

蒙脱石对盐酸四环素吸附特性的实验研究

成思敏¹, 吴博扬², 杨羽斯¹, 沈大辉¹, 杜 巍¹, 谢函芮¹, 吴宏海¹

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 省部共建教育部环境理论化学重点实验室, 广东 广州 510006;
2. 广州市第四十七中学, 广东 广州 510640)

摘 要: 基于当前发生的抗生素污染环境严峻问题, 本文开展高活性粘土矿物蒙脱石吸附水中盐酸四环素(TC)的实验研究。采用批处理吸附实验方法, 着重考查溶液初始 TC 浓度、初始 pH 值、电解质的阳离子类型及其浓度等对蒙脱石吸附性能的影响。结果显示, 蒙脱石对 TC 的吸附行为可用 Freundlich 吸附等温线进行描述, 并表现出显著的非线性特征; Langmuir 方程确定其最大吸附量为 625 mg/g; 在较强酸性介质条件下 (pH=2~4) 蒙脱石对 TC 的吸附能力最强, 其次为弱酸性-弱碱性环境 (pH=5~9); 不同阳离子类型也能显著影响蒙脱石对 TC 的吸附, 表现为阳离子价态越高, 对 TC 吸附的影响程度越明显。蒙脱石可被认为是一种 TC 的高效吸附剂, 应用于盐酸四环素污染废水的处理过程。

关键词: 蒙脱石, 盐酸四环素, 吸附, 电解质, 溶液, pH 值

中图分类号: P579; P578.967

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0925-05

An experimental study of adsorptive properties of montmorillonite for tetracycline

CHENG Si-min¹, WU Bo-yang², YANG Yu-si¹, SHEN Da-hui¹, DU Wei¹, XIE Han-rui¹ and WU Hong-hai¹

(1. School of Chemistry and Environment, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou 47th Middle School, Guangzhou 510640, China)

Abstract: As there exists the serious problem of environmental pollution caused by antibiotics at present, the experimental research on the adsorption of montmorillonite (Mt), a highly active clay mineral, for tetracycline (TC) from aqueous solutions was carried out in this paper. Batch adsorption experimental methods were used to make the investigation with the emphasis placed on the influences of initial TC concentration, initial pH as well as cation types of electrolytes and their concentrations on the adsorption properties of Mt for TC. The results show that the adsorption behavior of Mt for TC can be well described with Freundlich isotherm, and the maximum adsorption capacity calculated by the Langmuir equation was 625 mg/g; however, the strongest adsorption of TC on Mt may occur under the condition of higher acidic medium pHs (pH=2~4), followed by weak acidic-weak basic pHs from 5 to 9. In addition, varying types of cations can obviously affect the adsorption capabilities of Mt, suggesting that the higher their state of valence, the more evident the impact extent of TC adsorption. Mt is therefore a highly efficient adsorbent and can be applied to the treatment process of TC wastewater.

Key words: montmorillonite; tetracycline; adsorption; electrolyte; pH value of solution

收稿日期: 2013-08-29; 修订日期: 2013-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41072034, 41372050)

作者简介: 成思敏 (1991-), 女, 本科生, 环境科学专业; 通讯作者: 吴宏海 (1965-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 环境生态矿物学与环境地球化学, E-mail: wuhonghai@sclu.edu.cn

抗生素在许多国家和地区被广泛应用,比如作为饲料添加剂被用于动物疾病防治(Sarmah *et al.*, 2006)。研究表明,通常抗生素进入动物体内较少被吸附在肠道上,大多数以原药和代谢产物的形式从动物的粪便和尿液中排出体外,其中有相当部分会进入水体,从而对水体产生一定程度上的污染(Teuber, 2001; Diaz-Cruz *et al.*, 2003; Boxall *et al.*, 2004)。抗生素因其持续不断的向环境中输出而具有类似“持久性污染物”的特点(Bautitz & Nogueira, 2007)。抗生素的污染问题应该得到优先控制。盐酸四环素(TC)具有质优廉价、广谱性的特点,因此在畜禽生产中应用广泛,而且在生产和使用方面中国位居世界第一(Gu & Karthikeyan, 2005)。显然,寻求能对盐酸四环素高效去除的方法与技术具有重要的实际应用意义。蒙脱石是自然界广泛存在的一种高活性粘土矿物,但目前对诸如盐酸四环素类的抗生素的吸附性能及其作用机理仍不太清楚。本文拟选取盐酸四环素作为目标去除物,并以钠基蒙脱石矿物作为吸附剂,主要探讨溶液 pH 值、电解质类型对蒙脱石吸附性能的影响,并为 TC 废水处理及受污染土壤修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

