

咖啡渣生物炭的制备及其对水体中拟除虫菊酯农药的吸附机理研究

王昊鑫^{1,2}, 李 硕^{1,2}, 刘春晓^{1,2}, 肖珍妮^{1,2}, 赵志远^{1,2}, 赵文婷^{1,2*}

(1.北京农学院生物与资源环境学院,北京 102206; 2.农业农村部华北都市农业重点实验室,北京 102206)

摘要:以咖啡渣为原料制备生物炭,研究不同温度下其对4种拟除虫菊酯类农药的吸附机理。对不同温度制备的生物炭的理化性质及表面性质进行研究;通过吸附效率实验选取最佳制备温度,再进行吸附动力学实验和等温吸附实验。实验结果表明,800℃为最佳制备温度,此时生物炭的吸附性能和芳香性更强,表面孔隙多,形变程度大;800℃制备的生物炭对拟除虫菊酯农药的吸附更符合准一级动力学模型,而吸附热力学过程更符合 Freundlich 模型。吸附热力学参数表明,800℃制备的生物炭对4种拟除虫菊酯农药的吸附均为自发的吸热过程。

关键词:咖啡渣生物炭;拟除虫菊酯;农药;吸附机理

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0149-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.028

Preparation of coffee residue-based biochar and study on its adsorption mechanism for pyrethroid insecticide in water

WANG Hao-xin^{1,2}, LI Shuo^{1,2}, LIU Chun-xiao^{1,2}, XIAO Zhen-ni^{1,2}, ZHAO Zhi-yuan^{1,2}, ZHAO Wen-ting^{1,2*}

(1.College of Bioscience and Resources Environment, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China; 2.North China Key Laboratory of Urban Agriculture, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 102206, China)

Abstract: Biochar is made from coffee residue, and its adsorption mechanism on four kinds of pyrethroid insecticides is studied at different temperature. Firstly, the study is performed on the physicochemical and surface properties of biochar prepared at different temperature. Through adsorption efficiency experiments, the optimal preparation temperature is selected, followed by adsorption kinetics and isothermal adsorption experiments. Experimental results show that 800℃ is the optimal preparation temperature. Biochar prepared at 800℃ exhibits stronger adsorption performance and aromaticity, possesses more surface pores, and shows greater deformation degree. The adsorption of pyrethroid insecticides by biochar made at 800℃ is more in line with the quasi first order kinetic model, while Freundlich model can better describe the adsorption thermodynamic process. The adsorption thermodynamic parameters indicate that the adsorption of four kinds of pyrethroid insecticides by biochar made at 800℃ is a spontaneous endothermic process.

Key words: coffee residue-based biochar; pyrethroid; insecticides; adsorption mechanism

为了提高农作物的产量,农药的使用是不可或缺的。大量农药通过喷施、地表径流、雨水冲刷、工厂废水排放等途径进入水体,污染水资源,破坏水生生态系统,影响生物体健康^[1-2]。因此,净化水体质量、降低农药生态风险,开展农药消除技术的研究是非常必要的。拟除虫菊酯类农药(Pyrethroid pesticides)是目前较为常用的一类广谱杀虫剂,常用于防治果树、蔬菜的虫害^[3],具有高效、低毒、易降解等优点。但部分品种对人有致畸和致突变作用^[4]。由于拟除虫菊酯具有疏水性强的特点,易与土壤颗粒和有机质紧密结合,从而进入地下水,在珠江河网以及长江水环境及水生动植物体内均检出氯

菊酯等多种拟除虫菊酯类农药,影响着水产养殖业的发展及环境安全^[6-7]。农药通过水循环进入地下水中,在昆明市水源水中检出甲氰菊酯等5种拟除虫菊酯农药,影响着人们生活用水安全和身体健康^[8]。因此,拟除虫菊酯类农药对水环境及人类身体健康的潜在威胁不可忽视。

拟除虫菊酯在水环境中的污染情况较为明显,水体中的菊酯类农药大多通过自然降解以及微生物降解,但降解时间较长,效率较低^[9-10]。需要一种高效率的吸附或降解方法对水体中的拟除虫菊酯农药进行净化。目前,生物炭是近年来广受关注的吸附剂,通过废弃有机质制备而成,高效率,成本低且符

