

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.033

3,5,6-三氯-2-吡啶醇在紫色土中的吸附特征与参数估计

雷文娟¹ 霍喜¹ 周向阳²

(1. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065; 2. 四川大学水力学与山区河流开发保护国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 通过批量平衡实验和土柱实验获得了3,5,6-三氯-2-吡啶醇(简称TCP)在紫色土土壤中的吸附特征,并应用模型对上述吸附过程进行模拟。其中,吸附动力学参数通过准一阶、准二阶动力学方程、Elovich模型和粒子扩散模型反演;等温吸附参数应用Freundlich、Langmuir和Linear模型反演;土柱实验中的吸附参数基于Thomas与Yoon-Nelson模型反演。结果表明:TCP在紫色土中的吸附动力学过程包含快速的表面物理吸附和慢速的内部化学扩散2个阶段,且粒子扩散模型表现最好。等温吸附过程可以通过Freundlich模型描述($R^2 = 0.94$),获得的吸附容量常数 K_f 为0.79 mL/g,吸附水平较小说明TCP在紫色土中具有较大的迁移风险。TCP在土柱中达到平衡需要的时间约为1215 min,土壤对TCP的吸附率为10.65%。Thomas与Yoon-Nelson模型能够较好地模拟TCP在紫色土中的动态吸附曲线($R^2 \geq 0.84$),获得的平衡浓度 q_0 为0.0086 mg/g。

关键词: 3,5,6-三氯-2-吡啶醇; 紫色土; 吸附实验; 吸附模型

中图分类号: TS201; S375 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)05-0267-08

Adsorption Characteristics and Its Parameters Estimation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in Purple Soil

LEI Wenjuan¹ HUO Xi¹ ZHOU Xiangyang²

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. State Key Laboratory of Hydraulics and Mountain River Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The adsorption parameters of pesticide are one of the most important factors to determine its destination and pollution in the soil and water. However, these parameters varied substantially in different environments even though tested by the same soil samples. 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) is the main degradation product of pesticide chlorpyrifos and herbicide triclopyr, and it exhibits anti-degradation ability, high water solubility and high migration capability, which would lead to the soil and water pollution easily. This situation might be exacerbated in purple soil distributing regions because of the low organic matter content and large pores with high water conductivity of the soil. In order to provide more accurate data, the adsorption behaviors of TCP in purple soil were explored on the basis of three environments: isothermal adsorption and kinetic adsorption by bath equilibrium experiment, and soil column experiment by breakthrough curves. Then the parameters of these adsorption processes were simulated by their corresponding models. As for kinetic adsorption, the performance of four models was tested, which were pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion model, respectively; isothermal adsorption was fitted by Freundlich, Langmuir and Linear models; and the adsorption in soil column experiment was simulated by Thomas and Yoon-Nelson models. By comparing the performance of these methods, the appropriate models were identified, and the adsorption parameters in different environments were obtained through inversion simulation. The main conclusions were as follows: the kinetic adsorption of TCP in purple soil included two stages: both rapid physical adsorption on the surface and slow chemical diffusion inside, and intraparticle diffusion model performed the best with determination coefficient R^2 of 0.99, implying the diffusion had important effect on the kinetic adsorption; as for isothermal adsorption, Freundlich model performed the best (with R^2 of 0.94), and the inversion simulated parameter of K_f was 0.79 mL/g, which indicated a high risk of transportation in soil;

收稿日期: 2016-08-18 修回日期: 2016-10-30

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2016M592671)

作者简介: 雷文娟(1984—),女,讲师,博士,主要从事污染水文学研究,E-mail: leiwenjuan@scu.edu.cn

in the soil column experiment, the equilibrium time was 1 215 min for breakthrough curve of TCP, and the adsorption rate was 10.65%. The dynamic adsorption curves can be well simulated by Thomas and Yoon - Nelson models ($R^2 \geq 0.84$), from which the equilibrium concentration was obtained: q_0 equaled to 0.0086 mg/g. Therefore, this study identified the appropriate model to describe the adsorptions of TCP in purple soil in different environments, and the corresponding parameters were obtained by inversion simulation. These results were able to provide useful references for predicting the destination of TCP in purple soil, as well as other easy transporting pollutants.

