

1,2,4,5-四氯苯在沉积物中的解吸动力学

舒月红¹, 黄小仁^{2,3}, 贾晓珊^{2,3*}

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 3. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 采用批量实验, 研究了沉积物有机质特性、溶质负载量和温度对 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上解吸动力学的影响. 用 4 参数 2 室一级动力学模型描述了 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上的解吸过程. 结果表明, 在本研究中的每个解吸体系, 1,2,4,5-四氯苯慢解吸速率常数 k_s 要比快解吸速率常数 k_r 低 2 个数量级以上, 说明慢解吸是整个解吸过程中的速控步骤; 1,2,4,5-四氯苯在不同沉积物上的 k_s 范围为 $1.19 \times 10^{-3} \sim 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, 解吸过程显著受沉积物 NOM 特性的影响, 沉积物 NOM 的聚合度越高, 1,2,4,5-四氯苯的解吸速度和程度越低; 随着在沉积物中的初始负载量由 $13.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $25.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 1,2,4,5-四氯苯的 k_s 由 $1.26 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 增加至 $2.52 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$; 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上的解吸速度随着温度的升高而显著加快, 慢解吸活化能 E_a 在 $9.45 \sim 21.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 这为沉积物中污染物生物降解的可行性提供了科学依据.

关键词: 沉积物; 1,2,4,5-四氯苯; 解吸; 动力学

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)03-0743-05

Desorption Kinetics of 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene in Sediments

SHU Yue-hong¹, HUANG Xiao-ren^{2,3}, JIA Xiao-shan^{2,3}

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Sediment desorption batch technique experiments were conducted to study the influence of different types of natural organic matter (NOM) of sediment, initial solid-phase solute loading levels and temperatures on the desorption rates of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene. A 4-parameter biphasic first-order kinetic model described the desorption of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene from the sediments. The results indicate that the rate constants k_s for the slowly desorbing fraction of each sample is up to 2 orders of magnitude lower than the corresponding rate constants k_r for the rapidly desorbing fraction, suggesting that the slow desorption is the rate-limiting step. Desorption rate constants for the slowly desorbing fraction are found to range from $1.19 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ to $2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for sediments that contain different types of NOM, respectively; rates and extents of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene on several sediments increases with lower degree of sediment NOM condensation. When the sorbed initial solid-phase 1,2,4,5-tetrachlorobenzene concentration increases from $13.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ to $25.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, the constant k_s increases from $1.26 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ to $2.52 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Moreover, the rate constants for desorption increase strongly with increasing temperature, and the activation enthalpies for slow desorption appears to be $9.45 \sim 21.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which can provide information on the feasibility of bioremediation of aged contaminants.

Key words: sediment; 1,2,4,5-tetrachlorobenzene; desorption; kinetics

我国许多地区的沉积物已遭受疏水性有机污染物(HOCs)的污染^[1~4]. HOCs 会被沉积物吸附而固定下来, 在适当的条件下又会通过解吸作用释放到水体环境中, 成为二次污染源, 这也是造成许多受污染的河流及湖泊在环境治理中最后无功而返的重要原因. 因此, 研究 HOCs 在沉积物中解吸特征, 为设计和采取有效的方案修复受污染的地表水和地下水体系有着重要的科学意义. 解吸速率是影响 HOCs 在沉积物中生态毒害性和生物降解性的主要因素之一, 因为解吸速率控制着 HOCs 向沉积物孔隙水中的释放过程^[5]. 目前, 国内外相关研究主要集中在 HOCs 在土壤(沉积物)中的吸附/解吸平衡方面^[6~11], 而对于 HOCs 解吸速率缺乏系统的研究, 同

时, 对 HOCs 解吸动力学及其解吸机制尚存在争议.

为了揭示 HOCs 在水-沉积物之间解吸规律, 本研究拟以 1,2,4,5-四氯苯为目标污染物, 几种有机质特性不同的沉积物为吸附剂, 从沉积物的有机质特性、目标溶质的初始负载量和体系温度 3 个方面展开对 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上解吸速率影响的分析, 以期对预测和评价 HOCs 在沉积物中的生物有效性和生态风险提供理论依据.

