

乙醇对腐植酸吸附甲苯的影响

赵 一¹, 杨广元², 毕二平^{1*}

(1.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; 2.内蒙古自治区第二水文地质工程地质勘察院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要:为客观地评价乙醇汽油组分在环境中的迁移规律,并为其环境风险评估提供科学依据。通过静态吸附批量实验,研究了汽油组分甲苯在腐植酸上的吸附行为及乙醇对其的影响。结果表明,随着乙醇体积分数(f_e)的增加,甲苯的溶解度呈线性增加。腐植酸对甲苯的吸附过程为快速吸附缓慢平衡,其吸附等温线均很好地符合 Freundlich 吸附模式。其中溶剂中乙醇的体积分数对甲苯在腐植酸上的吸附行为影响显著,在 pH 为(5.9±0.2),温度为(25±1)℃的情况下,随着溶剂中乙醇体积分数从 0 增加到 20%,甲苯在腐植酸上的吸附系数(K)从(0.143±0.021)降至(0.066±0.012) $\text{mg}^{1/n} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$,并且吸附参数($1/n$)有接近 1 的趋势,表明乙醇不仅能降低腐植酸吸附甲苯的能力,而且能够使腐植酸表面变得更加均质,从而使其吸附甲苯的等温吸附线线性增加。最后,通过拟合数据可得出,在实验条件下通过吸附数据计算出来乙醇的共溶剂效力值 3.45,小于通过溶解数据计算出来乙醇的共溶剂效力值 3.87,表明在乙醇影响下腐植酸可能会发生一定的溶胀。

关键词:腐植酸;甲苯;乙醇;吸附;共溶剂效应

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)04-0811-05 doi:10.11654/jaes.2013.04.023

Impacts of Ethanol on Sorption of Toluene on Humic Acid

ZHAO Yi¹, YANG Guang-yuan², BI Er-ping^{1*}

(1.School of Water Resources & Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2.The Second Exploration Institute of Hydrogeology and Engineering Exploration of Inner Mongolia, Erdos 017000, China)

Abstract:In order to accurately assess the migration of ethanol gasoline components in the environment and their environmental risks, batch experiments were carried out to investigate the sorption of toluene on humic acid with the presence of various content of ethanol. The results showed that as the volume fraction of ethanol increased, the solubility of toluene in system increased linearly. The sorption process could be divided into two stages, i.e., fast sorption in the beginning and then slow sorption to the equilibrium. The sorption procedure of toluene on humic acid can be well described by the Freundlich model. The influence of presence of ethanol on sorption of toluene on humic acid was significant. Under the conditions of pH=5.9±0.2 and (25±1)℃, when ethanol fraction(in volume) increased from 0 to 20%, the sorption affinity(K) of toluene by humic acid decreased from (0.143±0.021) to (0.066±0.012) $\text{mg}^{1/n} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$, and the Freundlich constant ($1/n$) tended to be unity. This situation showed that ethanol could not only reduce sorption amount of toluene on humic acid, but also enhance the sorption homogeneity with increase in isotherm linearity. The fitted cosolvency power of ethanol was 3.45 from sorption data and it was less than that from solubility data, which was 3.87, under current experimental condition. This indicated that humic acid maybe swelled under the effect of ethanol.

Keywords:humic acid; toluene; ethanol; adsorption; cosolvency effect

近年来,由于汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)对地下水资源的污染,极大地刺激了车用乙醇汽油需求增长^[1]。乙醇汽油作为一种新型的清洁燃料,在世界

范围得到广泛应用。目前,我国已成为世界上继巴西、美国之后第三大生物燃料乙醇生产国和应用国。由于醇类对于水和有机物都是互溶的,所以醇类可增加有机物在水中的溶解度。Corseuil 等^[2]研究表明添加甲醇 17%时,水中苯系物(BTEX)会增溶 45%,而乙醇浓度在 17%时,水中 BTEX 会增溶 33%。Powers 等^[3]研究发现乙醇能促进 BTEX 的溶解及其在地下水中的运移,然而却会阻碍 BTEX 的生物降解,因为它会首先

