

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

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

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究

刘寒冰¹, 姜鑫², 王新², 杨兵¹, 薛南冬^{1*}, 张石磊¹

(1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 北京北方节能环保有限公司, 北京 100070)

摘要: 活性炭疏水性改性是提高其对含水 VOCs 选择性吸附的重要手段, 然而这种改性方法对活性炭吸附不同 VOCs 的效果研究较少. 采用聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 对活性炭进行改性处理, 并利用 BET、Boehm 滴定等方法对活性炭进行表征. 采用动态吸附法, 利用 Yoon-Nelson 吸附理论模型研究了不同相对湿度条件下, PDMS 改性活性炭对 VOCs (甲苯、苯、丙酮) 吸附穿透曲线、饱和吸附量的影响及关键影响因素. 结果表明: PDMS 改性活性炭 BET 比表面积、微孔容积和表面酸碱官能团含量均有减少; 经 PDMS 改性后, 活性炭表面疏水性增大. 动态吸附实验结果表明: PDMS 改性前后活性炭吸附甲苯、苯、丙酮穿透曲线均符合 Y-N 模型; 随着相对湿度增大, 未经改性的活性炭 (Bare-AC) 对甲苯、苯和丙酮吸附速率降低、平衡吸附量减少, PDMS 改性活性炭对甲苯、苯分子吸附速率和选择吸附能力提高, 其中 PDMS 改性的活性炭 (PDMS/AC-250) 对甲苯、苯吸附量为相同条件下 Bare-AC 的 1.86 (甲苯)、1.92 (苯) 倍, 但对丙酮分子提高不明显; 结合表征结果分析, PDMS 改性活性炭对 VOCs 分子吸附主要依靠化学吸附, 同时与 VOCs 分子极性有关.

关键词: 活性炭; 疏水性涂层; VOCs; 选择性吸附

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1287-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.013

Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS

LIU Han-bing¹, JIANG Xin², WANG Xin², YANG Bing¹, XUE Nan-dong^{1*}, ZHANG Shi-lei¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. China North Energy Conservation and Environment Protection Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: To improve the adsorption selectivity of volatile organic compounds (VOCs), activated carbon (AC) was modified by polydimethylsiloxane (PDMS) and characterized by BET analysis and Boehm titration. Dynamic adsorption column experiments were conducted and Yoon-Nelson (Y-N) model was used to identify adsorption effect for toluene, benzene and acetone on AC when relative humidity was 0%, 50% and 90%, respectively. The results showed that the BET area, micropore volume and surface functional groups decreased with the PDMS modification, and surface hydrophobicity of the modified AC was enhanced leading to a lower water adsorption capacity. The results of dynamic adsorption showed that the adsorption kinetics and capacity of Bare-AC decreased with the increase of relative humidity, and the adsorption capacities of PDMS coated AC were 1.86 times (toluene) and 1.92 times (benzene) higher than those of Bare-AC, while a significant improvement of adsorption capacity for acetone was not observed. These findings suggest that polarity of molecule can be an important influencing factor for adsorption on hydrophobic surface developed by PDMS.

Key words: activated carbon; hydrophobic coating; volatile organic compounds; adsorption selectivity

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是一类常见的气态环境污染物. 环境中 VOCs 污染主要来自工业活动, 如家具制造、汽车制造、石油化工类企业的生产中, 大量使用的苯系物、丙酮等溶剂而导致大气和土壤、甚至地下水 VOCs 污染. VOCs 污染对生态环境和人体健康产生潜在危害, 因而 VOCs 控制治理一直是环境保护领域的热点^[1,2]. 近年来, 活性炭由于其吸附容量大、吸附速度快、易于再生等特点常常被用于处理含 VOCs 的废气^[3~5] 和土壤污染调查中土壤气 VOCs 的收集^[6,7] 等. 在这些应用中, 往往由于含水率较高, 而水蒸气易与活性炭表面的极性亲水位点 (如含氧官能团) 键合, 并在活性炭表面聚集形成水分子簇, 覆

盖了活性炭表面非极性位点而导致其对目标物吸附动力学速率降低、吸附量减少^[8,9]. 一些研究者通过碱改性、还原改性等手段达到减少活性炭表面亲水位点的目的, 获得改性活性炭^[10~12], 但改性过程需要消耗大量化学制剂, 甚至造成环境二次污染. 已有研究表明, 通过利用疏水介质在固体表面加载疏水表面, 以提高固体表面疏水性^[13~17] 是获得高疏水表面固体的一种清洁、高效方法. 聚

收稿日期: 2015-09-30; 修订日期: 2015-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41571481); 环境保护公益性行业科研专项 (20150934)

作者简介: 刘寒冰 (1991 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机物污染土壤控制技术, E-mail: liuhb_craes@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xuend@craes.org.cn

