

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016070504

赵一, 蓝芙宁, 覃星铭, 等. 乙醇影响下汽油污染物在不同形态土壤有机质上的吸附[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 557-563.

ZHAO Yi, LAN Funing, QIN Xingming, et al. Influence of ethanol on the adsorption of gasoline components on different soil organic matter forms [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 557-563.

乙醇影响下汽油污染物在不同形态土壤有机质上的吸附*

赵一^{1,2} 蓝芙宁^{1**} 覃星铭¹ 李衍青¹ 洪涛^{1,2} 程瑞瑞^{1,2}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室, 桂林, 541004;
2. 中国地质大学, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京, 100083)

摘要 为客观评价乙醇对不同形态土壤有机质吸附汽油污染物的影响, 本文通过序批实验研究了乙醇影响下苯和甲苯在腐殖酸和黑炭上的吸附, 结果表明, 腐殖酸以“软碳”为主, 苯和甲苯在其上的吸附表现为线性分配, 而黑炭以“硬碳”为主, 苯和甲苯在其上的吸附为非线性吸附; 苯和甲苯在黑炭上的吸附能力要比在腐殖酸上的吸附能力高一至两个数量级. 乙醇具有共溶剂效应, 随着溶液中乙醇体积分数(f_c)的增加, 苯和甲苯的溶解度呈线性增加, 在有机质上的吸附能力则逐渐减弱. 此外, 通过共溶剂模型以及对溶液浓度标准化(C_e/S_w)后的数据进行分析, 推断乙醇还可能使有机质结构发生了一定程度的溶胀.

关键词 乙醇, 汽油, 腐殖酸, 黑炭, 共溶剂效应.

Influence of ethanol on the adsorption of gasoline components on different soil organic matter forms

ZHAO Yi^{1,2} LAN Funing^{1**} QIN Xingming¹ LI Yanqing¹ HONG Tao^{1,2} CHENG Ruirui^{1,2}

(1. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Rehabilitation, MLR, Guilin, 541004, China;
2. School of Water Resources & Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China)

Abstract: In order to assess the influence of ethanol on the adsorption of gasoline components on different soil organic matter forms, batch experiments were carried out to investigate the adsorption of benzene and toluene on humic acid and black carbon. The results showed that humic acid is mainly made up of “soft carbon”, where sorption followed a linear partitioning process. Black carbon is mainly made up of “hard carbon”, where sorption exhibited nonlinear surface adsorption. The adsorption capacity of benzene and toluene on black carbon was one to two orders of magnitude higher than that on humic acid. As the volume fraction of ethanol (f_c) increased, solubility of benzene and toluene increased linearly, whereas their adsorption capacity decreased. After the normalization of C_e by solubility (S_w), the data show ethanol may swell the soil organic matter, which is consistent with the cosolvent model.

Keywords: ethanol, gasoline, humic acid, black carbon, cosolvent effects.

2016年7月5日收稿(Received: July 5, 2016).

* 岩溶地质研究所基本科研业务费项目(121237128100246), 国家自然科学基金(41471447), 国家青年科学基金(41502257), 广西青年科学基金(2013GXNSFBA019220)和国家地质调查项目(DD20160301)资助.

Supported by the Science Foundation of Institute of Karst Geology, CAGS(121237128100246), the National Natural Science Foundation of China(41471447), the National Science Foundation for Young Scientists of China(41502257), the National Science Foundation for Young Scientists of Guangxi(2013GXNSFBA019220) and the National Geological Survey Project(DD20160301).

* * 通讯联系人, E-mail: lfuning@karst.ac.cn

Corresponding author, E-mail: lfuning@karst.ac.cn

土壤有机质的含量在不同土壤中差异很大,含量高的可达 20% 或 30% 以上(如泥炭土,某些肥沃的森林土壤等),含量低的不足 1% 或 0.5%(如荒漠土和风沙土等).有研究表明,当土壤中有有机质含量大于 2% 时,土壤矿物对疏水性有机物的吸附量较少,对其吸附起主要作用的是土壤有机质,而且疏水性有机物的吸附方式和土壤有机质的异质性有着密切关系^[1-3].1992 年 Weber^[4] 等首次将土壤有机质划分为两种不同形态,即橡胶态的“软碳”和玻璃态的“硬碳”,其中,疏水性有机物在“软碳”上的吸附方式主要以线性分配为主,而在“硬碳”上的吸附主要以非线性为主,不同形态的土壤有机质在土壤中的含量决定了土壤的吸附能力与方式^[5-8].