收稿日期:2012-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(40972161);国家国际科技合作项目(2010DFA92800)

作者简介:赵 一(1989—),男,硕士研究生,研究方向为水文地质。

E-mail:zhaoyi20063979@163.com

* 通信作者:毕二平 E-mail:bi@cugb.edu.cn

消耗电子受体和营养物。此外,亦有研究表明向柴油中添加乙醇可以促进柴油组分在土壤中的运移,并且随着乙醇添加量的增加,其向地下运移也加快^[4]。

人们已对土壤中有有机质吸附疏水性有机化合物进行了大量研究^[5-8]。其中,腐植酸是动植物残体通过各种生物、非生物的降解、缩合等作用形成的天然有机大分子聚合物,是地球生态环境中分布最为广泛的天然有机质。腐植酸不是单一的酸,其含多种活性官能团,如羧基、酚羟基等,所以该混合物表现出二元酸(偶尔为三元酸)的性质,并具有良好的反应活性和吸附、络合、交换等功能,成为环境中有机物的重要吸附剂,对有机物在环境中的迁移、转化和生物有效性起着十分重要的调控作用^[9]。对其研究在当今环境化学领域已成为一个热点,而针对乙醇对腐植酸吸附疏水性有机化合物影响的研究尚不多见,尤其是对其影响机理的研究。

本文选取汽油组分甲苯作为目标对象,通过静态吸附实验研究了甲苯在腐植酸上的吸附行为以及乙醇对腐植酸吸附甲苯的影响,以期揭示在乙醇的影响下甲苯在腐植酸上的吸附机理,从而为客观地评价乙醇汽油组分在环境中的迁移规律,并为其环境风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及材料

腐植酸购自北京某化工厂,并过 100 目筛,BET 多点法测得其比表面积为 $1.739\ 8\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.010\ 9\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔直径为 $25.06\ \text{nm}$;试剂包括甲醇、乙醇、甲苯等,均为分析纯;仪器为带有 HP7694E 顶空进样器、 $30\ \text{m}\times 530\ \text{nm}$ 毛细管柱的 Agilent 6820 气相色谱仪,检测器为 FID。

1.2 实验方法

1.2.1 甲苯溶液的配制

将甲苯加入到甲醇中制得浓度为 $43.3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲苯标准储备液。在 $4\ ^\circ\text{C}$ 的冰箱中密封保存。实验时,用微量注射器将其加入至 $0.005\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液或含乙醇的 CaCl_2 溶液中,使其稀释到所需浓度(甲醇含量 $<0.1\%$)。

1.2.2 甲苯的测定

准确取 $3\ \text{mL}$ 的甲苯溶液加入到 $10\ \text{mL}$ 顶空瓶中,加盖后用顶空色谱法测定,色谱条件为:检测器(FID) $220\ ^\circ\text{C}$,初温 $50\ ^\circ\text{C}$,保持 $2\ \text{min}$,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $130\ ^\circ\text{C}$,再以 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $200\ ^\circ\text{C}$ 。载气

N_2 ,流量 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流进样,分流比 $50:1$;进样量 $100\ \mu\text{L}$,方法检出限为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率为 $89\%\pm 8\%$ 。实验采用峰面积外标法对甲苯进行定量,对含乙醇的甲苯溶液,用与其乙醇体积分数相同的 CaCl_2 溶液作为溶剂配制相应标线对甲苯进行定量。

