

菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究

周尊隆^{1,2}, 卢媛², 孙红文²

(1.浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2.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:在 300、500 和 700 °C 3 种条件下加热木屑制备得到 3 种黑炭, 并对其结构和组成进行了表征。通过吸附动力学实验和平衡吸附实验, 研究了菲在这些黑炭样品上的吸附动力学和平衡吸附, 分别应用拟一阶、拟二阶和叶洛维奇 3 种动力学模型及 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行了拟合。结果表明, 菲在黑炭样品上的吸附可以分为极快吸附、快吸附和慢吸附 3 个阶段, 拟一阶动力学和叶洛维奇动力学方程仅能对菲在黑炭上吸附动力学的某个阶段拟合较好, 而拟二阶动力学模型可较好地拟合菲的整体吸附动力学过程。说明菲在黑炭上的吸附由多个过程控制, 水膜扩散、吸附剂颗粒表面扩散和吸附剂内部微孔扩散等多个过程导致了其吸附动力学的复杂性。在快吸附阶段, 菲在各个黑炭上吸附动力学的差异, 主要受黑炭疏水性影响。Freundlich 模型对吸附等温数据的拟合结果进一步证实, 多环芳烃菲在黑炭样品上的吸附受多种机制影响。

关键词:黑炭; 菲; 吸附; 动力学

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)03-0476-05

Sorption Kinetics and Isotherms of Phenanthrene in Charcoals with Different Properties

ZHOU Zun-long^{1,2}, LU Yuan², SUN Hong-wen²

(1.College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2.MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract:Three charcoals were obtained by heating sawdust at 300, 500 and 700 °C, respectively. The structures and compositions of the charcoals were characterized. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene onto these charcoals were determined. The data were fitted to the pseudo-first-order, the pseudo-second-order, the Elovich kinetic, and the Freundlich models, respectively. The sorption was divided into very fast, fast and slow stages. The pseudo-second-order model fitted the sorption kinetics data well over the entire sorption duration; The pseudo-first-order and Elovich models did comparatively well for only selected sorption periods. These observations indicated that multi-processes controlled the sorption of phenanthrene on charcoals including diffusion into water film, diffusion on particle surfaces of the charcoals, and diffusion in the internal micropores, which resulted in the observed complexity in the sorption kinetics. The differences in fast sorption on charcoals were attributed to their varying hydrophobicities. The results from the Freundlich model analysis further suggested that the multiple processes controlled the sorption of phenanthrene onto charcoals.

Keywords: charcoal; phenanthrene; sorption; kinetics

黑炭是天然土壤/底泥系统中的重要组分, 在天然土壤/底泥中, 黑炭一般占 1%~10% 的有机碳^[1-3]。虽然黑炭含量很低, 但黑炭对多环芳烃等疏水性有机物 (HOCs) 的吸附能力仍然很强。因此, 黑炭对 HOCs 在土壤环境中的迁移、归趋以及生物可利用性的影响很

显著^[4-6]。近 10 年来, 一系列研究表明, 土壤有机质是一个不均一的体系, HOCs 在土壤或底泥上的宏观吸附行为是由一系列在土壤不定形有机质、矿物质和黑炭物质上的线性、非线性微观过程的加和结果。而黑炭等高比表面积的碳素物质是造成 HOCs 吸附非线性的主要因素^[7-8]。但是, 近年的研究表明, 由于黑炭来源、生成条件、化学组成的不同, 黑炭类物质本身也具有异质性, 因此其对 HOCs 的吸附行为也具有复杂性。有文献提出^[4,9-11], 黑炭对 HOCs 的吸附, 一部分仍遵循分配原理的线性吸附, 受黑炭结构中的不定形脂

收稿日期: 2009-08-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20737002)

作者简介: 周尊隆, 男, 讲师, 主要从事土壤和水的有机污染控制研究。

E-mail: zhouzunlong@mail.nankai.edu.cn

通讯作者: 孙红文 E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

肪碳或芳香碳组分控制,动力学过程较快(见后面分析的快过程);而另一部分为与微孔填充及表面吸附有关的非线性吸附,动力学过程较慢。然而,对于黑炭的结构和性质如何影响其对 HOCs 的吸附动力学,还缺乏深入细致的研究。

