

纳滤膜和反渗透膜去除水中四环素的性能

李伟英¹, 陆 辉², 李平波², 石恬恬²

(1. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 基于动态与静态试验方法对芳香聚酰胺纳滤膜(NF)与反渗透(RO)膜去除饮用水中四环素物质(TC)进行了研究. 试验结果表明, NF膜和RO膜对水中TC具有吸附作用; NF膜和RO膜对TC的吸附质量分数分别为35%和40%, 且与水中TC的质量浓度成正比, 平衡吸附率与初始质量浓度无明显关系; TC在NF膜和RO膜表面的静态吸附特性均遵循Freundlich吸附等温线. 通过膜表面的红外光谱图和扫描电子显微镜图发现, NF膜和RO膜对TC的吸附作用较为显著, 膜表面存在多种吸附位点, 膜孔吸附造成膜的不可逆膜污染.

关键词: 纳滤膜; 反渗透; 四环素; 吸附; 膜污染

中图分类号: TU991.21

文献标志码: A

Membrane Performance in Tetracycline Removal Process by Nanofiltration and Reverse Osmosis

LI Weiyang¹, LU Hui², LI Pingbo², SHI Tiantian²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on the dynamic and static methods, a study was made of the characteristics of removing tetracycline (TC) from drinking water by aromatic polyamide nanofiltration (NF) membrane & reverse osmosis (RO) membrane. The results show that TCs removal by NF and RO accompanies the process of adsorption, and the adsorption capacities of tetracycline by NF and RO are up to 35% and 40%, respectively. The adsorption capacity of TCs is in proportion to its initial concentration, but there is no significant correlation between the equilibrium adsorption rate and its initial concentration. It elaborates the characteristic of static adsorption of TCs on the membrane surfaces fitted with Freundlich adsorption isotherms model. Besides, the significance of the adsorption of TCs by NF and RO

membranes was confirmed by the infrared spectrogram and scanning electron micrograph. There were many adsorption sites on membrane surface for adsorbing TC simultaneously, which could lead to irreversible membrane fouling.

Key words: nanofiltration; reverse osmosis; tetracycline; adsorption; membrane fouling

自1940年青霉素应用于临床以来, 抗生素开始广泛应用于家禽饲养、水产养殖和食品加工等方面^[1-2]. 由于抗生素类药物具有极强的抑菌抗菌能力、不易发生生物降解等特点, 其残留于环境水体中可能会破坏水体微生物生态环境, 导致环境中病原体耐药性增强, 其所产生的生态毒理效应与药性累积对人类的健康存在着较大的潜在危害^[3-4].

四环素类抗生素(tetracycline antibiotics)是医院临床使用最多、最广泛的一类抗生素, 其具有良好的水溶性, 体内代谢后大部分以原形排出, 是在水环境中储存和蓄积的一类抗生素物质. 四环素(tetracycline, TC)作为一种典型的四环素类抗生素应用极为广泛, 其分子式 $C_{22}H_{24}N_2O_8$, 分子量为444Da, 水分配系数($\lg K_{ow}$)为-1.3. 四环素含有氨基、酚羟基和烯醇基, 故为酸碱两性化合物, 具有3个酸解常数(pKa)值, 分别为2.8~3.4, 7.2~7.8, 9.1~9.7. 四环素在干燥条件下比较稳定, 但遇光易变色, 在酸、碱条件下均易发生变性反应.

四环素的分子量小并且具有良好的水溶性, 絮凝、沉淀、过滤、消毒等常规水处理工艺对其去除效果较为有限. 目前国内外对去除水中四环素的研究主要有采用活性炭纤维电吸附法^[5], 如紫外光协助高锰酸钾法^[6]、多孔碳纳米管吸附法^[7]、铁锰氧化物氧化^[8-9]、氯氧化^[10]等方法对去除水中的四环素效果较好. 膜技术在20世纪50年代应用于水处理行业, 并逐渐显示出其具有无污染、占地少、处理效果好等

收稿日期: 2012-04-09

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRY09004); 科技部国际合作项目(S2011ZR0434)

第一作者: 李伟英(1968—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与膜处理技术. E-mail: liweiyang@tongji.edu.cn

特性. 作为以压力为驱动的膜分离技术, 纳滤和反渗透对水中可溶性小分子物质去除效果好^[1]. 本文基于前人对膜技术去除小分子可溶物的研究成果, 通过吸附试验研究纳滤(NF)膜和反渗透(RO)膜在去除四环素过程中的吸附作用, 探讨膜污染产生的机理, 为膜技术在饮用水深度处理中的应用提供支持.

