

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE



第33卷 第1期

Vol.33 No.1

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

- 30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气 CH_4 和 CO 在线观测方法研究 汪巍, 周凌峰, 方双喜, 张芳, 姚波, 刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华, 陶俊, 陈忠明, 赵岳, 张仁健, 曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰, 李军, 刘向, 成志能, 张瑞杰, 张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏, 娄恺, 曾军, 胡蓉, 史应武, 何清, 刘新春, 孙建, 晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿, 席劲瑛, 胡洪营, 姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁, 张传松, 石晓勇, 商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇, 刘汝海, 王金玉, 汤爱坤, 王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘, 何元庆, 朱国锋, 张蔚, 曹伟宏, 常丽, 王春凤(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金, 李卫红, 董杰, 刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞, 安达, 姜永海, 席北斗, 李定龙, 张进保, 杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强, 任玉芬, 王效科, 欧阳志云, 周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千, 王效科, 郝丽玲, 侯培强, 欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春, 李正魁, 王易超, 吴凯, 范念文(83)
 Pd/TiO_2 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅, 邵芸, 陈欢, 万海勤, 万玉秋, 郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔, 段晓笛, 陆品晶, 王茜, 张晓健, 陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平, 庄大方, 陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵, 李涛, 周律, 杨海军, 王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚, 邱雪敏, 赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲, 杨桂朋, 高先池, 曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟, 崔萌, 高际政, 张细燕, 万丽丽, 何江, 孟婷婷, 白帆, 杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣, 赵安珍, 肖双成, 袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲, 刘畅, 李国光, 刘一夫, 李勇, 祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍, 张丽, 于洁, 陶芸, 张忠品, 李克勋, 刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋, 王芳, 杨兴伦, 卞永荣, 谷成刚, 谢祖彬, 蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲, 尹军, 高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰, 张捍民, 杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物浸推流式运行系统的影响 刘奋武, 周立祥, 周俊, 姜峰, 王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云, 杨春平, 郭俊元, 罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银, 常志州, 叶小梅, 杜静, 徐跃定, 张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操, 刘春兰, 李铮, 王海华, 张妍, 王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧, 刘志华, 李小明, 杨麒, 方丽, 黄华军, 曾光明, 李硕(216)
赤潮藻电致发光分子探针检测系统的构建 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 池振明, 徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪, 李锋民, 王一斐, 王昊云, 赵雅菡, 赵薇, 王震宇(228)
纳米 TiO_2 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民, 赵薇, 李媛媛, 田志佳, 王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋, 胡雪峰, 王效举, 茂木守, 大塚宜寿, 细野繁雄, 杜艳, 姜琪, 李珊, 冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤, 贾金盼, 李元成, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谋(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿, 王发园, 周文利, 杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 郝晓伟, 李希, 铁柏清, 谢建治(260)
广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌, 张国平, 李玲, 魏晓飞, 蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡, 许丽英, 张雪霞, 宋雨, 王新, 贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰, 刘芳, 马晋, 张长波, 何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬, 魏世强, 李雪梅, 卢松, 李梦婕, 罗畅(286)
 Zn(II) 对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰, 陈天虎, 周跃飞, 岳正波, 金杰, 刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹, 李宝珍, 杨金水, 汪双清, 袁红莉(299)
利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏, 齐鸿雁, 呼庆, 马安周, 白志辉, 庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔, 唐明, 陈辉, 丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健, 关连珠, 颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊, 王中慧, 陈德珍, 马晓波, 栾健(329)

活性污泥对四环素的吸附性能研究

陈瑞萍, 张丽*, 于洁, 陶芸, 张忠品, 李克勋, 刘东方

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 通过批量平衡法研究了四环素在活性污泥上的吸附行为。结果表明, 污泥混合液浓度和四环素初始浓度对吸附平衡时间、污泥吸附量和污泥吸附率均有较大影响。伪二级反应动力学模型较伪一级反应动力学模型更符合本吸附实验。在10、25℃条件下, 四环素在活性污泥上的吸附行为较符合Langmuir模型, 最大吸附量分别是31.14、70.95 mg·g⁻¹; 在40℃下, 符合Henry模型。应用D-R模型判定吸附类型, 10℃(平均吸附能为9.13 kJ·mol⁻¹)下, 化学吸附占主导; 40℃(平均吸附能为7.07 kJ·mol⁻¹)下, 物理吸附占主导。温度升高, 污泥对四环素的吸附能力增大。离子交换是四环素在活性污泥上吸附的一种机制。四环素的初始浓度为5、10、20 mg·L⁻¹, 钠离子浓度由0 mol·L⁻¹增加到0.1 mol·L⁻¹时, 吸附量分别下降15.32%、15.00%、20.12%。当pH在5~10之间时, pH为6的条件下污泥对四环素的吸附量最大。

