

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020060301

张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 等. 去灰分对生物炭理化性质及芳香族污染物吸附的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3161-3170.

ZHANG Meng, LYU Yaobin, ZHU Yitao, et al. Impact of deashing treatment on biochar physicochemical properties and sorption mechanisms of aromatic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3161-3170.

## 去灰分对生物炭理化性质及芳香族污染物吸附的影响\*

张萌<sup>1\*\*</sup> 吕耀斌<sup>1</sup> 朱一滔<sup>1</sup> 施羲渊<sup>1</sup>  
李威<sup>1</sup> 李萍萍<sup>1</sup> 王喜龙<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 生物与环境学院, 南京, 210037;

2. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京, 100871)

**摘要** 本研究考察极性和非极性芳香族化合物 1-萘酚和萘在以小麦秸秆为原料、不同炭化温度(300、400、500 °C)下制得的原始生物炭以及去灰分处理后生物炭上的吸附, 以探究生物炭的矿物组分对其吸附芳香族污染物的影响机制。结果表明, 去灰分后, 萘和 1-萘酚在生物炭上的有机碳标准化吸附分配系数  $K_{oc}$  普遍增大(除了 1-萘酚在 300 °C 生物炭上的  $K_{oc}$  值减小), 吸附等温线的非线性程度增强, 主要是由于去灰分改变生物炭的组成结构和表面性质。去灰分后, 生物炭的整体极性略有提高, 而表面极性明显降低, 表明矿物组分影响生物炭中极性官能团的空间分布, 有助于极性官能团在生物炭表面的向外暴露。与脂肪碳相比, 原始和去灰分生物炭中的芳香碳组分对于萘和 1-萘酚是更为有效的吸附位点, 其与这些芳香族化合物间的疏水作用是主导吸附机制。去灰分潜在增加了生物炭的芳香碳含量, 增强其芳香性; 同时减少生物炭表面极性官能团的暴露, 使得原来被屏蔽的疏水吸附域外露, 促进与目标化合物的疏水作用, 导致吸附强度( $K_{oc}$ )增大。除了疏水作用, 1-萘酚结构中的极性官能团—OH 能与矿物含氧表面或极性官能团形成氢键作用, 对其在低温生物炭(300 °C)上的吸附有重要贡献, 去灰分后氢键作用减弱, 导致吸附强度( $K_{oc}$ )下降。这说明生物炭中的无机矿物一方面可以通过特定作用机制有效结合芳香族有机污染物, 该作用对总吸附的贡献与污染物性质、生物炭的制备温度和理化属性以及二者之间的主导作用机制有关; 另一方面屏蔽有机组分上和孔内的有效吸附位点, 抑制芳香族污染物在生物炭上的吸附, 酸洗去灰分对生物炭吸附芳香族污染物的影响取决于这两个方面的平衡。

**关键词** 生物炭, 芳香族污染物, 吸附, 去灰分。

## Impact of deashing treatment on biochar physicochemical properties and sorption mechanisms of aromatic pollutants

ZHANG Meng<sup>1\*\*</sup> LYU Yaobin<sup>1</sup> ZHU Yitao<sup>1</sup> SHI Xiyuan<sup>1</sup>  
LI Wei<sup>1</sup> LI Pingping<sup>1</sup> WANG Xilong<sup>2</sup>

(1. Co-Innovation Center for Sustainable Forestry in Southern China, College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing, 210037, China; 2. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

**Abstract:** To elucidate the mineral effects of biochars on their sorption for aromatic pollutants, sorption of a polar aromatic compound (1-naphthol) and a nonpolar one (naphthalene) by wheat

2020年6月3日收稿(Received: June 3, 2020).

\* 国家自然科学基金(41701555, 31700441), 中国博士后科学基金(2020M671507)和南京林业大学大学生创新训练计划项目(2019NFUSPITP0434)资助。

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41701555, 31700441), China Postdoctoral Science Foundation (2020M671507) and Students Practice Innovation and Training Program of Nanjing Forestry University (2019NFUSPITP0434).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13815862676, E-mail: zhangmeng@njfu.edu.cn

**Corresponding author,** Tel: 13815862676, E-mail: zhangmeng@njfu.edu.cn

straw-derived biochars obtained at different charring temperatures (i.e., 300, 400 and 500 °C) and the corresponding deashed biochars was investigated. The results showed that organic carbon-normalized distribution coefficients ( $K_{oc}$ ) and isotherm nonlinearity of naphthalene and 1-naphthol by biochars generally increased after deashing, except the  $K_{oc}$  value of 1-naphthol on W300, attributed to alteration of biochar structures and surface properties caused by mineral removal. The increased bulk polarity and decreased surface polarity after deashing treatment indicated that minerals in biochars influenced the spatial distribution of polar functional groups within biochars and would benefit the external exposure of polar groups on the surface of biochars. The aromatic carbon components in the original and deashed biochars served as more effective domains for naphthalene and 1-naphthol sorption over the alkyl carbon ones; the hydrophobic interactions between these two aromatics and the aromatic components in biochars dominated their sorption by the tested biochars. Deashing increased aromatic carbon content of biochars and their aromaticity; such a process also reduced exposure of polar groups on biochar surfaces, which increased accessibility of aromatics to their hydrophobic carbon domains, thereby enhancing the hydrophobic interactions between biochars and aromatic compounds. Hence, sorption affinity ( $K_{oc}$ ) of naphthalene and 1-naphthol was enhanced. The polar —OH substitution in 1-naphthol structure was able to interact with mineral O-containing surface or polar groups via hydrogen bonds, which greatly contributed to its sorption on the low-temperature (300 °C) biochar. Deashing treatment weakened the H-bonding interactions, which could account for higher  $K_{oc}$  value of 1-naphthol by the original biochar obtained at 300 °C than that by its corresponding deashed one. This illustrated that the inorganic minerals in biochars could bind aromatic pollutants through specific interactions and their contribution to total sorption varied with properties of both compounds and biochars and the dominant interaction mechanism between them, but suppressed sorption of aromatics on biochars by covering the effective sorption sites of organic moieties and blocking the pores in biochars. Therefore, effects of acid-deashing treatment on sorption of aromatic pollutants by biochars were controlled by the balance of the two aspects.

