

刘娟, 赵玲, 王辉, 等. 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 936–942.

LIU Juan, ZHAO Ling, WANG Hui, et al. Effect of norfloxacin on sorption of copper onto humic acid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 936–942.

诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的影响

刘娟^{1,2}, 赵玲^{1,2}, 王辉^{1,2*}, 董元华^{1,2}

(1.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:根据 OECD Guideline 106 批平衡试验,研究了诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的动力学、吸附等温线以及热力学的影响。结果表明,铜单独存在以及铜与诺氟沙星共存时,伪二级动力学方程均能较好地描述铜在胡敏酸上的吸附动力学曲线,相关系数都超过了 0.99,而诺氟沙星的存在降低了铜的吸附速率。在 pH 3.0–5.5 范围内,铜在胡敏酸上的吸附均符合 Langmuir 方程,诺氟沙星的存在抑制了胡敏酸对铜的吸附,一个原因是铜与诺氟沙星形成带正电的络合物,胡敏酸对该络合物的亲和力比铜低,另一个原因是带正电的诺氟沙星阳离子与铜在胡敏酸上产生了竞争吸附,导致铜在胡敏酸上的吸附量降低。pH 从 3.0 升高至 5.5 时,铜单独存在以及铜与诺氟沙星共存时,铜在胡敏酸上的吸附量均随 pH 的升高而增加,表明铜离子及带正电的铜与诺氟沙星的络合物是通过阳离子交换作用和静电作用力吸附到胡敏酸上。热力学实验结果表明,诺氟沙星存在时铜在胡敏酸上的吸附是一个吸附热及混乱度增加的过程。

关键词:铜;诺氟沙星;胡敏酸;动力学;pH;热力学

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2017)05-0936-07 **doi:**10.11654/jaes.2016-1611

Effect of norfloxacin on sorption of copper onto humic acid

LIU Juan^{1,2}, ZHAO Ling^{1,2}, WANG Hui^{1,2*}, DONG Yuan-hua^{1,2}

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Effects of norfloxacin (NOR) on the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms of copper onto humic acid (HA) were investigated by batch equilibrium studies according to OECD Guideline 106. Results showed that the pseudo-second-order model was the best one to describe the adsorption kinetics of Cu^{2+} onto HA not only in the absence of NOR but also in the presence of NOR ($R^2 > 0.99$). However, the presence of NOR suppressed copper adsorption rate on the HA. When pH was between 3.0 and 5.5, adsorption isotherms of Cu^{2+} onto the HA were well fitted with the Langmuir equation with or without NOR. The presence of NOR suppressed the adsorption amount of Cu^{2+} onto the HA was also observed. On the one hand, it is ascribed to the formation of positively charged complexes of copper and NOR that had lower affinity to the HA; on the other hand, there is competition between NOR^+ and Cu^{2+} for surface sites of HA. The adsorption of Cu^{2+} increased with increasing pH in the absence and presence of NOR. It proves that the Cu^{2+} and complexes of copper and NOR adsorption to HA by cation exchange and electrostatic attraction. The presence of NOR enhanced the values of enthalpy and degree of disorder during the process of copper sorption onto HA based on the results of thermodynamics experiment.

Keywords: copper; norfloxacin; humic acid; kinetics; pH; thermodynamics

收稿日期: 2016-12-15

作者简介: 刘娟(1992—),女,安徽宣城人,硕士研究生,从事土壤环境化学研究。E-mail: jliu1119@issas.ac.cn

*通信作者: 王辉 E-mail: hwang@issas.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371319, 41571308)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41371319, 41571308)

重金属是一类典型的污染物,具有毒性大、非生物降解、可沿食物链富集等特点,并且易与环境中的某些有机物结合形成重金属-有机复合物,这些复合污染物会对生物体产生协同、拮抗、甚至加和等复杂的生态毒理效应^[1],严重威胁人体健康和生态系统。随着集约化养殖业的快速发展^[2],重金属和抗生素被添加到饲料中用来预防动物疾病和促进动物的快速生长。然而,由于动物的不完全吸收,重金属和抗生素在畜禽粪便中有较高的残留^[3-4],使得重金属-抗生素成为了一种常见的重金属-有机物的复合污染。未经处理的畜禽粪便常常作为有机肥施用进入到土壤环境,这种重金属-抗生素复合污染物还可能通过淋溶作用对地表水和地下水造成威胁。

