

芘在土壤中的长期吸附和解吸行为

李俊国^{1,2}, 孙红文^{1*}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 河北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘要: 研究了芘在 6 种不同性质土壤中长期吸附解吸及不可逆吸附行为。实验结果表明: 长期实验中芘在土壤中的吸附和解吸都存在快过程和慢过程 2 个阶段。不同吸附平衡时间下, 有机质含量高于 1% 时, 不同土壤的吸附平衡常数随有机质含量的增加而增加; 有机质含量低于 1% 时, 黏粒含量对土壤的吸附能力有着重要影响; 平衡时间由 2d 增加到 180d 后, 6 种土壤的 K_d 值增加了 35.1% ~ 557.9%, 其中土壤有机质对 K_d 值有不同程度的影响, 而黏粒对 K_d 值影响最大, 平衡时间对部分土壤 K_d 值影响不容忽视。长期解吸过程中, 6 种土壤慢解吸部分占总解吸量的 12.05% ~ 41.00%, 有机质含量越高, 慢解吸对解吸过程的贡献越大。不考虑老化的影响, 有机质含量对不可逆吸附容量的贡献明显高于黏粒的贡献, 与有机质对慢解吸过程的影响有一致性。

关键词: 长期吸附/解吸; 吸附常数; 不可逆吸附; 土壤; 芘

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0165-06

Long-Term Sorption / Desorption Behavior of Pyrene in Soils

LI Jun-guo^{1,2}, SUN Hong-wen¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. School of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: Long-term sorption/desorption behavior of pyrene in six types of soils are investigated. The results show that long-term sorption and desorption entail two phases, including initially rapid process followed by a slow sorption/desorption. When soil organic matter (SOM) content was below 1%, the constant of sorption K_d of dissimilar soils increased with SOM content under different equilibrium time. While clay content played an important role in sorption capacity of the soils as SOM content was below 1%. In long-term sorption experiment, the K_d values of the six soils increased from 35.1% to 557.9%, respectively, with the sorption equilibrium time increased from 2 d to 180 d. Clay influenced significantly on K_d , while the effect of SOM was different, which suggested that the effect of sorption time on K_d of some soils could not be ignored. In long-term desorption experiment, the slow desorption percentages of pyrene from the six soils were in the range of 12.05% ~ 41.00%, with the tendency that the attribution of slow desorption fraction to desorption process increased with SOM. Ignoring the influence of aging on the sorption/desorption, it indicates that the attribution of SOM to the capacity of irreversible sorption compartment is distinctly higher than that of clay, which is consistent to the attribution of SOM to slow desorption process.

Key words: long-term sorption/desorption; sorption constant; irreversible sorption; soil; pyrene

近年来, 人们发现有机污染物在土壤或沉积物中的吸附/解吸行为对其迁移转化和生物有效性有着重要影响。有机污染物在土壤或沉积物中的吸附/解吸行为主要受有机质和黏土成分的影响。在动力学上, 有机污染物在土壤中的吸附/解吸都存在快过程和慢过程 2 个阶段^[1]: 快过程在几小时或几天内完成; 慢过程则可能经历几周或几个月甚至几年。对于某些污染物, 慢过程发生的吸附可以被忽略, 而对于其它一些污染物, 慢过程吸附部分可能占整个吸附的 10% ~ 90%。因此目前在实验室中经常被采用的 2d 吸附平衡实验得到的吸附系数对于评价污染物在环境中的长期行为虽有一定的参考价值, 但对某些污染物可能是很不准确的。

为了揭示吸附时间对土壤吸附常数的影响以及土壤有机质和黏粒对有机污染物在土壤中形成不可

逆吸附部分的作用, 本文采用了 6 种性质不同的土壤, 利用典型污染物芘进行了长期吸附/解吸和连续吸附/解吸实验, 从而考察污染物在土壤中的吸附/解吸行为, 为预测和评价有机污染物在土壤中的迁移转化以及生态风险提供实验和理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

芘(98%, 分析纯, Acros Organics, USA); 乙腈(色谱纯, Tedia Company, Inc, USA Inc); 甲醇(色谱纯, 廊坊兴科化工有限公司); 水(纯净水, 娃哈哈饮料有限

收稿日期: 2005-01-23; 修订日期: 2005-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(40273036)

作者简介: 李俊国(1971~), 男, 博士研究生, E-mail: lijunguo@mail.nankai.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

公司);叠氮化钠(化学纯,上海化学试剂采购供应站), Tenax 球(C23066 35/ 60 Mesh LOT A58).

