

氯苯类化合物在沉积物上的非线性吸附行为

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:以5种自然沉积物为对象, 采用批量平衡法, 测定了氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和1,2,4,5-四氯苯在这5种沉积物样品上的吸附等温线, 以研究沉积物自然有机质(NOM)的性质对氯苯类化合物(chlorobenzenes, CBs)吸附行为的影响. 结果表明, 1,2,4-三氯苯在虎门、黄沙、雅岗、三水、长洲5种沉积物中的等温吸附线性因子 n 都小于1, 分别为0.956、0.858、0.872、0.947和0.915, 说明所有吸附等温线均为非线性; 同时, 非线性的程度 n 与极性指数 $(O+N)/C$ 呈负相关关系, 相关系数 R^2 达0.9947, 表明NOM的聚合度(以极性指数为表征)直接影响着吸附非线性程度; 5种沉积物对1,2,4-三氯苯的吸附亲和力(K_{oc})随沉积物极性指数的增大而减弱, 说明NOM聚合度较高的沉积物对1,2,4-三氯苯的吸附亲和力更强; 氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯在同一种沉积物(黄沙)上吸附等温线的线性因子 n 分别0.755、0.788、0.858、0.949, 非线性程度按溶质分子由小到大的顺序依次减弱, 说明溶质分子本身的性质也影响着CBs在沉积物上的吸附性能.

关键词:氯苯类化合物(CBs); 沉积物; 非线性; 吸附; 极性指数

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0178-06

Nonlinear Sorption Behaviors of Chlorobenzenes on 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, Guangdong 510275, China)

Abstract: Sorption isotherms of chlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene on 5 sediments were examined to understand its sorption behavior. All systems examined exhibits nonlinear sorption. All sorption isotherms are nonlinear as evidenced by the Freundlich n values of 5 sediments being between 0.858 to 0.956. Sorption nonlinearity is found to be a function of the polarity index of sediments natural organic matter (NOM) with a high correlative coefficient of 0.9947, suggesting that the degree of condensation of NOM, characterized by its polarity index, is correlated with the sorption behavior of 1,2,4-trichlorobenzene. In addition, the sorption affinity (K_{oc}) of the sediments for 1,2,4-trichlorobenzene increases with decreasing of NOM polar, indicating that a higher sorption affinity in the sediments is associated with a higher degree of condensation of NOM. The Freundlich n values of chlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene are 0.755, 0.788, 0.858, 0.949 respectively, indicating that the smaller CBs molecule may result in more significant sorption nonlinearity.

Key words: chlorobenzenes (CBs); sediment; nonlinear; sorption; polarity index

疏水性有机污染物(HOCs)在沉积物上的吸附行为是影响其在水体环境中的迁移、降解、生物有效性、生态毒理学和最终归宿的主要物理化学过程之一. 氯苯类化合物(CBs)作为一类对人体和环境有严重危害的HOCs, 在自然环境和人体组织中普遍存在^[1~7], 并且其中的氯苯、邻、间、对二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯苯在很多优先控制污染物名单中都出现^[8,9]. 因此, 研究CBs在沉积物中的迁移规律有着重要的现实意义.

很多研究表明, 沉积物中的自然有机质(NOM)是吸附HOCs的主要成分^[10~18], 因为与矿物成分相比, NOM通常对HOCs具有更大的热力学亲和力, 除非沉积物的有机碳含量低于0.1%(质量分数)^[18]. 但是, 吸附过程产生的具体机制尚不十分清楚, 国内

外相关研究领域还没有被统一认可的理论. 本研究拟以氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和1,2,4,5-四氯苯等HOCs为目标溶质, 实验分析其在NOM性质不同的5种沉积物上的吸附过程及具体机制, 旨在为预测HOCs在水体和沉积物间的迁移规律及生态风险提供科学依据.

