

从分子质量的变化分析有机物对 GAC 吸附内分泌干扰物(BPA)的影响

李若愚¹, 高乃云^{1*}, 徐斌¹, 曾文慧¹, 赵建夫¹, 乐林生²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086)

摘要: 从分子质量分布的角度研究了水中有机物对颗粒活性炭(GAC)吸附双酚 A(BPA) 容量及吸附速率的影响. 结果表明, 相对于以去离子水为本底的 BPA 溶液来说, GAC 吸附以滤后水、臭氧后出水和原水为本底的 BPA 溶液的 Langmuir 模型的最大吸附容量 q_m 值分别下降了 29.95%、43.56% 和 44.44%, 而其拟二级动力学模型的 k_2 值分别下降了 43.05%、49.75% 和 56.38%. 相对分子质量 3 000 以上, 尤其是 10 000 以上的有机物堵塞 GAC 的二级微孔; 3 000 以下, 尤其是 1 000 以下的有机物与 BPA 分子之间存在直接的竞争吸附, 是导致 GAC 对 BPA 的吸附容量以及吸附速率下降的主要原因.

关键词: 双酚 A; 分子量分布; 有机物; 颗粒活性炭; 吸附等温线; 吸附动力学

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2488-07

Impact of Organic Matter in Water on the Adsorption of EDCs (BPA) onto Granular Activated Carbon (GAC) from the View of Molecular Weight Distribution

LI Ruoyu¹, GAO Naiyun¹, XU Bin¹, ZEN Wenhui¹, ZHAO Jianfu¹, LE Lirsheng²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Waterworks Shibe Co. Ltd., Shanghai 200086, China)

Abstract: Impact of organic material with different molecular weight (MW) on the adsorption performance of endocrine disrupting chemicals (EDCs) — bisphenol A (BPA) in water on granular activated carbon (GAC) were investigated. Compared to the adsorption capacity in deionized water, the q_m values of Langmuir of BPA-raw water, BPA-filtered water and BPA-effluents after ozonation solution decrease 29.95%, 43.56% and 44.44% respectively, and the k_2 values of pseudo second order decrease 43.05%, 49.75% and 56.38% respectively. On the hand, the secondary micropores may be blocked up by the organic matter with MW higher than 3 000, especially higher than 10 000, on the other hand, the direct sites competitive adsorption may be exists between the BPA molecule and the organic matter with MW lower than 3 000, especially lower than 1 000. Both of process may be resulted in reduction of the adsorption capacity, k_2 value of adsorption kinetics of BPA onto GAC.

Key words: bisphenol A; molecular weight distribution; organic matter; granular activated carbon; adsorption isotherm; adsorption kinetics

双酚 A (Bisphenol A, BPA), 作为合成树脂的组成物质原材料, 是重要的化工原料 (包括食品和饮料容器), 美国国家环保局 (USEPA)、日本、世界野生动物基金组织等均明确将 BPA 列为环境内分泌干扰物 (EDCs)^[1]. 国内外的原水及饮用水中频频检出这种物质^[1-3]. 饮用水常规处理工艺对 BPA 的去除效果较差, 而且 BPA 的消毒副产物比 BPA 有更强的内分泌干扰作用^[1], 因此, 如何有效去除水中该类内分泌干扰物是十分重要的研究课题之一.

GAC 吸附是去除饮用水中微量内分泌干扰物的最为有效的技术之一, 但其吸附效果受到水中有机物 pH、温度以及其它各种因素的影响. 同时, 水中有机物含量一般高出 EDCs 3~6 个数量级^[4], 且为多种有机物的混合物, 包括腐殖质、亲水酸类、蛋

白质、类脂、碳水化合物、羧酸、氨基酸以及碳氢化合物等^[5], 而且不同水域中的有机物的成分也不同, 因而考察水中有机物对特定污染物去除效果的影响是非常有意义的. 目前国内外研究表明, GAC 吸附可以很好地去除水中 BPA^[6-8], 但尚未有不同有机物本底对 GAC 吸附 BPA 性能的影响进行研究, 本实验以此为研究重点, 将从上海市某水厂的原水以及各级工艺出水中有机物分子质量变化的角度, 分析有机物对 GAC 吸附 BPA 的影响及其机理, 并为

收稿日期: 2005-11-02; 修订日期: 2005-12-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF05007)

作者简介: 李若愚 (1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理等, E-mail: lry1982_50@126.com

* 通讯联系人

饮用水中内分泌干扰物的控制提供一些参考.

