

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.06.2015122404

王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1134-1141

WANG Fei, SUN Hongwen. Sorption mechanisms of polar and apolar organic contaminants onto biochars[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1134-1141

生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理*

王 菲 孙红文**

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071)

摘 要 以玉米秸秆为原料, 分别在 200、400、600、700 °C 下制备了不同性质的生物炭, 对其性质进行了表征. 研究了极性物质普萘洛尔和非极性物质萘在生物炭上的吸附, 并对不同物质的吸附机理进行了探讨. 结果表明, 随裂解温度的升高, 生物炭芳香性增强, 极性降低, 比表面积增大. 普萘洛尔和萘的吸附都随生物炭裂解温度的升高而增大, 普萘洛尔的 $\lg K_{oc}$ 由 3.10 (低平衡浓度 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 2.88 (高浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 增加到 3.89 和 3.67; 萘的 $\lg K_{oc}$ 由 2.74 (低平衡浓度 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 2.65 (高浓度 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 增加到 4.59 和 4.05. 疏水分配作用对萘在低温生物炭上的吸附起主要作用, 而随裂解温度升高, 表面吸附和孔填充所占贡献逐渐增强. 除了以上机理, 普萘洛尔还可通过静电吸引进行吸附, 而且在 BC200 上, 由于大量极性官能团的作用, 有利于静电吸附, 其对普萘洛尔的吸附显著大于对萘的吸附; 而且存在分子的倾斜吸附或多分子层吸附, 单位表面积的吸附量远远大于单分子层吸附预测值. 而在高温生物炭上, 由于萘的分子较小而憎水性较高有利于孔填充作用, 其对萘的吸附大于对普萘洛尔的吸附.

关键词 吸附, 生物炭, 萘, 普萘洛尔.

Sorption mechanisms of polar and apolar organic contaminants onto biochars

WANG Fei SUN Hongwen**

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China)

Abstract: Biochars were prepared by pyrolyzing corn straw under temperatures of 200, 400, 600 and 700 °C. Elemental component, surface area, pore volume and Fourier transform infrared spectroscopy of the biochars were characterized. Sorption of polar propranolol and non-polar naphthalene onto the biochars were studied and sorption mechanisms were discussed. With the increase of pyrolytic temperature, aromaticity of biochars increased, polarity decreased, and surface area increased. Sorption of propranolol and naphthalene increased with increasing pyrolytic temperature and the values of $\lg K_{oc}$ increased from 3.10 (at low equilibrium concentration of $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and 2.88 (at high equilibrium concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) to 3.89 and 3.67 for propranolol and increased from 2.74 (at low equilibrium concentration of $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and 2.65 (at high equilibrium concentration of $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) to 4.59 and 4.05 for naphthalene. Hydrophobicity played a major effect on naphthalene sorption on low pyrolytic temperature biochars, and the

2015 年 12 月 24 日收稿 (Received: December 24, 2015).

* 973 项目 (2014CB441104) 资助.

Supported by Ministry of Science and Technology of China (2014CB441104).

** 通讯联系人, Tel: 13512001619, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13512001619, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

contribution of surface adsorption and pore filling increased with the increase of pyrolytic temperature. Besides the above mechanism, electrostatic attraction played an important role in the sorption of propranolol. There were plentiful polar functional groups on BC200, which favored the electrostatic attraction, leading to a greater sorption of propranolol compared to naphthalene. The actual adsorption amount calibrated by surface area on BC200 was greater than the value predicted by monolayer adsorption, and hence, oblique attachment or multilayer adsorption may occur on BC200 due to the presence of a large number of polar functional groups. On the other sides, the sorption of naphthalene was greater than propranolol on biochars obtained at high pyrolytic temperature, where the pore filling mechanism was enhanced by the relative smaller size and greater hydrophobicity of naphthalene molecules.

Keywords: sorption, biochar, naphthalene, propranolol.

