

菲在沉积物上的吸附-解吸研究

吴文伶, 孙红文*

(南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 采用批量实验的方法, 研究了盐度对菲在沉积物上的吸附的影响以及菲的初始浓度、沉积物结构性质改变、盐度对菲解吸的影响, 并深入讨论了不可逆吸附的机制。结果表明, 提高盐度促进菲的吸附, 促进程度与沉积物所含有机质(SOM)有关。由菲吸附增加计算得到的盐常数 $0.299 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 高于由菲溶解度降低计算得到的盐常数 $0.125 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。菲的解吸具有不同程度的迟滞性, 实验数据用 Freundlich 方程拟合, 解吸迟滞性用热力学指数 TII 表征。随着菲初始加入浓度增加, TII 值先降低后又增加, 以淡水中菲的解吸为例, 随着菲初始浓度由 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TII 值先由 0.80 降到 0.38 又增加到 0.55, 表明解吸迟滞性呈先下降后增加的趋势。氢氧化钠处理后的沉积物与原沉积物相比解吸迟滞性减弱, TII 值由 0.55 降到 0.33, 说明对菲的锁定能力变弱。首次报道了盐度对菲解吸的迟滞性影响, 结果表明, 菲的解吸迟滞性指数 TII 值由淡水中的 0.55 减少到盐水中的 0.42, 说明盐水中菲解吸迟滞性比淡水中弱, 解吸迟滞性的变化可以用菲分布到的吸附点位能量高低不同以及菲分子是否能够锁定在吸附剂内部微孔来解释。

关键词: 菲; 吸附; 解吸迟滞性; 盐度; 沉积物

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1133-06

Sorption and Desorption of Phenanthrene on Sediments

WU Wen-ling, SUN Hong-wen

(Key Laboratory on Environmental Pollution Processes and Standards of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Batch experiments were employed to investigate the influences of salinity on the sorption of phenanthrene. Influences of initial phenanthrene concentration, sediment properties and salinity on desorption of phenanthrene were also studied and the mechanism for desorption hysteresis was deeply discussed. Salinity enhanced the sorption of phenanthrene on sediments, and the enhancement extent was related to sediment organic matter (SOM). A salting constant of $0.125 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ was derived from the PHE solubility in fresh water and salt water, and in the presence of sediment, salting constant was enhanced to $0.299 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Desorption of phenanthrene all exhibited hysteresis to some extents and desorption hysteresis were described by a thermodynamic index TII. With the initial phenanthrene concentration increasing from $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the value of TII first decreased from 0.80 to 0.38 and then increased to 0.55, suggesting the desorption hysteresis of phenanthrene first decreased and then increased. Sediment treated by NaOH showed a reduced sequestration ability on phenanthrene than the original sediment did, with the value of TII decreased from 0.55 to 0.33. Desorption of phenanthrene in fresh water was found for the first time to have a greater hysteresis than in salt water, indicated by the greater TII value of 0.55 in fresh water than that of 0.42 in salt water. Desorption hysteresis could be explained by the sorption of phenanthrene to sorption sites of different energies and sequestration inside the micropores of the sediments.

Key words: phenanthrene; sorption; desorption hysteresis; salinity; sediment

多环芳烃(PAHs)是一类广泛分布于环境中的有机污染物, 主要来源于不完全燃烧过程和石油产品, 具有致癌、致畸、致突变作用, 具有生物难降解性, 对环境危害极大^[1]。吸附是多环芳烃进入土壤或沉积物的一个重要方式, 对其在环境中的迁移转化和归宿起着重要的作用; 解吸附则是多环芳烃从土壤或沉积物中释放出来形成二次污染的一个重要过程。研究多环芳烃在土壤和沉积物中的吸附和解吸附对于认识污染物的迁移归趋具有非常重要的意义, 也成为当前的研究热点之一。

研究发现很多有机污染物的吸附并不是可逆的过程, 具有一定程度的解吸迟滞性^[2~4]。目前对于不可逆吸附的机制已展开大量研究, 但并没有达成统

一共识。沉积物内部微孔是影响污染物吸附解吸的重要因素, 关于微孔影响解吸迟滞性的理论主要有微孔扩散理论及微孔变形理论^[4~6]。本研究通过改变盐度以及 NaOH 处理沉积物来改变沉积物有机质和内部微孔的性质, 从而考察其对污染物菲的吸附和解吸迟滞性的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与试剂

收稿日期: 2008-05-10; 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677031, 20737002)

作者简介: 吴文伶(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学及土壤地下水污染修复, E-mail: wuwenling8314@163.com

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

液相色谱仪(LC-10AT VP, RF-10A XL, 岛津, 日本); 反向液相色谱柱(VP-ODS Kromasil C-18, 150 mm × 4.6 mm × 5 μm).

