

氟喹诺酮类抗生素在 PSNPs-NH₂ 上的 吸附行为及量子化学分析

姚美婧¹, 杨杰¹, 李亚男^{1*}, 吴渊², 武亚宁¹, 吴伟琴¹, 景康健¹

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600; 2. 中国天辰工程有限公司, 天津 300400)

摘要: 纳米塑料在环境中运输迁移后表面会产生氨基官能团, 易与抗生素形成复合污染物。选取 400 nm 氨基官能化聚苯乙烯纳米塑料 (PSNPs-NH₂) 与氟喹诺酮类抗生素培氟沙星 (PEF)、依诺沙星 (ENO) 为研究对象, 研究 PEF、ENO 在 PSNPs-NH₂ 上的吸附行为, 探讨环境条件对吸附的影响。结果表明, PSNPs-NH₂ 对 PEF 和 ENO 的最大吸附量分别为 331.235 mg/g 和 345.065 mg/g, 吸附动力学均符合拟二级动力学模型, 吸附速率受外扩散和颗粒内扩散控制, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。强酸强碱、盐度、Cu²⁺、Zn²⁺ 抑制 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO, 海藻酸钠抑制 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF。量子化学计算结果表明, 该吸附行为主要通过氢键和范德华力进行, 范德华最大穿透距离为 PEF-PSNPs-NH₂ (1.19 Å)、ENO-PSNPs-NH₂ (1.20 Å)。

关键词: 纳米聚苯乙烯; 官能化; 氟喹诺酮类抗生素; 吸附; 量子化学计算

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0172-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.032

Adsorption behavior and quantum chemical analysis of fluoroquinolones on PSNPs-NH₂

YAO Mei-jing¹, YANG Jie¹, LI Ya-nan^{1*}, WU Yuan², WU Ya-ning¹,
WU Wei-qin¹, JING Kang-jian¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2. China Tianchen Engineering Co., Ltd., Tianjin 300400, China)

Abstract: After transportation and migration in the environment, amino functional groups will be generated on the surface of nano-plastics, which are easy to form complex pollutants with antibiotics. To solve this problem, 400 nm amino-functionalized polystyrene nano-plastics (PSNPs-NH₂) and fluoroquinolone antibiotics including pefloxacin and enoxacin are selected as objects to study the adsorption behavior of pefloxacin or enoxacin on PSNPs-NH₂, and to explore the influence of environmental conditions on adsorption. Study results show that the maximum adsorption capacities of PSNPs-NH₂ for pefloxacin and enoxacin are 331.235 mg·g⁻¹ and 345.065 mg·g⁻¹, respectively. Their adsorption kinetics accords with the pseudo-second-order kinetic model, the adsorption speed is controlled by external diffusion and intraparticle diffusion, and the adsorption isotherm is consistent with Langmuir model. High acidity, high alkalinity, salinity, Cu²⁺, and Zn²⁺ inhibit PSNPs-NH₂ adsorption for pefloxacin and enoxacin, sodium alginate inhibits PSNPs-NH₂ adsorption for pefloxacin. The results from quantum chemistry calculation show that this adsorption behavior performs mainly through hydrogen bond and Van der Waals force, and the maximum Van der Waals penetration distance is 1.19 Å for pefloxacin-PSNPs-NH₂, and 1.20 Å for enoxacin-PSNPs-NH₂.

Key words: nano-polystyrene; functionalization; fluoroquinolones; adsorption; quantum chemical computation

目前, 在淡水、土壤、海洋甚至极地地区的地表水和沉积物中检测到塑料^[1]。塑料在自然环境中通过物理、化学和生物作用可分解成微塑料 (microplastics, MPs, 指直径大于 1 μm 小于 5 mm 的塑料颗粒), 微塑料又可进一步分解为纳米塑料 (nanoplastics, NPs, 指直径大于 1 nm 小于 1 μm 的塑料颗粒)^[2]。NPs 在环境中运输迁移后表面会产生官能团如羧基、氨基等^[3]。NPs 不仅对摄入的生物体造成直接损害, 而且还通过食物链积累进入更多的生物体^[4]。NPs 因潜在的高生态风险受到

关注。

由于环境中的抗生素过多使得抗生素耐药性广泛传播。一项全球范围内的研究发现, 每年抗生素消费量的增幅高达 39%^[5]。抗生素的滥用和处置以及现有污水处理厂对抗生素的低效去除导致抗生素在自然环境中的扩散^[6]。氟喹诺酮类抗生素 (Fluoroquinolone, FQs) 广泛应用于医药, 消费量高达 27 300 t^[7]。在河流、湖泊、沿海水域和海洋在内的各种水域中都能检测到 FQs, 在药物废水中可达 30 mg/L^[8]。因此, FQs 引起了全球的关注。

收稿日期: 2024-01-04; 修回日期: 2024-07-07

基金项目: 山西省应用基础研究计划项目 (20210302123121); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2023-054)

