

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体景观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138) 《环境科学》征稿简则 (1155) 信息 (824, 853, 883)	

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响

王文东^{1,2}, 张轲¹, 范庆海¹, 郑丹¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴 314006)

摘要: 为探明紫外辐射对腐殖酸溶液在后续混凝过程的促进原理, 系统考察了紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质的影响规律, 以及这些理化性质上的变化对腐殖酸混凝性能的影响。结果表明, 经紫外辐射处理后, 除 Zeta 电位外, 腐殖酸溶液的 pH、色度和黏度均呈现不同程度的下降趋势。进一步研究发现, 黏度对腐殖酸溶液的混凝效果影响相对较弱。酸性条件下, 腐殖酸溶液的混凝性能明显增加。Zeta 电位的增加使得胶体之间更易聚集沉淀。此外, 除了相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ 和小于 1×10^3 的腐殖酸所占比例增加外, 低分子量腐殖酸所占比重也无明显改变, 这可能是紫外辐射后腐殖酸溶液混凝性能不降反增的重要原因。

关键词: 紫外辐射; 腐殖酸; 混凝; 理化性; 溶液

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-0994-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.026

Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution

WANG Wen-dong^{1,2}, ZHANG Ke¹, FAN Qing-hai¹, ZHENG Dan¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China)

Abstract: To investigate the mechanism of UV light in promoting the removal of humic acid (HA) by coagulation, the variations of the physical and chemical properties of the HA solution before and after UV light radiation were investigated. The effects of the changes in water quality conditions on the removal performance of HA in coagulation were also observed. Experimental results showed that except zeta potential, pH, chromaticity and viscosity of the HA solution exhibited varying degrees of decline after UV radiation. Further study showed that the impact of changes in viscosity of the solution on humic acid coagulation performance was relatively small. Under acidic conditions, the coagulation performance of HA significantly increased. The increase of zeta potential led to easy gathering of colloidal particles and improved the coagulation performance. Furthermore, except for HA with relative molecular mass of between $(10-30) \times 10^3$ and less than 10^3 , there was little variation in the proportion of low molecular weight HA, which may be an important reason that the coagulation performance of the humic acid solution increased after UV radiation.

Key words: UV radiation; humic acid; coagulation; physicochemical properties; solution

腐殖酸广泛地存在于土壤和天然水体中^[1], 是动植物残骸在自然界经微生物和化学过程分解的最终产物, 天然水体中的腐殖酸约占水体总有机物的 50% ~ 90%, 是水体中分子量较大的复杂有机物的主要成分^[2,3], 也是地表水体中有机物的成色物质^[4,5]。过高含量的腐殖酸会导致水体变黑发臭, 影响人们的感官效果和居民的正常生活^[6,7]。水体中的腐殖酸不仅是氯消毒的副产物 THMs 的前驱体^[8~11], 它的存在还会干扰水处理过程中其它污染物的去除、促进管网系统的腐蚀及微生物的再生长。然而腐殖酸在传统的混凝、沉淀以及过滤等饮用水净化工艺中的去除效率较低^[12~14]。紫外辐射作为一种预处理手段^[15~20], 不但能使水体中的腐殖酸矿化, 还能在后续的混凝过程对腐殖酸脱稳沉淀起到很好的促进作用, 从而提高了腐殖酸的混凝效果^[21], 这可能与紫外线的强氧化性能有关^[22~28]。然而, 紫外辐

射对腐殖酸混凝体系存在怎样的影响, 目前仍鲜见报道。为此, 笔者考察了紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质的影响规律, 以及这些理化性质上的变化对腐殖酸混凝性能的影响, 以此探讨紫外辐射对腐殖酸类污染物在后续混凝过程的促进原理。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

上海巨枫腐殖酸(PHA)、相对分子质量主要分布在 30×10^3 以上; 聚合氯化铝; 氯铂酸钾和氯化钴; 美国 Thermo 310P-01 离子酸度计; 美国

收稿日期: 2015-09-10; 修订日期: 2015-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21007050); 教育部博士点基金项目(20106120120014); 陕西省自然科学基金项目(09JS029)

