



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200170

## 载银改性臭氧氧化活性炭的制备及其对饮用水的杀菌效果

陈晨, 郝林林, 李桂菊  
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

**摘要:** 为了开发适用于饮用水的高效杀菌材料,制备了新型臭氧改性的载银活性炭(Ag/AC),对改性前后活性炭的比表面积、孔隙结构、表面酸性基团含量等进行表征,并采用X射线衍射(XRD)考察Ag/AC的晶体结构,以大肠埃希氏杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为实验菌,考察Ag/AC的灭菌效果.实验结果表明:活性炭经臭氧改性30 min后,表面酸性基团含量显著增加了17.91%;臭氧改性能够明显增加活性炭的载银量.对比硝酸银和银氨溶液两种载银浸渍液的实验结果发现,臭氧改性的活性炭对银氨离子的吸附亲和力更强,当银氨离子浸渍质量浓度为50 mg/L时,Ag/AC的载银量比用硝酸银溶液浸渍的高3.14%.此外,采用银氨溶液浸渍可以显著减少银溶出,当Ag/AC的载银量为1.03 mg/g时,银溶出量为0.013 mg/L,低于饮用水中银离子的安全标准.臭氧改性的载银活性炭对大肠埃希氏杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出良好的杀菌效果,且对大肠埃希氏杆菌的杀菌效率明显优于金黄色葡萄球菌.当Ag/AC的载银量为1.03 mg/g、接触时间为4 h时,对自来水中大肠埃希氏杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效率分别为100%和78.2%.

**关键词:** 臭氧改性; 载银; 活性炭; 大肠埃希氏杆菌; 金黄色葡萄球菌

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2021)04-0039-08

## Preparation of Silver Loaded Activated Carbon Modified by Ozone and Its Bactericidal Effect on Drinking Water

CHEN Chen, HAO Linlin, LI Guiju

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In order to develop an efficient bactericidal material for drinking water, a new type of silver loaded activated carbon (Ag/AC) modified by ozone was prepared, and the morphology, specific surface area, pore structure and surface acid group density were fully characterized before and after modification. Moreover, the crystal structure of Ag/AC was investigated by X-ray diffraction (XRD), and the bactericidal effect of Ag/AC was investigated by using *E. coli* and *S. aureus* as the experimental bacteria. The results show that after 30 min of ozone modification the content of acid groups on the surface of activated carbon significantly increased by 17.91% and that ozone modification could significantly increase the silver loading of activated carbon. Compared the experimental results of silver nitrate solution and silver ammonia solution, it was observed that the modified activated carbon exhibited higher affinity towards silver ammonia ions. When the initial concentration of silver ammonia ion was 50 mg/L, the silver loading capacity was 3.14% higher than that of silver nitrate solution. In addition, the silver leaching amount was significantly reduced by impregnation with silver ammonia solution. When the silver loading capacity was 1.03 mg/g, the silver leaching concentration was only 0.013 mg/L, which was lower than the safety standard of silver ion in the drinking water. The modified Ag/AC exhibited an excellent bacterial performance for *E. coli* and *S. aureus*, and the performance for *E. coli* was better than *S. aureus*. When the silver loading capacity was 1.03 mg/g and the contact time was 4 hours, the bactericidal efficiency of ozone modified Ag/AC on *E. coli* and *S. aureus* reached 100% and 78.2% respectively.

**Key words:** ozone modification; silver loaded; activated carbon; *Escherichia coli*; *Staphylococcus aureus*

收稿日期: 2020-10-20; 修回日期: 2020-12-28

作者简介: 陈晨(1996—),女,山东淄博人,硕士研究生;通信作者: 郝林林,讲师, xilan.2009@tust.edu.cn

饮用水水质问题最早因传染病而引起人们普遍关注<sup>[1]</sup>。我国农村饮用水与城市二次供水均存在微生物超标的风险,其中以大肠埃希氏杆菌含量超标尤为突出<sup>[2]</sup>。饮用水的微生物安全性是给水深度处理必须要解决的关键问题之一。自来水常见的消毒方法主要有氯消毒和紫外消毒技术等<sup>[3-5]</sup>;但由于给水管网的长距离输配或停留较长时间后,自来水到达用户时容易出现各种水质问题<sup>[6]</sup>。随着经济的发展,家用净水器逐渐走进千家万户,活性炭在家用净水器中有着极为广泛的应用。活性炭具有比表面积高、吸附性能优异、孔结构发达等优点,常用作吸附材料应用于饮用水的深度处理中。然而,活性炭用作液相吸附材料时,很容易出现因表面有机物含量累积而滋生细菌的问题,因此,许多研究者致力于研究开发具有抗菌功能的活性炭复合材料<sup>[7]</sup>。其中,载银活性炭材料可以实现活性炭吸附和抗菌功能组分的有效组合,逐渐成为研究的热点之一<sup>[8]</sup>。但是,传统的载银活性炭往往是活性炭经硝酸银溶液浸渍后高温焙烧而成,该方法制备的载银活性炭存在载银量小、载银易流失等缺点。因此,开发一种银负载量高、稳定性高的载银活性炭材料已成为相关领域的研究焦点。

