

陈瀚洋, 赵颖, 黄鹤乔, 等. 西瓜皮生物炭对水中多种药物分子的吸附性能与机制 [J]. 环境工程技术学报, 2025, 15(4): 1249-1260.

CHEN H Y, ZHAO Y, HUANG H Q, et al. Adsorption properties and mechanism of watermelon peels biochar for various drug molecules in water [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(4): 1249-1260.

西瓜皮生物炭对水中多种药物分子的吸附性能与机制

陈瀚洋^{1,2}, 赵颖^{1*}, 黄鹤乔¹, 黎语葭¹, 郭文珊³, 康得军², 龚斌¹, 薛浩天¹, 李庆旭¹

1. 中国环境科学研究院

2. 福州大学先进制造学院

3. 悉尼科技大学土木与环境工程学院

摘要 抗生素在环境中的广泛存在带来抗药性威胁, 开发高效的抗生素去除技术已成为环境治理的关键挑战, 采用来源广泛、价格低廉的生物质炭对抗生素进行吸附, 是一种极具潜力的解决方案。西瓜皮含有丰富的氮、氧基团, 由其制备的生物炭具备高效吸附抗生素等药物分子的能力。以西瓜皮为原料, 通过热解制备西瓜皮生物炭(WBC), 并对其进行物化性能表征; 研究 pH 对 WBC 吸附性能的影响, 并在单独吸附(4 种典型抗生素)和共存吸附(4 种典型抗生素、2 种抗精神病药物)体系下, 系统研究 WBC 对多种药物分子的吸附性能与机制。结果表明: pH 对 WBC 吸附抗生素的性能具有显著影响。在单独吸附体系中, WBC 对依诺沙星(ENO)的吸附量最高, 理论最大吸附量达 64.73 mg/g; 在共吸附体系中, WBC 对不同药物的吸附能力表现出明显差异, 这一现象主要归因于药物分子物化性质不同, 影响了生物炭与其发生的吸附行为。氯氮平(CLZ)在共吸附体系中表现出竞争吸附优势, 吸附模式结合了单层和多层吸附, 甲氧苄啶(TMP)的吸附模式与单独吸附体系相异, 这是由于 CLZ 通过疏水作用被 WBC 吸附, 在共吸附过程中有明显吸附优势, 而 TMP 的吸附位点被抢占, 在共吸附体系中其吸附模式由单一吸附体系的多层吸附变为单层吸附。另外, WBC 在共吸附体系中对药物的吸附容量普遍低于单独吸附体系, 这是由于药物竞争 WBC 上活性位点所致。研究结果进一步表明, 氢键相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用是主要吸附驱动力, 同时受到静电相互作用、疏水作用的综合影响。本研究揭示了 WBC 的各种吸附机制在多种药物共吸附过程中表现出的强弱关系, 为复杂抗生素污染治理及生物炭材料定向改性研究提供参考。

关键词 抗生素; 西瓜皮; 生物炭; 竞争吸附; 吸附机理

中图分类号: X703 文章编号: 1674-991X(2025)04-1249-12 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20250006

Adsorption properties and mechanism of watermelon peels biochar for various drug molecules in water

CHEN Hanyang^{1,2}, ZHAO Ying^{1*}, HUANG Heqiao¹, LI Yujia¹, GUO Wenshan³, KANG Dejun²,

GONG Bin¹, XUE Haotian¹, LI Qingxu¹

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University

3. School of Civil and Environmental Engineering, University of Technology Sydney

Abstract The widespread presence of antibiotics in the environment poses a critical threat of antimicrobial resistance, making the development of efficient antibiotic removal technologies a key challenge in environmental remediation. Utilizing widely available and low-cost biochar for antibiotic adsorption represents a promising solution. Watermelon peel, rich in nitrogen- and oxygen-containing functional groups, serves as an ideal precursor for synthesizing biochar with superior adsorption capacity for pharmaceutical molecules. The watermelon peel-derived biochar (WBC) was synthesized via pyrolysis, followed by comprehensive physicochemical characterization. The effect of pH on the adsorption performance of WBC was investigated, and the adsorption behaviors of WBC toward multiple pharmaceuticals were systematically evaluated in both single- and co-adsorption systems. The single-adsorption system included four typical antibiotics, while the co-adsorption system incorporated four typical antibiotics and two antipsychotic drugs. The results demonstrated that pH significantly influenced

收稿日期: 2025-01-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3702103)

作者简介: 陈瀚洋(2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术研究, 1976314126@qq.com

* 通信作者: 赵颖(1981—), 女, 研究员, 博士, 主要从事资源化利用及水处理技术研究, zhaoyhky@163.com

WBC's adsorption efficiency of antibiotics. In single-adsorption systems, WBC exhibited the highest adsorption capacity for enoxacin (ENO), with a theoretical maximum of 64.73 mg/g. In co-adsorption systems, WBC exhibited significant differences in adsorption capacity for different drugs, which was mainly attributed to the different physicochemical properties of drug molecules, affecting the adsorption behavior of biochar and its occurrence. Clozapine (CLZ) displayed competitive adsorption dominance in co-adsorption systems, exhibiting a combined monolayer-multilayer adsorption pattern. The trimethoprim (TMP) adsorption mode was different from that of single-adsorption systems, due to CLZ being adsorbed by WBC through hydrophobic interactions and had a significant adsorption advantage in the co-adsorption process. The adsorption sites of TMP were occupied, and TMP adsorption mode shifted from multilayer adsorption in single systems to monolayer adsorption. Notably, reduced adsorption capacities in co-adsorption systems were linked to competitive occupation of WBC's active sites. The research results further revealed that hydrogen bonding and $\pi-\pi$ interactions served as primary driving forces, supplemented by electrostatic and hydrophobic interactions. This study elucidated the strength relationship between various adsorption mechanisms on WBC in the co-adsorption process of multiple drugs, providing a reference for the treatment of complex antibiotic pollution and the targeted modification of biochar materials.

Key words antibiotics; watermelon peel; biochar; competitive adsorption; adsorption mechanism

随着制药工业的快速发展,全球抗生素消费量持续攀升。统计数据显示,2000—2018 年全球抗生素使用量增长达 46%^[1]。这类物质因过量使用和难降解特性,已广泛赋存于各类环境介质中,其环境迁移过程更会诱导抗生素抗性基因扩散。据世界卫生组织统计,全球每年因抗生素耐药性导致的死亡病例高达 70 万例^[2]。面对日益严峻的抗生素污染问题,开发高效治理技术具有迫切现实意义。

当前环境抗生素去除技术主要包括吸附、高级氧化、生物降解、膜分离等方法^[3-4]。其中,吸附法因兼具经济性与环境友好性,在持久性污染物处理领域展现出独特优势^[5-6]。生物炭作为生物质热解制备的碳基材料,凭借多孔结构、丰富表面官能团及卓越吸附性能,在水体修复领域获得广泛应用^[7]。我国作为全球最大西瓜生产国,西瓜年产量达 7 927.63 万 t^[8]。其副产物西瓜皮富含羟基、氨基等活性基团,通过低温热解可制备高性能生物炭材料^[9-10],为资源化利用提供了新路径。

环境介质中的抗生素普遍具有复杂官能团和刚性结构,显著抑制微生物代谢活性,导致传统污水处理工艺难以将其有效去除^[11]。典型污染物如甲氧苄啶(TMP)、环丙沙星(CIP)、依诺沙星(ENO)、磺胺甲噁唑(SMX)等抗生素,以及卡马西平(CBZ)、氯氮平(CLZ)等抗精神病药物,在污水处理厂出水中的检出率居高不下^[12-13]。现有研究多聚焦单一污染物体系,而实际废水多呈现多组分共存特征,且复合污染体系的生态毒性往往呈现协同增强效应^[14]。因此,本研究构建单一/复合吸附体系,系统探究西瓜皮生物炭(WBC)对 4 类抗生素(TMP、CIP、ENO、SMX)及 2 种抗精神病药物(CBZ、CLZ)的吸附行为。通