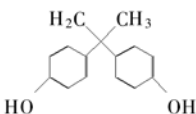
1 材料与方法

1.1 实验材料及装置

试验所用活性炭为水处理用煤质颗粒状活性炭(天津卡尔刚生产, 平均粒径为 550 μ m), 碘值、亚甲基值和强度分别为 1 092 mg/g、225 mg/g 和

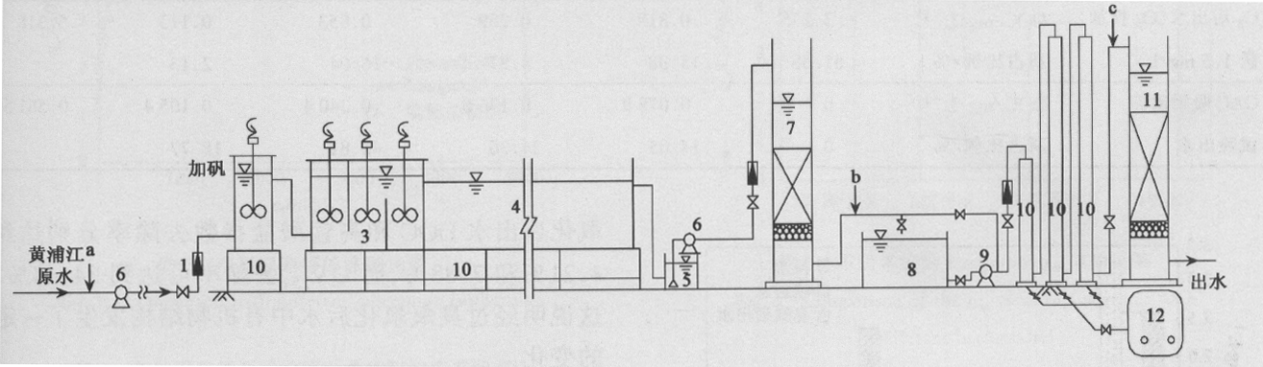
92.9%. 双酚 A 为色谱纯, 购自 ALDRICH, 纯度为 99%, 双酚 A 性质如表 1 所示. 试验中双酚 A 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT) 测定; shim-pack VP-ODS 色谱柱(150mm $\times$ 4.6mm i. d.). 试验中 DOC 的测定采用岛津 TOC-V_{CPH} 测定仪, UV₂₅₄ 采用紫外可见分光光度计 UV2550(岛津) 测定.

表 1 双酚 A 的一些理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of BPA					
化学分子量 /g $\cdot$ mol ⁻¹	比重 /g $\cdot$ mL ⁻¹	熔点 /℃	水溶解度 /mg $\cdot$ mL ⁻¹	辛醇/水分配系数 lg <i>K</i> _{ow}	分子结构式
228.3	1.195	150~159	<1(21.5℃)	3.32	

中试装置包括常规处理部分和深度处理部分, 深度处理部分以及砂滤柱装置如图 1 所示. 常规处理包括混凝、沉淀和过滤单元, 设备材料为有机玻璃, 流量 1.8 m³/h. 深度处理工艺为臭氧活性炭和微曝气活性炭 2 套平行工艺, 水流量均为 0.7 m³/h, 臭氧接触塔为不锈钢材料, 塔底部均采用微

孔曝气头曝气, 臭氧与水接触时间 11min, 其中臭氧投加量根据工况要求改变. 实验用水取自上海水厂所用原水、中试设备砂滤柱出水和臭氧后出水, 本实验用水取样点 a、b 和 c 如图 1 所示. 实验利用水处理工艺中 3 个取样点水样, 配置 BPA 溶液, 进行吸附等温线和吸附动力学实验.



