

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091406

李广坡, 林伟鑫, 杨美玉, 等. 生物炭对水溶液中肉桂酸的吸附机制研究[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1245-1252.

LI Guangpo, LIN Weixin, YANG Meiyu, et al. Sorption mechanism of cinnamic acid to biochars in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1245-1252.

生物炭对水溶液中肉桂酸的吸附机制研究*

李广坡^{1,2} 林伟鑫¹ 杨美玉^{1,2} 陈卫锋^{1,2,3**} 魏然¹
杨柳明^{1,2} 钱伟^{1,2} 倪进治^{1,2,3**}

(1. 福建师范大学地理科学学院, 福州, 350007; 2. 福建师范大学湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室, 福州, 350007; 3. 福建师范大学地理研究所, 福州, 350007)

摘 要 研究了不同温度(300—900 °C)制备的杉木生物炭对水相中肉桂酸的吸附. 所有温度下, 生物炭对肉桂酸的吸附等温线都呈非线性关系, 并以表面吸附为主. 高比表面积是 800—900 °C 生物炭吸附量较大的主要因素. 为探明生物炭的化学组成对肉桂酸吸附的影响, 将吸附量进行了比表面积标化分析, 结果表明, 300 °C 生物炭的高含量异质性原子和 800—900 °C 生物炭表面高含量灰分占用了生物炭的吸附点位, 导致它们对肉桂酸的标化吸附量明显小于 400—700 °C 生物炭. 此外, 低 pH 抑制了 600 °C 生物炭-水溶液中肉桂酸的解离, 减少了生物炭表面—OH 与解离肉桂酸之间以氢键结合的吸附量, 导致 400—700 °C 生物炭中 600 °C 生物炭的标化吸附量最低. 研究明确了生物炭的不同性质对肉桂酸吸附的影响及机制, 为选择合适的生物炭作为土壤添加剂来降低肉桂酸化感作用提供了科学依据.

关键词 热解温度, 生物炭, 肉桂酸, 吸附, 标化吸附量.

Sorption mechanism of cinnamic acid to biochars in aqueous solution

LI Guangpo^{1,2} LIN Weixin¹ YANG Meiyu^{1,2} CHEN Weifeng^{1,2,3**} WEI Ran¹
YANG Liuming^{1,2} QIAN Wei^{1,2} NI Jinzhi^{1,2,3**}

(1. School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007, China;

2. Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process of the Ministry of Education, Fuzhou, 350007, China;

3. Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007, China)

Abstract: Sorption of cinnamic acid in aqueous solution to fir wood-derived biochars produced at different temperatures (300—900 °C) was investigated in this study. The sorption isotherms of cinnamic acid to biochars were all nonlinear, and the sorption mechanism was dominated by the surface adsorption. Higher specific surface area (SA) is the main reason of the maximum sorption capacity for the biochars produced at high temperature of 800 °C and 900 °C. In order to clarify the effect of chemical compositions of biochars on the sorption capacity for cinnamic acid, the SA normalized sorption capacity was analyzed. The results showed that biochars produced at 300 °C and

2017 年 9 月 14 日收稿 (Received: September 14, 2017).

* 国家自然科学基金青年项目 (21607025), 福建省公益类研究项目 (2016R1032-4, 2015R1034-3), 福建省自然科学基金项目 (2016J05094) 和福建省教育厅项目 (JAT160116) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation, China (21607025), the Fujian Province Non-profit Scientific Research Program for (2016R1032-4, 2015R1034-3), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2016J05094) and the Program of the Education Department of Fujian Province (JAT160116).

** 通讯联系人, Tel: 18750718183, E-mail: fengweichen1986@163.com; Tel: 18120890727, E-mail: nijz@fjnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 18750718183, E-mail: fengweichen1986@163.com; Tel: 18120890727, E-mail: nijz@fjnu.edu.cn

800—900 °C contained the highest content of surface heterogeneous atoms and surface ash, respectively, which occupied the adsorption sites of biochars and resulted in lower surface area normalized adsorption capacity of biochars produced at 300 °C and 800—900 °C in comparison with the biochars produced at 400 °C—700 °C. Low pH suppressed the dissociation of cinnamic acid from 600 °C biochar, which inhibited the formation of hydrogen-bond between the phenolic hydroxyl of biochar and the dissociated cinnamic acid, and reduced the sorption amount of cinnamic acid. Thus the normalized adsorption capacity was lowest for the biochar produced at 600 °C among the biochars produced at 400 °C—700 °C. This study has clarified the sorption mechanisms of cinnamic acid to biochars with different properties, providing a theoretical basis for choosing suitable biochar as a soil additive to decrease the allelopathic effect of cinnamic acid.

Keywords: pyrolysis temperature, biochar, cinnamic acid, sorption, normalized sorption capacity.

