Powder Activated Carbon to the West Lake Gui Sudden Fluoroquinolone Antibiotics (NOR) Pollution Removal Research

Mingxing Niu^{1,2*}, Min Wu^{1,2}, Yaoling Lv^{1,2}, Qianqian Xiao^{1,2}, Gongxia Li^{1,2}, Naiyun Gao^{1,2}

¹State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai ²Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Tongji University, Shanghai Email: ^{*}tjunmx@163.com.cn

Received: Jul. 22nd, 2016; accepted: Aug. 9th, 2016; published: Aug. 12th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC ① Open Access

Abstract

Conventional treatment process on NOR sudden pollution removal ability is limited and the highest removal rate of 22%. In the adsorption capacity test, the adsorption isotherm of powder activated carbon adsorption to remove pollution of NOR fitting is better than the Langmuir adsorption isotherm curve fitting and in line with the proposed secondary dynamics equation. Powder activated carbon adsorption removal of NOR has very good effect; powder activated carbon dosage phase at the same time, with the increase of the initial concentration of the pollutants, powder activated carbon adsorption capacity increased gradually. When NOR concentration is higher, it needs to increase the dosing quantity of active carbon powder to improve the removal rate of NOR.

Keywords

Powdered Activated Carbon, Fluoroquinolone Antibiotics, Adsorption Isotherm, Influence Factor

粉末活性炭对西氿湖突发氟喹诺酮类抗生素 (NOR)污染去除研究

牛明星^{1,2*}, 吴 敏^{1,2}, 吕药灵^{1,2}, 肖倩倩^{1,2}, 李恭霞^{1,2}, 高乃云^{1,2}

*通讯作者。

文章引用: 牛明星, 吴敏, 吕药灵, 肖倩倩, 李恭霞, 高乃云. 粉末活性炭对西氿湖突发氟喹诺酮类抗生素(NOR)污染 去除研究[J]. 世界生态学, 2016, 5(3): 34-48. <u>http://dx.doi.org/10.12677/ije.2016.53005</u>

¹同济大学污染控制与资源化国家研究国家重点实验室,上海 ²同济大学长江水环境教育部重点实验室,上海 Email: *junmx@163.com.cn

收稿日期: 2016年7月22日; 录用日期: 2016年8月9日; 发布日期: 2016年8月12日

摘要

常规处理工艺对NOR突发污染去除能力有限,去除率最高为22%。因此本论文研究了投加粉末活性炭工 艺对NOR的突发污染的去除效果,在对粉末活性炭的吸附容量试验中,Freundlich吸附等温式对粉末活 性炭吸附去除NOR污染的拟合优于Langmuir吸附等温式拟合,且符合拟二级动力学方程。粉末活性炭吸 附去除NOR有很好的效果,粉末活性炭投量相同时,随着污染物初始浓度的增加,粉末活性炭的吸附容 量逐渐增大;当NOR浓度较高时,需要增加粉末活性炭的投加量才能明显提高NOR的去除率。

关键词

粉末活性炭,氟喹诺酮类抗生素,吸附等温式,影响因素

1. 引言

西氿湖是氿滨水厂的备用水源,在水库水量不足时,其为水厂的正常供水发挥着重要作用。西氿湖 是天然湖泊,也是重要航道,其上游有很多化工制药厂。由于其开放性特点,极易发生诸如化工产品、 抗生素、有毒有害药剂等水源突发污染事件。

西氿水在监测期间,氟喹诺酮类抗生素(尤其是诺氟沙星)有检出,西氿水抗生素污染情况如表1所示。

由表 1 可知,与其他抗生素相比,在有些月份,水体氟喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)浓度很高,有时甚至达到微克级别。

氟喹诺酮类抗生素(FQs)应用广泛,抗菌性强,组织浓度高,不良反应少,过敏率低,吸收性好,半衰期长,价格合理,常用于治疗皮肤及软组织感染、肠道感染等细菌感染性疾病。至 2004 年 FQs 销售量 遥遥领先于其他抗菌性药物,跻身于前三位。FQs 主要包括环丙沙星(CIP)、诺氟沙星(NOR)、氧氟沙星(OFL)、恩诺沙星(ENR)等。其基本结构式如图 1 所示:

