电子束辐照对苎麻脱胶废水的生态化降解及有机碳矿化

张致华　李 建　陶承朋　张仁杰　钟 艳
（四川文理学院　达州 635000）

摘要　苎麻脱胶废水具有有机物浓度高、色度深、可生化性差等特点，其高效处理是实现苎麻产业绿色发展的关键技术瓶颈。为探究电子束辐照的处理效果及有机物的矿化规律，本研究采集四川达州某苎麻加工企业的实际脱胶废水，在0~200 kGy剂量范围内进行辐照处理。系统测定了色度、浊度、酸碱度、化学需氧量、五日生化需氧量、溶解氧、电导率、悬浮物及总有机碳等水质参数。结果表明，电子束辐照可同步实现污染物的高效去除与可生化性的显著改善，吸收剂量为200 kGy时化学需氧量和总有机碳去除率分别达91.8%和83.7%，五日生化需氧量与化学需氧量比值从0.10提升至0.38以上；总有机碳去除遵循拟一级动力学，剂量常数为0.012 9 kGy^{-1}。裂解气相色谱-质谱联用分析表明，辐照后CO_2裂解产率从73.00%降至9.85%，吡喃型脱水葡萄糖从9.12%增至79.99%，证实了羟基自由基通过脱羧反应实现有机碳矿化的主导作用。结合水质参数变化，电子束的直接作用可协同促进糖苷键断裂，同时辐照引发的高分子交联反应对胶体脱稳与颗粒态污染物去除具有重要贡献。本研究揭示了“链断裂－氧化开环－深度矿化”的三步降解机制，明确了剂量与矿化效果及可生化性之间的关联，为电子束辐照处理苎麻脱胶废水的工艺优化提供了理论依据。

关键词　电子束辐照，苎麻脱胶废水，有机碳矿化，可生化性
中图分类号　X703.1
DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0059
CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0059
引用该文：
张致华, 李建, 陶承朋, 等. 电子束辐照对苎麻脱胶废水的生态化降解及有机碳矿化[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, **XX**(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0059.
ZHANG Zhihua, LI Jian, TAO Chengpeng, *et al*. Electron beam irradiation for ecological degradation and organic carbon mineralization of ramie degumming wastewater[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, **XX**(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0059.

Electron beam irradiation for ecological degradation and organic carbon mineralization of ramie degumming wastewater

ZHANG Zhihua　LI Jian　TAO Chengpeng　ZHANG Renjie　ZHONG Yan
(*Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China*)

基金资助：达州市通川区科技计划项目基金(电离辐照技术在苎麻脱胶污水处理中的应用研究（生态环保），2024KJJ06)
第一作者：张致华，男，2004年8月出生，2024年于四川文理学院获得理学学士学位
通信作者：钟艳，博士，副教授，E-mail：yzhong@sasu.edu.cn
收稿日期：初稿 2026-05-17；修回 2026-08-09
Supported by Dazhou City Tongchuan District Science and Technology Plan Project Fund: Research on the Application of Ionizing Radiation Technology in the Treatment of Ramie Degumming Wastewater (Ecological Environmental Protection), 2024KJJ06
First author: ZHANG Zhihua (male) was born in August 2004, and obtained a bachelor's degree from Sichuan University of Arts and Science in 2024
Corresponding author: ZHONG Yan, doctoral degree, associate professor, E-mail: yzhong@sasu.edu.cn
Received 17 May 2026; accepted 09 August 2026

ABSTRACT Ramie degumming wastewater is characterized by high organic loading, high color, and poor biodegradability, and its efficient treatment remains a key technical bottleneck for the green development of the ramie industry. To investigate the treatment efficacy of electron beam irradiation and the mineralization behavior of its organic constituents, actual degumming wastewater collected from a ramie processing enterprise in Dazhou, Sichuan, was irradiated at absorbed doses ranging from 0 to 200 kGy. Water quality parameters including chromaticity, turbidity, pH, chemical oxygen demand (COD), five-day biochemical oxygen demand (BOD_5), dissolved oxygen, electrical conductivity, suspended solids, and total organic carbon (TOC) were systematically measured. The results demonstrated that electron beam irradiation simultaneously achieved high pollutant removal and significant improvement in biodegradability. At 200 kGy, the removal efficiencies of COD and TOC reached 91.8% and 83.7%, respectively, while the BOD_5/COD ratio increased from 0.10 to above 0.38. The TOC removal followed pseudo-first-order kinetics with a dose constant of 0.012 9 kGy^{-1}. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry analysis revealed that the pyrolytic yield of CO_2 decreased from 73.00% to 9.85%, while that of anhydroglucopyranose increased from 9.12% to 79.99% after irradiation, confirming the dominant role of hydroxyl radicals in organic carbon mineralization via decarboxylation. Combined with changes in water quality parameters, the direct action of the electron beam was found to synergistically promote the cleavage of glycosidic bonds, while irradiation-induced polymer cross-linking reactions contributed significantly to colloid destabilization and the removal of particulate pollutants. This study elucidates the three-step degradation mechanism of "chain scission-oxidative ring opening-deep mineralization" and clarifies the relationships among irradiation dose, mineralization efficiency, and biodegradability enhancement, providing a theoretical basis for process optimization of electron beam irradiation in ramie degumming wastewater treatment.

KEYWORDS Electron beam irradiation, Ramie degumming wastewater, Organic carbon mineralization, Biodegradability

CLC X703.1

四川达州作为我国最大的苎麻主产区，种植面积占全国总面积的50%以上，素有“中国苎麻之乡”之称[1]。苎麻产业不仅是当地重要的传统特色产业，也是推动区域乡村振兴和绿色经济发展的重要支撑。苎麻纤维在纺织利用前需经过脱胶处理，以去除包覆于纤维素表面的胶质层。该胶质主要由半纤维素（甘露聚糖、木聚糖）、果胶（D-半乳糖醛酸聚合物）及少量木质素等复杂多糖组分构成[2-4]。这些高分子物质通过氢键与交联结构形成稳定的亲水性胶体网络，导致废水中有机污染物浓度高、结构稳定且难以降解。

目前工业生产中广泛采用化学脱胶工艺，每生产1 t精干麻约产生300~400 t高浓度有机废水[5-6]。该类废水具有典型的“高化学需氧量（Chemical oxygen demand，COD）、高色度、低可生化性”特征：COD通常高达15 000~25 000 mg/L，色度可超过1 000倍，五日生化需氧量（BOD_5）与化学需氧量比值：BOD_5/COD通常低于0.1~0.3）[6-7]。同时，废水中富含胶体多糖、悬浮颗粒及碱性有机组分，处理难度大。受环保治理成本和处理技术限制，部分苎麻初加工企业长期处于停产或半停产状态，苎麻脱胶废水的高效绿色处理已成为阻碍产业可持续发展的关键难题。

针对苎麻脱胶废水，国内外已开展了物理法、化学法和生物法等处理研究[6, 8-9]。物理法（沉淀、过滤、吸附等）主要实现污染物的分离与转移，难以从根本上降解有机物；化学氧化法（Fenton氧化、臭氧氧化等）虽具有较强氧化能力，但通常需在强酸条件下运行，并伴随大量化学药剂消耗及含铁污泥产生，存在二次污染风险[6]；生物法（活性污泥法、生物接触氧化法等）运行成本较低，但由于废水可生化性差、毒性较高，常存在启动周期长、处理效率低及运行稳定性不足等问题[8-9]。为提高处理效果，研究者进一步发展了多种联合工艺，如铁屑内电解－两相厌氧-接触氧化组合工艺，其COD去除率可达98%以上[10]。然而，该类工艺普遍存在流程复杂、占地面积大、运行维护成本高以及部分难降解有机物去除不彻底等问题。

