



刘昱恒,滕江,孙瑜. 改性纳米纤维素微球的制备及其吸附水中四环素性能研究[J]. 南京农业大学学报,2026,49(3):606-613.

Liu Y H, Teng J J, Sun Y, et al. Study on the preparation of modified nanocellulose microspheres and their adsorption properties for tetracycline removal from water[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2026, 49(3): 606-613.

改性纳米纤维素微球的制备及其吸附水中四环素性能研究

刘昱恒¹, 滕江², 孙瑜^{2*}

(1. 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061; 2. 西北农林科技大学动物医学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: [目的] 针对水体中四环素类抗生素污染问题, 本研究旨在制备一种能有效去除的纤维素类吸附材料。[方法] 以细菌纤维素为原材料, 制备改性纳米纤维素微球。首先采用扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射、热重分析、比表面积和孔径分析等表征方法分析微球的结构特性。然后, 研究四环素初始浓度、pH 值、吸附时间和温度等对吸附效果的影响, 并确定其吸附动力学和吸附等温线。[结果] 电镜观察显示, 改性纤维素微球大小均匀, 直径约 300 μm 。红外光谱证实纳米纤维素经三氨基苯硼酸改性成功。X 射线衍射表明改性纳米纤维素的晶型发生改变。热重分析表明改性后制备的纤维素微球的耐热性能加强。改性纳米纤维素微球的比表面积为 $36.858 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 13.394 nm, 孔隙容量 $0.128 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性纳米纤维素微球在四环素质量浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH3 时吸附性能最佳。高浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 极显著影响吸附性能 ($P < 0.01$), 而 Na^+ 、 K^+ 等离子对吸附的影响不显著 ($P > 0.05$)。改性纤维素微球对盐酸四环素的吸附量为 $77.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其吸附过程更符合准二级动力学模型, 吸附等温曲线更符合 Freundlich 模型。[结论] 改性纳米纤维素微球具有吸附污水中四环素类抗生素的能力, 且制备简单, 成本低廉, 具有较好的应用前景。

关键词: 纳米纤维素; 微球; 吸附; 四环素; 废水处理

中图分类号: S181; TQ424; X713

文献标志码: A

文章编号: 1000-2030(2026)03-0606-08

Study on the preparation of modified nanocellulose microspheres and their adsorption properties for tetracycline removal from water

LIU Yuheng¹, TENG Jiang², SUN Yu^{2*}

(1. School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. College of Veterinary Medicine, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: [Objectives] This study aimed to prepare a cellulose-based absorbent material capable of effectively removing the contamination of tetracycline antibiotics in water bodies. [Methods] The modified nanocellulose microspheres were fabricated using bacterial cellulose as the raw material. Firstly, the structural properties of the microspheres were comprehensively characterized using scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG) analysis and brunauer-emmett-teller (BET) specific surface area and porosity analysis. Subsequently, the effects of initial tetracycline concentration, pH values, adsorption time, and temperature on adsorption performance were systematically investigated. Furthermore, the adsorption kinetics and isotherms were determined. [Results] SEM images revealed that the modified nanocellulose microspheres were uniform in size, with an average diameters of approximately 300 μm . Fourier transform infrared (FT-IR) spectra confirmed the successful grafting of 3-aminophenylboronic acid onto the nanocellulose surface. XRD pattern indicated an alteration in the crystalline structure of cellulose following modification. TG analysis demonstrated enhanced thermal stability of the modified nanocellulose microspheres. BET analysis determined that the specific surface area, average pore diameter, and pore volume were $36.858 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 13.394 nm, and $0.128 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Optimal adsorption performance was achieved under the following conditions: tetracycline concentration of $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, temperature of $35 \text{ }^\circ\text{C}$, and pH3. The presence of Na^+ and K^+ had a negligible impact on adsorption ($P > 0.05$), whereas high concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} significantly reduced the adsorption capacity ($P < 0.01$). Under these optimized conditions, the maximum adsorption capacity of the modified cellulose microspheres for tetracycline hydrochloride reached $77.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption process was better described by the pseudo-second-order kinetic model, and the equilibrium data are better fitted by the Freundlich model. [Conclusions] The synthesized modified nanocellulose microspheres exhibit potential for removing tetracycline antibiotics from wastewater, offering advantages such as straightforward preparation and cost-effectiveness, thus positioning them as a promising candidate for practical application.