作者简介: 姚美婧 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为污废水处理技术, 984347528@qq.com; 李亚男 (1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为污废水处理技术, 通讯联系人, liyanan@tyut.edu.cn。

NPs 与 FQs 易发生相互作用^[9],但目前对 NPs 吸附 FQs 的研究有限,表面功能化和环境因素对吸附行为的影响未得到全面的了解。选择氨基官能化聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs-NH₂)与培氟沙星(Pefloxacin, PEF)和依诺沙星(Enoxacin, ENO)研究吸附行为和机理,探讨环境因素的影响。

1 材料与实验方法

1.1 材料与试剂

氨基聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs-NH₂, 100 nm, 2.5%),天津倍思乐色谱技术开发中心生产;氟喹诺酮类抗生素培氟沙星(C₁₇H₂₀FN₃O₃,纯度 98%)、依诺沙星(C₁₅H₁₇FN₄O₃,纯度 98%),上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 实验方法

采用间歇式吸附实验。25℃时将 50 mL 5 mg/L 的 PSNPs-NH₂ 和 50 mL 20 mg/L 抗生素溶液加入 250 mL 锥形瓶中,调节溶液 pH 为 6.0,避光处理后,在恒温振荡箱以 150 r/min 的转速振荡 24 h。0.22 μm 滤膜过滤后检测抗生素浓度。所有实验重复 3 次。

在 0、0.5、1、2、4、6、8、10、12、24 h 时取样进行吸附动力学实验;抗生素质量浓度为 2.5、5、7.5、10、12.5 mg/L 进行吸附等温线实验。环境影响实验中,以 pH 为 3~10 进行 pH 影响实验;以 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行盐离子影响实验;以 1、5、10、15、20 mol/L 的 SAA 溶液进行大分子有机物影响实验;以 1、5、10、15、20 mol/L 的 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 溶液进行重金属离子影响实验。

1.3 数据分析

1.3.1 模型拟合

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、颗粒内扩散模型、Langmuir 等温线模型、Freundlich 等温线模型对数据进行分析,这些模型的数学表达式如下:

拟一级动力学:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

拟二级动力学:

$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (2)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{ip} t^{0.5} + c \quad (3)$$

Langmuir 等温线:

$$q_e = (q_{max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

Freundlich 等温线:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: q_t 为 t 时刻纳米塑料的吸附量,mg/g; q_e 为吸附平衡时纳米塑料的吸附量,mg/g; k_1 为拟一级动力学常数,min⁻¹; t 为吸附时间,min; k_2 为拟二级动力学常数,mg/(g·min); k_{ip} 为颗粒内扩散速率常数,mg/(mg^{0.5}·min^{0.5}); c 为与厚度和边界层有关的常数; q_{max} 为抗生素的最大吸附量 mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中抗生素质量浓度,mg/L; K_L 为吸附常数,L/mg; K_f 为与吸附剂容量和吸附强度有关的常数,mg¹⁻ⁿ/(Lⁿ·g); n 与吸附过程的亲和力大小有关。

1.3.2 量子化学计算

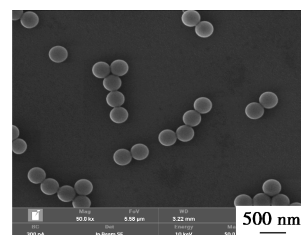
利用 Gaussian 09、GaussView 6.0 和 Multiwfn 3.8 软件计算微塑料的表面静电势分布。结构优化和能量计算分别在 B3LYP/6-31G(d) 和 M062X/6-31G(d) 上完成。利用 Multiwfn 3.8^[10] 和 Visual Molecular Dynamics 软件对高斯计算结果进行进一步处理。

利用 Origin 软件计算均值和标准偏差,并对各组实验数据进行 t-test 差异性分析,利用 Omnic8.0 处理红外光谱相关数据。

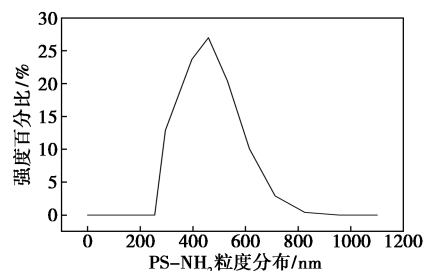
2 结果与讨论

2.1 PSNPs-NH₂ 的表征

PSNPs-NH₂ 的形态分布和粒度分布图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,PSNPs-NH₂ 为表面光滑



(a) 形态分布



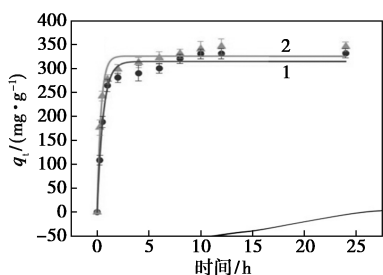
(b) 粒度分布

图 1 PSNPs-NH₂ 在 pH=6 超纯水中的形态分布和粒度分布

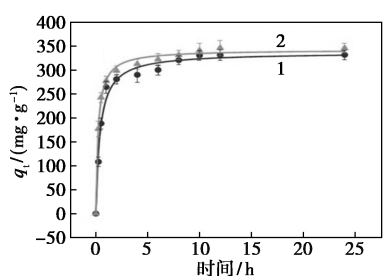
的均匀球形颗粒,粒径为(480.6±26.4) nm,分散性指数为 0.055,表明 PSNPs-NH₂ 具有聚集性,可能形成孔隙^[11]。

