

天然土壤中典型多溴联苯醚解吸过程的初步研究

彭剑飞, 饶俊文, 沈咏美, 胡 璟, 刘文新, 陶 澍

(北京大学城市与环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 选择 5 种有机质含量不同的天然土壤, 采用批量实验方法考察典型多溴联苯醚 BDE47 的解吸行为, 并尝试利用非线性 Freundlich 模型和线性模型模拟不同初试浓度条件下 BDE47 的土壤解吸过程。针对较为显著的器壁吸附影像, 所有检测数据均进行器壁吸附定量修正。结果表明, BDE47 土壤解吸过程总体分为初始的快解吸和后续的慢解吸两个阶段。在初始阶段, BDE47 解吸过程表现为线性行为, 但非线性特征随解吸时间延长呈现增强趋势。土壤有机质(用 TOC 表征)释放的溶解有机质是影响土壤中 BDE47 解吸行为差异的主要因素之一。

关键词: BDE47; 解吸过程; 天然土壤; TOC

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)07-1404-06

Preliminary Study on Desorption Procedures of Typical PBDE from Natural Soils

PENG Jian-fei, RAO Jun-wen, SHEN Yong-mei, HU Jing, LIU Wen-xin, TAO Shu

(Key Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are commonly used as the flame retardants in electronic industry and widely distributed in multi-media environments. In order to understand the transport and fate characteristics of BDE47, as a model compound, the desorption behaviors of BDE47 on 5 natural soil samples with different organic carbon contents were investigated by batch experiments with varied concentrations of BDE47 from $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ after a 30-d aging time, and the desorption isotherms were fitted by the nonlinear Freundlich equation and linear model, respectively. The kinetic procedure of desorption was studied using a soil sample pretreated at $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of BDE47. The experimental data were calibrated to subtract the influence of vessel wall sorption. The analytical results indicated that desorption kinetics of BDE47 from soil could be classified into an initial fast desorption and a subsequent slow desorption. The linear behavior was dominant at the initial stage; however, nonlinear characteristics gradually enhanced with the extension of desorption procedure. Dissolved organic matter released from soil organic carbon was one of the major factors influencing desorption properties of the soil samples.

Keywords: BDE47; desorption; natural soil; TOC

土壤是有机污染物主要的积聚汇和潜在的释放源之一,除吸附过程外,土壤颗粒的解吸过程对有机污染物迁移、转化等归趋行为、生态环境效应、污染土壤的治理与恢复都具有重要意义。近年来,研究发现土壤对多种疏水性有机污染物(hydrophobic organic compounds, HOCs)的吸附-解吸过程表现出非线性特征,其中,土壤有机质发挥着主导作用^[1]。研究者分别

从土壤有机质形态和化学组成的角度提出各种吸附-解吸理论对此加以解释。Weber 和 Huang 等将土壤有机质分为橡胶质(软碳)和玻璃质(硬碳)两个主要区域,提出吸附平衡速率差是导致非线性吸附的主要原因^[2-3]。在玻璃质硬碳中, HOCs 的吸附具有慢速非线性特征,并出现溶质竞争吸附和解吸滞后等现象;而橡胶质软碳中 HOCs 则呈现快速的线性吸附,基本没有溶质竞争和解吸滞后的发生^[3-5]。

多溴联苯醚(polybrominated diphenylethers, PBDEs)是目前电子等多种行业中最常用的溴代阻燃剂,在多介质环境中具有广泛分布。近年来 PBDEs 的生态毒理学效应问题受到关注^[6],相关研究具有重要的理论价值和实践意义。有调查显示,在土壤赋存的 PBDEs

收稿日期:2008-11-24

基金项目:国家自然科学基金项目(40773054, 40730737);国家重点基础研究发展计划(2007CB407301);北京大学本科科研“校长基金”项目;教育部新世纪优秀人才支持计划