过对比分析单一吸附与共吸附体系的性能差异,揭示复杂体系中污染物的竞争吸附机制,以为生物炭在医药废水深度处理中的应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

抗生素标准品 CIP、ENO、TMP 和 SMX,抗精神病药物 CBZ、CLZ 购自阿拉丁公司。高效液相色谱级有机溶剂,如乙腈和甲酸购自麦克林公司。调节 pH 的试剂盐酸(35%)、氢氧化钠购自麦克林公司。西瓜皮由当地市场收集。

1.2 生物炭的制备与表征

WBC 的制备过程如图 1 所示。西瓜皮经清洗、切割成 1 cm×1 cm 方块后备用,将处理后的材料于 103 ℃ 烘箱烘干 24 h。研磨后过 50 目筛网,所得样品用于热解实验。将过筛后样品置于管式炉,在 N₂ 环境下以 10 ℃/min 的加热速率升温至 300 ℃ 热解 2 h。热解后的生物炭用蒸馏水冲洗至洗液呈中性,再于 80 ℃ 烘干 48 h,最终制得 WBC。在该条件下,WBC 相对于原料的产率为 41%。

采用傅里叶变换红外光谱(Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20,美国)对材料的表面官能团进行分析;采用扫描电镜(ZEISS Sigma 360,德国)观察材料微观形貌,并采用能谱仪(EDS)点扫分析材料中化学元素的含量;采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2460)测定材料的比表面积和孔径分布;采用 Zeta 电位仪分析材料的表面电势;采用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1200)分析溶液中药物浓度。

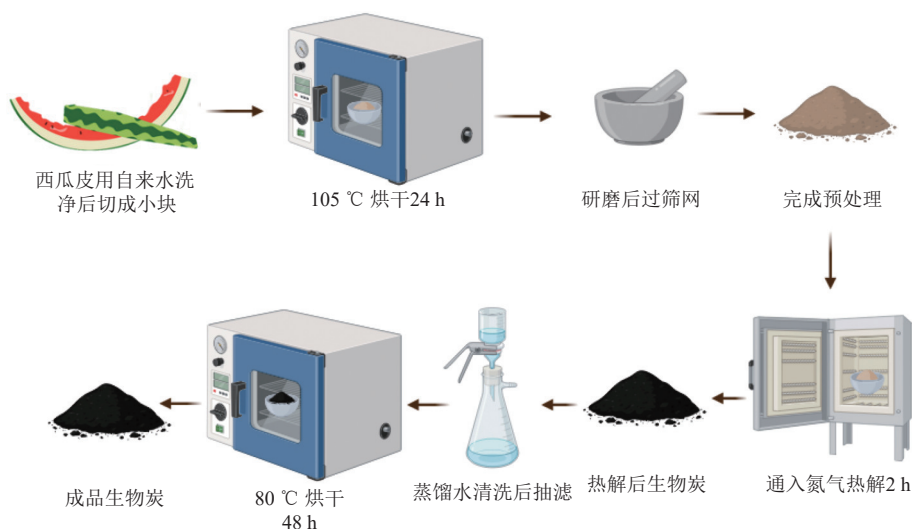


图1 WBC 制备流程

Fig.1 Preparation process of WBC

1.3 吸附实验

1.3.1 单一抗生素吸附影响因素实验

本实验针对单一抗生素体系开展吸附条件优化研究。参考周雅靓等^[15]对四川省20家制药企业的研究(废水处理系统总排口抗生素浓度范围为未检出~8 550 μg/L),实验在基准条件(WBC投加量0.5 g/L、温度25 °C)下进行,重点考察溶液pH对吸附效果的影响。具体操作时,将200 mL含单一抗生素(包括ENO、CIP、TMP和SMX)的溶液置于250 mL锥形瓶中,通过HCl和NaOH调节溶液pH至2、3、4、5、7、8六个梯度,置于250 r/min恒温摇床预平衡30 min后投加WBC。持续反应24 h后,使用无菌针管抽取水样,经0.22 μm滤膜过滤后,采用配备Zorbax EclipseXDB-C18色谱柱的HPLC系统(流动相为乙腈和0.1%甲酸水,检测波长为260 nm)定量分析药物残留浓度。

1.3.2 单一抗生素吸附动力学及等温线实验

本实验通过动力学和热力学分析揭示单一抗生素的吸附机理。动力学实验在pH=7、25 °C条件下,向初始浓度10 mg/L的抗生素溶液中投加500 mg/L的WBC,分别在5、10、30、120、300、720、1 440 min取样检测,构建吸附时间-吸附量动态曲线。等温线实验则在相同环境条件下,系统研究吸附剂投加量梯度(60、100、300、500、1 000 mg/L)对10 mg/L抗生素溶液的去除效果,通过24 h平衡吸附实验获取数据,采用Langmuir和Freundlich模型进行等温线拟合,探究吸附过程的相平衡特性。

1.3.3 混合药物共吸附实验

本实验着重探究多种药物共存时的竞争吸附行为。基于单一体系实验结果,选择代表性参数开展

共吸附研究。共吸附动力学实验设置2和5 mg/L 2种混合浓度(含4种抗生素ENO、CIP、TMP、SMX及2种抗精神病药物CLZ、CBZ,统称药物),在pH=7、WBC投加量1 mg/L条件下,监测5~1 440 min时间序列的浓度变化。共吸附等温线实验固定混合浓度为5 mg/L,其余条件与单一体系等温线实验保持一致,重点解析多组分共存时吸附位点竞争对去除率的影响规律。

1.4 药物浓度检测

采用HPLC配备紫外检测器以及Zorbax Eclipse XDB-C18色谱柱,测定样品中6种药物浓度。流动相分别为含0.1%甲酸的超纯水(A相)以及乙腈(B相),采用梯度洗脱方法在色谱柱中对6种药物进行分离。具体液相方法:色谱温度为30 °C,流动相流速为1 mL/min,检测波长为260 nm,进样量为20 μL,梯度洗脱时间分别为0~5、5~18、18~23、23~30 min,对应流动相(B)比例分别为10%、35%、55%、10%。

1.5 吸附模型

利用准一级动力学模型、准二级动力学模型对数据进行拟合,研究WBC对水体中单一或多种药物共存条件下的吸附动力学,描述WBC吸附药物的过程,判断其反应类型。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \times t \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附的吸附质的量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_f 为准一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为接触时间, min。

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中 k_s 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

利用 Langmuir 吸附等温线模型、Freundlich 吸附等温线模型对数据进行拟合, 研究 WBC 对水体中单一或多种药物共存条件下的吸附行为。

Langmuir 吸附等温线模型:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

式中: C_e 为平衡浓度, mg/L ; $Q_{\max}$ 为由吸附等温模型计算得到的最大平衡吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg 。

Freundlich 吸附等温线模型:

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: K_f 为 Freundlich 平衡常数, L/mg ; n 为 Freundlich 常数, 无量纲。 $1/n$ 表示吸附强度: $0.1 < 1/n < 0.5$, 吸附过程容易进行; $1/n > 2.0$, 吸附进行较困难。

