



生物质炭对环境中 阿特拉津的吸附解吸 作用及机理研究

俞花美 葛成军 邓惠/著



科学出版社

生物质炭对环境中阿特拉津的 吸附解吸作用及机理研究

俞花美 葛成军 邓 惠 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以热带农业废弃物甘蔗渣和木薯渣为前驱物,在 350~750℃下制备生物质炭并进行性质表征,探讨了其吸附性能,以及生物质炭的结构特征与吸附机理间的定量关系。通过在农业土壤中添加不同含量的生物质炭制备人工吸附剂,测定农业土壤环境中阿特拉津农药在人工吸附剂中的吸附解吸行为,考察老化过程对上述行为的影响,并探讨其作用机理。

本书可供从事固体废弃物资源化利用、环境科学、环境工程、生态学等领域的科技工作者使用,也可供高校相关专业教师、研究生、高年级本科生,以及相关专业的科技人员和技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究/俞花美,葛成军,邓惠著. —北京:科学出版社,2017.3

ISBN 978-7-03-052235-1

I. ①生… II. ①俞… ②葛… ③邓… III. ①生物质—碳—影响—莠去津—吸附—研究②生物质—碳—影响—莠去津—解吸—研究

IV. ①TQ457.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第054919号

责任编辑:郭勇斌 彭婧煜 欧晓娟/责任校对:赵桂芬

责任印制:张 伟/封面设计:众轩企划

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017年3月第一次印刷 印张:10 1/2

字数:175 000

定价:58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

本书以热带地区常见的甘蔗渣和木薯渣等热带农业废弃物为制备材料，首次研究了不同温度下以木薯渣为前驱物制备的生物质炭结构特征和吸附性能，不仅丰富了生物质炭制备的原材料，还可促进农业废弃物的循环再利用，变废为宝。本书初步阐明了生物质炭对中国几种农业土壤中阿特拉津的吸附解吸隔离过程、规律和机理，定量描述了表面吸附作用和分配作用对生物质炭总吸附的相对贡献；定量分析了生物质炭的结构特征—吸附性能—吸附机理间的关系，为合理进行农业土壤残留农药的风险评估提供理论依据。首次研究了生物质炭对热带砖红壤中阿特拉津吸附解吸的影响规律，丰富了此类农药在热带酸性土壤中的环境行为的研究，为开展热带农产品，特别是反季节蔬菜农药残留污染综合治理提供了理论依据。

希望本书的出版，对环境科学、环境工程、生态学等资源与环境领域的研究人员、管理者、工程技术人员、生产技术人员、大学教师、研究生及高年级本科生的实际工作和学习有所裨益。同时，限于作者水平，书中难免存在疏漏和不足，衷心希望读者对本书提出批评意见和建议。

本书的出版得到了中西部高校提升综合实力工作资金项目、国家自然科学基金项目（21467008、21367011）、海南省自然科学基金项目（413123）等的资助，作者在此一并致谢。

作 者

2016年7月

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 生物质炭概述	1
1.2 阿特拉津概述	3
1.3 生物质炭吸附性能研究的主要问题	5
1.4 有机污染物在土壤中的吸附行为及机理	7
1.4.1 有机污染物的吸附作用机理	8
1.4.2 有机污染物的吸附模型	9
1.5 生物质炭对有机污染物吸附行为和生物有效性的影响	11
1.5.1 生物质炭对有机污染物吸附解吸行为的影响	11
1.5.2 生物质炭对有机污染物的吸附作用机理分析	13
1.5.3 生物质炭对土壤-作物系统的影响	14
第2章 生物质炭的制备与性质表征	18
2.1 引言	18
2.2 材料与方法	18
2.2.1 供试材料	18
2.2.2 主要仪器设备	18
2.2.3 生物质炭制备方法	19
2.2.4 生物质炭性质表征方法	20
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 生物质炭的产率、灰分含量和 pH	22
2.3.2 热重分析	24
2.3.3 元素分析	25
2.3.4 红外光谱分析	26
2.3.5 比表面积及孔结构分析	28
2.3.6 表面官能团数量	29
2.3.7 CEC 分析	30