1.2.3 甲苯的溶解实验方法

向 4 个 $40\ \text{mL}$ 棕色玻璃离心瓶中分别加入 $30\ \text{mL}$ 的含乙醇体积分数为 0% 、 5% 、 10% 、 20% 的 CaCl_2 溶液,再加入 $1\ \text{mL}$ 纯甲苯,迅速盖塞后置于 $(25\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 的摇床(转速为 $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)中振荡,经 $24\ \text{h}$ 后取样至气相色谱仪测定(预实验表明 $12\ \text{h}$ 之内就已达到平衡)。

1.2.4 甲苯在腐植酸上的吸附动力学实验方法

向 $40\ \text{mL}$ 棕色玻璃离心瓶中投加 $0.5\ \text{g}$ 的腐植酸,然后加入配制好的 $43.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲苯溶液,加满不留空气,于 $(25\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 的摇床中恒温振荡,在 0 、 2 、 5 、 10 、 15 、 30 、 60 、 120 、 360 、 $720\ \text{min}$ 取样,每个时间点设两个平行样和一个空白对照样,用离心机 $2000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 $5\ \text{min}$ 后,取 $3\ \text{mL}$ 上清液,测定甲苯的浓度,用空白对照样的浓度减去实验样品水相的浓度,计算出腐植酸对甲苯的吸附量。

1.2.5 乙醇对腐植酸吸附甲苯的影响实验方法

向 4 个容量瓶中分别加入不同比例的乙醇和 CaCl_2 溶液,配制成含乙醇体积分数为 0% 、 5% 、 10% 、 20% 的 CaCl_2 溶液,分别超声处理 $30\ \text{min}$ 。将含乙醇体积分数为 0% 的 CaCl_2 溶液分别倒入 6 个规格为 $250\ \text{mL}$ 的带盖的玻璃瓶中(尽量加满),然后向其中分别加入 100 、 200 、 300 、 400 、 500 、 $800\ \mu\text{L}$ 甲苯储备液,静置 $3\ \text{h}$,制备成不同初始浓度的甲苯溶液,其余含乙醇体积分数为 5% 、 10% 、 20% 的 CaCl_2 溶液做同样处理。再用天平称取 $0.5\ \text{g}$ 腐植酸于 $40\ \text{mL}$ 棕色离心瓶中。每个浓度设置 2 个平行样,2 个空白对照样。最后将上述不同浓度甲苯溶液倒入 $40\ \text{mL}$ 棕色离心瓶中(不留空气),迅速盖塞后置于 $(25\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 的摇床(转速为 $160\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)中进行振荡,并开始计时。振荡 $12\ \text{h}$ 后取出,用离心机以 $2000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 $5\ \text{min}$ 后迅速取 $3\ \text{mL}$ 上清液至气相色谱仪测定。用差减法计算得到不同乙醇体积分数条件下各浓度的甲苯吸附量。

2 结果与讨论

2.1 甲苯的溶解实验

本实验条件下实测甲苯在水中的溶解度为 $(500\pm 20)\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,根据溶液中甲苯的浓度(S)和乙醇的体积

分数(f_e)的关系(图 1)可以看出,随着乙醇体积分数的增加,甲苯的溶解度呈线性增加。这可能是乙醇羟基一端能与水结合,另一端能与甲苯相结合,有效降低了疏水性有机物甲苯与水相之间的界面张力,提高了其溶解度,从而发生了增溶现象。

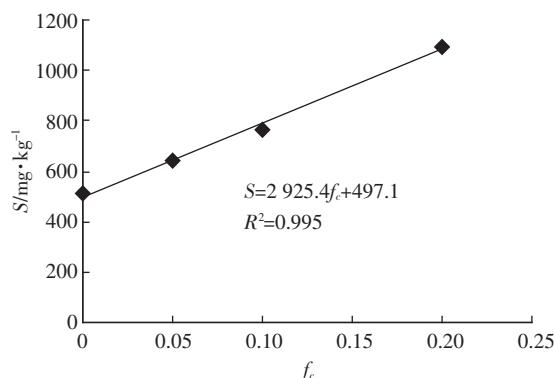


图 1 溶液中甲苯浓度和乙醇体积分数的关系

Figure 1 The relationship between solubility of toluene and volume fraction of ethanol

