

文章编号: 1674-5566(2024)06-1369-11

DOI: 10.12024/jsou.20230804293

生物炭对养殖水体中复合污染物的去除效果与吸附机理初探

郑跃平¹, 徐嘉楠¹, 范厚勇¹, 尹杰^{2,3}, 李娟英^{2,3}

(1. 上海市水生野生动植物保护研究中心, 上海 200092; 2. 上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306; 3. 上海河湖生物链构建与资源化利用工程技术研究中心, 上海 201702)

摘要: 以养殖池塘周边水生植物作为原料制备生物炭, 吸附去除养殖水体中普遍存在的重金属镉(Cd^{2+})、多环芳烃(PAHs)和抗生素恩诺沙星(EFX)复合污染。通过污染物去除率和风险(RQ)的下降评估其吸附效果, 同时采用扫描电镜分散光谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)分别对其元素组成、比表面积、表观形貌、物相结构和官能团组成进行表征, 并结合吸附动力学和吸附等温线研究对吸附机理进行了初探。结果表明, BC500比表面积较大, 且C=C、C=O、-COO和-OH是BC500的主要官能团。BC500对 Cd^{2+} 、FLU、PHE、FLT、PYR和EFX的平均去除率为54%~90%, 生态风险RQ值也从0.85降低到0.33, 表明BC500生物炭对实际水产养殖水中复合污染物的去除效果良好。吸附动力学和吸附等温线模型模拟结果表明, BC500生物炭对复合污染物的吸附以化学单分子层吸附为主, 重金属 Cd^{2+} 和有机污染物(PAHs和EFX)之间存在竞争性吸附, 这使得BC500在以重金属污染为主导的复合污染水体中具有更好的表现。此外, BC500生物炭对复合污染物的吸附机理包括含氧官能团络合(Cd^{2+} 、PAHs和EFX)、 π - π 相互作用(Cd^{2+} 、PAHs和EFX)、离子交换(Cd^{2+} 和EFX)、氢键(PAHs和EFX)以及 Cd^{2+} -EFX的络合。

关键词: 生物炭; 复合污染; 吸附机理; 养殖尾水

中图分类号: X 714; S 912 **文献标志码:** A

水产品因其高蛋白和低饱和脂肪含量越来越受到人们的喜爱。然而近年来, 随着经济的快速发展, 大量污染物包括氮、磷、重金属(HMs)等无机污染物和多环芳烃(PAHs)^[1]、抗生素(Antibiotics)^[2]、拟除虫菊酯农药(PEs)和多溴联苯醚(PBDEs)^[3]等有机污染物通过大气沉降、地表径流等方式进入养殖水体, 与养殖池塘的饲料残留物和排泄物成为养殖环境中备受关注的污染物, 这些污染物被水产品吸收后直接影响其食用安全, 进而对消费者的身体健康产生潜在威胁^[4]。生物炭因其高比表面积、丰富的孔隙度结构和有氧官能团、性质稳定等特征, 常用来去除养殖水体中的污染物。此外, 生物炭的吸附性能还与其制作原料(如农业废弃物、畜禽粪便、藻类等)密切相关。以水生植物为原料制备的生物炭

用于环境中污染物的吸附去除得到了广泛的关注^[5-6], 且养殖池塘周边水生植物来源广泛, 材料易得且成本低廉, 将其制备成生物炭应用于养殖水体中污染物的吸附和去除, 不仅可以解决固体废弃物的处置, 也可以减少这些废弃物腐烂造成的碳排放, 可谓一举多得。

然而, 目前生物炭对单一污染物去除的研究较多^[7-9], 但养殖水体中的多种污染物同时存在, 且这些复合污染物的相互作用增加其存在的不确定性及生物毒性^[10-11], 如重金属和抗生素形成的络合物会导致更加复杂的环境行为。因此, 本研究以养殖池塘周边的水生植物作为原料制作生物炭, 并将其应用于实际养殖尾水。通过对目标污染物(Cd^{2+} 、PAHs和EFX)的去除率和风险的下降评估其吸附效果; 其次, 通过吸附动力学和

收稿日期: 2023-08-02 修回日期: 2023-11-14

基金项目: 中华鲟养殖基地的水质监测与评价项目(D-8006-22-0074); 长三角核心区池塘养殖污染物源头控制与尾水治理技术攻关及示范项目(21002410500)

作者简介: 郑跃平(1981—), 男, 博士, 研究方向为水生生物保护技术。E-mail: 36881366@qq.com

通信作者: 李娟英, E-mail: jyli@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

吸附等温实验,并结合扫描电镜分散光谱仪(SEM-EDS)、红外光谱分析仪(FTIR)和X射线衍射仪(XRD)等表征方法,初步探讨生物炭对复合污染的吸附特性和机理,以期在实现废弃物资源化的同时,有效地控制养殖水环境的污染,提升水产品的品质。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备及理化性质表征

水生植物(以周边虾蟹池塘中的沉水植物伊乐藻、苦草和轮叶黑藻为主)来自某养殖池塘周边,用自来水洗干净后置于85℃烘箱中烘干(24 h,实验中按照干质量等比例混合使用),粉碎过100目(0.150 mm)筛后,在马弗炉(KSL-1200X,中国)中以10℃/min的速率升温,在最佳制备温度500℃下热解2 h制得BC500(升温前事先往炉腔充入2倍体积的氮气以保持限氧气氛)。随后将制得的生物炭再置于200℃的真空烘箱中热解24 h,以减少挥发性化合物的含量。最后,将BC500置于4℃的冷藏柜中老化28 h后备用。

BC500的元素成分(C, H, N, O)由元素分析仪(VarioEL Cube,德国)测得。使用24/Autosorb-IQ3氮气孔隙率计(Quantachrome Instruments,美国康塔)测量比表面积(SSA)和孔径。通过扫描电子显微镜(Vega LaB6-SEM,捷克TESCAN)观察表面形态。用红外光谱仪(Nicolet 6700,美国)测试BC500表面的官能团,同时用X射线衍射仪(XRD, Mini Flex600,日本)鉴定结晶相的矿物。

