

改性陶粒对水中内分泌干扰物的吸附去除

郭劲松^{1,2,3} 林佳琪³ 刘 靓³ 陈猷鹏^{1,2} 方 芳³

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 401122; 2. 中国科学院水库水环境重点实验室, 重庆 401122;
3. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘 要 用 CTMAB(十六烷三甲基溴化铵)对陶粒进行改性。实验研究了陶粒改性前后对 5 种内分泌干扰物 EDCs (美托洛尔 MTP、磺胺甲噁唑 SMZ、卡马西平 CBZ、对氯苯氧异丁酸 CA、17 α -乙炔基雌二醇 EE2) 的吸附特性。结果表明, CTMAB 改性处理对陶粒的孔结构和表面性质都有影响,有效吸附的孔径所占比例和陶粒表面极性升高;室温条件下,EDCs 初始浓度和吸附剂浓度均为 1 mg/L 时,实验用改性陶粒和陶粒达到吸附平衡的时间基本相同,均为 5 min 左右;改性陶粒能提高大部分 EDCs 的吸附量,5 种内分泌干扰物混合物一起吸附时存在竞争,其中 SMZ 和 MTP 竞争力强,CA 最弱;吸附机理包括表面物理吸附和分配作用。实验研究拟为改性陶粒应用于水中痕量污染物的处理提供理论依据,支撑保障饮用水处理达标的目的。

关键词 陶粒 改性 内分泌干扰物(EDCs) 吸附

中图分类号 X522 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)06-2547-08

Removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous solution by adsorption using modified ceramicites

Guo Jingsong^{1,2,3} Lin Jiaqi³ Liu Liang³ Chen Youpeng^{1,2} Fang Fang³

(1. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China;
2. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China;
3. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract Modified ceramicites were prepared by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB). Experiments were carried out to evaluate the adsorption equilibrium and kinetics of endocrine disrupt chemicals (EDCs) (metoprolol, sulfamethoxazole, carbamazepine, clofibric acid, 17 α -ethynylestradiol) onto original and modified ceramicites. Results showed that the CTMAB treatment changed the pore structure and surface functional groups of ceramicites: the ratio of pores that can effectively remove EDCs was strengthened, so as to the polarity of filter surface. Under room temperature, with both the initial concentration of EDCs and concentration of adsorbents at 1 mg/L, the time of reaching adsorption equilibrium of EDCs onto original and modified ceramicites was about 5 minutes. The competitive adsorption of 5 EDCs on original and modified ceramicites was also investigated, concluded that SMZ and MTP were more competitive than CA. On modified ceramicites, the adsorption of EDCs was significantly improved. The adsorption process is mainly caused by both physical surface adsorption and partition. The study was conducted to provide theoretical basis of treatment of trace contaminants onto modified ceramicites, and to guarantee the drinking water treatment reaching the standard.

Key words ceramicites; modification; endocrine disrupt chemicals (EDCs); adsorption

近十几年,药品和内分泌干扰物等在废水^[1,2]、工艺水中的转化至今仍知之甚少^[9]。饮用水原水^[3-5]中的存在已被证实。这些物质可以模拟或对抗荷尔蒙、阻止其代谢、占据激素受体,从而引起人类和水生生物繁衍生殖问题^[6-8]。饮用水处理工艺 DWTP 对 EDCs 的去除主要依靠消毒工艺^[6],但由于缺乏系统的检测程序,其在饮用水处

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAJ25B06); 重庆市科技攻关重点项目(CSTC2012GGB20001)

收稿日期: 2014-04-16; 修订日期: 2014-07-03

作者简介: 郭劲松(1963—),男,博导,研究方向: 水处理理论与技术。E-mail: guo0768@vip.sohu.com

目前,处理 EDCs 的技术重点关注吸附法中 EDCs 疏水性强弱和溶于水性的影响,或是高级氧化法中结构单体的氧化度的影响^[10]。最新研究有超滤膜的吸附过滤^[11]、多壁碳纳米管吸附^[12]、氧化纳米石墨烯吸附^[13]等,均表现出了对某种 EDCs 的高效吸附。