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-05-07

基金项目:2022年度市属高校优秀青年人才培养计划项目(BPHR22203098);北京市教育工会支持项目(北京高校青年教师创教研工作室);2023农业农村部华北都市农业重点实验室开放课题项目;北京市教育委员会科学研究计划项目(KM202210020010);北京农学院青年教师科研创新能力提升计划(QJKC2022012);2023年北京农学院本科科研训练项目(KX20230105)

作者简介:王昊鑫(2002-),男,本科生,研究方向为有机污染物的残留、降解和环境行为,1529665843@qq.com;赵文婷(1987-),女,博士,副教授,研究方向为有机污染物的残留、降解和环境行为,通讯联系人,20158704@bua.edu.cn。

合节能减排要求。

生物炭(biochar)是在无氧或限氧条件下,通过高温裂解碳化产生的一种稳定有机物质^[11],具有含碳量丰富、表面含有大量微孔、比表面积大、吸附能力强等优点。生物炭已被广泛应用于固碳减排、土壤修复改良、农作物增产等许多方面^[12-13]。由于生物炭具有高度的芳香化结构,近年来作为一种高效吸附材料在污水、废水处理中的重要作用也已得到广泛关注。根据现有研究,用花生壳生物炭分别与高岭土和膨润土混合制备而成 2 种生物炭-黏土材料,从水溶液中吸附重金属铬,吸附符合准二级动力学方程,Langmuir 方程能较好地拟合等温吸附过程^[14-16]。通过共沉淀法在不同温度和 N₂ 条件下以松树和玉米秸秆进行热解制成生物炭,结果表明,污染物 Cd(II) 被磁性生物炭吸附与 Freundlich 模型的拟合效果更好^[17],由此可见,生物炭作为一种高效环保型功能材料在净化水体污染物方面具有极大的应用潜力。

本文以廉价、易得的咖啡渣为原料,在不同热解温度下制备生物炭,对水中 4 种拟除虫菊酯类农药进行吸附机理的研究。研究结果将为今后吸附剂的开发和水体净化提供更多研究思路和实用价值。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器和试剂

材料:咖啡渣采自北京市某星巴克餐厅。

仪器:Agilent 6890N 气相色谱仪,色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.32 mm×0.25 μm)(美国 Agilent 公司);磁力搅拌器(85-2);10 μL 微量进样器(上海安亭微量进样器厂);TDL-5-A 低速离心机(青岛明博环保科技有限公司);一次性注射器 1 mL 和 5 mL(江苏治宇医疗有限公司);SHZ-A 水浴恒温振荡器(上海博迅医疗生物仪器有限公司);Agilent Cary 630(美国 Agilent 公司);Tescan 5136 SB 扫描电子显微镜(捷克 Tescan 公司)。

试剂:对二甲苯、间二甲苯、正己烷、乙腈(均购自百灵威科技有限公司)。

标准样品:联苯菊酯、氰戊菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯(>98%,采购自百灵威科技有限公司)。

1.2 咖啡渣生物炭的制备

将干燥的咖啡渣用干净的坩埚装满并压实,置于马弗炉中,在升温速率为 20℃/min 的条件下,分别升温至 300、500、700、800、900℃ 热解温度下碳化 2 h,冷却至室温后取出,研磨,保存于塑料保鲜袋中

备用。

1.3 咖啡渣生物炭材料表征

采用傅里叶红外光谱仪对生物炭表面官能团进行分析。实验采用压片法,将少量生物炭样品与 KBr(120℃ 烘干)研磨混合均匀后压片,扫描波数在 400~4 000 cm⁻¹ 之间,扫描次数 64 次。并对生物炭样品表面形貌采用扫描电镜仪进行分析。

1.4 不同温度生物炭的吸附效率测定

配制含有 1 mg/L 4 种拟除虫菊酯类农药(联苯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)的水样 20 mL,分成 3 份,每份 6 mL。加入 5 mg 不同温度的生物炭,涡旋 5 min,以 3 000 r/min 离心 10 min,用注射器吸出清液过 0.22 μm 的滤膜,置于进样小瓶中,使用气相色谱-ECD 检测器检测。

1.5 吸附动力学实验

配制含有 2 mg/L 的拟除虫菊酯农药混标的水样 10 mL 放于 50 mL 的离心管,加入 5 mg 的 800℃ (Y800)生物炭,置于恒温振荡器中以 160 r/min 振荡,另设未加生物炭的对照组,每组重复处理 3 次(下同),分别于 0、5、10、20、40、60、120 min 取出,用注射器吸出清液过 0.22 μm 滤膜,置于进样小瓶中,使用气相色谱-ECD 检测器检测。