关键词: 四环素; 活性污泥; 吸附; 吸附量; 平均吸附能

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0156-07

Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge

CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, TAO Yun, ZHANG Zhong-pin, LI Ke-xun, LIU Dong-fang

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The batch sorption methods were employed to investigate the sorption behavior of tetracycline (TC) on the activated sludge. It was shown that the mixed liquor suspended solids (MLSS) and the initial concentration of TC had great impacts on equilibrium time, adsorption capacity and adsorption rate. Compared with pseudo first-order model, pseudo second-order model showed the better agreement. At 10, 25°C, the Langmuir model was the best isotherm to describe the experimental data for adsorption of TC on activated sludge, and the maximum adsorption capacities were 31.14, 70.95 mg·g⁻¹ respectively; at 40°C, the linear isotherm confirmed the agreement. The data were also modeled by D-R isotherm to determine the type of adsorption. At 10°C (E was 9.13 kJ·mol⁻¹), the dominant type was physical, and at 40°C (E was 7.07 kJ·mol⁻¹), the dominant type was chemical. With the temperature increasing, the adsorption capacity increased. Ion exchange is one mechanism for adsorption of TC on activated sludge. When the initial concentrations of TC were 5, 10, 20 mg·L⁻¹, with the Na⁺ concentration increasing from 0 mol·L⁻¹ to 0.1 mol·L⁻¹, the adsorption capacities decreased by 15.32%, 15.00%, 20.12% respectively. The maximum adsorption capacity was got at pH 6 when pH varied from 5 to 10.

Key words: tetracycline (TC); activated sludge; adsorption; adsorption capacity; mean sorption energy

抗生素是由微生物产生的在低浓度下能抑制其它微生物生长的小分子天然有机化合物^[1]。自1940年青霉素用于临床以来, 抗生素的种类越来越多, 被广泛地用于人类和动物疾病的预防和治疗以及用作牲畜饲养的生长促进剂。全球市场的抗生素消费量估计在100 000~200 000 t·a⁻¹之间^[2]。我国是抗生素生产和使用大国, 而且滥用情况严重^[3,4]。大量未被充分利用的抗生素随着废弃物的排放进入水体, 是一类备受关注的新型水体污染物^[5,6]。

四环素(tetracycline, TC)因其广谱抗菌性、毒副作用小、成本低廉等优点迅速得到推广应用, 是广泛使用的药物^[7,8], 其结构如图1所示。四环素在生物体内代谢程度很低, 其施用量的70%~90%未经代谢即被生物排出体外, 其残留物可以在环境中停留很长时间^[9]。

四环素是废水中检出率最高的抗生素种类之一^[10], 但其在活性污泥上的生物降解并不显著^[11]。研究四环素在活性污泥上的吸附对分析四环素废水的处理效果以及了解四环素在水环境中的迁移规律具有重要意义。目前, 对于四环素吸附的研究主要集中在黏土^[9,12,13]、海洋沉积物^[9,14]、土壤^[15]等物质对四环素的吸附上, 关于四环素在活性污泥上的吸附报道较少^[11]。本研究将探讨四环素在活性污泥上的吸附行为, 以期为活性污泥法处理四环素废水提供初步的理论依据。

收稿日期: 2011-03-05; 修订日期: 2011-05-12

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07314-002)

作者简介: 陈瑞萍(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境评价, E-mail: chenrui0103@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangli@nankai.edu.cn

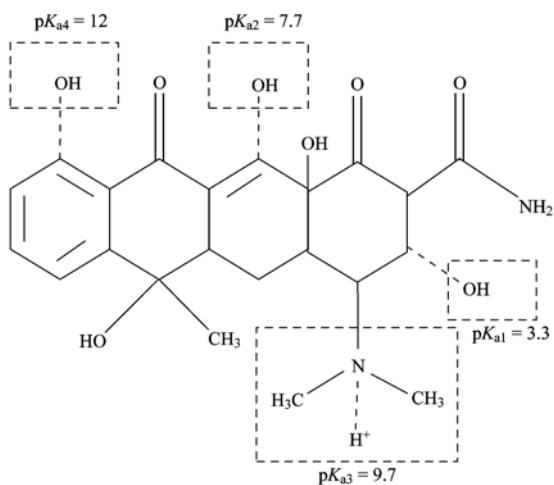


图1 四环素(TC)的结构

Fig. 1 Structure of tetracycline (TC)

