

石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响

曹慧慧, 吴鸣, 程洲, 胡晓农, 莫测辉

引用本文:

曹慧慧, 吴鸣, 程洲, 胡晓农, 莫测辉. 石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 597-605.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0681>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 胡晓农

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 400-407 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0883>

重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究

刘迪, 童非, 高岩, 卢信, 樊广萍, 张娅香, 张振华

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1017-1025 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1350>

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 202-210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

畜禽粪污抗生素对土壤生物学效应的Meta分析

曾悦, 黄红英, 吴华山

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1043-1050 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1044>

某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估

李盟军, 申健, 姚建武, 宁建凤, 王荣辉, 周凯军, 艾绍英

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 884-893 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1166>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

曹慧慧, 吴鸣, 程洲, 等. 石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 597–606.

CAO H H, WU M, CHENG Z, et al. Effects of graphene on the transport of quinolone antibiotics in saturated porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(3): 597–606.

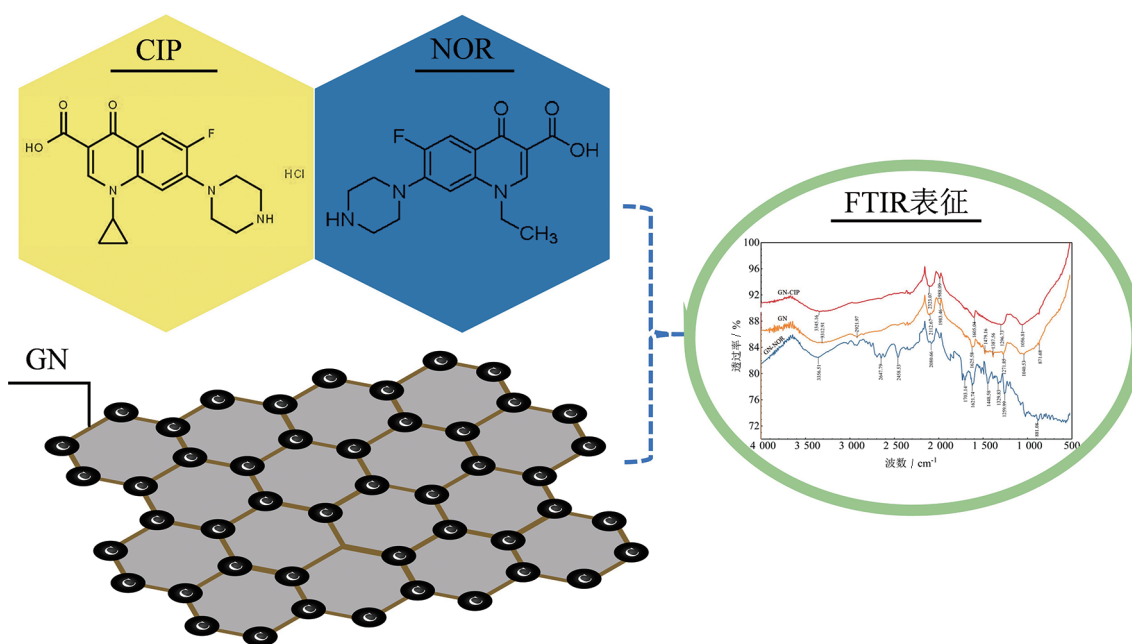


开放科学 OSID

石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响

曹慧慧^{1,2}, 吴鸣^{1*}, 程洲³, 胡晓农^{1,4}, 莫测辉¹

(1. 广东省环境污染与修复材料工程技术研究中心, 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632; 2. 广东水利电力职业技术学院, 广州 510000; 3. 广东省环境科学研究院, 广州 510045; 4. 济南大学水利与环境学院, 济南 250022)



摘要:为研究石墨烯(Graphene, GN)对喹诺酮类抗生素在地下水中运移的影响,以环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)和诺氟沙星(Norfloracin, NOR)作为两种典型的喹诺酮类抗生素污染物,通过批量吸附实验和砂柱实验研究GN对CIP和NOR在饱和多孔介质中运移的影响。吸附实验结果表明,GN对两种抗生素污染物均具有较好的吸附性能,GN对CIP和NOR的Langmuir最大吸附容量分别为 $270.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $178.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。砂柱实验结果表明:随着多孔介质中GN含量从10 mg增加到80 mg, CIP和NOR在一维砂柱中的迁移能力降低;随着流速和电解质浓度(Na^+ 和 Ca^{2+})的增大,回收率逐步升高, CIP和NOR的运移能力也逐步增强。根据BDST模型对不同条件下的CIP和NOR在一维砂柱中的运移过程进行了模拟和预测,模型对穿透时间的预测值与实验值接近,表明BDST模型能较好地预测多孔介质中GN对CIP和NOR迁移能力的影响。

关键词:石墨烯; 抗生素; 多孔介质; 运移; 模型

中图分类号: P641; X523

文献标志码: A

文章编号: 1672-2043(2022)03-0597-09

doi:10.11654/jaes.2021-0681

收稿日期: 2021-06-14 录用日期: 2021-10-09

作者简介: 曹慧慧(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水污染研究。E-mail: caohui6131115@qq.com

*通信作者: 吴鸣 E-mail: wumingnj@foxmail.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41902246); 广东省自然科学基金项目(2020A1515010447)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41902246); The Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (2020A1515010447)

Effects of graphene on the transport of quinolone antibiotics in saturated porous media

CAO Huihui^{1,2}, WU Ming^{1*}, CHENG Zhou³, HU Bill X^{1,4}, MO Cehui¹

(1. Guangdong Provincial Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Polytechnic of Water Resources and Electric Engineering, Guangzhou 510000, China; 3. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China; 4. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In this study, ciprofloxacin (CIP) and norfloxacin (NOR) were selected as typical antibiotics. Batch adsorption and column experiments were conducted to investigate the effect of graphene on the transport of antibiotics in porous media. The results from batch experiments indicated the strong absorption capacity of GN on the two antibiotics with maximum Langmuir adsorption capacities of 270.68 mg·g⁻¹ and 178.36 mg·g⁻¹, respectively. Sand column experiments showed that the mobility of CIP and NOR decreased with the increase of GN in porous media, and the removal rate decreased with the increase of flow velocity and ionic strength (Na⁺ and Ca²⁺). The migration processes of CIP and NOR in the sand column was simulated using the BDST model. The results of BDST are consistent with experimental observations, suggesting that the BDST model is suitable for predicting the effect of GN on the mobility of CIP and NOR in porous media.