Key words: 3,5,6-trichloro-2-pyridinol; purple soil; adsorption experiment; adsorption models

引言

3,5,6-三氯-2-吡啶醇(3,5,6-trichloro-2-pyridinol,简称TCP)是杀虫剂毒死蜱和除草剂绿草定的主要降解产物^[1-3],分布于土壤、水体、空气和生物体内,并且作为合成上述农药的中间体化合物,被排入生产地附近水体中,进而污染环境^[4]。TCP的水溶性较大(45 mg/L),与土壤、沉积物等结合能力相对较弱,抗降解能力较强,能够在环境中长期存在,更易迁移,且毒性与其母体相当,对土壤和水体环境污染较大^[5-8]。因此,美国环保局将TCP归类为持久性、易于迁移性物质^[9]。

尽管TCP在土壤中的迁移性较强,但其在土壤中的吸附行为同样不容忽视,这对于掌握易迁移类污染物在土壤中的吸附特征、揭示其在环境中的归趋和评价污染物在土壤中风险具有重要的意义。针对土壤对污染物的吸附行为特征,主要采用两类方法进行研究。一类是批量平衡法,包括等温吸附和吸附动力学方法。该方法因简单易行而被广泛应用,但不足是实验条件相对理想化。另一类是穿透曲线方法(Breakthrough curve, BTC)。该方法以土柱出流液的相对浓度 C/C_0 与实验运行时间 t (或者体积)绘制穿透曲线,通过计算穿透曲线获得的参数来表征污染物的吸附动力学行为。穿透曲线中的吸附行为和田间的环境更相似,它反映了流动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理^[10-11],因而该方法在污水处理方面应用较广泛^[12-14],但相对于前者穿透曲线实验更费时。

紫色土是长江上游地区的主要耕作土壤,但少有研究探讨农药或其降解产物在其中的吸附与迁移情况,并且研究农药等污染物在土壤中的吸附大多仅限于等温吸附和吸附动力学方法。因此,本文以TCP为目标污染物,以典型紫色土耕作土壤为研究对象,通过等温吸附实验、吸附动力学实验和土柱实验3种方法来分别探索TCP在理想条件和接近自然条件下的吸附特征;并分别应用多种模型对不同条件下的吸附数据进行参数反演。其中,吸附动力学参数通过准一阶、准二阶动力学方程、Elovich模

型和粒子扩散模型反演^[15-22],等温吸附参数应用Freundlic、Langmuir和Linear模型反演,土柱实验中的吸附参数基于Thomas和Yoon-Nelson模型反演^[23-25]。以揭示TCP在不同环境下的吸附特征,优选吸附模型并反演吸附参数,为掌握TCP在紫色土土壤中的迁移机理提供理论和实验依据,同时为研究该区域的较强迁移性污染物的环境行为提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验土壤

土壤样品选取长江上游区域典型坡耕地土壤,其基本性质是:大孔隙发育良好,有机质含量低,饱和和导水率高,团粒结构水稳性差,颗粒分散性强,水土流失问题突出且污染物易于发生迁移^[26-27]。采样地点位于四川省中江县南部,如图1所示。土壤风干过2 mm筛,测定土壤的基本理化性质,结果如表1所示。

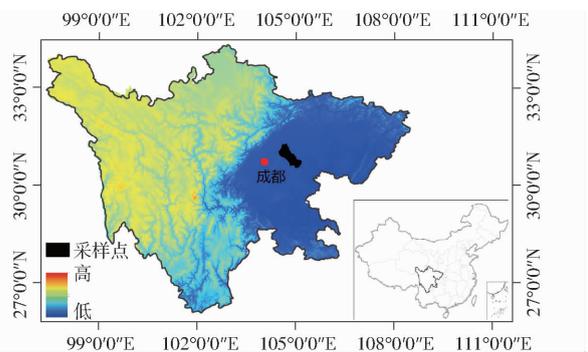


图1 采样点地理位置及区域DEM图

Fig.1 Location of sampling site and regional DEM

表1 实验土壤基本性质

Tab.1 Physical and chemical properties of purple soil

参数	颗粒组成(体积分数)/%			有机质质量 分数/%	pH值	干容重/ ($g \cdot cm^{-3}$)
	黏粒	粉粒	砂粒			
数值	9.34	29.96	60.70	1.93	6.49	1.47

1.2 吸附实验方法

1.2.1 批量平衡实验

等温吸附实验方法:称取过100目筛风干土样5 g置于30 mL玻璃离心管中,按水土质量比1:1加入5 mL一定浓度的TCP溶液(浓度梯度为0、2、4、

6、8、10 mg/L, 溶液用 0.01 mol/L CaCl_2 配置, 含质量分数为 0.05% 的 NaN_3 , 密封后在室温条件下振荡 24 h, 样品于 3 400 r/min 下离心 10 min, 上清液用于检测。

吸附动力学实验方法: 实验方法同 1.2.1 节, 其中 TCP 初始浓度为 4 mg/L, 土样为 5 g。密封后在室温下振荡, 定时 (10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、12 h、24 h) 取样测试。以上实验均设 2 个平行样, 结果取均值进行计算。

