

苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征

张军, 周丹丹, 常兆峰, 王薇, 李芳芳, 刘洋, 储刚, 古正刚

引用本文:

张军, 周丹丹, 常兆峰, 等. 苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 382-389.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0935>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响

张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 罗雅琪, 李威, 李萍萍, 王喜龙

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2806-2814 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0708>

不同生物炭吸附乙草胺的特征及机理

王子莹, 邱梦怡, 杨妍, 孙可

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 93-100 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.013>

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫, 周丹丹

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 7-13 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0411>

生物炭对噻虫胺在土壤中吸附和降解的影响

邵翼飞, 张鹏, 刘爱菊

农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2520-2527 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0460>

不同原料生物炭对铵态氮的吸附性能研究

宋婷婷, 赖欣, 王知文, 方明, 杨殿林, 居学海, 李洁, 张贵龙

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 576-584 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1122>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张军, 周丹丹, 常兆峰, 等. 苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 382–389.

ZHANG Jun, ZHOU Dan-dan, CHANG Zhao-feng, et al. Characterization of phosphorus adsorption behaviors by biochar with benzene polycarboxylic acid molecular biomarkers[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 382–389.



开放科学 OSID

苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征

张军^{1,2}, 周丹丹^{1,2*}, 常兆峰^{1,2}, 王薇^{1,2}, 李芳芳^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 储刚^{1,2}, 古正刚³

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500; 3. 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明 650500)

摘要: 生物炭因其具有多孔、比表面积较大、含氧官能团较为丰富且芳香性较强等优点而在农业面源污染控制方面具有良好的应用前景。然而, 生物炭应用于土壤后难以从土壤颗粒中分离出来, 从而制约了其对农业面源污染物吸附行为的预测。分子标志物技术在表征有机碳行为领域做出了重要的贡献, 苯多羧酸(Benzene polycarboxylic acids, BPCAs)分子标志物方法的引入, 可为表征生物炭与磷之间相互作用提供新的视角。因此, 本研究采用批量吸附实验, 考察了烟秆和松木及其制备的生物炭对磷的吸附行为。结果表明, 随热解温度的升高, 生物炭及其生物炭中各BPCAs含量及苯六甲酸(Benzene hexacarboxylic acid, B6CA)对BPCA的贡献率随热解温度的升高而增加, 生物炭的芳香缩合度不断增强; 两类生物炭对磷的吸附量均随热解温度的升高而降低, 其中400℃烟秆生物炭和200℃松木生物炭对磷的吸附量最大。表面含氧官能团的减少和静电排斥作用降低了生物炭对磷的吸附, 而较大的比表面积使烟秆生物炭的吸附量高于松木生物炭。烟秆生物炭中B6CA含量高于松木生物炭, 因此其对磷的吸附量较松木生物炭高。

关键词: 生物炭; 苯多羧酸; 分子标志物; 磷; 吸附

中图分类号: X71; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2021)02-0382-08 **doi:** 10.11654/jaes.2020-0935

Characterization of phosphorus adsorption behaviors by biochar with benzene polycarboxylic acid molecular biomarkers

ZHANG Jun^{1,2}, ZHOU Dan-dan^{1,2*}, CHANG Zhao-feng^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, LI Fang-fang^{1,2}, LIU Yang^{1,2}, CHU Gang^{1,2}, GU Zheng-gang³

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming 650500, China; 3. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Biochar has good applications in agricultural non-point pollution control owing to its porous, large specific surface area, rich oxygen-containing functional groups, and strong aromaticity. However, biochar is difficult to separate from soil particles after its application to soil, limiting the prediction of adsorption behaviors of biochar to agricultural non-point source pollutants. Molecular biomarker technology has made important contributions to the understanding of organic carbon behavior, and the benzene polycarboxylic acid (BPCAs) molecular biomarker method may provide a new perspective for understanding the interactions between biochar and phosphorus. In this study, batch experiments were carried out to investigate the adsorption behaviors of tobacco stalk, pine wood, and their derived biochars. Results showed that the content of BPCAs and the contribution rate of mellitic acid to BPCAs increased with an increase

收稿日期: 2020-08-10 录用日期: 2020-10-30

作者简介: 张军(1990—), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 从事土壤化学研究。E-mail: 1179552604@qq.com

*通信作者: 周丹丹 E-mail: 01yongheng@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41703121, 41703111); 昆明理工大学人才启动项目(KKSY201722006, KKSY201506058); 昆明理工大学分析测试基金项目(2017T20160029, 2017M20162207008); 云南省重点研发计划资助项目(2018BC004)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41703121, 41703111); The Personnel start-up fund of Kunming University of Science and Technology(KKSY201722006, KKSY201506058); The Analysis and Testing Foundation of Kunming University of Science and Technology(2017T20160029, 2017M20162207008); The Yunnan Provincial Key Research and Development Program, China(2018BC004)

in pyrolysis temperature of biomass and biochar. The content of each BPCA and the contribution rate of benzene hexacarboxylic acid (B6CA) to BPCA increases with an increase in pyrolysis temperature. The degree of aromatic condensation of biochar continued to increase. The amount of phosphorus adsorbed by biochar decreased with an increase in pyrolysis temperature. Biochar from tobacco stalk had the largest adsorption capacity for phosphorus at 400 °C, while biochar from pine wood had the largest adsorption capacity at 200 °C. The decrease in surface oxygen-containing functional groups and the increase in electrostatic repulsion negatively affected the adsorption capacity of the biochars. Adsorption capacity of biochar from tobacco stalk was higher than that of biochar from pine for the former larger specific surface area and higher content of B6CA.

