

天然纤维材料改性及其吸附抗生素的应用研究

刘 希, 张宇峰*, 罗 平

(南京工业大学环境学院, 南京 211816)

摘 要:以花生壳、木屑这些天然纤维材料制备吸附剂吸附废水中的四环素类抗生素,通过探讨改性剂种类、改性剂用量、改性时间等因素对吸附效果的影响,筛选出最佳吸附材料并优化改性方案。实验结果表明,两种吸附剂对抗生素废水均有较高的吸附效率,其中碱改性花生壳的吸附效果最好,最佳改性方案为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 室温下改性 5 h,对 3 种四环素类抗生素的去除率分别为土霉素 67.27%、四环素 79.08%、强力霉素 87.40%。同时,利用傅立叶红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对碱改性花生壳结构特性进行表征,推断碱改性花生壳中对吸附抗生素起主要作用的官能团是 C-O 基团。

关键词:花生壳;四环素类抗生素;吸附

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)10-2061-05 **doi:**10.11654/jaes.2013.10.023

Application Research on Fibrous Materials Modification and Adsorption on Tetracycline Antibiotics

LIU Xi, ZHANG Yu-feng*, LUO Ping

(Environment College, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: Natural fibers such as peanut hull and sawdust were used to prepare adsorbents for adsorbing tetracycline antibiotics (oxytetracycline, tetracycline and doxycycline) from simulated wastewater. The influence factors of preparing adsorbents including the type and dosage of modifier and treating time were systematically studied. The surface and structure of prepared adsorbents were characterized using Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the peanut hull modified by $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH for 5 h was the optimum adsorbent for removal of tetracycline antibiotics. The removal efficiencies for oxytetracycline, tetracycline and doxycycline were 67.27%, 79.08% and 87.40% by modified peanut hull, respectively. Also, it was found that the high content of C-O groups in surface of modified peanut hull made a significant contribution to the adsorption of three tetracycline antibiotics.

Keywords: peanut hull; tetracycline antibiotics; adsorption

我国抗生素用量位于世界前列,滥用抗生素导致的环境污染和生态毒害日益严重。四环素类抗生素由于价格低廉、药效显著,在医疗和养殖领域大量使用,同时由于其性质相对稳定,具有一定的持久性,易于在环境中残留,目前在土壤、地表水和地下水中均检测到四环素类抗生素的存在^[1-2]。天然纤维材料如树皮、果壳等主要由木质素、纤维素、半纤维素和蛋白质所组成,具有众多活性官能团,能够通过表面吸附、络合、离子交换等作用吸附污染物^[3],并具有来源广、

成本低、无二次污染等优点,在污水处理中有良好的应用前景。

本研究以花生壳和木屑作为原料制备吸附剂,选取 3 种具有代表性的四环素类抗生素(土霉素、四环素、强力霉素)模拟废水,通过探讨改性剂种类、改性剂用量、改性时间等因素对吸附效果的影响,筛选出最佳吸附材料并优化改性方案,为天然纤维材料在抗生素废水处理方面的实际应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料:四环素(TC)、土霉素(OTC)、强力霉素(DOXY)均由南京生兴生化有限公司提供。乙腈为色谱纯;NaOH、柠檬酸、硝酸、乙醇、甲醛、硫酸、盐酸、

收稿日期:2013-03-04

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-006-05)

作者简介:刘 希(1988—),女,湖北武汉人,硕士,主要研究方向为污染治理与资源化。E-mail:mia-mia@139.com

* 通信作者:张宇峰 E-mail:zhangyuf99@126.com

CaCl₂、草酸均为分析纯。花生壳、木屑取自湖北咸宁。

实验仪器:BS-IE 振荡培养箱(国华电器有限公司);PHS-2001-P 精密 pH 计(上海雷磁创益仪器仪表有限公司);XA-1 固体样品粉碎机(金坛市荣华仪器制造有限公司);Agilent 1100 series 高效液相色谱系统;NEXUS870 傅里叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 公司);S-3400N II 扫描电子显微镜(日本日立公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附材料与改性方法的筛选