电子束辐照（Electron beam irradiation，EBI）作为一种新型高级氧化技术，近年来在难降解工业废水处理领域受到广泛关注[7, 11]。其核心机制

包括间接作用与直接作用两个方面：一方面，高能电子束辐解水分子，产生羟基自由基（•OH）、水合电子（e^{-}_{aq}）和氢自由基（•H）等高活性粒子[11]，其中，•OH具有极强的非选择性氧化能力，可快速攻击有机物中的糖苷键、醚键及芳香结构；另一方面，高能电子束直接与有机高分子骨架碰撞，通过能量转移使糖苷键发生断裂，直接产生低分子量多糖片段。此外，辐照过程中高分子链经自由基偶合反应可发生交联，形成更大分子的网络结构，从而促进胶体脱稳和悬浮物凝聚沉淀。相比传统处理技术，电子束辐照无需额外投加化学药剂，反应速度快（毫秒至秒级），同时兼具深度氧化、提升可生化性和杀菌消毒等优势[7, 11]。已有研究表明，电子束辐照对印染废水、制药废水及农业废水均具有良好处理效果。Bakar等[12]采用电子束处理纺织废水，在17~200 kGy剂量范围内COD去除率达到14%~38%，色度去除率达到43%~78%；Nasir等[13]将电子束与活性污泥法联用后，COD去除率提升至94%，BOD_5去除率可达99.2%。此外，赵彦宝等[14]、Abdel Rahman[15]指出，电离辐照技术在多类工业废水处理中表现出较好的经济性与工程应用潜力。目前，中核集团已建成全球最大的电子束处理印染废水示范工程，日处理能力达到30 000 t，进一步验证了该技术的大规模应用可行性。尽管电子束辐照技术在印染、造纸及制药等工业废水处理中已取得一定进展[7, 11-12]，但针对苎麻脱胶废水的研究仍鲜有报道。目前尚缺乏电子束辐照处理苎麻脱胶废水的系统实验数据，特别是不同吸收剂量对COD、色度、总有机碳（Total organic carbon，TOC）及可生化性影响规律的研究仍不明确。同时，现有研究多关注污染物去除效果，对有机物矿化过程及多糖类污染物的降解机制缺乏深入探讨。

基于此，本研究以实际苎麻脱胶废水为对象，在0~200 kGy宽剂量范围内开展电子束辐照实验，系统分析辐照前后废水色度、浊度、pH、COD、BOD_5、溶解氧（DO）、电导率（EC）、悬浮物（SS）及TOC等水质参数的变化规律；重点结合TOC去除率定量评价有机物矿化程度，并通过BOD_5/COD比值评估废水可生化性的改善效果。在此基础上，引入裂解气相色谱-质谱联用技术对辐照前后废水中有机物成分进行表征，结合自由基化学与多糖辐解理论，探讨甘露聚糖、木聚糖及D-半乳糖醛酸等特征有机组分的降解路径，阐明•OH、e^{-}_{aq}和•H等活性粒子与多糖类污染物之间的相互作用机制，揭示电子束辐照促进苎麻脱胶废水有机物降解与矿化的内在机理。本研究可为电子束辐照技术在苎麻脱胶废水处理中的工艺优化与工程应用提供理论依据和实验支撑，并为达州苎麻产业绿色低碳可持续发展提供技术参考。

1　材料与方法

1.1　废水样品采集与表征

本研究所用苎麻脱胶废水样品采集于四川省达州市大竹县某苎麻加工企业废水处理站调节池。该企业采用化学脱胶工艺，依次经过浸酸、一道碱煮、二道碱煮、漂白、酸洗等工序，所产生的综合废水涵盖浸酸废液、煮炼废液及漂洗废水三类组分[5]。样品采集后置于聚乙烯塑料瓶中，每批次采集3 000 mL（6瓶），立即置于4 ℃冷藏箱中低温运回实验室。部分样品（500 mL）直接用于初始水质指标分析，剩余样品在4 ℃、避光条件下保存备用。实验前将备用样品恢复至室温，经定性滤纸过滤去除大颗粒悬浮物后开展辐照处理。

初始水质参数如表1所示。废水呈深褐色，色度为1 154倍，浊度为820 NTU，酸碱度（pH）为13.0，COD为11 953 mg/L，BOD_5为1 208 mg/L，BOD_5/COD比值为0.1，DO为0 mg/L，EC为12 000 μS/cm，SS为750 mg/L，TOC为2 390 mg/L。参照GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准[16]（COD≤100 mg/L，BOD_5≤20 mg/L，SS≤70 mg/L，pH 6~9，色度≤50倍），原水各项指标均严重超标，属于典型的高浓度难降解有机废水。

表 1　苎麻脱胶废水初始水质参数
Table 1　Initial water quality parameters of ramie degumming wastewater

参数Parameters	原水Initial water (0 kGy)
色度 / Times　Color	1 154±58
浊度 / NTU Turbidity	820±41
pH	13.0±0.2
COD / ($mg·L^{-1}$)	11 953±598
BOD_5 / ($mg·L^{-1}$)	1 208±97
BOD_5/COD	0.10±0.01
DO / ($mg·L^{-1}$)	0±0.2
EC / ($μS·cm^{-1}$)	12 000±360)
SS / ($mg·L^{-1}$)	750±37.5
TOC / ($mg·L^{-1}$)	2 390±120

1.2 电子束辐照实验

电子束辐照实验在遂宁广发辐照科技有限公司开展，采用中广核中科海唯生产的DZ-10/20型电子加速器。加速器能量E为10 MeV，束流强度I为2 mA，扫描窗尺寸S为80 cm（宽度）×10 cm（长度d，即电子束出射方向）= 800 cm^2，传送带基准速度v为2.6 cm/s。

吸收剂量通过调节传送带速度和辐照圈数进行控制，剂量与速度成反比，与圈数成正比，辐照过程在室温下进行，吸收剂量计算步骤如下。

根据10 MeV电子在水中的射程t_m经验公式为$t_m = 530E - 106$，式中：计算射程t_m约为5 298 mg/cm^2，相当于水层厚度5.3 cm。

结合束流强度I = 2 mA和扫描窗面积S = 800 cm^2，单位面积电流密度公式为$\frac{I}{S} = \frac{0.002\ \text{A}}{800\ \text{cm}^2} = 2.5 \times 10^{-6}$ A/cm^{2}换算为电子数流强F_e为$F_e = \frac{2.5 \times 10^{-6}}{1.602 \times 10^{-19}} = 1.56 \times 10^{13}$ e/（cm^2·s）。

样品单次通过扫描窗的时间$t = \frac{d}{v} = \frac{10}{2.6} = 3.846$ s，则样品单次辐照注量$\Phi_e = F_e \times t = 1.56 \times 10^{13} \times 3.846 = 6 \times 10^{13}$ e/cm^2，每个电子能量为10 MeV = 10 × 1.602 × 10^{-13}=1.602 × 10^{-12} J，即单位面积沉积能量$E_{area} = \Phi_e \times 1.602 \times 10^{-12} = 6 \times 10^{13} \times 1.602 \times 10^{-12}$ =96.1 J/cm^2。根据计算的射程t_m，假设能量全部沉积在射程内，可得单次通过吸收剂量$D_0 = \frac{E_{area}}{t_m} = \frac{96.1\ \text{J/cm}^2}{5.298\ \text{g/cm}^2} = 18.14$ J/g = 18.14 kGy。