1.2 实验土壤

实验采用了 6 种土壤:花圃砂壤土(1 号),南开大学花园砂壤土(2 号),天津西青壤土(3 号),河北唐山稻田砂壤土(4 号),宁夏砂壤土(5 号)和天津西

青黏土(6 号).采集到的土壤去除碎石、败叶等杂物,在空气中自然风干,过 2mm 筛备用.土壤样品的部分物理化学性质见表 1.土壤有机质用重铬酸钾-外加热法测定,pH 值通过测定土壤-CaCl₂ 水溶液(1 : 2.5)得到,含水量通过在 105℃下加热 6~ 12 h 确定,土壤机械组成用比重计法测定.

表 1 测试土壤的物理化学性质/ %
Table 1 Physico-chemical characteristics of tested soils/ %

土壤	有机质(重铬酸钾-外加热法)	pH 值	含水量	机 械 组 成			
				砂粒	粉粒	黏粒	土壤类型
1 号	18.68	6.99	3.91	48.60	35.38	16.02	砂壤土
2 号	4.06	7.60	1.73	66.01	22.39	11.60	砂壤土
3 号	2.98	7.72	2.75	43.03	40.10	16.86	壤土
4 号	1.42	7.24	2.95	56.31	23.70	19.99	砂壤土
5 号	0.60	8.10	0.81	54.43	39.32	6.25	砂壤土
6 号	0.32	7.85	4.22	34.85	26.10	39.05	壤质黏土

1.3 茈甲醇储备液和水电解液制备

茈在纯水中的溶解度很低,为 0.66μmol/L (133μg/L),因此用甲醇配制成 1g/L 储备液.吸附和解吸实验在电解液中进行,电解液为 5mmol/L CaCl₂ 纯水溶液,为了避免土壤中微生物的作用,水溶液中同时加入 200mg/L NaN₃.

1.4 吸附实验

根据预实验,确定吸附解吸实验的茈初始污染浓度为 40~ 100mg/kg 土壤,选取该浓度范围,一方面根据测试土壤的吸附特性,另一方面也考虑到污染土壤的实际浓度,Cornelissen 等^[2]发现工业污染土壤中菲和茈的浓度基本在 150~ 230mg/kg 土壤,总的 PAHs 浓度达到1 000mg/kg 土壤.

取一定量 1 g/L 茈甲醇贮备液放入离心管中,加入 10mL 电解液,得到一定浓度的茈水溶液,测试为 2 个平行样.加入 1g 土壤,加盖密封,置于振荡机上以 120r/min 的速度,在 30℃±1℃恒温避光条件下振荡 2h、4h、7h、12h、1d、2d、7d、12d、30d、90d 和 180d,取出离心管,在 3 000r/min 下离心 10min,上清液过 0.45μm 滤膜去除颗粒物后直接上 HPLC 测定水相茈浓度,每个样品分析 2 次,取平均值.根据质量平衡原理,采用差减法得到土壤吸附茈浓度.

1.5 解吸实验

Tenax 在使用之前用索氏萃取清洗,按丙酮、丙酮加己烷(体积比 1: 1)、甲醇、丙酮的顺序分别清洗 48h.为了检验上述清洗效果,深度清洗的 1g Tenax 用 10mL 丙酮洗提,洗提液吹干后用乙腈定容,上 HPLC 验证 Tenax 球的纯净程度.洗净的 Tenax 在

200℃下烘干 1 昼夜,在甲醇中保存.用过的 Tenax 球用上述方法清洗再生.应用前,Tenax 从甲醇中取出,置于干净的玻璃管中 200℃下烘干 4h,在干燥器内冷却至室温.

