

# 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用

张 鹏<sup>1</sup>, 武健羽<sup>1</sup>, 李 力<sup>1</sup>, 刘 娅<sup>1</sup>, 孙红文<sup>1\*</sup>, 孙铁珩<sup>2</sup>

(1. 南开大学环境科学与工程学院教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300071; 2. 中科院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 以猪粪为原料, 在不同温度下制备生物炭, 并对其进行除灰处理, 研究了不同处理温度和灰分含量的生物炭与西维因的相互作用。猪粪制备的生物炭含有无机矿物、不定型有机质和结晶态芳香碳, 且随处理温度升高, 灰分含量增加, BET比表面积增加。生物炭对西维因的吸附表现为非线性, 等温线符合Freundlich方程, 且随生物炭制备温度的升高, 非线性增强。生物炭除灰后, 吸附作用大大增强, 表明有机碳与无机成分复合造成其一部分吸附点位的损失。生物炭对西维因的吸附由亲脂性分配与特殊作用力构成, 随着生物炭不同以及西维因浓度的变化, 吸附机制发生变化。生物炭可提高溶液pH, pH随生物炭添加量和处理温度而升高, 生物炭含有的矿物对西维因水解具有催化作用, 其水解速率及程度与生物炭灰分含量呈正相关。

**关键词:** 生物炭; 猪粪; 西维因; 吸附; 催化水解

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)02-0416-06

## Sorption and Catalytic Hydrolysis of Carbaryl on Pig-Manure-Derived Biochars

ZHANG Peng<sup>1</sup>, WU Jian-yu<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>, LIU Ya<sup>1</sup>, SUN Hong-wen<sup>1\*</sup>, SUN Tie-heng<sup>2</sup>

(1.MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2.Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Biochars are residue elemental carbonaceous products of incomplete combustion of biomass. Due to their huge surface area and active composition, biochars exert great impacts on the transfer and fate of exotic chemicals. Till now, majority of research has been concentrated on biochars with plant origin, and seldom studies used biochars derived from animal wastes that usually contain more mineral. In the present study, biochars were prepared from pig manure under different temperatures, and ash was removed from biochars to make a comparison. The interactions between biochar samples and carbaryl were studied. Biochars are composed of mineral, amorphous carbon and aromatic carbon crystallites. Ash content and BET surface area increased with biochar generation temperature. Adsorption of carbaryl on biochars was nonlinear and adsorption curve was fitted to Freundlich model. The nonlinearity of sorption isotherm increased with biochar generation temperature. The sorption increased after mineral was removed from biochars, indicating that some sorption sites of organic carbon was lost in their complex with inorganic minerals. Both the lipophilic partition and specific interactions were involved in carbaryl sorption on biochars, and the dominant process changed with biochars and carbaryl concentrations. The pH value of aqueous phase was enhanced after the addition of biochars, increasing with biochar amount and treatment temperature. The mineral in biochars could catalyze the hydrolysis of carbaryl, and the rate and extent of carbaryl hydrolysis correlated positively with the ash content of biochars.

**Keywords:** biochar; pig manure; carbaryl; adsorption; catalytic hydrolysis

生物炭(biochar)是动植物残体经过缺氧热解制备的一类含碳物质。具有较高的阳离子交换量、多

收稿日期:2011-08-05

基金项目:国家基金重点项目(20737002);日本Asia Pacific Network on Global Change(RUSD2010-02NMY(C)-Sun);中央高校基本科研业务费专项资金;国家大学生创新性实验计划(No.101005534)

作者简介:张 鹏(1983—),博士研究生,从事环境科学与气候变化研究。E-mail:phevos1983@yahoo.com.cn

\* 通讯作者:孙红文 E-mail:sunhongwen@nankai.edu.cn

孔、比表面积大、表面含有多种官能团等特点<sup>[1]</sup>。对重金属等无机污染物<sup>[2-4]</sup>及PAHs<sup>[5]</sup>、PCBs<sup>[6]</sup>、农药等有机污染物均是一种高效的吸附剂。此外,生物炭施加于土壤,可以改良土壤,促进作物生长,改变碳循环路径,增加土壤碳汇,减少温室气体的排放<sup>[7]</sup>。当前,我国农田废弃物主要以秸秆及动物粪便为主,年产量巨大,有效利用率低。且粪便的长期露天堆积,渗滤液会随径流污染地下水。生物炭的制备主要以落叶、秸秆、动物粪便等农林废弃物为原材料<sup>[8]</sup>,因此,为农田废