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用活性污泥取自天津市泰达污水处理厂,使用序批式反应器进行人工培养。进水为人工配置的模拟废水,其组成包括葡萄糖、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 [$m(\text{C}):m(\text{N}):m(\text{P}) = 100:5:1$]以及微量元素。进水 COD 控制在 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,水力停留时间 24 h,污泥停留时间 15 d,反应器 pH 控制在 7.0 左右,溶解氧控制在 $2 \sim 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

吸附实验所需的活性污泥经过 3 次离心洗涤后使用。

1.2 仪器与试剂

高效液相色谱仪(紫外检测器,普析通用,北京),摇床(培英,太仓)。

四环素标准品(纯度 97%,中国药品生物制品检定所)、乙腈(色谱纯),其它化学试剂均为分析纯,去离子水。

1.3 色谱条件

Pgrandsil-TC-C18 色谱柱 ($5 \mu\text{m}, 10 \text{ nm}, 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) ;流动相为乙腈-草酸溶液 (1:3) 体系;紫外检测波长 355 nm ;流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样体积为 $20 \mu\text{L}$ 。

1.4 实验方法

室温(25°C)下,取 150 mL 含一定浓度 TC 及一定体积活性污泥的混合液置于锥形瓶中,密封避光,放入摇床中恒温振荡,转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4.1 动力学实验

混合液污泥浓度(mixed liquor suspended solids,

MLSS) 为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TC 初始浓度分别为 5 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,取样时间为 0.25 、 0.5 、 1.0 、 2 、 4 、 8 、 16 、 24 h ; MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TC 初始浓度分别为 5 、 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,取样时间为 0.25 、 0.5 、 1.0 、 2 、 8 、 16 、 30 、 48 h 将泥水混合液在 $13000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 2 min ,由上清液测得 TC 的水相浓度,根据混合液测得 TC 的总浓度。

1.4.2 吸附等温线的确定

MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TC 的初始浓度分别为 5 、 8 、 10 、 20 、 30 、 40 、 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度分别设定为 10 、 25 、 40°C ,振荡 48 h ,取样测定,其它操作条件同 1.4.1 节。

1.4.3 离子强度对吸附的影响

MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TC 浓度分别为 5 、 10 、 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NaCl 浓度分别为 0 、 0.02 、 0.04 、 0.06 、 0.08 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡 24 h ,取样测定,其它操作条件同 1.4.1 节。

1.4.4 初始 pH 值对吸附的影响

MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TC 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,初始 pH 值分别设定为 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 ,振荡 24 h ,取样测定,其它操作条件同 1.4.1 节。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡

2.1.1 MLSS 和 TC 初始浓度对平衡时间的影响

在吸附平衡实验中发现,TC 的初始浓度越大,MLSS 越小,活性污泥对 TC 的吸附平衡时间越长(图 2)。相同 MLSS 下,TC 初始浓度增加 10 倍,达到吸附平衡所需的时间增加了 15 倍[图 2(a)]。相同的初始 TC 浓度下,MLSS 由 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附平衡时间由 8 h 缩短到 2 h [图 2(b)]。

2.1.2 MLSS 和 TC 初始浓度对污泥吸附量和吸附率的影响

实验中还发现,相同 MLSS 条件下,TC 初始浓度增大,污泥对 TC 的吸附量增大,吸附率降低。MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TC 在 $5 \sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,活性污泥的吸附量是 $3.08 \sim 31.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附率是 $97.54\% \sim 94.36\%$ 。这是因为作为吸附质的 TC,其初始浓度的增加提高了吸附质在固液相体系中的传质推动力,进而增大了吸附量^[16];同时因为吸附剂活性位点是有限的,所以随着 TC 初始浓度的增加,吸附达到了饱和,吸附率降低^[17]。

相同 TC 初始浓度条件下,MLSS 增大,污泥对 TC 的吸附量降低,吸附率增大。TC 初始浓度为 5

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MLSS 为 400 、 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附量分别为 10.16 、 $3.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 污泥吸附率分别为 93.06% 、 97.54% . 这个趋势与 Zheng 等^[18] 和 Ofomaja 等^[19] 等的研究结果一致. TC 浓度不变,

