

1,1,2,2-四氯乙烷在土壤中的吸附解吸研究及解吸滞后的新型模型模拟

王 方, 张承东 *

(南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要:采用室内实验方法,研究了1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,1,2,2-TeCA)在4种土壤上的吸附和解吸行为,并用一种新型解吸模型——“双元平衡解吸(Dual-Equilibrium Desorption, DED)模型”对其解吸行为进行了预测。结果表明,1,1,2,2-TeCA在4种土壤上的吸附符合传统的线性吸附模型, $\lg K_{oc}$ 的平均值为1.86;解吸行为则表现出明显的滞后现象,解吸后的 $\lg K_{oc}$ (平均值约为4.88)显著大于初始值,且与吸附相污染物的初始浓度、土壤性质无相关性。DED模型比传统线性模型能更好地拟合TeCA在土壤中的解吸滞后现象。

关键词:1,1,2,2-四氯乙烷;吸附;解吸

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)02-0295-06

Sorption and Desorption of 1,1,2,2-Tetrachloroethane in Soils and New Model Prediction of Desorption Hysteresis

WANG Fang, ZHANG Cheng-dong *

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria at Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract: In this study, the sorption and desorption of 1,1,2,2-tetrachloroethane (TeCA) in four soils were investigated. The desorption data was modeled using a new desorption model—“Dual-Equilibrium Desorption (DED) model”. The results indicated that the sorption of TeCA agreed well with the conventional linear sorption isotherm and the mean value of $\lg K_{oc}$ was 1.86. However, the desorption exhibits significant hysteresis. The value of $\lg K_{oc}$ after desorption (with mean value of 4.88) was significantly higher than that before desorption. The value was independent of the original concentrations of adsorbed TeCA in soils and of soil properties. In comparison with the traditional linear model, the desorption hysteresis of TeCA in soils could be predicted well with the DED model.

Keywords: 1,1,2,2-tetrachloroethane; sorption; desorption

氯代挥发性有机物 (VOCs) 已被广泛应用于干洗、油漆制造、有机合成以及各行业 (如仪器制造、曝光电子、印刷等) 的金属脱油洗涤等领域中, 是一类重要的环境污染物。氯代挥发性有机物对人的中枢神经系统、呼吸系统、肾脏和肝脏等都有毒害作用, 且被怀疑具有潜在的致癌作用。鉴于很多国家和地区的地下水和地表水都受到氯代挥发性有机物的污染^[1-3], 氯代

挥发性有机物的污染治理已成为全球关注的环境问题, 了解其在环境中的污染状况和迁移归宿也成为一项紧迫的任务。

污染物在土壤中的吸附解吸是决定其环境行为的重要过程, 解吸过程能够更直接地影响污染物的生物可利用性, 因而与污染土壤的生态风险息息相关。很多研究发现, 吸附在土壤上的污染物只有一部分能够容易地解吸下来, 而其余部分的解吸相对困难, 并且不符合传统的吸附/解吸模型 (例如线性等温线、Freundlich 等温线等)^[4-8], 这种现象被称为“不可逆吸附”、“锁定”或“解吸滞后”。但是对于污染物在土壤/沉积物上的锁定行为的研究大多集中于芳烃类疏水

收稿日期: 2010-07-24

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (20060055035); 科技部国际科技合作项目 (2009DFA91910)

作者简介: 王 方 (1984—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学。E-mail: wangfang_0907@mail.nankai.edu.cn

* 通讯作者: 张承东 E-mail: zhangchengdong@nankai.edu.cn

性有机化合物,而对于溶解度相对较大、挥发性较强的氯代有机化合物在土壤或沉积物中的解吸行为的研究还不多见。事实上,这类有机污染物在土壤和沉积物中的实际残留时间有可能要比基于污染物理化性质的预测时间长。一个典型的污染物例子是1,2-二溴乙烷,虽然其挥发性强而且易被微生物降解,但在被禁用19年后,仍能在表层农田土中检测出1,2-二溴乙烷^[9]。Pignatello^[10]研究表明三氯乙烯(TCE)在土壤-水体系统中的分配系数 K_d 为 $540 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,与具有高辛醇-水分配系数(K_{ow})的高分子量芳烃的 K_d 值相当。所以研究挥发性较强的氯代烷烃在土壤中的吸附、解吸行为,对于准确评价这类污染物的环境归趋具有重要的环境意义。

