

◆ 残留与环境 ◆

不同生物炭对水中吡虫啉、噻虫嗪、 呋虫胺的吸附研究

吴浩然^{1,2}, 韩月^{1,2}, 王思浩^{1,2}, 杨淑娴^{1,2}, 杨勇^{1,2*}, 鞠超^{1,2}, 张清明^{1,2}, 郑永权^{1,2}

(1. 青岛农业大学植物医学学院, 山东青岛 266109; 2. 山东省植物病虫害绿色防控工程研究中心, 山东青岛 266109)

摘要:为探究不同生物炭对新烟碱类农药的吸附性能, 寻求最佳的新烟碱类农药吸附材料, 选取玉米芯、玉米秸秆、杨树枝、小麦秸秆、梧桐枝、花生壳6种生物质为原料, 在300、500和700℃下制备得到18种生物炭。通过比较不同生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺3种新烟碱类农药的吸附能力, 筛选出了吸附效果较佳的生物炭, 分别为700℃制备的玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭、杨树枝生物炭; 吸附动力学和等温吸附研究表明, 3种筛选生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附过程符合准二级动力学模型、Langmuir模型和Freundlich模型。

关键词:生物炭; 新烟碱类农药; 吸附动力学; 等温吸附

中图分类号: X 703 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2023.06.009

Study on the Adsorption Properties of Imidacloprid, Thiamethoxam, and Dinotefuran in Water by Different Biochars

WU Haoran^{1,2}, HAN Yue^{1,2}, WANG Sihao^{1,2}, YANG Shuxian^{1,2}, YANG Yong^{1,2*}, JU Chao^{1,2}, ZHANG Qingming^{1,2}, ZHENG Yongquan^{1,2}

(1. College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. Shandong Engineering Research Center for Environment-Friendly Agricultural Pest Management, Qingdao 266109, China)

Abstract: In order to explore the adsorption properties of neonicotinoids by different biochars and identify the suitable materials to adsorb neonicotinoids, 18 kinds of biochars derived from corn cob, corn straw, poplar branch, wheat straw, phoenix tree branch, and peanut shell were prepared at 300, 500, and 700 °C. By comparing the adsorption capacities of different biochars to imidacloprid, thiamethoxam, and dinotefuran, biochars with the better adsorption performance (corn straw biochar, wheat straw biochar, and poplar branch biochar prepared at 700 °C) were screened out. Adsorption kinetic and isotherm studies showed that the adsorption of imidacloprid, thiamethoxam, and dinotefuran by three kinds of screened biochars were in accordance with the quasi-second-order kinetic, Langmuir, and Freundlich models.

Key words: biochar; neonicotinoids; adsorption kinetic; adsorption isotherm

新烟碱类农药是人工合成烟碱的衍生物, 具有良好的内吸性、活性高、杀虫广谱和低哺乳动物毒性等优点, 对害虫具有较强的杀灭作用, 应用广泛^[1-2]。研究表明, 新烟碱类农药施用后仅有约5%有效成分被作物吸收, 超过90%会进入土壤^[3]。由于该类农药分子量小、水溶性高、半衰期长, 吸附于土壤

的农药分子极易进入地下水和地表水, 进而在水生态系统中长期残留^[3-4]。传粉昆虫(如蜜蜂)、食虫鸟类, 甚至人类都可能因接触被污染的水而受到威胁^[5]。据报道, 在加拿大、美国、澳大利亚、西班牙、日本、越南和中国的地表水(河流、溪流、灌溉水渠和农业湿地等) 都有新烟碱类农药检出^[5-11]。因此, 需要