2 结果与分析

2.1 材料表征

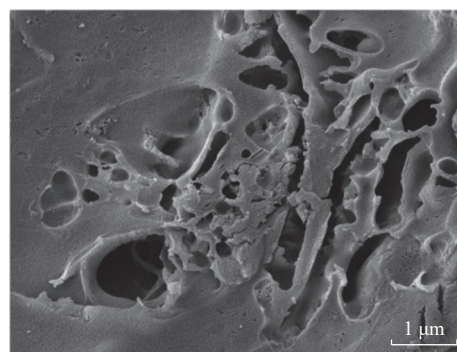
图 2(a)(b)展示了 WBC 的扫描电镜图, 可见热解促使 WBC 表面形成大量孔隙结构。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解时, WBC 保留部分西瓜皮原始纤维骨架结构, 热解产生的微孔使其表面粗糙。通过比表面积及孔隙度分析结果可知, WBC 比表面积为 $3.04\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $0.012\text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔孔容为 $0.0005\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 15.3 nm 。WBC 的 EDS 能谱显示其碳、氧元素含量高[图 2(c)], 热解过程形成的碳结构增强了生物炭的稳定性及其对持久性有机污染物的亲和力, 丰富的含氧官能团能增强与污染物间的静电吸附和氢键作用, 提升吸附效果。

如图 3 所示, 3202.9 、 1574.3 、 1373.5 、 753.5 cm^{-1} 处是 WBC 的基本特征峰, 分别代表 $-\text{OH}$ 伸缩振动、 $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动、芳环上 $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动、苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动^[16]。由此可知, WBC 含有大量富电子芳香环, 有强大给电子能力, 可与抗生素形成阳离子 $-\pi$ 相互作用。此外, WBC 表面电位随溶液 pH 升高而降低, 这可能与 $\text{C}-\text{OH}$ 基团解离有关。WBC 等电点 (IEP) 约为 3.33 , 当 $\text{pH} < 3.33$ 时, 表面带正电荷; $\text{pH} > 3.33$ 时, 表面带负电荷^[17]。

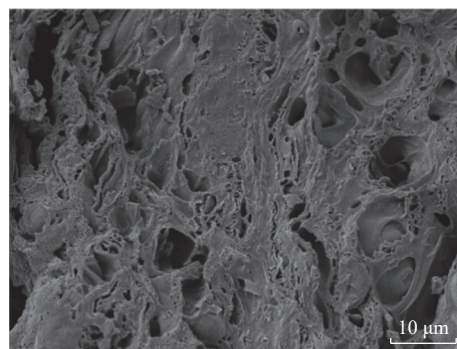
2.2 单一-抗生素吸附效果

2.2.1 pH 的影响

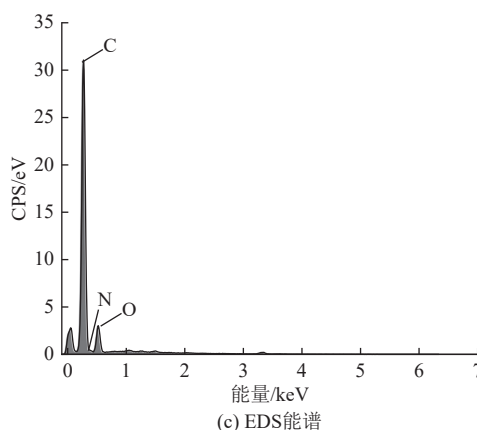
溶液的 pH 是影响 WBC 对水体中抗生素吸附效果的关键条件, 这是因为不同 pH 条件下抗生素的形态分布与 WBC 的表面电荷存在显著差异。由图 4 可知, WBC 对抗生素的去除率随溶液 pH 升高呈现



(a) WBC 扫描电镜图谱 ($1\text{ }\mu\text{m}$)



(b) WBC 扫描电镜图谱 ($10\text{ }\mu\text{m}$)



(c) EDS 能谱

图 2 WBC 扫描电镜及 EDS 能谱

Fig.2 WBC scanning electron microscopy and EDS energy spectroscopy

先上升后下降的趋势。具体而言, 在 $\text{pH}=7$ 时, WBC 对 CIP、ENO 和 TMP 的去除率达到最高, 分别为 86.5% 、 88.9% 以及 94.4% ; 而对于 SMX, 在 $\text{pH}=3$ 时其去除率最高, 可达 76.2% 。综上, 在后续的吸附研究中, 采用 $\text{pH}=7$ 的条件开展 CIP、ENO、TMP 以及多药物共存的吸附研究, 针对 SMX 的吸附研究则选用 $\text{pH}=3$ 的条件。

2.2.2 吸附动力学

通过准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合以探究 WBC 对水体中多种抗生素的吸附过程, 图 5 和表 1 展示了 $0.5\text{ g}/\text{L}$ WBC 吸附 $10\text{ mg}/\text{L}$ 抗生素的吸附动力学拟合结果。从拟合结果可知, 针对

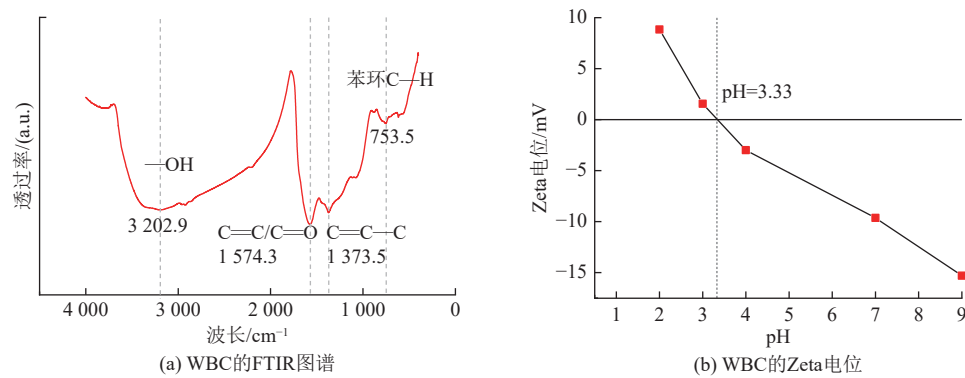


图 3 WBC 的 FTIR 图谱及不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig.3 FTIR patterns of WBC and zeta potentials at different pH values

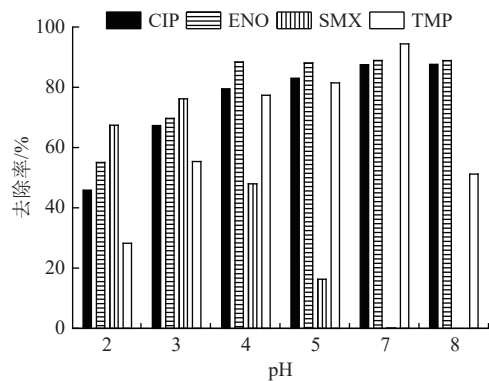


图 4 不同 pH 下 WBC 对抗生素的吸附去除效果

Fig.4 Adsorption and removal efficiency of antibiotics by WBC at different pH values