2.2 吸附动力学

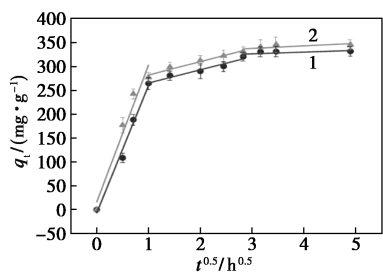
PSNPs-NH₂ 对 PEF 和 ENO 在 pH=6、25℃ 条件下的吸附动力学模型和平衡时间如图 2 和表 1、表 2 所示。从图 2 中可以看出,根据数据拟合拟一级和拟二级动力学模型以及 Weber-Morris 颗粒内扩散模型,吸附量在初始反应阶段(2 h)急剧增加,这是由于在初始阶段 PSNPs-NH₂ 存在大量的吸附位点以及两相初始浓度差产生了传质驱动力^[12]。2 h 后吸附速率逐渐减慢,24 h 均达到平衡,这是由于微塑料表面的结合位点全部被占据时达到了吸附平衡^[13]。PEF(331.235±2.384 mg/g) < ENO(345.065±4.434 mg/g) 是由于抗生素分子的极性和纳米数量表面吸附位点数量不同有关系^[14]。



(a) 拟一级动力学模型



(b) 拟二级动力学模型



(c) Weber-Morris 颗粒内扩散模型

1—PEF;2—ENO

图 2 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、Weber-Morris 颗粒内扩散模型

表 1 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的不同吸附动力学模型以及拟合参数

FQs	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_1/$ min ⁻¹	R^2	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	$k_2/($ mg· g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
PEF	323.159	2.297	0.947	337.648	0.0138	0.986
ENO	324.496	2.836	0.945	341.225	0.0130	0.995

表 2 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的不同颗粒内扩散模型以及拟合参数

	c			$k_{ip}/($ mg·mg ^{-1/2} ·min ^{-1/2})			R^2
	1	2	3	1	2	3	
PEF	15.819	254.010	321.969	287.075	28.072	5.310	0.941
ENO	-7.138	237.774	315.698	267.334	27.645	3.616	0.982

由表 1 可知,PSNPs-NH₂ 与 PEF 和 ENO 的吸附过程可以用拟一级动力学和拟二级动力学模型很好地描述($R^2 > 0.9$),且 $R^2_{PEF拟一级动力学} < R^2_{PEF拟二级动力学}$, $R^2_{ENO拟一级动力学} < R^2_{ENO拟二级动力学}$,说明吸附过程均受物理和化学吸附机制共同控制。

由图 2(c)可知, q_t 与 $t^{0.5}$ 关系非线性,不通过原点,表明颗粒内扩散不是唯一的限速步骤^[15]。由表 2 可知,PEF、ENO 在 PSNPs-NH₂ 上的吸附速率为 $k_{ip1ENO} > k_{ip2ENO} > k_{ip3ENO}$, $k_{ip1PEF} > k_{ip2PEF} > k_{ip3PEF}$,说明吸附分为外扩散、内扩散和平衡 3 个阶段。吸附初期,PEF 和 ENO 分子与 PSNPs-NH₂ 外表面暴露的大量空白处结合,吸附速度较快。然而,当外表面的吸附点位置都被占据时,PEF 和 ENO 分子很难进入 PSNPs-NH₂ 颗粒内部的空隙,吸附效率明显下降。综上所述,PEF 和 ENO 在 PSNPs-NH₂ 上的吸附过程是一个受内外扩散同时控制的物理、化学吸附过程。

2.3 吸附等温线

PEF 和 ENO 在 PSNPs-NH₂ 表面吸附等温线及参数如图 3、表 3 所示。从图 3、表 3 中可以看出,PEF 和 ENO 在 PSNPs-NH₂ 表面吸附均呈非线性,说明吸附量与抗生素浓度和分布效应有关^[16],且平衡吸附量 q_e 随抗生素浓度增加而逐渐变大,当增加到一定程度时,增长速率逐渐降低,最终达到平衡。吸附速率的变化与 PSNPs-NH₂ 表面的吸附位点有关,吸附位点有限,所以在一定浓度范围内,平衡吸附量会随抗生素浓度增大而增大,当抗生素分子浓度超过吸附位点所能承受的极限时,吸附达到平衡。

