

1,3,5 - 三氯苯在土壤沉积物水体系中的 吸附过程研究

梁重山¹, 党志², 刘丛强¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 华南理工大学应用化学系, 广东 广州 510641)

摘要:以自然土壤、沉积物样品为研究对象,研究了1,3,5-三氯苯在样品上的等温吸附过程。结果表明,线性模型和 Freundlich 模型能较好地拟合所有样品的等温线,而双区位反应模型(DRDM)适用范围有限。研究表明,三氯苯的吸附容量大小主要取决于样品中有机碳的含量,并且与不可提取态有机质和粘土矿物含量有一定的关系。

关键词:1,3,5-三氯苯; 吸附; 土壤/沉积物

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2004)04-0714-06

Sorption Equilibria of 1, 3, 5 - trichlorobenzene by Soil and Sediment in Water Body

LIANG Chong-shan¹, DANG Zhi², LIU Cong-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Sorption - desorption to natural soil/sediment is an underlying process affecting the transport, degradation, and biological activity of hydrophobic organic contaminants (HOCs) in the environment. Mineral fractions and soil organic matters (SOM) in soil/sediment play important roles in determining the sorption and desorption patterns of hydrophobic organic contaminants. For these contaminants, the mineral fractions of soil/sediment play minor roles than SOM. Much recent work has revealed that content and nature of organic matter have a significant impact on sorption capacity and nonlinearity. In the paper, we used 1, 3, 5 - trichlorobenzene as a probe to explore sorption of hydrophobic organic compounds by soil/sediment from aqueous solution. Sorption isotherms for 1, 3, 5 - trichlorobenzene were measured experimentally for different soils and sediments. The linear and Freundlich isotherm models and the dual reactive domain model (DRDM) were used to fit the resulting data. The results reveal that: the linear model was not appropriate for describing any of the experimental sorption data, and the Freundlich model was found to be adequate for all samples, while DRDM was appropriate only for some samples. All isotherms were nonlinear, Freundlich exponents (n) ranged from 0.756 to 0.935 for 1, 3, 5 - trichlorobenzene. Sorption capacity of hydrophobic organic contaminants relates directly to the content of SOM, and the content of clay minerals may be a critical factor. The base extracted samples exhibit significantly higher sorption capacities and more nonlinear than these untreated samples, which suggest that the presence of small amounts of humin and some special carbon materials may be responsible for the observed nonlinear sorption.

Keywords: 1, 3, 5 - trichlorobenzene; sorption; soil/sediment

有机污染物在土壤/沉积物之间相互作用的机理问题一直是人们关注的热点问题之一,以往的研究

主要是从3个方面进行的:(1)从有机污染物自身物理化学性质出发,研究它们在水中溶解度 S 和在辛醇-水体系中的分配系数 K_{ow} 与它们在土壤/沉积物中的分配系数 K_{oc} 之间的关系;(2)从土壤/沉积物的角度研究其化学组成与物理结构对吸附过程的影响。尽管有关 K_{oc} 、 S 和 K_{ow} 之间经验的定量关系的报道很多^[1-3],但就分配过程而言,Mingelgrin和Gerstl^[4]

收稿日期: 2003-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20077008); 中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)