陶粒是一种具有较大的机械强度、比表面积和孔隙率,吸附能力强的烧结类载体。虽然在对有机物、浊度、色度等的吸附效果上,陶粒要明显劣于活性炭,但陶粒具有很大的开孔率和较大的孔径,就使用时间而言,陶粒强度更高、不易破碎,故而有更长的使用年限。阳离子表面活性剂 CTMAB(十六烷三甲基溴化铵)是常用的改性剂,经其改性的滤料可有效地去除水中重金属离子、铵离子、含氧酸阴离子及其他无机污染物,对有机污染物的去除能力也能得到提高^[14-17]。采用表面活性剂改性的材料一般为膨润土^[14,16,17]、蒙脱土^[18]、沸石^[19]等,对陶粒则较少。

本文以 5 种内分泌干扰物(美托洛尔 MTP、磺胺甲噁唑 SMZ、卡马西平 CBZ、对氯苯氧异丁酸 CA、17 α -乙炔基雌二醇 EE2)为目标污染物,采用固相萃取-高效液相色谱仪(SPE-HPLC)对其进行分析检测。以 CTMAB 为改性剂对陶粒改性,通过吸附平衡实验和动力学实验分析改性前后陶粒吸附内分泌干扰物的效果,并探讨吸附过程与机理。为提高新型滤料对痕量内分泌干扰物的吸附能力提供理论依据,达到改善出水水质的目的。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

陶粒滤料来自巩义市净宇滤材有限公司。

色谱纯的美托洛尔(MTP)、色谱纯的磺胺甲噁唑(SMZ)、色谱纯的对氯苯氧异丁酸(CA)、色谱纯的 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;色谱纯的卡马西平(CBZ)购自 Sigma-Aldrich 公司。色谱纯的甲醇,购自成都市科龙化工试剂厂;色谱纯的磷酸,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;优级纯的十六烷三甲基溴化铵(CTMAB)购自百赛勤化学技术(上海)有限公司。其他实验用化学品纯度均为分析纯或高于分析纯。3 mL 的萃取小柱(Oasis HLB)购自沃特士公司。

尽管 5 种药物的分子质量近似(214 ~ 296 g/

mol),但它们的 pKa 值与辛醇水分配系数变化很大。实验用的 5 种 EDCs 物质基本理化性质见表 1 和表 2。

表 1 5 种内分泌干扰物(EDCs)

EDCs	结构式	用途
美托洛尔 MTP		肾上腺素, β -受体拮抗剂
卡马西平 CBZ		抗癫痫药
磺胺甲噁唑 SMZ		磺胺类抗生素
对氯苯氧异丁酸 CA		血脂调节剂
17 α -乙炔基雌二醇 EE2		雌激素

表 2 EDCs 的基本理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of endocrine disrupting chemicals

EDCs	相对分子质量 (g/mol)	分子体积 ($\text{m}^3 \times 10^{-30}$)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	pKa ¹⁾	lg K_{ow}
MTP	267.36	204.59	648.7	9.49	2.08
CBZ	236.3	274.24	411	13.94	2.45
SMZ	253.3	210.32	166 ~ 169	5.81	0.89
CA	214.7	184.05	120 ~ 123	3.18	2.57
EE2	296.4	291.72	457.2	10.33	3.9

注: ¹⁾ 数据来自 ChemAxon 网站(<http://www.chemicalize.org>)。

1.1.2 仪器

恒温振荡培养箱(ZHWH-2102C,上海智城分析仪器制造有限公司)、高速冷冻离心机(CT15RT,上海天美科学仪器有限公司)、高效液相色谱仪(1260 Infinity,安捷伦科技有限公司,美国)、固相萃取装置(Visiprep 24TM DL,Supelco 公司,美国)、比表面积及微孔分析仪(ASAP 2020M,麦克仪器公司,美国)。

1.2 陶粒改性方法

取 20 g 0.8 ~ 1.2 mm 的陶粒用 10 g/L CTMAB 溶液 100 mL 均匀摇晃 6 h,之后用高速冷冻离心机离心,最后用纯水冲洗数次,将陶粒放入 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱

烘干,取出置于干燥器中,备用。

1.3 EDCs 的吸附动力学实验

移取超纯水 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中,分别配成 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 MTP、SMZ、CBZ、CA、EE2 溶液,将 100 mg 陶粒或 CTMAB-陶粒加入水样中,置于恒温振荡器中振荡,转速为 180 r/min,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,不同时间段取样,取样后立即用 0.45 μm 水系滤膜过滤。使用高效液相色谱仪测定滤后水样中 EDCs 含量。

文献[20-22]表明伪二级动力学方程(pseudo-second-order equation)被广泛用于描述吸附动力学,它假设吸附是一个化学反应过程。二级动力学方程可用式(1)表示。

