

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201805065 中图分类号 X53 文献标识码 A

汤家喜, 李景阳, 何苗苗, 等. 玉米芯生物炭对河岸带土壤中乙草胺和阿特拉津的吸附性能 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(12): 3440-3447.

TANG Jiayi, LI Jingyang, HE Miaomiao, et al. Adsorption performance of corn cob biochar for acetochlor and atrazine in riparian soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(12): 3440-3447.

玉米芯生物炭对河岸带土壤中乙草胺和阿特拉津的吸附性能

汤家喜^{1,*}, 李景阳¹, 何苗苗², 李仁杰¹, 刘雅³, 应博³, 李杨³

1. 辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 阜新 123000

2. 辽宁工程技术大学土木工程学院, 阜新 123000

3. 辽宁省环境监测实验中心, 沈阳 110161

第一作者: 汤家喜 (1986—), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 农业面源污染防控。E-mail: tangjiayi1986@163.com

*通信作者

摘要 为改善农药对河岸带土壤污染状况, 进而防控农业面源污染, 以玉米芯为原料制备生物炭, 利用模拟实验研究其对河岸带土壤中乙草胺和阿特拉津的吸附性能影响, 并探讨了其吸附机理。结果表明: 河岸带土壤中添加生物炭可使乙草胺和阿特拉津的吸附容量显著增强, 其吸附热力学过程与 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合均有较好的相关性。与对照土壤相比, 添加质量分数为 1.0% 生物炭的土壤对乙草胺的最大吸附量从 13.28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高到 769.23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 添加质量分数为 0.3% 生物炭的土壤对阿特拉津的最大吸附量从 70.92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高到 333.33 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。伪二级动力学速率方程对河岸带土壤吸附乙草胺和阿特拉津的过程拟合效果较好, 优于一级动力学速率模型的拟合结果, 吸附量以及吸附速率均与土壤中生物炭投加量成正比。玉米芯生物炭可作为河岸带土壤的修复剂, 降低乙草胺和阿特拉津的迁移性。

关键词 生物炭; 乙草胺; 阿特拉津; 河岸带; 吸附

随着农业集约化程度的不断提高, 我国农药的使用量不断增加。大量农药的使用在提高农产品产量的同时, 也不同程度导致了环境的污染^[1-3]。阿特拉津和乙草胺作为玉米苗前除草剂被广泛推广使用, 亦称作“阿乙合剂”^[4]。残留于土壤中的阿特拉津和乙草胺会随着地表径流、淋溶等作用导致地表水和地下水污染, 引起面源污染风险^[5-6]。张琦等^[7]利用气象色谱法分析四平市化工厂排放的工业废水及排入河流中底泥的阿特拉津的含量, 结果表明, 在近排污口处阿特拉津被检出的浓度高达 1.23 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 距排污口下游 500 m 处底泥中阿特拉津的含量高达 79.45 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。河岸带是河流和陆地生态系统的过渡地带, 相邻农田中的农业面源污染物经过河岸带进入水体。河岸带是物质迁移转化较为活跃的区域。因此, 河岸带土壤是农业面源污染物的源和汇。研究农药等有机污染物在河岸带土壤中的吸附过程, 为防控农业面源污染具有较大意义。

生物炭是生物有机材料在缺氧及低氧环境中经热裂解后的固体产物, 在改善土壤理化性质、处理土壤重金属以及农药污染等方面有巨大应用价值^[8-9]。近年来, 生物炭因其在土壤改良方面有良好的作用而备受关注。生物炭吸附和降解农药等有机污染物的研究在国内外已有较多报道^[10-12]。生

收稿日期: 2018-05-13; 录用日期: 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (41501548); 辽宁省教育厅科学技术研究资助项目 (LJYL021); 国家级大学生创新训练资助项目 (201710147000014, 201710147000215)

物炭对不同类型农药的吸附能力和作用机理不同, 尤其是生物炭对阿特拉津和乙草胺在河岸带土壤中的吸附作用机制尚不明确, 仍需加强系统的研究。因此, 本研究以玉米芯为原料制备生物炭, 研究施入不同质量生物炭的土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附作用, 探讨生物炭对土壤中乙草胺和阿特拉津的吸附规律和机理, 以期为污染土壤的修复和农业面源污染的防治提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