生物炭是由动植物残体、牲畜粪便等生物质在缺氧或少氧条件下高温制备的一种富碳材料^[1-3].大量研究表明向土壤中添加生物炭能够增加土壤微生物量,改善土壤微生物组成和酶的活性,以及能改良土壤质量,增加土壤肥力,促进植物生长,提高作物产量^[4-6].此外,生物炭具有疏松多孔、比表面积大的特点,且表面含有丰富的官能团(羧基、酚羟基、酸酐等),能够有效吸附环境中的一系列污染物如多环芳烃、多氯联苯、有机农药等^[7-9],并降低环境污染物的可迁移性和生物有效性,从而降低污染物的生态风险^[10].因为生物炭具有重要而广泛的环境应用价值,因此受到广泛关注.

化感作用是通过植物分泌或植物残体分解产生的化学物质对同类植物或其他植物、微生物、病毒或昆虫产生有益或有害影响的现象^[11].土壤中化感物质的存在和积累会产生自毒作用,降低作物产量,还会导致土壤微生物数量的下降及酶活性的降低,从而影响作物生长^[12-13].肉桂酸,化学名 3-苯基-2-丙烯酸,是植物根系分泌物中常见的化感物质之一,具有重要的生理和生态功能^[14-15].肉桂酸能增强黄瓜根际微生物的呼吸作用和新陈代谢速率,降低土壤微生物量,改变微生物遗传多样性,从而影响黄瓜的生长^[16].肉桂酸也是茄子根系分泌物中主要的化感物质,能通过抑制过氧化物酶的活性并诱导类脂的过氧化,最终对作物产生影响^[17].在蚕豆单作条件下,肉桂酸能显著降低根系过氧化物酶的活性,导致根系脂质过氧化伤害加剧,并改变微生物多样性及群落结构,提高枯萎病病情指数^[18].研究表明,生物炭对肉桂酸、香豆酸等化感化合物具有较强的吸附能力^[19].因此,利用生物炭的吸附性能降低化感物质对作物生长的不利影响将是一个经济、高效的方法.

Ni 等^[19]的研究表明,生物炭对肉桂酸的吸附机制是其表面酚酸根或羧酸根与肉桂酸之间形成了负电荷辅助氢键.但不同材料来源的生物炭以及不同热解温度制备的生物炭性质有较大的差别,最终可以导致生物炭吸附机制的不同.研究表明,随着生物炭热解温度的升高,生物炭表面极性官能团数量减少,疏水性增强,生物炭形态逐渐由无定形的有机质转化为致密的芳香结构,其对有机物的吸附逐渐由分配作用为主过渡到以孔填充作用为主^[20-21].同时,制备温度也会影响生物炭对有机物的吸附容量,生物炭制备温度越高,比表面积越大,饱和吸附量就越大,而热解温度增高会导致生物炭表面灰分增多,占据吸附点位,降低吸附量^[22].故不同温度下制备的生物炭性质有很大差异,导致对有机化合物的吸附机理也不同^[7,23],而生物炭的性质变化对肉桂酸吸附机理的影响研究鲜有报道.

本文开展了杉木生物炭(300 °C—900 °C)对水溶液中肉桂酸的吸附研究,探明不同温度下生物炭性质的差异及其吸附机理,为选择合适的生物炭作为土壤添加剂,降低植物化感作用,减轻作物连作障碍提供基础的科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 生物炭的制备

实验用杉木屑取自中国江西省新余市的木材厂,风干,在管式炉(江苏前锦炉业, O-KTF1200)中热解,通入高纯 N₂(纯度 ≥ 99.99%),以 20 °C·min⁻¹的速率升温,分别在 300、400、500、600、700、800、900 °C

的环境中保持 3 h 制备生物炭,分别命名为 BC300、BC400、BC500、BC600、BC700、BC800、BC900.3 h 后,停止加热,保持氮气持续通入,直到温度降至 50 ℃,取出样品.所有的生物炭样品均研磨后过 60 目筛,置于干燥皿中储存备用.

1.2 生物炭理化性质表征

称取 0.50 g 生物炭于石英舟中(2 个重复),置于马弗炉内,在 750 ℃ 下煅烧 4 h,烧制结束冷却到室温时取出,称量灰分重量.生物炭中 C、H 和 N 的百分含量用元素分析仪(Thermo Fisher Flash)测定,O 元素含量由生物炭总量减去 C、H、N 元素和灰分的含量后计算得到.生物炭的表面官能团用 Nexus 460 红外光谱测定,光谱范围为 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} .生物炭的比表面积(Specific Surface Area, SA)用 Micro ASAP2020 表面分析仪测定,采用非局部密度泛函理论计算 BET- N_2 比表面积.生物炭表面 C、N、O 和 Si 等元素分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)采用 X 射线光电子能谱(Thermo Scientific K-AlpHa)测定.

