

谭珍珍, 张学杨, 王昌松, 等. 椰壳炭对水中阿莫西林的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(4): 252–256.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.04.057

椰壳炭对水中阿莫西林的吸附特性

谭珍珍¹, 张学杨^{1,2}, 王昌松¹, 葛林萍¹, 孟洋洋¹, 项 玮¹, 钱奎梅¹

(1. 徐州工程学院环境工程学院, 江苏徐州 221018; 2. 江苏省工业污染控制与资源化重点实验室, 江苏徐州 221018)

摘要:为考察椰壳炭对水中阿莫西林的吸附特性,以活性炭为参照进行了吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学研究,结合扫描电镜、孔径与比表面积分析仪、傅里叶红外光谱仪对椰壳炭、活性炭形貌结构和物化性质的表征,分析了椰壳炭对阿莫西林的吸附机制。结果表明,25 ℃时椰壳炭对阿莫西林的吸附量是 50.50 mg/g,高于活性炭的吸附量(48.02 mg/g);2 种炭材料对阿莫西林的吸附均符合准二级动力学方程($R^2 > 0.991\ 9$),表明吸附过程受 2 种以上因素共同影响;采用 Langmuir 与 Freundlich 方程对吸附等温结果进行了拟合,后者($R^2 > 0.938\ 7$)拟合结果优于前者($R^2 > 0.928\ 8$),表明炭材料对阿莫西林的吸附不是单分子层吸附;吸附热力学结果发现 2 种炭材料对阿莫西林的吸附过程是自发($\Delta G < 0$)吸热($\Delta H > 0$)熵变增大($\Delta S > 0$)的过程且吸附过程主要为物理吸附($\Delta H < 40\ \text{kJ/mol}$)。

关键词:椰壳炭;活性炭;抗生素;阿莫西林;吸附动力学;吸附热力学

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)04-0252-04

抗生素因价格低廉见效快被广泛用于医疗、水产与畜禽养殖等领域,然而大量抗生素经代谢后直接进入环境中。抗生素类化合物在世界各地的水体、沉积物和土壤中不断被检出,成为环境中一类新型污染物^[1]。长期的低浓度抗生素会对水体中的微生物群落产生影响,并通过食物链的传递作用影响到高级生物,在环境中表现为“持续存在”状态,严重影响着生态系统平衡^[2]。我国的抗生素滥用程度较为严重,导致自然水体中的抗生素污染问题尤为突出,2015 年 6 月对全国 58 个流域的抗生素环境浓度调查发现,部分流域的抗生素污染水平已达到 $\mu\text{g/L}$ 级别,远远高于国外水体的 ng/L 级别^[3],因此解决抗生素污染水体的问题十分迫切。抗生素种类繁多、结构复杂,按化学结构可分为 β -内酰胺类、氨基糖苷类、大环内酯类、酰胺醇类、四环素类、多肽类、林可酰胺类、多磷类抗生素等^[4]。其中阿莫西林(amoxicillin)又名羟氨苄青霉素,属于半合成青霉素类广谱 β -内酰胺类抗生素,是使用频率最高的抗生素之一。

水体中有机污染物去除的常用技术如吸附、氧化还原、生物降解和膜分离等均可用于抗生素的去除^[5]。结合抗生素在水体中浓度低的特点,以及吸附法所具有投资与运行成本低、适于低浓度污染物的去除等优点,吸附是一种经济高效且最具有潜力的水体中抗生素净化方法。吸附效率的高低主要

取决于吸附剂材料的选取,寻找优质的吸附材料成为水体抗生素净化的核心所在。

近年来,生物质炭因其原料来源广泛(如花生壳、畜禽粪便、木屑、秸秆、茶叶和松树等)、制备方法简单、价格低廉、比表面积大、孔隙丰富,且对无机和有机污染物都具有良好的吸附能力而成为备受瞩目的新型环境功能材料^[6-7]。

本研究以煤基活性炭为参照,考察了生物质椰壳炭对阿莫西林的吸附动力学和吸附热力学行为,结合 SEM、孔径与比表面积分析仪、傅立叶红外光谱等分析测试与表征手段,探讨了椰壳炭对水中阿莫西林的吸附性能及机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

