

有机污染物在土壤中的老化研究进展

安显金^{1, 2}, 邸欣月^{1, 2}, 唐 婷^{1, 2}, 马连刚^{1, 2}, 肖保华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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:有机污染物对自然环境和生态健康造成严重的危害。有机污染物在土壤中的吸附—解吸行为直接影响其环境行为。自然条件下,有机污染物与土壤介质长时间相互作用会出现老化效应。老化导致土壤中有机污染物的吸附—解吸行为发生变化,从而对环境中有有机污染物的归趋产生重要影响。有机污染物在环境介质中的老化有利有弊,深刻认识老化作用对准确评估有机污染物的生态环境健康效应有至关重要的作用。当前的研究工作主要集中于老化效应对吸附—解吸和生物有效性的影响,对环境修复中经常使用的工程材料如生物炭、黑碳等的老化效应还缺乏深入研究。本文总结了有机污染物在土壤中老化研究的主要进展,评述了土壤中有有机污染物老化研究中存在的问题,并提出了进一步的工作建议。

关键词:吸附—解吸;老化效应;有机污染物;土壤;自然环境

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2013)05-0625-08

Review of Organic Pollutants Aging in Soil

AN Xian-jin^{1,2}, DI Xin-yue^{1,2}, TANG Ting^{1,2}, MA Lian-gang^{1,2}, XIAO Bao-hua¹

1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

Abstract: Organic pollutants have shown serious harmful effects on natural and ecological environments, sorption and desorption are of key processes which control environmental behaviors of organic pollutants. Under natural conditions, aging effects are commonly found when organic pollutants have been sorbed by soils. Aging may cause remarkably different sorption-desorption behaviors of organic pollutants on soils and such plays an important role in fate and transport of organic pollutants in the natural environment. Aging of organic pollutants may have positive or negative impacts in term of environment risk assessments, such, understanding of underlying mechanisms and effects of aging plays a vital role for accurately assessing ecologic environment health. The current researches mainly focused on aging impact on the sorption-desorption behaviors and the bioavailability, few regarded aging effects on using engineering materials, such as biochar and black carbon, to repair contaminated environment sites. This paper systematically summarized the research progresses of organic pollutants aging in soil, discussed some issues of the current researches, and presented suggests to the future studies.

Key words: sorption—desorption; aging effects; organic pollutants; soil; natural environment

毒害有机污染物对自然环境与生态的危害日益受到国际社会的广泛关注。在国际社会的共同努力下,毒害有机污染物的人为输入可望得到控制,但局部的少量输入仍会长期存在。由于长时间

的污染历史,毒害有机污染物在自然环境中已经大量蓄积,这些蓄积的毒害有机污染物对自然环境与生态环境的恶劣影响还将持续很长一段时间。通常认为吸附—解吸是控制自然环境中有机污染物

收稿日期: 2012-09-12 收到, 10-15 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173129, 41273149); 中国科学院“百人计划”项目

第一作者简介: 安显金(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: axj478axj@163.com.

通讯作者: 肖保华(1970—), 男, 研究员. 研究方向: 天然有机质的地球化学演化及其与环境污染物的相互作用. E-mail: bhxiao@gmail.com.

归趋的主要机制^[1~5]。Alexander^[6]提出老化效应(aging effects)是指有机分子与环境介质长时间接触,进入细微空隙,被隔离或难于释放出来。前人的研究已经发现,在长时间尺度下,土壤等环境介质中老化效应对有机污染物的吸附-解吸行为影响显著^[7]。然而,现行有机污染风险评估的主要依据依然是有机污染物的观测浓度,而有机污染物和环境介质在长时间尺度下的相互作用引起的物理化学特性改变则很少考虑,这可能会导致高估有机污染物的短期影响且低估其长期影响。

有机污染物与环境介质长期作用引起的老化效应以及环境工程材料进入自然环境后在自然条件下产生的老化效应已受到越来越多的关注。微生物降解西玛津(simazine)滞留在土壤中数年的杀虫剂比新加入的杀虫剂更加顽固^[8]。短时间内,林丹(lindane)对果虫的危害与其浓度成正相关性,但22个月后检测到土壤中仍有许多残留的杀虫剂,而这些残留物对果虫的影响是无法检测的^[9]。这些研究都说明土壤中有机污染物的实际浓度并非等同于生物有效性的浓度,所以,不能以土壤中污染物的浓度来评估污染场地的环境风险和生态健康程度。前人使用强力溶剂提取法来评价污染物的极限生物有效性^[10],该方法提取出的有机污染物的量与真实的生物有效性量存在较大的差异,如果直接采用可提取的有机污染物的量,必然会高估土壤中有机污染物的生物有效性^[11],夸大有机污染物的环境风险^[12]。

