

老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究

陈天涯, 袁木子, 张舒羽, 马秀兰, 韩兴, 王玉军, 王波

引用本文:

陈天涯, 袁木子, 张舒羽, 马秀兰, 韩兴, 王玉军, 王波. 老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1047-1071.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1148>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>

冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响

汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 黄兵, 罗专溪, 陈樛

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 566-573 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0994>

玉米秸秆生物炭及其老化对石灰性农田土壤氨挥发的影响

王朝旭, 陈绍荣, 张峰, 崔建国

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2350-2358 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1727>

不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响

闵露娟, 柳金明, 张鹏, 肖辉, 孙红文

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 806-814 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1105>

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫, 周丹丹

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 7-13 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0411>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陈天涯, 袁木子, 张舒羽, 等. 老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1047-1057.

CHEN T Y, YUAN M Z, ZHANG S Y, et al. Effects of aged straw biochar on the adsorption characteristics of norfloxacin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(5): 1047-1057.



开放科学 OSID

老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究

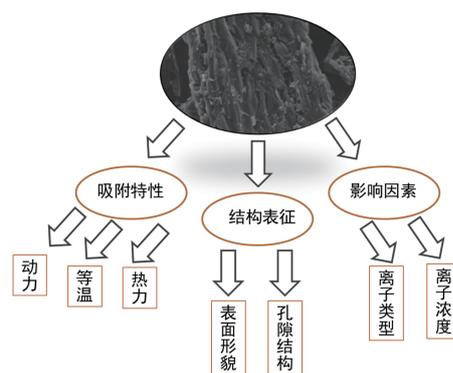
陈天涯^{1,2}, 袁木子^{1,2}, 张舒羽^{1,2}, 马秀兰^{1,2*}, 韩兴^{1,2}, 王玉军^{1,2}, 王波^{3*}

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118; 3. 吉林农业大学信息技术学院, 长春 130118)

摘要:为研究老化秸秆生物炭的性质及对水中诺氟沙星的吸附特性,本研究将新鲜生物炭进行自然老化、冻融循环老化和高温老化,通过元素分析、扫描电镜和红外光谱分析老化前后生物炭的组成和结构特性变化,研究老化生物炭对诺氟沙星的吸附机理以及pH、离子类型和离子浓度对吸附效果的影响。结果表明:不同老化方式均使生物炭的C元素含量降低,O元素含量显著增加,极性增加,芳香性降低,其中高温老化影响最大。高温老化使生物炭表面的一OH和C=C明显减少,冻融循环老化使一OH数量增加,自然老化对生物炭表面官能团影响较小。老化使生物炭表面破损、孔道塌陷,生物炭上的吸附点位被阻塞,不利于对诺氟沙星的吸附。老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附更符合准二级动力学模型,等温吸附拟合发现,Langmuir模型能更好地拟合诺氟沙星在生物炭上的吸附过程。自然老化、冻融循环老化和高温老化分别使生物炭的吸附量降低了5.50%、7.70%、14.80%;在背景液pH 3.0~11.0范围内,老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附量随pH增大先升高再降低,当pH为7.0时,吸附量达到最大值。阳离子价态越高,离子浓度越大,老化后生物炭对诺氟沙星的吸附量越小。研究表明,老化对生物炭的理化性质和吸附抗生素的能力均有影响,因此在使用生物炭去除目标污染物时需要考虑环境因素的影响。

关键词:玉米秸秆;生物炭;老化;表征;吸附;诺氟沙星

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)05-1047-11 doi:10.11654/jaes.2021-1148



Effects of aged straw biochar on the adsorption characteristics of norfloxacin

CHEN Tianya^{1,2}, YUAN Muzi^{1,2}, ZHANG Shuyu^{1,2}, MA Xiulan^{1,2*}, HAN Xing^{1,2}, WANG Yujun^{1,2}, WANG Bo^{3*}

(1. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Key Laboratory of Sustainable Utilization of Soil Resources in Commercial Grain Bases in Jilin Province, Changchun 130118, China; 3. College of Information Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: This study investigated the properties of aged straw biochar and its effect on the adsorption of norfloxacin in water and provided a theoretical basis for the removal of norfloxacin from water using biochar. The original biochar was subjected to natural aging, freeze-thaw cycle aging, and high-temperature aging. The changes in the composition and structural properties of the original and aged biochars were analyzed using elemental analysis, SEM, and FT-IR to study the adsorption mechanism of aged biochar on norfloxacin and the effects of

收稿日期:2021-10-06 录用日期:2022-01-04

作者简介:陈天涯(1996—),女,河北邢台人,硕士研究生,从事废水处理技术研究。E-mail:834912713@qq.com

*通信作者:马秀兰 E-mail:491277643@qq.com;王波 E-mail:81494856@qq.com

基金项目:吉林省科技发展项目(20200402013NC)

Project supported: The Technological Development Project of Jilin Province(20200402013NC)

pH, ion type, and ion concentration on the adsorption effect. All the different aging methods decreased the C content of biochar, significantly increased the O content, increased the polarity, and decreased the aromaticity. In addition, high-temperature aging significantly reduced the —OH and C=C on the surface of the biochar, and freeze-thaw cyclic aging increased the amount of —OH. Naturally aged biochar had little effect on the functional groups on the surface of the biochar. Aging damaged the surface of the biochar and collapsed the pore channels, blocking the adsorption sites on the biochar and inhibiting the adsorption of norfloxacin. The adsorption of norfloxacin on the original and aged biochars was more consistent with the quasi-secondary kinetic model, and isothermal adsorption fitting revealed that the Langmuir model could better fit the adsorption process of norfloxacin on biochar. Natural aging, freeze-thaw cycling aging, and high-temperature aging decreased the adsorption of biochar by 5.50%, 7.70%, and 14.80%, respectively. Under the pH range (3.0~11.0) of the background liquid, the adsorption of norfloxacin on biochar before and after aging increased and then decreased with pH, and the adsorption reached a maximum at pH 7.0. The higher the cation valence and the ion concentration, the smaller the adsorption of norfloxacin by biochar before and after aging. Furthermore, there were differences in the adsorption of norfloxacin by biochar with different aging methods, and aging caused changes in elemental content, surface morphology, and functional groups of biochar, which were not favorable for the adsorption of norfloxacin. Research has shown that aging has an effect on both the physicochemical properties and the ability of biochar to adsorb norfloxacin. Therefore, the influence of environmental factors needs to be considered when using biochar to remove target contaminants.

