

不同作物原料生物质炭对溶液芘的吸附特性

孙璇, 李恋卿*, 潘根兴, 郑聚锋, 张旭辉, 郑金伟, 俞欣妍, 王家芳

(南京农业大学农业资源与生态环境研究所/江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095)

摘要: 采用小麦秸秆、玉米秸秆和花生壳低温热裂解生成的生物质炭, 通过控制吸附时间、溶液初始质量浓度和投加量, 研究了不同作物原料生物质炭对芘的吸附性能, 并比较了三者的解吸率。结果表明: 3种生物质炭对芘的吸附约经 12 h 达到平衡, 吸附动力学过程符合 Lagergren 准二级反应动力学模型; 等温吸附均可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合, 且前者拟合程度稍好; 玉米秸秆炭、小麦秸秆炭和花生壳炭在 25 °C 下对芘的饱和吸附量分别为 1667、714、370 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 在生物质炭投加量为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 3种生物质炭对芘的去除率均在 90% 以上; 将吸附达平衡后的生物质炭进行连续 6 d 的解吸, 发现 3 种生物质炭对芘的解吸率均在 7% 以下。因此, 作物秸秆, 尤其是玉米秸秆, 热裂解成生物质炭可望作为去除水体多环芳烃污染的新型吸附材料。

关键词: 作物原料; 生物质炭; 芘; 吸附

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)08-1637-07 doi:10.11654/jaes.2014.08.024

Adsorption of Pyrene from Aqueous Solution by Biochars Produced from Different Crop Residues

SUN Xuan, LI Lian-qing*, PAN Gen-xing, ZHENG Ju-feng, ZHANG Xu-hui, ZHENG Jin-wei, YU Xin-yan, WANG Jia-fang

(Institute of Resource, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University; Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China)

Abstract: In this study, biochars produced via pyrolysis of wheat straw, corn straw and peanut husk were used as adsorbents for pyrene removal from aqueous solution. Adsorption and desorption of pyrene by different biochars were evaluated at different contact time, initial concentrations and adsorbent doses. Adsorption of pyrene on biochars reached equilibrium almost within 12 h, and the process was described by the pseudo second order dynamic equation. The equilibrium adsorption was fitted with both Langmuir and Freundlich equation, with Langmuir better. The maximum adsorption was 1667 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 714 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 370 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ at 25 °C for corn straw, wheat straw and peanut husk biochars, respectively. The removal rates of pyrene from solution was over 90% for three biochars at 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ addition. The desorption rates of adsorbed pyrene were less than 7% for three biochars during 6 days. Our results suggest that biochars produced from crop residues, especially corn straw, could act as potential adsorbents in removing polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) from aqueous solution.

Keywords: crop residues; biochars; pyrene; adsorption

我国是世界秸秆产量大国。据统计, 当前全国耕地上种植的各类农作物, 年产秸秆总量约 7 亿 t, 其中水稻、小麦和玉米等大宗农作物秸秆总量在 5 亿 t 左右, 约占世界秸秆资源产量的 25%^[1]。然而, 近年来秸秆焚烧的现象很严重, 据调查, 约 1/4 秸秆被就地燃烧^[2], 大约产生 50 Tg 的 CO_2 , 成为我国非能源利用中

最重要的温室气体释放源和环境污染源^[3], 因而合理开发和高效利用秸秆资源关乎环境安全乃至农业生态系统的可持续发展。

将作物秸秆在完全或部分缺氧的低温 ($\leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下热裂解生成生物质炭封存于土壤是当前增强土壤碳汇以及改良环境污染的重要途径^[4]。目前, 生物质炭在农田固碳减排^[5-7]、土壤性质改良^[8]和促进作物增产^[9-10]等方面已有广泛的报道, 而且因其具有高度的孔性结构、高比表面积、大量的表面负电荷等良好的吸附特性^[11], 生物质炭在控制土壤、水环境中有机污染物^[12-13]方面也显示出较好的效应。Chen 等^[14]报道