生物炭(biochar)和黑碳(black carbon)是有机污染物的超强吸附剂。近年来,生物炭和黑碳等在土壤/沉积物的吸附研究一直是环境污染修复的热点,进行了大量的研究。土壤中,生物炭和黑碳等碳质吸附剂(carbonaceous sorbents)对疏水性有机化合物(hydrophobic organic chemicals, HOCs)的吸附亲和性比土壤自然有机质高几个数量级^[13~21]。有研究表明,黑碳老化后,对二苯酚的吸附能力显著降低,这可能与黑碳表面的电荷对吸附质的排斥有关。研究指出老化作用使黑碳的元素组成和官能团发生变化,当黑碳的性质发生变化后,其对有机污染物的吸附作用也会随之变化^[19]。同时对高度老化的黑碳来说,它吸附模型也从Langmuir模型转变为Freundlich模型^[22],这与Yang和Sheng^[23]的研究结果一致,土壤添加炭灰经1年的老化后,黑碳的吸附性能会降低50%~60%。同时,有研究表明^[13]:生物炭和活性碳(active carbon)降低了已老化的PCDD和PCDF的生物有效性。

同时,活性碳和生物炭对土壤中已老化的芘仍然具有很强的吸附能力,从而可以用来修复多年污染场地,改善污染场地的生态质量^[15]。

综上所述,土壤等环境介质中有机污染物的生物可利用性和环境健康风险受有机污染物分子和土壤等因素影响。有机污染物分子与土壤等环境介质的结合方式,以及周边环境的物理化学条件等。自然条件下,受各种环境过程的影响,随着时间的推移,上述的物化特性和条件都会发生改变,有机污染物-土壤体系表现出老化效应。目前老化的控制机制及在环境评价和治理实践中的应用,还有待进一步的研究。本文系统回顾并总结了有机污染物-土壤体系老化研究的研究历程和进展,分析了老化产生的原因以及影响因素,并对下一步研究提出建议。

1 老化的表现和机理

有机污染物在自然环境中的“老化”的主要表现包括:水-土壤(沉积物)体系中有有机污染物进入土壤颗粒有机质的微孔结构产生不可逆的吸附^[24];土壤颗粒有机质受外力作用空间结构发生改变,封闭已吸附的有机污染物;自然环境条件的往复变化导致土壤矿物质深入并阻塞土壤颗粒有机质的微孔构造,覆盖包裹颗粒有机质的表面,从而阻碍了被吸附的有机污染物解吸进入水体,影响有机污染物的生物可利用性^[21]。老化导致有机污染物生物有效性的降低,生物有效性的大小与污染物的吸附-解吸行为和机制相关。土壤是一个复杂的聚合物,具有高度的异质性,土壤的结构往往影响有机污染物的吸附-解吸行为,进而影响其生物有效性。如:Xiao等^[21]研究指出,土壤颗粒的聚合状态以及矿物质对有机质表面的包裹可能是造成污染物生物有效性降低的原因之一。正是由于土壤结构的高度异质性和复杂性,从而人们提出很多假设来解释老化产生的原因,但被人们广泛接受的主要有以下几种:一是有机污染物分配进入土壤有机质(soil organic matter, SOM)中^[25],有机污染物首先快速的被土壤外表面所吸附,然后缓慢进入到有机质内部^[26],进入有机质内部的污染物不易被解吸和被生物所利用,表现为老化过程(图1)。二是土壤中普遍存在直径小于100 nm的孔,直径在0.3~10 nm的纳米级孔隙也是存在的^[27],这些孔隙即使是最小的微生物和更高级的生物体也是不能轻易地进入^[11]。当有机污染物分子进入土壤介质以后,陷入土壤的微孔构造中^[8],随着时间的推移,进入到更

深、更封闭的吸附位点,被强烈的束缚,使其生物有效性降低,甚至表现为无生物有效性^[28, 29]。三是有机污染物进入土壤并长时间的接触,导致土壤介质物化性质发生改变,从而影响有机污染物的吸附—解吸行为,当土壤介质结构发生变化时,某些吸附点位上的有机污染物难以被释放出来,从而形成老化效应。有研究发现有机污染物分子进入土壤有机质后,导致有机质物理化学结构发生重新排列^[30],污染物在吸附—解吸过程中的分子环境发生变化,导致吸附—解吸过程的不可逆^[31]。另外,有机污染物与土壤介质形成强的共价键或氢键也可能引起老化^[32]

