

陈卫鹏, 李亚如, 张晓东. 生物炭内源溶解性有机物的释放对 RhB 吸附的影响[J]. 净水技术, 2024, 43(3):124-133,151.

CHEN W P, LI Y R, ZHANG X D. Effect of release of endogenous DOM in biochar on RhB adsorption[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3):124-133,151.

生物炭内源溶解性有机物的释放对 RhB 吸附的影响

陈卫鹏, 李亚如*, 张晓东

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要 生物炭所释放的溶解性有机物(DOM)可能会与污染物相互作用,但 DOM 的组分及其在生物炭吸附过程中的影响机制尚不清楚。研究对不同热解温度制备的生物炭释放的 DOM 进行表征,分析其组分和理化性质,通过吸附动力学和吸附等温试验探究 DOM 在生物炭吸附 RhB 的过程中的影响机制。结果表明,热解温度和生物质原料均会影响 DOM 的组分,低温生物炭(300 °C)比高温生物炭(500 °C 和 700 °C)能释放出更多的 DOM,玉米秸秆生物炭的 DOM 释放量高于松木锯末生物炭,低温生物炭释放的 DOM 主要组分为富里酸类物质和腐植酸类物质,且其极性指数与生物炭相反。吸附试验表明,DOM 的添加延长了酸改性生物炭对罗丹明 B(RhB)的吸附平衡时间(90 min→210 min),同时也大大降低了酸改性生物炭对 RhB 的吸附量(ACS300:7.86 mg/g→2.26 mg/g; APS300:6.41 mg/g→1.61 mg/g),DOM 可以与 RhB 形成络合物(吸附率:14.29%~30.77%),从而抑制其在生物炭上的吸附。此外,还发现 DOM 的富里酸类和腐植酸类含量与生物炭的吸附量呈负相关。因此,DOM 释放量越多,生物炭对 RhB 吸附效率越低。

关键词 生物炭 溶解性有机物 热解温度 吸附 罗丹明 B(RhB)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)03-0124-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.03.015

Effect of Release of Endogenous DOM in Biochar on RhB Adsorption

CHEN Weipeng, LI Yaru*, ZHANG Xiaodong

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract The dissolved organic matter (DOM) released by biochar may interact with pollutants, but the composition of DOM and its influence mechanism in biochar adsorption process are still unclear. In this study, the components and physicochemical properties of DOM released from biochar prepared at different pyrolysis temperatures were characterized and analyzed. The influence mechanism of DOM on the adsorption of RhB by biochar was investigated by adsorption kinetics and adsorption isotherm experiments. The results showed that both pyrolysis temperature and biomass raw materials affected the composition of DOM. Low-temperature biochar (300 °C) could release more DOM than high-temperature biochar (500 °C and 700 °C). The DOM release of corn straw biochar was higher than that of pine sawdust biochar. The main components of DOM released by low-temperature biochar were fulvic acid-like substances and humic acid-like substances, and its polarity index was opposite to that of biochar. Adsorption experiments showed that the addition of DOM prolonged the adsorption equilibrium time of acid modified biochar to RhB (90 min→210 min), and also greatly reduced the adsorption capacity of acid modified biochar to RhB (ACS300: 7.86 mg/g→2.26 mg/g; APS300: 6.41 mg/g→1.61 mg/g), DOM could form a complex with RhB (adsorption rate: 14.29%~30.77%), thereby inhibiting its adsorption on biochar. In addition, it was found that the content of fulvic acid and humic acid in DOMs was negatively correlated with the adsorption capacity of biochar. Therefore, the more DOM released, the lower the adsorption efficiency of biochar on RhB.

[收稿日期] 2023-09-28

[作者简介] 陈卫鹏(1998—),男,硕士,研究方向为水污染控制,E-mail:1094877791@qq.com。

[通信作者] 李亚如(1990—),女,研究方向为水污染控制,E-mail:liyaru@usst.edu.cn。

Keywords biochar (BCs) dissolved organic matter (DOM) pyrolysis temperature adsorption RhB

生物炭 (biochar, BCs) 是生物质限氧热解产生的富碳物质^[1], 因其来源广泛和吸附性能强等优点, 被认为是一种前途光明的吸附剂^[2]。季雪琴等^[3]研究发现, 水稻秸秆 BCs 对阳离子染料亚甲基蓝和阴离子染料日落黄的吸附主要分别通过离子交换作用和 π - π 相互作用。李妍等^[4]研究发现, 核桃壳粉和核桃壳 BCs 均能有效去除水体中的有机染料 [亚甲基蓝、孔雀石绿、甲基橙和罗丹明 B (RhB)]。这些研究主要集中于有机染料在 BCs 上的吸附机理。事实上, 当 BCs 用于控制环境污染物时, 会释放出其内源的溶解有机物 (dissolved organic matter, DOM), 其可能会影响污染物的吸附^[5]。因此, 有必要考虑 DOM 在吸附过程中的影响。

DOM 是一种具有高活性官能团的物质, 其组成和含量受诸多因素的影响^[2], 例如原料类型、环境条件和热解温度^[6]。Yang 等^[2]研究发现, 浸提液 pH 高的低温 BCs 能释放更多的 DOM。Huo 等^[7]通过三维荧光技术发现了垃圾填埋场 DOM 的组成和含量随着填埋场年龄的增加发生变化。近几年里关于 DOM 的研究主要集中于其对重金属 (如 Cu^[8]、Pb^[9]、Cd^[10] 和 Cr^[11])、抗生素 (四环素^[12]、磺胺甲恶唑和氯霉素^[2]) 等吸附的影响。目前 BCs 中 DOM 对有机染料吸附影响的研究有限, 且尚不清楚 DOM 如何影响有机染料吸附。因此, 本文通过比较 BCs 和酸改性生物炭 (acid modified biochar, ABCs) 对污染物的吸附差异, 研究在吸附过程中所释放的 DOM 对 BCs 吸附污染物的影响。

在近几年里有机染料被广泛应用于各行业, 全球每年会消耗掉几十万 t 染料, 并且部分排入废水中, 造成严重的环境安全问题^[13]。同时由于有机染料本身具有高毒性和难生物降解等性质, 也会对人体产生危害^[14]。其中 RhB 作为一种被广泛应用且具有代表性的阳离子有机染料^[15], 是一种极易溶于水的紫红色粉末, 具有高毒性和难生物降解等性质, 严重危害环境安全^[16], 也会刺激人体皮肤、眼睛等部位, 并造成感染^[17]。因此, 近年来 RhB 所造成的环境问题引起了广泛的关注。

本研究以玉米秸秆 (corn straw, CS) 和松木锯末 (pinewood sawdust, PS) 作为原料, 在 300、500、700 °C 3 个温度下制备 BCs 来提取 DOM, 并结合元素分

