

磺胺类抗生素的活性炭吸附过程研究

谢 胜^{1,2} 李娟英^{1*} 赵庆祥³

(1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306; 2. 华东师范大学环境科学系, 上海 200062; 3. 华东理工大学环境工程系, 上海 200237)

摘 要 采用煤质活性炭对3种磺胺类抗生素(浓度在1~2 mg/L之间)的吸附处理过程做了深入研究。结果表明,3种磺胺类抗生素在2~3 h之内可以达到吸附平衡;准一级动力学对其吸附动力学的模拟结果良好,且SMZ、SM₁和SM₂的一级吸附动力学常数 k_1 分别为0.029、0.024和0.017 min⁻¹,3种抗生素的平衡吸附容量分别为3.75、3.23和2.95 mg/g,SMZ的平衡吸附容量最大,最先达到吸附平衡,且平衡浓度也最低。3种磺胺类抗生素的吸附过程中,吸附前期的阻力主要是内扩散,而吸附后期较低浓度的抗生素吸附过程的阻力主要来自于膜扩散;采用Freundlich等温线方程描述3种磺胺类抗生素的吸附过程更为合理。

关键词 磺胺 抗生素 活性炭 吸附动力学

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)02-0483-06

Research on adsorption process of sulfonamide antibiotics with activated carbon

Xie Sheng^{1,2} Li Juanying¹ Zhao Qingxiang³

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Department of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

3. Department of Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract The adsorption removal of three sulfanilamide antibiotics with coal-based activated carbon at intermediate concentrations (1~2 mg/L) was studied in depth. The results showed that equilibrium can be achieved within 2~3 h for the three sulfonamide antibiotics. The adsorption kinetic can be well described with Lagergren kinetic model, and the first-order rate constant k_1 were 0.029, 0.024 and 0.017 min⁻¹, respectively for SMZ, SM₁ and SM₂. The adsorption capacities were 3.75, 3.23 and 2.95 mg/g, respectively. SMZ firstly reached equilibrium, and equilibrium concentration was the lowest. The adsorption process of sulfonamide antibiotics with activated carbon was controlled by intra-particle diffusion at the early adsorption stage, then at the later stage liquid membrane diffusion resistance was do minant. It was more reasonable for Freundlich isotherm to describe the adsorption process of the three sulfanilamide antibiotics.

Key words sulfanilamide; antibiotics; activated carbon; adsorption kinetic

磺胺类抗生素是人工合成的一类抗生素,属于广谱抗菌药,具有抗菌谱广、疗效强等特点,故广泛应用于防治人类、禽畜及水产养殖中各种细菌感染疾病,2003年磺胺类抗生素的总产量突破20 000 t^[1]。国外诸多研究发现,目前在地表水、地下水等自然水体中磺胺类抗生素的检出频率较高。Tuan等^[2]对越南南部和北部的对虾养殖场抗生素残留研究发现,水体中磺胺甲恶唑浓度在0.04~2.39 mg/L之间;美国在城市废水中检测发现磺胺甲基异恶唑浓度为3.8 mg/L^[3];还有研究人员在大型养殖场周围猪的废液中检测到含1 400 mg/L的磺胺甲基嘧啶等抗生素的混合物,同时在污水处理池中检测到磺胺甲恶唑浓度达也

高达6 mg/L^[4]。而现有的污水处理工艺仅仅针对废水中耗氧有机物和营养元素氮磷的去除,对抗生素类污染物几乎没有处理效果,且目前国内污水废水处理中针对抗生素类特定污染物排放的标准几乎是空白,仍

基金项目:上海市教委一般创新项目(10YZ128);同济大学污染控制与资源化国家重点实验室开放课题资助项目(PCRRF09007);上海海洋生物重点学科项目(J50701);上海市教委大学生创新基金

收稿日期:2010-10-12; **修订日期:**2010-12-13

作者简介:谢胜(1988~),男,硕士研究生,主要从事非点源污染的研究。E-mail:xiesheng0521@qq.com

* 通讯联系人,E-mail:jyli@shou.edu.cn

然采用常规的耗氧性指标来表征废水中的这类有机污染物^[5]。但是磺胺类抗生素进入人体后会在人体内残留、蓄积,破坏人体造血系统,造成溶血性贫血症,磺胺二甲嘧啶等甚至有引起潜在致癌的可能^[6]。基于抗生素类污染物去除效果差的事实,以及活性炭吸附处理工艺的优点,如来源广泛、容易循环利用、比表面积大、吸附能力强,尤其对水体中微量难降解有机物的去除效果良好等优点,本研究选取在水体中检出频率较高的3种磺胺类抗生素,磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SM₁)、磺胺二甲基嘧啶(sulfadimidinum, SM₂)为代,采用活性炭静态吸附法对其吸附过程及处理效果进行研究,以期对养殖废水中磺胺类抗生素污染物的吸附去除提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

