

# 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究\*

孙红文\*\* 张 闻

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津, 300071)

**摘 要** 土壤/沉积物是环境中有机污染物主要的汇。由于土壤/沉积物结构和性质的复杂性, 有机污染物进入其中, 会结合在不同的位点上, 赋存状态发生分化, 具有不同的物理流动性、生态风险和化学反应活性。对于土壤/沉积物中有机污染物吸附/解吸的研究是认识其赋存状态并预测其生态风险的重要手段。本文对于疏水性污染物吸附/解吸及赋存状态的国内外研究进展进行了综述, 介绍了对吸附/解吸动力学及机理的认识历程, 讨论了吸附剂的化学性质和物理构象、吸附质的性质及浓度、相互作用时间、以及环境条件与复合污染对有机污染物的吸附/解吸行为的影响。

**关键词** 吸附, 解吸, 有机污染物, 赋存状态, 土壤/沉积物。

土壤/沉积物是环境中有机污染物主要的汇和最终受纳介质, 但是当环境条件发生变化时, 土壤/沉积物中的污染物又可能重新释放出来, 成为二次污染源。在土壤/沉积物发生源汇转变过程中, 环境条件起到重要的作用, 但是最关键的因素还是污染物的赋存状态。

由于土壤/沉积物是高度不均匀的复杂体系, 从组成看, 土壤颗粒主要由三部分构成: 有机质、金属氧化物和黏土矿物, 而且无论是黏土矿物还是有机质都是高度不均匀的复杂成分体, 决定着其对有机污染物的相互作用是多个过程共同起作用。因此, 有机化合物在土壤/沉积物颗粒中的赋存状态产生分化, 导致一种化合物进入土壤/沉积物固相后, 其物理迁移能力、生物有效性及化学反应活性具有差异, 表现为一部分容易解吸(或溶出)并具有较高的生物有效性; 一部分则不容易溶出并且生物有效性低下; 而另一部分甚至以不可逆状态结合, 不具有生物有效性。因此, 有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态决定着其在环境中迁移转化及归宿、以及生态风险<sup>[1-4]</sup>。

目前, 绝大多数环境标准都是根据化学污染物总量制定的, 没有考虑污染物赋存状态的分化现象, 过高地估计了环境污染的风险。所以, 对于有机污染物在土壤/沉积物中赋存状态的研究不仅是环境科学的一个研究前沿, 也是环境管理的决策基础。

近年, 关于有机污染物在土壤/沉积物中吸附/解吸及赋存状态的研究, 在国内外环境化学领域引起高度关注, 取得了可喜的进展。本文从土壤/沉积物中有机污染物赋存状态的角度出发, 对疏水性有机污染物(hydrophobic organic chemicals, HOCs)在土壤/沉积物等天然吸附剂上的吸附/解吸行为研究状况进行归纳; 具体讨论了吸附剂的化学性质、物理构象、吸附质的性质与其吸附/解吸的关系, 以及影响吸附/解吸行为的时间和浓度因素。

## 1 HOCs在土壤/沉积物上的赋存状态

吸附和解吸是决定土壤/沉积物中有机污染物赋存状态的一对关键过程, 影响土壤中有机污染物的生物有效性、向大气、地下水与地表水的迁移以及化学反应活性。早期的研究表明, 当土壤/沉积物中有机质大于 0.1% 时, 土壤/沉积物有机质(soil organic matters, SOM)是控制 HOCs 在土壤/沉积物中吸附的主要因素<sup>[5]</sup>。上个世纪 80 年代提出线性平衡分配模型<sup>[6]</sup>, 用来描述 HOCs 在土壤/沉积物中吸附行为。该模型认为有机污染物在土壤/沉积物中的吸附过程是一个线性的、可逆的、并且不存在对吸附位点竞争作用的分配过程。因此认为吸附态污染物的状态分布是均一的, 不存在分化的情况。

近年, 越来越多的研究表明, 简单的分配模型已经不能很好地解释有机污染物在土壤等天然吸附剂

2010 年 7 月 28 日收稿。

\* 国家自然科学基金重点项目(No. 20737002)资助。

\*\* 通讯联系人, Tel 022-23509241; E-mail sunhongwen@nankai.edu.cn

中的吸附行为<sup>[7]</sup>。如:在较广泛的浓度范围内的吸附等温线是非线性的;吸附/解吸过程的动力学研究表明,吸附/解吸过程的速度并不是恒定的,而是首先发生一个快速吸附/解吸过程,然后逐渐进入一个持续慢速的吸附/解吸过程;解吸过程相对于吸附过程存在迟滞性,并且吸附/解吸过程对于吸附时间具有依赖性。因此,逐渐提出了二元吸附模型(dualmode model DMM)和多元反应模式(multidomain reactivity model MDRM)<sup>[8-12]</sup>,认为吸附过程除了分配机制以外,还存在表面吸附机制和孔填充机制<sup>[13-16]</sup>。在二元吸附模型中,SOM被认为是由两种形态的有机碳组成,具有松散易变结构的“软碳”(橡胶态)和具有刚性结构的“硬碳”(玻璃态)。其中HOCs在“软碳”中的吸附表现为线性的非竞争性吸附;而在“硬碳”的吸附则表现为非线性,HOCs与“硬碳”之间的相互作用力较强,并且结构相似的HOCs会产生竞争性吸附。因此,可以用线性和Langmuir吸附等温线或线性和Freundlich吸附等温线构成的二元模型对污染物的吸附行为进行描述。

为了从能量的角度来了解污染物的吸附行为,有研究者提出了两元Langmuir模型(dualLangmuir model DIM),并将其应用于解释两种吸附质共存时的吸附点位的能量分布<sup>[17-19]</sup>。在该模型中,将吸附点位分为高能点位和低能点位,相应地,可以将吸附态污染物分为高能点位吸附态和低能点位吸附态。为了表征吸附/解吸过程的能量变化,Carter等人<sup>[20]</sup>提出了一个位点能量分布模型(Site Energy Distribution SED),该模型通过吸附等温线的参数来计算吸附位点能量分布情况,研究者将这一模型应用于研究三氯乙烯对于活性炭上预先吸附的三氯苯的取代过程中能量分布变化的研究中。利用该能量分布模型能更直观地了解吸附态污染物在不同吸附点位的能量分布,反映出其不同的赋存状态。

