

净水技术前沿与热点综述

苏丹, 明银安, 陈琳, 等. 喹诺酮类抗生素的检测和吸附处理研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(5): 5-12, 177.

SU D, MING Y A, CHEN L, et al. Advances in research of determination and adsorption treatment of quinolone antibiotics [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5): 5-12, 177.

喹诺酮类抗生素的检测和吸附处理研究进展

苏丹, 明银安, 陈琳, 李阳, 文志潘, 王营茹*

(武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要 作为一种广谱抗菌药物, 喹诺酮类抗生素常用于治疗泌尿道和肠道感染, 经生物体摄入后不能被完全代谢, 进入水环境会对生态环境和人类健康带来危害。文中综述了喹诺酮类抗生素的检测方法和吸附处理研究进展, 经对比紫外可见分光光度法对于单一抗生素是最简单、经济且行之有效的检测方法; 吸附法处理材料主要包括碳基材料、生物质材料、矿物材料和金属氧化物等, 其中生物质材料价廉易得, 且一部分碳基材料可由生物质材料作为前驱体高温焙烧制得, 具有较好的应用前景。

关键词 喹诺酮类抗生素 检测方法 紫外可见分光光度法 吸附材料 生物质材料

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)05-0005-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.002

Advances in Research of Determination and Adsorption Treatment of Quinolone Antibiotics

SU Dan, MING Yinan, CHEN Lin, LI Yang, WEN Zhipan, WANG Yingru*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract As a broad-spectrum antibacterial drug, quinolone antibiotics are commonly used to treat urinary tract and intestinal infections. The discharge of quinolone antibiotics into the water environment will be harmful to the ecological environment and human health, while they can not be completely metabolized after being ingested by organisms. This paper reviews the research progress of detection methods and adsorption treatment of quinolone antibiotics. By contrast, UV-visible spectrophotometry is the simplest and economical detection method of single antibiotics. The adsorption materials for treatment of quinolone antibiotics wastewater mainly include carbon-based materials, biomass materials, mineral materials and metal oxides, etc. Among which biomass materials are cheap, and part of carbon-based materials can be prepared by high-temperature roasting with biomass materials as precursors, which has great application prospects.

Keywords quinolone antibiotics detection method UV-visible spectrophotometry adsorption material biomass material

抗生素是指由微生物或高等动植物产生的次级代谢产物以及人工合成或半合成的化合物^[1], 主要包括喹诺酮类、四环素类、 β -内酰胺类、大环内酯类和磺胺类等。近年来我国多地江河湖泊已检测出抗

生素, 其中喹诺酮类是水环境中主要的抗生素类污染物之一^[2]。喹诺酮类抗生素是具有氨基苯磺酰胺结构物质的总称, 是近年来迅速发展的一类广谱性抗生素, 大部分由人工合成, 目前已发展到第四代。喹诺酮类抗生素主要分为两类(表1列出了常见的几种喹诺酮类抗生素性质): 一类为萘啶类化合物, 该类化合物保留了萘啶酸结构; 另一类为氟喹诺酮类化合物。由于喹诺酮类药物具有抗菌谱广、抗菌活性好和生物利用度高的优点, 已被广泛应

[收稿日期] 2022-04-03

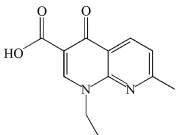
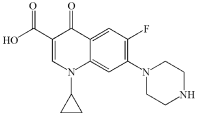
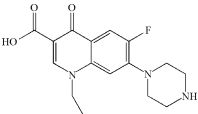
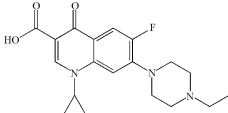
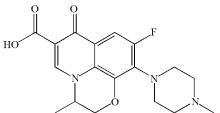
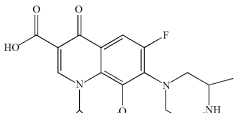
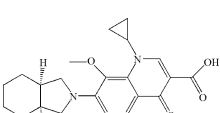
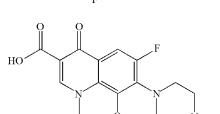
[基金项目] 国家自然科学基金青年基金(51708427)

[作者简介] 苏丹(1996—), 女, 硕士, 研究方向为水处理技术, E-mail: 51991714@qq.com。

[通信作者] 王营茹(1972—), 女, 教授, 研究方向为水污染控制技术 & 资源综合利用, E-mail: wangyr96@163.com。

用于人体和兽医学。然而,过度使用和滥用抗生素,生问题。因此,对喹诺酮类抗生素的残留检测和去除这些抗生素的残留成为一个重大的环境和公共卫生问题。因此,对喹诺酮类抗生素的残留检测和去除就显得至关重要。