作者简介:彭剑飞(1985—),男,本科生,主要研究方向为环境地球化学。E-mail: pengjianfeipku@gmail.com

通讯联系人:刘文新 E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

同系物中,BDE47、BDE99、BDE100、BDE153 和 BDE154 约占总量的 65%,而 BDE47 是 PBDEs 序列降解过程中相当稳定的产物,其自身又具有较强的神经行为毒性、较高的生物可利用性和环境介质的广泛分布性^[7]。目前,国际上有关 PBDEs 在固体颗粒物上的吸附-解吸行为研究极其匮乏^[8],为此,本文在前期研究的基础上^[9],初步考察了天然土壤中:(1)BDE47 解吸过程的热力学特征;(2)BDE47 解吸过程的动力学特征;(3)土壤有机质含量对 BDE47 解吸过程的作用。研究结果可为了解典型 PBDEs 解吸过程的行为特征、PBDEs 迁移转化过程中生物可利用性变化以及污染土壤的治理与恢复提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 实验材料

BDE47 标样购自 AccuStandard 公司,¹³C 标记的 BDE47 内标由剑桥同位素实验室提供。各种试剂均为分析纯(北京试剂公司),其中正己烷、二氯甲烷和丙酮等溶剂使用前经重蒸提纯。

研究按不同地形部位和植被类型在北京远离工业区的远郊十三陵水库周边采集土壤样品 20 余个,样点处目标污染物的背景含量经检测可忽略不计。样品去除碎石、枯叶等杂物后,在室内自然风干,过 2 mm 铜筛,密封保存。土样有机质含量以总有机碳分析仪(TOC-5000A,Shimadzu)检测(以重量百分数表示)。在土样的 CaCl₂ 水溶液(0.5 g:10 mL,28.5 ℃)中测定 pH 值。含水量则通过向 5 g 土样中滴加乙醇,并在 110 ℃下加热除去水分,过程前后称重相减获得含水率^[10]。根据样品 TOC 变化梯度筛选出 5 个用于制备 BDE47 老化土样。土样基本理化性质见表 1。

根据室内模拟实验的需要,老化土样中 BDE47 的初始配制浓度范围为 1~10 mg·kg⁻¹。其中,#1~#4 土样制备含量为 5 mg·kg⁻¹ 的系列样品;TOC 分数最高的 #5 土样制备含量分别为 1、2.5、5、10 mg·kg⁻¹ 的样

品。就每一老化土样,首先将 BDE47 的丙酮溶液等分为 4~5 份,与同样等分的土样逐份混合,每次混合的间隔保持基本相同,将混合土样合并后在避光通风橱中充分搅拌均匀,放置 24 h,待丙酮完全挥发后,放入棕色玻璃瓶中密封保存,待老化 21 d 后用于解吸实验^[11]。新近的一项研究表明^[12],在微生物活动受抑制的厌氧沉积物中 BDE47 降解非常缓慢,这种环境条件与本文中土样老化过程的实验条件基本一致。由此,本文中解吸过程的起始 BDE47 浓度可近似用其初始配制浓度代替。

1.2 解吸过程实验

鉴于疏水性有机污染物 HOCs 通常会发生慢解吸现象^[2],因此,除去反应过程动力学,其他解吸研究初步选定 3 d 作为实验的操作终点。

1.2.1 解吸过程土水比

选择 5 mg·kg⁻¹ BDE47 的 #5 老化土样,分别称取 0.05、0.10、0.20 和 0.50 g 土样加入玻璃离心管中,再各自加入 10 mL 用 5.859 g NaCl:2.00 g NaN₃:10 L 水配制而成的电解液(其中,NaN₃ 用于抑制微生物活动),每组测定均包括 3 个平行样。所有离心管加盖密封,在室温避光条件下振荡 3 d(Glas-Col 振荡器,转速 35 r·min⁻¹)。然后,样品离心管在离心机(Anke TDL 80-2B)上以 3 000 r·min⁻¹ 转速离心 15 min,静置片刻,吸取 1 mL 上清液用 TOC-5000A(Shimadzu)测定 TOC 浓度。另外准确移取 8 mL 上清液放入比色管中,采用下文 1.3.1 节所述方法测定解吸过程终点时液相中 BDE47 浓度。根据实验确定解吸研究合适的土水比(本文结果为:0.5 g 土样/10 mL 电解液),在后续的解吸等温线、过程动力学和影响因素的研究均采用这一土水比。