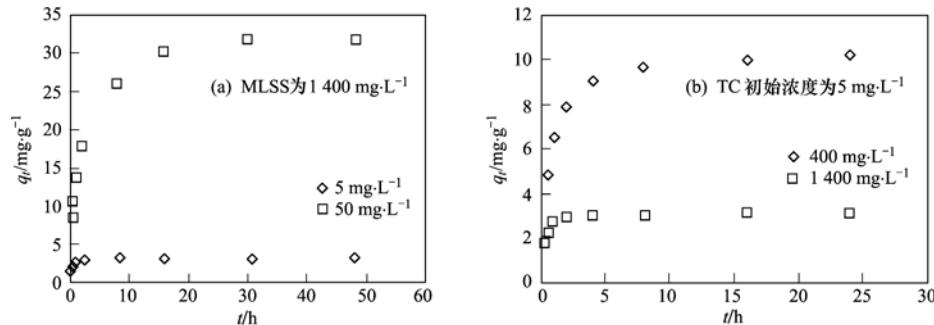


图 2 活性污泥对 TC 的吸附平衡时间

Fig. 2 Adsorption equilibrium time of TC onto activated sludge

2.2 吸附动力学

本研究采用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程对吸附数据进行拟合(图 3 和图 4), 分析发现 TC 在不同浓度的活性污泥上的吸附动力学都较好地符合伪二级动力学模型 ($R^2 > 0.999$). 伪一级动力学模型拟合的效果稍差. 根据伪二级反应动力学方程拟合得到的平衡吸附量 q_e 值比较接近实测值, 相对误差在 4.0% 之内. 可以判定活性污泥对 TC 的吸附遵循伪二级反应动力学.

MLSS 增大, 则活性污泥的吸附位点增多, 因此, 吸附率增加; 但是, 一定量的 MLSS 只能吸附定量的 TC, 如果 MLSS 增大, TC 的量不变, 则每单位 MLSS 去除的 TC 量降低^[19].

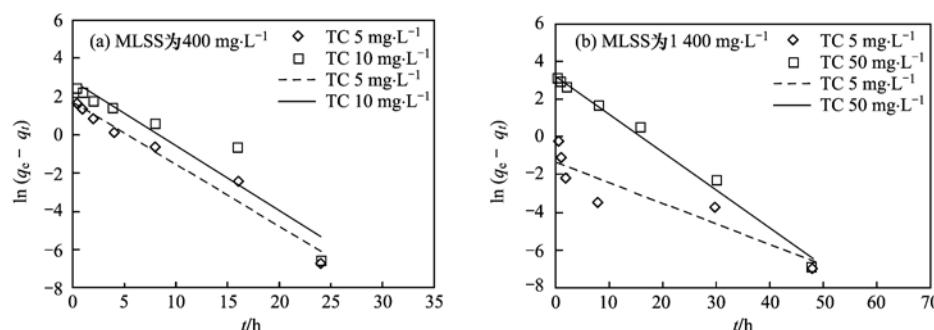


图 3 活性污泥吸附四环素对伪一级反应动力学模型的拟合

Fig. 3 Pseudo first-order kinetic model for adsorption of TC onto activated sludge

由表 1 可以看出, MLSS 为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高 TC 初始浓度的初始吸附速率 h 值大, 这可能是因为传质推动力的增大而使更多的 TC 分子在短时间内吸附到污泥表面^[20]; MLSS 为 $1400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高 TC 初始浓度的 h 值, 显著地比低初始 TC 浓度的 h 值低. 这与 Wang 等^[21] 研究 PS-EDTA 树脂对水溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附机制时的现象相似, 可能是因为存在一个使得初始吸附速率最大的最适的吸附剂和吸附质初始浓度.

表 1 TC 在活性污泥上吸附的伪一级和伪二级动力学参数

Table 1 Pseudo first-order and Pseudo second-order adsorption rate constants of TC onto activated sludge

MLSS $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	伪一级动力学参数				伪二级动力学参数			
	$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1/h^{-1}	R^2	$K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$h/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$
400	5	5.56	0.324	0.966	0.159	10.42	1.000 0	17.264
400	10	16.57	0.336	0.900	0.049	18.83	0.999 7	17.374
1400	5	0.29	0.111	0.845	2.887	3.08	1.000 0	27.387
1400	50	26.81	0.202	0.990	0.021	33.05	0.999 6	22.938

