

几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质释放动力学的影 响

赵振华¹, 蒋新², 郎印海³, 颜冬云², 阮晓红¹

(1. 河海大学环境科学与工程学院 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 3. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266003)

摘要: 采用自行设计的动力学试验装置, 系统研究了 3 种低分子量有机酸(草酸、酒石酸和柠檬酸)和水对红壤中滴滴涕(DDTs)类物质的释放动力学行为。结果表明: 10 mmol/L 的低分子量有机酸可使 DDTs 类物质的释放百分率相对于水提高 15 ~ 18 个百分点, 特别在淋洗液的前 250mL 更为明显。水对 DDTs 类物质的释放动力学数据可用表观一级动力学方程很好拟合 ($R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$), 说明 DDTs 的释放可能以土壤矿物表面扩散为主, 而有机酸存在体系中的该类物质的释放却更符合抛物线方程、双常数方程, 说明低分子量有机酸的存在使 DDTs 的释放机理复杂化, 这可能与有机酸对矿物的溶解、对矿物表面固有有机质结构的干扰有关。

关键词: 有机酸; 滴滴涕; 动力学; 释放

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1665-06

Effects of Several Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Release Kinetic of DDTs from Red Soil

ZHAO Zhen-hua¹, JIANG Xin², LANG Yin-hai³, YAN Dong-yun², RUAN Xiao-hong¹

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: The kinetic release behavior of DDTs from red soil with three kinds of low-molecular-weight (LMW) organic acids solution and water leaching was investigated by kinetic device designed. The results show that the release percentage of DDTs from red soil by LMW organic acid can increase by 15% ~ 18% more than that by water, especially for the initial 250 mL leaching solution. When using water as leaching solution, the data of release kinetics of DDTs from red soil conformed to the apparently first dynamics equation ($R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$), it implied that the surface diffuse of soil mineral is primary release mechanism of DDTs from red soil in water leaching system. The kinetic release behavior of DDTs in LMW organic acid leaching system can be described by parabola diffuse equation, double constant equation or Elovich equation. It implied that the LMW organic acids induced the complication of the release mechanisms of DDTs from red soil, this maybe related to the dissolution of soil mineral surface and structure change of inherent organic material that coating onto the soil mineral surface induced by LMW organic acid.

Key words: organic acids; DDTs; kinetic; release

DDT 等有机氯农药曾在我国被面广量大地使用, 由于其强持久性(DDT 在土壤中的生物半衰期达到 10a 以上^[1]), DDE 的生物半衰期比 DDT 还要长^[2]、高富集放大性(可达到 7 万倍)以及潜在的高毒性, 自 20 世纪 70 年代初在全球范围内陆续被禁用, 我国也从 1983 年起在农业中禁用该类农药, 经过几十年的自然消解, 其在土壤中的残留浓度得以明显降低(一般在几个到几百个 ng/g), 但通过食物链的富集放大, 在蔬菜及人乳中仍有较高的检出率。DDE 和 DDD 分别是 DDT 的好氧和厌氧降解产物, 其杀虫广谱性和毒性均高于母体。作为一种环境雌激素, 通过对内分泌系统的干扰, 可对人类的机体健

康和生殖功能造成损害^[3,4], 是一种典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。

POPs 类物质在水中的溶解度及在土壤中的迁移性均有限, 但环境中的可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM)可明显改变这类物质的持留行为。前人的研究主要集中于大分子 DOM 对 POPs

收稿日期: 2005-09-24; 修订日期: 2005-11-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805); 中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金(2002 年第 22 号); 中国博士后基金; 河海大学科技创新基金项目(2084/40401128)

作者简介: 赵振华(1973~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为土壤环境生物化学及有机污染物的迁移转化行为。

迁移行为的影响,作用机理主要在于其对 POPs 的螯合作用^[5~9],小分子 DOM 对 POPs 滞留行为影响的研究却鲜见报道.在根际微环境中,作物根系分泌物中低分子量有机酸的存在必然对 POPs 迁移产生较大影响,White 等的平衡试验结果表明,7 种低分子量有机酸可显著增加 *p*, *p'*-DDE 的解吸,增加量可以达到 19%~80%^[10,11].本文以自行设计的动力学试验装置,研究了几种 DDT 同系物(以下简称为 DDTs)在可变电荷土壤红壤中的动态释放行为,以期对这类物质在环境中的迁移和归趋以及有机污染物的植物修复及生态风险性评价提供参考.

