

离子强度、 Cd^{2+} 和 pH 对生物炭吸附西玛津的影响^①

张桂香¹, 郭文帝¹, 何秋生¹, 闫雨龙¹, 孙可², 刘希涛^{2*}

(1 太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要:本研究考察了离子强度、重金属(Cd^{2+})和 pH 对 200 °C 和 400 °C 热解条件下制备的玉米秸秆生物炭(分别记作 CS200 和 CS400)吸附西玛津的影响。结果表明:炭化程度较高的 CS400 对西玛津的吸附能力($\log K_{oc}$)高于炭化程度较低的 CS200, 因为 CS400 具有较强的疏水性、较多的芳香碳和较大的比表面积。尽管 H-键作用可能会发生, 但是 CS400 的主导吸附机制为疏水作用、电荷转移($\pi-\pi^*$)作用和孔填充作用, 而 CS200 的主导吸附机制为分配作用。两种生物炭对西玛津的吸附几乎未因离子强度增大和 Cd^{2+} 的存在而受到影响, 表明西玛津和生物炭之间未发生离子交换和 Cd^{2+} 并没有起到键桥离子的作用。低的 pH 有利于两种生物炭对西玛津的吸附。负载西玛津后, CS400 的 zeta 电位显著降低证实了电荷转移($\pi-\pi^*$)的重要作用, 而 CS200 的 zeta 电位降低不明显说明分配作用为主导。 Cd^{2+} 的存在几乎未改变两种生物炭吸附西玛津的 zeta 电位表明特定位点的表面吸附并不是生物炭吸附 Cd^{2+} 的主导机制。离子交换可能是生物炭吸附 Cd^{2+} 的主导机制, 这也很好解释了 CS200 比 CS400 吸附更多的 Cd^{2+} 和 Cd^{2+} 的存在对两种生物炭吸附西玛津几乎未产生影响的原因。

关键词: 离子强度; 重金属; pH; 西玛津; 生物炭; 吸附

中图分类号: X53

西玛津是一种三嗪类除草剂, 广泛用于控制农业和非农业用地中的一年生和多年生杂草以及阔叶杂草^[1-2]。西玛津可通过直接施用、飞溅和地表径流进入环境系统而对敏感植物、陆生和水生无脊椎动物造成危害^[3]。已有研究表明西玛津有内分泌干扰效应^[4]。鉴于西玛津的普遍性和潜在的负面健康效应, 亟需对其环境行为进行研究。

研究发现黑炭对疏水性有机物(HOCs)最终归宿有重要影响^[5-8]。生物炭是一种在土壤和沉积物中普遍存在的未被完全炭化的黑炭^[9]。农作物残余物就地焚烧和森林等植被的火灾行为都会向土壤中输入大量部分炭化或者高度炭化的生物炭, 这会影响除草剂等 HOCs 的环境归宿^[10-12]。已有的研究表明“橡胶态”的未炭化部分吸附 HOCs 是以分配作用为主导, 而“玻璃态”的炭化部分吸附 HOCs 是以表面吸附为主导^[9,13-14]。Zheng 等^[15]研究发现 450 °C 下制备的生物炭吸附三嗪类除草剂时同时存在这两类吸附作用。本课题组前期研究发现, 玉米秸秆生物炭随炭化组分增多, 对西玛津的吸附能力增强并

且吸附机制从分配作用为主导转变为表面吸附为主导^[16]。

然而, 土壤和沉积物通常同时存在诸多有机化合物和无机元素^[17]。另外, 生物炭能够改变土壤和沉积物的 pH 和阳离子交换能力^[18]。共存污染物、pH 和其他因素可能会影响三嗪类除草剂在生物炭上的吸附行为。研究发现低 pH 有利于西玛津和阿特拉津在生物炭(450 °C)上的吸附, 并且两种除草剂共存时发生竞争吸附^[15]; 西玛津与四环素共存时在玉米秸秆生物炭(400 °C、500 °C 和 600 °C)上存在竞争吸附位点^[19]。但是, 当重金属 Pb 与阿特拉津共存时, 在牛粪来源生物炭(200 °C 和 300 °C)上未发生竞争吸附^[20]。已有研究报道不同的金属离子对 HOCs 在生物炭上的吸附具有不同的影响^[17,21]。为此, 本研究考察了离子强度、重金属 Cd^{2+} 和 pH 对西玛津在 200 °C 和 400 °C 下制备的玉米秸秆生物炭上吸附行为的影响, 研究结果有助于揭示生物炭进入土壤和沉积物后对西玛津和重金属 Cd^{2+} 环境归宿的影响。

基金项目: 太原科技大学博士科研启动基金项目(20122043), 山西省高校科技创新项目(20131047), 科技部项目 (2013AA062705-3)和环保部项目(201309044)资助。

* 通讯作者(liuxt@bnu.edu.cn)