本文通过控制前处理温度,自制了性质各异的黑炭样品,并利用现代仪器分析方法对其性质进行了表征。研究了这些黑炭样品对代表性 HOCs,多环芳烃菲的吸附动力学和等温线,并进行了模型拟合和讨论。

1 材料与方法

1.1 样品制备

本文所用的黑炭前体为松木 (*Pinus massoniana* Lamb.) 锯屑。将废锯屑清洗,风干后填满于密闭坩埚中,并放入预热的马弗炉中。在 300、500、700 °C 下缺氧加热 4 h,获得不同黑炭样品,分别标记为 PC300、PC500、PC700。待样品冷却后置于研钵中研磨均匀,过 125 μm 筛子,储存在广口瓶中并放于干燥器中备用。

1.2 样品表征

对 3 种黑炭样品分别进行元素分析、比表面积测定和 ^{13}C NMR 图谱分析,其方法如文献[12]所述,分别采用元素分析仪 (Elementar vario EL, German)、BET 比表面积仪 (AutoSorb-1-MP, Quantachrome, USA) 和 CP/MAS- ^{13}C NMR (Varian Infinity-plus-400MHz NMR spectrometer, USA) 进行测量。

1.3 吸附实验

准确称取一定量的菲 (>98%, Acros Co., 新泽西, 美国), 溶解在甲醇 (HPLC 级, 康科德化学试剂公司, 天津) 中, 制成储备液, 于 4 °C 的冰箱保存备用。吸附实验所用的水溶液均采用超纯水 (Milli-Q) 配制。所用背景溶液含有 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , 提供一定的离子强度; 并加入 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 , 用来抑制微生物活性。最后用 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 将背景溶液的 pH 值调至 7.0。

动力学实验采用背景溶液将储备液稀释成 800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的非溶液。非溶液中甲醇含量最高不超过 0.1%, 以避免助溶效应。分别在 40 mL 样品瓶中加入 5 mg 黑炭粉末和 40 mL 非溶液。塞紧盖子, 用聚四氟乙烯带子密封, 摇匀后水平置于恒温摇床上, 避光振荡。振荡条件为: (20 $\pm$ 1) °C、250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。分别在 20、40 min 和 1、2、4、8、12、24、72、120、168、240、360、480

h 将样品瓶取出, 在 1 500 g 下离心 20 min, 使固液分离, 取上清液待测。

平衡吸附批实验也在同样的条件下进行, 设置一系列菲的初始浓度, 使得吸附平衡时菲的液相浓度不超过其溶解度的 85%, 根据动力学实验结果, 菲的平衡吸附实验进行 360 h。实验进行两个平行。

1.4 化合物分析

溶液中菲的浓度使用高效液相色谱仪 (HPLC) (Shimadzu LC10A 型, 带荧光检测器 RF10AXL, 日本) 分析。色谱柱为 Symmetry, 3.5 μm , 4.6 mm $\times$ 150 mm C18 柱 (Waters, Ireland)。流动相为 8:2 (V/V) 的乙腈/水溶液 (乙腈, HPLC 级, 康科德化学试剂公司, 天津), 流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。荧光检测器条件激发波长 250 nm, 发射波长 364 nm。菲的浓度使用外标法定量。空白实验的结果表明, 在整个动力学实验过程中, 菲由于挥发和吸附在瓶壁上产生的损失不超过整个反应总量的 2%, 因此固相上的菲浓度通过质量平衡计算而得。

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

3 种自制黑炭物质的元素组成、比表面积和 ^{13}C NMR 结果列于表 1 中, ^{13}C NMR 谱图略。相比于其前体物木屑, 在不同加热温度下获取的 3 种黑炭 PC300、PC500、PC700, 碳含量显著增加, 且碳含量随着加热温度的升高而增加, 从木屑的 48.66% 增加到 PC700 的 89.59%; 氧含量明显降低, 从木屑的 43.2% 降低到 PC700 的 4.82%; 氢含量逐步降低, 从木屑的 6.89% 降低到 PC700 的 1.91%。元素比 (H/C、O/C、(N+O)/C) 可以用来表征材料的极性, 随着加热温度的提高, 黑炭样品的极性逐渐降低。随着加热温度的提高, 黑炭材料的比表面积 (SSA) 显著增加。3 种黑炭样品的芳香度比原来的木屑显著增加, 并随处理温度的增加而增加。

表 1 3 种黑炭样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the three charcoals