生物炭是生物质在缺氧条件下低温裂解生成的富含碳的材料^[1].研究表明,生物炭具有多种环境效益,例如添加生物炭可以提高土壤对营养元素的固定作用、促进有益微生物的生长和改善土壤质量^[2-3].生物炭还可以作为重要“碳汇”减少二氧化碳的排放,缓和气候变暖^[1].因此,生物炭的应用在环境领域引起广泛关注.另外,由于其高效能和价格便宜的特点,生物炭被用于受污染土壤的修复中^[4-5].

生物炭没有固定结构,因原料与制备温度不同等因素产生结构和表面特征的差异性^[6-7].因此,在衡量生物炭对改善土壤环境的作用以及确定生物炭的吸附能力等方面需要充分考虑其结构的影响.制备温度变化,生物炭的比表面积、极性官能团和表面电荷等性质会发生很大变化,进而影响其吸附性能^[8-9].目前,关于生物炭吸附性能研究主要集中于其对疏水性有机物或者农药的吸附,生物炭对疏水性物质的吸附机理主要为向生物炭有机质的分配^[10]、表面吸附与孔填充, π - π 电子供体受体作用对疏水性芳香化合物的表面吸附起到重要作用^[7];而氢键是极性农药表面吸附的主要驱动力^[11].

近年,药物及个人护理用品作为一种新兴有机污染物,由于其在环境中被广泛检出而逐渐引起越来越多的关注^[12],药物一般含有极性基团,因而具有相对较弱的疏水性,一些药物可电离,决定着其环境行为有别于疏水性有机污染物^[13],药物在生物炭上的吸附还很少见报道.普萘洛尔是 β -受体阻断剂的一种,主要用来治疗心血管疾病,还用作屠宰牲口时的镇静剂,因此, β -受体阻断剂在环境中被广泛检出^[14-15].由于含有一个萘环,普萘洛尔是疏水性最强的一个 β -受体阻断剂,但是因为存在着胺基、羟基等极性基团,其亲水性也很强(水溶解度为 $470 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),而且在实际环境条件下,主要以阳离子形式存在^[14],这些结构特点都决定其吸附机理将大大有别于传统憎水性化合物.研究极性的普萘洛尔的吸附机理,有助于丰富对生物炭的吸附机理的认识,为扩大生物炭的吸附范围提供科学依据.

本文研究了裂解温度对生物炭组成和结构的影响,讨论了生物炭对典型极性和非极性有机物在不同温度生物炭上的吸附机制,以期对不同温度的生物炭在环境中的合理利用提供理论基础.

1 实验部分(Experimental section)

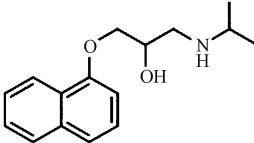
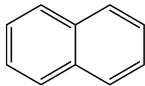
1.1 材料与试剂

生物炭的制备:以玉米秸秆为原料,分别在 200、400、600、700 $^{\circ}\text{C}$ 下厌氧恒温加热 4 h,制备所得生物炭过 0.074—0.45 mm 筛,并置于干燥器中避光保存,分别记作 BC200、BC400、BC600 和 BC700.

生物炭的表征:元素组成(C、N、H)使用元素分析仪测定(ElementarVarioEL, Germany),O 元素含量用质量差减法计算.样品灰分含量通过将生物炭在需氧状态下 750 $^{\circ}\text{C}$ 恒温加热 6 h 所得样品剩余量获得.比表面积和孔体积通过比表面积分析仪(Quantachrome NOVA 2200, USA)测定.傅里叶变换红外光谱(FTIR)用 FTIR 分光仪(BRUKERTENSOR27, Germany)在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 波长数范围内测定.

普萘洛尔($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$, 纯度 99%)购自美国 Alfa Aesar 公司,萘(C_{10}H_8 , 纯度 $\geq 98\%$)购自德国 CNW 公司. 普萘洛尔和萘的理化性质见表 1.