**Keywords:** biochar, aromatic pollutants, sorption, deashing.

生物炭是生物质在无氧条件下经热解作用得到的性质稳定、富含碳的残余物<sup>[1]</sup>,它可以改良土壤,提高土壤肥力;固碳减排,缓解气候变化<sup>[2]</sup>;对有机污染物的吸附能力很强,在水土污染控制方面具有重要的应用价值,近年来引起广泛关注<sup>[3-4]</sup>.研究表明,土壤矿物与土壤有机质的相互作用屏蔽有机质中的吸附位点,减弱吸附位点的可达性,显著降低其对有机污染物(如多环芳烃)的吸附,从而影响有机污染物在土壤中的吸附行为和归趋<sup>[5-6]</sup>.因而生物炭中的矿物组分可能极大地影响其结构特性以及对有机污染物的吸附性能<sup>[7-8]</sup>.Sun等发现,去灰分处理后,生物炭对典型多环芳烃菲的吸附明显增强<sup>[9]</sup>.该现象与Li等<sup>[10]</sup>的研究结果相反,其报道称去灰分后,双酚A在300—400 °C生物炭上的吸附减弱.陈建等<sup>[11]</sup>和何琦等<sup>[12]</sup>的研究同样发现,去灰分降低了生物炭对PPCPs类药物卡马西平和有机氯农药硫丹的吸附.以上高度不一致的研究结果表明,去灰分对生物炭理化属性的改变将如何影响不同性质有机污染物在生物炭上的吸附行为及相关作用机制尚未明晰,有待进一步探讨.另外,鉴于生物炭的非均一性,相较于整体理化性质,生物炭的表面化学组成(如芳香碳和脂肪碳)和表面极性对有机污染物吸附的影响更显著<sup>[9]</sup>,而目前关于去灰分对生物炭表面性质的改变影响有机污染物吸附性的内在机制研究相对有限.最近的一项研究表明,去灰分降低了生物炭的整体和表面极性,暴露内部有机质吸附位点,显著提高新烟碱类农药在高温生物炭(500 °C和700 °C)上的吸附,但对其在低温生物炭(300 °C)上的吸附无明显影响<sup>[13]</sup>.这说明无机矿物对生物炭吸附有机污染物的影响作用与生物炭的制备温度及相应的理化性质有关<sup>[14]</sup>.

本研究以不同炭化温度(300、400、500 °C)下制得的小麦秸秆生物炭为对象,系统研究酸洗去灰分对生物炭表面积、孔隙度、极性官能团、整体和表面化学组成等理化属性的改变,以及对极性(1-萘酚)和

非极性(萘)芳香族有机污染物吸附的影响,分析生物炭的矿物组分对其吸附有机污染物的内在影响机理,为有机污染物环境行为的预测及生物炭在有机污染控制方面的应用提供科学依据。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 生物炭的制备及去灰分处理

以小麦秸秆为原材料制取生物炭。将小麦秸秆风干、切成 10 cm 小段置于炭化炉,以  $8.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  程序升温,隔绝氧气分别在 300、400、500  $^{\circ}\text{C}$  下炭化 5 h。用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 和超纯水洗至中性后于 105  $^{\circ}\text{C}$  干燥,研磨过 60 目筛得到原始生物炭,标记为 W300、W400 和 W500。

在原始生物炭样品中加入约 5 倍固体体积的 HCl/HF ( $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 混合溶液,室温下在水平振荡器上以  $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速振荡 12 h,充分混合后离心,去除上清液。该酸洗过程重复 5 次,然后用超纯水清洗去除残留的 HCl 和 HF 至中性。最后冷干、研磨,过 0.25 mm 筛得到去灰分生物炭,标记为 DW300、DW400 和 DW500。

### 1.2 理化性质表征

运用美国 PerkinElmer 公司 2400 II 型元素分析仪测定原始和去灰分生物炭样品的 C、H、N 元素含量,每个样品平行测定两次,取算术平均值表示整体元素含量。生物炭样品置于马弗炉 900  $^{\circ}\text{C}$  下高温灼烧 4 h 后所得残余物质量占样品质量的百分比,即为灰分含量;氧含量根据质量平衡差减法计算得到。运用英国 Kratos 公司的 AXIS-UltraDL 型多功能成像 X 射线光电子能谱(XPS)仪测得原始和去灰分生物炭的表面元素组成(C、N、O、Si)和含碳官能团分布。固相 $^{13}\text{C}$ -核磁共振(NMR)谱图通过德国 Bruker 公司 Advance III 型 400 MHz 核磁共振波谱仪测定得到,以分析吸附剂样品的化学结构组成。生物炭样品的表面积和孔隙度由美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动比表面积及孔隙分析仪利用  $\text{N}_2$  吸附法测得。其中样品的表面积通过相对压力  $P/P_0$  在 0.05—0.3 范围内的吸附数据,应用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得到;而样品的微孔( $< 2\text{ nm}$ )体积采用  $P/P_0 < 0.05$  范围内的吸附数据由 Dubinin-Radushkevich (DR) 方法计算得到,介孔(2—50 nm)和大孔( $> 50\text{ nm}$ )体积通过解吸数据应用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算得到。

