in DO concentration on total iron release

DO 对管段铁释放的影响不能一概而论. DO 在铁的腐蚀和释放过程中所起的作用是非常复杂的,不同条件下可表现出不同的作用. 由于本研究用的实验管段的通水历史为地下水,其 DO 含量相对较低. XRD 分析管垢晶体成分,发现在管垢非凸起垢层中含有 18% 的菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>),而菱铁矿较不稳定,被认为是控制水中溶解态铁浓度的物相. Sontheimer 等<sup>[20]</sup>研究认为,由铁基体腐蚀产生的亚

铁离子释放和腐蚀层中亚铁组分溶解是造成水相中 铁浓度升高的主要原因. 也有研究认为管网水中溶 解氧浓度较低时,水中还原条件使管垢表面的钝化 层被破坏,造成二价铁的大量释放[21]. 所以增加水 体 DO 质量浓度,一方面可以阻止管垢外层的 Fe(II)的氧化物被还原为Fe(II)的氧化物,另一方 面由于水体中 DO 增加,管壁表面非凸起垢内的 FeCO, 和 Fe (OH), 胶体颗粒溶解产生的Fe(Ⅱ)还 来不及释放至水相中便被氧化形成不溶性的 Fe(Ⅲ)化合物沉积在管壁内表面,形成的钝化层可 进一步抑制总铁释放. 因此,增加进水 DO 可在一 定程度上控制总铁释放现象. 但是,当 DO 升高并 维持在较高水平(如本实验的 16.3~17.1 mg·L<sup>-1</sup>) 时,铁释放又有加剧现象. 这可能是因为实验管段 原通地下水,腐蚀产物层相对较薄,当氧气在水中的 分压较大时,氧气可能会透过腐蚀产物层而促进铁 的腐蚀反应,从而会导致铁释放加剧. 因此,当调节 水中的 DO 控制管垢金属释放时,应根据实际管垢 特征及水质条件确定合理的 DO 水平.

#### 3 结论

- (1)本研究采用的原通地下水的管段,管垢层较薄,当进水 $SO_4^{2-}$ 质量浓度增加时,总铁释放量会随其浓度的增加而增加,但总铁释放量与 $SO_4^{2-}$ 浓度呈非线性相关关系.
- $(2)SO_4^{2-}$  对 Mn 的释放影响与对 Fe 的释放影响相似,释放量随  $SO_4^{2-}$  质量浓度的增加而增加.
- (3)管垢中的氢氧化物及铁锰氧化物等对 As、Cr、Ni、Cu、Zn 等金属元素具有吸附作用. 但随着 进水  $SO_4^{2-}$  质量浓度的增加, As、Cr、Ni、Cu、Zn 在 出水中的释放量也随之增大.
- (4)适当调节 DO 在一定范围内对管段铁释放 具有控制作用. 在本研究中,管段 DO 维持在 12.2 ~14.3  $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 时,对总铁释放有较好的控制作用, 总铁浓度可由约 1.27  $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 降低至约 0.30  $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ .

#### 参考文献:

- [1] 王洋, 张晓健, 陈超, 等. 水源切换引起给水管网黄水问题 原因分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3555-3561.
- [2] 石宝友, 李涛, 顾军农, 等. 北方某市水源更换过程中管网 黄水产生机制的探讨[J]. 供水技术, 2010, 4(4): 12-15.
- [3] Larson T E, Skold R V. Corrosion and tuberculation of cast iron
   [J]. Journal American Water Works Association, 1957, 49
   (10): 1294-1302.

