



# 水体颗粒物 和难降解有机物的 特性与控制技术原理

上卷 水体颗粒物

汤鸿霄 钱 易 文湘华 等著

中国环境科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 水体颗粒物和难降解有机物的 特性与控制技术原理

上卷 水体颗粒物

汤鸿霄 钱 易 文湘华 等著

中国环境科学出版社

·北 京·

## 图书在版编目(CIP)数据

水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理.  
上卷, 水体颗粒物/汤鸿霄, 钱易, 文湘华等著. - 北京:  
中国环境科学出版社, 2000. 6  
ISBN 7-80135-065-0

I. 水… II. ①汤…②钱…③文… III. ①水体  
颗粒物-污染防治 ②有机污染物, 难降解-污染防治  
IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 22934 号

中国环境科学出版社出版发行  
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)  
北京联华印刷厂印刷  
各地新华书店经售

\*

2000 年 12 月第 一 版 开本 787×1092 1/16  
2000 年 12 月第一次印刷 印张 18 ¼  
印数 1-1500 字数 430 千字

定价: 60.00 元

# 前 言

在环境水质学范畴内,水体颗粒物的现代广义范围可扩展至粒度大于 1 nm 的所有微粒,亦即包括胶体、高分子物质和细菌、藻类等生命的物质在内。这主要是发现在此粒度范围内的物质对水质产生环境生态效应有着共同的特征和综合的影响。颗粒物本身对水质恶化有显著作用,但更为重要的是众多痕量微量有毒污染物结合在颗粒物上,形成聚集体,成为环境污染和水质控制技术中最被关注的对象。环境质量标准对颗粒物的限定日趋严格,甚至认为只有颗粒物的深度去除才意味着有机有毒物的彻底净化。水体颗粒物的检测技术、界面反应、水质转化功能、水处理工艺中去除和利用颗粒物的高新技术,都成为现代环境科学与工程的研究与发展热点和前沿,也是本卷的主要内容。

颗粒物群体的微界面是它们在环境中发挥作用的关键特征。天然水体中的诸多过程和水处理工艺中的各种单元操作无不涉及微界面作用机理和模式。本书中作了一定研究和阐述。对环境水质学中这一最前沿的领域,尚待更深入全面地探索。

本卷第一章是总论,概括介绍水体颗粒物和微界面水质过程的基本理论和发展动向,反映该领域的新观点和新趋势。第二章是我国主要河流水体悬浮沉积物的物理化学、地球化学特征的勘查、分布规律性研究及创建数据库。这项研究的成果填补了我国有关资料的空白,修正了世界平均值。第三章是天然水体悬浮沉积物表面吸附络合模式的理论、方法与应用,对天然颗粒物以三种不同模式进行计算比较是国际上第一篇论文。第四章是絮凝原理与絮凝剂研究,以无机高分子絮凝剂聚合氯化铝为代表,探讨了颗粒物之间相互作用和絮凝剂的形态结构和稳定性规律。第五章阐述水处理过滤理论及物理与化学综合作用机理和模式,研究了颗粒物在固定床孔隙界面的微观行为特征,提出若干新观点。第六章是超滤膜分离时的膜污染及控制方法研究,探讨了高分子膜微孔与颗粒物相互作用的机理与膜污染防治技术。第七章是水处理气浮原理及技术的国内外发展综述,讨论颗粒物与气泡的相互作用机理,并结合介绍了科技攻关项目的部分研究成果。第八章是天然水体中颗粒物与痕量有机有毒物相互作用的迁移动态模式研究,模式综合了颗粒物在水动力条件下的吸附行为和计算方法,并作了实例研究。如上所述,全书涵盖了水体颗粒物与不同边界物质的相互作用机理、行为规律和控制技术原理,各章相互组合,集成为有层次的系统整体。

当然,本书只反映一段时期的研究成果,虽然各章加入了综述和论述内容,但远不能充分包容水体颗粒物的方方面面。另外,各章由不同作者撰写,在体例和阐述方法上各有千秋,在编辑时虽尽量加以调整,终难免不尽一致,不过各章均有特色,也无伤全书总体。

水体颗粒物与微界面体系水质过程的研究在我国尚无专书论述,本书作为一个开端,但愿能够起到抛砖引玉的作用。

汤鸿霄

1999年10月

# 第一章 水体颗粒物总论

## 1.1 颗粒物的分类和特征

### 1.1.1 颗粒物的范畴

在自然界的天然水体和水处理流程中的工艺水体内,都含有形形色色的颗粒物。一般说来,它是指比溶解的低分子更大的各种高分子或多分子的实体。在环境科学中,颗粒物并无明确的严格定义,不同学科根据其研究对象赋予不同的含义内容。化学家常指非生命的实体,物理化学家甚至指小于原子的粒子,生物学家则指有生命的细菌和浮游生物,地学家和沉积学家指大于 $0.45\ \mu\text{m}$ 的实体,水处理工程学家常指为 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 的胶体物质,水化学家则认为包括 $<0.1\ \mu\text{m}$ 的微胶体和高分子化合物<sup>[1]</sup>。

在环境水质学范畴内,颗粒物的概念相当广泛。它把无机和有机的胶体、高分子、矿物微粒,有生命的细菌、藻类等等都归类为颗粒物,实际上包括了粒度大于 $1\ \text{nm}$ 的所有微粒实体,其粒度可达数十到上百微米。这种考虑是从对环境水质的影响作用出发的。

水中的非水杂质,按粒度大致可以分为两大类。一类是粒度小于 $1\ \text{nm}$ 的化合物,其分子量将大约小于 $1\ 000$ ,包括所有小分子和离子化合态,是经典化学的研究对象。对于水质,它们既包括生物和人体必需的生命元素,又包括所谓微污染物,例如重金属、氮、磷、化学品等,是水质污染的主要成分。另一类是粒度大于 $1\ \text{nm}$ 的杂质,统称为颗粒物。它们本身既可成为污染物,而更重要的是与微污染物相互作用成为其载体,很大程度上决定着微污染物在环境中的迁移转化和循环归宿。它们是胶体与高分子科学的研究对象,也是环境水质学的重要研究内容。

水体中的矿物微粒有各种碳酸盐、硅酸盐、硫化物、氧化物、氢氧化物,等等,更细的颗粒物则是各种粘土矿物如高岭石、伊利石、蒙脱石、云母等,无定形的胶体则有铁、铝、锰等各种金属水合氧化物。水体中的无机颗粒物与胶体同工业制备的纯净矿物颗粒不同,一般是由自然风化侵蚀生成,分级不规则,表面有其他物质覆盖,并且与不同类胶体聚集共存。它们常是与有机覆盖物、无机覆盖物、微生物、核外酶、微纤维、及其它矿物胶体结合在一起,而矿物的原有特征变得不明显至少是被扰乱的。