表 1 化合物的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of compounds

化合物 Compound	分子结构 Molecular structure	分子质量 Molecular weight/ (g·mol ⁻¹)	辛醇/水分配系数 Octanol-water partition coefficient	酸解离常数 Acidity coefficient	溶解度 Solubility/ (mg·L ⁻¹)	摩尔体积 Molecular volume/ (cm ³ ·mol ⁻¹)
普萘洛尔 Propranolol		257	2.90 ^[16]	9.53 ^[14]	470 ^[16]	237±3 ^[16]
萘 Naphthalene		128	3.29 ^[16]		31.0 ^[16]	123±3 ^[16]

1.2 吸附等温线

分别称取一系列 50、20、10、5 mg 的 BC200、BC400、BC600、BC700 于 40 mL 棕色样品瓶中,背景溶液是 40 mL 含有 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂(提供离子强度)和 200 mg·L⁻¹ NaN₃(抑菌剂)的水溶液.初始加入萘浓度为 3—30 mg·L⁻¹,使用 BC200、BC400、BC600 对普萘洛尔进行吸附时,普萘洛尔的初始浓度设为 2—20 mg·L⁻¹,使用 BC700 时初始浓度为 0.5—5 mg·L⁻¹,每个浓度做两个平行.样品瓶置于摇床上以 180 r·min⁻¹的速度振荡 2 d,预实验表明,2 d 可达到表观吸附平衡.

1.3 分析方法

水相普萘洛尔和萘浓度都用高效液相色谱(HPLC,Agilent 1200,USA)测定,采用 4.6 mm×150 mm×5 μm 反相 XDB-C18 色谱柱.普萘洛尔使用荧光检测器,激发波长和发射波长分别为 228 nm 和345 nm,流动相为 35:65(V:V)的乙腈和 10 mmol·L⁻¹醋酸铵水溶液,流速为 1 mL·min⁻¹.水相萘浓度用紫外检测器测定,检测波长为 275 nm,流动相乙腈和水的比例为 90:10,流速为 1 mL·min⁻¹.

1.4 数据分析

分别用 Freundlich 模型、Langmuir 模型和二元模型进行吸附等温线拟合.

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_f \times C_e^n$$

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

二元模型方程:

$$Q_e = K_p \times C_e + \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

式中, C_e 为吸附平衡时,水相目标物浓度(mg·L⁻¹); Q_e 为吸附平衡时,吸附剂上吸附态目标物浓度(mg·g⁻¹); K_f 为 Freundlich 亲和系数((mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)⁻ⁿ); n 为 Freundlich 方程线性指数; K_p 为分配系数(L·g⁻¹); b 和 Q_m 分别表示亲和系数(L·mg⁻¹)和最大表面吸附容量(mg·g⁻¹).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 玉米秸秆生物炭的特征

生物炭的灰分、元素组成、比表面积和孔径分布见表 2.玉米秸秆生物炭的产率由 BC200 的 79.2%急剧降低到 BC400 的 35.9%.玉米秸秆生物炭在 700 ℃最终产率为 25.9%,低于文献[17]中木质素贫瘠的牛茅草生物炭的产率(29%),高于木质素富集的松木屑生物炭的产率(22%).

随着裂解温度的升高,灰分含量由 12.6%增加到 29.3%.碳元素含量由 49.1%增加到 60.4%,同时氢元素含量和氧元素含量分别从 5.50%和 30.8%减少到 1.12%和 7.73%,说明在裂解过程中发生了脱氢和脱氧反应,生物炭碳化程度增加.H/C 可用来表征有机质的芳香化程度,H/C 比值越低,芳香化程度越高.随生物炭裂解温度的升高,芳香指数 H/C 减小,表明随温度的升高,生物炭芳香化程度更高.BC200

有非常高的 H/C 值($H/C>1$),表明低温生物炭中仍有大量原始植物生物高聚物组分存在,比如纤维素、脂肪酸、木质素等^[18],随着温度的升高,这些组分发生改变,长链碳逐步断裂,芳香结构逐步形成.并且极性指数 $(O+N)/C$ 也随着生物炭裂解温度的升高而减小,表明生物炭中一些极性的官能团如羧基、羟基等减少,疏水性逐步增强.