抗生素本身含有特殊的官能团,如羧基、羰基、氨基、酚酮等基团,可以与重金属发生相互作用^[5-7],影响重金属在环境中的行为。已有研究表明,铜与磺胺甲恶唑可以在碳纳米管上形成三元配合物促进铜的吸附^[8];环丙沙星通过竞争吸附抑制了镍在活性炭上的吸附^[9];四环素的桥键合作用增加了镉在褐土上的吸附和解吸滞后性^[10]。Jia 等^[11]指出铜与四环素可以形成络合物,pH 低于 5.0 时,该络合物带正电且红壤上的亲和力比铜高,增加了铜在红壤上的吸附,而 pH 高于 7.0 时,该络合物易溶于水,在红壤上的亲和力较低,从而降低了铜的吸附。到目前为止,有关抗生素对重金属在有机质上的吸附影响的研究还鲜有报道。众所周知,胡敏酸不仅是有机质的重要组成成分,而且还是一种很好的吸附材料,含有羧基、醇羟基、酚羟基、甲氧基等特有的官能团,且部分官能团含 N、P、S 等元素,对重金属^[12-15]以及抗生素^[16-18]都表现出了很强的吸附能力。

因此,本文以诺氟沙星、铜作为抗生素和重金属的代表,研究诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的影响,旨在通过批平衡试验探讨诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的动力学、吸附等温线以及热力学的影响,以期为重金属与抗生素复合污染对环境生态毒理效应的评估以及畜禽粪便、底泥的合理化利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验试剂

胡敏酸(HA)购自美国 Sigma 公司,其中 C、H、O、N 的含量分别为 42.75%、3.61%、26.75%、0.99%。诺氟沙星购自上海百灵威公司(纯度>98%),其酸碱解离

常数 pK_{a1} 、 pK_{a2} 分别为 6.30、8.38。分子结构见图 1。硝酸铜、硝酸钠均为分析纯,购自南京化学试剂有限公司。乙腈为 HPLC 级试剂,购自美国 Tedia 公司。

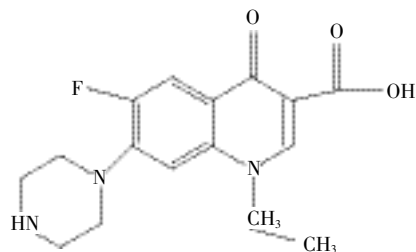


图 1 诺氟沙星分子结构

Figure 1 Molecular structure of norfloxacin

1.1.2 实验仪器

50 mL 聚丙烯塑料管、摇床、低速台式大容量离心机、Milli-Q 超纯水系统、Waters Alliance 高效液相色谱 2695 分离单元配置 2475 荧光检测器和 Millinium 色谱工作站,电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP),荧光分光光度计,TOC 仪。

1.2 实验方法

1.2.1 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的动力学试验

分别准确称取 10 mg HA 于 50 mL 聚丙烯塑料管中,并加入 25 mL 含有 100 mg·L⁻¹ 的硝酸铜和不同浓度的诺氟沙星的背景电解质溶液,调 pH=5.0。背景电解质为 0.1 mol·L⁻¹ 硝酸钠溶液,诺氟沙星(NOR)投加浓度为 0、5、45 mg·L⁻¹。诺氟沙星浓度水平依据 Zhao 等^[19]测得的畜禽粪便中诺氟沙星浓度的量级设定。加盖后在 25 ℃的密闭摇床中振荡,振荡速度为 150 r·min⁻¹,分别于 5、10、30、60、120、240、360、480、720、1440、2880 min 取出样品经 4000 r·min⁻¹ 离心 5 min。用 0.22 μm 滤膜过滤后用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)测定溶液中残留的铜离子浓度^[19],ICP 检测铜的测试波长为 324.754 nm,最低检测限为 0.01 mg·L⁻¹^[20]。用差量法计算铜的吸附量。每组试验做 3 份平行。

1.2.2 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的吸附等温线测定

分别准确称取 10 mg HA 于 50 mL 聚丙烯塑料管中,并加入 25 mL 含有不同浓度硝酸铜和诺氟沙星的背景电解质溶液,调 pH=5.0。背景电解质为 0.1 mol·L⁻¹ 硝酸钠溶液,硝酸铜浓度为 10、20、40、60、80、100 mg·L⁻¹,铜离子浓度水平依据文献报道我国畜禽粪便和土壤中铜离子的检出浓度范围设定^[21-23],诺氟沙星投加浓度为 0、5、45 mg·L⁻¹。加盖后在 25 ℃的密闭摇床中振荡,振荡速度为 150 r·min⁻¹。振荡 72 h 后取出

样品于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 ICP 测定溶液中残留的铜离子浓度,用差量法计算铜的吸附量。每组试验做 3 份平行。