常见的水生有机胶体及高分子,除已熟知的富里酸和胡敏酸外,较重要的有微纤维。它来自土壤溶液,是直径在 $2\sim 10\ \text{nm}$ 的有机高分子,属于含羧基的多糖类化合物。它常是生物衍生物,来自藻类、细菌、植物根系。可以吸附在矿物颗粒上,覆盖其表面,也可结合微污染物及重金属成为其载体。还可在藻类及细菌表面,在生物膜中,成为架桥结构物

质。在湖水中含量可达 7 mg/L, 成为水处理絮凝的目标, 因而日益受到重视。此外, 还有各种生物残体, 如藻类、细菌的死亡体、细胞碎片等。

有生命的生物胶体和颗粒物除细菌、蓝绿藻等外, 近年更引起重视的是病毒。水生病毒对人体健康至为重要, 近期发现天然水中每毫升有似病毒颗粒达  $2.5 \times 10^8$  个, 比以前报道的大  $10^3 \sim 10^7$  倍。病毒还可攻击头部为  $0.06 \mu\text{m}$  的细菌及细胞, 影响食物链。此外还有非常微细的浮游生物如水生的单细胞生物, 大小在  $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。它们在地面水生物过程中十分重要, 其代谢过程及与病毒的关系是当前水微生物学的重要内容。水微生物吸附到界面后其生物化学过程将更活跃, 它们在生物膜中的稳定和架桥作用也是研究重点。

在河流、湖泊、海洋的水质分析中, 常用  $0.45 \mu\text{m}$  孔径的滤膜来分离悬浮物, 这实际上是截留了微粒 ( $>0.45 \mu\text{m}$ ) 部分, 而透过了胶体和高分子 ( $1\text{nm} \sim 0.45 \mu\text{m}$ ) 部分和溶质 ( $<1 \text{nm}$ ) 部分。此种分离虽然是实验操作的考虑, 但确实大部分粘土和其它矿物微粒、动植物降解残渣、细菌、水藻等粒度都在  $0.45 \mu\text{m}$  以上。不过严格说来, 很难把胶体、高分子同微粒区分开来, 并且它们在影响水质的行为和作用上有很多相似之处, 把它们统称为颗粒物可算是广义的定义。环境水质学中一般所指即是广义的概念, 而粒度在  $0.45 \mu\text{m}$  以上的微粒可作为颗粒物的狭义定义。表 1-1 列出水体颗粒物与常吸附其上的微污染物, 以及界面上可能发生的各种转化过程和处理技术。图 1-1 的粒度谱则列出各类水环境常见杂质的粒度分布范围及广义颗粒物所包含的物种。

表 1-1 水体颗粒物及其环境功能

颗粒物	微污染物	转化迁移过程	水处理技术
矿物微粒	重金属	溶解、沉淀	混合
粘土矿物	类金属	络合、螯合	沉淀
金属氢氧化物	农药	氧化、还原	澄清
腐殖质	化学品	催化、光解	过滤
聚合物	有机酸碱	吸附、解吸	吸附
动植物纤维	金属有机物	吸收、释放	絮凝
有机残渣	病毒	降解、富集	气浮
藻类	氮磷化合物	凝聚、絮凝	超滤
细菌、真菌	表面活性剂	渗透、过滤	化学沉淀
乳浊油滴		扩散、迁移	离子交换
气泡		沉积、蓄积	生物氧化
活性污泥			生物过滤
悬浮沉积物			浓缩脱水

颗粒物范畴内, 有机及无机的高分子同溶胶及微粒虽然在粒度和许多水质特性上是相

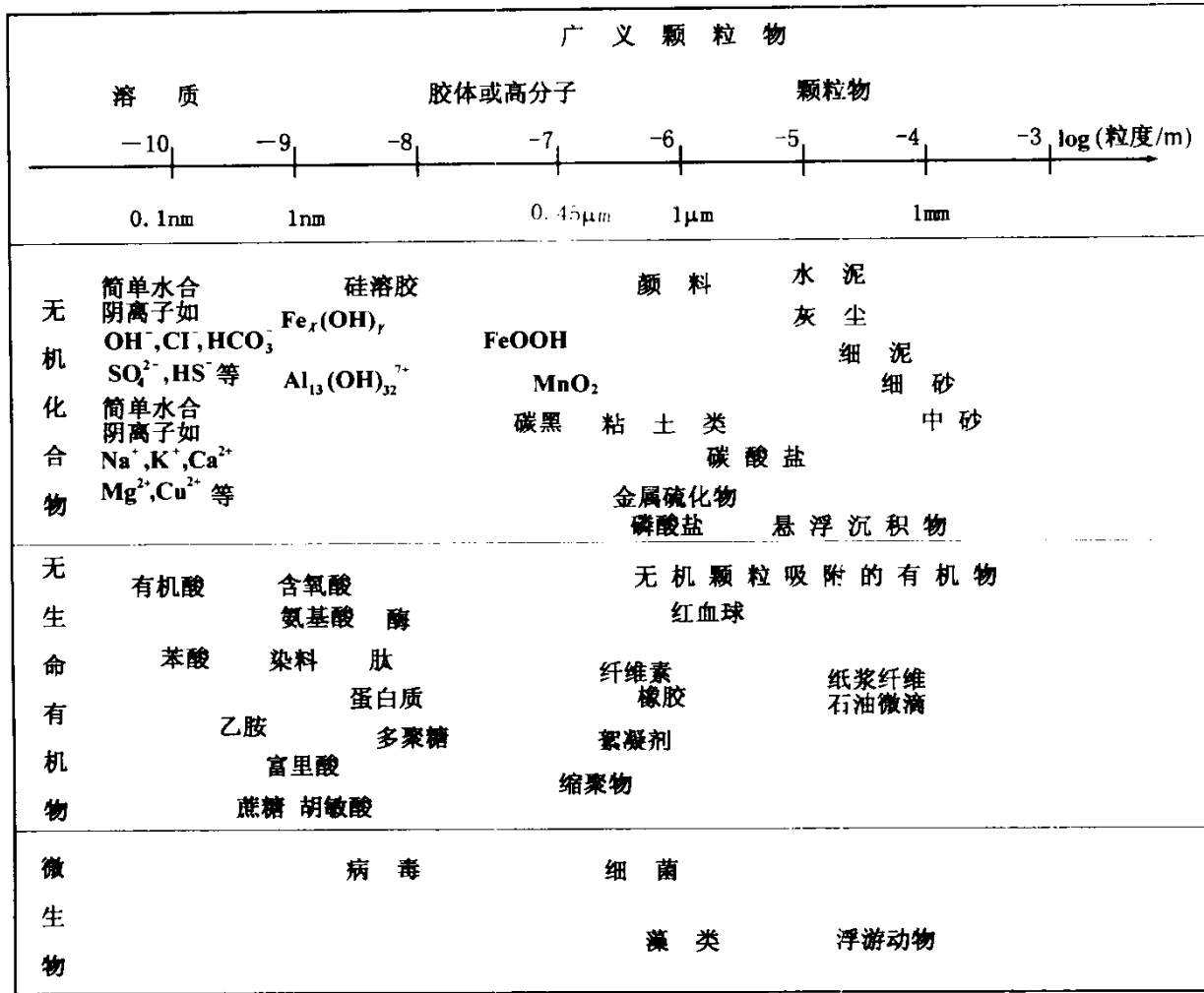


图 1-1 水体颗粒物分布的粒度谱

似的，但在化学本性上是有区别的。高分子物质在水中溶解成为真溶液，属于稳定的热力学体系，而胶体及微粒在水溶液中则具有物理界面，属于介稳的微分散体系。不过，在一定的溶液条件下，它们也可能互相转化，高分子可以聚集、沉积呈微粒状态，胶体可以分解，藻类、细菌可以分泌生成高分子物质。