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

对式(1)进行积分,可得:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 、 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻陶粒或改性陶粒对有机物的吸附量($\mu\text{g/mg}$), K_2 为速率常数($\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$)。如果吸附过程符合伪二级动力学方程,实验得 $t/q_t \sim t$ 曲线应该为一条直线,此模型可描述整个吸附过程行为。

1.4 对 EDCs 的吸附平衡实验

准确移取 150 mL 超纯水于 250 mL 锥形瓶中,加入一定量的 EDCs 储备液,配成不同初始浓度(20、50、100、200 和 500 $\mu\text{g/L}$)含 MTP、SMZ、CBZ、CA、EE2 的 EDCs 混合溶液。将 75 mg 陶粒或 CTMAB-陶粒加入水样中,快速将锥形瓶密封,置于恒温振荡器中在转速 180 r/min、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 24 h(动力学实验表明,此时间足以保证吸附达到平衡)。24 h 后取出样品,立即用 0.45 μm 水系滤膜过滤水样,使用高效液相色谱仪测定滤后萃取液水样中 EDCs 含量。

Freundlich 吸附模型是常用于描述吸附平衡的数学模型,此模型假设吸附剂拥有呈降低趋势的吸附位能量分配。Freundlich 吸附模型为:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g/mg}$); c_e 为平衡浓度($\mu\text{g/L}$); K_F 为 Freundlich 系数,表征吸附剂吸附容量的大小。 n 为 Freundlich 指数,表征偏离线性吸附的程度, $1 < n < 10$ 则吸附为自发行为,属于优先吸附(favorable adsorption)。

Langmuir 吸附等温线是另一非线性吸附基本等温线形式,Langmuir 吸附等温线形式为:

$$q_e = Q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (4)$$

式中: Q_m 为饱和吸附容量, K_L 为 Langmuir 吸附系数。此模型假设吸附剂表面均一,即所有位点的吸附能恒定,在吸附剂表层只发生单层吸附^[23]。

线性的吸附常用 Linear 等温线描述($q_e = K_p c_e + b$),它是溶质在沉积物有机质与水之间的分配的经验关系式。在自然条件下,有机污染物在沉积物上的吸附过程是复杂的,不是单一的表面吸附或者分配过程,即吸附等温线可能是不同类型的吸附等温线的重叠,可用吸附-分配复合模式来表示^[24]:

$$q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} + K_p \cdot C_e \quad (5)$$

$$q_e = K_{if} \cdot C_e^n + K_p \cdot C_e \quad (6)$$

式中: K_p 为分配系数, K_{if} 为容量因子, n 为 Freundlich 指数。

2 结果与讨论

2.1 陶粒改性前后的物理性质

陶粒改性前后的比表面积和孔径见表 3。从表 3 数据看出,陶粒改性后,比表面积、中微孔的比表面积、总孔容及中孔孔容均有明显下降。根据国际理论与应用化学协会(IUPAC)颁布的标准,陶粒和 CTMAB 改性陶粒的孔径分布以中孔(2~50 nm)为主。陶粒改性后部分表面活性剂 CTMAB 吸附进入陶粒的孔隙,附着于孔表面,导致微孔堵塞,而中孔大孔受其影响较小,仍可有效地吸附 N_2 。因此,改性后具有有效吸附性的孔道所占比例增加。另一方面,改性剂十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$)

表 3 陶粒改性前后的物理性质

Table 3 Physical characteristics of original and modified CTMAB-based ceramicites

陶粒性质参数	陶粒	CTMAB-陶粒
亚甲基蓝比表面积(m^2/g)	0.13	0.0544
BET 比表面积(m^2/g)	1.6334	0.8763
微孔比表面积(m^2/g)	0.676	0.168
中孔比表面积(m^2/g)	0.84	0.475
总孔容(L/g)	8.339	5.319
中孔孔容(L/g)	4.4	3.2
平均孔径(nm)	10.7759	13.3886
等电点 ¹⁾	7.57	6.57

注: ¹⁾ 等电点是由陶粒或改性陶粒在不同初始 pH 浓度条件下,纯水所达到的平衡 pH 值得到。

为长碳链饱和脂肪烃,带有极性头部—— $(\text{CH}_3)_3-(\text{N}^+)$ 基团,附着在陶粒表面,增强了孔表面极性。极性化引发静电作用,比如 $\pi-\pi$ 作用、 π -堆积、伦敦色散力等,可提高对于极性化合物的吸附量^[25],陶粒的吸附性能得以提高。

