

pH 及苯影响下生物质炭吸附毒莠定的行为

吴林强, 夏广洁, 李亮, 薛雅, 邱宇平*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 生物质炭(Bio-char, BC)是生物质低温热解生成的含碳产物,近年来,在碳封存和土壤修复领域有着广泛的应用。进入土壤的黑碳会强烈改变疏水性有机污染物的吸附行为。采用恒温振荡平衡吸附法研究了生物质炭及硝酸氧化生物质炭(OBC)对非疏水的两性农药(毒莠定)的吸附行为,研究了在 pH 及苯污染共存影响下,毒莠定的吸附规律。结果表明:在不同平衡 pH 条件下,毒莠定的吸附能力表现为 $\text{pH}1.3 > \text{pH}2.9 > \text{pH}5.0$,即低 pH 值条件有利于对毒莠定的吸附;硝酸改性使得 BC 的比表面积减少了 53.7%,同时表面酸性基团有所增加(41.0%),碱性基团有所降低(69.2%),这导致生物质炭吸附能力显著下降;在苯污染物共存情况下,BC 及 OBC 对毒莠定的吸附量均有所降低,且苯对 BC 较对 OBC 的影响更为显著。

关键词: 生物质炭;毒莠定;吸附;pH;复合污染

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0069-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.011

Effect of pH and Benzene on Picloram Adsorption to Biochar

WU Lin-qiang, XIA Guang-jie, LI Liang, XUE Ya, QIU Yu-ping*

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Bio-char(BC), a carbon-rich material arising from the pyrolysis of biomass under the low temperature, was widely used in carbon sequestration and soil amendment. BC may strongly change the adsorption of hydrophobic organic pollutants in soils. In the present study, batch adsorption experiments were conducted to study the adsorption of the amphoteric pesticide(picloram) on BC and its oxidized product (OBC) at different pH with and without benzene. It showed that picloram adsorption on BC and OBC at pH1.3 was higher than at pH2.9 and pH5.0. The modification of BC resulted in the decrease of surface area(53.7%) and the surface alkaline groups(69.2%), as well as the increase of the surface acid groups (41.0%). Therefore, the evidently reduced adsorption was found on OBC. The adsorption of picloram on BC and OBC decreased in the presence of benzene from aqueous solutions. Moreover, the effect of benzene on BC is more significant than on OBC.

Keywords: biochar; picloram; adsorption; pH; combined pollution

毒莠定(4-氨基-3,5,6-三氯吡啶-2-羧酸)是一种杂环类除草剂,已被美国环保署列入限制使用农药名单^[1]。毒莠定在水中的允许浓度是 $0.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2],环境残留的毒莠定具有致癌性,可通过呼吸、皮肤和眼睛接触等方式危害人体。毒莠定有两个 pKa 值,分别为 2.3 和 3.6^[3]。因此在水相中,其存在形态与 pH 条件密切相关。

生物质炭(Bio-char, BC)是由生物质在完全或部

分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化难溶性固态物质,属于广义的黑碳范畴;近年来,生物质炭被广泛施用于土壤,期望在固碳的同时促进土壤功能的提升,有研究表明生物质炭具有多孔性和高比表面积的特性,对环境中各类极性或非极性有机污染物都有良好的吸附固定作用^[4-7],进而影响着这类污染物的环境行为和归趋^[8]。然而,上述研究还基本未涉及两性农药。毒莠定是两性农药的代表,其环境存在形态受环境 pH 的强烈影响。此外,环境中还存在复合污染的情况,如多环芳烃(PAHs)与农药共存等。本文旨在探明不同 pH 及共存污染条件下毒莠定在 BC 上的吸附规律,为深入解读两性农药在土壤介质中的环境行为提供帮助。

收稿日期:2012-07-12

基金项目:国家自然科学基金(21177113)

作者简介:吴林强(1988—),男,硕士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail:relicwq@126.com

*通信作者:邱宇平 E-mail:ypqiu@zjut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料