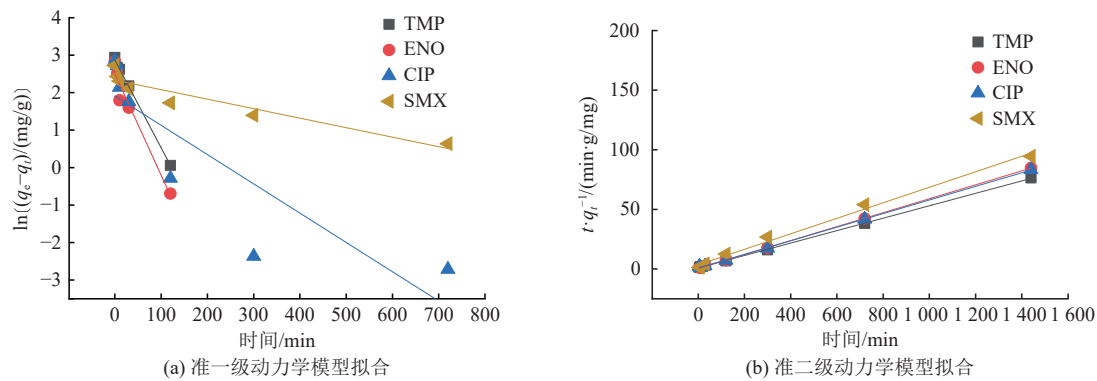


图 5 WBC 对 4 种抗生素的吸附过程动力学拟合

Fig.5 Kinetic fitting of the adsorption process of four antibiotics by WBC

表 1 单独吸附体系吸附动力学拟合结果

抗生素	$q_{e, \text{实验}} / (\text{mg/g})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_e / (\text{mg/g})$	$k_t / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg/g})$	$k_s / [\text{g} / (\text{mg} \cdot \text{min})]$	R^2
ENO	16.98	12.14	0.027	0.967 1	17.10	0.007 8	0.999 9
CIP	17.30	6.75	0.007 8	0.763 1	17.53	0.003 8	0.999 6
TMP	18.88	17.59	0.023 4	0.997 3	19.18	0.003 0	0.999 7
SMX	15.24	10.31	0.002 5	0.892 9	15.38	0.001 2	0.992 0

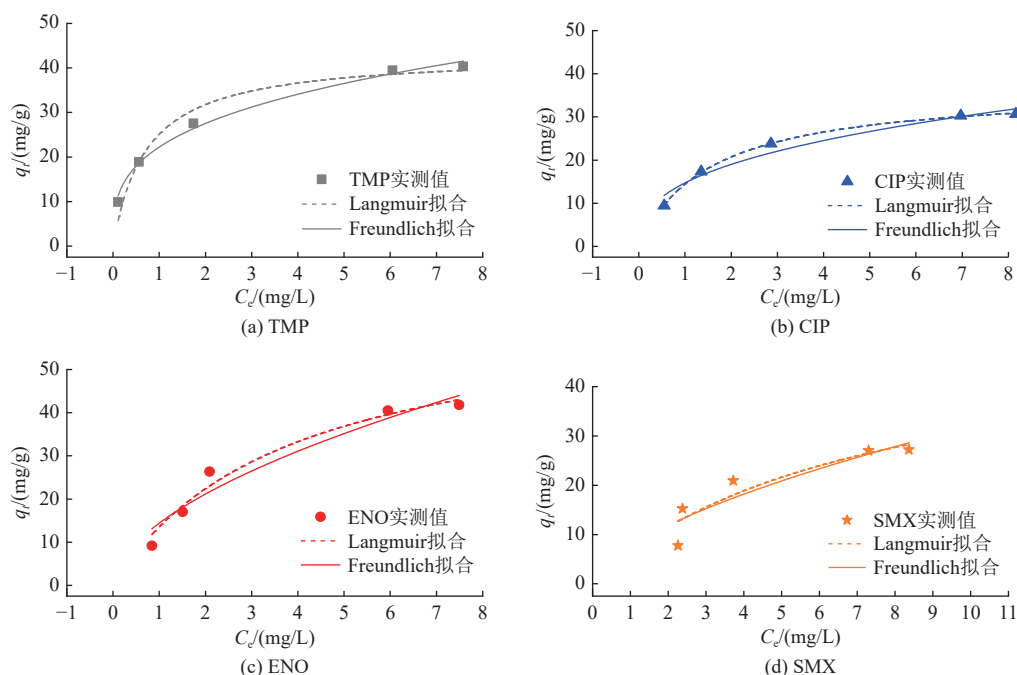


图 6 WBC 对 4 种抗生素的吸附等温线模型拟合

Fig.6 Adsorption isotherm model fitting for the adsorption of four antibiotics by WBC

表 2 单独吸附体系吸附等温线模型拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption isotherm model of single adsorption systems

抗生素	Langmuir 吸附等温线模型			Freundlich 吸附等温线模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	$K_F/(\text{L/mg})$	$1/n$	R^2
ENO	64.73	0.26	0.972 7	14.41	0.55	0.943 2
CIP	38.37	0.38	0.999 5	14.58	0.37	0.976 1
TMP	43.19	1.39	0.967 2	22.23	0.31	0.990 5
SMX	39.11	0.21	0.745 1	8.23	0.56	0.699 8

R^2 可以看出, WBC 对于不同抗生素的吸附过程符合的模型不同。Langmuir 模型更符合 ENO、CIP 和 SMX 在 WBC 上吸附的过程, Freundlich 模型更符合 TMP 在 WBC 上吸附的过程。这说明 WBC 对于 ENO、CIP 和 SMX 的吸附过程更符合单层覆盖的化学吸附, 对于 TMP 的吸附过程更符合多层化学吸附。单层吸附表明吸附质(ENO、CIP、SMX)在吸附剂(WBC)表面形成单层覆盖, 吸附机制为 $\pi-\pi$ 相互作用以及氢键作用等, 具有较高的吸附强度, 吸附质分子不易脱附, 吸附过程较为稳定。多层吸附是指在单层吸附基础上, 吸附质继续在吸附剂上形成多层覆盖, 这是由于 TMP 在 pH=7 时部分电离为 TMP^+ (ENO、CIP、SMX 在对应 pH 下基本不电离), 与在中性条件下表面电势为负的 WBC 产生静电吸引增强吸附, 吸附量较大且不易饱和。

2.3 多种药物竞争吸附性能

2.3.1 多种药物吸附效果

基于 WBC 对水体中单一抗生素的吸附研究结

果, 选取 2 和 5 mg/L 作为初始浓度, 0.5 和 1.0 g/L 为 WBC 的初始投加量, 探究 WBC 对水体中药物的共吸附行为。由图 7 可知, WBC 对共存条件下不同药物的吸附能力差异明显。与单独吸附体系一致, 在 pH=7 条件下共吸附体系中 WBC 对 SMX 无吸附效果。对于 TMP 和 CBZ, 其相对浓度高时, WBC 去除率较低; 但当吸附剂投加量充足, WBC 对低浓度 TMP 和 CBZ 吸附效果较好。而对于 ENO、CIP 和 CLZ 则相反, 高浓度时 WBC 对于三者的去除率较高。其中, CLZ 受相对浓度影响最大: 在药物初始浓度为 5 mg/L 时, 0.5 g/L 的 WBC 对 CLZ 的吸附量高于 1.0 g/L 的 WBC, 且 CLZ 达到吸附平衡的时间显著延长。这表明在相对浓度较高时, 溶液中其他药物协同促进了 CLZ 的吸附过程, 使其吸附量增加。

