

# 土壤及生物炭对草甘膦的吸附作用

王林, 邹明, 刘晓东, 俞元春

(南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 南京林业大学生物与环境学院 南京 210037)

**摘要:** 为了确定生物炭修复草甘膦污染土壤的可行性, 通过添加不同比例和种类的生物炭到土壤中, 研究土壤对草甘膦的吸附效果。采用吸附动力学拟合、等温吸附分析、红外光谱测定分析方法。结果表明: 草甘膦能强烈地吸附在红壤及稻壳炭、竹炭、竹柳炭中, 相比于红壤, 3 种生物炭达到吸附平衡时间短。吸附动力学符合准二级动力学方程, 等温吸附符合 Freundlich 吸附等温方程。Freundlich 吸附等温方程中  $1/n$  数值均  $< 1$ , 表明红壤和 3 种生物炭对草甘膦的吸附方式是非线性吸附, 且非线性程度大小为竹柳炭  $>$  竹炭  $>$  红壤  $>$  稻壳炭。生物炭添加到红壤中, 可以提高红壤吸附草甘膦的量, 生物炭添加比例越高, 土壤吸附草甘膦的量也越高。土壤中添加生物炭比例相同时, 竹炭使土壤吸附草甘膦的量最高, 竹柳炭次之、稻壳炭最低。3 种生物炭吸附草甘膦前后的红外光谱分析阐明了酚、胺、芳香烃、羧酸、羧酸盐、脂肪醚等在吸附过程中起重要作用。

**关键词:** 生物炭; 草甘膦; 吸附

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-2242(2019)03-0372-06

**DOI:** 10.13870/j.cnki.stbcxb.2019.03.054

## Adsorption of Glyphosate by Soil and Biochar

WANG Lin, ZOU Ming, LIU Xiaodong, YU Yuanchun

(Southern Modern Forestry Collaborative Innovation Center of Nanjing Forestry University,

College of Biological and Environmental Sciences, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

**Abstract:** In order to determine the feasibility of biochar to repair glyphosate-contaminated soil, the adsorption effect of soil on glyphosate was studied by adding different proportions and types of biochar to the soil. After adsorption kinetics fitting, isothermal adsorption analysis and infrared spectroscopy were used. The results showed that glyphosate was strongly adsorbed in soil, rice husk carbon, bamboo charcoal and bamboo fillet carbon. Compared with soil, the other three biochars had the shorter adsorption equilibrium time. Adsorption kinetics conformed to the quasi-second-order kinetic equation, and isothermal adsorption conformed to the Freundlich adsorption isotherm equation. In the Freundlich adsorption isotherm equation, all  $1/n$  values were  $< 1$ , which showed that the adsorption of glyphosate by soil and three biochars was non-linear, and the degree of non-linearity was bamboo fillet carbon  $>$  bamboo charcoal  $>$  red soil  $>$  rice husk carbon. Adding biochar to red soil could increase the adsorption of glyphosate in red soil. The higher the ratio of biochar addition, the higher the amount of glyphosate adsorbed by the soil. When the proportions of biochar added in soil were the same, bamboo charcoal was added to red soil to make the highest amount of glyphosate adsorbed on soil, followed by bamboo charcoal, and rice husk charcoal. The infrared spectra before and after the adsorption of glyphosate by three biochars demonstrated that phenol, amine, aromatic hydrocarbon, carboxylic acid, carboxylate and adipether played the important role in the adsorption process.

**Keywords:** biochar; glyphosate; adsorption

草甘膦是一种高效、低毒、广谱和内吸传导非选择性叶面喷施的芽后除草剂, 近年来广泛应用于农林生产中的杂草控制, 取得了显著效果, 但草甘膦在使用后分解缓慢, 长期存留在土壤中, 影响土壤微生物环境<sup>[1-3]</sup>和土壤酶活性<sup>[4-5]</sup>, 造成土壤板结, 影响植物根部养分吸收及叶片光合作用。近年来有学者研

究生物炭对草甘膦的吸附作用, 如 Mayakaduwa 等<sup>[6]</sup>发现, 木质生物炭对草甘膦的吸附随 pH 不同有显著变化, 木质生物炭吸附草甘膦的 FTIR 光谱分析表明一些官能团在吸附过程中起重要作用。Herath 等<sup>[7]</sup>用稻壳炭除去水中草甘膦, 结果表明, 在 pH 为 4 时, 草甘膦达到最大去除率 (82.0%) 和吸附容量。

