



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

# 玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯的吸附特性及机理

李瑜婕, 罗庆, 王聪聪, 吴中平, 张截流

引用本文:

李瑜婕, 罗庆, 王聪聪, 吴中平, 张截流. 玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯的吸附特性及机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 112-120.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0349

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究

陈天涯,袁木子,张舒羽,马秀兰,韩兴,王玉军,王波 农业环境科学学报.2022,41(5):1047-017-1 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1148

花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究

王荣荣, 赖欣, 李洁, 常泓, 张贵龙 农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1727-1734 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0230

# 不同温度制备香根草生物炭对Cd2+的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞 农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340-349 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066

# 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

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽,李雪,寇志健,王军强,尚小清,陈超 农业环境科学学报.2021,40(4):866-875 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156



关注微信公众号,获得更多资讯信息

李瑜婕, 罗庆, 王聪聪, 等. 玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯的吸附特性及机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(1): 112-120

LI Y J, LUO Q, WANG C C, et al. Adsorption characteristics and mechanisms of tris (2-chloroisopropyl) phosphate from corn straw biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(1): 112-120.



# 玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯的 吸附特性及机理

李瑜婕,罗庆\*,王聪聪,吴中平,张截流

(沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室,沈阳 110044)

**摘 要:**为探究生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCIPP)的吸附机理及pH、温度和吸附剂添加量对吸附效果的影响,以玉米秸秆为原料,经500℃限氧热解制备生物炭,通过元素分析、FTIR及XPS等方法分析了生物炭吸附前后表面官能团及元素的变化。结果表明,生物炭对TCIPP的吸附过程更符合准二级动力学(*R*<sup>2</sup>=0.9641)和Temkin(*R*<sup>2</sup>=0.9948)方程,吸附过程以化学吸附为主且存在分子间作用力;生物炭对TCIPP的吸附过程包括液膜扩散、表面吸附及颗粒内部扩散三个过程。pH值和吸附剂添加量对吸附效果的影响较大,而温度对吸附过程的影响较小。生物炭吸附前后的FTIR和XPS表明,生物炭表面的一OH、C=O及芳环上的C-H等官能团以π-π、配位作用参与了吸附过程。研究表明,生物炭对TCIPP的吸附受多个因素的影响,因此在使用生物炭去除污染物时要综合考虑其本身理化性质及外界环境因素的影响。

关键词:生物炭;磷酸三(2-氯异丙基)酯;玉米秸秆;吸附

中图分类号:TQ424;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)01-0112-09 doi:10.11654/jaes.2022-0349

#### Adsorption characteristics and mechanisms of tris(2-chloroisopropyl) phosphate from corn straw biochar

LI Yujie, LUO Qing\*, WANG Congcong, WU Zhongping, ZHANG Jieliu

(Key Laboratory of Regional Environment and Eco–Remediation of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China) **Abstract**: In this study, we investigated the mechanisms through which tris (2–chloroisopropyl) phosphate (TCIPP) is absorbed on biochar and the effects of pH, temperature, and adsorbent addition on this adsorption effect. We prepared biochar from corn straw through oxygen– limited pyrolysis at 500 °C, and we analyzed the changes in the surface functional groups and the elemental composition of biochar before and after adsorption of TCIPP by elemental analysis, FTIR, and XPS. The results showed that the adsorption of TCIPP on biochar was more consistent with the quasi–secondary kinetics ( $R^2$ =0.964 1) and Temkin ( $R^2$ =0.994 8) models. The adsorption of TCIPP on biochar was mainly achieved through chemisorption and intermolecular forces. The adsorption process included liquid–film diffusion, surface adsorption, and internal particle diffusion. The pH and adsorbent addition had a stronger effect, whereas the temperature had a weaker effect on the adsorption process. The results of FTIR and XPS before and after the adsorption of TCIPP on biochar showed that the functional groups on the surface of biochar, such as —OH, C==O, and C—H on the aromatic ring, participated in the adsorption process via  $\pi$ - $\pi$  interactions and coordination bonds. Our findings show that the adsorption of TCIPP onto biochar is influenced by several processes and factors. Therefore, the influence of physical and chemical properties and external environmental factors should be considered when using biochar to remove target pollutants.