2.3.2 吸附动力学

图 8 和表 3 为 WBC 对药物的共吸附过程动力学拟合及其结果。可以看出, 共吸附条件下, 除了 WBC 在中性条件下无法吸附的 SMX 外, 其余药物

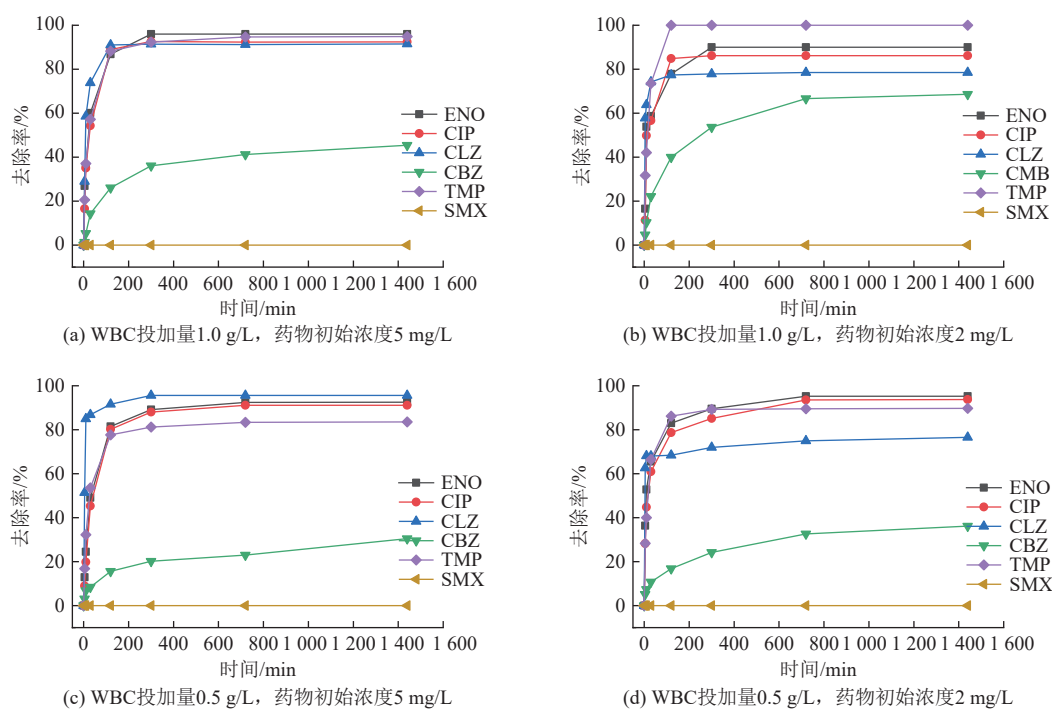


图7 共吸附体系中药物去除率随时间变化

Fig.7 Drugs removal efficiencies as a function of time in the co-adsorption system

吸附数据运用准一级动力学模型拟合的 R^2 都小于准二级动力学模型, 因此准一级动力学模型无法准确描述 WBC 对于药物的吸附过程。其中 ENO、CIP、CLZ 和 TMP 的准二级动力学模型拟合结果的 R^2 都在 0.999 以上, 且得到的理论平衡吸附量(q_e)接近于实验测得的吸附量($q_{e, \text{实测}}$), 表明吸附过程以化

学吸附为主。由准二级动力学模型拟合所得的吸附量可知, WBC 对于低浓度水平的 TMP 吸附效果显著。

2.3.3 吸附等温线模型

图9为多药物共存及单独条件下, 不同 WBC 投加量对应的药物吸附量。结果表明, 在 pH=7 的共吸附体系中, WBC 无法吸附 SMX, CLZ 的吸附量较单

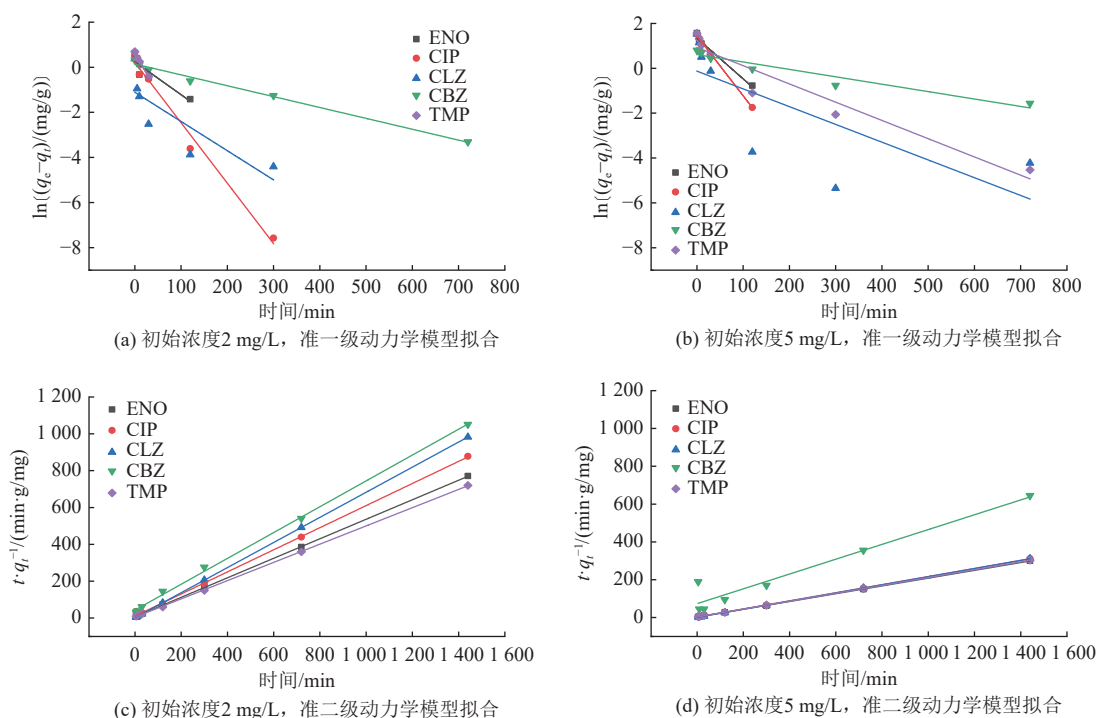


图8 WBC 对药物的共吸附过程动力学拟合

Fig.8 Fitting of adsorption kinetics of WBC co-adsorption system

表 3 共吸附体系吸附动力学拟合结果
Table 3 Co-adsorption systems adsorption kinetic fitting results

抗生素	初始浓度/(mg/L)	$q_{e,实验}/(mg/g)$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$q_e/(mg/g)$	k_t/min^{-1}	R^2	$q_e/(mg/g)$	$k_s/[g/(mg \cdot min)]$	R^2
ENO	5	4.80	3.83	0.018 1	0.969 2	4.86	0.015 6	0.999 9
	2	1.80	1.27	0.014 6	0.824 3	1.89	0.042 2	0.999 9
CIP	5	4.62	4.24	0.026 7	0.996 7	4.69	0.014 7	0.999 8
	2	1.72	1.25	0.026 8	0.986 4	1.67	0.033 5	0.999 0
CLZ	5	4.58	0.99	0.007 9	0.538 7	4.64	0.039 3	0.999 9
	2	1.57	0.33	0.013 0	0.693 8	1.47	0.334 7	1.000 0
CBZ	5	2.27	0.54	0.003 3	0.930 4	2.55	0.002 1	0.939 6
	2	1.37	1.16	0.004 8	0.991 6	1.43	0.011 3	0.998 5
TMP	5	4.74	2.54	0.008 0	0.927 7	4.80	0.013 6	0.999 9
	2	2.00	1.88	0.035 7	0.989 0	2.02	0.046 6	0.999 8