收稿日期: 2018-11-08

资助项目: 国家自然科学基金项目(31670615, 31270664); 林业科技成果国家级推广项目([2016]39 号); 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

第一作者: 王林(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境生态研究。E-mail: 954446674@qq.com

通信作者: 俞元春(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤生态研究。E-mail: ycyu@njfu.edu.cn

Hagner 等<sup>[8]</sup>研究表明,土壤中添加生物炭是减少草甘膦浸出的有效方法。

生物炭是生物质在缺氧或低氧的密闭环境中得到的富含炭的一种物质,因其制备方法、原材料等不同而具有广泛的多样性。生物炭具有良好的吸附性能,其能够吸附各种有机物污染物和重金属,可以减轻农药和营养物质的浸出,被认为是潜在的土壤改良剂,近年来广泛应用于土壤污染修复、土壤改良及农业生产等。生物炭的吸附机理一般为表面吸附作用、分配作用、孔隙截留等<sup>[9]</sup>。本研究对取自福建省漳州市龙海林下国有林场桉树林的红壤和3种生物炭进行了草甘膦的吸附试验,通过吸附动力学拟合、等温吸附分析和红外光谱测定,在红壤中添加不同比例和类型的生物炭等手段,研究了红壤和生物炭对草甘膦的吸附作用,为林地草甘膦的施用及草甘膦污染土壤的生物炭修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验土壤样品采自福建省漳州市龙海林下国有林场,于2017年12月开始试验,将采集的土壤样品风干,碾磨过1 mm筛。过筛后的土壤置于135℃灭菌锅灭菌20 min,105℃烘箱中烘干至恒重,冷却后装入自封袋备用。生物炭来源于南京林业大学生物质气(液)化工程研究中心,生物炭类型分别为稻壳炭、竹炭、竹柳炭,生物炭碾磨后过60目筛装入自封袋备用。供试土壤为红壤,pH为4.94,有机质含量为39.20 mg/kg,其机械组成是28.93%砂粒,53.15%粉粒和17.92%黏粒。供试生物炭中稻壳炭和竹柳炭具有大孔径表面结构,竹柳炭孔隙数目多于稻壳炭,竹炭具有不规则的微孔结构。

### 1.2 土壤及生物炭对草甘膦的吸附动力学试验

称取0.050 0 g草甘膦标准品(纯度为99.5%,购于阿拉丁试剂公司)置于烧杯中加入超纯水溶解后定容到1 L容量瓶中,制备成浓度为50 mg/L的草甘膦标准溶液。

分别称取0.200 0 g红壤和3种生物炭加入50 mL离心管中,然后加入10 mL草甘膦标准溶液和10 mL 0.01 mol/L KCl(KCl作为支持电解质)。土壤和生物炭悬着液在温度为25℃,避光条件下振荡,按不同时间段取样,土壤悬着液分别于0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4 h取样,生物炭悬着液分别于15,30,45,60,75,90,105,120 min取样,离心管离心后,过0.45 μm滤膜,取5 mL滤液用于测定草甘膦浓度。

### 1.3 土壤及生物炭对草甘膦的等温吸附试验

称取0.100 0 g草甘膦标准品制备成浓度为1000 mg/L的草甘膦储备液溶液。然后用此草甘膦

储备液溶液配制系列浓度的标准溶液。分别称取0.200 0 g红壤和3种生物炭加入50 mL离心管中,然后加入10 mL KCl,分别加入10 mL浓度为10,20,40,80,160,240 mg/L草甘膦标准溶液。土壤和生物炭悬着液在温度为25℃,避光条件下振荡12 h,以确保平衡。12 h后离心5 min,过0.45 μm滤膜,取5 mL滤液用于草甘膦浓度的测定<sup>[10]</sup>。

### 1.4 生物炭吸附草甘膦前后的红外光谱测定

吸附草甘膦的生物炭制备:称取生物炭1.00 g置于离心管中,加入40 mL浓度为100 mg/L的草甘膦水溶液。在温度为25℃,避光条件下振荡,振荡4 h后离心5 min,离心后,倒掉上清液,将生物炭固体置于烘箱中,以60℃烘干。将吸附前和吸附后生物炭样品约1.00 mg,按1:200的比例与KBr混合研磨后压片,使用傅里叶红外光谱仪进行红外光谱特征分析,测定波长范围4 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.5 生物炭类型和添加量对土壤吸附草甘膦的影响