作者简介: 王文东(1980~), 男, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: wwd@xauat.edu.cn

BROOKFIELD DV-II + P 型旋转黏度计;上海摩速公司生产的 PES 材质超滤膜,孔径为 500、1 000、3 000、5 000、10 000、30 000、50 000、100 000 nm;陕西奥联紫外灯,输出功率为 20 W;日本岛津 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪;普析 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计;英国马尔文 Nano-ZS90 型 Zeta 电位分析仪;MY3000-6G 智能型混凝实验搅拌机;意大利 HANNA HI93703-11 型浊度仪。

1.2 实验方法

1.2.1 腐殖酸标准储备液的配置

在电子天平上称取 1.000 g 腐殖酸,溶于 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌 12 h. 而后用超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 定容至 1 000 mL. 避光环境下将定容后的原液放置 12 h,再用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜对腐殖酸原液抽滤. 抽滤结束后,滤液用棕色广口瓶进行保存,作储备液之用. 实验时,用纯水稀释储备液至要求的 TOC 浓度。

1.2.2 紫外辐射实验

实验用紫外线辐射系统为双层柱状不锈钢结构,内层为具有石英玻璃保护套管的紫外灯,输出功率为 20 W;外层为反应腔. 反应腔上、下两侧分别设有进水口和出水口. 实验时,把用腐殖酸标准储备液配制的一定浓度的腐殖酸溶液从进水口倒入紫外辐射装置的反应腔中,紫外辐射一定时间后,从出水口取样。

1.2.3 混凝实验

向混凝杯灌中加入 500 mL 一定浓度的腐殖酸溶液,经紫外辐射后投加混凝剂,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速搅拌 1 min, $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 15 min,静沉 30 min,于液面下 2 cm 处取样。

1.2.4 腐殖酸浓度及水质参数的测定

本实验的腐殖酸浓度用 TOC、 UV_{254} 表征. TOC:待测样品经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,用日本岛津 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪测定; UV_{254} :用紫外分光光度计在波长 254 nm 下测量样品的吸光度. pH 值:由美国 Thermo 310P-01 型酸度计测定,每次使用前用标准液校准. Zeta 电位及粒径:取 2 mL 待测样在英国 MALVERN Nano-Z 型 Zeta 电位分析仪上进行测定. 黏度:由美国 BROOKFIELD DV-II + P 型旋转黏度计测定. 色度:采用铂钴比色法进行测定,该测定方法的原理是用氯铂酸钾和氯化钴配制颜色标准溶液,随后将待测水样与颜色标准液进行比对测定. 相对分子质量:采用超滤膜法测定有机物的相对分子质量分布。

2 结果与讨论

2.1 紫外辐射对 HA 溶液物化性质的影响.

2.1.1 pH 值

从图 1 可以看出,碱性条件下,溶液的 pH 值随紫外照射时间的增加呈逐渐降低的趋势,初始 pH 值分别为 10、8 的腐殖酸溶液,经紫外辐射 4 h 后,最终都降低至 7 左右. 这表明经紫外照射后,腐殖酸的分子结构及性质可能发生了变化,溶液中产生了 H^+ ,从而导致溶液的 pH 降低. 本实验还研究了不同初始浓度的腐殖酸溶液经紫外照射后 pH 的变化,结果表明其差异不大。

