

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.03.17

Cu^{2+} 对凤眼莲根系吸附四环素的影响及机理

汤贝贝^{1,2}, 张振华², 卢信², 唐婉莹¹, 刘丽珠², 范如芹²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210014;

2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

摘要:以凤眼莲根系为生物吸附材料,通过批吸附平衡实验,考察 Cu^{2+} 共存条件下凤眼莲根系吸附四环素(tetracycline, TC)的动力学特性和吸附等温线,并结合傅里叶红外光谱(Fourier infrared spectroscopy, FTIR)和基团屏蔽技术分析 Cu^{2+} 对凤眼莲根系吸附 TC 特征的影响及机理。结果表明:共吸附动力学和吸附热力学分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型。随着共存 Cu^{2+} 浓度的增加,凤眼莲根系对 TC 的吸附量和去除率也逐渐增大。凤眼莲根系表面羧基、氨基经化学屏蔽后,对 TC 的吸附量均降低了 20% ~ 30%;结合 FTIR 技术确定 Cu^{2+} 通过与凤眼莲根系表面的活性官能团(羟基、羧基和氨基以及芳环结构等)发生相互作用,在根系与 TC 之间形成架桥,从而促进了根系对 TC 的吸附。

关键词: 凤眼莲根系;四环素;铜;络合;吸附

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2018)03-0104-07

Effects of Cu^{2+} on adsorption of tetracycline on roots of eichhornia crassipes

TANG Beibei^{1,2}, ZHANG Zhenhua², LU Xin², TANG Wanying¹, LIU Lizhu², FAN Ruqin²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of science and Technology, Nanjing 210014, China;

2. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Using eichhornia crassipes roots as biological adsorbent, kinetics and adsorption isotherms of tetracycline (TC) adsorbed on eichhornia crassipes root under copper coexistence were discussed through an adsorption equilibrium experiment. Combined with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and group shielding technology, the effect and mechanism of Cu^{2+} on the adsorption of TC on eichhornia crassipes roots was analysed. The results show that co-adsorption kinetics and adsorption thermodynamics accord with quasi two stage kinetic model and Freundlich isothermal adsorption model. The absorption capacity of TC on eichhornia crassipes roots increases with the increase of Cu^{2+} concentration. When the hydroxyl and amino groups on eichhornia crassipes roots were chemically shielded, the adsorption capacity of TC decreased by 20% ~ 30%. Using FTIR technique, it was found that Cu^{2+} formed a bridge between roots and TC through its interaction with hydroxyl, carboxyl, amino, and aromatic structures. Thus, the adsorption of TC on eichhornia crassipes roots was promoted.

Key words: Eichhornia crassipes root; tetracycline; Cu; complexation; sorption

基金项目:国家自然科学基金(31500436);江苏省农业科技创新基金(CX(16)1051)

作者简介:汤贝贝(1992—),女,硕士研究生,研究方向为污染物环境行为与控制。E-mail:540695639@qq.com

通信作者:卢信,副研究员。E-mail:lx deng@126.com

四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)以价格低、抗菌谱广、使用方便、药效显著等优点在养殖业中被广泛应用。大部分抗生素不能被机体有效吸收,经排泄物等途径进入环境中,并在环境中蓄积、诱发和传播耐药致细菌,对生态系统构成潜在危害^[1]。目前国内外关于抗生素的研究主要以单一污染为主^[2]。在实际环境中,铜(Cu)作为动物日粮常见的微量元素添加剂之一,在畜禽养殖废水中经常能检测到其与TCs共存^[3]。由于 Cu^{2+} 容易与TC分子中含氧或氮的官能团结合形成稳定的配合物,从而改变TC的环境行为,因此复合污染条件下TC的去除及其机理研究是当前迫切需要关注的科学问题。

植物纤维性废弃物制备吸附剂因具有来源广、成本低、环境友好等优点^[4],成为环境科学工作者所关注的领域。凤眼莲(*Eichhornia crassipes*),又名水葫芦,是一种耐污能力强、繁殖速度快、根系发达的漂浮植物。研究表明,凤眼莲能有效去除水体中N、P等营养元素,降低BOD和COD浓度,吸附净化污水中的重金属^[5],还可以对苯酚、多环芳烃、抗生素等有机物污染水体进行修复^[6],根系在其中发挥了重要的作用^[7-8]。因此,本文以凤眼莲根系为吸附材料,通过批吸附平衡实验,考察Cu共存条件下凤眼莲根系对溶液中TC的吸附动力学和吸附等温线,并结合基团屏蔽及FTIR技术阐明其吸附机理,以期为更好地利用凤眼莲根系作为生物吸附材料去除复合污染水体中的TC提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与材料

UP-1810型紫外可见分光光度计(北京普析),IS10型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞),电子天平(上海梅特勒-托利多),HZQ-F160型全温度振荡培养箱(江苏太仓),eppendorf高速冷冻离心机,PHS-3C精密pH计(上海大普)。