椰壳炭(YKC),绿之原活性炭有限公司;活性炭(AC),天津市福晨化学试剂厂;阿莫西林,北京泰泽嘉业科技发展有限公司,纯度 > 95%,分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分子量为 419.45 g/mol;HCl、NaOH,国药集团;KBr,天津天光光学仪器有限公司。所用炭材料在使用前经去离子水清洗 3 遍,105 ℃ 干燥 24 h 备用。

1.2 试验仪器与检测方法

Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱仪;kubo X1000 孔径与比表面积分析仪;S-4800 型扫描电镜;L6S 紫外分光光度计;THZ-98C 型恒温振荡器;WP-UP-II-10 型分析型超纯水机;XA205DU 精密电子天平;DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱。

参照文献[8],采用紫外分光光度法检测阿莫西林浓度,吸收波长为 272 nm。

1.3 试验设计

1.3.1 吸附动力学 准确称取椰壳炭、活性炭各 25 mg 分别放入 50 mL 定量瓶内,每瓶加入 50 mL 浓度为 100 mg/L 的阿莫西林溶液,置于恒温振荡器中(25 ℃,200 r/min)振荡,在设定时间分别取出样品,经 0.22 μm 滤膜过滤后测定溶液

收稿日期:2018-10-06

基金项目:国家自然科学基金(编号:31600345);江苏省高等学校自然科学基金研究重大项目(编号:18KJA610003);江苏省徐州市科技计划(编号:KC18150);江苏省徐州市社会科学基金(编号:18XSM-111);徐州工程学院培育项目(编号:XKY2017121、XKY2017234、XKY2017235)。

作者简介:谭珍珍(1986—),女,山西翼城人,硕士,讲师,主要从事生物质炭材料在环境中应用研究。E-mail: tanzhenzhen119@126.com。

通信作者:张学杨,博士,副教授,主要从事生物质资源化及污染治理研究。E-mail: zhaxuy@163.com。

浓度。

1.3.2 吸附热力学 准确称取椰壳炭、活性炭各 25 mg 分别放入 50 mL 定量瓶内,各加入一系列不同初始浓度的阿莫西林溶液 50 mL,置于恒温振荡器中,分别在 288、298、318、328 K 中振荡 24 h 至吸附平衡,经 0.22 μm 滤膜过滤后测定溶液浓度。

所有试验均设置 3 个平行样。

1.4 数据处理

1.4.1 吸附动力学 分别采用伪一级动力学方程与伪二级动力学方程对吸附数据进行拟合。

伪一级动力学方程^[9]的积分表达式:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$
 (1)

伪二级动力学方程^[10]的积分表达式:

$$q_t = tk_2 q_e^2 / (1 + tk_2 q_e)$$
 (2)

式中: k_1 为吸附速率常数,min; k_2 为伪二级吸附的速率常数,g/(mg·min); q_e 、 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量,mg/g;

1.4.2 吸附等温线 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对试验结果进行拟合^[11]。Langmuir 和 Freundlich 方程分别如下:

$$q_e = bq^0 C_e / (1 + bc_e)$$
 (3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
 (4)

式中: q_e 为吸附平衡时吸附剂的单位吸附量,mg/g; q^0 为饱和吸附量,mg/g; C_e 为平衡时溶液中阿莫西林的质量浓度,mg/L; b 、 K_F 、 n 、 K_R 和 a 均为常数。

1.4.3 吸附热力学 根据吸附自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)等吸附热力学参数可以推测吸附作用机制。绘

制 $\ln(q_e/C_e)$ 与 $1/T$ 的关系曲线, ΔH 可由直线斜率得出, ΔG 、 ΔS 分别采用下列公式计算:

$$\Delta G = -RT \ln k_0$$
 (5)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$
 (6)

式中: k_0 是吸附平衡常数,是由不同温度下 $\ln(q_e/C_e)$ 对 C_e 绘制曲线的斜率通过 C_e 为 0 时的截距计算获得^[12], q_e 为吸附量,mg/g, C_e 为平衡浓度,mg/L; R 为理想气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度,K。