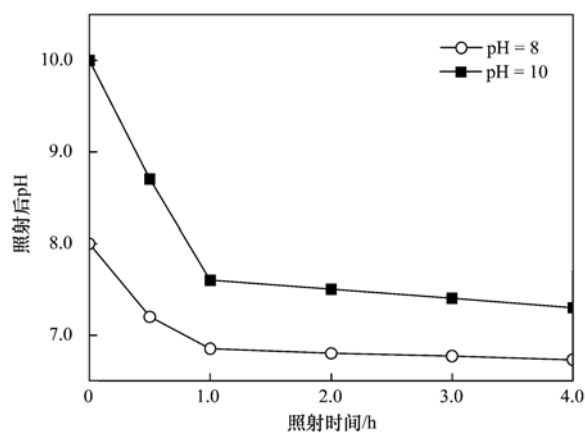


图 1 紫外辐射对腐殖酸 pH 的影响

Fig. 1 Effect of UV radiation on the pH of HA

UV_{254} 反映的是溶液中腐殖质类大分子有机物以及含 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物的量,从图 2 可以看出,随着紫外辐射时间的增加,腐殖酸溶液的 UV_{254} 呈逐渐降低趋势,紫外辐射 4 h 后,腐殖酸溶液的 UV_{254} 从 1.38 降至 0.94. 表明体系中芳香结构有机组分的含量不断降低. Kulovaara 等^[29]也进行了同样的研究,结果表明,经过两天的紫外照射,腐殖酸溶液产生了大量的小分子有机物,包括甲酸、乙酸和丙酸等,这些小分子有机酸导致腐殖酸溶液的 pH 值降低,与本实验的结果一致。

2.1.2 黏度与色度

从图 3 可以看出,随着紫外照射时间的增加,腐殖酸溶液的黏度呈逐渐降低的趋势,紫外照射 4 h 后,溶液的黏度从 $1.32 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 降至 $1.26 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,这可能与辐射过程中,腐殖酸结构破坏以及小分子有机物的形成有关. Wetzel 等^[30]采用 ^{13}C NMR 和热解气相色谱 (PGC) 分析发现,有机物的相对分子质量越小其黏度越低,大部分小分子有机酸的黏度比较小甚至接近水的黏度。

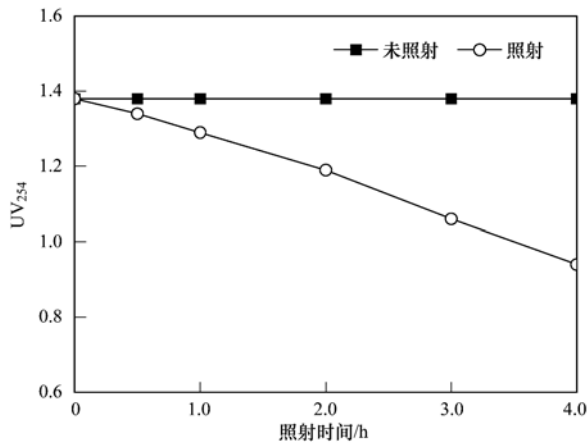
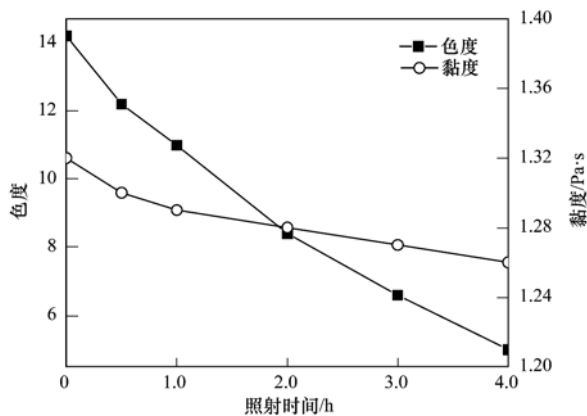
图2 紫外辐射对腐殖酸 UV₂₅₄ 的影响Fig. 2 Effect of UV radiation on the UV₂₅₄ of HA

图3 紫外辐射对腐殖酸溶液黏度和色度的影响

Fig. 3 Effect of UV radiation on the viscosity, chromaticity of HA

从图3还可以看出,随着紫外照射时间的增加,腐殖酸溶液的色度也呈逐渐降低的趋势,照射4 h后,溶液的色度从14.2降至5.0。分析认为腐殖酸分子中的生色团主要是其中的酚类结构,并得到了电子自旋共振技术(ESR)的验证,这些酚类结构的生色团受到紫外照射后,可能会发生光解反应,导致溶液的色度降低。

2.1.3 Zeta 电位和粒径

本实验的腐殖酸初始浓度为 $13.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、紫外光强为 $0.34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,笔者考察了紫外照射2h后,不同pH值条件下的腐殖酸胶粒的Zeta电位和粒径变化情况。本实验的pH值分别用稀HCl和稀NaOH溶液调节。