### 1.1.2 颗粒物的基本特征

颗粒物与溶解的低分子相比，最大的特点是它的不均一性或分散性。低分子物质虽然也存在有不同的化合态和结构态，但对同一类化合态，在物理性状和化学反应上一般是作为均一物质处理的。颗粒物的多分散性和多样性却是非常显著的基本特性，时刻需要加以考虑并区别对待的，其主要特征有：

(1) 粒度分布多分散：每种颗粒物在一定的粒度范围内分布，其中各个实体的粒度往往达到数量级的差异。同类颗粒物的不同体系若粒度分布有很大区别，自然会影响到它们的特性有所不同。因此，颗粒物的特性往往是整个体系的统计平均值，在必要时需要表明其粒度分布特征。

颗粒物的粒度分布并不单纯是粒径尺度问题，按何种方式来划分仍然有很大区别，会得到完全不同的图像。一般常用的粒度分布方式有按直径、按表面积、按体积、按质量或

重量、按颗粒数目等等。大多数环境颗粒物如果按体积或质量划分,微米级颗粒将占优势份额,微米以下的可能只占不到 10%。如果按颗粒数目或表面积划分,则结果恰相反,微米以下的颗粒份额会多出几个数量级。应该根据所研究的过程来考虑分类方式,例如研究迁移通量时按质量划分较好,研究絮凝动力学时则按颗粒数目考虑较好。

(2) 形状形态多样性:颗粒物的微观形状可以是线状、片状、球状或各种不规则形状。同类形状的长短大小也有很大差别。各个单体还可结合起来成为聚集体,例如,各微粒单元定向结合可呈链状、分枝状,更多的单体可聚集成絮状。这些聚集体的存在形态与溶液条件和反应作用有密切关系。例如腐殖质、蛋白质等聚合电解质,随溶液 pH 值或离子强度而有电荷变化,在等电点附近可能卷缩成团,离开等电点则会伸展开来。多层片的粘土矿物在水中会溶胀,不同离子进入层间会随之改变形态。颗粒物多种多样的形状和形态将会影响其特性和功能,在鉴定和研究中经常需加考虑。

(3) 反应活性区各异:颗粒物含有大量的各种官能团,作为与溶液中溶质或其它颗粒物相互作用的反应活性点。与低分子化合物不同,颗粒物发生反应往往只限于表面部位或局部某些基团,这些反应虽有可能影响到其它部分或整体的存在状态,在一定程度内却尚不致引起颗粒物整体的转化。另外,颗粒物所含各类官能团的反应特性并不相同,即使同一类官能团由于所处部位不同,也会有不同的反应活性。因而,颗粒物中各部位活性点发生反应的先后顺序与程度将是更深层次的研究问题。

(4) 电学特性显著:矿物颗粒物因同晶置换或晶格缺陷而可带有永久电荷。固体颗粒物的界面官能团和聚合电解质的可离解官能团在溶液中发生质子迁移或其它化学反应,都可以生成随溶液条件变化的电荷。颗粒物优先吸附一些带电荷的物质,生物颗粒物的生命活动等,也会产生电荷。因此,大多数颗粒物带有一定电荷成为它们的基本特性,而且有时电荷的数量很大,在溶液中构成复杂的双电层,强烈地影响着颗粒物本身的稳定性和各个方面的相互作用特性。

(5) 界面效应强烈:除溶解状态时的高分子物质外,颗粒物与溶液之间存在有大量的微观界面,它们的相互作用和各种反应就发生在界面上。界面具有强烈的吸附能力,把水溶液中的微量痕量物质结合到颗粒物表面上,其中包括各种环境微污染物,如重金属、有毒化学品等,也包括各种生命元素和营养物质。颗粒物成为这些微量物质的载体,在天然水体中随水流迁移输送到较远距离而沉积下来,或者在水处理设施中一起被分离除去。与此同时,微量物质在界面上可以发生各种化学反应,并且得到催化促进,达到在溶液中自由状态下难以发生的转化效应(参见表 1-1)。

(6) 复杂组合体系:天然水体中的颗粒物一般并不是以纯粹单一的状态存在,而是相互结合成为某种复合体。例如,河流中最常见的典型悬浮沉积物,大多是以若干粘土矿物微粒为骨架的聚集体,由土壤团粒生成,在水体中悬浮迁移,沉积于底质。各矿物微粒表面吸附和覆盖着铁铝类水合氧化物,结合着腐殖质类有机高分子,由这两类物质粘合架桥团聚起来。这种聚集体再吸附结合水中的离子和重金属、化学品等微污染物,构成环境水质体系中最基本的颗粒物群体,其基本结构模型图像如图 1-2 所示。



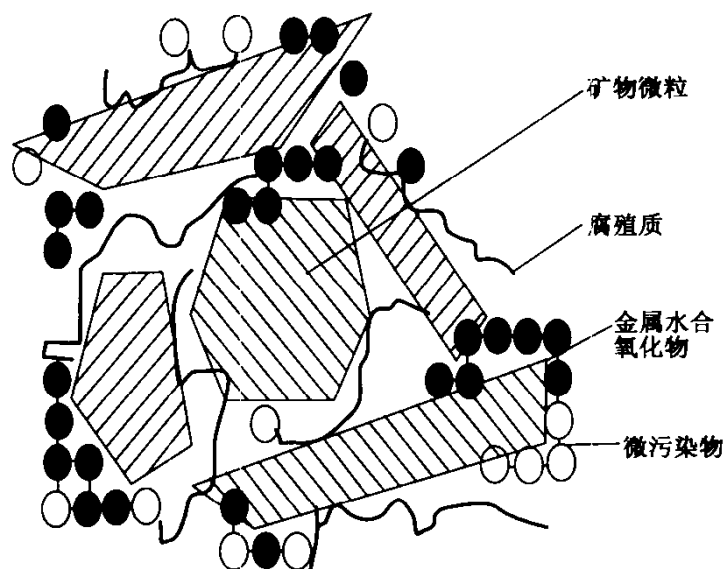


图 1-2 水体悬浮沉积物的复合结构模型

### 1.1.3 颗粒物的实验模拟

目前,水质科学中对颗粒物作为实体模型和模拟实验对象的处理方式有以下几类:

(1) 人工颗粒物:应用无机或有机合成工艺特殊制备的颗粒物,例如二氧化硅、金属氧化物、有机乳胶浆、离子交换树脂等。这类人工合成或加工制成的产品,具有比较均匀的粒度,比较简单而一致的形状,例如球体,特别是拥有已知的官能团数量和各种表面理化特征参数。它们适于作为实验室中颗粒物基础研究模拟实验的实体,求证有关基本规律,所得结果比较精确,但与自然存在的颗粒物有一定距离。

(2) 单纯颗粒物:人工选择和制备的单一物质来模拟某类颗粒物。例如以氧化铝( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 羟基氧化铁( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ )代表含表面-OH基的矿物颗粒物,以水杨酸( $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ )代表含-OH及-COOH基的腐殖质等。这类模拟实体比较接近于天然物质,经过一定的实验鉴定和计算可以掌握其基本特征参数,而且不同研究者可制备出同类标准样品,所得参数和实验资料能够互通,因而得到较广泛地应用,并且积累了相当数量的数值资料。

(3) 选定颗粒物:选取某一类实有的天然颗粒物,或再经过一定的筛选分级过程后,作为实验样品,例如石英砂、方解石、高岭石、蒙脱石等可以选定其粒度级别,腐殖质可以分级为富里酸、腐殖酸等而有不同分子量,藻类可以培育单一的生物种,如硅藻、直链藻等。这种方式的样品作为天然物质有相当的代表性,实验结果接近于真实,但样品的粒度及形态分布,品种的纯度及掺入物,组成成分及特征等,如欲深究则需精细鉴定。不同产地和来源,不同前处理操作的样品,也会有相当差异。

(4) 复合颗粒物:自然界中经历各种过程的颗粒物往往并非单一品种存在,而是复杂结合的聚集体,千差万别,在研究中根据需要可以建立不同的概念模型。在水质污染功能上最具代表性的要算水体悬浮沉积物,其结构模型如上所述及图 1-2 所示。在河流、湖

泊、海洋、土壤、沉积物中不同地理、气候条件下形成的悬浮沉积物会有不同的组成,有的以粘土矿物为主,无机性较强;有的被腐殖质包围或以藻类为主,有机性较强;需要区别对待。如果把内部组成当作黑箱处理,则实验结果具有条件性,在类似条件下可以借用。如何把组成成份加以解剖分类,予以标准化而成为灰箱模型,则是发展中的复杂课题。

上述几种不同的颗粒物实体模型或模拟实验对象,都是这一领域中为科学研究需要而提出的不同处理方式。对真实的天然水体颗粒物体系而言,它们都是不同层次上的虚拟模型。它们各有特殊的功能和用途,彼此相辅相成,共同为把自然界物质的特征和行为加以科学规律化而选择应用。

由于颗粒物群体广阔的表面和大量的活性基团,水体中各种微污染物和营养物的大部分都吸附在它们的表面上,以它们为载体,随水流运动迁移,扩大存在空间,更大范围地发挥其环境效应。在相对静止的水体中,颗粒物会沉降及沉积到水体底层,把微污染物蓄积起来成为它们的暂时归宿。当环境条件有所变化或污染物发生化学转化时,它们还可能重新释放出来,再次造成环境污染。因此,蓄积着污染物的水体沉积物,可能成为潜在的二次污染源,在很长时期内发挥环境效应。这是国际上污染治理后期得到普遍关注而难以解决的环境问题。

水体颗粒物不仅是微污染物流动迁移的载体,而且是它们发生各种化学反应及形态转化的宿主。在颗粒物与水溶液的界面和官能团上,不但可以发生同溶液本体中同类的各种化学反应如表 1-1 中所列,并且会带有界面反应的许多特色,受到如位阻、电荷、活性、催化、生物等种种界面效应的影响。

为提高水质和消除污染而发展的水处理技术,其许多工艺实际应用仿生学概念,同自然环境中的水体自净过程相似,并利用人工技术加以强化。颗粒物本身作为污染物,早已是水质净化的直接对象。近代发现微污染物更为有害而大量存在于颗粒物上后,去除颗粒物更成为关注的焦点。实际上,现代水处理技术的大部分都是针对各种颗粒物或是利用颗粒物进行的,可参见表 1-1 中所列。

例如,浑浊度本是悬浮物造成的光学感官指标,饮用水原规定不超过 5 度。由于发现微污染物吸附在悬浮物上,指标日趋严格,现已有要求达到 0.3 度以下。这相应发展了更高效的分离与测定技术,甚至有提出以粒度代替浑浊度作为水处理控制指标者。又如天然水的色度主要由腐殖质造成,原也是感官指标,在发现氯化消毒会使其转化为致癌物后,消除微量腐殖质的水处理技术成为一个前沿热点。活性污泥法和生物过滤法都是利用界面上的生物氧化来降解有机物,而近期发展中的固定微生物法以及膜生物反应器法仍是进一步强化颗粒物及界面效应的新技术。可以认为,现代水处理高效技术中,颗粒物与界面过程占有日益主要的地位。

#### 1.1.4 颗粒物的研究发展

国际水质科学与技术界对颗粒物和界面过程的研究早已给予关注。特别是 70 年代,表面络合吸附理论兴起后,其研究和应用成为热潮,有关论文和著作大量发表,水体颗粒物的研究形成专门领域。1980 年美国化学会出版的论文集《水中颗粒物 (Particulates in water)》<sup>[2]</sup> 可以作为综合内容的代表作。80 年代后,颗粒物及其界面过程的研究向深化

理论发展,并且着重于动力学规律的探索。除单一方面的若干著述外,由 W. Stumm 主编的《水体界面化学 (Aquatic surface chemistry)》<sup>[3]</sup>和《水体化学动力学 (Aquatic chemical kinetics)》<sup>[4]</sup>两部论文集是这一时期集大成者。1992 年,由国际纯粹与应用化学联合会出版的《环境颗粒物 (Environmental Particles)》<sup>[1]</sup>两卷论文集,论述了环境颗粒物的现代仪器鉴定技术和水体及大气中的迁移转化过程,可以算是对此专门领域定名和建立体系的总结。1995 年,美国化学会出版《界面与化合态间的水体化学过程 (Aquatic chemistry, interfacial and interspecies processes)》<sup>[5]</sup>论文集,是继 1980 年之后的水体颗粒物第二部综合内容代表作。

