

溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究

周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄 (中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:研究了采自官厅水库及周围水域的 6 种土壤及沉积物样品对多环芳烃类有机化合物——萘、菲、芘的吸附特性,应用 $^1\text{H-NMR}$ 对这 6 种土壤及沉积物样品中的溶解有机质的化学组成进行了测定,发现溶解有机质中芳香族和非极性脂肪族化合物的含量与 Freundlich 吸附容量 (K_f) 之间存在着密切关系, Freundlich 吸附指数 (n) 随着溶解有机质中极性基团的增多而降低,但是极性芳香族成分在吸附过程中主要充当有机溶剂相。另外,吸附质的化学特性对吸附也有重要影响, $\log K_f'$ 与 $\log K_{ow}$ (K_{ow} 为辛醇-水分配系数) 之间存在着线性关系。依据溶解腐殖质的两性特征及上述结论建立了一种快速吸附模型,但此模型还很难直接用于无极性有机污染物的吸附规律预测。

关键词:溶解有机质;天然吸附剂;多环芳烃;快速吸附模型

Influence of dissolved organic matter in sorption process of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments

ZHOU Yanmei, LIU Ruixia, TANG Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons naphthalene, phenanthrene and pyrene in six soil and sediment samples collected from Guanting Reservoir (Beijing, China) and its estuaries was investigated. The dissolved organic matters contained in these six soils and sediments were characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectra. It is considered that the sorption capacities (K_f) are closely interrelated with the aromaticity and nonpolar aliphaticity of dissolved organic matter. The Freundlich exponent (n) decreases with the increase of the polar group content in dissolved organic matter, but the role the polar aromatic component plays in sorption process is organic solvent. Furthermore, solute structure also influences the sorption and the relation between $\log K_f'$ and $\log K_{ow}$ (K_{ow} is octanol-water partition coefficient) is linear. A fast sorption model is established based on the amphiphilic property of dissolved organic matter and the results from experiment. However, it is difficult to apply this model to predict the sorption of nonpolar contaminants on natural sorbent.

Keywords: dissolved organic matter; natural sorbent; polycyclic aromatic hydrocarbons; fast sorption model;

疏水性有机污染物与天然吸附剂(土壤、沉积物、蓄水层和隔水层物质)之间的强烈作用和接下来的缓慢释放,将强烈影响有机污染物在环境中的迁移和最终命运,同时挑战环境质量标准的确立和有机物污染治理的彻底性^[1,2]。但是,有机物吸附与解吸机理并没有被彻底认识,定量关系还未确立。

早期的研究者发现天然吸附剂中的有机质在有机污染物吸附过程中充当着关键角色,并认为有机质在吸附过程中的作用与萃取过程中的有机溶剂相似^[3]。现在对吸附机理的研究已经从探讨有机质含量与吸附之间的关系发展到了建立有机质形态和化学组分与吸附之间的关

收稿日期:2002-11-15;修订日期:2002-11-24

基金项目:国家自然科学基金重点项目(20037010)

作者简介:周岩梅(1972—),女,博士研究生

系。“双相”模型的建立很好地解释了 20 世纪 90 年代早期发现的非线性吸附,此模型认为天然吸附剂中同时存在着“两相”有机质,即分配相有机质和特殊位相有机质。Weber 等人将“双相”吸附归结为“橡胶态”和“玻璃态”两种形态有机质的吸附^[4, 5],Chiou 等人则认为在大量与有机溶剂相类似的有机质中存在着少量高比表面碳质有机物(HSACM),如:炭黑、煤灰等,就是这少量的 HSACM 使吸附偏离了线性^[6, 7]。