从图4不同pH值条件下,紫外辐射前后腐殖酸胶体Zeta电位的变化可以看出,当溶液 $\text{pH} < 6.0$ 时,紫外辐射后腐殖酸溶液的Zeta电位值比辐射前的Zeta电位值小,在 $\text{pH} = 5$ 时,腐殖酸胶体的Zeta电位从紫外辐射前的 -47 mV 降为紫外辐射后的

-55 mV 。当 $\text{pH} > 6.0$ 时,紫外辐射后腐殖酸溶液的Zeta电位则比处理之前的Zeta电位值大,在 $\text{pH} = 7$ 时,腐殖酸胶体的Zeta电位从紫外辐射前的 -63 mV 升至紫外辐射后的 -50 mV 。

与Zeta电位情况不同,当溶液 $\text{pH} < 5.5$ 时,紫外辐射后腐殖酸胶粒的平均粒径值比辐射前的平均粒径值大,在 $\text{pH} = 5$ 时,腐殖酸胶粒的平均粒径值从紫外辐射前的 180 nm 增至紫外辐射后的 192 nm 。当 $\text{pH} > 5.5$ 时,紫外辐射后腐殖酸胶粒的平均粒径值比辐射前的平均粒径值小,在 $\text{pH} = 7$ 时,腐殖酸胶粒的平均粒径值从紫外辐射前的 174 nm 降至紫外辐射后的 160 nm 。

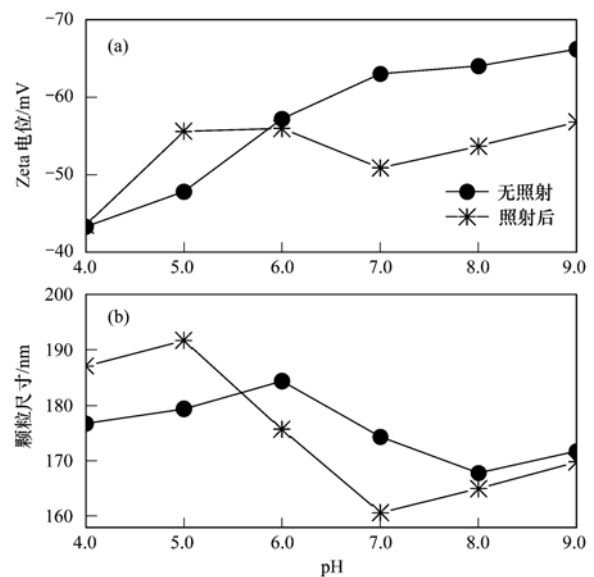


图4 紫外辐射对腐殖酸溶液 zeta 电位及粒径的影响

Fig. 4 Effect of UV radiation on the zeta potential and particle size of HA

2.2 溶液理化性质对 HA 溶液混凝性能的影响

2.2.1 pH

腐殖酸溶液的出水残余量随pH值的增加呈上升趋势(图5)。溶液pH值由6增至9的过程中,混凝出水中的TOC值从 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分析认为,溶液pH值越小或溶液呈弱酸性时,系统中存在较多的正电荷,这些正电荷对呈负电性的腐殖酸胶粒双电层具有一定的压缩作用,使得腐殖酸分子易于脱稳沉降,从而提高了其混凝去除率。结合2.1.1节中紫外辐射对腐殖酸溶液pH值的影响规律可知,紫外辐射后溶液pH值的下降是后续混凝过程中腐殖酸去除性能提升的重要原因。