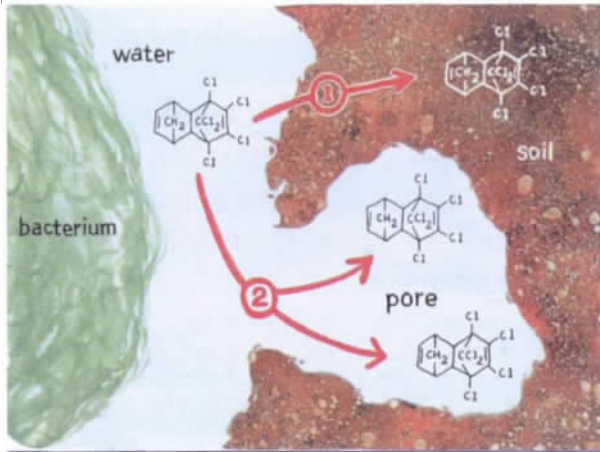


图1 有机污染物老化机理1和2示意图^[11]

Fig. 1 Conception diagram for sequestration of Aldrin in soils^[11]

2 土壤中有机污染物老化的影响因素

虽然对老化机理的认识还没有形成一致的观点,但近些年来,土壤中有机污染物老化影响因素的研究已经逐渐开展起来,研究发现影响土壤中有机污染物老化的因素包括:土壤有机质、总有机碳(total organic carbon, TOC)、可溶性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)、土壤团聚体结构和土壤粘土矿物、温度、湿度,以及土壤化学性质等。

2.1 土壤有机质、TOC、DOC对有机污染物老化的影响

土壤有机质是控制有机污染物在土壤介质中迁移,归宿行为的主要因素,对老化有重要影响。如表1所示,土壤有机质含量高,有机污染物老化效应显著^[4],在相同的老化时间下,粉砂粘壤土有机质约是粉砂壤土有机质的4倍,而动物摄食率,细菌矿化率(老化效应指标)却显著偏低。Alexander^[33]发现,有机污染物与土壤相互作用,发生老化以后,生

物有效性降低的程度与 TOC 密切相关。Nam等^[34]研究表明,当 TOC 含量大于 2.0% 时,菲的矿化率随老化时间而降低,但当 TOC 含量小于 2.0% 时,老化效应不明显。有学者研究农药在土壤中的老化行为^[35, 36],其中有人发现阿特拉津老化后有效性降低的程度和速率在 16 种不同性质土壤中差异非常大,其中 TOC 含量小于 0.7% 的土壤,影响最低^[37]。老化与土壤有机碳组分有关。土壤有机碳可分为硬碳组分和软碳组分,被土壤吸附一段时间以后,有毒污染物常常趋向于被锁定在土壤的硬碳有机组分中^[38, 39],很难被解吸出来,降低毒害有机污染物的生物可利用性。有学者在研究土壤不同碳组分时发现,随着有机碳中硬碳含量的增加,两相动力学模型中慢迁移所占比例不断上升,两者呈正相关关系,这说明硬碳主要控制有机污染物在土壤中的慢吸附过程,土壤中的硬碳含量高,有机污染物的非线性慢吸附就占主要地位^[40]。

表1 老化对土壤中菲的生物有效性和可浸提性的影响^[41]

Table 1 Earthworm uptake, bacterial mineralization and extraction of aged phenanthrene in different soils^[41]

土壤 土样	土壤 有机质 (%)	老化 时间 /d	蚯蚓 摄食率 (%)	细菌 矿化率 (%)	最大 矿化率 (%/d)	提取率 (%)
粉砂壤土	1.1	0	8.8	39.9	3.61	76.7
		88	5.7	37.2	2.81	69.1
		155	3.3	18.9	0.93	64.2
粉砂粘壤土	4.5	0	3.6	26.5	1.66	23.5
		88	1.5	12.3	0.46	17.9
		155	0.7	6.5	0.29	15.4

土壤中,污染物存在形式主要是可提取态和不可提取态(隔离)。可提取态的有机污染物的量控制着污染物被隔离的量,而隔离可能是发生老化现象的因素之一。有研究发现可提取态的有机污染物与土壤中的 DOC 含量呈正相关关系^[42]。这一结果与 Tao 等^[43]报道小麦体内 PAHs 含量与 DOC 含量呈正相关一致。

