

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



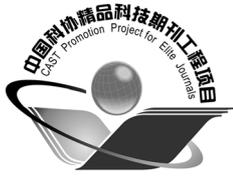
中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第52卷 第5期

Vol.52 No.5



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

目次

综述与评论

- 基于文献计量分析的近30年国内外土壤科学发展过程解析 宋长青 谭文峰 (957)
土壤生态系统服务的概念、量化及其对城市化的响应 吴绍华 虞燕娜 朱江等 (970)

研究论文

- 基于土壤系统分类的河南省土壤有机质时空变异 李玲 张少凯 吴克宁等 (979)
皖南第四纪红土伊利石结晶度值与风化强度的关系 刘莉红 胡雪峰 叶玮等 (991)
青海民和官亭盆地喇家遗址古耕作土壤层微形态研究 张玉柱 黄春长 庞奖励等 (1002)
基于成像光谱技术预测氮素在土壤剖面中的垂直分布 李硕 汪善勤 史舟 (1014)
基于探地雷达的典型喀斯特坡地土层厚度估测 王升 陈洪松 付智勇等 (1024)
淮河流域地表干湿变化的时空分布特征 曹永强 徐丹 曹阳 (1031)
神府矿区弃土弃渣体侵蚀特征及预测 郭明明 王文龙 李建明等 (1044)
砂石条形覆盖下土壤水分蒸发动态研究 赵丹 李毅 冯浩 (1058)
pH和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响 周鑫斌 于淑慧 谢德体 (1069)
土壤非交换性钾释放动力学特征及其生物有效性 李婷 王火焰 陈小琴等 (1078)
生物质灰对红壤酸度的改良效果 时仁勇 李九玉 徐仁扣等 (1088)
小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究 李洋 宋洋 王芳等 (1096)
不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理 张默 贾明云 卞永荣等 (1106)
十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫毒性研究 王赢利 陈建松 阳宇翔等 (1116)
稻草和三叶草分解对微型土壤动物群落的影响 王慧 桂娟 刘满强等 (1124)
沿海区土壤线虫对海水入侵土壤盐渍化的响应 王诚楠 张伟东 王雪峰等 (1135)
土壤团聚体N₂O释放与反硝化微生物丰度和组成的关系 周汉昌 张文钊 刘毅等 (1144)
基于产量、氮效率和经济效益的春玉米控释氮肥掺混比例 王寅 冯国忠 张天山等 (1153)

问题讨论

- 中国土壤系统分类基层单元土族建设现状与命名上存在的问题 易晨 马渝欣 杨金玲等 (1166)

研究简报

- 干旱与重吸水对人工藻结皮光合特性的影响 吴丽 杨红 兰书斌等 (1173)
咸水灌溉对沙漠防护林植物根系分布及风沙土演变的影响 李从娟 唐俊妍 高培等 (1180)
不同NaNO₃浓度下可变电荷土壤铜离子解吸率的分配及影响因素 张政勤 罗文贱 陈勇等 (1188)

封面图片: 不同浓度十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫的毒性 (由王赢利提供)

DOI: 10.11766/trxb201411050559

小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究*

李洋^{1,2} 宋洋¹ 王芳¹ 卞永荣¹ 蒋新^{1†}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 以小麦秸秆为原料, 分别在三种温度(400℃、500℃、600℃)下制备小麦秸秆生物炭, 并标记为WSB400、WSB500、WSB600。分析了秸秆炭的元素组成, 表征了其结构和表面特征, 研究了秸秆炭对五氯苯和六氯苯的吸附动力学和吸附等温线。结果表明, 升温热解使得小麦秸秆有机组分炭化、极性官能团消除, 炭化程度增强; 三种秸秆炭均可快速高效地吸附高氯代苯, 且对六氯苯的吸附要快于五氯苯, 假二级动力学方程能更好地拟合秸秆炭对氯苯的吸附动力学过程; 不同秸秆炭对氯苯的饱和吸附量大小顺序为WSB400 > WSB500 > WSB600; 对吸附等温线进行分析可得, 随着秸秆炭制备温度的升高, 其对氯苯的吸附等温曲线由线性变为非线性, 吸附机理则由以分配作用为主过渡到分配作用与表面吸附共同作用。

关键词 生物炭; 持久性有机污染物; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号 X53 **文献标识码** A

由农作物秸秆在厌氧条件下低温热解产生的生物炭成为农业环境领域研究的热点之一^[1-2]。土壤中添加生物炭可以发挥固碳^[3], 减少温室气体排放^[4], 提高土壤肥力和农作物产量等作用^[5]。同时生物炭具有较大的比表面积、发达的孔隙结构以及丰富的表面官能团^[1], 已有研究表明生物炭对疏水性有机污染物, 如苯、硝基苯^[1]、多环芳烃^[6]、除草剂西玛津^[7]、农药毒死蜱、卡巴吡喃^[8]等有着强烈的吸附作用。但由于生物炭的原料、裂解温度等制备条件的不同, 导致其结构和功能存在差异, 使得其对污染物的吸附行为具有复杂性^[9-10]。有研究表明, 随着制备温度的升高, 生物炭对有机污染物的吸附强度增强, 饱和吸附量增大^[10], 但也有研究表明, 低温下制备的生物炭较高温下制备的生物炭对有机污染物的吸附量大^[9]。生物炭对疏水性有机污染物的吸附可分为表面吸附和分配作用, 已有研究表明, 随着制备温度的升高, 生物炭对污染物的吸附机理由分配作用

逐渐过渡到表面吸附作用, 而两种吸附机制在表现吸附过程中的贡献水平因生物炭而异^[11]。

氯苯是一种典型的氯代疏水性有机污染物, 它被广泛用于染料、医药、农药、有机合成工业中^[12]。由于其具有致癌、致畸、致突变的三致效应, 斯德哥尔摩公约已将高氯代苯-五氯苯和六氯苯列为持久性有机污染物, 同时美国环保署也将其列入优先控制污染物名单, 六氯苯也在“我国水中优先控制污染物黑名单”之列^[13]。由于氯苯的广泛使用, 在我国的土壤^[14]、蔬菜^[15]、水体^[16]等各种环境介质中均有检出, 潜在环境风险较大, 修复氯苯污染环境已得到学者广泛关注。尽管生物炭对疏水性有机污染物的吸附研究已有一定进展^[1-10], 但有关生物炭对高氯代苯的吸附研究报道较少, 缺乏系统性。明确生物炭对氯苯的吸附过程及机理将有助于进一步了解生物炭与疏水性有机污染物间的交互作用, 科学指导生物炭在环境修复中的利用。

