陈广世,石 炎,薛 聪,等. 应用探针分子研究骨炭和木炭吸附诺氟沙星的机理[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):471-477. CHEN Guang-shi, SHI Yan, XUE Cong, et al. Use of probing molecules for exploring norfloxacin adsorption mechanisms on bone-derived and wood-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 471-477.

应用探针分子研究骨炭和木炭吸附诺氟沙星的机理

陈广世,石炎,薛聪,邱宇平*

(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要:分别以猪骨和木材为原料热解制备骨炭和木炭,研究其对抗生素诺氟沙星(NOR)的吸附规律。采用元素分析、BET-N₂、红 外、XRD等方法对生物炭进行了表征,发现骨炭以羟基磷酸钙成分为主,含少量元素碳,其孔隙大、比表面积小(142.37 m²·g⁻¹);而 木炭主要成分为元素碳,以微孔结构为主,比表面积大(460.64 m²·g⁻¹)。在 pH=2~12 的范围内,骨炭对 NOR 的吸附能力强于木炭。 鉴于纯羟基磷酸钙(HAP)对 NOR 的吸附可忽略,因此可以认为,在骨炭吸附中,元素碳反而发挥了主导作用。进一步以氟甲喹 (FLU)和 1-苯基哌嗪(PHP)为探针化合物,探索了吸附机理。PHP 含有和 NOR 相似的哌嗪基,而 FLU 含有和 NOR 相似的氧代喹啉 羧酸。研究发现,PHP 探针在骨炭上的吸附小于 NOR,更小于 FLU,表明 NOR 分子上的氧代喹啉羧基在吸附中扮演着重要角色。而 木炭对大分子 NOR 的吸附要小于小分子的 PHP 和 FLU,这可能归结为 NOR 有着更强的空间位阻。动力学实验表明,木炭吸附 NOR 达到平衡的时间要长于骨炭,也从侧面佐证了这一观点。

关键词:骨炭;木炭;诺氟沙星;探针分子;吸附

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)03-0471-07 doi:10.11654/jaes.2017-1299

Use of probing molecules for exploring norfloxacin adsorption mechanisms on bone-derived and wood-derived biochars

CHEN Guang-shi, SHI Yan, XUE Cong, QIU Yu-ping*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Bone biochar(BB) and wood biochar(WB) were prepared by pyrolysis of swine bone and wood strip, respectively, and the adsorption mechanism of norfloxacin(NOR) by BB and WB was studied using elemental analysis, Brunner Emmet Teller–N₂, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction methods. It was found that BB was mainly composed of calcium hydroxyapatite, containing a small amount of elemental carbon, with a large porosity and a low specific surface area of 142.37 m²·g⁻¹. While microporous WB chiefly consisted of elemental carbon with a large specific surface area of 460.64 m²·g⁻¹. However, the adsorption of norfloxacin on BB was higher than that on WB within the pH range of 2~12. It demonstrated that the elemental carbon played a dominant role on BB adsorption due to the presence of negligible adsorption of NOR on hydroxyapatite. To further explore the adsorption mechanism of NOR by biochars, two probe molecules, including flumequine (FLU) and phenylpiperazine (PHP), were introduced. PHP and NOR had similar piperazinyl groups, whereas FLU and NOR contained similar oxoquinoline carboxylic acid groups. It showed that the adsorption of PHP by BB was lower than that of NOR and FLU, indicating that the oxoquinoline carboxyl groups of NOR played an important role in adsorption. In contrast, the adsorption of the macromolecule NOR was lower than that of smaller molecules, such as PHP and FLU, suggesting a strong steric resistance in the NOR adsorption process. These results were consistent with the kinetic study, in which NOR adsorption by WB took more time to reach equilibrium than that by bone biochar did.

