

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨

王文东^{1,2}, 王亚博¹, 范庆海¹, 丁真真³, 王文¹, 宋珊¹, 张银婷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; 3. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064)

摘要: 通过烧杯实验系统考察了紫外辐射对脂肪羧酸类和酚酸类小分子有机酸的化学凝聚性的作用途径。结果表明, 溶液 pH 对柠檬酸、草酸、酒石酸和丁二酸等脂肪羧酸类有机物的混凝性能影响较小。紫外辐射处理后, 脂肪羧酸类小分子有机物的混凝去除率均高于未经紫外辐射处理的水样。进一步研究表明, 紫外辐射过程中发生了光化学反应, 使得脂肪羧酸的表面负电性降低, 进而提高了其化学凝聚性。与脂肪类小分子有机酸不同, 苯酚、水杨酸和苯甲酸的化学凝聚性较差, 且受紫外辐射过程的影响小。单宁酸的混凝性能较好, pH=6 时的去除率最高可达 90% 以上, 这可能与分子中脂肪碳链结构的存在以及单宁酸分子较大, 易与 PACl 的水解产物发生吸附电中和反应有关。

关键词: 紫外辐射; 脂肪羧酸; 酚酸; 化学凝聚性; 混凝

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3789-05 DOI: 10.13227/j.hjkk.2014.10.021

Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids

WANG Wen-dong^{1,2}, WANG Ya-bo¹, FAN Qing-hai¹, DING Zhen-zhen³, WANG Wen¹, SONG Shan¹, ZHANG Yin-ting¹

(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; 3. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: This study systematically investigated the effects of UV radiation on the aggregation of small molecular aliphatic carboxylic acids and phenolic acids by jar test. Experimental results show that solution pH has little effect on the coagulation of small molecular aliphatic carboxylic acids including citric acid, oxalic acid, tartaric acid, and succinic acid. For the solutions pretreated with UV light, the removal rates of the selected aliphatic carboxylic acids in coagulation are higher than that without UV radiation. Further study shows that photochemical reactions occur during UV radiation which decreases the negative charge in aliphatic carboxylic acids, and thereby increases their aggregation properties. Different from aliphatic carboxylic acids, phenol, salicylic acid, and benzoic acid have poor coagulation properties, and UV radiation does not have notable effects on their aggregation in the coagulation process. The coagulation performance of tannic acid is better than the other phenolic acids. At pH=6, its removal rate is above 90%, which may be contributed to the aliphatic carboxylic acid structure in its molecular. Meanwhile, the large molecular of tannic acid is also easier to be adsorbed by the hydrolysis products of PACl.

Key words: ultraviolet radiation; aliphatic carboxylic acid; phenolic acid; chemical aggregation; coagulation

腐殖质是天然水体中有机物的主要成分之一, 广泛存在于土壤、天然水体及底泥中, 构成了全球碳循环过程必不可少的部分, 几乎参与了所有的环境反应^[1~3]。腐殖质的类型不同, 其在自然界的迁移转化途径也存在较大差异, 而这种差异主要体现在水体中溶解性和生物降解性上^[4~6]。大量研究表明^[7~9], 腐殖酸类污染物在中性和酸性环境下难溶于水, 随着腐殖质分子量的降低, 其溶解性也呈明显的上升趋势。这些小分子组分, 如有机脂肪羧酸和酚酸的化学凝聚性较差, 难以在适宜的条件下从水相脱稳进而转入底泥等固相中。李君文等^[10]发现紫外辐射可显著提高腐殖酸的可生物降解性, 同时对其氯化消毒副产物的类型存在一定的影响; 李华

等^[11]的研究表明, 紫外辐射对腐殖酸等大分子有机物的混凝去除效果具有明显的促进作用, 但对紫外辐射后小分子有机酸化学凝聚性的变化目前还没有报道。小分子有机酸是腐殖酸类污染物中处理最困难的形态, 也是饮用水混凝过程中影响去除效果的关键部分。本研究通过烧杯实验, 对比分析了脂肪羧酸和酚酸两类小分子有机酸在紫外辐射前后其化学凝聚性的变化情况, 以期对小分子有机酸的强化

收稿日期: 2014-03-04; 修订日期: 2014-04-24

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, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: wwd@xauat.edu.cn

去除提供借鉴.

