谢童,薛炳松,王珊,等. 巯基改性生物炭对水中甲基汞的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 162-170. XIE T, XUE B S, WANG S, et al. Methylmercury adsorption characteristics of thiol-modified biochar in water[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(1): 162-170.



巯基改性生物炭对水中甲基汞的吸附

谢童1,薛炳松1,王珊1,吴胜春1,2,梁鹏1,2*

(1.浙江农林大学环境与资源学院,杭州 311300; 2.浙江省土壤污染生物修复重点实验室,杭州 311300)

摘 要:为探讨巯基改性生物炭对甲基汞 的吸附特征及机理,以牛粪、污泥、竹屑为 原料制备热解生物炭,并利用3-巯丙基三 甲氧基硅烷分别对其改性,采用元素分析、 电镜扫描和傅里叶变换红外光谱仪对改性 前后的生物炭进行表征,结合等温吸附实 验和吸附动力学实验,对比研究不同原料 改性生物炭对甲基汞的吸附性能并探讨其 吸附机理。结果表明:通过O—Si基团的成 功引入证明巯基改性成功,巯基改性后的 生物炭对甲基汞的吸附能力增强,主要归 因于含硫基团(—SH、C—S)与甲基汞离子 有较强的络合能力。改性后,3种生物炭对



甲基汞的吸附符合准二级吸附动力学和Langmuir等温吸附方程。巯基改性生物炭对甲基汞的最大拟合吸附量达到526~1450 ng·g⁻¹,显著高于未改性生物炭(331~533 ng·g⁻¹),改性组生物炭的吸附速率常数k₂(1.800~2.640)明显高于未改性组生物炭(0.014~0.156)。研究表明,巯基改性生物炭吸附甲基汞主要是通过其表面引入的一SH和C一S等官能团,与甲基汞形成一SHgCH₃和(CH₃Hg)₂S等络合物,从而有效去除水中甲基汞。

关键词:生物炭;巯基;络合;甲基汞

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)01-0162-09 doi:10.11654/jaes.2021-0676

Methylmercury adsorption characteristics of thiol-modified biochar in water

XIE Tong¹, XUE Bingsong¹, WANG Shan¹, WU Shengchun^{1,2}, LIANG Peng^{1,2*}

(1. School of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Pyrolysis biochar was prepared from cow dung, sludge, and bamboo shavings and modified by 3mercaptopropyltrimethoxysilane. Elemental analysis, scanning electron microscopy, and Fourier transform infrared spectrometry were used to characterize the biochar before and after thiol modification. Isothermal adsorption and adsorption kinetics experiments were used to conduct a comparative study of the different raw material-modified biochars and to discuss their methylmercurg (MeHg) adsorption

2022年1月

收稿日期:2021-06-11 录用日期:2021-08-23

作者简介:谢童(1996—),女,江西高安人,硕士研究生,从事农业面源污染研究。E-mail:2647051788@qq.com

^{*}通信作者:梁鹏 E-mail:liangpeng@zafu.edu.cn

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY21D030001);浙江农林大学大学生科研训练项目(112-2013200146,112-2013200151)

Project supported: The Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (LY21D030001); Zhejiang A&F University Undergraduate Scientific Research Training Project(112-2013200146,112-2013200151)

mechanisms. The aim was to explore the MeHg adsorption characteristics and mechanisms of thiol-modified biochar. The results showed that O—Si groups were successfully introduced onto the biochar surface, which proved that the introduction of sulfhydryl groups was successful. Thiol-modified biochar has an enhanced ability to complex MeHg, which is mainly due to the stronger complexing ability of sulfur-containing groups (—SH, C—S) to MeHg. After modification, the adsorption of MeHg onto the three types of biochar conformed to the quasi-second-order adsorption kinetics and Langmuir isotherm adsorption equation. The maximum fitting adsorption capacity of thiol-modified biochar to MeHg reached 526~1 450 ng \cdot g⁻¹, which was significantly higher than that of raw biochar (0.014~0.156). All the results showed that compared with the raw biochar, the adsorption capacity of thiol-modified biochar was significantly improved, which effectively removed MeHg in water mainly through the functional groups (—SH and C—S) with MeHg formed —SHgCH₃ and (CH₃Hg)₂S and other complexes.