二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 作为一种高疏水性物质,可以在固体表面形成纳米级涂层,使固体获得超疏水表面^[18,19],削弱水蒸气对固体表面影响^[20~22]. 有研究发现碳纳米管加载 PDMS 涂层,可增强对 VOC 吸附效率^[23],碳纤维加载 PDMS 涂层,可减少水蒸气对吸附 VOC 效果的影响^[14]. 本研究利用加热冷凝法将 PDMS 加载到活性炭表面,在活性炭表面形成一层薄膜疏水涂层,由此获得具有疏水表面活性炭;通过比较改性前后活性炭吸附差异,分析活性炭表面疏水性对水蒸气和 VOC 在表面竞争吸附变化的影响因素. 考虑 VOC 代表性及极性差异性,选用甲苯、苯、丙酮作为研究对象.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用的椰壳基活性炭(国药集团化学试剂有限公司,北京)粒度、孔隙结构和表面化学等理化参数见表 1. BET 比表面积采用比表面积及介孔/微孔分析仪 (Micromeritics ASAP 2020, 美国)测定;

微孔体积采用 CO₂ 吸附 (Quantachrome NOVA4200e, 美国)测定;表面元素采用扫描电镜 (Hitachi SU8010, 日本)能谱分析测定;酸碱官能团滴定采用 Boehm 滴定法^[24];水接触角采用表面接触角测量仪 (Dataphysics OCA15Pro, 德国)测定. 所采用的 VOCs 甲苯、苯、丙酮(分析纯,北京化工厂,北京)物性参数见表 2. PDMS 配制采用 PDMS 前驱体和固化剂 (Sylgard 184, 道康宁, 美国)按体积比 10:1 混合配制而成.

1.2 活性炭改性

取配制好的 PDMS 200 mL 放入不锈钢容器中,在液面上方 5 cm 处放置铁丝网(孔径约 200 目). 称取 2.00 g 经预处理 (250℃ 加热 1 h) 的活性炭均匀铺于铁丝网面. 不锈钢容器密封后放入马弗炉内加热,加热 1 h,在室温下密封冷却. 考虑到加热温度对活性炭内部炭骨架和孔道结构影响^[25],加热温度分别设定为 80、150、200 和 250℃,获得具有相应 PDMS 涂层的活性炭,编号分别为 PDMS/AC-80、PDMS/AC-150、PDMS/AC-200 和 PDMS/AC-250,未改性活性炭编号为 Bare-AC.

表 1 活性炭理化参数

Table 1 Selected physical & chemical properties of activated carbon						
孔隙结构			表面化学			
粒度/目	BET 表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹	表面元素 C/%/O/%	酸性官能团 /mmol·g ⁻¹	碱性官能团 /mmol·g ⁻¹	水接触角度 /(°)
80~100	868	0.143	90.5/9.5	0.283	0.217	120.1

表 2 甲苯、苯、丙酮物性参数

Table 2 Selected physical properties of benzene, toluene and acetone					
吸附质	分子式	相对分子质量	分子直径/nm	极性参数	极性
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.60	2.4	非极性
苯	C ₆ H ₆	78.11	0.58	3.0	非极性
丙酮	CH ₃ COCH ₃	58.08	1.03	5.4	极性

1) 水分子直径 0.4 nm, 极性参数: 10.2, 极性

1.3 VOCs 吸附实验

活性炭吸附含水 VOC 装置如图 1 所示. 首先,通过空压机将载气(N₂)分三路通入管道;待载气流稳定后,开启微量注射泵按设定的速率将 VOC 溶液和去离子水分别注入 VOC 发生装置和水蒸气发生装置中. 一路载气分别将 VOC 和水蒸气带入混合瓶,与另一路载气充分混合. 通过分别调节 VOC、水蒸气和载气流速,可以获得不同湿度和不同浓度的含水 VOC 气体. 混合瓶 30℃ 水浴以保持输出气流恒温. 稳定的 VOC 气体进入活性炭吸附柱(2 g)中,吸附柱入口和出口分别利用医用注

射器采集 5 mL 气体样品,注入 2 mL 样品瓶中. 实验采用气相色谱仪及 FID 检测器 (GC-2010, 岛津, 日本)分析样品中 VOC,其中甲苯进样口温度 190℃,柱温 70℃,检测器温度 250℃,氮气流量 40 mL·min⁻¹,氢气流量 40 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹;苯进样口温度 210℃,柱温 80℃,检测器温度 250℃,氮气流量 40 mL·min⁻¹,氢气流量 40 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹;丙酮进样口温度 210℃,柱温 60℃,检测器温度 250℃,氮气流量 40 mL·min⁻¹,氢气流量 40 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹. 采用外标法计算每种 VOC 浓度.

