



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105638193 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201511014551.4

A01B 79/02(2006.01)

(22)申请日 2015.12.31

C09K 17/04(2006.01)

C09K 101/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105638193 A

(56)对比文件

CN 104285654 A, 2015.01.21, 说明书第5-13段.

(43)申请公布日 2016.06.08

CN 102138428 A, 2011.08.03, 全文.

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550002 贵州省贵阳市南明区观水路46号

CN 104920104 A, 2015.09.23, 全文.

CN 103563515 A, 2014.02.12, 全文.

(72)发明人 程建中 潘文杰 李心清 陈懿

高维常 唐源

CN 103718689 A, 2014.04.16, 全文.

CN 104303785 A, 2015.01.28, 全文.

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 李余江 程新敏

王萌萌等. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究.《环境化学》.2013,(第5期),第768-780页.

审查员 李莹

(51)Int.Cl.

A01G 22/45(2018.01)

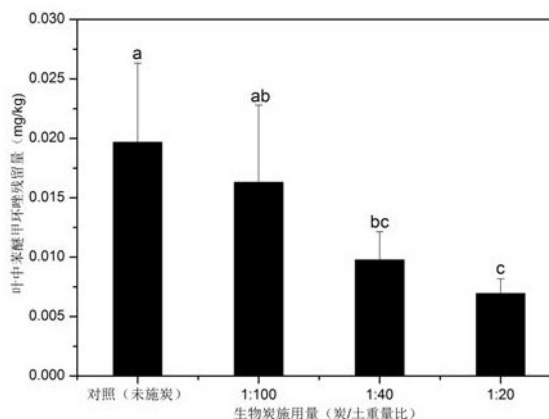
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法,它以农林废弃物为原料,采用组合式炭化炉制备生物炭,再用此生物炭与苯醚甲环唑污染土壤按合适的重量比混合,制成污染的炭土混合物,然后按井窖式小苗移栽方法进行烟草种植,本发明所用的生物炭,具有疏松多孔特征,比表面积大、表面能高,表面官能团丰富,具有很强阳离子交换量(CEC)能力,这些特征构成了生物炭具有良好的吸附特性,生物炭施入土壤后,提高了炭土混合物对苯醚甲环唑等农药的吸附能力,达到源头上削弱污染物有效性的目的,对于降低烟草中苯醚甲环唑等农药残留具有良好的效果。此外,生物炭还能提高土壤质量和生产力,从而为烟草或其他作物生长提供一个良好的生态环境。



1. 一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法,其特征在於包括如下步骤:

1) 将受到苯醚甲环唑污染的农田土壤风干后,过筛保存;

2) 以农林废弃物为原料,经初加工后得到粉末状生物质,经炭化炉进行炭化,制备生物炭;

3) 将生物炭颗粒粉碎、筛选后风干或烘干保存;

4) 将筛选后的干燥生物炭颗粒与步骤1)得到的污染土壤按1:20~1:100重量比搅拌混合,然后放置4~5天让生物炭在土壤中完全沉淀和均匀分布,制成苯醚甲环唑污染的炭土混合物并封装保存;

5) 采用井窖式小苗移栽方法将烤烟移栽至步骤4)得到的污染的炭土混合物中,井窖深度为5~7cm,并用上述炭土混合物均匀填充井窖,填至井口,保持烟苗生长点外露;

采用的土壤颗粒粒径 $\leq 2\text{mm}$;

生物炭颗粒筛选时,选出粒径 $\leq 1\text{mm}$ 生物炭颗粒与污染土壤混合均匀;

所述的农田土壤类型是黄壤;

所述农林废弃物为烟杆;

所述步骤2)中生物炭的制备时将农林废弃物依次经过除杂、集中晾晒风干和粉碎,得到干燥的粉末状生物质原材料;然后采用组合式生物炭颗粒炭化炉进行炭化,炭化过程中通过每次补料厚度为10~20cm的方式补充物料来控制氧气供应量,从而保持炉内炭化温度在250~450 $^{\circ}\text{C}$,最终实现炭化炉内生物质完全炭化。