2 结果与分析

2.1 样品表征

吸附剂的性质(孔结构、孔体积、孔径分布、比表面积、表面官能团等)会对吸附过程产生影响^[13-14],通过孔径与比表面积分析仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱仪对椰壳炭、活性炭形貌结构和物化性质进行了表征。对氮吸附-脱附测试结果(图 1-a)进行了 BET 比表面积与孔体积分析(表 1),采用 DFT 模型分析了孔径分布(图 1-b)。椰壳炭的氮吸附-脱附等温线呈 I 型,是典型的 Langmuir 等温线,在低相对压力区间吸附量急剧上升,这是因为在狭窄的微孔中,吸附剂-吸附质的相互作用增强,导致低相对压力下的微孔填充。活性炭总体也表现为 I 型吸附等温线,具有微孔材料的性质,高比压区吸附等温线出现明显上升,可能是由于活性炭存在介孔、大孔或颗粒间的堆积孔所致。DFT 分析显示椰壳炭在 2 nm 以下具有丰富的微孔,而活性炭除微孔外在 4 nm 附近还存在大量介孔。丰富的孔隙结构与高比表面积决定这 2 种炭材料具有吸附阿莫西林的潜能。

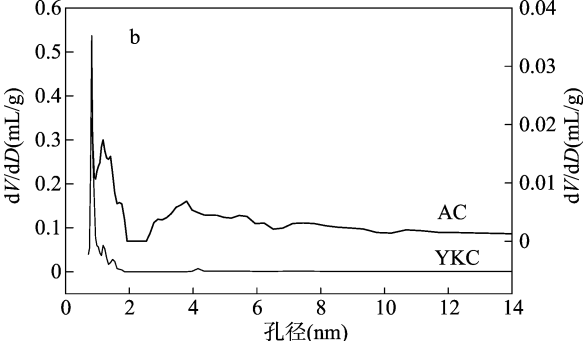
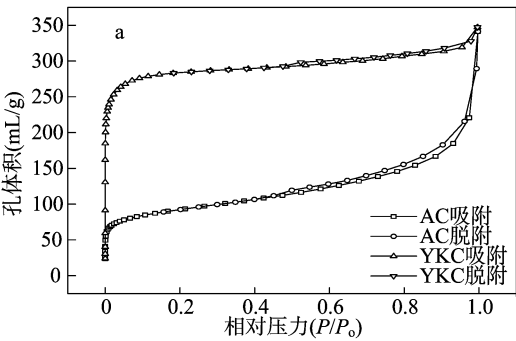


图1 活性炭与椰壳炭氮吸附-脱附等温线与孔径分布

表 1 椰壳炭与活性炭孔结构

活性炭种类	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	孔径 (nm)
椰壳炭	1 105.28	0.537 2	2.35
活性炭	336.21	0.527 8	2.26

由椰壳炭与活性炭的扫描电镜照片(图 2)可知活性炭表面比较平滑,有不规则块状堆叠物质,其上分布大小不等的孔隙。椰壳炭表面较粗糙,其层状结构上布满了排布规律的孔隙,许多孔隙打开形成狭缝且向内延伸,发达的孔隙结构将有利于吸附。

对椰壳炭与活性炭进行红外光谱分析(图 3),椰壳炭在 3 425、2 916、2 850、1 640、1 564、1 092 cm⁻¹ 处存在吸收峰,其中 1 092、3 425 cm⁻¹ 附近吸收峰较强;活性炭在 3 425、2 916、

2 850、1 457、1 162、1 092、800 cm⁻¹ 处存在吸收峰,其中 800、1 162、1 457、3 425 cm⁻¹ 附近吸收峰较强。波数为 3 425 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 O—H 的伸缩振动吸收峰^[15],2 916 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ 附近的吸收峰为脂肪性—CH₂—不对称和对称 C—H 伸缩振动吸收峰^[16],1 640 cm⁻¹ 附近的吸收峰为芳香烃中 C—H 的伸缩振动吸收峰^[17],1 564 cm⁻¹ 附近的吸收峰可能与芳香环结构上 C=C 双键和羰基中 C=O 双键的伸缩振动有关^[18-19],1 457 cm⁻¹ 附近的吸收峰为芳香性 O—H 和 C=O 的伸缩振动吸收峰^[16],1 162 cm⁻¹ 和 1 092 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C—O 伸缩振动吸收峰,800 cm⁻¹ 附近的吸收峰为环状 C—O—C 不对称面外伸缩振动吸收峰^[17]。红外分析表明 2 种炭材料表面具有大量羟基、羧基、羰基等含氧官能团,上述官能团的存在有助于增强炭材料的亲水性能,进而有利于对水中污染物的吸附。