Keywords: maize stover; biochar; aging; characterization; adsorption; norfloxacin

近年来,我国抗生素制造商和消费者数量均全球领先^[1]。调查报告显示,2015年,我国抗生素总使用量约为15万~20万t,主要用于治疗畜禽和人类感染^[2]。诺氟沙星[1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸,NFX]是氟喹诺酮类抗生素中的一种,有关研究发现环境中的诺氟沙星会诱导病原微生物产生抗药性,从而危害生态系统安全和人体健康^[3-4]。因此去除水环境中的诺氟沙星,对于修复和缓解水环境污染、保障水环境质量具有重要意义。

生物炭是在限氧条件下热解(<700℃)形成的多孔富碳固体,也被称为黑炭。生物炭具有比表面积大、吸附能力强、活性官能团丰富、原料来源广泛的优点^[5-6],常被用于环境修复。投入环境中的生物炭易与环境中的各种组分发生作用^[7],导致其本身性质发生变化,如元素含量、表面官能团和表面形貌等,从而影响生物炭的吸附效果^[8-9]。RECHBERGER等^[10]在20℃和30℃下对3种生物炭进行了老化培养试验,结果表明,老化过程使生物炭表面粗糙,微观孔径和含氢、含氧官能团数量改变。唐伟等^[11]将稻壳炭和玉米秸秆炭进行了老化培养,结果表明,老化生物炭的氧含量增加,土壤生物炭表面羧基减弱,脂肪族官能团增加,醚键增加。MARTIN等^[12]和GHAFFAR等^[9]的研究结果表明,老化作用使生物炭芳香性降低,亲水性和极性增强,从而对疏水性有机物——莠去津、邻苯二甲酯的吸附能力降低。JIN等^[13]的研究结果表明,老化后生物炭表面含氧官能团增加,亲水性增加,使生物炭与周围水分子形成强烈的氢键作用,在其表面形成水膜,不利于污染物与生物炭表面吸附位点结

合。汪艳如等^[14]的研究结果表明,老化前后牦牛粪生物炭对氨氮的吸附动力学模型符合准二级动力学,吸附等温模型符合Freundlich模型。

本研究选取常见的农业废弃物玉米秸秆为原材料制备生物炭,采用高温老化、冻融循环老化和自然老化3种方式,模拟生物炭在环境中的变化,并研究老化前后生物炭理化性质、官能团和表面结构的变化;通过诺氟沙星吸附试验,建立吸附动力学和等温热力学模型,研究3种老化方式对生物炭吸附诺氟沙星的影响,为合理高效利用生物炭提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:诺氟沙星标准品(纯度99.9%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲酸、乙腈为色谱纯,HCl、NaOH、KCl、MgCl₂、AlCl₃均为分析纯。

仪器:LC-20AT型高效液相色谱仪(日本岛津公司);FTIR-8400S型红外光谱仪(日本岛津公司);FEI Inspect S50型扫描电子显微镜(美国赛默飞科技);VARIO EL cube型元素分析仪(德国Elementar);VBF-1200X型马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司);BSD-PS1型比表面积及孔径分析仪(北京贝世德仪器有限公司);PHS-3C型酸度计(浙江纳德科学仪器有限公司)。

1.2 老化生物炭的制备

1.2.1 生物炭的制备

以玉米秸秆为原材料,用蒸馏水清洗,烘干、粉碎,过20目筛。试验设置热解温度为600℃,热解4h

后,冷却至室温,研磨过100目筛,密封保存、备用,此为原始生物炭,记为CBC。

1.2.2 老化生物炭的制备

自然老化:将制备好的原始生物炭放入密闭容器中,于室温条件下培养30 d,保持40%的含水率,记为CBC_N。

冻融循环老化:将制备好的原始生物炭放入密闭容器中,在-20℃下保存24 h,取出后在25℃下保存24 h,2 d为一个循环,一共15个循环,时间总长为30 d,保持40%的含水率,记为CBC_F。

高温老化:将制备好的原始生物炭放入密闭容器中,在50℃的培养箱中保存30 d,保持40%的含水率,记为CBC_H。

1.3 生物炭吸附特性的研究

准确称取0.050 0 g生物炭至离心管中,加入20 mL浓度为100 mg·L⁻¹的诺氟沙星溶液(含有0.01 mol·L⁻¹ NaN₃作为抑菌剂),置于恒温振荡摇床,于25℃下避光振荡0、10、30、60、120、240、480、720、1 440 min后取样,10 000 r·min⁻¹离心10 min,0.22 μm滤膜过滤,用液相色谱法测定上清液中诺氟沙星的浓度,确定其吸附动力学曲线。

称取0.050 0 g生物炭至离心管中,加入20 mL浓度为20、40、60、80、100、120、140 mg·L⁻¹的诺氟沙星溶液(含有0.01 mol·L⁻¹ NaN₃作为抑菌剂),分别在15、25、35℃下恒温避光振荡24 h后取样,10 000 r·min⁻¹离心10 min,0.22 μm滤膜过滤,用液相色谱法测定上清液中诺氟沙星的浓度,确定其吸附等温热力学曲线。

用NaOH和HCl调节背景溶液的pH分别为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,研究pH对吸附量的影响。

调节溶液初始pH为7.0,溶液中分别加入不同浓度的K⁺、Mg²⁺、Al³⁺(含有0.01 mol·L⁻¹ NaN₃作为抑菌剂),离子浓度分别为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹,探究离子类型和离子浓度对生物炭吸附诺氟沙星的影响。

1.4 生物炭理化性质的测定及表征

参照《木质活性炭试验方法 pH的测定方法》(GB/T 12496.7—1999)测定生物炭pH;参照《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999)测定生物炭灰分;采用元素分析仪(Vario EL cube,德国Elementar公司)测定生物炭中C、H、N、S元素的含量,O元素含量用差减法得到^[15];采用扫描电子显微镜(Merlin,德国蔡司公司)观测生物炭的微观形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-8400S,日本岛津)测定生物炭的红外

光谱。

1.5 色谱检测条件

高效液相色谱仪(LC-20AT型日本岛津公司):色谱柱,ZORBAX EclipseXDB-C18 150 mm×4.6 mm;柱温40℃;流动相为0.1%的甲酸溶液(V_{乙腈}:V_水=20:80),流速为0.2 mL·min⁻¹;检测波长为278 nm;保留时间为4 min。

1.6 数据处理

1.6.1 吸附量

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:Q_e为吸附量,mg·g⁻¹;V为溶液的体积,L;m为吸附材料的质量,g;C₀和C_e分别为溶液中诺氟沙星的初始浓度和平衡浓度,mg·L⁻¹。

1.6.2 吸附动力学

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学方程: } Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (3)$$

式中:Q_t为t时刻诺氟沙星的吸附量,mg·g⁻¹;Q_e为吸附平衡时单位质量的生物炭对诺氟沙星的吸附量,mg·g⁻¹;k₁、k₂分别为准一级、准二级动力学方程的吸附速率常数。

1.6.3 吸附等温线

$$\text{Langmuir方程: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich方程: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\text{分离因子: } R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (6)$$

