

生物炭对抗生素的吸附/解吸研究进展*

邓雅雯 晏彩霞 聂明华[#] 周旋

(江西师范大学地理与环境学院,鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室,江西 南昌 330022)

摘要 抗生素的滥用使得其在中环境中被频频检出,并且由此导致的抗性基因污染已严重威胁到人类和动物健康。抗生素的吸附/解吸行为是其进入环境后发生迁移转化的重要途径之一。生物炭因具有成本低廉、制备简单、吸附效果好等优点,近年来被学者广泛关注。从动力学、热力学角度阐述生物炭对抗生素的吸附/解吸机理,分析生物炭对抗生素吸附/解吸过程的影响因素,包括生物炭自身特性(比表面积、官能团、微孔结构)、生物炭释放的溶解性有机质(DOM)、生物炭中的持久性自由基以及 pH、温度、离子强度、腐殖酸、生物炭老化等环境因素,试图系统探究生物炭对抗生素吸附/解吸的本质。虽然生物炭对抗生素吸附行为的研究已日渐成熟,但有关生物炭对抗生素的解吸机理、生物炭衍生 DOM 对吸附/解吸过程的影响、生物炭施用后带来的环境风险以及改性生物炭的实际应用等方面的研究还不够完善,今后对这些方面的研究仍有待加强。

关键词 生物炭 抗生素 吸附 解吸 影响因素

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.03.022

Study on the antibiotic adsorption/desorption of biochar: a review DENG Yawen, YAN Caixia, NIE Minghua, ZHOU Xuan. (School of Geography and Environment, Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022)

Abstract: At present, the continued intensive use of antibiotics has led to their frequent detection in the environments. Besides, with the adverse effects of antibiotics, these contaminants increase the resistance in bacteria that might in turn influence on human and animal health. Adsorption/desorption is one of the important ways for the migration and transformation of antibiotics after entering the environment. Recently, due to the low cost, simple preparation, and good adsorption effect, biochar is widely concerned by scholars. The mechanism of adsorption/desorption of antibiotics by biochar (including kinetics and isotherm), as well as the impact factors in the adsorption/desorption system, such as the physicochemical properties of biochar (specific surface area, surface functional groups and microporous structure), dissolved organic materials (DOM) released from biochar, persistent free radicals in biochar, pH, temperature, ion strength, humic acid and biochar aging, were summarized in this paper. The aim of this study was to investigate the adsorption/desorption mechanism between antibiotic and biochar. Although the relevant studies on the adsorption of antibiotics by biochar were gradually matured, the studies about the desorption mechanism of antibiotics by biochar, the effect of DOM released from biochar on the adsorption/desorption system, the risk assessment on biochar application and the practical application of modified biochar still needed to be further explored.

Keywords: biochar; antibiotics; adsorption; desorption; impact factors

1928 年,青霉素首次被发现,此后抗生素被大量而广泛应用于人类疾病治疗、水产养殖和家禽饲养等方面。抗生素种类繁多,多达几百种,但主要分为磺胺、氟喹诺酮、四环素、大环内酯和 β -内酰胺 5 大类^[1]。根据世界动物卫生组织 2017 年公布的《兽用抗菌药物使用情况年报》数据显示,亚太地区国家对抗生素的使用量最大,约为欧洲的 3 倍,且使用种类多样,多达 34 种^[2]。进入动物体内的抗生素大部分(约 30%~90%)会以代谢产物或是原药的形式

从体内排出,随后通过农田施肥以及随意排放养殖废水的方式,致使抗生素进入到土壤、湖泊和地下水等自然环境中^[3]。相关研究表明,抗生素类化合物在世界各地的土壤、水体及沉积物中不断被检出,已成为近 20 年来一直困扰人们的一类新兴环境污染物^[4]。并且,环境中以“假持久”现象存在的抗生素可以选择性抑杀环境微生物。由于长期处于低浓度状态,抗生素还可诱导微生物发生变异,产生耐药基因,并存在潜在的遗传毒性而损害健康^[5]。2017 年

第一作者:邓雅雯,女,1996 年生,硕士研究生,主要从事生物炭对污染物的吸附/解吸研究。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.41601521, No.41601523)。

9月20日,世界卫生组织宣布抗生素耐药感染是最大的健康风险,耐药结核病导致每年大约25万人死亡,而由于抗生素耐药性致使欧美国家每年约有4.8万人死亡^[6]。因此,抗生素的环境归趋及健康风险问题一直备受关注^[7]。

然而,现有的生物处理及混凝沉淀等常规污水处理工艺对抗生素的去除效果并不理想,对工业废水及生活、农业污水中抗生素的去除率大约只有50%~70%,甚至个别出现“负去除”现象^[8]。目前来说,对抗生素的去除方法有吸附法、光解法、反渗透法、高级氧化法等^[9]。其中,吸附是一种经济高效的修复技术,这与吸附材料来源广泛且具有较高的处理效率有关^[10]。开展吸附修复的关键是吸附剂的选择。目前,已经作为污染物去除的吸附剂有碳纳米材料、磁性纳米材料等^[11]。尽管这些材料均具有一定的吸附效果,然而制作过程复杂,控制条件苛刻,制作成本高昂,因而不适合大量生产。现有研究发现,虽然常规吸附材料活性炭对一些抗生素的去除率可高达90%以上^[12],但由于其具有成本高、不能再生利用等问题而在日常生活难以批量使用。于是,生物炭作为一种成本低廉的新型环境功能材料,同时在缓解温室效应,提高农业生产、土壤养分水平和保水能力等方面均具有潜在优势,现已成为吸附修复研究的热点^[13]。