银离子以及含银纳米颗粒具有抗菌广谱、杀菌效率高、不易产生抗药性等优点<sup>[9]</sup>,广泛应用于饮用水消毒技术中。研究表明,含银纳米颗粒可以通过浸渍还原法、浸渍热分解法、离子交换法、还原渗银法等固定于活性炭载体材料上<sup>[10-13]</sup>。陈水挾等<sup>[14]</sup>及赖奕坚<sup>[15]</sup>的研究结果表明,经氧化后的活性炭纤维更容易吸附银氨络离子,这可能是由于活性炭纤维表面氧化后,产生了新的官能团和更多银氨离子吸附的活性位点,而活性炭表面含氧官能团是金属离子的活性吸附位点<sup>[16-17]</sup>,氧化作用可以显著增强活性炭表面酸性含氧官能团含量,这已经被诸多研究结果所证实<sup>[18-20]</sup>。臭氧是一种强氧化剂,臭氧氧化具有操作简单、氧化效率高、氧化缓和、不产生二次污染等优点,逐渐引起研究者的关注<sup>[21]</sup>。Medellin-Castillo 等<sup>[22]</sup>用臭氧改性的活性炭吸附邻苯二甲酸二乙酯(DEP),发现改性活性炭对 DEP 的最大吸附容量从 858 mg/L 提高到 966 mg/L。姚晶晶等<sup>[23]</sup>研究臭氧改性活性炭对香料的吸附性能,发现活性炭对香料的吸附容量与活性炭表面酸性基团含量呈现显著的正相关性。Rivera-Utrilla 等<sup>[24]</sup>的研究表明,活性炭经臭氧改性后,对水中的  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附容量从 7.33 mg/g 提高到 19.23 mg/g。总之,前人研究结果已经表明,活性炭经

臭氧改性后能显著提高对水中特定的有机物和重金属离子的吸附效果。然而,利用臭氧改性制备载银活性炭用于饮用水杀菌的应用研究则鲜有报道。

本研究利用臭氧对颗粒活性炭进行改性处理,对改性前后活性炭的孔隙结构和表面化学性质进行表征;改性后的活性炭经硝酸银或银氨溶液浸渍后进行煅烧处理,得到臭氧改性的载银活性炭并进行表征;考察活性炭孔隙结构和表面酸碱特性对其杀菌性和银缓释性的影响;研究载银活性炭对水中不同浓度大肠埃希氏杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效果,并评价其安全性。本研究结果可以为开发一种应用于家用净水器的安全、高效的新型载银活性炭提供理论和技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

活性炭(粒),分析纯,天津市百世化工有限公司;硝酸银,分析纯,天津市天感化工技术开发有限公司;氨水,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;牛肉膏蛋白胨培养基,北京奥博星生物技术有限责任公司;胰蛋白胨水培养基,青岛高科技工业园海博生物技术有限公司;大肠埃希氏杆菌、金黄色葡萄球菌,深圳市碧德实验器材有限公司。

J500 型精密电子天平,奥豪斯国际上海贸易有限公司;立式压力蒸汽灭菌器、SPX-300B-G 型光照培养箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;MF-S-10 型臭氧发生仪,青岛胶州市北关工业园;V-Sorb X800 型比表面积及孔径分析测试仪,北京金埃普科技有限公司;SW-CJ-2FB 型双人水平垂直两用净化工作台,苏州金大净化工程有限公司;AA-7003F 型原子吸收分光光度计,北京东西分析仪器有限公司;KH2200DB 型数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;SPH-110X12 型恒温培养摇床;CMAG HS7 型磁力控温搅拌器;ZK-30 BS 型真空干燥箱;DRZ-4 型电炉温度控制器。

### 1.2 臭氧改性载银活性炭的制备

臭氧改性:将颗粒活性炭用蒸馏水多次冲洗至洗去表面浮渣和杂质;抽滤,在 120 °C 下干燥 12 h,装袋放入干燥器备用。取洗净的活性炭于盛有蒸馏水的烧杯中,在臭氧曝气 0、0.5、1、2、3、4、5 h 时分别取样,将样品在 120 °C 烘箱干燥 12 h 至质量恒定(记样品为  $\text{AC}_0$ 、 $\text{AC}_1$ 、 $\text{AC}_2$ 、 $\text{AC}_3$ 、 $\text{AC}_4$ 、 $\text{AC}_5$ 、 $\text{AC}_6$ )。

浸渍:将一定量的臭氧改性后的活性炭粒浸渍到银离子质量浓度分别为 0、5、10、50、100 mg/L 的硝酸银或银氨溶液(氨水体积分数为 2%)中遮光振荡 12 h,抽滤,滤液保存。

煅烧:将浸渍后的样品取出,装入坩埚中放入管式炉煅烧,样品记为 Ag/AC<sub>0</sub>、Ag/AC<sub>1</sub>、Ag/AC<sub>2</sub>、Ag/AC<sub>3</sub>、Ag/AC<sub>4</sub>、Ag/AC<sub>5</sub>、Ag/AC<sub>6</sub>。命名方式示例:AC<sub>0</sub>、AC<sub>1</sub>分别为臭氧未改性、臭氧改性 0.5 h 的活性炭,Ag/AC<sub>0</sub>、Ag/AC<sub>1</sub>是分别用 AC<sub>0</sub>、AC<sub>1</sub>经浸渍、煅烧后制备的载银活性炭。高温煅烧时,升温速率 5 °C/min,600 °C煅烧 4 h,氮气流量 110 mL/min。