1.2.3 溶液初始 pH 对胡敏酸吸附铜的影响

分别准确称取 10 mg HA 于 50 mL 聚丙烯塑料管中,并加入 25 mL 含有不同浓度硝酸铜和诺氟沙星的背景电解质溶液,考虑到铜离子在 $\text{pH} > 5.5$ 条件下出现沉淀现象,本实验设定 pH 为 3.0、4.0、5.0 和 5.5。背景电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠溶液,硝酸铜浓度为 10、20、40、60、80、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,诺氟沙星投加浓度为 0、5、45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加盖后在 25°C 的密闭摇床中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。振荡 72 h 后取出样品于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 ICP 测定溶液中残留的铜离子浓度,用差量法计算铜的吸附量。对振荡 72 h 后 pH 5.5 条件下的 HA 对照样品,采用 TOC 仪测定溶解有机碳的含量,为 $15.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,占初始 HA 浓度的 3.95%。每组试验做 3 份平行。

1.2.4 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的热力学试验

分别准确称取 10 mg HA 于 50 mL 聚丙烯塑料管中,并加入 25 mL 含有不同浓度硝酸铜和诺氟沙星的背景电解质溶液,调 $\text{pH}=5.0$ 。背景电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠溶液,硝酸铜浓度为 10、20、40、60、80、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,诺氟沙星投加浓度为 0、5、45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加盖后在 25°C 的密闭摇床中振荡,振荡速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。振荡 72 h 后取出样品于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 ICP 测定溶液中残留的铜离子浓度,用差量法计算铜的吸附量。每组试验做 3 份平行。改变试验温度,分别为 15、 35°C ,其余步骤均按上述试验方法进行。

1.2.5 铜对诺氟沙星荧光强度的影响试验

配制一系列诺氟沙星溶液,浓度为 15、30、60、75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸铜的投加浓度为 0、20、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调 $\text{pH}=5.0$ 。在荧光光度计上以激发波长 278 nm、发射波长 445 nm 进行扫描,记录诺氟沙星荧光光谱的峰面积。对单独的诺氟沙星溶液以及诺氟沙星与硝酸铜共存溶液的峰面积进行比较分析。

1.3 数据分析方法

1.3.1 吸附动力学模型

为了研究诺氟沙星对胡敏酸吸附铜动力学机制的影响,采用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程、颗粒内扩散模型以及 Elovich 方程 4 种模型对动力学试验数据进行拟合。

$$\text{伪一级动力学方程: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\text{伪二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

$$\text{Elovich 方程: } q_t = b \ln(ab) + b \ln t \quad (4)$$

式中: q_e 、 q_t 分别是吸附剂在平衡时间和某时间 t 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别是伪一级和伪二级吸附速率常数; K_p 是颗粒内扩散模型速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; C 是常数,与边界层厚度有关; a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)、 b ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) 是 Elovich 方程参数,分别代表初始吸附速率和解析常数。

1.3.2 吸附等温线模型

$$\text{铜的吸附量: } C_s = (C_0 - C_e)V/m \quad (5)$$

$$\text{Langmuir 方程: } C_s = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 方程: } C_s = K_f C_e^n \quad (7)$$

式中: C_s 为铜的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为吸附平衡前铜的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时铜的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为胡敏酸的质量, g; Q_m 为 Langmuir 方程常数,表示最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是有条件的吸附平衡常数,与吸附能力有关, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 吸附系数,与吸附能力有关; n 与吸附等温线的线性有关。

1.3.3 吸附热力学方程参数计算^[24]

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中: k_0 为条件吸附平衡常数; ΔG 为吸附的标准自由能改变量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为标准吸附热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附的标准熵变, $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K。

以 $\ln k_0$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标绘制坐标系,则 ΔH 、 ΔS 可以分别通过线性回归方程的斜率和截距来计算得到。

2 结果与讨论

2.1 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜动力学的影响

铜在溶液中的浓度随时间的变化如图 2 所示。在 3 种不同诺氟沙星投加量的条件下,铜在胡敏酸上的吸附量随时间变化趋势基本相同。吸附量(q_t)随时间(t)单调增加,直至达到平衡吸附量(q_e),平衡时间均为 24 h。从动力学曲线变化趋势来看,在反应开始 2 h 内吸附量迅速增加,铜的吸附量均达到最大吸附量的 60% 以上,此后吸附速率逐渐减小,至 12 h,都达到最大吸附量的 90% 以上,最后接近平衡。本研究与 Li 等^[25]