1 吸附试验的装置与方法

1.1 试验装置

试验所用膜组件由日本东丽(Torray)公司提供的 TMN 系列 2 寸芳香族聚酰胺卷式纳滤(NF)膜以及 UTC-70UB 系列 2 寸芳香族聚酰胺卷式反渗透(RO)膜, 膜有效面积均为 0.5 m^2 . 试验装置主要由原水箱(加盖)、水泵和膜组件 3 部分组成, 膜运行采用错流过滤的方式, 即配水通过水泵进入膜组件后分离为膜出水和浓缩水, 浓水和进水流量采用转子流量计监测; 在浓水和进水管设置流量调节阀调节跨膜压力. 试验工艺流程如图 1 所示.

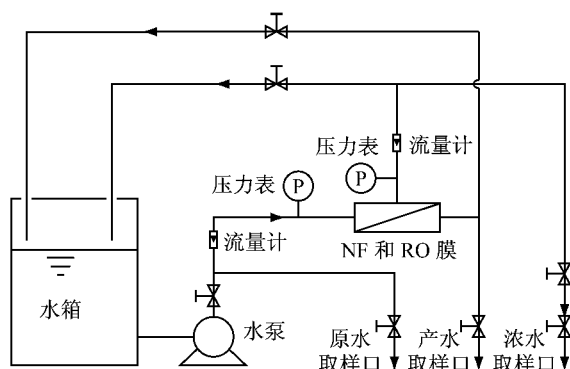


图 1 纳滤膜和反渗透膜试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for NF/RO

1.1.1 膜动态吸附试验方法

配制含四环素初始浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 试验原水置于水箱中, 试验过程中将膜出水和浓缩水同时回流到原水箱, 每隔一定时间取水箱中原水至棕色取样瓶中, 测定其中四环素浓度, 直至浓度不变(即吸附平衡)为止. 试验结束后, 采用试验用纯水清洗膜组件 30 min. 试验在避光条件下进行.

1.1.2 膜静态试验方法

1.1.2.1 试验准备

(1) 精确测量备用膜的边长或直径, 计算其总面积, 然后将膜分成试验所需面积的电影片.

(2) 将剪下的膜片分别用体积分数为 1% 柠檬酸、体积分数为 0.1% NaOH、超纯水各清洗 20 min, 清洗后再将膜剪成面积约为 0.1 cm^2 的碎片.

(3) 配水方法: 为保证目标物浓度的稳定和试验结果的准确性, 试验采用人工配水方式进行, 即采用纯水将一定量的标准储备液稀释, 配成试验所需质量浓度的抗生素水样, 配水 pH 值为 6.7~6.8.

1.1.2.2 吸附等温试验方法

(1) 在各初始质量浓度(约为 100, 400, 700 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)下, 将不同膜面积(7, 14, 21, 28 cm^2)的膜片剪好后, 分别放入 4 个 250 ml 磨口细颈瓶中, 各加入 200 ml 该初始浓度水样, 盖好瓶盖, 与该浓度下的空白样(未放置膜片)一起放入恒温摇床中, 控温于 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 振荡频率 $140 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$, 振荡时间为 120 h.

(2) 静置后用 HPLC 液相色谱分析仪测定水样 TC 平衡质量浓度 C_e , $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 色谱柱: VP-ODS (250 mm \times 4.6 mm, 5 m); 流动相: 甲醇、乙腈体积分数分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸溶液 pH=2.0, 三者的体积比为 10:20:70; 流速: $0.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: 10 μl ; 柱温: 35°C ; 检测波长: 355 nm.

(3) 根据水样体积和加入膜片的面积求得吸附容量 q_e , $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 所得 q_e 和 C_0 按照 Freundlich 吸附等温线进行拟合, 其中 C_0 为初始质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.1.2.3 吸附动力学试验方法

向 5 个 250 ml 磨口细颈瓶中放入相同面积 (28.26 cm^2) 的膜片, 并分别加入不同初始质量浓度(约为 100, 200, 300, 400, 500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 200 ml 四环素水样, 一起放入恒温摇床振荡, 控温于 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 振荡频率 $140 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$, 间隔一定时间取样 1.2 ml 分析, 直至质量浓度不变, 达到吸附平衡为止.