生物炭以玉米芯为原材料, 采用辽宁省研究中心专利炭化炉及亚高温缺氧干馏技术制备而成, 过 100 目筛, 备用, 其理化性质见表 1。供试土壤采自阜新市细河河岸带 0~20 cm 未受污染的表层土壤。将采集好的土壤进行自然风干、磨细过 20 目筛, 备用。土壤理化性质见表 2。

表 1 供试玉米芯生物炭理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of corncob biochar

比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔平均直径/nm	pH	固定碳含量/%	灰分含量/%
410.5	20.1	15.8	9.7	68.8	10.6

表 2 河岸缓冲带土壤理化性质
Table 2 Soil characteristics of vegetative filter strips

pH	有机质/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	碱解氮/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	速效磷/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	乙草胺	阿特拉津	CEC/($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
7.3	17.1	30.1	11.3	未检出	未检出	26.37

供试乙草胺为山东滨农科技有限公司生产的 94% 乙草胺原药样品, 阿特拉津为常熟恒荣商贸有限公司生产的 97% 阿特拉津原药样品。实验前将 50 mg 乙草胺和阿特拉津溶解, 分别配制成浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱里待用。

1.2 吸附实验

1.2.1 吸附热力学实验

称取河岸带土壤各 1.0 g 分别加入不同含量生物炭, 使土壤中生物炭的质量分数达到 0.1%、0.3%、0.5% 和 1%, 用于乙草胺和阿特拉津等温吸附实验, 同时称取土壤 1.0 g 作空白对照, 将处理组和对照组样品分别置于总体积为 50 mL 的聚丙烯塑料离心管中, 加入 20 mL 不同浓度乙草胺和阿特拉津的电解质溶液, 吸附背景溶液为 $\text{pH}=7$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaN}_3$ 的混合液。乙草胺的起始浓度梯度为 0.5、1、2、5、10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 阿特拉津的起始浓度为 0.5、1、5、10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加盖密封于室温下在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 振荡器上振荡 24 h。然后 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜后测定上清液中乙草胺和阿特拉津浓度, 并计算吸附量, 每次处理重复 3 次。吸附实验在密封避光条件下进行, 同时设置空白对照。

1.2.2 吸附动力学实验

分别称取不同生物炭含量的土壤 1.0 g 置于总体积 50 mL 的聚丙烯塑料离心管中, 加入 20 mL 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙草胺和阿特拉津的 CaCl_2 和 NaN_3 的混合溶液, 加盖密封于室温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 置于恒温振荡器上, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温避光振荡一定时间。分别于第 30、60、180、360、540、720、1 440、2 160、2 880 分钟取样。用离心机在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 取 2 mL 上清液过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 的滤膜后测定乙草胺和阿特拉津的浓度。

1.2.3 吸附模型的计算

本研究采用 Freundlich、Langmuir 等温吸附方程进行数据拟合。

Freundlich 模型方程式为:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (1)$$

Langmuir 模型方程式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中乙草胺和阿特拉津的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; n 和 K_f 为与吸附强度有关的常数; Q_m 为最大吸附饱和量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为与吸附热有关的常数。

在固相介质中, 对污染物吸附过程的控制主要包括质量转移、扩散控制、微粒扩散等^[13]。为了更好地探讨混入生物炭的河岸带土壤中乙草胺和阿特拉津的吸附过程, 本研究中采用 Lagergren 一级动力学模型和伪二级动力学模型对实验结果进行数据拟合和分析。

Lagergren 一级动力学方程:

$$\lg (q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

伪二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{v_0} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为一级动力学吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为伪二级动力学吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; v_0 为初始吸附速率, $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

本研究中河岸带土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附量用下式计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \quad (5)$$

土壤吸附系数的计算式:

$$K_{OC} = 100 \frac{K_d}{r_{OC}} \quad (6)$$

吸附自由能计算式:

$$\Delta G = -RT \ln K_{OC} \quad (7)$$

式中: q_e 为土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 为实验初始溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_e 为平衡溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为乙草胺和阿特拉津溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; K_{OC} 为土壤有机碳吸附系数, K_d 为吸附方程回归计算得出的吸附常数, r_{OC} 为土壤及沉积物中有机碳的百分比, %; ΔG 为吸附自由能的变化量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.31 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 生物炭对乙草胺和阿特拉津在土壤中的等温吸附研究