1 材料与方法

1.1 测试仪器与试剂

正己烷(分析纯)购自美国天地公司;石油醚(分析纯)沸程 60~90℃(浙江杭州炼油厂);二氯甲烷、丙酮(分析纯,南京化学试剂一厂),试验前均经过二次重蒸处理;无水硫酸钠(分析纯),用前过 200 目筛,225℃高温处理 4h,密封备用;有机氯农药样品(*o*, *p'*-DDT, *o*, *p'*-DDE, *p*, *p'*-DDT, *p*, *p'*-DDD, *p*, *p'*-DDE),购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.性质见表 1.

表 1 几种供试有机氯农药的一些性质

Table 1 Some properties of the organochlorine pesticides studied

种类	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDT	<i>o</i> , <i>p'</i> -DDT	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	<i>o</i> , <i>p'</i> -DDE
溶解度 ¹⁾	1.2~5.5		160		65
lg <i>K_{ow}</i>	6.2~6.91	6.76	6.02~6.22	5.69~6.96	6.94

1) 24~25℃时水中溶解度, μg/L^[12]

HP6890 气相色谱仪带⁶³Ni 电子捕获检测器和 HP7683 自动进样器,配 HP 化学工作站,色谱柱为 HP-5 毛细管柱, 30m×320 μm×0.25 μm. RE3000 水浴旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂).固相萃取空柱(SPE)及垫片(国家色谱中心大连化学物理所),硅藻土载体 545 (Serva 公司进口分装, 0.020~0.045 mm),用前先于 550℃马弗炉烘 4h,加 3% 去离子水失活密封备用;纯化 SPE 柱可通过在加装了垫片的 SPE 空柱中先后装填 1g 硅藻土和 1g 无水硫酸钠,最后以垫片压实后获得.

色谱条件:初始炉温为 80℃,以 20℃/min 的速度升温至 180℃,再以 13℃/min 升至 250℃,再以 5℃/min 升高到 280℃.不分流进样,进样口温度为 220℃,检测器温度为 300℃,载气为高纯氮气(99.999%),柱前压为 50kPa,进样量为 1 μL.

1.2 动力学研究的材料与方法

供试红壤采自中国科学院江西鹰潭红壤生态实验站(5~20cm)田地,母质为第四纪红色粘土,其粘土矿物组成以高岭石、铝蛭石为主,含一定量水云母,极少量三水铝石和云母.土壤基本理化性质为 pH: 5.07,粘粒含量: 32.3%,有机质: 1.14%,阳离子交换量: 10.10 cmol/kg,过 1mm 筛备用.

污染土制备:称取 97.5 g 红壤于玻璃烧杯中,以石油醚浸没土壤,准确加入 1.3 mL 75 mg/L 的 5 种 DDTs 混合标准溶液,以玻璃棒充分搅拌均匀,在通风橱中缓慢挥发至干,期间每隔 1h 充分搅拌 1 次.等溶剂挥发完后,制得 1 μg/g 的污染土,密封保存,老化 3 个月以上使用,实验前,测得该污染土中 DDTs 的浓度为 992 ng/g ± 9 ng/g.

淋洗液的制备:3 种低分子量有机酸(草酸、酒石酸、柠檬酸)溶液,均由分析纯试剂配制成 10 mmol/L 溶液,以 NaOH 或 HNO₃ 调 pH 至 5.5 备用,淋洗液的 pH 是根据南方可变电荷土壤常见的 pH 进行确定.

动力学装置由以下部分组成:①储液瓶(内装淋洗液);②P200 II 型高压液相色谱泵(大连伊利特科学仪器有限公司)提供动力;③自制聚四氟乙烯动力学反应池提供反应空间(适用于痕量有机污染物的研究);④SBS-100 自动部分收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司).

