

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)05-0404-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024050404

## 多胺改性木粉对水体中药源有机物的吸附对比研究\*

黄子懿, 陈婕妤, 宋逸璇, 凌晨\*\*

(南京林业大学生态与环境学院, 南京 210037)

**摘要:** 文章以杨树木粉为骨架, 通过碱预处理与多胺试剂进行反应, 合成了4种不同胺基链长的多胺木粉(AWFs), 并考察其对常见畜禽废水中4种药源有机物的去除性能。结果表明, AWFs对磺胺甲恶唑(SMZ)、头孢唑林(CEF)、对氨基苯磺酸(p-ASA)和对苯二酚(HQ)的最优pH均接近其酸性基团的 $pK_a$ 值, 总体上随多胺链长增大先增后降, 三乙烯四胺改性木粉(TTWF)吸附量最大。将其与聚胺改性木粉(PWF)对比研究, 4种污染物在TTWF和PWF上的吸附均符合Langmuir模型, TTWF和PWF分别对HQ和SMZ的饱和吸附量最大, 为3.877 mmol/g和2.432 mmol/g。此外, TTWF和PWF对SMZ、CEF和p-ASA的吸附随温度变化影响是相反的, 可能是由于前者对这些药源有机物的吸附以氢键作用为主导, 是自发的吸热反应, 而后者多胺基碱性强, 以静电吸附为主。采用密度泛函理论(DFT)优化计算了它们与TTWF的静电和氢键作用构型, 总结合能顺序与吸附容量的排序一致。

**关键词:** 木粉, 多胺, 吸附, 药源有机物

**中图分类号:** O647 **文献标志码:** A

### 1 引言

近年来, 抗菌、促长类药物广泛应用于畜禽和水产养殖业, 但由于其超量使用且代谢性差, 大量的药源有机化合物(以下简称药源有机物)随动物尿液排出<sup>[1]</sup>。然而, 目前常规生化处理技术对药源有机物的去除效果极差, 使得大量的药源有机物分子慢慢进入环境, 对生态系统及人类健康造成严重威胁<sup>[2-3]</sup>。吸附法因具有绿色环保、操作简单、可循环再生等优点, 成为微污染源水深度净化处理的优选技术之一。吸附法实际应用中, 吸附效率和成本是畜禽废水处理用吸附剂必须考虑的因素。作为典型的农林废弃物, 木粉是由纤维素和木质素组成的天然高分子聚合物, 含有丰富的羟基和苯环结

构, 是吸附材料的优良基体<sup>[4-5]</sup>。然而天然木粉高度结晶, 需要进行改性以提高其吸附容量。前期有研究表明, 固相脂肪胺基具有弹性质子化能力, 可与水相中的极性有机污染物产生静电和氢键作用, 从而提升材料对部分药源有机物的净化能力<sup>[6-8]</sup>。胺基与药源有机物的亲和作用与胺基类型(伯、仲、叔胺)和污染物的分子特征(亲疏水性、酸解离常数( $pK_a$ )等)密切相关<sup>[9-10]</sup>。目前的研究报道大多局限于胺基改性吸附剂对单种药源有机物的吸附特征, 缺乏对不同药源有机物结构和多胺功能基的比选研究。因此, 开展这些研究有助于为基于农林废弃物的吸附剂对不同药源有机物污染特征的畜禽废水进行吸附深度净化时的改性及适配提供重要理论参考。

\* 收稿日期: 2024-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(基金号51708281); 大学生实践创新训练计划项目(项目号2022NJFUSPITP0371)。

作者简介: 黄子懿(2002—), 本科生。

\*\*通信作者: 凌晨, E-mail: lingchen@njfu.edu.cn

引用本文: 黄子懿, 陈婕妤, 宋逸璇, 凌晨. 多胺改性木粉对水体中药源有机物的吸附对比研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(5): 404-411.

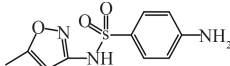
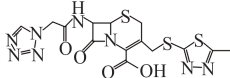
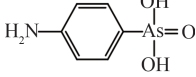

Citation: HUANG Zi-yi, CHEN Jie-yu, SONG Yi-xuan, LING Chen. Comparative Study on the Adsorption of Medicinal-origin Organics from Water by Polyamine-modified Wood Flour [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(5): 404-411.

