

天然富碳沉积物中菲的吸附行为研究

杨毅, 刘敏, 陈振楼, 许世远

(华东师范大学资源与环境学院, 教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062)

摘要: 根据密度和粒度, 对受煤矿活动影响的天然沉积物进行分离, 并研究原始沉积物和各组分对菲的吸附行为. 岩相分析鉴别出沉积物中富含煤和各种煤的生成物, 这些富碳物质对沉积物中 PAHs 的行为意义重大. 分别应用了 Freundlich 以及分配和填孔二元模型对实验数据进行拟合. 结果表明, 各组分对菲的吸附均表现出非线性的吸附特征, 其 n 值在 0.72 ~ 0.76 之间. 轻组分 $\lg K_{\text{F}}$ 高达 4.03, 显示出与原煤相当的吸附容量. 同时, 相比 Freundlich 模型, 二元模型表现出更好的拟合度, 揭示了低 c_w 下以“填孔”为主导, 高 c_w 下以“分配”为主导的吸附机制. 富含富碳物质的轻组分虽然在沉积物中含量不足 5%, 但该组分对整个沉积物吸附量的贡献率高达 60% 以上.

关键词: 富碳物质; 沉积物; 吸附; 菲

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)07-2087-06

Sorption Behavior of Phenanthrene to Natural Carbonaceous Sediments

YANG Yi, LIU Min, CHEN Zhen-lou, XU Shi-yuan

(Key laboratory of Geographic Information of the Ministry of Education, School of Resource and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Natural sediments impacted by previous coal mining activities were collected and separated according to grain size and density. Sorption experiments were performed with original sediments and different sub-fractions. Abundant coal and other coal-derived particles were identified using organic spectrographic analysis. Both Freundlich and partitioning and pore-filling model were applied to fit the experimental data. All sorption isotherms showed non-linear sorption properties with n in the range of 0.72-0.76. The light fraction had the highest sorption capacity ($\lg K_{\text{F}} = 4.03$), which is comparable to that of raw coal. In addition, partitioning and pore-filling model yields the better fitting than Freundlich model, indicating that at low c_w , “pore-filling” dominates the whole sorption; while with the increase of c_w , partition takes place of adsorption and dominates the sorption. In addition, in spite of the very low mass weight, the light fraction dominated by carbonaceous materials contributed more than 60% of the sorption for the whole sediments.

Key words: carbonaceous materials; sediment; sorption; phenanthrene

多环芳烃(PAHs)由于其憎水性和较高的 K_{ow} 值, 在水环境中易于和颗粒物结合, 并随之沉降进入沉积物中. 天然沉积物并不均质, 它由不同成分、形态和不同物理化学性质的环境吸附剂组成. 一般来说, 由于具有较强亲脂疏水性, 有机质吸附 PAHs 的能力优于无机矿物. 照来源和物质组成划分, 有机吸附剂主要有 3 类: 腐殖质、环境高分子物质 (geopolymers) 包括干酪根和煤、火成/燃烧产物 (碳黑)^[1]. 如果按照其物理化学性质划分, 有机吸附剂则包括软碳和硬碳^[2], 其中硬碳为浓缩的、相对刚性的有机质, 它们是类似玻璃质的高分子化合物, 比如干酪根、煤和碳黑等富碳物质, 其吸附/解吸行为表现为较高的吸附焓、非线性、竞争性、慢速解吸动力学和可能存在的吸附/解析滞后等效应^[3-6].

目前, 天然沉积物中 PAHs 的吸附仍是研究的热点, 由于天然样品的复杂性和异质性, 该领域还存在不少问题. 例如, 仅运用标准物质 (如碳黑、煤等)^[7,8] 进行吸附实验, 只能间接反映天然沉积物的

吸附机制; 而直接采用天然沉积物的吸附实验, 往往忽略了沉积物的异质性. 最近, 运用化学提取的方法尽管实现了对沉积物各组分的分离^[6,9,10], 而该类方法很可能改变沉积物中异质吸附剂的某些特性, 进而对其吸附产生影响. 在本实验中, 选取早期受煤矿活动影响较大的河流沉积物为对象, 为了减少对各异质吸附剂物化特性的影响, 选取物理的方法 (密度和粒度) 对该河流沉积物进行分离, 以菲为代表性 PAHs 对各沉积物组分进行吸附实验, 并针对各组分, 尤其是富含富碳物质的轻组分进行吸附行为研究, 旨在揭示典型富碳沉积物对菲的吸附机制.

