

活性炭吸附水中新型含氮消毒副产物二甲基亚硝胺

田康宁, 徐 斌, 夏圣骥, 高乃云, 沈开源

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘 要 二甲基亚硝胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)是水处理领域中颇为关注的强致癌性新兴含氮消毒副产物。该文系统研究了常见水处理材料及各类型改性颗粒活性炭(GAC)对 NDMA 的静态吸附特征。研究发现煤质颗粒活性炭和木质粉末活性炭对 NDMA 具有较好的吸附效果, 活性炭纤维和煤质粉末活性炭次之, 而石英砂、粉末沸石和硅藻土等基本不能吸附 NDMA。煤质颗粒活性炭和木质粉末活性炭吸附 NDMA 的等温线可采用 Freundlich 模型描述, 其 k 值仅分别为 1.295 和 1.462 $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$, 其 $1/n$ 值分别为 0.95 和 0.68 , 该结果说明活性炭难于有效吸附水中 NDMA。起始溶液 pH 和不同离子背景条件下, 颗粒活性炭的 NDMA 系统未见明显变化。对吸附效果较好的颗粒活性炭进行酸改性、碱改性和氮气热改性, 结果表明三种改性方法均无法有效提高颗粒活性炭吸附 NDMA 的效果。酸性改性活性炭 Freundlich 吸附等温线的 k 值下降为 $0.5(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$, 其它两种改性方法较原碳的吸附容量略有降低。总体研究表明, 部分类型活性炭对 NDMA 具有一定的吸附效果, 但吸附容量均较低, 不同改性方法均难于有效提高 GAC 吸附 NDMA 吸附效果。水处理用常规吸附法难于应对水中 NDMA 污染。

关键词 消毒副产物 改性活性炭 吸附等温线 二甲基亚硝胺(NDMA)

中图分类号: TU991.2

文献标识码: B

文章编号: 1009-0177(2011)05-0034-06

Adsorption of Emergent Nitrogenous Disinfection By-Product N-Nitrosodimethylamine by Activated Carbon

Tian Kangning, Xu Bin, Xia Shengji, Gao Naiyun, Shen Kaiyuan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Shanghai 200092, China)

Abstract In water treatment, N-nitrosodimethylamine (NDMA) is a newly detected nitrogenous disinfection by-product, which is extremely cancerogenic to human health. The paper investigated the adsorption characteristics of common materials used in water treatment such as activated carbon. The result indicate that the quartz sands, zeolite and diatomaceous earth powder are barely capable of adsorbing NDMA. Coal granular activated carbon and wood powder activated carbon possess the best adsorption performance yet activated carbon fiber and powdered activated carbon made of coal. Freundlich model was applied to describe the adsorption isotherms of coal granular activated carbon and wood powder activated carbon of NDMA absorption, with k values 1.295 and 1.462 $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$, $1/n$ values 0.95 and 0.68 , respectively, which reveal the fact that activated carbon failed to adsorb NDMA effectively. With different initial solution pH and concentration of dissolved salts, no significant changes of adsorption property the granular activated carbon system are found. Further more, experiments of NDMA absorption by acid, alkali and nitrogen modified granular activated carbon were carried on, and the results show that none of them enhanced the adsorption efficiency, the k value of acid modified activated carbon decreased to 0.5 $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$, while the other two marginally reduced. Overall, it is found that some types of activated carbon act more or less effectively in the process of NDMA adsorption with low adsorption capacity. What's more, different modification methods could hardly improve the adsorption effect of NDMA by GAC. In conclusion, conventional adsorption is not useful method for NDMA removal in water treatment.

