

原料和制炭方式对生物炭吸附抗生素的影响

冯丽蓉^{1,2}, 校亮¹, 袁国栋^{3,4*}, 毕冬雪¹, 韦婧¹ (1.中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东烟台 264003; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.广东省环境健康与资源利用重点实验室, 广东肇庆 526061; 4.肇庆学院环境与化学工程学院, 广东肇庆 526061)

摘要: 为研究原料和制炭方法对生物炭吸附抗生素性能的影响, 选取芦苇、棉秆和竹柳, 经限氧和曝氧法制备得到生物炭, 研究其对土霉素(OTC)和磺胺甲恶唑(SMX)的吸附性能及其吸附机理。研究发现: 物源特征和制炭方法共同决定了生物炭对抗生素的吸附功效。芦苇和棉秆宜采用限氧法制备成炭, 竹柳宜采用曝氧法制备成炭; 整体上以曝氧竹柳炭对抗生素的吸附性能最优, 单一浓度(50mg/L)下, 其对 OTC 和 SMX 的吸附量分别为 11.98 和 10.12mg/g。批吸附实验和傅里叶变换红外光谱分析表明, π - π EDA 相互作用是竹柳炭吸附抗生素的主要机理。静电吸引有助于高 pH 值下曝氧竹柳炭对 OTC 的吸附, 而孔隙填充可能对曝氧竹柳炭吸附 SMX 起到促进作用。曝氧竹柳炭对抗生素的吸附性能优于其他炭品, 是去除水体抗生素的优选材料。

关键词: 生物炭; 制炭方式; 土霉素; 磺胺甲恶唑; 吸附

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)03-1156-10

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0078

Biomass feedstocks and carbonization methods affect antibiotic adsorption on biochar. FENG Li-rong^{1,2}, XIAO Liang¹, YUAN Guo-dong^{3,4*}, BI Dong-xue¹, WEI Jing¹ (1.Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Health and Land Resource, Zhaoqing 526061, China; 4.School of Environmental and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China). *China Environmental Science*, 2020,40(3): 1156~1165

Abstract: Biochar has been reported as a useful adsorbent of organic contaminants. Here, reed, cotton stalk, and bamboo willow were selected as feedstocks to produce biochars via oxygen-limited or aerobic methods for carbonization. The obtained biochars were first characterized for their physical and chemical properties and then investigated for their performance in adsorbing oxytetracycline (OTC) and sulfamethoxazole (SMX). It was found that both feedstocks and carbonization methods affected OTC and SMX adsorption. Reed and cotton stalks were better carbonized under oxygen-limited conditions to produce biochars (O_2 -limited biochars), whereas bamboo willow was suitable to produce biochars via aerobic carbonization (aerobic biochar). The aerobic biochar adsorbed 11.98 and 10.12mg/g of OTC and SMX, respectively, from a solution with an initial concentration of 50mg/L of the biotics. Batch adsorption experiments and the Fourier transform infrared spectroscopic analysis indicated that π - π electron donor-acceptor interaction was the primary mechanisms for OTC and SMX adsorption on the aerobic biochar. Electrostatic attraction further promoted OTC adsorption on aerobic biochar at high pHs, whereas pore filling could contribute to SMX adsorption. This work showed that aerobic biochar were better adsorbents of OTC and SMX than O_2 -limited biochars, and suggested that biochar adsorbents can be tailor-made for different contaminants by judicious selection of feedstocks and carbonization processes.

Key words: biochar; carbonization methods; oxytetracycline; sulfamethoxazole; adsorption

中国是世界上最大的抗生素生产和消费国^[1], 抗生素普遍存在于不同环境介质中^[2-3], 尤其是在水体中, 一些自然水体中抗生素的污染已比较严重^[4]。作为一种新兴污染物, 其环境归趋和健康风险受到越来越多的关注^[5-6]。

在众多抗生素去除方法中, 吸附法较为简单、安全且经济可行, 是去除抗生素的优选方法^[7-9]。吸附法的关键在于筛选出高效低廉的吸附剂。生物炭是生物质经热解产生的一种富碳材料, 具有较大的比表面积, 发达的孔隙结构和丰富的表面官能团^[10], 是一

类易得的吸附剂。生物炭能够吸附土壤和水体中的抗生素, 但其作用效果受生物炭的原料类型、热解温度、抗生素特性和环境条件等的影响^[11-14]。不同的生物质原料和制备温度可导致生物炭具有不同的理化性质, 从而影响对污染物的吸附性能^[12-15]。此外, 生物炭对抗生素的吸附效果会因抗生素的分子量、疏

收稿日期: 2019-08-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200303); 烟台市重点研发计划项目(2019XDHZ104)

* 责任作者, 教授, yuanguodong@zqu.edu.cn

水性和解离常数等的不同而发生变化^[7-8]。

传统生物炭大多在限氧条件下生成,其成本较高^[16],难以推广应用,须寻求成本更低廉的炭品。曝氧条件下制备的生物炭成本较低(\$24/t)^[17],但其吸附抗生素的性能鲜有报道。此外,限氧与曝氧方法制备的生物炭的理化性质差异及其对抗生素吸附性能的影响尚无系统研究。因此,本研究针对土霉素(OTC)和磺胺甲恶唑(SMX)2种常见的抗生素,选取芦苇、棉秆和竹柳为生物质原料,通过限氧和曝氧法分别制备生物炭,比较各炭品对抗生素吸附性能的差异,旨在探明生物炭对上述2种抗生素的去除效果,筛选出吸附性能优异的生

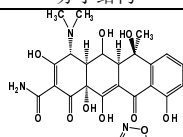
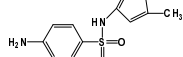
物质类型和制炭方法,探讨生物炭的吸附机理,为其用于水体中抗生素的去除提供理论依据和技术选择。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