收稿日期: 2008-08-28; 修订日期: 2008-11-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40730526); 上海市科委“十一五”重大科技攻关项目 (07DZ12037); 上海市基础研究重点项目 (05JC14059)

作者简介: 杨毅 (1979 ~), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水环境中有机污染物的行为, E-mail: yiyang.ecnu@gmail.com

1 材料与方法

1.1 沉积物的表征

沉积物样品来源于德国 Mosel 河流,该区域受早期煤矿工业的影响较为严重.采集来的沉积物样品经过冷冻风干后,运用多钨酸钠重液(Sometu, 德国)对样品进行分离,重液密度调制为 2 g/cm^3 ,因此,密度 $> 2 \text{ g/cm}^3$ 为重组分, $< 2 \text{ g/cm}^3$ 为轻组分.同时,运用湿筛法得到 $< 63 \mu\text{m}$ 的沉积物组分.各组分收集以后再次冷冻风干,在氧化锆行星磨罐中进行 30 min 的研磨($< 63 \mu\text{m}$ 组分除外),以确保所有的样品粒度 $< 63 \mu\text{m}$ 从而使吸附实验达到快速平衡状态^[8].本吸附实验的样品包括:原始沉积物、轻组分、重组分和 $< 63 \mu\text{m}$ 的组分.

沉积物各组分用稀盐酸去除碳酸盐后,应用元素分析仪(Vario EL, Elementar)来分析其总有机碳(TOC)和碳黑(BC)的含量.其中,BC 的测定参照 CTO375 的方法^[11],即沉积物各组分去除碳酸盐后,将约 20 mg 的样品置于马弗炉中,通风状态下氧化 24 h,炉温为 $(375 \pm 2)^\circ\text{C}$,进而进行 BC 的测定.沉积物各组分的比表面积和孔容则用氮气吸附/解吸的 BET 方法测定(Mircromertitics).另外笔者对该沉积物也进行了岩相分析,具体如下:对轻组分稀盐酸处理以后,样品置入环氧树脂后磨光,进而运用光学显微镜(Leitz DMRX-MPVSP)对样品中的富碳物质进行鉴别.

1.2 吸附实验

本次实验中,选择菲(Aldrich Chemical Corp.)作为 PAHs 的代表物,利用批处理实验来进行吸附行为的研究.具体如下:运用甲醇为溶剂来配置菲的原液,进而根据实验设计将不同浓度的菲注入超纯水(Millipore)中,甲醇浓度始终控制在 $< 0.5\%$,以保证其对吸附实验没有明显的影响^[12].同时加入 200 mg/L 的 NaN_3 以抑制微生物的活动.所有的批处理实验均运用带有 Teflon 垫片的 20 ~ 50 mL 的玻璃钳口顶空瓶(Alltech),所有样品均包括 3 个平行样.根据需要,0.005 g ~ 1 g 的样品被移至顶空瓶中,注入各种不同浓度的含菲水溶液,并保证顶空体积最小.不同的水土比的选择则基于不同样品的吸附性能,且实验的设计保证平衡时在 log-log 尺度范围能够达到 3 个数量级的初始浓度.

同时,没有添加样品的对照实验也在同等条件下进行.所有样品在 20°C 恒温室中,振荡 1 周.笔者的早期吸附实验表明,对于研磨后的超细颗粒的样

品,1 周时间足以使其达到平衡,即使是对含有富碳物质的样品也适用^[13],同时笔者对样品也进行了 15 d 的实验,结果也证明了平衡条件的建立.1 周以后,经过离心,取约 10 mL 的上层清液,加入氘代菲作为内标物质后用环己烷提取,后用 GC-MS 测定其菲的含量^[14].