弃物的资源化提供了一条有利途径。

我国是传统农业大国,农药的长期使用已造成土壤严重污染。西维因是一种氨基甲酸酯类杀虫剂,能够抑制乙酰胆碱酯酶的活性,具有潜在致癌性,水溶解度约 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ( $30^\circ\text{C}$ )<sup>[9]</sup>,对地下水具有潜在危害。虽然碱性条件下易水解<sup>[10]</sup>,但由于长期积累,土壤中残留水平高<sup>[11]</sup>,西维因对地下水及农田附近河道仍具有环境风险,因此对西维因污染土壤的有效修复刻不容缓。

目前,对生物炭质吸附有机污染物的研究主要集中在以植物残体为原料制备的低灰分含量生物炭<sup>[12]</sup>,对以动物源为原料制备的高灰分含量的生物炭与有机物的相互作用研究还很少。本文以猪粪为原料在不同温度下制备生物炭,经过除灰处理后,通过批量平衡实验,研究不同灰分含量生物炭与西维因的相互作用,旨在了解不同灰分含量的生物炭对西维因吸附与水解作用机制,为废弃物资源化及土壤修复提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学品与溶液

西维因标样(CAS65-25-2)购于北京百灵威科技有限公司,纯度100%。西维因原药由湖南海利化工股份有限公司提供,纯度98%。西维因标样及原药均用甲醇配制成 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液,放置于冰箱避光保存。甲醇购于天津康科德科技有限公司,色谱纯。其他试剂均为分析纯。

实验用背景溶液含有 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钙和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞,其pH为6.5。

猪粪购自天津市蓟县马伸桥镇某养猪场,风干并捡出石块、树枝等杂物,敲碎备用。

### 1.2 仪器

Agilent 1200 Series 高效液相色谱;Elementar vario EL 元素分析仪;Quantachrome NOVA 2200e BET比表面积仪;Perkin Elmer 1725 X型傅里叶变换红外光谱仪;梅特勒-特立多 AB204-E 天平;飞鸽 Anke TDL-5 离心机;恒温摇床等。

### 1.3 生物炭制备

生物炭的制备采用缺氧热解法<sup>[13]</sup>。风干的大块猪粪,敲碎后装入瓷坩埚,盖上盖子,置于一定温度( $350^\circ\text{C}$ 和 $700^\circ\text{C}$ )马弗炉中热解2 h,冷却至室温后取出。将热解后的生物炭研磨,过筛(60~400目),保存于广口瓶备用,分别标记为BC350,BC700。

采用酸洗除灰法<sup>[14]</sup>将部分生物炭除灰,分别取20 g BC350 和 BC700,先用200 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸洗4次,每次离心后去除上清液,再用200 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸:氢氟酸(1:1)洗4次,最后用去离子水洗至近中性, $80^\circ\text{C}$ 烘干后置于广口瓶,分别标记为DA-BC350,DA-BC700。

### 1.4 生物炭理化性质表征

将生物炭置于马弗炉于 $750^\circ\text{C}$ 下敞口煅烧6 h,残余部分为灰分<sup>[15]</sup>。用元素分析仪测定生物炭样品的C、H、N含量,O的含量通过总量减去C、H、N及灰分的含量获得。比表面积用BET-N<sub>2</sub>法通过比表面积测定仪测得。生物炭的pH按固水比2.5:1与蒸馏水混合振荡,平衡后测上清液pH<sup>[16]</sup>。