其中 CIP 是应用较为广泛的 FQs, 其基本信息如表 2 所示。

FQs 的快速发展和广泛使用也出现了一些较为突出的不良反应(ADR),引 FQs 的快速发展和广泛使用也出现了一些较为突出的不良反应(ADR),引起了各界学者广泛关注。FQs 对神经系统(CNS)有很大的毒性,轻者引起头痛、失眠、焦虑烦躁等问题,重者可致幻、癫痫病发作、惊厥死亡等[1]。Domagala等人[2]研究表明 FQs 对 CNS 的兴奋刺激与其化学结构有关,R-7 侧链的取代基可明显干扰 GABA 与其受体结合。NORW 等具有哌嗪基团的 FQs 表现出更强的活性;Domagala 等人[2]也发现司帕沙星能够引起人心电图到改变,这可能与其抑制 hERG 钾通道有关。

目前对于 FQs 的主要去除方法有生物法、物理法、化学法等。

1) 生物法

生物处理主要包括 A/O, A/A/O 等。Radjenovic 等人[3]对活性污泥表面性质进行研究,结果表明污水 中 FQs 主要是通过带电阴离子的吸附作用得以去除;Bel 等人[4]发现大部分抗生素难以被生物彻底降解。

Fable 1. The detection of antibiotics pollution concentration in Xijiu lake 表 1. 西氿水抗生素污染浓度检测情况						
检测项目(ng/L)	1月	2 月	3月	4 月	5 月	6 月
诺氟沙星(NOR)				127.5635	145.719	90.7025
氧氟沙星				2.3218	1.457	0.678
藻毒素(MO-LR)				4.8	8.1	14.5
磺胺吡唑	3.2145	6.4000	5.3278	5.3267	8.164	77.524
磺胺嘧啶	2.1254	4.398	3.4582	2.1745	4.5538	4.398
氯霉素	0.2134	3.0872	1.5783	3.2156	0.6511	1.9534



表 2. 氟喹诺酮类抗生素的基本信息





2) 吸附处理法

Carabineiro 等人[5]研究了活性炭、碳纳米管等不同吸附剂对环丙沙星(CIP)的吸附规律及作用机制; Ahmed 等人[6]发现采用微波技术制备的活性炭对环丙沙星(CIP)的去除率达到 96.12%; Carrasquillo 等人 [7]研究了针铁矿和土壤对 CIP 的吸附情况。

3) 膜分离法

Kosutic 等人[8]研究 RO 膜和 NF 膜发现,其可有效降低水体 FQs 的浓度; Koyuncu 等人[9]研究了 NF200 对抗生素类混合溶液的去除情况,发现超过 80%的氯四环素被吸附在了膜表面; 顾俊璟等人[10] 研究结果表明,抗生素废水经过 UF/NF 膜技术处理后,滤液能够达到回用水循环利用的标准。

4) 化学处理法

化学法主要是通过氧化剂本身或其产生的羟基自由基等强氧化剂,氧化降解污染物,从而达到除污的目的。Sun 等人[11]研究了 UV/Co²⁺/硫酸氢钾降解 OFL 的过程,实验发现,在 pH 为 5,温度 25℃,初始臭氧浓度为 0.6 mmol/L, $[O_3]/[Co^{2+}] = 1.0$ 时,反应 1 h 后, OFL 能够完全降解。Ternes 等人[12]用 O₃/UV