收稿日期: 2014-01-11

基金项目: 科技部农业科技成果转化资金项目 (2013GB23600666)

作者简介: 孙璇 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质炭研究。

E-mail: 2011103112@njau.edu.cn

* 通信作者: 李恋卿 E-mail: lqli@njau.edu.cn

了桔皮生物质炭对苯酸具有很强的吸附作用;王廷廷等^[15]研究表明生物质炭施入不同类型土壤后均可增强土壤对农药氯虫苯甲酰胺的吸附作用,延缓农药的土壤消解。多环芳烃作为持久性有机污染物,广泛分布于水体、土壤等环境中,通过土壤-植物系统危害生态环境和人体健康。目前治理多环芳烃污染的措施主要有物理、化学和生物等方法。氧化和还原等化学治理方法具有反应快、耗时短等优点,但由于化学品的大量使用易造成土壤和地下水的二次污染。植物修复和微生物修复技术是近年发展起来的治理多环芳烃污染的绿色技术,但植物生长过程受养分、光照等影响很大,并且高浓度的有机污染物常引起修复植物生长不良,生物量下降,影响修复效果^[16]。微生物修复也存在对环境条件要求苛刻、只能对特定污染物具有降解作用或降解不彻底等局限性^[17]。运用活性炭^[18]、沸石分子筛^[19]和碳纳米管^[20]等吸附材料去除水体污染物,虽然可以取得良好的去除效果,但因材料制作成本较高等因素限制了其广泛应用。生物质炭不但具有良好的吸附性能,且成本相对较低,不会造成二次污染,可作为较理想的环境友好修复材料。然而,生物质炭的吸附能力受热裂解原料影响很大,不同原料制成的炭在孔性大小、比表面积,以及表面官能团等方面均具有较大的差异^[21-22]。因此,本文拟探讨不同作物原料来源的生物质炭对多环芳烃(以芘为例)的吸附特性,以期对有机污染物污染的环境修复寻求一种新型的措施和方法,同时也为秸秆的合理开发和循环利用开辟新的途径。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 生物质炭

本研究所用的3种作物原料分别是小麦秸秆、玉米秸秆和花生壳,三者采用连续竖式生物质炭化窑炉在350~450℃下热裂解生成生物质炭^[10],生物质原料转化为生物质炭的得率均为30%~35%。3种生物质炭基本理化性质如表1所示。取上述生物质炭过80目筛(0.2 mm),60℃下烘干至恒重,装瓶备用。

1.1.2 试剂和仪器

芘标准品(纯度98.9%,Sigma-Aldrich,美国)的相对分子质量为202,溶解度为0.14 mg·L⁻¹(25℃),辛醇-水分配系数5.28。用甲醇配制1 g·L⁻¹的芘储备液,含0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂(用来模拟天然水体中的离子强度)和200 mg·L⁻¹ NaN₃(抑制微生物活动)的溶液作背景溶液。甲醇等有机溶剂均为HPLC级(Merck,德国)。水为Milli-Q超纯水,其他化学试剂均为色谱纯。Waters1525高效液相色谱仪,配备SUPELCO,5 μm,4.6 mm×150 mm C18色谱柱及Waters474SFD和Waters2487UVD双检测器。恒温摇床(金坛市富华仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学实验

根据常温下芘在水中的溶解度,设定芘的初始水溶液浓度为100 μg·L⁻¹。在40 mL带聚四氟乙烯密封垫的样品瓶中加入40 mL 100 μg·L⁻¹的芘溶液,同时添加CaCl₂和NaN₃至终浓度分别为0.01 mol·L⁻¹和200 mg·L⁻¹。称取5 mg生物质炭粉末置于样品瓶,用带聚四氟乙烯密封垫的盖子密封。摇匀溶液,将样品放置于恒温摇床,于25℃、180 r·min⁻¹避光振荡。每个样品3个重复,同时设置对照和不加芘的空白。分别在30 min和第1、2、3、4、5、6、9、12、24、36 h将样品取出测定。溶液经0.45 μm的微孔滤膜过滤,同时滤膜产生的吸附误差用空白实验扣除。空白实验的结果显示,在整个动力学实验过程中,芘由于挥发和吸附在瓶壁上产生的损失小于总量的1%,固相上的芘浓度需通过质量平衡计算而得。

