

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022072502

李艳香, 陈玖妍, 张文波, 等. 氧化石墨烯纳米颗粒对抗生素类污染物吸附特征及影响因素[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 633-641.

LI Yanxiang, CHEN Jiuyan, ZHANG Wenbo, et al. Factors controlling adsorption of tetracycline antibiotics onto graphene oxide nanoparticles[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (2): 633-641.

氧化石墨烯纳米颗粒对抗生素类污染物吸附特征及影响因素*

李艳香¹ 陈玖妍² 张文波¹ 张玉强¹ 马龙¹ 栾日坚¹ 祁志冲^{2**}

(1. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 济南, 250014; 2. 河南大学化学化工学院, 开封, 475004)

摘要 本文通过吸附动力学和吸附等温线探究了氧化石墨烯(GO)纳米颗粒对3种典型的四环素类抗生素(即四环素(TC)、土霉素(OTC)和金霉素(CTC))吸附特征. 结果表明, 伪二级动力学模型可以很好的拟合吸附动力学的结果, 吸附速率可能受化学吸附控制. 吸附等温线的结果显示GO对3种抗生素均有较高的吸附能力, 且吸附能力依次为: CTC > OTC > TC. 这主要是由于四环素类抗生素可以通过 π - π 作用、阳离子- π 键、疏水作用以及静电作用等机制与GO产生结合. 此外, 四环素类抗生素在GO上的吸附行为与背景溶液的水化学条件(如pH、离子强度和二价金属离子)密切相关. 总体来讲, 由于静电斥力的增强, 抗生素在GO上的吸附量随着背景溶液pH值的升高或离子强度(NaCl)的增加而降低, 这主要是由于静电引力和吸附点位的减少所致; 二价阳离子(Cu^{2+})可以通过表面桥连作用, 显著促进抗生素在GO上的吸附. 本研究结果清楚地表明抗生素本身的化学性质和背景溶液的水化学条件在GO去除抗生素的过程起着重要作用.

关键词 氧化石墨烯, 四环素类抗生素, 水化学条件, 吸附.

Factors controlling adsorption of tetracycline antibiotics onto graphene oxide nanoparticles

LI Yanxiang¹ CHEN Jiuyan² ZHANG Wenbo¹ ZHANG Yuqiang¹ MA Long¹
LUAN Rijian¹ QI Zhichong^{2**}

(1. The Testing Center of Shandong Bureau, China Metallurgical Geology Bureau, Jinan, 250014, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, 475004, China)

Abstract In this study, adsorption kinetics and adsorption isotherms were employed to investigate the adsorption of tetracycline antibiotics (tetracycline (TC), oxytetracycline (OTC), and chlortetracycline (CTC)) onto graphene oxide (GO) nanoparticles. The results of adsorption kinetics demonstrated that the data were fitted well by the pseudo-second-order kinetic models, which indicated that the adsorption rate was probably controlled by chemisorption. Meanwhile, the results obtained by the adsorption isotherm experiments showed that GO exhibited high adsorption capacity for all the three tetracycline antibiotics, and the adsorption capacity followed the order of CTC > OTC > TC. The main mechanisms involved in the adsorption behaviors were π - π interaction, cation- π bonding, hydrophobic effect, and electrostatic interaction. Furthermore, the adsorption characteristics were related to solution chemistry conditions such as pH, ionic strength and divalent

2022年7月25日收稿(Received: July 25, 2022).

* 国家自然科学基金(21707081)和中国冶金地质总局科研项目(CMGBKY202205)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21707081) and the Scientific Research Project of China Metallurgical Geology Bureau (CMGBKY202205).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: qizhichong1984@163.com

metal ions. The adsorption capacities of tetracycline on GO decreased with the increasing pH or ionic strength (i.e., NaCl concentration), which was stemmed from the reduction in electrostatic attraction and the increased electrostatic repulsion between tetracycline antibiotics and GO. Additionally, the presence of divalent cations (i.e., Cu^{2+}) could significantly promote the adsorption of tetracycline antibiotics due to the surface-bridging mechanism. Our observations indicate that properties of tetracycline antibiotics and solution chemistries play important roles in the removal of tetracycline antibiotics from aqueous solutions by GO nanoparticles.

Keywords graphene oxide, tetracycline antibiotics, solution chemistry, adsorption.

