



欢迎投稿 http://www.aed.org.cn

紫根水葫芦基活性炭吸附氧氟沙星-铜特性及机理研究

陈鑫,魏志远,赵翰斌,武广哲,刘莉莉

引用本文:

陈鑫,魏志远,赵翰斌,等.紫根水葫芦基活性炭吸附氧氟沙星-铜特性及机理研究[J].农业资源与环境学报,2020,37(1):59-65.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0175

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

生物改性玉米秸秆处理含铜废水的研究

宋晓晓,任滨侨,赵路阳,金玉,欧阳凤菊 农业资源与环境学报.2019,36(3):337-343 https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0155

褐煤基材料对Cd2+的吸附机制

暴秀丽, 张静静, 化党领, 杨秋云, 宋晓燕, 王代长, 刘世亮 农业资源与环境学报. 2017, 34(4): 343-351 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0136

高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴,郭千里,梁成博,郭子彰,张成禄 农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175-181 https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275

金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展

王龙, 马杰, 邓迎璇, 陈雅丽, 彭皓, 任宗玲, 王进进, 翁莉萍, 李永涛 农业资源与环境学报. 2017, 34(5): 405-413 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0125

载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红,李安玉,严发,邓华 农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 559-567 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0298



关注微信公众号,获得更多资讯信息

陈 鑫,魏志远,赵翰斌,等.紫根水葫芦基活性炭吸附氧氟沙星-铜特性及机理研究[J].农业资源与环境学报,2020,37(1):59-65. CHEN Xin, WEI Zhi-yuan, ZHAO Han-bin, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of ofloxacin-Cu by activated carbon based on long-root *Eichhornia crassipes*[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(1): 59-65.

紫根水葫芦基活性炭吸附氧氟沙星--铜特性及机理研究

陈 鑫^{1,2},魏志远^{1,2},赵翰斌^{1,2},武广哲^{1,2},刘莉莉^{1,2*}

(1.华东理工大学资源与环境工程学院,上海 200237; 2.国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室,上海 200237)

摘 要:为解决目前抗生素与重金属复合污染问题,采用紫根水葫芦基活性炭(Long-root Eichhornia crassipes-activated carbon, LREC-AC)吸附水溶液中的氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)和Cu²⁺,并对其吸附特性和机理等进行研究。结果表明,LREC-AC对OFL和Cu²⁺的吸附均符合Langmuir模型及拟二级动力学方程。LREC-AC对OFL的吸附机理包括电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电引力作用,而对Cu²⁺的吸附机理则包括静电引力作用,以及电子交换或共价键等作用。在此基础上,考察OFL-Cu²⁺复合体系中LREC-AC对OFL和Cu²⁺的吸附特性和机理。在复合体系中,LREC-AC对OFL和Cu²⁺的饱和吸附量分别为59.34 mg·g⁻¹和37.46 mg·g⁻¹。在OFL浓度为10 mg·L⁻¹、Cu²⁺浓度<2 mg·L⁻¹时,Cu²⁺可与OFL络合,从而促进LREC-AC对OFL的吸附。研究表明,LREC-AC可通过多种吸附机理共同作用有效去除水体中OFL和Cu²⁺,同时其对重金属和抗生素复合污染也具有良好的吸附性能。 关键词:紫根水葫芦;活性炭;氧氟沙星;铜;复合污染;吸附

中图分类号:X13;X71 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2020)01-0059-07 doi: 10.13254/j.jare.2019.0175

Adsorption characteristics and mechanisms of ofloxacin–Cu by activated carbon based on long–root *Eichhor-nia crassipes*

CHEN Xin^{1,2}, WEI Zhi-yuan^{1,2}, ZHAO Han-bin^{1,2}, WU Guang-zhe^{1,2}, LIU Li-li^{1,2*}