收稿日期: 2023-06-24

作者简介: 吴浩然(2002—), 男, 山东新泰人, 主要从事植物保护研究。E-mail: 2840440781@qq.com

通信作者: 杨勇(1991—), 男, 山东济宁人, 博士, 副教授, 主要从事农药污染修复研究。E-mail: yongyang@qau.edu.cn

寻找合适的方法来减少新烟碱类农药在水中残留所造成的不良影响。

目前,对水中新烟碱类农药的去除技术应用较多的有吸附、膜分离、Fenton氧化、电化学氧化、光催化氧化、微生物降解等^[3]。其中,吸附法是一种简单、经济、高效的水污染治理技术,常用的吸附剂有生物炭、活性炭、黏土、碳气凝胶、纳米海绵等^[12-17]。近年来,作为低成本生物质吸附剂,来源广、孔隙结构发达、可回收利用且环境友好的生物炭受到广泛的关注。生物炭是生物质在限氧或无氧条件下经高温热解得到的一种多孔材料,具有较大的比表面积和丰富的官能团,可为污染物提供充足的吸附位点。Fernandes等^[12]研究发现,经380℃热解生成的甘蔗滤饼生物炭可有效去除水中的噻虫嗪,最大吸附量为10.17 mg/g。Urbain等^[13]发现,经500℃热解制备的非洲桐油果树(*Ricnodendron heudelotii* (akpi))果壳生物炭对吡虫啉的最大理论吸附量可达43.48 mg/g。然而,有关生物炭吸附新烟碱类农药的研究大多只针对单一类型生物炭和单一类型农药,对于不同种类生物炭吸附不同种类农药性能差异的研究鲜有报道,且研究表明生物炭对污染物的吸附效果受原料种类、热解条件、污染物种类等因素的影响^[18]。

基于此,本文以我国资源丰富的玉米芯、玉米秸秆、杨树枝、小麦秸秆、梧桐枝、花生壳等6种生物质为原料,在300、500和700℃等不同温度下热解制备生物炭,研究不同种类生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺等3种不同新烟碱类农药的吸附能力,并通过吸附动力学模型和等温吸附模型解析不同生物炭对3种新烟碱类农药的吸附特征,以期生物炭应用于新烟碱类农药污染水体治理和生物炭的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

(1) 试剂:吡虫啉原药(纯度98%),海利尔药业集团股份有限公司;噻虫嗪原药(纯度97%),山东宏久生物科技有限公司;呋虫胺原药(纯度98%),上海嘉利康生物科技有限公司;盐酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),上海阿拉丁试剂有限公司。

(2) 仪器:Vanquish型超高效液相色谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);Hypersil GOLD C₁₈型色谱柱(3 μm, 2.1 mm × 100 mm),美国赛默飞世尔科技有限公司;THZ-98AB型恒温振荡器,上海一恒科

学仪器有限公司;DHG-9240A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 生物质

生物质玉米芯(采自山东省青岛市即墨区)、玉米秸秆(采自山东省青岛市即墨区)、杨树枝(采自山东省青岛市青岛农业大学校园)、小麦秸秆(采自山东省青岛市城阳区)、梧桐枝(采自山东省青岛市青岛农业大学校园)、花生壳(由山东省青岛市城阳区后街菜市场提供)经自然风干后用粉碎机粉碎并过60目筛。

1.3 生物炭制备

将6种生物质原料分别填满刚玉舟,置于管式炉中,在氮气保护下升温至300、500和700℃,并保持1 h,升温速率为10℃/min,然后自然冷却至室温。将制得的生物炭先用1 mol/L的盐酸浸泡,再用超纯水反复冲洗至中性,烘干研磨后备用。将6种生物质制备的生物炭分别记为玉米芯生物炭、玉米秸秆生物炭、杨树枝生物炭、小麦秸秆生物炭、梧桐枝生物炭和花生壳生物炭,将300、500和700℃温度下制备的生物炭分别记为生物炭300、生物炭500和生物炭700。

1.4 吸附能力试验

分别称取0.02 g的不同生物炭于40 mL初始质量浓度为20 mg/L的吡虫啉、噻虫嗪或呋虫胺溶液中,以150 r/min转速在25℃下恒温振荡24 h,后取上清液过0.45 μm滤膜。采用超高效液相色谱法(流动相为乙腈和水,体积比为85:15;柱温为35℃;吡虫啉检测波长为270 nm,噻虫嗪和呋虫胺检测波长为250 nm;流速为0.3 mL/min)测定吸附后新烟碱类农药的浓度,并根据式(1)计算吸附量,比较吸附能力的差异。所有试验均平行重复3次。

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

式中:Q为吸附量,mg/g;C₀为吸附前溶液中新烟碱类农药的质量浓度,mg/L;C为吸附后溶液中新烟碱类农药的质量浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为生物炭的质量,g。

