

# 反应时间对对硝基氯苯在土壤上的吸附与解吸行为的影响<sup>①</sup>

王磊<sup>1</sup>, 孙成<sup>2</sup>, 龙涛<sup>1\*</sup>

(1 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室(环境保护部南京环境科学研究所), 南京 210042;

2 污染控制与资源化研究国家重点实验室(南京大学环境学院), 南京 210046)

**摘要:** 对硝基氯苯(p-Nitrochlorobenzene, p-NCB)在东北黑土上吸附不同时间(1天和36天)的样品吸附等温线重合,表明吸附在1天内达到平衡。然而,不同吸附时间的两份样品解吸等温线存在显著差异,推测可能是吸附达到表观平衡后,随接触时间的增加,吸附质(p-NCB)分子和土壤有机质之间发生酶催化反应中的“诱导-契合”作用,从而使二者的结合更加紧密。高浓度p-NCB可能会造成黑土有机质发生结构或形态的改变,造成解吸延滞作用显著。

**关键词:** 对硝基氯苯;黑土;吸附;解吸;诱导-契合

**中图分类号:** X131; O647

由于土壤成分多样,组成复杂,相互之间又存在相互作用,因而性质不同的污染物与土壤成分之间的作用机制还不甚清楚<sup>[1]</sup>。在过去的几十年中,土壤环境科学家不断致力于有机污染物在土壤上吸附机制的研究<sup>[2]</sup>。对硝基氯苯(p-NCB)是一种疏水性较弱的有机污染物,它的溶解度可达0.001 2 mol/L,约190 mg/L<sup>[3]</sup>。因而,其随土壤水的迁移能力很强,很容易造成对地下水和水生生物的危害。

总结前人关于慢吸附的研究,仍然可以发现存在一些争议之处。研究人员对慢吸附机理的探索一般是通过比较和分析不同时刻的吸附等温线从而做出判断<sup>[4]</sup>。然而,由于长期实验涉及到样品的保存问题,是否在反应过程中会发生生物、光降解、挥发、分析误差等问题,因此,这种因时间造成的差异往往被忽略<sup>[5]</sup>或难有令人信服的结论。在大部分吸附动力学实验中,研究者往往认为一段时间内当吸附量不再发生变化时,那么便认为反应达到了平衡<sup>[6-7]</sup>。然而,从Divincenzo和Spark<sup>[8]</sup>的研究结果来看,这种“认为”似乎有些不妥。Xing和Pignatello<sup>[4]</sup>的研究结果曾证实长期的吸附实验(30天和180天)与短期实验的结果存在较大差异。另外,假设吸附量不再随时间发生变化,达到了真正的平衡,那么在达到平衡后的作用时间是否会影响到污染物的解吸情况?在这种疑问下,

本研究采用了一种鲜为报道的实验方法,即通过考察污染物在不同吸附时间后的解吸情况来验证吸附时间是否会对解吸行为产生显著的影响,并试图以此挖掘这种影响的可能机制和表现方式。

## 1 实验方法与试剂

### 1.1 供试土壤和试剂

供试土壤为东北黑土,取自吉林公主岭,风干后过60目筛备用。其基本理化性质为:有机质23 g/kg, pH 6.0(水土比为2.5:1)。p-NCB购自上海晶纯试剂有限公司,熔点为83℃。实验用甲醇为色谱纯(美国Tedia公司)。其他实验试剂均为分析纯及以上规格,在实验中直接使用。实验用水为去离子水。

### 1.2 实验仪器

美国Agilent 1200高效液相色谱仪(HPLC);德国Sigma 3K15型冷冻高速离心机;国产旋转混合器。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 p-NCB在黑土上的吸附实验** 采用批量平衡方法。备用土壤使用前在干燥箱中105℃条件下干燥48 h以去除土壤中的水分,随后准确称取一定质量(0.5 g)的干燥土壤样品于42 ml棕色玻璃瓶中,样品添加量根据能保证所加入的目标物吸附可以达到30%~70%。随后加入40 ml背景电解质溶液(0.02 mol/L

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2009254)、科技部“863”计划项目(SS2013AA06A608)、中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2014)资助。

\* 通讯作者(longtao@nies.org)

