



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012014

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

赵志莹, 李雨霏, 刘敏敏, 等. 碱-柠檬酸改性木膜对四环素的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1529-1538.

ZHAO Zhiying, LI Yufei, LIU Minmin, et al. Adsorption performance of alkali-citric acid modified wood membranes towards tetracycline[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1529-1538.

## 碱-柠檬酸改性木膜对四环素的吸附性能

赵志莹<sup>1</sup>, 李雨霏<sup>1,\*</sup>, 刘敏敏<sup>2</sup>, 俞文正<sup>2</sup>, 何雨伦<sup>1</sup>

1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

第一作者: 赵志莹 (1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水中有机物的迁移转化及其去除。E-mail: 1426157406@qq.com

\*通信作者: 李雨霏 (1973—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水处理技术等。E-mail: liyufei3359@163.com

**摘要** 含羧基(—COOH)的无毒柠檬酸(citric acid, CA)改性木膜(wood membranes, WMs)在水处理领域具有广阔的应用前景。然而, 由于木质纤维素的结构特点, —COOH很难引入木膜壁内。对木膜进行不同浓度NaOH的预处理, 再与柠檬酸进行酯化反应, 用于吸附水中的四环素(tetracycline, TC)。通过碱液预处理, 有利于CA与木质纤维素的酯化反应, 使得木膜的—COOH含量大幅地提高。TC吸附曲线表明, 当碱浓度为6%以及TC出水浓度为0.5 mg·L<sup>-1</sup>时, 改性木膜的有效过滤体积为1 968 BV (bed volume, BV), 比未改性木膜的吸附率提高了约48倍; 在4次循环后改性木膜对TC的吸附率也可达97%。当出水浓度为0~0.5 mg·L<sup>-1</sup>时, 水处理成本为0.036 0~0.083 25元·m<sup>-3</sup>。因此, 改性木膜在去除水中TC方面具有很好的应用前景。以上研究结果可为解决木膜应用中的关键局限性, 设计具有环境友好、经济和有效的环境修复膜材料提供参考。

**关键词** 柠檬酸; 木膜; 四环素; 碱; 吸附

四环素(tetracycline, TC)作为一种广谱抗生素, 被广泛用于治疗和预防人类和动物的细菌性疾病<sup>[1]</sup>, 往往没有经过代谢, 通过排泄物和肥料而排入环境中<sup>[2]</sup>。因此, TC在地表水中的浓度达到几十至几百微克每升, 由于其生物毒性和易导致耐药细菌等原因, 所以TC对生态环境和人类健康构成了潜在的风险<sup>[3]</sup>。另外, 由于活性炭、聚合物树脂等多种用于去除TC的吸附剂多为粉末状, 在实际净水过程中易造成损失, 并且操作和重复使用非常困难。ZIF-8-壳聚糖复合材料<sup>[4]</sup>、MeOH-生物炭<sup>[5]</sup>、CC1.00-CB<sup>[6]</sup>和热活化膨润土<sup>[7]</sup>, 在其制备合成过程中具有高温、能耗较大、制作成本较高以及操作复杂等缺点。因此, 需开发环境友好、可持续和具有经济性的吸附剂用于去除水中的TC。

天然木头是一种绿色环保、低成本的材料, 并且具有独特的中空纤维结构, 其已用于水处理吸附膜的研究中<sup>[8-10]</sup>。另外, 由于TC具有的酰胺羰基(HN—C=O)结构, 可以与羧基(—COOH)形成氢键而被吸附去除<sup>[11]</sup>, 因此, 使用—COOH改性木膜吸附四环素具有可行性。

木膜中的纤维素含有大量易改性的羟基(—OH)<sup>[8]</sup>, 可与无毒柠檬酸进行酯化反应, 从而将

收稿日期: 2020-12-03; 录用日期: 2021-02-24

基金项目: 玛丽·居里国际奖学金(FP7-PEOPLE-2012-IIF-328867)

—COOH引入木质纤维素结构中<sup>[12]</sup>。但是,由于木膜中交联酯键等结构的存在,使得柠檬酸不易与纤维素上的—OH进行反应,因此,在改性过程中,需将木膜进行预处理。在预处理方法中,由于NaOH溶液的再利用和再循环性能,因此,常压下使用NaOH溶液对木膜进行碱预处理是一种经济环保的方法<sup>[11]</sup>。

椴木(basswood, BW)是一种纤维素含量非常高、具有规则的孔道结构、并且是最便宜的木材之一,有大量的剩余废料<sup>[12]</sup>。本研究报道了通过采用不同浓度的碱液和CA对椴木木膜进行改性,将—COOH引入至木膜的纤维素结构中,用于吸附水中的TC,通过对吸附前后的改性木膜进行红外表征,阐明了在不同pH下,—COOH与TC的相互作用机制,以期设计具有环境友好、经济和有效的水处理膜材料提供有效的策略。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂和仪器

实验试剂:盐酸四环素( $C_{22}H_{25}ClN_2O_8$ )购自Sigma-Aldrich,盐酸(36%~38%)、氢氧化钠(NaOH)、柠檬酸( $\geq 99.5\%$ )和亚甲基蓝购自国药化学试剂有限公司,巴比妥酸(98%)购自Macklin,所有试剂均为分析纯。实验室用水为去离子水。

实验仪器:采用扫描电子显微镜(SEM, SU-8020, 日立公司, 日本)对木膜的微观形貌进行分析;木膜表面官能团信息采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer UATR Two, 美国);木膜的表面亲疏水性通过接触角仪(Dataphysics, OCA15EC, 德国)测定;经研磨机(Nail AQ-180E, 中国)将木膜磨碎后,采用Zeta电位分析仪(Malvern, 英国)测定表面电荷;通过数字pH计(Mettler Toledo Delta 320)测定溶液的pH;使用回旋式振荡器(HY-5, 中国)将椴木与亚甲基蓝染料充分接触后,用离心机(H1650, 湘仪公司, 中国)离心将椴木与溶液分离;采用紫外可见分光光度计(UV-2600, 岛津, 日本)测定亚甲基蓝的浓度。