纤维材料的改性方法有酸改性法、碱改性法、有机化合物改性法等,常用的改性剂有酸溶液(HCl、HNO₃、H₂SO₄、柠檬酸等)、碱溶液[NaOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃等]和有机溶液(甲醛、甲醇等)^[4]。本研究选取花生壳和木屑两种天然纤维材料,以及 NaOH、柠檬酸、硝酸、乙醇、甲醛-硫酸 5 种改性剂进行筛选。

将经过冲洗、烘干、粉碎处理后的材料置于一定量的改性剂中(固液比为 1:50),室温搅拌反应一段时间后,抽滤并将其洗至中性,置于烘箱中 60 ℃烘至恒重,即得改性材料。通过吸附试验,以 3 种抗生素的吸附量和去除率为指标,选择合适的吸附材料和改性剂,并考察改性剂用量和改性时间对改性效果的影响,优化改性方案。

1.2.2 吸附试验

取 1.000 g 吸附剂于 250 mL 的锥形瓶中,加入 100 mL 含 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 的抗生素溶液,其中 3 种抗生素的浓度均为 200 mg·L⁻¹,以 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节 pH 值为 6,于 20 ℃下以 150 r·min⁻¹ 的速度振荡 24 h,取样经 0.45 μm 滤膜过滤后供 HPLC 分析。以上处理均做 3 个平行样,并且以未含吸附剂的处理作为对照组,未含抗生素的处理作为空白组,整个吸附试验过程在避光条件下进行,以避免抗生素的光解损失。

吸附剂对 3 种抗生素的吸附量和去除率分别由式(1)进行计算:

$$\eta = \frac{c_{\text{对照}} - c}{c_{\text{对照}}} \quad (1)$$

式中: c 、 $c_{\text{对照}}$ 分别为吸附完成后实验组和对照组溶液中抗生素的浓度,mg·L⁻¹;η为抗生素的去除率,%。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱条件

Synchronis C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm,Thermo Scientific);流动相 A 为 0.01 mol·L⁻¹ 草酸,流

动相 B 为乙腈,初始 80% A,至 4.6 min 时降低到 70% A,9.6 min 时还原到 80% A;流速 1 mL·min⁻¹;进样量 20 μL;柱温 25 ℃;检测波长 270 nm^[5]。在该色谱条件下土霉素、四环素和强力霉素的保留时间分别为 5.2、6.7、10.2 min。

1.3.2 标准工作曲线

配制浓度梯度为 10、20、30、40、50、100 mg·L⁻¹ 的混合抗生素标准溶液,在上述色谱条件下测得 3 种抗生素出峰面积,进行线性回归分析,绘制工作曲线,得到峰面积与抗生素质量浓度的线性回归方程。其相关系数分别为土霉素 0.999 7、四环素 0.999 8、强力霉素 0.998 4,说明在该浓度范围内 3 种抗生素的质量浓度与出峰面积具有良好的线性关系。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料及改性剂的筛选

分别取蒸馏水、1 mol·L⁻¹ NaOH、1 mol·L⁻¹ 柠檬酸、10% 硝酸、95% 乙醇、37% 甲醛-5% 硫酸各 250 mL,加入 5 g 经过预处理的天然材料,室温及搅拌条件下改性 5 h,然后以去离子水冲洗 2~3 次,60 ℃下烘干至恒重。将制备的改性吸附剂用于对 200 mg·L⁻¹ 抗生素的混合溶液的吸附,20 ℃下反应 24 h,取样后检测溶液残留的抗生素浓度。

筛选实验所得结果如图 1、图 2 所示。

由图 1 看出,未经改性的花生壳对 3 种抗生素的去除率仅为土霉素 19.70%、四环素 31.71%、强力霉素 67.31%。经 NaOH 改性后花生壳的吸附性能明显提高,去除率可达土霉素 67.27%、四环素 79.08%、强力霉素 87.40%;经柠檬酸改性后 3 种抗生素的去除率均降低超过原来的一半;经硝酸改性后,土霉素和