收稿日期: 2008-03-29; 修订日期: 2008-06-05

基金项目: 中山大学重点项目(32000-3253282)

作者简介: 舒月红(1972~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤/沉积物环境化学, E-mail: shonger@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: eesjxs@zsu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料及其基本性质

实验所用沉积物样品采自珠江流域虎门、长洲、雅岗断面.用柱状采样器采集 0~20 cm 的表层沉积物,去掉碎石、植物残体等杂物,经自然风干后研磨过 100 目孔径筛,贮存于冰箱中备用.分别用重铬酸钾氧化法和比重计法测定沉积物样品的总有机碳和机械组成.另外,沉积物样品先用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 处理去除碳酸盐,再用 Heraeus CHN-O-RAPID 元素分析仪测定 C、H、O、N 含量.结果见表 1.

实验所用 1,2,4,5-四氯苯、 CaCl_2 、 HgCl_2 、正己烷、甲醇等化学试剂均为分析纯.1,2,4,5-四氯苯的标准曲线则用色谱纯试剂测定.所用 1,2,4,5-四氯苯的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)为 $4.72^{[12]}$.

表 1 土壤和沉积物样品的基本性质

Table 1 Some general properties of the soil and sediment used					
沉积物	TOC/%	(O+N)/C	黏土/%	粉砂/%	砂土/%
虎门	1.00	2.49	17.45	64.07	18.48
长洲	1.67	1.78	16.75	60.26	22.99
雅岗	4.27	1.02	8.76	79.04	12.20

1.2 1,2,4,5-四氯苯的测定条件

使用美国 HP 公司的 HP 6890 plus 型气相色谱仪(GC)和 ECD 检测器进行液相中 1,2,4,5-四氯苯浓度的测定.气相色谱仪的工作条件为:HP 5 色谱柱($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气为高纯氮气,流速为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3 解吸动力学实验

1.3.1 1,2,4,5-四氯苯储备溶液的配制

1,2,4,5-四氯苯储备液的配制过程中加入少量甲醇以增加溶解度,但控制其在吸附液中的体积比不超过 2%,以防止共溶质效应^[13].背景溶液为: $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 以保持溶液中一定的离子强度, $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HgCl_2 以抑制微生物活性,以及 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液使 pH 维持在 7.0 左右.实验前取出 1,2,4,5-四氯苯的贮备溶液,按比例加入到背景溶液中,按需要配制成不同浓度的吸附溶液.

1.3.2 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上的负载

称取一定量的沉积物于 250 mL 的玻璃反应器中,加入 200 mL 背景溶液以及不同浓度的目标溶质,将反应器于 25℃ 下振动 14 d,负载实验结束后,离心分离沉积物和上清液,以得到不同吸附质初始负载量的待试沉积物,冷冻干燥后备用.分别测定固

液两相中溶质的浓度,以了解溶质的初始负载量.

1.3.3 解吸动力学实验

解吸实验步骤为:准确称取一定量负载了 1,2,4,5-四氯苯的沉积物样品于 20 mL 玻璃样品瓶中,加入一定体积的背景液,保留最小的顶空,瓶内不留气泡,防止挥发.立即盖上内衬聚四氟乙烯的胶塞,并用铝盖密封,在 25℃ (在考察不同温度的影响实验中另增加 15℃ 和 35℃ 2 个温度系列的解吸实验)的温度条件下,于 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床内恒温振荡一定时间后,取出于 $3\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 20 min.然后开瓶取出上清液,用正己烷萃取、无水硫酸钠干燥后,气相色谱分析 1,2,4,5-四氯苯的浓度.之后,用吸管小心地吸出 90% 左右的上清液,加入等量的背景溶液(用称重法确定),密封后放入恒温振荡器中继续振荡.连续上面的解吸步骤若干次.1,2,4,5-四氯苯的萃取回收率为 96.2%.所有解吸实验和空白实验分别重复 2 次.

2 结果与讨论

1,2,4,5-四氯苯在沉积物上的解吸过程可用以下 4 参数 2 室一级动力学模型(First-order Desorption Model)来描述^[5]:

$$\frac{q_t}{q_0} = F_r \exp(-k_r t) + F_s \exp(-k_s t) \quad (1)$$

式中, q_t 是指给定时间 t 沉积物中吸附质的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_0 是沉积物中吸附质的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_r 和 k_s 分别是快解吸部分和慢解吸部分的一级速率常数, F_r 和 F_s 分别为沉积物中快速吸附和慢速吸附区域所占的分数.一级动力学模型参数 k_r 、 k_s 、 F_r 和 F_s 可通过统计软件 Origin 7.0 对解吸数据进行非线性拟合求得.