式中:Q_e为平衡吸附量,mg·g⁻¹;Q_m为理论最大吸附量,mg·g⁻¹;C_e为吸附达到平衡时溶液中诺氟沙星浓度,mg·L⁻¹;K_L为Langmuir常数,L·mg⁻¹;K_F和n均为Freundlich模型相关常数;R_L为分离因子,也称平衡参数;C₀为诺氟沙星的初始浓度,mg·L⁻¹。

1.6.4 吸附热力学

采用吉布斯自由能方程计算吸附过程的热力学参数(焓变、熵变)变化,分析温度对平衡吸附的影响。其公式为:

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln k_0 \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中:ΔG为吉布斯自由能变,kJ·mol⁻¹;ΔH为焓变,kJ·mol⁻¹;ΔS为熵变,kJ·mol⁻¹·K⁻¹;R为理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹;T为开氏温度,K;在ln k₀与1/T的关系直线中,斜率和截距分别对应ΔH和ΔS的值。

2 结果与讨论

2.1 老化前后生物炭的表征

2.1.1 老化前后生物炭的理化性质

老化前后生物炭的理化性质如表1所示。由表可知,老化使生物炭的灰分含量减少,pH降低。生物炭的老化是羧基增加的过程,且不同老化方式下羧基数量增加的程度不同,而羧基属于含氧酸性官能团,因此老化后生物炭的pH均有不同程度的降低^[16]。老化前后生物炭的比表面积相对变化不明显,但平均孔径明显减小,原因可能为老化使生物炭的孔壁塌陷、表面破碎。老化后的生物炭中的H、N、S元素的含量变化较小,C元素含量显著降低,O元素含量显著升高。与原始生物炭相比,自然老化、冻融循环老化、高温老化后生物炭的C元素含量降低了8.0%、13.5%、19.9%,而O元素含量增加了23.7%、28.7%、30.3%,其中影响最大的为高温老化,其次是冻融循环老化,自然老化的影响最小。老化使生物炭表面不稳定的C元素因受到温度、水分或微生物活动的影响而流失;在老化过程中生物炭受到氧化作用的影响而形成较多的含氧官能团,从而使O元素的含量增加。H/C通常用来表征生物炭的芳香性,(O+N)/C表征极性指数。老化后H/C、O/C、(O+N)/C均有不同程度的增加。老化处理过程中始终保持40%的含水率,导致生物炭中可溶性矿物的释放,从而降低了O/C的增加幅度,这也是老化生物炭pH和灰分下降的原因之一。CBC_N、CBC_F、CBC_H比CBC的H/C增加了0.06、0.10、0.12,O/C增加了0.02、0.02、0.04,(O+N)/C增加了0.02、0.02、0.03,表明老化作用使生物炭中的含氧官能团增加,极性增加,芳香性降低,这与SORRENTI等^[17]和CHENG等^[18]的研究结果一致。

2.1.2 老化前后生物炭的红外光谱分析

图1为老化前后生物炭的红外光谱(FT-IR)图。从图中可以看出,CBC、CBC_N、CBC_F、CBC_H有相同的特征峰,在3 232 cm⁻¹处的峰为醇或苯酚的—OH伸缩

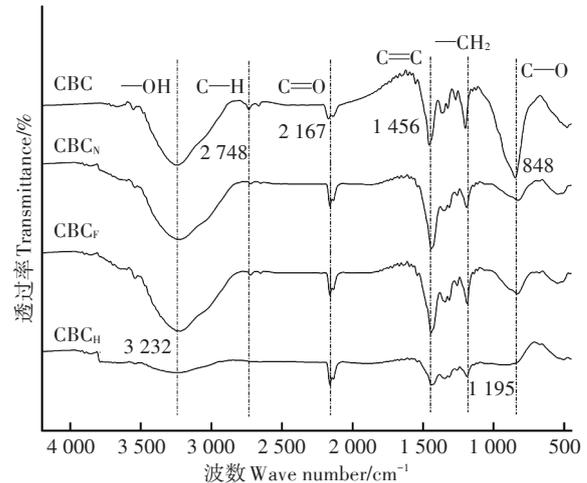


图1 老化前后生物炭的FT-IR谱图

Figure 1 FT-IR spectra of original and aged biochar

振动峰,主要为生物炭本身含有的碳水化合物和少量水分;在2 748 cm⁻¹处的峰为生物高分子聚合物上的C—H伸缩振动峰;在2 167 cm⁻¹处的峰为羧基和酮基团上C=O的伸缩振动峰;在1 456、1 195、848 cm⁻¹处的峰分别为C=C、—CH₂、C—O的伸缩振动峰。老化作用对生物炭中—OH、C=O、C=C和C—O官能团的影响较大。自然老化使—OH伸缩振动峰的变化不明显;冻融循环老化后—OH峰增强,振幅增大;高温老化影响最大,使—OH伸缩振动峰几乎消失。老化后C=O伸缩振动峰强度均有增大,高温老化是羧基化的过程,自然老化和冻融循环老化对C=C伸缩振动峰的影响较小,但是高温老化使C=C峰的强度明显减小,这与元素分析中高温老化使C元素含量降低结果一致。老化使C—O和C=C峰的强度减小、振幅减小,这也与元素分析结果一致。自然老化的官能团与原始生物炭相比没有太大变化,可能是由于自然老化强度较低;高温老化对生物炭表面官能团的峰强影响较大,官能团的变化会影响生物炭对诺氟沙星的吸附效果。红外光谱分析结果显示,高温老化对生物炭上官能团的影响最大,冻融循环老化次之,自然老化影响最小,老化过程使生物炭发生氧化作用,增加了生物炭上

表1 老化前后生物炭的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of original and aged biochar

生物炭 Biochar	pH	灰分 Ash/%	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 Mean pore size/nm	元素含量 Element content/%					摩尔比 Atomic ration		
					O	N	C	H	S	H/C	O/C	(O+N)/C
CBC	11.16	18.71	236.46	0.72	4.56	0.99	70.87	0.71	0.09	0.12	0.05	0.06
CBC _N	9.58	17.56	235.89	0.65	5.64	0.84	65.21	0.98	0.10	0.18	0.07	0.08
CBC _F	9.43	15.89	233.57	0.59	5.87	0.81	61.32	1.12	0.14	0.22	0.07	0.08
CBC _H	9.21	14.37	224.23	0.56	5.94	0.75	56.78	1.15	0.16	0.24	0.09	0.09