1.2 BC500对实际养殖水体的吸附

选取中国东部典型养殖区域(包括上海、江苏、浙江、安徽、江西和福建等省市)养殖池塘水体作为研究对象(S1~S9, $n=9$),养殖对象涵盖草鱼、鲫、黑鱼、鲢、鳙、鲈鱼、罗氏沼虾、南美白对虾和河蟹等品种。养殖方式包括池塘养殖和集约化工厂养殖,单养和混养方式均有涉及。不同养殖方式中污染物的来源包括养殖进水、地表径流、干湿沉降以及养殖过程中饲料和投入品的使用等。

养殖水体中目标污染物 Cd^{2+} 、PAHs和EFX的浓度见课题组前期研究^[12-13],现场养殖环境参数包括pH(7.2~9.5)、溶解氧(2.2~11 mg/L)、温度

(19~36℃)和DOC(0.67~1.2 mg/L)。将0.2 g BC500(考虑吸附容量和污染物的实际浓度)投加到200 mL实际养殖水体中,置于25℃恒温摇床内避光振荡(180 r/min)8 h以确保达到吸附平衡,离心(3 000 r/min)10 min后过0.22 μm微孔滤膜测定 Cd^{2+} 的浓度,PAHs和EFX进行固相萃取浓缩定容至1 mL后上机检测。以BC500在纯水中的浸出实验作为空白对照。

1.3 吸附特性实验

建立了多种污染物[Cd^{2+} 、FLU(芬)、PHE(菲)、FLT(茈萸)、PYR(茈)、BaP(苯并(a)茈)和EFX混合物]共存的复合吸附体系,在批量实验的基础上进行了吸附动力学和吸附等温线研究。复合体系中污染物的初始浓度、生物炭的添加量等信息见表1。吸附动力学持续48 h(0、5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h),吸附等温线为8 h,置于180 r/min的25℃恒温摇床内避光振荡。所有吸附实验均设置3个平行样品,过0.22 μm微孔滤膜后进行分析。

1.4 数据分析

1.4.1 复合污染物生态风险计算

使用风险熵(Risk quotient, RQ)来评估复合环境污染物的生态风险^[14],计算公式如下:

$$\text{RQ}=\text{MEC}/\text{PNEC} \quad (1)$$

$$\text{PNEC}=\text{EC}_{50}/\text{AF} \quad (2)$$

式中:MEC为实测环境浓度,即在水环境中的实测浓度,ng/L;PNEC为预测无效应浓度,是在现有认知下不会对环境中微生物或生态系统产生不利效应的最大浓度,ng/L^[15];AF为评价因子^[16]; EC_{50} 为半数效应浓度,ng/L,当存在多个值时,取最小值。以上参数从文献获得并列于表2中。

根据总风险熵 RQ_s 评价其在水环境中的生态风险^[17]。 $\text{RQ}_s<0.1$ 为低生态风险; RQ_s 为0.1~1.0为中度生态风险; $\text{RQ}_s\geq 1.0$ 为高生态风险^[18]。

1.4.2 吸附动力学及吸附等温线模型模拟

根据准二级动力学拟合复合污染物在BC500上的动力学。

$$\text{准二级动力学: } q_t=(K_2q_e^2t)/(1+K_2q_e t) \quad (3)$$

式中: q_e 、 q_t 分别为吸附平衡及 t 时刻的吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; K_2 为准二级吸附速率常数,g/(mg·min)。

表 1 BC500 对复合污染物的吸附特性实验 (pH=7.0)
Tab. 1 Adsorption characteristics of BC500 for combined pollutants (pH=7.0)

吸附类型 Types	污染物 Pollutants		浓度 Concentration	体积 Volume/mL	添加量 Dosage/g
吸附动力学 Adsorption kinetic	HMs	Cd ²⁺	10 mg/L	100	0.08
		FLU	1 000 μg/L		
	PAHs	PHE	1 000 μg/L		
		FLT	200 μg/L		
		PYR	100 μg/L		
		BaP	100 μg/L		
	Antibiotics	EFX	1 000 μg/L		
吸附等温线 Adsorption isotherm	HMs	Cd ²⁺	1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10 and 15 mg/L	200	0.10
		FLU	100, 200, 500, 800, 1 000, 1 500 and 2 000 μg/L		
	PAHs	PHE	100, 200, 300, 500, 800 and 1 000 μg/L		
		FLT	20, 50, 80, 100, 150, 200 and 250 μg/L		
		PYR	10, 20, 50, 80, 100 and 150 μg/L		
		BaP	20, 40, 60, 80, 100, 150 and 200 μg/L		
	Antibiotics	EFX	100, 200, 500, 1 000, 1 500, 2 000 and 3 000 μg/L		

表 2 目标污染物的毒性数据
Tab. 2 Toxicity data of the studied chemicals

污染物 Pollutants		PNEC /(ng/L)	EC ₅₀ /(ng/L)	AF
HMs	Cd ²⁺	7 300 ^a	-	2 ^a
	FLU	11 000 ^c	1 100 000 ^b	100 ^c
	PHE	30 000 ^c	3 000 000 ^b	100 ^c
PAHs	FLT	6 160 ^c	616 000 ^b	100 ^c
	PYR	7 000 ^c	700 000 ^b	100 ^c
	BaP	14 ^c	1 400 ^b	100 ^c
Antibiotics	EFX	1 000 000 ^d	-	1 000 ^e

注:^a数据来源于 PARK 等^[19],^b数据来源于 LIANG 等^[20],^c数据来源于 CUI 等^[21],^d数据来源于张姚姚^[22],^e数据来源于 XIE 等^[23]。
Notes: ^aData from PARK et al, ^bData from LIANG et al, ^cData from CUI et al, ^dData from ZHANG et al, ^eData from XIE et al.