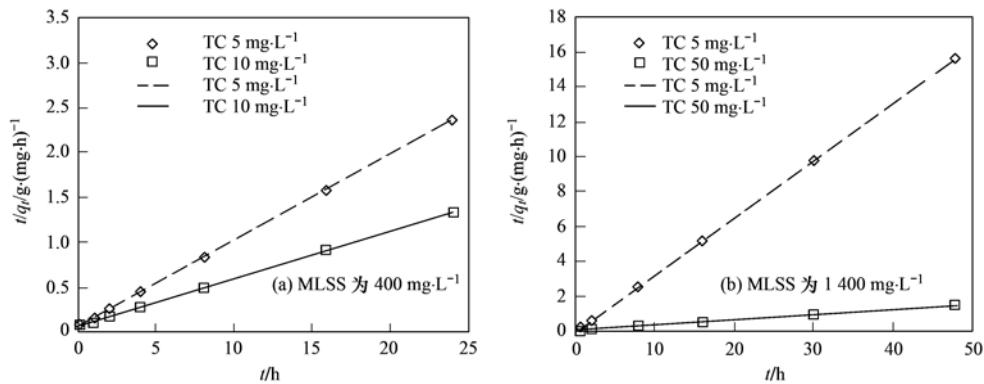


图4 活性污泥吸附四环素对伪二级反应动力学模型的拟合

Fig. 4 Pseudo second-order kinetic model for adsorption of TC onto activated sludge

2.3 吸附等温线

2.3.1 Henry、Freundlich 和 Langmuir 等温模型的拟合

本研究采用 Henry、Freundlich 和 Langmuir 模型对数据进行拟合(表2),分析发现在10、25℃下,Freundlich 模型和 Langmuir 模型都可以较好地拟合(图5),但 Freundlich 模型拟合的效果稍差。因为 Langmuir 模型描述的是相似表面的单层吸附,Freundlich 模型描述的是不均匀表面的多层吸附,这一拟合结果说明活性污泥对 TC 的吸附具有一定的多层吸附的位点和能力^[18]; 1/n 值<1,表明吸附符合 Langmuir 模型,存在最大吸

附量^[22]。10℃、25℃下,活性污泥对 TC 的最大吸附量分别是 31.14、70.95 mg·g⁻¹。40℃下, Henry 模型拟合的相关系数最大,且 1/n 约为 1,表明该温度下的吸附符合直线模型,可能是因为该温度下活性污泥的吸附能力得到极大的提高^[22,23]。

此外,随着温度的升高,活性污泥的吸附性能增强。温度由 10℃ 升高至 25℃,污泥的最大吸附量由 31.14 mg·g⁻¹增大至 70.95 mg·g⁻¹。Freundlich 模型拟合的 K_F 值随着温度的升高而增大,表明吸附容量逐渐增大^[22]。这说明此吸附反应为吸热反应,高温有利于其进行。

表2 TC 在活性污泥上的吸附等温线常数

Table 2 Parameters of the Langmuir, Freundlich and Henry adsorption models

温度 /℃	Freundlich 方程 $\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e$			Langmuir 方程 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$			Henry 方程 $q_e = K_d c_e$	
	K_F	$1/n$	R^2	$K_L / L \cdot mg^{-1}$	$q_m / mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_d / L \cdot g^{-1}$	R^2
10	11.13	0.42	0.870	1.070	31.14	0.955	1.72	0.683
25	22.58	0.72	0.975	0.585	70.95	0.987	15.48	0.942
40	78.99	1.07	0.980	—	—	—	72.42	0.993

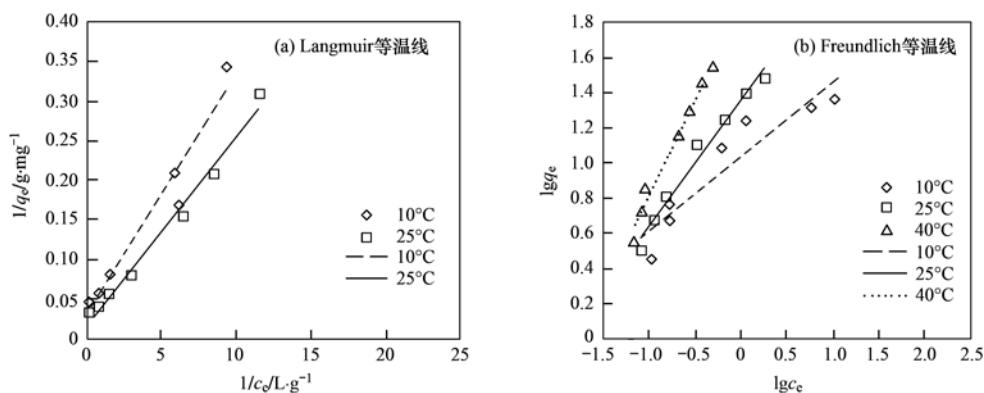


图5 不同温度下的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of TC onto activated sludge

