

沉积物、生物炭和活性炭吸附甲磺隆的特征及机理

张桂香¹, 何秋生¹, 闫雨龙¹, 孙可², 刘希涛^{2*}

(1.太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2.北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 吸附是影响污染物环境行为的关键因素, 鉴于甲磺隆在环境介质中的高迁移性和环境风险, 探讨了甲磺隆在沉积物和碳质吸附剂(生物炭和活性炭)上的吸附特征和机理。结果表明, 吸附剂的性质对甲磺隆的吸附有重要影响: 有机质含量高、pH 低的沉积物有利于甲磺隆的吸附; 对于碳质吸附剂, 非线性指数 n 与 H/C 正相关, 吸附能力 $\lg K_{oc}$ 与 H/C 负相关, 表明炭化程度越高, 吸附非线性程度越强, 吸附能力越大, 可能是因为微孔数量和芳香碳含量增多分别有利于孔填充作用和 $\pi-\pi$ 电子受体-供体 ($\pi-\pi$ EDA) 作用的发生; $\lg K_{oc}$ 与比表面积(SA)正相关进一步说明了孔填充起着重要作用, $\lg K_{oc}$ 与 O/C 负相关表明碳质吸附剂表面的疏水性越强越有利于甲磺隆的吸附。生物炭和活性炭对甲磺隆的吸附能力分别比沉积物约高 1 和 3 个数量级, 表明施加碳质吸附剂可能会降低沉积物中甲磺隆向地表水和地下水的迁移性。尽管生物炭的吸附能力低于活性炭, 但是相比于活性炭, 生物炭的成本更加低廉, 具有广阔的应用前景。

关键词: 沉积物; 生物炭; 活性炭; 甲磺隆; 吸附

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)12-2374-07 doi:10.11654/jaes.2014.12.014

Characteristics and Mechanisms for Metsulfuron-methyl Sorption by Sediments, Biochars and Activated Carbon

ZHANG Gui-xiang¹, HE Qiu-sheng¹, YAN Yu-long¹, SUN Ke², LIU Xi-tao^{2*}

(1.School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2.State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Metsulfuron-methyl has high mobility in the environment compartments and ecological risks. Sorption is a key process influencing the environmental behaviors of contaminants. In this study, the characteristics and mechanisms of metsulfuron-methyl sorption by sediments and carbonaceous sorbents (biochars and activated carbon). The properties of sorbents significantly affected their sorption of metsulfuron-methyl. The sediments with higher organic matter contents and lower pH adsorbed more metsulfuron-methyl. For carbonaceous sorbents, H/C was found to be negatively correlated with nonlinearity index n and positively with sorption affinity $\lg K_{oc}$, indicating that carbonaceous sorbents with higher carbonization degree had stronger sorption nonlinearity and sorption affinity. This might be attributed to increased micropores and aromatic carbon, which were favorable to pore-filling and $\pi-\pi$ electron donor-acceptor ($\pi-\pi$ EDA) interaction, respectively. Positive correlation between $\lg K_{oc}$ and specific surface area (SA) further verified the important role of pore-filling mechanism. Negative correlation between $\lg K_{oc}$ and O/C indicated that carbonaceous sorbents with stronger hydrophobicity more facilitated metsulfuron-methyl sorption. Sorption affinities of biochars and activated carbon for metsulfuron-methyl were about 1 and 3 order of magnitude higher than those of sediments, suggesting that adding carbonaceous sorbents to sediments might reduce metsulfuron-methyl leaching into the surface and ground water. Although sorption affinities of biochars for metsulfuron-methyl were lower than that of activated carbon, biochars might also have promising applications because of much lower cost than activated carbon.

Keywords: sediment; biochar; activated carbon; metsulfuron-methyl; sorption

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 太原科技大学博士科研启动基金(20122043); 山西省高校科技创新项目(20131047); 科技部项目(2013AA062705-3); 环保部项目(201309044)

作者简介: 张桂香(1984—), 女, 黑龙江五常人, 博士, 讲师, 主要从事土壤污染控制与修复研究工作。E-mail: zhanggx@tyust.edu.cn

* 通信作者: 刘希涛 E-mail: liuxt@bnu.edu.cn

甲磺隆是一种磺酰脲类除草剂,主要用于控制谷类、牧场、果园等田地中的阔叶野草。甲磺隆在土壤中的持久性超过农作物的一个生长季,并且溶于水的能力非常强,具有很强的迁移性,土壤中的甲磺隆容易随水体迁移而进入到地下水、地表水和沉积物中,进而对敏感生物产生药害^[1-3]。研究已经发现,甲磺隆对青菜具有毒害作用,表现出剂量-效应关系和时间-效应关系^[4]。含有甲磺隆的土壤在 4 ℃ 条件下储存 3 个月后,其中的微生物量显著降低,在 20 ℃ 条件下储存导致微生物量降低程度更大^[5]。另外,甲磺隆对硬骨鱼类的大脑和肌肉中的乙酰胆碱酯酶活性具有影响,进而影响神经系统^[6]。因此,十分有必要对其环境行为进行研究。