称取0.100 0 g草甘膦标准品置于烧杯中加入超纯水溶解后定容到1 L容量瓶中,制备成浓度为100 mg/L的草甘膦标准溶液。

1.5.1 草甘膦在土壤中的吸附量 称取0.200 0 g红壤于50 mL离心管中,加入10 mL KCl和草甘膦标准溶液。在温度为25℃,避光条件下振荡,振荡12 h以确保平衡。12 h后离心5 min,过0.45 μm滤膜,取5 mL滤液用于草甘膦浓度的测定。

#### 1.5.2 不同添加量生物炭对土壤吸附草甘膦的影响

称取0.200 0 g红壤、0.002 0 g生物炭(3种生物炭类型分别为稻壳炭、竹炭、竹柳炭)于50 mL离心管中,加入10 mL 0.01 mol/L的KCl和10 mL浓度为100 mg/L的草甘膦水溶液。称取0.002 0 g生物炭(3种生物炭类型分别为稻壳炭、竹炭、竹柳炭)于50 mL离心管中,加入10 mL 0.01 mol/L的KCl和10 mL浓度为100 mg/L的草甘膦水溶液。按试验相同步骤做空白对照,将10 mL超纯水替代10 mL草甘膦标准溶液,以上试验均设定2个重复。在温度为25℃,避光条件下,振荡12 h以确保平衡。12 h后离心5 min,过0.45 μm滤膜,取5 mL滤液用于草甘膦浓度的测定<sup>[11]</sup>。

### 1.6 草甘膦测定方法

草甘膦测定方法:取含有草甘膦的上清液5 mL于25 mL容量瓶,依次加1%茚三酮2.5 mL、1%钼酸钠2.5 mL摇匀置于高温灭菌锅中,100℃加热12 min。待冷却后,用超纯水定容后摇匀,用紫外分光光度计在波长为570 nm下测定<sup>[12]</sup>。

### 1.7 数据处理与分析

保留在吸附剂相中的草甘膦的量的计算公式为:

$$q_e = [C_0 - C_e] \times V / M$$

式中:  $q_e$  为吸附在生物炭上的草甘膦量 (mg/kg);  $C_0$  为初始水相中草甘膦溶液浓度 (mg/L);  $C_e$  为平衡时水相中草甘膦浓度 (mg/L);  $V$  为溶液体积 (L);  $M$  为生物炭或土壤的质量 (kg)。

为了研究随着时间变化, 土壤及 3 种生物炭对草甘膦的吸附, 采用准二级吸附动力学方程进行描述<sup>[13]</sup>。

准二级吸附动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1)$$

式中:  $q_e$ 、 $q_t$  分别为吸附平衡及  $t$  时刻的吸附量 (g/kg);  $t$  为吸附时间 (min);  $k$  为准二级吸附速率常数 (g/(mg·min))。

Langmuir 和 Freundlich 是常用的 2 个吸附等温方程<sup>[14]</sup>, 广泛用于等温吸附研究。

Langmuir 等温方程为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (2)$$

式中:  $Q_{\max}$  是饱和吸附量 (g/kg);  $Q_e$  是平衡吸附量 (g/kg);  $C_e$  是平衡浓度 (mg/L);  $K_L$  是 Langmuir 吸附常数。

Freundlich 等温方程为:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中:  $Q_e$  是平衡吸附量 (g/kg);  $C_e$  是平衡浓度 (mg/

L);  $K_F$  和  $n$  是 Freundlich 吸附常数。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤和生物炭对草甘膦的吸附动力学

由图 1 可知, 在相同条件下, 随着时间的增加, 红壤和 3 种生物炭对草甘膦的吸附量呈现递增趋势, 在一定时间后达到吸附平衡, 红壤大致在 4 h 左右达到吸附平衡, 3 种生物炭大致在 2 h 左右达到吸附平衡。红壤在 30 min 吸附率达到 78.34%, 60 min 达到 84.75%, 稻壳炭在 30 min 吸附率达到 71.40%, 60 min 达到 87.28%, 竹炭在 30 min 吸附率达到 70.44%, 60 min 达到 85.38%, 竹柳炭在 30 min 吸附率达到 76.04%, 60 min 已达到 90.54%。红壤和 3 种生物炭在前 30 min 之内吸附速率快, 之后吸附速率越来越低, 最终吸附速率趋于 0。对红壤和 3 种生物炭吸附草甘膦试验数据用准二级吸附动力学模型进行拟合, 结果显示, 红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭的准二级吸附动力学方程  $R^2$  分别为 0.998 9, 0.997 7, 0.996 6, 0.999 2 (表 1)。通过准二级吸附动力学方程得到的理论平衡吸附量 (红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭的  $Q_{\max}$  值分别为 2.53, 1.91, 2.56, 2.21 mg/g) 与实际吸附量 (红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭的  $Q_{\max}$  值分别为 2.39, 1.67, 2.24, 1.99 mg/g) 大小接近。