1.2.2 解吸过程等温线

选用 #5 土样制备的 BDE47 浓度系列(1、2.5、5、10 mg·kg⁻¹),土水比为 0.5 g:10 mL,在玻璃离心管中分别加入 0.5 g 土样和 10 mL 电解液,每个浓度的测定包括 3 个平行样。离心管加盖密封后,置于振荡器上(转速 35 r·min⁻¹)在室温避光条件下振荡 3 d。离心管取出后在 3 000 r·min⁻¹ 转速下离心 15 min,取 1 mL 上清液测定 TOC 浓度,再准确移取 8 mL 上清液,按后文 1.3.1 节所述方法测定液相中 BDE47 浓度。

1.2.3 解吸过程动力学

选用 BDE47 浓度为 5 mg·kg⁻¹ 的 #5 老化土样,在 45 个玻璃离心管中分别加入 0.5 g 土样和 10 mL 电解液。所有离心管加盖密封后,在室温避光条件下

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physicochemical property of soil samples

土样编号	pH	全土 TOC/%	含水率/%
#1	7.62	0.23	3.26
#2	7.59	1.06	4.29
#3	6.66	2.08	3.34
#4	6.40	4.53	12.23
#5	6.36	7.06	13.02

进行振荡(转速 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。振荡期间,在相应的时间点(0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、13 h、24 h、36 h、48 h、72 h、7 d、15 d、30 d)取出3个离心管离心 15 min(转速 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),然后吸取 1 mL 上清液测定 TOC 浓度,另取 8 mL 上清液测定 BDE47 浓度。

1.2.4 土样 TOC 含量的影响

选用 BDE47 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的所有老化土样(#1~#5),在玻璃离心管中分别加入 0.5 g 土样和 10 mL 电解液,每个土样包括 3 个平行样。离心管加盖密封后,在室温避光条件下振荡 3 d(转速 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。样品离心 15 min 后(转速 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),取 1 mL 上清液测定 TOC 浓度,再取 8 mL 上清液测定液相中 BDE47 浓度。

1.3 检测方法

1.3.1 溶液相 BDE47

将上清液倒入比色管中,分别加入 $50 \mu\text{L}$ ^{13}C 标记的 BDE47 内标和 5 mL 经重蒸净化的正己烷,加盖振荡 1 min,静置 5 min 后,再次振荡 1 min,加 2~3 滴乙醇破乳,静置 10 min。吸取上层有机相转移至指管内,利用氮吹法浓缩至 0.5 mL 左右,并转移至样品瓶中。最后利用正己烷清洗指管 2~3 次,将清洗液转移至同一样品瓶中(操作细节参见文献[13])。采用 GC-MS(HP6890N/HP5973, Agilent)结合内标法测定液相中 BDE47 浓度[14]。

1.3.2 玻璃器壁吸附

前期研究显示,BDE47 与其他 HOCs 有所不同,会出现较强的玻璃器壁吸附,从而对定量检测有显著影响,必需加以校正[9,15]。校正步骤简述如下:用含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaN_3 (抑制微生物活动)的电解液配制 BDE47 浓度范围为 $0 \sim 150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液(因 BDE47 的溶解度很低,我们采用甲醇配制,甲醇比例低于总体积的 0.1%以避免共溶效应)。在玻璃离心管中加入 10 mL BDE47 溶液,每个浓度包括 2 个平行样。将离心管加盖密封,在室温避光条件下以 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 3 d,再以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 15 min,然后将全部上清液小心地转移到比色管中,利用 1.3.1 节方法测定液相中 BDE47 浓度。

将上述离心管冷冻干燥 3 d,取出后利用 1 mL 经重蒸的正己烷润洗,并加入 $50 \mu\text{L}$ ^{13}C 标记的 BDE47 内标,再把溶液转移至样品瓶中。BDE47 的玻璃器壁吸附量用 GC-MS 测定(检测结果采用换算为正己烷中 BDE47 浓度来表示),有关玻璃器壁吸附校正的细节另见文献[9,15]。