Keywords: biochar; tris(2-chloroisopropyl) phosphate; corn straw; adsorption

\*通信作者:罗庆 E-mail:luoqingyt@126.com

收稿日期:2022-04-11 录用日期:2022-06-09

作者简介:李瑜婕(1997一),女,山东青岛人,硕士研究生,主要从事污染土壤生态修复研究。E-mail:liyuj06@163.com

基金项目:沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC220128);国家自然科学基金项目(41807384)

Project supported: The Young and Middle-aged Scientific and Technological Innovation Talents Project of Shenyang (RC220128); The National Natural Science Foundation of China (41807384)

有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPEs)作为 一种新型阻燃剂,具有阻燃性高、热稳定性强、增塑性 好等特点,已逐步取代三氧化铝和溴代阻燃剂,广泛 应用于塑料、建筑、电子设备及家具等材料中[1-2]。其 中,氯代有机磷酸酯(Chlorinated organophosphate esters, Cl-OPEs)以其较强的生物毒性和环境持久性, 已成为一类新兴的有机污染物受到广泛关注,特别是 磷酸三(2-氯异丙基)酯[tri(1-chloro-2-propy) phosphate, TCIPPI已于2000年被欧盟列入第四批高度关 注物质<sup>[3]</sup>。由于 OPEs 主要以物理方式添加于各种材 料中,因此极易通过磨损或挥发等方式进入水、土、气 等环境介质<sup>[4]</sup>。有研究表明,TCIPP已成为各环境介 质中丰度最高的OPEs,其在水环境中的每升浓度高 达几百纳克;以TCIPP为主的Cl-OPEs占我国土壤中 OPEs的74%以上<sup>[5-6]</sup>。此外,TCIPP还具有急性毒性、 生殖与发育毒性、神经毒性及内分泌干扰性等生物毒 性效应<sup>[7-11]</sup>。因此, 亟需开展水土环境中以 TCIPP 为 主的Cl-OPEs污染修复技术研究。

目前,Cl-OPEs的去除技术主要采用水解、微生 物降解及光降解等方法,但这些技术存在周期长、 耗能高或易产生二次污染等问题[12]。采用吸附剂 去除污染物不仅高效,还具有经济环保、可持续等 优点,已广泛应用于各类污染物的吸附去除研 究113]。生物炭作为其中最有应用前景的新兴吸附 材料之一,不仅能有效阻控有机、无机污染物,而且 还具有来源广泛、成本低廉、吸附效果好及环境友 好等优点14。例如,吴晴雯等15时研究了芦苇秸秆生 物炭对水中两种典型污染物菲和1,1-二氯乙烯的 吸附性能,发现生物炭对菲和1,1-二氯乙烯的最 大去除率分别可达81.87%和90.18%,且吸附机制 以表面吸附为主,分配作用次之。生物炭对污染物 的吸附也会随着外界环境条件的改变而发生变化, 如应博等116发现低 pH 值和高温环境下更利于添加 生物炭的土壤对污染物2,4-D的吸附。目前,仅有 以土壤和碳纳米管作为吸附剂吸附 TCIPP 的研究 报道[17-18],而以污染修复为目的采用生物炭吸附 TCIPP的研究还未见报道。

玉米秸秆是一种重要的生物质资源,其纤维素 含量较高,具有良好的亲水性和多孔结构,是制备吸 附剂的优良选择[19]。有研究表明,采用限氧升温法 制备生物炭时,中低温(200~500℃)相比于高温(600~ 1000 ℃)条件下碳化得到的产物具有产量高、能耗小 等优点[20-21]。因此,综合考虑产率、耗能及吸附性能等

因素,本研究以玉米秸秆为原材料,在500℃限氧热解 条件下制备生物炭,研究了生物炭对水中TCIPP的吸附 特征,并探讨了生物炭性质与吸附性能之间的关系,以 期为生物炭在TCIPP污染水土修复方面提供理论依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 生物炭的制备

玉米秸秆采自辽宁省朝阳市周边农村,用去离子 水洗净后,置于烘箱中75℃下烘干讨夜,粉粹,置入 带盖坩埚中,于马弗炉中以5℃·min<sup>-1</sup>的速率升至指 定裂解温度(500℃)后保持6h,待自然冷却至室温, 将得到的固体颗粒研磨过100目筛,冷冻干燥后备用 (记作CS500)。

#### 1.2 生物炭的表征

利用扫描电镜(S4800,日本)观察生物炭的表面 形貌特征;利用比表面积和孔径分析仪(JW-BK122F 型静态氮吸附仪,北京)测定比表面积和孔径分布;利 用X射线多晶衍射仪(UltimaIV,日本)测定晶体结 构;吸附前后表面官能团的变化通过傅里叶红外光谱 仪(IRTracer 100,日本)测定;吸附前后生物炭表面元 素及化学状态的变化通过X射线光电子能谱仪 (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi,美国)测定; C、H、N元素的含量利用元素分析仪(Elementar-vario EL cube,德国)测定,灰分含量按在800℃下灼烧4h 计算,0元素含量方法:0(%)=100(%)-C(%)-H (%)-N(%)-灰分(%);pH值按生物炭与去离子水1: 20(g:mL)所测得溶液pH值表示。