本文以天然杨树木粉为骨架,通过碱预处理活化,接枝不同类型的多胺试剂,获得系列多胺木粉吸附剂。选取3种不同结构的常用促长类药物分子(包括磺胺甲恶唑(SMZ)、头孢唑林(CEF)、对氨基苯砷酸(p-ASA))和潜在的代

谢产物酚类(对苯二酚(HQ))作为污染物模型(分子结构如表1所示),系统对比和考察系列多胺木粉对目标污染物的吸附选择规律,分析潜在的构效关系,以期为农林废弃物用于畜禽废水中新污染物的深度净化提供理论指导。

表1 4种药源有机物的理化性质.

Table 1 Physical and chemical properties of organic compounds from four drug sources.

污染物名称	分子结构	溶解度 (g/L)	酸解离常数 $pK_a$	疏水性参数 $\log P$
磺胺甲恶唑 (SMZ)		0.639	1.70、5.70	0.79
头孢唑林 (CEF)		0.210	3.00	-0.58
对氨基苯砷酸 (p-ASA)		0.036	1.91、4.13、9.19	-1.97
对苯二酚 (HQ)		59.000	9.90、11.60	1.36

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

木粉(WF)为杨树木粉,来自甘肃省;SMZ、CEF、p-ASA、HQ、聚乙烯亚胺,购于上海阿拉丁生化科技有限公司;氢氧化钠(NaOH)、硫酸( $H_2SO_4$ )、盐酸(HCl),购于南京化学试剂有限公司;二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、聚乙烯亚胺、环氧氯丙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),购于上海凌峰化学试剂有限公司。上述药剂均为分析纯。

BS224S电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PB-20pH计,中国北京赛多利斯有限公司;Biosafes-40DS超纯水机,赛飞中国科技有限公司;P5紫外-可见分光光度计,上海美普达有限公司;Biosafes-10A真空冷冻干燥机,南京赛飞生物科技有限公司。

### 2.2 AWFs的制备

将木屑粉碎并过120目筛,随后取3g处理好的木屑加入100 mL 2 mol/L NaOH溶液中,在水浴锅中80 °C加热1 h。将NaOH预处理的木屑放入100 mL体积分数为1%的 $H_2SO_4$ 溶液中静置2 h,再用水洗至中性并烘干,得到预处理后的木粉(DWF)。向250 mL烧杯中加入1 g DWF、100 mL DMF溶液,在室温下混合1 h;然后向混合物中加入适量环氧氯丙烷,在水浴锅中85 °C

加热2 h,再向混合物中加入适量不同的多胺试剂,在水浴锅中85 °C加热3 h后,过滤、水洗至中性并真空干燥得到系列多胺木粉(AWFs),根据多胺试剂的名称分别命名为二乙烯三胺木粉(DTWF)、三乙烯四胺木粉(TTWF)、四乙烯五胺木粉(TPWF)和聚乙烯亚胺木粉(PWF)。

### 2.3 吸附实验

分别准确称取0.02 g DWF、DTWF、TTWF、TPWF、PWF置于50 mL玻璃瓶中,再利用已配制的药源有机物储备液稀释配制浓度为0.5 mmol/L的药源有机物溶液,分别调pH至2、3、4、6、8、10、11,加入50 mL玻璃瓶中,每种溶液留一份不加木粉作为空白对照,在恒温振荡箱中吸附反应24 h后取样,取适量样品稀释到20 mL,然后利用紫外可见分光光度计测定其光吸收值。平衡吸附量( $q_e$ )根据式(1)计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为药源有机物的初始浓度,mg/L; $C_e$ 为在x时刻吸附平衡时溶液中的药源有机物浓度,mg/L; $V$ 为废水溶液的体积,L; $m$ 为吸附剂的质量,g。

### 2.4 等温吸附线分析

等温吸附过程分析有助于了解吸附质和吸附剂之间的相互作用行为,Langmuir方程和Freundlich方程是吸附过程中应用最为广泛的等

温模型<sup>[11]</sup>, 其方程分别为:

$$\frac{C_c}{Q_c} = \frac{C_c}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (2)$$

$$q_c = K_F C_c^{1/n} \quad (3)$$

式中:  $C_c$ 为吸附质的平衡浓度, mmol/L;  $Q_c$ 为平衡时的吸附量, mmol/g;  $K_L$ 为“亲和力”参数或Langmuir吸附常数, L/mmol;  $Q_m$ 为最大吸附量参数, mmol/g;  $K_F$ 为反映吸附剂与吸附质亲和力的结合能常数;  $n$ 为Freundlich系数。