Keywords: nanocellulose; microspheres; adsorption; tetracycline; wastewater treatment

收稿日期: 2025-11-07

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (S2020-YF-YBNY-0437)

* 通信作者: 孙瑜, 讲师, 主要从事多孔吸附材料及其在污水处理中的应用研究, E-mail: dede12359@163.com。

四环素类抗生素是一类典型的广谱抗生素,价格低廉,化学性质稳定,是畜禽养殖和水产养殖领域应用最多的抗生素之一。中国的四环素使用量在全世界排首位^[1-2]。四环素类抗生素不能被机体完全吸收利用,60%~90%会以原形或者代谢物经粪便和尿液排泄到环境中^[3]。由于四环素类抗生素的半衰期较长,结构稳定,在自然环境中,尤其水中难以分解,会对生态环境造成影响,并对人类健康和公共卫生安全造成不利影响。此外,水环境中四环素类抗生素的持续存在也容易诱导细菌耐药性的产生。鉴于抗生素污染对环境的严重威胁,开发高效的吸附材料用于去除水环境中的四环素类抗生素十分必要。

纤维素作为一种天然生物材料,不仅储量丰富、易于获取,而且是一种绿色环保的可再生资源,契合我国推动可持续发展战略和绿色发展的需求^[4-5]。本研究以细菌纤维素为原料,将其制备为纳米纤维素,并对其进行改性,制备得到改性纳米纤维素微球,以增加其吸附表面积,并且以微球形式应用可有效解决纳米材料难以回收且易对环境产生二次破坏的问题,最终获得一种高性能、可循环利用的吸附材料,用以吸附养殖水体残留的四环素类抗生素。本研究对于养殖场废水中四环素类及其他抗生素的无害化处理,以及减少其对环境的污染具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 药品与试剂 本研究所用的盐酸四环素(纯度>98%)购自大连美仑生物技术有限公司;细菌纤维素,一类由醋酸杆菌属、土壤杆菌属、根瘤菌属和八叠球菌属等微生物通过发酵合成的高纯度纤维素,购自海南亿德食品有限公司;尿素购自北京谨明生物科技有限公司;六水合氯化镁购自国药集团化学试剂有限公司;N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯(DSC)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)购自北京伊诺凯科技有限公司;二甲基甲酰胺购自上海安谱实验科技股份有限公司;三氨基苯硼酸(DMF)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.1.2 主要仪器 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)购自上海力辰邦西仪器科技有限公司;酸度计(PB-10)购自赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;冷冻干燥机(LGJ-25D)购自北京四环起航科技有限公司;FTIR 光谱仪(TENSOR 27)购自美国布鲁克(Bruker)公司;场发射扫描电子显微镜(Nano SEM-450)购自美国FEI公司;X射线衍射仪(D8 ADVANCE A25)购自美国布鲁克(Bruker)公司;热差热重分析仪(STA7200RV)购自日本株式会社日立制作所;全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP 2460)购自美国麦克仪器。

1.2 改性纳米纤维素微球的制备

1.2.1 纳米纤维素的制备及改性 将细菌纤维素置于去离子水中,煮沸10 min,随后烘干。将烘干的纤维素剪成小片后与68%硫酸溶液混合,45℃恒温水浴中搅拌反应45 min。用NaOH溶液调节pH后8 000 r·min⁻¹离心5 min。收集沉淀,加入适量去离子水,搅拌均匀,再次以8 000 r·min⁻¹离心。重复清洗3次。最后,将洗净的样品置于-80℃超低温冰箱冷冻,再经冷冻干燥处理,得到纳米纤维素。

称取一定量的DSC,溶于无水DMF,得到80 mg·mL⁻¹DSC溶液。向该DSC溶液中依次加一定量的纳米纤维素和DMAP,密封搅拌反应1 h。反应结束后加入与反应液等体积的无水DMF进行洗涤,随后8 000 r·min⁻¹离心5 min,收集沉淀。将三氨基苯硼酸溶于无水DMF,得到2.5 mg·mL⁻¹三氨基苯硼酸溶液。向此溶液加入一定量的DMAP及上述沉淀物,密封搅拌反应1 h后用无水DMF洗涤3次,8 000 r·min⁻¹离心5 min。收集沉淀,加入等体积的1 mol·L⁻¹乙醇胺溶剂,搅拌30 min。以等体积无水DMF清洗3次,以去离子水清洗3次。最后经冷冻干燥处理,得到改性纳米纤维素。

1.2.2 改性纳米纤维素微球的制备 按V(NaOH):V(尿素):V(H₂O)=7:12:81的比例配制8 mL溶液。随后,加入1 g冻干的改性纳米纤维素,得到分散质。量取150 mL石蜡油,在600 r·min⁻¹的搅拌转速下,逐滴加入Span-80,持续搅拌1 h后得到分散系。将含纳米纤维素的分散质逐滴滴入该分散系中,持续搅拌后,得到微球。以盐酸溶液调节pH值至7,以固化微球结构。静置,待体系分层后移出上层油相,加入去离子水混匀,静置后弃去上清液。重复3次。加入300 mL无水乙醇混匀,静置后弃去上清液,重复3次。最后经冷冻干燥处理,得到改性纳米纤维素微球。

1.3 改性纳米纤维素微球的表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)观察 预先将样品真空干燥12 h。将样品固定在导电胶片上,放入溅射喷金仪,向样品表面喷金,形成金属涂层,在3~5 kV的加速电压下观测。