(1.School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, Shanghai 200237, China) **Abstract**: In order to solve the problem of combined antibiotics and heavy metal pollution, long-root *Eichhornia crassipes*-activated carbon (LREC-AC) was used to adsorb ofloxacin(OFL) and Cu²⁺ in aqueous system. Multiple experiments were conducted to investigate the adsorption characteristics and mechanisms of LREC-AC for OFL and Cu²⁺. Both the adsorption of OFL and Cu²⁺ by LREC-AC conformed to the Langmuir and pseudo-second-order model. Multiple mechanisms co-existed in the absorption of OFL and Cu²⁺ by LREC-AC. The adsorption mechanism of OFL by LREC-AC included electron-donor-acceptor interaction, hydrogen bonds, and electrostatic attraction, while the adsorption mechanism of Cu²⁺ included electrostatic attraction and electronic exchange or covalent bonds. On this basis, the adsorption characteristics and mechanisms of OFL and Cu²⁺ by LREC-AC in a compound system were further investigated. The saturated adsorption capacities in the compound system were 59.34 mg • g⁻¹ and 37.46 mg • g⁻¹ for OFL and Cu²⁺, respectively. In addition, OFL concentration of 10 mg • L⁻¹, Cu²⁺(<2 mg • L⁻¹) promoted the adsorption of OFL by LREC-AC because of the complexation of Cu²⁺ and OFL. LREC-AC can effectively remove OFL and Cu²⁺ from aqueous system through a variety of adsorption mechanisms. At the same time, LREC-AC has good adsorption performance for combined heavy metal and antibiotics pollution.

Keywords: long-root Eichhornia crassipes; activated carbon; ofloxacin; Cu; combined pollution; adsorption

收稿日期:2019-04-08 录用日期:2019-07-15

*通信作者:刘莉莉 E-mail:lilyliu@ecust.edu.cn

http://www.aed.org.cn

作者简介:陈 鑫(1993—),男,四川绵阳人,硕士研究生,从事水处理研究。E-mail:ciny0816@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1901000);国家自然科学基金项目(41771513,41001316)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2018YFC1901000); The National Natural Science Foundation of China (41771513,41001316)

氟喹诺酮类抗生素是一种广泛用于治疗人类和 动物疾病的抗菌药物,其中氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)为第三代喹诺酮类抗菌药,具有广谱、抗菌作用 强等优点,通常被过量添加到兽用饲料中¹¹。此外为 调节牲畜的生长速率,饲料中会添加一定含量的Cu 等重金属。由于OFL和Cu不能完全被动物吸收利 用,大部分OFL都以原药或者代谢产物的形式通过排 泄作用进入环境中,同时还伴随着Cu等重金属排放。 Zhou 等四研究表明在生猪养殖场粪便中的 OFL 含量 最高可达2970 ng·L⁻¹。李晓华^[3]对华北地区生猪养殖 废水中氟喹诺酮类抗生素的研究发现其总浓度最高 可达16.1 mg·L⁻¹,且对周边河流产生了不同程度的影 响。Bolan等^[4]对新西兰某养殖场的废水中Cu²⁺浓度 水平调查发现,在奶牛废水中浓度最高达10.5 mg· L⁻¹,在生猪废水中浓度最高达1.6 mg·L⁻¹。在农业生 态系统中,牲畜粪便经常被用作有机肥、植物的营养物 质或者作为微量元素用以提高土壤的质量。施肥后, 粪便中的OFL及Cu会被释放到水体、土壤环境中,进 而对生态系统产生潜在风险和危害。因此,亟需开展 OFL-Cu复合污染的去除技术等方面的研究。