1 材料与方法

选择柠檬酸、草酸、酒石酸、丁二酸、单宁酸、水杨酸、苯甲酸和苯酚作为小分子有机酸代表物. 通过向自来水中投加适量的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和有机酸储备液调节混凝实验原水的 pH 和有机物的质量浓度. 自来水的水温和浊度分别为 15°C 和 0.5 NTU , 碱度、硬度和氟离子的质量浓度分别为 86.8 、 46.2 和 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 配水中有机物的质量浓度 (以 TOC 计) 依据物质类型不同控制在 $7.5 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 除聚合氯化铝 (PACl, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30\%$) 外, 本研究所用药剂均为分析纯.

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. 实验过程中, 系统按序批式运行. 原水从进水口加入反应腔, 辐射处理后打开出水口取样. 由于紫外辐射预处理过程对小分子有机酸具有一定的矿化作用^[12,13], 进行混凝实验前需对紫外辐射预处理后的溶液 TOC 和 pH 进行调节, 使其与未进行光照的溶液保持一致.

小分子有机酸溶液的化学凝聚性通过混凝实验表征, 利用六联智能搅拌机 (MY3000-6, 武汉梅宇, 中国) 控制颗粒碰撞频率及接触时间. 具体操作过程为, 向溶液中投加 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PACl 混凝剂后, 在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌强度下反应 1 min , 使其在短时间内混合均匀; 而后在 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌强度下反应 15 min , 促进脱稳胶粒的聚集沉淀; 待体系静沉 30 min 后取 3 组平行样并观测其 TOC、浊度和 Zeta 电位等指标.

混凝沉淀后上清液中的总有机炭 (TOC) 和浊度分别采用总有机碳分析仪 (TOC-5000A, 岛津, 日本) 和浊度计 (HI93703-11, HANNA, 意大利) 进行测定. 溶液 pH 值采用玻璃电极法测定, 所用仪器为美国热电公司的 Thermo 310P-01 型 pH 计. 为评价紫外光照射前后有机物荷电性质的变化规律, 采用 Zeta 电位分析仪 (ZC-2000 ζ , Macrotech Nichion, 日本) 测定溶液的 Zeta 电位值.

2 结果与讨论

2.1 紫外辐射对脂肪酸类有机酸化学凝聚性的影响

脂肪酸由碳氢组成的烃类基团连结羧基所构

成, 是饮用水处理过程中小分子腐殖酸重要的模型物. 由图 1(a) 可知, 随着溶液 pH 的增加, 混凝后脂肪羧酸类有机物的残留量略有上升. 这可能与弱酸或中性条件下, 铝盐水解产物主要是低聚合度、高电荷的物种, 有利于吸附电中和与共聚络合反应的进行有关^[14,15]; 而在碱性条件下, PACl 的水解作用增强, 带正电荷的铝盐水解产物含量减少^[16,17], 对溶解性小分子脂肪酸的混凝效果也相对较差^[18]. 然而, 经紫外辐射预处理后其化学凝聚性则明显提升, 混凝过程中 TOC 的去除率在不同 pH 条件下均存在一定程度的增加 [图 1(b)]. 这可能是由于紫外辐射使脂肪酸发生了光化学反应^[19], 促进了其聚集沉淀.

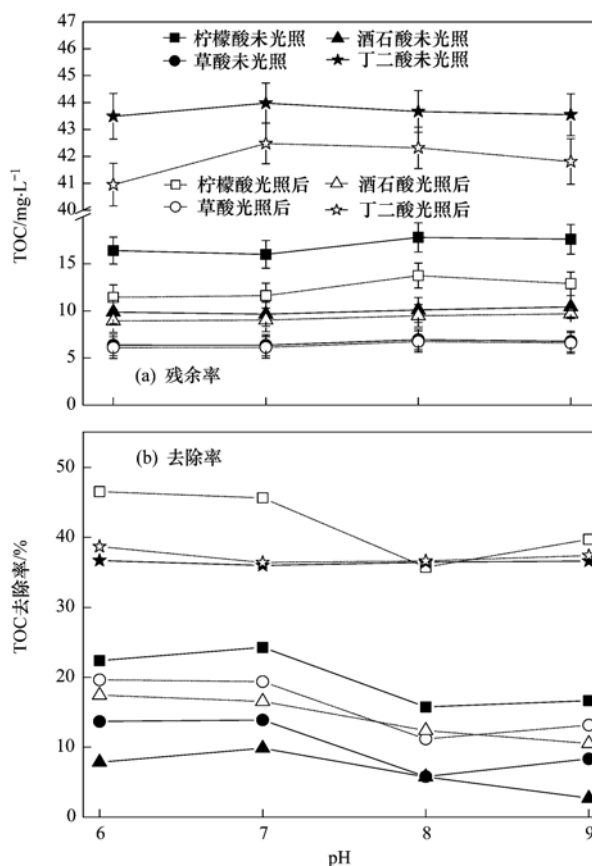


图 1 pH 对脂肪酸类有机物混凝后残余量及去除率的影响

Fig. 1 Effects of pH on the residual contents and removal rates of aliphatic carboxylic acids in coagulation

