

文章编号: 1000-4734(2016)02-0295-06

离子强度对茈与溶解有机质疏水性组分相互作用的影响

梅毅, 王立英

(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 550081)

摘要: 自然界水体(如地下水、湖泊、河流及海洋)中的溶解有机质(DOM)因具有显著的生态及环境功能而受到人们的广泛关注:DOM能够影响环境中污染物的命运,比如疏水性有机污染物(HOCs)与天然有机质结合后,其迁移途径、生物可利用性和毒性受到明显的控制,其对环境中生物的危害性减弱。本文运用荧光猝灭法测定了多环芳烃茈(perylene)与提取自红枫湖天然水体的DOM有机组分,计算了茈与DOM有机组分相互作用的分配系数(K_{DOC}),探讨了影响相互作用的因素以及水体离子强度对分配系数的影响。研究认为,红枫湖DOM有机组分对多环芳烃茈的吸附能力与其芳香结构单元有很强的相关性, $\log K_{\text{DOC}}$ 值与有机组分在280 nm处的摩尔吸收(ϵ_{280})和分子质量有线性度较高的正比关系。一般而言,离子强度对分配系数的影响比较复杂,就总体趋势而言,增加离子强度有利于对PAHs吸附能力的提高。

关键词: 溶解有机质; 有机组分; 疏水性有机污染物; 荧光猝灭法; 离子强度

中图分类号: X142

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2016.02.020

作者简介: 梅毅,男,1964年生,博士,主要从事环境地球化学研究. E-mail: meiyi@mail.gyg.ac.cn

Effects of Ion Strength on Interaction Between Perylene and Hydrophobic Fractions of Dissolved Matter (DOM) Isolated from Lake Water

MEI Yi, WANG Li-ying

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) in nature waters (e.g. ground water, lake, river and ocean) receives much attention because of its remarkable ecology and the environment function. More importantly, DOM can affect the fate of the contaminants in environment. For instance, interactions between contaminants and DOM can change their transport, toxicity and bioavailability, attenuating their harm for organisms. In this work, we fractionated large amounts of lake water into hydrophobic DOM-fractions and determined the partitioning coefficients (K_{DOC}) of perylene binding to DOM-fractions by fluorescence quenching titration. Effect of ion strengths of the solutions on K_{DOC} of perylene was also examined. Results show that K_{DOC} values of perylene was positive correlated with molecular weights and UV absorbance at 280 nm (ϵ_{280}) and K_{DOC} increased with increasing ion strengths, suggesting that the binding is controlled by hydrophobic interactions.

Keywords: dissolved organic matter; hydrophobic fraction; hydrophobic organic contaminant; fluorescence quenching; ion strength

多环芳烃(PAHs)对环境的危害主要是由于其多数为疏水性物质,加上不易被分解等特性,

容易在环境中及人体内聚积或有生物放大作用,经由食物链传递最终危及人类健康。但是,天然

收稿日期: 2015-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41173128; 41273148)

水体中的溶解有机质 (DOM) 能与 PAHs 相互作用, 提高了多环芳烃在水中的溶解度, 使其在水环境中的流动性增强, 降低了由实验得出的其在固、液相的分配系数 (K_{DOC}) 值, 从而改变了疏水性有机污染物在水环境中的迁移途径。因此, 确定 DOM-PAHs 反应的强弱, 即 PAHs 在 DOM 中的分配系数对于预测 DOM 对 PAHs 毒性和生物可利用性的影响具有十分重大的意义。所以, 近年来许多研究人员对多环芳烃与天然有机质之间的分配系数进行了广泛研究, 并对影响分配系数的多种因素进行探讨^[1-3]。

前人的研究表明, 多环芳烃与天然有机质相互作用的 K_{DOC} 与 PAHs 的疏水度 (即 K_{ow} 大小)、DOM 的物化特性 (如其芳香度、脂肪碳含量、分子质量及极性) 和溶液化学参数 (pH、离子强度等) 有很大的相关性^[1]。在湖泊淡水系统中, 多环芳烃的吸附行为不可避免地会受到多种水化学参数 (主要为 pH 和离子强度) 的影响, 前人也针对水化学参数随不同水体环境状况改变而造成的诸多影响进行探讨。在离子强度对分配系数的影响方面, 前人的研究结果多有不同: 多数研究者得出的结果显示离子强度增加有利于对 PAHs 吸附能力的提升^[4-6], 但一些研究者却得到截然相反的结论^[3,7]。