研究发现甲磺隆等磺酰脲类除草剂的迁移性受土壤含水量的影响最大,随降雨强度和土壤含水量的增加,其迁移程度增大。甲磺隆在降雨量为 110 mm 的土壤中,可向下移动 50 cm,而在降雨量为 45 mm 的土壤中,甲磺隆只分布于 0~10 cm 的表土层^[7]。pH 值增大,甲磺隆的迁移性增强,甚至导致其从植物根系分布区向外迁移,进而产生不利于其降解的负面影响^[7-8]。吸附作用是控制有机污染物迁移转化的关键因素,因此亟需开发廉价、高效的吸附剂以降低甲磺隆的迁移性。

关于降低有机污染物迁移性和生物有效性方面的研究,最初关注的焦点是向沉积物或者土壤中施加活性炭。近年来,由于生物炭具有类似活性炭的性质,但生产成本仅是活性炭的十分之一左右,并且能够强烈吸附敌草隆、硝基苯和多环芳烃等多种有机污染物,在控制环境有机污染方面有巨大潜力,已受到环境工作者的广泛关注^[9-10]。本研究考察了甲磺隆在沉积物、不同温度下制备的玉米秸秆来源生物炭和活性炭上的吸附特征,并对其吸附机理进行探讨,以期开发具有广阔应用前景的生物炭作为工程吸附剂控制磺酰脲类除草剂的环境风险提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 化学试剂

甲磺隆购自 J&K Chemical 公司,纯度为 95%。甲磺隆的分子结构式如图 1 所示,基本理化性质:分子量(MW)为 381.36,溶解度(S_w)为 1750 mg·L⁻¹(pH5.4),辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)为 1.2,酸解离常数(pK_a)为 3.3。色谱纯甲醇购自 Dima Technology Inc.。其余化学试剂为分析纯。实验用水是经 Millipore 过滤处理得

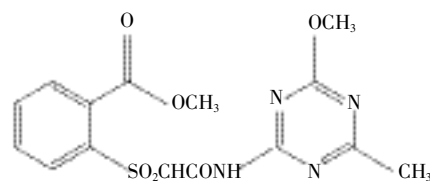


图 1 甲磺隆的分子结构式

Figure 1 Molecular structure of metsulfuron-methyl

到的高纯水 (18 MΩ·cm⁻¹, Millipore Simplicity 185, Fall River, Massachusetts, USA)。

1.2 吸附剂的采集和制备

生物炭:将玉米秸秆洗净、烘干、磨碎、过 0.154 mm 筛。玉米秸秆粉末分别于 400、500、600 ℃ 条件下在马弗炉中缺氧热解 6 h (分别记作 CS400、CS500 和 CS600),冷却至室温后取出。得到的炭化产物用 200 mL 1 mol·L⁻¹ 的盐酸处理 12 h 去除灰分,离心得到的残余物用去离子水清洗至水相接近中性,烘干,过 0.154 mm 筛,待用。

活性炭:木材来源的活性炭粉末(记作 AC)购自北京太平洋活性炭制品有限公司,该活性炭的活化方法为氯化锌活化法,将活性炭过 0.154 mm 筛,待用。

沉积物:3 个沉积物分别采自京津地区的北运河(SE1)、牛堡屯莲藕池(SE2)和凉水河(SE3)。沉积物冷冻干燥后磨碎,过 0.25 mm 筛,室温下储存备用。

1.3 吸附剂的表征

生物炭和 AC:用 Vario EI 型元素分析仪测定 C、H、N 的百分含量,O 含量通过质量平衡方法来计算(扣除灰分和自由水分的质量)。表面官能团采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪测定(KBr 压片制样,扫描波数范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次)。比表面积和孔径是采用 ASAP-2020 型 N₂-BET 比表面积分析仪测定,通过生物炭在 77 K 条件下吸附高纯液氮(N₂, 0.162 nm²),在相对压力为 0.05~0.3 之间,选择 8 个数据点采用 BET 法计算比表面积,采用相对压力为 $P/P_0 = 0.99$ 时吸附 N₂ 的量计算孔体积。物相分析采用荷兰 PANalytical 公司的 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶 Kα,管电压 40 kV,管电流 40 mA,2θ 衍射角测定范围为 10°~60°。

沉积物:pH 按照土-水比例为 1:2.5(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 维持一定的离子强度),将土和水混合物在漩涡混匀器上混匀 1 min,静置 30 min 后,用预先校正好的 pH 计进行测定。铁(Fe)、铝(Al)含量是将沉积物用 HF-HClO₄-HCl 消化后用电感耦合等离子体光谱