1. 流量计 2. 混合池 3. 垂直轴式机械絮凝池 4. 平流式沉淀池 5. 吸水池 6. 水泵 7. 生物砂滤柱 8. 清水箱
9. 提升泵 10. 臭氧接触混合器 11. 颗粒活性炭柱 12. 臭氧发生器或鼓风机

图 1 中试试验工艺流程

Fig. 1 Schematic of the apparatus for pilot-scale experiment

1.2 实验方法

(1) 相对分子质量(MW) 分布的测定 采用超滤膜法进行 MW 分布的测定; 膜过滤采用平行法, 即水样用 0.45 μ m 微滤膜(millipore) 过滤后, 分别采用截留 MW 为 30 000、10 000、3 000、1 000 的超滤膜, 再测定滤液的溶解性有机碳(DOC), 来表征溶解性有机物的含量. 各 MW 区间的有机物用差减法得到.

(2) 吸附等温线 首先在 105℃条件下将活性

炭烘 3h, 以使其干燥并使活性炭表面可能存在的挥发性有机物挥发. 然后准确称取一系列重量的炭放于相应 250mL 磨口细颈瓶中, 并记录实际炭量值, 然后在各细颈瓶中分别加入 200mL 采用原水配制的初始浓度约为 5 000 μ g/L 的 BPA 溶液, 与无活性炭的空白样瓶放入恒温摇床中, 控温于 25℃ $\pm$ 0.5℃, 振荡频率 160 次/min, 24h 后, 取样进行分析; 在相同条件下采用不同水配制的水重复上述实验步骤. 吸附等温线用 Langmuir 和 Freundlich 模型

来拟合.

(3) 吸附速率 准确称取一系列用烘箱干燥到恒重的 0.100g 不同粒径范围的颗粒活性炭,放入相应 250mL 磨口细颈瓶中,并加入原水配制的初始浓度约为5 000μg/L 的 BPA 溶液 200mL,在恒温摇床中控温 25℃±0.5℃,振荡频率 160 次/min,间隔一定时间取一瓶样,进行测定;吸附动力学方程采用不

同动力学模型来拟合.

2 结果与讨论

2.1 实验用水分子量分布特征

中试工艺各处理单元中,各取样点试验用常规有机物浓度如表 2 所示,原水、滤后水和臭氧后出水的有机物分子量分布变化规律如表 3 和图 2 所示.

表 2 各种本底的常规指标

Table 2 Characteristics of different background

本底	DOC / mg·L ⁻¹	高锰酸盐指数/ mg·L ⁻¹	浊度/ NTU	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹
原水	7.172	8.52	36.0	0.198
滤后水	5.552	5.33	0.280	0.151
O ₃ 后出水(O ₃ 投加量 1.5 mg/L)	5.318	4.91	0.206	0.099

表 3 不同分子量区间有机物浓度分布

Table 3 Results of the Molecular Weight Distribution

本底	项目	< 1 000	1 000~ 3 000	3 000~ 10 000	10 000~ 30 000	> 30 000	总 DOC
原水	DOC/ mg·L ⁻¹	2.629	1.146	0.548	2.409	0.443	7.172
	所占比例/ %	36.61	15.98	7.64	33.59	6.18	
滤后水	DOC/ mg·L ⁻¹	2.598	1.017	0.342	1.381	0.214	5.552
	所占比例/ %	46.79	19.94	6.16	24.87	2.24	
O ₃ 后出水(O ₃ 投加量 1.5 mg/L)	DOC/ mg·L ⁻¹	3.275	0.818	0.259	0.853	0.113	5.318
	所占比例/ %	61.58	15.38	4.87	16.04	2.13	
GAC 吸附动态试验出水	DOC/ mg·L ⁻¹	0	0.078 9	0.136 8	0.240 4	0.105 4	0.561 5
	所占比例/ %	0	14.05	24.36	42.81	18.77	