Keywords: biochar; sulfhydryl; complex; methylmercury

汞(Hg)是一种生物非必需重金属元素,具有极强的生物毒性和生物富集效应。自1956年日本发生 "水俣病"事件以来,Hg及其化合物受到社会的广泛 关注。水、土壤等环境的Hg污染已成为全球性问 题^[1]。我国是全球最大的Hg生产、使用和排放国,以 2017年为例:世界汞矿开采量约为3790t,其中我国 占近90%^[2]。有学者预计2050年的全球Hg排放量将 在2390~4860t^[3]。环境中的Hg主要以元素汞 (Hg⁰)、无机汞(Hg⁺、Hg²⁺)和有机汞3种形式存在,其 中以有机汞中的甲基汞(MeHg)毒性最强,其对人类 及食鱼生物有极强的毒性效应^[4]。研究表明,自然环 境中的厌氧微生物可将无机汞转化为MeHg^[5],人类 MeHg暴露的主要途径为食用大米或鱼类等水产品^[6]。

生物炭、底泥、有机黏土、藻类等均可有效吸附水 溶液中的MeHg^[1,7-9],但其对MeHg的去除能力不尽相 同。生物炭是一种富含碳的新型环境多功能材料,具 有比表面积大、表面含氧官能团丰富和吸附位点多等 特点[10],在温室气体减排、农业土壤改良、农作物增产 以及土壤污染修复等方面有着巨大的应用潜力,是近 年来的研究热点之一[11-13]。但在实际应用中,生物炭 存在吸附选择性差、易吸附饱和、结合能力弱、易解析 和长效性不足等缺点[14]。为提高生物炭对不同污染 物的吸附容量和去除能力,广大研究人员通过多种物 理化学以及生物等方法对其进行表面修饰,以提高其 吸附能力,从而达到修复目标[15-16]。如杨雪玲等[10]成 功制备的壳聚糖改性生物炭能明显降低土壤及间歇 水中总汞和MeHg的含量;彭阳四通过有机酸对微藻 进行改性,增加了其表面孔隙结构和酸性位点的数 量,从而显著提高其对Hg(Ⅱ)的去除性能。也有研 究表明,通过对芦苇和松树锯末生物炭进行化学活化 不仅没有增强其对 MeHg 的吸附,反而降低了其对 MeHg的吸附^[18]。研究表明,木材生物炭在去除Hg时

不仅有 Hg—C π键的形成,还有羧基和羟基与 Hg的 络合作用,经硫化后还增加了 C—Sox—C 键与 Hg的 相互作用^[19]。刘俊^[20]制备的 Cl₂等离子体改性生物炭 增加了活性位点 C—Cl 基团的数量,从而提高了 Hg⁰ 的去除效率。

在吸附材料上嫁接对Hg具有高亲和力的功能基 团——巯基(—SH)能够明显提高其对Hg的吸附能 力,具有很好的土壤Hg污染稳定化修复效果^[14]。目 前,有关生物炭对Hg²⁺的络合机理已有研究报道,但是 关于其对 MeHg 的络合机理特征尚不清楚。且—SH 的改性技术多针对于镉、铅、铜、锌等重金属[21-24],而对 MeHg的吸附特征还鲜有报道。3-巯丙基三甲氧基硅 烷是一种常用的硫醇改性化学物质,带有-SH官能 团,重金属亲和力强,广泛应用于水溶液中重金属的吸 附研究^[25]。近年来,有关生物炭的研究多针对单一类 型原料制备的生物炭,不同类型原料制备的生物炭对 MeHg的吸附特征鲜有报道。因此,本文采用3-巯丙 基三甲氧基硅烷对牛粪、污泥、竹屑3种生物炭进行改 性,引入-SH官能团,并对改性前后的生物炭与MeHg 的络合特征及机理进行探索分析,为理解不同来源的 巯基改性生物炭对水中MeHg的去除机制提供依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的处理及改性

供试生物炭原料牛粪、污泥和竹屑分别来自于临 安某农家肥、临安市生活污水处理厂和竹材料加工 厂。将3种原料自然风干、去除杂物、破碎、过10目 筛,105℃下烘干2h后分别放于自封袋中备用。

将经上述处理的原材料置于箱式气氛炉(上海一 恒,中国)中以10℃・min⁻¹的升温速率在600℃下热 解2h,全程充氮气作为保护气。待其冷却后将所得 牛粪炭(CB)、污泥炭(SB)、竹屑炭(BB)样品经研磨 164

农业环境科学学报 第41卷第1期

过60目筛保存备用。

分别称取 6.0 g不同类别生物炭于 250 mL的锥形 瓶中,依次加入 7.2 mL水、228 mL乙醇及 4.8 mL 3-巯 丙基三甲氧基硅烷,搅拌 6 h 后,滴加 NH₃·H₂O 调节 pH为 9.5,继续反应 24 h^[15]。随后用去离子水和无水 乙醇洗涤至中性,于70 ℃烘干,将所得巯基改性牛粪 炭(SCB)、巯基改性污泥炭(SSB)、巯基改性竹屑炭 (SBB)保存备用。