依据测试(表3),CTMAB-陶粒的等电点 pH_{pzc} (6.57)比陶粒的 pH_{pzc} (7.57)小,而实验水样的pH值与纯水pH值(6.5~6.8)基本一致,CTMAB-陶粒的 pH_{pzc} 与水样pH值近似相等,所以在实验水样中呈中性,而陶粒的等电点大于水样pH值,表面带正电。

2.2 EDCs 在陶粒和改性陶粒上的吸附动力学特性

2.2.1 EDCs 在陶粒上的吸附动力学

以磺胺甲噁唑 SMZ 和美托洛尔 MTP 的吸附动力学为例。以陶粒对目标物的吸附量 q 为纵坐标,时刻 t 为横坐标作吸附动力学曲线,如图1所示。陶粒和改性陶粒对 EDCs 的吸附经 5 min 左右就能达到吸附平衡,且 CTMAB 改性陶粒较陶粒对 EDCs 的吸附量更多。

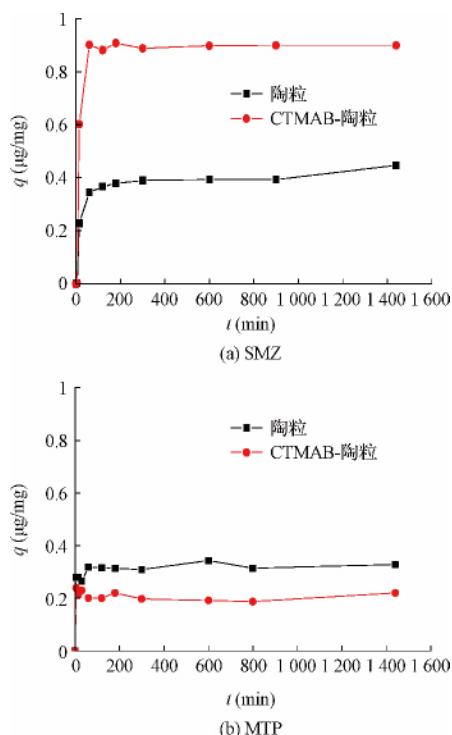


图1 陶粒及改性陶粒对 SMZ 和 MTP 的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves of SMZ and MTP onto original and modified ceramicites

用二级动力学模型对 EDCs 在陶粒及改性陶粒

上的吸附动力曲线进行拟合,拟合曲线见图2,再通过曲线的斜率和截距计算得到的动力学参数见表4。

从决定系数 R^2 可知,伪二级方程对于 EDCs 动力学曲线的拟合程度均非常高。这说明伪二级动力学模型包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和孔道内部扩散等^[26],能够真实地反映 EDCs 在陶粒及改性陶粒上的吸附机制。如图2所示,EDCs 的吸附几乎 5 min 就达平衡,其中对 SMZ 的吸附,改性陶粒的 K_2 系数(0.42013)是陶粒的(0.06648)7 倍左右(表4),可见改性后陶粒对 SMZ

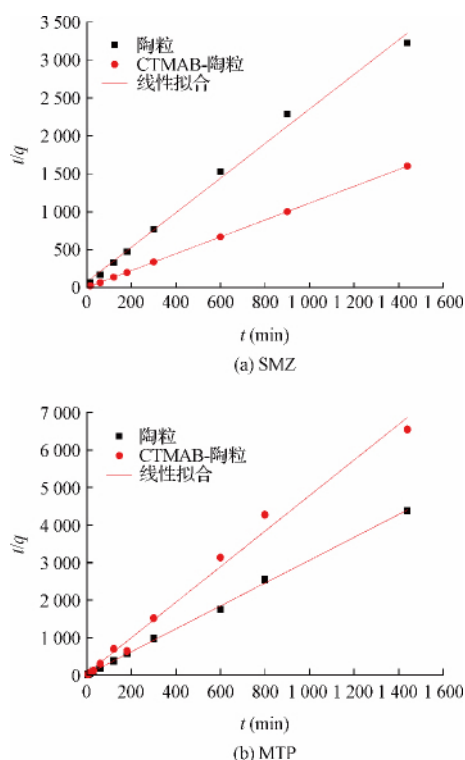


图2 陶粒及改性陶粒对 SMZ 和 MTP 的伪二级动力学拟合曲线

Fig. 2 Adsorption pseudosecond-order curves of SMZ and MTP onto original and modified ceramicites