1.3.2 红外光谱(FT-IR)分析 将预先真空干燥 12 h 样品研磨,过 0.075 mm 筛备用。在研钵中按 2:98 的质量比将待测样品和溴化钾(KBr)粉末充分研磨混匀,制成压片。将 KBr 压片置于样品仓,采用傅里叶变换红外光谱仪进行扫描,测试波数范围 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描时间为 16 s,扫描 32 次后绘制红外光谱图。

1.3.3 X 射线衍射(XRD)分析 将预先真空干燥 12 h 样品研磨,过 0.075 mm 筛备用。使用 X 射线衍射仪对样品进行扫描,以 Cu 为放射源,测试电压 30 kV,射线波长 1.540 6 Å,步长 0.02°,2 θ 角的测试范围 5~40°,扫描速度 5°·min⁻¹。

1.3.4 热重(TG)分析 通过热重分析仪对纳米纤维素微球的热稳定性进行测试。测试前将样品真空干燥 12 h,测试气氛为 N₂,升温速率 15 °C·min⁻¹,升温范围 25~990 °C。

1.3.5 比表面积及孔径(BET)分析 采用全自动比表面及孔隙度分析仪对改性纳米纤维素微球的比表面积及孔隙进行分析。利用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算材料的孔径分布,利用多层吸附理论计算材料的比表面积、孔径等。测试前将样品真空干燥 12 h,脱气温度 200 °C,脱气时间 6 h,吸附气体为 N₂。

1.4 改性纳米纤维素微球的吸附性能测定

1.4.1 四环素标准曲线的绘制 分别配制浓度为 50、100、200、400 和 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸四环素溶液,测定 372 nm 处的吸光值(A_{372})。以浓度为横坐标,吸光值为纵坐标绘制盐酸四环素标准曲线。

1.4.2 吸附条件对吸附性能的影响 配制不同浓度的盐酸四环素溶液各 10 mL,每个浓度加入 10 mg 改性纳米纤维素微球,检测其对不同浓度四环素的吸附能力,以试管上清液的吸光值为判定结果。1)在 10 mL 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸四环素溶液中加入 10 mg 改性纳米纤维素微球,分别在 5、15、25 和 35 °C 条件下测定温度对微球吸附的影响。2)测定 pH 值对吸附的影响,配制 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11 的盐酸四环素溶液,不加微球的为 A 组,加入微球的为 B 组。当吸附平衡时,计算盐酸四环素的去除率。3)配制 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 四种离子溶液,每种离子均设 50、100 和 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 种浓度。将其和改性纳米纤维素微球一并加入盐酸四环素溶液中,盐酸四环素的终浓度为 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检测不同离子和不同离子浓度对微球吸附性能的影响。

1.4.3 吸附动力学方程 通过对准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合,研究微球对四环素的吸附过程和机制。其中,准一级动力学模型的基本方程为 Lagergren 一级速率方程(1),准二级动力学模型则是建立在吸附平衡容量上,基本方程为 Mackey 方程(2)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡状态时吸附质对四环素的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 为吸附时间 t 时刻的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); t 为吸附时间(h); k_1 、 k_2 分别为准一级动力学常数和准二级动力学常数。 $q_e = (c_e - c_0)V/m$, c_e 为平衡时的吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_0 为初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为吸附质质量(mg)。

1.4.4 吸附等温线方程 将 10 mL 浓度分别为 50、100、200、300、400 和 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸四环素溶液加入离心管,再加 10 mg 改性纳米纤维素微球。分别放入 5、15、25 和 35 °C 环境中,记录试验数据。重复 3 次。用 Langmuir 模型方程(3)和 Freundlich 模型方程(4)拟合试验数据。

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log c_e \quad (4)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡状态时吸附质对四环素的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 为最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时的吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 常数; n 为与吸附强度有关的经验常数。

1.5 数据处理

所有试验均重复 3 次,数据结果以平均值±标准差($\bar{x} \pm SD$)表示。采用单因素方差分析(ANOVA)结合 Tukey's HSD 检验对数据间的差异显著性进行分析,显著水平为 0.05($P < 0.05$)。采用 Origin 9 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 改性纳米纤维素微球的表征

2.1.1 扫描电镜观察 改性纳米纤维素呈现 500 nm 的丝状结构(图 1-A),改性纳米纤维素微球大小均匀,

直径约为 $300\ \mu\text{m}$ (图 1-B)。

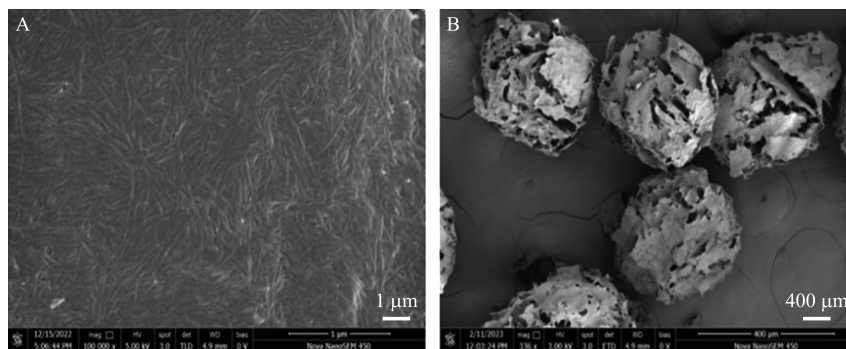


图 1 改性纳米纤维素(A)和改性纳米纤维素微球(B)扫描电镜结果

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of modified nanocellulose(A) and modified nanocellulose microspheres(B)