### 1.2 改性木膜的制备

制备改性木膜的圆椴木切片购自福建森林人木材公司。木片的厚度为5 mm,且吸附床体积(BV)为0.25 mL。

首先将椴木片用质量分数为6%盐酸预处理以除去可溶性无机盐和微量元素;然后将椴木片在质量分数2、4、6、8%的氢氧化钠溶液中于4℃浸泡12 h,溶液与椴木片的重量比为10,并用去离子水洗涤以除去碱性溶液;再将质量分数为80%的柠檬酸溶液加热至100℃,然后通过负压过滤使柠檬酸透过椴木片;最后,将椴木片浸泡在质量分数为80%的柠檬酸溶液中,于100℃条件下反应4 h,溶液与椴木片的重量比为5,反应4 h后加入一些冷水终止反应。将处理后的椴木片洗涤后在40℃条件下干燥24 h,得到改性椴木( $x$ -BW)样品,其中 $x$ 为NaOH的质量百分数。

### 1.3 木膜中—COOH含量测定

根据ASTM D1926-2011《纤维素羧基含量的标准测试方法》中亚甲基蓝法测定原始椴木与改性椴木的羧基含量。在亚甲基蓝方法中,椴木样品用 $0.0002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液处理,并用巴比妥酸缓冲液调节亚甲基蓝溶液的pH为8左右。

为计算亚甲基蓝的吸附量,配制浓度分别为4、6、8、10、12、14、18、20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,使用UV-2600分光光度计在620 nm的吸光度,对不同浓度的亚甲基蓝在620 nm处的吸光度进行线性拟合,即得到亚甲基蓝在620 nm处的吸光度标准曲线,结果如图1所示。

将椴木放入装有50 mL亚甲基蓝带塞烧瓶中,放入摇床中以 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,使椴木与亚甲基蓝染液充分接触,反应时间为2 h。反应结束后,用离心机以 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离15 min,取10 mL上清液于100 mL容量瓶中,加入10 mL  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液,用去离子水定容,在

620 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度, 根据亚甲基蓝的标准曲线求出亚甲基蓝浓度值。测定的亚甲基蓝浓度的降低与纤维素的离子交换能力有关。

在  $0.0002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  亚甲基蓝溶液中, 50 mL 的 50% 吸尽率的样品在与羧基的离子交换中使用了  $0.005 \text{ mmol}$  的亚甲基蓝。因此, 每克纤维素  $M$  的羧基的毫摩尔根据式 (1) 进行计算。

$$M = 0.005/W \quad (1)$$

式中:  $M$  为每克纤维素中羧基的含量,  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $W$  为样品耗尽 50% 50 mL 的  $0.0002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  亚甲基蓝溶液所需要的质量, g。

#### 1.4 TC 吸附测定

如图 2 所示, 将制备的改性木膜填充于过滤装置中。注射泵用来调节进水 TC 的流量。将 TC 溶解在去离子水或实际水中制备 TC ( $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 水溶液。用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸或氢氧化钠溶液调节 TC 溶液的 pH。将 TC 溶液以  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  的流速通过木膜。当出水浓度为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在室温下用无水乙醇以  $10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  的洗脱速度进行原位解吸, 然后将再生后的木膜在  $40^\circ\text{C}$  干燥 24 h 以除去其中的残留乙醇。配制 TC 的去离子水和实际水的 pH 分别为 8.1 和 8.4, TOC 为  $0.58$  和  $2.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 实际水中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓度分别为  $1.8\times 10^{-5}$ 、 $1.6\times 10^{-4}$ 、 $7.5\times 10^{-5}$ 、 $1.3\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 的表征

用扫描电镜观察了原始椴木、6-BW 的表面形貌。如图 3(a) 和图 3(b) 可见, 原始椴木内部结构包含许多平行和开放的三维孔道结构。由图 3(c) 和图 3(d) 可见, 在 6-BW 结构中的三维孔道结构没有被碱-柠檬酸处理破坏。此外, 孔道壁上具有微米级的颗粒, 这是因为柠檬酸和水通过椴木孔道壁上的微孔与纤维素进行酯化反应而形成了 TC 的吸附位点。

### 2.2 FTIR 的表征

如图 4 可知, 与未改性前相比, 改性木膜中与对称 C—H 拉伸振动相关的  $2900 \text{ cm}^{-1}$  处的能带形状发生了变化, 这是因为碱处理使原木的纤维素 I 转变为能够通过与柠檬酸发生酯化反应的纤维素 II<sup>[13]</sup>。在改性后, 原木在  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (C=O) 处的峰消失, 表明半纤维素和木质素之间的交联酯键被破坏<sup>[14]</sup>。当碱浓度由 2% 增加至 8% 过程中, 改性木膜在  $1724 \text{ cm}^{-1}$  处 (酯羰基 (O—C=O) 或 —COOH) 出现振动峰, 这表明 —COOH 被引入木膜结构中<sup>[14]</sup>。

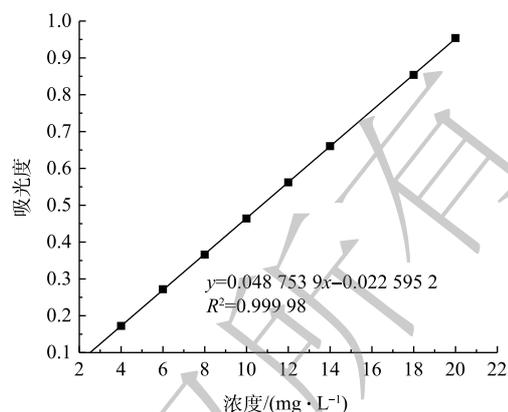


图 1 亚甲基蓝在 620 nm 处的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of methylene blue at 620 nm