BC200 的表面积和总孔体积分别为 $1.99\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.85\times10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,微孔体积只占到总孔体积的 11.9%,表明 200 ℃ 不足以生成有效比表面积和孔.BC400 及 BC600 与 BC200 相比,比表面积和总孔体积增加一个数量级,这与挥发性物质的减少有关,但仍有一部分挥发性物质堵塞在孔中.而 BC700 的片层结构持续增长,形成类石墨片层结构^[17],纳米孔形成,比表面积剧增,比表面积和孔体积分别达到 $289\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.147\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

表 2 生物炭的性质
Table 2 Selective parameters of biochars

吸附剂 Sorbents	产率 Yield/%	元素组成 Elemental composition/%					原子比 Atomic ratios			比表面积 BET surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔体积 Total pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	微孔体积 Micropore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
		Ash	N	C	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C			
BC200	79.2%	12.6	1.98	49.1	5.50	30.8	1.34	0.470	0.567	1.99	3.85×10^{-3}	4.58×10^{-4}
BC400	35.9%	23.6	1.04	52.7	3.10	19.5	0.706	0.277	0.327	55.6	3.16×10^{-2}	2.01×10^{-2}
BC600	30.6%	26.2	1.91	58.9	1.76	11.8	0.363	0.152	0.178	71.6	3.40×10^{-2}	2.85×10^{-2}
BC700	25.9%	29.3	1.45	60.4	1.12	7.73	0.222	0.096	0.111	289	0.147	0.11

图 1 为生物炭的傅里叶变换红外光谱图.由图 1 可以看出,生物炭主要含有 O—H (3339 cm^{-1})、C—H (2927 cm^{-1}) 这两个明显的官能团,另外还有芳香羧基/羧基 ($\text{C}=\text{O}$, 1704 cm^{-1})、含氮官能团 ($\text{C}=\text{N}/\text{N}=\text{H}$, 1332 cm^{-1}) 等极性官能团,在 $500\text{—}900\text{ cm}^{-1}$ 还存在一些与脱离芳香环平面的 C—H 取代有关的小峰^[10].随着裂解温度的升高,这些峰的强度都减弱,与元素分析的结果相一致.

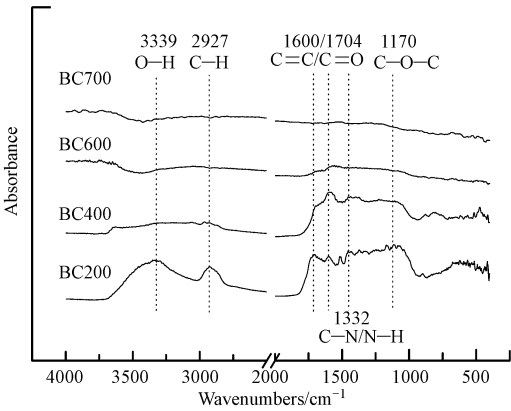


图 1 不同温度生物炭的红外漫反射光谱

Fig.1 Diffuse-reflectance FTIR spectra of biochars derived from different pyrolytic temperatures

2.2 普萘洛尔和萘在不同温度玉米秸秆生物炭上的吸附

普萘洛尔和萘在不同裂解温度生物炭上的吸附见图 2.普萘洛尔和萘的吸附可以用 Freundlich 模型很好拟合,拟合参数见表 3.从 $\lg K_{oc}$ 可以看出,萘和普萘洛尔的吸附都随着生物炭裂解温度的升高而增强.萘在 BC400、BC600 和 BC700 上的吸附要强于普萘洛尔,但普萘洛尔在 BC200 上的吸附强于萘.普萘洛尔和萘在生物炭上的吸附等温线都呈非线性($n<1$),说明多种机制共同决定生物炭的吸附.