1.2 实验设计

1.2.1 吸附动力学实验

准确称取各生物炭 0.050 0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL浓度为 1 000 ng · L⁻¹的 MeHg标准溶液,在 25 ℃、180 r · min⁻¹条件下振荡,分别于 0.5、1、2、4、8、 16、24 h 取样,置于高速冷冻离心机(Hitachi,日本)下 12 000 r · min⁻¹高速离心 20 min 后,取 5 mL 上清液用 MERX 型形态汞/总汞分析仪测定其 MeHg浓度。每 种处理设置 3 个重复。

1.2.2 等温吸附实验

准确称取各生物炭 0.050 0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL浓度分别为 100、200、400、800、1 000 ng・ L⁻¹的 MeHg标准溶液,在 25 ℃、180 r・min⁻¹条件下振荡 8 h,置于高速冷冻离心机下 12 000 r・min⁻¹高速离心 20 min后,取 5 mL上清液用 MERX 型形态汞/总汞分析 仪测定其 MeHg浓度。每种处理设置 3 个重复。

1.3 样品分析

比表面积和孔径分布(BET):以氮气为吸附质气体,采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(麦克2460, 美国)测定3种生物炭改性前后比表面积的变化。

扫描电镜(SEM):采用SEM扫描电镜(Phenom ProX,荷兰)观察5000倍下牛粪、污泥、竹屑3种 生物炭改性前后的形貌特征变化。

傅里叶变换红外光谱(FTIR):将制备的生物炭 与溴化钾按1:200质量比混合压片制样后采用傅里 叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS 50,美 国)分析3种生物炭改性前后以及吸附前后官能团的 变化。

元素组成:通过元素分析仪(Vario EL Cube,德国)分析测定3种生物炭改性前后C、H、N、O、S元素的含量。

MeHg的测定:采用蒋红梅等^[26]的蒸馏-乙基化结 合气相色谱-冷原子荧光法(CVAFS法,最低检出限 0.009 ng·L⁻¹)在MERX型形态汞/总汞分析仪(Brooks Rand Lab,美国)上测定溶液中MeHg的质量浓度。测 定步骤主要分为蒸馏、乙基化、预富集和上机测定4 部分。其中蒸馏是为了消除基体的干扰,在135℃下 加热二连通的Teflon蒸馏瓶,使气相中的MeHg随氮 气进入接收瓶。乙基化过程是为了将溶液中的MeHg 在pH为4.9和NaBEt₄存在的条件下,转化为挥发性更 强的甲基乙基汞。预富集过程旨在速率40~45 mL· min⁻¹下通入氮气17 min,使甲基乙基汞富集到Tenax 管上。

1.4 质量控制

所有实验及样品测定均设定3个平行样,每批次 样品均设定3个空白样品,控制其相对标准偏差小于 20%,加标回收率介于80.5%~95.2%之间。实验使用 的所有玻璃仪器均用10%的硝酸浸泡24h以上,并 经电阻炉500℃灼烧2h,再置于洁净无汞的环境中 待自然冷却后使用。实验过程中佩戴一次性手套防 止交叉污染。实验分析过程中,严格按照US EPA Method 1630所要求的质量控制过程进行操作,以确 保实验质量。

2 结果与分析

2.1 理化性质

采用元素分析仪测定各生物炭中C、H、O、N和S 元素的质量组成和原子比,结果见表1。通常用H/C 和(N+O)/C原子比表征材料的芳香性和极性指数的 大小,H/C比值越小,芳香性越强,而(N+O)/C比值越 大,则极性越大。由表1可知,不同原料热解所得生 物炭的H/C比值小,炭化程度高,芳香性强,极性大, 其中以BB的热解效果最好。在改性后,3种生物炭 的S含量显著增加,说明本实验成功将含硫官能团引 入生物炭中。

扫面电镜照片能够直观地展示不同生物炭的表面结构,了解其孔隙结构。牛粪、污泥、竹屑3种原料 热解所得生物炭改性前后的5000倍电镜照片见图1。

由图1可知,3种生物炭改性前表面粗糙,零星分 布着一些碎屑状物质;改性后,表面均增加了很多颗 粒物。表明改性材料负载到生物炭表面后,提供了大 量络合位点,使改性后的生物炭拥有良好的物理和化 学吸附能力,有利于对MeHg络合能力的提高。CB在 改性后,生物炭内部孔隙增加,从而增大了其比表面 积。SB在改性后,表面形貌变化明显,团状结构被破 坏,表面碎裂,孔隙变大,颗粒变小,更有利于其对 MeHg的吸附。BB较CB和SB而言,束管状结构明 显,孔隙结构均匀致密,为多孔的网状结构,孔壁较为 2022年1月

BB

SBB

1.83

2.83

		Table 1	Elementary	composition o	f raw and thiol	-modified bioch	nar	
样品	元素组成 Element composition					原子比 Atomicratio		BET/
Sample	N/%	C/%	H/%	S/%	0/%	H/C	(N+O)/C	$(m^2 \cdot g^{-1})$
CB	0.44	7.84	0.78	0.29	9.32	1.19	0.94	5.68
SCB	0.69	13.80	1.60	6.80	10.10	1.39	0.59	1.66
SB	0.85	9.77	0.78	0.93	12.20	0.96	1.01	25.80
SSB	0.35	10.80	1.31	5.56	4.92	1.46	0.37	2.36