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、黄沙、

收稿日期: 2008-01-09; 修订日期: 2008-03-20

基金项目: “985”工程二期项目; 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: eejxs@zsu.edu.cn

雅岗、三水、长洲 5 个不同断面,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.沉积物样品先用 0.5 mol/L HCl 处理去掉碳酸盐,再用 Heraeus CHN-O-RAPID 元素分析仪测定

C、H、O、N 含量,结果列于表 1 中.
实验所用氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、CaCl₂、HgCl₂、正己烷、甲醇等化学试剂均为分析纯.CBs 的标准曲线则用色谱纯测定,其基本性质见表 2.

表 1 沉积物的基本性质								
Table 1 Properties of sediment samples								
样品	N/%	C/%	O/%	H/%	H/C	C/N	O/C	(O+N)/C
黄沙	0.13	3.25	3.35	0.83	3.06	29.17	0.77	0.81
雅岗	0.27	4.27	5.52	1.41	3.96	18.45	0.97	1.02
长洲	0.07	1.67	3.88	0.43	3.09	27.83	1.74	1.78
虎门	0.06	1.00	3.25	0.84	10.08	19.44	2.44	2.49
三水	0.12	1.19	3.36	0.88	8.87	11.57	2.12	2.20

表 2 氯苯类化合物的部分理化基本性质 ^[13]					
Table 2 Selected physicochemical properties of the CBs used in sorption experiments					
化合物	分子量/g·mol ⁻¹	熔点/℃	密度/g·cm ⁻³	辛醇-水分配系数(lgK _{ow})	水溶解度/mg·L ⁻¹
氯苯	112.6	-45.2	1.11	2.78	458.3
1,4-二氯苯	147.2	53.1	1.25	3.45	73.6
1,2,4-三氯苯	181.5	17.0	1.45	4.06	30.1
1,2,4,5-四氯苯	215.9	140.0	1.86	4.72	1.27

1.2 吸附实验

CBs 贮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^[19].背景溶液为: 0.005 mol/L 的 CaCl₂ 以保持溶液中一定的离子强度, 5 mg/L 的 HgCl₂ 以抑制微生物活性,以及 5 mg/L 的 NaHCO₃ 溶液的 pH 维持在 7.0 左右.实验前取出 CBs 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.

吸附实验步骤为: 在 20 mL 玻璃样品瓶中加入一定量的沉积物样品,准确加入一定浓度的 CBs 吸附液,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℃下,于 150 r·min⁻¹ 的摇床内恒温振荡 48 h 后,取出于 3 500 r·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,使用美国 HP 公司的 HP 6890 plus 型气相色谱仪和 ECD 检测器测定液相中 CBs 的浓度.气相色谱仪的工作条件为: HP 5 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气,流速为 2 mL/min.所有吸附实验和空白实验分别重复 2 次.

2 结果与讨论

吸附实验数据用以下 2 种模型进行模拟.

线性模型:
$$q_e = K_d c_e \tag{1}$$

Freundlich 吸附模型:
$$q_e = K_f c_e^n \tag{2}$$

或其对数方程:
$$\lg q_e = n \lg c_e + \lg K_f \tag{3}$$

式中, q_e 是溶质在固相上的吸附量, c_e 是溶液中溶质平衡浓度, K_d 是溶质的平衡吸附常数, K_f 是与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 是吸附等温线的线性因子,通常 n 值越小,吸附的非线性程度越大.

2.1 1,2,4-三氯苯在不同沉积物上的吸附

实验测定了 25℃下,1,2,4-三氯苯在不同沉积物上的吸附等温线(见图 1,其中实线为用 Freundlich 模型拟合所得).为了进一步了解 1,2,4-三氯苯在这

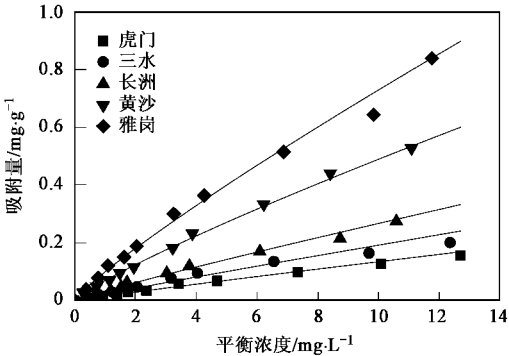


图 1 Freundlich 模型拟合 1,2,4-三氯苯在不同沉积物上的吸附等温线

Fig.1 1,2,4-trichlorobenzene sorption data and Freundlich isotherms obtained for different sediments