2.2 土壤团聚体和土壤粘土矿物对土壤中有机污染物老化的影响

Nam 等^[44]研究发现,当 TOC 相同的条件下,老化后,菲在粘粒-粉砂粒组以及砂粒中的矿化程度比按相同比例混合而成的土壤样品中低很多,而矿化是在土壤微生物作用下,土壤中有有机态化合物转化为无机态化合物过程。这说明土壤团聚体可能

是影响菲生物有效性降低的因素之一。同时 White 等^[43]比较菲在土壤不同粒径团聚体中的老化效果时发现,除最小团聚体(小于 0.125 mm)外,老化显著降低了菲在其它粒径团聚体中的矿化速率,而在最小团聚体中的矿化程度最低。由于粘土特殊的吸附位点,对有机污染物有较强的吸附作用,因此,随着粘土成分的增加,土壤中的有机污染物变得较难从土壤中解吸出来,同时粘土的这种吸附和粘土的类型有很大的关系^[45]。

2.3 温度和湿度对土壤中有机污染物老化的影响

土壤介质或吸附表面的解吸过程中污染物分子扩散是一个活性过程,因此土壤吸附态有机污染物的解吸对温度有一定的依赖,解吸行为与老化密切相关,老化程度控制污染物解吸能力的大小。老化程度越高,解吸能力越弱,反之亦然。有研究表明,EDB 的解吸焓是 66 kJ/mol,当温度从 25℃升到 40℃时,解吸速率增加了 7 倍^[8];对河流沉积物中 PCBs^[46]和氯苯^[47]的解吸研究中也发现解吸速率有随温度升高而增大的现象。Rost 等^[48]人对冷藏在 4℃的 PAHs 污染土壤分析发现,8~10 个月的冷藏期内,低分子量的 PAHs 损失极为显著。但 Cole 等^[49]人发现,在长达 170 天的冷藏(4℃)过程中,菲在砂质沉积物中浓度并未发生可检测到的变化; Nam 和 Alexander 研究表明,将菲分别在 4℃和 21℃老化 180 天后,其最大矿化率和最终老化程度并没有明显差异^[50]。

土壤湿度对老化的影响存在一定的分歧。Gong 等^[51]和 Khodadoust 等^[52]认为 PAHs 提取率会随着湿度增加而降低。Kottler 等^[53]持续观测土壤湿度对土壤中有机污染物老化效果的影响。他们发现,分别在污染物加入土壤之前以及之后进行土壤湿交替循环,老化的污染物的可萃取性结果相反。McBride 等人^[54]研究表明干化土壤改变了土壤的多孔组分和固相孔的大小分布,他们推测这是由于蒸发增加内部孔隙水的张力,导致孔的收缩和变形,重新湿化未必能使以前有孔的区域打开。这样,当先对土壤干湿循环,再加入污染物时,减少了进入土壤微孔中的污染物的量,从而使其可萃取性增加,相反,先加入污染物再进行干湿循环会导致孔的胀缩,而使有机污染物更多地迁移到土壤更深,更细微的区域,有效地提高有机污染物在土壤中的老化作用^[55]。有研究者认为湿度对有机污染物老化效应的影响可能是通过改变土壤结构^[46],影响 SOM 成分^[56]来起作用的。但也有研究者发现不同现象,如 Wall 和 Stratton^[57]认为田间土壤的湿度

含量对提取效率没有影响。

因此,温度和湿度对老化的影响,还没有得到统一的认识,这可能是由于不同土壤介质的异质性和提取方法不同所导致。

2.4 pH 对土壤中有机污染物老化的影响

土壤 pH 值影响吸附态有机污染物的解吸,从而影响其老化行为。Brusseau 等^[58]研究发现,酸化土壤悬浮物能加速几种卤化脂肪烃的解吸,短时间内解吸量由天然 pH 值时的 13%增加到 pH<2 时的 80%。近来,有人对土壤中石油烃老化的研究发现,四种不同的老化处理,pH 值的改变都有相同的趋势,在 60 天以前,pH 都呈升高趋势,而随后 60~120 天,pH 都呈现下降趋势,到最后老化结束时的 pH 达到稳定^[59]。该研究说明,老化过程与 pH 值密切相关。