1.3 吸附实验

称取 0.05 g 不同温度的生物炭至 40 mL 棕色玻璃瓶内,向瓶中加入预先设定 pH 值的水溶液,保证生物炭-水溶液 pH 值在中性左右,分别加入提前配制好的肉桂酸-甲醇储备液,设置 7 种不同浓度的肉桂酸溶液,每种浓度两个空白对照(用不同 pH 值水溶液加满,不留顶空),盖好瓶盖,称重.将棕色瓶密封保存置于恒温振荡器中振荡 7 d.将振荡后的棕色瓶取出离心(2500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min).离心后测定上清液 pH 值,取出 2 mL 上清液过 0.22 μm 滤膜,置于 2 mL 色谱瓶中待测.未添加生物炭空白的肉桂酸回收率为 94.8% \pm 5.1%.

1.4 肉桂酸的分析与检测

肉桂酸的检测采用超高效液相色谱系统(Waters ACQUITY UPLCTM),UPLC 紫外检测器,色谱柱为 Waters ACQUITY UPLCTM BEH C_{18} 柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm);流动相为乙腈和水(体积比 40%:60%),水相采用 pH 值为 3.2 的醋酸溶液;流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 270 nm,柱温为 40 ℃,进样量为 2.0 μL .肉桂酸的浓度用外标法定量.

1.5 吸附数据处理

生物炭对水溶液中肉桂酸的吸附均用 Freundlich 吸附等温线模型进行拟合,本文采用其对吸附数据进行了拟合.Freundlich 吸附等温线模型如下式(1):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^N \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时吸附剂上肉桂酸的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时水相中肉桂酸的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 吸附系数,其单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/N}$; N 为拟合常数,无量纲. N 越接近 1 表明为线性吸附等温线,吸附以分配作用为主; $N < 1$ 时为非线性等温线, N 值越小表示等温线的非线性越大,吸附以表面吸附为主^[24].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 热解温度对生物炭理化性质的影响

表 1 为不同热解温度制备的生物炭的理化性质及元素组成.生物炭的产率随着热解温度的升高而降低.BC300—BC700 总 C 含量(68.60%—91.31%)及表面 C 含量(73.35%—85.89%)均随热解温度的升高而升高,BC700—BC900 总 C 含量(90.98%—91.51%)与表面 C 含量(85.37%—86.04%)变化不大.随热解温度的升高,生物炭的 H/C 原子比急剧降低,说明生物炭的芳香化程度随热解温度的升高而增大^[7].BC300—BC700 总的(N+O)/C 原子比及表面(N+O)/C 原子比均降低,说明随热解温度的升高,生物炭的极性降低,而随着热解温度继续升高(800—900 ℃),生物炭总的及表面(N+O)/C 原子比基本保持不变,说明一些含 O 官能团和含 N 官能团具有高热稳定性.表 1 显示生物炭灰分含量和表面 Si 的含量随热解温度的升高而增加,表明随着热解温度的升高,无机物在生物炭中占比越来越高^[25-26].

表 1 生物炭的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of biochar

生物炭 Biochar	产率 Yield/%wt.	元素分析 Elemental analysis				灰分 Ash %wt.	H/C ^b	(O+N) /C ^b	表面元素分析 XPS				(O+N) /C ^c	比表面积 SA ^d / (m ² ·g ⁻¹)
		N/ %wt.	C/ %wt.	H/ %wt.	O ^a / %wt.				C	N	O	Si		
BC300	41.70	0.99	68.60	4.54	23.64	2.22	0.794	0.270	73.35	1.37	23.41	1.86	0.26	7.68
BC400	28.98	0.67	79.47	3.50	13.05	3.30	0.529	0.130	81.14	1.26	15.49	2.11	0.16	4.05
BC500	25.16	0.72	87.15	2.84	5.95	3.34	0.390	0.058	84.13	2.21	11.05	2.62	0.12	4.20
BC600	23.12	0.67	89.97	1.81	3.77	3.78	0.242	0.038	84.23	2.56	9.44	3.77	0.11	4.44
BC700	22.09	0.88	91.31	1.29	2.36	4.16	0.170	0.028	85.89	1.13	9.31	3.66	0.09	4.35
BC800	20.77	0.78	90.98	0.87	2.91	4.46	0.115	0.031	86.04	1.55	8.77	3.64	0.09	46.90
BC900	19.80	0.39	91.51	0.57	3.01	4.52	0.074	0.028	85.37	1.86	8.73	4.04	0.10	39.70

^a由质量差计算得到; ^b总的原子数量比; ^c表面原子数量比; ^dBrunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算得

^a Calculated by mass difference; ^b The ratio of bulk atoms; ^c The ratio of surface atoms; ^d Calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) model.