本实验样品设置6个吸收剂量点：0 kGy（空白对照）、10 kGy、20 kGy、50 kGy、100 kGy、200 kGy，每个剂量点设置三个平行样。对于10 kGy（小于单次基准剂量18.14 kGy）样品的处理提高传送带速度至4.71 cm/s。其余剂量则保持传送带速度2.6 cm/s，通过多次循环累积剂量。理论计算及实际操作如表2所示。

表 2 不同吸收剂量苎麻脱胶废水的处理圈数

Table 2 Number of treatment cycles for ramie degumming wastewater at different irradiation doses

目标剂量 / kGy Target dose	传送带速度 / (cm·s^{-1}) Conveyor belt speed	理论圈数 / n Theoretical number of treatment cycles	实际圈数 / n Actual number of treatment cycles
10	4.71	1	1
20	2.6	1.105	1（18.1 kGy）
50	2.6	2.76	3（54.3 kGy）
100	2.6	5.52	6（108.6 kGy）
200	2.6	11.05	11（199.1 kGy）

1.3 水质参数分析方法

TOC采用岛津TOC-LCPH分析仪，以燃烧氧化-非色散红外吸收法测定，TOC去除率作为评价有机污染物矿化效果的核心指标。

化学需氧量（COD）采用重铬酸钾法。在强酸溶液中以重铬酸钾为氧化剂、硫酸银为催化剂，于165 ℃消解15 min后，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

BOD_5采用稀释接种法。根据COD值预估稀释倍数，在20 ℃恒温培养箱中培养5 d，测定培养前后溶解氧差值。

色度采用稀释倍数法。将废水用光学纯水稀释至与光学纯水相比不可辨别的颜色，记录稀释倍数。

浊度采用HACH 2100Q便携式浊度计测定。pH值采用梅特勒-托利多FE28 pH计测定。DO采用HACH HQ30d便携式溶解氧测定仪测定。EC和总溶解固体（TDS）采用梅特勒-托利多S230电导率/TDS测定仪测定。SS采用重量法测定。

裂解气相色谱-质谱分析采用日本岛津GCMS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪，配备热裂解器。取废水样品置于样品杯中，待溶剂挥发后进行裂解分析。裂解温度为550 ℃，裂解时间0.2 min。色谱柱为DB-5MS毛细管柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）。升温程序：40 ℃保持3 min，以10 ℃/min升至280 ℃，保持5 min。载气为高纯氦气（99.999%），流速1.0 mL/min，分流比50∶1。质谱采用电子轰击离子源（EI，70 eV），质量扫描

范围 *m/z* 35~500，离子源温度 230 ℃，接口温度 280 ℃。采用 NIST 11 质谱库进行谱图检索，峰面积归一化法定量。

1.4 数据处理与统计分析

所有实验数据均表示为“平均值±标准差”。采用 Origin 进行数据整理和图表绘制。TOC 去除率 TOC_R 按式（1）计算。

$$TOC_R = \frac{TOC_0 - TOC_D}{TOC_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：TOC_0 为初始 TOC 浓度，mg/L；TOC_D 为吸收剂量 D（kGy）下的 TOC 浓度，mg/L。

2 结果与讨论

2.1 宏观水质参数的变化规律

电子束辐照苎麻脱胶废水的流程图及作用效果如图 1 所示，经过滤去除大颗粒悬浮物后开展不同吸收剂量的辐照处理。

随吸收剂量的变化，苎麻脱胶废水各项宏观水质参数见表 3，其色度、浊度及 pH 变化趋势如图 2 所示。随着吸收剂量从 0 kGy 增加至 200 kGy，废水色度从 1 154 倍降至 27 倍，浊度从 820 NTU 降至 16 NTU。色度和浊度的显著下降是辐照引发的降解与交联协同作用的结果。一方面，•OH 攻击胶体多糖大分子（甘露聚糖、木聚糖等）的糖苷键，同时高能电子束的直接作用亦可使糖苷键断裂，导致胶体网络瓦解，大分子多糖降解为分子量较低的片段；另一方面，辐照产生的高分子自由基通过偶合反应形成交联结构，使胶体颗粒脱稳并凝聚为较大絮体，进而通过沉淀去除。如表 3 所示，辐照后浊度和 SS 去除率分别达 98.0% 和 94.0%，显著高于单一降解过程所能达到的水平；同时 EC 在 20 kGy 后持续下降（由 14 689 μS/cm 降至 5 239 μS/cm），与带电胶体因交联凝聚而减少的趋势一致，共同验证了降解－交联协同机制。此外，•OH 破坏有机发色基团（如木质素的共轭芳香环结构），使其分解为无色小分子[7]，进一步促进了色度的降低。Bakar 等[12] 采用电子束处理纺织废水，在 17~200 kGy 剂量下色度去除率为 43%~78%，本研究效果更优，可能与苎麻脱胶废水中胶体多糖含量高、对辐照敏感有关。

pH 值从初始的 13.0 持续下降至 200 kGy 时的 7.0，见图 2，完全满足排放标准（pH 6~9）。pH 下降的原因是多糖辐照降解生成小分子有机酸（甲酸、乙酸、草酸等）[3]，这些酸性产物中和了原水的高碱度。该现象与 Ahsan 等[17] 采用 γ 射线处理纺织废水时 pH 从 10.48 降至 8.19 的报道一致。

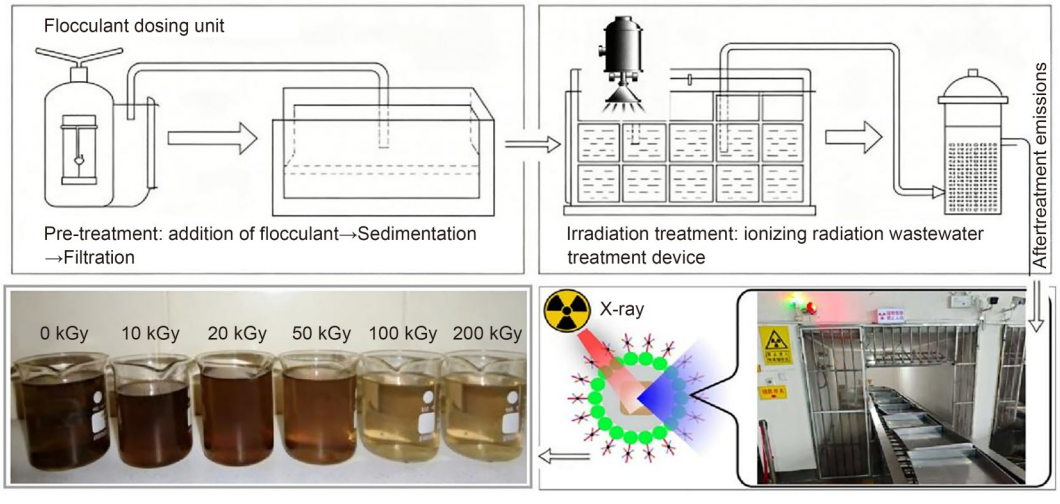


图 1 10 MeV, 2 mA 不同吸收剂量下电子束处理苎麻脱胶废水流程及效果图
Fig.1 Ramie degumming wastewater under different irradiation doses of a 10 MeV, 2 mA electron beam

表3　10 MeV, 2 mA 电子束不同吸收剂量下苎麻脱胶废水理化参数变化
Table 3　Changes in physicochemical parameters of ramie degumming wastewater at various absorbed doses of a 10 MeV, 2 mA electron beam