作者简介:王磊(1986—),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为土壤与地下水污染控制。E-mail: leiwang@nies.org

NaCl(模拟天然水的离子强度)和 200 mg/L  $\text{NaN}_3$  (抑菌剂)的混合溶液),待土壤与溶液混合 12 h 后,用微量进样器加入一定量的 p-NCB 甲醇储备液(10 000 mg/L)。为避免共溶剂效应,加入的甲醇的体积应不高于溶液总体积的 0.1%<sup>[3]</sup>。随后盖上带有聚四氟乙烯的盖子并拧紧,将瓶子置于旋转混合器中进行反应。在反应进行到 1 天和 36 天时分别进行取样。样品于 3 500 r/min 离心 20 min,取 1.0 ml 上清液用于测定溶液中的 p-NCB 浓度,每组设 2 个平行和无吸附剂的空白对照。对照试验表明,在 30 天的实验过程中 p-NCB 因挥发、降解或瓶壁吸附而造成的损失小于 1%。所以可以根据差量法计算 p-NCB 的吸附量。标准曲线包含 13 个点,每次取样分析均重新制作标准曲线。

**1.3.2 p-NCB 在黑土上的解吸实验** 吸附反应结束后立即进行解吸实验。解吸反应的过程为:取出离心后的上清液(25 ml),随后加入同体积的空白电解质溶液,加入电解质的体积(ml)=取样次数×取样体积(ml)+取出的上清液体积(ml)。每次离心后取样量为 1 ml,平衡时间分别为 1 天,并在取样后继续平衡相对较长的时间以充分解吸,在此实验中分别为“1~10 天”和“1~90 天”两组。研究表明,当吸附质的  $\log K_{ow}$  小于 5.7 时,吸附质因吸附在液相中非沉降性(可溶性和悬浮性)有机质中的部分便可以忽略不计<sup>[9]</sup>。由于对硝基氯苯的  $\log K_{ow}$  为 2.50,因而并未使用背景土壤的上清液进行解吸而直接使用电解质溶液。

**1.3.3 p-NCB 浓度的分析方法** 溶液中 p-NCB 的浓度通过高效液相色谱法测定。液相色谱柱为 4.6 mm×150 mm Agilent SB18 柱(5 μm 粒径,美国 Agilent 公司),流动相为甲醇和水(70:30, v/v)。流速为 1.0 ml/min,柱温为 30℃,进样量为 80 μl,检测器为 DAD 检测器,检测波长为 275 nm。在 80 μl 进样量条件下,硝基氯苯的检出限为 0.02 mg/L。在实验线性范围内(0.05~100 mg/L),每个样品连续进样 3 次的误差小于 1%。

## 1.4 数据分析

p-NCB 在土壤和腐殖酸上的吸附数据用对数形式的 Freundlich 方程拟合: $\log Q_e = \log K_f + n \log C_e$ ,式中: $Q_e$  为对硝基氯苯在固相上吸附的浓度,单位 mg/kg; $C_e$  为平衡时的液相浓度;参数  $K_f$  和  $n$  是在 Sigmaplot 12.0 中通过将数据转化为对数形式并进行线性拟合得到的,在对数坐标中浓度是以数量级均匀分布的,更能够体现低浓度时的数据在等温线中

的表达<sup>[4]</sup>。 $K_f$  和  $n$  分别代表吸附亲和力,单位:(mg/kg)/(mg/L)<sup>n</sup> 和等温线的非线性程度,无量纲。

## 2 实验结果

### 2.1 吸附不同时间的样品在相同时间内的解吸

图 1 是 p-NCB 在黑土上吸附 1 天和 36 天的吸附等温线和吸附完成后分别解吸 1 天所得到的解吸等温线。在对数坐标下通过 Freundlich 方程进行拟合,所得结果列于表 1。由表可见,所有等温线均能通过 Freundlich 方程进行很好地拟合( $R^2 > 0.98$ )。由图 1 所示,吸附反应进行不同的时间(1 天和 36 天后)得到的等温线基本重合( $\log K_f$  分别为 1.67、1.68; $n$  值相等),说明表观吸附平衡在 1 天之内便已达到。“表观平衡”<sup>[5]</sup>(即“apparent equilibrium”),指短期内吸附量不再发生明显的变化。从图 1 中还可以发现,不同吸附时间的样品在相同条件下解吸同样的时间(1 天)所得到的等温线具有明显的差异。吸附 36 天的样品的解吸等温线(图中向上的空心三角)表现出很强的解吸延滞性,即吸附不可逆性。