2.2 腐植酸对甲苯的吸附动力学实验

实验过程中空白对照样的实测 pH 为(5.9±0.2),加腐植酸的甲苯溶液实测 pH 为(3.0±0.2),这可能是因为腐植酸具有去质子化的能力而改变了溶液 pH 值^[10]。甲苯在腐植酸上的吸附动力学曲线见图 2,可以看出刚开始阶段吸附进行得很快,然后趋于缓慢,吸附在 1 h 之内基本达到平衡。随着时间的延长,甲苯的吸附量略有增加,但速率很慢,6 h 以后基本保持不变。这主要是因为甲苯属于疏水性有机化合物,而腐植酸一般以橡胶质的有机质为主,所以一开始在腐植酸上以快速的分配作用为主,而后伴随着甲苯缓慢地迁移和扩散至少量的玻璃态有机质表面及孔隙内,吸附速率急

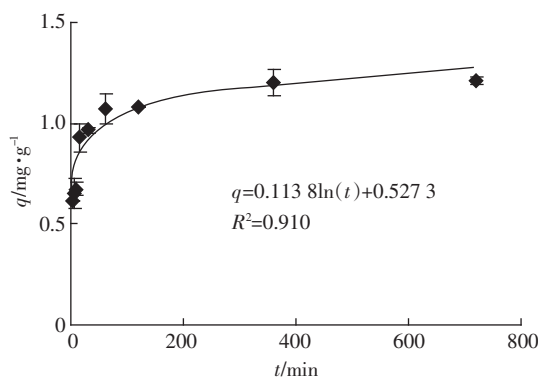


图 2 甲苯在腐植酸上的吸附动力学

Figure 2 The adsorption kinetics of toluene sorption on humic acid

剧降低,逐渐达到平衡期^[6,11]。为了使其充分达到平衡,本实验选取了更为保守的 12 h 作为吸附平衡时间。利用 Elovich 方程^[12](式 1)对甲苯的吸附动力学数据进行拟合,其决定系数 R^2 为 0.910,拟合效果较好,亦说明其吸附过程为快速吸附缓慢平衡,与吸附动力学曲线所反映的情况一致。

$$q = A \ln t + B \quad (1)$$

式中: q 为 t 时刻单位质量吸附剂吸附污染物的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; A, B 为参数变量。

2.3 乙醇对腐植酸吸附甲苯的影响

当乙醇汽油泄漏或无水乙醇和其他油品同时发生泄漏时,乙醇将成为污染地下水的新污染物,并对污染物组分的运移产生巨大影响^[13]。通过静态吸附实验,得到了不同乙醇体积分数情况下腐植酸吸附甲苯的吸附等温数据(图 3),对数据用 Freundlich 等温方程进行拟合,拟合方程见下式:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡时单位质量吸附剂吸附污染物的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K 为平衡时 Freundlich 吸附系数, $\text{mg}^{n+1} \cdot \text{L}^{-n} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时液相污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $1/n$ 为吸附常数,反映吸附剂表面异质程度及目标物与其结合强度, $n=1$ 即为线性吸附等温线, $n>1$ 或 $n<1$ 时为非线性吸附等温线,与 1 偏离越大其吸附的非线性越大。

用 Freundlich 等温吸附方程对数据的拟合结果见表 1。可以看出,4 个等温吸附方程均很好地符合 Freundlich 方程($R^2>0.95$)。其中 $1/n$ 在 0.78~0.89 之间,可见其非线性表现得不是很显著。许多有关腐植酸的研究也表明了这种情况,Zhang 等^[14]和 Oren 等^[15]用提取的腐植酸吸附有机物得出的 $1/n$ 值分别在 0.73~0.90 和 0.88~0.93 之间。这主要和腐植酸的分子

