

土壤有机质对疏水性有机污染物的非线性吸附及其影响因素^①

王磊¹, 孙成¹, 郭会琴²

(1 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;

2 生态诊断修复与污染阻断技术重点实验室 (南昌航空大学环境与化学工程学院), 南昌 330063)

摘要: 土壤有机质 (SOM) 是土壤的重要组成部分, 它对疏水性有机污染物 (HOCs) 的吸附作用对污染物在环境中的迁移转化有着至关重要的影响。近年来的一些研究表明, HOCs 在 SOM 上的吸附行为并不严格地符合传统的线性分配模型。本文综述了近年来一些学者提出的 SOM 对 HOCs 的非线性吸附作用的机制及其影响因素, 认为 SOM 的组成和结构均对 HOCs 的吸附有着重要的影响。SOM 吸附在土壤矿物表面后, 其结构或各组分比例发生了变化, 从而对其本身的吸附作用产生影响。溶液的化学环境 (主要是阳离子) 会对 SOM 的结构和吸附作用产生影响, 特别是当溶液中存在一些过渡金属 (如, 铜或银) 的离子时, 共吸附的金属离子可能会与多环芳烃类分子形成阳离子- π 键的作用, 从而促进多环芳烃类物质在 SOM 上的吸附。

关键词: 土壤有机质; 疏水性有机污染物; 非线性吸附; 环境因素

中图分类号: X131; O647

有机化合物在土壤上的吸附包括表面吸附 (adsorption) 和分配 (partition) 两种形式。吸附过程可以极大地影响有机化合物的环境归趋和生物有效性, 比如吸附可以有效地减少有机化合物在液相中的浓度或阻碍化合物与生物酶的接触, 从而使其很难被其利用^[1-6]。

黏土矿物和有机质是土壤中化学性质最活跃的两类固体组分, 对有机污染物均有较强的吸附作用^[1]。由于黏土矿物极性表面与水分子间的强烈作用, 以及土壤中水分的广泛存在, 疏水性有机污染物 (hydrophobic organic contaminants, HOCs) 分子很难与水分子争夺黏土矿物的表面点位。当土壤有机质 (soil organic matter, SOM) 的含量达到土壤干重的 0.1% 以上时, SOM 就成为 HOCs 的主要吸附剂^[7]。因此, 在土壤吸附中常使用有机碳标化的吸附系数 K_{oc} 衡量不同土壤对污染物的吸附能力, 即 $K_{oc} = K_d / (OC\%)$ 。这种表示方法虽然在一定程度上减少了不同 SOM 对 HOCs 的吸附能力的差异, 但是后来的研究发现, SOM 本身的理化性质 (如结构、组成等) 会对其吸附能力产生重要的影响^[8-10]。比如, 吸附剂的极性对污染物的吸附能力也有重要的影响。Hung 等^[11]最近的研究发现, 淀粉和纤维素等极性有机质对极性化合

物的吸附能力强于极性较弱的脂类物质, 而对非极性化合物的吸附能力则弱于脂类物质。吸附剂的极性诚然会对有机化合物的吸附能力产生影响, 但其吸附等温线仍然表现为线性 (吸附仍以分配作用为主)。然而一些学者发现某些情况下 HOCs 在 SOM 上的吸附并不严格地符合线性分配模型, Chiou 等^[12-13]和其他研究者认为^[14-17]将此非线性吸附行为归结于土壤中存在少量的具有较高比表面积的含碳类物质 (high surface area carbonaceous materials, HSACMs) 对 HOCs 的表面吸附。而后来的一些研究发现, 在没有 HSACMs 类物质的存在的情况下仍然可以观察到 SOM 对污染物的非线性吸附。Lu 等^[18]的研究表明, 纯化后的腐殖酸对弱极性有机污染物仍然表现出明显的非线性吸附。LeBoeuf 和 Weber 等人^[19-20]的研究证实 SOM 中玻璃态 (glassy phase) 的具有致密结构的成分是造成 SOM 对 HOCs 的非线性吸附的主要原因。Wang 等^[21]认为污染物在 SOM 上的吸附主要受 SOM 内部结构的“空间排布”的影响。Luo 等^[22-23]最近的研究发现, 多价金属离子的存在使土壤对 HOCs 的吸附能力和非线性增强。Chafetz 和 Xing^[24]在最近的一篇综述中系统地比较了吸附剂芳香性和脂肪性对吸附有机化合物所起的作用。中文关于 SOM 对有机和无机污染物吸附贡献的综

①基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2009254) 资助。

* 通讯作者 (envidean@nju.edu.cn)