TC标准品(纯度97.7%)购自上海晶纯生化科技有限公司;甲醇为色谱纯试剂,购自美国天地公司;其他化学试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 凤眼莲的采集与驯化

凤眼莲采自江苏省农业科学院3号水生植物培养池(32°02'N, 118°52'E)。选取长势良好、大小重量基本一致的植株,去除枯叶和腐烂根系,依次采用自

来水、去离子水冲洗干净后,于温室中用1/2 Hoagland营养液驯化培养2周^[9],备用。

1.2.2 原料的制备

取出驯化备用的凤眼莲,先后用预先放置3 d的自来水和去离子水冲洗干净,将整株根系剪下;然后用滤纸吸干根系表面的水分,放入烘箱中105℃杀青2 h,再将烘干的根系放在去离子水中浸泡数小时,使其含水量与新鲜植株根系大致相同,取出后自然风干5 min,并用滤纸擦干剩余水分后^[6],剪成约0.5 cm长的根段,备用。

TC的分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$,最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ 。配制10 mmol/L的TC储备液:称取一定量TC,甲醇溶解后,定容至100 mL棕色容量瓶,避光4℃保存,使用时稀释成所需浓度^[10]。配制10 mmol/L的 Cu^{2+} 储备液:准确称取一定量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于小烧杯中,加入适量去离子水溶解,转入100 mL容量瓶中定容。使用时配置成所需浓度,备用^[11]。

1.2.3 TC与 Cu^{2+} 的相互作用

在pH为6.0的1/2 Hoagland营养液^[9]中,加入不同浓度的TC和 Cu^{2+} 后,最终溶液中TC浓度为50 $\mu\text{mol/L}$, Cu^{2+} 浓度分别为0、50、100 $\mu\text{mol/L}$ 。转移25 mL上述各溶液至50 mL的聚四氟乙烯离心管中,(4.0 ± 0.5)℃下避光振荡3 h,充分混匀后取出静置1 h使得络合反应达到平衡,根据紫外光谱全波数扫描结果可知,溶液反应后获得不同形态的TC-Cu络合物^[10]。然后采用FTIR分析比较TC与 Cu^{2+} 络合前后TC特征官能团波数的变化,由此推测两者络合的位置^[12-13]。先采集背景的红外光谱,扣除空气中的 CO_2 和 H_2O ,然后将样品滴到衰减全反射附近的金刚石窗口下,并将其全部覆盖,进行样品的红外光谱采集。扫描范围:4 000 ~ 525 cm^{-1} ;扫描次数:16次;分辨率:4.0 cm^{-1} 。

1.2.4 Cu^{2+} 对TC在凤眼莲根系上吸附的影响

a. 吸附动力学实验。吸附实验参照OECD guideline 106批平衡方法进行^[14]。在50 mL聚四氟乙烯离心管中,加入25 mL含不同浓度的TC及 Cu^{2+} 溶液,使得反应液中TC的最终浓度为50 $\mu\text{mol/L}$, Cu^{2+} 浓度为0、50、100 $\mu\text{mol/L}$ 。充分反应后称取0.5 g备用的根段放入50 mL离心管中,(20 ± 0.5)℃下避光恒温振荡(180 r/min)。分别于15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、48 h、72 h、120 h取10 mL水样,直至滤液中TC浓度维持不变。样品经4 000 r/min离心10 min,取上清液过0.22 μm 有机系滤膜,然后采用UV-Vis测定滤液中TC浓度。

b. 吸附热力学实验。分别移取不同体积的10 mmol/L的 Cu^{2+} 溶液于100 mL棕色容量瓶中,再分

别移取 10 mmol/L 的 TC 溶液 10 mL 于上述容量瓶中,然后加 pH 为 6.0 的 1/2 Hoagland 营养液定容,充分摇匀,使得 TC 和 Cu 形成高浓度的络分比为 1:0(即 TC 单独存在)、1:1 和 1:2 型 TC-Cu 络合物。移取适量上述各溶液于另一 100 mL 容量瓶中,继续加营养液梯度稀释,就可以得到不同浓度的络合物。将以上络合状态的 TC 配好后,分别移取 25 mL 于 50 mL 的离心管中,按照 1.2.3 节步骤络合。充分反应后称取 0.5 g 备用根段放入离心管中,将吸附反应温度分别控制在 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下避光振荡。于 24 h 后取样,取上层清液过 0.22 μm 有机系滤膜后,测试溶液中 TC 的浓度。以上处理均设置 3 个重复,为了剔除 TC 在吸附过程中受外界其他因素影响而造成的损失,以未含根系的处理为对照。TC 在根系上吸附量用振荡前后的浓度差计算得到。吸附量 q_t 和去除率 η 的计算式分别为