2. 根据权利要求1所述的在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法,其特征在於:步骤4)中制备苯醚甲环唑污染的炭土混合物时,生物炭颗粒与步骤1)得到的污染土壤颗粒按1:100、1:40或1:20的重量比进行搅拌混合。

一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及降低烟草中农药残留的技术领域,具体涉及一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法。

背景技术

[0002] 烟草作为一种吸食性农产品,出于可持续发展和健康考虑,人们越来越关注该产品的安全性。一些发达国家已制定了烟草及烟草制品中农残量的最大限量法规,比如德国早在1986年就制定了卷烟和烟丝中18种农药、烟叶原料中71种农残量的推荐最高限量;美国农业部也于1987年制定了对进口烟草农残的限量指标,包括19种农药。我国虽然还没制定烟草农残最高限量标准,但国家烟草专卖局已提出以控制烟叶农药等残留为核心的“无公害烟叶生产技术”。目前,如何降低烟叶中农药残留已成为我国提高烟叶安全和品质的重要内容。

[0003] 烟叶中农残主要来源于烟草种植过程中病虫害的防治。据全国烟草侵染性病害调查和全国烟草昆虫调查,我国的烟草侵染性病害有68种,害虫200多种,对这些病虫害的治理,化学农药是生产上采用的主要措施之一。目前使用比较广泛的农药主要有三大类,杀菌剂、除草剂和杀虫剂类,其中杀菌剂主要防治植物病害,是保证农作物产量的必备手段之一,杀菌剂按其作用机理可以分为保护性杀菌剂、治疗性杀菌剂和植物活化剂。而苯醚甲环唑(Difenoconazole)是一种毒性低,化学稳定性高,持效期长的广谱高效三唑类杀菌剂,主要抑制病菌细胞壁甾醇的生物合成,从而破坏细胞膜结构与功能,阻止真菌的生长,具有保护、治疗和内吸活性等特点,对子囊亚门、担子菌亚门和半知菌亚门的多种病原菌有持久的保护和治疗作用。

[0004] 苯醚甲环唑因杀菌谱广、高效,现已被广泛应用于烟草、水稻、小麦、豆类及各种蔬菜等。其中,在烟草生产中,主要用于防治严重影响烟叶生产的烟草赤星病,同时苯醚甲环唑对烟草枯萎病和烟草根瘤病也有不错的防效。因此,作为对烟草病虫害防治比较有潜力的农药种类,今后将成为烟草生产中主要农药种类之一。考虑到大量苯醚甲环唑施用必然会导致其在土壤中的残留,造成土壤严重污染等种种环境问题,因此,有必要深入开展如何有效地降低上述污染土壤中苯醚甲环唑在烟草中的残留,为其合理使用、保护自然环境和人类健康等提供科学依据。

[0005] 苯醚甲环唑进入土壤后,在土壤-水环境中的吸附和脱附过程是影响其行为和归宿的主要支配因素。为了降低土壤中苯醚甲环唑的移动和扩散能力,人们往往添加活性炭、壳聚糖、沸石等吸附剂,但大多数吸附剂还存在一定的局限。如活性炭价格贵,应用受到限制;壳聚糖适用于废水金属离子和废气治理,且其在酸性土壤条件下易软化流失;沸石阳离子交换性能易被强酸、强碱所破坏。土壤是一种特殊、复杂的环境介质,添加到土壤中的吸附剂应择优选择环境友好、稳定性高、无二次污染的吸附剂。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于,提供一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法,以解决烟草中苯醚甲环唑残留的问题。

[0007] 为解决以上技术问题,本发明的技术方案包括如下具体步骤:

[0008] 一种在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法包括如下步骤:

[0009] 1) 将受到苯醚甲环唑污染的农田土壤风干后,过筛保存;

