文章编号：1674－5566(2012)04－0581－08

活性污泥对四环素类抗生素的吸附特性研究

刘春燕[1]，解满俊[2]，许时良[1]，梁屹翔[1]，李娟英[1]

(1. 上海海洋大学 水产与生命学院，上海 201306；2. 上海海滨污水处理有限公司，上海 201302)

摘 要：采用间歇吸附实验，研究了活性污泥对3种四环素类抗生素的吸附特性，探讨了吸附初始浓度、温度和溶液pH对吸附的影响。结果表明，当起始浓度为1～2 mg/L、pH为6、温度为25 ℃、污泥量为0.1 g时，盐酸四环素(TC)、盐酸土霉素(OTC)和盐酸金霉素(CTC)的吸附平衡时间分别为120、90和90 min。假二级动力学较假一级动力学能更好地模拟3种四环素类抗生素的吸附动力学，模型中TC、OTC和CTC的吸附容量 q_{eq}(mg/g)值分别为1.638、1.548和1.325，二级吸附速率常数 k_2[$\times 10^3$ g/(mg·min)]值分别为65.52，66.70和67.28。等温线模拟结果表明，Freundlich方程较Langmuir方程能更好地模拟等温吸附过程，TC，OTC和CTC吸附方程分别为 $q_{eq}=8.485c^{1/0.915}$，$q_{eq}=8.170c^{1/1.063}$ 和 $q_{eq}=7.573c^{1/1.076}$。活性污泥吸附3种四环素类抗生素的最优pH和温度分别为6.0和25 ℃，吸附容量随初始浓度的增加而增加，但达到吸附平衡的时间延长且平衡浓度上升。

研究亮点：抗生素类污染物作为一种对人类和环境有潜在危险的微污染物直到最近才被引起重视，而常规的污水处理厂也不能很好地去除这类污染物。通过活性污泥对3种四环素类抗生素进行吸附研究，为将来进一步研究抗生素在污水处理工艺中的迁移转化提供参考。

关键词：抗生素；生物吸附；活性污泥；吸附平衡；吸附动力学
中图分类号：X 131.2
文献标志码：A

抗生素是环境中的微污染物，主要应用于人类和兽类感染的预防和农业上的保护，还能用于集约化的农业种植中的生长抑制剂或水产养殖中的食物添加剂[1]。排入环境中后随着受纳水体进入污水处理工艺中。针对抗生素类污染物浓度，目前的废水排放标准没有制定专门的要求，且进入常规污水处理工艺的抗生素类污染物不能得到很好地去除，污水处理工艺出水反而成为此类污染物排放的主要源头。在很多关于抗生素类污染物的文献中，其在废水处理工艺中的迁移转化行为争论很多，数据也参差不齐，很难得出一般性的结论[2]。抗生素类污染物在生物处理工艺中的迁移转化行为的研究主要集中在3个方面，最受关注的方面是抗生素的生物降解，其次是由生物吸附导致的抗生素在活性污泥上的累积和重新释放的过程，最后是抗生素在生物处理过程中的水解[3]。GIGER等[4]研究表明，抗生素类污染物在活性污泥上的生物吸附是其在生物处理工艺中迁移的重要途径，主要通过初沉污泥及剩余污泥的排放进行去除。贺蕴普等[5]在海南省文昌市锦山镇6个规模化养猪场采集的废水中均检出有四环素类抗生素，质量浓度为3.06～71.75 μg/L，且主要吸附富集在污泥中。但PRADO等[6]指出，废水处理过程中的污泥吸附可能过高地估计了工艺中抗生素的去除效率，因为微生物死亡分解后会重新将抗生素释放到环境中，抗生素类污染物生物吸附的解吸程度和解吸速率对其在处理工艺中的迁移影响重大。因此，本文主要针对污水处理厂中活性污泥对单一抗生素类污染物的吸附行为展开研究，探索吸附平衡时间、动力学、等温线以及影响吸附过程的主要因素，为污水处理工艺中此类污染物的迁

收稿日期：2011-10-14 **修回日期**：2011-12-23
基金项目：上海市教育委员会一般创新项目(10YZ128)；同济大学污染控制与资源化国家重点实验室开放课题项目(PCRRF09007)；上海海洋生物重点学科项目(J50701)
作者简介：刘春燕(1990—)，女，硕士研究生，研究方向为抗生素类污染物的迁移转化。E-mail:465426533@qq.com
通讯作者：李娟英，E-mail:jyli@shou.edu.cn