2.5 土壤化学性质对有机污染物老化的影响

由上述可知,土壤的物理结构与有机污染物的老化有密切的关系。此外,土壤的化学性质也对有机污染物老化有一定的影响。有研究指出:土壤有机质是由链烃碳和芳香碳为骨架并结合了很多含氧和氮官能团的复杂结构的化合物^[60]。随着 SOM 在有机地球化学过程中成熟度的增加,其芳香度随之增加,在很多研究中观察到 HOCs 吸附等温线,吸附量随着 SOM 芳香度的增加而增加^[61]。有研究认为:土壤中,由于无定形水合氧化物的化学束缚,导致土壤中有更多的水合官能团,从而使其对丁草胺的滞留增强,促使有机污染物的老化^[62]。同时,老化与解吸密切相关,有研究者指出,土壤溶解有机质(DOM)的亲水性和芳香性越强,分子量越大,且包含更多的羟基,羰基,酯基和羧基所取代的苯环时,污染物菲分子就可占据更多的吸附位点,并与 DOM 的疏水区域结合的更加紧密,从而不利于污染物菲的解吸,导致老化的发生^[63]。另外,有研究发现,SOM 的极性对于有机污染物的相互作用有重要的影响,Kang 等^[24]指出 SOM 的极性与 HOCs 的吸附系数 K_{oc} 和吸附等温线的非线性呈负相关关系。Webber 等^[64]建立了一个基于 SOM 极性的半定量关系来预测吸附等温线的非线性程度,吸附系数以及吸附/解吸滞后性。

3 土壤介质老化对于土壤中有机污染物吸附/解吸的影响

有机污染物的老化行为已经影响了土壤的性质,有机污染物特性和环境条件^[65]。有机污染物进入土壤后,在长时间的相互作用后,土壤的微观孔

隙可能被矿物质等填充或者土壤组分的表面会被覆盖,从而使土壤性质发生改变。由老化产生的机理可见,老化对土壤介质吸附—解吸有机污染物产生重要的影响。当污染物未进入土壤介质时,土壤介质的老化,会引起土壤对有机污染物吸附能力的下降,导致更多的有机污染物暴露在环境中;当有机污染物进入土壤介质以后,在长时间的相互作用后,此时,污染物和土壤一起被老化,会引起土壤与污染物的结合更加紧密,降低土壤的解吸能力,阻碍有机污染物释放到环境中,降低生物可利用性。

Tosche 等^[66]研究非含水相流体(NAPL)时发现,NAPL 的老化不仅仅导致溶解和挥发有机物的降低,并加速有机物氧化和聚合物的反应。有研究者认为,老化能降低腐殖质沉积物的毒性,并且改变污染物同胡敏酸的相互作用^[67]。

实验室模拟环境中的冻结—融化循环和老化处理土壤对有机污染物的影响时,研究表明^[68],冻结—融化循环的周期对老化和未老化土壤中可提取芘的影响十分显著,他们认为未老化的土壤比老化一年的土壤影响更显著,其原因可能是 SOM 发生了改变。同时他们指出两种不同土壤,在冻结—融化循环处理后,其结果不同,很难得出结论,其原因可能是两种土壤样品的原始条件不一致所引起的。

4 老化研究的方向

深入研究老化对有机污染物在土壤中行为的作用,对制定合理的环境标准及治理措施也具有重要意义。先前研究老化对污染物迁移和归宿的影响时,大多数老化研究都集中在实验室短时间尺度下进行,并且使用的都是提纯的土壤组分,然而在实际情况下,污染物与土壤介质的作用,比单独组分的作用复杂的多,而且是一个缓慢的和长期的过程。实验室模拟试验的研究数据与自然界的实际情况存在差异,因此需要在自然环境条件下,系统的研究有机污染物与土壤介质的相互作用。

在环境污染的风险评价和综合治理实践中,老化具有两种截然相反的作用。一方面,老化对污染物的迁移和归宿有积极的作用。老化并没有破坏有机污染物,但可影响其毒性和生物有效性,降低了有机污染物的环境危害风险,因此老化可看作是一种对土壤污染的自然修复过程。在目前利用生物降解去除有机污染物特别是老化的有机污染物并不总是有效的情况下,若能有效促进有机污染物在土壤中的老化将是非常有益的。同时如何发挥