仪进行测定。沉积物的元素组成、比表面积和孔体积的测定方法与生物炭和 AC 的相同。

1.4 吸附实验

采用批平衡方法进行吸附实验,首先通过预实验确定合适的固/液比例使吸附剂吸附甲磺隆的量在 10%~90%之间,并在 7 d 内达到表观吸附平衡。根据预实验结果将不同浓度甲磺隆(0.5~100 mg·L⁻¹)分别加入到 8 mL 已经装有一定量沉积物(400.0 mg)、生物炭(0.5~30.0 mg)或活性炭(0.5~4.6 mg)的玻璃瓶内,用内衬聚四氟乙烯垫的盖子旋紧密封好。背景溶液采用 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 维持一定的离子强度和 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 抑制微生物活性。振荡平衡 7 d(120 r·min⁻¹, 25±1 ℃)后,样品竖直静置 24 h,用巴氏滴管取出上清液放于 2 mL 自动进样瓶内,待测。空白实验同时进行,吸附剂空白监控吸附剂对检测的影响,吸附质空白监控吸附质损失情况。全部实验两次重复。

平衡溶液中的甲磺隆采用高效液相色谱(HPLC, Waters e2695 separation Module)–紫外检测器(UVD, Waters 2489 UV/visible Detector)检测,色谱柱为 ODS-3 C18 反相柱(5 μm, 250 mm×4.6 mm)。流动相为甲醇/水(80:20, V/V),醋酸调节 pH 3.0,流速为 1.0 mL·min⁻¹,UV 波长为 254 nm,保留时间为 4.7 min。实验浓度范围内标准曲线的相关系数大于 0.99。

1.5 吸附模型

分别采用 Freundlich、Langmuir 和 Dual-mode 模型对吸附实验数据进行拟合。结果发现 Freundlich 模型拟合的相关性最好,因此本研究选择该模型进行数据分析。Freundlich 模型公式如下:

$$Q_e = K_F C_e^n$$

或者

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

式中: Q_e 为吸附平衡后甲磺隆在固相中浓度,mg·kg⁻¹; C_e 为吸附平衡后甲磺隆在液相中浓度,mg·L⁻¹; K_F 为 Freundlich 吸附力参数,(mg·kg⁻¹)/(mg·L⁻¹)ⁿ; n 为非线性指数。因为 K_F 的单位中有 n 值,不能用来直接比

较吸附能力,所以引入单点 K_{oc} 值比较吸附剂的吸附能力, $K_{oc} = (K_F/f_{oc})C_e^{n-1}$,单位为 L/kg-oc,式中 f_{oc} 为有机碳百分含量,吸附质的浓度取 $C_e/S_w = 0.005$ 和 0.05, S_w 为甲磺隆在水中的溶解度。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的性质

2.1.1 沉积物的性质分析

表 1 给出了沉积物的元素组成、原子比、比表面积和孔体积^[11]以及 pH 和铁铝氧化物含量。沉积物有机碳和 H 含量依次为 SE2<SE3<SE1, 均得到有机组分中的 O。H/C 原子比可以用于判断有机组分的成熟程度,H/C 越小说明成熟度越高^[12],因此沉积物的成熟度也为 SE2<SE3<SE1。3 个沉积物均未检测到微孔的存在。沉积物的 pH 均大于 7.0, 其中 SE1 最低为 7.68,SE2 最高为 8.39; 铁和铝氧化物的含量差异不大,并且均为铝的含量(5.09%~5.76%)高于铁的含量(2.32%~2.57%)。

2.1.2 生物炭和 AC 的性质分析

生物炭和 AC 的元素组成和原子比见表 2。随着制备生物炭热解温度的升高,C 含量从 76.50%增加到 84.29%,但是 H 含量从 3.99%减少到 2.60%,O 含量从 18.24%减少到 11.95%。AC 中 C 含量高于生物炭,为 93.21%,而 H 和 O 含量均低于生物炭,分别为

表 2 生物炭和活性炭的元素组成、原子比、比表面积(SA)和孔体积(TPV)

Table 2 Elemental composition, atom ratios, BET-N₂ surface area (SA) and total pore volume (TPV) of biochars and activated carbon

样品	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	O/C	SA/ m ² ·g ⁻¹	TPV/ mL·g ⁻¹
CS400	76.50	3.99	1.27	18.24	0.626	0.179	32.38	0.003 0
CS500	81.97	3.36	1.03	13.64	0.492	0.125	245.3	0.034 5
CS600	84.29	2.60	1.16	11.95	0.370	0.106	329.0	0.083 9
AC	93.21	0.72	0.08	5.99	0.093	0.048	747.6	0.107 7

注:灰分、SA 和 TPV 经 105 ℃下烘干去除水分测得;元素组成是经去除灰分和水分测得。

表 1 沉积物的元素组成、原子比、比表面积(SA)、孔体积(TPV)和铁、铝氧化物含量

Table 1 Elemental composition, atom ratios, BET-N₂ surface area (SA), total pore volume (TPV) and iron and aluminum oxide contents in sediments