汽油中含有的一些碳氢化合物溶解性较强,更容易进入地下水中,危害人体健康^[9-10].随着时代的发展,乙醇汽油的研究与推广已成为世界潮流.乙醇汽油在广泛应用的同时,必然会带来一系列新的环境问题.当含乙醇的加油站地下储槽或管线发生油品泄漏时,乙醇就会随油品中的碳氢化合物一起进入土壤和地下水,由于乙醇能够产生共溶剂效应,因此其对油品中的碳氢化合物的溶解、吸附以及生物降解的影响不容忽视^[11-13].

一些研究发现乙醇能够使土壤有机质发生一定程度的溶胀^[14-16],然而很少有人关注乙醇对“软碳”和“硬碳”分别产生的影响.本实验选取了汽油水溶液作为目标污染物,以汽油的典型组分苯和甲苯为例,研究了不同比例乙醇-水溶液体系中苯和甲苯在腐殖酸和黑炭上的吸附行为,并推测乙醇可能对土壤有机质“软碳”和“硬碳”产生的影响,以期对乙醇影响下土壤地下水系统中油类污染风险评估及治理提供一定的实践和理论基础.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

实验所用试剂包括无水氯化钙、甲醇、乙醇、汽油.吸附剂腐殖酸提取自桂林会仙岩溶湿地土壤^[17];黑炭为会仙灌木枝条在马弗炉 500 °C 加热 5 h 制得.两种吸附剂制得后均过 100 目筛.腐殖酸及黑炭样品的 C、H、N、O 元素均在元素分析仪上测定,比表面积分别为 BET 多点法和 CTAB 法测定,测试结果可见表 1.

表 1 实验所用样品的化学元素组成及比表面积

Table 1 Chemical element composition and surface area of the samples used in this study

样品 Samples	元素组成 Element composition/%				比表面积 Surface area/(m ² ·g ⁻¹)
	C	N	H	O	
腐殖酸 Humic acid	38.53	1.83	4.25	18.09	4.36
黑炭 Black carbon	65.60	0.24	3.35	16.37	138.57

1.2 实验设置

用无水氯化钙与去离子水混合配制成 0.005 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液,然后用乙醇和其按一定体积比混合,配制成含乙醇体积分数为 0%、5%、10% 和 20% 的 CaCl₂ 溶液,备用.在下口瓶中用汽油和上述 4 种溶液分别按体积比 1:20 的比例混合,室温 15±3 °C 条件下静置 12 h,取下部溶液,得到含乙醇体积分数 0%、5%、10% 和 20% 的汽油饱和水溶液.在此以含乙醇体积分数为 0% 的溶液为例说明,将含乙醇 0% 的汽油饱和水溶液和含乙醇 0% 的 CaCl₂ 溶液按不同比例 1.0、0.75、0.5、0.25、0.167 和 0.125 进行稀释,静置 3 h,制备成 6 种不同初始浓度的汽油污染物溶液,含乙醇体积 5%、10% 和 20% 的溶液重复上述步骤.然后用天平称取 0.2 g 腐殖酸(0.02 g 黑炭)于 40 mL 棕色瓶中.最后将上述配置好的不同浓度的汽油污染液倒入 40 mL 棕色瓶中(加满不留空气),快速加盖后置于 15 °C 摇床中进行振荡.预实验已表明,苯和甲苯在腐殖酸上 12 h 内达到吸附平衡,在黑炭上 48 h 内达到吸附平衡,为使其充分达到平衡,本实验选择振荡 60 h 后取出,离心后取上清液至气相色谱仪进行测定.

