

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈苇, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

原水性质对新型含 Ca^{2+} 复合混凝剂混凝过程的影响

曲江东^{1,2}, 徐慧^{2*}, 徐建坤³, 段晋明¹, 门彬², 王东升²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 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; 3. 烟台永旭环境保护有限公司, 烟台 265700)

摘要: 为了提高水处理效率, 保证出水水质, 需要开发新型高效混凝剂。本实验采用经过 Ca^{2+} 改性的混凝剂针对不同水样进行混凝实验, 考察了浊度、有机物去除、余铝和形成絮体性质。结果表明在纯颗粒物体系中, PACl (聚合氯化铝) 和 AlCl_3 中加入的 Ca^{2+} 对于浊度去除率无明显影响, 在低投加量下能够有效降低沉后水中余铝浓度, AlCl_3 做混凝剂, 投加量 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉后水余铝浓度从 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在腐殖酸体系中, 混凝剂中的钙离子可明显降低腐殖酸分子的负电荷, 降低沉后水余铝浓度以及增大絮体粒径。对于腐殖酸与蛋白质体系, 当投加量为 $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 使用含有 Ca^{2+} 的 PACl 做混凝剂时, 钙离子的存在使得平衡时絮体粒径增加了大约 $50 \mu\text{m}$, 可明显改善絮体的沉降性。碱性条件 ($\text{pH} = 8.5$) 下改性混凝剂沉后水中 DOC 浓度降低 $0.2 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 余铝降低 $0.4 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。酸性条件 ($\text{pH} = 5.5$) 下改性混凝剂沉后水 DOC 、余铝浓度无明显变化。

关键词: 混凝; 复合药剂; Ca^{2+} ; 余铝; 絮体性质

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0263-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802045

Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics

QU Jiang-dong^{1,2}, XU Hui^{2*}, XU Jian-kun³, DUAN Jin-ming¹, MEN Bin², WANG Dong-sheng²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Yantai Yongxu Environment Protection Co., Ltd., Yantai 265700, China)

Abstract: To improve the coagulation performances, new composite coagulants were used to treat different water samples. The results indicate that Ca^{2+} has no significant effects on the removal efficiency for turbidity in the kaolin system. The residual aluminum decreased from $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (AlCl_3 was used as coagulant and the coagulant dosage was $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). The presence of Ca^{2+} led to the decrease of the amount of negative charges in the HA system and the residual aluminum decreased due to the decrease of the complexation between the HA molecules and Al-based coagulants. When the raw water contained BSA molecules and the coagulant dosage was $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the flocs formed by PACl with Ca^{2+} were larger ($\sim 50 \mu\text{m}$) than the flocs generated by PACl and the settleability also improved. Under alkaline conditions ($\text{pH} = 8.5$), the DOC concentration decreased after coagulation process by $\sim 0.2 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the residual aluminum decreased by $\sim 0.4 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ using composite coagulants. Under acidic conditions ($\text{pH} = 5.5$), the concentrations of DOC and residual aluminum did not significantly differ.

Key words: coagulation; composite coagulant; Ca^{2+} ; residual aluminum; floc characteristics

混凝是水处理过程中常用的工艺, 影响混凝过程的因素包括源水组成^[1], 混凝剂的性质^[2]等。由于源水受到季节变化等因素的影响而处于不断变化中, 开发经济高效的混凝剂(投加量小, 混凝效果受水质变化影响小)对于提高水处理效果和降低工艺运行的费用具有重要意义^[3]。

针对某些条件下混凝效果不佳的问题, 主要进行了复合混凝剂的研发^[4]。混凝的主要作用机制包括电中和, 吸附架桥以及网捕卷扫等^[5,6]。常用于开发复合药剂的试剂包括聚丙烯酰胺^[7]、聚二甲基二烯丙基氯化铵^[8]和聚硅酸^[9]等。研究表明阳离子型聚丙烯酰胺助凝剂(CPAM)可吸附水中负电颗粒形成链串进而产生架桥作用, 阴离子型聚丙烯酰胺絮凝剂(APAM)则通过分子链中的极性基团吸附固

体悬浮粒子, 使粒子间产生架桥作用或是通过电中和作用使得粒子凝聚而形成大的絮凝物。由于纳米材料具有的特殊性质, 向混凝剂中加入纳米颗粒成为了新的研究方向。聚合氯化铝中加入纳米 Fe_3O_4 - SiO_2 ^[10]可以增强混凝剂电中和作用从而增强对污染物的去除能力。纳米 SiO_2 -PFS 复合絮凝剂对水质 pH 值适用范围宽, 在处理过程中充分发挥电中和和吸附架桥双重作用, 能够形成更大且易沉降的絮体^[11]。

收稿日期: 2018-02-09; 修订日期: 2018-07-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51338010); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51608515); 国家自然科学基金项目(21677156, 51778604, 51708005)

作者简介: 曲江东(1993~), 男, 硕士, 主要研究方向为复合混凝剂的研发与应用, E-mail: qujiangdong@163.com

* 通信作者, E-mail: huixu@cees.ac.cn

综上所述,目前所用的复合药剂的配制方法中由于用到了有机助凝剂(单体具有毒性^[12])或纳米颗粒(水体中有残留带有毒性^[13])而面临着一些应用方面的困难,开发一种环境友好型的复合药剂是研究热点. 本文的目的:①研究混凝剂中的阳离子对于不同 Al 形态的 Al 系混凝剂混凝过程的影响;②研究体系中有机物对于含有不同浓度 Ca^{2+} 混凝剂的混凝过程的影响;③研究含有 Ca^{2+} 的混凝剂在不同有机物存在时的混凝过程.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

六联搅拌机(梅宇仪器有限公司)用来进行混凝烧杯实验;DOC 测定仪(Shimadzu Co., Japan)用来测定混凝后水样的 DOC 含量;紫外分光光度计(UV-vis 2910, Hitachi)用来测量混凝剂中铝形态;电感耦合等离子-原子发射光谱仪(ICP-OES OPTIMA-2000, PerkinElmer, USA)用来测量混凝后水样的余铝含量;马尔文激光粒度仪(Mastersizer 2000)用来测量混凝过程中的絮体粒径变化;三维荧光光谱(日立 F7000)用来测沉后水有机物组成.

1.2 实验所用的混凝剂及铝形态分布

取一定量 AlCl_3 固体于烧杯中,加入定量蒸馏水,配制成 AlCl_3 溶液. 取一定量的 AlCl_3 溶液在搅拌下缓慢加入碳酸钠粉末至预定碱化度,静置熟化 24 h,得到实验所需的 PACl(聚合氯化铝,碱化度 2.5). 混凝剂的 Al 形态采用 Ferron 比色法^[14]测定,根据与 Ferron 反应的动力学分为低聚态 Al_a 、中聚态 Al_b 和高聚态 Al_c . 实验所用混凝剂的 Al 形态分析结果见表 1.

表 1 实验所用混凝剂的铝形态分布/%

Table 1 Al species distribution for coagulants used in this study/%

混凝剂	Al_a	Al_b	Al_c
AlCl_3	95.21	2.49	2.30
PACl	7.10	40.60	52.30

1.3 混凝实验程序

本实验采用 500 mL 烧杯,实验程序见表 2.