1.2.2 土柱实验

土柱实验装置由玻璃土柱 (长 10 cm、内径 4.4 cm)、蠕动泵和部分收集器构成 (图 2)。将过 100 目筛后的土壤按照测定的容重分层填装成柱。实验过程中以容量瓶和 BT100-1F 型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司) 作为供水装置, 土柱垂直放置, 土柱上、下端用石英砂作为反滤层。入渗溶液为 10 mg/L TCP、0.05% NaN_3 和 0.01 mol CaCl_2 的混合溶液, 流速为 0.15 mL/min, 土柱下端出流液采用 CBS-A 程控全自动部分收集器 (上海泸西分析仪器厂有限公司) 定时采集, 直至土柱出流中的 TCP 浓度不变时, 视为达到平衡, 实验结束, 样品待测。实验设 2 个平行, 重复性较好, 结果取均值进行计算。

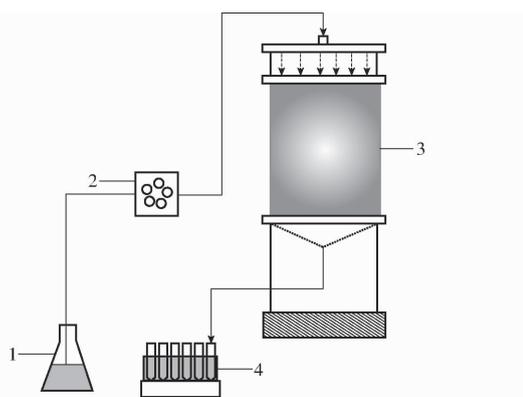


图 2 土柱实验示意图

Fig. 2 Schematic of soil column experiments

1. 储液瓶 2. 蠕动泵 3. 土柱 4. 部分收集器

1.3 检测方法

实验结束后, TCP 浓度采用高效液相色谱仪进行测定^[28]。仪器配有四元泵、紫外检测器 (UV)、自动进样器, 色谱柱为 Eclipse plus C18, 4.6 mm × 150 mm (5 μm)。流动相 (甲醇与水体积比为 85:15, 水相中加入体积比为 0.02% 的乙酸), 等梯度洗脱, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积 10 μL, 柱温 30℃, 紫外检测波长 293 nm。

1.4 数据处理

TCP 的吸附量计算公式为

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中 C_0 ——溶质的初始浓度, mg/L

C_e ——溶质的平衡浓度, mg/L

V ——溶液体积, mL

m ——土壤质量, g

1.4.1 吸附动力学模型

吸附动力学实验结果用准一阶动力学方程、准二阶动力学方程、Elovich 模型和粒子扩散模型进行模拟。其中准一阶、准二阶动力学方程分别为

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t \quad (2)$$

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

式中 q_e ——平衡时刻的吸附容量, mg/g

q_t —— t 时刻的吸附容量, mg/g

t ——接触时间, h

k_1 ——准一阶速率系数, h^{-1}

k_2 ——准二阶速率系数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$

Elovich 方程通常用于气态以及液态吸附系统, 计算公式为

$$q_t = \beta \ln \alpha + \beta \ln t \quad (4)$$

式中 α ——Elovich 方程的初始吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$

β ——与表明覆盖度和活化能有关的常数, g/mg

粒子扩散模型在吸附过程中用来确定限制速率。如果 q_t 与 $t^{0.5}$ 的相关关系绘制为直线, 表明吸附主要是由粒子扩散来实现速率限制, 否则会有其他的吸附因素来影响整个过程。模型为

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + a \quad (5)$$

式中 k_{id} ——粒子扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})$

a ——常数, mg/g

1.4.2 等温吸附模型

TCP 的等温吸附参数采用 Freundlic、Langmuir 和 Linear 模型进行拟合, 模型分别为

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

$$q_e = K_d C_e \quad (8)$$

式中 K_f ——Freundlic 吸附容量, mL/g

n ——Freundlic 吸附强度

q_m ——最大吸附容量, mg/g

b ——与吸附能相关的 Langmuir 常数, L/mg

K_d ——吸附常数, mL/g

1.4.3 土柱实验模型

在土柱实验中, 土壤对 TCP 总的吸附量通过计

算穿透曲线的闭合区面积获得,计算公式^[14]为

$$q_{\text{total}} = \frac{FA}{1000} = \frac{F}{1000} \int_{t_0}^{t_{\text{total}}} C_{\text{ads}} dt \quad (9)$$