* 公益性行业(农业)科研专项(201203045)、国家自然科学基金项目(41301240, 21277148)、国家重点基础研究发展计划(973计划)项目第五课题(2014CB441105)和江苏省自然科学基金项目(BK20131049)共同资助

† 通讯作者, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

作者简介: 李洋(1990—), 女, 安徽滁州人, 硕士研究生, 研究方向为环境化学与污染控制。E-mail: liyang@issas.ac.cn

收稿日期: 2014-11-05; 收到修改稿日期: 2015-04-14

本研究以五氯苯和六氯苯为模式污染物、以不同制备温度的小麦秸秆生物炭为研究对象，分析了生物炭的组成与结构特征，研究了其对五氯苯和六氯苯的吸附动力学过程和吸附等温线，并通过模型拟合以进一步揭示生物炭对高氯代苯的吸附过程与机理，以期生物炭在氯苯污染水体和土壤修复中的利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与化学试剂

气相色谱仪 (Agilent 6890) -ECD 检测器；水浴恒温振荡器 (SHZ-28A 型，太仓市华美生化仪器厂)。

五氯苯、六氯苯 (纯度 > 99.5%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司，其理化性质见表 1。丙酮、正己烷等有机溶剂购自国药集团化学试剂有限公司。无水硫酸钠、氯化钙为分析纯，购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。实验用水为 Millipore 超纯水。

1.2 生物炭的制备与表征

本研究采用三种温度，由专用设备制备小麦秸秆生物炭。小麦秸秆剪成段后，在 80 °C 下烘干 12 h，转移至炭化炉中，初始炉温 200 °C，程序升温分别至 400 °C、500 °C、600 °C，每个温度下保持 1.5 h 至无烟冒出，冷却后研磨过 100 目筛备用。三种不同制备温度的小麦秸秆生物炭分别标记为 WSB400、WSB500、WSB600。

采用元素分析仪 (Vario MICRO, 德国) 对小

表 1 氯苯的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of chlorobenzenes

氯苯 Chlorobenzenes	熔点 Melting point (°C)	沸点 Boiling point (°C)	水溶解度 Solubility (mg L ⁻¹ , 25 °C)	蒸气压 Vapor pressure (Pa, 25 °C)	亨利常数 Henry's constant (kPa m ³ mol ⁻¹ , 25 °C)	辛醇-水分配系数 Kow (25 °C)
五氯苯PeCB	86.0	277	0.83	1.00	0.977	5.03
六氯苯HCB	230	322	0.02	0.0023	0.005	6.18

麦秸秆生物炭进行元素分析，比表面及孔分布测定仪 (Micromeritics-ASAP2020) 测定三种小麦秸秆生物炭的比表面积，傅里叶变换红外光谱仪 (NEXUS 870FT) 分析其表面官能团，通过扫描电镜 (Hitachi-3400N) 表征其表面形貌特征。

1.3 吸附试验

采用批量平衡法测定小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附动力学曲线。准确称取 5 mg 小麦秸秆生物炭于 20 ml 棕色样品瓶中，加入 10 ml 含有 1 mg L⁻¹ 氯苯的背景溶液，背景溶液为 10 mmol L⁻¹ CaCl₂ 溶液，其中丙酮的含量不超过 0.1% (v/v)。将带有聚四氟乙烯内衬的瓶盖拧紧，摇匀后置于水浴恒温振荡器中，以 25 °C、150 r min⁻¹ 分别振荡平衡 0、15、30 min、1、3、6、12、24、48、72 h，将平衡后的样品抽滤，所得滤液用 10 ml 正己烷涡旋萃取，萃取液用无水硫酸钠除水干燥，气相色谱测定氯苯含量。以不添加小麦秸秆生物炭的空白处理为对照，每个处理设 3 个重复。

吸附等温线也采用同样的条件，根据吸附动力

学所确定的吸附平衡时间，采用批量平衡法，设置五氯苯和六氯苯的初始浓度分别为 0.1、0.5、1、1.5、2 mg L⁻¹，测定小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附等温线，每个处理设 3 个重复。

小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附量为：

$$q_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000m} \quad (1)$$

式中， q_s 为小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附量 (mg kg⁻¹)； C_0 为吸附前溶液中氯苯浓度 (mg L⁻¹)； C_e 为吸附后溶液中氯苯的平衡浓度 (mg L⁻¹)； V 为吸附实验中平衡溶液的体积 (ml)； m 为吸附剂小麦秸秆生物炭的质量 (mg)。

1.4 氯苯测定

气相色谱测定氯苯的条件为：HP-5MS 色谱柱 (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm)，进样口温度为 220 °C，检测器温度为 300 °C。程序升温：初始温度为 60 °C，保持 1 min，以 20 °C min⁻¹ 升温至 140 °C，保持 5 min，然后以 5 °C min⁻¹ 升温至

280℃, 保持4 min, 载气为N₂, 采用不分流进样, 进样量1 μl, 外标法定量。

1.5 吸附动力学方程

为了全面地分析氯苯在小麦秸秆生物炭上的吸附动力学特征, 更准确地描述此动力学过程, 本文分别用以下三种动力学方程对吸附动力学进行拟合^[17-18]。

假一级动力学方程: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (2)

假二级动力学方程: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (3)

叶洛维奇动力学方程 (Elovich model):

$$q_t = a + b \ln t \quad (4)$$

式(2)、式(3)中, q_e 为平衡吸附量 (mg kg⁻¹), q_t 为 t (h)时刻的吸附量 (mg kg⁻¹), k_1 (h⁻¹)、 k_2 (mg⁻¹ kg h⁻¹)分别为假一级、假二级反应速率常数, 式(4)中, a 、 b 为Elovich方程的系数 (mg kg⁻¹)。

1.6 吸附等温线方程

常见的有机物在水中颗粒上的吸附等温线有三种, 即Henry型、Freundlich型和Langmuir型^[13]。

Henry型为直线型, 其拟合方程为:

$$Q_e = K_h C_e + b \quad (5)$$

Freundlich型拟合方程为: $Q_e = K_f C_e^{1/n}$ (6)