处理微克级抗生素废水,采用 LC-MS/MS 手段检测,其出水中抗生素浓度均低于检出限。

其中,粉末活性炭由于其良好的吸附性能而受到广泛关注,国内外众多研究发现,粉末活性炭能有 效应对各类突发污染问题,成为保障饮用水安全生产的重要手段之一。

FQs 滥用引起的环境及人体安全问题日益突出。随着 2014 年南京市水体中监测的抗生素超标 10,000 多倍以来,水体中残留抗生素的潜在危害及相关去除工艺的研究引起了社会各界的高度重视。叶计朋等 人[13]对珠江水中抗生素研究发现,在广州段,河水中 NOR 含量最高可达到 251 ng/L; 同济大学对宜兴 市西氿湖水长期监测发现,水体中诺氟沙星含量常年存在,且全年含量比较稳定,受温度影响不大。西 氿湖上游沿岸有很多任务业区和制药厂,湖水易受到抗生素污染的威胁,因此研究应对该类抗生素突发 污染去除工艺具有重要意义。

2. 材料与方法

2.1. 材料

试验用水

氿滨水厂备用水源西氿水。

粉末活性炭

与自来水厂实际生产运行中炭种一致,使用木质粉末活性炭。木质粉末活性炭于105℃烘干2h,干燥冷却后称取1g粉末活性炭于100mL容量瓶中,配制10g/L粉末活性炭溶液备用。

试验装置及主要参数

中试试验基地设置在宜兴市氿滨水厂内,如图 2 所示。试验装置流程为原水 - 混凝 - 沉淀 - 砂滤 - 出水。进水流量为 1000 L/h。中试装置具体参数如表 3 所示。

2.2. 试验方法

1) 进行吸附容量试验

利用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式对吸附过程进行拟合,找出粉末活性炭吸附 NOR 的规律。利用 Lagergren 拟一级动力学方程和 Lagergren 拟二级动力学方程来拟合计算吸附剂对吸附质的 初始吸附速率。

2) 通过中试试验进行常规工艺和粉末活性炭工艺对 NOR 突发污染去除效果研究。

研究常规工艺对 NOR 去除效果,然后分别研究初始污染物浓度和粉末活性炭投加量对西氿湖突发氟 喹诺酮类抗生素(NOR)污染去除研究的影响。

2.3. 分析方法

实验中测定的主要水质指标及实验方法如表 4 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 常规工艺对环丙沙星突发污染的去除效果

一般水厂常规处理工艺设计时并未考虑到对突发污染的处理效果,因而对于可能突发的污染事件,研究常规工艺对污染物的去除能力可以为应急处理提供技术指导。本试验用水为西氿水,通过向原水中加入 CIP 标准溶液,模拟 CIP 突发污染。

试验中混凝剂聚合氯化铝的投加量为 60 mg/L, NOR 的初始浓度为 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 测定各工况砂滤出水后污染物剩余浓度,如图 3 所示。

Table 3. Main Device parameters used in the experiment 表 3. 中试装置主要参数						
装置名称	规格(单位:米)	备注				
机械搅拌絮凝池	L = 1.25, $W = 0.4$, $H = 0.6$	三级串联, 混凝剂: 聚合氯化铝				
斜管沉淀池	L = 1.25, $W = 0.73$, $H = 1.65$					
砂滤柱	$\Phi = 0.4$, $H = 1.7$	滤床高 1.2 米				

Table 4. Main test indexes and measurement method in the experiment 表 4. 实验所测主要指标及测定方法

水质指标	分析方法	备注			
温度	温度计测定 ^(a)				
pH	膜电极法 ^(a)	(a) 中华人民共和国国家标准 GB3838-2002《地表水环境质量标准》, 2002-06-01 实施。			
浊度	浊度仪				
UV ₂₅₄	紫外分光亮度法 ^(b)				
$\mathrm{COD}_{\mathrm{Mn}}$	酸性高锰酸钾法 ^(a)				
溶解氧 NOR	WTW 溶氧仪 ^(a) HPLC 法	(b) 《水和废水监测分析方法》第四版,中国环境科学出版社,2002。			



Figure 2. The flow chart of the pilot plant 图 2. 中试装置流程图





由图 3 可知,随着 NOR 初始浓度的提高,常规混凝沉淀工艺对 CIP 的去除率逐渐降低,去除率最高为 22%。常规混凝沉淀处理工艺应对 NOR 突发污染的能力是远远不够的,发生突发污染时,需要其他有效应对措施与常规处理工艺联合使用以保证饮用水水质达标。