作者简介: 王磊 (1986—), 男, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学。E-mail: chaojilei521@126.com

述性文章也有报道^[25-26], 而关于 HOCs 在 SOM 上的非线性吸附的作用机制和影响因素还未见有综述性文章发表。

基于以上分析, 本文主要从以下两个方面对这些研究进行一些综述: ①SOM 的化学组成和结构对其吸附 HOCs 的影响; ②土壤矿物和溶液化学环境对 SOM 的吸附行为的影响。

1 土壤有机质的性质对吸附疏水性有机污染物的影响

土壤有机质 (SOM) 主要包括土壤中的动植物残体及其降解产物、微生物群落和腐殖质。腐殖质的存在对土壤性质有着至关重要的影响, 它在保持土壤团聚体结构、持水量、土壤溶液 pH 和对金属的键合能力等土壤主要性质上都起着重要的作用。根据腐殖质各组分在酸碱中溶解性的差异可将其分为富里酸、腐殖酸和胡敏素。富里酸分子小, 一般以溶解态存在; 腐殖酸在组成上与木质素和其他植物聚合体十分相似, 只是多了一些羧基或羟基等官能团^[27-28], 因而可溶于碱而不溶于酸; 胡敏素与腐殖酸的组成相似, 但其结构致密因而在酸碱中均不可溶, 对污染物有较强的吸附作用^[29-30]。

吸附等温线反映了同种物质在固相与液相中浓度的平衡关系, 不同吸附等温线可以反映不同的吸附机制^[31]。比如, 若吸附质在固相上的吸附遵循线性等温线, 则可以说明吸附质在固相和液相中的浓度成比例, 吸附过程类似于吸附质在有机溶剂中的溶解; 而非线性的等温线则说明吸附剂上的吸附位点存在能量差异, 吸附系数与浓度有关。Chiou 等^[1,12]认为土壤中存在的黑炭 (black carbon) 类物质是导致 HOCs 在土壤中表现出非线性吸附的主要原因, 因为这类物质具有较高的比表面积且具有多孔结构, 有很强的表面吸附能力。然而 Xing 和 Pignatello^[32]认为表面吸附是一个较为快速的过程, 而 SOM 的吸附过程通常很慢 (可达几年)^[31-33], 所以 Chiou 等^[12]的解释并不完善。另外, 吸附剂的芳香性与等温线的非线性之间似乎也存在一定关系^[34-39]。

1.1 土壤有机质的化学组成对吸附作用的影响

自然过程使 SOM 逐渐变成了两类具有稳定化学结构的物质, 即芳香类 (aromatic) 有机质和烷基类 (alkyl) 有机质^[24,40]。近年来, 一些学者发现 SOM 的吸附能力与吸附剂芳香性之间存在一定的正相关性, 且随着芳香碳含量的升高, 吸附等温线的非线性显著增强^[35-38]。例如, Xing^[38]发现从页岩 (shale)

中提取的较为成熟的腐殖酸 (芳香碳含量 56%) 对萘的吸附量和亲和力均强于取自土壤表层的新鲜腐殖酸 (芳香碳含量 23%), 他认为 SOM 中的芳香组分可能与萘发生了 π - π 作用从而提高了吸附剂与多环芳烃类 (PAHs) 物质之间的范德华力。在随后的研究中, Xing 和 Pignatello^[32]比较了从不同深度土壤中提取的腐殖酸对菲和萘的吸附作用, 结果发现菲在矿质层中的腐殖酸上表现出的吸附 Kf 值远大于地表层, 而萘的 Kf 值变化较小, 他推断是具有三环结构的菲具有较高的 π 电子密度, 比萘更容易与腐殖酸中的芳香成分发生 π - π 电子供受体的作用, 从而表现出更强的非线性吸附能力。与此相对的, Kulikova 等^[37]发现当吸附质分子是阿特拉津 (非芳香族化合物) 时, 其 Koc 值与吸附剂的芳香碳含量仍然呈现出明显的正相关。

以上研究发现, 吸附剂的芳香性并不能作为评价 HOCs 在 SOM 上吸附性能的一项指标, 高脂肪碳含量的 SOM 对 HOCs 也具有较强的吸附作用^[41-43]。比如 Chefetz 等^[43]发现, 主要由脂肪碳组成的胡敏素 (芳香碳含量仅 8%) 对萘的吸附要强于芳香碳含量较高的腐殖酸、木质素等。Gunasekara 等^[44]通过研究萘在不同土壤组分 (腐殖酸和胡敏素) 及土壤本体上的吸附发现, 吸附等温线的非线性和解吸延滞的程度为: 腐殖酸 < 土壤本体 < 胡敏素。所以, 除了 SOM 组分因素的影响外, 一些与非线性吸附有着内在关联的因素对吸附行为的影响也不可忽略。