Langmuir型拟合方程为:

$$Q_e = Q^0 C_e / (A + C_e) \quad (7)$$

式中, Q_e 为小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附量 (mg kg⁻¹), C_e 为平衡浓度 (mg L⁻¹)。式(5)中 b (mg kg⁻¹)为常数, K_h 为Henry型直线斜率 (L kg⁻¹)。式(6)中 K_f 代表相对吸附容量, 但并不是最大吸附量 (L kg⁻¹); $1/n$ 用来表示吸附等温线的非线性程度, $1/n$ 等于1时, 吸附等温线为线性, $1/n < 1$ 时, 吸附等温线为非线性。式(7)中 Q^0 为氯苯浓度升高后趋于的饱和吸附量 (mg kg⁻¹), 常数 A 值实际相当于吸附量达到 $Q^0/2$ 时溶液平衡浓度 (mg L⁻¹)。

1.7 吸附贡献量分析

大量研究表明, 有机物在介质上的吸附主要包括分配作用和表面吸附^[9-19]。炭对疏水性有机污染物的吸附, 一部分遵循分配作用的线性吸附, 另一部分则与表面吸附的非线性吸附有关^[20]。为了探讨小麦秸秆炭对氯苯的吸附机理, 将氯苯在小麦秸秆炭上的吸附等温线分为分配作用和表面吸附作用两个部分^[9-19], 即:

$$Q_T = Q_p + Q_a \quad (8)$$

式中, Q_T 为总吸附量, Q_p 和 Q_a 分别为由分配作用和表面吸附作用贡献的吸附量。根据分配作用和表面吸附的特征, 低浓度时, 有机污染物被吸附于介质的表面吸附位, 随着污染物浓度的升高, 炭的表面吸附位被占据完全, 表面吸附达到饱和后分配作用在吸附过程中占主导作用^[11]。因此, 在高浓度范围内, 等温吸附曲线可转化为:

$$Q_T = Q_p + Q_{a-\max} = K C_e + Q_{a-\max} \quad (9)$$

式中, K 为分配作用系数, 即为对高浓度范围内等温线进行线性拟合所得到的斜率, C_e 为平衡浓度, $Q_{a-\max}$ 为表面吸附的饱和吸附量。因此, 分配作用和表面吸附作用对总吸附的贡献可由式(10)、式(11)表示:

$$\text{分配作用贡献量 } Q_p = K C_e \quad (10)$$

$$\text{表面吸附贡献量 } Q_a = Q_T - Q_p = Q_T - K C_e \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 小麦秸秆生物炭的组成与结构性质

小麦秸秆在不同温度 (400℃、500℃、600℃) 下热解得到的生物炭的元素组成和原子比见表2。三种不同制备温度的小麦秸秆生物炭分别标记为WSB400、WSB500、WSB600。如表2所示, 小麦秸秆生物炭中的C含量显著高于H、N、O的含量。随着热解温度的升高, 生物炭的C含量逐渐升高, 而H、O含量则逐渐降低。小麦秸秆生物炭中的原子比O/C、H/C、(O+N)/C分别反映了生物炭的亲水性、芳香性和极性大小^[21], O/C、(O+N)/C比例越大, 亲水性和极性越大, 而H/C越大则芳香性越小^[1]。因为H主要来源于植物型的有机碳, 所以H/C比也可用来描述炭化程度^[1]。因此, 如表2所示, WSB400的炭化程度最低, WSB600具有较WSB500和WSB400更高的炭化程度和芳香性。WSB400具有较高的(O+N)/C比, 说明其含有更多的极性官能团, 升温热解使得小麦秸秆有机组分炭化、极性官能团消除。

图1为小麦秸秆生物炭的SEM图像。低温条件下 (400℃) 制备的秸秆炭较高温条件 (500℃、600℃) 制备的秸秆炭表面要更加光滑, 多为大孔隙分布。600℃制备的小麦秸秆生物炭表面粗糙, 孔隙小而多, 出现大量碎裂的不规则结构。由表2可知, 三种小麦秸秆生物炭的比表面积大小顺序为

表2 小麦秸秆生物炭的元素组成与比表面积

Table 2 Elemental composition and specific surface of the wheat straw biochar

小麦秸秆炭 Wheat straw biochar	元素组成 Elemental composition (%)				原子比 Atomic ratio			比表面积 Specific surface (m ² g ⁻¹)
	C	H	N	O	O/C	(O+N)/C	H/C	
WSB400	57.60	4.71	2.82	34.87	0.45	0.49	0.98	0.97
WSB500	58.40	4.42	2.76	34.42	0.44	0.48	0.91	3.42
WSB600	59.60	3.93	2.78	29.08	0.37	0.40	0.79	1.23

注：WSB400、WSB500和WSB600分别为三种不同制备温度的小麦秸秆生物炭，下同 Note: WSB400, WSB500 and WSB600 stands for three kinds of wheat straw biochar pyrolyzed under different temperatures. The same below