Keywords: biochar; benzene polycarboxylic acids; molecular biomarker; phosphorus; adsorption

目前磷肥的过量施用加速土壤酸化,降低作物产量,造成水体污染及富营养化,并对生物多样性及人类健康构成威胁^[1]。生物炭(Biochar)是生物质原料在无氧或缺氧的条件下热解形成的含碳量高的固态物质^[2],因其具有比表面积大、表面官能团丰富、阳离子交换量较大且具有芳香性,能有效吸附重金属(Cu、Pb、Zn等)、N、P和有机污染物。因此,生物炭特性对其吸附污染物的行为至关重要。生物炭一旦施用于土壤中,并经过物理、化学及生物老化过程后,难以将其从土壤颗粒中分离出来。目前常用于生物炭特性定性或定量表征的方法(如扫描电镜-能谱、元素分析、核磁共振以及傅里叶红外光谱等^[3]),难以从生物炭-土壤复杂混合体系中描述生物炭特性,成为动态表征生物炭环境效应的障碍。

分子标志物已被广泛应用于土壤及沉积物中碳行为研究,是有机地球化学研究领域的重要技术手段。其中,苯多羧酸(Benzene polycarboxylic acids, BPCAs)分子标志物已成功用于描述土壤中炭黑的来源和特性^[4],为复杂体系中碳行为的研究提供了重要的技术方法。BPCAs分子标志物主要是通过对研究对象进行氧化处理,破坏浓缩度高的芳香结构而形成单个相对稳定的小芳香结构,如苯三甲酸(Benzene tricarboxylic acid, B3CA)、苯四甲酸(Benzene tetracarboxylic acid, B4CA)、苯五甲酸(Benzene pentacarboxylic acid, B5CA)等。一般认为,羧基取代的量越多,其芳香缩合度越高。B6CA/BPCA值可作为表征生物炭芳香族缩合或芳香性的指标,较高的B6CA/BPCA值通常具有较高的芳香性或缩合度^[5]。因此,通过各个BPCAs单体分子的相对含量能够得到炭黑的性质和来源。这个技术的引入为复杂混合体系中生物炭特性描述提供重要的技术手段,从而有利于动态表征生物炭对污染物的吸附行为。本研究选择烟秆和松木为原料,在200~600 °C下限氧制备生物炭,通过批量吸附实验,探讨了B6CA/BPCA值与生物炭吸附磷

行为的联系。本研究将有助于动态表征生物炭施入土壤后对磷的吸附行为。

1 材料与方法

1.1 生物炭制备

制备生物炭所用的生物质原料:松木采自昆明市周边木材加工厂,烟秆采自楚雄某烟草种植区。将松木和烟秆于烘箱中60 °C烘干,研磨粉碎后过60目筛,置于马弗炉中,通入氮气,在不同温度(200、400、600 °C)下热解4 h制得生物炭。冷却至室温后装入瓶中保存待用,生物炭分别标记为WBC0、WBC200、WBC400、WBC600和TBC0、TBC200、TBC400、TBC600,WBC0和TBC0分别代表松木和烟秆,数字代表相应热解温度。

1.2 生物炭表征

称取0.4 g生物炭放于40 mL瓶中,加入40 mL去离子水,静置过滤,测定滤液的pH值^[3];采用元素分析仪(Elementar Vario Micro Cube, Germany)测定生物炭中C、N、H、S和O元素的含量,并计算H/C、O/C和(N+O)/C原子个数比;比表面积(BET-N₂)采用比表面积分析仪(JW-BK132F)进行表征;傅里叶红外光谱分析(FTIR)采用溴化钾压片法,生物炭样品与KBr以质量1:1 000充分研磨混合并压片,并利用傅里叶红外光谱仪(Varian 640-IR)进行表征,其扫描区域为4 400~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数为100次;样品于马弗炉中800 °C加热4 h^[6]测定其灰分含量。利用Zeta分级器(BI-870, Brookhaven Instruments Corporation)测定生物炭Zeta电位^[7]。

1.3 生物炭苯多羧酸分子标志物(BPCAs)的测定

根据Brodowski等^[8]方法分析生物炭中的BPCAs,取5 mg生物炭放入反应釜中,加10 mL 4 mol·L⁻¹三氟乙酸(TFA)溶液,105 °C加热4 h。随后取出抽滤并用去离子水反复冲洗,40 °C烘干。把滤渣放入反应釜中,加入2 mL 65%的HNO₃,170 °C加热8 h,冷却室温

后加 10 mL 去离子水过滤。取 2 mL 滤液,加入 10 mL 去离子水和 100 μL 柠檬酸,混合均匀过阳离子交换层析柱(Dowex 50 WX8, 200~400 目),收集液体冷冻干燥。将处理过的含水样品冷冻干燥并重新溶解于甲醇中,并加入 100 μL 联苯-2,2'-二羧酸酯,氮气吹扫干燥,然后加入 100 μL 无水吡啶和 100 μL BSTFA+TMCS,烘箱 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h,进行衍生化处理。冷却至室温后放入冰箱冷藏 24 h,进气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 7890A GC equipped with a 5975C quadrupole mass selective detector)测定 BPCAs。

