

纳米水铁矿吸附抗生素的研究进展

廖洛琳, 聂 钰, 王明钟, 罗雨欣, 田 浩, 徐海涛, 吕振鑫, 王丽婷*

成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2025年5月14日; 录用日期: 2025年6月20日; 发布日期: 2025年6月30日

摘 要

水铁矿是广泛分布于地球各个圈层的纳米矿物, 具有颗粒尺寸小和比表面积大的特点, 因而具有更高的吸附容量和表面活性。近年来, 关于水铁矿对环境中常见抗生素的吸附行为及其作用机制的研究不断深入。本文系统综述了影响水铁矿吸附抗生素的主要环境因素, 包括pH、离子强度和共存有机质, 分析了水铁矿吸附抗生素的主要机制, 如静电作用、表面络合作用等。同时, 对未来研究方向进行简要探讨。本综述有助于加深对纳米水铁矿-抗生素相互作用的认识, 为抗生素污染的治理提供理论支撑。

关键词

水铁矿, 抗生素, 吸附, 环境因素, 机制

Research Progress in the Sorption of Antibiotics by Nano-Ferrihydrite

Luolin Liao, Yu Nie, Mingzhong Wang, Yuxin Luo, Hao Tian, Haitao Xu, Zhenxin Lyu, Liting Wang*

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: May 14th, 2025; accepted: Jun. 20th, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

Ferrihydrite, a nanoscale iron (oxyhydr)oxide mineral, is ubiquitously distributed across various Earth systems. Owing to its ultrafine particle size and high specific surface area, ferrihydrite exhibits remarkable surface reactivity and sorption capacity. In recent years, significant attention has been directed toward elucidating its adsorption behavior and underlying mechanisms with respect to environmentally relevant antibiotics. This review provides a comprehensive overview of the key environmental factors governing antibiotic adsorption by ferrihydrite, including pH, ionic strength,

*通讯作者。

文章引用: 廖洛琳, 聂钰, 王明钟, 罗雨欣, 田浩, 徐海涛, 吕振鑫, 王丽婷. 纳米水铁矿吸附抗生素的研究进展[J]. 有机化学研究, 2025, 13(2): 247-252. DOI: 10.12677/jocr.2025.132024

and the presence of coexisting natural organic matter. In addition, the principal sorption mechanisms—such as electrostatic interactions and surface complexation—are critically examined. Future research directions are briefly outlined to highlight remaining challenges and opportunities. This work aims to advance the understanding of nano-ferrihydrite-antibiotic interactions and to support the development of effective strategies for antibiotic pollution control.

Keywords

Ferrihydrite, Antibiotics, Sorption, Environmental Factors, Mechanisms

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铁在地壳中的质量比为 5.1%，仅次于氧、硅和铝，主要存在于氧化物和氢氧化物中。铁氧化物是自然环境中重要的组成部分，目前已知的铁(氢)氧化物共有 16 种，其中，水铁矿是由 Fe(III)快速水解沉淀形成，是很多铁氧化物形成的前驱矿物。水铁矿是一种铁羟基氧化物，红棕色的纳米矿物，颗粒尺寸为 2~6 nm，呈球形，结晶弱。自 1973 年，Schwertmann 和 Fischer 首次发现水铁矿后，研究人员应用 X 射线衍射、穆斯堡尔光谱和红外光谱技术在多地均发现了水铁矿的存在[1]。水铁矿广泛存在于地下水、酸性矿山废水、淡水湖泊等水体以及灰壤、黄壤、红壤、赤红壤和滞水土壤(潜育土、水稻土)等土壤中，此外，还会以沉积物或附着物形式存在于海水沉积物、高浓度 Fe^{3+} 的管道和河流卵石的表面[2]-[5]。X 射线近边结构光谱分析表明，水铁矿的四面体位点是不饱和配位，暴露在空气中会吸附水或羟基而增加平均配位数。这些不饱和位点不仅对共存物质有很强的吸附能力，还是水铁矿发生晶相转化的生长位点。此外，相比于其他铁氧化物，水铁矿的颗粒尺寸更小，比表面积更大($200\sim400\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)，因此，水铁矿有更高的吸附容量和更高的表面活性；同时，水铁矿具有较高的标准吉布斯自由能($-469.9\pm1.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，且仅能在较小尺寸(2~5 nm)状态下存在，通常能自发转化成针铁矿和赤铁矿等结晶度高的铁氧化物[6]，这些特性使得水铁矿被认为是土壤和沉积物中有机质和污染物的储存库。