1.2 分析仪器

日本岛津 LC-2010 HPLC 型液相色谱分析仪; KQ-400KDV 型超声波清洗机; 温度计; 雷磁牌 pHS-3C 精密 pH 计; FT-IR 红外谱线仪等.

2 试验结果与讨论

2.1 纳滤膜和反渗透膜对四环素的动态吸附试验

试验研究了 NF 膜和 RO 膜在运行过程中对四环素的吸附作用. 采用 15% 的回收率进行过滤, 在过滤过程中对水箱中溶液质量浓度进行监测. 图 2 为 NF 膜和 RO 膜对 TC 的吸附容量随时间的变化. 通过空白试验(进水不通过膜组件), 排除了其他可能造成溶质损耗的因素, 如降解、挥发及水箱和管道内

壁的吸附等。

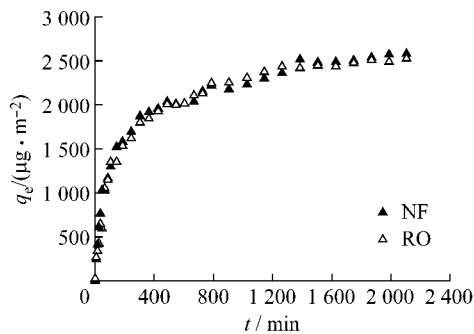


图2 纳滤膜和反渗透膜对四环素的平衡吸附容量
Fig.2 The equilibrium adsorption of tetracycline by NF and RO

图2中可看出,在NF膜运行初期,随着时间的增长,单位膜面积的吸附量急剧增多;约400 min后,TC溶液质量浓度的减少及NF膜吸附量的增加均随时间变化趋于缓慢;在1500~2000 min内吸附达到平衡.从图2中还可以看出,装置在运行1000 min后,水中质量分数约60%的TC物质吸附于NF膜表面,且在运行2000 min后,NF膜表面的吸附率上升到了80%,RO膜对TC的吸附规律与NF膜基本一致,即吸附趋势、吸附平衡时间和吸附量等大致相同.

有关研究表明^[8]影响膜特性的主要因素包括膜结构、膜的化学组成及膜滤的操作条件.试验中NF膜和RO膜在同一操作条件下运行,而且膜结构中的诸多因素又受到膜材料的化学组成的影响.因此,膜材料的化学组成对膜表面及膜孔内的吸附及污染机理有着重要影响.试验中使用的两膜材质相同.因而,NF膜和RO膜对TC的吸附规律基本一致.

水中物质的分子量、分子几何形态、分子化学特性亦会影响膜与物质之间吸附特性^[9].由于试验原水的pH值为6.7~6.8,四环素在弱酸偏中性环境中以两性离子形态存在于水中.四环素类抗生素的结构中包含有给电子体基团,它们能和金属离子形成不溶性的螯合物^[9-10],TC在膜表面上的吸附作用可解释为在原水中本身含有的微量多价金属阳离子以及吸附和被吸附配位体基团之间形成了三重络合物^[10].另一方面,吸附作用与吸着物的正辛醇和水分分配系数和水溶性密切相关^[11],有研究显示,当四环素类抗生素以两性离子形态存在时,表现出亲水性较为明显^[10].此外,四环素可与膜上的负电基团形成氢键,增大吸附可能^[12].因此本试验选用的NF膜和RO膜对TC的吸附效果较为显著.

2.2 纳滤膜和反渗透膜对四环素的静态吸附试验

试验研究了TC不同初始质量浓度(100,200,300,400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)对吸附的影响.在振荡120h后,不同初始浓度下TC的平衡吸附率和平衡吸附容量分别如图3所示.