采用两种常用的等温吸附模型 (Langmuir 和 Freundlich) 对 BC500 等温吸附数据进行拟合。

$$\text{Langmuir} : q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

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

式中: C_e 为平衡状态下溶液中吸附质的浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g, q_m 为饱和吸附量, mg/g, 是吸附性能的重要指标; K_L 为吸附特征常数, L/g, 是表征吸附剂与吸附质之间亲和力的一个参数, K_L 值越大, 吸附亲和力越大^[24]。 K_F 为吸附能力参数, (mg/g)/(L/mg)^{1/n}, 与吸附相互作用力和吸附容量有关, K_F 值越高表明吸附能力越高, n 为和吸附质分子与吸附剂表面作用强度有关的参数。

1.5 污染物分析与检测

污染物的测定参考课题组前期研究^[25-26], 用火焰原子吸收分光光度计 (TAS-990) 测定水中 Cd²⁺ 的浓度; 对于 PAHs, 用 C18 SPE 小柱萃取过滤后的水样, 然后将洗脱液在高纯氮气下浓缩至 1 mL 于 -20 °C 保存, 并用气相色谱质谱仪 (GC-MS, Agilent 7890A/5975C, 美国) 进行仪器分析。对于 EFX, 水样采集后在 24 h 内完成提取, 采用配备有电喷雾电离源的三重串联四极杆液质联用仪测定, 在正离子模式下以多反应监测 (MRM) 进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 BC500 生物炭的理化性质

生物炭的元素分析结果 (表 3) 表明,

BC500 主要以 C 元素为主(80%), H、O、N、S 元素含量较低。此外, 原子比 H/C、(O+N)/C 及 O/C 分别为 0.041、0.079 和 0.070, 与同温度下水稻秸秆^[27](0.49、0.2 和 0.18)、玉米秆(0.29、0.17 和 0.15)和麦秆^[28](0.44、0.19 和 0.17)制备的生物炭相比均偏低, 说明本文制备的 BC500 芳香性更高, 在环境中具有更高的稳定性^[29], 对疏水性污染物的吸附更强。同时, BC500 生物炭的比表面积为 150 m²/g, 孔容为 0.10 cm³/g, 平均孔径为 2.7 nm, 表明 BC500 具有多孔结构。与同等条件下制备的小麦秸秆生物炭相比^[30], 比表面积和平均孔径更大, 具有更强的吸附能力。

2.2 BC500 生物炭对实际养殖水体中复合污染物的吸附去除

实际养殖池塘水体中污染物浓度分析见表 4, 重金属 Cd²⁺ 的浓度范围为 1.1~11 μg/L, 部分

点位(S2、S6 和 S9) 超过国家渔业水质标准(5 μg/L, GB11607—1989); ∑ PAHs 浓度范围为 841~3 226 ng/L, 部分地区已处于中等偏高污染水平^[31]; EFX 浓度为 4.8~521.0 ng/L, 处于中等污染水平^[32]。生物炭对上述尾水吸附后, Cd²⁺、FLU、PHE、FLT、PYR 以及 EFX 的平均浓度分别从 5.0 μg/L、1100、500、130、110 ng/L 和 104 ng/L 下降到 2.3 μg/L、140、56、13、16 ng/L 和 32 ng/L, 下降率分别为 54%、87%、89%、90%、85% 和 69%(表 4)。此外, 复合污染物的 RQ 也相应降低(图 1)。吸附前, 个别水体的 RQs 大于 1, 且以 FLU 和 Cd²⁺ 为潜在生态风险的主要贡献物质。吸附后, 所有养殖水体的 RQs 均下降到可接受的水平(RQs<1), RQs 平均值更是从 0.85 降低到 0.33, 下降率为 61%。因此, BC500 可以有效地去除水产养殖水体中的复合污染物, 从而降低其生态风险。

表 3 BC500 的基本物理和化学特性
Tab. 3 Basic physical and chemical properties of BC500

生物炭 Biochar	元素组成 Elemental composition					芳香性 Aromaticity	极性 Polarity	亲水性 Hydrophobicity	BET			矿质元素 Mineral element			
	C%	H%	O%	N%	S%	H/C	(O+N)/C	O/C	比表 面积 SSA/ (m ² /g)	孔容 Pore volume/ (cm ³ /g)	孔径 Pore diameter/ nm	K%	Ca%	Na%	Mg%
	BC500	80	3.3	5.6	0.78	0.12	0.041	0.079	0.070	150	0.10	2.7	2.4	0.14	0.010

表 4 生物炭吸附前后实际养殖水体中污染物的浓度
Tab. 4 The concentrations of contaminants in the real aquaculture water before and after adsorption