2.3.8 扫描电镜	31
2.4 小结	34
第3章 生物质炭对阿特拉津的吸附解吸作用及机理	36
3.1 引言	36
3.2 材料与方法	36
3.2.1 供试材料	36
3.2.2 主要仪器设备	37
3.2.3 试验设计与实施	37
3.2.4 数据处理与分析	38
3.3 结果与分析	39
3.3.1 阿特拉津在生物质炭上的吸附动力学研究	39
3.3.2 生物质炭对阿特拉津的吸附解吸特征	43
3.3.3 阿特拉津在生物质炭上的吸附热力学研究	54
3.3.4 生物质炭对阿特拉津的等温吸附作用机理	61
3.3.5 吸附解吸机理-结构特征效应	63
3.4 小结	67
第4章 阿特拉津在土壤中吸附解吸特征研究	69
4.1 引言	69
4.2 材料与方法	70
4.2.1 供试材料	70
4.2.2 主要仪器设备	70
4.2.3 试验设计与实施	70
4.2.4 数据处理与分析	72
4.3 预实验结果	72
4.3.1 水土比的确定	72
4.3.2 阿特拉津起始浓度梯度确定	72
4.3.3 试验过程中阿特拉津的损失	72
4.4 阿特拉津吸附动力学	73
4.4.1 吸附动力学	73
4.4.2 吸附动力学模型分析	74
4.5 阿特拉津在土壤中的吸附解吸特性	75
4.5.1 不同方程对吸附的描述	75
4.5.2 等温解吸特征	79

4.5.3 土壤性质对阿特拉津吸附的影响	82
4.6 阿特拉津在土壤上吸附热力学研究	84
4.7 机理探讨	87
4.8 小结	90
第5章 生物质炭对阿特拉津在土壤中吸附行为的影响	91
5.1 引言	91
5.2 材料与方法	91
5.2.1 供试材料	91
5.2.2 主要仪器设备	91
5.2.3 试验设计与实施	92
5.2.4 数据处理与分析	93
5.3 结果与分析	93
5.3.1 水土比及起始浓度梯度的确定	93
5.3.2 阿特拉津在生物质炭土壤上的吸附动力学研究	93
5.3.3 生物质炭 (MS350) 对阿特拉津在土壤中的吸附解吸行为的影响	99
5.3.4 生物质炭 (MS550) 对阿特拉津在土壤中的吸附解吸行为的影响	107
5.3.5 生物质炭 (MS750) 对阿特拉津在土壤中的吸附解吸行为的影响	113
5.3.6 阿特拉津在生物质炭土壤上的吸附热力学研究	119
5.3.7 生物质炭对阿特拉津在土壤中的吸附行为的影响机理	129
5.4 小结	132
第6章 老化态生物质炭土壤对阿特拉津吸附解吸行为的影响	134
6.1 引言	134
6.2 材料与方法	134
6.2.1 供试材料	134
6.2.2 主要仪器设备	135
6.2.3 试验设计与实施	135
6.2.4 数据处理与分析	136
6.3 结果与分析	136
6.3.1 老化时间对吸附行为的影响	136
6.3.2 老化时间对解吸行为的影响	137
6.4 小结	140
参考文献	142

第1章 绪 论

由于生物质炭 (biomass charcoal) 在自然环境中广泛存在, 具有多级的孔隙结构、巨大的比表面积、较大的孔容、高度的热稳定性和离子交换能力, 其可以作为一种很好的改良剂。近年来, 由于生物质炭在减缓气候变化、改良土壤品质和修复环境污染等方面表现出巨大的优势和潜力, 利用生物质炭改良土壤和控制污染物已成为当前学术界的研究热点。然而, 在中国, 关于生物质炭的研究尚处于起步阶段, 理论探索不成熟, 如不同来源和性质的生物质炭在形态结构及吸附性能上表现的差异、生物质炭本身对生物体的毒性影响及其对污染物生物有效性的影响等方面均需深入探究, 在机理研究方面亦极为薄弱。对于生物质炭农用的环境效应及其在不同环境介质中的环境行为等研究更是生物质炭作为环境功能材料能否推广使用的重要基础工作。