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种磺胺类抗生素标准品均购自Sigma公司。流动相乙腈、甲醇、乙酸、甲酸均为色谱纯,为阿拉丁试剂公司产品;煤质柱状活性炭由上海正海活性炭有限公司生产,实验所用活性炭粒度为4 mm,比表面积1 000 m²/g,碘、四氯化碳和亚甲基蓝吸附值分为960 mg/g、70%和157 mg/g,装填密度为0.45~0.5 g/mL, pH在8~10之间。实验全过程用水均为超纯水。

1.2 色谱条件和标准曲线

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。

1.3 实验方法

(1)活性炭预处理:将活性炭研磨至粉末状,通过0.1 mm筛孔,用0.1 mol/L的盐酸溶液浸泡6 h后过滤,然后用去离子水清洗到pH值接近中性为止,放入烘箱内,在120℃下烘干3 h备用。

表1 抗生素色谱检测条件

Table 1 Chromatography conditions of 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 (mg/L)	相关 系数
			流速 (mL/min)	乙腈 (%)	乙酸溶液(%) (pH=3.5)					
SMZ				25	75	257	10.5	$y = 48\ 177.69x$	0.01~2	0.9999
SM ₁	20	40	1.1	20	80	268	7.3	$y = 70\ 564.76x$	0.01~2	0.9995
SM ₂				20	80	272	8.8	$y = 63\ 678.48x$	0.01~2	0.9996

(2)吸附平衡与吸附动力学实验:根据相关参考文献中养殖水体中常见的磺胺类抗生素的浓度范围^[2-4],控制实验中SMZ、SM₁、SM₂单组分溶液的浓度为1~2 mg/L左右。将磺胺单组分溶液置于250 mL的锥形瓶中,加入适量的活性炭,将锥形瓶置于恒温振荡器中,设置温度为25℃。吸附过程中用稀盐酸溶解抗生素后稀释至一定合适浓度,实验过程中吸附质溶液的pH为5.0左右,以150 r/min的速率振荡,间隔一定的时间取样过滤或离心,测定滤液中各磺胺单组分溶液的浓度,确定吸附平衡时间。并求出吸附过程中活性炭吸附量 q 随时间 t 的变化规律,分析活性炭的吸附过程和吸附动力学。

(3)吸附等温线的确定:分别称取不同质量的活性炭(0.010~0.100 g),投入容量为250 mL的锥形瓶中,加入磺胺抗生素溶液,在25℃下振荡至吸附平衡,定量滤纸快速过滤或离心后测定抗生素的浓度,

计算不同质量的活性炭的吸附量 q_e ,并根据吸附量和磺胺平衡浓度 c_e 之间的关系确定吸附等温线。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附平衡时间的确定

根据1.2中的实验方法对3种抗生素进行吸附平衡时间的确定,得出抗生素浓度随时间的变化趋势,并对浓度变化曲线求导,得到如图1所示的抗生素浓度及其下降速率随时间的变化趋势。由图1可知,随着吸附时间的延长,3种抗生素的浓度逐渐下降,同时其浓度下降速率也逐渐降低,SMZ和SM₁在吸附的前40 min存在一个快速的下降阶段,之后下降速率降低,直到120 min之后下降速率趋于平缓,此后一段时间内抗生素的浓度变化很小,此时活性炭吸附达到饱和状态,吸附率不再有明显变化,吸附基本达到平衡。