表 1 常见喹诺酮类抗生素性质
Tab. 1 Properties of Common Quinolone Antibiotics

抗生素类别	译名	中文名	缩写	分子式	结构式	CAS 号
萘吡啉类	nalidixic acid	萘啶酸	NAL	$C_{12}H_{12}N_2O_3$		389-08-2
氟喹诺酮类	ciprofloxacin	环丙沙星	CIP	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$		85721-33-1
	norfloxacin	诺氟沙星	NOR	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$		70458-96-7
	enrofloxacin	恩诺沙星	ENR	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$		93106-60-6
	ofloxacin	氧氟沙星	OFL	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$		82419-36-1
	gatifloxacin	加替沙星	GAT	$C_{19}H_{22}FN_3O_4$		112811-59-3
	moxifloxacin	莫西沙星	MOX	$C_{21}H_{24}FN_3O_4$		151096-09-2
	levofloxacin	左氧氟沙星	LEV	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$		100986-85-4

目前抗生素废水的处理方法有生物处理法、高级氧化法、物理化处理法。高级氧化法^[3]有臭氧氧化技术、Fenton 氧化技术、光催化氧化、湿式氧化、电化学氧化法和超声氧化技术,物理化处理法有吸附法、膜处理和混凝法^[4]。其中,吸附法去除抗生素具有出水稳定、经济高效等特点,因此,其被广泛应用于抗生素废水的处理。

本文主要综述了喹诺酮类抗生素的检测方法和常用吸附材料,为吸附法去除喹诺酮类抗生素的研究提供理论依据。

1 喹诺酮类抗生素检测方法

喹诺酮类抗生素样品在检测前通常会进行前处理,常用的前处理方法主要包括液相微萃取法、液-液萃取法、固相萃取法和固相微萃取法等。其中,固相萃取法广泛应用于各种检测,液相微萃取法和固相微萃取法使用时设备可与检测器连接,实现在线处理样品。经前处理的样品可用电化学法、微生物抑制法、酶联免疫吸附法(ELISA)、薄层色谱法、荧光偏振免疫分析法、高效毛细管电泳法、高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-串联质谱法(MS/MS)、液

相色谱-四极杆飞行时间质谱法^[5]进行检测。目前,常用的检测方法有 HPLC、液相色谱-MS/MS 法、ELISA 以及紫外可见分光光度法(UV-Vis)。表 2 列出了常用检测方法的优缺点及检出限。

1.1 色谱及联用法

1.1.1 HPLC 检测法

HPLC 是利用高压输液系统,将具有不同极性的液体流动相用高压泵打入装有固定相的色谱柱,流动相的各成分在色谱柱内被分离出来以后,进入检测器进行检测^[6]。常见的检测器有紫外检测器、荧光检测器等。

Johnson 等^[7]在 3 种不同的 HPLC 固定相上优化了 11 种喹诺酮类抗生素的分离,并对每种方法的性能进行了评估和比较,发现硅胶固定相比聚合物相色谱效果更好。由于用 HPLC 检测选择性不强,对于某些抗生素灵敏度不高,不能实现快速、准确分析的目的。Wu 等^[8]建立了一种简单的 HPLC 检测 CIP 的方法,在样品前处理过程中不采用任何提取过程,不使用任何缓冲溶液和离子对试剂作为流动相,只采用 2% 含水乙酸和乙腈两种溶剂,即可用紫外检测器准确测定人血浆或药物制剂中 CIP 的含量。该方法已成功应用于一名服用 500 mg CIP 片剂的志愿者的药动学研究。此外,钱卓真等^[9]建立了水产品中 6 种喹诺酮类药物残留的 HPLC 检测方法,用荧光检测器(FD)检测即可确定含量,该方法简便、快速、精密度高、重现性好、方法的检出限和定量下限低,能满足我国现行兽药残留检测分析的要求,可用于水产品中 CIP、ENR、OFL、NOR、NAL 等药物残留的检测。

1.1.2 液质联用检测法

HPLC-MS/MS 具有准确度高、重现性好等优势,已成为喹诺酮类药物测定的主要检测方法。李佩佩等^[10]用超高效液相色谱-MS/MS(UPLC-MS/MS)同时检测水产品中 14 种喹诺酮类药物,样品前处理简单,易于操作,显著缩短了色谱分析时间,结果灵敏度高,准确可靠。Lombardo-Agai 等^[11]建立了环境水样中 19 种喹诺酮类药物的 UPLC-MS/MS 分析方法,采用液液萃取和盐析相分离的样品处理方法,实现了快速、简单的提取,实现了多残留分析。该方法已在某山区环境井水样品中得到验证。该法检出限在 10~90 ng/L,相对标准偏差小于 16.5%,加标回收率大于 73%。此外,还对不同来源(山区、

沿海地区和灌溉区)的井水进行了评价,得到了相似的结果。

1.2 ELISA

ELISA 是利用酶标记抗原或抗体以检测相应抗原或抗体的一种免疫学标记技术。ELISA 具有干扰性小、灵敏度高、操作快捷、污染小、安全性高等特点^[12],但在合成半抗原和免疫反应平衡上仍需要花费大量时间,且目标物与抗体结合的目标物分离过程复杂,这会影响免疫分析的广泛应用。

