

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期

Vol.33 No.9

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国4个WMO/GAW本底站大气CH₄浓度及变化特征 方双喜,周凌晔,许林,姚波,刘立新,夏玲君,王红阳(2917)

我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源 李小飞,张明军,马潜,李亚举,王圣杰,汪宝龙(2924)

2010年广州亚运期间空气质量与污染气象条件分析 李婷苑,邓雪娇,范绍佳,吴兑,李菲,邓涛,谭浩波,蒋德海(2932)

厦门市冬春季灰霾期间大气PM₁₀中多环芳烃的污染特征及来源分析 钱冉冉,闫景明,吴水平,王新红(2939)

气溶胶OCEC切割点确定方法改进及应用 王莉华,董华斌,闫才青,曾立民,郑玫,张延君,刘久萌,Weber R J(2946)

松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征 张刚,王宁,王媛,刘特,艾建超(2953)

河北农居环境颗粒态汞污染特征及健康评估研究 赵亚娟,龚巍巍,栾胜基(2960)

印刷电路板(PCB)厂挥发性有机物(VOCs)排放指示物筛选 马英歌(2967)

烹调油烟中挥发性有机物的排放初探 何万清,田刚,聂磊,曲松,李靖,周爱佳(2973)

生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究 胡俊,郑江玲,吴越新,张丽丽,陈建孟(2979)

分期布液生物滴滤床净化H₂S废气性能研究 刘春敬,李坚,刘佳,彭淑婧,李超,陈英,何洪(2987)

粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究 孟阳,王书肖(2993)

太湖、巢湖水体总悬浮物浓度半分析反演模型构建及其适用性评价 刘忠华,李云梅,檀静,郭宇龙,周莉,刘阁(3000)

巢湖水质与流域农业投入的关联性研究 张燕,高翔,张洪(3009)

巢湖十五里河水花生生长区沉积物及间隙水中营养盐的基本特性 李如忠,李峰,周爱佳(3014)

巢湖沉积物中磷蓄积时空变化及人为污染定量评价 刘恩峰,杜臣昌,羊向东,沈吉(3024)

巢湖周边表土中有机质、全氮和全磷空间分布及其相关性 陈书琴,储昭升,胡社荣,刘俊,王长春,王曼(3031)

丹江口水库典型入库支流氮磷动态特征研究 雷沛,张洪,单保庆(3038)

水温分层对三峡水库香溪河库湾春季水华的影响 刘流,刘德富,肖尚斌,孔松,陈媛媛,方小凤(3046)

平水期和丰水期殷村港污染物浓度时空变异比较研究 杨晓英,罗兴章,郑正,方淑波(3051)

江苏西部湖泊沉积物营养盐赋存形态和释放潜力差异性分析 刘涛,胡志新,杨柳燕,肖琳,席北斗,许其功(3057)

太湖西岸湖滨带沉积物氮磷有机质分布及评价 甘树,卢少勇,秦普丰,金相灿,焦伟,王佩(3064)

南四湖流域种植业面源污染氮磷源解析研究 刘静,路风,杨延钊,徐娜,王田妮(3070)

珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系 何洪威,周达诚,王保强,梁艳红(3076)

东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价 王若师,许秋瑾,张娴,魏群山,颜昌宙(3083)

深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究 孙建林,倪宏刚,丁超,曾辉(3089)

福建罗源湾潮间带沉积物重金属含量空间分布及其环境质量影响 高文华,杜永芬,王丹丹,高抒(3097)

渤海湾大型底栖生物群落结构变化及原因探讨 蔡文倩,刘录三,乔飞,林尚璇,周娟(3104)

地下水污染防治区划体系构建研究 王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(3110)

北京市平原区地下水污染防治区划不确定性分析 陆燕,何江涛,王俊杰,刘丽雅,张小亮(3117)

川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中NO₃⁻的存储和运移 杨平恒,袁道先,任幼蓉,谢世友,贺秋芳,胡晓风(3124)

改性活性炭对水中PFOS的吸附去除研究 董锡臻,石宝友,解岳,王东升(3132)

水溶液中臭氧和溴离子的反应研究 俞潇婷,张家辉,潘循哲,张仁熙,侯惠奇(3139)

HPSEC-UV-TOC联用技术测定有机物相对分子质量分布 张晗,董秉直(3144)

不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOSC_s)产生机制研究 卢信,冯紫艳,商景阁,范成新,邓建才(3152)

不同pH下纳米铁镍颗粒对生物降解苯酚的影响 况焯,周琰,王清萍,陈祖亮(3160)

多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水 李莎,郑盛之,宋玉栋,周岳溪,朱长军,刘淑玲,潘玲,蒲文晶(3167)

三级生物膜深度处理腈纶废水生化出水的脱氮研究 徐少阳,蒋进元,周岳溪,崔俊涛,段妮妮(3172)

改性花生壳对水中镉的动态吸附研究 龙腾,易筱筠,党志(3177)

硫氰酸根在粒状镁铝复合氧化物上的吸附性能 王秀娟,王海增,孙宝维,韩文军(3182)

海水生物滤器氨氮沿程转化规律模型 罗荣强,侯沙沙,沈加正,陈珠,刘鹰(3189)

营养物质缺乏引起的好氧颗粒污泥膨胀及其恢复 张著,高大文,袁向娟,勾倩倩(3197)

生物表面活性剂强化污泥水解的研究 易欣,罗琨,杨麒,李小明,邓伟光,张植平(3202)

厌氧氨氧化菌的富集培养与分子鉴定 刘冬英,邱艳玲,袁宪正,师晓爽,郭荣波(3208)

阿特拉津降解菌株的分离、鉴定及降解特性研究 李绍峰,朱静,李铁晶(3214)

农业废物堆肥中高产漆酶新菌株的分离鉴定及酶学性质研究 任秀娟,范长征,鲁伦慧,王聪,曾光明(3220)

糖蜜酒精废水脱色微生物的筛选及鉴定 李必金,刘幽燕,贺锴,滕芳明,何熙璞,李青云(3228)

餐厨垃圾乳酸发酵过程中的微生物多样性分析 刘建国,汪群慧,王爽,孙晓红,仇天雷,李焕(3236)

共价功能化对单壁碳纳米管产生DNA损伤和活性氧的影响研究 吴仁人,陶雪琴,党志,李开明,蔡美芳(3241)