土霉素(纯度>99%)和磺胺甲恶唑(纯度>98%)购自阿拉丁(试剂)上海有限公司。其基本性质列于表1^[11,18-19]。实验用甲醇为色谱纯,购自天津科密欧化学试剂厂,盐酸、氢氧化钠、氯化钠等其他试剂均为分析纯,购自广州化学试剂厂。实验用水为超纯水。

表1 2种抗生素的基本性质
Table 1 Basic properties of OTC and SMX

名称	分子结构	分子式	相对分子质量	正辛醇-水分配系数	解离常数
土霉素 (OTC)		C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	460.43	-0.90	pK _{a,1} =3.22 pK _{a,2} =7.46 pK _{a,3} =8.94
磺胺甲恶唑 (SMX)		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28	0.89	pK _{a,1} =1.60 pK _{a,2} =5.70

1.2 生物炭的制备与表征

实验用芦苇、棉秆和竹柳取自东营市河口区仙河镇,生物炭由课题组研发的田间制炭技术制备^[17,20]。生物炭样品经研磨、过60目筛后装于自封袋中储存,记为:HL(曝氧芦苇)、HM(曝氧棉秆)、HZ(曝氧竹柳),XL(限氧芦苇)、XM(限氧棉秆)、XZ(限氧竹柳)。

采用马弗炉灰化法测定生物炭的灰分含量;采用元素分析仪(ElementarVarioMicro cube,德国)测定生物炭的C、H、N、S元素含量;采用全自动比表面积和孔径分布分析仪(QuantachromeAutosorb-iQ,美国)测定生物炭的比表面积;采用傅里叶红外光谱(FTIR)分析仪(Thermo FisherNicolet iS50,美国)通过KBr压片法测定生物炭的表面官能团,扫描波数范围400~4000cm⁻¹,分辨率为4cm⁻¹;采用扫描电子显微镜(SEM)(日立S4800,日本)观察生物炭的表面形貌。采用pH值漂移法^[21-22]测定生物炭的零点电荷(pH_{PZC})。采用水滴渗透时间(WDPT)实验检测生物炭的疏水性能^[23]。

1.3 吸附实验

1.3.1 溶液的配制 以超纯水和甲醇为溶剂,配制400mg/L的OTC、SMX储备溶液,于4℃的冰箱中保存待用。背景溶液为0.01mol/L NaCl和200mg/L NaN₃的混合溶液(NaCl保证溶液具有一定的离子强度,NaN₃可以抑制微生物的影响),后续实验所用溶液均由背景溶液稀释储备液获得。实验避光进行,以未加生物炭的处理作为对照,以未加抗生素的处理作为空白,每个处理设置3个平行,取平均值作为测定结果。

1.3.2 单点吸附实验 称取各生物炭0.050g置于50mL离心管中,分别加入20mL质量浓度为50mg/L的OTC、SMX溶液,采用0.1mol/L的HCl和0.1mol/L的NaOH调节混合溶液pH值至5.0。在25℃恒温空气振荡器内以150r/min的转速振荡吸附,24h后取样并用0.45μm聚醚砜滤膜过滤。使用紫外分光光度计(Shimadzu UV-2600,日本)在最大吸收波长下(355和260nm)测定溶液的吸光度^[13,21],计算溶液中OTC、SMX的残留浓度和生物炭的平衡吸附容量(q_e)。q_e根据式(1)计算:

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

式中: q_e 为平衡吸附容量,mg/g; c_0, c_e 为吸附前后溶液中抗生素的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为生物炭添加量,g.

1.3.3 吸附动力学实验 称取生物炭 0.050g 置于 50mL 离心管内,加入 20mL 质量浓度为 50mg/L 的 OTC、SMX 溶液,溶液 pH 值为 5,置于恒温空气振荡器内,在 25℃,150r/min 的条件下振荡吸附.实验过程中,依次在 5,15,30,60,120,240,480,720,960,1440,2160,2880min 时取样,样品经 0.45 μ m 滤膜过滤后待测.

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型和内扩散模型对动力学数据进行拟合分析,以揭示其吸附机理和限速步骤^[6,22].

1.3.4 等温吸附实验 称取生物炭 0.050g 于 50mL 离心管内,分别加入 20mL 质量浓度为 10~400mg/L 的 OTC、SMX 溶液,调节溶液 pH 值至 5.0.在 25℃,150r/min 的条件下振荡吸附,振荡平衡后取上清液过滤待测.

研究选用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型对等温吸附数据进行拟合^[6,22].

1.3.5 pH 值对吸附效果的影响 称取 0.050g 生物炭至 50mL 离心管,加入 20mL 50mg/L 的 OTC、SMX 溶液,调节混合溶液初始 pH3~10,在 25℃ 恒温空气振荡器内以 150r/min 的转速振荡吸附.待吸附平衡后取上清液过滤待测.

1.3.6 数据处理与分析 实验采用 Excel 2013 进

行数据管理,采用 Origin 9.1 进行图件绘制和数据拟合.采用 SPSS 21.0 中的方差分析(One-way ANOVA)研究处理间的差异性($P < 0.05$),多重比较采用最小显著差异法(LSD).

2 结果与讨论

2.1 生物炭的基本性质

如表 2 所示,曝氧竹柳炭的比表面积达 262.2m²/g,显著高于限氧竹柳炭和其他生物炭,限氧芦苇炭、限氧棉杆炭的比表面积大于曝氧芦苇炭、曝氧棉杆炭.可见,不同原料生物炭的比表面积大小与其制备方式有关.对于芦苇、棉杆 2 种生物炭,限氧制备更有利于其孔隙的形成,竹柳生物炭则在曝氧条件下更易得到较大的比表面积.