新污染物治理是“十四五”生态环保工作的重点，而抗生素是首批被重点管控的新污染物之一。中国是世界上抗生素生产和使用量最大的国家[7]。一旦抗生素进入水体、土壤、沉积物中，不可避免地会与矿物发生相互作用，这种相互作用显著影响抗生素的迁移转化行为。因此，正确理解水铁矿对抗生素的吸附作用对后续掌握抗生素的迁移转化行为具有重要意义。本文综述了影响水铁矿吸附抗生素的因素及机制，并对未来研究方向提出几点思考，有助于深入理解纳米水铁矿对抗生素地球化学行为的影响。

2. 影响纳米水铁矿吸附抗生素的因素

水铁矿对抗生素的吸附会影响抗生素的生物可利用度，还会控制抗生素的流动性和生物降解速率[8]。水铁矿较大的比表面积和四面体的不饱和配位，决定了它具有很高的吸附量，是营养元素、共存重金属及抗生素的天然吸附剂[9]。影响水铁矿吸附抗生素的主要因素有 pH、离子强度、共存有机质。

(1) pH

pH 对水铁矿吸附抗生素的影响主要分为两方面。一方面，pH 会影响抗生素的存在形态；另一方面，pH 变化会影响水铁矿的电荷量。研究表明，水铁矿对氟喹诺酮类抗生素环丙沙星和左氧氟沙星的吸附量

随着 pH 的增加, 吸附量增加程度有所降低, 这与高 pH 下带负电荷的抗生素和水铁矿之间静电斥力增大有关[10]。强烈的 pH 依赖性在水铁矿吸附四环素中也被发现。在 pH 值为 3.5 至 5.0 范围内, 吸附量随 pH 值的增加而增加, 但当 pH 值大于 5.0 时, 吸附量随 pH 值的增加而显著减少, 四环素在水铁矿上的吸附与 pH 值有关, 这与四环素和水铁矿在不同 pH 下的带电量密切相关[11]。依诺沙星在水铁矿上的吸附受 pH 的显著影响。依诺沙星中羧基、胺基的解离和水铁矿表面电荷的变化都是影响吸附的关键因素[12]。水铁矿对磺胺类抗生素的吸附也展示出强烈的 pH 依赖性。随着 pH 的增加, 水铁矿对磺胺类抗生素的吸附量先增加后减少, 在 pH 约为 8 时, 吸附效果最好[13]。

(2) 离子强度

离子强度通过改变双电层厚度来影响水铁矿对抗生素的吸附。例如, 酸性条件下, 水铁矿对依诺沙星的吸附量随着离子强度的增加而增加。这是由于高的离子强度压缩了水铁矿的双电层厚度, 水铁矿表面电位的绝对值减小[14]。此外, DLVO 理论(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory)表明, 高的离子强度能够压缩双电层并且减少吸附质和吸附剂之间的静电排斥[8]。因此, 高离子强度通过减少水铁矿表面的电荷, 进而减少水铁矿与依诺沙星之间的静电排斥, 促进水铁矿对依诺沙星的吸附。这种现象也在水铁矿吸附四环素中发现, 吸附量的增加可能与盐离子存在时表面的屏蔽效应相关。离子强度的增加减少了水铁矿与四环素之间的静电排斥, 因此, 增加了水铁矿对四环素的吸附量[11]。另一方面, 离子强度通过竞争吸附位点影响水铁矿对抗生素的吸附。如阳离子与环丙沙星之间竞争吸附位点导致水铁矿对环丙沙星的吸附量降低[15]。此外, 当离子强度增加不会显著改变水铁矿对抗生素的吸附量时, 则表明水铁矿对抗生素的吸附机制为特殊吸附, 如内球络合作用, 这种作用拥有较强的结合能, 因此不会受到离子强度的影响[11]。