样品	元素组成 /wt%				灰分/ wt%	原子比			SSA/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	芳香 度 /%
	C	H	N	O		H/C	O/C	(N+O)/C		
木屑 ^b	48.66	6.89	ND ^b	43.2	1.25	1.70	0.67	0.67	ND ^b	21.2
PC300	61.86	4.83	0.89	30.17	2.25	0.93	0.37	0.38	15.4	72.8
PC500	81.63	3.50	1.04	10.79	3.04	0.51	0.10	0.11	76.5	79.4
PC700	89.59	1.91	0.87	4.82	2.81	0.26	0.04	0.04	376.3	80.7

注: ^a 样品的芳香度是将 NMR 图谱中的化学位移 108–162 处的峰面积进行积分后得到的; ^b 木屑数据引自文献[13]。

2.2 菲的吸附动力学

2.2.1 菲的吸附动力学

黑炭样品对菲的吸附动力学如图1所示。3种黑炭对菲的吸附动力学特征既有区别,又有相同之处。总的来说,吸附动力学分为3个阶段,即极快阶段、快阶段和慢阶段。极快阶段发生在24 h内,菲的吸附量随时间呈急剧增加,吸附完成了25%~30%;而快阶段发生在24~168 h内,在这个阶段内,菲的吸附量随时间呈仍有显著增加,占全部吸附量的50%以上。在快吸附阶段,菲在PC500上的吸附过程明显慢于另外两种黑炭。168 h以后,菲在3种黑炭上的吸附显著减缓并明显趋同,在168~480 h之内,菲的吸附量仍占全部吸附量的10%左右。在极快吸附阶段,3种黑炭样品动力学过程几乎一致,而其快吸附阶段则出现了分化。这主要是由于极快吸附阶段主要由有机物在黑炭样品表面水膜的扩散过程决定,与黑炭的表面水膜性质相关;而快吸附是有机物取代黑炭表面的水分子,真正吸附在黑炭内外表面的过程,这与黑炭样品的疏水性密切相关。以168 h为区分,其后的慢吸附阶段是多环芳烃分子进入黑炭内部微孔过程。因此,3种样品的慢吸附过程表现出相似的特征。

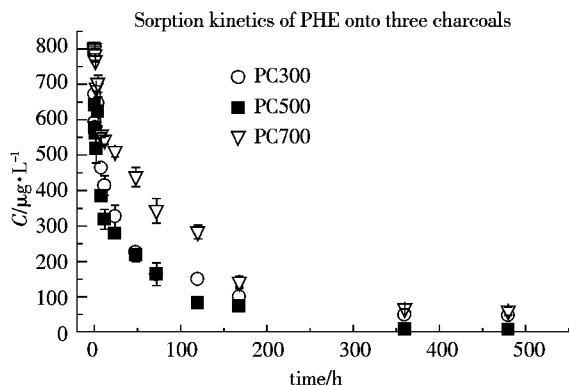


图1 菲在3种黑炭样品上的吸附动力学曲线
Figure 1 Phenanthrene sorption kinetics onto PC300, PC500 and PC700

2.2.2 吸附剂结构对菲吸附动力学的影响

如上所述,随着加热温度的升高,黑炭样品碳含量显著增加,氢含量逐步降低。导致H/C从木屑的1.70逐渐降低到0.26,这说明在温度上升的过程中,烷烃可能发生了裂解,有机质发生了缩合。而O/C或者(N+O)/C原子比也随着温度的上升,逐步下降,也说明了木屑中烷烃的缩聚作用。在24 h之后,PC500上多环芳烃的吸附速度明显变慢,而PC300和PC700上的吸附速度较快。一般理论认为,多环芳烃类物质在黑炭上的吸附过程是由疏水作用驱动的,因此,样

品的疏水程度越大,则吸附越容易发生。黑炭的疏水性,则主要是由样品的极性、脂肪度和芳香度共同决定。增加芳香度和脂肪度均使得黑炭的疏水性增加。而极性越强,疏水性越弱。由表1可以发现,3种样品的芳香度和极性变化规律使得疏水性增强,而脂肪度变化规律使得极性减小。因此,黑炭的极性、脂肪度或者芳香度变化规律均不能单独解释疏水性变化。Chafetz和Xing^[20]指出,脂肪碳和芳香碳均是容纳憎水性有机物的有效疏水组分。因此,随着温度的上升,黑炭样品由极性和芳香度提供的疏水性增加,由脂肪度提供的疏水性下降,从而可能造成PC500的疏水性最小。样品系列经历了从脂肪碳为主的疏水结构逐步过渡到芳香碳为主的疏水结构。3种样品的快吸附速率特征,与这种碳组成密切相关。