独吸附体系增高,其余 4 种药物的吸附量均较单独吸附体系显著降低。WBC 投加量充足,有足够的吸附位点时,共存与单独条件下的吸附量差异较小。随着投加量的不断减小,共存条件下的吸附量下降更为明显。表 4 为共吸附体系中 Langmuir 模型与 Freundlich 模型的拟合结果。根据决定系数 R^2 , ENO、CIP 和 TMP 更符合 Langmuir 模型,表明其吸附过程为单层覆盖的化学吸附;CBZ 更符合 Freundlich 模型,表明其为多层覆盖的化学吸附;CLZ 的吸附过程则结合了单层和多层吸附。结合单独吸附体系的等温线拟合结果(表 2)可发现, TMP 在单独吸附条件下表现为多层吸附,但在共吸附条件下更符合单层吸附。这可能是由于 CLZ 的竞争吸附占据了 WBC 的活性位点,从而改变了 TMP 的吸附机制。而 CBZ 由于其较小的分子体积,在 WBC 上的吸附模式偏向多层吸附;但是由于氢键以及静电相互作用,与其余药物相比,其在 WBC 上吸附量最低。CLZ 在共吸附体系中表现出显著的竞争吸附优势,导致 Langmuir 模型拟合所得的最大吸附量高于单独吸附体系。

收集了文献中不同种类生物炭吸附抗生素的最大吸附量,由表 5 可知,与坚果壳、小麦秸秆、水稻秸秆和稻壳等生物炭吸附剂^[18-24]相比, WBC 表现出更优异的吸附性能。此外, WBC 在较低热解温度下制备且未经改性,具有能耗低、成本低的优势,展现出良好的应用潜力。

2.4 吸附机理分析

2.4.1 孔隙填充

孔隙填充是生物炭吸附污染物的重要机制,其吸附效果取决于吸附分子大小和生物炭孔径。高孔

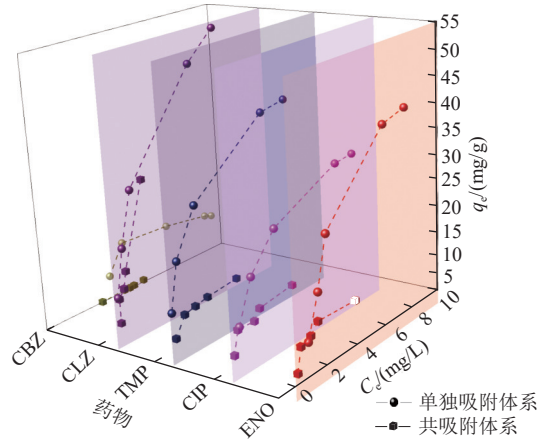


图 9 共吸附体系与单独吸附体系吸附量
Fig.9 Adsorption capacity of co-adsorption and single-adsorption systems

隙率的生物炭结构提供更多活性位点和良好的吸附路径^[25]。由 WBC 对于多种药物吸附结果(图 7)可以看出, WBC 对于低浓度 TMP 的去除效果较好,这主要是由于 TMP 的分子体积较小,在浓度低时具有更高的扩散速率,且 TMP^+ 与带负电的 WBC 通过静电吸引能够更快地进入吸附剂的孔隙结构中,与内部的吸附位点接触形成吸附。当溶液中药物浓度较高, TMP 的吸附优势不再明显。其主要原因是高药物浓度的共吸附条件下,药物竞争 WBC 表面有限的活性位点, WBC 对于 TMP 的吸附活性位点被抢占,多层化学吸附受影响,吸附模型变为单层覆盖^[26],导致高浓度下其吸附效果低于 CLZ、ENO 和 CIP。

2.4.2 静电吸附

分析不同 pH 下 WBC 对于抗生素的吸附结果可以发现,静电吸附是影响 WBC 吸附效果的重要机制。SMX 解离常数分别是 pK_{a1} (约 1.39)和 pK_{a2} (约

表 4 共吸附体系与单独吸附体系吸附等温线模型拟合结果

Table 4 Fitting results of adsorption isotherm model between co-adsorption systems and single adsorption systems

药物	Langmuir吸附等温线模型			Freundlich吸附等温线模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	$K_F/(\text{mg/g})$	$1/n$	R^2
ENO	12.40	5.587 36	0.927 8	9.68	0.19	0.729 4
CIP	11.74	4.694 37	0.861 9	8.89	0.22	0.794 4
TMP	10.72	3.400 34	0.982 8	7.74	0.22	0.855 8
CLZ	82.68	0.283 06	0.967 2	17.37	0.79	0.968 8
CBZ	4.77	0.577 42	0.786 5	2.52	0.15	0.834 0

表 5 不同生物炭对抗生素的吸附量对比

Table 5 Comparison of the adsorption capacity of different biochar for antibiotics

生物炭	制备温度/℃	溶液pH	反应温度/℃	吸附药物	吸附量/(mg/g)
铁改性杨木生物炭 ^[18]	500	7	25	ENO	46.660
多巴胺改性葡萄柚皮生物炭 ^[19]	180 (-60℃改性)	7	20	ENO	36.970
稻壳生物炭 ^[20]	700	7	25	CIP	36.100
水稻秸秆生物炭 ^[21]	500	6	25	CIP	48.800
土豆茎叶生物炭 ^[22]	700	3	25	CIP	6.940
椰枣叶生物炭 ^[23]	400	9	25	TMP	4.100
		9	25	SMX	3.610
		3.5	20	TMP	0.017
铁改性坚果壳生物炭 ^[24]	650	3.5	20	SMX	7.135
		3.5	20	CIP	0.008
		7	25	ENO	64.730
WBC(本研究)	300	7	25	TMP	43.190
		3	25	SMX	39.110
		7	25	CIP	38.370

5.81), 其在不同 pH 条件下的分子状态如图 10(a)所示。由 2.2.1 节 pH 对 WBC 吸附抗生素的影响结果(图 4)可以看出, 在 pH=3 时, WBC 对于 SMX 的吸附效果最好。这是由于 SMX 以及 WBC 在 pH=3 时处于疏水中性状态, WBC 与 SMX 之间可以通过 $\pi^+-\pi$ EDA 机制^[27]和疏水作用进行吸附^[6]。随着 pH 的升高, SMX 在水体中的形态以 SMX^- 为主导, 且 WBC 的负电势随着 pH 的升高而增大。当 $\text{pH}>6$ 时, SMX^- 与 WBC 之间存在静电斥力, 吸附量显著降低。当 $\text{pH}>7$ 时, WBC 对于 SMX^- 存在其他吸附机制, 如孔隙填充、电荷辅助氢键作用(CAHB)等^[28]。但 SMX^- 与 WBC 之间的静电斥力导致 $\text{pH}>7$ 时 WBC 无法吸附 SMX。如图 10(b)所示, 在 pH 为 2~7 的范围内 WBC 对溶液中 TMP 的去除率

随 pH 增大而增大, 这是由于此 pH 范围内 TMP 主要以 TMP^+ 形态存在于溶液中, 电负性增强的 WBC 通过静电吸附显著增加去除率。但在 $\text{pH}=8$ 时, TMP 呈中性状态, 静电吸附减弱, 去除率下降至与 $\text{pH}=3$ 相近。类似地, 如图 10(c)(d)所示, ENO 和 CIP 在 pH 为 2~4 时的静电斥力随 pH 升高而减小, 吸附量逐渐增加。以上结果进一步验证静电吸附在 WBC 吸附抗生素中的重要性。