老化对污染物控制的积极方面值得深究。

老化对有机污染物生物有效性的影响是复杂的,还需要从以下方面开展研究:①老化有机污染物的生物有效性随时间而降低,并达到一个最低值。不同土壤和化合物,分别需要多长时间才能低至此值,并且此时生物有效百分含量分别是多少,都需要更进一步的研究确定;②总体上,有机污染物的生物有效性可能随它在土壤介质中滞留而逐渐的降低,但对不同的微生物来说,同一污染物的生物有效性各自不同,即使是单环境介质,不同的微生物吸收污染物的种类和数量也不同,如何针对不同的污染物寻找一种经济适用的微生物来处理污染场地是至关重要的;③在实际污染场地的风险评估中,不同土壤中单一化合物,同一土壤中的不同化合物,其在土壤中存留的时间阶段不同,由老化所导致的生物有效性降低的程度也不相同。因此,如何从老化化合物得到的信息预测整体的风险程度,需要深入研究;④生物测定方法对污染场地的风险评估是非常有效的,但是污染目标物的生物测量值的精确度时常不够,它们非常耗时且代价昂贵。因此,如何去寻求一个合理有效的生物方法来评估污染场地的风险指数,是老化对有机污染物有效控制的关键。另一方面,老化对污染物的迁移和归宿也有着不利的作用。环境治理工程中常用到的吸附固定有机污染物的工程材料,比如颗粒活性炭,生物炭等,在自然环境中,与其他环境介质发生相互作用,导致其物理化学性质发生变化,降低了其对有机污染物的吸附和固定能力。从而可能大大的降低了工程自然吸附剂的有效性。生物炭的研究是目前土壤有机质研究的一个热点领域,老化对生物炭的施用效果会产生一定的影响,但此方面具体而系统的研究还鲜有报道,所以有必要对生物炭这类的工程吸附剂进行更深入的研究。老化导致吸附剂性质的变化,也很少有研究报道,Zhao 等^[68]研究了冰冻—融化循环处理对有机污染物老化的影响,但没有得到相关的结论。老化因素对吸附剂性质的影响,不只有冻结—融化,还有溶解、沉淀以及可溶有机物对有机质的包裹等,但是这些物理化学作用对土壤介质的性质的影响的报道很少,土壤介质中与吸附有关的组分的变化特征也不明确,故老化的行为特点还需进一步的研究。老化对吸附剂的性质和结构特点的改变可以影响吸附容量的评估,进而影响环境工程项目的开展与效果。因此,我们仍需要在实际环境中研究表生地球化学对老化的影响。该研究有助于我们认识实际环境

中工程吸附剂是如何被老化作用所控制,如何减少老化对环境治理工程中吸附剂的影响,并且该研究也为疏水性有机污染物的综合整治和环境健康风险评估提供必要的理论指导。

综上所述,老化对环境中有机污染物的风险评估及综合治理的作用是双方面的,在不同的环境条件或不同的环境治理工程中,老化作用的影响是不同的,需因地制宜,制定合理的老化治理方法,有效的控制老化的影响,才能有效的阻止有机污染物的污染行为。未来对老化的研究,主要是老化对环境的正反作用,如何有效的控制老化的利与弊对污染物在环境中的迁移、转化和归宿起到至关重要的作用。

参考文献 (References):

- [1] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds [J]. *Science*, 1979, 206: 831.
- [2] Karickhoff S W. Organic pollutant sorption in aquatic systems [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 1984, 110: 707.
- [3] Means J C, Wood S G, Hassett J J, Banwart W L. Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1982, 16: 93-98.
- [4] Weber Jr W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1992, 26: 1955-1962.
- [5] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, Cunningham S D, Gschwend P M, Pignatello J J, Reinhard M, Traina S J, Weber Jr W J, Westall J C. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1997, 31: 3341-3347.
- [6] Alexander M. How toxic are toxic chemicals in soil? [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1995, 29: 2713-2717.
- [7] Louchart X, Voltz M. Aging effects on the availability of herbicides to runoff transfer [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 41: 1137-1144.
- [8] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1, 2-dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1987, 21: 1201-1208.
- [9] Edwards C A, Beck S D, Lichtenstein E P. Bioassay of Aldrin and Lindane in Soil [J]. *Journal of Economic Entomology*, 1957, 50: 622-626.
- [10] Rijnaarts H H M, Bachmann A, Jumelet J C, Zehnder A J B. Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of alpha-hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1990, 24: 1349-1354.
- [11] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2000, 34: 4259-4265.
- [12] Kelsey J W, Alexander M. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds [J]. *Environ. Toxicology and Chemistry*, 1997, 16: 582-585.
- [13] Chai Y, Currie R J, Davis J W, Wilken M, Martin G D, Fishman V N, Ghosh U. Effectiveness of activated carbon and biochar in reducing the availability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46: 1035-1043.
- [14] Luo L, Cui X, Wu B, Hou J, Xun B, Xu X, Chen Y. Sorption and desorption of pentachlorophenol to black carbon of three different origins [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185: 639-646.
- [15] Hale S E, Hanley K, Lehmann J, Zimmerman A, Cornelissen G. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2011, 45: 10445-10453.
- [16] Chai Y, Davis J W, Wilken M, Martin G D, Mowery D M, Ghosh U. Role of black carbon in the distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in aged field-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 639-647.
- [17] Zhou Z, Sun H, Zhang W. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged and unaged charcoals with and without modification of humic acids [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 1916-1921.
- [18] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, Wartelle L H. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter [J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 935-940.
- [19] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 1021-1027.
- [20] Brandli R C, Hartnik T, Henriksen T, Cornelissen G. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil [J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1805-1810.
- [21] Xiao B, Yu Z, Huang W, Song J, Ping'an Peng. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2004, 38: 5842-5852.
- [22] Cornelissen G, Gustafsson G. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2004, 38: 148-155.
- [23] Yang Y, Sheng G. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51: 5047-5051.
- [24] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2005, 39: 134-140.
- [25] Bouchard D C, Wood A L, Campbell M L, Nkedi-Kizza P,