由于天然水体中的 DOM 是由多种有机化合物组成的复杂混合物, 至今为止人们对其物化特性仍然不是十分清楚。DOM 的一个显著特征就是基于其亲水-疏水性而能将其分离为次一级的组分^[8]。这种分离方法有助于提供 DOM 与水环境中的有机污染物相互作用的基本及机理信息^[9-10]。其中疏水性组分占有有机组分的比例为 75%~80%, 而且对 HOCs 的吸附作用显著强于亲水性组分^[14], 在本研究工作中, 3 个提取于红枫湖天然有机质的疏水性有机组分 (疏水性酸, 富里酸和疏水性中性物) 被用于对芘 (perylene) 的吸附实验并探讨了离子强度对吸附作用的影响。本实验的目的主要有:

(1) 探讨并比较不同有机组分之间的物化特性差异; (2) 这种物化特性的差异对吸附多环芳烃芘的影响; (3) 探讨离子强度对 DOM 与芘相互作用的影响。

1 实验材料与方 法

1.1 试剂与化学材料

实验用多环芳烃为芘 (99.9% 纯, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), 将其溶于甲醇 (HPLC 级) 而得到

浓溶液。其他所有试剂和化学材料皆为优级纯。DOM 有机组分浓溶液通过溶解冷冻干燥的样品于 Milli-Q 超纯水 (18.2 M Ω -cm, Millipore) 而获得, 溶液 pH 值用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节。

1.2 水样采集与分离

水样采集于贵州省贵阳市附近的红枫湖, 采样点选择在南湖附近 (106°25'24"E, 26°30'35.3"N), 该处是集中式生活饮用水源保护区及西郊水厂的取水点, 采样时间为 2010 年 8 月。用 50 L 事先酸洗过的塑料桶采集表层水样 (0~1 m) 约 1300 L, 采回后水样立即酸化, 在温度为 15~20 °C 的实验室内保存。水样用 0.45 μm 混合纤维膜过滤后, 酸化至 pH=2, 然后进入树脂分离程序。天然有机质的分离与提取采用国际通用的 XAD 大孔径树脂分离方法^[8], 实验所用的树脂由 Rohm and Haas 公司提供的 Amberlite XAD-8 和 XAD-4 (Supelco Bellefonte, PA, USA), 强酸型 MSC-H 阳离子交换树脂 (Dowex MaratHoN, 20~50 目) 和弱碱型 Duolite A7 阴离子交换树脂 (Supelco Bellefonte, PA, USA), 树脂用甲醇或丙酮索氏抽提 24 h, 除去树脂所含有的有机物, 具体分离过程如下: 水样经过滤后用盐酸酸化至 pH=2, 依次通过 XAD-8 和 XAD-4 树脂。富集过程使用 DOC 含量检测, 当流出液的浓度与原水浓度相当时, 此循环停止。

疏水性组分的分离: 用 0.1 M 的 NaOH (pH=13) 洗脱 XAD-8 树脂, 得到疏水性酸 (HOA): 用盐酸酸化洗脱液至 pH=1, 沉淀为腐殖酸 (HA), 溶液为富里酸 (FA), 该组分用 XAD-8 小柱子重新富集纯化; XAD-8 树脂自然晾干, 用甲醇进行索氏抽提, 得到疏水性中性组分 (HON)。所有分离组分经真空蒸发、渗析脱盐和冷冻干燥处理, 最后得固体产品。

1.3 化学和光谱分析

1.3.1 元素分析

样品的 C、H、N 和 S 元素分析在 PE2400 II (C, H, N, S/O) 型元素分析仪上测定 (Perkin Elmer, USA), $w(\text{O})=100\%-w(\text{C}+\text{H}+\text{N}+\text{S})$ 。

1.3.2 溶解有机碳 (DOC)

DOC 的测定采用高温催化氧化法, 所用仪器为 High TOC/N II (Elementar, Germany), 有机碳标准为邻苯二甲酸氢钾。DOC 测定前先用烧过的 (450 °C 恒温, 5 h) 玻璃纤维滤膜 (GF/F, Whatman, UK) 过滤 NOM 样品。