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) V / m \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附剂对 TC 的吸附量,mg/g; ρ_0 ρ_t 分别为吸附开始时和吸附 t 时刻溶液中 TC 质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g; η 为 TC 的去除率,%。

1.2.5 吸附机理研究

a. FTIR. 凤眼莲根系与 TC 发生吸附反应,反应前后的凤眼莲根系经 FTIR 分析其表面官能团的变化情况。共 5 种处理:①凤眼莲原根系;②与 Cu^{2+} 发生作用后的根系;③与 TC 发生作用后的根系;④络合比为 1:1 时与 TC 发生作用后的根系;⑤络合比为 1:2 时与 TC 发生作用后的根系。反应后,将各处理根系进行冷冻干燥 24 h,然后利用 FTIR 进行测定分析。

b. 基团屏蔽处理^[15]。屏蔽根系表面的羧基(酯化羧基):25 mL 无水甲醇中加入 0.5 g 根系和 0.15 mL 的浓盐酸,25 $^\circ\text{C}$ 、180 r/min 条件下振荡 5 h,超纯水洗涤 3 次,4 000 r/min 离心 20 min,收集、冷冻干燥备用。屏蔽根系表面的氨基(氨基甲基化):20 mL 甲酸中加入 0.5 g 根系和 10 mL 甲醛,25 $^\circ\text{C}$ 、180 r/min 振荡 5 h,超纯水洗涤 3 次,4 000 r/min 离心 20 min,收集、冷冻干燥备用。屏蔽根系表面的羟基(羟基甲基化):20 mL 甲醛中加入 0.5 g 根系,25 $^\circ\text{C}$ 、180 r/min 条件下振荡 5 h,超纯水洗涤 3 次,4 000 r/min 离心 20 min,收集、冷冻干燥备用。然后将经过以上处理的凤眼莲根系分别用于吸附不同形态的 TC,考察其吸附去除率的变化。

2 结果与分析

2.1 TC 与 Cu^{2+} 的相互作用

TC 属于并四苯衍生物,结构中含有羰基、酰胺基、酚羟基等基团^[16]。如图 1 所示,3 400 ~ 3 200 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为—OH 的伸缩振动吸收峰;TC 的主要特征吸收峰位于 1 700 ~ 1 200 cm^{-1} 之间,其中 1 521 cm^{-1} 以及 1 651 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由环 A 上的— NH_2 和— $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动引起的;1 582 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由环 A 上的— $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和苯环骨架的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的^[17];在 1 227 cm^{-1} 处的吸收峰归属于— CH_3 的对称变形振动;1 200 ~ 1 000 cm^{-1} 处有吸收,是由 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动引起的。900 ~ 650 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环的— $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动以及环骨架振动吸收峰。当 TC 与 Cu^{2+} 发生络合后,3 326 cm^{-1} 处的吸收峰转移至 3 382 cm^{-1} ,此外 1 582 cm^{-1} 和 1 521 cm^{-1} 处的吸收峰消失了。由此推断 TC 与 Cu^{2+} 发生络合,且发生络合反应的位置可能为 A 环的环戊二烯三羰基甲烷体系以及 C 环的酚二酮体系。

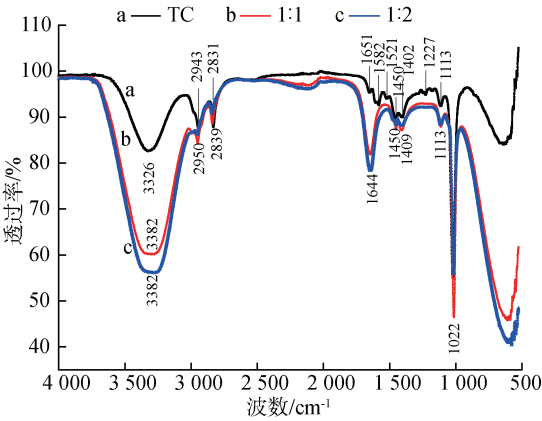


图 1 TC 与 Cu 络合前后的 FTIR 谱图

2.2 Cu^{2+} 对凤眼莲根系吸附 TC 的影响

2.2.1 吸附动力学

凤眼莲根系吸附不同形态 TC 的动力学曲线见图 2。凤眼莲根系对不同形态 TC 的吸附过程均可分为 3 个阶段:快速吸附、慢速吸附和随后的吸附平衡阶段。快速吸附阶段为 0 ~ 4 h,50% 的 TC 在该阶段被吸附,这是由于在吸附反应初期,吸附剂表面的活性位点较多,溶液中 TC 的浓度相对较高,吸附质传动力较大,因而吸附进行的速率较快^[18];慢吸附阶段为 4 ~ 24 h,此时凤眼莲根系表面的部分吸附位点达到饱和,3 种络合形态下 TC 的吸附率分别达到 58.9%、75.8% 和 84.6%。反应 24 h 后,TC 的去除率依次增加至 70.6%、79.5% 和 86.6%,吸附率

