武雅丽，林静雯，许广飞，等•牛粪生物炭与氮肥复施对PAEs污染土壤修复研究[J].环境科学与技术,2021,44(3):63-70. Wu Yali, LinJingwen, Xu Guangfei, et al. Remediation of PAEs contaminated soil by combined application of cow manure biochar and nitrogen fertilizerJ]. Environmental Sci­ence & Technology, 2021, 44(3): 63-70.

牛粪生物炭与氮肥复施对PAEs污染土壤修复研究

武雅丽1， 林静雯 1\*， 许广飞2， 郑冬梅1， 崔晓涵1， 李艳卉1(1. 沈阳大学环境学院,区域污染环境生态修复教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110044；  
2. 辽宁万益职业卫生技术咨询有限公司,辽宁 沈阳 110000)

**摘要：**为探究牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)降解效果及生物有效性影响，该研究以邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)污染土壤为研究对象，通过以牛粪为原料制备的生物炭与氮肥复施，进行土壤中PAEs降解的应用条 件及生物有效性影响研究。结果表明：当牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5,土壤初始pH为8,土壤温度为30匕降解时间为150d时， 土壤中DMP和DEP降解效果最佳*,*降解率分别为87.84%和90.63%。牛粪生物炭与氮肥复施能够抑制土壤中PAEs的迁移转化,抑制小 麦根部中PAEs向叶部的传输。当牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5时，小麦及种植小麦土壤中PAEs的含量最低。

**关键词：** 邻苯二甲酸酯； 牛粪生物炭； 氮肥； 生物有效性

**中图分类号**：X53 **文献标志码:**A doi: 10.19672/j .cnki. 1003-6504.2021.03.009 **文章编号：**1003-6504(2021)03-0063-08

Remediation of PAEs Contaminated Soil by Combined Application  
of Cow Manure Biochar and Nitrogen Fertilizer

WU Yali1, LIN Jingwen1\*, XU Guangfei2, ZHENG Dongmei1, CUI Xiaohan1, LI Yanhui1

(1. Key Laboratory of Ecological Restoration of Regional Polluted Environment of Ministry of Education,  
School ofEnvironment, Shenyang University, Shenyang 110044, China;

2. Liaoning Wanyi Occupational Health Technical Consulting Co. Ltd., Shenyang 110000, China)

Abstract:In order to explore the effect of combined application of cow manure biochar and nitrogen fertilizer on the degra­dation and bioavailability of phthalic acid esters (PAEs) in the soil, using dimethyl phthalate (DMP) and diethyl phthalate (DEP) contaminated soil as the research object, the application conditions of degradation of PAEs in the soil and the impact of bioavailability were studied by reapplication of biochar prepared from cow dung and nitrogen fertilizer. The results showed that when the ratio of cattle manure biochar to nitrogen fertilizer reapplication was 2.5, the initial soil pH was 8, the soil temperature was 30 七，and the degradation time was 150 days, the degradation effects of DMP and DEP in the soil are the best which are 87.84% and 90.63%. Combined application of cow dung biochar and nitrogen fertilizer could inhibit the migra­tion and transformation of PAEs in soil and the transfer of PAEs from root to leaf of wheat. When the ratio of cattle manure biochar and nitrogen fertilizer is 2.5, the content of PAES is the lowest in wheat and wheat growing soil.

Key words:phthalate; cow dung biochar; nitrogen fertilizer; bioavailability

**《环境科学与技术》编辑部：**（网址）http://fjks.chinajournal.net.cn（电话）027-87643502（电子信箱）hjkxyjs@vip.126.com **收稿日期：**2020-12-01；修回2021-02-10

**基金项目：**国家科学自然基金面上项目（41571085）

**作者简介:**武雅丽（1996-）,女，硕士，研究方向为污染土壤生态修复，（电子信箱）1208362068@qq.com；通讯作者，（电子信箱）linjw1972@sina.com。

邻苯二甲酸酯（PAEs）化学性质稳定，在环境中自

然降解很慢,因而能够长久滞留于环境中［1］,最终通 过大气沉降、污水灌溉等方式进入土壤,被土壤中农 作物吸收,通过食物链富集从而对人类健康产生严 重威胁［2］。近年来,由于 PAEs 化合物的广泛生产和 使用,造成PAEs在土壤中的检出率极高旳,致使土壤 中 PAEs 污染的研究已成为国内外关注热点之一。

目前对于土壤中 PAEs 的污染修复技术主要为物理 化学修复技术和生物修复技术［4］，这些修复技术因存 在着成本高、技术难度大、造成土壤二次污染等问题 而难以大规模在土壤污染修复中应用推广。因此开 发经济安全、绿色环保以及高效率的土壤 PAEs 污染 原位修复技术，已成为土壤污染修复技术亟待解决的 关键问题。

生物炭作为良好的土壤污染物吸附剂和改良剂 广泛应用于土壤污染修复［5，6］，目前在利用生物炭修复 土壤污染的应用研究中，大多研究主要以植物源生物 炭做为修复剂，对动物粪便类特别是牛粪生物炭修复 土壤污染的研究少有文献涉及。据文献报道，目前我 国牛粪资源的综合利用率为10%左右，剩余90%的牛 粪仍处于堆积存放状态［7］，造成资源浪费的同时也对 环境造成污染。通过利用牛粪制备生物炭进行土壤 修复是拓宽牛粪无害化、资源化的最佳利用途径，特 别是利用牛粪生物炭与氮肥复施，对于目前我国土壤 氮肥大量施用给土壤环境带来的面源污染问题的解 决具有重要意义。

