

邢泽炳, 杜颖, 郭玉明, 等. 柠条生物炭对土壤中敌草隆的吸附性能[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(6): 550-554.

XING Ze-bing, DU Ying, GUO Yu-ming, et al. Adsorption Ability of *Caragana Korshinskii* Kom Biochar to Diuron in Soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6): 550-554.

柠条生物炭对土壤中敌草隆的吸附性能

邢泽炳^{1,2}, 杜颖¹, 郭玉明¹, 崔清亮¹

(1.山西农业大学工学院, 山西 太谷 030801; 2.山西农业大学实验教学中心, 山西 太谷 030801)

摘要:以柠条为原料,分别在 200、300、400 ℃和 600 ℃进行炭化处理制备柠条生物炭,分析柠条粉末和生物炭的组分,用扫描电镜观察柠条生物炭的形貌,比表面积分析仪绘制柠条生物炭的吸附等温线,研究柠条生物炭的孔容、孔径以及比表面积等结构参数。使用土柱实验装置将柠条生物炭与土壤混合,通过淋溶试验检测柠条生物炭对土壤中的除草剂敌草隆的吸附效能。结果表明,柠条炭化的吸附等温线属于典型的 I 型吸附线,随着炭化温度的升高,柠条生物炭的炭得率不断降低,在 600 ℃进行炭化处理可以得到 44.71% 的柠条生物炭,其比表面积可达到 $187.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径 4.83 nm,微孔体积占总孔体积的 52%。土壤中添加 1% 的柠条生物炭就可以对土壤中的敌草隆产生显著吸附效果,添加 3% 的柠条生物炭可以获得最佳的经济效益。

关键词:柠条;生物炭;农药残留;淋溶;吸附

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2017)06-0550-05

doi: 10.13254/j.jare.2017.0126

Adsorption Ability of *Caragana Korshinskii* Kom Biochar to Diuron in Soil

XING Ze-bing^{1,2}, DU Ying¹, GUO Yu-ming¹, CUI Qing-liang¹

(1.School of Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China; 2.The Centre of Experimental Education, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

Abstract: *Caragana Korshinskii* Kom were charred to yield the biochar in the temperature of 200 ℃, 300 ℃, 400 ℃ and 600 ℃. The components of *Caragana Korshinskii* Kom biochar were analyzed, the structure was surveyed through SEM and the adsorption isotherm curve was plotted with the specific surface area analyzer. The pore volume, size, and specific surface area were calculated. Biochar were mixed into soil column to detect the adsorption ability to diuron herbicide. The results showed that the adsorption isotherm curves of *Caragana Korshinskii* Kom biochar were the traditional I adsorption curves, the productivity of biochar decreased with the raising of charring temperature. Biochar, charred at the temperature of 600 ℃, had achieved 44.71% of yield rate of carbonization, $187.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ specific surface area and mean 4.83 nm pore size. The microspore volume account for 53% in total pore volume. 1% of biochar had the significant effect on adsorption of diuron in soil, 3% of biochar in soil reached an optimal application amount balancing between its properties and cost.

Keywords: *Caragana Korshinskii* Kom; biochar; pesticide residues; leaching; adsorption

为了预防和治理各类病虫害、提高农作物产量,农药被广泛应用于农业生产中。2014 年中国农药使用量为 180.69 万 t, 约占到了世界农药使用总量的约一半,而我国的农药利用率仅为 30% 左右^[1],大量的

农药挥发到空气中、残留在土壤当中,严重影响大气环境、土壤生态和人类健康。通过地面径流和雨水的淋溶作用,农药还可能对湖泊和地下水造成污染^[2]。目前,农药残留已被许多国家认定为饮用水的重要污染源之一^[3]。因此,对土壤生态的治理和保护成为我们面临的紧迫任务。受农药残留污染的土壤可以通过植物、微生物和吸附进行修复^[4],其中吸附修复是一种易于操作、成本低廉、效果显著的修复技术,而通过生物

收稿日期:2017-05-13 录用日期:2017-08-21

基金项目:山西省科技攻关计划资助(20150311016-3)