2.2.2 黏度

控制 $\text{pH} = 7.0$,通过投加葡萄糖改变腐殖酸溶

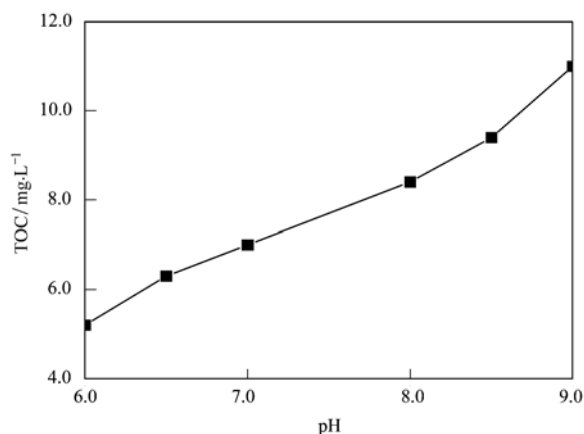


图5 腐殖酸出水残余量随 pH 变化规律

Fig. 5 Variation law of the HA residual in the treated water with pH

液的黏度。由于葡萄糖是非电解质,投加到溶液中不会发生电解,所以溶液的电导率、电位也不会改变。同时,葡萄糖在 254nm 附近无明显吸收,对腐殖酸的浓度测定无明显影响。从图 6 可以看出,腐殖酸溶液的出水 UV_{254} 值随溶液黏度的增加而增加,当溶液中葡萄糖浓度从 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 值从 0.994 上升到 1.034。分析认为,溶液黏度越大,絮凝阶段颗粒之间聚集的阻力就越大,颗粒碰撞粘附的几率就会减小,导致网捕卷扫作用降低,混凝效果变差。

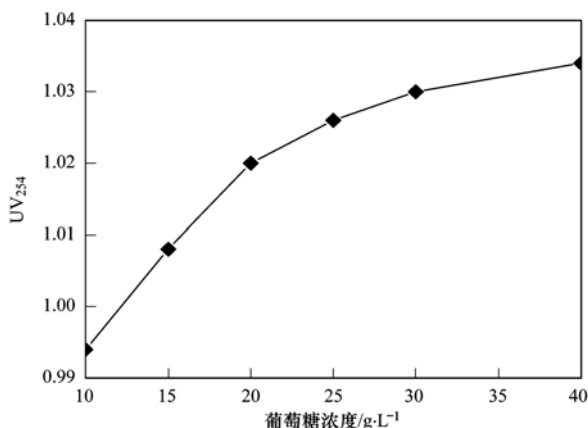


图6 腐殖酸出水残余量随黏度变化规律

Fig. 6 Variation law of HA residual with viscosity

从图 6 还可以看出, UV_{254} 值随黏度增加的幅度比较小,由 UV_{254} 和腐殖酸浓度的转换关系容易得出腐殖酸浓度变化幅度也比较小。这表明溶液的黏度对腐殖酸的混凝效果影响相对微弱。对比 2.1.2 节的数据可知,尽管紫外辐射会使腐殖酸溶液的黏度有所下降,但溶液黏度的变化对腐殖酸混凝过程的促进作用相对微弱。

2.2.3 相对分子质量分布

本实验所用的腐殖酸相对分子质量主要分布在 30×10^3 以上,且相对分子质量为 50×10^3 以上的腐殖酸所占的比例最大。从图 7 可以看出,随着相对分子质量的增加,紫外照射前后腐殖酸溶液的出水残余量从 $16\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右降至 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,表明随着相对分子质量的增加,紫外照射前后腐殖酸溶液的混凝性能均明显提高,但对于未经紫外照射的腐殖酸来讲,其在相对分子质量为 $30 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ 时的出水残余量为 $1.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而在相对分子质量为 $50 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 时的出水残余量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明并不是相对分子质量越大其混凝性能越好。