#### 1.3 吸附实验

吸附动力实验:分别称取4 mg 生物炭加入8 mL 质量浓度为500 µg·L<sup>-1</sup>的TCIPP溶液中,置于恒温振 荡箱内 25 ℃、120 r·min<sup>-1</sup>振荡,分别于第0、5、15、 30、50、90、120、240、480、600、1 080 min 取样, 经 0.22 μm的有机滤膜(Nylon)过滤后,用液相色谱质 谱联用仪(LC-MS)测定溶液中TCIPP的浓度。每组 实验重复3次。

等温吸附实验:分别称取4 mg生物炭加入8 mL 质量浓度为50~1000 µg·L<sup>-1</sup>的TCIPP溶液中,置于恒 温振荡箱内25℃、120 r·min<sup>-1</sup>振荡至平衡,经有机滤 膜过滤后,用LC-MS测定溶液中TCIPP的浓度。

实验过程中,设置不添加生物炭只添加TCIPP的 空白实验。结果显示,吸附平衡后TCIPP的平均回收 率为94.89%,说明吸附过程中实验材料及TCIPP的 挥发对吸附的影响可忽略不计。

www.aer.org.cn

114 AL

# 1.4 影响因素实验

pH影响实验:利用HCl或NaOH调节溶液的pH 值,变化范围为3~10,TCIPP溶液浓度为500 μg·L<sup>-1</sup>, 添加生物炭后振荡至平衡,测定溶液中TCIPP的浓度。

温度影响实验:调节振荡箱的温度,变化范围为 15~45 ℃,TCIPP溶液浓度为500 µg·L<sup>-1</sup>,添加生物炭 后振荡至平衡,测定TCIPP浓度。

吸附剂添加量影响实验:分别称取1~10 mg生物 炭加入8 mL质量浓度为500 μg·L<sup>-1</sup>的TCIPP溶液中, 振荡至平衡,测定TCIPP浓度。

#### 1.5 仪器分析

采用 LC-MS(Ultimate 3000/TSQ Endura, Thermo Scientific)测定溶液中TCIPP的浓度。

LC条件:Thermo Hypersil GOLD色谱柱(2.1 mm× 100 mm,3 µm),流动相为甲醇和超纯水(V:V=70: 30),流动相流速为0.3 mL·min<sup>-1</sup>,柱温35℃,进样量 10 µL。

MS条件:采用电喷雾离子源(ESI),正离子模式, 峰宽分辨率0.7 m·z<sup>-1</sup>,喷雾电压3 500 V,离子传输管 温度 350 ℃,碰撞气压 2.67×10<sup>2</sup> Pa,多反应监测 (MRM)模式定量,其参数见表1。

表1 质谱参数与仪器检出限

Table 1 MS parameters and limit of detection

化合物 Compound	保留时间 Retention Time/min	离子转化(定量离子) Transition (Quantitative ions)	碰撞能量 Collision energy/V	检出限 Limit of detection/ (µg•L <sup>-1</sup> )
TCIPP	2.00	326.950→99.000	22.13	0.25
		326.950→174.889	11.72	
		326.950→250.8.5	10.25	

# 1.6 数据处理

生物炭吸附TCIPP的吸附量( $Q_i$ )计算公式如下:  $Q_i = \frac{(C_0 - C_i) \times V}{m}$ 

式中: $Q_t$ 为t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $C_0$ 为TCIPP的初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $C_t$ 为t时刻溶液中TCIPP的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V为溶液体积,L;m为生物炭的添加量,g。

吸附动力学实验数据分别采用准一级、准二级动 力学方程及颗粒内扩散模型进行拟合,拟合方程如下:

准一级动力学: $Q_t = Q_e \times (1 - e^{k_t})$ 准二级动力学: $Q_t = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t}$ 

颗粒内扩散:
$$Q_i = k_i \times t^{0.5} + C$$

式中: $Q_e$ 为吸附平衡时的最大吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_i$ 为t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $k_1 \ k_2$ 分别表示准一级、准二级动力学的吸附速率常数,min<sup>-1</sup>、g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>; $k_i$ 为颗粒内速率扩散常数,mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-0.5</sup>;C为与边界层厚度有关的常数。

等温吸附实验数据分别采用Langmuir、Freundlich及Temkin方程进行拟合,拟合方程如下:

Langmuir方程: $Q_e = \frac{Q_{\max}k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e}$ 

Freundlich 方程: $Q_e = k_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$ 

Temkin 方程: $Q_e = a \times \ln k_T + a \times \ln C_e$ 

式中: $Q_{max}$ 为平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $K_L$ 为 Langmuir 吸附 常数, L·mg<sup>-1</sup>;  $C_e$ 为吸附平衡时的溶液浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $K_F$ 为 Freundlich 吸附常数, (mg·g<sup>-1</sup>)(L·mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>; n 为 Freundlich 平衡参数,  $K_T$ 为与键的最大能量相关的平 衡常数; a 为以开尔文表示的温度。