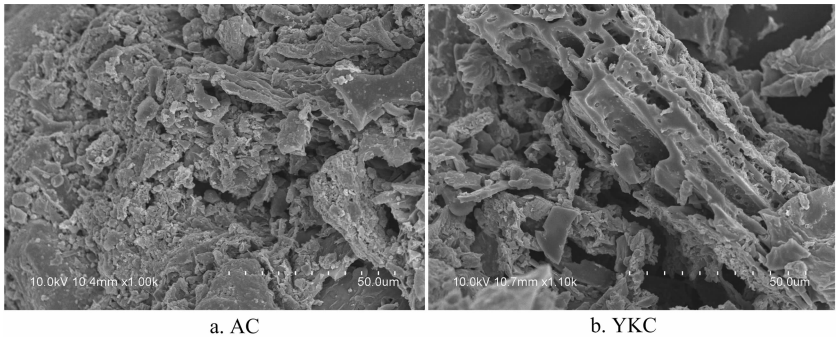


图2 活性炭与椰壳炭 SEM 图

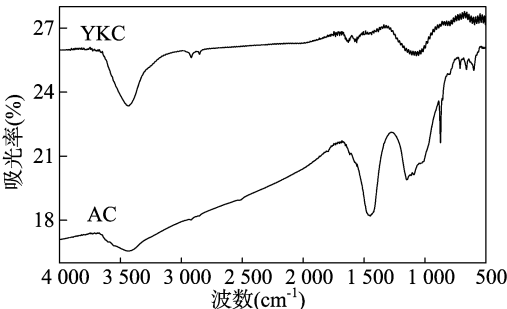


图3 活性炭与椰壳炭的红外光谱

2.2 吸附动力学分析

椰壳炭、活性炭对水中阿莫西林的吸附曲线以及动力学拟合结果如图 4 所示,动力学模型参数见表 2。在 25 ℃ 时 2 种炭材料对阿莫西林吸附量随着时间的延长不断增大,吸附前 100 min 速率较快,200 min 后吸附量趋于平衡,吸附平衡时椰壳炭对阿莫西林的吸附量 (50.50 mg/g) 略高于活性炭 (48.02 mg/g)。相对于伪一级动力学拟合 ($R^2 > 0.969\ 0$),伪二级动力学对试验数据的拟合度更高 ($R^2 > 0.991\ 9$)。伪

一级动力学方程通常仅适用于描述单因素影响吸附过程,或物理吸附的初始阶段,而伪二级动力学方程可描述受 2 种主要因素影响的吸附过程,可描述外部液膜扩散、颗粒内部扩散和表面吸附等吸附全过程^[20-21]。准二级动力学方程对 2 种炭材料吸附过程的高度拟合,表明两者对阿莫西林的吸附受 2 种以上因素的共同影响,该结论与皇竹草炭吸附磺胺类抗生素相同^[22]。

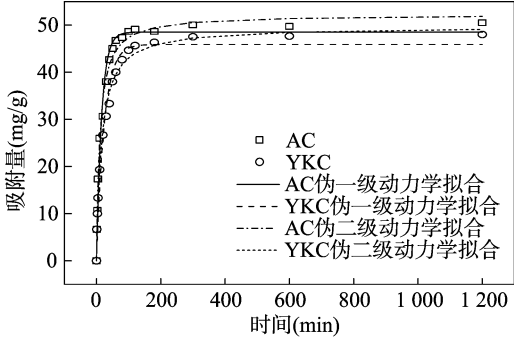


图4 活性炭与椰壳炭吸附阿莫西林动力学拟合曲线

表 2 活性炭与椰壳炭吸附阿莫西林动力学模型参数

模型	伪一级动力学			伪二级动力学			试验吸附量 Q (mg/g)
方程	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$			$q_t = \frac{t \cdot k_2 \cdot q_e^2}{1 + q_e \cdot k_2}$			
参数	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [g/(mg · min)]	R^2	
活性炭	47.501	0.061 8	0.979 8	52.287 9	0.001 8	0.991 9	48.02
椰壳炭	45.901	0.040 9	0.969 0	49.729	0.001 3	0.992 0	50.50