Keywords: bone biochar; wood biochar; norfloxacin; probe molecule; adsorption

收稿日期:2017-09-23 录用日期:2018-01-15

作者简介:陈广世(1992—),男,浙江苍南人,硕士研究生,从事土壤污染化学研究。E-mail:chenguangshi@tongji.edu.cn

^{*}通信作者:邱宇平 E-mail:ypqiu@tongji.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(21677108);上海市科委科技基金项目(17DZ1202002)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21677108); Shanghai Committee of Science and Technology, China (17DZ1202002)

生物炭是生物质在缺氧条件下热解产生的含碳 物质^[1]。不同前体来源的生物炭性质相差很大。例如: 骨炭通常碳元素含量较低,无机矿物含量较大,孔径 大而比表面积小^[2-4];而木炭碳元素含量大,无机矿物 含量低,孔径小而比表面积大^[5-6];因此会导致二者对 污染物的吸附差异显著。

近些年,氟喹诺酮类抗生素因其应用广泛、对水体污染严重而备受关注^[7],诺氟沙星(NOR)是其典型的代表。Feng等^[8]用木薯渣炭吸附 NOR,发现随着热解温度的升高,吸附量增加,吸附机理为氢键和 π-π 作用;张涵瑜等^[9]用芦苇基炭吸附溶液中的 NOR,最 大吸附量为 0.006 7 mmol·g⁻¹,其吸附机理主要是氢 键作用。以上研究都基于植物源炭,而动物源炭对 NOR 的吸附研究还不多。

分子探针法适用于研究含有多官能团有机物的 吸附。Mackay等^[10]曾用探针法研究环丙沙星在土壤 中的吸附过程,该分子同时含有羧基和哌嗪基,很难 判断哪种基团在土壤吸附中发挥主导作用。因此,该 研究引入两种探针化合物,其分子结构与目标物相 似,但分别只含有羧基或哌嗪基。应用此方法,最终揭 示了环丙沙星在土壤中的吸附主要依赖哌嗪基的阳 离子交换作用。本研究将通过引入探针化合物氟甲喹 (FLU)和 1-苯基哌嗪(PHP),探索 NOR 在骨炭和木 炭上的吸附差异,并进一步结合生物炭的理化性质, 来讨论吸附机理。

1 材料与方法

1.1 生物炭与试剂

将干燥的松木和清洗烘干过的猪骨分别置于马 弗炉内,600℃缺氧热解5h^[11],热解后冷却至室温,研 磨、过40目筛,制得骨炭(BB)和木炭(WB)。

诺氟沙星(Norfloxacin,NOR)、氟甲喹(Flumequine, FLU)、1-苯基哌嗪(Phenylpiperazine,PHP)和羟基磷酸钙(Hydroxyapatite,HAP)均购自上海阿拉丁生化科 技股份有限公司(纯度>98%),分子体积由 Chem-Bio3D 软件模拟分子最小能量态计算获得,化合物的 性质见表 1。HCl、NaOH、CaCl₂和 NaN₃ 均为分析纯。 1.2 生物炭的表征方法

BB和WB两种生物炭的C、H、N、O含量采用元 素分析仪(Thermo-Finnige Flash. EA 1112,意大利)测 定;比表面积、总孔体积、微孔体积和平均孔径采用比 表面积分析仪(Norcross,GA,美国)测定;表面官能团 用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR Nicolet 5700 spec-

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

表 1 NOR、FLU 和 PHP 的性质

Table 1 Properties of NOR, FLU and PH	ľ	
---------------------------------------	---	--

化合物	解离常数	分子体积/Å ³	分子结构式
NOR	6.23;8.55	281.8	HO N F
FLU	6.2	126.0	HO N F
PHP	8.6	64.1	O ^{NCNH}

trophotometer,美国)测定;生物炭的矿物组分采用 X 射线粉末衍射仪(D8-Advance)分析;生物炭的 P 和 Ca 的含量用 X-ray 能谱仪(S-4800 II)分析;等电点 的测试方法参照文献[12]。