本文通过以牛粪为原料制备的生物炭，将牛粪生 物炭与氮肥合理复施应用于PAEs污染土壤的修复, 在为PAEs污染土壤提供一种低成本的、新型绿色环 保的原位修复技术实际应用的同时，拓宽牛粪资源 化利用技术，为我国农业氮肥施用土壤的生态保护 提供技术支撑。

1. 材料与方法
   1. 牛粪生物炭的制备

（1） 牛粪：来自辽中县养牛场新鲜牛粪。

（2） 生物炭的热解炭化：将风干、烘干处理后的牛 粪置于坩埚类器皿后放入马弗炉中，控制马弗炉升温 速率为100~500 tTh，达到热解温度200~700贮时，在 缺氧的条件下热解0.5~3 h；未开启马弗炉门的情况下 冷却至80贮以下，将样品从马弗炉中取出进行冷却 后进行破碎，过筛，以备用［8-10］。

（3）制备的牛粪生物炭性质:pH值为9.55，比表面 积为86.43 m2/g,灰分27.3%。

* 1. PAEs污染土壤的采集与制备

土壤采自沈阳市大东区，均为20 cm的表层土壤样 品，土壤pH值为6.8, 土壤中邻苯二甲酸二甲酯（DMP） 浓度为0.58 mg/kg，邻苯二甲酸二乙酯（DEP）浓度为 0.46mg/kg。除去土壤中杂物,置于阴凉通风处自然 风干后的土壤样品进行研磨，过40目筛备用。

本研究选择DMP、DEP作为目标污染物，分别取 一定量污染物溶于甲醇中，将其添加至过筛土样，混 匀，抽去甲醇，既得到污染土样［11］。分别称取20 g DMP、DEP污染土样置于预培养土样中，搅拌均匀，使 土壤中污染物浓度达到设计水平220 mg/kg。

* 1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤 PAEs 降解影响 实验

在污染土壤中，施加50 g/kg的牛粪生物炭与一 定比例的氮肥，充分搅拌均匀。设置3个平行样，将施 加50 g/kg牛粪生物炭土壤作为对照样（B）,保持相同 的培养条件，加水保持土壤湿润。

* + 1. 牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤PAEs降 解影响实验

通过实验筛选，固定土壤温度为30贮，土壤初始 pH为&培养时间为150 d。进行牛粪生物炭与氮肥的 复施比例分别为 0.5（BN0.5）、1.0（BN1.0）、2.0（BN2.0）、 2.5（BN2.5）和3.0（BN3.0）对土壤中PAEs降解效果影 响实验。取试验后土壤作为样品进行测定。

* + 1. 土壤pH对氮肥与牛粪生物炭复施土壤PAEs 降解影响实验。

通过实验筛选，固定降解时间为30 d, 土壤温度为 30贮，牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5（BN2.5），进行 土壤初始pH分别为5、6、7、8和9对土壤中PAEs降解 效果影响实验。取试验后土壤作为样品进行测定。

* + 1. 土壤温度对牛粪生物炭与氮肥复施土壤PAEs 降解影响实验

通过实验筛选，固定降解时间为30 d, 土壤pH为 8,牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5（BN2.5）,进行土 壤温度分别为-10、0、15、25和30贮,对土壤中PAEs降 解效果影响实验。取试验后土壤作为样品进行测定。

* + 1. 降解时间对牛粪生物炭与氮肥复施土壤PAEs 降解影响实验

通过实验筛选，固定土壤温度为30贮,土壤pH为 8,牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5（BN2.5）,进行降 解时间分别为15、45、60、90、120 和 150 d对土壤中 PAEs降解效果影响实验。取试验后土壤作为样品进 行测定。

将样品风干过筛，利用液相色谱仪测定土壤中的 DMP和DEP浓度。确定牛粪生物炭与氮肥复施比 例、土壤pH、土壤温度以及降解时间对牛粪生物炭与 氮肥复施土壤中PAEs降解影响。

* 1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤PAEs生物有效 性影响实验
     1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中PAEs迁移 转化影响

设置种植小麦的土壤为:对照空白样（C）（未添加 牛粪生物炭与氮肥）、50 g/kg牛粪生物炭（B）、牛粪生 物炭与氮肥的复施比例为2.5（BN2.5）,分别取样测定 小麦叶、根和土壤中DMP和DEP浓度。确定牛粪生 物炭与氮肥复施对土壤中PAEs迁移转化作用。

* + 1. 牛粪生物炭与氮肥复施比例对小麦中及相应 土壤中PAEs影响

设置对照空白样（C）、添加牛粪生物炭与氮肥的 复施比例分别为 0.5（BN0.5）、1.0（BN1.0）、2.0（BN2.0）、

2.5(BN2.5)和3.0(BN3.0)，取样分别测定小麦叶、根 中 和 土 壤 中 的 DMP 、DEP 浓 度 。 确 定 牛 粪 生 物 炭 与氮肥复施比例对小麦中和相应土壤中 PAEs 含量 的影响。

