

# 多氯联苯的环境吸附行为研究进展

孟庆昱 储少岗 徐晓白\*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085. \* 联系人, Email: xbxuac@bj.col.com.cn)

**摘要** 概述了多氯联苯的基本理化性质及其在自然介质中的迁移规律. 着重讨论多氯联苯在各环境要素中的吸附行为, 分析了影响吸附的因素, 并对各种吸附模型进行了简单的回顾, 提出了今后工作的展望.

**关键词** 多氯联苯 吸附 环境行为 环境介质 迁移转化

多氯联苯(PCB<sub>s</sub>)是目前国际上关注的 12 种持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 之一, 也被称为二噁英(dioxins)类似化合物. 早在 1995 年 5 月联合国环境规划署理事会第五次会议便通过关于持久性有机污染物的 18/32 号决议, 对持久性有机污染物进行评估, 计划于 2000 年制定全球性管理公约. 我国已进行这方面的工作, 并积极支持 POP 国际活动.

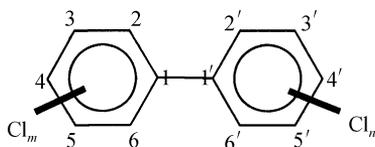
多氯联苯的商业生产始于 1930 年, 它们是在适当的催化剂存在下由联苯经过逐步氯化而进行生产的. 估计发达国家生产总量为百万吨. 世界经合组织认为, 从环境角度 PCB<sub>s</sub> 的商业使用可以分为 3 类: 在密闭系统中的使用、在半密闭系统中的使用和开放系统中的使用. 其中第 1 类占绝大部分. 我国生产 PCB<sub>3</sub> 和 PCB<sub>5</sub> 始于 1965 年. 1974 年大多数工厂已停止生产, 到 80 年代初国内完全停止生产 PCB<sub>s</sub>. 在这期间, 我国生产的 PCB<sub>s</sub> 总量累计达万吨. 其中 1 000 t 作为油漆添加剂, 通过开放性使用进入环境; 9 000 t 作为电力变压器和电容器的电介质, 目前不少已废弃. 此外, 从 50 年代至 70 年代, 或甚至此后, 在未告知的情况下, 曾由一些发达国家进口过含有 PCB<sub>s</sub> 的电力电容器、变压器等.

虽然 PCB<sub>s</sub> 在国内的生产已停止多年, 但对已废弃的含 PCB<sub>s</sub> 的设备的不适当的处置已经造成国内局部地区的严重污染. 我们通过对国内一些重要工业产品, 如四氯苯醌、2,6-二氯-4-硝基苯胺中 PCB<sub>s</sub> 的实际测定后发现, PCB<sub>s</sub> 还可能作为工业生产过程中的副产品出现, 含量在  $10^{-6}$ ~ $10^{-9}$  数量级. 这类工业产品在生产使用过程中有意无意地排放也会引起 PCB<sub>s</sub> 的污染. 尤其是 PCB<sub>s</sub> 在一定条件下生成的二噁英更会对环境造成不可估量的后果. 进入环境中的 PCB<sub>s</sub> 会参与到全球的物质与能量循环中. 在我国青藏高原南迦巴凡峰上的水、土、动植物中也检出过 PCB<sub>s</sub>.

吸附过程是 PCB<sub>s</sub> 这类半挥发性污染物在环境中迁移转化的最重要的过程之一. 深入探讨 PCB<sub>s</sub> 在不同环境介质中的吸附规律有助于从更高的视点去研究持久性有机污染物的环境化学行为, 从而为我国 POPs 的管理提供重要的依据.

## 1 多氯联苯的基本性质及其在自然界中的迁移转化

多氯联苯是一组由一个或多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的具有广泛应用价值的氯代芳烃类化合物<sup>[1,2]</sup>. 根据联苯分子中的氢原子被氯原子取代的不同方式, PCB<sub>s</sub> 有 209 种同类物(congener). 它们的通式可以表达为如下结构:



其中  $1 \leq m+n \leq 10$ . PCBs 的混合物随氯代程度的增加流动性下降, 其状态由低氯代的液态变为高氯代的糖浆状或树脂状. PCBs 的物理化学性质十分稳定. 它耐酸碱, 耐腐蚀和抗氧化性强, 对金属无腐蚀作用, 耐热和绝热性好. 常温下 PCBs 蒸汽压很小, 挥发性弱, 但其蒸汽压受温度影响较明显<sup>[1]</sup>. PCBs 有大的辛醇/水分配系数 ( $K_{ow} > 10^4$ ), 显示出低的水溶性<sup>[3]</sup>.

PCBs 在环境样品中广泛分布<sup>[4]</sup>. 由于 PCBs 低的挥发性和高的辛醇/水分配系数, 所以在大气和水中含量较低. 例如, 在美国, 大气中 PCBs 的浓度通常在  $1 \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 水体中 PCBs 的残留量很少超过  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 过滤水样所得的颗粒物通常拥有较高的残留量, 无论是海水还是淡水, 均有浓度高于  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的报道<sup>[1]</sup>. 近期报道的数据表明, 地下水中发现 PCBs 的可能性与地表水相当, 这有可能对工业地区饮用水的供应造成长期危害<sup>[2]</sup>.

蒸发、渗漏和废弃是 PCBs 环境污染的主要来源. 同时焚烧工业废物和城市垃圾、在垃圾存放场存放以及填埋这些固体废弃物也是 PCBs 进入环境的途径, 尽管产生的量较小, 但它们也影响到 PCBs 进入食物链<sup>[4]</sup>. PCBs 在处理和使用过程中通过挥发进入大气, 经干沉降和湿沉降作用转入陆地和水中. 在北美, 土壤中的 PCBs 来源于颗粒物的沉降, 每年约有  $1\ 000 \sim 2\ 000 \text{ t}$  沉降物, 其中大部分是在城市. 土壤中还有一部分 PCBs 主要来源于污泥、肥料和填埋物的渗漏以及含 PCBs 农药的使用. 河流、湖泊和海洋等水体中的 PCBs 主要来自工业废水和城市污水, 污水处理能够去除附着在颗粒物上的 PCBs, 但是不能去除溶解在水中的 PCBs. 这部分 PCBs 易吸附到悬浮物上并最终依照颗粒物大小以不同的速率沉降到底泥中并在底泥中浓缩. PCBs 从水体表层到沉积层的迁移速率随纬度变化有明显不同, 在低纬度高于高纬度<sup>[5]</sup>. 近年来 PCBs 的使用量大大减少, 但沉积物中的 PCBs 仍是今后若干年内食物链污染的主要来源<sup>[1,4]</sup>.