四环素类抗生素是一种广泛用于农业、动物抗菌治疗和人类医疗用途的抗生素^[1]. 此类抗生素是两性分子, 含有丰富的离子化官能团(羧基、苯酚、酮和氨基等), 可与带电和极性很强的物质相互作用^[2]. 四环素类抗生素在自然环境中普遍存在, 其残留物会促进耐药微生物的进化, 从而对人类健康造成潜在威胁^[3-5]. 因此, 水体中抗生素的去除方法引起了研究人员的广泛关注. 目前水体中四环素类抗生素的去除方法主要有化学氧化法、吸附法、光催化降解法、膜过滤法和生物降解法^[6-7], 其中吸附法被认为是最经济有效的方法之一^[8].

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种具有许多独特物理和化学性质的新型二维材料. 与其他碳纳米材料(如碳纳米管和 $n\text{C}_{60}$)相比, 具有大的表面积(理论值为 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[9-10] 和丰富的含氧官能团^[11] 等特性, 被广泛用于有机污染物(如抗生素、双酚 A 和多环芳烃等)的去除^[12-14]. Gao 等^[8] 发现, 四环素在 GO 上的吸附主要归因于 π - π 相互作用和阳离子- π 键作用. Zhang 等^[15] 研究表明, GO 吸附四环素的过程中 π - π 电子供体-受体效应与氢键作用同时存在. 目前有研究报道了不同的水化学条件(如 pH 和离子强度)会对四环素在 GO 上的吸附特征产生影响. 一般而言, 四环素在 GO 上的吸附量随着离子强度(即 Na^+ 浓度)或 pH 的增加而降低^[8]. 同时, 前期研究表明二价金属阳离子(如 Ca^{2+})可显著增强四环素类抗生素在碳材料(如碳纳米管和生物炭)上的吸附^[16-17]. 但现阶段关于二价金属阳离子对 GO 吸附四环素类抗生素的影响机制尚未完全阐明. 此外, 四环素类抗生素包含多种类型, 如四环素(tetracycline, TC)、土霉素(oxytetracycline, OTC)、金霉素(chlortetracycline, CTC)、强力霉素(doxycycline, DOC)以及甲烯土霉素(methacycline, METC)等^[18]. 不同种类的抗生素在分子结构、疏水性和官能团等方面具有不同的特征, 进而可能会影响其与 GO 的相互作用^[8]. 然而, 目前关于 GO 对不同类型抗生素吸附性能的研究还不够深入.

基于以上分析, 本论文系统地研究了不同水化学条件下(pH、离子强度、 Cu^{2+}), 3 种常用四环素类抗生素(TC、OTC、CTC)在 GO 纳米颗粒上的吸附行为. 深入分析了 GO 纳米颗粒吸附四环素类抗生素的内在机理以及 3 种抗生素与 GO 相互作用产生差异的原因, 期望为 GO 纳米材料应用于抗生素类污染修复提供理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

TS-2012 型恒温振荡器(常州国语仪器制造有限公司), 101A-1E 型电热鼓风干燥箱(上海实验仪器有限公司), TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), L-530 离心机(长沙湘仪检测设备有限公司), BS124S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司); pH 计(上海雷磁仪器有限公司), Zeta-Plus 电位及粒度分析仪(英国 Malvern Instruments, Zetasizer nano ZS90), 表面积分析仪(美国 Quantachrome AUTOSORB-1).

氧化石墨烯(99% 以上纯度, 天津纳米材料科技有限公司); 四环素(> 98%)、土霉素(> 98%)和金霉素(> 97%)(阿拉丁生物化学技术有限公司). $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗生素储备溶液($4 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下避光保存).

1.2 GO 悬浮液的制备与表征

参照文献中的方法^[19-20], 制备 GO 悬浮液. 具体过程如下: 将 100 mg GO 加入 1 L 去离子水中, 在水

浴中超声分散 4 h, 获得的 GO 悬浮液 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 储备液在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 中避光保存. 制备的 GO 储备液在一个月能够保持稳定. GO 悬浮液的 ζ -电位和水动力学直径 (D_h) 用 Zeta 电位及粒度分析仪测定.

1.3 GO 纳米颗粒对抗生素污染物的吸附动力学实验

将一定量的 GO 悬浮液、抗生素贮备液和 NaCl 溶液加入到 20 mL 棕色玻璃瓶, 使得 GO 和抗生素的初始浓度分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 离子强度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的溶液调节体系的 pH. 将样品放入温振荡箱内避光摇晃. 样品按预先设定的时间间隔 (0.1—72 h) 采集, 以 $15000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min 分离液相和固相, 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜^[21]. 用紫外可见分光光度计在 360 nm 处测定四环素类抗生素的浓度^[22].