表 2 混凝实验程序

Table 2 Parameters for the coagulation experiment

程序	1	2	3	4
转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	250	200	40	0
时间/min	0.5	1.5	10	30

1.4 储备液的制备

高岭土储备液的制备:称取适量的高岭土颗粒,用去离子水调和,并用 NaOH 溶液调节 pH 为 7.1.

在 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 剪切力下搅拌 0.5 h. 搅拌过程中适量补加高岭土颗粒和去离子水,静置 24 h,虹吸法取上半部分,重量分析法标定高岭土颗粒浓度.

腐殖酸储备液^[15](HA)制备:称取 1.0 g 腐殖酸固体粉末,并加入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液不断搅拌至完全溶解,制成 500 mL 储备液调节 pH 至 12,连续搅拌 5 h 过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜标定 DOC 后使用.

蛋白质储备液(BSA)的配制:取一定量的蛋白质固体加入去离子水中,搅拌 24 h 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后标定 DOC 后使用.

1.5 絮体的强度因子,恢复因子,分形维数

本实验的混凝过程在 500 mL 的烧杯中进行. 经过 10 min 慢搅结束后,提高搅拌速度到 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行 5 min 的破碎,破碎后再经过 10 min 的 $40 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的慢搅进行恢复,利用马尔文激光粒度仪测定混凝过程中的絮体粒径与分形维数. 根据先前的研究测定絮体的强度因子(F_1)、恢复因子(F_2)与分形维数(D_f)^[16].

1.6 水样的准备

本实验水样分为 3 种,①纯颗粒物体体系:利用高岭土悬浊液母液配制浊度为 18.0 NTU 的水样;②纯 HA 体系:利用 HA 的母液稀释配制 DOC 含量为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 水样;③蛋白质与 HA 混合体系:利用 HA 与蛋白质的母液配制 DOC 含量为 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样,其中蛋白质与 HA 的比例为 2:3.

2 结果与讨论

2.1 纯颗粒物体体系混凝后浊度及余铝变化

实验用不同 Ca^{2+} 浓度改性后混凝剂对纯颗粒物体体系进行混凝实验,混凝后水样剩余浊度以及余铝见图 1.

图 1(a)和图 1(b)的实验结果表明,随着混凝剂投加量的增加,剩余浊度呈现逐渐下降趋势,混凝剂中的钙离子对于体系剩余浊度无明显影响. 有研究表明,弱碱性条件下钙离子对于高岭土颗粒的团聚无明显作用,当 pH 值大于 11 时可明显增加颗粒的团聚. 高岭土表面存在由无机晶体中不平衡取代引起的永久电荷^[17]和 $\text{Al}-\text{OH}$ 电离形成的负电荷两种电荷. 溶液呈碱性时,电离形成的 $-\text{AlO}-$ 会大量吸附钙离子,钙离子主要通过和颗粒物或有机物表面的官能团的作用而发挥电中和作用. 当 $\text{pH} = 8.0$ 时,少量的 $\text{Al}-\text{OH}$ 会发生电离,其对钙离子的吸附作用下降. 通过比较两种混凝剂的混凝过程发现, AlCl_3 在投加量较低($0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时浊度去除率较高,分析原因在于当 $\text{pH} = 8.0$ 时, AlCl_3 中原位形成的 Al_b 含量远高于 PACl,其电中

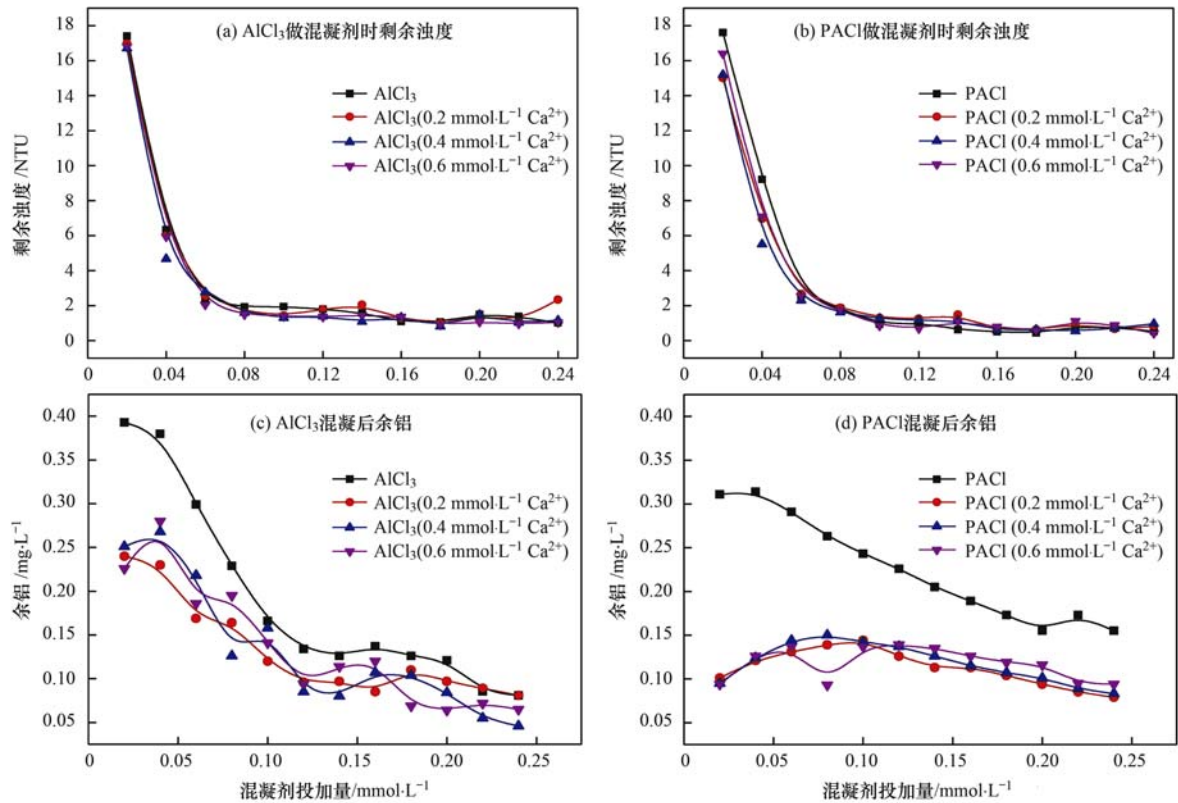


图1 纯高岭土(浊度18NTU)中不同混凝剂的投加量对混凝过程影响

Fig. 1 Effects of the coagulant dosage on the coagulation performances when the turbidity was adjusted to 18NTU

和能力较强^[14]。混凝剂的作用机制受多种因素的影响,当投加量较低时,具有较高 Al_b 含量的 AlCl_3 具有较高的浊度去除率^[14, 18]。高岭土体系使用不同混凝剂时的余铝实验结果[图1(c)和图1(d)]表明,当投加量较低时,由于 Al_c 的相对分子质量较 Al_b 的大,溶解度更低,因此,在多数情况下以 Al_c 为优势形态的 PACl 做混凝剂时的残余铝要低于 AlCl_3 。 PACl 做混凝剂时,水中的余铝浓度随着投加量的升高而呈现先上升后下降的过程。分析原因在于投加量较低时, Al_c 等主要的的作用机制是类似静电簇作用^[19],所以其在高岭土颗粒表面的吸附作用会受到