图 1 是生物炭样品的傅里叶红外光谱图。3400 cm⁻¹附近为酚羟基或醇羟基的 O—H 键伸缩振动吸收峰, 2910、2854、1458、1370 cm⁻¹处为脂肪碳的甲基和亚甲基中 C—H 键吸收峰; 2400—2100 cm⁻¹处为 C≡C 和 C≡N 叁键伸缩振动吸收峰; 1700—1740 cm⁻¹处为羧基、醛基和酮中的 C=O, 1620—1500 cm⁻¹处为苯环或木质素中 C=C 双键吸收峰; 在 1100 cm⁻¹处为碳水化合物或多糖结构中的 C—O 键及无机物的 Si—O 键振动吸收峰; 1000—650 cm⁻¹主要是与双键碳原子相连的 C—H 键吸收峰以及脂类化合物 C—C 键吸收峰^[27]。BC300—BC700 表面官能团 O—H、C—H、C—O, 和 C=O 等含量都明显下降, 700 °C—900 °C 时官能团含量没有明显变化, 与元素分析的结果一致。

图 2 显示了热解温度对表面官能团的影响, BC300 中 C—C/C=C 含量明显低于其它温度, 说明 BC300 并未完全热解, 且 C—O/C—OH 的含量随着热解温度的升高呈下降趋势, 这是由于随着热解温度的升高, 生物炭表面的官能团越来越少^[7,28]。表 1 中, 随热解温度的升高, 生物炭的比表面积整体呈上升趋势, 但 BC300 比表面积 (7.68 m²·g⁻¹) 大于 BC400—BC700 (4.05—4.35 m²·g⁻¹), 可能是由于热解过程中生物炭表面结构及组成的不同导致。BC800 (46.9 m²·g⁻¹) 和 BC900 (39.7 m²·g⁻¹) 比表面积明显增大, 是由于相对于 BC300—BC700 而言, 高温使大量有机物质分解和挥发, 形成大量孔结构, 使得比表面积增加^[22]。

2.2 生物炭对肉桂酸的吸附等温线

Freundlich 吸附等温线模型是一种常用的等温线吸附模型, 模型拟合的参数值见表 2, 7 种温度制备的生物炭对肉桂酸吸附数据拟合的相关关系 R^2 值为 0.9249—0.9815, 说明 Freundlich 模型能较好地描述

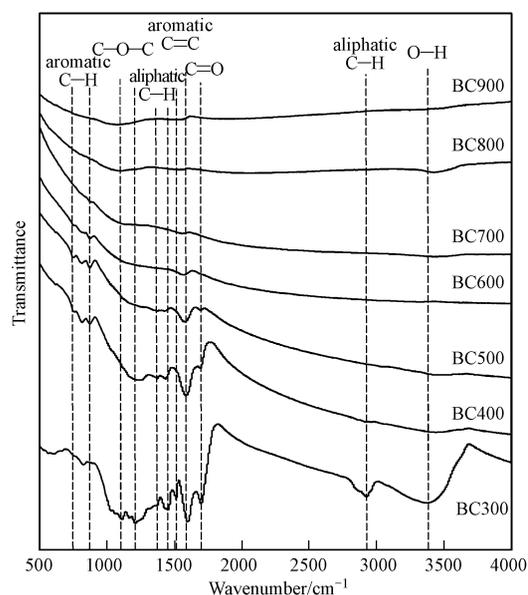


图 1 生物炭红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of the biochars

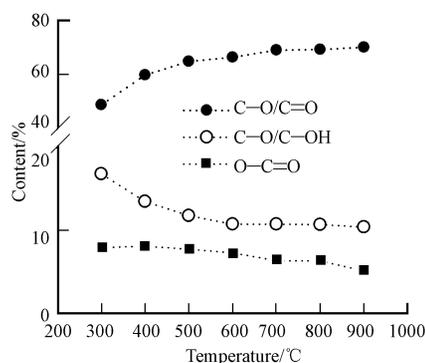


图 2 热解温度对生物炭表面官能团的影响

Fig.2 Effect of pyrolysis temperature on the content of surface functional groups of biochars

水环境中生物炭对肉桂酸的吸附行为.同时,表 2 显示 7 种生物炭吸附的 N 值在 0.5250 到 0.8750 之间,表现为非线性吸附,说明生物炭对肉桂酸的吸附以表面吸附为主^[24].肉桂酸在不同生物炭上的 $\lg K_d$ 值范围为 2.69—3.25(表 2),说明 7 种温度制备的生物炭对肉桂酸均具有较强的吸附能力.