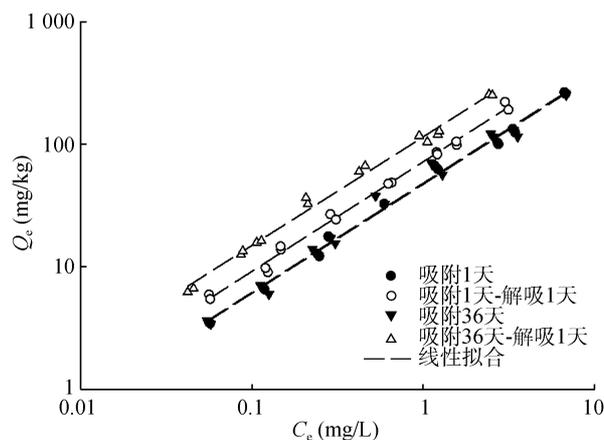
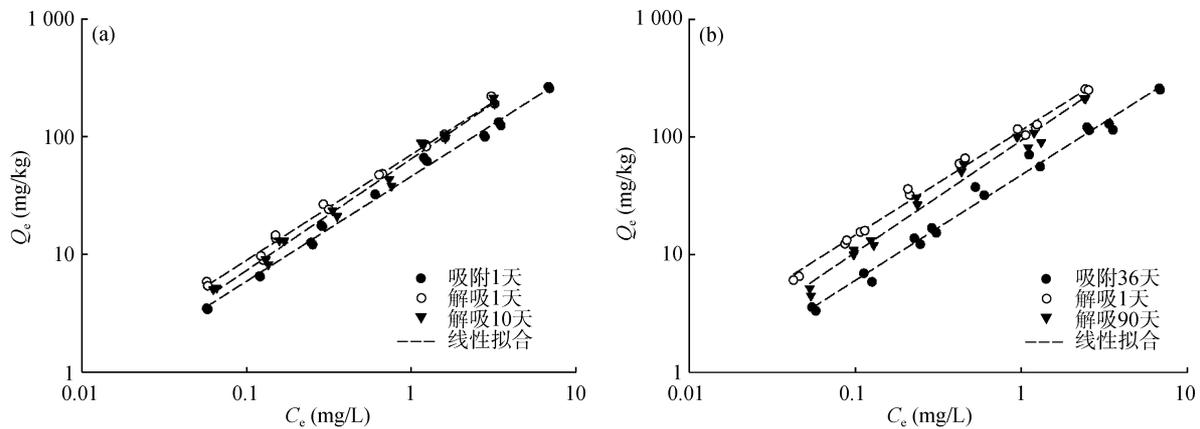


图 1 吸附时间对相同条件下解吸行为的影响  
Fig. 1 Effect of sorption time on desorption behavior under same condition

### 2.2 吸附不同时间样品的充分解吸

显然,1 天的解吸时间并不一定使解吸反应达到了平衡,之所以选取解吸 1 天后再进行取样,是为了验证当解吸时间与吸附时间相同时反应是否可以回到最初的状态。这里只是为了验证可逆反应的动力学差异,解吸达到平衡时如果能回到反应最初的状态,那么说明吸附是可逆的。由图 2 可以发现,吸附不同时间的样品解吸 1 天后均没有达到平衡,因而解吸的最终状态不论是否可以回到最初状态,图 1 的结果都可以证明解吸的动力学过程明显慢于吸附过程。



(a 图为吸附反应 1 天后的解吸, b 图为吸附反应 36 天后的解吸)

图 2 相同吸附反应时间解吸不同时间的结果比较

Fig. 2 Comparison of time-different desorption behaviors after the sorption reaction