2.2.3 动力学模型分析和讨论

为了更好地分析菲在几种黑炭样品上的动力学过程,分别用拟一阶动力学、拟二阶动力学方程和叶洛维奇动力学方程(Elovich model)对吸附动力学数据进行拟合(图2)。其方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

上面(1)(2)(3)式中 k_1 、 k_2 和 q_2 分别是拟一阶和拟二阶方程中的系数, α 和 β 是叶洛维奇方程的系数, q_t 是 t 时刻吸附量, q_e 是平衡吸附量。

从图2来看,拟一阶动力学方程和叶洛维奇方程不能很好地描述菲在黑炭上的整体吸附动力学(在对应坐标图中呈明显非线性),而拟二阶动力学方程可以与实验数据具有较好的吻合(在对应坐标图中呈较好的线性)。叶洛维奇动力学方程曾成功地被用在很多吸附体系中,这个方程主要是描述吸附剂表面吸附点位能量不均匀时的吸附动力学过程。快阶段(24~168 h),叶洛维奇方程能较好地描述实验数据,这是因为在快吸附阶段,吸附剂的表面覆盖率较小,吸附主要是表面扩散决定。同样,拟一阶动力学方程可较好地描述菲在3种样品上的极快吸附过程。但是,由于拟一阶动力学方程和叶洛维奇动力学方程均只基于某种吸附过程推导得出,均不能很好地描述整体吸附动力学。说明多个过程控制菲在黑炭上吸附,影响因素复杂。黑炭样品中的脂肪碳,芳香碳以及外表面和内部微孔结构,均对菲的吸附有所贡献。在菲从水相向各个黑炭组分的迁移过程中,经历了水膜扩散、

吸附剂颗粒表面扩散和吸附剂内部微孔扩散等多个过程。因此,拟二阶动力学方程更好地描述了这种多过程作用下菲的吸附动力学。

2.3 菲的吸附等温线

菲在3种黑炭样品上的吸附等温线如图3所示。采用 Freundlich 吸附模型对吸附数据进行拟合(表2)。

菲在黑炭上的吸附很强, Freundlich 吸附系数 K_F 在 $10^5 \sim 10^6$, 远远大于一般有机质的吸附能力。经过不同处理的黑炭样品, 其对多环芳烃菲的吸附能力大小是不一样的。在 PC700 上的吸附明显高于其他两种黑炭, 而 PC300 和 PC500 在不同浓度下, 对菲的吸附