由元素分析数据可知,曝氧生物炭的 C、H、O 元素含量均大于限氧生物炭,其中,曝氧竹柳炭的 C 含量最高,达 60.30%.这与不同生物炭的灰分含量有关.曝氧生物炭的灰分含量低于限氧生物炭,但生物炭灰分中碳元素相对较少^[14],因而在相同质量下,曝氧炭的 C、H、O 含量相对增多.生物炭的灰分含量受碳化工艺的影响^[17,20].曝氧制炭过程中,“火墨”掉落与喷水同步进行,且不断混合搅拌,碳化更加完全.限氧制炭由于喷水隔网的限制,淋水成炭过程相对滞后,易发生个别炭品的灰化,从而引起灰分含量的整体增加.

表 2 生物炭的比表面积、零点电荷和元素组成分析

Table 2 Specific surface area, zero point charge and element compositions of biochars

生物炭	比表面积 (m ² /g)	灰分(%)	元素组成(wt%)				原子比		零点电荷(pH _{pzc})
			C	H	N	O	O/C	H/C	
曝氧芦苇炭	30.0	30.88±3.179	43.49±0.01	2.19±0.02	0.86±0.01	22.58	0.389	0.604	7.21
曝氧棉杆炭	16.0	28.23±0.719	45.45±0.03	2.32±0.04	0.80±0.01	23.20	0.383	0.613	6.72
曝氧竹柳炭	262.2	24.15±1.405	60.30±0.01	1.87±0.01	0.52±0.01	13.16	0.164	0.372	9.53
限氧芦苇炭	82.5	53.97±0.754	32.49±0.33	1.21±0.03	0.58±0.01	11.75	0.271	0.447	8.45
限氧棉杆炭	45.5	38.20±2.195	43.49±0.03	1.78±0.04	0.63±0.02	15.90	0.274	0.491	8.89
限氧竹柳炭	83.2	41.36±1.708	42.24±1.96	1.43±0.08	0.44±0.01	14.53	0.258	0.406	7.91

众多研究应用 O/C、H/C 表示生物炭的极性和芳香性^[22,24].O/C 越低意味着生物炭的极性越低,含氧官能团含量越低;H/C 越低,说明生物炭的石墨化程度越高,芳香性越强^[22,24].生物炭的 O/C 和 H/C 的变化规律具有一致性.曝氧芦苇炭、曝氧棉杆炭的 O/C 和 H/C 高于限氧芦苇炭、限氧棉杆炭,限氧竹柳

炭的 O/C 和 H/C 高于曝氧竹柳炭.这表明曝氧芦苇炭、曝氧棉杆炭和限氧竹柳炭含氧官能团相对更多;限氧芦苇炭、限氧棉杆炭以及曝氧竹柳炭具有更高的芳香性.

生物炭的 FTIR 图谱证实了上述元素分析结果(图 1).图 1 中,872~875cm⁻¹ 处的峰为芳香族 C-H 的

面外弯曲振动峰^[25-27],1030~1101 cm^{-1} 处的峰对应的是脂肪族 C-O 键的伸缩振动^[25,28],1435~1437 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{COO}^-$ 振动峰^[26,28],1558~1640 cm^{-1} 处为芳香族的 C=C/C=O 振动峰^[25,27,29],3416~3445 cm^{-1} 处存在 -OH 的伸缩振动峰^[27-29].整体上,各生物炭的 FTIR 图谱走势相似,芦苇、棉杆炭的峰强度较大,含有更多的含氧官能团,竹柳炭尤其是曝氧竹柳炭的峰强度小,含氧官能团较少.但竹柳炭的 C-H 振动峰有明显增强,表明了芳族碳的增加^[23].

值得注意的是,各生物炭的脂族官能团比较丰富.Zornoza 等^[23]指出,生物炭中带有脂肪族官能团的某些化合物决定了其疏水性.Das 等^[30]也发现,低温热解的生物炭比表面积低,孔隙少,存在促进疏水性的脂肪族官能团,因而与水的亲和力较弱.这与先前一些学者的假设相悖,他们认为 H/C 和 O/C 的降低表明芳香性增强,因此生物炭的疏水性更强^[6,14].

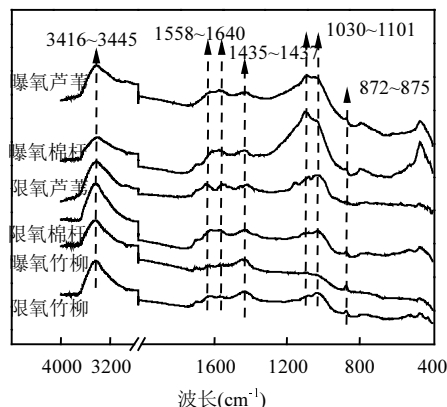


图1 各生物炭的 FTIR 图谱
Fig.1 FTIR spectra of biochars

通过水滴渗透实验对生物炭的疏水性进行了验证.各生物炭的水滴渗透时间(WDPT)从大到小依次为:曝氧棉杆炭(268s),曝氧芦苇炭(228s),限氧棉杆炭(206s),限氧竹柳炭(114s),曝氧竹柳炭(37s),限氧芦苇炭(32s).WDPT>5s 即表示生物炭疏水,且 WDPT 越长,生物炭的疏水性越强^[23,31].各生物炭均表现出疏水特性,且其疏水性能与脂肪族官能团的变化相似.这表明脂肪族官能团确实对生物炭的疏水性产生影响.

此外,各生物炭的零点电荷(pH_{PZC})值在 6.72~9.53 之间(表 2).除曝氧棉杆炭外,其余生物炭的 pH_{PZC} 值均大于 7.Leony 等^[32]发现,具有低氧百分比的碱性炭($\text{pH}_{\text{PZC}}>7$)的特征在于其石墨烯平面中

的富电子(π 电子)位点含量高,表面电子吸引氧的浓度低.竹柳炭及限氧芦苇、棉杆炭更高的 pH_{PZC} 值和更低的表面氧含量,进一步印证了其较高的芳香性.

