

土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用^①

罗雪梅 杨志峰 何孟常 刘昌明

(北京师范大学环境学院 北京 100875)

摘要 通过对土壤/沉积物中天然有机质的组成分析,阐述了天然有机物在吸附疏水性有机污染物过程中所起的重要作用,其中包括可溶性有机质的增溶作用和不溶性有机质的吸附作用。本文着重探讨了天然有机质结构的异质性和对吸附作用的影响,导致吸附等温线的非线性,从而从土壤/沉积物有机质的微观结构上进一步解释了非线性吸附机理。

关键词 天然有机质; 疏水性有机物; 结构异质性; 吸附作用

中图分类号 X5; S153.6⁺21

疏水性有机物(HOCs)在环境中广泛存在,由于其自身的理化性质,使吸附作用成为其在环境中重要的迁移转化行为之一;天然有机质是土壤/沉积物环境中十分重要的组成部分,它极易与疏水性有机物发生相互作用,从而改变了其在环境中的分布、迁移和生物有效性。关于HOCs在土壤/沉积物上吸附解吸的研究颇多,其中天然有机质在吸附过程中所起的作用已逐渐成为当前研究的热点问题。

1 疏水性有机物的基本性质

疏水性有机化合物,如环境中的多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、芳香族化合物等,普遍具有较大的辛醇/水分配系数(K_{ow}),较低的水溶性,易于分配到环境中疏水性有机物当中,在生物体内脂类中也易于富集,生物富集因子(BCF)较高。研究表明,这些污染物都具有较强的致癌性、致突变性,甚至还具有环境激素的作用,而且在环境中不易被降解消除而持久性存在,多数已被列为持久性有机污染物(POPs)。目前,由于工业、制造业、能源生产等产业的迅速发展,使它们在环境中广泛存在,严重影响着人类健康,破坏生态环境,已经引起环境科学家的极大关注。

2 土壤/沉积物中的天然有机质

土壤/沉积物中的天然有机质(Natural Organic Matter, NOM)主要来源是动植物、微生物的残体,

其中新鲜的有机质主要是土壤中未分解的生物残体,它因微生物的分解作用,最初的结构已经破坏,变成分散的暗黑色小块,成为半分解有机质,这也是形成腐殖质的原料。土壤有机质在微生物的作用下,可进行矿质化过程和腐殖化过程。矿质化过程可将部分有机质分解成简单的无机化合物,腐殖化过程形成腐殖质,它是经过微生物分解和再合成的一种褐色或暗褐色的大分子胶体物质,此类物质不定形、分子量高、结构复杂、呈胶体状态,是土壤有机质的主要成分,一般占有有机质总量的70%~80%,在沉积物中的含量更高^[1]。

近来,研究者发现土壤/沉积物中的天然有机质主要包括生物高聚物、腐殖质和油母岩质、碳黑等物质(图1),其中生物高聚物可以说是胡敏素、油母岩质、碳黑的前身,其主要是由分子量<500的聚合物组成,如木质素、脂肪类、糖类、氨基酸化合物以及各种降解产物等。腐殖质包括胡敏素、胡敏酸和富里酸,其中后两个组分合称为腐殖酸,可用混合溶剂提取获得。富里酸因含有氧较多的羧基、羟基等官能团而具有亲水性,胡敏酸富含羧基和酚基官能团,要比富里酸的芳香性强。胡敏素因与土壤的矿物部分牢固结合,不易被提取出来,具有很低的溶解性。油母岩质是有机质中不可提取的部分,它既不能被非极性或弱极性的有机溶剂所溶解,又不能无机酸所氧化,与胡敏素相比,油母岩质更加稠密、具有更多的桥连和芳环结构。碳黑同样

^①基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(G19990436)和国家自然科学基金重点项目(50239010)资助。