生物质炭(BC)及氧化改性生物质炭(OBC),毒莠定(98%,阿拉丁,分子式 $C_6H_3Cl_3N_2O_2$,分子量241.46,水中溶解度 $420\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),浓硝酸(天津四友,国药),苯(98%,华东医药,分子式 C_6H_6 ,分子量78.11,水中溶解度 $1.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

生物炭的制备参考文献[9],将水稻秸秆清洗后风干,密封于不锈钢铁盒中,在马弗炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 缺氧加热6 h,完全炭化后冷却至室温取出研磨,然后用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀盐酸处理并搅拌24 h,以除去碳酸盐以及一些金属氧化物,然后用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 1:1(体积比)的盐酸/氢氟酸溶液反复清洗以除去硅成分,最后用去离子水反复冲洗至中性,在 333 K 温度下烘干并研磨,过100目筛备用。

生物炭的硝酸改性方法参考文献[10],称取2 g上述制得的生物炭于1000 mL的锥形瓶中,加入500 mL浓度为 $12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液,将其在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡处理24 h,抽滤以去除大部分硝酸,用去离子水反复抽洗至中性;最后放置在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中24 h。上述制得的生物炭标记为OBC。

1.2 生物炭的表征

1.2.1 比表面积及孔结构测定

通过ASAP-2010型自动吸附仪测定样品BC、OBC的比表面积(SBET)和孔体积。

1.2.2 pH_{PZC} 分析

生物炭表面Zeta电位通过9800型电位仪测定。生物炭 pH_{PZC} 分析方法参考文献[10]。

1.2.3 Boehm滴定

生物炭表面含氧官能团采用Boehm滴定法^[11]测定。分别准确称取BC、OBC各4份,每份各1.0 g于250 mL的碘量瓶中,分别加入25 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液、 Na_2CO_3 溶液、 NaOH 溶液和 HCl 溶液,振荡30 min,于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下在恒温摇床中振荡48 h至平衡,取10 mL离心后的上清液,采用 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 溶液进行返滴定,各表面基团的定量计算方法参见文献[12]。

1.3 静态平衡试验

1.3.1 不同溶液pH值对吸附的影响

以 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 的水溶液为背景液,配制一定浓度梯度的毒莠定溶液($10\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),共3组,每组分别用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和

NaOH 调节pH,使得平衡pH稳定在(1.20 ± 0.05)、(2.90 ± 0.10)和(5.00 ± 0.10)。称取10 mg BC于40 mL玻璃管中。加盖密封后放入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床振荡。平衡48 h后离心,取上层液测定。

1.3.2 不同溶液pH值及苯共存下对吸附的影响

共存苯的浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,试验方法同上。

1.4 分析方法

使用Agilent 2000系列高效液相色谱仪(HPLC),紫外检测器,检测波长224 nm;色谱柱Ecilpse XBD-C18, $4.6\times 150\text{ mm}$;流动相为甲醇和水($V:V=4:6$);流动相流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$;柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ^[13]。

毒莠定线性检测范围为 $2\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, R^2 值为0.999 6,毒莠定回收率在98.73%~103.74%之间,平均回收率为100.65%。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的基本性质

2.1.1 BC及OBC的表征

通过美国Micromeritics公司ASAP-2010型自动吸附仪比表面积仪测定,测定结果见表1。

表1 生物炭的表面积及孔结构性质
Table 1 Surface area and porosity of biochar

| 物理性质 | BC | OBC |
|---|------|------|
| $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 970 | 449 |
| $V_v/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ | 0.24 | 0.74 |
| D_p/nm | 5.2 | 6.8 |

注: S_{BET} 为比表面积; V_v 为孔体积; D_p 为平均孔径。

由表1可以看出,经硝酸改性处理过的生物炭比表面积从 $970\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $449\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,降低超过一半,而其孔体积达到 $0.74\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,增加2倍多,平均孔径也有所增加,可能是由于硝酸的过度氧化使得生物炭的微孔空隙塌陷,以致比表面积减少,孔径、孔体积相应增加。