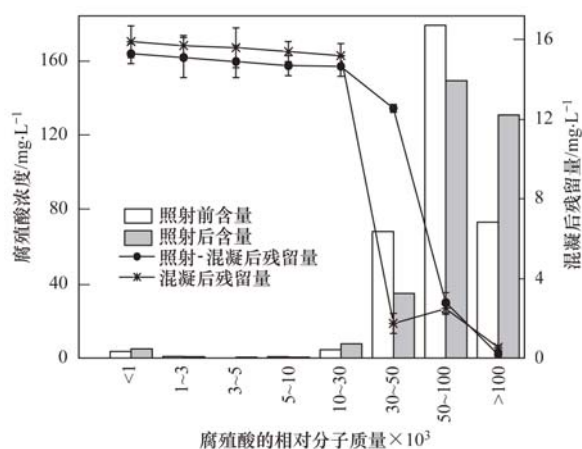


图7 紫外辐射后腐殖酸的相对分子质量分布规律

Fig. 7 Relative molecular mass distribution of HA after UV radiation

经紫外照射后,除了相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ 和小于 1×10^3 的腐殖酸所占比例增加外,低相对分子质量的腐殖酸所占比例基本没有变化。相对分子质量为 $30 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ 、 $50 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 的腐殖酸所占的比例有所降低,而相对分子质量为 100×10^3 以上的腐殖酸所占的比例有所升高,结合腐殖酸出水残余量随相对分子质量的变化可以看出,同一相对分子质量下的腐殖酸所占比例越大,腐殖酸溶液的后续混凝效果越好。

2.2.4 Zeta 电位

Zeta 电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标,Zeta 电位的大小与胶体颗粒的稳定性密切相关。本实验通过向溶液中投加 NaCl 改变溶液的 Zeta 电位,从而探讨 Zeta 电位对腐殖酸混凝性能的影响。从图 8 可以看出,随着腐殖酸溶液中 NaCl 的投加,混凝后腐殖酸溶液出水的 TOC 值开始减小,当溶液中 NaCl 的投加量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,腐殖酸溶液出水的 TOC 值从 $6.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $4.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明 Zeta 电位的增加提高了腐殖酸的混凝性能。

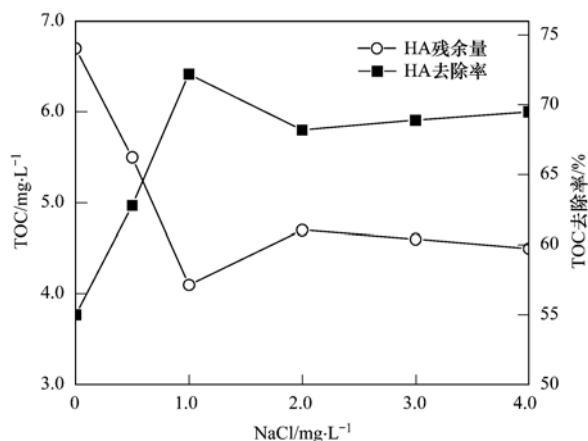


图8 腐殖酸出水残余量随电位变化规律

Fig. 8 Variation law of HA residual with electric potential

结合 2.1.3 节的实验结果可知,在 $\text{pH} > 6.0$ 的条件下,紫外辐射是通过提高体系的 Zeta 电位从而促进了腐殖酸溶液的混凝效果. 但混凝后溶液中腐殖酸的残余量并不是随 Zeta 电位的增加一直降低. 当 NaCl 浓度大于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,腐殖酸的残留量略有升高,最终稳定在 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.

3 结论

(1)经紫外辐射处理后,腐殖酸溶液的物理化学性质,包括溶液 pH 值、TOC 值、色度、黏度以及 Zeta 电位等均发生了不同程度的变化. 其中,溶液的 pH 、色度和黏度呈下降趋势,而溶液的 Zeta 电位在 $\text{pH} > 6.0$ 的条件下,比处理前明显增大.

(2) pH 对腐殖酸溶液的混凝效果有着重要的影响. 混凝后腐殖酸的残余量随 pH 的减小而降低; 与 pH 不同,溶液的黏度对紫外辐射后腐殖酸溶液的混凝效果影响相对微弱. 紫外辐射后溶液 Zeta 电位的升高使得胶体颗粒之间更容易聚集沉淀,从而提高了其混凝效果.

(3)随着相对分子质量的降低,腐殖酸溶液的混凝性能也明显下降. 经紫外照射后,除了相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ 和小于 1×10^3 的腐殖酸所占比例增加外,相对分子质量低的腐殖酸所占比例基本没有变化.