盐酸四环素(TC) ($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$) 为 USP 级,产于上海阿拉丁试剂厂,高纯蒙脱石(钠基, Mt), 购自内蒙古,主要成分为 SiO_2 54.94%, Al_2O_3 17.62%, Na_2O 3.37%, MgO 3.35%, CaO 2.57%, Fe_2O_3 1.44%。

主要分析仪器有紫外-可见分光光度计(UV-1800, 日本岛津)、超凡型小容量全温度摇床(SPH-200B, 上海世平实验设备有限公司)、低速离心机(KDC-40, 安徽中科中佳科学仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(HG-9146A, 上海精宏实验设备有限公司)、精密 pH 计(PHS-3B, 上海虹益仪器仪表有限公司)以及电子天平(FA1104N, 上海菁海仪器有限公司)。

1.2 吸附实验方法

等温吸附实验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行(OECD, 2000)。称取蒙脱石 0.03 g 置于 65 mL 的玻璃瓶中,后各自加入 50 mL 不同浓度(100、200、300、400、600、800、1 000 mg/L)的盐酸四

环素溶液,调节溶液 pH=3。将玻璃瓶密封避光,置于 25℃ 恒温摇床中振荡(200 r/min),振荡 24 h 后离心(4 000 r/min) 5 min, 然后进行紫外-可见分光光度计测定。另外,以不含 TC 的溶液的实验组做空白实验,同时以不含蒙脱石的实验组做对照实验,均做 3 个重复实验(下同)。本实验还分别考查了溶液 pH 值、电解质阳离子种类及其浓度对蒙脱石吸附盐酸四环素性能的影响:

(1) 溶液 pH 对吸附效果的影响

设置盐酸四环素溶液的起始浓度为 100 mg/L, 调节溶液 pH 值分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10, 参照上述方法进行实验与分析。

(2) 不同电解质对吸附效果的影响

设置盐酸四环素溶液的起始浓度为 100 mg/L, 并分别配制浓度为 0.1 mol/L 的 (Na^+ 、 Ca^{2+}) 氯化物溶液和空白溶液(未添加任何阳离子), 调节溶液 pH=3, 参照上述方法进行实验与分析。

(3) 电解质浓度对吸附效果的影响

设置盐酸四环素溶液的起始浓度为 100 mg/L, 分别配制浓度为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1 mol/L 的 Ca^{2+} 溶液, 调节溶液 pH=3, 参照上述方法进行实验与分析。

1.3 蒙脱石吸附 TC 前后的 X 射线衍射分析

称取蒙脱石(Mt)样品为 0.10 g, 设置四环素溶液浓度分别为 1 000、2 000 和 3 000 mg/L, 调节 pH=3, 参照上述方法进行吸附实验, 吸附后用电热恒温鼓风干燥箱对蒙脱石样品进行烘干(60℃)。这些吸附 TC 的蒙脱石样品分别记为 Mt1000、Mt2000 和 Mt3000, 并对它们进行 XRD 结构测定与分析。

1.4 TC 分析方法

吸附实验前阶段对盐酸四环素进行紫外光谱扫描, 确定最大吸收波长为 357 nm。以浓度为 0、4、8、12、16、20 mg/L 的 TC 溶液绘制标准工作曲线, 并采用外标法定量。另设置空白实验组, 并未检出目标物质, 说明实验操作过程中未受到人为污染。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石对 TC 的吸附等温线

通常固体对污染物的吸附采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Henry 线性模型进行定量描述:

$$\text{Langmuir 方程: } q = K_L q_m C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Henry 方程： $q = K_d C_e$ (3)