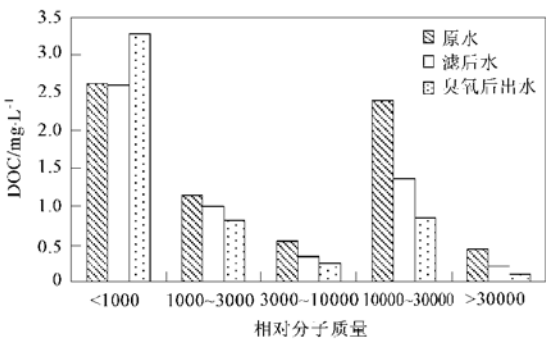


图 2 各 MW 区间 DOC 的变化

Fig. 2 Variation of DOC concentration at different MW range

从表 2 得出,中试常规处理工艺对 DOC、高锰酸盐指数和 UV₂₅₄ 的去除效率分别为 22.59%、37.44% 和 23.74%,DOC 和 UV₂₅₄ 去除率基本相同,常规工艺去除有机物机理可能以物理作用为主,高锰酸盐指数的去除率却高于 DOC 和 UV₂₅₄ 的去除率,说明所去除的物质中有一部分非有机物,臭氧

氧化后出水 DOC 和高锰酸盐指数去除率分别达到 4.21% 和 7.88%,而 UV₂₅₄ 去除率可达到 34.44%,这说明经过臭氧氧化后水中有机物结构发生了一定的变化.

从图 2 和表 3 知,相对于原水,滤后水总 DOC 下降了 1.620 mg/L,各分子量段的 DOC 均有所下降,但其中3 000以上的分子下降了 1.463 mg/L,说明以混凝、沉淀和过滤为主的常规工艺能有效去除大分子有机物,而难以去除小分子有机物.滤后水经臭氧氧化后总 DOC 仅下降了 4.21%,而臭氧后出水中1 000以下的 DOC 却由 2.598 mg/L 上升到 3.175 mg/L,而其它各段的 DOC 均有所下降,臭氧后出水的 UV₂₅₄ 去除率却高达 34.44%,说明经臭氧氧化后,水中残余的一些大分子被氧化为小分子,但并没有矿化,臭氧后出水中的有机物 MW 分布从高分子段向低分子段的推移,这与汪力等人^[9] 的研究结果是一致的.

原水 DOC 相对滤后水高的部分是由大分子有

机物引起的,而臭氧后出水的 DOC 略低于滤后水,但3 000以下的小分子的 DOC 却比滤后水高 0.478 mg/L;因此选用原水、滤后水和臭氧后出水作为不同本底来分析有机物对 GAC 吸附 BPA 的影响。

表 3 同时列出本试验用炭的动态试验出水的分子量分布数据,活性炭动态吸附试验进水为滤后水,滤后水经活性炭柱后,DOC 去除率高达 89.87%,而 1 000 以下 DOC 去除率高达 100%,但随着分子质量的增大,去除率逐渐下降,出水中 3 000 以上的有机物的 DOC 占到了 85.95%。

2.2 吸附平衡

2.2.1 吸附等温线的比较

去离子水为本底条件下,分别采用 Freundlich、Langmuir 模型来拟合 GAC 对 BPA 的吸附等温线(见图 3),各模型曲线方程的参数及相关系数分别如表 4 所示。

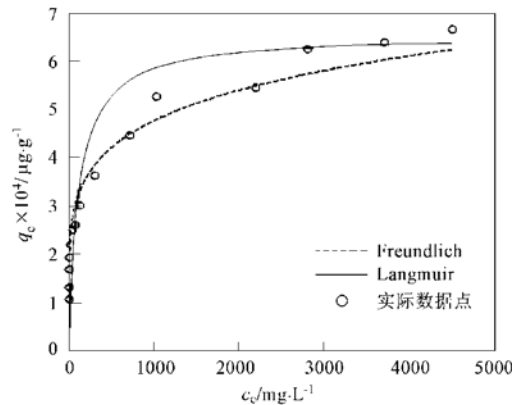


图 3 不同吸附等温线的比较

Fig. 3 Comparison with different adsorption isotherms

表 4 各种吸附等温线的拟合参数和相关系数表

Table 4 Parameters and correlation coefficient of different adsorption isotherms

等温线	参数	R^2
Freundlich	$K_f=13\,834; 1/n=0.179\,1$	0.976\,9
Langmuir	$q_m=65\,437/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}; a=0.008\,3$	0.991\,2

