

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.07.008

# 有机污染物在长江三角洲城市群典型沉积物中的迁移行为

杨帅<sup>1</sup>, 葛伟亚<sup>2</sup>, 陈鸿汉<sup>3\*</sup>, 张树才<sup>1</sup>

YANG Shuai<sup>1</sup>, GE Weiyu<sup>2</sup>, CHEN Honghan<sup>3\*</sup>, ZHANG Shucui<sup>1</sup>

1. 中石化安全工程研究院有限公司, 山东 青岛 266000;

2. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016;

3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083

1. Sinopec Research Institute of Safety Engineering Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China;

2. Nanjing Center, CGS, Nanjing 210016, Jiangsu, China;

3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

**摘要:**长江三角洲城市群地区是中国沉积类型种类相对多、岩性类型复杂的地质区域。改革开放以来该地区化工企业快速发展,使有机化工产品泄漏到土壤和沉积物中的风险加大,对环境构成了较大的安全隐患,因此,掌握污染物在土壤和沉积物中的迁移转化规律对后续开发利用具有实用意义。采集并分析了长江三角洲城市群4种代表性的沉积物,以邻氯甲苯为代表开展了有机污染物在沉积物中迁移行为的研究,并利用 SPSS 软件建立邻氯甲苯吸附量与沉积物理化性质之间的相关方程。研究表明:长江三角洲城市群湖积相、湖沼积相、冲湖积相和冲积相沉积物的有机质含量直接控制其对邻氯甲苯的吸附阻滞能力,土壤的 pH、矿物成分、阳离子交换量对邻氯甲苯的吸附能力影响不大,苏州的湖积和湖沼积沉积物中有机质含量较高(7~63 g/kg),其对邻氯甲苯的吸附阻滞能力较强,而南京、镇江等地的冲积沉积物和常州、江阴南部的冲湖积沉积物中有机质含量较低(4~15 g/kg),对邻氯甲苯的吸附能力较弱,使污染物更易迁移;Freundlich 模型能够较好地拟合不同种类沉积物对邻氯甲苯的等温吸附过程,表征吸附强度的系数  $K_f$  与沉积物的有机质含量呈显著正相关,有机质含量越大,  $K_f$  值越大,沉积物对邻氯甲苯的吸附强度越强,邻氯甲苯的等温吸附过程线性程度越高。研究成果将有利于预测有机污染物在长江三角洲城市群地区不同种类沉积物中的吸附行为,为治理污染和调整工业布局提供理论依据。

**关键词:**长江三角洲城市群;第四纪沉积物;有机污染物;吸附;环境地质调查工程

**中图分类号:**P534.63;P593;X13 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2022)07-1214-12

**Yang S, Ge W Y, Chen H H, Zhang S C. Migration behavior of organic pollutants in typical sediments of the Yangtze River delta urban agglomeration. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(7): 1214-1225**

**Abstract:** The Yangtze River delta urban agglomeration is a geological region with many sedimentary types and complex lithology types. Since the reform and opening up, the rapid development of chemical enterprises in this area has increased the risk of leakage of organic chemical products into soil and sediment. It poses a great potential safety hazard to the environment. Therefore, mastering the migration and transformation of pollutants in soil and sediment has practical significance for the subsequent development and utilization of these plots. The organic chemical industry is well developed in the Yangtze River delta urban agglomeration. Organic pollution of soil and groundwater in brownfield is serious. The physical and chemical properties of the soil in brownfield control the extent of

收稿日期:2020-06-07;修订日期:2021-03-15

资助项目:中国地质调查局项目《苏南现代化建设示范区1:5万环境地质调查》(编号:DD20160245)

作者简介:杨帅(1991-),男,博士,工程师,从事地下水污染研究。E-mail:ysyang901029@126.com

\*通信作者:陈鸿汉(1956-),男,博士,教授,从事水文地质、环境工程的研究。E-mail:chenhh56@126.com

contamination. Four representative sediments from the Yangtze River delta urban agglomeration were collected and analyzed in this paper. The physical and chemical properties of sediment affecting *o*-chlorotoluene migration were analyzed based on the study of differentiation between sediments and the statistic software SPSS. The result of research shows that the Yangtze River delta urban agglomeration can be divided into alluvial, lacustrine, lacustrine-swamp and alluvial sedimentary areas. The adsorption capacity of *o*-chlorotoluene was directly controlled by the organic content of the sediment matrix. The cation exchange capacity, mineral composition and pH of soil had little effect on the adsorption capacity of *o*-chlorotoluene. The content of organic matter in the lacustrine and lacustrine-swamp sediments in Suzhou is relatively high (7~63 g/kg), and its adsorption capacity of *o*-chlorotoluene is strong. In Nanjing, Zhenjiang and south of Changzhou, Jiangyin where the alluvial sediments and alluvial-lacustrine sediments developed, the adsorption strength of *o*-chlorotoluene to the sediments is weak as its low organic matter content (4~15 g/kg), making the pollutants easier to migrate. The Freundlich model can fit the isothermal adsorption process of *o*-chlorotoluene on the four kinds of sediment samples well. The parameters  $K_f$  characterizing the adsorption strength in the model was significantly positive correlated with the content of organic matter in sediments. The higher the organic matter content, the higher the  $K_f$  value, the stronger the adsorption strength of the sediments to *o*-chlorotoluene, the higher the linearity of the isothermal adsorption process. The study will be helpful to predict the adsorption behavior of organic pollutants in different sediments in the Yangtze River delta urban agglomeration and provide scientific theoretical basis for controlling pollution and adjusting industrial layout.

**Key words:** Yangtze River delta urban agglomeration; quaternary sediment; organic pollutants; adsorption; environment geological survey engineering

长江三角洲城市群经济较发达, 化工产业是起步较早的重点产业之一。精细化工是化工行业中新兴的产业, 主要应用于生产染料、医药、农药、催化剂、添加剂等<sup>[1]</sup>。这些精细化学品的制造工艺困难, 产生的有机污染物种类繁多, 往往会排放大量的废水、废气和废渣<sup>[2]</sup>。邻氯甲苯是其中一种重要的精细有机化工原料, 常温下为无色透明油状液体, 能与多数有机溶剂混溶, 微溶于水, 挥发性较强, 属于卤代芳烃类化合物。该类化合物对呼吸道有损伤, 对眼、鼻和皮肤有刺激作用, 可以被生物累积, 对生态环境和人体健康都有较大危害<sup>[3-5]</sup>。随着邻氯甲苯在不同国家的空气、土壤、地表水和地下水中被广泛检出<sup>[6-9]</sup>, 欧美等发达国家开始将邻氯甲苯列为主要有机污染物进行调查。目前, 国内外关于邻氯甲苯的研究主要集中在分析方法开发、环境中目标污染物的检测、可能的污染来源调研等方面<sup>[10-13]</sup>, 涉及邻氯甲苯在固-液迁移机理方面的研究较少。中国大型的邻氯甲苯及其下游产品生产企业多位于长江三角洲城市群, 由于发展初期投资规模小, 环保理念及措施难以跟上, 化工地块的土壤和地下水中邻氯甲苯有机污染问题较严重。

有机物污染物在沉积物中会经历吸附、解吸、水解、光解、氧化还原、生物降解等一系列作用<sup>[14-15]</sup>, 沉积物的理化性质决定着有机污染物在土壤和沉积物中的迁移性、生物有效性和毒性<sup>[16-17]</sup>,