生物炭可以使用作物残留物和废弃生物质等材料制备,具备来源丰富且易于收集等特点^[14],同时富含碳元素(质量分数约在60%以上)、可提升土壤质量^[15]。生物炭具有多级孔隙结构,比表面积巨大、呈高度芳香化,含有羧基、羰基、酸酐和酚羟基等多种官能团^[16]。正因生物炭拥有这些表面特征使其具有很好的吸附性能,对污染物的环境行为影响巨大。何杨等^[17]研究了生物炭墙对紫色土坡耕地中氟苯尼考迁移的影响,发现构建坡底生物炭(质量分数5%)渗透墙对抗生素的深层侧向迁移及淋溶迁移呈现出明显的减控作用。生物炭也被广泛施用于土壤中以减少土壤中有机污染物含量,同时也达到改善土壤的理化性质、提高土壤肥力和修复受污染土壤的目的。本研究对国内外应用新型环境功能材料生物炭去除环境中的抗生素污染物进行综述,并对抗生素的吸附/解吸机理,包括吸附/解吸动力学、热力学、影响因素等方面进行总结,提出相关研究的不足,以期对生物炭及改性产物对抗生素的吸附/解吸研究和应用提供一定的理论参考依据。

1 生物炭对抗生素的吸附机理及影响因素

1.1 生物炭对抗生素的吸附机理

近期相关研究主要关注生物炭的吸附过程,并且在该过程中由于吸附质与吸附剂自身性质的差异,其作用机理之间也存在差异。大多数生物炭对抗生素的吸附过程均包括分配作用、颗粒内部扩散和表面吸附等^[18]。CHEN等^[15]通过在不同裂解温度下制备的生物炭对不同疏水有机物的吸附研究发现,制备温度较低的生物炭,吸附过程主要由分配作用控制,随着制备温度的升高,表面吸附作用逐渐起主导作用。而对于离子型抗生素,除以上3种作用机理外,还受到吸附剂与吸附质之间的 π - π 电子供体-受体相互作用、静电及离子交换作用影响。如王开峰等^[19]的研究发现,水稻秸秆生物炭对磺胺甲恶唑和磺胺二甲苯嘧啶的吸附过程是由多种吸附机理共同作用的,包括了化学或物理化学吸附。轩盼盼等^[20]通过对氧氟沙星、环丙沙星、恩氟沙星在农作物秸秆上的吸附研究发现,吸附质由于静电作用力在吸附剂上迅速扩散,且该过程是一个活化能变化较大以及非均相的扩散过程。有关生物炭对抗生素吸附作用机理的表达主要通过动力学吸附实验与吸附等温实验来实现。因此,对动力学及热力学模型的理解显得尤为重要。

1.1.1 吸附动力学

目前,生物炭对抗生素的吸附动力学研究主要采用双室一级动力学模型、准(伪)二级动力学模型、W-M内扩散模型和Elovich模型等。其中,双室一级动力学模型将吸附区分为快室和慢室吸附单元。快室吸附速率主要受土壤中有机和无机组分暴露在外表面的官能团控制,而慢室吸附速率主要受土壤有机和无机质内部空隙的控制^[21]。该模型对某些有机污染物在天然土壤中的吸附动力学过程拟合较好^[22]。准(伪)二级动力学模型描述的吸附过程包括外部液面扩散、颗粒内部扩散和表面吸附等^[19],该吸附过程受化学吸附机理的控制,涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。由于吸附动力学通常受不同机理的控制,因此有研究进一步采用W-M内扩散模型对数据进行了分析,通过对二级动力学过程采取整体拟合和分段拟合的方法,分析出吸附过程主要的扩散形式^[23]。该模型能够描述大多数吸附过程,但对于颗粒表面、液体膜内扩散的过程往往不适合。而Elovich模型适合反应过程中活化能变化较大以及非均相的扩散过程^[24]。

1.1.2 吸附热力学

在吸附等温实验中,多选用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对抗生素的吸附行为进行拟合。Langmuir 模型描述的是单分子层吸附,假设吸附剂表面有大量吸附活性中心并被吸附质占满时,则吸附达到饱和^[25]。Langmuir 模型对于描述重金属及有机污染物在碳材料上的吸附行为表现优异^[26]。例如,SUN 等^[27]通过使用生物炭及生物炭/H₂O₂去除尿液中的磺胺类抗生素及代谢物实验分析得出,Langmuir 模型对其结果拟合效果好,表明整个吸附过程遵循可逆性单层吸附机制。Freundlich 模型常用来拟合非均质吸附行为。该模型假设吸附是在异质性表面发生的多层吸附过程,吸附量会随着吸附质含量的升高而不断增加^[28]。Freundlich 模型适用于碳材料主要以介孔为主、吸附存在于孔隙中的吸附过程。对于该模型,可以依据其拟合参数 $1/n$ (n 为 Freundlich 吸附常数)与吸附等温线形状的关系,得出抗生素在生物炭或土壤上的吸附机理^[29]。当吸附等温线形状呈 S 型时, $1/n > 1$;吸附等温线为 L 型时, $1/n < 1$ ^[30]。陈森等^[31]的实验结果表明,生物炭对环丙沙星的吸附等温线呈 L 型,吸附过程包含表面吸附及分配作用,且添加生物炭后的土壤