1.3 测试方法

测定仪器为 Agilent 6820 气相色谱仪,30 m × 530 nm 毛细管柱,检测器为 FID.色谱条件: FID 温度

为 220 °C, 初温 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 130 °C 后, 再以 20 °C·min⁻¹ 的速度升温至 200 °C. 载气为 N₂, 流量控制在 30 mL·min⁻¹, 选择分流进样, 分流比为 50 : 1, 进样量 100 μL, 方法检出限为 100 μg·L⁻¹. 实验采用峰面积外标法对苯和甲苯进行定量.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 乙醇对溶解的影响

在本实验中, 通过溶液中苯、甲苯的浓度和乙醇的体积分数的关系可看出 (图 1), 随乙醇体积分数的增加, 苯和甲苯的溶解度是呈线性增加的. 这和乙醇的性质密切相关, 其分子一端的羟基能与水结合, 另一端又能与疏水性有机污染物相结合, 能够有效地降低疏水性有机物同水相之间的界面张力, 提高其在溶液中的溶解度. 研究人员将醇类这种能够增加疏水性有机物在水中溶解度的性质称为“共溶剂效应”^[18-19].

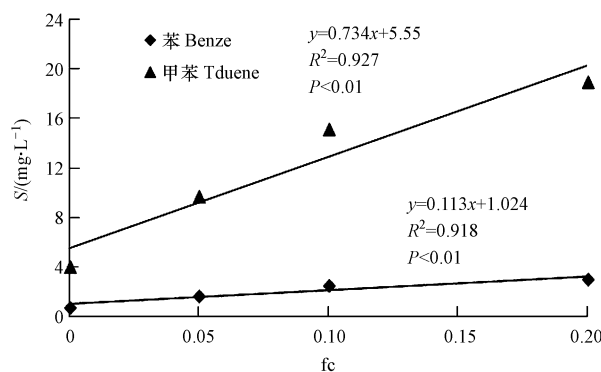


图 1 不同乙醇体积分数下溶液中苯、甲苯浓度

Fig.1 Solubility of benzene and toluene in the presence of varying volume fraction of ethanol

2.2 乙醇对吸附等温线的影响

在描述疏水性有机物在土壤/沉积物与水相之间分布的模型中最为常用的是 Freundlich 模型, 其形式为:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

其中, q_e (mg·g⁻¹) 为平衡时污染物在单位质量吸附剂上的吸附量; K_F (mgⁿ⁺¹·(Lⁿ·g)⁻¹) 为平衡时的 Freundlich 吸附系数; C_e (mg·L⁻¹) 为平衡时液相中污染物的浓度; $1/n$ 为吸附常数, 无量纲, 反映了吸附剂表面的异质程度及与目标污染物的结合强度. 当 $n = 1$, Freundlich 模型即为 Linear 模型; 其形式为:

$$q_e = K_d C_e \quad (2)$$

其中, K_d (L·g⁻¹) 为平衡时的 Linear 分配系数.

考虑到各组分在不同乙醇-水系统中的溶解能力不同, 为尽可能地减少乙醇增溶作用对吸附带来的影响, 对其溶液中的浓度进行标准化, 即 $(C_e/S_{w,c})$ ^[20], 带入上两式即可变为:

$$q_e = K_{Fnorm} (C_e/S_{w,c})^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = K_{dnorm} (C_e/S_{w,c})^{1/n} \quad (4)$$

其中, $S_{w,c}$ (mg·L⁻¹) 为污染物在乙醇-水系统中的溶解度; K_{Fnorm} (mg·g⁻¹) 为溶液浓度标准化后平衡时的 Freundlich 吸附系数; K_{dnorm} (mg·g⁻¹) 为溶液浓度标准化后平衡时的 Linear 分配系数;