Keywords disinfection by-products DBPs modified activated carbon adsorption isotherms N-nitrosodimethylamine (NDMA)

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06Z302);
国家自然科学基金资助项目(51078280, 50808134);上海市青年科技启明星计划项目(11QA1407000)

[作者简介] 田康宁(1988-),男,硕士生,主要研究方向为饮用水深度处理技术。

[通讯作者] 徐斌 E-mail: tjwenwu@tongji.edu.cn。

NDMA(N-nitrosodimethylamine 分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, CAS No.62-75-9, 二甲基亚硝胺)是近来受到饮用水和污水处理领域颇为关注的强致癌性消毒副产物^[1]。国际癌症研究所(IARC)通过动物实验充分证明了其对人体可能致癌^[2],同时该物质也属于美国

EPA 公布的 200 种致癌剂之一(致癌等级为 2 级),在暴露浓度仅为 0.7 ng/L 条件下,理论评估致癌风险系数达到 10^{-6} [3]。对饮用水中 NDMA 的关注始于 1989 年,在加拿大 Ohsweken 区的水厂饮用水中检测出一定浓度的 NDMA,由此对省内 145 个水厂进行检测,普遍发现在原水不存在 NDMA 的条件下,经氯化消毒后均能被检出一定浓度 NDMA,同时部分水厂浓度已超过 9 ng/L [4]。2001 年美国 California 也进行了相同的调查,发现几乎全部水厂出厂水均能检出 NDMA,尤为严重的是采用化合氯消毒的水厂。20 个采用氯胺消毒的水厂中有 3 个出厂水 NDMA 浓度超过了 10 ng/L,而采用自由氯消毒的水厂 NDMA 浓度一般都小于 5 ng/L [4]。与发达国家原水水质相比,我国部分城市原水水质普遍存在有机物、氮和磷含量高的问题,为控制常规消毒副产物三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)含量不超过水质标准,均采用氧化能力较弱而持续效果好的氯氨消毒方式,这将直接导致较高浓度 NDMA 的产生。

NDMA 分子结构简单、亲水性强,因而不易被生物富集和吸附,并容易通过土壤进入地下水污染水体 [5]。国际上对 NDMA 的去除主要有使用高压紫外辐照法、高级氧化、金属还原和反渗透等方法 [6],这些方法均存在成本较高的问题,因此探索新的控制方式是本领域研究的方向之一。吸附法是控制水中多种污染物的最为有效方法之一,尤其是颗粒活性炭吸附是美国 EPA 推荐的多种微量有机物去除的 BAT 工艺。Fleming 等研究了 NDMA 的吸附效果,发现 Amborsorb572 树脂就吸附容量较活性炭 F400 和 CSC、Amborsorb563 树脂高,但其吸附容量受 NDMA 平衡浓度影响较大 [7]。本文以不同类型吸附材料为研究对象,开展了吸附法去除 NDMA 的可行性研究,以吸附性能较好的颗粒活性炭为研究对象开展了吸附等温线及影响因素试验,并探索了不同改性方法对 NDMA 的吸附效果。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的 NDMA 色谱纯标准样品(>99 %纯度)购置于 Chem Service, Inc(West chester, PA. US-A);调节 pH 值和外加离子的药剂如氢氧化钠、双氧水、高锰酸钾、硝酸等均是分析纯试剂,均购置于国药集团化学试剂公司(上海);试验用溶液使用 Milli-Q 超纯水配制。试验用吸附剂沸石、石英砂、硅藻

土均购置于国药集团化学试剂公司(上海);所采用的煤质粉末炭、煤质颗粒炭、木质粉末炭和活性炭炭纤维的性质如表 1 所示。

表 1 试验用各种活性炭性质

Tab.1 Properties of Activated Carbon Used in Experiment

炭种	粒径	灰分 /%	碘值 /(mg·g ⁻¹)	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	亚甲基蓝值 /(mg·g ⁻¹)
煤质粉末炭	290 μm	4~6	60~1 100	100~1 500	200~270
煤质颗粒炭	2 mm	3	1 100	738.3	105±10
木质粉末炭	≤40 μm	5	/	/	/
炭纤维SY-1600	1~30 μm	-	1 400~1 500	1 450~1 550	400±20

活性炭改性是使用不用的氧化剂或溶剂等对活性炭加工改造,使用空隙和结构性质改变的活性炭作为新的吸附剂进行试验。综合 Teng H. [8]、Vinke P. van Verbree M. [9]等人对活性炭改性的文献方法,确定本试验方法为:称取 5 g 的颗粒炭,洗净后在烘箱中烘干,然后按照表 2 的浓度或压力与温度进行改性,改性期间用玻璃棒不断搅拌,以保证反应均匀。改性完成后用超纯水洗涤,至冲洗液 pH 基本不变,在 110 ℃烘箱中烘干取出,留作备用。