1.5 吸附动力学试验

将0.02 g生物炭置于40 mL初始质量浓度为20 mg/L的吡虫啉、噻虫嗪或呋虫胺溶液中,以转速150 r/min在25℃下恒温振荡,分别于10、20、30、45、60、90、120、180、240、360、480、720、1440 min后取样,平行做3次试验,测定吸附后的新烟碱类农药浓度。采用准一级动力学模型式(2)和准二级动力学

模型式(3)对试验数据进行拟合^[19]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中: Q_e 为生物炭对新烟碱类农药的平衡吸附量,mg/g; Q_t 为 t 时刻生物炭对新烟碱类农药的吸附量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.6 等温吸附试验

分别将5、10、15、20、25、30 mg生物炭置于40 mL初始质量浓度为20 mg/L的吡虫啉、噻虫嗪或呋虫胺溶液中,以转速150 r/min在25℃下恒温振荡24 h后取样,平行做3次试验,测定吸附后的新烟碱类农药浓度。采用Langmuir模型式(4)和Freundlich模型式(5)两种等温吸附模型对试验数据进行拟合^[19-20]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

式中: C_e 为吸附达到平衡时溶液中剩余新烟碱类农药的质量浓度,mg/L; Q_m 为生物炭的理论最大吸附量,mg/g; k_L 为Langmuir常数,L/mg; k_F 为Freundlich常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$; n 为Freundlich系数。

2 结果与分析

2.1 生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附性能

2.1.1 吡虫啉

不同生物炭对吡虫啉的吸附能力如图1(a)所示。

热解温度为300℃时,玉米秸秆生物炭和花生壳生物炭对吡虫啉的吸附量最大,分别为3.1和2.1 mg/g,其他4种生物炭对吡虫啉的吸附量均在1.5 mg/g以下;当热解温度为500℃时,小麦秸秆生物炭、玉米秸秆生物炭、杨树枝生物炭和玉米芯生物炭对吡虫啉的吸附量较大,为2.0~3.0 mg/g,高于花生壳生物炭和梧桐枝生物炭;当热解温度上升到700℃时,玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭对吡虫啉的吸附量成倍增加,分别达到24.8、18.7和11.5 mg/g,而其他3种生物炭对吡虫啉的吸附量变化不大。整体来看,玉米秸秆、小麦秸秆和杨树枝在700℃热解制备的生物炭对吡虫啉的吸附能力最强,吸附量均在10 mg/g以上。

随着热解温度的升高,玉米芯、杨树枝和小麦秸秆对吡虫啉的吸附能力增加,玉米秸秆和梧桐枝

的吸附能力先下降后增加,花生壳的吸附能力呈下降趋势。

2.1.2 噻虫嗪

不同生物炭对噻虫嗪的吸附能力如图1(b)所示。

热解温度为300℃时,生物炭中除玉米秸秆生物炭对噻虫嗪的吸附量较大(2.8 mg/g)外,其他5种生物炭对噻虫嗪的吸附量保持在0.5~1.1 mg/g;当热解温度为500℃时,杨树枝生物炭对噻虫嗪的吸附效果最佳,梧桐枝生物炭次之,玉米芯生物炭最差;当热解温度上升到700℃时,玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭、杨树枝生物炭和梧桐枝生物炭对噻虫嗪均有较好的吸附效果,吸附量分别为22.8、14.8、10.9和5.7 mg/g。整体来看,玉米秸秆、小麦秸秆和杨树枝在700℃热解制备的生物炭对噻虫嗪的吸附能力最强,吸附量均在10 mg/g以上。

随着热解温度的升高,玉米芯、玉米秸秆、杨树枝、小麦秸秆和梧桐枝对噻虫嗪的吸附能力增加,只有花生壳吸附能力呈先增加后下降的趋势。

2.1.3 呋虫胺

不同生物炭对呋虫胺的吸附能力如图1(c)所示。

当热解温度为300℃时,6种生物炭对呋虫胺的吸附量均较小,最大吸附量仅为1.2 mg/g;当热解温度为500℃时,与300℃热解制备的生物炭相比,6种生物炭对呋虫胺的吸附量无明显变化;当热解温度上升到700℃时,玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭对呋虫胺的吸附量显著增加,分别达21.9、17.7和7.3 mg/g。整体来看,玉米秸秆和小麦秸秆在700℃热解制备的生物炭对呋虫胺的吸附能力最强,吸附量均在10 mg/g以上。