用上述 4 个公式分别对实验所得等温吸附数据拟合求参, 其结果见表 2、表 3. 从表中可以看出, 苯和甲苯在腐殖酸和黑炭上的各吸附等温实验数据用 Freundlich 模型均能较好地拟合 ($R^2 > 0.9$). 苯和甲苯在腐殖酸上的各组吸附等温数据亦均能适合 Linear 模型 ($R^2 > 0.9$), 而苯和甲苯在黑炭上的吸附数据用 Linear 模型拟合效果并不好, 其更适合非线性吸附. 这反映了腐殖酸以橡胶质的“软碳”为主^[21], 在其上的吸附遵循线性分配. 而黑炭以玻璃态的“硬碳”为主, 相对于腐殖酸的线性吸附, 黑炭的吸附遵循一种发生在内外表面的位点限制的表面吸附过程, 通常吸附容量较大^[22-24]. 通过对比苯和甲苯在两者上吸

附的 K_F 值亦可以看出,黑炭对苯和甲苯表现出比腐殖酸高一到二个数量级的吸附容量(图 2).

表 2 不同乙醇体积分数下苯在腐殖酸和黑炭上的吸附参数

Table 2 Parameters of benzene sorption on humic acid and black carbon in the presence of varying volume fraction of ethanol

有机质 Organic matter	乙醇体积分数 Ethanol fraction/%	Freundlich 模型 Freundlich model				Linear 模型 Linear model		
		$K_F/$ ($\text{mg}^{n+1} \cdot (\text{L}^n \cdot \text{g})^{-1}$)	$K_{F\text{norm}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	$K_d/$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_{d\text{norm}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
腐殖酸 Humic acid	0	0.089	0.049	1.770	0.922	0.047	0.035	0.918
	5	0.032	0.060	1.189	0.949	0.033	0.056	0.979
	10	0.036	0.068	0.664	0.981	0.030	0.077	0.974
	20	0.027	0.084	0.855	0.937	0.021	0.089	0.977
黑炭 Black carbon	0	2.401	2.179	0.322	0.988	9.661	7.149	0.814
	5	1.680	2.060	0.389	0.959	1.996	3.371	0.888
	10	1.060	1.749	0.533	0.970	0.889	2.277	0.944
	20	0.977	2.125	0.699	0.978	0.828	2.518	0.977

表 3 不同乙醇体积分数下甲苯在腐殖酸和黑炭上的吸附参数

Table 3 Parameters of toluene sorption on humic acid and black carbon in the presence of varying volume fraction of ethanol

有机质 Organic matter	乙醇体积分数 Ethanol fraction/%	Freundlich 模型 Freundlich model				Linear 模型 Linear model		
		$K_F/$ ($\text{mg}^{n+1} \cdot (\text{L}^n \cdot \text{g})^{-1}$)	$K_{F\text{norm}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	$K_d/$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_{d\text{norm}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
腐殖酸 Humic acid	0	0.071	0.398	1.236	0.971	0.086	0.347	0.984
	5	0.062	0.446	0.866	0.985	0.049	0.472	0.994
	10	0.066	0.685	0.859	0.964	0.048	0.729	0.986
	20	0.057	0.639	0.822	0.963	0.037	0.702	0.983
黑炭 Black carbon	0	17.543	31.088	0.310	0.981	55.399	223.70	0.823
	5	12.607	30.211	0.384	0.986	8.657	84.130	0.863
	10	6.693	26.097	0.500	0.989	2.845	43.163	0.939
	20	4.488	22.753	0.552	0.986	1.812	34.370	0.950

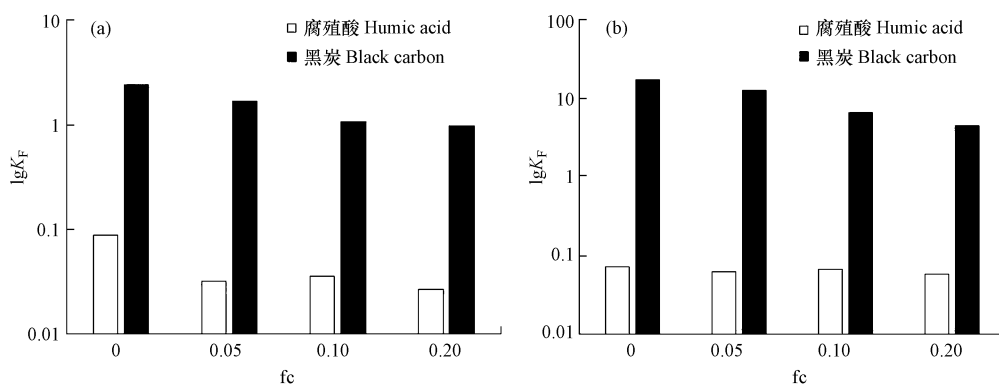


图 2 不同乙醇体积分数下中苯(a)和甲苯(b)在腐殖酸和黑炭上的吸附能力

Fig.2 Adsorption capacity of benzene and toluene onto humic acid and black carbon in the presence of varying volume fraction of ethanol