[0010] 2) 以农林废弃物为原料,经初加工后得到粉末状生物质,经炭化炉进行炭化,制备生物炭;

[0011] 3) 将生物炭颗粒粉碎、筛选后风干或烘干保存;

[0012] 4) 将筛选后的干燥生物炭颗粒与步骤1)得到的污染土壤按1 : 20~1 : 100重量比搅拌混合,然后放置4-5天让生物炭在土壤中完全沉淀和均匀分布,制成苯醚甲环唑污染的炭土混合物并封装保存;

[0013] 5) 采用井窖式小苗移栽方法将烤烟移栽至步骤4)得到的污染的炭土混合物中,并窖深度为5-7 cm,并用上述炭土混合物均匀填充井窖,填至井口,保持烟苗生长点外露。

[0014] 所述的农田土壤类型是黄壤、红壤、棕壤、褐土、黑土、栗钙土、漠土、潮土、灌淤土、水稻土、盐碱土、岩性土和高山土的一种或多种。优选农田土壤类型是黄壤。采用的土壤颗粒粒径 ≤ 2 mm。

[0015] 所述农林废弃物为烟杆、玉米秸秆、油菜秸秆、水稻秸秆、水稻壳、木屑、中药渣、花生壳中的一种或多种。优选农林废弃物为烟杆。

[0016] 步骤2)中生物炭的制备时将农林废弃物依次经过除杂、集中晾晒风干和粉碎,得到干燥的粉末状生物质原材料;然后采用组合式生物炭颗粒炭化炉(如专利号为ZL201110073104.1公开的一种炭化炉)进行炭化,炭化过程中通过每次补料厚度为10-20 cm的方式补充物料来控制氧气供应量,从而保持炉内炭化温度在250-450℃左右,最终实现炭化炉内生物质完全炭化。

[0017] 生物炭颗粒筛选时,选出粒径 ≤ 1 mm生物炭颗粒与污染土壤颗粒混合均匀。

[0018] 优选,步骤4)中制备苯醚甲环唑污染的炭土混合物时,生物炭颗粒与步骤1)得到的污染土壤颗粒按1:100、1:40或1:20的重量比进行搅拌混合。

[0019] 生物炭(Biochar)作为一种新型的环境功能性材料,是近年来研究的热点。生物炭是指农林废弃物在完全或部分缺氧和低温条件下($\leq 700^\circ\text{C}$)经热解炭化产生的一种含炭量高、多微孔和性质稳定的一种物质。同时,在生物质热解过程中,不仅可以得到生物炭,还可获得混合气及生物油,进一步加工可制取氢气及其他化学制品。因此,生物炭在农业应用、环境保护和能源生产等多方面具有重要意义。生物炭作为一种天然的土壤改良剂,一旦施入烟田,由于其疏松多孔性和巨大比表面积,因而具有很强的吸附性能,能有效地吸附苯醚甲环唑以及其它杀菌剂和杀虫剂等多种有机污染物,减少烟田污染,降低苯醚甲环唑等农药在烟草中的残留,从而提高烟叶的安全性。此外,生物炭施入土壤后还能起到固炭、保肥、保水和增加土壤通气性等多重效果,改善植烟土壤环境,为烟叶的优质高产创造良好的生态环境。因此,生物炭在烟草行业的研发和应用完全满足于国家中长期烟草发展等多项重点战略需求,有利于解决我国烟草长期以来的农药残留和安全问题、尤其为污染烟区烟草的可持续发展找到了一条出路,对促进全国经济的持续发展,地方政府以及广大烟农的收

入具有重大意义。在“低碳”经济运行时代,以“炭”固炭,传统的以烟叶生产为目的的农业可兼具显著的减排和减残等效益,有利于“低碳”和“安全”烟草的发展。同时,由于制备生物炭的原材料来源种类多样(包括烟杆、玉米秸秆、水稻秸秆、木屑、中药渣、花生壳等农林废弃物的一种或多种),资源丰富,每年仅农林废弃物就高达约7亿吨。因此,生物质炭化制备生物炭,然后以一定的方式还田,不仅充分利用了农村废弃物资源,而且还能提高烟草等作物安全性,在烟草等农业领域具有广阔的应用前景,是一种变废为宝的新途径。