### 1.3 活性炭的表征

#### 1.3.1 比表面积及孔隙结构表征

臭氧改性前后活性炭的比表面积和孔径采用 V-Sorb X800 型比表面积及孔径分析测试仪测定。

#### 1.3.2 改性活性炭表面总酸性基团测定

采用 Boehm 滴定法<sup>[25]</sup>对改性活性炭表面总酸性基团进行测定。即分别称取 AC<sub>0</sub>—AC<sub>6</sub>各 1.00 g 放入锥形瓶中,各加入 25 mL 0.05 mol/L NaOH 溶液,密封后于 25 °C、125 r/min 振荡 12 h,室温静置 12 h 后过滤。用适量蒸馏水洗涤活性炭表面游离的过量碱,将其洗入滤液。向滤液中加入 50 mL 0.05 mol/L HCl 溶液,以酚酞为指示剂,用 0.05 mol/L NaOH 溶液反滴定过量的酸至溶液微红。通过式(1)计算酸性基团含量  $a$ 。

$$a = (V_{\text{NaOH}}c_{\text{NaOH}} + 25c_0 - 50c_{\text{HCl}})/m \quad (1)$$

式中: $a$ 为酸性基团含量, mol/g;  $V$ 为用来滴定过量酸所消耗的 NaOH 标准溶液的体积, mL;  $c_{\text{NaOH}}$ 为用来滴定过量酸所用 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; 25 表示所用碱液体积为 25 mL;  $c_0$ 为所用碱液浓度, mol/L; 50 表示所用过量酸液体积为 50 mL;  $c_{\text{HCl}}$ 为所用 HCl 溶液浓度, mol/L;  $m$ 为活性炭样品质量, g。

#### 1.3.3 FTIR 表征

采用红外光谱分析材料表面官能团,制样方法为溴化钾压片法。将活性炭粒磨碎后与溴化钾混合研磨、压片,在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内检测。

#### 1.3.4 XRD 表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD)进行晶型结构表征分析。

#### 1.3.5 银离子浓度的测定

用火焰原子吸收分光光度计进行银离子浓度的测定。

### 1.4 载银活性炭的杀菌性能

将不同银离子质量浓度(5、10、50、100 mg/L)制

备所得的载银活性炭与大肠埃希氏杆菌和金黄色葡萄球菌悬液(浓度均为 10<sup>3</sup> mL<sup>-1</sup>)共培养,其中菌悬液均用高温灭菌制得的无菌水稀释,在 0.2、0.5、1、2、4、48、72、96 h 时分别取样,将样品涂平板后培养 24 h。细菌浓度按照 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检测方法》进行检测。载银活性炭投加量为 1 g/L。

### 1.5 载银量计算方法

改性活性炭载银量的计算公式为

$$x = (\rho_0 - \rho_1) V/m \quad (2)$$

式中: $x$ 为载银量, mg/g;  $\rho_0$ 为浸渍液中银离子初始质量浓度, mg/L;  $\rho_1$ 为载银后浸渍液中银离子质量浓度, mg/L;  $V$ 为浸渍液体积, L;  $m$ 为改性活性炭样品质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧改性前后活性炭比表面积和孔隙参数对比

臭氧具有强氧化性,会与活性炭表面碳质发生一定的氧化还原反应,从而对活性炭表面性质及孔隙结构产生影响。臭氧改性前后活性炭的比表面积和孔隙结构参数见表 1。

表 1 臭氧改性前后活性炭的比表面积和孔隙结构参数  
Tab. 1 Specific surface area and pore structure parameters of activated carbon before and after ozone modification

臭氧改性时间/h	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	最高单点吸附 总孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	单点总孔吸附 平均孔径/nm	BJH 中值 孔径/nm
0	349.73	0.23	2.58	2.23
0.5	325.99	0.17	2.11	2.03
1	327.65	0.18	2.24	2.23
2	356.19	0.19	2.28	2.22
3	377.20	0.23	2.45	2.04
4	381.73	0.23	2.35	2.03
5	425.57	0.24	2.24	2.02

由表 1 可知:活性炭比表面积随着臭氧氧化时间的延长呈现先降低后增加的趋势。臭氧氧化 0.5 h 后,活性炭的比表面积从 349.73 m<sup>2</sup>/g 降低至 325.99 m<sup>2</sup>/g,然后随着氧化时间的延长而逐渐升高,臭氧氧化 5 h 后比表面积达到 425.57 m<sup>2</sup>/g,比表面积增加了 21.68%。同样地,活性炭总孔体积也随着氧化时间的延长呈现先降低后升高的趋势。这是由于臭氧的强氧化性首先使活性炭的微孔结构在氧化过程中发生坍塌,导致比表面积和孔容积的下降;但随着反应时间的延长,活性炭内部逐渐被氧化腐蚀,原有的被堵塞的孔道被打通,从而使其比表面积和总孔

体积逐渐增大<sup>[26]</sup>.