表 2 活性炭改性材料及方法

Tab.2 Materials and Methods to Modify Activated Carbon

名称	浓度(压力)	温度/℃	搅拌时间/h
N ₂ 改性	4 kPa	350	3
NaOH 改性	1 mol/L	25	3
HNO ₃ 改性	1 mol/L	25	3
H ₂ O ₂ 改性	30 %	25	3
KMnO ₄ 改性	0.1 mol/L	25	3

1.2 试验方法

1.2.1 吸附等温线和模型拟合

(1) 吸附等温线

试验通过不同种类的吸附剂和改性吸附剂对 1 mg/L 的 NDMA 母液进行吸附试验。具体试验方法是准确称取一系列重量的炭放于相应 250 ml 磨口细颈瓶中,并记录实际炭量值 0.05、0.1、0.2、0.5、0.7、1、1.5 g,然后加入到用 Milli-Q 水配制的 NDMA 溶液(浓度为 1 mg/L),样品瓶放入摇床(上海一恒,型号 THZ-300C)中摇晃 24 h 至吸附平衡,控温于(25±0.5) ℃,震荡频率 200 次/min。上述试验绘制吸附等温线并比较不同吸附剂及改性活性炭的吸附容量。

(2) 模型拟合

试验等温线数据采用两种吸附拟合模型, 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型。Langmuir 吸附等温线模型如式 1 所示。

$$q_e = \frac{aq_m C_e}{1 + aC_e} \quad (1)$$

Freundlich 方程如式 2 所示。

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

其中 q_m 最大吸附容量 mg/mg , $a, 1/n$ 为模型常数, C_e 为固相和液相的平衡浓度 mg/L 。根据试验测定的不同 C_e 值和相应的 q_e 绘制吸附等温线。

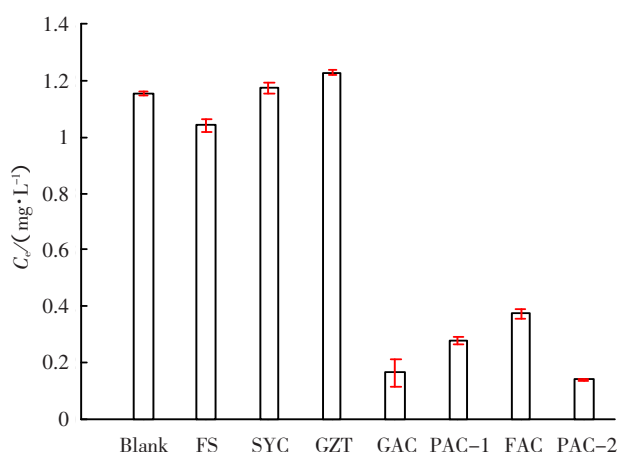
1.2.2 NDMA 的检测方法

采用 HPLC 测定水中 NDMA 浓度, 其色谱条件为: 流动相流量为 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$; 流动相为甲醇/水=20/80, 检测波长为 224 nm , 分析时间为 10 min 。试验用色谱柱采用 Welch Ultimate C18 柱 ($4.6 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, 月旭材料科技(上海)有限公司)。以 NDMA 浓度为横坐标, 出峰面积为纵坐标, 进行线性回归, 得到标准浓度—峰面积标准关系曲线, R^2 达到 0.9996 , 分析检测限可达到 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同物质对 NDMA 的吸附效果对比

试验采用不同吸附剂和不同类型活性炭进行吸附能力对比试验。在 100 mL 的 NDMA 溶液中控制加入各类型吸附的质量为 1.5 g , 保持温度 ($25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$), 震荡频率 $200 \text{ 次}/\text{min}$, 24 h 后水样经过滤后进行 NDMA 分析, 空白溶液及吸附平衡后溶液中 NDMA 浓度变化如图 1 所示。



注: Blank—空白; FS—沸石; SYC—石英砂; GZT—硅藻土;
GAC—煤质颗粒活性炭; PAC—煤质粉末活性炭;
FAC—活性炭纤维; PAC-2—木质粉末炭