吸附强度增大,吸附等温线线性增强,分配作用增强。此外,部分研究还会选用 Temkin 模型,该模型主要表征以静电吸附作用为主的化学吸附过程,所描述的吸附过程一般是吸附热随吸附量呈线性降低的^[32]。

1.2 影响生物炭对抗生素吸附的因素

现有研究发现影响生物炭或土壤吸附抗生素的因素有很多。表 1 展示了不同生物炭对不同抗生素的吸附能力。由表 1 可以看出,生物炭自身性质的差异对抗生素的吸附量影响较大;然而即使是材料来源相同的生物炭,对不同抗生素的吸附量也有所差别。同时,不同区域土壤的性质差异也会对吸附量产生影响。

1.2.1 生物炭自身特性对吸附过程的影响

生物炭自身特性对吸附过程的影响主要受热解温度、制备过程及生物质来源等影响。生物炭经高温裂解后,比表面积、官能团、微孔结构均发生较大变化,而生物炭的吸附能力会受这些因素的综合影响。其中,比表面积是重要决定要素之一。何文泽等^[45]的研究结果表明,经 700 °C 高温裂解的黄芪渣生物炭对磺胺甲基嘧啶的吸附能力,相比原生物炭增加了约 181 倍,相应的比表面积增加了 370 倍。

表 1 抗生素在生物炭上的吸附量比较
Table 1 Adsorption capacity of antibiotics by biochar

生物炭	抗生素	等温模型	吸附量 ¹⁾ /(mg·g ⁻¹)	文献
蒙脱石-生活垃圾生物炭	四环素	Freundlich	3.0	[33]
苜蓿衍生生物炭	四环素	Freundlich	147.2	[34]
狗牙根衍生生物炭	四环素	Freundlich	6.4	[34]
废鸡毛生物炭	四环素	Langmuir	388.3	[35]
铁/锌改性木屑生物炭	四环素	Langmuir	102.0	[36]
稻壳灰生物炭	四环素	Langmuir	8.4	[37]
火炬松生物炭	四环素	Freundlich	155.5	[38]
稻壳生物炭	盐酸四环素	Freundlich	11.1	[39]
稻壳生物炭	盐酸多西环素	Freundlich	13.3	[39]
稻壳生物炭	环丙沙星	Langmuir	36.1	[39]
水稻秸秆生物炭	环丙沙星	Freundlich	4.1	[40]
壳聚糖/生物炭水凝胶微球	环丙沙星	Langmuir	82.0	[41]
土豆茎叶生物炭	环丙沙星	Langmuir	5.8	[42]
土豆茎叶生物炭	诺氟沙星	Langmuir	5.8	[42]
土豆茎叶生物炭	恩氟沙星	Langmuir	4.4	[42]
芦苇秸秆生物炭	磺胺甲恶唑	Langmuir	23.3	[43]
二氧化钛负载芦苇秸秆生物炭	磺胺甲恶唑	Langmuir	6.6	[43]
小麦秸秆生物炭(牡丹江市土壤)	磺胺甲恶唑	Freundlich	8.7	[44]
小麦秸秆生物炭(唐山市土壤)	磺胺甲恶唑	Freundlich	4.8	[44]
小麦秸秆生物炭(牡丹江市土壤)	磺胺二甲基嘧啶	Freundlich	16.0	[44]
小麦秸秆生物炭(唐山市土壤)	磺胺二甲基嘧啶	Freundlich	6.0	[44]
小麦秸秆生物炭(牡丹江市土壤)	磺胺嘧啶	Freundlich	11.4	[44]
小麦秸秆生物炭(唐山市土壤)	磺胺嘧啶	Freundlich	8.0	[44]

注:1) 吸附模型计算出的吸附量。

张建强等^[46]也表示热解温度会使比表面积和孔隙率增大,有利于增强吸附能力。研究发现随着热解温度的升高,生物炭中羧基及羟基等酸性官能团含量减少,芳香类基团逐渐增多,对吸附造成一定的影响^[47]。根据谭珍珍等^[48]的观点,不同裂解温度下的生物炭对四环素的吸附量存在差异,结果虽与比表面积变化一致却不呈线性关系,表明该变化不仅受比表面积的影响,还与表面羧基、羟基等官能团数量、氢键作用强弱有关。而不同生物质来源制备的生物炭,因其物理性质及本身表面基团差异,会导致吸附量有所不同。此外,吸附到生物炭上的污染物还会受生物炭裂解产生的持久性自由基(EPFRs)的影响发生转化。这些 EPFRs 主要包括具有较强氧化活性的碳中心自由基和氧中心自由基,能够诱导被吸附有机污染物的原位降解^[49-50]。在适合的条件下,EPFRs 可以活化 H_2O_2 或过硫酸盐产生相应的活性自由基(如羟基自由基($HO\cdot$)和硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$))^[51]。同时,生物炭中的 EPFRs 也能够活化 O_2 生成 $HO\cdot$,进而降解有机污染物^[52]。