因此被广泛关注。长江三角洲城市群地区的第四纪沉积环境经历了复杂多变的地质过程, 区内沉积了多种性质各异的第四纪沉积物。不同种类的沉积物在颗粒级配、矿物成分、粘土矿物种类、有机质含量等方面均有一定差异, 而这些沉积物理化性质的差异恰好对有机污染物在其中的迁移行为有很大影响, 主要影响因素尚未查明。综上, 本文通过静态实验研究长江三角洲城市群地区不同种类沉积物的理化性质对邻氯甲苯迁移的影响, 有助于了解地块污染的形成过程, 同时为预测污染未来的发展提供理论支撑, 进而为地下水土污染的控制与修复过程提供科学依据。

## 1 长江三角洲地区第四纪沉积物概述

长江三角洲地区第四纪沉积物厚度一般为 50~200 m, 根据地貌、岩性、沉积相等差异, 大致可分为西部丘陵-山地区和东部平原两大区。西部丘陵-山地区地表浅表沉积物主要为上更新统的冲坡积、风积沉积物, 厚度多在 10~40 m, 由灰黄色、棕黄色、黄褐色等粘土组成, 主要分布在南京—镇江等地。东部平原浅表沉积物主要形成于晚更新世—全新世, 根据地貌发育及沉积物成因可将东部平原浅表沉积物划分为冲湖积相、湖积相和湖沼积相。冲湖积相主要分布在常州—江阴南部及无锡平原区, 出露晚更新世漏湖组, 以亚黄色、棕黄色亚粘

土为主;湖积相主要分布在太湖西侧,为灰色、青灰色粘土,有机质相对富集;湖沼积相主要分布于苏州东部阳澄湖和滬湖两侧,在低洼处堆积形成,为全新世的灰褐色粉质粘土,局部含淤质,富有机质。

本文通过研究长江三角洲城市群地区典型的第四纪沉积物物理化学性质,对比邻氯甲苯在不同种类沉积物中的迁移行为,探明影响有机污染物迁移行为的沉积物性质。研究的重点置于广泛作为建设场地基础的浅层第四纪沉积物,冲积、冲湖积、湖积和湖沼积4种沉积相在长江三角洲城市群地区比较有代表性,且成因不同,导致其理化性质有所差异。因此,本次以这4种沉积物为代表,开展邻氯甲苯在其中的迁移实验,研究影响污染物迁移的因素。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

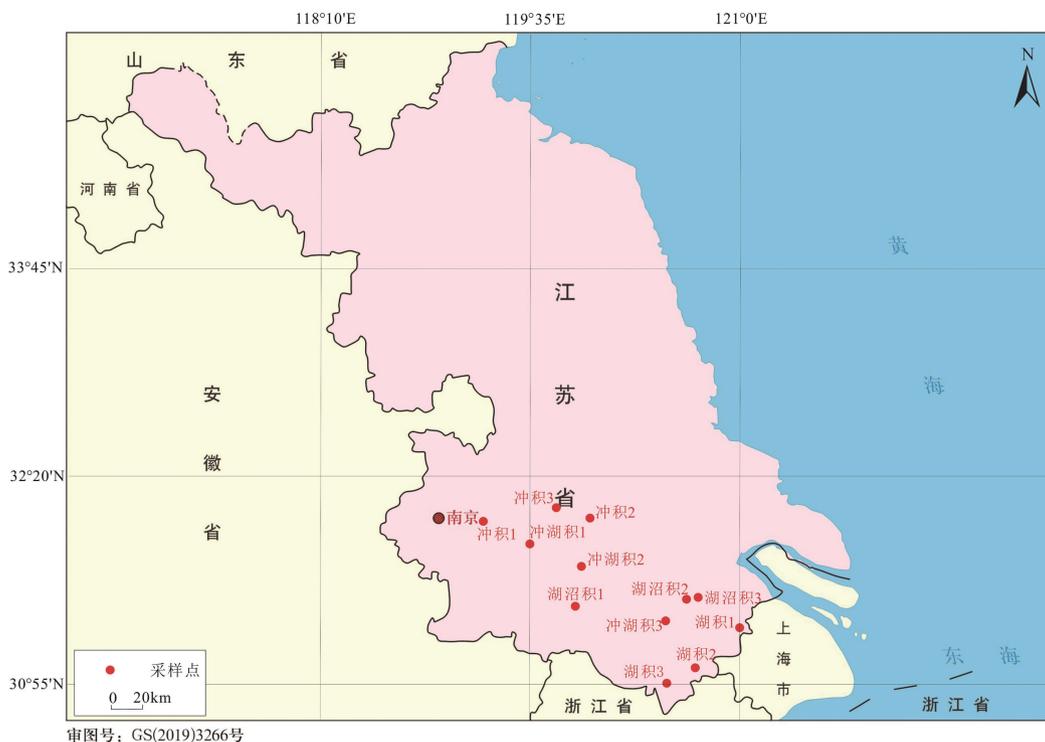
为保证取样的代表性,依据中国地质调查局南京地质调查中心的长江三角洲环境地质调查基础资料,对长江三角洲城市群典型的4类沉积相每类

各采集3个样品,分别以冲积1、冲积2、冲积3、冲湖积1、冲湖积2、冲湖积3、湖积1、湖积2、湖积3、湖沼积1、湖沼积2、湖沼积3命名,采集位置如图1所示,基本性质见表1。样品的采集使用混合动力土壤采样器,采集深度为地下2~3 m,具体深度视素填土厚度而定,确保取到原生沉积物。样品取回后剔除掉杂物,在阴凉通风处自然风干,取风干后的沉积物研磨过筛,并置于4℃下备用。每种样品取部分沉积物送往CMA认证的实验室表征沉积物理化性质,包括pH、矿物成分、阳离子交换量、有机质等。

实验过程中用到的主要试剂为邻氯甲苯、甲醇、氯化钠、叠氮钠等,试剂纯度均为分析纯及以上,实验过程中用到的仪器及具体信息如表2所示。

### 2.2 实验方法

根据美国EPA水解实验导则开展邻氯甲苯水解预实验,结果表明,邻氯甲苯水解性质稳定,无需进行进一步水解实验。邻氯甲苯的自然生物降解预实验结果表明,在实验周期内未观察到邻氯甲苯明显的生物降解过程,因此后续实验过程中邻氯甲苯的水解和生物降解作用可忽略。



审图号: GS(2019)3266号

图1 长江三角洲城市群第四纪沉积物采样点分布

Fig. 1 Distribution of quaternary sediment sampling sites in the Yangtze River delta urban agglomeration

表 1 采样点基本信息

Table 1 Basic information about the sampling points

样品名称	经度/°	纬度/°	高程/m	沉积类型	样品颜色	取样深度/m
湖积 1	121.096145	31.326163	2.672	湖积相	黄褐色	2~2.5
湖积 2	120.655125	31.031528	3.569	湖积相	灰色	1.5~2.5
湖积 3	120.447930	30.925162	4.453	湖积相	灰褐色	2.5
湖沼积 1	119.766778	31.455253	3.704	湖沼积相	灰褐色	2
湖沼积 2	120.648452	31.493705	2.072	湖沼积相	灰色	2.3
湖沼积 3	120.725356	31.496451	4.807	湖沼积相	灰色	2
冲湖积 1	119.580182	31.858560	4.775	冲湖积相	黄褐色	2
冲湖积 2	119.852093	31.696512	2.357	冲湖积相	黄色	2.5
冲湖积 3	120.417739	31.331656	7.198	冲湖积相	黄褐色	2.3
冲积 1	119.043096	31.985214	9.132	冲积相	黄色	2.5
冲积 2	119.908956	32.020920	4.279	冲积相	黄褐色	2.5~3
冲积 3	119.761456	32.130472	3.694	冲积相	黄色	2.3