2.1.2 红外光谱、X 射线衍射和热重分析结果 由纳米纤维素微球、三氨基苯硼酸、改性纳米纤维素微球的 FT-IR 结果(图 2-A)可知:在 $1\ 362$ 和 $706\ \text{cm}^{-1}$ 波数处是三氨基苯硼酸基团的特征峰。还可以看到改性纳米纤维素微球有这 2 个峰,而纳米纤维素微球没有,证实改性纤维素连接上了三氨基苯硼酸,纳米纤维素改性成功。

由纳米纤维素微球改性前后的 XRD 结果(图 2-B、2-C)可知:改性后可见布拉格角为 14.6° 、 16.8° 和 22.6° 时,有 3 个明显的特征峰,与纳米纤维素微球图谱差异较大,表明纤维素的晶型在改性过程中发生了变化。

由改性纳米纤维素微球热重(TG)分析结果(图 2-D)可知: TG 曲线中微球有 3 个裂解阶段,第 1 阶段温

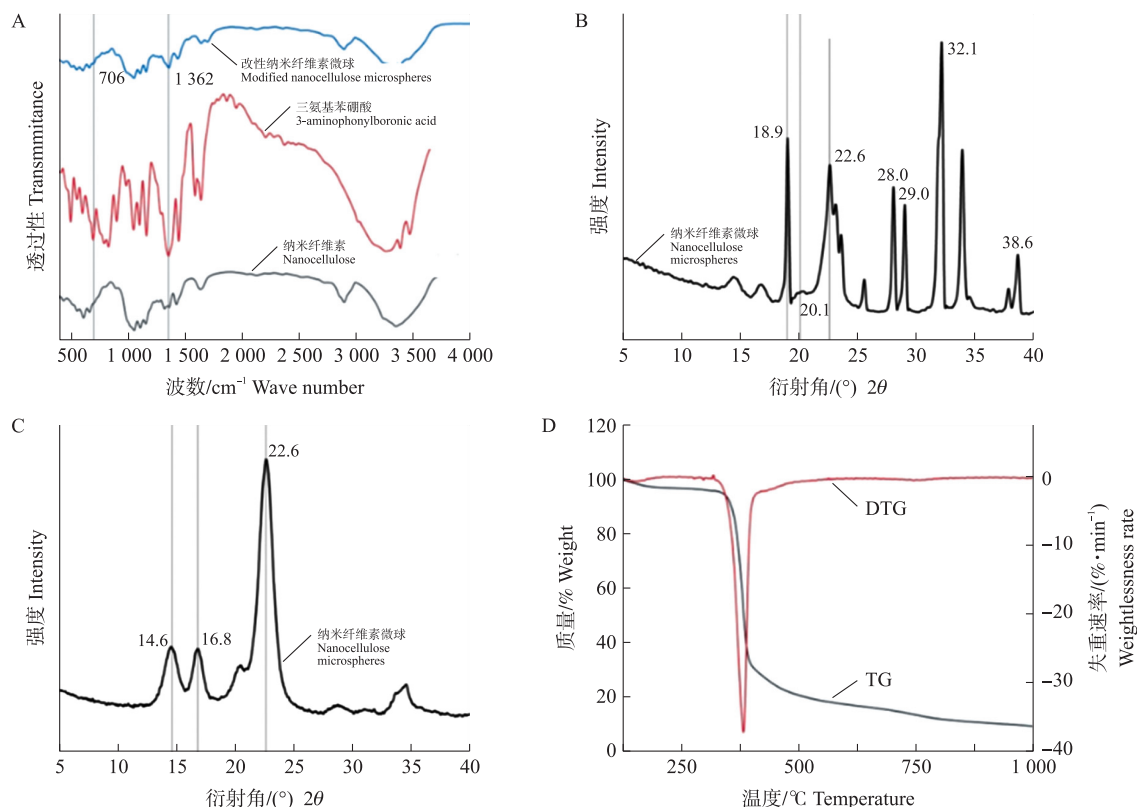


图 2 改性纳米纤维素微球的红外光谱、X 射线衍射和热重分析结果

Fig. 2 The results of FT-IR, XRD and thermogravimetric(TG) analysis of modified nanocellulose microspheres

A. 红外光谱分析; B. 纳米纤维素微球的 X 射线衍射图谱; C. 改性纳米纤维素微球的 X 射线衍射图谱; D. 热重(TG)和微分热重(DTG)分析

A. FT-IR analysis; B. XRD analysis of nanocellulose microspheres; C. XRD analysis of modified nanocellulose microspheres; D. Thermogravimetric(TG) and derivativ thermogravimetric(DTG) analysis.