析、DOC 测定、紫外可见光谱、荧光光谱等表征技术。其目的旨在: (1) 探究原料类型和热解温度对 BCs 特性以及 DOM 理化性质的影响; (2) 研究 DOM 的释放对 BCs 和 ABCs 吸附有机染料 (RhB) 的影响; (3) 揭示 DOM 对 BCs 吸附 RhB 的影响机制。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

CS 和 PS 分别购自河北省石家庄市和邢台市。称取一定量的 CS (或 PS), 置于管式炉中加热至 300、500、700 °C, 升温速率为 10 °C/min, 保温 2 h。冷却后取出 BCs, 并分别命名为 CS300、CS500、CS700 (或 PS300、PS500、PS700)。

1.2 DOM 的提取

将 BCs 研磨过 100 目筛并与去离子水混合搅拌, 质量体积比 = 1:100, 放入水浴锅中超声 1 h, 然后在 (25±1) °C 和 180 r/min 下振荡 72 h, 最后通过 0.45 μ m 纤维素膜, 滤液放置于 4 °C 冰箱中保存, 并分别命名为 CDOM300、CDOM500、CDOM700 (或 PDOM300、PDOM500、PDOM700), 将过滤后的 BCs 放入烘箱中干燥。

1.3 BCs 酸改性

将过滤干燥好的 BCs 与 HCl 和 HF 混合液 [$c(\text{HCl}):c(\text{HF})=1\text{ mol/L}:1\text{ mol/L}$] 以质量体积比为 1:20 混合, 并在摇床上以 180 r/min 运行 1 d。用去离子水洗涤 BCs 直至溶液中 pH 不变, 并在 80 °C 干燥 BCs, 分别命名为 ACS300、ACS500 和 ACS700 (或 APS300、APS500 和 APS700), 密封避光储存。

1.4 材料表征

通过元素分析仪来表征 BCs 和 DOM 的元素组成。使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察 BCs 表面形态。通过 BET 表面分析仪估计 BCs 比表面积和孔体积。使用总有机碳分析仪分析样品的溶解有机碳 (DOC) 浓度。用紫外可见分光光度计测定 DOM 的化学特性。使用荧光分光光度计测量 DOM 样品的荧光激发发射 (EEM) 光谱。激发波长 (E_x) 和发射波长 (E_m) 分别为 200~500 nm 和 250~600 nm, 间隔分别为 5 nm 和 2 nm, 扫描速度设定为 12 000 nm/min, 激发和发射狭缝宽度固定为 10 nm。

1.5 吸附试验

BCs 吸附试验: 为了确定吸附平衡时间, 将 0.1

g BCs(或 ABCs)与 100 mL(10 mg/L)的 RhB 混合,置于振荡器中,在(25±1)℃下以 180 r/min 振荡,并分别在 10、30、60、90、120 min 时取上清液通过 0.45 μm 过滤器,用紫外分光光度计在 554 nm 测定 RhB 浓度。为了验证 BCs 释放的 DOM 的影响,将 0.1 g BCs(或 ABCs)与 100 mL 的 RhB(20、50、70、100、120、150 mg/L)混合,振荡 2 h,其他条件同上。

DOM 添加吸附试验:为了探究所释放的 DOM 对 BCs 吸附 RhB 的影响,将 0.1 g ABCs 与 50 mL 的 RhB(20 mg/L)和 50 mL DOM(20 mg C/L)混合,并设置空白样品(无 DOM),在(25±1)℃下以 180 r/min 振荡,并分别在 10、30、60、90、120、150、180、210、240 min 时取上清液通过 0.45 μm 过滤器,采用紫外可见分光光度计测定 RhB 浓度。为了探究 DOM 浓度对 BCs 吸附的影响,将 0.1 g ABCs 与 50 mL 的 RhB(20 mg/L)和 50 mL DOM(0、5、10、15、20、30 mg C/L)混合,振荡 210 min,取上清液测定 RhB 浓度。为了探究 DOM 与 RhB 之间的关系,将 50 mL(5 mg C/L)多种 DOMs 与 50 mL(1 mg/L) RhB 混合振荡,并分别在 10、30、60、90、120 min 时

取上清液,测量 RhB 浓度和溶液反应前后的三维荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 BCs 特点

2.1.1 元素分析

如表 1 所示,除 PS300 和 APS300 外,其他 BCs 和 ABCs 中元素含量均为 C>O>H>N,且随着热解温度的升高,所有 BCs 和 ABCs 呈现出相同的变化趋势,例如 C 元素和灰分含量增加,H、O 元素含量减少。这与许冬倩^[18]的结论一致,这是由于生物质的有机组分在热解过程中被破坏,大量产物挥发。通常 H/C、O/C、(N+O)/C 值用于表征样品的碳化程度、芳香性、亲水性与极性^[19-20]。表 1 中 H/C、O/C 和 (N+O)/C 值随着温度的升高均呈现下降趋势,表明 BCs 和 ABCs 的芳香性增强,亲水性和极性减弱。这是由于高温使得纤维素等物质发生了脱甲基化反应,大量含氧官能团脱离^[21]。其中所测到的 H/C 值非常低(≤10%),表明 BCs 和 ABCs 碳化程度高,具有高度芳香化结构。结果表明 BCs 和 ABCs 的热解过程是极性、亲水性减弱,芳香性增强的过程。

表 1 BCs 和 ABCs 的元素组成

Tab. 1 Elemental Composition of BCs and ABCs

样品	元素组成(质量分数)					O/C	H/C	(N+O)/C	灰分
	C	H	N	O	S				
CS300	53.01%	5.08%	0.85%	40.87%	0.13%	77%	10%	79%	0.06%
CS500	60.82%	3.04%	0.90%	35.01%	0.11%	58%	5%	59%	0.12%
CS700	63.19%	1.61%	0.97%	33.99%	0.12%	54%	3%	55%	0.12%
ACS300	54.39%	5.10%	0.99%	39.43%	0.08%	72%	9%	74%	0.01%
ACS500	64.25%	3.16%	1.07%	31.38%	0.10%	49%	5%	51%	0.04%
ACS700	65.97%	1.71%	1.15%	30.97%	0.15%	47%	2%	49%	0.05%
PS300	43.66%	4.35%	0.48%	51.23%	0.17%	117%	10%	118%	0.11%
PS500	51.12%	2.40%	0.49%	45.62%	0.17%	89%	5%	90%	0.20%
PS700	52.22%	1.32%	0.87%	45.20%	0.17%	87%	3%	88%	0.22%
APS300	46.71%	4.43%	0.49%	48.20%	0.13%	103%	9%	104%	0.05%
APS500	57.82%	2.68%	0.66%	38.57%	0.15%	67%	5%	68%	0.12%
APS700	59.68%	1.35%	1.01%	37.60%	0.21%	63%	2%	65%	0.15%

