

不同类型的原煤对疏水性有机污染物的吸附与解吸

杨琛¹, 黄伟林², 傅家谟¹, 盛国英¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 美国 Rutgers 大学环境科学系, NJ 08901-8551)

摘要: 为探讨干酪根的非均质性与其吸附解吸行为间的关系, 采用平衡法研究了菲和 1, 3, 5-三氯苯在 3 种不同干酪根类型的煤上的吸附与解吸行为. 结果表明, 菲和 1, 3, 5-三氯苯的吸附解吸等温线均表现出较强的非线性和解吸滞后. 吸附解吸行为上的差异可能与干酪根的结构和性质的非均质性有一定的内在关系.

关键词: 疏水有机物; 吸附; 解吸; 干酪根

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0145-05

Sorption and Desorption of Hydrophobic Organic Contaminants (HOCs) by Different Type of Coal

YANG Chen¹, HUANG Wei-lin², FU Jia-mo¹, SHENG Guo-ying¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick, NJ 08901-8551, USA)

Abstract: To understand the intercorrelation between the heterogeneity of kerogen and sorptive-desorptive characteristics, the sorption and desorption equilibria of phenanthrene and 1, 3, 5-trichlorobenzene were measured for three different types of coal (lignite, bark coal and fusinite) using a batch technique. The results show that the sorption and desorption of phenanthrene and 1, 3, 5-trichlorobenzene are highly nonlinear and significantly hysteretic. The observed sorptive differences among the three coals are explained via the structural and chemical heterogeneity of kerogen.

Key words: hydrophobic organic contaminants (HOCs); sorption; desorption; kerogen

吸附作为一种相分配过程, 在很大程度上控制着疏水性有机污染物(HOCs)在土壤和沉积物体系中的迁移和转化^[1]. 前人研究发现 HOCs 在土壤和沉积物中的吸附解吸主要是由土壤中的有机质(SOM)决定的^[2]. 传统吸附理论认为腐殖酸是吸附 HOCs 的主要土壤有机质^[3, 4]. 然而近年来的研究^[5-9]发现, 在土壤和沉积物中广泛存在的干酪根和碳黑对 HOCs 的非线性吸附是不容忽视的. 干酪根是地质体中一种不溶于普通有机溶剂的有机质^[10, 11], 而碳黑是生物体和化石燃料不完全燃烧的产物^[6]. 不同土壤中的腐殖酸在组成、结构和性质上的差异对其吸附行为有一定的影响, 不同类型的干酪根和碳黑由于组成结构上存在差异^[6, 10, 11], 对 HOCs 的吸附解吸行为也可能会有影响. 煤的主要成分为干酪根. 在开采、运输和燃烧过程中, 细小的煤粉颗粒经大气运送和沉降作用可以广泛分布于自然环境中, 成为 SOM 的一部分^[6, 12]. 目前关于干酪根的非均质性与 HOCs 吸附解吸行为间的关系方面尚未有系统地研究报道. 本文试图通过研究不同类型的原煤对 HOCs 的吸附解吸行为, 初步探讨干酪根和碳黑的非均质性对其吸附解吸行为的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用的 3 种原煤分别为: ①采自云南先锋煤矿的褐煤(XFL), 是一种由高等陆生植物在正常泥炭沼泽环境中聚积而成的低变质腐殖煤, III型干酪根; ②采自江西乐平鸣山煤矿的树皮煤(LPB), 是一种保留有较多木栓体的树皮残殖煤, 聚煤环境为比较平缓的潮坪泥炭沼泽, II型干酪根; ③采自辽宁阜新海州煤矿的丝炭(FXF), 是一种主要由线理状、薄层状丝炭组成的丝炭暗煤, IV型干酪根. 样品粉碎研磨至 63~100 μm 后, 用三元混合溶剂(甲醇: 丙酮: 甲苯=2: 3: 5)索氏抽提约 30d, 至抽提液于紫外下检查无荧光, 目的是除去煤中的可溶有机质, 以排除对吸附的影响. 风干 24h, 于 60 $^{\circ}\text{C}$, 0.08 MPa 下真空干燥 10d, 玛瑙研钵分散后, 置于玻璃瓶内备用.