表面吸附的 Ca^{2+} 的影响,余铝含量升高。

2.2 腐殖酸体系混凝后有机物含量及余铝变化

HA 作为消毒副产物的重要前驱物,对于天然水体中的吸附及电子转移过程具有重要的影响,提高其去除率对于保证混凝效果具有重要的意义。不同混凝剂处理 HA 体系的 DOC 含量及余铝变化见图2。

由图2(a)可以发现,在腐殖酸体系中,混凝剂中钙离子的存在均有助于腐殖酸絮体的形成,腐殖酸对水体中的阳离子具有吸附作用,主要表现为:①钙离子可降低腐殖酸分子的电负性^[19];②钙离

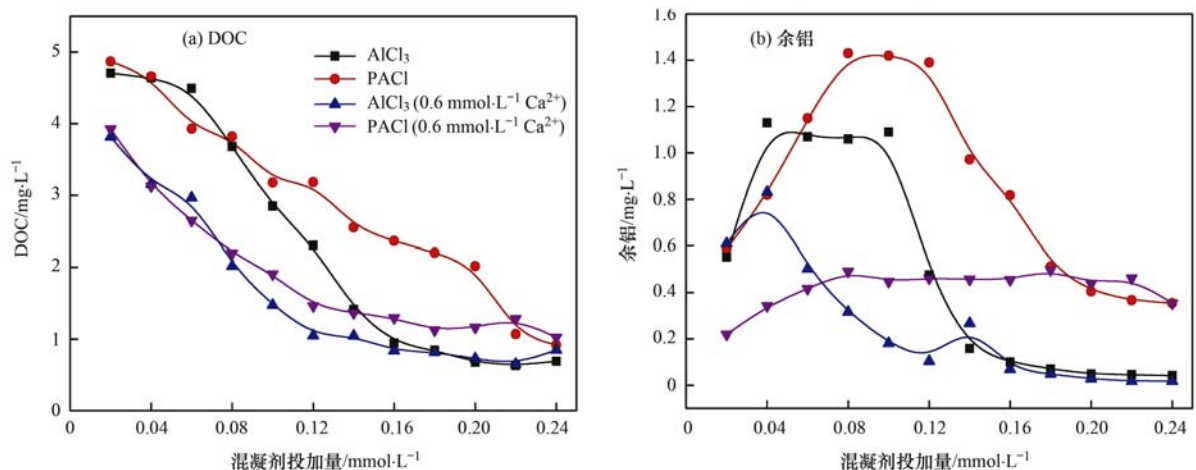


图2 腐殖酸中不同混凝剂的投加量对有机物含量及余铝的影响

Fig. 2 Effect of different coagulant dosages on the organics content and residual aluminum in the HA system

子与腐殖酸中官能团的作用可降低其与 Al 系混凝剂的作用. 以 PACl 为例, 当混凝剂中无钙离子存在时, 絮体明显形成的投加量为 $0.22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钙离子存在时, 絮体明显形成的投加量下降为 $0.14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 与纯高岭土体系相似, AlCl_3 形成絮体时的投加量明显低于 PACl, 说明 AlCl_3 的电中和能力相比于 PACl 而言明显增加, 或者是由于腐殖酸体系中的羧基可分解 PACl 中的 Al_6 , 降低混凝效果^[20]. 通过图 2(b) 发现, 低投加量下, 余铝浓度明显增加, 原因是低投加量下铝盐与有机物发生络合反应. 此外 PACl 的余铝含量明显大于 AlCl_3 , 原因在于混凝剂通过两种机制与腐殖酸作用^[21], 一是 AlCl_3 带有大量正电荷的 Al_6 与腐殖酸形成 Al-HA 的共沉物, 此机制在低混凝剂投加量占主要优势, 降低了 AlCl_3 做混凝剂时的余铝浓度, 二是 PACl 体系中大量的 Al_6 会降低其电中和能力, 有机物的去除率较低. 另外, 有钙离子存在时, 余铝浓度明显下降. 钙离子的存

在降低了腐殖酸分子的负电荷量, 使分子间斥力减小, 从而诱导腐殖酸分子间形成钙离子架桥. 对比混凝剂改性前后情况. AlCl_3 有 Ca^{2+} 存在时, 余铝含量明显下降, 而 PACl 有 Ca^{2+} 时, 余铝含量呈现逐渐上升的趋势 (当混凝剂投加量达到 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉后水余铝浓度超过 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 分析原因在于, 当使用 AlCl_3 做混凝剂时, 低投加量下, AlCl_3 的主要作用机制是电中和作用, 故存在的 Ca^{2+} 可以明显降低余铝浓度, 并可降低 $-\text{COOH}$ 等含氧官能团对于 Al_6 等 Al 的聚集体的分解作用. 而使用 PACl 做混凝剂时, 低投加量下由于 Al_6 的相对分子质量大于 Al_6 , 故其余铝浓度低于 AlCl_3 做混凝剂^[22].

2.3 腐殖酸与蛋白质混合体系有机物含量及余铝变化

为进一步研究水体中有机物种类对于 DOC 去除率的影响, 对 BSA 与 HA 混合体系进行实验, 测得剩余 DOC 含量及余铝浓度见图 3.

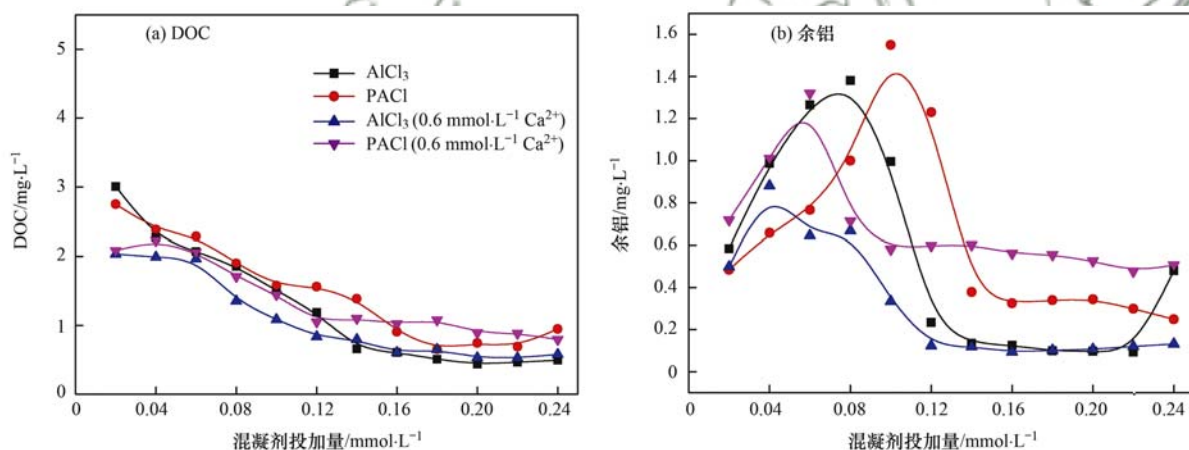


图 3 腐殖酸与蛋白质混合体系中不同混凝剂的投加量对有机物含量及余铝的影响

Fig. 3 Effect of the coagulant dosage on the organics content and residual aluminum in the HA and BSA systems using different coagulants