2.1.2 SEM

如图 1 所示,BCs 表面普遍存在不规则褶皱,形态差异比较明显。此外,BCs 表面随着热解温度的升高出现一些大小不一的圆形孔洞,其表面粗糙度也随之增大。这是由于 BCs 热解所释放的热量破

坏了其表面结构^[22]。与 BCs 相比,ABCs 表面产生了更多的微孔,有利于提高污染物的吸附效率。这是由于酸洗去除了表面杂质,使孔隙结构更加暴露^[23]。结果表明,BCs 的表面结构受热解温度和原料类型的影响。

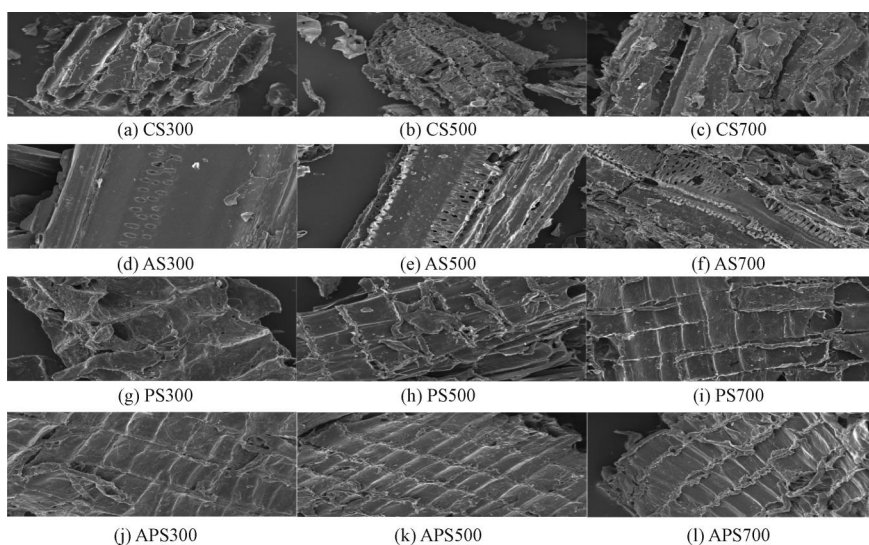


图 1 BCs 和 ABCs 的 SEM 图(1 000 倍)

Fig. 1 SEM Images of BCs and ABCs (1 000 Times)

2.1.3 BET

如表 2 所示,随着热解温度的升高,BCs 的比表面积、总孔体积和平均孔径也随之增大,ABCs 的平均孔径随之下降,其他与 BCs 变化趋势一致。这可能与热解过程中组分的挥发和 BCs 中纤维管状结构有关^[22]。在高热解温度下(500 °C 和 700 °C),ABCs 的比表面积和总孔体积普遍高于 BCs,但平均孔径普遍低于 BCs,表明酸洗对 BCs 表面性质影响较大。

表 2 BCs 和 ABCs 的 BET 数据
Tab. 2 BET Data of BCs and ABCs

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
CS300	4.10	0.006	6.20
CS500	4.23	0.007	6.39
CS700	4.40	0.008	7.18
ACS300	3.67	0.013	14.40
ACS500	33.08	0.029	3.48
ACS700	37.90	0.031	3.32
PS300	0.56	0.003	20.62
PS500	0.84	0.008	29.87
PS700	0.95	0.009	38.93
APS300	0.73	0.004	33.42
APS500	1.11	0.009	19.78
APS700	40.22	0.031	3.06

2.2 DOM 的性质

如表 3 所示,不同来源的 DOM 中 DOC 含量差

异明显(CDOM: 37.60 ~ 93.75 mg C/L, PDOM: 30.60 ~ 61.25 mg C/L),这是由于原料组成和热解条件的影响。随着温度的升高,CDOM 中 DOC 浓度显著下降,而 PDOM 浓度先下降后上升。这是由于纤维素和半纤维素的热解产物在高温下大部分挥发了。DOM 浓度的增加可能是由于低温产物在高温下发生二次反应^[24]。CDOM 和 PDOM 之间的浓度差随着温度的升高而减小。这是由于 CS(9%) 和 PS(28%) 中木质素在高温下会形成丰富的石墨结构,阻碍了 DOM 的释放^[25]。这与 Liu 等^[26]结果一致,相比富含纤维素和半纤维素(38.9% ~ 48.2%)的花生壳等原料,富含木质素(45.2%)的糠醛渣纳米 BCs 含量更低。250 nm 和 365 nm 处的吸光度比(E2/E3)可以用于表征 DOM 的相对分子质量,E2/E3 与分子量成反比关系^[25]。CDOMs 和 PDOMs 的 E2/E3 分别为 2.00 ~ 3.95 和 2.00 ~ 4.00。Han 等^[25]发现纤维素、半纤维素和木质素 BCs 的 E2/E3 为 3.32 ~ 10.71。这表明 DOMs 的相对分子质量可能与这 3 种生物聚合物组成有关。随着温度的升高,CDOM 和 PDOM 的 E2/E3 值增加,SUVA₂₅₄ 值减小,表明 CDOM 和 PDOM 的相对分子质量减少,芳香性和腐殖化指数下降,这可能是由于难以降解的大分子物质逐渐分解成小分子物质。结合表 1 和表 3,发现 DOMs 的 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的变化趋势与其相应 BCs 相反。这与 Yang 等^[2]研究结果一致,即随着温度的升高,BCs 与其相应 DOM 的 H/C、

O/C 和(N+O)/C 呈现相反的变化趋势。结果表明 DOM 的理化性质受到热解温度和原料类型的影响。

表 3 DOM 的理化性质

Tab. 3 Physicochemical Properties of DOM

样品	DOM 的元素组成(质量分数)					O/C	H/C	(N+O)/C	DOC/ (mg C·L ⁻¹)	E2/E3	SUVA ₂₅₄ / cm ⁻¹
	C	H	N	O	S						
CDOM300	24.26%	4.42%	0.35%	40.97%	0	169%	18%	170%	93.75	2.00	3.96
CDOM500	8.97%	3.00%	0.00%	42.41%	0	473%	33%	473%	43.95	2.25	0.41
CDOM700	6.67%	2.71%	0.05%	48.15%	0	722%	41%	723%	37.60	3.95	0.09
PDOM300	25.96%	3.98%	0.36%	33.30%	0	128%	15%	130%	61.25	2.00	3.41
PDOM500	10.61%	2.04%	0.02%	45.26%	0	427%	19%	427%	30.60	2.67	0.37
PDOM700	8.97%	4.04%	0.11%	51.10%	0	570%	45%	571%	36.35	4.00	0.09