的含氧官能团数量,从而对诺氟沙星的吸附量。

2.1.3 老化前后生物炭扫描电镜分析

图2为老化前后生物炭的扫描电镜(SEM)图。从图中可以观察到,3种老化方式对CBC的表面形貌均影响显著。CBC表面具有明显的管状孔隙结构,排列密实、规则,表面孔道完整、光滑、无破损;CBC_N表面基本保留了孔道结构,局部有破损;CBC_F孔道结构明显被破坏,孔壁变薄,表面有碎片;CBC_H的微观结构有明显变化,表面发生断裂,孔道结构被完全破坏而变成碎片,孔壁塌陷,导致生物炭表面的吸附位点被堵塞,不利于对诺氟沙星的吸附。

2.2 秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究

2.2.1 吸附动力学分析

不同吸附时间对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的影响如图3和表2所示。在25℃的反应条件下,老化前后生物炭对诺氟沙星的平衡吸附量为CBC(35.21 mg·g⁻¹)>CBC_N(33.27 mg·g⁻¹)>CBC_F(32.50 mg·g⁻¹)>CBC_H(30.00 mg·g⁻¹),自然老化、冻融循环老化和高温老化分别使CBC的吸附量降低了5.51%、7.70%、

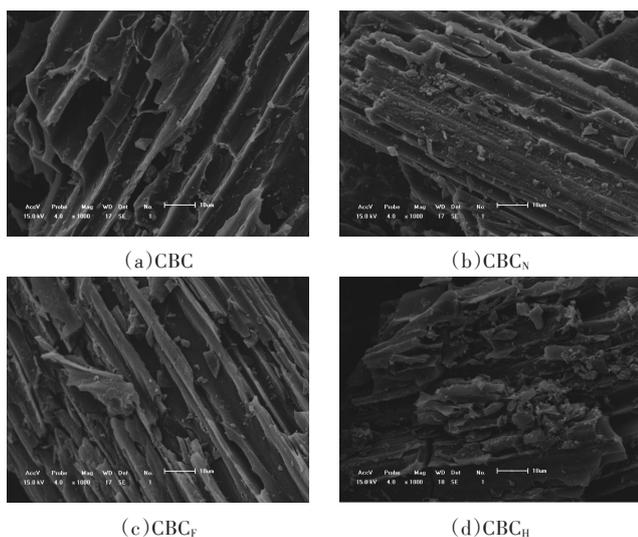


图2 老化前后生物炭的SEM图

Figure 2 SEM diagrams of original and aged biochar

14.80%。CBC_N、CBC_F、CBC_H对诺氟沙星的吸附量均随反应时间的增加而增加,3种生物炭同样具有较快的吸附速率,0~180 min为快速吸附阶段,180~480 min为慢速吸附阶段,大于480 min后基本达到吸附平衡,这与CBC吸附诺氟沙星的过程基本一致^[19]。

表3为老化前后生物炭对诺氟沙星吸附动力学的拟合结果。准二级动力学模型能够较好地反映老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附行为,CBC、CBC_N、CBC_F、CBC_H用准二级模型拟合的 R^2 (0.987、0.992、0.994、0.986)优于准一级模型(0.961、0.967、0.957、0.950);准二级动力学模型拟合的理论平衡吸附量也与试验得出的实际吸附量更为接近,这表明生物炭吸附诺氟沙星的过程是多重机理的复合效应,包括快速的物理吸附过程和缓慢的化学吸附过程^[20]。老化后的生物炭吸附阶段的线性拟合曲线仅有初始阶段通过坐标原点,表明颗粒内扩散不是控制吸附速率的唯一步骤,其吸附构成还受到表面吸附和外界液膜扩散等的影响。

2.2.2 吸附等温热力学分析

为了解老化后生物炭对诺氟沙星的吸附特性和吸附机制,在25℃下对不同初始浓度(20、40、60、80、100、120、140 mg·L⁻¹)的诺氟沙星进行吸附试验,结果如图4所示。随着初始浓度的增加,生物炭表面的吸

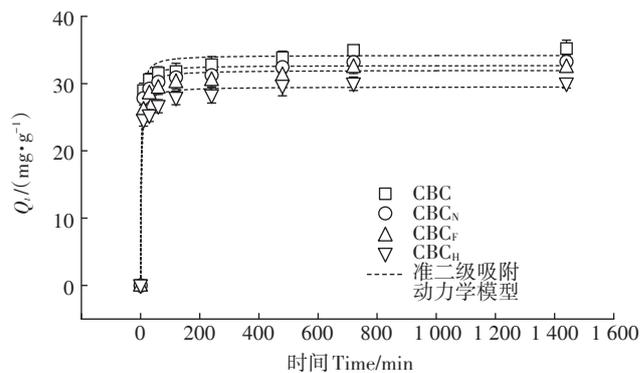


图3 老化前后生物炭的吸附动力学曲线

Figure 3 Adsorption kinetic curves of original and aged biochar

表2 老化前后生物炭的吸附量(mg·g⁻¹)

Table 2 Adsorption capacities of original and aged biochar(mg·g⁻¹)

生物炭 Biochar	10 min	30 min	60 min	120 min	240 min	480 min	720 min	1 440 min
CBC	28.96±0.39a	30.57±0.73a	31.57±0.81a	31.80±0.87a	32.11±0.30a	33.87±0.85a	34.96±0.72a	35.21±0.66a
CBC _N	27.85±0.88ab	29.25±0.66ab	30.28±0.84ab	30.93±0.93a	31.27±1.31a	32.45±0.96ab	33.21±0.88a	33.27±0.66ab
CBC _F	26.14±0.65bc	28.56±0.90b	29.41±0.85b	30.25±0.88a	30.56±1.05a	32.26±0.86bc	32.40±1.35a	32.50±0.45b
CBC _H	24.56±1.47c	25.25±1.17c	26.65±1.41c	27.88±1.21b	28.23±0.57b	29.65±1.25c	29.98±1.82b	30.00±1.78c

注:表中数据为平均值±标准差,同列数据后不同字母表示不同处理间的差异显著($P<0.05$)。

Note: Data in the table are represented with mean±SD, and different letters after the data in the same column indicate significant differences among treatments ($P<0.05$).

表3 生物炭吸附诺氟沙星的动力学模型参数

Table 3 Kinetic model parameters of biochar adsorption of norfloxacin

生物炭 Biochar	$Q_s/(mg \cdot g^{-1})$	准一级动力学模型 Quasi-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Quasi-second-order kinetic model		
		$Q_s/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_s/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
CBC	35.21	32.381	6.94	0.961**	33.56	0.016	0.987**
CBC _N	33.27	31.062	6.66	0.967**	32.17	0.017	0.992**
CBC _F	32.50	30.154	6.51	0.957**	31.45	0.014	0.994**
CBC _H	30.00	27.782	6.05	0.950**	28.99	0.015	0.986**

注:**表示 $P < 0.01$ 。下同。

Note:** indicates $P < 0.01$. The same below.