生物炭释放的溶解性有机质(DOM)是生物炭加入土壤环境后,经淋洗等作用产生的一类物质,能影响土壤中的有机组分,对环境中污染物的迁移转化产生一定的影响。近年来,生物炭衍生 DOM 对抗生素吸附的影响开始引起学者的关注。DOM 理化性质主要受到原料、热解条件、温度及 pH 的影响。JIN 等^[53]¹⁸⁸²表示热解温度越高,DOM 的释放量越大,且同一热解条件下,玉米秸秆生物炭衍生 DOM 的释放率最高(63.1%),而鸡粪生物炭显示出最低的 DOM 释放率(4.4%),DOM 释放率的差异可归因于原始生物炭中不同的有机碳含量。LI 等^[54]研究表明,在高温和碱性环境条件下,生物炭会释放较高的 DOM,该研究发现从生物炭中提取的 DOM 量与酸性官能团密度和挥发性物质的化学性质密切相关。但目前这方面的研究仍主要关注 DOM 对铅、铁、砷等重金属环境行为的影响。如 DONG 等^[55]发现冰相中两种生物炭(甜菜渣和巴西胡椒)衍生的 DOM 作为电子供体和受体可促进 $Cr(VI)$ 还原和 $As(III)$ 氧化。此外,还有学者研究了 DOM 对疏水性有机化合物(HOCs)的吸附作用。JIN 等^[53]¹⁸⁸³指出生物炭及其风化作用产生的 DOM 会对 HOCs 去向产生较大影响,比如 DOM 上的芳香区域可通过 π - π 电子供体-受体相互作用增强对非

的吸附。然而,目前有关生物炭 DOM 对抗生素吸附行为的影响研究还较少。轩盼盼等^[20]²²²⁹将生物炭施入土壤后,经淋洗等作用将其未完全炭化部分含有的大量有机成分也释放到土壤环境中,结果导致土壤对抗生素的吸附量有所降低。原因在于这种生物炭释放的 DOM 与抗生素在土壤中产生竞争关系,或 DOM 与抗生素结合,提高抗生素的可溶性。因此,有必要进一步深入研究生物炭衍生 DOM 对抗生素吸附的影响。

1.2.2 环境条件对生物炭吸附抗生素的影响

吸附体系 pH 可影响吸附质和吸附剂的表面形态,现有研究均表示离子型污染物在不同的 pH 下有着不同的存在形式,同时影响着生物炭表面所带电荷,从而导致吸附性能的改变。以 LIU 等^[44]的研究为例,当 pH 为 3 时,磺胺甲恶唑、磺胺二甲基嘧啶和磺胺嘧啶的吸附量分别为 50.77、26.63、68.39 mg/kg,是 pH 为 11 时的两倍,这可以通过抗生素在酸性条件下带有更多正电荷,更容易被吸引到带负电荷的土壤和生物炭上来解释。

温度对吸附过程的影响较复杂,取决于反应是吸热还是放热。如果为放热型,升温会抑制其吸附反应,吸附量有所减少。谭珍珍等^[46]研究了温度对玉米秸秆生物炭吸附诺氟沙星的影响,由于反应为吸热反应,升温提高了吸附量,这与张涵瑜等^[57]的研究结果一致。但并非所有吸附过程都受温度影响。如万莹等^[58]发现温度对四环素、土霉素等污染物的吸附影响不大。

离子强度也是影响生物炭吸附过程的重要环境因素。离子强度对吸附过程的影响表现出 3 种结果:一是随离子强度的增加,吸附量降低;二是吸附量随离子强度增加而增加;三是无明显关系。PAVLOVIĆ 等^[59]研究了不同离子强度(0.001、0.010、0.100 mol/L $CaCl_2$)对吸附量的影响,发现离子强度与抗生素吸附量呈反比,其认为吸附剂表面电荷量因离子强度增加,使得电荷量减少,从而减弱对抗生素的吸附。PILS 等^[60]表示 0.010 mol/L $CaCl_2$ 条件下的四环素吸附量大于 0.005 mol/L 下的吸附量。而 TZENG 等^[61]认为离子强度对吸附作用影响甚微。

腐殖酸在土壤环境中广泛存在。在与腐殖酸共存的情况下,生物炭对抗生素吸附能力会受到一定的影响,其会以一种“架桥”形式促进对目标污染物

的吸附。汪华等^[62]研究了腐殖酸对生物炭吸附四环素的影响,发现吸附量随时间的变化规律基本不变,但腐殖酸缩短了其吸附平衡时间,原因在于腐殖酸以载体的形式帮助四环素进行表面扩散,且占领表面位点,阻碍四环素的内部扩散作用。此外,300℃制备的生物炭因其表面相对较多的含氧官能团与腐殖酸通过氢键等作用结合,腐殖酸能通过氢键作用又与四环素相结合,即以种类“架桥”形式吸附四环素,增加新吸附位点,使吸附量得以提高。而700℃下的生物炭主要以 π - π 相互作用与腐殖酸结合,与四环素产生竞争关系,减少其吸附量。