1.2 土壤有机质的结构对吸附作用的影响

Xing 和 Pignatello^[31]发现, 随着吸附时间的变长, 异丙甲草胺在泥炭土 (peat) 上的吸附等温线的非线性越来越强。Xing 和 Pignatello^[31,45]认为在吸附的最初阶段, 吸附主要是进入较为疏松的有机质中, 这时吸附以分配为主。而随着时间的推移, 一些吸附质分子便扩散并吸附到 SOM 内部致密的玻璃相 (glassy regions) 表面并可能伴随发生了孔填充 (hole filling) 效应从而导致等温线的非线性增强。Tang 和 Webber^[36]也认为 HOCs 分子在浓缩的有机相上更容易发生表面吸附和孔填充效应。胡敏素由于其本身致密和表面多孔的结构因而表现出对污染物较强的吸附作用^[29-30,43-44]。

关于这种“玻璃态”的结构, Gunasekara 和 Xing^[44]认为, SOM 中的芳香族和脂肪族的成分都可以形成浓缩的或膨胀的结构, 主要取决于 SOM 的来源、性质和老化程度。浓缩相的组成不可一概而论, 比如 Cuypers 等^[46]曾报道, 成岩作用较久的 SOM 的浓缩相芳香碳含量较高; 而新鲜 SOM 中的浓缩相脂肪碳

含量较高。在 Gunasekara 和 Xing^[44]的研究中还发现, 胡敏素和木质素在经较高的温度或甲醇处理后其吸附等温线的线性会增强, 这是由于甲醇对有机质的软化作用 (所谓“软化作用”是指有机质发生由致密态结构向疏松态结构的转化)。如图 1 所示, HOC 分子在致密相的多孔表面易发生孔填充作用, 此时

孔的结构并没有因为吸附而改变, 而软化后的有机质结构变得疏松, 在有机质进入时可调整自身结构从而利于溶解 HOC 分子。Chen 等^[47]最近的研究也发现在较高吸附质浓度下会导致吸附剂的部分结构发生软化。这些结果都说明 SOM 的结构对吸附的重要性。

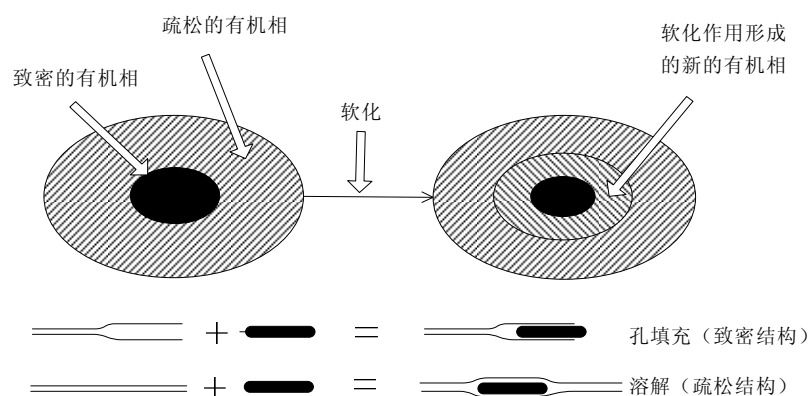


图 1 有机质的软化过程示意图

Fig. 1 Illustration of the soften procedure of the organic matter

值得注意的是, Mao 等^[48]的研究发现, 吸附剂中无定形脂肪碳含量与菲的吸附量呈显著的正相关, 他们认为这种无定形形态且低密度的聚亚甲基 (poly(methylene)) 结构与链烷的有机溶剂相似, 因此这种吸附接近于 HOCs 在理想溶剂中的溶解行为。Hu 等^[49]的研究也认为吸附量与无定形的脂肪碳含量的相关性比与总的脂肪族碳含量的相关性要好。Salloum 等^[50]发现脂肪族有机质中存在的晶状结构的烷基碳 (crystalline alkyl-C) 对 HOCs 的吸附和解吸行为几乎没有贡献, 因为去除这些无定形碳后其吸附作用大大减弱且表现出较低的 Koc 值。Chefetz 等^[24]和 Chen 等^[51]认为这可能是由于其本身结构上的原因造成其周围被其他有机质包被因而难以被 HOCs 分子接近, 很大程度上限制了晶状的烷基碳的吸附能力。在随后的研究中, Chen 等^[52]发现植物组织中的半纤维类物质 (hemicellulose) 的屏蔽效应是造成植物内部晶状结构对吸附的贡献降低的主要原因, 并将去除这些物质后非线性吸附特征的增强归因于暴露出的浓缩的芳香组分与吸附质的特殊作用。关于这种结构对 HOCs 的吸附作用还有待进一步的研究。