1.4 批量吸附实验

利用 KH_2PO_4 在去离子水中配制浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 P 标准储备溶液(以分子式中 P 含量计算),其中 KH_2PO_4 为优级纯。将储备液用去离子水稀释成浓度范围为 1~20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ P 溶液。每个吸附曲线包括 8 个浓度,每个浓度进行两个重复实验。根据预实验结果,本实验按照固液比为 1:100($m:m$),称取 40 mg 生物炭放入 40 mL 螺口玻璃样品瓶中,分别加入 40 mL 浓度为 1~20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 P 溶液,于 20 $^{\circ}\text{C}$ 下以 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 7 d,悬浊液以 2 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过 0.45 μm 微孔滤膜,采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—1989)测定 P 的浓度,通过方程(1)计算在不同初始浓度下,生物炭对 P 的吸附量。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时生物炭对 P 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为初始和吸附平衡时溶液中 P 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为生物炭质量, mg。

1.5 数据分析

借助 Excel 2013 进行数据处理,使用 Langmuir(公式 2)和 Freundlich(公式 3)模型拟合吸附等温线,并使用 SigmaPlot 10.0 进行数据拟合,公式如下:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (3)$$

式中: Q_e 和 Q_m 分别为平衡吸附量和吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡溶液中 P 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型吸附系数, $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 模型吸附系数, $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$; n 为 Freundlich 常数。

单点吸附系数(K_d , $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)可以表征生物炭对 P 的吸附量大小, K_d 值越大,吸附量越大,其公式为:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (4)$$

由于数据点的数量和模型中系数的数量不相同,

常用的决定系数 R^2 不能直接进行比较。通过公式(4)将 R^2 转化为 R^2_{adj} 进行比较^[9]:

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - \frac{(1 - R^2) \times (m - 1)}{m - b - 1} \quad (5)$$

式中: m 为用于拟合的数据点数量; b 为方程中系数的数量。

2 结果与讨论

2.1 生物质及生物炭的特性

生物质及生物炭的理化性质见表 1。因松木中木质素含量高于烟秆^[10],在热解过程中木质素含量对焦炭产物的贡献率较高^[11],从而导致松木生物炭产率高于烟秆生物炭产率。随着热解温度的升高,生物炭中 C 含量增加,而 O 和 H 含量降低,这是由于生物质在热解过程中发生脱水、脱羧基和脱氢等作用,其所含饱和脂肪烃向不饱和脂肪烃和芳香烃转化而产生^[6]。烟秆生物炭的 N 含量明显高于松木生物炭,这与烟秆在种植过程中施加大量氮肥使得大量氮素在烟秆中累积^[12]所致。生物质和 200 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭的 H/C 均较高($\text{H/C} > 1.0$),这与生物质和 200 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭中含有大量原始有机物,如聚合物— CH_2 、脂肪酸、木质素(芳香核心)和一些纤维素(极性部分)有关^[13]。热解温度升高,生物炭中 H/C 和 O/C 急剧下降,表明高温使得生物炭炭化程度增加,并使其疏水性^[13]及芳香化程度增强^[3]。

生物炭比表面积随热解温度升高而增大,热解温度在 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物炭比表面积增加比较缓慢,当热解温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,比表面积迅速增加。这可能是因为热解温度升高至 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物炭中所含的挥发性有机物迅速增加并随通入的氮气排出,使其在生物炭中的残留量减少,进而促使生物炭孔隙结构发育得更好^[14]。另外,热解温度低于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,烟秆生物炭比表面积高于松木生物炭。这与该热解温度下生物质中半纤维素和纤维素比木质素更容易迅速分解,使得生物炭孔隙结构发育得更好^[15]有关。

随热解温度的升高,生物炭中灰分含量和 pH 值不断增加,这表明热解过程中生物质中大部分无机矿物成分不断积累并保留在生物炭中^[14]。

2.2 BPCA 分子标记对生物炭属性的描述

两类生物炭中 BPCAs 的含量均随热解温度的增加而增加。如松木原生质中 BPCAs 含量为 21.41 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{C}$ (WBC0), 600 $^{\circ}\text{C}$ 松木生物炭中 BPCAs 含量为 397.32 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (WBC600),增加了近 18 倍(图 1)。随

表1 生物炭的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of biochars

生物炭 Biochars	产率 Yield/%	灰分 Ash/%	pH	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	元素分析 Elemental analysis							
					N/%	C/%	H/%	O/%	S/%	H/C	O/C	(N+O)/C
TBC0	—	1.57	6.96±0.11	13.41	1.10	39.56	5.35	34.88	0.52	1.62	10.58	0.69
TBC200	76.65	5.13	7.06±0.07	15.68	2.05	49.91	5.85	32.65	0.65	1.41	7.85	0.53
TBC400	34.45	9.77	7.87±0.00	23.60	2.23	64.29	3.34	14.09	0.97	0.62	2.63	0.19
TBC600	28.22	10.78	9.30±0.10	234.05	1.64	69.13	2.14	10.81	0.99	0.37	1.88	0.14
WBC0	—	0.65	5.60±0.13	5.09	0.01	44.30	6.17	47.64	0.12	1.67	0.81	0.81
WBC200	85.60	1.08	6.72±0.00	12.38	0.04	55.60	5.73	32.68	0.10	1.24	0.44	0.44
WBC400	36.69	3.95	7.50±0.01	15.80	0.06	74.99	3.86	18.85	0.14	0.62	0.19	0.19
WBC600	30.08	4.10	7.82±0.03	247.33	0.04	77.81	2.39	12.69	0.21	0.37	0.12	0.12