以大的稠环体系为主, 各环之间由脂肪链连接, 但相对于腐殖酸和油母岩质, 其稠环芳烃体系进一步

缩聚, 芳碳含量更高, 脂肪碳含量减少, 芳香结构更加致密^[2]。

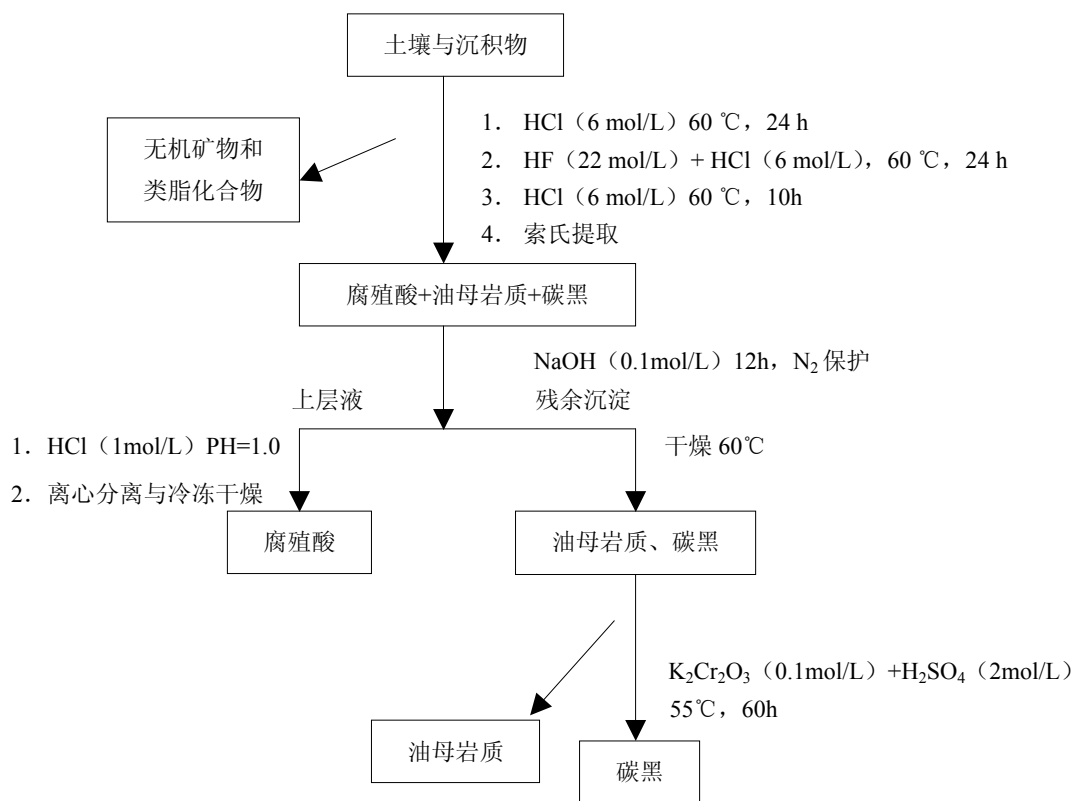


图 1 土壤有机质的提取过程 (摘自宋建中)

Fig. 1 Flowchart of extraction of organic matter from soils and sediments (from Song Jianzhong)

3 土壤/沉积物中的天然有机质

大多数学者认为土壤/沉积物对有机污染物的吸附实际上是由土壤/沉积物中的矿物组分和有机质两部分完成。由于矿物质表面具有极性, 在水环境中发生偶极作用, 使极性水分子与矿物质表面结合而占据其表层的吸附位, 非极性的有机物较难与矿物质结合, 因此, 认为矿物组分对有机污染物的吸附是次要的, 对吸附起作用的主要物质是有机质。

目前, 虽对土壤、水和沉积物中存在的 NOM 的性质、组成和分类方法等仍不是很清楚, 但现有研究表明, NOM 是环境中一类十分活跃的重要化学组分, NOM 与进入环境中的有毒有机污染物质的相互作用, 使有机污染物的存留和形态结构发生变化。因此, 它们对环境中化学物质的环境行为等均具有相当重要的影响。