1.5 PAEs 检测方法

1. 土壤中 PAEs 的检测方法

( 1)将风干研磨的土壤过 40 目筛后，取 5 g 风干磨 碎的土样放入离心管;加入15mL二氯甲烷，超声15min, 放入离心机以4 000 r/min离心5 min,把上层清液过 滤到鸡心瓶中，重复提取 1 次，过滤合并有机相，旋转 蒸干，加入 1 mL 正己烷［12］。

1. 样品净化:取10 mL洗脱液(正己烷:二氯甲烷= 1: 2)分2次洗脱样品，将收集的洗脱液至小试管后移 入鸡心瓶旋转蒸干,用色谱纯乙腈定容至1.0 mL,过 0.45 ^m有机滤膜,转移到液相进样瓶中，使用高效液 相色谱仪(Agilent1100型)进行测定叫
2. 色谱条件：反向分析柱：Diamonsil 5 |nm C18 ⑵,(250 mmx4.6 mm)；流动相B为乙腈,C为超纯水; 梯度洗脱程序见表1;流速0.2 mL/min,柱温35辽，紫 外波长225 nm,样量2 ^Lo

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedures

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 洗脱时间t/min | 流动相B/% | 流动相 C/% |
| 0 | 30 | 70 |
| 3.0 | 30 | 70 |
| 4.0 | 0 | 100 |
| 10.0 | 0 | 100 |

1.5.2 植物中 PAEs 的检测方法

对生长 40 d 的小麦进行收割,将小麦叶部和根部 分离,利用蒸馏水冲洗并充分吸干表面水分,称重后 将样品切碎。进行冷冻干燥,称取干重。粉碎过筛后 进行萃取、净化［14］,利用高效液相色谱仪 (Agilent1100 型)进行测定。色谱条件如表 1 所示。

1.6 数据统计分析

利用 Origin 2017 进行数据拟合并进行降解率计 算,降解率*习*(％)计算如公式(1)所示：

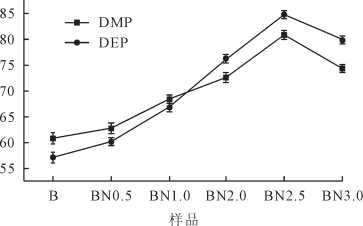
*n* =(*C*o-*c*)/*C*o x 100% (1)

式(1)中，*C*0为未添加牛粪生物炭与氮肥的土壤 中 PAEs 的含量 (mg/kg); *C* 为添加牛粪生物炭的土壤 中PAEs的含量(mg/kg)。

数 据 统 计 与 分 析 处 理 使 用 Office Excel 2010 、 Origin 2017、 SPSS22.0。

1. 结果与讨论
   1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中 PAEs 降解的应 用条件研究
      1. 牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤中 PAEs 降 解影响

为达到对土壤中 PAEs 高效降解的目的，进行了 牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤中PAEs降解影响 研究，研究确定修复土壤 PAEs 污染的最佳牛粪生物 炭与氮肥复施比例，结果如图 1 所示。



%/<灌塗呂 SBVd>w:F

图1牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤PAEs的降解影响  
Fig.l Effects of reapplication ratio of cow manure biochar  
to nitrogen fertilizer on degradation of soil PAEs

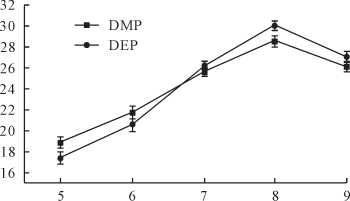
从图1可以看出，与对照样(B)相比，牛粪生物 炭与氮肥复施的土壤中 PAEs 的降解率明显提高 在对照样(B)和牛粪生物炭与氮肥复施比例分别为 0.5(BN0.5)、1.0(BN1.0)、2.0(BN2.0)、2.5(BN2.5)、3.0 (BN3.0) 时 ，土 壤 中 DMP 的 降 解 率 分 别 为 60.74%、 62.71 %、68.33%、72.54%、80.84%、74.31 %，土壤中 DEP 的 降解率分别为 57.07%、60.20%、66.81 %、76.12%、84.63%、 79.87%。在牛粪生物炭与氮肥复施比例为 2.5(BN2.5) 时,土壤中PAEs的降解率达到最高,DMP、DEP的降 解率分别为 80.84% 和 84.63%。因此，确定牛粪生物 炭与氮肥复施比例为 2.5 为降解土壤中 PAEs 的最佳 复施比例。

牛粪生物炭因其高温热解制成而含有丰富的持 久性自由基(PFRs)冋,从而达到对PAEs的高效降解。 而氮肥的添加为土壤中微生物提供营养元素，促进微 生物活性［16］，提高了土壤中 PAEs 的降解率。但施加 过量的氮肥会造成土壤氮过剩，影响土壤微生物及作 物生长。因此，牛粪生物炭与氮肥的合理复施对土壤 污染的修复十分必要。