(3) 共存有机质

天然有机质与抗生素具有一定的相似性, 例如, 它们都具有多种官能团。天然有机物中不同官能团的数量和位置都会影响水铁矿的结构特征, 进而影响水铁矿对抗生素的吸附。水铁矿对天然有机质的吸附通常是通过特定的官能团发生配体交换或络合作用, 如羟基和羧基等。例如, 利用小分子酸代表天然有机质对水铁矿吸附抗生素的影响中, 小分子酸通过羧基与水铁矿结合, 使得自身的苯环远离水铁矿表面, 为水铁矿表面提供新的疏水位点, 当抗生素与水铁矿结合方式为疏水作用时, 则吸附量增加[11]。当抗生素与水铁矿吸附都是通过羧基结合时, 由于竞争作用, 则表面为抑制作用[11]。此外, 在真实环境的土壤、沉积物、地表水和地下含水层中, 水铁矿通常与有机质共存, 水铁矿和有机质共沉淀复合体大量形成, 共同参与铁氧化物的生成、聚合与转化等过程[16]。研究表明, 有机质-矿物复合体表面吸附的抗生素 80%可归因于其表面包裹的溶解性有机质的作用[17]。在溶解性有机质与水铁矿分馏过程中, 具有高度不饱和结构或含氧官能团(羧基或羰基)的组分对水铁矿亲和力更高, 而低不饱和结构或含氧较少的官能团(醇或醚)则更倾向于保留在溶液中[18]。这种分馏过程会显著影响溶解性有机质与共存抗生素的相互作用。例如, 溶解性黑炭中富氧基团会优先吸附在水铁矿上, 与此同时, 这种富氧基团对头孢他啶和双氯芬酸中的-NH-、-COOH、-NH₂等基团也有较高的亲和力[19][20]。铁(氢)氧化物分馏所导致的溶解性有机质含氧酸性基团及芳香官能团等的变化可能会驱动静电作用、 π - π 作用和疏水等作用力的变化。

3. 纳米水铁矿吸附抗生素的主要机制

(1) 静电作用

带电的吸附剂表面和带电的吸附质之间会发生静电作用。如 pH 较高时, 阴离子型的抗生素与带负电荷的水铁矿之间的静电排斥作用[10]。在 pH > 7.8 时, 水铁矿带负电荷, 四环素主要以带一个单位和两个单位的负电荷形式存在。四环素在水铁矿上的吸附随着 pH 增加显著减少, 尤其在 pH 为 10.4 时, 吸附量

为 0%。而在 $\text{pH} < 5.0$ 时,四环素在水铁矿上的吸附由于水铁矿和带正电荷四环素之间的静电排斥作用而减少[11]。酸性条件下,水铁矿吸附依诺沙星和吡哌酸的机制也为静电作用[12]。在 $\text{pH} > 9$ 时,磺胺类抗生素主要以阴离子形式存在,此时,抗生素与水铁矿表面可能会产生静电排斥作用,不利于吸附的进行[13]。

(2) 表面络合作用

Fh 吸附过程涉及污染物与表面 OH 官能团间的相互作用,通过内圈配位和/或外圈配位形式形成表面配位体[21]。内圈配位吸附也称专性吸附,吸附配体替代表面 OH 官能团直接与表面金属原子配位,连接键表现出共价键的特性。内圈吸附受 pH 值、离子强度影响小,吸附后水铁矿的零点电荷会发生改变。内圈吸附也称非专性吸附,即吸附配体没有直接与表面金属原子配位,之间有 OH 或者 H_2O 。对于弱有机酸,外圈配位还涉及到吸附质的羧基或羟基官能团与铁矿物表面的羟基官能团发生氢键作用[22]。外圈吸附主要受静电作用控制,因受体系 pH 值、离子强度影响大,吸附后水铁矿的零点电荷不会发生改变。在 pH 范围在 3.5~10.5 之间,水铁矿吸附四环素不受离子强度的影响,水铁矿吸附四环素通过形成稳定的内圈络合物[23]。在碱性条件下,依诺沙星通过羧基与水铁矿中铁原子直接相连,形成稳定的内圈络合物[12]。