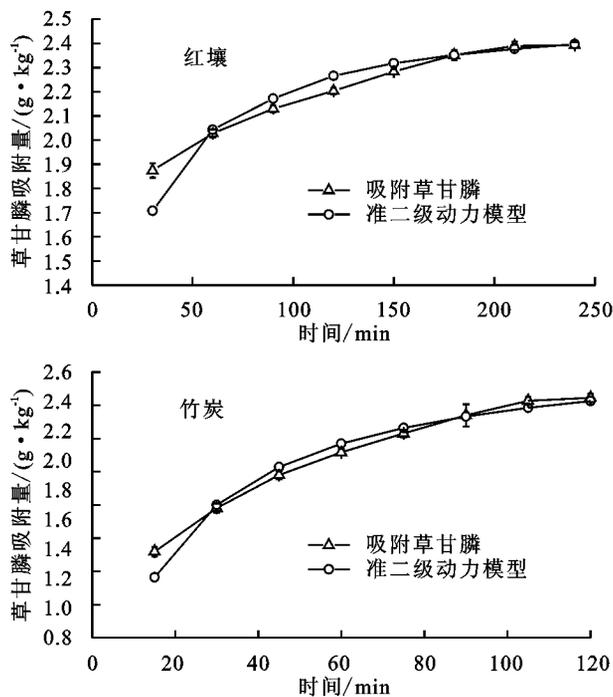


图 1 土壤和生物炭对草甘膦的吸附动力学曲线及拟合曲线

### 2.2 土壤和生物炭对草甘膦的等温吸附

草甘膦在红壤和 3 种生物炭上的等温吸附曲线表明, 吸附量随着平衡浓度的增加而逐渐增加, 但当平衡浓度超过一定值后, 吸附量增加变缓 (图 2)。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合红壤和 3 种生物炭的等温吸附数据, 通过比较  $R^2$  可知

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型都可以很好地拟合红壤和 3 种生物炭的等温吸附数据, 但 Freundlich 吸附等温方程拟合效果更好, 对红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭吸附拟合的  $R^2$  分别为 0.997 1, 0.990 2, 0.995 0, 0.989 9。  $1/n$  可以表示吸附等温线的非线性程度, 当  $1/n < 1$  时, 表示吸附等温线呈非线性特

征,越小说明吸附等温线的非线性越强,当  $1/n \geq 1$  时,表明吸附等温线呈线性, Freundlich 吸附等温方程对红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭吸附拟合的  $1/n$  值分别为 0.442 7, 0.455 4, 0.423 5, 0.411 0, 均小于 1 说明在红壤和 3 种生物炭吸附草甘膦的过程中,非线性吸附起主导作用,非线性程度大小为竹柳炭 > 竹炭 > 红壤 > 稻壳炭。通过 Langmuir 吸附等温方程可以得到草甘膦在土壤和 3 种生物炭上理论吸附平衡的最大吸附量,红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭吸附草甘膦的理论最大值分别为 6.13, 5.03, 5.48, 5.21 mg/g, 说明红壤平衡吸附量最大,竹炭、竹柳炭次之,稻壳炭吸附量最低。Langmuir 吸附等温模型中的吸附常数  $KL$  可以用于预测吸附过程

中吸附系统是不可逆的( $KL=0$ )、有利的( $0 < KL < 1$ )、线性的( $KL=1$ )还是不利的( $KL > 1$ )。在本研究中,获得的  $KL$  值在 0.085~0.107, 说明草甘膦有利于被红壤和 3 种生物炭吸附(表 2)。

表 1 土壤和生物炭对草甘膦的吸附动力学参数

类型	准二级吸附动力学方程		
	$Q_{max}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K$	$R^2$
红壤	2.53	0.027	0.9989
稻壳炭	1.91	0.031	0.9977
竹炭	2.56	0.022	0.9966
竹柳炭	2.21	0.036	0.9992