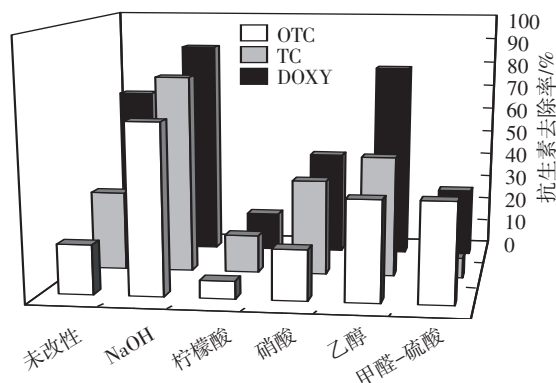


图 1 改性花生壳对 3 种抗生素的去除率

Figure 1 The adsorption rate of modified peanut hull adsorbing three tetracycline antibiotics

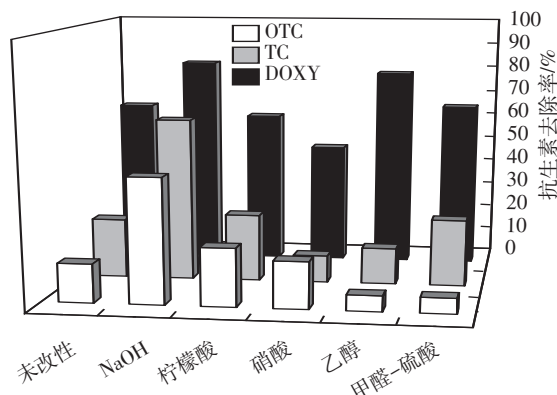


图2 改性木屑对3种抗生素的去除率

Figure 2 The adsorption rate of modified sawdust adsorbing three tetracycline antibiotics

四环素去除率变化不大,强力霉素降低约20%;经乙醇改性后3种抗生素去除率上升10%~20%;经醛酸混合液改性后,除了土霉素去除率略有升高,另外两种抗生素的去除率均大幅降低,其中四环素去除率仅为7.98%。整体比较可知:土霉素去除率大小关系为NaOH>乙醇>甲醛-硫酸>硝酸>未改性>柠檬酸,四环素去除率大小关系为NaOH>乙醇>硝酸>未改性>柠檬酸>甲醛-硫酸,强力霉素去除率大小关系为NaOH>乙醇>未改性>硝酸>甲醛-硫酸>柠檬酸。

图2结果显示,未经改性的木屑对3种抗生素的去除率仅为土霉素15.22%、四环素23.50%、强力霉素64.45%。经NaOH改性后土霉素和四环素去除率提高近3倍,3种抗生素的去除率分别为土霉素48.81%、四环素64.26%、强力霉素82.72%;经柠檬酸改性后,3种抗生素的去除率变化不大;经硝酸改性后,四环素和强力霉素去除率分别降低约10%和20%,土霉素变化不大;经乙醇改性后,土霉素去除率仅为6.16%,四环素和强力霉素则分别降低和升高约10%;经醛酸混合液改性后,四环素和强力霉素去除率略有升高,土霉素仅为6.05%。整体比较可知:土霉素去除率大小关系为NaOH>柠檬酸>硝酸>未改性>乙醇>甲醛-硫酸,四环素去除率大小关系为NaOH>柠檬酸>甲醛-硫酸>未改性>乙醇>硝酸,强力霉素去除率大小关系为NaOH>乙醇>甲醛-硫酸>未改性>柠檬酸>硝酸。

综合上述分析,花生壳经改性后的吸附效果较木屑好,可能是由于花生壳与木屑的组成成分基本相同,但各组分的含量有所差别,因此选用花生壳作为原材料进行改性制备吸附剂。在对花生壳的改性方法中NaOH的效果明显优于其他4种改性剂,这是因为钠

离子水化能力很强,其周围有大量的水分子,碱性条件下可与纤维素大分子结合,将大量的水带入纤维素内部,使纤维素有限溶胀,增大材料的比表面积和纤维素中羟基基团的可及性^[6],同时生成具有高度反应活性和分散性的碱性纤维素,并水解酯类物质增加活性基团数量。此外在研究中还发现,采用碱改性的材料在水溶液中的沉降性能显著增强,更有利于其与水中的污染物接触,因此选取NaOH作为纤维材料改性剂。