研究的胡敏酸对单一铜离子的吸附动力学特征相似,整个吸附过程可以分为三个阶段:0~2 h 内是边界扩散或者是外边面吸附的过程,此时扩散阻力较小,吸附速率较高;2~24 h 内属于粒子内部扩散的逐渐吸附阶段,此时扩散阻力变大,吸附速率下降;24 h 后吸附基本达到平衡,主要是铜在胡敏酸内部的吸附迁移,此时吸附量与脱附量相当,因此吸附量保持稳定。

为了量化不同浓度诺氟沙星共存时胡敏酸对铜吸附的动力学特征,采用 4 种吸附动力学方程进行拟合,结果见表 1。伪二级动力学方程拟合效果最好, R^2 均达 0.99 以上,且对铜平衡吸附量的拟合结果($q_{e2\text{ cal}}$)最接近实验所测的真实值($q_{e\text{ exp}}$)。伪一级动力学和 Elovich 方程拟合结果次之,颗粒内扩散模型拟合结果较差。伪二级动力学能较好地描述不同诺氟沙星投加量条件下胡敏酸对铜的动力学曲线,表明这 3 种吸附过程主要受吸附剂表面有效吸附位点数控制,而不是受主体溶液中吸附质含量的控制^[26]。研究表明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程(外部液膜扩散、表面吸附、颗粒内扩散等),可以更真实地反映吸附机理^[27]。

伪二级动力学常数 k_2 表明,诺氟沙星与铜共存,使得铜在胡敏酸上的吸附速率降低,且低浓度的诺氟沙星降低效果强于高浓度的诺氟沙星。通常 k_2 与吸

收分数 F 存在以下关系^[25]:

$$F=\frac{q_t}{q_e}$$

(10)

$$k_2=\frac{F}{q_e(1-F)t}$$

(11)

从中可以看出,当 F 值一定时, t 与 k_2 成反比,所以更小的 k_2 值代表达到某一相同的吸收分数所需的时间更长。诺氟沙星与铜共存时,铜在胡敏酸上的 k_2 减小,表示胡敏酸想要对铜达到某一特定的去除率,诺氟沙星存在时所需的时间更长。

2.2 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜的吸附等温线的影响

图 3 是 pH=5.0 和铜单独存在以及铜与诺氟沙星共存时,铜在胡敏酸上的吸附等温线。从图中可以看出,有无诺氟沙星共存时,铜在胡敏酸上的吸附量均随着铜在溶液中平衡浓度的增加而增加,且诺氟沙星的存在减少了铜在胡敏酸上的吸附量,且减少程度随诺氟沙星投加量增加而增大。

用 Freundlich、Langmuir 方程对铜在胡敏酸上的吸附等温线进行拟合,结果见表 2。单独的铜离子溶液以及铜与诺氟沙星共存的溶液,Langmuir 方程均能较好地描述铜在胡敏酸上的吸附,从拟合参数 Q_m 也可以看出,诺氟沙星共存使得铜在胡敏酸上的最大吸附量减少。

一般有机化合物影响重金属离子的吸附可能涉

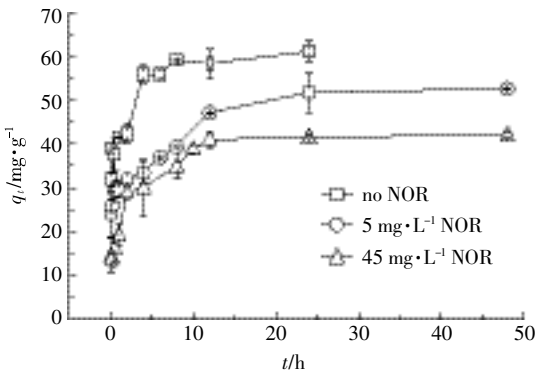


图 2 铜在胡敏酸上的吸附动力学曲线(pH 5.0,25 ℃)
Figure 2 Sorption kinetics of copper onto humic acid (pH 5.0,25 ℃)

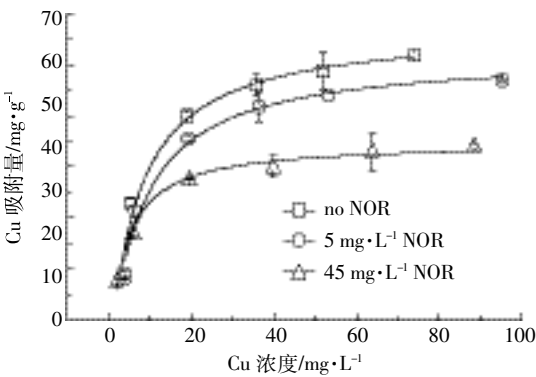


图 3 铜在胡敏酸上的吸附等温线(pH 5.0,25 ℃)
Figure 3 Adsorption isotherm of copper onto the humic acid (pH 5.0,25 ℃)