溶解有机质同样是影响有机物吸附的重要因素。最初认为腐殖酸是以单个两性大分子形态存在于水溶液中,Wershaw 首先假定了溶解有机质的类胶束结构,他认为可溶性腐殖质分子在水溶液中可以凭借疏水作用和氢键组成规则的集合体,集合体内部是疏水性的,而外壳是由亲水基团构成^[8]。最近,Conte 等人才提出直接的证据证明,腐殖酸大分子并不是完全的聚集体,而是相对较小的分子凭借分子内疏水力而结合成的集合体^[9]。集合体内的疏水区域是公认的非离子型有机物的最佳吸附位,而且此区域的吸附类似于液-液萃取。

目前对有机物吸附的研究多集中于固体有机质。本文应用¹H-NMR 对 6 种土壤和沉积物中的溶解有机质化学特性进行了测定,研究了溶解有机质化学组成与多环芳烃类有机物(萘、菲、芘)吸附之间的定量关系,并在实验和文献的基础上建立了快速吸附模型。

1 实验部分

1.1 实验仪器与实验材料

总有机碳分析仪(Apollo 9000 型, Tekmar-Dohrmann 公司),比表面测定仪(ASAP 2000 型, Micromeritics 公司),等离子体发射光谱仪(ICP-AES ULTIMA, Jobin Yvon Emission Horiba 集团),激光粒度分析仪(Mastersizeer 2000 型, Malvern 有限公司),高压液相色谱仪(10A, Shimadzu 公司),C-18 反向流动柱(4.6 ×250mm, Agilent 公司),500 MHz 核磁共振光谱仪(Avance DPX 型, Bruker 股份有限公司)。

吸附实验所用萘、菲、芘、CaCl₂、NaN₃ 等化学试剂均为分析纯,萘、菲、芘标准曲线则用色谱纯测定。萘、菲、芘的物化参数列于表 1。

实验用 6 种土壤及沉积物样品全部采自官厅水库及周围水域,所有样品自然风干并过 240 目尼龙筛。样品总有机碳(TOC)及溶解有机碳(DOC)含量,比表面积(SSA),阳离子交换容量(CEC)及粒度分布均按标准方法进行测定,结果列于表 2。

1.2 吸附实验

将过量的萘、菲、芘分别加入到 0.005 mol/L CaCl₂ 和 100 mg/L NaN₃ 的混合溶液中,超声处理 1 h,在摇床上振荡过夜,用玻璃纤维滤膜抽滤,滤液作为萘、菲、芘的储备液。菲和芘储备液制备过程中可加入少量的甲醇(体积比 < 1%),以增加溶解度。用 0.005 mol/L CaCl₂ 和 100 mg/L NaN₃ 的混合溶液将各储备液稀释到 1%~100%(体积比)作为吸附实验用溶液。

表 1 多环芳烃类物质萘、菲、芘的理化特性

Table 1 Physicochemical properties of naphthalene, phenanthrene and pyrene

	萘	菲	芘
原子量, g/mol	128.17	178.23	202.3
熔点, °C	80	101	156
水中溶解度, mol/L	2.46×10^{-4}	7.24×10^{-6}	6.62×10^{-7}
正己烷中溶解度, mol/L	1.304	0.463	0.097
苯中溶解度, mol/L	3.26	2.27	0.697
溶解度系数, (cal/mL) ^{1/2}	9.9	9.8	10.6
辛醇-水分配系数	2.29×10^3	3.72×10^4	1.51×10^5
熔解热, kcal/mol	4.61	4.45	4.20

称取 0.1 ~ 1 g 土壤或沉积物样品加入到具塞锥形瓶内,再分别加入 10 ~ 20 mL 按上述方法制备好的萘、菲、芘溶液,锥形瓶立即用封口膜密封并放在摇床上振荡 60 h,然后以 10000 g 转速离心 30 min,上清液直接用高压液相色谱仪进行测定,流动相 80 %甲醇:20 %水,90 %甲醇:10 %水和 95 %甲醇:5 %水分别对应于萘、菲、芘,测定波长分别为 210、240、230 nm,流速均为 1 mL/min. 吸附试验和空白实验分别重复 3 次,以降低实验误差.