由于 PCBs 较低的水溶性并易被吸附到悬浮固体颗粒上随后发生沉淀作用, 使得 PCBs 在水中的停留时间极短; 又由于 PCBs 稳定的化学性质, 因而它不能以水解或类似的化学分解作用以明显的速率降解. 在环境中, PCBs 除光解以外几乎没有其他形式的化学降解作用发生. 生物代谢则对于 PCBs 的降解起到一定作用. 环境中的 PCBs 在生物富集和降解的过程中, 由于生物选择性, 低氯代的组分逐渐丢失. 通过这种作用低氯代 PCBs 可以从土壤中逐渐消失<sup>[1,2,4]</sup>.

早在 30 年代就有 PCBs 生产工人中毒病例的报道. 该种职业病是以痤疮样的皮肤损伤为特征的, 偶尔损及肝脏引起死亡. 进一步的研究表明, PCBs 能刺激微粒体酶活性, 它们能增强那些经微粒体酶激活的化学物质的作用, 并且能降低那些经微粒体酶解毒的化学物质的作用. PCBs 在哺乳动物中以肝脏为其代谢的主要场所, 它可诱导出一系列症状, 如腺瘤及癌症的发展. 除了致癌特性, PCBs 还是已知的致畸引发剂<sup>[2,4]</sup>, 对动物受精卵及幼虫会产生一定毒性<sup>[6,7]</sup>. 1972 年瑞典以法律形式限制了 PCBs 的生产和使用, 在英国和美国, 仅允许出售低氯代 PCBs 在密闭系统中作为电介质使用, 随后其他国家也限制了 PCBs 的出售<sup>[4]</sup>. 美国环保局早在 70 年代就将 PCBs 列为有毒和优先监测污染物<sup>[8,9]</sup>.

近年来, 各种先进分析方法的运用(多维色谱, HPLC/GC, GC/MS/MS)使得对 209 种 PCBs

同系物的分离分析成为可能,且精度不断提高<sup>[10-14]</sup>.这为多氯联苯在环境中的迁移与归趋研究提供了可能.

## 2 多氯联苯的环境吸附行为

### 2.1 研究 PCBs 吸附现象的重要意义

吸附现象对于许多自然过程和自然系统都起到很重要的作用<sup>[15]</sup>.对于挥发及半挥发性有机物来讲,从气相到固相的直接吸附是一条在气相与固相之间交换的途径.在水体中,高的固相比率以及与液态相互作用的复杂的表面结构是沉积物的重要特性.这有利于污染物与固体基质的相互作用,即使作用力较弱,污染物也会被保留在固体表面并发生浓缩与沉积.在土壤中,憎水性有机化合物与腐殖质的键合可以改变有机污染物的环境行为.在生物降解方面,憎水性有机污染物的自由溶解态比吸附态更具有生物可利用性<sup>[16-18]</sup>.

有机污染物从气相或液相到固相表面的各种吸附机制表现为从物理吸附到化学吸附.吸附程度不仅影响化学物质在环境中的迁移,而且在有机污染物光解、水解、挥发以及生物降解等环境归趋过程中也是一个重要因素<sup>[19]</sup>.

因此,模拟污染物的吸附过程,建立吸附/解吸作用的机理模型,测定与吸附有关的能量平衡及速率对了解生态系统有毒污染物的分布状态,定量描述有毒污染物在水体和沉积物之间的交换通量是非常重要的<sup>[15,19,20]</sup>.

由于多氯联苯的高度憎水性,它们的环境行为将强烈地依赖于吸附现象<sup>[21]</sup>.在水体中大多数的多氯联苯将被底泥吸附或主要通过水中的悬浮颗粒物迁移,被传输到远离发生源的区域<sup>[2,5]</sup>.由于多氯联苯与黏土颗粒中有机质的结合,这些有机黏土对多氯联苯的滞留和传输影响很大.在河口附近的沉积物中 PCBs 的含量可高达 2 000~5 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .在严重污染的水体中 PCBs 的浓度可比其溶解度高数倍,这也是由于多氯联苯与固体颗粒物相互作用的缘故<sup>[1,4]</sup>.

因此,对吸附/解吸机制的探索将有助于揭示多氯联苯对人和环境的危害.

### 2.2 吸附的基本概念和模型

**2.2.1 吸附的基本概念和分类** 吸附作用(sorption)是分子或小颗粒附着物固定在吸附剂上的吸附与解吸的统一过程<sup>[20]</sup>.根据吸附质与吸附剂之间相互作用的不同,这种作用可以分为固体表面的吸附过程(adsorption)和在有机质中的分配过程(absorption)<sup>[8,15,16]</sup>.吸附现象的发生源于吸附质与吸附剂分子间的相互作用力.这些作用力可以分为 3 类:分子间相互作用力、库仑引力以及路易斯酸碱作用力<sup>[16]</sup>.根据分子间作用力的不同,吸附可以分为 3 类:物理吸附、化学吸附和静电吸附.

物理吸附源于分子间作用力(van der Waals forces),对于憎水性有机物这种作用力常被描述为憎水键.驱动憎水分子离开水相的能量可由水的结构来解释.液态水中,水分子相互作用形成两种结构形式,一种是无定形的,另一种是晶形的.在溶液中,非极性分子可被晶形的水分子所包围,该过程通常是放热的.在整个过程中溶液发生对热力学有利的焓变和不利的熵变.当综合因素有利于憎水性有机物析出溶液时,相分离现象便发生.这种作用的强度可由吸附热来衡量.化学吸附的等温线表明了溶液在低浓度时的高分配这一特性.在真实吸附过程中,各种作用力将同时起作用,但某种作用可能占主导地位<sup>[22]</sup>.吸附类型与作用力的关系列于表 1.