样品	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	O/C	SA/m ² ·g ⁻¹	TPV/mL·g ⁻¹	pH(1:2.5)	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%
SE 1	3.39	0.83	0.36	ndb	2.94	nd	nd	nd	7.68	2.32	5.09
SE 2	0.88	0.47	0.07	nd	6.42	nd	nd	nd	8.39	2.57	5.76
SE 3	1.05	0.51	0.10	nd	5.81	nd	nd	nd	8.07	2.46	5.49

注:灰分、SA 和 TPV 经 105 ℃下烘干去除水分测得,元素组成是经去除灰分和水分测得;nd 表示未检出。

0.72%和 5.99%。因为 H 主要与植物有机质有关,可以用 H/C 原子比评价生物炭的炭化程度^[12]。从 CS400 到 CS600, H/C 减小说明生物炭的炭化程度增强; O/C 减小则表明生物炭疏水性的增强和极性官能团的减少^[13]。AC 的 H/C 仅为 0.093,表明其已被高度炭化, O/C 为 0.048,表明其具有非常强的疏水性。

红外光谱(图 2)的结果与元素分析结果一致。随着制备生物炭热解温度的升高, -OH 的伸缩振动减弱(3400 cm^{-1}),其余含氧官能团(1701 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动, 1608 cm^{-1} 的共轭酮类和醌类中 C=C 或 C=O 伸缩振动, 1208 、 1106 cm^{-1} 的 C-O 伸缩振动) 的峰强度也减弱,说明极性组分如纤维素和半纤维素含量逐渐减少,而芳香 C 的 C-H 弯曲振动(885 、 815 、 750 cm^{-1}) 的强度增强,说明生物质原始组分因温度升高被破坏,发生缩水聚合等反应而形成凝聚态芳香性化合物,使所形成生物炭的炭化程度增强^[14-15]。AC 表面几乎检测不到官能团的存在。

图 3 给出了生物炭和 AC 的 X 射线衍射(XRD)谱图。图中 0.395 、 0.209 nm 分别是 $hkl\ 002$ 和重叠的 101 、 100 平面,随着热解温度升高, 0.395 、 0.209 nm 处的峰增强,表明从 CS400 到 CS600 石墨烯结构增多,并且从小的无序排列的石墨烯逐渐转变为大的有序排列的石墨烯,生物炭的炭化程度增强^[15]。AC 的两个峰最强,说明 AC 具有大的高度有序排列的石墨烯结构,炭化完全。

生物炭和 AC 在 77 K 条件下对 N_2 的吸附-脱附曲线如图 4 所示。根据 IUPAC 分类标准, N_2 在生物炭和 AC 上的吸附-脱附曲线均属于 IV 型曲线,其吸附和脱附曲线不重合,并且存在滞后回环,表明微孔的存在^[16]。可以看出从 CS400 到 CS600 对 N_2 的吸附体积逐渐增大,说明微孔数量增多,比表面积增大。这是因为随着热解温度的升高,芳香 C 逐渐增多,并且连

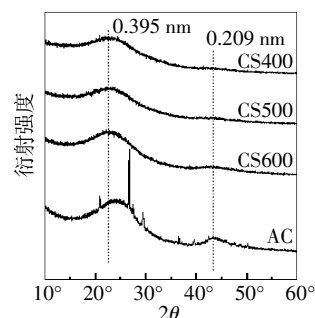


图 3 生物炭和活性炭的 X 射线衍射图谱
Figure 3 XRD spectra of biochars and activated carbon

接芳香 C 之间的 C=O 和酚-OH 等官能团逐渐被去除,芳香 C 则逐渐暴露,进而形成较多的微孔^[14]。AC 对 N_2 的吸附体积远大于生物炭(图 4),表明 AC 具有的微孔数量比生物炭多,比表面积比生物炭大。表 2 给出了生物炭和活性炭的孔体积和比表面积数据, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的生物炭 CS400 的孔体积为 $0.003\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,当温度升高到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,生物炭 CS500 的孔体积($0.034\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)是 CS400 的 11.5 倍,继续升高热解温度,CS600 的孔体积继续增大到 $0.083\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,说明随着热解温度从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,生物炭的微孔数量增多,进而使生物炭的比表面积从 $32.38\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $329.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。AC 的孔体积和比表面积分别是生物炭(CS400-CS600)的 1.3~35.9 倍和 2.3~23.1 倍(表 2)。