1.1 生物质炭概述

生物质炭是在完全或部分缺氧的条件下经高温热解将植物生物质炭化产生的一种高度芳香化难熔性物质^[1]。生物质不完全燃烧产生的生物质炭在自然环境中广泛存在, 其本质属于黑炭。制备生物质炭不需要新的资源, 而是更有效、更环保地利用现有的、可再生的物质, 如环境污染物 (农业、草原、森林残留物, 农村和城市垃圾、污泥、木屑、畜禽粪便等)。常见的生物质炭主要有竹炭、秸秆炭、稻壳炭和木炭等。与生物质原料相比, 生物质炭的性质更为稳定, 能够长期存在于环境中^[2]。

将环境中的有机废物和生物质转化为生物质炭, 具有巨大的经济、环境和生态效益。生物质炭因其具有特殊的理化性质, 以及在全球碳生物地球化学循环、全球气候变化和生态环境中的重要作用, 而受到广泛关注。2006年 Marris 在 *Nature* 杂志发表文章指出, 当前生物质炭化还田可能是应对全球气候变化的一条重要途径^[3], 同时为废弃物的管理及循环利用、土壤培肥、温室气体减排等提出综合解决

方案,实现低碳发展。2007年 Lehmann 在 *Nature* 上发表文章阐明,生物质炭能够锁定和降低大气中的 CO_2 , 生物质炭每年最多能够从大气中吸收 55 亿~95 亿 t 碳,并以生物质炭的形式将碳封存在土壤中,不仅能够解决当前全球气候变化问题,减缓温室效应,同时还能够改善土壤肥力^[4]。Yu 等^[5]、Spokas 等^[6]的研究均表明,外源生物质炭可抑制土壤中甲烷、二氧化碳等温室气体的释放。因此,生物质炭在减缓全球气候变化上具有巨大的潜力^[7]。

近些年,生物质炭用于缓解和控制土壤污染等方面的研究逐渐引起学者们的兴趣。生物质炭具有丰富的孔隙及巨大的比表面积、较高的 pH 及阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)、较强的吸附性、高度的稳定性等独特的理化性质^[4-8],生物质炭的人工输入可以改变土壤的理化性质,能极大地提高土壤的保水、保肥能力和土壤团聚体稳定性;同时,还可以固碳减排、利用农业废物资源^[9]。生物质炭的碳元素含量在 60%以上,并含有氢、氧、氮、硫等元素^[10]。生物质炭具有多级孔隙结构、巨大的比表面积,同时带有大量的表面负电荷和较高的电荷密度,生物质炭高度芳香化并具有高度的稳定性,其表面含有羧基、酚羟基、羰基、内酯、吡喃酮、酸酐等多种官能团,这使生物质炭还具有很好的吸附污染物质的性能^[11,12],对土壤环境中的重金属和有机污染物的环境行为和转归有重要的影响,故其被用来作为许多污染物的优良吸附剂修复污染土壤^[13]。生物质炭可减少农药的植物吸收及在蚯蚓体内的累积^[5,14]。生物质炭在土壤中为土壤微生物群落提供良好的居所进而影响土壤中的微生物类群与功能,而其本身不被微生物消化,可在土壤中保持上百年甚至千年。正是基于生物质炭所具有的这些特性,生物质炭被广泛施用于特定的土壤以期在持续捕获碳的同时改善土壤的理化性质,提高土壤肥力。因此,可考虑将生物质炭作为污染物质的吸附剂和土壤改良剂,并用来修复受污染土壤和提升土壤质量。

正是由于生物质炭在土壤固碳、改良土壤、土壤污染控制与修复中的多重重要功能,其在田间施用具有重要的环境意义,目前在世界上已形成了生物质炭农业应用的热潮,并成为各国政府和国际组织、非政府组织推动农业应对气候变化的主要领域。以生物炭农业应用为核心,可以解决农业、能源、环境及气候等多方面的问题,是一举多赢的战略^[15](图 1-1)。近年来,生物质炭的相关研究已成为环境化学、温室气体减排等领域的研究热点。