1.3 原理和数据处理

$$\text{Freundlich 吸附等温线: } c_s = K_{\text{Fr}} c_w^n \quad (1)$$

式中, c_s 和 c_w 各表示平衡状态下污染物在固相和液相中的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). K_{Fr} [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{1/n}$] 和 n 则分别表示为 Freundlich 吸附系数和指数.

分配和填孔二元模型:

$$c_s = f_{\text{oc}} K_{\text{oc}} c_w + V_0 \rho \exp \left\{ - \left(\frac{RT \left(- \ln \frac{c_w}{S} \right)}{E} \right)^b \right\} \quad (2)$$

式中, S 和 f_{oc} 分别表示该污染物在水中的溶解度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和有机碳分数 ($f_{\text{oc}} = f_{\text{TOC}} - f_{\text{BC}}$). V_0 和 ρ 则为单位质量吸附剂对污染物的最大吸附体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) 和密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). R 和 T 则为理想气体常数 [$8.3144 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$] 和温度 (K). E 则与吸附能量相关,且通常在 10 和 $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间; b 为经验指数,往往指定为 2,标志着吸附能量的对数正态分布^[15]. $f_{\text{oc}} \times K_{\text{oc}}$ 则为分配系数 K_p , K_{oc} 则可由 K_{ow} 预测,如:

$$\lg K_{\text{oc}} = 0.99 \lg K_{\text{ow}} - 0.35^{[16]} \quad (3)$$

该二元模型由 Xia 等^[17]第一次用于天然的沉积物吸附行为中,并成功地运用于其它研究中^[4].

本研究中,根据物质平衡来计算沉积物中的菲含量:

$$c_s = \frac{x_{\text{Total}} - c_w \times v_w}{m_d} \quad (4)$$

式中, v_w 和 m_d 表示水的体积 (L) 和沉积物的干重 (kg), x_{Total} 为在每个批处理实验系统中注射的菲的总量 (mg). 考虑到由于和玻璃表面以及瓶盖接触等的系统损失,运用参照实验来系统的控制,结果表明其损失均在 10% 以下.

2 结果与分析

2.1 沉积物的特征

岩相分析结果表明,该沉积物富含煤及其生成物,如煤的镜质体、木炭、焦炭以及富含微小(约几 μm) 煤和焦炭颗粒的粘土基质富碳体(图 1). 这些富

碳物质在沉积物中的出现均与该地区早期的煤矿活动有关.原始沉积物及其各组分的特征如表 1 所示.可以看出轻组分虽然在沉积物质量中不到 5%,但它却含有非常高的 TOC 和 BC 含量.同时笔者利用轻、重组分的各指标含量来推算沉积物中的指标含量,可以看出,除了 BC 值有较大的偏差外,其余含量均与原始沉积物测得值吻合.CTO375 方法的不足之处在于,富碳物质在较高的 N 含量下很可能在测试过程中产生额外的 BC^[18],因此,BC 所显示出的较大偏差很可能由于这一原因,尤其是该沉积物富含煤及其产物.