吸附在 GO 纳米颗粒上的抗生素的质量按照下述公式来计算:

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

式中, q 为吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 是抗生素的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 是抗生素的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V 是溶液的体积, L; m 是 GO 纳米颗粒的质量, g. 为保证数据质量, 每组实验重复 3 次.

本研究采用两种动力学模型: 一级动力学模型(公式 2)和拟二级动力学模型(公式 3))拟合动力学数据^[23]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

其中, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别为抗生素在平衡和 t (h) 时刻的吸附浓度, k_1 (h^{-1}) 为准一级吸附速率常数, K_2 ($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$) 为伪二级反应的速率常数.

1.4 GO 纳米颗粒对抗生素污染物的吸附等温线

采用静态法进行吸附实验探究了 GO 纳米颗粒对抗生素污染物的吸附等温线. 本文进行了 4 组实验: (a) 不同四环素类抗生素 (TC、OTC 和 CTC) 在 GO 上的吸附等温线; (b) 不同 pH (5.0—9.0) 条件下四环素类抗生素在 GO 上的吸附特征; (c) 不同 NaCl 浓度 ($5\text{--}20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 条件下四环素类抗生素在 GO 上的吸附特征; (d) Cu^{2+} 对四环素类抗生素在 GO 上吸附的影响.

具体的实验过程如下: 将一定量的 GO 悬浮液加入到 20 mL 棕色玻璃瓶, 然后加入不同量的抗生素贮备液, 再用不同溶液的电解质加满玻璃瓶, 使得 GO 的初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 四环素的浓度分别为 1、3、5、10、15、20、30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的溶液调节体系的 pH. 用聚四氟乙烯的胶垫和盖子密封玻璃瓶. 所有样品均放入恒温振荡箱内避光摇晃 3 d 以达吸附平衡^[8,24]. 平衡后, 按 1.3 中描述的方法测定水相中 TC 的浓度.

采用 Freundlich(公式 4) 和线性(公式 5) 模型来拟合吸附等温线. 方程如下:

$$q = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$q = K_d C_e \quad (5)$$

式中, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为四环素类抗生素的平衡吸附浓度; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为四环素类抗生素在水相中吸附到 GO 纳米颗粒上的平衡浓度; K_F ($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$) 为 Freundlich 亲和系数; n 为指数系数; K_d ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 为固/液分配系数.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 GO 纳米颗粒对不同四环素类抗生素的吸附动力学

GO 和抗生素的初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解质溶液为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, pH = 7.0 条件下, 3 种四环素类抗生素 (TC、OTC 和 CTC) 在 GO 纳米颗粒上的吸附动力学曲线如图 1 所示. 在前 3 个小时, 吸附过程非常快. 在吸附过程中, 抗生素分子逐渐完全占据 GO 表面的位点, 并在 72 h 内达到平衡, 与文献 [25] 报道一致.

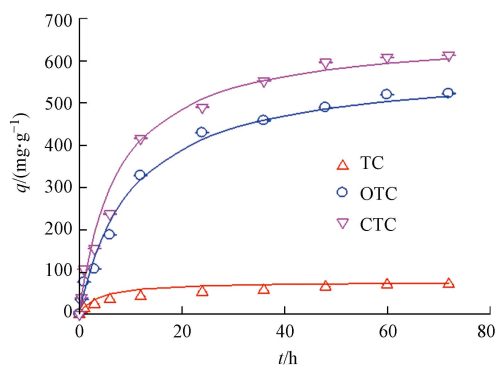


图1 TC、OTC和CTC在GO纳米颗粒上伪二级动力学模型拟曲线

Fig.1 Adsorption kinetics of TC, OTC, and CTC onto GO nanoparticles

此外,采用伪一级和伪二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合,拟合参数见表1.伪一级动力学模型的相关系数值(R^2 , 0.961—0.982)小于伪二级动力学模型的相关系数值(0.992—0.993),表明伪二级动力学模型与实验数据吻合较好.因此,吸附速率可能受化学吸附控制^[26-27].同时, k_2 值大小顺序遵循 $CTC > OTC > TC$ 的顺序,表明吸附四环素类抗生素在GO上的速率与抗生素的种类有关^[28].