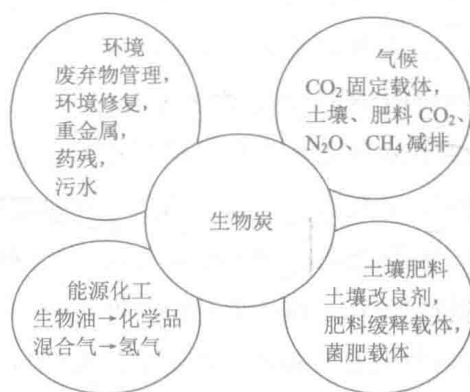


图 1-1 生物质炭用途的多样性

1.2 阿特拉津概述

阿特拉津 (atrazine, AT), 别名为莠去津, 化学名为 2-氯-4-乙基胺-6-异丙基胺-1, 3, 5-三嗪, 是一种均三氮苯类除草剂农药, 分子式如图 1-2 所示。自从 1952 年盖吉化工公司 (Geigy Chemical LTD.) 研发成功, 6 年后获取瑞士专利, 次年即正式投入商业生产和销售^[16]。

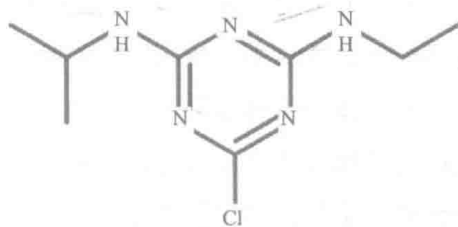


图 1-2 阿特拉津化学结构式

阿特拉津属于高效的选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂农药, 在我国可常用于果园、甘蔗、玉米、高粱、林地等, 对于抑制一年生禾本科杂草、阔叶杂草及部分多年生杂草等表现出良好效果^[17]。阿特拉津因其具有生产成本低廉、抑草效果明显等特点, 在世界各国农业生产中普遍受到欢迎。我国是世界上主要的农业大国之一, 各类农药等化学品的生产与使用量均为世界领先^[18]。20 世纪 80 年代初期, 我国开始正式使用阿特拉津。据统计数据表明, 1996 年阿特拉津每年的使用量已达 1800 t, 并且以年均 20% 的速度增长^[19]。在发达国家, 阿特拉津的使

用同样广泛和普遍。如阿特拉津已被美国列为最广泛使用的除草剂之一,使用量约占其除草剂总量的六成,每年喷洒阿特拉津的量为 $3.5 \times 10^8 \text{ kg}^{[20]}$ 。日本自 1965 年登记该农药以来,每年的生产量超过 1750 t^[19]。

研究表明,阿特拉津进入土壤和水体环境后将产生明显的生态环境效应。由于阿特拉津具有结构稳定、半衰期长(8~52 周)、难以生物降解和被微生物矿化的过程极为缓慢等特点,因此,20%~70%的阿特拉津能够长时间地存在于施用土壤中(不同的土壤类型将导致在土壤中的持留时间不同),这部分阿特拉津可随着地表径流、淋溶等作用对地表水和地下水造成污染风险^[21,22]。阿特拉津的主要降解产物是去乙基阿特拉津(deethylatrazine, DEA)、去异丙基阿特拉津(deisopropylatrazine, DIA)、羟基阿特拉津(hydroxyatrazine, HA),其中前两者具有与阿特拉津相似的毒性效应^[23]。

值得关注的是,随着降水、淋溶和地表径流等作用的影响,土壤中的阿特拉津及其降解产物可能迁移进入水体环境,引起地表水和地下水污染,风险不容忽视^[24]。自 20 世纪阿特拉津投入商业使用以来,阿特拉津及其降解产物已在美国、日本、中国等多个国家和地区的地表水^[25]、地下水^[26]、雨水^[27]、大气^[28]中检出。例如,在美国,阿特拉津已成为威胁地表水和地下水质量的第 2 号污染物,引起社会的广泛关注^[29]。有报道表明,1993 年在美国堪萨斯州和明尼苏达州的井水中阿特拉津的浓度分别为 $7.4 \mu\text{g/L}$ 和 $25 \mu\text{g/L}^{[30]}$ 。Buser 研究瑞典的 18 个湖泊中阿特拉津的检出情况,发现在所有样品中均检出阿特拉津,浓度高至 $4 \mu\text{g/L}^{[31]}$ 。