### 1.5 等温吸附实验

采用批量平衡实验,测定生物炭对西维因的吸附。分别称取一定量的生物炭于40 mL美国EPA样品瓶中,加入40 mL背景溶液,预平衡24 h后,加入一系列起始浓度不同( $1\sim40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的西维因溶液,6个浓度点,每个点做两个平行。并做两个空白,一个空白只加西维因溶液,一个空白只加生物炭样品。在( $20\pm2$ ) $^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、避光条件下旋转振荡24 h(预实验表明24 h内可达到表观平衡),在 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心10 min,取上清液,测定西维因浓度。预实验表明,瓶壁吸附、挥发、生物降解等损失可以忽略不计。但西维因在弱碱性条件下会水解,BC350及BC700平衡后固相吸附量需通过萃取获得,而西维因在除灰处理后生物炭-水体系中不发生水解,平衡吸附量由液相初始浓度和平衡浓度的差值获得。

### 1.6 西维因水解实验

西维因水解实验在生物炭-水体系中进行。分别称取50 mg未除灰生物炭样品于40 mL样品瓶中,加入40 mL背景溶液预平衡24 h后,加入 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 西维因溶液,不留顶空,在( $20\pm2$ ) $^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、避光条件下旋转振荡7 d,在不同时间点取出样品瓶,在 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min,取上清液,测定西维因浓度。另作一组同浓度西维因在500 mg未除灰生物炭-水体系中的水解,以考察生物炭添加量对西维因水解的影响。同时进行仅加西维因的空白,操作方法同上。分别分析每个样品瓶中液相及固相中西维因的量,通过质量平衡计算西维因的水解率。

### 1.7 样品分析

生物炭上西维因的萃取<sup>[17]</sup>:向离心得到的生物炭残渣加入10 mL甲醇,摇匀,超声10 min,离心,将上

清液移入样品瓶,再加入10 mL甲醇重复超声萃取一次,合并两次萃取液,测定西维因的含量。该方法回收率80%~85%。

西维因的测定:HPLC-荧光法测定西维因浓度。使用Agilent Eclipse XDB-C18反相色谱柱(5 μm, 150 Å, 4.6×150 mm)。流动相为甲醇:水=7:3,流速1 mL·min<sup>-1</sup>,荧光检测器的Ex=200 nm, Em=360 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭结构表征

不同温度热解制备的生物炭具有不同的组成结构,其灰分含量及元素组成、BET-N<sub>2</sub>比表面积等列于表1。随着温度的升高,生物炭灰分含量增加,pH升高,碳含量有所降低,H/C降低,芳香性增加,(O+N)/C降低,极性降低,比表面积增大。经过酸洗除灰处理的生物炭,灰分含量大幅降低,pH降低,碳含量比处理前明显增加,BC350由31.6%增加到66.7%,BC700由25.2%增加到74.2%,并且比表面积增大。

### 2.2 生物炭对西维因的吸附

生物炭对西维因的等温吸附曲线如图1所示。对等温吸附数据进行拟合,符合Freundlich方程(表2)。生物炭吸附剂对西维因具有良好的吸附性能,BC350的Freundlich吸附系数(lg K<sub>f</sub>)为2.06。随着处理温度的升高,生物炭的吸附能力增强,BC700的lg K<sub>f</sub>增