一般认为,进入土壤/沉积物等天然吸附剂相的HOCs只有通过解吸等过程重新从土壤等天然吸附剂相中释放出来,才能被生物利用而具有生态风险<sup>[21-22]</sup>。与吸附过程相比,进入土壤/沉积物等天然吸附剂相的HOCs的解吸过程直接控制着其对于环境生态系统的风险,因此对于HOCs在土壤中解吸行为的研究更加重要。Chen等人<sup>[23-24]</sup>在此基础上提出了二元平衡解吸模型(Dualequilibrium Model DED)用于土壤等天然吸附剂中吸附态污染物的解吸热力学行为研究。根据该模型,解吸等温线包含了线性吸附和Langmuir吸附两部分,即土壤等天然吸附剂可解吸的吸附态污染物可以划分为线性吸附态和可逆的Langmuir型吸附态。该模型对多种不同性质吸附质从天然吸附剂的解吸数据具有很好的拟合效果,但是没有包括完全不可逆部分。因此,在二元吸附模型的基础上,按照解吸过程中热力学特性的差异,将土壤中吸附态有机污染物进一步划分为线性解吸部分,Langmuir型可逆吸附部分以及Langmuir型不可逆吸附部分,可将拟合的范围扩大到不可逆吸附部分。依据解吸速率的差异,Comelissen等人<sup>[25]</sup>进一步将吸附态污染物按照解吸速率分为快速解吸、慢速解吸和极慢速解吸三种赋存状态,并通过对多浓度解吸研究结果分析发现,快速解吸部分可以由线性分配模型进行拟合,而慢速解吸部分和极慢速解吸部分的等温线符合Langmuir吸附模型,而且极慢速解吸部分中有机污染物与有机质之间的结合强度系数要大于慢速解吸部分一个数量级左右。

综上,土壤/沉积物中吸附态污染物的赋存状态,按照等温线特性可以划分为:线性平衡吸附态,可逆的Langmuir型吸附态以及不可逆吸附态;按解吸速率划分为:快解吸,慢解吸和不可逆吸附态,这里的形态划分都是基于实验宏观现象的定义进行的。土壤/沉积物中有机污染物赋存状态的差异的主导因素是土壤/沉积物微观结构与性质的差异,从而导致污染物与土壤/沉积物污染物之间存在多种作用过程。对于控制污染物赋存状态关键结构因素和机理的探究,有助于深入认识吸附剂性质与吸附态污染物吸附/解吸行为间的关系。

## 2 吸附剂性质与HOCs吸附/解吸的关系

### 2.1 吸附剂化学组成与HOCs的吸附/解吸

一般情况下,SOM是控制有机污染物在土壤/沉积物等天然吸附剂中吸附/解吸过程的主要成分<sup>[5]</sup>。为了表征SOM组成和结构的特性,过去的研究中提出和发展了很多不同的对SOM进行分类和定量的方法。基于SOM中各组分在不同pH值溶液中溶解度的差异,从溶解度和分子量出发,将SOM分为三部分:能够溶于任意pH值溶液的富里酸(fulvic acid FA);能溶于碱但不溶于酸的腐殖酸(humic acid HA);既不溶于酸也不溶于碱的胡敏素(humic matter HM)。溶解性质反映出物质结构的差异,这

几种 SOM 组分的分子量、脂肪度、含碳量、密度、交联度、玻璃态 橡胶态转变温度 ( $T_g$ ) 都有很大差异。不同吸附剂对污染物吸附与解吸参数与其 SOM 成分相关关系的研究表明, HA 和 HM 是控制污染物吸附的主要因素, 吸附能力表现为:  $FA < HA < HM$ ; 而 HM 是控制解吸迟滞性的关键因素<sup>[26-28]</sup>。如果对 HM 的结构进行进一步划分, 分为脂肪结合态胡敏素 (bound humic acid BHA) 和难溶的残渣态 (insoluble residual R) 胡敏素, 则有机污染物在其中吸附行为的非线性程度的顺序为:  $IR > BHA > HA > FA$ <sup>[29-32]</sup>。基于 SOM 各组分的粒径大小 (一般以  $0.45 \mu m$  或  $0.22 \mu m$  为界), 可将其分为溶解性有机质 (dissolved organic matters DOM) 和颗粒有机质 (particulate organic matter POM)。其中 DOM 可基于分子量大小分类, 如 Cheng<sup>[33]</sup> 等用透滤膜 (Molecular Weight Cutoff MWCO) 将 DOM 分子分为  $< 1000 Da$   $1000-25000 Da$   $> 25000 Da$  三个组分。通常认为, 分子量大小是影响 DOM 性质的重要因素, 平均分子量越高, DOM 内部疏水区也越多, 对 HOCs 的亲合力也越大<sup>[34]</sup>, 如 DOM 与吡啶的  $K_{DOC}$  随着腐殖质平均分子量的增大而增加<sup>[35]</sup>。一般地, DOM 与有机物的结合能普遍降低其生物有效性<sup>[36]</sup>。但 Kukkonen<sup>[37]</sup> 等指出, 当 DOM 在较低浓度下 (一般在  $10 mg \cdot C \cdot L^{-1}$ ), 能提高生物富集系数, 但是在较高浓度时又能降低其生物富集能力。也有研究按极性和电荷特性对 DOM 分类, 认为 DOM 中不同组分所占比例的差异, 直接影响了 DOM 的性质。此外, DOM 还可按元素和官能团<sup>[38]</sup>、特殊基因和化合物<sup>[39]</sup>、酸-碱性质<sup>[40-41]</sup> 等分类。DOM 对有机污染物在吸附剂中吸附/解吸的影响与 DOM 组分的性质以及有机污染物的性质特征密切相关。近年, 随着研究的深入, 人们的研究则更关注一些特殊的 SOM 成分对污染物吸附的贡献, 如具有芳香结构黑炭、木质素等。这些成分虽然在天然土壤中含量低 (千分之一以下), 但是对污染物具有巨大的吸附能力<sup>[42-45]</sup>。事实上 SOM 的组成和结构远比以上复杂的多, 而且不同的分离方法所得到的 SOM 各组分的化学组成和吸附特性差异很大, 因此这种通过实验操作分离 SOM 各组分的方法只能作为一种研究有机污染物在 SOM 中不同结构部分相对分布的方法。

也有一些研究将 SOM 作为一个整体, 试图将其化学特性, 如元素组成、官能团相对丰度, 与有机污染物在其中的吸附/解吸行为联系起来。研究发现, 随着 SOM 在有机地球化学过程中成熟度的增加, 其芳香度随之增加, 在很多研究中观察到 HOCs 吸附等温线的非线性随着 SOM 芳香度的增加而增加<sup>[37]</sup>, 因此一些研究者将非线性吸附归因于 SOM 中芳香碳组分的贡献<sup>[46-47]</sup>。一些研究中也观察到 SOM 吸附容量与 SOM 芳香度之间的正相关关系<sup>[48-49]</sup>。为了考察吸附剂单一结构对其吸附能力的影响, 有的研究采用物理化学的方法对 DOM 进行处理, 使其结构发生改变。例如: 用次氯酸处理去除 SOM 中芳香碳组分后, HOCs 在其中的吸附线性度增加; 而去除掉氧取代的烷基碳后, 吸附等温线非线性程度增加<sup>[50]</sup>。Golding 等人<sup>[51]</sup> 通过用  $^{13}C$  NMR 对 SOM 组成进行表征, 也发现菲发生不可逆吸附的量也和 SOM 中的芳香碳含量呈一定的相关性。以上的研究都突出了 SOM 中芳香碳组分在 HOCs 吸附/解吸过程中的重要性。