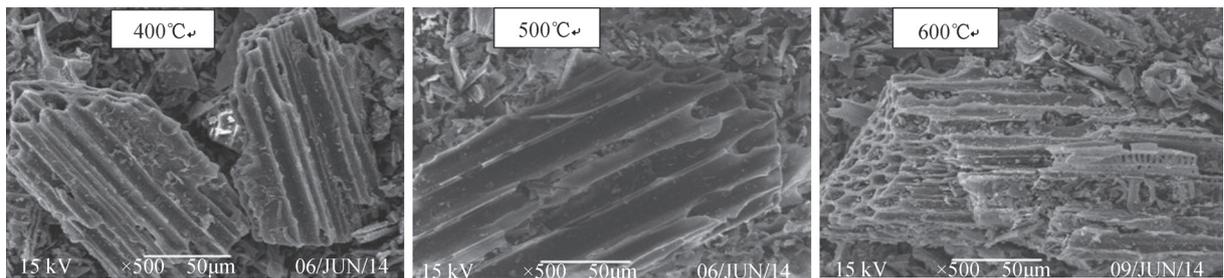


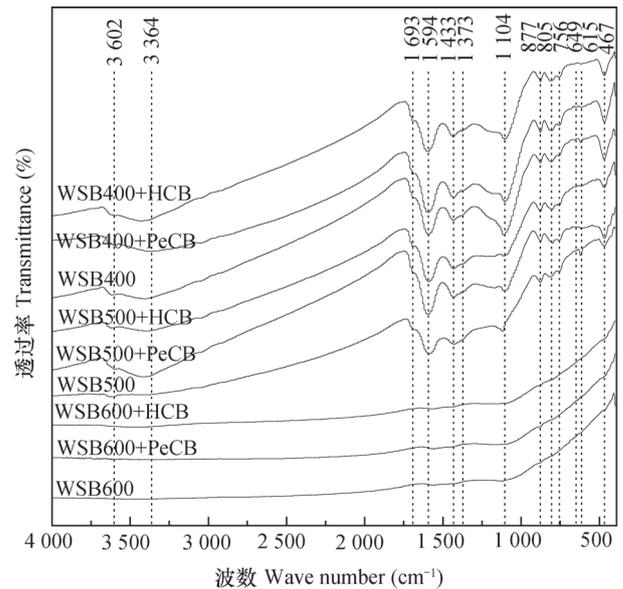
图1 不同温度制备的小麦秸秆生物炭的SEM图像

Fig.1 Scanning electron microscope images of wheat straw biochar pyrolyzed under different temperatures

WSB500 > WSB400 > WSB600，高温条件下，生物炭的微孔结构逐渐打开，因此WSB500、WSB600比表面积要大于WSB400，而WSB600比表面积较WSB500小可能是由于600℃高温下小麦秸秆生物炭的某些微孔结构遭到破坏坍塌所致，这与Chun等^[1]的研究结果相似。由此可知，小麦秸秆生物炭的结构和性质受到制备温度的调控，这将对其吸附特征和吸附机理产生相应的影响。

2.2 傅里叶转换红外光谱 (FTIR)

小麦秸秆生物炭吸附氯苯前后的红外光谱图见图2。不同的官能团伸缩振动产生不同的吸收峰^[20]。热解温度400℃制备的生物炭具有丰富的表面官能团，3 600 ~ 3 100 cm⁻¹处的宽吸收峰为羟基-OH的伸缩振动^[1]；1 693 cm⁻¹处为羧酸或酯基中的C=O双键^[22]；1 594 cm⁻¹处为芳环的C=C和C=O双键^[23]；1 433 cm⁻¹处为-COOH和-CHO^[1]；1 373 cm⁻¹处为脂链-CH₂^[20]，它的存在说明小麦秸秆生物炭中含有未被炭化的脂肪酸；1 104 cm⁻¹处为纤维素或半纤维素的C-O-C振动^[24]；1 000 ~ 675 cm⁻¹为C-H面外弯曲振动。上述官能团在WSB500中也较为丰富，但是峰强度变小，说明官能团的减少。WSB600的官能团发生了极为显著



注：WSB400、WSB500和WSB600分别为三种不同制备温度的小麦秸秆生物炭，PeCB和HCB为五氯苯和六氯苯简称，下同 Note: WSB400, WSB500 and WSB600 stands for three kinds of wheat straw biochar pyrolyzed under different temperatures, and PeCB and HCB for pentachlorobenzene and hexachlorobenzene, respectively. The same below

图2 小麦秸秆生物炭吸附氯苯前后的傅里叶转换红外光谱 Fig.2 FTIR spectra of wheat straw biochar before and after absorption of chlorobenzenes

的改变,各种官能团几乎全部消失,说明随着热解温度的升高,小麦秸秆中的脂肪成分与纤维素逐渐被分解。三种温度制备的小麦秸秆生物炭在吸附五氯苯和六氯苯前后,其FTIR谱图并无显著变化,吸收峰并未发生明显位移,说明吸附以物理吸附为主。

2.3 吸附动力学

图3表示在25℃下,五氯苯和六氯苯在三种小麦秸秆生物炭上的吸附动力学曲线。如图所示,氯苯在三种生物炭上的吸附过程可分为开始的快速吸附过程和之后的缓慢平衡吸附过程。五氯苯的快

速吸附发生在12 h内,其在小麦秸秆炭上的吸附量迅速增加,达到总吸附量的75%以上。而对于六氯苯,快速吸附过程要快于五氯苯,其在极短的时间(3 h)就可达到吸附平衡。这种差异的产生与五氯苯和六氯苯的性质有关,25℃条件下五氯苯和六氯苯的Log Kow分别为5.03和6.18,而Log Kow值越大,化合物的亲水性越弱,疏水性越强。研究表明,有机污染物的疏水性越大,吸附越容易发生^[23]。三种小麦秸秆生物炭对五氯苯和六氯苯的吸附均在48 h内达到平衡。

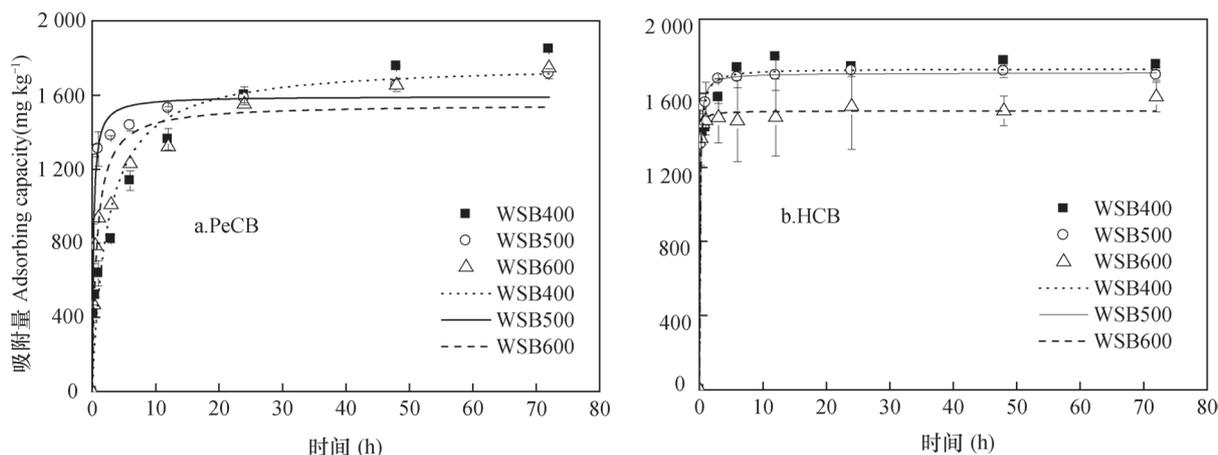


图3 小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附动力学曲线(图中曲线为假二级方程拟合曲线)