### 2.5 热力学参数分析

吸附过程的热力学参数, 即吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ )、焓变 ( $\Delta H$ ) 和熵变 ( $\Delta S$ ) 由式 (4) 和式 (5) 进行计算<sup>[12]</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{Q_c}{C_c} \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

式中:  $R$ 为通用气体常数, 取 8.314 J/(mol·K);  $T$ 为温度。

### 2.6 密度泛函理论分析

基于密度泛函理论 (DFT) 对化学结构进行优化, 采用 Gauss View 5.0 和 Gaussian 09 进行处理, A 物质与 B 物质通过相互作用形成复合物

AB, AB 的结合能 ( $\Delta E$ ) 可以计算为<sup>[13]</sup>:

$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)] \quad (6)$$

式中:  $E(AB)$  为木粉模型吸附结合有机物复合结构的单点能, kJ/mol;  $E(A)$  为木粉模型的单点能, kJ/mol;  $E(B)$  为有机物的单点能, kJ/mol。

## 3 结果与讨论

### 3.1 AWFs 结构分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察多胺木粉的形貌, 如图 1(a) 和 1(b) 所示木粉纤维表面形成了网络状的颗粒凸起, 表明成功接枝了多胺基。TTWF 和 PWF 的 Zeta 电位图如图 1(c) 所示, Zeta 电位测得 AWFs 改性后材料出现正电位, 零电点在 7.9~9.4。正电荷是由脂肪族胺的质子化引起的, 一个多胺链上的 N 原子碱度不同, 导致不同步脱质子反应。随着 pH 的增加, 伯胺、仲胺和叔胺依次脱质子<sup>[14]</sup>。其中 PWF 的正电基团含量最高。TTWF 和 PWF 中的 N 含量分别为 14.80% 和 5.88%, 说明后者的功能基接枝率较低, 可能与聚乙烯亚胺的分子量过高有关。

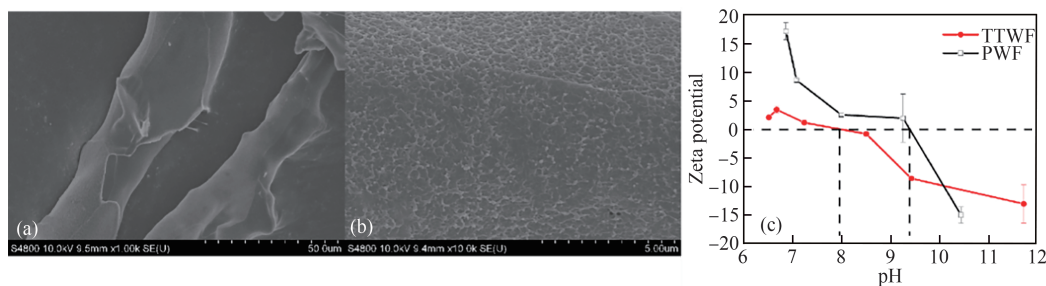


图1 多胺木粉的SEM图(a,b)和TTWF、PWF的zeta电位图(c).  
Figure 1 SEM images of AWFs (a,b) and Zeta potential of TTWF/PWF (c).

### 3.2 废水 pH 值对吸附量的影响

废水 pH 值对 DWF 和 AWFs 吸附药源有机物的影响规律如图 2 所示。从图中可以得出, DWF 对 4 种药源有机物的吸附效果接近于 0, 而 AWFs 对 4 种药源有机物的吸附量均有显著的提, 说明胺基为关键的亲和位点, 木粉自身的官能团几乎不产生吸附亲和力。4 种有机物的吸附量均随 pH 值的升高呈先升高后降低的趋势, 存在最优 pH 值。3 种短多胺链的 AWFs (DTWF、TTWF、TPWF) 吸附 SMZ 的最优 pH 值为 6、吸附 CEF 在 pH 值为 3~8 均较优、吸附 p-ASA 的最优 pH 值为 3、吸附 HQ 的最优 pH 值为 11。PWF

对 4 种药源有机物的吸附受 pH 变化更加敏锐, 峰值 pH 与其他短多胺链 AWFs 的情况接近。更为重要的是, 这些峰值 pH 均与各污染物酸性基团的  $pK_a$  值相近, 说明当污染物的分子态和离子态占比相当时, 这些药源有机物在 AWFs 上的吸附量达到最大值。此外, 3 种短多胺链 AWFs 吸附药源有机物的规律较为一致, 在广泛的 pH 范围内呈现出  $TTWF \geq TPWF > DTWF$ , 即随着多胺链长的增长, 吸附量先增加后降低。除 HQ 外, 短胺基链的木粉较 PWF 对几种药源有机物的吸附量均更大, 考虑到差异性明显, 后续主要将 TTWF 与 PWF 进行对比。

