

孙晓芳,刘志伟,来 祺,等. 生物炭及其老化对土壤中多菌灵吸附和降解的影响[J]. 江苏农业科学,2021,49(18):228-234.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.18.038

生物炭及其老化对土壤中多菌灵吸附和降解的影响

孙晓芳,刘志伟,来 祺,陈思杰,王鸣华,施海燕

(南京农业大学植物保护学院,江苏南京 210095)

摘要:为探究生物炭对多菌灵环境行为的影响,挖掘生物炭在农业中的应用潜力,以稻秆炭、果壳炭、椰壳炭为试验材料,通过室内模拟试验研究不同种类生物炭及其老化方式对东北黑土中多菌灵吸附性能和多菌灵土壤降解的影响。结果表明,与对照土壤相比,在东北黑土中添加 3 种生物炭,多菌灵的最大吸附容量分别从 $46.3 \mu\text{g/g}$ 提高至 $117.3 \mu\text{g/g}$ (稻秆炭)、 $215.2 \mu\text{g/g}$ (果壳炭),椰壳炭对多菌灵的吸附影响不大。稻秆炭和果壳炭分别经过 3 种不同的方式老化后添加到东北黑土中,2 种生物炭经自然老化和氧化老化后的理论最大吸附量均下降,而经物理老化后两者理论最大吸附量都增加。此外,3 种生物炭均能加速多菌灵在土壤中的降解,降解半衰期分别缩短了约 5.1 (果壳炭)、1.1 (稻秆炭)、0.7 倍 (椰壳炭)。

关键词:多菌灵;生物炭;老化;吸附;降解

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2021)18-0228-06

多菌灵是一种广谱型苯并咪唑类杀菌剂,可用于叶面喷雾、种子处理和土壤处理等,可以有效防治由真菌引起的多种作物病害,在我国使用广泛,使用量大^[1]。但多菌灵化学性质稳定,存在严重的残留污染问题,其化学结构式见图 1。徐世积等研究了多菌灵在油菜植株和土壤中的降解动态,试验结果表明,多菌灵在油菜植株中较土壤中降解缓慢,半衰期大约为 32 d^[2]。Aire 发现高剂量的多菌灵会破坏试验动物的睾丸,导致不育^[3]。

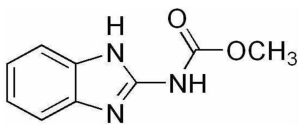


图1 多菌灵化学结构式

农业上的水稻秸秆、果壳、椰壳等农副产物,一般采用露天焚烧或直接还田的方式进行处理,在一定程度上也会直接或间接引起温室气体过量排放环境污染问题^[4]。农业生产中常见的生物炭是指由生物质(秸秆、木屑、禽畜粪便、污泥等)在完全或部分缺氧状态下高温($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$)慢热解生成的一类

富含碳、高度芳香化的固态物质,其具有丰富的孔隙结构和表面官能团,具有较大的比表面积和较强的稳定性^[5]。已有相关报道指出,生物炭能够减弱温室效应及重金属污染对农业生产的影响^[6-7];此外,经生物炭改良过的土壤可以增强对农药的吸附能力,减少农药的淋溶,进而减小对土壤生物的影响^[8-10]。邵翼飞等在研究生物炭对噻虫胺在土壤中的吸附剂降解的影响中,重点发现了生物炭制备过程中不同的热解温度和原材料的使用会显著改变生物炭-土壤混合体系的理化性质,进而影响其对噻虫胺的吸附与降解^[11]。此外,白金龙等研究发现,在对水中新烟碱类杀虫剂的去除方面,较自然条件下的生物炭,实验室条件下的生物炭具有更优的结构和性质,更有利于其对啉虫脒和噻虫胺的吸附和去除^[12]。生物炭在土壤中的应用被认为是提高土壤质量和碳长期固存的一种机制,然而,生物炭对农药行为的影响,特别是长期而言,仍然不太明确,现有多项研究表明土壤和生物炭的互作及生物炭的老化会对这一过程造成影响^[13-14]。Ren 等研究了不同老化期的生物炭改良土壤中阿特拉津和菲的吸附影响,结果显示生物炭的表面积随着老化的时间先增大后减小,生物炭改良土壤中阿特拉津和菲的吸附量先增加后明显减少^[15]。矿物颗粒可以覆盖生物炭的反应表面,从而减小生物炭对农药等有机化合物吸附的能力^[16],但生物炭老化对其吸附能力的影响仍需进一步研究。