### 2.2.1 土壤理化性质测试方法

土壤 pH 的测试: 土壤 pH 由提前校准过的玻璃电极 (Sartorius PB-10, Germany) 测定, 土水比为 1:2.5, 在震荡机中剧烈震荡 5 min 后, 静置 1~3 h, 分别以去离子水和 1 mol/L KCl 溶液测定土壤 pH (H<sub>2</sub>O) 和 pH(KCl)。

土壤矿物测定 (XRD): 通过 X 射线衍射仪 (D/max- $\tau$ A) 对土壤样品进行粘土矿物和常见非粘土矿物定性定量分析, 其检测依据为 SY/T 5163—2010 沉积岩中粘土矿物和常见非粘土矿物 X 射线衍射分析方法。

阳离子交换量的测试: 洗去可溶性盐后加入 NH<sub>4</sub>Cl 交换液进行离子交换, 洗去残留的非交换性铵离子, 后用 KCl 交换液置换可交换性铵离子, 根据公式计算 (CEC)。

有机质的测试: 有机质的测试依据 NY/T 1121.6—2008 土壤检测 第六部分: 土壤有机质的测定开展。

表 2 实验主要仪器

Table 2 The instruments used in the experiment

仪器名称	型号	生产厂商
叠加式恒温振荡器	HNY-202B	天津欧诺仪器有限公司
高速离心机	L550	湖南湘仪离心机公司
气相色谱仪	Agilent GC 6820	美国安捷伦公司
电子天平	FA2004B	上海精科天美公司
数显恒温水浴锅	HH-2 型号	常州智博瑞仪器制造公司

### 2.2.2 邻氯甲苯吸附动力学实验

由于邻氯甲苯在水中溶解度较小且易挥发, 使用甲醇助溶以保证实验溶液浓度稳定。为了尽可能减少甲醇对吸附过程的影响, 按甲醇: 水为 1:1000 的比例配置邻氯甲苯储备液, 使用时按需稀释到设定实验浓度。

分别称取风干过筛后的 12 个样品各 2 g 置于若干 20 mL 棕色玻璃瓶中, 加入浓度为 20 mg/L 的邻氯甲苯使用液 (以 584.4 mg/L 的 NaCl 作为背景电解质), 使其固液比为 1:10, 设置与实验组等数量的空白对照组进行挥发控制。密封好后将玻璃瓶放置于温度为 25℃, 摇速为 175 r/min 的空气恒温振荡器中震荡, 分别于 10、30、60、120、240、480、1440、2880 min 取样, 每次取 3 个实验样和 3 个空白样, 取上清液用气相色谱仪测定邻氯甲苯浓度, 并依据公式 (1) 计算沉积物的单位吸附量, 对比不同供试沉积物的吸附性能大小。

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (1)$$

式中:  $q_t$  表示吸附量 (mg/kg);  $C_0$  表示污染物初始浓度 (mg/L);  $C_t$  表示不同时刻反应体系污染物浓度 (mg/L);  $V$  表示溶液总体积 (L);  $m$  表示沉积物介质质量 (g)。

### 2.2.3 邻氯甲苯等温吸附实验

分别称取风干过筛的 12 个样品各 2 g 加入一系列 20 mL 棕色玻璃瓶中, 加入初始浓度分别为 8、12、20、28、36 mg/L 的邻氯甲苯溶液 (以 584.4 mg/L

的 NaCl 作为背景电解质), 每种浓度均设置 3 份平行样, 并设置 3 个不加土的空白样。拧紧密封后将棕色玻璃瓶置于温度为 25℃, 摇速为 175 r/min 的空气振荡器中。24 h 后从恒温振荡器中取出玻璃瓶, 静置后取上清液测定邻氯甲苯浓度, 计算沉积物对邻氯甲苯的吸附量, 计算方法同公式(1)。

#### 2.2.4 有机物测试方法

气相色谱, DB-5 色谱柱 (30.0 m×250 μm×0.25 μm), FID 检测器。使用程序升温, 80℃条件下保持 2 min, 然后以 20℃/min 的速度升至 180℃, 保持 1 min。载气为氮气, 采用不分流进样, 进样量 1 μL, 进样口温度 250℃, 检测器温度 300℃, 外标法定量。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 沉积物理化性质差异性分析

沉积物理化性质, 包括 pH、矿物成分、阳离子交换量、有机质等, 具体的测试结果如表 3 和表 4 所示。

根据沉积物的理化性质测试结果可知, 不同沉积物样品的理化指标差异较大, 具体分析讨论如下。

##### (1) pH

沉积物是一个复杂的体系, 沉积物的 pH 会影响其中发生的各种复杂的生化反应。12 个沉积物样品的 pH 分布在 5.66~7.42 之间, 整体相差不大, 其中冲积土的 pH 均大于 7, 呈中性; 剩下的 9 个沉积物样品, pH 均在 7 以下, 多呈酸性。

表 3 沉积物主要理化性质

Table 3 The main physical and chemical properties of sediments

样品名称	pH	有机质	CEC 含量
		/(g·kg <sup>-1</sup> )	/(cmol·kg <sup>-1</sup> )
湖积 1	6.87	7	17.31
湖积 2	5.99	56	15.59
湖积 3	6.73	20	8.39
湖沼积 1	6.39	26	14.34
湖沼积 2	6.38	19	19.18
湖沼积 3	5.66	63	16.61
冲湖积 1	6.00	5	17.11
冲湖积 2	6.03	9	17.40
冲湖积 3	6.99	6	19.33
冲积 1	7.09	4	12.02
冲积 2	7.42	15	11.51
冲积 3	7.29	6	13.11

##### (2) 有机质含量

有机质是沉积物的重要组成部分, 有机质含量一般不超过 10%, 但对污染物在其中的迁移转化有重要的影响。由表 3 可知, 12 个沉积物样品的有机质含量差异较大, 分布范围在 4~63 g/kg, 其中湖积 2 和湖沼积 3 中有机质含量较高, 分别为 56 g/kg 和 63 g/kg, 湖积 1 样品因靠近沉积相分界位置; 导致有机质含量出现异常。整体看, 湖积相和湖沼积相的有机质含量要大于冲湖积和冲积相中的含量, 这与其成因有较大关系, 湖积相和湖沼积相地层以灰色为主, 一般富含有机质, 反映了沉积环境稳定、植被发育的特点, 而冲积和冲湖积相沉积环境不稳定, 常受流水冲刷, 植被欠发育, 因而有机质含量相对较低。

##### (3) 阳离子交换量(CEC)

阳离子交换量(CEC)指沉积物中全部交换阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sup>4+</sup>、H<sup>+</sup>等)的含量, 反映了沉积物胶体的负电荷量, CEC 越高, 负电荷量越高。12 个沉积物样品的 CEC 分布范围在 8.38~19.32 cmol/kg, 其中冲湖积 3 的 CEC 最高, 为 19.32 cmol/kg, 湖积 3 的 CEC 为 8.39 cmol/kg, 除湖沼积 3 外, 其余样品的 CEC 均介于 10~20 cmol/kg 之间。CEC 总体大小关系大致为: 冲湖积 > 湖沼积 > 湖积 > 冲积。

表 4 沉积物主要矿物成分

Table 4 The main mineral composition of the sediments

样品名称	%							
	石英	斜长石	微斜长石	赤铁矿	闪石	白云石	方解石	粘土矿物总量
湖积 1	47	14	5	3	-	-	-	30
湖积 2	60	13	5	-	-	-	-	22
湖积 3	59	17	6	1	-	-	-	17
湖沼积 1	51	13	10	-	-	-	-	26
湖沼积 2	54	17	4	-	-	-	-	25
湖沼积 3	47	17	4	-	5	-	-	28
冲湖积 1	52	14	8	-	-	-	-	26
冲湖积 2	54	13	4	1	-	-	-	29
冲湖积 3	57	12	6	-	-	-	-	25
冲积 1	64	10	5	-	-	-	-	22
冲积 2	43	11	5	-	4	4	6	28
冲积 3	68	7	4	-	-	-	-	21