### 2.2 臭氧改性前后活性炭的 FTIR 谱图

为了进一步考察臭氧氧化对活性炭表面官能团的影响,采用 FTIR 对臭氧改性前后的活性炭进行表征,结果如图 1 所示. 图 1 中:  $3433\text{ cm}^{-1}$  处为—OH 伸缩振动吸收峰,表明臭氧氧化后活性炭表面羟基数量有所增加; $1635\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 伸缩振动吸收峰,证明臭氧氧化使得活性炭表面羰基官能团明显增加. 活性炭表面的酸性含氧官能团包括羰基、羟基等. 红外结果证明臭氧对活性炭改性 0.5 h 能够使其表面酸性含氧官能团增加. 增加的原因是由于臭氧具有较强的氧化性,而活性炭本身具有一定的还原性,因此,臭氧会与活性炭发生一定的氧化还原反应,从而导致活性炭表面含氧官能团的变化.

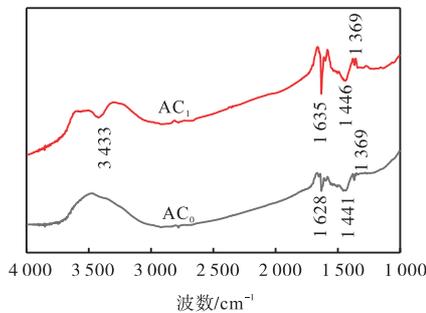


图 1 臭氧改性前后活性炭的 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of activated carbon before and after ozone modification

### 2.3 臭氧改性对活性炭表面酸性基团含量的影响

由于活性炭表面含氧官能团的增加对银离子或银氨离子有络合、吸附以及空间限阈效应,因此,可采用 Boehm 滴定法进一步测定臭氧改性后活性炭表面酸性含氧官能团的数量,结果见表 2(表中数据均为 3 次实验平均值).

表 2 Boehm 滴定结果

Tab. 2 Boehm titration results

样品	NaOH 溶液 消耗体积/mL	酸性含氧官能团含 量/(mmol·g <sup>-1</sup> )
AC <sub>0</sub>	38.37	0.67
AC <sub>1</sub>	40.76	0.79
AC <sub>2</sub>	40.60	0.78
AC <sub>3</sub>	40.74	0.79
AC <sub>4</sub>	41.02	0.80
AC <sub>5</sub>	41.20	0.81
AC <sub>6</sub>	41.05	0.80

由表 2 可知:臭氧改性 0.5 h (AC<sub>1</sub>) 后,活性炭表面酸性官能团含量增加了 17.91%. 结合表 1 来看,随着臭氧改性时间的延长,虽然活性炭比表面积有所

增加,但表面酸性含氧基团的数量则趋于稳定,考虑到臭氧改性的延长会显著增加改性成本,因此本实验选用最佳通臭氧时间为 0.5 h.

### 2.4 X 射线衍射分析

为了考察 Ag/AC 表面银颗粒的晶体结构,对比了硝酸盐浸渍和银氨溶液浸渍改性后 Ag/AC 的 XRD 谱图. 在银离子和银氨离子初始质量浓度均为 50 mg/L 的条件下,活性炭分别浸渍 12 h 后,再经 600 °C 管式炉高温焙烧,得到了两种不同类型的载银活性炭,其 XRD 衍射谱图如图 2 所示.

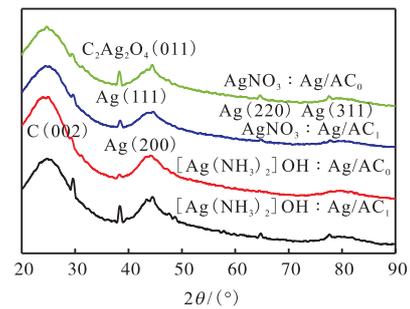


图 2 XRD 衍射谱图

Fig. 2 XRD spectrum of Ag/AC

活性炭是由石墨化的活性炭微晶和活性炭原料中未石墨化的非晶炭质所构成,并由这些炭质与炭微晶相互连接构筑成活性炭块体和空隙结构. 其中:衍射角在 20° ~ 30° 之间的宽峰是石墨微晶 (002) 乱层结构,载银后该峰没有明显变化,表明臭氧改性没有改变活性炭本身的微晶结构;衍射角位于 29.65°、38.38°、44.02°、64.56°、77.54° 的衍射峰分别对应 C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(011)、Ag(111)、Ag(200)、Ag(220)、Ag(311) 晶面,表明活性炭表面所负载的银形态主要为银单质和少量氧化银颗粒. 从图 2 中还可以看出,不管是硝酸银溶液还是银氨溶液浸渍,臭氧改性载银活性炭的 C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(011)、Ag(111) 衍射峰明显增强,进一步证明臭氧改性可有效增加活性炭的载银量.