上述各时期的专著都是以论文集形式出版,其中每一篇专论都是由擅长该专题的学者结合自己的研究成果综合论述的。由这些专论按学术系统编成的专集,代表着当时某个学科的全面最新进展,不同于一般的研究报告汇刊。这种形式也说明水体颗粒物研究所涵盖的学科十分广泛,目前尚很难由某位学者全面深入地独立完成其著作,这可能要到学科更加成熟时才会实现。高质量的论文集是当前国际上新兴交叉学科发表综合成果的一种流行形式,它在学科发展中起着类似里程碑的重要作用。

在我国,从环境污染方面对天然水体颗粒物进行研究大约自 70 年代后期开始,实验集中在重金属在悬浮沉积物上的吸附等温式和吸附容量,后来开展了颗粒物结合形态的实验研究工作,中科院环境化学所、地理所、北京大学、南京大学等都取得不少成果。80 年代后,中科院生态环境研究中心引入表面络合吸附模式方法应用于天然水体颗粒物,并一直坚持这一方向进行研究及介绍推广。北京大学在广泛地域的水体采样对颗粒物进行多方面的研究。这些成果也体现在本书有关章节中。我国很早就遵循水体颗粒物的广义概念,把粘土矿物、金属水合氧化物、腐殖质、水藻、细菌等都归入水体颗粒物<sup>[6,7]</sup>,并提出它们的复合结构模型,作为实体对象进行模式计算和应用用于水体沉积物研究。

本书上卷内容主要是国家自然科学基金重点项目的研究成果,其中包括了对我国河流、湖泊中悬浮沉积物的调查研究、特征、模式和数据库,也包括絮凝、过滤、膜分离等水处理过程中的颗粒物和界面过程研究,可以说把我国颗粒物微界面过程的研究推进了一步。有些论文已发表于国际环境核心杂志 *Environmental Science and Technology* 上。

本章综合讨论有关水体颗粒物研究的当前动向和一些基本问题,各部分的深入讨论请阅读各相应章节。

## 1.2 颗粒物分级与表征的现代方法

颗粒物的分级与表征是范围十分广泛而迅速发展中的领域,本节内容不能作教科书式地全面叙述,只简要介绍若干新的动态和发展趋势,各种仪器的详细原理及应用方法需参阅有关文献。

### 1.2.1 颗粒物的分离与分级

水体颗粒物的样品可以采集自河湖淡水、海水、地下水、沉积层孔隙水、土壤孔隙水等天然水体,也会采集自各种城市工业用水、污水废水,以及各种生产工艺流程。采集方法

各有不同,但大多是以与水共同的悬浮液形式存在,进行表征时首先遇到的将是分离与分级问题。

颗粒物粒度分布的测定方法有很多,但按不同粒度加以分离的技术却不多。大致有过滤法、沉淀法、倾析法、水动力法等。前两种较普遍应用,后两种则应用较少。

过滤法是最常应用的方法,按不同粒度范围可以采用不同的过滤材料,如图 1-3 所示。其常用者可大致分类为:

- (1)筛滤类:尼龙纤维或金属网格。
- (2)膜滤类:滤纸、玻璃滤膜、聚碳酸滤膜。
- (3)超滤渗析类:合成聚合物膜,聚磺酸,醋酸纤维素等。

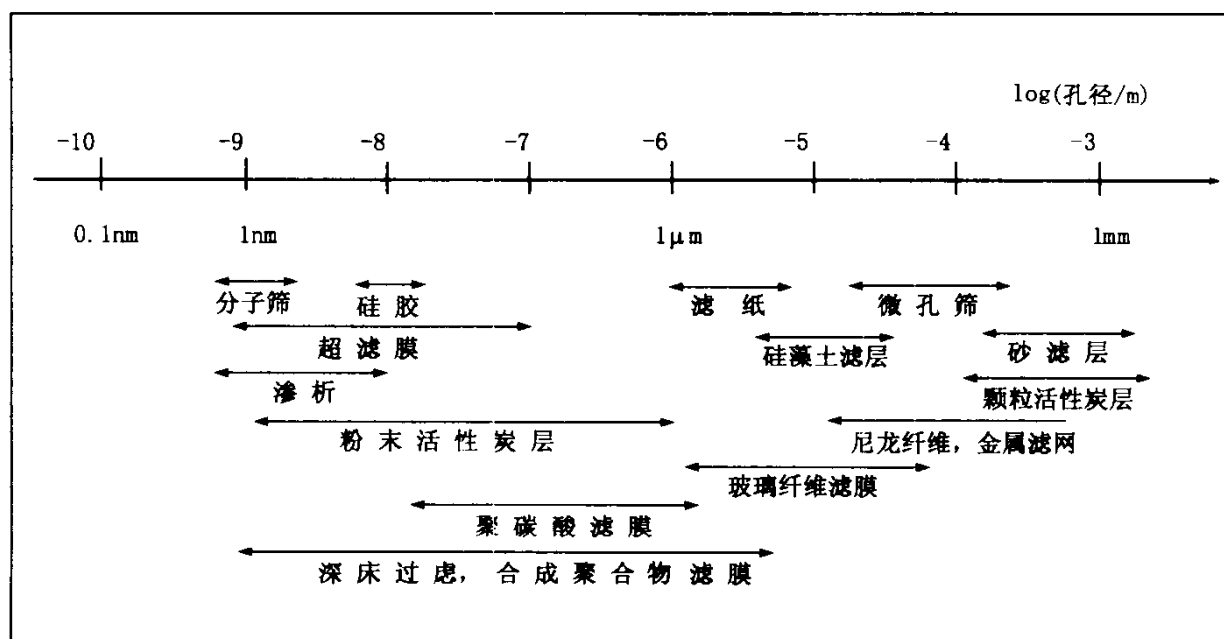


图 1-3 过滤方式的孔径分布

颗粒物与溶解物的分离,传统是用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜。这样就把高分子和胶体归入溶解相,包括了从数纳米到  $0.45 \mu\text{m}$  的粒度范围。实际上,真正的溶质只是从数埃到数纳米的离子及分子。这样的分离方法是不严格的,对微污染物的存在和表征可能造成混淆不清,提供错误的信息。当然,应用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜分离溶解物与颗粒物,也有实用上的合理考虑:(1)由 1 到数微米在物理上是天然颗粒物数天内不会沉淀的范围;(2)由 1 到数十微米是大多数微生物(病毒除外)存在的最小范围;(3)大于  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  的孔径范围可以在低压条件下实现过滤。因此,把  $0.1$  到  $1.0 \mu\text{m}$  之间作为颗粒物大致的下限时,操作比较简便,过滤后的样品是无菌的便于保存,而且不易沉淀和絮凝。

用  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  滤膜过滤来分离颗粒物和溶解物,在操作上也并非严格的方式,许多较小的颗粒也会被滤膜截留。其原因是:滤膜孔径不易准确,颗粒物的形状不规则,滤膜的吸附作用,高分子和胶体的絮凝等等。