动力学研究方法:称取 7g 污染土于动力学反应池中,样品润湿后,密封紧密,将其上下两端分别与自动部分收集器、高压恒流泵连接,流速设定为 1 mL/min,每支玻璃管收集时间为 10 min,淋洗液为不同种类的有机酸溶液,连续收集 100 支玻璃管,以恒温水浴控制动力学反应池及淋洗液的实验温度在 298K ± 0.5K.测定时,每 2 支玻璃管合并为 1 个测样点,将收集液转移至分液漏斗,加入 10 μL 内标(五氯硝基苯甲醇溶液: 5 ng/μL),混匀后,加入 10 mL 石油醚及 0.5g NaCl 剧烈振荡进行液液萃取,加入 0.5 mL 丙酮消除顽固乳化现象后,将有机萃取相转移至梨形瓶,再加入 5 mL 石油醚重复上述萃取步骤,2 次萃取相合并至梨形瓶,以旋转浓缩仪浓缩至 1 mL 左右,转移至已活化的硅藻土 SPE 柱中,以 10 mL 10% 的二氯甲烷/石油醚洗脱,将收集液再次旋转浓缩并氮吹以正己烷定容至 1 mL 后,以 GC-ECD 测定,外标法定量,结果表明,该法对不同化合物的回收率在 80%~105%,相对标准偏差 3%~8%,满足痕量有机化合物分析的要求.

2 结果与讨论

2.1 低分子量有机酸对 DDTs 类物质释放速率的影响

平均释放速率的计算是由 20mL 淋洗溶液中测得的分析物质的量 (ng) 除以淋洗体积 (20mL) 求得的. 由图 1 可看出, 水对 DDTs 类物质的释放能力非常低, 除水溶性较高的 p, p' -DDD 外, 这类物质几乎以低于自身在水中的分配浓度释放出来, 淋洗体

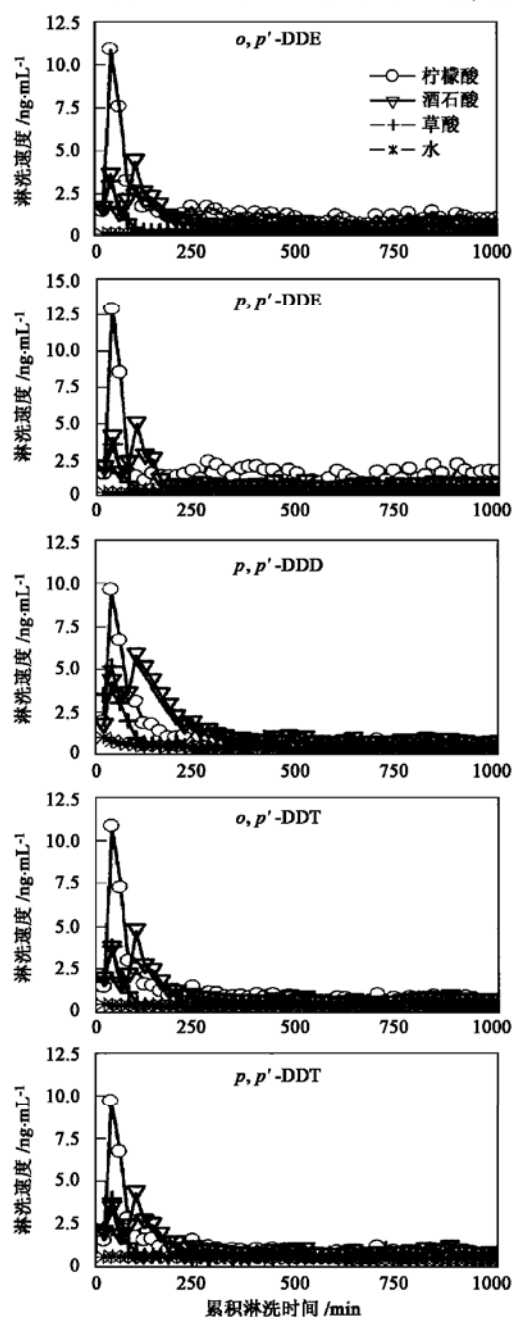


图 1 低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质释放影响

Fig. 1 Effects of low molecular weight organic acids on the release of DDTs from red soil

积对其释放速度无较大影响; 草酸和柠檬酸对这类物质的释放模式基本一致, 表现为单峰形曲线, 即随着淋洗体积增加, 40mL 时 DDTs 类物质的释放速度达到最大值, 之后释放量逐渐下降, 直到 120mL 左右, 释放速度才逐渐达到稳定; 而酒石酸对 DDTs 类物质的释放模式则表现出双峰形曲线, 即淋洗体积为 40mL 时, DDTs 的释放速度达到最大, 之后略有减小, 当淋洗体积增大到 100mL 时, 释放速度又达到最大值, 直到 240mL 时释放速度才逐渐稳定. 而且, 供试有机酸对 DDTs 的释放均由快速释放和慢速释放 2 个阶段构成.