表 1 吸附类型与作用力的关系<sup>a)</sup>

吸附分类	作用力类型	作用范围
化学吸附	共价键	化学键作用范围
	氢键	化学键作用范围
静电吸附	库仑力	$1/r$
	离子-偶极作用力	$1/r^2$
物理吸附	取向力	$1/r^3$
	诱导力	$1/r^6$
	色散力	$1/r^6$

a)  $r$  为离子或偶极间距离

**2.2.2 影响吸附的因素** 吸附质、吸附剂的组成与结构以及能够影响它们之间相互作用的各种因素都可能对吸附作用的类型和动力学产生影响。这些因素包括：吸附质与吸附剂的化学组成、表面特征、结构特征、有机共溶剂、pH 值、离子强度、相对湿度、温度等<sup>[16, 23~28]</sup>。这些因素都是通过空间效应或电子效应直接或间接地对吸附过程产生影响。

表面特征包括比表面积、表面活性基团数目、表面基团的酸碱性、表面电荷数<sup>[16]</sup>。研究表明，沉积物颗粒大小在憎水性有机物吸附中被认为是次要因素。颗粒大小虽与吸附量成反相关，然而相关性却不显著。这可能是由于小颗粒中含有更多的有机碳的缘故<sup>[22]</sup>。

结构特征包括表面多孔结构、多孔性和聚合性。例如，根据聚合物理论，高聚物有玻璃态和橡胶态两种形态。玻璃态比橡胶态结构更紧密，气体和有机质分子在橡胶态上的吸附机制为分散溶解而在玻璃态上为填孔机制。在高于玻璃态转变温度时，聚合物可由玻璃态转化为橡胶态，在这个过程中随孔的减少吸附机制逐渐改变。橡胶态高聚物对物质的吸附表现为明显的线性，而低于该温度时玻璃态聚合物则表现出非线性吸附<sup>[23]</sup>。并且，在橡胶态聚合物中不发生竞争吸附，玻璃态聚合物中则有竞争吸附现象产生，结构相似的分子竞争加强<sup>[28]</sup>。又如，吸附剂的结构对中性离子化合物，具有简单结构的非离子低极性有机物的吸附影响不显著，对结构复杂化合物的吸附却有显著影响。吸附质分子的形状对吸附质在聚合物吸附剂中的扩散有显著影响而且是吸附中速率限制的主要因素。吸附质分子中的某些官能团(如苯基等)的空间位阻效应可能会限制其扩散速率<sup>[29]</sup>。

吸附剂的化学组成，如有机碳含量也会对吸附产生影响。当吸附剂中有机碳含量高于 0.1% 时，吸附质的分配系数( $K_p$ )与辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ )有很好的相关性，并可通过拟合的关系式对  $K_p$  进行估算。对有机碳含量低的吸附剂，即使有很大的表面积，吸附质的  $K_p$  值也很小<sup>[30]</sup>。溶液的 pH 值对离子型化合物的吸附有明显的影晌，而对非离子型化合物的吸附影响不很显著<sup>[29]</sup>。

有机共溶剂对于憎水性有机化合物的吸附也有明显的影响。随有机共溶剂的增加吸附速率常数将增加。吸附剂中的有机质被认为是交联、有弹性、多电子的体系。吸附质在体系中的扩散取决于分子的大小和形状以及吸附剂的性质和结构。有机共溶剂改变了吸附剂有机质的结构从而影响吸附动力学<sup>[31]</sup>。

溶剂对吸附过程的影响主要表现为相似相溶原理<sup>[19, 29]</sup>。极性吸附剂优先吸附非极性溶液中极性较大的组分，而非极性吸附剂会从极性溶液中优先吸附非极性组分。

温度对吸附过程的影响主要通过以下两个过程实现：溶质在溶液和孔隙水中的扩散与温

度有直接关系；温度可以改变分散系数从而影响吸附程度<sup>[26]</sup>。

水体中即使含有很少量的表面活性剂(浓度远小于其临界胶束浓度)有机污染物的吸附量也会大大增加。当表面活性剂浓度高于临界胶束浓度时，溶解和吸附机制将对污染物分子产生竞争，最终导致吸附量大大降低。有的学者认为，阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂对憎水性有机物的吸附影响无明显差别<sup>[32]</sup>。

**2.2.3 吸附平衡与平衡模型** 吸附质在溶液相和吸附剂之间最终达到的平衡扩散是由相应的能量平衡决定的。当达到热力学平衡时，吸附质在两相中的化学势相等，它在溶液相和吸附剂之间无净的相迁移过程发生，由此可以推算出该溶质的吸附常数。

对于一个给定体系，达到平衡时的吸附量与温度、溶液中吸附质的平衡浓度有关<sup>[33]</sup>。平衡吸附量与平衡浓度之间的关系称为吸附等温线。它常被用来描述吸附质在溶液与吸附剂之间的平衡分配。虽有一系列吸附等温线模型提出，然而由于每个模型都有各自的假设，因此到目前为止，各种吸附等温线关系模型都有其自身的局限性。线性模型、Langmuir 模型、Freundlich 模型及理想溶液吸附理论模型分别见文献[22, 34, 35]。

**2.2.4 吸附/解吸动力学与动力学模型** 在吸附中，吸附的程度由热力学决定而吸附的速率由吸附动力学决定。常用的几个吸附动力学模型列于表 2<sup>[26, 29]</sup>。

表 2 吸附动力学模型

模型	速率方程	评价
单位点(one-site)模型	$\frac{dS}{dt} = k_f C - k_b S$	适用范围较窄
双位点(two-site)模型	$\frac{dS_2}{dt} = k_1 S_1 - k_2 S_2$	广泛适用, 参数为 $k_1, k_2$
扩散模型	$\frac{\partial S(r)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 S(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial S(r)}{\partial r} \right]$	广泛适用, 参数为 $D_{\text{eff}}$