活性炭因其较大的比表面积、丰富的孔隙结构等 特性,对污染物具有较高的吸附能力。前期的研究工 作主要集中在活性炭单一吸附氟喹诺酮类抗生素或 单一吸附重金属,其中对氟喹诺酮类抗生素的吸附机 理主要为电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电 作用等,对重金属的吸附机理主要为静电引力和电子 共享作用[5-6]。而对氟喹诺酮类抗生素与重金属复合 存在下吸附机理的研究鲜有报道。同时,现阶段商业 开发的活性炭,其原材料(椰壳、木材、煤炭等)成本 高,导致利用活性炭对污水进行处理的价格高。所以 利用自然环境中的植物材料制备活性炭,具有低成 本、环境友好、结构丰富等优点。其中,紫根水葫芦具 有生长繁殖快、分布广、易获取等特点,常被用于治理 水域生态问题,因而,对其收集后进行资源化利用具 有较好的环境意义。课题组前期研究发现,利用紫根 水葫芦根粉制备的活性炭表面粗糙不规则,有丰富的 孔隙结构以及丰富的功能基团(羟基、氨基、羧基 等)^[7]。因此,其对OFL和Cu都具有较好的吸附性能。

本研究利用紫根水葫芦根粉为原料制备活性炭 用于OFL-Cu复合污染的去除。在单一体系下,分别 考察不同因素对LREC-AC吸附OFL或Cu²⁺效果和特 性的影响,并结合动力学模型和等温线模型对其吸附 机理进行研究。在此基础上,考察复合体系中 LREC-AC对OFL和Cu²⁺吸附特性和机理。从而为开 发环境中抗生素与重金属复合污染治理技术提供新 的思路,同时为紫根水葫芦的处置和资源化利用提供 新的途径。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

OFL储备液:准确称量0.1000gOFL,加入去离子 水溶解后转移至100mL棕色容量瓶中,定容,配制成 浓度为1000mg·L⁻¹的储备液,4℃条件下避光保存。

Cu²⁺储备液:准确称量 3.906 0 g CuSO₄·5H₂O,加 人去离子水溶解后转移至 1000 mL容量瓶中定容、摇 匀,即得到浓度为 1000 mg·L⁻¹的 Cu²⁺标准储备液,转 移至棕色细口瓶中,4℃条件下避光保存。

1.2 LREC-AC的制备与表征

本研究所用LREC-AC制备原料为紫根水葫芦根粉。紫根水葫芦采自滇池,用于水体富营养化的治理,其根系发达,占生物量的80%以上。经清洗、粉碎、烘干后用于活性炭的制备^[7]。课题组前期研究中,对制备的活性炭孔径分布、比表面积(静态 N₂吸附法,TriStar II3020, Micromeritics,美国)^[7]、Zeta电位(Zeta电位仪, Nano ZS, Malvern,英国)和表面官能团(X射线光电子能谱, Escalab 250Xi, Thermo Scientific,美国)等相关参数进行了表征^[5]。

1.3 LREC-AC吸附OFL和Cu²⁺单体系实验

pH对LREC-AC吸附OFL或Cu²⁺的影响实验:取 100 mL浓度为10 mg·L⁻¹的OFL或Cu²⁺溶液置于150 mL锥形瓶中,用0.1% NaOH溶液和0.1% HCl溶液调 节OFL溶液初始pH为2~10、Cu²⁺溶液初始pH为2~6; LREC-AC投加量为100 mg·L⁻¹。锥形瓶密封后,分 别放入恒温振荡器中,在20℃、200 r·min⁻¹条件下进 行吸附反应,OFL和Cu²⁺分别在360 min和240 min时 取样。

吸附动力学实验:将配制好的1000 mg·L⁻¹的 OFL或Cu²⁺储备液稀释成浓度分别为5、10、20 mg·L⁻¹ 的实验溶液,分别取100 mL分装到150 mL锥形瓶 中,用1% NaOH和1% HCl调节pH至6;LREC-AC投 加量为100 mg·L⁻¹。锥形瓶密封后,放入恒温振荡器 中,在20℃、200 r·min⁻¹条件下进行吸附反应,分别在 0~600、0~300 min内定时取样。

等温吸附实验:取100 mL浓度分别2、5、10、20、 30 mg·L⁻¹的OFL或Cu²⁺溶液,置于150 mL锥形瓶中, 用1% NaOH和1% HCl调节pH至6;LREC-AC投加 量为100 mg·L⁻¹。锥形瓶密封后,放入恒温振荡器 中,分别在20、30、40℃下,200 r·min⁻¹振荡,反应时间 为吸附动力学实验中所确定的平衡时间。