由图 1(b) 可知, pH = 6 时, 未经紫外辐射的柠檬酸溶液混凝后的 TOC 去除率为 22.4% ; 经紫外辐射后, 其混凝去除量为 $9.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 去除率可达 46.5% . 未经紫外辐射时, 酒石酸的最佳去除率约为 9.9% , 而经紫外辐射后的最佳去除率可提升至 17.4% ; 同时, 达到最佳混凝效果的溶液 pH 值也由 7.0 下降至 6.0 . 与柠檬酸和酒石酸相比, 紫

外辐射对草酸和丁二酸化学凝聚性的影响相对较小。总的来看,紫外辐射对小分子脂肪羧酸的化学凝聚性均具有不同程度的促进作用,并无不利影响。

与 TOC 的变化规律不同,各脂肪羧酸溶液经混凝沉淀后,上清液的浊度随着溶液 pH 的增加均呈逐渐下降趋势(图 2)。考虑到碱性条件下,有机酸的混凝效果及 TOC 的去除率低于中性和弱酸性环境,这些残留在上清液中的悬浮颗粒可能主要为混凝过程中产生的微小絮体,在有限的时间内未能及时沉淀出来。同时,经紫外辐射的有机酸溶液混凝后的残余浊度也均比未经紫外处理的高,间接证实了紫外辐射对小分子脂肪羧酸的脱稳过程具有促进作用,但对絮体的聚集长大速率的改善并不明显。

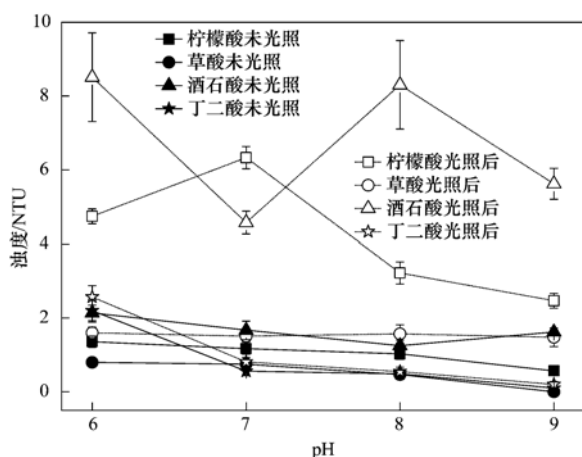


图 2 不同 pH 条件下紫外辐射对脂肪羧酸类有机物混凝出水中残余浊度的影响

Fig. 2 Effects of UV radiation on the turbidity residue of aliphatic carboxylic acid solutions coagulated under different pH conditions

小分子脂肪羧酸在水相中常以带负电微粒存在,不易聚集。混凝过程中由于高价聚合铝盐的加入使得微粒扩散层厚度减小,进而促进了有机物的脱稳沉淀。然而,除柠檬酸外,混凝后各小分子脂肪羧酸溶液上清液的 Zeta 电位均呈现正电性,且受溶液初始 pH 变化的影响较小,这主要与强化混凝过程中 PACl 的投加量较大有关,使有机物的荷电性质发生了转变。与未进行紫外辐射预处理的溶液相比,紫外辐射后的小分子脂肪羧酸混凝后溶液的 Zeta 电位均存在一定程度的增加,证实了紫外辐射有助于降低小分子脂肪羧酸表面的负电荷数量,进而促进其在混凝过程中的脱稳去除性能(图 3)。