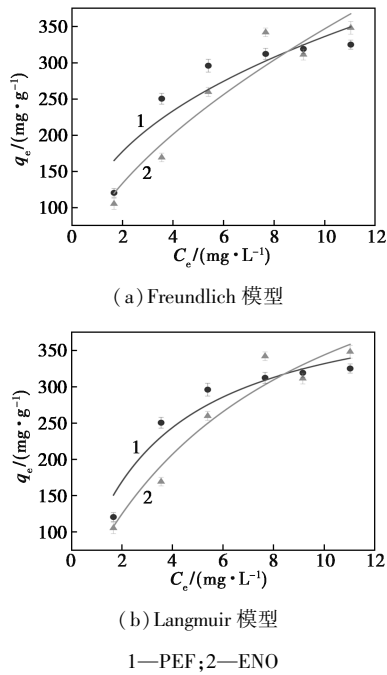


图 3 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的 Freundlich 模型、Langmuir 模型

表 3 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的不同吸附等温线拟合参数

FQs	PSNPs-NH ₂ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
		q_{max}	K_L / (L·mg ⁻¹)	R^2	K_f / (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ ·g ⁻¹)	n	R^2
PEF	2.5	411.992	0.425	0.971	76.323	1.672	0.958
ENO	2.5	456.156	0.125	0.962	63.377	1.918	0.946

利用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合,在 25℃ 条件下,PEF 和 ENO 在 PSNPs-NH₂ 上的等温吸附模型 Langmuir 和 Freundlich 都可以较好地拟合实验数据 ($R^2 > 0.9$),但 $R_{Freundlich}^2 < R_{Langmuir}^2$,表明塑料表面发生了单分子层吸附^[16]。

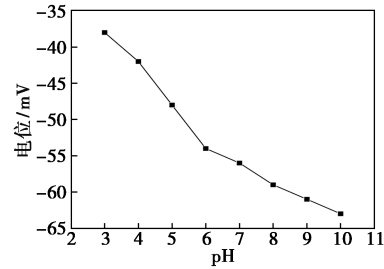
2.4 不同环境因素对吸附行为的影响

2.4.1 pH 的影响

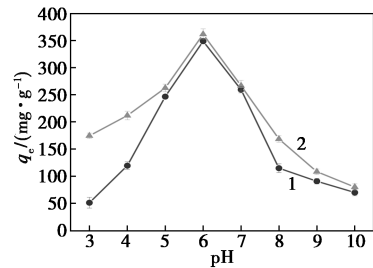
天然水源的 pH 通常为 5~9,由于污染可能会发生变化^[17]。PSNPs-NH₂ 的 zeta 电位随 pH 变化如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,PSNPs-NH₂ 的 zeta 电位均为负,pH 增大时负电荷随之增大,电负性也逐渐变大,由于强静电斥力,在悬浮液中表现出良好的稳定性。

pH 是影响抗生素化学形态的重要因素,计算得到 PEF ($pKa_1 = 6.5, pKa_2 = 8.5$) 和 ENO ($pKa_1 = 6.0, pKa_2 = 8.5$) 在溶液中的形态如图 4(c)、图 4(d) 所

示。从图 4(c)、图 4(d) 中可以看出,在 pH < 4.5 时,抗生素主要以阳离子状态存在;pH 为 4.5~8.5 时,抗生素以阳离子与原始状态交替存在;pH > 8.5 时,抗生素主要以阴离子状态存在。pH 通过改变 PSNPs-NH₂ 和抗生素表面性质来影响吸附,在不同 pH 条件下,H⁺ 浓度不同,抗生素解离程度不同,在溶液中以不同形式交替出现。

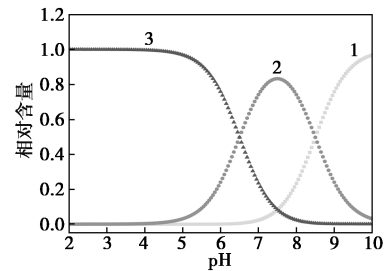


(a) Zeta 电位



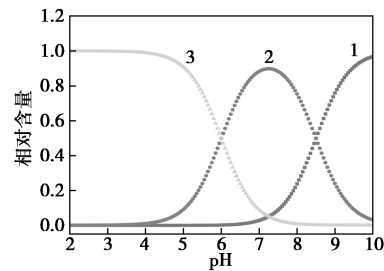
1—PEF;2—ENO

(b) 平衡吸附量



1—PEF-;2—PEF;3—PEF+

(c) PEF 在溶液中的形态分布



1—ENO-;2—ENO;3—ENO+

(d) ENO 在溶液中的形态分布

图 4 不同 pH 时 PSNPs-NH₂ 表面的 Zeta 电位、平衡吸附量、PEF 在溶液中的形态分布、ENO 在溶液中的形态分布

不同 pH 条件下的吸附结果如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出, pH < 6 时, 吸附量随着 pH 的增大而增大, 这是由于抗生素主要以阳离子状态存在, 通过静电相互作用被带负电的 PSNP_s-NH₂ 吸附。另外, 低 pH 下抗生素以阳离子形式存在, 溶液中的 H⁺ 会与带正电的抗生素竞争吸附, 导致抗生素在 PSNP_s-NH₂ 上的吸附量较少。在 pH = 6 时, 平衡吸附量最大, 这是由于 pH 在 5~7 之间时, PEF 和 ENO 中 85%~95% 的活性成分可电离^[18], 抗生素以阳离子与原始状态交替存在, 通过静电相互作用被带负电的 PSNP_s-NH₂ 吸附。pH > 6 时, 吸附量随着 pH 的增大而减小, 抗生素主要以阴离子状态存在, 静电斥力逐渐增强, 因此吸附量逐渐降低^[19]。