对比图 2(a) 与图 3(a) 的数据发现, 当体系中有蛋白质存在时, 体系明显形成絮体的投加量 ($0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 低于腐殖酸体系 ($0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). 分析原因: 在 $\text{pH} = 8.0$ 时, 蛋白质分子的电荷量低于腐殖酸, 故混凝剂投加量相比于纯腐殖酸体系下降. 官能团的种类与浓度对于混凝效果具有重要的作用, 提高有机物含氧官能团的浓度, 可增强钙离子与含氧官能团络合作用^[23]. 当富氧官能团的浓度水平有显著提高时, 钙离子与水中 DOM 的络合作用增强. 且钙离子可中和有机物颗粒表面负电荷, 通过中和表面电荷降低颗粒稳定性. 与腐殖酸相比, 蛋白质分子中含有大量的含氮官能团, 这些官能团的存在会显著降低钙离子的影响, 故钙离子的存在对于混凝后 DOC 含量无明显

影响. 由图 3(b) 的实验结果可以发现, 随着混凝剂投加量的增加, 余铝浓度呈现逐渐上升的趋势. 相比于 HA 体系而言, 使用 PACl + Ca^{2+} 做混凝剂, 投加量较低时余铝浓度大于纯 HA 体系, 进一步证实了 Al_6 在低投加量下的静电簇作用机制^[24] 会明显受到 Ca^{2+} 的影响. 而当体系中有 BSA 存在时, 一方面蛋白质会与 HA 结合降低 HA 分子的电负性, 降低混凝剂的投加量. 另一方面, 含氧官能团的减少进一步影响 Al_6 的静电簇作用, 增大了体系的余铝浓度 (当 Ca^{2+} 存在时更为明显).

2.4 混凝剂中的钙离子对混凝过程絮体粒度的影响

为研究钙离子对不同混凝剂混凝过程中絮体粒度变化的影响, 实验在高岭土体系中进行, AlCl_3 和

PACl 投加量为 $0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Al 计), 钙离子浓度为 $0.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定絮体的粒径和扫描电镜, 其结果见图 4.

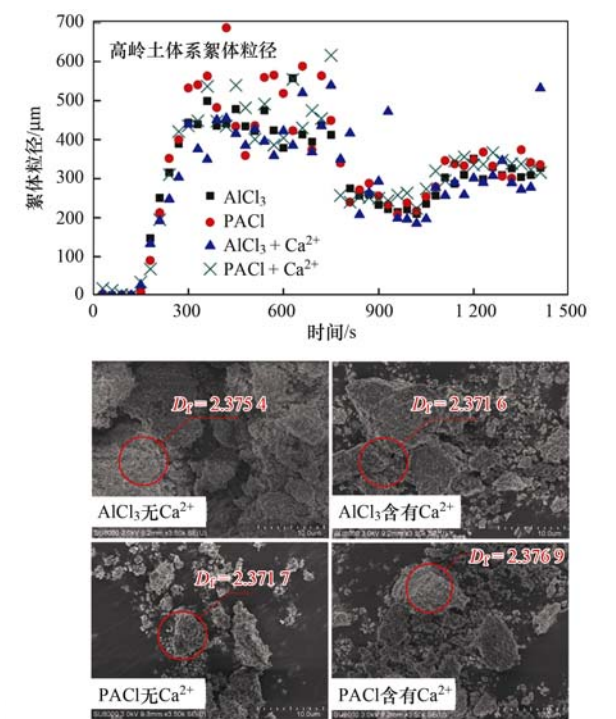


图 4 纯高岭土体系中钙离子对混凝过程絮体粒度的影响
Fig. 4 Effect of the calcium ion on the floc size during the coagulation process in the Kaolin system

通过图 4 可以发现, 不同混凝剂形成的絮体粒径没有明显区别, 且不同混凝剂形成的絮体紧密疏散程度以及分形维数几乎维持不变, 当混凝剂中加入钙离子时絮体紧密程度同样无明显变化, 原因在于在 $\text{pH}=8.0$ 时高岭土表面络合形成的 $\text{Al}-\text{OH}$ 几乎很少电离, 钙离子不能与高岭土表面的 $\text{AlO}-$ 进行络合反应^[25].

实验在纯腐殖酸体系, AlCl_3 和 PACl 投加量为 $0.16\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (为与混合有机物体体系对比), 钙离子浓度为 $0.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下测定絮体的粒径和扫描电镜, 实验结果如图 5.

通过图 5 可以发现, 两种混凝剂投加量为 $0.16\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 无钙离子存在的情况下均无絮体生成, 当两种混凝剂投加 $0.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 时, PACl 和 AlCl_3 混凝过后均可形成明显絮体, 这是由于腐殖酸分子自身带有大量负电荷, 引入钙离子一方面可以压缩腐殖酸表面双电层, 减小分子间斥力, 促进分子间凝聚, 同时钙离子能够和腐殖酸表面的羟基发生络合, 形成阳离子桥, 促进絮体生成. 此外钙离子存在时 AlCl_3 生成的絮体粒径明显大于 PACl ($170\text{ }\mu\text{m}$), 在实验 pH 值下, AlCl_3 生成 Al_6 的含量远大于 PACl 中自身的 Al_6 , 在腐殖酸的混凝过程中

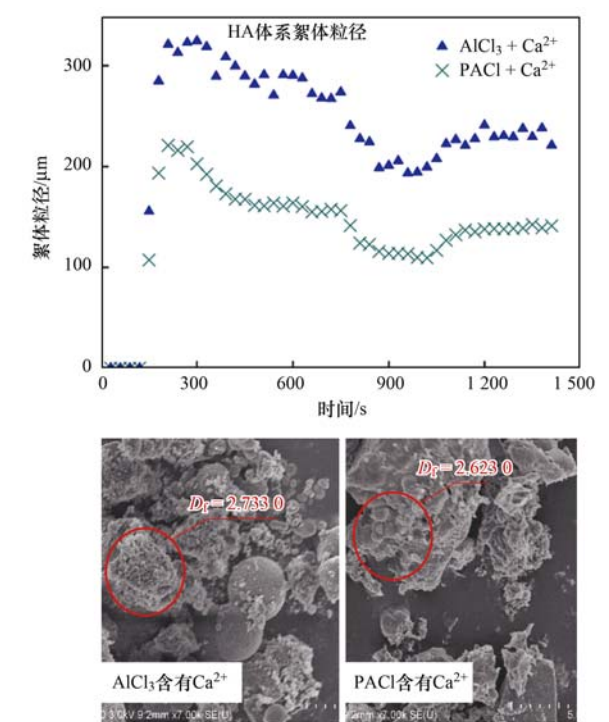


图 5 腐殖酸体系中钙离子对混凝过程絮体粒度的影响
Fig. 5 Effect of the calcium ion on the floc size during the coagulation process in humic acid

电中和作用为主要机制, 故 AlCl_3 形成的絮体粒度较大($280\text{ }\mu\text{m}$). 分形维数的实验结果表明, AlCl_3 所形成絮体分形维数大于 PACl 形成絮体分形维数, 形成的絮体更加紧密, 这是由于 PACl 的主要作用机制是架桥以及网捕卷扫作用, 故形成的絮体分型维数小. 实验进一步计算了两种混凝剂的强度因子与恢复因子, 结果见表 3, 通过对比可以发现, PACl 的强度因子较高, 这是因为在 PACl 中有大量稳定存在的 Al_6 , 网捕卷扫作用增加了絮体强度.