### 1.3 批次吸附平衡实验

选取结构相同、极性不同的萘和 1-萘酚为目标芳香族污染物。准确称取一定量的萘和 1-萘酚(纯度 $> 99\%$ ,美国 J&K 科技有限公司),溶解于甲醇(色谱纯,百灵威科技有限公司)中作为储备液;然后用背景溶液稀释成 10 个浓度梯度,浓度范围为目标化合物水溶解度的 5%—90%,溶液中甲醇的含量控制在 0.1%(V/V) 以下,以避免共溶剂效应。背景溶液含有  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  以保持稳定的离子强度和  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaN}_3$  抑制微生物活动以排除微生物降解的干扰。按照预实验确定的固液比,向预先称好一定质量吸附剂的聚四氟乙烯螺纹盖玻璃小瓶中加入不同浓度的吸附质溶液,每个浓度及空白对照均设 1 个平行样品,将所有样品瓶置于水平振荡器上,室温条件下以  $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  避光振荡。在预实验确定的吸附平衡时间(9 d),取下样品瓶,以  $4500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度离心 30 min,取 2 mL 上清液过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯滤膜。用高效液相色谱仪-紫外检测器(Agilent 1260)测定上清液中萘和 1-萘酚的剩余浓度,色谱柱为安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱( $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$ ),柱温为( $26\pm 1$ )  $^{\circ}\text{C}$ ,流动相为乙腈:超纯水 = 80:20 (V/V),流速为  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,进样量为  $10\text{ }\mu\text{L}$ ,检测波长为 275 nm。由空白对照组实验结果可知吸附过程中化合物的质量损失(样品瓶的吸附及化合物的挥发等)可忽略不计( $< 3\%$ ),固相吸附剂上萘和 1-萘酚的吸附量通过液相中该化合物的初始浓度  $C_0$  与平衡浓度  $C_e$  之差计算得到。

### 1.4 数据处理

采用 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合。

Freundlich 模型:

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

上式取对数后可得:

$$\lg Q_e = \lg K_f + n \lg C_e$$

其中,  $Q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 为吸附平衡时吸附质(萘和 1-萘酚)在固相吸附剂上的吸附量,  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为吸附平衡时萘和 1-萘酚在液相中的浓度,  $K_f$  为吸附系数 [ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$ ], 参数  $n$  为吸附等温线的非线性指标.

$$K_d = Q_e / C_e$$

$$K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

根据上式计算  $C_e = 0.04S_w$  和  $0.4S_w$  时, 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附分配系数. 其中,  $K_d$  ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 为固液分配系数,  $K_{oc}$  ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 为有机碳标化分配系数,  $f_{oc}$  为有机碳含量,  $S_w$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为水溶解度, 萘为  $31.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1-萘酚为  $866 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

采用 Pearson 相关分析研究吸附参数与吸附剂理化性质之间的线性相关性, Pearson 相关系数  $P$  和  $r$  由 SPSS 16.0 软件得到.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 原始和去灰分生物炭的理化性质

如表 1 所示, 随着炭化温度的升高, 生物炭的有机碳含量增加, 氧和氢含量减少, 说明炭化程度的加剧伴随脱水、脱羧和脱羰作用<sup>[15]</sup>. 同时, 整体极性指数 (O+N)/C 比值和 H/C 原子比值降低, 说明生物炭的憎水性和芳香性随着炭化温度的升高而增强. 与整体元素组成的变化趋势相同, 固相<sup>13</sup>C-NMR 数据显示生物炭中的总极性碳含量随着炭化温度的升高而降低, 而疏水碳和芳香碳含量随之升高, 表明随着炭化程度的升高, 生物炭由疏松、无定形的橡胶态软碳向紧实有序、高度芳香化的玻璃态硬碳转变<sup>[15]</sup>. 由 XPS 数据可知, 生物炭的表面碳含量高于整体碳含量, 表面极性指数小于整体的, 说明生物炭整体和表面化学组成的非均一性. 随着炭化温度的升高, 生物炭表面碳含量增加, 而表面氧含量减少, 表面极性指数 (O+N)/C 比值减小, 表面极性碳含量也减少, 进一步说明生物炭表面的极性减弱, 而表面憎水性增强. 此外, 生物炭的比表面积和孔隙度随着炭化程度的升高而急剧增大, 与诸多研究报道高温有利于生物炭的孔形成及脂肪碳解构以增大比表面积的结果一致<sup>[16-18]</sup>. 以上结果表明炭化温度对生物炭组成结构和表面特征有显著的影响.

