

有机膨润土对敌敌畏的吸附性能研究

余晓皎, 孟瑞军, 张健, 张建丰, 刘广钧

(西安理工大学理学院, 西安 710054)

摘要:采用批量平衡实验,研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)改性的有机膨润土及原土对有机磷农药DDVP的吸附性能,并考察了pH、温度以及CaCl₂浓度对吸附的影响.结果表明,改性膨润土对水中DDVP的去除能力优于原土,并且吸附量随着改性剂量的增加而增大,即1.0CEC > 0.6CEC > 0.3CEC > 0.0CEC.有机膨润土及原土在低浓度范围内对DDVP的吸附可以用Henry和Freundlich等温模型很好的拟合($R^2 > 0.98$),表明吸附为线性分配.碱性条件下由于DDVP水解,静电引力和分配作用共同作用使得有机膨润土对DDVP的吸附量较酸性条件有显著的提高;温度由25℃变化到45℃,吸附的自由能变和焓变均为负值,表明吸附为自发的放热反应;CaCl₂的浓度由0.1 mol/L变化到2.0 mol/L时,1.0CEC有机膨润土对DDVP的吸附分配系数 K_d 约增加了10倍,CaCl₂的加入不仅提高了有机膨润土的稳定性,而且使体系存在盐效应.

关键词:有机膨润土;敌敌畏;吸附性能;影响因素;农药污染

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)06-1745-06

Studies on the Sorption of DDVP on Cetyltrimethylammonium Bromide Bentonite

YU Xiao-jiao, MENG Rui-jun, ZHANG Jian, ZHANG Jian-feng, LIU Guang-jun

(School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The sorption of organophosphorus pesticide dichlorvos (DDVP) by natural and cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) modified bentonite was investigated using a batch equilibrium technique, and the effect of pH, temperature and CaCl₂ concentration were also observed. The results show that the sorption capacity of those modified bentonites to remove DDVP from aqueous solution seems to be more effective than unmodified sample, and the capacity of organobentonite is enhanced with the increased modifier loading, 1.0CEC > 0.6CEC > 0.3CEC > 0.0CEC. The sorption patterns date of DDVP onto original and organic bentonite are correlated well by Henry and Freundlich isotherm models, suggesting that sorption can be described by a distribution process. Because of dissociation under alkaline solution, the sorption of DDVP onto organobentonite is found to be better than that of acid solution, which has mainly resulted from electrostatic force and distribution process. The sorption of DDVP onto CTMAB-bentonite is definitely exothermic in nature due to the negative ΔH^0 and ΔG^0 values in the temperature range of 25-45℃. The K_d of DDVP increased nearly by 10 times for 1.0CEC organobentonite when concentration of CaCl₂ was in the range of 0.1-2.0 mol/L, which mainly result from stability and salt effect.

Key words: organobentonite; dichlorvos (DDVP); sorptional properties; influence factors; pesticide pollution

有机磷农药敌敌畏(DDVP)是一种广谱、高效、中等毒性的杀虫剂,广泛应用于植物的虫害防治.农药在田间施用后,会随着雨水或灌溉水通过地表径流、淋溶等途径迁移到地下,从而引起地下水的污染,进而威胁到人类自身的健康^[1].农药在土壤中的迁移已被许多国家认为是饮用水和地下水的重要潜在污染源之一^[2].因此,土壤中农药的迁移转化规律以及影响农药在土壤中残留、降解等环境因素的研究已成为环境污染治理中的一大热点^[3~6].

目前,经改性后的膨润土(bentonite)作为一种较好的吸附介质,在重金属污染和有机污染治理中正成为一大研究热点^[7~10].国内外针对有机膨润土在吸附有机污染物的性能、机制、影响因素等^[11~16]方面做了大量的研究,然而不同改性量有机膨润土对有机污染物的吸附却鲜有报道^[17,18],而不同环境

条件的影响程度及模型研究也鲜见报道.本研究系统阐述了不同改性量有机膨润土对农药DDVP的吸附性能,主要探讨了环境条件对吸附性能的影响,以期揭示农药环境行为的控制规律,为治理有机磷农药污染提供依据.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

原料及试剂:钠基膨润土,阳离子交换量(CEC)为72 mmol/100 g;蒙脱石含量为82.5%;十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB),分析纯;市售80%敌敌畏乳油(25℃下,溶解度:10 g/L; K_{ow} :25.12;相对

收稿日期:2010-06-30;修订日期:2010-08-23

基金项目:国家自然科学基金项目(50779055)

作者简介:余晓皎(1966~),女,博士,教授,主要研究方向为物质分离与水处理技术,E-mail:yxjw@xaut.edu.cn

分子质量:220.9; 蒸气压:2.1 Pa); 所用其他试剂均为分析纯.

实验仪器:PHS-3C 精密 pH 计; JJ-1 精密增力电动搅拌器; TDL-5-A 飞鸽台式离心机; SHA-水浴恒温振荡器; 高压灭菌锅以及 WJFJ-2100 可见分光光度计.