随着热解温度的升高,BPCAs的含量明显增加,而H/C呈减少趋势(表1),BPCAs和H/C的变化趋势均说明生物炭中形成了不饱和碳结构,如芳香环结构^[5]。另外,对比两类生物质及其制备的生物炭发现,松木及其制备的生物炭BPCAs含量>烟秆及其制备的生物炭,可能原因是松木比烟秆含有更多的木质素成分,而芳香环结构主要由木质素贡献^[3]。

通常用单个BPCA分子标记的贡献来推断芳香簇的大小,特别是B6CA的含量^[16]。随着温度的升高,特别是从400℃到600℃,B6CA的相对含量随之增加,分别从58.24 mg·kg⁻¹ C(TBC400)增加到238.18 mg·kg⁻¹ C(TBC600)和从65.40 mg·kg⁻¹ C(WBC400)增加到216.34 mg·kg⁻¹ C(WBC600)(图1)。两类生物炭中B6CA对BPCA的贡献率随热解温度的升高而增加,如热解温度≤400℃制备的生物炭中B6CA含量介于15%~31%,而600℃生物炭中B6CA含量增至54%~62%,600℃生物炭中B6CA对BPCA的贡献率均高于50%(图2),这表明生物炭的芳香缩合度随热解温度升高不断增强^[5],这与元素分析中H/C的结果

一致。

2.3 生物炭的FTIR光谱图

图3为生物质及生物炭的FTIR光谱图。随着热解温度的升高,在3 400 cm⁻¹附近的羟基^[6]伸缩振动峰减小,这是因为在炭化过程中,生物质发生脱水和脱羟基作用,使得羟基大量减少,吸收峰明显变弱^[14]。2 975、2 886 cm⁻¹为存在于脂肪族和脂环族化合物中的—CH₂—或—CH₃伸缩的峰,1 051 cm⁻¹处为脂肪族C—O伸缩的峰,当热解温度≥400℃时,C—H伸缩振动峰消失,表明随着热解温度的升高,生物炭中的非极性脂肪族官能团不断减少。对于TBC0样品,在1 720 cm⁻¹处发现—COOH的C=O伸缩峰在随热解温度的升高后消失,在松木生物炭中也发现类似的结果,可能是因为含氧官能团被热解分裂导致羧基的减少和消失。C=O键在高热解温度(≥600℃)下易被热解生成气体或液体产物,所以1 616 cm⁻¹处酮类中的C=O键于600℃后显著减少。波数位于1 385 cm⁻¹处的酚羟基的—OH伸缩振动,在TBC中表现出随热解温度的升高逐渐减弱,而在松木生物炭中没有明显