气体吸附表面积分析仪, AUTOSORB-MP, 黄河公司, 美国.

菲, 标准品, (Acros 公司, New Jersey, 美国), 乙腈与甲醇均为色谱纯, 其它试剂均为分析纯.

1.2 吸附剂制备和性质表征

吸附剂样品 S1 采自天津于桥水库沉积物, 除去其中的石块、植物枝叶等杂物, 将样品自然风干后研磨, 过 200 目筛, 取 < 75 μm 的颗粒备用.

吸附剂 S2 为 S1 用 NaOH 处理得到^[7]. 方法如下: 称取备用颗粒物 200 g 于烧杯中, 加入 2 L 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, N₂ 曝气, 密封条件下, 搅拌 24 h. 以 3 000 r·min⁻¹ 的转速离心, 弃去上清液, 重新加入 2 L 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液. 此过程重复 4 次. 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液继续清洗离心后残余的固体, 离心分离, 直至上清液无色, 用去离子水洗涤数次, 然后将不可提取的固体置于清洁的表面皿中风干, 研磨过 200 目筛. 将处理好的颗粒物放入干净的玻璃瓶中密封保存, 备用.

采用索氏提取-HPLC 测定其中菲的本底浓度, 未检出. 并测得 S1、S2 的有机碳含量分别为 2.42%、1.43%.

吸附剂 S3 为 S1 用 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 的盐水按固水比 1/20 浸泡 10 d 得到. N₂(77 K) 在 S1、S3 上的吸附解吸等温线以及 BET 比表面积用气体吸附表面积分析仪测得.

1.3 吸附实验

称取一系列 1.000 g 沉积物样品置于 22 mL 样品瓶(EPA, 美国)中, 加入 20 mL 试验溶液(200 mg·L⁻¹ NaN₃ 水溶液), 接着加入一定量菲储备液, 使其浓度达到设计值, 迅速盖好带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖, 每个浓度做 3 个平行和 1 个空白, 20℃ 下以 150 r·min⁻¹ 恒温振荡 48 h, 根据吸附动力学实验, 吸附在 20 h 即可达到平衡. 以 2 500 r·min⁻¹ 离心 20 min 分离上清液, 并测定上清液中菲的浓度. 空白实验表明由于器壁吸附和挥发造成菲的损失 < 0.5%, 吸附剂吸附菲的量由菲的初始加入浓度与实验体系平衡时水相浓度之差求得. 研究盐度影响的实验在试验溶液中加入 0.5 mol·L⁻¹ NaCl.

1.4 解吸实验

吸附实验完成后, 离心分离弃去上清液, 称重确定沉积物的液体含量, 加入不含菲的试验溶液(含

200 mg·L⁻¹ NaN₃ 的蒸馏水或者含 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 及 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 的盐水), 20℃ 下以 150 r·min⁻¹ 恒温振荡 48 h, 离心并测定上清液中菲的浓度. 如此更换上清液, 解吸附实验连续进行 4 次^[4, 8].

1.5 分析方法

采用高效液相色谱分析水样中菲的浓度. 色谱条件为, 流动相 A、B 分别为超纯水、乙腈, 体积比为 20/80, 流速为 1.0 mL·min⁻¹. 荧光检测器激发波长 250 nm, 发射波长 364 nm. 检出限为 0.5 μg·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 盐度对菲吸附的影响

盐度的增加能够降低弱极性和非极性化合物的水溶解度, 这通常被称为盐析作用^[9]. 溶解度降低促进非极性化合物的吸附, 相关的报道很多^[10~13]. 本研究中, 当 NaCl 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 时, 菲在 S1 和 S2 上吸附的 K_d 值分别为 286.7、177.3 L·kg⁻¹, 比不加 NaCl 时的 203.3、134.8 L·kg⁻¹ 分别增加了 41.0% 和 31.5% (图 1、表 1).