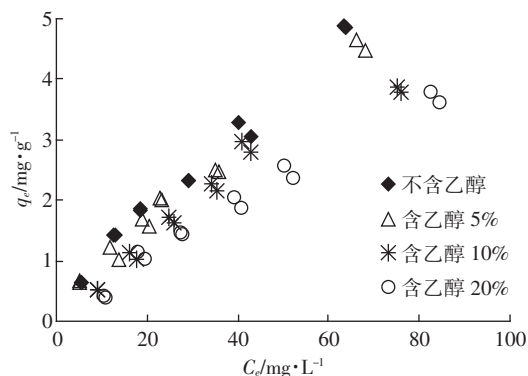


图 3 不同乙醇体积分数情况下腐植酸吸附甲苯的吸附等温线
Figure 3 Adsorption isotherms of toluene sorption on humic acid in the presence of different concentrations of ethanol

表 1 不同乙醇体积分数情况下腐植酸吸附甲苯的吸附参数
Table 1 Model parameters of toluene sorption on humic acid in the presence of different concentrations of ethanol

乙醇体积 分数/%	Freundlich 方程	Freundlich 方程参数		
		$K/\text{mg}^{n+1}\cdot\text{L}^{-n}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
0	$q_e=0.143C_e^{0.813}$	0.143 ± 0.021	0.813 ± 0.038	0.984
5	$q_e=0.128C_e^{0.818}$	0.128 ± 0.018	0.818 ± 0.035	0.984
10	$q_e=0.116C_e^{0.789}$	0.116 ± 0.026	0.789 ± 0.057	0.958
20	$q_e=0.066C_e^{0.884}$	0.066 ± 0.012	0.884 ± 0.043	0.981

结构有关,根据吸附双模型理论,疏水性有机物在橡胶质为主的“软碳”区域以线性分配为主,而在玻璃质为主的“硬碳”区域则以非线性为主。本次实验结果表明了此腐植酸包括“软碳”和“硬碳”两个区域,但以橡胶质的“软碳”居多,其在吸附过程中起主导作用^[6,16-17]。

由于乙醇具有共溶剂效应^[18-19],当水相中乙醇的体积分数不同时,不仅会使疏水性有机化合物在水相中的溶解度发生改变,而且对疏水性有机化合物吸附造成的影响不容忽视。助溶剂对疏水性有机化合物溶解度的影响可用式(3)和式(4)表示,对其吸附的影响可用式(5)和式(6)来表示,此方法已被多次证明能用于推估助溶剂影响下疏水性有机化合物在土壤-水系统中的溶解度及吸附系数^[20-22]。通过对比吸附系数 K 值可发现,随着乙醇的体积分数从 0 增加到 20%, K 从 (0.143 ± 0.021) 降至 $(0.066\pm0.012)\text{mg}^{n+1}\cdot\text{L}^{-n}\cdot\text{g}^{-1}$,说明随着乙醇含量的增加,腐植酸吸附甲苯的能力会降低。这也在一定程度上反映出乙醇含量越高,疏水性有机物通过包气带污染地下水环境的可能性就越大。而且,随着乙醇含量的增加, $1/n$ 有接近 1 的趋势,这是因为乙醇能够促使腐植酸中一部分玻璃质的“硬碳”溶解进入液相,使腐植酸表面变得更加均质,从而使其吸附甲苯的等温吸附线线性增加^[21]。

$$\lg S_m=\lg S_w+\sigma f_c \tag{3}$$

$$\ln(S_m/S_w)=\sigma f_c \tag{4}$$

$$\lg K_m=\lg K_w-\alpha\sigma f_c \tag{5}$$

$$\ln(K_m/K_w)=-\alpha\sigma f_c \tag{6}$$

式中: S 为溶解度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K 为平衡时 Freundlich 吸附系数, $\text{mg}^{n+1}\cdot\text{L}^{-n}\cdot\text{g}^{-1}$; 下标 m, w, c 分别代表混合溶剂、水、纯助溶剂; f_c 代表助溶剂的体积分数; 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; α 为系数,取决于溶剂和吸附剂的相互作用。