式中, q 为单位质量吸附剂(如 Mt)对污染物(如 TC)的吸附量(mg/g), q_m 为最大吸附量; C_e 为平衡溶液中污染物的浓度(mg/L), K_L 、 K_f 和 K_d 都是吸附常数; $1/n$ 为反映吸附非线性程度的参数。本研究中蒙脱石对 TC 的吸附依据 Freundlich 方程(2)进行拟合,并按线性方程(4)进行计算:

Freundlich 方程: $\lg q = \lg K_f + 1/n \lg C_e$ (4)

从图 1 可以看出, 吸附等温线采用 Freundlich 方程拟合, 所得的拟合曲线表现出良好的相关性。 $1/n = 0.437$, 表明蒙脱石对 TC 的吸附非线性显著, 意味着 Mt 存在不同的吸附点位。另外, 经 Langmuir 方程拟合确定, 本实验 Mt 对 TC 的最大吸附量为 625 mg/g。前人工作也进行了相关的实验研究, Mt 对 TC 的最大吸附量差异较大, 从 30 到 800 mg/g 不等, 可能与 Mt 的化学成分、阳离子交换容量、比表面积以及矿物粒径等因素有关(Figueroa *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2009; 武庭玉宣等, 2009; 邹星等, 2011; 刘牛, 2012)。不过, Mt 对 TC 的吸附行为与含有机质的土壤有所不同, 后者表现出较明显的线性分配特征(鲍艳宇等, 2012)。

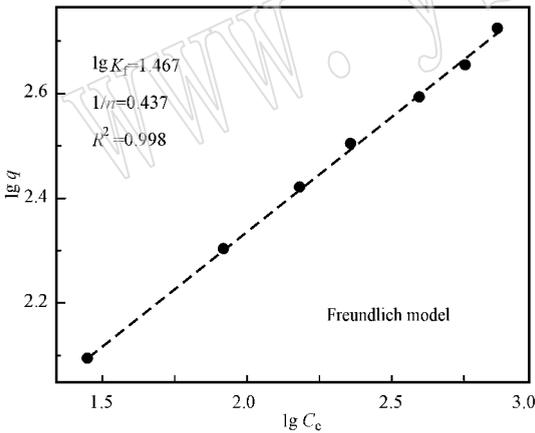


图 1 拟合蒙脱石对 TC 吸附的 Freundlich 等温线
Fig. 1 Freundlich isotherm of TC adsorbed by Mt

2.2 溶液初始 pH 值对蒙脱石吸附 TC 的影响

溶液初始 pH 值可以对蒙脱石吸附盐酸四环素产生明显的影响。如图 2 所示, 在酸性介质的 pH 值条件下($pH = 2 \sim 4$), Mt 对 TC 的吸附能力较强; 在弱酸性到弱碱性介质条件下($pH = 5 \sim 9$), 其吸附能力逐渐减弱; 在高 pH 值条件下($pH > 10$) 相应的吸附能力降至很低。上述现象与前人的研究成果相近, Mt 对盐酸四环素的吸附能力随着 pH 值的增加

而逐渐降低(Parolo *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009a; 邹星等, 2011)。

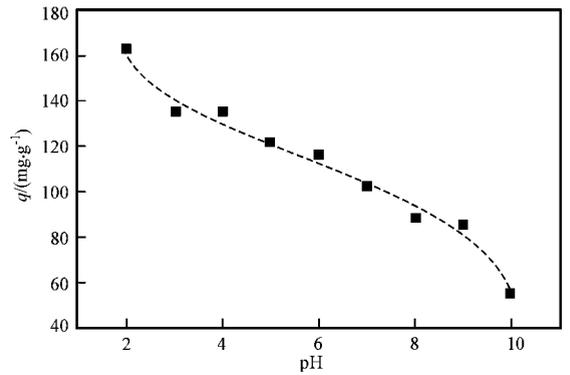


图 2 溶液介质 pH 值对蒙脱石吸附 TC 的影响
Fig. 2 Effect of pH values on adsorption of TC on Mt

蒙脱石对盐酸四环素的吸附明显受到溶液 pH 值影响, 其原因主要与 TC 的离子结构形态有关。如图 3 所示, 在 $pH < 3.3$ 时, 盐酸四环素以 TCH_3^+ 的阳离子形式存在(Chang *et al.*, 2009a); 而 pH 在 $3.3 \sim 7.7$ 时, 以 TCH_2^0 形式存在, 可以看作是带一个二甲氨基基团和一个负电荷酚羟基的兼性离子(zwitterion) 其中在 $pH = 5.5$ 时, TC 则几乎以电中性的兼性离子形态存在(+ - 0) 随着 pH 值的升高, TC 上的负电荷不断增加, 在 $pH = 7.0$ 时, TC 存在 25% 的阴离子形态(Figueroa *et al.*, 2004; Gu & Karthikeyan, 2005)。