#### (4) 主要矿物成分

由表 4 可知, 12 个沉积物样品的主要矿物为石英、长石和粘土矿物, 其中石英含量最高, 粘土矿物次之, 长石含量较低, 部分沉积物样品中含赤铁矿、闪石、白云石和方解石, 但含量较小, 对整体影响不大。粘土矿物含量分布在 17%~30% 之间, 不同沉积相之间差距较小, 但其中湖积相的 3 个沉积物样品粘土矿物含量差距较大, 湖积 1、湖积 2、湖积 3 的粘土矿物含量分别为 30%、22% 和 17%。

由不同沉积物样品理化指标的分析结果可知, 粒径、pH、矿物成分、阳离子交换量、有机质等性质各异, 不同性质之间未呈现出明显的规律。这些理化性质均可能对邻氯甲苯的迁移作用产生影响, 在后续研究中将通过实验和统计的方法研究影响迁移过程的主要因素。

### 3.2 吸附动力学分析

吸附动力学的结果反映了吸附过程进行的快慢, 确定后续吸附实验所用的平衡时间, 同时还可结合已有的动力学研究成果, 分析邻氯甲苯的吸附机理。邻氯甲苯在 12 个沉积物样品中的吸附过程如图 2 所示, 平行实验误差范围均在 5% 以内, 为保证图件清晰, 没有标注误差棒。x 轴表示反应进行的时间, y 轴则显示沉积物在该时刻对邻氯甲苯的吸附情况。

由图 2 可知, 吸附作用主要发生在实验的前 4 h 内, 各实验样品吸附的量已经达到吸附总量的 95% 以上, 后期吸附量对整体的影响较小。整体上, 湖

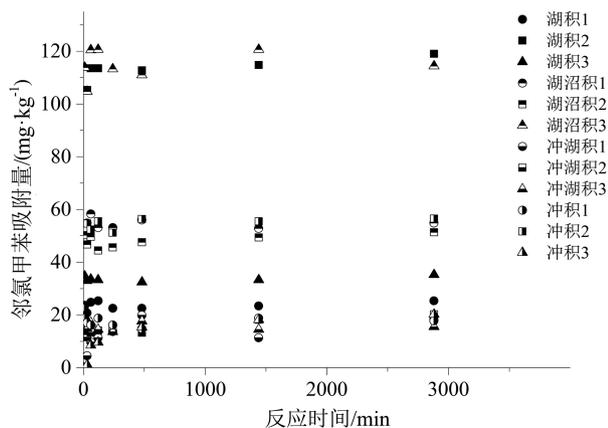


图 2 接触时间对邻氯甲苯在长江三角洲城市群地区不同种类沉积物中的吸附影响

Fig. 2 Influence of contact time on adsorption of o-chlorotoluene in different sediments in the Yangtze River delta urban agglomeration

积和湖沼积沉积物样品的吸附量高于冲湖积和冲积沉积物样品的吸附量, 除湖积 2、湖沼积 3 外, 其余 10 种沉积物样品在 20 mg/L 的条件下吸附平衡量均低于 60 mg/kg, 尤其是冲湖积沉积物, 其吸附平衡量在此条件下均小于 20 mg/kg, 各沉积物吸附实验结果在 24 h 后变化较小, 故后续实验将反应平衡时间统一固定为 24 h。

很多理论可用于解释吸附动力学的机理, 准二级动力学模型<sup>[18-20]</sup>、颗粒扩散模型<sup>[21-23]</sup>和 Elovich 模型<sup>[24-26]</sup>是目前应用较广泛的动力学模型。

#### (1) 准二级动力学模型

准二级动力学模型基于吸附质在吸附剂上的吸附是化学吸附这一假设条件<sup>[27-28]</sup>, 在准二级动力学模型中, 吸附速率是固相和液相两相浓度差的函数。即:

$$q_t = k q_m^2 t / (1 + k q_m t) \quad (2)$$

式中:  $q_t$  表示  $t$  时刻目标污染物在吸附介质中的浓度 (mg/kg);  $q_m$  表示平衡时目标污染物在吸附介质中的浓度 (mg/kg);  $t$  表示吸附时间 (min);  $k$  表示吸附速率常数 (kg/(mg·min))。

#### (2) 颗粒内扩散模型

颗粒内扩散模型假定沉积物颗粒是由矿物质和有机质组成的球形的多孔介质, 且颗粒内部组成物质和孔隙是分布均匀的。颗粒内扩散模型考虑了相分配和分子扩散等因素, 假定水/土两相界面交换动力学是一个径向扩散渗透过程<sup>[29-30]</sup>。

颗粒内扩散的表达式为:

$$q_t = k t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中:  $q_t$  表示  $t$  时刻目标污染物在吸附介质中的浓度 (mg/kg);  $t$  表示吸附的时间 (min);  $k$  表示扩散速率常数 (mg/(min<sup>1/2</sup>·kg))。

#### (3) Elovich 动力学模型

Elovich 动力学模型是一个经验式, 是 Elovich 于 20 世纪 30 年代研究气固相两相间的吸附速率时提出来的, Elovich 方程能够较全面地揭示数据的不规则性, 从而弥补其他动力学方程的不足<sup>[31]</sup>, 其方程表达式如下:

$$q_t = \left( \frac{1}{b} \right) \ln(ab) + \left( \frac{1}{b} \right) \ln t \quad (4)$$

式中:  $q_t$  表示目标污染物在吸附介质中的浓度 (mg/kg);  $t$  表示吸附时间 (min),  $a$  是初始吸附速率 (mg/(kg·min));  $b$  是与外表面覆盖及化学吸附活化能有关的参数 (kg/mg)。

使用 origin 软件对邻氯甲苯吸附动力学数据进行上述 3 种动力学模型的拟合,拟合结果如图 3—图 5 所示,拟合所得到的各项参数见表 5。由表 5 可以看出,颗粒内扩散方程难以对实验数据进行有效的拟合,这是由于吸附反应发生速度快,在较短的时间内便接近吸附完成,颗粒内扩散过程并非其限速步骤<sup>[32]</sup>。准二级动力学方程和 Elovich 方程均能较好地拟合实验结果, $R^2$ 值均大于 0.7,且准二级动力学方程拟合的 12 个沉积物样品的  $q_m$  值与实测值相差不大,说明吸附质在吸附剂上的吸附主要是化学吸附过程,但又受土体膨胀、表面扩散等综合因素的作用。在该实验条件下,平衡吸附量最多的沉积物是湖积 2 和湖沼积 3,两者分别为 114.72 mg/kg 和 115.75 mg/kg,冲湖积 1 和冲积 3 吸附速率最慢。