表4 陶粒及改性陶粒对 SMZ 和 MTP 的伪二级动力学模型拟合相关参数

Table 4 Pseudosecond-order model parameters of SMZ and MTP on original and modified ceramicites

项目		陶粒	CTMAB-陶粒
SMZ	q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.43957	0.90109
	K_2 ($\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$)	0.06648	0.42013
	R^2	0.99291	0.99997
MTP	q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.32839	0.21136
	K_2 ($\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$)	0.50302	0.40452
	R^2	0.99874	0.98876

的吸附更快。液膜扩散或颗粒内扩散已不是限制步骤,因此,推断除了快速的表面物理吸附外,还存在有机分配作用。

2.2.2 EDCs 在陶粒及改性陶粒上的吸附效果比较

通过对 5 种 EDCs 的单独吸附效果比较发现: 改性陶粒对 SMZ 和 CBZ 的吸附量(分别为 0.9011 和 0.2459 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 高于陶粒(0.4396 和 0.0224 $\mu\text{g}/\text{mg}$),对 MTP 的吸附量(0.2114 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 则低于陶粒(0.3284 $\mu\text{g}/\text{mg}$),CA 和 EE2 的吸附量均为 0.9999 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。按吸附量大小排序: $q_{\text{CA}} = q_{\text{EE2}} > q_{\text{SMZ}} > q_{\text{MTP}} > q_{\text{CBZ}}$ 。SMZ 和 CBZ 在改性陶粒上的平衡吸附量有很大提升,基本是陶粒的 2 倍,吸附速率 K_2 也迅速提高。

5 种 EDCs 是由芳香环(苯环、异恶唑、氮杂环)和一个或多个带电基团、极性基团(羟基—OH, 羰基—C=O, 羧基—COOH, 胺 $\text{NH}_2\text{-R}$, 磺酰 $\text{R-S(=O)}_2\text{-}$) 组成。通过 ACD/Chem sketch 软件画出它们的分子结构,得出: 在纯水($\text{pH} = 6.5 \sim 6.8$) 中,磺胺甲噁唑 SMZ 和雌二醇 EE2 属于两性化合物,美托洛尔 MTP 呈正性(正电),卡马西平 CBZ 呈中性不带电,对氯苯氧异丁酸 CA 呈负性(负电)。

前文提及在水样中,陶粒的 pH_{pzc} 大于水样 pH 值,在 EDCs 水样中表面带正电。改性陶粒表面附有改性剂 CTMAB,CTMAB 是一种阳离子表面活性剂,因此改性陶粒表面也会附一层阳离子。由于电荷互相排斥,导致呈正性的 MTP 不能被很好地吸附,甚至改性陶粒还不如陶粒吸附的多,吸附速率也较慢。静电作用在 Cai 等^[13]的研究结果中也存在: 吸附剂表面的电性随着水样 pH 的增加趋于负性,结果对呈负性的布洛芬吸附量下降,对正性的阿替洛尔吸附量上升,对中性的卡马西平吸附量则无显著变化。

而 SMZ、EE2 和 CA 能被陶粒和改性陶粒很好地去掉,这 3 种 EDCs 具有电子受体官能团(磺胺、羧基、羟基)^[27],能与改性剂上的 Br^- 相互结合,较容易被吸附。且虽然 SMZ 为亲水化合物,但是氮杂环和氨基官能团促进了与陶粒表面的相互作用。

2.3 EDCs 在陶粒及改性陶粒上的吸附特性

通过吸附平衡实验得到陶粒及改性陶粒对 EDCs 的吸附等温线,以 CA 和 EE2 为例,见图 3。用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对实验数据进行拟合,所得结果见表 5。

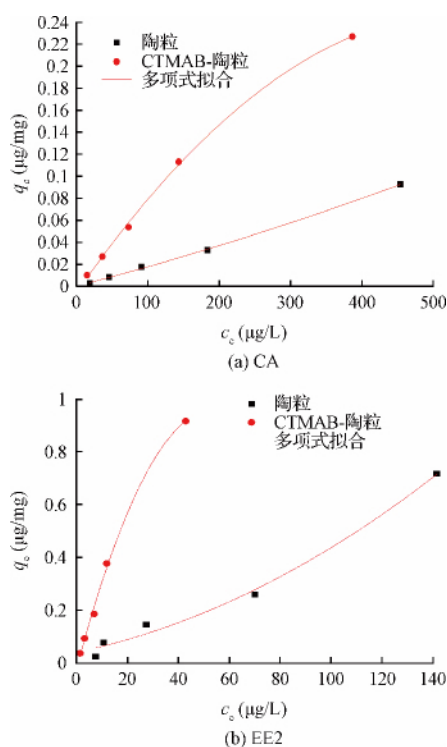


图3 陶粒及改性陶粒对 CA 和 EE2 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of CA and EE2 onto original and modified CTMAB-based ceramicites