本研究考察的1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-TeCA)是典型氯代有机物,具有较高的辛醇-水分配系数,在环境中具有一定的持久性,并且可在非生物过程中转化为具有更强毒性效应的TCE,因而研究TeCA的吸附解吸特性具有重要的环境意义。迄今为止,关于TeCA吸附解吸研究的报道仍然较少,Val-saraj和Kommalapati等^[11-12]报道了TeCA在路易斯安那州超级基金(superfund)污染土壤上的解吸呈明显滞后现象,但缺乏对滞后现象的准确数学模拟。本文研究了TeCA在4种不同土壤上的吸附和解吸行为特征,并利用一种新型解吸模型——“双元平衡解吸(Dual Equilibrium Desorption,DED)模型”对解吸实验结果进行拟合,探讨污染物不可逆吸附的机理,为评价挥发性氯代烷烃在土壤中的归趋提供基础性研究。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与实验仪器

主要试剂:1,1,2,2-四氯乙烷(标准品,Sigma-Aldrich公司);正己烷、丙酮(色谱纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂);甲醇(色谱纯,天津康科德化学试剂公司);叠氮化钠(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);磷酸二氢钾(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂);去离子水(饮用纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司)。

主要仪器:气相色谱(GC-6890N 美国维斯特仪器有限公司);气相色谱7683B自动进样器(美国安捷伦科技有限公司);实验室pH计(PHSJ-4A,上海雷磁仪器厂);超声波发生器(KQ-500,昆山市超声仪器有限公司);离心机(SIGMA 3-18K,德国西格玛公司);EPA标准样品瓶(Fisher Scientific,Pittsburgh,PA,USA);旋转混合器(上海强运科技有限公司)。

1.2 土壤的采集和测定

实验所用土壤分别采自天津宁河县(两种土)(117.77°E , 39.32°N ; 117.84°E , 39.29°N)、东北沈阳地区(沈阳土)(123.57°E , 41.75°N)和天津西青区(117.03°E , 39.13°N),经检测无氯代烷烃背景干扰。用采泥器取0~20 cm表层土壤,去除碎石、败叶等杂物,自然风干后用研钵捣碎研细,过1 mm孔径筛后贮于4℃冰箱备用。

按照常规方法测定了土壤的部分理化性质,结果见表1。

表1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physic-chemical characteristics of the tested soils

土壤性质	宁河土-1	宁河土-2	沈阳土	西青土
pH	7.82	7.82	5.88	7.84
f_{oc}	3.1%	2.0%	0.90%	0.59%
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	37.6	34.0	6.5	4.7
CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	7.3	22.4	27.2	8.9

注: f_{oc} 表示土壤中有机碳的质量分数;CEC表示土壤的阳离子交换量。

1.3 吸附实验

吸附实验采用40 mL标准EPA棕色玻璃瓶,瓶盖垫片内层含有聚四氟乙烯(Teflon)薄层。具体操作如下:准确称取 $m=5 \text{ g}$ 的受试土壤样品置于EPA小瓶中,加入适量预先配好的 $\text{pH}=5$ 的缓冲液(V_1)($0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 , $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3)以防止TeCA水解。密封后旋转振荡48 h以充分润湿土壤,然后以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心30 min,待水土彻底分离后再加入不同初始浓度(C_0)的TeCA缓冲液(V_0)(不留顶空),加盖密封后于旋转混合器上以 $1 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度室温下($22\sim 25^\circ\text{C}$)振荡7 d以确保TeCA在土壤上的吸附达到平衡。取下实验瓶以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心30 min,用正己烷萃取上清液中的TeCA,用GC-ECD测定上清液中浓度(C_e),通过质量平衡方程 $C_0 \cdot V_0 = C_e \cdot (V_0 + V_1) + m \cdot q$,计算得到土壤中TeCA的吸附量(q)。