增加趋势不明显,凤眼莲根系的吸附位点被占满,对 TC 的吸附基本达到平衡。对于 Cu - TC 复合系统而言,TC 的吸附量明显提高。络合比为 1:1 时,吸附量由初始的 0.792 mg/g 升高至 0.951 mg/g;当 TC 与 Cu 的络合比为 1:2 时,吸附量进一步提高,由 0.970 mg/g 升至 1.067 mg/g。

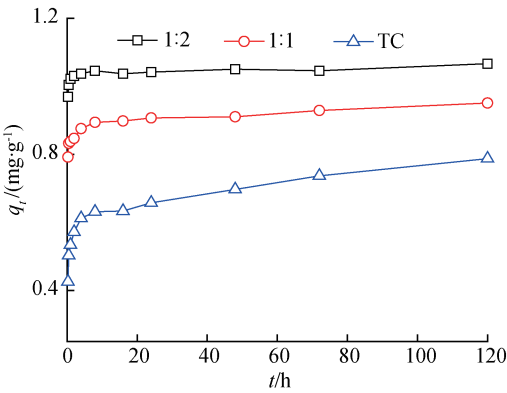


图2 凤眼莲根系吸附不同形态 TC 的动力学曲线

吸附动力学能够反映污染物在凤眼莲根系上的吸附特征,确定吸附平衡时间,是进行吸附实验的前提条件。本试验分别用准一级、准二级动力学方程^[1]对不同形态 TC 在凤眼莲根系上的吸附数据进行拟合。由表 1 可知,准二级动力学模型用于拟合不同形态 TC 在凤眼莲根系吸附行为所得的相关系数均高于准一级动力学模型的,这说明吸附过程以化学吸附为主,即 TC 的离子形态通过与凤眼莲根系上的羟基或羧基进行离子交换或以共轭电子对形态进行连接。此外,通过准二级动力学拟合得到,非络合态、1:1 和 1:2 型络合态 TC - Cu 的吸附量分别为 787、951 和 1 067 mg/kg,这与生物炭对土霉素吸附平衡时的吸附量(1 667 mg/kg)较接近,但远远大于褐土和红土对 TCs 的吸附^[19]。与单一 TC 相比,随着 Cu²⁺ 共存浓度的增加,TC 吸附速率常数 k₂ 也随之增加,表明 Cu²⁺ 的存在显著促进了 TC 的吸附,原因是 Cu²⁺ 被强烈吸附在根系表面的官能团如 -COOH 上,加上 Cu²⁺ 与 TC 之间极强的配位能力,因此 Cu²⁺ 作为键桥加强了根系对 TC 的吸附。

2.2.2 吸附等温线

Cu²⁺ 对凤眼莲根系吸附 TC 的等温线的影响见

如图 3,根系对 TC 的吸附量均随着 TC 溶液浓度的增加而增加。本文采用线性、Freundlich 和 Langmuir 等 3 种模型来描述吸附等温线^[20]。由于 Langmuir 方程拟合得到的 q_{max} 为负值,与实际情况完全不相符,且所得到的相关系数非常低,因此未给出相关参数。相比之下,Freundlich 模型可以很好地拟合实验数据,这表明 TC 吸附到凤眼莲根系上为多相表面吸附。无论 Cu²⁺ 存在与否,TC 吸附的 Freundlich 指数 n 小于 1 (0.526 ~ 0.831) (表 2),意味着 TC 初始浓度过高不利于吸附过程的进行,原因是特异性吸附点位饱和或者剩余吸附点位的吸附力减小,从而导致吸附过程受到抑制^[21]。同样,在本研究条件下,线性模型也比较适合用来拟合 TC 在凤眼莲根系表面的吸附等温参数^[22]。

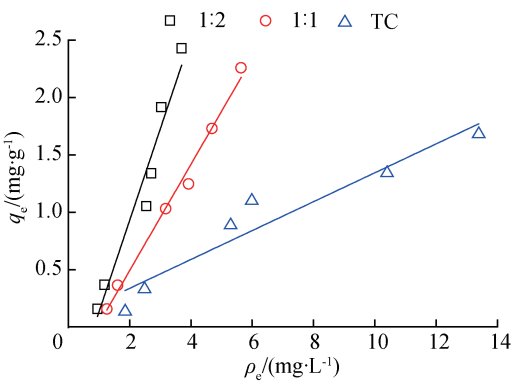


图3 Cu²⁺ 对凤眼莲根系吸附 TC 的等温线的影响

表 2 TC 在凤眼莲根系表面的吸附等温参数

TC 形态	Freundlich 模型			线性模型		
	K _f	n	R ²	A	B	R ²
TC	0.093	0.831	0.892	0.084	0.126	0.903
1:1	0.131	0.596	0.973	-0.435	0.463	0.989
1:2	0.206	0.526	0.970	-0.668	0.798	0.941