图 1 不同吸附剂对 NDMA 吸附效果比较

Fig.1 Effectiveness of NDMA Adsorption by Different Adsorbent

从图 1 可以清楚地看出, 不同吸附材料对 NDMA 的吸附特性差别较大。选取的常用的吸附材料, 石英砂和硅藻土基本对 NDMA 没有吸附效果, 而沸石吸附稍有效果。由于活性炭具有良好的孔隙结构, 各类型活性炭对 NDMA 均有一定的吸附效果, 但是不同类型炭其吸附能力也差别较大。试验中采用的煤质颗粒炭和木质粉末炭吸附效果相对较好, 可分别吸附去除约 80% 的 NDMA, 煤质粉末活性炭的 NDMA 去除效果可达到 70% , 而对活性炭炭纤维的去除仅为 60% 左右。活性炭纤维作为典型的微孔炭, 超微粒子、表面不规则的构造以及极狭小空间的组合, 形成非常丰富的纳米空间, 且表面许多不规则结构—如杂环结构或含有表面官能团的微结构具有极大的比表面积和表面能^[10], 但其 NDMA 吸附效果同时比煤质颗粒炭和木质粉末炭低, 这可能是由于活性炭表面官能团的不同及其与 NDMA 间的化学吸附所致, 其深层次原因有待进一步研究。

2.2 活性炭吸附 NDMA 的特性及影响因素

2.2.1 活性炭吸附等温线

为考察活性炭对 NDMA 的吸附容量, 试验采用吸附容量最大的两种材料粉末木质活性炭和煤质颗粒活性炭进行进一步吸附等温线研究。吸附试验控制相同的 NDMA 浓度及不同的活性炭投加量, 恒温振荡 24 h 后, 水中 NDMA 平衡浓度及固相中 NDMA 吸附量间的变化如图 2 所示。本文采用水处理中常用的 Freundlich 等温线模型对木质炭和颗粒炭的吸附平衡实验数据进行拟合, 其 k 值和 $1/n$ 及模拟拟合的相关系数分别如表 3 所示。

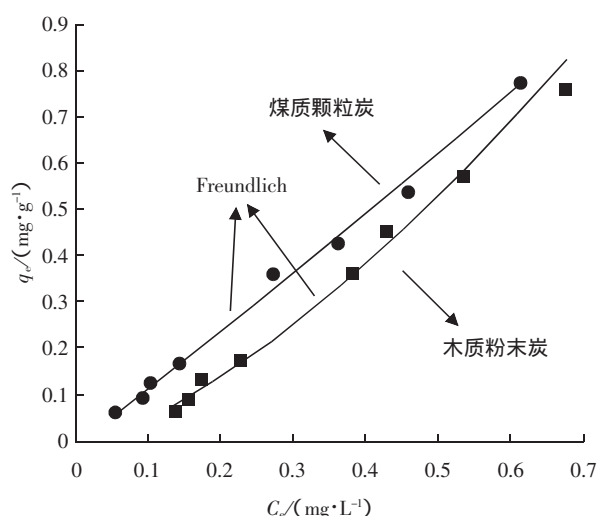


图 2 木质粉末活性炭和煤质颗粒炭吸附 NDMA 的等温线

Fig.2 Isotherms of NDMA Adsorption by Wood Activated Carbon and Coal Activated Carbon

表 3 木炭和颗粒炭吸附等温线相关参数

Tab.3 Properties of Adsorption Isotherms of Wood Activated Carbon and Coal Activated Carbon

物质	k	$1/n$	R^2	Freundlich
木质粉末炭	1.462 3	0.683 5	0.986 1	$q=1.462 3c^{0.683 5}$
煤质颗粒炭	1.294 6	0.948 9	0.994 1	$q=1.294 6c^{0.948 9}$