2.4.2 盐度的影响

海洋中的微塑料日渐增多^[20], 选取 NaCl 研究盐度对 PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, Na⁺ 浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时, 吸附量大幅下降, 说明盐度抑制吸附。

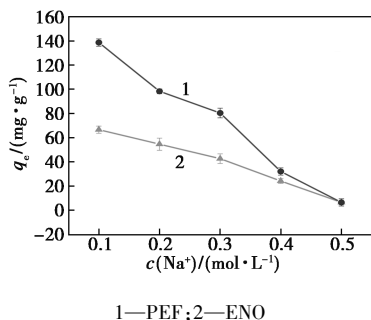


图 5 NaCl 对吸附的影响

PSNP_s-NH₂ 带负电荷, 与水中的阳离子形成双电层, 通过静电相互作用吸附抗生素。盐度抑制吸附是电解质加入后压缩双电层厚度, 削弱他们之间的静电相互作用^[21]。此外, 高浓度的盐离子溶液增加了溶液的黏度和密度, 不利于水相向固相传质, 降低了吸附效果。无机阳离子可取代酸性基团中的 H⁺, 从而抑制氢键的形成^[22]。高盐度会抑制抗生素的静电斥力, 导致抗生素分子聚合。聚合后抗生素分子体积变大, 难以扩散到 PSNP_s-NH₂ 的内部孔隙中, 导致吸附能力下降^[23]。

2.4.3 溶解性有机大分子的影响

溶解性有机大分子会影响抗生素在纳米塑料上的吸附^[24]。选取海藻酸钠 (Sodium alginate, SAA) 研究其对吸附 PEF 和 ENO 的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, SAA 对吸附 PEF 影响不

大, 对吸附 ENO 的影响较大, 这是由于 ENO 和 PSNP_s-NH₂ 的亲合力大于 SAA 和 PSNP_s-NH₂ 的亲合力。随着 SAA 质量浓度的增大, SAA 对 PEF 的吸附表现为抑制, 抑制效果越来越明显。这是由于 SAA 对 PSNP_s-NH₂ 的亲合力强于 PEF 对 PSNP_s-NH₂ 的亲合力, 且 SAA 的吸附受到疏水相互作用以及 π - π 键的影响, 导致 SAA 比 PEF 更易吸附在 PSNP_s-NH₂ 表面, 与 PEF 构成竞争吸附。此外, SAA 的加入降低了 PSNP_s-NH₂ 的亲水性和电负性, 导致静电吸引力降低, 抑制 PEF 在 PSNP_s-NH₂ 表面的吸附^[25]。

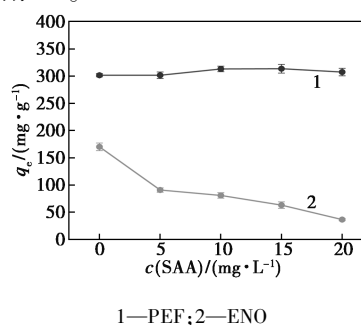


图 6 SAA 对吸附的影响

2.4.4 重金属离子的影响

重金属离子可能吸附在纳米塑料上, 重金属污染物 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 对吸附的影响如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 随着 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 质量浓度的增大, PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 抑制效果增强。这是由于 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 通过静电引力吸附在 PSNP_s-NH₂ 表面, Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 质量浓度越大, 占据的吸附位点越多, 与 PEF 和 ENO 构成竞争吸附。此外氨基是重金属配位基团, 氨基与重金属离子形成螯合物结构, 增强对重金属离子的吸附能力。因此重金属 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 对 PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的效果表现为抑制作用, 且抑制效果明显。

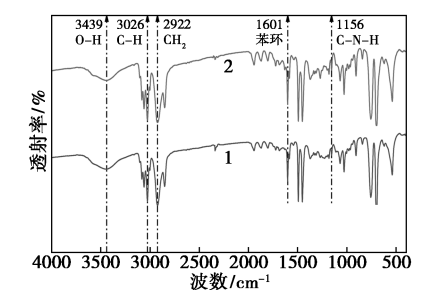
表 4 Cu²⁺、Zn²⁺ 对吸附的影响 mg/g

FQs	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$					
	0	1	5	10	15	20
PEF	349.116	299.646	267.844	177.385	166.784	139.929
ENO	330.921	306.578	144.078	127.631	107.894	126.973
FQs	$\rho(\text{Zn}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$					
	0	1	5	10	15	20
PEF	349.116	185.865	206.360	181.625	200.706	149.116
ENO	330.921	84.210	66.447	54.605	23.684	17.763