表 2 肉桂酸的吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting parameters for the sorption isotherms of cinnamic acid

生物炭 Biochar	Freundlich 模型拟合参数 Freundlich isotherm fitting parameters			$\lg K_d$ 范围 Range of $\lg K_d$	平衡 pH Equilibrium pH
	K_f	N	R^2		
BC300	1124.5	0.7402	0.9735	2.72—3.03	6.03—6.79
BC400	872.8	0.8750	0.9249	2.69—3.05	6.85—8.14
BC500	1403.4	0.6751	0.9815	2.80—3.20	6.21—9.19
BC600	1662.6	0.5250	0.9435	2.71—3.25	5.72—8.75
BC700	1369.3	0.6850	0.9593	2.84—3.20	6.68—8.99
BC800	1398.2	0.7867	0.9791	2.92—3.19	6.93—8.70
BC900	1656.8	0.7023	0.9719	2.88—3.21	6.64—8.04

2.3 生物炭对肉桂酸的吸附机理

生物炭对肉桂酸的吸附等温线见图 3a,其并不能明显呈现不同热解温度制备的生物炭对肉桂酸的吸附量大小关系.因此,为比较不同生物炭的吸附量大小,根据拟合的吸附等温线参数,计算出生物炭-水溶液中吸附平衡后水相肉桂酸低、中、高的 3 个浓度点($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时生物炭上的吸附量,结果如图 4,BC900 在任何肉桂酸浓度下均具有最高的吸附量,同时 BC800 在高肉桂酸浓度($6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)下具有与 BC900 相当的吸附量.研究表明生物炭比表面积越大,吸附点位越多,对吸附质的吸附量越大^[23].BC800 和 BC900 的比表面积分别为 $46.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $39.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远远大于其它生物炭的比表面积,因此对肉桂酸具有较大的吸附量.然而,BC300 的比表面积为 $7.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,大于 BC400—BC700 的比表面积($4.05—4.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),其对肉桂酸的吸附量并不比 BC400—BC700 都高,此外,在低浓度($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)肉桂酸水溶液中,BC600 的吸附量较大,说明生物炭对肉桂酸的吸附不仅受比表面积的影响,还有其它的影响因素.

为了深入分析其它因素的影响,本研究将 7 种不同热解温度下制备的生物炭对肉桂酸的吸附等温线进行了比表面积标化处理(见图 3b),根据标化后吸附量的大小分成 3 组:BC400—BC700、BC300 和 BC800—BC900.标化之前 BC800—BC900 对肉桂酸具有最大的吸附量,但是标化后吸附量却最小,说明 BC800 和 BC900 的大量吸附点位可能被其它物质占据,这正与其高含量的灰分相符.有研究表明,生物炭的灰分含量高,可以阻塞生物炭的孔结构和占据表面吸附点位,从而降低生物炭对化合物的吸附^[14].BC300 对肉桂酸的吸附等温线的比表面积标化吸附量和未标化吸附量一样都小于 BC400—BC700, Freundlich 吸附等温线拟合结果表明,BC300 对肉桂酸的吸附为表面吸附为主,因此表面吸附点位数量为主要影响因素,而 BC300 含有最大量的异质性原子(H、N、O)(表 1 和图 1),会占据有效的吸附点位,阻止生物炭对肉桂酸的吸附^[23,29],因此 BC300 对肉桂酸的吸附小于 BC400—BC700.综合分析,经比表面积标化后,由于受到灰分和表面官能团的影响,不同热解温度制备的生物炭对肉桂酸吸附量的大小关系如下:BC400—BC700>BC300>BC800—BC900(图 3b).

根据比表面积标化结果,相对实验所用其它温度制备的生物炭,BC400、BC500、BC600 和 BC700 对肉桂酸的标化吸附量更为接近,但吸附量仍然存在差异.比表面积标化之前,BC400 对肉桂酸的吸附量小于 BC500 和 BC700(图 4),标化后的吸附量与 BC500 和 BC700 相当(图 3b),说明比表面积是影响肉桂酸在 BC400 与 BC500、BC700 上吸附差异的主要因素^[30].

图 3b 显示,当水相肉桂酸浓度大于 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BC600 对肉桂酸的标化吸附量要小于 BC500 和 BC700.而这与未标化之前的吸附情况相似——当水相肉桂酸浓度大于 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BC600 对肉桂酸的吸附量小于 BC500 和 BC700(图 4),说明比表面积不是引起 BC600 与 BC500、BC700 差异的主要因素.此外,如果是生物炭表面官能团或灰分的影响,将会导致任何肉桂酸浓度下 BC600 与 BC500、BC700

对肉桂酸的吸附量大小顺序呈相似的规律^[31],而当水相肉桂酸浓度小于 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,BC600 对肉桂酸的吸附量与 BC500 和 BC700 近似;当水相肉桂酸浓度大于 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,BC600 对肉桂酸的吸附量明显小于 BC500 和 BC700,如图 3a 和 3b.因此,BC600 与 BC500、BC700 对肉桂酸吸附量的差异与生物炭表面官能团和灰分含量均无明显关系.