随着热解温度的升高,玉米芯、玉米秸秆、杨树枝和小麦秸秆对呋虫胺的吸附能力增加,梧桐枝吸附能力无变化,花生壳吸附能力呈先增加后下降的趋势。

2.1.4 吸附性能差异分析

试验数据表明,不同原料和热解温度制备的生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附能力存在差异,其中700℃制备的玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭对3种新烟碱类农药的吸附量较大,吸附作用较强,该结果可能与生物炭的性质有关。一般而言,随着热解温度升高,同一种生物质原料制备的生物炭孔隙结构越发达,芳香性越高,疏水性越强,对有机物的吸附能力越强^[21-23]。但热解温度为700℃时制备的花生壳生物炭的吸附效果反而低于300和500℃制备的花生壳生物炭,这可能是

由于达到700℃后,花生壳生物炭孔壁坍塌或烧结,导致其孔隙和表面积下降^[21,24]。此外,在700℃热解温度制备的生物炭中,玉米秸秆生物炭、小麦秸秆

生物炭和杨树枝生物炭的吸附能力最佳,可能与孔填充、疏水作用和 π - π 相互作用有关^[21-22]。

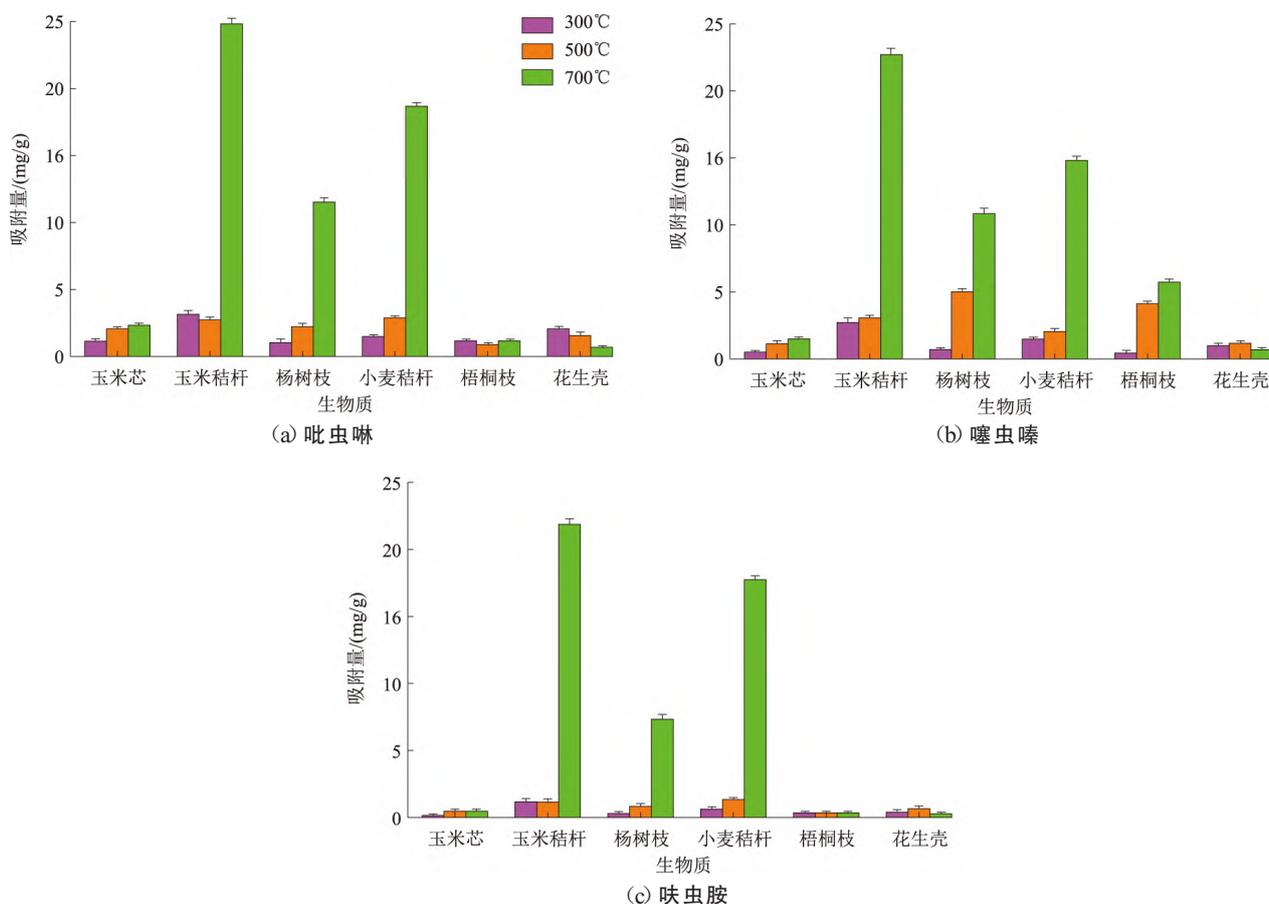


图1 不同生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附量

2.2 生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附特征

基于生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附性能,选取吸附能力最强的玉米秸秆生物炭700、小麦秸秆生物炭700、杨树枝生物炭700进行吸附动力学和等温吸附研究。

2.2.1 吸附动力学研究

采用准一级和准二级动力学模型研究3种生物炭对新烟碱类农药的吸附动力学过程,拟合参数如表1所示。比较两种模型的拟合参数可知,准二级动力学方程的决定系数(R^2)更高,且准二级动力学方程计算的理论吸附量($Q_{e,cal}$)更接近实际吸附量($Q_{e,exp}$),因此准二级动力学模型更适合用来描述3种生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附动力学过程。准一级动力学模型表示吸附主要以颗粒外扩散为主,受扩散步骤控制;准二级动力学模型表示吸附包含外部液膜扩散、吸附过程和内部颗粒扩散等

所有过程,受化学吸附控制,吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位数目的平方值决定。由此推断,3种生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附均受化学吸附控制,主要发生在生物炭表面^[25-26]。

2.2.2 等温吸附研究