生物炭的灰分含量随着炭化温度的升高而增加(表 1), 这与之前的文献报道结果一致<sup>[19]</sup>. 酸洗处理后, 生物炭的灰分显著减少 58.3%—60.7%. 表面矿物元素 Si 含量的显著降低同样表明 HCl/HF 酸洗有效地去除无机矿物, 主要是 HF 可以去除硅氧化物和硅酸盐<sup>[9, 13]</sup>. 去灰分处理使生物炭总 O 含量上升, 但表面 O 含量下降, 相应地, 除灰后生物炭的整体极性指数 (O+N)/C 比值略有升高, 但表面极性指数降低(表 1), 该变化与 Sun 等的研究结果类似<sup>[9]</sup>, 而与 Yang 等研究去灰分对腐殖酸理化性质的影响结果完全相反<sup>[5]</sup>. 与极性指数的变化趋势一致, 固相<sup>13</sup>C-NMR 数据表明去灰分后, 生物炭的总极性碳含量略有升高, 主要是烷氧碳的增多; 而 XPS 数据显示去灰分后, 生物炭的表面极性碳含量降低, 同样表现在烷氧碳的减少. 并且, 生物炭的灰分含量与其表面极性(包括 (O+N)/C 比值和极性碳含量)的相关性明显优于与整体极性的相关性(图 1). 这说明生物炭的矿物组分影响生物炭中极性官能团的空间分布, 有助于极性官能团在生物炭表面的向外暴露; 而去灰分处理使生物炭的表面极性降低, 尤其是烷氧基极性官能团向内部分布, 使原来被覆盖的疏水有机组分暴露出来. 去灰分处理后, 生物炭的芳香碳含量增加, H/C 原子比降低, 说明生物炭的芳香性增加(表 1). 除灰后生物炭的表面积、微孔、介孔及大孔数目均增加(表 1), 以提供更多的吸附位点.

### 2.2 去灰分对吸附强度 $\lg K_{oc}$ 的影响

萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附等温线如图 2 所示, 均可用 Freundlich 模型进行很好的拟合 ( $R^2 > 0.971$ ), 拟合结果列于表 2. 生物炭对萘和 1-萘酚的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ) 随着炭化温度的升高而明显增大, 与增大的表面积和孔体积一致. 酸洗去灰分处理后, 生物炭对萘和 1-萘酚的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ) 增大, 除了 1-萘酚在 W300 上吸附的  $\lg K_{oc}$  值降低. 去灰分处理增大生物炭的表面积和孔体积, 产生更多可供萘和 1-萘酚填充的孔隙结构和吸附的有效位点, 从而提高吸附强度  $\lg K_{oc}$  值. 因此, 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ) 与所有生物炭样品的表面积和孔隙度呈显著正相关关系(图 3).

表 1 原始和去灰分生物炭的理化性质  
Table 1 Physicochemical properties of the original and de-ashed biochars

整体元素组成		原子比		含碳官能团化学位移归属										
Bulk elemental composition		Atomic ratio		Chemical shift/ppm and carbon assignment										
C/%	H/%	N/%	O/%	灰分 Ash/%	H/C	(O+N)/C	0—50 非取代脂肪碳 Alkyl C/%	50—109 烷氧碳 O-alkyl C/%	109—145 芳香碳 Aromatic C/%	145—163 酚基碳 Phenolic C/%	163—190 羧基碳 Carboxyl C/%	190—220 羰基碳 Carbonyl C/%	极性碳 Polar C/%	疏水碳 Hydrophobic C/%
W300	54.4	2.37	0.68	25.8	16.8	0.52	0.37	29.5	9.50	44.0	8.6	6.1	2.3	73.5
W400	57.0	2.33	1.07	22.6	17.0	0.49	0.31	26.2	7.92	51.6	7.9	4.9	1.6	77.8
W500	63.3	2.07	1.15	12.9	20.6	0.39	0.17	23.1	6.29	58.0	7.6	3.7	1.4	81.0
DW300	59.8	2.52	1.38	29.6	6.69	0.51	0.39	20.5	10.7	52.9	8.7	5.5	1.7	73.4
DW400	63.8	2.35	1.61	25.1	7.17	0.44	0.32	13.5	9.33	64.1	8.3	3.7	1.1	77.6
DW500	68.7	2.19	1.45	19.1	8.58	0.38	0.23	11.4	8.56	67.7	8.2	3.4	0.8	79.0
表面元素组成 Surface elemental composition														
C/%		N/%		O/%		Si/%		表面极性碳 Surface polar C/%		表面积 Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )		微孔体积 Micropore volumes/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		介孔和大孔体积之和 Sum of meso- and macro-pore volumes/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
总和 Total	C—C	C—OH	C=O	COOH	(O+N)/C	Si	极性碳 Surface polar C/%	表面积 Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔体积 Micropore volumes/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔和大孔体积之和 Sum of meso- and macro-pore volumes/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )				
W300	71.0	49.8	16.6	4.7	0.0	12.0	21.2	29.34	0.0010	0.016				
W400	72.6	52.0	15.3	2.2	3.1	11.6	20.6	34.97	0.0012	0.028				
W500	74.5	56.0	10.5	1.4	6.6	11.4	18.5	38.83	0.0024	0.031				
DW300	81.0	61.0	12.1	3.5	4.4	3.40	20.0	35.06	0.0015	0.029				
DW400	88.5	71.1	11.6	3.5	2.3	1.67	17.4	49.92	0.0030	0.049				
DW500	90.2	73.1	8.30	3.3	5.5	1.59	17.1	51.34	0.0040	0.052				