1.2.2 吸附等温线实验

配置浓度为10、20、40、60、80、100、120 μg·L⁻¹的芘溶液(含0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂和200 mg·L⁻¹的NaN₃)。称取5 mg生物质炭粉末于样品瓶,加40 mL溶液,用带聚四氟乙烯密封垫的盖子密封,于25℃、180 r·min⁻¹避光振荡24 h。按照吸附动力学实验方法提取滤液。

1.2.3 生物质炭投加量实验

取5、10、15、20、25、30 mg生物质炭粉末,分别

表1 供试生物质炭的基本性质^[22]

Table 1 Basic properties of biochars used in this study

生物质炭原料	有机碳/g·kg ⁻¹	比表面积/m ² ·g ⁻¹	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	碱性官能团/cmol·kg ⁻¹	酸性官能团/cmol·kg ⁻¹	pH/H ₂ O
小麦秸秆炭	588.23	16.66	3.41	1.73	0.06	10.03
玉米秸秆炭	695.39	4.49	15.08	2.43	—	9.74
花生壳炭	558.16	11.08	9.54	1.80	—	9.16

加入到盛有 40 mL 质量浓度为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 芘溶液的试剂瓶中, 得到生物质炭投加量浓度分别为 125、250、375、500、625、750 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 避光振荡 24 h。按照吸附动力学实验方法提取滤液。根据质量平衡原理, 采用差减法得到热裂解炭对芘的去除率。

1.2.4 解吸实验

取吸附实验平衡后的样品溶液(芘的初始浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 将其过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 将残留的生物质炭放入新的样品瓶中, 加入 40 mL 背景液($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 振荡 6 d 进行解吸。每隔 1 d 取 1 次样, 每次取样 1 mL, 再补充 1 mL 背景液。

1.3 分析方法

使用高效液相色谱仪 Waters1525 分析溶液中的芘浓度^[23]。流动相为 90:10(V/V)的甲醇/水溶液, 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 荧光检测器条件为激发波长 333 nm, 发射波长 390 nm; 紫外检测器波长为 254 nm。进样量为 $20 \mu\text{L}$ 。色谱峰面积使用外标法定量, 芘浓度通过质量平衡计算得到。

1.4 计算方法

1.4.1 吸附量、去除率和解吸率计算

生物质炭对芘的吸附量(q_e)、 t 时刻吸附量(q_t)、去除率(E)和解吸率(D)计算公式如下:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$D = \frac{C'_t}{C_0 - C_e} \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_0 、 C_e 和 C_t 分别为芘的初始、平衡时和经过时间 t 时的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C'_t 为 t 时刻的解吸浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为芘溶液的体积, L; W 为吸附剂的用量, g。

1.4.2 动力学方程拟合

采用 Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程^[24-25]来分析芘的吸附动力学过程, 其方程式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡时吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为动力学一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 为

动力学二级反应速率常数, $\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_2 q_e^2$ 可以用来表征初始吸附速率, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

由于准一级和准二级动力学方程无法分析扩散机理, 而颗粒内扩散过程经常是溶质从液相传递到固相的吸附速率控制步骤, 通常用颗粒内扩散方程来分析, 公式为:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (7)$$

式中: k_p 为颗粒内扩散速率常数, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$, 它与颗粒的扩散系数有关; C 为常数。

1.4.3 吸附等温线模型

采用 Langmuir^[26]和 Freundlich^[27]模型方程分析芘的等温吸附过程, 方程式分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (8)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