*Geobacter sulfurreducens*对汞的甲基化及其影响因素研究 邹嫣,司友斌,颜雪,陈艳(3247)

单一与复合胁迫下油菜对镉、铅的吸收效应 武文飞,南忠仁,王胜利,赵转军,周婷(3253)

金铜矿下游农户家养番鸭体内重金属分布特征及其评价 杭小帅,梁斌,王文林,王霞,李维新(3261)

环境激素氧氟菊酯对萼花臂尾轮虫繁殖的影响 董学兴,杨家新,吕林兰,赵卫红,於叶兵(3266)

地聚物固化生活垃圾焚烧飞灰固化体抗氧化硫杆菌腐蚀性能的研究 金漫彤,孙鑫,董海丽,金赞芳(3272)

焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯化特征 刘敬勇,孙水裕(3279)

城市废弃物处理温室气体排放研究:以厦门市为例 于洋,崔胜辉,林剑艺,李飞(3288)

NPEOs及其代谢产物在城市污水处理厂中的归趋分析 连静,刘俊新(3295)

《环境科学》征订启事(3037) 《环境科学》征稿简则(3151) 信息(2999,3030,3096,3227)

改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究

童锡臻^{1,2}, 石宝友^{2*}, 解岳¹, 王东升²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 分别用 FeCl_3 及中功率微波对煤质和椰壳 2 种粉末活性炭进行改性. 序批式实验研究了活性炭改性前后对全氟辛烷磺酸(PFOS)的吸附特性. 结合活性炭改性前后表面化学官能团和孔结构的变化特征, 探讨了不同改性方式对 PFOS 吸附去除的影响效应以及天然有机物中的主要组成成分腐殖酸对 PFOS 在原炭及改性炭上的竞争吸附效应. 结果表明, Fe^{3+} 及中功率微波处理对煤质炭和椰壳炭的孔结构和表面性质都有影响, 但变化趋势不同. 椰壳活性炭经 Fe^{3+} 及中功率微波改性后对 PFOS 的吸附量明显提高, 而煤质活性炭经改性后对 PFOS 的吸附量出现下降. 改性椰壳活性炭与原炭吸附 PFOS 达到吸附平衡的时间基本相同, 均为 6 h 左右. 在腐殖酸存在下, 改性椰壳炭对 PFOS 的吸附量因竞争吸附而有所下降, 但改性炭的吸附量仍明显高于原炭.

关键词: 活性炭; 改性; 全氟辛烷磺酸(PFOS); 腐殖酸; 吸附

中图分类号: R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-3132-07

Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons

TONG Xi-zhen^{1,2}, SHI Bao-you², XIE Yue¹, WANG Dong-sheng²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Modified coal and coconut shell based powdered activated carbons (PACs) were prepared by FeCl_3 and medium power microwave treatment, respectively. Batch experiments were carried out to evaluate the characteristics of adsorption equilibrium and kinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto original and modified PACs. Based on pore structure and surface functional groups characterization, the adsorption behaviors of modified and original PACs were compared. The competitive adsorption of humic acid (HA) and PFOS on original and modified coconut shell PACs were also investigated. Results showed that both Fe^{3+} and medium power microwave treatments changed the pore structure and surface functional groups of coal and coconut shell PACs, but the changing effects were different. The adsorption of PFOS on two modified coconut shell-based PACs was significantly improved. While the adsorption of modified coal-based activated carbons declined. The adsorption kinetics of PFOS onto original and modified coconut shell-based activated carbons were the same, and the time of reaching adsorption equilibrium was about 6 hours. In the presence of HA, the adsorption of PFOS by modified PAC was reduced but still higher than that of the original.

Key words: activated carbon; modification; perfluorooctanesulfonate (PFOS); humic acid; adsorption

全氟辛烷磺酸(PFOS)作为持久性环境有机污染物的新成员,在许多环境介质和人体、动物体中被广泛检出. 根据世界卫生组织化合物急性毒性分类标准, PFOS 属于中等毒性化合物. 从 20 世纪 80 年代早期开始,这种非挥发性的全氟有机化合物在工业及民用领域的应用增长迅速^[1]. PFOS 是目前世界上发现的最难降解的有机污染物之一,具有很高的生物蓄积性,其造成的环境污染问题已经引起了人们的广泛关注.

PFOS 的环境污染问题也势必影响饮用水的安全. 在我国和其他一些国家的天然水体和饮用水中都检测到了 PFOS 的存在,甚至有些区域的污染水平较高^[2]. 调查结果还显示,传统的水处理工艺很难有效去除这类痕量的有机污染物^[3,4]. 活性炭吸

附通常主要用来去除水中致异嗅、味的有机污染物以及消毒副产物前驱体,而对一些新型合成有机污染物的去除效果和机制方面的研究还比较缺乏. 有研究表明,传统的活性炭吸附技术对有些难降解的有机污染物不能有效地去除^[5]. 前期的研究发现,活性炭对一些新型污染物的去除效果也非常有限. 因此,针对特定污染物寻找合适的改性方法来提高活性炭对其吸附去除效果对饮用水的安全保障具有重要意义. 利用金属离子及微波改性是常用的活性

收稿日期: 2011-11-28; 修订日期: 2012-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878204, 51178450); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB933704)

作者简介: 童锡臻(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为活性炭吸附, E-mail: tongxizhen@126.com

* 通讯联系人, E-mail: byshi@rcees.ac.cn

炭改性方法,该方法操作简单,耗费少,并且适当的改性可以显著提高活性炭的吸附效能。

本研究以 PFOS 为目标污染物,分别采用铁盐及微波对 2 种常用的粉末活性炭(PAC)进行改性,分析了原炭及改性炭吸附 PFOS 的影响效应,并探讨了腐殖酸(HA)与 PFOS 在活性炭上发生的竞争吸附效应。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

椰壳基粉末活性炭(YK-PAC):购自江苏某活性炭厂,煤质粉末活性炭(MZ-PAC):取自北京某自来水厂。

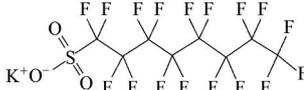
腐殖酸(HA):购自 Sigma-Aldrich 公司;乙腈(色谱纯):购自 Fisher Scientific 公司;全氟辛酸磺酸钾($\geq 98\%$)和乙酸铵(质谱专用, $\geq 99.0\%$):购自 Sigma-Aldrich 公司。其他用于实验中的化学品纯度均高于分析纯。PFOS 的基本理化性质见表 1。