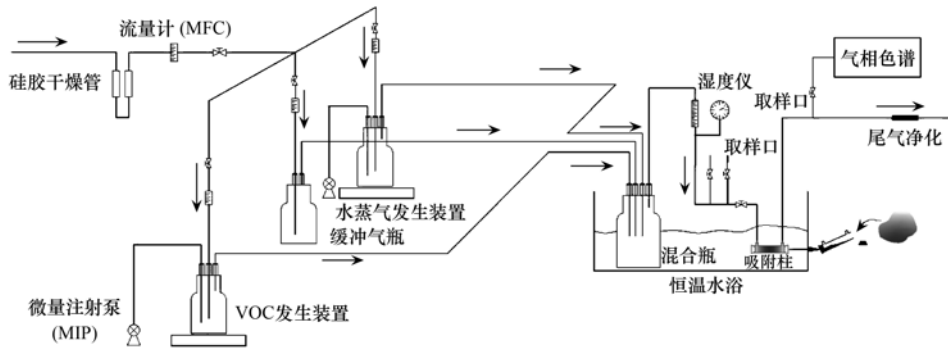


图 1 活性炭吸附含水 VOC 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up for investigation of water and benzene adsorption on activated carbon

2 结果与讨论

2.1 PDMS 改性活性炭表征

活性炭改性结果影响因素很多,研究表明,活性炭孔隙特点、改性时间和改性温度等都会影响活性炭最终改性效果^[26]. 为获取不同温度下改性对活性炭物理、化学性质变化影响规律,在 80°、150°、200°、250℃ 这 4 个温度条件下对活性炭改性. PDMS 改性活性炭孔隙结构和表面化学性质表征结果如表 3 所示. 可以看出,活性炭 BET 比表面积、微孔体积随改性温度升高依次减小. 活性炭孔径分布如图 2 所示,150℃ 时,活性炭微孔、介孔分布与 250℃ 改性活性炭孔隙分布相似. 200℃ 活性炭微孔体积最小. 250℃ 时,活性炭微孔体积增大可能是由于改性温度升高,可能是由于改性温度升高使活性炭表面 PDMS 涂层量增多,可能导致部分 5~7 nm 的介孔被 PDMS 填充形成 2 nm 左右微孔. 同时,活性炭 BET 比表面积由于 PDMS 涂层填充随改性温度升高而降低,改性温度为 250℃ 时,BET 比表面积减少 6.57%.

PDMS 基涂层改性对活性炭表面化学性质也有影响. PDMS 处理同时降低了活性炭表面酸性官能

团和碱官能团的含量,改性温度为 250℃ 时,酸性官能团含量减少到 0.128 mmol·g⁻¹,与 Bare-AC 相比减少 54.8%;碱性官能团含量减少到 0.192 mmol·g⁻¹,与 Bare-AC 相比减少 11.5%. 改性后,活性炭酸性官能团含量的减少表明其对极性分子结合位点减少,疏水性增强,水分子不易在其表面停留,对吸附水分子有抑制作用. 这是因为低湿度(0%~60%)下,活性炭对水蒸气吸附主要依靠化学吸附,即靠活性炭表面与水分子化学键合吸附水分子^[27,28]. 这也间接地表明目标疏水性 VOC 更容易被 PDMS 改性活性炭表面吸附.

同时,活性炭表面水接触角随改性温度升高而增大. 水接触角 θ 是判断固体表面疏水性的常用指标: $\theta < 90^\circ$ 时,认为固体表面亲水; $\theta > 90^\circ$ 时,表面疏水; $\theta > 160^\circ$ 时,表面超疏水^[29]. Bare-AC 水接触角为 120.1°,250℃ 时水接触角显著增大到 159.2°($P < 0.05$),表明 PDMS 改性后活性炭表面疏水性增强. 疏水性是影响活性炭对水蒸气饱和吸附量的重要指标,固体表面疏水性越大,对水的吸附能力越弱. PDMS 改性活性炭水接触角增大,疏水性增强,250℃ 时改性活性炭疏水性最高.

表 3 PDMS 改性活性炭理化参数

Table 3 Selected physical & chemical properties of PDMS coated activated carbon					
活性炭	孔隙结构		表面化学		
	BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	微孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹	酸性官能团 /mmol·g ⁻¹	碱性官能团 /mmol·g ⁻¹	水接触角 /(°)
PDMS/AC-80	864	0.136	0.168	0.226	133.4
PDMS/AC-150	857	0.134	0.148	0.203	136.9
PDMS/AC-200	843	0.124	0.138	0.210	147.3
PDMS/AC-250	811	0.113	0.128	0.192	159.2