2.3 吸附等温线分析

Langmuir 吸附等温模型是假设吸附剂表面有大量吸附活性中心,当这些吸附活性中心全部被占满时吸附达到饱和,此模型描述的是单分子层吸附。Freundlich 吸附等温模型描述的是多分子层吸附,吸附量会随着吸附质含量的增加而不断增加^[23]。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对试验结果进行拟合 (图 5) 得到拟合参数 (表 3)。与 Langmuir ($R^2 > 0.928\ 8$) 相比,活性炭及椰壳炭对阿莫西林的吸附更符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.938\ 7$),说明 2 种炭对阿莫西林的吸附更符合多分子层吸附,进一步表明 2 种炭对阿莫西林的吸附是一个表面异质的不均匀吸附,不能忽略分子间的相互作用^[24]。

2 种炭对阿莫西林的等温吸附规律基本一致,吸附量均随平衡浓度的增大先显著增加,而后增量逐渐变缓。吸附量快速增加阶段主要是由于吸附质浓度较低时,碳材料表面吸

附点位相对充足,对阿莫西林快速完成了单分子层吸附。随着吸附质浓度的不断增加,吸附剂吸附点位不断减少,吸附变为多分子层吸附增速变缓。此外,在相同平衡浓度条件下椰壳炭对阿莫西林的吸附量略高于活性炭,这可能与椰壳炭的孔道结构及表面官能团种类或数量有关。

2.4 吸附热力学分析

根据吸附自由能变化 (ΔG)、焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS) 等吸附热力学参数可以大致推测吸附机制。2 种炭对阿莫西林的吸附热力学参数见表 4。由表 4 可知, $\Delta G < 0$, 说明 2 种炭材料对阿莫西林的吸附是自发进行的,吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂表面,即阿莫西林易于被椰壳炭及活性炭吸附; $\Delta H > 0$, 说明吸附为吸热过程,故升高温度对吸附有利,这与表 4 中叙述的试验结果相一致,2 种炭材料对阿莫西林的吸附焓变均小于 40 kJ/mol,表明该吸附过程主要为物理吸附^[25];在固液吸附体系中,同时存在着溶质的吸附与溶剂的