1.1.2 仪器

HZQ-X100 恒温振荡培养箱(北京成萌伟业科技有限公司),高效液相色谱-质谱联用仪(Waters Alliance 2695/ZQ4000,美国),比表面积及孔隙度自动分析仪(Quadratorb SI,康塔公司,美国),X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI Quantera SXM, ULVAC-PHI),元素分析仪(Vario MICRO, Elementar, 德国)。

表 1 PFOS 的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of perfluorooctanesulfonate

分子式	结构式	相对分子质量	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	$\lg K_{ow}$
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{KO}_3\text{S}$		538.22	154 ~ 155	4.13

1.2 活性炭改性方法

方法一:取 1 g 活性炭用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液 100 mL 浸泡 4 h(改性方法参考文献[6]),之后用去离子水冲洗至溶液黄色消失,将活性炭放入 120°C 烘箱,2 h 后取出,置于干燥器中备用。

方法二:将活性炭置于 700 W 的家用微波炉中,于 400 W 处理 1 min(改性方法参考文献[7, 8]),制成微波改性活性炭备用。

1.3 对 PFOS 的吸附平衡实验

采用序批式实验方法进行。准确移取 20 mL 超纯水及 10 mL $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl(背景电解质)溶液于 50 mL 聚丙烯样品瓶中,加入一定量的 PFOS 储备液,配成不同初始浓度的 PFOS 溶液。将一定量原炭及改性炭投入超纯水中,超声 30 min 左右,配成一定浓度的活性炭浆液(由于向溶液中投加的活性炭量少,用称量法投加固定量固体吸附剂时误差较大,故采用配成均匀浆液的方法),移取活性炭浆液于水样中进行吸附实验,PAC 投加量均为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (活性炭浆液移取量 15 μL ,其对 PFOS 浓度的影响可以忽略)。投炭后快速将样品瓶密封,置于恒温振荡器中振荡 12 h(预实验表明此时间足以保证吸附达到平衡),转速为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 25°C ,12 h 后取出样品,立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤掉水样中的活性

炭,滤膜产生的吸附误差用空白实验扣除。用液质联用仪测定滤后水样中的 PFOS 含量,色谱柱为 Waters 公司 C_{18} 分离柱,流动相为乙酸铵/乙腈 = 30/70(体积比),流速为 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

Freundlich 吸附模型是常用于描述吸附平衡的数学模型。Freundlich 吸附模型为:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 系数,表征吸附剂吸附容量的大小。 n 为 Freundlich 指数,表征偏离线性吸附的程度, $1 < n < 10$ 则为优惠吸附。此模型假设吸附剂拥有呈降低趋势的吸附位能量分配。

Langmuir 吸附等温线为另一种基本的非线性吸附等温线形式,Langmuir 吸附等温线形式为:

$$q_e = Q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (2)$$

式中, Q_m 为饱和吸附容量, K_L 为 Langmuir 吸附系数。此模型假设吸附剂表面均一,即所有位点的吸附能恒定,在吸附剂表层只发生单层吸附。

1.4 PFOS 的吸附动力学实验

准确移取超纯水及 NaCl 溶液于 50 mL 聚丙烯样品瓶中,配成 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFOS 溶液,将 PAC 浆液加入水样中,置于恒温振荡器中振荡,转速为

200 r·min⁻¹, 温度为 25℃, 于 20、40、60、120、240、360、480、600 min 取样, 取样后立即用 0.45 μm 水系滤膜过滤掉水样中的活性炭, 滤膜产生的吸附误差用空白实验扣除. 用高效液相色谱-质谱联用仪测定滤后水样中的 PFOS 含量.

2 结果与讨论

2.1 PAC 改性前后物化性质

煤质活性炭改性前后的物化性质见表 2, 椰壳活性炭改性前后的物化性质见表 3. 活性炭表面酸碱含氧官能团含量利用 Boehm 滴定法^[9]测定计算.

表 2 煤质 PAC 改性前后的物化性质¹⁾

Table 2 Physical and chemical characteristics of original and modified coal-based PACs

PAC 性质参数	煤质原炭 (MZ-PAC)	微波改性 (MZ-400 W-1 min)	FeCl ₃ 改性 (MZ-0.1 mol·L ⁻¹ FeCl ₃)
BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	872.3	789.0	801.3
微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	595.6	691.5	656.5
中孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	276.8	97.4	144.8
总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.513 2	0.438 2	0.479 0
微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.167 7	0.342 2	0.331 3
中孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.381 1	0.096 0	0.147 7
平均孔径/nm	2.353 1	2.222 0	2.391 0
表面酸性含氧官能团/mmol·g ⁻¹	羧基	0.20	0.38
	内酯基	0.12	—
	酚羟基	0.06	0.04
表面碱性含氧官能团/mmol·g ⁻¹		0.900	0.224
	C	85.27	83.89
	N	8.13	8.56
	O	5.41	5.89
元素分析/%	Fe	0.48	0.75
			1.46

1) “—”表示未检测出, 下同

表 3 椰壳基 PAC 改性前后的物化性质

Table 3 Physical and chemical characteristics of original and modified coconut shell-based PACs

PAC 性质参数	椰壳原炭 (YK-PAC)	微波改性 (YK-400 W-1 min)	FeCl ₃ 改性 (YK-0.1 mol·L ⁻¹ FeCl ₃)
BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	971.7	1 251.0	1 073.0
微孔比表面积/m ² ·g ⁻¹	924.5	966.3	931.9
中孔比表面积/m ² ·g ⁻¹	47.2	284.5	140.7
总孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.438 7	0.767 7	0.572 4
微孔孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.379 7	0.427 3	0.402 2
中孔孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.059 0	0.340 4	0.170 2
平均孔径/nm	1.806	2.455	2.135
表面酸性含氧官能团/mmol·g ⁻¹	羧基	0.20	0.28
	内酯基	—	—
	酚羟基	0.30	0.32
表面碱性含氧官能团/mmol·g ⁻¹		0.18	0.10
	C	67.68	66.78
	N	23.24	24.58
	O	8.12	7.67
元素分析/%	Fe	0.28	—
			0.24