作者简介: 张桂香(1984—), 女, 黑龙江五常人, 博士, 讲师, 主要从事土壤污染控制与修复研究工作。E-mail: zhanggx@tyust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 化学试剂

西玛津购自百灵威科技有限公司(北京),纯度为 99%。西玛津的分子结构和性质如图 1a 所示。色谱纯

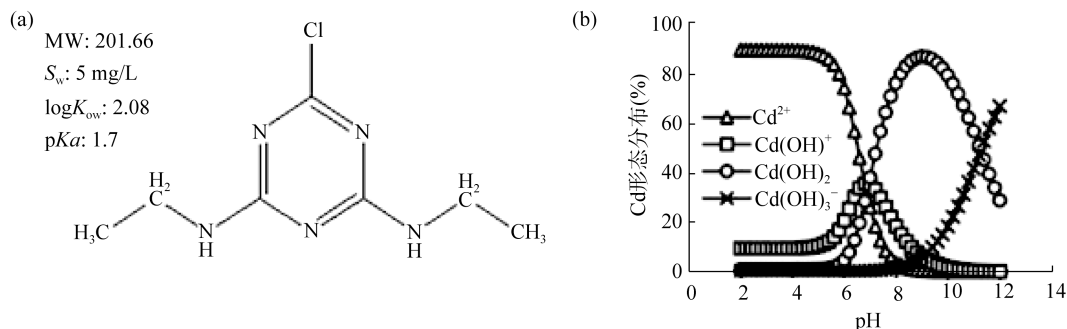


图 1 西玛津的分子结构式及其性质(a)和不同 pH 条件下 Cd 的形态分布(b)
Fig. 1 Molecular structure and properties of simazine (a), and Cd speciation as a function of pH (b)

1.2 生物炭的制备和表征

生物炭的制备:将玉米秸秆粉末置于坩埚分别在 200 °C 和 400 °C 马弗炉中缺氧热解 6 h(分别记作 CS200 和 CS400)。制得的生物炭磨碎,过 0.15 mm 筛,用 1 mol/L 的 HCl 处理生物炭 12 h(去除碳酸盐和可溶性组分),于 5 000 r/min 转速下离心 20 min,将沉淀下来的残余物用去离子水清洗至水相接近中性。最后在 70 ~ 80 °C 下过夜烘干(10 h),备用。

生物炭的表征:C、H 和 N 元素采用 Vario EI 元素分析仪(Elementar Company, Germany)测定,O 含量在去除水分和灰分的基础上采用质量平衡方法计算。表面物理性质采用 ASAP-2020 表面积分析仪(Micromeritics Instrument Corporation, US)在 77 K 条件下对 N₂ 吸附特征进行测定。生物炭的表面积(SA)采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程式计算。固态 ¹³C-NMR 光谱采用 Bruker DRX-400 核磁共振光谱仪测定,¹³C 频率为 100.36 MHz,魔角旋转率为 8.0 kHz。生物炭的表面官能团由 Nexus 670 红外光谱仪(Thermo Nicolet Corporation, US)测定,记录光谱范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。X 射线衍射(XRD)图谱采用 X' Pert PRO MPD 衍射仪(PANalytical, Holland)测定,Cu 靶 K α ,管电压 40 kV,管电流 40 mA,2 θ 衍射角测定范围为 10°~ 60°。

1.3 吸附实验

采用批平衡方法进行吸附实验,将不同浓度西玛津(0.006 ~ 3.3 mg/L)的初始溶液分别加入到 8 ml 已经装有一定质量生物炭的玻璃瓶内(CS200 和 CS400 的固液比分别为 1 : 800 和 1 : 1 600),用内衬聚四氟乙烯垫子的盖子旋紧密封,在(25 ± 1)°C 条件下振荡

乙腈购自迪玛科技有限公司(北京)。CdCl₂·2.5 H₂O 购自天津化学试剂研究所。Cd 形态随着 pH 变化如图 1b 所示。实验用水是用 Millipore Simplicity 185 (18 M Ω , Merck Millipore, US)制备的高纯水。

(120 r/min)平衡 7 天。背景溶液含有 0.01 mol/L CaCl₂ 以维持一定的离子强度和 200 mg/L NaN₃ 以抑制微生物的活性。为了考察离子强度和重金属 Cd²⁺ 对生物炭吸附西玛津的影响,分别将背景溶液的 CaCl₂ 浓度调节到 0.1 mol/L 和添加 5 mg/L 的 Cd²⁺。

pH 影响实验:将 15 ml 含有 4.4 mg/L 西玛津的溶液加入到 25 ml 若干已经分别装有 20 mg CS200 和 10 mg CS400 的玻璃瓶内,悬浊液的 pH 分别用 0.01 mol/L HCl 和 0.01 mol/L NaOH 调节到 3、5、7、9 和 10,继续加入背景溶液使最终溶液体积为 20 ml,西玛津浓度为 3.3 mg/L。每隔 48 h 监测悬浊液的 pH 以保持恒定的 pH。为了考察不同 pH 条件下 Cd²⁺ 对生物炭吸附西玛津的影响,背景溶液中添加 5 mg/L 的 Cd²⁺。