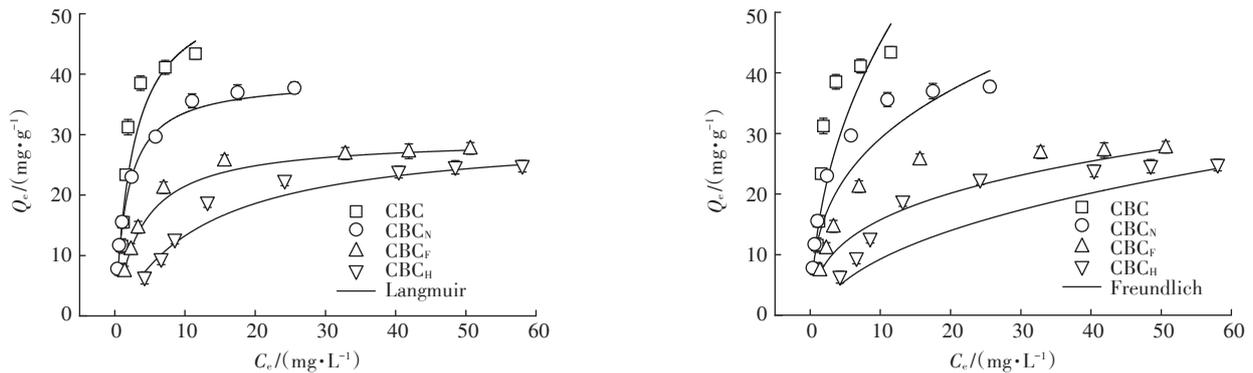


图4 老化前后生物炭的等温吸附曲线

Figure 4 Isotherm adsorption curves of original and aged biochar

附位点和活性基团数量逐渐达到饱和,吸附速率逐渐降低,并且老化后生物炭对诺氟沙星的吸附能力比原始生物炭明显减小,表现为 $CBC > CBC_N > CBC_F > CBC_H$ 。

为了进一步解释老化后生物炭对诺氟沙星的吸附特性,选择 Langmuir 和 Freundlich 模型对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的等温吸附过程进行拟合,拟合参数见表4。由表4可知,Langmuir 模型拟合的 R^2 (0.861~0.995) 高于 Freundlich 模型拟合的 R^2 (0.744~0.931),这说明老化后的生物炭吸附诺氟沙星属于单分子层吸附,通过拟合参数 Q_m 发现,随着反应温度的上升,生物炭的吸附量逐渐增大,说明温度升高有利于生物炭对诺氟沙星的吸附。通过平衡参数 R_L 值(参考分离因子公式)判断生物炭是否能有效吸附诺氟沙星: $0 < R_L < 1$ 为有利吸附, $R_L > 1$ 为不利吸附, $R_L = 1$ 为线性吸附, $R_L = 0$ 为不可逆吸附^[21]。由表4计算得到, CBC、CBC_N、CBC_F 和 CBC_H 的 R_L 分别为 0.12~0.42、0.21~0.32、0.08~0.13 和 0.24~0.33,说明老化前后的生物炭对诺氟沙星的吸附均为有利吸附。老化后的生物炭对诺氟沙星的吸附能力均降低,因为老化过程使生物炭的灰分含量减少、pH 降低、芳香化程度降低、表面碱性基团数量减少、酸性官能团数量增加,同时老化

使生物炭表面局部断裂破碎、孔洞塌陷,导致吸附位点被阻塞,这些原因均会导致老化生物炭对诺氟沙星的吸附能力降低。

表5为生物炭吸附诺氟沙星的热力学参数。4种生物炭的 $\Delta G < 0$,且随着温度的升高而降低,说明生物炭吸附诺氟沙星是自发进行的。 $\Delta H > 0$,说明吸附过程是吸热反应,升温有利于吸附。当 ΔH 为 2.10~20.90 $kJ \cdot mol^{-1}$ 时,吸附作用主要是物理吸附,表明生物炭中存在吸附位点;当 ΔH 为 20.90~418.40 $kJ \cdot mol^{-1}$ 时,吸附作用主要为化学吸附,表明生物炭表面的官能团参与了反应^[22]。新鲜生物炭 CBC 对诺氟沙星的吸附主要为物理吸附,老化后的生物炭既有物理吸附又存在化学吸附,说明老化后生物炭上的官能团参与了反应。老化前后的 $\Delta H > 0$ 说明吸附过程以熵驱动为主,吸附过程固液面的混乱程度增加,说明吸附是无序的过程。

2.2.3 背景液 pH 对生物炭吸附诺氟沙星的影响

背景液不同的 pH 对生物炭吸附诺氟沙星的影响如图5所示。随着 pH 的逐渐增大,老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附量均先增大后减小,当 pH 为 7.0 时,吸附量达到最大, CBC、CBC_N、CBC_F 和 CBC_H 的吸

表4 Langmuir和Freundlich模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

生物炭 Biochar	$T/^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
CBC	15	54.44	0.217	0.936**	12.333	2.192	0.850**
	25	56.13	0.232	0.953**	12.862	2.127	0.880**
	35	56.45	0.394	0.861**	17.371	2.382	0.744**
CBC _N	15	40.04	0.608	0.995**	15.901	3.384	0.931**
	25	40.12	1.171	0.970**	19.211	3.953	0.860**
	35	42.25	1.283	0.951**	20.567	3.738	0.854**
CBC _F	15	27.03	0.210	0.980**	8.603	3.635	0.869**
	25	30.19	0.279	0.986**	10.405	3.726	0.861**
	35	39.15	0.342	0.991**	12.917	3.155	0.903**
CBC _H	15	22.61	0.079	0.974**	4.500	2.869	0.892**
	25	31.27	0.081	0.953**	5.441	2.539	0.865**
	35	43.69	0.091	0.956**	6.760	2.204	0.874**

表5 生物炭对诺氟沙星的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of norfloxacin adsorption by biochar

生物炭 Biochar	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
CBC	15	-14.13	11.27	0.09
	25	-15.03		
	35	-15.90		
CBC _N	15	-28.63	30.15	0.15
	25	-55.48		
	35	-61.13		
CBC _F	15	-9.87	29.80	0.32
	25	-13.23		
	35	-13.31		
CBC _H	15	-3.73	21.62	0.03
	25	-3.85		
	35	-4.32		

附量分别为 37.75、35.86、33.87 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 27.96 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 高温老化使生物炭对诺氟沙星的吸附能力显著降低, 冻融循环老化次之, 自然老化与新鲜生物炭吸附量差异较小。诺氟沙星为酸碱两性物质, 其结构中的羧基显酸性, 哌嗪基显碱性。pH 会影响诺氟沙星在环境中的存在形态, 张琴等^[23]研究发现偏酸和偏碱的环境均不利于对诺氟沙星的吸附, 这与本文试验结果一致。