多项研究均表明,阿特拉津属于环境内分泌干扰物质,已引起各国政府部门的重视和监控^[32]。阿特拉津浓度低于 $3 \mu\text{g/L}$ 会破坏动物(如仓鼠等)的染色体,在遗传学上对生殖系统亦会产生负面作用,如影响精子的生成与成熟,影响卵巢和乳腺功能,导致发病率大升^[33,34]。阿特拉津亦可能对人体有潜在的致癌作用,特别是存在沿食物链传递和放大的风险。有研究表明,阿特拉津会导致 CYP19 酶活性升高^[35]。另外,阿特拉津进入人体后,对人体的肝脏、肾脏、心肺和再生繁殖等方面产生不良作用^[36,37]。

中国是农业大国,农业土壤质量与人们的生产、生活密切相关。近年来,耕地受农药污染严重,以牺牲环境为代价的传统农业生产模式已不能适应社会发展的需要。农药等人工合成化学品对生态环境的潜在风险研究已迫在眉睫。阿特拉津的广泛使用,导致其在全球的生产和使用量均较大且呈逐年上升的趋势。因此,国内外已有学者深入探究阿特拉津的环境行为及其污染效应,阿特拉津污染水体

和土壤的修复研究亦已引起广泛关注。

1.3 生物质炭吸附性能研究的主要问题

近年来,我国在农业生产中大量施用化学品,导致土壤和农产品质量下降,农业外源污染问题呈加剧之势。随着农业生产集约化程度不断提高,为减少劳动力、节约成本和提高效率,大量使用除草剂导致农业土壤质量下降,进而威胁食物链安全。探索能够经济、有效地改善土壤质量的途径是保障农产品质量与安全的必然选择。利用热带地区大量产生的农业废弃物制备生物质炭还田,可为热带农业废弃物资源化利用提供新的途径。这种方式能否改善农业土壤性质,对典型有机污染物的环境行为有何影响,能否促进农业清洁生产的实现,其过程与机理是值得关注和研究的科学问题。

由于土壤、沉积物是各类外源污染物质的主要归宿地,进入环境中的污染物最终将在土壤、沉积物中积累。因此,污染物在土壤中的环境行为及其与土壤生态系统的相互作用等已成为土壤学、生态学和环境科学研究的重要课题。近十几年来随着环境污染物测试和提取纯化技术的发展,人们逐渐开展了污染物在土壤环境中的转归和对生态环境影响的研究。如何利用有效措施减缓因环境污染物质的引入而造成的区域性生态环境风险是环境科研工作者关注的问题之一。大量研究表明,受污染土壤对生物体的危害并不完全取决于污染物的总量,而是与生物可利用的部分密切相关^[38-40]。污染物的吸附解吸行为决定了生物可利用到的污染物的量,即决定了污染物的生物可利用性。土壤中污染物的解吸过程并不是吸附过程的简单逆过程^[41-43],即吸附在土壤上的污染物只有部分会依照经典的吸附解吸模型解吸下来(称为可逆吸附组分),残余部分则很难从土壤中解吸下来(称为不可逆吸附组分),通常把这种现象称为“锁定”“不可逆吸附”或“解吸滞后(迟滞)”。一般认为土壤中一些“高能态物质”(如生物质炭)是导致锁定的重要因素^[44,45]。

目前,在环境化学和环境工程学上开展的有机污染物在环境介质上的吸附研究工作已取得大量实质性的结论。如土壤对有机污染物的吸附主要是由疏水性有机污染物(HOCs)与土壤之间的范德华力和液相焓支配。土壤与有机污染物之间的吸附作用机理对于污水处理、土壤污染修复起着非常重要的作用^[46,47]。然而,