移转化行为提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用到的抗生素包括盐酸四环素(TC),盐酸土霉素(OTC)和盐酸金霉素(CTC)均为标准品,购自 sigma 公司。实验所用活性污泥均来源于上海某污水处理公司的曝气池,其接纳的污水大部分是生活污水,另有部分印染废水。污泥浓度约为3 000 mg/L,VSS/TSS 为0.7 ~0.8,污泥沉降指数 SVI 为 80 ~ 120。

1.2 色谱检测条件与标准曲线

高效液相色谱仪(LC-20A,带紫外检测器)和 WondaSil™C18 色谱柱(250 mm ×4.6 mm,5 μm)均购自日本岛津公司。3 种抗生素测定的液相色谱检测条件和标准曲线如表 1 所示。

表 1 抗生素色谱检测条件

Tab.1 Detection wavelength and mobile phase of tetracycline antibiotics

抗生素	进样量/μL	柱温/℃	流动相流速及组成			检测波长/nm	保留时间/min	标准曲线	线性范围	相关系数(R^2)
			流速/(mL/min)	乙腈/%	缓冲溶液/%					
TC	10	28	1.0	20	80	355	8.3	$y = 16105x - 147.54$	0 ~2mg/L	1
OTC	10	28	1.0	20	80	355	6.5	$y = 12546x - 27.311$	0 ~2mg/L	1
CTC	10	28	1.0	30	70	355	6.05	$y = 7326.1x - 32.36$	0 ~2mg/L	0.999 9

注:缓冲溶液为 pH 3.0 的 0.01 mol/L NaH_2PO_4 溶液。

1.3 实验方法

1.3.1 活性污泥预处理

取自曝气池的活性污泥经沉淀后,倾去上清液,用蒸馏水洗涤 3 次,连续曝气 12 h,离心后放在室温下阴干,然后在 60 ℃下烘 24 h,再将其破碎研磨后过 60 目筛,放置于密实袋中,-18 ℃保存。

1.3.2 吸附平衡与吸附动力学实验

在 250 mL 三角瓶中加入 0.100 0 g 干活性污泥,加入适量起始浓度为 1 ~2 mg/L 左右的抗生素溶液,用 HCl 或 NaOH 调节至 pH = 6,置于 25 ℃水浴振荡器中振荡,振荡频率为 150 r/min,在适当的时间间隔采样,经 0.22 μm 的针头过滤器过滤到进样瓶中,用高效液相色谱法测定。

1.3.3 吸附等温线实验

在 6 个 250 mL 烧瓶中加入适量起始浓度为 1 ~2 mg/L 左右的抗生素溶液,加入 0、0.01、0.05、0.10、0.20、0.50 g 干活性污泥,pH 调节和振荡条件同上,根据 1.3.2 中的结果确定振荡时间,以保证达到吸附平衡,测定吸附初始和结束的抗生素浓度,计算吸附容量,确定吸附等温线。

1.3.4 吸附影响因素实验

温度:在若干个 250 mL 烧瓶中加入 0.100 0 g 干活性污泥,加入适量浓度为 1 ~2 mg/L 抗生素溶液,调节 pH = 6,分别置于 15、25、35 ℃水浴振荡器(150 r/min)中振荡达到吸附平衡,测定吸附平衡浓度并计算吸附量。

pH:在温度 25 ℃下,用 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 在 3 ~10 之间,其他同上。

起始浓度:在溶液 pH = 6,温度 25 ℃下,加入适量不同浓度(0.5 ~5.0 mg/L)抗生素溶液,其他同上。

1.4 数据处理

1.4.1 吸附动力学模型

抗生素类污染物的吸附动力学模型可以用假一级、假二级动力学方程来描述[7-9]。假一级和假二级模型的线性表达式分别如式(1)和(2)所示:

$$\log(q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303}t \tag{1}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t \tag{2}$$

