李刘军,赵保卫,刘 辉,等. 热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(9):258-262. doi:10.15889/j. issn. 1002-1302.2020.09.049

热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响

李刘军,赵保卫,刘辉,张鑫,赵越 (兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃兰州 730070)

摘要:为了探究热解温度对生物炭稳定性的影响,选用玉米秸秆作为生物质原料,分别在 300、500、700 ℃条件下热解制备生物炭。利用元素分析仪、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热重分析仪(TGA)表征生物炭的结构和性质,采用 H_2O_2 和 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法测定生物炭的抗氧化能力。结果表明,生物炭的 C 含量随热解温度的升高而增加,H 和 O 含量以及 H/C 和 O/C 之比则随热解温度的升高而降低,说明了生物炭的芳香化程度增加,稳定性增强。FTIR 结果表明,随着热解温度的升高,生物炭中的一OH、C-O-C 和一CH 等不稳定性集团减少甚至消失。TGA 分析表明,随着热解温度的增加,生物炭质量损失由 42.9%降低至 14.67%,其 700 ℃制备生物炭热稳定性最强。 H_2O_2 和 $K_2Cr_2O_7$ 抗氧化结果表明,500 ℃条件下制备的生物炭的碳损失量最低,分别为 7.19% 和 6.02%,其抗氧化能力最强。

关键词:热解温度;玉米秸秆;生物炭;化学氧化稳定性

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号:1002-1302(2020)09-0258-05

生物炭是有机物原料在完全或者部分缺氧条件下,经过高温热解(通常 < 700 ℃)产生的一类富碳、高度芳香化和高稳定性的富碳颗粒^[1]。生物炭较生物质和土壤中的有机质组分更加稳定^[2-3],其矿化速率较慢。此外,生物炭也可以通过有机 - 矿物的相互作用加速微团聚体的形成,从而使土壤中的碳更加稳定和积累^[4]。研究表明,生物炭在减少温室气体的排放和缓解温室效应方面具有巨大的应用潜力^[2,5-6]。但也有研究表明,生物炭中的一些碳原子是不稳定的^[7],可以通过生物和非生物过程

炭的长期稳定性对客观评价生物炭的固碳潜力非常重要。 对于确定的生物质原料。其热解测度决定生物

发生矿化作用(转化为 CO₂)[8-10]。因此,确定生物

对于确定的生物质原料,其热解温度决定生物炭的结构和性质,直接影响着生物炭的稳定性。目前,生物炭稳定性探究主要以元素分析、红外光谱和热重分析等生物炭自身物理性质作为评价依据[11-12]。大量研究表明,随着生物炭热解温度的升高,生物炭的 H/C 和 O/C 之比降低,以及羟基、羧基和羰基等含氧官能团含量减少,表明生物炭的芳香性增强,稳定性增加[13-14]。但这些对生物炭稳定性研究只是从生物炭自身结构出发,并未考虑土壤环境因素对其降解的影响,因而具有很大的局限性。LEHMANN等研究指出,生物炭在土壤中的稳定性在很大程度上取决于其抗化学氧化能力,即通过对生物炭化学氧化分析可以快速、简单地评估生

收稿日期:2019-05-16

基金项目:国家自然科学基金(编号:5176608、21467013、21167007)。 作者简介:李刘军(1993—),男,甘肃陇南人,硕士,主要从事环境污染与控制研究。E – mail:llj0217095@126.com。

通信作者:赵保卫,博士,教授,博士生导师,主要从事环境污染与控制研究。E-mail;baoweizhao@mail.lzjtu.cn。

效果,须要采用多种清洗方式方能达到最优效果。

参考文献:

- [1] 杨发斌,刘 华,邱念伟,等. 大白菜耐热机制研究进展[J]. 山东农业科学,2017,49(12):149-153.
- [2] 张丽霞, 高群革, 孙花侨. 浅议如何搞好种子质量监督检验工作 [J]. 种子科技, 2011, 29(4):14-15.
- [3] 陈翠英, 王志华, 李青林. 油菜脱出物在气流中的运动分析[J]. 农业机械学报, 2004, 35(5):90-93.
- [4]许江平. 油菜脱粒分离装置的研究及参数优化[D]. 镇江:江苏

大学,2007.