* + 1. 土壤 pH 对牛粪生物炭与氮肥复施土壤中 PAEs 降解影响

根据实验筛选，土壤 pH 是牛粪生物炭与氮肥复 施降解土壤中 PAEs 的主要影响条件，为此进行了土 壤 pH 对牛粪生物炭与氮肥复施土壤中 PAEs 降解影 响研究，结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出，土壤初始 pH 对牛粪生物炭与氮 肥复施降解土壤中 PAEs 具有影响，在土壤 pH 为 5~8 时，随着土壤初始 pH 值的增加，土壤中 PAEs 的降解 率逐渐增加，在土壤初始 pH 为 8~9 时，随着土壤初始



%/<灌塗呂 SBVd>w:F

pH

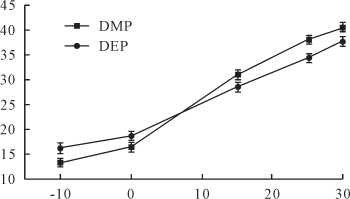
图2 土壤pH对牛粪生物炭与氮肥复施降解土壤PAEs影响 Fig.2 Effects of soil pH on degradation of soil PAEs by combined application of cow manure biochar and nitrogen fertilizer pH值的增加*,*土壤中DMP、DEP的降解率均逐渐降 低。当pH为8时,土壤中DMP、DEP的降解率达到最 大,分别为28.59%、30.08%。因此,确定当土壤初始pH 为8左右时,对土壤中的PAEs的降解效果最佳。

生物炭自身呈碱性，具有较高的孔隙结构、持久 性自由基以及芳香烃结构［17］，可以有效降解土壤有机 污染物。在pH为碱性条件下，生物炭降解环境中有 机污染物影响显著［18］。而牛粪生物炭自身也呈碱性 对降解PAEs具有更高效的作用。而过高的pH则不 利于土壤微生物的生长繁殖［19］，影响牛粪生物炭与氮 肥复施对土壤 PAEs 的降解效率。因此在土壤初始 pH为8时,牛粪生物炭与氮肥复施对土壤PAEs降解 效果最佳。

* + 1. 土壤温度对牛粪生物炭与氮肥复施土壤中PAEs

降解影响

根据实验筛选，土壤温度是牛粪生物炭与氮肥 复施降解土壤中PAEs的主要影响条件，于是进行了 土壤温度对牛粪生物炭与氮肥复施降解土壤中 PAEs 影响研究。根据我国北方实际气候情况，土壤 温度为30 C左右时一般为较高温度。所以选择的温 度范围为TO〜30 *°C*,结果如图3所示。



%/<灌塗呂 SBVd>w:F

土壤温度/°c

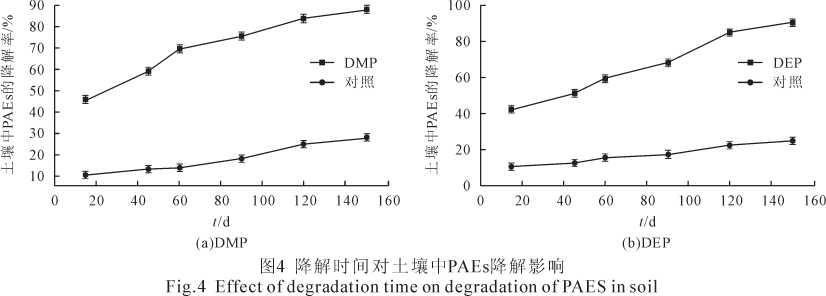
图3 土壤温度对牛粪生物炭与氮肥复施降解土壤PAEs影响 Fig. 3 Effects of soil temperature on degradation of soil PAEs by combined application of cow manure biochar and nitrogen fertilizer

从图3可以看出，通过设置土壤温度分别为-10、 0、15、25、30 C的降解实验，表明土壤温度对牛粪生物 炭与氮肥复施降解土壤中PAEs具有显著影响。土壤 温度由-10 C升高至30 C，土壤中DMP、DEP的降解 率逐渐增加。可以看出，土壤温度由-10 C升高至 30 C,DMP的降解率由13.44%增加到40.52%,DEP的 降解率由 16.32%增加到37.87%。由此说明，随着土壤 温度的升高，土壤微生物活性增加［20］，加快了氮肥的 营养应用，可以促进牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中 PAEs的降解。

因此，根据我国北方实际气候情况，确定土壤 温度为30 C左右时*,*土壤中DMP、DEP的降解效果 最佳。

* + 1. 降解时间对牛粪生物炭与氮肥复施土壤中PAEs 降解影响

为探究牛粪生物炭与氮肥复施对土壤 PAEs 的 降解最佳时间范围，进行了降解时间对牛粪生物炭 与氮肥复施土壤中 PAEs 降解影响研究，结果如图 4 所示。



从图 4 可以看出，通过对牛粪生物炭与氮肥复 施土壤及对照样（B）中PAEs的降解率进行分析， 设定降解时间分别为 15、 45、 60、 90、 120 和 150 d， 确定土壤中 PAEs 降解与降解时间存在相关关系。 添加牛 粪生物 炭与 氮肥复施的土壤中 DMP、DEP 的降解率随降解时间的增加而增加，在降解时间分 别为15、45、60、90、120以及150 d时,土壤中DMP的降 解率分别为 45.64%、58.83%、69.46%、75.62%、83.66%、 87.84%, 土壤中DEP的降解率分别为42.55%、50.93%、 59.68%、68.31%、85.13%、90.63%。在降解时间为 120 d 以后,土壤中DMP、DEP的降解率逐渐趋于平缓,在 降解时间为150 d时,土壤中DMP、DEP的降解率达到最高,分别为 87.84%、 90.63%。