将吸附系数用 $\lg K_{ow}$ 进行标化($\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$),以排除疏水作用的影响.如果 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow} = 1$,说明主要为疏水作用;如果 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow} > 1$,表明除疏水分配外,还有其它作用(氢键、 π - π 电子受体供体作用等);如果 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow} < 1$,则表明生物炭对目标物的吸附能力比辛醇弱,存在阻碍有机质与目标物作用的因素^[19].在实验条件下,普萘洛尔的阳离子形式占到 99.6%以上.用普萘洛尔在 $\text{pH}=7$ 时的辛醇/水分配系

数 0.45^[16] 标准化其 $\lg K_{oc}$ 值.普萘洛尔的 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 在 6.40—8.63 之间,远大于 1,表明疏水作用对普萘洛尔在生物炭上的吸附作用贡献较小.而萘的 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 在 0.806—1.4 之间,疏水作用对萘的吸附起到重要作用.萘在 BC200 以及 BC400 高浓度上的 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow} < 1$,说明可能有抑制萘在低温生物炭上吸附的机制;而随着裂解温度的提高, $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 不断提高,在 BC700 上,为 1.40 和 1.23,说明表面吸附及孔填充机制逐渐增强,而 π - π 电子供体受体作用强化了表面吸附与孔填充机制.

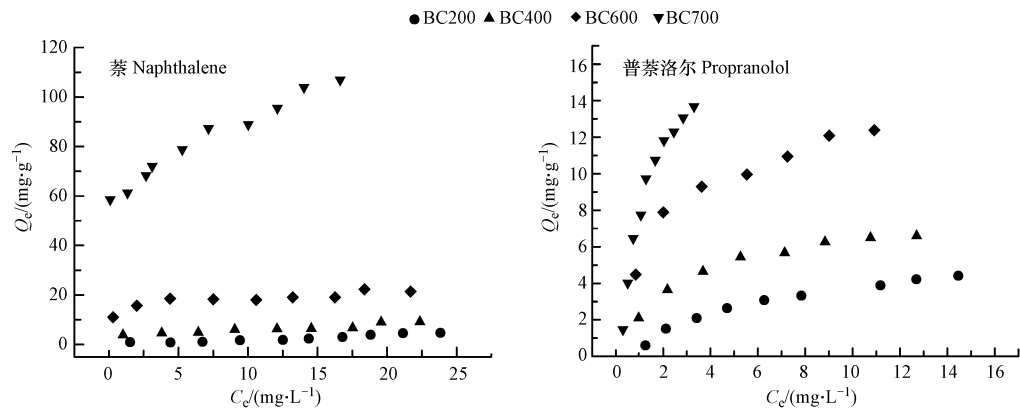


图 2 普萘洛尔和萘在生物炭上的吸附
Fig.2 Sorption of propranolol and naphthalene onto biochars

表 3 普萘洛尔和萘的 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Sorption isotherm parameters for propranolol and naphthalene fitted by Freundlich model								
吸附物 Sorbate	吸附剂 Sorbent	$K_f / ((\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n})$	n	R^2	$\lg K_{oc}$		$\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$	
					低浓度	高浓度	低浓度	高浓度
普萘洛尔 Propranolol	BC200	0.991 ± 0.118	0.571 ± 0.052	0.964	3.10	2.88	6.89	6.40
	BC400	2.00 ± 0.14	0.428 ± 0.037	0.978	3.31	3.01	7.35	6.68
	BC600	5.62 ± 0.42	0.341 ± 0.038	0.956	3.67	3.32	8.14	7.38
	BC700	7.33 ± 0.43	0.585 ± 0.066	0.949	3.89	3.67	8.63	8.15
萘 Naphthalene	BC200	0.314 ± 0.061	0.868 ± 0.067	0.978	2.74	2.65	0.834	0.806
	BC400	2.19 ± 0.28	0.459 ± 0.047	0.965	3.36	2.98	1.02	0.906
	BC600	13.5 ± 0.5	0.138 ± 0.015	0.951	3.95	3.35	1.20	1.02
	BC700	55.5 ± 2.1	0.225 ± 0.017	0.971	4.59	4.05	1.40	1.23