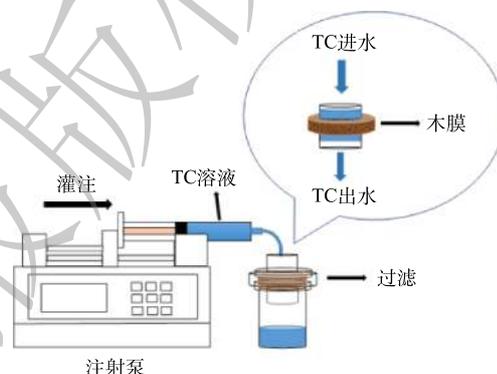


图 2 木膜吸附 TC 的装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of TC adsorption equipment by wood membrane

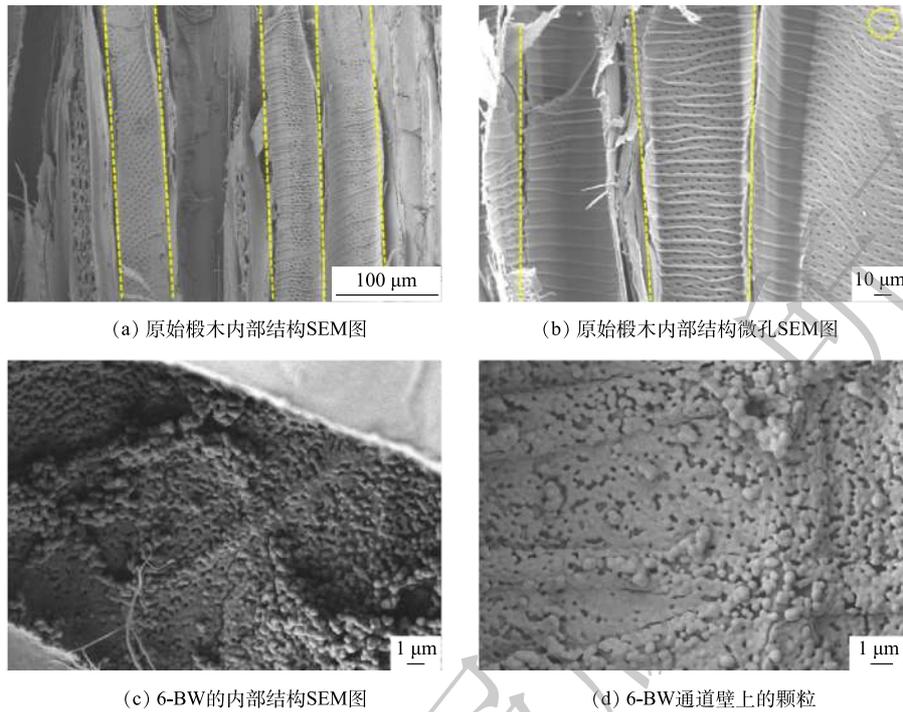


图3 原始椴木和6-BW的SEM图

Fig. 3 SEM images of raw basswood and 6-BW

2.3 Zeta 电位和接触角

由图5(a)可见,在不同pH条件下,改性木膜表面的Zeta电位均是负值。与其他样品相比,6-BW样品表面Zeta电位的绝对值最大,表明其中的-COOH的含量最高。通过测量水滴的接触角,以确定木膜的亲疏水性。由图5(b)可见,原始木膜和6-BW水平面上水滴的光学图形。原始木膜和6-BW的水接触角分别为122.7°和58.3°,表明碱-CA改性使得疏水木膜的表面表现为亲水性。这是由于水扩散和附

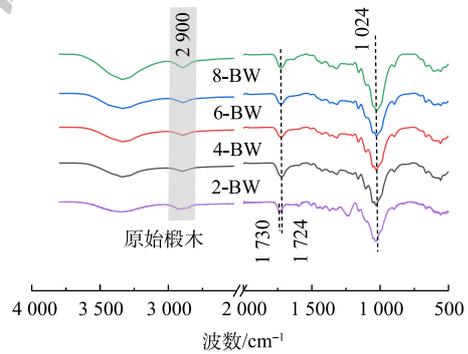
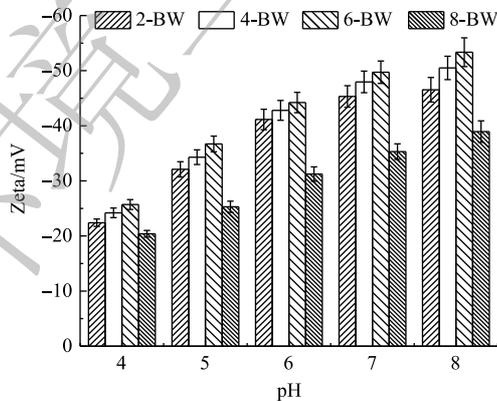
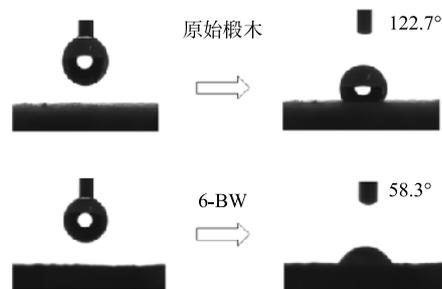