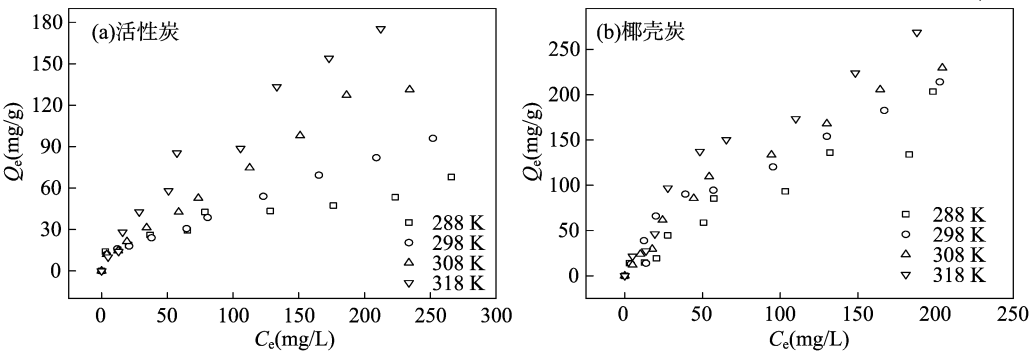


图5 活性炭与椰壳炭对阿莫西林的等温吸附

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

碳材料	等温线方程	Langmuir			Freundlich		
		$q_e = bq^0 c_e / (1 + bc_e)$			$q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	温度 (K)	q^0 (mg/g)	B (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
活性炭	288	73.86	0.014 8	0.928 8	5.411 9	2.296 3	0.960 2
	298	241.41	0.002 5	0.984 6	1.755 0	1.390 3	0.989 1
	308	385.26	0.003 8	0.976 8	3.519 5	1.368 4	0.979 1
	318	402.04	0.002 2	0.987 6	1.919 5	1.276 4	0.987 9
椰壳炭	288	285.34	0.002 8	0.936 2	2.885 4	1.286 1	0.938 7
	298	299.23	0.007 6	0.966 4	6.818 3	1.597 3	0.974 6
	308	348.25	0.005 7	0.990 7	5.196 5	1.468 8	0.990 4
	318	375.54	0.006 5	0.975 6	7.301 5	1.566 2	0.979 3

表 4 炭材料吸附阿莫西林的热力学参数

吸附剂	吸附温度 (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
椰壳炭	288	-1.311 9	10.533 8	0.041 3
	298	-1.867 5		
	308	-2.207 8		
	318	-2.519 1		
活性炭	288	-0.713 3	16.877 4	0.060 2
	298	-0.859 9		
	308	-1.256 0		
	318	-2.642 5		

解吸。溶质分子吸附在吸附剂上,自由度减小,是熵减小的过程,而溶剂分子在吸附剂上的解吸是个熵增大的过程,吸附过程中熵变是两者的总和。 $\Delta S > 0$,说明阿莫西林在椰壳炭及活性炭上的吸附是熵变增加的过程,使得体系整体的自由度增大,固液相界面上分子运动更为混乱。

3 结论

活性炭与椰壳炭的表征分析表明,椰壳炭具有较大比表面积和较丰富的微孔结构,表面存在羟基、羧基、羰基等含氧官能团。

吸附动力学研究表明,活性炭与椰壳炭对阿莫西林的吸附在 200 min 左右达到平衡,二级动力学模型对试验数据的拟合度更高,可初步判断 2 种碳材料对阿莫西林的吸附受多种因素的影响。

吸附等温线方程研究表明,Freundlich 方程能更好地描述活性炭与椰壳炭对阿莫西林的吸附,2 种炭对阿莫西林的吸附更符合多分子层吸附。

吸附热力学研究表明,2 种炭对阿莫西林的吸附过程是自发($\Delta G < 0$)吸热($\Delta H > 0$)熵变增大($\Delta S > 0$)的过程,且其吸附过程主要为物理吸附($\Delta H < 40$ kJ/mol)。

参考文献:

[1]Rivera U J, Sanchez P M, Ferra G M, et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water a review [J]. Chemosphere,2013,93(7):1268-1287.

[2]高 丽,李 翔,张 远,等. 北京市清河中抗生素的污染特征研究[J]. 生态科学,2014,33(1):83-92.

[3]Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science and Technology,2015,49(11):6772-6782.

[4]宪 伟,梁银秀,于翔霏,等. 水体中抗生素污染及其处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2017,40(增刊1):125-132.

[5]张婧怡,石宝友,解建坤,等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响[J]. 环境科学,2011,32(2):494-500.

[6]唐行灿,陈金林. 生物炭对土壤理化和微生物性质影响研究进展[J]. 生态科学,2018(1):192-199.

[7]Zhang X Y, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. [J]. Journal of Hazardous Materials,2017,338:102-123.

[8]王宏伟,战利宏,杨 颖,等. 阿莫西林分散片溶出度的方法学验证[J]. 中国实用医药,2012,7(27):246-247.

[9]岳 林,邢 巧,吴晓晨,等. 甘蔗渣基生物炭对溶液中 Cd(II) 的吸附解吸作用[J]. 江苏农业科学,2017,45(3):216-220.

[10]Jang H M, Yoo S, Choi, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda* - derived activated biochar[J]. Bioresource Technology,2018,259:24.