参考文献:

- [1] 于春艳, 赵慧敏, 陈硕, 等. 水体中腐殖酸与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合物对 2,4-D 光降解的作用[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 379-384.
- [2] 王春霞, 彭安. 不同来源腐殖酸的光解及过氧化氢对其影响[J]. 环境科学学报, 1996, **16**(3): 270-275.
- [3] Baker H, Khalili F. Analysis of the removal of lead (II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid; temperature and pH dependence[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **516**(1-2): 179-186.
- [4] Fan L H, Harris J L, Roddick F A, et al. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes[J]. Water Research, 2001, **35**(18): 4455-4463.
- [5] 李富果, 陆继来, 孙越, 等. 饮用水中有机物组成及控制技术[J]. 江苏环境科技, 2008, **21**(4): 64-67.
- [6] 周晓霞, 孙亚兵, 朱洪标, 等. 城市景观水体中腐殖酸的臭氧氧化去除[J]. 环境保护科学, 2010, **36**(5): 10-13.
- [7] 缪恒峰. 太湖富营养化水体中典型污染物的臭氧氧化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [8] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products[J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 25-30.
- [9] Wang W D, Li H, Ding Z Z, et al. Effects of humic acid on residual Al control in drinking water treatment plants with orthophosphate addition[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012, **6**(4): 470-476.
- [10] Choo K H, Kang S K. Removal of residual organic matter from secondary effluent by iron oxides adsorption[J]. Desalination, 2003, **154**(2): 139-146.
- [11] Ji Q H, Liu H J, Hu C Z, et al. Removal of disinfection by-products precursors by polyaluminum chloride coagulation coupled with chlorination[J]. Separation and Purification Technology, 2008, **62**(2): 464-469.
- [12] 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(3): 18-22.
- [13] Heijman S G J, van Paassen A M, van der Meer W G J, et al. Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment[J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 183-190.
- [14] 黄廷林, 熊向隰. 生物流化床去除水中腐殖酸的动力学模式[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(6): 531-534.
- [15] 阎宁, 夏四清, 朱骏, 等. 紫外辐射下的生物降解及微生物群落的变化[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 3059-3066.
- [16] 王文东, 王亚博, 范庆海, 等. 紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3789-3793.
- [17] 徐冰冰, 陈忠林, 齐飞, 等. 紫外光降解水中痕量 NDMA 的效能研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1908-1913.
- [18] 郑有飞, 张金恩, 吴荣军, 等. UV-B 辐射增强与 O_3 胁迫对冬小麦光合特征的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 3023-3032.
- [19] 刘翠英, 樊建凌, 徐向华. UV-B 辐射增强与 1,2,4-三氯苯污染复合胁迫对青菜生长的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1164-1168.
- [20] 李梦凯, 强志民, 史彦伟, 等. 紫外消毒系统有效辐射剂量测试方法研究进展[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(3): 513-520.
- [21] 李华, 王文东, 王晓昌, 等. 臭氧-紫外预处理对高有机物原水混凝效果的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(8): 1807-

- 1812.
- [22] 王文东,周礼川,丁真真,等. 紫外辐射对腐殖酸化学稳定性影响机制研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3921-3926.
- [23] Wang W D, Li H, Wang X C, *et al.* Effects of advanced oxidation pretreatment on residual aluminum control in high humic acid water purification [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(7): 1079-1085.
- [24] 管自生,姚建年,马颖,等. 紫外光辐射对 TiO₂ 溶胶的影响研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(10): 1956-1959.
- [25] 王欣泽,王宝贞,王琳. 臭氧-紫外线深度氧化去除水中有机污染物的研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, **34**(2): 70-73.
- [26] 傅轶. 紫外线/臭氧辐照氧化高密度聚乙烯填充体系的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [27] 张一清,周玲玲,张永吉. UV 和 H₂O₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2205-2209.
- [28] 肖立光. 臭氧联合高级氧化方法处理有机废水的技术进展 [J]. 广东化工, 2014, **41**(14): 117-118.
- [29] Kulovaara M, Corin N, Backlund P, *et al.* Impact of UV₂₅₄-radiation on aquatic humic substances[J]. Chemosphere, 1996, **33**(5): 783-790.
- [30] Wetzel R G, Hatcher P G, Bianchi T S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism[J]. Limnology and Oceanography, 1995, **40**(8): 1369-1380.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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 Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