小于  $0.45 \mu\text{m}$  的级分较常用超滤法进行,例如 Fe、Mn 的氢氧化物胶体、富里酸、腐殖酸、蛋白质、多糖等的分离。此外,还有离心、淋洗、浓缩等方法。

渗析法用膜分离,只有小溶质可以透过,无压力而需时间长。利用称为“pepper”的装置曾成功地进行沉积物孔隙水的采集。

### 1.2.2 颗粒物分级的 FFF 技术

水体中从纳米到亚微米颗粒物主要是胶体和高分子物质,其表征对环境水质学是十分重要的。有一项研究表明,某河水水样经  $0.2\ \mu\text{m}$  滤膜过滤后,再用  $3\ \text{nm}$  膜过滤。虽然胶体和高分子部分只占“溶解液”的 4%,但 62% 的 Cu, 99.6% 的 Fe, 99.9% 的 Zn 都在此部分内。高分子有机物和腐殖质与无机胶体相互结合也会在很大程度上改变水中污染物的迁移转化和控制去除过程。

近年来,一种称为场流分级(Field flow fractionation, FFF)的技术是颗粒物分级方法的新进展。这是一种类似于液体色谱的层析方法,可以高分辨地分级和分离广范围的颗粒物,包括胶体和高分子物质。至今曾研究过的环境样品有腐殖质、粘土、细菌、土壤、悬浮物、沉积物等等。它的检测范围可以从规范分子量为 1 000 的分子到粒径大于  $50\ \mu\text{m}$  的颗粒。这意味着它测定的粒径跨度在 5 个数量级,而质量跨度达到 15 个数量级,因而十分有利于环境颗粒物的研究。

FFF 分级是在敞开的平板渠道中完成的。渠道一般为矩形截面,而样品进出的两端呈三角形,如图 1-4 所示。渠道一般长  $30\sim 100\ \text{cm}$ ,宽  $1\sim 3\ \text{cm}$ ,高只有  $0.05\sim 0.5\ \text{mm}$ 。

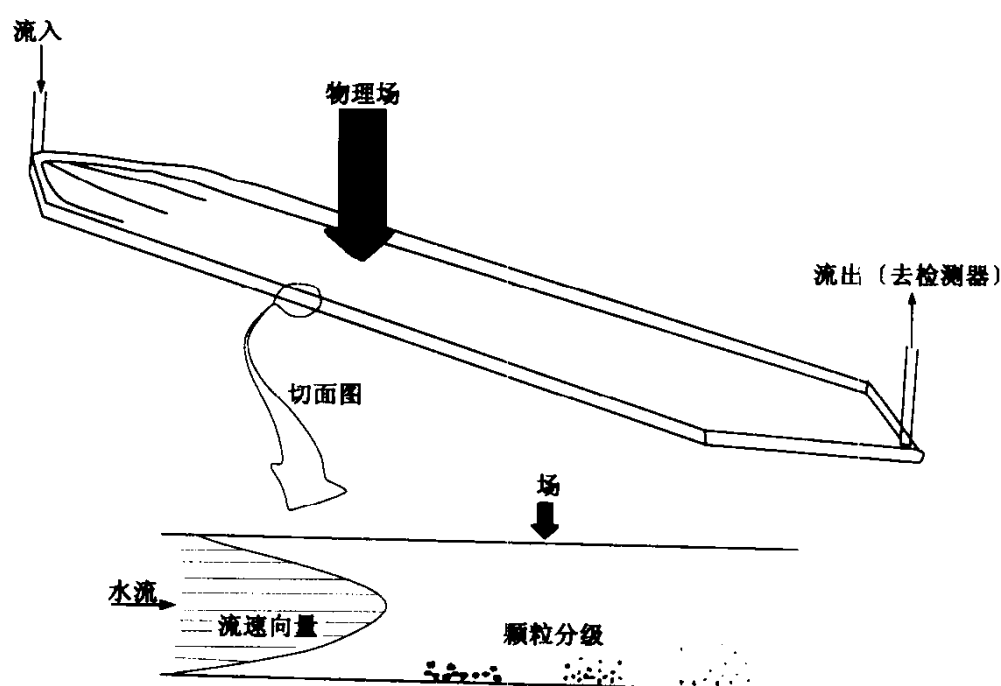


图 1-4 FFF 的原理示意图

FFF 分级技术的原理不同于色谱,它只涉及物理作用而没有化学作用。一定量样品从始端注入随即关闭。在渠道平面上垂直施加某种场,例如重力场、离心力场、错流场、热梯度场、电场、磁场等等。在场力推动下样品中的分子及颗粒将横过渠道向聚集壁趋近,样品中的每种组分会形成平衡的群体,其平均厚度决定于颗粒物在场中所受作用强度和颗粒的分散性。分级后的各级颗粒物随载体流向渠道出口,再以适当的鉴定仪器加以检

测。

在 FFF 技术中随施加场的类型和工作状态不同而有各自的原理及计算方法,同时有各种相应的技术和设施。对环境颗粒物比较适合应用的有重力 FFF 和流动 FFF。重力 FFF 可应用沉淀和离心过程使颗粒物分级。单纯的沉淀过程只能分离微米级以上的颗粒,为加强作用还可外加离心场强度,可以分级亚微米颗粒。图 1-5 即为一例示意图,这种设施的总分辨率要高于目前其它粒度测定方法,其粒度分级范围可达到  $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ 。流动 FFF 也有各种附加技术,其粒度分级范围更可达到  $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ ,即纳米级。在不同的工作状态,它们的分级上限可达到  $100 \mu\text{m}$  的粒度。