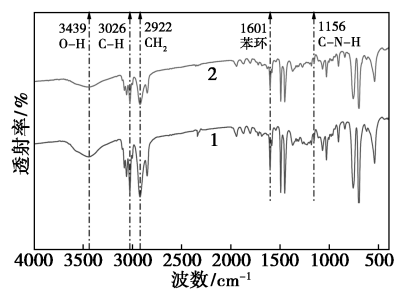
3 机理分析

PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 前后的 FT-IR

光谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 吸附 ENO 前后苯环从 1699 cm^{-1} 转移到 1601 cm^{-1} 处, 吸附 PEF 前后苯环从 1699 cm^{-1} 转移到 1603 cm^{-1} 处。PSNP_s-NH₂、ENO、PEF 都含有苯环结构, 且 π - π 相互作用发生在脂肪族聚合物周围的非共价键芳香族聚合物^[26], 说明 π - π 相互作用是吸附作用之一。又在 3439 cm^{-1} 处可以观察到—OH, 且 PEF 和 ENO 吸附后 PSNP_s-NH₂ 的—OH 伸缩振动峰强度均较原 PSNP_s-NH₂ 呈下降趋势, 表明氢键的形成在吸附中起着重要作用^[27]。PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 后没有新的特征峰出现。



1—PSNP_s-NH₂; 2—PSNP_s-NH₂ 吸附培氟沙星
(a) 吸附 PEF



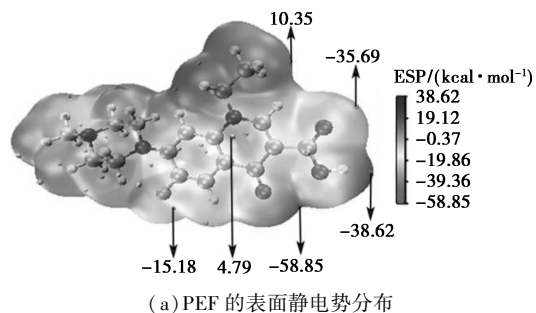
1—PSNP_s-NH₂; 2—PSNP_s-NH₂ 吸附依诺沙星
(b) 吸附 ENO

图 7 PSNP_s-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 前后的 FT-IR 光谱

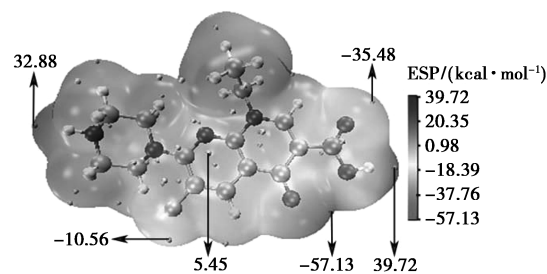
根据计算, PEF、ENO 和 PSNP_s-NH₂ 的静电势计算结果如图 8(a)~图 8(d) 所示。从图 8(a)~图 8(d) 中可以看出, 相对较小的电位范围是 PSNP_s 表现出稳定的化学性能并被广泛应用的原因之一。PEF 和 ENO 的最高电位对应羧基上的 H, 这有利于 PEF 和 ENO 与 PSNP_s-NH₂ 之间形成静电诱导氢键。

PSNP_s-NH₂ 与 PEF 和 ENO 的范德华穿透位置及约化密度梯度 (RDG) 分析结果如图 8(e)~图 8(h) 所示。由图 8(e)、图 8(g) 可知, PEF 和 ENO 的羧基上的 H 和 PSNP_s-NH₂ 上的 N 能够形成氢键, 且 PEF 和 ENO 与 PSNP_s-NH₂ 之间可以形成范德

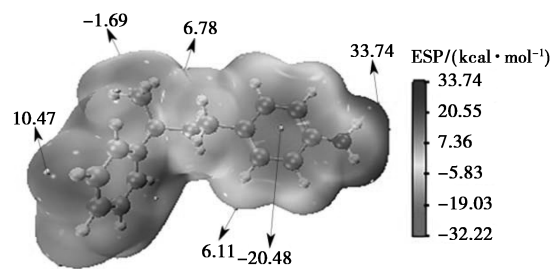
德华力。表明 PSNP_s-NH₂ 通过静电吸附 PEF 和 ENO 且形成了氢键, 范德华力也是吸附作用之一, 这与实验结果一致。利用 Gaussian 09 [m062x/6-31G(d)], GaussView 6.0、Multiwfn 3.8 软件计算范德华最大穿透距离如图 8(f)、图 8(h) 所示。从图 8(f)、