1.3 吸附实验及影响因素

1.3.1 溶液 pH 值对吸附的影响

实验背景液含 0.02 mol·L⁻¹ NaCl 以维持体系离 子强度,同时含 0.20 g·L⁻¹ NaN₃,以抑制微生物生长。 NOR 溶液由 NOR 纯品溶于背景液配制而成,于 25 mL 安捷伦瓶中加入 20 mL 浓度为 0.156 6 mmol·L⁻¹ 的 NOR 溶液,进一步加入 0.02 g 的 BB 或 WB,摇匀, 并置于 25℃恒温箱中黑暗条件下以 150 r·min⁻¹ 的频 率振荡 24 h,使其达到吸附平衡。期间用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH 值,控制溶液平衡 pH=2~12,以研究 pH 值对吸附的影响。结束后取上清 液过 0.22 μm 滤膜,用高效液相色谱仪(HPLC,Agilent 1200,美国)测定溶液中剩余的 NOR 浓度,测试 方法参照文献[13]。

1.3.2 等温吸附实验

称取 0.02 g BB、WB、HAP 分别加入至 20 mL 由 背景液配制而成、初始浓度为 0.031 3~0.156 6 mmol· L⁻¹ 的 NOR 溶液中,分别用 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液和 NaOH 溶液调节 pH,使溶液的平衡 pH=5,于 25 ℃恒 温箱、无光条件下以 150 r·min⁻¹ 的频率振荡 24 h,结 束后取上清液过 0.22 μm 滤膜,测定溶液中剩余 NOR 的浓度。

分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对以上 吸附过程进行拟合,两公式分别为:

Langmuir 模型:
$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$
 (1)

Freundlich 模型: $q_e = K_F C_e^N$ (2) 式中: C_e 为平衡时溶液中溶质的浓度,mmol·L⁻¹; Q_m 为最大吸附量,mmol·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 常数,L· mmol⁻¹; K_F 为吸附容量参数,mmol⁽¹⁻ⁿ⁾·Lⁿ·g⁻¹;N 是 Freundlich 常数,表示吸附强度。

1.3.3 探针化合物实验

分別用背景液配制 0.1500 mmol·L⁻¹ NOR、0.1500 mmol·L⁻¹ PHP 和 0.1000 mmol·L⁻¹ FLU 溶液 1 L,在含 有 0.02 g BB 或 WB 的 25 mL 安捷伦瓶中分别加入 20 mL 初始浓度为 0.012 5~0.1500 mmol·L⁻¹ 的 NOR、 PHP 或 FLU,用 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液和 NaOH 溶液调 节 pH,使溶液的平衡 pH=5,于 25 ℃恒温箱、无光条 件下以 150 r·min⁻¹ 的频率振荡 24 h,结束后取上清 液过 0.22 μ m 滤膜,测定溶液中剩余溶质的浓度, PHP 和 FLU 的测试方法参照文献[10]。

1.3.4 吸附动力学实验

称取 0.1 g BB、WB 分别加入含有 200 mL 浓度为 0.078 3 mmol·L⁻¹ NOR 溶液的锥形瓶中,调节溶液的 pH=5,于 25 ℃恒温箱、无光条件下以 150 r·min⁻¹ 的 频率振荡 1~480 min 后取上清液过 0.22 μm 滤膜,测 定溶液中剩余溶质的浓度。

通过拟一级、拟二级动力学模型¹⁴⁴和颗粒内扩散 模型¹⁵¹来描述 BB 和 WB 对 NOR 的吸附过程,3 种模 型的表达式为:

拟一级动力学模型:
$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t$$
 (3)

拟二级动力学模型:
$$\frac{t}{q_{\iota}} = \frac{t}{q_{e}} + \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}}$$
 (4)

颗粒内扩散模型:
$$q_1 = k_3 t^{0.5} + C$$
 (5)

式中: q_e 和 q_t 分别代表 NOR 平衡吸附量和t时刻的 吸附量, mmol·g⁻¹;t是吸附时间, min; k_1 、 k_2 、 k_3 分别代 表各模型的速率常数,单位分别为 min⁻¹、g·mmol⁻¹·min⁻¹、mmol·g⁻¹·min⁻⁰⁵;C为常数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质及表征