表 1 动力学拟合方程参数
Table 1 Simulation of the dynamics

$C_{\text{NOR}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{e\text{ exp}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	伪一级动力学方程			伪二级动力学方程			颗粒内扩散模型			Elovich 方程		
		$k_1 / \times 10^{-2}$	$q_{e1\text{ cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2 / \times 10^{-2}$	$q_{e2\text{ cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_p	C	R^2	a	b	R^2
0	61.13	0.38	23.04	0.851	0.06	61.73	0.999	0.85	35.53	0.814	23.01	5.31	0.850
5	52.63	0.23	25.82	0.976	0.02	53.76	0.995	0.61	25.25	0.920	12.95	4.66	0.879
45	42.13	0.29	23.66	0.913	0.04	42.92	0.999	0.63	17.16	0.781	1.68	5.39	0.936

表 2 铜在胡敏酸上的吸附拟合参数(pH 5.0, 25 ℃)

Table 2 Adsorption isotherm parameters of copper onto the humic acid(pH 5.0, 25 ℃)

NOR 投加量/ mg·L ⁻¹	Freundlich			Langmuir		
	K _f	n	R ²	Q _m	K _L	R ²
0	18.676	0.292	0.880	67.182	0.146	0.966
5	18.132	0.269	0.851	62.114	0.133	0.979
45	20.511	0.184	0.838	44.750	0.282	0.985

及以下机制:①通过形成三元表面配合物,促进重金属离子的吸附;②吸附剂表面配体和有机化合物表面配体与重金属离子结合存在竞争,抑制了重金属离子的吸附;③有机化合物和重金属离子在吸附剂表面有效吸附位点存在竞争;④有机化合物的加入使得吸附剂表面电荷和溶液 pH 发生改变,影响了重金属离子的吸附^[28-30]。

诺氟沙星是两性化合物,受溶液 pH 值的控制,通常以正离子、兼性离子、负离子 3 种形态存在^[31]。它可以通过羧基、酮羰基与铜发生络合作用,如图 4 所示,当 Cu²⁺存在时诺氟沙星的荧光强度大幅降低,且随着 Cu²⁺浓度的增加,诺氟沙星的荧光强度减弱程度加剧,证明诺氟沙星与铜发生了络合作用,使其分子荧光发生淬灭作用。Pei 等^[32]根据诺氟沙星和铜络合物的稳定常数^[6]计算得到铜和诺氟沙星在不同 pH 值下络合物的分子形态分布:pH<5.0 时,铜与诺氟沙星共存溶液中主要的分子形态有 Cu²⁺、NOR⁺、Cu(NOR⁺)²⁺; pH=5.0~7.5 时,主要分子形态有 Cu(NOR⁺)²⁺; pH>9.0 时,Cu(NOR⁻)₂为主要分子形态。本实验条件是 pH=5.0,此时,诺氟沙星对铜在胡敏酸上的吸附抑制作用可能是由于 Cu(NOR⁺)²⁺的空间位阻效应导致其在胡敏酸上的亲和力比 Cu²⁺低。此外,Zhang 等^[33]研究表明诺氟沙星在胡敏酸上也有很强的吸附能力,所以也可

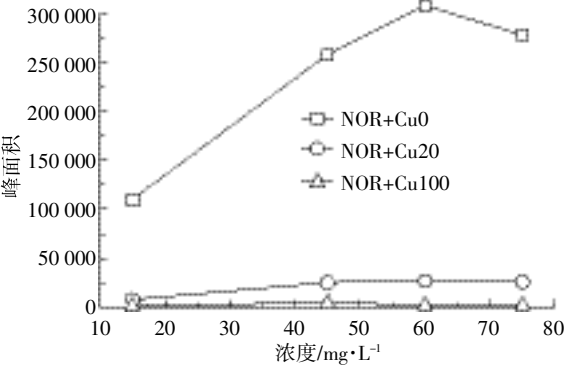


图 4 铜对诺氟沙星荧光强度的影响(pH 5.0)
Figure 4 Effect of copper on the fluorescence intensity of norfloxacin (pH 5.0)

能是由于 NOR⁺与 Cu²⁺之间存在竞争吸附导致了铜在胡敏酸上的吸附量降低。

图 5 是 pH=5.0 时,诺氟沙星在胡敏酸上的吸附等温线。从图中可以看出铜与诺氟沙星共存时,诺氟沙星也可以吸附到胡敏酸上,但铜的存在使得诺氟沙星在胡敏酸上的吸附量大幅减少,表明虽然诺氟沙星在胡敏酸上的吸附能力要弱于铜,但确实与铜存在竞争吸附作用。