(3) 其他机制

除上述两种机制,水铁矿吸附抗生素还涉及氢键、疏水作用或 π - π 作用。在 pH 范围为 9.0~10.0 时,吡哌酸通过第二层配位水与水铁矿形成氢键而被吸附[12]。喹诺酮类抗生素的芳香环结构与水铁矿表面的 π 电子云发生 π - π 堆积作用[12]。依诺沙星在中性条件下通过疏水作用吸附在水铁矿上[12]。

4. 目前的研究不足

尽管已有大量研究探讨了水铁矿对抗生素的吸附行为,但在对比不同研究结果时,仍可发现诸多不一致之处。例如,不同文献在 pH 对吸附能力影响的临界点上存在差异,有的研究认为在 $\text{pH} > 7$ 时吸附量迅速下降,而另一些研究则观察到 pH 临界点偏高或偏低,这种差异可能来源于实验中使用的水铁矿合成条件(如 Fe(III)浓度、水解温度、老化时间)差异较大,却未在比较中予以充分说明或标准化。未来研究需更加注重实验条件与矿物性质的标准化,增强研究结果的可比性;同时,应结合多种原位表征手段,从分子水平揭示吸附机制,避免“机制推测”过于依赖模型拟合。研究设计应尽可能模拟实际环境条件,如动态 pH、氧化还原循环、混合污染物及微生物共存等因素,从而增强研究的现实指导价值。

5. 结论及未来研究方向

纳米水铁矿凭借其高比表面积和丰富的活性位点,能够通过多种机制高效吸附抗生素分子,并在一定程度上调控其迁移。水铁矿对抗生素的吸附行为受 pH、离子强度及共存有机质等环境因素的显著影响,吸附机制包括静电作用、内外圈络合、氢键、疏水与 π - π 作用等。尤其是在共存有机质存在下,水铁矿与抗生素之间的竞争、协同或复合效应进一步增加了其环境行为的复杂性。此外,水铁矿具有较高的标准吉布斯自由能,且仅能在较小尺寸状态下存在,通常能自发转化成针铁矿和赤铁矿等结晶度高的铁氧化物,这一晶相转化过程可能会改变其吸附性能及与抗生素的相互作用方式。因此,在未来的研究中,需要重点考虑水铁矿的晶相转化对已吸附抗生素固存和释放的影响;另一方面,目前大部分研究都在静态及理想实验条件下进行,未来应考虑结合氧化还原波动、微生物活动等动态环境因素,探索水铁矿-抗生素相互作用在真实环境中的行为特征。