作者简介: 梁重山(1974-),男,博士,助理研究员,从事有机污染化学及水环境地球化学方面的研究。

E-mail: chongshan@sohu.com

认为溶解度 S 与 K_{ow} 和 K_{oc} 之间的相互关系还是缺乏足够的证据。而且这些关系也不是普适性关系,使用范围很有限。另外,他们还认为即使 K_{oc} 、 K_{ow} 与 S 之间有相关关系存在,也仅仅存在于化学性质相似的物质之间。因此,目前的研究主要都是从第二个方面进行考虑的。土壤/沉积物对有机污染物的吸附实际上是由土壤/沉积物中的矿物组分和土壤/沉积物有机质两部分共同作用的结果。为了对实验现象进行合理解释,一些学者从不同角度出發,建立了一些模型^[4-7],其中较为成功的是三端元反应模型和双模式吸附模型。Weber 和 Huang^[6, 8] 提出三端元反应模型,将土壤/沉积物中吸附有机污染物的组分分成无机矿物表面、无定形的土壤有机质(软碳)和凝聚态的土壤有机质(硬碳)3 个部分。认为无机矿物和无定形的土壤有机质对有机污染物的吸附以相分配为主,因此是一个可逆过程。而在凝聚态的吸附则表现为非线性,吸附速率与无机矿物和无定形的土壤有机质相比明显缓慢,达到平衡的时间也需更长。Pignatello 与同事^[7] 提出双模式吸附模型,同样认为土壤中不同性质和形态的有机质对有机污染物的吸附方式存在差异。

氯代有机物多为人工合成化合物,化学性质相对稳定,且其中氯原子的存在对微生物具有毒性,所以在自然界中降解缓慢,环境危害周期长。如美国和加拿大分别在 1970 年和 1972 年禁止使用的 DDT 农药,至今在美国和加拿大环境中仍普遍检出^[9-12]。氯代有机物与土壤、沉积物以及地表水中悬浮物之间的相互作用-吸附过程是决定其环境行为最重要的因素之一,主要原因是因为吸附过程不但会影响氯代有机物的迁移、分布和富集过程,而且通过物相分配缓冲它们在地表及地下水中的浓度,进而影响到它们的化学与生物降解过程^[13, 14]。因此,本文将对环境中的常见的有机污染物 1,3,5-三氯苯在土壤/沉积物上的吸附过程进行研究,并探讨了土壤/沉积物中有机质和粘土矿物组分与吸附过程之间的关系。

1 试验部分

1.1 样品及吸附质

试验用的 3 个土壤样品分别采自贵阳市郊区,编号 GZ1, GZ2, GZ3; 一个样品采自美国 Chelsea 地区(MI, USA)表层土壤,编号 CHL; 沉积物样品采自贵阳市郊的红枫湖,编号 HFH。采集的土壤/沉积物在去除碎石、败叶等杂物后,经自然风干研磨过 20 目筛备用。目前普遍采用的 NaOH 溶液提取有机质是一种很有效的方法。NaOH 提取过程:称取土壤样品 25 g,放入 300 mL 离心管中,加入 250 mL 0.5 mol · L⁻¹ NaOH 溶液,通入氮气 5 min,密封管口后放在往复振荡器上振荡 24 h。离心机转速调节为 2000 r · min⁻¹,分离 20 min 后,滤液保留,再加入 250 mL NaOH 溶液,此步骤重复 4~5 次后至滤液颜色为淡黄色为止。残留土壤用去离子水清洗 4~5 次,测定其 pH 值在 7~8 左右,冷冻干燥后备用。

选择的吸附质是 1,3,5-三氯苯,主要是因为它与化工工业有关,是广泛出现在地表和水环境中的有机污染物。1,3,5-三氯苯的分子量为 181.5,溶解度为 5.36 mg · L⁻¹,熔点是 99.5 °C,密度为 1.386 g · cm⁻³,辛醇-水分配系数 logKow 为 4.02^[15]。

1.2 X 粉晶衍射(XRD)分析

取 1 g 样品粉碎研磨过 200 目筛,进行 X 粉晶衍射分析。所用仪器型号为日本理学公司 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪,根据 XRD 图谱来确定样品中主要和次要矿物的成分和含量。由于 XRD 分析方法本身的局限,加上非晶质成分无法参与计算,最终所得矿物含量只是一种相对含量,不一定十分准确,但是客观上仍能反映出各个样品间原生和次生矿物含量上的差异。