乙醇具有共溶剂效应,当溶液中乙醇体积分数不同时,会使疏水性有机物在有机相,水相和固相的分配与结合能力发生改变.在本次实验中,随着乙醇含量的增加,苯和甲苯在腐殖酸和黑炭上的 K_F 、 K_d 值整体趋势上是降低的,说明乙醇能够使苯和甲苯在吸附剂上的吸附能力减弱.此外,随着乙醇含量的增加,其 Freundlich 模型的 $1/n$ 值和 Linear 模型的 R^2 值表现为逐渐趋向于 1,特别是苯和甲苯在黑炭上的吸附更为明显,说明乙醇还能使吸附等温线的线性程度增加.

通过对其溶液中的浓度进行标准化 ($C_e/S_{w,c}$), 排除乙醇增溶作用对吸附带来的影响, 对比两模型的 K_{Fnorm} 值和 K_{dnorm} 值可以发现, 苯和甲苯在腐殖酸上的 K_{Fnorm} 值和 K_{dnorm} 值随着乙醇含量的增加是逐渐增高的, 反映出乙醇能使腐殖酸发生一定程度的溶胀, 增大了腐殖酸的体积, 从而造成污染物在腐殖酸上的分配量增加^[20,25-26]. 而在黑炭上的 K_{Fnorm} 值随着乙醇含量的增加整体上是逐渐降低的, 反映出乙醇可能使黑炭内外表面的吸附点位减少, 从而造成了污染物在其上的吸附能力降低.

2.3 共溶剂效力模型

根据一些学者的研究^[14], 在混溶剂中, 共溶剂体积分数同疏水性有机化合物溶解度的关系可用下式来表示:

$$\lg C_m = \lg C_w + \sigma f_c \quad (5)$$

$$\lg(K_m/K_w) = -\alpha \sigma f_c \quad (6)$$

其中, C_m ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡时污染物在水-共溶剂系统中的浓度; C_w ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为在平衡时污染物在纯水中的浓度; f_c 为水相中共溶剂的体积分数; σ 为共溶剂效力. 其数值取决于疏水性有机化合物与溶剂之间的界面自由能以及疏水性有机化合物的分子表面积.

共溶剂对吸附的影响模型已被多次证明能用于推估共溶剂影响下疏水性有机物在土壤-水系统中的溶解度及吸附系数^[15].

$$\lg K_m = \lg K_w - \alpha \sigma f_c \quad (7)$$

$$\lg(K_m/K_w) = -\alpha \sigma f_c \quad (8)$$

其中, K_m ($\text{mg}^{n+1} \cdot (\text{L}^n \cdot \text{g})^{-1}$) 为平衡时污染物在水-共溶剂系统中的吸附系数. K_w ($\text{mg}^{n+1} \cdot (\text{L}^n \cdot \text{g})^{-1}$) 为平衡时污染物在纯水中的吸附系数. α 为系数, 取决于溶剂和吸附剂的相互作用.

在本实验中, 对苯和甲苯的溶解数据, 利用式(5)进行线性拟合(图3). 可以求得乙醇对苯和甲苯的共溶剂效力值分别为 2.85 和 3.13. 其值已是与组分的 $\lg K_{ow}$ 是呈正比例关系的, 而与组分的溶解度呈反比例关系^[27](表4).