杨熠等^[13]为了检测动物源性食品中 ENR 残留量,评估基于卵黄抗体的间接竞争 ELISA 检测 ENR 的可行性,采用紫外光谱法及蛋白电泳法鉴定,用活性脂法将 ENR 同卵清蛋白偶联制备免疫原和包被抗原偶联,结果均证明人工抗原偶联成功。这说明制备的抗 ENR 卵黄抗体检测动物源性食品中 ENR 的残留免疫方法是可行的。Tufa 等^[14]开发并验证了用于分析动物饲料中氟喹诺酮类残留的 ELISA。采用优化的 ELISA 测定 ENR,半数抑制质量分数为 15.2 ng/g,检出限为 1.3 ng/g,判定限为 10 ng/g,检测能力为 20 ng/g。采用优化后的 ELISA,8 种氟喹诺酮类药物的交叉反应性均达到了 42%。总的来说,ELISA 能够对动物饲料中氟喹诺酮类药物残留进行快速、灵敏、低成本的筛选分析。

1.3 UV-Vis 法

UV-Vis 法允许使用少量样品测定低浓度的化合物,是一种简单、灵敏、可靠和低成本的检测方法^[15]。林勇等^[16]经过多次检测试验并结合相关标准和资料提出应用紫外分光光度计检测喹诺酮类药物的方法,此法具有方便、快捷和比较准确的特点。张慧等^[17]采用 UV-Vis 测定 OFL 含量的结果和用 HPLC 测定的结果基本一致,但用 UV-Vis 法测定 NOR 操作更加简便、用时更少、成本更加低廉。Zhou 等^[18]为了寻求比 HPLC 更加简单且经济的方法,用紫外可见分光光度计在 280 nm 处分析 CIP 洗脱液,发现 CIP 的回收率为 99.4%±11.8%,为模拟 CIP 废水的检测提供了一种快速、经济的替代分析方法,检出限为 10 μg/L。

2 用于吸附处理喹诺酮类抗生素的材料

2.1 碳基材料

活性炭、石墨烯等都可用于喹诺酮类抗生素的吸附^[19],其中活性炭作为一种简易高效的吸附材

表2 常用检测方法的优缺点及检出限
Tab. 2 Advantages and Disadvantages and Detection Limits of Common Determination Methods

检测方法	目标分析物	检出限	回收率	优点	缺点	参考文献
色谱及联用	HPLC-FD	OFL、CIP、NOR、ENR 等	2~10 ng/g	78.8%~92.9%	简单、灵敏	价格昂贵 [9]
	UPLC-MS/MS	NAL、CIP、ENR、NOR、SAR、OFL、LOM 等	0.4~1.0 μg/kg	82%~90%	快速、灵敏	价格昂贵 [10]
	UPLC-MS/MS	CIP、NOR、LOM、LEV、NAL 等	10~90 ng/g	>73%	简单、快速、实现多残留分析	灵敏度不高、价格昂贵 [11]
酶联免疫吸附	IC-ELISA-UV	ENR	7.350~45.102 ng/mL	—	快速、灵敏、低成本	抗体本身存在缺陷 [13]
	ELISA	ENR、CIP、SAR、OFL、NOR 等	1.3 ng/g	—	快速、灵敏、低成本	抗体本身存在缺陷 [14]
紫外分光光度	UV-Vis	CIP	10 μg/L	99.4%±11.8%	简单、灵敏、低成本	非单一抗生素存在干扰 [18]

注:间接竞争酶联免疫法(IC-ELISA-AV);诺美沙星(lomefloxacin,LOM);沙氟沙星(sarafloxacin,SAR)。

料,在吸附去除水环境中的抗生素中得到了广泛的关注和深入的研究。付浩^[20]选取 F-400 活性炭作为 4 种常见喹诺酮类抗生素的吸附去除材料,通过试验评价认为粉末活性炭投加去除的方式是高效、可控的优化工艺。除了常用的活性炭,还可以通过各种方法把生物质制成碳基材料,碳基材料中高的比表面积、发达的孔径结构以及表面官能团羧基、羟基和羰基的存在是促进废水中喹诺酮类抗生素吸附

的主要原因。张婷婷等^[21]通过水蒸气活化法把玉米芯制备成玉米芯基活性炭,并将其用于处理难降解的 CIP 废水,结果表明,玉米芯基活性炭对 CIP 废水具有较好的吸附效果。该方法通过以废治废,不仅实现资源综合利用,还探索出有效、低成本的抗生素废水处理技术。

不同类型碳基材料吸附处理喹诺酮类抗生素效果如表 3 所示。

表3 碳基材料对喹诺酮类抗生素的吸附效果
Tab. 3 Adsorption Effect of Carbon-Based Materials on Quinolone Antibiotics