生物炭施加到土壤后经老化处理,会使得生物炭自身的理化性质发生改变。老化后,生物炭的吸附作用呈现出两个方面的表现:一是生物炭表面官能团在经土壤干湿交替过程后,化学官能团的数量得以提升,使亲和力增强,吸附力增强;另一方面,生物炭由于其疏松多孔的性质,在老化后,部分吸附位点被各种有机、无机物质占据,从而使吸附量降低。生物炭对污染物的吸附是促进还是抑制,取决于两个方面中哪一方占主导作用。鞠文亮等^[63]和阴文敏等^[64]均研究发现老化使生物炭吸附能力有所增强。但周志强等^[65]的实验结果相反,即生物炭老化后吸附能力降低。

2 生物炭对抗生素的解吸机理及影响因素

2.1 生物炭对抗生素的解吸机理

由于解吸过程通常与吸附过程相伴,因此对解吸作用的研究也应受到重视。目前关于生物炭对抗生素解吸机理方面的研究较少,且大多是关于离子型抗生素的解吸研究。研究发现,解吸过程包含复杂的物理与化学解吸作用,是离子交换过程与扩散过程的综合^[66]。郎印海等^[67]发现双常数模型和Elovich模型均可较好拟合诺氟沙星的解吸动力学,表示该解吸过程是由反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程,且吸附质在吸附剂上的扩散行为包含一系列反应过程,如表面活化、去活化、溶质在界面处扩散等。此外,由于生物炭吸附抗生素的过程大多为非线性吸附,使解吸过程具有明显的迟滞效应^[68]。对于解吸过程的迟滞程度通过迟滞系数(HI)衡量,通常 $HI \leq 0.7$,为正迟滞现象,表示不易解吸;当 $0.7 < HI < 1$,表示无解吸迟滞;当 $HI > 1$,为负迟滞现象,易解吸^[69]。周志强等^[65]发现在

添加新鲜生物炭的土壤中,只有磺胺二甲基嘧啶的 $HI > 1$,存在解吸质负迟滞现象,主要是由于磺胺二甲基嘧啶吸持强度弱且具有较高的水溶性,因而吸附的可逆性最高,易从吸附剂中解吸。

2.2 影响生物炭对抗生素解吸的因素

将一定量的生物炭施入土壤后,由于土壤有机物含量的改变,对土壤中抗生素的解吸作用产生一定的影响。轩盼盼等^[20]研究得出,施加生物炭对氧氟沙星和环丙沙星的解吸能力起到了促进作用,且施炭量与解吸程度成正比,施加生物炭后DOM含量提高,从而与吸附剂竞争有效吸附位点,提高解吸能力。此外,老化生物炭相较于新鲜生物炭具有更低的解吸能力。HE等^[70]的研究发现,在紫色土中施加农作物秸秆生物炭后,土壤中抗生素的解吸能力有所提高,未施炭土壤的吸附不可逆性远高于施炭土壤。

pH对解吸作用也具有一定的影响,表现为在酸性或碱性环境下,有利于解吸过程的进行。郎印海等^[67]研究了诺氟沙星在壳聚糖生物炭复合材料上的解吸行为,当解吸1440 min后,中性、酸性、碱性条件下解吸率分别为43.3%、76.3%、87.9%,酸性和碱性环境均促进了解吸的进行,主要是由于 H^+ 、 OH^- 与吸附到吸附剂上的目标污染物发生离子交换,使吸附剂发生脱附。此外,WU等^[71]的研究结果证实酸碱环境有利于高岭土上环丙沙星的解吸,且碱性条件下解吸能力更强,这与环境pH影响黏土矿物的表面电荷及环丙沙星的电离程度有关。

离子强度是影响解吸过程的重要因素。郎印海等^[67]还利用NaCl来探究离子强度对解吸过程的影响,当NaCl分别为0.001、0.010、0.100 mol/L时,解吸率分别为45.05%、64.35%、90.69%,解吸率随离子强度的增强而提高,原因在于离子强度的增加使双电层的厚度有所压缩,从而削弱吸附质与吸附剂间的静电引力作用,且离子会与吸附质竞争活性位点,离子也会与吸附剂结合形成离子对,影响吸附质对目标污染物的氢键作用,从而导致解吸率增加。AL DEGS等^[72]研究发现,若吸附质是以静电作用吸附到吸附剂上,离子强度的提高会促进解吸的进行。

现有研究主要关注生物炭对抗生素的吸附作用,涉及到解吸的内容较少。生物炭施加到土壤中虽然能增加对抗生素的吸附,但同时也增加了抗生素的解吸。因此,生物炭对抗生素的解吸研究以及