如图 1 和图 2 所示, 当温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 平衡浓度在 $0\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 河岸带土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附能力随着土壤中生物炭含量的升高而逐渐增强。添加不同比例生物炭的河岸带土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附与 Freundlich、Langmuir 2 种方程拟合均有较好的相关性 (表 3)。随着土壤中生物炭含量的变化, 等温方程中吸附常数 K_f 、 n 、 Q_m 、 K_L 均有明显改变。 K_f 随着土壤中生物炭含量的增加而逐渐增大, 表明生物炭作为土壤添加剂显现出能够较好地提高土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附能力; 随着土壤中生物炭比例的升高, 常数 n 呈现出先增大后减小的趋势, 这可能是由于生物炭特殊的理化性质以及河岸带土壤错综复杂的土壤环境, 导致其在土壤中的吸附过程复杂多变^[14-15]。由于 Langmuir 模型是基于吸附材料表面均匀的假设, 而土壤对乙草胺和阿特拉津的最大吸附量 Q_m

与生物炭投加量总体呈正相关趋势, 这说明土壤中生物炭提供了更多均匀的吸附点位, 土壤中生物炭含量达到一定比例时, 生物炭将成为生物炭-土壤吸附体系的主导因素。

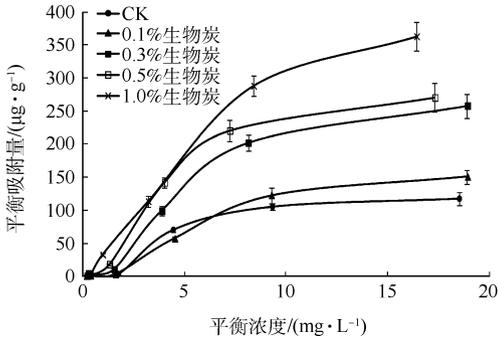


图 1 乙草胺在不同生物炭施入量土壤中的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherms of acetochlor onto biochar added soil

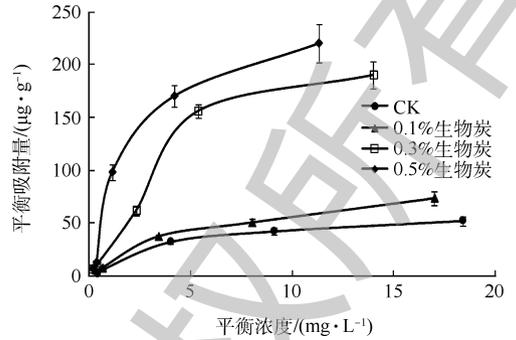


图 2 阿特拉津在不同生物炭施入量土壤中的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms of atrazine onto biochar amended soil

表 3 乙草胺和阿特拉津在施入生物炭土壤中的等温吸附拟合结果

Table 3 Fitting results of isotherm models for adsorption data of acetochlor and atrazine

除草剂	不同处理组	Freundlich			Langmuir		
		K_f	n	R^2	K_L	$Q_m / (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
乙草胺	CK	3.441 1	0.724 2	0.936 2	0.174 4	13.28	0.988 5
	0.1% 生物炭	3.804 0	0.735 8	0.939 2	0.611 0	5.15	0.965 9
	0.3% 生物炭	8.784 2	0.750 4	0.908 8	0.092 3	416.67	0.937 4
	0.5% 生物炭	7.125 2	0.624 4	0.941 3	0.184 2	357.14	0.986 2
	1.0% 生物炭	8.867 5	0.615 6	0.915 1	0.059 6	769.23	0.873 2
阿特拉津	CK	6.153 2	1.170 3	0.925 1	0.160 0	70.92	0.980 6
	0.1% 生物炭	11.767 9	1.433 1	0.974 3	0.143 7	102.05	0.964 7
	0.3% 生物炭	26.834 9	1.170 8	0.976 8	0.094 1	333.33	0.972 2
	0.5% 生物炭	41.295 2	1.153 4	0.909 2	0.506 5	256.42	0.999 1

2.2 乙草胺和阿特拉津在施入生物炭的河岸带土壤中的吸附形式

有机污染物在土壤环境中的吸附往往不是单一的吸附机制, 而是多种机制共同作用的结果, 包括离子交换、配位交换以及由有机质含量决定的分子态污染物的吸附作用等^[16-18]。热力学数据已经说明, 随着河岸带土壤中生物炭投加比例的不断升高, 在生物炭-河岸带土壤体系对乙草胺和阿特拉津的吸附过程中, 生物炭的吸附逐渐占据主导地位。土壤吸附系数和吸附自由能计算结果见表 4。土壤吸附系数和吸附自由能是描述土壤吸附性能大小的重要指标, 通过对土壤吸附系数和吸附自由能的计算能够有效判断土壤吸附能力的强弱。