2.1 吸附剂类型对 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上解吸的影响

25℃ 时,1,2,4,5-四氯苯在虎门、长洲、雅岗 3 种沉积物上的解吸数据见图 1.这 3 种沉积物含有不同结构和性质的自然有机质(NOM)(表 1).图 1 中实线为方程(1)拟合所得,其参数列于表 2 中.

由图 1 和表 2 可以看出,解吸过程的速度和程度很大程度上受沉积物种类的影响,具体说来,是受不同沉积物 NOM 特性的影响.1,2,4,5-四氯苯在虎门、长洲和雅岗沉积物上的 k_s 值分别为 2.88×10^{-3} 、 1.75×10^{-3} 和 $1.19\times 10^{-3}\text{ h}^{-1}$;相应其 k_r 值分别为 0.539、0.518 和 0.487 h^{-1} (表 2),很明显,

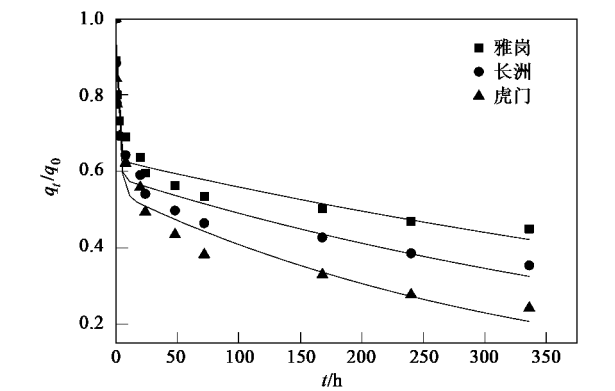


图1 1,2,4,5-四氯苯在不同沉积物上的解吸动力学曲线

Fig.1 Desorption kinetics curves for 1,2,4,5-tetrachlorobenzene from different sediments

表2 1,2,4,5-四氯苯的一级动力学解吸模型参数						
Table 2 1,2,4,5-tetrachlorobenzene desorption rate parameters for the First-order Desorption Model						
沉积物	温度/℃	F_r	F_s	k_r/h^{-1}	$k_s \times 10^{-3}/\text{h}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
雅岗	15	0.318	0.647	0.483	0.90	21.43
	25	0.335	0.630	0.487	1.19	
	35	0.347	0.589	0.565	1.61	
长洲	15	0.349	0.617	0.576	1.54	9.45
	25	0.383	0.584	0.518	1.75	
	35	0.415	0.547	0.638	1.99	
虎门	15	0.334	0.627	0.498	2.20	17.76
	25	0.389	0.545	0.539	2.88	
	35	0.437	0.487	0.609	3.56	

1,2,4,5-四氯苯在虎门沉积物上的解吸速率要高于其在长洲和雅岗沉积物上的解吸速率.另外,从图1还可以看出,经过14 d的解吸过程,残留在吸附剂雅岗沉积物上的1,2,4,5-四氯苯的质量分数要比长洲和虎门沉积物上的要高,其顺序为:雅岗沉积物(45.0%)>长洲沉积物(35.4%)>虎门沉积物(24.2%).以上这些结果与虎门、长洲、雅岗3种沉积物NOM的极性特征非常吻合(表1),1,2,4,5-四氯苯在这3种沉积物上的解吸速度和程度随沉积物NOM极性指数(O+N)/C的增大而增大.而极性指数是表征NOM聚合程度的重要量度^[14],极性指数越高,NOM的聚合度就越低,反之亦然.因此也可以说沉积物NOM的聚合度越高,1,2,4,5-四氯苯在其中的解吸速度和程度就越低.Johnson等^[5]也得出了类似的研究结果,他们通过菲在几种不同自然地质吸附剂上解吸过程的研究发现,与含油母岩质等高聚合度NOM的吸附剂相比,溶质在NOM刚性较弱且易变形的吸附剂上的解吸速度更快,解吸的程度更加完全.有研究者认为,沉积物NOM的类型分别

类似于橡胶态和玻璃态聚合体,污染物在玻璃态NOM中的扩散速度要比在橡胶态NOM中慢得多,因为致密的聚合态NOM内部可能含有纳米级尺寸大小的孔隙,从而具有一些复杂的吸附位来牢固地吸附溶质^[15~20],因此减慢了解吸速率,也降低了解吸程度.