参数 Parameters	单位 Units	0 kGy	10 kGy	20 kGy	50 kGy	100 kGy	200 kGy
色度 Color	倍	1 154±58	680±34	380±19	151±8	66±3	27±1
浊度 Turbidity	NTU	820±41	524±26	303±15	120±6	45±2	16±1
pH	—	13±0.2	12.2±0.2	11±0.2	9.3±0.2	7.8±0.2	7.0±0.2
COD	$mg·L^{-1}$	1 1953±598	8 950±448	6 560±328	3 988±199	2 056±103	985±49
BOD_5	$mg·L^{-1}$	1 208±97	1 610±129	1 880±120	1 523±122	833±67	350±28
BOD_5/COD	—	0.1±0.01	0.18±0.02	0.29±0.03	0.38±0.04	0.41±0.04	0.36±0.03
DO	$mg·L^{-1}$	0±0.2	1.2±0.2	2.5±0.2	3.9±0.2	5.0±0.2	5.9±0.2
EC	$\mu S·cm^{-1}$	12 000±360	13 879±416	14 689±440	12 800±384	8 998±270	5 239±157
SS	$mg·L^{-1}$	750±37.5	580±29	411±20.5	233±11.6	125±6.3	45±2.3
TOC	$mg·L^{-1}$	2 390±120	2 056±103	1 726±86	1 288±64	746±37	390±20
TOC*R*	%	0	13.97±0.7	27.78±1.4	46.11±2.3	68.79±3.4	83.68±4.2

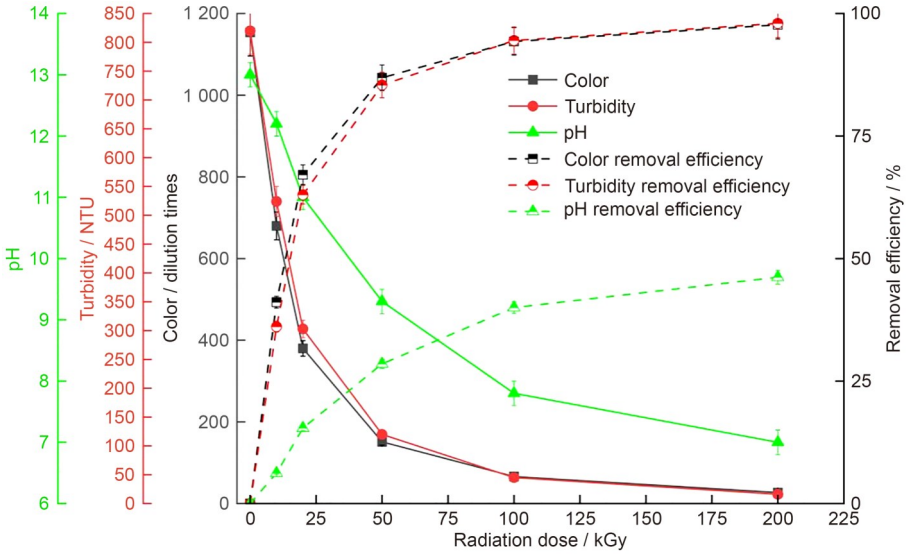


图2　色度、浊度、pH及去除率随吸收剂量变化曲线（彩色见网络版）
Fig.2　Curves of chromaticity, turbidity, pH, and removal rate as a function of absorbed dose (color online)

2.2　可生化性改善及BOD_5/COD演变

如图3所示，随着吸收剂量的增大，废水COD从11 953 mg/L持续降至985 mg/L，去除率达91.8%；TOC从2 390 mg/L降至390 mg/L，去除率达83.7%。二者同步下降表明电子束辐照兼具分子结构破坏与实质性矿化功能。低剂量区（0~50 kGy）COD和TOC的下降速率较快，而在高剂量区（50~200 kGy）降速趋缓，这与易降解组分优先分解、残余难降解组分需要更高剂量的规律相符。

BOD_5和BOD_5/COD比值是评价废水可生化性的关键指标。BOD_5随吸收剂量增加呈先升后降的趋势：在10~50 kGy范围内从1 208 mg/L上升至1 880 mg/L（20 kGy时达到峰值），之后随剂量继续增加降至350 mg/L（200 kGy）。BOD_5/COD比值从初始的0.10持续上升至100 kGy时的0.41，随后微降至200 kGy时的0.36。这一演变规律揭示了电子束辐照对废水可生化性的双重效应。在低中剂量区（10~100 kGy），•OH自由基优先攻击大分子多糖的糖苷键，将甘露聚糖、木聚糖等高分子聚合物解聚为低聚糖、单糖，进而氧化为小分子有机酸（甲酸、乙酸等）。同时，电子束的直接作用亦可协同促进糖苷键断裂，加速大分子向小分子的转化。这些中间产物分子量小、结构简单，易被微生物作为碳源利用，因此BOD_5绝对值增加，BOD_5/COD比值显著提升。当剂量超过100 kGy后，•OH自由基进一步攻击已生成的小分子有机物，通过脱羧反应和C−C键断裂将其矿化为CO_2

和H_2O，导致BOD_5绝对值下降。需要指出的是，辐照过程中高分子自由基间的交联反应亦可使部分小分子或中等分子重新聚合为较大颗粒，通过沉淀去除，减少了溶液相中可被微生物利用的有机底物，因此BOD_5在高剂量区的下降除了矿化因素外，还部分归因于交联导致的固相转移。BOD_5数值的下降使得BOD_5/COD比值略有回落，但可生化性仍处于较高水平（>0.35）。该结果与Nasir等[13]的研究一致，他们发现纺织废水经50 kGy电子束辐照后，BOD_5/COD比值从0.34~0.61提高到0.87~0.96，后续活性污泥处理的COD去除率从70%~79%提升至94%。本研究中，50 kGy剂量下BOD_5/COD已达0.38，显著改善了原水的可生化性，为后续生物处理创造了良好条件。

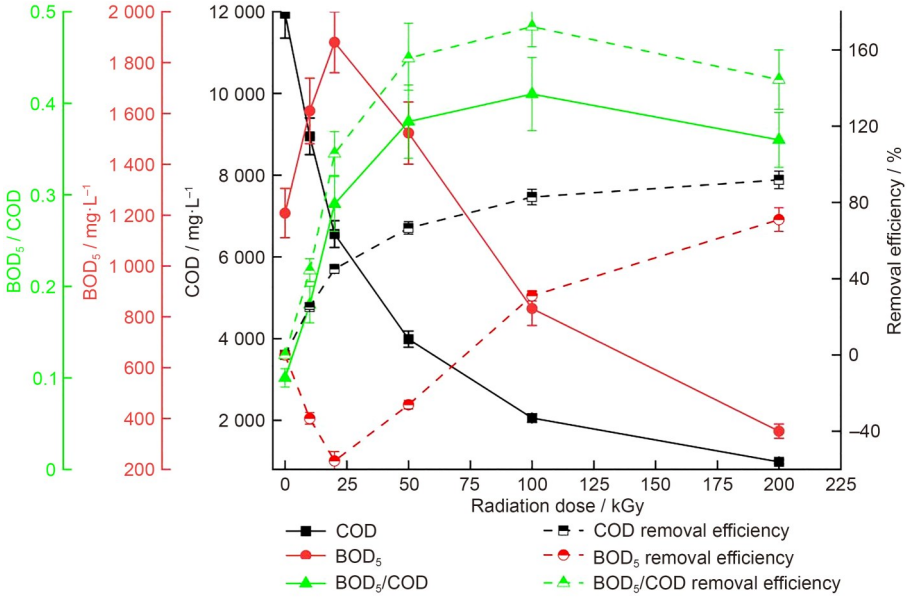


图3 COD、BOD_5和BOD_5/COD比值随吸收剂量变化曲线（彩色见网络版）

Fig.3 Curves of COD, BOD_5, and the BOD_5/COD ratio as a function of absorbed dose (color online)