图4 原始椴木和x-BW的FTIR图

Fig. 4 FTIR spectra of raw basswood and x-BW



(a) x-BW在不同pH下的Zeta电位



(b)原始椴木和6-BW的接触角

图5 Zeta 电位和接触角

Fig. 5 Zeta potential and the water contact angles

着于改性木膜上的强趋势和高表面能<sup>[14]</sup>。改性木膜的—COOH通过氢键与水的相互作用比原木膜的—OH更有效。因此,有更多的氢键在改性木膜表面上形成。具有亲水特性的孔道有利于TC溶液的传输以及TC和改性木膜吸附位点的充分接触。

#### 2.4 木膜的—COOH含量分析

如图6(a)和图6(b)可知,原始椴木和改性木膜吸附50%左右的亚甲基蓝染料时所需的质量分别为0.075 g和0.06 g。由式(1)计算可知,原始椴木和改性木膜纤维素中羧基的含量分别为 $0.0667 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.0833 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

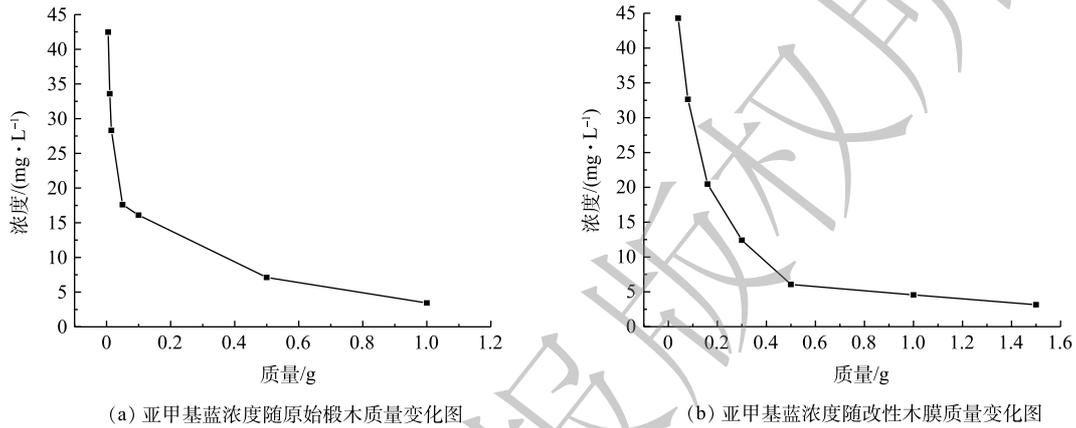


图6 木膜吸附亚甲基蓝浓度随质量变化图

Fig. 6 Change in concentration of methylene blue adsorbed on wood membrane with weight

#### 2.5 改性木膜对TC的吸附性能

由图7(a)可见,当TC出水浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,2-BW、4-BW、6-BW和8-BW的有效过滤体积(effective filtration volume, EFV)分别为1872、1926、1968和1430 BV。6-BW与未改性的木膜相比,EFV提高了约48倍。此外,由于6-BW的—COOH含量最高,其EFV高于其他x-BW样品。由图7(b)可知,当x-BW的EFV为650~850 BV时,出水TC浓度仍为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,x-BW的有效过滤体积是未改性木膜的26~34倍。以上结果表明,改性木膜对TC的去除具有较好的性能。

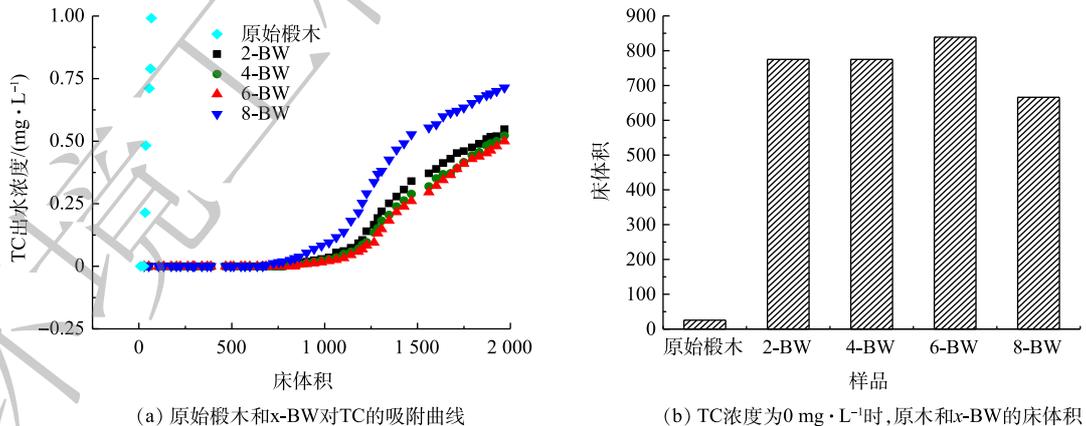


图7 原木和x-BW的吸附曲线

Fig. 7 TC breakthrough curves of the raw wood and x-BW

#### 2.6 pH对TC吸附的影响

TC是一种具有多种离子化官能团的两性分子,在典型的环境pH范围内主要以两性离子的形式存在<sup>[15]</sup>。TC可以进行质子化-去质子化反应,并根据溶解四环素的溶液pH呈现不同的离子种类<sup>[16]</sup>。