- [5]上海斐讯数据通信技术有限公司. 一种测量滚筒类设备中散体物料休止角的方法及系统:CN201710840092.8[P]. 2018-01-12.
- [6]董玉秀,宋珍鹏,崔素娟. 对休止角测定方法的讨论[J]. 中国药科大学学报,2008,39(4):317-320.
- [7] 霍丽丽, 田宜水, 赵立欣, 等. 农作物秸秆原料物理特性及测试方法研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(6): 86-92.
- [8] 袁银霞. 辣椒收获机分离装置的设计研究[D]. 石河子:石河子大学,2012.
- [9]马 征,李耀明,徐立章. 油菜脱出物漂浮速度及摩擦与浸润特性的测定与分析[J]. 农业工程学报,2011,27(9):13-17.

物炭在土壤中的稳定性^[2]。此外,李飞跃等研究也表明,对生物炭进行稳定性评价时,化学氧化结果与结构分析存在差异^[15]。因此,对生物炭稳定性应该从生物炭自身物理性质及抗氧化能力等多个角度分析评价。

基于此,本试验选取我国普遍存在的玉米秸秆作为生物质原料,在不同热解温度(300、500、700℃)下制备生物炭,采用元素分析、红外光谱分析、热重分析和化学氧化法分别表征和测定不同热解温度下生物炭的结构、性质和稳定性。通过多角度评价生物炭稳定性,为玉米秸秆生物炭在固碳减排方面的应用提供基础数据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

玉米秸秆(CS)采集自甘肃省陇南市。CS 经洗净,烘干、粉碎和过筛后,称取 60 g 生物质于坩埚内,置于马弗炉中(KSW -6-12A,北京科伟大永兴仪器),分别在 300、500、700 $^{\circ}$ 条件下炭化 $^{\circ}$ $^{\circ}$

1.2 生物炭的表征

采用元素分析仪(Vario EL,德国 Eelmentar 公司)测定生物炭中 C、H 和 N 的元素含量,O 元素用差减法得到。采用傅立叶变换红外光谱仪(NEXUS 670,美国 Nicolet 公司)测定生物炭表面官能团,将烘干的生物炭按 1:2000 比例与 KBr 混合,在玛瑙研钵中磨匀,压片后测试。利用热重分析仪(STA PT1600,德国 Linseis)进行热稳定性分析,取约 5~mg 样品于氧化铝坩埚,坩埚置于热重分析仪的分析室中进行分析。试验测试温度范围为 $25~800~^{\circ}C$,以氮气作为载气。

1.3 生物炭抗氧化性能测定

利用 $K_2Cr_2O_7^{[18-19]}$ 和 $H_2O_2^{[20]}$ 氧化法测定。 $K_2Cr_2O_7$ 处理:称取 0.10 g 生物炭置于锥形瓶中,加人 40 mL 0.1 mol/L $K_2Cr_2O_7/2$ mol/L H_2SO_4 溶液,在 55 $^{\circ}$ 的恒温水浴中恒温 60 h。 H_2O_2 处理:称取 0.10 g 生物炭置于 20 mL 试管中,加入 7 mL 5% 的 H_2O_2 ,80 $^{\circ}$ 恒温水浴 60 h。所有的氧化试验重复 3 次。生物炭的抗氧化能力用氧化反应前后碳损失率表示。

$$\eta = 1 - \frac{B_r \times B_r C}{B_r \times B_r C}$$
 (1)

式中: B_{ι} 和 B_{ι} 分别为氧化处理前后生物炭质量,g; $B_{\iota}C$ 和 $B_{\iota}C$ 分别为氧化处理前后生物炭的 C含量,%。