0.11

7.78

注:CB为牛粪生物炭,SCB为巯基改性牛粪生物炭,SB为污泥生物炭,SSB为巯基改性污泥生物炭,BB为竹屑生物炭,SBB为巯基改性竹屑生物炭。下同。

4.83

7.93

0.27

0.52

Note: CB is cow dung biochar, SCB is thiol-modified cow dung biochar, SB is sludge biochar, SSB is thiol-modified sludge biochar, BB is bamboo chip biochar, and SBB is thiol-modified bamboo chip biochar. The same below.

光滑,能够明显观察到孔壁内的微孔小而密集。改性 后其表面变得粗糙,颗粒增加,同时孔隙有一定程度

81.90

65.00

0.49

0.35



图 1 生物炭改性前、后电镜扫描图(×5 000倍) Figure 1 SEM images of raw and thiol-modified biochar (×5 000 times)

上的堵塞,这可能是由于改性后,其表面负载上了丰富的表面基团。

0.05

0.10

2.2 等温吸附模型

分别采用Langmuir线性方程(1)和Freundlich线 性方程(2)拟合生物炭对MeHg的等温吸附过程,结 果见表2。

$$C_{\rm e}/q_{\rm e} = 1/(q_{\rm m}b) + C_{\rm e}/q_{\rm m} \tag{1}$$

$$\lg q_{\rm e} = \lg K_{\rm f} + 1/n \lg C_{\rm e} \tag{2}$$

式中: q_e 为 MeHg的平衡吸附量, ng·g⁻¹; q_m 为 MeHg的 最大吸附量, ng·g⁻¹; C_e 为 MeHg的平衡浓度, pg·mL⁻¹; b为 Langmuir 方程的吸附常数, mL·pg⁻¹; K_f 和 n为 Freundlich 方程关于吸附容量和吸附强度且只与温度 有关的吸附常数。通常, Freundlich 方程中 1/n在 0~1 范围内表示吸附容易进行, 大于 2 则表示吸附难以进 行; Langmuir 方程中 b大于 0 说明吸附过程为自发进行。

Langmuir模型适于描述均相表面的单分子层吸附,而Freundlich模型适用于非均相体系的多分子层吸附过程。由表2可知,两种吸附模型均能很好地拟

表2 不同生物炭对 MeHg的等温吸附拟合相关参数

Table 2 Isothermal adsorption parameters of MeHg by raw and thiol-modified biochar

处理 Freatment	Laı Lan	ngmuir模型 gmuir model	Freundlich 模型 Freundlich model			
l reatment	$b/(mL \cdot pg^{-1})$	$q_{\rm m}/({\rm ng}\cdot{\rm g}^{-1})$	R^2	$K_{ m f}$	1/n	R^2
CB	0.526	325	0.994	5.55	0.823	0.911
SCB	0.164	1 450	0.986	201.00	0.920	0.984
\mathbf{SB}	0.002	533	0.996	4.01	0.833	0.991
SSB	0.152	1 1 1 6	0.999	145.00	0.706	0.997
BB	0.216	331	0.995	2.35	4.110	0.954
SBB	1.596	526	0.982	283.00	0.735	0.944

27.90 1.82



合6种生物炭对MeHg的等温吸附过程,但更偏向于 Langmuir模型,说明生物炭对MeHg的吸附以单分子 层吸附为主,其表面的吸附位点分布均匀,以化学吸 附为主。Langmuir模型的拟合曲线见图2。

比较生物炭改性前后qm值可知,3种改性生物炭 对MeHg的吸附容量均有不同程度的增大,其中SCB 对MeHg的吸附效果提升最为明显,其理论吸附量提 高了3倍以上。BB孔隙丰富,有利于MeHg的吸附,但 其孔隙在改性后有一定程度的堵塞,故SBB对MeHg 的吸附效果提升不明显。而SCB、SSB由于表面基团 的作用,对MeHg的络合能力有所提高。比较Langmuir方程中不同生物炭b值(SBB>SCB>SSB>0)发现, 改性后的不同原料生物炭对MeHg的吸附能力均显 著大于改性前,且吸附过程为自发进行。

2.3 动力学吸附模型

分别采用准一级反应动力学方程(3)和准二级反应动力学方程(4)对生物炭吸附 MeHg的动力学进行

拟合:

$$q_t = q_{\text{e}}[1 - \exp(-k_1 t)] \tag{3}$$

农业环境科学学报 第41卷第1期

$$q_t = q_e t [t - 1/(k_2 q_e)] \tag{4}$$

式中: q_e 为MeHg的平衡吸附量, $ng \cdot g^{-1}$; q_i 为t时刻MeHg 的吸附量, $ng \cdot g^{-1}$; k_1 为准一级动力学常数, min^{-1} ; k_2 为 准二级动力学常数, $g \cdot ng^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