1.2 样品表征

样品的 C, H, O, N 元素组成用 Heraeus CHN-O

收稿日期: 2003-12-12; 修订日期: 2004-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40133010; 40072094)

作者简介: 杨琛(1976~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为毒害有机污染物的环境化学.

RAPID 元素分析仪分析所得. 碳黑的测定采用的是湿化学氧化法^[6]. 样品的成熟度用镜质体反射率 R^o 表示^[11], 反射光显微照片在 Leitz MPV-3 显微光度计上完成. 比表面积用 COULTER 生产的 SA-3100 型比表面积分析仪测得.

固体 ^{13}C CP/MAS 核磁共振谱图在 Bruker DRX-400 型核磁共振仪上分析测得, ^{13}C 的频率为 100.63 MHz, 魔角自旋频率 6.0 kHz, 测定过程中样品的循环时间为 1.2 s, 接触时间为 1.2 ms.

1.3 吸附与解吸实验

实验所用的目标化合物为菲和 1,3,5-三氯苯 (TCB) (色谱纯 > 98%, Aldrich Chemical Co.). 所用背景溶液包括: 0.005 mol/L CaCl_2 为主要的矿物成分, 100 mg/L NaN_3 控制溶液的生物活性, NaHCO_3 (~5 mg/L) 调节溶液的 pH 值至 ~7.0.

按条件实验确定的样品量称好样品, 置于 20 mL 安瓿瓶中, 火焰封口, 摇匀后水平置于 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温摇床上振荡 (转速为 250 r/min), 其中菲在摇床上的平衡时间为 42 d, TCB 为 30 d. 到达平衡时间后, 停止振荡, 竖立静置 3 d, 待固液分层后, 吸取约 3 mL 溶液于已装有 ~1.5 mL 甲醇的色谱瓶内, 摇匀待分析. 同时用吸管尽可能多地将安瓿瓶中残留的溶液吸出, 重新

注入背景溶液, 焰封, 继续解吸实验, 实验条件与吸附实验相同. 解吸实验结束后, 固液相经静置分离, 取样分析此时溶液的浓度.

1.4 高效液相色谱分析

溶液中化合物的浓度用高效液相色谱仪 (HPLC) (Hewlett-Packard model 1100 型, 带荧光检测器和二极管阵列紫外检测器) 分析, 所用的色谱柱为 Hypersil $5\mu\text{C}_{18}$ 反相柱 (ODS, 250 mm \times 2.0 mm, Phenomenex). 菲的浓度为 0.5 ~ 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围时, 采用荧光检测器检测 (激发波长为 250 nm, 发射波长为 364 nm), 60 ~ 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围时, 采用 UV 检测器在 250 nm 检测, TCB 的浓度采用 UV 检测器在 205 nm 检测. 流动相为 90% 的乙腈与 10% 的水溶液的混合液, 流速为 0.34 mL/min. 本研究使用外标法建立标准曲线来计算溶液中液相的浓度. 固相上化合物的浓度是通过固液两相中化合物的质量平衡计算所得.

2 结果与讨论

2.1 样品的性质

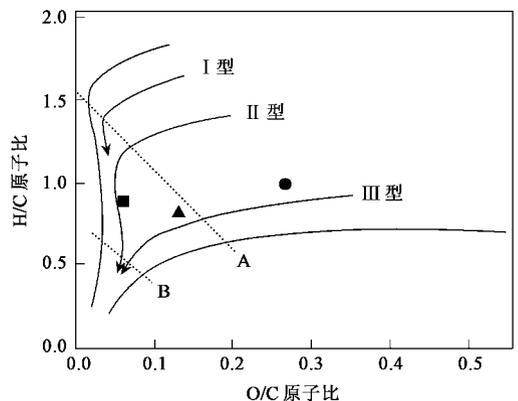
通过表征, 样品的化学组成列于表 1. 从表 1 中可知, 3 种煤的总有机碳的含量均在 60% 以上, 其中