吴美儒,周毅峰,唐巧玉. 1 株耐硒凝结芽孢杆菌的分离鉴定及其培养条件的优化[J]. 江苏农业科学,2019,47(4):256-259.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.04.058

1 株耐硒凝结芽孢杆菌的分离鉴定 及其培养条件的优化

吴美儒¹, 周毅峰², 唐巧玉¹

(1. 湖北民族学院生物资源保护与利用湖北省重点实验室,湖北恩施 445000; 2. 湖北民族学院生物科学与技术学院,湖北恩施 445000)

摘要:用含硒培养基,采用平板稀释分离法,从湖北恩施渔塘坝高硒环境中分离鉴定 1 株凝结芽孢杆菌。为确定该凝结芽孢杆菌培养基及培养条件,采用单因素和正交试验法对凝结芽孢杆菌的摇瓶发酵培养条件(碳源、氮源、温度和转速)进行了优化,为确定其培养时间作出了生长曲线。结果表明,温度对凝结芽孢杆菌生长的影响最大,其后依次为氮源、碳源和转速;最适培养基为:葡萄糖 11 g/L,牛肉浸膏 11 g/L,氯化钠 5 g/L;最适培养条件为:温度 35 ℃,转速 160 r/min;(2)从生长曲线可看出,0~1.5 h 为停滞期,1.5~10 h 为对数生长期,10~20 h 为稳定期,最佳培养时间为 10 h。

关键词:硒;凝结芽孢杆菌;分离;培养条件;生长曲线

中图分类号: S182 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)04-0256-04

硒是人体和动物所必需的微量元素^[1],湖北省恩施州是世界著名的典型高硒区,蕴藏十分丰富的硒资源^[2]。对硒资

收稿日期:2017-10-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:31360498);湖北省教育厅重点项目(编号:D20131902)。

作者简介:吴美儒(1993—),女,湖北恩施人,硕士研究生,主要从事植物硒代谢的研究;E-mail:1060198820@qq.com。

通信作者:唐巧玉,硕士,副教授,主要从事微量元素硒的研究。E-mail:2004039@hbmjy.edu.cn。

源的开发利用目前主要依靠植物对硒的富集作用,得到富硒农产品和含硒提取物如硒蛋白、硒多糖等。微生物作为生物界与人类密切相关的一大类生物群体,利用微生物开发利用硒资源具有广阔的前景。含硒酵母能抑制某些肿瘤细胞的生长^[3-4],提高生物有机体的抗氧化能力^[5]。Siddique 等分离的细菌能还原矿山尾矿中的硒,从而改变硒的有效性^[6]。Zhang 等将具有硒还原能力的细菌用于废水处理^[7-8]。对于高硒地区土壤微生物,研究比较少。Burton 等发现,硒污染地区土壤微生物具有比普通土壤微生物更强的耐受硒的能

[11] 严云. 炭化柚子皮对苯酚的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2016,44(8):481-483.

[12] Luo J, Li X, Ge C, et al. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems[J]. Bioresource Technology, 2018, 263:385.

[13] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. 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):5137-5143.

[14] Zhang X Y, Gao B, Zheng Y L, et al. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2017, 245:606-614.

[15] Ving N V, Zafar M, Behera S K, et al. Arsenic (Ⅲ) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2014, 12(4):1283-1294.

[16] Wang Y, Hu Y T, Zhao X, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10):5890-5899.

[17] 翁诗普. 傅立叶变换红外光谱分析[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社, 2010:296-297.

[18] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, et al. Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3):1868-1876.

[19] Keilwee M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1247-1253.

[20] 鲍晓磊, 强志民, 贾伟伟, 等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2):401-407.

[21] 段伦超, 王凤贺, 纪营雪, 等. 火力发电厂飞灰对抗生素磺胺的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6):2231-2236.

[22] 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.

[23] 孟玲蝶, 王凤奇, 李金培, 等. 多乙烯多胺改性纤维素及其对水中砷、氟、铬吸附性能研究[J]. 高分子学报, 2014(8):1070-1077.

[24] 安娜, 谢茵茵, 高乃云, 等. 粉末活性炭对水中嗅味物质 IPMP 和 IBMP 的吸附特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9):3718-3726.

[25] 李坤权, 李艳博, 刘平, 等. 微波蔗渣中孔生物炭对水中对氯苯酚的吸附特性研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9):4684-4690.