总体而言,相比于曝氧芦苇炭、曝氧棉杆炭,限氧芦苇炭、限氧棉杆炭比表面积较大,芳香性和亲水性较强,但含氧官能团略低;相比于限氧竹柳炭,曝氧竹柳炭比表面积较大,芳香性和亲水性较强,含氧官能团略少.所有炭品中,竹柳炭具有更强的芳香性、较弱疏水性和较大的比表面积.

2.2 原料和制炭方法对生物炭吸附性能的影响

单一吸附实验结果(图 2)表明,曝氧竹柳炭整体吸附效果最佳,其对 OTC 和 SMX 的吸附量分别为 11.98 和 10.12 mg/g .此外,限氧芦苇炭和限氧棉杆炭对抗生素也表现出了较强的吸附能力.如后者对 OTC 的吸附达到 11.57 mg/g ,限氧芦苇炭对 SMX 的吸附达到 8.74 mg/g .与相关文献所报道的吸附量相比,曝氧竹柳炭的 OTC 吸附量略低^[4,13],但其 SMX 吸附量高于诸多文献所报道的吸附值^[12,33].

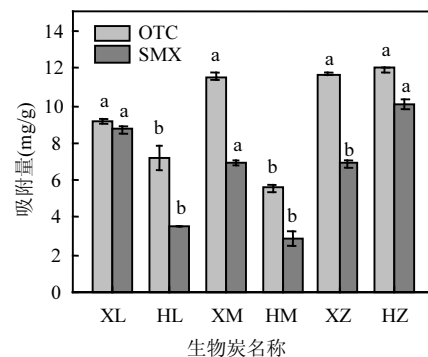


图2 原料和制备方式对生物炭吸附效果的影响
Fig.2 Effects of biomass feedstocks and carbonization processes on antibiotic adsorption onto biochars

XL 为限氧芦苇炭,HL 为曝氧芦苇炭,XM 为限氧棉杆炭,HM 为曝氧棉杆炭,XZ 为限氧竹柳炭,HZ 为曝氧竹柳炭.不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

各生物炭的抗生素吸附量与其自身理化性质密切相关.Person 相关分析结果表明,各生物炭对 OTC($P<0.05$)和 SMX($P<0.01$)的吸附量与 O/C 和 H/C 以及 pH_{PZC} 呈较显著的负相关关系.此外,生物炭的 SMX 吸附量还与 WDPT($P<0.01$)呈显著负相关关系,与比表面积($P<0.05$)呈正相关关系,但其 OTC 吸附量与比表面积和 WDPT 无相关性.

生物炭的芳香性是促进其吸附抗生素的重要因素.其芳香性主要来源于电子密度较高的类石墨结构,该结构可以作为 π 电子供体,与抗生素产生 π - π 电子给受体(EDA)相互作用.因而, π - π EDA 相互作用可能是生物炭吸附 OTC 和 SMX(尤其是 SMX)的主导机制^[4,8].相比于芳香性,生物炭的疏水性对其抗生素吸附过程尤其是 SMX 的吸附过程不利.

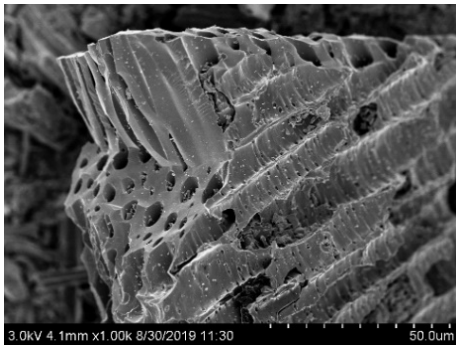


图3 曝氧竹柳炭的 SEM 图谱($\times 1000$)

Fig.3 SEM image of aerobic biochar($\times 1000$)

吸附中还要考虑的一个因素是抗生素进入生物炭内表面的物理障碍.实验中发现,竹柳生物炭尤

其是曝氧竹柳炭的比表面积显著大于其他炭品,但其与抗生素吸附量的相关性并不明显.这取决于生物炭孔隙与抗生素分子的相对大小.生物炭的孔隙分布多是非均质的,通过 N_2 吸附-BET 法测定得到的是生物炭的总孔隙体积,但这些孔隙并非全是“有效孔隙”^[18].生物炭内部微孔(图 3)对吸附大尺寸的抗生素可能是“无效的”.相关性分析也发现,粒径小的 SMX 与比表面积的相关关系比 OTC 更显著,生物炭的小孔隙更易在 SMX 的吸附过程中发挥作用.这与 Ji 等^[34]的研究结论类似:SMX 尺寸较小,其在生物炭上的吸附受微孔填充的控制,四环素(TC)由于尺寸大而经历了分子筛分,难以被内表面吸附.

2.3 吸附动力学分析

以单一吸附条件下吸附性能较优的竹柳生物炭为例,进一步探讨竹柳炭对抗生素吸附性能的同及其可能的作用机制.如图 4 所示,2 种炭对 OTC 和 SMX 的吸附过程相似,均经历了快速吸附和慢速吸附 2 个阶段.在吸附初始阶段,生物炭吸附量在短时间内迅速增大,溶液中 70%~90%的抗生素在 4h 内被吸附;之后生物炭的吸附速率逐渐减慢,吸附缓慢达到平衡.