样品 Sample	Cd ²⁺ /(μg/L)		FLU/(ng/L)		PHE/(ng/L)		FLT/(ng/L)		PYR/(ng/L)		EFX/(ng/L)	
	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
S1	3.7±0.16	2.0±0.17	528±46	79±40	211±31	14±0.07	71±4.4	4.8±0.77	54±8.5	2.9±0.04	180±22	36±5.1
S2	6.5±0.24	3.3±0.77	900±59	99±9.4	465±37	52±4.2	119±4.4	19±0.78	77±2.1	15±1.7	521±115	120±40
S3	1.1±0.04	0.84±0.02	541±60	34±2.7	265±35	13±0.05	61±9.4	4.6±0.54	50±5.1	2.7±0.07	59±10	29±12
S4	5.9±0.34	2.3±0.24	1 956±45	230±80	849±10	190±0.08	199±9.1	7.2±0.11	209±60	2.7±0.06	39±0.42	27±1.4
S5	2.1±1.1	0.63±0.15	607±48	58±0.1	209±19	7.8±0.04	56±11	3.0±0.08	48±2.7	1.7±0.02	34±4.9	24±1.5
S6	11±0.20	4.8±0.59	1 857±91	180±3.4	808±37	42±1.9	203±12	3.1±0.15	181±23	1.7±0.13	33±5.3	12±7.9
S7	2.9±0.41	1.8±0.13	967±60	150±12	424±16	65±0.12	103±7.8	16±2.4	91±1.9	22±5.2	15±3.2	5.9±0.79
S8	3.3±0.73	2.3±0.21	1 030±17	120±9.0	496±11	58.±4.6	147±1.8	-	118±1.1	-	4.8±1.2	2.7±1.6
S9	8.4±0.43	2.6±0.23	1 873±33	260±9.5	810±19	59±4.1	212±6.1	47±5.1	168±2.7	78±18	50±5.7	32±6.1
平均浓度 Mean	5.0±3.2	2.3±0.13	1 100±60	140±7.8	500±26	56±5.5	130±63	13±1.5	110±62	16±2.6	104±19	32±3.4
去除率 Removal rate/%	54±16		87±3.0		89±6.1		90±7.6		85±15		69±19	

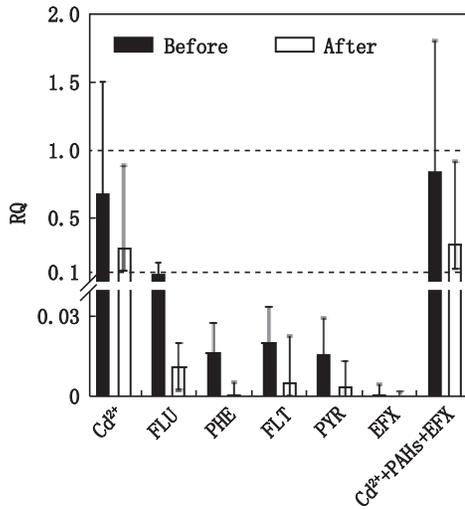


图1 BC500应用前后养殖水体中污染物的RQ
Fig. 1 RQ before and after BC500 application in aquaculture wastewater

2.3 BC500生物炭的吸附特性

2.3.1 吸附动力学特性

在实验开始的30 min内,随着吸附时间的延长,BC500对污染物的吸附量急剧增加。2 h后,由于生物炭表面吸附位点逐渐饱和,吸附速率放缓,直至4 h基本达到吸附平衡(图2)。此外,准二级动力学模型拟合参数 R^2 均高于0.95(表5),表明吸附过程主要以化学吸附为主,这与RAO等^[33]、NGUYEN等^[34]和SAYEN等^[35]就生物炭对 Cd^{2+} 、PAHs和EFX的吸附结果一致。较高的动力

学速率常数 K_2 意味着更快的吸附过程,BC500的吸附速率 K_2 处于0.40~130(表5),高于单一吸附体系(0.17~4.90)^[36],且吸附速率总体呈现PAHs>EFX> Cd^{2+} 的趋势,说明在复合体系中有有机污染物比重金属更先达到吸附平衡,这可能与上文中所述BC500芳香性更高,更有利于疏水性污染物吸附的性质有关。此外,与其他生物炭材料相比,本研究的 K_2 高于肉骨生物炭^[37]、玉米秸秆生物炭^[24]和改性马铃薯秸秆生物炭^[38],表明本研究的BC500对复合体系污染物的吸附更具优越性。

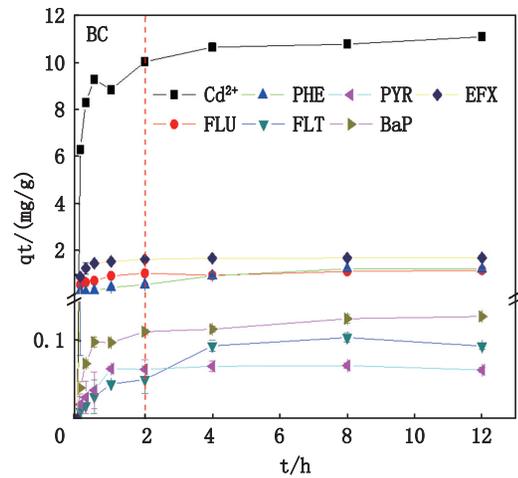


图2 BC500对 Cd^{2+} -PAHs-EFX复合吸附动力学曲线
Fig. 2 Adsorption kinetic curve of BC for Cd^{2+} -PAHs-EFX

表5 准二级吸附动力学和吸附等温线模型拟合参数

Tab. 5 Fitting parameters of quasi-secondary adsorption kinetics and adsorption isothermal model

污染物 Pollutants	准二级吸附动力学				吸附等温线					
				Langmuir			Freundlich			
	$q_m/(mg/g)$	$K_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2	$q_m/(mg/g)$	K_L	R^2	1/n	Log K_F	R^2	
HMs	Cd^{2+}	11	0.40	0.99	14	0.65	0.97	0.61	0.63	0.83
	FLU	1.20	3.40	0.99	5.30	0.006	0.98	0.84	0.82	0.97
	PHE	1.40	0.59	0.95	4.60	0.006	0.95	0.87	0.67	0.93
PAHs	FLT	0.11	9.40	0.97	0.30	0.006	0.97	0.71	0.61	0.96
	PYR	0.07	130.00	0.99	0.19	0.008	0.97	0.33	1.40	0.98
	BaP	0.13	30.00	0.99	0.43	0.008	0.96	0.73	0.84	0.92
Antibiotics	EFX	1.70	8.10	0.99	3.10	0.011	0.96	0.50	2.10	0.97

2.3.2 吸附等温特性

吸附等温拟合的结果表明,BC500的吸附等温更符合Langmuir模型($R^2=0.95\sim 0.98$),拟合相关系数均大于Freundlich方程的相关系数($R^2=0.83\sim 0.98$),表明吸附以均相表面的单分子层吸附为主^[25]。 Cd^{2+} 、FLU、PHE、FLT、PYR、BaP