Keywords: graphene; antibiotics; porous media; transport; model

近年来,碳基纳米材料在污染物吸附和环境修复领域日益受到重视^[1-5]。在各种纳米材料中,石墨烯(Graphene, GN)在吸附有机污染物方面表现出很好的性能,是一种极具发展潜力的吸附材料^[6]。GN具有优良的物化性能,如比表面积大、化学稳定性高、吸附功能位点多、导电导热性能优异、机械硬度和韧性强、透光率高等特点^[7-9]。目前GN被广泛应用于各个领域,因此其不可避免地会进入到地表水、土壤甚至地下水环境中。进入到环境中的GN对人类健康和生态环境存在一定的危害性^[10],而且分子结构中含有 π 电子的污染物可以通过 π - π 相互作用吸附在GN表面^[11],因此GN对环境中的污染物有较好的吸附性能,在很大程度上能影响污染物的运移。

抗生素是一类新兴污染物,近年来在地表水、土壤和地下水中被频繁检出^[12-14]。喹诺酮类(Quinolones, QNs)抗生素作为一种具有里程碑意义的抗生素,30多年来发展迅速,近年已成为最广泛的合成类抗菌药物^[15]。由于具有抗菌广谱性、作用速度快、杀菌能力强、不存在常见的交叉耐药性,而且价格低廉,QNs被广泛应用于治疗动物和人类疾病^[16]。大多数抗生素不能被机体完全吸收,因此大约90%的抗生素会以排泄物或代谢产物等形式排入到环境中。抗生素在中国大部分地区的地表水和地下水中已被检出,这些进入环境的抗生素还会通过各种途径进入人体,进而对人类健康造成不良影响^[17-18]。环丙沙星(CIP)、诺氟沙星(NOR)和依诺沙星(ENO)是我国消耗量最高的三大喹诺酮类抗生素。研究表明30%~90%的抗生素会通过各种途径进入环境,甚至进入地下水环境^[19]。环境中残留的QNs会导致细菌产生耐

药性、改变微生物群落结构,甚至危害生态可持续性和人类健康^[15,20-21]。

GN对有机和无机污染物均表现出优良的吸附性能,包括重金属(Pb²⁺、Cr⁶⁺、Cd²⁺等)^[22-25]、药物^[24]、染料^[6,26-28]、石油烃类污染物^[29]和内分泌干扰物等。CHEN等^[30]的研究表明,磺胺甲恶唑(SMX)在GN上的吸附可能受到官能团、pH和离子强度的影响,不同官能团的石墨烯基纳米材料对SMX的最大吸附量排序为原始石墨烯(239.0 mg·g⁻¹)>石墨烯-NH₂(40.6 mg·g⁻¹)>石墨烯-COOH(20.5 mg·g⁻¹)>石墨烯-OH(11.5 mg·g⁻¹)。PENG等^[31]比较了3种碳基材料(包括GN和2种生物炭)对7种抗生素的吸附性能,结果表明GN吸附速度最快,吸附效率高达100%,且GN对抗生素的吸附主要是通过 π - π 相互作用和辅助吸附作用,包括氢键相互作用、静电相互作用、疏水相互作用和孔填充效应^[29,32]。虽然GN对污染物的吸附较强,但是GN吸附污染物后,污染物难以从GN上分离出来,容易发生二次污染,因此近年来逐渐开始研究新型的三维GN复合材料、氧化石墨烯负载纳米零价铁、磁性氧化石墨烯等材料,这些新型材料克服了GN材料的部分问题,可用于环境中有机物、重金属等污染物的修复^[33-36]。然而GN对抗生素在多孔介质中运移影响的研究仍十分缺乏^[37]。因此,GN和QNs在多孔介质中的运移仍需要进行进一步的相关研究。

本文以GN和两种典型抗生素(CIP和NOR)为研究对象,通过批量吸附实验和一维砂柱实验,系统研究GN对抗生素在饱和多孔介质中运移的作用和影响。研究目标为:①确定GN对抗生素的最大吸附容量;②确定抗生素在GN-石英砂柱中的运移情况及影

响因素;③根据BDST模型模拟预测抗生素在GN-砂柱中的运移行为。研究结果将为抗生素在地下水中迁移行为以及GN合理修复环境中的抗生素污染提供科学依据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用GN为单层纳米GN粉末,购自美国Sigma-Aldrich生化试剂厂,平均厚度6~8 nm,粒径5 μm ,比表面积120~150 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,纯度99%以上。一维砂柱实验中所用多孔介质为石英砂,购自中国山东。用筛网筛分石英砂,粒径为0.18~0.22 mm,孔隙度为0.32。实验所用石英砂依次通过自来水冲洗、硝酸(10%)浸泡、去离子水冲洗至中性,然后在65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干备用。

CIP和NOR(98%,上海麦克林)溶液的配制方法:将125 mg的CIP或100 mg的NOR加入到500 mL的容量瓶中并用去离子水定容,配制成250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的CIP储备溶液和200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NOR储备溶液。将储备溶液放入4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中储存备用。