从图 3 看出,在 5 种 EDCs 混合水样中,陶粒经 CTMAB 改性后对 CA、EE2 的吸附量明显升高。

从 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合的相关决定系数(表 5)可以看出,陶粒经改性后更好地符合 Freundlich 模型。根据 Freundlich 中的常数 $1/n$ 可以判断吸附等温线的形状及吸附剂对吸附质吸附的难易: 陶粒改性前,表 5 中 Freundlich 常数 n 值在 $1 < n < 10$ 范围内的只有 EE2,改性后在范围内的有 SMZ、CA、EE2,说明改性后陶粒对大部分 EDCs 的吸附均为优先吸附^[28]。Freundlich 常数 K 和 Langmuir 常数 Q_m 反映吸附能力的大小, K 和 Q_m 值越大,吸附能力也越大。尽管改性陶粒的比表面积比陶粒的低,但改性陶粒对 CA 和 EE2 的吸附仍优于陶粒。因此可以推断,陶粒表面的改性剂对 EDCs 的吸附起到了较大影响。阳离子表面活性剂 CTMAB 改性后,增加了陶粒表面的有机质,相似相容的原理,疏水性有机物很容易溶解到有机质中,即存在机分配作用。

将 CTMAB 改性陶粒对 5 种 EDCs 的吸附曲线分别用吸附-分配复合模式(Freundlich 吸附等温式和线性分配等温式的复合)进行拟合,结果见表 6。

表5 CA和EE2在陶粒和改性陶粒上吸附的Langmuir和Freundlich模型拟合结果

Table 5 Langmuir and Freundlich adsorption model parameters of CA and EE2 on original and modified ceramicites

CA	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	n	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
陶粒	0.23	0.8973	0.9958	0.0497	2.6054	0.9862
CTMAB-陶粒	0.692	1.0283	0.9921	0.68	0.977	0.9976
EE2	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	n	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
陶粒	4.5304	1.0145	0.9377	0.4835	7.8482	0.7919
CTMAB-陶粒	20.6249	1.0564	0.9877	2.2804	11.3604	0.9929

表6 EDCs在改性陶粒上的表面吸附-分配作用复合模型拟合

Table 6 Isothermal adsorption-partition models of EDCs on modified ceramicites

吸附质	表面吸附用 Freundlich 方程表示	R^2
	$q_e = K_{if} C_e n + K_p C_e$	
SMZ	$q_e = -0.06073 C_e^{1.0156} + 0.07058 C_e - 0.00213$	0.99865
MTP	$q_e = -0.00808 C_e^{0.83417} + 0.01051 C_e - 0.0013$	0.99618
CBZ	$q_e = -0.07431 C_e^{0.96413} + 0.06151 C_e + 0.1348$	0.98776
CA	$q_e = -0.00683 C_e^{1.02827} + 0.0087 C_e - 0.01333$	0.9953
EE2	$q_e = -0.12898 C_e^{1.0564} + 0.18186 C_e - 0.04524$	0.99334

5种EDCs在改性陶粒上的吸附可以用Freundlich吸附等温式和线性分配等温式的复合模型较好地拟合(表6)。这说明EDCs在改性陶粒上的吸附不是单一的表面吸附或分配作用,而是这2种吸附作用的叠加。

2.4 5种EDCs之间的竞争吸附

在吸附动力学实验中,5种EDCs分别单独实验;而在吸附平衡实验时,5种EDCs混合进行实验。此两者实验结果的比较(表7)可以用于观察5种内分泌干扰物的相对吸附竞争。 $c_0 V/m$ 值均为1, c_0 为吸附质初始浓度, V 为吸附质体积, m 为吸附剂质量。