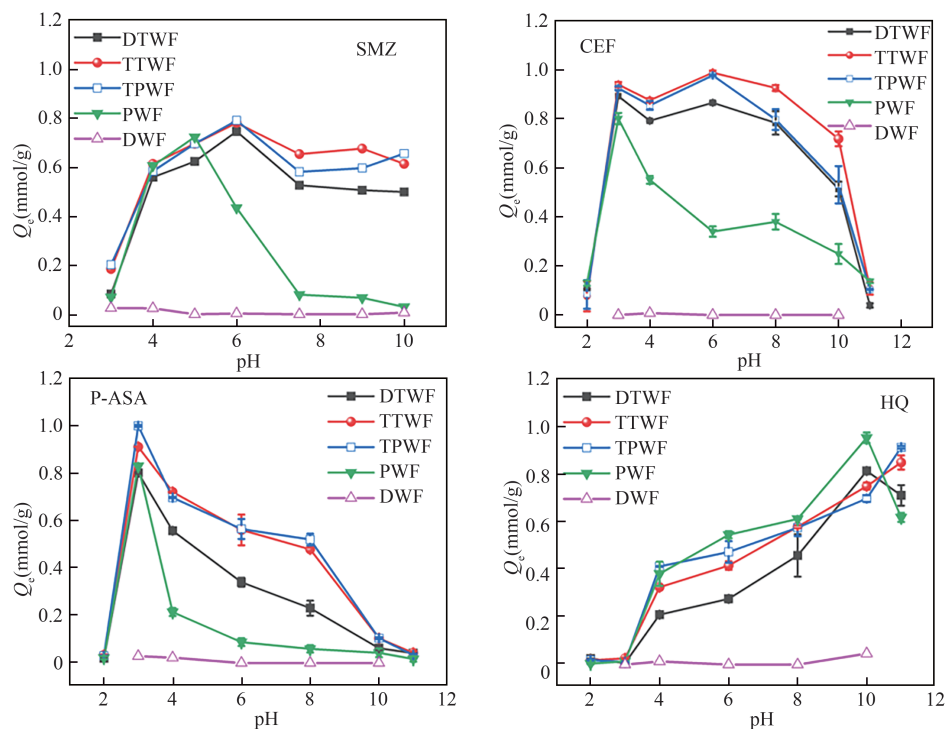


图2 不同溶液 pH 对 DWF 和 AWFs 吸附药源有机物的影响。

Figure 2 The effect of different solution pH on the adsorption of organic compounds in DWF and AWFs as drug sources.