吸附剂	译名(英文)	吸附质	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	吸附等温线	动力学	吸附机理	参考文献
改性活性炭	modified activated carbon	CIP	5	27.1	Langmuir	拟二级	—	[22]
小麦秸秆生物炭	wheat stalk biochar	NOR	20	40.30	Langmuir	伪二级	离子交换、π-π	[23]
生物碳基材料	biochar-based materials	CIP	5~80	4.021~47.893	Langmuir	伪二级	氢键	[24]
颗粒活性炭	granular activated carbon	NOR	50	112.86	Langmuir	二级	—	[25]
活性污泥生物炭	wastewater sludge biochar	GAT	100	19.80±0.4	Freundlich	—	物理吸附	[26]
马铃薯茎叶活性炭	potato stems and leaves biochar	CIP	10	23.36	Langmuir	拟二级	氢键、π-π、	[27]
兔子粪便活性炭	rabbit manure biochar	CIP	10	3.28~32.26	Langmuir	拟二级	π-π、氢键	[28]

2.2 生物质材料

生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体,包括农作物废弃物、林业生物质、水生植物、城市生活垃圾等^[29]。自然界中大部分生物质会自然降解或人工分解,不仅浪费了大量资源,还造成了一定的环境污染。若能将农林废弃物等生物质变废为宝,通过物理、化学等方法将其制备成性能优良的吸

附材料,用以去除环境介质中的污染物,无疑对环境保护、资源综合利用等具有重大而积极的意义。一方面,生物质可作为生物炭制备的前驱物材料;另一方面,生物质中富含纤维素及木质素,可从农林废弃物等生物质中提取纤维素及木质素用作廉价的吸附剂,除此之外,还可以通过酸、碱及强氧化剂改性提高其吸附性能。

赵哲等^[30]采用 NaOH 改性荷叶,研究其对水体中 CIP 的吸附性能。结果表明,吸附平衡数据符合 Langmuir 和 Koble-Corrigan 等温模型,298 K 时改性荷叶对 CIP 的最大吸附量可达 194.75 mg/g。改性荷叶对 CIP 的吸附是自发的吸热过程,氢键、阳离子交换和静电作用为影响吸附的主要因素。张依含等^[31]在玉米苞叶上负载金属锆得到含锆生物炭,并

用其处理水体中 4 种喹诺酮类抗生素(吡哌酸、盐酸二氟沙星、盐酸洛美沙星和奥比沙星)。通过吸附等温试验、动力学试验考察各种喹诺酮类药物的吸附特性,结果发现,锆生物炭对 4 种喹诺酮类抗生素均具有优异的吸附能力。

不同类型生物质材料吸附处理喹诺酮类抗生素效果如表 4 所示。

表 4 生物质材料对喹诺酮类抗生素的吸附效果
Tab. 4 Adsorption Effect of Biomass Materials on Quinolone Antibiotics

吸附剂	译名(英文)	吸附质	初始质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	吸附容量/ (mg·g ⁻¹)	吸附等温线	动力学	吸附机理	参考文献
石榴皮	pomegranate peels	CIP	5 000~10 000	497.80~997.16	Langmuir	准二级	-	[32]
肉鸡粪便	broiler manure	CIP、ENR、LOM、 NOR、SAR	15~60	45.3~74.6	Langmuir	-	-	[33]
改性荷叶	modified lotus leaf	CIP	100	194.75	Langmuir、 Koble-Corrigan	准二级	氢键、阳离子交 换和静电作用	[30]
玉米芯、稻壳	corn cob、rice husk	CIP	5	56.3%、59.7%	Freundlich	伪二级	物理吸附	[34]
花生壳	groundnut shell	CIP	10	0.60	Langmuir、 Freundlich、 Temkin	准一级	物理吸附	[35]

2.3 矿物材料

天然黏土矿物具有比表面积较大、物理化学性质稳定、我国储量丰富和价格低廉的特点,因此,常被作为吸附剂用于环境污染治理。高岭土黏土矿物的层状结构使其具有良好的吸附性能和离子交换性能,是一类优质廉价吸附剂。除此之外,蒙脱石、累托石等都可以用于喹诺酮类抗生素的吸附去除。高鹏等^[36]开展了高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究,采用静态吸附试验,

对两种喹诺酮类抗生素进行吸附处理。结果表明,高岭土对 NOR 和 CIP 的吸附过程均符合二级反应动力学方程,吸附速率常数分别为 0.021 kg/(mg·h)和 0.156 kg/(mg·h)。Wu 等^[37]提出高岭石和蒙脱土对 CIP 的解吸效果受 pH 的影响较大,CIP 从高岭石和蒙脱石黏土矿物的解吸等温线符合 Langmuir 方程。

不同类型矿物材料吸附处理喹诺酮类抗生素效果如表 5 所示。

表 5 矿物材料对喹诺酮类抗生素的吸附效果
Tab. 5 Adsorption Effect of Mineral Materials on Quinolone Antibiotics