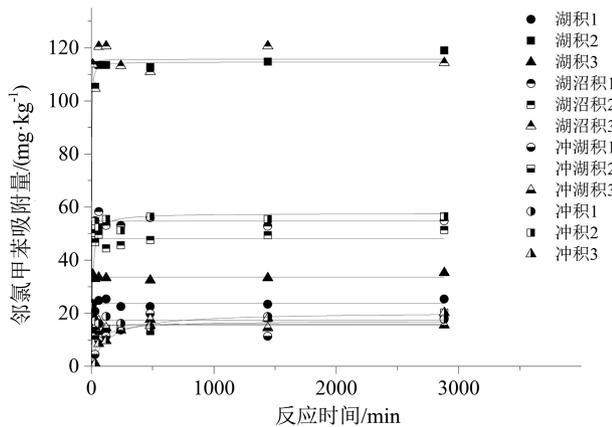


图 3 准二级动力学模型拟合结果

Fig. 3 The fitting results of pseudo-second-order kinetic model

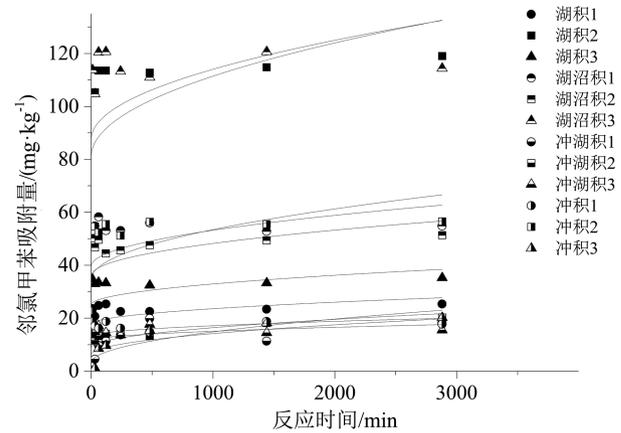


图 4 颗粒内扩散模型拟合结果

Fig. 4 The fitting results of intraparticle diffusion model

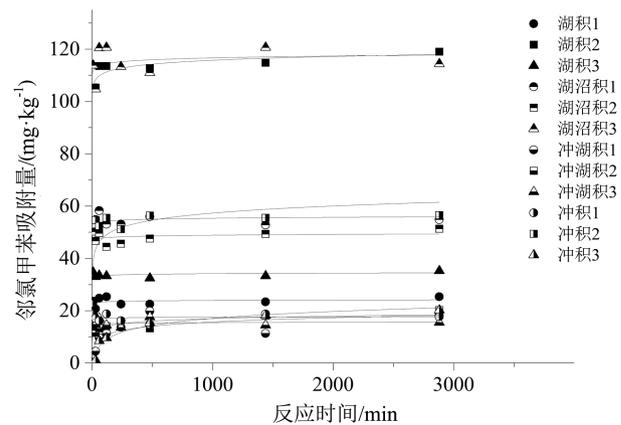


图 5 Elovich 模型拟合结果

Fig. 5 The fitting results of Elovich model

表 5 邻氯甲苯动力学模型拟合参数

Table 5 Kinetic model fitting parameters of o-chlorotoluene

样品名称	颗粒内扩散模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	$k/(\text{mg} \cdot (\text{min}^{1/2} \cdot \text{kg})^{-1})$	$C/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$R^2$	$k/(\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$R^2$	$a/(\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{min})^{-1})$	$b/(\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$
湖积 1	0.19	17.69	0.057	$4.6 \times 10^4$	23.71	0.959	$2.1 \times 10^{41}$	4.32	0.962
湖积 2	0.96	81.14	0.078	$1.4 \times 10^6$	114.72	0.994	$1.2 \times 10^{21}$	0.47	0.996
湖积 3	0.25	25.06	0.019	$7.2 \times 10^{23}$	33.67	0.993	$5.1 \times 10^{44}$	3.25	0.991
湖沼积 1	0.43	39.65	0.023	$5.7 \times 10^{20}$	54.73	0.989	$4.3 \times 10^{43}$	1.95	0.985
湖沼积 2	0.38	36.12	0.061	$4.0 \times 10^{22}$	48.15	0.977	$5.5 \times 10^{44}$	2.26	0.978
湖沼积 3	0.84	87.61	0.027	$4.4 \times 10^6$	115.75	0.980	$1.3 \times 10^{46}$	0.97	0.980
冲湖积 1	0.25	6.29	0.396	91.1	17.11	0.801	2.01	0.43	0.719
冲湖积 2	0.24	8.84	0.520	713.1	16.04	0.814	310.5	0.72	0.938
冲湖积 3	0.11	11.52	0.027	3079.5	15.54	0.932	$6.4 \times 10^{32}$	5.43	0.924
冲积 1	0.13	13.19	0.022	$6.5 \times 10^{26}$	17.31	0.937	$9.1 \times 10^{43}$	6.25	0.932
冲积 2	0.60	34.63	0.182	$2.2 \times 10^4$	57.63	0.930	$9.1 \times 10^3$	0.26	0.816
冲积 3	0.37	3.17	0.796	63.4	20.45	0.959	0.34	0.26	0.956

### 3.3 等温吸附实验分析

邻氯甲苯的等温吸附实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,在初始浓度较小时,不同沉积物样品对邻氯甲苯的吸附量差异较小,随着初始浓度增大,不同沉积物样品对邻氯甲苯吸附量的差异越来越大,最终达到 200 mg/kg,平行实验误差范围均在 5% 以内。不同浓度下 12 个沉积物样品吸附量的大小关系基本没有变化,按其大小排序为:湖积 2 > 湖沼积 3 > 冲积 2 > 湖积 3 > 湖沼积 1 > 湖沼积 2 > 湖积 1 ≈ 冲湖积 2 ≈ 冲积 3 > 冲湖积 2。湖积 2 和湖沼积 3 土样在任何初始浓度下对邻氯甲苯的吸附量都比其他土样高,说明其对邻氯甲苯有较好的阻滞能力,又由于这 2 个土样的有机质含量较高,可知吸附作用受有机质含量的影响较大。整体而言,湖沼积相和湖积相沉积物对邻氯甲苯的吸附量大于冲湖积相和冲积相沉积物。

等温吸附线可以用来描述供试沉积物的吸附量( $q_e$ )与溶液中溶质的浓度( $C_e$ )之间的关系,不同类型的等温吸附线可以解释不同的吸附作用机制<sup>[33-34]</sup>。本文分别利用线性吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对实验结果进行拟合分析。

线性等温吸附线广泛应用于疏水性有机物在水-土体系中的吸附解吸行为<sup>[35]</sup>,是最简单的等温吸附线。该模型认为,疏水性有机物在供试沉积物介质中的吸附量与其在水溶液中的浓度呈正比,是疏水性有机物在均质的沉积物有机质中的分配行为<sup>[36]</sup>。线性等温线的数学表达式如下:

$$q_e = K_d * C_e \quad (5)$$

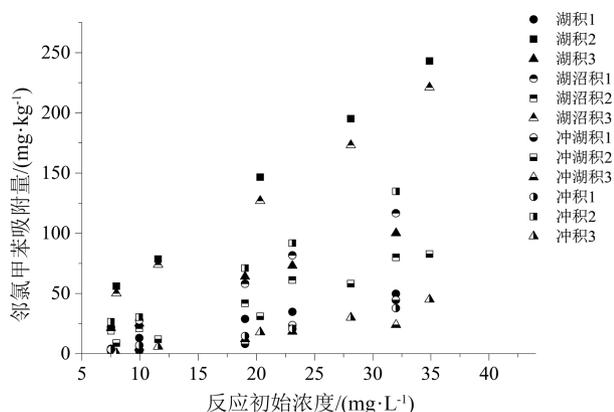


图 6 初始浓度对邻氯甲苯在不同种类沉积物中的吸附影响

Fig. 6 The effect of initial concentration on the adsorption of o-chlorotoluene in different sediments

式中: $q_e$ 表示平衡时固相的吸附量(mg/kg); $c_e$ 表示污染物在液相中的浓度(mg/L); $k_d$ 为污染物的分配系数,可以通过沉积物中有机碳的质量分数( $f_{oc}$ )和污染物的辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ )预测污染物的分配系数<sup>[37]</sup>。