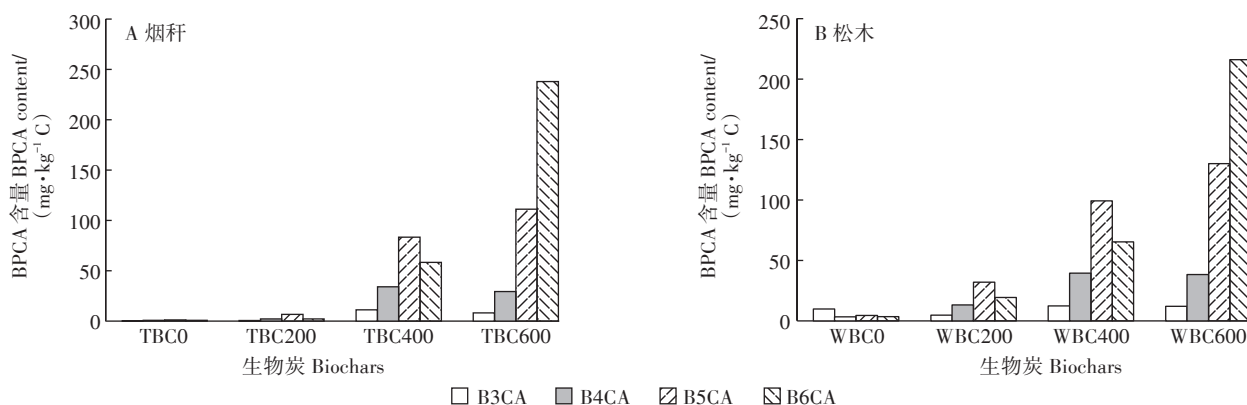


图1 烟秆和松木生物炭中单种BPCA的含量

Figure 1 Content of individual BPCA in biochars of tobacco stalk and pine wood

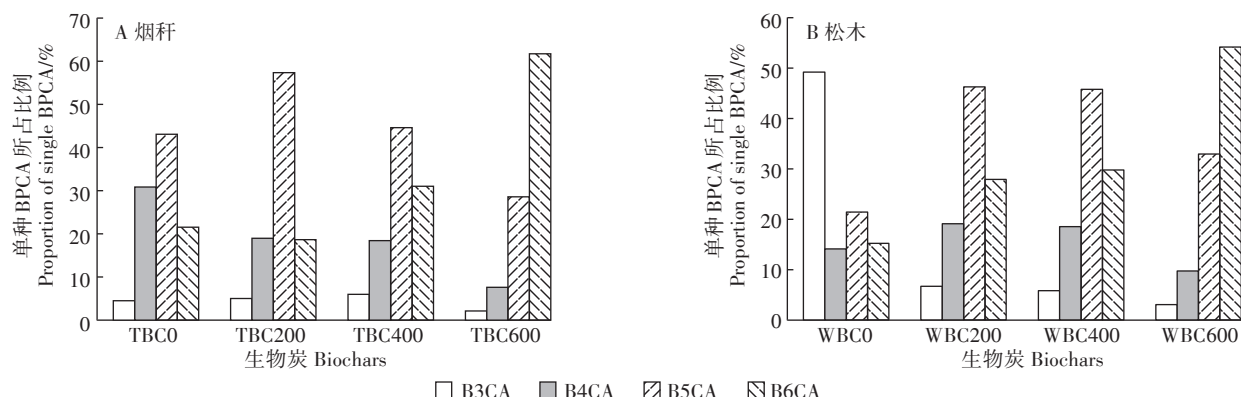


图2 烟秆和松木制备的生物炭中BPCAs的比例

Figure 2 Ratio of BPCAs in biochar prepared from tobacco stalk and pine wood

变化。结果表明,随热解温度的升高,含氧官能团—COOH、C=O、C—H等含量呈下降趋势,热解温度升高可能降低官能团活性^[17]。

2.4 生物炭的Zeta 电位

两类生物炭的Zeta电位均为负值且随热解温度的升高呈现逐渐下降趋势(图4),烟秆生物炭和松木生物炭的Zeta电位分别从-17.63 mV和-14.47 mV降至-43.36 mV和-22.93 mV。生物炭表面的羟基和羧基官能团是其表面带负电荷的主要因素^[18],热解温度升高,羟基和羧基官能团的去质子化增强,生物炭表面负电荷量增加^[19],从而使生物炭的Zeta电位降低。

2.5 生物炭对P的吸附等温线

由于WBC0前4个浓度点吸附出现负值导致WBC0无法拟合,这可能是WBC0吸附量较低所致。除了WBC0外,利用Freundlich和Langmuir对两类生物炭及其制备的生物炭吸附P的等温线进行拟合(图5),其拟合参数见表2。Langmuir对烟秆及其制备的生物炭吸附P的等温线拟合,其调整后可决系数(R_{adj}^2 , 0.739~0.962)大于Freundlich的(0.748~0.953),

说明Langmuir更适合描述烟秆及其制备的生物炭对P的吸附。对松木及其制备的生物炭来说, Freundlich对其吸附P的等温线拟合,其调整后可决系数(R_{adj}^2 , 0.810~0.976)大于Langmuir的(0.726~0.975),表明Freundlich更适合描述松木生物炭对P的吸附。由表2可以看出,松木200℃生物炭的非线性较弱(n 值为0.94),但随热解温度的升高, n 值逐渐降低,达到

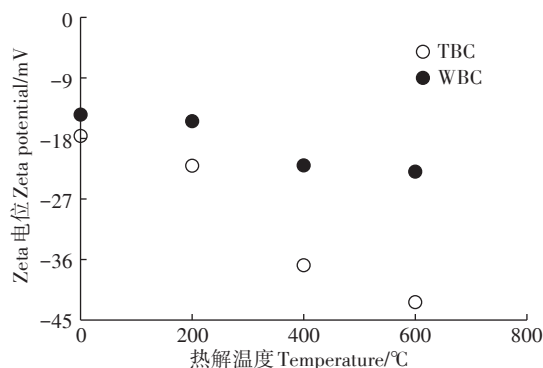


图4 不同热解温度生物炭的Zeta 电位

Figure 4 Zeta potential of different pyrolysis temperature biochars

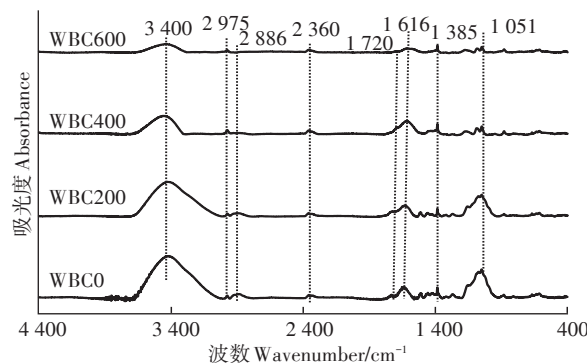
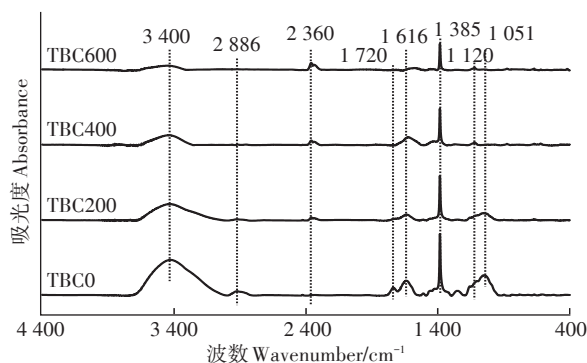