3.2. 粉末活性炭去除 NOR 突发污染研究

粉末活性炭由于其良好的吸附性能而受到广泛关注,国内外众多研究发现,粉末活性炭能有效应对 各类突发污染问题,成为保障饮用水安全生产的重要手段之一。本试验研究了粉末活性炭对 NOR 的去除 效果,试验所用炭种为木质炭,与水厂实际生产运行所使用的炭种一致。

3.2.1. 吸附容量试验

粉末活性炭的吸附特性和其孔隙形状和大小、表面官能团分布,以及粉末活性炭的灰分含量、组成 等性质有关。污染物在粉末活性炭孔隙中的移动和扩散速度与粉末活性炭表面孔隙和官能团的不同有关, 影响粉末活性炭对污染物吸附的选择性。

1) 吸附等温线拟合

吸附等温线拟合得到的特定常数可以表征吸附剂的表面特性和对目标吸附物的亲和性,也可用于比 较吸附剂对不同污染物的吸附容量[14]。常用于描述粉末活性炭吸附规律的吸附等温式的吸附等温式为 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式[15] [16],本试验利用这两种吸附等温式对吸附过程进行拟 合,找出粉末活性炭吸附 NOR 的规律。

① Langmuir 吸附等温式

Langmuir 吸附等温式是用来描述单分子层吸附的最简单理论模型:Langmuir 吸附等温式基于动力学 方法,该吸附等温式假设吸附剂表面均一,吸附质以单分子层分布于吸附剂表面,且被吸附物在其表面 不会发生移动[16],同时要求温度为常数。Langmuir 吸附等温式特别适合于吸附质与吸附剂表面有强大 吸附作用的情况,其等温线常用以评估吸附剂表面被单分子层完全覆盖时的最大吸附容量。Langmuir 吸 附等温线模型公式如式1所示:

$$q_e = abc_e / (1 + ac_e) \tag{1}$$

(1)式中, qe——吸附达到平衡时单位重量吸附剂对吸附质的吸附量, 单位为 mg/mg

Ce——吸附达到平衡时吸附质剩余浓度,单位为mg/L

a, b——常数。

② Freundlich 吸附等温式

Freundlich 吸附等温式是由经验得出,它假设在吸附剂的不同位点,吸附剂表面能分布不均匀,常用于描述试验数据,图解、对比试验结果。其模型公式如式2所示:

$$q_e = k c_e^{1/n} \tag{2}$$

(2)式中, q_e——吸附达到平衡时单位重量吸附剂对吸附质的吸附量, 单位为 mg/mg;

Ce——吸附达到平衡时吸附质剩余浓度,单位为 mg/L;

K, *n*——常数。

*K*值可以表征吸附剂的吸附容量,*K*值较大的吸附剂的吸附容量较大;1/*n*是吸附作用力的函数,1/*n* 越大,表明吸附剂的吸附效率随平衡浓度的变化越明显;*K*值和1/*n*值是比较活性炭吸附能力的重要参数。

分别量取 600 mL 西氿原水和 6 mL NOR 标准溶液于 6 只烧杯中, 配置成 NOR 浓度为 10 mg/L 的污染原水,分别吸取 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL 10 g/L 的粉末活性炭于这 6 只烧杯中, 启动

六联搅拌机,吸附时间为120 min,静置后测定 NOR 剩余浓度,根据实验结果,进行吸附等温线拟合, 拟合结果如图 4 所示。

粉末活性炭吸附 NOR,其吸附等温线参数值如表 5 所示。

由表 5 和图 4,从等温线拟合图和 R²可知,Freundlich 吸附等温式对粉末活性炭吸附去除 NOR 污染 的拟合优于 Langmuir 吸附等温式拟合,这说明粉末活性炭吸附 NOR 时,并不是单层分子的简单吸附, 活性炭表面吸附能并不是均匀的。根据拟合得出的 Freundlich 吸附等温式可计算出 NOR 污染时粉末活性 炭的理论投加量。在确定应对 NOR 突发污染的理论粉末活性炭投加量时,首先要研究确定各个浓度 NOR 污染时的吸附等温线,在突发污染发生时,利用相应的拟合吸附等温线确定粉末活性炭的理论投加量, 在实际应用时应根据实际情况在理论投加量的基础上加以适当调整,以期达到最优的去除效果。