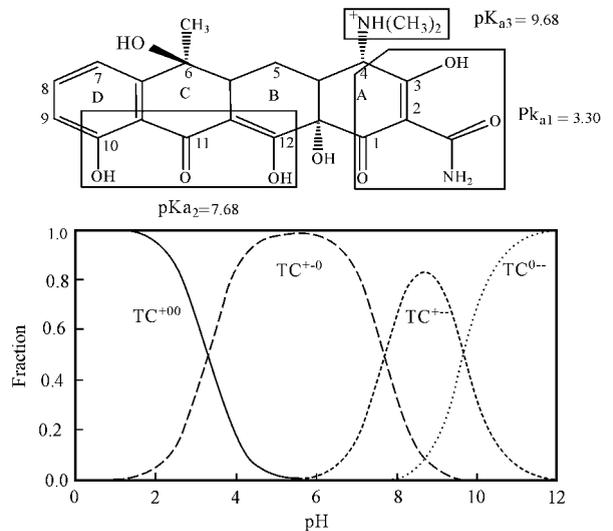


图 3 不同介质 pH 条件下盐酸四环素的不同存在形态
(Zhao *et al.*, 2011)
Fig. 3 Different species of TC at varied medium pHs
(after Zhao *et al.*, 2011)

Mt 对 TC 的吸附,主要是通过 TC 上的阳离子基团与 Mt 内外表层的阳离子交换,从而实现与表面带负电荷的 Mt 以静电作用相结合起来。因此,随着 TC 上负电荷密度的不断增加,Mt 对 TC 的吸附性能将被逐渐减弱。

2.3 阳离子种类对蒙脱石吸附 TC 的影响

盐酸四环素溶液中加入不同阳离子类型的电解质会对蒙脱石吸附 TC 产生明显影响,添加阳离子使得溶液中阳离子与 TC 产生竞争吸附,比如,添加的 Ca^{2+} 会形成 CaCl^+ 形态,易于 Mt 表面上吸附 (Sposito, 1991),从而降低目标化合物的吸附量。从图 4 可以看出, Ca^{2+} 对 Mt 吸附 TC 的影响较之 Na^+ 大得多,由此可以推测参与竞争的阳离子的价态越高,其竞争 Mt 矿物表面上带负电荷的吸附位点的能力就越强,进而对 Mt 吸附 TC 的影响程度则越显著 (高鹏等, 2011; 邹星等, 2011)。