### 3.3 吸附等温线分析

图3为TTWF和PWF在25 °C时对4种污染物的吸附等温线。采用经典Langmuir和Freundlich

吸附等温方程均能对实验数据进行较好的拟合分析, 拟合参数如表2所示。根据 $R^2$ , Langmuir等温模型的拟合效果更好, 表明TTWF和PWF对

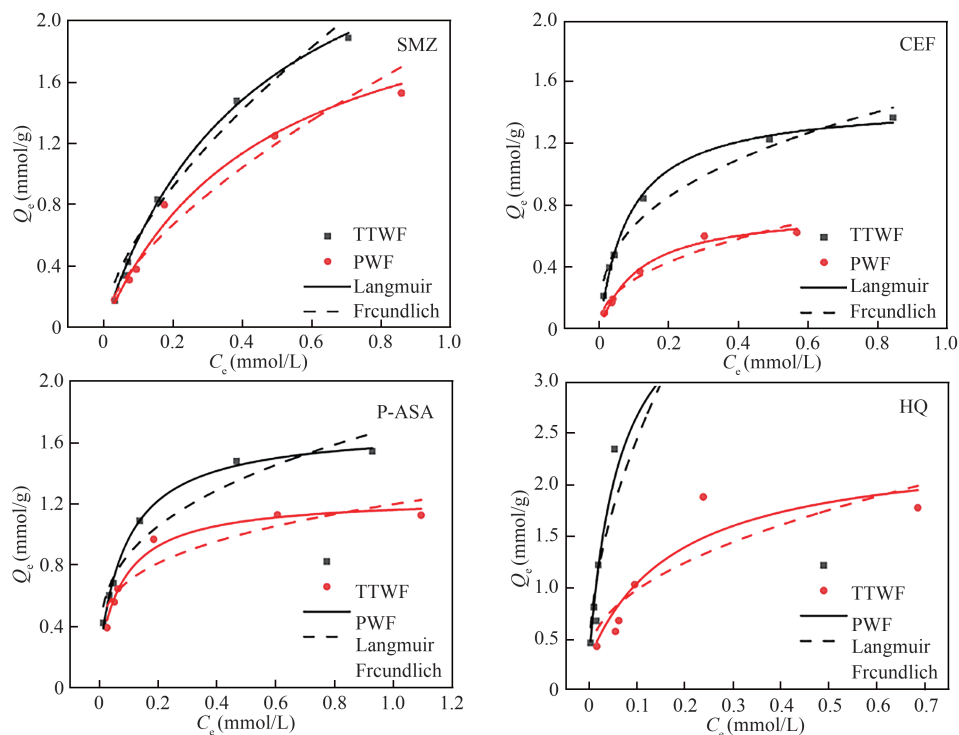


图3 TTWF 和 PWF 对 4 种药源有机物的吸附等温线。

Figure 3 The adsorption isotherms of TTWF and PWF on four types of organic compounds from different drug sources.

表2 TTWF和PWF对4种药源有机物的吸附等温线模型拟合参数.

Table 2 Model fitting parameters of adsorption isotherms of TTWF and PWF for four types of organic compounds from different drug sources.

污染物	材料	Langmiur 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
		$Q_m$	$b$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
SMZ	TTWF	3.116	2.259	0.992	2.511	1.594	0.952
	PWF	2.432	2.217	0.961	1.867	1.564	0.915
CEF	TTWF	1.469	11.645	0.995	1.522	2.789	0.970
	PWF	0.777	8.486	0.988	0.871	2.272	0.946
p-ASA	TTWF	1.491	10.539	0.997	1.487	2.852	0.940
	PWF	1.036	11.206	0.982	0.988	3.281	0.866
HQ	TTWF	3.877	15.493	0.958	7.616	1.811	0.909
	PWF	2.070	5.508	0.868	2.008	2.101	0.761

4种污染物的吸附过程以单层化学吸附为主<sup>[15-16]</sup>。Langmuir 方程的常数  $Q_m$  体现了吸附容量的相对

大小, 根据表2中数据, 针对这4种污染物, TTWF的吸附饱和容量均显著大于PWF, 是PWF的1.3~1.9倍, 在较高的初始浓度时差异更加明显。这说明可能由于空间位阻作用, 并不是所有胺基均能参与药源有机物分子的吸附, 伯胺、仲胺和叔胺的吸附反应效率依次降低, 对于相同质量的AWF, 伯胺和仲胺占比更高的TTWF吸附容量更高。TTWF对4种污染物的最大吸附量排序为HQ>SMZ>p-ASA≈CEF, PWF对4种污染物的最大吸附量排序为SMZ>HQ>p-ASA>CEF。

### 3.4 吸附热力学分析

TTWF和PWF吸附过程的热力学参数分析见表3。在10~40 °C时对4种污染物的吸附量变化如图4所示, 温度的变化不仅影响吸附结合力, 而且影响固液相化学结构的解离, 且后者是典型的吸热过程<sup>[17]</sup>, 而对前者的影响还与吸附作用力的方式有关。

表3 TTWF和PWF对4种药源有机物吸附热力学参数.

Table 3 The thermodynamic parameters of TTWF and PWF for the adsorption of organic compounds from four different drug sources.

污染物	吸附剂	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ [J/(K·mol)]	$\Delta G^0$ (kJ/mol)			
				283 K	293 K	303 K	313 K
SMZ	TTWF	13.611	56.028	-2.055	-2.916	-3.782	-3.682
	PWF	-4.489	-3.381	-3.371	-3.777	-3.424	-3.351
CEF	TTWF	33.533	125.750	-2.143	-2.898	-5.147	-5.575
	PWF	-14.686	-38.739	-3.610	-3.150	-3.728	-2.074
p-ASA	TTWF	22.089	86.928	-2.213	-3.660	-4.682	-4.706
	PWF	5.233	28.666	-2.531	-3.676	-3.560	-3.469
HQ	TTWF	50.592	197.900	-4.602	-8.063	-10.733	-10.128
	PWF	26.977	104.51	-2.245	-4.009	-5.119	-5.288