与此同时进行吸附剂空白实验和吸附质空白实验,所有的实验设置 2 次重复。采用高效液相色谱(HPLC, Waters e2695 separation Module)-紫外检测器(UVD, Waters 2489 UV/visible Detector)测定西玛津,色谱柱为 ODS-3 C18 反相柱(5 μ m, 250 mm × 4.6 mm),流动相为乙腈/水(60 : 4, v/v),流速为 1.0 ml/min,UV 波长为 225 nm,保留时间为 5.2 min。标准曲线的相关系数均大于 0.99。空白实验结果表明西玛津的损失可以忽略,因此生物炭对西玛津的吸附量可以通过质量平衡计算。

溶液中的 Cd²⁺采用电感耦合等离子体(ICP)光谱仪(SPECTRO ARCOS EOP, Germany)测定,检测波长为 214.44 nm,检测限为 0.1 μ g/L。

不同 pH 下生物炭的表面电荷采用 zeta 电位仪(Zetasizer 2000, Malvern Co., United Kingdom)测定。

1.4 数据分析

用 SigmaPlot 2000 软件对吸附数据进行 Freundlich 模型拟合，公式如下：

$$Q_e = K_f C_e^n$$

式中： Q_e (mg/kg)和 C_e (mg/L)分别为吸附平衡后西玛津在生物炭上的吸附量和在平衡溶液中的浓度； K_f ((mg/kg)/(mg/L) ^{n})为 Freundlich 吸附能力参数， n (无单位)为非线性指数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

表 1 给出了 CS200 和 CS400 的元素组成和原子比。CS200 的 C、H 和 O 含量分别为 537.74 g/kg、

57.13 g/kg 和 398.60 g/kg。当热解温度升高到 400 °C 时，CS400 的 C 含量增加到 765.03 g/kg，而 H 和 O 含量分别减少到 39.88 g/kg 和 182.39 g/kg。因为 H 主要与植物有机组分有关，因此 H/C 原子比可以评价生物炭的炭化程度^[13]。CS200 具有高的 H/C 原子比 (1.27>1.0)，表明其中含有大量玉米秸秆的原始组分比如纤维素、半纤维素和木质素^[9,13]。CS400 的 H/C 原子比显著降低至 0.626，表明 CS400 中玉米秸秆的原始组分急剧减少和炭化程度增强。从 CS200 到 CS400，O/C 和(O+N)/C 原子比降低表明疏水性的增强。¹³C-NMR 的结果表明从 CS200 到 CS400 的脂肪 C 从 550.88 g/kg 减少到 88.85 g/kg，而芳香 C 从 381.64 g/kg 增加到 868.99 g/kg，极性 C 从 657.08 g/kg 减少到 251.59 g/kg。

表 1 生物炭的元素组成、原子比、比表面积、总孔体积和固态 ¹³C 核磁共振图谱

Table 1 Elemental compositions, atomic ratios, BET-N₂ surface areas, total pore volumes and solid-state ¹³C NMR spectra results of biochars

生物炭	元素组成(g/kg)				原子比			SA (m ² /g)	TPV (ml/g)	¹³ C 核磁共振图谱(g/kg)		
	C	H	N	O	H/C	O/C	(O+N)/C			脂肪 C	芳香 C	极性 C
CS200	537.74	57.13	6.66	398.60	1.27	0.56	0.57	2.15	—	550.88	381.64	657.08
CS400	765.03	39.88	12.68	182.39	0.63	0.18	0.19	32.38	0.003	88.85	868.99	251.59

注：SA 为比表面积，TPV 为总孔体积；元素组成、SA 和核磁共振结果均是经去除灰分和水分测得；“—”表示未检测到。

图 2a 为 CS200 和 CS400 的红外光谱图。由图可见，红外光谱的结果与元素分析的结果一致。CS200 保留了玉米秸秆的大部分官能团，包括 -OH(3 400 cm⁻¹)；-CH₂-(2 927、2 856、1 450 和 1 430 cm⁻¹)、羧基和少量醛类、酮类和醚类的 C=O(1 719 cm⁻¹)，酮类和醚类芳香 C=C 和 C=O(1 608 cm⁻¹)；木质素的 C=C (1 514 cm⁻¹)；脂肪碳中的 C-O-C 和醇-OH(1 160 ~ 1 057 cm⁻¹)、纤维素的-OH(1 320 cm⁻¹)、木质素的紫丁香基单元的酚-OH(1375 cm⁻¹)、木质素的愈创木基单元中芳香化合物中 C-O 和酚类的 C-O (1 250 cm⁻¹)^[9,22-23]。当热解温度升高到 400 °C，上述官能团的峰显著减弱或者消失，但是芳香化合物的 CH 峰出现在 885、815 和 750 cm⁻¹^[9,23]。