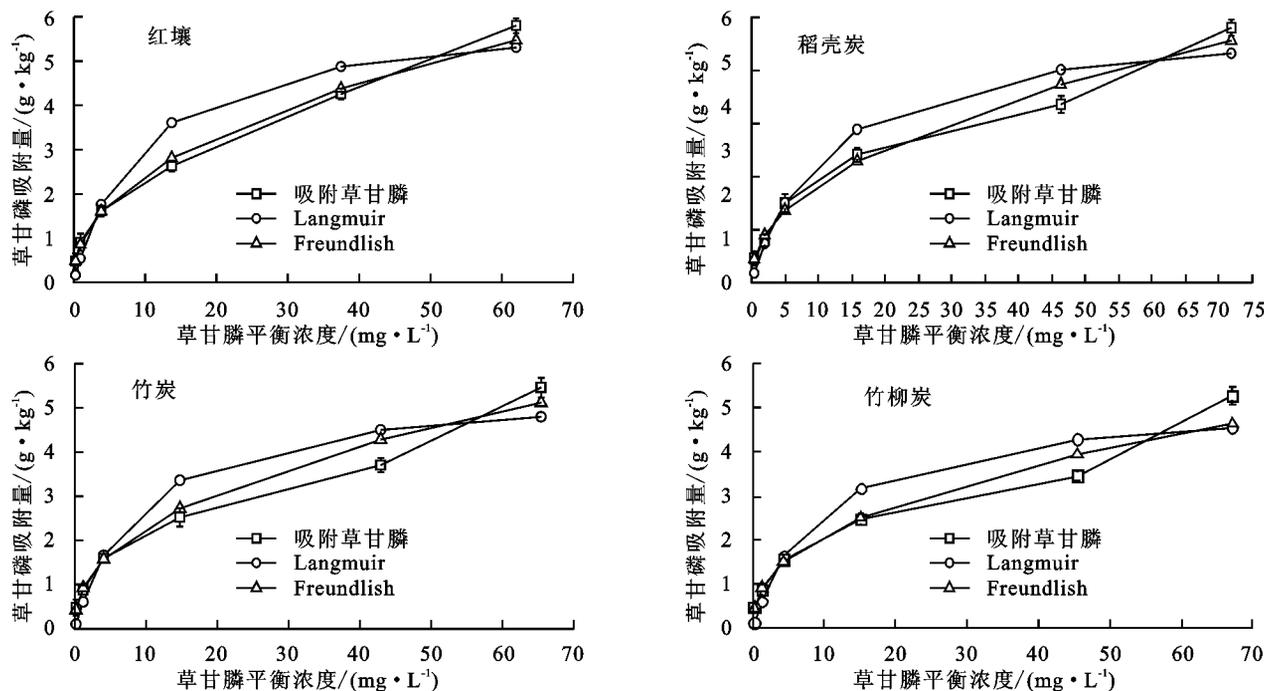


图 2 土壤和生物炭对草甘膦的吸附等温曲线及拟合曲线

表 2 土壤和生物炭对草甘膦的等温吸附参数

类型	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	$Q_{max}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
红壤	6.13	0.104	0.9335	2.259	0.881	0.9971
稻壳炭	5.03	0.085	0.9376	2.196	0.651	0.9902
竹炭	5.48	0.107	0.9145	2.361	0.871	0.9950
竹柳炭	5.21	0.104	0.9060	2.433	0.823	0.9899

### 2.3 生物炭吸附草甘膦红外光谱图分析

吸附草甘膦后的生物炭及纯生物炭的红外光谱如图 3 所示,不同生物炭吸附前后的红外光谱均有所不同。吸附前的 3 种生物炭在  $3400\text{ cm}^{-1}$  波数附近出现的峰归因于酚分子间氢键伸缩振动,吸附草甘膦后,该峰发生了转移,  $3451\text{ cm}^{-1}$  转移到  $3441\text{ cm}^{-1}$  (稻壳炭);  $3447\text{ cm}^{-1}$  转移到  $3441\text{ cm}^{-1}$  (竹炭);  $3442\text{ cm}^{-1}$  转移到  $3439\text{ cm}^{-1}$  (竹柳炭)。稻壳炭吸附草甘膦后,  $1703\text{ cm}^{-1}$  波数处出现的吸收峰转移到  $1681\text{ cm}^{-1}$  波数处,归因于羧酸中羟基( $-C=O$ )发生伸缩振动<sup>[15]</sup>,而  $1637\text{ cm}^{-1}$