2.3 TOC矿化动力学与剂量效应

TOC去除率是评价有机污染物矿化程度的直接指标。如图4所示，本研究苎麻脱胶废水的TOC去除率随吸收剂量增加呈现“先快后慢”的增长特征：在0~20 kGy区间，去除率从0快速上升至27.8%；在20~50 kGy区间，进一步升至46.1%；在50~200 kGy区间，从46.1%增至83.7%，增速明显趋缓。

为定量描述TOC去除的剂量依赖性，采用拟一级动力学模型对实验数据进行拟合[7]。

$$-\ln(1 - R/100) = kD \quad (2)$$

式中：R为TOC去除率，%；D为吸收剂量，kGy；k为剂量常数，kGy^{-1}。以$-\ln(1 - R/100)$对D作图，在0~100 kGy范围内呈现良好的线性关系，拟合得到剂量常数k=0.012 9 kGy^{-1}。当剂量超过100 kGy后，k值降至0.009 kGy^{-1}，表明降解动力学在该区间发生转变。

上述变化规律与电子束辐照降解有机物的多阶段机制相一致。在低剂量区（≤100 kGy），•OH自由基优先攻击大分子多糖的糖苷键，同时高能电子束的直接作用亦可协同促进糖苷键断裂，其反应速率常数高，二者共同使聚合物主链迅速解聚，生成低聚糖和单糖，导致TOC快速下降。然而，该阶段的TOC减少主要归因于大分子向小分子的形态转化，而非完全矿化。当剂量超过100 kGy后，残余的难降解组分以及前期积累的小分子有机酸（甲酸、乙酸、草酸等）成为降解主体。•OH自由基通过脱羧反应和C−C键断裂将小分子有机酸逐步氧化为CO_2和H_2O[7]。由于小分子有机酸结构相对稳定，单位剂量的去除效率降低，故TOC去除率增速趋缓。同时，交联反应虽不直接降低TOC（交联产物仍以有机碳形式存在于液相体系中），但通过使胶体颗粒脱稳凝聚为较大絮体并沉淀分离，间接减少了后续矿化的溶解态有机物比例，减小了•OH自由基的有效反应界面，二者共同导致高剂量区TOC去除速率趋缓，这也解释了该区间TOC降速减缓而浊度和SS持续下降的现象。上述结果表明，拟一级动力学模型可有

效描述苎麻脱胶废水TOC的辐照去除行为，且模型在0~100 kGy剂量区间内适用性最佳。

需要指出的是，本研究矿化效果显著优于同类研究[12, 17]。Abu Bakar等[12]采用电子束（17~200 kGy）处理纺织废水，COD去除率14%~38%；Ahsan等[17]采用γ射线（10 kGy）处理纺织废水，COD去除率为71.6%。本研究中200 kGy下COD去除率达91.8%，TOC去除率达83.7%，验证了电子束辐照对苎麻脱胶废水具有高效的深度矿化能力。

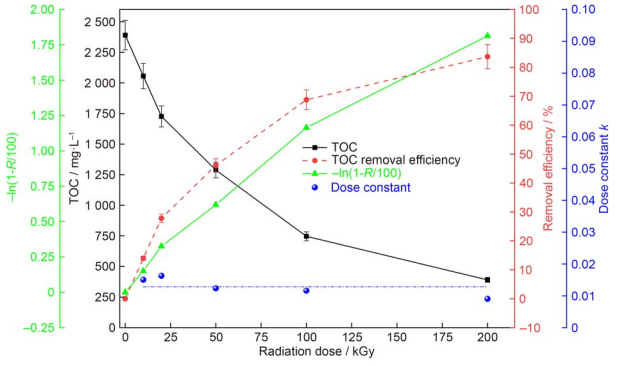


图4 TOC、TOC去除率R、−ln(1−R/100)及剂量常数k随吸收剂量的变化曲线（彩色见网络版）

Fig.4 Curves of TOC, TOC removal rate R, −ln(1−R/100), and dose constant k with absorbed dose (color online)

2.4 其他参数变化及关联分析

进一步研究苎麻脱胶废水辐照前后的其他理化参数变化规律，如图5所示，其中溶解氧（DO）从0 mg/L持续上升至200 kGy时的5.9 mg/L，这一变化可归因于两个方面的协同作用：一方面，水分子受高能电子束辐照后发生辐解，产生的·OH、HO_2·等活性粒子在局部高浓度区域可通过重组反应直接生成O_2[7, 10]；另一方面，辐照后废水中有机物发生脱羧矿化，Py-GC-MS分析显示CO_2裂解产率从73%急剧降至9.85%，证实了大量耗氧有机底物被降解去除，从而降低了水体对溶解氧的消耗，使得DO得以积累。

电导率（EC）呈现先升后降的趋势，在10~20 kGy区间从12 000 μS/cm升至14 689 μS/cm，随后持续下降至200 kGy时的5 239 μS/cm。初始上升主要归因于大分子多糖降解产生的小分子有机酸根离子和Na^+等无机离子的释放；后续下降则反映这些离子被自由基进一步氧化为CO_2或形成不溶性沉淀。该规律与王克浩等[10]在苎麻脱胶废水处理工程中的观察一致。

悬浮物（SS）从750 mg/L持续降至45 mg/L，去除率达94.0%，与浊度变化趋势高度一致。SS的去除归因于辐照对悬浮态有机物的直接分解以及胶体脱稳后的絮凝沉淀。200 kGy时SS为45 mg/L，已优于《污水综合排放标准》一级标准（≤70 mg/L）[16]。

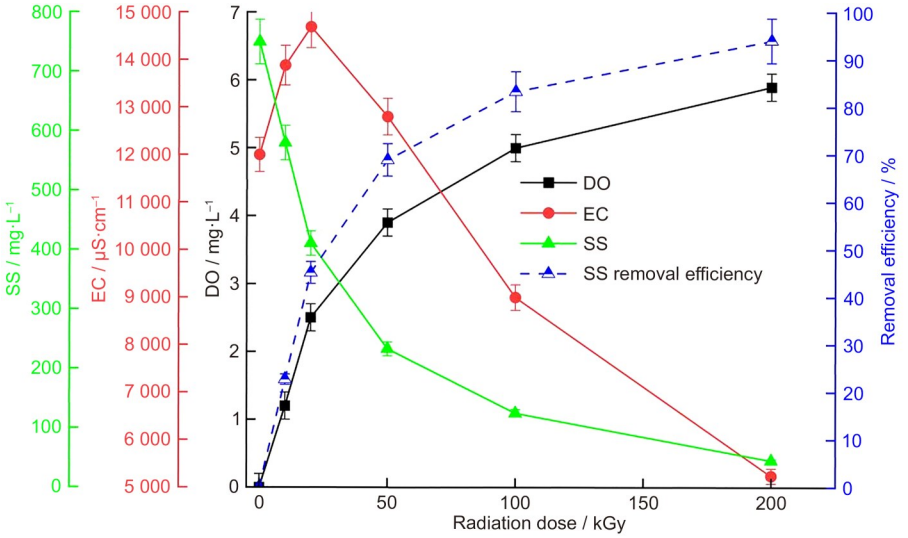


图5 EO、EC、SS等参数及去除率随吸收剂量变化曲线（彩色见网络版）

Fig.5 Curves showing the variation of parameters (EO, EC, SS, etc.) and removal rates with absorbed dose (color online)