2.2 沉积物对甲磺隆的吸附特征及其机理

甲磺隆在沉积物上的 Freundlich 模型拟合等温线如图 5 所示,表 3 列出了拟合参数和单点 K_{oc} 值。 n 值为 $0.797\sim 1.072$, $\lg K_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值为 $1.354\sim 1.415$ 。这与文献报道的结果一致,比如,根据文献报道数据进行计算,甲磺隆在 30 个南美大草原半干旱的非耕种土壤和 9 个英格兰南部农田土壤上吸附的 $\lg K_{oc}$ 值分别为 $0.903\sim 1.362$ 和 $0.894\sim 1.496$ ^[2,17]。

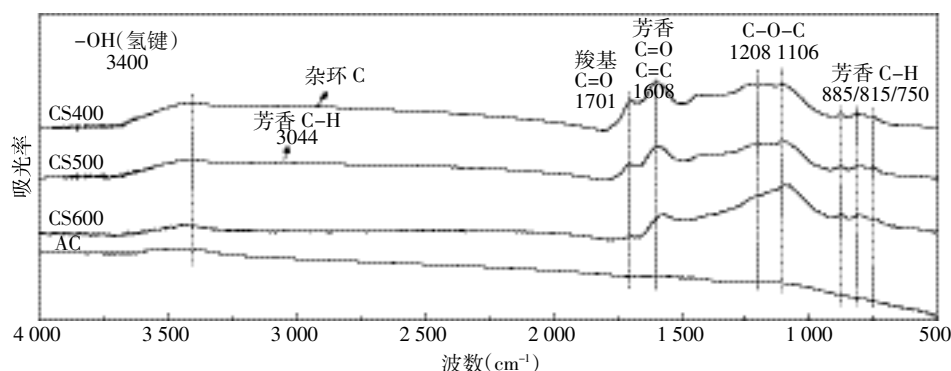


图 2 生物炭和活性炭的红外光谱图
Figure 2 FTIR spectra of biochars and activated carbon

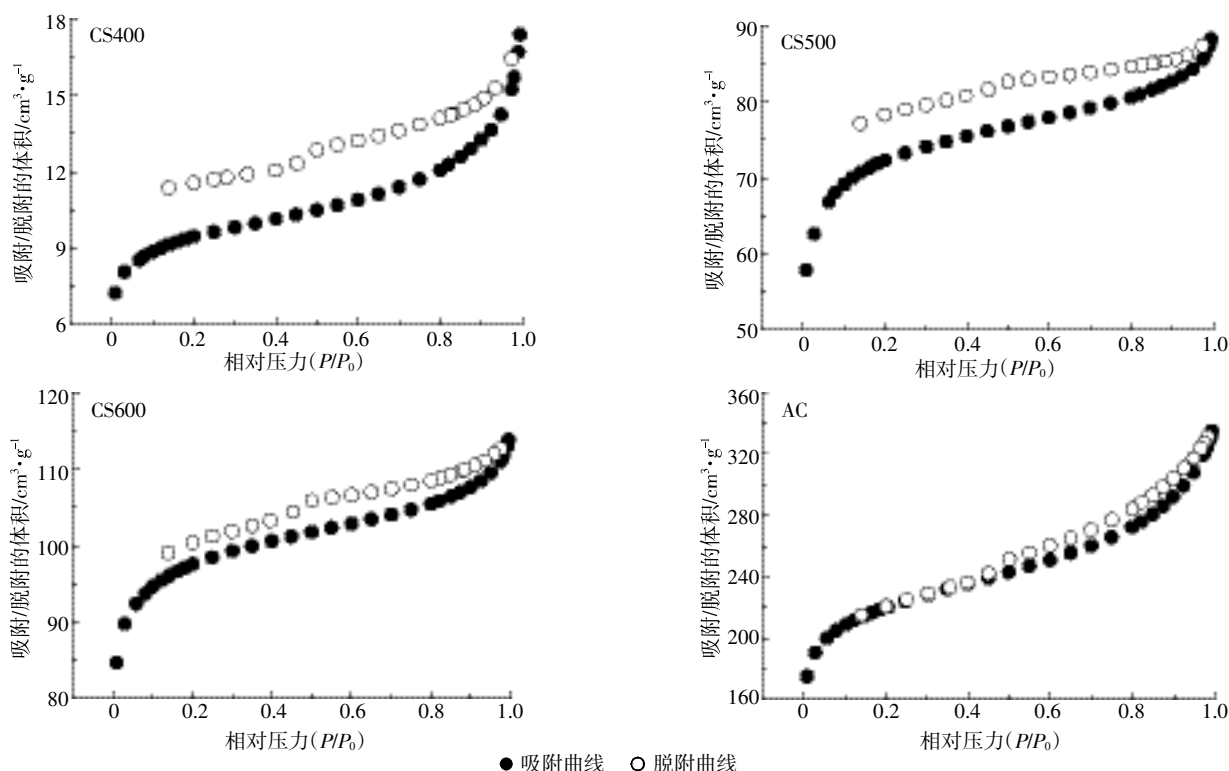
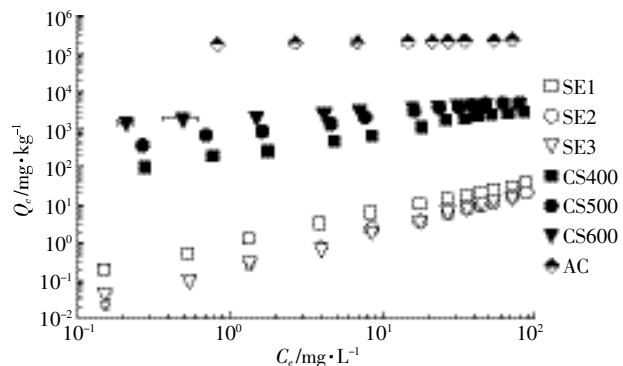
图4 生物炭和活性炭的N₂吸附和脱附曲线Figure 4 Adsorption and desorption isotherms of N₂ of biochars and activated carbon