利用 Excel、XPS PEAK 4.1、Jade 6、OMNIC、SPSS 26等软件进行数据处理和分析,利用 OriginPro 9.0进行方程拟合和图形绘制。

# 2 结果与讨论

# 2.1 表征分析

### 2.1.1 生物炭的理化性质

生物炭的扫描电镜(图1)表明,生物炭样品表面 出现了大量不规则的孔隙结构,这些发达的孔隙结构 也是生物炭作为吸附材料且具有较强吸附能力的重 要原因<sup>121</sup>。

生物炭的元素分析结果(表2)表明,秸秆生物炭 以 C 元素为主(78.63%),O、H、N 元素及灰分含量较 低,500℃时碳化较为完全。此外,生物炭组分中的 原子比 O/C、H/C 及(O+N)/C 可分别表示生物炭的亲



图1 生物炭的扫描电镜(×3 000倍) Figure 1 SEM image of biochar(×3 000 times)

水性、芳香性和极性大小,O/C、(O+N)/C及H/C的比 值越小,生物炭的亲水性和极性越小,芳香性越高<sup>[23]</sup>。 生物炭的H/C、O/C以及(O+N)/C值分别为0.025、 0.149和0.166,与同温度下水稻秸秆制备的生物炭相 比均偏低,说明此温度下制备的玉米秸秆生物炭的芳 香性更高<sup>[24]</sup>。由表2可知,生物炭的比表面积为 215.937 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,总孔体积为0.135 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,平均孔径 为2.492 nm,表明500℃下制备的秸秆生物炭具有多 孔结构。与同等条件下制备的小麦和水稻秸秆生物 炭相比,玉米秸秆生物炭的灰分含量更低,C产率和 芳香化程度更高,比表面积和平均孔径更大<sup>[24-25]</sup>。 2.1.2 生物炭的X射线衍射(XRD)分析

图 2 为生物炭的 XRD 图谱, 生物炭在 25°~50°范 围内出现大量衍射峰,除 2*θ*=29.37°处对应的为 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰外,其余均为 KCl 晶体的衍射峰, 说明生物炭 中含有大量的 KCl 晶体。此外,还有少量的 SiO<sub>2</sub>衍射 峰位于 2*θ*=74.02°处, 可能是高温下秸秆生物炭中的 纤维结构被破坏,导致灰分中含有 SiO<sub>2</sub>组分, 这与植 物基生物炭的物相组成结果一致<sup>[26]</sup>。

#### 2.2 吸附动力学

秸秆生物炭对TCIPP的吸附量随时间的变化如 图 3a 所示,吸附量在前 8 h内快速增加,随后曲线趋 于平滑,达到吸附平衡。为解释其吸附机理,分别采 用准一级和准二级动力学模型对吸附过程进行拟合, 由图 3b 和图 3c 可知,准二级模型拟合的 R<sup>2</sup> 值(R<sup>2</sup>=



图2 生物炭的X射线衍射图谱

Figure 2 XRD spectra of biochar

0.964 1)明显高于准一级的(R<sup>2</sup>=0.899 0),且准二级动 力学模型计算所得的平衡吸附量与实际的最大吸附 量更接近,说明准二级动力学模型能更合理地解释吸 附过程,表明生物炭对TCIPP的吸附以化学吸附为 主<sup>[27]</sup>。

为进一步解释吸附机理,采用颗粒内扩散方程对 实验数据进行拟合。由图 3d 可知,颗粒内扩散模型 不通过原点,表明生物炭对TCIPP的吸附过程并非由 颗粒内扩散单一控制,整个吸附过程遵循三个阶段, 即液膜扩散、颗粒内扩散及表面吸附作用<sup>[28-29]</sup>。*K*<sub>i</sub>为 颗粒内扩散速率常数,其大小可用于表示吸附质在吸 附剂内部扩散的难易程度,*K*<sub>i</sub>值越大,说明吸附质在 吸附剂内部的扩散越容易发生。颗粒内扩散的参数 *K*<sub>1</sub>>*K*<sub>2</sub>>*K*<sub>3</sub>,表明液膜扩散速率>颗粒内扩散速率>表面 吸附速率。此外,*C*的值不为零,也表明吸附过程是 由多个过程共同作用的<sup>[30]</sup>。

#### 2.3 等温吸附

为进一步探究生物炭对TCIPP的吸附机理,分别 利用 Langmuir、Freundlich和 Temkin 方程对吸附过程 进行分析。由图4可知,随着TCIPP溶液初始浓度的 增加,生物炭的吸附量也随之显著增大(P<0.01),当 增大到一定浓度时,吸附量趋于稳定,但仍具有显著 性差异,说明适当提高TCIPP的浓度能够有效促进吸 附效果。