2.3 不同初始 pH 下诺氟沙星对胡敏酸吸附铜吸附等温线的影响

由表 3 可见,pH 在 3.0~5.5 范围内,对于单独的铜离子溶液以及铜与诺氟沙星共存的溶液,Langmuir 方程对铜在胡敏酸上的吸附等温线拟合效果都好于 Freundlich 方程。从参数 Q_m可以看出,无论铜离子溶液中是否存在诺氟沙星,铜在胡敏酸上的最大吸附量都随 pH 的增加而增加,但是诺氟沙星的存在降低了铜在胡敏酸上的吸附量,且随诺氟沙星浓度的增加,其降低作用增强。胡敏酸是一个含有大量活性基团的有机胶体,张琴等^[31]对胡敏酸电位滴定的结果表明:pH>3 时胡敏酸开始发生解离作用;pH>4.5 时,胡敏酸中较强羧酸基团开始解离,使得胡敏酸表面的电负性增强;pH>6 时,羧酸基团全部解离。pH<5.5 时铜在胡敏酸上的最大吸附量均呈现随 pH 的升高而增大的现象,原因可能有两方面:其一,pH=3.0~5.5 时,水溶液中铜的存在形态主要有 Cu²⁺、Cu(NOR⁺)²⁺,pH>3 时胡敏酸开始解离,释放 H⁺到水溶液中,pH 的升高促进了 H⁺的释放,则 Cu²⁺、Cu(NOR⁺)²⁺与 H⁺的阳离子交换作用增强,铜的吸附量增加;其二,可能是胡敏酸表面酸性官能团的解离使其带有负电荷,可以通过静电吸附作用结合 Cu²⁺、Cu(NOR⁺)²⁺,随 pH 的升高,官能团解离数增加,静电吸附作用增强,致使铜在胡敏

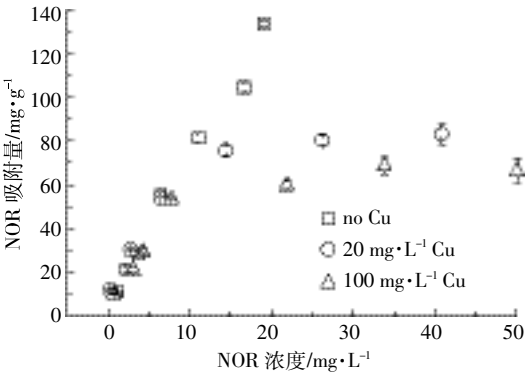


图 5 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附等温线(pH 5.0, 25 ℃)
Figure 5 Adsorption isotherm of norfloxacin onto the humic acid (pH 5.0, 25 ℃)

表 3 不同 pH 条件下铜吸附模拟方程参数(25 °C)

Table 3 Isotherm parameters of copper in different pH(25 °C)

NOR 投加量/ mg·L ⁻¹	初始 pH	Freundlich			Langmuir		
		K_f	n	R^2	Q_m	K_L	R^2
0	3.0	7.986	0.386	0.955	51.78	0.054	0.952
	4.0	17.684	0.287	0.889	63.81	0.135	0.994
	5.0	18.676	0.292	0.880	67.18	0.146	0.966
	5.5	19.295	0.302	0.868	72.71	0.137	0.985
5	3.0	6.838	0.343	0.941	37.43	0.058	0.985
	4.0	17.382	0.261	0.883	57.76	0.137	0.995
	5.0	18.132	0.269	0.851	62.11	0.133	0.979
	5.5	17.996	0.300	0.908	66.71	0.148	0.992
45	3.0	7.636	0.260	0.972	25.97	0.112	0.908
	4.0	14.687	0.218	0.980	37.96	0.252	0.949
	5.0	20.511	0.184	0.838	44.75	0.282	0.985
	5.5	20.487	0.222	0.808	54.76	0.223	0.979

酸上的吸附量增加。而诺氟沙星的存在,使得部分 Cu^{2+} 变成了 $\text{Cu}(\text{NOR}^+)^{2+}$, 减弱了其与胡敏酸之间的阳离子交换作用和静电吸附作用,且诺氟沙星的浓度越高, $\text{Cu}(\text{NOR}^+)^{2+}$ 的占比就越高,因此对 Cu^{2+} 吸附作用的降低效果就会越显著。