式中 t_{total} ——总流动时间, min

C_{ads} —— t 时刻吸附的溶质浓度, mg/L

F ——流速, mL/min

A ——穿透曲线的面积, cm^2

平衡吸附总量 $q_{e(\text{exp})}$ 为土壤单位质量上吸附的 TCP 的质量 (mg/g), 可表示为

$$q_{e(\text{exp})} = \frac{q_{\text{total}}}{M} \quad (10)$$

式中 M ——土柱中土壤的总质量, g

进入到土柱中的 TCP 的总量 (m_{total}) 可表示为

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 F t_{\text{total}}}{1000} \quad (11)$$

式中 C_0 ——TCP 的初始浓度, mg/L

吸附率 (%) 为

$$Y = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100\% \quad (12)$$

总的体积 V_{eff} (mL) 为

$$V_{\text{eff}} = F t_{\text{total}} \quad (13)$$

实验数据用 Thomas 与 Yoon - Nelson 经验模型来确定污染物的反应行为和参数, 并用来解释其在土柱实验中的吸附动力过程。Thomas 模型是研究柱状吸附床的吸附动力学模型^[24]。模型假定遵从 Langmuir 动力学吸附-解吸, 并且忽略柱子中的沿轴扩散吸附^[29-32], 模型表达式为

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{\text{TH}} q_0 M}{F} - k_{\text{TH}} C_0 t \quad (14)$$

式中 C_t —— t 时刻的 TCP 浓度, mg/L

k_{TH} ——Thomas 速率常数, $\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$

q_0 ——吸附容量, mg/g

Yoon - Nelson 模型相对简单, 对吸附剂的特征、种类和吸附床的物理特征没有限制^[25], 其表达式为

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{\text{YN}} t - k_{\text{YN}} \tau \quad (15)$$

式中 k_{YN} ——Yoon - Nelson 模型速率常数, min^{-1}

τ ——吸附 50% 吸附质所需时间, min

2 结果与分析

2.1 批量平衡实验结果分析

2.1.1 吸附动力学分析

TCP 在紫色土中的动力学吸附曲线如图 3 所示。可以看出, TCP 在 0 ~ 10 h 之间为快速吸附, 在接近 10 h 时进入吸附平衡的慢吸附阶段, 吸附率为 32.5%。吸附动力学模型和吸附过程中的参数对预测吸附效率是非常有用的, 图 3 显示了准一阶动力学方程、准二阶动力学方程、Elovich 和粒子扩散模型模拟的 TCP 在土壤中的吸附动力学过程, 并获得了吸附参数 (表 2)。4 个模型均能较好地模拟 TCP 在紫色土中的吸附动力学过程 ($R^2 \geq 0.90$)。但在快速吸附阶段 (0 ~ 10 h), 准一阶和准二阶动力学方程不能很好地描述 TCP 在紫色土中的吸附动力学。