1.3.3 分子量测定

分子量测定在带有多波长检测器 (MWD) 的高效液相色谱仪 (Agilent 1100, USA) 上完成。色谱柱为二醇基柱 (YMC 60, 6 mm×30 cm), 内装填料二醇基凝胶 (Silical diol, 5 μm, 0.6 nm), 磷酸盐缓冲液 (pH 6.8, NaCl 0.03 mol/L, NaH₂PO₄ 0.001 mol/L 和 Na₂HPO₄) 作流动相, 流速为 0.5 mL/min, 检测波长设定为 254 nm, 进样量为 20 μL, 柱温为 25 °C。分子量校正标准为聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) (分子量分别为 210 Da, 1.4 kDa, 4.3 kDa, 6.8 kDa 和 13.0 kDa) 以及丙酮 (58 Da)。5 mg 固体样品溶解在磷酸盐缓冲液中, 腐殖酸样的溶解需要在氮气保护下进行, 在碱液振荡溶解 12 h, 最后用磷酸调至中性, 最后溶解在磷酸盐缓冲溶液中。所有溶液均测定 TOC 浓度, 最后稀释成 10 mg/L 左右。

1.3.4 UV 吸收值

UV 吸光度用于计算 280 nm 处的摩尔吸收值 (ϵ_{280}) 和校正内滤光效应 (IFE)。UV 吸收值测定在 Shimadzu UV-3000 型分光光度计上完成, 使用 1 cm 石英样品池。

1.3.5 荧光光谱及荧光强度测量

荧光光谱及荧光强度测量由带有 $\phi 9.5 \times 7.5$ mm Teflon 微型搅拌棒的 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计完成。仪器参数设置如下, 激发光源: 150 W 氙弧灯; PMT 电压: 700 V; 信噪比 > 110; 带通 (bandpass): Ex=5 nm, Em=10 nm; 响应时间: 自动, 芘的荧光强度测定波长为 435/470 nm。芘的分配系数 (K_{DOC}) 由荧光猝灭法通过以下 Stern-Volmer 公式^[5]作线性回归确定:

$$F_0/F = 1 + K_{\text{DOC}}[\text{DOM}] \quad (1)$$

其中, F_0 代表 PAHs 的初始荧光强度, F 为自由态 PAHs 的荧光强度, K_{DOC} 和 $[\text{DOM}]$ 分别代表分配系数和有机组分浓度。具体的实验过程如下: 在避光条件下, 在 5 至 6 个已定 pH 或离子强度的有机组分溶液中通入纯氮 10 min, 以排除溶解氧, 用移液管移取 3 mL 上述组分到 1 cm 石英皿中, 在 UV 分

光光度计测定 UV 吸光度值, 然后石英皿被放入 Hatachi-F-4600 型荧光分光光度计样品架上获取有机组分的背景荧光值; 根据芘的溶解度及荧光强度, 用微量进样器把一定量的 PAH 注入石英皿中, 使芘的最终质量浓度为 0.3 μg/L, 然后用 $\phi 9.5 \times 7.5$ mm Teflon 微搅拌棒搅拌 3 min 并静置 2 min 后测定溶液的荧光强度, 在搅拌过程中将石英皿盖上 PTFE 盖以防止 PAH 逸散, 荧光强度共测量 3 次以获取 K_{DOC} 的平均值和标准偏差。在搅拌过程中及荧光测量间隙关闭光路闸门以避免芘遭受强烈的 UV 光照而导致光解现象发生。

芘荧光强度通过以下公式校正内滤光效应^[5]:

$$F_{\text{cor}}/F_{\text{obsd}} = [2.3dA_{\text{ex}}/(1-10^{-sA_{\text{ex}}})10^{-gA_{\text{em}}}] \cdot [2.3sA_{\text{em}}/(1-10^{-sA_{\text{em}}})] \quad (2)$$

式中 F_{obsd} 为测量到的荧光强度, F_{cor} 为校正过的荧光强度, A_{ex} 代表激发光之波长处的吸光度, A_{em} 为反射光波长处的吸光度, 而 d , g 和 s 则分别代表石英皿的内径宽 (1 cm)、石英皿内壁与激发光束间的距离 (0.3 cm) 和激发光束宽度 (0.2 cm)。

2 结果与讨论

2.1 天然有机组分特征

表 1 显示疏水性有机组分的元素分析结果。基于 DOC 分析, 疏水性组分占比为 77%, 表明该组分对吸附有机污染物具有控制性作用。元素分析显示, 疏水性组分具有较低的 $n(\text{C})/n(\text{H})$ 比值, 表明其明显的脂肪类特性。相对于 HA 和 FA 组分, HON 组分含较高的 C 质量百分数和较低的 O 质量百分数, 同时具有较低的 $n(\text{C})/n(\text{H})$ 和较高的 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 比值, 这表明该组分具有较低极性和疏水度。由于酸性组分 (HA 和 FA) 具有较高的 $w(\text{O})$ 和较低的 $n(\text{C})/n(\text{O})$, 这表明羧基很可能是这些酸性组分中主要的极性官能团。