图3 生物质及其制备生物炭的傅里叶红外光谱

Figure 3 Stacked FTIR spectra of biomass and their produced biochars

表2 Freundlich模型和Langmuir模型吸附等温线拟合参数

Table 2 Freundlich and Langmuir isotherm fitting results of phosphorus adsorption

生物炭 Biochars	Freundlich					Langmuir				
	K_F	n	R^2_{adj}	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$		$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	$K_L/(L \cdot kg^{-1})$	R^2_{adj}	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	
				1	10				1	10
TBC0	12.77	0.54	0.748	12.77	4.38	80.03	0.14	0.807	9.92	46.89
TBC200	21.18	0.51	0.834	21.18	6.83	122.80	0.14	0.739	15.27	72.06
TBC400	29.02	0.76	0.953	29.02	16.82	583.51	0.04	0.962	24.11	175.75
TBC600	18.83	0.81	0.902	18.83	12.16	523.97	0.03	0.916	16.20	126.72
WBC200	5.31	0.94	0.976	5.31	4.61	921.11	0.01	0.975	4.86	46.36
WBC400	14.97	0.64	0.856	14.97	6.58	222.26	0.04	0.774	9.27	67.37
WBC600	70.41	0.17	0.810	70.41	10.34	108.96	1.77	0.726	69.61	103.13

600 °C时, n 值降低为0.17,显示出明显的非线性吸附特征。然而,烟秆生物炭却表现出相反结果,随热解温度升高, n 值逐渐升高,非线性吸附特征逐渐减弱。相关研究认为, n 值大小可反映出吸附位点的能量分布, n 值越小,吸附位点能量分布范围越大^[20]。通过 n 值与生物炭性质的关系(图6)可发现,随热解温度增加, Freundlich模型的非线性因子 n 值与WBC的B5CA/B6CA及H/C原子比均呈显著正相关($P<0.01$),

而TBC反之。土壤中测得的H/C不仅来源生物炭,还有可能来源于其他有机组分,而BPCA可识别炭黑的来源和性质,生物炭具有与炭黑相似的结构单元。因此,可将BPCA分子标志物法用于生物炭定性和定量分析中^[5]。相关性分析表明,如获得并组合更多数据,则可建立B5CA/B6CA和 n 值之间的定量关系。

通过计算不同浓度P(1、10 mg·L⁻¹)条件下,生物炭对P吸附的吸附系数(K_d ,见表2)发现,随着P浓度

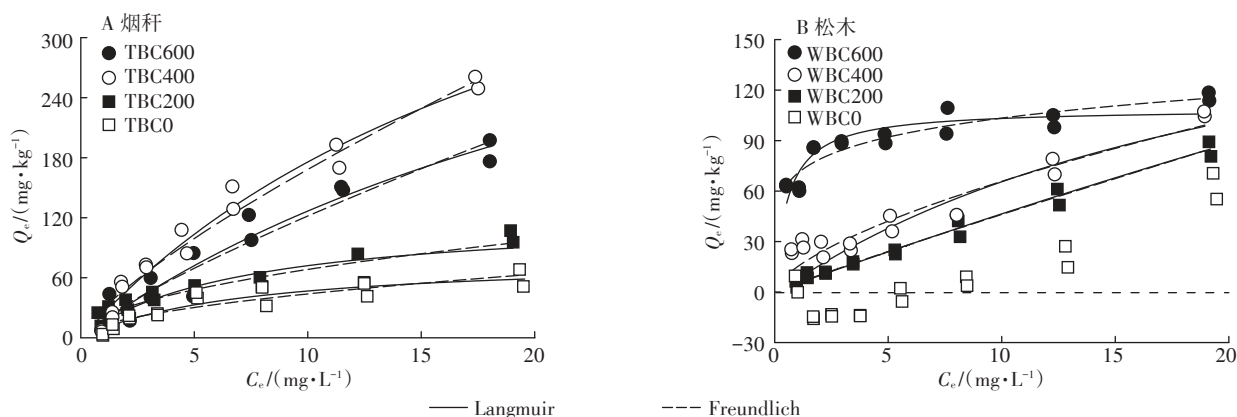
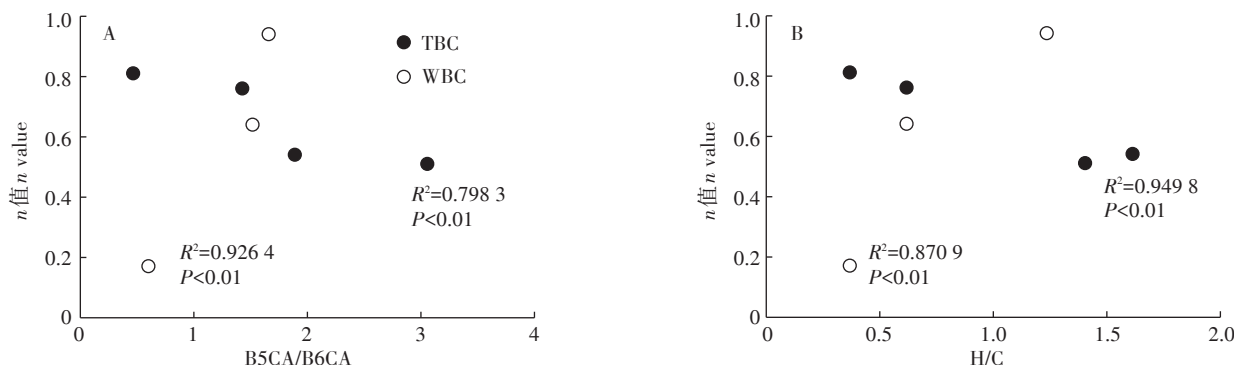