作者简介:邢泽炳(1974—),男,山西忻州人,教授,主要研究生物质材料及应用。E-mail: xingzb92@163.com

炭吸附土壤中农药残留是吸附修复的主要方法之一。生物炭是生物质在无氧或缺氧条件下经过高温热裂解制备的多孔材料^[5]。由于这种多孔材料对挥发性有机物(VOC)、金属离子等都具有良好的吸附性能^[6],所以可以用于清除室内污染物苯、甲醛、氮氧化物、硫氧化物等,吸附污水中溶解的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ge^{2+} 等重金属离子^[7]。此外将生物炭添加到土壤中可以起到吸附土壤中的残留农药、改良土壤、提高作物产量、减少环境污染的效果^[8-12]。但是,由于生物炭原材料的不同,以及土壤环境的复杂性,生物炭与土壤中残留农药之间的关系尚缺乏系统性的研究,其作用机理还不清楚^[13-14]。此外,柠条是一种广泛种植于山西、陕西北部 and 内蒙古的防风固沙灌丛植物,3 年以上枝条必须经过平茬才能激发根部的活力,萌生更多新的枝条。而平茬以后产生大量的废弃生物质,通过炭化可以开发这种生物物质的利用价值,并通过研究柠条生物炭对土壤中农药残留的吸附性能,了解柠条生物炭作为土壤改良剂的应用前景。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

柠条(*Caragan Korshinskii Kom*)取自晋北定襄县王家庄人工种植 3 年以上枝干部分,经烘干、粉碎,过 0.5 mm 筛备用。试验土壤取自山西农业大学土壤试验站 20 mm 以下土层,过 2 mm 孔筛烘干备用;所使用的农药为北京精益精化工有限公司生产的除草剂敌草隆;试验仪器主要是贝士德科技仪器(北京)有限公司生产的 3H-2000P2 型比表面及孔径分析仪, Thermo Fisher 高效液相色谱仪 U3000LC-20AD 以及土柱淋溶实验装置。

1.2 柠条生物炭的制备

根据不锈钢容器的容积,每次可以将 250 g 柠条粉装满容器并加盖。使用马弗炉加热升温,升温速度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,分别在 200、300、400 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 进行炭化处理,保温结束后关掉电源,使生物炭缓慢冷却到室温,打开炉门,取出不锈钢容器中的柠条生物炭样品。该生物炭样品一部分直接用于挥发分、灰分、固定碳和炭得率的分析测试,另一部分样品需要使用去离子水浸泡、搅拌 30 min,用滤纸过滤保留固相物质,在经过 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 去除水分。用于研究柠条生物炭的扫描电镜形貌特征,分析不同温度制备的柠条生物炭的比表面积、孔容和孔径等结构参数,并通过土柱试验研究柠条生物炭对土壤中敌草隆

的吸附性能。

1.3 分析方法

根据 GB/T 17664-1999 测定了干基柠条生物炭的挥发分、灰分、固定炭及炭化得率。使用 BET 多点法($P/P_0=0.040\text{--}0.200$)测定所制备的生物炭的比表面积和平均孔径;DFT 法测定总孔容积(孔直径 $\leq 161.98\text{ nm}$)和微孔容积(孔直径 $\leq 2.06\text{ nm}$)。通过土柱试验检测生物炭对农药敌草隆的吸附性能,使用自制的直径为 30 mm 的聚丙烯塑料管,下端设有高分子滤网过滤泥沙,上下两端用带小孔的堵头封堵,试验装置如图 1 所示。土柱中以 2 kg 的沙壤土均匀混合不同质量的柠条生物炭(0、20、40、60、80、100、120 g),首先用去离子水充分浸润土壤到饱和状态,再用 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的敌草隆溶液从土柱上端小孔进行淋溶,每日淋溶 1 次,每次 50 mL,淋溶速度控制为 $10\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$,共淋溶 6 d 共计淋溶 300 mL 溶液。在土柱下端口收集滤出液,使用高效液相色谱仪 U3000LC-20AD 分析滤出液中敌草隆的浓度变化,进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,采用甲醇/去离子水为 3:2(体积比)作为流动相,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。土柱淋溶试验按照相同步骤重复 2 次,结果取平均值。