利用 Tenax 球进行解吸实验的过程:玻璃离心管中加入 10mL 电解液和一定量茈甲醇储备液,使水溶液中茈初始污染浓度为 4mg/L(1 号土壤为 10mg/L),加入 1g 土壤样品,测试为 2 个平行样,在 120r/min 30℃±1℃下恒温避光振荡 48h 后吸附达到平衡,开始进行解吸实验,此时水中茈含量远远小于土壤吸附茈量.加入 Tenax 球 0.2g,继续在振荡器上振荡.实验设计取样时间为 2h、4h、7h、12h、1d、2d、7d、12d、30d、90d 和 180d.取样时,离心管在 3 000r/min 下离心 10min,用不锈钢钥匙将 Tenax 球轻轻取出,转移到 10mL 干净的离心管中,吸附了茈的 Tenax 球用 10mL 丙酮/己烷(体积比 1: 1)连续提取 2 次,每次提取在振荡器上振荡 24h,提取液合并后吹干,用乙腈定容,上 HPLC 分析茈含量,每个样品分析 2 次,取平均值.实验表明,Tenax 球吸附茈的回收率在 98% 以上.利用 Tenax 球对茈的吸附量就可以确定一定时间内土壤吸附茈向水相的解吸量,从而得到茈的解吸动力学.

1.6 连续吸附/解吸实验

第一循环吸附/解吸实验同解吸实验,所不同的是解吸连续进行多次,直到水相浓度很低.之后进行下一轮吸附/解吸循环,加入更多的茈使土壤吸附量增加,达到平衡后再连续解吸.连续吸附/解吸共进行了 3 次循环,每次循环的解吸曲线不重现,利用吸附

和解吸曲线来解释芘在土壤中的不可逆吸附程度。

2 结果与讨论

2.1 长期吸附动力学

芘的吸附动力学实验共进行了 180d (见图 1)。从图 1 可见, 芘在土壤中的吸附呈现出快吸附和慢吸附 2 个阶段。12d 内, 6 种土壤中吸附的芘为 99.15%~99.97%; 12d 之后, 吸附速率很小, 吸附过程变得非常缓慢, 吸附作用进行 180d, 99.69%~99.97% 的芘被土壤吸附。