由图3可知,相比于改性前,经过巯基改性后的3 种生物炭对MeHg的吸附能力显著增强,吸附平衡时 间明显缩短,对MeHg的吸附主要集中在前30min。 随着吸附时间的延长,生物炭对MeHg的吸附量缓慢 增大到一定量后基本保持不变,说明达到吸附平衡, 24h的吸附量均在390ng·g⁻¹左右。这可能是因为生 物炭对MeHg的吸附主要是通过离子交换和表面配 合进行,当吸附时间足够长时,孔道堵塞,有效吸附位 点减少,造成吸附速度减慢,直至吸附平衡。

由表3可知,6种生物炭对MeHg的吸附均符合 准一级、准二级动力学方程(R²>0.9),但更偏向于准



图2 不同生物炭对 MeHg的 Langmuir 等温吸附曲线

Figure 2 Langmuir isotherm of MeHg by raw and thiol-modified biochar

二级动力学方程,其理论吸附量与实验结果更为接近。比较生物炭对MeHg的吸附速率常数k₂(SCB>CB;SSB>SB;SBB>BB)可知,改性后的生物炭对MeHg的络合是一个更为快速的吸附过程。

3 讨论

傅里叶变换红外光谱图可反映出物质所含的官 能团种类及其所处的化学环境,从而推断出物质结 构。牛粪、污泥、竹屑3种原料热解生物炭改性前后 的傅里叶变换红外光谱图如图4所示。

除 BB 外, CB 和 SB 的含氧官能团(一OH、C=O、 C—O)吸收特征峰的位置基本相同,但不同特征峰的 峰强存在差异(图4)。这表明在热解温度为600℃的 条件下, BB 的饱和烃或纤维素等基团已被裂解完全, 表面官能团减少;而 CB 和 SB 的基团种类基本相同, 但官能团的丰富程度不同。这是因为当热解温度逐 渐升高至600℃时,竹屑所含主要成分纤维素和木质 素已分解完全,而牛粪的脂肪族烷基烃逐渐消失,芳 香性增强^[27-28]。分析谱图可知,3种原料热解所得的



Figure 3 Kinetics adsorption curves of MeHg by raw and thiol-modified biochar

表3 不同生物炭对 MeHg的吸附动力学拟合相关参数 Table 3 Fitted kinetics parameters of MeHg adsorption by raw and thiol-modified biochar

处理	消 Pse	巨一级动力学 udo first-ord	er	准二级动力学 Pseudo second-order			
Treatment	k_1/\min^{-1}	$q_e/(\mathrm{ng}\cdot\mathrm{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot ng^{-1} \cdot min^{-1})$	$q_{ m e}/(m ng{f \cdot}g^{-1})$	R^2	
CB	0.064	275	0.961	0.156	284	0.970	
SCB	0.143	399	0.999	2.640	400	0.999	
SB	0.011	254	0.976	0.014	282	0.994	
SSB	0.151	391	0.999	1.880	392	0.999	
BB	0.054	383	0.988	0.126	395	0.999	
SBB	0.160	391	0.999	1.870	392	0.999	

生物炭经过改性后,吸收特征峰强度增加且出峰位置 增多。这表明改性后的生物炭表面官能团种类更加 丰富,官能团数量明显增多,从而增加了表面活性位 点,有利于提高其吸附能力^[28]。

---SH的伸缩振动峰在2400~2580 cm⁻¹范围内^[29]。 由于-SH伸缩振动的固有弱偶极子,基团灵敏度低, 因此不易检出[30]。3-巯丙基三甲氧基硅烷中含有硅 氧键(Si-O),其伸缩振动峰在1020~1090 cm⁻¹范围 内。由图4可知,SCB、SSB、SBB分别在1034、1033、 1 040 cm⁻¹位置出现特征吸收峰,间接证明了巯基引 入成功^[29],且在1245、1247、1247 cm⁻¹位置出现C=S 双键的伸缩峰,也进一步验证了生物炭改性成功。与 CB、SB、BB相比, SCB、SSB、SBB在3430 cm⁻¹处的醇 羟基(-OH)伸缩振动均有不同程度的增强,表面羟 基的增多一定程度上可以促进重金属离子沉淀反应 的发生。在1600 cm⁻¹和1500 cm⁻¹处的振动带属于 C=O键(酮、醛、酸)以及芳环上C=C基团的伸缩骨 架振动峰,并且3种改性生物炭在690~900 cm⁻¹之间 出现了芳香C-H平面外弯曲振动峰[31],在1100 cm-1 处有 C-O 键拉伸和-OH 键变形的峰值重合,说明 酮类、酯类、羰基等芳香结构形成,芳香性增强,有利 于提高生物炭的络合能力。