由此产生的环境风险问题仍需进一步关注。

3 改性生物炭对抗生素的吸附研究

由于生物炭的热解温度较低($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$),导致孔道不丰富,吸附能力有限。于是人们在此基础上加以优化,试图通过对生物炭改性,改变原生物炭的物理化学性质,使其吸附性能进一步提高。如生物炭经酸碱等浸渍改性后,自身性质有所改变,能促进吸附能力的提高。吴鸿伟等^[73]通过浸渍方法改性生物炭,使原生物炭的官能团及孔隙大小发生明显变化。其中,NaOH改性生物炭相比其他改性产物效果最为明显。原生物炭比表面积为 $94.4\text{ m}^2/\text{g}$,NaOH改性后,增加到 $313.8\text{ m}^2/\text{g}$;孔容也由原来的 $0.119\text{ m}^3/\text{g}$ 变为 $0.378\text{ m}^3/\text{g}$ 。而对于离子型抗生素污染物,经NaOH、 H_2SO_4 、氨水改性后,生物炭对污染物的吸附作用中的静电引力更加强劲,致使吸附能力更强。李蕊宁等^[74]研究了水中磺胺噻唑在酸碱改性生物炭上的吸附作用。尽管酸碱改性后,生物炭的比表面积有所减小(碱改性后减少61%,酸减少6%),但酸改性生物炭最大吸附量为 7.69 mg/g ,是原生物炭的2.4倍;然而碱改性生物炭变化差异不大。这与生物体表面官能团数量的改变有关,酸改性使生物炭羰基、酚羟基等含氧官能团数量增加,为吸附提供了更多位点,吸附能力增强。

改性生物炭还可负载其他物质从而兼具多方面的功能,如纳米铁负载到改性生物炭上,利用其吸附和还原的协同作用可去除头孢噻肟^[75]。用氮磷钾等植物所必需的元素来改性的生物炭不仅能够吸附污染物,还能提供土壤中植物所必需的元素,促进植物生长^[76]。除此之外,将生物炭与其他材料结合形成联合体系,也是近年来的发展趋势。将 MoS_2 这种具有强吸附能力,但分散性低、易团聚的纳米材料,与同样作为吸附效果良好且价格低廉的生物炭结合形成复合纳米材料。两者复合后,不仅可以解决 MoS_2 在进行吸附处理时易团聚的问题,复合材料新增的含氧官能团还增大了吸附能力^[77]。尽管生物炭经改性后,在吸附性能与功能方面具有良好的表现,但目前在改性生物炭方面,缺乏将改性生物炭投入环境的长期性研究。

4 结论与展望

4.1 结论

生物炭对抗生素的吸附/解吸研究目前主要关

注吸附/解吸的动力学和热力学过程,以及影响这些过程的影响因素。影响生物炭对抗生素吸附/解吸过程的因素不仅包括生物炭自身特性(如比表面积、官能团、微孔结构、衍生DOM、持久性自由基等),还与pH、温度、离子强度、腐殖酸、生物炭老化导致的理化性质变化等环境因子密切相关。生物炭经浸渍、负载其他物质、形成联合体系等改性处理后,可以进一步改变原生物炭物理化学性质,具有更加良好的吸附性能。

4.2 展望

虽然在通过吸附法进行污染物的环境修复方面,生物炭表现出了巨大的潜力。但在研究生物炭对抗生素的吸附/解吸过程方面仍存在不足之处:

(1) 生物炭衍生DOM是施炭土壤中DOM的重要组成部分,其理化性质变化对抗生素等污染物的环境行为影响深刻。然而目前生物炭衍生DOM理化性质如何影响抗生素的吸附/解吸过程,以及与土壤环境因子的耦合影响机制等仍不明确。

(2) 污染物的迁移转化行为与吸附/解吸过程具有密切的联系,其中,解吸过程一定程度上影响污染物的归趋,在影响解吸过程的因素中,施炭量、热解温度、pH、离子强度等方面现阶段研究还不够深入。解吸过程是抗生素在环境中迁移转化的重要途径之一,然而目前有关生物炭对抗生素解吸过程的影响机理研究还不充分,解吸过程带来的环境风险问题还未引起重视。

(3) 虽然改性生物炭对污染物吸附研究已是目前研究热点但还缺乏将改性生物炭投入环境的长期性研究。

(4) 在施加生物炭一定时间后,如何回收处理吸附了污染物的生物炭以及施用到环境中的生物炭是否会造成风险等问题仍有待进一步研究。

参考文献:

- [1] DU L, LIU W. Occurrence, fate, and ecotoxicity of antibiotics in agro-ecosystems: a review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2012, 32(2): 309-327.
- [2] 王媛媛, 孙淑芳, 庞素芬, 等. 全球兽用抗菌药物使用情况[J]. *中国动物检疫*, 2018, 35(4): 62-65.
- [3] MARTÍNEZ CARBALLO E, GONZÁLEZ BARREIRO C, SCHARF S, et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2): 570-579.