表 3 腐殖酸水样中混凝过程中絮体的强度因子 (F_1) 和恢复因子 (F_2)

混凝剂	含有 Ca^{2+}	
	强度因子/%	恢复因子/%
AlCl_3	69.0	75.0
PACl	75.0	50.0

为了进一步与混合有机物体体系对比, 本实验在腐殖酸和蛋白质混合溶液中, AlCl_3 和 PACl 投加量为 $0.16\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 钙离子浓度为 $0.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下测定絮体的粒径和扫描电镜, 结果见图 6.

图 6 的实验结果表明, 在混合有机物体系中, AlCl_3 形成絮体粒度大于 PACl, 分析原因在于混凝是多种作用机制同时作用的结果, PACl 中电中和能力的缺失使得絮体粒度明显下降. AlCl_3 加入钙离子后对于絮体粒度无明显影响, 原因在于蛋白质

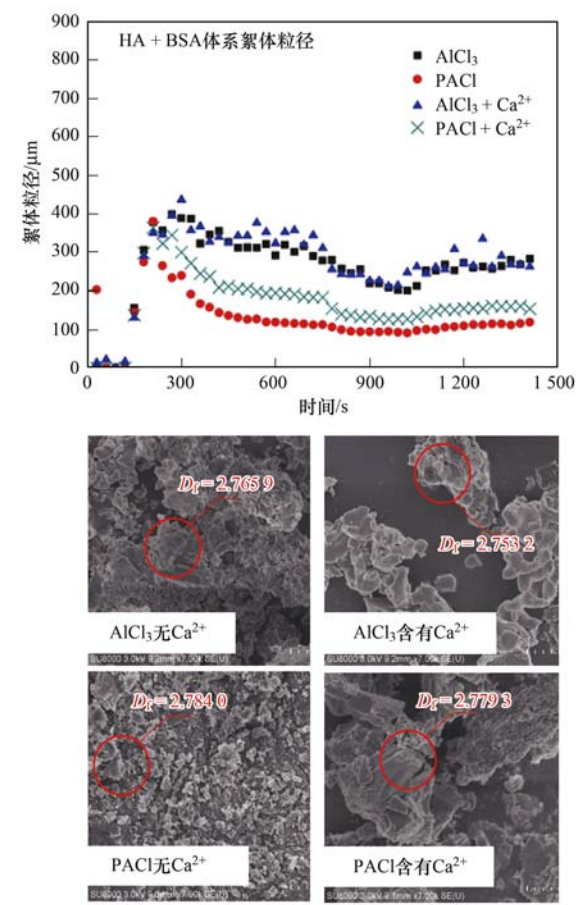


图6 腐殖酸与蛋白质混合溶液中钙离子对
混凝过程絮体粒度的影响
Fig. 6 Effect of the calcium ion on the floc size in
a mixed solution of humic acid and protein

携带负电荷相比纯腐殖酸低(且蛋白质的存在降低了体系中含氧官能团的数量),大量高正电荷的 Al_3 足以中和有机物表面负电荷形成聚集体. PACl 由于主要作用机制是网捕和卷扫作用,此时存在的钙离子可明显增强电中和作用,有效降低体系的负电荷,有助于絮体的形成. 进一步计算强度因子与恢复因子,结果见表4.

表4 腐殖酸与蛋白质混合水样中混凝过程中絮体的
强度因子(F_1)和恢复因子(F_2)

混凝剂	强度因子/%		恢复因子/%	
	含有 Ca^{2+}	无 Ca^{2+}	含有 Ca^{2+}	无 Ca^{2+}
$AlCl_3$	62.5	70.0	50.0	33.0
PACl	59.0	64.0	46.0	60.0

表6 腐殖酸与蛋白质混合水样中混凝过程中有机物成分相对占比

项目	无 Ca^{2+}			有 Ca^{2+}		
	腐殖酸/%	蛋白质/%	腐殖酸/蛋白质	腐殖酸/%	蛋白质/%	腐殖酸/蛋白质
$AlCl_3$	50.51	7.70	6.50	46.05	5.82	7.90
PACl	43.43	10.40	4.10	46.28	8.30	5.60

分析表4的数据可以发现,加入钙离子后 $AlCl_3$ 形成絮体强度因子变小,恢复因子增大. 分析原因在于 $AlCl_3$ 做混凝剂时钙离子主要是增大了电中和能力. PACl的主要作用机制是网捕卷扫作用,此时存在的钙离子会影响此作用机制(吸附在有机物分子表面的钙离子会影响高聚合态Al聚集体的作用),故有钙离子存在时恢复因子下降;而对于强度因子而言,两种混凝剂有钙离子存在时强度因子明显下降,说明了钙离子的主要作用机制是增加了电中和作用.

2.5 蛋白质和腐殖酸混合液中有机物三维荧光(3D-EEM)分析

为详细了解 Ca^{2+} 存在下有机物去除情况,实验在两种混凝剂投加量为 $0.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时加入 $0.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ca}^{2+}$ 进行EEM图谱扫描,结果见图7.