表 1 样品的化学组成

Table 1 Chemical constitutions of samples

样品	干酪根类型	元素组成 / %				原子比		灰份 (ω) / %	镜质体反射率 R^o / %	碳黑 (ω) / %	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
		C	N	H	O	O/C	H/C				
树皮煤	II	76.3	1.91	5.56	6.72	0.07	0.87	8.72	0.61	71.2	0.61
褐煤	III	60.4		4.76	23	0.29	0.95	2.58	0.31	无	1.49
丝炭	IV	75.1	0.59	4.38	12.3	0.12	0.7	6.68	0.56	59.7	1.46

树皮煤的含量相对较高, 为 76.3%, 而氧的含量则较大的不同, 褐煤氧的含量较大, 为 23.0%, 丝炭次之, 为 12.3%, 树皮煤最少, 仅为 6.72%, 说明褐煤和丝炭中可能含有比树皮煤多的含氧基团. 图 1 为 3 个样品的 H/C 原子比和 O/C 原子比在 van Krevelen 图中的分布情况. 从中可以清楚看到, 树皮煤处于 II 型干酪根的退化作用阶段, 褐煤处于 III 型干酪根的近代成岩阶段, 丝炭也处于退化作用阶段. 3 个样品中干酪根类型的差异同样反映在显微镜的观察结果中. 从图 2 的反射光显微镜照片中, 可以清楚地观察到树皮煤中以木栓体为主要结构特征, 丝炭中则含有较多亮度大的惰质组 (这是 IV 型干酪根的主要特征之一^[12]). 在有机地球化学领域, 反射光条件下镜质体的反射率通常被用来评价干酪根的成熟度. 从镜质体反射率反映的情况看, 褐煤的成熟度相对较低, R^o 仅为 0.31%, 树皮煤相对略高, R^o



圆点为褐煤样品, 方块为树皮煤样品, 三角为丝炭样品, 箭头所示为 3 种类型干酪根在地质过程中的演变路径; 虚线 A 右边为近代成岩阶段, 虚线 A 与虚线 B 之间为退化作用阶段, 虚线 B 左边为深成作用阶段.

图 1 3 个样品在 van Krevelen 图中的分布

Fig. 1 The distribution of three samples in the van Krevelen plot

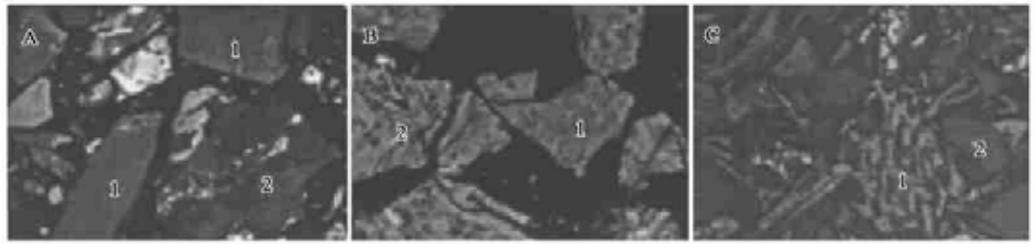


图 2 3 个样品在反射光条件下的显微照片
A:树皮煤样品,1 为亮度较低的镜质体,2 为保留有清晰的树皮结构的木栓体; B:褐煤样品,1 为呈灰色的镜质体,2 为保留有部份木质结构且亮度比镜质体较亮的半丝质体; C:丝炭样品,1 为保留有清晰植物细胞结构的丝质体,2 为呈暗灰色的镜质体

图 2 3 个样品在反射光条件下的显微照片

Fig.2 Microphotographs of the three samples under the microscope of reflecting mode