2.2 PDMS 改性活性炭对含水 VOCs 吸附过程动力学分析

吸附过程的动力学研究主要是分析吸附剂对目

标物质吸附速率的快慢,通过动力学模型对吸附数据进行拟合,从而对吸附过程机制进一步研究. 为了分析 PDMS 改性活性炭对 VOCs 吸附效果及吸附

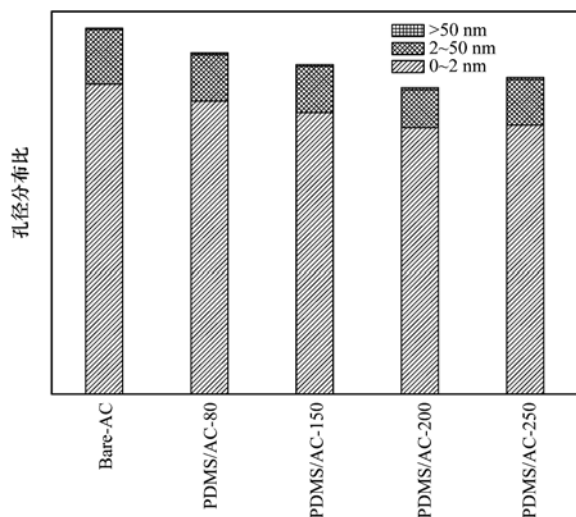


图2 改性前后活性炭孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of Bare-AC and PDMS coated AC

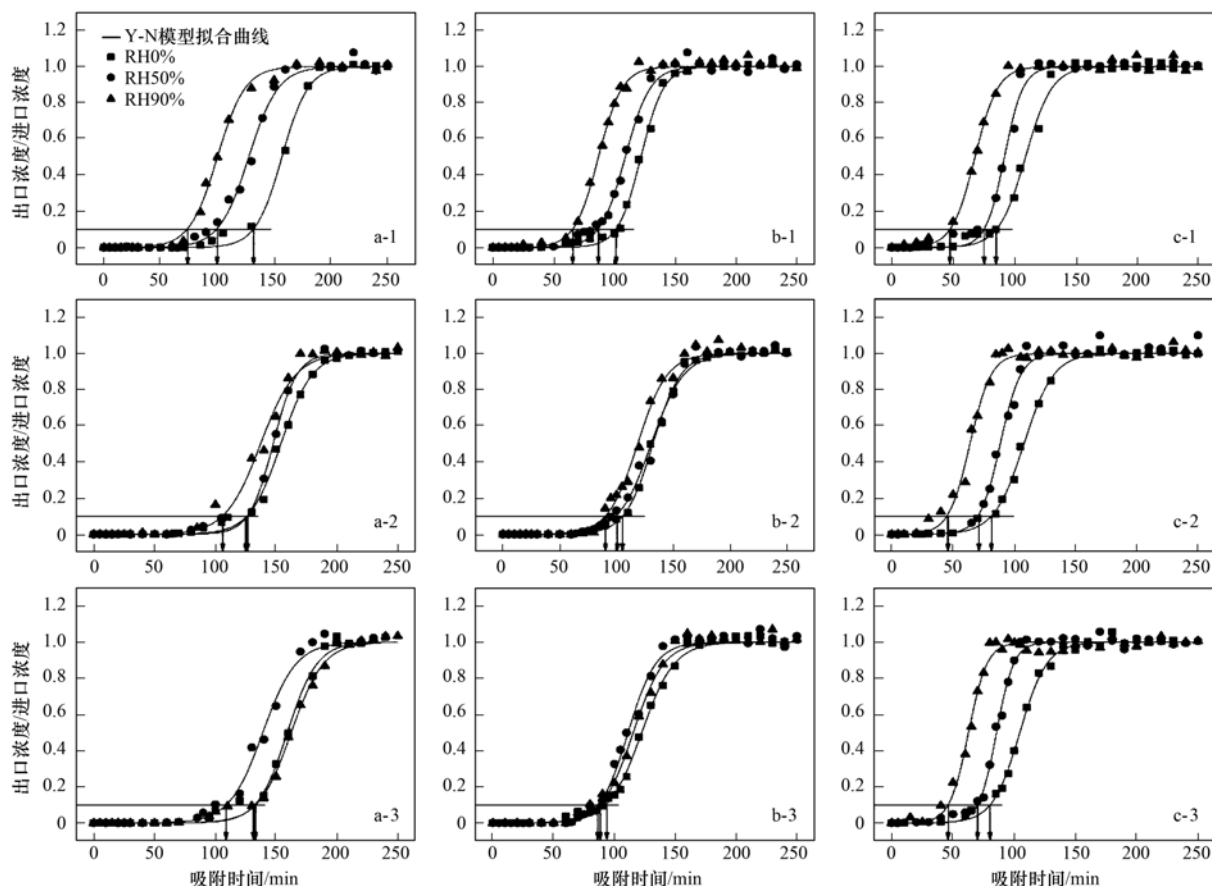
机制,实验采用动态吸附方法,在相对湿度分别为0%、50%、90%时,选择 Bare-AC, PDMS/AC-250 以及具有相似孔隙结构的 PDMS/AC-150 作为吸附剂,分析 VOCs(甲苯、苯、丙酮)在活性炭上的吸附

效果.一定程度上,吸附穿透曲线反映了吸附剂对吸附质的吸附能力^[30].为了量化评价湿度对吸附效果影响,实验采用 Yoon 和 Neslon 提出的吸附理论模型(Y-N 模型^[31])模拟穿透曲线. Y-N 模型可以用来描述吸附柱的动态吸附曲线,并能计算出吸附柱的穿透、饱和时间和吸附速率常数,计算公式:

$$t = \tau + \frac{1}{k'} \ln \frac{c_i}{c_0 - c_i}$$

其中, c_i 和 c_0 分别是出口浓度和进口浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t 为吸附时间 (min), k' 为速率常数 (min^{-1}), τ 为出口浓度/进口浓度 = 0.5 时的穿透时间(min).