随着时间的推移,牛粪生物炭与氮肥复施对土 壤中 PAEs 生物降解作用逐渐明显。因为牛粪生物 炭和氮肥的施加都能促进土壤微生物活性,进而促 进土壤中 PAEs 降解。但 PAEs 在自然环境下属于很 难降解的有机物质[21],所以土壤 PAEs 降解是一个缓 慢的过程。

由于我国北方地区主要是温带大陆性气候,冷热 分明,适合作物生长的温热天气一般维持 4~5 个月, 较为寒冷的天气 PAEs 的降解效果较差。因此,确定 降解时间为 150 d(5 个月) 时,牛粪生物炭与氮肥复施 对土壤中 PAEs 降解效果最佳。

* 1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤 PAEs 生物有效性 影响研究
     1. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤-植物 PAEs 迁移 转化影响

通过牛粪生物炭与氮肥复施对土壤 -植物 PAEs 迁移转化影响研 究 ,掌 握 牛 粪 生 物 炭 与 氮 肥 复 施 对 PAEs 从 土 壤 向 植 物 迁 移 转 化 规 律 ,结 果 如 图 5 所示。

图5牛粪生物炭与氮肥复施对小麦根、

Effects of cow dung biochar and nitrogen fertilizer on

**642086420**

(-33 ・ 3 旦/呱如呂 >«£

(-，空・3旦/呱如呂dwd>«二、

**2**

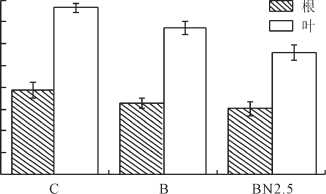
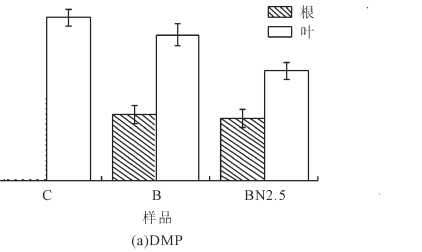
**8**

样品

(b)DEP

叶中PAEs含量影响

PAES content in wheat roots and leaves



从图 5 可以看出,在对照空白样( C)、50 g/kg 牛粪 生物炭( B) 牛粪生物炭与氮肥复施比例为 2.5(BN2.5) 条件下进行实验,小麦根部及叶部中 DMP、DEP 的含 量均为C>B>BN2.5,这说明牛粪生物炭能够抑制土壤 中 PAEs 向植物中转移,而将牛粪生物炭与氮肥复施 则强化了 PAEs从土壤向植物转移的抑制作用。

牛粪生物炭与氮肥复施改善了土壤的理化性质, 提高了土壤pH、CEC、有机质及土壤微生物活性[22,3], 进一步增强对 PAEs 的吸附作用,从而增强了对 PAEs 固定,降低小麦对土壤中 PAEs 的吸收,抑制了土壤中

PAEs 的迁移转化[24]。

小麦叶中的 DMP、 DEP 含量远高于小麦根部 则主要由于 DMP 和 DEP 的 分子量和辛醇 - 水分配 系数 (*K*ow) 较小 [25],植物根系吸收后容易向地上部茎 叶运移。

* + 1. 牛粪生物炭与氮肥复施比例对植物中 PAEs 含 量的影响

为探究牛粪生物炭与氮肥复施比例对植物中 PAEs 含量的影响,进行了牛粪生物炭与氮肥复施比例对小 麦中 DMP、 DEP 的含量影响研究,结果如图 6 所示。

BN0.5 BN1.0 BN2.0 BN2.5 BN3.0

样品

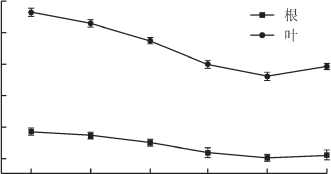
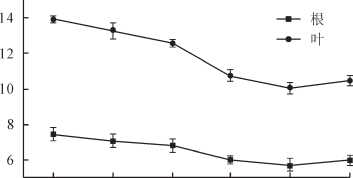
(-da ・ 3 目/呱絶 dwG>«q、

C BN0.5 BN1.0 BN2.0 BN2.5 BN3.0

样品

**8 6**

(--M旦/咽絶dMG>«,「、



(a)DMP (b)DEP

图6牛粪生物炭与氮肥复施比例对小麦中PAEs影响

Fig.6 Effects of cow dung biochar to nitrogen fertilizer ratio on PAES in wheat

从图6可以看出,在对照空白样(C)、牛粪生物炭与

氮肥复施比例为 0.5(BN0.5)、1.0(BN1.0)、2.0(BN2.0)、

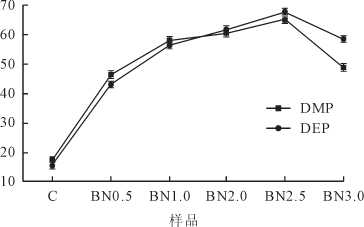
2.5(BN2.5)和3.0(BN3.0)条件下,牛粪生物炭与氮肥复

施比例对植物中 PAEs 含量影响显著,小麦叶部及根 部中 DMP、DEP 含量大小顺序均为 C>BN0.5>BN1.0> BN2.0>BN3.0>BN2.5,因此，确定在牛粪生物炭与氮 肥复施比例为2.5(BN2.5 )时,小麦叶部和根部中PAEs 含量最低。