图5 烟秆生物炭和松木生物炭对P的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of phosphorus onto TBC and WBC

图6 Freundlich模型的非线性因子 n 值与生物炭的B5CA/B6CA及H/C原子比的关系Figure 6 Nonlinear factor, n values, from the Freundlich model in relation to the biochar of B5CA/B6CA and H/C atomic ratios

的增加, Freundlich 中两类生物炭的 K_d 值均有所下降, 这是因为生物炭对 P 的吸附为非线性吸附(图 5)。表 2 显示了烟秆和松木生物炭对 P 酸盐的最大吸附量 Q_m 值, 两类生物炭对磷酸盐的 Q_m 值差别较大。随热解温度的升高, 烟秆生物炭对 P 的吸附呈现先增大后减小的趋势, 其拐点出现在热解温度为 400 °C 时, 其 $Q_m=583.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这种现象可以从 3 个方面进行解释。其一, 随热解温度升高, 烟秆生物炭比表面积的增加能够为 P 提供更多的吸附位点, 从而促进生物炭对 P 的吸附; 其二, 当热解温度 ≥ 400 °C 时, 烟秆生物炭表面含氧官能团下降以及 B6CA 含量增加, 导致生物炭吸附 P 的位点减少, 进而使生物炭对 P 的吸附量降低。其三, 热解温度 ≥ 400 °C 时, 体系中 pH 为 7.80~9.30, P 的主要形态主要为 HPO_4^{2-} , 呈负电性^[21], 且 Zeta 电位为 -42.36 mV, 从而使生物炭与 P 之间的静电斥力大量增加, 吸附量降低。

松木生物炭的 Q_m 值随热解温度的升高而降低, 200 °C 生物炭对 P 的吸附量最大为 921.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这可能与两个方面因素有关。一是随着热解温度的升高, 生物炭表面含氧官能团减少, B6CA 含量增加, 从而使 P 在生物炭上的吸附量降低。二是松木生物炭 Zeta 电位范围为 -22.93~-14.47 mV(图 4), 体系 pH 值范围为 5.00~8.00, P 的主要形态为 H_2PO_4^- , 使得生物炭表面与 P 形成静电排斥而减少其对 P 的吸附。

烟秆生物炭对 P 的吸附量高于松木生物炭, 这与生物炭中 B6CA 含量有关。烟秆生物炭中 B6CA 含量明显低于松木生物炭(图 1), 从而使得烟秆生物炭芳香化程度低于松木生物炭, 进而使烟秆生物炭对 P 的吸附高于松木生物炭。

生物炭对 P 的吸附量随着初始浓度的增加而增加, 烟秆生物炭对 P 的吸附量略大于松木生物炭, 这与烟秆生物炭的比表面积高于松木生物炭有关(表 1)。对烟秆生物炭来说, 生物炭对 P 的吸附量随热解温度的升高呈现先增加后降低的趋势, 拐点出现在热解温度为 400 °C 时, TBC400 对 P 的吸附量最大为 583.51 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可能是因为从 400 °C 到 600 °C, 生物炭表面官能团减少(图 3), 使得 600 °C 生物炭吸附量降低, 这与 Chang 等^[5]的研究结果一致。

此外, 松木不能从较低浓度 P 溶液中吸附 P(即较低浓度时出现负值), 而在较高浓度溶液中发现少量 P 吸附(图 5), 这可从 3 个方面进行解释。其一, 松木比表面积较低(5.09 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)且 Zeta 为 -14.47 mV, 从而

导致 P 的吸附量很低或者没有吸附; 其二, 松木本身含有一定的 P, 且生物炭中的 P 主要以无机 P 形式存在, 在吸附过程中, 生物炭中的有效 P 不断解吸出来^[22], 从而增加了溶液中 P 的浓度; 其三, 高浓度的 P 有较低的 pH 值(图 7), 允许 P 与其他阴离子(如硝酸盐、硫酸盐)发生静电交换^[23], 使得高浓度的 P 能吸附在生物炭上。

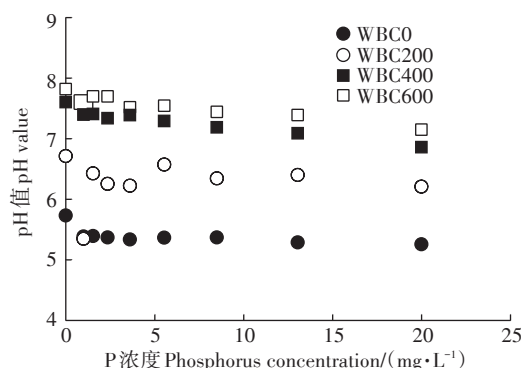


图 7 松木生物炭吸附 P 前后的 pH 值

Figure 7 Changes in pH of pine wood biochar before and after phosphorus adsorption