研究表明, $\Delta G < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 物理吸附作用远远大于化学吸附, 占据主导地位, 而当 $\Delta G > 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 化学吸附作用强于物理吸附作用, 占据主导地位^[3]。与未施加生物炭的河岸带土壤相比, 施加生物炭的河岸带土壤 K_d 、 K_{oc} 、自由能的变化量都有一定程度的提高, 且总体基本呈现随生物炭比例提高而逐渐升高的趋势。在吸附过程中, 物理吸附始终占据主导地位。且吸附自由能呈现出越来越趋近于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的趋势, 说明随着生物炭比例的升高, 化学吸附作用也逐渐增强。本研究中采用的玉米芯生物炭是由玉米芯在高温下裂解炭化形成的, 这可能与未炭化的生物炭表面的一些含 O、P、S、N 的有机官能团与乙草胺和阿特拉津分子形成特殊的配合物有关^[19-20]。

通常情况下, 生物炭对有机污染物的吸附机制主要包括 3 个作用, 分别是分配作用、表面吸附作用和联合作用, 但同时也包括其他的一些微观吸附机制^[21]。分配作用主要表现为等温吸附曲线呈

表4 土壤吸附乙草胺和阿特拉津自由能的变化

Table 4 Changes in adsorption free energy of acetochlor and atrazine onto soil

除草剂	不同处理组	K_d	K_{oc}	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
乙草胺	CK	3.441 1	201.233 9	13.135 9
	0.1% 生物炭	3.804 0	222.456 1	13.384 2
	0.3% 生物炭	8.784 2	513.695 9	15.456 7
	0.5% 生物炭	7.125 2	416.678 4	14.938 3
	1.0% 生物炭	8.867 5	518.567 3	15.480 0
阿特拉津	CK	6.153 2	35.983 6	8.877 3
	0.1% 生物炭	11.767 9	68.818 1	10.307 9
	0.3% 生物炭	26.834 9	156.929 2	12.315 9
	0.5% 生物炭	41.295 2	241.492 4	13.365 9

线性弱的溶质吸收和非竞争吸附。在对照土壤中，乙草胺和阿特拉津的等温线线性趋势较为明显，分配作用占吸附过程的主导，这与土壤有机质含量有关^[21]。随着土壤生物炭施入量的增加，吸附等温线非线性趋势增强，这可能与生物炭对乙草胺和阿特拉津的表面吸附作用有关。表面吸附过程是利用分子和原子间物理或化学吸附作用把分子吸附在吸附剂表面的过程。实验所用玉米芯生物炭，比表面积达 $410.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，除具有较大比表面积外，仍含有羧基和酚羟基等官能团，因此，有机物可通过物理和化学的作用吸附在生物炭表面。这与 KASOZI 等^[22] 研究一致。此外，一些非线性现象可以用分配吸附和表面吸附作用共同来解释，这种机制叫做联合作用机制。WALTER 等^[23] 提出了多元反应模型，对有机污染物的宏观吸附是由一系列线性的和非线性的微观吸附反应组合而成，线性部分的吸附服从分配作用机理，而非线性部分则与表面吸附有关。在生物炭对有机污染物吸附的过程中，还存在其他一些微观吸附机制，如孔隙作用。MICHIEL 等^[24] 研究发现，炭类物质吸附多环芳烃或多氯联苯，除了化合物本身芳环 π 电子与炭类物质局部石墨层 π 电子之间存在的 π - π 键合作用，还有孔隙吸附的作用。BRAIDA 等^[25] 通过研究发现枫木生物炭在吸附苯时炭孔隙会发生不可逆膨胀，这种不可逆孔膨胀导致了吸附-解吸不可逆现象。因此，联合作用的吸附机制是生物炭土壤对乙草胺和阿特拉津的主要吸附形式。但生物炭对有机污染物在土壤中的吸附过程会受到诸多因素的影响，如生物炭的种类、有机污染物的理化性质、土壤类型以及外界环境等，其具体吸附形式仍需进一步探讨。

2.3 生物炭对乙草胺和阿特拉津在土壤中的吸附动力学研究

如图 3 和图 4 所示，施加不同比例生物炭的河岸带土壤（包括对照土壤）对乙草胺和阿特拉津的平衡吸附量均随着时间的延长而逐渐增加。与对照土壤相比，施加生物炭的土壤吸附速率明显增