3.1 吸附过程中可溶性有机质的增溶作用

土壤/沉积物中, 可溶性有机质 (Dissolved Organic Matter, DOM) 泛指能够溶解于水、酸或碱溶液的有机质, 它是一类重要的物理化学性质活跃的有机组分, 尽管其含量相对不高, 但大量研究表明, 这些溶解性有机质对有机污染物有明显的增溶作用。如对有机污染物在土壤中的吸附-解吸行为有明显影响, 它可改变疏水性有机物在土壤/沉积物-水环境中的分配, 甚至改变它们的滞留和挥发。疏水性有机物可通过其在溶解性有机质上的吸附作用来改变其自身的化学活性和生物可利用性, 同时增加了有毒有机化合物在环境中的迁移性。

Gao等^[3]对德国南部Teufelsweiher湖沉积物中杀虫剂的分布研究发现, 沉积物中原位(in site)测得的杀虫剂 K_{oc} 值比实验室测定值低许多, 说明沉积物中 DOM 吸附了杀虫剂, 导致其浓度升高, 这种“增溶效应”大大增加了杀虫剂在水体中的生物可利用性和再迁移能力。Chiou等人^[4]发现土壤/沉积物中

DOM会提高有机污染物在水中的溶解度,两者浓度之间呈线性关系。实验中证实多环芳烃易于与DOM疏水性组分结合,导致多环芳烃等在环境中更大范围内迁移和扩散。土壤和水体中DOM能加速多环芳烃在环境中的迁移,特别是能加速多环芳烃在土壤剖面中的垂直移动,并影响这些污染物的迁移转化和生物积累。Johson 和Amy^[5]研究发现土壤或沉积物中的胡敏酸(HA)和富里酸(FA)能够明显增强多环芳烃的水溶性,而且胡敏酸的效果比富里酸更显著。另外,在吸附实验中加入腐殖酸后,发现水相中的多环芳烃平均浓度增加了30%,这样就可利用腐殖酸代替表面活性剂来提高多环芳烃的生物可利用性,便于对受污染的土壤或沉积物得到生物修复。

此外,不同来源的DOM对污染物环境行为的影响差异巨大,周岩梅等人^[6]在研究官厅水库及周围水域的6种土壤及沉积物样品中多环芳烃类有机化合物(萘、菲、芘)的吸附特性时,应用¹H NMR测定样品中的溶解有机质的化学组成,发现溶解有机质内的无极性脂肪族有机物和芳香族有机物对吸附都有贡献,但芳香族化合物对多环芳烃类吸附质的吸附作用比脂肪族化合物强得多;Freundlich 吸附指数(n)随着溶解有机质中极性基团的增多而降低。Gauthier 等人^[7]分别从沉积物和土壤中分离出14种不同的胡敏酸和富里酸,然后测定芘在不同的胡敏酸和富里酸-水体系中的 K_{oc} 值,结果表明已溶解的腐殖酸对芘的亲合力随自身芳香性的增加而加强,而且腐殖酸的芳香性越高, K_{oc} 值越小。

3.2 天然有机质的异质性及对HOCs吸附作用的影响

3.2.1 天然有机质的异质性(heterogeneity) 土壤腐殖质具有无定形物质的疏松结构,一般以二维无定形、类似胶体的薄膜存在于无机矿物质表面,它可以看作是脂肪链或桥键连接的稠环体系,且芳香核和桥键连接着羧基、酚基、羟基等官能团。富里酸含较多的羧基、羟基等官能团,胡敏酸含有羧基和酚基官能团,要比富里酸的芳香性强,胡敏素主要是与土壤矿物质部分牢固结合的腐殖质,它被认为是油母岩质(kerogen)的前身。近来研究学者们进一步分析发现^[8],沉积物和沉积岩中不溶有机质的油母岩质和碳黑是天然有机质中的重要组成部分,含量占土壤/沉积物中有机碳的80%。油母岩质是还原性和弱极性的,不溶于一般的酸碱和有机溶