现实中吸附过程经常受到各种因素的影响,其吸附等温线常表现出非线性特点,非线性分配模型便是在这些现象的基础上发展起来的,以便对实验中非线性吸附现象进行解释<sup>[38]</sup>。对于非线性的吸附过程,不一定存在最大吸附量,这时候通常使用 Freundlich 模型描述吸附行为<sup>[39-40]</sup>。Freundlich 模型作为一个半经验公式,参数简单,被广泛应用,其数学表达式如下:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: $K_F$ 表示吸附强度的 Freundlich 亲和系数; $1/n$ 表示 Freundlich 线性指标, $1/n$ 值越偏离 1,吸附等温线的非线性程度越强,另外, $1/n$ 值也可以反映吸附点位的异质性,即与吸附过程相对应的吸附能的异质性,因此不能用来阐释吸附剂均匀表面的吸附能。对于多数体系尤其是固液体系, Freundlich 模型能够很好地拟合实验数据<sup>[41-42]</sup>。

将等温吸附实验数据用上述 2 个模型进行拟合,结果如图 7 和图 8 所示,拟合得到的参数如表 6 所示。由表 6 可知,12 个土壤样品的线性模型和 Freundlich 模型拟合结果均表现出较好的相关性。线性模型的  $R^2$ 除冲湖积 1 和冲积 3 为 0.727 和 0.876 外,剩余的 10 个土壤样品的  $R^2$ 均大于 0.9,而

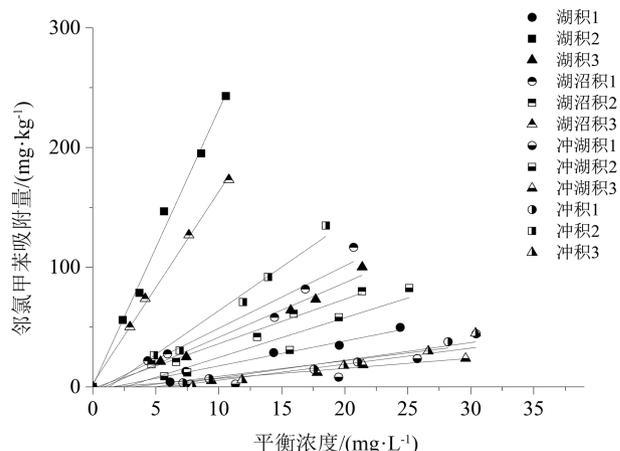


图 7 邻氯甲苯吸附线性拟合结果

Fig. 7 Linear fitting results of o-chlorotoluene adsorption

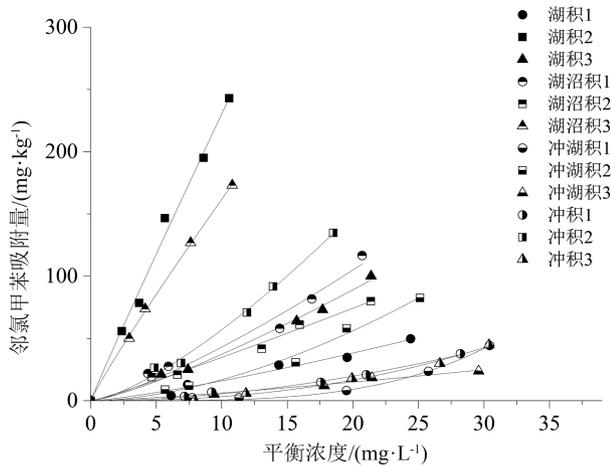


图8 邻氯甲苯吸附 Freundlich 拟合结果

Fig. 8 Freundlich fitting results of o-chlorotoluene adsorption

Freundlich 模型的  $R^2$  均在 0.966~0.999 之间, 相比之下, Freundlich 方程的拟合效果更好, 说明 12 个土壤样品对邻氯甲苯的吸附主要受土壤有机质影响, 但又有多因素共同作用, 这些因素包括但不限于: ①固液混合后一部分溶解性有机质在液相中以悬浮或溶解相存在, 影响了邻氯甲苯在土壤中的吸附行为; ②土壤中的粘土矿物组分对有机物的吸附作用; ③土壤有机质化学组成和物理构象的不同影响吸附作用。

表6 邻氯甲苯在不同土样中吸附模型拟合结果

Table 6 The adsorption model fitting results of o-chlorotoluene in different soil samples

土样名称	线性		Freundlich		
	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	$R^2$	$K_F/((mg \cdot kg^{-1}) \cdot (mg \cdot L^{-1})^{-1/n})$	$1/n$	$R^2$
湖积1	2.08	0.962	0.89	1.26	0.971
湖积2	23.06	0.991	24.81	0.97	0.991
湖积3	4.55	0.981	2.08	1.25	0.992
湖沼积1	5.21	0.952	2.26	1.28	0.966
湖沼积2	3.73	0.983	2.84	1.09	0.985
湖沼积3	16.03	0.997	16.92	1.00	0.999
冲湖积1	1.34	0.727	0.01	2.72	0.995
冲湖积2	3.32	0.925	0.32	1.72	0.985
冲湖积3	0.84	0.967	0.35	1.25	0.980
冲积1	1.30	0.910	0.08	1.82	0.991
冲积2	7.3	0.967	2.33	1.39	0.995
冲积3	1.48	0.876	0.02	2.30	0.991

Freundlich 吸附模型中,  $1/n$  是 Freundlich 线性指标,  $1/n$  值越远离 1, 吸附等温线的非线性程度越强, 当其为 1 时, Freundlich 方程等同于线性方程, 拟合得到的  $1/n$  值介于 0.97~2.72 之间, 其非线性程度的关系为: 冲湖积 1 > 冲积 3 > 冲积 1 > 冲湖积 2 > 冲积 2 > 湖沼积 1 > 湖积 1 > 湖积 3 = 冲湖积 3 > 湖沼积 2 > 湖积 2 > 湖沼积 3。其中湖积 2、湖沼积 2、湖沼积 3 的  $1/n$  值分别为 0.97、1.09、1, 说明分配作用在这 3 个土壤样品吸附邻氯甲苯的过程中起主导作用, 剩余的 9 种土壤其  $1/n$  值偏离 1 较大, 说明土壤样品对邻氯甲苯的吸附存在不同类型的吸附位点。

$K_F$  是 Freundlich 模型表示吸附作用强度的参数, 该值越大, 介质吸附作用力越强。由表 5 可知,  $K_F$  的大小顺序为湖积 2 > 湖沼积 3 > 湖沼积 2 > 冲积 2 > 湖沼积 1 > 湖积 3 > 湖积 1 > 冲湖积 3 > 冲湖积 2 > 冲积 1 > 冲积 3 > 冲湖积 1, 说明不同沉积物样品对邻氯甲苯的吸附强度有差别。总体而言, 湖积相和湖沼积相的  $K_F$  值大于冲湖积相和冲积相的值。

#### 3.4 沉积物中邻氯甲苯吸附行为相关性分析

由等温吸附实验结果可知, Freundlich 模型能够较好地拟合邻氯甲苯在不同沉积物中的吸附实验数据, 并得到参数  $K_F$  和  $1/n$ , 参数  $K_F$  反映了吸附作用的强度, 而  $|1-1/n|$  反映了吸附作用的非线性程度,  $|1-1/n|$  越大, 反映的非线性程度越大。利用 SPSS 软件对  $K_F$  和  $|1-1/n|$  与 12 个沉积物样品的理化性质进行相关性分析, 使用皮尔逊 (Pearson) 相关分析方法研究对吸附作用影响最大的沉积物理化性质参数<sup>[43]</sup>。皮尔逊积差相关方法是用于分析 2 个变量之间的相关程度, 积差相关系可以作为 2 个变量之间的线性指标。

$$r(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (7)$$

相关系数  $r$  的取值在 -1~1 之间。若  $r > 0$ , 表明  $X$  和  $Y$  之间为正相关, 若  $r < 0$ , 表明  $X$  和  $Y$  之间为负相关,  $|r|$  越高, 说明两者的相关性越强。由表 7 可知,  $K_F$  在 0.01 水平上与有机质含量呈显著正相关,  $|1-1/n|$  在 0.05 水平上与有机质含量呈显著负相关,  $K_F$  和  $|1-1/n|$  与粘土矿物含量、pH、CEC 等沉积物理化性质参数没有关系。有机质含量从 5 g/kg