2.3.2 D-R 模型的拟合

吸附数据还可以用 D-R 模型^[17]确定吸附的类型(物理或者化学吸附),公式如下:

$$\ln q_e = \ln q_D - B_D \cdot \varepsilon^2 \quad (1)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3)$$

式中, q_e 是平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_D 是理论饱和容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), B_D 是吸附能量常数 ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$), ε 是 polanyi 势能, T 是溶液的绝对温度 (K), R 是气体常数, 约为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. c_e 是溶液的平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), E 是平均吸附能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

结果见图 6 及表 3. 当平均吸附能 $\leq 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,发生物理吸附. 当平均吸附能 $\geq 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,发生化学吸附^[17]. 由表 3 可以看出, 10℃ 时, 化学吸附占主导形式; 25℃ 时, 由于 E 值接近 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 难以判定吸附类型; 40℃ 时, 物理吸附占主导形式. 由平均吸附能可以看出, 温度升高有利于活性污泥对 TC 的吸附.

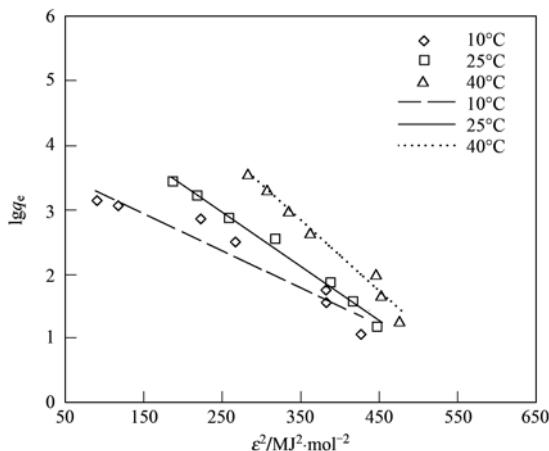


图 6 不同温度下的 D-R 等温线

Fig. 6 D-R isotherms of TC onto activated sludge

表 3 TC 在活性污泥上的吸附等温线常数

Table 3 Parameters of the D-R model

温度 /°C	D-R 方程 $\ln q_e = \ln q_D - B_D \cdot \varepsilon^2$			
	$q_D /$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$B_D /$ $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$	$E /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
10	46.73	6E-9	9.13	0.9228
25	154.49	8E-9	7.91	0.988
40	864.97	1E-8	7.07	0.9829

2.4 离子强度对吸附的影响

实验发现,随着钠离子强度的增加,TC 在活性

污泥上的吸附量逐渐减少,且随着 TC 的初始浓度的增加,离子强度的影响增强. TC 的初始浓度为 5、10、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 钠离子浓度由 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量分别下降了 15.32%、15.00%、20.12% (图 7).

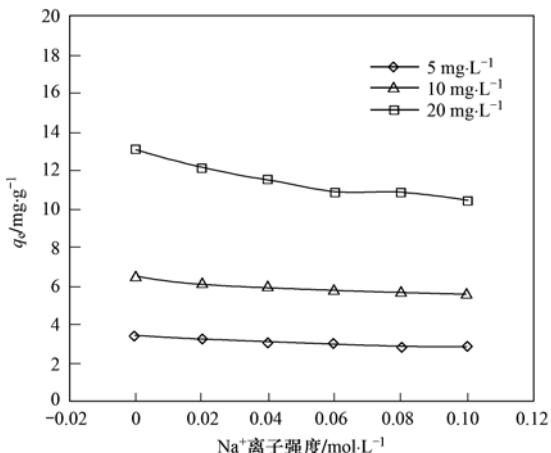


图 7 离子强度对活性污泥吸附四环素的影响

Fig. 7 Effect of ionic strength on adsorption of TC onto activated sludge

离子强度的增加降低了活性污泥对 TC 的吸附, 这归因于 Na^+ 和 TC 离子之间对吸附位点的竞争效应, 且随着离子强度逐渐增大, 竞争效应使 TC 离子的可吸附位点越来越少^[20,24]. 这说明离子交换是 TC 在活性污泥上吸附的机制之一. 这与 Li 等^[12]发现的 TC 在高岭石上的主要吸附机制类似.