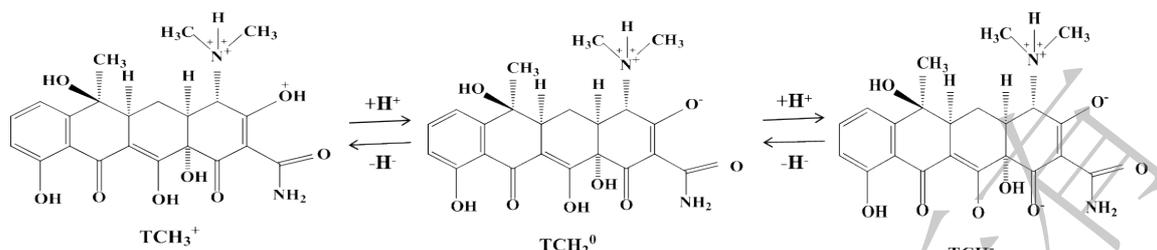


图8 不同pH下TC的存在形式

Fig. 8 Existence of TC species at different pH

所以, TC在不同pH下的存在形式如图8所示。因此, TC的化学性质受不同pH的影响, 其吸附率也会受到溶液pH的影响<sup>[17]</sup>。

由图9可见, 在pH为3.30左右, 阳离子型TC( $TCH_3^+$ )与两性离子型TC( $TCH_2^0$ )的百分含量相等。TC可以通过Lewis酸碱相互作用吸附在改性木膜表面<sup>[18]</sup>。在pH为3.30~5.50时, 无电荷的 $TCH_2^0$ 占主导; 在pH为5时, TC去除率最高。这是因为 $TCH_2^0$ 与 $-COOH$ 可以通过氢键作用被吸附在改性木膜表面<sup>[13]</sup>。当 $pH > 5.50$ 时, 由于阴离子形式( $TCH^-$ 或 $TC^{2-}$ )增多, TC与改性木膜之间的静电斥力增大, TC去除率随pH的升高而降低<sup>[17]</sup>。

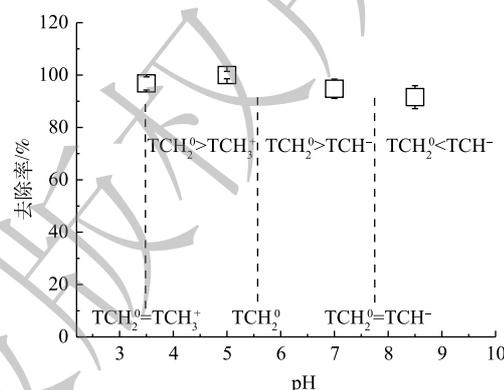
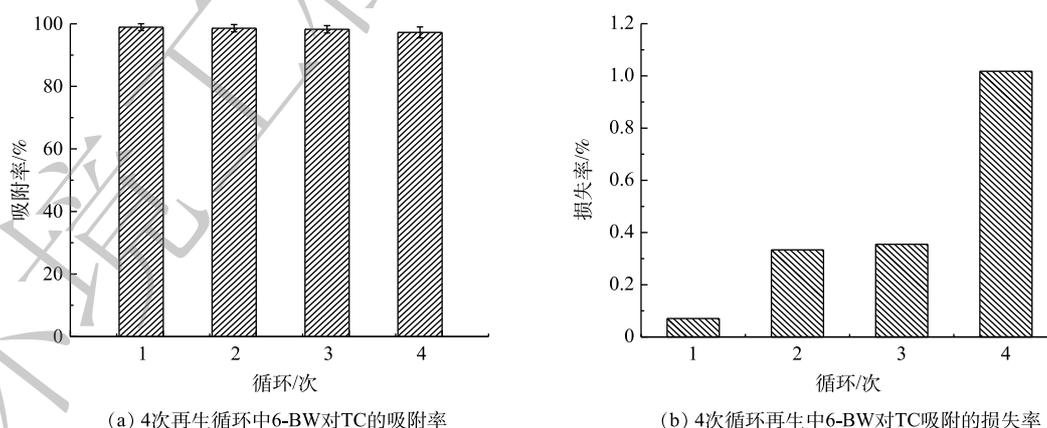


图9 pH对TC去除率的影响

Fig. 9 Effect of different pH on TC removal efficiency

## 2.7 木膜的循环利用率

由于可重复利用性对木膜的实际应用至关重要, 因此, 进行了循环吸附-再生实验以测试6-BW的可重复利用性。如图10(a)可见, 经过4次再生循环后, 6-BW对TC的吸附率可达97%。由图10(b)可见, 与第1次再生循环的样品比较, 经过4次循环再生后的木膜对TC吸附去除的损失率仅有1.7%。这说明x-BW的可重复利用性较好。



(a) 4次再生循环中6-BW对TC的吸附率

(b) 4次循环再生中6-BW对TC吸附的损失率

图10 6-BW的循环利用

Fig. 10 Recycling of 6-BW

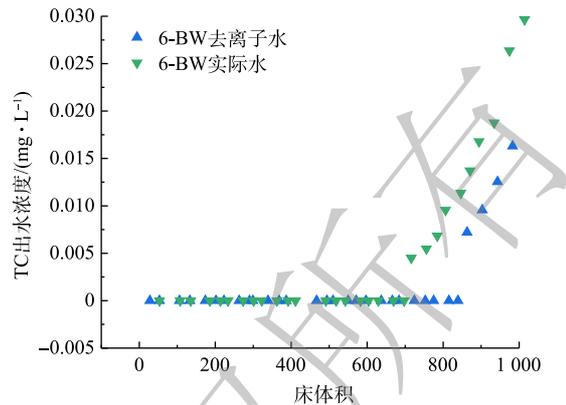
## 2.8 6-BW对实际水中TC的去除率

实际水体中的溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)由于位点竞争和孔道堵塞, 降低了吸附剂对有机污染物的吸附容量<sup>[19]</sup>。为此, 本研究测定6-BW对实际水中TC的去除率, 以考察低

浓度 DOM 对 TC 吸附效果的影响。由图 11 可知, 出水 TC 浓度为  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 6-BW 对去离子水和实际水样中的 TC 的 EFV 分别为 839 BV 和 679.2 BV。与去离子水相比, 在处理实际水样中的 TC 时, 6-BW 出水中的 TC 浓度略有增加。这也进一步说明改性木膜对去除水中 TC 的可行性。