Fig.3 Kinetics curves for sorption of chlorobenzenes on wheat straw biochar
(Curves were fitted ones with the pseudo-second-order equation)

三种动力学模型的拟合结果见表3,根据线性化的 R^2 值来判断模型拟合优劣。由表3综合分析可知,假二级动力学方程拟合动力学曲线的 R^2 值最大,与实验数据拟合度最高,能更好地描述氯苯在炭上的吸附过程。比较表3中常数 k_2 可知,WSB400、WSB500、WSB600对五氯苯的吸附速度要小于对六氯苯的吸附速度,这也证实了上述对图3的判断。五氯苯在WSB500上的吸附速度要快于WSB400和WSB600,而六氯苯在WSB600上吸附速度最快,这可能与氯苯和生物炭的疏水性“匹配度”有关,类似于“相似相溶”原理。炭的极性、脂肪度、芳香度影响了小麦秸秆生物炭的疏水性,脂肪度和芳香度越大,疏水性越强,而极性越大,疏水性越弱。由表2可知,随着温度的升高,一方面极性降低、芳香度增加引起炭的疏水性增强,而另一方面脂肪度降低使得炭的疏水性减弱,因此,疏水性的变化并不能通过炭的极性、脂肪度、芳香度的单独变化来解释,它受三者共同影

响^[25]。三种生物炭的疏水性变化可能导致五氯苯与WSB500、六氯苯与WSB600的疏水性“匹配度”最高,从而使五氯苯和六氯苯分别在WSB500和WSB600上吸附速度最快。

2.4 吸附等温线

图4表示25℃条件下小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附等温线。如图所示,在五氯苯和六氯苯低浓度时,小麦秸秆生物炭对其吸附量大小顺序为WSB500 > WSB400 > WSB600,而当五氯苯浓度升高时(图4a),WSB400与WSB500对五氯苯的吸附曲线有交叉趋势,根据对图4中等温线发展趋势的判断,可能会出现氯苯浓度升高后饱和吸附量WSB400 > WSB500 > WSB600的情况。

氯苯在生物炭上的吸附等温线拟合结果见表4。三种方程均能较好地拟合五氯苯和六氯苯在小麦秸秆炭上的吸附。WSB400对五氯苯和六氯苯的吸附等温线Henry型方程拟合最佳, R^2 分别为0.992、0.987,并且Freundlich型方程中的 $1/n$ 值

表3 小麦秸秆生物炭吸附氯苯的动力学参数

氯苯 Chlorobenzenes	小麦秸秆炭 Wheat straw biochar	假一级动力学方程 First order kinetics equation			假二级动力学方程 Second order kinetics equation			叶洛维奇动力学方程 Elovich kinetic equation		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	a	b	R^2
		(mg kg^{-1})	(h^{-1})		(mg kg^{-1})	($\text{mg}^{-1} \text{kg h}^{-1}$)		(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	
五氯苯 PeCB	WSB400	1 653	0.258	0.887	1 771	0.0002	0.943	687	268	0.982
	WSB500	1 535	3.081	0.952	1 594	0.0031	0.967	1 212	123	0.828
	WSB600	1 431	1.228	0.855	1 550	0.0009	0.929	850	209	0.979
六氯苯 HCB	WSB400	1 677	5.220	0.943	1 732	0.0056	0.978	1 472	86.7	0.868
	WSB500	1 675	5.886	0.990	1 710	0.0081	0.999	1 530	56.8	0.745
	WSB600	1 489	9.415	0.992	1 505	0.0235	0.995	1 426	28.1	0.807

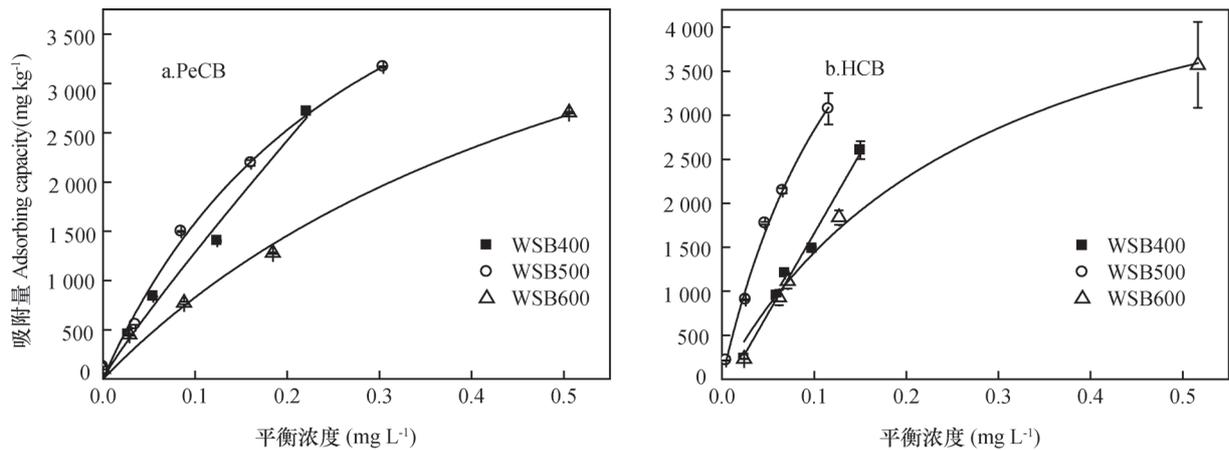


图4 氯苯在小麦秸秆生物炭上的吸附等温线（图中曲线为Freundlich型拟合曲线）

Fig.4 Sorption isotherms of chlorobenzenes on wheat straw biochar (Curves were fitted ones with the Freundlich equation)