从图 3 可以看出, Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线均可以很好地描述活性炭对 BPA 的吸附,并从表 4 得知它们的拟合相关系数分别高达 0.976 9 和 0.991 2,采用 Langmuir 拟合相对较好。

2.2.2 不同本底的活性炭吸附容量的比较

分别采用去离子水、滤后水、臭氧后出水和原水配置的 BPA 溶液(以下分别简称 BOFS、BFS、BOS 和 BRS),在相同条件下进行吸附等温线试验。采用

Langmuir 模型拟合 GAC 对不同本底的 BPA 吸附等温线,结果如图 4 所示。不同本底条件下,最大吸附容量 q_m 的比较见图 5,而相应的吸附等温线参数和方程相关系数如表 5 所示。

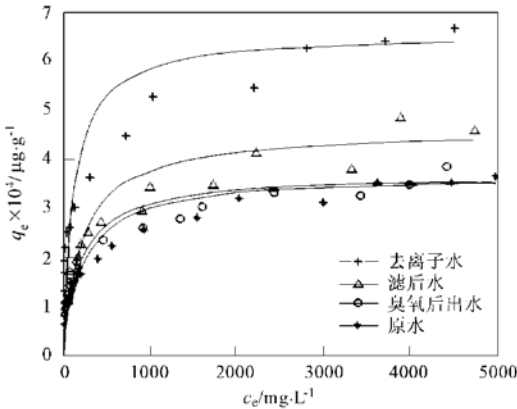


图 4 不同本底的 Langmuir 等温线的比较

Fig. 4 Comparison of Langmuir isotherm with different background

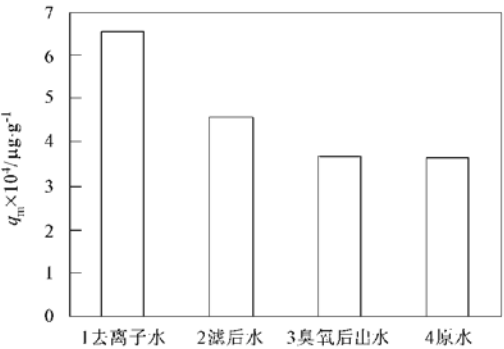


图 5 不同本底的 Langmuir q_m 值的比较

Fig. 5 Comparison of the q_m value of Langmuir with different background

表 5 不同本底的 Langmuir 等温线的 q_m 值

Table 5 The q_m value of Langmuir adsorption isotherm with different background

本底	$q_m/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$a_1/\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	R^2
去离子水	65 437	0.008 3	0.991 2
滤后水	45 834	0.004 6	0.989 2
臭氧后出水	36 933	0.005 2	0.988 4
原水	36 359	0.004 6	0.991 9

如图 4 所示,依次下降的 4 条曲线分别是 GAC 对 BOFS、BFS、BOS 和 BRS 的吸附等温线,同时从表 5 可知,这 4 条等温线的相关系数均在 0.98 以上,说明均很符合 Langmuir 模型。结合图 4 及表 5 可知,GAC 对不同本底的最大吸附容量 q_m 大小顺序

为 BOFS> BFS> BOS> BRS, 位于图 4 最上方的曲线是 GAC 对 BOFS 的吸附等温线, 位于其下方的曲线是 GAC 对 BFS 的吸附等温线, 并从图 5 及表 5 可知, GAC 对 BPA 的 q_m 值由 $65\,437\,\mu\text{g/g}$ 下降到 $45\,834\,\mu\text{g/g}$, 下降了 29.95%, 这说明滤后水中的有机物使 GAC 对 BPA 的吸附容量下降; 位于图 4 最下方的曲线是 GAC 对 BRS 的吸附等温线, 根据图 5 及表 5 可知, GAC 对 BRS 的 q_m 值下降到 $36\,359\,\mu\text{g/g}$, 原水中各分子段有机物均大于滤后水, 这进一步说明了有机物对 GAC 吸附 BPA 的影响; 位于 BFS 和 BRS 吸附等温线之间的曲线是 BOS 吸附等温线, 它略高于 BRS 吸附等温线, BOS 吸附等温线的 q_m 值下降到 $36\,933\,\mu\text{g/g}$. 综上可知, 滤后水的 DOC 要略高于臭氧后出水, 而 BOS 吸附等温线的 q_m 相对于 BFS 却由 $45\,834\,\mu\text{g/g}$ 下降到 $36\,933\,\mu\text{g/g}$.