注:极性碳含量为烷氧碳、酚基碳、羧基碳、羰基碳、醚基碳、醚基碳、醚基碳含量之和;疏水碳为芳香碳和非取代脂肪碳含量之和;表面极性碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;极性碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;羰基碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;羧基碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;醚基碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;醚基碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和;醚基碳为 C—OH、C=O 和 COOH 含量之和。



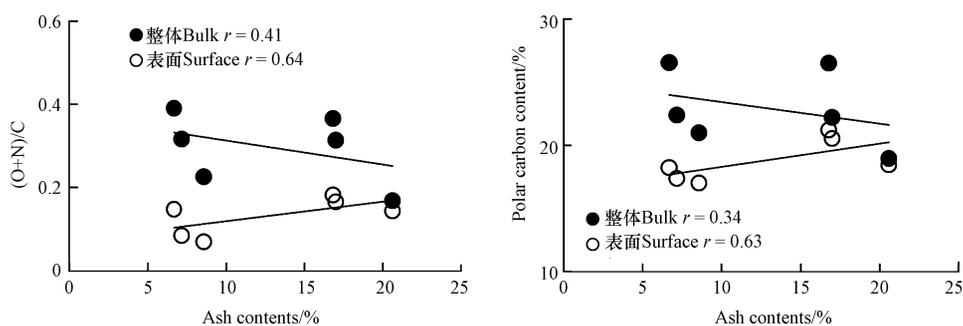


图 1 生物炭的灰分含量与整体和表面极性的相关性

Fig.1 Relationships between the ash content of all biochars and their bulk or surface polarity including (O+N)/C index and polar carbon content

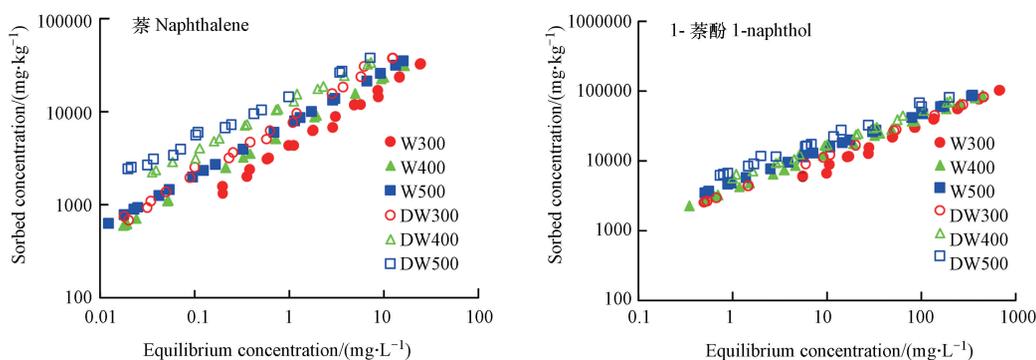


图 2 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附等温线

Fig.2 Sorption isotherms of naphthalene and 1-naphthol by original and de-ashed biochars

表 2 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附等温线的 Freundlich 模型拟合参数及分配系数

Table 2 Freundlich model parameters and concentration-dependent distribution coefficients for sorption of naphthalene and 1-naphthol by original and de-ashed biochars

化合物 Chemicals	吸附剂 Sorbents	Freundlich 模型参数 Freundlich model parameters			$\lg K_d$		$\lg K_{oc}$	
		$\lg K_f$	$n$	$R^2$	$C_e = 0.04S_w$	$C_e = 0.4S_w$	$C_e = 0.04S_w$	$C_e = 0.4S_w$
萘 Naphthalene	W300	3.64 ± 1.48	0.63 ± 0.01	0.996	3.61	3.24	3.87	3.50
	W400	3.79 ± 1.73	0.58 ± 0.02	0.997	3.75	3.33	3.99	3.57
	W500	3.87 ± 1.30	0.56 ± 0.01	0.992	3.83	3.39	4.03	3.59
	DW300	3.92 ± 1.81	0.60 ± 0.02	0.971	3.88	3.48	4.11	3.71
	DW400	4.09 ± 1.73	0.51 ± 0.01	0.988	4.04	3.55	4.24	3.75
	DW500	4.16 ± 1.69	0.49 ± 0.01	0.989	4.11	3.60	4.28	3.77
1-萘酚 1-naphthol	W300	3.34 ± 1.97	0.59 ± 0.03	0.995	2.71	2.30	2.97	2.56
	W400	3.59 ± 1.55	0.51 ± 0.01	0.995	2.84	2.35	3.08	2.59
	W500	3.69 ± 1.04	0.49 ± 0.01	0.979	2.91	2.40	3.11	2.60
	DW300	3.56 ± 1.57	0.51 ± 0.01	0.981	2.81	2.32	2.96	2.54
	DW400	3.75 ± 1.38	0.48 ± 0.01	0.974	2.94	2.42	3.14	2.61
	DW500	3.85 ± 1.82	0.46 ± 0.03	0.985	3.02	2.48	3.18	2.65

萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附的  $\lg K_{oc}$  值与生物炭的芳香碳含量显著正相关(图 4)。由表 1 可知,去灰分后生物炭的芳香性增强,促进了其与芳香族化合物之间的疏水作用和 $\pi$ - $\pi$ 键,从而提高对萘和 1-萘酚的吸附强度。萘和 1-萘酚可以作为电子供体与作为电子受体的生物炭芳香组分通过 $\pi$ - $\pi$ 键产生相互作用。1-萘酚结构中含有电子供体基团—OH使电子偏向芳香环,因而其芳香环上的电子密度高于萘。若 $\pi$ - $\pi$ 键是主导萘和 1-萘酚在生物炭上吸附的驱动力,那么对于同一生物炭样品而言,其对两种目

标化合物的  $\lg K_{oc}$  值应该遵循 1-萘酚 > 萘的关系,然而这与我们观察到的实验结果完全相反(表 2).本研究中萘和 1-萘酚在同一生物炭上吸附的  $\lg K_{oc}$  值的大小关系与两种化合物的辛醇-水分配系数  $\lg K_{ow}$  值的大小关系一致,即萘(3.29) > 1-萘酚(2.7).这表明相较于  $\pi$ - $\pi$  键,疏水作用(范德华力)对芳香族化合物萘和 1-萘酚在生物炭样品上的吸附起着更加重要的作用.生物炭中能够与芳香族化合物产生疏水作用的化学结构除了芳香碳,还有非取代脂肪碳组分.本研究中,萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附强度  $\lg K_{oc}$  与样品的非取代脂肪碳含量显著负相关(图 4),表明脂肪碳组分不是起主导作用的吸附域,可能是因其被无机矿物组分(6.6%—20.6%)屏蔽,减弱其对芳香族化合物的可达性.因此,与非取代脂肪碳相比,本实验所用小麦秸秆生物炭中的芳香碳组分对萘和 1-萘酚的吸附起着更重要的作用,并且其与目标化合物之间的疏水作用是化合物在生物炭上吸附的主导作用机制.

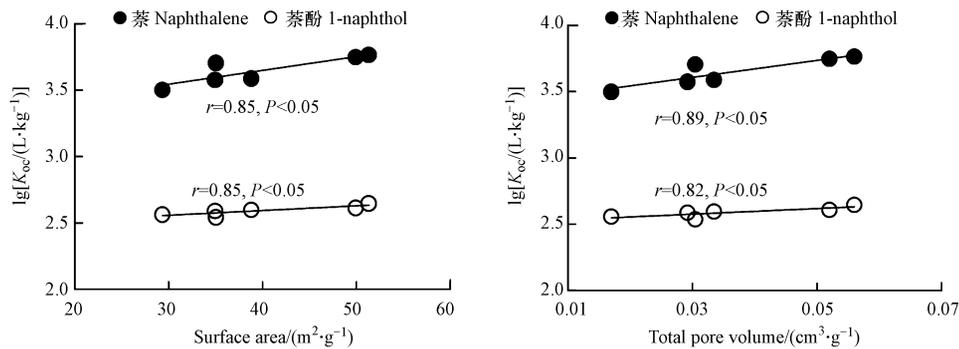


图 3 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ) 与生物炭表面积和孔隙度的相关性

Fig.3 Correlations between  $\lg K_{oc}$  values of naphthalene and 1-naphthol by original and deashed biochars and their surface area and porosity

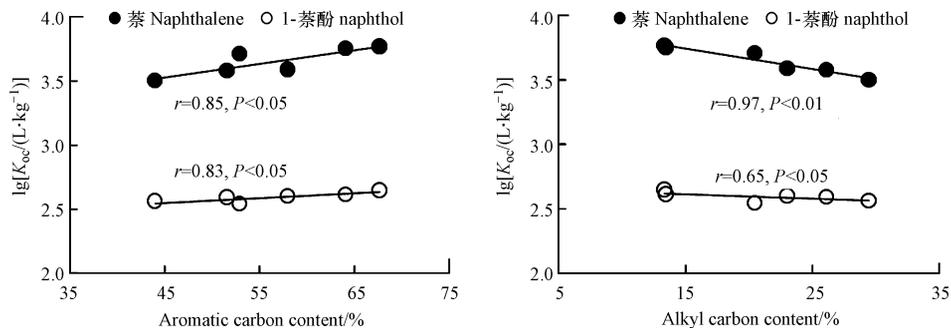


图 4 萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的  $\lg K_{oc}$  值与生物炭芳香碳和脂肪碳含量的相关性

Fig.4 Correlations between  $\lg K_{oc}$  values of naphthalene and 1-naphthol and the bulk specific parameters of all biochar samples including aromatic carbon and alkyl carbon content

萘和 1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附的  $\lg K_{oc}$  值与生物炭的表面极性指数 (O+N)/C 及表面极性碳含量呈显著负相关关系,而与生物炭的整体极性无显著相关性(图 5).说明由于生物炭的非均质性,相比于整体性质,生物炭的表面性质对吸附的影响更大.矿物组分利于极性官能团外露,屏蔽生物炭上的有效吸附位点;而去灰分处理减少生物炭表面的极性官能团分布,提高疏水吸附域的可达性,促进其与芳香族化合物之间的疏水作用,进而提高生物炭对萘和 1-萘酚的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ). DW300 吸附 1-萘酚的  $\lg K_{oc}$  值小于 W300,是因为除了疏水作用,1-萘酚结构中的极性官能团—OH 能够与矿物含氧表面或极性官能团形成氢键作用,该作用对其在低温生物炭上的吸附有重要贡献,去灰分后氢键作用减弱,导致吸附强度下降. Teixeira 等<sup>[20]</sup> 和 Zhang 等<sup>[21]</sup> 的研究均表明矿物表面含氧组分易于通过氢键与极性有机污染物(如磺胺甲噁唑)产生相互作用.因此,生物炭中的无机矿物组分一方面可以通过特定作用机制有效结合芳香族有机污染物,该作用对总吸附的贡献与污染物的性质、生物炭的制备温度和理化属性以及二者之间的主导作用机制有关;另一方面与有机碳复合,屏蔽有机组分中的有效吸附位点,抑制吸附.酸洗去灰分对生物炭吸附芳香族有机污染物的影响取决于这两个方面的平衡.