吸附剂	译名(英文)	吸附质	初始浓度	吸附容量/ (mg·g ⁻¹)	吸附等温线	动力学	吸附机理	参考文献
高岭石	kaolinite	NOR、CIP	5 mg/L	135.14~142.86	Langmuir、 Freundlich	二级	阳离子交换	[36]
累托石	rectorite	LEV	40 mg/L	63.38	Langmuir	准二级	离子交换	[38]
蒙脱土	montmorillonite	CIP	500~2 500 mg/L	290~300	Langmuir		阳离子交换	[39]
改性膨润土	modified bentonite clay	CIP	0.05 mmol/L	114.4	Langmuir	-	-	[40]
改性磁性膨润土	modified magnetic bentonite	CIP	100 mg/L	182	Langmuir	准二级	孔扩散、阳离子 交换和静电吸引	[41]
膨润土	bentonite	CIP	500 mg/L	147.06	Langmuir	伪二级	-	[42]

2.4 金属基材料

金属阳离子如银、锌、镉、镁、铁和铜等可以与

喹诺酮类抗生素 4 位置的羰基和 3 位置的羧基发生螯合作用^[43]。基于这种螯合作用,金属基材料

也被作为吸附材料,用于去除水环境中的喹诺酮类抗生素。目前研究的金属基材料有单、双金属纳米材料及金属基复合纳米材料。Zheng 等^[44]通过 TiO₂ 与 NaOH 反应,成功制备了长 TiO₂ 纳米管 (TNs) 用于吸附处理 CIP, 试验结果表明, TNs 对 CIP 的最大吸附量为 26.38 mg/g。Dhiman 等^[35]

用氧化锌纳米材料吸附处理盐酸 CIP, 试验结果表明, 氧化锌纳米材料对盐酸 CIP 的最大吸附量为 8.30 mg/g, 吸附等温线符合符合 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 方程。

不同类型金属基材料吸附处理喹诺酮类抗生素效果如表 6 所示。

表 6 金属基材料对喹诺酮类抗生素的吸附效果
Tab. 6 Adsorption Effect of Metal Based Materials on Quinolone Antibiotics

吸附剂	译名(英文)	吸附质	初始质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	吸附容量/ (mg·g ⁻¹)	吸附等温线	动力学	吸附机理	参考文献
TNs	long TiO ₂ nanotubes	CIP	50	26.38	Langmuir	准二级	-	[44]
掺铁活性氧化铝	iron-doped activated alumina	NOR	100	6.89~294.65	Langmuir、 Freundlich	准二级	表面络合、 阳离子交换	[45]
锆基金属有机框架 (MOF)材料	zirconium-based MOFs	OFL	1~150	35.46	Langmuir	准二级	-	[46]
氧化钛纳米颗粒	titanium oxide nanoparticles	OFL	1.08~249	1.99~12.26	-	-	-	[47]
铁铝水合氧化物	aluminum and iron hydrous oxides	CIP	3.314~165.67	13.58~21.87	-	-	-	[48]

通过以上 4 类吸附材料吸附效果的对比,课题组选择了 3 类材料用于 CIP 的吸附处理,结果表明不同材料对于 CIP 废水的吸附效果不同,其中累托石对于 CIP 的吸附效果相对较好。

3 结语

(1)UV-Vis 法比色谱及联用法操作更加简便、用时最少、成本更加低廉;ELISA 法在环境样品中喹诺酮类抗生素的快速筛查和在线监测方面应用比较广泛,但由于抗体本身存在缺陷,无法广泛应用于样品检测。因此,对于喹诺酮类抗生素药物的检测,UV-Vis 法对于单一抗生素的检测具有更好的应用前景。

(2)吸附处理水中喹诺酮类抗生素常见的材料有碳基材料、矿物材料、生物质材料和金属基材料等。其中,生物质材料通常会用植物秸秆或者茎叶作为吸附材料的前驱体,然后通过不同方法修饰制得所需吸附材料。碳基材料可用天然生物质材料高温焙烧制得,活性炭是目前实际工艺中比较常用的碳基吸附材料。相比之下生物质材料价廉易得,且可实现资源化综合利用,因此,生物质材料的应用前景广阔。

(3)不同吸附材料对同一抗生素的吸附性能不同,同一吸附材料对不同抗生素的吸附性能也不同。因此,为提高水环境介质中的喹诺酮类抗生素去除效率,应根据水体污染程度以及水体净化需求选择

合适的吸附材料。除此之外,还可以将吸附材料改性或分级使用,在实际水处理过程中还可以联合其他工艺处理喹诺酮类抗生素废水。

参考文献

- [1] 李士俊, 谢文明. 污水处理厂中抗生素去除规律研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 17-29.
LI S J, XIE W M. Research advances in antibiotics removal in wastewater treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(3): 17-29.
- [2] 孔慧敏, 迟宝明, 程奕, 等. 喹诺酮类抗生素在水环境中降解和吸附影响因素[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(3): 1196-1201.
KONG H M, CHI B M, CHENG Y, et al. Factors influencing the degradation and absorption of quinolone antibiotics in aqueous environment[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(3): 1196-1201.
- [3] 杨晓婷, 邱海燕, 谯梦丹, 等. Fenton 氧化法与电絮凝法对水中盐酸四环素的去除[J]. 净水技术, 2022, 41(3): 90-99, 159.
YANG X T, QIU H Y, QIAO M D, et al. Removal of tetracycline hydrochloride in water by Fenton oxidation and electroflocculation process [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3): 90-99, 159.
- [4] 李亚峰, 高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(5): 1-4, 9.
LI Y F, GAO Y. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater [J]. Technology of Water