表1 不同水化学条件下GO纳米颗粒对四环素类抗生素的吸附等温线参数

Table 1 Comparison of the pseudo-first-order and pseudo-second-order models for adsorption of TC antibiotics onto GO

抗生素 Antibiotics	电解质溶液/(mmol·L ⁻¹) Electrolyte solution	pH	伪一级动力学模型 Pseudo first order dynamics model		伪二级动力学模型 Pseudo second order dynamics model	
			k_1 / h^{-1}	R^2	$k_2 / g \cdot (mg \cdot h)^{-1}$	R^2
			TC	10 NaCl	5.0	0.0325
OTC	10 NaCl	5.0	0.0655	0.961	0.0351	0.993
CTC	10 NaCl	5.0	0.0686	0.966	0.0465	0.992

2.2 GO纳米颗粒对不同四环素类抗生素的吸附

3种四环素抗生素(TC、OTC和CTC)在GO纳米颗粒上的吸附等温线见图2.GO对3种抗生素均表现出较高的吸附能力.由表2可知,Freundlich模型和线性模型可以对吸附等温线的数据进行很好的拟合(相关系数 R^2 值>0.921).

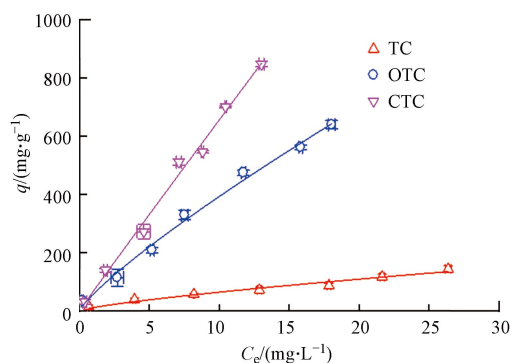


图2 TC、OTC和CTC在GO纳米颗粒上的吸附等温线(Freundlich模型)

Fig.2 Adsorption isotherms of TC, OTC, and CTC onto GO nanoparticles (Freundlich model)

相关吸附机制如下:第一,GO与四环素类抗生素之间的静电吸引是一种重要的相互作用^[22].在实验条件下(pH 5.0, 10 mmol·L⁻¹ NaCl),四环素类抗生素表面存在带正电的二甲基氨基;而GO呈现电负性特征(ζ 电位为-18.5 mV),因此TC能够与GO的—COO—基团产生静电引力^[17].第二,由于抗生素和GO的结构特性,四环素类抗生素中的芳香环结构与GO的六边形晶格结构之间会产生 π - π 堆积作用.第三,四环素抗生素结构中含有带正电荷的官能团.此时,易质子化的氨基能够与GO中 π 电子之间形成阳离子- π 键^[8,29].第四,GO含有丰富的含氧官能团(羧基、羟基、羰基和环氧基)^[30-31],可与四环素类抗生素形成牢固的氢键^[32].最后,先前的研究表明,疏水性能够影响抗生素(如磺胺类和氯霉素)

在 GO 和多壁碳纳米管上的吸附^[33-34]. 因此, 疏水作用可能是影响 GO 吸附四环素类抗生素的另一重要机制.

此外, 从图 2 可以很明显的看出, GO 纳米颗粒对这 3 种抗生素呈现不同的吸附能力^[8]. 四环素类抗生素对 GO 的吸附能力依次为 CTC > OTC > TC. 吸附等温模型拟合结果亦显示, 亲和系数 K_F 和固/液分配系数 K_d 值均为 CTC > OTC > TC (见表 2), 说明 CTC 比 OTC 和 TC 更容易与 GO 相互作用. 以往的研究中, 关于碳纳米材料对不同类型抗生素所呈现的不同吸附能力多用抗生素的 pK_a 值来解释^[8]. 然而, 本研究中的 3 种化合物的 pK_a 值很相似. 因此, pK_a 值对四环素类抗生素在 GO 上的吸附影响并非主要因素. 此结果可能与四环素类抗生素的疏水性(由正辛醇/水分配系数对数 $\lg K_{ow}$ 表示)有关. 3 种抗生素的 $\lg K_{ow}$ 值依次为 CTC(-0.62) > OTC(-1.12) > TC(-1.25). CTC 具有最强的疏水性; 因此, CTC 和 GO 更强的疏水性作用致使 GO 对 CTC 呈现最大的吸附能力. 这与 Zhao^[35] 和 Li 等^[36] 的研究结果类似.