表7 改性陶粒对5种EDCs混合或分开状态时的吸附效果

Table 7 Adsorption of 5 EDCs on modified ceramicites under different circumstances

under different circumstances					(μg/mg)
CTMAB-陶粒	SMZ	MTP	CBZ	CA	EE2
吸附动力学实验(单独) q_e	0. 8991	0. 7793	0. 2491	0. 9999	0. 9999
吸附平衡实验(混合) q_e	0. 7051	0. 7735	0. 08	0. 2268	0. 9143

吸附平衡实验中,药物的吸附量均小于动力学实验中的吸附量,这是因为药物之间存在竞争,且水具有较强极性,也会与药物竞争陶粒表面的吸附位。

按吸附量大小排列,吸附动力学实验中为 $q_{EE2} = q_{CA} > q_{SMZ} > q_{MTP} > q_{CBZ}$,吸附平衡实验中为 $q_{EE2} > q_{MTP} > q_{SMZ} > q_{CA} > q_{CBZ}$ 。

文献[29]指出:对于多溶质溶液,EDCs的吸附量一般与它们的分子体积呈正比——筛分效应(sieving effects)。在Jung等[29]的研究中,筛分效应能较好地解释多种EDCs之间的竞争,并且得到与本研究相似的结论: $q_{EE2} > q_{CBZ}$,但他认为,一些EDCs的吸附量还与 π - π 作用有关。按5种EDCs分子体积 V 大小排序为 $V_{EE2} > V_{MTP} > V_{CBZ} > V_{SMZ} > V_{CA}$,此排序与吸附平衡实验的吸附量排序稍有出入,说明吸附量还与化合物分子结构、极性有关系。

EE2具有强疏水性、较高的极性和低 π 能[30,31],并且可以利用氢键与其他药物进行多层吸附,从而促进竞争者之间的相互作用[29],吸附量最大。SMZ疏水性低,但是氮杂环和氨基官能团促进了与陶粒表面的相互作用;并且SMZ、MTP和水分子的极性比较强,竞争能力强,能够抢占其他药物本身占据的吸附位,使得疏水性有机物CA很难再吸附在陶粒表面,从而CA竞争力最弱,CA单独吸附时吸附量可达1 μg/mg,在混合吸附时急剧下降到0.2 μg/mg。

3 结论

(1) 陶粒经CTMAB改性后,比表面积减小,相对的平均孔径、中孔孔容率增大;表面等电点下降,增强了表面极性。

(2) 伪二级动力学模型能够很好地描述EDCs的吸附动力学过程,在本文实验条件下,5 min即达到吸附平衡;陶粒及CTMAB改性陶粒的等温吸附结果符合Freundlich模型,吸附-分配复合模型也能较好地拟合实验结果。吸附机理是表面物理吸附和有机分配的共同作用。

(3) 对比吸附动力学和吸附平衡实验,5种

EDCs 分别单独吸附时, $q_{EE2} = q_{CA} > q_{SMZ} > q_{MTP} > q_{CBZ}$ 改性后陶粒对 SMZ 和 CBZ 的吸附量提高 2 倍以上, 对 MTP 的吸附量略有下降。