1.3 三氯苯的测定

美国 HP 公司 1100 型液相色谱仪(HPLC)带紫外可见检测器(UVD)测定三氯苯浓度。色谱条件是反相

表 1 土壤/沉积物样品的基本性质

Table 1 Basic properties of the experimental soil and sediment

样品	pH 值	有机碳/%	比表面积/m ² · g ⁻¹	蒙脱石/%	锐钛矿/%	伊利石/%	绿泥石/%	高岭石/%
GZ1	4.38	2.01	20.04	3.35	—	—	—	—
GZ2	7.64	3.24	31.4	—	2.54	14.27	1.93	7.64
GZ3	4.37	1.13	22.27	1.93	—	—	—	—
CHL	4.26	5.23	5.29	1.63	—	—	—	—
HFH	7.22	2.71	34.08	—	3.07	3.70	2.86	3.78
GZ1-N	—	1.05	16.34	—	—	—	—	—
GZ2-N	—	2.69	31.95	—	—	—	—	—
CHL-N	—	3.02	5.45	—	—	—	—	—

色谱柱(ODS柱, 5 μm , 2.1 mm \times 250 mm), 流动相为水 + 乙腈(体积百分比为 12: 88), 流速为 0.34 mL \cdot min⁻¹, 三氯苯检测限为 5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。仪器配有自动进样系统, 试验前做出三氯苯的工作曲线, 以此确定溶液中三氯苯的浓度。

1.4 吸附试验

背景溶液: CaCl₂ 浓度是 0.05 mol \cdot L⁻¹(保持溶液中一定的离子强度), 100 mg \cdot L⁻¹ 的 NaN₃ 以控制微生物的活动, NaHCO₃ (5 mg \cdot L⁻¹) 以保持溶液 pH 值在 7。三氯苯是易挥发的有机物, 为了防止这种现象的出现, 实验中采用美国 Drexel 大学使用的完全密封安培瓶法。在 10 mL 安培瓶中称取一定的样品, 然后加入 10 mL 浓度范围从 20 ~ 5 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯苯溶液, 火焰封口。安培瓶放入纸箱中, 然后放在恒温振荡器中(温度 25 $^{\circ}\text{C}$)振荡 3 周。期间每隔 3 d 取出手动振荡片刻, 以防止样品沉积在瓶口。安培瓶取出后放入暗室静置 3 d, 然后开瓶取出上层清液测定三氯苯的浓度。经过换算后就是平衡后溶液相中吸附质的溶度(C_e), 根据浓度差计算单位质量的吸附剂吸附污染物的量(q_e)。

2 结果和讨论

2.1 吸附等温线

吸附是发生在界面层上溶质的质量转移的一个过程, 其中包括了 2 种现象: (1) 溶质在界面层的浓度升高的现象(Adsorption); (2) 溶质从一个体系向另一个体系的分配过程(Absorption)。水体中颗粒物对溶质的吸附是一个动态平衡过程, 在固定的温度下, 当吸附达到平衡时, 颗粒物表面上的吸附量 q_e 与溶液中溶质平衡浓度 C_e 之间的关系, 可用吸附等温线来表示。有机污染物在土壤/沉积物上的等温吸附线常用以下公式描述:

$$\text{线性模型方程: } q_e = K_D C_e \quad (1)$$

式中: K_D 是吸附质的平衡吸附常数。

$$\text{Freundlich 模型方程: } q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

式中: K_F 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数; n 用来指示吸附等温线的非线性大小, $n = 1$, 即为线性分配等温线; $n < 1$ 时为非线性吸附等温线。

土壤和沉积物可看成由有机和无机组分组成的异质性(heterogeneity)结构。这种结构上的异质性可以影响吸附等温线的线性以及主要的吸附机制。Weber and Huang^[6, 8] 提出土壤/沉积物吸附有机污染

