

天然土壤有机质中菲的分配行为

林秀梅, 潘波, 刘文新*, 袁慧诗, 张先明, 张彦旭, 肖扬, 戴瀚程, 陶澍

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 天然土壤吸附不同初始浓度的菲后, 提取胡敏酸组分(包括胡敏酸和富里酸), 通过计算得到胡敏素组份所吸附的菲, 用以研究菲在 2 种组份中的动态吸附/分配行为, 以及初始浓度的影响, 并利用 Freundlich 式进行拟合。结果表明: 天然土壤中菲的吸附/分配过程表现出分阶段特征: 从最初的快吸附至 48 h 左右达到转折点, 然后进入慢吸附过程。在快吸附至转折点阶段, 胡敏酸组分中菲的吸附比例(吸附量与初始量之比)出现先升后降的波动, 可归因于初始时段矿物表面吸附、胡敏素竞争吸附的影响。在慢吸附阶段, 胡敏酸中菲的吸附比例变化很小, 菲初始浓度的影响也不大; 而对于胡敏素组份, 低初始浓度条件下菲的吸附比例明显大于高初始浓度条件, 并呈现逐步增加的趋势, 表明胡敏素组份是慢吸附的主要发生域。模型参数拟合结果显示: 胡敏酸、全土、胡敏素吸附的非线性程度依次增加, 并随时间逐渐加强。在吸附/分配的动力学过程中, 胡敏酸和胡敏素分阶段不同的变化特征反映出土壤有机质组分异质性和非线性吸附行为的影响。

关键词: 菲; 土壤有机质组分; 吸附; 分配

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0748-06

Distribution Behaviors of Phenanthrene to Humic Fractions in Natural Soil

LIN Xiurmei, PAN Bo, LIU Wenxin, YUAN Huishi, ZHANG Xianming, ZHANG Yanxu, XIAO Yang, DAI Hancheng, TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: After adsorption of phenanthrene by the natural soil under different concentrations initially added, the soil sample was extracted for humic acid fraction (including humic acid and fulvic acid), and the sorption amount of phenanthrene in humin fraction was calculated to investigate the adsorption/distribution kinetics in two soil organic fractions and the corresponding influence of original phenanthrene concentration. The experimental data were fitted using Freundlich equation. The results show that, distribution of phenanthrene in the soil exhibited a multi-stage property, i. e., from a first fast sorption to a breakthrough at about 48 h, then followed by a slow sorption procedure. In the fast sorption stage (before 48 h), there was an up-to-down fluctuation of phenanthrene sorption ratio (sorption amount/added amount) in humic acid fraction, possibly due to surface sorption by minerals and competitive sorption by humin fraction. In the slow sorption stage, variations in sorption ratio in humic acid fraction was very small, and the influence of original concentration of phenanthrene was slight; while for humin fraction, the sorption ratio of phenanthrene at lower initial concentration was significantly higher than at higher one, in addition, the sorption ratio showed a gradually increasing trend indicated humin fraction as the main domain in charge of the slow sorption. The fitting results of model parameters demonstrated that, sorption nonlinearity of phenanthrene in the natural soil increased in the following order: humic acid fraction < whole soil < humin fraction, and enhanced gradually. Different characteristics of humic acid and humin fractions in the multi-stage kinetics of phenanthrene sorption/distribution further reflected the effects of heterogeneity of soil organic fractions on nonlinear sorption behaviors.

Key words: phenanthrene; soil organic fractions; sorption; distribution

在天然土壤-水体系中, 当土壤有机碳含量超过 0.01% 时, 矿物吸附疏水性有机物(HOCs)因水分子竞争而被强烈抑制, 有机质成为吸附 HOCs 的主要成分^[1], 并控制污染物的归趋和生物效应。近期研究表明, 土壤有机质的组成和结构具有异质性, 有机污染物的吸附并非理想的线性分配^[2,3], 其宏观行为是一系列线性、非线性微观反应的综合表现。流行的双模式吸附模型^[4]和多元反应模型^[5]认为, 天然土壤有机质可分为无定形和紧密(或称凝聚)2 部分, 在一定温度下可相互转化, 两者性质分别类似可膨胀橡胶质和凝聚玻璃质。前者的线性吸附遵从分

配机理, 有机污染物扩散系数较大, 反应迅速, 无滞后现象, 不受初始浓度的影响; 而后者则与表面反应有关^[5], 机制主要是微空隙填充, 有机污染物扩散反应缓慢, 造成慢吸附, 由于吸附位点数量有限、位能不同, 过程表现出非线性、竞争性和解吸滞后等特点^[6]。