采样:取2mL吸附后溶液,过0.22μm滤膜后,测 定溶液中剩余OFL或Cu²⁺浓度。每组实验设定3个 平行实验,取平均值。

1.4 LREC-AC吸附OFL-Cu复合体系实验

复合体系动力学实验:用1% NaOH和1% HCl调 节 pH至6,OFL浓度10 mg·L⁻¹,Cu²⁺浓度10 mg·L⁻¹, LREC-AC投加量100 mg·L⁻¹,将溶液(100 mL)装入 150 mL锥形瓶中,密封后,放入恒温振荡器中,20℃、 200 r·min⁻¹下进行实验,定时取样。

吸附竞争实验:用1% NaOH和1% HCl调节pH 至6。OFL或Cu²⁺初始浓度为10 mg·L⁻¹,另一物质浓 度梯度为0、1、2、4、6、8 mg·L⁻¹和10 mg·L⁻¹,LREC-AC投加量100 mg·L⁻¹,将溶液(100 mL)装入150 mL 锥形瓶中,密封后放入恒温振荡器中,20℃、200 r· min⁻¹条件下进行实验,定时取样。

采样:取2mL吸附后溶液,过0.22μm滤膜后,分 别测定溶液中剩余OFL和Cu²⁺浓度。每组实验设定3 个平行实验,取平均值。

1.5 分析方法

采用高效液相色谱法(HPLC, Shimadzu, 日本)测 定 OFL浓度。测定条件:色谱柱为C18反相柱(5 µm; 4.6 mm × 250 mm i.d.),流动相为体积比 80:20 的甲醇 和水混合溶液,流速为1 mL·min⁻¹,进样量为10 µL, 紫外检测器波长为 288 nm,柱温为 35 ℃,检出限为 0.01 mg·L⁻¹。采用原子吸收分光光度计(AA-7000, Shimadzu, 日本)测定样品中的 Cu²⁺浓度,检出限为 0.02 µg·L⁻¹。

1.6 数据处理与分析

试验数据采用 Excel 2013 进行处理,采用 Origin 9.0 拟合曲线与作图。

2 结果与讨论

2.1 活性炭结构特性

本研究课题组对所制备的紫根水葫芦基活性炭 进行了表面孔径分布、比表面积、Zeta电位及表面官 能团等相关参数表征(表1)^[5,7]。结果表明,LREC-AC 具有较大的比表面积和丰富的含氧官能团、含碳官能 团,表明其具有较好的吸附能力,且其表面的芳香环 是π电子供体,羧基、羟基等官能团是n电子供体^[8]。 而OFL苯环上的含氟基团和含氮官能团具有很强的

表1 活性炭结构特性[5,7]

Table 1 Structural characteristics of activated carbon^[5,7]

结构特性	参数
Structural characteristics	Parameters
孔径分布/nm	0~10
孔体积/cm³·g ⁻¹	0.38
平均孔径/nm	6.96
比表面积/m ² ·g ⁻¹	874.3
Zeta电位	3.3
含C官能团	芳香环中的C=C/C-C、C-O、C=O和COO-
含0官能团	С=О、С-О 和 СОО-

电子吸引力,可被看作是π电子受体^[9]。因此,LREC-AC可通过电子供体-受体相互作用与OFL结合。且 其表面带负电荷的官能团也可与OFL带正电荷的哌 嗪基通过静电引力结合在一起^[10]。同时,LREC-AC 表面的含氧官能团(羟基和羧基)可通过氢键与OFL 上的羰基和羧基结合^[11]。另外,LREC-AC表面带负 电荷官能团还可通过静电引力作用吸附带正电荷的 Cu^{2+[12]}。