表 2 官厅土壤及沉积物样品的理化特性

Table 2 Physicochemical properties of Guanting soil and sediment samples

	TOC, %	DOC, %	SSA, m ² /g	CEC, cmol(+) /kg	粘土, %	粉砂, %	砂土, %
妫河土壤	0.610	0.0043	16.68	6.15	6.06	70.49	23.44
妫河沉积物	0.533	0.0064	12.09	5.47	4.54	71.97	23.49
北寨河土壤	0.300	0.0032	11.99	3.62	3.90	62.03	34.08
妫桥沉积物	0.809	0.0167	24.54	7.95	8.43	81.19	10.38
官厅沉积物 1	1.47	0.0277	47.21	18.28	14.72	84.59	1.09
官厅沉积物 2	1.42	0.0239	37.57	11.47	11.39	86.24	2.37

1.3 ¹H-NMR 测定

0.1g 土壤或沉积物样品与 1 mL 99.9 % D₂O 混合并在摇床上振荡 60 h,以 1000 r/min 转速离心 30 min,上清液直接用于¹H-NMR 测定.测定条件为:探针直径 5 mm,循环延迟时间 1 s,扫描宽度 8012 Hz(16 ppm),谱线展宽 3.00 Hz,扫描次数 1000 次,测定温度 295 K.将¹H-NMR 谱按照化学位移粗略的分成 5 个部分:0 ~ 2.8 ppm 为无极性脂肪族化合物,2.8 ~ 4.2 ppm 为极性脂肪族化合物,4.7 ~ 4.9 ppm 为极性芳香族化合物,7.1 ~ 7.6 ppm 为非极性芳香族化合物,8.1 ~ 8.6 ppm 为羧酸及醛、酮化合物.选定的 6 种官厅土壤及沉积物中的溶解有机质的¹H-NMR 谱图见图 1,各个部分的相对含量见表 3.

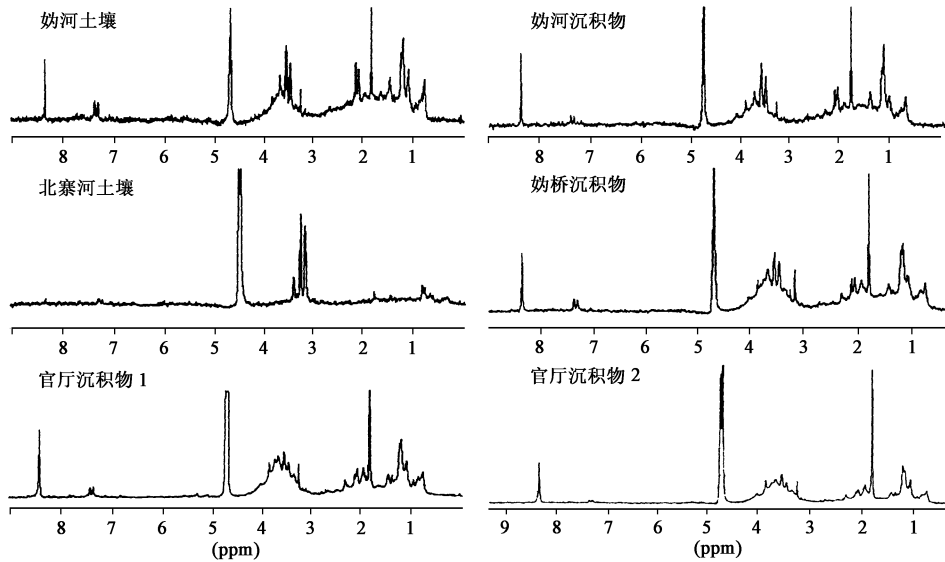


图 1 六种官厅土壤及沉积物溶解有机质的¹H-NMR 谱图

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of dissolved organic matter contained in six Guanting soil and sediment samples