剂,是由相对疏松、交联少的腐殖酸进一步缩合(甲氧基消失)而成,其交联程度更高,芳香结构更加致密。油母岩质与腐殖酸相比,O/C和H/C原子比明显下降,具有不同于腐殖质的结构和性质。碳黑则是来自森林火灾和煤、油等化石燃料的不完全燃烧,有机质进一步石墨化和结晶化下形成的,其分子流动性降低,结构更加致密。

最近,周江敏^[9]和Dou^[10]利用元素分析¹H-NMR和FTIR研究了黄泥土中水溶性有机质组成及结构特征,并与富里酸、胡敏酸进行比较。结果都表明:胡敏酸含有大量的芳香族不饱和物质,烷基链烃多,支链长;富里酸以含有大量的羧基为主要结构特征。水溶性有机质主要由碳水化合物组成,含有大量的羟基,芳香族不饱和物质少。

宋建中等人^[11]在研究珠江三角洲土壤与沉积物有机质结构时证实有机质除了包括腐殖酸和缩合程度较高的油母岩外,还有缩合程度更高的碳黑。有机质中的腐殖酸、油母岩来源于生物体不同降解、缩合阶段的产物,碳黑则是来自森林火灾和煤、油等化石燃料的不完全燃烧。因此,土壤与沉积物有机质是高度不均匀的,从腐殖酸到油母岩再到碳黑,化学结构更加致密,性质更加稳定,表明了有机质缩合程度越高,芳香性和还原性增强,极性逐渐减弱,有机质结构更加致密的变化趋势。正因为土壤/沉积物中有机质结构的异质性,才对疏水性有机物的吸附作用表现出不同的特征。

3.2.2 天然有机质的异质性导致非线性吸附

从Lambert最早发现有机污染物在土壤有机质上的吸附为分配过程后,Karickhoff和Chiou^[12, 13]等人在研究疏水性有机物在水体-土壤上的吸附方面做了大量的工作,总结出疏水性非离子性有机化合物在土壤中的吸附是溶质的分配过程,即疏水性非离子性有机化合物可通过溶解作用分配到土壤有机质中,经过一定时间达到平衡,并用线性分配模型来表示。但是,在近10年的大量实验中常出现非线性的吸附现象,如后期慢的吸附和释放、吸附解吸的滞后性、溶质与溶质的竞争,这些都不能用简单的线性分配模型进行合理解释,也就无法再用线性模型预测疏水性有机物在环境中的迁移转化趋势。上世纪90年代以后,对土壤/沉积物吸附有机污染物机理的研究进入高潮,研究主要是从土壤/沉积物中有机质的组成和结构角度进行的。

Weber 等人^[14]认为土壤/沉积物中的有机质

(SOM)是高度不均一的吸附剂,提出了多元反应模型,SOM 结构上的异质性可以影响吸附等温线的线性和主要吸附机制,SOM 对有机污染物的宏观吸附是由一系列线性的和非线性的微观吸附反应组合而成。后来,Huang^[15]将土壤/沉积物中可吸附有机污染物的组成部分分成无机矿物表面、无定形的土壤有机质(软碳)和凝聚态的土壤有机质(硬碳) 3 个部分,前两者的吸附以分配为主,速度较快,后者吸附为非线性,速度相对较慢,解吸也是如此。

Le Boeuf 和 Weber^[16]通过差热扫描分析,发现腐殖酸有一玻璃过渡点存在,这意味着土壤有机质有 2 种相态:可膨胀的橡胶态 (rubbery),相当于无定形的土壤有机质;凝聚的玻璃态 (condensed),相当于凝聚态的土壤有机质,二者之间在一定的转变温度下相互转换(玻璃质转换温度, T_g)。有机污染物在橡胶态上的吸附由分配机理控制,吸附等温线呈线性,而在玻璃态部分的吸附则表现为非线性,用 Langmuir 等温吸附表示。Weissenfels^[17]等人发现土壤有机质吸附 PAHs 时可用两个不同的动力学模型来表示吸附过程,最初快速的吸附过程可能是大部分疏水性有机化合物在土壤的疏水表面上的吸附,而后来慢吸附则是化合物被分配到土壤晶格中不易到达的点位上。