### 3 讨论

#### 3.1 解吸差异的讨论

一些学者认为土壤深处存在一些不易达到的高能吸附点位, 吸附质分子需要较长的时间才能穿过土壤内部的孔道或有机相达到<sup>[5-6,10]</sup>。这些吸附质分子在解吸时必然要比那些吸附在表面和浅处的吸附质解吸要困难, 所以会造成解吸的延滞性。在本研究中, 由于不同吸附时间的两条吸附等温线几乎是重合的, 即吸附量并未随吸附时间发生变化, 因而, 不能认为是由于土壤颗粒内部其他高能位点造成的这种差异 (否则吸附量会继续增加)。除此之外, 即便有这样吸附位点存在, 从表 1 中反映的吸附量上看, 这种差异也是非常小的(0.01 个  $\log K_f$  单位), 不足以产生如此明显的解吸差别。图 3 所示是将解吸时间尽可能的延长(吸附 1 天的样品解吸 30 天, 吸附 36 天的样品解吸 90 天), 直至吸附量不再发生实验能观察到的变化为止, 以期反应能最大限度地接近平衡。结果发现相对于吸附时间较短的样品, 吸附较长时间的样品解吸延滞性仍然十分明显, 说明二者的延滞性差异并不是由于解吸没有达到平衡造成的。由此, 可以认为本研究中的解吸差异不能归结于吸附剂的其他位点对解吸造成了影响。

表 1 吸附等温线的 Freundlich 模型拟合参数  
Table 1 Fitted Freundlich Model parameters of the isotherms for sorption

样品	$\log K_f$	$n$	$R^2$	$N$ (样品数)
吸附 1 天(A)	1.67	0.89	0.994	36
吸附 36 天(B)	1.68	0.89	0.988	18
A 解吸 1 天	1.86	0.90	0.994	16
B 解吸 1 天	2.06	0.89	0.991	16
A 解吸 30 天	1.82	0.95	0.990	16
B 解吸 90 天	1.97	0.95	0.981	16

由本研究结果推断, p-NCB 分子与土壤上吸附位点之间的作用随着时间的延长变得更加“牢靠”可能是造成 p-NCB 难以从土壤上解吸下来的原因。p-NCB 吸附在土壤上之后, 随着吸附时间的增加, 吸附剂可能会不断调整自身的结构或形态以利于与 p-NCB 分子更好地结合。在黑土中, 有机质是较为活跃的化学物质, 本身具有无定形的结构(也称流动性), 因而有条件调整自身的结构来接纳 p-NCB 分子。如图 4 所示, 假使吸附质分子起初与吸附剂之间只有一种分子力的作用, 随着黑土有机质不断调整自身结构, 与 p-NCB 分子间的作用面积不断扩大, p-NCB 分子上的其他活跃化学基团, 如硝基、 $\pi$  电子, 也与有机质上的化学基团, 如羧基、羟基或苯环作用, 造成更多的分子作用力参与到二者的结合中来, 从而使之更加牢靠。也许是这一过程的驱动力较小, 导致其动力学较为缓慢, 从而需要较长的时间才能完成。因此, 吸附时间的不同导致解吸延滞性的差异十分明显。

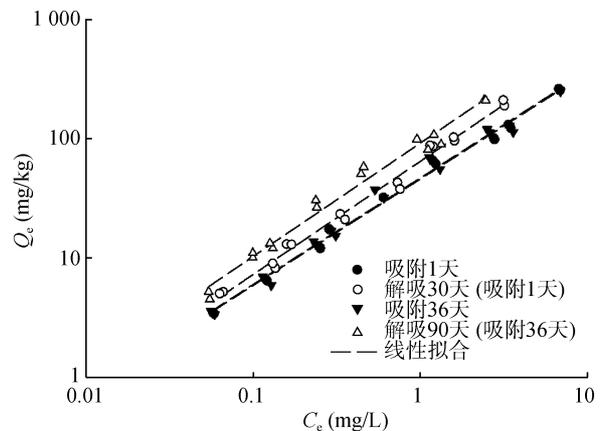


图 3 p-NCB 在黑土上不同时间的吸附与充分解吸  
Fig. 3 Desorption to the full after sorption of p-NCB on black soil for different time