式中: q_m 为吸附剂的最大吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为与吸附热有关的吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, 用于表征吸附材料表面的吸附点位对溶液中芘的亲和力大小; k_F 为与吸附能力有关的 Freundlich 常数, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 用于表征吸附剂的吸附能力; n 为另一 Freundlich 常数, 用于表征吸附强度。

2 结果与分析

2.1 生物质炭对芘的吸附动力学

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和芘的初始浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 3 种生物质炭对芘的吸附量随吸附时间变化如图 1 所示。3 种生物质炭对芘的吸附速率存在相同的特征, 即在反应前 6 h 较快(快阶段), 之后逐渐变慢(6~12 h 慢阶段), 12 h 基本达到吸附平衡。3 种生物质炭对芘的吸附量在前 12 h 随时间呈急剧增加, 其中玉米秸秆炭在前 6 h 呈现出较大的吸附潜力, 12 h 的平衡吸

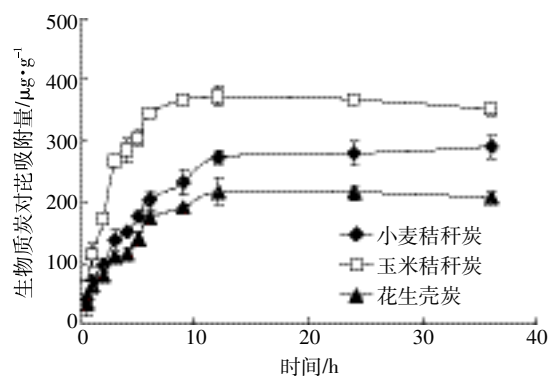


图 1 3 种生物质炭对芘的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetic curves of pyrene adsorption on three biochars

附量分别比小麦秸秆炭和花生壳炭大了近 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。三者的吸附量在随后的24 h和36 h无显著变化。

为了更好地了解生物质炭对芘的吸附过程,将图1中的数据分别利用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散方程进行了分析。由表2列出的吸附动力学模型拟合结果可知,利用准二级动力学模型模拟吸附过程的 R^2 值较高,表明准二级模型能较好地反映芘在生物质炭上的吸附机理。模拟结果表明,玉米秸秆炭的初始吸附速率比其他两种生物质炭提高了近2倍,说明玉米秸秆炭吸附芘的速度较快。而颗粒内扩散方程对3种生物质炭对芘的吸附过程拟合相对较差,说明颗粒内扩散控制作用较弱,而颗粒外扩散(如表面吸附和液膜扩散等)效应可能较强,也表明影响芘在生物质炭表面吸附的因素比较复杂。

2.2 生物质炭对芘的吸附等温线

图2为在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下3种生物质炭对芘的吸附等温线。由图可知,生物质炭对芘的吸附量随芘的平衡质量浓度增加而增加,表现出一定程度的非线性吸附,其中玉米秸秆炭和小麦秸秆炭对芘的吸附量随芘平衡质量浓度升高较快,而花生壳炭对芘的吸附量随芘平衡质量浓度变化比较平缓。3种生物质炭吸附等温线经Langmuir和Freundlich方程模型拟合参数见表3。

Langmuir和Freundlich方程模型均能较好地拟合生物质炭对芘的等温吸附过程,但从 R^2 值来看,前者拟合程度更好。根据Langmuir方程计算得到在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下玉米秸秆、小麦秸秆和花生壳生物质炭对芘的饱和吸附量分别为 $1\,666.7$ 、 714.29 、 $370.37\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其中玉米秸秆炭的吸附量分别为小麦秸秆炭和花生壳炭的2.3倍和4.5倍。Langmuir方程中 bq_m 反映生物质炭对多环芳烃芘的最大缓冲容量。计算表明,不同来源生物质炭对芘的最大缓冲容量存在差异(表3),玉米秸秆炭、小麦秸秆炭和花生壳炭的最大缓冲容量分别是 98.04 、 76.92 、 $47.17\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$,表明生物质炭对芘的