表 2 不同水化学条件下 GO 纳米颗粒对四环素类抗生素的吸附等温线参数

Table 2 Sorption isotherm parameters of tetracycline antibiotics onto GO nanoparticles under different solution chemistry conditions

抗生素 Antibiotics	电解质溶液/(mmol·L ⁻¹) Electrolyte solution	pH	Freundlich model			Linear model	
			$K_F / (\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$K_d / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
TC	10 NaCl	5.0	17.3	0.596	0.949	5.43	0.921
OTC	10 NaCl	5.0	61.3	0.798	0.978	37.1	0.975
CTC	10 NaCl	5.0	158.9	0.882	0.988	110.9	0.987
TC	10 NaCl	7.0	9.05	0.696	0.966	3.69	0.932
TC	10 NaCl	9.0	4.81	0.738	0.945	2.45	0.928
OTC	10 NaCl	7.0	44.3	0.791	0.970	26.6	0.996
OTC	10 NaCl	9.0	19.5	0.975	0.980	18.7	0.969
CTC	10 NaCl	7.0	84.3	0.757	0.975	45.9	0.917
CTC	10 NaCl	9.0	37.5	0.906	0.947	31.2	0.988
TC	5 NaCl	5.0	18.1	0.695	0.965	7.46	0.924
TC	20 NaCl	5.0	2.40	0.859	0.959	1.64	0.923
OTC	5 NaCl	5.0	74.1	0.839	0.973	48.3	0.954
OTC	20 NaCl	5.0	43.7	0.845	0.987	29.9	0.995
CTC	5 NaCl	5.0	136.2	0.862	0.962	127.3	0.985
CTC	20 NaCl	5.0	98.3	0.763	0.980	59.2	0.975
TC	0.05 Cu ²⁺	5.0	63.6	0.575	0.969	21.3	0.956
TC	0.1 Cu ²⁺	5.0	98.3	0.706	0.968	54.1	0.981
OTC	0.05 Cu ²⁺	5.0	89.3	0.850	0.971	60.1	0.945
OTC	0.1 Cu ²⁺	5.0	133.7	0.955	0.966	118.3	0.972
CTC	0.05 Cu ²⁺	5.0	104.5	0.832	0.982	79.6	0.986
CTC	0.1 Cu ²⁺	5.0	137.8	0.901	0.989	111.6	0.985

2.3 pH 值对四环素类抗生素在 GO 纳米颗粒上吸附的影响

不同 pH 条件下(5.0—9.0), TC、OTC 和 CTC(30 mg·L⁻¹) 在 GO 上的吸附结果显示(图 3), 3 种抗生素在 GO 上的吸附量随 pH 的增加而减少. 线性模型的拟合结果显示 GO 对 3 种抗生素的吸附亲和力(K_d)随着 pH 的增加而减少. 在 pH 5.0 至 9.0 的范围内, CTC 的 K_d 值从 110.9 L·g⁻¹ 降 31.2 L·g⁻¹(表 2), 降低约 4 倍. 这一结果与 GO 的含氧官能团的解离特性以及四环素类抗生素的分子结构有关^[8].

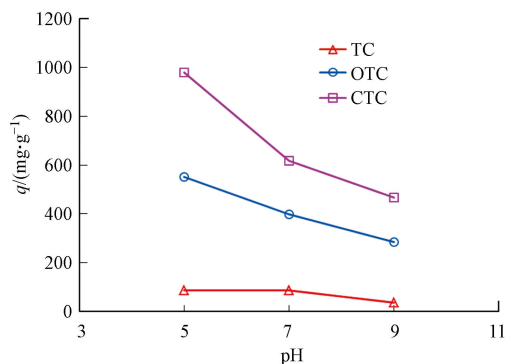


图3 pH值对四环素抗生素在GO上吸附的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption of tetracycline antibiotics onto GO nanoparticles

当pH从5增加到9时,GO的表面化学性质会产生显著变化(例如,官能团的质子化-去质子化和表面电荷),这由Zeta电位的变化可以证实^[34].从表3可以看到,随着pH的升高,GO的 ζ 电位变得更负.四环素类抗生素存在多个极性和可电离的基团(包括二甲氨基、酚二酮基团和三碳基甲烷基团),呈两性分子状态存在.pH升高促进抗生素分子中基团的去质子化,而去质子化的氨基/烯醇基团与GO的羧基之间的静电斥力减弱了四环素抗生素与GO之间的吸附作用;同时烯醇基团的去质子化降低了其电子接收能力,从而抑制了四环素类抗生素与GO之间的 π - π 作用和阳离子- π 键作用^[8,37].

表3 不同水化学条件下GO悬浮液的特性

Table 3 Selected properties of GO suspensions under different solution chemistry conditions

背景溶液 Background solution	pH	GO纳米离子的 ζ -电位 / mV ζ -Potential of GO nanoparticles	平均粒径 / nm Average particle size Z_{ave}^a
10 mmol·L ⁻¹ NaCl	5.0	-18.5 ± 1.3	267.9 ± 8.5
10 mmol·L ⁻¹ NaCl	7.0	-21.2 ± 1.1	258.5 ± 2.3
10 mmol·L ⁻¹ NaCl	9.0	-24.6 ± 2.5	241.3 ± 3.5
5 mmol·L ⁻¹ NaCl	5.0	-20.1 ± 1.6	222.8 ± 4.9
20 mmol·L ⁻¹ NaCl	5.0	-15.7 ± 2.1	325.9 ± 1.7
0.05 mmol·L ⁻¹ Cu ²⁺	5.0	-16.4 ± 1.8	278.6 ± 9.8
0.1 mmol·L ⁻¹ Cu ²⁺	5.0	-11.3 ± 2.5	356.7 ± 6.2

注: ^a基于DLS分析的GO纳米颗粒的流体动力学直径.