采用Langmuir模型和Freundlich模型研究3种生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附等温过程,拟合参数如表2所示。Langmuir模型表示在均一表面进行的单分子层吸附,且被吸附分子之间无任何相互作用;Freundlich模型表示多层吸附。通过比较两种模型的 R^2 可以判断:玉米秸秆生物炭700对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附,小麦秸秆生物炭700对吡虫啉、噻虫嗪的吸附,杨树枝生物炭700对噻虫嗪的吸附均更符合Langmuir模型,以单分子层吸附为主^[27];而小麦秸秆生物炭700对呋虫胺的吸附,杨树枝生物炭700对吡虫啉、呋虫胺的吸附均更符合Freundlich模型,以多分子层吸附为主^[28]。Freundlich

模型中的 n 值可体现生物炭与新烟碱类农药间作用力的强弱,当 $0 < 1/n < 1$ 时,作用力较强;当 $1 < 1/n$ 时,作用力较弱^[29-30]。对比3种生物炭吸附吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的 n 值可知,玉米秸秆生物炭700生物

炭的结合能力大于小麦秸秆生物炭700大于杨树枝生物炭700,这与吸附能力试验结果一致。玉米秸秆生物炭700具有最强的吸附性能,这可能与单分子层的化学吸附有关。

表 1 吸附动力学模型拟合参数

生物炭	农药	$Q_{c,exp}/(mg/g)$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$Q_{c,cal}/(mg/g)$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_{c,cal}/(mg/g)$	$k_2/(g/(mg \cdot min))$	R^2
玉米秸秆生物炭700	吡虫啉	24.8	0.2	0.006 4	0.902	24.3	0.1369	1.000
	噻虫嗪	22.8	0.3	0.004 3	0.710	23.1	0.0876	1.000
	呋虫胺	21.9	1.4	0.004 6	0.894	21.1	0.0188	1.000
小麦秸秆生物炭700	吡虫啉	18.7	9.1	0.003 0	0.963	19.0	0.0018	0.997
	噻虫嗪	14.8	6.3	0.002 8	0.944	14.2	0.0027	0.998
	呋虫胺	17.7	8.6	0.002 9	0.954	16.9	0.0018	0.997
杨树枝生物炭700	吡虫啉	11.5	2.5	0.003 2	0.940	10.9	0.0080	0.999
	噻虫嗪	10.9	5.2	0.000 7	0.807	10.1	0.0073	0.994
	呋虫胺	7.3	1.5	0.002 9	0.843	6.9	0.0141	0.998