和EFX的 q_m 分别为14、5.3、4.6、0.30、0.19、0.43 mg/g和3.1 mg/g(表5),且 Cd^{2+} 的 q_m 值明显高于PAHs和EFX($P<0.05$),表明BC500对以重金属污染为主导的复合污染水体具有更高的吸附容量。但是与单一体系相比^[36],复合体系中污染物的 q_m 值均较低,说明复合体系中重金属 Cd^{2+}

和有机污染物(PAHs和EFX)之间存在竞争性吸附。这可能是因为 Cd^{2+} 可以与生物炭表面的水分子形成致密水合壳,络合 $-\text{Cd}^{2+}$ 可能携带一个或多个致密的水合壳,加之由于阳离子的水化反应强,因此可以与PAHs竞争生物炭表面的吸附位点^[39]。此外,氟喹诺酮类抗生素很容易与金属离子结合形成稳定的配合物^[40],竹生物炭在去除 Cu^{2+} 和四环素(TC)时也有类似的现象^[41],EFX- Cd^{2+} 配合物的形成可能导致EFX的 q_m 下降。

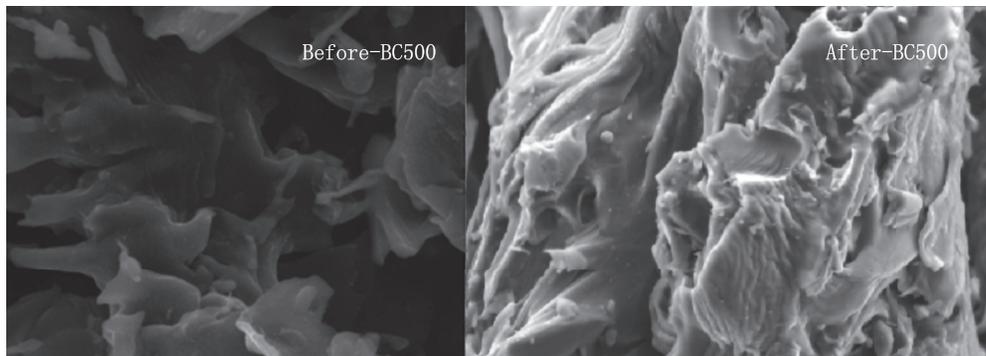


图3 BC500吸附前后扫描电镜图
Fig. 3 SEM for BC500 before and after adsorption

2.4.2 XRD分析

XRD图谱(图4)表明,所有样品在 24° 左右出现了宽阔的衍射峰,表明生物炭为非晶态不规则结构,无定形碳结构和脂肪族侧链^[43]。吸附前,BC500在 $28.3^\circ\sim 66.3^\circ$ 范围内出现大量衍射峰,均为钾盐(KCl)晶体的信号峰,说明BC500中主要矿物组分为KCl,这与表3中BC500矿质元素K%含量较高一致;吸附后,KCl信号峰明显减弱,说明 K^+ 可能参与了离子交换反应。研究表明,生物炭表面的 K^+ 等盐基离子及可电离质子易与 Cd^{2+} 发生离子交换而被取代^[44],因此本研究KCl信号峰减弱可能与 K^+ 与溶液中的重金属 Cd^{2+} 发生了离子交换有关。

2.4.3 FTIR分析

生物炭吸附前后的红外光谱图(FTIR)有助于进一步理解吸附过程。吸附后官能团的吸收特征峰值明显发生变化(图5)。其中,波数 3420 cm^{-1} 处主要是由分子间氢键缔合的 $-\text{OH}$ 伸缩振动产生^[45],吸附后峰强减弱,说明BC500表面的 $-\text{OH}$

2.4 BC500生物炭的吸附机理初探

2.4.1 扫描电镜分析

扫描电镜(图3)显示,吸附前生物炭样品表面具有丰富的孔隙结构,可为污染物提供丰富的吸附位点,是生物炭吸附能力的重要原因^[42]。此外,BC500孔隙结构疏松,具有光滑的片层结构,这可能高温降解了原材料中的纤维素类物质,表面变得光滑所致。吸附后生物炭表面变得粗糙且表面附着大量颗粒物质,孔隙相对减少,初步说明了BC500对养殖水体中的复合污染物进行了有效吸附。

参与了污染物的吸附过程,如 $-\text{OH}$ 可与PAHs/EFX中的负电性原子(例如N,O和F)诱导氢键的形成从而促进污染物的去除^[38],或 Cd^{2+} 与生物炭中的 $-\text{OH}$ 发生络合或离子交换作用^[46]。位于 1618 cm^{-1} 处对应的芳香族 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰吸附后峰强增加,表明 π 共轭芳香结构增强,说明吸附过程中存在 $\text{Cd}^{2+}/\text{PAHs}/\text{EFX}$ 与 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 官能团之间发生 $\pi-\pi$ 相互作用。 1384 cm^{-1} 处的酯基 $-\text{COO}-$ 振动峰和 1249 cm^{-1} 处的芳香族醚氧键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 非对称伸缩振动峰吸附后峰强也增加,说明吸附后BC500生物炭的含氧官能团增加。此外, 749 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 衍射峰在吸收污染物后振动减弱甚至消失,证实芳香结构参与 Cd^{2+} 的吸收,生物炭表面 $\text{Cd}^{2+}-\pi$ 作用发生^[47]。因此,基于FTIR分析,BC500对复合污染物的吸附主要以络合、 $\pi-\pi$ 相互作用、阳离子 $-\pi$ 作用和氢键为主导,而 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COO}$ 和 $-\text{OH}$ 是BC500生物炭的主要官能团。