2.2 长期吸附等温线

为了揭示吸附时间对土壤吸附常数的影响, 土

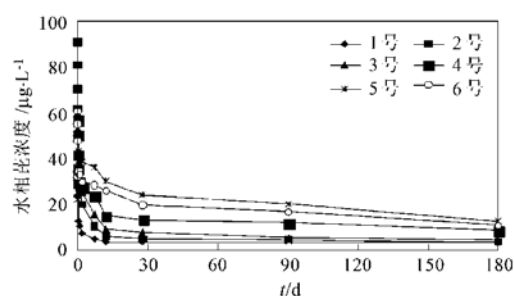


图 1 芘在土壤中的吸附动力学

Fig. 1 Pyrene sorption kinetic curves in soils

壤吸附平衡时间选取了 2 30 90 和 180d, 根据实验结果分别作出芘在 6 种土壤中的吸附等温线, 见图 2。

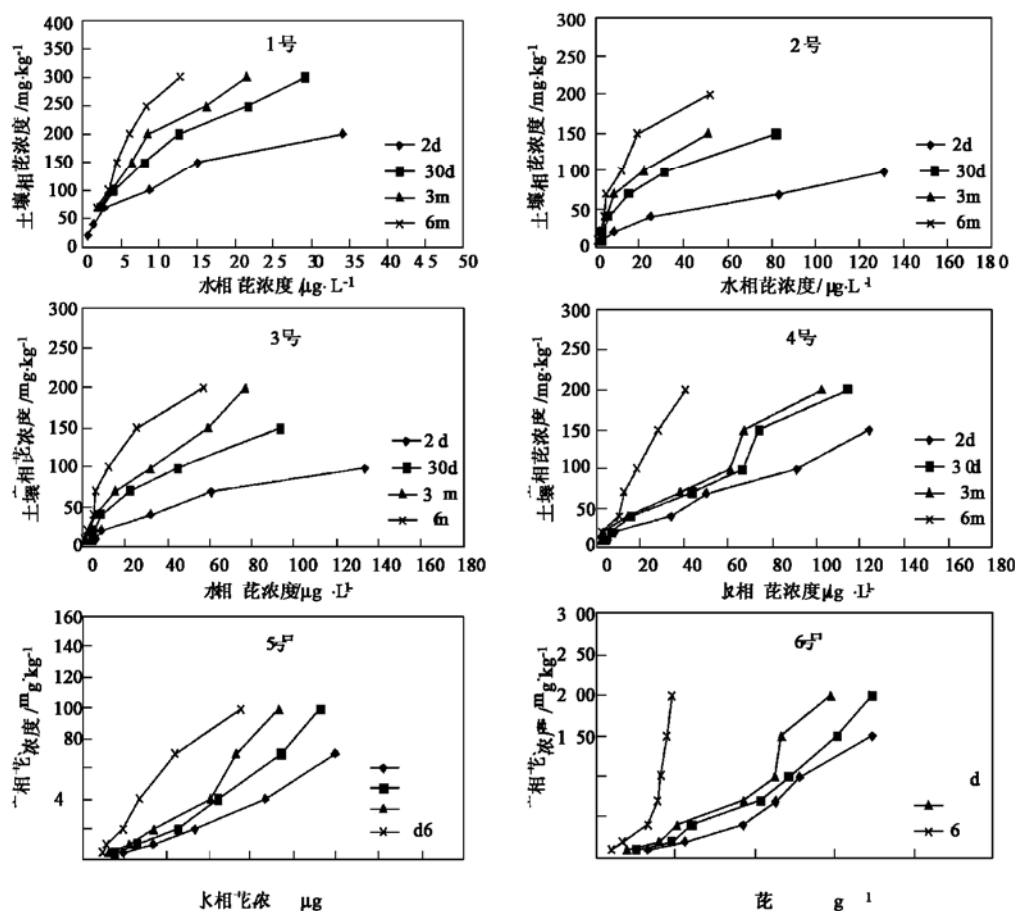


图 2 芘在 6 种土壤中的吸附等温线

Fig. 2 Pyrene sorption isotherm curves in six types of soil

由图 2 中曲线可以看出, 除了各土壤的吸附等温线有较大差异外, 随着平衡作用时间的加长, 各土壤中对芘的吸附程度也有所不同。利用 Freundlich 方程对各吸附等温线进行拟合, 结果表明, Freundlich 方程能够很好的拟合不同吸附平衡时间下土壤的吸附等温线, 见表 2。由方程得到的吸附常

数 K_d 值一并列入表 2。

由 K_d 值可以看出, 吸附平衡时间为 2d 时, 各土壤吸附程度的变化顺序为 1 号 > 2 号 > 3 号 > 4 号 > 6 号 > 5 号, 前 5 种土壤的 K_d 与表 1 给出的土壤有机质含量进行比较可以发现, 土壤对芘的吸附能力与土壤有机质含量成显著性正相关 ($R^2 =$

0.996), 土壤有机质含量越高, K_d 值越大. 6 号土壤为黏土, 黏粒含量远远高于 5 号是其 K_d 值高于 5 号 K_d 值的主要原因.

随着平衡时间加长, 水相中越来越多的芘被土壤固相吸附, K_d 也逐渐增加, 但增加的程度随土壤不同而不同. 1 号和 4 号土壤 K_d 分别在 30d 和 90d 后出现了不再增加的现象, 而其它几种土壤的 K_d 值都随平衡时间的加长而继续增加. 对于有机质含量大于 1% 的土壤, 随着有机质含量的降低, K_d 的增加量有逐渐增大的趋势. 笔者推测 K_d 增加程度不同可能是由于土壤中有有机质组成不同造成的, Bayard 等^[3] 就认为土壤有机质吸附点位的多少取决于土壤有机质的本质和腐殖化程度, 土壤分解或腐殖化程度越高, 可利用的吸附点位越多, 反之, 可利用的吸附点位越少, 土壤对疏水性有机污染物的吸附能力就可能不同.