2.1.2 pH_{PZC} 分析

零电点(Point of zero charge,简称PZC)是指在水溶液中固体吸附剂表面双电层的表面净电荷密度为零的pH点;生物炭表面的带电状况在不同的溶液pH条件下会发生变化。生物炭吸附污染物的行为将在很大程度上受到表面电荷分布状况的影响^[10]。而通过测定不同pH条件下生物炭的 ξ 电位情况就可以确定生物炭表面的电荷分布情况,为探讨生物炭对污染物的吸附行为提供依据。

本实验中测得 BC 的 pH_{PZC} 为 1.91, OBC 的 pH_{PZC} 为 0.97。当溶液 pH 小于 0.97 时, BC 和 OBC 表面电势均为正, 即 BC 和 OBC 表面均带正电荷; 当溶液 pH 为 0.97 到 1.91 之间时, BC 表面电势为正, OBC 表面电势为负, 即 OBC 表面带负电荷而 BC 表面带正电荷; 当溶液 pH 大于 1.91 时, BC 和 OBC 表面电势均为负, 即二者表面均带负电荷。因此, pH 值越高生物质炭表面带的负电荷越多, 越有利于对阳离子化合物的静电吸附, 而 pH 值越低生物质炭表面带的正电荷越多。

2.1.3 表面官能团的测定

表 2 为用 Boehm 滴定法测得的 BC、OBC 表面官

表 2 生物质炭的表面官能团含量

Table 2 Surface density of functional groups on biochar

| 基团 | BC | OBC |
|---------------------------|------|------|
| 碱性基团/ $mmol \cdot g^{-1}$ | 0.65 | 0.20 |
| 酸性基团/ $mmol \cdot g^{-1}$ | 1.34 | 1.89 |
| 酚羟基/ $mmol \cdot g^{-1}$ | 0.96 | 0.73 |
| 羧基/ $mmol \cdot g^{-1}$ | 0.21 | 0.76 |