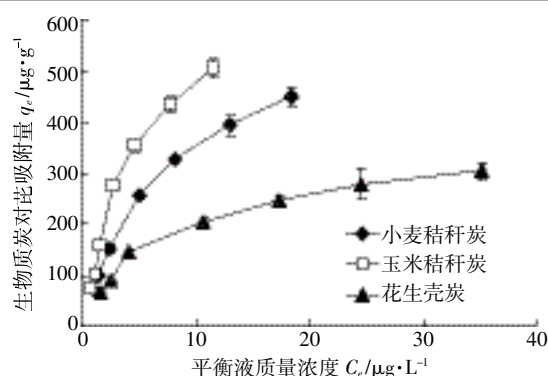


图2 3种生物质炭对芘的吸附等温线

Figure 2 Isotherms of pyrene adsorption on three biochars

表3 Freundlich和Langmuir等温线模型参数

Table 3 Parameters for Freundlich and Langmuir equations

材料	Freundlich 等温线				Langmuir 等温线			
	$k_f/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2		$q_m/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	R^2	$bq_m/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$
小麦秸秆炭	78.34	1.559	0.979	3	714.29	0.107	7	0.998
玉米秸秆炭	101.24	1.369	0.952	0	1\,666.7	0.058	8	0.988
花生壳炭	58.108	2.018	0.959	2	370.37	0.127	4	0.992

饱和吸附量越大,其对芘的最大缓冲量也越大。

2.3 生物质炭投加量对芘去除率的影响

从图3可以看出,在质量浓度为 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的芘溶液中,随着生物质炭投加量的增加,3种生物质炭对芘的去除率逐渐升高。玉米秸秆生物质炭投加量为

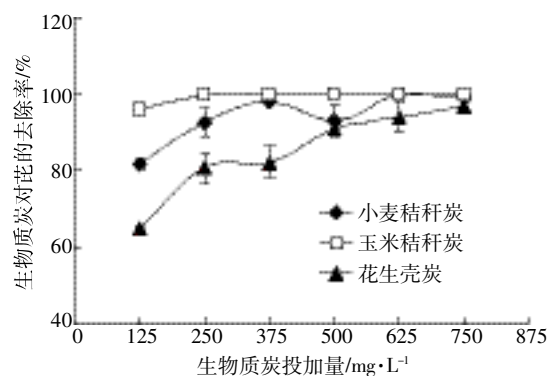


图3 吸附剂投加量对芘去除率的影响

Figure 3 Removal rates of pyrene by three biochars

表2 Lagergren 准一级和准二级反应动力学模型和颗粒内扩散方程参数

Table 2 Parameters for Lagergren pseudo-first-order kinetic model, pseudo-second-order kinetic model and intra-particle diffusion equation

材料	$q_e(\text{实验})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学参数				准二级动力学参数				颗粒内扩散方程		
		$q_e(\text{理论})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2		$q_e(\text{理论})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2		$k_2q_e^2/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$k_p/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	R^2
小麦秸秆炭	302.96	196.54	0.001 4	0.878 5		322.58	1.35×10^{-5}	0.996 3		1.41	6.293 8	0.842 6
玉米秸秆炭	388.70	127.38	0.001	0.405 8		384.62	2.97×10^{-5}	0.992 3		4.40	6.657	0.576 7
花生壳炭	247.47	138.98	0.000 8	0.611		232.56	2.57×10^{-5}	0.990 7		1.39	4.453 5	0.752 7

125 mg·L⁻¹时,芘的去除率已经达到了96%,投加量大于250 mg·L⁻¹时芘已经基本吸附完全。小麦秸秆和花生壳生物质炭在125 mg·L⁻¹时对芘的去除率分别达82%和65%,当投加量增大到500 mg·L⁻¹时去除率均达到了90%以上。