依上可知, 原水使 GAC 吸附 BPA 的吸附容量急剧下降, 而臭氧后出水和滤后水的影响逐渐减小.

2.2.3 分子量分布对吸附容量的影响

与纯水中吸附容量相比, 水中有机物存在使 GAC 对 BPA 的吸附容量急剧下降, 分析其原因可以归结为:

①GAC 对 BFS 的吸附容量大于 BRS 原水中仅有 3 000 以上的大分子明显多于滤后水, 正是这部分有机物使 GAC 对 BRS 的吸附容量进一步降低, 相对分子质量 1 000、3 000、10 000 和 30 000 的超滤膜所对应的平均孔径分别为 12、13、15 和 $22\,\text{\AA}$. 活性炭的孔可分为: 一级微孔 ($< 8\,\text{\AA}$) 和二级微孔 ($8\sim 20\,\text{\AA}$), 中孔 ($20\sim 500\,\text{\AA}$) 和大孔 ($> 500\,\text{\AA}$), 微孔在活性炭中占绝对数量. 3 000 以上的有机物远大于 BPA 分子, 它们之间直接的竞争吸附可能性很小, 3 000 以上的有机物均在 $13\,\text{\AA}$ 以上, 进入 GAC 的二级微孔后使其堵塞, 使 BPA 根本不能深入微孔, 因而 3 000 大分子有机物对 GAC 孔道的堵塞是有机物影响活性炭对 BPA 吸附的主要因素之一.

②臭氧后出水的 DOC 略低于滤后水, 而 GAC 对 BOS 的吸附容量却明显小于 BFS; 相对于滤后水, 臭氧后出水中的有机物 MW 分布从高分子段向低分子段推移, 臭氧后出水中 3 000 以下的分子占到 76.96%, 而滤后水为 66.73%. 从 GAC 动态试验出水的分子量分布可知, 本试验用炭对 3 000 以下的有机物有很好地吸附能力, 3 000 以下的有机物, 尤其是 1 000 以下的有机物与 BPA 之间在 GAC 的吸附点位上存在直接的竞争吸附, 有机物占据微孔内的吸附点位, 使 GAC 对 BPA 的吸附容量急剧下降,

3 000 以下的有机物与 BPA 之间直接的竞争吸附使 GAC 对 BPA 的吸附容量急剧下降.

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附动力学模型的比较

采用拟一级、拟二级拟合整个吸附过程中固相浓度变化规律, 结果如图 6 所示. 拟一级、拟二级的速率常数及相关系数如表 6 所示, 并结合图 6 可知拟二级模型可以很好地描述整个吸附过程, 可以认为活性炭对 BPA 的吸附是以化学吸附为主^[11].

表 6 吸附动力学模型的拟合参数

Table 6 Parameters of different adsorption kinetics models for adsorption process

动力学模型	参数	R^2
拟一级模型	$K_p=0.0067\,\text{min}^{-1}$	0.9216
拟二级模型	$k_2=4.3435\times 10^{-4}(\text{g}\cdot\mu\text{g})\cdot\text{min}^{-1}$	0.9989

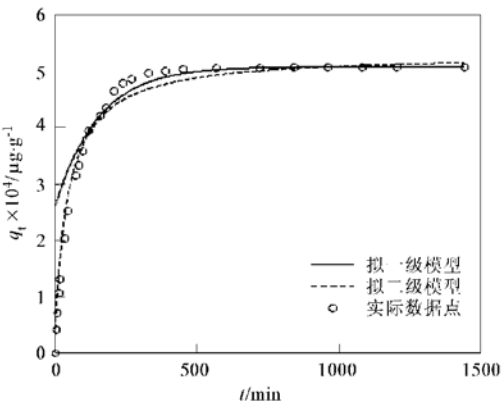


图 6 吸附全程各种动力学模型的比较

Fig. 6 Compariso between different adsorption kinetics models during the whole nrocess