2.2 初始固相负载量对1,2,4,5-四氯苯在沉积物上解吸的影响

图2是25℃时,不同初始负载量的1,2,4,5-四氯苯在长洲沉积物上的解吸数据.其中实线为通过指数方程(1)拟合所得,其参数列于表3中.实验结果表明,随着在沉积物中初始负载水平的提高,1,2,4,5-四氯苯的解吸速率常数和解吸程度都随着增大.图2中,经过14 d的解吸,仅有约56.0%的1,2,4,5-四氯苯从最低初始负载量($13.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)的长洲沉积物上解吸下来,而从初始负载量为 $19.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $25.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的沉积物上解吸下来的1,2,4,5-四氯苯分别占初始吸附量的64.6%和73.3%.另外,从表2也可以看出, k_r 和 k_s 也随着初始负载水平的提高而加快.这一点与Huang等^[21]和Weber等^[22]报道的结果类似,他们发现,较高浓度的菲在

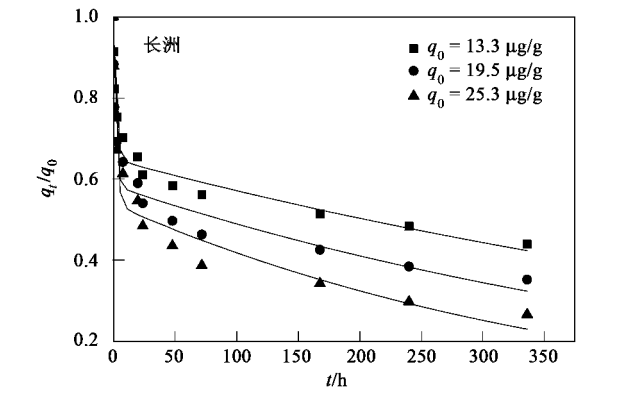


图2 不同初始负载量时1,2,4,5-四氯苯在不同沉积物上的解吸动力学曲线

Fig.2 Desorption kinetics curves for 1,2,4,5-tetrachlorobenzene at different initial solid-phase loadings

表3 不同初始负载量时1,2,4,5-四氯苯的一级动力学解吸模型参数					
Table 3 Desorption rate parameters for the First-order Desorption Model at different initial solid-phase 1,2,4,5-tetrachlorobenzene loadings					
初始负载量 $q_0/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	F_r	F_s	k_r/h^{-1}	$k_s \times 10^{-3}/\text{h}^{-1}$	
13.3	0.322	0.649	0.431	1.26	
19.5	0.383	0.584	0.518	1.75	
25.3	0.419	0.539	0.734	2.52	

土壤和沉积物中能够更快地达到吸附平衡状态.

关于这种初始负载水平效应有 2 种可能的解释. 首先, 假设沉积物 NOM 中具有不同位能的吸附位, 高能量的吸附位可能被优先占据^[17], 这样, 在较低的初始负载水平, 就会有更大一部分的溶质吸附于高能量的吸附位, 而吸附于这些高能位点的溶质, 其解吸速率被认为相对比低位能上的溶质要慢一些. 另外, 溶质在聚合态 NOM 内的扩散是受其浓度控制的, 这一点类似于溶质在玻璃态聚合物中的扩散过程, 其中溶质浓度越高, 扩散速度越快, 因为高浓度的溶质会导致沉积物 NOM 发生膨胀, 从而导致致密而刚性的 NOM 变为疏松且无定型的状态, 因此对溶质扩散更为有利^[23~25].

2.3 温度对 1,2,4,5-四氯苯在沉积物上解吸的影响

图 3 是 15、25 和 35℃ 的条件下, 1,2,4,5-四氯苯分别在长洲、虎门、雅岗沉积物上的解吸数据. 其中实线为通过指数方程(1)拟合所得, 其参数也列于表 2 中. 为了更为深入地探讨 1,2,4,5-四氯苯的慢解吸机制, 分别计算了 1,2,4,5-四氯苯在长洲、虎门、雅岗沉积物上的慢解吸活化能(E_a). 计算所依据的关系式为^[26]:

$$\ln k_s = -E_a/RT + \ln A \quad (2)$$

式中, k_s 是慢解吸速率常数, A 为常数. 慢解吸过程的活化能由 $\ln k_s$ 对 $1/T$ 的线性回归的斜率求得.