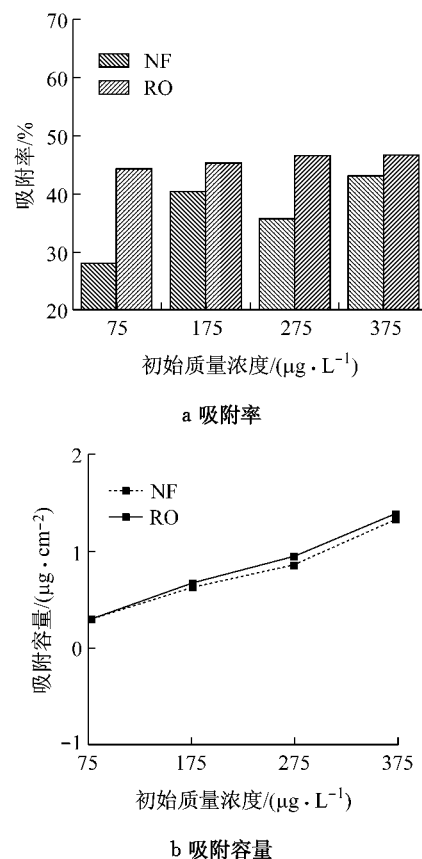


图3 不同初始质量浓度下四环素平衡吸附率和吸附容量
Fig.3 Equilibrium adsorption and adsorption percentage of tetracycline with different initial concentrations

从图中可以看出,四环素的平衡吸附量随质量浓度的升高而增大.可能原因是:在试验浓度下,膜面吸附的TC的量远小于膜的饱和吸附量,因此随着溶液初始质量浓度的增大,TC的数量增多,使得在膜表面附近出现的几率增大,从而更容易发生吸附,导致膜面吸附量增大^[13].

NF膜的平衡吸附率呈不规则变化,质量浓度为100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附率为28.11%,质量浓度为200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附率上升到40.40%,质量浓度为400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时又升高到43.10%;而RO膜的平衡吸附率则受质量浓度影响不大.此外,RO膜对TC的吸附率大于NF膜,这可能是由于RO膜的孔径小于

NF膜所致。

2.3 纳滤膜和反渗透膜对四环素的等温吸附试验

在 Freundlich 吸附等温式中, K 值是表征膜吸附容量的一个参数, K 值越大, 吸附容量越大. $1/n$ 是吸附容量指数, 反映随着浓度的增加, 膜吸附容量增加的速率. TC 在 NF 膜和 RO 膜上的吸附如图 4 所示, 拟合结果发现采用 Freundlich 吸附模型能很好地描述 NF 膜和 RO 膜对 TC 的吸附, NF 膜和 RO 膜的吸附方程可以分别拟合为: $\ln Q_e = -3.31539 + 0.79247 \ln C_0$, $\ln Q_e = -3.29441 + 0.79202 \ln C_0$. 式中, Q_e 为膜对 TC 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$. 由于其相关系数 R^2 均在 0.98 以上, 因此该方程具有很好的适用性.

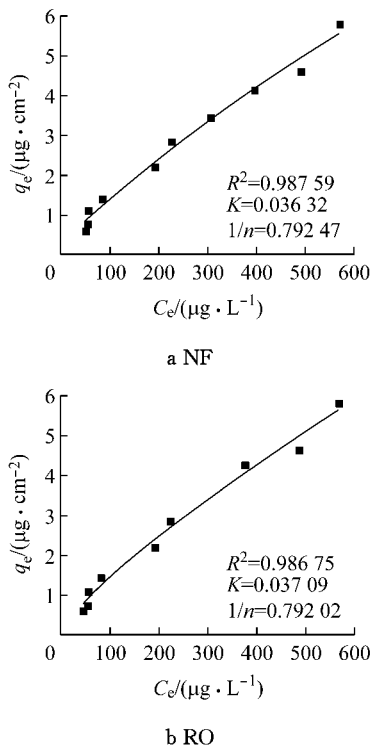


图4 纳滤膜和反渗透膜对四环素的 Freundlich 吸附等温线
Fig.4 Freundlich adsorption isotherm of tetracycline by NF and RO

根据拟合的 Freundlich 方程, 其 $1/n$ 与 K 值基本一致, 分别为 0.8 和 -3.30, 这表明 2 种相同材质的膜对 TC 的吸附能力相近, 这也突出了膜材料较之于膜孔径对吸附的影响更大. 同时, 在 Freundlich 方程中, $1/n$ 表示等温线的非线性程度, 其值越接近于 1 表示等温线的线性程度越高, 其表明了试验质量浓度区间 ($0 \sim 700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 内, TC 在 NF 膜和 RO 膜上的吸附为非线性吸附, 这与实际吸附过程中随着时间的增长单位膜面积的吸附量急剧增多、而约 400 min 后 TC 溶液质量浓度减少及 NF 膜吸附

量的增加均随时间变化趋于缓慢并且在 1 500 ~ 2 000 min 内吸附达到平衡的工况完全吻合.