[0020] 因此,本发明采用组合式炭化炉(专利号ZL201110073104.1)制备生物炭,再用此生物炭与污染土壤按合适的重量比混合均匀,然后按合理的方法进行处理,具有如下有益效果:

[0021] 本发明所用的生物炭,其制备工艺简单,易于工业化生产,利用烟杆、玉米秸秆、水稻秸秆、木屑、中药渣、花生壳等农林废弃生物质为原材料,成本低廉,原料充足易得,对于保护农村生态环境具有重要意义。

[0022] 本发明所用的生物炭,具有疏松多孔特征,比表面积大、表面能高,表面官能团丰富,具有很强阳离子交换量(CEC)能力,这些特征构成了生物炭具有良好的吸附特性,提高了土壤对苯醚甲环唑或其他农药的吸附能力,达到源头上削弱污染物有效性的目的,对于降低烟草和其他作物农残具有良好的效果。此外,生物炭还能提高土壤质量和生产力,为作物生长提供一个良好的生态环境。

[0023] 本发明的方法成本低,效率高,环境风险低,不会产生二次污染,有利于大气中炭的固定,减少温室气体排放。同时,本发明实际应用性高,操作过程易培训,农民即可掌握,可在农村地区大量推广应用,具有较好的市场前景。

[0024] 与现有技术相比,本发明将生物炭与污染土壤按一定比例混合施用后,与未添加生物炭的对照土壤相比,大大降低了烤烟根、茎和叶中苯醚甲环唑的残留,其中根、茎和叶中苯醚甲环唑的降低率分别为:28.7-52.5%;9.6-65.7%;17.1-64.8%,效果非常明显。同时生物炭具有很强的稳定性,不易分解,能够长时间与土壤相互作用,对改善土壤的通气性和持水性能等理化性状也具有很好的效果,有利于消除或降低因烤烟连作障碍引起的不利于其生长的环境因子。

附图说明

[0025] 图1是实施例1的不同比例生物炭添加量时对苯醚甲环唑降低效果示意图(a、b、c不同字母表示处理之间差异显著($P < 0.05$);相同字母表示不同处理之间差异不显著($P > 0.05$));

[0026] 图2是实施例2的不同比例生物炭添加量时对苯醚甲环唑降低效果示意图(a、b、c不同字母表示处理之间差异显著($P < 0.05$);相同字母表示不同处理之间差异不显著($P > 0.05$));

[0027] 图3是实施例3的不同比例生物炭添加量时对苯醚甲环唑降低效果示意图(a、b、c不同字母表示处理之间差异显著($P < 0.05$);相同字母表示不同处理之间差异不显著($P > 0.05$))。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0029] 烟草是我国的重要经济作物之一,种植面积和产量均居世界第一,每年种植面积140多万 hm^2 ,烟叶产量高达170多万t,同时相应也产出170多万t烟杆。烟杆既不适宜作燃料,也不适宜秸秆还田作肥料,大量烟杆被丢弃或焚烧掉,不仅会使农田滋生大量病菌,而且还会严重污染大气环境。因此,加强对烟杆等农业废弃物的资源综合利用不仅可以有效处理这些废弃物,变废为宝,而且还能提高烟农的经济收入,从而实现烟草业的可持续发展。

[0030] 实验例:

[0031] 针对烟区存在大量烟杆被丢弃的现象,本发明在贵州省烟草科学研究院龙岗科研试验基地进行。基地收集烟杆后,集中晾晒风干。采用铡草机将烟杆粉碎至1 cm左右,当烟粉含水量 $\leq 15\%$ 时,利用组合式生物炭颗粒炭化炉(专利号ZL201110073104.1)进行炭化。具体操作流程为:将烟末装入炉体中,起始加料量以覆盖燃烧器上20-30 cm为宜,用柴油等易燃物引燃燃烧器点火盘内的引燃物。当物料被点燃后,持续自燃,无需外加热源。采用数字式温控仪(XMT-121型)进行温度监测,控制炉体温度在250-450 $^{\circ}\text{C}$ 亚高温条件下缺氧炭化。当炉体内温度达到450 $^{\circ}\text{C}$ 时,及时补充物料控制氧气供应量。每次追加烟末厚度约为10-20 cm,加料时间间隔1 h,当最上层生物质炭化后,及时喷冷水熄灭炉火后冷却出炉。

[0032] 将上述烟杆炭颗粒自然风干后,进行粉碎加工,按 $\leq 1\text{mm}$ 的粒径进行筛选。

[0033] 将常年种植烤烟的烟田黄壤经风干、过筛($\leq 2\text{mm}$)后,按照40 mg/kg浓度水平向过筛的土壤中添加苯醚甲环唑,模拟污染的土壤,腐熟5天,最大程度地保证苯醚甲环唑在土壤中均匀分布,然后将筛选后的生物炭颗粒与上述污染的黄壤颗粒按1:100,1:40和1:20重量比混合,充分搅拌,制备成苯醚甲环唑污染的炭土混合物。最后按照15 kg/盆进行装盆后,采用井窖式小苗移栽方法进行烤烟移栽,供试烟草品种为烤烟K326。本实验共设置三个生物炭施用水平处理,并设置一对照处理(未加生物炭),每处理为三次重复。

[0034] 本发明在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法中涉及的污染物定性定量分析方法使用气相色谱法(GC)测定:

[0035] 苯醚甲环唑采用GC-2010 Plus 型气相色谱仪进行定量分析,色谱条件如下:

[0036] 色谱柱型号:SHIMADZU SH-Rtx-1 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

[0037] 进样口温度:230 $^{\circ}\text{C}$

[0038] 进样量:1.0 μl

[0039] 分流比:10:1

[0040] 检测器:ECD,温度300 $^{\circ}\text{C}$

[0041] 升温程序:具体的升温速度、设定温度和保留时间详见表1

表1 气相色谱仪测定苯醚甲环唑的升温程序

升温速度 (°C/min)	设定温度 (°C)	保留时间
	70	1
[0042] 50	200	1
10	230	0
5	260	8
10	280	20

[0043] 本发明在苯醚甲环唑污染土壤种植烟草并降低其残留的方法中涉及的降低率计算公式如下：

$$[0044] \quad \text{降低率 (\%)} = \frac{C1 - C2}{C1} \times 100\%$$

[0045] 其中, $C1$ 代表生物炭施用前烤烟根、茎和叶中苯醚甲环唑含量 (mg/kg), $C2$ 代表不同比例生物炭施用后烤烟根、茎和叶中苯醚甲环唑含量 (mg/kg)

[0046] 实施例1: 生物炭施用对烤烟根系苯醚甲环唑残留的降低效果:

[0047] 随着生物炭施用量的增加, 烤烟 (K326) 根系中苯醚甲环唑的残留量逐渐降低, 且施炭与不施炭处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。当生物炭与污染土壤重量比分别为: 1:100、1:40 和 1:20 时, 烤烟根系中苯醚甲环唑残留量降低率分别为: 28.7%、46.6% 和 52.5%。可见, 采用本实施例的方法, 烤烟根系中苯醚甲环唑残留量降低效果明显, 特别是当生物炭和土壤按重量比为 1:40 和 1:20 混合时, 根系中苯醚甲环唑残留量降低率均为 50% 左右, 降低效果非常显著。考虑到生产成本和降低效率, 本发明认为实际生产应用中生物炭与土壤应按 1:40 的重量比进行混合即可 (如图 1 所示)。