Note: ^a is the hydrodynamic diameter of GO nanoparticles based on DLS analysis.

2.4 离子强度对GO纳米颗粒吸附四环素类抗生素的影响

不同离子强度(即NaCl浓度)对GO吸附抗生素的影响结果如图4所示,随着离子强度的增加,GO对3种抗生素的吸附能力降低.

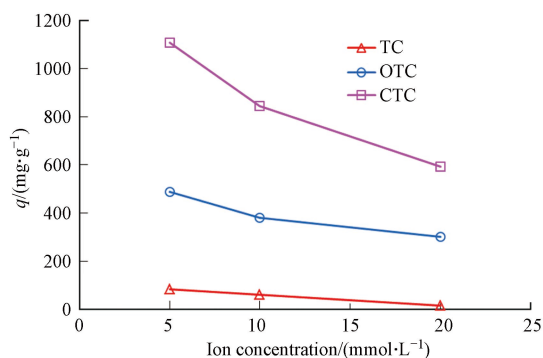


图4 离子强度对四环素抗生素在GO上吸附的影响

Fig.4 Effect of ionic strength on adsorption of tetracycline antibiotics onto GO nanoparticles

此现象主要是由于以下原因所致:(1)随离子强度的增加,会压缩GO的双电层,使得GO表面的

电负性减小(如表 2 中 GO 的 ζ 电位所示). 因此, NaCl 浓度的增加使得 GO 与四环素类抗生素之间的静电吸引力降低, 从而抑制了抗生素与 GO 的结合^[8,24,37]. (2) 增加的 Na^+ 能够通过静电屏蔽效应降低 GO 的表面电荷, 使 GO 与抗生素间的阳离子- π 键作用明显减弱^[8]. (3) 离子强度的增加显著增强 GO 片层的堆积(表 2 中显示 GO 粒径明显增大), 导致 GO 表面的吸附位点减少, 从而抑制抗生素在 GO 纳米颗粒上的吸附. (4) 抗生素与 Na^+ 离子对 GO 表面吸附位点的竞争吸附可能是另一种重要机制^[8,38].

2.5 二价阳离子对 GO 纳米颗粒吸附四环素类抗生素的影响

图 5 显示, 但与 Na^+ 相反, Cu^{2+} 能显著提高 GO 对四环素类抗生素的吸附能力(见表 2 中 K_F 和 K_d 值的变化). 同时, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, GO 纳米颗粒对抗生素的吸附普遍增强. 此结果表明, Cu^{2+} 与 Na^+ 存在不同的吸附机理.