2.4 纳滤膜和反渗透膜对四环素的吸附动力学

试验假设 TC 与膜面位点按 1 : 1 吸附, TC 吸附于膜表面的这一过程为可逆过程, TC 的吸附速率可由二级动力学方程式(1)表达:

$$\frac{dC_t}{dt} = K_f C_t M - k_b Q_{st} \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时刻溶液质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 为常数, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$; M 为 t 时刻膜表面单位面积可用吸附位点的质量, $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$; k_b 为逆吸附动力常数, $\text{cm}^2 \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$; Q_{st} 为 t 时刻单位面积膜面吸附的 TC 质量, $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

设膜面饱和吸附容量为 $Q_{s\max}$, 可得 $M = Q_{s\max} - Q_{st}$, 又因 $Q_{s\max}$ 远大于 Q_{st} , 方程(1)可简化为一级动力学方程.

$$\frac{dC_t}{dt} = K_f C_t Q_{s\max} - k_b Q_{st} = K'_f - k_b Q_{st} \quad (2)$$

式中, K'_f 为正吸附动力常数, min^{-1} .

由吸附初始条件、质量守恒定律及平衡条件分别可得式(3)~(5):

$$t = 0, C_t = C_0, Q_{st} = 0 \quad (3)$$

$$C_0 = C_t + \frac{m}{V} Q_{st} = C_e + \frac{m}{V} q_e \quad (4)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{K_f}{k_b} = K \quad (5)$$

式中: m 为溶液中所含膜面积; V 为溶液体积, 令 $\phi = m/V$; K 为吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{cm}^{-2}$.

将式(2)~(5)联立, 求得

$$C_t = \frac{C_0(1 + \phi K \exp\left(-\frac{K_b(1 + \phi K)t}{i}\right))}{1 + \phi K} \quad (6)$$

在拟一级动力学模型式(6)中, K 及 k_b 为待定参数, 可由拟合曲线得出, 并且求得的 K, k_b 应该满足式(7), 以取得与试验数据拟合最佳的动力学方程 $f(k, k_b)_{\min}$.

$$[f(K, k_b)]_{\min} = \sum_{i=1}^n (C_{t,m} - C_{t,a})^2 \quad (7)$$

式中: i 为拟合次数; $C_{t,m}, C_{t,a}$ 分别为 t 时刻质量浓度的测量值和拟合值.

2.5 四环素初始质量浓度对吸附动力学的影响

试验研究了 TC 初始质量浓度对吸附动力学的影响. 采用拟一级动力学模型式(6)对所得数据进行拟合, 结果见图 5、图 6 及表 1.

从图 5 中可看出, NF 膜和 RO 膜对 TC 的吸附在 1 680 min 达到平衡状态, 这与动态吸附平衡时间

很接近. 吸附反应初期为快速吸附过程, 溶液质量浓度迅速减少, 500 min 后吸附过程明显减慢. 从图 6 中可以看出, NF 膜对 TC 的平衡吸附率呈不规律变

化, RO 膜对 TC 的平衡吸附率则变化相对平稳, RO 膜对 TC 的吸附率大于 NF 膜, 这与静态吸附试验的结果一致.

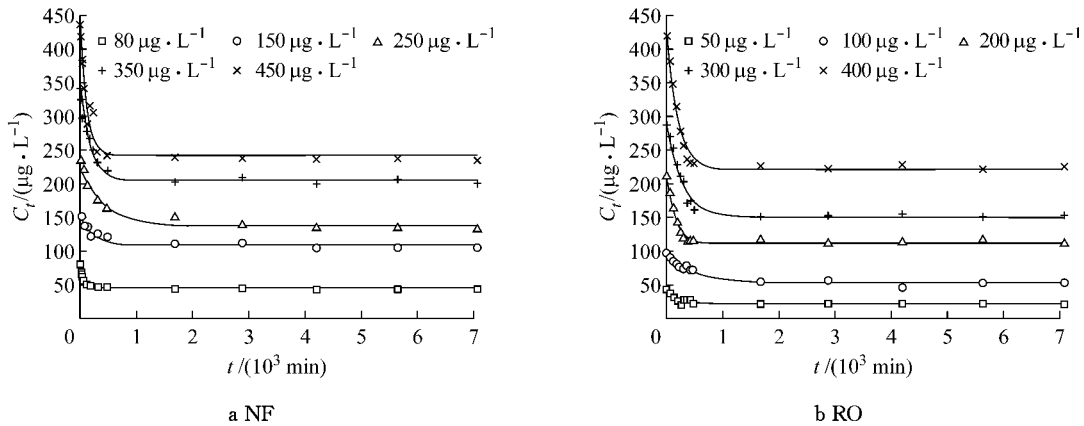


图 5 不同初始质量浓度四环素溶液的纳滤膜和反渗透膜吸附动力曲线

Fig.5 Adsorption power curve of tetracycline with different initial concentrations by NF and RO