由图 3 和表 2 可以看出, 解吸速度随着温度的升高而显著加快. 1,2,4,5-四氯苯在 3 种沉积物上的慢解吸活化能 E_a 在 9.45 ~ 21.43 kJ·mol⁻¹ 之间. 本研所得活化能在数值上与一些研究结果大致接近. Uzgiris 等^[27]发现 PCBs 在土壤中的解吸活化能为 46 kJ·mol⁻¹; Piatt 等^[28]通过批量实验和土柱实验研究了在 4 ~ 26℃ 下, 菲、芘在沉积物上的解吸速率常数, 根据其数据计算出的活化能在 6 ~ 29 kJ·mol⁻¹ 之间.

一般来说, 物理吸附速度较快, 需要的活化能很小, 一般在 8.368 ~ 25.1 kJ·mol⁻¹ 左右; 而化学吸附所需要的活化能通常 > 83.72 kJ·mol⁻¹^[29]. 从本研究慢解吸活化能的数据以及目标溶质 1,2,4,5-四氯苯的性质来看, 解吸基本不会是一化学过程, 而可能属于物理扩散. 关于究竟是何具体的机制支配着其解吸过程还不得而知. 一个可能的解释是, 温度的升高使得沉积物 NOM 发生膨胀, NOM 因发生这种“塑化”现象而变得相对无定型^[16], 从而加快解吸速度.

比较表 2 和表 3 中的 k_f 和 k_s 值还可以发现,

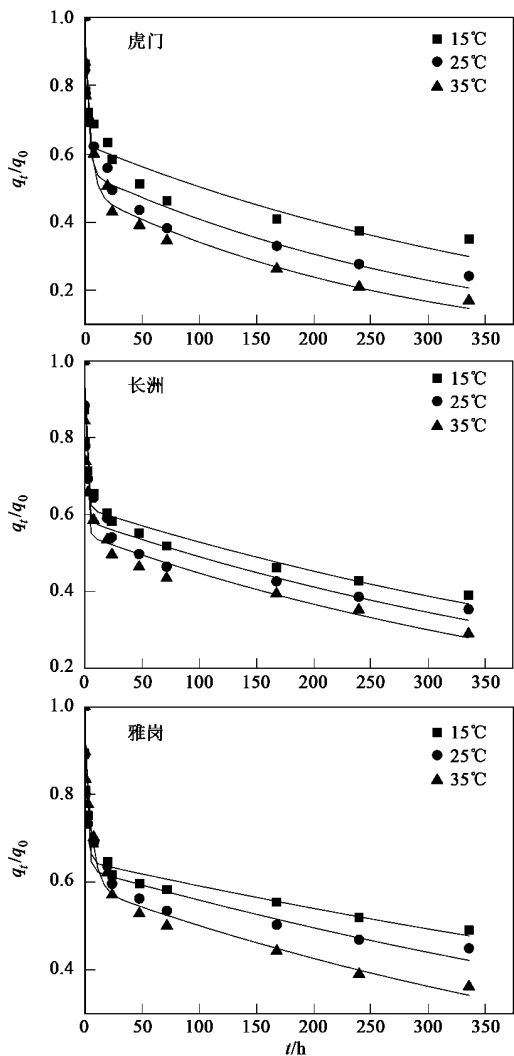


图 3 不同温度时 1,2,4,5-四氯苯在不同沉积物上的解吸动力学曲线

Fig.3 Desorption kinetics curves for 1,2,4,5-tetrachlorobenzene at different temperatures

对于每个吸附体系, 1,2,4,5-四氯苯的慢解吸速率常数要比其相应的快解吸速率常数低 2 个数量级以上. 这个结果更加突出了在研究污染物迁移机制和设计有效的修复方案中, 精确分析和研究慢解吸过程的重要性. 在污染物原位生物修复过程中, 经常发现一部分污染物降解速度非常慢, 或者根本就不发生降解, 而污染物质在土壤和沉积物中的慢解吸可能是导致生物降解受限的原因. 因此, 研究不同条件下污染物质的慢解吸特性, 对于受污染的土壤和沉积物的生物有效性和生物修复具有很重要的理论和现实意义.