由表 2 数据看出, 煤质炭经中功率微波及 Fe³⁺ 改性后, BET、中孔比表面积、总孔容及中孔孔容均有明显下降, 但微孔比表面积及微孔孔容有所上升. 由表 3 数据看出, 椰壳原炭(YK-PAC)中孔率很低, 经微波改性后 BET、中孔比表面积及总孔容、平均孔径显著增大, 微孔比表面积及孔容增大率没中孔增大率明显. 孔结构的改变可能是微波产生的高温对活性炭的烧蚀引起的, 这种高温烧蚀起着造孔、打孔和开孔的作用^[6]. 另一方面, 微波改性过程中, 活性炭被迅速加热, 孔道内的杂质被清除的同时也导致了炭骨架受热收缩, 热解过程中形成的积碳容

易堵塞 PAC 孔隙结构, 造成孔容, 比表面积下降^[10]. 椰壳活性炭经 FeCl_3 改性后, 微孔比表面积变化不大, 中孔比表面积及平均孔径显著增大, 但增大率仍小于经微波改性后的. 中孔结构的发展可能基于 2 方面的原因: 在活化过程中, 浸渍在活性炭微孔内的金属盐分解所释放的氧化性气体与微孔碳壁反应, 扩大了孔径; 在金属铁存在下, 碳壁被催化氧化, 提高了活性炭的中孔率^[11].

从官能团滴定结果推测微波辐射可改变煤质活性炭表面不同含氧基团的分布(如羧基含量降低, 酚羟基含量增加); 而椰壳炭经微波改性后, 酚羟基含量有明显降低, 而其他官能团并未发生明显变化. 经 Fe^{3+} 改性后, 煤质炭和椰壳炭的碱性含氧官能团都有下降, 煤质炭下降更明显. 煤质活性炭经 FeCl_3 改性后表面 Fe 元素含量显著提高, 而椰壳炭改性前后铁的含量变化较小. 铁浸渍量较高可能堵塞部分孔隙, 致使改性后炭的中孔比表面积下降.

上述分析表明, 同样的改性方法对不同类型的活性炭所产生的改性效果并不一样, 这可能与活性炭的原料、制备方法、表面特性及目标污染物的物化性质等有关.

2.2 PFOS 在原炭及改性 PAC 上的吸附特性

通过吸附平衡实验得到原炭与改性炭对 PFOS 的吸附等温线, 所得煤质炭吸附等温线见图 1, 椰壳炭吸附等温线见图 2. 用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对实验数据进行拟合, 拟合所得结果见表 4.

表 4 PFOS 在原炭及改性炭上吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果

Table 4 Langmuir and Freundlich adsorption model parameters of PFOS on original and modified PACs

PAC	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K	n	R^2	Q_m	b	R^2
YK(椰壳基)	0.078 6	1.905 1	0.946 6	0.087 9	4.118 4	0.933 9
YK- FeCl_3	0.107 4	2.163 1	0.986 3	0.096 4	9.983 6	0.990 0
YK-400 W-1 min	0.112 9	2.024 3	0.911 8	0.116 2	5.801 2	0.993 7
MZ(煤质炭)	0.289 3	1.652 1	0.952 8	0.208 5	7.611 2	0.991 3
MZ- FeCl_3	0.205 0	1.678 7	0.981 6	0.187 2	4.950 9	0.988 5
MZ-400 W-1 min	0.238 4	1.824 5	0.966 4	1.296 7	1.718 7	0.913 6

煤质炭经中功率微波改性后对 PFOS 的吸附量略微下降, 而经 Fe^{3+} 改性后对 PFOS 的吸附量明显下降. 煤质 PAC 经中功率微波改性后, 虽然微孔比表面积有所增大, 但总的 BET 比表面积是下降的, PFOS 虽然相对分子量较大, 但其吸附仍以微孔吸附为主, 总的吸附比表面积的减少导致其吸附量下降. 煤质活性炭经 Fe^{3+} 改性后, 其 BET 比表面积比微波

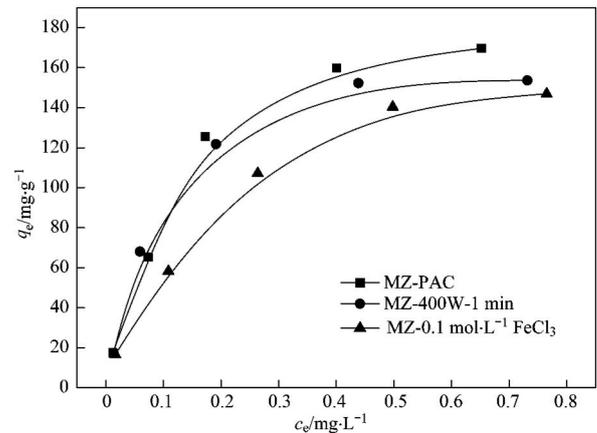


图 1 煤质原炭及改性炭对 PFOS 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of PFOS onto the original and modified coal-based PACs

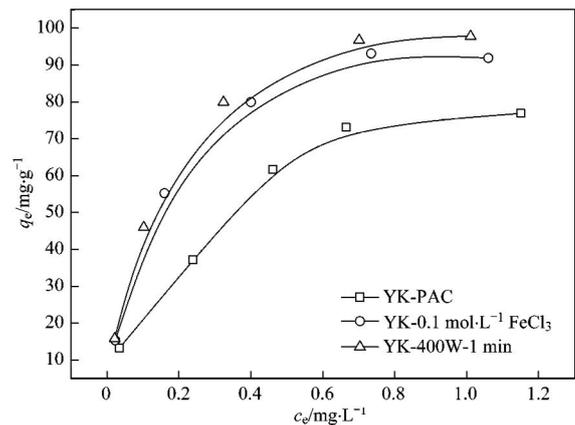


图 2 椰壳原炭及改性炭对 PFOS 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of PFOS onto the original and modified coconut shell-based PACs

改性后的略高, 但其对 PFOS 的吸附量明显要低得多, 这主要是由于 Fe^{3+} 改性后活性炭表面酸性含氧官能团增加而碱性含氧官能团减少的缘故(表 2).