BB、WB和HAP的理化性质见表2。由表2中的

数据可知原材料对生物炭的理化性质影响较大。WB 中主要成分为 C(85.95%), 而 BB 中含量较多的元素 为 Ca 和 P, 分别为 27.88%和 15.95%, C 含量仅为 7.98%。BB 和 HAP 的 X 射线衍射谱图如图 1 所示, 可以发现, BB 的无机矿物组分主要为 HAP, 这与先 前研究的结果是一致的^[16]。

比较 BB 和 WB 的比表面积和孔隙结构(表 2), 可知 BB 的比表面积和微孔体积远小于 WB, 而总孔 体积要大于 WB, 表明 BB 表面孔隙主要为中孔和大 孔, 而 WB 表面主要为微孔。BB 的等电点较 WB 要 大,说明 BB 较 WB 要偏碱性一些。值得注意的是, HAP 的比表面积远小于 WB 和 BB。

BB、WB和HAP3种物质的红外光谱见图2。可 以看出,BB在4000~400 cm⁻¹内光谱强度明显强于 WB,表明BB表面含有的含氧官能团较多^[17]。值得注 意的是,WB在2000~1000 cm⁻¹的峰强很弱,这说明 WB表面的含氧官能团较少或芳香性较强^[18]。1089、 1033、961 cm⁻¹属于磷酸基团的吸收峰^[19];1420、 1463 cm⁻¹是C-O的吸收峰^[20],3400 cm⁻¹则是羟基官 能团吸收峰^[5]。BB表面含有较多的羟基官能团,也含 有较多的磷酸基团,这与文献报道一致^[2];WB在3400 cm⁻¹处的峰强较弱,说明其表面羟基含量较低;HAP 在1089、1033、961 cm⁻¹处的峰强较强,且与BB的红 外光谱相似,进一步表明BB的主要成分为HAP。



图 1 BB 和 HAP 的 X 射线衍射谱图

Figure 1 XRD patterns of BB and HAP

表 2 BB、WB 和 HAP 的理化性质

	Table 2 Selected physic-chemical properties of BB, WB and HAP											
生物炭	比表面积/ 总子 m ² ·g ⁻¹ ci	总孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹	微孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹	pH _{PZC} -	质量分数/%							
					С	Н	Ν	0	Ca	Р		
WB	460.64	0.22	0.172 7	7.21	85.95	2.17	0.088	6.34	—	—		
BB	142.37	0.34	0.009 5	8.72	7.98	0.99	0.740	14.97	27.88	15.95		
HAP	5.89	0.02	0.000 6	10.11	_	0.15	_	39.33	41.53	17.20		





图 2 BB、WB 和 HAP 的红外光谱图 Figure 2 The FTIR spectra of BB, WB and HAP

2.2 溶液 pH 值对两种生物炭吸附 NOR 的影响

NOR 具有两个酸解离常数(pK_{al}=6.23,pK_{al}=8.55),随着溶液 pH 值改变,NOR 自身形态也会发生改变; 当溶液 pH<6.23 时,NOR⁺占主要部分,而当 pH>8.55 时,NOR⁻占主要部分,6.23 <pH<8.55 时,NOR⁰和 NOR[±]为主要部分^[21]。这是因为 NOR 分子同时含有哌 嗪基和羧基,其中哌嗪基可以结合溶液中的 H⁺而使 NOR 分子带正电,而羧基则容易脱 H 去质子化而使 NOR 分子带负电^[21]。

如图 3, 在溶液 pH=2~12 的范围内,BB 对 NOR 的吸附量要始终大于 WB,BB 最大吸附量出现在 pH=5,而 WB 则在 pH=6.0,在峰值的两端,二者吸附