收稿日期:2021-01-22

基金项目:国家重点研发计划(编号:2016YFD0200207)。

作者简介:孙晓芳(1996—),女,安徽阜阳人,硕士研究生,从事农药残留与环境毒理研究。E-mail:2019102124@njau.edu.cn。

通信作者:施海燕,博士,副教授,从事农药残留与环境毒理研究。

Tel:(025)84395479;E-mail:yanzishy@njau.edu.cn。

针对多菌灵在农田中的残留污染问题以及农业生产中缺乏可进一步加快土壤中农药降解的材料,本研究利用模拟试验探究 3 种生物炭对多菌灵的吸附和降解特性的影响,确定 2 种可实际施用于田间的生物炭材料,旨在为降低农田中多菌灵的残留量及其对土壤环境的毒害作用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试材料 试验材料主要有 99.7% 多菌灵标准品 (Dr. Ehrenstorfer GmbH)、 CaCl_2 (分析纯,广西西陇化工股份有限公司)、5.5% 次氯酸钠 (上海博景化工有限公司)、乙腈 (分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司)、果壳炭 (巩义市北山口竹清洁活

性炭厂)、稻秆炭 (溧阳市德胜活性炭厂)、椰壳炭 (郑州市永信净水材料有限公司)、东北黑土 (采自吉林省长春市),3 种生物炭基本生产性指标见表 1。

1.1.2 试验仪器设备 试验仪器主要有 Agilent 1260 高效液相色谱仪 (UV 检测器,美国 Agilent 科技有限公司)、R-200 型旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI 公司)、BS110S 电子天平 (瑞士塞多利斯天平有限公司)、CQ25-12D 超声波清洗机 (宁波江南仪器厂)、振荡培养箱 (上海知楚仪器有限公司)、TDL-40B 台式离心机 (上海安亭科学仪器有限公司)、Vortex Genius 3 涡流混合器 (德国 IKA 集团)、DFNW-3L 氮气发生器 (上海精密科学仪器有限公司)、有机系针式过滤器 (上海安谱实验科技股份有限公司)。

表 1 3 种生物炭基本生产性能指标

类型	粒度 (目)	pH 值	比表面积 (m^2/g)	碘吸附值 (mg/g)	总孔容积 (cm^3/g)	灰分 (%)
果壳炭	80	6.5~8.5	1 000	800~1 100	—	<5
稻秆炭	150	7.0~9.0	>1 200	>1 100	>0.9	<5
椰壳炭	8~16	7.0~8.5	950~1 250	900~1 250	—	<3

1.1.3 色谱条件 色谱柱:Agilent Eclipse Plus C_{18} 色谱柱 (250 mm×4.6 mm,5 μm);柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$;流动相为乙腈:0.01% 乙酸水溶液=20:80 (体积比),流速为 0.7 mL/min;检测波长为 281 nm;进样量为 20 μL 。在此条件下,多菌灵的保留时间为 8.91 min,多菌灵标样色谱图见图 2。

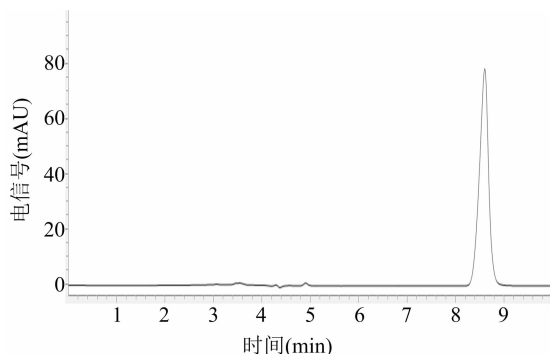


图2 多菌灵标样色谱图

1.2 试验方法

1.2.1 试验土壤预处理及生物炭的老化 称取 1 000 g 东北黑土于烧杯中,加水至土壤饱和持水量的 40%,用保鲜膜将烧杯封口,置于人工气候箱中恒温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 恒湿 (75%) 预培养 2 周,阴干、碾碎、过 80 目筛备用。对供试 2 种生物炭 (果壳炭和稻秆

炭)进行人工加速模拟老化试验^[17-18]。(1)自然老化:将 2 种生物炭放入塑料容器中,置于室外阳光通风处,持续培养 3 个月,进行自然老化。(2)物理老化:冻融循环试验模拟。分别称取 4.0 g 2 种生物炭于 50 mL 离心管,按照固液比 1 g:2 mL 加入无菌水,保证生物炭都被充分浸润。每天在 -80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻 6 h,再在室温条件下放置融化 18 h,持续 3 个周期 (30 d/周期)。冻融结束后,用氮气吹干,称其质量后,装在密封的自封袋中备用。(3)化学 (氧化)老化:分别称取 4.0 g 2 种生物炭于 50 mL 离心管,以固液比 1 g:10 mL 加入 5.5% 次氯酸钠溶液,在 (25±1) $^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 9 h,离心去除上清。重复 3 次,然后用无菌水洗至无 Cl^- 溶出。再用氮气吹干,称其质量后,装在密封的自封袋中备用。