从图 2 看出, Fe^{3+} 及微波改性椰壳炭对 PFOS 的吸附量明显提高, 2 种改性方法对 PFOS 的吸附量提高程度相差不大. 经微波改性后椰壳炭的比表面积显著增大, 且酸性含氧官能团含量减少, 碱性官能

团含量有所增加,这利于活性炭对疏水性物质的吸附^[12]. 而椰壳炭经 Fe^{3+} 改性后,比表面积的增加量小于经微波改性的,改性后酸性含氧官能团含量增大,碱性含氧官能团含量有所减少,但其吸附量并不比微波改性炭差太多,这可能是由于 Fe^{3+} 改性炭的比表面积及孔径的增大作用要比含氧官能团的变化对 PFOS 的吸附影响大. 另外,碳壁被催化氧化过程中部分微孔也被打通,利于活性炭吸附 PFOS.

从 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合的相关系数(表 4)看出,椰壳炭经 Fe^{3+} 和微波改性后更好地符合 Langmuir 模型;煤质原炭及其 Fe^{3+} 改性炭均符合 Langmuir 模型,而中功率微波改性煤质炭偏离 Langmuir 较大,相对较符合 Freundlich 模型. 表中 Freundlich 常数 n 值均在 $1 < n < 10$ 的范围内,说明改性前后活性炭对 PFOS 的吸附均为优惠吸附^[13]. Freundlich 常数 K 和 Langmuir 常数 Q_m 反映吸附能力的大小, K 和 Q_m 值越大,吸附能力也越大. 尽管煤质原炭及改性炭的比表面积比椰壳原炭及其改性炭的低,从表 4 数据看出,煤质原炭及改性炭对 PFOS 的吸附均优于椰壳原炭及其改性炭. 因此可以推断,活性炭表面化学性质的差异(煤质炭的碱性官能团含量相对较高)对 PFOS 的吸附起到了较大影响.

3 PFOS 在椰壳原炭及改性炭上的吸附动力学特性

3.1 PFOS 在 PAC 上的吸附动力学

以椰壳炭及其改性炭为例研究了 PFOS 的吸附动力学. 以 t 时刻的平衡浓度 c_t 为纵坐标,时刻 t 为横坐标作吸附动力学曲线,见图 3. 原炭及改性炭对 PFOS 的吸附经 6 h 左右就能达到吸附平衡,且微波改性炭较 Fe^{3+} 改性炭吸附 PFOS 的速率更快.

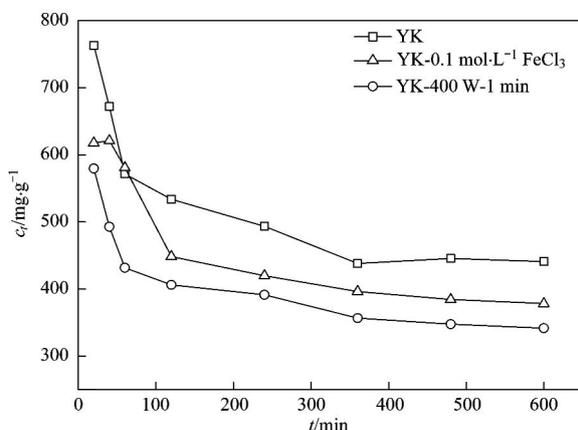


图 3 原炭及改性炭对 PFOS 的吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetic curves of PFOS onto the original and modified PACs

伪二级动力学方程 (pseudosecond-order equation) 被广泛用于描述吸附动力学,它假设吸附是一个伪化学反应过程. 伪二级动力学方程可用式 (3) 表示^[14~16].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

对上式进行积分,并利用边界条件: $t=0, q_t=0$; $t=t, q_t=q_t$, 可得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, q_e 、 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻活性炭对有机物的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_2 为伪二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]. 如果吸附过程符合伪二级动力学方程, t/q_t-t 曲线应该是一条直线,此模型可描述整个吸附过程,认为吸附的限制因素是吸附机制,而不是传质.

用伪二级动力学模型对 PFOS 在椰壳基原炭及改性炭上的吸附动力学曲线进行拟合,拟合曲线见图 4,再通过曲线的斜率和截距计算得到动力学参数见表 5. 从线性相关系数 R^2 可知,伪二级方程对于 PFOS 动力学曲线的拟合程度均非常高,相比之下,对微波改性椰壳活性炭吸附 PFOS 的拟合程度更高. 这说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等^[17],能够真实地反映 PFOS 在 YK 原炭及改性炭上的吸附机制.

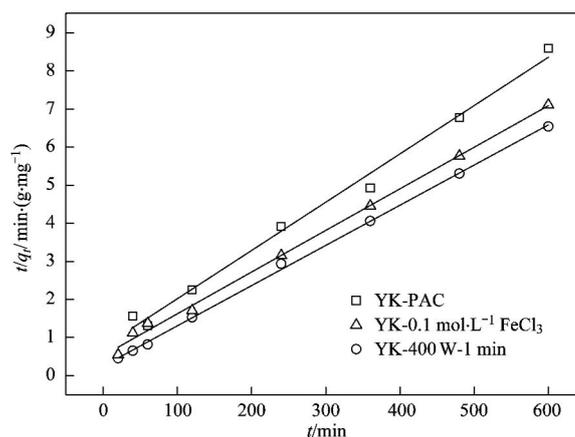


图 4 椰壳原炭及改性炭对 PFOS 的伪二级动力学拟合曲线

Fig. 4 Adsorption pseudosecond-order curves of PFOS onto the original and modified PACs

3.2 腐殖酸(HA)与 PFOS 在椰壳原炭及改性 PAC 上的竞争吸附作用

天然有机物(NOM)会与目标污染物在活性炭上发生竞争吸附^[18,19],影响活性炭对目标污染物的

表 5 YK 原炭及改性炭对 PFOS 的伪二级动力学模型拟合相关参数
Table 5 Pseudosecond-order model parameters of PFOS on original and modified YK-PAC_s

项目	YK-PAC	YK-400 W-1 min	YK-0.1 mol·L ⁻¹ FeCl ₃
$K_2/g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	0.000 215	0.000 447	0.000 224
R^2	0.992 2	0.999 2	0.997 1

去除率. 腐殖酸(HA)是 NOM 的主要成分,约占水中总有机物的 50% ~ 90%^[20~25],是饮用水消毒副产物的重要前驱物^[26]. HA 是否对 PAC 吸附 PFOS 产生影响以及影响程度,目前相应的研究较少. 配制 0.8 g·L⁻¹的 HA 母液,分别向一系列 PFOS 工作液中投加 2 mg·L⁻¹腐殖酸. 溶液投加腐殖酸前后

pH 基本不变(因投加 HA 的量是 75 μL,体积较小,对溶液造成的 pH 误差可忽略).