1.2 批量吸附实验

GN对CIP和NOR的吸附实验在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)条件、转速为200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡箱中进行,将5.0 g石英砂或60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的GN悬液与抗生素混合加入到50 mL的玻璃质离心管中。所有批量实验均做两个平行对照。

在GN吸附抗生素实验中,首先,分别将15 mL GN悬液(200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和10种不同体积(0、0.2、0.5、1、2、4、8、12、14、16 mL)的CIP溶液或9种不同体积(0、0.25、0.5、1、2、4、8、16、20 mL)的NOR溶液分别置于50 mL的离心管中,然后用去离子水稀释至刻度线,混合均匀。在石英砂吸附抗生素的实验中,将5 g石英砂和初始浓度不同的CIP或NOR溶液(CIP:0、1、2.5、5、10、20、40、60、70、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;NOR:0、1、2、4、8、16、32、64、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)混合,分别加入到50 mL离心管中,调整溶液pH值为5.0,经过在恒温振荡箱中振荡48 h后取样。采用带有0.22 μm 滤头的一次性注射器取样,从而使固液分离。使用紫外可见分光光度计(Lambda 365 UV-VIS, Perkin Elmer, 美国)分别在277 nm和272 nm波长下测定样品中CIP和NOR的浓度。

1.3 砂柱实验

采用内径2.5 cm、长度20 cm的丙烯酸柱进行穿透实验,定量评价多孔介质中的GN对CIP和NOR的

运移影响。将50 μm 的不锈钢滤网置于砂柱两端(进水端和出水端),从而起到支撑石英砂并使水流在砂柱中均匀流动的作用。实验开始前,用湿法填砂的方法^[37]把石英砂和GN填入砂柱中,然后在砂柱的进水端连接一个蠕动泵,在出水端连接一个自动收集器来对流出液取样。实验装置如图1所示。进行CIP和NOR的穿透实验时,依次用去离子水、背景溶液分别冲洗砂柱10 h,以去除砂柱中杂质,然后将2 PV不同水化学条件下的CIP或NOR溶液通过蠕动泵注入到砂柱中,然后用20 PV的背景溶液冲洗砂柱。实验条件详见表1。

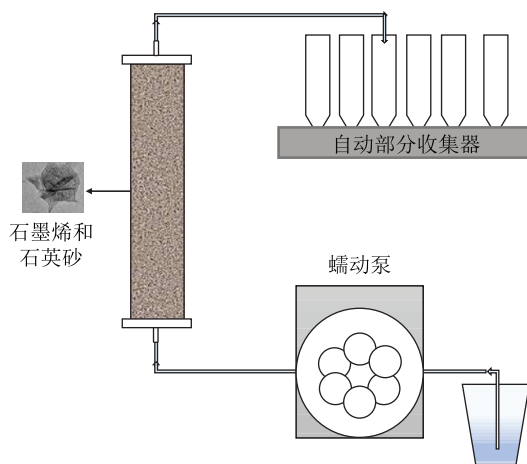


图1 实验装置图

Figure 1 The chart of experiment equipment

1.4 模型分析

(1) 吸附量计算

吸附实验中抗生素CIP和NOR在吸附剂上的吸附量为:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$S_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: S 为达到吸附平衡时抗生素在吸附剂上的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; S_t 为 t 时刻抗生素在吸附剂上的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为溶液中抗生素的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻溶液中抗生素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中抗生素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的总体积, L; m 为加入的吸附剂的质量, g。

(2) 等温吸附模型

通过Langmuir和Freundlich等温吸附模型描述GN及石英砂对CIP和NOR的吸附等温线。

$$\text{Langmuir等温模型: } S = \frac{S_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich等温模型: } \ln S = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

表1 穿透实验条件及实验结果
Table 1 The summary of test conditions and results

吸附质 Adsorbate	吸附剂量 Graphene amount/mg	离子强度 Ionic strength/(mmol·L ⁻¹)		流速 Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	回收率 Recovery efficiency/%
		NaCl	CaCl ₂		
CIP	0	—	—	1	78.7
	10	—	—	1	68.9
	20	—	—	1	62.7
	40	—	—	1	54.7
	20	—	—	0.5	57.8
	20	—	—	2	74.5
	20	—	—	1	70.6
	20	10	—	1	75.8
	20	—	0.5	1	65.4
	20	—	5	1	67.8
NOR	0	—	—	1	81.2
	10	—	—	1	74.4
	20	—	—	1	68.9
	40	—	—	1	58.5
	80	—	—	1	47.1
	40	—	—	0.5	56.8
	40	—	—	2	71.3
	40	1	—	1	65.0
	40	10	—	1	74.5
	40	—	0.5	1	60.8
	40	—	5	1	67.6

式中: $S_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型中与相互作用能相关的常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 、 n 为 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度相关的常数。

(3) BDST (Bed depth service time) 模型

用于模拟穿透曲线的模型有 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 BDST 模型^[38]。与 Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型相比, BDST 模型考虑了吸附剂厚度、流速、初始浓度等动态吸附特征参数, 模拟的效果通常

较好^[39-41]。因此, GN-石英砂柱中污染物的运移过程选用 BDST 模型进行模拟计算:

$$t = \frac{N_0}{C_0 \mu} Z - \frac{1}{k_b C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (5)$$

式中: t 为时间, min; N_0 为吸附剂的吸附容量, 是需要拟合的参数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Z 为砂柱内 GN 的有效厚度 cm; μ 为流速, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; k_b 为 BDST 模型的速率常数, 在模型中是需要拟合的参数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 GN 和石英砂对抗生素的吸附