处出现的吸收峰,则消失了,  $1102\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰,吸附后移动到  $1090\text{ cm}^{-1}$  处,是脂肪醚发生了伸缩振动。竹炭吸附草甘膦后,  $1440\text{ cm}^{-1}$  波数处吸收峰消失是羧酸盐( $-COOM$ )发生伸缩振动。竹柳炭在  $1631, 1605, 1577\text{ cm}^{-1}$  处出现了吸收峰,  $1631\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰吸附前后未发生变化,但  $1605, 1577\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰消失了,是吸附草甘膦后生物炭中胺基发生了一  $NH$  变形振动,其在  $1539\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰,吸附草甘膦后移动到  $1534\text{ cm}^{-1}$  波数处,是生物炭中芳烃中  $-C=O$  发生了骨架振动。另外,竹

炭和竹柳炭吸附草甘膦前后,  $879\text{ cm}^{-1}$  波数处的吸收峰都转移到  $883\text{ cm}^{-1}$  处; 稻壳炭吸附草甘膦后, 吸收峰从  $851\text{ cm}^{-1}$  转移到  $856\text{ cm}^{-1}$ , 是芳香烃的  $-\text{CH}$  发生了弯曲振动。

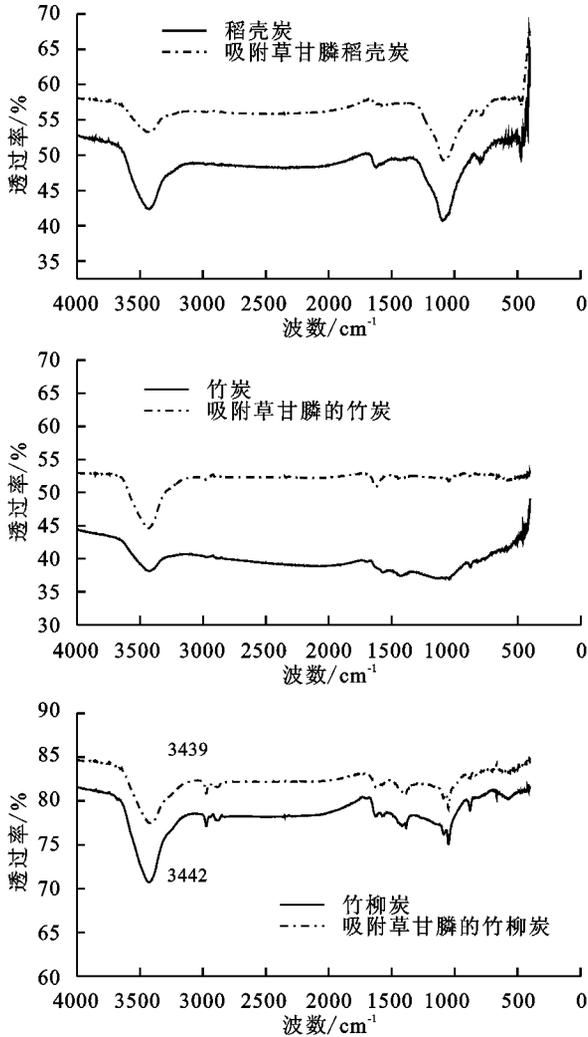


图 3 生物炭吸附草甘膦前后红外光谱

#### 2.4 不同生物炭类型和添加量对土壤吸附草甘膦的影响

通过对比分析草甘膦吸附量, 可知添加一定比例的生物炭到红壤中能提高红壤吸附草甘膦的量(表 3)。当生物炭添加比例为 1% 时, 稻壳炭、竹炭、竹柳炭使红壤吸附草甘膦量分别提高了 11.69%, 13.66%, 12.34%。当生物炭添加比例为 2% 时, 稻壳炭、竹炭、竹柳炭使红壤吸附量分别提高了 14.13%, 17.85%, 15.51%。当生物炭添加比例为 5% 时, 稻壳炭、竹炭、竹柳炭使红壤吸附草甘膦量分别提高了 15.50%, 20.08%, 17.82%。当生物炭添加比例一致时, 竹炭添加到土壤中使土壤吸附草甘膦量最多, 竹柳炭次之, 稻壳炭最少。当生物炭种类相同时, 生物炭添加比例越高, 红壤吸附草甘膦量就越高。