牛粪生物炭与氮肥复施比例不同,对土壤中 PAEs 的降解效果不同,适当比例的复施能够实现对土壤中 PAEs的高效降解。另外,施加氮肥也能够为土壤微生 物提供丰富的营养元素［26］,促进了微生物对土壤中 PAEs的降解,使实验组土壤中的PAEs早期就明显低 于对照土壤,致使土壤中可被植物吸收的PAEs含量 降低，最终导致植物中PAEs的含量降低。

* + 1. 牛粪生物炭与氮肥复施比例对种植小麦土壤中 PAEs含量影响

为探究牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤中 PAEs 含量影响,进行了牛粪生物炭与氮肥复施比例 对土壤中PAEs的降解影响研究,结果如图7所示。



%/<灌塗呂 SBVd>w:F

图7牛粪生物炭与氮肥复施比例对土壤中PAEs降解影响

Fig. 7 Effects of reapplication ratio of cow manure biochar to  
nitrogen fertilizer on degradation of PAES in soil

从图7可以看出,牛粪生物炭与氮肥复施比例对 土壤中 DMP、 DEP 的 含量影响 显著，在不同处理 下，对照空白样(C)、牛粪生物炭与氮肥复施比例为 0.5(BN0.5)、1.0(BN1.0)、2.0(BN2.0)、2.5(BN2.5)、3.0 (BN3.0), 土壤中DMP的降解率分别为17.62%、47.37%、 56.28%、59.98%、65.21%、49.04%,土壤中 DEP 的降解 率分别 为 15.74%、 42.34%、 55.61%、 61.15%、 67.84%、 58.5%。在牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5时,DMP和 DEP的降解率达到最咼，分别为65.21%、67.84%。因此， 确定在牛粪生物炭与氮肥复施比例为2.5(BN2.5)时， 对联合种植小麦的土壤中PAEs的降解效果最佳。

在牛粪生物炭与氮肥复施的土壤中,种植小麦能 够促进土壤中 PAEs 的降解,并在牛粪生物炭与氮肥 复施比例为2.5(BN2.5)时降解效果最佳。

* + 1. 牛粪生物炭与氮肥复施对小麦 PAEs 的迁移 和富集能力影响

生物转移系数(BTC)、根系富集系数(RCF)和茎 叶富集系数(SCF)分别反映了植物对污染物的迁移 转化和吸收能力［27］。其中生物转移系数是指植物地 上部分与地下部分PAEs含量的比值,RCF和SCF分 别是指根和叶中的 PAEs 浓度与相应土壤中的浓度 之比,以干重计。

在对照空白样(C)、牛粪生物炭与氮肥复施比例 为 0.5(BN0.5)、1.0(BN1.0)、2.0(BN2.0)、2.5(BN2.5)和 3.0 (BN3.0)条件下，DMP和DEP分别在植物中的BTC、 RCF、SCF如表2、表3所示。

表 2 DMP 的生物转移、富集系数

Table 2 Biotransfer and enrichment coefficients of dimethyl phthalate

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | BTC | RCF | SCF |
| C | 1.87 | 0.04 | 0.08 |
| BN(0.5) | 1.87 | 0.06 | 0.11 |
| BN(1.0) | 1.84 | 0.07 | 0.14 |
| BN(2.0) | 1.79 | 0.07 | 0.12 |
| BN(2.5) | 1.76 | 0.07 | 0.13 |
| BN(3.0) | 1.75 | 0.05 | 0.09 |

表3 DEP 的生物转移、富集系数

Table 3 Biotransfer and enrichment coefficients of diethyl phthalate

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | BTC | RCF | SCF |
| C | 1.99 | 0.04 | 0.08 |
| BN(0.5) | 1.95 | 0.06 | 0.12 |
| BN(1.0) | 1.92 | 0.07 | 0.14 |
| BN(2.0) | 1.88 | 0.08 | 0.14 |
| BN(2.5) | 1.86 | 0.09 | 0.16 |
| BN(3.0) | 1.90 | 0.07 | 0.13 |

从表 2、表 3 可以 看出 ，对照空白 样中 DMP 和 DEP的BTC最大,分别为1.87、1.99,其他处理下，土壤中 DMP 的 BTC 均不大于 1.87，DEP 的 BTC 均不大于 1.99,牛粪生物炭与氮肥复施降低了 DMP和DEP的 生物转移系数，这说明牛粪生物炭与氮肥的复施一定 程度上可以抑制小麦根部PAEs向叶部转移。

从表2、表3可以看出，在DMP和DEP中，RCF、 SCF均小于1,说明小麦中PAEs的浓度明显低于土壤 中PAEs浓度。主要是由于土壤中PAEs的降解速率 要远大于相对应小麦吸收及转移PAEs的速率。