2.2 花生壳改性方法的优化

2.2.1 改性剂浓度对改性效果的影响

改性方法的优化实验分别以浓度为0.5、1、1.5、2、3、4 mol·L⁻¹的NaOH溶液对花生壳进行改性,花生壳质量与改性溶液体积之比为1:50,反应5 h后以蒸馏水冲洗干净,60℃下烘干至恒重,然后在20℃条件下对200 mg·L⁻¹抗生素混合溶液进行吸附,24 h后取样供HPLC分析。

改性剂浓度对改性效果的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着改性剂浓度的增大,改性花生壳对土霉素和四环素的吸附作用先增强后减弱,而强力霉素的去除率逐渐降低,NaOH浓度为1~3 mol·L⁻¹为最佳。这是因为花生壳中的纤维素在NaOH水溶液中发生润胀,使纤维素的形态结构发生变化并溶出杂质,从而改变花生壳对抗生素的吸附性能。

改性剂与天然纤维的反应主要分为两种,当改性剂浓度较低时,非晶区的毛细孔道和微孔打开,分子链分开,侧序下降,发生原纤间润胀,从而使花生壳对抗生素的吸附作用增强;而当改性剂浓度较高时,可使纤维微晶的尺寸变小,纤维素晶区的结晶度下降,发生原纤内的润胀^[7-8],并且高浓度强碱可能使花生壳中木质素等物质溶解或蛋白质变性^[9],导致改性花生壳的骨架和性质发生变化,引起吸附率下降。

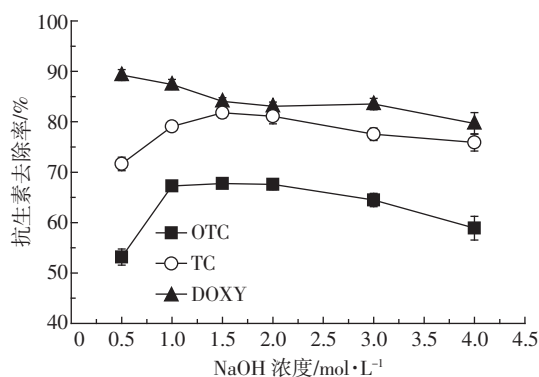


图3 改性剂浓度对3种抗生素吸附效果的影响

Figure 3 Effect of modification agent on adsorption of three tetracycline antibiotics

2.2.2 改性反应时间对改性效果的影响

用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液对花生壳进行改性(花生壳质量与改性溶液体积之比为 $1:50 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 分别反应 0.25、0.5、1、2、5、10 h 后以蒸馏水冲洗干净, 60°C 下烘干至恒重, 然后在 20°C 下对 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗生素混合溶液进行吸附, 24 h 后取样, HPLC 分析溶液中残留的抗生素浓度。

改性时间对改性效果的影响如图 4 所示。

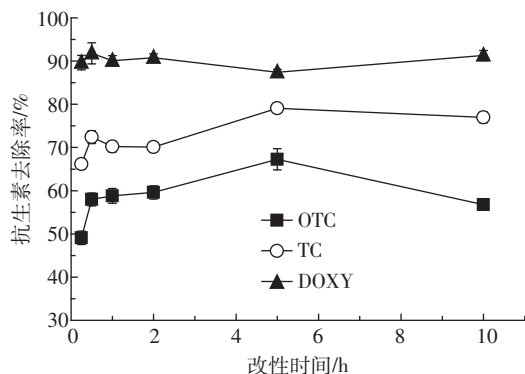


图 4 改性时间对 3 种抗生素吸附效果的影响

Figure 4 Effect of modification time on adsorption of three tetracycline antibiotics

有研究表明纤维素与碱液作用的速度很快, 它随碱液浓度和处理温度不同而异, 与碱液浓度呈正相关、与温度呈负相关关系, 不同碱化设备和操作工艺, 碱浸渍时间也不同^[7]。图 4 结果显示, 室温下 NaOH 与花生壳的反应速度很快, 1 h 后基本达到平衡。为了使碱液充分渗透到纤维素中并溶出杂质, 控制碱改性时间 2~5 h 为宜。