度 25~256 ℃,第2阶段温度 256~361 ℃,第3阶段高于 361 ℃。微分热重分析(DTG)显示在 316 ℃达到了热失重最高速率 $37\% \cdot \text{min}^{-1}$,最终碳得率为 9.3%。

2.1.3 比表面积及孔径分析(BET)结果 由图3可知,改性纳米纤维素微球吸附呈现典型的IV型等温线型,微球的比表面积为 $36.858 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径 13.394 nm,孔体积为 $0.128 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

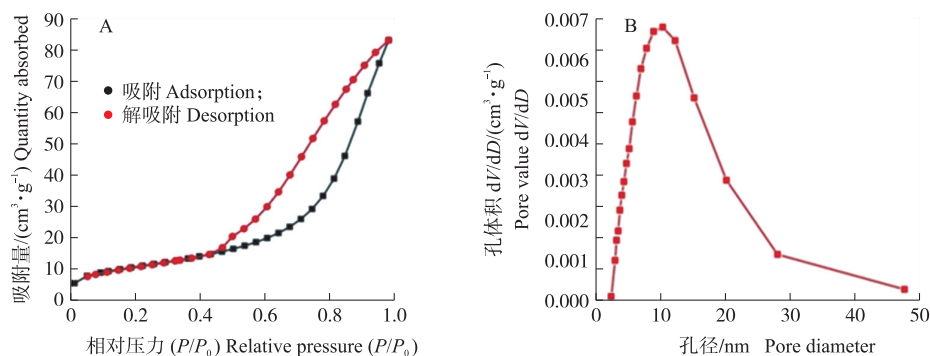


图3 改性纳米纤维素微球比表面积及孔径分析(BET)结果

Fig. 3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) results of modified nanocellulose microspheres

A. N_2 吸附-解吸等温线; B. BJH 孔径分布曲线。

A. N_2 adsorption-desorption isotherm linear; B. BJH pore size distribution curve.

2.2 改性纳米纤维素微球的吸附性能

2.2.1 吸附条件对微球吸附性能的影响 如图4-A所示,盐酸四环素浓度分别为 50、100、150、200、250、300、350 和 400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附率分别为 16.01%、25.46%、39.52%、65.98%、83.14%、100.00%、82.92% 和 73.05%。盐酸四环素浓度 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改性纳米纤维素微球的吸附效果最为明显。图4-B结果显示微球从 5 ℃ 到 15 ℃ 吸附率显著提高,而 15、25 和 35 ℃ 之间无显著差异 ($P < 0.05$),改性纳米纤维素微球在 35 ℃ 时吸附效果最好。图4-C显示了 pH 值分别 1、3、5、7、9、11 时盐酸四环素溶液自降解率和吸附率,其吸附率分别为 99.54%、21.38%、16.71%、19.87%、89.98%、94.74%。结果表明,盐酸四环素在强酸和强碱条件下不稳定。当排除盐酸四环素自发降解的影响,即减去自降解率,改性纳米纤维素微球在 pH 值分别 1、3、5、7、9、11 时的吸附率分别为 2.18%、18.58%、14.77%、10.79%、4.45%、0.49%。pH 值为 3 时吸附效果