从图 2 可以看出,两种类型活性炭吸附 NDMA 过程中固相平衡浓度随水中 NDMA 平衡浓度的增加而迅速增加,未见其最大饱和容量,这与邻苯二甲酸二甲酯、双酚 A、氨基酸等的吸附特性明显不同,同时在本试验范围内吸附容量均小于 1 mg/g,明显小于报导的相关有机物吸附容量^[11]。采用处理中常用的 Freundlich 模型对吸附等温线试验点进行拟合,可以发现该模型能够很好的描述两种炭对 NDMA 的吸附,相关系数分别达到了 0.986 1 和 0.994 1。两种材料对 NDMA 的吸附等温线变化基本一致,这表明两者吸附 NDMA 的吸附机理是相似的。试验发现虽然木质粉末活性炭比表面积更大,其吸附容量略小于煤质颗粒活性炭,例如当 C_e 为 0.4 mg/L 时,粉末木质活性炭的吸附容量是颗粒炭的 80 %。两条吸附等温线基本呈现平行关系,这说明在相同液相平衡浓度条件下,颗粒炭对 NDMA 的吸附容量略优于木质炭,且更加符合不均匀表面能的 Freundlich 模型。分析其原因是煤质颗粒活性炭和木质粉末活性炭吸附除了相同的物理吸附外,煤质颗粒活性炭孔的构成或表面官能团更容易与 NDMA 结合,形成以化学吸附为主的 Freundlich 模型的混合吸附,因此其吸附效果略好于木质粉末炭。

2.2.2 pH 对颗粒炭吸附效果的影响

为探索溶液 pH 对活性炭吸附 NDMA 的影响规律,试验选取吸附效果最好的煤质颗粒炭进行研究。不同溶液 pH 值条件下 NDMA 的吸附等温线如图 3 所示,分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温线模型对吸附平衡实验数据进行拟合,其相关系数的数据如表 4 所示, Freundlich 模型拟合曲线如图 3。

从表 4 的对比分析可以发现,采用 Freundlich 模型来拟合 NDMA 在颗粒活性炭的吸附等温线明显好于 Langmuir 模型。Langmuir 模型是通过一些假设条件而推导出来的单层分子吸附公式,而 Freundlich 模型方程是不均匀表面能的经验公式是为多层吸附^[12],水中 NDMA 的吸附过程明显符合 Freundlich 模型的条件。从图 3 中可以看出,酸碱性对

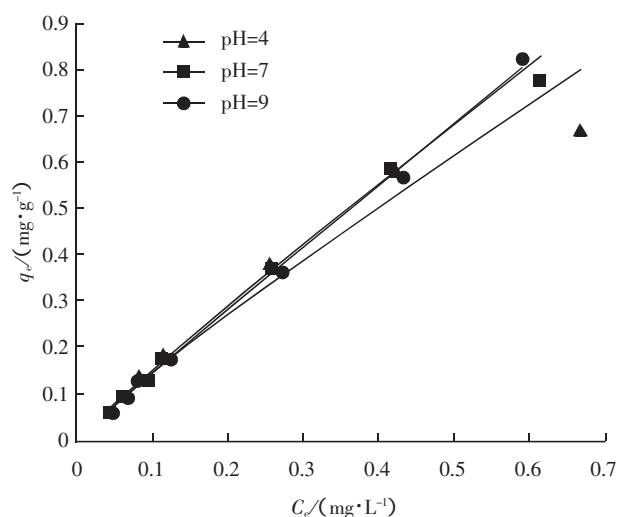


图 3 pH 对颗粒炭吸附 NDMA 效果影响

Fig.3 Influence of pH on the Effectiveness of NDMA Adsorption by GAC

表 4 不同 pH 条件下的吸附等温线模型相关系数比较

Tab.4 Properties of Adsorption Isotherms with Different pH

拟合模型	pH=4	pH=7	pH=9
Freundlich	0.989 9	0.996 3	0.993 2
Langmuir	0.827 5	0.798 3	0.384 9

颗粒炭吸附 NDMA 的影响较小, pH=7 和 pH=9 的吸附等温线基本重合, pH=4 条件下吸附容量相对中性和碱性减小。分析其原因可以认为, (1) NDMA 亲水性较强, 在水中基本以分子形态存在, pH 的变化不影响 NDMA 的形态和结构; (2) 而煤质颗粒活性炭表面的化学官能可能受到 pH 影响, 表面的羟基与酸结合, 降低了与 NDMA 的结合能力, 致使酸性条件下颗粒炭对 NDMA 的吸附容量相应减少。