诺氟沙星有 2 个酸解离常数 ($\text{p}K_{a1}=6.10$, $\text{p}K_{a2}=8.70$)^[24], 当溶液 pH 为 3.0 和 5.0 时, 诺氟沙星的存在形态以阳离子为主, H^+ 与其竞争吸附位点, 导致吸附

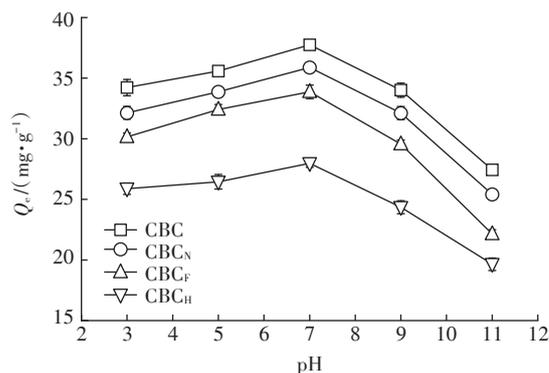


图5 不同 pH 对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的影响
Figure 5 Effects of different pH values on the adsorption of norfloxacin by original and aged biochar

量降低; 当溶液 pH 为 7.0 时, 诺氟沙星的存在形态以中性离子为主, 生物炭表面的酸性官能团通过静电吸附作用与其相结合, 使吸附能力增强; 当溶液 pH 为 9.0 和 11.0 时, 诺氟沙星的存在形态以阴离子为主, 与 OH^- 之间的静电排斥力增强^[25], 使吸附量降低。

2.2.4 离子类型和离子浓度对生物炭吸附诺氟沙星的影响

不同离子类型对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的影响如图 6 所示。从图中可见, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 对老化前后生物炭吸附诺氟沙星均有明显的抑制作用, 其抑制能力表现为 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。与添加 K^+ 溶液相比, 添加 Mg^{2+} 的背景电解质溶液使 CBC、CBC_N、CBC_F、CBC_H 的吸附量降低了 14.58%、23.21%、26.74%、29.63%, 添加 Al^{3+} 的背景电解质溶液使 CBC、CBC_N、CBC_F、CBC_H

的吸附量降低了23.77%、32.65%、34.71%、39.68%，可见离子价态越高越不利于生物炭对诺氟沙星的吸附。其原因可能为高价态阳离子比低价态阳离子带正电荷更多，价态升高，溶液中的正电荷增加，与诺氟沙星竞争更多的负电荷吸附位点，从而影响了生物炭以离子交换的形式对诺氟沙星进行吸附，此结果与张琴等^[26]的研究中，阳离子价态越高，对诺氟沙星在胡敏酸上的吸附越不利的结果相同。

不同离子浓度对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的影响如图7所示。从图中可见，当 K^+ 浓度由 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，CBC、CBC_N、CBC_F和CBC_H对诺氟沙星的吸附量分别降低了11.45%、28.53%、32.00%和54.55%；随着 Mg^{2+} 浓度的增大，CBC、CBC_N、CBC_F和CBC_H的吸附量降低了28.00%、28.72%、35.00%和56.67%；随着 Al^{3+} 浓度的增大，CBC、CBC_N、CBC_F和CBC_H的吸附量降低了72.10%、73.33%、77.78%和80.12%。随着阳离子浓度的升高，老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附量呈明显下降的趋势，原因为离子浓度越高，其占据的生物炭吸附位点越多，使吸附量明显下降^[27]。在高鹏等^[28]的研究中，阳离子浓度越高，对高岭土吸附诺氟沙星的影响

越大。王增双^[29]的研究表明，离子强度对煤矸石及其改性产品吸附抗生素的影响主要表现为抗生素吸附量随离子浓度的增加而降低，阳离子对吸附过程具有竞争作用。这些研究结果与本文的试验结果相吻合。

2.3 吸附机理

生物炭对诺氟沙星的吸附机理主要包括孔隙填充、静电引力、氢键作用和疏水作用等(图8)。根据SEM图可知，生物炭的表面有大量孔隙，孔隙越多，提供的诺氟沙星吸附位点越多。从吸附动力学可知，诺氟沙星的吸附过程为简单的孔隙填充作用，随着吸附时间的增加，吸附位点被逐渐占据，阻力增大，吸附能力开始降低。背景液pH对诺氟沙星吸附量的影响试验结果表明，诺氟沙星和生物炭表面离子在不同酸碱程度下显现出不同的带电性，当诺氟沙星与生物炭表面离子产生静电排斥作用时，吸附量下降，当诺氟沙星与生物炭表面离子发生结合作用时，吸附量增大，此过程为静电引力作用。此外，喹诺酮类抗生素分子具有疏水性，疏水作用促使诺氟沙星分子附着于生物炭表面^[30]。根据FT-IR图可知，生物炭表面有丰富的活性基团(羟基、羰基、醛基等)和芳香基团等，并且不同的生物质原料包含的基团数量不同，而活性基团中