1.6 等温吸附实验

用 Y800 生物炭作为等温吸附实验材料,取 5 mg 于 50 mL 的离心管中,分别加入含有 1、2、5、10、20 mg/L 的拟除虫菊酯农药混标的水样 10 mL,将离心管放于恒温振荡器中,分别以 160 r/min 在 25、45、65℃ 3 种温度下振荡 40 min,每组处理都平行 3 次,振荡结束后,用注射器吸出清液过 0.22 μm 滤膜,置于进样小瓶中,使用气相色谱-ECD 检测器检测。

1.7 数据分析

采用 Origin 2018 对实验数据进行分析拟合。农药被生物炭吸附的量(q_t , μg/mg)计算公式如下:

$$q_t(\mu\text{g}/\text{mg}) = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (1)$$

式中:农药的初始浓度及采样时间 t 时的浓度分别为 C_0 和 C_t ; 4 种农药溶液体积为 $V(\mu\text{L})$;生物炭的质量为 $m(\text{mg})$ 。

采用准一级动力学方程(2)、准二级动力学方程(3)和颗粒内扩散方程(4)拟合吸附动力学实验数据。方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/q_e + 1/(q_e^2 K_2) \quad (3)$$

$$q_t = K_3 t^{0.5} \quad (4)$$

式中:在吸附时间为 t 时和吸附平衡时农药被咖啡渣生物炭吸附的量分别为 q_t 和 q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$);准一级、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程的吸附常数分别为 K_1 、 K_2 、 K_3 。

利用 Freundlich (5) 和 Langmuir (6) 模型进行拟合吸附等温的实验数据,公式如下:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (6)$$

式中:平衡时生物炭的吸附量和生物炭理论最大吸附量分别为 q_e 和 q_m ($\mu\text{g}/\text{mg}$);吸附平衡时农药的浓度为 C_e (mg/L);Freundlich 模型相关常数为 K_F 和 n ;Langmuir 模型吸附平衡常数为 K_L 。

吸附热力学参数吉布斯自由能变 (ΔG)、焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS) 等可通过公式 (7) 和 (8) 计算得到。

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

式中: R 为气体常数; T 为开氏温度, K ; K_L 为 Langmuir 模型吸附平衡常数, L/mol ; ΔH 和 ΔS 为以 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图所得直线方程的斜率和截距。

1.8 仪器条件

使用 Agilent 6890N 气相色谱仪,色谱柱为 DB-5MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为 N_2 ,流速为 1 mL/min,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序:起始温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,先以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$;再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min;最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 7 min。

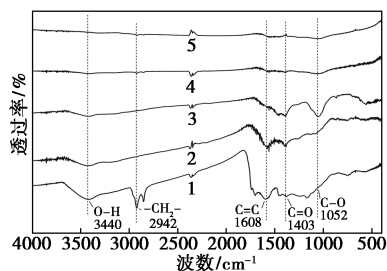
2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

2.1.1 红外光谱表征

采用傅里叶红外光谱仪对生物炭表面官能团进行分析。

不同温度生物炭的傅里叶红外光谱图见图 1。



1—300 $^{\circ}\text{C}$; 2—500 $^{\circ}\text{C}$; 3—700 $^{\circ}\text{C}$; 4—800 $^{\circ}\text{C}$; 5—900 $^{\circ}\text{C}$

图 1 不同温度生物炭的傅里叶红外光谱图

由图 1 可见,在不同温度下,咖啡渣生物炭表面官能团吸收峰变化很大;在 3 440 cm^{-1} 出现吸收峰,证明存在羟基,但是随着碳化温度的升高,该处吸收峰逐渐变弱,证明碳化温度升高,官能团数量受到影响逐渐减少;在 2 942 cm^{-1} 和 1 608 cm^{-1} 附近的吸收峰,分别为 C—H 和 C=C 的伸缩振动,但随着碳化温度的升高,吸收峰逐渐减弱,表明咖啡渣生物炭在高温的影响下,C—H 和 C=C 的化学键断裂程度大,所以烷烃和烯烃基团减少;在 1 403 cm^{-1} 和 1 052 cm^{-1} 附近的吸收峰是芳香族的 C=O 和 C—O 键的伸缩振动,其中 C—O 键随着温度增高吸收峰先逐渐增强又减弱,证明随着温度的升高,咖啡渣生物炭结构的芳香化程度和碳化程度增强,但是到达一定温度时,咖啡渣生物炭的化学键受到温度的影响而减弱。