对于苯和甲苯在腐殖酸上的吸附, 直接选用 K_d 值利用式(8)进行线性拟合(图4), 可以得到 $\alpha \sigma$ 值, 用该值除以共溶剂效力值 σ , 即可得系数 α 值. 本实验计算得到乙醇对苯和甲苯在腐殖酸上的系数 α 值分别为 0.573 和 0.512(表4). 其值均是小于 1 的, 说明实际吸附能力要大于通过共溶剂效力推断出的吸附能力^[23-24], 其与上文讨论的溶液浓度标准化 (C_e/S_w) 后的数据分析结果相一致, 亦反映出乙醇可能使腐殖酸的“软碳”部分发生了溶胀, 增加了在其上的分配量. 对于苯和甲苯在黑炭上的吸附, 由于其吸附等温线具有一定的非线性性, 拟合出的 K_F 值受 n 值的影响较大, 为了尽量减少计算所带来的误差, 选用某一固定浓度下(苯和甲苯浓度为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时)的 K 值利用式(8)进行线性拟合(见图5). 同理, 可得到乙醇对苯和甲苯在黑炭上的系数 α 值分别为 1.245 和 1.188(表4). 其值是大于 1 的, 说明实际吸附能力要小于通过共溶剂效力推断出的吸附能力, 这部分吸附能力的降低亦反映出乙醇可能使黑炭的“硬碳”发生溶胀, 减少了其内外表面的吸附点位.

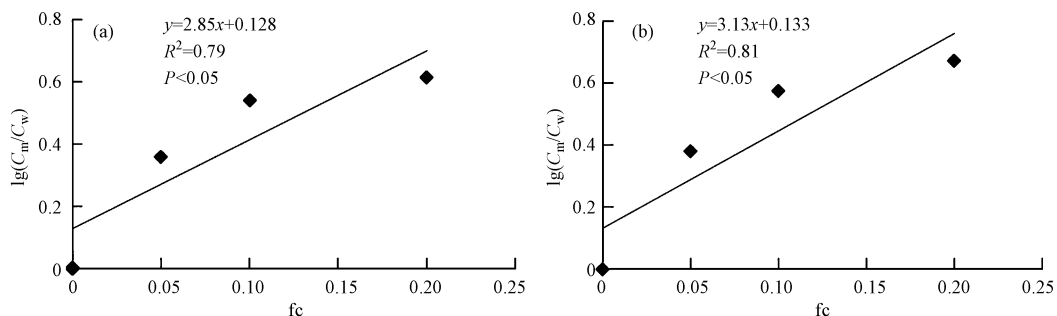
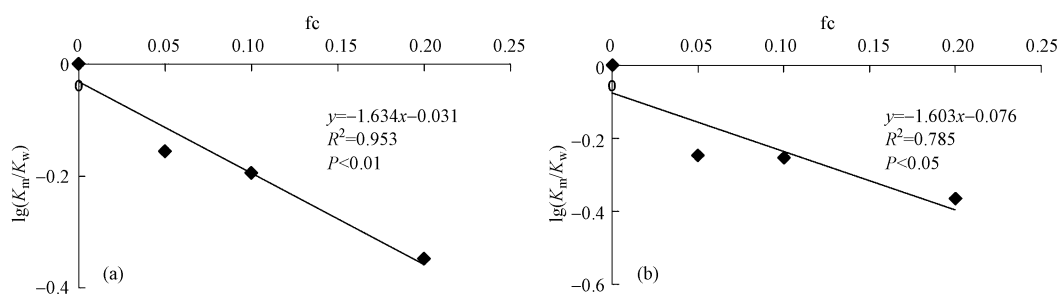