- Rao P S C. Sorption nonequilibrium during solute transport [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1988, 2: 209–223.
- [26] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111: 303–309.
- [27] Chung N, Alexander M. Relationship between nanoporosity and other properties of soil [J]. *Soil Science*, 1999, 164: 726–730.
- [28] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1996, 30: 2432–2440.
- [29] Wu S C, Gschwend P M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1986, 20: 717–725.
- [30] Lu Y, Pignatello J J. Demonstration of the “conditioning effect” in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2002, 36: 4553–4561.
- [31] Kan A T, Fu G, Hunter M, Chen W, Ward C H, Tomson M B. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1998, 32: 892–902.
- [32] Gevaio B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108: 3–14.
- [33] Hatzinger P B, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1995, 29: 537–545.
- [34] Nam K, Chung N, Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1998, 32: 3785–3788.
- [35] Regitano J B, Koskinen W C, Sadowsky M J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54: 1373–1379.
- [36] Ahmad R, Kookana R S, Megharaj M, Alston A M. Aging reduces the bioavailability of even a weakly sorbed pesticide (carbaryl) in soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23: 2084–2089.
- [37] Chung N, Alexander M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33: 3605–3608.
- [38] Yang C, Yu Z, Xiao B, Huang W, Fu J, Dang Z. Impact of kerogen heterogeneity on sorption of organic pollutants. 2. Sorption equilibria [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28: 1592–1598.
- [39] Huang Weilin, Peng Pingan, Yu Zhiqiang, Fu Jiamia. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 955–972.
- [40] Zimmerman J R, Ghosh U, Millward R N, Bridges T S, Luthy R G. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: Physicochemical tests [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2004, 38: 5458–5464.
- [41] White J C, Kelsey J W, Hatzinger P B, Alexander M. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16: 2040–2045.
- [42] Bengtsson G, Zerhouni P. Effects of carbon substrate enrichment and DOC concentration on biodegradation of PAHs in soil [J]. *J. Applied Microbiology*, 2003, 94: 608–617.
- [43] Tao S, Xu F, Liu W, Cui Y, Coveney Jr R M. A chemical extraction method for mimicking bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to wheat grown in soils containing various amounts of organic matter [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 40: 2219–2224.
- [44] Nam K, Kim J Y, Oh D I. Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 121: 147–151.
- [45] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 711–725.
- [46] Kile D E, Wershaw R L, Chiou C T. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33: 2053–2056.
- [47] Ten Hulscher T E M, Vrind B A, Van Noort P, Govers H A J. Temperature effects on very slow desorption of native chlorobenzenes from sediment to water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23: 1634–1639.
- [48] Rost H, Loibner A P, Hasinger M, Braun R, Szolar O H J. Behavior of PAHs during cold storage of historically contaminated soil samples [J]. *Chemosphere*, 2002, 49: 1239–1246.
- [49] Cole F A, Boese B L, Swartz R C, Lamberson J O, DeWitt T H. Effects of storage on the toxicity of sediments spiked with fluoranthene to the amphipod, *Rhepoxynius abronius* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19: 744–748.
- [50] Nam K, Alexander M. Relationship between biodegradation rate and percentage of a compound that becomes sequestered in soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33: 787–792.
- [51] Gong Z, Wilke B M, Alef K, Li P. Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343: 51–59.
- [52] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C M, Brenner R C. Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures [J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 2681–2693.
- [53] Kottler B D, White J C, Kelsey J W. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil [J]. *Chemosphere*, 2001, 42: 893–898.
- [54] McBride J F, Horton R, Thompson M L. Effects of drying