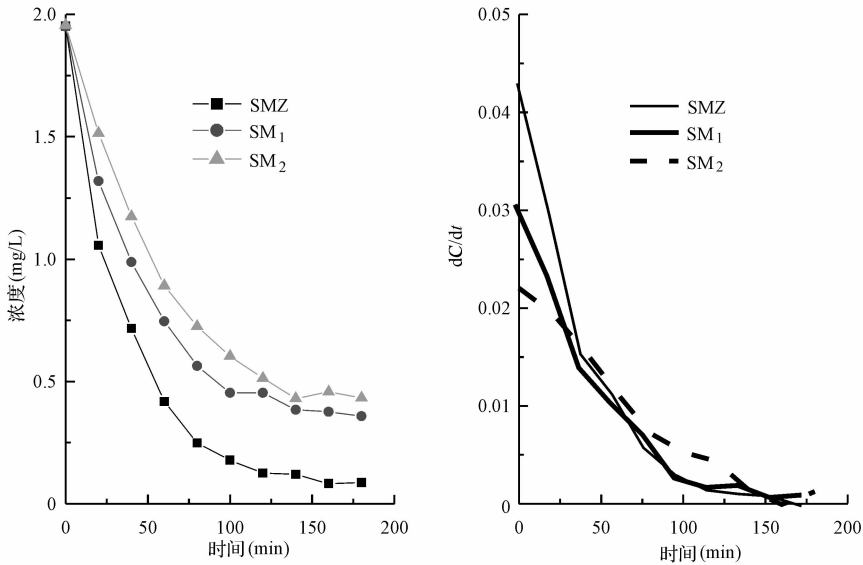


图 1 磺胺类抗生素浓度及下降速率随时间的变化趋势

Fig.1 Change of concentrations and decreasing rates of sulfanilamide antibiotics with time

另外,在 3 种抗生素起始浓度相当的条件,吸附过程中各自浓度下降速率也有所不同,SMZ 的浓度下降速率最快,SM₁ 次之,SM₂ 的浓度下降速率最慢;对应的三者达到平衡的时间也略有区别,前两者在 2 h 左右基本达到平衡,而 SM₂ 在接近 3 h 左右才达到吸附平衡。这可能与 3 种抗生素不同的物理化学性质及吸附溶液的 pH 有关。所有的磺胺类化合物都同时包含有 1 个酸性磺胺基团和 1 个碱性氨基基团,水溶液 pH 的改变会引起磺胺类化合物的分子结构发生改变,进而引起参与吸附的官能团的活性点位发生改变^[7],SMZ、SM₁、SM₂ 3 种磺胺类化合物的 pK_a 分别为 4.51、7.0 和 7.52^[8,9],在本文的吸附实验中,吸附质溶液的 pH 为 5,此时磺胺类化合物以离子化磺胺存在,碱性磺胺基团中氨基 NH_2 去质子化而带负电,且去质子化的程度的顺序是 $SMZ > SM_1 > SM_2$;而活性炭的等电点在 5.8,此时活性炭表面带正电,因此 SMZ 与活性炭表面的结合力最强,吸附效果最好。因此在实际含有抗生素污染物的废水处理中 (pH 在 6~9 之间),对于 pK_a 比较低的抗生素,用等电点较高的吸附剂吸附较为合理,相反如果抗生素的 pK_a 值较高,用等电点较低的吸附剂更为合理。

2.2 吸附动力学的模拟

根据吸附动力学实验方法,对 3 种抗生素在活

性炭上的吸附动力学数据进行研究,并采用准一级和假二级动力学方程^[10]进行 Origin 非线性拟合的结果如图 2 和表 2 所示。

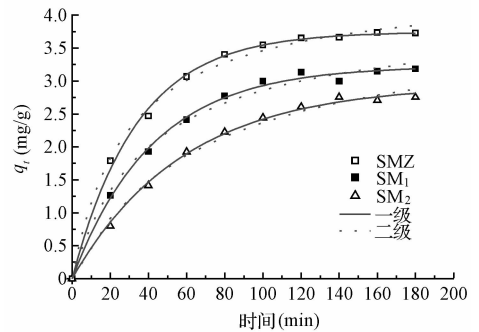


图 2 磺胺类抗生素吸附动力学模拟

Fig.2 Simulation of adsorption kinetics of sulfonamide antibiotics

由图 2 可知,与假二级方程相比,准一级方程能更好地模拟 3 种抗生素的吸附动力学过程。由表 2 可知,准一级方程拟合曲线的相关系数更高,且更为重要的是,准一级方程模拟计算 3 种抗生素的平衡吸附容量 $q_{e,cal}$ 与实验测定结果 $q_{e,mea}$ 更为接近,说明与其他污染物吸附过程中较高起始浓度 (几十甚至几百 mg/L) 的吸附动力学不同^[11],在较低的起始浓度条件下 (1~2 mg/L),磺胺类抗生素的吸附动力学过程用准一级动力学描述更为准确。