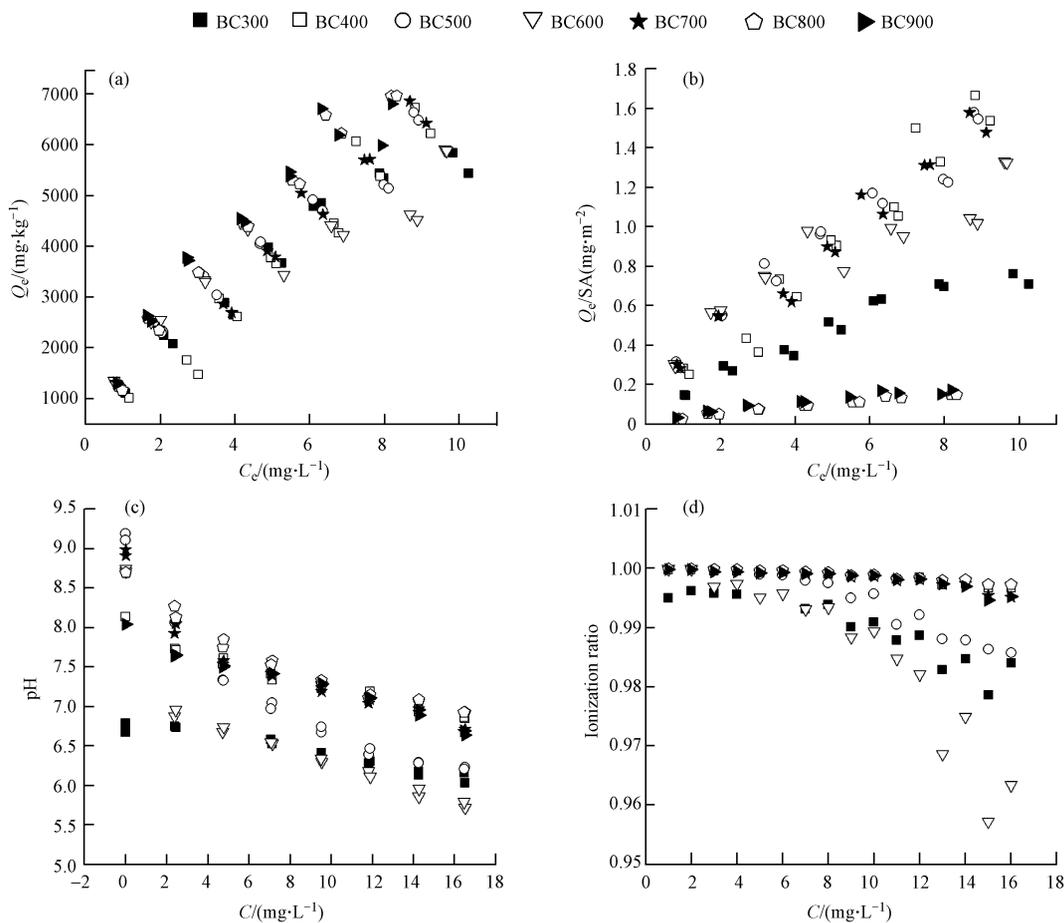


图3 (a)生物炭对肉桂酸的吸附等温线;(b)比表面积归一化吸附等温线;(c)生物炭-水溶液 pH 变化和(d)肉桂酸电离比率图(C_e 代表吸附平衡时肉桂酸水相浓度; C 代表初始肉桂酸浓度)

Fig.3 (a) Sorption isotherms of cinnamic acid on biochars; (b) specific surface area normalized sorption isotherm; (c) pH variation of biochar-water system, and (d) ionization ratio of cinnamic acid (C_e is the concentration of cinnamic acid in aqueous phase after sorption equilibrium; C is the initial concentration of cinnamic acid)