1. 结论
2. 牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中 PAEs 的降 解影响研究表明，当牛粪生物炭与氮肥复施比例为 2.5(BN2.5),土壤初始pH为8,土壤温度为30 C,降解 时间为150 d时，对土壤中PAEs的降解率最高,分别 为87.84%和90.63%。
3. 牛粪生物炭与氮肥复施对PAEs生物有效性 影响研究表明 ，牛粪生物炭与氮肥复施对土壤中 PAEs向植物中转移具有抑制作用。确定牛粪生物炭 与氮肥复施比例为2.5(BN2.5)时，小麦叶部和根部对 土壤PAEs吸收量最低，种植小麦土壤中PAEs降解率 最高。牛粪生物炭与氮肥的复施对PAEs从小麦根部 向叶部的传输具有抑制作用,小麦(根、叶)中PAEs的 浓度明显低于土壤中PAEs浓度。

［参考文献］

［1］ 曹龙,张朝升,陈秋丽,等. 邻苯二甲酸酯的环境污染和生态 行为及毒理效应研究进展［J］.生态毒理学报,2018,13(2):

34-46.

Cao Long, Zhang Chaosheng, Chen Qiuli, et al. Progress in the study of environmental pollution and ecological behav­ior and toxicological effects of phthalate ester[J]. Asian Jour­nal of Ecotoxicology, 2018,13(2):34-46.

1. 侯欢,李祝,汪淑廉 .“以废治废”：生物炭在环境治理中的应 用研究进展[J].环境科学与技术,2020,43(9):59-66.

Hou Huan, Li Zhu, Wang Shulian. Advances in application research of biochar in environmental protection[J]. Environ­mental Science & Technology, 2020,43(9):59-66.

1. 冯艳红，张亚，应蓉蓉，等.农业土壤PAEs污染水平及其在 作物中的富集特征[C]//2019中国环境科学学会科学技术 年会论文集(第三卷), 西安, 2019:329-335.

Feng Yanhong, Zhang Ya, Ying Rongrong, et al. Pollution Level of PAEs in Agricultural Soils and Their Enrichment Characteristics in Crops[C]. Proceedings of 2019 Annual Meeting of Chinese Society for Environmental Science (Vol­ume 3), Xi'an, 2019:329-335.

1. Wan X M, Lei M, Chen T B. Review on remediation tech­nologies for arsenic-contaminated soil[J]. Frontiers of Envi­ronmental Science & Engineering, 2019,14(2):1-14.
2. 王道涵,山峰,汤家喜,等 . 生物炭修复有机污染土壤的研究 进展[J].环境工程技术学报,2019,9(4):460-466.

Wang Daohan, Shan Feng, Tang Jiaxi, et al. Research prog­ress of remediation of organic contaminated soil[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(4): 460­466.

1. Inieke E S, Michael E I, Ben M G. Microbial remediation of crude oil contaminated soil using animal waste (chicken droppings and cow dung) with degrading potentials[J]. Open Access Surgery, 2018,4(1):1000135.
2. 游洋,吴波,胡国全,等 . 牛粪生物质资源综合利用研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2018,24(2):401-407.

You Yang, Wu Bo, Hu Guoquan, et al. Research progress of the comprehensive utilization of cow dung biomass resourc- es[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biolo­gy, 2018,24(2):401-407.

1. 饶潇潇,方昭,王建超,等 . 花生壳生物炭的制备、表征及其 吸附性能[J].环境科学与技术,2017,40(6):14-18.

Rao Xiaoxiao, Fang Zhao, Wang Jianchao, et al. Prepara­tion, characterization and adsorption properties of peanut­shell-derived biochar[J]. Environmental Science & Technol­ogy, 2017,40(6):14-18.

1. 陈志良,袁志辉,刘敏超,等 . 一种牛粪生物炭的制备方法及 其应用 [P].广东:CN105921110A,2016-09-07.

Chen Zhiliang, Yuan Zhihui, Liu Minchao, et al. Preparation Method and Application of Cow Dung Biochar[P]. Guang- dong：CN105921110A, 2016-09-07.

1. Thomas E Y, Adiku S G K, Atkinson C J, et al. Evaluation of CO2 emission from rice husk biochar and cowdung ma­nure co-compost preparation[J]. Journal of Agricultural Sci­ence, 2019,11(17):158.
2. Zhang X, Li Z T, Chen Q S, et al. Effects of mulching dura­tion on PAEs accumulation in soil and tobacco leaves in Zu- nyi, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018,32 (1):8-10.
3. 樊诗亮,何丽芝,陆扣萍,等 . 土壤中邻苯二甲酸脂提取与 检测方法的研究进展[J].环境污染与防治,2016,38(6): 81-87.

Fan Shiliang, He Lizhi, Lu Kouping, et al. Research prog­ress on extraction and detection methods of phthalates in soil [J]. Environmental Pollution & Control, 2016,38(6):81-87.

1. 张文娟.西安市表层土壤中PAEs污染与风险[J].环境科 学导刊, 2019,38(1):58-64.

Zhang Wenjuan. Pollution risk of PAEs in surface soil in Xi'an City[J]. Journal of Environmental Science Survey, 2019,38(1):58-64.

1. 刘霞,杨静,杨春霞,等 . 高效液相色谱法测定小麦中噻虫胺 残留量的研究[J].宁夏农林科技,2018,59(12):105-107.