土壤中 DDTs 类物质的存在形态大致包括游离态、松结合态和紧结合态 (包括老化残留态) 几类, 当淋洗溶液通过土壤时, 首先释放的是游离态和松结合态物质, 松结合态的 DDTs 类物质基本被淋洗完全之后, 紧结合态的才以基本恒定的速度缓慢溶出. 酒石酸对 DDTs 类物质的淋洗模式表现出双峰形曲线, 这可能与酒石酸对松结合态物质相对较弱的淋洗强度有关, 第 1 个峰形曲线代表的是游离态的释放趋势, 第 2 个峰形曲线代表的是松结合态的释放模式, 该种形态的释放完成大约需要 240mL 左右的酒石酸溶液, 之后则是紧结合态物质的缓慢释放, 说明酒石酸对松结合态 DDTs 物质的释放强度略低于草酸和柠檬酸. 草酸和柠檬酸对于游离态和松结合态物质均具有较强的淋洗能力, 因此 2 种形态的物质均以较快的速度迁移出土壤, 表现出单峰形曲线.

2.2 低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质的累积释放结果

图 2 为几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质的累积释放图, 表 2 和表 3 为几种常见动力学方程对这类物质动力学释放数据的拟合结果及拟合度分析, 其中 t 为时间, Q_t 为时间 t 内累积解吸量, a, b 为动力学方程参数 (在不同方程中含义不同), k 为一级动力学方程中的表观速率常数, $q_{\max}$ 为表观平衡解吸量^[13]. 方程拟合程度的好坏可以用复相关系数 (R^2) 与标准误差 (s_x) 来判断, 即 R^2 值越大, s_x 越小, 拟合度越好, 其中:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (S_i - \bar{S}_i)^2}{n - 2}}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (S_i - \bar{S}_i)^2}{\sum (S_i - \bar{S}_i)^2}$$

式中 S_i 、 $\bar{S}_i$ 、 $\bar{S}_i$ 和 n 分别为解吸量的测定值、预测值、平均值和测定次数.

由图 2 可见, 体系中低分子量有机酸的引入, 在一定程度上加强了 DDTs 类物质的释放能力(相对于水增加了 15~18 个百分点). 对 DDTs 类物质的释放能力(由释放百分率表示)由大到小为: 柠檬酸(18%~26%) > 酒石酸(14%~20%) > 草酸(6%~10%) > 水(3%~8%). 该结果与 White 等以平衡批处理及盆栽试验研究 7 种低分子量有机酸对 p, p' -DDE 的释放试验中得到的结果基本一致^[10].

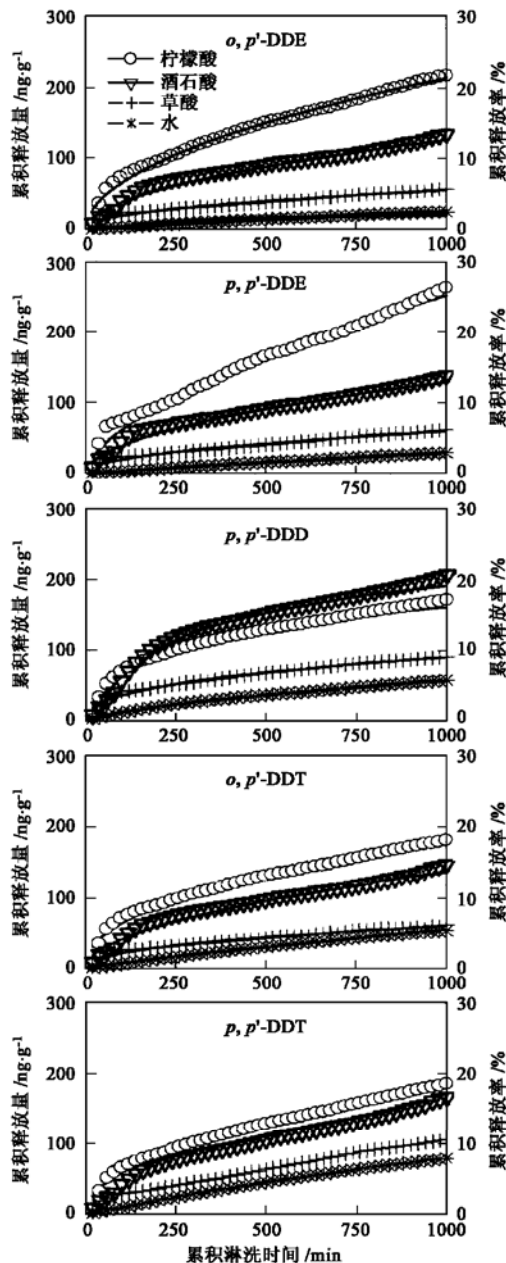


图 2 几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 的释放动力学

Fig. 2 Release kinetic of DDTs from red soil with low molecular weight organic acids leaching