为 0.61%。另外由于褐煤属于低变质煤,成熟度较低,故未测出含有碳黑,而丝炭和树皮煤中均可测出碳黑的存在,其中树皮煤的含量较大为 71.2%。从比表面积来看,树皮煤仅为 $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$,而褐煤和丝炭则比较接近,分别为 1.49 和 $1.46 \text{ m}^2/\text{g}$,说明样品颗粒的表面性质存在差异。

样品的 ^{13}C NMR 谱图和各共振峰的归属见图 3 和表 2。这里采用芳香度 (f_a) 来反映样品芳构化的程度,即芳构碳占总碳量的分率^[13,14]。图 3 中主要的几个共振峰分别属于脂肪碳 ($0 \sim 45$) $\times 10^{-6}$,甲氧基碳 ($45 \sim 63$) $\times 10^{-6}$,碳水化合物 ($63 \sim 93$) \times

10^{-6} ,芳香碳 ($93 \sim 148$) $\times 10^{-6}$,氧取代芳香碳 ($148 \sim 165$) $\times 10^{-6}$,羧基碳 ($165 \sim 187$) $\times 10^{-6}$,羰基碳 ($187 \sim 220$) $\times 10^{-6}$ ^[13]。褐煤中主要的共振峰为脂肪碳的共振峰,树皮煤和丝炭中则以芳香碳的共振峰为主,而且观察不到甲氧基碳和羧基碳的共振峰。从芳香度来看,褐煤的芳香度也明显低于另两个样品。这些都说明褐煤相对于另两个样品,芳构化程度较低,保留有部份前身物(腐殖酸)的官能团如甲氧基,羧基碳等,这些峰在对腐殖酸的核磁共振分析中都有检测到^[15,16]。而在芳构化程度相对较大的树皮煤和丝炭中则未检测到这些官能团的存在。

表 2 样品中有机质不同类型碳的分布 / %

Table 2 Structural carbon distribution of samples / %

样品	脂肪碳 ($0 \sim 45 \times 10^{-6}$)	甲氧基 ($45 \sim 63 \times 10^{-6}$)	碳水化合物 ($63 \sim 93 \times 10^{-6}$)	芳香碳 ($93 \sim 148 \times 10^{-6}$)	氧取代 ($148 \sim 165 \times 10^{-6}$)	羧基碳 ($165 \sim 187 \times 10^{-6}$)	羰基碳 ($187 \sim 220 \times 10^{-6}$)	芳香度 ¹⁾ f_a / %
树皮煤	27.8	未测得	11.1	42.0	3.37	未测得	15.8	53.8
褐煤	33.1	7.36	4.75	25.1	11.7	8.63	9.34	44.9
丝炭	24.1	未测得	9.92	43.6	4.26	未测得	18.2	58.5

1) 芳香度 $f_a = 100 \times \text{芳香碳}(93 \sim 165) / \text{总碳}(0 \sim 165)$ 。

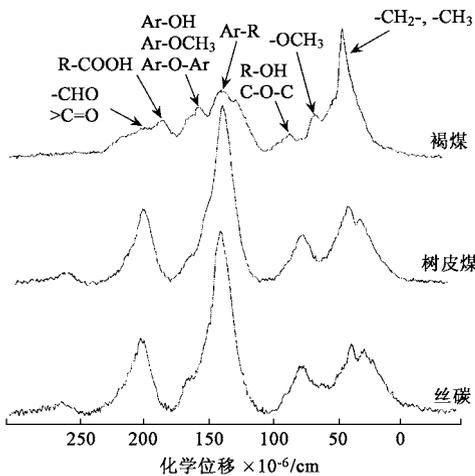


图 3 3 个样品的固体 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图

Fig.3 Solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectra of three samples