在温度为 25 ℃、初始 pH 值为 5.0、GN 悬液浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 设置不同浓度的 CIP 或 NOR 溶液进行吸附实验, 用吸附等温线描述吸附剂上吸附质的量与溶解在液相中的吸附质浓度之间的平衡关系, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, GN 对 CIP 和 NOR 具有较强的吸附能力。当 CIP 或 NOR 的初始浓度从 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, GN 对 CIP 的吸附平衡量从 $5.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $154.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对 NOR 的吸附平衡量则从 $14.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $115.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附实验结果表明, GN 对 CIP 的最大吸附量大于 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对 NOR 的最大吸附量则大于 $110 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CIP 和 NOR 在石英砂上的吸附量均较小, 这一结果与以往研究结果相吻合。已有研究结果也表明 GN 对废水中的有机物具有更高的吸附速度和吸附容量, 而石英砂对污染物的吸附能力则较弱^[1]。

采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型分别模拟 GN 及石英砂对 CIP 和 NOR 的吸附行为, 非线性拟合结果及模型相关参数如图 2 和表 2 所示。从两个模型的拟合参数来看, 两个模型的拟合 R^2 相差较小, 都能较好地拟合吸附等温线数据。根据 Lang-

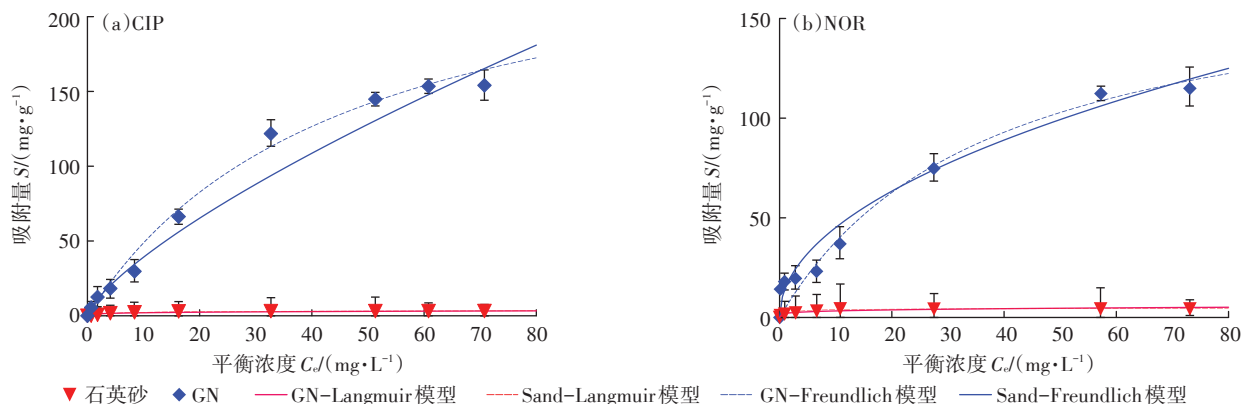


图2 GN对CIP和NOR的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of CIP and NOR to GN

muir等温模型计算得到的CIP和NOR在GN上的最大吸附量分别为 $270.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $178.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,该结果证明GN对CIP和NOR均具有较强的吸附能力。根据Freundlich等温模型拟合的参数 $1/n < 1$ 可知,GN对CIP和NOR为优惠型吸附,且为多层吸附。已有研究也表明GN及其衍生物对分子结构中含有苯环的抗生素具有很强的吸附能力,主要是因为这类抗生素与GN表面苯环的 π 电子通过形成 π - π 电子耦合相互作用,其次GN表面残留的少量含氧官能团能够与此类抗生素形成氢键,同时在该实验的pH条件下(pH 4),带负电荷的GN与阳离子状态的CIP和NOR也会产生强烈的静电相互吸引作用^[12,42-43]。

2.2 砂柱实验研究

2.2.1 GN量对CIP和NOR运移的影响

CIP或NOR的进液浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、pH值为5时,在砂柱中装填不同质量的GN以研究多孔介质中GN量对CIP和NOR运移的影响,得到的穿透曲线如图3所示。

穿透实验结果表明,随着砂柱中GN质量的增加,穿透曲线的拖尾部分逐渐变长, C/C_0 逐渐降低,迁移率减小。此外质量平衡计算表明,GN质量增加后,

CIP和NOR的回收率降低(表1)。在CIP的穿透实验中,当GN质量从10 mg增加到40 mg时,CIP穿透曲线的 C/C_0 峰值从73.7%降低到60.9%,到达峰值所需时间从116 min增加到124 min,CIP的回收率从68.9%减小到54.7%。在NOR的穿透实验中,当GN质量从10 mg增加到80 mg时,NOR穿透曲线的 C/C_0 峰值从81.9%降低到56.9%,达到峰值所需时间从112 min增加到124 min,NOR的回收率从74.4%降低到47.1%。由于GN质量越高,吸附的表面积越大,使得活性吸附剂位点增加,GN与CIP和NOR的接触时间也增大,从而导致抗生素的回收率降低。DONG等^[41]也获得了类似的结果,随着氧化石墨烯含量的增加,左氧氟沙星固定床吸附的去除效率也相应提高。

2.2.2 溶液流速对CIP和NOR运移的影响

CIP或NOR的进液浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH值为5,用于CIP运移实验的砂柱中GN质量为20 mg,用于NOR运移实验的砂柱中GN质量为40 mg。设置不同的流速(0.5 、 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),研究GN质量对CIP和NOR运移的影响,得到的穿透曲线如图4所示。

在实验中,流速对CIP和NOR在GN上的吸附有

表2 GN和石英砂吸附CIP和NOR的等温模型拟合参数

Table 2 Parameters of isotherm models for the adsorption of CIP and NOR on GN and quartz sand

吸附剂 Adsorbent	吸附质 Adsorbate	模型 Model	参数1 Parameter 1	参数2 Parameter 2	R^2
GN	CIP	Langmuir	$K_L=0.021 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=270.677 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.989 6
		Freundlich	$K_f=12.716$	$1/n=0.961$	0.977 1
	NOR	Langmuir	$K_L=0.027 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=178.363 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.963 8
		Freundlich	$K_f=10.168$	$1/n=0.826$	0.961 7
石英砂	CIP	Langmuir	$K_L=0.202 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=3.491 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.978 9
		Freundlich	$K_f=0.965$	$1/n=0.147$	0.972 4
	NOR	Langmuir	$K_L=0.553 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=4.547 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.960 5
		Freundlich	$K_f=0.859$	$1/n=0.138$	0.959 1