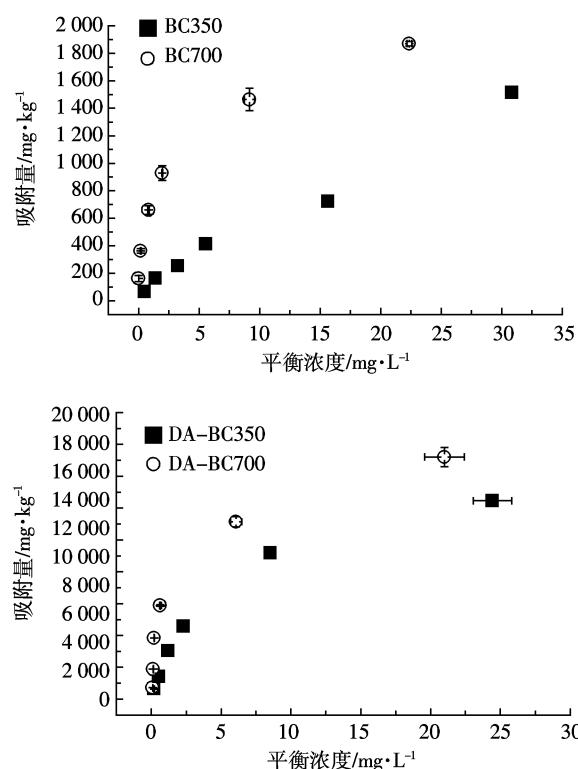


图1 西维因对生物炭的等温吸附曲线

Figure 1 Carbaryl adsorption isotherms on biochars

加到2.85。这与相关报道中植物源生物炭对有机物的吸附性能一致<sup>[18]</sup>。经过除灰处理后生物炭的吸附能力显著增强,lg K<sub>f</sub>分别增加到3.35和3.70,这是因为除

表1 生物炭元素组成及比表面积

Table 1 Elemental composition and BET-N<sub>2</sub> surface area for biochar samples

样品名称	质量组成					原子比		比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	pH
	灰分/%	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	(O+N)/C		
BC350	45.30	31.6	2.36	3.80	16.90	0.90	0.51	23.8	8.3
BC700	66.80	25.2	1.12	2.05	4.83	0.53	0.21	32.6	9.5
DA-BC350	1.27	66.7	4.44	7.58	20.00	0.80	0.32	67.1	6.2
DA-BC700	6.54	74.2	2.79	4.97	11.50	0.45	0.17	218.0	6.7

表2 生物炭与西维因等温吸附的Freundlich拟合参数

Table 2 Adsorption parameters fitting Freundlich model of carbaryl on biochar samples

样品	lg K <sub>f</sub>	n	r <sup>2</sup>	lg K <sub>a</sub> /L·kg <sup>-1</sup>		
				C <sub>e</sub> /S <sub>w</sub> =0.005	C <sub>e</sub> /S <sub>w</sub> =0.05	C <sub>e</sub> /S <sub>w</sub> =0.5
BC350	2.06±0.03	0.718±0.033	0.991	2.26	1.98	1.70
BC700	2.85±0.02	0.302±0.015	0.990	3.34	2.64	1.95
DA-BC350	3.35±0.05	0.615±0.058	0.965	3.62	3.23	2.85
DA-BC700	3.70±0.07	0.448±0.075	0.874	4.08	3.53	2.98

注:Freundlich方程: $Q = K_f C_e^n$ ,其中Q为吸附量,mg·kg<sup>-1</sup>;C<sub>e</sub>为平衡浓度,mg·L<sup>-1</sup>;K<sub>f</sub>和n分别为Freundlich吸附系数及非线性指数,K<sub>f</sub>单位为(mg·kg<sup>-1</sup>)/(mg·L<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>;r<sup>2</sup>为相关系数;分配系数K<sub>d</sub>=Q·C<sub>e</sub><sup>-1</sup>,L·kg<sup>-1</sup>;S<sub>w</sub>为西维因溶解度。

灰后有机碳活性吸附点位暴露出来。代表等温吸附非线性程度的  $n$  值均  $<1$ , 且随生物炭处理温度的升高显著降低, 表明生物炭对西维因的吸附是非线性的, 并且随处理温度的升高非线性程度增加, 说明吸附剂的点位具有较高的不均一性。吸附是由多种过程控制的, 除了亲脂性分配作用(吸附等温线表现为线性), 还有特殊作用力。

### 2.3 生物炭对西维因水解的影响

通过质量平衡计算得到的西维因在生物炭-水体系中的水解率随时间的变化如图 2 所示。西维因在生物炭-水体系中发生了水解反应, 且水解分为两个阶段进行, 在 18 h 内西维因快速水解, 之后进入缓慢水解阶段进行。BC700 对西维因的催化水解能力明显强于 BC350, 而在生物炭加入量大(500 mg)的体系中, 西维因的水解能力明显强于生物炭加入量小(50 mg)的体系。利用拟一级动力学方程拟合, 各个体系的半衰期分别为: BC350(50 mg) 约 24 d; BC700(50 mg) 70 h; BC350(500 mg) 130 h; BC700(500 mg) 3 h。