2.5 初始 pH 值对吸附的影响

参与污水生物处理的微生物,一般最佳的 pH 值范围介于 6.5 ~ 8.5 之间,本实验研究了 pH 5 ~ 10 之间的活性污泥对 TC 的吸附效果. 结果表明, TC 初始浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 pH 6 条件下吸附量最大, 为 9.78 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 pH 10 条件下吸附量最小, 为 8.99 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 8).

活性污泥主要由活的、死的微生物以及它们的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)组成^[25]. EPS 质量(包括其结合的水)占活性污泥质量的 80%, 其中约 75% 的有机碳是氨基酸(即蛋白质), 氨基酸中 25% 是酸性氨基酸, 能够使污泥表面带负电荷^[26,27]. pH 在 5 ~ 10 之间, 活性污泥带负电荷, 且电荷数随着 pH 的升高而增加^[24,25].

当 pH 在 5 ~ 7 之间时, TC 分子主要以 TCH_2^0 形态存在; 当 pH 在 8 ~ 10 之间时, TC 分子主要以 TCH^- 形态存在^[28]. 随着 pH 值的升高, TC 分子和活性污泥之间的静电斥力增大, 从而降低了活性污泥

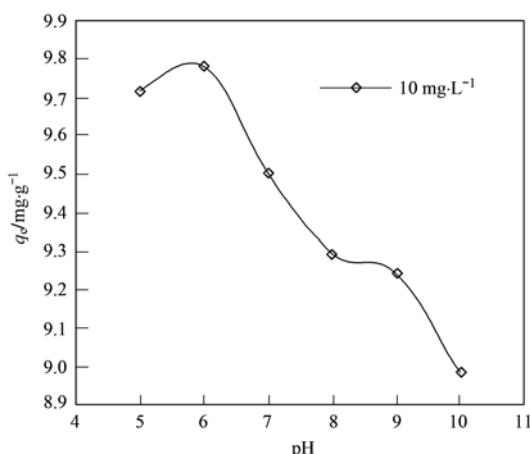


图 8 pH 值对活性污泥吸附四环素的影响

Fig. 8 Effect of pH on adsorption of TC onto activated sludge

对 TC 的吸附量.

3 结论

(1) 活性污泥对 TC 的吸附平衡时间受 MLSS 和 TC 初始浓度的影响, MLSS 越大, TC 初始浓度越低, 吸附平衡时间越短.

(2) 相同 TC 初始浓度下, MLSS 增大, 活性污泥对 TC 的吸附量降低, 吸附率增大; 相同 MLSS 下, TC 初始浓度增大, 活性污泥对 TC 的吸附量增大, 吸附率降低.

(3) 活性污泥对 TC 的吸附动力学遵循伪二级反应动力学 ($R^2 > 0.999$).

(4) 不同温度下, TC 在活性污泥上的吸附呈现不同的特点. 10、25℃ 条件下, 吸附比较符合 Langmuir 模型, 最大吸附量分别为 31.14、70.95 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 40℃ 条件下, 吸附符合 Henry 模型. 活性污泥对 TC 的吸附在高温条件下的吸附性能好于低温条件.

(5) 应用 D-R 模型对 TC 在活性污泥上的吸附类型进行了判定, 10℃ 下, 化学吸附占主导; 40℃ 下, 物理吸附占主导.

(6) 随着溶液中 Na^+ 离子强度的增加, 活性污泥对 TC 的吸附量降低, 说明离子交换机制是 TC 在活性污泥上吸附的一种机制. TC 的初始浓度为 5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 钠离子浓度由 0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量分别下降了 15.32%、15.00%、20.12%.

(7) TC 初始浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 值在 5 ~ 10 之间时, 以 pH 6 条件下, 污泥对 TC 的吸附量

最大, 为 9.78 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. pH 值由 6 升至 10, 吸附量下降了 0.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献:

- [1] Demain A L. Pharmaceutically active secondary metabolites of microorganisms [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, **52**(4): 455-463.
- [2] Wise R. Antimicrobial resistance: priorities for action [J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2002, **49**(4): 585-586.
- [3] Richardson B J, Larn P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50**(9): 913-920.
- [4] Li B, Zhang T, Xu Z Y, et al. Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, **645**(1-2): 64-72.
- [5] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. Science of the Total Environment, 1999, **225**(1-2): 109-118.
- [6] Brown K D, Kulic J, Thomson B, et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico [J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**(2-3): 772-783.
- [7] Kim S, Jensen J N, Aga D S, et al. Tetracycline as a selector for resistant bacteria in activated sludge [J]. Chemosphere, 2007, **66**(9): 1643-1651.
- [8] 许文思. 中国抗生素工业[J]. 中国抗生素杂志, 1998, **23**(2): 92-99.
- [9] Wang J T, Hu J, Zhang S W. Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **349**(2): 578-582.
- [10] Le-Minh N, Khan S J, Drewes J E, et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes [J]. Water Research, 2010, **44**(15): 4295-4323.
- [11] 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.
- [12] Li Z, Schulz L, Ackley C, et al. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **351**(1): 254-260.
- [13] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(2): 476-483.
- [14] Xu X R, Li X Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments [J]. Chemosphere, 2010, **78**(4): 430-436.
- [15] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7452-7459.

- [16] Ju D J, Byun I G, Park J J, et al. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(17): 7971-7975.
- [17] Chowdhury S, Mishra R, Saha P, et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk [J]. Desalination, 2011, **265**(1-3): 159-168.
- [18] Zheng H, Wang Y, Zheng Y, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **143**(1-3): 117-123.
- [19] Ofomaja A E. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto palm kernel fibre [J]. Journal of Environmental Management, 2010, **91**(7): 1491-1499.
- [20] Cheng W, Wang S G, Lu L, et al. Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge [J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, **39**(3): 538-546.
- [21] Wang L Y, Yang L Q, Li Y F, et al. Study on adsorption mechanism of Pb (II) and Cu (II) in aqueous solution using PS-EDTA resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **163**(3): 364-372.
- [22] 鲍艳宇, 周启星, 张浩. 阳离子类型对土霉素在2种土壤中吸附-解吸影响 [J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 551-556.
- [23] 顾惕人. 溶液中的理想吸附直线型等温线的实现和展望 [J]. 环境化学, 1984, **3**(2): 1-10.
- [24] Feng Y J, Zhang Z H, Gao P, et al. Adsorption behavior of EE₂ (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: kinetics, thermodynamics and influence factors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **175**(1-3): 970-976.
- [25] Zhou Q, Deng S B, Zhang Q Y, et al. Sorption of perfluoroctane sulfonate and perfluoroctanoate on activated sludge [J]. Chemosphere, 2010, **81**(4): 453-458.
- [26] 郑蕾, 田禹, 孙德智. pH值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究 [J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1507-1511.
- [27] Esparza-Soto M, Westerhoff P. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass [J]. Water Research, 2003, **37**(10): 2301-2310.
- [28] 武庭瑄, 周敏, 郭宏栋, 等. 四环素在黄土中的吸附行为 [J]. 环境科学学报, 2008, **28**(11): 2311-2314.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, et al. (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, et al. (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, et al. (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, et al. (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, et al. (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, et al. (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, et al. (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, et al. (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, et al. (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, et al. (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, et al. (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, et al. (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, et al. (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, et al. (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, et al. (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, et al. (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lu, et al. (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, et al. (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, et al. (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, et al. (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, et al. (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, et al. (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, et al. (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, et al. (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, et al. (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, et al. (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-me, et al. (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN CAO-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, et al. (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, et al. (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, et al. (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, et al. (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, et al. (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, et al. (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, et al. (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, et al. (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, et al. (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, et al. (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, et al. (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, et al. (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-me, et al. (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, et al. (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, et al. (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, et al. (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, et al. (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis; Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, et al. (329)

《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1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 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)	Co-Sponsored	by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection
		北京市环境保护科学研究院		School of Environment, Tsinghua University
		清华大学环境学院		OUYANG Zi-yuan
主	编	欧阳自远	Editor-in -Chief	by The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE)
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Edited	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	Published	by Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717 , China
		北京东黄城根北街16号		
		邮政编码:100717		
印	刷	北京北林印刷厂	Printed	by Beijing Bei Lin Printing House
装	订		Distributed	by Science Press
发	行	科学出版社		Tel:010-64017032 E-mail : journal@ mail. sciencep. com
		电话:010-64017032		
		E-mail : journal@ mail. sciencep. com		
订	购	全国各地邮电局	Domestic	All Local Post Offices in China
国	外	中国国际图书贸易总公司	Foreign	China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399 , Beijing 100044 , China
总	发	(北京399信箱)		

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

国内外公开发行