2) 吸附动力学研究

常用的描述粉末活性炭吸附动力学的模型包括拟一级动力学方程和拟二级动力学方程,Lagergren 拟一级动力学方程描述的是基于吸附容量的吸附速率,Lagergren 拟二级动力学方程常用来计算吸附剂对吸附质的初始吸附速率。

Lagergren 拟一级动力学方程公式:

$$e^{-k_1 * t} = 1 - q_t / q_e \tag{3}$$

Lagergren 拟二级动力学方程公式:

$$k_2 * t(q_e - q_t) = q_e^2(q_e * q_t)$$
(4)

(3)和(4)式中, q_e ——吸附平衡时活性炭的吸附容量(mg/mg);

 q_t ——t 时刻活性炭的吸附容量(mg/mg);

 k_1 ——Lagergren 拟一级吸附速率常数(min⁻¹);

k2——Lagergren 拟二级吸附速率常数(mg/(mg·min))。

以西氿原水配制 NOR 浓度为 18 mg/L 的试验用水,粉末活性炭投加量为 20 mg/L,按照六联搅拌机 程序进行搅拌试验,分别在 0 min、5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、45 min、60 min、90 min、 120 min 采样,研究吸附时间对粉末活性炭吸附去除 NOR 速率的影响并进行吸附动力学拟合,实验结果 如图 5 和图 6 所示。

由图 5 可知,粉末活性炭对污染物的吸附去除分为三个阶段,包括快速吸附阶段、基本吸附饱和阶段、吸附平衡阶段[17]。粉末活性炭对 NOR 有较好的去除效果。0 min~10 min 为其快速吸附阶段,NOR 去除率为 40.91%; 10 min~60 min 为基本吸附饱合阶段; 60 min~120 min 为吸附平衡阶段,在这一阶段 NOR 浓度基本不再变化,最终去除率达到 51.49%。

粉末活性炭吸附 NOR 动力学拟合参数值如表 6 所示。

由图 6 可知, 拟二级动力学方程对粉末活性炭吸附 NOR 速率的拟合要优于拟一级动力学方程。拟二级动力学方程拟合的 q_e值(0.294)更加接近试验真实值(0.291),并且 R²值也更加理想。Kumar 等人[18]在利用粉末活性炭吸附水中丙烯酸的研究中也发现了拟一级动力学方程与实际吸附过程偏离较大,Srivastava 等人[19]则指出拟一级动力学方程仅适用于吸附的初始阶段。因而可以认为,影响粉末活性炭吸附去除 NOR 速率的控制步骤为吸附反应阶段,该阶段是影响粉末活性炭吸附去除 NOR 的关键环节。

3.2.2. 粉末活性炭对 NOR 突发污染去除效果研究

1) 初始污染物浓度的影响

由图 7(a)~(e)可以发现,在同一批次相同粉末活性炭投量试验中,NOR 初始浓度在 3 mg/L~18 mg/L

Table 5. Adsorption isotherm parameters of NOR adsorbed by powder activated carbon 表 5. 粉末活性炭对 NOR 吸附等温线参数值					
污染物	吸附等温式	参数值	\mathbb{R}^2		
NOR	Langmuir	a = 17.23, b = 0.213	0.822		
	Freundlich	k = 0.181, $1/n = 0.077$	0.993		

Table 6. Adsorption kinetic fitting parameters of NOR adsorbed by powder activated carbon 表 6. 粉末活性炭吸附 NOR 动力学拟合参数值