物的三端元反应模式。他们将土壤/沉积物中吸附有机污染物的组分分成无机矿物表面(domain I)、无定形的土壤有机质(domain II)和凝聚态的土壤有机质(domain III) 3 个部分。其中无机矿物表面和无定形的土壤有机质对有机污染物的吸附以相分配为主, 而有机污染物在凝聚态的土壤有机质上的吸附则表现为非线性的。用双区位反应模型(Dual Reactive Domain Model)来反映土壤/沉积物中不同组分对有机污染物的吸附过程影响。模型由两部分组成, 线性部分反映土壤中矿物和无定形有机质对有机污染物的吸附过程, 另一部分是 Langmuir 部分反映凝聚态有机质对有机污染物的非线性吸附过程。

$$\text{DRDM 模型: } q_e, \tau = q_{e, L} + q_{e, NL} = K_{D, L} C_e + \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

式中: $K_{D, L}$ 是 DRDM 模型中线性部分的分配平衡常数; Q^0 、 b 分别表示 DRDM 模型中非线性部分溶质在吸附剂上的最大吸附量和吸附结合能系数。

试验中测定了三氯苯在土壤、沉积物和碱提取后残留在土壤上的吸附等温线, 用软件 SYSTAT 分别按线性模型、Freundlich 模型和 DRDM 模型拟合了三氯苯的吸附等温线。在置信度为 95% 的条件下, 计算出了各个模型的系数及置信区间, 计算结果列在表 2 中。1, 3, 5-三氯苯在土壤/沉积物上的吸附等温线有以下特点: (1) 线性模型较好的拟合了 3 个土壤样品的吸附等温线, 其中相关系数 r^2 在 0.988 以上, 但对 HFH 沉积物的吸附等温线拟合的不好; (2) Freundlich 模型较好的拟合了在土壤/沉积物上的吸附等温线, 相关系数 r^2 在 0.972 以上, 图 1 是用 Freundlich 模型拟合所有样品的吸附等温线。图 2 中是用 Freundlich 模型拟合的 GZ2 土壤的吸附等温线($r^2 = 0.987$), 在三氯苯的浓度较低(C_e 小于 350 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 试验值和计算值比较接近。在较高浓度(C_e 大于 350 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 试验值和计算值相差较大。这与该模型的使用范围, 即适用于较低浓度范围有关; (3) Freundlich 模型有关非线性的常数 n 值在 0.756 ~ 0.915 之间, 说明三氯苯在土壤/沉积物上的吸附过程表现出一定的非线性, 而残留土壤样品的 n 值在 0.648 ~ 0.935 之间, 说明三氯苯在残留土壤样品上的吸附过程比在原土壤上表现出更为明显的非线性; (4) DRDM 模型较好地拟合了 GZ2 土壤的吸附等温线($r^2 = 0.991$), 对 GZ1 和 GZ3 土壤的拟合模型变成了 Langmuir 模型, 不适合拟合 HFH 沉积物和 CHL 土壤的吸附等温线, 这可能和试验中的观察点数

及三氯苯的浓度范围有限而有关。图 3 用 DRDM 模型拟合的三氯苯在 GZ2 土壤上的吸附等温线。三氯苯在较低浓度 $1 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DRDM 模型中线性部分是次要的, 而 Langmuir 部分是主要的, 即吸附过程表现出非线性吸附特征; 在较高的浓度 (大于 $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 其中分配部分是主要的, 而 Langmuir 部分是次要的, 因此吸附过程表现出一定的线性吸附特征。