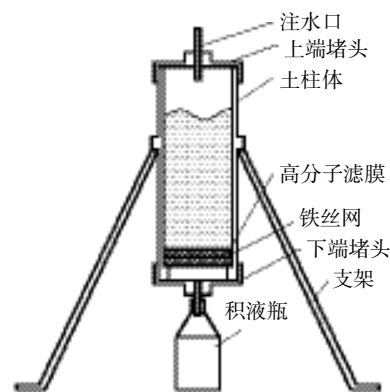


图 1 土柱淋溶实验装置示意图

Figure 1 Draft of experiment device

2 结果与讨论

2.1 柠条及柠条生物炭的组分

柠条粉末及柠条生物炭的组分如表 1 所示。

由表 1 中的数据可知,随着炭化温度的升高,柠条生物炭的挥发分含量和炭得率逐渐减少,而灰分和固定碳的含量逐渐增加。这主要是由于生物质中的半纤维素、纤维素和木质素在高温下分解为小分子的 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 等气体,以及煤焦油、木醋酸等多种有机化合物^[15],而剩余的物质形成灰分和无定型的生

表 1 柠条生物质及炭化后的组分(%)

Table 1 The components of *C. Korshinskii* Kom biomass and biochar(%)

样品炭化温度 Carbonized temperature of samples	挥发分 Volatile component	灰分 Ash	固定碳 Fixed carbon	炭得率 Carbon yield
柠条粉末(powder of <i>C. Korshinskii</i> Kom)	69.76	12.36	17.88	—
200 ℃	60.85	25.12	13.03	91.17
300 ℃	37.54	36.63	25.83	72.58
400 ℃	21.19	43.17	35.64	58.29
600 ℃	10.13	51.98	37.89	44.71

物炭。与其他生物炭相比,柠条生物炭总挥发分含量较少而炭得率含量较高,在 600 ℃炭化炭得率达到 44.71%(松子壳在 600 ℃炭化的炭得率为 41%^[6],椰壳炭^[7]和竹炭^[8]的炭得率均不超过 32%),表明柠条的炭化过程更适宜于制备固态的生物炭而不适宜于制备液化及气化产品。此外,柠条生物炭的灰分含量相对较高,在 600 ℃炭化的灰分达到 51.98%,这与柠条属于耐旱、耐高温植物^[9],生长于干旱半干旱地区,木质素和无机盐的含量相对较高,这是使其灰分含量增加的主要原因。

2.2 柠条生物炭的结构与吸附性能

图 2 是柠条纤维 600 ℃高温炭化以后的扫描电镜照片。从照片可以看出,经高温炭化的柠条仍然保持纤维结构,纤维细胞表面的具缘纹孔清晰可见。表明以木质素为主的纤维细胞在热裂解以后形成生物炭,具有芳环结构的生物炭在宏观形态上与木质纤维细胞保持一致。不同的是柠条中以纤维素和半纤维素细胞壁和细胞核内物质在高温下完全分解形成微小孔洞。

柠条生物炭的孔结构及吸附性能结果如表 2 所示。从表 2 中数据中可知,随着炭化温度的升高,柠条生物炭的比表面积增加,碘吸附值逐渐升高。说明高温炭化有助于提高柠条生物炭的吸附性能。柠条炭的平均孔径不超过 5 nm,柠条炭以微孔为主。而随着炭

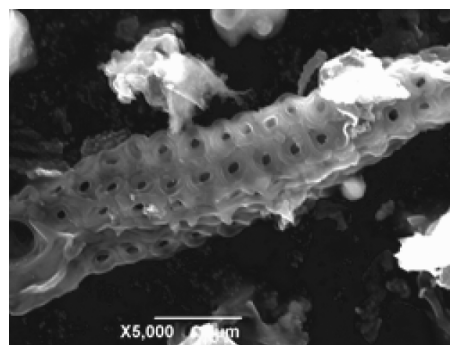


图 2 柠条生物炭扫描电镜照片

Figure 2 SEM photo of *C. Korshinskii* Kom biochar

化温度的升高,微孔体积与总孔体积之比由 95%下降到 52%,表明升高温度炭化减小微孔体积,这可能是由于高温下部分孔径较小的微孔坍塌形成较大孔径的微孔。

图 3 为柠条生物炭的氮气吸附等温线,从图中可以看出,柠条生物炭属于典型的 I 型吸附等温线,在较小的分压条件下即可迅速达到吸附饱和,而出现吸附饱和平台。而且柠条生物炭的饱和吸附量随着炭化温度的升高而增加,在 600 ℃炭化的柠条生物炭对氮气的饱和吸附量达到 350 mg·g⁻¹。从以上分析可以认为,柠条炭化可以形成发达的微孔和较大的比表面