图5 甲磺隆在沉积物、生物炭和活性炭上的 Freundlich 模型吸附等温线

Figure 5 Freundlich isotherms for metsulfuron-methyl sorption on sediments, biochars and activated carbon

甲磺隆在沉积物上吸附的非线性指数 n 值大小依次为 SE1<SE3<SE2, 与沉积物中有机碳的成熟度大小顺序相反, 表明沉积物中有机质的成熟度越高, 吸附非线性程度越大。 $\lg K_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值大小为 SE1>SE3~SE2, 可能是因为 SE1 的有机质含量高且 pH 值低, 有利于甲磺隆的吸附。已有研究发现土壤对甲磺隆的吸附与有机质含量呈正相关^[8]。另外, 甲磺隆为弱酸性 ($pK_a = 3.3$), 在通常的土壤 pH 范围内主要以阴离子形式存在, 因此随着土壤 pH 的增大, 土

壤对甲磺隆的吸附能力减小^[8]。尽管有研究发现土壤吸附甲磺隆的能力与铁和铝总量呈正相关^[8], 本研究中 SE2 的 $\lg K_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值低于 SE1。这可能是因为 SE2 所含有机质低, 并且铁和铝氧化物表面电荷的性质取决于吸附体系的 pH, 由于 SE1 的 pH 相对较低而使表面所带的净正电荷较多, 与甲磺隆阴离子之间容易通过静电引力作用被吸附。三个沉积物中均未检测到微孔的存在, 因此孔填充作用不可能是沉积物吸附甲磺隆的主要吸附机制。

2.3 生物炭和活性炭对甲磺隆的吸附特征及其机理

甲磺隆在生物炭和 AC 上吸附的 Freundlich 模型等温线如图 5 所示, 拟合参数单点 K_{oc} 值见表 3。对于生物炭, 从 CS400 到 CS600, n 值从 0.546 减小到 0.191, $\lg K_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值从 2.164 增大到 2.630。甲磺隆在 AC 上吸附的 n 值最小, 为 0.055, $\lg K_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值最大, 为 4.391。CS400~CS600 对甲磺隆的吸附能力比沉积物约高 1 个数量级。AC 对甲磺隆的吸附能力比 CS400~CS600 约高 2 个数量级, 比沉积物约高 3 个数量级。单正军等^[19]采用 K_{oc} 值对农药在土壤中的迁移性进行分类: 高迁移性 ($\lg K_{oc} < 1.537$)、较高迁移性 ($1.537 < \lg K_{oc} < 2.176$)、中等迁移性 ($2.176 < \lg K_{oc} < 2.699$)、低迁移性 ($2.699 < \lg K_{oc} < 3.301$)。据此, 甲

表 3 沉积物、生物炭和活性炭吸附甲磺隆的 Freundlich 模型拟合参数和单点 K_{oc} 值
Table 3 Freundlich model parameters and concentration-dependent distribution coefficients (K_{oc}) for
metsulfuron-methyl sorption on sediments, biochars and activated carbon

样品	K_F	n	K_{Fre}	N	R^2	lgK_{oc}	
						$C_e/S_w=0.005$	$C_e/S_w=0.05$
SE1	1.04±0.05	0.797±0.012	40.12	24	0.998	1.415	1.204
SE2	0.17±0.01	1.072±0.016	19.32	24	0.999	1.354	1.425
SE3	0.25±0.03	0.989±0.028	23.81	24	0.994	1.362	1.362
CS400	250±31	0.564±0.031	326	24	0.976	2.104	1.672
CS500	914±69	0.407±0.020	1115	24	0.977	2.489	1.898
CS600	2081±59	0.191±0.080	2469	23	0.974	2.630	1.820
AC	178 277±1339	0.055±0.002	191 264	18	0.972	4.391	3.446

磺隆在沉积物、生物炭和 AC 中分别具有高迁移性、中等迁移性和低迁移性。这预示着将生物炭和 AC 施加到沉积物中可能会降低沉积物中甲磺隆向地表水和地下水中迁移的可能性。