注: K_f 为与吸附能力相关的 Freundlich 常数; n 为指与吸附强度相关的 Freundlich 指数; A 和 B 均为线性模型吸附平衡常数。

Cu²⁺ 的存在显著增加了 TC 在凤眼莲根系上的吸附。原因可能是 Cu²⁺ 共存降低了平衡液的 pH (表 3),随着 TC 溶液中共存的 Cu²⁺ 浓度增加,溶液 pH 随之降低。

表 1 凤眼莲根系吸附 TC 的动力学参数

TC 形态	q _{e,exp} / (mg·g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q _{e,cal} / (mg·g ⁻¹)	k ₁ / h ⁻¹	R ²	q _{e,cal} / (mg·g ⁻¹)	k ₂ / (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²
TC	0.787	0.259	0.023 7	0.844	0.777	0.694	0.996
TC 与 Cu 络合比 1:1	0.951	0.108	0.023 8	0.768	0.946	2.032	0.999
TC 与 Cu 络合比 1:2	1.067	0.042	0.014 8	0.346	1.062	4.419	0.999

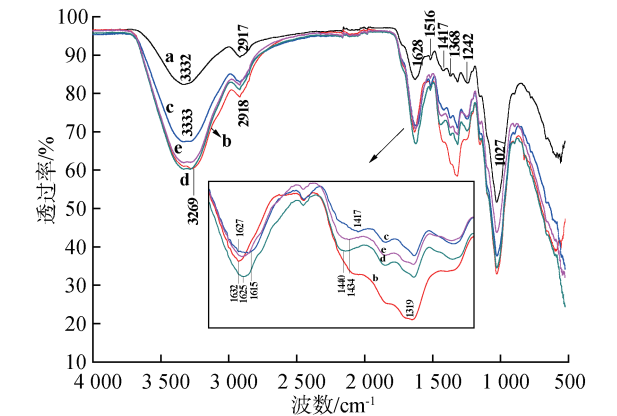
注: q_{e,exp}、q_{e,cal} 分别为吸附平衡时吸附剂对 TC 的吸附量的实测值和动力学模型计算值,mg/g; k₁ 和 k₂ 分别为准一级、准二级吸附速率常数。

表 3 Cu ²⁺ 与 TC 共存体系中 pH 的变化		
C(Cu ²⁺)/ (μmol·L ⁻¹)	pH 值	
	吸附前	吸附后
0	5.86	6.07
50	5.51	5.93
100	5.30	5.80

2.3 吸附机理分析

2.3.1 FTIR

图 4 为凤眼莲根系吸附 TC 前后的 FTIR 谱图。由图 4 可见,3 332 cm⁻¹ 的强宽峰为—OH 伸缩振动,以 2 917 cm⁻¹ 为中心的峰可以看成是脂肪族官能团上的对称或不对称的 C—H 的伸缩振动,1 628 cm⁻¹ 的峰可能是羧酸酯官能团上的 C=O 伸缩振动引起的,1 516 cm⁻¹ 及 1 417 cm⁻¹ 的峰是 C=O 和芳香环 C=C 共轭引起的特征振动峰,1 242 cm⁻¹ 位置的峰可以判断为是木质素化合物,在 3 100 ~ 3 600 cm⁻¹ 位置的—OH 振动以及在 1 029 cm⁻¹ 位置的 C—O 振动都表明了醇式羟基的存在。



注:a 为原根系;b 为 Cu²⁺ 吸附;c 为 TC 吸附;
d 为络合比为 1:1 吸附;e 为络合比为 1:2 吸附。

图 4 凤眼莲根系吸附 TC 前后的 FTIR 谱图

通过与原凤眼莲根系比较可以看出,在吸附 Cu²⁺ 后凤眼莲根系的 FTIR 光谱图中许多峰都发生了偏移。在 3 332 cm⁻¹ 位置的峰偏移到 3 269 cm⁻¹,这说明 Cu²⁺ 被吸附在—OH 官能团上。而在 1 628 cm⁻¹ 位置的峰偏移到 1 632 cm⁻¹,说明了羧酸酯基与 Cu²⁺ 发生了结合。这些位移变化有力地证明了 Cu²⁺ 与吸附剂表面的官能团之间形成了复合物。生物细胞壁富含纤维素胶质等物质,可以提供阴离子官能团以吸附金属阳离子。薛培英等^[15] 研究发现黑藻在吸附 Cu²⁺ 时,黑藻主要通过表面 COO—以及 CO—NH₂ 与 Cu²⁺ 发生络合,从而有效去除水体中的 Cu²⁺。