2.1.2 表面形貌分析

生物炭样品表面形貌采用扫描电镜仪进行分析,见图 2。

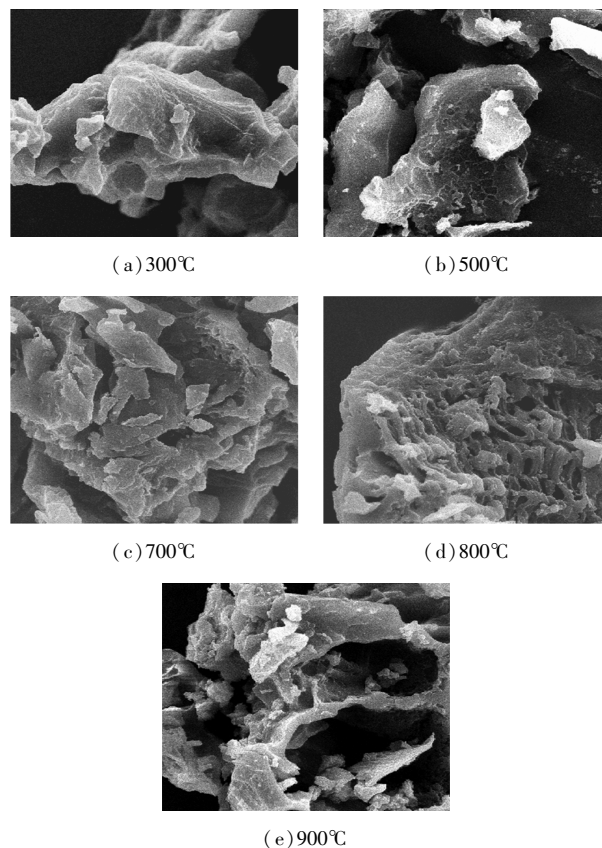


图 2 不同温度生物炭的扫描电镜图

由图 2 可以看出,咖啡渣无氧条件下高温制备的生物炭表面孔隙特征呈蜂窝状,且随着碳化温度的提高孔隙数量增加,比表面积增大。当 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物炭表面凹凸不平,微孔数量少;500 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 时,

生物炭表面微孔数量开始增加且清晰可见;800℃生物炭表面孔隙增多,孔道结构密集;900℃时,受高温影响生物炭的微孔数量减少。证明一定温度条件下,生物炭内部有大量能量释放出来,咖啡渣内部有序的结构受到破坏,咖啡渣表面出现许多微孔,有益于增强咖啡渣生物炭对有机污染物的吸附性能。

2.2 水体中拟除虫菊酯类农药提取方法的建立

萃取剂的选择是提取水体中拟除虫菊酯类农药的关键。首先,萃取剂要满足气相色谱仪的进样条件;其次,萃取剂应与水不互溶、密度比水小、对目标分析物萃取效果好。选取间二甲苯、对二甲苯、正己烷 3 种有机溶剂作为萃取剂进行实验优化,结果如图 3 所示。

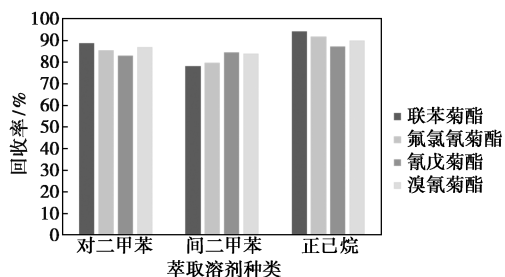


图 3 不同萃取溶剂对拟除虫菊酯类农药的萃取效率

3 种萃取剂对拟除虫菊酯农药都具有较好的提取效果,对二甲苯的回收率在 83%~89%之间,间二甲苯的回收率在 78%~85%之间,正己烷的回收率在 87%~94%之间。由于正己烷的回收率最高,且对拟除虫菊酯农药无干扰,因此选择正己烷作为萃取剂进行实验。

2.3 不同温度生物炭的吸附效率测定

实验制备了 5 种温度的生物炭,在相同条件下,对拟除虫菊酯类农药进行吸附量的测定,选择出吸附效果最好的生物炭,如图 4 所示。由图 4 可知,随着温度的升高,咖啡渣生物炭的吸附量逐渐增大;900℃时咖啡渣生物炭的表面孔隙受到破坏,化学键