根据图4的规律和表3的焓变值 $\Delta H^0$ 可以得知, 温度升高均有利于4种污染物在TTWF上的吸附和HQ在PWF上的吸附, 但SMZ、CEF、p-ASA 3种污染物在PWF上的吸附均随温度升高而下降; 所有吸附体系的 $\Delta G^0 < 0$ , 表明这些污染物在AWFs上的吸附均是自发的<sup>[18]</sup>。温度升高有利于固相质子化胺基和液相污染物分子的解离, 从而影响静电、氢键以及疏水作用的发生<sup>[19]</sup>, 而吸附作用力本身也受温度影响, 一般而言, 氢键作用更偏向于化学键, 较静电和疏水作用更易被温度活化<sup>[20]</sup>。推测SMZ、CEF、p-ASA在TTWF上的吸附以氢

键作用为主导, 在PWF上以静电作用为主导, 而HQ较为特殊, 在pH值为11时PWF上的胺基均已去质子化, 与HQ可能也发生了氢键作用, 导致HQ在PWF上的吸附量随温度升高而上升。

### 3.5 DFT计算分析

为进一步验证4种药源有机物与TTWF多胺基的氢键、静电作用, 采用DFT理论对2种吸附机制进行模拟, 优化后的吸附结合能见表4。其中包括分子态污染物与去质子化胺基的氢键(HB)作用和负电性污染物与质子化胺基的静电吸引(EA)作用。结合能越负, 一定程度上表明

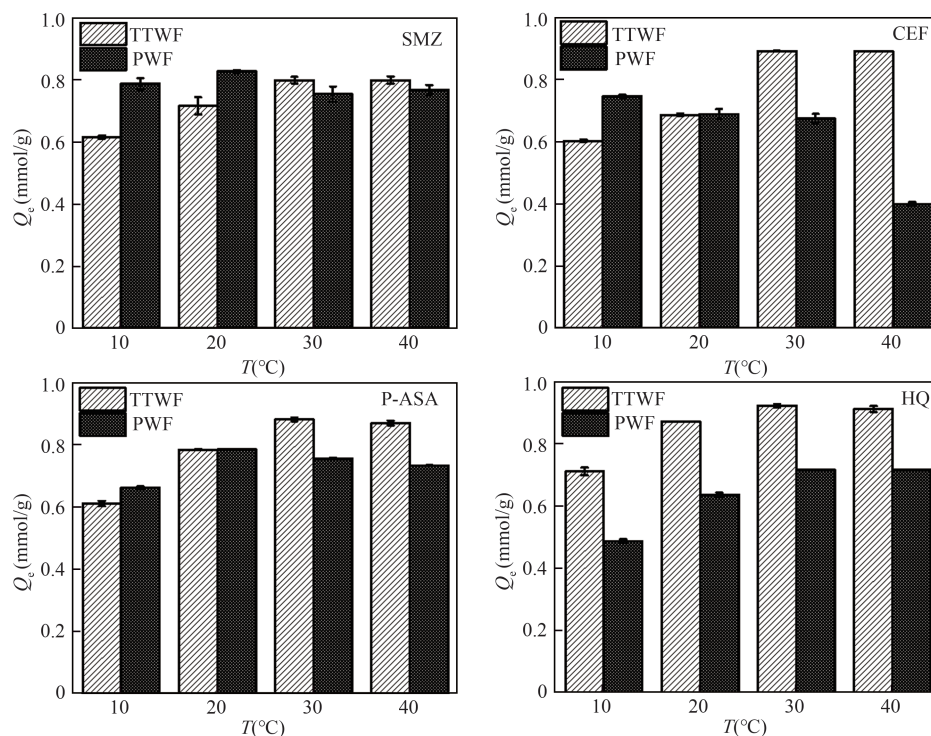


图4 不同温度下 TTWF 和 PWF 对 4 种药源有机物的吸附量影响。

Figure 4 The influence of TTWF and PWF on the adsorption capacity of four types of organic compounds from different drug sources at different temperatures.

表4 DFT 优化计算各种吸附构型的结合能。

Table 4 DFT optimization calculation of binding energies for various adsorption configurations.