表 3 由¹H NMR 谱图测定的官厅土壤及沉积物溶解有机质各官能区域相对含量

	化学位移				
	0—2.8 ppm	2.8—4.2 ppm	4.7—4.9 ppm	7.1—7.6 ppm	8.1—8.6 ppm
妫河土壤	67.72	27.90	0	2.33	2.04
妫河沉积物	64.05	30.54	0	2.82	2.09
北寨河土壤	37.12	57.53	0	3.38	1.76
妫桥沉积物	59.63	36.70	0	1.57	2.09
官厅沉积物 1	56.60	38.38	0	1.41	3.61
官厅沉积物 2	48.81	35.67	11.53	0.73	3.25

2 结果与讨论

2.1 Freundlich 吸附参数与溶解有机质中各类有机化合物之间的关系

无极性有机污染物在天然吸附剂上的吸附通常可用 Freundlich 吸附等温式描述:

$$\Gamma = K_f C_{\text{HOC}}^n$$

其中 Γ 为吸附量, K_f 为 Freundlich 吸附系数,代表吸附能力的大小, C_{HOC} 为吸附质在吸附平衡时的浓度, n 为 Freundlich 吸附指数,表征吸附等温线偏离线性吸附的程度. 当 n 值不同时, Freundlich 系数 K_f 具有不同的量纲,不能进行直接对比. 因此,本文采用了改进 Freundlich 吸附等温式^[10]:

$$\Gamma = K_f' C_r^n$$

其中 C_r 为相对浓度 ($C_r = C_{\text{HOC}}/S_w$, S_w 为吸附的水溶解度),是一无量纲量, K_f' 为改进 Freundlich 吸附系数. 由此可见, n 不同时, K_f' 量纲仍然一致,可以进行直接对比. 本文 Freundlich 吸附参数由改进 Freundlich 吸附等温式的对数式求得,选定的 6 种官厅土壤和沉积物样品对多环芳烃有机物萘、菲、芘的吸附参数列于表 4,吸附曲线列于图 2.

表 4 六种官厅土壤和沉积物样品对多环芳烃类有机物萘、菲、芘的吸附参数

		妫河土壤	妫河沉积物	北寨河土壤	妫桥沉积物	官厅沉积物 1	官厅沉积物 2
萘	K_f'	67.79	71.31	52.89	81.36	97.11	160.10
	n	0.9212	0.8955	0.6618	0.8330	0.8389	0.8569
	R^2	0.973	0.970	0.992	0.940	0.990	0.986
菲	K_f'	70.35	83.92	59.35	108.05	137.37	232.65
	n	0.9067	0.8606	0.6240	0.8018	0.8020	0.7988
	R^2	0.995	0.977	0.997	0.984	0.991	0.996
芘	K_f'	76.77	98.29	63.61	124.42	195.38	364.52
	n	0.8905	0.8369	0.5880	0.7798	0.7590	0.7310
	R^2	0.994	0.933	0.997	0.996	0.996	0.997

以 6 种官厅水库土壤及沉积物溶解有机质内无极性脂肪族化合物的绝对含量对数值 ($\log f_{\text{al}}$) 为横坐标,改进 Freundlich 吸附系数 K_f' 的对数值为纵坐标作图,得到图 3. 从图中可以看出,无极性脂肪族化合物与吸附容量的相关性并不明显(相关系数 $R^2 < 0.8$),但是如果将官厅沉积物 2 去掉(如图 4),无极性脂肪族化合物含量与 $\log K_f'$ 有非常好的线性关系(相关系数 $R^2 > 0.9$). 以溶解有机质内无极性芳香族化合物的绝对含量对数值 ($\log f_{\text{ar}}$) 为横坐标,改进

Freundlich 吸附系数 K_f' 的对数值为纵坐标作图,得到图 5,再以无极性和极性芳香族有机物绝对含量总和的对数值 ($\log f_{\text{ali}}$) 为横坐标,改进 Freundlich 吸附系数 K_f' 的对数值为纵坐标作图,