2 结果与讨论

2.1 校正玻璃器壁吸附

BDE47 的水相溶解度很低($9 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\lg K_{ow}$ 为 5.9~6.2,亨利常数为 0.5~1.5[16],水相 BDE47 容易结合在玻璃容器内壁的某些结合位点上形成器壁吸附。图 1 显示,玻璃离心管器壁吸附的 BDE47 浓度(文中玻璃器壁吸附量采用换算为正己烷萃取的 BDE47 浓度来表示)与溶液相 BDE47 的终点浓度表现出较好的相关性,器壁吸附测定方法的回收率为 $(89 \pm 10)\%$ [15]。因器壁吸附对土壤吸附和解吸 BDE47 过程具有显著影响,需要对样品采用逐一定量校正方法。但相应的实验操作过程较为繁琐,容易出现偏差[15],因此在现有条件下,本文暂且利用相关分析结果对 BDE47 的器壁吸附量进行校正,在后续研究中将加以改进。

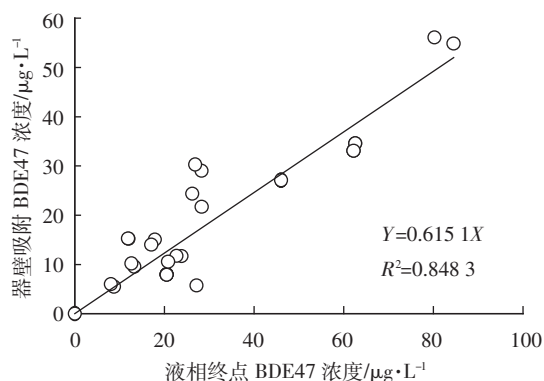


图 1 BDE47 液相终点浓度与器壁吸附量
(采用正己烷萃取浓度表示)的关系

Figure 1 Relationship between final aqueous concentration and vessel wall sorption concentration of BDE47 in hexane extraction

2.2 确定土水比

表 2 列举不同土水比条件下 BDE47 解吸实验的结果。可以看出,伴随土水比的提高,BDE47 解吸进入液相的浓度有所提高,但解吸率却逐渐降低。为保证 GC-MS 定量检测 BDE47 的准确度和可靠性[14],结合模拟实验的操作情况,本文选择 0.5 g 土/10 mL 电解液作为解吸研究用土水比。

2.3 解吸动力学

已被广泛接受的双模式模型指出,有机污染物在玻璃态和橡胶态有机质中的吸附机理是不同的,前者表现为孔隙填充和固相溶解,属于典型的非线性特征;后者则主要是固相溶解,以线性分配方式为主[5]。依据 BDE47 解吸过程动力学的特征曲线(图 2),解

表 2 解吸实验所用土水比

Table 2 Ratio of soil to water in desorption experiment

土样量/g	电解液量/mL	液相 BDE47 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	器壁吸附量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1\text{a}}$	液相 BDE47 比例/% ^b	器壁吸附 BDE47 比例/% ^c
0.05	10	8.1	5.0	32.6	20.0
0.10	10	13.8	8.5	27.5	16.9
0.20	10	19.4	12.0	19.4	12.0
0.50	10	36.3	22.3	14.5	8.9

注:a 为测定结果用换算为正己烷中 BDE47 浓度表示^[9,15];b 为解吸进入液相的 BDE47 占初始加入量的比例;c 为解吸进入液相后被器壁吸附的 BDE47 占初始加入量的比例。

吸过程可大体分为 2 个阶段(以 72 h 为界限)。在初始阶段,溶液相 BDE47 浓度与土样溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)释放浓度都表现出较快的增加;而在后续阶段,DOM 的浓度变化趋于稳定,而 BDE47 的溶液相浓度仍在上升。