表 2 等温吸附模型拟合参数

生物炭	农药	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$q_{max}/(mg/g)$	$k_L/(L/mg)$	R^2	$k_F/(mg/g)(L/mg)^{1/n}$	n	R^2
玉米秸秆生物炭700	吡虫啉	26.1	1.29	0.999	13.45	3.90	0.810
	噻虫嗪	24.1	0.61	0.986	9.50	2.80	0.716
	呋虫胺	22.6	1.73	0.997	15.28	5.10	0.534
小麦秸秆生物炭700	吡虫啉	19.7	0.39	0.996	8.77	2.41	0.923
	噻虫嗪	15.4	0.17	0.977	5.28	1.91	0.889
	呋虫胺	18.2	0.08	0.901	3.77	1.44	0.923
杨树枝生物炭700	吡虫啉	13.4	0.05	0.986	2.46	1.37	0.997
	噻虫嗪	12.3	0.12	0.832	3.89	1.81	0.707
	呋虫胺	98.6	0.01	0.341	0.50	0.92	0.992

3 结论

(1) 不同生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附能力存在差异。以玉米芯、玉米秸秆、杨树枝、小麦秸秆、梧桐枝、花生壳为原料在300、500和700℃下制备的18种生物炭中,700℃制备的玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭吸附效果较佳,其中玉米秸秆生物炭700吸附效果最好,对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附量分别为24.8、22.8、21.9 mg/g。

(2) 700℃制备的玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附均满足准二级动力学模型,表明这些吸附过程主要受化学作用控制。

(3) 玉米秸秆生物炭700对吡虫啉、噻虫嗪、呋虫胺的吸附,小麦秸秆生物炭700对吡虫啉、噻虫嗪

的吸附,杨树枝生物炭700对噻虫嗪的吸附更符合Langmuir模型,属于单分子层吸附;小麦秸秆生物炭700对呋虫胺的吸附,杨树枝生物炭700对吡虫啉、呋虫胺的吸附更符合Freundlich模型,属于多分子层吸附。

(4) 从吸附效果的角度,建议以700℃制备的玉米秸秆生物炭、小麦秸秆生物炭和杨树枝生物炭为基础开发吸附剂,用于修复水体中新烟碱类农药污染。

参考文献

[1] ZHOU S, AI J H, QIAO J C, et al. Effects of neonicotinoid insecticides on transport of non-degradable agricultural film microplastics [J]. Water Research, 2023, 236: 119939.

[2] YANG Y, MA X X, YANG C H, et al. Eco-friendly and acid-resistant magnetic porous carbon derived from ZIF-67 and corn stalk waste for effective removal of imidacloprid and thiamethoxam from water