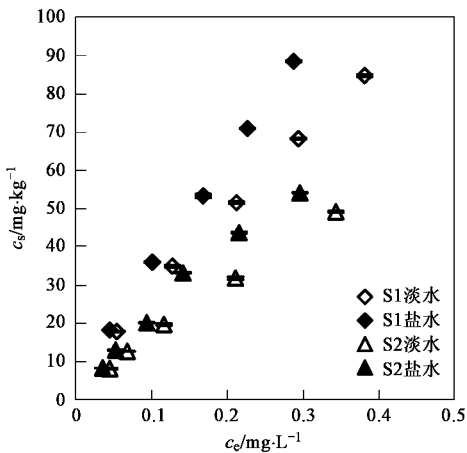


图 1 菲在 S1 和 S2 上的吸附等温线

Fig.1 Sorption isotherms of phenanthrene on S1 and S2

表 1 菲的吸附等温线 Freundlich 和线性拟合¹⁾

吸附剂	NaCl /mol·L ⁻¹	Freundlich 拟合			线性拟合	
		<i>n</i>	lg <i>K_F</i>	<i>R</i> ²	<i>K_d</i>	<i>R</i> ²
S1	0	0.88	2.73	0.997 5	203.3	0.998 8
S1	0.5	0.79	3.05	0.999 0	286.7	0.999 3
S2	0	0.87	2.50	0.999 2	134.8	0.998 0
S2	0.5	0.88	2.57	0.996 3	177.3	0.982 4

1) *K_F* 单位为 (mg·kg⁻¹)·(mg·L⁻¹)^{-*n*}; *K_d* 单位为 L·kg⁻¹

由 Setschenow 经验公式^[14]lg(*K_d^{salt}* / *K_d*) = σ*c_{salt}* 计算得对于 S1 和 S2 上吸附的盐常数 σ 分别为 0.299、

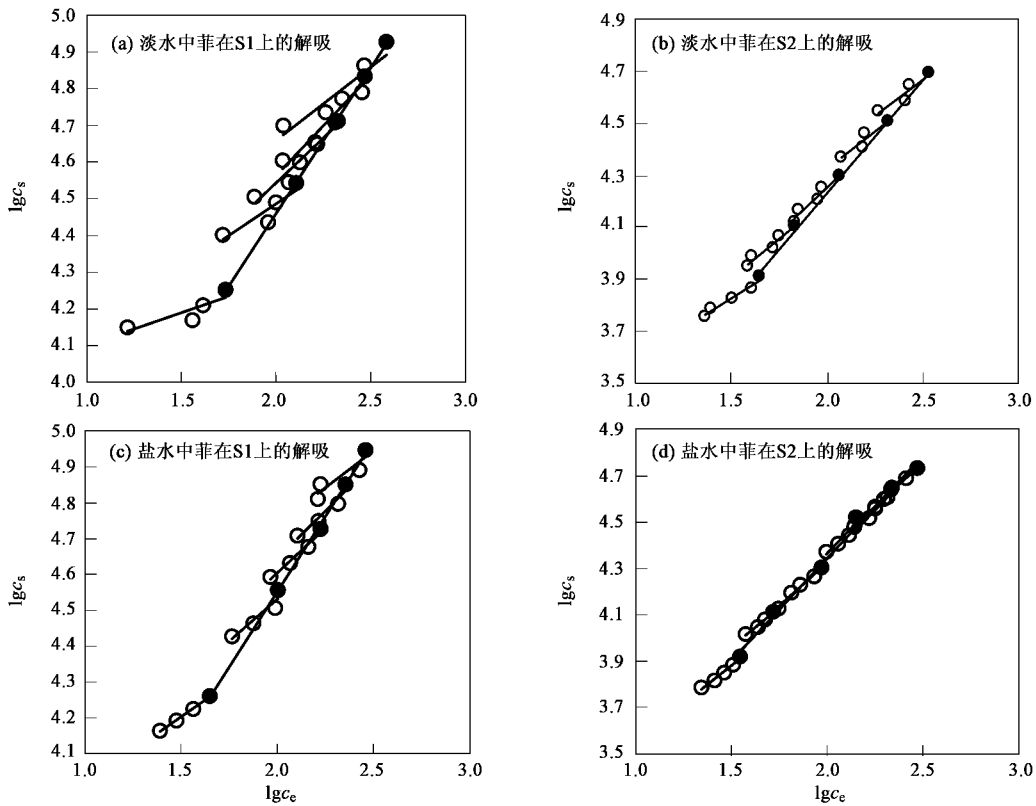
0.238 L·mol⁻¹. 这与 Tremblay 等^[15]的报道是一致的,他们研究了菲在不同河口颗粒物上的吸附受盐度影响的情况,指出了盐常数在 0.1 ~ 0.3 L·mol⁻¹ 范围内.然而实验测定盐水和淡水中菲的溶解度分别为 0.97 和 1.12 mg·L⁻¹ (另文发表),由 $\lg(S_w/S_w^{\text{salt}}) = \sigma c_{\text{salt}}$ 计算得到的 σ 为 0.125 L·mol⁻¹,可见由吸附增加得到的盐常数大于由溶解度降低得到的盐常数.Means 等^[11]在研究芘在沉积物上的吸附时也发现沉积颗粒物的存在能增强盐析作用,他们认为这是因为沉积物上的有机质本身也能够发生盐析作用,使得疏水有机物更易于向其中分配,从而更有利于疏水有机物的吸附.但 Turner 等^[13]认为盐度的增加可以压缩沉积物表面双电层,也可以使得有机质结构发生变化,从而增强对污染物的吸附能力.另