2 土壤组成及外界因素对土壤有机质的吸附行为的影响

2.1 土壤矿物对有机质吸附疏水性有机污染物的影响

SOM 与土壤矿物是土壤中最主要的两种天然成分, 往往同时存在, 因而矿物对有机质的结构和性质的影响引起了很多学者的关注。Gunasekara 和 Xing^[44]发现吸附在矿物表面后, SOM 对 HOCs 的吸附存在竞争作用和较强的非线性, 认为 SOM 吸附到矿物表面之后会使 SOM 结构变得致密。

2.1.1 极性表面的矿物 早在 1990 年, Murphy 等^[53]就曾发现, 与本体的腐殖酸相比, 结合在极性矿物表面的腐殖酸对 HOCs 的吸附表现出较强的非线性吸附和竞争作用等表面吸附的特点, 认为腐殖酸中的羧基可能与矿物表面的羟基发生了配体交换作用从而吸附在矿物表面, 矿物表面羟基的分布和腐殖酸的种类都将会决定矿物表面腐殖酸的结构并影响其对 HOCs 的吸附。Gu 等^[54]也认为 SOM 在铁氧化物表面的吸附是通过铁氧化物表面的羟基基团与 SOM 上的羧基发生配体交换作用而发生的, 其吸附等温线符合

Langmuir 模型, 而且吸附的 SOM 解吸十分困难, 这也在一定程度上说明两者之间较强的作用力和紧密的结合。

2.1.2 非极性表面的矿物 Ran 等^[41]及 Wang 和 Xing^[55]用 ^{13}C 核磁共振的方法证明了 SOM 在非极性矿物表面发生选择性吸附。SOM 中的脂肪族成分具有较强的疏水性因而会吸附在蒙脱石和高岭石的疏水性表面, 并且随着 SOM 的吸附量的增加呈线性增强。吸附等温线的线性变化是由于 SOM 量较少时, 被吸附的脂

肪族部分主要集中在矿物表面的高能位点 (例如矿物表面的一些非极性的凹陷), 因而与矿物表面作用紧密, 形成致密的结构, 如图 2B 所示。HOCs 在 SOM-矿物上的吸附主要是表面吸附, 表现出一定的非线性。随着矿物表面吸附的 SOM 增加, SOM 逐渐成为连续的有机相, 且 SOM 与矿物之间的吸附力由于吸附量的增多而减弱, 后吸附的 SOM 结构便保持着本身的疏松结构, 如图 2A 和 B。因而作为分配相溶解 HOCs 的能力增加, 等温线的线性便愈发显著^[55]。

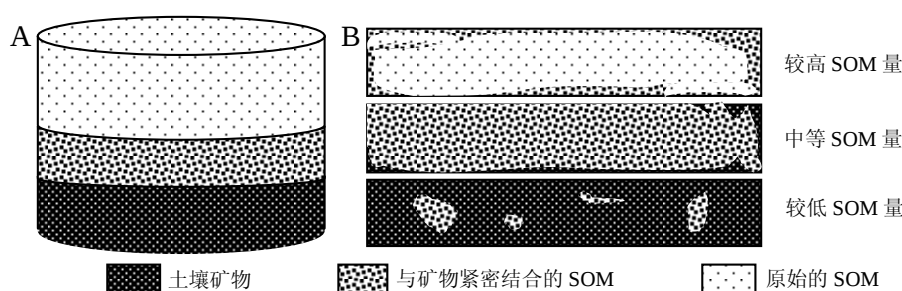


图 2 土壤有机质与土壤矿物的相互作用示意图

Fig. 2 Illustration of the interaction of soil minerals and soil organic matter

综上所述, 矿物对 SOM 的影响主要体现在结构和组分上。结构上的影响在于形成了浓缩的结构并具有较高的表面吸附势; 组分上的影响主要体现在 SOM 各个组分对不同矿物的亲和力差异。Liu 等^[56]和 Zhang 等^[57]认为对于铁铝氧化物的亲水性表面来说, 由于其具有较多的极性基团, 因而更利于吸附强极性的组分; 而高岭石和蒙脱石这类表面疏水性的矿物, 更利于吸附 SOM 中的非极性或非极性的组分。吸附后的 SOM 结构致密因而表现出对 HOCs 的较强的非线性吸附。