式中:q_{eq}为吸附平衡时活性污泥对抗生素的吸附容量(mg/g);k_1(min^{-1})和 k_2[g/(mg · min)]分别代表假一级和假二级动力学中的吸附速率常数;t 为吸附时间(min);q 为吸附时间 t 时刻时活性污泥对抗生素的吸附容量(mg/g)。

1.4.2 分配系数

分配系数 K_D 是吸附平衡时吸附质在固液两相中的浓度比,常用于评价吸附行为,其表达式如式(3)所示:

$$K_D = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} \times 1000 \tag{3}$$

式中:$C_s^{ads}(eq)$为吸附平衡时污泥吸附的该物质

的含量(mg/g);C_{aq}^{ads}(eq)为吸附平衡时该物质在水相中的浓度(mg/L)。

1.4.3　吸附平衡模型

活性污泥对四环素类抗生素的吸附等温线可以用 Langmuir, Freundlich 吸附模型来描述[10-11]。其线性方程如式(4)和(5)所示:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{b}{Q^0} \cdot C_{eq} + \frac{1}{Q^0} \tag{4}$$

$$\mathrm{Ln}q_{eq} = \mathrm{Ln}K_F + \frac{1}{n}\mathrm{Ln}C_{eq} \tag{5}$$

式中:q_{eq}为吸附平衡时活性污泥对抗生素的吸附容量(mg/g);C_{eq}为吸附平衡时抗生素在水中的浓度(mg/L);Q^0 为单位吸附剂表面完全被覆盖时的实际吸附量(mg/g);K_F 和 n 为与吸附剂的吸附容量和吸附强度有关的常数。

2　结果与讨论

2.1　吸附平衡时间的确定

活性污泥对 3 种四环素的吸附实验中,抗生素浓度及下降速率随时间的变化趋势如图 1 所示。

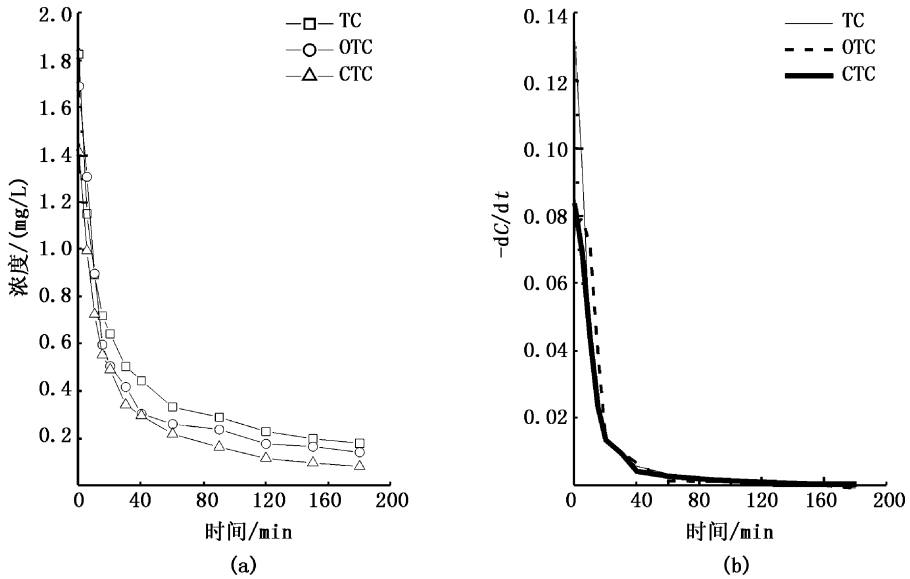


图 1　四环素类抗生素浓度和下降速率随时间变化趋势

Fig. 1　The concentration of tetracycline antibiotics and decreasing rate trends over time