2.2 紫外辐射对酚酸类有机酸化学凝聚性的影响

与脂肪羧酸类似,酚酸在混凝后的残留量随 pH 的增加也呈不同程度的上升趋势[图 4(a)]。水杨

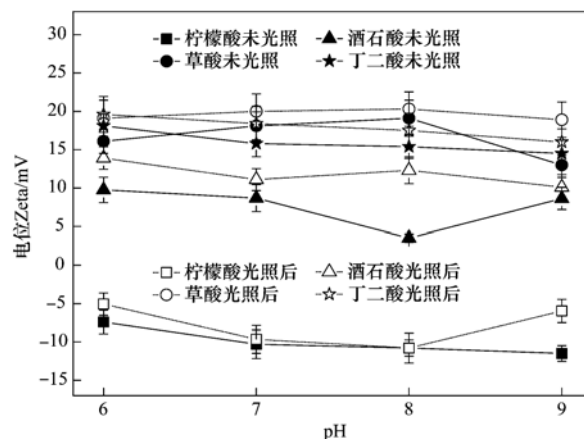


图 3 不同 pH 条件下紫外辐射对脂肪羧酸类有机物混凝出水中 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effects of UV light radiation on the zeta potential of aliphatic carboxylic acid solutions coagulated under different pH conditions

酸、苯甲酸和苯酚的混凝性能均较差,且经紫外辐射后其化学凝聚性并无明显改善,混凝后有机物的去除率也比较低,仅在 5% 以内。单宁酸在酚酸中混凝性能相对较好,紫外辐射对其混凝性能也有一定程度的促进作用。pH = 6 时,单宁酸溶液经混凝处

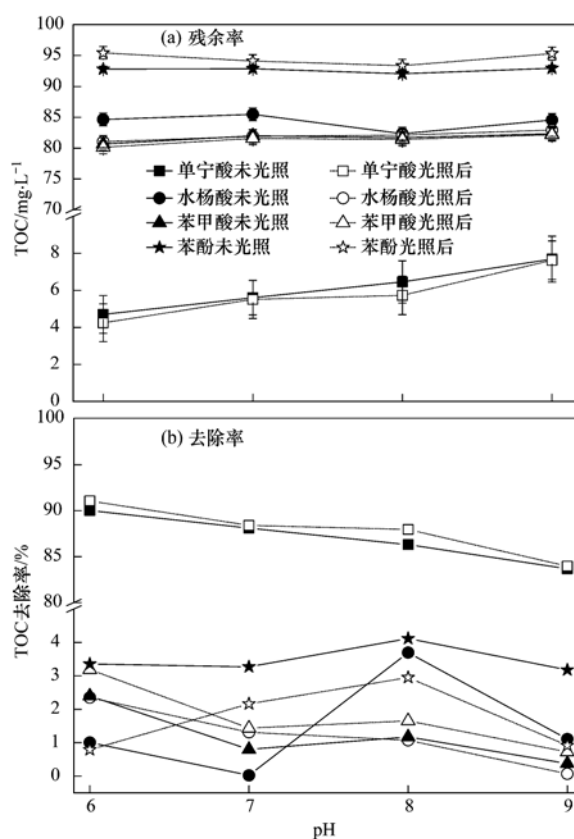


图 4 pH 对酚酸类有机物混凝后残余量及去除率的影响

Fig. 4 Effects of pH on the residual contents and removal rates of phenolic acids in coagulation

理后的去除率可达 91.1% [图 4(b)]. 这可能与其分子较大, 易与 PACl 发生吸附电中和作用有关.

酚酸溶液经紫外辐射预处理后, 其混凝沉淀处理出水中的浊度和脂肪羧酸的变化规律基本一致. 由图 5 可知, 随着 pH 值的增加浊度逐渐降低, 且酚酸的类型不同, 混凝沉淀后残留的浊度也存在一定的差异. 水杨酸、苯甲酸和苯酚的混凝效果较差, 混凝过程中无大尺寸絮体出现, 使其浊度集中在 20~30 NTU 之间. 这些残留在上清液中的悬浮颗粒主要为混凝过程中产生的微小絮体. 与其它小分子酚酸相比, 单宁酸尤其是经过紫外辐射预处理的单宁酸溶液的残留浊度较低, 这可能与其良好的混凝性能有关, 也间接证实了经紫外辐射处理后的单宁酸溶液在混凝过程中更易聚集长大.

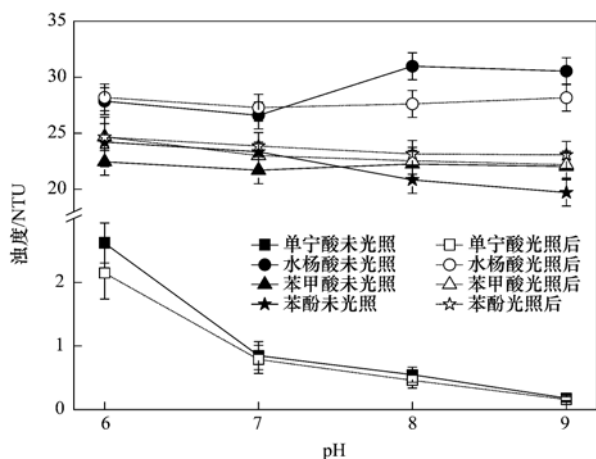


图 5 不同 pH 条件下紫外辐射对酚酸类有机物混凝出水中残余浊度的影响

Fig. 5 Effects of UV light radiation on the turbidity residue of phenolic acid solutions coagulated under different pH conditions