1.2.2 吸附试验 分别称取 50.0 g 预培土于 250 mL 具塞三角瓶中,按照 0.5% 的质量比分别加入 3 种生物炭及 2 种老化生物炭,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、250 r/min 条件下于振荡培养箱中振摇 12 h。使生物炭与预培土充分混匀,另设无添加生物炭土壤对照。参照《化学农药环境安全评价试验准则》第 4 部分:土壤吸附/解吸试验^[19],采用振荡平衡法,对供试生物炭土进行土壤吸附试验。

吸附动力学试验:取若干 250 mL 锥形瓶,分别称取上述 5 种生物炭土 2.0 g 于锥形瓶,按照水土比为 100 mL : 1 g 加入 200 mL 质量浓度为 1 mg/L 的多菌灵水溶液(加入 0.01 mol/L 氯化钙维持离子强度),用封口膜将锥形瓶封好。在 25 ℃, 220 r/min 条件下于振荡培养箱中振摇 24 h,分别于 0.5、1、2、3、4、5、12、24 h 取适量土壤悬浊液至具塞离心管中,4 000 r/min 离心 5 min,取上清 1.5 mL 过 0.22 μm 水相滤膜,再进行高效液相色谱检测,每个处理重复 3 次。

等温吸附试验:取若干 250 mL 锥形瓶,分别称取上述 5 种生物炭土 2.0 g 于锥形瓶,按照水土比为 20 mL : 1 g 加入 40 mL 质量浓度分别为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 的多菌灵水溶液(加入 0.01 mol/L 氯化钙维持离子强度),用封口膜将锥形瓶封好。在 25 ℃, 220 r/min 条件下于振荡培养箱中振摇 12 h 后,取土壤悬浊液至离心管中,4 000 r/min 离心 5 min,取上清 2 mL,过 0.22 μm 水相滤膜,再进行高效液相色谱检测,每个处理重复 3 次。

1.2.3 降解试验 参照“1.2.2”节分别设置 0.3% 果壳炭土、0.3% 稻秆炭土、0.3% 椰壳炭土、0.6% 果壳炭土、0.6% 稻秆炭土、0.6% 椰壳炭土处理组,另设无添加生物炭土壤对照。

1.2.3.1 多菌灵在不同生物炭土壤中的降解 分别称取 50.0 g 上述供试土壤于 250 mL 锥形瓶中,加入多菌灵标准溶液,使土壤中的添加浓度为 5 mg/kg,再用纯水调节土壤含水量至饱和含水量的 60%,置于常温培养箱内避光培养,分别于 0、7、14、21、28、35、42 d 取样检测多菌灵含量。每个处理重复 3 次。培养过程中要及时调节土壤含水量,使其保持原有持水状态。

1.2.3.2 土壤样品中多菌灵的检测 准确称取 10.0 g 土壤样品于 100 mL 离心管中,加入 40 mL 甲醇,涡旋 5 min,超声 10 min,4 000 r/min 离心 5 min,取全部上清,再加入 20 mL 甲醇,重复上述操作,合并上清液,用氮气吹干,2 mL 流动相定容后过 0.22 μm 有机相滤膜,再进行高效液相色谱检测。

1.3 数据分析

1.3.1 多菌灵的吸附模型 吸附动力学试验采用准一级动力学方程[公式(1)]、准二级动力学方程[公式(2)]进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t; \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{t}{q_e}. \quad (2)$$

式中: q_t 和 q_e 分别表示在 t 时刻和平衡时刻的吸附容量,μg/g; K_1 表示准一级动力学速率常数,min⁻¹; K_2 表示准二级动力学速率常数,g/(μg·min)。

等温吸附试验采用 Langmuir、Freundlich 方程进行数据拟合:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}; \quad (3)$$

$$\ln q_e = n \ln C_e + \ln K_f. \quad (4)$$

式中: C_e 表示平衡时的污染物浓度,μg/L; q_e 和 q_m 分别表示平衡吸附容量和最大吸附容量,μg/g; K_L (L/μg) 和 K_f (μg¹⁻ⁿ·Lⁿ/μg) 分别是 Langmuir 常数、Freundlich 常数; n 为吸附等温线非线性指数。