表 7  $K_F$ 、 $|1-1/n|$  与沉积物理化性质相关性Table 7 The relativity between  $K_F$ ,  $|1-1/n|$  and physical and chemical properties of sediments

参数	类别	有机质含量	粘土矿物总量	pH	CEC
$K_F$	Pearson 相关性	0.929 **	-0.064	-0.559	0.089
	显著性(双侧)	$1.3 \times 10^{-5}$	0.843	0.059	0.783
	N	12	12	12	12
$ 1-1/n $	Pearson 相关性	-0.589 *	-0.084	0.136	-0.083
	显著性(双侧)	0.044	0.794	0.673	0.798
	N	12	12	12	12

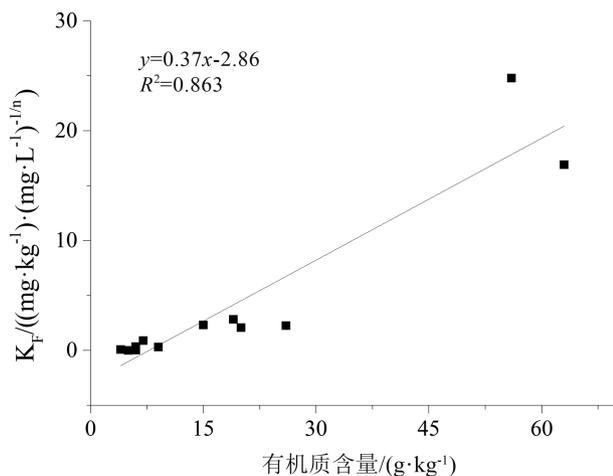
注: \*\* 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; \* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

升到 63 g/kg, 沉积物对邻氯甲苯吸附的  $K_F$  从 0.01 升到 24.81, 可见有机质含量控制着沉积物对邻氯甲苯的吸附强度, 二者存在显著正相关, 即有机质含量高的沉积物对邻氯甲苯的吸附强; 有机质含量从 5 g/kg 升到 63 g/kg, 沉积物对邻氯甲苯吸附的  $|1-1/n|$  值从 1.72 降到 0, 非线性指数  $|1-1/n|$  和有机质含量呈显著负相关, 说明随有机质含量的增加, 沉积物对邻氯甲苯吸附的非线性程度减小。如图 9 所示, 用  $K_F$  与 12 个沉积物样品的有机质含量进行线性相关分析。

由拟合结果可得到  $K_F$  与有机质含量的关系:

$$K_F = 0.37 * \text{SOM} - 2.86 \quad R^2 = 0.863 \quad (8)$$

$K_F$  和沉积物有机质含量之间呈显著正相关, 其拟合优度达到 0.863, 且  $P$  值为  $1.3 \times 10^{-5}$ , 远小于 0.01, 回归方程具有高度的显著性, 说明随着有机质

图 9  $K_F$  与沉积物有机质含量拟合结果Fig. 9 Fitting result of  $K_F$  and the content of organic matter in sediments

含量的增加, 沉积物对邻氯甲苯吸附的强度也随之增加。可根据该公式推算长江三角洲城市群地区沉积物对邻氯甲苯的吸附强度,  $K_F$  值越大, 沉积物对邻氯甲苯的吸附强度越强。湖积和湖沼积相发育的苏州地区, 沉积物中有机质含量较高, 其对邻氯甲苯的吸附作用较强, 对污染物迁移的阻滞能力也较高。冲积相分布的南京、镇江等地, 沉积物中有机质含量较低, 沉积物对邻氯甲苯的吸附能力较弱。

由相关性分析可知, 当沉积物样品中有机质含量较大时(湖积 2、湖沼积 3), 邻氯甲苯吸附等温线的线性程度较高。线性分配模型可用来描述邻氯甲苯在沉积物样品中的吸附行为。该模型认为, 邻氯甲苯在沉积物样品中的吸附过程是一个线性的、可逆的、不存在对吸附位点竞争作用的分配过程, 说明邻氯甲苯在固相和液相中的浓度成比例, 吸附过程类似于吸附质在有机溶剂中的溶解, 因此认为吸附态污染物的状态分布是均一的, 不存在分化的情况; 当沉积物样品中有机质含量较低时(冲积 1、冲积 3), 邻氯甲苯的吸附等温线是非线性的, 简单的分配模型已经不能很好地解释邻氯甲苯在沉积物样品中的吸附行为<sup>[44]</sup>, 说明沉积物样品中的吸附位点存在能量差异, 吸附系数与浓度有关, 这是由于沉积物有机质的不同生物起源(包括沉积物中的动植物残体及其降解产物、腐殖质等)和不同历史阶段的成岩作用, 使有机质在组成和结构上具有较强的非均质性, 通常具有非常复杂的分子结构和丰富的表面官能团, 这就是引起污染物在沉积物样品中非线性吸附的原因。综上证明, 有机质含量是邻氯甲苯在这 12 种沉积物样品中吸附作用的主要控制因素。

## 4 结 论

(1)长江三角洲城市群地区第四纪沉积物主要包括冲积、湖积、湖沼积和冲湖积4种成因类型,沉积环境不同导致沉积物理化性质各异,差异最明显的理化性质是有机质含量,4类沉积物样品中有机质含量介于4~63 g/kg之间,最大可相差一个数量级。

(2)沉积物对邻氯甲苯的吸附过程发生较快,4 h内可达到吸附总量的95%以上,24 h内达到平衡状态,实验条件下12个沉积物样品的平衡吸附量介于15~120 mg/kg之间,准二级动力学模型和Elovich动力学模型可较好地拟合吸附平衡实验数据。

(3)沉积物样品对邻氯甲苯的吸附量随着初始浓度的增大而增加,Freundlich模型能够更好地拟合沉积物样品对邻氯甲苯的等温吸附过程,模型中 $K_F$ 的值与沉积物中有机质的含量显著相关,回归方程为 $K_F = 0.37 * SOM - 2.86$ ,拟合优度达到0.863。

(4)湖积相和湖沼积相土壤有机质含量高,邻氯甲苯在其中的迁移过程受到较强的阻滞,相比之下,邻氯甲苯更易在冲湖积和冲积相土壤-地下水系统中迁移,导致污染范围的扩散,因此在这2种沉积相发育区域应更加注意防控有机污染物的扩散。

## 5 展 望

精细化工是化工行业中的新兴产业,涉及大量的新型有机化工产品。这些有机化工产品多为卤代芳烃类化合物,毒性较大,在自然条件下难以降解。新型有机化工产品的详细毒理研究往往需要若干年,但由于新型有机污染物的产生速度远快于研究其毒理性质的速度,导致无法对这类有机污染物对环境造成的危害进行评估,因此,本文从地质学的角度出发,研究此类有机污染物在沉积物中的迁移机理。由结果可知,有机质含量是影响这类有机污染物在地下迁移过程的重要因素,有机质含量高的土壤对污染物的迁移具有更好的阻滞效果。因此,未来化工园区和企业选址的过程中,除考虑沉积物结构的完整性外,还应考虑理化性质的影响,并将此类化工企业尽可能建设在有机质含量较高的沉积物上,可有效地减少污染物的迁移范围,以便最大程度地减轻精细化工行业对人类健康和环境造成的影响。