HA 与 PFOS 在活性炭上的竞争吸附结果见图 5 (取活性炭吸附初始 PFOS 浓度为 0.4、1.0、1.5 mg·L⁻¹的溶液,以吸附平衡时的吸附量为纵坐标做柱状图).

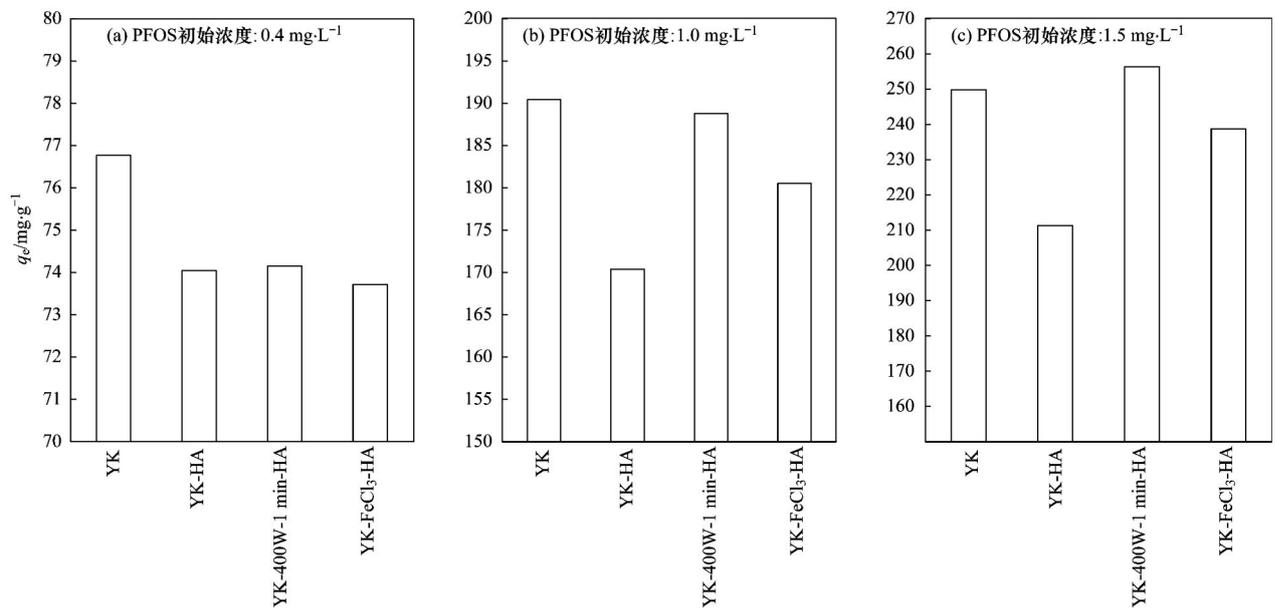


图 5 HA 与 PFOS 在椰壳原炭及改性炭上的竞争吸附

Fig. 5 Effect of HA on PFOS adsorption onto the original and modified PACs

从图 5 看出,HA 与 PFOS 在活性炭上存在竞争吸附,与无 HA 的情况相比,在 HA 存在时,椰壳原炭对 PFOS 的吸附量显著降低. 而同样有 HA 存在情况下,改性椰壳炭对 PFOS 的吸附量显著高于原炭. 另外,HA 的竞争吸附效应与 PFOS 的初始浓度也有一定关系. 经体积排阻色谱法测得所用腐殖酸的相对分子质量主要集中在 100 ~ 10 000^[27~29],与相对分子质量为 538 的 PFOS 分子相比,相对分子量相近的 HA,易扩散到活性炭孔隙结构中,占据吸附位,减弱活性炭的吸附能力; HA 分子结构中羧基、羟基、酚羟基等亲水性基团易与 PAC 表面含氧基团结合,占据 PAC 表面的吸附位置,同时亲水基团相互作用,在 PAC 表面形成络合物,进而“封锁”活性炭吸附位^[29]. 改性炭具有更发达的孔隙结构和更多的吸附位点,因此在相同条件下提高了对

PFOS 的去除率.

4 结论

(1)煤质炭经微波及 FeCl₃ 改性后,BET、中孔比表面积减小,微孔比表面积增大. 而椰壳炭经微波及 FeCl₃ 改性后,BET、中孔比表面积明显增大,微孔比表面积略微增大. 微波改性可以降低活性炭表面酸性含氧官能团的含量而对碱性含氧官能团的影响不大; FeCl₃ 改性能增加酸性含氧官能团的含量而降低碱性含氧官能团的含量.

(2)煤质原炭及改性炭对 PFOS 的吸附能力由大到小依次为煤质原炭 > 中功率微波改性炭 > Fe³⁺ 改性炭; 椰壳原炭及改性炭对 PFOS 的吸附能力由大到小依次为中功率微波改性炭 > Fe³⁺ 改性炭 > 椰壳原炭.

(3)煤质原炭、椰壳原炭及其 Fe^{3+} 改性炭吸附较好的符合 Langmuir 模型;而中功率微波改性煤质炭偏离 Langmuir 模型较大;改性椰壳活性炭对 PFOS 的吸附去除率显著增大,但吸附平衡时间不变。

(4)HA 会与 PFOS 在 PAC 上发生竞争吸附,但在 HA 存在下,改性椰壳炭较原炭对 PFOS 仍然具有更高的吸附去除率。

参考文献:

- [1] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 的污染现状与研究趋势[J]. 化学进展, 2006, **18**(6): 808-813.
- [2] 金一和, 刘晓, 秦红梅, 等. 我国部分地区自来水和不同水体中的 PFOS 污染[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(2): 166-169.
- [3] Jin Y H, Liu W, Sato I, *et al.* PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. Chemosphere, 2009, **77**(5): 605-611.
- [4] Takagi S, Adachi F, Miyano K, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan[J]. Chemosphere, 2008, **72**(10): 1409-1412.
- [5] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(17): 6649-6663.
- [6] 黄臣勇, 王鹏, 徐伟, 等. 活性炭纤维表面硝酸-铁(III)改性对乳酸菌固定化的影响[J]. 中国科技论文在线, 2009, **4**(5): 341-347.
- [7] 余纯丽, 任建敏, 傅敏, 等. 活性炭纤维的改性及其微孔结构[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(4): 714-719.
- [8] 邹学权. 水处理用活性炭的微波改性及再生[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [9] 陈喆, 何华, 谭树华, 等. 3种酸氧化法制备的功能化多壁碳纳米管中含氧官能团含量的比较[J]. 分析化学, 2011, **39**(5): 718-722.
- [10] 蒋文举. 微波改性活性炭及其脱硫特性研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [11] Qiao W M, Song Y, Seong H Y, *et al.* Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures[J]. New Carbon Materials, 2005, **20**(3): 198-204.
- [12] 陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2008, **8**(19): 5463-5467.
- [13] 解建坤, 岳钦艳, 于慧, 等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J]. 山东大学学报(理学版), 2007, **42**(3): 64-70.
- [14] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [15] Özacar M, Sengil I. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. Process Biochemistry, 2005, **40**(2): 565-572.
- [16] Yang X Y, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **287**(1): 25-34.
- [17] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 18-25.
- [18] Ding L, Snoeyink V L, Mariñas B J, *et al.* Effects of powdered activated carbon pore size distribution on the competitive adsorption of aqueous atrazine and natural organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(4): 1227-1231.
- [19] Li Q, Snoeyink V L, Campos C, *et al.* Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds[J]. Water Research, 2003, **37**(4): 773-784.
- [20] 林立, 孙卫玲, 倪晋仁. 天然水中离子对消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J]. 环境化学, 2004, **23**(4): 413-419.
- [21] 李丽, 于志强, 盛国英, 等. 分子结构在腐殖酸对非吸附行为中的影响[J]. 环境化学, 2004, **23**(4): 381-386.
- [22] Baker H, Khalili F. Analysis of the removal of lead (II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid: temperature and pH dependence[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **516**(1-2): 179-186.
- [23] Ding J Y, Wu S C. Transport of organochlorine pesticides in soil columns enhanced by dissolved organic carbon [J]. Water Science and Technology, 1997, **35**(7): 139-145.
- [24] 樊明明, 王建平, 凌开成, 等. 腐殖酸钠的阻垢缓蚀性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2004, **35**(6): 648-650.
- [25] 邱广明, 邱广亮. 改性腐殖酸新型阻垢缓蚀剂的制备及应用[J]. 水处理技术, 2001, **21**(2): 1-3.
- [26] 王津南, 李爱民, 周友冬, 等. 弱碱性大孔吸附树脂对腐殖酸的吸附[J]. 高等学校化学学报, 2009, **30**(1): 181-184.
- [27] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(11): 1853-1858.
- [28] Pelekani C, Newcombe G, Snoeyink V L, *et al.* Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(16): 2807-2813.
- [29] Newcombe G, Morrison J, Hepplewhite C, *et al.* Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects[J]. Carbon, 2002, **40**(12): 2147-2156.