由图 6 可知, 除单宁酸外, pH 对混凝后酚酸溶液的 Zeta 电位的影响并不显著, 且均呈现正电性, 这主要与强化混凝过程中 PACl 的投加量较大有关. pH=6 时, 单宁酸溶液在混凝后的 Zeta 电位为 -2.55 mV, 有利于污染物的脱稳沉淀; 而其他类酚酸的 Zeta 电位则均在 45 mV 以上, 其在混凝过程中的去除率也明显偏低. 与小分子脂肪酸类似, 经紫外辐射处理后的酚酸尤其是单宁酸溶液, 其混凝后的 Zeta 电位均存在不同程度的增加 (趋近于电中性), 进而提升了其在混凝过程中的脱稳性能.

2.3 机制分析

与腐殖酸等大分子有机物不同, 溶液 pH 对小分子有机酸混凝过程的影响并不显著, 且去除率也均较低. 这主要与小分子有机酸的分子量较小, 亲水性较强有关, 难以与 PACl 的水解物种结合并脱

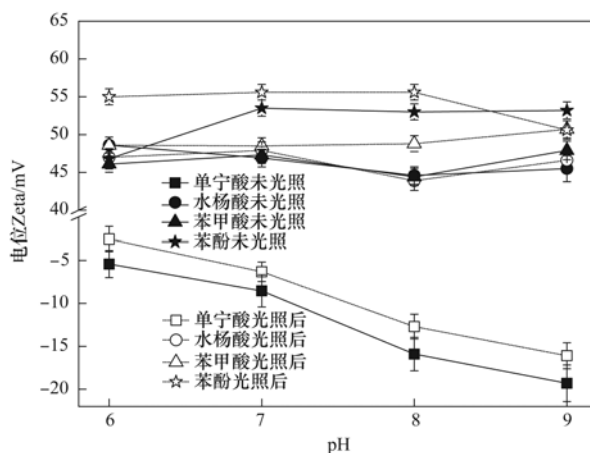
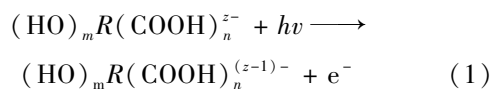


图 6 不同 pH 条件下紫外辐射对酚酸类有机物混凝出水中 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effects of UV light radiation on the Zeta potential of phenolic acid solutions coagulated under different pH conditions

稳沉淀. 同时, 随着溶液 pH 的增加, 混凝后脂肪酸类和酚酸类小分子有机物的残留量略有上升. 这可能与碱性条件下 PACl 的水解作用增强有关, 使得带正电荷的铝盐水解产物含量减少, 不利于其发挥吸附架桥以及电性中和作用, 进而抑制了混凝过程的进行^[16]. 然而, 经过紫外辐射预处理后, 大部分小分子有机酸尤其是脂肪酸的混凝去除性能在不同的 pH 条件下均得到了一定程度的提升, 混凝过程中产生的絮体数量也明显增加. 考虑到经紫外辐射处理后的有机酸混凝出水的 Zeta 电位普遍高于未经紫外辐射处理的系统, 表明紫外辐射过程中可能发生了光化学反应, 使得小分子有机酸表面的负电性降低, 进而提升了其化学凝聚性. 具体的反应过程如式(1)所示:



式中, m 和 n 分别代表小分子有机酸中羟基和羧基的数目, z 电荷数, R 代表小分子有机酸的骨架结构. 值得注意的是, 反应过程中除了使有机酸的表面电位上升外, 还将产生水合电子以及羟基自由基等活性基团^[20,21]. 这些活性物质的存在将破坏有机酸的结构, 甚至发生矿化反应, 抑制其在后续混凝过程中的去除性能^[22~24]. 但紫外辐射前后溶液 TOC 的变化并不显著, 这可能与本研究所采用的紫外灯辐射能量较低, 反应过程中产生的活性物质的浓度较少有关. 此外, 实验配水中碱度物质的存在也对羟基自由基具有一定的淬灭作用^[25]. 与脂肪酸相比, 紫外辐射对苯酚、苯甲酸和水杨酸化学凝聚性的提升

均不明显,这可能与其独特的芳香性结构有关,但具体的作用原理还有待进一步的研究. 与小分子酚酸不同,紫外辐射对单宁酸的混凝性具有促进作用,这可能与其分子中脂肪酸碳链结构的存在有关;同时,单宁酸分子相对较大,容易与 PACl 的水解产物发生吸附电中和反应.