活性炭对甲苯、苯、丙酮的吸附穿透曲线如图3所示.从中可以看出,吸附开始时,当 VOC 气体通过活性炭吸附柱时在吸附柱内被吸附,出口气体浓度 c_i 约为零,吸附作用主要发生在活性炭吸附柱下端.随着吸附的进行,传质区开始上移,有效吸附层越来越薄, c_i 浓度逐渐加大,出现穿透现象.当吸附到一定程度,穿透曲线趋于平缓,此时可以认为传质



其中字母代表吸附质:a. 甲苯、b. 苯、c. 丙酮; 数字代表吸附剂:1. Bare-AC、2. PDMS/AC-150、3. PDMS/AC-250

图3 活性炭吸附含水 VOC 穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves for VOCs adsorbed on activated carbon in humid condition

区移出吸附柱顶部,吸附柱内活性炭已达到饱和状态. Y-N 模型动力学参数拟合结果列于表 4.

表 4 活性炭吸附穿透曲线 Y-N 模型动力学参数拟合结果

Table 4 Kinetic parameters for Y-N model with Bare-AC, PDMS/AC-150 and PDMS/AC-250

吸附剂类型	RH/%	模型参数拟合结果								
		甲苯			苯			丙酮		
		k'/min^{-1}	τ/min	R^2	k'/min^{-1}	τ/min	R^2	k'/min^{-1}	τ/min	R^2
Bare-AC	0	0.099	133.3	0.997	0.077	117.5	0.994	0.092	109.1	0.996
	50	0.069	120.7	0.997	0.066	95.43	0.996	0.132	91.9	0.994
	90	0.061	89.3	0.995	0.073	72.4	0.996	0.107	67.9	0.995
AC/PDMS-150	0	0.103	149.9	0.997	0.081	114.6	0.998	0.082	107.8	0.998
	50	0.078	137.5	0.997	0.075	113.1	0.997	0.120	88.5	0.990
	90	0.072	127.2	0.992	0.076	107.1	0.997	0.106	63.7	0.991
AC/PDMS-250	0	0.108	151.2	0.997	0.092	116.3	0.998	0.090	104.53	0.997
	50	0.088	149.0	0.995	0.080	103.5	0.998	0.112	85.4	0.996
	90	0.084	122.4	0.995	0.077	97.5	0.996	0.102	62.6	0.991

与 Y-N 吸附模型拟合,相关系数(R^2 值)均大于 0.99. 比较 3 种活性炭,在同一实验条件下吸附速率常数 k' 大小为:对于甲苯、苯来说,PDMS/AC-250 > PDMS/AC-150 > Bare-AC; 对于丙酮来说, Bare-AC > PDMS/AC-150 > PDMS/AC-250. 说明 PDMS 改性对甲苯、苯分子在活性炭内扩散吸附有促进作用. 在一定湿度条件下(如 50%、90%),水蒸气与 VOCs 竞争吸附,活性炭对 VOCs 吸附效果与其对 VOCs 吸附选择性有关. PDMS 改性活性炭具有高疏水表面,可以增强非极性吸附质在活性炭表面的作用力^[27,32],使得甲苯、苯分子在活性炭孔道内扩散加速,从而提高吸附速率. 对于丙酮,由于其易溶于水,扩散受水蒸气影响,而且活性炭疏水表面对丙酮分子选择性弱,使其在吸附过程中扩散受影响,因此 PDMS 改性活性炭对丙酮吸附速率提高不明显.

吸附速率的变化引起模型中 τ 值相应变化,同时 τ 值变化也与活性炭对 VOCs 分子饱和吸附量大小有关. 从表 4 可以看出,相同实验条件下,比较 3 种活性炭 τ 值大小为:对于甲苯、苯来说,PDMS/AC-250 > PDMS/AC-150 > Bare-AC; 对于丙酮来说, Bare-AC > PDMS/AC-150 > PDMS/AC-250. PDMS 改性后活性炭,增大甲苯、苯分子扩散速率, τ 值也变大,可能是由于 PDMS 改性提高了活性炭对甲苯、苯分子的饱和吸附能力.

2.3 PDMS 改性活性炭对含水 VOCs 吸附影响因素分析

活性炭对 VOCs 的吸附分为物理吸附和化学吸附两大类. 由于甲苯分子直径 0.60 nm,苯分子直径 0.58 nm,小于丙酮分子 1.03 nm,均小于活性炭微孔孔径(2 nm),因此活性炭的微孔容积和 BET 比表

面积,即物理吸附是影响活性炭对 VOCs 吸附的一个重要因素. 另一方面,活性炭表面与吸附质之间除存在分子间作用力外,也存在一定化学吸附位点,这些吸附位点与目标物形成化学键^[33],被活性炭以化学键力吸附.