虽然动力学模型都假设了动力学平衡条件和完全可逆，然而在某种程度上解吸过程是缓慢的，且与有机物在固体上的吸附时间有关<sup>[22]</sup>。由吸附/解吸中能量的变化可以更好地理解其动力学过程，该过程中的能量变化以图 1 表示<sup>[36]</sup>。

其中，快吸附的焓变近似为零， $\Delta H^*_{\text{解}}$ 为慢解吸的活化焓， $\Delta H^*_{\text{吸}}$ 为慢吸附的活化焓。速率常数与热力学常数可通过 Arrhenius 公式建立联系。

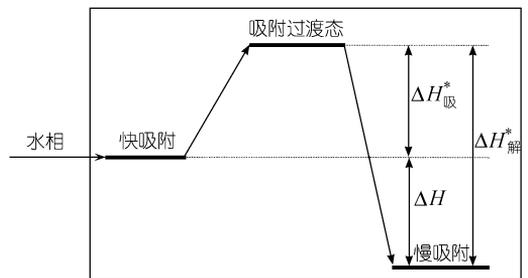


图 1 吸附全过程能量变化

**2.3 多氯联苯在各环境介质中的吸附**

**2.3.1 在多氯联苯吸附研究中值得提出的两个问题** (1) 标化的分配系数(即有机碳分配系数,  $K_{OC}$ )与辛醇/水分配系数( $K_{OW}$ )。辛醇/水分配系数与沉积物或土壤对多氯联苯的吸附系数及多氯联苯生物浓缩因子等有密切联系<sup>[19]</sup>。它可由线性自由能相关理论进行计算<sup>[22]</sup>。文献中的给定化合  $K_{OW}$  值相差很大<sup>[37]</sup>，此外，以辛醇模拟土壤/沉积物中的腐殖质对化合物的分配系数进行预测也有其不准确的一面。腐殖质能吸附大量的水分而辛醇只能溶解 5% 的水分<sup>[38]</sup>。由此，

可以看出腐殖质比辛醇更具有极性,对有机溶质形成了热力学上更不利的分配相.天然吸附剂与形成它的母质有关,它与辛醇在分子大小和结构上是有差异的,所以吸附质在辛醇中和在天然吸附剂中的相互作用是不同的<sup>[17]</sup>.

$K_{OC}$  与许多物理常数有密切关系,如与辛醇/水分配系数、溶解度分别有如下关系<sup>[39]</sup>:

$$\lg K_{OC} = a \lg K_{OW} + b, \quad \lg K_{OC} = 4.04 - 0.557 \lg S,$$

因此,对  $K_{OC}$  可以从理论上或经验上进行估算.目前,对  $K_{OC}$  的估算有 4 种方法:辛醇/水分配系数法、溶解度法、反相高效液相色谱法和分子连接性指数法<sup>[40,41]</sup>.利用辛醇/水分配系数法和溶解度法测定  $K_{OC}$  是耗时工作.有机溶质在反相高效液相色谱的固定相和流动相中的分配过程类似于在土壤/沉积物中的吸附过程.它的保留参数与  $K_{OC}$  相关,该法比上述两法有更精确的预测能力<sup>[40]</sup>.由于定量结构活性相关(QSAR)理论考虑了吸附质大小、形状对吸附平衡和吸附动力学的影响,它将优于线性自由能相关方程的预测结果.一级分子连接性指数与平衡吸附系数有更好的相关性<sup>[41]</sup>.

(2) 环境中的胶体.在天然环境中胶体物质广泛存在,它们在大气过程、水化学、土壤/沉积物环境中起到重要作用.胶体物质直径 0.001~1  $\mu\text{m}$ ,在沉积物环境中它们被定义为 0.001~0.45  $\mu\text{m}$ <sup>[42]</sup>.由于胶体有机质有更大的比表面积,与胶体相联系的  $K_{OC}$  值将大于土壤/沉积物中的  $K_{OC}$ ,因而增加了多氯联苯等有机污染物的水溶性<sup>[37]</sup>,减弱了它们与沉积物的亲和力.随着这些有机污染物在水中稳定性的增加,它们随水流迁移的距离将会大大增加<sup>[43]</sup>.

在讨论 PCB 在水体中的吸附机理时,胶体物质的存在是不可忽视的.对 PCB 吸附机理的争论就与胶体物质有密切的关系.吸附现象是一个古老的现象,许多学者在经典的物理化学领域就对此现象进行过深入的研究.不过将该现象在环境科学中进行深入讨论还是近二三十年才开始的.1979 年,Chiou 等人<sup>[44]</sup>提出有机物在土壤颗粒物上的平衡吸附为线性吸附,即有机物在土壤水中的平衡浓度与土壤对同种有机物的吸附量呈很好的线性关系,有机物在土壤有机质中的吸附是分配机制.在此之后,Weber 等人<sup>[45,46]</sup>将这一概念推广,并将固相从土壤严格外推到水中悬浮颗粒物及沉积物.这一时期,许多学者在这方面进行了大量的实验室模拟及野外环境调查,有很多数据支持了憎水性有机化合物线性吸附理论<sup>[45~48]</sup>.

然而,几乎在同一时期,Zabawa 等人<sup>[49]</sup>注意到了环境中胶体粒子的多样性及异质性问题,但没有将这一发现用于吸附现象的讨论.在这之后的吸附研究中,由于出现了大量的不能用线性吸附模型很好拟合的数据,于是不少学者将目光从宏观的吸附现象转移到对吸附剂尤其是对环境胶体微观结构的讨论.Weber 等人<sup>[15]</sup>提出了扩散反应模型,Pignatello 等人<sup>[50]</sup>提出了二元模型等.