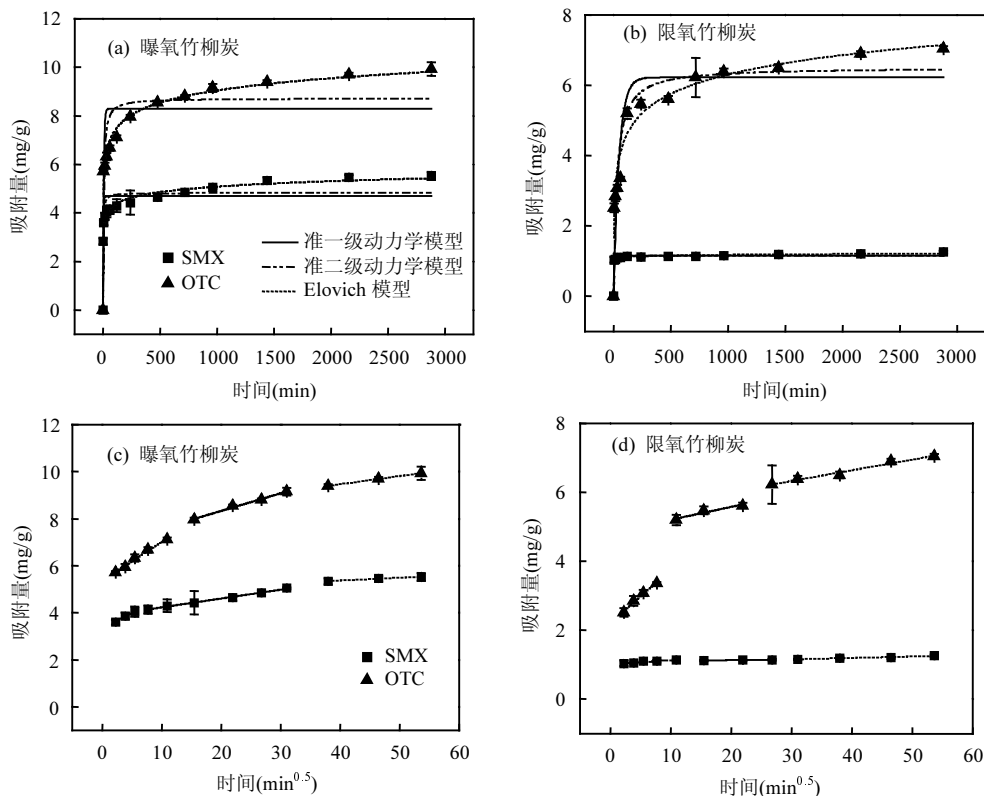


图4 竹柳生物炭吸附抗生素的吸附动力学拟合曲线

Fig.4 Kinetic fitting curves of antibiotic adsorption on bamboo-willow biochars

(a) (b)准一级、准二级动力学模型和 Elovich 模型; (c) (d)颗粒内扩散模型

表 3 生物炭吸附抗生素的动力学拟合参数
Table 3 Kinetics fitting parameters for OTC and SMX adsorption onto biochars

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [g/(mg·min)]	R^2	a	b	R^2
曝氧竹柳炭-OTC	8.29	0.1587	0.7587	8.72	0.0213	0.8625	185.58	1.3763	0.9732
曝氧竹柳炭-SMX	4.68	0.3767	0.8449	4.82	0.1126	0.8988	1830.99	3.0579	0.9571
限氧竹柳炭-OTC	6.22	0.0208	0.8303	6.5137	0.0530	0.9025	2.2295	1.2585	0.9726
限氧竹柳炭-SMX	1.15	0.4650	0.9703	1.1617	1.1079	0.9794	$>10^4$	34.7222	0.9948

应用准一级、准二级动力学模型和 Elovich 模型对吸附动力学数据进行拟合分析,结果见表 3.对比拟合参数可知,准二级动力学模型($R^2=0.8625\sim 0.9794$)的拟合效果优于准一级动力学模型($R^2=0.7587\sim 0.9703$),这说明化学吸附是竹柳炭吸附抗生素的主控因素,OTC 与生物炭之间可能存在电子的共享或交换^[25,35].Elovich 模型对吸附数据拟合效果最佳($R^2=0.9571\sim 0.9948$),结合该模型的假设,可

认为抗生素主要通过化学作用吸附在生物炭的非均质位点上^[35-36].Elovich 模型参数值 a (吸附速率)显著高于 b (解吸速率),这与抗生素在吸附初始阶段的快速吸附高度一致^[36].此外,颗粒内扩散模型对吸附数据的分段拟合结果较好(图 4),各阶段拟合曲线均未通过原点且截距大于 0,这说明吸附过程中扩散发挥了作用,但颗粒内扩散不是吸附过程唯一的限速步骤^[26].

表 4 生物炭吸附抗生素的等温方程拟合参数
Table 4 Parameters of OTC and SMX adsorption onto biochars

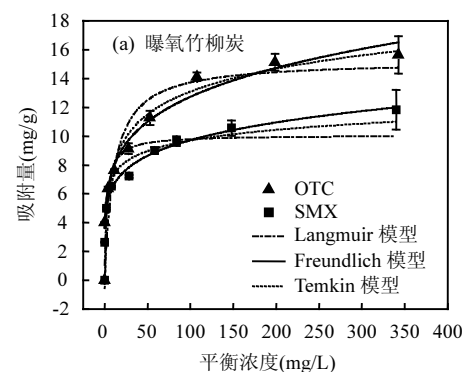
样品	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1/n}\cdot\text{L}^n/\text{g}$)	$1/n$	R^2	b_T	K_T	R^2
曝氧竹柳炭-OTC	15.23	0.091	0.8244	4.816	0.2111	0.9591	1082.19	3.0448	0.9034
曝氧竹柳炭-SMX	10.07	0.344	0.7176	4.418	0.1713	0.9893	2335.13	93.755	0.9415
限氧竹柳炭-OTC	14.65	0.089	0.9049	3.428	0.2737	0.9900	983.93	1.541	0.9891
限氧竹柳炭-SMX	7.34	0.040	0.8193	1.480	0.2764	0.9825	2360.40	1.916	0.9397