- Treatment, 2014, 40(5): 1-4, 9.
- [5] 吴香伦, 周华, 黄琴, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速检测动物源性食品中 14 种喹诺酮类药物残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(5): 545-549.
- WU X L, ZHOU H, HUANG Q, et al. QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for rapid detection of 14 quinolones residues in animal-derived foods[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(5): 545-549.
- [6] 王勇, 龚勇, 卢明华. 氟喹诺酮类药物残留检测方法的研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2017, 44(8): 2509-2516.
- WANG Y, GONG Y, LU M H. Research progress on detection methods of fluoroquinolones residues[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2017, 44(8): 2509-2516.
- [7] JOHNSON G, WESTWOOD S, HOUGHTON R. A generic approach for the HPLC separation of quinolone antibiotics[J]. Chromatographia, 2002, 55: S127-S131. DOI: 10.1007/bf02493368.
- [8] WU S S, CHEIN C Y, WEN Y H. Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method[J]. Journal of Chromatographic Science, 2008, 46(6): 490-495.
- [9] 钱卓真, 苏秀华, 魏博娟, 等. 高效液相色谱法同时测定水产品中 6 种喹诺酮药物的残留[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 185-189.
- QIAN Z Z, SU X H, WEI B J, et al. High performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of six quinolone residues in aquatic products[J]. Food Science, 2010, 31(6): 185-189.
- [10] 李佩佩, 张小军, 梅光明, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱检测水产品中 14 种喹诺酮类药物[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 265-270.
- LI P P, ZHANG X J, MEI G M, et al. Determination of 14 quinolone antibiotics in aquatic products by dispersive solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2014, 35(24): 265-270.
- [11] LOMBARDO-AGUI M, CRUCES-BLANCO C, GARCIA-CAMPANA A, et al. Multiresidue analysis of quinolones in water by ultra-high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry using a simple and effective sample treatment[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(16): 2145-2152.
- [12] 冯敏, 李亚楠, 高丽霞, 等. 酶联免疫吸附法在食品安全性指标检测中的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 3973-3979.
- FENG M, LI Y N, GAO L X, et al. Research progress of enzyme-linked immunosorbent assay in food safety indices detection[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(10): 3973-3979.
- [13] 杨熠, 孟坤杰, 赵红琼, 等. 酶联免疫吸附法检测动物源性食品中恩诺沙星残留量[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 239-243.
- YANG Y, MENG K J, ZHAO H Q, et al. ELISA determination of enrofloxacin[J]. Food Science, 2017, 38(8): 239-243.
- [14] TUFA R A, PINACHO D G, PASCUAL N, et al. Development and validation of an enzyme linked immunosorbent assay for fluoroquinolones in animal feeds[J]. Food Control, 2015, 57: 195-201. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.04.015.
- [15] PASSOS M L C, SARAIVA M. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies[J]. Measurement, 2019, 135: 896-904. DOI: 10.1016/j.measurement.2018.12.045.
- [16] 林勇, 孙吉泉. 紫外分光光度法测定喹诺酮类药物的含量[J]. 山东畜牧兽医, 1997(4): 47-48.
- LIN Y, SUN J Q. Determination of quinolones by ultraviolet spectrophotometry[J]. Shandong Animal Science and Veterinary Medicine, 1997(4): 47-48.
- [17] 张慧, 洪有采. 紫外分光光度法测定氧氟沙星颗粒剂的含量[J]. 药物分析杂志, 1996, 16(1): 9-12.
- ZHANG H, HONG Y C. Analysis of ciprofloxacin by pre column derivatization with o-phthalaldehyde and RP-HPLC[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 1996, 16(1): 9-12.
- [18] ZHOU Z W, JIA Q J. Detection of ibuprofen and ciprofloxacin by solid-phase extraction and UV/Vis spectroscopy[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2012, 79(3): 459-464.
- [19] 邱军科, 王朋, 张迪, 等. 三维石墨烯基多孔碳材料的制备及对污染物的吸附性能研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13028-13035.
- QIU J K, WANG P, ZHANG D, et al. Preparation of three-dimensional graphene-based porous carbon materials and their adsorption properties for pollutants: A review[J]. Materials Reports, 2020, 34(13): 13028-13035.
- [20] 付浩. 水中典型喹诺酮类抗生素的活性炭吸附特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- FU H. Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [21] 张婷婷, 韩秀丽, 刘莹, 等. 生物质基活性炭对环丙沙星的吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(4): 71-78.
- ZHANG T T, HAN X L, LIU Y, et al. Adsorption characteristics of ciprofloxacin by biomass-based activated carbon[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2020, 40(4): 71-78.
- [22] 丁媛. 改性活性炭对水中环丙沙星的吸附性能研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2015.
- DING Y. Study on the absorption of ciprofloxacin in water with modified activated carbon[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2015.
- [23] 谭珍珍, 张学杨, 方茹, 等. 小麦秸秆生物炭吸附诺氟沙星特性[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 24-28.