2.2 溶液化学环境对土壤有机质吸附疏水性有机污染物的影响

很多研究表明, 水体 pH 值、离子强度和类型对溶液中固态和溶解态的 SOM 的结构和吸附作用都会造成影响^[18,22-23,58-61]。在一些特殊的情况下 SOM 的吸附位点的性质也会发生改变^[62-64]。

2.2.1 水体 pH Lu 等^[18]和 Pan 等^[59-60]研究发现, 降低溶液的 pH 值, SOM 表面的 Zeta 电势升高 (负电势变小), 这是由于在水体正常的 pH 值下 SOM 的表面是带负电荷的 (羧基、酚羟基等基团的 $\text{pK}_a < 7$), SOM 分子由于静电排斥作用导致结构较为疏松, 疏水

性区域较为分散, 如图 3 所示。质子化使 SOM 的官能团之间静电排斥作用减弱并可能产生氢键, 使 SOM 形成交联的结构。疏水性的区域因而可以汇集^[60], 见图 3 所示。但由于这种作用可能会屏蔽一些吸附位点, 所以可能会使 SOM 的吸附能力减弱。另外, 低 pH 值时 SOM 的氢键供体能力增强, 从而可能会增强一些具有氢键受体的化合物的吸附^[56-57]。Qu 等^[62]发现降低 pH 使磷脂上的一些胺类基团质子化, 与多环芳烃类物质菲和蒽等电子供体发生阳离子- π 键的作用从而促进这些化合物在磷脂上的吸附。Xiao 等^[63]也发现 pH 降低使细菌表面的胺基和羧基等官能团质子化, 与多环芳烃类物质形成了阳离子- π 键或 H- π 键的作用从而增强了其在细菌表面的吸附。这些特殊的作用均造成了吸附非线性特征的增强。

2.2.2 溶液中天然金属离子 水体中的金属离子与 SOM 的相互作用会使 SOM 的结构发生变化。Murphy 等^[61]发现在较低的离子强度 (氯化钠) 下, SOM 会呈现出较为舒展的结构, 使 HOCs 容易到达更多的疏水位点。这可能是由于原本因氢键作用形成致密结构的 SOM 与金属离子发生离子交换, 由于氢键的减弱

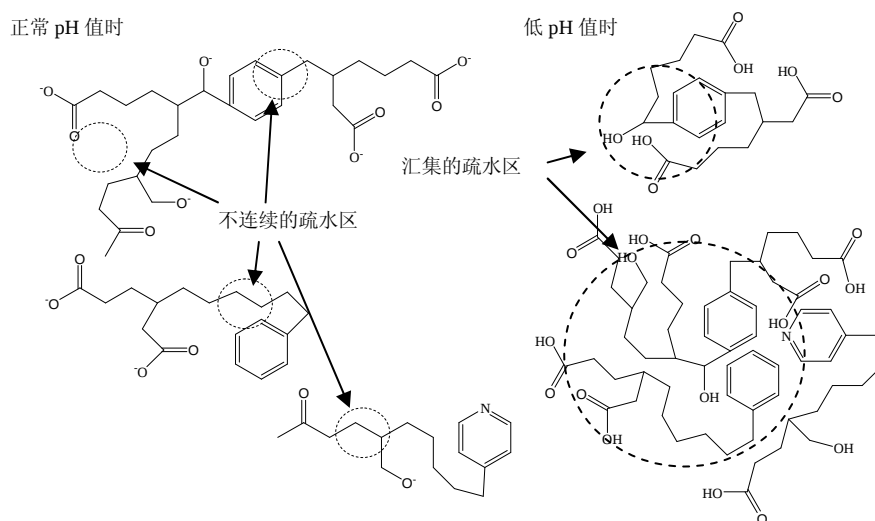


图 3 pH 对土壤有机质构型的影响

Fig. 3 The effect of pH on the conformation of soil organic matter

使 SOM 的结构变得疏松,为吸附质分子提供了更多的吸附位点。然而, Jones 等^[58]的研究认为,阳离子可以屏蔽或中和 SOM 的官能团上所带的负电荷从而减少 SOM 分子内部和分子间的静电排斥作用而形成较为紧凑的结构,进而屏蔽一些吸附位点,这种作用类似于低 pH 值时的情况。