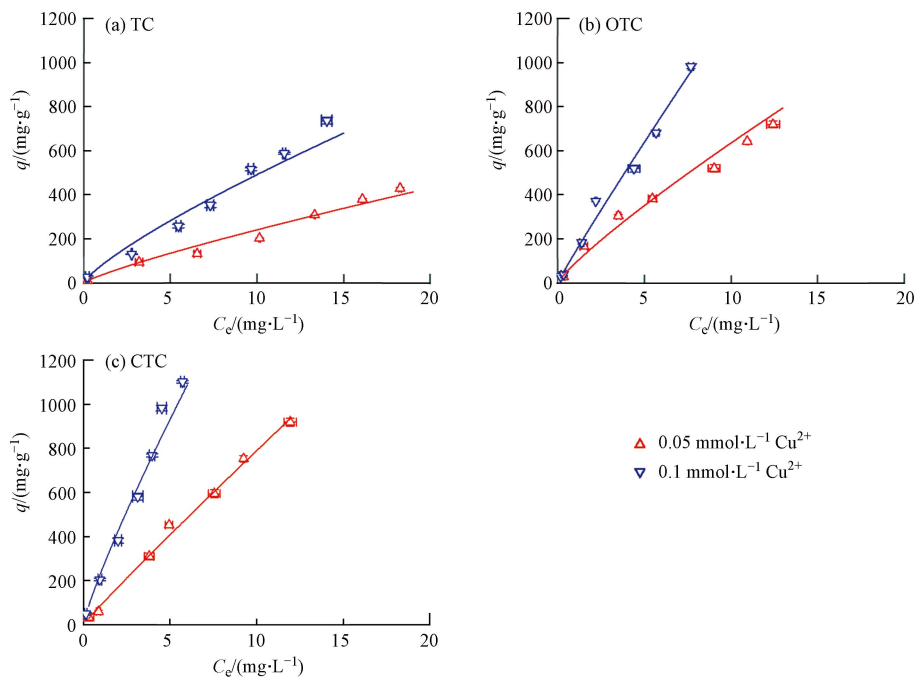


图 5 Cu^{2+} 存在条件下四环素抗生素在 GO 上的 Freundlich 吸附
(a)TC; (b)OTC; (c)CTC

Fig.5 Effect of Cu^{2+} on Freundlich adsorption of tetracycline antibiotics onto GO nanoparticles

这主要是由于 Cu^{2+} 通过阳离子桥连作用影响四环素类抗生素的吸附. GO 和四环素类抗生素都含有大量的表面官能团^[2], GO 能够通过桥连作用、阳离子- π 相互作用和静电吸引对金属离子(如 Cd^{2+} 和 Cu^{2+}) 表现出较高的吸附能力^[39-40]. 同时, Cu^{2+} 在 pH 值为 5.0 的溶液中能与四环素类抗生素形成 GO— Cu^{2+} —四环素三元复合物^[41], 为抗生素提供额外的吸附位点, 增强 GO 对四环素类抗生素的吸附能力. 此外, 由于 GO 具有良好的亲水性, 可以在其纳米片周围形成水化壳, 阻碍极性有机污染物与 GO 的 π - π 相互作用和氢键作用^[42]. Cu^{2+} 具有较小的水合半径(4.19Å), 对 GO 显示出很强的亲和性^[43]. Cu^{2+} 的吸附可能会降低 GO 周围水化壳的相对尺寸和密度^[44-45], 削弱水分子的竞争吸附^[42]. 因此, Cu^{2+} 增强了四环素类抗生素与 GO 的阳离子桥连、 π - π 相互作用和氢键作用, 从而促进四环素类抗生素在 GO 上的吸附.

3 结论(Conclusions)

(1) 3 种四环素类抗生素(TC、OTC 和 CTC)在 GO 纳米颗粒上吸附等温线符合 Freundlich 和线性模型, 其吸附机理主要为: π - π 相互作用、阳离子- π 键、氢键、疏水作用、静电相互作用.

(2) GO 对四环素类抗生素的吸附能力依次为 $\text{CTC} > \text{OTC} > \text{TC}$, 这是由于 3 种四环素类抗生素具有不同的疏水性特征.

(3)水化学条件(如 pH、离子强度和二价金属阳离子)对抗生素在 GO 纳米颗粒上的吸附行为有较大的影响.特别是二价金属阳离子能够与 GO 和四环素类抗生素的官能团络合(桥连作用),从而影响抗生素在 GO 上的吸附.

参考文献 (References)