2.5 基于TOC矿化的降解机理

2.5.1 辐照前后废水Py-GC-MS分析

为揭示辐照处理对废水中有机物成分的影响，采用Py-GC-MS对原始废水和100 kGy辐照处理后的废水进行分析。原始废水的裂解图谱如图6所示，提取其主要裂解产物见表4。辐照处理后的废

水裂解产物如图7所示，提取其主要裂解产物见表5。

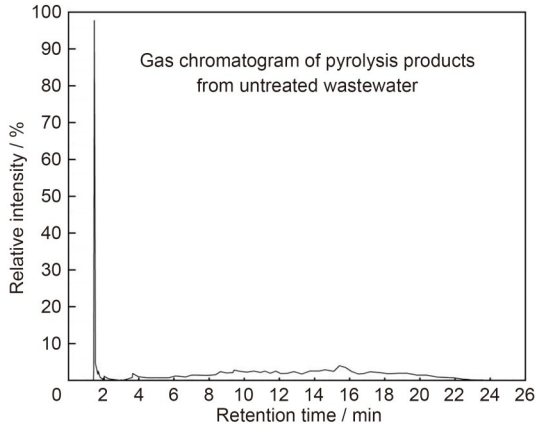
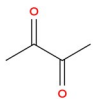
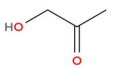
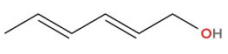
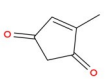
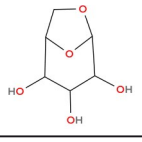


图6 原始苎麻脱胶废水的Py-GC-MS裂解气相色谱图
Fig.6 Py-GC-MS chromatogram of pyrolysis products from raw ramie degumming wastewater

如表4所示，原始废水的Py-GC-MS裂解产物以二氧化碳（73.00%）和吡喃型脱水葡萄糖（9.12%）为主，同时检出乙醛、丙酮、1-羟基-2-丙酮等小分子含氧有机物。这一产物分布与苎麻脱胶废水中有机物的来源直接相关。苎麻胶质中的半纤维素富含木糖、甘露糖等戊糖和己糖，其裂解产生大量呋喃类化合物（如糠醛）、乙酸及小分子醛酮；而果胶因含有大量羧基（D-半乳糖醛酸单元），在高温裂解时发生脱羧反应释放CO_2。因此，原始废水裂解产物中CO_2占比高达73%，反映了果胶类组分在废水有机物中的主导地位。

辐照处理后，裂解产物分布发生显著变化：吡喃型脱水葡萄糖的峰面积比例从9.12%大幅增至79.99%，而二氧化碳从73.00%急剧降至9.85%，小分子醛酮类化合物总量亦明显减少（表5）。这一变化归因于电子束辐照对废水中有机物成分的根本性改变。辐照能量和辐照产生的·OH自由基优先攻击富含羧基的果胶等多糖组分，通过脱羧反应将其转化为CO_2并释放，导致残留固体中羧基含量大幅降低，因而裂解时CO_2产率显著下降。与此同时，纤维素作为废水中相对耐辐照的组分，在辐照后占比相对提高，而吡喃型脱水葡萄糖（左旋葡聚糖）是纤维素的特征裂解产物，故其在

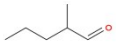
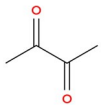
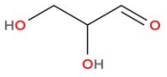
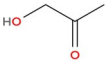
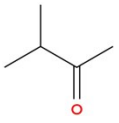
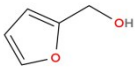
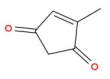
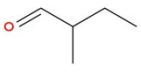
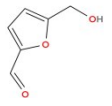
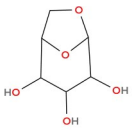
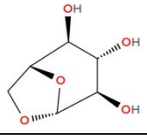
表4 原始苎麻脱胶废水的Py-GC-MS裂解产物
Table4 Py-GC-MS pyrolysis products of raw ramie degumming wastewater

保留时间 Retention time / min	吸收峰面积比例 Peak Area Ratio / %	化合物 Compound	分子式 Molecular Formula	结构式 Structural Formula
1.468	73	二氧化碳 Carbon dioxide	CO_2	
1.535	5.16	乙醛 Acetaldehyde	CH_3CHO	
1.697	2.13	丙酮 Acetone	C_3H_6O	
2.022	1.10	2,3-丁二酮 2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	
3.648	5.72	1-羟基-2-丙酮 1-Hydroxy-2-propanone	CH_3COCH_2OH	
8.647	2.65	2,4-己二烯-1-醇 2,4-Hexadien-1-ol	$C_6H_{10}O$	
9.424	2.87	甲基环戊烯醇酮 Methylcyclopentenolone	$C_6H_8O_2$	
15.423	9.12	吡喃型脱水葡萄糖 Levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$	

裂解产物中占绝对主导地位，比例大幅增加。此外，交联反应聚合的高分子量组分，其在热裂解过程中同样倾向于生成吡喃型脱水葡萄糖等特征碎片，因而进一步放大了该产物在辐照后样品中的峰面积比例。辐照后检出了原始废水中未出现的甘油醛、5-羟甲基糠醛等中间产物，证实了·OH对糖环的开环氧化作用，为降解路径中“氧化开环”阶段的推断提供了直接的化合物证据。

表5　100 kGy辐照处理脱胶废水的Py-GC-MS裂解产物

Table 5　Py-GC-MS pyrolysis products of degumming wastewater treated with 100 kGy irradiation

保留时间 Retention time / min	吸收峰面积比例 Peak Area Ratio / %	化合物 Compound	分子式 Molecular Formula	结构式 Structural Formula
1.453	9.85	二氧化碳 Carbon dioxide	CO_2	
1.533	1.28	乙醛 Acetaldehyde	CH_3CHO	
1.726	0.86	2-甲基-戊醛 2-Methylpentanal	$C_6H_{12}O$	
1.981	0.78	2,3-丁二酮 2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	
3.098	0.60	甘油醛 Glyceraldehyde	$C_3H_6O_3$	
3.586	0.65	1-羟基-2-丙酮 1-Hydroxy-2-propanone	CH_3COCH_2OH	
7.817	0.64	3-甲基-2-丁酮 3-Methyl-2-butanone	$C_6H_{12}O$	
8.37	3.40	糠醇 Furfuryl alcohol	$C_5H_6O_2$	
9.33	0.52	甲基环戊烯醇酮 Methylcyclopentenolone	$C_6H_8O_2$	
11.42	1.62	2-甲基丁醛 2-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	
12.77	1.46	5-羟甲基糠醛 5-Hydroxymethylfurfural	$C_6H_6O_3$	
17.43	79.99	吡喃型脱水葡萄糖 levoglucosan	$C_6H_{10}O_5$	
17.84	1.32	1,6-脱水-β-D-吡喃型葡萄糖 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose	$C_6H_{10}O_5$	

2.5.2　特征多糖的降解路径推断

综合上述实验结果和自由基化学理论，电子束辐照对苎麻脱胶废水中特征多糖的降解遵循图8所示的“链断裂—氧化开环—深度矿化”三步连

续过程，每一步均由·OH主导。起始的胶体多糖大分子，包括甘露聚糖、木聚糖和D-半乳糖醛酸，相互交织形成高稳定性的亲水性胶体网络，导致废水呈现高浊度、高色度和高化学需氧量。