甲磺隆在生物炭和 AC 上吸附的 n 值远小于 1,表明发生的是非线性吸附,以表面吸附为主导吸附机制^[12,14]。图 4 给出了 n 和 $lgK_{oc}(C_e/S_w=0.005)$ 值与生物炭和活性炭性质之间的相关性。 n 值与 H/C 正相关(图 6a),表明炭化程度越高,吸附非线性程度越强。这是因为炭化程度越高,形成的微孔结构越多,微孔内具有大量的高能量吸附位点,使吸附等温线的非线性程度增强^[20]。 lgK_{oc} 与 H/C 负相关(图 6b),表

明炭化程度越高,对甲磺隆的吸附能力越大。这可能是因为:一方面,炭化程度增高,芳香 C 含量增多(图 2 和图 3),甲磺隆与生物炭/活性炭之间的 $\pi-\pi$ 电子受体-供体($\pi-\pi$ EDA)作用增强^[21-23];另一方面,说明微孔结构增多,有利于孔填充作用的发生。这可以从 lgK_{oc} 与 SA 正相关得到证实(图 6c)。 lgK_{oc} 与 O/C 负相关(图 6d),表明疏水性强的吸附剂表面有利于甲磺隆的吸附,疏水作用增强也可能是 lgK_{oc} 值增大的原因。

3 结论

(1)沉积物对甲磺隆的吸附能力主要受到有机质

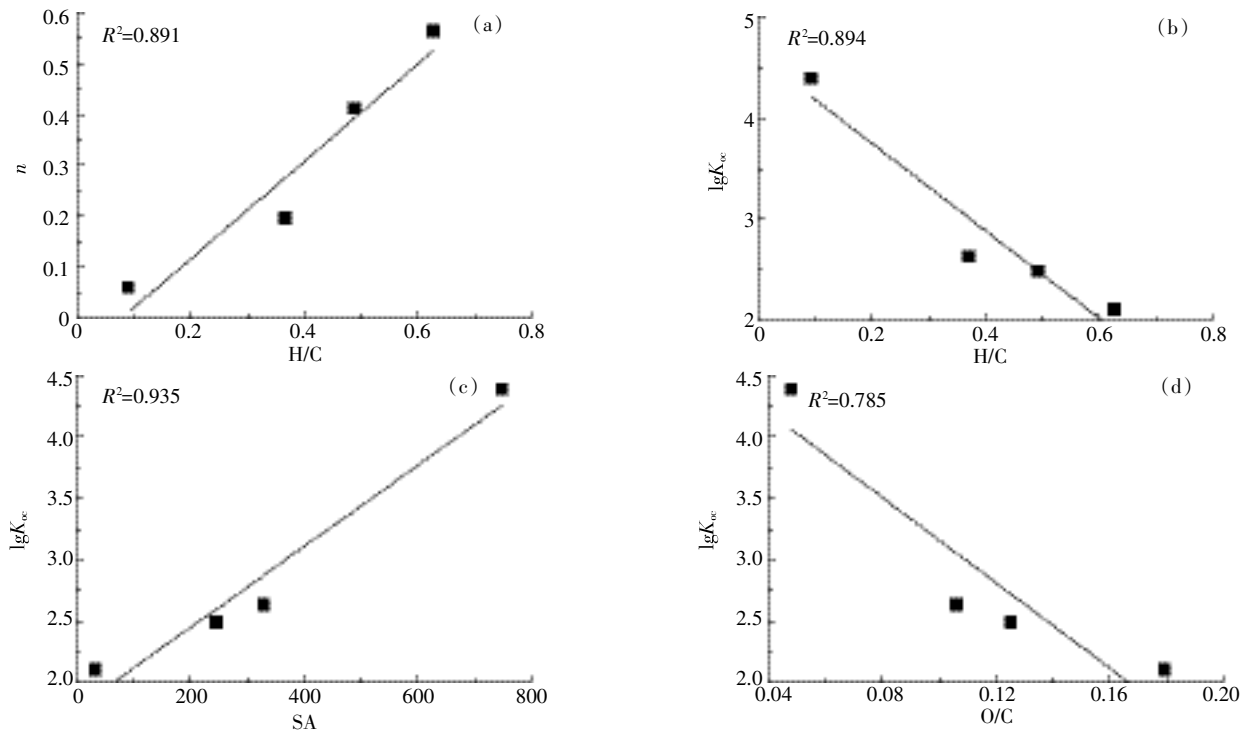


图 6 非线性指数 n 值和吸附能力 lgK_{oc} 值与生物炭/活性炭性质之间的相关关系
Figure 6 Correlation of nonlinearity index n value and sorption affinity lgK_{oc} with characteristics of biochars/activated carbon