但是, 在其它的一些研究中, 发现芳香碳并不是 HOCs 与 SOM 之间高的结合强度的惟一原因。Ran 和 Sun 等人<sup>[52-53]</sup> 研究发现菲在不可水解碳上的吸附容量与脂肪碳和 H/C 元素比显著相关, 与芳香碳呈负相关关系。Xing 等人<sup>[54-55]</sup> 在对腐殖酸连续萃取过程中, 发现 SOM 的脂肪碳含量会逐渐升高, 最后残留的 HM 是脂肪化程度最高的组分, 因此说明脂肪碳是 HM 的主要组份。而有机污染物在这些连续萃取后的腐殖质组分上的吸附容量最大, 同时吸附等温线的非线性程度最强, 说明了脂肪碳对于 HOCs 的吸附也有很强的贡献。最近, Chefetz<sup>[56-57]</sup> 等人的研究发现菲在几种天然吸附剂中吸附容量系数  $K_{oc}$  与 SOM 中脂肪碳 (链烷烃) 含量呈正相关。Simpson 等人<sup>[58]</sup> 发现仅仅依靠 SOM 的芳香度以及 H/C 比率并不足以预测菲在腐殖酸中的吸附行为。因此, 芳香碳并不是惟一对有机污染物的吸附有贡献的有机质组分, 脂肪碳对有机污染物在有机质中吸附也起着重要作用。

很多研究结果表明, SOM 的极性对其与有机污染物间相互作用有着重要影响。Kang 等人<sup>[54]</sup> 发现 SOM 的极性与 HOCs 的吸附系数  $K_{oc}$  和吸附等温线的非线性程度呈负相关。Rutherford 等人<sup>[59]</sup> 研究了 SOM 的化学组成对苯和四氯化碳的吸附行为的影响, 发现  $K_{oc}$  值随着 SOM 中的极性组分含量的降低而升高。Webber 等人<sup>[7]</sup> 建立了一个基于 SOM 极性的半定量关系, 来预测吸附等温线性程度、 $K_{oc}$  值、吸附/解吸迟滞性。对于 SOM 极性在有机污染物吸附中的作用可以用疏水作用来解释, 类似于相似相溶原理, HOCs 更容易吸附进入疏水性更强的有机质中, 但是该理论将有机质看作一个与溶剂一样均一的

相,认为疏水作用是有机污染物在有机质中吸附的主要驱动力.另外还有一些研究中发现有机质分子的分子量与污染物的吸附系数  $K_{oc}$  之间存在正相关关系<sup>[60-62]</sup>.

到目前为止,对于有机质的哪一种化学性质是控制污染物吸附/解吸的关键因素,还没有形成广泛的共识. Chefetz 和 Xing<sup>[63]</sup> 在对于脂肪碳和芳香碳在 HOCs 吸附过程中的作用进行综合分析后认为: (1) 脂肪碳对于 HOCs 在天然吸附剂中的吸附的作用不能忽略; (2) 由于有机质组成和结构的复杂性,芳香度和脂肪度都不能单独作为预测天然吸附剂吸附有机污染物的指标; (3) 基于化学组成的指标对于结构和组成更加均一的吸附剂适用性较强,但是对于组成和结构复杂的天然土壤/沉积物等天然吸附剂则不具有适用性. 鉴于仅仅通过 SOM 化学组成很难解释 HOCs 在土壤等天然吸附剂中的吸附行为,因此越来越多的人认为除了 SOM 的化学组成外,其物理构象也在吸附过程中扮演着重要的角色. 不同形态的 SOM 即使化学组成相同,其对污染物的吸附行为也可能差异很大<sup>[64]</sup>. 因此,很难建立一个普遍适用的通过有机质的某单一性质来预测其对 HOCs 吸附行为的模型.

## 2.2 吸附剂物理构象与有机污染物的吸附/解吸

二元吸附模型推测有机污染物在 SOM 中的非线性吸附行为可能来源于具有玻璃态物理构象的有机质. Xing 等人<sup>[65]</sup> 的研究也进一步证实了这一推测,当对有机质进行加热时,有机污染物的吸附等温线的非线性度逐渐降低. 当加热温度到达某一特定的临界温度后,吸附等温线就变得完全线性. 在文献中也报道过 SOM 的玻璃态-橡胶态转变温度的存在,该值的范围为 43℃—79℃<sup>[66-67]</sup>. 这些现象都表明 SOM 具有一些物理构象特性.

Ran 等人<sup>[68]</sup> 研究了 HOCs 在含水土层干酪根组分中的吸附/解吸,发现菲没有出现明显的解吸迟滞现象,但 1,2-二氯苯的迟滞现象很明显. 推测是干酪根组分中的微孔限制分子较大的菲进入,但允许小分子的 1,2-二氯苯进入,1,2-二氯苯进入微孔后被困在孔内难以解吸,表明 SOM 的孔结构对 HOCs 的吸附/解吸产生影响. Chen 和 Xing<sup>[69]</sup> 等人认为多环芳烃在有机质中的吸附容量随着有机质的构象变化而变化,这是因为有机质的物理构象控制着有机污染物分子进入有机质中吸附区域的可能性. Bonin 和 Simpson<sup>[70]</sup> 等人研究了菲在几种不同类型土壤及其腐殖质和胡敏素组分中的吸附行为,结果发现通过物质平衡计算得到的吸附系数  $K_{oc}$  与通过 <sup>13</sup>C NMR 表征的有机质化学组成之间没有任何明显的相关性,这也说明仅仅是 SOM 的化学组成不能解释有机污染物在其中的吸附行为,因此推测 SOM 的物理构象在有机污染物吸附中也起着重要的作用.

