

甲氧苄氨嘧啶在黏土矿物上的吸附解吸机理

李彦芸, 魏雅楠, 毕二平

引用本文:

李彦芸, 魏雅楠, 毕二平. 甲氧苄氨嘧啶在黏土矿物上的吸附解吸机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 811–818.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0939>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同主导晶面赤铁矿对Cr(VI)吸附与迁移行为的影响

周艺艺, 刘存, 王玉军

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1667–1674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0386>

不同前处理方式下钠基蒙脱石对重金属镉的吸附研究

魏凤, 徐怀洲, 向春晓, 刘颖, 袁林, 杨刚

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 456–463 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1064>

前期灌溉养殖废水和再生水对土壤吸附镉能力的影响

李宝贵, 刘源, 陶甄, 赵志娟, 樊涛, 李中阳

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1244–1255 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1519>

不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对Pb(II)的吸附

韩佳益, 王雨阳, 赵庆杰, 吴蔚东, 李建宏, 范秋云, 吴治澎

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1904–1914 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0080>

耐镉促生根瘤菌的鉴定及其对镉的吸附特性

池耀威, 王晓雅, 初少华, 周培, 张丹

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 791–800 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0975>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李彦芸, 魏雅楠, 毕二平. 甲氧苄氨嘧啶在黏土矿物上的吸附解吸机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 811-818.

LI Y Y, WEI Y N, BI E P. Adsorption and desorption mechanisms of trimethoprim on clay minerals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(4): 811-818.



开放科学 OSID

甲氧苄氨嘧啶在黏土矿物上的吸附解吸机理

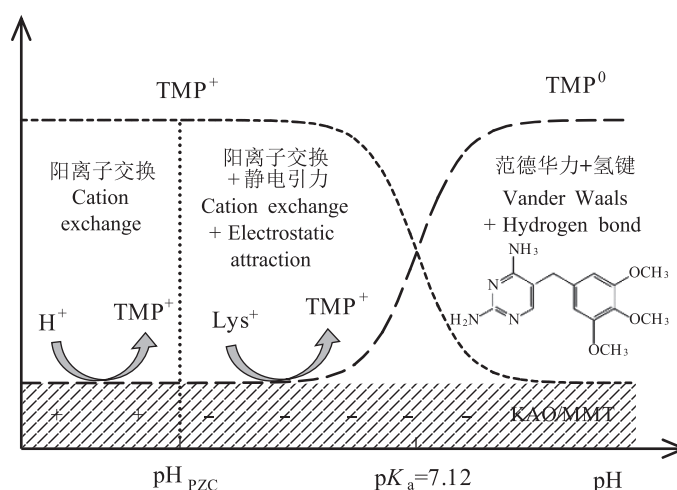
李彦芸, 魏雅楠, 毕二平*

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:以高岭土和蒙脱土为吸附剂, 选用 Na^+ 和L-赖氨酸(Lys)作为共存组分, 通过批实验探究了不同赋存形态的甲氧苄氨嘧啶(TMP)在黏土矿物上的吸附/解吸特征。结果表明: TMP在高岭土和蒙脱土上的吸附均在24 h内达到平衡。蒙脱土对TMP的吸附动力学特征会受到溶液中 H^+ 竞争吸附与TMP赋存形态的影响, 在pH较低时(如pH=3.0)尤为明显。TMP在黏土矿物上的主要吸附机理为阳离子交换、静电吸引和分子间力, 吸附分配系数受 $\text{TMP}^+/\text{TMP}^0$ 比例和作用力强度两方面影响。在实验条件下(TMP初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液pH为6), 由于两种黏土矿物的pH缓冲能力和表面带电性不同, Na^+ 和 Lys^+ 共存抑制了TMP在高岭土上的吸附, 但促进了其在蒙脱土上的吸附。在解吸实验中, TMP^+ 和 TMP^0 分别为TMP在高岭土和蒙脱土溶液中的主要存在形态, 由于阳离子交换作用和静电吸引的结合强度要远强于分子间力, TMP在蒙脱土上的解吸率约为高岭土的4~5倍。

关键词:高岭土; 蒙脱土; 甲氧苄氨嘧啶; 吸附; 解吸

中图分类号: X505 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)04-0811-08 doi:10.11654/jaes.2021-0939



Adsorption and desorption mechanisms of trimethoprim on clay minerals

LI Yanyun, WEI Yanan, BI Erping*

(Key Laboratory of Water Resources and Environment Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this study, kaolinite and montmorillonite were used as adsorbents, Na^+ and L-Lysine (Lys) were selected as coexisting components, and the adsorption/desorption characteristics of different forms of trimethoprim (TMP) on clay minerals were investigated through batch experiments. The results showed that TMP adsorption onto kaolinite and montmorillonite reached equilibrium within 24 h. The adsorption kinetic characteristics of montmorillonite on TMP were affected by the competitive adsorption of H^+ in solution and the form

收稿日期: 2021-08-20 录用日期: 2021-11-29

作者简介: 李彦芸(1998—), 女, 北京人, 硕士研究生, 主要从事污染水文地质研究。E-mail: 2361292770@qq.com

*通信作者: 毕二平 E-mail: bi@cugb.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877202)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877202)

of TMP. The main adsorption mechanisms of TMP were cation exchange, electrostatic attraction, and intermolecular force, while the adsorption coefficient was affected by the ratio of $\text{TMP}^+/\text{TMP}^0$ and the strength of the sorption interaction. Due to the different pH buffering capacities and surface charges of the two clay minerals, when the initial concentration of TMP was $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the initial solution pH was 6, the coexistence of Na^+ and Lys^+ inhibited the adsorption of TMP onto kaolinite but promoted its adsorption onto montmorillonite. In the desorption experiments, TMP^+ and TMP^0 were the main species existing in the kaolinite and montmorillonite systems, respectively. Because the binding strength of cation exchange and electrostatic attraction is much stronger than the intermolecular force, the desorption ratio of TMP from montmorillonite was approximately 4~5 times that of kaolinite.