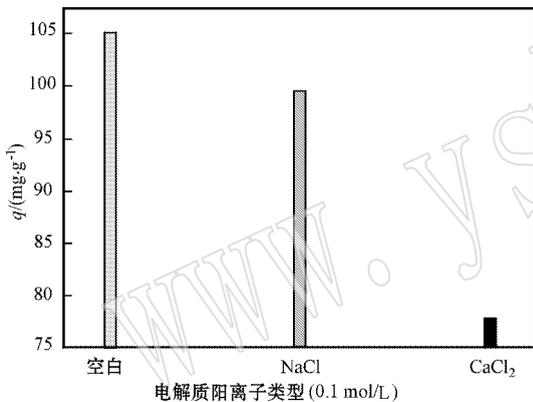


图 4 不同电解质阳离子类型对蒙脱石吸附盐酸四环素的影响

Fig. 4 Impact extent of cation types on adsorption of Mt for TC

2.4 电解质浓度对蒙脱石吸附 TC 的影响

若同一种阳离子的浓度越高,那么蒙脱石对 TC 的吸附量就变得越小。如图 5 所示,随着 Ca^{2+} 离子浓度的升高,Mt 对 TC 的吸附量逐渐降低。当 Ca^{2+} 离子浓度大于 0.01 mol/L 时,其对 Mt 吸附 TC 的影响明显增大,由此推断当 Ca^{2+} 离子浓度大于 0.01 mol/L 时,阳离子 Ca^{2+} 与 TC 离子的竞争吸附中 Ca^{2+} 处于优势,从而被迅速吸附在 Mt 表面,使得 Mt 吸附 TC 的位点大大减少,从而明显减弱 Mt 对 TC 的吸附量。因此溶液中电解质阳离子的浓度越大,相应地,Mt 对 TC 的吸附能力则越低 (ter Laak *et al.*, 2006; Parolo *et al.*, 2008)。

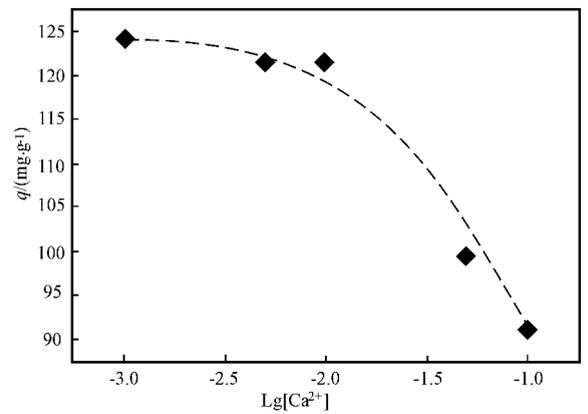


图 5 不同 Ca^{2+} 离子浓度对蒙脱石吸附盐酸四环素性能的影响

Fig. 5 Adsorptive capabilities of TC on Mt with Ca^{2+} concentrations

2.5 蒙脱石吸附 TC 前后的层间距变化

蒙脱石 (Mt) 原样品层间距 (d_{001}) 为 1.25 nm (图 6)。蒙脱石分别与 1 000、2 000 和 3 000 mg/L 的 TC 溶液反应获得的产物 Mt1000、Mt2000 和 Mt 3000 的层间距 d_{001} 均增大至 2.15 nm 以上,说明 TC 分子已被蒙脱石所吸附,并进入蒙脱石层间,从而导致了层间距增大。随着反应溶液 TC 浓度的增大,蒙脱石层间距的增大幅度不大。尽管蒙脱石吸附 TC 之后的衍射峰发生向低角度偏移,但与 3 种浓度差异较大的 TC 溶液作用后,其偏移角度大致相同,可以推断盐酸四环素在蒙脱石层间的定向排列方式基本

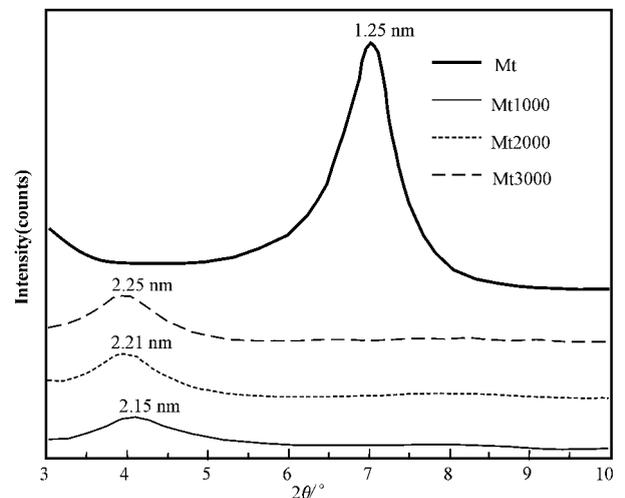


图 6 蒙脱石样品吸附盐酸四环素前后的不同 X 射线衍射图

Fig. 6 Varied XRD patterns for Mt before and after adsorption

相同。由于本研究 XRD 测定蒙脱石层间距的实验是在酸性 pH 值条件下进行的,故 TC 以扭曲形态 (twisted conformation) 进入层间,若在中性或碱性条件下 TC 则以伸展形态 (extended conformation) 进入层间 (Chang *et al.*, 2009b)。