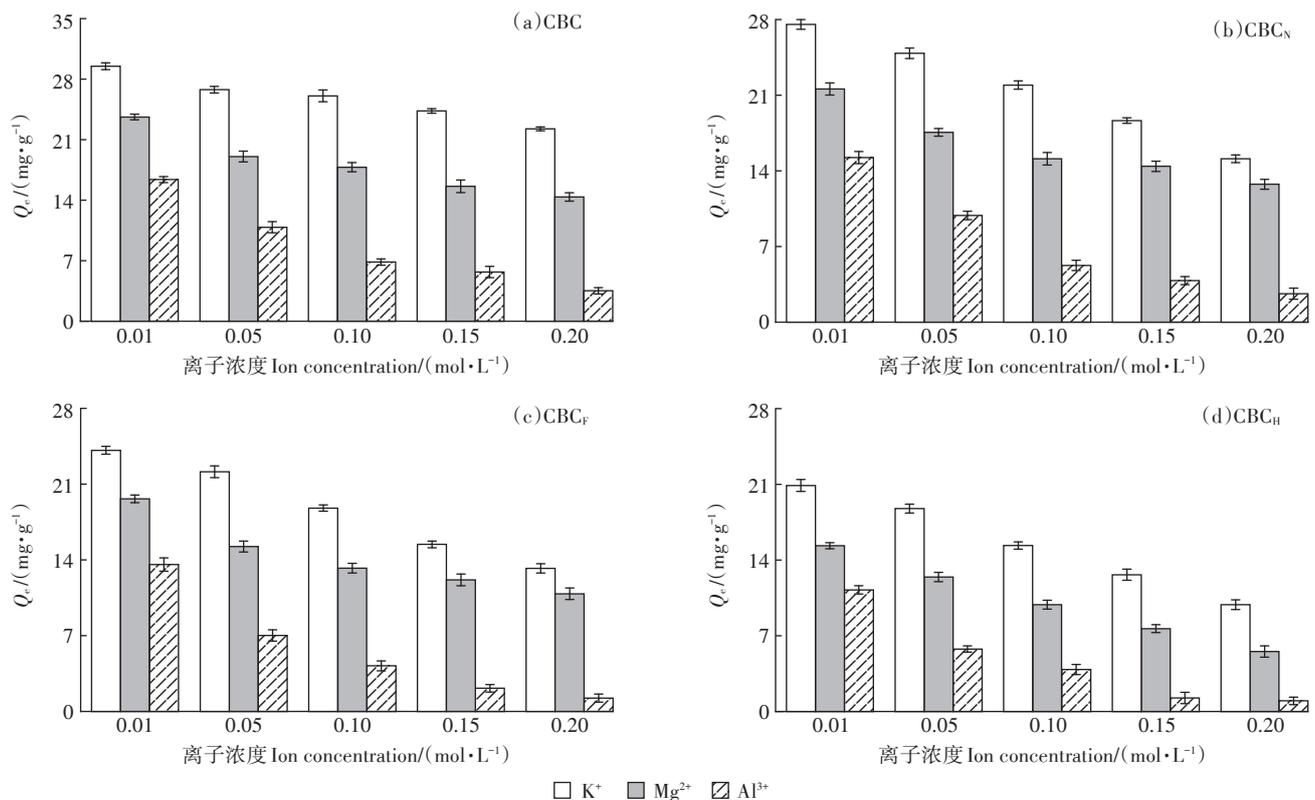


图6 离子类型对老化前后生物炭吸附诺氟沙星的影响

Figure 6 Effects of ion type on the adsorption of norfloxacin by original and aged biochar

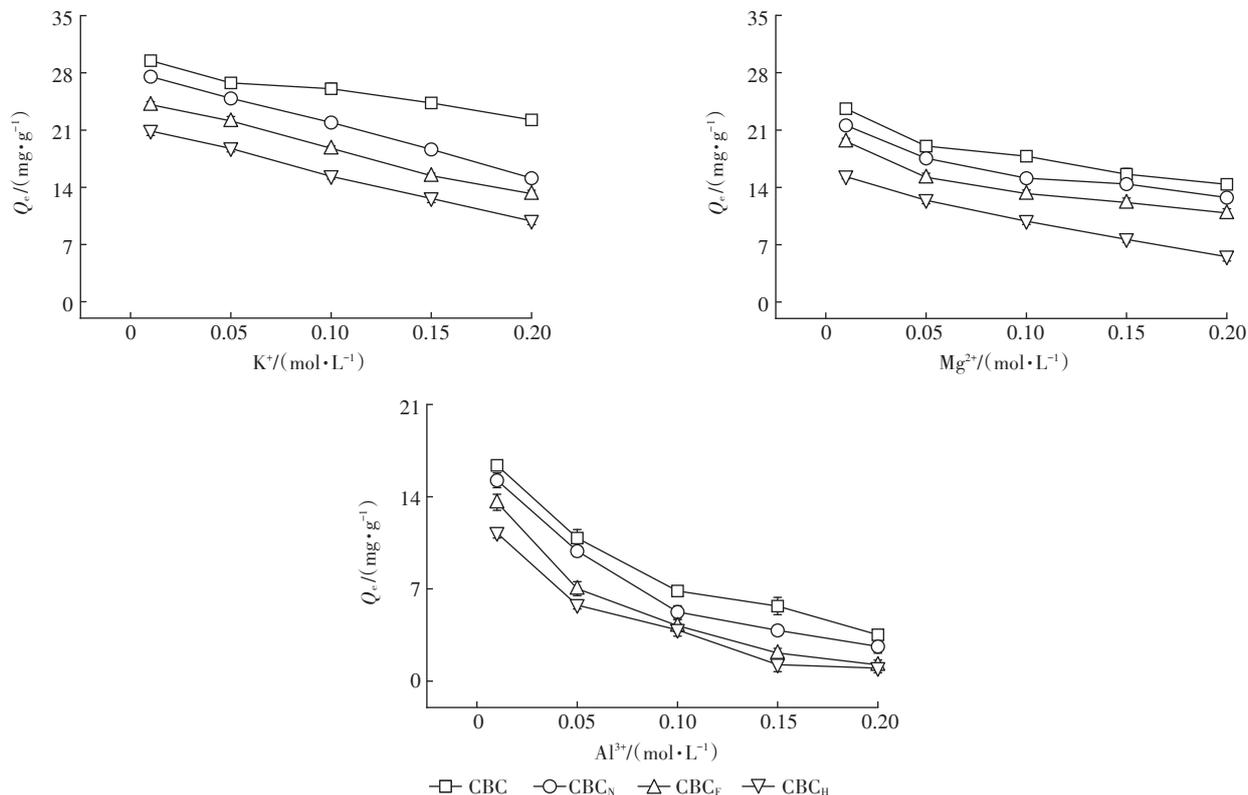


图7 不同离子浓度下老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附量

Figure 7 Adsorption capacities of norfloxacin on original and aged biochar under different ion concentrations

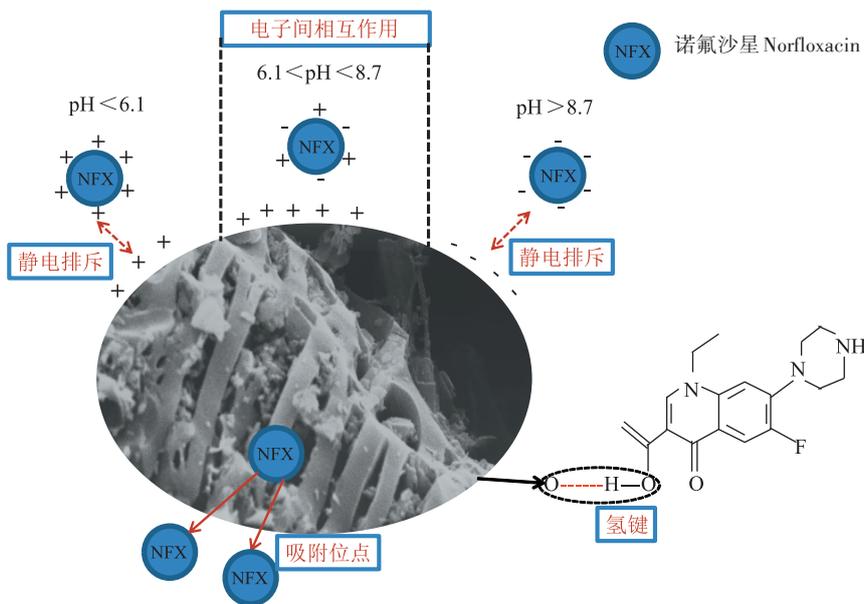


图8 生物炭吸附诺氟沙星的机理

Figure 8 The mechanism of norfloxacin adsorption by biochar

的羟基与诺氟沙星上的烯酮、酚基、羟基和胺基等部分形成氢键^[31],使溶液中的诺氟沙星减少,此过程为氢键作用。

3 结论

(1)自然老化、冻融循环老化和高温老化3种老

化方式均使生物炭灰分含量减少、pH降低,比表面积没有明显变化,但平均孔径减小。老化使生物炭C元素含量降低、O元素含量显著增加、极性增加、芳香性降低,其中高温老化影响最大,冻融循环老化次之,自然老化影响最小。高温老化使生物炭表面的一OH和C=C数量明显减少,冻融循环老化使一OH数量增加,自然老化对生物炭表面官能团影响较小。老化使生物炭表面破损、孔道塌陷,阻塞生物炭上的吸附位点,从而影响对诺氟沙星的吸附。