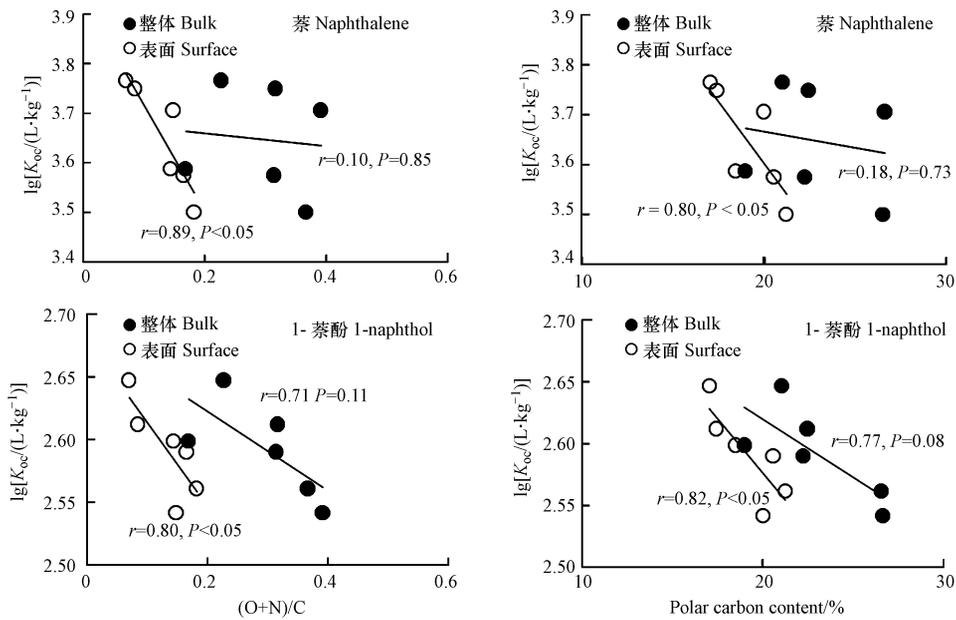


图5 萘和1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的  $\lg K_{oc}$  值与生物炭整体和表面极性的相关性  
**Fig.5** Relationships between  $\lg K_{oc}$  values of naphthalene and 1-naphthol by original and deashed biochars and their bulk or surface polarity including (O+N)/C index and polar carbon content

### 2.3 去灰分对吸附非线性程度 Freundlich $n$ 的影响

萘和1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附的非线性指数 Freundlich  $n$  值均小于1,在0.46—0.63范围内(表2),表明目标化合物在所有生物炭上的吸附是非线性的.随着炭化温度的升高,生物炭对萘和1-萘酚吸附等温线的  $n$  值减小,即非线性程度增强,这是生物炭中产生异质的吸附位点引起的<sup>[8]</sup>.有研究认为微孔孔壁间势能的相互重叠导致其与吸附质之间相互作用的能量比大孔中或外表面上吸附作用的能量要强,因此有机化合物在微孔内这些高能点位上的吸附会产生非线性的等温线<sup>[22]</sup>.本研究中,去灰分增大生物炭的微孔体积,为化合物分子提供更多的孔隙填充位点,因而萘和1-萘酚在生物炭上吸附等温线的 Freundlich  $n$  值减小,即非线性程度提高.由图6可知,萘和1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附的 Freundlich  $n$  值与所有生物炭样品的微孔隙度显著负相关,正好证明了这一点.

另一方面,有研究报道生物炭的芳香碳组分与吸附等温线的非线性有关<sup>[23]</sup>.本实验观察到萘和1-萘酚在原始和去灰分生物炭上吸附等温线的 Freundlich  $n$  值与所有生物炭样品的芳香碳含量存在显著负相关关系(图6), $n$  值下降是由于炭化程度加剧,刚性、玻璃态的芳香碳吸附域增多且紧实程度增强导致非线性吸附<sup>[15]</sup>.Chen等<sup>[17]</sup>的研究同样发现橙皮烧制生物炭对萘和1-萘酚吸附等温线的非线性程度  $n$  值与生物炭的 H/C 比值之间呈显著正相关关系,即与生物炭的芳香性呈负相关关系.因此去灰分后,生物炭的芳香碳含量增多,其芳香性增强也是引起萘和1-萘酚吸附等温线非线性程度提高的一个因素.