- [4] 米子龙, 张晓健, 陈超, 等. 硫酸根和碱度变化对管网铁释放的影响[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(1); 31-34.
- [5] 杨帆, 石宝友, 王东升, 等. 水质化学组分变化对管道铁释 放及管垢特征的影响[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(23): 59-64.
- [ 6 ] Clement J A. Development of red water control strategies [ M ].
  The USA; AWWA Research Foundation, 2002.
- [7] Yang F, Shi B Y, Gu J N, et al. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system [J]. Water Research, 2012, 46(16): 5423-5433.
- [8] Peng C Y, Korshin G V. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems [J]. Water Research, 2011, 45 (17): 5553-5563.
- [9] 沈学优, 陈曙光, 王烨, 等. 不同粘土处理水中重金属的性能研究[J]. 环境污染与防治, 1998, **20**(3): 15-18.
- [10] 梁咏梅, 刘伟, 马军. pH 和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, **35**(5): 545-548.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [12] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. simultaneous determination of a set of reference intensities [J]. Journal of Applied Crystallography, 1975, 8(1): 17-19.
- [13] 杨帆. 给水管网铸铁管腐蚀层结构特征及其对水源切换适应性的研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2012. 8-20.
- [14] Cornell R M, Schwetmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. New York: WILEY-VCH Publishers, 2003.
- [15] 熊慧欣,周立祥.不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除 Cr( VI)上的作用[J]. 岩石矿物学杂志,2008,27(6):559-565.
- [16] Lytle D A, Sorg T J, Frietch C. Accumulation of arsenic in drinking water distribution systems [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(20): 5365-5372.
- [17] 刘辉利,梁美娜,朱义年,等. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀 机理[J]. 环境科学学报,2009,29(5):1011-1020.
- [19] 羊依金, 张雪乔, 邹长武. 矿物材料在重金属废水处理中的应用[J]. 四川有色金属, 2006, (1): 36-42, 46.
- [20] Sontheimer H, Kolle W, Snoeyink V L, et al. The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales [J]. American Water Works Association, 1981, 73(11): 572-579.
- [21] 牛璋彬, 王洋, 张晓健, 等. 某市给水管网中铁释放现象影响因素与控制对策分析[J]. 环境科学, 2006, **27**(2); 310-314.

# **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

## **CONTENTS**

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China; Spatio-Temporal Di	stribution and Potential Sources
	· ZHANG LI-Iei, TANG Wen-long, DUNG Liang, et al. (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM <sub>2,5</sub> with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
Study on Contribution Factor to Atmospheric •OH by O <sub>3</sub> , HONO, HCHO and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	··· ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, et al. (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	········· XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	···· LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, et al. (3391)
Compare the Growth of Enteromorpha prolifera Under Different Nutrient Conditions	······ PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, et al. (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	THANC line II Bui bue II lie et al. (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	
Dissolved Organic Matter Release of Zizania caduciflora and Phragmites australis from Lake Dianchi	
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase 2	
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	
Research on Low-level Hg( II ) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Tree	eatment ·····
	··· LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, et al. (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum (III) -magnesium (III) -sulfate ···	
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO <sub>3</sub>	OUYANG Lei DING Yao-bin ZHU Li-hua et al. (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	
N <sub>2</sub> O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by in situ Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Enviro	nmental Significance ·····
	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, et al. (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	·· WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, et al. (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, et al. (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	···· WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Jian-ying, et al. (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on Klebsiella pneumoniae	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, et al. (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by Methylobacterium rhodesianum H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, et al. (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	
Reaction of SO <sub>2</sub> over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer S	
YUAN	Jing Ji Cuo-vue 7HANC Hong-vu JUO Vi-minget al. (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng	City
ZHA	NG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, et al. (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	······· ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, et al. (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	e ······ YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou ( 3679 )
Research on the Application of In-situ Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei ( 3684 )
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	
Adsorption of Cd <sup>2+</sup> on Biochar from Aqueous Solution  Adsorption of Cd <sup>2+</sup> on Biochar from Aqueous Solution	
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	GAO Meng-nua, ZHU AI, LIU Huang-cheng, et al. (3/22)

## 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委:(按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

# 环维种草

### (HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年9月15日 34卷 第9期

### ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
>m	7-4	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www. hjkx. ac. en
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
_	,	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	<b>斜学出版社</b>	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发	対行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价:90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行