2.2 有机组分的分配系数

图 1 为芘与 3 个疏水性组分结合的 Stern-Volmer 图。从图中可看出并非所有的 Stern-Volmer

表 1 疏水性组分 (HA, FA 和 HON) 的元素分析结果

Table 1. Result of elemental analysis for hydrophobic fractions (HA, FA and HON)

样品	$w_B/\%$					$n(\text{C})/n(\text{H})$	$n(\text{C})/n(\text{O})$	$n(\text{C})/n(\text{N})$	$n(\text{O}+\text{N})/n(\text{C})$
	C	H	O	N	S				
HA	43.38	4.45	47.65	3.51	1.01	0.80	1.12	14.42	0.89
FA	35.36	3.68	58.80	1.50	0.66	0.88	0.80	29.65	1.28
HON	52.22	7.64	38.10	3.15	0.85	0.57	1.83	19.34	0.60

图都是线性的: 相对于 FA 和 HON 与茈相互作用的 Stern-Volmer 图, HA 与茈结合的 Stern-Volmer 图具有较高的线性度, 而 FA 和 HON 与茈相互作用的 Stern-Volmer 图是非线性的。前人在研究多环芳烃与土壤有机物的吸附作用时多次观察到非线性吸附等温线并给予充分讨论^[11-12], 而水源性 DOM 与 PAHs 相互作用的非线性吸附现象文献中却鲜见报道。邢宝山^[11]等提出“双模式吸附模型”(DMSM)用于解释疏水性有机污染物(HOCs)吸附于土壤有机物的非线性现象。

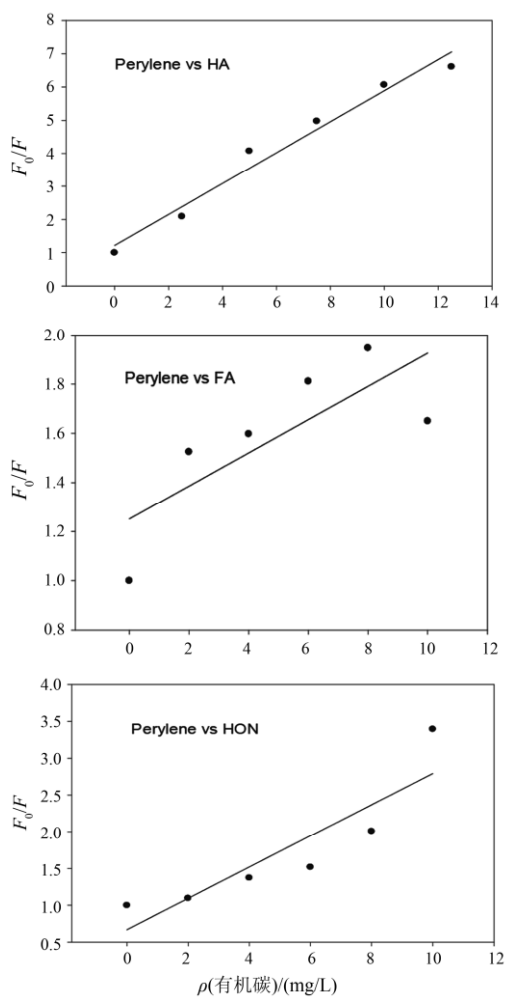


图 1 疏水性组分与茈相互作用的 Stern-Volmer 图
Fig.1. Stern-Volmer plots for perylene binding to the hydrophobic fractions.

根据 DMSM 模型, 土壤有机物内具有 2 种吸附区: 膨胀的“似橡胶质”区和收缩的“似玻璃质”区, 后者内部具有许多的孔洞, HOCs 吸附于这些点位导致非线性吸附现象出现。而 HOCs 吸附于似橡胶质区的机理为分配过程, 其吸附等温线是线性的。Laor 和 Rebhun^[13] 用荧光猝灭和络合-絮凝法研究不同来源的腐殖酸与茈、荧蒽和菲相互作用时注意到有向上弯曲的 Stern-Volmer 图出现, 他们用 DMSM 模型解释其观察到的结果, 认为这是由于“分配”和“吸附”机理共同作用的结果。最近, Polubesova 等^[14]在研究提取于污水的疏水性中性物(HoN)和疏水性酸(HoA)组分与茈的吸附实验时也观察到非线性吸附等温线, 这一现象也被他们归因于非特定点位的“分配”和特定点位的“吸附”双重机理作用的结果。