- [4] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEMÖLLER M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 219: 189-207.
- [5] LIU B Y, NIE X P, LIU W Q, et al. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(4): 1027-1035.
- [6] SACHDEVA S, PALUR R V, SUDHAKAR K U, et al. *E. coli* group 1 capsular polysaccharide exportation nanomachinery as a plausible antivirulence target in the perspective of emerging antimicrobial resistance[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 70.
- [7] 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.
- [8] LUO Y, GUO W, NGO H H, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2014, 473: 619-641.
- [9] INYANG M, GAO B, ZIMMERMAN A, et al. Sorption and co-sorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1868-1876.
- [10] SOLANKI A, BOYER T H. Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(3): 553-565.
- [11] 王驰. 磺胺甲恶唑和卡马西平在碳纳米材料上的竞争和补充吸附行为研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2015.
- [12] MÉNDEZ DÍAZ J, PRADOS JOYA G, RIVERA UTRILLA J, et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 345(2): 481-490.
- [13] MANDAL S, SARKAR B, BOLAN N, et al. Designing advanced biochar products for maximizing greenhouse gas mitigation potential [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46(17): 1367-1401.
- [14] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. Chemosphere, 2014, 99: 19-33.
- [15] CHEN B, ZHOU D, ZHU L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 52-58.
- [16] YUAN J H, XU R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol [J]. Soil Use and Management, 2011, 27(1): 110-115.
- [17] 何杨, 唐翔宇, 张建强, 等. 生物炭对紫色土坡耕地中氟苯尼考迁移影响 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1039-1046.
- [18] 原文丽. 生物炭对铅和磺胺二甲噻唑的吸附及其复合污染土壤的修复 [D]. 广东: 华中农业大学, 2016.
- [19] 王开峰, 彭娜, 吴礼滨, 等. 水稻秸秆生物炭对磺胺类抗生素的吸附研究 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(9): 1688-1695.
- [20] 轩盼盼, 唐翔宇, 鲜青松, 等. 生物炭对紫色土中氟喹诺酮吸附-解吸的影响 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 1688-1695.
- [21] 丁霞, 王彬, 朱静平, 等. 川西平原水稻土对磺胺甲噁唑的吸附动力学研究 [J]. 安全与环境学报, 2016, 16(2): 205-211.
- [22] JOHNSON M D, KEINATH T M, WEBER W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(8): 1688-1695.
- [23] LIU X, AO H, XIONG X, et al. Arsenic removal from water by iron-modified bamboo charcoal [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223(3): 1033-1044.
- [24] BAI J R, WANG Q, QIN H, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of heavy metal ions onto fly ash from oil shale [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(5): 378-384.
- [25] 赵涛, 蒋成爱, 丘锦荣, 等. 皇竹草生物炭对水中磺胺类抗生素吸附性能研究 [J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 56-61.
- [26] BOULINGUIEZ B, LE CLOIREC P, WOLBERT D. Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon [J]. Langmuir, 2008, 24(13): 6420-6424.
- [27] SUN P, LI Y, MENG T, et al. Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine [J]. Water Research, 2018, 147: 91-100.
- [28] 周志强. 生物炭对磺胺类抗生素在石灰性紫色土中迁移行为的影响 [D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [29] SRIVASTAVA R K, SINGH B K, MANI D. Effect of organic matter on adsorption and persistence of thiram fungicide in different soils [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(1): 292-296.
- [30] SINGH N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(22): 6434-6439.
- [31] 陈森, 唐文浩, 葛成军, 等. 生物炭对环丙沙星在热带土壤中吸附行为的影响 [J]. 热带作物学报, 2015, 36(12): 2260-2268.
- [32] 陈森, 唐文浩, 葛成军, 等. 生物炭对诺氟沙星在土壤中吸附行为的影响 [J]. 广东农业科学, 2015, 42(20): 52-58.
- [33] PREMARATHNA K, RAJAPAKSHA A U, ADASSORIYA N, et al. Clay-biochar composites for sorptive removal of tetra-

- cycline antibiotic in aqueous media[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 238: 315-322.
- [34] JANG H M, KAN E A. A novel hay-derived biochar for removal of tetracyclines in water[J]. Bioresource Technology, 2019, 274: 162-172.
- [35] LI H, HU J, MENG Y, et al. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather[J]. Science of the Total Environment, 2017, 603: 39-48.
- [36] ZHOU Y, LIU X, XIANG Y, 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: 266-273.
- [37] CHEN Y, WANG F, DUAN L, et al. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: its kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 222: 487-494.
- [38] 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.
- [39] 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, 2018, 93(4): 1075-1084.
- [40] ZENG Z W, TAN X F, LIU Y G, et al. Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 80.
- [41] AFZAL M Z, SUN X F, LIU J, et al. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 560-569.
- [42] LI R, WANG Z, ZHAO X, et al. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(31): 31136-31148.
- [43] ZHANG H, WANG Z, LI R, et al. TiO_2 supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices[J]. Chemosphere, 2017, 185: 351-360.
- [44] LIU Z, HAN Y, JING M, et al. Sorption and transport of sulfonamides in soils amended with wheat straw-derived biochar: effects of water pH, coexistence copper ion, and dissolved organic matter[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17(3): 771-779.
- [45] 何文泽, 何乐林, 李文红. 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.
- [46] 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.
- [47] 王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1134-1141.
- [48] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(2): 32-38.
- [49] 韩林, 陈宝梁. 环境持久性自由基的产生机理及环境化学行为[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1008-1020.
- [50] 王朋, 吴敏, 李浩, 等. 环境持久性自由基对有机污染物环境行为的影响研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(11): 4243-4249.
- [51] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1902-1910.
- [52] FANG G, ZHU C, DIONYSIOU D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: implications to diethyl phthalate degradation[J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 210-217.
- [53] JIN J, SUN K, YANG Y, et al. Comparison between soil-derived and biochar-derived humic acids: composition, conformation, and phenanthrene sorption[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 2102-2110.
- [54] LI M, ZHANG A, WU H, et al. Predicting potential release of dissolved organic matter from biochars derived from agricultural residues using fluorescence and ultraviolet absorbance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 86-92.
- [55] DONG X, MA L Q, GRESS J, et al. Enhanced Cr(VI) reduction and As(III) oxidation in ice phase: important role of dissolved organic matter from biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267: 62-70.
- [56] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 玉米秸秆生物炭吸附诺氟沙星的影响因素[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(6): 348-354.
- [57] 张涵瑜, 王兆伟, 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.
- [58] 万莹, 鲍艳宇, 周启星. 四环素在土壤中的吸附与解吸以及铜在其中的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 85-90.
- [59] PAVLOVIĆ D M, ĆURKOVIĆ L, BLAŽEK D, et al. The sorption of sulfamethazine on soil samples: isotherms and error analysis[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497: 543-552.
- [60] PILS J R, LAIRD D A. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(6): 1928-1933.
- [61] TZENG T W, LIU Y T, DENG Y, et al. Removal of sulfamethazine antibiotics using cow manure-based carbon adsorption[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 238: 315-322.