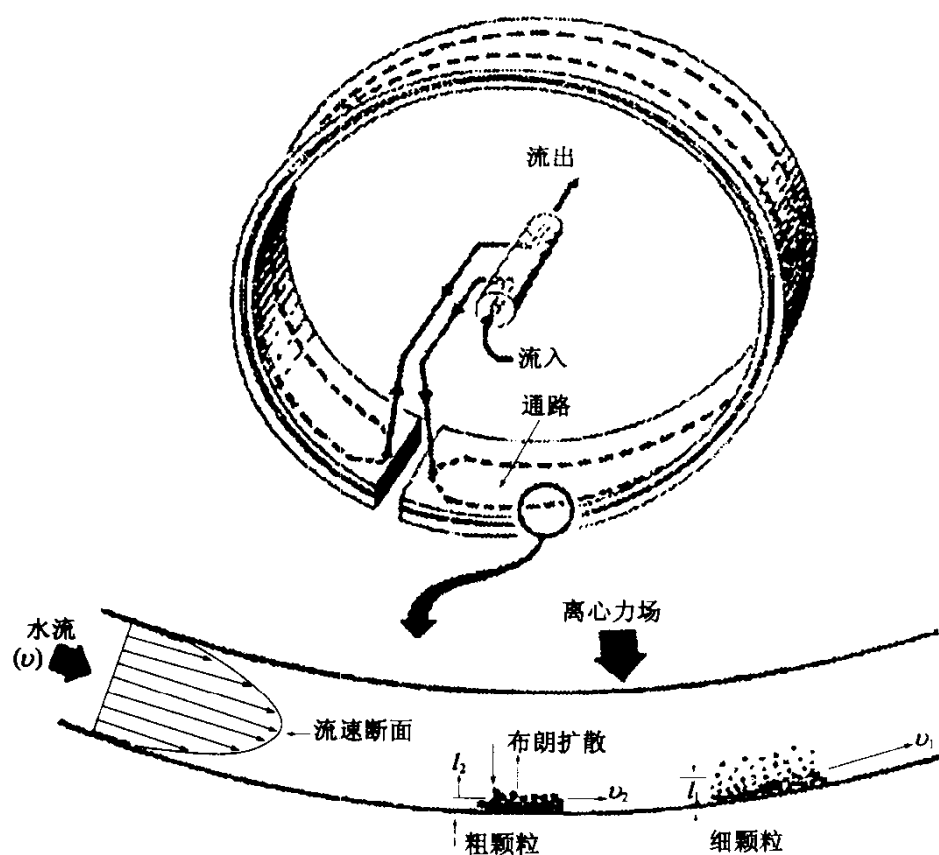


图 1-5 离心力场的 FFF 技术

这种技术的作用在于把微细颗粒物分离为范围较窄的级分,然后可以依次加以鉴定研究。随后的鉴定器可以是粒度分布、形象观测、化学组成等各类仪器设施,按研究目的加以选用。应用 FFF 技术对胶体、腐殖质、其它有机物等的粒度和相对分子量在亚微米级别都得到良好结果,还可以检测如细菌、藻类等数十微米的级别,有很广的适应性。此外,它还可以进行界面吸附和络合、颗粒物相互作用和絮凝、不同粒度级分的化学组成等的研究。预计这种技术在环境颗粒物的研究中将会有更多的发展。

### 1.2.3 电子显微镜

电子显微镜是颗粒物研究中时常应用的观测工具,它虽然主要可提供微观形态的图象,但也能反映出许多相关联的信息,例如粒度分布、孔隙和结晶、颗粒间相互作用、凝聚

和絮凝状态等等。不同种类、不同放大倍数的显微镜综合运用可以得到十分有益的观测结果。

颗粒物观测时常用的除一般立体显微镜和光学显微镜外,电子显微镜主要有扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)两类。TEM以电子束透射观测样品,其分辨率可以达到一般光学显微镜的1 000倍。现代TEM可观测到 $0.001\ \mu\text{m}$ ,即纳米级,但要求样品物体厚度要小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 。TEM可以提供粒度、形状、孔隙、内异相性、结晶、胶体相互作用等信息。此外,还可以进行微化学分析,反应活性,元素组成等研究。SEM的分辨率不如TEM,但其聚焦深度较大,不需要超薄样品,有利于观测聚集体。此外,还有SEM和TEM的混合装置称为STEM,可以在 $0.5\ \mu\text{m}$ 区域工作。高压电镜(HVEM)则有更高的穿透力,在1 000 kV时可达到TEM在100 kV时的分辨率,其样品厚度可达到TEM时的10~20倍。

电子显微镜对环境颗粒物可以作很广泛的观测,例如在水质科学中研究过的铁锰氢氧化物、微纤维、多糖类生物高分子、富里酸聚集体、粘土、水生病毒、浮游生物、细胞、有机和无机骨架,等等。

观察较大的胶体及其聚集体时,人眼的分辨率在 $100\ \mu\text{m}$ ,而TEM的分辨率在 $0.001\ \mu\text{m}$ ,中间的区域可以由光学显微镜来填补,其分辨率在 $0.2\ \mu\text{m}$ ,而且可保持原有状态。光学显微镜有各种技术如相位、干涉、暗场、极化、激光、数字化等也可在亚微米区工作,还可观测水中活体及结构。

把不同级别的显微镜综合运用来观测水体颗粒物的复杂形象是适宜的。例如:(1)对较大的天然聚集体,如 $5\ \mu\text{m}$ 左右的复合颗粒物,观察其三维全貌可以用光学显微镜;(2)对较小聚集体整体及其不同部分的细部结构,实验中生成的异相结构等,进行较高分辨率的观测可以用扫描电镜;(3)对单个胶体或聚合物的单元结构、微细异体结构、三维细部结构、孔隙度等的观测可以用透射电镜。

#### 1.2.4 静态和动态激光光散射

天然水中颗粒物的粒度分布鉴定,其难度在于颗粒浓度低( $<1\sim 500\ \text{mg/L}$ ),分布范围广( $1\ \text{nm}\sim 100\ \mu\text{m}$ ),形貌变化很大。传统的粒度分析方法有多种,例如沉降天平法、透光扫描法、孔管电导法(Coulter Counter)、分级离心法、分光光度法,等等,目前仍在不同程度地应用。激光光散射法及光子相关光谱法则是近20年来发展的粒度分析技术。其基本工作原理是从激光光源发出的极化单色光垂直照射在颗粒物上后,转为一定角度的散射光放出,由检测器接收。颗粒物上各不同点的散射光之间将存在相位差,由它们到检测器的路程长度和强度的差异可以测知计算颗粒的大小粒度。在被测样品悬浮液中有无数个不同大小的颗粒,所产生的大量响应信息由计算机加以综合统计,求得样品的粒度分布或平均粒径。它们的工作区域在1纳米至若干微米,其中大颗粒的存在会因较大散射强度而屏蔽较小颗粒。

激光光散射分为静态和动态两类工作状态。静态光散射(SLS)是在不同散射角测定散射光的强度加以综合,可以研究颗粒的摩尔质量、颗粒形状和结构、颗粒间相互作用强度等。动态光散射亦称为准弹性光散射(QLS)或者光子相关光谱(PCS),它测定不同时

间内颗粒所放出的脉冲散射强度,反映颗粒因布朗运动发生各散射点于不同时间在结构、取向、不对称性等方面的变化。因此,动态光散射可以不改变样品原状而快速测定胶体和高分子在溶液中的集成扩散系数。这种技术对水体颗粒物的表征功能及响应值的阐释仍在发展中。

1987年首次应用在水样测定,以5 mW的HeNe激光器,在90°固定角检测。水样以10 μm预过滤。检测结果粒度分布在0.93~1.04 μm范围,其粒度随时间而增大。以后还测定过污水,以5 W激光器在300 mW固定90°操作,水样用2.7 μm玻璃纤维膜预过滤。测定现污水中颗粒分为三段,即3~6 nm, 320~560 nm, 1 100~2 800 nm,其中大颗粒数目少但占主要质量,而细颗粒在颗粒数目上几乎占100%。