以前人们普遍认为水源性天然有机质与多环芳烃之间的相互作用是典型的分配现象, 得出的吸附等温线为线性, 而且因为 DOM 具有无限的键合点位, 分配系数 K_{DOC} 的大小并不依赖于 PAHs 的浓度变化。因此, 当观察到 K_{DOC} 随 PAHs 的浓度增加而降低的现象出现时, 就表明由于 DOM 内特定键合点位饱和而导致吸附现象出现, 在吸附等温线方面表现为非线性的。由于吸附区主要集中于高能量的键合点位, PAHs 分子倾向于在低浓度时占据这些点位, 因此吸附现象主要出现于低浓度的时候^[15]。由于水源性 DOM 有机组分中兼有极性和非极性官能团, 它们与茈相互作用时的不同表现很可能是兼有不同程度的疏水性反应和极性反应的结果。疏水性反应主要由色散力组成, 而极性反应主要有 π - π 电子交换反应(EDA)和氢键反应。当 DOM 与 PAHs 间的相互作用以疏水性反应(即分配机理)为主时, 其吸附等温线为线性; 而两者之间以极性反应为主时吸附机理将占据主导地位从而导致非线性吸附等温线的出现。

表 2 揭示了茈分配系数与有机组分分子量和 280 nm UV 吸光度(ϵ_{280})的关系。lg K_{DOC} 值变化范围从 4.80~5.61, 这与前人报道的基本一致^[7]。其中以 HA 与茈相互作用的 lg K_{DOC} 最大, 而与 FA 的最小。从化学的角度来说, PAHs 分子吸附于 DOM 主要通

表 2 茈与疏水性组分结合的 lg K_{DOC} 值与分子量和 280 nm UV 吸光度 (ϵ_{280}) 的关系

Table 2. Relation between lg K_{DOC} of perylene binding to hydrophobic fractions with molecular weight and UV at 280 nm (ϵ_{280})

样品	重均分子量	数均分子量	多分散系数	ϵ_{280}	lg K_{DOC}
HA	2355	1928	1.22	190	5.61±0.03
FA	2045	1471	1.39	143	4.80±0.04
HON	2100	1338	1.57	175	5.30±0.01

过偶极距诱导产生的分散力或叫伦敦力完成。PAHs 在水中的溶解度很低, 因此还要承受额外的热力学梯度驱使它们从水中进入 DOM。疏水性反应就是以上二者之总和。分子间诱导偶极距的大小与分子的极化能力成正比关系, 分子的极化能力又与化学键极化能力的数量有很大的关系, 因此增加共轭双键(-HC=CH-)的数量就增强了分子的极化能力从而增加分散力的大小。所以, 高芳香度的 DOM 具有较强的分子极化能力从而对 PAHs 有较大的吸附能力。从表中可看出, $\lg K_{\text{DOC}}$ 值与 DOM 有机组分的分子量和 ϵ_{280} 值具有明显的正相关性, 通过线性回归作图得出的 R^2 分别为 0.88 和 0.82。前人把天然有机质的分子质量和 280 nm 处紫外吸收看成 DOM 芳香度的替代指标^[16-17], 因此本实验表明 DOM 有机组分对茈的吸附能力与其芳香度有明显的正相关性。

2.3 离子强度对有机组分吸附能力的影响

表 3 显示了在中性 pH 条件下离子浓度(MgCl_2)对茈分配系数的影响。

总的来说, 随着 MgCl_2 浓度从 0 增加到 0.05 mol/L, K_{DOC} 值均有增加, 表明增加离子强度有利于增强 DOM 有机组分对茈的结合能力。关于离子强度对 K_{DOC} 的影响, 文献中的报道结果多有矛盾之处。前人把离子强度增加而分配系数减小归因于腐殖质分子的卷曲收缩, 而用 PAHs 的“盐析”现象解释增加离子强度对提升 PAHs 吸附能力的现象^[7,18]。我们认为加入的阳离子对腐殖质构型的影响主要有 3 个方面: 与腐殖质内官能团相互作用、对腐殖质有电性中和作用及阳离子架桥作用。电性中和作用使腐殖酸之间的电荷排斥作用减弱, 导致腐殖酸分子间的聚集成为可能, 而阳离子架桥作用则进一步促使了腐殖酸分子的聚集并最终导致“假微胞”形成。而阳离子与腐殖酸内官能团相互作用