收稿日期: 2005-03-18; 修订日期: 2005-07-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004, 2002CB410810); 国家自然科学基金项目(40332015, 40021101)

作者简介: 林秀梅(1975~), 女, 硕士研究生, 主要从事环境生物地球化学研究。

* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

有关 HOCs 吸附的研究通常选择土壤有机质的分离组分(胡敏酸、富里酸和胡敏素)作为载体,方法包括:一次性顺序提取土壤腐殖酸和胡敏素组分^[7]、在土壤剖面不同深度处提取腐殖酸^[8]、多次逐级提取腐殖酸和胡敏素^[9]。由于土壤属于矿物和有机质复合团粒结构的混合物,有机质理化特性是污染物吸附的重要影响因素,而组分分离过程可能导致其物理结构和组织方式发生改变^[10,11]。目前,针对污染物在土壤有机质不同组分中分配行为的研究还较为少见。

本文选择具有致癌活性的菲作为目标化合物,在天然土壤吸附菲后进行土壤有机质组分分离,藉以考察不同初始浓度条件下菲的吸附动力学和在土壤有

机质不同组分中的分配行为,并利用模型加以拟合,为土壤中有机污染物锁定(sequestration)等过程的微观机理研究及污染土壤修复工程提供依据和指导。

1 材料与方法

1.1 样品采集、制备

天然土壤样品采自北京市十三陵水库附近的低背景区。剔除各种杂物,通过 2 mm 筛,并保持一定湿度,于常温下避光保存。样品的 pH 值、全土总有机碳(TOC)、胡敏酸+富里酸组分(本文统一称为胡敏酸)的 TOC、胡敏素的 TOC、土壤含水率、粒度分布等按常规方法^[12]测定。样品中菲的背景含量分析参见有关文献^[13]。土壤样品的基本性质如表 1 所示。

表 1 土壤样品性质

Table 1 Properties of the soil sample									
pH 值	全土 TOC / %	胡敏酸+ 富里酸 TOC / %	胡敏素 TOC / %	含水率 / %	粘土 (< 0.002 mm) / %	粉砂 (0.002~ 0.02 mm) / %	细砂 (0.02~ 0.2 mm) / %	粗砂 (> 0.2 mm) / %	菲背景值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
7.6	2.9	1.2	1.7	22	2.8	34.5	58.0	4.7	0.02

1.2 吸附实验

将菲(分析纯)在甲醇中配制成 1 000 mg/L 的储备液。背景混合液成分为 0.01 mol/L CaCl_2 (作为主要矿物成分)和 0.2 g/L HgCl_2 (用于抑制微生物)。

用背景混合液将储备液逐级稀释成一定浓度梯度的菲溶液,浓度范围为 10~ 400 $\mu\text{g/L}$ 。菲溶液中甲醇含量最高不超过 0.05%,以避免溶剂竞争效应^[14]。分别在 10 mL 离心管中加入 0.1 g 土样和 10 mL 不同浓度的菲溶液,密封后避光平衡。每隔 8 h 在垂直平面混匀器(Glas-Collab rotator, RD9924CE)上以 30 r/min 速率混合 1 h,并分别在 1 h、24 h、48 h、72 h、168 h 和 720 h 取样,以 2 000 r/min 离心 15 min (Anke TDL 80-2B),取上清液。另外,在 10 mL 离心管中加入 10 mL 菲溶液作为初始浓度系列的对照。包括对照在内所有样品均做 2 个平行。

1.3 吸附后土壤胡敏酸组分的提取

利用 0.1 mol/L 焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和 0.1 mol/L NaOH 混合液对吸附实验后残留的土样进行有机质分离^[12],土液质量浓度比为 1: 50。在倾倒完上清液的离心管中加入 5 mL 混合提取液,提取 12 h,离心(2 000 r/min) 15 min,将提取液收集于 25 mL 比色管中,连续提取 3 次,然后合并提取液。

1.4 溶质测定

在上清液和提取液中分别加入 5 mL 正己烷,采用荧光分光光度法(分光光度计,Hitachi F-2500)测定其中菲的含量。激发波长 293.0 nm,发射波长 364.5 nm,入射/出射狭缝 2.5 nm。预备研究显示,菲的正己烷溶液可以在上述激发、发射波长位置上获得高清晰度谱峰。正己烷萃取的平均回收率大于 98%。胡敏素中菲的分配量根据质量平衡原理,用差减法计算得到:

$$\text{菲}_{\text{胡敏素}} = \text{菲}_{\text{初始加入}} - \text{菲}_{\text{溶液残留}} - \text{菲}_{\text{胡敏酸(胡敏酸+富里酸)}}$$