外,本研究结果表明菲在有机质含量低的 S2(有机质含量为 1.43%)上吸附获得的 σ 值比有机质含量高的 S1(有机质含量为 2.42%)上得到的值低,也说明了盐析作用大小与沉积物的有机质含量相关.

2.2 菲解吸迟滞性及其表征

菲在 2 种吸附剂上的解吸都具有一定的迟滞性(图 2).近年来,关于不可逆吸附即解吸迟滞性已经有了大量报道^[2-5],但对于其机制仍没有统一的结论.目前主要有 2 种观点,一种观点认为有机质的含量和组成影响其对有机污染物的锁定能力从而也影响其解吸程度^[16];另一观点表示吸附剂的微孔结构及其在环境变化时的结构形态改变是造成解吸滞后的主要因素^[6].

Sander 等^[17]提出了基于热力学的不可逆吸附指



实心点相连的线为吸附等温线;空心点相连的线为不同起始浓度下解吸等温线

图 2 不同盐度条件下菲在不同吸附剂上的解吸

Fig.2 Phenanthrene desorption on S1 and S2 in freshwater and seawater

数 TH 来表征真实的解吸迟滞性,由于这一参数是在热力学基础上推导出的,因此它可以有效地区分实验误差造成的解吸迟滞性和真实的解吸迟滞性,能够定量地表示出真实的解吸迟滞性.解吸迟滞性指数 TH 的表达式为: $TH = \frac{\ln c^r - \ln c^D}{\ln c^S - \ln c^D}$, 式中, c^S 、 c^D

分别为吸附和解吸平衡时水相浓度, c^r 为假设解吸可逆时解吸平衡水相浓度即解吸后的固相浓度在吸附等温线上对应的水相平衡浓度.当吸附/解吸等温线都符合 Freundlich 拟合时,TH 可以简化为 $TH = 1 - \frac{n_d}{n_s}$, 式中 n_d 和 n_s 分别为吸附解吸等温线

Freundlich 拟合的 n 值^[17]. TII 常用于有效的表征解吸迟滞性强弱^[4, 18], TII 值范围在 0~1 之间, 越接近 0, 解吸可逆性越强, 迟滞性越弱; 反之, TII 值越接近于 1, 解吸迟滞性越强.