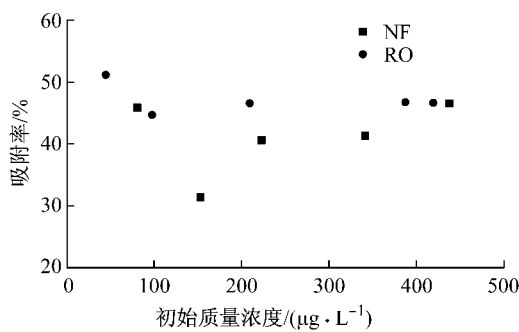


图 6 不同初始质量浓度四环素溶液的纳滤膜和反渗透膜吸附率

Fig.6 The adsorption percentages of tetracycline with different initial concentrations by NF and RO

由表 1 可知, 拟合曲线的 R^2 大部分在 0.95 以上, 表明方程(6)能较好拟合所得试验数据; 有 3 条拟合曲线的 R^2 小于 0.90, 可能是试验误差所致. 可以得出, 在 K, k_b, K'_t 值均确定的前提下, NF 膜和 RO 膜对不同初始质量浓度下 TC 溶液的吸附过程均可由一级动力学方程(6)表达, NF 膜和 RO 膜吸附 TC 的过程是关于溶液 TC 剩余质量浓度的一级反应. 另外, 吸附速率 K'_t 随初始质量浓度、膜(NF 膜和 RO 膜)的类型、溶质(TC)的不同无规律变化, 这有待进一步研究.

2.6 四环素在纳滤膜和反渗透膜膜上吸附的表征
将分别吸附了 TC 的 NF 膜和 RO 膜片干燥, 以

表 1 不同初始质量浓度下四环素的纳滤膜和反渗透膜吸附动力参数模型

Tab.1 Adsorption parameter model of tetracycline with different initial concentration by NF and RO

膜类型	$C_0/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\psi/(\text{cm}^2\cdot\text{L}^{-1})$	$K/(\text{L}\cdot\text{cm}^{-2})$	$k_b/(\text{cm}^2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	K'_t/min^{-1}	R^2
NF	80	141.3	0.005 4	1.883 5	0.010 1	0.968 1
	150	141.3	0.002 8	0.474 0	0.001 3	0.848 0
	250	141.3	0.004 4	0.196 7	0.000 9	0.960 4
	350	141.3	0.004 7	0.464 7	0.002 2	0.941 9
	450	141.3	0.005 8	0.697 6	0.004 0	0.937 5
RO	50	141.3	0.006 9	0.445 6	0.003 1	0.880 0
	100	141.3	0.005 9	0.157 1	0.000 9	0.953 0
	200	141.3	0.006 2	0.509 9	0.003 1	0.972 3
	300	141.3	0.006 5	0.271 0	0.001 7	0.972 5
	400	141.3	0.006 4	0.375 1	0.002 4	0.974 8

吸附前的 NF 膜和 RO 膜的红外谱线为背景作参比, 用红外谱线仪测其红外吸收, 结果如图 7 所示. 可看出, 2 条谱线的吸收峰基本一致. 在 1700 cm^{-1} 左右出现的峰为酰胺 I 带特征峰(C=O 的伸展振动), 证明存在酰胺键; 在 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的

一系列谱带较弱的峰为芳环上的 C—H 面内弯曲振动, 在 $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰为芳环上的 C—H 面外弯曲振动. 证明膜片上吸附了带有酰胺键的芳香族化合物, 这也佐证了所选膜材料为芳香聚酰胺.

为了与膜片上的吸附物质的红外谱图作比较,

对试验所用的 TC 进行了红外光谱分析,结果如图 8. 在 $3\ 500\sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的宽而强的峰为分子间氢键缔合的 O—H 伸缩振动与酰胺基团(缔合)的 N—H 不对称伸缩振动的叠加;在 $3\ 200\sim 2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰为 C—H 伸缩振动;在 $1\ 666.7\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰为酰胺 I 带特征峰(C=O 的伸展振动);在 $1\ 650\sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现的 4 个吸收峰为苯核的骨架变形振动;在 $1\ 300\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收为芳环上的 C—H 面内弯曲振动;位于 $900\sim 650\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收为芳环上的 C—H 面外弯曲振动.