随着科学技术的发展,尤其是分离分析手段的改进,许多科研工作者在对实验仪器条件进行改进的基础上重新审视了吸附现象,再次提出了憎水性有机物的线性吸附理论.Gschwend 等人<sup>[51]</sup>认为吸附等温线的非线性化是由于实验中水相与胶体粒子之间的不完全分离,即存在所谓的固体浓度效应.由于未完全分离的胶体粒子的存在,有机物在水中的表观浓度增加,从而使表观的吸附等温线非线性化.在改进实验条件或修正这一效应后,吸附等温线依然是线性的.

从目前的研究数据分析,颗粒物的有机碳含量及其微观结构都会对憎水性有机物的吸附

行为产生影响. 当有机碳含量较高时, 分配机制起主要作用; 当有机碳含量较低时, 颗粒物的微观结构对吸附作用产生较大影响.

**2.3.2 多氯联苯在各环境介质中的吸附现象** (1) 多氯联苯在气相/固相间的吸附/解吸. 从气相到固态表面的吸附可以影响多氯联苯在环境介质内部和不同环境介质间的迁移过程. 如大气中的多氯联苯在气相与颗粒物之间或气相与土壤表面的分配<sup>[16]</sup>. 同样, 吸附现象也影响了多氯联苯在土壤中的挥发<sup>[8,52,53]</sup>. 在土壤/大气分配过程中, 土壤对多氯联苯起到了缓冲作用. 当大气中多氯联苯含量增加时, 土壤可从大气中吸附 PCBs; 当大气中 PCBs 含量下降时, 土壤可将吸附的 PCBs 释放回大气<sup>[54]</sup>.

多氯联苯在大气悬浮颗粒物上的分配影响它们的迁移机制和残留时间. 氯取代数相同的多氯联苯中, 邻位非取代和邻位一取代的比邻位多取代的对气溶胶有更强的亲和力. 这是由于气/固分配系数与蒸汽压呈负相关, 而邻位多取代的 PCBs 有更高的蒸汽压的缘故<sup>[55,56]</sup>. 相对湿度对多氯联苯在气溶胶上的吸附无明显影响. 同时, 多元回归分析的结果表明分配系数与苯环间的二面角有密切关系<sup>[56]</sup>. 多氯联苯的吸附量与气溶胶的含碳量呈正相关. 然而, 也有作者认为, 无论是在大颗粒还是小颗粒上, 多氯联苯的分配系数都与其憎水性呈弱相关<sup>[57]</sup>. 这种弱相关性可以归因于一定量的多氯联苯在大气颗粒中具有不可交换性. 大气中, PCBs 在大颗粒和小颗粒上的吸附能力是不同的. 雨水、雾气中的亚微颗粒物可以强烈地富集大气中的多氯联苯. 在降水过程中, 亚微粒子有很强地从大气中转移 PCBs 的能力. 雨水中多氯联苯的浓度可由 Henry 定律估算, 然而估算值总小于实测值, 这表明多氯联苯在雨水中会达到过饱和状态. 即雨水对多氯联苯具有富集作用. 电子显微镜显示亚微粒子对多氯联苯的捕获是其迁移出气相的主要途径<sup>[58]</sup>. 吸附系数的研究表明, 大气中的粒子比地表水中的粒子对多氯联苯的吸附作用更强. 因而, 尽管大气环境中颗粒物浓度较低, 雨水对颗粒物的冲刷是降水过程中多氯联苯转移出大气的主要机制<sup>[57,59]</sup>.

(2) 多氯联苯在土壤中的吸附行为. 土壤和沉积物可看成由有机和无机组分组成的异质性(heterogeneity)结构. 这种结构上的异质性可以影响吸附等温线的线性以及主要的吸附机制.

从微观上可以将土壤颗粒分为 3 个区域. 第 1 个区域为暴露的无机矿物质, 它对憎水性有机污染物的吸附影响较小. 第 2 个区域为无定形态有机质, 近期对腐殖质在水中的行为及存在状态的研究证明了它们的存在. 第 3 个区域为长期积累的浓缩态有机质, X 射线衍射研究证明了它们的存在<sup>[25,39,44]</sup>. 浓缩态有机质的组成更具有异质性, 因而, 非极性有机物在其中的吸附比在无定形态中更有利. 在有机质化学组成方面, 土壤有机质组成是不断发生变化的. 它们的含氧官能团的数目或增加或减少. 大量的含氧官能团将导致土壤有机质极性的增加, 从而减小了与憎水性有机污染物的亲和力, 使吸附容量降低. 在吸附剂元素组成与吸附质的吸附系数之间存在相关性.

扩散反应模型正是基于这种土壤组成的异质性提出的. 它的中心含意是土壤的吸附过程形成了连续或不连续的系列, 吸附质在不同类型土壤中的吸附形式可以由简单的分配平衡到纯粹表面吸附的过程. 异质性吸附有两个特征: 在不同的土壤中, 吸附质的吸附容量变化很大; 吸附等温线显示出非线性<sup>[60,61]</sup>. 由扩散反应模型可以得出如下结论: 若颗粒中每一个区域的吸附都是线性的, 那么整个等温线也是线性的; 若一个或多个区域的吸附是非线性的, 那

么整条吸附等温线就会呈现一定的非线性<sup>[28,61,62]</sup>。由于土壤颗粒的异质性(heterogeneity and multicomponent), PCBs 等憎水性有机物更易被吸附到与之有较强亲和力的区域中。当高亲和力的区域饱和后, 这些有机物才吸附到亲和力相对较弱的区域, 从而产生竞争吸附<sup>[63]</sup>。

有机碳含量及土壤颗粒大小对于多氯联苯的吸附也是有影响的<sup>[64]</sup>。Poinke 等人<sup>[65]</sup>指出沙质颗粒与细小颗粒在吸附特性上有明显差别,  $K_{OC}$  对粒径的关系呈钟形分布。多氯联苯在土壤中的吸附过程为分配过程<sup>[64]</sup>, 分配系数明显地反比于其溶解度。当 Aroclor 通过土壤中时, 它们的渗透作用较弱<sup>[63,66]</sup>, 类似于色谱作用它们会被分离。因此 Aroclor 的分散系数是随时间不断变化的<sup>[67]</sup>。各种不同土壤对多氯联苯的吸附能力是不同的。Haque 等<sup>[68]</sup>以 56  $\mu\text{g/L}$  的 Aroclor 1254 水溶液研究了多氯联苯在各种不同类型的土壤颗粒上的吸附。结果表明, 德尔蒙脱砂(delmonte)和硅胶不吸附任何多氯联苯; 多氯联苯的吸附量按草木灰土(woodburn)、伊黎石、蒙脱石、Kadinit 土依次减少。