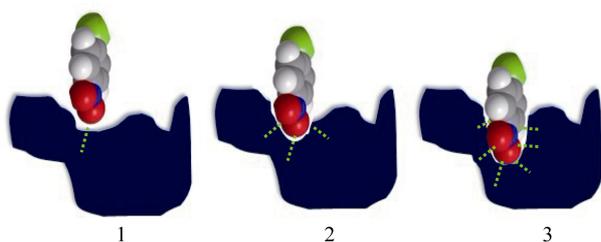


图 4 p-NCB 与吸附剂作用机制示意图

Fig. 4 Illustration of mechanism of p-NCB react with the sorbent

这种作用与生物学上的“诱导-契合”(induced-fit)作用十分类似, Bennett 和 Steitz<sup>[11]</sup>很早就发现葡萄糖酶(glucose)的存在可以致使酵母己糖激酶(yeast hexokinase)的构型发生改变,其驱动力是两种大分子直接的键合作用。这种作用方式在酶与底物的反应中较为普遍,底物在相应酶存在时可以变化自身的结构以利于与酶之间的结合,从而为酶促反应创造条件,提高了反应效率<sup>[12-13]</sup>。

### 3.2 吸附质浓度对解吸的影响

从图 2 中可以发现,解吸 30 天后的等温线与吸附等温线差异很小,特别是在低浓度范围内,几乎无法分辨解吸等温线与原等温线是否重合。吸附 36 天的样品无论解吸多久,解吸等温线与吸附等温线均差异明显。对不同解吸时间的解吸等温线进行比较发现,高浓度范围的平衡位点几乎无变化,而低浓度的变化较大,低浓度样品的解吸受时间影响明显。

吸附剂上的高能点位是有限的,过量的吸附质分子更多的是占据低能量的吸附点位,因而高能点位上吸附质分子数量占总吸附量的比例会随着吸附质浓度的增大而减小,直至吸附达到最大化。因而,随着吸附质浓度增大,吸附剂与吸附质分子之间的平均亲和力减小。Braidia 等<sup>[14]</sup>认为在非线形吸附中,高能点位上的吸附质与吸附剂之间作用较强因而很难解吸,随着平衡浓度增加难以解吸的部分在总吸附量中的比例会逐步减小。在本研究中,低浓度的 p-NCB 更多地占据了高能量的点位,解吸需要更长的时间才能达到平衡;而高浓度的 p-NCB 更多地占据了低能位点,所以解吸时很快就解吸下来。另外,在吸附质的扩散过程中其驱动力主要在于化学势差,表现的扩散系数会随着浓度的增加而增大<sup>[15]</sup>。这点也可以解释在本研究中为何低浓度范围的 p-NCB 达到平衡的速度会较之高浓度范围的慢。

图 5 是 p-NCB 在黑土上的吸附和解吸等温线,等温线的 Freundlich 模型拟合参数列于表 1。由于出现了较为明显的解吸延滞性差异,用一条解吸等温线对所有的解吸平衡点进行拟合势必会使拟合的相关

参数具有一些不确定性,为方便讨论,本文将其分为两组并在图中分别表示(图中向下的空心三角为高浓度,空心圆为中低浓度)。造成这种差异的原因可能是由于高浓度的吸附质(p-NCB)导致黑土有机质发生结构上的变形和重组所致<sup>[16]</sup>。