由图4可知,Temkin方程的R<sup>2</sup>值明显高于Langmuir和Freundlich模型,表明生物炭对TCIPP的吸附 过程更符合Temkin方程。Temkin方程常用于描述有 强静电或离子交换作用的吸附过程,模型的拟合结果 也表明分子间作用力参与了吸附过程<sup>[31]</sup>。此外, Freundlich方程中1/n值的大小可用于表示溶液浓度 对吸附量影响的强弱,1/n值越小,吸附性能越好。通 常1/n值在0.1~0.5范围内易于吸附,大于2则难以吸 附,通过计算得出1/n为0.44,说明生物炭对TCIPP的 吸附过程是易于进行的。

#### 2.4 生物炭吸附前后的FTIR分析

图5为生物炭吸附TCIPP前后的FTIR图谱,从中可以看出,生物炭表面含有丰富的官能团。由图5可

### 表2 玉米秸秆生物炭的元素组成及理化性质

Table 2	Elemental	composition and	physicochemical	properties of o	corn straw	biochar
		1	1 2	1 1		

生物炭 Biochar -	元素质量百分比 Elemental mass percentage/%			灰分	原子比 Atomic ratio		рН	比表面积 Specific surface	总孔体积 <i>V</i> Total hole volume/	平均孔径 Average pore		
	С	Н	Ν	0	Asn/%	H/C	O/C	(0+N)/C		area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	$(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$	diameter/nm
CS500	78.63	1.36	1.97	11.70	6.35	0.025	0.149	0.166	10.00	215.937	0.135	2.492

www.ger.org.cn





知,生物炭在吸附前后均出现相似的吸收峰,主要包括3434、2924、1631 cm<sup>-1</sup>及1053 cm<sup>-1</sup>附近的振动峰。其中,波数3434 cm<sup>-1</sup>处为缔合的羟基(—OH)伸缩振动峰,这些羟基主要来源于生物质中的碳水化合



农业环境科学学报

第42卷第1期

图4 生物炭吸附TCIPP的等温拟合曲线



物,吸附TCIPP后的峰强减弱,说明生物炭在吸附后 所含的碳水化合物发生了变化<sup>[32]</sup>。2924 cm<sup>-1</sup>和2855 cm<sup>-1</sup>处为脂肪性 CH<sub>2</sub>的不对称和对称伸缩振动峰,吸 附前后峰强变化不显著。1631 cm<sup>-1</sup>和1053 cm<sup>-1</sup>处 的吸收峰分别为 C==C/C==O和 C=O=C的伸缩振动 峰,吸附后 C==O的峰强减弱,而 C=O=C的伸缩振动 峰,吸附后 C==O的峰强减弱,而 C=O=C的峰强增 强,可能是生物炭吸附了 TCIPP后导致相应的官能团 发生变化。此外,669 cm<sup>-1</sup>处为芳香环上 C=H的面 外变形振动峰,与吸附前相比发生了位移,说明生物 炭表面的 C=H 官能团参与了吸附过程,与TCIPP之 间可能存在  $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>[33-34]</sup>。

#### 2.5 生物炭吸附前后的 XPS 分析

利用XPS对生物炭表面官能团中C、O原子的结



2023年1月



Figure 5 FTIR spectra of biochar before and after adsorption

合态及其变化进行定性和定量分析,通过生物炭的 XPS全谱图(图6)可以看出,生物炭表面的主要元素 为C和O,284.8 eV处为Cls峰,533 eV附近的是Ols 峰,吸附前后元素种类没有发生变化;生物炭吸附后 C元素含量有所增加,而O元素含量相对减少,表明 生物炭表面含有C、O元素的官能团参与了吸附过程。

分别对吸附前后的 C1s 图谱和 O1s 图谱进行 分峰,结果如图 7所示。由图 7a 和图 7b 可以看出,分 峰后的 C1s 图谱由 4部分组成,在 284.8 eV 处以 C—C 形式存在,在 285.7 eV 处形成 C—O 基团,在 287.1 eV 处形成 C=O(羰基),在 288.9 eV 处以 O=C-O(羧 基或酯基)的形式存在<sup>[18]</sup>。生物炭吸附 TCIPP 后,表 面 C 原子以 O=C-O和 C=O形式结合的比例有所 增加,表明吸附后产生了羧基或酯类基团,与FTIR 中 C—O-C 基团峰强增加的结果—致<sup>[35]</sup>。