2 结果与分析

2.1 生物炭元素分析

生物炭的元素组成与生物炭稳定性密切相 关^[21],生物炭的元素组成和原子比已经被广泛作为 评价生物炭芳香性和稳定性指标。即 O/C 和 H/C 比越小,表示生物炭的含氧官能团的减少、芳香化 程度越高和稳定性增加^[13-14]。

生物质和生物炭的元素组成如表 1 所示。随着热解温度的升高,生物炭的 C 含量逐渐增加,从CS300 的 64.46%增加到 CS700 的 76.92%。相反,由于脱氢和缩合程度的增加,使得生物炭中的 H 元素含量和 O 元素含量随着热解温度的升高而逐渐降低^[22-23]。H 元素含量从 CS300 的 3.98%降低到 CS700 的 1.05%,O 元素含量由 CS300 的 21.62%降低到 CS700 的 5.98%。生物炭中 N 含量相比于原料略有所降低,主要是在热分解过程中随含 N 官能团的损失而降低^[24]。

样品	元素组成(%)				原子比		
	C	Н	N	O	H/C	0/C	(O + N)/C
CS	53.46	5.53	0.74	36.95	0.10	0.69	0.71
CS300	64.46	3.98	0.64	21.62	0.06	0.34	0.35
CS500	74.00	2.36	0.42	11.43	0.03	0.15	0.16
CS700	76.92	1.05	0.65	5.98	0.01	0.08	0.09

表 1 生物质和生物炭的元素组成

随着热解温度的升高,H/C 从 CS300 的 0.06 降低到 CS700 的 0.01,这说明生物质中不易被微生物分解的糖、碳水化合物中的不饱和碳转化为生物炭中具有较高的芳香性、饱和度和相对稳定的碳。

O/C 从 CS300 的 0.34 降低到 CS500 的 0.15 和 CS700 的 0.08。O/C 的降低,表明含氧官能团如羟基、羧基和羰基的大量损失,这些高活性官能团的减少增加了生物炭的稳定性,根据 SPOKAS 等对 O/

C 的研究,预计 CS500 和 CS700 的半衰期为 100~1 000年^[14]。(N+O)/C 的降低表明极性的降低和疏水性的增加。这些结果表明,随着热解温度的增加,生物炭中大分子物质如半纤维素、纤维素、木质素、蛋白质和多糖物质含量减少,生物炭中稳定的芳环结构增加,不稳定的非芳香物质在结构尺寸和数量方面降低。进一步升高温度会使小的和有缺陷的芳香环薄层结构堆积起来形成所谓的涡状结晶^[25],使生物炭向更具有序碳质结构和石墨烯类片状结构转化^[25-26]。因此,在高温下生成的生物炭很可能具有

更多的难降解碳结构,在土壤中更能长期存在[27]。

2.2 红外光谱分析

通过对原料和生物炭的红外光谱分析(图 1),可以看出不同热解温度对生物炭的化学结构有较为显著的影响。不同热解温度下生物炭在不同波数 3 412、2 915、1 709、1 610、1 309、1 056、608 cm⁻¹处有明显的强峰,说明玉米秸秆生物炭表面含有羟基、羧基、酯羰基、吡啶等官能团。不同温度制备的生物炭表面官能团存在一定的差异,且随温度的升高,生物炭表面官能团总含量减少。