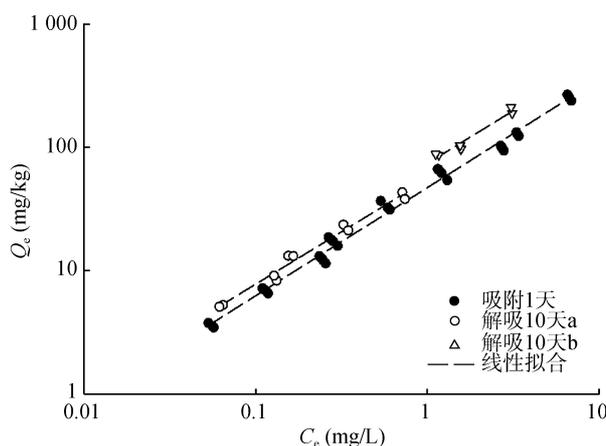


图 5 p-NCB 在黑土上的吸附与解吸

Fig. 5 Sorption and desorption of p-NCB on black soil

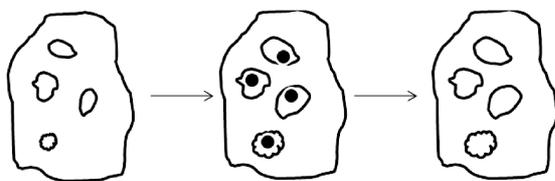
本研究结果可能间接地证实了 Lu 等<sup>[16-17]</sup>提出的“临界吸附质浓度诱导有机相变”(critical concentration of solute to induce the phase-transition of the SOM)理论的存在,同样的,该理论也能对本研究结果予以很好的解释。该理论的主要观点是:在临界浓度以上,吸附质分子可以诱导有机吸附剂的结构发生变形和重新组合。Xia 和 Pignatello<sup>[18]</sup>认为有机质是由玻璃态(也译作刚性态, glassy phase)和橡胶态(rubbery phase)两种组分组成的。有机化合物在橡胶态有机质上的吸附是可逆的,对于吸附质来说吸附与解吸过程的路径是相同的,只是方向相反。Lu 等<sup>[16]</sup>认为因吸附质浓度导致的变形作用主要是发生在有机质上的玻璃态中,并将高浓度吸附质对吸附剂的这种作用命名为“条件效应(condition effect)”。根据 Xia 和 Pignatello<sup>[18]</sup>与 Weber 和 Kim<sup>[17]</sup>的观点,本研究对实验结果给出这样解释:吸附发生时,高浓度的 p-NCB 吸附在玻璃态有机质上后会致玻璃态有机质增加了许多可以容纳吸附质的“空穴”,有机质结构因此被改变;当解吸反应开始时,液相中的 p-NCB 浓度骤然降低,有机质的结构发生骤然的“硬化”,无法恢复到吸附前的状态。因此,大部分有机质被困在其中,只有部分吸附质“溶出”。此时与反应前相比,有机质的结构发生了变化,新产生的表面积和“空穴”使有机吸附剂对 p-NCB 的亲和力更强,因而,有机质上的 p-NCB 只有部分被解吸下来,导致解吸等温线的延滞性明显<sup>[17-18]</sup>。

值得注意的是,对比图 2 中两图发现,吸附不同时间的样品充分解吸达到平衡后,表现出较强解吸延滞性的平衡位点(图 2 中实心下三角)数量明显不同。图 2a 中,自最高浓度算起的 3 个平衡位点表现出了较强的延滞性;而图 2b 中至少有 4~5 个平衡位点表现出了明显的解吸延滞性。这一结果说明吸附质对有机质的软化作用是一个时间依赖(time dependent)的过程,中等浓度的吸附质对有机质的影响在短时间内并不明显,需要较长时间方可显现<sup>[16,18]</sup>。

图 6 是对条件效应机制的示意图,当 p-NCB 在低浓度范围时对黑土有机质本身的结构没有任何影响,表观上 p-NCB 的吸附与解吸等温线并无大的差异,只是解吸过程较吸附过程的速率要缓慢。而在高浓度时,p-NCB 分子会起到“增塑剂”的作用,一定程度上软化了黑土有机质,产生了更多的吸附点位。解吸时,吸附质浓度的骤降导致吸附剂结构无法复原,吸附能力被大大提高了。

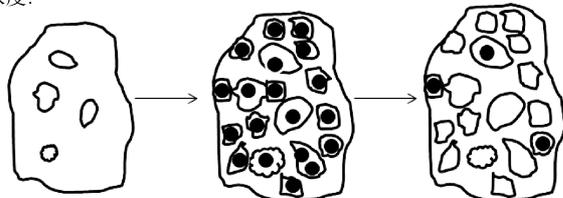
Chen 和 Xing<sup>[7]</sup>研究萘、菲、芘 3 种物质在石蜡上的吸附行为发现,这 3 种分子都会在高浓度时造成吸附剂的变形从而导致解吸延滞性,延滞性的大小与吸附质的分子大小成反比:萘>菲>芘。吸附质对吸附剂产生结构重组能力的强弱与吸附质分子的大小和溶解性有很大关系,分子越小、溶解性越大的分子造成有机质结构重组的能力越强<sup>[16]</sup>。本研究中 p-NCB 分子体积与萘相当,但是极性较萘更强,溶解度更大,反应的浓度范围与 Chen 和 Xing<sup>[7]</sup>的研究浓度类似,因而很完全有可能造成了黑土有机质结构的变形。