通过上面对样品性质的分析可知,3 种煤的干酪根类型和成熟度各有不同,表现在元素组成和化

学结构上均有较大的差异,对疏水有机污染物的吸附与解吸可能也会呈现出行为上的差异。

2.2 吸附与解吸等温线

这里用 Freundlich 模型对吸附和解吸数据进行了拟合,模型的线性表示形式为:

$$\log q_e = \log K_F + n \log c_e \quad (1)$$

其中, c_e ($\mu\text{g}/\text{L}$) 为体系中有有机物在液相中的浓度; q_e ($\mu\text{g}/\text{g}$) 为体系中有有机物在固相上的浓度; K_F [$\mu\text{g}/\text{g}$ / ($\mu\text{g}/\text{L}$)ⁿ] 为 Freundlich 吸附容量参数; n 为等温线的线性因子,一般 n 值越小,吸附的非线性越大。

相应的 Freundlich 参数列于表 3 中。3 个样品对菲的吸附与解吸等温线如图 4 所示。

从吸附和解吸数据可以看出, Freundlich 模型可很好地拟合吸附与解吸数据 ($R^2 > 0.992$),所有样品的吸附和解吸等温线均呈现出非线性, n 值范围为 $0.427 \sim 0.786$,而且都不同程度地存在解吸滞

表 3 3 个样品的 Freundlich 等温线参数

Table 3 Freundlich isotherm parameters of three samples

样品	吸 附			解 吸		
	$\log K_F^{1)}$	n	R^2	$\log K_F$	n	R^2
菲	LPB	2.245 (0.026) ²⁾	0.562 (0.012) ³⁾	0.993	2.557 (0.017)	0.592 (0.012)
	XFL	2.606 (0.020)	0.651 (0.010)	0.996	2.652 (0.023)	0.678 (0.014)
	FXF	3.084 (0.025)	0.570 (0.011)	0.992	3.340 (0.019)	0.572 (0.012)
TCB	LPB	2.478 (0.029)	0.527 (0.015)	0.994	2.626 (0.024)	0.571 (0.016)
	XFL	1.435 (0.042)	0.786 (0.019)	0.994	1.616 (0.047)	0.680 (0.024)
	FXF	2.812 (0.026)	0.444 (0.013)	0.993	3.031 (0.028)	0.427 (0.016)

1) 以 $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/L})^n$ 表示, 2) $\log K_F$ 的标准偏差, 3) n 的标准偏差.

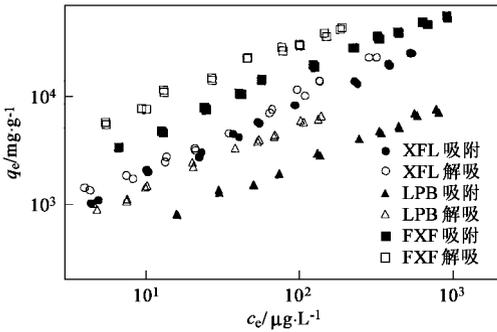


图 4 3 个样品对菲的吸附与解吸等温线

Fig. 4 Sorption and desorption isotherms of phenanthrene by three samples

后现象.但同时间一样品对不同目标化合物的吸附有区别.图 5 为褐煤对菲和 TCB 的吸附等温线图,从图中可以清楚地看到对 TCB 的吸附容量比菲小, $\log K_F$ 值仅为 1.435,远小于菲的 2.606,这可能是由于 TCB 的溶解度比菲大^[13].对于给定的化合物,吸附行为也因干酪根类型的不同而有差异,其中对菲的吸附容量大小顺序为丝炭 > 褐煤 > 树皮煤,非线性为树皮煤 > 丝炭 > 褐煤;对 TCB 的吸附容量和非线性顺序为丝炭 > 树皮煤 > 褐煤.树皮煤对 TCB 表现出略大的吸附容量,可能是由于树皮煤的结构更利于 TCB 这种极性相对略大的小分子的吸附.

2.3 煤的吸附行为与其结构性质的关系

在前面的讨论中,已知 3 个样品不仅成熟度不同,而且干酪根类型也不同,性质与结构存在较大的非均质性.对 HOCs 吸附和解吸行为上的差异是否与吸附剂性质及结构的非均质性间存在某种关系呢?下面以菲为例,探讨吸附行为与吸附剂的性质结构间的内在关系.