当阳离子为较高价态的离子(如钙离子和铝离子)时情况变得有些复杂,因为这种高价离子不但能中和 SOM 表面的负电荷,而且高价离子还可以起到“桥”的作用连接各个带负电的基团。Lu 和 Pignatello^[18]制备了分别由铝离子和氢离子交联的(cross-linked)腐殖酸(H-HA 和 Al-HA),发现 Al-HA 的结构比 H-HA 更加致密,萘和三氯苯(1,2,4-TCB)在 Al-HA 上吸附的非线性强于 H-HA。该结论与 Jones 等^[58]的观点类似。Luo 等^[22]考察了 3 种不同价态的离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+})对土壤吸附 HOCs 的影响。与 Na^+ 相比, Ca^{2+} 和 Al^{3+} 存在时,提高了土壤对 HOCs 的吸附能力,而且等温线的非线性增强。对 SOM 的核磁共振分析表明在多价离子存在下,溶液中的 SOM 倾向于吸附在矿物表面,两者发生分子内或分子间的桥连作用,使 SOM 的结构变得致密,从而使土壤的吸附量和非线性均有所增强。另外,金属离子还可以中和一部分负电荷从而降低这些基团的亲水性,因而利于 HOCs 与 SOM 的疏水作用。在另一项研究中, Luo 等^[23]发现,金属离子通过桥连作用使溶液中的可溶性有机质絮凝在土壤表面形成新的大分子,减少了原本裸露在外部的极性基团并形成了大分子内部的疏水相,这种结构与 WerShaw^[27]提出的腐殖酸在土壤表面的双膜结构类

似,因而提高了吸附质的疏水分配作用。而当金属离子的浓度继续增加时, SOM 中的金属离子达到饱和,金属离子的影响逐渐减弱^[23]。

多价金属离子促成 SOM 所形成的聚合物类似于双模理论中提出的玻璃相,因而这种聚合作用能有效增强 SOM 对 HOCs 的表面吸附和分配能力。与此同时,致密的结构也导致 SOM 对 HOCs 的解吸延滞(吸附过程不可逆)^[18]。

2.2.3 溶液中的过渡金属离子 过渡金属离子除了能改变 SOM 的结构从而影响 HOCs 的吸附外,还可能为吸附剂创造新的吸附位点从而促进其吸附作用。Qu 等^[62]的研究发现铜离子可以促进多环芳烃(菲,蒽和芘)在磷脂上的吸附。作者认为这是由于 PAHs 与吸附在磷脂表面的铜离子发生了铜离子- π 键的作用。在溶液中由于铜离子具有较高的水合能,水合铜离子脱水的能垒较高,因而很难与 PAHs 形成铜离子- π 键的作用。磷脂表面的疏水性的特点减少了吸附在磷脂上的铜离子周围的水分子,为阳离子- π 键的形成创造了条件。Chen 等^[64]发现由于银离子是一种“软酸”,易于与 PAH 的 π 电子发生阳离子- π 键的作用,因而银离子存在时显著促进了 PAHs 在木炭表面的吸附,吸附等温线具有很强的非线性特征($n = 0.36-0.53$)。

综上所述,水化学环境对 SOM 的结构和吸附行为的影响主要来自阳离子的作用,这些影响主要表现在两个方面:一方面,阳离子(金属离子和氢离子)可以降低 SOM 表面的 Zeta 电势,而高价金属离子更能起到“桥连剂”的作用,使疏水吸附作用增强;另一方面,阳离子可以吸附到生物质的表面从而成为 HOCs

的特殊吸附位点。

3 结论与展望

SOM 对 HOCs 的吸附受多方面因素的影响, 诸如 SOM 的组成、结构以及极性。尽管很多学者发现 SOM 的芳香性与吸附作用存在不同程度的相关性, 但是综合这些研究可以发现, 单凭芳香碳或者脂肪碳的含量并不能准确地预言 SOM 的吸附能力。另外, 我们也看到 SOM 结构和极性对污染物的吸附能力和吸附等温线的特征也起着重要的作用。

矿物的极性和溶液的化学环境对 SOM 的吸附能力具有不同程度的影响, 但这些影响主要是通过影响 SOM 的结构进而影响其吸附行为的。对于金属离子与多环芳烃类物质在 SOM 上的共吸附行为现在还鲜有报道。一些研究表明金属离子可以影响芳香类物质在生物质和黑炭上的吸附。