有研究认为,在初始的快解吸之后,HOCs 的慢解吸过程以有机质孔隙填充方式为主,非线性特征随解吸过程延长而逐渐增强^[2],解吸速率逐渐降低,原因之一是液相浓度增加导致竞争吸附加剧,有限的结合位点逐渐饱和,体系趋于平衡^[17]。本文中 BDE47 解吸动力学过程也观察到类似现象:初始阶段解吸速率较快,0.5 h 处的解吸量相当于 15 d (360 h)解吸量的 50%;随后 BDE47 解吸浓度的增加减缓。该水土体系涉及土壤解吸、器壁及液相竞争吸附等过程。由图 2, BDE47 解吸浓度在 72 h 后又呈现缓慢而持续上升的趋势;在 15~30 d 期间,因 DOM 释放浓度较高,水土体系内的结合位点尚未饱和,即使 DOM 浓度基本不变, BDE47 仍可结合在剩余的位点上,导致浓度继续升高。需要说明,为接近实际情况,本文配制的 BDE47 浓度相对较低,解吸后液相 BDE47 浓度为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 量级,实验过程的微小变化都直接影响分析结

果;而且玻璃器壁吸附较强,容器属性的差别也会导致测定数据的波动(如 48 和 72 h 时间点)。DOM 释放浓度在后期 15 和 30 d 的实际差别并不大(平均浓度分别为 171 和 168 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。考虑到解吸过程实际的生态环境效应和时间限制,本文涉及的初步研究将主要探讨初始 3 d 的快解吸阶段特征(即前文所述的实验终点)。

2.4 解吸等温线

线性分配模型和非线性 Freundlich 模型被广泛应用于 HOCs 的吸附和解吸研究^[18]。Freundlich 模型的主要方程为: $\lg S = \lg K_F + n \lg C$,其中 S 代表固相吸附总量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), C 是液相中吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_F 是 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度相关的常数,系数 n 用以指示吸附等温线的非线性程度。线性分配模型的主要计算公式为: $S = K_d \times C_w$,其中 S 、 C_w 分别为平衡条件下固相和液相中吸附质的浓度, K_d 为平衡分配系数,根据液相与固相的浓度数据拟合得到 K_d ,当 S 、 C_w 的单位分别为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_d 的单位为 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

结果表明(图 3),#5 土样在 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 条件下,线性模式相对 Freundlich 模式而言,拟和效果较好。#5

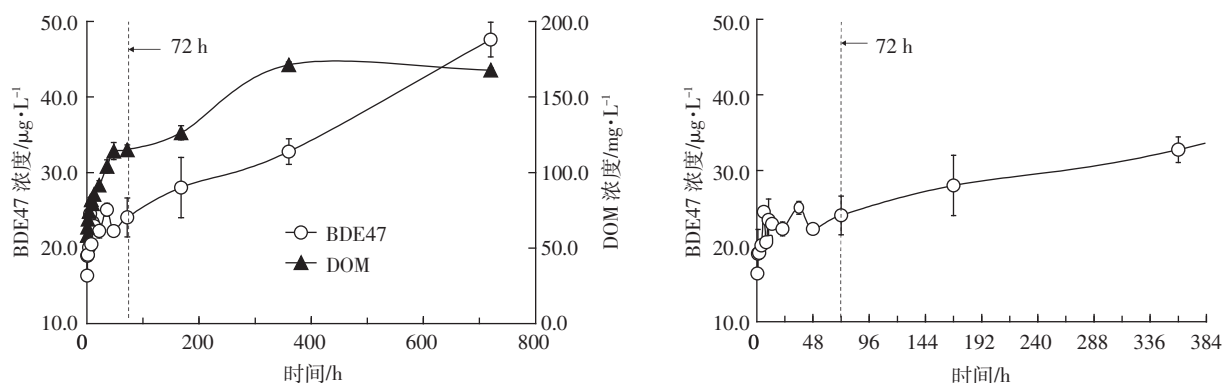


图 2 BDE47 解吸与土样溶解有机质 DOM 释放动力学(左图),右图显示放大的 BDE47 解吸动力学时段
Figure 2 Kinetics of BDE47 desorption and DOM release from the soil sample(left), and the enlarged sections of BDE47 desorption kinetic curve(right)