以热带作物废弃物为前驱物制备的生物质炭性质如何? 其对农药在农业土壤中的环境行为的影响程度如何, 机理是什么? 这些都尚不清楚, 是学术界亟待解决的科学问题。

生物质炭调控有机污染物在土壤上的吸附和解吸主要有两方面作用: ①提高土壤对有机物的吸附, 达到截留固定有机物、防止有机物向深层土壤和地下水迁移, 缓解深层土壤和地下水受污染程度的目的; ②减少土壤对有机污染物的吸附, 提高解吸能力, 可实现土壤和地下水有机污染的洗脱修复。无论是为了了解和控制生物质炭本身及共存有机污染物在环境中的迁移转化和归宿, 还是为了有效利用生物质炭控制和修复土壤及地下水有机污染, 都需要进一步了解研究有机物和生物质炭在土壤上的吸附行为, 掌握生物质炭对有机污染物在土壤吸附行为影响的作用机理。

近年来, 研究人员围绕生物质炭的制备, 性质表征及其对重金属、有机污染物的吸附行为和吸附机理的研究开展了探索性的工作, 并积累了一定的研究成果, 例如, 发现生物质炭对具有平面结构的有机污染物的吸附能力比土壤中其他有机质强 10 倍以上; 发现由于制备条件的不同生物质炭比表面积、孔径分布和表面官能团的不同是影响生物质炭吸附有机污染物的重要因素, 并探讨生物质炭吸附机理可能使有机污染物被封锁在生物质炭封闭域或者发生孔变形。虽然目前生物质炭对污染物在土壤中的吸附解吸行为研究已有较多的报道, 但研究内容多集中于吸附过程, 较少涉及解吸行为及机理研究, 并且对于选择阿特拉津为目标污染物系统开展环境行为的研究亦不多, 仍存在很多方面有待加强和研究: ①虽然已有分配模型表征有机物在土壤上的吸附, 但难以对低浓度有机物的非线性吸附部分进行有效预测, 预测精度有待提高, 在实际应用中受到限制; ②对于生物质炭增加有机物在土壤上吸附固定作用方面, 需要发展提高生物质炭在土壤上吸附的方法, 以进一步提高土壤吸附固定有机污染物的能力; ③对于生物质炭增强洗脱土壤有机污染, 需要从洗脱方法的实际可用性出发, 研究最小化生物质炭的吸附、分配等损失, 了解不同生物质炭种类用于洗脱有机物的土壤类型和环境适合性规律, 研究生物质炭在环境介质中的归趋; 同时也需要提高生物质炭使用对环境的接受能力, 考虑生物质炭对环境的负面效应; ④需要从控制和修复土壤中有机污染的实际高浓度生物质炭用量出发, 研究土壤对生物质炭的吸附贡献能力, 比较分析有机质和黏土矿物种类及含量对生物质炭吸附的大小, 探讨生物质炭的吸附机理, 为拓展生物质炭在土壤中的吸附效应及其应用提供理论指导。

本书以典型热带农业废弃物木薯渣和甘蔗渣为前驱物,在不同温度下制备不同来源和性质的生物质炭。在此基础上,对生物质炭的理化性质进行表征,对以阿特拉津为代表的农药污染物,开展生物质炭对其的吸附解吸迟滞行为的影响研究,并进一步研究了不同时间尺度下生物质炭土壤的吸附性能变化,明确生物质炭的作用,阐明其对土壤中阿特拉津的隔离机理及规律,探讨生物质炭的结构特征—吸附性能—吸附机理间的定量关系。本书通过控制炭化温度来调控生物质炭的吸附性能及机理,为准确预测阿特拉津的环境化学行为提供理论依据;了解及调控农药等有机污染物在土壤上的吸附行为,对防止和修复环境污染具有重要的意义;对合理评价生物质炭农用的环境效应,预测土壤残留农药的污染风险,以及探讨土壤中农药污染治理策略具有重要的理论指导意义,同时为利用热带农业废弃物开发高效、廉价的生物质炭类环境吸附功能材料提供参考。