些沉积物上的具体吸附行为,用上述 2 种模型对实验数据进行拟合所得的参数列于表 3. 由 Freundlich 模型参数的 n 值可以看出,所有的吸附等温线均为非线性,对于所有实验样品, Freundlich 模型比线性模型能更好地拟合实验数据. 用线性模型拟合的参数 K_d 以及用 Freundlich 模型拟合的参数 K_f 均按如

下顺序依次降低: 雅岗 > 黄沙 > 长洲 > 三水 > 虎门 (表 3), 这与 5 种沉积物样品有机碳含量的大小顺序是一致的(表 1), 且通过对两参数 K_d 和 K_f 与沉积物有机碳含量的相关分析后所得的相关系数 R^2 分别高达 0.912 9 和 0.996 8, 说明沉积物 NOM 是吸附 1,2,4-三氯苯的主要成分.

表 3 1,2,4-三氯苯在沉积物上的吸附等温线参数 ¹⁾					
Table 3 Sorption isotherm parameters of 1,2,4-trichlorobenzene for sediments					
吸附剂	线性模型		Freundlich 模型		
	K_d	R^2	K_f	n	R^2
黄沙	0.034 8	0.985	0.067 8	0.858	0.996
雅岗	0.067 2	0.988	0.097 9	0.872	0.994
长洲	0.025 0	0.986	0.032 4	0.915	0.994
虎门	0.012 2	0.990	0.014 8	0.956	0.993
三水	0.016 3	0.973	0.021 6	0.947	0.990

1) K_d 的单位为: L/g; K_f 的单位为: $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n$

2.1.1 吸附等温线非线性与沉积物 NOM 特性关系

NOM 在组成和结构上的差异一直被认为是引起 HOCs 在沉积物中吸附性能不同的原因所在,而 NOM 的极性及其芳香碳含量的不同则显得尤为重要^[10, 20~22]. 据 Huang 等^[23]报道,地质演化过程会导致 NOM 极性的降低和芳香度的增加. 为了探讨吸附等温线非线性的原因,图 2 显示了 1,2,4-三氯苯在 5 种沉积物上吸附等温线的 Freundlich 参数 n 和沉积物 NOM 极性指数 $(\text{O} + \text{N})/\text{C}$ 之间的关系. $(\text{O} + \text{N})/\text{C}$ 原子比被定义为 NOM 的极性指数,用来表征 NOM 的聚合程度^[23],极性指数越大, NOM 的聚合度就越低. 由图 2 可以看出,等温线的非线性随着极性指数的增大而降低,这说明 NOM 的极性或者说是聚合度与 1,2,4-三氯苯的非线性吸附行为密切相关,两者呈线性相关关系. Young 等^[24]以及 Grathwohl^[20]也发现,与橡胶态或者是无定型 NOM 相比, HOCs 被聚合度更高的 NOM 吸附在能量上更为有利,并且非线性程度更为明显. 他们认为这是聚合态 NOM 在组成上的异质性更加明显的缘故. Xing 等^[25]发现腐殖酸样品的芳香性与等温线非线性程度呈正相关关系,他们认为这是由于聚合态有机质主要由芳香族物质组成的缘故.