如图 2 所示,CDOM 和 PDOM 的 EEM 光谱呈现出相似的组成。CDOM300 和 PDOM300 在区域 I

($E_x = 200 \sim 250 \text{ nm}; E_m = 280 \sim 330 \text{ nm}$)、II ($E_x = 200 \sim 250 \text{ nm}; E_m = 330 \sim 380 \text{ nm}$)、III ($E_x = 200 \sim 250 \text{ nm};$

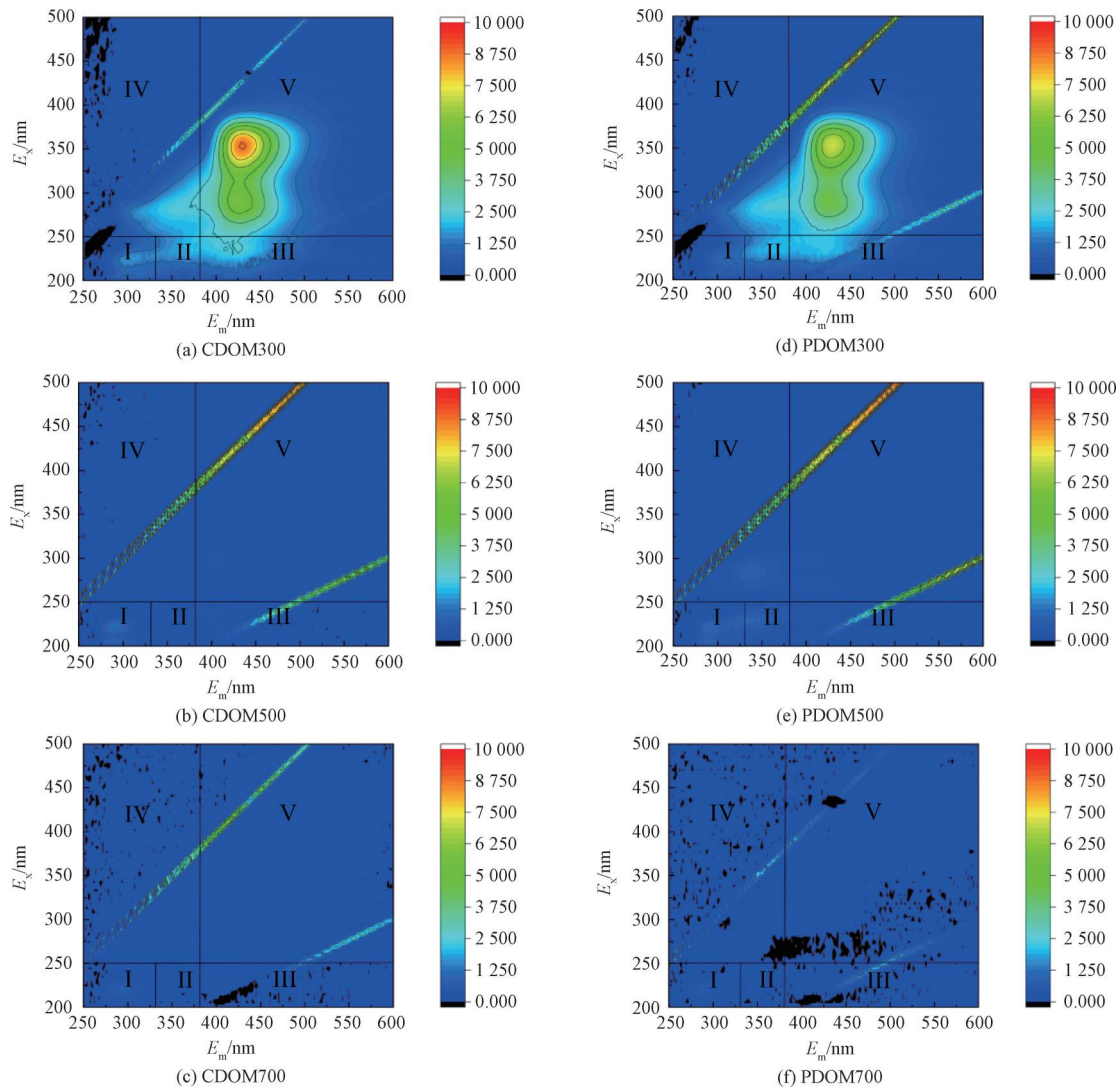


图 2 DOM 的 EEM 光谱(5 mg C/L)

Fig. 2 EEM Spectra of DOM (5 mg C/L)

$E_m = 380 \sim 550 \text{ nm}$)、IV ($E_x = 250 \sim 400 \text{ nm}$; $E_m = 280 \sim 380 \text{ nm}$)和V ($E_x = 250 \sim 400 \text{ nm}$; $E_m = 380 \sim 550 \text{ nm}$)处均有明显的荧光峰,分别代表芳香性蛋白质类物质(I和II)、富里酸类物质(III)、可溶性微生物副产物(IV)和腐植酸类物质(V)^[27],其中III和V处的荧光峰最明显。PDOM500在I、II和IV处有微弱的荧光峰,表明存在芳香性蛋白质类物质和可溶性微生物副产物。而CDOM500、CDOM700和PDOM700仅在I处有不明显的荧光峰,表明存在芳香性蛋白质类物质。这些结果表明低温热解制备的CDOM和PDOM的主要组分是富里酸类物质和腐植酸类物质。Cao等^[22]发现BCs所释放的DOM中主要荧光组分有富里酸类、腐植酸类、色氨酸类、酪氨酸类组分,其中富里酸类和腐植酸类峰占大多数。随着热解温度的升高,富里酸类物质和腐植酸类物质减少,仅存在少量芳香性蛋白质类物质,这与前面DOM浓度分析结果一致。Gui等^[28]发现,在较高的热解温度($>500 \text{ }^\circ\text{C}$)下,腐植酸类物质和富里酸类物质的含量随着热解温度的升高而减少。结果表明DOMs的荧光组分与热解温度密切相关。

2.3 DOM释放对BCs吸附RhB的影响机制

2.3.1 吸附动力学

如图3所示,BCs和ABCs吸附平衡时间有所不同,其中RhB在ABCs的吸附平衡时间主要为

90 min[图3(c)和图3(d)],其在BCs的吸附平衡时间延迟到120 min[图3(a)和图3(b)]。吸附动力学的回归系数表明,BCs吸附RhB的吸附动力学过程可以用准二级模型($R^2 > 0.9960$)解释,而ABCs吸附RhB的吸附动力学过程更符合准一级动力学模型($R^2 > 0.9985$)。