1.3.2 多菌灵降解动力学 多菌灵在土壤中的降解通过一级动力学方程拟合,土壤降解动力学方程和降解半衰期按公式(5)和公式(6)进行计算:

$$C_t = C_0^{-kt}; \quad (5)$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = 0.693/K. \quad (6)$$

式中: C_0 和 C_t 分别表示多菌灵的初始浓度和 t 时刻多菌灵在土壤中的浓度; K 为速率常数(d⁻¹); t 为降解时间(d); $T_{1/2}$ 为降解半衰期(d⁻¹)。

2 结果与分析

2.1 3 种生物炭对土壤中多菌灵吸附的影响

由图 3 可知,开始 2 h 内各个组的吸附速率均非常快,多菌灵的吸附方式主要为表面吸附;在之后 2~5 h,多菌灵吸附的速度相对放缓,这可能是由于生物炭表面的活性位点被占据,导致吸附速率越来越慢;5 h 后,多菌灵在溶液中的浓度逐渐达到了平衡。从吸附动力学曲线可以看出,添加的生物炭对多菌灵的吸附能力影响大小顺序为果壳炭 > 稻秆炭 > 椰壳炭。吸附动力学速率方程的拟合结果见表 2。与准一级动力学速率方程相比,准二级动力学速率方程对吸附多菌灵的动力学过程的拟合效果较好($r^2 > 0.94$),准二级吸附模型是以化学吸附为前提,因此认为添加 3 种生物炭后,多菌灵在土壤中的吸附过程主要为化学吸附所控制^[20]。 K_2 决定溶液达到平衡的难易程度, K_2 越大越容易达到平衡,从结果可以看出, K_2 的大小顺序为果壳炭土 > 稻秆炭土 > 椰壳炭土,表明含吸附能力越强的生物炭,溶液中的多菌灵越容易达到平衡。

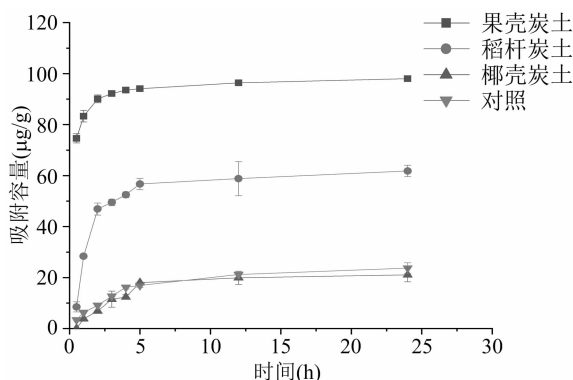


图3 多菌灵在不同种生物炭土中的吸附动力学曲线

表 2 不同生物炭土对多菌灵吸附的动力学参数

吸附对象	处理	准一级动力学参数			准二级动力学参数			
		q_e (μg/g)	K_1 (min ⁻¹)	r^2	q_e (μg/g)	q_e^2	K_2 [g/(μ·gmin)]	r^2
多菌灵	果壳炭土	97.27	4.00	0.709	100.36	10 072.1	0.108	0.960
	稻秆炭土	66.24	3.73	0.644	73.00	6 235.22	0.105	0.947
	椰壳炭土	34.32	0.86	0.693	40.11	1 836.12	0.019	0.965
	对照	30.46	0.62	0.984	36.02	1 297.44	0.020	0.961

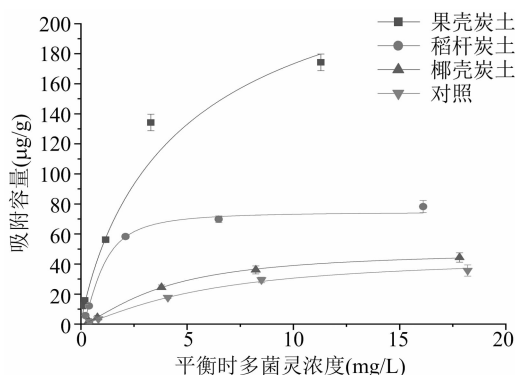


图4 多菌灵在不同种生物炭土中的等温吸附曲线

表 3 多菌灵在不同生物炭土中的吸附等温方程拟合参数

吸附对象	处理	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
		K_L (L/μg)	q_m (μg/g)	r^2	K_f (μg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /μg)	n	r^2
多菌灵	果壳炭土	0.43	215.2	0.971	40.41	1.52	0.897
	稻秆炭土	0.21	117.3	0.982	14.93	1.49	0.922
	椰壳炭土	0.19	47.4	0.966	9.53	1.83	0.917
	对照	0.15	46.3	0.979	8.19	1.74	0.939