2.2 初始pH对吸附效果的影响

溶液的pH是影响吸附剂吸附效果的重要因素之 一,它决定了污染物在溶液中的存在形式及吸附剂表 面电荷情况。当溶液 pH 值低于 3.3 时, LREC-AC 表 面带正电,而当溶液的pH值高于3.3时,LREC-AC表 面带负电。而OFL有两个不同的pKa值,分别为pKai= 6.10和pKa2=8.28,在溶液中随pH的不同可呈现阳离 子、阴离子和两性离子等三种形态^[13]。本研究中,当 溶液 pH<4 时, OFL 在溶液中以阳离子的形式存在而 LREC-AC表面带正电荷,两者之间产生静电斥力,使 其吸附量降低;当初始pH=4时,表面带正电荷的OFL 与表面带负电荷的LREC-AC之间通过静电引力而相 互吸引,促进LREC-AC对OFL的吸附作用,使其吸 附量达到最大;当初始pH>4时,随pH的升高,溶液中 以两性离子和阴离子形式存在的OFL的量逐渐增加, 从而与表面带负电荷的LREC-AC产生静电斥力,导 致其吸附效果下降(图1a)。

初始pH对Cu²⁺吸附效果的影响见图1b。Cu(OH)₂ 的溶度积常数K_{sp}=2.2×10⁻²⁰ mol³·L⁻³,在pH=6时,由于 Cu²⁺浓度为10 mg·L⁻¹,此时[Cu²⁺][OH⁻]²<2.2×10⁻²⁰ mol³·L⁻³,当pH<6时,溶液中Cu²⁺无沉淀。当pH<3.3 时,LREC-AC表面带正电荷,此时Cu²⁺也带正电荷, 使得Cu²⁺与LREC-AC表面因静电斥力而导致吸附效 果变差。当pH>3.3时,随着pH增高,活性炭表面带 负电荷,与Cu²⁺形成静电引力,从而促进其对Cu²⁺的 吸附。另外,在pH为3~6范围内,当溶液中pH较低 时,LREC-AC表面的吸附位点与H⁺结合而被H⁺大量 占据,使得LREC-AC表面亲和性发生改变,进而导致 其对Cu²⁺的吸附不充分,吸附量较低。而随着pH值 的升高,溶液中H⁺减少,吸附位点得以释放,与溶液 中Cu²⁺吸附作用增强,Cu²⁺吸附量随之增加。当pH>6 时,溶液中的OH⁻增多,与Cu²⁺形成沉淀。

因此,综合分析pH对LREC-AC吸附OFL和Cu²⁺ 效果和特性的影响,后续实验中,将初始pH设定为 6,以保证其较好的吸附性能,并接近实际水环境的 pH值。

2.3 吸附动力学模型

为进一步研究LREC-AC对OFL和Cu²⁺吸附机 理,本研究采用吸附动力学模型,分别考查污染物不 同初始浓度下,LREC-AC对OFL和Cu²⁺的吸附特性 (图2)。污染物初始浓度对LREC-AC的吸附性能影 响较大。随着污染物初始浓度的增加,传质驱动力增 强,LREC-AC上的活性位点被更多的污染物包围,使



吸附量增加。采用拟一级和拟二级动力学模型对 LREC-AC吸附OFL和Cu²⁺的结果进行拟合,其相关 吸附动力学参数见表2。其中,拟二级动力学模型拟 合数据的线性关系*R*²均大于0.99,相比于拟一级动力 学模型拟合效果更好。因此,表明LREC-AC对OFL 和Cu²⁺的吸附过程符合拟二级动力学方程,为化学吸 附,存在吸附剂与吸附质之间的电子交换或共价键等 作用¹¹²¹。