(2)老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附更符合准二级动力学模型,自然老化、冻融循环老化和高温老化分别使生物炭的吸附量降低了5.51%、7.70%、14.80%;等温吸附拟合结果表明,Langmuir模型能更好地拟合诺氟沙星在生物炭上的吸附过程,此吸附为自发吸热且熵增大的过程。

(3)随着pH的增大,老化前后生物炭对诺氟沙星的吸附量呈现先增大后减小的趋势,pH为7时,吸附量最大。 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 对老化前后生物炭吸附诺氟沙星均有明显的抑制作用,其抑制能力表现为 $Al^{3+}>Mg^{2+}>K^+$ 。

参考文献:

- [1] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110:160-172.
- [2] LARSON C. China's lakes of pig manure spawn antibiotic resistance[J]. *Science*, 2015, 347(6223):704.
- [3] TAN X, LIU Y, ZENG G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125(4):70-85.
- [4] DANNER M C, ROBERTSON A, BEHREND S V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664(5):793-804.
- [5] FANG J, ZHAN L, OK Y S, et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57:15-21.
- [6] 闵露娟, 柳金明, 张鹏, 等. 不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):806-814. MIN L J, LIU J M, ZHANG P, et al. Influences of different aging processes on biochar physicochemical properties and the adsorption of phthalic acid esters[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4):806-814.
- [7] SHI K, XIE, QIU Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 114(4):102-108.
- [8] LIU Z, DEMISIE W, ZHANG M. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179:146-152.
- [9] GHAFFAR A, GHOSH S, LI F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206(11):502-509.
- [10] RECHBERGER M V, KLOSS S, RENNHOFFER H, et al. Changes in biochar physical and chemical properties: Accelerated biochar aging in an acidic soil[J]. *Carbon*, 2017, 115:209-219.
- [11] 唐伟, 郭悦, 沈小明, 等. 模拟生物质炭老化前后对非吸持作用的影响[J]. 环境化学, 2014, 33(6):923-929. TANG W, GUO Y, SHEN X M, et al. Simulating the effect of biomass char on phenanthrene uptake before and after aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(6):923-929.
- [12] MARTIN S M, KOOKANA R S, ZWIETEN L V, et al. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231/232:70-78.
- [13] JIN J, SUN K, WANG Z Y, et al. Effects of chemical oxidation on phenanthrene sorption by grass- and manure-derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598:789-796.
- [14] 汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3):566-573. WANG Y R, HOU J F, GUO J H, et al. Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):566-573.
- [15] 陈静文, 张迪, 吴敏, 等. 两类生物炭的元素组分分析及其热稳定性[J]. 环境化学, 2014, 33(3):417-422. CHEN J W, ZHANG D, WU M, et al. Elemental composition and thermal stability of two different biochars[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(3):417-422.
- [16] 王朝旭, 陈绍荣, 张峰, 等. 玉米秸秆生物炭及其老化对石灰性农田土壤氨氧化和氨挥发的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2350-2358. WANG Z X, CHEN S R, ZHANG F, et al. Effects of fresh and aged maize straw-derived biochars on ammonia volatilization in a calcareous arable soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2350-2358.
- [17] SORRENTI G, CA M, DUGAN B, et al. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564:237-246.
- [18] CHENG C H, LEHMANN J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8):1021-1027.
- [19] LÜ W H, ZHAO G J. Preparation of Chinese fir wood/MMT nanocomposites and the factors affecting it[J]. *Forestry Studies in China*, 2007(1):49-54.
- [20] PLAZINSKI W, RUDZINSKI W, PLAZINSKI A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 152(1/2):2-13.
- [21] ZHAO Y, ZHANG B, ZHANG X, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3):658-664.
- [22] 田宜水, 王茹. 基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3):234-240. TIAN Y S, WANG R. Thermodynamics analysis of biomass based on model-free different heating rate method[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural*

- Engineering*, 2016, 32(3):234-240.
- [23] 张琴, 黄冠焱, 赵玲, 等. pH值和离子对诺氟沙星在胡敏酸上吸附特征的影响[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1):78-83. ZHANG Q, HUANG G Y, ZHAO L, et al. Influence of pH and ions on sorption of norfloxacin on humic acid[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(1):78-83.
- [24] YANG W, LU Y, ZHENG F, et al. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179:112-118.
- [25] SOULÉ M E Z, FLORES F M, SÁNCHEZ R M T, et al. Norfloxacin adsorption on montmorillonite and carbon/montmorillonite hybrids: pH effects on the adsorption mechanism, and column assays[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2020, 56(1):113-122.
- [26] 张琴, 黄冠焱, 赵玲, 等. 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附热力学与动力学特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1):65-70. ZHANG Q, HUANG G Y, ZHAO L, et al. Thermodynamics and kinetics of norfloxacin sorption on humic acid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1):65-70.
- [27] 闫聪聪, 符博敏, 罗吉伟, 等. 阳离子强度及类型对生物质炭吸附土霉素的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4):718-724. YAN C C, FU B M, LUO J W, et al. Effects of cation strength and species on adsorption of oxytetracycline by biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4):718-724.
- [28] 高鹏, 莫测辉, 李彦文, 等. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6):1740-1744. GAO P, MO C H, LI Y W, et al. Preliminary study on the adsorption of quinolones to Kaoling[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6):1740-1744.
- [29] 王增双. 煤矸石及其改性产品对抗生素吸附特性的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2017. WANG Z S. Study on the adsorption properties of coal gangue and its modified products on antibiotics[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [30] 徐非凡. 共价有机凝胶材料HCOGs对喹诺酮类抗生素的吸附研究[D]. 长春:吉林大学, 2020. XU F F. Study on the adsorption of quinolone antibiotics by covalent organogel materials HCOGs[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [31] ZHANG G, LIU X, SUN K, et al. Competitive sorption of metsulfuron-methyl and tetracycline on corn straw biochars[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(6):1906.

(责任编辑:宋潇)