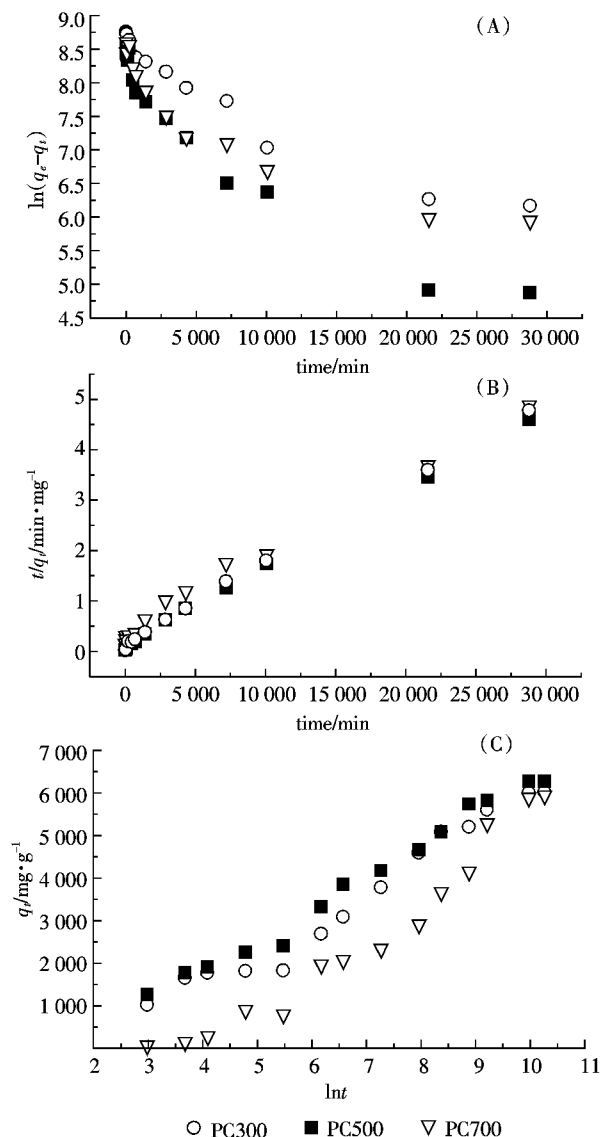


图2 拟一阶动力学方程(A)、拟二阶动力学方程(B)、叶洛维奇方程(C)拟合菲在黑炭样品上的动力学曲线

Figure 2 Sorption kinetic experimental data of phenanthrene on the charcoals fitted to pseudo-first-order model(A), pseudo-second-order model(B), and Elovich model (C).

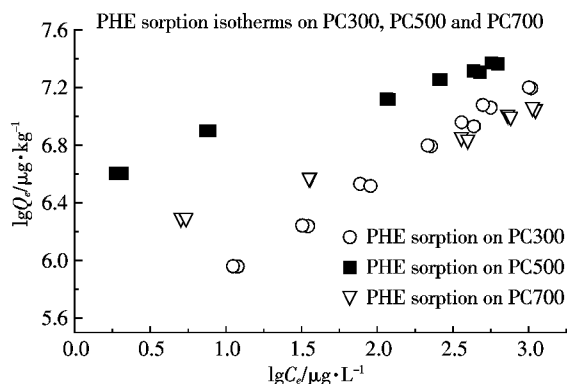


图3 菲在3种黑炭样品上的吸附等温线

Figure 3 Phenanthrene sorption isotherms on PC300, PC500 and PC700

表2 菲在3种黑炭上的 Freundlich 模型拟合
Table 2 Freundlich Model fits to sorption isotherms of PHE on charcoals

参数	n	$K_F (/10^6)$	$\lg K_{oc}$			R^2
			$C_e=0.005S_w$	$C_e=0.05S_w$	$C_e=0.5S_w$	
PC300	0.65	0.184	5.2	4.85	4.5	0.995
PC500	0.32	1.15	5.62	4.95	4.27	0.992
PC700	0.28	3.99	6.11	5.4	4.68	0.998

注: K_F 的单位是 $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^n$; K_{oc} 的单位是 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$; 菲的 S_w 值为 $1180 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

能力有交叉。这是因为 PC500 和 PC300 的结构差异决定的。PC300 样品 H 的百分含量最高, H/C 也在 3 种黑炭中最高。H 一般都来源于植物型的有机碳, 因此可以断定, PC300 黑炭含有氧化不完全的木屑剩余物最多, 尚可以发生亲脂性分配。在低浓度下, 微孔填充占主要地位, 比表面积更大的 PC500 吸附量较大, 而到了高浓度下, PC300 有较多的氧化不完全的木屑残余, 亲脂性分配对其吸附菲具有重要贡献。而且 PC300 线性程度(n 值)最高, 对于 PC500, 孔填充机理逐渐占据主导, 这种强作用力的特征就是非线性, 对于浓度较低的污染物具有更强的亲和力。随着污染物浓度的提高, 由于作用点位的有限性, 吸附逐渐饱和, 表现为在低浓度时, PC300 对菲的吸附低于 PC500, 高浓度时 PC300 对菲的吸附反而略高于 PC500。对于高温下得到的 PC700 样品, 分配作用已不占主导地位, 比表面积和芳香度决定了吸附点位的多少。由表 1 可知, PC700 比表面积远远大于 PC300 和 PC500, 因此其吸附能力更强。我们分别计算了在不同平衡浓度下的有机碳活化分配系数 K_{oc} , $\lg K_{oc}$ 在 4.27 到 6.11 之间, 与文献的报道值^[14-15]一致。整体上, 随着平衡浓度的增加, K_{oc} 逐渐减小, 可以相差 1~2 个数量级。综上所述, 菲在黑炭上的吸附是多个作用过程综合作用的