2 结果与讨论

2.1 不同初始浓度下菲的吸附动力学

不同初始浓度(c_0)条件下菲的土壤吸附动力学结果如图 1 所示。纵座标代表菲的吸附比例,即吸附量占初始投加量的百分比。

根据图 1,菲的土壤吸附大体可划分为最初的快吸附和随后的慢吸附。在初期的 48 h 内,菲的吸附量随时间快速增加,吸附比例达 45% 以上。在慢吸附阶段,菲吸附量增加缓慢,低初始浓度条件下菲吸附比例明显大于高初始浓度条件。根据双模式吸附模型^[4],由于土壤有机质不同组分的结构和性质存在差异,吸附点位的位能分布不均,菲进入土壤后,在不同反应时段,占优势的吸附机制和吸附域会

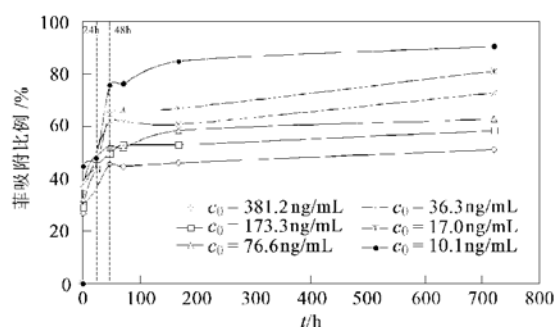
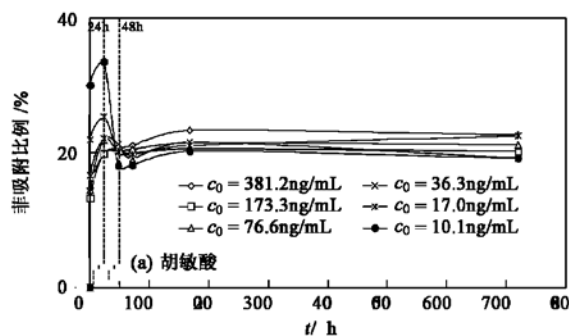


图1 不同初始浓度条件下土壤吸附菲比例动态变化

Fig. 1 Kinetics of sorption ratio in soil at different initial concentrations of phenanthrene

发生变化, 吸附速率也不同. 研究表明, 大部分污染物可在较短时间内(1 d 至 7 d)完成吸附, 剩余量则需数周、数月甚至更长时间才能达到吸附平衡^[15]. 针对空隙填充与溶解点位 2 种机制相对贡献的估算结果显示, 不同初始浓度条件下土壤吸附污染物的行为不同, 空隙填充在低浓度情形下的作用明显增强^[4]. 另有研究人员指出土壤有机质在污染物低浓度范围内主要发生非线性吸附, 高浓度范围内以分配作用为主^[16, 17].

2.2 不同初始浓度菲在土壤有机质组分中的分配动力学



菲在土壤有机质不同组分中的分配动力学如图 2 所示.

土壤有机质不同组分中菲的吸附/分配过程表现为初始的快速阶段, 48 h 左右达到一转折点, 然后进入慢速阶段. 不过, 胡敏酸和胡敏素在吸附比例上的变化明显不同, 在快吸附/分配阶段, 胡敏酸中菲的吸附比例出现波动, 24 h 内迅速增加, 而且低初始浓度条件下的波动大于高初始浓度条件. 这种情形可能源于土壤碱液提取过程中, 矿物表面吸附的菲易于解吸, 导致被计入胡敏酸吸附菲的比例增加, 而且由于土壤矿物表面对菲的吸附作用相对较弱, 很快便达到饱和^[1], 因此, 饱和吸附量占初始投加量的比例随初始投加量的增加而降低. 在 24 h~48 h, 胡敏酸的菲吸附比例呈下降趋势, 而胡敏素吸附则快速上升, 这与 2 种组分的结构异质性有关, 一般地, 胡敏素通常被胡敏酸包裹在土壤有机质内层, 短时间内有机污染物很难到达并占据胡敏素上的吸附位^[18]; 随时间延续, 有机污染物可逐渐进入土壤有机质内部, 并发生扩散. 由于胡敏素对 HOCs 的亲合力远大于胡敏酸^[18], 通过竞争吸附, 原本吸附在胡敏酸中的菲可能吸附到胡敏素中, 致使胡敏酸组分吸附的菲减少. 不过, 更为直接的证据有待进一步的实验验证.