为研究活性炭对 VOC 吸附的影响因素,首先根据 VOC 吸附曲线,通过 Matlab 积分计算出不同实验条件下活性炭对 VOC 平衡吸附量,计算公式:

$$q = \frac{Q \cdot c_0}{M} \left(T_e - \frac{1}{c_0} \int_0^t -c_t \cdot dt \right)$$

式中, q 是饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 和 c_t 分别是进口浓度和出口浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Q 是载气流量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), M 是吸附剂质量 (g), t 是吸附时间 (min), T_e 是饱和吸附时间 (min), 此处 $c_t/c_0 = 95\%$ 即认为吸附达到饱和. 相应条件下水蒸气吸附量由活性炭吸附前后质量差与 VOC 吸附量的差值^[34,35]. PDMS 改性活性炭对含水 VOCs 吸附的平衡吸附量及平衡水蒸气吸附量列表 5.

从表 5 中可以看出,在相对湿度为 0% 时, Bare-AC、PDMS/AC-150 和 PDMS/AC-250 对 VOC 平衡吸附量大小依次为甲苯 > 苯 > 丙酮. 与 Bare-AC 相比,改性活性炭对 3 种 VOC 饱和吸附量分别增长了苯(16.0% ~ 17.6%) > 甲苯(0.00 ~ 4.11%) > 丙酮(-1.65% ~ 3.36%),表明改性后活性炭对甲苯、苯吸附量都有提高,而对丙酮吸附量提高不明显. 这可能是由于改性后活性炭表面疏水性提高,非极性 VOC(甲苯、苯)已与活性炭表面发生化学键合^[14,36],不仅增强活性炭对其吸附选择性,同时也提高活性炭对其饱和吸附能力. 对于极性分子丙酮饱和吸附量略有降低,可能是由于改性后活性炭

表面极性亲水位点减少,不利于极性分子的吸附。PDMS 改性虽然对活性炭微孔容积和 BET 比表面积都有一定影响,但 PDMS 涂层大大提高了活性炭吸

附非极性 VOCs 甲苯、苯的饱和吸附量,尤其是当相对湿度为 50%、90% 时。说明 PDMS 改性活性炭对 VOCs 吸附以化学吸附为主,物理吸附为辅。

表 5 Bare-AC、PDMS/AC-150 和 PDMS/AC-250 吸附含水 VOCs 平衡吸附量及平衡水蒸气吸附量

Table 5 Amount of VOCs and water equilibrium adsorption capacity on Bare-AC, PDMS/AC-150, and PDMS/AC-250 under humid air conditions

吸附剂	相对湿度 /%	甲苯		苯		丙酮	
		VOC 平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	水平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	VOC 平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	水平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	VOC 平衡吸附量 /mg·g ⁻¹	水平衡吸附量 /mg·g ⁻¹
Bare-AC	0	341	—	306	—	303	—
	50	278	61	256	83.9	218	128
	90	192	262	166	282	157	364
PDMS/AC-150	0	340	—	355	—	315	—
	50	312	40	327	56.4	207	132
	90	320	169	320	172	148	378
PDMS/AC-250	0	355	—	360	—	298	—
	50	338	5	321	8.7	203	141
	90	358	35	319	43.2	123	385

相对湿度为 50% 时, Bare-AC 对 VOC 吸附量减少苯(16.4%) < 甲苯(18.5%) < 丙酮(28.8%), PDMS 改性活性炭对 VOC 吸附量减少甲苯(4.79% ~ 7.35%) < 苯(8.85% ~ 10.8%) < 丙酮(34.3% ~ 31.9%)。当相对湿度增大到 90% 时, Bare-AC 对 VOC 平衡吸附量减小甲苯(43.7%) < 苯(45.7%) < 丙酮(48.7%), PDMS 改性活性炭对 VOC 吸附量减少甲苯(8.23% ~ 5.58%) < 苯(9.85% ~ 11.4%) < 丙酮(53.0% ~ 58.7%), 是相同条件下 Bare-AC 饱和吸附量的 1.86(甲苯)倍、1.92(苯)倍和 0.78(丙酮)倍。这表明:相对湿度增大时,改性活性炭对甲苯、苯平衡吸附量变化小于 Bare-AC,对甲苯、苯吸附能力保持稳定,对于丙酮吸附能力与 Bare-AC 相当,无显著提高。相对湿度为 90% 时, Bare-AC 对 3 种 VOC 饱和吸附量都大幅减少; PDMS/AC-150、PDMS/AC-250 对甲苯、苯饱和吸附能力不变,对丙酮饱和吸附量减少近 60%。这可能是由于当相对湿度增大时,混合气体中水分子含量增多,水分子与 VOC 分子吸附竞争能力增大,丙酮作为极性分子与水分子竞争吸附过程中不具有明显优势。而甲苯、苯分子作为非极性分子,更容易被高疏水表面吸附,在与水分子竞争吸附中优势提高,附着在表面置换出被优先吸附的水分子^[31]。相对湿度较高时,虽然水分子由于分子直径较小可以被优先吸附,但非极性分子在疏水表面可以置换出被吸附水分子,饱和吸附量变化受水分子影响较小。PDMS 涂层容易与非极性 VOCs(甲苯、苯)分子化学键合,对其具有较强选择能力,而对丙酮饱和吸附能力提高不明显。PDMS/AC-150 和 PDMS/AC-250