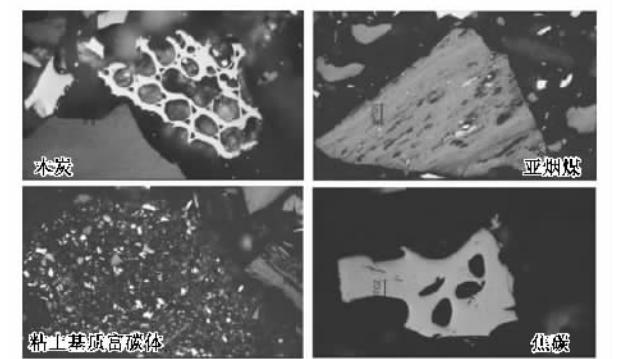


图 1 沉积物样品中的富碳物质
Fig.1 Carbonaceous materials in sediments

表 1 原始沉积物及其各组分的特征

项目	质量分数	TOC	BC	比表面积	孔容
	%	%	%	/m ² ·g ⁻¹	/cm ³ ·g ⁻¹
原始沉积物	—	3.49	0.37	10.23	0.027
轻组分	4.32	48.53	8.9	5.36	0.022
重组分	95.68	1.33	0.2	10.67	0.027
< 63 μm	59.26	3.32	0.40	13.8	0.036
推算值	—	3.4	0.57	10.44	0.027

2.2 Freundlich 吸附等温线

如图 2 所示, Freundlich 模型[方程(1)]与实测数据拟合较好,尤其是对于 < 63 μm 组分来说,其 R² 值达到 0.998. 基于轻重组分的模拟值而推算出的沉积物 lgK_{Fr} 和 n 值与原始沉积物实测拟合值均较为符合,进一步证明了实验的可靠性(表 2).

表 2 显示了 Freundlich 吸附等温线各参数的值. 可以看出,原始沉积物以及沉积物的各组分显示出差异性的吸附容量,且其 n 值在 0.72 ~ 0.76 之间,均表现出较强的非线性. 轻组分的 lgK_{Fr} 值为 4.03, 即相比其它组分吸附容量最大. 且该值与褐煤和亚烟煤的 lgK_{Fr} 相当^[8]. 笔者进一步计算了 K'_{oc} 的值,即

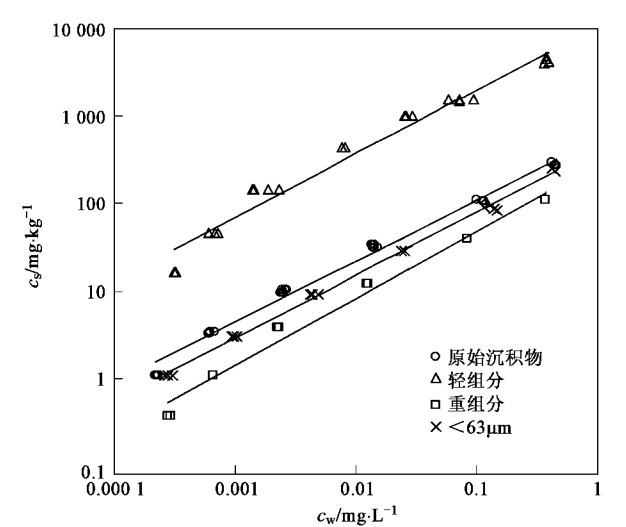


图 2 沉积物不同组分 Freundlich 吸附等温线
Fig.2 Freundlich isotherms for sub fractions in sediments

表 2 沉积物不同组分的 Freundlich 吸附等温线参数

项目	N	lgK _{Fr}	n	R ²	MWSE ¹⁾	lgK' _{oc} ²⁾	
						1 μg·L ⁻¹	1 mg·L ⁻¹
原始沉积物	30	2.78	0.73	0.981	0.087 4	5.05	4.23
轻组分	27	4.03	0.73	0.969	0.141	5.16	4.34
重组分	18	2.43	0.76	0.984	0.078 5	5.03	4.32
< 63 μm	18	2.61	0.72	0.998	0.009 9	4.94	4.09
推算值	—	2.86	0.74	—	—	5.11	4.33

1) MWSE(加权均方误差) = 1/(N - 2) ∑ [(c_s实测 - c_s模拟)²/c_s实测²];
2) K'_{oc} = K_{Fr}/f_{loc}

K'_{oc} = K_{Fr}/f_{oc}. 表 2 中分别列出了当 c_w 在 1 μg·L⁻¹ 和 1 mg·L⁻¹ 时的 lg K'_{oc} 值. 可以看出, 沉积物各组分的 lg K'_{oc} 值非常接近, 这表明在各个组分中有机碳表现出相似的吸附能力, 这很可能与分布在各个组分中的富碳物质有关. 同时, 本研究所测出的 lg K'_{oc} 和 n 值均与最近针对富碳标准物质吸附的研究结果具有可比性^[19]. 同时, 值得注意的是, 当水中含量较低 (c_w = 1 μg·L⁻¹) 时, 该类富碳物质则相比在更高浓度 (c_w = 1 mg·L⁻¹) 时显示出更强的吸附性能.