1.4 解吸实验

取一步吸附平衡后离心过的反应瓶,去掉90%左右的上清液,称重算得残留水土的重量 m_1 ,计算确定土壤中的残余液体体积($V_2 = \frac{m_1 - m}{1.0}$)。然后向瓶中加入不含TeCA的 $\text{pH}=5$ 的缓冲液(V_3)(不留顶空)开始进行解吸实验,置于 $1 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的旋转振荡器上室温下旋转3 d后取下,以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心30 min,

用正己烷萃取上清液中的 TeCA,并用 GC-ECD 测定其浓度(C_{el})。通过质量平衡方程 $m \cdot q + C_e \cdot V_2 = C_{el} \cdot (V_2 + V_3) + m \cdot q_1$, 计算土壤中 TeCA 的吸附量(q_1)。反复重复上述解吸过程,至液相中污染物的浓度达到仪器检测方法的检出下限。

本文中所涉及的各个吸附和解吸实验方案如表 2 所述。

1.5 模型模拟

线性吸附模型认为有机污染物在土壤/沉积物上的吸附相浓度与其溶解相浓度成正比,即

$$q = K_d \cdot C \quad (1)$$

式中: q ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和 C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为吸附相和溶解相污染物的平衡浓度, K_d 为土壤-水分配系数。通常用土壤有机碳含量对 K_d 值进行标化:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (2)$$

式中: K_{oc} 为有机碳标化的分配系数; f_{oc} 是土壤/沉积物中有机碳的质量分数。

本研究采用一个新型解吸模型——双元平衡解吸(Dual-Equilibrium Desorption, DED)模型^[5,13]对解吸实验结果进行了模拟。DED 模型假设吸附在土壤/沉积物中的污染物的解吸可以分为两部分:可逆吸附部分和不可逆吸附部分,而解吸是两个部分的线性加和。因此,土壤中污染物的总浓度可以表示为:

$$q = K_{oc}^{1st} \cdot f_{oc} \cdot C + \frac{K_{oc}^{2nd} \cdot f_{oc} \cdot q_{max}^{2nd} \cdot f \cdot C}{q_{max}^{2nd} \cdot f + K_{oc}^{2nd} \cdot f_{oc} \cdot C} \quad (3)$$

式中: K_{oc}^{1st} 和 K_{oc}^{2nd} 分别为可逆吸附部分和不可逆吸附部分的有机碳标化分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_{max}^{2nd} 为不可逆部分的最大吸附容量,即单位质量土壤中吸附在不可逆吸附室的污染物的最大量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; f 为吸附过程中不可逆吸附室被吸附质填充的程度, $0 \leq f \leq 1$ 。

K_{oc}^{1st} 可以通过吸附实验测得。大量的疏水性有机污染物在不同吸附剂上的实验数据表明^[13-14]:

$$\lg K_{oc}^{2nd} = 5.92 \pm 0.16$$

q_{max}^{2nd} 可以用下式进行估算^[14]:

$$q_{max}^{2nd} = f_{oc} \cdot (K_{ow} \cdot C_{sat})^{0.534} \quad (4)$$

式中: C_{sat} 为污染物在水中的溶解度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.6 分析方法和质量保证

GC/ECD 的条件是:进样口温度为 200 °C;柱初温 40 °C 保留 3 min,以 5 °C·min⁻¹升到 60 °C,然后以 15 °C·min⁻¹升到 90 °C,最后以 40 °C·min⁻¹升到 180 °C;检测器温度为 300 °C;高纯氮载气流速为 1.5 mL·min⁻¹,分流比 10:1。采用内标法进行质量控制。

实验采用 pH=5 的缓冲液防止 TeCA 水解;加入叠氮化钠作抑菌剂防止细菌的生长;在吸附和解吸过程中使用密封棕色瓶避光振荡,以防止挥发和光解。空白对照实验表明,瓶中溶解相的 TeCA 在实验时间范围内浓度保持不变,没有发生降解和挥发。所有实验均做两个平行样。