CONTENTS

CH ₄ Concentrations and the Variation Characteristics at the Four WMO/GAW Background Stations in China	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, XU Lin, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation over Northeast China and Its Water Vapor Sources	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (2924)
Study on Air Quality and Pollution Meteorology Conditions of Guangzhou During the 2010 Asian Games	LI Ting-yuan, DENG Xue-jiao, FAN Shao-jia, <i>et al.</i> (2932)
Characteristics and Sources of PM ₁₀ -bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen	QIAN Ran-ran, YAN Jing-ming, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (2939)
Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split	WANG Li-hua, DONG Hua-bin, YAN Cai-qing, <i>et al.</i> (2946)
Characteristics of Mercury Pollution in Soil and Atmosphere in Songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area	ZHANG Gang, WANG Ning, WANG Yuan, <i>et al.</i> (2953)
Pollution Characteristics and Health Assessment of Particulate Mercury in Hebei Rural Households	ZHAO Ya-juan, GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (2960)
Composition and Characteristics of Volatile Organic Chemicals Emission from Printed Circuit Board Factories	MA Ying-ge (2967)
Preliminary Study Concerning Emissions of the Volatile Organic Compounds from Cooking Oils	HE Wan-qing, TIAN Gang, NIE Lei, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics of Biofilm Phase During the Long-term Degradation of a Toluene-contaminated Gas Stream Using BTF	HU Jun, ZHENG Jiang-ling, WU Yue-xin, <i>et al.</i> (2979)
Performance of Cross Flow Trickling Filter for H ₂ S Gas Treatment	LIU Chun-jing, LI Jian, LIU Jia, <i>et al.</i> (2987)
Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization	MENG Yang, WANG Shu-xiao (2993)
Construction of Semi-analytical Model for Inversing Total Suspended Matter in Lake Taihu and Chaohu and Assessment of Its Applicability	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, TAN Jing, <i>et al.</i> (3000)
Association Study Between Water Quality of Chaohu Lake and Resources Input in Agriculture of Basin	ZHANG Yan, GAO Xiang, ZHANG Hong (3009)
Sediment and Pore Water Nutrient Characteristics in Growing Zones of <i>Alternanthera philoxeroides</i> in the Shiwuli River, Chaohu Lake	LI Ru-zhong, LI Feng, ZHOU Ai-jia (3014)
Enrichment Characteristic of Phosphorus in Surface and Core Sediments of Chaohu Lake and the Pollution Quantification	LIU En-feng, DU Chen-chang, YANG Xiang-dong, <i>et al.</i> (3024)
Spatial Distribution Characteristics and Correlation Analysis of Organic Matter, Total Nitrogen and Total Phosphorus in Topsoil Around Chaohu Lake	CHEN Shu-qin, CHU Zhao-sheng, HU She-rong, <i>et al.</i> (3031)
Dynamic Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in the Representative Input Tributaries of Danjiangkou Reservoir	LEI Pei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (3038)
Effects of Thermal Stratification on Spring Blooms in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	LIU Liu, LIU De-fu, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (3046)
Explore the Spatial and Temporal Patterns of Water Pollution in the Yincungang Canal of the Lake Taihu Basin, China	YANG Xiao-ying, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (3051)
Analysis on the Forms and Release Potential of Nutrients in Sediments from Lakes in the West Jiangsu Province	LIU Tao, HU Zhi-xin, YANG Liu-yan, <i>et al.</i> (3057)
Spatial Distribution and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments from Western Lakeside Belt of Lake Taihu	GAN Shu, LU Shao-yong, QIN Pu-feng, <i>et al.</i> (3064)
Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus from Cropping Non-point Source Pollution in Nansi Lake Basin	LIU Jing, LU Feng, YANG Yan-zhao, <i>et al.</i> (3070)
Relationship Between Dissolved Organic Carbon and DBP in the Pearl River Water	HE Hong-wei, ZHOU Da-cheng, WANG Bao-qiang, <i>et al.</i> (3076)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin	WANG Ruo-shi, XU Qiu-jin, ZHANG Xian, <i>et al.</i> (3083)
Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Maozhou River, Shenzhen	SUN Jian-lin, NI Hong-gang, DING Chao, <i>et al.</i> (3089)
Distribution Patterns of Heavy Metals in Surficial Sediment and Their Influence on the Environment Quality of the Intertidal Flat of Luoyuan Bay, Fujian Coast	GAO Wen-hua, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (3097)
Study on the Changes of Macrobenthos Communities and Their Causes in Bohai Bay	CAI Wen-qian, LIU Lu-san, QIAO Fei, <i>et al.</i> (3104)
Construction of Groundwater Contamination Prevention Mapping System	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (3110)
Uncertainty Analysis of Groundwater Protection and Control Zoning in Beijing Plain	LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, <i>et al.</i> (3117)
Nitrate Storage and Transport Within a Typical Karst Aquifer System in the Paralleled Ridge-valley of East Sichuan	YANG Ping-heng, YUAN Dao-xian, REN You-rong, <i>et al.</i> (3124)
Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons	TONG Xi-zhen, SHI Bao-you, XIE Yue, <i>et al.</i> (3132)
Investigation of the Oxidation Reaction of O ₃ with Bromide Ion in Aqueous Solution	YU Xiao-ting, ZHANG Jia-hui, PAN Xun-xi, <i>et al.</i> (3139)
Determination of the Distribution of Relative Molecular Mass of Organic Matter by High Pressure Size Exclusion Chromatography with UV and TOC Detectors	ZHANG Han, DONG Bing-zhi (3144)
Black Water Bloom Induced by Different Types of Organic Matters and Forming Mechanisms of Major Odorous Compounds	LU Xin, FENG Zi-yan, SHANG Jing-ge, <i>et al.</i> (3152)
Effect of Fe and Fe/Ni Nanoparticles on the Biodegradation of Phenol by BFN at Different pH Values	KUANG Ye, ZHOU Yan, WANG Qing-ping, <i>et al.</i> (3160)
Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor	LI Sha, ZHENG Sheng-zhi, SONG Yu-dong, <i>et al.</i> (3167)
Denitrification on Secondary Effluent of Acrylic Fiber Wastewater by Tri-Stage Biofilm Advanced Reactor	XU Shao-yang, JIANG Jin-yuan, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3172)
Dynamic Adsorption of Cadmium (II) in Water on Modified Peanut Shells	LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi (3177)
Adsorption Properties of Thiocyanate Anion on Granular Mg/Al Mixed Oxides	WANG Xiu-juan, WANG Hai-zeng, SUN Bao-wei, <i>et al.</i> (3182)
Model of Regularity of Ammonia Transformation Along Marine Biological Aerated Filter	LUO Rong-qiang, HOU Sha-sha, SHEN Jia-zheng, <i>et al.</i> (3189)
Aerobic Granular Sludge Bulking Due to the Lack of Nutrient and Its Recovery	ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, <i>et al.</i> (3197)
Enhanced Hydrolysis of Waste Activated Sludge by Biosurfactant	YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, <i>et al.</i> (3202)
Enrichment and Identification of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	LIU Dong-ying, QIU Yan-ling, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (3208)
Isolation, Identification and Characterization of an Atrazine Degrading Bacterium	LI Shao-feng, ZHU Jing, LI Tie-jing (3214)
Isolation, Identification and Enzymological Characterization of a New Fungal with High Laccase Production from Agricultural Waste Composting	REN Xiu-juan, FAN Chang-zheng, LU Lun-hui, <i>et al.</i> (3220)
Screening and Identification of Microorganisms for Decolorization of Molasses Spent Wash	LI Bi-jin, LIU You-yan, HE Kai, <i>et al.</i> (3228)
Analysis of Microbial Community Structure in Lactic Acid Fermentation from Kitchen Waste	LIU Jian-guo, WANG Qun-hui, WANG Shuang, <i>et al.</i> (3236)
Effect of Covalent Functionalization on DNA Cleavage Activity and ROS Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes	WU Ren-ren, TAO Xue-Qin, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3241)
Research on Mercury Methylation by <i>Geobacter sulfurreducens</i> and Its Influencing Factors	ZOU Yan, SI You-bin, YAN Xue, <i>et al.</i> (3247)
Uptake Effect of Cd and Pb by Rape Under Single Cd/Pb and Cd-Pb Combined Stress	WU Wen-fei, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (3253)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Farming Domestic Muscovy Duck Originated from Au/Cu Mining and Smelting Activities	HANG Xiao-shuai, LIANG Bin, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (3261)
Effects of the Environmental Hormone Cypermethrin on the Reproduction of <i>Brachionus calyciflorus</i>	DONG Xue-xing, YANG Jia-xin, LÜ Lin-lan, <i>et al.</i> (3266)
Research on Anti-Corrosion of <i>Thiobacillus</i> for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash	JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, <i>et al.</i> (3272)
Chlorination Transformation and Volatilization of Heavy Metals in Fly Ash from the Incineration During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3279)
Study on Greenhouse Gas Emissions from Urban Waste Disposal System; A Case Study in Xiamen	YU Yang, CUI Sheng-hui, LIN Jian-yi, <i>et al.</i> (3288)
Fate Analysis of NPEOs and Their Metabolites in Municipal Wastewater Plants	LIAN Jing, LIU Jun-xin (3295)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年9月15日 33卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 9 Sep. 15, 2012

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮局	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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