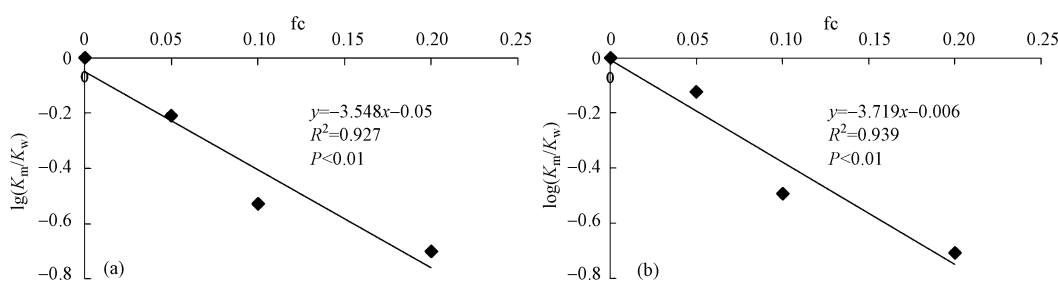
图3 $\lg(C_m/C_w)$ 值与乙醇体积分数的关系图

(a) 苯 Benzene, (b) 甲苯 Toluene

Fig.3 Relationship between $\lg(C_m/C_w)$ and volume fraction of ethanol

图 4 $\lg(K_m/K_w)$ 值与乙醇体积分数的关系图

(a) 苯在腐殖酸上 benzene with humic acid, (b) 甲苯在腐殖酸上 toluene with humic acid

Fig.4 Relationship between $\lg(K_m/K_w)$ and volume fraction of ethanol图 5 $\lg(K_m/K_w)$ 值与乙醇体积分数的关系图

(a) 苯在黑炭上 Benzene with black carbon, (b) 甲苯在黑炭上 Toluene with black carbon

Fig.5 Relationship between $\lg(K_m/K_w)$ and volume fraction of ethanol表 4 苯和甲苯 $\lg K_{ow}$, 溶解度与共溶剂模型参数值的关系Table 4 Correlation between $\lg K_{ow}$, water solubility and parameters of cosolvent model for benzene and toluene

目标化合物 Target compound	吸附剂 Adsorbent	$\lg K_{ow}$ [27]	溶解度 Solubility/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 15 °C)	σ	$\alpha\sigma$	α
苯 Benzene	腐殖酸 Humic acid	2.13	1680	2.85	1.634	0.573
	黑炭 Black carbon				3.548	1.245
甲苯 Toluene	腐殖酸 Humic acid	2.69	470	3.13	1.603	0.512
	黑炭 Black carbon				3.719	1.188

3 结论 (Conclusion)

(1) 腐殖酸以橡胶质的软碳为主, 吸附遵循线性分配, 而黑炭以玻璃态的硬碳为主, 相对于腐殖酸的线性吸附, 黑炭的吸附遵循一种发生在内外表面的位点限制的表面吸附过程, 黑炭对苯和甲苯表现出比腐殖酸高一到二个数量级的吸附容量。

(2) 乙醇具有共溶剂效力, 随着乙醇体积分数的增加, 苯和甲苯的溶解度是呈线性增加的, 而苯和甲苯在腐殖酸和黑炭上的吸附能力则逐渐减弱。

(3) 乙醇可能使土壤有机质发生溶胀, 一方面使土壤有机质中的“软碳”体积变大, 增大在其上的分配比例; 另一方面又使土壤有机质的“硬碳”内外表面的吸附点位变少, 减少在其上的吸附量。

参考文献 (References)

- [1] KARAPANAGIOTI H K, CHILDS J, SABATINI D A. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(23):4684-4690.
- [2] HUANG W L, PENG P A, YU Z Q, et al. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by