2.1.2 沉积物 NOM 性质对 1,2,4-三氯苯吸附亲和性的影响

为了更好地了解 1,2,4-三氯苯的吸附亲和性与 NOM 聚合度的关系,用等式 $K_{oc} = K_d/f_{oc}$ 计算了高低 2 个不同 1,2,4-三氯苯初始浓度时用有机碳含量标化的吸附系数 (K_{oc}), 然后用 K_{oc} 对 $(\text{O} + \text{N})/\text{C}$ 作

图,见图 3. 从中可见, K_{oc} 随着 $(\text{O} + \text{N})/\text{C}$ 的增大而降低,这可能是由于 NOM 与 1,2,4-三氯苯分子之间的互溶性降低的缘故,换句话说,这是因为聚合度较高的 NOM 极性则较低,所以对极性很弱的疏水性有

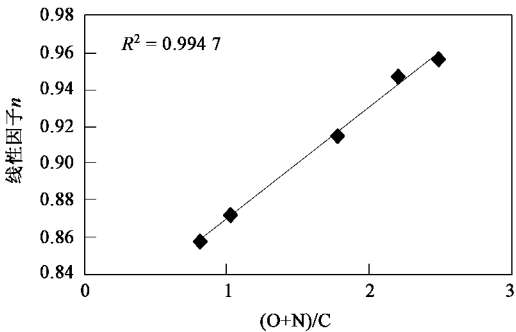


图 2 吸附等温线非线性与 NOM 极性指数的关系
Fig.2 Relationship between sorption isotherm nonlinearity, n , and the polarity index of NOM

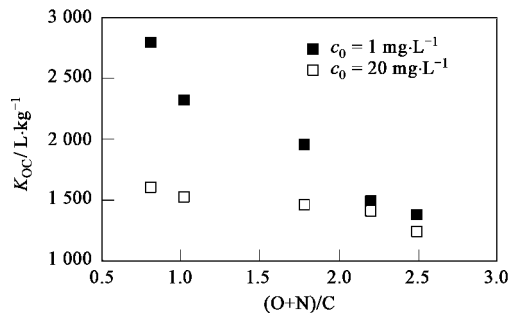


图 3 吸附亲和性 (K_{oc}) 与 NOM 极性指数的关系
Fig.3 Relationship between sorption affinity (K_{oc}) and the polarity index $(\text{O} + \text{N})/\text{C}$ of NOM

机物 1,2,4-三氯苯具有较大的吸附亲和力,这一点类似于有机物之间的“相似相溶”原理.其他研究者也报道过类似的实验现象^[25,26].此外,Chin 等^[27]也发现,茈的吸附系数与吸附剂的芳香碳含量之间具有明显的相关性.据报道^[23],在地质进化过程中,NOM 由高度氧化的和无定型的生物聚合体,逐渐演化至相对还原态的和聚合度更高的大分子,甚至进化至高度还原性和高聚合度的油母岩质,因此会表现出不同的化学组成,比如极性、元素含量、结构和聚合度等.所以,NOM 对 HOCs 的吸附亲和力可能会随着 NOM 演化程度的加深而增大(图 3).

2.2 不同氯苯类化合物在同一种沉积物上的吸附

实验测定了 25℃ 下,4 种 CBs 在同一种沉积物黄沙上的吸附等温线,见图 4.为了进一步了解 CBs

在这种沉积物上的具体吸附情况,用线性模型和 Freundlich 吸附模型对实验数据进行拟合的参数列于表 4 中.由 Freundlich 模型参数 n 值可以看出,所有的吸附等温线均为非线性,同时,对于所有实验样品,Freundlich 模型比线性模型能更好地拟合实验数据.由图 4 和表 4 可以看出,参数 K_d 及 K_f 均按如下顺序依次升高:氯苯 < 1,4-二氯苯 < 1,2,4-三氯苯 < 1,2,4,5-四氯苯(表 4),这与几种 CBs 的辛醇-水分配系数是一致的(表 2),这说明溶质本身的性质也影响着 CBs 在沉积物上的吸附性能.Ran 等^[28]在研究中也发现类似的现象.此外,由表 4 还发现,Freundlich 模型参数 n 按氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯的顺序依次增大,换句话说,吸附等温线的非线性程度依次减弱,这可能是由于