分峰后的O1s图谱包含4个峰(图7c和图7d),在 531.5 eV处以C=O形式存在,在532.3 eV处形成O-H, 在533.2 eV处形成酯(C=O),在534.2 eV处以羧基 (C-OOR)上的O原子形式存在<sup>[36-37]</sup>。吸附后生物炭 表面O原子以C==O形式结合的比例相对减少,表明 吸附过程中C==O官能团中O原子的外层电子密度减 少,孤对电子向TCIPP转移形成配位作用;而以C==O (酯)形式结合的O比例有所增加,可能是TCIPP被吸 附到了生物炭上,与FTIR中C==O官能团相对强度降 低且C==O=C基团相对强度增加的结果=致<sup>[38]</sup>。

#### 2.6 影响因素对吸附过程的影响

溶液的 pH值,不仅会影响 TCIPP 的溶解性及存 在形态,而且决定着生物炭表面电荷的形态及吸附位 点的活性,从而进一步影响吸附过程。由图 8a 可知, 当溶液 pH值在 3~7范围内时,随着溶液初始 pH值的 增加吸附量显著下降(P<0.01),这可能是在低 pH值 条件下,生物炭表面的官能团质子化,带正电荷的生 物炭以离子交换的形式吸附溶液中的阳离子,随着 pH值的升高,溶液中的阳离子量减少,因而吸附量减 少;当溶液 pH值在 7~10范围内时,吸附量呈显著上 升(P<0.01),生物炭表面的官能团去质子化为生物炭 与TCIPP 的配位提供了更多的可能性,此时的吸附过 程以静电吸引为主,因而吸附量更高<sup>[38-39]</sup>。此外,在 中性条件下,大多数磷酸三酯类 OPEs 不易水解,而在 碱性条件下水解过程会显著加速<sup>[40]</sup>。

由图 8b可知,在15~35 ℃范围内,随着温度的升高,生物炭对TCIPP的吸附量总体呈显著增加趋势(P<0.05),说明吸附过程发生的是吸热反应,且随着温度的升高生物炭的表面活性也随之增强;35~45 ℃范围内,生物炭吸附量减少,这可能是由于温度过高导致生物炭表面的活性官能团发生变化,从而限制了其吸附性能<sup>[41]</sup>。从整体上看,在20~35 ℃范围内,温度对生物炭吸附量的影响相对较小。

由图 8c 可知,当吸附剂添加量在 1~9 mg 范围内时,生物炭的吸附量随着添加量的增加显著增加(P<





117

www.ger.org.cn





0.01),当添加量超过9 mg时,吸附量反而降低。这可能是在一定范围内,随着吸附剂的添加,提供的有效



图 8 影响因素对生物炭吸附 TCIPP 的影响

Figure 8 Influencing factors on TCIPP adsorption on biochar

吸附位点增多,吸附量随之增加;而超过一定量后,继 续添加吸附剂则会产生大量堆叠、团聚的现象,进而 影响吸附位点与污染物的接触,导致吸附量降低<sup>[42]</sup>。

综上,吸附动力、等温吸附、FTIR及XPS分析结 果表明,生物炭对TCIPP的吸附过程以化学吸附为 主,包含液膜扩散、表面吸附及颗粒内扩散三个过程, 生物炭表面的官能团参与了吸附过程且存在π-π、电 子配位及静电等相互作用。

# 3 结论

(1)玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯 (TCIPP)的吸附过程更符合准二级动力学方程,以化 学吸附为主,且吸附过程受液膜扩散、表面吸附以及 颗粒内部扩散三个过程共同影响。