2.3 初始加入浓度对菲解吸迟滞性的影响

由各个浓度解吸等温线的 n 值和吸附等温线的 n 值可以计算出解吸迟滞性指数 TII(表 2~5). 由图 2 及表 2~5 中给出的 TII 值可以看出, 随着菲浓度的增加, 解吸的迟滞性呈先减小后增加的变化趋势. 以淡水中菲在 S1 上的解吸为例, 随着菲初始浓度由 0.5 mg•L⁻¹ 增加到 2.5 mg•L⁻¹, TII 值先由 0.80 降到 0.38 又增加到 0.55, 说明解吸迟滞性先降低后增加. 淡水中菲在 S2 上的解吸, 盐水中菲在 S1 和 S2 上的解吸也得到了同样的规律(表 2~5). Oren 等^[8]研究了菲和萘在 SOM 上的吸附解吸时也发现了同样的现象. 这是因为菲在低浓度时随着其浓度增加, 吸附在高能点位上的菲与吸附在低能点位上的比例减小, 容易解吸下来的比例增加, 所以迟滞性减弱. 而菲的浓度达到一定高度后, 浓度梯度力足够大使得菲分子可以进入到沉积物颗粒的微孔中, 这些进入到微孔中的菲分子吸附在微孔内部的高能点位或者使得微孔结构发生变形导致菲分子被禁锢在孔内不能解吸下来, 所以当菲的浓度达到一定高度后解吸的迟滞性有所增加.

表 2 淡水中菲在 S1 上的解吸参数及 TII 值
Table 2 Phenanthrene desorption coefficients on S1 in freshwater and values of TII

c_0	$\lg K_F$	$n \pm SD$	R^2	TII
0.5	3.92	0.18 ± 0.03	0.871 0	0.80
1.0	3.79	0.35 ± 0.03	0.916 3	0.60
1.5	3.56	0.49 ± 0.02	0.972 3	0.44
2.0	3.47	0.55 ± 0.03	0.958 3	0.38
2.5	3.86	0.40 ± 0.04	0.916 1	0.55

1) c_0 单位为 mg•L⁻¹; K_F 单位为 (mg•kg⁻¹) • (mg•L⁻¹)⁻ⁿ, 下同

表 3 淡水中菲在 S2 上的解吸参数及 TII 值
Table 3 Phenanthrene desorption coefficients on S2 in freshwater and values of TII

c_0	$\lg K_F$	$n \pm SD$	R^2	TII
0.45	3.11	0.48 ± 0.01	0.979 9	0.45
0.7	3.00	0.60 ± 0.01	0.978 6	0.30
1.1	2.83	0.70 ± 0.02	0.974 1	0.19
1.8	3.21	0.56 ± 0.02	0.957 7	0.35
2.8	3.24	0.57 ± 0.02	0.956 7	0.34

表 4 盐水中菲在 S1 上的解吸参数及 TII 值
Table 4 Phenanthrene desorption coefficients on S1 in saltwater and values of TII

c_0	$\lg K_F$	$n \pm SD$	R^2	TII
0.5	3.64	0.37 ± 0.00	0.998 4	0.53
1.0	3.59	0.47 ± 0.02	0.941 1	0.41
1.5	3.60	0.50 ± 0.01	0.988 0	0.37
2.0	3.58	0.53 ± 0.02	0.969 1	0.33
2.5	3.92	0.41 ± 0.03	0.918 7	0.48

表 5 盐水中菲在 S2 上的解吸参数及 TII 值
Table 5 Phenanthrene desorption coefficients on S2 in saltwater and values of TII

c_0	$\lg K_F$	$n \pm SD$	R^2	TII
0.45	2.90	0.65 ± 0.01	0.989 7	0.26
0.7	2.95	0.67 ± 0.01	0.989 6	0.24
1.1	2.83	0.75 ± 0.01	0.990 4	0.15
1.8	2.62	0.87 ± 0.02	0.954 3	0.01
3.0	2.85	0.76 ± 0.01	0.990 8	0.14

2.4 吸附剂的氢氧化钠处理对菲解吸迟滞性的影响

比较图 2 可以看出, 菲在 S2 上的解吸迟滞性更弱, 即无论是在盐水还是淡水中吸附在 S2 上的菲更容易解吸下来. 淡水和盐水中菲在 S1 上解吸的迟滞性指数 TII 的平均值分别为 0.55 和 0.42, 而在 S2 上的 TII 平均值分别为 0.33 和 0.16, 可见 S2 上解吸的 TII 值更小, 解吸迟滞性更弱. Oren 等^[8]的报道表明菲在 NaOH 处理的沉积物上吸附的迟滞性比在原沉积物上的弱, 这与本实验结果一致. 造成吸附解吸迟滞性的原因很复杂, 土壤或沉积物有机质的含量、具体组成和其内在物理化学结构都有可能影响到解吸的不可逆性. Weber 等^[20]也发现了类似的现象, 他们认为 NaOH 处理沉积物颗粒的过程可能破坏了颗粒物的空间结构, 使被无机物包裹的有机质暴露出来, 有利于被吸附的污染物的解吸, 使得解吸迟滞性减弱.