虽然本研究中调节了不同生物炭-水溶液 pH 到中性左右,但不同生物炭-水溶液的 pH 仍存在一定的差异(BC600 水溶液的 pH 小于 BC500 和 BC700 水溶液的 pH),同时加入肉桂酸($\text{p}K_a = 4.37$)后,肉桂酸解离释放质子,使生物炭-水溶液 pH 降低,如图 3c.生物炭-水溶液 pH 的变化最终导致肉桂酸的解离量的不同,图 3d 显示 BC600 水溶液中低浓度肉桂酸使其解离量与 BC500 和 BC700 水溶液中的解离量相近,随着肉桂酸浓度增加,BC600 水溶液中肉桂酸的解离量显著小于在 BC500 和 BC700 水溶液中的解离量.生物炭表面含有酚羟基(图 2),而碳基材料表面的酚羟基 $\text{p}K_a$ 范围为 8—10 左右^[32],在高浓度肉桂酸浓度下($>6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下,生物炭-水溶液的 pH 都小于 8(图 3c),生物炭表面酚羟基基本不电离,可以与电离的肉桂酸形成较强的氢键($-\text{OH}\cdots^- \text{O}-\text{C}=\text{O}$),因为 BC600-水溶液相对 BC500 和 BC700-水溶液的 pH 较低,导致肉桂酸解离量较低,能够与生物炭表面酚羟基形成氢键的量减少,最终引起其吸附量小于 BC500 和 BC700.

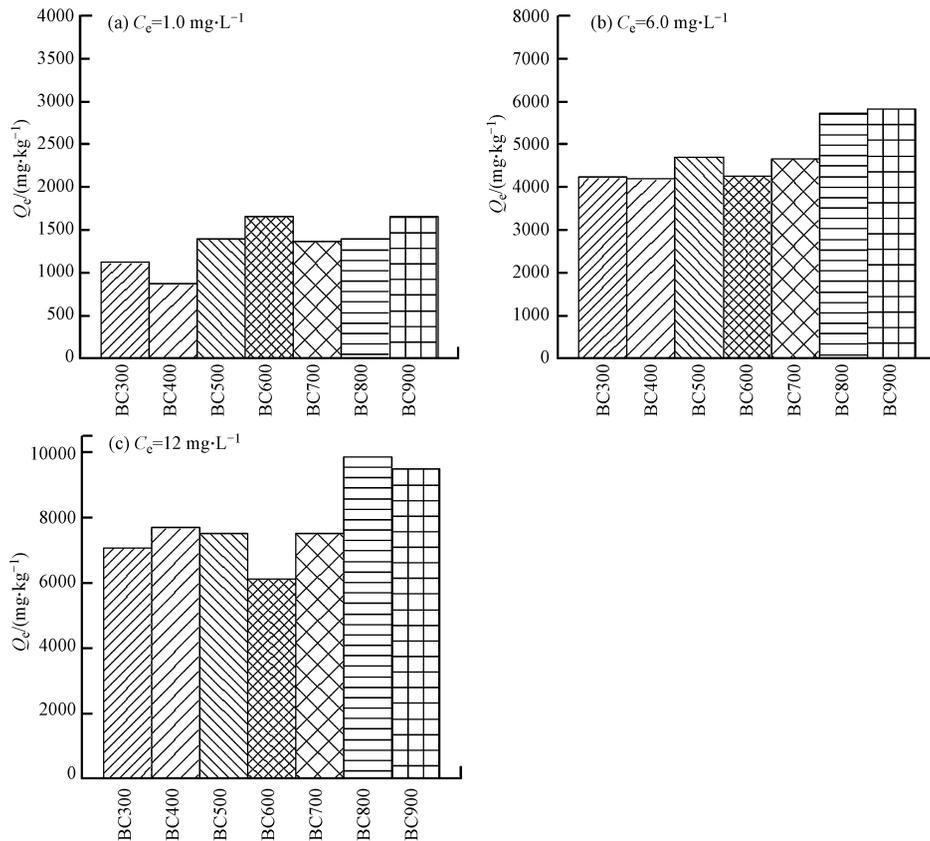


图4 水相肉桂酸浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a)、 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) 和 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c) 时生物炭的吸附量

Fig.4 Sorption capacity of biochars with aqueous cinnamic acid concentration of $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) and $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c)

3 结论 (Conclusion)

(1) 不同温度热解的生物炭性质存在较大差异,但对肉桂酸的吸附都呈明显的非线性关系,以表面吸附为主;

(2) 随热解温度的升高,生物炭对肉桂酸的吸附量大致呈增加的趋势,比表面积是生物炭吸附肉桂酸的主导因素,氢键作用也促进了生物炭对肉桂酸的吸附;但是,通过抑制氢键作用和占用吸附点位,溶液低 pH、生物炭表面灰分和异质性原子会降低生物炭对肉桂酸的吸附。

(3) 生物炭对肉桂酸具有较强的吸附强度 ($\lg K_d$ 范围为 2.69—3.25),能够有效降低其在环境中的浓度,从而可以作为土壤添加剂来减少肉桂酸的化感作用对农作物的负面效应。

参考文献 (References)