注: $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 的计算:低浓度在 $C_e = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时计算;高浓度普萘洛尔在 $C_e = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时计算,萘在 $C_e = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时计算. Note: Values of $\lg K_{oc}$ and $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ were calculated at low solute concentration of $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and high solute concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for propranolol and $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for naphthalene.

2.3 吸附机制探讨

为进一步探讨不同性质目标物吸附机理,由于疏水作用对普萘洛尔吸附的贡献较小,分别用 Langmuir 模型和二元模型对普萘洛尔和萘的吸附等温线进行拟合,拟合参数见表 4.用 $K_p \times C_e/Q_e$ 计算萘在两个水相平衡浓度 ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下疏水作用占总吸附量的百分比,可以看出萘在 BC200 上,疏水作用为主要吸附机制,占到 73.6% ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 91.1% ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),在萘平衡浓度较高时,疏水作用的贡献要强于低浓度.而随裂解温度的升高,表面吸附及孔填充所占比例增大,在 BC700 上,分配作用所占的贡献下降到 9.50% ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 33.1% ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).在 BC200 上,萘主要是通过分配于非碳化有机质中而吸附于生物炭上, $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 小于 1 (表 3),可能与在低温生物炭表面存在的大量极性官能团有关,这些官能团具有亲水性,使得生物炭表面形成水层,萘对低温生物炭内部的一些疏水性点位的可及性变弱.另外,生物炭表面的无机矿物对萘在可利用有机吸附点位上的吸附也起到阻碍作用^[20].随着生物炭裂解温度的升高,普萘洛尔和萘的表面最大吸附能力 Q_m 逐渐增大,与比表面积的增加和生物炭碳化程度的增强,表面吸附及孔填充作用增强有关.

表 4 普萘洛尔的 Langmuir 模型和萘的二元模型拟合参数

Table 4 Sorption isotherm parameters for propranolol by Langmuir model and naphthalene fitted by Dual-mode model								
吸着物 Sorbate	吸附剂 Sorbent	Langmuir 模型 Langmuir model			$[K_p \times C_e / Q_e] / \%$		$Q_{a,m} /$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	
		$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
普萘洛尔 Propranolol	BC200	6.83±0.44	0.124±0.017	0.988			13.3	
	BC400	7.88±0.12	0.399±0.023	0.994			0.551	
	BC600	14.1±0.6	0.538±0.079	0.976			0.766	
	BC700	22.1±2.2	0.229±0.109	0.971			0.298	
吸着物 Sorbate	吸附剂 Sorbent	二元模型 Dual-mode model				$[K_p \times C_e / Q_e] / \%$		$Q_{a,m} /$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
		$K_p / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
萘 Naphthalene	BC200	0.200±0.014	0.200±0.250	0.148±0.454	0.984	73.6	91.1	0.785
	BC400	0.253±0.046	3.78±1.14	1.19±2.23	0.983	20.9	50.0	0.531
	BC600	0.223±0.030	16.1±0.5	8.00±1.53	0.981	4.26	17.1	1.76
	BC700	2.25±0.78	71.0±4.0	3.49±1.47	0.986	9.50	33.1	1.92

为进一步探讨表面吸附及孔填充作用与生物炭的比表面积的关系,计算了单位面积生物炭上的表面最大吸附 $Q_{a,m}$,并且根据有机物的体积,计算了普萘洛尔和萘单层排列时,单位面积理论最大吸附量 $Q_{A,m}$.

$$Q_{A,m} = \frac{1}{\pi \times \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

(1)

式中, V 表示分子的体积. 计算得到普萘洛尔和萘的单位面积理论最大吸附量分别为 $2.16 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $3.33 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$,可以看出,萘在生物炭上的单位面积表面最大吸附量小于理论单位面积最大吸附量,说明单层吸附是萘的主要表面吸附机制.萘的芳香结构可作为电子供体与生物炭表面的缺电子芳香结构发生 π - π 电子受体供体作用^[21].