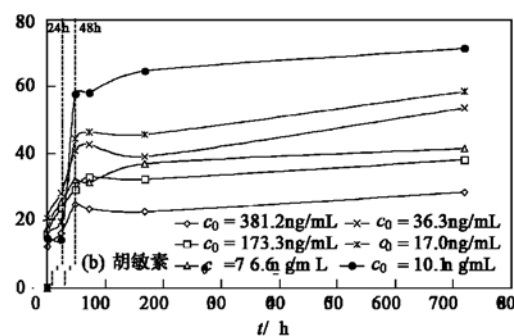


图2 不同初始浓度菲在胡敏酸和胡敏素中的动态分配

Fig. 2 Distribution kinetics of phenanthrene at different initial concentrations in soil humic acids and soil humin fractions

在后期的慢吸附/分配阶段, 对比图 1 和图 2 可以看出, 全土与胡敏素组分曲线变化的总体趋势比较相似, 却明显不同于胡敏酸组分. 在 720 h 终点, 不同初始浓度条件下, 全土吸附比例(51%~91%, 图 1)的 28%~71% (图 2b) 分配在胡敏素组分中, 且低初始浓度条件下明显大于高初始浓度条件; 而胡敏酸组分的分配比例基本都维持为 20% 左右 (图 2a), 这表明在慢吸附过程中, 土壤有机质吸附的菲主要分配在胡敏素中, 胡敏素是慢吸附的主要区域.

类似的实验结果表明, 芘在土壤中老化 270 d 后, 胡敏酸(胡敏酸+富里酸)组分中芘的土壤结合残留占 6.6%~26%, 而胡敏素组分却占 29%~73%^[19].

综合上述结果, 天然土壤中菲的吸附/分配行为可描述为: 首先是土壤裸露(未被占据)的矿物表面、有机质中松散橡胶质域的快速吸附, 随后菲进入土壤有机质内部, 出现胡敏酸和胡敏素组分上吸附点位的竞争吸附, 胡敏酸吸附趋于饱和, 胡敏素则主要发生慢吸附. Weber 等人根据 Freundlich 模型拟合

参数随时间分段变化的特点,提出多元反应模式(包括裸露矿物表面、无定形松散有机质和相对紧密有机质),认为不同反应域(domain)在吸附机制、速率和吸附能量上存在差异,由此土壤中有机污染物的吸附行为可划分为初始阶段、对数阶段(非线性表征参数 n 随时间降低)和慢吸附阶段,其中矿物表面吸附的贡献很小^[5]. 本文所反映的土壤吸附菲的行为模式与之基本一致.

2.3 模型拟合参数比较

将全土中菲的吸附与胡敏酸、胡敏素组分中菲

的分配数据分别用 Freundlich 模型加以拟合:

$$\lg c_s = \lg K_F + n \times \lg c_w$$

式中, c_s 为固相吸附菲的浓度 ($\mu\text{g/g}$), c_w 为液相中菲的浓度 ($\mu\text{g/mL}$), $K_F[(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/mL})^n]$ 和 n 分别为吸附容量参数和等温线非线性参数. 有关的拟合结果参见表 2. 依据吸附等温线可计算出 3 种条件下(即 $c_w/s_w = 0.001, 0.01, 0.1$) 单点标准有机碳分配系数 $K_{OC}[K_{OC} = (c_s/c_w)/f_{OC}]$, s_w 是菲的溶解度 ($1.290 \mu\text{g/mL}$), f_{OC} 代表土壤或有机质组分的有机碳分数(见表 1).