结果,这些过程分别包括多环芳烃在黑炭不定形碳的分配,在黑炭外表面的吸附以及内部微孔中的填充过程^[4,9,13,16-17]。黑炭的结构和性质不同,导致这些作用过程的相对贡献不一,因此表现出不同的作用规律。

3 结论

本实验研究发现,菲在黑炭样品上的吸附动力学过程可以分为极快、快和慢3个阶段。黑炭样品的结构和组成变化影响菲在黑炭上不同阶段,特别是快吸附阶段的吸附速率,主要是由黑炭样品的疏水性决定的。脂肪碳和芳香碳均有利于增强黑炭的疏水性,当两种结构的相对含量达到某个比例时,黑炭的疏水性最小,其吸附速率相应最慢。拟二阶动力学方程能够更好地描述菲在黑炭样品上的整体吸附动力学过程,而拟一阶动力学方程和叶洛维奇方程只能描述吸附动力学的某个阶段,说明菲在黑炭样品上的吸附过程是一种在脂肪碳、芳香碳表面吸附或者在碳微孔填充共同主导的复杂过程。在菲从水相向各个黑炭组分的迁移过程中,经历了水膜扩散、吸附剂颗粒表面扩散和吸附剂内部微孔扩散等多个过程,单一的动力学方程不足以描述整体的吸附过程。吸附等温线的研究进一步证明菲在黑炭上的吸附是由多个过程控制的,表现为在高浓度和低浓度时,由不同的机理控制。

参考文献:

- [1] Cornelissen 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]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6881-6895.
- [2] Koelmans A A, Jonker M T O, Cornelissen G, et al. Black carbon: The reverse of its dark side[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 365-377.
- [3] 何跃, 张甘霖. 城市土壤有机碳和黑炭的含量特征与来源分析[J]. *土壤学报*, 2006, 43(2): 177-182.
HE Yue, ZHANG Gan-lin. Concentration and sources of organic carbon and black carbon of urban soils in Nanjing[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2): 177-182.
- [4] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [5] Armitage J M, Cousins Ian T Persson, N Johan, et al. Black carbon-inclusive modeling approaches for estimating the aquatic fate of dibenzop-dioxins and dibenzofurans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3697-3703.
- [6] 曹启民, 陈桂珠, 缪绪裕. 多环芳烃的分布特征及其与有机碳和黑炭的相关性研究——以汕头国际湿地示范区三种红树林湿地表层沉积物为例[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 861-868.
- CAO Q M, CHEN G Z, MIAO S Y. Distribution and correlations of polycyclic aromatic hydrocarbons with organic carbon and black carbon in surface sediments of three mangrove wetlands in the Shantou Wetland Demonstration Site, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(4): 861-868.
- [7] Chiou C T, Kile D E, Rutherford 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]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1254-1258.
- [8] Zhu D Q, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon(charcoal) assisted by graphite as a model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2033-2041.
- [9] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [10] Chun Y, Sheng G, Chiou C T. Evaluation of current techniques for isolation of chars as natural adsorbents[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(15): 4227-4232.
- [11] Gustafsson O, Bucheli T D, Kukulska Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 881-890.
- [12] 周尊隆, 吴文玲, 李阳, 等. 3种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 813-819.
ZHOU Zun-long, WU Wen-ling, LI Yang, et al. Sorption and desorption behaviors of three PAHs by charcoals[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2008, 27(2): 813-819.
- [13] Sun H, Zhou Z. Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11): 2113-2120.
- [14] James G, Sabatini D A, Chiou C T, et al. Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars[J]. *Water Research*, 2005, 39(4): 549-558.
- [15] Karapanagioti H K, Sabatini D A, Kleineidam S, et al. Phenanthrene sorption with heterogeneous organic matter in a landfill aquifer material[J]. *Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere*, 1999, 24(6): 535-541.
- [16] Wang X, Xing B. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(24): 8342-8348.
- [17] Ran Y, Xing B S, Rao P S C, et al. Importance of adsorption(hole-fill-ing) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, 4340-4348.
- [18] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 1-11.
- [19] 李俊国, 孙红文. 茈在土壤中的长期吸附和解吸行为[J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 165-170.
LI Jun-guo, SUN Hong-wen. Long-term sorption/desorption behavior of pyrene in soils[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(1): 165-170.
- [20] Chefetz B, Xing B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1680-1688.