2.2.3 共存离子对颗粒炭吸附效果的影响

为考察不同共存离子对活性炭吸附 NDMA 的影响, 选 NaCl、KNO₃、FeSO₄、MgCl₂ 和 Al₂(SO₄)₃ 等 6 种盐进行影响规律试验, 控制各盐的投加量为 0.1 mol/L, 活性炭投加量为 10 g/L, 吸附溶液总体积为 100 mL, 在恒温(25 ℃)振荡 24 h 后, 取水样进行残余 NDMA 浓度的分析, 其结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 不同盐类的加入对 NDMA 的吸附效果影响均较小。溶液中加入氯化钠与氯化镁吸附效果与单独煤质颗粒炭的残余浓度基本一致, 其它三种盐类的加入使吸附效果略有下降。综合该试验的结果, 可以看出阳离子的类型及价态对 NDMA 的吸附效果影响不大, 而阴离子中含有氧原

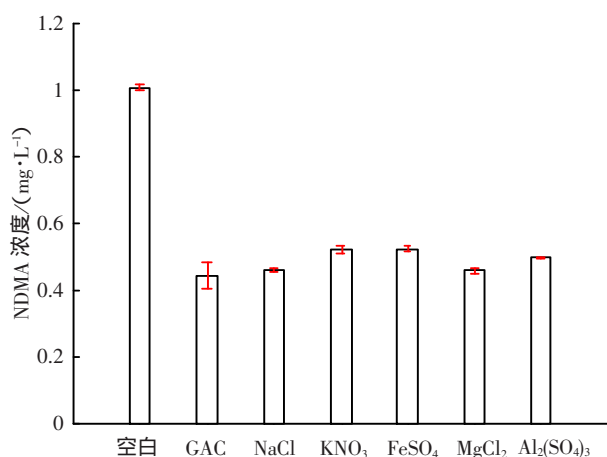


图4 不同共存离子对颗粒炭吸附 NDMA 效果影响

Fig.4 Effectiveness of NDMA Adsorption by Different Coexistence Ion

子的物质, 吸附效果有下降。分析该现象原因可能是该类型阴离子容易在活性炭表面吸附, 使含氧原子在活性炭表面的密度增大, 对同离子有一定的排斥作用, 含氧原子的 NDMA 便较难接近颗粒炭而未被吸附, 其深层次原因有待进一步考察证实。

2.3 不同类型改性煤质颗粒活性炭的吸附性能分析

从前节可以清楚地看出各种普通类型活性炭对 NDMA 的吸附容量均较低, 尤其是在较低的平衡浓度条件下, 可以认为活性炭基本无法有效应用于水中 NDMA 的去除。为有效提高活性炭的吸附 NDMA 效能, 本文考察了不同类型改性活性炭对 NDMA 的吸附效果。主要改性方法主要包括了酸改性、碱改性、高温氮气改性等 3 种, 各改性活性炭的 NDMA 吸附等温线如图 5 所示, 图中曲线为各炭种试验数据采用 Freundlich 等温线模型的拟合曲线。