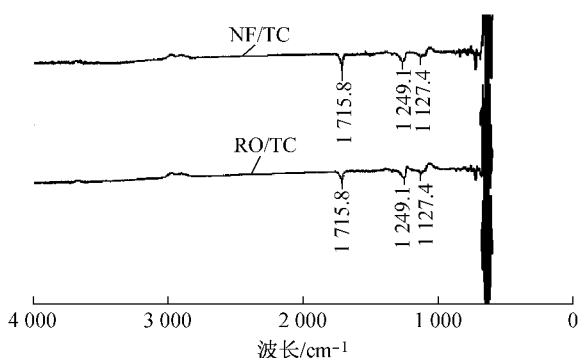


图 7 吸附了四环素的纳滤膜和反渗透膜的红外光谱

Fig.7 Infrared spectrum of NF and RO membrane with tetracycline

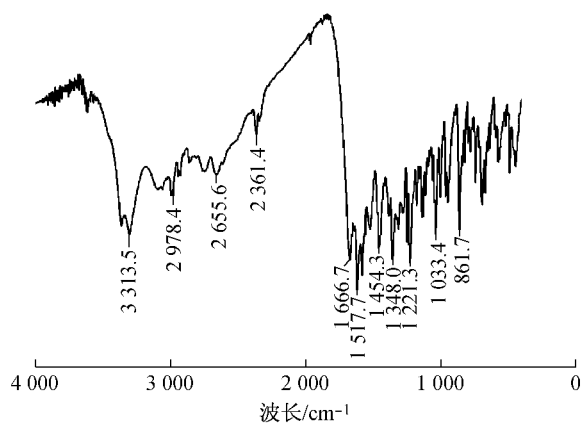


图 8 四环素的红外光谱

Fig.8 Infrared spectrum of tetracycline

2.7 四环素在纳滤膜和反渗透膜上吸附的表面形态

吸附了 TC 的 NF 膜和 RO 膜内表面形态可通过扫描电子显微镜(SEM)观察,如图 9 所示. 吸附前的 NF 膜和 RO 膜内表面较光滑,有光泽感. 吸附了 TC 的 NF 膜和 RO 膜内表面可见有污染物堆积,堆积在 NF 膜表面的污染物呈鳞片状,在 RO 膜表面的污染物交联呈网状,并且呈不均匀分布,四环素是亲水性较好的小分子有机化合物,因此容易引起膜孔内部的堵塞^[14-15]. 图中可以看出污染物呈点状分布,

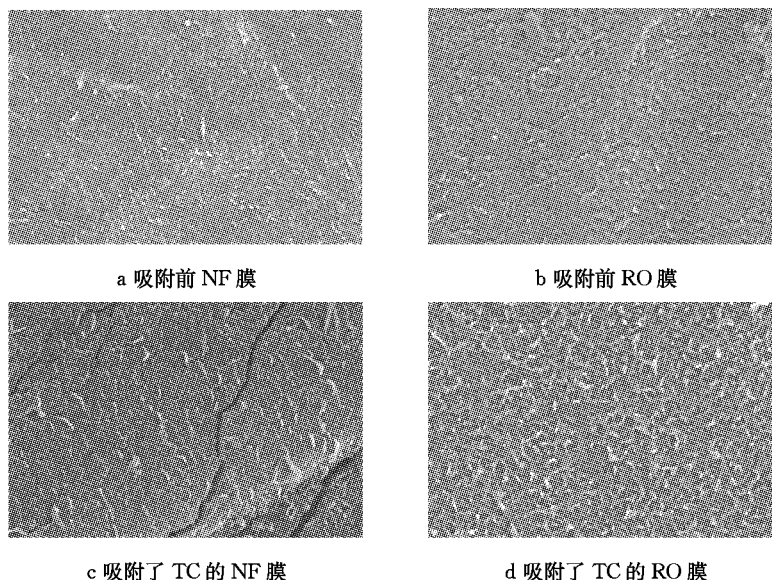


图 9 膜内表面扫描电子显微镜图

Fig.9 The SEM picture of membrane

可能是吸附在膜孔中造成的结果. 此外,RO 膜表面污染物多于 NF 膜,结合试验过程中膜运行过程中的跨膜压差分析,可知 TC 对 NF 膜造成的污染小于对 RO 膜的污染.