2.3.2 吸附等温线

如图4所示,BCs对RhB的平衡吸附量随着溶液中RhB浓度的增加而增加,这是由于RhB浓度的增加导致BCs与RhB的相互作用速率提高,增强了吸附能力。相关系数表明BCs对RhB的吸附更符合Freundlich模型($R^2 > 0.9000$)。结合吸附动力学模型的分析,推测BCs对RhB的吸附过程为异质表面的化学吸附。结合BCs的元素分析,发现RhB的吸附量与BCs的(N+O)/C值呈负相关。这与Yang等^[2]研究结果一致,即疏水相互作用和BCs中有机组分可能在吸附过程中起决定性作用,表明BCs的吸附机制主要通过 $\pi-\pi$ 相互作用来实现。

ABCs对RhB的平衡吸附量要明显高于BCs(图4),且吸附量差随着RhB浓度的增加而增加。ABCs的比表面积和总孔体积远大于BCs,但平均孔径要小于BCs(表2)。结合BET分析和吸附动力学模型的分析,推测ABCs优异的吸附能力是由于其多孔结构,ABCs对RhB的吸附机制主要通过其

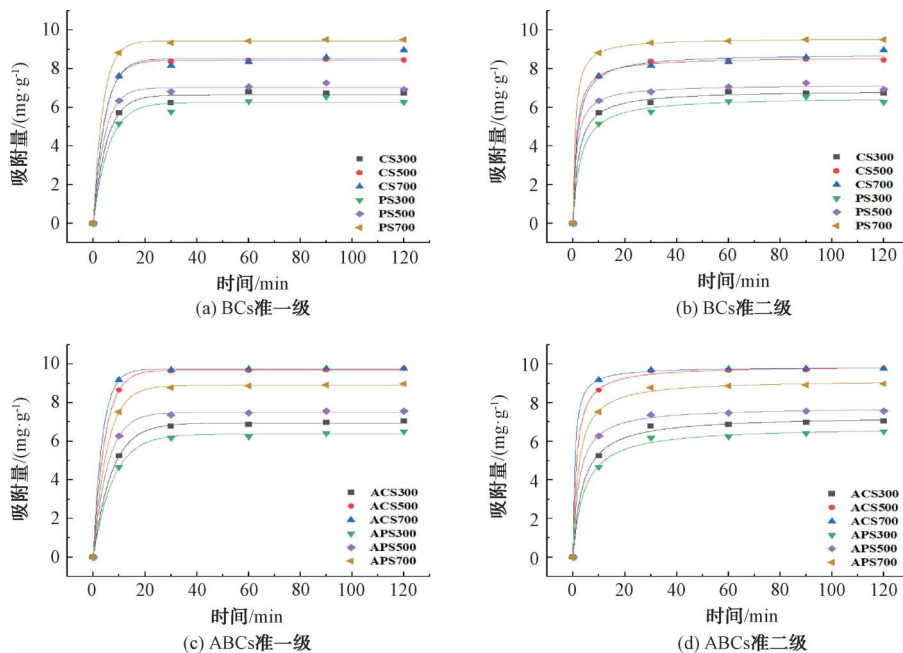


图3 BCs和ABCs吸附RhB动力学

Fig. 3 Kinetics of RhB Adsorption by BCs and ABCs

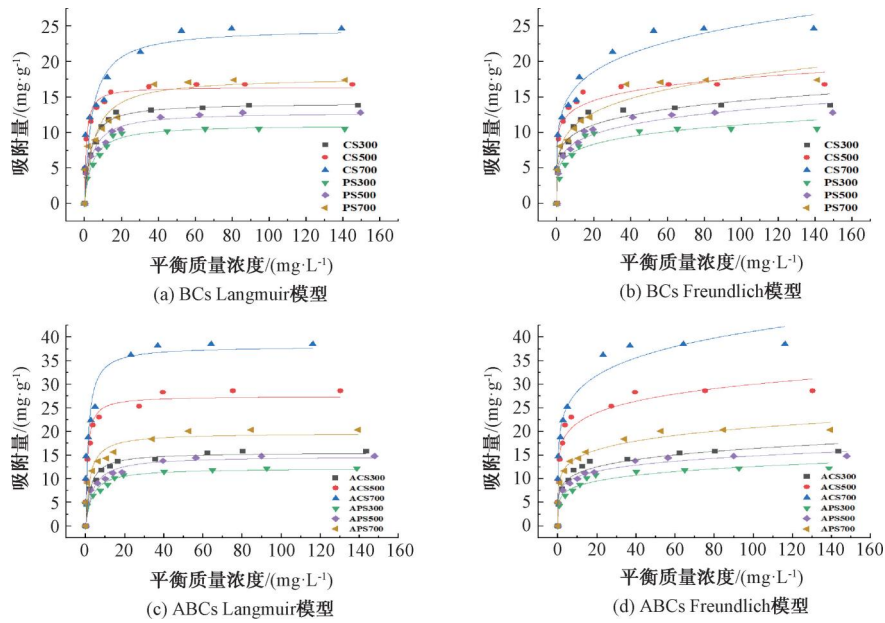


图 4 BCs 和 ABCs 吸附 RhB 等温线

Fig. 4 RhB Adsorption Isotherms of BCs and ABCs

物理性质实现。因此,推测 BCs 和 ABCs 在吸附动力学和等温线上的差异可能是由于 DOM 的释放和 DOM 与 RhB 之间的相互作用。基于这些结果,进一步探究 DOMs 对 BCs 和 ABCs 吸附过程中的影响机制。

2.4 DOM 对 BCs 吸附过程中的影响机制

根据 TOC 测试结果,即低温 BCs(300 °C)比高温 BCs(500 °C 和 700 °C)能释放出更多的 DOM,选择 CS300 和 PS300 作为两种原料的代表,来进行 DOM 添加吸附试验。对比添加/未添加 DOM 溶液的吸附动力学可以发现,DOM 的添加明显抑制了 RhB 在 ACS300 和 APS300 上的吸附能力,吸附平衡时间从 90 min 延迟到 210 min,同时吸附量也显著下降(ACS300 : 7.04 mg/g→3.72 mg/g、APS300 :

6.51 mg/g→2.89 mg/g)(图 5),这表明 DOM 在吸附过程中起到重要作用。相关系数表明 ACSs 和 ACSs+DOM 的吸附动力学更符合准二级模型($R^2 > 0.9691$)。结合 BCs 的吸附动力学模型,结果表明 DOM 的添加改变了 ABCs 的吸附机制。