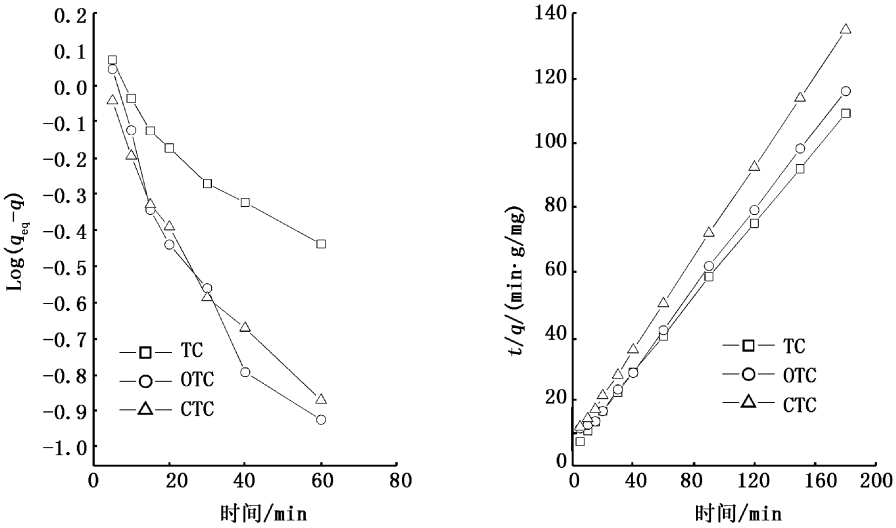
由图 1(a)可知,随着吸附时间的延长,3 种四环素的浓度逐渐降低,同时其浓度下降速率也逐渐降低,3 种四环素类抗生素在吸附的前 30 min 存在一个快速下降阶段,之后下降速率降低,直到一段时间之后下降速率趋于零,此后一段时间内抗生素的浓度变化很小,活性污泥吸附达到饱和状态,吸附基本达到平衡[12-13]。但是,在 3 种抗生素起始浓度相当的条件下,吸附过程中各自浓度下降速率也有所不同,TC 的浓度下降速率最快,OTC 和 CTC 相当,见图 1(b)。吸附达到平衡时 3 种四环素的浓度由大到小顺序依次为:TC > OTC > CTC。对应的吸附平衡时间也略有差别,TC, OTC 和 CTC 达到吸附平衡时间分别为 120,90 和 90 min。

2.2　吸附动力学模拟

假一级动力学以 Log($q_{eq} - q$)对 t 作直线如图 2(a),假二级动力学以 t/q 对 t 作直线如图 2(b)所示,相应的参数计算结果如表 2 所示。

由表 2 可知,假二级动力学方程的相关性较假一级动力学稍好;根据动力学方程计算得到的吸附容量 $q_{e,cal}$(mg/g)与实际测量的吸附容量 $q_{e,mea}$(mg/g)之间的误差 ε(%)可知,假一级动力学中计算值与实测值相比偏移较大,而假二级动力学的计算结果更接近实测值。由此可知,假二级模型更适用于模拟活性污泥对四环素类抗生素的吸附动力学。假一级动力学不适用于描述吸附动力学过程的原因可能是,在很多情况下,q_{eq}是未知的且吸附过程缓慢,而实际吸附量相对

于平衡吸附小很多,导致假一级动力学不能很好地模拟接触时间全过程的吸附,通常适合模拟初始快速吸附阶段[7-8]。但是假二级方程没有必要事先知道任何参数,相对于其他模型而言,它能预测整个范围内的吸附行为[8-9]。另外,在起始浓度相当的情况下,活性污泥对 3 种四环素类抗生素的吸附容量大小依次为 TC > OTC > CTC,而二级吸附速率常数 k_2[g/(mg·min)]大小顺序则相反。YEDDOU-MEZENNE[14] 研究表明当染料起始浓度为 50 mg/L,吸附剂浓度在 0.2 ~ 0.6 g/L 之间时,假二级吸附速率常数 k_2[g/(mg·min)]在 $5.11\times10^{-3}\sim16.53\times10^{-3}$ 之间且随着污泥浓度的增加而增大。本文中的 k_2[g/(mg·min)]远大于文献值的原因可能与本研究中采用相对较低的负荷有关。吸附容量和吸附速率常数大小顺序相反说明尽管 TC 吸附容量最大,但是却要更长的接触时间才能达到平衡,而 CTC 在较短的时间内便可达到吸附平衡。这可能跟 3 种物质的分子量大小(TC < OTC < CTC)有关。实际处理工艺中,在活性污泥与抗生素之间较短的接触时间内,高相对分子量的有机物到达吸附剂微孔的阻力较低分子量物质大[15]。