Keywords: kaolinite; montmorillonite; trimethoprim; adsorption; desorption

随着工农业发展,人工化学品被广泛使用。甲氧苄氨嘧啶(Trimethoprim, TMP)作为一种广谱抗菌剂,常用于治疗各种细菌感染^[1]。由于TMP难以被人类和动物代谢吸收,其未被吸收部分会通过尿液和粪便释放到环境中,对人类健康和生态环境造成危害^[2]。TMP在海水、地下水、饮用水等多种水体中均有检出^[3-5],浓度水平主要为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,且已有学者在水产养殖泥样中检测到TMP抗性细菌的存在^[6]。TMP在水环境中的高检出率和生态危害已引起广泛关注。

地表水进入地下水前,会通过土壤包气带或河道底泥,期间发生的吸附-解吸过程是控制有机污染物环境归宿的关键^[7-8]。黏土矿物作为天然土壤的基本骨架和河流底泥中的重要成分,是土壤/底泥中的有效吸附剂^[9]。有研究表明,离子交换是蒙脱土(Montmorillonite, MMT)吸附TMP的主要机制^[10],而黏土表面的氧原子或附着水与污染物的极性基团之间可以形成氢键^[11]。此外,环境因素(如pH、温度、离子强度、溶解性有机质等)可对TMP的吸附-解吸过程产生较大影响^[6, 12]。目前,关于TMP的吸附研究主要集中在对不同吸附材料的探索(如中孔炭^[13]、活性污泥^[14]、微塑料^[15]等),以及多种抗生素共存时的相互作用及其迁移特性的影响^[16-17],而对于黏土矿物结构性质的影响的对比研究则相对较少。此外,游离氨基酸作为土壤中含量最丰富的有机氮单体^[18],对污染物迁移、矿物风化等均有较大影响^[19],其作为共存有机组分对TMP在黏土矿物上吸附的影响还有待探究。

因此,本研究选用高岭土(Kaolinite, KAO)和蒙脱土两种常见且结构性质差异较大的黏土矿物作为吸附剂,选用地下水一般组分 Na^+ 和与层状硅酸盐具有较强亲和力的L-赖氨酸(L-Lysine, Lys)^[10]作为共存组分,通过批实验探究不同赋存形态TMP在不同黏土矿物上的吸附/解吸特征,讨论不同机理在黏土矿物吸附TMP中的贡献,以期对再生水回灌及使用过程中的环境风险评估提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要试剂与材料包括:TMP(日本TCI, >98.0%), Lys(日本TCI, >97.0%), KAO(天津福晨化学试剂厂, 分析纯), MMT(国药集团化学试剂有限公司沃凯系列, 分析纯), 氯化钠、氯化氢和氢氧化钠(北京化工厂, 分析纯), 甲醇、乙腈和乙酸(美国Mreda Technology公司, 色谱纯), Milli-Q超纯水。将TMP溶于甲醇制得高浓度TMP储备液, 于4℃低温避光保存。TMP和Lys的部分基本理化性质见表1。

主要实验仪器包括:高效液相色谱仪(LC-20AT, 日本岛津)、电子天平(BP221S, 德国Sartorius)、pH计(PB-10, 德国Sartorius)、恒温振荡仪(QYC-2112, 上海福玛)、低速离心机(L550, 湖南湘仪)。

1.2 实验方法

1.2.1 黏土矿物吸附TMP的动力学实验

取一定体积TMP储备液配制浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的TMP初始溶液(背景溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl), 初始

表1 TMP和Lys的部分基本理化性质

Table 1 Some basic physicochemical properties of TMP and Lys

名称 Name	化学物质登 录号 CAS#	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	解离常数 pK_a	溶解度 S (25℃)/(g·L ⁻¹)	$\lg K_{ow}$
甲氧苄氨嘧啶(TMP)	738-70-5	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$	290.32	7.12 ^a	0.4 ^a	0.91 ^a
L-赖氨酸(Lys)	56-87-1	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	146.19	2.18; 9.12; 10.53 ^b	584 ^c	-3.05 ^a

注: K_{ow} 为辛醇-水分配系数。a: Drug Bank; b: 参考文献[20]; c: SRC PhysPropDatabase。

Note: K_{ow} is the octanol-water partition coefficient. a: Drug Bank; b: Reference[20]; c: SRC PhysPropDatabase.

pH用HCl和NaOH分别调节至3.0、6.5、11.0。称取2 g KAO或1 g MMT置于20 mL棕色玻璃瓶中,然后加入20 mL TMP溶液,拧紧瓶盖(内含聚四氟乙烯垫)。所有样品准备好后,放入摇床恒温振荡(175 r·min⁻¹, 25 ℃,避光),分别于设置的反应时间点(10、20、40、60、120、240、480、720、1 440、2 880 min及4 320 min)取样,3 000 r·min⁻¹离心10 min,取约2 mL上清液用高效液相色谱仪分析。动力学实验及不同因素影响实验中,每组实验均设置2个平行样、1个控制样(不加黏土矿物)。

1.2.2 pH影响实验

分别称取2 g KAO或1 g MMT置于20 mL棕色玻璃瓶中,加入20 mL 1 mg·L⁻¹的TMP初始溶液(背景溶液为0.01 mol·L⁻¹ NaCl),KAO溶液初始pH为2.5、3、5、6.5、7.5、10、11,MMT溶液初始pH为2、3、4、5、7、8.5、10、11。然后将所有样品水平放入摇床(175 r·min⁻¹, 25 ℃,避光)中振荡至平衡(平衡时间依动力学实验而定),后续步骤与动力学实验相同。