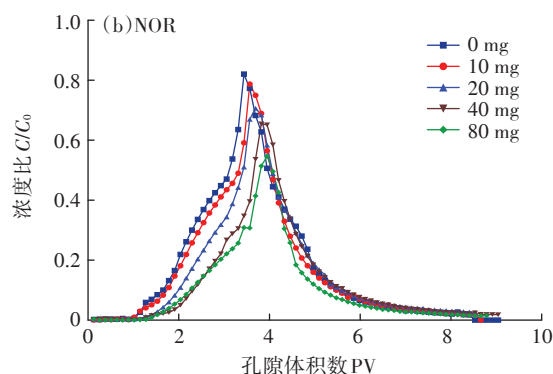
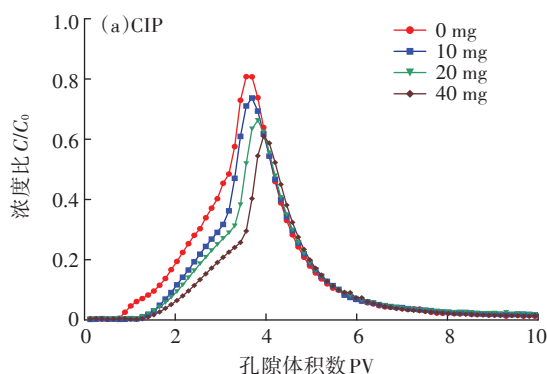


图3 CIP和NOR在不同GN质量下的穿透曲线

Figure 3 CIP and NOR breakthrough curves at various GN amount

显著的影响。由表1可知,随着流速的增加,GN对CIP和NOR的回收率升高,穿透曲线变陡,CIP和NOR的迁移能力增强。当流速由 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,CIP的回收率从57.8%升高到74.5%,NOR的回收率从56.8%升高到71.3%。由图4可以看出,在低流速实验条件下,穿透曲线距离纵坐标更远且 C/C_0 达到峰值需要的时间更长。CIP穿透曲线在流速为 0.5 、 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, C/C_0 峰值分别为62.3%、66.2%和68.9%,达到峰值所需时间分别为248、120 min和64 min。NOR穿透曲线在流速为 0.5 、 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, C/C_0 峰值分别为66.2%、68.1%和82.0%,达到峰值所需时间分别为248、116 min和60 min。有研究表明在高流速条件下,GN对CIP和NOR的吸附降低,CIP和NOR的回收率增大,其原因可能是在高流速条件下抗生素溶液与砂柱中GN的接触时间不够充分,从而导致在高流速条件下GN对CIP和NOR的吸附减小,CIP和NOR的迁移率增大^[44-46]。

2.2.3 溶液离子类型对CIP和NOR运移的影响

CIP和NOR的进液浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH值为5、流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,用于CIP和NOR运移实验的砂柱中GN质量分别为20 mg和40 mg。实验中以 CaCl_2 和 NaCl 溶液为背景溶液,研究溶液离子类型及离子强度对CIP和NOR运移的影响,得到的穿透曲线如图5所示。结果表明离子类型和离子强度对CIP和NOR在砂柱中的迁移有重要影响, Na^+ 对CIP和NOR的迁移有明显的促进作用,而 Ca^{2+} 则对迁移有抑制作用。

NaCl 作为背景溶液时,当离子强度由0增加到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,CIP穿透曲线的 C/C_0 峰值由66.2%升高到76.5%,回收率则由62.7%升高到75.8%(表1)。而NOR穿透曲线的 C/C_0 峰值从67.8%升高到91.9%,回收率则由58.5%增大到74.5%(表1)。由表1知, Na^+ 对CIP和NOR运移有明显的促进作用。主要原因是 Na^+ 强度增加减弱了GN纳米颗粒和抗生素粒子间的静电引力,同时由于 Na^+ 对GN纳米颗粒表面电荷位点具有电子屏蔽作用,从而削弱了 π -抗生素阳离子的电子作用^[47]。