## 2.9 吸附机理

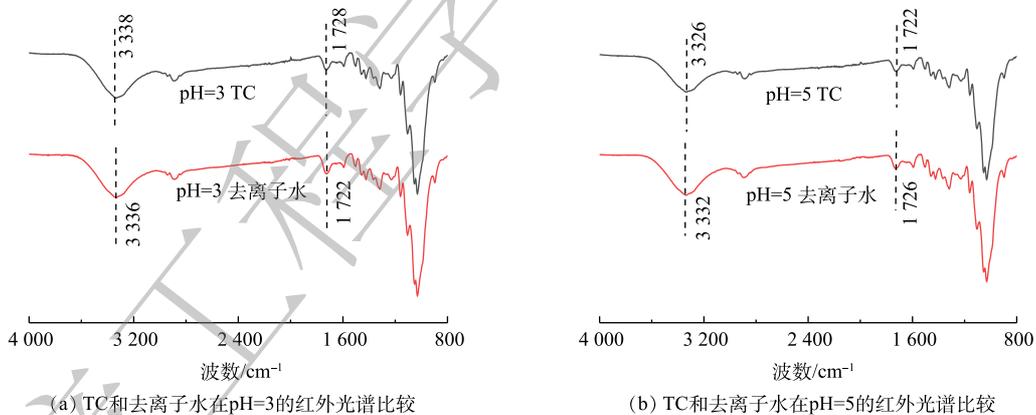
由于阳离子型和两性离子型 TC 能够吸附于改性木膜上面, 因此, 将样品浸没于 pH 为 3 和 pH 为 5 的去离子水和 TC 溶液中, 通过检测反应后木膜的红外, 来研究阳离子型和两性离子型 TC 的吸附机制。由图 12(a) 可知, 在 pH 为 3 的条件下, 吸附 TC 后, 6-BW 在  $3336 \text{ cm}^{-1}$  的峰向  $3338 \text{ cm}^{-1}$  进行偏移, 这是由于 TC 在  $3350 \text{ cm}^{-1}$  的 O—H/N—H 伸缩波段被水在  $3500 \text{ cm}^{-1}$  的 O—H 宽波段掩盖。这表明 6-BW 是通过 Lewis 酸碱相互作用吸附阳离子型 TC。由图 12(b) 可知, 当 pH 为 5 时, 6-BW 吸附 TC 后, 在  $3332 \text{ cm}^{-1}$  的峰偏移至  $3326 \text{ cm}^{-1}$ , 表明 6-BW 的羧基氢 (COO—H) 与作为 H 受体的两性离子型 TC 的官能团之间形成氢键。此外, 与—COOHs 相关的  $1724 \text{ cm}^{-1}$  处的峰均在 pH 为 3 时发生变化, 但在 pH 为 5 时没有变化。这是因为在 pH 为 3 的条件下, 6-BW 表面的—COOHs 是去质子化的, 在 pH 为 5 的条件下, 6-BW 表面的—COOH 非常稳定。



注: 实验样品是由实际水和去离子水制备成的  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TC 溶液。

图 11 6-BW 对 TC 的吸附曲线

Fig. 11 TC breakthrough curves of 6-BW



(a) TC 和去离子水在 pH=3 的红外光谱比较

(b) TC 和去离子水在 pH=5 的红外光谱比较

图 12 在 pH=3 和 pH=5 的去离子水和 TC 溶液中浸泡 6-BW 的 FTIR 图

Fig. 12 FTIR spectra of 6-BW after immersion in DI water or TC solution at pH=3 and pH=5

由图 13(a) 和图 13(b) 可见, C—H 或 C—C、C—O 或 O—C—O 和 O—C=O 在 284.8、286.5、287.8 和 288.9 eV 处的 C1、C2、C3 和 C4 峰。此外, 在 532.5 eV 和 533 eV 处的 XPS O1 和 O2 峰分别归属为—C=O 和 C—O 基团。6-BW 的 C1 和 C3 峰强度分别在 pH 为 5 时吸附 TC 后略有升高。此外, O1 峰的强度有所增加。以上结果表明, 在 pH 为 5 时, 改性后的 WMs 通过其上的—COOH 与 TC 的两性离子之间的氢键作用吸附 TC, 这与红外结果一致。此外, 6-BW 在 pH 为 3、浓度为  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液中吸附 TC 后, 6-BW 的 C3 和 O1 峰的强度分别略有增加和降低, 这表明 TC 可以通过 Lewis 酸碱相互作用在 pH 为 3 的改性 WMS 上被吸附。由表 1 可知, 在 TC 吸附后碳的原子百分比增加, 而氧和氮的原子比有所降低。这是因为 TC 的碳含量高于 6-BW, 而 TC 的氧和氮含量低于 6-BW。在 pH 为 3 时, 吸附 TC 后—COOH 消失, C1s 峰向低化学位移方向移动, 证明了