(210.3 μg/g) > 氧化老化(147.5 μg/g); 稻秆炭土经 3 种不同方式老化后对多菌灵的吸附与 Langmuir 方程($r^2 > 0.981$)和 Freundlich 方程($r^2 > 0.922$)拟合都有较好的相关性,且 Langmuir 方程拟合的理论最大吸附量 q_m 大小顺序同果壳生物炭土。经物理老化后,果壳炭土对多菌灵的吸附能力略有提高,理论最大吸附量由 215.23 μg/g 提高到 232.31 μg/g;而

多菌灵在添加不同生物炭的东北黑土中的等温吸附试验结果(图 4,表 3)表明,添加不同生物炭的东北黑土对多菌灵的吸附符合 Langmuir 方程($r^2 > 0.966$),添加不同生物炭对多菌灵吸附能力的影响差异较大,理论最大吸附量 q_m 表现为果壳炭土(215.2 μg/g) > 稻秆炭土(117.3 μg/g) > 椰壳炭土(47.4 μg/g) > 对照(46.3 μg/g)。添加果壳炭和稻秆炭土壤对多菌灵的理论最大吸附量分别比对照增加了 4、2 倍。

2.2 不同老化方式对生物炭吸附能力的影响

果壳炭和稻秆炭经老化后对多菌灵的吸附能力均产生了影响(图 5),与未经老化生物炭土相比,物理老化后,2 种生物炭土对多菌灵的吸附能力均提高,而经自然老化和氧化老化后,2 种生物炭土对多菌灵的吸附能力均降低,氧化老化下降的幅度大于自然老化。由表 4 可知,老化后的果壳炭土对多菌灵的吸附符合 Langmuir 方程($r^2 > 0.962$),拟合的理论最大吸附量 q_m 的大小顺序为物理老化(232.3 μg/g) > 未老化(215.2 μg/g) > 自然老化

稻秆炭土对多菌灵的吸附能力大幅提高,理论最大吸附量由原来的 117.26 μg/g 提高到 207.32 μg/g。

2.3 生物炭对土壤中多菌灵降解的影响

多菌灵在不同生物炭土中的降解符合一级动力学模型(图 6)。在室内条件下,多菌灵在对照土、0.3% 果壳炭土、0.6% 果壳炭土、0.3% 稻秆炭土、0.6% 稻秆炭土、0.3% 椰壳炭土和 0.6% 椰壳炭土

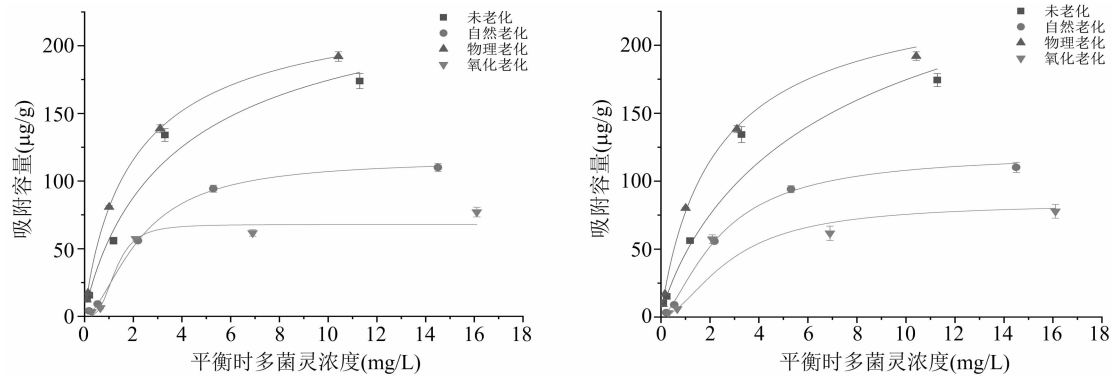


图5 多菌灵在老化果壳炭土(左)、老化稻秆炭土(右)中的等温吸附曲线

表 4 多菌灵在 2 种老化生物炭土壤中的吸附等温方程拟合参数

处理	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
	K_L	q_m ($\mu\text{g/g}$)	r^2	K_f	n	r^2
未老化果壳炭土	0.427	215.23	0.971	40.41	1.52	0.897
自然老化果壳炭土	0.071	210.28	0.962	13.23	1.20	0.708
物理老化果壳炭土	0.483	232.31	0.978	50.67	1.45	0.816
氧化老化果壳炭土	0.084	147.51	0.964	10.25	1.27	0.917
未老化稻秆炭土	0.209	117.26	0.982	14.93	1.49	0.922
自然老化稻秆炭土	0.118	111.39	0.981	10.11	1.30	0.926
物理老化稻秆炭土	0.149	207.32	0.988	20.85	1.30	0.929
氧化老化稻秆炭土	0.117	44.75	0.997	3.89	1.38	0.969