的结果则加强了极性官能团对疏水吸附区的阻断作用, 这样导致对 PAHs 吸附能力下降。因此, 我们认为阳离子对分配系数的影响是以上 3 种效应综合作用的结果。在低离子强度时, 电性中和作用和阳离子架桥作用较弱, 而阳离子与腐殖酸官能团的结合对疏水吸附区的阻断作用导致分配系数下降; 随着离子强度进一步增加, 与阳离子结合的官能团逐渐饱和而导致这种结合作用不再明显增大, 而电性中和作用和阳离子架桥作用使腐殖酸分子逐渐聚集并最终促使“假微胞”形成, 这增强了腐殖酸对茈的吸附能力而导致分配系数增大。

表 3 离子强度对茈分配系数的影响
Table 3. Effect of ion strength on partitioning coefficients of perylene at pH=7

$c(\text{MgCl}_2)/(\text{mol/L})$	$K_{\text{DOC}}/(10^3 \text{ L/kg})$		
	HA	FA	HON
0	426.5±50.4	48.60±24.5	185.0±22.6
0.01	418.4±34.6	45.80±26.3	178.2±18.2
0.03	434.2±43.1	53.50±32.9	194.8±24.9
0.05	466.5±55.4	67.50±33.0	212.3±28.6

3 结论

红枫湖 DOM 有机组分对多环芳烃茈的吸附能力与其芳香结构单元有很强的相关性, $\lg K_{\text{DOC}}$ 值与有机组分在 280 nm 处的摩尔吸收 (ϵ_{280}) 和分子质量有线性度较高的正比关系。离子强度对分配系数有不同程度的影响。一般而言, 离子强度对分配系数的影响比较复杂, 就总体趋势而言, 增加离子强度有利于对 PAHs 吸附能力的提高。本研究结果揭示了 DOM 的组成和结构等分子特征对吸附 PAHs 的重要影响, 弥补了前人在这个方面的分歧; 揭示了 PAHs 与不同 DOM 有机组分相互作用的不同机理, 丰富了人们对 PAHs 与 DOM 结合机理的认识。

参 考 文 献:

- [1] 吴丰昌, 王立英, 黎文, 张润宇, 傅平青, 廖海清, 白英臣, 郭建阳, 王静, 等. 天然有机质及其在环境中的重要性[J]. 湖泊科学, 2008, 20 (1): 1-12.
- [2] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅, 等. 污泥中的 DOM 对中国土壤中 Cd 吸附的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22 (3): 349-353.
- [3] Akkanen J, Kukkonen J V K. Effects of water hardness and dissolved organic material on bioavailability of selected organic chemicals [J]. *Environmental Toxicological Chemistry*, 2001, 20: 2303-2308.
- [4] Carter C W, Suffet. Binding of DDT to dissolved humic materials [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16: 735-740.
- [5] Gauthier T D, Shane E C, Guerin W F, Seitz W R, Grant C L. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20: 1162-1166.
- [6] Pan B, Ghosh S, Xing B S. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 1594-1599.
- [7] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aquatic chemistry on the binding of polycyclic aromatic- hydrocarbons by dissolved humic materials [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 961-969.
- [8] Leeheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, 15: 578-587.
- [9] Mei Y, Wu F C, Wang L Y, Bai Y C, Li W, Liao H Q. 2009a. Binding characteristics of perylene, phenanthrene and anthracene to different DOM fractions from lake water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 414-423.
- [10] Mao A, Chefetz B. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: role of structural fractions [J]. *Water Research*, 2010, 44: 981-989.
- [11] Xing B S, Pignatello J J, 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in galssy poly(vinyl chloride) and soil organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 792-799.
- [12] Kang S, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 134-140.
- [13] Laor Y, Rebhun M. Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 955-961.
- [14] Polubesova T, Sherman-Nakache M, Chefetz B. Binding of pyrene to hydrophobic fractions of dissolved organic matter: effects of polyvalent metal complexation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(15): 5389-5394.
- [15] Gunasekara A, Simpson M J, Xing B. Identification and characterization of sorption NOMains in soil organic matter using structurally modified humic acids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 852-858.
- [16] Gauthier T D, Seitz W R, Grant C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} values [J]. *Environmental Science Technology*, 1987, 21: 243-248.
- [17] Peuravuori J. Binding of pyrene on lake aquatic humic matter: the role of structural descriptors [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429: 75-89.
- [18] Jones K D, Tiller C L. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 580-587.