- [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132999.
- [3] 贺艳, 邓月华. 水环境中新烟碱类农药去除技术研究进展[J]. *环境化学*, 2020(7): 1963-1976.
- [4] RODRÍGUEZ-CASTILLO G, MOLINA-RODRÍGUEZ M, CAMBRONERO-HEINRICHS J C, et al. Simultaneous removal of neonicotinoid insecticides by a microbial degrading consortium: detoxification at reactor scale[J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 1097-1106.
- [5] BISHOP C A, WOUNDNEH M B, MAISONNEUVE F, et al. Determination of neonicotinoids and butenolide residues in avian and insect pollinators and their ambient environment in Western Canada (2017,2018) [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 737: 139386.
- [6] THOMPSON D A, KOLPIN D W, HLADIK M L, et al. Prevalence of neonicotinoid insecticides in paired private-well tap water and human urine samples in a region of intense agriculture overlying vulnerable aquifers in Eastern Iowa[J]. *Chemosphere*, 2023, 319: 137904.
- [7] LAICHER D, BENKENDORFF K, WHITE S, et al. Pesticide occurrence in an agriculturally intensive and ecologically important coastal aquatic system in Australia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 180: 113675.
- [8] MASÍÁ A, CAMPO J, VÁZQUEZ-ROIG P, et al. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263(pt.1): 95-104.
- [9] OYA N, ITO Y, EBARA T, et al. Cumulative exposure assessment of neonicotinoids and an investigation into their intake-related factors in young children in Japan[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 750: 141630.
- [10] LAMERS M, ANYUSHEVA M, LA N, et al. Pesticide pollution in surface- and groundwater by paddy rice cultivation: a case study from Northern Vietnam[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2011, 39(4): 356-361.
- [11] CAO M, FAN J P, GUO C S, et al. Comprehensive investigation and risk assessment of organic contaminants in Yellow River Estuary using suspect and nontarget screening strategies[J]. *Environment International*, 2023, 173: 107843.
- [12] FERNANDES J O, BERNARDINO C A R, MAHLER C F, et al. Biochar generated from agro-industry sugarcane residue by low temperature pyrolysis utilized as an adsorption agent for the removal of thiamethoxam pesticide in wastewater[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2021, 232(2): 67.
- [13] URBAIN K Y, FODJO E K, ARDJOUA D, et al. Removal of imidacloprid using activated carbon produced from ricinodendron heudelotii shells[J]. *Bulletin of The Chemical Society of Ethiopia*, 2017, 31(3): 397-409.
- [14] CHOUMANE F Z, BENGUELLA B. Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(1): 419-430.
- [15] MOMČILOVIĆ M Z, RANĐELOVIĆ M S, PURENOVIĆ M S, et al. Synthesis and characterization of resorcinol formaldehyde carbon cryogel as efficient sorbent for imidacloprid removal [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(37-39): 7306-7316.
- [16] SALAZAR S, YUTRONIC N, JARA P. Magnetic beta-cyclodextrin nanosponges for potential application in the removal of the neonicotinoid dinotefuran from wastewater[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(11): 4079.
- [17] VOORHEES J P, PHILLIPS B M, ANDERSON B S, et al. Comparison of the relative efficacies of granulated activated carbon and biochar to reduce chlorpyrifos and imidacloprid loading and toxicity using laboratory bench scale experiments[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(3): 327-332.
- [18] 朱倩, 张乃明, 夏运生, 等. 5种活性生物炭对水体低浓度氮、磷吸附效果研究[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(12): 2387-2394.
- [19] POORESMAEIL M, NAMAZI H. Positively charged covalent organic framework modified magnetic chitosan as a smart device for efficient diclofenac sodium removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452(pt.4): 139557.
- [20] YANG Y, MA X X, LI Z F, et al. ZIF-8 and humic acid modified magnetic corn stalk biochar: an efficient, magnetically stable, and eco-friendly adsorbent for imidacloprid and thiamethoxam removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142788.
- [21] 熊丹, 张黎明, 张亚杰, 等. 不同原料和制备条件对生物炭吸附镉原理的影响[J]. *中国环保产业*, 2022(11): 28-32.
- [22] HASSAN M, LIU Y J, NAIDU R, et al. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: a meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 149: 104839.
- [23] 李景阳. 不同种类生物炭的制备及吸附镉离子的研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2019.
- [24] 肖乃傲, 张瑞玲, 邱滨滨, 等. 花生壳生物炭对邻苯二甲酸二甲酯吸附作用研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 71-75.
- [25] ZENG X Y, WANG Y, LI R X, et al. Impacts of temperatures and phosphoric-acid modification to the physicochemical properties of biochar for excellent sulfadiazine adsorption[J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 14.
- [26] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(6): 1193-1202.
- [27] XU J, ZHANG Y, LI B, et al. Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO₃ modified biochar derived from wheat straw[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133981.
- [28] WANG Y X, BI Y P, CUI Y Y, et al. Synthesis of crown ether-based microporous organic networks: a new type of efficient adsorbents for chlorophenols[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443(pt.B): 130268.
- [29] TAN X D, PENG Q Y, SUBROVA T, et al. Characterization of Cellulose/Polyvinyl alcohol/expanded graphite 3D porous foam and adsorption of Methylene blue[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2023, 20(1): 2190189.
- [30] 徐清艳. 不同种类生物炭制备及其吸附氨氮的研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(24): 283-287.

(责任编辑:胡新宇)