自然条件下的各种环境因素对 SOM 的结构和吸附行为的影响不可避免, 因此必须引起重视。此外, HOCs 在 SOM 上的解吸过程与其本身结构之间的关系虽有所报道但仍不充分。SOM 结构的变化对 HOCs 的解吸的影响尚未见报道。HOCs 在 SOM 上的吸附与解吸关系到污染物的毒性、老化以及土壤修复方案的选择, 充分了解其机制具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] Chiou CT. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002
- [2] Guthrie-Nichols E, Grasham A, Kazunga C, Sangaiah R, Gold A, Bortiatynski J, Salloum M, Hatcher P. The effect of aging on pyrene transformation in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, 22(1): 40–49
- [3] Guo L, Wagenet RJ, Jury WA. Adsorption effects on kinetics of aldicarb degradation: Equilibrium model and application to incubation and transport experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 63(6): 1 637–1 644
- [4] Gamerding AP, Achin RS, Traxler RW. Approximating the impact of sorption on biodegradation kinetics in soil-water system. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61(6): 1 618–1 626
- [5] Ogram AV, Jessup RE, Ou LT, Rao PS. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1985, 49(3): 582–587
- [6] Smith SC, Ainsworth CC, Traina SJ, Hicks RJ. Effect of sorption on the biodegradation of quinoline. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56(3): 737–746
- [7] Schwarzenbach RP, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15(11): 1 360–1 367
- [8] Gauthier TD, Seitz WR, Grant CL. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21(3): 243–248
- [9] Rutherford DW, Chiou CT, Kile DE. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(2): 336–340
- [10] Chin YP, Aiken GR, Danielsen, KM. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(6): 1 630–1 635
- [11] Hung HW, Lin TF, Chiou CT. Partition coefficients of organic contaminants with carbohydrates. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(14): 5 430–5 436
- [12] Chiou CT, Kile DE. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(3): 338–343
- [13] Chiou CT, Kile DE, Rutherford DW, Sheng GY, Boyd SA. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(7): 1 254–1 258
- [14] Xia G, Ball WP. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(2): 262–269
- [15] Accardi-Dey A, Gschwend PM. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(1): 21–29
- [16] Karapanagioti HK, Kleinedam S, Sabatini DA, Grathwohl P, Ligouis B. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(3): 406–414
- [17] Goldberg ED. *Black Carbon in the Environment*. New York: John Wiley & Sons, 1985
- [18] Lu YF, Pignatello JJ. Sorption of apolar aromatic compounds to soil humic acid particles affected by aluminum (III) iron cross-linking. *J. Environ. Qual.*, 2004, 33(4): 1 314–1 321
- [19] LeBoeuf EJ, Weber WJ. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(6): 1 697–1 702
- [20] LeBoeuf EJ, Weber WJ. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic

- relaxation behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(17): 3 623–3 631
- [21] Wang XL, Guo XY, Yang Y, Tao S, Xing BS. Sorption Mechanisms of phenanthrene, lindane, and atrazine with various humic acid fractions from a single soil sample. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(6): 2 124–2 130
- [22] Luo L, Zhang SZ, Ma YB, Christie P, Huang HL. Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(7): 2 414–2 419
- [23] Luo L, Zhang SZ, Christie P. New insights into the influence of heavy metals on phenanthrene sorption in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(20): 7 846–7 851
- [24] Chefetz B, Xing BS. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(6): 1 680–1 688
- [25] 倪进治, 骆永明, 魏然. 土壤有机和无机组分对多环芳烃环境行为影响的研究进展. *土壤*, 2006, 38(5): 559–564
- [26] 荆延德, 赵石萍, 何振立. 土壤中汞的吸附-解吸行为研究进展. *土壤通报*, 2010, 41(5): 1 270–1 274
- [27] Wershaw RL. Model for humus in soil and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27(5): 814–816
- [28] Wershaw RL. Application of a membrane model to the sorptive interaction of humic substance. *Environ. Health Perspect.*, 1989, 83: 191–203
- [29] Kohl SD, Rice JA. The Binding of Contaminants to Humins: A Mass Balance. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 251–261
- [30] Xie H, Guetzloff TF, Rice JA. Fractionation of pesticide residues bound to humin. *Soil Science*, 1997, 162(6): 421–429
- [31] Xing BS, Pignatello JJ. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15 (8): 1 282–1 288
- [32] Xing BS, Pignatello JJ. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(1): 1–11
- [33] Weber WJ, Huang WL. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(10): 880–888
- [34] Xing BS. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution*, 2001, 111(2): 303–309
- [35] Perminova IV, Grechishcheva NY, Petrosyan VS. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(21): 3 781–3 787
- [36] Tang J, Weber WJ. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(5): 1 657–1 663
- [37] Kulikova NA, Perminova IV. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(17): 3 720–3 724
- [38] Xing BS. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, 1997, 35(3): 633–642
- [39] Zhu DQ, Pignatello JJ. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(7): 2 033–2 041
- [40] Kelleher BP, Simpson MJ, Simpson AJ. Assessing the fate and transformation of plant residues in the terrestrial environment using HR-MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 2006, 70(16): 4 080–4 094
- [41] Ran Y, Sun K, Yang Y, Xing BS, Zeng E. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(11): 3 952–3 958
- [42] Kopinke FD, Georgi A, Mackenzie K. Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure property correlation. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(12): 2 536–2 542
- [43] Chefetz B, Deshmukh PA, Hatcher PG, Guthrie EA. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(14): 2 925–2 930
- [44] Gunasekara AS, Xing BS. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.*, 2003, 32(1): 240–246
- [45] Xing BS, Pignatello JJ. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(3): 792–799
- [46] Cuypers C, Grotenhuis T, Nierop KGJ, Franco EM, Rulkens W. Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, 2002, 48(9): 919–931
- [47] Chen BL, Xing BS. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(21): 8 315–8 323
- [48] Mao JD, Ding GW, Xing BS. Domain mobility of humic acids investigated with one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance: Support for dual-mode sorption model. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002, 33(9/10): 1 679–1 688
- [49] Hu W, Mao JD, Xing BS, Schmidt-Rohr K. Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(3): 530–534