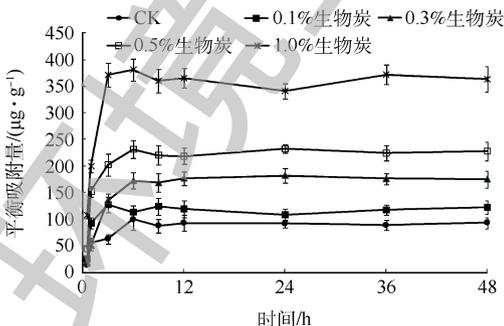


图3 乙草胺在添加生物炭土壤中的吸附动力学

Fig. 3 Sorption kinetic of acetochlor on the soil amended with biochar

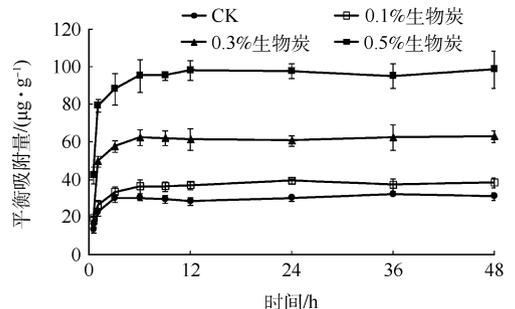


图4 阿特拉津在添加生物炭土壤中的吸附动力学

Fig. 4 Sorption kinetic of atrazine on the soil amended with biochar

快, 且吸附速率与生物炭的比例呈现正相关关系。当吸附时间达到 24 h 之后, 土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附量基本维持稳定, 达到吸附平衡状态。

一级动力学和伪二级动力学速率方程的拟合结果见表 5 和表 6。与一级动力学速率方程相比, 伪二级动力学速率方程对河岸带土壤吸附乙草胺和阿特拉津的动力学过程的拟合效果较好 ($R^2 > 0.99$)。吸附量 q_e 以及初始吸附速率 v_0 均与生物炭投加量成正比。这表明吸附质和吸附剂是通过电子共享和电子得失的方式发生吸附反应的^[26]。

表 5 不同生物炭添加量土壤对乙草胺和阿特拉津吸附的一级动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of the pseudo-first-order model for acetochlor and atrazine adsorption onto soil

除草剂	不同处理组	一级动力学参数		
		$q_e / (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1	R^2
乙草胺	CK	34.20	0.039	0.536 6
	0.1% 生物炭	50.40	0.038	0.753 9
	0.3% 生物炭	105.22	0.074	0.894 0
	0.5% 生物炭	245.47	0.056	0.816 8
	1.0% 生物炭	1 247.38	0.111	0.889 0
阿特拉津	CK	4.41	0.027	0.460 2
	0.1% 生物炭	6.38	0.029	0.595 0
	0.3% 生物炭	18.12	0.052	0.772 1
	0.5% 生物炭	199.53	0.056	0.816 8

表 6 不同生物炭添加量土壤对乙草胺和阿特拉津吸附的伪二级动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of the pseudo-second model for acetochlor and atrazine adsorption onto the soil

除草剂	不同处理组	伪二级动力学参数				R^2
		$q_e / (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$v_0 / (\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1})$	q_e^2	k_2	
乙草胺	CK	94.34	86.96	8 899.96	0.009 8	0.996 1
	0.1% 生物炭	120.48	178.57	14 515.90	0.012 3	0.995 7
	0.3% 生物炭	185.19	107.53	34 293.55	0.003 1	0.993 0
	0.5% 生物炭	232.56	333.33	54 083.29	0.006 2	0.998 5
	1.0% 生物炭	370.37	769.23	137 174.21	0.005 6	0.998 1
阿特拉津	CK	31.75	53.48	1 007.81	0.053 0	0.998 9
	0.1% 生物炭	38.61	92.59	1 490.76	0.062 1	0.999 3
	0.3% 生物炭	63.29	128.21	4 005.77	0.032 0	0.999 4
	0.5% 生物炭	98.04	303.03	9 611.69	0.031 5	0.999 4