- treatments on porosity of soil materials [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49: 1360—1364.
- [55] White J C, Quinones-Rivera A, Alexander M. Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17: 2378—2382.
- [56] White J C, Hunter M, Nam K, Pignatello J J, Alexander M. Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18: 1720—1727.
- [57] Wall A J, Stratton G W. Effects of moisture content on the extractability of pentachlorophenol from soil [J]. *Chemosphere*, 1991, 23: 881—888.
- [58] Brusseau M L, Jessup R E, Rao P S C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1991, 25: 134—142.
- [59] Tang J C, Lu X Q, Sun Q, Zhu W Y. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2012, 149: 109—117.
- [60] 梁重山, 党志, 刘丛强, 黄伟林. 不可提取态有机质对菲和萘的吸附过程的影响 [J]. *土壤学报*, 2006, 43 (2): 342—346.
- [61] Kukkonen J, Oikari A. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material [J]. *Water research*, 1991, 25: 455—463.
- [62] He Y, Liu Z, Zhang J, Wang H, Shi J, Xu J. Can assessing for potential contribution of soil organic and inorganic components for butachlor sorption be improved? [J]. *J. Environ. Qual.*, 2011, 40: 1705—1713.
- [63] 许明珠, 刘文新, 邢宝山, 潘波, 陶澍. 水土体系中溶解有机质对菲解吸动力学的影响 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28 (5): 976—981.
- [64] Weber W J, Huang W, LeBoeuf E J. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 151: 167—179.
- [65] Reeves W R, McDonald T J, Bordelon N R, George S E, Donnelly K C. Impacts of aging on in vivo and in vitro measurements of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbon availability [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2001, 35: 1637—1643.
- [66] Totsche K U, Kögel-Knabner I, Haas B, Geisen S, Scheibke R. Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site: Implications for contaminant transport [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166: 102—110.
- [67] Guthrie-Nichols E, Grasham A, Kazunga C, Sangaiah R, Gold A, Bortiatynski J, Salloum M, Hatcher P. The effect of aging on pyrene transformation in sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22: 40—49.
- [68] Zhao Q, Li P, Stagnitti F, Ye J, Dong D, Zhang Y. Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 447—452.
-
- (上接第 582 页)
- [24] 董坤鹏. 伊勒呼里山中生代火山岩岩石化学特征及其地质意义 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [25] 赵芝, 迟效国, 潘世语, 刘建峰, 孙魏, 胡兆初. 小兴安岭西北部石炭纪地层火山岩的锆石 LA-ICP-MSU-Pb 年代学及其地质意义 [J]. *岩石学报*, 2010(8): 2452—2464.
- [26] 刘永江, 张兴洲, 金巍, 迟效国, 王成文, 马志红, 韩国卿, 温泉波, 赵英利, 王文弟, 赵喜峰. 东北地区晚古生代区域构造演化 [J]. *中国地质*, 2010, 37(4): 943—951.
- [27] Miao L C, Fan W M, Liu D Y. Geochronology and geochemistry of the Habersham photolytic complex: Implications for late-stage tectonic evolution of the Inner Mongolia—Daxinganling organic belt, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2008, 32(5/6): 348—370.
- [28] Miao L C, Zhang Fu Q, Fan W M. Phanerozoic evolution of the Inner Mongolia—Daxinganling organic belt in North China: Constraints from geochronology of amphibolites and associated formations [J]. *Geological Society Publications*, 2007, 280: 223—237.
- [29] 任收麦, 黄宝春. 晚古生代以来古亚洲洋构造域主要块体运动学特征初探 [J]. *地球物理学进展*, 2002, 17(1): 113—120.
- [30] Robert F. Paleomagnetism; Magnetic domains to geologic terraces [M]. Electronic Edition, Arizona, USA. 1998: 229—238.
- [31] 郭峰, 范蔚茗, 李超文, 苗来成, 赵亮. 早古生代古亚洲洋俯冲作用: 来自内蒙古大石寨玄武岩的年代学与地球化学证据 [J]. *中国科学(D)*, 2009, 39(5): 569—579.
- [32] Dewey J F. Extensional collapse of origins [J]. *Tectonics*, 1988, 7: 1123—1139.
- [33] Turner S P, Sandi F M, Foden J. Some geodynamic and compositional constraints on postorogenic magmatism [J]. *Geology*, 1992, 20: 931—934.
- [34] 张彦龙, 葛文春, 高妍, 陈井胜, 赵磊. 龙镇地区花岗岩告诉 U-Pb 年龄和 Hf 同位素及地质意义 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(4): 1059—1073.