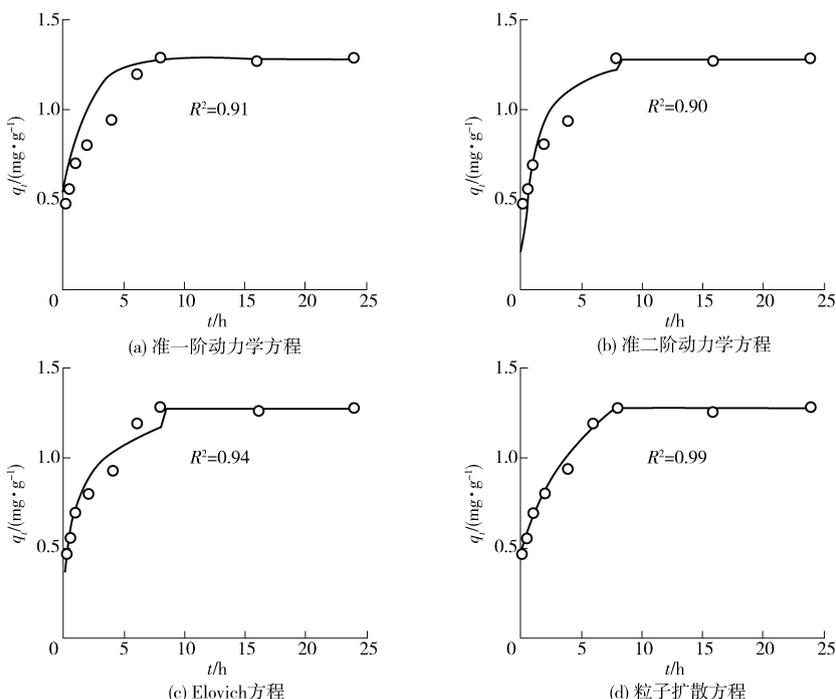


图 3 TCP 在紫色土土壤中的吸附动力学及模拟结果

Fig. 3 TCP adsorption kinetics onto purple soils and fitted curves

表2 TCP在土壤中的吸附动力学模拟参数

Tab.2 Parameters of TCP estimated by adsorption kinetics models

吸附动力学模型	参数	数值
准一阶动力学方程	$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.57
	R^2	0.91
准二阶动力学方程	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1})$	0.80
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.36
	R^2	0.90
	$\alpha/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1})$	2.23
Elovich 方程	$\beta/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.21
	R^2	0.94
	$k_{id}/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1})$	0.34
粒子扩散方程	$a/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.33
	R^2	0.99

其中,粒子扩散模型模拟效果最好($R^2 \geq 0.99$),并且 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现比较好的线性关系,说明TCP在紫色土中的动力学吸附过程中主要受粒子的内部扩散作用。并且在吸附的初始阶段发生了表面吸附;随着吸附的进行, k_{id} 不断增加,但吸附速率却不断降低,说明内扩散限制开始起作用。而准一阶动力学模型拟合的 R^2 小于粒子扩散模型,这说明相比内部扩散,外部传质对吸附过程的控制作用不明显。准二阶动力学模型中,速度控制是化学吸附,动力学模型基于Langmuir吸附等温方程。模型拟合的 R^2 较其他模型小,但也说明TCP在吸附过程中,受多种因素控制。Elovich模型能较好地描述实验

数据,这是因为在快速吸附阶段,吸附剂的表面覆盖率较小,吸附主要由表面扩散决定^[33]。

上述模型的模拟结果说明TCP在紫色土中的吸附包含了吸附的所有过程,如表面吸附和颗粒内部扩散等;吸附过程不是简单的快速吸附,而是包含了快速的表面物理吸附和慢速的内部化学扩散2个阶段。

2.1.2 等温吸附

等温吸附模型通过描述 q_e 与 C_e 的关系来确定污染物的吸附机理。采用Freundlic、Langmuir和Linear吸附模型对TCP在紫色土中的等温吸附曲线进行拟合,结果如图4所示,并获得相关的吸附参数(表3)。可以看出, Freundlic模型相较于其他模型能够更好地模拟TCP在紫色土中的吸附过程($R^2 = 0.94$)。同时,Langmuir和Linear吸附模型也能够较好地模拟TCP的吸附过程($R^2 \geq 0.90$)。 Freundlic模型中的 n 表示吸附强度,大于1.0说明不利于吸附^[34]。本研究中拟合的 n 为2.40,表明TCP在紫色土土壤中不利于吸附, K_f 为0.79 mL/g。Langmuir模型拟合TCP在紫色土土壤中的最大单层吸附容量 q_m 为2.54 mg/g。Linear模型拟合的 K_d 为0.16 mL/g,处于较小的吸附水平。 Freundlic和Linear模型拟合的参数与孙宝利^[4]研究TCP在紫色土中的等温吸附结果较接近,分别为1.37、0.5 mL/g。同时也说明TCP在紫色土中具有很大的迁移风险。

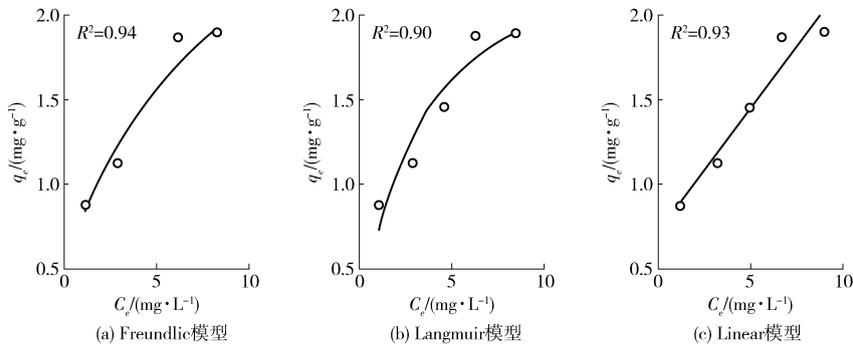


图4 TCP在土壤中的等温吸附曲线及模拟结果

Fig. 4 TCP adsorption isotherms onto purple soil and fitted curves

表3 TCP在土壤中的等温吸附曲线拟合参数

Tab.3 Parameters of TCP estimated by adsorption isotherms models

等温吸附模型	参数	拟合值
Freundlic	n	2.40
	$K_f/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.79
	R^2	0.94
Langmuir	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.54
	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.35
	R^2	0.90
Linear	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.16
	R^2	0.93