- bents[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2016,13(3):973-984.
- [62] 汪华,方程冉,王群,等.腐殖酸对生物炭吸附四环素的影响[J].环境污染与防治,2018,40(4):423-428.
- [63] 鞠文亮,荆延德.陈化处理对棉花秸秆生物炭理化性质的影响[J].环境科学学报,2017,37(10):3853-3861.
- [64] 阴文敏,关卓,刘聚,等.生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响[J].环境科学,2019,40(6):2920-2929.
- [65] 周志强,刘聚,杨红薇,等.生物炭对磺胺类抗生素在坡耕地紫色土中吸附-解吸及淋溶过程的影响[J].土壤,2018,50(2).
- [66] 许文盛,陈立,刘金,等.河流溶解性物质解吸数学模式比较与分析[J].工程科学与技术,2010,42(4):42-47.
- [67] 郎印海,刘桦,何淑雯,等.诺氟沙星在壳聚糖-生物炭复合材料上的解吸行为研究[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2018,48(11).
- [68] TANG J, CARROQUINO M, ROBERTSON B, et al. Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(22): 3586-3590.
- [69] DORETTO K M, PERUCHI L M, RATH S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils[J]. Science of the Total Environment, 2014, 476: 406-414.
- [70] HE Y, LIU C, TANG X Y, et al. Biochar impacts on sorption-desorption of oxytetracycline and florfenicol in an alkaline farmland soil as affected by field ageing[J]. Science of the Total Environment, 2019, 671: 928-936.
- [71] WU Q, LI Z, HONG H, et al. Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces[J]. Water Research, 2013, 47(1): 259-268.
- [72] AL DEGS Y S, EL BARGHOUTHI M I, EL SHEIKH A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(1): 16-23.
- [73] 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):129-136.
- [74] 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.
- [75] 郭丽,王淑平,周志强,等.环丙沙星在深浅两层潮土层中吸附-解吸特性研究[J].农业环境科学学报,2014,33(12):2359-2367.
- [76] 张学庆,费宇红,田夏,等.磷改性生物炭对 Pb、Cd 复合污染土壤的钝化效果[J].环境污染与防治,2017,39(9):1017-1020.
- [77] ZENG Z, YE S, WU H, et al. Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic polluted aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 206-217.
- 编辑:徐婷婷 (收稿日期:2019-06-11)
- +++++
- (上接第 352 页)
- [22] SHAN C, MA Z Y, TONG M P. Efficient removal of trace antimony(Ⅲ) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268.
- [23] DENG R J, SHAO R, REN B Z, et al. Adsorption of Antimony(Ⅲ) onto Fe(Ⅲ)-treated humus sludge adsorbent: behavior and mechanism insights[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2019, 28(2).
- [24] 缪阳洋. 载纳米水合氧化铁吸附剂去除水中 Sb(V) 的比较研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [25] LI J L, BAO H L, XIONG X M, et al. Effective Sb(V) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 151: 276-283.
- [26] 陶昱斐,姚瑶,丁燕飞,等.酮咯酸氨丁三醇海藻酸钠-壳聚糖微囊的制备[J].中国医药工业杂志,2006,37(6):401-403.
- [27] YANG H J, LI H Y, ZHAI J L, et al. Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246: 10-19.
- [28] 曾超. 改性多壁碳纳米管对水中 Sb(Ⅲ) 的去除效能及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [29] 朱宗强,莫超,韦文慧,等.毛竹遗态 Fe₂O₃/Fe₃O₄/C 复合材料对水中锑(Ⅲ)的吸附研究[J].工业安全与环保,2016,42(6):51-52.
- [30] 杨秀贞. 氧化石墨烯及其四氧化三铁复合物吸附水中锑(Ⅲ)的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [31] ANIRUDHAN T S, SUCHITHRA P S, RADHAKRISHNAN P G. Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(3/4): 336-342.
- [32] VASILIU S, BUNIA I, RACOVITA S, et al. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(2): 376-387.
- [33] ZHAO Z, WANG X, ZHAO C, et al. Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 345(2): 154-159.
- [34] MITTAL V K, BERA S, NARASIMHAN S V, et al. Adsorption behavior of antimony(Ⅲ) oxyanions on magnetite surface in aqueous organic acid environment[J]. Applied Surface Science, 2013, 266: 272-279.
- 编辑:徐婷婷 (收稿日期:2019-05-22)