图1-6为两种聚合氯化铝絮凝剂(PAC)的粒度分布激光光散射图谱。激光光散射光谱的有用功能还在于它对不对称形颗粒和颗粒聚集体的表征。环境颗粒物时常是以不规则形状的聚集体存在,光散射可以测定颗粒间聚集速率和聚集体的分形尺度。

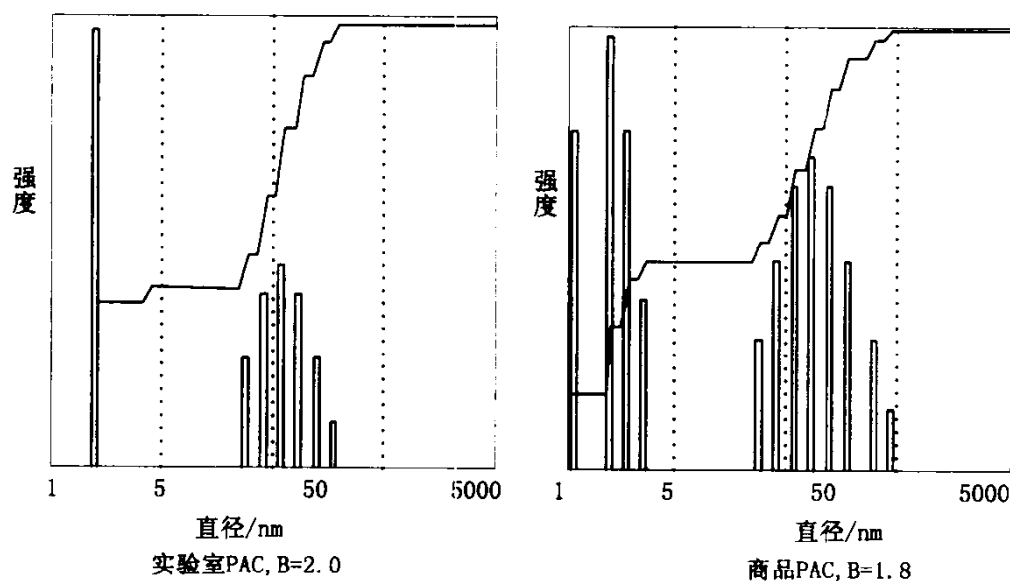


图 1-6 激光光散射图谱

聚集体的形成过程和聚集速率可以用聚集体平均直径随时间的进展来表达。聚集速率的动力学研究着眼于平均粒径而并非粒度分布,对稳态的粒度分布进行详细分析可以得到准确的聚集速率。聚集开始阶段的散射强度和平均粒径都迅速变化,这时应调整测定间距,使两次测定间的变化较小。后续测定散射强度和采样的时间要随平均粒径而变化。在聚集后期,样品的多分散性会影响平均粒径的计算。反应限定的聚集会得到较低数值。

聚集体的分形尺度是一个数值,它可以定量表示聚集体结构的展开程度,以参数  $d_F$  来描述。 $d_F$  也称为相似指数,它表示聚集体在长度变化时其质量的相应变化程度。如果其长度增长乘以  $\lambda$  倍,则质量的增长将乘以  $\lambda^{d_F}$  倍。分形尺度  $d_F$  依赖于所用的聚集模型。把真实体系中胶体聚集体颗粒增长的各种模拟计算的结果加以比较,可以得到聚集体形成的可能机理。聚集体尺度分布的平衡及动力学对生物体系和环境颗粒物的絮凝聚



集是十分有关系的。

激光光散射技术的应用正日益向更多功能发展。对若干生物高分子,例如蛋白质、核酸、多糖以及病毒、泡囊、胶团等,曾经测定过摩尔质量、粒度、形状、构型变化、变性、聚合及聚集等等特征。SLS及QLS技术对水体颗粒物表征的高级应用尚处于初期阶段,除测定各种水体来源的颗粒物在微米及亚微米区中的平均粒径和粒度分布外,同样可以用来研究它们的形状变化、聚合及聚集过程、分形形态学等特征。

### 1.2.5 颗粒物的电荷表征

表面电荷是水体颗粒物的一个重要特征参数。有关的表面基团、表面电位与电荷密度、等电点等微观参数及其变化,常常是用电位滴定及模式计算等确定。以仪器直接测定表观电位的方法,目前常用的有电动电位( $\zeta$ )和流动电位(SC)两种。

电动电位或 Zeta( $\zeta$ )电位是在外加电场的推动力作用下,颗粒与周围溶液产生相对运动而形成的电位。它应用电泳仪测定颗粒的电泳度 EM( $\mu/\text{cm}/\text{V}/\text{s}$ ),只表明带电颗粒在电场中迁移的方向和速度,以反映颗粒荷电的状况。由电泳度可以近似地计算出 Zeta 电位。此种测定已成为传统的方法,目前在实用中往往直接以电泳度来比较颗粒的荷电强弱程度。

电泳仪从历史发展看有几种类型。最早的电泳仪是颗粒在管状或板状电泳池中迁移,以电光源照射。后来发展为激光源照射,但电泳池依旧。这类装置在测定前都需标定液相不动层,在该层中聚焦进行颗粒测定,由若干颗粒的迁移得到平均电泳度。近期的电泳仪则把两电极置于电泳池内的溶液中,不需标定液相不动层而由众多颗粒的迁移得到信息,应用计算机相关器统计数据。这种仪器可以快速测定结果,而且类似于激光散射仪,对同一样品可同时测定其粒度分布,在使用操作上有很多优越性。当然其测定结果对相关器计算软件的依赖性也会增大,需要有相应的界面友好、功能齐全的软件。

流动电位或流动电流的测定是近年新发展的颗粒物电性表征技术。流动电位的概念与电动电位恰正相反,它是在外力作用下颗粒与溶液之间发生相对运动,从而形成电场并且产生的电位和电流。在检测器的具体装置中,悬浮液中的颗粒是被吸附在活塞上,活塞在管内作往复运动,在电极上产生流动电流,加以放大,反映颗粒的荷电状况。图 1-7 所示为聚合硅酸铝在不同铝硅比时的流动电流曲线。

流动电流  $i$  与  $\zeta$  电位有一定相关性,二者可以换算,如下式:

$$i = \frac{\pi P \epsilon r^2}{\eta l} \zeta \quad 1-1$$

式中: $P$ ——推动力;  
 $\epsilon$ ——介电常数;  
 $r$ ——管半径;  
 $\eta$ ——黏度;  
 $l$ ——电极间距。

流动电流的测定可以在线进行,测定结果能够放大传送,其应用日益广泛,在若干条件下可以代替  $\zeta$  电位表达颗粒物的荷电程度。