2.2 土柱实验结果分析

TCP在紫色土土柱中的穿透曲线如图5所示。可以看出,在500 min之前只有极少的TCP存在,随着吸附时间的延长,上层土壤吸附容量趋于饱和,吸附区向下移动。当吸附区到达土柱底端时,出流液中TCP浓度逐渐增大,直至达到平衡,约为初始浓度的90%。依据穿透曲线的数据,按照式(9)~(13)计算的参数如表4所示。基于图5和表4可知,TCP在土柱中达到平衡需要的时间约为1215 min,平衡浓度为0.0013 mg/g,土壤对TCP的

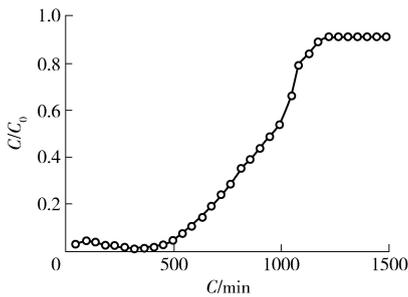


图5 TCP在土柱中的穿透曲线

Fig. 5 TCP breakthrough curve in soil column

表4 TCP在土柱实验中吸附参数

Tab. 4 Parameters calculated by TCP breakthrough curve in soil column

参数	土柱长度/ cm	F / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	C_0 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	t_{total} / min	m_{total} / mg	q_{total} / mg	$q_e(\text{exp})$ / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{eff} / mL	$Y/\%$
数值	10	0.15	10	1 215	1. 822 5	0. 194 1	0. 001 3	182. 25	10. 65

较小水平,同时也说明TCP在土柱中的动态吸附是一个吸附位点,一旦被吸附质占据后则吸附不再发生,而且轴向扩散弱^[11]。依据Yoon-Nelson模型的模拟结果,吸附50%TCP所需时间为877.44 min,比实测值对应的时间小(960 min);获得的平衡吸附量 q_0 与Thomas模型的一致,为

吸附率为10.65%,处于较小的水平,这与等温吸附结果一致。

TCP在紫色土土柱中的穿透曲线分别用Thomas与Yoon-Nelson模型来模拟并获得相应的吸附参数,如表5所示。Thomas与Yoon-Nelson模型均能较好地模拟TCP在土柱中的穿透曲线($R^2 \geq 0.84$)。根据Thomas模型的模拟结果,参数 q_0 为0.0086 mg/g,较实测数据略大(0.0013 mg/g); Thomas吸附常数 k_{TH} 为0.0062 mL/($\text{mg} \cdot \text{min}$),处于

0.0086 mg/g; Yoon-Nelson模型速率常数 k_{YN} 为0.0062 min^{-1} 。按照上述实验结果与模拟分析,虽然Thomas和Yoon-Nelson模型获得的参数值与实测值存在误差,但在可接受的误差范围内,说明2个模型能够用来预测TCP在紫色土土壤中的穿透曲线。

表5 TCP Thomas和Yoon-Nelson模型模拟TCP在土柱中的穿透曲线参数

Tab. 5 Parameters of TCP breakthrough curve estimated by Thomas and Yoon-Nelson models

参数	Thomas 模型			Yoon-Nelson 模型			
	q_0 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_{TH} / ($\text{mL} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)	R^2	k_{YN} / min^{-1}	τ/min	q_0 / ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
数值	0. 008 6	0. 006 2	0. 84	0. 006 2	877. 44	0. 008 6	0. 88

3 结论

(1)吸附动力学过程中,粒子扩散模型模拟效果最好($R^2 = 0.99$),吸附量 q_t 与时间 $t^{0.5}$ 呈良好的线性关系,说明粒子扩散作用对TCP在紫色土壤中的动力学吸附过程有重要影响。准一阶动力学方程、准二阶动力学方程、Elovich和粒子扩散模型均能较好地模拟TCP在土壤中的吸附动力学过程($R^2 \geq 0.90$),反映出TCP在紫色土中的吸附包含了快速的表面物理吸附和慢速的内部化学扩散2个阶段。

(2)等温吸附过程中, Freundlic、Langmuir和Linear吸附模型能够较好地模拟TCP在紫色土中的等温吸附曲线进行模拟($R^2 \geq 0.90$),其中 Freundlic模型表现最好($R^2 = 0.94$)。反演所得的吸附容量常数 K_f 为0.79 mL/g,较小的 K_f 值表明TCP在紫色土壤中有较大的迁移风险。

(3)土柱实验吸附过程中, Thomas和Yoon-Nelson模型能够对TCP在紫色土土柱中的吸附过程进行较好的模拟($R^2 \geq 0.84$),获得的单位土壤质量平衡吸附量为0.0086 mg/g,吸附速率为0.0062 min^{-1} 。