3 结论

(1) 紫外辐射后,柠檬酸、草酸、酒石酸和丁二酸等脂肪酸类小分子有机物的混凝去除性能均得到不同程度的提升,且在弱酸和中性的条件下混凝效果更为显著. 进一步研究表明,紫外辐射可使脂肪酸表面的负电性降低,进而提高了其化学凝聚性.

(2) 苯酚、水杨酸和苯甲酸的混凝性能差且受紫外辐射过程的影响较小;而单宁酸的混凝性能在酚酸中相对较好,pH = 6 时的去除率可达 91.1%,这可能与其分子中脂肪酸结构的存在以及单宁酸分子较大,易与 PACl 发生吸附电中和反应有关.

(3) 与腐殖酸等大分子有机物不同,pH 对脂肪酸和酚酸等小分子有机酸的化学凝聚性的影响较小. 紫外辐射处理后有助于提升小分子酸的化学凝聚性,但对絮体的聚集长大速率的改善并不明显,使得更多的絮体残留在液相中.

参考文献:

- [1] Corin N, Backlund P, Wiklund T. Bacterial growth in humic waters exposed to UV-radiation and simulated sunlight [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(9): 1947-1958.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Nie Y, Hu C, Zhou L, *et al.* Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe⁰ core-shell nanoparticles with UVA/H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 474-479.
- [5] Jacangelo J G, Demarco J, Owen D M, *et al.* Selected processes for removing NOM: an overview [J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1995, **87**(1): 64-77.
- [6] Pefferkorn E. Structure and stability of natural organic matter/soil complexes and related synthetic and mixed analogues [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, **73**: 127-200.
- [7] Li J W, Yu Z B, Gao M, *et al.* Effect of ultraviolet irradiation on the characteristics and trihalomethanes formation potential of humic acids [J]. *Water Resource*, 1996, **30**(2): 347-350.
- [8] Schniter M, Khan S U. Humic Substance in the Environment [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1972.
- [9] Tarr M A, Wang W, Bianchi T S, *et al.* Mechanisms of ammonia and amino acid photoproduction from aquatic humic and colloidal matter [J]. *Water Resource*, 2001, **35**(15): 3688-3696.
- [10] 李君文, 子祚斌, 高明, 等. 紫外线分解腐植酸的研究 [J]. *环境保护*, 1995, (4): 45-47.
- [11] 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.
- [12] Zepp R G, Baughman G L, Schlotzhauer P F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: II. Photosensitized oxygenations [J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, **10**(1): 119-126.
- [13] Glaze W H. Drinking-water treatment with ozone [J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, **21**(3): 224-230.
- [14] 严熙世, 范瑾初. 给水工程 [M]. (第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [15] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced versus optimized multiple objective coagulation [A]. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment* [M]. New York: Springer, 1998. 113-124.
- [16] 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 and Engineering*, 2012, **6**(4): 470-476.
- [17] Yu J, Sun D D, Tay J H. Characteristics of coagulation-flocculation of humic acid with effective performance of polymeric flocculant and inorganic coagulant [J]. *Water Science and Technology*, 2003, **47**(1): 86-95.
- [18] 金鹏康, 王晓昌. 天然有机物的混凝特性研究 [J]. *西安建筑科技大学学报*, 2000, **32**(2): 155-159.
- [19] Fukushima M, Tatsumi K. Degradation characteristics of humic acid during photo-fenton processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(18): 3683-3690.
- [20] Haag W R, Hoigne J. Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, **20**(4): 341-348.
- [21] Aguer J P, Richard C, Andreux F. Effect of light on humic substances: Production of reactive species [J]. *Analysis*, 1999, **27**(5): 387-390.
- [22] Bose P, Reckhow D A. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation [J]. *Water Research*, 2007, **41**(7): 1516-1524.
- [23] 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.
- [24] Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids [J]. *Water Research*, 1988, **22**(1): 123-126.
- [25] Beltrán F J, González M, Rivas F J, *et al.* Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: Deethylatrazine and deisopropylatrazine [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(6): 868-872.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行