图 3 溶液 pH 值对 NOR 吸附作用的影响 Figure 3 Effect of solution pH on NOR adsorption

均呈下降趋势,这与 Peng 等^[23]用竹炭吸附环丙沙星 的结果类似。由表 2 可知, BB 的 pHrzc=8.72, 因此 BB 在 pH>8.72 时表面带负电荷, pH<8.72 时带正电荷。 当溶液 pH<5.0 或 pH>8.72 时,此时 BB 表面和 NOR 分子带同种电荷,由于静电排斥的作用,导致吸附量 下降^[22]。 而当 5.0<pH<8.72 时,吸附量随溶液 pH 的下 降而上升。可能是因为 BB 本身是碱性, pH 降低时导 致其中的一些碱性矿物被溶解,从而使更多的 C 暴 露出来,增强了吸附能力。对 WB 而言,当 pH>8.72 或 pH<6.0 时,WB 表面和 NOR 分子带同种电荷,产生静 电排斥,从而导致吸附量下降。当溶液 pH 接近 7.0 时,NOR 分子在水溶液中的形态主要为净电荷为0 的 NOR⁰,此时其与 WB 之间的疏水作用最强。在 pH= 7.0~8.72 范围内,随 pH 下降, NOR 的疏水性增强,因 而吸附增大。当 pH 从 7.0 降至 6.0 时,吸附趋势增 加,这是因为在此 pH 变化范围内,NOR+分子含量增 加。吸附质分子与吸附剂之间的 π⁺-π 作用力要强于

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

2.3 NOR 吸附等温线比较

π-π作用力,因此吸附量增大。

BB、WB和 HAP 的等温吸附线(图 4)采用常见的 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合,相关参数见表3。可以看出 Langmuir 模型拟合的效果较Freundlich 模型更优。BB对 NOR 的最大单层^[24]吸附量(Q_m)为0.1141 mmol·g⁻¹,与文献中报道的其他种类生物炭



图 4 NOR 吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of NOR on BB, WB and HAP

表 3 NOR 吸附模型拟合参数

Table 3	3 I	Langmuir and	Freund	llicl	1 parameters	of	NOR	adsorption
---------	-----	--------------	--------	-------	--------------	----	-----	------------

生物炭		Langmuir		Freundlich			
	$Q_{ m m}/{ m mmol}\cdot{ m g}^{-1}$	$K_{\rm L}/{ m L} \cdot { m mmol}^{-1}$	R^2	Ν	$K_{\mathrm{F}}/\mathrm{mmol}^{(1-n)} \cdot \mathrm{L}^{n} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	R^2	
BB	0.114 1	63.694 2	0.985 6	0.407 4	0.292 8	0.958 3	
WB	0.060 2	149.253 7	0.992 4	0.208 8	0.095 8	0.956 1	
HAP	0.006 7	16.920 5	0.960 9	0.476 5	0.012 7	0.942 2	

相比,具有较大优势(表 4),而 WB 和 HAP 的 Q_m 分 别为 0.060 2 mmol·g⁻¹ 和 0.006 7 mmol·g⁻¹。BB 对 NOR 的吸附量高于 WB,而 HAP 吸附量远低于 BB 和 WB,说明 HAP 对 NOR 的吸附能力很弱。因此可以推 测 BB 吸附 NOR 的过程中,无机组分几乎不发挥作 用;这同时也表明,BB 吸附量大于WB 的原因并不能 归结于无机矿物组分。而 HAP 吸附 NOR 弱的原因可 能在于:HAP 比表面积太小(5.89 m²·g⁻¹),导致 NOR 与 HAP 上羟基无法充分接触形成氢键;另外据 Srinivasan 等^[25]的研究,发现 HAP 的晶格是层状叠加 结构,部分羟基被包裹在内部,也减少了与 NOR 分子 的接触,从而使 HAP 未能有效吸附 NOR。