Pignatello 与 Xing^[18, 19]等人在一系列实验结果的基础上,证实土壤有机质是一个双模式的吸附剂,认为对有机污染物的吸附是以分配方式与空隙充填方式进行,从而建立了双模式吸附模型。Schaumann 和 Antelann^[20]在研究土壤有机质的热力学特征时也证实了玻璃过渡态的存在。橡胶质状态起着溶解位点的作用,有机污染物在此相中具有较大的扩散系数,吸附与解吸的速率都很快,不会发生滞后现象;空隙可能是非线性吸附作用和竞争作用的场所,服从 Langmuir 吸附等温模型,有机污染物在孔隙相中的扩散与溶解相中的扩散相比要慢得多,吸附达到平衡的时间就长,这可能就是造成慢吸附的主要原因。双模型不但适用于非极性有机化合物,也可用于极性有机化合物。

最近,人们对 PAHs 的吸附研究发现,它们在土壤、沉积物中的分配特征存在差异,在相同的有机碳含量情况下,PAHs 在沉积物中的分配系数比土壤高,其主要原因是由于沉积物中的天然有机物质含有较高的芳香族组分,增加了对 PAHs 的粘着能密度 (CEDs),他们利用 ^{13}C -NMR 证实了土壤/沉积

物中天然有机物的芳香族存在差异^[21]。

Perminova^[22]等人发现多环芳烃在 19 种来源于不同土壤/沉积物中的腐殖质 (HA、FA、HA+FA) 上的 K_{OC} 值的大小与腐殖质自身的芳香性具有很强的相关性,如原子 H/C 和 O/C 的比值, K_{OC} 值与腐殖质的来源和组成有关。Chin^[23]等人研究报道芳香化合物吸附与土壤/沉积物有机质 (SOM) 的芳香性之间有关联,认为吸附的非线性和竞争作用与 SOM 组分有关,在对单一土壤剖面上的 HAs 上的研究显示,吸附的非线性有随芳香性而增加的趋势。Huang 和 Weber^[8]证明 SOM 中 O/C 的原子比值越低,SOM 的疏水性越强,这样就对吸附疏水性有机物更具有驱动力; n 值越接近 1.0 (见方程 1, 2)。SOM 的异质性程度越小,有机框架的桥连程度较强,内外表面的吸附点位较多,在相对低浓度的条件下,吸附分子也可占据高能量的点位。

$$\text{LogKoc}=4.39-4.63(\text{O/C}) \quad (\text{Ce}=1\mu\text{g/L}) \quad R^2=0.918 \quad (1)$$

$$n=0.409+0.704 (\text{O/C}) \quad R^2=0.911 \quad (n: \text{等温线性参数}) \quad (2)$$

研究者 Milewska-Duda^[24]已在实验过程中证实了土壤或沉积物中有机物 (SOM) 是由成岩作用或老化而转化成的腐殖质,这个过程影响着 PAHs 在其上的吸附过程。Chin^[23] 等人研究报道芳香化合物吸附与 SOM 的芳香性之间有关联,吸附的非线性有随芳香性增加的趋势。Weber 及 Johnson^[25]指出成岩作用将 SOM 转换成芳香度更高及浓缩的结构,造成 SOM 结构的不均一性,其熟化和成岩的程度将影响疏水性有机污染物在 SOM 上的吸附过程;而且他们在进行天然沉积物中有机质模拟成岩作用过程中对菲吸附解吸的影响研究发现,人工生成的泥碳与地质作用生成的成熟油母岩相近似,由于模拟成岩过程而改变了有机质的功能,菲的吸附能力和非线性随人工老化过程的程度而增强,这说明了疏水性有机污染物的吸附特征是与有机质的成岩程度有关的,并且吸附非线性随成岩作用而增加。

Song和Accardi-Dey^[26, 27]等人的研究发现,土壤/沉积物中不仅含有胶体状的腐殖质,而且还含有不同浓度颗粒状的油母岩和碳黑物质,它们在吸附过程中都表现非线性,并从直接和间接的测定结果中检测出土壤/沉积物中的油母岩和碳黑物质含量可占全部有机碳的半数之多。吸附解吸与土壤/沉积物的类型及其物化性质有直接关系。