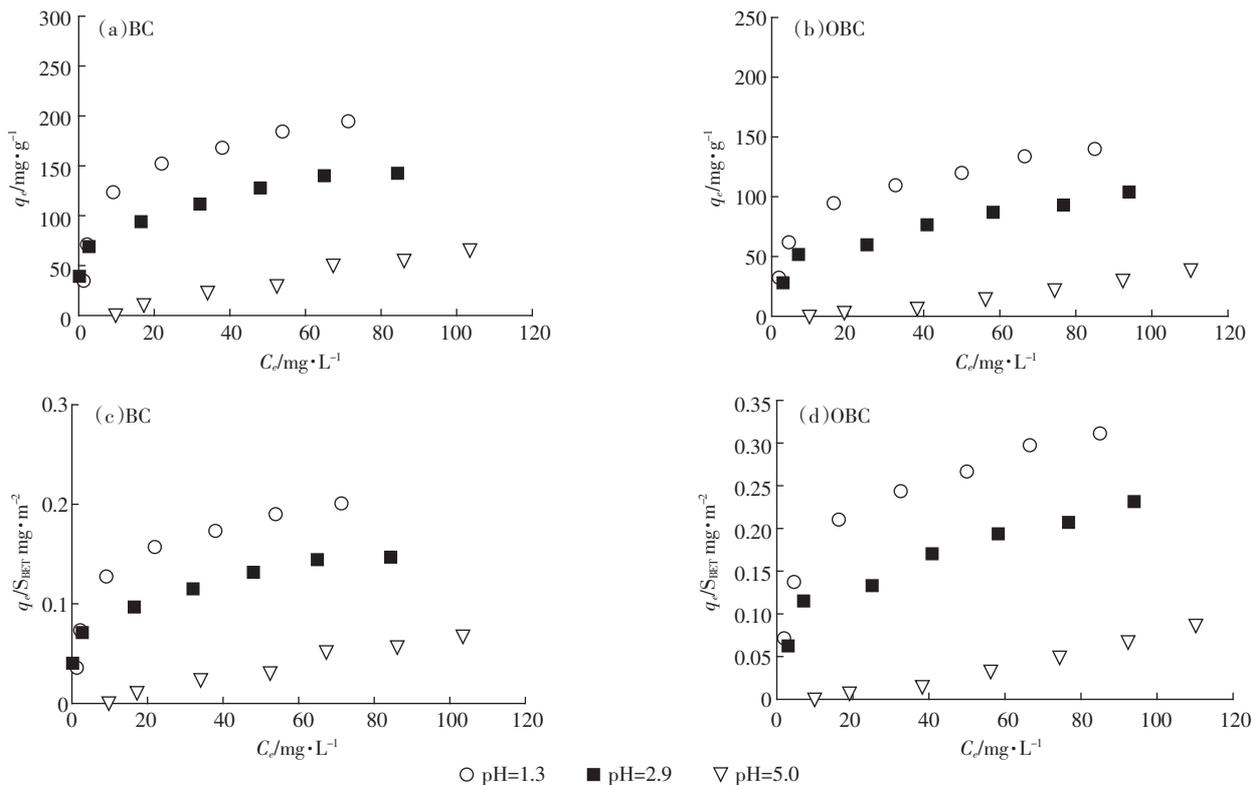
能团的浓度。

由表 2 可知, BC 具有丰富的表面官能团, 经硝酸氧化处理后生物质炭表面的羧基、内酯基等表面含氧基团的含量均有所提高, 尤其是酸性基团达到 $1.89 mmol \cdot g^{-1}$; 经硝酸处理后的生物质炭碱性官能团均有所下降。

2.2 pH 值对生物质炭吸附毒莠定的影响

图 1 展示了 3 个不同 pH 值对 BC 和 OBC 吸附毒莠定的影响。由图 1(a)(b)和表 3 的 K_d 值可知 BC 和 OBC 对毒莠定的吸附量均随着 pH 的降低而增大, 表明生物质炭对毒莠定的吸附对 pH 条件有极度依赖性, 即低 pH 值条件下有利于生物质炭对毒莠定的吸附。

pH 值既影响毒莠定分子形态, 又影响吸附剂表面电荷变化。毒莠定分子同时含有羧基和氨基, 因而随着环境 pH 值上升或下降, 毒莠定会以分子态或离子态存在。毒莠定的两个 pK_a 值 ($pK_{a1}=2.3, pK_{a2}=3.6^{[2]}$) 分别位于本实验选取的 3 个 pH 中间。pH=5.0 时, 大于毒莠定的 pK_{a2} , 根据 BC 和 OBC 的零电点分析, 此时的 BC 和 OBC 表面均带负电荷, 而毒莠定也因羧基发生



(a) BC; (b) OBC; (c) 单位比表面积的 BC; (d) 单位比表面积的 OBC
(a) BC; (b) OBC; (c) S_{BET} -normalized BC; (d) S_{BET} -normalized OBC

图 1 不同 pH 条件下毒莠定的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of picloram at different pH

电离而带负电荷,绝大部分毒莠定以阴离子形式存在,因此不利于生物质炭对毒莠定的吸附;当 pH=2.9 时,位于毒莠定的两个 pKa 值之间,此时毒莠定大部分以分子形态存在,少量毒莠定以离子形态存在,而此条件下生物质炭表面微带负电接近中性,所以有利于生物质炭对毒莠定的吸附;当 pH=1.3 时,小于毒莠定的 pKa₁,此时毒莠定一方面以分子形态存在,另一方面由于毒莠定胺基氮上存在孤对电子,在强酸条件下整个分子带正电荷,而根据生物质炭的零电点分析,此条件下 BC 略带正电,相比较可知 pH 为 2.9 时更接近中性,而 OBC 此时略带负电,相对于其他两个 pH 条件,在 pH 为 1.3 条件下更有利于 BC 和 OBC 对毒莠定的吸附。