1.4 有机污染物在土壤中的吸附行为及机理

随着现代化工业和农业的快速发展,各类天然的和人为合成的有机物质通过“三废”排放进入各种环境介质(如土壤、水体、大气等)中,进而造成不可估量的环境污染代价和经济损失,威胁人类健康,破坏生态系统平衡,制约可持续发展进程,已引起社会和学术界的关注。农业生产中大量施用的农药由于持续性输入,农业土壤质量退化,累积于土壤环境中对地下水和农产品质量造成威胁。因此,控制和修复农药等有机污染物残留导致的土壤污染,是农业环境保护领域亟待解决的问题。

深入研究有机污染物在环境中的行为(包括吸附、迁移、降解及生物有效性)及其规律,是农业土壤修复的首要环节。自然环境由多种介质组成,体系极为复杂,因此,污染物在自然环境中呈现的生态效应亦极为复杂,多体现为各种物质与自然界本身固存的物质间相互作用的综合效应。

农药、多环芳烃、多氯联苯等有机污染物进入环境后的环境行为受其自身的理化性质和环境因素的影响。有机污染物在土壤上的吸附行为是最重要的环境行为,决定其生物有效性,并将影响地下水治理效果^[48]。多年以来,已有研究从物理、化学和生物等多学科角度深入研究如何控制和修复土壤与地下水有机污染,相应技术亦多有报道,取得了一定的成果。然而,无论采取何种技术,了解有机污染物在土壤中的吸附行为是首要且必需的。

20 世纪 50 年代, 由于农业生产中农药的应用, 对杀虫剂和除草剂等农药的有效性和安全性进行合理、准确的评价迫在眉睫。然而, 随着农药使用量的增大和各种新品种的出现, 20 世纪 70 年代前后, 土壤和水体中有机污染物导致的环境问题已成为社会关注的热点。因此, 自那时起有学者着手研究土壤中有机污染物的吸附解吸行为, 并探讨其环境归宿和生物有效性。20 世纪 80 年代, 有学者研究了有机污染物在土壤中的吸附解吸行为及机理, 尝试运用各种模型来定量解释和预测其行为。

1.4.1 有机污染物的吸附作用机理

土壤组成的复杂性和特异性, 限制了有机污染物在土壤上的吸附理论的发展和对吸附机理的认识。Chiou 认为水的强烈竞争吸附能力导致土壤矿物质未能较强地吸附有机物^[49]。还有许多学者认为某些有机物在水饱和性土壤中多为线性吸附等温线, 吸附程度与有机质含量间有着较显著的正相关性^[50-53]。Chiou 等提出了分配理论^[54], 即有机物吸附的过程是有机物分配到有机质的过程。在 20 世纪 90 年代初, Chiou 等开展的系列研究发现有机物的吸附取决于土壤有机质的含量而与比表面积无关^[55-57]。诸多学者的证据 (如当有机物平衡浓度很高时吸附等温线呈直线^[58-61]; 多种非离子化合物共存时无显著的竞争吸附现象^[61,62]; 存在较低的吸附热, 与有机物的溶解热相近^[49,62])。

随着研究的深入, 单一的分配理论虽然形式简单、使用比较方便, 但仍然难以合理、充分地解释有机物在低平衡浓度时表现出的非线性吸附^[63-66]、竞争吸附^[67-69]、解吸迟滞^[70,71]等现象, 因此在实际应用中受到限制^[72]。

近年来, 越来越多的学者认为, 有机物的分配作用主要由土壤有机质决定。有机物在土壤上的吸附作用系分配作用与表面吸附作用的综合体现。当有机污染物处于高平衡浓度范围时, 线性分配作用为主, 总的吸附等温线呈线性; 反之, 后者占主导地位, 导致总的吸附等温线呈非线性。然而, 目前尚无确切证据证明非线性表面吸附的起因, 学术界尚有以下看法: ①所有有机物 (含极性和非极性) 的非线性吸附均起因于土壤中有机的作用; ②极性物质的非线性吸附主要来源于有机质的某种特殊作用, 而对于非线性物质来说, 主要来自土壤中的少量高比表面碳类物质 (high-surface-area carbonaceous material); ③土壤矿物质的表面吸附导致极性物的非线性吸附; 而高比表面碳类物质将产生非极性物的非线性吸附。但是上述结论仍有待进一步证实。