表 2 吸附等温线拟合参数表
Table 2 Fitting parameters for the adsorption isotherms

时间/h	类别	n	$\lg K_F$	r^2	$\lg K_{OC}$		
					$c_w/s_w = 0.001$	$c_w/s_w = 0.01$	$c_w/s_w = 0.1$
1	全土	0.81	2.43	0.998	4.52	4.33	4.13
	胡敏酸中分配	0.75	2.24	0.977	5.15	4.89	4.64
	胡敏素中分配	0.89	1.98	0.986	4.72	4.61	4.50
24	全土	0.89	2.48	0.990	4.58	4.33	4.13
	胡敏酸中分配	0.84	2.28	0.996	5.20	5.04	4.87
	胡敏素中分配	0.98	2.02	0.953	4.78	4.76	4.74
48	全土	0.72	2.95	0.991	5.03	4.33	4.13
	胡敏酸中分配	0.85	2.31	0.998	5.23	5.08	4.93
	胡敏素中分配	0.65	2.85	0.987	5.57	5.22	4.86
72	全土	0.71	2.97	0.990	5.04	4.75	4.46
	胡敏酸中分配	0.85	2.31	0.997	5.23	5.08	4.93
	胡敏素中分配	0.64	2.88	0.983	5.60	5.24	4.87
168	全土	0.65	3.09	0.968	5.16	4.81	4.47
	胡敏酸中分配	0.79	2.46	0.984	5.38	5.16	4.95
	胡敏素中分配	0.58	2.99	0.957	5.71	5.28	4.86
720	全土	0.59	3.30	0.984	5.36	4.95	4.54
	胡敏酸中分配	0.72	2.64	0.984	5.54	5.26	4.97
	胡敏素中分配	0.53	3.20	0.983	5.91	5.44	4.98

利用 Freundlich 模型能很好地拟合实验数据,可决系数 r^2 在 0.953~0.998 之间. n 值均小于 1,说明全土、胡敏酸和胡敏素对菲的吸附都具有非线性特征. 在低 c_w/s_w 条件下计算得到的 K_{OC} 都大于高 c_w/s_w 条件下的计算值,显然, K_{OC} 与污染物浓度有关.

有研究利用提取的土壤胡敏酸作为有机污染物的吸附剂,结果显示,胡敏酸吸附过程的非线性程度相对较低, n 值为 0.85~0.99^[7~9]. 本研究中,胡敏酸组分的吸附在 48 h 后表现出较强的非线性, n 值

为 0.72~0.85,原因可能在于土壤有机质通常与粘土矿物相结合,形成矿物-有机质复合体. Murphy 等人曾观察到吸附在腐殖酸(胡敏酸+富里酸)-矿物复合体上的有机污染物发生非线性和竞争性吸附,并指出有机质与矿物表面络合,致使有机质结构变得更加紧密,吸附的非线性程度增强^[20].

不同时段内,全土、胡敏酸和胡敏素吸附等温线参数 $\lg K_F$ 的比较如图 3 所示.

通常,参数 n 可视为吸附位点位能分布指数, n 值越小,位能差别越大,空隙填充机制的贡献也越

大, 吸附的非线性增加^[21]. 在吸附达到表观平衡(48 h)后, 就 n 值而言, 本文中有如下顺序: 胡敏酸 > 全土 > 胡敏素, 三者吸附的非线性程度依次加强, 这与天然土壤中有机质组分结构紧密程度的变化是一致的^[22]. $\lg K_F$ 的情形则相反, 这些都说明胡敏素对 HOCs 的亲合力强于胡敏酸, 并与有关文献结果一致^[5]. 此外, 所有 n 值随时间延续而降低, 表明有机质组分吸附菲的非线性逐渐增强, 空隙填充机制对吸附的贡献增大. 由于 HOCs 在紧密玻璃质域中的扩散比松散橡胶质域中的扩散慢得多, 扩散的快慢将直接决定吸附/分配达到平衡的时间, 这也是造成

慢吸附的主要原因. 本文中, 胡敏素的 n 值(0.53~0.65)在 48 h 后明显低于胡敏酸的 n 值(0.72~0.85), 说明在慢吸附阶段, 胡敏素组分内的空隙填充机制占据主导地位, 其吸附点位具有较高的吸附能/粘着能密度^[23], 对有机污染物分子的亲和力较强, 通过竞争吸附菲主要分配在胡敏素组分中^[24]. Yuan 等人研究指出, n 值越低, 污染物解吸越慢, 难度越大, 易与土壤有机质形成结合残留, 因此, 胡敏素很可能是土壤中 HOCs 发生慢吸附的主要区域^[25].