当前,对于缩合程度更高的碳黑研究较少,实际上这类物质在有机质中的含量也较高。在已有的研究中发现,碳黑因其特殊形成过程导致碳黑要比腐殖酸具有更大程度的非线性吸附,这可能是由于碳黑具有较多特殊表面积、大的微孔和疏水特性,吸附过程要用表面吸附来体现而不是油母岩的双模式吸附。但是,由于碳黑在使用化学或热力学方法时可发生化学改变或氧化,因此对于碳黑的吸附机制仍不大清楚。一些学者已经采用不同的物理化学方法对不同环境腐殖酸、油母岩质和碳黑的性质、结构、来源等进行细致的研究,以便深入考察土壤与表层沉积物中的有机质特征,更加深入地分析有机质在吸附过程中所起的作用。

3.2.3 结构异质性对吸附过程的其他影响 在吸附过程中,经常出现解吸等温线比吸附等温线具有较高的吸附容量,或解吸过程的分配系数 K_D 大于吸附过程的现象,被称为滞后作用。它暗示了这一作用可减少疏水性有机物的生物活性和降低其化学毒性。黄伟林等^[28]在实验中发现菲在油母岩质和胡敏酸上的吸附解吸表现出来的滞后作用程度明显不同,在油母岩质上的程度更强烈。

另外,不同来源、不同腐殖化程度的SOM对于吸附解吸所要达到的平衡时间也有明显的影响,一般在油母岩质/碳黑上的时间远远大于腐殖酸。这些都可能是由于腐殖酸表面相对多孔、较高的O/C的原子比、较强的极性,且结构易被水分子膨胀,表现出快速线性吸附;在油母岩上则相反,因其相对浓稠、较低的O/C的原子比、含氧官能团量小、致密的三维结构,在其上的吸附解吸表现出较慢非线性^[29]。

此外,因为SOM组成、性质的不同影响了对有机污染物的吸附特性,从而也影响了疏水性有机物的降解和矿化作用。Lucking等人^[30]研究¹⁴C-菲在3种不同组成的吸附剂(土壤、泥炭、页岩)上的矿化作用,发现前两者在初期菲的矿化速率较快,而后者一直显示较慢的矿化速率。

4 结论与展望

土壤/沉积物中的天然有机质在环境中发挥着重要的作用,尤其不同区域环境中天然有机质的组成和结构差异,对疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的分配和迁移及生物有效性都有着巨大影响。对于疏水性有机化合物与土壤/沉积物之间的作用机

制的微观机理还在进一步探索中,而搞清楚土壤/沉积物中矿物和有机质微观结构是进一步研究的关键。有机污染物在天然有机质表面的吸附特征,有机污染物特征与天然有机质的性质、结构和官能团的关系,天然有机质对有机污染物的化学反应过程及结合形态特征的影响等方面还有待进一步的探索。对于有机污染物在天然有机胶体、土壤/沉积物上的吸着、滞留机理是吸附、分配或表面络合,还是几者同时存在,仍是有待研究的理论问题,而这些问题都与天然有机质的作用有着密切的联系。

另外,我们还应不断地发展先进的方法和技术以便对不同类型土壤/沉积物中有机质进行快速定量化和特征化,达到研究吸附领域的另一顶峰。最终将实验室里的观测与模拟研究能够运用于定量和预测生态环境中有机污染物的迁移转化及最终归宿,因为自然生态环境的复杂性,还需要进一步的研究探索以连接实验与实际之间鸿沟的桥梁。