Liu Xia, Yang Jing, Yang Chunxia, et al. High performance liquid chromatography analysis of the residues of clothiani- din in wheat[J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2018,59(12):105-107.

1. 马超然,张绪超,王朋,等 . 生物炭理化性质对其反应活性的 影响[J].环境化学,2019,38(11):2425-2434.

Ma Chaoran, Zhang Xuchao, Wang Peng, et al. Effect of physical and chemical properties of biochar on its reactivity [J]. Environmental Chemistry, 2019,38(11):2425-2434.

1. 高文翠,杨卫君,贺佳琪,等 . 生物炭添加对麦田土壤微生 物 群落代谢的 影 响 [J]. 生态学杂志, 2020,39(12):3998- 4004.

Gao Wencui, Yang Weijun, He Jiaqi, et al. Effects of bio­char on soil addition on microbial community metabolism in wheat field[J]. Chinese Journal of Ecology, 2020, 39(12): 3998-4004.

1. 李传哲,章欢,姚文静,等 . 生物炭配施氮肥对典型黄河故道 区土壤理化性质和冬小麦产量的影响[J].应用生态学报, 2020,31(10):3424-3432.

Li Chuanzhe, Zhang Huan, Yao Wenjing, et al. Effects of biochar application combined with nitrogen fertilizer on soil physical and chemical properties and winter wheat yield in typical ancient region of Yellow River[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2020,31(10):3424-3432.

1. 徐家伊,胡朝月,杨雅晗,等 . 生物炭对水溶液中四环素的吸 附效果研究[J].高师理科学刊，2019,39(5):43-46,71.

Xu Jiayi, Hu Zhaoyue, Yang Yahan, et al. Study on the ad­sorption effect of tetracyclineon on biochar in aqueous solu- tion[J]. Journal of Science of Techers'College and Univer­sity, 2019,39(5):43-46,71.

1. 姜宇,林静雯,郑冬梅,等 . 牛粪生物炭对土壤中石油烃的降

解研究[J].北方园艺，2019,426(3):121-125.

Jiang Yu, Lin Jingwen, Zheng Dongmei, et al. Degradation of petroleum hydrocarbon in soil by biochar with dairy dung [J]. Northern Horticulture, 2019,426(3):121-125.

1. 孙馨宇,张枭,张鹏,等.温度、水分及有机物料对苹果园土 壤有机碳转化和微生物群落多样性的影响[J]. 土壤通报, 2018,49(4):822-833.

Sun Xinyu, Zhang Xiao, Zhang Peng, et al. Effects of tem­perature, moisture and organic material on soil organic car­bon transformation and microbial community diversity of soil in apple orchard[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2018,49(4):822-833.

1. 谢文佳.邻苯二甲酸酯类增塑剂的研究现状[J].食品工程, 2014,2(2):12-14.

Xie Wenjia. The research status of phthalate acid esters[J]. Food Engineering, 2014,2(2):12-14.

1. 袁晶晶,同延安,卢绍辉,等 . 生物炭与氮肥配施改善枣区土 壤微生物学特性[J].植物营养与肥料学报,2018,24(4): 1039-1046.

Yuan Jingjing, Tong Yan'an, Lu Shaohui, et al. Combined application of biochar and inorganic nitrogen to the influnc- es of microbial properties in soils of jujube orchard[J]. Jour­nal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2018,24(4):1039-1046.

1. 吴嘉楠,彭桂新,杨永锋,等. 生物炭与氮肥配施对土壤生物 特性和烤烟氮素吸收的影响[J].中国烟草学报,2018,24 (3):53-61.

第44卷

Wu Jianan, Peng Guixin, Yang Yongfeng, et al. Effects of mined biochar and nitrogen fertilizer on soil biological char­acteristics of soil and nitrogen absorption of flue-cured tobacco[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2018,24(3):53-61.

1. 吴愉萍,王明湖,席杰君,等 . 不同农业废弃物生物炭及施用 量对土壤pH值和保水保氮能力的影响[J].中国土壤与肥 料, 2019(1):87-92.

Wu Yuping, Wang Minghu, Xi Jiejun, et al. Effects of differ­ent agricultural waste biochars and application rates on soil pH, water holding capacity and nitrogen adsorption[J]. Soil and Fertilizer in China, 2019(1):87-92.

1. 张春鹏.邻苯二甲酸酯类物质分析方法的研究进展[J].现 代食品,2019(1):39-43.

Zhang Chunpeng. Research progress analysis methods of phthalate esters[J]. Modern Food, 2019(1):39-43.

1. 孟繁昊,高聚林,于晓芳,等 . 生物炭配施氮肥改善表层土壤 生物化学性状研究[J].植物营养与肥料学报,2018,24(5): 1214-1226.

Meng Fanhao, Gao Julin, Yu Xiaofang, et al. Study on the improvent biochemical property of surface soil by biochar combined with nitrogen fertilizer[J]. Journal of Plant Nutri­tion and Fertilizer, 2018,24(5):1214-1226.

1. Sreenivasan D P, Sujith A, Rajesh C. Cure, mechanical and swelling properties of biocomposites from chicken feather fibre and acrylonitrile butadiene rubber[J]. Journal of Poly­mers and the Environment, 2018,26(7):2720-2729.