2.5 盐度对菲解吸迟滞性的影响

比较图 2 可以清楚地看出盐水中的解吸迟滞性比淡水中的弱, 图 3 给出了盐度对菲解吸迟滞性指数 TII 值的影响, 可以看出菲在淡水中解吸的 TII 值更接近于 1, 而在盐水中的 TII 值更接近 0. 淡水中菲在 S1 和 S2 上解吸的 TII 的平均值分别为 0.55 和 0.33, 而盐水中菲在 S1 和 S2 上解吸的 TII 值的平均值分别为 0.42 和 0.16, 可见盐水中菲解吸的 TII 值小, 解吸迟滞性弱, 说明盐水中菲解吸可逆性更强, 更容易解吸下来(表 2~5). 目前关于盐度对不可逆

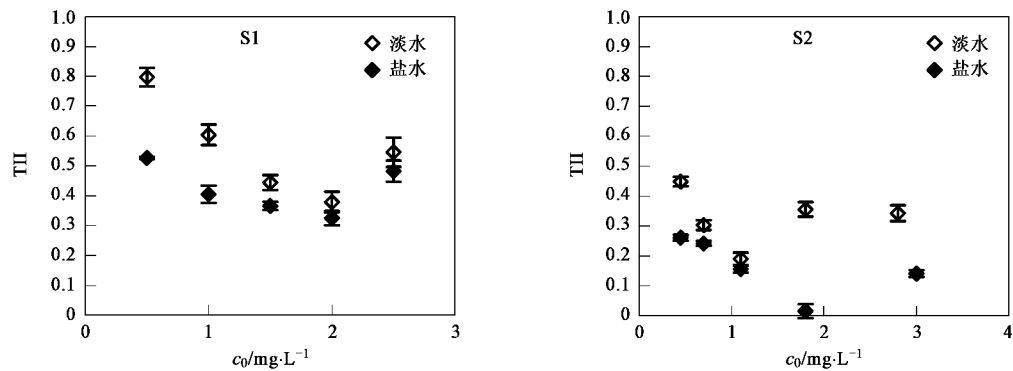


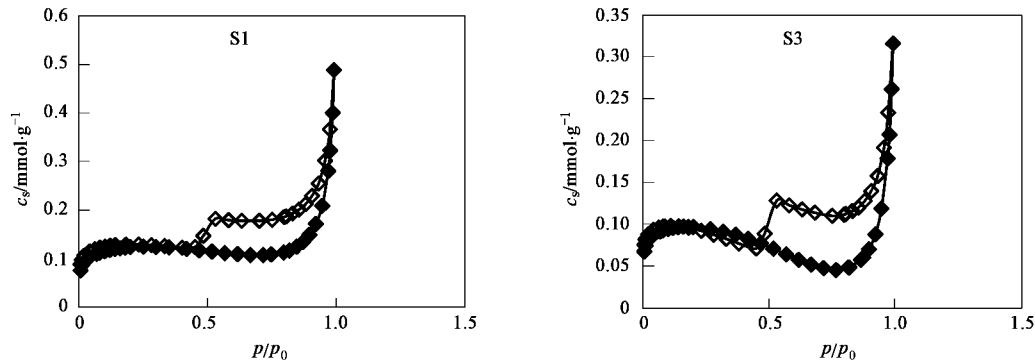
图 3 盐度对菲在 S1 和 S2 上迟滞指数 TII 的影响

Fig.3 Effect of salinity on the values of TII of pheanthrene sorption on S1 and S2

吸附的影响还未见报道. 笔者推测盐度增加造成解吸迟滞性减弱一方面是因为由于盐析作用增多吸附的那部分菲是吸附在低能点位上的, 容易解吸下来, 从而导致吸附的可逆性增强; 另一方面盐度增加导致微孔结构变形使得淡水中可以吸附在微孔内部的菲分子在盐水中不能进入微孔, 从而造成菲分子更容易解吸下来, 解吸迟滞性减弱.