(2)等温吸附结果更符合Temkin方程,表明玉米 秸秆生物炭对TCIPP的吸附过程有离子交换或静电 作用参与。

(3)玉米秸秆生物炭表面的官能团如—OH、C=O 及芳环上的C—H通过π-π、电子配位等作用参与了 对TCIPP的吸附过程。

(4)pH值和吸附剂添加量对玉米秸秆生物炭吸附TCIPP的影响较大,而在20~35℃范围内,温度对吸附效果的影响较小。

#### 参考文献:

- VAN DER VEEN I, DE BORE J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10):1119–1153.
- [2] 胡晓辉, 仇雁翎, 朱志良, 等. 环境中有机磷酸酯阻燃剂分析方法的研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(12):2076-2086. HU X H, QIU Y L, ZHU Z L, et al. Research progress on analytical methods of organophosphate flame retardants in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12):2076-2086.
- [3] LUO Q, LI Y J, WU Z P, et al. Phytotoxicity of tris (1-chloro-2-propyl) phosphate in soil and its uptake and accumulation by pakchoi (*Brassica chinensis* L. cv. SuZhou) [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130347.
- [4] LUO Q, GU L Y, WU Z P, et al. Distribution, source apportionment and ecological risks of organophosphate esters in surface sediments from the Liao River, Northeast China[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126297.
- [5] WANG Y, YAO Y M, LI W H, et al. A nationwide survey of 19 organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 671:528–535.
- [6] LUO Q, SHAN Y, ADEEL M, et al. Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(31):31752-31761.
- [7] CRUMP D, PORTER E, EGLOFF C, et al. 1, 2-Dibromo-4-(1, 2-Dibromoethyl)-cyclohexane and tris(methylphenyl) phosphate cause significant effects on development, mRNA expression, and circulating bile acid concentrations in chicken embryos[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2014, 277(3):279-287.
- [8] DISHAW L V, HUNTER D L, PADNOS B, et al. Developmental exposure to organophosphate flame retardants elicits overt toxicity and alters behavior in early life stage zebrafish(*Danio rerio*)[J]. *Toxicological Sciences*, 2014, 142(2):445–454.
- [9] PANG L, LIU J F, YIN Y G, et al. Evaluating the sorption of organophosphate esters to different sourced humic acids and its effects on the toxicity to Daphnia magna[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(12):2755-2761.
- [10] LI J, XU Y, LI N, et al. Thyroid hormone disruption by organophos-

phate esters is mediated by nuclear/membrane thyroid hormone receptors: *In vitro*, *in vivo*, and *in silico* studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7):4241-4250.

- [11] KIM S, JUNG J, LEE I, et al. Thyroid disruption by triphenyl phosphate, an organophosphate flame retardant, in zebrafish (*Danio rerio*) embryos/larvae, and in GH3 and FRTL-5 cell lines[J]. *Aquatic Toxi*cology, 2015, 160:188–196.
- [12] 吴星悦, 孙敦宇, 季秋忆, 等. 氯代有机磷酸酯阻燃剂的去除技术 研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(3):1022-1034. WU X Y, SUN D Y, JI Q Y, et al. Advances in the removal technology of chlorinated organophosphate flame retardants[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(3):1022-1034.
- [13] 王磊, 龙涛, 陈樯, 等. 天然碳质吸附剂对典型有机污染物的吸附机制研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(4):452-459.
  WANG L, LONG T, CHEN Q, et al. Sorption mechanisms of typical organic pollutants on natural carbonaceous geosorbents: A review[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(4):452-459.
- [14] 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 N, HOU Y W, PENG J
   J, et al. Research progess on sorption of orgnic contaminants to biochar[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3):287-295.
- [15] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯 乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, 37(2):680-688. WU Q W, MENG L, ZHANG Z H, et al. Sorption characteristics of phenanthrene and 1, 1-Dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions[J]. Environmental Science, 2016, 37(2):680-688.
- [16] 应博,林国林,金兰淑,等.玉米芯生物炭对2,4-D在土壤中吸附 性能的研究[J].环境科学学报,2015,35(5):1491-1497. YING B, LIN G L, JIN L S, et al. Effect of corn cob biochar on the adsorption of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid in spiked soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(5):1491-1497.
- [17] 何明靖,杨志豪,魏世强.5种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素[J].环境科学,2019,40(10):4604-4610. HE M J, YANG Z H, WEIS Q. Absorption characterization and the identification of factors influencing five organophosphate esters in watersoil system[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10):4604-4610.
- [18] 严炜,景传勇.有机磷阻燃剂在不同含氧碳纳米管上的吸附行为 [J].环境化学,2014,33(10):1692-1699. YAN W, JING C Y. Sorption behavior of organophosphate esters on carbon nanotubes with different surface oxidation[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33 (10):1692-1699.
- [19] 刘洪凤, 俞镇慌. 秸秆纤维性能[J]. 东华大学学报(自然科学版),
   2002(2):123-128. LIU H F, YU Z H. Properties of straw fiber[J].
   Journal of Donghua University(Natural Science), 2002(2):123-128.
- [20] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物碳质吸附剂的制备及其吸附性能
  [J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊2):104-109. ZHANG J Y, PU L J, LI G. Preparation of biochar adsorbent from straw and its adsorption capability[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(Suppl 2):104-109.
- [21] 江茂生, 黄彪, 高尚愚. 杉木间伐材炭化物特性及其对挥发性有机 污染物吸附性能的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2005
  (3):409-413. JIANG M S, HUANG B, GAO S Y. Study on properties of Chinese fir thinning wood charcoals and its adsorption capaci-



120 AL

ties for VOC polluting substances[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science), 2005(3):409-413.