- [50] Salloum MJ, Chefetz B, Hatcher PG. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(9): 1 953-1 958
- [51] Chen BL, Johnson EJ, Chefetz B, Zhu LZ, Xing BS. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(16): 6 138-6 146
- [52] Chen BL, Schnoor JL. Role of suberin, suberan, and hemicellulose in phenanthrene sorption by root tissue fractions of switchgrass (*Panicum virgatum*) seedlings. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(11): 4 130-4 136
- [53] Murphy EM, Zachara JM, Smith SC. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24(10): 1 507-1 516
- [54] Gu BH, Schmitt J, Chen ZH, Liang LY, McCarthyt JF. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(1): 38-48
- [55] Wang K, Xing BS. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *J. Environ. Qual.*, 2005, 34(1): 342-349
- [56] Liu P, Zhu DQ, Zhang H, Shi X, Sun HY, Dang F. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 1 053-1 060
- [57] Zhang Y, Zhu DQ, Yu HX. Sorption of aromatic compounds to clay mineral and model humic substance-clay complex: Effects of solute structure and exchangeable cation. *J. Environ. Qual.*, 2008, 37(3): 817-823
- [58] Jones KD, Tiller CL. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33(4): 580-587
- [59] Pan B, Ghosh S, Xing BS. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(5): 1 594-1 599
- [60] Pan B, Ghosh S, Xing BS. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(18): 6 472-6 478
- [61] Murphy EM, Zachara JM, Smith SC, Phillips JL, Wlettsma TW. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(7): 1 291-1 299
- [62] Qu XL, Wang XR, Zhu DQ. The partitioning of PAHs to egg phospholipids facilitated by copper and proton binding via cation- π interactions. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(24): 8 321-8 327
- [63] Xiao L, Qu XL, Zhu DQ. Biosorption of nonpolar hydrophobic organic compounds to *Escherichia Coli* facilitated by metal and proton surface binding. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(8): 2 750-2 759
- [64] Chen JY, Zhu DQ, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(7): 2 536-2 541

Nonlinear Sorption of Hydrophobic Organic Contaminants on Soil Organic Matter

WANG Lei¹, SUN Cheng¹, GUO Hui-qin²

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse(School of Environment, Nanjing University), Nanjing 210046, China; 2 Key Laboratory of Ecological Diagnosis-remediation and Pollution Blocking Technology(School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University), Nanchang 330063, China)

Abstract: Soil organic matters (SOM) are the crucial constituents of soil. The sorption of hydrophobic organic contaminants (HOCs) on SOM has great impact on the migration and transformation of HOCs in environment. Recent studies indicated that the sorption of HOCs on SOM was not fitted strictly with the linear partition model. This paper reviewed some proposed mechanisms on nonlinear sorption and the influence factors that affected the HOCs sorption by SOM. It is concluded that both the constituents and structure of SOM have strong influence on HOCs sorption. The adsorption of SOM on minerals changed the structure or the proportion of components in SOM, which affected the sorption. The change of the solution environment could affect the adsorption mainly through the cation effect on the structure and configuration of SOM. Specially, co-adsorption of some transition metals (e.g., Cu^{2+} or Ag^+) might increase the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on SOM by forming cation- π interactions between cations and aromatic rings.

Key words: SOM, HOCs, Nonlinear sorption, Environmental factors