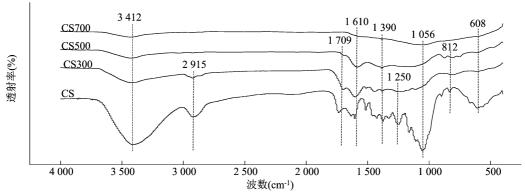


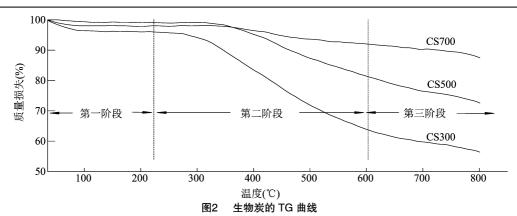
图1 生物质和生物炭的 FTIR 谱图

3 412 cm⁻¹ 为不稳定官能团的 O—H 特征峰,3 个热解温度下形成的生物炭在此均有吸收峰,证明 了生物炭中有酚羟基和醇羟基的存在,且随着热解 温度的升高-OH 基团有所减少,表明生物炭稳定 性增加。2915 cm⁻¹处是烷烃的 C—H 的伸缩振动, 随热解温度的升高吸收强度逐渐减小至消失,说明 随温度升高生物炭脂肪性烷基链丢失,烷基链趋于 芳香化[15,28];1 709 cm -1 处出现的微弱吸收峰对应 COOH 的振动,该峰随热解温度的升高而消失^[29]; 1 610 cm⁻¹ 处是苯环上的 C == C 和 C == O 双键对应 的峰,在热解温度大于500℃处时减小甚至消失,表 示芳香化程度增加,其原因是在高温(≥500 ℃)下, C = O 双键被热解生成气体或者液体副产物[30]; 1 390 cm⁻¹ 处对应芳香性—CH₂ 的振动,有向低波 移动的趋势,表明生物炭的芳香性逐渐增强; 1 250 cm⁻¹ 和 1 056 cm⁻¹处为脂肪族类 C—O—C 弯曲振动吸收峰,这些谱峰随裂解温度升高消失, 说明高温导致生物质发生键断裂,含氧官能团大量 分解[31],意味着生物炭中的半纤维素、纤维素组分 在 300 ℃开始降解^[32]。812 cm⁻¹和 608 cm⁻¹处为 芳环结构和 Si-O 吸收峰,在其低于 700 ℃时峰强 差异不明显, 这表明芳香环在较高热解温度下才发 生裂解反应[33]。以上结果表明,随着热解温度的升 高,生物炭中不稳定的含氧官能团减少,芳香性结构增加,生物炭稳定性增加,这与元素分析结果 一致。

2.3 热稳定性分析

生物质和生物炭的热重曲线如图 2 所示,不同温度下制备的生物炭的热重损失行为呈现较大的差异性。随着热解温度的升高,生物炭质量损失由CS300 的 42.90%降低至 CS700 的 14.67%,即高温制备的生物炭热稳定性要比低温制备的生物炭热稳定性高。

通常,基于生物炭的 TG 图可以将生物炭的热降解过程分为 3 个阶段。第 1 阶段(<200 $^{\circ}$),生物炭在 80 $^{\circ}$ 产生最大失质量,主要由于生物炭脱水和少量挥发性物质的挥发所致。在第 2 阶段(200 $^{\circ}$ 600 $^{\circ}$ 0),CS300 在温度高于 276 $^{\circ}$ 0 时开始质量下降,而 CS500 和 CS700 在温度分别高于 318 $^{\circ}$ 0 和 328 $^{\circ}$ 0 开始质量下降。说明生物炭 CS300 中还存在不稳定的半纤维素,而 CS500 和 CS700 仅存在较为稳定的纤维素和木质素,且 CS700 中含量更少。此外,有 XRD 分析表明[34],在热解温度 400 $^{\circ}$ 0 及以上生产的玉米秸秆生物炭中结晶纤维素消失,这也表明在高温(>500 $^{\circ}$ 0)制备的生物炭在第 2 阶段的质量损失主要是木质素或其他挥发性热化合物所致。



第 3 阶段(>600 ℃),主要是热稳定较强的有机物质如木质素和炭化样品的降解,这一过程的热损失速率较低。此外,也有研究表明高温制备的生物炭中矿物组分会晶体化以及有机质会高度芳香化^[35]。这一结果也证实了 Kim 等的发现,随着热解温度的升高,生物炭中不稳定成分减少、生物炭变得更加稳定^[36]。