表2 准一级和假二级吸附动力学方程模拟结果

Table 2 Adsorption kinetics equations of first order and pseudo second order

动力学模型	参数	SMZ	SM ₁	SM ₂
准一级方程 $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	3.75 ± 0.035	3.23 ± 0.042	2.95 ± 0.049
	k_1 (min ⁻¹)	0.029 ± 0.001	0.024 ± 0.001	0.017 ± 0.0007
	R^2	0.997	0.997	0.997
假二级方程 $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	4.46 ± 0.096	4.00 ± 0.14	3.94 ± 0.17
	k_2 (× 10 ⁻³ g/(mg · min))	7.76	6.27	3.85
	R^2	0.995	0.991	0.991
实验测定	$q_{e,mea}$ (mg/g)	3.73	3.19	2.79

另外,由图2和表2中的模拟数据可知,活性炭对3种抗生素吸附的平衡吸附容量 $q_{e,cal}$ 从高到低的顺序是SMZ > SM₁ > SM₂,一级速率常数 k_1 的大小顺序与平衡吸附容量一致。说明活性炭吸附处理起始浓度相同的3种抗生素时,SMZ最先达到吸附平衡,且达到平衡时SMZ的平衡浓度最低,SM₁次之,SM₂最后达到平衡,且SM₂的平衡浓度最高。这与2.1中SMZ的浓度下降速率最快,而SM₂下降速率最慢的结果一致。

2.3 吸附过程的分析

磺胺类抗生素从液相被吸附到活性炭颗粒中需要经历3个步骤,即从液相主体扩散至活性炭外表面的膜扩散阶段,从活性炭颗粒外表面进入孔内表面的内扩散阶段,以及吸附反应阶段。通常上述最后一步的速率很快,因此整个吸附过程由膜扩散、内扩散或者两者共同控制^[12]。因此为了确定磺胺类

抗生素活性炭吸附的速率控制步骤,采用Weber-Morris颗粒内扩散模型和Dumwald-Wagner颗粒内扩散模型^[13]对磺胺类抗生素活性炭吸附数据进行分析,结果如图3所示。

在Dumwald-Wagner颗粒内扩散模型的模拟结果中,可以看到在吸附前期($t < 2$ h), $B \times t$ 对 t 是经过原点的直线(可线性回归),说明在2 h之前,活性炭对磺胺的吸附控制步骤为内扩散阶段^[14]。同时Weber-Morris颗粒内扩散模型的模拟结果显示,将吸附数据中 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图呈现多线段图形(本文后半段直线未划出),说明活性炭对磺胺类抗生素的吸附是由膜扩散和内扩散共同控制^[15]。聚类分析结果表明,活性炭对磺胺类抗生素吸附的Weber-Morris曲线分为2个线性部分:第1部分直线段为吸附的前2小时左右,直线通过原点,验证了通过Dumwald-Wagner模型模拟得到得结论,即在2 h之