根据式(4)作图(图 4),通过线性拟合可得出乙醇对甲苯的共溶剂效力(σ)约为 3.87。Reckhom 等^[23]研

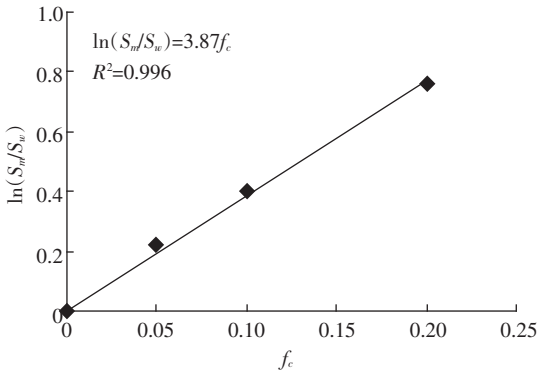


图 4 溶解度比的对数 $[\ln(S_m/S_w)]$ 和乙醇体积分数(f_c)的线性关系

Figure 4 Log-linear relationship between relative solubility $[\ln(S_m/S_w)]$ and volume fraction of ethanol(f_c)

究测得的乙醇对汽油中甲苯的 σ 值为 4.04,此外他们还测了乙醇对汽油中其他一些典型组分的 σ 值,通过对比这些值发现 σ 与疏水性有机化合物的 K_{ow} 值之间有正相关关系,而与其溶解度呈反相关关系。

根据式(6)作图(图 5),通过线性拟合可得出 $\alpha\sigma$ 约为 3.45,利用此值可推估不同乙醇体积分数甲苯在腐植酸上的吸附系数,同时可计算得到系数(α)值为 0.891。类似 $\alpha<1$ 的情况是经常出现的,表明在乙醇影响下腐植酸可能会发生一定的溶胀,从而增加了腐植酸对甲苯的吸附,导致通过吸附数据计算出来的共溶剂效力值小于通过溶解数据计算出来的共溶剂效力值^[24]。此外,腐植酸吸附甲苯的非线性程度所引起的计算误差亦会对其偏离 1 造成一定程度的影响^[25]。

3 结论

(1)腐植酸对甲苯的吸附动力学过程为快速吸附缓慢平衡,吸附等温数据均很好地符合 Freundlich 等

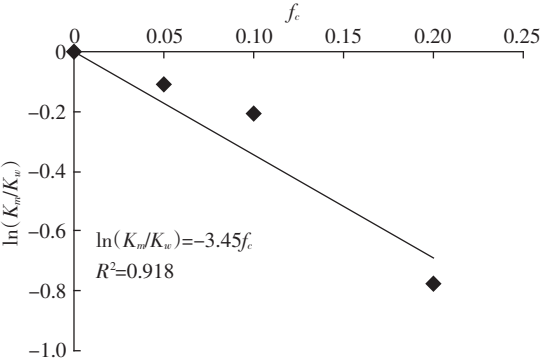


图 5 吸附系数比的对数 $[\ln(K_m/K_w)]$ 和乙醇体积分数(f_c)的线性关系

Figure 5 Log-linear relationship between relative sorption coefficient(K_m/K_w) and volume fraction of cosolvent(f_c)

温方程,其非线性表现不很明显,表明此腐植酸包括“软碳”和“硬碳”两个区域,但橡胶质的“软碳”相对较多,其在吸附过程中起主导作用。

(2)随着乙醇体积分数从0增加到20%,吸附系数 K 从 (0.143 ± 0.021) 降至 $(0.066 \pm 0.012) \text{mg}^{n+1} \cdot \text{L}^{-n} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于乙醇具有共溶剂效应,使甲苯在腐植酸上的吸附能力下降,并且 $1/n$ 有接近1的趋势,表明乙醇能够和腐植酸作用,使其表面变得更加均质,从而使其吸附甲苯的等温吸附线线性增加。