低浓度:



解吸后与初始状态相同

高浓度:



解吸后吸附能力大大提高

图 6 玻璃态有机质的条件效应机制示意图

Fig. 6 Conceptual diagram of the proposed mechanisms of conditioning effect in natural organic matter based on glassy polymer theory

## 4 结论

1) p-NCB 在黑土上吸附不同时间(1 天和 36 天)的吸附等温线重合,而同样条件下两份样品的解吸等温线差别显著。本研究认为吸附达到表观平衡后的样品中 p-NCB 和黑土有机质存在着类似于“诱导-契合”的相互作用,这种作用使 p-NCB 与黑土的结合更加紧密。

2) 高浓度的 p-NCB 可能会造成黑土有机质产生“条件效应”,发生结构的变形或调整,从而导致高浓度范围内的 p-NCB 存在显著的解吸延滞性。

参考文献:

- [1] Luo L, Zhang SZ, Ma YB, Christie P, Huang HL. Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils[J]. Environ. Sci. Technol., 2008, 42 (7): 2 414-2 419
- [2] Chiou CT. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002
- [3] Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. Environmental Organic Chemistry. 2nd ed[M]. New York: Wiley-Inter- Science, 2003
- [4] Xing BS, Pignatello JJ. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: implications for sorption mechanism[J]. Environ. Toxicol. Chem., 1996, 15(8): 1 282-1 288
- [5] Xing BS, Pignatello JJ. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(1): 1-11
- [6] Huang WL, Weber WJ. A Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(9): 2 562-2 569
- [7] Chen BL, Xing BS. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(21): 8 315-8 323
- [8] Divincenzo JP, Sparks DL. Slow Sorption kinetics of pentachlorophenol on soil: Concentration effects[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(4): 977-983
- [9] Villholth KG. Colloid Characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in denmark[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(5): 691-699
- [10] Luthy RG, Aiken GR, Brusseau M L, Scott DC, Gschwend PM, Pignatello JJ, Reinhard M, Weber WJ, Westall JC. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 3 341-3 347

- [11] Bennett WS, Steitz TA. Glucose-induced conformational change in yeast hexokinase[J]. Proc. Nati. Acad. Sci. USA., 1978, 75(10): 4 848–4 852
- [12] 沈同, 王镜岩. 生物化学. 2 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991
- [13] 张子剑, 潘荣, 周园, 赫荣乔. 酶促反应的“诱导契合-锁钥”模式[J]. 生物化学与生物物理进展. 2011, 38(5): 418–426
- [14] Braida WJ, White JC, Ferrandino FJ, Pignatello JJ. Effect of solute concentration on sorption of polyaromatic hydrocarbons in soil: Uptake rates[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(13): 2 765–2 772
- [15] Karger J, Ruthven DM. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids[M]. New York: Wiley, 1992
- [16] Lu Y, Pignatello JJ. 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(21): 4 553–4 561
- [17] Weber WJr, Kim SH, Johnson MD. 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(11): 3 625–3 634
- [18] Xia GS, Pignatello JJ. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 33(1): 84–94

## Time Effect on Sorption and Desorption Behaviors of p-Nitrochlorobenzene on Black Soil

WANG Lei<sup>1</sup>, SUN Cheng<sup>2</sup>, LONG Tao<sup>1\*</sup>

(1 State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control (Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection), Nanjing 210042, China; 2 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** Sorption isotherms of p-NCB on black soil at different time (1 day and 36 days) were overlapped, suggesting the apparent sorption equilibrium was achieved in 1 day. But the desorption isotherms under the same condition were considerable different. Maybe after sorption achieving equilibrium, the interactions which were similar to “induced-fit” effect in biological enzyme catalytic reaction between p-NCB molecules and the soil organic matter were became much stronger as the reaction time prolonged. Sorption hysteresis was observed in high concentration range, the soil organic matter might be deformed by the high concentration sorbate.

**Key words:** p-Nitrochlorobenzene; Black soil; Sorption; Desorption; Induced-fit