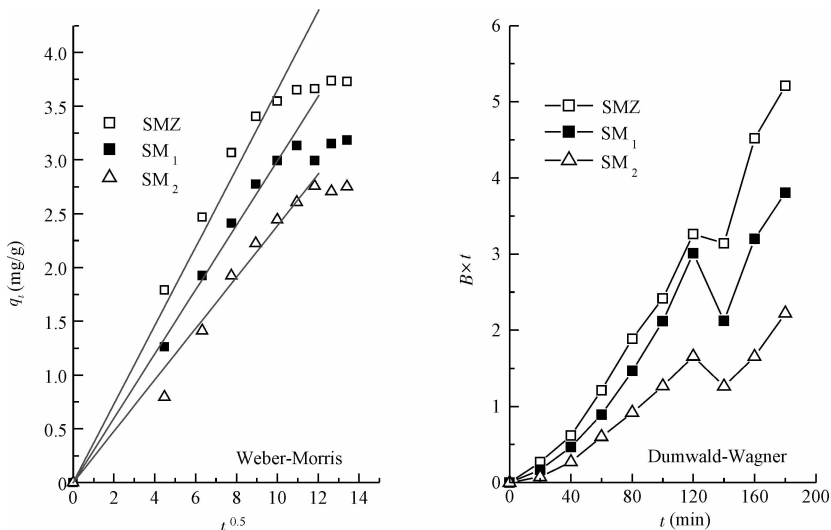


图3 磺胺类抗生素吸附控制过程分析

Fig. 3 Analysis on adsorption control process of sulfonamide antibiotics

前,活性炭对磺胺的吸附控制步骤为内扩散控制;第 2 部分不通过原点,且截距较大,说明膜扩散是这个时间段的吸附控制步骤。

对 2 h 之前的数据进行过原点的线性拟合,直线斜率即为该阶段的内扩散常数,SMZ、SM₁ 和 SM₂ 的内扩散常数由大到小的数值分别为 0.37、0.30 和 0.24 mg/(g·min^{0.5});吸附 2 h 后所对应的 3 种抗生素的浓度分别为 0.1、0.5 和 0.5 mg/L 左右,即活性炭对低于此浓度的磺胺类抗生素的吸附要克服的阻力主要来自于从液相主体扩散至活性炭外表面膜扩散阶段,此时可通过减少液膜的厚度、增强搅拌强度,促进活性炭对磺胺类抗生素的吸附。

2.4 吸附等温线的确定

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对磺胺类抗生素活性炭吸附数据进行非线性拟合,等温方程参数拟合结果如表 3 所示。

表 3 磺胺类抗生素活性炭吸附等温线模拟结果

Table 3 Isotherm simulation results of sulfonamide antibiotics with active carbon

等温线方程式	参 数	磺胺类抗生素		
		SMZ	SM ₁	SM ₂
Freundlich $q_e = k_F C_e^{1/n}$	k_F	5.25	4.47	3.36
	n	2.63	7.14	10.31
	R^2	0.99	0.99	0.96
Langmuir $q_e = q_{max} c / (A + c)$	q_{max} (mg/g)	5.25	3.91	3.10
	A	0.14	0.0062	0.0035
	R^2	0.98	0.85	0.79

比较表 3 中 2 种等温线的模拟结果可知,用 Freundlich 等温线方程描述磺胺类抗生素的吸附过程更为合理。其中 k_F 表示抗生素浓度为 1 mg/L 时活性炭对其的吸附量,而 $1/n$ 表示活性炭对抗生素的吸附量随浓度增长的强度^[16,17], n 越小,吸附质的吸附量随浓度增加的程度就越大,可见活性炭对 3 种磺胺类抗生素的吸附量 SMZ 最大,且随着其浓度的增加,吸附量增长的强度也最大,SM₁ 次之,SM₂ 的吸附量最小,且随浓度增加吸附量增长的强度也最小。这与 2.2 中动力学的分析结果一致。可见 3 种磺胺类抗生素中活性炭吸附处理效果最好的是 SMZ。Bajpai 等^[7] 在室温 25 °C, pH 7.2 的条件下用氧化铝吸附 SMZ 的吸附量为 10.2 mg/g,但具有 500 mg/L 之高的起始浓度,较高的起始浓度是其吸附量较高的主要原因;李子龙等^[18] 对废水中取代酚类

(浓度范围 0.01 ~ 20 mg/L) 的活性炭吸附处理中, Freundlich 等温线方程中 n 的数值在 1.85 ~ 6.67 之间,与本文的结果相近,但起始浓度高很多; Aitcheson 等^[19] 同样用活性炭对较低浓度(0.1 ~ 1 mg/L) 土霉素的吸附结果表明,在 10 ~ 30 °C, 6 ~ 8.5 的 pH 范围内,土霉素的活性炭吸附去除率在 68% ~ 88% 之间,而本文中磺胺类抗生素在吸附过程中的去除率可以达到 95% ~ 99%, 具有较高的去除效率。但本文仅通过 3 种典型磺胺类抗生素进行单组分静态吸附实验,研究了其吸附平衡时间、吸附过程与吸附性能,实际废水连续运行装置中磺胺类抗生素的吸附处理性能还有待通过过柱实验进一步明确,以确定最佳动态吸附工艺参数,为实际废水中磺胺类抗生素的有效去除进一步提供理论依据。

3 结 论

(1) 起始浓度为 2 mg/L 左右的 3 种磺胺类抗生素,采用活性炭吸附时在 2 ~ 3 h 左右达到吸附平衡。准一级动力学能更好地模拟 3 种抗生素的吸附过程,吸附容量由大到小的顺序是 SMZ > SM₁ > SM₂, 一级速率常数 k_1 分别为 0.029、0.024 和 0.017 min⁻¹, SMZ 最先达到吸附平衡,且平衡浓度最低。