- [1] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [2] YU L L, CAO W, WU S C, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MOF/graphite oxide pellets: Preparation, characteristic, adsorption performance and mechanism [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164: 289-296.
- [3] 杜实之. 环境中抗生素的残留、健康风险与治理技术综述 [J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(9): 37-48.
- DU S Z. Research progress on antibiotic pollution, health risks and treatment technology in environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(9): 37-48(in Chinese).
- [4] 杨伟伟, 高晓红, 张鑫, 等. 四环素在矿化垃圾上的吸附特性及动态过程 [J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1726-1735.
- YANG W W, GAO X H, ZHANG X, et al. Research on the adsorption characteristics and dynamic process of tetracycline on aged refuse [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1726-1735(in Chinese).
- [5] SONG C, SUN X F, XING S F, et al. Characterization of the interactions between tetracycline antibiotics and microbial extracellular polymeric substances with spectroscopic approaches [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(3): 1786-1795.
- [6] ACOSTA R, FIERRO V, MARTINEZ de YUSO A, et al. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char [J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 168-176.
- [7] YE Z L, DENG Y J, LOU Y Y, et al. Adsorption behavior of tetracyclines by struvite particles in the process of phosphorus recovery from synthetic swine wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1633-1638.
- [8] GAO Y, LI Y, ZHANG L, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368(1): 540-546.
- [9] XIA T J, LIN Y X, GUO X T, et al. Co-transport of graphene oxide and titanium dioxide nanoparticles in saturated quartz sand: Influences of solution pH and metal ions [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 723-730.
- [10] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [11] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [12] 李雯雯, 覃彩蝶, 林思劫. 氧化石墨烯复合气凝胶吸附油类污染应用的基础研究 [J]. *环境化学*, 2022, 41(6): 1869-1879.
- LI W W, QIN C D, LIN S J. Graphene oxide-polyurethane acrylate nanocomposite aerogel for oil absorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(6): 1869-1879(in Chinese).
- [13] 韩春晓, 阮敏娜, 李忠平, 等. 基于三维石墨烯去除水体中四环素 [J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 386-394.
- HAN C X, RUAN M N, LI Z P, et al. The removal of tetracycline in water based on 3D grapheme [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 386-394(in Chinese).
- [14] WANG J, CHEN Z M, CHEN B L. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4817-4825.
- [15] ZHANG X T, SHEN J C, ZHUO N, et al. Interactions between antibiotics and graphene-based materials in water: A comparative experimental and theoretical investigation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 24273-24280.
- [16] YU F, LI Y, HAN S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 365-385.
- [17] FANG J, WANG M H, SHEN B, et al. Distinguishable co-transport mechanisms of phenanthrene and oxytetracycline with oxidized-multiwalled carbon nanotubes through saturated soil and sediment columns: Vehicle and competition effects [J]. *Water Research*, 2017, 108: 271-279.
- [18] MIYAZAKI T, YOMOTA C, OKADA S. Interaction between sodium hyaluronate and tetracyclines [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1995, 115(1): 72-80.
- [19] YANG K J, CHEN B L, ZHU X Y, et al. Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous solutions containing different metal cations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11066-11075.
- [20] CHOWDHURY I, DUCH M C, MANSUKHANI N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6288-6296.
- [21] CHENG D, LIAO P, YUAN S H. Effects of ionic strength and cationic type on humic acid facilitated transport of tetracycline in porous media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 389-394.

- [22] ZHAO Y P, TAN Y 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: 206-213.
- [23] KUL A R, KOYUNCU H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 332-339.
- [24] JI L L, CHEN W, BI J, et al. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(12): 2713-2719.
- [25] SINGH V, CHAKRAVARTHI M H, SRIVASTAVA V C. Chemically modified biochar derived from effluent treatment plant sludge of a distillery for the removal of an emerging pollutant, tetracycline, from aqueous solution [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(6): 2735-2746.
- [26] TANIS E, HANNA K, EMMANUEL E. Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 327(1/2/3): 57-63.
- [27] ZHANG L, WANG Y, JIN S W, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism of expanded graphite for sulfadiazine antibiotics removal from aqueous solutions [J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(20): 2629-2638.
- [28] BALARAK D, MOSTAFAPOUR F. Batch equilibrium, kinetics and thermodynamics study of sulfamethoxazole antibiotics onto *Azolla filiculoides* as a novel biosorbent [J]. *British Journal of Pharmaceutical Research*, 2016, 13(2): 1-14.
- [29] MAHADEVI A S, SASTRY G N. Cation- π interaction: Its role and relevance in chemistry, biology, and material science [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3): 2100-2138.
- [30] PERREAULT F, FONSECA de FARIA A, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861-5896.
- [31] LI J Q, CHEN J Y, LU T T, et al. Effects of low-molecular weight organic acids on the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sand columns [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666: 94-102.
- [32] COTE L J, KIM J, TUNG V C, et al. Graphene oxide as surfactant sheets [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2010, 83(1): 95-110.
- [33] 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.
- [34] YANG Q Q, CHEN G C, ZHANG J F, et al. Adsorption of sulfamethazine by multi-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(32): 25541-25549.
- [35] ZHAO H, LIU X, CAO Z, et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 235-245.
- [36] LI J, ZHANG K N, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 460-467.
- [37] MA Y, ZHOU Q, ZHOU S C, et al. A bifunctional adsorbent with high surface area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu^{2+} [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 26-33.
- [38] GU C, KARTHIKEYAN K G, SIBLEY S D, et al. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1494-1501.
- [39] KANG J, LIU H J, 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 and Interface Science*, 2010, 344(1): 117-125.
- [40] GAO W, ALEMANY L B, CI L J, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403-408.
- [41] TAN P, SUN J, HU Y Y, et al. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 251-260.
- [42] BARKAUSKAS J, STANKEVIČIENĖ I, DAKŠEVIČ J, et al. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5373-5381.
- [43] YANG S T, CHANG Y L, WANG H F, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 122-127.
- [44] 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.
- [45] WANG J, CHEN B L. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 379-388.