经过热解,3种生物炭表面变得粗糙,这可能是 由于生物炭热解温度较高,原料受热释放热量,使内 部孔道冲开,因而孔道分布变得无序,使生物炭表面 变得粗糙^[12]。改性过后,3种生物炭比表面积均有不 同程度增加,孔径变大,表面基团增多,这有利于其对 MeHg的吸附^[33]。在Langmuir模型的吸附研究中常使 用分离常数 $R_{L}[R_{L}=1/(1+b\times C_{0})]$ 来衡量吸附过程是否 良性,是否有利于吸附进行^[34]。当R_L处于0~1之间 时,表明该吸附过程是良性的。由表2可知,6种生物 炭对 MeHg 的吸附过程均为良性。且 BHATT 等[35]关 于硫代壳聚糖聚合物对 Hg 的吸附研究结果表明, $K_{\rm f}$ 值的大小与吸附质是否易于吸附在吸附剂表面有关。 通过比较表2中的*K*f值(SCB>CB;SSB>SB;SBB>BB) 可以发现,改性后的生物炭对 MeHg的吸附更容易发 生。因此,生物炭对MeHg的吸附反应机制可能是生 物炭表面官能团与MeHg之间电子对共用或转移从 而产生价电子力的络合作用[21,35]。本实验中所选用 的MeHg浓度较低,颗粒内扩散速率可能较小,吸附 速率受到化学吸附机理的控制,其吸附过程主要以表 面吸附为主[29]。

吸附材料所含成分、内部结构以及表面基团是影

响其吸附重金属行为的重要因素^[8],其表面功能基团 种类和数量也会影响材料的吸附效果。功能化吸附 材料具有吸附效率高、二次污染小等特点,对重金属 的去除发挥着重要作用。研究—SH功能化生物炭对



Figure 4 FTIR of raw and thiol-modified biochar

MeHg吸附机制,推进其市场应用,具有一定的现实 意义。

SCB、SSB和SBB对MeHg吸附前后的傅里叶红 外光谱图(FTIR)如图5所示。

经图谱分析可知,3种改性生物炭在吸附MeHg 后,部分吸收特征峰发生了位置移动和强度变化。与 吸附前相比,SCB、SSB和SBB表面的一OH伸缩峰有 轻微减弱,且其位置发生了偏移,这是因为在 MeHg 的吸附过程中,—OH同样起到了络合作用。SCB、 SSB和SBB分别在580、570、575 cm⁻¹处出现了 C-S 吸收峰的减弱和偏移,这表明C-S键在参与MeHg的 络合过程中形成了— $SHgCH_3$ 和(CH₃Hg)₂S^[15]。吸附 MeHg后,SCB在1426 cm⁻¹处的C=O、C=C的基团出 现了峰的位移,并且1095 cm⁻¹处的C-O特征峰增 强,这表明C=O、C=C是反应活位,参与MeHg的吸 附过程。SSB在吸附 MeHg 后,1 650~1 960 cm⁻¹ 处的 C=O伸缩振动吸收峰和1120 cm⁻¹处的C-O伸缩振 动峰减弱,可能是由于形成了O-Hg(Ⅱ)基团,伴随 着生物炭表面结构中O、S原子附近的电荷重分布改 变而导致正振动峰的强度和频率发生变化,这表明 SSB表面的C-O基团也参与了MeHg的络合过程。 比较改性前后生物炭的吸附容量,未改性的3种生物 炭对MeHg的吸附能力较弱,其吸附过程更符合拟二 级动力学模型,由化学吸附控制,涉及生物炭与MeHg 之间的电子对共享和转移。经过巯基改性的3种生 物炭对MeHg的吸附能力均明显提高,这与生物炭表 面引入的—SH有关。对于MeHg,—SH与MeHg络合 形成配合物的稳定常数要大于羟基、羧基和氨基1151, 所以 SCB、SSB、SBB 对 MeHg 的吸附主要依赖于其表 面嫁接的—SH与MeHg的络合,这与其他巯基改性吸 附材料的结果一致^[24,36-38]。MeHg与炭表面基团稳定 络合后,在吸附30min后趋于吸附平衡,表明生物炭 对MeHg的去除主要是通过其表面官能团与MeHg的 稳定络合实现的。