而对于普萘洛尔来说,在 BC200 上的吸附要远大于理论单位面积最大吸附量,在 Chen 等的研究^[22]中也发现,极性的硝基苯和间二硝基苯在低温生物炭上的实际表面最大吸附量大于理论最大吸附值,他们将此归因于极性物质与低温生物炭表面极性官能团的作用.在实验条件下,普萘洛尔以阳离子形式存在,而生物炭表面带负电,可发生静电吸引.O/C 可用来表征生物炭的阳离子交换量(CEC),其值越大,表面阳离子交换量越大^[23],生物炭的阳离子交换量随裂解温度的升高而降低,表明普萘洛尔在 BC200 主要发生静电作用,普萘洛尔也可通过活性基团与生物炭表面的含氧矿物形成特殊作用力,结合在极性矿物表面^[24],使得实际吸附值远大于理论吸附量.普萘洛尔结构中萘环相连的是富电子的—OR 基团,导致萘环电子云密度富集,也可与生物炭表面缺电子的芳香结构形成 π - π 电子受体供体作用.另外普萘洛尔中—OR 中的氧,可以作为氢键受体,与生物炭表面的含氢官能团形成氢键. BC200 表面含有丰富的氧和氮,也可以作为氢键受体与作为氢键供体的普萘洛尔表面的羟基形成氢键.Sun 等^[19]在研究邻苯二甲酸酯在植物来源生物炭上的吸附也发现,极性更强的邻苯二甲酸二乙酯在 200 ℃生物炭上的吸附要强于邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸丁苄酯,也证明了除疏水作用外氢键作用的存在.图 3 中 C—O—C 官能团的迁移和 C=O/C=C 官能团的改变,也说明了普萘洛尔和生物炭含氧官能团的作用及 π - π 电子受体供体作用的存在^[25].极性官能团的存在,使普萘洛尔可以倾斜吸附于生物炭表面,或者形成多层吸附,使得实际表面吸附量高于理论表面吸附量.

3 结论(Conclusion)

- (1)生物炭的结构特征随裂解温度的改变而发生变化,从而影响其吸附特点. 随裂解温度的升高,玉米秸秆生物炭的芳香性(H/C)增强,而其极性((O+N)/C))减弱,比表面积急剧增大.
- (2)萘和普萘洛尔的吸附都随着生物炭裂解温度的升高而增强.
- (3)疏水作用是萘在 BC200 上吸附的主要机制.随裂解温度的升高,表面吸附及孔填充贡献作用逐

渐增大,特别是平衡浓度较低时,表面吸附的贡献要强于高平衡浓度.

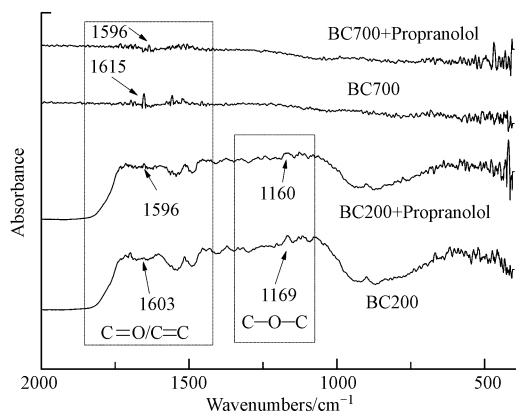


图3 不同温度生物炭吸附普萘洛尔前后的红外漫反射

Fig.3 Diffuse-reflectance FTIR spectra of biochars before and after the sorption of propranolol