图 2b 是 CS200 和 CS400 的 X 射线图谱。CS200 中 0.550 nm 和 0.404 nm 处的尖峰以及 0.259 nm 处的峰是晶面指数(hkl)110、200 和 004 完全有序的晶体学平面，表明存在大量的纤维素晶体^[23]。当热解温度升高到 400 °C，0.404 nm 处的峰强减弱并向高角度偏移(0.359 nm)，而 0.550 nm 和 0.259 nm 处的峰消失，表明纤维素结构的完全消失，小的无序排列的石墨烯片层结构形成^[23]。

图 2c 是 CS200 和 CS400 在 77 K 条件下对 N₂ 的吸附-脱附等温线。根据 IUPAC 的分类标准，CS200

和 CS400 的吸附-脱附等温线分别属于 II 型曲线和 IV 型曲线。CS200(II 型曲线)的吸附和脱附等温线相互重合而没有滞后回环，表明未发生孔填充作用。CS400(IV 型曲线)存在滞后回环，表明存在介孔结构而发生孔填充作用。用 BET 方程式计算的 CS200 比表面积(SA)只有 2.149 m²/g，并且未检测到孔体积；而 CS400 的 SA 为 32.38 m²/g，比 CS200 的 SA 高一个数量级，表明在 CS400 中形成了诸多孔结构，检测到孔体积为 0.003 ml/g。

2.2 西玛津的吸附等温线

生物炭吸附西玛津的 Freundlich 模型等温线如图 3 所示，拟合参数见表 2。表 2 还给出了有机碳标准化的单点(西玛津的 $C_e/S_w = 0.005$ 、0.05 和 0.5)分配系数 $\log K_{oc}$ ($K_{oc} = K_{foc} C_e^{n-1}$, $K_{foc} = K_f/f_{oc}$)，其中 S_w 和 f_{oc} 分别是西玛津在水中的溶解度和生物炭的有机碳含量。CS200 和 CS400 吸附西玛津的等温线均为非线性等温线($n < 1.0$)，因此 $\log K_{oc}$ 值随着西玛津浓度的增大而减小。然而，CS400 的非线性程度($n = 0.83 \pm 0.02$)明显强于 CS200($n = 0.51 \pm 0.01$)，表明 CS400 上有更多异质性吸附位点^[24]。在相对较低的西玛津浓度条件下，CS400 的吸附能力($\log K_{oc}$)比 CS200 的吸附能力高约一个数量级(表 2)。

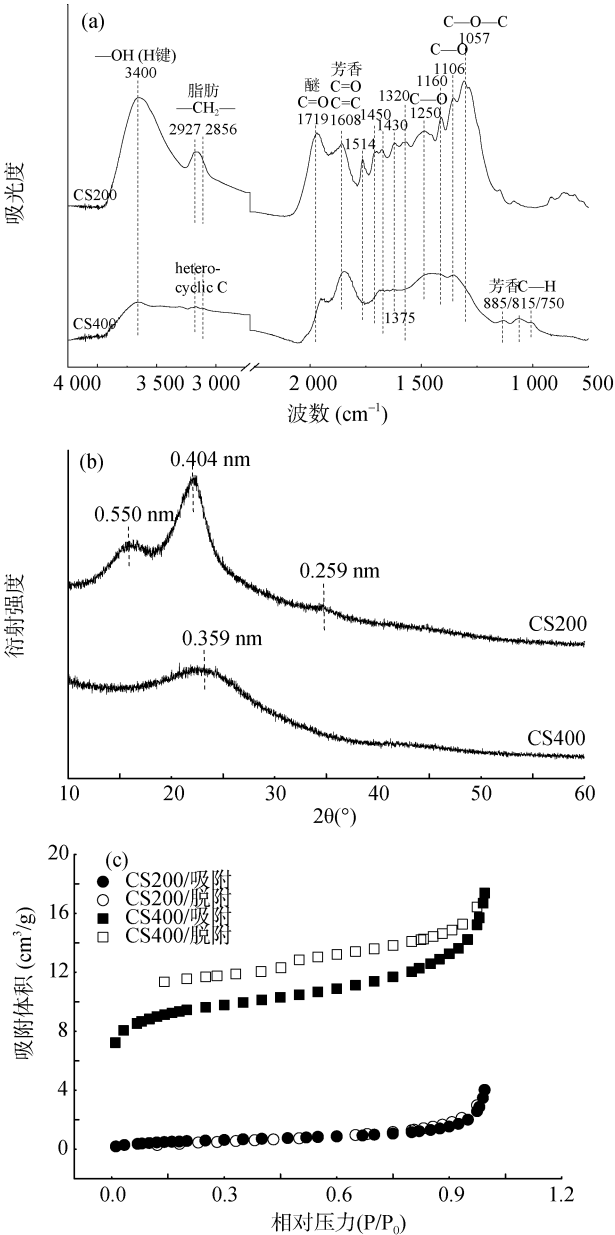


图2 生物炭的红外光谱(a)、X射线衍射光谱(b)和N₂-BET吸附-脱附等温线(c)
Fig. 2 Characterization of biochars by FTIR (a), X-ray diffraction (b), and N₂-BET (c)