2.3.2 不同本底对吸附动力学的影响

采用拟二级模型拟合不同本底的相同浓度 BPA 溶液的固相浓度 q_t 与 t , 结果见图 7, 并用柱状图表示了 k_2 值的下降过程(见图 8), 方程各参数和相关系数如表 7 所示.

表 7 不同本底的动力学模型(拟二级)的拟合参数

Table 7 Parameters of adsorption kinetics models (pesudo second order) with different impact background

本底	初始浓度 $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	k_2 值 $\times 10^{-7}$ $/(\text{g}\cdot\mu\text{g})\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
去离子水	5 065.3	4.3435	0.9989
滤后水	5 065.3	2.4345	0.9985
臭氧后出水	5 065.3	2.1826	0.9956
原水	5 065.3	1.8945	0.9981

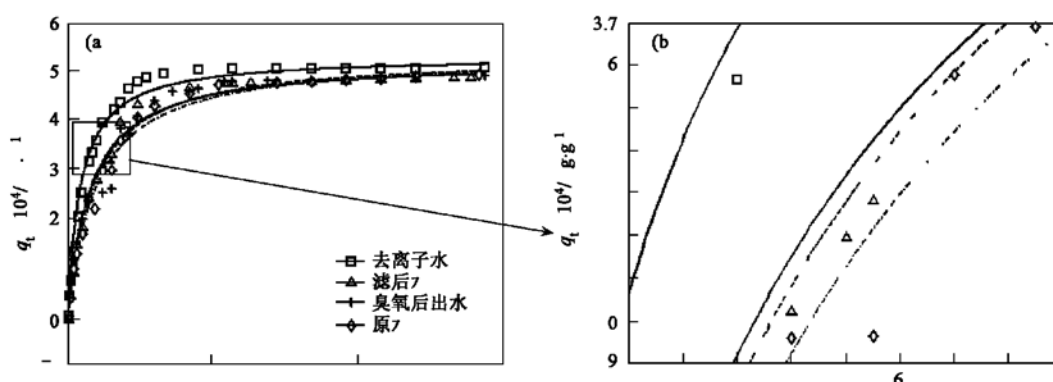
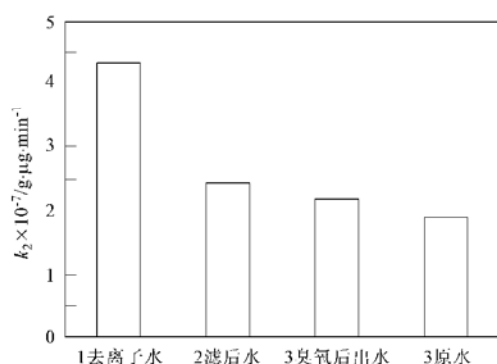


图 7 不同本底的动力学模拟(拟二级)比较

Fig. 7 Comparison of different adsorption kinetics (pseudo second order) with different background

图 8 不同本底的拟二级动力学模拟速率常数 k_2 值的比较Fig. 8 Comparison of the k_2 value of adsorption kinetics models (pseudo second order) with different background

如图 7(a) 所示, 4 条依次下降的曲线分别为 BOFS、BFS、BOS 和 BRS 的拟二级动力学拟合曲线, 并从表 6 得知这 4 条曲线的相关系数均达到 0.99 以上, 说明拟二级动力学模型可以很好地描述 GAC 吸附 BPA 的吸附动力学。从表 6 知, 这 4 条曲线的 k_2 值依次下降, 分别比 BOFS 下降了 43.05%、49.75% 和 56.38%, 说明 GAC 对 BOFS、BFS、BOS 和 BRS 的吸附速率依次下降, 与吸附容量下降的结果是一致的。