[0048] 实施例2: 生物炭施用对烤烟茎中苯醚甲环唑残留的降低效果:

[0049] 随着生物炭施用量的增加, 烤烟 (K326) 茎中苯醚甲环唑的残留量逐渐降低, 除炭土重量比 1:100 与不施炭 (空白对照) 处理之间差异不显著外, 其余施炭与不施炭处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。当生物炭与污染土壤重量比分别为: 1:100、1:40 和 1:20 时, 烤烟茎中的苯醚甲环唑残留量降低率分别为: 9.6%、59.6% 和 65.7%。可见, 采用本实施例的方法, 烤烟茎中苯醚甲环唑残留量降低效果明显, 特别是当生物炭和土壤按重量比为 1:40 和 1:20 混合时, 茎中苯醚甲环唑残留量降低率均为 60% 左右, 降低效果非常显著。考虑到生产成本和降低效率, 本发明认为实际生产应用中生物炭与土壤应按 1:40 的重量比进行混合即可 (如图 2 所示)。

[0050] 实施例3: 生物炭施用对烤烟烟叶苯醚甲环唑残留的降低效果:

[0051] 随着生物炭施用量的增加, 烤烟 (K326) 叶中苯醚甲环唑的残留量也逐渐降低, 同实例 2 的降低效果一样, 除炭土重量比 1:100 与不施炭 (空白对照) 处理之间差异不显著外, 其余施炭与不施炭处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。当生物炭与土壤重量比分别为: 1:100、1:40 和 1:20 时, 烤烟叶中的苯醚甲环唑残留量降低率分别为: 17.1%、50.3% 和 64.8%。可见, 采用本实施例的方法, 烤烟叶中苯醚甲环唑残留量的降低效果同样明显, 特别是当生物炭和土壤按重量比为 1:40 和 1:20 混合时, 叶中苯醚甲环唑残留量降低率均在 50% 以上, 降低效果非常显著。考虑到生产成本和降低效率, 本发明认为实际生产应用中生物炭与土壤应按 1:

40的重量比进行混合即可(如图3所示)。

[0052] 当然,以上只是本发明的具体应用范例,本发明还有其他的实施方式,凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明所要求的保护范围之内。