SOM 的物理构象在有机物吸附中的重要作用还表现在,当 SOM 的构象因为有机质内分子结构的重排而改变时会引起有机污染物在有机质中吸附行为的明显变化. Salloun 等人<sup>[71]</sup> 发现当将 SOM 分离为很多组分后,各组分对于有机物的吸附叠加容量远远超过了原土壤样品对于 HOCs 的吸附容量,因此研究者推测在分离过程中, SOM 的内部结构被暴露出来,或者分子结构发生了重排,导致 SOM 物理构象及可及性发生改变,而这种改变最终引起了 HOCs 在其中吸附行为的变化. Gunasekara 等人<sup>[50]</sup> 研究了 SOM 与无机矿物界面作用及其对于有机污染物吸附行为的影响,根据研究结果,研究者提出了 SOM 在 SOM-无机矿物界面可能由于与矿物表面的相互作用而引起有机质分子结构的重排,从而形成一个构象更加致密的形态,这一重排会导致吸附的非线性程度增加. 而在 Bonin 和 Simpson<sup>[70]</sup> 研究中发现用 HF/HCl 去除了矿物质后,腐殖质对于菲的吸附能力明显增强,这也说明了无机矿物的存在会明显改变有机质分子排列和物理构象, SOM 物理构象的变化会引起内部吸附位点的可及性变化,从而显著改变污染物在其中的吸附行为. 这些研究结果表明同一 SOM 在其化学组成不变而构象改变后,污染物在其中的吸附行为也会发生明显变化.

另外,一些外源分子的进入也会引起 SOM 内部分子的重排从而导致其物理构象的改变. 一些溶剂分子的进入,如水分子的进入会导致 SOM 构象的“溶胀”现象<sup>[71]</sup>,导致 SOM 玻璃态-橡胶态转变温度的降低. 而作为吸附质的有机污染物分子进入有机质以后也可能会导致有机质内部分子的重排<sup>[72-75]</sup>. Xu 等<sup>[76]</sup> 研究了菲在 4 种具有较高含量 SOM 特殊吸附剂中的吸附,发现烷基碳/氧取代烷基碳比值比较高(致密度高)的黑土和 Pahokee 泥炭对菲的吸附具有较强的时间依赖性,而且当菲进入这些具有致密构象的有机质中,可能导致其发生“溶胀”,导致随后的吸附等温线的线性增加. 有机污染物等吸附质分子进入 SOM 后可能会引起其物理构象的变化,从而导致污染物分子吸附和解吸过程中环境的变化,这可

能是导致不可逆吸附现象发生的原因之一。另外,有机污染物在天然吸附剂中吸附行为对于温度的依赖性也可能是由于有机质物理构象的改变所导致。温度升高时,SOM的构象从玻璃态逐渐向橡胶态转变导致有机污染物在其中吸附的线性度增加<sup>[77]</sup>。

综上所述,SOM的化学组成和物理构象对于有机污染物在土壤/沉积物中的吸附/解吸都有着重要的影响。因此,对有机污染物在土壤等天然吸附剂中的吸附行为的研究要从SOM化学组成和物理构象的两方面来考虑。

### 3 HOCs性质与其吸附/解吸的关系

HOCs的物理化学性质直接关系到它们与土壤/沉积物之间的作用力,从而影响其在土壤/沉积物组分中的赋存状态及吸附/解吸行为。吸附的驱动力包括焓驱动(结合到表面吸附点位)和熵驱动(溶质在溶液中溶解度低)。有机物与土壤之间的相互作用与焓有关的驱动力包括:范德华力、静电力、 $\pi$ 键、氢键、偶极-偶极作用、离子交换和化学吸附。疏水性分配与上面的作用力不同,主要是熵驱动过程<sup>[78]</sup>。污染物的分子量、分子大小或碳原子数增加,化合物极性降低、水溶性越低,化合物就更易于分配进入土壤固相。如果吸附质/吸附剂之间缺少特定的相互作用力,HOCs将会以疏水性吸附方式吸附到土壤中;而当二者之间存在特殊的相互作用力,吸附剂对HOCs将会有更强的吸附。近年来,有不少研究者对于污染物性质与其在土壤/沉积物组分中的吸附/解吸关系进行研究,Liu等<sup>[79]</sup>研究了9种性质不同(疏水性、电子供体/受体能力、极性)的芳香类化合物在4种土壤上的吸附。4环芳烃芘的吸附比3环芳烃菲强烈,归因于其较大的疏水性;用正十六烷/水分配常数标化吸附质的疏水效应后,发现极性溶质的吸附比非极性溶质强烈,这是由于极性溶质与SOM之间还存在特定的相互作用。极性溶质在土壤中的吸附能力顺序是1,3,5-三硝基苯>1,3-二硝基苯,2,4-二氯酚>2,6-二氯酚,这个顺序可以用吸附质与吸附剂间的氢键、极性作用(偶极-偶极、偶极-诱导偶极)、以及 $\pi$ - $\pi$ 电子供体/受体作用来解释。一般,同系物的吸附随着分子大小的增加而增加,但是分子过大,不易进入吸附质的纳米级微孔,可能对吸附起到阻碍作用。van Noort等人<sup>[80]</sup>发现,多环芳烃在黑炭上的吸附容量和吸附质/吸附剂的接触面积呈负相关。这凸显了在吸附过程中,基于吸附质分子体积的空间位阻作用的影响。

在实际环境中,多种HOCs共存时,共存HOCs对主HOCs在土壤/沉积物组分中的吸附会产生影响。王岙等<sup>[81]</sup>的研究发现马拉硫磷能促进阿特拉津在表层沉积物上的吸附,原因在于马拉硫磷水解产生的亲核基团-OH可与阿特拉津的氮原子之间形成氢键,从而增加阿特拉津的吸附点位。Wang等<sup>[82]</sup>研究了4种污染物(菲、苯酚、苯并(a)蒎和4-甲基-6-叔丁基苯酚)对芘在黑炭上的竞争吸附。结果表明,共存溶质竞争能力的顺序为:苯酚<菲<苯并(a)蒎<4-甲基-6-叔丁基苯酚,共存溶质的疏水性和分子体积在与芘竞争吸附到黑炭吸附点位的过程中起重要作用。

综上所述,HOCs的疏水性、分子体积、电子供体/受体能力、极性等性质影响其与土壤/沉积物组分的相互作用,共存污染物也会为主HOCs在土壤/沉积物中的吸附行为产生影响。

### 4 平衡时间和污染物浓度对吸附/解吸的影响

有机污染物在土壤中吸附/解吸行为还随着平衡时间以及污染物浓度的变化而变化,即表现出一定的时间依赖性和浓度依赖性<sup>[83-84]</sup>。关于时间依赖性,最早的经典报道是Steinberg等在1987年发表的老化研究<sup>[85]</sup>。他们发现土壤熏蒸剂1,2-二溴乙烷在施用19年后仍然存在于土壤中。尽管向同一土壤新鲜加入的1,2-二溴乙烷具有很高的挥发性和一定的水溶性,也很快被微生物降解,但现场土壤残留的1,2-二溴乙烷向水相和大气的迁移极慢,也不被生物降解。这说明随着与土壤作用时间的加长,污染物在土壤中的结合状态发生变化,造成新加入的污染物与现场老化的污染物的环境有效性大相径庭。随后大量文献证实老化是一个普遍现象,既可以导致污染物流动性和生物有效性降低,也可以导致化学反应活性的降低。Sun等<sup>[86]</sup>发现,随着芘在土壤中结合时间的增长,芘从易解吸点位向难解吸点位迁移,半透膜装置(SPM)辅助解吸下来的量也相应减少。Weber等人<sup>[87]</sup>研究了菲在4种不同类型的土壤和沉积物中的吸附速率,他们测定了不同浓度的菲在1 min到14 d吸附过程中在相间分配的关系。在这个时间内体系处于非平衡状态,菲的相间分配关系开始接近直线,而随着反应时间的延长,相间分配关