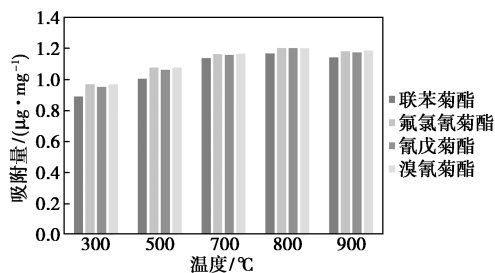
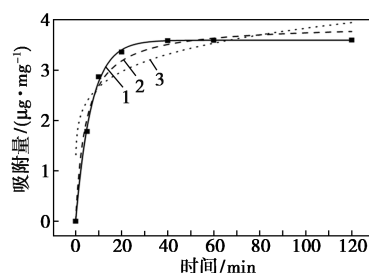


图 4 不同温度的生物炭对拟除虫菊酯类农药的吸附量

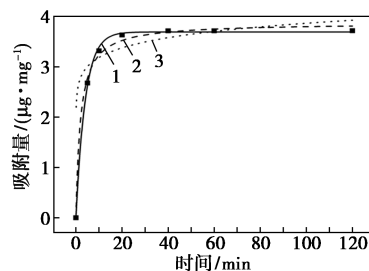
断裂程度大,吸附量下降。所以 800℃的咖啡渣生物炭吸附性能最优。

2.4 吸附动力学实验

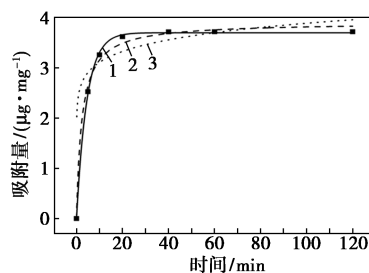
分别用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型对 4 种拟除虫菊酯类农药被 800℃生物炭吸附的过程进行拟合,生物炭的各种结构的官能团通过疏水作用、 $\pi-\pi$ 作用和氢键作用与有机污染物结合^[18]。吸附动力学曲线如图 5 所示,对应参数见表 1。



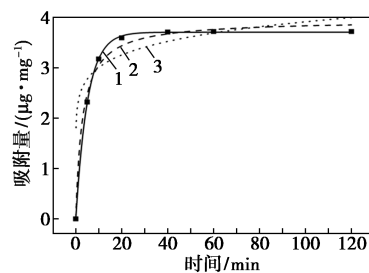
(a) 联苯菊酯



(b) 氟氯氰菊酯



(c) 氰戊菊酯



(d) 溴氰菊酯

1—准一级动力学模型;2—准二级动力学模型;
3—颗粒内扩散模型

图 5 800℃的生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附动力学方程拟合

表 1 800℃的生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附动力学参数

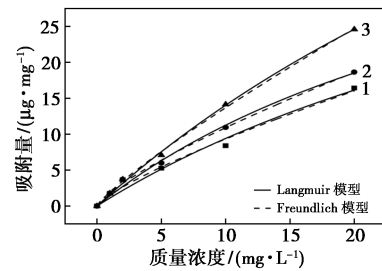
农药	$Q_{e,exp}/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		$Q_{e,cal}/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$K_1/$ (h^{-1})	R^2	$Q_{e,cal}/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$K_2/$ [$\text{mg}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]	R^2	$Q_{e,cal}/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$K_3/$ [$\text{mg}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]	R^2
联苯菊酯	3.78	3.60	0.15	0.9982	3.91	0.22	0.9845	0.16	1.85	0.6336
氟氯氰菊酯	3.75	3.69	0.25	0.9991	3.87	0.50	0.9958	0.08	2.62	0.6329
氰戊菊酯	3.73	3.70	0.22	0.9994	3.90	0.42	0.9939	0.10	2.48	0.6282
溴氰菊酯	3.80	3.71	0.19	0.9998	3.94	0.34	0.9907	0.11	2.30	0.6249