如图 6 所示,对于初始 RhB 质量浓度为 10 mg/L 的 ACS300 和 APS300,当 DOM 质量浓度从 0 增加到 30 mg C/L 时,ACS300 和 APS300 对 RhB 的平衡吸附量从 7.86 mg/g 和 6.41 mg/g 分别降到 2.26 mg/g 和 1.61 mg/g,结果表明 DOM 的添加会抑制 ABCs 对 RhB 的吸附,且抑制程度随着 DOM 浓度的增加而增加。这可能是由于 DOM 与 RhB 之间的络合作用,由于亲水性 DOM 含有较多的含氧官能团,可通过一些非疏水作用与 RhB 形成络合物,

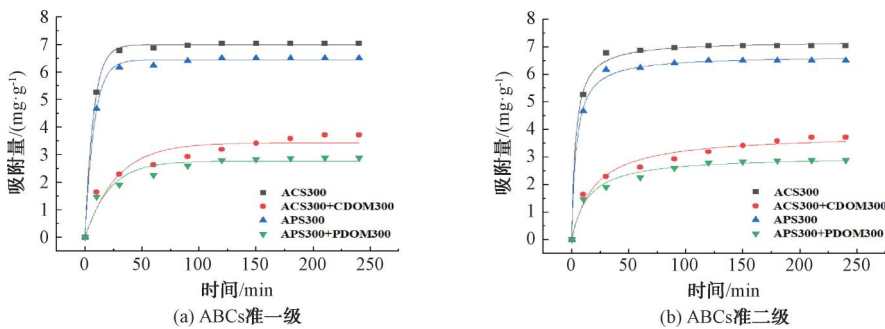


图 5 DOM 对 ABCs 吸附 RhB 的影响

Fig. 5 Effect of DOM on Adsorption of RhB by ABCs

络合物难以被 BCs 吸附。

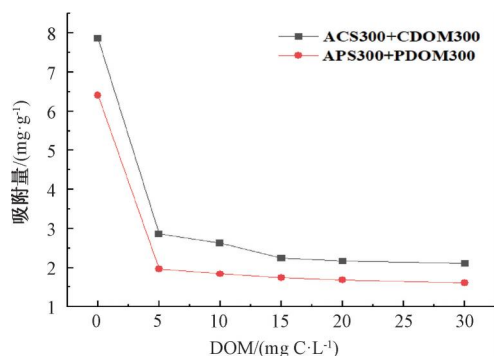


图6 不同浓度 DOM 对 ABCs 吸附 RhB 的影响
Fig. 6 Effect of Different Concentrations of DOMs on Adsorption of RhB by ABCs

如图 7 所示,在 DOM 吸附试验中,120 min 时 DOMs 对 RhB 的吸附率为 14.29% ~ 30.77%,表明 DOM 在 BCs 吸附 RhB 过程中会对 RhB 产生络合作用。结合 DOM 浓度的增加会抑制 BCs 对 RhB 的吸附,可以表明 DOM 与 RhB 的络合物对 BCs 吸附亲和力低。结合 DOM 添加对 RhB 的吸附量降低量(ACS300: 3.32 mg/g、APS300: 3.62 mg/g)、RhB 吸附量(ACS300: 7.86 mg/g、APS300: 6.41 mg/g)与 DOM 吸附率之间定量关系,发现 ABCs 对少量 DOM 的吸附使得 ABCs 难以同时吸附相对大量的 RhB。这可能是由于 RhB 在 BCs 表面与 DOM 竞争吸附。因此,可以得出结论,一方面,RhB 在 BCs 表面与 DOM 竞争吸附;另一方面,DOMs 与 RhB 发生络合作用,络合物难以被 BCs 吸附。

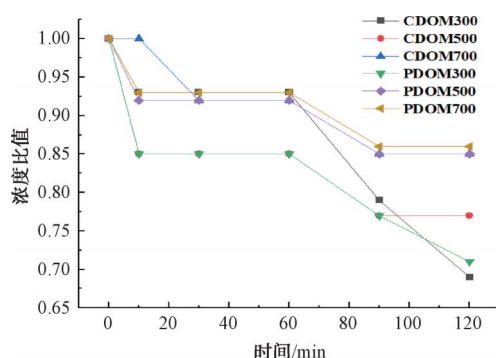


图7 不同种类 DOM 对 RhB 的吸附
Fig. 7 Adsorption of RhB by Different Kinds of DOM

为了了解 RhB 与 DOM 的结合机制,将 RhB 与 DOM 混合反应,对 RhB-DOM 混合体系进行 EEM 测试,分析比较 RhB 与 DOM 的结合强度。如图 8 所示,DOM 对 RhB 吸附 120 min 后,CDOM300、

CDOM500、PDOM300 和 PDOM500 的 EEM 光谱中 I、II、III、IV 和 V 处荧光强度均有不同程度的下降,III 和 V 处下降最明显,而 CDOM700 和 PDOM700 仅 III 和 V 处有较明显下降,表明 RhB 可以与 DOM 发生相互作用,主要反应的荧光组分为腐植酸类和富里酸类物质。这与 Yang 等^[2] 研究结果一致,即 DOM 中腐植酸类和富里酸类物质抑制 BCs 吸附氯霉素。

结合前面 DOM 的理化性质和相应的 BCs 吸附能力,发现 BCs 对 RhB 的吸附量与 DOMs 的 (O+N)/C 值呈正相关,即 BCs 对 RhB 的吸附量与 DOMs 的极性指数成正相关。其次结合 DOMs 的荧光组分和 BCs 吸附能力,BCs 对 RhB 的吸附量与 DOMs 中的富里酸类物质和腐植酸类物质质量成负相关,且富里酸类物质和腐植酸类物质可以与 RhB 发生猝灭反应,表明富里酸类物质和腐植酸类物质会抑制 BCs 对 RhB 的吸附。

3 结论

(1) 表征分析表明 BCs 及相应 DOM 的理化性质均受到热解温度和原料类型的影响,随着热解温度的升高,BCs 的表面粗糙度、比表面积、总孔体积和平均孔径均发生变化,BCs 与相应 DOMs 的 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的变化趋势相反,DOMs 组分的荧光强度降低。

(2) TOC 分析和 EEM 光谱表明低温 BCs (CDOM300: 93.75 mg C/L; PDOM300: 61.25 mg C/L) 比高温 BCs (CDOM500、CDOM700 为 43.95、37.60 mg C/L; PDOM500、PDOM700 为 30.60、36.35 mg C/L) 能释放出更多的 DOM,低温 BCs (CDOM300 和 PDOM300) 所释放出 DOM 的主要组分是富里酸类物质和腐植酸类物质。