由表 2 和表 3 可知, 水对 DDTs 类物质的释放

动力学数据基本上符合表观一级动力学方程, R^2 可达到 0.99~0.999 9 ($p < 0.000 1$), 达到极显著相关, 但 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE 似乎更符合双常数方程(其 s_e 较表观一级动力学方程更小), 说明 DDTs 类物质在水中的释放动力学基本上仍属于土壤颗粒表面扩散, 但对于溶解度相对较大的 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE 的释放, 可能涉及到处于不同能量点位的目标物质的释放过程; 草酸对 o, p' 和 p, p' -DDE、 o, p' -DDT 的释放动力学数据比较符合抛物线扩散方程, 说明释放反应由多个扩散机制控制, 目标物在颗粒内部的扩散过程是整个释放过程的限制步, 对于 p, p' -DDD 和 p, p' -DDT 则更符合双常数方程, 说明草酸存在下, 土壤颗粒表面对这 2 类物质的释放可能更多表现出能量的不均匀性, 这可能与草酸对土壤颗粒表面的溶解作用有关; 酒石酸和柠檬酸对于 DDE 和 DDT 4 种同系物的释放动力学可分别由抛物线扩散方程(酒石酸体系)和双常数方程(柠檬酸体系)较好描述, 对于 p, p' -DDD 则均符合 Elovich 方程(见表 2), 说明在酒石酸淋洗体系中, 目标物的释放主要以多个扩散机制为特征, 而柠檬酸体系则以不同能量点位的释放为特征, 对于溶解度较大的 p, p' -DDD 释放则可能涉及到更复杂的释放机制. 上述释放模式的差异可能与 DDTs 同系物之间的立体结构及物理化学性质的差异有关.

整体而言(见表 3), 水对 DDTs 的释放比较符合善于描述扩散机制较单一的表观一级动力学方程(s_e 较小), 草酸和柠檬酸体系则较符合可较好描述能量分布不均匀过程的双常数方程, 酒石酸体系则符合适合描述由多个扩散机制控制过程的抛物线扩散方程^[13].

不同低分子量有机酸对 DDTs 类物质释放模式的差异, 可能与其结构上的差异, 以及它对矿物表面存在的各种形态目标物质的作用机理不同有关. 分子体积较小的草酸, 活性功能团为 2 个羧基, 分子体积较大的柠檬酸, 含有 3 个羧基和 1 个羟基, 介于两者之间的酒石酸则含有 2 个羧基和 2 个羟基. 含有羧基和羟基的这类低分子量有机酸可能通过对土壤的溶解及对土壤中固有有机质结构的改变、溶解和释放, 而影响有机氯农药的运移^[14, 15]. 有机酸所含功能团的种类、数量以及有机氯农药与土壤之间的结合强度, 直接决定其所受低分子量有机酸影响的程度. 而大分子可溶性有机质(DOM)则主要是通过有机氯农药的直接螯合而起作用^[5~9, 15].