2.4 探针化合物法探究吸附机理

为了探究不同生物炭(BB 和 WB)吸附 NOR 的 机理,实验引入了两种探针化合物 FLU 和 PHP(表 1)。两种探针化合物各含有一个与 NOR 分子类似的 官能团结构。其中,FLU 和 NOR 分子都含有一个氧代 喹啉羧基结构,PHP 和 NOR 分子都含有哌嗪基。 NOR、FLU 和 PHP 分子体积分别为 281.8 Å³、126.0 Å³ 和 64.1 Å³,可知 NOR 分子体积大于 FLU 和 PHP。

BB和WB对NOR、FLU和PHP的吸附等温线见图 5, 拟合参数见表 5。FLU在BB上的吸附量大于



图 5 BB 和 WB 对 NOR、PHP 和 FLU 的吸附等温线 Figure 5 Adoption isotherms of NOR, PHP and FLU onto BB and WB

表 4 文献中报道的不同类别生物炭对 NOR 的吸附量

Table 4 Adsorption capacity of NOR onto different kinds of biochar reported in other literatures

生物炭	反应条件	吸附量/mmol·g ⁻¹	文献
骨炭	于 20 mL 浓度为 0.156 6 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中添加 0.02 g 炭, 25 ℃, 避光, pH=5	0.114 1	本文
木炭	于 20 mL 浓度为 0.156 6 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中添加 0.02 g 炭, 25 °C, 避光, pH=5	0.060 2	本文
羊粪炭	将 0.1 g 炭加入 100 mL 浓度为 0.031 3 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中反应,25 ℃, pH=6	0.059 8	[26]
水稻秸秆炭	将 0.1 g 炭加入 50 mL 浓度为 0.078 3 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中反应,25 ℃,避光	0.045 0	[27]
芦苇炭	配制 0.015 7mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液,准确量取 25.0 mL 放入装有 0.1 g 炭的离心管中,25 ℃恒温,避光,pH=7	0.006 7	[9]
污泥炭	配制 0.015 7mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液,准确量取 25.0 mL 放入装有 0.1 g 炭的离心管中,25 ℃恒温,避光,pH=7	0.006 5	[9]
木薯渣炭	将 0.1 g 炭加入到 10 mL 浓度为 0.094 0 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中,25 ℃恒温,避光,pH=6	0.002 9	[8]
玉米秸秆炭	将 0.1 g 炭加入到 25 mL 浓度为 0.031 3 mmol·L ⁻¹ 的 NOR 溶液中, 25 ℃, pH=10	0.023 9	[28]

表 5 NOR、PHP 和 FLU 吸附等温线拟合参数

Table 5	Adsorption	isotherms	parameters	of NOR	, PHP	and FLU
	1		1		/	

生物炭		Langmuir				Freundlich			
	吸附质	$Q_{ m m}/{ m mmol} \cdot { m g}^{-1}$	$K_{ m L}/ m L{\scriptstyle \bullet} { m mmol}^{-1}$	R^2	N	$K_{\mathrm{F}}/\mathrm{mmol}^{(1-n)} \cdot \mathrm{L}^{n} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	R^2		
BB	NOR	0.114 1	63.694 2	0.985 6	0.407 4	0.292 8	0.958 3		
	PHP	0.018 0	26.881 7	0.975 1	0.403 8	0.033 2	0.977 1		
	FLU	0.124 7	68.965 5	0.987 7	0.495 3	0.475 3	0.959 6		
WB	NOR	0.060 2	149.253 7	0.992 4	0.208 8	0.095 8	0.956 1		
	PHP	0.083 9	909.090 9	0.937 9	0.151 0	0.177 6	0.989 3		
	FLU	0.098 4	238.095 2	0.981 7	0.280 7	0.326 9	0.960 9		