2.3 改性花生壳的表征结果与分析

2.3.1 FTIR 结果与分析

采用傅里叶红外光谱仪对改性前后的花生壳进行表面分析, 推断改性前后其表面基团所发生的变化, 以此推断材料的吸附性能变化。花生壳改性前后的红外谱图对比如图 5 所示。

图 5 显示, 改性前花生壳的特征吸收峰主要包括 $3670 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 醇类的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰、 $1750 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ 酯类的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰、 $1675 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰、 1510 cm^{-1} 酰胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰、 $1320 \sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ 羧酸中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰、 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 醇类的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰以及 610 cm^{-1} $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰^[10-13]。从图 5 可以看出, 花生壳经过 NaOH 改性后, 1740 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 而 $1320 \sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰相对增

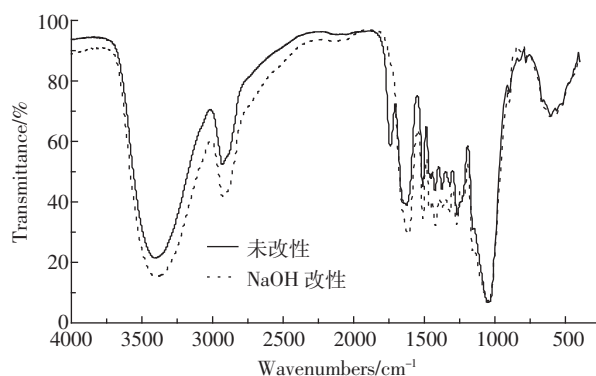


图 5 花生壳改性前后的红外谱图

Figure 5 FTIR of peanut shell before and after modified

强, 说明花生壳中的酯基 $\text{C}=\text{O}$ 官能团在 NaOH 水溶液中被催化水解生成羧基和醇羟基^[11], 可以推断碱改性花生壳中对吸附抗生素起主要作用的官能团是 $\text{C}-\text{O}$ 基团, 而非酯基。

2.3.2 SEM 结果与分析

扫描电镜可以将样品表面在真空状态下放大数万倍, 本实验采用扫描电镜观察材料改性前后的表面变化, 从而直观地反映出改性过程对花生壳表面结构的细微影响。花生壳改性前后的 SEM 如图 6 所示。

对比图 6 花生壳改性前后的 SEM 可以看出, 改性前花生壳的表面有着紧密的纤维素结构, 而改性后花生壳表面松散粗糙, 明显增加了许多通道和孔隙,

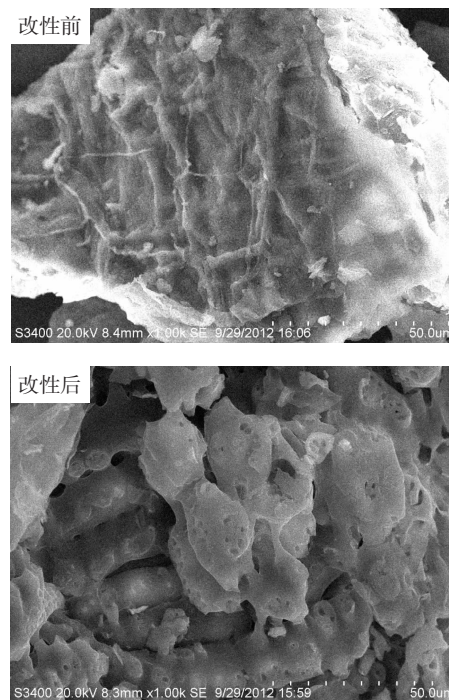


图 6 花生壳改性前后的 SEM ($\times 1000$)

Figure 6 SEM of peanut hull before and after modified ($\times 1000$)