(a) 假一级动力学 (b) 假二级动力学

图 2 四环素类抗生素的吸附动力学模拟结果

Fig. 2 Simulation results of pseudo first- and second-order kinetics

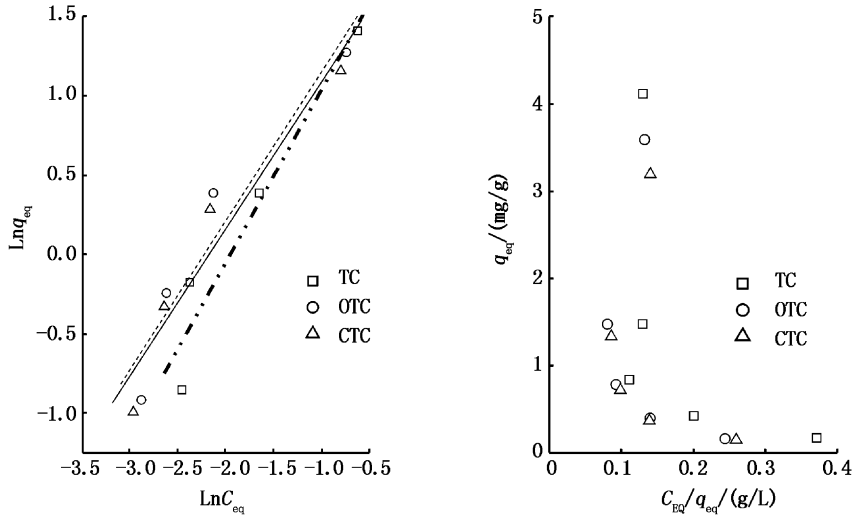
表 2 吸附动力学方程模拟结果

Tab. 2 Kinetic parameters of pseudo first- and second-order kinetics

动力学模型	参数	TC	OTC	CTC
实验测定吸附容量	$q_{e,mea}$/(mg/g)	1.638	1.548	1.325
假一级方程	$q_{e,cal}$/(mg/g)	1.101	0.990 6	0.860 0
	k_1/(min^{-1})	0.020 2	0.039 7	0.033 5
$\log(q_{eq}-q)=\log q_{eq}-\frac{k_1}{2.303}t$	R^2	0.963 7	0.956 9	0.974 1
	ε/%	32.80	35.99	35.09
假二级方程	$q_{e,cal}$/(mg/g)	1.720	1.628	1.409
	k_2/[$\times10^3$g/(mg·min)]	65.52	66.70	67.28
$t/q=1/(k_2q_{eq}^2)+t/q_{eq}$	R^2	0.999 9	0.999 5	0.999 9
	ε/%	5.0	5.2	6.4

2.3 吸附等温线的确定

活性污泥对 3 种四环素的吸附等温线模拟结果如图 3 所示。其中,Freundlich 模型的模拟结果列于表 3 中。



(a) Freundich模型　　(b) Langmuir模型

图 3　四环素类抗生素吸附等温线模拟

Fig. 3　Equilibrium adsorption isotherms of tetracycline antibiotics on activated sludge

表 3　Freundlich 模型模拟结果

Tab. 3　Freundlich parameters of antibiotics adsorption on activated sludge

等温线方程式	参数	四环素类抗生素		
		TC	OTC	CTC
Freundlich	K_F	8.485	8.170	7.573
	n	0.915	1.063	1.076
	R^2	0.967 1	0.959 0	0.965 9

由图 3 可知,Langmuir 模型基本不符合线性关系,Freundlich 模型相关性较好,更适合描述活性污泥对四环素类抗生素的吸附平衡等温线。由表 3 可知,3 种抗生素的 K_F 值大小顺序为TC > OTC > CTC,n 值的大小顺序则相反。K_F 表示起始浓度为 1 mg/L 时,活性污泥对抗生素的吸附容量,K_F 值越大,吸附量越高;1/n 表示吸附量随浓度增长的强度[16],n 值越小,吸附量随浓度增加的强度就越大。MCKAY 在使用根霉菌(*Rhizopus arrhizus*)、活性污泥和活性炭生物吸附去除青霉素 G 的研究[8](25 ℃)中,Freundlich 等温线方程中 K_F 值在 6.36 ~ 13.11 之间,与本文结果相近,n 值在 1.62 ~ 1.73 之间,较本文结果大,说明四环素类抗生素在活性污泥上的吸附量随浓度增加的强度较青霉素 G 更大。Freundlich 模型的吸附特点表明,活性污泥在吸附四环素类抗生素时,表面吸附点位是异相的,其结合位点不相当或相对独立,同时抗生素分子之间还存在相互作用[11]。