生物炭添加比例越高, 红壤吸附草甘膦的量也越高, 表明添加生物炭后, 可以有效地降低红壤中草甘膦的生物有效性。红壤中添加生物炭比例相同时, 竹

炭添加到红壤中使其吸附草甘膦量最少, 竹柳炭次之、稻壳炭最高, 表明不同类型生物炭吸附效果存在差别。当草甘膦被生物炭吸附后因其多微孔性, 草甘膦浸出性低, 可以避免草甘膦对土壤生态环境造成损害。微生物可以进入生物炭孔隙中, 可以在生物炭孔隙中完成对草甘膦的降解, 同时草甘膦的降解产物 AMPA 可以被生物炭吸附, 进一步避免了土壤受到二次污染。

表 3 草甘膦在土壤及生物炭上的吸附量

生物炭添加量/%	类型	草甘膦吸附量/mg
0	红壤	$0.5892 \pm 0.0252$
1	稻壳炭	$0.1010 \pm 0.0113$
	竹炭	$0.1715 \pm 0.0145$
	竹柳炭	$0.1316 \pm 0.0161$
	红壤+稻壳炭	$0.6581 \pm 0.0374$
2	红壤+竹炭	$0.6697 \pm 0.0213$
	红壤+竹柳炭	$0.6619 \pm 0.0276$
	稻壳炭	$0.1665 \pm 0.0173$
	竹炭	$0.2218 \pm 0.0165$
5	竹柳炭	$0.1955 \pm 0.0149$
	红壤+稻壳炭	$0.6725 \pm 0.0323$
	红壤+竹炭	$0.6944 \pm 0.0181$
	红壤+竹柳炭	$0.6806 \pm 0.0126$
5	稻壳炭	$0.1931 \pm 0.0217$
	竹炭	$0.2435 \pm 0.0192$
	竹柳炭	$0.2259 \pm 0.0184$
	红壤+稻壳炭	$0.6805 \pm 0.0289$
5	红壤+竹炭	$0.7075 \pm 0.0423$
	红壤+竹柳炭	$0.6942 \pm 0.0384$

注: 表中数据为平均值±标准误差。

### 3 讨论

准二级吸附动力学模型基于通过在吸附剂和被吸附物之间共享或交换电子而引起的化学吸附的假设<sup>[16]</sup>, 表明红壤和 3 种生物炭对草甘膦的吸附主要是由化学吸附引起的。对红壤和 3 种生物炭吸附草甘膦的动力学曲线分析, 红壤和 3 种生物炭吸附草甘膦的速率快, 尤其是前 30 min, 前期主要是红壤和生物炭吸附位点多, 能够容纳较多的溶质, 随着时间变化活性吸附位点被占据后, 吸附速率也随之降低。红壤最大吸附量高于 3 种生物炭, 但生物炭达到吸附平衡时间较土壤短, 原因主要是生物炭最大平衡吸附量相对红壤低, 而且生物炭具有多孔隙结构以及具有多种官能团<sup>[17]</sup>。3 种生物炭吸附草甘膦的效果也有所差别, 平衡最大吸附量的大小分别为竹炭 > 竹柳炭 > 稻壳炭, 主要原因: 一是 3 种生物炭的 pH 不同, 竹柳炭 pH 最高, 竹炭 pH 最低, pH 是影响生物炭吸附量草甘膦的重要因素, pH 越低吸附量反而越高; 二是 3 种生物炭孔隙数量和孔隙特性不一样, 竹柳炭相对稻壳炭具有数量更多的孔隙, 竹炭孔隙不规则且孔隙多

而小,具有更高的吸附量。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程中线性相关系数  $R^2 > 0.90$ , 说明草甘膦吸附数据很好地由 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程描述。符合 Langmuir 吸附等温方程表明土壤和 3 种生物炭对草甘膦的吸附是单分子层吸附过程;而符合 Freundlich 吸附等温方程表明红壤及生物炭对草甘膦的吸附是多层吸附<sup>[18]</sup>, 但通过比较  $R^2$  的大小, 说明 Freundlich 吸附等温方程较 Langmuir 吸附等温模型拟合效果更好, 说明红壤及生物炭对草甘膦的吸附是以多层吸附为主。