- soils and sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(7): 955-972.
- [3] CUYPERS C, GROTENHUIS T, KLAAS G.J. Nierop, 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.
- [4] WEBER W J, MCGINLEY P M, KATZ L E. A distributor reactivity model for sorption by soil and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10): 1955-1962.
- [5] LEBOEUF E J, WEBER W J. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(17): 3623-3631.
- [6] LUTHY R G, AIKEN G R, BRUSSEAU M L, et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3341-3347.
- [7] LIU P, ZHU D, ZHANG H, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1053-1060.
- [8] ZHANG J, HE M, LIN C, et al. Phenanthrene sorption to humic acids, humin, and black carbon in sediments from typical water systems in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 166(1-4): 445-459.
- [9] 罗炳佳.贵阳市某岩溶地区地下汽油污染物运移特征分析[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(1): 113-118.
- LUO B J. Analysis on the characteristics of underground gasoline pollutants migration in a certain karst region in Guiyang City [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(1): 113-118 (in Chinese).
- [10] 陈余道,朱学愚,武三三.淄博市临淄地区地下水源地石油烃污染特征[J]. *中国岩溶*, 1997, 16(1): 35-40.
- CHEN Y D, ZHU X X, WU S S. Pollution from of petroleum hydrocarbons in subsurface water sources of Linzi area in Zibo City [J]. *Carsologica Sinica*, 1997, 16(1): 35-40 (in Chinese).
- [11] 蒋亚萍,陈余道,朱义年,等.地下水中乙醇汽油溶解组分运移与生物降解的研究[J]. *水利学报*, 2009, 40(7): 878-884.
- JIANG Y P, CHEN Y D, ZHU Y N. Transport and biodegradation of ethanol blended monoaromatic hydrocarbons in groundwater [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2009, 40(7): 878-884 (in Chinese).
- [12] CORSEUIL H X, KAIPPER B I A, FERNANDES M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol[J]. *Water Research*, 2004, 38(6): 1449-1456.
- [13] POWERS S E, HUNT C S, HEERMANN S E, et al. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31: 79-123.
- [14] CHEN H, CHEN S, QUAN X, et al. Solubility and sorption of petroleum hydrocarbons in water and cosolvent systems[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2008, 20(10): 1177-1182.
- [15] BOUCHARD D C. Sorption kinetics of PAHs in methanol-water systems[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 34(1-2): 107-120.
- [16] RECKHORN S B F, ZUQUETTE L V, GRATHWOHL P, et al. Experimental investigations of oxygenated gasoline dissolution[J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2001, 127(3): 208-216.
- [17] 李克斌.土壤腐殖酸的提取及表征[J]. *陕西化工*, 1998, 27(4): 11-13.
- LI K B. Extraction and characterization of humic acid in soil[J]. *Shaanxi Chemical Industry*, 1998, 27(4): 11-13 (in Chinese).
- [18] LEE L S, BELIN C A, PINAL R, et al. Cosolvent effects on sorption of organic-acids by soils from mixed-solvents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(1): 165-171.
- [19] WOOD A. L, BOUCHARD D C, BRUSSEAU M L, et al. Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils[J]. *Chemosphere*. 1990, 21: 575-587.
- [20] BOUCHARD D C. Cosolvent effects on sorption isotherm linearity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 56(3-4): 159-174.
- [21] 党志,黄伟林,彭平安.天然地质样品有机质组成对非吸附-解吸的影响[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(4): 74-76.
- DANG Z, HUANG W L, PENG P A. The relationship between the composition of organic matter in natural geo-sorbents and sorption-desorption of phenanthrene[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(4): 74-76 (in Chinese).
- [22] 杨琛,黄伟林,傅家谟,等.不同类型的原煤对疏水性有机污染物的吸附与解吸[J]. *环境科学*, 2004, 25(6): 145-149.
- YANG C, HUANG W L, FU J M, et al. Sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants (HOCs) by different type of coal[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(6): 145-149 (in Chinese).
- [23] 齐亚超,张承东,王贺,等.黑碳对土壤和沉积物中菲的吸附解吸行为及生物可利用性的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 848-855.
- QI Y C, ZHANG C D, WANG H, et al. Effect of black carbon on sorption, desorption, and bioavailability of phenanthrene in soil and bohai sediment[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 848-855 (in Chinese).
- [24] 程广焕,孙明洋,罗玲,等.黑碳对沉积物中疏水性有机污染物的锁定作用与微生物降解的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(12): 2058-2067.
- CHENG G H, SUN M Y, LUO L, et al. Locking and biodegradation effects of hydrophobic organic contaminants (HOCs) by black carbon associated with sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12): 2058-2067 (in Chinese).
- [25] SPURLOCK F C, BIGGAR J W. Thermodynamics of organic-chemical partition in soils. 3. Nonlinear partition from water-miscible cosolvent solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(6): 1003-1009.
- [26] NZENGUNG V A, NKEDIKIZZA P, JESSUP R E, et al. Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(5): 1470-1475.
- [27] TEMESGEN GAROMA, LACY SKIDMORE. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2011, 23(11): 1865-1872.