2.4　影响吸附过程的主要因素

2.4.1　温度的影响

温度对四环素类抗生素吸附的影响结果如图 4 所示。

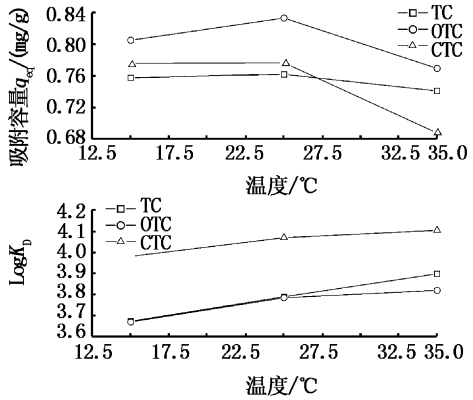


图 4　温度对吸附的影响

Fig. 4　The effect of temperature on equilibrium adsorption capacity and K_D of activated sludge

由图4 可知,当温度从 15 ℃增加到 25 ℃时,污泥对抗生素的吸附容量增加到最大,但是随着温度的继续升高,吸附容量反而下降。在 15 ~ 25 ℃范围内,活性污泥对四环素类抗生素的吸附过程为吸热反应,温度继续升高导致的吸附量下降可能是因为活性污泥空隙大小发生变化或者较高的温度下四环素类抗生素的存在形式发生了变化[9]。但 3 种四环素在活性污泥上的分配系数的对数 $LogK_D$ 随着温度的升高而持续增大。

K_D 值随温度升高而增大说明四环素类抗生素在活性污泥中的分配随温度升高而增加,高温下更容易在活性污泥中积累。

2.4.2 pH 的影响

pH 对四环素类抗生素吸附的影响结果如图 5 所示。

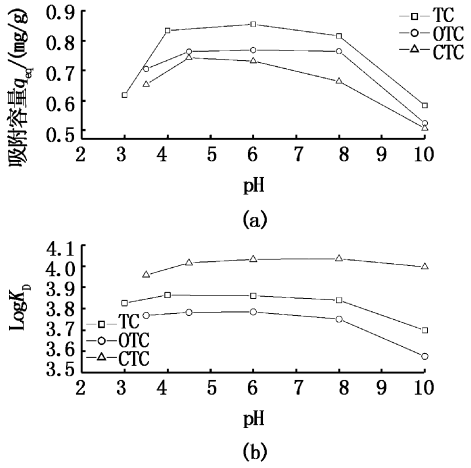


图 5 pH 对吸附的影响

Fig. 5 The effect of pH on equilibrium adsorption capacity and K_D of activated sludge

由图 5(a)可知,3 种抗生素在 pH 为 4 ~ 8 范围内的吸附容量较大,TC 和 OTC 在 pH = 6 时达到最大,分别为 0.855 和 0.769 mg/g;CTC 在 pH 为 4.5 时达到最大,为 0.743 mg/g, pH = 6 时,也存在相当的吸附容量(0.719 mg/g)。过酸或过碱情况下,其吸附容量骤然下降。同样,3 种四环素的 K_D 值在 pH 为 4 ~ 8 范围内较大,过酸或过碱情况下都有所下降,见图 5(b)。3 种四环素类抗生素 TC,OTC 和 CTC 的 pKa_1 值分别为 3.30, 3.57和 3.60,pKa_2 值分别为 7.70,7.49 和 7.52, pKa_3 值分别为 9.70,9.88 和 9.88,而活性污泥吸附剂的等电点小于 5。当溶液的 pH 低于 pKa_1 时,由于二甲基质子存在,TCs 是阳离子。pH 在 pKa_1 和 pKa_2 之间时,由于酚醛二酮基团的质子损失,TCs 是两性离子。pH 大于 pKa_3 时,由于羰基和酚醛二酮基团的质子损失将占主导,TCs 是一价或二价阴离子[17]。因此,当溶液的 pH < pKa_1 时,带正电的活性污泥对以阳离子形式存在的四环素类抗生素的吸附量很小;当 pKa_1 < pH < pKa_2 时,活性污泥对两性离子四环素类抗生素的吸附很大,吸附量在 pH = 6 时达到最大(CTC 除外);当 pH > pKa_3 时,带负电的活性污泥与阴离子四环素类抗生素之间作用力明显减弱,吸附容量骤然下降。因此,为了方便实验研究,本文中的其他实验均在 pH = 6 的条件下进行。