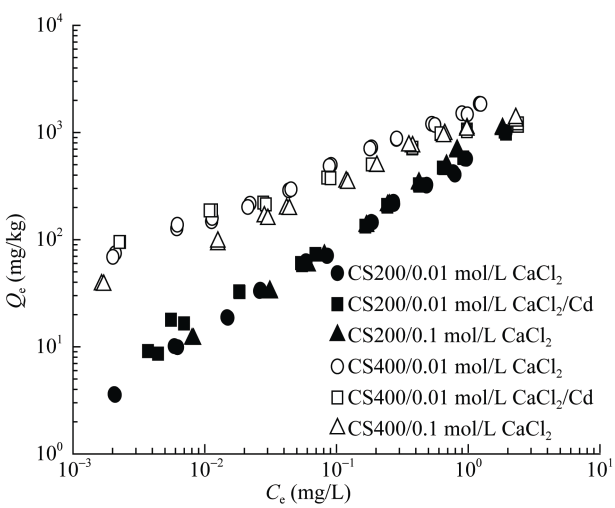


图3 不同离子强度和重金属(Cd²⁺)存在条件下生物炭吸附西玛津的Freundlich模型等温线
Fig. 3 Freundlich isotherms of simazine to biochars in different ionic strengths, and with and without of heavy metal (Cd²⁺)

已有研究结果表明,吸附剂中的微孔具有高能量吸附位点,对吸附等温线的非线性程度具有重要贡献^[24]。CS400具有低的 n 值和高的 $\log K_{oc}$ 值,并且CS400具有大的比表面积和多的微孔(表1),表明孔填充作用可能发生。CS400表面的疏水性强于CS200,使得西玛津更容易接近CS400表面而有利于其对西玛津的吸附^[7,26]。另外,CS400中芳香C的含量比CS200高2倍以上,使得西玛津(π 电子供体)和CS400的芳香C(π 电子受体)之间更容易发生电荷转移(π - π^*)作用^[7,16]。CS200由于几乎没有微孔的存在,西玛津和CS200之间可能没有孔填充作用发生,但是CS200的 n 值也小于1.0,表明发生了表面吸附作用。如图1a所示,西玛津侧链上的NH可以作为H供体,与氯取代位相对的三嗪环上的N可以作为H受体^[27],因此,西玛津和生物炭上的极性官能团比如C-O、C=O和-OH之间可以发生H-键作用^[7]。具有更多极性官能团的CS200的 $\log K_{oc}$ 值低于CS400

表2 Freundlich模型拟合参数和分配系数(K_{oc} , L/kg)

Table 2 Freundlich model parameters and concentration dependent distribution coefficients (K_{oc} , L/kg)

生物炭	CaCl ₂ (mol/L)	Cd (mg/L)	K_f	n	R^2	K_{foc}	$\log K_{oc}$		
							$C_e/S_w=0.005$	$C_e/S_w=0.05$	$C_e/S_w=0.5$
CS200	0.01	0	574 ± 6	0.83 ± 0.02	0.996	1 068	3.30	3.13	2.96
CS400	0.01	0	1618 ± 17	0.51 ± 0.01	0.996	2 115	4.11	3.71	3.13
CS200	0.10	0	682 ± 12	0.80 ± 0.03	0.990	1 268	3.42	3.22	3.02
CS400	0.10	0	995 ± 26	0.43 ± 0.03	0.968	1 301	4.03	3.46	2.89
CS200	0.01	5	614 ± 5	0.76 ± 0.01	0.998	1 142	3.45	3.20	2.96
CS400	0.01	5	996 ± 28	0.34 ± 0.02	0.957	1 263	4.16	3.50	2.84

的 $\log K_{oc}$ 值,表明 H-键作用并非主导的吸附机制。CS200 中一半以上的有机碳为脂肪 C,因此,非配作用的贡献超过 H-键作用的贡献。对于 CS400,H-键作用也不占主导地位,因为 CS400 的表面极性官能团少。