参考文献

- 1 林成谷主编. 土壤学(北方本). 北京: 农业出版社, 1990
- 2 Weber WJ Jr, Leboeuf EJ, Young TM, Huang W. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences. *Water research*, 2001, 35 (4): 853 ~ 868
- 3 Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufel sweiher pond (Southern Germany). *Water Research*, 1997, 31 (11): 2811 ~ 2819
- 4 Chiou CT, Malcolm RL, Brinton TI, Kile DE. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20 (5): 502 ~ 508
- 5 Johnson WP, Amy GL. Facilitated transport and enhanced desorption of PAHs by natural organic in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 807 ~ 817
- 6 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究. *环境科学学报*, 2003, 23 (2): 216 ~ 224
- 7 Gauthier TD, Seitz WR, Grant CL. Effects of structural and land compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21 (3): 243 ~ 252
- 8 Huang W, Weber WJ Jr. A distributed reactivity model for

- sorption by soils and sediments: 10 Relationships between sorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2562 ~ 2569
- 9 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸胡敏酸的比较. *土壤*, 2004, 36 (1): 46 ~ 50
- 10 Dou S, Tan SW, Xu XC, Chen EF. Effect of pig manure application on structural characteristics of humic acid in Brown soil. *Pedosphere*, 1991, 1 (4): 345 ~ 354
- 11 宋建中, 于赤灵, 彭平安. 珠江三角洲地区土壤与表层沉积物有机质的性质结构研究. *土壤学报*, 2003, 40 (3): 335 ~ 346
- 12 Karickhoff SW. Organic pollutants sorption in aquatic systems. *Hydraulic Engineering*, 1984, 110: 707 ~ 735
- 13 Chiou CT, Porter PE, Schmedding DW. Partition equilibrium of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17: 227 ~ 231
- 14 Weber WJr, Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments: 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 881 ~ 888
- 15 Huang W, Young T, Schlautman MA, Yu H, Weber WJr., A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1703 ~ 1710
- 16 Leboeuf EJ, Weber WJr. Macromolecular characteristics of natural organic matter: 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3623 ~ 3631
- 17 Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence of biodegradability and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, 36: 689 ~ 696
- 18 Xing B, Pignatello JJ. Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy poly (vinylchloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 792 ~ 799
- 19 Xing B, Pignatello JJ. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, 1997, 35: 633 ~ 642
- 20 Schaumann GE, Antelann O. Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: a hint on a glass transition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2000, 163: 179 ~ 181
- 21 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: 406 ~ 414
- 22 Perminova IV, Gerchishcheva 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): 3781 ~ 3787
- 23 Chin YP, Aiken GR, Danielsen KM. Binding pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1630 ~ 1635
- 24 Milewska-Duda J. Analysis of Structure of vitrains and durains on the basis of a dual sorption model. *Fuel*, 1994, 73: 971 ~ 974
- 25 Johnson MD, Huang W, Weber WJr, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (8): 1680 ~ 1687
- 26 Song J, Peng P, Huang W. Black carbon and kerogen in soils and sediments: 1. Quantification and characterization. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 39: 60 ~ 3967
- 27 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, 21 ~ 29
- 28 Huang W, Weber WJr, A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 11. Slow concentration ~ dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3549 ~ 3555
- 29 Huang Weilin, Peng Ping'an, Yu Zhiqiang, Fu Jiamo. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 955 ~ 972
- 30 Lueking AD, Huang W, Soderstrom-Schwarz. The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants, *Environ. Qual.*, 2000, 29: 317 ~ 323

SORPTION OF HYDROPHOBIC ORGANIC CONTAMINANTS BY NATURAL ORGANIC MATTER IN SOILS AND SEDIMENTS

LUO Xue-mei YANG Zhi-feng HE Meng-chang LIU Chang-ming

(*Environment College, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

Abstract This review analyzes components of natural organic matter (NOM) in soils and sediments and reveals important roles of natural organic matter in soils and sediments adsorbing hydrophobic organic contaminants (HOCs). Natural organic matter may control fate and transport of HOCs in the environment. Dissolved organic matter may increase solubility of HOCs and change their bioavailability in the water system. Nonlinearity of the sorption isotherms of HOCs is attributed to heterogeneity of structure of the organic matter in soils and sediments. Thus studies on organic matter microcosmic structure may further explain the mechanism of nonlinear adsorption.

Key words Natural organic matter, Hydrophobic organic contaminants, Heterogeneity, Sorption