基金项目

成都工业学院人才项目(No. 2023RC055)。四川省科技计划资助(2025ZNSFSC1202)。

参考文献

- [1] Schwertmann, U. and Fischer, W.R. (1973) Natural “Amorphous” Ferric Hydroxide. *Geoderma*, **10**, 237-247. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(73\)90066-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(73)90066-9)
- [2] Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley.
- [3] 王小明. 几种亚稳态铁氧化物的结构、形成转化及其表面物理化学特性[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [4] 田雷. 重金属离子在水铁矿上吸附解吸动力学: 建立统一的模型[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [5] 朱雁平. 基于水铁矿的高效异相芬顿催化材料的构建及性能研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [6] Hiemstra, T. (2015) Formation, Stability, and Solubility of Metal Oxide Nanoparticles: Surface Entropy, Enthalpy, and Free Energy of Ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **158**, 179-198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.032>
- [7] Tang, J.P., Wang, S., Tai, Y.P., Tam, N.F., *et al.* (2020) Evaluation of Factors Influencing Annual Occurrence, Bioaccumulation, and Biomagnification of Antibiotics in Planktonic Food Webs of a Large Subtropical River in South China. *Water Research*, **170**, Article 115302.
- [8] Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D. and Guo, X. (2021) Sorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products on Soil and Soil Components: Influencing Factors and Mechanisms. *Science of the Total Environment*, **753**, Article 141891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>
- [9] Thompson, A., Chadwick, O.A., Rancourt, D.G. and Chorover, J. (2006) Iron-Oxide Crystallinity Increases during Soil Redox Oscillations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1710-1727. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.005>
- [10] Chen, J., Zhang, Q., Zhu, Y., Zhang, M., Zhu, Y., Farooq, U., *et al.* (2023) Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotics onto Ferrihydrite under Different Anionic Surfactants and Solution pH. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 78229-78242. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28059-x>
- [11] He, J., Yang, C., Deng, Y., Ouyang, Z., Huang, Z., Yang, J., *et al.* (2022) Mechanistic Insights into the Environmental Fate of Tetracycline Affected by Ferrihydrite: Adsorption versus Degradation. *Science of the Total Environment*, **811**, Article 152283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152283>
- [12] Wang, L., Zhang, L., Feng, B., Hua, X., Li, Y., Zhang, W., *et al.* (2022) The Ph Dependence and Role of Fluorinated Substituent of Enoxacin Binding to Ferrihydrite. *Science of the Total Environment*, **823**, Article 153707. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153707>
- [13] 陈月. 水铁矿/腐殖酸对磺胺类抗生素的吸附和光解行为研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2017.
- [14] Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., *et al.* (2010) Analysis of Phosphate Adsorption onto Ferrihydrite Using the CD-MUSIC Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, **347**, 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.020>
- [15] Chen, J., Xu, Y., Zheng, Z., Wei, Q., Farooq, U., Lu, T., *et al.* (2022) The Mechanisms Involved into the Inhibitory Effects of Ionic Liquids Chemistry on Adsorption Performance of Ciprofloxacin onto Inorganic Minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **648**, Article 129422. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129422>
- [16] Bao, Y., Bolan, N.S., Lai, J., Wang, Y., Jin, X., Kirkham, M.B., *et al.* (2021) Interactions between Organic Matter and Fe (Hydr)oxides and Their Influences on Immobilization and Remobilization of Metal(loid)s: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **52**, 4016-4037. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1974766>
- [17] Peng, H., Liang, N., Li, H., Chen, F., Zhang, D., Pan, B., *et al.* (2015) Contribution of Coated Humic Acids Calculated through Their Surface Coverage on Nano Iron Oxides for Ofloxacin and Norfloxacin Sorption. *Environmental Pollution*, **204**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.029>
- [18] Lv, J., Zhang, S., Wang, S., Luo, L., Cao, D. and Christie, P. (2016) Molecular-Scale Investigation with ESI-FT-ICR-MS on Fractionation of Dissolved Organic Matter Induced by Adsorption on Iron Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, **50**, 2328-2336. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04996>
- [19] Ye, Y., Cai, X., Wang, Z. and Xie, X. (2022) Characterization of Dissolved Black Carbon and Its Binding Behaviors to Ceftazidime and Diclofenac Pharmaceuticals: Employing the Molecular Weight Fractionation. *Environmental Pollution*, **315**, Article 120449. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120449>
- [20] Ye, Y., Wang, Z., Liu, L., Qi, K. and Xie, X. (2023) Novel Insights into the Temporal Molecular Fractionation of

- Dissolved Black Carbon at the Iron Oxyhydroxide—Water Interface. *Water Research*, **229**, Article 119410. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119410>
- [21] 张莉. 赤霉酸在水铁矿上的吸附和转化机制研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [22] Norén, K. and Persson, P. (2007) Adsorption of Monocarboxylates at the Water/Goethite Interface: The Importance of Hydrogen Bonding. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5717-5730. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.037>
- [23] Wu, T., Xue, Q., Liu, F., Zhang, J., Zhou, C., Cao, J., *et al.* (2019) Mechanistic Insight into Interactions between Tetracycline and Two Iron Oxide Minerals with Different Crystal Structures. *Chemical Engineering Journal*, **366**, 577-586. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.128>