- [1] HAN L, RO K S, SUN K, et al. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(24): 13274-13282.
- [2] JIE J, KE S, WU F, et al. Single-solute and bi-solute sorption of phenanthrene and dibutyl phthalate by plant-and manure-derived biochars [J]. Science of the Total Environment, 2014, 473-474(3): 308-316.
- [3] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(1): 223-228.
- [4] YANG Y, SHENG G. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(16): 3635-3639.
- [5] RENNER R. Rethinking biochar [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 5932-5933.
- [6] LEHMANN J, GAUNT J, RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review [J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2006, 11(2): 395-419.
- [7] CHEN B, ZHOU D, ZHU L. 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.
- [8] 周尊隆, 吴文玲, 李阳, 等. 3 种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 813-819.
ZHOU Z L, WU W L, LI Y, et al. Sorption and desorption behaviors of three PAHs by charcoals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 813-819(in Chinese).
- [9] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(3): 287-295.
WANG N, HOU Y, PENG J J, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3): 287-295(in Chinese).
- [10] MOHANTY P, NANDA S, PANT K K, et al. Evaluation of the physicochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: effects of heating rate[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2013, 104(1): 485-493.
- [11] GNIAZDOWSKA A, BOGATEK R. Allelopathic interactions between plants. Multi site action of allelochemicals[J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2005, 27(3): 395-407.
- [12] WU F, WANG X, XUE C. Effect of cinnamic acid on soil microbial characteristics in the cucumber rhizosphere[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2009, 45(4): 356-362.
- [13] 吕可, 潘开文, 王进闯, 等. 花椒叶浸提液对土壤微生物数量和土壤酶活性的影响[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(9): 1649-1654.
LÜ K, PAN K, WANG J, et al. Effects of *Zanthoxylum bungeanum* leaf extract on soil microbe quantity and enzyme activities[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(9): 1649-1654(in Chinese).
- [14] LI S, XU C, WANG J, et al. Cinnamic, myristic and fumaric acids in tobacco root exudates induce the infection of plants by *Ralstonia solanacearum*[J]. *Plant & Soil*, 2016, 412: 381-395.
- [15] 陈绍莉, 周宝利, 王茹华, 等. 嫁接对茄子根系分泌物中肉桂酸和香草醛的调节效应[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(11): 2394-2399.
CHEN S L, ZHOU B L, WANG R H, et al. Regulation effects of grafting on cinnamic acid and vanillin in eggplant root exudates[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(11): 2394-2399(in Chinese).
- [16] BAZIRAMAKENGA R, LEROUX G D, SIMARD R R. Effects of benzoic and cinnamic acids on membrane permeability of soybean roots [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 1995, 21(9): 1271-1285.
- [17] 董艳, 董坤, 杨智仙, 等. 肉桂酸对蚕豆枯萎病发生的影响及间作缓解机制[J]. *土壤学报*, 2017, 54(2): 503-515.
DONG Y, DONG K, YANG Z X, et al. Effect of cinnamic acid on incidence of faba bean fusarium wilt and incidence-mitigating mechanisms of wheat and faba bean intercropping[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 52(7): 503-515(in Chinese).
- [18] 李天亮, 李天来, 臧健, 等. 生物炭对加入外源肉桂酸土壤酶活性、微生物结构及土壤养分的影响[J]. *华北农学报*, 2013, 28(3): 210-216.
LI L L, LI T L, ZANG J., et al. The effect of biochar on soil enzyme activity, microbial community structure and soil nutrient content in the soil amended with cinnamic acid[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2013, 28(3): 210-216(in Chinese).
- [19] NI J, PIGNATELLO J J, XING B. Adsorption of aromatic carboxylate ions to black carbon (biochar) is accompanied by proton exchange with water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9240-9248.
- [20] LATTAO 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.
- [21] UCHIMIYA M, WARTELLE L H, BODDU V M. Sorption of triazine and organophosphorus pesticides on soil and biochar[J]. *J Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(6): 2989-2997.
- [22] CHUN Y, SHENG G, CHIOU C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [23] ZHANG G, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [24] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, AHMAD M, et al. Enhanced sulfamethazine removal by steam-activated invasive plant-derived biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 290: 43-50.
- [25] PENG X, YE L L, WANG C H, et al. Temperature-and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2011, 112(2): 159-166.
- [26] 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.
- [27] QIU Y P, CHENG H Y, XU C, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption[J]. *Water Resources Research*, 2008, 42(3): 567-574.
- [28] SCHMIDT M W I, NOACK A G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777-793.
- [29] AND J J P, XING B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles docx[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 1-11.
- [30] 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, ZHOU Q. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5): 768-780(in Chinese).
- [31] HUANG W, CHEN B. Interaction mechanisms of organic contaminants with burned straw ash charcoal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(10): 1586-1594.
- [32] A'LVAREZ-MERINO M A, FONTECHA-CAMARA M A, LOPEZ-RAMON M V, et al. Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons[J]. *Carbon*, 2008, 46(5): 778-787.