生物炭作为一种多孔型的吸附材料, 吸附过程一般分为 3 个阶段, 分别是外部液膜扩散过程、表面吸附过程、颗粒内部扩散过程。第 1 阶段发生在外部液膜扩散过程, 外部液膜扩散过程指的是吸附质从溶液中被吸附到吸附材料表面的过程。这个过程通常发生很快, 这是因为在吸附发生的初期, 乙草胺与阿特拉津容易与土壤表面吸附点位结合, 且固液界面的浓度差异较大, 吸附质在分子力的作用下能够很快地从溶液中向吸附材料中迁移。第 2 阶段仍发生在吸附过程的初期, 土壤表面的吸附位点相对较多, 较容易与有机污染物发生结合, 所以这一过程发生仍然很快。第 3 阶段发生在颗粒内部扩散过程, 颗粒内部扩散过程指的是吸附质从吸附材料的表面进一步扩散到吸附材料内部, 与内部吸附位点结合的过程^[27]。在这个过程中, 随着吸附时间的逐渐延长, 吸附材料内部的吸附位点越来越多的被结合, 并逐渐的趋于饱和, 同时随着吸附的进行, 吸附发生的固液表面上浓度差会不断降低, 这就导致了吸附速率的逐渐降低^[28]。伪二级动力学速率模型包括生物炭吸附乙草胺和阿特拉津的这 3 个过程, 能够更好地描述生物炭对乙草胺和阿特拉津的吸附。

本研究中的吸附热力学和动力学为模拟短期吸附实验,未考察老化态生物炭土壤对吸附作用的影响。然而生物炭施入土壤后,会与土壤环境中有机质和无机矿物等发生表面覆盖或氧化,微孔堵塞等相互作用,使得生物炭性质发生改变,影响生物炭土壤对农药的吸附作用^[29]。研究表明,随着老化时间的延长,含木薯渣生物炭土壤对阿特拉津的吸附能力增强,且解吸过程较为困难^[13]。另外,生物炭在一定程度上可提高土壤有机质含量,如自身分解,或通过表面催化吸附的有机分子推动其发生团聚作用,形成土壤有机质。因此,在长期实验或野外大田实验中,生物炭土壤的老化对乙草胺和阿特拉津的吸附作用机理仍需进一步探讨。

3 结论

1) 以玉米芯为原料的生物炭施入土壤后,乙草胺和阿特拉津在其中的吸附与 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合均有较好的相关性,与对照土壤相比,乙草胺和阿特拉津的最大吸附量理论值分别从 $13.28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $769.23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,从 $70.92 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $256.42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 生物炭对乙草胺和阿特拉津的吸附仍以物理吸附为主,随着生物炭施入量的增加,化学吸附作用增强。生物炭土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附形式主要为分配作用和表面吸附的联合作用机制。

3) 生物炭土壤对乙草胺和阿特拉津的吸附过程符合伪二级动力学,拟合程度明显优于一级动力学速率模型。随着河岸带土壤生物炭含量的增加,吸附量 q_e 以及初始吸附速率 v_0 均呈现明显上升趋势。

参考文献

- [1] TAO S, LI B G, HE X C, et al. Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*,2007,68(1):10-16. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.12.082.
- [2] 罗娜,刘欣.除草剂乙草胺的毒性及其内分泌干扰活性研究进展[J].环境科学导刊,2010,29(6):10-13.
- [3] 应博,林国林,金兰淑,等.玉米芯生物炭对 2,4-D 在土壤中吸附性能的研究[J].环境科学学报,2015,35(5):1491-1497.
- [4] 严登华,何岩,王浩.东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J].环境科学,2005,26(3):203-208.
- [5] BARBASH J E, THELIN G P, KOLPIN D W, et al. Major herbicides in ground water[J]. *Journal of Environmental Quality*,2001,30(3):831-845.
- [6] 李霞,陶梅,肖波,等.免耕和草篱措施对径流中典型农业面源污染物的去除效果[J].水土保持学报,2011,25(6):221-224.
- [7] 张琦,焦军,孙源海,等.用气相色谱法分析废水和底泥中的阿特拉津[J].环境研究与监测,2001(3):151-152.
- [8] LAIRD D A, FLIMING P, DAVIS D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*,2014,158(3):443-449. DOI:10.1016/j.geoderma.2010.05.013.
- [9] 武玉,徐刚,吕迎春,等.生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J].地球科学进展,2014,29(1):68-79.
- [10] BIAN R, JOSEPH S, CUI L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2014,272(4):121-128. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.03.017.
- [11] 王震宇,刘国成,MONICA X,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.
- [12] PUGA A P, MELO L C A, ABREU C A D, et al. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar[J]. *Soil & Tillage Research*,2016,164:25-33. DOI:10.1016/j.still.2016.01.008.
- [13] 俞花美.生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究[D].北京:中国矿业大学,2014.
- [14] 叶常明.除草剂在土壤中的吸附行为研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(5):1-6.
- [15] YU X Y, YING G G, KOOKANA R S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil[J]. *Chemosphere*,2009,76(6):665-671. DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.04.001.