2 结果与分析

2.1 土壤中 TeCA 的吸附

吸附实验的结果见图 1 中黑色数据点,采用线性吸附模型(式 1)对吸附数据进行拟合,各吸附等温线的线性拟合结果和分配系数列于表 3 中。结果表明,在实验浓度范围内,TeCA 在 4 种土壤上的吸附基本上符合线性模型,且 TeCA 在 4 种土壤上吸附的平均 $\lg K_{oc}$ 基本相同,各组数据的标准偏差很小。

2.2 土壤中 TeCA 的解吸

TeCA 在 4 种土壤上的解吸情况见图 1 中白色数

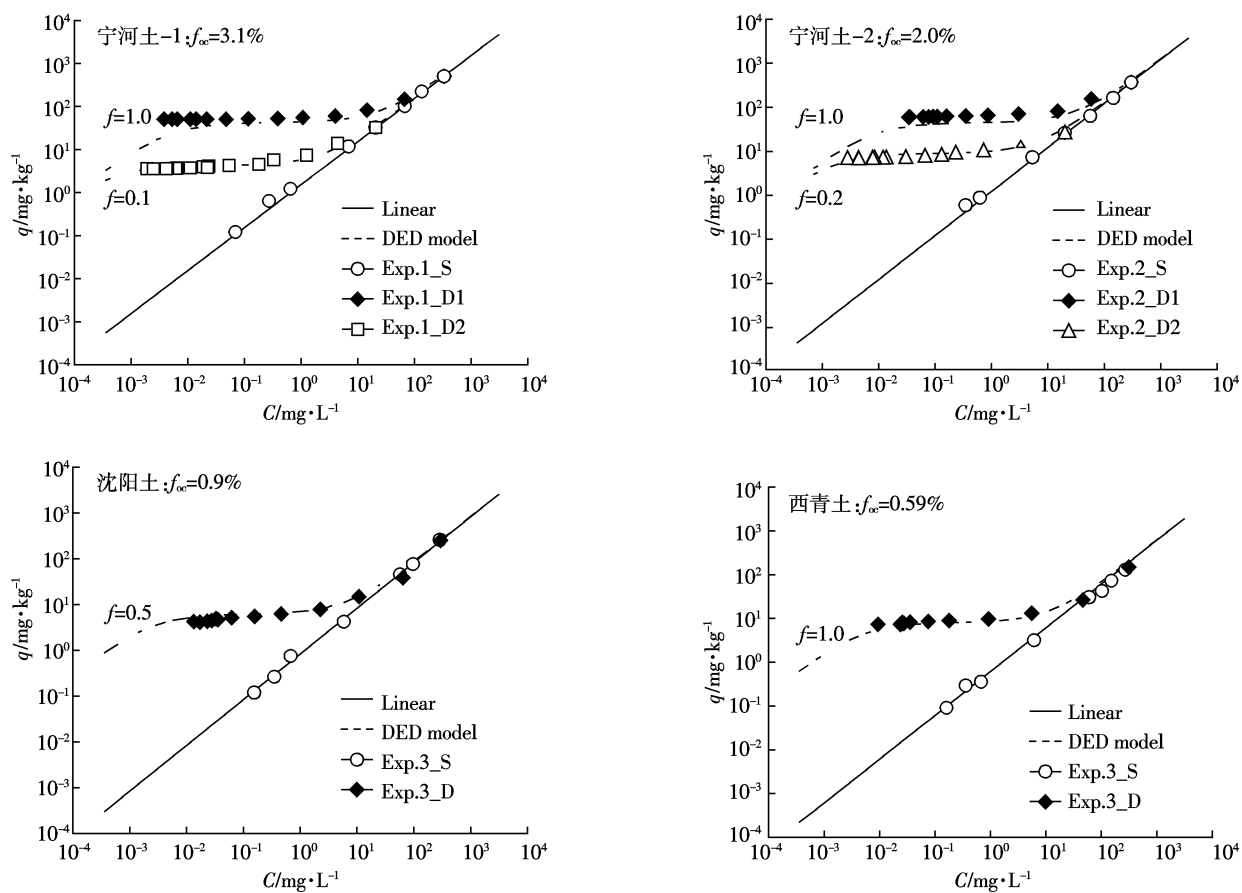
表 3 吸附实验数据

土壤名称	线性回归方程 $q = K_d C$	R^2	K_d	$\lg K_{oc}$	数据个数
宁河-1	$q = 1.51C$	0.999 3	1.51	1.74±0.10	9
宁河-2	$q = 1.21C$	0.999 4	1.21	1.81±0.06	7
沈阳土	$q = 0.834C$	0.998 6	0.834	1.93±0.06	7
西青土	$q = 0.474C$	0.999 0	0.474	1.94±0.08	9

表 2 吸附和解吸的实验方案

Table 2 Sorption and desorption experimental protocols

土壤	实验方案
宁河-1	将初始浓度分别为 0.04、0.08、0.4、0.8、8、24、80、140、400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (编号为 1#~9#) 的缓冲液加入装有 5 g 土的 EPA 瓶中进行吸附实验(Exp.1_S),取初始浓度最高的 9# 样品瓶进行解吸实验(Exp.1_D1),取初始浓度较低的 4# 样品瓶进行解吸实验(Exp.1_D2)。
宁河-2	将初始浓度分别为 0.4、0.7、6、24、60、150、340 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (编号为 1#~7#) 的缓冲液加入装有 5 g 土的 EPA 瓶中进行吸附实验(Exp.2_S),取初始浓度最高的 7# 样品瓶进行解吸实验(Exp.2_D1),取初始浓度较低的 4# 样品瓶进行解吸实验(Exp.2_D2)。
沈阳土	将初始浓度分别为 0.16、0.4、0.8、6、60、100、310 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (编号为 1#~7#) 的缓冲液加入装有 5 g 土的 EPA 瓶中进行吸附实验(Exp.3_S),取初始浓度最高的 7# 样品瓶进行解吸实验(Exp.3_D)。