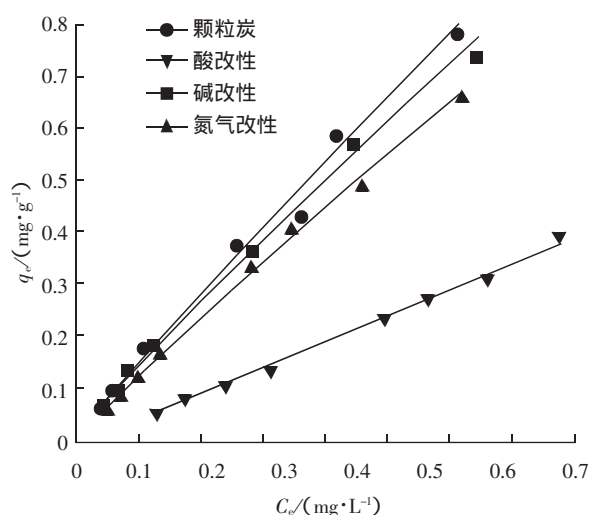


图5 酸碱和氮气改性炭吸附 NDMA 的等温线

Fig.5 NDMA Adsorption Isotherms of GAC Modified by Acid, Alkali and N₂

从图 5 可以清楚地看出, 经酸碱和高温氮气改性后活性炭的 NDMA 的吸附性能较原炭均有一定的降低。碱改性的条件对活性炭吸附 NDMA 产生较小影响, 在低平衡浓度条件下基本与原炭的吸附容量相同, 而较高平衡浓度条件下较原炭有一定程度的降低; 高温高压氮改性的条件吸附容量的降低, 可能是由于高温高压条件下可有效吸附 NDMA 的官能团结构被破坏或性质发生变化的缘故。酸改性的活性炭其吸附容量下降很快, 该结果与 pH 值影响试验结果一致。活性炭作为一种非极性吸附剂, 较适合吸附弱极性或非极性物质, 而通过硝酸氧化减少了炭表面的羟基, 增加了表面的羧基, 使其极性增加, 但对强极性物质 NDMA 的吸附不但没有增强, 反而大幅减少, 一般的氧化剂不仅不能增加炭对 NDMA 的吸附, 可能减少其对 NDMA 的吸附效能。

从物质结构观点出发分析, 煤质颗粒炭对 NDMA 的吸附机制可能认为主要是化学吸附, 而 NDMA 的分子结构左侧氮、氧原子是强烈的吸电子集团, 使得氧原子上的电子云密度很高, 当 NDMA 与颗粒炭结合时, 高电子云密度的氧原子可以和未改性的炭上面的羟基上的氢原子结合形成氢键, 而经过酸改性后大部分羟基被羧基取代, 使得 NDMA 无法再与颗粒炭很好的结合, 而碱改性的炭没有提高吸附容量, 说明炭表面的羟基对 NDMA 的吸附已经饱和, 羟基的增加占据了原本属于物理吸附 NDMA 的位置, 所以碱改性对 NDMA 的吸附也有少许减少。扫描电镜 SEM 图后, 可以看出经过改性后的颗粒炭, 碱改性与酸改性的比表面积增大, 因此基本可以推断出活性炭的孔结构的构成基本对吸附 NDMA 不产生影响, 而比较重要的是孔表面的官能团组成。

各活性炭采用 Freundlich 等温线模型对实验数据进行拟合, 其 k 值、 $1/n$ 和相关系数的结果分别如表 5 所示。

表 5 改性炭吸附等温线相关参数

Tab.5 Coefficients of Freundlich Isotherms for Modified Activated Carbon

改性方法	k	$1/n$	R^2
酸改性	0.496 9	0.926 4	0.996 6
碱改性	1.146 8	1.101 9	0.995 5
氮气改性	1.034 3	1.076 8	0.998 3

从表 5 中的数据也可以得出, 不同方法改性后

活性炭吸附 NDMA 的机理未发生较大变化,各活性炭 NDMA 的吸附等温线均可以由 Freundlich 模型描述。改性后的活性炭 k 值均小于未改性煤质颗粒炭,这其中酸改性后 k 值减小一半,而吸附容量不到原来的二分之一,因此可以认为酸改性后将大大改变颗粒炭本身的表面结构,而这种改变完全不适合于进行 NDMA 吸附。实践证明,本试验所使用的改性方法均无法达到提高 NDMA 吸附效果的目的。

3 结论

(1) 各类型活性炭对水中 NDMA 均具有一定的效果,吸附效果较好的为煤质颗粒活性炭和木质粉末活性炭;性能最好的煤质颗粒活性炭和木质粉末活性炭吸附 NDMA 的等温线,均可采用 Freundlich 模型描述,其 k 值仅分别为 1.295 和 1.462(mg/g)(L/mg)ⁿ,其 1/ n 分别为 0.95 和 0.68,结果表明活性炭 NDMA 吸附容量较小,且难于有效去除水中低浓度 NDMA。

(2) 溶液 pH 值对 NDMA 吸附效能产生一定的影响,pH 值酸性条件下吸附容量明显小于中性和碱性条件;共存离子对颗粒炭吸附 NDMA 的效果影响不明显,阳离子形态和种类不影响对 NDMA 的吸附,含氧阴离子存在会使 NDMA 吸附效果稍有下降。