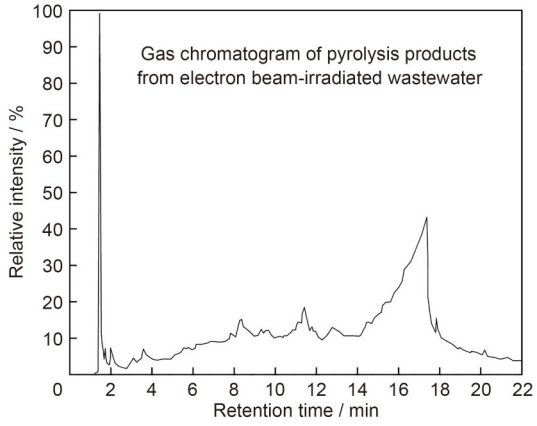


图7 100 kGy辐照处理脱胶废水的Py-GC-MS裂解气相色谱图

Fig.7 Py-GC-MS chromatogram of pyrolysis products from degumming wastewater irradiated at 100 kGy

在链断裂阶段，·OH自由基通过抽氢反应攻击糖环上的碳氢键或通过加成反应攻击糖苷键，使聚合物主链断裂，生成低聚糖和单糖，胶体体系由此瓦解。同时，高能电子束的直接作用亦可使糖苷键发生断裂，进一步促进大分子多糖的解聚。Py-GC-MS显示吡喃型脱水葡萄糖裂解产率从原始废水的9.12%增至辐照后的79.99%，证实了辐照使多糖链断裂后吡喃糖环结构在残留物中相对富集。具体而言，甘露聚糖（苎麻半纤维素中甘露糖含量占约25%[2]）由D-甘露糖经β-1，4-糖苷键连接，在·OH攻击下生成低聚甘露糖和甘露糖；木聚糖（木糖含量占约9%[2]）带有阿拉伯糖和葡萄糖醛酸侧链，同样生成低聚木糖和木糖，侧链的葡萄糖醛酸脱羧可直接释放部分二氧化碳，这与原始废水中CO_2裂解产率高达73.00%相吻合。

第二步氧化开环阶段，·OH继续攻击低聚物和单糖，导致糖环开裂并进一步氧化伯羟基和仲羟基生成羧基。辐照后检出的甘油醛（$C_3H_6O_3$）和5-羟甲基糠醛（$C_6H_6O_3$）是糖环开环氧化的特征中间产物[7]，其存在为·OH对吡喃糖环的氧化开环作用提供了直接证据。甘露糖开环生成醛类和羧酸类化合物，木糖的呋喃糖环开环生成戊糖衍生物，而D-半乳糖醛酸因羧基的存在更易发生脱羧反应[3-4]，这是原始废水CO_2产率极高的另一重要原因。开环产物经歧化反应生成甲酸、乙酸、草酸等小分子有机酸，此过程导致废水pH值明显下降，同时因小分子有机酸易被微生物利用，废水可生化性（BOD_5/COD比值）显著提升，这与上述实验规律一致。

在深度矿化阶段，·OH自由基对小分子有机酸进行最终攻击，通过脱羧反应和碳-碳键断裂将其彻底碎片化，如甲酸的矿化路径为$HCOOH + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H_2O + \cdot H$，乙酸的路径为$CH_3COOH + \cdot OH \rightarrow \cdot CH_2COOH + H_2O$并经过多步反应最终生成二氧化碳，其余有机酸亦按类似途径转化为二氧化碳和水[7]。辐照后CO_2裂解产率从73.00%降至9.85%，表明废水中有机物羧基含量大幅降低，即大部分含羧基的多糖组分已被·OH氧化矿化，直接体现为废水总有机碳和化学需氧量的持续降低，这与100 kGy辐照处理后TOC去除率68.79%的结果一致。上述三步降解路径与总有机碳去除的动力学特征（低剂量区快速下降、高剂量区趋缓）高度吻合（图4），验证了·OH自由基是主导苎麻脱胶废水中多糖类污染物降解的关键活性物种。

上述降解路径侧重·OH自由基的间接氧化作用，然而，在高浓度有机高分子废水体系中，电子束的直接作用同样不可忽略。高能电子束穿越废水时，其能量可直接被有机高分子吸收，使糖苷键的C−O键发生激发和断裂，直接产生低聚糖和单糖片段。本研究中，Py-GC-MS分析显示辐照后吡喃型脱水葡萄糖裂解产率从9.12%大幅增至79.99%，这一变化不仅反映了·OH对含羧基组分的优先矿化，也在一定程度上归因于射线直接作用导致的多糖主链断裂。此外，辐照过程中交联反应对水质净化亦具有不可忽视的贡献，其宏观表现包括浊度从820 NTU降至16 NTU（98.0%），SS从750 mg/L降至45 mg/L（94.0%），去除效果优于单一氧化降解所能达到的水平。

综上所述，电子束辐照苎麻脱胶废水过程中，降解与交联同时存在，降解反应将大分子多糖切断为小分子片段，提升废水的可生化性并实现有机碳的矿化释放；交联反应促进胶体颗粒凝聚为较大絮体，通过沉淀实现浊度、SS及部分COD的去除。该降解-交联协同机制为理解电子束辐照处理高浓度有机高分子废水的综合净化过程提供了更为完整的理论框架。

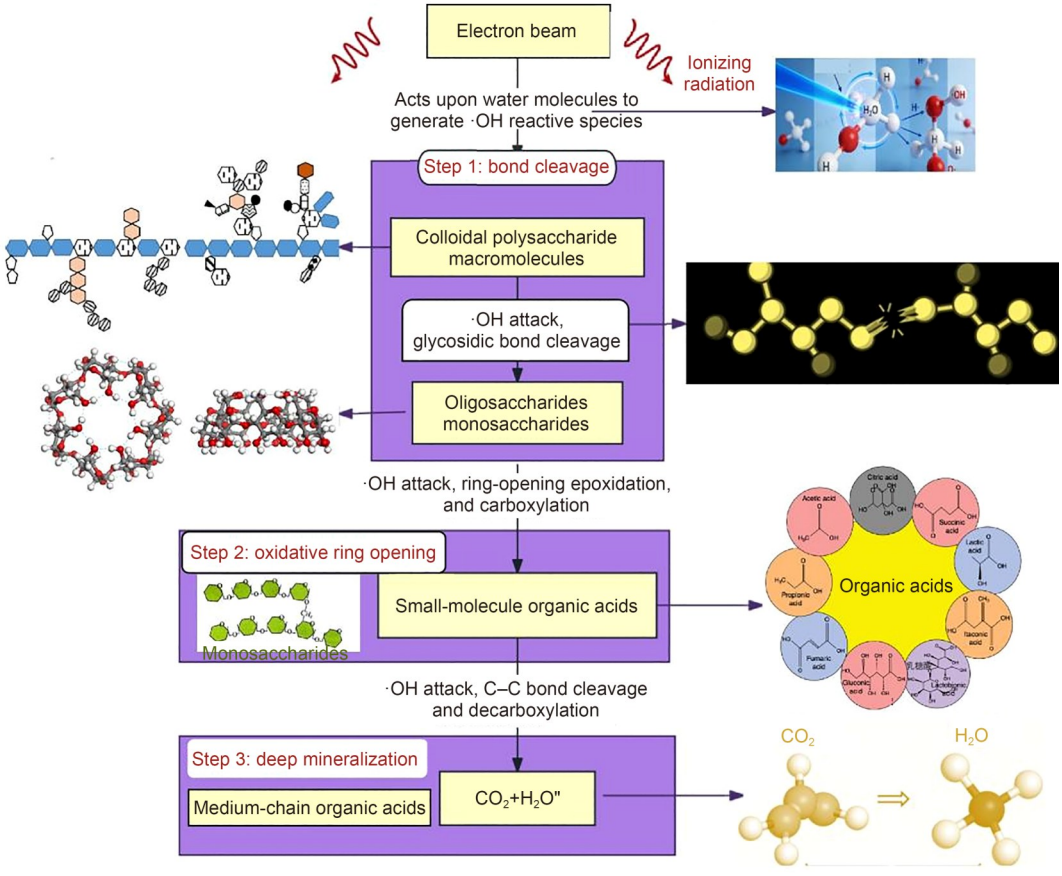


图8 电子束辐照作用下苎麻特征多糖的降解路径示意图

Fig.8 Schematic diagram of the degradation pathway of characteristic polysaccharides from ramie under electron beam irradiation