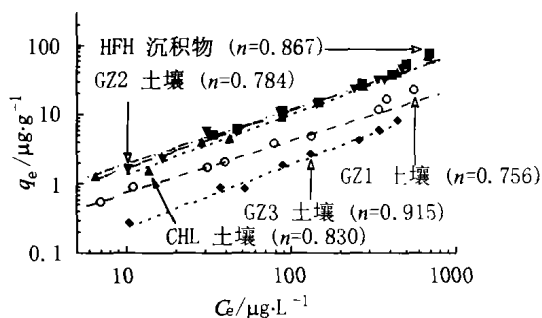


图 1 三氯苯在土壤/沉积物上的吸附等温线

Figure 1 Sorption isotherm of trichlorobenzene by soil and sediment

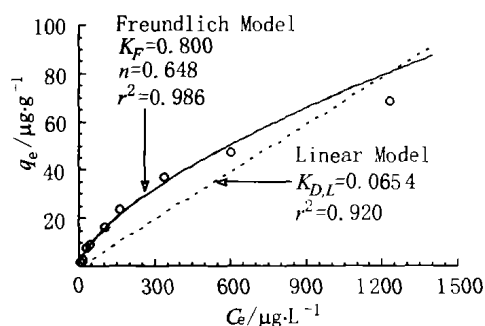


图 2 线性和 Freundlich 模型拟合三氯苯在 GZ2 土壤上的吸附等温线

Figure 2 The linear and Freundlich model fits of data for sorption isotherm of trichlorobenzene by GZ2 soil

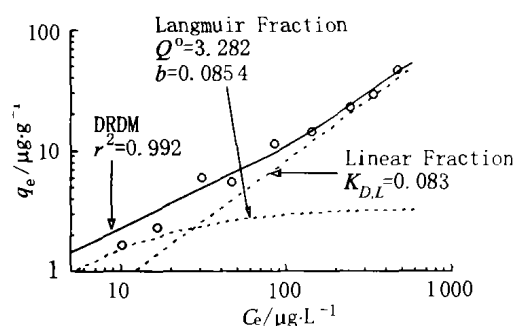


图 3 DRDM 模型拟合三氯苯在 GZ2 土壤上的吸附等温线

Figure 3 The limiting case of dual reactive domain model fit of data for sorption of trichlorobenzene by GZ2 soil

2.2 吸附机理

Weber 等人^[6,8]提出的三端元反应模型认为土壤有机质的组成和分布是不均匀的, 其吸附过程是有一系列的线性和非线性的吸附反应组合而成的, 因此

所观察到的宏观上的吸附现象是非线性的。Freundlich 模型中 n 值的大小反映其吸附过程非线性的程度。实验所用的土壤/沉积物的 n 值大小关系有: $\text{GZ3} > \text{HFH} > \text{CHL} > \text{GZ2} > \text{GZ1}$, 即 GZ1 土壤吸附过程的非线性程度较高, 而 GZ3 土壤的较低, 说明 GZ1 土壤中含有较多的凝聚态有机质。

表 3 中是土壤/沉积物在溶液中三氯苯浓度 C_e 在 $10, 100, 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附容量 q_e 。当 C_e 为 $10, 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附容量的大小是 $\text{GZ2} > \text{CHL} > \text{HFH} > \text{GZ1} > \text{GZ3}$, 在 C_e 是 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附容量略有变化 $\text{CHL} > \text{HFH} > \text{GZ2} > \text{GZ1} > \text{GZ3}$ 。表 1 显示样品中有机碳含量大小是 $\text{CHL} > \text{GZ2} > \text{HFH} > \text{GZ1} > \text{GZ3}$ 。CHL 土壤中有有机碳含量较高, 而粘土矿物含量很少; GZ2 土壤和 HFH 沉积物的有机碳含量居中, 但含有较高的粘土矿物成分; GZ1 和 GZ3 土壤的有机碳含量较低, 粘土矿物含量也较少。从我们的结果来看, 三氯苯的吸附容量主要取决于土壤/沉积物中有机碳含量, 但与粘土矿物含量有一定的关系。

同样计算了三个碱提取后残留土壤在溶液中三氯苯浓度 C_e 在 $10, 100, 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附容量 q_e 。结果表明, GZ1-N 和 GZ2-N 样品比原土壤具有更大的吸附容量, CHL-N 比原土壤的吸附容量要小。目前很多研究^[16-18]发现土壤中可能存在一些不同于普通腐殖质的含碳物质 (包括油页岩、硬煤、干酪根和碳黑等), 并且认为土壤中的非理想行为是由于少量的这些含碳物质的存在所导致的。土壤样品用碱提取可溶性有机质后, 其中有机质含量下降很多, 样品中主要是一些不可提取态有机质, 结果显示这些有机质具有更大吸附能力, 这与其他学者^[16-18]的研究结果是一致的。