表4 氯苯在小麦秸秆生物炭上的吸附等温线参数

氯苯 Chlorobenzenes	小麦秸秆炭 Wheat straw biochar	Henry			Freundlich			Langmuir		
		K_h	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2	Q^0	A	R^2
		(L kg^{-1})	(mg kg^{-1})		(L kg^{-1})			(mg kg^{-1})	(mg L^{-1})	
五氯苯 PeCB	WSB400	11 479	121	0.992	10 504	0.912	0.987	33 454	2.55	0.985
	WSB500	9 962	340	0.956	71 918	0.628	0.986	6 218	0.29	0.994
	WSB600	4 925	266	0.988	4 323	0.698	0.995	5 980	0.62	0.987
六氯苯 HCB	WSB400	18 213	165	0.987	21 660	1.122	0.985	13 603	0.94	0.985
	WSB500	20 229	297	0.964	15 236	0.732	0.988	7 354	0.16	0.995
	WSB600	6 031	571	0.921	5 446	0.611	0.969	5 609	0.29	0.991

接近1，这说明WSB400对氯苯的吸附等温线呈线性，研究表明这种线性吸附等温线主要是由分配作用所致^[1]。随着热解温度的升高，Freundlich型方程中 $1/n$ 值逐渐偏离并小于1，吸附等温线非线性程

度增加，而这种非线性吸附等温线主要是由表面吸附所致^[1]。对Langmuir型方程中的 Q^0 进行分析可知，三种小麦秸秆生物炭对两种氯苯的最大吸附容量 Q^0 大小顺序为WSB400 > WSB500 > WSB600。这

与上述对等温线发展趋势的判断结果相一致。

2.5 吸附贡献量

根据对吸附贡献量的分析, 绘制分配作用和表面吸附作用对总吸附量的相对贡献 (图5)。如图5所示, WSB400对五氯苯和六氯苯的吸附由分配作用主导, 表面吸附作用的贡献很小。随着热解温度的升高, 表面吸附作用的贡献量增大, WSB500、

WSB600对五氯苯和六氯苯的吸附由分配作用和表面吸附共同作用, 当氯苯浓度低时, 表面吸附 > 分配作用, 而在氯苯浓度高时, 分配作用 > 表面吸附。以上这种差异的产生可能是由于热解温度升高, 炭的表面积增大引起的。炭的表面积增大, 表面吸附点位增多, 但由于表面吸附点位有限, 污染物浓度升高后, 吸附点位饱和, 分配作用开始占据

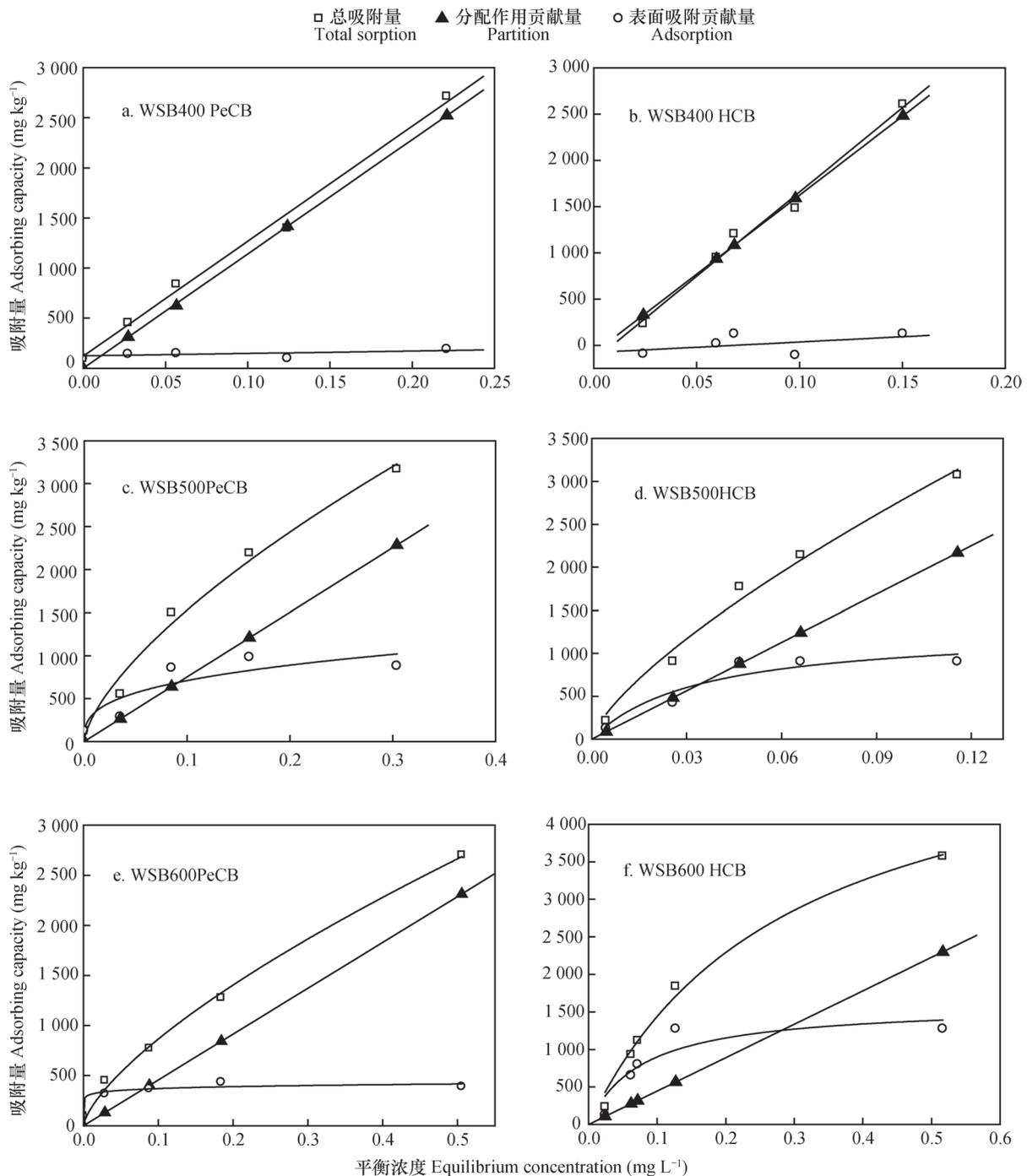


图5 分配作用和表面吸附作用对氯苯在小麦秸秆生物炭上总吸附作用的贡献量

Fig.5 Contributions of partition and surface adsorption to total sorption of chlorobenzenes on wheat straw biochar