在吸附甲苯时, RH 90% 时饱和吸附量均高于 RH 50% 时饱和吸附量。这可能是由于 RH 90% 时,载气中甲苯分子浓度不变,但水分子增多,停留在活性炭表面水分子增多,停留在表面的水分子同时限制了甲苯分子的扩散,使得在活性炭表面停留的甲苯分子浓度升高,从而使活性炭表面吸附甲苯分子量增多。总体而言, RH 90% 时 Bare-AC、PDMS/AC-150 和 PDMS/AC-250 对 3 种 VOC 分析吸附行为说明对于具有高疏水表面的 PDMS 改性活性炭, VOCs 分子极性对活性炭吸附有一定影响,分子极性越小,疏水表面对分子选择吸附能力越强^[37]。

活性炭对混合气体中水蒸气平衡吸附量如表 5 所示。相对湿度为 50% 时, Bare-AC、PDMS/AC-150 和 PDMS/AC-250 对混合气体中水蒸气平衡吸附量大小为甲苯蒸气 < 苯蒸气 < 丙酮蒸气; 相对湿度为 90% 时, 3 种活性炭对水蒸气平衡吸附量大小为甲苯蒸气 < 苯蒸气 < 丙酮蒸气。说明随相对湿度增大,在 PDMS 高疏水表面,非极性分子(甲苯、苯)吸附竞争能力提高,尽管水分子由于分子直径较小可以优先进入活性炭表面被吸附,甲苯、苯可以置换出已被吸附的水分子,从而使水蒸气平衡吸附量减少^[38,39]。丙酮分子由于极性较大,在疏水表面与水分子竞争吸附并无显著优势,因此丙酮分子置换被吸附水分子量远小于甲苯和苯,活性炭对含水丙酮混合气体中水蒸气平衡吸附量高于含水甲苯/苯气体。对于含水甲苯/苯气体, PDMS 改性活性炭水蒸气平衡吸附量都小于 Bare-AC,这可能与改性活性炭 PDMS 疏水表面有关;对于含水丙酮气体,由于丙酮与水分子性质相似,同为极性分子,在 PDMS 疏

水表面不具有竞争吸附优势,因此当相对湿度增大时,水分子由于分子大小优势优先被活性炭吸附,因此平衡吸附量增多。水蒸气吸附结果表明,PDMS 改性增强活性炭表面疏水性,减少水蒸气吸附量,能够有效提高对非极性 VOC(甲苯、苯)选择吸附能力。

3 结论

(1)不同温度下改性对活性炭比表面积、孔容、酸/碱官能团含量及其疏水性均有影响。改性温度从 80℃ 升到 250℃,活性炭 BET 比表面积减少 6.57%、微孔容积减少 20.9%、酸/碱官能团含量减少 54.8%/11.5%;活性炭表面水接触角增大到 159.2°,活性炭表面疏水性提高。

(2) Bare-AC、PDMS/AC-150、PDMS/AC-250 对 VOCs 吸附穿透曲线符合 Yoon-Nelson 吸附理论模型。模型拟合结果表明,PDMS 改性提高了活性炭对 VOCs 吸附速率。