1.2.3 无机和有机组分影响实验

分别称取1 g KAO或MMT于棕色玻璃瓶中,加入20 mL初始浓度为0.4、0.6、0.8、1.0、3.0 mg·L⁻¹及5.0 mg·L⁻¹的TMP溶液,背景溶液分别为0、0.005、0.01、0.05 mol·L⁻¹ NaCl和0.01 mol·L⁻¹ NaCl与0.01 mol·L⁻¹ Lys的混合溶液,初始pH调至6.0。后续步骤与pH影响实验相同。

1.2.4 解吸实验

在无机和有机组分影响实验结束后进行解吸实验。在吸附平衡后,离心,取出约16 mL上清液,分别加入等量的解吸液。无机组分同一样品的解吸液仅有一种,是与等温吸附实验相应的0~0.05 mol·L⁻¹ NaCl溶液;有机组分同一样品的解吸液有两种,分别为0.01 mol·L⁻¹ NaCl溶液和0.01 mol·L⁻¹ NaCl与0.01 mol·L⁻¹ Lys的混合溶液。拧紧瓶盖后用漩涡混合器混合均匀并放于摇床中振荡至解吸平衡,解吸平衡时间与吸附平衡时间相同。平衡后离心取样,操作步骤和条件与等温吸附实验相同。循环操作3次,即进行3次解吸。

1.2.5 TMP分析检测方法

TMP的液相浓度通过高效液相色谱仪测定。仪器参数为:流动相为乙腈和超纯水,体积比=17:83(含体积百分比为0.4%的乙酸);流速0.6 mL·min⁻¹;色谱柱150 mm×4.6 mm;柱温35 ℃;UV检测波长271 nm;进样量10 μL;保留时间10 min。

1.3 数据处理

吸附平衡实验中,TMP在黏土矿物上的吸附量按照公式(1)计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡后吸附质的固相吸附量,mg·kg⁻¹; C_0 为吸附质的初始液相浓度,mg·L⁻¹; C_e 为吸附平衡时吸附质的液相浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,kg。

吸附等温数据均采用Freundlich模型拟合,具体公式为:

$$Q_e = K_F \times C_e^n \quad (2)$$

式中: K_F 为吸附常数,反映吸附亲合力的强弱,Lⁿ·kg⁻¹·mg¹⁻ⁿ; n 为非线性参数,用于判断等温吸附的非线性程度。

2 结果与讨论

2.1 黏土矿物吸附TMP的动力学特征

TMP在KAO上的吸附过程可明显划分为快速吸附和慢速吸附两个阶段(图1a)。与KAO不同,TMP在MMT上的吸附过程与pH有关(图1b),当溶液初始pH为3.0时,随反应进行,溶液中TMP的浓度先迅速下降,而后缓慢上升直至达到平衡。产生这种现象的原因可能是:一方面,低pH时溶液中的H⁺将少部分已经吸附在MMT上的TMP⁺置换下来;另一方面,随反应进行,体系pH从3.05迅速上升到7.47,使得部分TMP⁺转变为TMP⁰(TMP赋存形态百分比见图1a),阳离子交换及静电引力减弱,部分TMP⁰解吸。当溶液初始pH较高时,TMP在MMT上的吸附过程与KAO类似。依据吸附动力学结果,将TMP在两种黏土矿物上的吸附平衡时间定为24 h。

2.2 pH对黏土矿物吸附TMP的影响

为了进一步探究不同形态TMP在KAO和MMT上的吸附特征,设定TMP初始浓度为1 mg·L⁻¹,进行了不同初始pH下的等温吸附实验。总体来看,当TMP初始浓度一定时,随溶液pH增大,TMP在KAO上的吸附量呈现先增大后减小的趋势,而在MMT上的吸附量表现为先略微升高而后迅速下降的趋势(图2)。由于KAO和MMT的缓冲能力不同,在初始pH为2.5~11.0的调节范围内,平衡pH分别向5.0和8.0偏移,从而影响着各体系内TMP的存在形态和黏土矿物表面的带电性。

KAO的零电荷点(pH_{PZC})为3.77。当溶液pH<3.77时,KAO表面带正电,TMP⁺为主要存在形态。KAO与TMP⁺之间会产生静电斥力,吸附机理主要为阳离子