3 结论

本研究系统评估了电子束辐照对苎麻脱胶废水的处理效果（0~200 kGy），明确了水质净化规律、有机碳矿化动力学及多糖降解机制。辐照可高效破解胶体多糖网络，200 kGy时色度、浊度、COD和TOC去除率分别达97.7%、98.0%、91.8%和83.7%，pH由13.0降至7.0，SS降至45 mg/L。TOC去除符合拟一级动力学（0~100 kGy，速率常数0.0129 kGy^{-1}），低剂量区以易降解组分快速分解为主，高剂量区则推动中间产物深度矿化。

辐照剂量对可生化性的影响呈非线性。10~50 kGy时BOD_5从1 208 mg/L升至峰值1 880 mg/L，BOD_5/COD比值从0.10提升至0.38以上，可生化性显著改善；超过100 kGy后BOD_5绝对值下降，但可生化性仍维持较高水平，验证了辐照兼具“大分子降解”和“深度矿化”的双重功能。

基于TOC动力学、Py-GC/MS及自由基反应理论，提出了特征多糖“链断裂—氧化开环—深度矿化”三步降解路径，明确了·OH通过脱羧反应主导有机碳矿化。同时，揭示了电子束直接作用引发的糖苷键断裂以及高分子自由基交联反应对浊度、SS去除的协同贡献。

工程应用中，建议10~50 kGy作为与生物处理联用的预处理剂量，可降低后续负荷与成本；100~200 kGy适用于直接深度处理，但能耗较高。Py-GC/MS可有效表征辐照前后有机物骨架变化，但对小分子游离产物（如甲酸、乙酸）的确认，仍需进一步验证。

作者贡献声明 张致华负责污水的采集及表征、辐照实验、数据处理与分析及论文的撰写；李建参与苎麻相关文献调研、材料表征与数据分析；陶承朋参与电子束辐照相关文献调研、张仁杰负责材料制备；钟艳负责研究思路设计、实验方案制定及论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

1 王善娟, 罗鹏飞, 徐文花. 大竹县苎麻产业发展现状问题及对策[J]. 南方农业, 2024, **18**(15): 223-226. DOI: 10.19415/j.cnki.1673-890x.2024.15.048.

WANG Shanjuan, LUO Pengfei, XU Wenhua. Current situation, problems and countermeasures of the development of ramie industry in Dazhu County[J]. South China Agriculture, 2024, **18**(15): 223-226. DOI: 10.19415/j.cnki.1673-890x.2024.15.048.

2 黎征帆. 苎麻半纤维素组分研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
LI Zhengfan. Research on ramie hemicellulose component[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.

3 黎征帆, 郁崇文. 化学处理对苎麻胶质多糖组分的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2015, **41**(3): 288-292. DOI: 10.3969/j.issn.1671-0444.2015.03.003.
LI Zhengfan, YU Chongwen. Effect of chemical treatment on polysaccharide in ramie gum[J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2015, **41** (3): 288-292. DOI: 10.3969/j. issn. 1671-0444.2015.03.003.

4 Belkheiri A, Forouhar A, Ursu A V, *et al*. Extraction, characterization, and applications of pectins from plant by-products[J]. Applied Sciences, 2021, **11**(14): 6596. DOI: 10.3390/app11146596.

5 龚茂春. 浅析苎麻脱胶工业水污染物排放标准初稿的制定原则和方法[J]. 环境与生活, 2004(8): 79-81.
GONG Maochun. Preliminary analysis on the principles and methods of drafting the discharge standard of water pollutants for ramie degumming industry[J]. Green Living, 2004(08): 79-81.

6 杨晓波, 高春梅, 奚旦立. 苎麻化学脱胶废水处理技术的研究进展[J]. 中国麻业科学, 2004, **26**(2): 76-80. DOI: 10.3969/j.issn.1671-3532.2004.02.006.
YANG Xiaobo, GAO Chunmei, XI Danli. Progress in treating methods of ramie degumming wastewater[J]. Plant Fibers Sciences in China, 2004, **26**(2): 76-80. DOI: 10.3969/j.issn.1671-3532.2004.02.006.

7 王建龙, 初里冰. 电离辐照技术在废水处理中的研究进展[J]. 环境工程学报, **2017**(2): 653-672. DOI: 10.12030/j.cjee.201611148.
WANG Jianlong, CHU Libing. Research progress of ionizing irradiation technology on wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017 (2): 653-672. DOI: 10.12030/j.cjee.201611148.

8 Cheng L F, Duan S W, Feng X Y, *et al*. Ramie-degumming methodologies: a short review[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2020, **15**: 1558925020940105. DOI: 10.1177/1558925020940105.

9 Ray Chaudhuri S, Gogoi M, Biswas T, *et al*. Optimization of bio-chemical degumming of Ramie fiber for improved strength & luster[J]. Biotechnology Reports, 2020, **28**: e00532. DOI: 10.1016/j. btre. 2020. e00532.

10 王克浩, 李东伟, 李斗, 等. 苎麻脱胶废水处理工程设计[J]. 水处理技术, 2006, **32**(10): 93－95. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3770.2006.10.026.
WANG Kehao, LI Dongwei, LI Dou, *et al*. Project design for treatment of Ramie retting wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2006, **32**(10): 93-95. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3770.2006.10.026.

11 Ding J X, Zhou C, Dong Z. Trend of ramie industry development: a review of green degumming and the utilization of processing residues[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **384**: 135487. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135487.

12 Abu Bakar K, Ahmad P, Zulkafli, *et al*. Degradation and decoloration of textiles wastewater by electron beam irradiation: Effect of energy, current and absorbed dose [C]//The 2014 UKM FST Postgraduate Colloquium: Proceedings of the Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science and Technology 2014 Postgraduate Colloquium, Selangor, Malaysia. AIP Publishing LLC, 2014: 463-468. DOI: 10.1063/1.4895241.

13 Mohd Nasir N, Teo Ming T, Ahmadun F R, *et al*. Decomposition and biodegradability enhancement of textile wastewater using a combination of electron beam irradiation and activated sludge process[J]. Water Science and Technology, 2010, **62**(1): 42-47. DOI: 10.2166/wst.2010.239.

14 赵彦宝. 高能电子束辐照苎麻脱胶污水的应用研究[D]. 达州: 四川文理学院, 2024.
ZHAO Yanbao. Application research of high-energy electron beam irradiation for ramie degumming wastewater[D]. Dazhou: Sichuan University of Arts and Science, 2024.

15 Abdel Rahman R O, Hung Y T. Application of ionizing radiation in wastewater treatment: an overview[J]. Water, 2020, **12**(1): 19. DOI: 10.3390/w12010019.

16 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京：中国标准出版社，1996.
State Environmental Protection Administration. Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.

17 Ahsan M A, Rahman M S, Bhuiyan M A Q, *et al*. Reuse of gamma-ray irradiated textile wastewater: implications on the growth of *Capsicum frutescens* plant[J]. Heliyon, 2022, **8**(8): e10009. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10009.