2.4.3 起始浓度的影响

不同初始浓度下四环素类抗生素的浓度随时间的变化曲线如图 6 所示(以 TC 为例)。

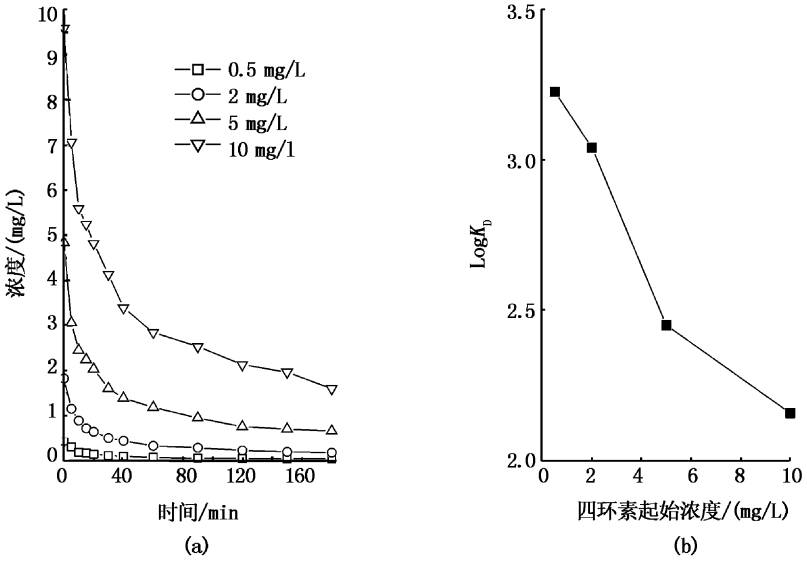


图 6 不同起始浓度下抗生素浓度随时间变化趋势

Fig. 6 The tetracycline concentration trends over time under different initial concentration

由图 6(a)可知,当起始浓度从 0.5 mg/L 增大到 10 mg/L 时,吸附容量从 0.434 mg/g 增加到

8.40 mg/g,而平衡浓度也从 0.036 mg/L 增加到 1.60 mg/L。但是,达到吸附平衡的时间随浓度的增大而相应的延长。另外,较高起始浓度下吸附初始阶段的吸附速率比低浓度时大,说明较高的起始浓度是克服液固膜间物质扩散阻力的重要动力[9]。由图 6(b)可知,随着初始浓度的增加,四环素在活性污泥相和水相中的浓度之比 K_D 反而下降。原因可能是在相同的抗生素和活性污泥接触时间内,较低起始抗生素浓度早已达到吸附平衡,而较高初始抗生素浓度尚未达到理论上的平衡。这意味着在实际的污水处理工艺中,随着初始浓度的增加,四环素类抗生素在活性污泥上的分配程度下降,可能导致出水浓度偏高。

3　结论

(1)活性污泥对 TC,OTC 和 CTC(起始浓度为 1 ~ 2 mg/L)的吸附平衡时间分别为 120 min,90 min 和 90 min。

(2)假二级较假一级动力学模型能够更好的模拟活性污泥对四环素类抗生素的吸附过程。模型中 TC,OTC 和 CTC 的 q_{eq}(mg/g)值分别为 1.638,1.548 和 1.325,二级吸附速率常数 k_2[× 10^3g/(mg · min)]值分别为 65.52,66.70 和 67.28。活性污泥对 TC 的吸附容量最大,OTC 次之,CTC 最小。但 CTC 达到吸附平衡的时间最短,OTC 次之,TC 最长。

(3)用 Feundlich 模型模拟活性污泥对 3 种四环素的吸附等温线相关性比 Langmuir 模型更好,TC,OTC 和 CTC 吸附方程分别为:$q_{eq} = 8.485 c^{1/0.915}$,$q_{eq} = 8.170c^{1/1.063}$ 和 $q_{eq} = 7.573c^{1/1.076}$。

(4)活性污泥对 3 种四环素类抗生素的最优 pH 和温度分别为 6.0 和 25 ℃。而活性污泥对 3 种四环素类抗生素的吸附容量随着初始浓度的增加而增加,但达到吸附平衡的时间延长且吸附平衡浓度上升。

参考文献:

[1] 陈晨,潘连德.宠物龟眼炎的病原鉴定及临床药物治疗的研究[J].上海海洋大学学报,2011,20(2):244 - 251.