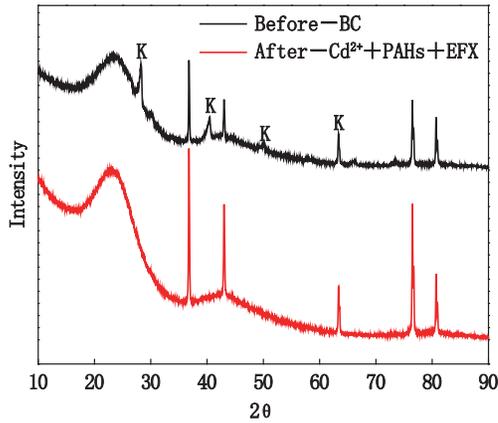


图4 BC500吸附前后的X射线衍射图谱
Fig. 4 XRD spectra of BC500 before and after adsorption

2.4.4 吸附机理初步总结

结合吸附动力学、等温线以及表征结果,初步总结了BC500生物炭对养殖水体中复合污染物的吸附机理(图6)。PAHs和EFX的存在,形成了H键的诱导,且污染物之间的竞争吸附被证实是由于共享吸附位点(OH, C=C, C=O和-COO⁻)所致。此外,Cd²⁺可与生物炭表面上的水分子形成牢固的内球络合物,这可能会排斥复合体系中

吸附容量较低的PAHs和EFX。与此同时,吸附在生物炭表面的EFX可通过配位结合重金属Cd²⁺而导致其吸附容量升高。总体上,BC500生物炭对复合污染物的吸附过程包括:含氧官能团络合(Cd²⁺、PAHs和EFX),π-π相互作用(Cd²⁺、PAHs和EFX),离子交换(Cd²⁺和EFX),氢键(PAHs和EFX)以及重金属Cd²⁺与抗生素EFX的络合。

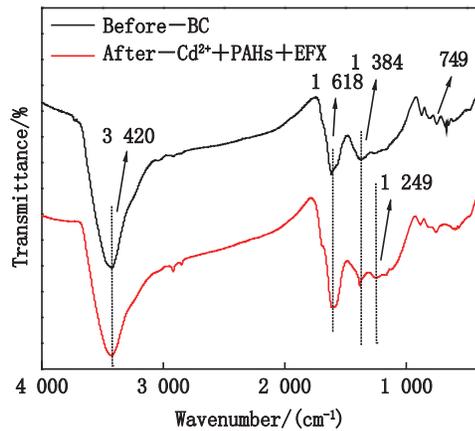


图5 BC500吸附前后的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 5 FTIR of BC500 before and after adsorption

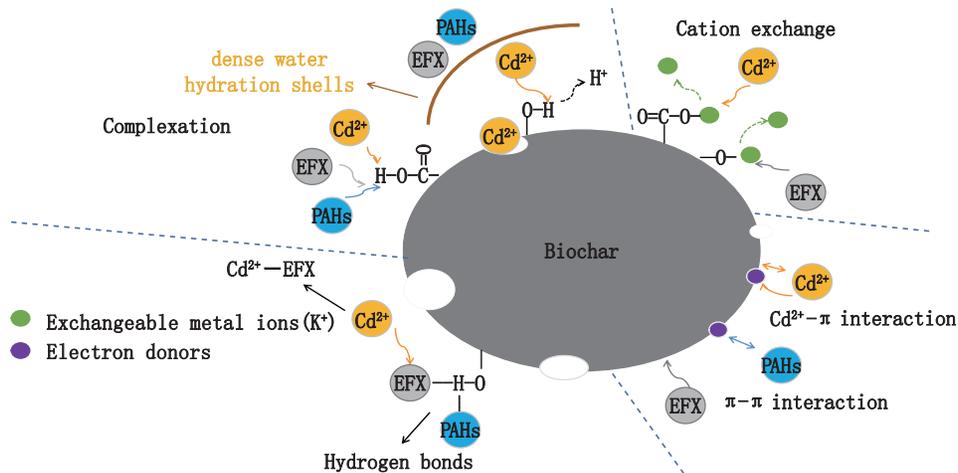


图6 BC500对Cd²⁺-PAHs-EFX复合污染的吸附机理
Fig. 6 Comprehensive adsorption mechanism of BC500 for Cd²⁺-PAHs-EFX

3 结论

(1)BC500生物炭孔隙结构疏松,比表面积和平均孔径大,芳香性高且吸附能力强,C=C、C=O、-COO和-OH是BC500的主要官能团。

(2)BC500生物炭可以有效降低实际养殖水体中的Cd²⁺、PAHs和EFX复合污染浓度及相应的

生态风险。

(3)BC500生物炭对复合污染物的吸附速率较快;对重金属Cd²⁺具有更大的饱和吸附量,且重金属Cd²⁺和有机污染物(PAHs和EFX)之间存在竞争性吸附。BC500生物炭对以重金属污染为主导的养殖水体的吸附效果更好。

(4)BC500生物炭对复合污染的吸附机理包

括:含氧官能团络合(Cd^{2+} 、PAHs和EFX), π - π 相互作用(Cd^{2+} 、PAHs和EFX),离子交换(Cd^{2+} 和EFX),氢键(PAHs和EFX)以及重金属 Cd^{2+} 与抗生素EFX的络合。

参考文献:

- [1] 和庆. 长三角地区池塘养殖水产品重金属和多环芳烃污染评价及其生物有效性研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2018.
HE Q. Pollution evaluation and bioavailability of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in pond aquaculture products in the Yangtze River Delta [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [2] 贾斌, 庾喏, 马海川, 等. 我国长三角地区淡水池塘养殖水产品中抗生素残留及对人体暴露的贡献评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 238-245.
JIA B, YU Y, MA H C, et al. Antibiotic residues and human exposure evaluation in freshwater aquaculture products from Yangtze River Delta, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 238-245.
- [3] 徐佳艳. 池塘养殖水产品体内农药和多溴联苯醚残留及基于固相微萃取技术的预测研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2018.
XU J Y. Study on residues of pesticides and polybrominated diphenyl ethers in pond aquaculture products and prediction based on solid phase microextraction [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [4] 陈天兄, 张日喜, 刘建龙, 等. 水产养殖尾水处理模式及发展建议[J]. 水产养殖, 2023, 44(5): 64-67, 77.
CHEN T X, ZHANG R X, LIU J L, et al. Treatment mode and development suggestion of aquaculture tail water [J]. Journal of Aquaculture, 2023, 44(5): 64-67, 77.
- [5] 朱赫特. 改性水生植物生物炭对水中微囊藻毒素的去除[D]. 南京:南京大学, 2021.
ZHU H T. Removal of microcystins in water by modified aquatic plant biochar [D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.
- [6] 周灵, 彭自然, 周丽丽, 等. 狐尾藻基生物炭对水中草甘膦和 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 上海海洋大学学报, 2020, 29(5): 779-788.
ZHOU L, PENG Z R, ZHOU L L, et al. Study on the adsorption properties of glyphosate and Cu^{2+} in water by biochar derived from *Myriophyllum verticillatum* [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(5): 779-788.
- [7] VU T M, TRINH V T, DOAN D P, et al. Removing ammonium from water using modified corn-cob-biochar [J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 612-619.
- [8] RIAZ M, ROOHI M, ARIF M S, et al. Corn-cob-derived biochar decelerates mineralization of native and added organic matter (AOM) in organic matter depleted alkaline soil [J]. Geoderma, 2017, 294: 19-28.
- [9] LIU X, ZHANG Y, LI Z F, et al. Characterization of corn-cob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust [J]. Bioresource Technology, 2014, 170: 76-82.
- [10] WANG Q, ZHANG L, CHEN Y Q, et al. An application of waste algae biochar in aquaculture water to remove co-existed cadmium and PAHs and the corresponding mechanism [J]. Environmental Technology, 2023, 44(10): 1392-1404.
- [11] CHEN J, LIU Y S, ZHANG J N, et al. Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: treatment efficiency and biodegradation kinetics [J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 70-77.
- [12] LI J Y, WEN J, CHEN Y Q, et al. Antibiotics in cultured freshwater products in eastern China: occurrence, human health risks, sources, and bioaccumulation potential [J]. Chemosphere, 2021, 264: 128441.
- [13] WANG Q, PENG F, CHEN Y Q, et al. Heavy metals and PAHs in an open fishing area of the East China Sea: multimedia distribution, source diagnosis, and dietary risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(21): 21140-21150.
- [14] VRYZAS Z, ALEXOUDIS C, VASSILIOU G, et al. Determination and aquatic risk assessment of pesticide residues in riparian drainage canals in northeastern Greece [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(2): 174-181.
- [15] 朱婷婷, 宋战锋, 尹魁浩, 等. 南方某水库水体中抗生素生态与健康风险研究[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(5): 124-131.
ZHU T T, SONG Z F, YIN K H, et al. Assessments of ecological and health risk induced by antibiotics in source water of a reservoir in a southern city [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(5): 124-131.
- [16] 孙秋根, 王智源, 董建玮, 等. 太湖流域河网4种典型抗生素的时空分布和风险评估[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4400-4410.
SUN Q G, WANG Z Y, DONG J W, et al. Spatial-temporal distribution and risk evaluation of four typical antibiotics in river networks of Taihu Lake Basin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4400-4410.
- [17] 雷昌文, 曹莹, 周腾耀, 等. 太湖水体中5种有机磷农药混合物生态风险评估[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(6): 937-944.
LEI C W, CAO Y, ZHOU T Y, et al. Ecological risk assessment of five organophosphorus pesticides mixture in Taihu Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(6): 937-944.

- [18] WANG X T, CHEN L, WANG X K, et al. Occurrence, profiles, and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in river sediments of Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 22-30.
- [19] PARK J, LEE S, LEE E, et al. Probabilistic ecological risk assessment of heavy metals using the sensitivity of resident organisms in four Korean rivers[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109483.
- [20] LIANG X X, JUNAID M, WANG Z F, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and ecological risk assessment of PBDEs and PAHs in the Guanlan River from rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 695-707.
- [21] CUI S, FU Q, LI T X, et al. Sediment-water exchange, spatial variations, and ecological risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River, China[J]. *Water*, 2016, 8(8): 334.
- [22] 张姚姚, 杨再福, 汪涛, 等. 地表水中氟喹诺酮类抗生素的生态风险评价与水质基准研究[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(6): 531-535.
- ZHANG Y Y, YANG Z F, WANG T, et al. Risk assessment and water quality criteria of fluoroquinolones in surface water [J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(6): 531-535.
- [23] XIE H J, WANG X P, CHEN J W, et al. Occurrence, distribution and ecological risks of antibiotics and pesticides in coastal waters around Liaodong Peninsula, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 946-951.
- [24] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5): 958-964.
- XU N N, LIN D S, XU Y M, et al. Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 958-964.
- [25] 于纹鉴. 复合污染养殖底泥原位修复与效果评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- YU W J. Research on in-situ remediation of mixture-contaminated sediment in aquaculture ponds and effect evaluation based on bioavailability [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [26] LI J Y, CUI Y, SU L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the largest deepwater port of East China Sea: impact of port construction and operation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(16): 12355-12365.
- [27] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 9-19.
- CHEN Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 9-19.
- [28] 赵金凤, 陈静文, 张迪, 等. 玉米秸秆和小麦秸秆生物炭的热稳定性及化学稳定性[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 458-465.
- ZHAO J F, CHEN J W, ZHANG D, et al. Thermal stability and oxidation resistance of biochars derived from corn stalk and wheat stalk [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 458-465.
- [29] SCHIMMELPFENNIG S, GLASER B. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish Biochars [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1001-1013.
- [30] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 小麦秸秆生物炭对水中对羟基苯甲酸乙酯的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2667-2679.
- GAO H, WEI A L, ZHENG X Q, et al. Adsorption characteristic of ethyl paraben from aqueous solution using wheat straw biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(7): 2667-2679.
- [31] 郑曦, 韩宝平, 蒋欢, 等. 微山湖养殖湖区水体中多环芳烃的分布及来源[J]. *四川环境*, 2010, 29(6): 21-24.
- ZHENG X, HAN B P, JIANG H, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water of aquatic product cage culture area of Weishan lake [J]. *Sichuan Environment*, 2010, 29(6): 21-24.
- [32] SONG C, ZHANG C, FAN L M, et al. Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China [J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 127-135.
- [33] RAO K S, ANAND S, VENKATESWARLU P. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by *tectona grandis* L. F. (teak leaves powder) [J]. *BioResources*, 2010, 5(1): 438-454.
- [34] NGUYEN T H, CHO H H, POSTER D L, et al. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1212-1217.
- [35] SAYEN S, ORTENBACH-LÓPEZ M, GUILLON E. Sorptive removal of enrofloxacin antibiotic from aqueous solution using a ligno-cellulosic substrate from wheat bran [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 5820-5829.
- [36] 张丽. 生物炭对养殖水体中重金属镉及典型有机污染物复合污染物的去除及机制研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021.
- ZHANG L. Removal of cadmium and typical organic pollutants compounds in aquaculture water by biochar and the corresponding mechanism [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021.
- [37] 张政. 肉骨生物炭对水体和土壤环境中铅镉修复效果的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.