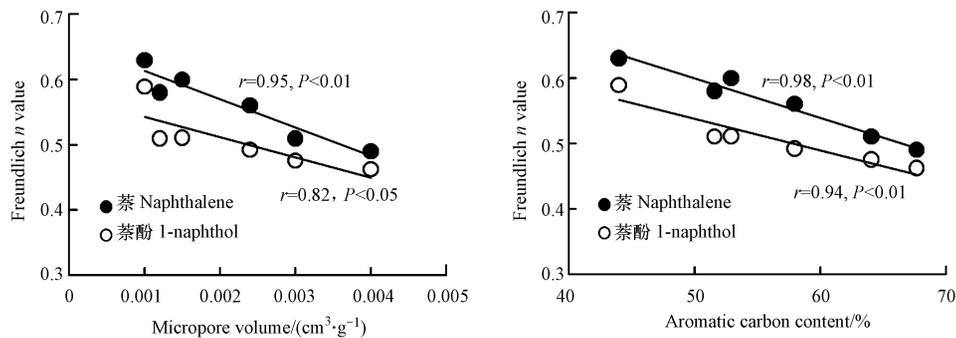


图6 萘和1-萘酚在原始和去灰分生物炭上的 Freundlich  $n$  值与生物炭理化性质的相关性  
**Fig.6** Correlations between Freundlich  $n$  values of naphthalene and 1-naphthol sorption by all biochars and their properties including micropore volume and aromatic carbon content

### 3 结论 ( Conclusion )

(1) 酸洗去灰分处理提高生物炭的芳香性、比表面积和孔隙度;无机矿物组分影响生物炭中极性官能团的分布,有助于极性官能团在生物炭表面的暴露,去灰分后生物炭的整体极性略有增强,而表面极性明显降低。

(2) 去灰分后生物炭对萘和 1-萘酚的吸附强度 ( $\lg K_{oc}$ ) 普遍增强,与除灰后生物炭的芳香性增强,促进其与芳香族污染物之间的疏水作用和  $\pi$ - $\pi$  键有关。但  $\pi$ - $\pi$  键作用不是控制这些化合物在生物炭样品上吸附的主导机制,生物炭中的芳香碳组分是控制吸附的主要吸附域,其与芳香族污染物间的疏水作用是主导吸附机制。

(3) 除了疏水作用,1-萘酚结构中的极性官能团—OH 形成氢键作用对其在低温生物炭 (W300) 上的吸附有重要贡献,去灰分后氢键作用减弱,导致吸附强度下降;对于高温生物炭 (W400 和 W500),去灰分减少生物炭表面极性官能团的分布,使原来被屏蔽的疏水吸附域暴露,增强与萘和 1-萘酚的疏水作用,提高吸附强度。

(4) 去灰分处理使得生物炭的微孔隙度增大,芳香性增强,导致萘和 1-萘酚在生物炭上吸附等温线的非线性程度显著增强。

### 参考文献 ( References )

- [ 1 ] RENNER R. Rethinking biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 5932-5933.
- [ 2 ] OLIVEIRA F R, PATEL A K, JAISI D P, et al. Environmental application of biochar: Current status and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 110-122.
- [ 3 ] CAO X D, MA L N, 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.
- [ 4 ] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [ 5 ] YANG Y, SHU L, WANG X L, et al. Impact of de-ashing humic acid and humin on organic matter structural properties and sorption mechanisms of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 3996-4002.
- [ 6 ] GUO X Y, SHEN X F, ZHANG M, et al. Sorption mechanisms of sulfamethazine to soil humin and its subfractions after sequential treatments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 266-275.
- [ 7 ] LI F Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11211-11217.
- [ 8 ] 王子莹,邱梦怡,杨妍,等. 不同生物炭吸附乙草胺的特征及机理[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(1): 93-100.  
WANG Z Y, QIU M Y, YANG Y, et al. Sorption of acetochlor by biochars derived from wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 93-100 (in Chinese).
- [ 9 ] SUN K, KANG M J, ZHANG Z Y, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 11473-11481.
- [ 10 ] LI J, LIANG N, JIN X Q, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 66-73.
- [ 11 ] 陈建,王朋,曹艳贝,等. 生物炭的制备温度及酸处理对卡马西平的吸附动力学影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(7): 1461-1467.  
CHEN J, WANG P, CAO Y B, et al. Impact of pyrolytic temperature and acid wash on adsorption kinetics of carbamazepine on biochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(7): 1461-1467 (in Chinese).
- [ 12 ] 何琦,卢少勇,陈方鑫,等. 灰分对挺水植物生物炭吸附疏丹的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(6): 2314-2320.  
HE Q, LU S Y, CHEN F X, et al. Influence of ash on adsorption of endosulfan by biochars derived from emergent plants[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(6): 2314-2320 (in Chinese).
- [ 13 ] ZHANG P, SUN H W, REN C, et al. Sorption mechanisms of neonicotinoids on biochars and the impact of deashing treatments on biochar structure and neonicotinoids sorption[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 812-820.
- [ 14 ] WANG P P, LIU X G, YU B C, et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 134767.
- [ 15 ] 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.

- [16] CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. 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.
- [17] CHEN B L, CHEN Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127-133.
- [18] ZHENG H, WANG Z Y, ZHAO J, et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 60-67.
- [19] 张鹏, 武健羽, 李力, 等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 416-421.  
ZHANG P, WU J Y, LI L, et al. Sorption and catalytic hydrolysis of carbaryl on pig-manure-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 416-421 (in Chinese).
- [20] TEIXIDO M, PIGNATELLO J J, BELTRAN J L, et al. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10020-10027.
- [21] ZHANG P, SUN H W, LI Y, 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: 217-224.
- [22] QIU M Y, 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.
- [23] CHEFETZ B, XING B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1680-1688.

bjhx.rcees.ac.cn