位于 1 615 cm⁻¹ 的 C=O 伸缩振动峰在 Cu²⁺ 与 TC 复合体系的作用下分别转移至 1 625 cm⁻¹ 和

1 627 cm⁻¹ 处。位于 1 417 cm⁻¹ 左右的特征吸收峰是 CO—NH 中羰基官能团的伸缩振动特征峰;此峰同时可能为细胞壁胶质中 COO⁻ 对称振动产生的吸收峰^[15]。当 TC 与 Cu²⁺ 络合比分别为 1:1 或 1:2 时,位于 1 417 cm⁻¹ 的峰分别迁移至 1 440 和 1 434 cm⁻¹ 处,原因可能是:①COO⁻ 与 Cu²⁺ 作用,进而形成“根系—O≡Cu—TC”的三元配合物;②Cu²⁺ 与酰胺类基团发生作用。所以,Cu²⁺ 在凤眼莲根系吸附 TC 的过程中可以起到架桥作用,通过金属架桥机制促进了 TC 在凤眼莲根系上的吸附。

2.3.2 细胞壁基团作用

如图 5 所示,将凤眼莲根系表面进行—COOH 和—NH₂ 屏蔽处理使得其对 TC 的吸附容量和去除率显著降低,表明—COOH 和—NH₂ 在 TC 吸附过程中起着重要作用,这可能是因为—COOH、—NH₂ 为根系吸附 Cu²⁺ 的活性基团,然后以 Cu²⁺ 作为键桥连接 TC。当此基团被屏蔽,TC 的去除也受到抑制。相比之下,—OH 屏蔽后,根系对不同形态 TC 的去除率均有所提高,其中 TC 单独存在及 TC 与 Cu²⁺ 络合比为 1:1 时,—OH 屏蔽处理的情况与原根系有着显著差异,是因为屏蔽—OH 后,增加了根系的表面积、吸附位点,在疏水分配和物理作用下(如范德华力),使得 TC 在根系表面的吸附作用增强;或者是因为屏蔽—OH 后,避免了凤眼莲根系表面的—OH 脱氢。

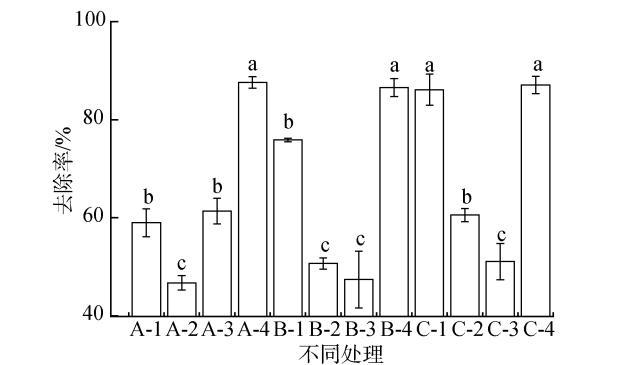


图 5 基团屏蔽对凤眼莲根系吸附不同形态 TC 的影响

注:A 代表溶液中只有 TC,B 代表溶液中 TC 与 Cu 络合比为 1:1,C 代表溶液中 TC 与 Cu 络合比为 1:2;1-未屏蔽,2-羧基屏蔽,3-氨基屏蔽,4-羟基屏蔽;小写字母 a、b、c 表示不同 Cu 处理间无显著差异(Duncan 检验, $p \leq 0.05$)。

3 讨论与结论

3.1 讨论

a. Zhang 等^[12] 在研究土霉素与 Cu²⁺ 的络合机理时发现类似情况,当土霉素与 Cu²⁺ 发生络合时,红外光谱中 1 591 cm⁻¹ 处的吸收峰消失了。杨旭^[13] 研究发现金霉素与 Cu²⁺ 发生配位,并通过金属离

子滴定法确定了 Cu^{2+} 与金霉素的配位比为 1:1 和 2:1。由于 TC、土霉素和金霉素都属于四环素类抗生素,它们的结构大致相似,所以在很多方面具有共性。

b. Cu-TC 络合物在其他一些材料,如土壤^[23]、生物炭^[19],也报道过类似的情况。然而,Liu 等^[24]研究却发现, Cu^{2+} 的存在会抑制 TC 在黄土上的吸附,原因是 Cu^{2+} 与 TC 结合后增大了污染物的体积,从而降低污染物在吸附剂上的传质速率,因此降低了去除率。

c. 茆德安^[25]研究发现 Cu^{2+} 的存在使得平衡液 pH 下降,认为当金属离子出现在溶液中时,不仅可以与吸附剂表面的 H^+ 交换而吸附在吸附剂表面,还可以通过自身的水解反应而释放质子;添加的金属离子越多,吸附剂表面释放的 H^+ 越多。

d. 有研究表明,吸附剂表面—OH 脱氢,导致吸附剂表面带负电性^[26],从而大量吸附水中的 K^+ 、 Na^+ ,随着盐度的升高,越来越多的 K^+ 、 Na^+ 的水合离子占据吸附剂表面吸附位点,从而阻碍了 TC 与吸附剂表面的相互接触,因而使其在吸附剂上的吸附量减弱。