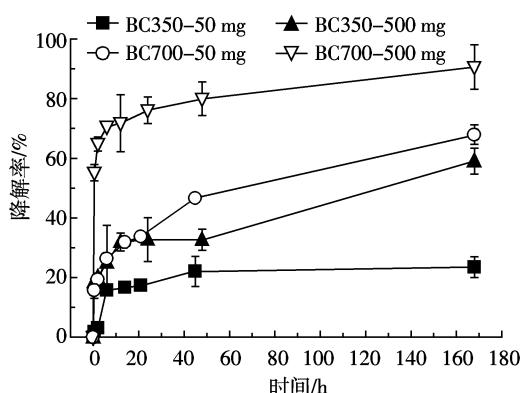


图 2 西维因在生物炭-水体系中的水解

Figure 2 Hydrolysis of carbaryl in different biochar-water systems

### 3 讨论

以动物粪便为原料制备的生物炭中所含的灰分含量明显高于文献报道植物源制备的生物炭<sup>[19]</sup>, 并且随着制备温度的升高, 灰分含量增加(表 1)。由于猪是杂食动物, 其排泄物中含有大量无机矿物成分。随着处理温度的升高, 可挥发部分减少, 部分不稳定有机质转化为二氧化碳, 造成无机矿物占主要地位。矿物成分是生物炭具有较高阳离子交换量的主要因素, 并且能够使加入生物炭的溶液具有较高的 pH 值。此外, 热解后的生物炭高度炭化, 与植物源制备的生物炭中的碳含量随温度的升高而增加不同, 猪粪制备的生物炭中碳的含量从 31.6% 降低到 25.2%, 而氢和氧

的含量分别由 2.36%、16.9% 降低到 1.12%、4.83%。研究表明当热解温度低于 400 ℃时, 热解产物中仍然含有原料中原有的部分结构, 未被完全转化<sup>[20]</sup>, 因此, BC350 中含有部分不定型的有机碳, 而 BC700 被完全炭化, 其中不稳定的有机质被热解挥发, 不定型碳向晶体态转化, 含碳量有所降低。H/C、(O+N)/C 原子比通常作为判断物质芳香性和极性的指标<sup>[21]</sup>, 随温度的升高生物炭的 H/C 降低, 芳香性增加; (O+N)/C 降低, 极性降低。这从另一方面表明, 生物炭随温度的增加, 表面极性官能团被氧化, 不定型的软质碳向晶体态的硬碳转化<sup>[22]</sup>。同时, 生物炭的比表面积随温度的升高逐渐增大, 由  $23.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增加到  $32.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

除灰处理后, DA-BC700 碳含量比 DA-BC350 略有升高, 可能是由于酸洗后, 不仅去除了无机矿物成分, 也去除了表面一部分不定型的有机质组分。通过观察原子比的变化, 同一温度的生物炭, 除灰处理后芳香性增加、极性降低, 表明经过酸洗, 表面矿物被剥离, 部分不定型的软碳被去除, 芳香性可接触表面增加。比表面积经过酸洗后明显增加, 特别是 BC700 由  $32.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  突跃到  $218 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 这是由于酸处理剥离表层矿物后, 露出多孔有机碳表面, 另外, 酸与表层部分不定型碳发生反应, 对生物炭表面具有一定的开孔作用。可见, 不同温度和矿物含量的生物炭具有不同的结构特征, 将对污染物的吸附性能和机理有重要的影响。

生物炭对西维因的吸附特征与生物炭制备温度及比表面积有关, 说明生物炭比表面积和孔隙度对吸附具有重要影响, 表面吸附起到一定作用, 西维因在生物炭表面可能发生孔填充作用。此外, 经过酸处理后, 生物炭表面无机矿物被剥离<sup>[23]</sup>, 露出更多的有机质吸附点位, 使西维因分子可接触到原来被无机矿物覆盖的吸附点位以及经过酸洗开孔作用新增的吸附点位, 因此生物炭的吸附能力被大大增强。