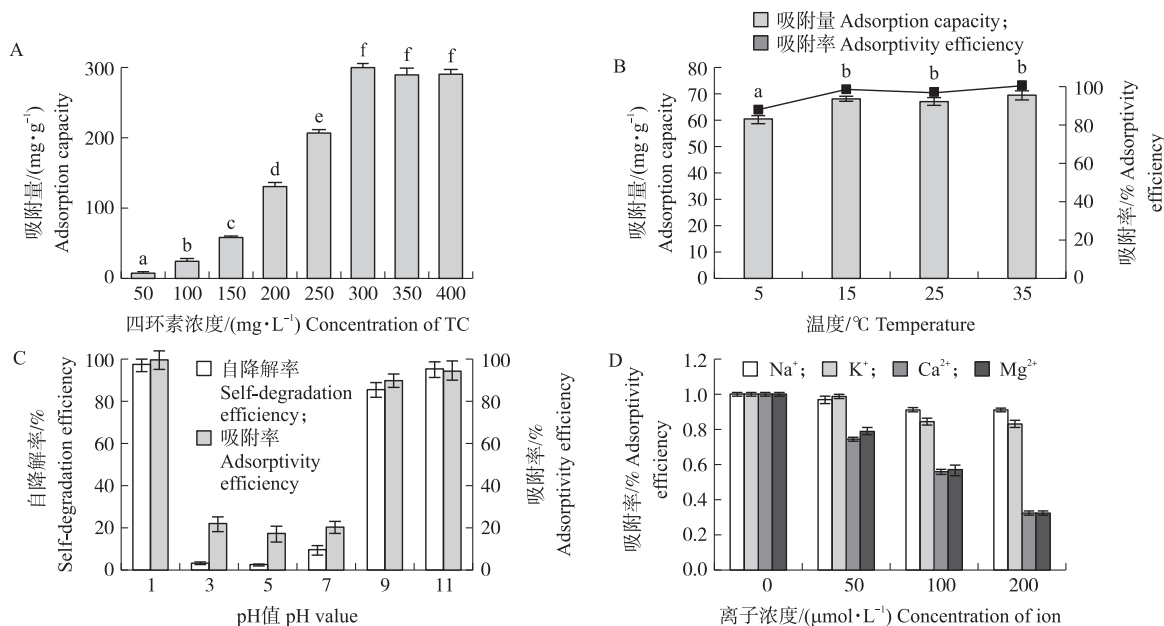


图4 不同条件对改性纳米纤维素微球吸附性能的影响

Fig. 4 Effects of different conditions on adsorption performance of modified nanocellulose microspheres

A、B 分别表示四环素浓度和温度对微球吸附性能的影响; C、D 分别表示 pH 值和离子浓度对微球吸附率的影响

A, B; Effect of concentrations of tetracycline on the adsorption capacity of modified nanocellulose microspheres; C, D. Effect of pH values and concentrations of ions on the adsorption capacity of modified nanocellulose microspheres.

最明显。图 4-D 显示,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺浓度分别为 50、100 和 200 μmol·L⁻¹时,对应的改性纳米纤维素微球的吸附率分别为 96.97%、91.20%、91.19%、98.87%、84.53%、83.12%、74.36%、55.77%、32.53%。79.01%、56.70%、32.53%。Na⁺、K⁺对吸附性能影响较小,Ca²⁺、Mg²⁺在高浓度时会显著影响改性纳米纤维素微球的吸附性能。

2.2.2 微球的吸附动力学 由图 5-A 曲线及等温线及表 1 显示:改性纳米纤维素微球吸附四环素达到 69.0 mg·g⁻¹,以准一级动力学模型方程拟合时,微球的最大吸附量为 66.29 mg·g⁻¹,拟合相关系数(R²)为 0.978 1,准二级动力学模型方程拟合时,最大吸附量为 77.81 mg·g⁻¹,R²=0.986 0。相较于准一级动力学模型,准二级动力学拟合 R² 更大,拟合程度更好,说明该吸附过程主要受化学吸附控制。

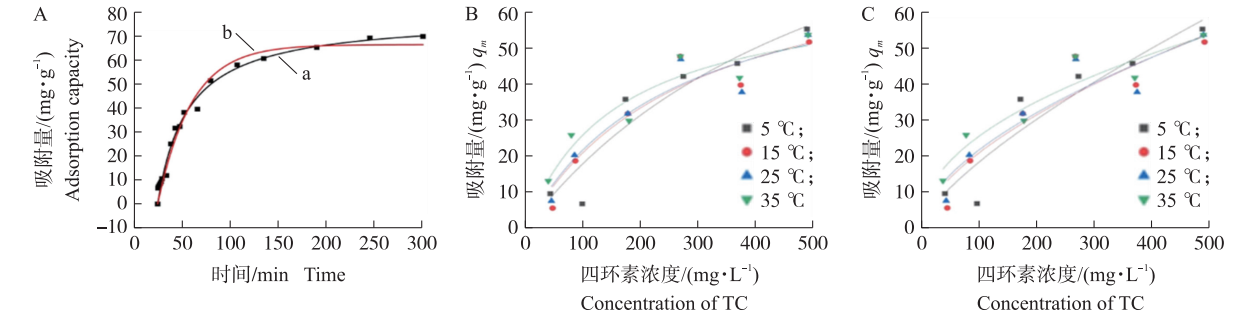


图 5 微球吸附动力学和吸附等温曲线拟合

Fig. 5 Fitting of adsorption dynamics curve and isothermal curve

A. 动力学拟合结果(a/b:准一级/准二级); B. Langmuir 模型方程拟合结果; C. Freundlich 模型方程拟合结果。
A. Result of dynamics fitting(a/b:first/secondary dynamics model); B. Result of Langmuir model equation fitting; C. Result of Freundlich model equation fitting.

表 1 吸附动力学模型拟合相关参数
Table 1 Parameters of the fitting of dynamics model

模型参数 Parameters	准一级动力学模型 First order dynamic model	准二级动力学模型 Secondary dynamics model
q_e (实测)/(mg·g ⁻¹)	69.00	69.00
q_e (拟合)/(mg·g ⁻¹)	66.29	77.81
K	0.026 3	3.81×10^{-4}
R^2	0.978 1	0.986 0

对微球进行不同温度下吸附量的 Langmuir 模型方程和 Freundlich 模型方程拟合。拟合曲线如图 5-B、5-C,相关结果参数见表 2。

表 2 不同吸附温度下的 Langmuir 和 Freundlich 模型方程拟合相关参数
Table 2 The relevant parameters of the Langmuir and Freundlich model fitting results at different adsorption temperatures