为了进一步研究盐度对吸附剂有机质及微孔结构的影响, 测定了 77.2 K 时液氮在 S1 和 S3(盐水浸泡过的 S1)上的吸附/解吸等温线, 如图 4 所示. 采用

液氮进行吸附/解吸实验的一个优势是有效的避开了盐度使得有机物水溶解度降低对吸附解吸带来的影响. 由图 4 可以看出, N_2 在 S3 上吸附量明显降低. 这可能是因为盐度增加使得部分有机质卷曲压缩, 掩盖了部分微孔^[21]. 而且盐水浸泡后, S1 的 BET 比表面积由 $9.55\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $7.33\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 也说明了微孔的减少. 盐度增加造成的吸附剂微孔结构改变, 比表面积降低, 使得进入内部微孔的菲分子数量减少, 从而导致更多的菲吸附在颗粒物外部容易解吸的点位, 因此解吸迟滞性减弱.



p/p_0 为相对压力, 即 $N_2(77.2\text{ K})$ 压力与标准大气压比值

图 4 $N_2(77.2\text{ K})$ 在 S1 和 S3 上的吸附解吸等温线

Fig.4 Sorption and desorption isotherms of N_2 on S1 and S3

3 结论

- (1) 盐度增加促进菲的吸附, 促进程度与有机质含量有关.
- (2) 菲解吸具有不同程度的迟滞性, 随初始加入浓度增加解吸迟滞性呈先下降后增加的趋势.
- (3) 解吸迟滞性还与吸附剂的有机质含量和组分有关, 本研究中用 NaOH 处理后的沉积物比原沉

- 积物对菲有更弱的解吸迟滞性.
- (4) 盐水中菲解吸的迟滞性比淡水中弱.
 - (5) 解吸迟滞性的变化可以用吸附点位能力高低以及是否能够进去吸附剂内部微孔来解释.

参考文献:

[1] 陈华林, 陈英旭, 沈梦蔚. 西湖底泥对多环芳烃(菲)的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (5): 585-589.

[2] Braid W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37:

- 409-417.
- [3] Hunter M A, Kan A T, Tomson M B. Development of a surrogate sediment to study the mechanisms responsible for adsorption/desorption hysteresis [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 2278-2285.
- [4] Drori Y, Aizenshtat Z, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2005, **69**: 1703-1710.
- [5] Altfelder S, Streck T, Richter J. Nonsingular sorption of organic compounds in soil: the role of slow kinetics [J]. *J Environ Qual*, **29**: 917-925.
- [6] Lennartz B, Louchart X. Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils [J]. *Environ Pollut*, 2007, **146**: 180-187.
- [7] 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.
- [8] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**: 19-29.
- [9] 菲利普 M. 施各文等著, 王连生等译. 环境有机化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 103-105.
- [10] Jones T, Turner A. Sorption of ionic surfactants to estuarine sediment and their influence on the sequestration of phenanthrene [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 1688-1697.
- [11] Means J C. Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons [J]. *Mar Chem*, 1995, **51**: 3-16.
- [12] Turner A, Rawling M C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries [J]. *Water Res*, 2001, **35**: 4379-4389.
- [13] Turner A. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modeling [J]. *Sci Total Environ*, 2003, **314**: 599-612.
- [14] Eganhouse R P, Calder J A. The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, **40**: 555-561.
- [15] Tremblay L, Kohl S D, Rice J A, *et al.* Effect of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles [J]. *Mar Chem*, 2005, **96**: 21-34.
- [16] Huang W, Weber W J. 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.
- [17] Sander M, Lu Y, Pignatello J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis [J]. *J Environ Qual*, 2005, **34**: 1063-1072.
- [18] Chefetz B, Bilkis Y I, Polubesova T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments [J]. *Water Res*, 2004, **38**: 4383-4394.
- [19] Gunasekara A S, Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components [J]. *J Environ Qual*, 2003, **32**: 240-246.
- [20] Weber W J, Huang W, Yu H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2. effects of soil organic matter heterogeneity [J]. *J Contam Hydrol*, 1998, **31**: 149-165.
- [21] Baalousha M, Motelica-Heino M, Coustumer P L. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type pH, salinity, and residence time [J]. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2006, **272**: 48-55.