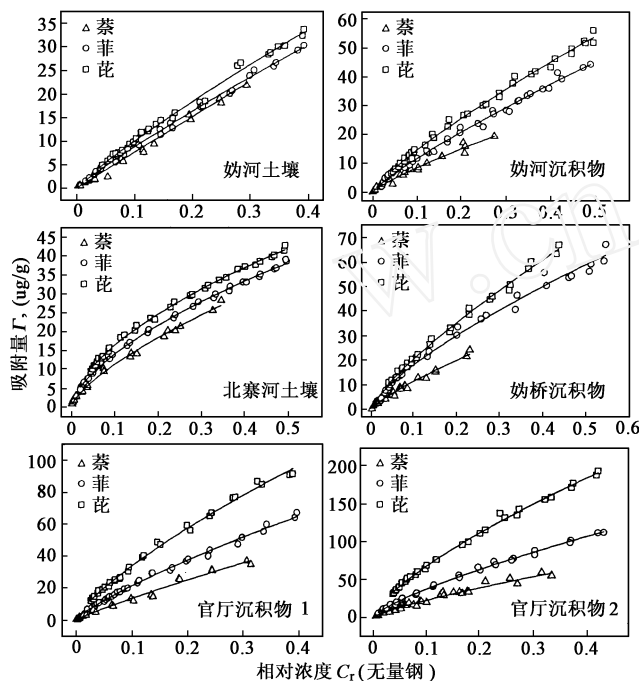


图 2 官厅土壤和沉积物样品对多环芳烃有机物萘、菲、芘的吸附曲线

Fig. 2 Sorption isotherms of naphthalene, phenanthrene and pyrene to Guanting soils and sediments

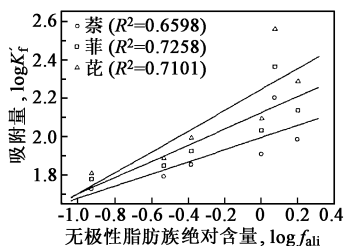


图 3 $\log K_f'$ 与 $\log f_{\text{ali}}$ 的相关性(包括官厅沉积物 2)

Fig. 3 Correlation between $\log K_f'$ and $\log f_{\text{ali}}$ (including Guanting sediment 2)

得到图 6. 从这两幅图中可以看出,溶解有机质内无极性芳香族化合物与 $\log K_f'$ 无明显线性关系(相关系数 $R^2 < 0.8$),但是芳香族化合物的总和却与 $\log K_f'$ 有线性关系(相关系数 $R^2 > 0.95$),另外,虽然与脂肪族化合物相比芳香族化合物的含量非常低,但就是这少量的芳香族化合物对 K_f' 的贡献却比脂肪族大. 由此可见:天然吸附剂中溶解有机质内的无极性脂肪族有机物和芳香族有机物对吸附都有贡献,但芳香族化合物对多环芳烃类吸附质的吸附作用比脂肪族化合物强得多,这与相似相溶理论一致,说明多环芳烃化合物由水溶液中进入溶解有机质集合体内类似于从水相进入有机溶剂相. 另外,溶解有机质分子都比较大,极性芳香族腐殖质主要充当有机溶剂相,而其离子交换作用比较弱.