2.4 化学氧化分析

热解温度对生物炭抗氧化性的影响如图 3 所 示。当热解温度低于 500 ℃ 时, 与 CS300 相比, CS500 被 H,O, 和 K,Cr,O, 氧化后碳损失显著降低, 分别从53.5%和64.0%降低至7.19%和6.02%。 当热解温度高于 500 ℃时,与 CS500 相比, CS700 碳 损失量反而增加,分别从7.19%和6.02%升高至 14.69%和8.42%。其主要原因是在较低的热解温 度下,生物质中存在的半纤维素和抗氧化性较强的 纤维素部分分解并逐渐形成挥发性物质,但还没有 形成较为稳定的碳结构,使得在低温下制备的生物 炭中的碳损失较多[37]。但随着热解温度的升高,生 物炭中的半纤维素和纤维素会分解产生更多的非 晶态碳,以及木质素在较高温度下形成芳香族碳类 稳定结构,使得高温制备的生物炭中的碳损失量减 少,抗氧化性能增加^[37]。CS700 生物炭抗氧化能力 的减弱,可能是生物炭组分在700℃下存在二次分 解,导致易被氧化的碳含量的增加[15]。但由于 H,O,和 K,Cr,O,的氧化性强弱不同,使得生物炭抗 氧化能力略有差异。生物炭的 FTIR 和元素分析结 果也表明,随着热解温度的升高,生物炭中会产生 更多的芳香族物质,从而提高了生物炭的稳定性, 但700 ℃高温下生物炭组分存在二次分解,使得 500 ℃制备的生物炭具有最强的抗氧化能力。

3 结论

从试验结果和分析可以看出,生物炭热解温度

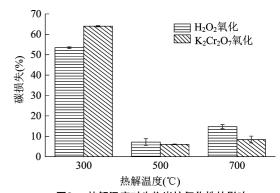


图3 热解温度对生物炭抗氧化性的影响

对生物炭稳定性有决定性作用。随着热解温度升 高,生物炭的 H 和 O 含量下降, C 含量增加。生物 炭的 H/C 和 O/C 随着热解温度的升高而降低,表 明生物炭的芳香化程度和稳定性增加。光谱和热 重分析表明,随着热解温度的升高,生物炭中的不 稳定性的含氧官能团总数减少、烷基链趋于芳香化 和生物炭热稳定性增加,表明热解温度的升高,生 物炭由软质碳向硬质碳转化,生物炭的热稳定性增 加。生物炭的化学氧化分析表明,随着热解温度增 加,生物炭的抗氧化稳定性增加,而在700℃条件制 备的生物炭可能生成了易氧化的碳,使得相比于 500 ℃条件制备的生物炭抗氧化能力略有降低。元 素分析和热重分析在一定程度上能说明生物炭的 稳定性,但是当生物炭施入土壤中,由于微生物的 分解氧化作用,采用化学氧化法更能准确地表明生 物炭的稳定性。

参考文献:

- [1]刘笑生,陆海鹰,崔红标,等. 秸秆生物炭还田应用及环境风险综述[J]. 江苏农业科学,2018,46(24):28-35.
- [2] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio char sequestration in terrestrial ecosystems - a review [J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2006, 11(2):395-419.
- [3] Yousaf B, Liu G, Wang R, et al. Investigating the biochar effects on