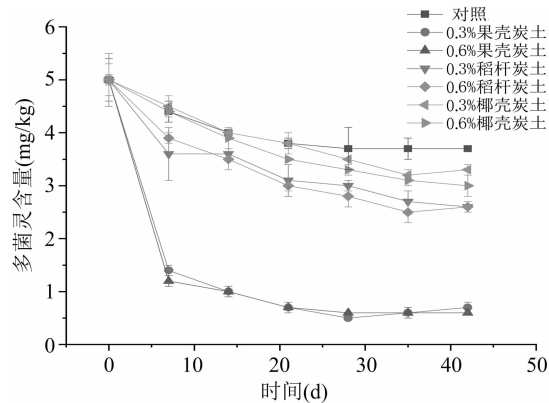


图6 室内条件下不同生物炭对多菌灵降解的影响

中的降解半衰期分别为 99.0、16.2、16.1、49.5、43.3、63.0、53.3 d。结果表明,果壳炭对多菌灵降解的促进效果最强,稻秆炭次之,椰壳炭最弱,降解半衰期分别约缩短了 5.1、1.1、0.7 倍。椰壳炭吸附多菌灵的能力较弱,添加初期对土壤中有效态多菌灵的浓度影响不大,但随着时间的变化,添加 0.3% 椰壳炭和 0.6% 椰壳炭处理组多菌灵的含量均明显少于对照组。

3 讨论与结论

多菌灵是一种能够有效防治由真菌引起的多

种作物病害的广谱性杀菌剂,在国内应用广泛,但由于农药的不合理应用存在严重的残留污染问题。本研究通过在东北黑土中添加 3 种生物炭,研究生物炭对多菌灵土壤吸附的影响,结果表明,添加果壳生物炭和稻秆生物炭后,可使土壤对多菌灵的吸附容量增加,即生物炭能成为生物炭-土壤体系吸附多菌灵的主导因素^[21],而添加椰壳炭对多菌灵的理论最大吸附量与对照没有明显差异。在对污染土壤修复方面,生物炭由于其多孔结构和表面丰富的含氧官能团,使得其可以作为去除污染物的良好吸附剂^[22]。生物炭的类型是影响生物炭吸附性能的一个重要因素,取决于不同原材料在制备生物炭过程中的微孔隙数量变化,从而导致生物炭比表面积大小差异。在袁帅等的研究中,壳类生物炭比表面积较其他几类生物炭都大,其他依次为粪污、秸秆、木质和污泥^[23]。生物炭比表面积越大,碳氧比越大,其亲水性和极性降低,对疏水性污染物亲和力增强,即表现为对有机污染物吸附作用增强。本试验结果与此结论相符,果壳炭和稻秆炭均可以快速地吸附土壤中的多菌灵,且果壳炭的吸附能力强于稻秆炭。

施入土壤中生物炭在老化过程中伴随着一系

列生物非生物作用,其理化性质随之发生变化,进而生物炭的老化必然会对土壤中污染物的吸附产生影响。本研究结果表明,稻秆炭和果壳炭经过 3 种不同的方式老化后添加到土壤中,其等温吸附试验结果符合 Langmuir 方程。经物理老化后,2 种生物炭对多菌灵的理论最大吸附量都增加,经自然老化和氧化老化后对多菌灵的理论最大吸附量均降低,这与吴文卫等的研究结果^[24]相符。此外,何丽芝等关于新垦红壤和熟化红壤的研究中表明,添加新鲜的竹炭和稻草炭均增加了土壤对吡虫啉的吸附,而自然老化处理后的土壤吸附能力降低,是由于土壤中的水溶性有机物(DOM)占据生物炭的吸附位点并堵塞其孔隙所致^[25]。文方园等选择过氧化氢作为氧化剂模拟了生物炭化学老化过程,进而对其老化前后的表面性质及对双酚 A 的吸附性能进行表征^[26]。结果显示,经氧化老化后,生物炭芳香结构被破坏的同时其表面生成大量含氧自由基,使极性增强,水分子与含氧官能团通过氢键结合生成水膜,覆盖表面吸附活性位点从而导致生物炭对有机污染物双酚 A 的吸附作用减弱。