2.3.3 分子量分布对吸附速率的影响

在吸附反应的初始阶段, BPA 分子扩散是 GAC 对 BPA 吸附的主要控制步骤^[8], 在 BPA 向 GAC 扩散的过程中, 有机物必然在溶液中阻挡 BPA 向 GAC 的扩散, 使 BPA 扩散到 GAC 表面的阻力增加, 导致吸附速率降低, 所以有机物对 BPA 的阻挡是使活性炭吸附 BPA 速率下降的原因之一, 这个过程中整个有机物均能阻挡 BPA 的扩散, 大分子的影

响更明显一些, 因而原水为本底条件下 BPA 的吸附速率最小。

在吸附的中期, 吸附的控制步骤是 BPA 在 GAC 孔道内扩散, 3 000 以上的有机物堵塞了 GAC 的孔道使 GAC 对 BPA 的吸附容量下降, 而且使 BPA 到达 GAC 微孔吸附点位变得困难, 也就是在同样的时间内到达活性炭微孔内的 BPA 分子数量减少, 那么 3 000 以上的有机物堵塞 GAC 的孔道使其吸附 BPA 的速率下降。

GAC 对 BOS 吸附速率低于 BFS, 3 000 以下的小分子有机物与 BPA 之间在活性炭吸附点位之间的竞争吸附使已到达活性炭微孔中的 BPA 很难稳固地被吸附在活性炭的表面点位上, 大量的 3 000 以下的有机物占据了吸附点位, 使 GAC 吸附 BPA 的速率下降, 3 000 以下的有机物严重影响了 GAC 吸附 BPA 的吸附速率。

3 结论

(1) 相对于 BOFS 来说, GAC 吸附 BFS、BOS 和 BRS 的 Langmuir 模型的最大吸附容量 q_m 值分别下降了 29.95%、43.56% 和 44.44%。

(2) 相对于 BOFS 来说, GAC 吸附 BFS、BOS 和 BRS 的拟二级动力学模型的 k_2 值分别下降了 43.05%、49.75% 和 56.38%。

(3) 3 000 以上, 尤其是 10 000 以上的有机物可能堵塞 GAC 的二级微孔; 3 000 以下, 尤其是 1 000 以下的有机物与 BPA 分子之间存在直接的竞争吸附, 这些是使 GAC 对 BPA 的吸附容量以及吸附速率下降的主要原因; 另外有机物在 BPA 到达 GAC 表面的过程中对 BPA 的阻挡以及 3 000 以下的有机物被

GAC 吸附后使 BPA 进入 GAC 孔道的阻抗增加, 这些原因使 GAC 吸附 BPA 变得更加困难。

参考文献:

- [1] 胡建英, 杨敏. 自来水及其水源中的内分泌干扰物[J]. 净水技术, 2001, **20**(3): 3~ 6.
- [2] 张海峰, 胡建英, 常江, 等. SPE-LC-MS 法检测杭州地区饮用水[J]. 环境化学, 2004, **23**(5): 584~ 586.
- [3] 梁增辉, 何世华, 孙成均, 等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究[J]. 环境与健康杂志, 2002, **19**(6): 419~ 421.
- [4] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size[J]. Water Research, 1999, **33**(5): 1209~ 1219.
- [5] 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 171~ 189.
- [6] Choi K J, Kim S G, Kim C W, *et al.* Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol A [J]. Chemosphere, 2005, **58**: 1535~ 1545.
- [7] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, *et al.* HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon [J]. Water Research, 2003, **37**: 3530~ 3537.
- [8] 王燕春, 刘启凯, 赵庆祥. 双酚 A 的活性炭吸附特性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, **32**(4): 431~ 434.
- [9] 汪力, 高乃云, 朱斌, 等. 从分子质量的变化分析臭氧活性炭工艺[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(3): 12~ 16.
- [10] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 53~ 55.
- [11] Wan W S, Kamari N A, Koay Y J, *et al.* Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/ PVA beads [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, **34**: 155~ 161.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1) 数据源于: 中国科学技术信息研究所. 2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版) [M]. 北京: 科学技术文献出版社. 2006. 202.

2) 《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号