表 2 芘吸附等温线 Freundlich 方程回归结果

Table 2 Freundlich equation regression of pyrene sorption isotherm						
土壤	平衡时间/d	Freundlich 方程 $\ln c_s = (1/n) \ln c_w + \ln K_d$	R^2	K_d	K_d 增加 百分率/%	
1 号	2	$y = 0.560x + 3.433$	0.971	30.966		
	30	$y = 0.573x + 3.790$	0.996	44.274	43.0	
	90	$y = 0.633x + 3.804$	0.983	44.894	45.0	
	180	$y = 0.812x + 3.734$	0.974	41.842	35.1	
2 号	2	$y = 0.591x + 1.697$	0.995	5.455		
	30	$y = 0.718x + 2.073$	0.902	7.947	45.7	
	90	$y = 0.742x + 2.310$	0.924	10.076	84.7	
	180	$y = 0.707x + 2.756$	0.901	15.738	188.5	
3 号	2	$y = 0.722x + 1.168$	0.963	3.216		
	30	$y = 0.806x + 1.538$	0.922	4.656	44.8	
	90	$y = 0.740x + 2.091$	0.984	8.091	151.6	
	180	$y = 0.794x + 2.376$	0.955	10.764	234.7	
4 号	2	$y = 0.807x + 1.022$	0.976	2.778		
	30	$y = 0.847x + 1.215$	0.983	3.371	21.4	
	90	$y = 0.698x + 1.903$	0.961	6.705	141.4	
	180	$y = 0.912x + 1.899$	0.962	6.676	140.3	
5 号	2	$y = 1.465x - 2.830$	0.998	0.059		
	30	$y = 1.519x - 2.663$	0.995	0.070	18.2	
	90	$y = 1.502x - 2.302$	0.989	0.100	69.6	
	180	$y = 1.434x - 1.318$	0.954	0.268	353.8	
6 号	2	$y = 1.655x - 2.065$	0.980	0.127		
	30	$y = 1.557x - 1.413$	0.987	0.243	92.0	
	90	$y = 1.472x - 0.856$	0.971	0.425	235.0	
	180	$y = 1.714x - 0.181$	0.905	0.834	557.9	

从表 2 还可以看到, 有机质含量低于 1% 的 5 号和 6 号土壤在吸附 180d 后, K_d 值分别增加了 353.8% 和 557.9%. 对于 6 号土壤, 其黏粒含量高达 39.05%, 芘在黏粒纳米级微孔中可能受到慢扩散的控制^[4], 矿物表面吸附的芘扩散进入微孔中需

要相当长的时间, 因此吸附平衡时间延长后, K_d 增加也就不足为奇.

总的来说, 有机质含量较高的土壤, 测定其吸附常数时, 增加平衡时间的意义似乎不是很大; 但对于有机质含量较低的土壤, 尤其是黏粒含量较高的土壤, 适当延长平衡时间对精确确定该土壤的吸附常数有非常重要的意义.

2.3 长期解吸动力学

土壤吸附态芘的长期解吸动力学曲线见图 3. 与芘在土壤中的吸附过程相似, 吸附态芘的解吸过程也呈现出快过程和慢过程 2 个阶段, 解吸前 12d 内有 6.70% ~ 49.41% 的吸附态芘从土壤固相解吸到水相, 继续解吸到 6 个月, 又有 4.65% ~ 8.48% 的芘进一步解吸. 可以看出, 与吸附过程相比, 解吸过程为相对较慢的过程, 出现了解吸滞后现象.