2.4 吸附等温线模型

一般来说,不同反应温度会对吸附特性产生一定 的影响。LREC-AC吸附OFL和Cu²⁺的吸附等温线模 型拟合结果如图3所示。研究发现,当OFL和Cu²⁺浓 度较低时(<5 mg·L⁻¹),温度对吸附量的影响不显著; 当OFL和Cu²⁺浓度增加时,随反应温度的升高, LREC-AC对OFL和Cu²⁺的吸附能力下降。分别采用 Langmuir和Freundlich吸附等温线模型对LREC-AC 吸附OFL和Cu²⁺实验数据进行拟合,其参数见表3。 Langmuir模型可用于阐明均相吸附体系,其中吸附为 单层反应,发生在均相吸附位点上,而Freundlich方



图1 pH对吸附效果的影响





□5 mg·L⁻¹ ● 10 mg·L⁻¹ △ 20 mg·L⁻¹ ─ 拟一级动力学 Pseudo-first-order ---- 拟二级动力学 Pseudo-second-order

图2 OFL和Cu²⁺吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetics curves of OFL and Cu²⁺

http://www.aed.org.cn

				表2 吸附动力学参数				
			Tab	le 2 Parameters of kinetic n	nodels			
	初始浓度	实验平衡吸附量	扎	以一级动力学 Pseudo-first-ord	ler	拟二	级动力学Pseudo-second-order	
污染物 Pollutants	Initial concentration $(C_0)/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Measured equilibrium adsorption capacity $(q_{exp})/{ m mg}{\mbox{\cdot}g}^{-1}$	k_1 /min ⁻¹	理论平衡吸附量Theoretical equilibrium adsorption capacity(q _e)/mg·g ⁻¹	R^2	$k_2/\mathbf{g} \cdot \mathbf{mg}^{-1} \cdot \mathbf{min}^{-1}$	理论平衡吸附量 Theoretical equilibrium adsorption capacity $(q_e)/mg\cdot g^{-1}$	R^2
OFL	5	46.65	0.018 1	45.12	0.990	0.000 5	50.86	0.994
	10	85.18	0.014 6	81.76	0.977	0.000 2	93.34	0.991
	20	112.66	0.013 5	107.84	0.980	0.000 1	124.28	0.991
Cu ²⁺	5	23.77	0.028 1	22.28	0.965	0.001 3	25.79	0.990
	10	48.85	0.032 0	47.48	0.990	0.000 7	54.37	0.993
	20	78.43	0.024 0	76.14	0.993	0.000 3	89.69	0.997



图 3 OFL和Cu²⁺吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of OFL and Cu²⁺

水 〕 败 们 寸 皿 线 穸 女	囱
--------------------------	---

Τ	abl	е	3	Р	arameters	of	isot	herms	mode	ls
---	-----	---	---	---	-----------	----	------	-------	------	----

污染物	T190	Langmuir	Freundlich				
Pollutants	1/ C	最大吸附量 Maximum adsorption capacity(q _m)/mg·g ⁻¹	$K_{\rm L}/{\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1}$	R^2	$K_{\mathrm{F}}/\mathrm{mg}^{1-1/n} \cdot \mathrm{L}^{1/n} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	n	R^2
OFL	20	127.64	0.77	0.981	54.10	3.27	0.786
	30	117.21	0.47	0.997	37.67	2.76	0.892
	40	83.94	0.52	0.997	28.65	2.87	0.902
Cu ²⁺	20	98.47	0.22	0.996	23.16	2.36	0.932
	30	93.15	0.13	0.993	16.95	2.11	0.971
	40	78.54	0.11	0.996	11.54	1.95	0.976

程则用来说明吸附是一种多层非均相吸附。本研究中,Langmuir模型描述LREC-AC对OFL和Cu²⁺的吸附等温线的拟合效果均优于Freundlich模型,决定系数*R*²>0.98。前期研究发现,不同材质吸附剂对OFL的吸附量:氧化石墨烯40.65 mg·g^{-1[13]},粉状八面沸石31.32 mg·g^{-1[14]};不同材质对Cu²⁺的吸附量:橡树皮活性炭30.11 mg·g^{-1[15]},杏核活性炭22.80 mg·g^{-1[16]}。相比之下,本研究中使用的LREC-AC对OFL和Cu²⁺均具有较高的吸附量,表明LREC-AC可用于对OFL-Cu²⁺复合污染的吸附去除。