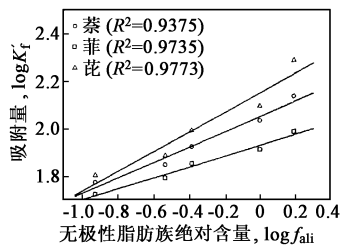


图 4 $\log K_f'$ 与 $\log f_{\text{ali}}$ 的相关性(不包括官厅沉积物 2)

Fig. 4 Correlation between $\log K_f'$ and $\log f_{\text{ali}}$ (excluding Guanting sediment 2)

Freundlich 指数 n 的大小是由吸附剂溶解和不溶部分表面的电荷及带电基团的性质决定的. 溶解部分极性基团越多,表面所带电荷越多,在不溶部分占据的带电吸附位越多,与不溶部分的结合能力越强. 从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中可以看出,北寨河土壤溶解有机质所含极性基团最高(57.73%),其 n 值最小(0.6618, 0.624, 0.588 对应于萘、菲、芘),妣河土壤极性物质最少(27.9%), n 值最大(0.9212, 0.9067, 0.8905 对应于萘、菲、芘),妣桥沉积物和官厅沉积物 1 极性物质含量相当, n 值也很接近(0.8330, 0.8018, 0.7798 对应于妣桥沉积物, 0.8389, 0.8020,

0.7590 对应于官厅沉积物 1)。但是,官厅沉积物 2 极性物质含量仅次于北寨河土壤, n 值却比勃桥沉积物和官厅沉积物 1 大。此现象进一步验证了溶解极性芳香族腐殖质对多环芳烃类有机物的分配作用。

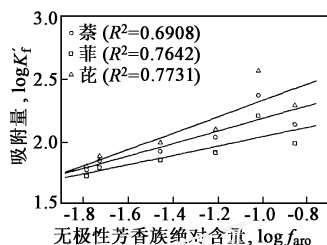


图 5 $\log K_f'$ 与 $\log f'_{aro}$ 的相关性 (无极性芳香族)

Fig. 5 Correlation between $\log K_f'$ and $\log f'_{aro}$
(nonpolar aromaticity)

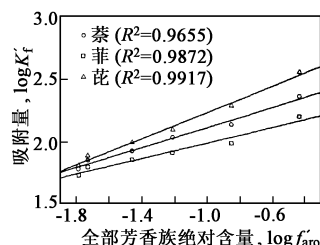


图 6 $\log K_f'$ 与 $\log f'_{aro}$ 的相关性 (全部芳香族)

Fig. 6 Correlation between $\log K_f'$ and $\log f'_{aro}$
(total aromaticity)

2.2 Freundlich 吸附参数与吸附性质之间的关系

吸附质的性质对其在天然吸附剂上的吸附同样具有重要意义。从表 4 中可以看出,对于同一种吸附剂(本实验所用的),按照蔡、菲、芘的顺序,吸附容量(K_f')依次增加,偏离线性的程度(n)也依次增加。如果多环芳烃类有机物是以分配的形式进入溶解腐殖质集合体内的,依据 Flory-Huggins 理论,分配系数(K_p)与其辛醇-水分配系数(K_{ow})之间存在着以下关系:

$$K_p = pK_{ow}^q$$

其中 p , q 为常数。以辛醇-水分配系数的对数值为横坐标, Freundlich 吸附系数的对数值为纵坐标作图(图 7), 本研究所用的六种吸附剂全部符合上述关系, 再一次证明了溶解腐殖质对多环芳烃类有机物的作用是分配作用。另外, Chiou 等人也曾得出过类似的结论。

2.3 快速吸附模型的建立

快速吸附模型的建立依据以下三点: (1) 天然颗粒物中的有机质以两种形态存在: 无定形的橡胶态和高密度的玻璃态。橡胶态有机质遇到水溶液时, 发生溶胀现象并能从颗粒物上溶解下来; 玻璃态有机质相对稳定, 基本不溶解。发生在橡胶态有机质上的吸附是吸附容量低、快速(只需几天就可达到平衡)、无竞争的线性吸附; 发生在玻璃态有机质上的吸附是吸附容量高、缓慢(几个月或几年才可达达到平衡)、有竞争的非线性吸附^[4, 11]。(2) 从天然颗粒物上溶解下来的腐殖质以两性、准胶束结构存在于水溶液中。类似于真