2.4 等温吸附分析

如图 5 所示,在吸附初始阶段,生物炭的吸附量随 OTC、SMX 平衡浓度的增加而迅速升高,当平衡浓度逐步增大,吸附量增加趋势变缓,逐渐趋向饱和。

Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型对吸附数据的拟合结果表明(表 4),相较于 Langmuir 模型($R^2=0.7176\sim 0.9049$),Freundlich 模型($R^2=0.9591\sim 0.9900$)对吸附数据拟合效果较好,表明该吸附过程趋于双分子层吸附且吸附位点分布不均匀^[37-38].通常, Freundlich 方程中的 $1/n$ 越小, K_F 值越大,吸附越容易进行^[25].由表 3 可知,相比于限氧竹柳炭,曝氧竹柳炭的 $1/n$ 较小, K_F 值较大,说明曝氧竹柳炭的吸附性能更优,而 2 种炭的 $1/n$ 均小于 0.5,也说明了 2 种炭均具有较高的异质性^[39],这一结果与动力学研

究相吻合.此外, Temkin 模型($R^2=0.9034\sim 0.9891$)对吸附数据的拟合效果较好,基于该模型的假设,此 2 种抗生素在生物炭上的吸附过程放热(即 $b_T > 1$)^[28,40],且放热是由静电作用和不均匀孔隙引起的^[22],这说明静电作用可能会影响竹柳炭对抗生素的吸附过程。



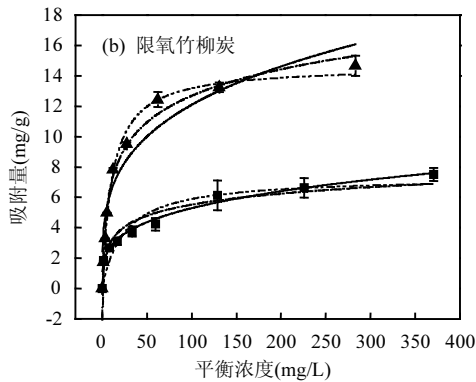


图5 生物炭对抗生素的等温吸附拟合曲线

Fig.5 Isotherms OTC and SMX adsorption on biochars

2.5 不同 pH 值下竹柳炭对抗生素的吸附效果

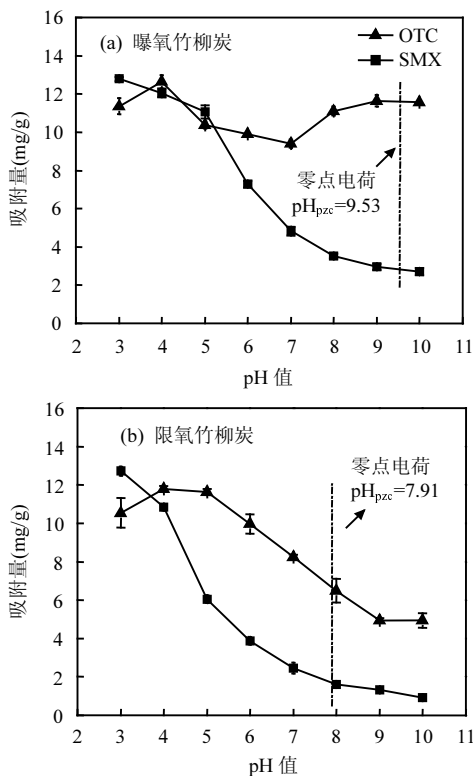


图6 pH 值对生物炭吸附抗生素的影响

Fig.6 Effects of initial pH on adsorption of OTC and SMX on biochars

研究发现(图 6),生物炭吸附抗生素的量呈明显的 pH 值依赖性,曝氧竹柳炭和限氧竹柳炭对 OTC 的吸附量均在 pH=4.0 时取得最大值,分别为 12.63 和 11.80mg/g. pH=9.0 时,曝氧竹柳炭的 OTC 吸附量达到第二个峰值 11.64mg/g,限氧竹柳炭的吸附量则随 pH 值升高逐渐降低.两种生物炭对 SMX 的吸附规律一致,在 pH=3~10 范围内,SMX 吸附量随 pH 值升高不断下降,在 pH=3 时得到最大吸附量,分别为

12.79 和 12.73mg/g.这种变化规律与不同 pH 值下抗生素的存在形态、电离度及生物炭的表面电荷有关^[6,22,28].OTC 和 SMX 都是可电离的化合物,在不同 pH 值下能够以阳离子、两性离子和阴离子的形态存在,这取决于其 pK_a (表 1)^[40-41].曝氧竹柳炭和限氧竹柳炭的 pH_{PZC} 分别为 9.53 和 7.91(表 2),当 $pH < pH_{PZC}$ 时,生物炭表面带正电荷,反之则带负电荷.

以 OTC 为例,pH=3 时,溶液中 OTC 的主要形态为 OTC^+ 和 OTC^0 ,与带正电的生物炭在反应界面存在静电排斥^[6].但此时生物炭的 OTC 吸附量仍可保持在 11.36mg/g,这表明除静电相互作用外,两者之间还存在如 $\pi-\pi$ 电子供体-受体($\pi-\pi$ EDA)相互作用等机制,主导了生物炭对 OTC 的吸附过程^[22,42].当溶液 pH 值增加到 4~5 时, OTC^0 增加,静电斥力减弱, $\pi-\pi$ EDA 作用增强,吸附能力最强^[12,18].当 pH 值持续增加, OTC^0 减少, $\pi-\pi$ EDA 作用减弱,吸附量下降.当 $pH > 7.46$ 时,OTC 的主要形态为 OTC^- ,此时限氧竹柳炭的 OTC 吸附量受静电斥力作用持续下降^[22],Lian 等^[42]应用废轮胎生物炭吸附四环素时也发现了类似的现象.值得注意的是,曝氧竹柳炭对 OTC 的吸附量在高 pH 值时增大.这是因为尽管实验中溶液的初始 pH 值设置为 3.0~10.0,但其平衡 pH 值为 3.6~9.5,考虑到曝氧竹柳炭的 pH_{PZC} 为 9.53,在实验 pH 值范围内其表面电荷一直为正.因此,在高 pH 值下,随着 OTC^- 增多,其与曝氧竹柳炭表面正电荷的静电吸引增强^[43],从而使其吸附量再次升高.