### 2.5 臭氧改性活性炭对银/银氨离子的吸附规律

为了提高活性炭的载银量,分别采用硝酸银和银氨溶液作为浸渍溶液,对比了臭氧改性前后活性炭在不同类型银溶液中的载银效果,结果如图 3 所示. 由图 3 可见:臭氧改性能够明显提高载银量. 当银离子和银氨离子的浸渍质量浓度均为 50 mg/L 时,不经臭氧改性的活性炭的平均载银量分别为 0.85 mg/g 和 0.98 mg/g,臭氧改性后的活性炭对银离子和银氨离子的平均载银量分别提高到 0.98 mg/g 和 1.03 mg/g. 用银氨溶液浸渍的样品平均载银量高于用硝酸银溶液

浸渍的样品的平均载银量. 此外,由图4可以看出:当硝酸银和银氨溶液的初始质量浓度均为50 mg/L时,臭氧改性活性炭对两种离子的吸附量随浸渍时间的延长而增加. 当浸渍时间为6 h时,臭氧改性活性炭对两种离子的吸附逐步到达平衡,且对银氨离子的吸附量明显大于银离子;浸渍时间为12 h时,用银氨溶液浸渍比用硝酸银溶液浸渍制得的Ag/AC的载银量高3.14%,证明臭氧改性活性炭对银氨离子的亲和力更强,这是由于活性炭表面的含氧官能基团与银氨离子的络合作用更强<sup>[27]</sup>.

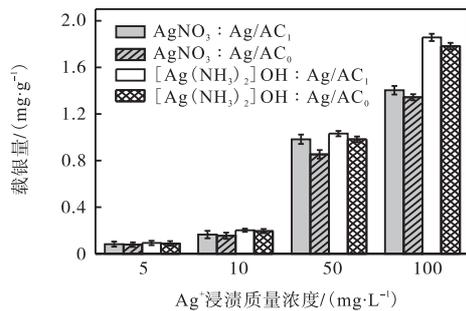


图3 不同银/银氨离子浸渍质量浓度下臭氧改性对活性炭载银量的影响

Fig. 3 Comparison of ozone modification on silver loading capacity on activated carbon under different silver/silver ammonia concentrations

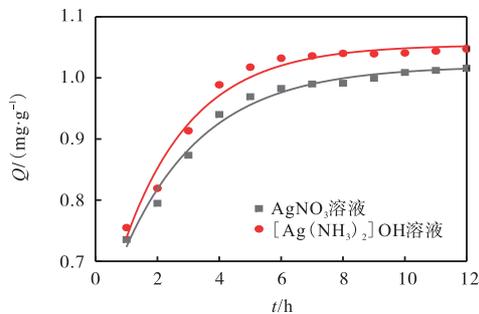


图4 臭氧改性活性炭对银/银氨离子吸附量随浸渍时间的变化曲线

Fig. 4 The changing curve of silver/silver ammonia ions loading capacity with the different immersing times

## 2.6 银溶出量及安全性分析

臭氧改性载银活性炭在水中长时间浸泡可能会导致较高的银流失,从而对饮用水造成二次污染. 美国现行饮用水水质标准中规定银限值为0.1 mg/L;我国现行国家标准 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中规定银限值为0.05 mg/L. 为了确定Ag/AC的使用安全性,分别考察不同银离子浸渍浓度对Ag/AC银溶出量的影响,不同制备条件下的Ag/AC投加量均为1 g/L,在水中的振荡时间均为96 h,结果

如图5所示.

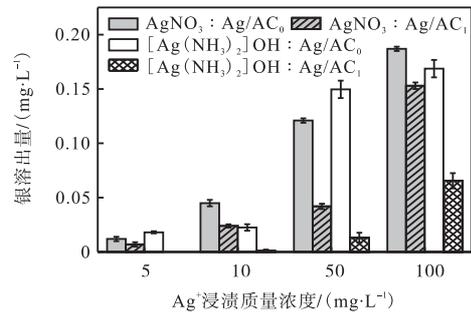


图5 不同银溶液浸渍条件下对Ag/AC银溶出量的影响  
Fig. 5 Effect of different silver solution impregnation conditions on Ag/AC silver dissolution

从图5中可以看出:经臭氧改性的Ag/AC的银溶出量明显小于未改性的Ag/AC,这是因为臭氧改性后的活性炭表面具有更多的酸性含氧官能团,使其阳离子交换特性增强,对银离子具有更强的吸附亲和力. 当银离子浸渍质量浓度为5 mg/L时,经臭氧改性后用银氨溶液浸的Ag/AC银离子未检出. 当银离子浸渍质量浓度为50 mg/L时,经臭氧改性后用硝酸银溶液浸渍制得的Ag/AC(平均载银量为0.98 mg/g)的银溶出量为0.042 mg/L,低于0.05 mg/L,能够满足我国现行饮用水水质标准;用银氨溶液浸渍时,Ag/AC(平均载银量为1.03 mg/g)的银溶出量为0.013 mg/L. 这是由于臭氧改性后,活性炭表面的酸性含氧官能团会与银氨离子发生一定的表面络合反应,从而增强了对银氨离子的吸附能力<sup>[10]</sup>. 因此,在银氨溶液浸渍条件下,臭氧氧化在提高Ag/AC载银量的同时,还可以增强银颗粒在活性炭表面的固载力,从而有效减少银的流失. 考虑到浸渍液中银离子初始浓度越高,银溶出量越大,因此,选择制备载银活性炭所用的银氨溶液初始质量浓度为50 mg/L.