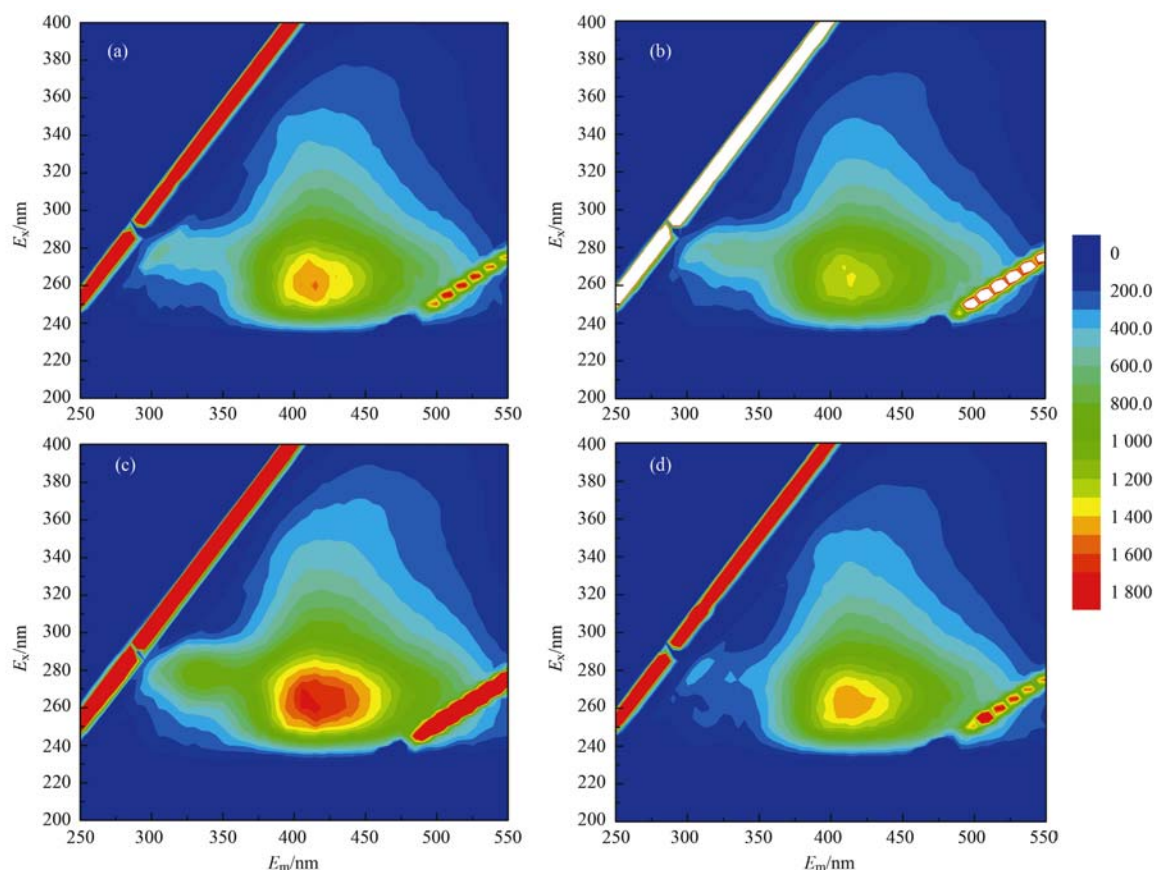
通过图7的实验结果可以发现,同等混凝剂投加量下 $AlCl_3$ 相比于PACl具有较高的有机物去除率. 当有钙离子加入时,两种混凝剂去除有机物的效果均有提高,荧光图谱在发射波长430 nm,激发波长265 nm处响应值(此响应值处有机物为腐殖酸,见表5)明显降低. 为进一步确定混凝剂是否针对体系中有有机物进行了针对性去除,实验进行EEM图谱^[26]区域整合(计算各有机物含量的变化),结果见表6.

表5 腐殖酸与蛋白质混合水样中荧光响应值¹⁾

Table 5 Response value of 3DEEM under HA and BSA conditions		
项目	无 Ca^{2+}	有 Ca^{2+}
$AlCl_3$	1 413	1 235
PACl	1 665	1 401

1) E_m : 430 nm; E_x : 265 nm

通过表6发现,与原始水样相比,混凝后水样中腐殖酸与蛋白质相对含量比值发生明显上升(原始水样比值为1.5),这说明 $AlCl_3$ 与PACl在混合有机物体系中对蛋白质有针对性去除,达到去除有机物的目的. 另外,当钙离子存在时水中残余有机物腐殖酸蛋白质比值上升,有研究表明:腐殖酸和蛋白质的混合液中引入盐溶液,使腐殖酸与蛋白质的疏水作用相对大于静电斥力^[27],腐殖酸进一步包裹在蛋白质表面,说明钙离子降低了蛋白质的亲水性,使得体系中有有机物发生团聚.



(a) AlCl_3 无 Ca^{2+} ; (b) AlCl_3 含有 Ca^{2+} ; (c) PACl 无 Ca^{2+} ; (d) PACl 含有 Ca^{2+}

图7 不同混凝剂形成的 EEM 图谱

Fig. 7 EEM patterns formed by different coagulants

2.6 pH 对不同混凝剂不同水体混凝效果影响

由于混凝过程的复杂性, 水体 pH 值对于改性前后混凝剂混凝过程有重要影响, 实验对纯颗粒物

体系在不同 pH 值条件下采用最优投加量 (混凝剂投加量 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 浓度 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行烧杯实验, 结果见图 8.

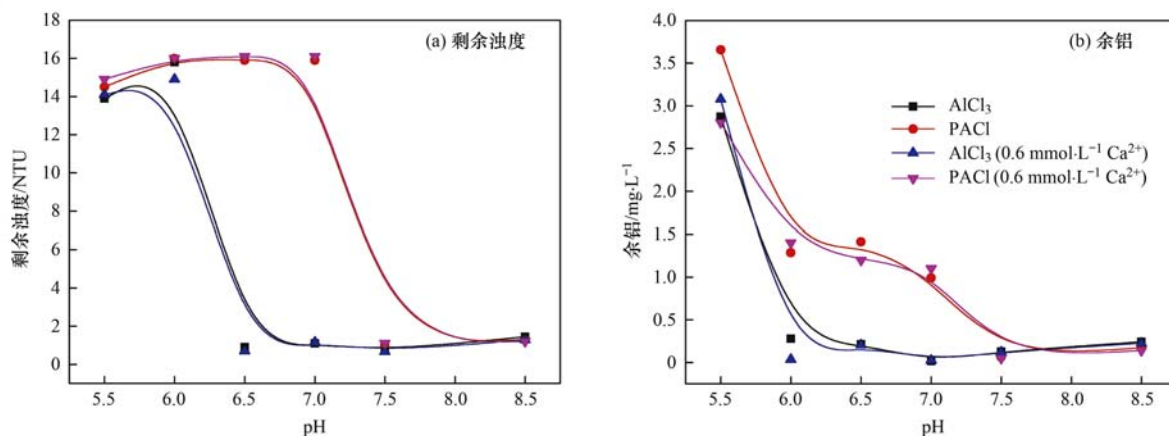


图8 纯高岭土体系中不同 pH 值对混凝过程浊度和余铝的影响

Fig. 8 Effect of different pH values on the turbidity and residual aluminum in the Kaolin system

选择的混凝剂投加量在体系 pH 值为 8.0 时达到较好的浊度去除率, 故当 pH 值较低时, Al_3 的静电簇作用受到抑制, 其混凝作用机制受到影响. 当 pH 值较低时, 体系越易达到网捕卷扫阶段, 故使用 AlCl_3 做混凝剂时仍能保持较高的浊度去除率. 此外, 两种混凝剂中投加的钙离子对于浊度的去除

及剩余铝浓度没有明显影响, 这与 2.1 节结论相符. 本实验考察了纯腐殖酸体系在最优投加量 (混凝剂投加量 $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 浓度 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 不同 pH 条件下剩余 DOC 浓度以及余铝浓度, 实验结果见图 9.