2.4 诺氟沙星对胡敏酸吸附铜吸附热力学的影响

铜单独存在以及铜与诺氟沙星共存时,不同温度条件下,胡敏酸吸附铜的热力学参数如表 4 所示。288、298、308 K 时铜在胡敏酸上吸附对应的自由能变(ΔG^0)均小于 0,表明铜在胡敏酸上的吸附是自发进行的,且 K_L 、 ΔG^0 (绝对值)大小顺序为 308 K>298 K>288 K,说明温度升高增强了胡敏酸和铜之间的各种作用力,同时也说明铜在胡敏酸上的吸附为吸热过程,温度升高利于反应的自发性,这点也可以由焓变(ΔH^0)为正值看出。当诺氟沙星存在时,铜在胡敏酸上的吸附自由能变 ΔG^0 (绝对值)和 ΔH^0 都有所增加,且随诺氟沙星浓度的增加, ΔG^0 (绝对值)和 ΔH^0 增加幅度增大,表明诺氟沙星的存在增大了铜在胡敏酸上的吸附能垒。同样,熵变(ΔS^0)大于 0,表明铜在胡敏酸上的吸附是混乱度增加的过程,可能包含吸附剂胡敏酸大部分结构发生了重排,胡敏酸双电层松弛或金属离子使吸附剂发生脱水作用等过程^[34],而诺氟沙星的存在则加剧了铜在胡敏酸上吸附的混乱度。

3 结论

(1)不同浓度的诺氟沙星共存时,胡敏酸吸附铜都呈现为先快后慢的过程,吸附平衡时间为 24 h 左右,吸附动力学曲线均符合伪二级动力学方程。诺氟

表 4 不同温度吸附模拟方程参数和热力学参数(pH 5.5)

Table 4 Isotherm parameters of copper in different temperatures and thermodynamic parameters(pH 5.5)

NOR 投加 量/mg·L ⁻¹	温度/ K	Langmuir			$\Delta G^0/kJ\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/kJ\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/kJ\cdot\text{K}^{-1}$
		Q_m	K_L	R^2			
0	288	65.12	0.039	0.932	-9.19	52.72	0.22
	298	72.71	0.136	0.985	-11.34	52.72	0.22
	308	75.05	0.163	0.998	-13.49	52.72	0.22
5	288	62.76	0.037	0.940	-9.6	61.73	0.25
	298	66.71	0.149	0.992	-11.52	61.73	0.25
	308	68.31	0.195	0.991	-13.97	61.73	0.25
45	288	51.50	0.041	0.972	-9.55	72.32	0.28
	298	54.76	0.223	0.979	-12.40	72.32	0.28
	308	59.66	0.287	0.963	-15.24	72.32	0.28

沙星的存在降低了铜在胡敏酸上的吸附速率。

(2)不同浓度诺氟沙星存在时,铜在胡敏酸上的吸附等温线均符合 Langmuir 方程,且诺氟沙星添加量越大,其抑制铜在胡敏酸上的吸附作用越强。

(3)pH 在 3.0~5.5 范围内,不同浓度诺氟沙星存在时,胡敏酸对铜的吸附量都随 pH 的升高而增大,且诺氟沙星共存浓度越高,其对铜在胡敏酸上的吸附量降低效应越强。

(4)诺氟沙星存在时,胡敏酸对铜吸附的热力学特征与单一铜离子的吸附热力学特征相似,都表现为自发、吸热和熵增的过程,但诺氟沙星的存在增加了铜在胡敏酸上的吸附能垒,加剧了吸附后的混乱度。

参考文献:

- [1] 傅海霞,刘 怡,董志英,等. 抗生素与重金属复合污染的生态毒理效应研究进展[J]. 环境工程, 2016, 34(4): 60-63.
FU Hai-xia, LIU Yi, DONG Zhi-ying, et al. Progress in research on ecological toxicity of combined pollution of antibiotics and heavy metals[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(4): 60-63.
- [2] 张绪美,董元华,王 辉,等. 中国畜禽养殖结构及其粪便 N 污染负荷特征分析[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1311-1318.
ZHANG Xu-mei, DONG Yuan-hua, WANG Hui, et al. Structure of livestock and variation of fecal nitrogen pollution load in China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1311-1318.
- [3] 王 瑞,魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染特征及其控制[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1705-1719.
WANG Rui, WEI Yuan-song. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9): 1705-1719.
- [4] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [5] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39