说明改性过程使花生壳的比表面积增大,吸附位点增多,吸附性能增强。

3 结论

(1)花生壳和木屑对水中3种四环素类抗生素具有一定的吸附作用,NaOH、柠檬酸、硝酸、乙醇、甲醛-硫酸5种改性剂中NaOH的改性效果最佳,经过NaOH改性的花生壳对水中土霉素、四环素、强力霉素的去除率分别为67.27%、79.08%、87.40%,而经过NaOH改性的木屑对3种抗生素的去除率分别为48.81%、64.26%、82.72%,因此选择NaOH改性花生壳为最佳吸附剂。

(2)在碱改性过程中,随着碱液浓度的增大,改性花生壳的吸附能力先增强后减弱,NaOH浓度 $1\sim 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最佳。碱液与花生壳作用速度很快,1 h即基本达到平衡,为保证反应充分,控制碱化时间2~5 h为宜。

(3)通过傅立叶红外光谱分析,可以推断碱改性花生壳中对吸附抗生素起主要作用的官能团是C-O基团,而非酯基。扫描电镜下可见碱改性花生壳表面松散粗糙,通道和孔隙明显增多,有利于吸附性能提高。

参考文献:

- [1] 魏瑞成,葛峰,陈明,等.江苏省畜禽养殖场水环境中四环素类抗生素污染研究[J].农业环境科学学报,2010,29(6):1205-1210.
WEI Rui-cheng, GE Feng, CHEN Ming, et al. Pollution of tetracyclines from livestock and poultry farms in aquatic environment in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6): 1205-1210.
- [2] 吴楠,乔敏.土壤环境中四环素类抗生素残留及抗性基因污染的研究进展[J].生态毒理学报,2010,5(5):618-627.
WU Nan, QIAO Min. Tetracycline residues and tetracycline resistance gene pollution in soil: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(5): 618-627.
- [3] 邱会东,段传人.农作物废弃物在工业废水处理方面的研究应用[J].工业水处理,2007,27(1):5-7.
QIU Hui-dong, DUAN Chuan-ren. Research on the application of agricultural waste by-product to the treatment of industrial wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(1): 5-7.
- [4] 闫旭.改性花生壳与粉煤灰对Cr(VI)废水的吸附试验研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2011.
YAN Xu. Study on adsorption of Cr(VI) in wastewater on modified peanut hull and fly ash[D]. Shenyang: Shenyang Architectural University, 2011.
- [5] 胡献刚,罗义,周启星,等.固相萃取-高效液相色谱法测定畜牧粪便中13种抗生素药物残留[J].分析化学研究报告,2008,36(9):1162-1166.
HU Xian-gang, LUO Yi, ZHOU Qi-xing, et al. Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(9): 1162-1166.
- [6] 苏庆平,培方,张汉萍.离子交换纤维素及其在贵金属分析中的应用[J].黄金,1994,15(4):55-58.
SU Qing-ping, PEI Fang, ZHANG Han-ping. Application of ion exchange fiber in precious metal analysis[J]. *Gold*, 1994, 15(4): 55-58.
- [7] 许冬生.纤维素衍生物[M].北京:化学工业出版社,2001:31.
XU Dong-sheng. Cellulose derivatives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 31.
- [8] 裴继诚.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2012.
PEI Ji-cheng. Lignocellulosic chemistry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2012.
- [9] 李山.改性花生壳对水中重金属离子和染料的吸附特性研究[D].西安:西北大学,2009.
LI Shan. Study on adsorption characteristics of heavy metal ions and dyes in water on modified peanut hull[D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [10] Silverstein R, Webster F. Spectrometric identification of organic compounds[M]. John Wiley & Sons, 2006.
- [11] 刘光全,张华,吴百春.改性花生壳粉对钙离子的吸附特性研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2733-2738.
LIU Guang-quan, ZHANG Hua, WU Bai-chun. Study on adsorption characteristics of calcium ions on modified peanut shell[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(12): 2733-2738.
- [12] 谢晶曦,常俊标,王绪明.红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M].北京:科学出版社,2001.
XIE Jing-xi, CHANG Jun-biao, WANG Xu-ming. Infrared spectroscopy application in organic chemistry and pharmaceutical chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [13] 陈洪章.纤维素生物技术[M].第二版.北京:化学工业出版社,2011.
CHEN Hong-zhang. Biotechnology of lignocellulose[M]. Second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.