不同 pH 值条件下余铝的实验结果表明, 在中

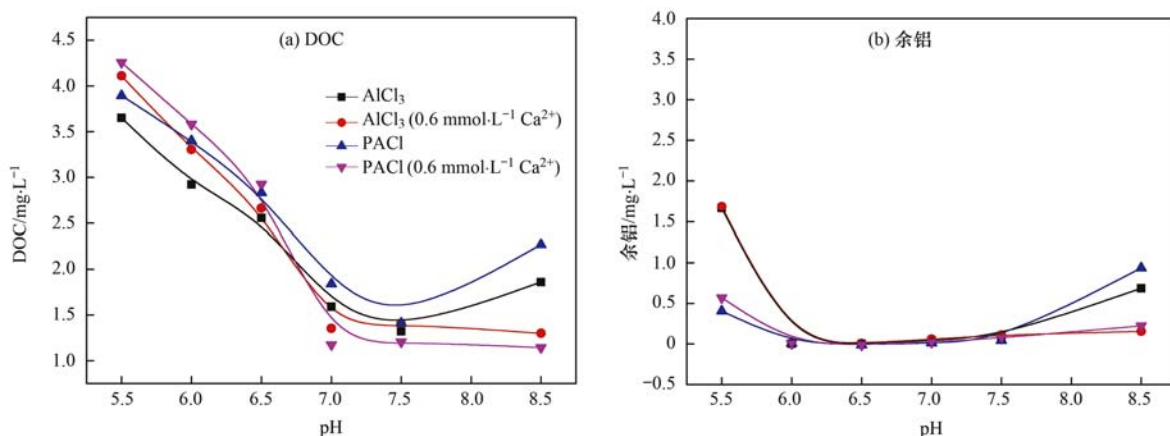


图9 纯腐殖酸体系中不同 pH 对混凝过程 DOC 和余铝的影响

Fig. 9 Effect of different pH values on the DOC and residual aluminum in the HA system

性条件下, 沉后水余铝浓度达到最低, 而在酸性或碱性条件下, 余铝浓度均明显上升, 分析原因在于 pH 值影响混凝剂中的 Al 形态, 从而造成酸性或碱性条件下余铝浓度升高. 在 pH = 8.5 时, Ca^{2+} 的存在有助于沉后水中余铝浓度的下降, 在 pH = 5.5 时, 由于 PACl 的 Al 形态稳定性, 其余铝浓度低于 AlCl_3 .

图 9(a) 实验结果表明: 弱碱条件下纯腐殖酸体系中两种改性混凝剂对于 DOC 的去除率比未改性混凝剂提高 10% ~ 20%. 余铝降低 0.7 ~ 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 随 pH 值减小, 钙离子作用减弱, 余铝以及 DOC 浓度提高. 分析原因: 一方面在酸性条件下, 大量氢离子抑制 $-\text{COOH}$ 发生水解, 腐殖酸分

子无法与 Al 系混凝剂形成 Al—HA 共聚体. 造成腐殖酸去除率低, 同时 DOC 以及余铝浓度出现上升趋势; 另一方面酸性条件下, 钙离子无法诱导腐殖酸中官能团形成钙离子架桥, 腐殖酸分子间相互聚集作用减弱. 体系中难以形成大聚集体, 水中腐殖酸分子无法沉淀. 同时, 当改变体系 pH 值时, PACl 做混凝剂 DOC 及余铝浓度变化相对较小, 这是由于 PACl 碱化度高使得 PACl 中的 Al 形态相对稳定^[14].

由于实际水体中有机物种类复杂, 本研究对混合有机体系采用最优投加量 (混凝剂投加量 0.12 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 浓度 0.6 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行混凝烧杯实验, 考察了有机物以及余铝指标, 结果见图 10.

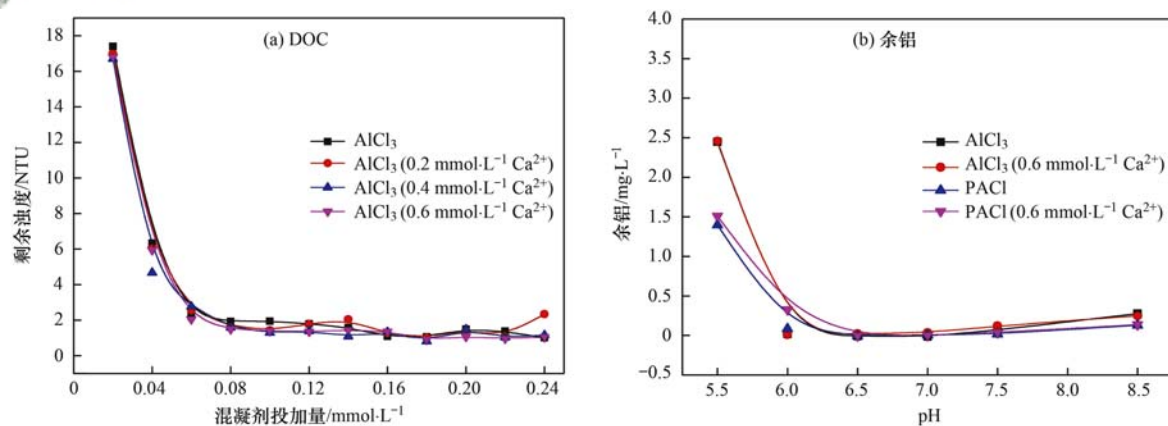


图10 腐殖酸蛋白质混合体系中不同 pH 对混凝过程 DOC 和余铝的影响

Fig. 10 Effect of different pH values on the DOC and residual aluminum in the HA and BSA systems

对比图 10(a) 与图 9(a) 实验结果: 碱性条件 (pH = 8.5) 下改性后混凝剂混合有机体系较纯腐殖酸 DOC 浓度降低 0.5 ~ 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、余铝降低 0.2 ~ 0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 分析原因在于蛋白质电负性较低, 混凝剂电中和作用更充分. 图 10(a) 中碱性条件下改性后混凝剂 DOC 降低 0.2 ~ 0.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是由于 Ca^{2+} 的存在使得腐殖酸与蛋白质的疏水作

用减弱, 进一步发生团聚. 随着 pH 降低 DOC 去除率降低, 分析原因在于酸性条件 (pH = 5.5) 下腐殖酸的水解作用受到影响, Ca^{2+} 与腐殖酸结合受到影响.

3 结论

(1) 混凝剂中钙离子在纯高岭土体系中对浊度

的去除无明显作用,但是能够有效控制出水余铝。低投加量下,对比未改性混凝剂余铝含量可降低 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)在纯 HA 体系中, $\text{pH} = 8$ 时,混凝剂中的钙离子可以有效提高有机物的去除效率,混凝剂投加量为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出水余铝浓度可降低 $0.7 \sim 0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DOC 浓度降低 $1.5 \sim 1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 AlCl_3 和 PACl 经过钙离子改性后,前者 DOC 浓度较改性后 PACl 降低 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3)在 HA 和 BSA 混合有机物体系中, $\text{pH} = 8$ 时,钙离子能够促进絮体形成,改性后混凝剂同等投加量($0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)下对比纯 HA 体系, DOC 浓度降低 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,絮体粒径明显变大。对比未改性混凝剂,改性后混凝剂有机物去除量在低投加量($0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)可提高 $0.7 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)混凝剂在 pH 为 8.5 时, Ca^{2+} 存在可促进混凝效果, DOC 降低 $0.2 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,余铝降低 $0.4 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。酸性条件下,钙离子对于混凝过程的影响减弱。

(5)混凝过程中,水体中的官能团的种类、数量对于有机物的去除有重要作用。钙离子能够与羧基、羟基等含氧官能团络合提高有机物去除效率。

参考文献:

[1] 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 等. 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2680-2684.
Zhou L L, Zhang Y J, Ye H X, *et al.* Comparison study of enhanced coagulation on humic acid and fulvic acid removal[J]. Environmental Science, 2012, **33**(8): 2680-2684.