西青土	将初始浓度分别为 0.16、0.4、0.7、6、60、100、150、270、315 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (编号为 1#~9#) 的缓冲液加入装有 5 g 土的 EPA 瓶中进行吸附实验(Exp.4_S),取初始浓度最高的 9# 样品瓶进行解吸实验(Exp.4_D)。



f 表示在吸附过程中固相中不可逆部分填充度(0~1), C 表示吸附平衡后溶解相污染物的浓度, q 表示吸附平衡后吸附相污染物的浓度

图 1 1,1,2,2-TeCA 在 4 种土壤上的吸附解吸曲线
Figure 1 Sorption and desorption of 1,1,2,2-TeCA in four soils

据点。可以看出,在全部 4 种土壤上 TeCA 的解吸数据明显偏离线性模型模拟线,并呈现出明显的两相解吸,即在高浓度时解吸相对容易,而随着解吸步骤的增加解吸变得越来越困难。

表 4 比较了有机碳标化的初始分配系数 $\lg K_{oc}$ (解吸实验开始前)和最终分配系数 $\lg K_{oc}$ (解吸到不可逆吸附部分时),其结果表明 TeCA 在 4 种土壤上的最终 $\lg K_{oc}$ 都明显大于初始 $\lg K_{oc}$ (解吸前后土壤 f_{oc} 值变化不大)。4 种不同有机质含量土壤上的最终 $\lg K_{oc}$

相差不大,并且与其他疏水性不同的有机物在土壤/沉积物上解吸的最终 $\lg K_{oc}$ (5.53 ± 0.48) 也有可比性^[5,7,13]。

3 讨论

3.1 土壤中 TeCA 的吸附解吸

有机化合物在土壤中的吸附主要存在着两种机理:一是有机污染物在土壤有机质中的分配作用,其吸附等温线是线性的,与表面吸附位无关,只与有机

表 4 解吸实验数据						
Table 4 Summary of desorption experiments						
土壤名称	实验编号	初始 $q/g \cdot kg^{-1}$	初始 $C/g \cdot L^{-1}$	初始 $\lg K_{oc}$	解吸步数	最终 $\lg K_{oc}$
宁河-1	Exp.1_D1	0.505	0.336	1.50	10	4.94
	Exp.1_D2	0.032 7	0.020 7	1.58	15	4.78
宁河-2	Exp.2_D1	0.369	0.303	1.78	13	4.94
	Exp.2_D2	0.026 7	0.021 2	1.80	16	4.96
沈阳土	Exp.3_D	0.249	0.297	1.97	13	4.55
西青土	Exp.4_D	0.148	0.310	1.91	13	5.12