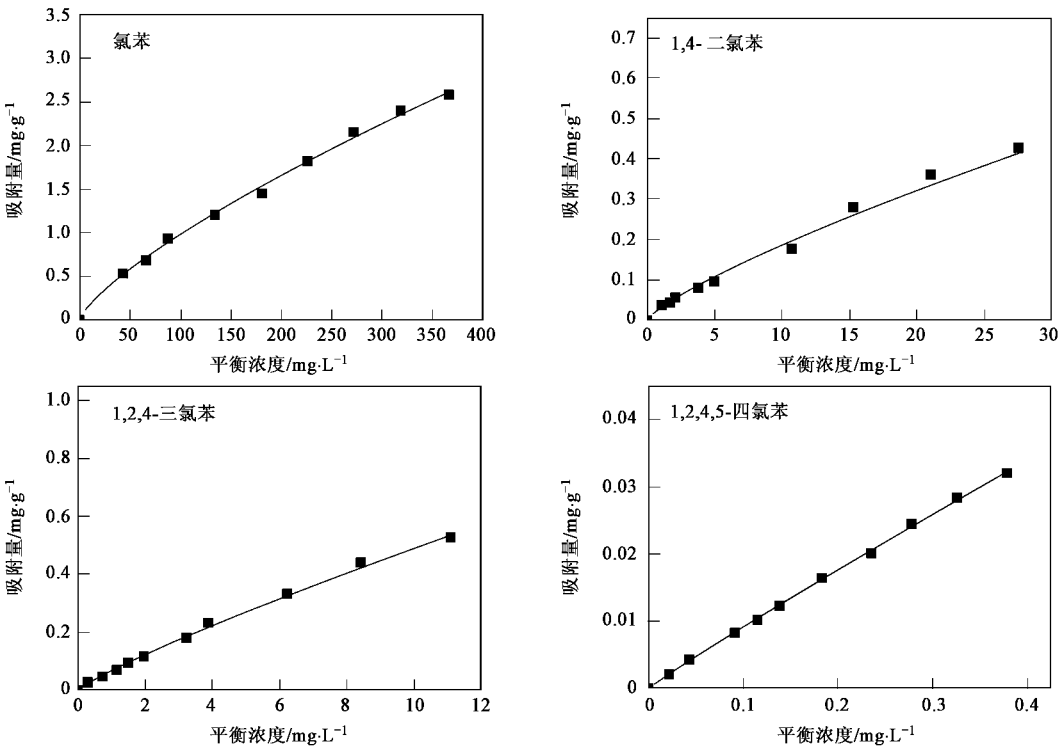


图 4 Freundlich 模型拟合 CBs 在同种沉积物(黄沙)上的吸附等温线
Fig. 4 CBs sorption data and Freundlich isotherms obtained for the same sediment(Huangsha)

CBs	线性模型		Ferundlich 模型		
	K_d	R^2	K_f	n	R^2
氯苯	0.006 9	0.986	0.030 3	0.755	0.996
1,4-二氯苯	0.015 6	0.987	0.030 3	0.788	0.990
1,2,4-三氯苯	0.034 8	0.985	0.067 8	0.858	0.996
1,2,4,5-四氯苯	0.085 3	0.990	0.081 2	0.949	0.999

吸附质分子大小的缘故。

有研究表明,对于沉积物等自然地质样品来说,其 NOM 中含有不同尺寸大小的微孔,而孔隙填充则可能是吸附等温线非线性的来源^[28]。Wang 等^[13]的研究表明,聚合度不同的土壤/沉积物 NOM,其中微孔的尺寸以及不同尺寸微孔的比例也是不同的,NOM 的聚合度越高,其中更小尺寸的微孔的比例就越高,从而在吸附过程中表现出更强的非线性,因为对于尺寸很小的微孔能允许较小的溶质分子进入,而较大的分子则不能。在本研究中,对于分子尺寸较小的氯苯来说,可以通过扩散作用吸附到微孔壁,而相对较大的 CBs 分子则难以进入,因而就出现了上述实验结果。