(4)除了憎水性分配,普萘洛尔可通过静电作用、 π - π 作用、氢键作用和生物炭表面的极性基团作用发生吸附,特别是在BC200发生静电吸引与极性作用,可形成倾斜吸附或多层吸附,使其吸附高于疏水性的萘.普萘洛尔表面吸附和孔填充作用逐渐增强,使得静电吸引与极性作用减弱,造成其吸附低于分子尺寸小而憎水性高的萘.

参考文献 (References)

- [1] LEHMANN J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447 (7141):143-144.
- [2] CHINTALA R, SCHUMACHER T E, KUMAR S, et al. Molecular characterization of biochars and their influence on microbiological properties of soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279:244-256.
- [3] 王萌萌,周启星.生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学,2013,32 (5):768-780.
WANG M M, ZHOU Q X. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. Environment Chemistry, 2013, 32 (5):768-780 (in Chinese)
- [4] WEN B, LI R, ZHANG S, et al. Immobilization of pentachlorophenol in soil using carbonaceous material amendments[J]. Environmental Pollution, 2009, 157 (3):968-974.
- [5] CAO X, MA L, LIANG Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (11):4884-4889.
- [6] WU W, YANG M, FENG Q, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 47:268-276.
- [7] QIU M, SUN K, JIN J, et al. Properties of the plant-and manure-derived biochars and their sorption of dibutyl phthalate and phenanthrene [J]. Scientific Reports, 2014, 4 (5295):1-10.
- [8] LI H, QU R, LI C, et al. Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures[J]. Bioresource Technology, 2014, 163:193-198.
- [9] LATTIAO C, CAO X, MAO J, et al. Influence of molecular structure and adsorbent properties on sorption of organic compounds to a temperature series of wood chars[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (9):4790-4798.
- [10] ZHOU Z, SHI D, QIU Y, et al. Sorptive domains of pine chars as probed by benzene and nitrobenzene[J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (1):201-206.
- [11] DECHENE A, ROSENDAHL I, LABBS V, et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil[J]. Chemosphere, 2014, 109:180-186.
- [12] CORADA-FERNANDEZ C, JIMENEZ-MARTINEZ J, CANDELA L, et al. Occurrence and spatial distribution of emerging contaminants in the unsaturated zone. Case study: Guadalete River basin (Cadiz, Spain)[J]. Chemosphere, 2015, 119:131-137.
- [13] KUTZNER S, SCHAFFER M, BORNICK H, et al. Sorption of the organic cation metoprolol on silica gel from its aqueous solution considering the competition of inorganic cations[J]. Water Research, 2014, 54:273-283.
- [14] ALDER A C, SCHAFFNER C, MAJEWSKY M, et al. Fate of beta-blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. Water Research, 2010, 44 (3):936-948.
- [15] MAURER M, ESCHER B I, RICHLER P, et al. Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants[J]. Water Research, 2007, 41 (7):1614-1622.

-
- [16] ACS.SciFinder® (DB) [EB/OL].[2015-06-14]. <https://scifinder.cas.org/scifinder/>.
- [17] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (4):1247-1253.
- [18] YANG H, YAN R, CHEN H, et al.Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86: 1781-1788.
- [19] SUN K, JIN J, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118:120-127.
- [20] ZHANG P, SUN H, YU L, et al. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 217-224.
- [21] YANG K, WU W, JING Q, et al. Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (8): 3021-3027.
- [22] CHEN B, ZHOU D, ZHU L, et al. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (14):5137-5143.
- [23] SHAABAN A, SE S M, DIMIN M F, et al. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis[J].*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 107:31-39.
- [24] JI L, WAN Y, ZHENG S, et al.Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (13):5580-5586.
- [25] LIAN F, SUN B, CHEN X, et al. Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204:306-312.