3.2 结 论

不同形态的 TC 均能于 24 h 后在凤眼莲根系表面达到吸附平衡,吸附过程都符合准二级动力学模型,Freundlich 方程能较好地拟合吸附等温线,表明吸附以多分子层化学吸附为主。凤眼莲根系表面存在大量的—OH、—COOH、— NH_2 以及芳环结构等活性基团,其中—COOH 和— NH_2 为吸附 TC 和 Cu^{2+} 的主要活性官能团。TC 与 Cu^{2+} 共存时形成的稳定络合物可通过 Cu 与根系表面的活性官能团发生络合作用,在根系与 TC 之间形成键桥,从而促进了 TC 的吸附。本研究为进一步利用生物吸附材料提高畜禽养殖废水中抗生素的去除提供了理论基础。

参考文献:

[1] 刘希,张宇峰,罗平. 改性花生壳对四环素类抗生素的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治,2013,35(5):35-39. (LIU Xi, ZHANG Yufeng, LUO Ping. Study on adsorption characteristics of tetracycline antibiotics on modified peanut hull [J]. Environmental Pollution and Control,2013,35(5):35-39. (in Chinese))

[2] 葛成军,俞花美,黄占斌. Cu、Zn 对兽药土霉素在热带土壤中吸附行为的影响[J]. 江苏农业科学,2013,41(1):352-354. (GE Chengjun, YU Huamei, HUANG Zhanbin. Effects of Cu and Zn on the sorption of oxytetracycline on tropical soil [J]. Jiangsu Agricultural Science,2013,41(1):352-354. (in Chinese))

[3] KANG J,LIU H,ZHENG Y M,et al. Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan [J]. Journal of Colloid & Interface Science,2010,344(1):117.

[4] MOHANTY K,JHA M,BISWAS M N,et al. Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from terminalia ajuna nuts activated with zinc chloride [J]. Chemical Engineering Science,2005,60(11):3049-3059.

[5] SMOLYAKOV B S. Uptake of Zn,Cu,Pb,and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation [J]. Applied Geochemistry,2012,27(6):1214-1219.

[6] 刘建武,林逢凯,王郁,等. 水生植物根系对多环芳烃(萘)吸附过程研究[J]. 环境科学与技术,2003,26(2):32-34. (LIU Jianwu,LIN Fengkai,WANG Yu,et al. Study on adsorption process of polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene) by root system of aquatic plants [J]. Environmental Science & Technology,2003,26(2):32-34. (in Chinese))

[7] DONI S, MACCI C, PERZZI E, et al. In situ phytoremediation of a soil historically contaminated by metals,hydrocarbons and polychlorobiphenyls [J]. Journal of Environmental Monitoring,2012,14(5):1383-1390.

[8] DIETZ A C, SCHNOOR J L. Advances in phytoremediation [J]. Environmental Health Perspectives,2001,109(sup 1):163-168.

[9] XIN L, YAN G, JIA L, et al. Interaction of veterinary antibiotic tetracyclines and copper on their fates in water and water hyacinth (Eichhornia crassipes) [J]. Journal of Hazardous Materials,2014,280:389-398.

[10] 文美琼,高云涛,罗永刚,等. 四环素-铜(II)配合物与 DNA 相互作用的吸收光谱研究[J]. 影像科学与光化学,2005,23(1):71-78. (WEN Meiqiong, GAO Yuntao, LUO Yonggang, et al. Adsorption spectrum studies on interaction of tetracycline (TC)-Cu(II) complex with DNA [J]. Photographic Science and Photochemistry,2005,23(1):71-78. (in Chinese))

[11] 马春宏,朱红,姜大雨,等. 离子液体溶剂浮选-光度法测定环境水样中痕量铜(II) [J]. 冶金分析,2011,31(1):74-77. (MA Chunhong, ZHU Hong, JIANG Dayu, et al. Determination of trace copper (II) in environmental water samples by spectrophotometry after solvent flotation with ionic liquid [J]. Metallurgical Analysis,2011,31(1):74-77. (in Chinese))

[12] ZHANG Y, CAI X, LANG X, et al. Insights into aquatic toxicities of the antibiotics oxytetracycline and ciprofloxacin in the presence of metal: complexation versus mixture [J]. Environmental Pollution,2012,166(11):48-56.

[13] 杨旭. 金霉素金属配合物制备及其生物活性研究 [D]. 重庆:重庆大学,2016.