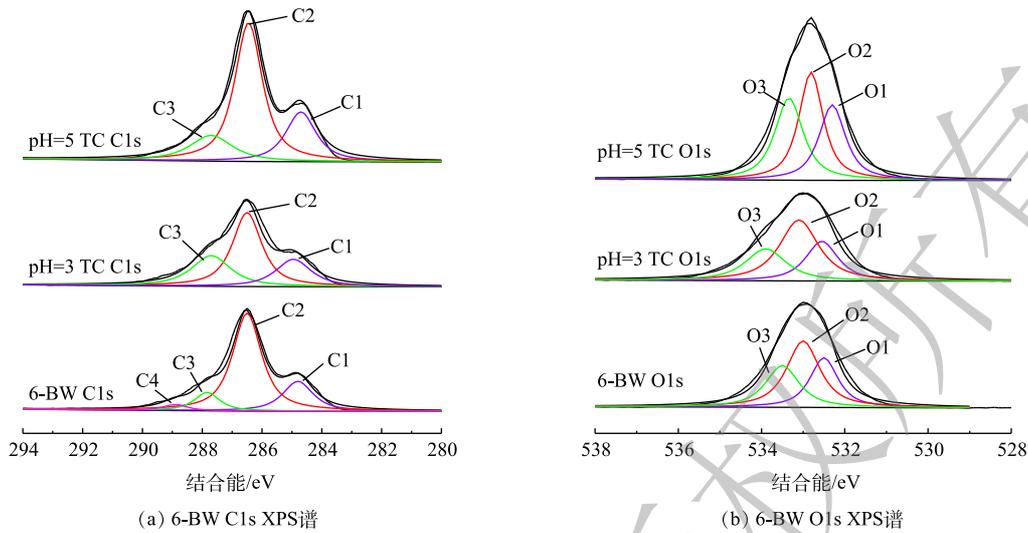


图 13 pH 3 和 5 时, TC 吸附前后 6-BW 的 C1s 和 O1s XPS 图

Fig. 13 C1s and O1s XPS spectra of 4PW before and after TC adsorption at pH 3 and 5

—COOH 转化为去质子化的  $\text{—COO}^-(\text{O}_{\text{carboxyl}}^-)$ 。

由图 14 可知, 在 pH 较低时, 由于 TC 主要以  $\text{TCH}_3^+$  的形式存在, 通过 Lewis 酸碱相互作用, 使其与木膜表面的负电荷位点结合, 因此观察到 TC 的低吸附量。随着 pH 在 3.5~7.7 内的增加, 两性离子  $\text{TCH}_0$  占据优势, 通过氢键作用提高木膜对 TC 的吸附率<sup>[20]</sup>。随着 pH 的增加, 阴离子  $\text{TCH}^-$  由于静电排斥作用而干扰 TC 的吸附。

表 1 在 pH 为 3 和 5 时, 6-BW 和 6-BW 吸附 TC 表面的各种元素的原子百分比

Table 1 Atomic percentage of various elements on the surfaces of 6-BW and TC adsorbed 6-BW at pH=3 and 5

| 样品             | C1s   | O1s   | N1s  | P2p  | % |
|----------------|-------|-------|------|------|---|
| 6-BW           | 60.41 | 37.81 | 1.41 | 0.42 |   |
| 6-BW TC (pH=3) | 60.99 | 37.12 | 1.36 | 0.54 |   |
| 6-BWTC (pH=5)  | 60.95 | 37.32 | 1.35 | 0.38 |   |

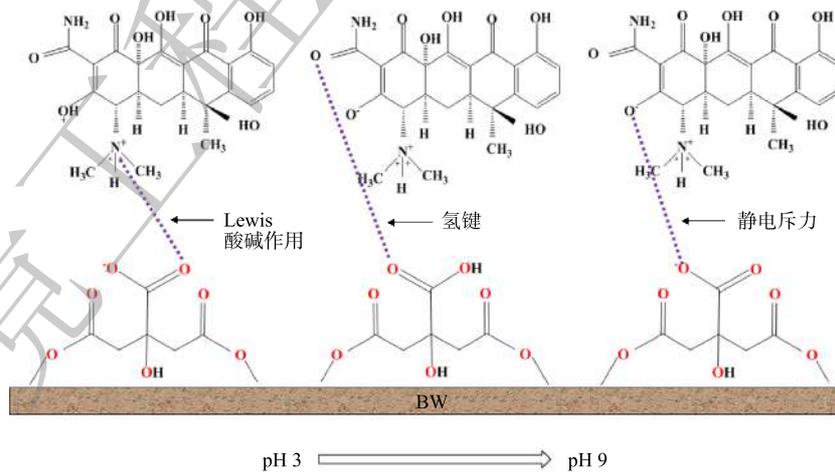


图 14 TC 吸附机理

Fig. 14 TC adsorption mechanism

### 2.10 经济性分析

由于椴树广泛生长在大多数温带地区, 是最便宜的木材之一, 并且有大量的剩余木材废料。本研究使用的原料是木材加工的副产品, 价格低至  $65 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由表 2 可知, 由椴木的生产价格、所需吸附剂质量、TC 的吸附量和处理的水量等方面综合计算, 当进水 TC 初始浓度为  $2 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、出

水 TC 浓度为  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 6-BW 的水处理成本为  $0.08325 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 出水 TC 浓度为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 6-BW 的水处理成本为  $0.0360 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ 。与活性炭过滤 ( $328\sim 1314 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ )、反渗透 ( $657\sim 2958 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ )、离子交换或电解工艺相比, 改性木膜的制作成本较低, 具有绿色环保低成本等方面的优势<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

1) 木膜经过碱-柠檬酸改性后, 仍保留了其内部的三维孔道结构, 在孔道壁上形成了微米颗粒的 TC 吸附位点,  $-\text{COOH}$  被引入木膜结构中; 当碱浓度为 6% 时, 改性木膜的  $-\text{COOH}$  含量最大。接触角结果表明与原始木膜相比, 改性后的木膜变得更加亲水。

2) 当碱浓度为 6% 时, 出水 TC 浓度为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 改性木膜的 EFV 为 1968 BV, 比未改性前木膜的对 TC 的吸附率提高了约 48 倍; 在 4 次再生循环利用中对 TC 的吸附率仍达 97%; TC 的吸附率随 pH 的升高而降低, 在 pH 为 5 时 TC 的去除率最高。