2.3 分配和填孔二元模型

分配和填孔二元模型[方程(2)]也用于拟合本次实验的吸附数据. 研究表明, 对于菲等溶解度较低的憎水性有机污染物来说, 运用过冷液溶解度 (s_{scl}) 相比其水中溶解度更能有效地反映其吸附特征^[8], 因此在该二元模型中运用 s_{scl} 来拟合数据, K_{oc} 由方程(3)得出. 经验指数 b 为 2, 因此 V₀ 和 E 就是仅有的 2 个拟合参数. 从图 3 易见, 该二元模型相比

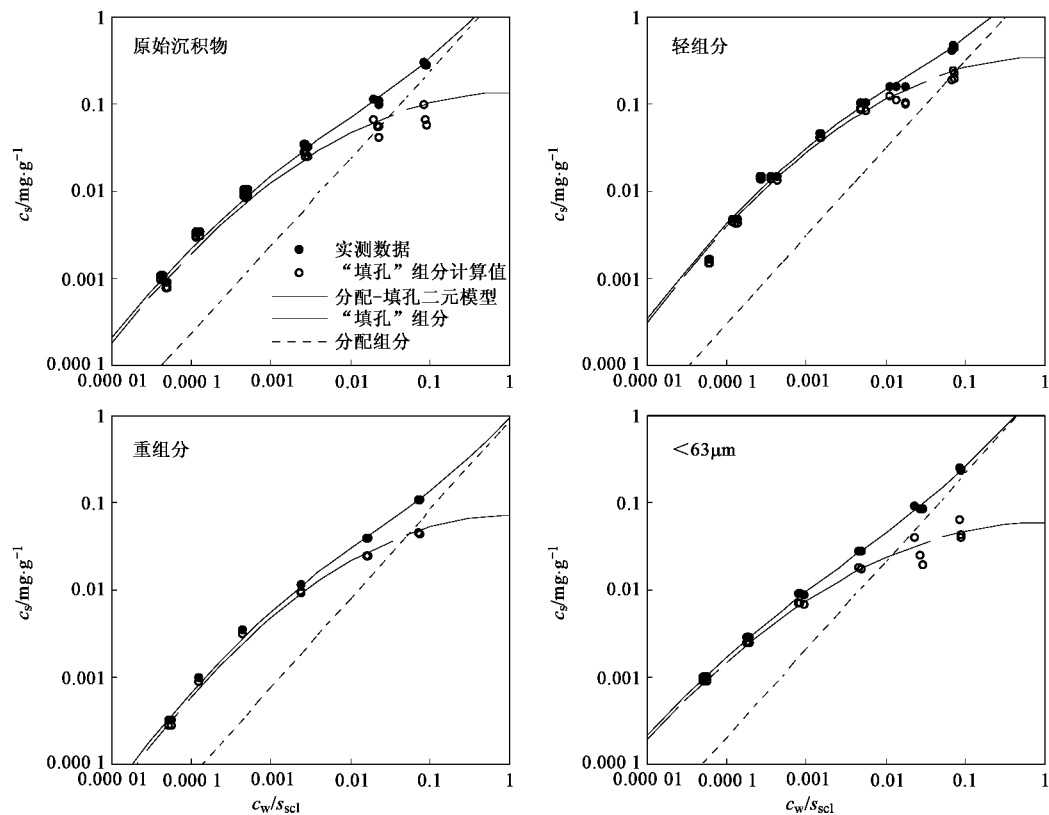


图 3 沉积物不同组分的分配和填孔二元模型

Fig.3 Partitioning and pore-filling models for sub fractions in sediments

表 3 沉积物不同组分的分配和填孔二元模型参数

Table 3 Partitioning and pore-filling model parameters for sub fractions in sediments