- TAN Z Z, ZHANG X Y, FANG R, et al. Adsorption property of norfloxacin on wheat stalk biochar [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(1): 24-28.
- [24] Afzal Muhammad Zaheer. 生物炭基材料对水溶液中环丙沙星的去除效能及机制解析[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- AFZAL M Z. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by Biochar-based materials efficiency and it's mechanism analysis [J]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [25] LIU P P, WANG Q R, ZHENG C H, et al. Sorption of sulfadiazine, norfloxacin, metronidazole, and tetracycline by granular activated carbon: Kinetics, mechanisms, and isotherms [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2017, 228(4): 129. DOI: 10.1007/s11270-017-3320-x.
- [26] YAO H, LU J, WU J, et al. Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar: role of the sludge source [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2013, 224(1): 1-9. DOI: 10.1007/s11270-012-1370-7.
- [27] LI R N, WANG Z W, GUO J L, et al. Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(3/4): 1127-1136. DOI: 10.2166/wst.2017.636.
- [28] HUANG W, CHEN J, ZHANG J Q, et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by rabbit manure biochar[J]. Environmental Technology, 2018, 41(11): 1380-1409.
- [29] 易锦馨, 霍志鹏, Asiri Abdullah M, 等. 农林废弃生物质吸附材料在水污染治理中的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(5): 760-772.
- YI J X, HUO Z P, ASIRI A M, et al. Application of agroforestry waste biomass adsorption materials in water pollution treatment [J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(5): 760-772.
- [30] 赵哲, 于霄, 韩秀丽, 等. 改性荷叶对水体中环丙沙星的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(12): 100-104.
- ZHAO Z, YU X, HAN X L, et al. Investigation on the adsorption characteristics of ciprofloxacin from aqueous solution by modified lotus leaf[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12): 100-104.
- [31] 张依含, 史静, 许正文, 等. 含锆玉米苞叶生物炭吸附喹诺酮类药物研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(7): 37-41.
- ZHANG Y H, SHI J, XU Z W, et al. Study on the quinolones adsorption on the corn bract biochar containing Zr [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(7): 37-41.
- [32] MEKHAMER W, AL-TAMIMI S. Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2297-2304.
- [33] YANG B, MENG L, XUE N D. Removal of five fluoroquinolone antibiotics during broiler manure composting[J]. Environmental Technology, 2017, 39(3): 373-381. DOI: 10.1080/09593330.2017.1301568.
- [34] PEÑAFIEL M E, VANEGAS E, BERMEJO D, et al. Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution [J]. Hyperfine Interactions, 2019, 240(1): 13-25. DOI: 10.1007/s10751-019-1612-9.
- [35] DHIMAN N, SHARMA N. Batch adsorption studies on the removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using ZnO nanoparticles and groundnut (*Arachis hypogaea*) shell powder: A comparison[J]. Indian Chemical Engineer, 2019, 61(1): 67-76.
- [36] 高鹏, 莫测辉, 李彦文, 等. 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, 2011, 32(6): 1740-1744.
- GAO P, MO C H, LI Y W, et al. Preliminary study on the adsorption of quinolones to kaolin[J]. Environmental Science, 2011, 32(6): 1740-1744.
- [37] WU Q F, LI Z H, HONG H L, et al. Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces[J]. Water Research, 2013, 47(1): 259-268. DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.010.
- [38] 杨凤, 曾丽璇, 罗继文, 等. 累托石对左氧氟沙星的吸附研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019, 51(1): 56-62.
- YANG F, ZENG L X, LUO J W, et al. The adsorption of levofloxacin onto rectorite [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2019, 51(1): 56-62.
- [39] WU Q F, LI Z H, HONG H L, et al. Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2010, 50(2): 204-211.
- [40] ANTONELLI R, MALPASS G R P, SILVA M G C, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104553. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104553.
- [41] 汤睿, 张寒冰, 刘坤, 等. 有机磁性膨润土对环丙沙星和四环素的吸附性能[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6235-6245.
- TANG R, ZHANG H B, LIU K, et al. Adsorption of ciprofloxacin and tetracycline by organically modified magnetic bentonite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6235-6245.
- [42] GENC N, CAN E, YURTSEVER M. Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution [J]. Water Science and Technology, 2013, 68(4): 848-855.
- [43] TUREL I. The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, 232(1/2): 27-47. DOI: 10.1016/s0010-8545(02)00027-9.
- [44] ZHENG K, ZHENG X Y, YU F, et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using long TiO₂ nanotubes with a high specific surface area[J]. RSC Advances, 2016, 6(5): 3625-3631. DOI: 10.1039/c5ra17956d.