- [16] JONES D L, EDWARDS J G, MURPHY D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*,2011,43(4):804-813. DOI:10.1016/j.soilbio.2010.12.015.
- [17] 杨晶晶. 竹屑生物炭吸附典型芳香性有机物的机制及规律 [D]. 杭州: 浙江大学,2016.
- [18] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展 [J]. *土壤学报*,2017,54(6):1-14.
- [19] 张江南, 吴凌, 黄正宏, 等. 一维纳米炭/竹炭的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附 [J]. *离子交换与吸附*,2009,25(3):193-199.
- [20] 张鹏, 武健羽, 李力, 等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用 [J]. *农业环境科学学报*,2012,31(2):416-421.
- [21] CHIOU C T, PETERS L J, FREED V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979,206(4420):831-832. DOI:10.1126/science.206.4420.831.
- [22] KASOZI G N, ZIMMERMAN A R, NKEDIKIZZA P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(16):6189-6195. DOI:10.1021/es1014423.
- [23] WALTER M, HKKINEN H. Optical absorption of magnesia-supported gold clusters and nanoscale catalysts: Effects due to the support, clusters, and adsorbants[J]. *Physical Review B*,2005,72(24):18-22. DOI:10.1103/PhysRevB.72.205440.
- [24] MICHIEL T O, JONKE R, STEVEN B, et al. Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction[J]. *Environmental Science & Technology*,2005,39(20):7889-7895. DOI:10.1021/es0505191.
- [25] BRAIDA W J, PIGNATELLO J J, LU Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. *Environmental Science & Technology*,2003,37(2):409-417. DOI:10.1021/es020660z.
- [26] KEILUWEIT M, KLEBER M. Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems[J]. *Environmental Science & Technology*,2009,43(10):3421-3429. DOI:10.1021/es8033044.
- [27] 陈温福, 张明伟, 孟军, 等. 生物炭应用技术研究 [J]. *中国工程科学*,2011,13(2):83-89.
- [28] 陈华林, 张建英, 陈英旭, 等. 五氯酚在沉积物中的吸附解吸迟滞行为 [J]. *环境科学学报*,2004,24(1):27-32.
- [29] 司友斌, 周静, 王兴祥, 等. 除草剂芥苄磺隆在土壤中的吸附 [J]. *环境科学*,2003,24(3):122-125.
- (本文责任编辑: 郑晓梅, 金曙光)

Adsorption performance of corn cob biochar for acetochlor and atrazine in riparian soil

TANG Jiayi^{1*}, LI Jingyang¹, HE Miaomiao², LI Renjie¹, LIU Ya³, YING Bo³, LI Yang³

1. College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China

2. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China

3. Liaoning Environmental Monitoring & Experiment Center, Shenyang 110161, China

* Corresponding author, E-mail: tangjiayi1986@163.com

Abstract In order to alleviate the pesticides pollution in riparian soil, and further prevent and control agricultural non-point source pollution, this study mainly focused on the adsorption behavior and mechanism of acetochlor and atrazine in riparian soil on a type of biochar derived from corn cob. Results show that the adsorption capacity of the riparian soil was remarkably enhanced by biochar addition. The adsorption thermodynamic process fitted well into both Freundlich and Langmuir models. In comparison with the control riparian soil, the maximum adsorption capacity of acetochlor on the biochar-amended soil increased from 13.28 to 769.23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1.0% weight biochar addition, and 0.3% weight biochar addition could cause the maximum adsorption capacity of atrazine to increase from 70.92 to 333.33 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The fitting results of the adsorption kinetics of acetochlor and atrazine onto biochar-amended soil by the pseudo-second order kinetic model was better than the pseudo-first order kinetic one. Both the adsorption capacity and rate are proportional to the addition amount of biochar in the soil. Corn cob biochar can be used as a remediation agent for riparian soil so as to reduce the migration of acetochlor and atrazine.

Keywords biochar; acetochlor; atrazine; riparian zone; adsorption