## 2.7 臭氧改性前后载银活性炭的杀菌效果

为了考察臭氧改性对活性炭载银的作用,选择质量浓度为50 mg/L的银氨溶液为浸渍液,用臭氧改性前的活性炭(AC<sub>0</sub>)和臭氧改性后的活性炭(AC<sub>1</sub>)进行吸附,经高温煅烧后制备了Ag/AC<sub>0</sub>、Ag/AC<sub>1</sub>,其载银量分别为0.98 mg/g和1.03 mg/g,即臭氧改性后活性炭的载银量比未改性活性炭高5.10%. 考察了它们对金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏杆菌的杀菌效果,结果如图6所示. 从图6中可以看出,接触4 h后,Ag/AC<sub>0</sub>和Ag/AC<sub>1</sub>对金黄色葡萄球菌的杀菌效率分别为68.5%和78.2%,对大肠埃希氏杆菌的杀菌效率分别为97%和99.9%. 因此,无论是Ag/AC<sub>0</sub>还是

Ag/AC<sub>1</sub>, 对大肠埃希氏杆菌的杀灭效率明显优于金黄色葡萄球菌, 且载银量越高, 杀菌效果越好.

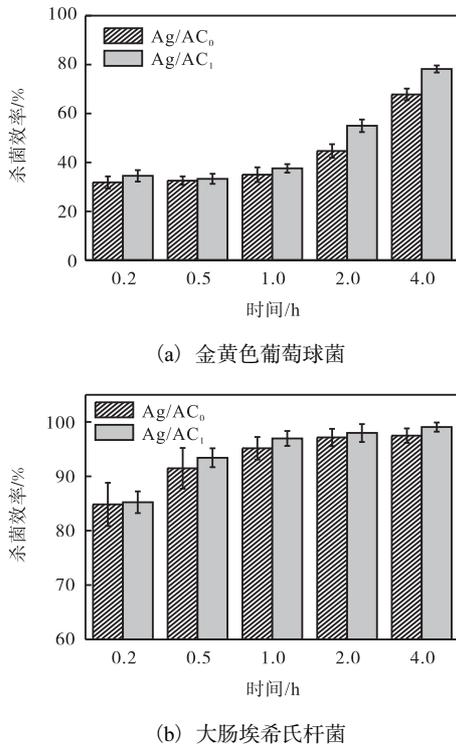


图6 臭氧改性前后的载银活性炭的杀菌效果  
Fig. 6 Bactericidal effect of silver loaded activated carbon before and after ozone modification

### 2.8 臭氧改性活性炭在不同载银量下的杀菌效果

为了考察臭氧改性的 Ag/AC 对饮用水的杀菌效果, 分别考察不同载银量的 Ag/AC 对大肠埃希氏杆菌(革兰氏阴性菌)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌)的杀菌效果. 硝酸银溶液浸渍的臭氧改性 Ag/AC 对金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏杆菌的杀菌效果如图 7 所示. 从图 7(a)中可以看出: 不同载银量的 Ag/AC 对金黄色葡萄球菌的杀菌效率在 4 h 内随时间延长而增大, 杀菌效率随载银量的升高而增加. 当 Ag/AC 的载银量为 1.40 mg/g, 接触时间为 4 h 时, 对金黄色葡萄球菌的杀灭效率达到 85.2%. 对金黄色葡萄球菌而言, 4 h 后杀菌效率不再继续上升, 因此, 选择金黄色葡萄球菌的最长杀菌时间为 4 h. 从图 7(b)中可以看出, Ag/AC 对大肠埃希氏杆菌的杀灭效果远远优于金黄色葡萄球菌. 不同载银量的 Ag/AC 在 48 h 内对大肠埃希氏杆菌均保持着较高的杀菌效率, 当载银量仅为 0.08 mg/g 时, 48 h 内 Ag/AC 对大肠埃希氏杆菌的杀菌效率仍接近 100%.

银氨溶液浸渍臭氧改性的 Ag/AC 对金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏杆菌的杀菌效果如图 8 所示.

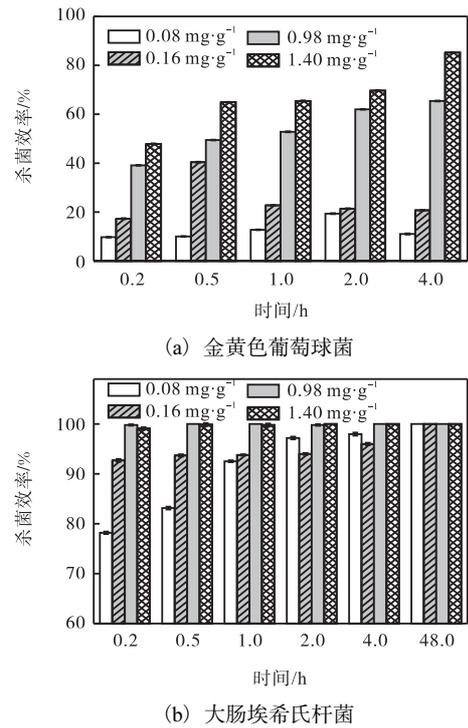


图7 硝酸银溶液浸渍条件下不同载银量的 Ag/AC 的杀菌效果

Fig. 7 The bactericidal effect of Ag/AC with different silver loading under the condition of silver nitrate solution impregnation