与 OTC 类似,在 $1.60(pK_{a1}) < pH < 5.70(pK_{a2})$ 时,溶液中 SMX 以 SMX^0 形态为主,作为 π 电子受体,可以与竹柳炭之间产生 $\pi-\pi$ EDA 相互作用^[44].众多研究也表明 EDA 相互作用是生物炭吸附磺胺类抗生素的主要机制^[8,44].随着 pH 值增加, SMX^0 减少, $\pi-\pi$ 作用减弱,吸附量下降^[45],而当 $pH > 5.70$ 时,吸附量仍持续下降,这说明相比于 $\pi-\pi$ 作用,静电吸引对 SMX 吸附的贡献可以忽略.此外,曝氧竹柳炭在供试 pH 值范围内对 SMX 的吸附量高于限氧竹柳炭,这可能是由于高比表面积促进了 SMX 通过孔隙填充吸附到生物炭表面^[8,34].

2.6 FTIR 图谱分析

为进一步探讨其吸附机理,对生物炭吸附抗生素前后的 FTIR 图谱进行了测定(图 7).结合前述分析,吸附抗生素前后 2 种炭谱图的主要变化在于

1436/1437 cm^{-1} 处的 $-\text{COO}^-$ 峰和 1032/1039 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 振动峰在吸附抗生素后减弱或发生偏移,这印证了竹柳炭与抗生素之间存在 $\pi-\pi$ EDA 相互作用^[27-28].875 cm^{-1} 处芳香族 $\text{C}-\text{H}$ 峰在吸附后消失,也说明了芳香族结构在吸附过程中发挥作用.此外,位于 3424/3419 cm^{-1} 的 $-\text{OH}$ 峰在吸附后未发生明显变化,这说明抗生素与表面 $-\text{OH}$ 之间的氢键作用可能并不显著^[27-28].

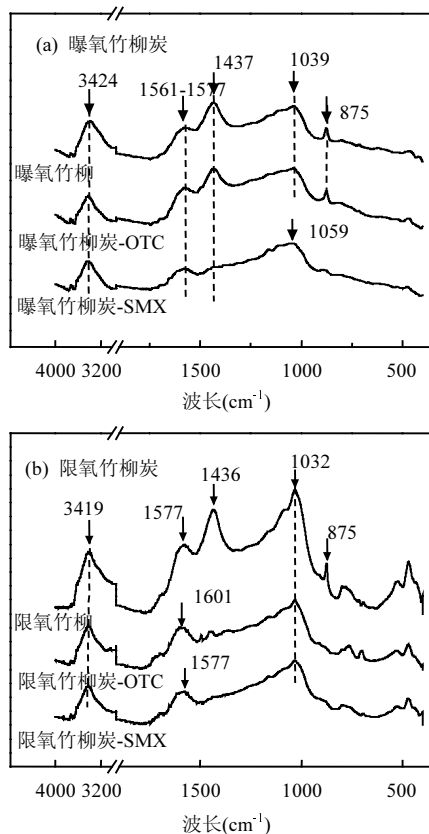


图7 生物炭吸附抗生素前后的 FTIR 图谱

Fig.7 FTIR spectra of aerobic and O_2 -limited biochars before and after OTC and SMX adsorption

3 结论

3.1 生物炭的性质影响其对抗生素的吸附性能.曝氧竹柳炭具有较强的芳香性和较高的比表面积,较其他类型原材料和制炭方法制得的生物炭对 OTC 和 SMX 有更好的吸附性能.对于抗生素吸附效果,芦苇和棉秆等秸秆类生物炭适宜在限氧条件下制备,竹柳等木质类生物炭适宜在曝氧条件下制备.

3.2 准二级动力学模型和 Evolich 模型能很好地描述 OTC、SMX 的吸附动力学过程,吸附过程以非均

相化学吸附为主.等温吸附数据符合 Frundlich 模型和 Temkin 模型,吸附过程趋于双分子层吸附且吸附过程放热.

3.3 溶液 pH 值显著影响 OTC 和 SMX 在竹柳炭上的吸附.OTC 和 SMX 的吸附以中性分子形态为主,分别在 pH=5 和 pH=3 时取得最大吸附量.

3.4 $\pi-\pi$ EDA 相互作用在竹柳炭吸附抗生素的过程中起主导作用.静电吸引促进了曝氧竹柳炭在高 pH 值下对 OTC 的吸附,而孔隙填充可能在曝氧竹柳炭吸附 SMX 的过程中发挥了重要作用.

参考文献:

- [1] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. A comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modelling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(11):6772-6782.
- [2] Liu X H, Lu S Y, Guo W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,627:1195-1208.
- [3] Zhu Y G, Johnson T A, Su J Q, et al. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013,110(9):3435-3440.
- [4] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(5):1827-1833.
- [5] Gothwal R, Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: A review [J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2014,43(4):479-489.
- [6] Zhou Y Y, Liu X C, Xiang Y J, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling [J]. *Bioresource Technology*, 2017,245(Pt A):266-273.
- [7] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2017a,238:306-312.
- [8] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2017,246:150-159.
- [9] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006,11(2):395-419.
- [10] 吴鸿伟,陈萌,黄贤金,等.改性生物炭对水体中头孢噻肟的吸附机制 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(7):2527-2534.
- [11] Wu H W, Chen M, Huang X J, et al. Preparation of modified biochar for adsorption of cefotaxime in solution [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(7):2527-2534.
- [11] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,532:112-126.