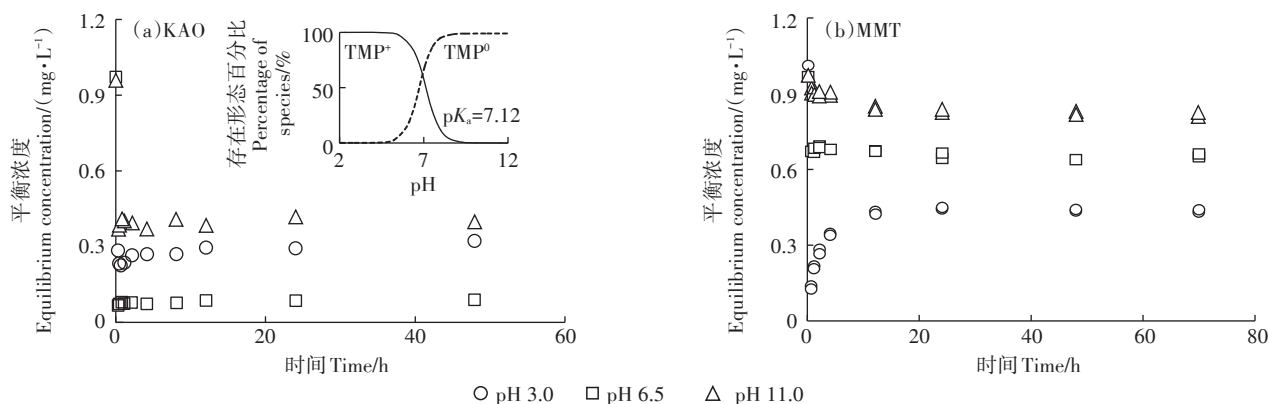


图1 不同pH下TMP在KAO和MMT上的吸附动力学结果

Figure 1 Adsorption kinetics of TMP on KAO and MMT at different pH value

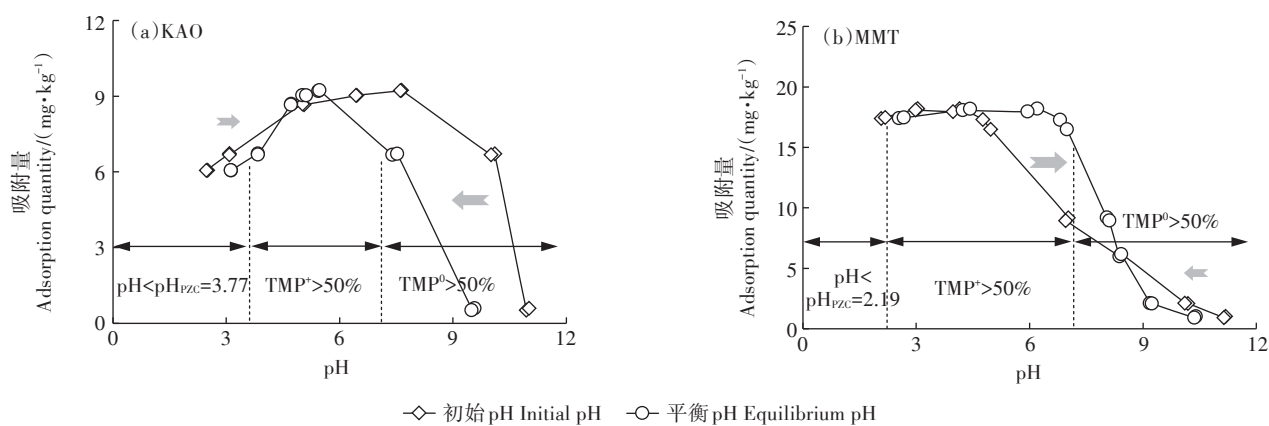


图2 不同形态TMP在KAO和MMT上的吸附特征

Figure 2 Adsorption characteristics of different forms of TMP on KAO and MMT

交换。此外,有研究表明,低pH下黏土矿物表面的水分子与质子结合形成的水合氢离子,能与有机阳离子竞争吸附位点,且 H^+ 数量越多,竞争作用越强^[21]。因此低pH时TMP在KAO上的吸附量较低。随溶液pH增大,吸附量大幅增加并在pH 5.5左右达到最大值。当 $3.77 < pH < 5.5$ 时,KAO表面带负电,TMP⁺为主要存在形态。KAO与TMP⁺间的静电作用由静电斥力转变为静电引力,且随pH升高引力作用增强^[9]。而当 $pH > 5.5$ 时,吸附量开始逐渐减少直至趋于0(pH 10左右)。这是因为随pH持续增大,体系内TMP⁰的比例逐渐增加(由2%增加至100%),KAO与TMP之间的阳离子交换和静电引力减弱。有研究表明,TMP结构中的N或O基团可与KAO表面羟基之间形成氢键^[22]。BEKÇI等^[23]也观察到吸附水和TMP分子间氢键的产生。因此,氢键作用为TMP⁰在KAO上的主要吸附机理。

MMT的 pH_{PZC} 为2.19,在本实验平衡pH范围内(2.7~10.4),MMT表面均带负电。当 $2.6 < pH < 6.2$ 时,体系内TMP⁺为主要存在形态(89%~100%),吸附量仅

小幅增加后保持不变。小幅变动可能与 H^+ 的竞争有关,保持不变是因为MMT所带电荷以同晶置换引起的永久负电荷为主,其阳离子交换量随pH变化较小^[24]。然而在BEKÇI等^[23]的研究中,低pH下 H^+ 与TMP⁺间的竞争会使吸附量随pH降低而大幅骤减^[10],这应该与两个实验中TMP的初始浓度和固液比不同有关。BEKÇI等^[23]的研究中TMP初始浓度和固液比分别为本研究中的116倍和8%,因此 H^+ 竞争对TMP的吸附抑制作用更强。本研究选取的TMP初始浓度较低($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),且MMT内表面较大,能够提供充足的吸附位点^[25],经计算 H^+ (水化半径为 $2.82 \text{ \AA}$ ^[26])与TMP⁺几乎不存在竞争。这也是低pH下KAO与MMT变化趋势不同的原因。随pH继续升高($pH > 6.2$),吸附量开始快速下降并逐渐趋于0,这是因为体系内TMP⁰逐渐占据主导地位,结合力较弱的分子间力变为主要作用机制。

通过近似估算,当pH为5.0~6.0时,MMT的吸附能力约为KAO的2倍(该条件下MMT和KAO的液相

平衡浓度分别为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 这与二者的结构性质不同有关。KAO 的结构单元层之间以氢键连接, 晶格中几乎没有取代, 仅可在晶格边缘引起少量阳离子交换 (CEC 为 $3 \sim 15 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[27-28]。而 MMT 层间依靠分子间作用力连接, 具有可膨胀性, 较大的内外表面可以提供充足的吸附位点, 且由于其表面带有大量的永久负电荷, 因此具有较高的 CEC 值 ($80 \sim 120 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此外前人通过 X 射线衍射测得 MMT 的层间距 (d_{001}) 为 $14.84 \sim 15.01 \text{ \AA}$ ^[22], 而 TMP 的分子尺寸为 $7.03 \times 7.50 \times 12.28 \text{ \AA}$ ^[29], 表明 TMP 在 MMT 上的阳离子交换很可能在层间进行。