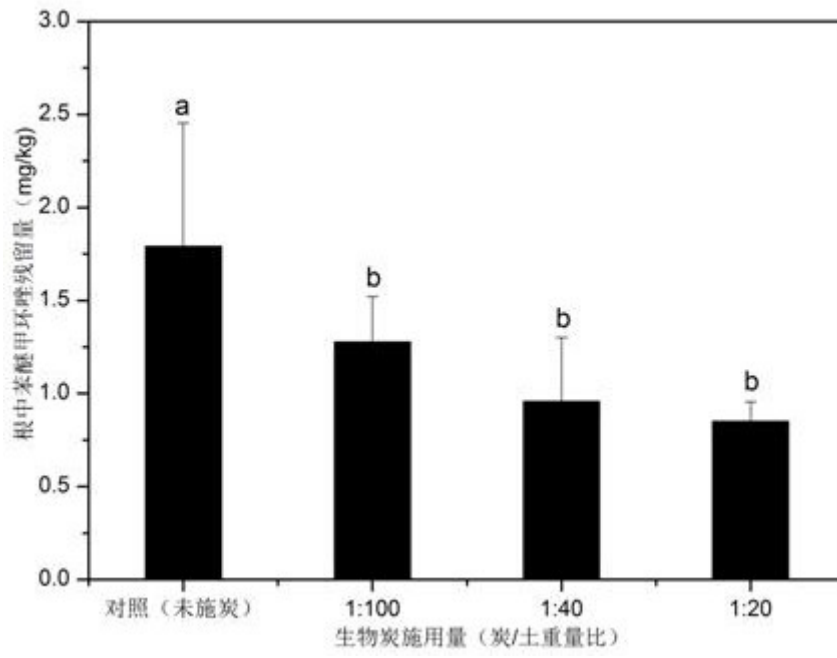


图1

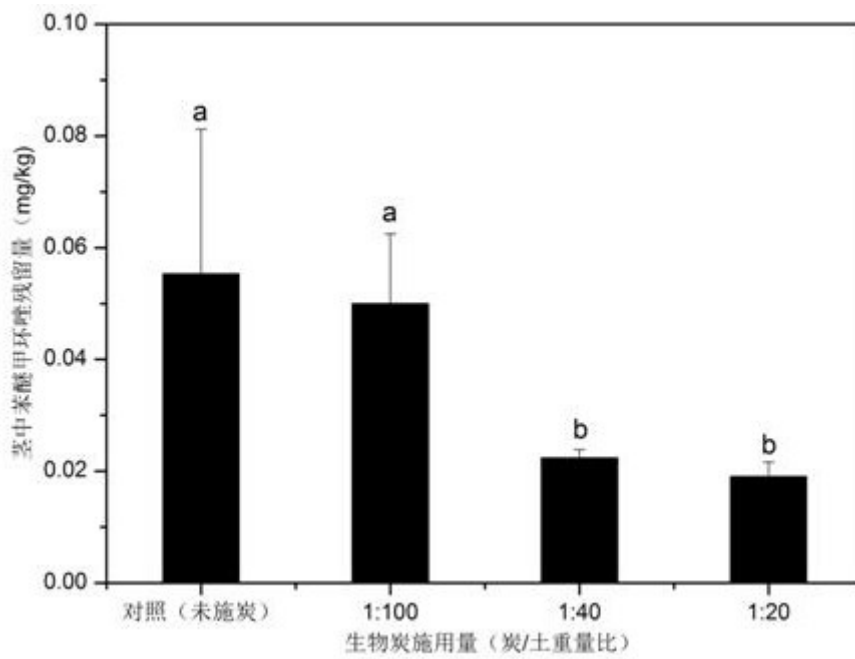


图2

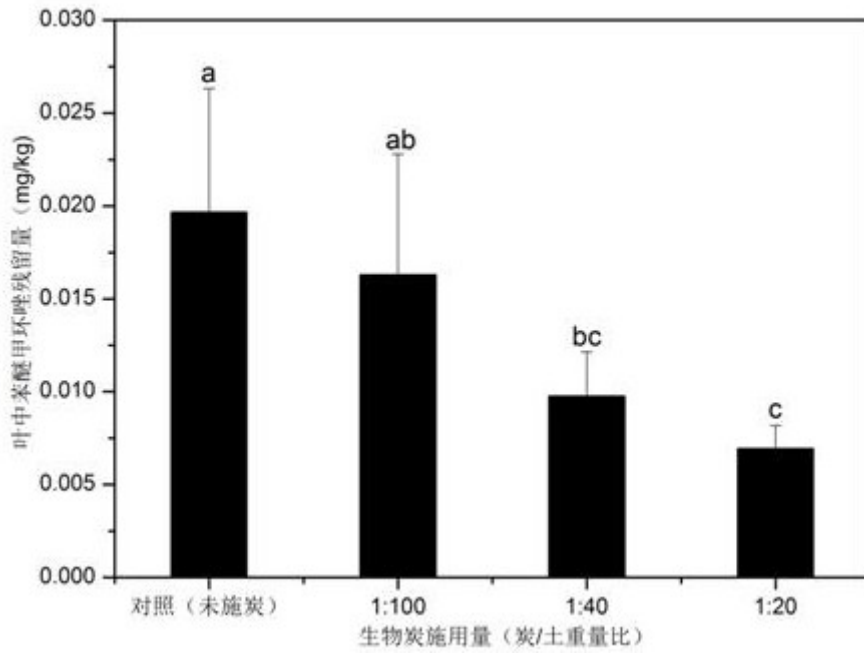


图3