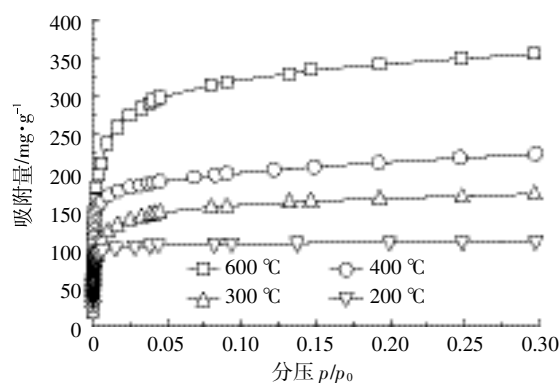


图 3 不同温度热裂解生物炭的吸附等温线

Figure 3 The adsorption isotherm curve of biochar pyrolysed in different temperatures

表 2 柠条生物炭的孔结构特征与吸附性能

Table 2 The pore structure and adsorptivity of *C. Korshinskii* Kom biochar

炭化温度/℃ Carbonized temperature	比表面积/m ² ·g ⁻¹ Special surface area	平均孔径/nm Mean pore size	总孔体积/mL·g ⁻¹ Total pore volume	微孔体积/mL·g ⁻¹ Micropore volume	碘吸附值/mg·g ⁻¹ Iodine sorption value
200	80.796 4	3.19	0.039 2	0.037 1	160
300	98.554 9	3.30	0.046 5	0.040 9	210
400	112.830 4	3.51	0.091 2	0.046 3	288
600	187.561 9	4.83	0.121 3	0.063 1	221

积,这赋予了柠条生物炭作为吸附材料的基本特征,表明柠条可以成为制备优质活性炭材料的生物质原材料。

2.3 生物炭土壤淋溶实验结果与分析

根据柠条生物炭的吸附等温线,选择 600 ℃炭化的柠条生物炭作为研究对象进行土柱淋溶试验(图 4)。从图 4 可以看出,土柱淋溶试验中随着敌草隆淋溶时间的延长,对照组淋溶液的浓度从淋溶第 1 d 的 5.65 mg·L⁻¹ 增加第 6 d 的 29.99 mg·L⁻¹,敌草隆浓度累积快速增加。而添加 1%的生物炭,其淋溶液的浓度仅从第 1 d 的 2.44 mg·L⁻¹ 增加到 19.36 mg·L⁻¹,敌草隆浓度累积减缓。随着生物炭含量的进一步增加,淋溶液中敌草隆的累积浓度进一步减少。当生物炭的含量达到 3%时,在实验第 6 d 累积的敌草隆浓度只有 10.88 mg·L⁻¹,仅为对照组中敌草隆浓度的 36%。很显然,土壤中添加生物炭对农药敌草隆有显著的吸附扣留作用,阻止了在田间农药残留向空气中的挥发和

向地下的迁移。

图 5 为土柱试验滤出液与对照组的差异显著性分析结果,从图中可以看出添加生物炭对滤出液浓度的影响与对照组之间的差异性极为显著,表明添加 1%的生物炭就可以对土壤中的敌草隆产生显著的吸附作用。当生物炭的添加量为 3%~6%,生物炭对土壤中敌草隆的吸附差异性不显著。同时从试验数据的分析中还可以知,土壤中生物炭的含量从 1%增加到 3%,敌草隆累积吸附浓度值降低了 17.55 mg·L⁻¹,而从 3%增加到 6%,敌草隆累积吸附浓度值只降低了 1.56 mg·L⁻¹。由此可以看出,当土壤中生物炭的含量超过 3%以后,虽然增加土壤中生物炭的含量仍然可以进一步提高对除草剂敌草隆的吸附,但是提高的幅度已经十分有限。所以可以认为,土壤中生物炭的添加量与农药敌草隆的吸附量之间并不是线性关系,因此,从成本和效益综合考虑的角度出发,在吸附土壤中农药残留时土壤中生物炭的添加量最大不要超过 3%为宜。

3 结论

(1)随着炭化温度的升高,柠条生物炭的挥发分含量和炭得率逐渐减少,而灰分和固定碳的含量逐渐增加。在 600 ℃炭化炭得率达到 44.71%,柠条适宜于通过炭化来制备生物炭。

(2)柠条炭化温度从 200 ℃升高到 600 ℃,柠条生物炭的比表面积和吸附性能增加,柠条生物炭以微孔为主,高温炭化造成微孔坍塌,使得微孔体积占总孔体积由 95%下降到 52%。