生物炭施用到土壤中会通过多种相互作用改变土壤体系的结构和性质进而影响农药的降解行为。研究表明,3 种生物炭均能加速多菌灵在土壤中的降解,果壳炭对多菌灵降解的促进效果最强,稻秆炭次之,椰壳炭最弱。可能是由于添加生物炭能够增加土壤的有机碳、腐殖质和有机质的含量,提高了土壤酶活力,进而改变土壤中微生物群落结构,从而有利于土壤中微生物对污染物的降解作用^[27-28]。黄拓研究发现,土壤中多菌灵的降解会因土壤类型以及微生物的存在而发生变化,生物炭对土壤多菌灵降解的影响亦会受其添加比例的影响,增加生物炭的添加量对多菌灵的降解速率有所增强^[29]。但农药在土壤中的降解行为会受到土壤对农药的吸附能力的影响,添加生物炭的土壤对农药的吸附能力大大增强,可能导致农药在土壤中的降解速率减慢,这方面还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 李立颖,姜兴荣,梁爽,等. 多菌灵在苹果生产中的农药残留表现和生产建议[J]. 北方园艺,2019(14):177.
- [2] 徐世积,何影,李思齐,等. 环境中可电离有机化合物生物有效性研究进展[J]. 生态与农村环境学报,2017,33(5):385-395.
- [3] Aire T A. Short-term effects of carbendazim on the gross and microscopic features of the testes of Japanese quails (*Coturnix coturnix japonica*) [J]. Anatomy and Embryology,2005,210(1):43-49.
- [4] 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.
- [5] 王凡,屈忠义. 生物炭对盐渍化农田土壤的改良效果研究进展[J]. 北方农业学报,2018,46(5):68-75.
- [6] 李佳,邓钧尹,周伟,等. 生物炭与硝化抑制剂对菜地综合温室效应的影响[J]. 江苏农业学报,2020,36(5):1205-1211.
- [7] 蒋欣梅,薛冬冬,于锡宏,等. 玉米秸秆生物炭对镉污染土壤中小白菜生长的影响[J]. 江苏农业学报,2020,36(4):1000-1006.
- [8] 雷文娟,周向阳. 生物炭对农药降解产物三氯吡啶醇在土壤中迁移的影响研究[J]. 农业工程学报,2019,35(10):173-180.
- [9] 王欣钰,高斯,孙长龙,等. 生物炭对污染土壤修复的研究进展[J]. 辽宁化工,2020,49(4):402-404,407.
- [10] Mendes K F, De Sousa R N, Goulart M O, et al. Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three ³H- and ¹⁴C-labelled pesticides in soils [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2020,324(3):1373-1386.
- [11] 邵翼飞,张鹏,刘爱菊. 生物炭对噻虫胺在土壤中吸附和降解的影响[J]. 农业环境科学学报,2019,38(11):2520-2527.
- [12] 白金龙,郭丽,石冬瑾,等. 杉木生物炭对水中啉虫脒和噻虫胺的吸附特性[J]. 环境工程学报,2020,14(12):3339-3351.
- [13] Trigo C, Spokas K A, Cox L, et al. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2014,62(45):10855-10860.
- [14] Zhang X K, Sarmah A K, Bolan N S, et al. Effect of aging process on adsorption of diethyl phthalate in soils amended with bamboo biochar[J]. Chemosphere,2016,142(12):28-34.
- [15] Ren X H, Sun H W, Wang F, et al. Effect of aging in field soil on biochar's properties and its sorption capacity [J]. Environmental Pollution,2018,242:1880-1886.
- [16] 刘先才,平英华,韩柏和,等. 秸秆综合利用技术装备发展中存在的问题及对策[J]. 安徽农学通报,2019,25(增刊1):105-108.
- [17] Tan L S, Ma Z H, Yang K Q, et al. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars [J]. The Science of the Total Environment,2020,699:134223.
- [18] Hale S E, Hanley K, Lehmann J, et al. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar [J]. Environmental Science & Technology,2011,45(24):10445-10453.
- [19] 国家市场监督管理总局. 化学农药环境安全评价试验准则第4部分:土壤吸附/解吸试验:GB/T 31270.1—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014:37-43.
- [20] Ma Y, Zhou Q, Li A M, et al. Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of *p*-nitrophenol and chlorotetracycline [J]. Journal of Hazardous Materials,2014,266:84-93.