(3) 吸附动力学和吸附等温线研究表明,DOMs 的加入会抑制 BCs 对 RhB 的吸附,延长吸附平衡时间(90 min → 210 min) 和降低吸附量(ACS300: 7.86 mg/g → 2.26 mg/g; APS300: 6.41 mg/g → 1.61 mg/g)。原因一方面 RhB 在 BCs 表面会与 DOM 竞争吸附;另一方面是 DOMs 会与 RhB 发生络合作用(吸附率: 14.29% ~ 30.77%),络合物难以被 BCs 吸附。

(4) DOM 紫外分析和 EEM 光谱表明 BCs 对 RhB 的吸附量与 DOM 的 (O+N)/C 值呈正相关,与

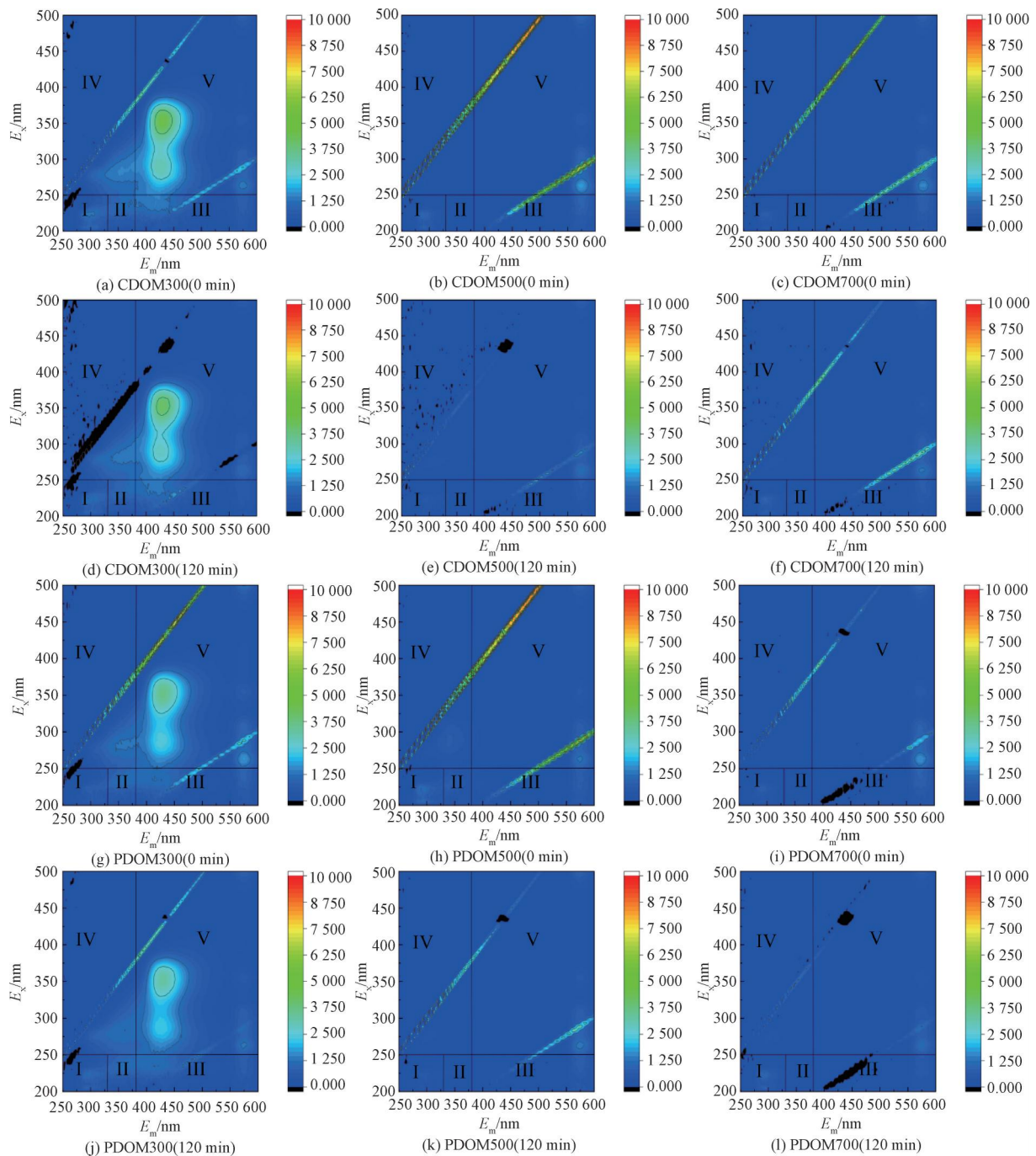


图 8 不同种类 DOMs 对 RhB 的 EEM 光谱

Fig. 8 EEM Spectra of Different DOMs on RhB

DOM 中的富里酸类物质和腐植酸类物质含量成负相关,RhB 可以与 DOM 的荧光组分(主要是富里酸类物质和腐植酸类物质)发生猝灭反应。

参考文献

[1] LI J, LIANG N, JIN X Q, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different

agricultural wastes [J]. Chemosphere, 2016, 171: 66 - 73. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.041.

[2] YANG F, ZHANG Q, JIAN H X, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122598. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122598.

[3] 季雪琴, 吕黎, 陈芬, 等. 秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1648-1654.