(3)随着乙醇体积分数的增加,甲苯的溶解度呈线性增加。通过吸附数据计算出来的乙醇共溶剂效力值3.45小于通过溶解计算出来的乙醇共溶剂效力值3.87,表明在乙醇影响下腐植酸可能会发生一定的溶胀。

参考文献:

- [1] 江芳. 论乙醇汽油的发展及其推广[J]. 能源与环境, 2006, 3: 70-71.
JIANG Fang. Theory of ethanol gasoline development and promotion[J]. *Energy and Environment*, 2006, 3: 70-71.
- [2] 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: 1449-1456.
- [3] Powers S E, Hunt C S, Heermann S E, et al. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasoline[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31: 79-123.
- [4] Adam G, Gamoh K, Morris D G, et al. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 286: 15-25.
- [5] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of non-ionic organic-compounds between soil organic-matter and water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17: 227-231.
- [6] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments; 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions-response[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 3130-3131.
- [7] 党志, 黄伟林, 彭平安. 天然地质样品有机质组成对菲吸附-解吸的影响[J]. 环境科学研究, 2004(4): 74-76.
DANG Zhi, HUANG Wei-lin, PENG Ping-an. The relationship between the composition of organic matter in natural geo-sorbents and sorption-desorption of phenanthrene[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004(4): 74-76.
- [8] Chen D, Xing B, Xie W. Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions[J]. *Geoderma*, 2007, 139: 329-335.
- [9] 吴应琴, 周敏, 马明广, 等. 不溶性腐植酸吸附对硝基苯胺的动力学研究[J]. 水处理技术, 2007, 2: 14-17.
WU Ying-qin, ZHOU Min, MA Ming-guang, et al. Adsorption kinetics of p-nitroaniline on the insolubilized humic acid[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 2: 14-17.
- [10] Huang W L, Ping 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: 955-972.
- [11] 胡日查, 孙立波, 付芝. 泥炭对甲苯的吸附-解吸行为研究[J]. 环境工程学报, 2012(2): 550-554.
HU Ri-cha, SUN Li-bo, FU Zhi. Study on adsorption and desorption behavior of toluene by peat[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012(2): 550-554.
- [12] Juang R S, Chen M L. Application of the elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 3: 813-820.
- [13] 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(7): 878-884.
JIANG Ya-ping, CHEN Yu-dao, ZHU Yi-nian, et al. Transport and biodegradation of ethanol blended monoaromatic hydrocarbons in groundwater[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2009(7): 878-884.
- [14] 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: 445-459.
- [15] Oren A, Chefetz B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 19-29.
- [16] Xing B S. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111: 303-309.
- [17] Kang S H, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 134-140.
- [18] Brusseau M L, Wood A L, Rao P S C. Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic-chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25: 903-910.
- [19] Lee L S, Bellin C A, Pinal R, et al. Cosolvent effects on sorption of organic-acids by soils from mixed-solvents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27: 165-171.
- [20] Bouchard D C. Sorption kinetics of PAHs in methanol-water systems[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 34: 107-120.
- [21] Bouchard D C. Cosolvent effects on sorption isotherm linearity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 56: 159-174.
- [22] Iraqi S M U, Iraqi E. Sorption of the pesticide endosulphan on two Indian soils [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224: 155-161.
- [23] Reckhorn S B F, Zuquette L V, Grathwohl P. Experimental investigations of oxygenated gasoline dissolution[J]. *Journal of Environmental Engineering-asce*, 2001(3): 208-216.
- [24] Nzengung V A, NkediKizza P, Jessup R E. Organic cosolvent effects on sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals by organoclays[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 1470-1475.
- [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: 1003-1009.