图 3 可知, 土壤中芘的解吸率明显与土壤有机质含量有关, 有机质含量越高, 土壤对芘的吸持能力越强, 吸附态芘越不容易重新释放到水相. 对于有机质含量较少的 5 号和 6 号土壤, 5 号土壤有机质含量略高, 6 号土壤黏粒含量很高, 5 号土壤中吸附态芘的解吸相对容易些, 这一结果与长期吸附实验得到的吸附常数结果是一致的. 为了解释快慢解吸过程对解吸的贡献, 以 12d 作为快慢解吸的分界, 快解吸和慢解吸部分占总解吸量的百分比列于表 3. 从表 3 看到, 有机质含量越高, 慢解吸部分所占的比率越高. 对于有机质含量为 18.68% 的 1 号土壤, 芘在慢解吸阶段的解吸量占到了总解吸量的 40% 以上, 而有机质含量 < 1% 的 5 号和 6 号土壤, 慢解吸阶段的解吸量只有 14.64% 和 12.05%. 这说明土壤有机质含量在慢解吸过程中起着决定作用.

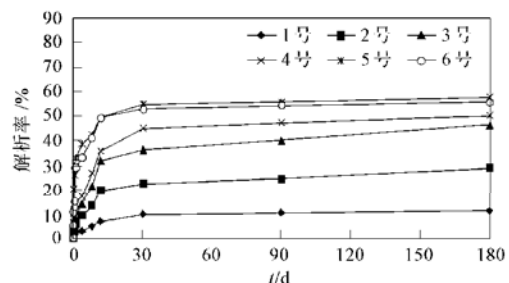


图 3 土壤吸附芘的解吸动力学

Fig. 3 Desorption dynamic curves of sorbed pyrene in soils

2.4 芘在土壤中的不可逆吸附

为了解释芘吸附不可逆现象, 利用连续吸附/解吸实验做出了 3 次循环过程中芘的解吸曲线, 见图 4.