项目	K_p	V_o / $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^2	MWSE
原始沉积物	465	0.115	11	0.992	0.029 7
轻组分	5 924	2.91	10.8	0.992	0.040 4
重组分	169	0.063	10.5	0.999	0.013 6
< 63 μm	435	0.052	11.9	0.995	0.004 2
推算值	503	0.166	10.83	—	—

Freundlich 模型来说表现出更好的拟合度,尤其是对低浓度范围菲的拟合,表现出更小的 MWSE 值和更接近 1 的 r^2 值(均大于 0.99).

表 3 中列出了实测数据与二元模型拟合而得出的参数.实际上, $V_o \times \rho$ 即为该样品的最大吸附容量 ($c_{s, \max}$).可以看出,沉积物的轻组分“填孔”组分的 V_o 值达到 $2.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 相比其它样品,表现出更高的吸附容量.同时,所有样品的 E 值均在 $10.5 \sim 11.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内.本研究所得出的参数值与其它的研究结果具有可比性.如 Kleineidam 等^[8]对褐煤和亚烟煤的菲吸附研究得出,褐煤和亚烟煤的 V_o

值分别为为 3.5 和 $4.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; E 值则分别为 10.8 和 $10.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 本研究发现,CTO 方法测定出的 BC 值可能偏大,因而,本实验中的 f_{oc} 可能会被低估,尤其是对 TOC 含量很高的轻组分而言.实际上,对于轻组分来说,即使利用 TOC 分数来代替 f_{oc} ,模拟出来的 E 值仅稍微增大到 $10.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相应的 V_o 值变为 $2.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. 因此 f_{oc} 值的偏差,对拟合出的参数影响并不大.

3 讨论

在 log-log 尺度下,实验得出的吸附等温线并不是直线,而显示为随着浓度而变化的曲线.二元模型相比传统的 Freundlich 模型可以更好地拟合这种变化.实际上,运用分配和填孔二元模型的主要目的是预测其吸附机制.吸附 (sorption) 包括吸着 (adsorption) 和吸收 (absorption). 吸着指的是污染物在表面或者界面上富集的行为;相应的,吸收则指的是污染物渗入吸附剂的过程,类似于溶质溶于溶液,即“分配”.而在富碳物质对 PAHs 的吸附行为则同时包括分配和吸着,即这 2 种过程同时进行.目前,

该类吸附的机制还不是很清楚, Cornelissen 等^[19]对近年来的很多研究加以综述,并总结了限制富碳物质吸附行为的 2 种机制:①在相对刚性、平面和芳香性的表面的吸着;②富碳物质中富含的纳米级孔隙中的吸附.而二元模型中的“填孔”则正是指污染物在富碳物质微小孔隙表面的吸附,类似“填孔”.因此,本实验数据证明了“填孔”机制的可靠性.对于不同浓度的吸附来说,当 $c_w/s_{scl} < 0.001$,这种“填孔”吸附的贡献达到总吸附量的 80% ~ 90%,且随水中浓度的升高“填孔”吸附的贡献率下降,并渐由分配过程取而代之成为主导吸附(图 3).

笔者进一步计算了各组分对整个沉积物对菲吸附的贡献率,如图 4 所示,各组分的贡献率随水中污染物浓度的变化而有所变化.在整个浓度尺度范围内,轻组分虽然只占沉积物质量百分比的不足 5%,但其对沉积物的吸附的贡献均超过 60%.相应的重组分的贡献率虽随 c_w 的增高而小幅度增大,其贡献率始终不足 40%.而对于占沉积物质量近 60% 的 $< 63 \mu m$ 组分来说,其贡献率则在 30% ~ 41% 之间.