多氯联苯在土壤中的解吸表现为快慢两步。低氯代的解吸速率高于高氯代的<sup>[69]</sup>。

(3) 多氯联苯在天然水体中的吸附行为: 天然水生系统是一个复杂的体系。除生物组成外, 还包括水体、沉积物、悬浮在水中的矿物颗粒、水中的胶体物质以及水中的一些大分子物质(macromolecules)。

水体中的颗粒物是由生物和非生物粒子组成的异质性混合物, 它们来源广泛。由于它们的粒径较小, 有些粒子长期悬浮于水中<sup>[70]</sup>。它们对于非离子态憎水性有机物的归趋与转化起到了很重要的作用。PCBs 经过大气沉降及工业废水排放或地表径流进入水体后主要吸附在悬浮颗粒物上。在比较底泥和悬浮颗粒物中多氯联苯含量时, 发现悬浮颗粒物中的含量是底泥中的 4~10 倍<sup>[22, 71]</sup>。这项研究表明水体中的悬浮颗粒物可能对多氯联苯是更重要的迁移媒介。多氯联苯在地表水悬浮颗粒物中的分散系数表现为明显的常数。它与样品收集方法以及化合物的性质并无密切相关性。多氯联苯在水中的吸附程度正比于悬浮颗粒中有机碳含量<sup>[70]</sup>。有机碳含量与水体深度有关, 因而多氯联苯的浓度也与水体深度有关。其吸附程度反比于颗粒物的大小<sup>[54, 68]</sup>。在水体中, 大颗粒在数量上少于小颗粒, 由于它们大质量及更快的沉积速率, 它们对于多氯联苯迁移到沉积物中起到更大的作用<sup>[71]</sup>。随杀虫剂的使用和农业污水灌溉, 大量表面活性剂进入水体中<sup>[32]</sup>。它们可以增加含水层中有机碳含量<sup>[72-74]</sup>。有报道指出, 当表面活性剂浓度高于临界胶束浓度(CMC)时联苯分子吸附量大大减少<sup>[32]</sup>。

多氯联苯在水体与悬浮颗粒物间的分配系数受固体效应的影响。即随水中固态颗粒物浓度的增加, 多氯联苯的分配系数下降。这种固体效应与热力学基本原理相违背<sup>[21]</sup>。热力学定律认为, 平衡条件下, 溶质在互不相溶的两相间的浓度比是个常数, 它与两相的质量或体积无关。为解决这一矛盾, 提出了所谓的“三相理论”<sup>[34]</sup>。该理论认为, 水体中总悬浮颗粒物是通过以下途径影响吸附的: 随水中总悬浮固体颗粒物(total suspended solids, TSS)的增加胶体物质的浓度增加; 由于胶体物质的增加及颗粒物间的相互作用使易于吸附的污染物产生解吸; 颗粒物浓度增加, 加大了它们的聚集使扩散路径加大, 由此影响吸附动力学<sup>[34,70]</sup>。也有的学者认为固体效应源于在实验中微小颗粒物与液相不能有效地分离。在预先洗除这些小颗粒的情况下线性分配的概念在环境中还是适用的, 分配系数在很宽的范围内还是常数<sup>[18,21]</sup>。

沉积物颗粒大小对于多氯联苯的吸附有显著影响。多氯联苯优先聚集在小颗粒上, 并且大颗粒( $f > 63 \mu\text{m}$ )主要吸附低氯代的多氯联苯, 而高氯代的组分吸附于小颗粒上( $f < 63 \mu\text{m}$ )<sup>[75]</sup>。

胶体对于多氯联苯的吸附也有明显影响. 在沉积物孔隙水中, 40%~80%的多氯联苯被胶体有机碳吸附. 随多氯联苯溶解度下降和氯代程度提高, 多氯联苯与胶体作用加强. 由于胶体的存在, 多氯联苯在孔隙水中的浓度常常超过它的溶解度. 这种吸附降低了多氯联苯的生物可利用性, 增加了它的流动性<sup>[76]</sup>. 随底泥深度增加, 多氯联苯与胶体作用加强. 这影响了其在底泥中的分布<sup>[77]</sup>. 温度对 PCBs 在沉积物中的吸附/解吸也有重要影响. 它从沉积物到水体的迁移水平夏季高于冬季<sup>[18]</sup>.

许多研究表明 PCBs 在沉积物中的吸附过程是分配机制, 吸附等温线非线性是固体效应造成的<sup>[17,78]</sup>. 但也有学者认为这种非线性反应了位阻效应及慢的吸附动力学<sup>[76]</sup>. 我们的研究工作支持了 Aroclor 1242 在沉积物中的吸附为线性吸附. Weber 等人的研究证明了 Aroclor 1254 的线性吸附. 它们的吸附等温线分别见图 2 和表 3.