由图 5 可知,4 种拟除虫菊酯类农药被生物炭的吸附过程相似,生物炭吸附速率均为先快后慢。40 min 时,生物炭吸附量基本平衡达到饱和。

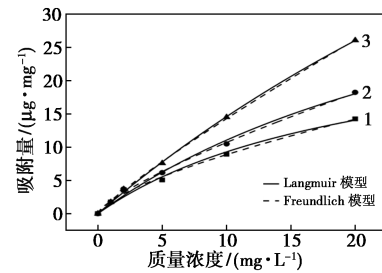
由表 1 可知,根据决定系数 R^2 的大小,颗粒内扩散模型的 R^2 较小,说明孔内扩散不是生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的主要吸附过程。4 种拟除虫菊酯类农药被生物炭吸附的过程都可以通过准一级动力学模型和准二级动力学模型较好的拟合,说明 4 种拟除虫菊酯类农药被生物炭吸附的过程是物理吸附和化学吸附共存的。但和准二级动力学模型对比,4 种拟除虫菊酯类农药被生物炭的吸附实验数据更符合准一级动力学模型,结果表明了生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的物理吸附占总吸附的比重更大一些。

2.5 等温吸附实验

图 6 是 4 种拟除虫菊酯类农药被 800℃的生物炭吸附采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附热力学模型进行拟合,参数如表 2 所示。



(c) 氰戊菊酯



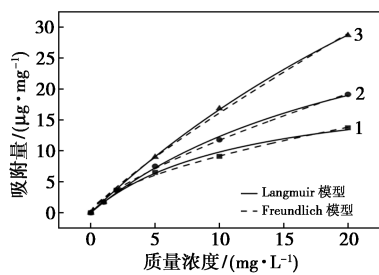
(d) 溴氰菊酯

1—25℃; 2—45℃; 3—65℃

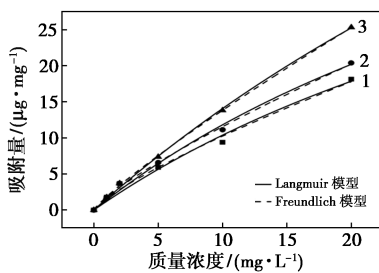
图 6 800℃的生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附等温线

表 2 800℃的生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的等温吸附实验拟合参数

农药	温度/ ℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
联苯菊酯	25	21.25	0.086	0.9866	2.34	0.5923	0.9911
	45	41.24	0.043	0.9964	2.25	0.7160	0.9970
	65	97.35	0.019	0.9967	2.29	0.8460	0.9996
氟氯氰菊酯	25	63.70	0.020	0.9975	1.64	0.7953	0.9876
	45	69.51	0.015	0.9903	1.81	0.8060	0.9969
	65	96.83	0.013	0.9982	1.86	0.8716	0.9995
氰戊菊酯	25	56.54	0.027	0.9618	1.54	0.7811	0.9786
	45	64.20	0.020	0.9905	1.85	0.8005	0.9966
	65	99.53	0.016	0.9979	1.92	0.8523	0.9979
溴氰菊酯	25	28.89	0.047	0.9772	1.86	0.6782	0.9923
	45	48.83	0.029	0.9885	1.88	0.7582	0.9970
	65	103.65	0.014	0.9991	1.92	0.8703	0.9994



(a) 联苯菊酯



(b) 氟氯氰菊酯

由表 2 中吸附量可知,随着温度升高,4 种拟除虫菊酯类农药被生物炭的吸附量更多。2 种模型的 R^2 值差异较小,说明 Langmuir 和 Freundlich 模型都能够较好地拟合生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的等温吸附行为,同时也说明 800℃ 生物炭对于 4 种拟除虫菊酯类农药物理吸附和化学吸附同时作用。虽然两种模型的 R^2 值非常接近,但 Freundlich 模型的 R^2 值比 Langmuir 模型的 R^2 值略大,证明生物炭为表面多分子吸附,也说明生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附以物理吸附为主,这与吸附动力学实验结果一致。

4 种拟除虫菊酯类农药被 800℃ 的生物炭吸附的热力学参数如表 3 所示。

表 3 800℃ 的生物炭对 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附热力学参数

农药	温度/ K	$\ln K_L /$ ($L \cdot mol^{-1}$)	$\Delta G /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S / [J \cdot$ ($K \cdot mol$) $^{-1}]$
联苯菊酯	298	3.59	-8.89	3.86	9.29
	318	2.90	-7.67		
	338	2.08	-5.85		
氟氯氰菊酯	298	2.16	-5.35	1.11	1.58
	318	1.87	-4.94		
	338	1.73	-4.86		
氰戊菊酯	298	2.43	-6.02	1.36	2.13
	318	2.13	-5.63		
	338	1.90	-5.34		
溴氰菊酯	298	3.17	-7.85	3.08	7.10
	318	2.68	-7.09		
	338	1.96	-5.51		