2.3 离子强度对生物炭吸附西玛津的影响

离子强度对生物炭吸附西玛津影响的结果见图 3 和表 2。当离子强度从 0.01 mol/L CaCl_2 增强到 0.1 mol/L CaCl_2 ,CS200 和 CS400 的 n 值均减小,表明生物炭表面的异质性增强。然而,CS200 和 CS400 的 $\log K_{oc}$ 值几乎未变化,表明离子强度几乎未对生物炭吸附西玛津的能力产生影响。生物炭吸附硬的路易斯酸比如 K^+ 和 Ca^{2+} 主要是与去质子化的官能团之间发生离子交换作用^[28],这能够显著降低与生物炭之间存在离子交换作用的有机化合物的吸附^[21]。但西玛津在实验 pH 5.5 条件下为中性分子,与生物炭之间不存在离子交换作用发生,因此,离子强度的增强未能影响生物炭对西玛津的吸附。

2.4 Cd^{2+} 对生物炭吸附西玛津的影响

图 3 和表 2 显示了重金属 Cd^{2+} 对生物炭吸附西玛津的影响。有 Cd^{2+} 共存时,CS200 和 CS400 的 n 值均减小,表明生物炭表面的异质性增强。但是,有 Cd^{2+} 共存时,CS200 和 CS400 吸附西玛津的 $\log K_{oc}$ 值均未明显改变,表明 Cd^{2+} 未占据西玛津的吸附位点。根据 Jia 等^[21]的研究, Cd^{2+} 未对生物炭吸附有机化合物土霉素产生影响是因为 Cd^{2+} 未与生物炭的表面官能团之间形成三元配合物。如图 4 所示,随着西玛津浓度的增大,CS200 和 CS400 对 Cd^{2+} 的吸附量未发生明显变化。尽管 CS400 对西玛津的吸附能力明显高于 CS200,但是 Cd^{2+} 在 CS400 上的吸附量远低于 CS200。这些结果均表明 Cd^{2+} 未在西玛津和生物炭之间起到键桥离子的作用。

已有研究发现重金属 Pb^{2+} 的存在也未对 200℃ 和 350℃ 下制备的牛粪生物炭吸附阿特拉津产生影响,这是因为生物炭未去除灰分,沉淀作用是 Pb^{2+} 在生物炭上吸附的主导机制^[20]。与此不同的是,本研究的生物炭已去除灰分,并且在实验 pH 5.5 条件下 Cd^{2+} 是主要存在形态(图 1b),沉淀作用作为 Cd^{2+} 的主导吸附机制被排除。孔填充作用也被排除,因为具有更多微孔的 CS400 对 Cd^{2+} 的吸附量低于几乎没有微孔的 CS200。根据 Harvey 等^[28]的研究, Cd^{2+} 在较低温度下制备的生物炭上主要发生离子交换作用,这合理地解释了 Cd^{2+} 对生物炭吸附西玛津几乎未产生影响,以及 CS200 比 CS400 对 Cd^{2+} 吸附量更大的原因。

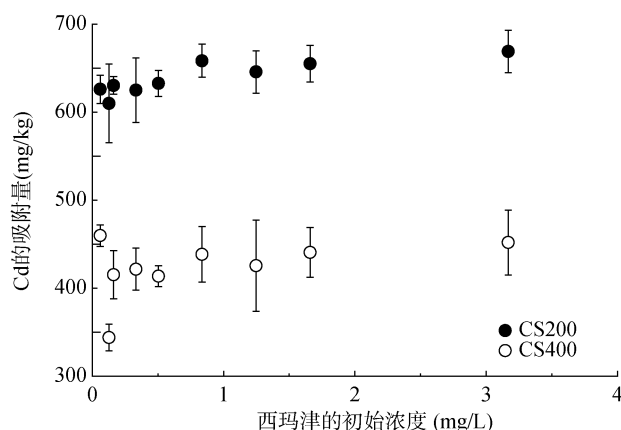


图 4 不同西玛津浓度条件下生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量
Fig. 4 Adsorbed capacities of Cd^{2+} by biochars under different concentrations of simazine

2.5 Cd^{2+} 共存下 pH 对生物炭吸附西玛津的影响

图 5a 显示了不同 pH 条件下 CS200 和 CS400 吸附西玛津的吸附系数 K_d 值的变化情况。当 $\text{pH} \leq 7$,CS200 和 CS400 的 K_d 值随着 pH 的增大而降低,表明低的 pH 有利于生物炭对西玛津的吸附。当 $\text{pH} > 7$,pH 对生物炭吸附西玛津的影响很小,与 Zheng 等^[15]的研究结果一致。但 CS400 的 K_d 值远高于 CS200,特别在低 pH 条件下,这可能是由于静电作用使西玛津阳离子在酸性介质中更容易接近具有低 zeta 电位的 CS400(图 5b)^[15]。如图 5b,随着 pH 的增大,负载西玛津后,CS400 带有越来越多的负电荷,而 CS200 表面负电荷仅发生轻微的变化。这证实了 CS200 吸附西玛津以分配作用为主导,对于 CS400,低的 pH 能够增多 π 电子受体,因为通过 CS400 中芳环上羧基、芳香胺和杂环 N 等官能团的质子化作用而形成更多的吸电子基团,进而有利于对西玛津(π 电子供体)的吸附^[29]。随着 pH 的增大,西玛津和吸电子基团逐渐去质子化,使得 π - π 电子供体-受体作用减弱和负载西玛津后 CS400 表面负电荷的增多。当 $\text{pH} > 7$,西玛津和 CS400 之间仍然存在一定程度的电荷转移作用,因为负载西玛津后的 CS400 的电位仍然低于 CS400,表明一些与 pH 无关的吸电子比如酯、酮和醛(FITR 中 1 734 ~ 1 700 cm^{-1})仍然能够起到 π 电子受体的作用^[29]。