- JI X Q, LÜ L, CHEN F, et al. Sorption properties and mechanisms of organic dyes by straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(5): 1648–1654.
- [4] 李妍, 尚洪琳, 袁紫薇, 等. 核桃壳粉和核桃壳生物炭吸附性能的对比研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(21): 48–50.
- LI Y, SHANG H L, YUAN Z W, et al. Adsorptive property of methy orange and malachite green onto walnut shell powder and walnut shell-derived biochar[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(21): 48–50.
- [5] YANG F, WANG C P, SUN H W. A comprehensive review of biochar-derived dissolved matters in biochar application; Production, characteristics, and potential environmental effects and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (3): 105258. DOI: 10. 1016/j. jece. 2021. 105258.
- [6] SUN Y Q, XIONG X N, HE M J, et al. Roles of biochar-derived dissolved organic matter in soil amendment and environmental remediation: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130387. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 130387.
- [7] HUO S L, XI B D, YU H C, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 492–498.
- [8] WU J, TU W X, LI C P, et al. Binding characteristics of copper onto biochar-derived DOM using general, heterospectral and moving-window two-dimensional correlation analyses[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129021. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2022. 129021.
- [9] WANG Y F, ZWIETEN L V, WANG H L, et al. Sorption of Pb (II) onto biochar is enhanced through co-sorption of dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 825: 153686. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2022. 153686.
- [10] GONG H F, CHI J. Contribution of different mechanisms to Pb²⁺ and Cd²⁺ sorption on magnetic wheat straw biochars: Impact of pyrolysis temperature and DOM in biochar [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10 (3): 107851. DOI: 10. 1016/j. jece. 2022. 107851.
- [11] JIA L X, WU W Z, ZHANG J, et al. Insight into heavy metals (Cr and Pb) complexation by dissolved organic matters from biochar; Impact of zero-valent iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148469. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2021. 148469.
- [12] XIONG Y, BI E. Effect of endogenetic dissolved organic matter on tetracycline adsorption by biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(31): 77022–77031.
- [13] LAN D W, ZHU H W, ZHANG J W, et al. Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives[J]. *Chemosphere*, 2021, 293: 133464. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 133464.
- [14] TRAN C V, LA D D, HOAI P N T, et al. New TiO₂-doped Cu-Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126636. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2021. 126636.
- [15] LI X M, SHI J X, LUO X X. Enhanced adsorption of rhodamine B from water by Fe-N co-modified biochar; Preparation, performance, mechanism and reusability [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 343: 126103. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2021. 126103.
- [16] AJIBOYE T O, OYEWO O A, ONWUDIWE D C. Adsorption and photocatalytic removal of rhodamine B from wastewater using carbon-based materials [J]. *FlatChem*, 2021, 29: 100277. DOI: 10. 1016/j. flatc. 2021. 100277.
- [17] AL-GHEETHI A A, AZHAR Q M, KUMAR P S, et al. Sustainable approaches for removing rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 287: 132080. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 132080.
- [18] 许冬倩. 玉米秸秆生物炭制备及结构特性分析[J]. *广西植物*, 2018, 38(9): 1125–1135.
- XU D Q. Preparation biochar of corn stover and structural characteristics analysis [J]. *Guihaia*, 2018, 38 (9): 1125 – 1135.
- [19] WAN J, LIU L, AYUB K S, et al. Characterization and adsorption performance of biochars derived from three key biomass constituents[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117142. DOI: 10. 1016/j. fuel. 2020. 117142.
- [20] 赵越, 赵保卫, 刘辉, 等. 热解温度对生物炭理化性质和吸湿性的影响[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 2005–2012.
- ZHAO Y, ZHAO B W, LIU H, et al. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties and hygroscopicity of biochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(7): 2005–2012.
- [21] ANGIN D, ŞENSOZ S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(7/8): 684–693. DOI: 10. 1080/15226514. 2013. 856842.
- [22] CAO Q F, AN T Y, XIE J X, et al. Insight to the physicochemical properties and DOM of biochar under different pyrolysis temperature and modification conditions [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 166: 105590. DOI: 10. 1016/j. jaap. 2022. 105590.
- [23] CHEN J, ZHANG D, ZHANG H, et al. Fast and slow adsorption of carbamazepine on biochar as affected by carbon structure and mineral composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 598 – 605. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2016. 11. 052.

(下转第 151 页)

- 2015, 91: 65–75. DOI: 10.1016/j.soilbio.2015.08.026.
- [15] 陈垚, 李欣芮, 郑爽, 等. 前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 263–273. CHEN Y, LI X R, ZHENG S, et al. Influence of antecedent dry days on nitrogen removal in bioretention systems [J]. Environmental Engineering, 2021, 42(1): 263–273.
- [16] 黎雪然, 王凡, 秦华鹏, 等. 雨前干早期对生物滞留系统氮素去除的影响[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(3): 118–123, 140. LI X R, WANG F, QIN H P, et al. Effect of antecedent dry periods on the nitrogen removal in bioretention system [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(3): 118–123, 140.
- [17] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. Editorial Board of *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods* of the State Environmental Protection Administration of China. *Water and wastewater monitoring and analysis method* [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [18] 邸文正. 嘉兴市路面雨水土壤渗滤回用技术研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2014. DI W Z. Research on infiltration and reuse of road runoff by artificial soil technology in Jiaxing City [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2014.
- [19] 陈前虎, 寿建伟, 吴松杰, 等. 城市道路和绿地布局对雨水污染状况的影响——以杭州城市中心区为例[J]. 浙江工业大学学报(社会科学版), 2015, 14(3): 254–260. CHEN Q H, SHOU J W, WU S J, et al. The impact of urban land-use spatial patterns on inland river water quality: A case study of Hangzhou City Center [J]. Journal of Zhejiang University of Technology (Social Sciences), 2015, 14(3): 254–260.
- [20] 石万里, 徐灵华, 陈国芬, 等. 杭州市不同道路雨水径流污染特性研究[C]. 南昌: 中国环境科学学会2022年科学技术年会, 2022. SHI W L, XU L H, CHEN G F, et al. Pollution characteristic study of stormwater runoff different roads in Hangzhou [C]. Nanchang: The 2022 Annual Conference of Science and Technology of the Chinese Society of Environmental Sciences, 2022.
- [21] 邹子介. 利用标记氮同位素示踪技术探究生物滞留系统氮的迁移转化规律研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2017. ZOU Z J. Migration and transformation of nitrogen in bioretention system by nitrogen isotope tracing technique [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2017.
- [22] 白雪莹. 人工湿地填料锰砂深度脱氮除磷特征及影响因素[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021. BAI X Y. Characteristics and influencing factors of advanced denitrification and dephosphorization of manganese ore as constructed wetland filler [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [23] 张逸. 设置淹没区生物滞留设施径流调控及强化脱氮效应研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021. ZHANG Y. Research on runoff regulation and enhanced nitrogen removal of bioretention facilities in submerged area [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2021.
- [24] ZHANG J B, CAI Z C, CHENG Y, et al. Nitrate immobilization in anaerobic forest soils along a north-south transect in east China [J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74(4): 1193–1200.

(上接第 133 页)

- [24] HE C J, HE X W, LI J J, et al. The spectral characteristics of biochar-derived dissolved organic matter at different pyrolysis temperatures [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106075. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106075.
- [25] HAN L, NIE X, WEI J, et al. Effects of feedstock biopolymer compositions on the physicochemical characteristics of dissolved black carbon from lignocellulose-based biochar [J]. Science of the Total Environment, 2021, 751: 141491. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141491.
- [26] LIU G C, ZHENG H, JIANG Z X, et al. Formation and physicochemical characteristics of nano biochar: Insight into chemical and colloidal stability [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(18): 10369–10379.
- [27] 张宵, 刘一帆, 刘强, 等. 溶解性黑碳促进水环境中四环素的光降解[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2064–2075. ZHANG X, LIU Y F, LIU Q, et al. Dissolved black carbon enhanced the photodegradation of tetracycline in aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(6): 2064–2075.
- [28] GUI X Y, LIU C, LI F Y, et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of DOM in manure-derived biochar [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 197: 110597. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110597.