吸附等温线可用 Freundlich 方程来拟合,其拟合方程为:

$$q_e = K_f C_e^n$$

式中: q_e 为吸附平衡时吸附质在吸附剂上的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附质在液相中的平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; n 为指示吸附等温线非线性大小的常数,反映了吸附等温线的弯曲程度,表示与吸附过程有关的能量大小和非均质性。

表 3 表明, Freundlich 吸附模型能较好地对实验数据进行拟合,相关系数 R^2 值较高。

2.3 硝酸改性对生物质炭吸附毒莠定的影响

由图 1(a)(b)可知,在 3 个不同 pH 条件下, OBC 的吸附量较 BC 有所下降。由表 3 也可以看出 pH1.3 和 pH2.9 时, OBC 的 K_d 值也要小于 BC 的 K_d 值,即相同质量的 OBC 对毒莠定的吸附能力要弱于原始

BC。由表 1 可知,硝酸氧化改性后,生物质炭的微孔可能部分塌陷,以致比表面积下降超过 50%,这可能是致使 OBC 吸附量降低的主要因素。

由图 1(c)(d)可知,虽然在同等质量下 OBC 对毒莠定的吸附能力要弱于 BC,但 OBC 对毒莠定的单位比表面积吸附量要大于 BC 的单位比表面积吸附量,这是由于硝酸氧化改性后生物质炭的比表面积减少,同时表面酸性基团含量增加,导致单位面积的吸附位点的增加,从而使得单位面积上更多的毒莠定得到吸附。

2.4 苯共存对生物质炭吸附毒莠定的影响

由图 2 可知,在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯共存下 BC 和 OBC 对毒莠定的吸附总体趋势与图 1 所示大致相同。但苯的存在使得 BC 及 OBC 对毒莠定的吸附量均有所下降,且 BC 吸附量的下降更为明显,这说明共存的苯可以占有生物质炭的部分吸附位点,与毒莠定产生竞争吸附作用^[14-15]。此外,苯对 BC 吸附毒莠定的影响要显著大于 OBC,原因在于:对于生物质炭而言,苯和毒莠定都优先吸附(填充)在微孔区域^[16-17],苯的竞争作用致使 BC 对毒莠定的吸附量大大降低;而改性后的 OBC 的微孔体积相比 BC 而言要小得多,微孔不是主要吸附区域,苯的竞争吸附影响要小很多。由此可见,苯的存在在一定程度上影响生物质炭对毒莠定的吸附,使得生物质炭对毒莠定的吸附能力有所降低。

3 结论

(1)在 pH 为 1.3、2.9 和 5.0 条件下, pH 越低越有

表 3 所制备的生物质炭吸附毒莠定的 Freundlich 拟合参数

Table 3 Parameters of Freundlich adsorption models for picloram on biochar

| 吸附质 | 吸附剂 | pH | K_f | n | R^2 | K_d ^{a)} | |
|-----|----------|-----|-------|-------|---------|---------------------|------|
| 毒莠定 | BC | 1.3 | 52.73 | 0.32 | 0.947 4 | 6.79 | |
| | | 2.9 | 53.19 | 0.22 | 0.990 7 | 5.19 | |
| | | 5.0 | 0.59 | 1.03 | 0.972 7 | 0.64 | |
| | OBC | 1.3 | 43.17 | 0.30 | 0.970 0 | 5.27 | |
| | | 2.9 | 33.56 | 0.32 | 0.967 6 | 4.34 | |
| | | 5.0 | 1.18 | 0.83 | 0.997 4 | 0.72 | |
| | 毒莠定(苯共存) | BC | 1.3 | 35.32 | 0.32 | 0.921 2 | 4.54 |
| | | | 2.9 | 22.38 | 0.33 | 0.978 8 | 3.03 |
| | | | 5.0 | 0.03 | 1.50 | 0.972 5 | 0.15 |
| OBC | | 1.3 | 33.16 | 0.33 | 0.991 5 | 4.50 | |
| | | 2.9 | 11.45 | 0.47 | 0.984 4 | 2.36 | |
| | | 5.0 | 0.76 | 0.89 | 0.970 0 | 0.55 | |