在 pH 3 ~ 10, Cd^{2+} 的存在均未对生物炭吸附西玛津的吸附系数(K_d)产生影响,也未对负载西玛津的生物炭表面 zeta 电位产生显著的影响,这进一步证明了 Cd^{2+} 在生物炭上吸附并未发生特定位点的表面吸附^[21]。另外,本研究中 CS400 的 zeta 电位低于 CS200 的 zeta 电位,这与 Yuan 等^[30]的结果相反,这可能是因为所使用的背景溶液不同造成的。本研究中 CS200 具有更高的 zeta 电位可能是因为 CS200 能够

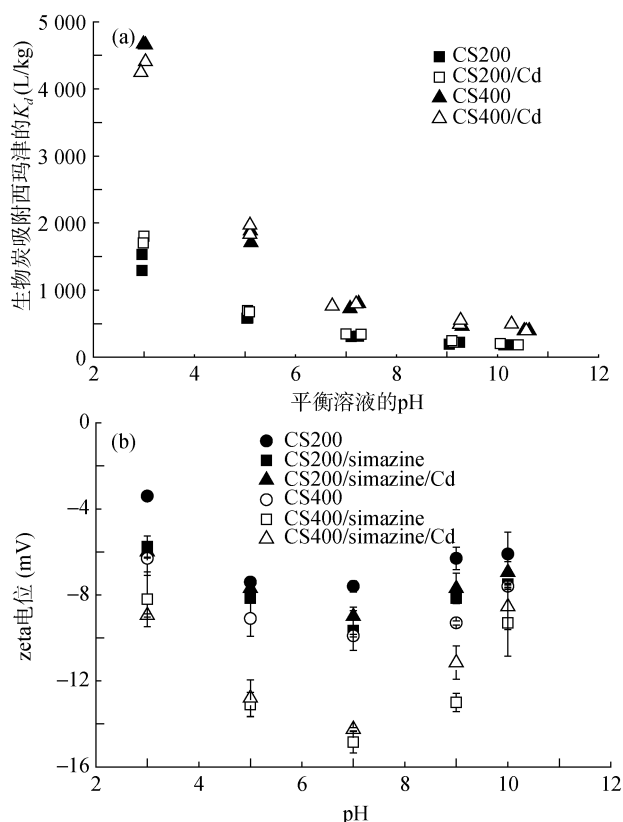


图 5 Cd^{2+} 存在条件下 pH 对生物炭吸附西玛津的吸附系数($K_d = Q_e/C_e$)(a)和 zeta 电位(b)的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on sorption affinity of the biochars for simazine with and without heavy metal (Cd^{2+}) measured as the linear distribution coefficient ($K_d = Q_e/C_e$) (a) and zeta potential (b)

比 CS400 吸附更多的 Ca^{2+} , 这也能够很好地解释通过 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 之间的离子交换作用而使得 CS200 比 CS400 能够吸附更多的 Cd^{2+} 。

3 结论

相比于低热解温度条件下制备的生物炭(CS200), 高热解温度条件下制备的生物炭(CS400)具有更强的疏水性、更多的芳香 C 和更大的比表面积。因此, CS400 吸附西玛津的能力比 CS200 更强。离子强度和重金属 Cd^{2+} 的存在均未对 CS200 和 CS400 吸附西玛津产生明显的影响; 但是 pH 对两种生物炭吸附西玛津的行为均产生显著影响, 越低的 pH 越有利于生物炭对西玛津的吸附。

参考文献:

[1] Dean JR, Wade G, Barnabas IJ. Determination of triazine herbicides in environmental samples[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 733: 295–335
 [2] Calderón MJ, Ortega M, Hermosín MC, García-Baudín J, Cornejo J. Hexazinone and simazine dissipation in forestry field nurseries[J]. Chemosphere, 2004, 54: 1–8