2.4.3 氢键作用及 $\pi-\pi$ 相互作用

WBC 及其吸附抗生素后的 FTIR 光谱分析(图 11)表明, 吸附过程未显著改变 WBC 的骨架结构。如图 11(a)所示, 在单独吸附体系中 WBC 吸附抗生素后苯环特征峰(753.5 和 $1\,574.3\text{ cm}^{-1}$)发生位移, 证实 WBC 的芳香环与 SMX、CIP、ENO 的苯环及 TMP 的嘧啶环/苯环间存在 $\pi-\pi$ 相互作用。羟基($-\text{OH}$)和氨基($\text{N}-\text{H}$)特征峰($3\,202.9\text{ cm}^{-1}$)在吸附后呈现差异化迁移: SMX 体系中该峰迁移至 $3\,226.4\text{ cm}^{-1}$; TMP、CIP 及 ENO 体系中原始峰消失, 并在 $3\,324.1\sim 3\,337.4\text{ cm}^{-1}$ 形成新峰, 表明其含 O/N 官能团与 WBC 表面 $-\text{OH}/\text{N}-\text{H}$ 通过氢键结合。相较于 SMX, TMP、CIP 和 ENO 与 WBC 的氢键作用更强, 说明氢键对其吸附贡献更显著。图 11(b)共吸附体系的 FTIR 谱图显示, 其峰位移趋势与单一吸附一致。WBC 吸附药物后多个代表芳香环特征峰及 C-H 键发生了位移(如 753.5 cm^{-1}), 证实多种抗生素通过 $\pi-\pi$ 作用共吸附于 WBC 表面。同时, $-\text{OH}$ 特征峰红移进一步验证氢键的持续作用。共吸附未导致新特征峰出现或原有官能团消失, 表明多组分与单一吸附机制相同。实验结果表明, 氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用在抗生素吸附中发挥重要作用。

2.4.4 疏水作用

生物炭对药物的吸附效果与药物的疏水性和分子结构密切相关。药物的疏水性通常以 $\lg D(\text{pH}=7)$ 时中性和可离子化合物的辛醇-水分配系数)或 $\lg K_{\text{ow}}$ (中性化合物的辛醇-水分配系数)表示^[29]。疏

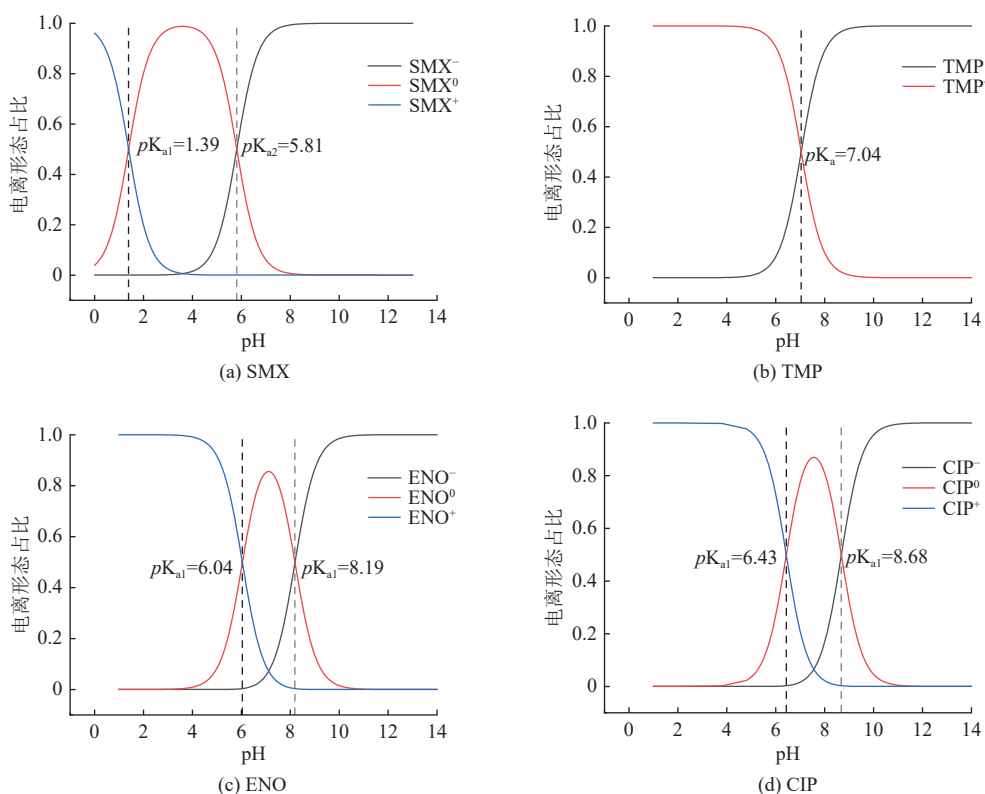


图 10 不同 pH 下水体中抗生素的存在形态变化

Fig.10 Change of speciation for different antibiotics in water at different pH levels

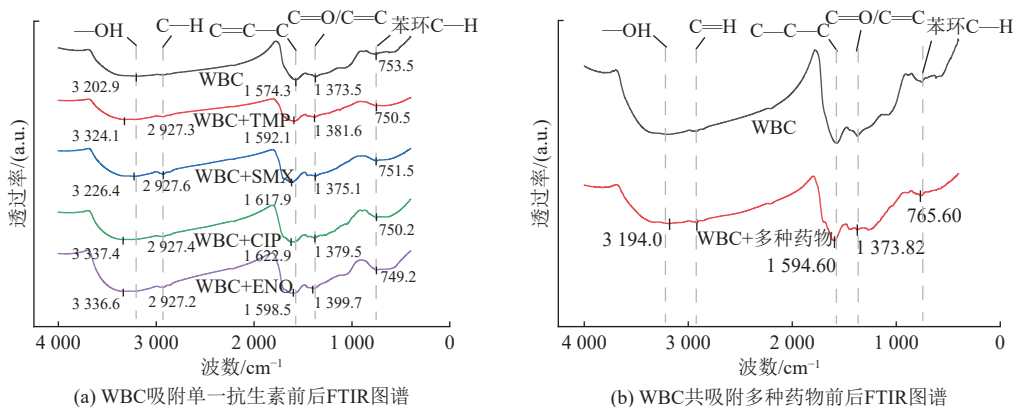


图 11 吸附前后 WBC 的 FTIR 图谱

Fig.11 FTIR spectra of WBC before and after adsorption

水性化合物(HOC , $\lg D > 3.2$ 或 $\lg K_{\text{ow}} > 5$)倾向于更强的吸附能力,能够更有效地与吸附剂结合^[30]。此外,药物分子结构中的吸电子基团(EDG)和给电子基团(EDG)也显著影响吸附行为^[28,31]。如表 6 所示,在药物中,仅 CLZ 的 $\lg D > 3.2$,其吸附主要通过疏水作用驱动,CLZ 在共吸附体系下的吸附量高于单独吸附体系,表明疏水作用在多药物共存条件下对 CLZ 吸附更为显著。相比之下,其他药物主要通过氢键和静电相互作用进行吸附,在共吸附体系中的竞争力较低,吸附量远小于 CLZ。另外,药物的化学结构也是影响吸附的重要因素。以 ENO 和 CIP 为例,这

2 种喹诺酮类抗生素因结构差异导致吸附效果不同。CIP 的结构为哌嗪环与苯环的联环,而 ENO 由 2 个哌嗪环构成。哌嗪环作为吸电子基团(EDG),更容易与生物炭的富电子芳环发生 $\pi-\pi$ 相互作用,从而使 ENO 更易被吸附^[32-33]。上述结果表明,药物的疏水性和分子结构显著影响其在 WBC 上的吸附机制,共吸附条件下 CLZ 的疏水作用更为显著,而其他药物因竞争效应表现出较低的吸附量。这一现象提示,针对共存条件下的药物分子吸附去除,需要分析各分子的吸附竞争特性,再进行吸附剂的针对性设计。