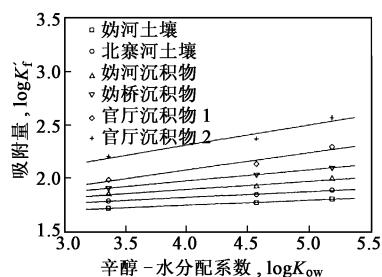


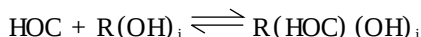
图 7 $\log K_{ow}$ 与 $\log K_f'$ 之间的相关性

Fig. 7 Relation between $\log K_{ow}$ and $\log K_f'$

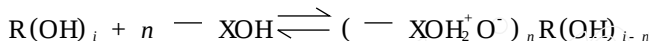
正的胶束, 此类准胶束也有两个区域: 相对稳定的非极性中心和由极性基团构成的极性外壳, 无极性的中心区域类似于有机溶剂, 无极性有机污染物以分配的形式进入其中, 带电荷外壳则以离子交换方式与无机离子和矿物质带电反应位作用^[8, 12]。(3) 与矿物质表面作用再次吸附到颗粒物上的腐殖质以膨胀双模结构存在, 无极性有机污染物仍然以分配形式进入其内^[8]。假设: (1) 对于同一颗粒物, 溶解下来的有机质结构组成一致。(2) 快速吸附(几天)过程, 颗粒物中的玻璃态有机质对无极性有机物的吸附忽略不计, 溶解腐殖质与玻璃态有机质之间的作用仍

保持平衡. (3) 水溶液条件下, 由于水分子和溶液中各种离子的竞争, 颗粒物中的矿物质及微孔对无极性有机污染物的吸附忽略不计. 因此, 快速吸附过程主要包括以下 6 个过程:

(1) 疏水性有机物在溶解腐殖质上的分配过程



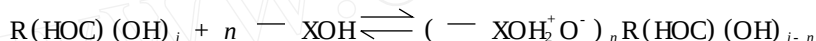
(2) 溶解腐殖质与颗粒物中的矿物质之间的离子交换反应



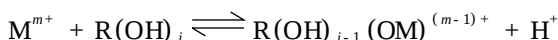
(3) 疏水性有机物与颗粒物上膨胀态腐殖质的分配作用



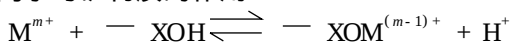
(4) 已吸附疏水性有机物的腐殖质与矿物质表面的作用



(5) 水溶液中的带电离子与溶解腐殖质的作用



(6) 水溶液中的带电离子与矿物质的作用



过程(1)、(3)为线性分配过程, 过程(2)、(4)应用两性表面活性剂在固-液两相间作用的通用公式^[13, 14], 固定溶液的离子强度及 pH 值(即忽略过程(5)和(6)对吸附的影响), 则快速吸附等温式为:

$$\Gamma = \left(\frac{\Gamma_{\infty}^{n_2} K_2^{n_2} K_3^{n_2} f_R^{n_2}}{\Gamma_{\infty}^{n_1} K_1^{n_1} K_4^{n_1} f_R^{n_1}} \right)^{\frac{1}{n_2 - n_1}} \cdot C_{\text{HOC}}^{\frac{n_2(1-n_1)}{n_2 - n_1}}$$

其中 Γ_{∞} 、 Γ'_{∞} 分别为溶解腐殖质和已吸附吸附质的溶解腐殖质在矿物质上的理想饱和吸附量, K_1 、 K_3 分别为疏水性有机物在溶解腐殖质和膨胀腐殖质上的分配系数, K_2 、 K_4 分别为溶解腐殖质和已吸附吸附质的溶解腐殖质在矿物质上的反应系数, f_R 、 f'_R 分别代表溶解腐殖质和膨胀腐殖质中充当有机溶剂的有机物的含量, n_1 、 n_2 分别为矿物质一个吸附位上腐殖质和已吸附吸附质的腐殖质的个数, 此式实际上就是 Freundlich 吸附等温式. 本文采用改进 Freundlich 吸附等温式^[10], 则:

$$K_f' = \left(\frac{\Gamma_{\infty}^{n_2} K_2^{n_2} K_3^{n_2} f_R^{n_2}}{\Gamma_{\infty}^{n_1} K_1^{n_1} K_4^{n_1} f_R^{n_1}} \right)^{\frac{1}{n_2 - n_1}} \cdot S_w^{\frac{n_2(1-n_1)}{n_2 - n_1}}$$

$$n = \frac{n_2(1-n_1)}{n_2 - n_1}$$

如果溶液中的腐殖质与再次被吸附的腐殖质结构完全一致(即 $f_R = f'_R$), 则 $\log K_f'$ 与 $\log f_R$ 呈线性关系. 从图 4 和图 6 可以看出, 溶解有机质中, 无论芳香族含量还是非极性脂肪族含量, 都与吸附容量存在着这种关系, 由此可见快速吸附等温式具有一定的应用性, 同时也证明了此模型的正确性. 假设疏水性有机物在溶解腐殖质和膨胀腐殖质上的分配系数相等($K_1 = K_3$), 依据 Flory-Huggins 理论($K_p = pK_{ow}^d$), $\log K_f'$ 与 $\log K_{ow}$ 之间也应是线性的, 图 7 表明本研究所用六种天然吸附剂全部符合, 再一次证明了此模型的可靠性. 但是, 快速吸附等温式中包含着许多参数, 而这些参数与吸附剂和吸附质的理化性质有关, 是吸附剂、吸附质各种性质作用的结果, 因此此模型还不能直接用于预测疏水性有机污染物在天然吸附剂上的吸附.

3 结论

(1)天然吸附剂中溶解有机质内非极性脂肪族有机物和全部芳香族有机物含量的对数与吸附容量的对数呈线性关系,吸附质是以分配的形式进入溶解腐殖质,非极性脂肪族有机质及芳香族有机质在吸附过程中充当有机溶剂相。

(2)天然吸附剂中溶解有机质内极性脂肪族有机物含量与 Freundlich 指数 n 有一定关系, n 随着极性脂肪族有机质含量的增加而降低。

(3)多环芳烃类吸附质的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 与吸附容量 (K_f) 有很好的相关性, $\log K_f'$ 与 $\log K_{ow}$ 呈线性关系。

(4)依据文献推导出了快速吸附模型,实验结果与模型基本相符,但直接将此模型用于有机物吸附的预测还有一定的困难。

参考文献:

- [1] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbent [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(12): 3341—3347
- [2] Weber Jr W J, Leboeuf E J, Young T M, *et al.* Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences [J]. *Wat. Res.*, 2001, 35(4): 853—868.
- [3] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds [J]. *Science*, 1979, 206(4420): 831—832
- [4] Huang W L, 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(6): 1703—1710
- [5] Huang W L, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rate [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(12): 3549—3555
- [6] Chiou C T, Kile D E, Rutheford D W, *et al.* Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(7): 1254—1258
- [7] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(3): 338—343
- [8] Wershaw R L. Model for humus in soils and sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(5): 814—816
- [9] Conte P, Piccolo A. Conformational arrangement of dissolved humic substances: influence of solution composition on association of humic molecules [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(10): 1682—1690
- [10] Camo A M, Hundal L S, Thompson M L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(20): 4363—4369
- [11] Weber Jr W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationship under nonequilibrium conditions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(10): 881—888
- [12] Rav-Acha C, Rebhun M. Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment [J]. *Wat Res*, 1992, 26(12): 1645—1654
- [13] Zhu B Y, Gu T R. General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 1. Theoretical [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans. ()*, 1989, 85(11): 3813—3817
- [14] Zhu B Y, Gu T R, Zhao X L. General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interfaces. Part 2. Applications [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans.*, 1989, 85(11): 3819—3824