[3] Strandberg MT, Scott-Fordsmand JJ. Field effects of simazine at lower trophic levels—a review[J]. Science of the Total Environment, 2002, 296: 117–137
 [4] Zorrilla LM, Gibson EK, Stoker TE. The effects of simazine, a chlorotriazine herbicide, on pubertal development in the female Wistar rat[J]. Reproductive Toxicology, 2010, 29: 393–400
 [5] Xu T, Lou LP, Cao RK, Duan DC, Chen YX. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil[J]. Science of the Total Environment, 2012, 414: 727–731
 [6] Lohmann R, Macfarlane JK, Gschwend PM. Importance of black carbon on sorption of native PAHs, PCBs and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 141–148
 [7] Sun K, Gao B, Zhang ZY, Zhang GX, Zhao Y, Xing BS. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment[J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 3 520–3 526
 [8] Accardi-Dey A, Gschwend PM. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 36: 21–29
 [9] Chen BL, Zhou DD, Zhu LZ. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 5 137–5 143
 [10] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2006, 54: 8 545–8 550
 [11] Knicker H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review[J]. Biogeochemistry, 2007, 85: 91–118
 [12] Kookana RS. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability and efficacy of pesticides in soils: A review[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48: 627–637
 [13] Chun Y, Sheng GY, Chiou CT, Xing BS. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 4 649–4 655
 [14] Zhu DQ, Kwon S, Pignatello JJ. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 3 990–3 998
 [15] Zheng W, Guo MX, Chow T, Bennett DN, Rajagopalan N. Sorption properties of greenwaste biochar from two triazine pesticides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 121–126
 [16] Zhang GX, Zhang Q, Sun K, Liu XT, Zheng WJ, Zhao Y. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 2 594–2 601

- [17] Chen JY, Zhu DQ, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 2 536–2 541
- [18] Quilliam RS, Marsden KA, Gertler C, Rousk J, DeLuca TH, Jones DC. Nutrient dynamics, microbial growth and weed emergence in biochar amended soil are influenced by time since application and reapplication rate[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2012, 158: 192–199
- [19] Zhang GX, Liu XT, Sun K, He QS, Qian TW, Yan YL. Interactions of simazine, metsulfuron-methyl, and tetracycline with biochars and soil as a function of molecular structure[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13: 1 600–1 610
- [20] Cao XD, Ma LN, Gao B, Harris W. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 3 285–3 291
- [21] Jia MY, Wang F, Bian YR, Jin X, Song Y, Kengara FO, Xu RK, Jiang X. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 87–93
- [22] Wang XL, Cook R, Tao S, Xing BS. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement[J]. *Chemosphere* 2007, 66: 1 476–1 484
- [23] Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 1 247–1 253
- [24] Xing BS, Pignatello JJ. Dual-Mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinylchloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 792–799
- [25] Wang HL, Lin K, Hou ZN, Richardson B, Gan J. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars[J]. *Journal of Soil and Sediments*, 2010, 10: 283–289
- [26] Kuikova NA, Perminova IV. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 3 720–3 724
- [27] Welhous GJ, Bleam WF. NMR spectroscopic investigation of hydrogen bonding in atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26: 959–964
- [28] Harvey OR, Herbert BE, Rhue RD, Kuo LJ. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45: 5 550–5 556
- [29] Zhu DQ, Hyun S, Pignatello JJ, Lee LS. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 4 361–4 368
- [30] Yuan JH, Xu RK, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3 488–3 497

Effects of Ionic Strength, Cd^{2+} and pH on Sorption of Simazine to Biochars

ZHANG Gui-xiang¹, GUO Wen-di¹, HE Qiu-sheng¹, YAN Yu-long¹, SUN Ke², LIU Xi-tao^{2*}

(1 *Environment and Safety College, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*; 2 *State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

Abstract: Simazine sorption to biochars produced by pyrolysis of corn straw at 200 °C (CS200) and 400 °C (CS400) as influenced by ionic strength, heavy metal (Cd^{2+}) and pH was examined. The more carbonized biochar CS400 had higher sorption affinity ($\log K_{oc}$) for simazine than CS200 because CS400 had stronger hydrophobicity, more aromatic fractions and larger surface area. Although H-bonding interaction could occur, the dominant sorption mechanisms for CS400 were hydrophobic binding, charge-transfer (π - π^*) interaction and pore-filling, while for CS200 was partitioning. Increase of ionic strength and presence of Cd^{2+} had no significant effects on the sorption affinities for the both biochars, indicating no cationic exchange occurred between simazine and biochars and Cd^{2+} could not play the role of bridging ion. Lower pH facilitated for sorption of simazine to the both biochars. After loading simazine, significant decrease of zeta potentials for CS400 verified an important role of charge-transfer (π - π^*) interaction between them, while only slightly decrease of zeta potentials for CS200 illustrated the partition-dominant mechanism. Nearly no change of zeta potentials for biochars sorbing simazine with and without Cd^{2+} demonstrated that specific adsorption was not dominant mechanism for Cd^{2+} sorption to biochars. Cation exchange might be the dominant mechanism for Cd^{2+} sorption to biochars, which also could well explain sorption more Cd^{2+} to CS200 than to CS400 and little effect of Cd^{2+} on sorption of simazine to biochars.

Key words: Ionic strength; Heavy metal; pH; Simazine; Biochar; Sorption