(3)PDMS 改性提高了活性炭对甲苯、苯的饱和吸附能力;在水蒸气存在条件下,PDMS 改性提高了活性炭对甲苯、苯分子的选择吸附能力,而对丙酮的和吸附能力和选择性提高不显著。这可能是由于 PDMS 改性活性炭对 VOCs 吸附主要依靠化学吸附;PDMS 改性活性炭对 VOCs 吸附与 VOCs 分子极性有关,极性越小,活性炭对其吸附选择越明显。而 VOC 极性大小与 PDMS 改性活性炭选择性吸附能力的定量关系还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. 科学通报, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- [2] 薛南冬, 李发生, 丁琼, 等. 有机物污染场地修复过程风险控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015. 20-26.
- [3] 韩忠娟, 罗福坤, 李泽清. 蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3662-3666.
- [4] Bikshapathi M, Mandal S, Mathur G N, *et al.* Modification of activated carbon fiber by metal dispersion and surface functionalization for the removal of 2-chloroethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, **50**(23): 13092-13104.
- [5] 蔡道飞, 黄维秋, 王丹莉, 等. 活性炭吸附有机蒸气性能的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4694-4700.
- [6] Albergaria J T, Alvim-Ferraz M D C M, Delerue-Matos C. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction[J]. Journal of Environmental Management, 2012, **104**: 195-201.
- [7] Bhuyan S J, Latin M R. BTEX remediation under challenging site conditions using in-situ ozone injection and soil vapor extraction technologies: a case study[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2012, **21**(4): 545-556.
- [8] Martínez F, Pariente I, Brebou C, *et al.* Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, **89**(8): 1182-1188.
- [9] Gaur V, Sharma A, Verma N. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂ [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, **45**(1): 1-13.
- [10] 张梦竹, 李琳, 刘俊新, 等. 碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 39-44.
- [11] Fairén-Jiménez D, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows[J]. Langmuir, 2007, **23**(20): 10095-10101.
- [12] Vega E, Lemus J, Anfruns A, *et al.* Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: effect of oxygen functional groups[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **258-259**: 77-83.
- [13] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Gómez-Serrano V, *et al.* Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **187**(1-3): 1-23.
- [14] Kim K D, Park E J, Seo H O, *et al.* Effect of thin hydrophobic films for toluene adsorption and desorption behavior on activated carbon fiber under dry and humid conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200-202**: 133-139.
- [15] Fang J, Gu Z M, Gang D C, *et al.* Cr(VI) removal from aqueous solution by activated carbon coated with quaternized poly(4-vinylpyridine)[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(13): 4748-4753.
- [16] Shen W Z, Li Z J, Liu Y H. Surface chemical functional groups modification of porous carbon[J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, **1**(1): 27-40.
- [17] Park E J, Kim K D, Yoon H S, *et al.* Fabrication of conductive, transparent and superhydrophobic thin films consisting of multi-walled carbon nanotubes[J]. RSC Advances, 2014, **4**(57): 30368-30374.
- [18] Jeong M G, Seo H O, Kim K D, *et al.* Quenching of photocatalytic activity and enhancement of photostability of ZnO particles by polydimethylsiloxane coating[J]. Journal of Materials Science, 2012, **47**(13): 5190-5196.
- [19] Park E J, Cho Y K, Kim D H, *et al.* Hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) coating of mesoporous silica and its use as a preconcentrating agent of gas analytes[J]. Langmuir, 2014, **30**(34): 10256-10262.
- [20] Zhang X X, Xia B B, Ye H P, *et al.* One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(26): 13132-13140.
- [21] Yang D J, Xu Y, Wu D, *et al.* Super hydrophobic mesoporous

- silica with anchored methyl groups on the surface by a one-step synthesis without surfactant template[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(2): 999-1004.
- [22] Li J, Zhao Y S, Hu J L, *et al.* Anti-icing performance of a superhydrophobic PDMS/modified nano-silica hybrid coating for insulators[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, **26**(4-5): 665-679.
- [23] Xue C, Du G Q, Chen L J, *et al.* A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 5925.
- [24] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, **32**(5): 759-769.
- [25] 曹晓强, 黄学敏, 刘胜荣, 等. 2 种改性活性炭对甲苯吸附性能的对比研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(10): 2868-2873.
- [26] Vivo-Vilches J F, Bailón-García E, Pérez-Cadenas A F, *et al.* Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups[J]. *Carbon*, 2014, **68**(3): 520-530.
- [27] Brennan J K, Bandosz T J, Thomson K T, *et al.* Water in porous carbons[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **187-188**: 539-568.
- [28] Alcañiz-Monge J, Linares-Solano A, Rand B. Water adsorption on activated carbons: study of water adsorption in micro-and mesopores[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(33): 7998-8006.
- [29] Lazghab M, Saleh K, Pezron I, *et al.* Wettability assessment of finely divided solids[J]. *Powder Technology*, 2005, **157**(1-3): 79-91.
- [30] 龙文露. 低浓度挥发性有机物在球形活性炭上的吸脱附研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013. 10-12.
- [31] Yoon Y H, Nelson J H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life[J]. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 1984, **45**(8): 509-516.
- [32] Chou M S, Chiou J H. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, **123**(5): 437-443.
- [33] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, López-Ramón M V, *et al.* Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal[J]. *Carbon*, 1995, **33**(6): 845-851.
- [34] 高华生, 汪大羣, 叶芸春, 等. 空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(2): 194-198.
- [35] 龚燕飞. VOCs 和水蒸气在活性炭上的吸附平衡研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
- [36] 周剑峰. 负载改性液活性炭吸附挥发性有机物的特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [37] 孙政. 活性炭对有机气体的选择性吸附研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [38] Li L, Liu S Q, Liu J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(2): 683-690.
- [39] Cosnier F, Celzard A, Furdin G, *et al.* Influence of water on the dynamic adsorption of chlorinated VOCs on active carbon: relative humidity of the gas phase versus pre-adsorbed water[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2006, **24**(3): 215-228.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources: Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 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

国内外公开发行