表 2 不同动力学方程中参数的拟合值

Table 2 Fit value of parameters for different kinetic equations

处理	种类	表观一级动力学方程				抛物线扩散方程				Elovich 方程				双常数方程			
		$\ln(1 - q_t/q_{max}) = -kt$				$Q_t = a + bt^{1/2}$				$Q_t = a + b \ln t$				$Q_t = at^b$			
		q_{max}	k	R^2	s_e^-	a	b	R^2	s_e^-	a	b	R^2	s_e^-	A	b	R^2	s_e^-
水	o, p' -DDE	64.3	0.000 5	0.999 8	0.11	- 7.1	0.97	0.983 4	0.93	- 31.06	7.47	0.863 5	2.67	0.06	0.126	0.998 6	0.27
	p, p' -DDE	116.6	0.000 3	0.999 9	0.09	- 8.6	1.12	0.975 3	1.33	36.06	8.63	0.844 9	3.32	0.06	0.132	0.999 9	0.07
	p, p' -DDD	70.9	0.001 5	0.992 7	1.30	- 8.4	2.05	0.997 9	0.70	- 61.37	16.21	0.916 9	4.39	0.63	0.093	0.999 2	0.43
	o, p' -DDT	123.9	0.000 6	0.999 5	0.36	- 15.3	2.13	0.985 1	1.95	- 68.5	16.56	0.868 6	5.79	0.14	0.123	0.997 7	0.77
	p, p' -DDT	189.6	0.000 5	0.999 7	0.39	- 22.6	3.10	0.985 1	2.83	- 99.79	24.06	0.868 0	8.43	0.2	0.124	0.998 2	0.98
草 酸	o, p' -DDE	54.9	0.002 8	0.885 2	4.14	3.1	1.63	0.979 1	1.77	- 39.4	12.95	0.907 8	3.71	2.29	0.066	0.976 9	1.86
	p, p' -DDE	61.84	0.002 5	0.897 8	4.36	1.5	1.82	0.977 6	2.04	45.36	14.36	0.894 3	4.43	1.99	0.070	0.976 5	2.09
	p, p' -DDD	85.46	0.003 8	0.891 0	6.24	11.5	2.53	0.984 6	2.34	- 57.04	20.54	0.953 8	4.06	5.96	0.056	0.987 0	2.16
	o, p' -DDT	59.19	0.003 2	0.880 2	4.56	5.1	1.76	0.981 3	1.80	- 41.33	14.08	0.922 0	3.68	3.04	0.062	0.979 2	1.90
	p, p' -DDT	141.9	0.001 3	0.968 4	4.79	- 13.1	3.59	0.976 7	4.12	- 102.61	27.86	0.863 1	9.97	1.03	0.096	0.989 4	2.77
酒 石 酸	o, p' -DDE	124.4	0.002 8	0.958 3	6.23	- 2.8	4.06	0.978 3	4.49	- 114.44	33.29	0.961 5	5.98	3.86	0.072	0.977 4	4.58
	p, p' -DDE	130.8	0.002 6	0.944 7	7.33	- 2.8	4.16	0.980 4	4.36	115.31	33.79	0.946 5	7.22	3.77	0.073	0.979 9	4.42
	p, p' -DDD	195.9	0.003 2	0.979 0	7.25	- 2.4	6.61	0.963 4	9.57	- 190.29	55.19	0.982 8	6.56	7.34	0.069	0.964 1	9.48
	o, p' -DDT	137.4	0.002 7	0.958 7	6.80	- 4.2	4.46	0.981 1	4.60	- 126.16	36.44	0.957 3	6.91	3.91	0.074	0.979 8	4.76
	p, p' -DDT	172.1	0.002 0	0.970 5	6.83	- 14.8	5.33	0.990 3	3.91	- 156.29	42.81	0.936 0	10.06	2.69	0.084	0.988 7	4.23
柠 檬 酸	o, p' -DDE	218.1	0.002 5	0.955 5	10.74	- 3.1	6.83	0.991 9	4.60	- 186.14	55.19	0.947 7	11.7	6.34	0.073	0.991 6	4.66
	p, p' -DDE	299.7	0.001 7	0.965 5	12.2	- 24.0	8.54	0.986 2	7.96	243.14	67.34	0.898 8	20.8	3.69	0.087	0.990 8	6.48
	p, p' -DDD	160.3	0.003 8	0.943 6	8.9	15.4	4.98	0.975 0	5.93	- 124.74	41.36	0.983 7	4.79	9.91	0.059	0.983 1	4.87
	o, p' -DDT	172.6	0.003 3	0.933 0	10.43	9.9	5.38	0.982 9	5.27	- 137.71	44.06	0.964 1	7.64	8.33	0.063	0.985 6	4.83
	p, p' -DDT	182	0.002 7	0.946 4	9.84	1.4	5.70	0.989 8	4.29	- 152.14	46.16	0.951 0	9.41	6.21	0.069	0.990 0	4.25

表 3 4 种动力学方程的复相关系数(R^2)与标准误差(s_e^-)

Table 3 Coefficients of determination(R^2) and standard errors(s_e^-) of four kinetics equations