表 4 归纳列出了相应的吸附参数和吸附剂的主要性质.菲的吸附等温线的非线性与吸附剂的 O/C 原子比存在一定的对应关系, O/C 原子比较小(O/C 原子比为 0.066)的树皮煤,吸附等温线的非线性较大(n 为 0.562), O/C 原子比较大(O/C 原子比为 0.290)的褐煤,吸附等温线的非线性较小(n 为

0.651);而且与碳黑的含量也有一定的对应关系,树皮煤中碳黑的含量较高(71.2%),非线性较大,褐煤中不含碳黑,非线性相对较小.这其中是否存在一定关联呢? Gschwend 等人^[8,9]在研究了高温燃烧沉积物得到的碳黑对菲的吸附行为后,发现吸附等温线的 n 大致在 0.5 ~ 0.7 之间, Huang 等人^[17]也报道过油页岩和干酪根对菲吸附的 n 大致在 0.53 ~ 0.67.本结果与报道的数据相吻合. Huang 等人^[17]还给出了 n 与 O/C 原子比的相关方程: $n = 0.409 + 0.704 O/C$ ($R^2 = 0.911$),吸附的非线性与 O/C 原子比呈现出一定的负相关,有机质的 O/C 原子比越小,非线性越大.本观察结果也符合这个规律.这里 n 反映的是有机质吸附能的非均质性, O/C 原子比低的样品成熟度相对较高(树皮煤的镜质体反射率为 0.61,而褐煤为 0.31),有机质中有较多的交叉网状结构,从而在内外表面表现出较强的表面吸附,加上树皮煤中碳黑的含量较高,表面的吸附能较大,从而使得化合物分子可以在相对较低的浓度时进入高能区域^[10,18].

表 4 菲的吸附参数与吸附剂的主要性质的对应关系

Table 4 Freundlich isotherm parameters of phenanthrene and sorbent properties

样品	$K_{OC}^{1)}$	n	H/C	O/C	BC/ %	$f_a/ %$	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
LPB	230	0.562	0.874	0.066	71.2	53.8	0.61
XFL	668	0.651	0.946	0.290	无	44.9	1.49
FXF	1622	0.570	0.700	0.123	59.7	58.5	1.46

1) 根据表 3 中的 K_F 值与表 1 中的有机碳的含量在 $c_e = 1 \mu\text{g/L}$ 时计算所得.

吸附容量可以用单点吸附的有机碳归一化的 K_{OC} 值来说明,这里取 $c_e = 1 \mu\text{g/L}$ 时的 K_{OC} 值来讨论.从表 4 中可以看到 3 个样品的吸附容量差异较大,树皮煤的较小,仅为 230,而丝炭较大,为 1622,与文献^[8,9,17]中报道的数据有不同. Gschwend 等人报道的碳黑对菲的吸附容量为 $\sim 10^4$,而 Huang 等人的数据为油页岩和干酪根在菲的浓度为 $c_e = 1 \mu\text{g/L}$