[2] 张大为, 徐慧, 王希, 等. 藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3281-3289.
Zhang D W, Xu H, Wang X, *et al.* Effects of algal morphology and Al species distribution on the coagulation-ultrafiltration process[J]. Environmental Science, 2017, **38**(8): 3281-3289.

[3] 徐磊, 俞文正, 梁亮, 等. 天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4290-4294.
Xu L, Yu W Z, Liang L, *et al.* Effect of natural organic matter on coagulation efficiency and characterization of the flocs formed[J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4290-4294.

[4] 贺建栋, 刘鹏宇, 常青, 等. PAC 与 PDMDAAC 复合混凝剂去除高浊度水中有机氯[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(6): 1738-1745.
He J D, Liu P Y, Chang Q, *et al.* Efficiency of the PAC-PDMDAAC composite coagulant for eliminating the organochlorines in high-turbidity water[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(6): 1738-1745.

[5] Jiao R Y, Fabris R, Chow C W K, *et al.* Influence of coagulation mechanisms and floc formation on filterability[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **57**: 338-345.

[6] 骆丽宁, 王丽娟, 杨敏, 等. 胞外物质影响铁盐混凝除铜绿微囊藻的效能与机制[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 437-442.
Luo L N, Wang L J, Yang M, *et al.* Effect and mechanism of extracellular substances on removal of *Microcystis aeruginosa* by

ferric salt coagulation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 437-442.

[7] 杨博, 孙宾宾. 聚丙烯酰胺合成研究进展[J]. 当代化工, 2017, **46**(2): 286-288.
Yang B, Sun B B. Research progress in the synthesis of polyacrylamide[J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, **46**(2): 286-288.

[8] 李佼佼, 胡琼璨, 张伟锋, 等. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成及其絮凝性能研究[J]. 精细化工中间体, 2015, **45**(3): 70-72.
Li J J, Hu Q C, Zhang W F, *et al.* Synthesis and flocculation performance of polydimethyldiallylammonium chloride[J]. Fine Chemical Intermediates, 2015, **45**(3): 70-72.

[9] 赵园园, 张玥, 李素英, 等. 聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3870-3876.
Zhao Y Y, Zhang Y, Li S Y, *et al.* Effect of polysilicic acid on the deposition behavior of different aluminum species[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3870-3876.

[10] Zhang M, Xiao F, Xu X Z, *et al.* Novel ferromagnetic nanoparticle composited PACls and their coagulation characteristics[J]. Water Research, 2012, **46**(1): 127-135.

[11] 张承飞, 褚玉芬, 李顺武. 纳米复合絮凝剂用于低温低浊水的混凝研究[J]. 水资源与水工程学报, 2010, **21**(3): 70-72.
Zhang C F, Chu Y F, Li S W. Nano-composite flocculent for the coagulation of low temperature and low turbidity water[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2010, **21**(3): 70-72.

[12] 王国瑛. 聚丙烯酰胺凝胶低毒性替代材料研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.

[13] Hou J, Wang X X, Hayat T, *et al.* Ecotoxicological effects and mechanism of CuO nanoparticles to individual organisms[J]. Environmental Pollution, 2017, **221**: 209-217.

[14] Wang D S, Sun W, Xu Y, *et al.* Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, **243**(1-3): 1-10.

[15] Wei J C, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Comparison of coagulation behavior and floc structure characteristic of different polyferric-cationic polymer dual-coagulants in humic acid solution[J]. Water Research, 2009, **43**(3): 724-732.

[16] Jarvis P, Jefferson B, Parsons S A. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(7): 2307-2314.

[17] Konan K L, Peyratout C, Bonnet J P, *et al.* Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **307**(1): 101-108.

[18] 曾继军, 齐敦哲, 武仁超, 等. 高效聚合氯化铝应用条件与复合混凝剂的协同优化研究[J]. 供水技术, 2017, **11**(6): 5-10.

Zeng J J, Qi D Z, Wu R C, *et al.* Application of purified Al_{13} and the investigation of coagulation performances using composite coagulants[J]. Water Technology, 2017, **11**(6): 5-10.

[19] Wall N A, Choppin G R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations[J]. Applied Geochemistry, 2003, **18**(10): 1573-1582.

[20] 霍进彦, 赵鹏, 张宏伟, 等. 基于非对称场流分离技术的水环境腐殖酸聚集特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(8): 2899-2904.
Huo J Y, Zhao P, Zhang H W, *et al.* The study of aggregation

- properties of aqueous humic acid based on asymmetric flow field-flow fractionation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (8): 2899-2904.
- [21] Kazpard V, Lartiges B S, Frohot C, *et al.* Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a humic substance with Al_{13} polycations[J]. *Water Research*, 2006, **40**(10): 1965-1974.
- [22] 肖辉煌, 张盼月, 曾光明, 等. 多核聚合形态 Al_{30} 混凝控制水中腐殖酸与残留铝的研究[J]. *安全与环境学报*, 2007, **7** (4): 16-19.
- Xiao H H, Zhang P Y, Zeng G M, *et al.* Ways to control humic acid and residual aluminum in water by means of coagulation with polynuclear species Al_{30} [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, **7**(4): 16-19.
- [23] Wadhawan T, Simsek H, Kasi M, *et al.* Dissolved organic nitrogen and its biodegradable portion in a water treatment plant with ozone oxidation [J]. *Water Research*, 2014, **54**: 318-326.
- [24] Zhang P Y, Wu Z, Zhang G M, *et al.* Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC- Al_{30} on humic acid removal from water[J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, **63**(3): 642-647.
- [25] 闵凡飞, 赵晴, 李宏亮, 等. 煤泥水中高岭土颗粒表面荷电特性研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, **42**(2): 284-290.
- Min F F, Zhao Q, Li H L, *et al.* Study of electrokinetic properties of kaolinite in coal slime [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, **42**(2): 284-290.
- [26] Baker A. Fluorescence excitation? emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(5): 948-953.
- [27] 李艳. 土壤腐殖酸与酶蛋白相互作用的机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.

环境科学

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i>	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i>	(11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i>	(24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i>	(33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i>	(44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i>	(55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i>	(67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i>	(76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i>	(86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i>	(104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i>	(114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i>	(121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i>	(126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i>	(149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i>	(157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i>	(164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue	(192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i>	(200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i>	(211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i>	(219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i>	(228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan	(239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i>	(248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i>	(256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i>	(263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i>	(273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i>	(281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i>	(293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i>	(300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i>	(310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i>	(318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i>	(336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i>	(360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i>	(369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i>	(376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i>	(383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i>	(392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i>	(401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i>	(412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i>	(421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i>	(437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping	(445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong	(461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i>	(480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i>	(488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i>	(496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i>	(504)