4 结论

(1)3种生物炭改性前后对MeHg的吸附均符合 准一级、准二级动力学方程,但更偏向于准二级动力 学方程。

(2)巯基改性后的生物炭对 MeHg 的吸附以单分 子层吸附为主,其表面的吸附位点分布均匀,通过化 学键的作用吸附 MeHg。

(3)巯基改性的作用主要是增加生物炭表面—SH





和 C—S 等官能团。吸附反应后, C—S 吸收峰出现了 减弱和偏移,这主要是因为其与 MeHg进一步形成— SHgCH₃和(CH₃Hg)₂S等络合物。

(4)生物炭对 MeHg 的吸附反应机制主要是生物 炭表面官能团与 MeHg之间共用或交换电子从而产 生价电子力的络合作用。

参考文献:

- MULLER K A, BRANDT C C, MATHEWS T J, et al. Methylmercury sorption onto engineered materials[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 245:481–488.
- [2] 冯新斌, 史建波, 李平, 等. 我国汞污染研究与履约进展[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(11):1344-1350. FENG X B, SHI J B, LI P, et al. Progress of mercury pollution research and implementation of

minamata convention in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2020, 35(11):1344-1350.

- [3] STREETS D, ZHANG Q, WU Y. Projections of global mercury emissions in 2050[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (8): 2983–2988.
- [4] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3):436-457. FENG X B, QIU G L, FU X W, et al. Mercury pollution in the environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3):436-457.
- [5] GILMOUR C C, RIEDEL G S, RIEDEL G, et al. Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (22): 13001– 13010.
- [6] 李平, 冯新斌, 仇广乐.贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及 健康风险评价[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5):914-921. LIP, FENG X B, QIU G L. Methylmercury exposure through rice consumption and its health risk assessment for the residents in Guizhou mercury mining areas[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5):914-921.
- [7] 邵长来, 麻冰涓, 毛宇翔, 等. 活性污泥对水中低浓度无机汞和甲基 汞的吸附特性[J]. 环境化学, 2016, 35(6):1261-1268. SHAO C L, MA B J, MAO Y X, et al. Study on the adsorption characteristics of low-level inorganic mercury and methylmercury in aqueous solution by activated sludge[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1261-1268.
- [8] 刘朝淑,莫雅斐,孙荣国,等.水华束丝藻和铜绿微囊藻对水中甲基 汞的吸附特征及动力学研究[J].地球与环境,2020,48(4):518-524. LIU C S, MO Y F, SUN R G, et al. Study on adsorption characteristics and kinetics of methylmercury in water by aphanizomenon flosaquae and microcystis aeruginosa[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48 (4):518-524.
- [9] 刘军晖,麻冰涓,毛宇翔,等. 微藻对无机汞和甲基汞的吸附和吸收 特性[J]. 环境化学, 2017, 36(7):1602-1613. LIU J H, MA B J, MAO Y X, et al. Adsorption and absorption characteristics of inorganic mercury and methylmercury by microalgae[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7):1602-1613.
- [10] 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 等. 壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞 生成及其稻米积累的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(3):1191-1196. YANG X L, WANG M X, XU G M, et al. Effects of chitosan-modified biochar on formation of methylmercury in paddy soils and its accumulation in rice[J]. Environmental Science, 2021, 42(3):1191-1196.
- [11] SHU R, WANG Y, ZHONG H. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants[J]. *Journal of Hazardous Materi*als, 2016, 313:1–8.
- [12] 陈志良, 袁志辉, 黄玲, 等. 生物炭来源、性质及其在重金属污染土 壤修复中的研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(11):1879-1884. CHEN Z L, YUAN Z H, HUANG L, et al. Pyrolysis materials, characteristics of biochar and its application on remediation of heavy metal contaminated soil: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(11):1879-1884.
- [13] ROMERO C M, LI C, OWENS J, et al. Nutrient cycling and greenhouse gas emissions from soil amended with biochar-manure mixtures [J]. Pedosphere, 2021, 31(2):289–302.
- [14] 李述贤, 龚建军, 陈刚, 等. 氧化活性炭负载巯基修复汞污染土壤
 [J]. 环境保护科学, 2020, 46(5):133-137. LISX, GONGJJ, CHENG, et al. Remediation of mercury contaminated soil with sulfhy-

www.ger.org.cn

农业环境科学学报 第41卷第1期

dryl groups loaded on oxidized activated carbon[J]. *Environmental Protection Science*, 2020, 46(5):133–137.