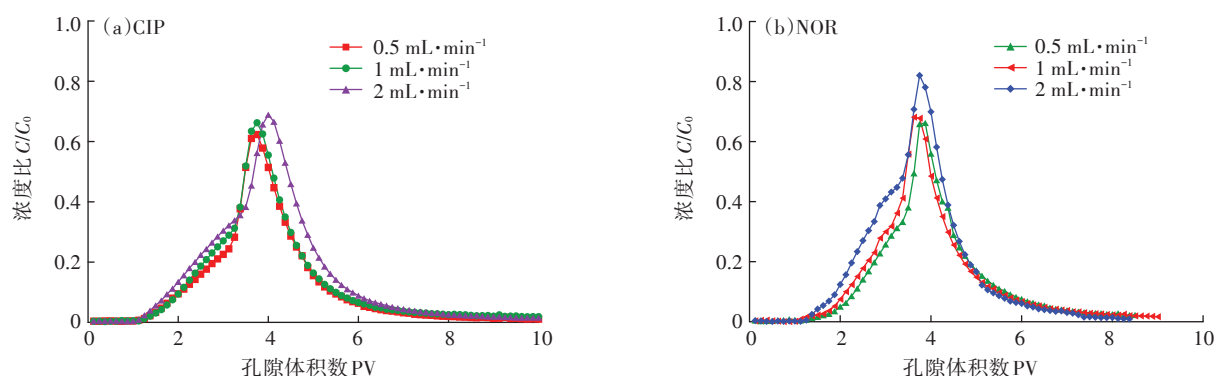


图4 CIP和NOR在不同溶液流速下的穿透曲线

Figure 4 CIP and NOR breakthrough curves at different flow rate

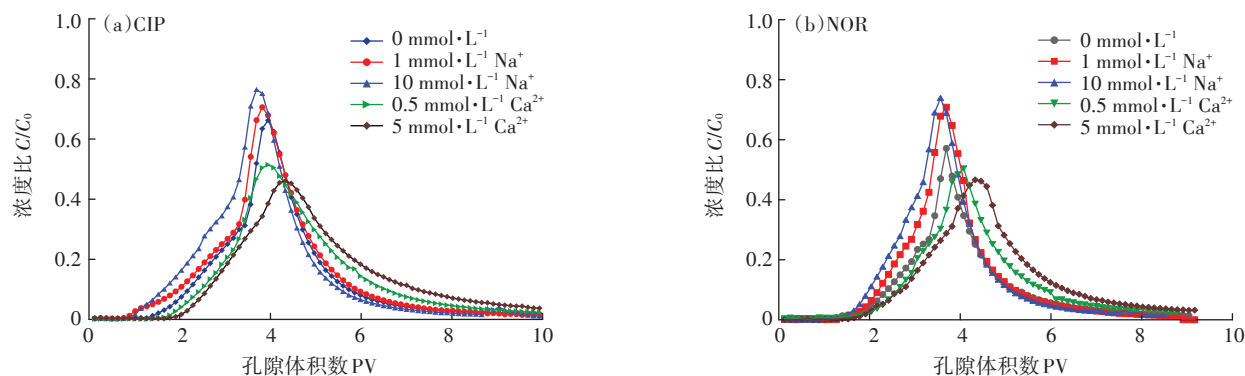


图5 CIP和NOR在不同离子类型及离子强度下的穿透曲线

Figure 5 CIP and NOR breakthrough curves at different ionic types and strengthes

CaCl₂溶液作为背景溶液时,CIP和NOR的穿透曲线的 C/C_0 峰值均随Ca²⁺浓度的增大而降低,这表明Ca²⁺对CIP和NOR在砂柱中的迁移有抑制作用。当离子强度由0.5 mmol·L⁻¹升高到5 mmol·L⁻¹时,CIP穿透曲线的 C/C_0 峰值由51.5%降至46.1%,回收率由65.4%升高到67.8%(表1),而NOR穿透曲线的 C/C_0 峰值由62.5%降至58.5%,回收率由60.8%增大到67.6%。从表1可以看出,Ca²⁺浓度增大明显增强了CIP和NOR的运移能力,这可能是由阳离子架桥效应造成的。Ca²⁺首先在静电引力的作用下被吸附在GN颗粒表面,被吸附的Ca²⁺可能会提供吸附位点或“架桥”从而提高GN的吸附能力,因此实验中出现Ca²⁺抑制CIP和NOR迁移的现象^[48]。此外,在高浓度Ca²⁺条件下CIP和NOR的穿透曲线表现出一定的滞后现象,表明随着Ca²⁺浓度增大,CIP和NOR从砂柱中流出所需的时间更长,这也反映出在GN颗粒和QNs抗生素之间存在可逆的相互作用^[49]。

2.3 BDST模型拟合结果

BDST模型忽略了颗粒内部的传质阻力和外部的膜阻力的影响,吸附质可直接被吸附在吸附剂的表面。BDST可根据砂柱中不同吸附剂的厚度,在无需额外附加实验的情况下,计算出不同条件下吸附质的穿透时间和吸附量,从而快速指导吸附柱实验参数的设计和优化。在不同GN质量的条件下,选取 C/C_0 分别在0.3和0.45时,以时间 t 对砂柱中的GN质量作图,所得结果见图6和表3。

BDST的计算结果表明(表3),BDST模型对砂柱实验的拟合参数 R^2 均大于0.86,说明BDST模型可以很好地应用到GN作为过滤层对CIP和NOR的柱吸附中。参数 N_0 和 k_b 可以根据图6中直线的斜率和截距反演得到。 N_0 的大小随着 C/C_0 的增大而降低,而 k_b 则呈

现相反的趋势。CIP和NOR实验的BDST模型拟合参数 N_0 和 k_b 分别在2 400~4 971 mg·L⁻¹和2.027×10⁻⁴~21.123×10⁻⁴ L·mg⁻¹·min⁻¹的范围,此参数值比碳纳米材料和生物炭作为固定床去除重金属和有机污染物参数值更大^[50]。

保持GN质量和污染物浓度不变,预测其他流速条件下的穿透时间,结果见表4。由表中数据可知,BDST对砂柱实验中抗生素的穿透时间的预测值均与实验观测值相符, R^2 达0.99,平均误差和平均绝对误差分别为-3.38 min和5.63 min,均方根误差为6.70

表3 不同GN质量下BDST模型参数
Table 3 Fitted parameters of BDST model at different GN amounts

吸附质 Adsorbate	C_i/C_0	$N_0/$ (×10 ³ mg·L ⁻¹)	$k_b/$ (×10 ⁻⁴ L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
CIP	0.3	4.971	9.574	0.980
	0.45	3.886	2.027	0.954
NOR	0.3	3.221	11.054	0.863
	0.45	2.400	21.123	0.944

表4 BDST模型预测结果
Table 4 Prediction results of BDST model at different flow rates

吸附质 Adsorbate	流速 $\mu/$ (mL·min ⁻¹)	C_i/C_0	预测 穿透 时间 t_p/min	实验 穿透 时间 t_e/min	平均 误差 ME/ min	平均绝 对误差 MAE/ min	均方根 误差 RMSE/ min	R^2
CIP	0.5	0.3	227	219	-3.38	5.63	6.70	0.99
		0.45	47	48				
	2	0.3	237	230				
		0.45	52	58				
NOR	0.5	0.3	218	205				
		0.45	238	230				
	2	0.3	42	42				
		0.45	50	52				