人们早期的研究表明有机物在土壤/沉积物-水体系中的平衡分配系数与悬浮物的有机碳含量成正相关^[19-21], 这说明颗粒物中有机质对吸附疏水性有机物起着主要的作用。为了比较类型各异、组分复杂的土壤/沉积物之间表征吸附的常数, 定义了有机碳均一化分配系数 K_{oc} :

$$K_{oc} = K_D / f_{oc} \quad (4)$$

式中: K_D 是有机污染物的平衡分配系数; f_{oc} 是颗粒物中有机碳的质量分数。

表 2 中列出了土壤/沉积物的有机碳均一化分配系数 K_{oc} 的值, 其大小关系有: $\text{HFH} > \text{GZ2} > \text{CHL} > \text{GZ1} > \text{GZ3}$ 。 K_{oc} 的值是指示样品中单位质量有机质

表2 3个模型拟合1,3,5-三氯苯在土壤/沉积物样品上的吸附等温线系数

Table 2 Sorption isotherm parameters of 1,3,5-trichlorobenzene for soil/sediment samples

模型	样品							
	GZ1	GZ2	GZ3	HFH	CHL	GZ1-N	GZ2-N	GHL-N
线性模型 K_d	0.032 9 (0.000 9) ⁽²⁾	0.092 7 (0.002 8)	0.017 6 (0.000 4)	0.085 (0.001)	0.097 (0.002)	0.037 7 (0.001 0)	0.216 8 (0.014 1)	0.080 8 (0.004 6)
r^2	0.993	0.990	0.988	0.960	0.991	0.993	0.982	0.951
K_{oc}	1.64	2.86	1.56	3.14	1.85	3.59	8.06	4.99
Freundlich 模型 $\log K_f$	-0.884 (0.063)	-0.489 (0.065)	-1.546 (0.112)	-0.726 (0.104)	-0.598 (0.076)	-0.850 (0.054)	-0.189 (0.075)	-0.978 (0.088)
n	0.756 (0.032)	0.784 (0.032)	0.915 (0.055)	0.867 (0.046)	0.830 (0.037)	0.778 (0.027)	0.768 (0.046)	0.935 (0.043)
r^2	0.988	0.987	0.972	0.983	0.984	0.991	0.976	0.983
DRDM 模型 $K_{d,L}$	0 ND ⁽³⁾	0.083 (0.006)	0 ND	ND	ND	ND	ND	ND
Q_{∞}	275.253 (51.352)	3.282 (2.109)	126.607 (26.780)	ND	ND	460.013 (10.765)	ND	ND
b	0.000 126 (0.000 025)	0.0854 (0.001 8)	0.000 146 (0.000 032)	ND	ND	0.000 853 (0.000 002 3)	ND	ND
r^2	0.992	0.991	0.988	ND	ND	0.992	ND	ND
$N^{(1)}$	10	9	9	8	10	10	10	10

注: (1)为吸附试验中的观察点数; (2)为置信度为95%下的置信区间; (3)为不能计算。

吸附三氯苯能力的大小, 试验结果显示 HFH 沉积物和 GZ2 土壤中的有机质具有较大的吸附能力, CHL、GZ1、GZ3 土壤中有有机质性质接近, 吸附能力大小也差不多。Grathwohl^[22] 研究发现土壤有机质中元素氧的含量与其吸附能力成反相关关系。原因是土壤有机质中含氧官能团中氧的含量越高, 有机质的极性就越大, 对疏水性有机物的亲和能力也就越弱, 其单位质量有机质的吸附能力就越小。本研究说明 HFH 沉积物和 GZ2 土壤中有有机质在腐殖化过程中, 失去了较多的极性官能团, 对疏水性有机物三氯苯具有较大的亲和能力, 而 CHL、GZ1、GZ3 土壤中有有机质的腐殖化程度不高, 含有较多的极性官能团。3 个碱提取残留土壤比原土壤具有更大的 K_{oc} 的值, 说明土壤中那些不可提取态有机质是主要吸附有机污染物的组分。