- [14] DEITERS R M. Organization for economic co-operation and development (OECD) [J]. Plant Physiology, 2011, 127(4) :1405-1413.
- [15] 薛培英,李庆召,颜昌宙,等. 黑藻吸附 Cu^{2+} 机制研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(6) :1614-1619. (XUE Peiying, LI Qingzhao, YAN Changzhou, et al. Study on mechanism of Cu^{2+} biosorption by aquatic plant hydrilla verticillata (L. f.) royle [J]. Environmental Science, 2011, 32(6) : 1614-1619. (in Chinese))
- [16] 黄丽萍. 水中典型抗生素的光化学降解研究 [D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [17] ZHANG Z, LIU H, WU L, et al. Preparation of amino-Fe (III) functionalized mesoporous silica for synergistic adsorption of tetracycline and copper [J]. Chemosphere, 2015, 138(2) :625-632.
- [18] SONG J Y, ZOU W H, BIAN Y Y, et al. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes [J]. Water Science & Technology, 2011, 64(3) :654.
- [19] JIA M, WANG F, BIAN Y, et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar [J]. Bioresource Technology, 2013, 136(3) : 87-93.
- [20] 郑家传. 利用水葫芦根系去除水中重金属的效率和机理研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010: 1-87.
- [21] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究 [D]. 天津: 南开大学, 2014.
- [22] KURWADKAR S T, ADAMS C D, MEYER M T, et al. Effects of sorbate speciation on sorption of selected sulfonamides in three loamy soils [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(4) :1370-1376.
- [23] ZHAO Y, TAN Y, GUO Y, et al. Interactions of tetracycline with Cd (II), Cu (II) and Pb (II) and their cosorption behavior in soils [J]. Environmental Pollution, 2013, 180(3) :206-213.
- [24] LIU T, WU K. The effects of copper coexistence on the adsorption of tetracycline onto loess soil [J]. Journal of Water Sustainability, 2015, 1(5) :13-20.
- [25] 荚德安. 土壤中四环素与铜的吸附行为及其影响因素研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2008.
- [26] TER LAAK T L, BARENDREGT A, HERMENS J L. Freely dissolved pore water concentrations and sorption coefficients of PAHs in spiked, aged, and field-contaminated soils [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(7) :2184-2190.

(收稿日期: 2017-12-08 编辑: 徐 娟)

(上接第 90 页)

- [18] 陈建生,彭靖,詹泸成,等. 鄱阳湖流域河水、湖水及地下水同位素特征分析 [J]. 水资源保护, 2015, 31(4) :1-7. (CHEN Jiansheng, PENG Jing, ZHAN Lucheng, et al. Analysis of isotopes characteristics of river water, lake water and groundwater in Poyang Lake Basin [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(4) :1-7. (in Chinese) .)
- [19] 阮云凯,陈剑平,曹琛,等. K-S 检验在裂隙岩体统计均质区划分中的应用 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2015, 36(10) : 1471-1475. (RUAN Yunkai, CHEN Jianping, CAO Chen, et al. Application of K-S test in structural homogeneity dividing of fractured rock Mass [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(10) :1471-1475. (in Chinese))
- [20] 李森,高海鹰,张奇,等. 鄱阳湖乐安江流域非点源磷转移的时空变化 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2015, 45(4) :805-810. (LI Miao, GAO Haiyin, ZHANG Qi, et al. Spatial and temporal variations of non-point phosphorus leaching in Le'an River of Poyang Lake Basin [J]. Journal of Southeast University (Natural Science), 2015, 45(4) :805-810. (in Chinese))
- [21] 唐浩,熊丽君,鄢忠纯,等. 缓冲带截除农业面源强污染的效果 [J]. 农业工程学报, 2012, 28(2) : 186-190. (TANG Hao, XIONG Lijun, YAN Zhongchun, et al. Removal efficiency of buffer on agricultural non-point and intensive pollution [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(2) : 186-190. (in Chinese))
- [22] 郭松松,方芳,郭劲松,等. 三峡库区消落带落干期间土壤有机质氮磷含量变化分析 [J]. 三峡环境与生态, 2012, 34(2) :17-21. (GUO Songsong, FANG Fang, GUO Jinsong, et al. Content change of organic matter, nitrogen and phosphorus in the soil of water-level-fluctuating zone of three gorges reservoir area during the non-flooded period [J]. Environment and Ecology in the Three Gorges, 2012, 34(2) :17-21. (in Chinese))
- [23] 迟艺侠,张展羽,李永顺,等. 济平干渠堤岸带植物修复技术 [J]. 水利水电科技进展, 2009, 29(5) : 67-70. (CHI Yixia, ZHANG Zhanyu, LI Yongshun, et al. Study on embankment phytoremediation technology in Ji-ping Channel [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2009, 29(5) :67-70. (in Chinese))
- [24] YUAN Y P, BINGNER R L, LOCKE M A, et al. A review of effectiveness of vegetative buffers on sediment trapping in agricultural areas [J]. Ecohydrology, 2010, 2(3) :321-336.
- [25] 夏继红. 河岸带综合评价理论与应用研究 [D]. 南京: 河海大学, 2005.

(收稿日期: 2017-08-14 编辑: 王 芳)