**致谢:**感谢中国地质调查局南京地质调查中心贾军元正高级工程师、雷廷工程师等在野外样品采集工作中提供的帮助,感谢中国石油化工股份有限公司金陵分公司在地质资料收集中提供的帮助。

## 参考文献

- [1] Wu K, Zheng K, Xiong L B, et al. Efficient synthesis of an antiviral drug intermediate using an enhanced short-chain dehydrogenase in an aqueous-organic solvent system [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(11): 4417-4427.
- [2] Li Y J, Ren B N, Qiao Z, et al. Characteristics of atmospheric intermediate volatility organic compounds (IVOCs) in winter and summer under different air pollution levels [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 210: 58-65.
- [3] Piš'ko G T, Tolstopiatova G V, Belianina T V, et al. Establishment of the maximum permissible concentrations of o- and p-chlorotoluenes in reservoir water [J]. *Gigiena i sanitarii*, 1981, (2): 67-68.
- [4] Sacks R, Akard M. High-speed GC analysis of VOCs - tunable selectivity and column selection. 2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(9): A428-A433.
- [5] Lu G H, Li Y M, Liu J C. Toxicity Study for Halogenated Aromatics to Mixed Bacteria in River Water [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 209-214.
- [6] Zoeteman B, Harmsen K, Linders J, et al. Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands [J]. *Chemosphere*, 1980, 9(4): 231-249.
- [7] Fatone F, Di Fabio S, Bolzonella D, et al. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs) [J]. *Water Research*, 2011, 45 (1): 93-104.
- [8] Shin H S, Lim H H. Identification and determination of disinfection byproducts in chlorine-containing household cleansing products [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 157-164.
- [9] Liao R Q, Li W T, Kang Z J, et al. Distribution characteristics and ecological evaluation of chlorobenzene compounds in surface sediment of the Maowei Sea, Guangxi, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191: 309.
- [10] Borsdorf H, Rammner A, Schulze D, et al. Rapid on-site determination of chlorobenzene in water samples using ion mobility spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 440(1): 63-70.
- [11] Martí I, Lloret R, Martín-Alonso J, et al. Determination of chlorinated toluenes in raw and treated water samples from the Llobregat river by closed loop stripping analysis and gas chromatography-mass spectrometry detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1077 (1): 68-73.
- [12] Yu S, Lee P K, Hwang S I. Groundwater contamination with volatile organic compounds in urban and industrial areas: analysis of co-occurrence and land use effects [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(4): 3661-3677.
- [13] Hosaini P N, Khan M F, Mustafa N I H, et al. Concentration and

- source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of Kuala Lumpur, Malaysia[J]. *Natural Hazards*, 2017, 85(1): 437-452.
- [14] Eliete Z L, Soumita M, Alves V C A, et al. Distribution and sources of organic contaminants in surface sediments of Hooghly river estuary and Sundarban mangrove, eastern coast of India[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 39-49.
- [15] Zhang Z W, Pei N C, Sun Y X, et al. Halogenated organic pollutants in sediments and organisms from mangrove wetlands of the Jiulong River Estuary, South China[J]. *Environmental Research*, 2019, 171: 145-152.
- [16] Lo I M C, Mak R K M, Lee S C H. Modified clays for waste containment and pollutant attenuation[J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 1997, 123(1): 25-32.
- [17] Zhang W H, Zheng J, Zheng P P, et al. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(7): 1463-1472.
- [18] Wu F C, Tseng R L, Huang S C, et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1): 1-9.
- [19] Deniz F. Potential use of shell biomass (*Juglans regia* L.) for dye removal: Relationships between kinetic pseudo-second-order model parameters and biosorption efficiency [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(1/3): 219-226.
- [20] Ho Y S. Using of "pseudo-second-order model" in adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(11): 7236-7237.
- [21] Tarasov I G, Kondylenko V P, Eremenko G M. Interparticle diffusion of aromatic hydrocarbons on aerosil surface [J]. *Teoreticheskaya I Eksperimentalnaya Khimiya*, 1998, 34(1): 23-26.
- [22] Gorka A, Bochenek R, Warchol J, et al. Ion exchange kinetics in removal of small ions. Effect of salt concentration on inter- and intraparticle diffusion[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(3): 637-650.
- [23] Jiang G N, Crimi M, Fowler K, et al. Experimental design of diffusion and desorption of contaminant in heterogeneous media [J]. *Water Science and Technology*, 2011, 64(4): 988-998.
- [24] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2/3): 366-373.
- [25] Franguelli F P, Tannous K, Coppi C C. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(11): 1437-1450.
- [26] Shen H, Ie I R, Yuan C S, et al. Adsorption phenomenon and kinetic mechanisms of Hg<sup>0</sup> and HgCl<sub>2</sub> by innovative composite sulfurized activated carbons[J]. *Fuel*, 2019, 256: 115894.
- [27] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(1): 47-52.
- [28] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *J. Hazard Mater*, 2006, 136(3): 681-689.
- [29] Sircar S, Myers AL. Liquid adsorption operations - equilibrium, kinetics, column dynamics, and applications[J]. *Separation Science and Technology*, 1986, 21(6/7): 535-562.
- [30] Wu S C, Gschwend P M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(7): 717-725.
- [31] Sen Gupta S, Bhattacharyya K G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 162(1/2): 39-58.
- [32] Saleh T A. Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg(II) adsorption from aqueous solution by silica - multiwall carbon nanotubes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21): 16721-16731.
- [33] Shen J, Wang X Z, Zhang Z, et al. Adsorption and degradation of C-14 - bisphenol A in a soil trench [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607: 676-682.
- [34] Kim J J, Lim S J, Ahn H, et al. Adsorption equilibria and kinetics of propane and propylene on zeolite 13X pellets[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274: 286-298.
- [35] Kalinovich I, Allen-King R M, Thomas K. Distribution of carbonaceous matter in lithofacies: Impacts on HOC sorption nonlinearity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 133: 84-93.
- [36] Kang S, Jung J, Choe J K, et al. Effect of biochar particle size on hydrophobic organic compound sorption kinetics: Applicability of using representative size[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619: 410-418.
- [37] Pradhan S, Kumar P, Mehrotra I. Sorption of Aqueous Organics by Aquifer Material: Correlation of Batch Sorption Parameters with Octanol-Water Partition Coefficient [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(8): 4016034.
- [38] Mallakpour S, Khadem E. Linear and nonlinear behavior of crosslinked chitosan/N-doped graphene quantum dot nanocomposite films in cadmium cation uptake[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 1245-1253.
- [39] Awad A M, Shaikh S M R, Jalab R, et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115719.
- [40] Cheng J J, Wan Q, Ge J, et al. Major factors dominating the fate of dibutyl phthalate in agricultural soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109569-109569.
- [41] Xia X H, Dai Z N, Zhang J. Sorption of phthalate acid esters on black carbon from different sources [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(10): 2858-2864.
- [42] Kupryianchik D, Rakowska M I, Grotenhuis J T C, et al. In situ sorption of hydrophobic organic compounds to sediment amended with activated carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 23-29.
- [43] Ncibi M C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 153(1/2): 207-212.
- [44] 张凤君, 贾哈, 刘佳露, 等. 有机氯代烃在壤土中的吸附和解吸特性[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2015, 45(5): 1515-1522.