红外光谱图显示出生物炭吸附草甘膦前后, 部分吸收峰发生位移、出现和消失。通过分析红外光谱图, 可知不同的生物吸附草甘膦前后, 红外光谱变化不一致。通过对基团变化规律分析, 发现 3 种生物炭吸附草甘膦前后均有酚和芳香烃参与反应, 除此之外, 竹炭中有羧酸盐参与反应, 竹柳炭中有胺参与反应, 稻壳炭中有胺、脂肪醚、羧酸参与反应。生物炭的红外光谱分析阐明了酚、胺、芳香烃、羧酸、羧酸盐、脂肪醚等在吸附过程中起重要作用<sup>[19]</sup>。

## 4 结论

(1) 草甘膦能强烈地吸附在红壤、稻壳炭、竹炭、竹柳炭中, 相比于红壤, 稻壳炭、竹炭、竹柳炭达到吸附平衡时间短。

(2) 吸附动力学符合准二级动力学方程, 表明红壤和 3 种生物炭吸附草甘膦的方式以化学吸附为主。红壤和 3 种生物炭对草甘膦的等温吸附符合 Freundlich 吸附等温方程, 说明对草甘膦的吸附是多层吸附。Freundlich 吸附等温方程中  $1/n$  数值均  $< 1$ , 表明红壤和 3 种生物炭对草甘膦的吸附方式是非线性吸附, 并且非线性程度大小为竹柳炭  $>$  竹炭  $>$  红壤  $>$  稻壳炭。

(3) 往红壤中添加一定生物炭后, 可以提高红壤吸附草甘膦含量。生物炭添加比例越高, 红壤吸附草甘膦的量也越高。红壤中添加生物炭比例相同时, 竹炭添加到红壤中使红壤吸附草甘膦量最高, 竹柳炭次之、稻壳炭最低。

(4) 3 种生物炭吸附草甘膦前后的红外光谱分析阐明了酚、胺、芳香烃、羧酸、羧酸盐、脂肪醚等在吸附过程中起重要作用。

### 参考文献:

[1] Widenfalk A, Bertilsson S, Sundh I, et al. Effects of pesticides on community composition and activity of sediment microbes-responses at various levels of microbial community organization [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 576-584.

[2] Sannino F, Gianfreda L. Pesticide influence on soil enzymatic activities [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(4):

417-425.

[3] 邓晓, 李雅琦. 草甘膦对土壤微生物影响的研究[J]. *农药*, 2005, 44(2): 59-62.

[4] 姜伟丽, 马小艳, 彭军, 等. 除草剂草甘膦对棉田土壤酶活性的影响[J]. *棉花学报*, 2014, 26(5): 431-437.

[5] 呼蕾. 草甘膦对土壤生化活性影响的研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2009.

[6] Mayakaduwa S S, Kumarathilaka P, Herath I, et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2516-2521.

[7] Herath I, Kumarathilaka P, Al-Wabel M I, et al. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 280-288.

[8] Hagner M, Hallman S, Jauhainen L, et al. Birch (*Betula* spp.) wood biochar is a potential soil amendment to reduce glyphosate leaching in agricultural soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 164(3): 46-52.

[9] 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): 3-15.

[10] 李岩, 王红斌. 草甘膦在水-土两相中的吸附行为研究[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2013, 22(6): 399-402.

[11] Mayakaduwa S S, Kumarathilaka P, Herath I, et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2516-2521.

[12] Bhaskara B, Nagaraja P. Direct Sensitive Spectrophotometric Determination of glyphosate by using Ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2006, 89(11): 2686-2693.

[13] Tu Y J, You C F, Chang C K. Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235/236(2): 116-122.

[14] 刘晓东, 杨靖宇, 王林, 等. 南京城市绿地土壤对非的吸附特征[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(8): 1563-1568.

[15] 谢越, 李飞跃, 范行军, 等. 基于近红外光谱技术的生物炭组分分析[J]. *分析化学*, 2018, 46(4): 609-615.

[16] 仇祯, 周欣彤, 韩卉, 等. 互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 172-178.

[17] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2161-2171.

[18] 常春, 刘天琪, 王踬婷, 等. 水热法制备玉米叶基生物炭对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(7): 2680-2690.

[19] 单瑞峰, 孙小银, 王萧, 等. 应用近红外光谱快速分析生物炭性质[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(3): 282-287.