生物炭对西维因的吸附与生物炭的点位可及性有关。BC350 是无机矿物、不定型的脂肪碳及玻璃态的芳香碳共存的结构, 部分原生态脂肪碳已经过渡到芳香碳, 表面既具有起分配作用的“软碳”, 又具有可发生特殊作用力(表面吸附与孔填充作用)作用的“硬碳”, 因此表现出非线性。BC700 经过高温热解, 脂肪碳全部转化为芳香碳, 而且极性降低, 提供了更多利于吸附的刚性平面, 主要表现为特殊作用力。表 2 中经过除灰处理后, BC350 的非线性增加( $n$  由 0.718 降低到 0.615), 而 BC700 的非线性降低( $n$  由 0.302 升

高到 0.448)。这可能是由于经过酸洗处理,BC350 表面矿物被去除,提供了更多可及的吸附点位,并且部分不定型的有机质同时被去除,结晶态有机质部分比例升高,使吸附非线性增加。BC700 本身是结晶态的芳香结构,具有很强的非线性,经过酸处理后,表面结构遭到一定程度的破坏,部分芳香碳受到损失,使非线性略有减弱。因此,可以认为,西维因在生物炭上的吸附由多种过程控制,其吸附机制因生物炭结构的变化而变化。

通过比较表 2 中西维因在生物炭上的分配系数  $K_d$ ,发现当西维因浓度低时,生物炭表面吸附点位相对丰富,随着浓度的升高,表面吸附点位逐渐被西维因占据, $K_d$  值逐渐降低。而且低浓度时 BC700>BC350;高浓度时 BC700 与 BC350 较接近。这主要是因为两种生物炭的结构不一,导致吸附机制随温度变化不一。西维因是非离子型农药,其分子具有氨基、酯基及苯环结构。这些结构有利于西维因与高度芳香化的 BC700 发生电子受体-供体相互作用,促进了表面吸附作用力<sup>[24]</sup>。因此,BC700 具有特殊作用力的吸附活性点位有限,在低浓度时具有优势。而 BC350 尚有一部分不定型的脂肪碳,能够以分配机制吸附西维因分子,因此在高浓度时表现出优势。经过除灰处理后  $K_d$  增大,这是由于除灰处理后,生物炭比表面积增大,矿物表层脱落,有机质吸附点位露出,西维因分子可及的有效吸附点位增加<sup>[25]</sup>。

西维因是氨基甲酸酯类杀虫剂,在中性及弱酸性环境中较稳定,在碱性环境中易被催化水解。添加生物炭后,溶液 pH 升高,BC700 (pH7.6)>BC350 (pH7.1),且随着添加量增加到 500 mg, pH 进一步升高,BC700 体系升高到 9.1,BC350 体系升高到 7.9。表明西维因的水解是由于溶液中 pH 偏碱性造成的碱催化水解。生物炭是无机矿物、不定型有机质及结晶态有机质共存的复合结构,表面被无机矿物包裹,类似于黏土矿物,具有很高的阳离子交换量<sup>[26]</sup>。生物炭加入水溶液后,表面阳离子和水分子的 H<sup>+</sup>进行离子交换,使水溶液中具有大量游离的 OH<sup>-</sup>,升高了体系的 pH。此外,添加生物炭的体系与相同 pH 条件下的纯水体系(预实验水中半衰期:pH=6.8 时约 26 d,pH=8.9 时约 4 h)相比,对西维因的水解起到更大的促进作用。表明除碱催化机制外,还有其他因素影响西维因水解。Wei 等<sup>[27]</sup>研究黏土矿物对氨基甲酸酯农药的水解反应影响,发现黏土表面矿物对氨基甲酸酯也有催化作用,可能是通过表面鳌合作用或表面酸性机制

产生催化效应。高灰分生物炭结构与黏土矿物类似,黏土矿物具有的催化机制,可能是生物炭对西维因催化水解的另一种机制。

#### 4 结论

高灰分生物炭具有无机矿物、不定型有机质及结晶态芳香碳有机质相互结合的结构,作为吸附剂能够有效地吸附西维因。生物炭对西维因的吸附表现出非线性,且随处理温度的升高,非线性增强。高温热解得到的生物炭的吸附性能强于低温热解的生物炭,低温热解的生物炭既有分配作用又有特殊作用力,而高温热解的生物炭以特殊作用力为主。生物炭经过除灰处理,剥离了表面覆盖的无机矿物,增强了其对西维因的吸附能力。