2.4 生物质炭对芘的解吸

生物质炭对芘的解吸动态见图4。在第1 d时花生壳炭的解吸率为4.66%,玉米秸秆炭和小麦秸秆炭均为1.10%,随后的几天时间解吸率存在一些波动,但是玉米秸秆炭和小麦秸秆炭的解吸率除了在第6 d显著升高外,在前5 d均无显著差异。3种生物质炭对芘的解吸率在7%左右,表明生物质炭吸附的芘不易被解吸。

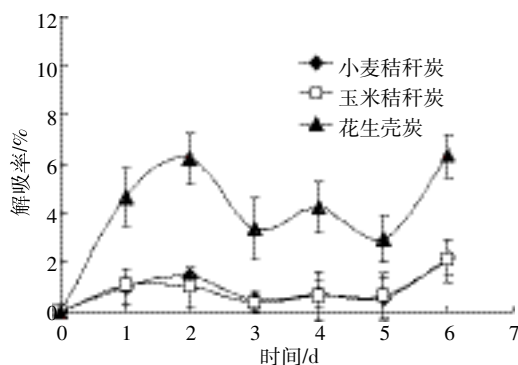


图4 3种生物质炭对芘的解吸动态

Figure 4 Desorption dynamics of adsorbed pyrene on three biochars

3 讨论

通过分析生物质炭的吸附动力学特征表明,3种生物质炭对芘的吸附均可在12 h达到平衡,相比准一级动力学方程,准二级动力学方程可以较好地拟合该吸附过程。3种生物质炭对芘的吸附动力学曲线与周尊隆等^[28]报道的不同炭化温度下生物质炭对菲的吸附特征相似,均可分为快阶段和慢阶段,并且快阶段的吸附量可占总吸附量的50%以上。准二级动力学方程拟合程度比准一级动力学方程拟合程度较好,表明生物质炭对芘的吸附动力学不只遵循分配原理的线性吸附,还可能与芘在生物质炭表面水膜扩散过程、炭颗粒表面扩散过程以及取代炭表面水分子过程有关。一般认为生物质炭对多环芳烃的吸附由疏水作用驱动,并且生物质炭表面较多的疏水性官能团可促进多环芳烃(芘)对水分子的取代过程,进而推动生物质炭对芘的吸附^[28]。疏水性作用与样品的芳香度和脂肪度有关,两者越高则疏水性作用越大。Chiou等^[29]认

为,土壤中有有机碳含量决定多环芳烃在水/土壤体系中的分配作用,且芳香族组分越多吸附能力越强。因此,生物质炭本身的有机碳含量对水体中有机污染物的吸附行为及其环境归趋起着重要作用。由表1可知,玉米秸秆生物质炭具有较高的有机碳含量,可能具有更高的疏水性有机物,而较高的疏水性有机物含量则能促进芘在生物质炭表面的扩散和取代过程,使得玉米秸秆生物质炭具有更大的初始吸附速率和吸附量。Zhang等^[30]也报道了玉米秸秆生物质炭对西玛津农药的吸附能力超过了其他木本类生物质炭的吸附能力。陈再明等^[31]研究表明具有较高有机碳含量的生物质炭对硝基苯的吸附作用也较大。然而由于不同生物质来源的生物质炭在结构特征方面存在较大差异,对吸附性能的影响还有待深入研究。

一般而言,Langmuir方程适用于单分子层的吸附,Freundlich方程适用于多分子层的吸附^[32]。本研究结果显示Langmuir方程拟合具有相对较大的 R^2 值(表3),拟合程度更好,表明生物质炭对芘的吸附可能更倾向于单分子层吸附。Chen等^[33]研究表明粉末状炭颗粒对非极性有机污染物菲有很高的吸附能力,可能是因为菲的苯环结构与炭颗粒表面存在 π 电子耦合作用。另外,Cornelissen等^[34]研究发现,相比于非平面结构的有机物,生物质炭对平面结构的有机物具有更强的吸附力,认为空间位阻可减少非平面有机物的吸附。芘与菲具有相似的分子结构,因此生物质炭对芘的吸附特征可能也存在这样的效应。另外,本研究根据Langmuir方程拟合得出玉米秸秆炭比小麦秸秆炭和花生壳炭具有更大的饱和吸附量,表明玉米秸秆炭具有更大的吸附潜力,可作为较好的吸附材料。