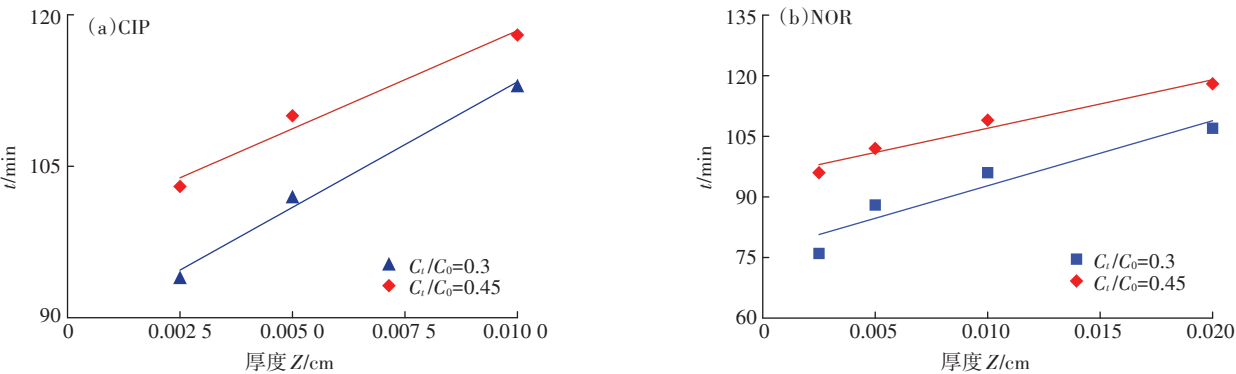


图6 不同GN质量下BDST模型拟合直线
Figure 6 BDST model for fitting CIP and NOR breakthrough at different GN amounts

min。模型预测结果与实验观测结果相符,说明BDST模型能有效地模拟预测QNs在含有GN的多孔介质中的运移和穿透时间。

3 结论

(1)吸附实验结果表明石墨烯对环丙沙星和诺氟沙星的最大吸附容量分别为 $270.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $178.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)砂柱实验结果表明,多孔介质中石墨烯含量越少、流速和 Na^+ 强度越大,环丙沙星和诺氟沙星在石墨烯-石英砂柱中的迁移能力越强,但 Ca^{2+} 对抗生素在石墨烯上的吸附有显著的抑制作用。

(3)BDST模型可很好地拟合柱实验结果,预测出环丙沙星和诺氟沙星在含有石墨烯的砂柱中的穿透时间,且模型结果进一步表明石墨烯能有效吸附饱和多孔介质中的环丙沙星和诺氟沙星。

参考文献:

- [1] HUANG Z J, LAI Z, ZHU D Y, et al. Electrospun graphene oxide/MIL-101 (Fe)/poly (acrylonitrile-co-maleic acid) nanofiber: A high-efficient and reusable integrated photocatalytic adsorbents for removal of dye pollutant from water samples[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 597: 196–205.
- [2] SUN S, MA X. 3D porous graphene/polyvinyl alcohol composites: The effect of modification on the adsorption properties[J]. *Nano*, 2016, 11 (11): 1650125.
- [3] ZAHRA D, MOHAMMAD S A, MEHRORANG G, et al. Ultrasound-assisted adsorption of paraquat herbicide from aqueous solution by graphene oxide/ mesoporous silica[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105043.
- [4] 庄媛, 于飞, 马杰, 等. 石墨烯去除水中重金属和抗生素的研究进展[J]. *功能材料*, 2014, 45(23): 23001–23009. ZHUANG Y, YU F, MA J, et al. Research progress of application of graphene on removing heavy metals and antibiotics from water[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(23): 23001–23009.
- [5] CHENG G, STADLER F J. Achieving phase transformation and structure control of crystalline anatase TiO_2 @C hybrids from titanium glycolate precursor and glucose molecules[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 438: 169–178.
- [6] CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 204: 35–56.
- [7] PARVEEN N, ANSARI M O, CHO M H. Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(56): 44920–44927.
- [8] YADAV S K, YOO H J, CHO J W. Click coupled graphene for fabrication of high-performance polymer nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51(1): 39–47.
- [9] YADAV S K, CHO J W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 360–367.
- [10] 田甜, 吕敏, 田盼. 石墨烯的生物安全性研究进展[J]. *科学通报*, 2014, 59(20): 1927–1936. TIAN T, LÜ M, TIAN Y. Progress in biological safety of graphene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59 (20): 1927–1936.
- [11] NODEH H R, SERESHTI H. Synthesis of magnetic graphene oxide doped with strontium titanium trioxide nanoparticles as a nanocomposite for the removal of antibiotics from aqueous media[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(92): 89953–89965.
- [12] WU S, ZHAO X, LI Y, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 389–395.
- [13] CARABINEIRO S A C, THAVORN-AMORNSRI T, PEREIRA M F R, et al. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin[J]. *Catalysis Today*, 2012, 186(1): 29–34.
- [14] DARWEESH T M, AHMED M J. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 50: 159–166.
- [15] YOUNG S, JUHL A, O' MULLAN G D. Antibiotic-resistant bacteria in the Hudson River Estuary linked to wet weather sewage contamination[J]. *Journal of Water and Health*, 2013, 11(2): 297–310.
- [16] KAUR A, KANSAL S K. Bi_2WO_6 nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 194–203.
- [17] ZHANG C L, QIAO G L, ZHAO F, et al. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2011, 163(1): 53–56.
- [18] DARWEESH T M, AHMED M J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 138: 139–145.
- [19] CARABINEIRO S A C, THAVORN-AMORNSRI T, PEREIRA M F R, et al. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4583–4591.
- [20] POURETAL H R, SADEGH N. Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 1: 64–73.
- [21] MARTINEZ J L, BOMBAYWALA S, MANDPE A, et al. Antibiotic resistance in the environment: A critical insight on its occurrence, fate, and eco-toxicity[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(20): 24889–24916.
- [22] BAO S, WANG Y, WEI Z, et al. Amino-assisted AHMT anchored on graphene oxide as high performance adsorbent for efficient removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions under wide pH range[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125825.
- [23] SHENG Z B, CAO M, HONG Y, et al. Preparation of functionalized graphene nano-platelets and use for adsorption of Pb^{2+} from solution