模型 Models	参数 Parameters	吸附温度/℃ Adsorption temperature			
		5	15	25	35
Langmuir	q_m	122.50	80.83	77.15	66.66
	K_L	0.001 7	0.003 5	0.003 9	0.006 3
	R^2	0.903 7	0.908 2	0.900 2	0.901 3
Freundlich	K_F	0.62	1.31	1.54	2.92
	$1/n$	0.73	0.60	0.57	0.47
	R^2	0.886 6	0.867 0	0.871 4	0.900 1

Langmuir 模型方程适用于单分子层吸附,且可以预测吸附剂最大吸附量(q_m)^[6]。随着吸附时温度的增加,微球的吸附效果也逐步减小,且不断靠近实际吸附率,但是 R² 值为 0.90,拟合效果不好。Freundlich 模型方程是描述吸附剂表面有不同吸附位点及吸附能的经验模型^[7],可以通过计算判定吸附剂性能的好坏,一般来说 1/n 值范围 0~1,1/n>2 时预示吸附剂吸附效果不佳。表 2 中结果显示,微球 R² 为 0.86~0.90,吸附效果良好。本试验的等温线拟合结果证实吸附过程更接近 Freundlich 模型,说明吸附剂表面具有不同吸附点吸附能。

3 讨论与结论

本试验中,红外光谱证实纳米纤维素经三氨基苯硼酸改性成功,所制备的改性纤维素微球大小均匀,

晶型发生改变,且耐热性增加。Lei等^[8]利用废弃烟蒂制备了海藻酸钠修饰的纤维素微球,其对溶菌酶的吸附容量高达 $110.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究发现苯硼酸盐可与具有二醇结构的物质络合,形成三角形的苯硼酸酯和四面体的苯硼酸酯,在水环境中,三角形的苯硼酸酯可以与四面体的苯硼酸酯相互转化^[9]。四环素含有顺式二醇的生物分子,三氨基苯硼酸与之选择性结合,将其连接到纤维素后,可以增强纤维素微球的吸附能力。此外,制成微球后,在充分发挥纳米材料性能的同时,可解决其难以回收,且容易对环境二次污染的问题。

改性纤维素与未改性纤维素的扫描电镜图无明显差异,其原因是修饰过程以肽键的方式将纤维素与苯硼酸基团连接,苯硼酸基团较小,不能直接观察到纤维素的形态变化^[10]。改性纳米纤维素微球大小均匀,直径约为 $300 \mu\text{m}$ 。Wen等^[11]利用辐射法合成了基于 DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)的改性纳米纤维素微球,微球直径范围为 $150 \sim 200 \mu\text{m}$,本试验结果与其相似。对改性纤维素微球进行红外光谱分析,并将纳米纤维素微球、三氨基苯硼酸、改性纳米纤维素微球的红外光谱进行比较,可以分析比较纤维素改性前后的变化。在改性纳米纤维素微球红外光谱图中,于 1362 cm^{-1} 处出现 —B(OH)_2 的特征带,而 —B(OH)_2 来自三氨基苯硼酸,证明三氨基苯硼酸改性纳米纤维素的成功,同时在 706 cm^{-1} 处出现了偏二取代苯环质子的平面变形振动带,从另一方面证实了改性纤维素连接上了三氨基苯硼酸^[12]。改性纤维素微球在布拉格角为 14.6° 、 16.8° 和 22.6° 时,有 3 个明显的特征峰,这是典型的纤维素 I 晶型^[13]。而纤维素 I 的特点是强度高,结晶度高^[14]。改性纳米纤维素微球的 XRD 结果与纳米纤维素微球不同,说明改性不仅使纤维素连接上了三氨基苯硼酸,增加了吸附位点,还使其晶型发生了变化,增强了其结构强度。BET 法通过测量样品在不同相对压力下对气体的吸附量来推导样品的比表面积、孔径和孔隙率等参数。纳米纤维素微球具有高比表面积和丰富的多孔结构,能通过物理作用力和空间位阻效应大量“捕捉”水中的四环素分子。同时,改性纳米纤维素大量的表面官能团,可通过与四环素分子所带电荷的静电相互作用,与四环素分子上相关基团形成氢键;改性纳米纤维素的芳香环与四环素分子的苯环之间 $\pi\text{—}\pi$ 共轭作用等,共同促成其良好的吸附效果。

改性纳米纤维素微球在盐酸四环素浓度 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 35°C 、pH3 时吸附效果最佳。Du等^[15]制备的改性纳米纤维素微球的最佳吸附 pH 值为 2.37,与本试验制备的微球同样是在 pH 较低时具有良好的吸附性能。本研究结果显示,单价金属离子对吸附性能的影响较小,二价离子的影响较大,可能受到阳离子竞争性抑制的影响,但实际水体 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度通常小于试验所用浓度,故在实际应用场景中,改性纳米纤维素微球的吸附性能不会受到水体中阳离子的影响。相较于准一级动力学模型,准二级动力学拟合 $R^2(0.9860)$ 更大,拟合程度更好,说明该吸附过程主要受化学吸附控制。Li等^[16]利用辐射法,结合不同试剂对纤维素进行改性,制备的微球对稀散金属 Re(VII) 离子吸附量为 $45.59 \sim 194.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明不同的改性方法会对微球的吸附性能产生较大影响。本试验的改性增强了纤维素微球的吸附率,取得了满意的效果。等温线拟合结果证实微球的吸附过程更接近 Freundlich 模型,说明吸附剂表面具有不同吸附点吸附能。