污染物的溶解度有关,吸附质和吸附剂之间没有强烈的相互作用,因而放出的吸附热较小;二是土壤矿物质的表面吸附作用,其作用力是各种化学键力,如氢键、离子偶极键、配位键作用的结果,其吸附等温线是非线性的,并存在竞争吸附,同时在吸附过程中往往要放出大量的热来补偿反应中熵的损失。从图1可见,在实验浓度范围内各土壤对TeCA的吸附符合传统的线性模型,所以TeCA在这4种土壤上的吸附以在土壤有机质的憎水性分配(hydrophobic partitioning)作用为主。

TeCA解吸数据呈现明显的滞后现象,与文献中报道相一致^[11-12]。Chen与Kan等^[13-15]系统研究了60多种的化合物-土壤/沉积物组合的吸附-解吸行为,尽管各种有机物的物理化学特性极为不同、吸附剂性质差别很大,但锁定部分的表现有机碳标化分配系数($\lg K_{oc}$)是一个相对常数值(5.92 ± 0.16),与吸附质的辛醇-水分配系数 K_{ow} 值无关。这一特性表明,吸附和解吸的控制机理并不相同,即解吸的主要机理不能简单地认为是憎水性分配。目前对于解吸滞后现象的解释有很多,大致可以分为两类^[16-22]:一是污染物在土壤颗粒的微孔内或者有机质中的缓慢扩散;二是由于吸附后土壤有机质发生了形态改变或孔变形,使得吸附相的污染物被“锁定”。而第二种机理可以更好地解释本实验中出现的解吸滞后以及污染物和吸附剂性质相独立的现象。

3.2 应用二元平衡解吸(DED)模型

图1对比了DED模型的预测结果与TeCA在4种土壤上的6组解吸实验数据。图中的DED模型拟合都是基于方程(3)、(4)和文献中得到的 $\lg K_{oc}^{2nd}$ 值(取5.92)所绘出的,并未对参数做进一步的优化,预测结果与解吸实验的数据基本吻合。其中对于宁河-1和宁河-2土壤,选取了不同的初始吸附相浓度进行解吸实验。结果表明当进行解吸实验的初始吸附相浓度较高时,DED模型中的 f (不可逆部分的填充程度)最佳取值为1,表明此时不可逆吸附室基本被吸附质填满;而当解吸的初始浓度较低时 f 取较小值能够更好地拟合解吸实验数据,说明此时不可逆吸附室只被部分填充。总之,相比于现有的模型,DED模型能更准确地预测氯代挥发性有机物的解吸行为。

3.3 挥发性有机物在土壤中锁定的环境意义

TeCA在土壤/沉积物中的吸附及解吸滞后会导致污染物在环境中残留时间增加,尤其是它在沉积物中的锁定会导致地下水的长期污染。而吸附态污染物

的缓慢释放也是导致修复工程中“拖尾”现象的重要原因。DED模型能够利用简单的理化参数更加准确地定量描述氯代挥发性有机污染物的解吸行为,为土壤风险评价和土壤环境质量标准的制定等工作提供量化手段,具有广阔的应用前景。

4 结论

(1)TeCA在4种土壤上的吸附符合线性吸附模型,而解吸曲线明显偏离线性吸附等温线,表现出解吸滞后现象。

(2)解吸后的 $\lg K_{oc}$ 值显著大于初始值,且与吸附相污染物的初始浓度、土壤性质无关。

(3)二元平衡解吸(DED)模型可以很好地模拟TeCA在土壤上的解吸滞后现象。

参考文献:

- [1] 韩宝平,王小英,朱雪强,等.某市岩溶地下水四氯化碳污染特征研究[J].环境科学学报,2004,24(6):982-988.
HAN Bao-ping, WANG Xiao-ying, ZHU Xue-qiang, et al. Groundwater contamination by carbon tetrachloride in Karstic area in China[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2004, 24(6):982-988.
- [2] 吴德礼,王红武,马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究[J].环境科学,2006,27(9):1802-1807.
WU De-li, WANG Hong-wu, MA Lu-ming. Reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons in water by Ag/Fe catalytic reduction system [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(9):1802-1807.
- [3] 周爱国,李小倩,刘存富,等.氯代挥发性有机物(VOCs)氯同位素测试技术及其在地下水污染中的应用研究进展 [J].地球科学进展,2008,23(4):342-349.
ZHOU Ai-guo, LI Xiao-qian, LIU Cun-fu, et al. Review of analytical methods for chlorine isotopes in chlorinated volatile organic compounds and application in groundwater contamination[J]. *Advances in Earth Science*, 2008, 23(4):342-349.
- [4] Farrell J, Reinhaed M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(1):63-72.
- [5] Kan A T, Fu G, Hunter M A, et al. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(7):892-902.
- [6] Chen W, Cong L, Hu H L, et al. Release of adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons under cosolvent treatment: Implications for availability and fate[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(1):112-118.
- [7] Chen Y X, Chen H L, Xu Y T, et al. Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: Experimental observations[J]. *Environment International*, 2004, 30(1):31-37.
- [8] 丁辉,李鑫钢,徐世民,等.大沽排污河底泥中六氯苯的解吸[J].天

- 津大学学报, 2007, 40(11):1309-1312.
- DING Hui, LI Xin-gang, XU Shi-min, et al. Desorption of HCB in sediments from Dagou Drainage River[J]. *Journal of Tianjin University*, 2007, 40(11):1309-1312.
- [9] Steinberg S M, Pignatello J J, Sawhney B L. Persistence of 1, 2-dibromethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores[J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21:1201-1208.
- [10] Pignatello J J. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. II. Mechanistic aspects[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(9):1117-1126.
- [11] Valsaraj K T, Kommalapati R R, Robertson E D, et al. Partition constants and adsorption/desorption hysteresis for volatile organic compounds on soil from a Louisiana Superfund site[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1999, 58(2):225-241.
- [12] Kommalapati R R, Valsaraj K T, Constant W D. Soil-water partitioning and desorption hysteresis of volatile organic compounds from a Louisiana Superfund site soil[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2002, 73(3):275-290.
- [13] Chen W, Kan A T, Fu G M, et al. Adsorption-desorption behaviors of hydrophobic organic compounds in sediments of lake Charles, Louisiana, USA[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, 18(8):1610-1616.
- [14] Chen W, Kan A T, Tomson M B. Irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments- implication for sediment quality criteria[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(3):385-392.
- [15] Chen W, Kan A T, Newell C J, et al. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption[J]. *Ground Water*, 2002, 40(2):153-164.
- [16] Liu J Q, Zhang Y B, Chen H, et al. Contribution of black carbon to non-linearity of sorption and desorption of acetochlor on sediment[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, 3(1):69-74.
- [17] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20):4259-4265.
- [18] Sander M, Pignatello J J. Sorption irreversibility of 1, 4-dichlorobenzene in two natural organic matter-rich geosorbents[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(3):447-457.
- [19] Sander M, Lu Y, Pignatello J J. Conditioning-annealing studies of natural organic matter solids linking irreversible sorption to irreversible structural expansion[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(1):170-178.
- [20] Lu Y, Pignatello J J. Demonstration of the "conditioning effect" in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(21):4553-4561.
- [21] Weber W J, Kim S H, Johnson M D. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments-15: High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(16):3625-3634.
- [22] Wang X, Sato T, Xing B. Sorption and displacement of pyrene in soils and sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(22):8712-8718.