李国亭,李康丽,张帅阳,等. 木质纤维素生物炭对亚甲基蓝和四环素的吸附对比研究[J]. 江苏农业科学,2021,49(18):234-240.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.18.039

木质纤维素生物炭对亚甲基蓝和四环素的吸附对比研究

李国亭¹, 李康丽¹, 张帅阳¹, 刘迎旭², 王 宁², 谭云飞²

(1. 华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450046; 2. 郑州市污水净化有限公司,河南郑州 450000)

摘要:以木质纤维素为原料,采用限氧热解法制备木质纤维素生物炭,以亚甲基蓝和四环素为目标污染物,通过批试验方法考察了生物炭热解温度和溶液初始 pH 值条件等对吸附的影响,以及吸附的动力学和热力学。研究结果发现,热解温度为 300 ℃时木质纤维素生物炭对 2 种污染物的吸附能力最强。酸化和未酸化处理木质纤维素生物炭对 2 种污染物的吸附能力有明显的差异,溶液初始 pH 值条件对吸附过程有较大影响。吸附动力学研究表明,2 种污染物在木质纤维素生物炭上的吸附可能以化学吸附为主。由 Langmuir 吸附等温方程知,298 K 时木质纤维素生物炭对亚甲基蓝和四环素的最大吸附量分别达到 437.6 mg/g 和 1 090.1 mg/g。热力学分析证明生物炭对 2 种污染物的吸附过程均为自发和吸热过程。

关键词:木质纤维素生物炭;亚甲基蓝;四环素;吸附动力学;吸附热力学

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2021)18-0234-07

生物炭(biochar)是木材、动物粪便、秸秆、树叶等生物质在缺氧条件下生成的热解残余物,属于黑炭的一种,因原材料生物质来源广泛而得到广泛关注^[1-3]。其主要组成元素为碳、氢、氧、氮等,含碳量多在 70% 以上。生物炭具有高度的芳香化结构,这种结构特点使其具有更高的化学和生物学稳定性,可长期保存于环境和古沉积物中而不易被矿化,其半衰期长达 1 400 年,因此被认为是稳定的 CO₂ 碳库^[4]。同时,研究发现,生物炭具有发达的孔隙结

构,较大的比表面积及丰富的羧基、酚羟基和酸酐等表面官能团,这些独特的表面物理化学结构特点使得生物炭具有良好的吸附效果和稳定性,能够有效吸附环境介质中的有机和无机污染物^[5-9]。

目前,有各种处理方法包括高级氧化和吸附等用来去除水中的有机污染物,在这些方法中,吸附法因低价、高效、操作简单以及无有毒副产物产生等特点受到广泛应用^[10]。木质纤维素是使用天然木材经过化学与物理方法处理获得的有机絮状物质,是一种绿色环保的材料^[11-12]。它具有比表面积大、延展性佳、无毒无味、分散性好等优点^[13-15],广泛用于建筑与家居行业。本研究以木质纤维素为原材料,采用限氧热解法制备了木质纤维素生物炭,将其用于去除水中有机污染物研究。在水溶液中,亚甲基蓝是正电性的,酸性橙 II 是负电性的,而

收稿日期:2021-02-06

基金项目:国家自然科学基金(编号:51378205);中英“一带一路”合作项目。

作者简介:李国亭(1977—),男,河南叶县人,博士,教授,主要从事水处理物化处理技术及应用研究。E-mail:liguoting@ncwu.edu.cn。

[21] 张涵瑜,王兆炜,高俊红,等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学,2016,37(2):689-696.

[22] Joseph S D, Campsarbest A M, Lin Y, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil [J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48: 501-515.

[23] 袁 帅,赵立欣,孟海波,等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. 植物营养与肥料学报,2016,22(5):1402-1417.

[24] 吴文卫,周丹丹. 生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制[J]. 农业环境科学学报,2019,38(1):7-13.

[25] 何丽芝,张小凯,吴慧明,等. 生物质炭及老化过程对土壤吸附吡虫啉的影响[J]. 环境科学学报,2015,35(2):535-540.

[26] 文方园,陈 建,田路萍,等. 过氧化氢氧化对生物炭表面性质

的改变及其对双酚 A 吸附的影响[J]. 生态毒理学报,2016,11(2):628-635.

[27] Ninslen S, Minchin T, Kimber S, et al. Comparative analysis of the microbial communities in agricultural soil amended with enhanced biochars or traditional fertilisers [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014, 191: 73-82.

[28] Chen J, Sun X, Lin L, et al. Change in active microbial community structure, abundance and carbon cycling in an acid rice paddy soil with the addition of biochar[J]. European Journal of Soil Science, 2016, 67(6):857-867.

[29] 黄 拓. 污泥生物炭的制备及对土壤中多菌灵吸附和降解的影响研究[D]. 深圳:深圳大学,2018.