- [15] HUANG Y, XIA S, LYU J, et al. Highly efficient removal of aqueous Hg²⁺ and CH₃Hg⁺ by selective modification of biochar with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1646-1655.
- [16] 韩怡新,何天容,王祖波.改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修 复[J].环境科学,2019,40(11):5107-5113. HAN Y X, HE T R, WANG Z B. Inhibition and remediation of methylmercury contaminated soil by use of modified montmorillonite[J]. *Environmental Science*, 2019,40(11):5107-5113.
- [17] 彭阳. 微藻生物材料对工业污水二价汞的脱除性能及机理研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2018:43-45. PENG Y. The efficiency and mechanism study on Hg(II) removal in industrial wastewater by microalgae biomaterials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018:43-45.
- [18] GOMEZ-EYLES J L, YUPANQUI C, BECKINGHAM B, et al. Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23):13721-13729.
- [19] PARK J H, WANG J J, ZHOU B, et al. Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244:627-635.
- [20] 刘俊. 等离子体改性生物炭对汞吸附性能和机理研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2018:22-24. LIU J. Mechanism of elemental mercury adsorption by non-thermal plasma modified biochar[D]. Beijing:North China Electric Power University, 2018:22-24.
- [21] 邓华, 严发, 陆志诚, 等. 巯基改性木薯秸秆对 Cd(Ⅱ)吸附性能的 研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(6):57-61. DENG H, YAN F, LU Z C, et al. Study on the adsorption of Cd(Ⅱ) by sulfydryl modified cassava straw[J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(6):57-61.
- [22] 邓华, 李雅芬, 康彩艳, 等. 巯基改性木薯秸秆吸附水体 Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)特性[J]. 水处理技术, 2021, 47(3):22-27. DENG H, LI Y F, KANG C Y, et al. Adsorption characteristics of sulfhydryl modified cassava straw on Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) in water[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(3):22-27.
- [23] FAN J, CAI C, CHI H, et al. Remediation of cadmium and lead polluted soil using thiol-modified biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388:122037.
- [24] 李青竹, 覃文庆, 柴立元, 等. 巯基化改性麦糟对 Zn(Ⅱ) 的吸附特 性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4):1076-1083. LI Q Z, QIN W Q, CHAI L Y, et al. Adsorption characteristics of Zn(Ⅱ) on thiolfunctionalized spent grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4):1076-1083.
- [25] DE MELLO FERREIRA GUIMARAES A, CIMINELLI V, VASCON-CELOS W. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 42(3/4):410– 414.
- [26] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琏, 等. 蒸馏-乙基化GC-CVAFS法测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5):568-571. JIANG H M, FENG X B, LIANG L, et al. Determination of methyl mercury in waters by distillation-GC-CVAFS technique[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(5):568-571.

- [27] 沈王庆, 王森, 杨婷. 柠檬渣吸附污水中 Hg²⁺的动力学研究[J]. 光 谱学与光谱分析, 2016, 36(3):788-794. SHEN W Q, WANG M, YANG T. Study on kinetic of Hg²⁺ form wastewater absorbed by lemon residues[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(3):788-794.
- [28] 桂向阳, 刘晨, 许吉宏, 等. 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 3606-3612. GUI X Y, LIU C, XU J H, et al. Two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy analysis of animal manure biochar[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(11): 3606-3612.
- [29] 姚璁,何天容,冉澍,等.巯基改性泥炭对水体中Hg²⁺的吸附解吸研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(10):67-71. YAO C, HE T R, RAN S, et al. Adsorption and desorption of Hg²⁺ in water by thiol group modified peat[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(10): 67-71.
- [30] RYU J, LEE M Y, SONG M G, et al. Highly selective removal of Hg(II) ions from aqueous solution using thiol-modified porous polyaminal-networked polymer[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250:117120.
- [31] FUERTES A B, CAMPS ARBESTAIN M, SEVILLA M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48:618.
- [32] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. 农业 环境科学学报, 2018, 37(6):1193-1202. SUO G F, LÜ H H, WANG Y Y, et al. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37 (6):1193-1202.
- [33] 吴继阳,郑凯琪,杨婷婷,等. 污泥生物炭对土壤中Pb和Cd的生物有效性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10):5757-5763.
 WUJY, ZHENGKQ, YANGTT, et al. Remediation of Pb and Cd contaminated soil by sludge biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(10):5757-5763.
- [34] 冯彦房, 薛利红, 杨根, 等. 载镧生物质炭吸附水体中 As(V)的过程 与机制[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(11): 2190-2197. FENG Y F, XUE L H, YANG B, et al. Adsorption of As(V) from aqueous solution by lanthanum oxide -loaded biochar: Process and mechanisms[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(11): 2190-2197.
- [35] BHATT R, P P. A chitosan-thiomer polymer for highly efficacious adsorption of mercury[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 207:663-674.
- [36] 邵爱云, 程德义, 代静玉, 等. 巯基改性稻壳炭对水中 Cd²⁺的吸附 特性[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(8):1071-1079. SHAO A Y, CHENG D Y, DAI J Y, et al. Characteristice of Cd²⁺ adsorption from water by sulfhydryl group modified rice hull biochar[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35(8):1071-1079.
- [37] LYU H, XIA S, TANG J, et al. Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg²⁺ and organic CH₃Hg⁺[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121357.
- [38] WU Z, CHENG Z, MA W. Adsorption of Pb (II) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass[J]. *Bioresource Technol*ogy, 2012, 104:807-809.