高灰分生物炭使溶液 pH 升高,对西维因具有碱催化水解作用,且随处理温度的升高,生物炭灰分增加,对西维因碱催化水解能力增强。

综上所述,以农业废弃物猪粪为原料制备的生物炭能够有效地吸附农药,并且对农药有碱催化水解作用,将生物炭施加于土壤,不仅能够固定土壤中过量施加的农药,阻止其随径流迁移,而且能够碱催化水解土壤中长期积累的农药,有效地修复农药污染土壤,降低环境风险。

#### 参考文献:

- [1] Johannes Lehmann, Stephen Joseph. Biochar for environmental management science and technology[M]. London, UK: Earthscan, 2009.
- [2] Hsu Nai-hua, Wang Li-shan, Lin Yu-chi, et al. Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43:8801-8806.
- [3] Liu Zhen-gang, Zhang Fu-shen. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167:933-939.
- [4] Cao xin-de, Harris Willie. Properties of dairy-manure derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:5222-5228.
- [5] 吴 成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1):125-128.  
WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Effects of pyrolytic temperature of phenanthrene on its adsorption to black carbon[J]. China Environmental Science, 2007, 27(1):125-128.
- [6] Cho Yeo-myoung, Ghosh Upal, Kennedy Alan J, et al. Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43:3815-3823.
- [7] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义

- [J]. *Agricultural Environment Science*. 2009, 28(12):2459–2463.
- ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of green house gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459–2463.
- [8] Laird David A, Brown Robert C, Amonette James E. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar[J]. *Biofuels Bio-products & Biorefining*, 2009, 3:547–562.
- [9] Kidd H, James D R (Eds.). *The agrochemicals handbook*[M]. Second Edition. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services, 1991.
- [10] Beyers Daniel W, Carlson Clarence A, Keefe Thomas J. Toxicity of carbaryl and malathion to two federally endangered fishes, as estimated by regression[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, 13:101–107.
- [11] Murthy N B. Effect of carbaryl and 1-naphthol on seedling growth of barley, and on growth and nodulation of groundnut in two soils[J]. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Plant Sciences)*, 1990, 100(1):11–16.
- [12] Qiu Yu-ping, Cheng Hai-yan, Xu Chao. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(Ⅱ) adsorption[J]. *Water Research*, 2008, 42:567–574.
- [13] Chun Yuan, Sheng Guang-yao, Chou T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17):4649–4655.
- [14] Yang Ya-ning, Sheng Guang-yao. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(16):3635–3639.
- [15] ASTM. D1762–84 Standard test method for chemical analysis of wood charcoal[S]. Conshohocken, PA, 2007.
- [16] 鲁如坤. 土壤农化分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Scientechn Press, 2000.
- [17] Qin Su-jie, Gan Jian-ying, Liu Wei-ping, et al. Degradation and adsorption of foshiazate in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52:6239–6242.
- [18] Zhang Hong-hua, Lin Kun-de, Wang Hai-long, et al. Effect of Pinus radiata derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158:2821–2825.
- [19] Marco keiluweit, Peters Nico, Mark G Johnson, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44:1247–1253.
- [20] Baldock J A, Smernik R J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered pinus resinosa (red pine) wood[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33:1093–1109.
- [21] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: The role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:6138–6146.
- [22] Gunasekara A S, Simpson M J, Xing B S. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:852–858.
- [23] Yang Yu, Shu Liang, Wang Xi-long, et al. Impact of de-ashing humic acid and humin on organic matter structural properties and sorption mechanisms of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9):3996–4002.
- [24] Nguyen Thanh H, Cho Hyun-hee, Poster Dianne L, et al. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41:1212–1217.
- [25] Ji liang-liang, Wan Yu-qiu, Zheng Shou-rong, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: implication for the relative importance of black carbon to soil sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13):5580–5586.
- [26] Bruno O Dias, Carlos A Silva, Fábio S Higashikawa, et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101:1239–1246.
- [27] Wei J, Furrer G, Kaufmann S, et al. Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11):2226–2232.