3 结论

吸附实验表明,所有吸附等温线均表现出明显的非线性,并且非线性程度是沉积物 NOM 极性指数的函数,说明 NOM 的聚合度(以极性指数表征)直接影响着 CBs 的吸附行为。因此,NOM 的极性指数可能成为解释非线性吸附的一个新的指标。5 种沉积物对 1,2,4-三氯苯的吸附亲和力随着沉积物 NOM 极性指数的增大而降低,表明 NOM 聚合度较高的沉积物对 1,2,4-三氯苯的吸附亲和力更强。4 种 CBs 在同一种沉积物上吸附等温线的非线性程度按氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯的顺序依次减弱,说明溶质分子本身的性质也影响着 CBs 在沉积物上的吸附性能。总的来说,HOCs 的吸附非线性与沉积物 NOM 极性指数和 HOCs 分子理化性质之间明显的相关关系,为了解 HOCs 的吸附行为与沉积物 NOM 化学组成的关系又提供了一种手段。吸附亲和性的提高,可能会降低污染物的生物有效性,从而导致其生物降解难度的提高,并且增加其在土壤/沉积物中的滞留,因此,本研究对预测 HOCs 在水体和沉积物间的迁移规律及生态风险具有重要的科学意义。

参考文献:

[1] 王大娟,贾晓珊.耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征——以珠江三角洲部分地区为例[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(8): 1078-1084.

[2] 郑明辉,包志成,张兵,等.大同市地表水及工业废水中氯苯和酚类化合物的监测[J]. 中国环境监测, 2000, **16**(4): 35-38.

[3] Boyd E M, Killham K, Wright J, *et al.* Toxicity assessment of xenobiotic contaminated groundwater using lux modified pseudomonas fluorescens[J]. Chemosphere, 1997, **35**: 1967-1985.

[4] 周霞,余刚,张祖麟,等.北京通惠河水和表层沉积物中氯苯类

有机物污染现状[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 117-120.

[5] Wang M, Jones K C. Occurrence of Chlorobenzenes in nine United Kingdom retail vegetables[J]. J Agric Food Chem, 1994, **42**: 2322-2328.

[6] Lee C, Song H, Fang M. Concentrations of chlorobenzenes, hexachlorobutadiene, and heavy metals in surfacial sediments of Kaohsiung coast, Taiwan[J]. Chemosphere, 2000, **41**: 889-899.

[7] Williams D T, Lebel G L, Junkins E. Organohalogen residues in human autopsy samples from six Ontario municipalities[J]. J Assoc Anal Chem, 1988, **71**: 410-414.

[8] Meharg A A, Wright J, Osborn D. The frequency of environmental quality standard(EQS) exceedence for chlorinated organic pollutants in rivers of the Humber catchments[J]. Sci Total Environ, 1998, **210/211**: 219-228.

[9] MacLeod M, Mackay D. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada [J]. Chemosphere, 1999, **38**: 1777-1796.

[10] Kile D E, Chiou C T, Zhou H, *et al.* Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1401-1406.

[11] Xia G, Ball W P. Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 262-269.

[12] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W. 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.

[13] Wang X, Sato T, Xing B. Sorption and Displacement of Pyrene in Soils and Sediments [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 8712-8718.

[14] Wang G H, Kleinedam S, Grathwohl P. Sorption/Desorption Reversibility of Phenanthrene in Soils and Carbonaceous Materials [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 1186-1193.

[15] Cornelissen G, Breedveld G D, Kalaitzidis S, *et al.* Strong Sorption of Native PAHs to Pyrogenic and Unburned Carbonaceous Geosorbents in Sediments [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 1197-1203.

[16] Boninand J, 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.

[17] 李俊国,孙红文. 花在土壤中的长期吸附和解吸行为 [J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 165-170.

[18] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies [J]. Environ Sci Technol, 1981, **15**: 1360-1367.

[19] 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.

[20] Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations [J]. Environ Sci Technol, 1990, **24**: 1687-1693.

- [21] Sander M, Lu Y, 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.
- [22] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 148-155.
- [23] Huang W, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 2562-2569.
- [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] Xing B, McGill W B, Dudas M J. Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficients of nonionic organic contaminants[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**: 1929-1933.
- [26] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humin[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 134-140.
- [27] Chin Y P, Aiken G R, Danielsén K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 1630-1635.
- [28] 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.