系的非线性度逐渐增加。试验结果表明吸附平衡时间不同时, 菲在相间分配的等温线的形状也是变化的。

对于污染物老化机制的研究还在深入, 一种学说认为, 在老化过程中, 污染物由低能点位移动到高能点位<sup>[88]</sup>; 而有人则提出老化作用是因为污染物引起吸附剂孔隙塌陷需要弛豫时间<sup>[89]</sup>。当污染物分子的进入导致有机质物理化学的重排后, 污染物在吸附/解吸过程中的分子环境的改变可能导致吸附/解吸过程的不可逆<sup>[90]</sup>, 从而形成污染物分子在有机质中的“锁定”现象。这两种现象可能共同起作用, 在一些天然吸附剂中, 吸附质的进入可能导致了有机质结构的重排<sup>[75]</sup>; 但是对于具有刚性结构的黑炭样品, 主要是第一个机理发挥作用, 表现为易于移动的小分子菲比易于引起孔隙塌陷的大分子芘具有更明显的老化作用<sup>[45]</sup>。

研究发现, 浓度不同的有机污染物在土壤等天然吸附剂中的吸附/解吸行为也是不同的, 即有机污染物的吸附/解吸表现出一定的浓度依赖性。有机污染物在土壤等天然吸附剂中的吸附等温线的非线性表明, 在不同浓度时土壤对于有机污染物吸附能力是不同的, 即当吸附质的浓度升高时 SOM 分子中的一些与有机污染物能形成特殊作用的吸附位点被逐渐饱和, 土壤等天然吸附剂对吸附质分子的结合能力随之下降<sup>[91-92]</sup>。Wang<sup>[92]</sup>的研究认为, 多环芳烃在致密性有机质上的吸附, 在低浓度时以表面吸附, 或者微孔填充机理为主, 而在高浓度时以线性分配过程为主。另外, 在解吸实验中也发现, 平衡浓度越高时解吸的比例也越高<sup>[93]</sup>, 这是因为污染物浓度升高时更多的污染物吸附在与有机质之间相互作用较弱的位点, 因此更容易解吸出来。吸附/解吸过程对浓度的依赖性还表现在对 SOM 构象的影响上。有机污染物向 SOM 中“硬碳”区域吸附主要是通过微孔填充作用, 这个过程不仅会占据这些吸附位点还会改变吸附位点周围的有机质的构象, 污染物分子作为一种外源分子进入“硬碳”区域后会引发这些区域物理构象的“溶胀”现象<sup>[76]</sup>, 有机污染物的浓度越高, 则这种效应越明显, 当污染物的浓度足够高时, 可以导致“硬碳”熔融而变成“软碳”<sup>[94]</sup>。

## 5 环境因素及复合污染效应对吸附/解吸的影响

溶解性有机质 (DOM) 广泛存在于天然水环境和土壤溶液中。大量研究表明, DOM 对有机污染物有明显的溶解作用, 并对有机污染物在土壤中的吸附/解吸行为产生影响<sup>[95-96]</sup>。一般, DOM 会增加疏水性有机物在水相的浓度, 降低其在固体颗粒物上的吸附。但有学者提出 DOM 可能对有机污染物在土壤固/液两相间的平衡分布产生了两方面的影响。一方面, 土壤溶液中 DOM 与有机污染物结合, 增加污染物溶解度, 有利于污染物从土壤上解吸; 另一方面, DOM 可能通过与有机污染物共吸附或累积吸附增加有机污染物的吸附<sup>[97-98]</sup>。其中, 所谓共吸附, 即有机污染物先吸附在 DOM 中的一种或多种组分上, 形成络合物和 DOM 同时吸附到土壤颗粒上; 所谓累积吸附是指 DOM 的一种或多种组分先吸附到土壤颗粒上, 增加了土壤中有机质含量, 从而增强土壤颗粒对有机污染物的吸附能力。

溶液的 pH 值变化对非极性化合物吸附/解吸影响不大。但是对于可电离的有机污染物, pH 变化可改变污染物的形态以及天然颗粒物的表面电荷, 对吸附造成很大影响。对于可电离为阴离子的有机物 (如取代酚类), 当 pH 增加, 超过其  $pK_a$  时, 目标物主要以阴离子形式存在, 由于与带负电的天然颗粒物之间存在静电斥力, 吸附明显减弱。但是对于五氯酚这样疏水性很强的化合物, 即使在碱性溶液中, 也具有非常强的吸附。而对于可形成阳离子的有机物 (有机胺和有机锡等), 因为天然颗粒物表面电荷和目标物的电荷随着 pH 同步变化, 因此, 吸附在目标物的  $pK_a$  附近达到最大, pH 大于和小于  $pK_a$  吸附都减弱<sup>[78]</sup>。pH 的影响还表现在对 DOM 吸附污染物行为方面, 在较低的 pH, 由于氢键作用, DOM 趋向具有致密结构, 有利于疏水性有机物的吸附<sup>[99]</sup>。

溶液离子强度和含盐量的变化也会对污染物的吸附/解吸产生重要影响。首先, 随着盐度增加, 疏水性有机污染物溶解度降低, 逃离水相的趋势增加, 吸附增加, 即为盐析作用。但盐度对污染物吸附/解吸行为的影响不仅仅停留在对溶解度的影响, 还会改变污染物与颗粒物的相互作用。对于可电离为阴离子的有机物, 离子强度及盐度增加使得其与土壤颗粒的静电斥力减弱, 从而增强吸附<sup>[100]</sup>; 而对于可电离为阳离子的有机物, 盐度增加可以对目标物的吸附产生竞争作用<sup>[101]</sup>。离子强度同样可以改变 DOM 的构象, 影响其吸附行为, 但是表现出复杂的规律。研究表明, 随着阳离子浓度的增加, 芘的