- ZHANG Z. Immobilization of Pb^{2+} and Cd^{2+} in contaminated waters and soils by biochars derived from meat and bone meal[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [38] 李蕊宁. 改性马铃薯秸秆生物炭对水体中典型抗生素的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- LI R N. Study on the adsorptive performance of typical antibiotics from aqueous solution by modified biochars derived from potato straw [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [39] MA J H, LUO J M, LIU Y T, et al. $Pb(II)$, $Cu(II)$ and $Cd(II)$ removal using a humic substance-based double network hydrogel in individual and multicomponent systems [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41): 20110-20120.
- [40] TURIEL E, MARTÍN-ESTEBAN A, TADEO J L. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562(1): 30-35.
- [41] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121470.
- [42] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的改变及微观结构表征[J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1735-1744.
- HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Characterization of physicochemical properties and microstructure of rice husk-derived biochar after chemical aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1735-1744.
- [43] 来张汇, 吴山, 李涵, 等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对 $Cd(II)$ 吸附机理[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2022, 46(4): 446-453.
- LAI Z H, WU S, LI H, et al. Adsorption mechanism research of Cd^{2+} by rice straw biochar at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Nanchang University (Natural Science)*, 2022, 46(4): 446-453.
- [44] 陈晨, 李方敏, 杨利, 等. 不同类型生物炭对稻田镉污染修复的机制与应用[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 4165-4179.
- CHEN C, LI F M, YANG L, et al. Mechanism and application of different types of biochar to remediation of Cd contaminated paddy soils: a review [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(12): 4165-4179.
- [45] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(4): 962-966.
- ZHENG Q F, WANG Y H, SUN Y G, et al. Study on structural properties of biochar under different materials and carbonized by FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(4): 962-966.
- [46] 杜承臻. 玉米秸秆生物炭制备改性及对典型染料废水处理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- DU C Z. Preparation and modification of corn straw biochar and treatment of typical dye wastewater [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2021.
- [47] CUI X Q, HAO H L, ZHANG C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 566-575.

Preliminary study on the removal effect and adsorption mechanism of biochar on combined pollutants in aquaculture water

ZHENG Yueping¹, XU Jianan¹, FAN Houyong¹, YIN Jie^{2,3}, LI Juanying^{2,3}

(1. Shanghai Aquatic Wildlife Conservation and Research Center, Shanghai 200092, China; 2. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Engineering Research Center of River and Lake Biochain Construction and Resource Utilization, Shanghai 201702, China)

Abstract: The combined pollution of heavy metals and organic matter in aquaculture water bodies threatens the quality of aquatic products and human health. In this study, aquatic plants from aquaculture ponds were used as raw materials to prepare biochar for adsorption and removal of heavy metal cadmium (Cd^{2+}), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and enrofloxacin (EFX) in aquaculture wastewater. The adsorption effect was assessed by pollutant removal and risk (RQ) reduction, while the elemental composition, specific surface area, apparent morphology, physical phase structure and functional group composition were characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDS), X-ray diffractometry (XRD), and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), respectively, and the preliminary adsorption mechanism was carried out in conjunction with adsorption kinetics and isotherm studies. The results showed that the specific surface area of BC500 was large, and C=C, C=O, -COO and -OH were the main functional groups of BC500. The average removal of Cd^{2+} , FLU, PHE, FLT, PYR and EFX by BC500 ranged from 54% to 90%, and the RQ value of ecological risk was also reduced from 0.85 to 0.33, indicating the excellent removal performance of BC500 biochar. The results of adsorption kinetics and isothermal model simulation showed that the adsorption of BC500 biochar on the composite pollutants was dominated by the adsorption of chemical monomolecular layer, and there was a competitive adsorption between heavy metal Cd^{2+} and organic pollutants (PAHs and EFX). In addition, the adsorption mechanisms of BC500 biochar on composite pollutants included oxygenated functional group complexation (Cd^{2+} , PAHs, and EFX), π - π interactions (Cd^{2+} , PAHs, and EFX), ion exchange (Cd^{2+} and EFX), hydrogen bonding (PAHs and EFX), and Cd^{2+} -EFX complexation.

Key words: biochar; combined pollutants; adsorption mechanism; aquaculture wastewater