种类	一级动力学方程		抛物线方程		Elovich 方程		双常数方程	
	R^2	s_e^-	R^2	s_e^-	R^2	s_e^-	R^2	s_e^-
水	0.998 3	0.447	0.985 4	1.547	0.872 4	4.918	0.998 7	0.504
草酸	0.904 5	4.817	0.979 9	2.414	0.908 2	5.170	0.981 8	2.154
酒石酸	0.962 2	6.887	0.978 7	5.387	0.956 8	7.345	0.977 9	5.495
柠檬酸	0.948 5	10.42	0.984 9	5.608	0.948 4	10.86	0.988 0	5.017

3 结论

(1) 低分子量有机酸的引入, 加速了供试 DDTs 类有机氯农药的释放(释放百分率相对于水增加了 15~ 18 个百分点); 也使得 DDTs 类物质的释放动力学机理复杂化(描述农药释放的最佳动力学公式由水中的表观一级动力学方程向抛物线、双常数方程或 Elovich 公式转变), 说明低分子量有机酸对 DDTs 类物质的释放动力学所涉及的机理, 除了水释放动力学对照中涉及的简单的颗粒表面扩散机制外, 还可能涉及到土壤颗粒内部的向外扩散机制、颗粒表面的活化与去活化作用、土壤颗粒表面的溶解及对包被在土壤矿物表面的固有有机质结构干扰造成的表面点位能量分布的不均匀机制。

(2) 从平均释放速率来看, 水对 DDTs 类物质的释放速率变化幅度均较小, 淋洗体积对释放速率的

影响并不明显; 而低分子量有机酸的存在使这类物质的释放速率均表现为峰形曲线, 且由快速释放和慢速释放 2 个阶段构成。

参考文献:

[1] Li Z, Shang L, Zhang L, *et al.* Control strategies of malaria in Henan Province, China. Southeast Asian[J]. J. Trop. Med. Public. Health, 1999, **30**: 240 ~ 242.

[2] Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for 4, 4'-DDT. 4, 4'-DDE, 4, 4'-DDD (update)[R]. U. S. Dept. of Health and Human Service, TP-93/05, 1994.

[3] Maness S C, M C Donnell D P, Gaido K W, *et al.* Inhibition of androgen receptor-dependent transcriptional activity by DDT isomers and methoxychlor in HepG2 human hepatoma cells[J]. Toxicol. Appl. Pharmacol., 1998, **151**(1): 135~ 142.

[4] Romieu I, Hernarde Avila M, Lazcano Ponce E, *et al.* Breast cancer, lactation history, and serum organochlorines[J]. Am. J. Epidemiol., 2000, **152**(4): 363~ 370.

- [5] Hassett J P , Anderson M A. Effect of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river and sewage sludge-borne particles[J]. Water Research, 1982, **16**: 681~ 686.
- [6] Landrum P E, Nilhart S R, Eadie B J, *et al.* Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrin humic acid and dissolved organic carbon of natural waters[J]. Environ. Sci. Technol., 1984, **18**: 187~ 192.
- [7] Chiou C T, Kile D E, Brinton T L, *et al.* A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids[J]. Environ. Sci. Technol., 1987, **21**(12): 1231~ 1234.
- [8] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, *et al.* Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. Environ. Sci. Technol., 1986, **20**(5): 502~ 508.
- [9] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W, *et al.* Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**(7): 1254~ 1258.
- [10] White J C, Mattina M I, Lee Werr-Yee, *et al.* Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p, p' -DDE by *Cucurbita pepo*[J]. Environ. Pollution, 2003, **124**: 71~ 80.
- [11] White J C, Kottler B D. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered p, p' -DDE residues by plants[J]. Environ. Toxic. Chem., 2002, **21**: 550~ 556.
- [12] Harald J Geyer, Gerhard G Rimkus, Irene Scheunert, *et al.* Bioaccumulation and occurrence of endocrine-disruption chemicals (EDCs), persistent organic pollutants (POPs), and other organic compounds including humans[A]. In: Beek B. The Handbook of Environmental Chemistry[C]. Vol. 2 part J. Bioaccumulation, Berlin Heidelberg: Spingger-Verlag, 2000. 15 ~ 20
- [13] 熊明彪,雷孝章,田应兵,等. 钾离子在土壤中吸附和解吸动力学研究进展[J]. 生态环境, 2003, **12**(1): 115~ 118.
- [14] Yang Y, Ratte D, Smets B, *et al.* Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. Chemosphere, 2001, **43**: 1013~ 1021.
- [15] Jones K D, Tiller C L. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**: 580~ 587.