吸附剂的投加量直接影响吸附效果。3种生物质炭投加量在500 mg·L⁻¹时去除率均达到了90%以上,且玉米秸秆炭由于更强的吸附性能使其在较小的投加量下对芘的去除率比小麦秸秆炭和花生壳炭均高,表现为较高的去除效率。同时,生物质炭对芘的解吸实验进一步表明,3种秸秆生物质炭均能持久地吸附芘,且解吸率均低于7%。这与土壤对芘的解吸不同,李俊国等^[35]研究表明3种类型土壤(砂壤土、壤土、壤质粘土)对芘的解吸在2 d内解吸率为3.10%~32.69%,在2~30 d又有6.74%~21.90%的芘从土壤中解吸出来。吸附动力学研究表明,生物质炭对芘的吸附作用由微孔扩散、水膜取代及外表面吸附等过程主导,使得芘分子对炭表面官能团存在强烈的固持作用^[36],吸附平衡后的芘很难再从生物质炭表面洗脱下来,即吸

附锁定作用。此外,增加生物质炭样品本身的芳香性也会降低有机物的解吸率及其滞后程度。玉米秸秆炭相对较低的解吸率表明其可能具有更大的芳香性。因此,本研究结果为生物质炭去除水体多环芳烃污染实际应用提供了借鉴,但是否存在解吸滞后现象还需进一步研究。

4 结论

小麦秸秆炭、玉米秸秆炭和花生壳炭对芘的吸附在 12 h 即达平衡,准二级动力学方程可以较好地拟合生物质炭对芘的吸附过程。3 种生物质炭的等温吸附符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,玉米秸秆炭、小麦秸秆炭和花生壳炭对芘的饱和吸附量分别为 $1667, 714, 370 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 在初始质量浓度为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的芘溶液中,3 种生物质炭投加量在 $500 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率均达到了 90% 以上,并且吸附后芘的解吸率很低。因此,作物秸秆炭,尤其是玉米秸秆炭和小麦秸秆炭对多环芳烃污染的环境修复具有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 高利伟, 马林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 173-179.
GAO Li-wei, MA Lin, ZHANG Wei-feng, et al. Estimation of nutrient resource quantity of crop straw and its utilization situation in China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(7): 173-179.
- [2] 马骥, 秦富. 秸秆禁烧政府监管模式及其效果比较: 基于农户与政府博弈关系的分析[J]. 中国农业大学学报, 2009, 14(4): 131-136.
MA Ji, QIN Fu. Comparison of the effect of different patterns of the government supervisory on prohibiting straw burning; Based on the static game model with the analysis of the relationship between farmers and the government[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2009, 14(4): 131-136.
- [3] 潘根兴, 林振衡, 李恋卿, 等. 试论我国农业和农村有机废弃物生物质炭产业化[J]. 中国农业科技导报, 2011, 13(1): 75-82.
PAN Gen-xing, LIN Zhen-heng, LI Lian-qin, et al. Perspective on biomass carbon industrialization of organic waste from agriculture and rural areas in China[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2011, 13(1): 75-82.
- [4] 潘根兴, 张阿凤, 邹建文, 等. 农业废弃物生物炭转化还田作为低碳农业途径的探讨[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(4): 394-400.
PAN Gen-xing, ZHANG A-feng, ZHOU Jian-wen, et al. Biochar from agro-byproducts used as amendment to croplands: An option for low carbon agriculture[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(4): 394-400.
- [5] Liu X Y, Qu J J, Li L Q, et al. Can biochar amendment be an ecological engineering technology to depress N_2O emission in rice paddies? A cross site field experiment from South China[J]. *Ecological Engineering*, 2012, 42: 168-173.
- [6] 张斌, 刘晓雨, 潘根兴, 等. 施用生物质炭后稻田土壤性质、水稻产量和痕量温室气体排放的变化[J]. 中国农业科学, 2012, 45(23): 4844-4853.
ZHANG Bin, LIU Xiao-yu, PAN Gen-xing, et al. Changes in soil properties, yield and trace gas emission from a paddy after biochar amendment in two consecutive rice growing cycles[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(23): 4844-4853.
- [7] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5): 1719-1730.
- [8] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 472-476.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(5): 472-476.
- [9] Graber E R, Harel Y M, Kolton M, et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1-2): 481-496.
- [10] Zhang A F, Cui L Q, Pan G X, et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010, 139(4): 469-475.
- [11] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5): 1719-1730.
- [12] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [13] Kasozi G N, Zimmerman A R, Nkedi-Kizza P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6189-6195.
- [14] 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.
- [15] 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 等. 生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1339-1345.
WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, et al. Impact of biochar amendment on the sorption and dissipation of chlorantraniliprole in soils[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1339-1345.
- [16] 范淑秀, 李培军, 何娜, 等. 多环芳烃污染土壤的植物修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2007-2013.
FAN Shu-xiu, LI Pei-jun, HE Na, et al. Research of phytoremediation on contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6): 2007-2013.
- [17] 程国玲, 李培军, 王凤友, 等. 多环芳烃污染土壤的植物与微生物修复研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 30-36.
CHENG Guo-ling, LI Pei-jun, WANG Feng-you, et al. The progress of