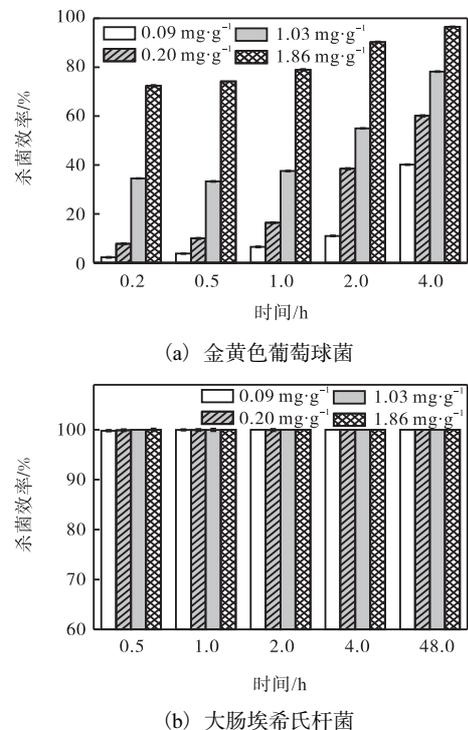


图8 银氨溶液浸渍条件下不同载银量的 Ag/AC 的杀菌效果

Fig. 8 The bactericidal effect of Ag/AC with different silver loading under the condition of silver ammonia solution impregnation

当用银氨溶液浸渍时,Ag/AC对金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏杆菌的杀灭效果随着载银量的增加而增强.从图8(a)中可以看出:不同载银量的Ag/AC对金黄色葡萄球菌的杀菌效率在4h内随时间延长而增大.当Ag/AC的载银量为1.86 mg/g、接触时间为4h时,对金黄色葡萄球菌的杀灭效率达到96.5%.从图8(b)中可以看出,不同载银量的Ag/AC对大肠埃希氏杆菌的杀菌效率均在99.9%以上,表现出极好的杀菌效果.

大肠埃希氏杆菌比金黄色葡萄球菌更容易被杀死,是因为大肠埃希氏杆菌的脱氢酶(细菌呼吸代谢必须的酶)对银离子更加敏感,从而使大肠埃希氏杆菌新陈代谢过程终止而死亡<sup>[28]</sup>.因此,推测Ag/AC对革兰氏阴性菌具有更好的杀灭作用.

通过对比硝酸银溶液浸渍和银氨溶液浸渍可以看出,银氨溶液浸渍后的Ag/AC具有更好的杀菌效果.这是由于臭氧改性的活性炭对银氨离子的吸附能力优于银离子,因此采用银氨溶液浸渍所制备的载银活性炭的银负载量更高,而载银活性炭的杀菌能力与银负载量成正相关性,故使用银氨溶液浸渍所制备的载银活性炭的杀菌效果要好于硝酸银溶液浸渍所制备的载银活性炭.

### 3 结 论

(1)臭氧改性可以增加活性炭的比表面积和活性炭表面酸性含氧官能团含量,当通臭氧0.5h时,活性炭表面酸性基团含量显著增加了17.91%.

(2)臭氧改性能够显著提高Ag/AC的载银量,采用银氨溶液浸渍相比于硝酸银溶液浸渍能够显著提高载银量,当银离子浸渍质量浓度均为50 mg/L时,银氨溶液浸渍所制备的Ag/AC载银量比硝酸银溶液浸渍所制备的Ag/AC提高了3.14%.

(3)采用银氨溶液浸渍所制备的Ag/AC能够大大减少银的流失,当载银量为1.03 mg/g时,银溶出量为0.013 mg/L,表明臭氧改性载银活性炭具有良好的使用安全性.

(4)臭氧改性Ag/AC对大肠埃希氏杆菌的杀灭效果优于金黄色葡萄球菌,当载银量为1.03 mg/g、接触时间为4h时,对大肠埃希氏杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效率分别为100%和78.2%.

#### 参考文献:

[1] 王自强. 杀菌功能载银活性炭的还原法制备及表征

[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2010.