污染物	实验数据	拟一级动力学			拟二级动力学		
NOR	q_e	q _e 拟合值	\mathbf{K}_1	\mathbf{R}^2	q。拟合值	K_2	\mathbb{R}^2
	0.291	0.272	0.266	0.97	0.294	0.010988	0.99879





图 4. 粉末活性炭吸附 NOR 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合。(a) Langmuir 吸附等温线拟合;(b) Freundlich 吸附等温线拟合









图 6. 粉末活性炭吸附 NOR 动力学拟合。(a) Lagergren 一级拟合; (b) Lagergren 二级拟合





Figure 7. The adsorption effect of powder activated carbon on the removal of NOR from different initial concentration (a) The dosage of powder activated carbon was 20 mg/L; (b) The dosage of powder activated carbon was 40 mg/L; (c) The dosage of powder activated carbon was 60 mg/L; (d) The dosage of powder activated carbon was 80 mg/L; (e) The dosage of powder activated carbon was 100 mg/L

图 7. 粉末活性炭对不同初始浓度 NOR 的去除效果 (a) 粉末活性炭投加量为 20 mg/L; (b) 粉末活性炭投加量为 40 mg/L; (c) 粉末活性炭投加量为 60 mg/L; (d) 粉末活性炭投加量为 80 mg/L; (e) 粉末活性炭投加量为 100 mg/L

时,NOR 去除率随着其初始浓度的增加逐渐减小,原因是粉末活性炭投加量一定时,NOR 会彼此竞争 粉末活性炭表面和内部的吸附位点,当所有吸附位点被 NOR 占据时,吸附达到饱和,过量的 NOR 将不 能通过吸附进一步去除,所以 NOR 初始浓度增加,吸附达到平衡时,去除率反而降低;另外,在 NOR 初始浓度为 3 mg/L~18 mg/L 的范围内,粉末活性炭投加量越高,同一初始浓度 NOR 去除率越高,这是 因为,粉炭投加量越高,有效吸附位点越多,因而 NOR 去除率提高

2) 粉末活性炭投加量对吸附的影响

经过小试试验,粉末活性炭的投加量0mg/L~10mg/L为宜。

粉末活性炭的投加量是影响 NOR 去除率的主要因素之一,由图 8(a)~(e)可知,随着粉末活性炭投量的增加,NOR 的去除率逐渐增大,产生上述现象的原因与 NOR 能否与粉末活性炭有效地发生吸附反应





45



Figure 8. The adsorption effect of different powder activated carbon dosage on the removal of NOR. (a) The initial concentration of NOR was 2 mg/L; (b) The initial concentration of NOR was 4 mg/L; (c) The initial concentration of NOR was 6 mg/L; (d) The initial concentration of NOR was 8 mg/L; (e) The initial concentration of NOR was 10 mg/L 图 8. 粉末活性炭投加量对 NOR 去除效果。(a) NOR 初始浓度为 2 mg/L; (b) NOR 初始浓度为 4 mg/L; (c) NOR 初始浓度为 6 mg/L; (d) NOR 初始浓度为 8 mg/L; (e) NOR 初始浓度为 10 mg/L

密切相关,当粉末活性炭投量增加时,NOR 接触到粉末活性炭吸附位点的机会增多,因此去除率有明显 提高,粉炭对 NOR 突发污染有良好的去除效果。

4. 结论

1) 常规处理工艺对 NOR 突发污染去除能力有限,去除率最高为 22%。常规混凝沉淀处理工艺应对 NOR 突发污染的能力是远远不够的,突发污染发生时,需要其他有效应对技术措施与常规处理工艺联合 作用以保证饮用水水质达标。

2) Freundlich 吸附等温式对粉末活性炭吸附去除 CIP 污染的拟合优于 Langmuir 吸附等温式拟合,且符合拟二级动力学方程。

3) 粉末活性炭吸附去除 NOR 有很好的效果,粉末活性炭投量相同时,随着污染物初始浓度的增加, 粉末活性炭的吸附容量逐渐增大;当 NOR 浓度较高时,需要增加粉末活性炭的投加量才能明显提高 NOR 的去除率。