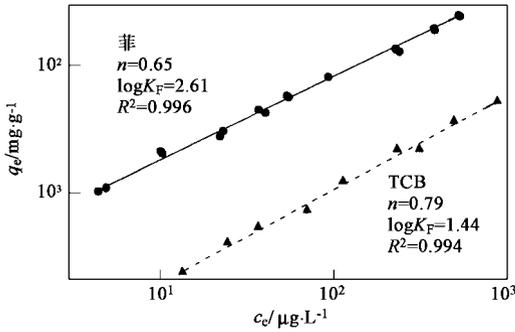


图5 褐煤对菲和TCB的吸附等温线

Fig.5 Isotherms of phenanthrene and TCB by Lignite

时, K_{OC} 值在 1100 ~ 5123 L/g 范围. 在本研究中, 树皮煤中碳黑的含量较高, 但却表现出较小的吸附容量, 原因可能与比表面积有关, 树皮煤的比表面积仅为 $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$, 而同样含有较多碳黑的丝炭由于比表面积相对较大 ($1.46 \text{ m}^2/\text{g}$), 故表现出较大的吸附容量. 褐煤由于成熟度相对较低, 结构的芳香性较低, 对菲的亲合力相对较低, 故在比表面积与丝炭相近 ($1.49 \text{ m}^2/\text{g}$) 的情况下, 仍然表现出相对较低的吸附容量. 同样, 存在解吸滞后的原因可能是与有机质中芳环大分子的交叉网络状结构有关. 这些网络状的结构在样品的内外表面形成具有不规则形状的各种中孔和微孔. 由于这些微孔具有较大的疏水性, 故对疏水性有机物表现出较高的亲合力. 在溶液浓度较高 (即吸附阶段) 时, 化合物分子很容易进入到这些微孔中, 化合物分子一旦被吸进这些具有不规则形状如墨水瓶形 (孔内部体积较大, 但口却较小) 的微孔中, 当溶液的浓度降低 (即解吸阶段) 时, 化合物分子很难从微孔中出来, 从而表现出解吸滞后现象. 当被吸附的化合物分子比微孔略小时, 这些化合物分子在微孔内扩散受到阻碍, 也可能会增加解吸的滞后. 由于褐煤中芳香结构含量不如另外两种煤, 对疏水性有机物的亲合力相对较小, 故滞后程度较小. 而树皮煤和丝炭由于含有碳黑, 碳黑具有芳香性结构, 表现出较大的疏水性, 因此滞后程度较大.

不同类型及不同成熟度的干酪根内部结构性质的非均质性, 对其吸附解吸行为有一定的影响, 其中的关联性尚待做进一步的研究.

3 结论

通过不同类型的原煤对菲和 1,3,5-三氯苯吸附解吸行为的研究, 初步揭示了自然中原煤由于含不同类型及不同成熟度的干酪根, 其内部结构和性质存在差异, 对疏水性有机物的吸附解吸表现出较大

的不同, 但整体上仍然呈现出吸附等温线的非线性和解吸滞后现象. 吸附解吸行为上的差异与干酪根内部结构性质的非均质性间的内在关系, 有待于做更进一步的研究.

参考文献:

- [1] 刘唯屏, 季瑾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素——吸附和脱附[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 25~30.
- [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] Karickhoff S W. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems [J]. J. Hydraul. Eng., 1984, 110: 707~735.
- [4] Means J C, Wood S G, Hassett J J, Banwart W L. Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils [J]. Environ. Sci. Technol., 1980, 14: 1524~1528.
- [5] Ran Y, Huang W, Rao P S C, Liu D, Sheng G, Fu J. The Roles of condensed organic matters in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by peat and sediments [J]. J. Environ. Qual., 2002, 31: 1953~1962.
- [6] Song J, Peng P, Huang W. Black carbon and kerogen in soils and sediments: 1. Quantification and characterization [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 3960~3967.
- [7] Gustafsson O, Haghseta F, Chan C, MacFarlane J, Gschwend P M. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implication for PAH speciation and bioavailability [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 203~209.
- [8] Accardr dey A, Gschwend P M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 21~29.
- [9] Accardr dey A, Gschwend P M. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 99~106.
- [10] Huang W, Peng P, Yu Z, Fu J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. J. Appl. Geochem., 2003, 18: 995~972.
- [11] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 81~127.
- [12] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer Verlag, 1984.
- [13] Ghosh U, Gillette J S, Luthy R G, Zare R N. Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 1729~1736.
- [14] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids [J]. Environ. Pollu., 2001, 111: 303~309.
- [15] Wilson M A. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1987.
- [16] Lu X, Hanna J V, Johnson W D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study [J]. J. Appl. Geochem., 2000, 15: 1019~1033.
- [17] Huang W, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10: Relationships between sorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2562~2569.
- [18] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, Sheng G, Boyd S A. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humic fractions: potential sources of the sorption nonlinearity [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 1254~1258.