(下转第 177 页)

工业排放的“三废”中会有大量的钒进入水体环境,钒对环境的污染越来越严重^[1]。四川省攀枝花钒钛磁铁矿钒资源储量约占全国的 62%,含钒矿物的开采、钒制品的生产与加工等阶段产生了大量有毒有害含钒废水,严重威胁流域水环境安全^[2]。

目前,水体除钒方法有吸附法、生物法、电化法、固化法等,其中吸附法因具有成本低、处理效果好、操作简单和绿色环保等优点而备受关注^[3]。与黏土矿物、碳质材料、铁(氢)氧化物等常见吸附剂相比,层状双金属氢氧化物(LDHs)具有离子吸附性优异、等电点高、pH 缓冲能力强等优点^[4],近年来在水污染去除方面受到许多研究者的青睐。LDHs 作为一类合成简单、廉价无毒的无机矿物吸附剂^[5],是由两种或两种以上金属元素组成的具有水滑石层状晶体结构的新型纳米材料,化学组成通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{(x/n)}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。式中, M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价金属阳离子, A^{n-} 为 n 价可交换阴离子,常见的种类有 Mg-Al、Fe-Mn、Zn-Al 等 LDHs。其中 Mg-Al LDHs 作为 LDHs 的一种,即使长期添加后发生部分溶解现象,其溶解的 Mg 也是植物所需的微量营养元素,释放的 Al 在土壤中会形成非晶态的铝氢氧化物,不会以毒性的铝离子形式存在^[6]。水体中钒常以含氧阴离子形式存在,与具有阴离子交换能力的 LDHs 具有潜在相互作用。因而,Mg-Al LDHs 对水体中钒可能具有较好的吸附和离子交换性能,且对生态环境安全无污染。

目前关于 Mg-Al LDHs 对阴离子形态金属钒的吸附研究较少,还未探讨其作为吸附剂治理钒污染水体的可能性。因此,本试验选用共沉淀法合成 Mg-Al LDHs,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FTIR)3 种表征手段对材料进行表征分析,结合等温吸附试验、吸附动力学试验及吸附模型分析 Mg-Al LDHs 对钒的吸附特性,验证了 Mg-Al LDHs 作为吸附剂处理含钒废水的有效性,为治理水体中阴离子钒提供新的技术方法,保障污水治理效果稳定化。

1 材料与方法

1.1 材料制备

LDHs 合成方法主要有共沉淀法、离子交换法、诱导水解法、焙烧还原法、溶胶-凝胶法、重构法、成

核/晶核隔离法、尿素水解法、表面合成法等,其中共沉淀法和水热合成法应用最为广泛^[7]。Mg-Al LDHs 采用操作简便的共沉淀法制备。将 MgCl_2 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为 3:1 称取,溶于蒸馏水中,搅拌均匀,配制成一定物质的量比的金属离子溶液。采用 1 mol/L NaOH 溶液作为沉淀剂,在 30 ℃ 的环境下,按照 1(金属离子溶液):7(NaOH 溶液)滴速比例缓慢搅拌混合,生成沉淀。将混合溶液放入 65 ℃ 恒温箱中老化 18 h 后,抽滤,用蒸馏水洗涤。滤饼放入烧杯中并用保鲜膜封口,在 80 ℃ 恒温箱中加热 18 h,将得到的固体研磨成粉末,即为 Mg-Al LDHs。以上药品皆为分析纯。

1.2 样品表征

本试验在 Bruker D8 advance-广角 XRD 上完成样品的物相分析,扫描角度为 $5^\circ \sim 85^\circ$,若 XRD 的基线较为平稳,出现较窄且强度高的衍射峰峰形,说明晶体有较高的结晶度;采用 SEM (Prisma E, Thermofisher) 对样品的形貌进行观察,可分析晶体的粒径、形态和均一程度等微观细节;采用红外吸收光谱仪(Nicolet iS10, Thermofisher)对样品进行 FTIR 分析,可以得到 LDHs 的层间阴离子及其成键类型等信息。

1.3 吸附试验

(1) 等温吸附试验

称取一定量的偏钒酸钠(NaVO_3),配制质量浓度为 10、20、40、60、80、100、150、200、300、400、600、800、1 000、1 200 mg/L 的钒溶液作为储备液。准确称取 10 mg 的 Mg-Al LDHs 样品于 50 mL 的离心管中,分别加入上述配制的钒溶液 20 mL。将离心管置于恒温振荡器中振荡,转速为 200 r/min,温度设定为 25 ℃,连续振荡 12 h 后过滤,设置 3 组平行试验。将上清液稀释加酸后,通过型号为 Nexion 1000 的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定平衡溶液中钒的浓度。平衡吸附量计算如式(1)。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{w_0} \quad (1)$$

其中: q_e ——平衡吸附量,mg/g;

c_0 ——吸附前溶液中钒的质量浓度,mg/L;

c_e ——吸附平衡时溶液中钒的质量浓度,mg/L;