NOR,而 PHP 在 BB 上的吸附量小于 NOR。表明 BB 在吸附 NOR 过程中,NOR 分子上的氧代喹啉羧基发 挥了重要作用;相比而言,NOR 上的哌嗪基对吸附过 程的影响较小。此外,红外光谱揭示,BB 表面含有大 量羟基(图 2),可以和 NOR 分子上的氧代喹啉羧基 形成氢键^{IB}。然而 WB 对 FLU 和 PHP 的摩尔吸附量 均大于 NOR 的吸附量,说明 NOR 上的羧基和哌嗪基 对吸附过程的影响较小。由图 2 可知,WB 表面含氧 官能团较少,无法与 NOR 分子形成氢键作用。同时, WB 碳化完全,芳香碳含量高。因此,WB 吸附 NOR 可 能是 π-π 作用推动^{IPI}。而 WB 以微孔结构为主,体积 较大的 NOR 受制于空间位阻效应,吸附要明显弱于 FLU 和 PHP。

2.5 吸附动力学

利用拟一级动力学、拟二级动力学和颗粒内扩散 模型拟合动力学实验数据,动力学曲线见图 6,拟合参 数见表 6。由表 6 可知,拟二级动力学模型的拟合效果 更好,表明生物炭对 NOR 吸附过程主要受生物炭表 面吸附位点控制,与溶液中吸附质的浓度无关^[29]。这 一结论与其他研究生物炭对抗生素吸附动力学的结 论是一致的^[8]。

值得注意的是,BB 和 WB 的拟二级动力学速率 常数 k₂分别为 19.959 8、42.872 7 g·mmol⁻¹·min⁻¹,BB 的k₂要远小于 WB。表明在吸附过程中,BB 要比 WB 先到达吸附平衡^[9]。这一结果从另一个方面说明了WB



Figure 6 Sorption kinetic of NOR onto BB and WB

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

在吸附 NOR 时所受到的空间位阻要大于 BB,从而导致吸附达到平衡的时间延迟。

3 结论

(1) 溶液 pH 对生物炭吸附 NOR 的能力影响较大,BB 和 WB 分别在 pH=5.0 和 pH=6.0 达到峰值。

(2) BB 中主要组分为无机矿物 HAP, 但在吸附 NOR 的过程中几乎不起作用。

(3) FLU 和 PHP 的分子探针实验表明,NOR 分子上的氧代喹啉羧基可能是吸附的关键基团,而 WB 吸附 NOR 的主要机理为 π-π 作用。

(4)吸附动力学研究表明,两种生物炭对 NOR 吸附过程主要受生物炭表面吸附位点控制。NOR 的空间位阻是导致其在 WB 上吸附达到平衡的时间要 长于 BB 的重要原因。

参考文献:

- Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43(9):1812–1836.
- [2] Medellin-Castillo N A, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, et al. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20 (6):4014–4021.
- [3]颜 钰,王子莹,金 洁,等.不同生物质来源和热解温度条件下制备的生物炭对菲的吸附行为[J].农业环境科学学报,2014,33(9): 1810-1816.

YAN Yu, WANG Zi-ying, JIN Jie, et al. Phenanthrene adsorption on biochars produced from different biomass materials at two temperatures [J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2014, 33(9):1810–1816.

- [4] Shi K S, Qiu Y P, Li B, et al. Effectiveness and potential of straw-and wood-based biochars for adsorption of imidazolium-type ionic liquids [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 130:155–162.
- [5] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. *Environmental Sci*ence & Technology, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [6] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, et al. The influence of biochar type on longterm stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304:40–48.
- [7] 郭 丽, 王淑平, 周志强, 等. 环丙沙星在深浅两层潮土层中吸附-

表 6 吸附动力学模型拟合结果

Table 6 Modelling the adsorption kinetics of NOR on BB and WB

生物炭	拟一级动力学模型			拟	二级动力学模型		颗粒内扩散模型		
	$q_{\mathrm{e}}/\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$k_1/{ m min}^{-1}$	R^2	$q_{\mathrm{e}}/\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{g}^{_{-1}}$	$k_2/g \cdot \mathrm{mmol}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}$	R^2	$k_3/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \min^{-0.5}$	$C/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
BB	0.065 5	0.913 6	0.970 7	0.067 6	19.959 8	0.995 6	0.001 6	0.044 1	0.323 8
WB	0.024 4	1.169 8	0.915 6	0.035 6	42.872 7	0.957 0	0.001 0	0.022 3	0.435 7