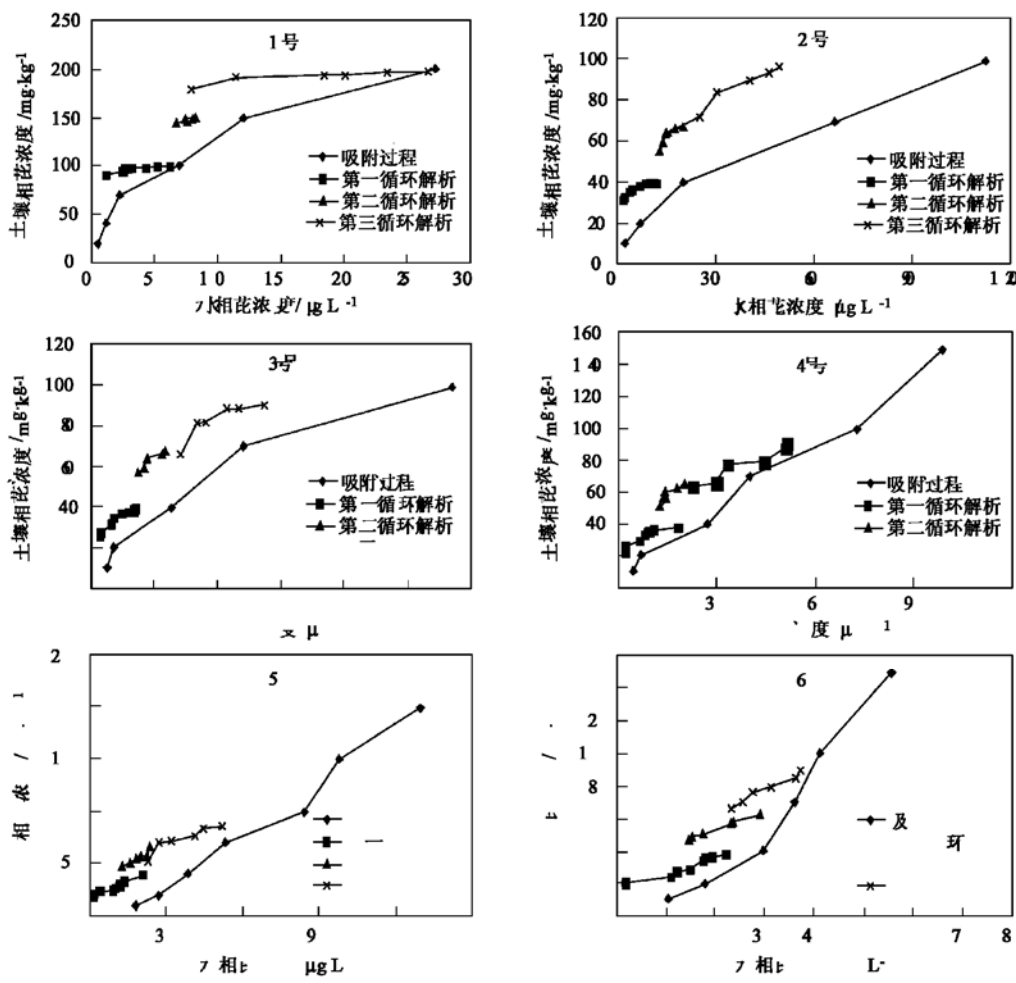


图 4 芘在土壤中的吸附不可逆
Fig. 4 Irreversibility of desorption of pyrene

表 3 快过程和慢过程的解吸率/%
Table 3 Desorption percentages of fast and slow desorption fraction/%

土壤	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
快解吸部分	59.00	66.94	67.97	70.69	85.36	87.95
慢解吸部分	41.00	33.06	32.03	29.31	14.64	12.05

图 4 可以看出, 芘在土壤中的解吸过程并不是相应吸附过程简单的反向过程, 这种解吸过程偏离吸附过程的现象称为吸附不可逆^[5]. 如果解吸过程是吸附过程的可逆过程, 解吸曲线就应该对应相应的吸附等温线, 而如果解吸曲线偏离吸附等温线, 就说明发生了吸附不可逆现象. 对于实验应用的 6 种土壤, 每次循环解吸结束时, 解吸点远远偏离吸附等温线, 说明在应用的 6 种土壤中都发生了吸附不可逆现象.

在解释不可逆吸附现象时, 刘广良等^[6]和陈华林等^[7]都假定了土壤或沉积物中存在可逆吸附室

和不可逆吸附室, 污染物在两室中的吸附机制不同, 而解吸只发生在可逆吸附室中, 进入不可逆吸附室的污染物相对具有一定的惰性, 表现为热力学上的不可逆过程.

在高有机质含量土壤中, 不仅土壤有机质含量对污染物的吸附行为起主要作用^[8], 而且有机质组成不同也会影响污染物在环境中的行为, Weber 和 Huang 等^[9]就认为土壤有机质可以分成 2 个主要区域: 橡胶质(软碳)和玻璃质(硬碳), 玻璃质中, 疏水性有机污染物表现出非线性、慢速率、溶质竞争吸附和吸附/解吸滞后现象; 而橡胶质中, 则表现出线性的、快速率的吸附, 不存在溶质竞争和吸附/解吸滞后. 在有机质含量较低的土壤中, 黏粒的纳米级的微孔或空穴^[4]也同样对污染物扩散过程起到重要影响, 当微孔大小正好是有机污染物分子大小的范围, 进入微孔后有机污染物在土壤中的迁移过程就会受到慢扩散过程的控制.

根据这些假设可以初步认为, 污染物进入土壤被有机质和矿物表面吸附后, 进入玻璃质有机质或黏粒纳米级微孔的污染物就可能成为不可逆吸附部分, 而被橡胶质有机质和矿物外表面吸附的污染物可能成为可逆吸附部分. 为了解释土壤有机质和黏粒含量对芘不可逆吸附的影响, 对 3 次循环解吸曲线进行了线性拟合(拟合方程见表 4), 拟合直线在 y 轴的截距作为每次循环的不可逆吸附量. 表 4 可见, 1~5 号土壤的不可逆吸附量随着吸附浓度的增加而增加, 但是经过 3 次吸附/解吸循环没有达到土壤的最大不可逆吸附量. 而对于 6 号土壤, 经过 3 次循环后不可逆吸附量基本不再变化.