1.4.2 有机污染物的吸附模型

在对吸附过程的研究中, 研究人员尝试从吸附热力学、吸附动力学等不同角度对吸附过程与规律进行分析, 以期准确、合理分析吸附剂性能, 并剖析与阐述其吸附机理。已有研究提出了多种吸附模型(方程), 力求从机理上探讨有机污染物在不同环境介质(如土壤、水溶液)中的吸附平衡。

1. 等温平衡吸附模型

对于有机物等温吸附曲线的描述, 常用的模型有线性分配模型、Freundlich 模型、Langmuir 模型、BET 模型、复合吸附反应模型和双元吸附模型。

1) 线性分配模型

线性分配模型可以用来描述分配作用起主导作用的吸附过程, 形式如下:

$$q_e = K_d C_e \quad (1-1)$$

式中, C_e 和 q_e 分别为平衡浓度 (mg/L) 和平衡吸附量 (mg/g); K_d 为直线分配系数。

考虑吸附剂中的有机质对分配作用的贡献率大, 故可用有机碳含量对式 (1-1) 中 K_d 值予以标化, 衡量在吸附过程中有机质的利用率, 当用有机碳质量 f_{oc} 标化, 有机碳标化的分配系数 K_{oc} 的计算如下:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (1-2)$$

2) Freundlich 模型

Freundlich 模型为经验性模型, 形式如下:

$$\lg C_s = \lg K_f + 1/n \lg C_e \quad (1-3)$$

式中, C_s 为吸附质在单位质量吸附剂中被吸附的浓度, C_e 为平衡溶液吸附质浓度, K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数, 其中 K_f 代表吸附容量, 但不代表最大吸附量。它与吸附质吸附速率成正比。 $1/n$ 反映吸附的非线性程度及吸附机理的差异, 其值越大, 表示吸附质吸附强度越大。在解吸方程式中, 以 $K_{f,des}$ 代替 K_f 。

3) Langmuir 模型

Langmuir 模型是一个理想的吸附状态, 其线性形式如下:

$$1/q_e = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m C_e) \quad (1-4)$$

式中, 单位质量吸附剂吸附量 q_e 等同于式 (1-3) 中的 C_s , 吸附系数 K_L 是表征吸

附表面强度的常数, 与吸附键合能有关; 其解吸参数以 $K_{L,des}$ 表示。 Q_m 则为吸附质单分子层吸附时的最大吸附量。

4) BET 模型

BET 等温吸附模型可用于描述多分子层的吸附过程。方程如下:

$$q_e = \frac{q_{\max} B C_s}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)C_e/C_s]} \quad (1-5)$$

式中, C_s 为吸附质的溶解度 (mg/L); $q_{\max}$ 为多分子层饱和吸附量 (mg/g); B 为与温度有关的常数。

5) 复合吸附反应模型和双元吸附模型

Weber 等提出了一种复合吸附反应的模型 (dual reactivity sorption model, DRM), 见式 (1-6)。

$$q_e = \sum_{i=1}^m q_e^i \quad (1-6)$$

式中, m 通常为 1 或 2, 为非线性吸附的区域个数。

DRM 可简化为双元吸附模型 (dual modes sorption model, DMM) [73,74], 即由一个线性吸附组分和另一个朗格缪尔模型的非线性吸附组分组成。

DMM 如下:

$$q_{e,T} = q_{e,L} + q_{e,NL} = K_{D,L} C_e + \left(\frac{Q_i^0 b C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (1-7)$$

式中, $q_{e,T}$, $q_{e,L}$, $q_{e,NL}$ 分别为总的、线性组分的和非线性组分的吸附剂浓度。

有研究表明, 在研究有机污染物低平衡浓度下的非线性吸附时, DMM 表现出较好的拟合效果, 亦表明该模型能较好地解释非线性吸附现象 [75]。

2. 吸附动力学模型

准一级动力学模型及其线性形式如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1-8)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1-9)$$

式中, k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1})。

准二级动力学模型见式 (1-10), 准二级动力学模型的线性形式见式 (1-11)。