- [12] Zheng H, Wang Z Y, Zhao J, et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2013,181:60–67.
- [13] Aghababaei A, Ncibi M C, Sillanpaa M. Optimized removal of oxytetracycline and cadmium from contaminated waters using chemically-activated and pyrolyzed biochars from forest and wood-processing residues [J]. *Bioresource Technology*, 2017,239:28–36.
- [14] Jang H M, Kan E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water [J]. *Bioresource Technology*, 2019a, 284:437–447.
- [15] Li S M, Harris S, Anandhi A, et al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,215:890–902.
- [16] Shackley S, Hammond J, Gaunt J, et al. The feasibility and costs of biochar deployment in the UK [J]. *Carbon Management*, 2011,2(3): 335–356.
- [17] 校亮,袁国栋,毕冬雪,等.农林废弃物田间曝氧水-火联动制炭设备及技术研究 [J]. *农业工程学报*, 2019a,35(11):239–244.
- Xiao L, Yuan G D, Bi D X, et al. Equipment and technology of field preparation of biochars from agricultural and forest residues under aerobic conditions with water-fire coupled method [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019,35(11):239–244.
- [18] Rivera U J, Gomez P C V, Sanchez P M, et al. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013,131:16–24.
- [19] Yu F, Li Y, Han S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials [J]. *Chemosphere*, 2016,153: 365–385.
- [20] 校亮,韦婧,袁国栋,等.田间“限氧喷雾”制备生物炭技术与炭质表征 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2019b,41(6):15–20.
- Xiao L, Wei J, Yuan G D, et al. Biochar made in the field using coupled oxygen-limiting and mist-spraying technique and their properties [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2019,41(6):15–20.
- [21] Shimabuku K K, Kearns J P, Martinez J E, et al. Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent [J]. *Water Research*, 2016,96:236–245.
- [22] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2018,259:24–31.
- [23] Zornoza R, Moreno-Barriga F, Acosta J A, et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments [J]. *Chemosphere*, 2016,144:122–130.
- [24] Wang H, Fang C R, Wang Q, et al. Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure [J]. *RSC Advances*, 2018,8(29):16260–16268.
- [25] 程扬,沈启斌,刘子丹,等.两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素 [J]. *环境科学*, 2019,40(3):1328–1336.
- Cheng Y, Shen Q B, Liu Z D, et al. Preparation of two kinds of biochar and the factors influencing tetracycline removal from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2019,40(3):1328–1336.
- [26] 李蕊宁,王兆炜,郭家磊,等.酸碱改性生物炭对水中磺胺噻唑的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017,37(11):4119–4128.
- Li R N, Wang Z W, Guo J L, et al. Adsorption characteristics of sulfathiazole in aqueous solution by acid/alkali modified biochars [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017,37(11):4119–4128.
- [27] Lian F, Sun B B, Chen X, et al. Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204:306–312.
- [28] Srinivasan P, Sarmah A K. Characterisation of agricultural waste-derived biochars and their sorption potential for sulfamethoxazole in pasture soil: a spectroscopic investigation [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,502:471–480.
- [29] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等.磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(1):170–178.
- Ma F F, Zhao B W, Diao J R, et al. Adsorption characteristics of *p*-nitrophenol removal by magnetic biochar [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(1):170–178.
- [30] Das O, Sarmah A K. The love-hate relationship of pyrolysis biochar and water: a perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512–513:682–685.
- [31] Bisdom E B A, Dekker L W, Schoute J F T. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure [J]. *Geoderma*, 1993,56(1):105–118.
- [32] Leony Leon C A, Solar J M, Calemma V, et al. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon [J]. *Carbon*, 1992,30(5): 797–811.
- [33] Zeng Z W, Tian S R, Liu Y G, et al. Comparative study of rice husk biochars for aqueous antibiotics removal [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017,93(4):1075–1084.
- [34] Ji L, Wan Y, Zheng S, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: implication for the relative importance of black carbon to soil sorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(13):5580–5586.
- [35] Yuan L, Yan M, Huang Z Z, et al. Influences of pH and metal ions on the interactions of oxytetracycline onto nano-hydroxyapatite and their co-adsorption behavior in aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019,541:101–113.
- [36] Jang H M, Kan E. A novel hay-derived biochar for removal of tetracyclines in water [J]. *Bioresource Technology*, 2019b,274:162–172.
- [37] Günay A, Arslankaya E, Tosun İ. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,146(1/2):362–371.
- [38] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011,162(1/2):39–58.
- [39] Junior O P, André L Cazetta, Gomes R C, et al. Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2014,105(5):166–176.
- [40] Jia M Y, Wang F, Jin X, et al. Metal ion-oxytetracycline interactions

- on maize straw biochar pyrolyzed at different temperatures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,304:934-940.
- [41] Heo J, Yoon Y, Lee G, et al. Enhanced adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole by a novel magnetic CuZnFe₂O₄-biochar composite [J]. *Bioresource Technology*, 2019,281:179-187.
- [42] Lian F, Song Z G, Liu Z Q, et al. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH [J]. *Environmental Pollution*, 2013,178(1):264-270.
- [43] Chen T W, Luo L, Deng S H, et al. Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2018,267:431-437.
- [44] Ji L, Wan Y, Zheng S, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(13):5580-5586.
- [45] 何文泽,何乐林,李文红,等. 中药渣生物炭对磺胺甲基嘧啶的吸附及机理研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(11):3376-3382.
- He W Z, He L L, Li W H, et al. Adsorption of sulfamerazine from water by biochar derived from astragalus membranaceus residue [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(11):3376-3382.

作者简介：冯丽蓉(1994-),女,山东烟台人,中国科学院烟台海岸带研究所硕士研究生,主要从事环境污染修复技术研究.发表论文4篇.