2.5 复合体系吸附动力学

在单一体系研究基础上,进一步考察OFL和Cu²⁺ 复合体系中LREC-AC的吸附特性,并结合动力学模 型研究其吸附机理(图4)。结果表明,复合体系中的 吸附量均低于单一体系,且拟二级动力学决定系数*R*² 均高于拟一级动力学决定系数,表明LREC-AC对 OFL和Cu²⁺的吸附为拟二级动力学过程。同时,Cu²⁺ 和OFL共同存在会产生吸附位点竞争,导致吸附量降 低。由于活性炭表面的官能团-COOH、-OH和芳香 环等可以与重金属离子通过螯合作用形成金属螯合 物,也能与有机物结合,从而减少活性炭表面的结合 位点,降低对竞争吸附质的吸附效果^[17]。因此,在 OFL和Cu²⁺的复合体系中,其饱和吸附量分别为 59.34 mg·g⁻¹和37.46 mg·g⁻¹,较单一体系分别下降 30.33%和23.42%。

2.6 OFL与Cu²⁺之间相互影响

进一步考察 OFL 和 Cu²⁺在复合体系中竞争吸附 特性(图5),酸性条件下,OFL与 Cu²⁺之间存在络合结 构¹¹⁸¹,复合体系中 OFL与 Cu²⁺的络合平衡如图 6 所示。 当溶液中 Cu²⁺浓度<2.0 mg·L⁻¹,其总量低于 OFL,而随 Cu²⁺浓度的增加,溶液中 OFL与 Cu²⁺的络合结构则由 $[Cu^{2+}(OFL)_2]^{2+}$ 变为 $[Cu^{2+}OFL]^{2+}$ 。当 pH=6时,溶液中 OFL还存在 OFL⁺和 OFL⁻,LREC-AC 对络合物的吸附 优于对 OFL⁺和 OFL⁻的吸附^[19]。同时,溶液中 Cu²⁺在 LREC-AC 表面与 OFL之间充当"桥链"的角色,促进 OFL 的吸附^[12]。当 Cu²⁺浓度>2.0 mg·L⁻¹时,随 Cu²⁺浓 度增加,其在水溶液中的主要形态结构为 $[Cu^{2+}OFL]^{2+}$ 和 Cu²⁺,而此时溶液中存在的吸附竞争是 Cu²⁺与 OFL 间的竞争,导致 OFL 饱和吸附量降低^[18-19]。复合体系 中,保持 Cu²⁺初始浓度为 10 mg·L⁻¹,随 OFL浓度逐渐 增加,Cu²⁺饱和吸附量逐渐降低,由 48.92 mg·g⁻¹降低 为 37.46 mg·g⁻¹(图 5b)。这主要是由于此时溶液中



Figure 4 Adsorption kinetics of OFL and Cu²⁺ in their mixed systems



图5 复合体系中竞争吸附曲线

Figure 5 Competitive adsorption curve of OFL and Cu²⁺ in their mixed systems



Figure 6 Complexation equilibrium for OFL with Cu^{2+}

http://www.aed.org.cn

 Cu^{2+} 的物质的量大于 OFL, 两者络合物为 $[Cu^{2+}OFL]^{2+}$, 而与 Cu^{2+} 存在吸附竞争, 导致随 OFL浓度的增加, Cu^{2+} 的饱和吸附量降低, 前期研究也发现类似现象 $^{[17,19]}$ 。 综上所述, 复合体系中低浓度的 $Cu^{2+}(<2.0 \text{ mg} \cdot L^{-1})$ 可 促进 OFL 的吸附, 而随着 Cu^{2+} 浓度的增加 $(2\sim10 \text{ mg} \cdot L^{-1})$, OFL 与 Cu^{2+} 则主要表现为竞争吸附, 导致 OFL 饱 和吸附量降低。