- [J]. *Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition*, 2018, 33(6):1395–1401.
- [24] LI M, LIU Y, LIU S, et al. Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 521:150–159.
- [25] LIU J, YUAN S, DU H, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solution by magnetic graphene[M]//ZENG J, LI H Z. Chemical, material and metallurgical engineering III, Pts 1–3, 2014:1011–1014.
- [26] KUMAR R, ANSARI M O, PARVEEN N, et al. Simple route for the generation of differently functionalized PVC@graphene–polyaniline fiber bundles for the removal of Congo red from wastewater[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(76):61486–61494.
- [27] YUSUF M, KHAN M A, OTERO M, et al. Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493:51–61.
- [28] ANSARI M O, KUMAR R, PARVEEN N, et al. Facile strategy for the synthesis of non-covalently bonded and para-toluene sulfonic acid-functionalized fibrous polyaniline@graphene–PVC nanocomposite for the removal of Congo red[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(9):7004–7011.
- [29] XU J, WANG L, ZHU Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption[J]. *Langmuir*, 2012, 28(22):8418–8425.
- [30] CHEN H, GAO B, LI H. Functionalization, pH, and ionic strength influenced sorption of sulfamethoxazole on graphene[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1):310–315.
- [31] PENG B, CHEN L, QUE C, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by π - π interactions[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:31920.
- [32] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10):5989–6008.
- [33] 马军冠. 三维石墨烯复合材料修复抗生素污染水体的性能与机理研究[D]. 沈阳:沈阳大学, 2021. MA J G. Study on performance and mechanism of three-dimensional graphene composites in repairing antibiotic-contaminated water[D]. Shenyang: Shenyang University, 2021.
- [34] 黄华铮. 磁性氧化石墨烯表面印迹聚合物修复砷污染地下水研究[D]. 长春:吉林大学, 2020. HUANG H Z. Study on the remediation of As contaminated groundwater with magnetic graphene oxide based surface As(III)-imprinted polymers[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [35] 邢榕. 氧化石墨烯负载纳米零价铁去除有机污染物的性能及机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2020. XING R. Performances and mechanisms of GO/nZVI nanocomposites for organic pollutants removal [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [36] 程永强, 赵彬, 刘茂科, 等. 石墨烯在环境污染监测与修复中的应用进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8):103–109. CHENG Y Q, ZHAO B, LIU M K, et al. Research progress of graphene materials in environmental pollution monitoring and remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(8):103–109.
- [37] VIJAYARAGHAVAN K, PRABU D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1):558–564.
- [38] ABID M, ALTUFAILY M, AL-MANSORI J, et al. Mathematical modeling of fixed-bed columns for the adsorption of methylene blue on to fired clay pot[J]. *International Journal of ChemTech Research*, 2019, 12(2):70–80.
- [39] 李艳红. 桉树木材和毛竹竹材模板 Fe/C 复合材料对水中砷磷镉的动态吸附模型和机制研究[D]. 南宁:广西大学, 2018. LI Y H. Dynamic adsorption model and mechanism of As(V), P(V) and Sb(III) on the porous modified composites of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C prepared with eucalyptus and bamboo biotemplate[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [40] 韦梦琴. 基于 KOH 活化水热炭制备桉树皮基活性炭及对甲苯吸附行为的研究[D]. 南宁:广西大学, 2020. WEI M Q. Preparation of eucalyptus bark based activated carbon via KOH activated hydrochar and its adsorption behavior of toluene[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.
- [41] DONG S, SUN Y, WU J, et al. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2016, 150:759–764.
- [42] WANG F, YANG B, WANG H, et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a magnetic chitosan grafted graphene oxide composite[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222:188–194.
- [43] SUN K, DONG S, SUN Y, et al. Graphene oxide-facilitated transport of levofloxacin and ciprofloxacin in saturated and unsaturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348:92–99.
- [44] KONER S, ADAK A. Adsorbilization of organic dye through surfactant modified silica gel waste from aquatic environment: Batch and fixed bed studies[J]. *International Journal of Environmental Engineering*, 2017, 4:1–5.
- [45] ULGUIM R R, BORTOLOZZO F P, WENTZ I, et al. Ovulation and fertility responses for sows receiving once daily boar exposure after weaning and OvuGel® followed by a single fixed time post cervical artificial insemination[J]. *Theriogenology*, 2018, 105:27–33.
- [46] ZHOU L, ZHANG G, ZHANG L, et al. Effects of contact conditions between particles and volatiles during co-pyrolysis of brown coal and wheat straw in a thermogravimetric analyzer and fixed-bed reactor[J]. *Processes*, 2019, 7(4):179.
- [47] ERSAN G, APUL O G, PERREAULT F, et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review[J]. *Water Research*, 2017, 126:385–398.
- [48] ZHANG D, PAN B, WU M, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10):2616–2621.
- [49] CHEN H, MA L Q, GAO B, et al. Influence of Cu and Ca cations on ciprofloxacin transport in saturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262:805–811.
- [50] 陈亚妮, 董妹楠, 孙媛媛, 等. 氧化石墨烯对铅在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1392–1397. CHEN Y N, DONG S N, SUN Y Y, et al. Effects of graphene oxide on transport of lead in saturated porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1392–1397.