主导作用。因此,随着裂解温度的升高,生物炭的吸附机理由以非炭化有机碳组分中的分配作用为主过渡到以炭化组分上的表面吸附为主^[19]。

WSB400、WSB500和WSB600对五氯苯的最大表面吸附量 Q_{a-max} 分别为131、1 098、461 mg kg⁻¹,而对六氯苯的最大表面吸附量 Q_{a-max} 分别为37.1、904、1 272 mg kg⁻¹。结合图5及上述数值可知,WSB400对五氯苯和六氯苯的吸附机制主要为分配作用, Q_{a-max} 值最小,WSB500对五氯苯的表面吸附 Q_{a-max} 值要大于WSB600,而对于六氯苯,WSB500对六氯苯的表面吸附 Q_{a-max} 值要小于WSB600,这种差异可能与前文所述的不同氯苯和小麦秸秆生物炭疏水性“匹配度”有关,匹配度越大,吸附越易发生(表3), Q_{a-max} 值越大。

3 结 论

小麦秸秆生物炭的制备温度对其元素组成、结构特征有重要影响,随着热解温度的升高,生物炭的C元素比例增大,炭化程度增大,亲水性、极性、脂肪度减弱,芳香性增强。小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附过程分为开始的快速吸附和之后的缓慢平衡过程,假二级动力学模型能更好地拟合吸附动力学。同种炭对六氯苯的吸附速度大于五氯苯,三种小麦秸秆生物炭对氯苯的饱和和吸附量大小顺序为WSB400 > WSB500 > WSB600。随着热解温度的升高,小麦秸秆生物炭对氯苯的吸附等温线由线性变为非线性,吸附机制由分配作用向表面吸附转变。

参 考 文 献

- [1] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (17): 4649—4655
- [2] Wen B, Li R J, Zhang S Z, et al. Immobilization of pentachlorophenol in soil using carbonaceous material amendments. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (3): 968—974
- [3] Chen B L, Yuan M X. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11 (1): 62—71
- [4] Woolf D, Amonette J E, Street-Perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 2010, 1 (5): 1—9
- [5] 张文玲,李桂花,高卫东.生物质炭对土壤性状和作物产量的影响.中国农学通报,2009(17):153—157. Zhang W L, Li G H, Gao W D, et al. Effect of biomass charcoal on soil character and crop yield (In Chinese). *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009 (17): 153—157
- [6] Wang X L, Sato T, Xing B S. Competitive sorption of pyrene on wood chars. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (10): 3267—3272
- [7] Zhang G X, Zhang Q, Sun K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (10): 2594—2601
- [8] Yu X Y, Ying G G, Kookana R S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 2009, 76 (5): 665—671
- [9] Chen B L, Chen Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 2009, 76 (1): 127—133
- [10] Wang X L, Xing B S. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (24): 8342—8348
- [11] 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.中国科学:化学,2008(6):530—537. Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. Sorption and mechanism of organic contaminant on biochar in water (In Chinese). *Science in China: Chemistry*, 2008 (6): 530—537
- [12] 瞿福平,张晓健,何苗顾,等.氯苯类有机物生物降解性及共代谢作用研究.中国环境科学,1997(2):47—50. Qu F P, Zhang X J, He M G, et al. Study on the biodegradability and cometabolism of chlorobenzenes (In Chinese). *China Environmental Science*, 1997 (2): 47—50
- [13] 王晓蓉.环境化学.南京:南京大学出版社,1993:83—84. Wang X R. *Environmental chemistry* (In Chinese). Nanjing: Press of Nanjing University, 1993: 83—84
- [14] Song Y, Wang F, Bian Y R, et al. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2012, 24 (3): 362—368
- [15] Zhang J Y, Zhao W, Pan J, et al. Tissue-dependent distribution and accumulation of chlorobenzenes by vegetables in urban area. *Environment International*, 2005, 31 (6): 855—860
- [16] Du Q P, Ra X S, Huang C N. Chlorobenzenes in waterweeds from the Xijiang River (Guangdong

- section) of the Parl River. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2007, 19 (10): 1171—1177
- [17] Hameed B H, Tan I A W, Ahmad A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144 (2): 235—244
- [18] Yang X Y, Al-Duri B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287 (1): 25—34
- [19] Li Y G, Chen B L, Zhu L Z. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (19): 7307—7313
- [20] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (14): 5137—5143
- [21] 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. *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 (In Chinese). *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 2013, 33 (1): 9—19
- [22] Francioso O, Sanchez-Cortes S, Bonora S, et al. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt pinus pinea forest by ft-ir, raman and surface-enhanced raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 994 (1/3): 155—162
- [23] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (9): 3285—3291
- [24] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (4): 1247—1253
- [25] 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (3): 476—480. Zhou Z L, Lu Y, Sun H W. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29 (3): 476—480

EFFECT OF WHEAT STRAW BIOCHAR ON HIGH CHLORINATED BENZENE SORPTION PROCESS AND MECHANISM

Li Yang^{1, 2} Song Yang¹ Wang Fang¹ Bian Yongrong¹ Jiang Xin^{1†}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Recently, biochar, prepared through incomplete combustion or pyrolysis of crop straws, has been a hot spot in the research of agriculture and environment. Amendment of biochar into the soil may help sequester C, reduce emission of greenhouse gas, improve soil fertility and hence crop yield. Besides, biochar has a relatively high specific surface area, well-developed pore structure and abundant surface functional groups. Chlorobenzenes (CBs) are a typical kind of chlorinated hydrophobic organic pollutants and widely used in many industries, such as dye, pharmacy, pesticide and organic synthesis. China is a major producer of CBs in the world. As a result of their extensive application, CBs have been detected in soil, vegetable, water body and various environmental media, in China, posing a great potential risk to the environment. Remedying CBs contaminated environment has attracted wide concerns. Although some progresses have made in the study on biochar adsorbing hydrophobic organic contaminants, little has been reported about biochar adsorbing high chlorinated benzene. Elucidation of the process and mechanism of biochar adsorbing CBs will help readers better understand interactions between biochar and hydrophobic organic pollutants, and use biochar scientifically in environmental remediation.