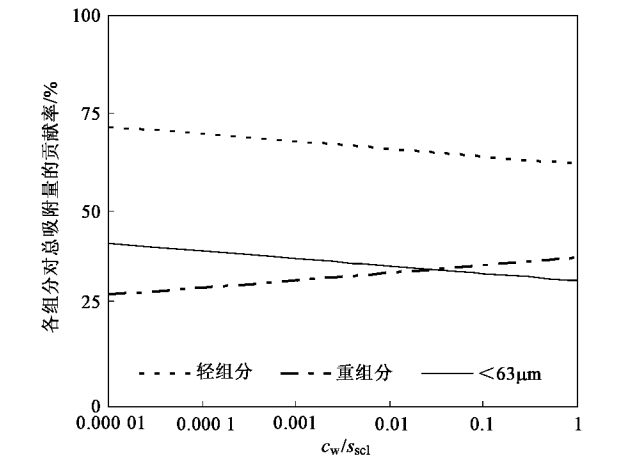


图 4 沉积物各组分对沉积物中菲总吸附量的贡献率
Fig.4 Contribution of each sub fraction to the total sorption of phenanthrene

4 结论

(1)岩相分析表明,该天然沉积物中包含了煤以及其它煤的生成物,它们均为早期煤矿活动的产物.

(2)轻组分中富含富碳物质,该组分对菲的吸附特征与原煤等相近,表明了煤炭等富碳物质对该沉积物吸附 PAHs 的主导作用.

(3)相比 Freundlich 模型,二元模型显示出更高的拟合度,揭示了沉积物中富碳物质对菲的吸附机

制,即低 c_w 时以“填孔”为主和高 c_w 时以分配为主的吸附机制,更进一步为 PAHs 在富碳沉积物中微孔中的吸附机制提供了证据.

(4)轻组分虽然在沉积物中含量很低,该组分对菲的吸附量却占沉积物总吸附量的大多数.更进一步表明了富碳物质在沉积物中对 PAHs 吸附的主导作用.

参考文献:

[1] Allen-King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks [J]. *Adv Water Resour*, 2002, **25**:985-1016.

[2] 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 Technol*, 1992, **26**(10): 1955-1962.

[3] Huang W, Young T M, Schlautman M A, *et al.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(6):1703-1710.

[4] 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.

[5] Weber Jr W J, Huang W. 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**:881-888.

[6] 孙可, Xing B S, 冉勇. 土壤和沉积物中非水解有机碳对菲的吸附 [J]. *环境化学*, 2007, **26**:757-761.

[7] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Importance of unburned coal carbon, black carbon, and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption in sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**:764-769.

[8] Kleineidam S, Schüth C, Grathwohl P. Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(21):4689-4697.

[9] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸菲的影响 [J]. *环境科学*, 2007, **28**:267-271.

[10] 宋建中, 于赤灵, 彭平安, 等. 珠江三角洲地区土壤与表层沉积物有机质的性质结构研究 [J]. *土壤学报*, 2003, **40**:335-343.

[11] Gustafsson Ö, Haghseta K, Chan C, *et al.* Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **32**:203-209.

[12] Nkedi-Kizza P, Rao P S C, Hornsby A G. Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, **21**:1107-1111.

[13] Kleineidam S, Rügner H, Ligouis B, *et al.* Organic matter facies and equilibrium sorption of Phenanthrene[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(10):1637-1644.

[14] Yang Y, Ligouis B, Pies C, *et al.* Identification of carbonaceous

- geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils [J]. *Chemosphere*, 2008, **77**:2158-2167.
- [15] Condon J B. Equivalency of the Dubinin-Polanyi equations and the QM based sorption isotherm equation. A. mathematical derivation [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, **38**:359-376.
- [16] Seth R, Mackay D, Muncke J. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**:2390-2394.
- [17] Xia G, Ball W P. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(2):262-269.
- [18] Gelinas Y, Prentice K M, Baldock J A, *et al*. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**:3519-3525.
- [19] Cornelissen G, Gustafsson Ö, Bucheli T D, *et al*. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**:6881-6895.