拟合方程在 y 轴的截距为每次吸附/解吸循环

得到的不可逆吸附量, 可以看到, 随着有机质含量降低, 土壤不可逆吸附量逐渐下降, 对于有机质含量都小于 1% 的 5 号和 6 号土壤也是如此. 6 号黏粒含量远远高于 5 号, 但 6 号土壤的每次循环得到的不可逆吸附量都略小于 5 号土壤得到的值. 因此认为在本实验中, 有机质含量对不可逆吸附室容量的贡献远远高于黏粒的贡献, 这与有机质含量对长期解吸慢过程的影响是一致的, 在一定程度上说明不可逆吸附与慢解吸具有共通性. 另一方面, 由于连续吸附/解吸实验没有体现土壤与污染物作用时间(老化)对不可逆吸附的影响, 因此还不能确定在实际环境中有机质和黏粒对不可逆吸附的影响程度, 有关老化对不可逆吸附影响的研究将另文发表.

表 4 芘解吸曲线线性拟合方程

Table 4 Linear equation for modeling desorption curves of pyrene from soils

土壤	第 1 循环		第 2 循环		第 3 循环	
	拟合方程	R^2	拟合方程	R^2	拟合方程	R^2
1 号	$y = 1.545x + 91.06$	0.675	$y = 2.962x + 124.73$	0.699	$y = 0.808x + 177.21$	0.766
2 号	$y = 0.731x + 31.50$	0.863	$y = 1.492x + 38.96$	0.753	$y = 0.950x + 50.32$	0.956
3 号	$y = 1.093x + 24.15$	0.923	$y = 1.079x + 42.33$	0.827	$y = 0.812x + 49.55$	0.735
4 号	$y = 0.969x + 23.72$	0.776	$y = 1.582x + 33.32$	0.823	$y = 0.904x + 42.25$	0.912
5 号	$y = 0.975x + 17.60$	0.974	$y = 1.386x + 28.83$	0.825	$y = 1.000x + 36.01$	0.837
6 号	$y = 0.928x + 16.73$	0.937	$y = 1.058x + 31.54$	0.979	$y = 1.468x + 32.90$	0.958

3 结论

(1) 芘在 6 种土壤中的长期吸附/解吸实验结果表明: 吸附和解吸都存在快过程和慢过程 2 个阶段; 与吸附过程不同, 解吸为相对较慢的过程, 而且慢解吸阶段的解吸量也不容忽视, 尤其当土壤有机质含量较高时更应该考虑慢解吸阶段的作用.

(2) 对于测试的土壤, 长期吸附实验得到的 K_d 值都有不同程度的增加; 有机质含量高于 1% 时, 呈现出 K_d 值随有机质含量降低而增加的现象; 而有机质含量低于 1% 的土壤, 土壤黏粒含量越高, K_d 值增加的程度越高. 对于实验的 6 号黏土, 平衡时间对 K_d 值的影响不容忽视; 在不考虑老化作用的情况下, 有机质含量对不可逆吸附室容量的贡献要明显高于黏粒的贡献, 与土壤有机质对慢解吸阶段的解吸过程的影响有一致性.

参考文献:

- [1] Hatzinger P B, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, **29** (2): 537~ 545.
- [2] Cornelissen G, Riegerink H, Rerdinandy M M A, et al.

Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32** (7): 966~ 970.

- [3] Bayard R, Barna L, Mahjoub B, et al. Investigation of naphthalene sorption in soils and soil fractions using batch and column assays[J]. Environ. Toxicol. Chem., 1998, **17**: 2383 ~ 2390.
- [4] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34** (20): 4259~ 4265.
- [5] Chen W, Kan A T, Fu G, et al. Adsorption-desorption behaviors of hydrophobic organic compounds in sediment of Lake Charles, Louisiana, USA [J]. Environ. Toxicol. Chem., 1999, **18**: 1610~ 1616.
- [6] 刘广良, 戴树桂, 钱芸. 农药涕灭威在土壤中的不可逆吸附行为[J]. 环境科学学报, 2000, **20** (5): 597~ 602.
- [7] 陈华林, 陈英旭, 王子健, 等. 中国南方河流和湖泊沉积物对菲的吸附特性[J]. 环境科学, 2003, **24** (5): 120~ 124.
- [8] Chiou C T, Kile D E, Rutheford D W, et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34** (7): 1254 ~ 1258.
- [9] 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** (3): 881~ 888.