[2] CARBALLA M, OMIL F, LEMA J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant[J]. Water Research, 2004, 38(12): 2918 - 2926.

[3] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system[J]. Process Biochemistry, 2009, 44(11): 1302 - 1306.

[4] GIGER W, ALDER A C, GOLET E M, et al. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges and surface waters[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2003, 57(9): 485 - 491.

[5] 贺蕴普,贺德春,王志良,等.养殖废水中四环素 HPLC 分析方法的研究[J].广州化学,2011,36(1):26 - 31.

[6] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A, et al. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(15): 3769 - 3774.

[7] KUMAR P Y, KING P, PRASAD V. Zinc biosorption on tectona grandis L. f. leaves biomass: equilibrium and kinetic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 124(1/3): 63 - 70.

[8] MCKAY G, HO Y S. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451 - 465.

[9] AKSU Z, TUNC O. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 831 - 847.

[10] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361 - 1403.

[11] FREUNDLICH H. Uber die adsorption in losungen [J]. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 1907, 57: 385 - 470.

[12] 汪玲,杨三明.载铜活性炭处理含氰废水的试验研究[J].三峡环境与生态,2010,3(1):13 - 16.

[13] 林建伟,詹艳慧.氯化钠改性沸石对氨氮的吸附作用[J].上海海洋大学学报,2010,19(5):692 - 697.

[14] YEDDOU-MEZENNE N. Kinetic and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste [J]. Desalination, 2010, 262(1/3): 251 - 259.

[15] 高廷耀,顾国维,周琪.水污染控制工程(下册)[M].北京:高等教育出版社,2007:313.

[16] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006:173 - 175.

[17] KULSHRESTHA P, GIESE RF, AGA D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: in sights on factors affecting its mobility in soil[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(15): 4097 - 4105.

Research on adsorption characteristics of tetracycline antibiotics with activated sludge

LIU Chun-yan[1], XIE Man-jun[2], XU Shi-liang[1], LIANG Yi-xiang[1], LI Juan-ying[1]

(1. *College of Fishries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai* 201306, *China*; 2. *Haibin Sewage Treatment Plant of Shanghai, Shanghai* 201302, *China*)

Abstract: Tetracycline antibiotics removal by adsorption with activated sludge from wastewater was accomplished in this paper, and adsorption characteristics, adsorption kinetics, and adsorption equilibrium were investigated in a batch system. The effects of initial concentration, temperature and solution pH on adsorption were also discussed. The results indicated that adsorption equilibrium of TC, OTC and CTC can be reached at 120, 90 and 90 min respectively under the conditions that the initial concentration of antibiotics was 1 – 2 mg/L, pH was 6 and temperature was 25 ℃. The adsorption kinetics of all three antibiotics followed pseudo-second order rather than pseudo-first order, and the corresponding adsorption capacity q_{eq} (mg/g) of TC, OTC and CTC were 1.638, 1.548 and 1.325, and the second adsorption rate constants k_2 [$\times 10^3$ g/(mg · min)] of TC, OTC and CTC were 65.52, 66.70 and 67.28 respectively. The Freundlich model fitted the experimental data better than the Langmuir model, and the isotherm equations of TC, OTC and CTC were $q_{eq} = 8.485c^{1/0.915}$, $q_{eq} = 8.170c^{1/1.063}$ and $q_{eq} = 7.573c^{1/1.076}$ respectively. The optimal pH and temperature of all three kinds of antibiotics were 6.0 and 25℃. The higher the initial concentration was, the higher the adsorption capacity was, while it needed more time to reach equilibrium and the equilibrium concentration increased.

Key words: antibiotics; biosorption; activated sludge; adsorption equilibrium; adsorption kinetics