致 谢

感谢国家水体污染控制与治理科技重大专项课题"江苏太湖水源饮用水安全保障技术集成与综合示范"的子课题"宜兴市水源调度与原水预处理工艺优化及示范"(2012ZX07403-001-001)对本研究的支持, 感谢氿滨水厂提供的中试装置,感谢吕药灵师姐对师姐的贡献,以及导师吴敏的学术指导。

参考文献 (References)

- Lipsky, B.A. and Baker, C.A. (1999) Fluoroquinolone Toxicity Profiles: A Review Focusing on Newer Agents. *Clinical Infectious Diseases*, 28, 352-364. <u>http://dx.doi.org/10.1086/515104</u>
- [2] Domagala, J.M. (1994) Structure-Activity and Structure-Side-Effect Relationships for the Quinolone Antibacterials. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **34**, 851.
- [3] Radjenović, J., Petrović, M. and Barceló, D. (2009) Fate and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater and Sewage Sludge of the Conventional Activated Sludge (CAS) and Advanced Membrane Bioreactor (MBR) Treatment. *Water Research*, 43, 831-841. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043</u>
- [4] De Bel, E., et al. (2009) Influence of pH on the Sonolysis of Ciprofloxacin: Biodegradability, Ecotoxicity and Antibiotic Activity of Its Degradation Products. Chemosphere, 77, 291-295. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.033
- [5] Carabineiro, S., et al. (2012) Comparison between Activated Carbon, Carbon Xerogel and Carbon Nanotubes for the Adsorption of the Antibiotic Ciprofloxacin. Catalysis Today, 186, 29-34. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.020</u>
- [6] Ahmed, M.J. and Theydan, S.K. (2014) Fluoroquinolones Antibiotics Adsorption onto Microporous Activated Carbon from Lignocellulosic Biomass by Microwave Pyrolysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 219-226. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.014</u>
- [7] Carrasquillo, A.J., *et al.* (2008) Sorption of Ciprofloxacin and Oxytetracycline Zwitterions to Soils and Soil Minerals: Influence of Compound Structure. *Environmental Science & Technology*, 42, 7634-7642. <u>http://dx.doi.org/10.1021/es801277y</u>
- [8] Kosutic, K., *et al.* (2007) Removal of Antibiotics from a Model Wastewater by RO/NF Membranes. *Separation and Purification Technology*, **53**, 244-249. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.015</u>
- [9] Koyuncu, I., et al. (2008) Removal of Hormones and Antibiotics by Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, **309**, 94-101. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.010</u>
- [10] 顾俊璟. 化学氧化和膜分离技术处理抗生素制药废水研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2006.
- [11] Sun, J., et al. (2012) Highly Efficient Degradation of Ofloxacin by UV/Oxone/Co²⁺ Oxidation Process. Environmental Science and Pollution Research, 19, 1536-1543. <u>http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0654-6</u>
- [12] Ternes, T.A., et al. (2003) Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater? Water Research, 37, 1976-1982. <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00570-5</u>
- [13] 叶计朋,等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. 生态环境, 2007(2): 384-388.
- [14] El Nemr, A., et al. (2008) Treatment of Wastewater Containing Toxic Chromium Using New Activated Carbon Developed from Date Palm Seed. Journal of Hazardous Materials, 152, 263-275. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.091
- [15] Kumar, A., Prasad, B. and Mishra, I.M. (2008) Adsorptive Removal of Acrylonitrile by Commercial Grade Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 589-600. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.048</u>
- [16] Crini, G., et al. (2007) Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. Separation and Purification Technology, 53, 97-110. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.018</u>
- [17] 沈娜. 粉末活性炭应急处理原水农药类内分泌干扰物试验研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

- [18] Kumar, A., Prasad, B. and Mishra, I.M. (2010) Isotherm and Kinetics Study for Acrylic Acid Removal Using Powdered Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 774-783. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.102
- [19] Srivastava, V.C., *et al.* (2006) Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**, 89-104.

Hans汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: http://www.hanspub.org/Submission.aspx