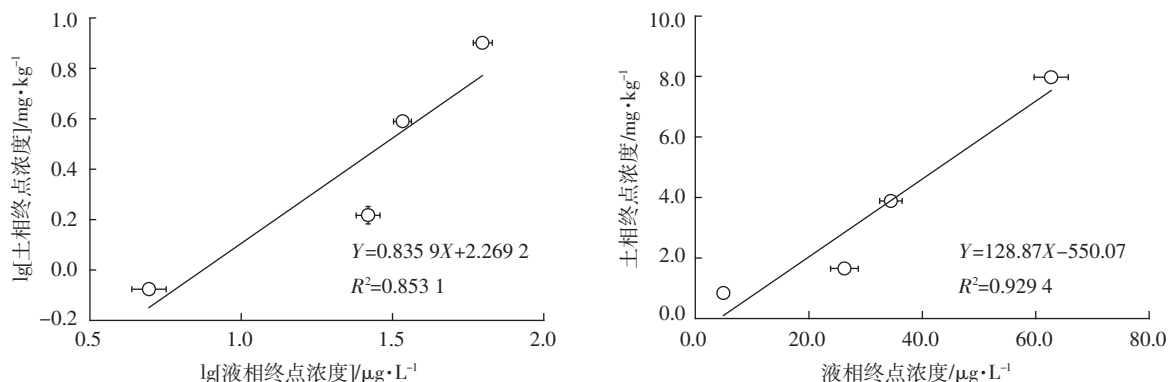


图 3 Freundlich 模型(左)与线性模型(右)模拟 #5 土样的 BDE47 解吸等温线

Figure 3 BDE47 desorption isotherm fitted by Freundlich (left) and linear (right) models using #5 soil sample, respectively

土样 TOC 含量较高,在 BDE47 初始浓度较低情况下,可能只有小部分土壤吸附容量被占用。这与下文依据解吸动力学所估算的结果相吻合:在初始 3 d (72 h) 解吸阶段,BDE47 的解吸相对较快,与其他 HOCs 相似,这种快解吸更具有线性特征^[3];而在较长时段条件下,不可逆吸附(包括可能的锁定现象)以及解吸滞后性会对解吸过程的线性或非线性特征产生重要影响,有必要今后开展深入探讨。另外,图 3 中解吸等温线的浓度梯度相对较少,需增加数据点以进一步验证;同时,未来还应利用有机质含量与组成不同的土样开展对比研究。

2.5 土壤 TOC 对 BDE47 解吸的影响

以往的研究指出,当土壤有机碳含量达 0.01%时,无机矿物的作用已不显著^[9];当有机质含量达到 0.1%时,无机矿物对 HOCs 的吸附作用可忽略不计^[20],而土壤 TOC 释放进入液相形成的 DOM 则可能成为影响 BDE47 解吸的主要因素之一。表 3 结果显示,对 TOC 释放率较高的 #1 土样,BDE47 的解吸率明显高于其他土样。Chiou 等发现 DOM 的存在会提高有机污染物的水溶性,两者呈浓度线性关系^[121]。本研究也观察到类似现象(如图 4):在解吸过程中,土样自身解吸释放的 DOM 与液相 BDE47 浓度呈现良好的相关关系。

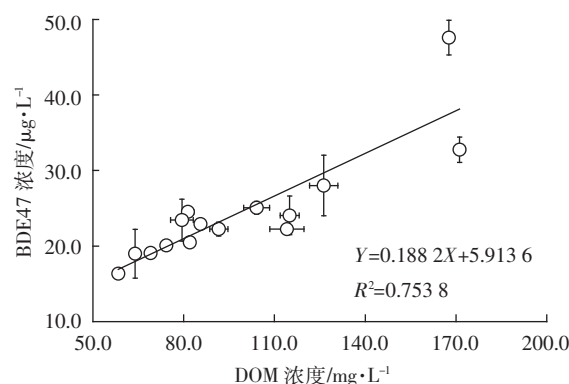


图 4 液相 BDE47 浓度与 DOM 释放浓度的关系

Figure 4 Relationship between BDE47 concentration in aqueous phase and released DOM concentration