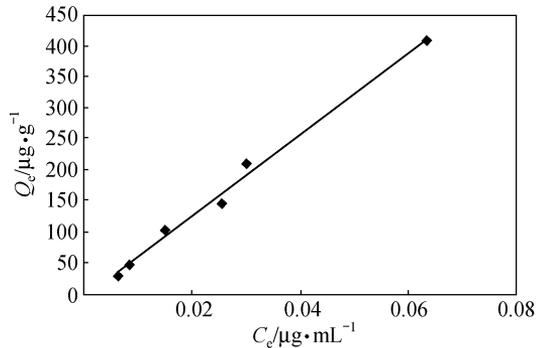


图 2 Aroclor 1242 在 25℃时的吸附等温线  
 $y = 6\,585.9x - 7.473\,9, R_2 = 0.992\,5$

表 3 Aroclor 1254 线性吸附参数

吸附剂	有机碳含量/%	$K_p$	$C_e/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	相关系数
沉积物 1	3.45	23.760	9.6	0.999
沉积物 2	9.48	88.981	8.2	0.920

随着 PCBs 使用量的下降, 水体中 PCBs 的浓度将更多地受到底泥-水体之间作用的影响<sup>[79]</sup>. 沉积物不仅仅是 PCBs 汇, 在一定条件下也可能成为 PCBs 这类“化学定时炸弹”爆发的源. 研究结果已经表明, 通过沉积过程真正除去的 PCBs 仅占底泥表面通量的一小部分, 吸附到沉积物颗粒上的大部分 PCBs 都参与到再循环过程中. 多氯联苯的解吸过程以单一的解吸速率常数来描述是不准确的. 全过程可分为快速解吸和慢速解吸两部分. 慢速解吸的速率随温度升高明显加快<sup>[36,80]</sup>. 这种现象可以归因于多氯联苯在天然高聚物的无定性态和浓缩态有机质中的扩散速率不同<sup>[80]</sup>.

### 3 结论与展望

多氯联苯的吸附/解吸过程在其迁移转化的全部过程中往往起重要作用. 在这一领域, 提出了许多理论与模型. 然而所有的模型都不具有普遍适用性. 这向我们提出了从机理上进一步研究多氯联苯环境吸附行为的课题, 进而为更深入地研究持久性有机污染物在环境中的归趋, 为更准确地对 PCBs 进行风险性评价与管理提供有力的科学支持.

致谢 本工作为中国科学院知识创新项目(批准号: RCES 9906)、中国科学院资源环境科学与技术局重大 B 项目(批准号: KZ 951-B1-209-02)及国家自然科学基金资助项目(批准号: 29837180).

### 参 考 文 献

- 1 戴树桂, 岳贵春, 王晓蓉, 等. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1997. 269~275
- 2 王连生. 有机污染物化学(下). 北京: 科学出版社, 1991. 233~244
- 3 Shiu W Y, Mackay D. A critical review of solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyl. J Phys Chem Ref Data, 1986, 15(2): 911~929

- 4 联合国环境规划署, 世界卫生组织. 多氯联苯和多氯三联苯. 北京: 中国环境科学出版社, 1979. 3~65
- 5 World Health Organization. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. 2nd ed. Geneva: WHO, 1993. 92~98
- 6 Kannan K, Nakata H, Stafford R, et al. Bioaccumulation and toxic potential of extremely hydrophobic polychlorinated biphenyl congeners in biota collected at a superfund site contaminated with Aroclor 1268. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(9): 1214~1221
- 7 Kim Y, Cooper K R. Interactions of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) and 3, 3', 4', 4, 5-pentachlorobiphenyl (PCB 126) for producing lethal and sublethal effects in the Japanese medaka embryos and larvae. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 409~418
- 8 胡永梅, 王敏健. 土壤中有机污染物迁移行为的研究方法. *环境科学进展*, 1998, 6(4): 44~55
- 9 Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants: I—a perspective view. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(4): 416~423
- 10 Matsumura T, Tsubota H, Ikeda Y, et al. Retention order of all 209 chlorobiphenyl compounds on capillary column SGEHT8. *Organohalogen Compd*, 1997, 21: 14~19
- 11 Alvarado J S, Silzer J, Lemley F, et al. Separation of PCBs by fast gas chromatography. *Anal Commun*, 1997, 34(12): 381~383
- 12 Diaz F J, Rodriguez L M C, Comellas L, et al. Bioanalytical methods applied to endocrine disrupting polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *TrAc*, 1997, 16(10): 563~573
- 13 Yang Y, Hawthorne S B, Miller D J, et al. Adsorption versus absorption of polychlorinated biphenyls onto solid-phase microextraction coatings. *Anal Chem*, 1998, 70(9): 1866~1869
- 14 储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为. *环境科学学报*, 1995, 15(4): 423~432
- 15 Weber W J Jr, McGinley P M, Katz L E. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat Res*, 1991, 25(5): 499~528
- 16 Sigg L, Goss K U, Haderlein S, et al. Sorption phenomena at environmental solid surfaces. *Chimia*, 1997, 51(12): 893~899
- 17 Chin Y P, Weber W J Jr. Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 1. A predictive thermodynamic humic substance-organic solute interaction model. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(8): 978~984
- 18 Bergen B J, Nelson W G, Pruell R J. Partitioning of polychlorinated biphenyl congeners in the seawater of new Bedford harbor, Massachusetts. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(5): 938~942
- 19 叶常明. 多介质环境污染研究. 北京: 科学出版社, 1997. 60~63
- 20 占伟, 吴文忠, 徐盈, 等. 有机有毒污染物在土壤及底泥系统中的吸附/解吸行为研究进展. *环境科学进展*, 1998, 6(3): 1~13
- 21 Voice T C, Rice C P, Weber W J Jr. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ Sci Technol*, 1983, 17(9): 513~518
- 22 Voice T C, Weber W J Jr. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I: Theory and background. *Wat Res*, 1983, 17(10): 1433~1441
- 23 Young T M, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(1): 92~97
- 24 Piatt J J, Backhus D A, Capel P D, et al. Temperature-dependent sorption of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(3): 751~760
- 25 Weber W J Jr, Huang W. 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(3): 881~888
- 26 Wu S C, Gschwend P M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ Sci Technol*, 1986, 20(7): 717~725
- 27 Cameron D R, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Wat Res*, 1977, 13(1): 183~188
- 28 Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy polymer (vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(3): 792~799
- 29 Brusseau M L, Rao P S C. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(8): 1501~1506
- 30 Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater-laboratory sorption studies. *Environ Sci Technol*, 1981, 15(11): 1360~1367
- 31 Brusseau M L, Wood A L, Rao P S C. Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(5): 903~910