In this study, straw was used as raw material biochars and pyrolyzed under three different temperatures (400°C, 500°C and 600°C) into three different kinds of biochar, which were marked as WSB400, WSB500 and WSB600, respectively. Elemental compositions of the biochars were determined using an element analyzer, their specific surface areas measured using the BET method; their surface functional groups analyzed using a Fourier transform infrared spectrometer, and their surface morphological features characterized using a scanning electron microscope. And kinetics and isotherms of biochar adsorbing pentachlorobenzene (PeCB) and hexachlorobenzene (HCB) were explored using the batch equilibration method.

Results show that organic components in wheat straw were carbonized during the pyrolytic process, and their carbonization degree increased, but O/C, (O+N) /C and H/C of the biochars decreased with the temperature rising from 400°C, 500°C to 600°C, indicating that the wheat straw based biochar decreased in hydrophilicity and polarity, but increased in aromaticity with the rising pyrolytic temperature. Higher pyrolytic temperature depleted surface polar functional groups in the biochar. The three different kinds of wheat straw biochars were all able to adsorb CBs in water quickly and efficiently. The sorption process could be divided into two phases: rapid sorption process and subsequent slow sorption and equilibrating process. It took about 48 hours for the sorption to reach equilibrium. The biochars adsorbed HCB faster than it did PeCB and the pseudo-second-order kinetic equation could be used to better describe the sorption process. CBs adsorption did not affect much FTIR spectra of the three kinds of biochars sorbing, indicating that the sorption was dominated with physical sorption. In terms of CBs saturated sorption quantity, the three kinds of biochars followed an order of WSB400 > WSB500 > WSB600. With the rising pyrolytic temperature, the adsorption of PeCB and HCB on the biochars became more and more nonlinear. The adsorption of PeCB and HCB displayed an apparent linear isotherm on WSB400, but concave non-linear curves on WSB500 and WSB600. A linear isotherm signifies presence of partition, while a nonlinear isotherm that of surface adsorption. The analysis of contributions of partition and surface adsorption to total sorption of CBs on wheat straw biochar reveals that higher temperature in biochar preparation turns the sorption mechanism from partition dominated into partition-surface adsorption co-dominated one.

Key words Biochar; POPs; Sorption kinetics; Sorption isotherms

(责任编辑: 檀满枝)

CONTENTS

Reviews and Comments

- The historical venation of soil science in the past 30 years—Based on the bibliometric analysis Song Changqing, Tan Wenfeng (968)
 Soil ecosystem services: Concept, quantification and response to urbanization Wu Shaohua, Yu Yanna, Zhu Jiang, et al. (977)

Research Articles

- Analysis on spatial-temporal variability of soil organic matter in Henan Province based on Soil Taxonomy Li Ling, Zhang Shaokai, Wu Kening, et al. (989)
 Relationship between illite crystallinity (IC) value and weathering degree of Quaternary Red Clay in southern Anhui Province, Southeast China Liu Lihong, Hu Xuefeng, Ye Wei, et al. (1000)
 Micromorphology of ancient plow layer of paleosol in the Lajia Ruins in the Guanting Basin, Minhe County, Qinghai Province Zhang Yuzhu, Huang Chunchang, Pang Jiangli, et al. (1013)
 Prediction of vertical distribution of soil nitrogen content in soil profile using spectral imaging technique Li Shuo, Wang Shanqin, Shi Zhou (1022)
 Estimation of thickness of soil layer on typical karst hillslopes using a ground penetrating radar Wang Sheng, Chen Hongsong, Fu Zhiyong, et al. (1030)
 Spatio-temporal distribution of dry-wet alteration in surface soil layer of the Huaihe River Basin Cao Yongqiang, Xu Dan, Cao Yang (1042)
 Erosion on dunes of overburden and waste slag in Shenfu coalfield and prediction Guo Mingming, Wang Wenlong, Li Jianming, et al. (1056)
 Dynamics of soil water evaporation from soil mulched with sand-gravels in stripe Zhao Dan, Li Yi, Feng Hao (1067)
 Effect of pH and three kinds of anions on selenium absorption and desorption in purple soil Zhou Xinbin, Yu Shuhui, Xie Deti (1076)
 Release kinetics and bioavailability of nonexchangeable potassium in soil Li Ting, Wang Huoyan, Chen Xiaoqin, et al. (1086)
 Effects of bio-ash ameliorating red soil in acidity Shi Renyong, Li Jiuyu, Xu Renkou, et al. (1095)
 Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism Li Yang, Song Yang, Wang Fang, et al. (1104)
 Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk-derived biochar with different pyrolysis temperature Zhang Mo, Jia Mingyun, Bian Yongrong, et al. (1114)
 Toxicity of deca-brominated diphenyl ether to *Caenorhabditis elegans* Wang Yingli, Chen Jiansong, Yang Yuxiang, et al. (1122)
 Effects of clover and straw decomposition on soil microfaunal community Wang Hui, Gui Juan, Liu Manqiang, et al. (1133)
 Response of soil nematodes to soil salinization induced by seawater intrusion in coastal areas Wang Chengnan, Zhang Weidong, Wang Xuefeng, et al. (1142)
 Relationships of N₂O emission with abundance and composition of denitrifying microorganisms in soil aggregates Zhou Hanchang, Zhang Wenzhao, Liu Yi, et al. (1151)
 Optimizing blending ratio of controlled release N fertilizer for spring maize based on grain yield, N efficiency, and economic benefit Wang Yin, Feng Guozhong, Zhang Tianshan, et al. (1164)

Communications and Comments

- Status quo and problems in setting-up and naming of basic taxon-Soil family in Chinese Soil Taxonomy Yi Chen, Ma Yuxin, Yang Jinling, et al. (1172)

Research Notes

- Effects of drought and rehydration on photosynthetic characteristics of artificial algal crusts Wu Li, Yang Hong, Lan Shubin, et al. (1179)
 Effect of irrigation with saline water on plant root distribution and evolution of aeolian sandy soil in shelterbelts along desert highways Li Congjuan, Tang Junyan, Gao Pei, et al. (1186)
 Distribution of Cu (II) desorption rate in variable charge soils relative to concentrations of NaNO₃ and its affecting factors Zhang Zhengqin, Luo Wenjian, Chen Yong, et al. (1194)

Cover Picture: Toxicity of deca-brominated diphenyl ether (BDE-209) to *Caenorhabditis elegans* (by Wang Yingli)

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 5 Sep., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008
电话: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正
主 管 中 国 科 学 院
主 办 中 国 土 壤 学 会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总发行 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717
电话: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