3 结论

初步研究结果显示,BDE47 的解吸过程可大体分为初始的快解吸和后续的慢解吸两个阶段。解吸等温线的模型拟和结果表明,在初始阶段,土壤解吸 BDE47 的过程更多地表现为线性行为;但解吸过程的非线性特征随时间延长而逐渐增强。土壤有机质 TOC 释放的 DOM 含量对 BDE47 的解吸行为具有重要影响。

参考文献:

- [1] Chiou C T, Kile D E, Rutheford D W, et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fraction: potential sources of the sorption nonlinearity[J]. *Environ Sci & Technol*, 2000, 34(7): 1254-1258.
- [2] Weber Jr 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[J]. *Environ Sci & Technol*, 1996, 30(10): 881-888.

表 3 不同土壤样品实验

Table 3 Results of different soil samples with different TOC amounts

土样编号	TOC/%	TOC 释放率/%	BDE47 解吸率/% (含器壁吸附)
#1	0.23	8.1	86.4
#2	1.06	1.5	29.0
#3	2.08	1.3	11.4
#4	4.53	1.2	16.4
#5	7.06	2.8	18.7

- [3] Huang W, Young T, Schlautman M A, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model[J]. *Environ Sci & Technol*, 1997, 31(6): 1703–1710.
- [4] Young T M, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics[J]. *Environ Sci & Technol*, 1995, 29(1): 92–97.
- [5] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(Vinyl Chloride) and soil organic matter[J]. *Environ Sci & Technol*, 1997, 31(3): 792–799.
- [6] 孙福红, 周启星. 多溴二苯醚的环境暴露与生态毒理研究进展[J]. *应用生态学报*, 2005, 16(2): 379–384.
SUN Fu-hong, ZHOU Qi-xing. Research advance on environmental exposure and ecotoxicological effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)[J]. *Chinese J Appl Ecol*, 2005, 16(2): 379–384.
- [7] Damerud P O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 841–853.
- [8] Mueller K E, Mueller-Spitz S R, Henry H F, et al. Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions[J]. *Environ Sci & Technol*, 2006, 40(21): 6662–6667.
- [9] Hu J, Liu W X, Xing B S, et al. Calibration of vessel wall sorption applied to polybrominated diphenyl ether sorption on natural soil[J]. *Environ Geol*, 2009, Submitted to.
- [10] Schmugge T J, Jackson T J, Mckim H L. Survey of methods for soil moisture determination[J]. *Water Resource Res*, 1980, 16(6): 961–979.
- [11] Doick K J, Lee P H. Assessment of spiking procedures for the introduction of a phenanthrene-LNAPL mixture into field-wet soil[J]. *Environ Pollut*, 2003, 126(3): 399–406.
- [12] Tokarz III J A, Ahn M Y, Leng J, et al. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in anaerobic sediment and a biomimetic system[J]. *Environ Sci & Technol*, 2008, 4(4): 1157–1164.
- [13] Pan B, Xing B S, Tao S, et al. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1262–1269.
- [14] Wang D L, Cai Z W. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic water recycling facility[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 810–816.
- [15] 胡 璟. BDE47 在不同有机质含量土壤上的吸附以及与芘的竞争吸附特征[D]. 北京: 北京大学, 2008.
HU Jing. Sorption of BDE47 on natural soils with different soil organic matter contents and competitive sorption with pyrene[D]. Beijing: Peking University, 2008.
- [16] Llorca-Porcel J, Martinez-Sanchez G. Analysis of nine polybrominated diphenyl ethers in water samples by means of stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 569(1–2): 113–118.
- [17] Schaumann G E, Antelann O. Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: a hint on a glass transition[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2000, 163(2): 179–181.
- [18] Gunasekara A S, Xing B S. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32(1): 240–246.
- [19] Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. Sorption of nonionic hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces[J]. *Environ Sci & Technol*, 1997, 31(4): 1079–1086.
- [20] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater: Laboratory sorption studies[J]. *Environ Sci & Technol*, 1981, 15(11): 1360–1367.
- [21] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations[J]. *Environ Sci & Technol*, 1998, 32(3): 338–343.