- [22] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的 改变及微观结构表征[J]. 环境化学, 2019, 38(8):1735-1744.
  HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Characterization of physicochemical properties and microstructure of rice husk-derived biochar after chemical aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1735-1744.
- [23] 马锋锋, 赵保卫.不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J].环境科学, 2017, 38(2):837-844. MAFF, ZHAOBW. Sorption of p-nitrophenol by biochars of corncob prepared at different pyrolysis temperatures[J]. Environmental Science, 2017, 38(2):837-844.
- [24] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹.水稻秸秆生物碳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 Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):9-19.
- [25] 赵金凤, 陈静文, 张迪, 等. 玉米秸秆和小麦秸秆生物炭的热稳定 性及化学稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2):458-465. ZHAO J F, CHEN J W, ZHANG D, et al. Thermal stability and oxidation resistance of biochars derived from corn stalk and wheat stalk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2):458-465.
- [26] 汤嘉雯, 陈金焕, 王凯男, 等. 加拿大一枝黄花生物炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附特性及机理[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6):1339-1348.
  TANG J W, CHEN J H, WANG K N, et al. Characteristics and mechanism of cadmium adsorption by *Solidago canadensis*-derived biochar
  [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(6):1339-1348.
- [27] 王荣荣,赖欣,李洁,等.花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究 [J].农业环境科学学报,2016,35(9):1727-1734. WANG R R, LAI X, LI J, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by peanut shell biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(9):1727-1734.
- [28] 张娟香,赵保卫,马锋锋,等.造纸污泥生物炭对四环素的吸附特 性及机理[J].中国环境科学,2020,40(9):3821-3828. ZHANG J X, ZHAO B W, MA F F, et al. Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline by biochars derived from paper industry sludge
  [J]. China Environmental Science, 2020, 40(9):3821-3828.
- [29] 张海波, 苏龙, 程红艳, 等. 不同热解温度制备的香菇菌糠生物炭 对孔雀石绿的吸附及其机理分析[J]. 核农学报, 2021, 35(5): 1231-1242. ZHANG H B, SU L, CHENG H Y, et al. Adsorption and mechanism analysis of malachite green adsorption by spent *Lentinus edodes* substrate based biochar prepared at different pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Nuclear Agriculture Sciences*, 2021, 35(5): 1231-1242.
- [30] WANG H, YUAN X, ZENG G, et al. Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: Kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(19):11552-11564.
- [31] ZHANG P, LI Y, CAO Y, et al. Characteristics of tetracycline adsorp-

农业环境科学学报 第42卷第1期

tion by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285:121348.

- [32] 林庆毅, 姜存仓, 张梦阳. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征[J]. 环境化学, 2017, 36(10):2107-2114. LIN Q Y, JIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10):2107-2114.
- [33] 韩子文,陈威,任宇亭,等.450℃下制备广玉兰落叶生物炭对亚甲基蓝吸附性能及机理的研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2021,43(3):264-270. HAN Z W, CHEN W, REN Y T, et al. Adsorption properties and mechanism of methylene blue by deciduous biochar of Guangyulan prepared at 450 ℃[J]. Journal of Hubei University(Natural Science), 2021, 43(3):264-270.
- [34] 王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理[J]. 环境化学, 2016, 35(6):1134-1141. WANG F, SUN H W. Sorption mechanisms of polar and apolar organic contaminants onto biochars[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6):1134-1141.
- [35] XU Y, LIU Y G, LIU S B, et al. Enhanced adsorption of methylene blue by citric acid modification of biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. *Environmental Science and Pollution Re*search International, 2016, 23(23):23606–23618.
- [36] FAN Q, SUN J, CHU L, et al. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, 207:33–40.
- [37] FAN Q Y, CUI L Q, QUAN G X, et al. Effects of wet oxidation process on biochar surface in acid and alkaline soil environments[J]. *Materials* (*Basel*), 2018, 11(12):2362.
- [38] 黄柱坚,朱子骜,吴学深,等.皇竹草生物炭的结构特征及对重金 属吸附作用机制[J].环境化学,2016,35(4):766-772. HUANG Z J, ZHU Z A, WU X S, et al. Adsorption of heavy metals by biochar derived from pennisetum sinese roxb[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(4):766-772.
- [39] 谭珍珍,张学杨,骆俊鹏,等.小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J].水处理技术,2019,45(2):32-38. TAN Z Z, ZHANG X Y, LUO J P, et al. Adsorption property of wheat stalk biochar to tetracycline[J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(2):32-38.
- [40] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展
  [J]. 化学进展, 2010, 22(10): 1983-1992. WANG X W, LIU J F, YIN Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983-1992.
- [41] 王亮, 田伟君, 乔凯丽, 等. 改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸的 吸附[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10):4488-4495. WANG L, TIAN W J, QIAO K L, et al. Sorption characteristics and mechanism of imazethapyr by modified soybean straw biochar[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10):4488-4495.
- [42] 芦文城, 葛绍亮, 纪丽丽. 紫菜制备生物炭对对二甲苯的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(12):21-28. LUWC, GESL, JILL. Study on the adsorption properties of p-xylene on biochar prepared from laver[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43 (12):21-28.

(责任编辑:叶飞)