和 pH 的影响,有机质含量高、pH 低的沉积物有利于甲磺隆的吸附。

(2)制备生物炭的热解温度从 400 °C 升高到 600 °C,从 CS400 到 CS600 的炭化程度越高,微孔数量越多,疏水性越强,越有利于对甲磺隆的吸附。AC 几乎被完全炭化,因而对甲磺隆的吸附能力高于生物炭。

(3)生物炭和 AC 对甲磺隆的吸附能力分别比沉积物约高 1 和 3 个数量级,预示着生物炭和 AC 可能会降低沉积物中甲磺隆向地表水和地下水中迁移的可能性。相比于 AC,生物炭的成本更加低廉,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Cáceres L, Escudey M, Fuentes E, et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisol and Ultisols volcanic ash-derived soils; Kinetics parameters and solute transport mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3):795-803.
- [2] Zanini G P, Maneiro C, Waiman, et al. Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina[J]. *Geoderma*, 2009, 149(1-2):110-115.
- [3] 王 华,叶庆富,雷衍之. 甲磺隆在人工水生生态系统中的环境行为[J]. 大连水产学报, 2002, 17(2):126-130.
WANG Hua, YE Qing-fu, LEI Yan-zhi. Environmental performance of metsulfuron in simulated aquatic ecosystem[J]. *Journal of Dalian Fisheries University*, 2002, 17(2):126-130.
- [4] 陈良燕,林玉锁. 莠去津乙草胺和甲磺隆 3 种除草剂对青菜危害的生物测试[J]. 农业环境保护, 2001, 20(2):111-114.
CHEN Liang-yan, LIN Yu-suo. Bioassay on injure of greengrocery by 3 herbicides-atrazine, acetochlor and metsulfuron-methyl[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(2):111-114.
- [5] Trabue S L, Palmquist D E, Lydick T M, et al. Effects of soil storage on the microbial community and degradation of metsulfuron-methyl[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(1):142-151.
- [6] Pretto A, Loro V L, Menezes C, et al. Commercial formulation containing quinclorac and metsulfuron-methyl herbicides inhibit acetylcholinesterase and induce biochemical alterations in tissues of *Leporinus obtusidens*[J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2011, 74(3):336-341.
- [7] 仇宏伟,胡继业,周革菲. 磺酰脲类除草剂在土壤及植物中行为综述[J]. 莱阳农学院学报, 2000, 17(2):132-138.
QIU Hong-wei, HU Ji-ye, ZHOU Ge-fei. Review on behavior of sulfonylurea herbicides in soil and plant[J]. *Journal of Laiyang Agricultural College*, 2000, 17(2):132-138.
- [8] 朱伏峰,谢正苗,徐建明. 甲磺隆除草剂的测定方法及其吸附行为研究[J]. 环境科学, 2007, 28(5):1137-1141.
ZHU You-feng, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming. Study on the determination of metsulfuron-methyl and its adsorption behavior on typical soils and minerals[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(5):1137-1141.
- [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 Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):287-295.
- [10] Oleszczuk P, Zielińska A, Cornelissen G. Stabilization of sewage sludge by different biochars towards reducing freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156:139-145.
- [11] Sun K, Gao B, Ro K S, et al. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163:167-173.
- [12] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17):4649-4655.
- [13] Zhang G X, 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.
- [14] Chen B L, Zhou D Q, 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 and Technology*, 2008, 42(14):5137-5143.
- [15] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4):1247-1253.
- [16] Zhao X C, Ouyang W, Hao F H, et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147:338-344.
- [17] Kah M, Brown C D. Prediction of adsorption of ionizable pesticides in soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(6):2312-2322.
- [18] 张中明,张 伟,蒋 凡,等. 甲磺隆在土壤中吸附-解吸特性[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2009, 31(3):154-163.
ZHANG Zhong-ming, ZHANG Wei, JIANG Fan, et al. Adsorption-desorption characteristics of metsulfuron-methyl in soils[J]. *Journal of Southwest University(Natural Science Edition)*, 2009, 31(3):154-163.
- [19] 单正军,朱忠林,华晓梅,等. 除草剂拉索对地下水影响研究[J]. 环境科学学报, 1994, 14(1):72-78.
SHAN Zheng-jun, ZHU Zhong-lin, HUA Xiao-mei, et al. Influence of alachlor on groundwater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(1):72-78.
- [20] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 30(1):1-11.
- [21] Zhu Q Z, Haupt K, Knopp D, et al. Molecularly imprinted polymer for metsulfuron-methyl and its binding characteristics for sulfonylurea herbicides[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 468(2):217-227.
- [22] Kubicki J D. Molecular simulations of benzene and PAH interactions with soot[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(7):2298-2303.
- [23] Ding F, Liu W, Zhang X, et al. Fluorescence and circular dichroism studies of conjugates between metsulfuron-methyl and human serum albumin[J]. *Colloids and Surfaces B*, 2010, 76(2):441-448.