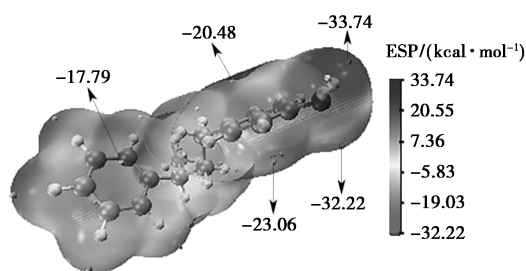
(a) PEF 的表面静电势分布



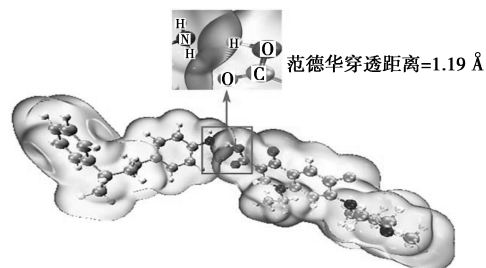
(b) ENO 的表面静电势分布



(c) PSNP_s-NH₂ 表面静电势分布



(d) PSNP_s-NH₂ 表面静电势分布



(e) PSNP_s-NH₂ 与 PEF 的范德华穿透位置

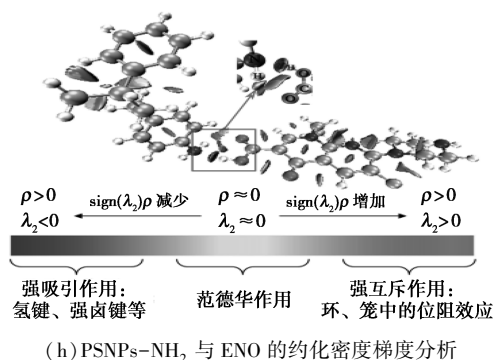
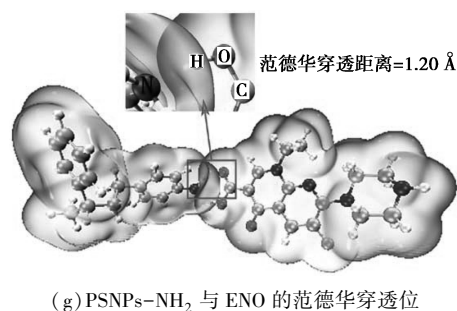
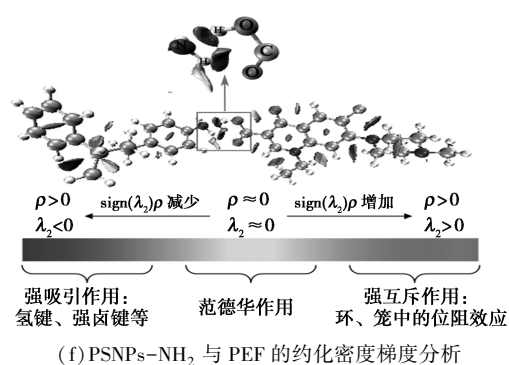


图 8 PEF、ENO、PSNPs-NH₂ 表面静电势分布与 PSNPs-NH₂ 与 PEF 和 ENO 的范德华穿透位置及约化密度梯度(RDG)分析

图 8(h) 可知, ENO-PSNPs-NH₂ (1.20 Å) > PEF-PSNPs-NH₂ (1.19 Å), 证明 ENO 与 PSNPs-NH₂ 之间的相互作用力略大于 PEF 与 PSNPs-NH₂, 这与上述实验结果一致。

综合上述可以发现, PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 主要吸附机理为氢键、静电相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用、范德华力的共同作用的结果。

4 结论

(1) PSNPs-NH₂ 对 ENO 的吸附能力略大于 PEF, PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 均更符合拟二级动力学, 表明吸附受多种机制控制。吸附等温均符合 Langmuir 模型, 表明发生的是单分子层吸附。

(2) 强酸强碱条件下, PSNPs-NH₂ 对 PEF 和 ENO 的吸附量大大降低, 是由于不同 pH 条件下静

电相互作用不同; Na⁺ 对吸附 PEF 和 ENO 也表现为抑制作用, Na⁺ 通过占据 PSNPs-NH₂ 表面吸附位点与 PEF 和 ENO 形成竞争吸附; 重金属 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 对 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 抑制效果明显。

(3) SAA 抑制 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF, 这是由于 PEF 与 PSNPs-NH₂ 的亲合力小于 SAA 与 PSNPs-NH₂, SAA 通过静电引力和氢键作用吸附在 PSNPs-NH₂ 表面的有效吸附位点上, 与 PEF 形成竞争吸附。

(4) PEF 表面静电势范围为 -58.85 ~ 38.62 kcal/mol, ENO 表面静电势范围为 -57.13 ~ 39.72 kcal/mol, PSNPs-NH₂ 表面静电势范围为 -32.22 ~ 33.74 kcal/mol。范德华穿透距离 ENO-PSNPs-NH₂ (1.20 Å) 略大于 PEF-PSNPs-NH₂ (1.19 Å)。静电相互作用、氢键与范德华力是 PSNPs-NH₂ 吸附 PEF 和 ENO 的关键作用力。