2.3 无机和有机组分对黏土矿物吸附 TMP 的影响

2.3.1 无机离子影响

不同 Na^+ 强度条件下, TMP 在 KAO 和 MMT 上的等温吸附数据可用 Freundlich 模型较好地拟合 (图 3), 拟合系数 R^2 均大于 0.99 (表 2)。溶液初始 pH 为 6.0, 由于黏土矿物的缓冲能力不同, 吸附平衡后, KAO 体系溶液 pH 下降为 4.51~5.39, MMT 体系溶液

pH 上升至 7.41~7.69。

实验条件下, KAO 表面带负电, TMP^+ 为主要存在形态 ($>98\%$)。图 3a 表明 Na^+ 会抑制 TMP^+ 在 KAO 上的吸附, 且随离子强度增大, 抑制作用不断增强。当 Na^+ 浓度从 0 增大到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, K_F 从 $304.4 \text{ L}^n \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mg}^{1-n}$ 降低至 $21.29 \text{ L}^n \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mg}^{1-n}$ 。该体系内, TMP^+ 与 KAO 之间的作用机制主要为阳离子交换和静电引力。当大量 Na^+ 存在时, Na^+ 可与 TMP^+ 竞争吸附位点, 抑制 TMP 在 KAO 上的吸附。

在 MMT 体系内, MMT 表面带负电, TMP 以 TMP^+ 和 TMP^0 共存形态存在 (TMP^0 占 $66\% \sim 79\%$), 主要作用机制为分子间力、阳离子交换和静电作用。图 3b 表明 Na^+ 的存在会略微促进 TMP^+ 在 MMT 上的吸附, 且随离子强度增大, 促进效果没有明显变化。其原因可能是: 离子强度的增加降低了吸附平衡时溶液的 pH, 从而增加了溶液中 TMP^+ 的比例, 增强了阳离子交换和静电吸引在吸附中的作用。 Na^+ 的水化半径为 $3.58 \text{ \AA}$ ^[26], TMP 的最大分子面积为 $92 \text{ \AA}^2$, 以最大的 Na^+ 强度

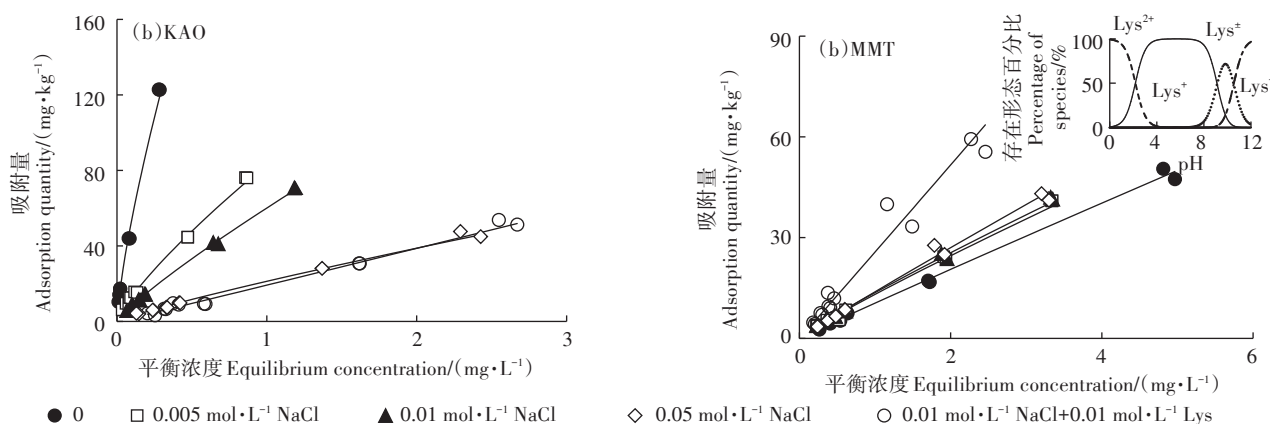


图3 无机和有机组分对 KAO 和 MMT 吸附 TMP 的影响

Figure 3 Effects of inorganic and organic components on TMP adsorption on KAO and MMT

表2 无机和有机组分影响的 Freundlich 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the Freundlich model affected by inorganic and organic components

黏土 Clay	共存离子 Coexisting ion	离子强度 Ionic strength/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$K_F/(\text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mg}^{1-n})$	n	R^2	均方根误差 RMSE	平衡 pH Equilibrium pH
KAO	Na^+	0	304.48	0.75	0.998	2.663	4.87~5.39
		0.005	83.14	0.80	0.998	1.311	4.51~4.84
		0.01	60.10	0.86	0.999	0.812	4.65~4.88
		0.05	21.29	0.87	0.995	1.240	4.59~4.91
	$\text{Na}^+ + \text{Lys}$	0.01+0.01	19.25	1.01	0.991	1.766	4.90~5.96
MMT	Na^+	0	10.49	0.97	0.996	1.065	7.64~7.69
		0.005	13.10	0.91	0.998	0.947	7.41~7.60
		0.01	13.62	0.90	0.998	0.781	7.48~7.52
		0.05	13.87	0.96	0.992	1.302	7.43~7.55
	$\text{Na}^+ + \text{Lys}$	0.01+0.01	25.71	1.01	0.958	4.205	7.56~7.74