- 32 Rheinländer T, Klumpp E, Schwuger M J. On the adsorption of hydrophobic pollutants on surfactant/clay complexes: comparison of the influence of a cationic and a nonionic surfactant. *J Dispersion Science and Technology*, 1998, 19(2): 379~398
- 33 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1990. 934~964
- 34 Gschwend P M, Wu S C. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(1): 90~96
- 35 Karickhoff S W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 1981, 10(8): 833~846
- 36 Cornelissen G, Noort P C M V, Parsons J R, et al. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(2): 454~460
- 37 Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat Res*, 1979, 13(3): 241~248
- 38 Chiou C T, Schmedding D W. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems. *Environ Sci Technol*, 1982, 16(1): 4~10
- 39 Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on  $K_{oc}$  correlations. *Environ Sci Technol*, 1982, 24(11): 1687~1693
- 40 Chin Y P, Peven C S, Weber W J Jr. Estimating soil/sediment partition coefficients for organic compounds by high performance reverse phase liquid chromatography. *Wat Res*, 1988, 22(7): 873~881
- 41 Piatt J J, Brusseau M L. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(11): 1604~1608
- 42 Valsaraj K T, Verma S, Sojitra I, et al. Diffusive transport of organic colloids from sediment beds. *J of Environmental Engineering*, 1996, 8: 722~729
- 43 McCarthy J F, Zachara J M. Subsurface transport of contaminants. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(5): 496~502
- 44 Chiou C T, Peters L J, Freed Z H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 1979, 206(16): 831~832
- 45 Voice T, Weber W J Jr. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and back ground. *Water Res*, 1983, 17: 1433~1441
- 46 Weber W J Jr, Voice T C, Pirbazari M, et al. Sorption of hydrophobic compounds by sediment, soils and suspended solids—II. Sorbent evaluation studies. *Water Res*, 1983, 17: 1443~1452
- 47 Voice T C, Rice C P, Weber W J Jr. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 513~518
- 48 Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 1223~1236
- 49 Zabawa C F. Microstructure of agglomerated suspended sediments in Northern Chesapeake Bay Estuary. *Science*, 1978, 202: 49~51
- 50 Pignatello J J. Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. I. Formation of residual fractions. *Environ Toxicol Chem*, 1990, 9: 1107~1115
- 51 Gschwend P M, Wu S. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ Sci Technol*, 1985, 19: 90~96
- 52 Hippelein M, McLachlan M S. Soil/air partition of semivolatile organic compounds, 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 310~316
- 53 Alcock R E, Johnston A E, McGrath S P, et al. Long-term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(9): 1918~1923
- 54 Harner T, Mackay D, Jones K C. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(5): 1200~1209
- 55 Cotham W E, Bidleman T F. Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 469~478
- 56 Falconer R L, Bidleman T F, Cotham W E. Preferential sorption of non- and mono-orthopolychlorinated biphenyls to urban aerosols. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(6): 1666~1673

- 57 Poster D L, Baker J E. Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 341~348
- 58 Gonzales T W, Murr L E. An electron microscopy study of particulates present in individual raindrops. *J of Geophysical Research*, 1977, 82(21): 3161~3166
- 59 Dinker J C, Bouchertall F. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(1): 57~62
- 60 Connaughton D F, Stedinger J R, Lion L W, et al. Description of time-varying desorption kinetics: release of naphthalene from contaminated soils. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(12): 2397~2403
- 61 Weber W J Jr, McGlnley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(10): 1955~1962
- 62 Brusseau M L. Using QSAR to evaluate phenomenological models for sorption of organic compounds by soil. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12: 1835~1846
- 63 McGlnley P M, Katz L E, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 2. Multicomponent systems and competitive effects. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(8): 1524~1531
- 64 Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ Sci Technol*, 1983, 17(4): 227~231
- 65 Pionke H B, Chesters G. Pesticide-sediment water interactions. *J Envir Quality*, 1973, 2(10): 29~45
- 66 储少岗, 杨春, 徐晓白, 等. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查. *中国环境科学*, 1995, 15(3): 199~203
- 67 Girvin D C, Scott A J. Polychlorinated biphenyl sorption by soils: measurement of soil-water partition coefficients at equilibrium. *Chemosphere*, 1997, 35(9): 2007~2025
- 68 Haque R, Schmedding D W, Freed V H. Aqueous solubility, adsorption, and vapor behavior of polychlorinated biphenyl Aroclor 1254. *Environ Sci Technol*, 1974, 8(2): 139~142
- 69 Ghosh U, Weber A S, Jensen J N. Influence of PCB desorption kinetics on bioremediation and mobility risk. *Hazard Ind Wastes*, 1997, 29: 404~413
- 70 Thibodeaux L J, Valsaraj K T, Reible D D. Associations between polychlorinated biphenyls and suspended solids in natural waters: an evaluation of the uptake rate by particles. *Wat Sci Technol*, 1993, 28(8): 215~221
- 71 Wu W Z, Schramm K W, Henkelmann B, et al. PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediment sand soils of Ya-er lake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size. *Chemosphere*, 1997, 24(1): 191~202
- 72 Park J W, Jaffé P R. Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants, micellea, and water. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(12): 2559~2565
- 73 Hayworth J S, Burris D R. Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones. 2. Numerical simulations. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(5): 1284~1289
- 74 Hayworth J S, Burris D R. Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones. 1. Experiments. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(5): 1277~1283
- 75 Pierard C, Budzinski H, Garrigues P. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(9): 2776~2783
- 76 Burgess R M, Mckinney R A, Brown W A. Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: trends resulting from PCB solubility and chlorination. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2556~2566
- 77 Formica S J, Baron J A, Thibodeaux L J, et al. PCB transport into lake sediments. Conceptual model and laboratory simulation. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(12): 1435~1440
- 78 Gschwend P M, Wu S C. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(1): 90~96
- 79 Horzempa L M, Toro D M D. The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. *Wat Res*, 1983, 17(8): 851~859
- 80 Carroll K M, Harkness M R, Bracco A A, et al. Application of a permeate/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson river sediments. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(2): 253~258

(2000-02-15 收稿, 2000-05-12 收修改稿)