$K_{\text{DOM}}$  呈现先降低,再升高,然后稳定在某一值的复杂变化趋势。不同阳离子对芘的  $K_{\text{DOM}}$  具有不同的影响,而所研究阴离子对  $K_{\text{DOM}}$  影响不大<sup>[102]</sup>。相对于吸附,盐度对于污染物解吸行为的影响几乎没有报道。最近的一项研究表明,在人工海水中,菲在颗粒物上的吸附明显增加,但是菲解吸的迟滞性却大大减弱。这是因为由于盐析作用所增加的菲的吸附主要结合在易解吸点位上,更重要的是盐度可以造成 SOM 微孔闭锁,不利于不可逆吸附<sup>[103]</sup>。仅有几项研究涉及到水中重金属离子对有机污染物吸附的影响。一项研究表明,  $\text{Cu}^{2+}$  可降低极性化合物二氯酚和非极性化合物二氯苯以及萘在黑炭上的吸附;而  $\text{Ag}^{+}$  却增加了这些有机物的吸附。主要是因为这两种离子的水合程度不同,改变了水分子对表面吸附点位的竞争性<sup>[104]</sup>。

另外,环境中往往是多种有机污染物的共存体系(复合污染),一种有机污染物的环境化学吸附行为常常受到共存污染物的影响。竞争效应就是一种广泛存在的共存污染物的相互作用形式,竞争效应使得共存污染物的吸附减弱<sup>[105]</sup>。有研究表明,一般而言,极性有机化合物的竞争能力强于非极性有机化合物<sup>[106]</sup>。但竞争效应的强弱受制于多种因素,比如,吸附剂的性质,主溶质和共溶质的理化性质以及浓度大小。Zhu等研究了沉积物-水体系中苯及其取代物与对硝基苯胺之间的竞争吸附作用,结果表明,有机化合物的吸附竞争能力与其物化性质相关,易于与沉积物有机质形成氢键的化合物其竞争能力比较强,可离子化的有机化合物的吸附竞争能力与其存在形态有关<sup>[107]</sup>。对于一系列有机胺化合物对于菲吸附的影响表明,由于有机胺的憎水性和  $\text{p}K_{\text{a}}$  的差异,分别促进、抑制菲的吸附,或者对吸附不产生明显影响<sup>[95]</sup>。

表面活性剂广泛存在于环境中,这类物质作为共存污染物对疏水性有机污染物的吸附/解吸的影响引起广泛兴趣。阴离子及非离子表面活性剂一般可增加有机污染物的溶解度,被用于受污染场址修复的洗脱剂以及生物有效性增强剂<sup>[108-109]</sup>。研究表明,只有在表面活性剂浓度大于临界胶束浓度时,增溶效果才明显增强<sup>[110]</sup>。而不同种类的表面活性剂复合使用,可明显降低临界胶束浓度<sup>[111]</sup>。而阳离子表面活性剂自身吸附能力很强,因此更易在颗粒物表面富集并形成类似胶束的结构,因此增加了有机污染物的吸附。Sheng等研究表明,阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性的硅酸盐是中性有机化合物的有效吸附剂,而且这种有机粘土对非离子型疏水化合物的吸附能力强于天然土壤有机质的吸附能力<sup>[112]</sup>。这类研究已经广泛展开,该技术可用于污染土壤和水体的修复<sup>[113-114]</sup>。以往的研究主要集中在含盐量较低的土壤,而沿海地区同样遭受着有机污染物的污染。最近的一项研究表明,盐度有利于阴离子表面活性剂的增溶作用以及阳离子表面活性剂的增加吸附作用。盐度的提高降低了表面活性剂临界胶束浓度,使其胶束结构更加致密,有利于溶解有机物<sup>[110]</sup>。

## 6 小结与展望

土壤/沉积物中有机污染物赋存状态决定着有机污染物的迁移转化和生态风险。目前基于吸附/解吸的角度存在几种不同的有机污染物赋存状态的划分方法。吸附剂的化学性质和物理构象,吸附质的性质均影响吸附/解吸行为,共存吸附质、时间和污染物的浓度也是不可忽视的影响因素。关于土壤/沉积物中有机污染物赋存状态研究,尚存在如下科学问题:(1)土壤和沉积物微观结构的定量化表征;(2)不同赋存状态污染物的生态风险;(3)考虑多个因素(如吸附剂的性质,构象,吸附质的性质,老化时间,污染物浓度,环境因素及复合污染等),建立综合模型,为环境管理服务。

## 参 考 文 献

- [1] 吴文伶,孙红文.菲在沉积物上的吸附-解吸研究[J].环境科学,2009,30(4):1133-1138
- [2] 李俊国,孙红文.芘在土壤中的长期吸附和解吸行为[J].环境科学,2006,27(1):165-170
- [3] 高媛,孙红文.菲在不同地质吸附剂上吸附/解吸的研究[J].环境化学,2008,27(2):158-163
- [4] Sun H, Li J. Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction, and SFE[J]. Water Air Soil Pollut, 2005, 166: 353-365
- [5] Lambert S M. Omega( $\Omega$ ), a useful index of soil sorption equilibria[J]. J Agric Food Chem, 1968, 16: 340-343
- [6] Chiu C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water[J]. Environ Sci Technol, 1983, 17: 227-231
- [7] Weber Jr W J, Huang W, LeBoeuf E J. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic

- contaminants[J]. *Colloids Surf. A*, 1999, 151: 167-179
- [ 8 ] Weber Jr W J, Young T M. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical fluid conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1686-1691
- [ 9 ] Young T M, Weber Jr W J. 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
- [ 10 ] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1-11
- [ 11 ] 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: 1703-1710
- [ 12 ] Sun H, Tateda M, Ike M, et al. Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on to artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters[J]. *Water Res*, 2003, 37: 2960-2968
- [ 13 ] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glass polyvinylchloride and soil organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 792-799
- [ 14 ] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4649-4655
- [ 15 ] Comelissen G, Gustafsson O. Importance of unburned coal carbon, black carbon, and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption in sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 764-769
- [ 16 ] Yang Y, Sheng G. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3635-3639
- [ 17 ] Morel S, Van den Heuvel H, van Noort PCM. Competition between phenanthrene, chrysene, and 2,5-dichlorobiphenyl for high energy adsorption sites in a sediment[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 2028-2032
- [ 18 ] Pikaar I, Koelmans A A, van Noort PCM. Sorption of organic compounds to activated carbons: Evaluation of isotherm models[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 2343-2351
- [ 19 ] Sander M, Pignatello J J. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1606-1615
- [ 20 ] Carter M C, Kilduff J E, Weber Jr W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1773-1780
- [ 21 ] Harkey G A, Van Hoof P L, Landrum P F. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons from a historically contaminated sediment core[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1995, 14: 1551-1560
- [ 22 ] Landrum P F, Reinhold M D, Nihart S R, et al. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1985, 4: 459-467
- [ 23 ] Chen W, Kan A T, Newell C J, et al. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption[J]. *Ground Water*, 2002, 40: 153-164
- [ 24 ] Qi Y, Chen W. Comparison of earthworm bioaccumulation between readily desorbable and desorption-resistant naphthalene: implications for bio-uptake routes[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 323-328
- [ 25 ] Comelissen G, Riegterink H, Van Noort PCM, et al. Slowly and very slowly desorbing organic compounds in sediments exhibit Langmuir-type sorption[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19: 1532-1539
- [ 26 ] Xing B. Sorption of anthropogenic organic compounds by natural organic matter: A mechanistic consideration[J]. *Can J Soil Sci*, 1999, 79: 653
- [ 27 ] Pan B, Xing B, Liu W, et al. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin[J]. *Environ Pollut*, 2006, 143: 24-33
- [ 28 ] Sun H, Yan Q. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 144: 164-170
- [ 29 ] Xie H, Guetzoft T F, Rice J A. Fractionation of pesticide residues bound to humin[J]. *Soil Sci*, 1997, 162: 421-429
- [ 30 ] Kohl S D, Rice J A. The binding of contaminants to humin: A mass balance[J]. *Chemosphere*, 1998, 36: 251-261
- [ 31 ] Doick K J, Burauel P, Jones K C, et al. Distribution of aged C-14-PCB and C-14-PAH residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6575-6583
- [ 32 ] Wen B, Zhang J, Zhang S, et al. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3165-3171
- [ 33 ] Cheng K Y, Wong J W C. Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil/water system[J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1907-1916
- [ 34 ] Chiou C T, Makolk R, Brinton T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 502-508
- [ 35 ] Mott H V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of  $K_{\text{d}}$ -DOC values[J]. *Adv Environ Res*, 2002, 6: 577-593
- [ 36 ] Haitzer M, Hoss S, Traunsperger W, et al. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms: a review[J]. *Chemosphere*, 1998, 37: 1335-1362
- [ 37 ] Kukkonen J, Oikari A. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material[J]. *Water Res*, 1991, 25: 455-463