3 结论

(1) 对于本研究中的每个吸附体系, 1,2,4,5-四

氯苯的慢解吸速率常数 k_s 要比其相应的快解吸速率常数 k_r 低 2 个数量级以上。

(2) 解吸过程的速度和程度很大程度上受不同沉积物所含的自然有机质 NOM 特性的影响。沉积物 NOM 的聚合度越高, 1, 2, 4, 5-四氯苯的解吸速度和程度就越低。

(3) 随着在沉积物中的初始负载水平的提高, 1, 2, 4, 5-四氯苯的解吸速率常数和解吸程度都随着增大。

(4) 1, 2, 4, 5-四氯苯在沉积物上的解吸速度随着温度的升高而显著加快, 慢解吸活化能 E_a 在 $9.45 \sim 21.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 这为沉积物中污染物生物修复的可行性提供了一定的依据。

参考文献:

- [1] 李红莉, 李国刚, 杨帆, 等. 南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1590-1594.
- [2] 冯精兰, 牛军峰. 长江武汉段不同粒径沉积物中多环芳烃(PAHs)分布特征[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1573-1577.
- [3] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河表层沉积物中有机氯农药的相关性分析与风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(2): 342-348.
- [4] 林镇, 陈社军, 罗勇, 等. 珠江口钻孔沉积物中多溴联苯醚的沉积记录[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(6): 830-834.
- [5] Johnson M D, Keinath II T M, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 1688-1695.
- [6] 陈华林, 张建英, 陈英旭, 等. 五氯酚在沉积物中的吸附解吸迟滞行为[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1): 27-32.
- [7] 梁重山, 党志, 刘从强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报, 2004, **41**: 329-335.
- [8] 杨琛, Huang W L, 傅家谟, 等. 菲在不同成熟度干酪根上的吸附与解吸行为[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(2): 178-182.
- [9] Johnson M D, Keinath II T M, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 1688-1695.
- [10] Wang G, Kleinedam S, Grathwohl P. Sorption/Desorption Reversibility of Phenanthrene in Soils and Carbonaceous Materials [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 1186-1193.
- [11] Ran Y, Xing B, Rao P S C, *et al.* Sorption kinetics of organic contaminants by sandy aquifer and its kerogen isolate[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 1649-1657.
- [12] 瑞恩·P·施瓦茨巴赫等著, 王连生译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 804.
- [13] Nkedi-Kizza P, Rao P S C, Hornsby A G. Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils[J]. Environ Sci Technol, 1985, **19**: 975-979.
- [14] Luthy R D, Aiken G R, Brusseu M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 3341-3347.
- [15] Xing B, Pignatello J J. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 792-799.
- [16] Leboeuf E J, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 1697-1702.
- [17] Weber W J Jr, 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 Technol, 1992, **26**: 1955-1962.
- [18] Ran Y, Xing B, Rao P S C, *et al.* Importance of adsorption(hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 4340-4348.
- [19] Bonin J L, Simpson M J. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation? [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 153-159.
- [20] 李俊国, 孙红文. 花 in 土壤中的长期吸附和解吸行为[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 165-170.
- [21] Huang W L, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates[J]. Environ Sci Technol, 1998, **33**: 3549-3555.
- [22] Weber W J Jr, Huang W L. Response to Comment on "A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions"[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 3130-3131.
- [23] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 1-11.
- [24] Young T M, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics[J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 92-97.
- [25] Sander M, Lu Y F, Pignatello J J. Conditioning-annealing studies of natural organic matter solids linking irreversible sorption to irreversible structural expansion[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 170-178.
- [26] Cornelissen G, van Noort P C M, Parsons J R, *et al.* Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 454-460.
- [27] Uzgiris E E, Edelman W A, Phillip H R, *et al.* Complex thermal desorption of PCBs from soil[J]. Chemosphere, 1995, **30**: 377-387.
- [28] Piatt J J, Backhus D A, Capel P D, *et al.* Temperature-Dependent Sorption of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene to Low Organic Carbon Aquifer Sediments[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**: 751-760.
- [29] 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 矿物溶解的表面化学动力学机理[J]. 矿物学报, 1994, **14**: 207-213.