($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和最高的TMP初始浓度($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)进行计算,该体系内二者的总平面面积约为 433 m^2 。而MMT具有广阔的内表面,理论内表面积为 $600 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [25],因此该体系内 TMP^+ 与 Na^+ 几乎不存在竞争。另外,溶液中近2/3的TMP都以分子形态存在,分子间作用力占主导,所以随离子强度增加吸附量没有较大变化。

2.3.2 有机组分影响

有机组分影响实验中,TMP在KAO和MMT上的等温吸附数据可用Freundlich模型良好拟合(图3),拟合系数 R^2 均大于0.95(表2)。从图3可以看出,Lys的存在抑制了TMP在KAO上的吸附,但促进了TMP在MMT上的吸附。产生这种现象的原因主要与反应后溶液pH的变化及溶液中物质的存在形态有关。

在KAO体系中,平衡pH为4.90~5.96,KAO表面带负电,TMP和Lys均以阳离子态存在(Lys的赋存形态百分比见图3b)。图3a表明, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lys加入后,吸附抑制作用要强于仅有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na^+ 的溶液体系,与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na^+ 的抑制强度相当。这表明 Lys^+ 可与 TMP^+ 竞争吸附位点,且 Lys^+ 占据阳离子交换位点的能力可能强于 TMP^+ 。另外, Lys^+ 上的去质子化羧基可能与KAO表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Al}-\text{OH}$ 基团形成氢键($-\text{COO} \cdots \text{HO}-\text{Si}/\text{Al}$)^[27],占据更多的吸附位点。

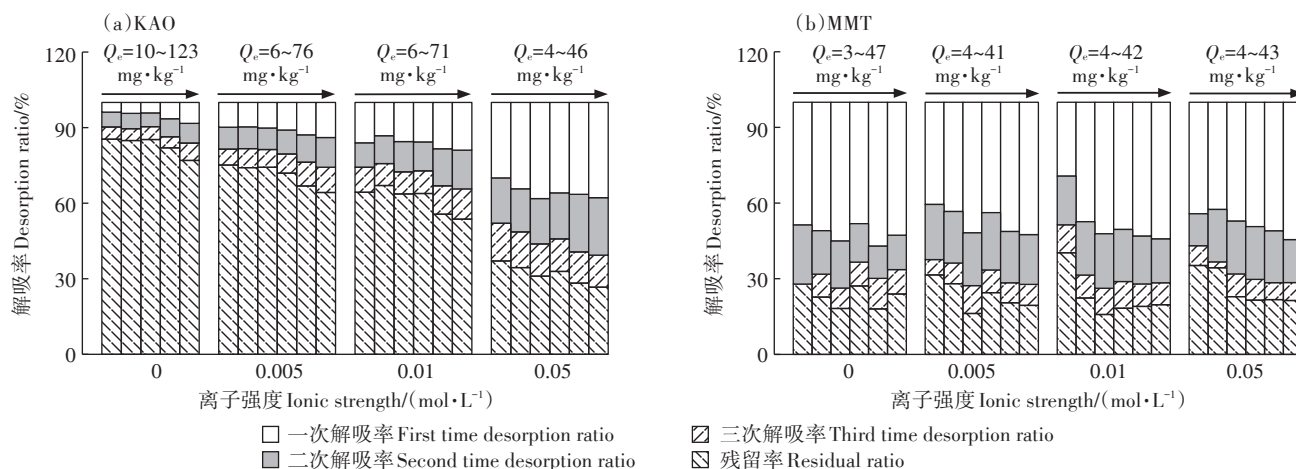
在MMT体系中,平衡pH为7.56~7.74,MMT表面带负电,TMP主要以分子态存在(73%~81%),Lys主

要以阳离子态存在(>98%)。从图3b可以看出,与KAO体系不同, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lys加入后极大地促进了TMP在MMT上的吸附。可能原因为:其一,在MMT体系中, TMP^0 为主要存在形态,吸附机制为分子间作用力,与 Lys^+ 不存在竞争。其二,该体系内MMT端面的零净质子电荷点为7.47^[30],MMT层间基面与边缘 $\text{Si}-\text{O}^-/\text{Al}-\text{O}^-$ 基团均带负电。TMP中的一 NH_2 很可能与 Lys^+ 中的一 COO^- 结合形成带正电的氢键络合物^[31],并通过静电引力共吸附到MMT上^[19,32]。

2.4 解吸实验特征

在解吸实验中,随 Na^+ 强度增加,TMP在KAO上的解吸率均逐渐增大(图4a)。当 Na^+ 浓度从0增大到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,一次解吸率从5%提高至36%,总解吸率从17%提高至68%。在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na^+ 的解吸液中加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lys后,进一步促进了TMP在KAO上的解吸(总解吸率从39%提高至65%左右,图5)。这是因为大量 Na^+ 和 Lys^+ 占据了 TMP^+ 的阳离子交换及静电作用位点,促进了吸附在KAO上的TMP的解吸。吸附/解吸实验均证实了阳离子交换和静电作用是离子强度和种类影响TMP在KAO上吸附的主要机理。

从图4b中可以看出,随 Na^+ 强度增加,TMP在MMT上的解吸率大致相同且整体较高(76%左右)。在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na^+ 的解吸液中加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lys后,阻碍了TMP从MMT上解吸(总解吸率从77%降



同一离子强度下各柱从左到右依次表示固相吸附量由小时(即相应吸附实验中TMP初始浓度为 $0.4, 0.6, 0.8, 1.3, 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时)的多次解吸率;图(a)中,当离子强度为0,TMP初始浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,液相平衡浓度低于检出限,故缺少一个数据柱