综上,本试验成功制备出一种改性纳米纤维素微球,该微球具有吸附污水中四环素类抗生素的能力,其制备方法简单,成本低廉,而且具备良好的可循环利用性,整个生命周期对环境友好,可广泛应用于工业废水、医院污水及养殖场污水处理等场景。

参考文献 References:

- [1] 张鸿龄,张琳如,刘鑫仪,等. 板栗壳生物炭制备及其对废水中四环素的吸附性能[J]. 沈阳大学学报(自然科学版),2025,37(4):302-309.
Zhang H L,Zhang L R,Liu X Y,et al. Chestnut shell biochar and its adsorption performance for tetracycline in wastewater[J]. Journal of Shenyang University(Natural Science),2025,37(4):302-309(in Chinese with English abstract).
- [2] 董昊,郭季航,杭行平,等. 芦苇生物炭的构建及其吸附水中四环素性能研究[J]. 应用化工,2025,54(8):2093-2098.
Dong H,Guo J H,Hang X P,et al. Construction of reed biochar and analysis of its removal mechanism of tetracycline in water[J]. Applied Chemical Industry,2025,54(8):2093-2098(in Chinese with English abstract).
- [3] Wang H,Fang C R,Wang Q,et al. Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure[J]. RSC Advances,2018,8(29):16260-16268.
- [4] 刘思梦. 纤维素复合气凝胶的制备及其对亚甲蓝的吸附、光降解性能的研究[D]. 镇江:江苏大学,2023.
Liu S M. Preparation of cellulose composite aerogels and its adsorption and photodegradation performance on methylene blue[D]. Zhenjiang:

- Jiangsu University, 2023 (in Chinese with English abstract).
- [5] 徐化强. 基于新型复合材料吸附剂的污水处理方法应用研究[J]. 山西化工, 2025, 4: 250–252.
Xu H Q. Application research on sewage treatment method based on new composite material adsorbent[J]. Shanxi Chemical Industry, 2025, 45 (4): 250–252 (in Chinese with English abstract).
- [6] Zheng K, Gong W L, Wu M B, et al. Amphoteric cellulose microspheres for the efficient remediation of anionic and cationic dyeing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123035.
- [7] Hashem M A, Elnagar M M, Kenawy I M, et al. Synthesis and application of hydrazono-imidazoline modified cellulose for selective separation of precious metals from geological samples[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 237: 116177.
- [8] Lei D, Tang Z H, Zhao L S, et al. Macroporous cellulose microspheres derived from cigarette butts waste: preparation, characterization, and application in proteins adsorption[J]. Cellulose, 2023, 14: 9061–9077.
- [9] 王竞辉. 富含苯硼酸两亲性聚合物载药纳米平台用于癌症光诊疗[D]. 南京: 南京邮电大学, 2023.
Wang J H. Phenylboronic acid-rich amphiphilic copolymer-based nanoplatfor for cancer phototheranostics [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2023 (in Chinese with English abstract).
- [10] 王统建. N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯(DSC)在肽合成中的应用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
Wang T J. Study on the application of N, N'-disuccinimidyl carbonate (DSC) in peptide synthesis [D]. Xiamen: Xiamen University, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [11] Wen D, Xie C, Dong Z, et al. Facile preparation of novel DOPO functionalized cellulose microspheres with superior selectivity for U(VI) from lanthanides[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 301: 121969.
- [12] Zhang G R, Li L H, Zhou G Q, et al. Recyclable aminophenylboronic acid modified bacterial cellulose microspheres for tetracycline removal: Kinetic, equilibrium and adsorption performance studies for hogger sewer[J]. Environmental Pollution, 2022, 307: 119544.
- [13] Zhou S, Peng H, Zhao A, et al. Synthesis of bacterial cellulose nanofibers/Ag nanoparticles: structure, characterization and antibacterial activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129392.
- [14] Li S S, Qiao L Z, Liang C, et al. Boronate-immobilized cellulose nanofiber-reinforced cellulose microspheres for pH-dependent adsorption of glycoproteins[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 298: 120068.
- [15] Du J, Dong Z, Wen D, et al. Selective recovery of rhenium from the simulating leaching solutions of uranium ore by amino guanidine functionalized microcrystalline cellulose microsphere[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119399.
- [16] Li S, Shi C, Ai H, et al. Bacterial cellulose-based submicrobundle framework-induced hyperporous cellulose microspheres functionalized by ionic liquids for anion exchange chromatography[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146030.

责任编辑: 周广礼