- [2] 徐飞. 负载纳米银活性炭制备条件优化及饮用水消毒应用研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [3] 马玉帅,张小港,赵颖,等. 微酸次氯酸水消毒效果实验室评价[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2020,36(2):1-5.
- [4] 于小迪,王洪波,刘麒,等. 二氧化钛光催化消毒技术在水处理中的研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(1):81-86.
- [5] 王黛瑶,李恩,李刚,等. 饮用水紫外-氯联合消毒工艺研究进展[J]. 净水技术,2020,39(10):94-101.
- [6] 姜洋彬. 家用净水器滤芯对颗粒物及有机微污染物净化效能研究[D]. 济南:山东建筑大学,2020.
- [7] DEVI T B, MOHANTA D, AHMARUZZAMAN M. Biomass derived activated carbon loaded silver nanoparticles: an effective nanocomposites for enhanced solar photocatalysis and antimicrobial activities[J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2019, 76: 160-172.
- [8] LI C Y, WAN Y Z, WANG J, et al. Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver[J]. Carbon, 1998, 36(1/2):61-65.
- [9] 王自强,刘守新,刘尚. 饮用水深度净化载银活性炭研究进展[J]. 化工进展,2009,28(12):2226-2231.
- [10] CHEN S, ZENG H. Improvement of the reduction capacity of activated carbon fiber[J]. Carbon, 2003, 41(6): 1265-1271.
- [11] 迟广俊,焦婷婷,范君,等. 改性活性炭纤维对含乙醇有机废气的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2010,33(12):160-163.
- [12] 卫牧娟,李铁军,许育,等. 纳米银-活性炭纤维敷料的体外抗菌实验研究[J]. 现代生物医学进展, 2013, 13(1):57-59.
- [13] PAPE H L, SOLANO-SERENA F, CONTINI P, et al. Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method[J]. Carbon, 2002, 40(15):2947-2954.
- [14] 陈水挟,曾汉民. 活性炭纤维对银离子还原吸附能力的改进[J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(5):316-323.
- [15] 赖奕坚. 成型活性炭的银离子吸附研究[D]. 上海:上海交通大学,2009.
- [16] 孟冠华,李爱民,张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1):88-94.
- [17] ALFARRA A, FRACKOWIAK E, BEGUIN F, et al. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of

- metal ions onto activated carbons[J]. Applied surface science, 2004, 228(1): 84-92.
- [18] WU L, SITAMRAJU S, XIAO J, et al. Effect of liquid-phase O<sub>3</sub> oxidation of activated carbon on the adsorption of thiophene[J]. Chemical engineering journal, 2014, 242: 211-219.
- [19] 刘超, 于荟, 于清跃. 活性炭改性方法的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2018(2): 253-254.
- [20] 张荣, 裴学良, 席先锋, 等. 臭氧改性碳纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(3): 21-25.
- [21] JIN Z, ZHANG Z, MENG L. Effects of ozone method treating carbon fibers on mechanical properties of carbon/carbon composites[J]. Materials chemistry & physics, 2006, 97(1): 167-172.
- [22] MEDELLIN-CASTILLO N A, OCAMPO-PEREZ R, LEYVA-RAMOS R, et al. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/activated carbon) [J]. Science of the total environment, 2013, 442: 26-35.
- [23] 姚晶晶, 陈森林, 孔浩辉, 等. 活性炭的孔隙结构和表面酸性对其香料吸附性的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(2): 72-77.
- [24] RIVERA-UTRILLA J, SÁNCHEZ-POLO M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C $\pi$ -cation interactions[J]. Water research, 2003, 37(14): 3335-3340.
- [25] 邱介山, 王艳斌. 几种活性炭表面酸性基团的测定及其对吸附性能的影响[J]. 炭素技术, 1996(4): 11-17.
- [26] 余其昌, 黄菲, 陈森林, 等. 臭氧改性对活性炭表面性能的影响及在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2017, 50(11): 27-32.
- [27] 刘文宏, 范必威, 周崇松. 银在活性炭上的吸附与表征[J]. 贵金属, 2004, 25(1): 1-6.
- [28] 赵清风, 陈介南, 张林, 等. AgNO<sub>3</sub> 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌作用及机制[J]. 生物加工过程, 2011, 9(3): 52-56.

责任编辑: 周建军

---

(上接第 38 页)

- [11] 吴迪军, 陈建国, 黄全义, 等. 水污染扩散的二维数值模拟及其可视化[J]. 武汉大学学报(工学版), 2009, 42(3): 296-300.
- [12] 张雪, 郑小慎. 基于 BP 神经网络渤海湾表层叶绿素浓度反演方法探讨[J]. 海洋技术学报, 2018, 37(6): 79-87.
- [13] 柳林, 李万武, 毛坤德. 地理信息系统二次开发及案例分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2015.
- [14] 冷辉辉. 基于 Web 的地理信息空间分析服务研究与实现[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [15] 刘光, 曾敬文, 曾庆丰. WebGIS 从基础到开发实践: 基于 ArcGIS API for JavaScript[M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.
- [16] ZHANG Y, LI J, LI Z, et al. Real-time flood forecasting system based on B/S mode[C]//Proceedings of International Conference on Management & Service Science. Wuhan: IEEE, 2009.
- [17] HOWELL R G, PETERSEN S L, BALZOTTI C S, et al. Using WebGIS to develop a spatial bibliography for organizing, mapping, and disseminating research information: a case study of quaking aspen[J]. Rangelands, 2019, 41(6): 244-247.
- [18] COSTANTINO D, ANGELINI M G, ALFIO V S, et al. Implementation of a system WebGIS open-source for the protection and sustainable management of rural heritage[J]. Applied geomatics, 2020, 12(1): 41-54.

责任编辑: 周建军