In the same set of data columns, from left to right, each column represents the multiple desorption ratios under the same ionic strength and different solid adsorption quantities ranged from small to large (i.e. when the initial concentration of TMP in the corresponding adsorption experiments was $0.4, 0.6, 0.8, 1, 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); In figure (a), when the ionic strength was 0 and the initial concentration of TMP was $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the liquid equilibrium concentration was lower than the detection limit, so a data column was missing

图4 不同离子强度下TMP在KAO和MMT上的多次解吸率

Figure 4 Multiple desorption ratios of TMP on KAO and MMT under different ionic strengths

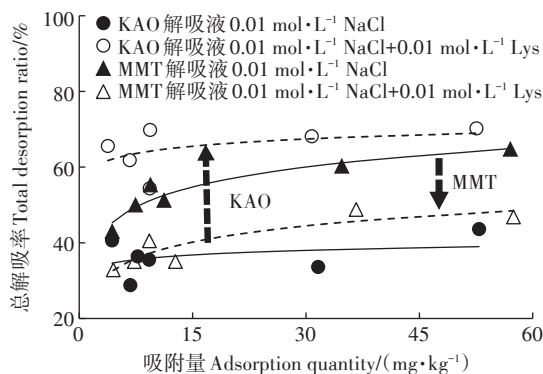


图5 有机组分共存时TMP在KAO和MMT上的总解吸率
Figure 5 Total desorption ratio of TMP on KAO and MMT when organic components coexist

低至40%左右)。解吸实验进一步验证了 Lys^+ -TMP络合物形成的可能性。

对比KAO和MMT的解吸数据可以发现(图4),当解吸液为超纯水时,TMP在MMT上的解吸率显著高于KAO(约为其4~5倍),解吸较容易发生。这是因为TMP在KAO和MMT溶液体系中,分别以 TMP^+ 和 TMP^0 形态存在,阳离子交换和静电吸引的结合强度要远强于分子间力。3次解吸后,尚余23%左右的TMP吸附在MMT上,这部分TMP可能进入了MMT的层间结构,故难以解吸。

2.5 各机理吸附贡献定性分析

通过pH及有机/无机组分影响实验可以得知,阳离子交换、静电吸引和分子间力是TMP在黏土矿物上的主要吸附机制,各自的贡献率与TMP的存在形态和黏土矿物的结构性质有关。当KAO和MMT表面带正电时($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$),TMP以阳离子态存在,主要通过阳离子交换吸附在KAO和MMT上,受静电斥力和 H^+ 竞争的影响,吸附系数较低。当KAO和MMT表面带负电时($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$),与 TMP^+ 通过阳离子交换和静电引力结合,与 TMP^0 通过分子间力(如氢键、疏范德华力等)结合。由于各作用力结合强度不同,当 TMP^+ 和 TMP^0 共存时,除 TMP^0 为主要存在形态的情况外($\text{pH} > 8$),吸附量主要受阳离子交换和静电引力控制。当 $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH} < 8$ 时,随溶液pH增加, H^+ 竞争逐渐减弱,阳离子交换的贡献逐渐增加至最大程度,且在 TMP^+ 形态为主时保持不变,后随 TMP^0 比例增加而减小。对于表面带有大量可变电荷的KAO来说,当溶液pH大于其基面(5.0)和端面(6.5~7.0)的零净质子电荷点时^[9],表面羟基基团解离,负电增强,静电引力的贡献增大。而对于表面带有大量永久负电荷的MMT来说,阳离子交换和静电引力的贡献比相对保

持恒定。但是,对阳离子交换和静电引力在吸附中贡献的量化仍需进一步研究。

3 结论

(1)甲氧苄氨嘧啶(TMP)在蒙脱土上的吸附动力学过程受到溶液中 H^+ 竞争吸附与TMP赋存形态的影响,在溶液pH较低时(如 $\text{pH}=3.0$ 时)尤为明显,表现出了吸附先强后弱的特征。pH及有机/无机组分影响实验表明,TMP的主要吸附机理包括阳离子交换作用、静电吸引和分子间力,吸附分配系数受 TMP^+ / TMP^0 比例和作用力强度两方面影响。

(2)当TMP初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 且溶液初始pH为6.0时,由于黏土矿物的pH缓冲能力和表面带电性不同, Na^+ 和 Lys^+ 的共存抑制了TMP在高岭土上的吸附,但促进了其在蒙脱土上的吸附。

(3)初始溶液pH为6.0时,TMP在蒙脱土上的解吸率和解吸量约为KAO的4~5倍。这是因为TMP在高岭土和蒙脱土溶液体系中分别以 TMP^+ 和 TMP^0 的形态存在,阳离子交换作用和静电吸引的结合强度远强于分子间力。

参考文献:

- [1] LIU Q, LI M, ZHANG F, et al. The removal of trimethoprim and sulfamethoxazole by a high infiltration rate artificial composite soil treatment system[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(2):133-142.
- [2] KIM J W, RAMASWAMY B R, CHANG K H, et al. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(22):3511-3520.
- [3] ZHANG R, ZHANG R, YU K, et al. Occurrence, sources and transport of antibiotics in the surface water of coral reef regions in the South China Sea: Potential risk to coral growth[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232:450-457.
- [4] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(12):5074-5080. CHEN W P, PENG C W, YANG Y, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12):5074-5080.
- [5] KLEYWEGT S, PILEGGI V, YANG P, et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada: Occurrence and treatment efficiency[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(8):1481-1488.
- [6] LI J, ZHANG H. Factors influencing adsorption and desorption of trimethoprim on marine sediments: Mechanisms and kinetics[J]. *Environ-*