3 结论

蒙脱石对盐酸四环素的吸附等温线符合 Freundlich 方程,而且阳离子种类及其浓度对蒙脱石吸附四环素的影响很明显,溶液 pH 值对蒙脱石吸附盐酸四环素有明显的影响,表现为在较强酸性介质中有利于蒙脱石对四环素的吸附,其次为弱酸性至弱碱性,在强碱性介质中蒙脱石对四环素的吸附性能最差。研究结果表明四环素在蒙脱石中的吸附以离子交换模式为主导,并表现出不同的吸附形态。蒙脱石对四环素的吸附性能很好,可以作为高效吸附剂用以处理四环素废水。

致谢 本文得到了国家自然科学基金项目和广东省高校大学生创新训练项目的共同资助。

References

- Bao Yanyu, Zhou Qixing, Bao Yanjiao, *et al.* 2012. Adsorption and desorption of three tetracycline antibiotics in petroleum-contaminated soil [J]. *China Environmental Science*, 32(7): 1 257~1 262 (in Chinese with English abstract).
- Bautitz I R and Nogueira R F P. 2007. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects [J]. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, (187): 33~39.
- Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, *et al.* 2004. Veterinary medicines in the environment [J]. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 180(6): 1~91.
- Chang P H, Jean J S, Jiang W T, *et al.* 2009a. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite [J]. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1~3): 94~99.
- Chang P H, Li Z, Jiang W T, *et al.* 2009b. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals [J]. *Appl. Clay Sci.*, 46(1): 27~36.
- Diaz-Cruz M S, Lopez de Alda M J and Barcelo D. 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 22(6): 340~351.
- Figuerola R A, Leonard A and MacKay A A. 2004. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 38(2): 476~483.
- Gao Peng, Mo Cehui, Li Yanwen, *et al.* 2011. Preliminary study on

- the adsorption of quinolones to kaolin [J]. *Environmental Science*, 33(6): 1 740~1 744 (in Chinese with English abstract).
- Gu C and Karthikeyan K G. 2005. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 2 660~2 667.
- Liu Niu. 2012. The Adsorption of Tetracycline Interactions with Organic Modified Montmorillonites [D]. A doctoral dissertation submitted to Central China Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- OECD. 2000. OECD guidelines for the testing of chemicals, test guideline 106: adsorption-desorption using a batch equilibrium method [S]. Revised Draft Document, Paris: OECD, 1~45.
- Parolo M E, Savini M C, Vallés J M, *et al.* 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects [J]. *Appl. Clay Sci.*, 40(1/4): 179~186.
- Sarmah A K, Meyer M T and Boxall A B A. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, (65): 725~759.
- Sposito G. 1991. Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55(4): 965~967.
- ter Laak T L, Gebbink W A and Tolls J. 2006. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(4): 904~11.
- Teuber M. 2001. Veterinary use and antibiotic resistance [J]. *Curr. Opin. Micro-biol*, 4(5): 493~499.
- Wu Tingxuan, Zhou Min, Wan Jianxin, *et al.* 2009. Influence of montmorillonite and kaolinite on tetracycline adsorption [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 28(5): 914~918 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yanping, Geng Jinju, Wang Xiaorong, *et al.* 2011. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects [J]. *Ecotoxicology*, 20: 141~147.
- Zou Xing, Wu Xiaolian, Mo Cehui, *et al.* 2011. Adsorption equilibrium and kinetics of adsorbing tetracycline antibiotics on montmorillonite [J]. *Journal of Engineering of Chinese Universities*, 25(3): 524~528 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 鲍艳宇,周启星,鲍艳姣,等. 2012. 3种四环素类抗生素在石油污染土壤上的吸附解吸 [J]. *中国环境科学*, 33(7): 1 257~1 262.
- 高鹏,莫测辉,李彦文,等. 2011. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究 [J]. *环境科学*, 32(6): 1 740~1 744.
- 刘牛. 2012. 蒙脱石的有机修饰及其对四环素的吸附 [D]. 华中农业大学博士学位论文.
- 武庭瑄,周敏,王建新,等. 2009. 膨润土和高岭土对四环素吸附的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 28(5): 914~918.
- 邹星,吴小莲,莫测辉,等. 2011. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附平衡及动力学 [J]. *高校化学工程学报*, 25(3): 524~528.