(3)添加 1%(重量百分比)的柠条生物炭,就可以对土壤中的农药残留敌草隆产生显著的吸附效果,降低农药残留的淋溶液浓度。添加 3%的柠条生物炭可

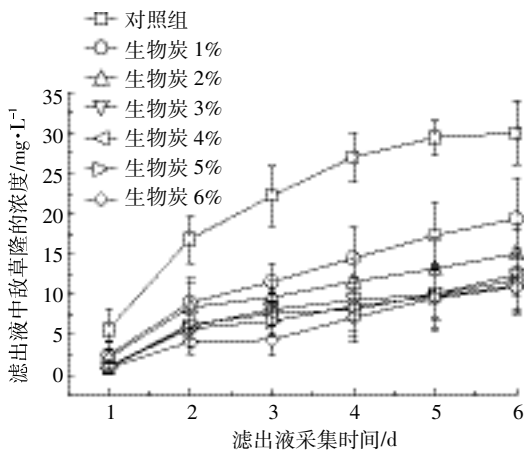


图 4 土柱试验中滤出液浓度变化曲线
Figure 4 Concentration curves of leachate in soil column

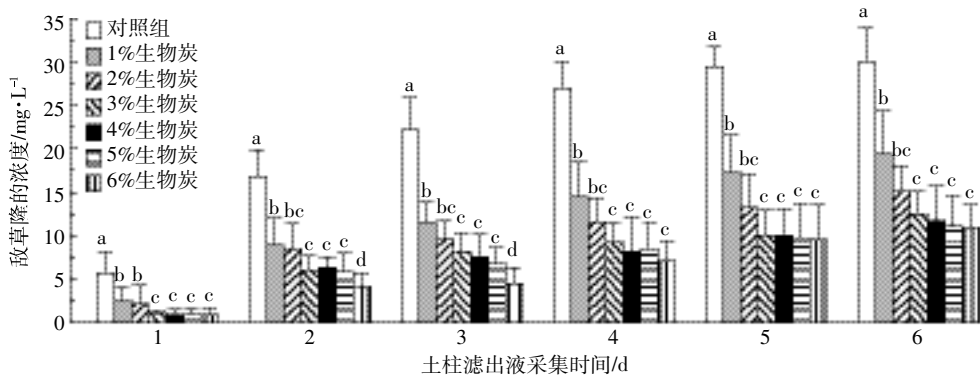


图 5 土柱淋溶试验的差异显著性分析
Figure 5 Significance analysis of difference on the leaching experiment

以使生物炭的吸附效果与成本之比达到最优。对于吸附土壤中敌草隆残留,柠条生物炭的添加量以不超过3%为宜。

参考文献:

- [1] 钟珍梅,黄毅斌,李艳春,等.我国农业面源污染现状及草类植物在污染治理中的应用[J].草业科学,2017,34(2):428-435.
ZHONG Zhen-mei, HUANG Yi-bin, LI Yan-chun, et al. Current state of agriculture environment pollution and herbaceous plant used in controlling pollution in China[J]. *Pratacultural Science*, 2017, 34(2):428-435. (in Chinese)
- [2] 宋卫国,李宝聚,叶志华,等.农田土壤中农药的环境行为浓度预测[J].农业环境科学学报,2008,27(4):1574-1581.
SONG Wei-guo, LI Bao-ju, YE Zhi-hua, et al. Concentration prediction of pesticides with different transformation fate in agricultural soil environment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1574-1581. (in Chinese)
- [3] 宋宁慧,卜元卿,单正军,等.农药对地表水污染状况研究概述[J].生态与农村环境学报,2010,26(1):49-57.
SONG Ning-hui, BU Yuan-qing, SHAN Zheng-jun, et al. A review of studies on pesticide pollution in surface water[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):49-57. (in Chinese)
- [4] 骆永明.污染土壤修复技术研究现状与趋势[J].化学进展,2009,21(2/3):558-565.
LUO Yong-ming. Current research and development in soil remediation technologies[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3):558-565. (in Chinese)
- [5] 李力,刘娅,陆宇超,等.生物炭的环境效应及其应用研究进展[J].环境化学,2011,30(8):1411-1421.
LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on environmental effects and applications of biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1411-1421. (in Chinese)
- [6] Amin F R, Huang Y, He Y, et al. Biochar applications and modern techniques for characterization[J]. *Clean Technol Environ Policy*, 2016, 18(5):1457-1473.
- [7] 王萌萌,周启星.生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J].环境化学,2013,32(5):768-780.
WANG Meng-meng, ZHOU Qi-xing. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5):768-780. (in Chinese)
- [8] 何绪生,张树清,余雕,等.生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J].中国农学通报,2011,27(15):16-25.
HE Xu-sheng, ZHANG Shu-qing, SHE Diao, et al. Effects of biochar on soil and fertilizer and future research[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(15):16-25. (in Chinese)
- [9] 张鹏,慕卫,刘峰,等.噻虫嗪在土壤中的吸附和淋溶特性[J].环境化学,2015,34(4):705-711.
ZHANG Peng, MU Wei, LIU Feng, et al. Adsorption and leaching of thiamethoxam in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(4):705-711. (in Chinese)
- [10] 刘俊华,单正军,孔德洋,等.丁噻隆在土壤中的吸附和淋溶特性[J].生态与农村环境学报,2010,26(1):78-81.
LIU Jun-hua, SHAN Zheng-jun, KONG De-xiang, et al. Adsorption and leaching of tebuthiuron in soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):78-81. (in Chinese)
- [11] Alberto B C, 王航,吕春欣,等.不同温度下松木生物炭对阿特拉津的吸附性能研究[J].生态环境学报,2015,24(3):505-510.
Alberto B C, WANG Hang, LÜ Chun-xin, et al. Adsorption properties of pinus derived biochar for atrazine at different temperature[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(3):505-510. (in Chinese)
- [12] 李玉梅,王根林,刘征宇,等.生物炭对土壤中莠去津残留消减的影响[J].作物杂志,2014(2):2-6.
LI Yu-mei, WANG Lin-gen, LIU Zheng-yu, et al. Effect of bio-char application on degradation of atrazine residual in soil[J]. *Crops*, 2014(2):2-6. (in Chinese)
- [13] 郭彦蓉,曾辉,刘阳生,等.生物炭修复有机污染土壤的研究进展[J].土壤,2015,47(1):8-13.
GUO Yan-rong, ZENG Hui, LIU Yang-sheng, et al. The application of biochar in organic polluted soil[J]. *Soils*, 2015, 47(1):8-13. (in Chinese)
- [14] 王宁,侯艳伟,彭静静,等.生物炭吸附有机污染物的研究进展[J].环境化学,2012,31(3):287-295.
WANG Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):287-295. (in Chinese)
- [15] 公丕涛,杜旭华,钟哲科,等.柠条裂解产品的化学成分和性质[J].干旱区资源与环境,2015,29(1):71-76.
GONG Pi-tao, DU Xu-hua, ZHONG Zhe-ke, et al. The chemical properties of pyrolysis products from *Caragana Korshinskii* Kom[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2015, 29(1):71-76. (in Chinese)
- [16] 王罡,蒋恩臣,王明峰,等.松子壳热解炭活化特性研究[J].可再生能源,2015,33(1):104-110.
WANG Gang, JIANG En-chen, WANG Ming-feng, et al. Study on activation properties of pine nut shell pyrolytic carbon[J]. *Renewable Energy Resources*, 2015, 33(1):104-110. (in Chinese)
- [17] 戴伟娣,陶渊博,张燕萍,等.木质原料热解及活性炭结构的研究[J].林产业化学与工业,2004,24(3):61-64.
DAI Wei-di, TAO Yuan-bo, ZHANG Yan-ping, et al. Study on pyrolysis of wooden material and structure of the obtained activated carbon[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2004, 24(3):61-64. (in Chinese)
- [18] 程海涛,傅金和,王戈,等.竹炭比表面积影响因素分析[J].木材工业,2009,23(5):48-50.
CHENG Hai-tao, FU Jin-he, WANG Ge, et al. Factors influencing the specific surface area of bamboo charcoal[J]. *China Wood Industry*, 2009, 23(5):48-50. (in Chinese)
- [19] 牛西午.柠条生物学特性研究[J].华北农学报,1998,28(4):122-129.
NIU Xi-wu. Biological characters of cultivars in *Caragana*[J]. *Acta Agricultrae Boreali Sinica*, 1998, 28(4):122-129. (in Chinese)