- [38] Heyes A, Moore T R. The influence of dissolved organic carbon and anaerobic conditions on mineral weathering[ J]. *Soil Sci* 1992, 2: 120-129
- [39] Dahlgren R A, Ugolini F C. Aluminium fractionation of soil solutions from unperturbed and tephra-treated Spodosols, Cascade Range, Washington, USA[ J]. *Soil Sci Soc Am J* 1989, 53: 559-566
- [40] Leenheer J A, Huffman E W D. Analytical method for dissolved organic carbon fractionation[M]. Denver CO: US Geol Survey Water Res Invest, 1979: 79-84
- [41] Vance G F, David M B. Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a Spodic horizon[ J]. *Soil Sci Soc Am J* 1989: 1242-1247
- [42] Comelissen G, Gustafsson O, 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
- [43] Wang X, Xing B. Importance of structural makeup of biopolymers for organic contaminant sorption[ J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41: 3559-3565
- [44] Sun H, Zhou Z. Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons[ J]. *Chemosphere* 2008, 71: 2113-2120
- [45] Zhou Z, Sun H, Zhang W. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged and unaged charcoal with and without modification of humic acids[ J]. *Environ Pollut* 2010, 158: 1619-1921
- [46] Mitra S, Bhowmik P C, Xing B. Physical and chemical properties of soil influence the sorption of the diketone nitrile metabolite of RPA 201772[ J]. *Weed Sci* 2001, 49: 423-430
- [47] Ding G, Novak J M, Herbert S, et al. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior[ J]. *Chemosphere* 2002, 48: 897-904
- [48] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[ J]. *Environ Sci Technol* 1998, 32: 264-269
- [49] Perninova IV, Grechishcheva N Y, Petrosyan V S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors[ J]. *Environ Sci Technol* 1999, 33: 3781-3787
- [50] Gunasekara A S, Simpson M J, Xing B. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids[ J]. *Environ Sci Technol* 2003, 37: 852-858
- [51] Gokling C J, Snemik R J, Birch G F. Investigation of the role of structural domains identified in sedimentary organic matter in the sorption of hydrophobic organic compounds[ J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39: 3925-3932
- [52] Ran Y, Sun K, Yang Y, et al. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments[ J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41: 3952-3958
- [53] Sun K, Ran Y, Yang Y, et al. Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments[ J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42: 1961-1966
- [54] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[ J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39: 134-140
- [55] Xing B, Liu J, Liu X, et al. Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China[ J]. *Pedosphere* 2005, 15: 1-8
- [56] Chefetz B, Deshmukh A P, Hatcher P G, et al. Pyrene sorption by natural organic matter[ J]. *Environ Sci Technol* 2000, 34: 2925-2930
- [57] Chefetz B, Salloum M J, Deshmukh A P, et al. Structural components of humic acids as determined by chemical modifications and carbon-13 NMR, pyrolysis, and thermochromatography/mass spectrometry[ J]. *Soil Sci Soc Am J* 2002, 66: 1159-1171
- [58] Simpson M J, Chefetz B, Deshmukh A P, et al. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida[ J]. *Mar Environ Res* 2005, 59: 139-163
- [59] Rutherford D W, Chiou C T, Kile D E. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds[ J]. *Environ Sci Technol* 1992, 26: 336-340
- [60] Chin Y P, Aiken G R, O'Loughlin E. Molecular weight polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances[ J]. *Environ Sci Technol* 1994, 28: 1853-1858
- [61] Chin Y P, Aiken G R, Danielsen 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
- [62] Hur J, Schlutman M A. Influence of humic substance adsorptive fractionation on pyrene partitioning to dissolved and mineral-associated humic substances[ J]. *Environ Sci Technol* 2004, 38: 5871-5877
- [63] Chefetz B, Xing B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review[ J]. *Environ Sci Technol* 2009, 43: 1680-1688
- [64] Pan B, Xing B, Tao S, et al. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[ J]. *Chemosphere* 2007, 68: 1262-1269
- [65] Xing B, Chen Z. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter[ J]. *Soil Sci* 1999, 164: 40-47
- [66] Weber Jr W J, LeBoeuf E J, Young T M, et al. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences[ J]. *Water Res* 2001, 35: 853-868
- [67] Young K D, LeBoeuf E J. Glass transition behavior in a peat humic acid and an aquatic fulvic acid[ J]. *Environ Sci Technol* 2000, 34:

4549-4553

- [ 68 ] Ran Y, Xing B, Rao P S C, et al. Importance of adsorption (Hole-Filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on a aquifer kerogen isolate[ J]. Environ Sci Technol. 2004, 38: 4340-4348
- [ 69 ] Chen B, Xing B. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite[ J]. Environ Sci Technol. 2005, 39: 8315-8323
- [ 70 ] 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
- [ 71 ] Salbom 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
- [ 72 ] Leboeuf E J, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model[ J]. Environ Sci Technol. 1997, 31: 1697-1702
- [ 73 ] 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
- [ 74 ] 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
- [ 75 ] Lu Y, Pignatello J J. Demonstration of the "conditioning effect" in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis[ J]. Environ Sci Technol. 2002, 36: 4553-4561
- [ 76 ] Xu X, Sun H, Simpson M J. Concentration- and time-dependent sorption and desorption behavior of phenanthrene to geosorbents with varying organic matter composition[ J]. Chemosphere. 2010, 79: 772-778
- [ 77 ] Schaumann G E. Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics[ J]. J Plant Nutr Soil Sci. 2006, 169: 145-156
- [ 78 ] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry, 2nd ed[ M ]. John Wiley & Sons. 2004
- [ 79 ] Liu P, Zhu D, Zhang H, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China[ J]. Environ Pollut. 2008, 156: 1053-1060
- [ 80 ] van Noort P C M, Jonker M T O, Koehnans A A. Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs[ J]. Environ Sci Technol. 2004, 38: 3305-3309
- [ 81 ] 王岙. 共存污染物对沉积物及其主要组分吸附阿特拉津的影响研究[ D]. 吉林大学博士学位论文, 2009
- [ 82 ] Wang X, Sato T, and Xing B. Competitive sorption of pyrene on wood chars[ J]. Environ Sci Technol. 2006, 40: 3267-3272
- [ 83 ] 李俊国. 土壤中芘的长期吸附/解吸与有效性研究[ D]. 南开大学博士学位论文, 2005
- [ 84 ] 徐晓阳. 土壤中菲的形态及其生物可利用性研究[ D]. 南开大学博士学位论文, 2010
- [ 85 ] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores[ J]. Environ Sci Technol. 1987, 21: 1201-1208
- [ 86 ] Sun H, Wang C, Huo C, et al. Sempemeable membrane device assisted desorption of pyrene from soils and its relationship to bioavailability[ J]. Environ Toxicol Chem. 2008, 27: 103-111
- [ 87 ] 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
- [ 88 ] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[ J]. Environ Sci Technol. 2000, 34: 4259-4265
- [ 89 ] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments[ J]. Chemosphere. 2005, 61: 19-29
- [ 90 ] Kan A T, Fu G, Hunter M, et al. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions[ J]. Environ Sci Technol. 1998, 32: 892-902
- [ 91 ] Xing B. Reaction of toluene with soil organic matter[ J]. J Environ Sci Heal B. 1998, 33: 293-305
- [ 92 ] Wang X, Xing B. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars[ J]. Environ Sci Technol. 2007, 41: 8342-8348
- [ 93 ] Huang L, Boving T B, Xing B. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations[ J]. Environ Sci Technol. 2006, 40: 3279-3284
- [ 94 ] Kelsey J W, Kottler B D, Alexander M. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil aged organic chemicals[ J]. Environ Sci Technol. 1997, 31: 214-217
- [ 95 ] 吴文伶. 离子型化合物对菲吸附解吸影响研究[ D]. 南开大学博士学位论文, 2010
- [ 96 ] Wu W, Sun H, Wang L, et al. Comparative study on thermic properties of synthetic and dissolved organic matters[ J]. J Hazard Mater. 2010, 174: 635-640
- [ 97 ] Totsche K U, Danzer J, Kogel-Kannenberg I. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil mobile displacement experiments[ J]. J Environ Qual. 1997, 26: 1090-1100
- [ 98 ] Williams C F, Agassi M, Letey J. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns[ J]. Soil Sci Soc Am J. 2000, 64: 590-594
- [ 99 ] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials[ J]. Environ Sci Technol. 1993, 27: 961-969
- [ 100 ] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为[ J]. 环境化学, 2004, 23(2): 145-151

[ 101] Burton E D, Phillips I R, Hawker D W. Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments[ J]. Environ Sci Technol 2004, 38: 6694-6700

[ 102] 吴济舟, 孙红文. 离子对砘与天然溶解性有机质结合系数的影响[ J]. 环境化学, 2010, 29( 6): 1004-1009

[ 103] W u W, Sun H. Sorption-desorption hysteresis of phenanthrene-effect of nanopores, solute concentration, and salinity[ J]. Chemosphere 2010, 81( 7): 961-967

[ 104] Chen J, Zhu D, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal[ J]. Environ Sci Technol 2007, 41: 2536-2541

[ 105] Weber W J, Sung H K, Johnson M D. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption[ J]. Environ Sci Technol 2002, 36: 3625-3634

[ 106] Xing B, Pignatelli J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[ J]. Environ Sci Technol 1996, 30: 2432-2440

[ 107] Zhu L, Lou B F, Yang K, et al. Effects of ionizable organic compounds in different species on the sorption of *p*-nitroaniline to sediment[ J]. Water Res 2005, 39: 281-288

[ 108] Yang K, Zhu L, Xing B. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS[ J]. Environ Sci Technol 2006, 40: 4274-4280

[ 109] Dai G L, Li Y Q, Xiang X. The sorption behavior of complex pollution system composed of aldicarb and surfactant SDBS[ J]. Water Res 2001, 35: 2286-2290

[ 110] Sun H, Wu W, Wang L. Phenanthrene partitioning in sediment-surfactant fresh/saline water systems[ J]. Environ Pollut 2009, 157: 2520-2528

[ 111] Zhu L, Feng S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic/nonionic surfactants[ J]. Chemosphere 2003, 53: 459-467

[ 112] Sheng G, Xu S, Boyd S A. Mechanism(s)-controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter[ J]. Environ Sci Technol 1996, 30: 1553-1557

[ 113] Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of organochlors in pollution abatements[ J]. Adv Agron 1997, 59: 25-62

[ 114] Zhu L, Chen B, Tao S, et al. Interactions of organic contaminants with mineral adsorbed surfactants[ J]. Environ Sci Technol 2003, 37: 4001-4006

# EXISTING STATE OF HYDROPHOBIC ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS AND SEDIMENTS

SUN Hongwen      ZHANG Wen

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China)

## ABSTRACT

Soils and sediments are the main sink for organic pollutants. Due to the complexity of these natural sorbents, organic pollutants are bound at different sorption sites in soils and sediments, leading to a differentiated existing state. Correspondingly, the sorbed organic pollutants possess different physical mobility, ecological risk, and chemical reactivity. Study on the sorption and desorption of organic pollutants could gain insight into the existing state of sorbed organic pollutants and help to predict their risk. In this paper, recent studies on the sorption/desorption and existing state of hydrophobic organic compounds were reviewed. The development on the dynamics and mechanisms of sorption and desorption was introduced. The impacts of chemical properties and physical conformation of the sorbent, the characteristics of the sorbates, aging time and pollutant co-existence, environmental conditions, and pollutant co-existence on the sorption and desorption were discussed in depth.

**Keywords** sorption, desorption, organic pollutants, existing state, soils/sediments