参考文献

- [1] Liu G, Zhu Z, Yang Y, *et al.* Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 26-33.
- [2] Thompson Richard C, Olsen Ylva, Mitchell Richard P, *et al.* Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science (New York, N. Y.)*, 2004, 304(5672): 838-838.
- [3] Xiringyi M, Wei S, Yun W, *et al.* Arsenic adsorption by carboxylate and amino modified polystyrene micro- and nanoplastics: Kinetics and mechanisms [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(15): 44878-44892.
- [4] Guo X, Wang J. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110511.
- [5] Y E K, P T B V, M E M, *et al.* Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(15): E3463-E3470.
- [6] Graham B, Suellen A, Luke S. From the Australian commission on safety and quality in health care [J]. *The Medical Journal of Australia*, 2012, 196(3): 156.
- [7] Qianqian Z, Guangguo Y, Changgui P, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [8] Du J, Zhao H, Wang Y, *et al.* Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 177: 117-123.

- [9] Guanghui X, Yang L, Yong Y. Effects of polystyrene microplastics on uptake and toxicity of phenanthrene in soybean [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 147016–147016.
- [10] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580–592.
- [11] Liu L, Fokkink R, Koelmans A A. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to polystyrene nanoplastic [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(7): 1650–1655.
- [12] Ma J, Zhao J, Zhu Z, *et al.* Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113104.
- [13] Guo X, Pang J, Chen S, *et al.* Sorption properties of tylosin on four different microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 240–245.
- [14] Yajun C, Jining L, Fenghe W, *et al.* Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129133.
- [15] Sun M, Yang Y, Huang M, *et al.* Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 151042.
- [16] Dhote S, Dixit S. Water quality improvement through macrophytes—a review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 152: 149–153.
- [17] Karlsson M V, Carter L J, Agatz A, *et al.* Novel approach for characterizing pH-dependent uptake of ionizable chemicals in aquatic organisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6965–6971.
- [18] Takács-Novák K, Józán M, Hermezc I, *et al.* Lipophilicity of antibacterial fluoroquinolones [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1992, 79(1/2/3): 89–96.
- [19] Wang C, Zhao J, Xing B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124357.
- [20] Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen J C L, *et al.* Adsorption of fulvic acid on goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(1): 51–60.
- [21] Aristilde L, Marichal C, Mische-Brendle J, *et al.* Interactions of oxy-tetracycline with a smectite clay: A spectroscopic study with molecular simulations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20): 7839–7845.
- [22] Turku I, Sainio T, Paatero E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5: 225–228.
- [23] Wang Q, Zhang Y, Chen H, *et al.* Effects of humic acids on the adsorption of Pb(II) ions onto biofilm-developed microplastics in aqueous ecosystems [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 882: 163466.
- [24] Wang Qiongjie, Zhang Yong, Zhang Yangyang, *et al.* 老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2712–2726.
- [25] Li H, Zhang D, Han X, *et al.* Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 150–155.
- [26] Hüffer T, Weniger A K, Hofmann T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 218–225.
- [27] Wang K, Han T, Chen X, *et al.* Insights into behavior and mechanism of tetracycline adsorption on virgin and soil-exposed microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129770. ■
-
- (上接第 171 页)
- [12] Chen G, Cai Y, Zhang H, *et al.* Pt and Mo Co-decorated MnO₂ nanorods with superior resistance to H₂O sintering, and HCl for catalytic oxidation of chlorobenzene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 14204–14214.
- [13] Deng W, Tang Q, Huang S, *et al.* Low temperature catalytic combustion of chlorobenzene over cobalt based mixed oxides derived from layered double hydroxides [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 278: 119336.
- [14] He C, Xu B T, Shi J W, *et al.* Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeO_x (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 179–187.
- [15] Gillis E, Boesman E E P R. Studies of V₂O₅ single crystals. I. defect centres in pure, non-stoichiometric vanadium pentoxide [J]. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, 2010, 14(2): 337–347.
- [16] Zhang Z, Xu B, Wang X. Engineering nanointerfaces for nanocatalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7870–7886.
- [17] Liu X, Cao T, Li S, *et al.* Unsaturated coordination modes of Mn/V in manganese vanadate: Inner capture and surface migration of zinc ions for high performance zinc-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 525: 231134.
- [18] Krishna B V, Hussain S K, Yu J S. Chelate mediated synthesis of novel Mn₂V₂O₇ and MnV₂O₆ materials with hierarchical morphological structures and improved redox behavior via multi-walled carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230193.
- [19] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs). A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117–134.
- [20] Qi W, Brier M, Joshi S, *et al.* Defect-induced Burstein-Moss shift in reduced V₂O₅ nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(24): 245305.
- [21] Scanlon D, Walsh A, Morgan B, *et al.* An ab initio study of reduction of V₂O₅ through the formation of oxygen vacancies and Li intercalation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(26): 9903–9911.
- [22] Fu Y, Meng J, Luo J, *et al.* Oxidative decomposition of chlorobenzene on Mn_aVO_x catalysts: The critical roles of oxygen vacancies and hollow structure [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 155986. ■