实验通过熵变 (ΔS)、焓变 (ΔH) 和吉布斯自由能 (ΔG) 的参数对生物炭的吸附过程进行分析。当焓变为正值,说明咖啡渣生物炭的吸附过程是吸热反应,反之则为放热反应。当吉布斯自由能变均为负值,说明咖啡渣生物炭的吸附是一个自发过程,反之则为非自发过程。当熵变为正值,说明被咖啡渣生物炭的吸附是一个能量增加的过程,反之则为能量减少。

3 结论

本实验以咖啡渣为原料,制备不同温度的生物炭,对其去除水体中的 4 种拟除虫菊酯类农药的吸附性能进行研究,并筛选出最优热解温度的生物炭,对其吸附机理进行系统的讨论。结果表明,咖啡渣生物炭化学吸附和物理吸附同时存在,且以物理吸附为主。动力学上,生物炭的吸附过程与 Freundlich

模型更加适合,说明生物炭表面是多分子层吸附。同时根据实验吸附热力学参数,说明咖啡渣生物炭吸附 4 种拟除虫菊酯类农药是自发的吸热反应。本研究为废弃物的应用提供方向,为水体修复提供方法,具有环境友好和可持续发展的意义。

参考文献

- [1] 何迎东.生物炭对污水典型污染物的去除机理与应用研究进展[J].农业与技术,2020,40(9):109-114.
- [2] Michele A, Luciano F, Marco T, et al. Advances in the fate of rare earth elements, REE, in transitional environments: Coasts and estuaries[J]. Water, 2022, 14(3):401.
- [3] 周国威,任红敏,刘晋.GC-ECD 法同时测定荆芥中拟除虫菊酯和有机氯类农药残留[J].中成药,2020,42(3):675-680.
- [4] Noritada M. Discovery and development of pyrethroid insecticides[J]. Proceedings of the Japan Academy, Series B Physical & Biological Sciences, 2019, 95(7):378-400.
- [5] Jie W, Kunde L, Allison T, et al. In vitro assessment of pyrethroid bioaccessibility via particle ingestion [J]. Environment International, 2018, 119:125-132.
- [6] 赵李娜,赖子尼,李秀丽,等.珠江河口沉积物中拟除虫菊酯类农药污染及毒性评价[J].生态环境学报,2013,22(8):1408-1413.
- [7] 徐春娟,刘永涛,苏志俊,等.气相色谱法测定淡水养殖环境中的 4 种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析科学学报,2018,34(3):332-336.
- [8] 赵丽,段毅宏,农蕊瑜,等.高效液相色谱法测定生活饮用水中的五种拟除虫菊酯类农药残留[J].中南农业科技,2023,44(6):100-101,117.
- [9] 赵叶子,陈智坤,王铮,等.拟除虫菊酯类农药的微生物降解及其机制研究进展[J].江苏农业科学,2021,49(17):28-38.
- [10] Hołyńska I I, Szewczyk G K. Pyrethroids: How they affect human and animal health [J]. Medicina (Kaunas, Lithuania), 2020, 56(11):582.
- [11] Li D, Zhou Y, Ding H, et al. Removing BaP from soil by biochar prepared with medicago and corn straw using batch and solid-phase extraction method[J]. Analytical Methods: Advancing Methods and Applications, 2022, 14:4209-4218.
- [12] 余向阳,王冬兰,母昌立,等.生物质炭对敌草隆在土壤中的慢吸附及其对解吸行为的影响[J].江苏农业学报,2011,27(5):1011-1015.
- [13] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota—A review [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43(9):1812-1836.
- [14] 王月玲,耿增超,尚杰.施用生物炭后壤土土壤有机碳、氮及碳库管理指数的变化[J].农业环境科学学报,2016,35(3):532-539.
- [15] 王海,阳柠灿,邱木清.花生壳生物炭-黏土吸附水中的 Cr(VI) [J].无机材料学报,2020,35(3):301-308.
- [16] Di Y. The research on adsorption of Cd(II) by magnetic biochar [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1549(2):122.
- [17] 周淑红,张博文,卫嘉华,等.铁改性生物炭对几种染料的吸附机理研究[J].环境化学,2023,42(11):1-12. ■