2 种土壤有机质组分的结构异质性的影响还体

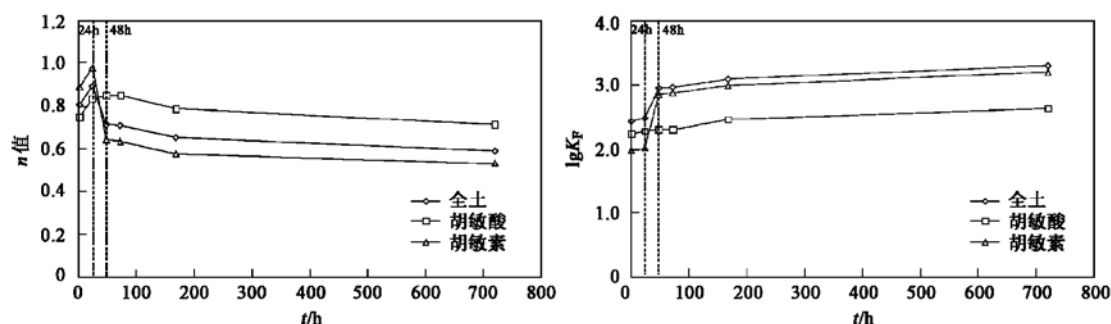


图 3 菲吸附/分配等温线参数 n $\lg K_F$ 随时间变化

Fig. 3 Changes of n and $\lg K_F$ in sorption/distribution isotherms of phenanthrene in the soil sample

现在吸附参数分阶段变化的差别上: ①初始 24 h, n 值的波动可主要归结于矿物表面吸附作用的影响; ②随后 24~48 h, 胡敏素的 n 值迅速下降, $\lg K_F$ 迅速上升, 而胡敏酸的 n 值和 $\lg K_F$ 变化则较小, 表明胡敏素的吸附位能具有更大的异质性, 对菲具有更强的竞争亲和力; ③48 h 之后, 吸附参数的变化趋缓, 胡敏素的 n 值明显低于胡敏酸, 其慢吸附占据优势.

3 结论

(1) 在土壤吸附的初始阶段, 因矿物表面吸附、胡敏素与胡敏酸之间竞争吸附的影响, 胡敏酸组分中菲的吸附比例出现波动. 在随后的慢吸附阶段, 土壤的吸附行为与菲的初始浓度有关, 胡敏素是菲发生慢吸附的主要区域.

(2) 土壤吸附的非线性程度为胡敏酸 < 全土 < 胡敏素. 随时间延续, 吸附的非线性逐渐增强, 空隙填充机制贡献增大.

参考文献:

[1] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic

compounds from surface water to groundwater, laboratory sorption studies[J]. Environ. Sci. Technol., 1981, 15(11): 1360~1367.

[2] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(8): 2432~2440.

[3] McGroddy S E, Farrington J W, Gschwend P M. Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(1): 172~177.

[4] Pignatello J J. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76/77: 445~467.

[5] Weber W J, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(3): 881~888.

[6] 罗雪梅, 刘昌明, 何孟彦. 土壤与沉积物对多环芳烃类有机物的吸附作用[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 394~398.

[7] Xing B S, 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(3): 792~799.

[8] Xing B. Sorption of Naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. Environ. Pollut., 2001, 111: 303~309.

- [9] Kang S G, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humics and humins[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(1): 134~ 140.
- [10] Garbarini D R, Lion L W. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**(12): 1263~ 269.
- [11] Salloum M J, Dudas M J, McGill W B. Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: the role of physical conformation[J]. *Org. Geochem.*, 2001, **32**: 709~ 719.
- [12] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科技出版社, 1977. 136~ 141.
- [13] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定[J]. *环境化学*, 2002, **21**(4): 392~ 396.
- [14] Bouchard D C. Cosolvent effects on sorption isotherm linearity [J]. *J. Contaminant Hydrology*, 2002, **56**: 159~ 174.
- [15] Xing B S, Pignatello J J. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(1): 1~ 11.
- [16] 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 humin[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(7): 1254 ~ 1258.
- [17] 梁重山, 党志, 刘丛强, 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**(3): 229 ~ 335.
- [18] Gunasekara A S, Xing B S. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components[J]. *J. Environ. Qual.*, 2003, **32**: 240~ 246.
- [19] Guthrie E A, Pfaender F K. Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** (4): 501~ 508.
- [20] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, *et al.* Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**(7): 1291~ 1299.
- [21] Carter M C, Kilduff J E, Walter J, *et al.* Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(7): 1773~ 1780.
- [22] Cuypers C, Grotenbuis T, Nierop K G J, *et al.* Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(9): 919~ 931.
- [23] Karapanagioti H K, Kleinedam S. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with aquifer matter [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(2), 406~ 414.
- [24] Schlebaum W, Schraa G, Van Riemsdijk W H. Influence of nonlinear sorption kinetics on the slow desorbing organic contaminant fraction in soil [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(9): 1413~ 1417.
- [25] Yuan G S, Xing B S. Effects of metal cations on sorption and desorption of organic compounds in humic acids[J]. *Soil Sci.*, 2001, **166**: 107~ 115.