(4) 5 种 EDCs 混合吸附时存在竞争, 其中 SMZ 和 MTP 竞争力最强, CA 最弱。竞争力与化合物分子体积和极性有关。

参考文献

- [1] Benotti M. J., Trenholm R. A., Vanderford B. J., et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U. S. drinking water. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(3): 597-603
- [2] Yoon Y., Ryu J., Oh J., et al. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, **2010**, 408(3): 636-643
- [3] Daughton C. G. Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, **2004**, 24(7-8): 711-732
- [4] Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance survey. *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36(6): 1202-1211
- [5] Richardson S. D. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, **2007**, 79(12): 4295-4324
- [6] Padhye L. P., Yao Hong, Kung' u F. T., et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research*, **2014**, 51: 266-276
- [7] Comerton A. M., Andrews R. C., Bagley D. M. Practical overview of analytical methods for endocrine-disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **2009**, 367(1904): 3923-3939
- [8] FDA, Food and Drug Administration. Approved Drug Products with Therapeutic Equivalence Evaluations. Rockville, MD: Center for Drug Evaluation and Research, **2013**
- [9] Zwiener C. Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2007**, 387(4): 1159-1162
- [10] Basile T., Petrella A., Boghetich G., et al. Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: An EU perspectives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50(14): 8389-8401
- [11] Hu Zunfang, Si Xiurong, Zhang Zheyun, et al. Enhanced EDCs removal by membrane fouling during the UF process. *Desalination*, **2014**, 336: 18-23
- [12] Kumar A. K., Mohan S. V. Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation. *Separation and Purification Technology*, **2012**, 87: 22-30
- [13] Cai Nan, Larese-Casanova P. Sorption of carbamazepine by commercial grapheme oxides: A comparative study with granular activated carbon and multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, 426: 152-161
- [14] 阚涛涛, 蒋晓慧, 杨美, 等. CTMAB-膨润土的制备及对甲基橙的吸附. *西华师范大学学报(自然科学版)*, **2010**, 31(4): 372-377
Kan Taotao, Jiang Xiaohui, Yang Mei, et al. Preparation of CTMAB-bentonite and its adsorption for methyl orange. *Journal of China West Normal University (Natural Sciences)*, **2010**, 31(4): 372-377 (in Chinese)
- [15] 陈宝梁, 朱利中, 陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面间吸附行为的影响. *环境科学学报*, **2003**, 23(1): 1-5
Chen Baoliang, Zhu Lizhong, Tao Shu. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and water. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2003**, 23(1): 1-5 (in Chinese)
- [16] 李冬冬, 梁达文, 唐嫣葵, 等. 表面活性剂协同膨润土处理染料废水的研究. *环境科学与技术*, **2009**, 32(1): 158-161
Li Dongdong, Liang Dawen, Tang Yankui, et al. Integrative disposal of dye from wastewater by mixture of surfactant and bentonite. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 32(1): 158-161 (in Chinese)
- [17] 陈琳. 苯胺基乙腈车间生产废水预处理工艺研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, **2008**
Chen Lin. Study on pre-treatment of N-phenylglycinonitrile production wastewater. Chongqing: Master Dissertation of Chongqing University, **2008** (in Chinese)
- [18] 邓朝霞. 蒙脱土有机化改性的研究进展. *广东第二师范学院学报*, **2012**, 32(5): 57-63
Deng Zhaoxia. Recent progress in organic modification of montmorillonite. *Journal of Guangdong University of Education*, **2012**, 32(5): 57-63 (in Chinese)

- [19] 吴建军,徐仁扣,肖双成,等. 阳离子表面活性剂用量对改性沸石吸附铬酸根的影响. 生态与农村环境学报, **2007**, 23(3): 82-85
Wu Jianjun, Xu Renkou, Xiao Shuangcheng, et al. Effects of surfactant modifying zeolite on adsorption of chromate. Journal of Ecology and Rural Environment, **2007**, 23(3): 82-85(in Chinese)
- [20] Ho Y. S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, **1999**, 34(5): 451-465
- [21] Özacar M., Şengil I. A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. Process Biochemistry, **2005**, 40(2): 565-572
- [22] Yang Xiaoyan, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 287(1): 25-34
- [23] 童锡臻,石宝友,解岳,等. 改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究. 环境科学, **2012**, 33(9): 3132-3138
Tong Xizhen, Shi Baoyou, Xie Yue, et al. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto modified activated carbons. Environmental Science, **2012**, 33(9): 3132-3138(in Chinese)
- [24] Xia Guoshou, Pignatello J. J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. Environmental Science & Technology, **2001**, 35(1): 84-94
- [25] Martinez C. R., Iverson B. L. Rethinking the term "pi-stacking". Chemical Science, **2012**, 3(7): 2191-2201
- [26] Chang Minyun, Juang R. S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. Journal of Colloid and Interface Science, **2004**, 278(1): 18-25
- [27] Ji Liangliang, Liu Fengling, Xu Zhaoyi, et al. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons. Environmental Science & Technology, **2010**, 44(8): 3116-3122
- [28] 解建坤,岳钦艳,于慧,等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究. 山东大学学报(理学版), **2007**, 42(3): 64-70
Xie Jiankun, Yue Qinyan, Yu Hui, et al. Adsorption properties of sludge activated carbon to brilliant red K-2BP. Journal of Shandong University (Natural Science), **2007**, 42(3): 64-70
- [29] Jung C., Park J., Lim K. H., et al. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. Journal of Hazardous Materials, **2013**, 263: 702-710
- [30] Cho H. H., Smith B. A., Wnuk J. D., et al. Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multi-walled carbon nanotubes. Environmental Science & Technology, **2008**, 42(8): 2899-2905
- [31] Chen Wei, Duan Lin, Wang Lili, et al. Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes. Environmental Science & Technology, **2008**, 42(18): 6862-6868