- (8):2660–2667.
- [6] Wallis S C, Gahan L R, Charles B G, et al. Copper(II) complexes of the fluoroquinolone antimicrobial ciprofloxacin: Synthesis, X-ray structural characterization, and potentiometric study[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1996, 62(1):1–16.
- [7] Zhang D, Pan B, Zhang H, et al. Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10):3806–3811.
- [8] Wu D, Pan B, Wu M, et al. Coadsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427:247–252.
- [9] Sun Y, Yue Q, Gao B, et al. Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni(II) on activated carbon—mechanism study[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2):681–688.
- [10] Wan Y, Bao Y, Zhou Q. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7):807–812.
- [11] Jia D A, Zhou D M, Wang Y J, et al. Adsorption and cosorption of Cu(II) and tetracycline on two soils with different characteristics[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1):224–230.
- [12] Vasilevich R S, Beznosikov V A, Lodygin E D, et al. Complexation of mercury(II) ions with humic acids in tundra soils[J]. *Eurasian Soil Science*, 2014, 47(3):162–172.
- [13] Grassi M, Rosa M. Humic acids of different origin as modifiers of cadmium-ion chemistry: A spectroscopic approach to structural properties and reactivity[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, 363(3):495–503.
- [14] Lishtvan I I, Yanuta Y G, Monich G S, et al. Interaction of humic acids with metal ions in the water medium[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2012, 34(5):211–217.
- [15] 朱丽珏, 张金池, 俞元春, 等. 胡敏酸吸附重金属 Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} 的特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2240–2245.
- ZHU Li-jun, ZHANG Jin-chi, YU Yuan-chun, et al. Characteristics and affecting factors of humic acid adsorbing heavy metals Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2240–2245.
- [16] Xu J, Yu H Q, Sheng G P. Kinetics and thermodynamics of interaction between sulfonamide antibiotics and humic acids: Surface plasmon resonance and isothermal titration microcalorimetry analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302:262–266.
- [17] Guo X, Tu B, Ge J, et al. Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43:208–215.
- [18] Antilen M, Bustos O, Ramirez G, et al. Electrochemical evaluation of ciprofloxacin adsorption on soil organic matter[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(8):7132–7139.
- [19] 崔玉侠, 王玉军, 周东美, 等. 草甘膦对重金属污染土壤中铜、锌淋溶的研究[J]. 土壤, 2009, 41(5):840–843.
- CUI Yu-xia, WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei, et al. Effects of glyphosate on leaching of Cu and Zn from heavy contaminated soil[J]. *Soils*, 2009, 41(5):840–843.
- [20] 杨倩倩, 吴德军, 王德伦, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定车用尿素水溶液中的8种杂质元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(2):61–63.
- YANG Qian-qian, WU De-jun, WANG De-lun, et al. Determination of 8 impurities in vehicle urea by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(2):61–63.
- [21] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6):822–829.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6):822–829.
- [22] 郭观林, 周启星. 中国东北北部黑土重金属污染趋势分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(3):386–392.
- GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Contaminative trends of heavy metals in phaeozem of Northeast China[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2004, 21(3):386–392.
- [23] 施婉君, 靳治国, 周培. 上海市土壤重金属污染研究进展[J]. 上海环境科学, 2009, 28(2):72–75.
- SHI Wan-jun, JIN Zhi-guo, ZHOU Pei. Progress in the study on heavy metal contamination of soil in Shanghai[J]. *Shanghai Environment Sciences*, 2009, 28(2):72–75.
- [24] Shaker M A. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid[J]. *Chemosphere*, 2014, 111:587–595.
- [25] Li Y, Yue Q, Gao B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1):455–461.
- [26] Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 320(1):275–278.
- [27] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(1):18–25.
- [28] Chubin R G, Street J J. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1981, 10(2):225–228.
- [29] Collins R N, Merrington G, McLaughlin M J, et al. Organic ligand and pH effects on isotopically exchangeable cadmium in polluted soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(1):112–121.
- [30] Zhou D M, Wang Y J, Cang L, et al. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1237–1244.
- [31] 张琴, 黄冠毅, 赵玲, 等. pH值和离子对诺氟沙星在胡敏酸上吸附特征的影响[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1):78–83.
- ZHANG Qin, HUANG Guan-yi, ZHAO Ling, et al. Influence of pH and ions on sorption of norfloxacin on humic acid[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(1):78–83.
- [32] Pei Z G, Shan X Q, Zhang S Z, et al. Insight to ternary complexes of co-adsorption of norfloxacin and Cu(II) onto montmorillonite at different pH using EXAFS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):842–848.
- [33] Zhang Q, Zhao L, Dong Y H, et al. Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 102:165–172.
- [34] Bryan N D, Jones D M, Appleton M, et al. A physicochemical model of metal-humate interactions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(6):1291–1300.