No.	Structures	$E$ (a.u.)	$\Delta E$ (a.u.)	$\Delta E$ (Equation)(kJ/mol)
1	SMZ <sup>0</sup>	-1175.97069799		
2	SMZ <sup>-</sup>	-1175.50679250		
3	CEF <sup>0</sup>	-2475.75490016		
4	CEF <sup>-</sup>	-2475.31066793		
5	p-ASA <sup>0</sup>	-2749.95955036		
6	p-ASA <sup>-</sup>	-2749.50098608		
7	HQ <sup>0</sup>	-382.81078603		
8	HQ <sup>-</sup>	-382.34073341		
9	TTWF <sup>0</sup>	-497.94028168		
10	TTWF <sup>+</sup>	-498.40593874		
11	TTWF+SMZ-HB	-1673.92485597	-0.01387630	-36.43222215
12	TTWF+CEF-HB	-2973.73262926	-0.03744742	-98.31819177
13	TTWF+p-ASA-HB	-3247.91375342	-0.01392138	-36.55057968
14	TTWF+HQ-HB	-880.77046606	-0.01939835	-50.93036304
15	TTWF+SMZ-EA	-1673.92485597	-0.01212473	-31.83347556
16	TTWF+CEF-EA	-2973.73262926	-0.01602259	-42.06730601
17	TTWF+p-ASA-EA	-3247.91375342	-0.00682860	-17.92848758
18	TTWF+HQ-EA	-880.77046606	-0.02379391	-62.47090471

注:为方便计算,将 TTWF 简化为一端连接有 -CH<sub>3</sub> 的三乙烯四胺分子。

吸附质与吸附剂之间的亲和力越高。由表 4 可知, HB 作用结合能排序为 CEF>HQ>p-ASA≈

SMZ; EA 作用结合能排序为 HQ>CEF>SMZ>p-ASA。考虑到在最优 pH 条件下 2 种形态的污染

物和胺基均存在, 所以根据累加的结合能, 最终的排序为HQ>CEF>SMZ>p-ASA, 除CEF外, 与吸附等温线分析数据基本一致。由于CEF分子庞大, 在实际吸附过程中具有较大的空间位阻, 导致根据吸附等温线实测出的 $Q_{\max}$ 最小。这一理论分析较好地证明了AWFs对药源有机物的吸附是通过质子化和去质子化胺基的静电和氢键作用共同实现的。

## 4 结论

(1) 系列多胺木粉AWFs吸附SMZ、CEF、p-ASA和HQ的最优pH值均接近其酸性基团的 $pK_a$ 值, 总体上随接枝的多胺链长增加先增后降, 广泛的条件下三乙烯四胺改性木粉TTWF

吸附量最大。

(2) 4种药源有机物在TTWF和PWF上的吸附更符合Langmuir等温模型。TTWF和PWF分别对HQ和SMZ的饱和吸附量最大, 对CEF的饱和吸附量最小。TTWF对4种药源有机物的饱和吸附量为1.469~3.877 mmol/g。

(3) TTWF和PWF对SMZ、CEF和p-ASA的吸附随温度变化影响是相反的, 可能是由于前者对这些药源有机物的吸附以氢键作用为主导, 是自发的吸热反应, 而后的多胺碱性较强, 以静电吸附为主。

(4) DFT计算证实了TTWF对4种药源有机物的吸附包含氢键和静电2种作用机制, 亲和力顺序为HQ>CEF>SMZ>p-ASA。

## 参考文献

- 1 Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, Liu Y W, Zhou J L, Chang S W, Nguyen D D, Bui X T, Zhang X B. Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, **2018**, 621:1664-1682.
- 2 Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, Chang S W, Nguyen D D, Liu Y W, Wei Q, Wei D. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: water pollution problems and control approaches [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 387:121682.
- 3 Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, Chang S W, Nguyen D D, Nguyen Q A, Zhang J, Liang S. Improving sulfonamide antibiotics removal from swine wastewater by supplying a new pomelo peel derived biochar in an anaerobic membrane bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, **2020**, 319:124160.
- 4 Chen C J, Hu L B. Nanoscale ion regulation in wood-based structures and their device applications [J]. *Advanced Materials*, **2020**, 33(28): 2002890.
- 5 Bai Y, Yang Q, Li M, Yu Y. Sucrose hybridization modification of polycationic gel to realize superhigh adsorption of lignins for reusable purification of wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 314:127932.
- 6 Wang Y, Jiao W B, Wang J T, Liu G F, Cao H L, Lu J. Amino-functionalized biomass-derived porous carbons with enhanced aqueous adsorption affinity and sensitivity of sulfonamide antibiotics [J]. *Bioresource Technology*, **2019**, 277:128-135.
- 7 王余. 生物质活性炭的胺基改性及其对水中磺胺类抗生素的吸附机理研究[D]. 福州:福建农林大学, **2019**.
- 8 冯悦峰, 张希, 邱易行, 宋丽, 刘福强. 三元复合水凝胶珠对水中Cr(VI)的高效去除特性与机制 [J]. *离子交换与吸附*, **2021**, 37(2):97-112.
- 9 Yang Y B, Zheng L C, Zhang T, Yu H J, Zhan Y R, Yang, Y F, Zeng H, Chen S K, Peng D. Adsorption behavior and mechanism of sulfonamides on phosphonic chelating cellulose under different pH effects [J]. *Bioresource Technology*, **2019**, 288:121510.
- 10 Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, Guo W S, Johir M A H, Sornalingam K. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 311:348-358.
- 11 Chen C J, Hu L B. Nanoscale ion regulation in wood-based structures and their device applications [J]. *Advanced Materials*, **2020**, 33(28):2002890.
- 12 Movasaghi Z, Yan B, Niu C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. *Industrial Crops and Products*, **2019**, 127:237-250.
- 13 范佩, 邱金丽, 于伟华, 李杰, 刘福强. 多胺螯合纳米纤维高效去除Pb(II)的特性与机制 [J]. *土木与环境工程学*