3 结论

(1) 随着热解温度的升高, 生物炭的比表面积不断增大, O 和 H 含量、H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值均逐渐降低, 说明生物炭芳香性逐渐增强, 极性逐渐降低, 含氧官能团不断减少。

(2) BPCA 分子标志物对生物炭性质研究表明, 生物炭的芳香缩合度随热解温度升高不断增强。烟秆生物炭中 B6CA 含量明显低于松木生物炭, 使烟秆生物炭芳香化程度低于松木生物炭, 进而使烟秆生物炭对 P 的吸附高于松木生物炭。

(3) Langmuir 模型更适合描述烟秆及其制备的生物炭对 P 的吸附, 而 Freundlich 模型更适合描述松木生物炭对 P 的吸附。从吸附性能上看, 生物炭中表面含氧官能团的减少和静电排斥作用降低了生物炭对 P 的吸附, 而比表面积大使烟秆生物炭的吸附量高于松木生物炭。

参考文献:

- [1] 王章鸿, 郭海艳, 沈飞, 等. 热解条件对生物炭性质和氮、磷吸附性能的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(9): 2805-2812. WANG Zhang-hong, GUO Hai-yan, SHEN Fei, et al. Effects of pyrolysis conditions on the properties of biochar and its adsorption to N and P from aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(9): 2805-2812.

- [2] Liu L, Shen G, Sun M, et al. Effect of biochar on nitrous oxide emission and its potential mechanisms[J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2014, 64(8):894-902.
- [3] 田路萍, 常兆峰, 王朋, 等. 利用苯多羧酸生物标记物表征生物炭的含量及特性[J]. 环境化学, 2017, 36(4):738-744. TIAN Lu-ping, CHANG Zhao-feng, WANG Peng, et al. Characterization of biochars properties with benzene polycarboxylic acid biomarker[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4):738-744.
- [4] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(4):811-819.
- [5] Chang Z, Tian L, Wu M, et al. Molecular markers of benzene polycarboxylic acids in describing biochar physiochemical properties and sorption characteristics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:541-548.
- [6] Chen B L, Zhou D D, Zhu L H. 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.
- [7] Julien F, Baudu M, Mazet M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon[J]. *Water Research*, 1998, 32(11):3414-3424.
- [8] Brodowski S, Rodionov A, Haumaier L, et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(9):1299-1310.
- [9] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对Cd(II)的吸附特性, 环境科学, 2014, 35(12):4735-4744. WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Xing M, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [10] 纪楷滨. 烟梗木质素的含量测定方法研究及结构表征[D]. 广州: 华南理工大学, 2013. JI Kai-bin. Study on content determination method and structural characterization of lignin in tobacco stem[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [11] 辛善志. 基于组分的生物质热分解及交互作用机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014. XIN Shan-zhi. Study on the mechanism of biomass pyrolysis and the interactions based on its components[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [12] 刘青丽, 石俊雄, 张云贵, 等. 应用¹⁵N示踪研究不同有机物对烤烟氮素营养及品质的影响[J]. 中国农业科学, 2010, 43(22):4642-4651. LIU Qing-li, SHI Jun-xiong, ZHANG Yun-gui, et al. The effects of various organic matters on the nitrogen nutrition of flue-cured tobacco and its quality by ¹⁵N[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(22):4642-4651.
- [13] 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.
- [14] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对Cu²⁺的吸附研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3):523-530. ZHOU Dan-dan, WU Wen-wei, ZHAO Jing, et al. Study on the adsorption of Cu²⁺ to biochars produced from peanut shells and pine chips[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(3):523-530.
- [15] Li J, Li Y, Wu Y, et al. A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280:450-457.
- [16] Cerqueira W V, Rittl T F, Novotny E H, et al. High throughput pyrogenic carbon(biochar) characterisation and quantification by liquid chromatography[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(19):8190-8196.
- [17] Yu F, Steele P H, Ruan R. Microwave pyrolysis of corn cob and characteristics of the pyrolytic chars[J]. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2010, 32(5):475-484.
- [18] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4):779-785. YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):779-785.
- [19] 汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 等. 玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12):2445-2452. WANG Yi-min, TANG Dou-dou, ZHANG Xiao-hui, et al. Effects of corn-straw biochar on cadmium adsorption, nutrient contents, and chemical forms in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12):2445-2452.
- [20] Chefetz B, Muallem T, Ben-Ari J. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed waste water[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8):1335-1343.
- [21] 赵卫, 王世亮, 赵荣飞. 环境条件对生物炭吸附磷的影响研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(8):44-50. ZHAO Wei, WANG Shi-liang, ZHAO Rong-fei. Research progress on effects of environmental conditions on adsorption of phosphorus onto biochar[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, 45(8):44-50.
- [22] 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.
- [23] Pratiwi E P A, Hillary A K, Fukuda T, et al. The effects of rice husk char on ammonium, nitrate and phosphate retention and leaching in loamy soil[J]. *Geoderma*, 2016, 277:61-68.