(3) 试验的 3 种活性炭改性方法均导致了 NDMA 的吸附能力一定的下降。碱改性后其吸附能力略有降低,而高温高压氮气改性和酸性改性活性炭 Freundlich 吸附等温线的 k 值分别为 1.03 和 0.5(mg/g)(L/mg)ⁿ,各改性方法破坏了活性炭表面的官能团结构,使其更不利吸附 NDMA。

(4) 试验发现常规活性炭和活性炭改性炭均无法有效去除 NDMA 的效果,这表明改变活性炭表面

结构和极性均难于有效提高 NDMA 吸附效果,因此 NDMA 是一个极难通过普通吸附剂除去的新型高致毒性含氮消毒副产物。

参考文献

- [1] 严烈,徐斌,高乃云,等.饮用水中典型氯化消毒副产物生成模型的研究进展[J]. 净水技术,2010,29(1):16-22.
- [2] 陈晶,张超杰,李飞,等.环境水体中二甲基亚硝胺分析技术研究综述[J]. 净水技术,2009,28(4):10-12,49.
- [3] U. S. Environmental Protection Agency. N-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) [DB/OL]. U. S.:EPA,2011-03-08[2011-08-18]. <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- [4] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product[J]. Water Research,2002,36(4):817-824.
- [5] Linda, Adams. Public Health Goal for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water[R]. Pesticide and Environmental Toxicology Branch Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, 2006.
- [6] 陈晶,张超杰,徐斌,等.二甲基亚硝胺在水处理过程中的降解技术研究进展[J]. 四川环境, 2009,28(1):50-63.
- [7] Fleming E C, Pennington J C, Wachob B G, et al. Removal of N-nitrosodimethylamine from waters using physical-chemical techniques[J]. Journal of Hazardous Materials,1996,51(1/3):151-164.
- [8] Teng H, Yeh T.S., Hsu I.Y.. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation[J]. Carbon, 1988,36(9):1387-1395.
- [9] Vinke P, van Verbree M., Voskamp A.F., et al. Modification of the surface of gas-active carbon and a chemically activated carbon with HNO₃[J]. Carbon,1994,32(4):675-686.
- [10] John A. McLachlan. Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals[J]. Endocrine Reviews,2001,22(3):319-341.
- [11] 孙晓峰,徐斌,高乃云,等.颗粒活性炭对水中邻苯二甲酸二甲酯的吸附特性[J]. 中国环境科学,2006,26(6):693-697.
- [12] Xiaoyan Yang, Bushra Al-Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,287(1):25-34.
- [13] Loy A, Schulz C, Lucker S, et al. 16S rRNA gene-based oligonucleotide microarray for environmental monitoring of the betaproteobacterial order "Rhodocyclales"[J]. Applied and Environmental Microbiology,2005,71(3):1373-1386.
- [14] Niemi R M, Heiskanen I, Heine R, et al. Previously uncultured beta-Proteobacteria dominate in biologically active granular activated carbon (BAC) filters[J]. Water Research,2009,43(20):5075-5086.
- [15] 张从良,王岩,王福安. 磺胺嘧啶在水中的微生物降解研究[J]. 生态环境. 2007(6): 1679-1682.
- [16] Zhou P, Su C Y, Li B W, et al. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater and removal of antibiotics in anaerobic and aerobic biological treatment processes[J]. Journal of Environmental Engineering-Asce,2006,132(1):129-136.

(上接第 33 页)

tification of nitrifying bacteria in a municipal wastewater treatment plant[J]. Environmental Science & Technology,2003,37(2): 343-351.

- [11] Aminov R I, Chee-Sanford J C, Garrigues N, et al. Development, validation, and application of PCR primers for detection of tetracycline efflux genes of gram-negative bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology,2002,68(4):1786-1793.
- [12] Pei R T, Kim S C, Carlson K H, et al. Effect of River Landscape on the sediment concentrations of antibiotics and corresponding antibiotic resistance genes (ARG)[J]. Water Research,2006,40(12): 2427-2435.
- [13] Loy A, Schulz C, Lucker S, et al. 16S rRNA gene-based oligonu-