表3 土壤/沉积物对1,3,5-三氯苯的吸附容量 q_e ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 3 Sorption capacity (q_e) at different trichlorobenzene chemical equilibrium concentrations (C_e)

样品	$C_e = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_e = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_e = 1\ 000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
GZ1	0.74	4.25	24.21
GZ2	1.97	11.99	72.95
GZ3	0.23	1.92	15.81
HFH	1.38	10.19	74.99
CHL	1.71	11.53	77.98
GZ1-N	0.85	5.08	30.48
GZ2-N	3.79	22.23	130.32
CHL-N	0.91	7.80	67.14

3 结论

(1) 用线性模型和 Freundlich 模型较好地拟合了 1, 3, 5-三氯苯在土壤/沉积物上的吸附等温线, 而双区位分布 DRDM 模型适用范围有限。

(2) 三氯苯的吸附容量大小主要取决于土壤/沉积物中有机碳含量, 与不可提取态有机质和粘土矿物含量有一定的关系。

(3) 土壤/沉积物有机质含量及其在化学组成、物理形态上的差异决定有机碳均一化分配系数 K_{oc} 的值, 即单位质量有机质吸附能力的大小。

参考文献:

[1] Karickhoff S W, Brown D S, Scodd T A. Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediments[J]. *Water Research*, 1979, 13: 241 - 248.

[2] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A Physical concept of soil - water equilibria for non - ionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206: 831 - 832.

[3] Chin Y P, Weber W J Jr, Voice T C. Determination of partition coefficients and aqueous solubilities by reverse phase chromatography: II. Evaluation of partitioning and solubility models[J]. *Water Research*, 1986, 20(11): 1443 - 1450.

[4] Mingelgrin U and Gerstl Z. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemical adsorption in soils[J]. *J Environ Qual*, 1983, 12 (1): 1 - 11.

[5] Mader B T, Uwe - Goss K and Eisenreich S J. Sorption of nonionic,

- hydrophobic organic chemicals to mineral surface[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1079 - 1086.
- [6] Weber W J Jr, McGinley P M and Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1956 - 1962.
- [7] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1 - 10.
- [8] Weber W J Jr, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase - distribution relationships under nonequilibrium conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 881 - 888.
- [9] 张从, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 211 - 213.
- [11] 孟庆昱, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. *科学通报*, 2000, 45(15): 1572 - 1583.
- [12] 傅家谟. 毒害有机污染物生物地球化学与环境效应[J]. *广东环保科技*, 2002, 12(1): 11 - 13.
- [13] Nam K, Chung N, and Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3785 - 3788.
- [14] Cornelissen G, Hassell K A, Noort P C M, et al. Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics[J]. *Environ Pollution*, 2000, 108: 69 - 80.
- [15] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Illustrated handbook of physical - chemical properties and environmental fate for organic chemicals[M]. Chelsea, MI: Lewis publishers, 1993, 210 - 256.
- [16] Gustafsson O, Haghseta F, Chan C, et al. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 203 - 209.
- [17] Karapanagioti H K, Kleineidam S, Sabatini D A, et al. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with material[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 406 - 414.
- [18] Kleineidam S, Rugner H, Ligouis B, et al. Organic matter facies and equilibrium sorption phenanthrene[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 1637 - 1644.
- [19] Chiou C T, Schmedding D W, and Manes M. Partition of organic compounds in octanol - water systems[J]. *Environ Sci Technol*, 1982, 16(1): 4 - 10.
- [20] Karickhoff S W, Brown D S and Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on nature sediments[J]. *Water Res*, 1979, 13: 241 - 248.
- [21] Miller M M, Wasik S P, Huang G L, Shiu W Y, Mackay D. Relationships between octanol - water partition coefficient and aqueous solubility[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19: 522 - 529.
- [22] Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations[J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 1687 - 1693.