2018 年 3 月

陈广世,等:应用探针分子研究骨炭和木炭吸附诺氟沙星的机理

解吸特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(12):2359–2367. GUO Li, WANG Shu-ping, ZHOU Zhi-qiang, et al. Adsorption and desorption of ciprofloxacin by surface and subsurface soils of ustic cambosols in China[J]. *Journal of A gro-Environment Science*, 2014, 33(12): 2359–2367.

- [8] Feng D, Yu H M, Deng H, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin by biochar prepared by cassava dreg: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analysis[J]. *Bioresources*, 2015, 10(4):6751–6768.
- [9] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟 沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, 37(2):689-696. ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. Environmental Science, 2016, 37(2):689-696.
- [10] Mackay A A, Seremet D E. Probe compounds to quantify cation exchange and complexation interactions of ciprofloxacin with soils[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22):8270–8276.
- [11] Li L, Qiu Y P, Huang J X, et al. Mechanisms and factors influencing adsorption of microcystin–LR on biochars[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, 225(12):2220.
- [12] Kikuchi Y, Qian Q, Machida M, et al. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution[J]. Carbon, 2006, 44(2):195–202.
- [13] Chierentin L, Salgado H R N. Review of properties and analytical methods for the determination of norfloxacin[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, 46(1):22–39.
- [14] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2):115–124.
- [15] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution
 [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89(2):31–60.
- [16] Novotny, Henriqueauccaise E, Rubenvelloso, et al. Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones [J]. *Pesquisa A –* gropecuária Brasileira, 2012, 47(5):672–676.
- [17] Yi S Z, Gao B, Sun Y Y, et al. Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars[J]. *Chemosphere*, 2016, 150:694-701.
- [18] Kizito S, Wu S, Kirui W K, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505:102–112.
- [19] Reyes-Gasga J, Martínez-Piñeiro E L, Rodríguez-álvarez G, et al.

XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite[J]. *Materials Science and Engineering*: C, 2013, 33(8):4568-4574.

- [20] ŝlósarczyk A, Paszkiewicz Z, Paluszkiewicz C. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods [J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 744:657–661.
- [21] Wu M, Pan B, Zhang D, et al. The sorption of organic contaminants on biochars derived from sediments with high organic carbon content[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2):782–788.
- [22] Qin X P, Liu F, Wang G C, et al. Adsorption of levofloxacin onto goethite: Effects of pH, calcium and phosphate[J]. Colloids & Surfaces B:Biointerfaces, 2014, 116(14):591-596.
- [23] Peng X M, Hu F P, Lam F L, et al. Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 460:349–360.
- [24] Shang J G, Kong X R, He L L, et al. Low-cost biochar derived from herbal residue; Characterization and application for ciprofloxacin adsorption[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(10);2449-2458.
- [25] Srinivasan M, Ferraris A C, White T. Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite[J]. *Envi*ronmental Science & Technology, 2006, 40(22):7054–7059.
- [26] 张建强,黄 雯,陈 佼,等. 羊粪生物炭对水体中诺氟沙星的吸附 特性[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9):3398-3408.
 ZHANG Jian-qiang, HUANG Wen, CHEN Jiao, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin in aqueous solution by sheep manure biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9):3398-3408.
- [27] 闵 敏,谢 云.水稻秸秆生物炭对诺氟沙星的吸附性能研究[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2015, 28(4):6-10.
 MIN Min, XIE Yun. Study on adsorption properties of rice straw biochar on norfloxacin[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science Edition), 2015, 28(4):6-10.
- [28] Wang B, Jiang Y S, Li F Y, et al. Preparation of biochar by simultane– ous carbonization, magnetization and activation for norfloxacin removal in water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233:159–165.
- [29] Liu Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption[J]. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 320(1):275–278.