3 结论

(1)本研究采用紫根水葫芦根粉制备活性炭,其 表面含有丰富的官能团,能够有效吸附去除水体中 OFL及Cu²⁺,表明其对重金属及抗生素复合污染具有 良好的吸附性能。

(2) 拟二级动力学和 Langmuir 模型能够较好地描述紫根水葫芦基活性炭对 OFL和 Cu²⁺的吸附过程,其对 OFL的吸附机理包括电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电引力作用,而对 Cu²⁺的吸附则主要为静电引力、电子交换或共价键等作用。

(3)在复合体系中,OFL浓度为10 mg·L⁻¹,Cu²⁺浓 度<2 mg·L⁻¹时,Cu²⁺与OFL的络合作用可有效促进 OFL的吸附,而随Cu²⁺浓度的增加,则表现出抑制作 用;复合体系中OFL的存在对Cu²⁺的吸附始终表现为 抑制作用。

该研究结果为活性炭在抗生素-重金属复合污 染水体中的应用提供有益参考和基础数据,并为紫根 水葫芦资源化利用提供新的途径。

参考文献:

[1]杨云裳,薛飞群.抗生素饲料添加剂研究概况[J].中兽医医药杂志, 2000, 19(5):38-41.

YANG Yun-chang, XUE Fei-qun. Review of antibiotic feed additives [J]. Journal of Traditional Chinese Veterinary Medicine, 2000, 19(5): 38-41.

- [2] Zhou L J, Ying G G, Liu S, et al. Excretion masses and environmental occurrence of antibiotics in typical swine and dairy cattle farms in China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 444(2):183–195.
- [3]李晓华.规模化猪场粪污中典型抗生素归趋行为及抗性基因扩散 特征研究[D].北京:中国农业科学院,2018.

LI Xiao-hua. Migration characteristics of the typical antibiotics and spread of antibiotic resistance genes in the environment of large-scale swine feedlots[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.

- [4] Bolan N S, Khan M A, Donaldson J, et al. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent[J]. Science of the Total Environment, 2003, 309(1):225-236.
- [5] Cao F J, Lian C Y, Yang J G, et al. Study on the adsorption perfor-

mance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276;211-218.

- [6] Qiang K, Xiao H, Li S, et al. Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 112:254–264.
- [7] 林 森, 刘莉莉, 陈 鑫, 等. 一种紫根水葫芦基活性炭的制备方法: CN 108675296 A[P]. 2018-10-19.
 LIN Sen, LIU Li-li, CHEN Xin, et al. A preparation method of long-root *Eichhornia crassipes*-activated carbon: CN 108675296 A[P]. 2018-10-19.
- [8] Tran V S, Ngo H H, Guo W, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 182:353-363.
- [9] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science & Tech*nology, 2005, 39(23):9166–9173.
- [10] Li J R, Wang Y X, Wang X, et al. Intercalation and adsorption of ciprofloxacin by layered chalcogenides and kinetics study[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 453:69–78.
- [11] Li M F, Liu Y G, Liu S B, et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: Competition and enhancement mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319:219-228.
- [12] Zhou Y Y, He Y Z, Xiang Y J, et al. Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu (II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646:29–36.
- [13] Yadav S, Goel N, Kumar V, et al. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: Experimental and computational elucidation[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 25(3):1-16.
- [14] Sousa D N R D, Insa S, Mozeto A A, et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites[J]. *Chemosphere*, 2018, 205:137–146.
- [15] Dinesh M, Pittman C U, Mark B, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2007, 310(1):57-73.
- [16] Kobya M, Demirbas E, Senturk E, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(13):1518–1521.
- [17] Chen J Y, Zhu D Q, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(7):2536–2541.
- [18] 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.
- [19] Pei Z G, Shan X Q, Kong J J, et al. Coadsorption of ciprofloxacin and Cu (II) on montmorillonite and kaolinite as affected by solution pH [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(3):915–920.