注:a) K_d 是 $C_e=20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的值。

- [9] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11):1851-1857.
AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead(II) Adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1851-1857.
- [10] 郑珍芝. 黑碳对离子型污染物的吸附行为研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
ZHENG Zhen-zhi. The sorption behavior of ionic contaminants on black carbon[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010.
- [11] 毛磊, 童仕唐, 王宇. 对用于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论[J]. 炭素技术, 2011, 30(2):17-19.
MAO Lei, TONG Shi-tang, WANG Yu. Discussion on the Boehm titration method used in analysis of surface oxygen functional groups on activated carbon[J]. *Carbon Techniques*, 2011, 30(2):17-19.
- [12] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environment Science and Technology*, 2004, 38(17):4649-4655.
- [13] 毛威, 韩旦. 高效液相色谱法测定毒莠定的含量[J]. 中国药师, 2004, 7(7):571-572.
MAO Wei, HAN Dan. Content determination of picloram by HPLC[J]. *China Pharmacist*, 2004, 7(7):571-572.
- [14] Fast Brandon J, Ferrell Jason A, MacDonald Gregory E, et al. Picloram and aminopyralid sorption to soil and clay minerals[J]. *Weed Science*, 2010, 58:484-489.
- [15] 马月皎, 毕二平, 陈鸿汉. 苯和甲苯在土壤中的吸附行为研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(6):1105-1110.
MA Yue-jiao, BI Er-ping, CHEN Hong-han. Sorption behaviors of benzene and toluene to soils[J]. *ACTA Petrologica ET Mineralogica*, 2011, 30(6):1105-1110.
- [16] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Carrasco-Marín F, et al. On the carbon dioxide and benzene adsorption on activated carbons to study their micropore structure[J]. *Langmuir*, 1997, 13:5208-5210.
- [17] Bornemann Ludger C, Kookana Rai S, Welp Gerhard. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(5):1033-1042.

“第五届全国农业环境科学学术研讨会” 征文通知

各有关单位和专家:

第五届全国农业环境科学学术研讨会拟定于 2013 年 4 月 19—22 日在江苏省南京市召开。会议主题为“农业环境与生态安全”。现将会议有关征文事宜通知如下:

一、论文征集范围

1. 污染生态研究; 2. 土壤污染与修复研究; 3. 农业面源污染与治理研究; 4. 农业温室气体减排潜力与技术评估研究; 5. 有机污染物环境行为控制研究; 6. 农业废弃物处理及资源化利用研究; 7. 农业环境质量与农产品安全研究; 8. 农业环境风险评价与预警体系研究; 9. 生态农业、生物多样性保护及转基因环境安全研究。

二、论文要求

1. 论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流过的学术论文;
2. 论文请用 Word 格式录入, 并通过 E-mail 信箱投稿, 投稿前须严格审查, 文责自负;
3. 论文格式请按《农业环境科学学报》征稿简则的要求撰写;
4. 截稿日期: 2013 年 3 月 10 日;
5. 投稿信箱: E-mail: caep@vip.163.com (来稿请务必注明“学术会议论文”)。审阅合格的论文编入《第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集》, 入选 CNKI《中国重要会议论文全文数据库》。研讨会上评选的优秀会议论文将集中刊登在《农业环境科学学报》2013 年第 8 期, 并对优秀论文颁发证书及奖金。

三、联系方式

通信地址: 300191 天津市南开区复康路 31 号《农业环境科学学报》编辑部

联系人: 李无双(13702119778) 潘淑君(13920028209)

电话(传真): 022-23674336

E-mail: caep@vip.163.com <http://www.aes.org.cn>