参 考 文 献

- 1 CHAPMAN R, HARRIS C R. Persistence of chlorpyrifos in a mineral and organic soil [J]. Environment Science Health, Part B, 1980, 15(1): 39-46.
- 2 RACKE K D, COATS J R, TITUS K R. Degradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in soil [J]. Journal of Environment Science Health, Part B, 1988, 23(6): 527-539.
- 3 YANG H, WU X, ZHOU L X. Effect of dissolved organic matter on chlorotoluron sorption and desorption in soils [J]. Pedosphere, 2005, 15(4): 432-439.
- 4 孙宝利. 毒死蜱主要有毒代谢物3,5,6-TCP在土壤中的环境行为研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2011.

- SUN B L. Study on the soil environment behavior of the chlorpyrifos relevant-metabolite 3,5,6-TCP [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011. (in Chinese)
- 5 FENG Y. Transformation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, a metabolite of pyridine e-based pesticides [D]. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 1995.
- 6 FENG Y, RACKE K D, BOLLAG J M. Use of immobilized bacteria to treat industrial wastewater containing a chlorinated pyridinol [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1997, 47(1):73 - 77.
- 7 RACKE K D, ROBBINS S T. Factors affecting the degradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in soil [M] // ACS Symposium Series, 1991,459: 93 - 107.
- 8 ARMBRUST K L. Chlorothalonil and chlorpyrifos degradation products in golf course leachate [J]. Pest Management Science, 2001, 57(9): 797 - 802.
- 9 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石油化工出版社, 1992.
- 10 钟璐. 核桃壳与花生壳对模拟废水中 Cr(VI) 的吸附特性研究[D]. 上海: 华东交通大学, 2012.
ZHONG L. Adsorption experimental study on removing Cr(VI) from simulated wastewater by walnut and peanut shells [D]. Shanghai: East China Jiao Tong University, 2012. (in Chinese)
- 11 NADDAFI K, RASTKARI N, NABIZADEH R. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified zeolitic tuff: batch and continuous studies[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(13): 5789 - 5799.
- 12 KHITOUS M, MOUSSOUS S, SELATNIA A, et al. Biosorption of Cd(II) by *Pleurotus mutilus* biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(35): 16559 - 16570.
- 13 RANGABHASIYAM S, SUGANYA E, SELVARAJU N. Packed bed column investigation on hexavalent chromium adsorption using activated carbon prepared from Swietenia Mahogany fruit shells [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(28): 13048 - 13055.
- 14 SKODRAS G, DIAMANTOPOULOU I, PANTOLEONTOS G. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(1): 1 - 13.
- 15 李兵, 蒋海涛, 张立强, 等. SO₂ 在活性炭表面的吸附平衡和吸附动力学[J]. 煤炭学报, 2012, 37(10): 1737 - 1742.
LI B, JIANG H T, ZHANG L Q, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of SO₂ on activated carbon [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(10): 1737 - 1742. (in Chinese)
- 16 尹艳山, 张军, 盛昌栋, 等. NO 在活性炭表面的吸附平衡和动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(35): 49 - 54.
YIN Y S, ZHANG J, SHENG C D, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of NO removal on activated carbons [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(35): 49 - 54. (in Chinese)
- 17 OZCAN A S, OZCAN A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated betonies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(1): 39 - 46.
- 18 WANG S B, LI H T. Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 126(1-3): 71 - 77.
- 19 周强, 段钰锋, 冒咏秋, 等. 活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(29): 10 - 17.
ZHOU Q, DUAN Y F, MAO Y Q, et al. Kinetics and mechanism of activated carbon adsorption for mercury removal [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(29): 10 - 17. (in Chinese)
- 20 杜衍红, 蒋恩臣, 李志宇, 等. 稻壳炭对铵态氮的吸附机理研究[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(2): 193 - 199. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160225&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.02.025.
DU Y H, JIANG E C, LI Z Y, et al. Adsorption mechanism of ammonium nitrogen onto rice husk biochar [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(2): 193 - 199. (in Chinese)
- 21 摄晓燕, 魏孝荣, 魏艳春, 等. 砒砂岩改良风沙土对铵态氮吸附特性影响研究[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(11): 165 - 172. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20151123&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.023.
SHE X Y, WEI X R, WEI Y C, et al. Effects of soft rock modified sandy soil on NH₄⁺-N adsorption characteristics [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(11): 165 - 172. (in Chinese)
- 22 李允超, 王贤华, 隋海清, 等. 竹炭对生物油模型组分的吸附特性试验[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(11): 154 - 159. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20131128&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.11.028.
LI Y C, WANG X H, SUI H Q, et al. Adsorption properties of model component of bio-oil from aqueous solution by bamboo charcoal [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(11): 154 - 159. (in Chinese)
- 23 ACHHEAMPONG M A, PAKSHIRAJAN K, ANNACHATRE A P. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(3): 841 - 848.
- 24 THOMAS H G. Chromatography: a problem in kinetics [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1948, 49: 161 - 182.
- 25 YOON Y H, NELSON J H. Application of gas adsorption kinetics I. a theoretical model for respirator cartridge service life [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1984, 45(8): 509 - 516.