3 结论

(1) NF 膜和 RO 膜对四环素存在吸附作用,且

吸附效果显著。在动态吸附试验中,吸附初期速率较大,然后逐渐减小,最后趋于平衡;在静态吸附试验中,四环素初始质量浓度影响NF膜和RO膜吸附容量,吸附容量随初始质量浓度的升高而增多;但初始质量浓度对吸附率影响不大,NF膜和RO膜对四环素的吸附率稳定在40%左右。

(2) 在吸附动力学试验中,NF膜对TC的平衡吸附率呈无规律变化,RO膜对TC的平衡吸附率则变化相对平稳,且RO膜对TC的吸附率大于NF膜;四环素在纳滤和反渗透膜上的静态吸附均遵循Freundlich吸附等温线,证明膜表面多种吸附位点可同时吸附TC。

(3) 吸附了TC的NF膜和RO膜的红外光谱图和SEM图表明,NF膜和RO膜对TC的吸附会造成膜污染,污染类型为膜孔吸附,且RO膜受到的污染大于NF膜。

膜对TC的吸附作用虽可提高TC的去除效率,但不可避免引起膜孔堵塞,加重膜污染。污染程度与膜材料、去除物质性质和物质初始质量浓度等因素有关。因此在今后的研究中需对吸附造成的膜污染进行考量。

参考文献:

- [1] Faria C, Vaz-Moreira I, Serapicos E, et al. Antibiotic resistance in coagulase negative staphylococci isolated from wastewater and drinking water[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(12): 3876.
- [2] 王路光,朱晓磊,王靖飞,等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. *工业水处理*, 2009, 29(5): 10.
WANG Luguang, ZHU Xiaolei, WANG Jingfei, et al. Antibiotic residual in environmental water body and its potential risks[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(5): 10.
- [3] 裴剑. 膜法去除水中磺胺二甲基嘧啶(SMZ)试验研究[D]. 上海:同济大学, 2010.
PEI Jian. The study on the sulfamethazine(SMZ) removal in water by membrane technology [D]. Shanghai: Tongji University, 2010.
- [4] 徐悦. 纳滤和反渗透技术对饮用水中可同化有机碳(AOC)的去除特性的研究[D]. 上海:同济大学, 2007.
XU Yue. Removal of assimilable organic carbon (AOC) from drinking water by nanofiltration & reverse osmosis membrane [D]. Shanghai: Tongji University, 2007.
- [5] 刘秉涛,李云霞,李国亭,等. 活性炭纤维电吸附去除四环素的研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(4): 23.
LIU Bingtao, LI Yunxia, LI Guoting, et al. Studies on the removal of tetracycline by activated carbon fiber electrosorption[J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(4): 23.
- [6] 李国亭,郭宇杰,汪宁改,等. 紫外光协助高锰酸钾降解四环素的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(5): 1013.
LI Guoting, GUO Yujie, WANG Ninggai, et al. Degradation of tetracycline by potassium permanganate under UV irradiation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineerin*, 2010, 4(5): 1013.
- [7] Bellona C. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review [J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2795.
- [8] Zhang Y P, Law A W K, Fane A G. Determination of critical flux by mass balance technique combined with direct observation image analysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1/2): 106.
- [9] Tao R, Ying G G, Su H C, et al. Detection of antibiotic resistance and tetracycline resistance genes in enterobacteriaceae isolated from the Pearl Rivers in South China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2101.
- [10] MacKay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-mridging[J]. *Environment Quality*, 2005, 34(6): 1964.
- [11] 王磊,福士宪一. 水中有机污染物的分子量分布特征对纳滤膜透水性能影响的试验研究[J]. *给水排水*, 2003, 29(7): 35.
Wang Lei, Fukushi Hoka. Experimental research on influences of NF performance by the apparent molecular weight distributions of organic pollutants in water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2003, 29(7): 35.
- [12] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15): 4097.
- [13] Munir M, Wong K, Xagorarakis I. Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 681.
- [14] Ham Young sik, Kobori Hiromi, Kang Joo hyon, et al. Distribution of antibiotic resistance in urban watershed in Japan [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162(3): 98.
- [15] HUANG Jingjing, HU Hongying, TANG Fang, et al. Inactivation and reactivation of antibiotic-resistant bacteria by chlorination in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2775.