- mental Science and Pollution Research, 2017, 24(27):21929-21937.
- [7] 吴艳华, 周东美, 高娟, 等. 三种邻苯二甲酸酯在不同黏土矿物上的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(6):1107-1114. WU Y H, ZHOU D M, GAO J, et al. Adsorption of three phthalic acid esters on different clay minerals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(6):1107-1114.
- [8] KICKHAM P, OTTON S V, MOORE M M, et al. Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(8):1730-1737.
- [9] 吴沙沙. 可溶性腐植酸对典型黏土矿物吸附诺氟沙星的影响研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2014. WU S S. Effects of dissolved humic acid on sorption of norfloxacin onto typical clay minerals[D]. Beijing:China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [10] BEKÇI Z, SEKI Y, YURDAKOÇ M K. Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1):233-242.
- [11] WU Y, SI Y, ZHOU D, et al. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:690-696.
- [12] ZHANG Y L, LIN S S, DAI C M, et al. Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: Effect of soil type, dissolved organic matter, and pH[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(9):5827-5835.
- [13] 任杰. 泰乐菌素与甲氧苄啶在官能化中孔炭与中孔硅上的吸附研究[D]. 南京:南京信息工程大学, 2018. REN J. Adsorption of tylosin and trimethoprim on functionalized materials mesoporous carbons and mesoporous silica[D]. Nanjing:Nanjing University of Information Science and Technology, 2018.
- [14] 马帅帅. 水体甲氧苄啶类物质的生态生物处理探究[D]. 济南:山东师范大学, 2018. MA S S. Ecological biological treatment of trimethoprim in water[D]. Jinan:Shandong Normal University, 2018.
- [15] 张凯娜. 抗生素在微塑料表面的吸附行为研究[D]. 烟台:烟台大学, 2018. ZHANG K N. Adsorption of antibiotics onto microplastic surfaces[D]. Yantai:Yantai University, 2018.
- [16] 徐丽丽, 张哲, 赵鹏, 等. 四种典型抗生素在饮用水源中不同粒径颗粒上的竞争吸附研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12):3855-3861. XU L L, ZHANG Z, ZHAO P, et al. Competitive adsorption of four typical antibiotics on the different diameter particles in the drinking water resource[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12):3855-3861.
- [17] KOČÁREK M, KODEŠOVÁ R, VONDRÁČKOVÁ L, et al. Simultaneous sorption of four ionizable pharmaceuticals in different horizons of three soil types[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218:563-573.
- [18] 马庆旭. 土壤氨基酸生物有效性及其环境调控研究进展[J]. 植物营养与肥科学报, 2020, 26(10):1899-1908. MA Q X. The bio-availability of soil amino acids and the regulation mechanism by environmental factors: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(10):1899-1908.
- [19] YEASMIN S, SINGH B, KOOKANA R S. Influence of mineral characteristics on the retention of low molecular weight organic compounds: A batch sorption-desorption and ATR-FTIR study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 432:246-257.
- [20] GAO J, JANSEN B, CERLI C, et al. Competition and surface conditioning alter the adsorption of phenolic and amino acids on soil minerals[J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68(5):667-677.
- [21] YAN W, ZHANG J, JING C. Adsorption of enrofloxacin on montmorillonite: Two-dimensional correlation ATR/FTIR spectroscopy study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 390(1):196-203.
- [22] MOLU Z B, YURDAKOÇ K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(1):50-60.
- [23] BEKÇI Z, SEKI Y, KADIR YURDAKOÇ M. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 827(1):67-74.
- [24] 韩成伟, 乔显亮, 陈景文, 等. Zn^{2+} 络合促进土霉素在黏土矿物表面的吸附[J]. 环境科学, 2009, 30(8):2408-2413. HAN C W, QIAO X L, CHEN J W, et al. Enhanced sorption of OTC on clays via complexation with Zn^{2+} [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(8):2408-2413.
- [25] 周青. 蒙脱石层间域微结构及其吸附有机物的分子模拟[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2015. ZHOU Q. Molecular simulations of the montmorillonite interlayer microstructure and the sorption towards organics[D]. Guangzhou:University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2015.
- [26] NIGHTINGALE E R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9):1381-1387.
- [27] WANG L Y, XIN J, NAI H, et al. Sorption of DONs onto clay minerals in single-solute and multi-solute systems: Implications for DONs mobility in the vadose zone and leachability into groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712:135502.
- [28] 方燕. 研磨及酸化高岭石的晶体结构及其对 Cu^{2+} 的表界面作用[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017. FANG Y. The Crystal structure of ground and acidic kaolinite and their interfacial effects on Cu^{2+} [D]. Guangzhou:University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2017.
- [29] LIU H, ZHANG J, NGO H H, et al. Effect on physical and chemical characteristics of activated carbon on adsorption of trimethoprim: Mechanisms study[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(104):85187-85195.
- [30] 曹晓强, 陈亚男, 张燕, 等. 蒙脱石表面电荷特性研究及模拟[J]. 功能材料, 2016, 47(4):4152-4156. CAO X Q, CHEN Y N, ZHANG Y, et al. Study and modeling surface charge characteristics of montmorillonite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(4):4152-4156.
- [31] 郭洪声, 何锡文, 甘源, 等. 药物甲氧苄氨嘧啶分子模板聚合物膜的选择性结合及透过性质研究[J]. 化学学报, 2001, 59(2):262-267. GUO H S, HE X W, GAN Y, et al. Study of selective binding characteristics and transport properties of trimethoprim molecular template polymer membrane[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59(2):262-267.
- [32] DONG F, GUO Y, LIU M, et al. Spectroscopic evidence and molecular simulation investigation of the bonding interaction between lysine and montmorillonite: Implications for the distribution of soil organic nitrogen[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159:3-9.

(责任编辑:宋潇)