3) 当进水 TC 初始浓度为  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、出水 TC 浓度为  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对应的 6-BW 的水处理成本分别为  $0.0360 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $0.08325 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-3}$ , 与其他处理工艺相比, 改性木膜的处理成本较低。

### 参 考 文 献

- [1] ABRUSAN G, MARSH J A. Ligands and receptors with broad binding capabilities have common structural characteristics: An antibiotic design perspective[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2019, 62(21): 9357-9374.
- [2] SHENG F, LING J, WANG C, et al. Rapid hydrolysis of penicillin antibiotics mediated by adsorbed zinc on goethite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10705-10713.
- [3] WANG H T, ZHU Y G, CHI Q, et al. Arsenic and sulfamethoxazole increase the incidence of antibiotic resistance genes in the gut of earthworm[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10445-10453.
- [4] JING X R, WANG Y Y, LIU W J, et al. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 168-174.
- [5] JOSE R U, CARLA G P, MANUEL S P, et al. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 131: 16-24.
- [6] YAN Y, ZHENG W, HUANG D, et al. Hierarchical multi-porous carbonaceous beads prepared with nano- $\text{CaCO}_3$  in-situ encapsulated hydrogels for efficient batch and column removal of antibiotics from water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109830.
- [7] GUO R, CAI X, LIU H, et al. In situ growth of metal-organic frameworks in three-dimensional aligned lumen arrays of wood for rapid and highly efficient organic pollutant removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2705-2712.
- [8] CHEN F, GONG A S, ZHU M, et al. Mesoporous, three-dimensional wood membrane decorated with nanoparticles for highly efficient water treatment[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4275.
- [9] HOU D, LI T, CHEN X, et al. Hydrophobic nanostructured wood membrane for thermally efficient distillation[J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaaw3203.
- [10] BRANCIFORTI M C, YANGH S, HAFEZ I, et al. Morphological and rheological behaviors of micro-nanofibrillated NaOH-pretreated aspen wood[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 4601-4614.
- [11] JI H, XIANG Z, QI H, et al. Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 1956-1964.

表 2 用所用方法制备的 6-BW 的成本分析

Table 2 Cost analysis of typical 6-BW prepared using employed method

| 材料       | 使用量                             | 单价/元     | 总价/元                  |
|----------|---------------------------------|----------|-----------------------|
| 柠檬酸(AR)  | 0.56 g                          | 0.013 15 | $7.363\times 10^{-3}$ |
| NaOH(AR) | 0.084 g                         | 0.013 15 | $1.104\times 10^{-3}$ |
| HCl(AR)  | $6.5\times 10^{-7} \text{ m}^3$ | 0.028 52 | $1.854\times 10^{-5}$ |
| 木材       | 0.140 g                         | 0.065 74 | $9.203\times 10^{-3}$ |
| 6-BW     | —                               | —        | 0.017 69              |

- [12] SAFARI A, KARIMI K, SHAFIEI M. Dilute alkali pretreatment of softwood pine: A biorefinery approach[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 67-76.
- [13] CHEN Z, XIAO X, CHEN B, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 309-317.
- [14] WEN J, YIN Y, PENG X, et al. Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to selectively oxidize recyclable cellulose yarn with high carboxyl content[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 2699-2713.
- [15] ASCHERMANN G, NEUBERT L, ZITZSCHMANN F, et al. Impact of different DOM size fractions on the desorption of organic micropollutants from activated carbon[J]. *Water Research*, 2019, 161(15): 161-170.
- [16] LI Z, SCHULZ L, ACKLEY C, et al. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 254-260.
- [17] LIU M M, HOU L A, YU S L, et al. MCM-41 impregnated with a zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223(100): 678-687.
- [18] XU L P, LI H, MITCH W A, et al. Enhanced phototransformation of tetracycline at smectite clay surfaces under simulated sunlight via a lewis-base catalyzed alkalization mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 53(2): 710-718.
- [19] ZHAO Y, GENG J, WANG X, et al. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects[J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(5): 1141-1147.
- [20] MAGED A, IQBAL J, KHARBISH S, et al. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2: 1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121320.
- [21] ZHAO R, MA T, ZHAO S, et al. Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122893.

(责任编辑: 曲娜)

## Adsorption performance of alkali-citric acid modified wood membranes towards tetracycline

ZHAO Zhiying<sup>1</sup>, LI Yufei<sup>1\*</sup>, LIU Minmin<sup>2</sup>, YU Wenzheng<sup>2</sup>, HE Yulun<sup>1</sup>

1. College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

\*Corresponding author, E-mail: liyufei3359@163.com

**Abstract** Innocuous citric acid (CA) modified wood membranes (WMs) with carboxylic groups ( $-\text{COOH}$ ) have broad application prospects in water purification. However, due to the structural characteristics of lignocellulose, carboxylic groups are difficult to introduce into the wood membrane wall. Herein, the wood membranes were modified via the pretreatment with various NaOH concentrations and the subsequent esterification with CA for tetracycline (TC) adsorption in water. The pretreatment of alkali was beneficial to the esterification of CA and lignocellulose, and the content of carboxylic groups in wood membrane increased greatly. The TC adsorption curves showed that at the alkali concentration of 6% and TC effluent concentration of  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the modified WM had effective filtration volume of 1 968 BV (bed volume), which was about 48 times higher than unmodified WM. The TC adsorption efficiency by modified WM could reach up to 97% after four cycles. At effluent TC concentrations of  $0\sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the cost of water treatment is  $0.036\sim 0.083 \text{ 25 yuan}\cdot\text{m}^{-3}$ . The modified WM has a great potential in TC removal from water. The study provides effective strategies reference for overcoming critical limitations related with the application of WM and design an environmentally friendly, economical and effective membrane material for environmental remediation.

**Keywords** citric acid; wood membrane; tetracycline; alkali; adsorption