- phytoremediation and microbial remediation on PAHs contaminated soil[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(6):30-36.
- [18] Liu S X, Wang R. Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorption capacity[J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18(1):99-106.
- [19] Qin Q D, Ma J, Liu K. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1):80-86.
- [20] 葛士建, 彭永臻, 李小玥, 等. 硝基苯在两种吸附剂上的吸附特性研究[J]. 中国给水排水, 2010, 16(13):64-67.
GE Shi-jian, PENG Yong-zhen, LI Xiao-yue, et al. Adsorption characteristics of nitrobenzene on two adsorbents[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 16(13):64-67.
- [21] 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.
- [22] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146-152.
LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146-152.
- [23] 韩晓君, 李恋卿, 潘根兴, 等. 生活垃圾堆填区周边农田土壤中多环芳烃的污染特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4):1251-1255.
HAN Xiao-jun, LI Lian-qing, PAN Gen-xing, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from farmland around the domestic refuse dump[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1251-1255.
- [24] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1898, 24(4):1-39.
- [25] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76(4):822-827.
- [26] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38(11):2221-2295.
- [27] Freundlich H M F. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 1906, 57A:385-470.
- [28] 周尊隆, 卢 媛, 孙红文, 等. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3):476-480.
ZHOU Zun-long, LU Yuan, SUN Hong-wen, et al. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):476-480.
- [29] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions; Potential sources of the sorption nonlinearity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7):1254-1258.
- [30] 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, 159:2594-2601.
- [31] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):9-19.
CHEN Zai-ming, CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1):9-19.
- [32] 史莹华, 许梓荣, 王成章. 蒙脱石纳米复合物的制备及其吸附作用研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10):186-188.
SHI Ying-hua, XU Zi-rong, WANG Cheng-zhang. Preparation of montmorillonite nanocomposite and its adsorption[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(10):186-188.
- [33] Chen W, Duan L, Zhu D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24):8295-8300.
- [34] Cornelissen G, Elmquist M, Groth I, et al. Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3574-3580.
- [35] 李俊国, 李存国, 孙红文. 砒在土壤中的吸附和解吸行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):268-272.
LI Jun-guo, LI Cun-guo, SUN Hong-wen. Sorption/desorption behavior of pyrene in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl):268-272.
- [36] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物炭质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38(6):530-537.
CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan, ZHU Li-zhong, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution[J]. *Science in China Series B*, 2008, 38(6):530-537.