- 26 钟祥浩. 山地学概论与中国山地研究[M]. 成都:四川科技出版社, 2000.
- 27 TANG X Y, ZHU B, KATOU H. A review of rapid of pesticides from sloping farmland to surface waters: processes and mitigation strategies [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2012, 24(3): 351–361.
- 28 熊建飞. 高效液相色谱法、离子色谱法在环境分析和食品分析中的应用研究[D]. 重庆:西南大学, 2013.
XIONG J F. Study on high performance liquid chromatography and ion chromatography to environmental analysis and food analysis [D]. Chongqing: Southwest University, 2013. (in Chinese)
- 29 HASAN S H, RANJAN D, TALAT M. Agro-industrial waste ‘wheat bran’ for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1–3): 1134–1142.
- 30 FUTALAN C M, KAN C C, DALIDA M L. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 83(1–3): 697–704.
- 31 AHMAD A A, HAMEED B H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1–3): 298–303.
- 32 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(3): 476–480.
ZHOU Z L, LU Y, SUN H W. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3): 476–480. (in Chinese)
- 33 杨丽华. 二氯喹啉酸在几种矿物和土壤中的吸附-解吸及机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
YANG L H. The adsorption-desorption of quinclorac on some minerals and soils and its mechanism [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014. (in Chinese)
- 34 ZHANG Z, MOGHADDAM L, O’HARA I M. Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 122–128.

~~~~~

(上接第 326 页)

- 11 JIANG X, ELLIS N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: mixture production [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 24(2): 1358–1364.
- 12 郑小明, 楼辉. 生物质热解油品催化提升的思考和初步进展[J]. *催化学报*, 2009, 30(8): 765–770.  
ZHENG Xiaoming, LOU Hui. Recent advances in upgrading of bio-oils from pyrolysis of biomass [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(8): 765–770. (in Chinese)
- 13 王景华, 崔洪友, 李志和, 等. 生物油的性质及其分离研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(12): 2099–2103.  
WANG Jinghua, CUI Hongyou, LI Zhihe, et al. Research progress in the separation and purification of bio-oil [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(12): 2099–2103. (in Chinese)
- 14 吴剑之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 15 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992.
- 16 赵斌, 李苏月, 林陵, 等. 超声夹对原油的改质降黏效果研究[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2016, 38(4): 63–67.  
ZHAO Bin, LI Suyue, LIN Ling, et al. Upgrading and viscosity reducing of crude oil in clamp reactor of ultrasonic focused [J]. *Journal of Nanjing Tech University: Natural Science Edition*, 2016, 38(4): 63–67. (in Chinese)
- 17 LIN C Y, CHEN L W. Comparison of fuel properties and emission characteristics of two and three phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods [J]. *Fuel*, 2008, 87(10–11): 2154–2161.
- 18 王述洋, 苏君. 生物燃油/柴油混合乳化燃料制取参数的优化研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2015, 42(4): 632–637.  
WANG Shuyang, SU Jun. Parameter optimization for the stability of bio-oil/diesel emulsion fuel [J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2015, 42(4): 632–637. (in Chinese)
- 19 张志伟, 赵德智, 宋官龙, 等. 超声波在石油化工领域的应用及其研究进展[J]. *应用化工*, 2016, 45(4): 755–760.  
ZHANG Zhiwei, ZHAO Dezhi, SONG Guanlong, et al. The application of ultrasound in the petroleum and chemical industry and its research progress [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(4): 755–760. (in Chinese)
- 20 焦向科, 伍林, 程正载, 等. 柴油与工业醇的互溶性研究[J]. *化学与生物工程*, 2009, 26(5): 67–69.  
JIAO Xiangke, WU Lin, CHENG Zhengzai, et al. Research on miscibility of diesel with industrial alcohol [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2009, 26(5): 67–69. (in Chinese)
- 21 GRIFFIN W C. Classification of surface-active agents by “HLB” [J]. *Journal of Cosmetic Science*, 1949, 1(5): 311–326.