- 报(中英文), 2021, 43(2): 182-189.
- 14 Roose P, Eller K, Henkes E, Rossbacher R, Höke H. Amines, Aliphatic[M]. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2015.
  - 15 张丽珠, 王欢, 李琼, 杨东杰. 木质素衍生吸附材料及其在废水处理中的应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(7):3731-3744.
  - 16 Nayagam J O P, Prasanna K. Utilization of shell-based agricultural waste adsorbents for removing dyes: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, 291:132737.
  - 17 Onder A, Ilgin P, Ozay H, Ozay O. Preparation of composite hydrogels containing fly ash as low-cost adsorbent material and its use in dye adsorption [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(8):7031-7048.
  - 18 Zhang S F, Yang M X, Qian L W, Hou C, Tang R H, Yang J F, Wang X C. Design and preparation of a cellulose-based adsorbent modified by imidazolium ionic liquid functional groups and their studies on anionic dye adsorption [J]. *Cellulose*, 2018, 25(6):3557-3569.
  - 19 Gao B, Chang Q, Yang H. Selective adsorption of ofloxacin and ciprofloxacin from a binary system using lignin-based adsorbents: quantitative analysis, adsorption mechanisms, and structure-activity relationship [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765:144427.
  - 20 Gao B Q, Chang Q Q, Xi Z H, El-Sayed M M H, Shoeib T, Yang H. Fabrication of environmentally-friendly composited sponges for efficient removal of fluoroquinolones antibiotics from water [J]. *Journal of hazardous materials*, 2022,426:127796.

## Research paper

## Comparative Study on the Adsorption of Medicinal-origin Organics from Water by Polyamine-modified Wood Flour

HUANG Zi-yi , CHEN Jie-yu , SONG Yi-xuan , LING Chen \*

(College of Ecology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract** Poplar wood powder was used as the matrix for alkali pretreatment and subsequent reaction with polyamine reagents to synthesize four types of polyamine-modified wood powders (AWFs) with different amino chain lengths. The removal performance of these AWFs for four medicinal-origin organics in livestock wastewater was investigated. The optimal pH values for the adsorption of sulfamethazine (SMZ), cefotaxime (CEF), p-arsanilic acid (p-ASA), and hydroquinone (HQ) onto different AWFs are all close to the  $pK_a$  values of their acidic groups. Generally, the adsorption capacity initially increases and then decreases with the increase in polyamine chain length, with triethylene tetramine-modified wood powder (TTWF) exhibiting the highest adsorption capacity. A comparative study with polyamine-modified wood powder (PWF) reveals that the adsorption of the four pollutants on TTWF and PWF fitted better with the Langmuir isotherm model. The adsorption capacities of HQ on TTWF and SMZ on PWF are the highest among the four adsorbates, which are 3.877 and 2.432 mmol/g, respectively. Additionally, the adsorption of SMZ, CEF, and p-ASA on TTWF and PWF exhibits opposite temperature dependencies, possibly due to the dominant hydrogen bonding interaction for the former, leading to an endothermic spontaneous adsorption reaction, while the latter, with stronger alkalinity of polyamine groups, primarily involves electrostatic adsorption. Density functional theory (DFT) optimization calculations are employed to analyze the electrostatic and hydrogen bonding interactions between the drugs and TTWF, and the order of total binding energies is well consistent with the adsorption capacity ranking.

**Keywords** Wood flour, Polyamine, Adsorption, Medicinal-origin organics

\* Corresponding author: LING Chen, E-mail: lingchen@njfu.edu.cn.