(2) 磺胺类抗生素在吸附过程由膜扩散和内扩散分阶段共同控制。在吸附前期(120 min 之内),内扩散是控速步骤,SMZ、SM₁ 和 SM₂ 的内扩散常数分别为 0.37、0.30 和 0.24 mg/(g·min^{0.5});之后在上述 3 种抗生素的浓度分别下降到 0.1、0.5 和 0.5 mg/L 左右时,控速步骤由内扩散转变为膜扩散。

(3) 活性炭对 SMZ、SM₁ 和 SM₂ 3 种抗生素的饱和和吸附量分别为 3.75、3.23 和 2.95 mg/g。采用 Freundlich 等温线方程描述磺胺类抗生素的吸附过程更为合理。

参 考 文 献

- [1] 苏仲毅. 环境水样中 24 种抗生素残留的同时分析方法及其应用研究. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2008
Su Zhongyi. Establishment and application of simultaneous detection method for 24 antibiotics in water sample. Xiamen: Master's Degree Thesis of Xiamen University, 2008 (in Chinese)
- [2] Tuan X. L., Munkage Y. Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Vietnam. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49(11-12): 922-929
- [3] Ching-hua H., Jay E. R., Kristen L. S. Assessment of potential antibiotics contaminants in water and preliminary

- occurrence analysis. *Journal of Environmental Quality*, **2002**, 31(11):675-678
- [4] 王冉,刘铁铮,王恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性. *生态学报*,**2006**,26(1):265-270
Wang Ran, Liu Tiezheng, Wang Tian. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: A review. *Acta Ecologica Sinica*, **2006**, 26(1):265-270(in Chinese)
- [5] Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(12):6649-6663
- [6] Sherri B. T., Austin R. L. (美). 动物源性食品中药物残留分析方法. 天津:天津科技翻译出版公司, **1999**
- [7] Bajpai A. K., Rajpoota M., Mishrab D. D. Studies on the correlation between structure and adsorption of sulfonamide compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,**2000**,168(3):193-205
- [8] Wolfgang Tappe, Christiane Zarfl, Sirgit Kummer., et al. Growth-inhibitory effects of sulfonamides at different pH: Dissimilar susceptibility patterns of a soil bacterium and a test bacterium used for antibiotic assays. *Chemosphere*, **2008**, 72(5):836-843
- [9] Halling-Sørensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2001**, 40(4):451-460
- [10] Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order for sorption processes. *Process Biochemistry*,**1999**, 34(5):451-465
- [11] Liu Y., Liu Ya-Juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, **2008**, 61(3):229-242
- [12] 近藤精一(日),石川达雄(日),安部郁夫(日). 吸附科学. 北京:化学工业出版社,**2006**
- [13] 李坤权,郑正,罗兴章,等. KOH活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学. *中国环境科学*,**2010**,30(2):174-179
- Li Kunquan, Zheng Zheng, Luo Xingzhang, et al. Adsorption kinetics of p-nitroaniline onto microporous carbon activation with KOH. *China Environmental Science*, **2010**, 30(2):174-179(in Chinese)
- [14] Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II: Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*,**1947**, 69(11):2836-2848
- [15] 张小璇,任源,韦朝海,等. 焦化废水生物处理尾水中残余有机污染物的活性炭吸附及其机理. *环境科学学报*,**2007**,27(7):1113-1120
Zhang Xiaoxuan, Ren Yuan, Wei Chaohai, et al. Adsorption mechanism of organic pollutants from biologically treated coking wastewater by powdered activated carbon. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2007**, 27(7):1113-1120(in Chinese)
- [16] Kumar K. V., Ramamurthi V., Sivanesan S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*,**2005**,284(1):14-21
- [17] 戴树桂. 环境化学. 北京:高等教育出版社,**2006**
- [18] 李子龙,马双枫,王栋,等. 活性炭吸附水中金属离子和有机物吸附模式和机理的研究. *环境科学与管理*, **2009**,34(10):88-92
Li Zilong, Ma Shuangfeng, Wang Dong, et al. Adsorption of metal ions and organics by activated carbon during water treatment isotherms and mechanisms: A review. *Environmental Science and Management*,**2009**, 34(10):88-92(in Chinese)
- [19] Aitcheson S. J., Arnett J., Murray K. R., et al. Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption. *Aquaculture*,**2000**,183(2):269-284