表 6 抗生素药物性质
Table 6 Properties of antibiotic drugs

药物	分子质量/ (g/mol)	lg K_{ow}	lg D	解离常数 (pK_a)
CBZ(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O)	236.27	1.895±0.597	1.89	13.94 ± 0.20
CIP(C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃)	331.34	1.625±0.831	-0.33	6.43±0.41 8.68±0.10
CLZ(C ₁₈ H ₁₉ ClN ₄)	326.82	3.939±1.082	3.23	7.33 ± 0.20
ENO(C ₁₅ H ₁₇ FN ₄ O ₃)	320.32	1.589±0.955	-0.60	6.04±0.70 8.19±0.10
SMX(C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)	253.28	0.659±0.409	-0.22	5.81±0.50 1.39±0.10
TMP(C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃)	290.32	0.594±0.385	0.27	7.04±0.10

3 结论

(1)在单独吸附体系中,pH 显著影响 WBC 对抗生素的吸附能力,通过调控溶液 pH 可改变抗生素的电离状态和 WBC 的电荷分布,从而影响吸附量。WBC 吸附动力学符合准二级动力学模型,表明吸附过程以化学吸附为主导。等温线研究结果表明,不同抗生素在 WBC 表面呈现单层或多层吸附特性。

(2)共存条件下,WBC 对药物吸附能力因浓度而异,与单独吸附体系相比,药物的吸附过程与吸附量均发生变化。其中,CLZ 在竞争吸附过程中优势明显。

(3)WBC 吸附药物受孔隙填充、疏水作用、静电相互作用、氢键及 $\pi-\pi$ 相互作用共同影响,吸附机制的强弱与药物化学结构特性关系紧密,分子体积、解离常数、疏水性、官能团都会影响 WBC 对于药物的吸附效果。WBC 具有优异的抗生素和药物去除能力,可作为改性生物炭的前驱体材料,在医药废水净化中具有广阔的应用潜力。

参考文献

[1] BROWNE A J, CHIPETA M G, HAINES-WOODHOUSE G, et al. Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study[J]. *The Lancet Planetary Health*, 2021, 5(12): e893-e904.

[2] HOU J, LONG X, WANG X L, et al. Global trend of antimicrobial resistance in common bacterial pathogens in response to antibiotic consumption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130042.

[3] 展海银,周启星. 环境中四环素类抗生素污染处理技术研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(3): 571-581.

ZHAN H Y, ZHOU Q X. Research progress on treatment technology of tetracycline antibiotics pollution in the environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(3): 571-581.

[4] 史雅兰,刘秀涵,杨志刚,等. 生物电人工湿地系统处理抗生素

废水的研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2025, 15(3): 983-993.

SHI Y L, LIU X H, YANG Z G, et al. Research progress on treatment of antibiotic wastewater by bioelectric constructed wetland system[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2025, 15(3): 983-993.

[5] MANGLA D, ANNU, SHARMA A, et al. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: present situation, challenges and future perspective[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127946.

[6] 张艳杰,董伟羊,王欢,等. 玉米芯对磺胺甲噁唑和甲氧苄啶的吸附效果及机制 [J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(3): 1108-1117.

ZHANG Y J, DONG W Y, WANG H, et al. Adsorption effect and mechanism of sulfamethoxazole and trimethoprim on corncob[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(3): 1108-1117.

[7] QIU B B, SHAO Q N, SHI J C, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121925.

[8] 孟祥志,刘小林,苏海滨. 中外西瓜产业发展现状及国际竞争力比较 [J]. *北方园艺*, 2024(18): 145-153.

MENG X Z, LIU X L, SU H B. Comparison of development status and international competitiveness of watermelon industry between China and foreign countries[J]. *Northern Horticulture*, 2024(18): 145-153.

[9] ZHONG K Q, LI M, YANG Y, et al. Nitrogen-doped biochar derived from watermelon rind as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2019, 242: 516-525.

[10] 汤飞,魏琛,盛贵尚. 改性西瓜皮生物炭对流域中四环素的吸附研究 [J]. *中国水运*, 2022(24): 61-63.

[11] 张翠平. 药物活性物质在污水处理过程中的迁移转化研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.

[12] 彭薪屹,李玉花,杨晓,等. 制药污水处理厂生产负荷影响下的污泥中抗生素的污染特征及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2024: 1-13. doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20241025.004.

[13] 杨滨. 城市生活污水中苯二氮卓类镇静催眠药物的降解转化与控制原理研究 [R]. 广州: 华南师范大学, 2020.

[14] YANG J, WANG L, YANG J J, et al. Magnetic biochar coupled with bismuth tungstate for multiple antibiotic removal from contaminated water: characteristics, performance, and competitive adsorption synergistic photocatalysis mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111768.

[15] 周雅靓,沙菁洲,巫明毫,等. 四川抗生素制药企业废水抗生素残留特征与风险评估 [J]. *中国抗生素杂志*, 2021, 46(4): 346-352.

ZHOU Y L, SHA J Z, WU M H, et al. Risk assessment of antibiotic residues and selective drug resistance in wastewater from antibiotic pharmaceutical enterprises in Sichuan[J]. *Chinese*

- Journal of Antibiotics*, 2021, 46(4): 346-352.
- [16] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Chloramphenicol interaction with functionalized biochar in water: sorptive mechanism, molecular imprinting effect and repeatable application[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 885-895.
- [17] 冯丽蓉, 校亮, 袁国栋, 等. 原料和制炭方式对生物炭吸附抗生素的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3): 1156-1165.
- FENG L R, XIAO L, YUAN G D, et al. Biomass feedstocks and carbonization methods affect antibiotic adsorption on biochar[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1156-1165.
- [18] ZHANG X Z, ZHEN D W, LIU F M, et al. An achieved strategy for magnetic biochar for removal of tetracyclines and fluoroquinolones: adsorption and mechanism studies[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128440.
- [19] BAI H J, ZHANG Q F, ZHOU X, et al. Removal of fluoroquinolone antibiotics by adsorption of dopamine-modified biochar aerogel[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2023, 40(1): 215-222.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] LI R N, WANG Z W, ZHAO X T, et al. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(31): 31136-31148.
- [23] SCHMIDT M P, ASHWORTH D J, CELIS N, et al. Optimizing date palm leaf and pistachio shell biochar properties for antibiotic adsorption by varying pyrolysis temperature[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2023, 21: 101325.
- [24] MUZAWAZI E S, THUSABANTU N, OLUWALANA-SANUSI A E, et al. Surface-loaded Fe_2O_3 -biochar for the abatement of antibiotics from pharmaceutical wastewater[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, 21(4): 3827-3844.
- [25] CHENG L, JI Y H, LIU X M, et al. Sorption mechanism of organic dyes on a novel self-nitrogen-doped porous graphite biochar: coupling DFT calculations with experiments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 242: 116739.
- [26] 吴晨曦. 改性生物炭对水中有机物的吸附效能与机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- [27] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 348-358.
- [28] 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*, 2017, 238: 306-312.
- [29] PENG X M, HU F P, ZHANG T, et al. Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: a batch and fixed-bed column study[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 924-934.
- [30] NGUYEN T K T, NGUYEN T B, CHEN W H, et al. Phosphoric acid-activated biochar derived from sunflower seed husk: selective antibiotic adsorption behavior and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 371: 128593.
- [31] CZECH B, KOŃCZAK M, RAKOWSKA M, et al. Engineered biochars from organic wastes for the adsorption of diclofenac, naproxen and triclosan from water systems[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125686.
- [32] 吴渊. 聚苯乙烯纳米塑料 PSNPs 吸附喹诺酮类抗生素机制研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- [33] 任雪, 高仕谦, 王俊霞, 等. 微波法制备磷酸化石墨烯@ CoFe_2O_4 及其对氟喹诺酮类抗生素的吸附[J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3705-3715.
- REN X, GAO S Q, WANG J X, et al. Synthesis of phosphorylated graphene@ CoFe_2O_4 by microwave method for the adsorption of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3705-3715. ◇