- c mineralization and sequestration of carbon in soil compared with conventional amendments using the stable isotope (δ^{13} C) approach [J]. Global Change Biology Bioenergy, 2017, 9(6):1085 1099.
- [4] Weng Z H, van Zwieten L, Singh B P, et al. Biochar built soil carbon over a decade by stabilizing rhizodeposits [J]. Nature Climate Change, 2017, 7(5):371-376.
- [5] Herath H, Camps arbestain M, Hedley M J, et al. Experimental evidence for sequestering C with biochar by avoidance of CO₂ emissions from original feedstock and protection of native soil organic matter [J]. Global Change Biology Bioenergy, 2015, 7(3):512 – 526.
- [6] 荣 荣,郑育声,杨林生,等. 生物炭对鸡粪堆肥过程中氨气排放的影响[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):236-240.
- [7] Masek O, Brownsort P, Cross A, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar [J]. Fuel, 2013, 103:151-155.
- [8] Fang Y, Singh B, Singh B P. Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils [J]. Soil biology and biochemistry, 2015,80:136-145.
- [9] Nguyen B T, Lehmann J, Hockaday W C, et al. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9):3324-3331.
- [10] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory produced black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1295 1301.
- [11] 陈静文,张 迪,吴 敏,等. 两类生物炭的元素组分分析及其 热稳定性[J]. 环境化学,2014,33(3):417-422.
- [12]陆海楠,胡学玉,刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响 [J]. 环境科学与技术,2013,36(8):11-14.
- [13] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1 naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. Chemosphere, 2009, 76(1):127 – 133.
- [14] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios[J]. Carbon Management, 2010,1(2):289 – 303.
- [15]李飞跃,陶进国,汪建飞,等. 不同温度下制备花生壳生物炭的结构性质差异[J]. 环境工程学报,2017,6(6):3726-3730.
- [16] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review[J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35(4):219 –230.
- [17] Yang Y, Sun K, Han L, et al. Effect of minerals on the stability of biochar[J]. Chemosphere, 2018, 204; 310 317.
- [18] 顾博文,曹心德,赵 玲,等. 生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响[J]. 农业环境科学学报,2017,36(3):591-597.
- [19] Li F, Cao X, Zhao L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (19):11211 - 11217.
- [20] Xiao R, Wang JJ, Gaston LA, et al. Biochar produced from mineral salt impregnated chicken manure; fertility properties and potential for carbon sequestration [J]. Waste management, 2018, 78:802 810.

- [21] Leng L, Huang H, Li H, et al. Biochar stability assessment methods; a review[J]. The science of the total environment, 2019, 647;210-222.
- [22] Hossain M K, Strezov V, Chan K, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92
- [23] Jindo K, Mizumoto H, Sawada Y, et al. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues [J]. Biogeosciences, 2014, 11(23):6613-6621.
- [24] Mohanty P, Nanda S, Pant K K, et al. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood; effects of heating rate[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2013, 104:485-493.
- [25] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant Biomass - Derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1247 - 1253.
- [26] Aller M F. Biochar properties: transport, fate, and impact [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46 (14/15):1183-1296.
- [27] Li S, Chen G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures [J]. Waste management, 2018, 78: 198 – 207.
- [28]潘萌娇,孙 姣,贺 强,等. 热解终温和加热速率对棉杆热解生物炭的影响研究[J]. 河北工业大学学报,2014,43(5):60-66.
- [29]刘青松,赵丽芳. 热解温度对生物炭表面性质及释放氮磷的影响[J]. 农业资源与环境学报,2016,33(2):164-169.
- [30] 王震宇, 刘国成, Xing M C, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12):4735 4744.
- [31] 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.
- [32] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的 影响[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所,2017.
- [33] 林贵英,陈 伟,刘文质,等. 热解温度对稻壳生物炭特性的影响[J]. 沈阳农业大学学报,2017,48(4):456-461.
- [34] Rafiq M K, Bachmann R T, Rafiq M T, et al. Influence of pyrolysis temperature on physico – chemical properties of corn stover (*Zea mays L.*) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance [J]. PLoS One, 2016, 11(6): e0156894.
- [35] Al Wabel M I, Al Omran A, El Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. Bioresource Technology, 2013, 131:374 - 379.
- [36] Kim K H, Kim J Y, Cho T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. Bioresource Technology, 2012, 118:158-162.
- [37] Chen D, Yu X, Song C, et al. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar [J]. Bioresource Technology, 2016, 218:1303 1306.