1.2 有机膨润土的制备

取 5.0 g 钠化膨润土于 250 mL 的三角烧瓶中, 加入 100 mL 去离子水后, 充分搅拌, 配成 5% 的悬浮液. 然后加入与其 CEC 相当的 30%、60%、100% 的 CTMAB, 于 70℃ 水浴下机械搅拌反应 2.0 h, 静置过夜后离心分离, 经多次水洗后, 直到检测不到 Br^- 为止. 在 80 ~ 90℃ 间烘干、研磨、过 100 目筛, 再在 105℃ 左右活化 1 h, 所得样品放入干燥试剂瓶中备用. 本实验中 3 种有机膨润土分别用 0.3CEC、0.6CEC 以及 1.0CEC 表示, 数字代表改性时加入的 CTMAB 占原土 CEC 的百分数, 并以未改性膨润土 (0.0CEC) 作为对照. 有机膨润土有机碳含量用重铬酸钾-浓硫酸外加加热法测定.

1.3 敌敌畏储备液的配置及测定方法

将 10.0 mg DDVP 溶解于 100 mL 蒸馏水中, 再取其中 1 mL 用蒸馏水定容于 1 000 mL 容量瓶中, 则溶液中 DDVP 的质量浓度为 100 mg/L. 将该储备液逐步稀释成不同质量浓度 (10、20、40、60、80、100 mg/L) 作为吸附液, 经高温高压消解后, 用磷钼蓝分光光度法测定水中 DDVP 的吸光度, 最大吸收波长 710 nm, 显色时间 0.5 h, 显色温度为 25℃, 检测限为 0.02 mg/L. 根据得到的液相 DDVP 的平衡质量浓度 c_e (mg/L), 差减法计算平衡时有机膨润土对 DDVP 的吸附量 Q (mg/g):

$$Q = (c_0 - c_e) V / 1\,000\, m$$

式中, c_0 为水相 DDVP 的初始浓度, mg/L; V 为液相体积, mL; m 为所加膨润土的质量, g.

1.4 吸附实验

采用批量平衡法测定不同有机膨润土及原土对 DDVP 的吸附等温线. 具体方法: 在 50 mL 具塞的碘量瓶中, 分别加入 0.5 g 有机膨润土、25 mL 已知质量浓度的 DDVP 水溶液, 调节 pH 为 7.0. 盖紧密封后在 25℃ 下恒温振荡 4 h, 以保持吸附达到平衡, 取出离心分离 (2 700 r/min) 5 min. 然后取上清液按 1.3 节实验方法进行. 同时做空白实验, 确定 DDVP 由于挥发、吸附在玻璃壁上对结果的影响, 所有吸附实验和空白分别重复 3 次.

选取温度、pH、 Ca^{2+} 浓度各参数不同的值按照

上述批量实验方法, 探讨各参数对吸附的影响.

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

2.1.1 Henry 等温方程

Henry 等温方程用来描述吸附质在吸附剂上的线性分配过程, 其模型表示为:

$$Q = K_d c_e + B$$

式中, Q 为 DDVP 在有机膨润土上的吸附量, mg/g; c_e 为 DDVP 的平衡质量浓度, mg/L; K_d 为相间分配系数, L/g; B 为常数.

2.1.2 Freundlich 等温方程

Freundlich 等温方程用来描述在中等浓度范围内, 吸附质在不同界面上的吸附过程, 其模型表示为:

$$Q = K_f c_e^{1/n}$$

式中, K_f 为 Freundlich 常数, 用来衡量吸附作用的强弱, L/g; n 为校正因子, 用来衡量吸附的亲合力, 也用于衡量偏离线性吸附的程度. 其线性化的模型用来求各参数, 可表示为:

$$\lg Q = \lg K_f + 1/n \lg c_e$$

在 25℃、pH 为 7.0 的条件下, 不同用量改性的有机膨润土及原土对 DDVP 的吸附等温线见图 1. 将实验数据按照上述吸附等温模型拟合, 结果见表 1.

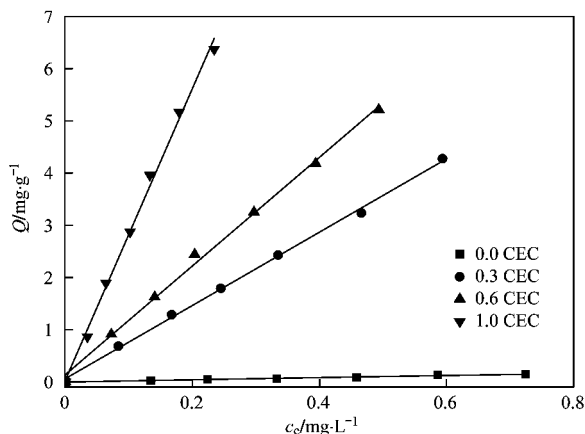


图 1 有机膨润土对 DDVP 的吸附等温线

Fig.1 Sorption isotherm of DDVP on organobentonite

图 1 表明, 在所研究的 DDVP 溶液浓度范围内, 有机膨润土和原土的吸附量与平衡浓度具有良好的线性关系. 当 DDVP 的浓度增大时, 原土的吸附量有所增加, 但其吸附量却很小. 相比之下, 有机膨润土的吸附量却远远大于原土, 且随着改性剂量的增加

表 1 有机膨润土和原土对 DDVP 的等温吸附模型及参数

Table 1 Isotherm models and parameters for sorption of DDVP onto organobentonite

土样	f_{oc} /%	Henry 等温模型				Frenudlich 等温模型			
		$Q = K_d c_e + B$	K_d /L · g ⁻¹	$K_{oc}^{(1)}$ /L · mg ⁻¹	R^2	$Q = K_f c_e^{1/n}$	K_f L · g ⁻¹	n	R^2
0.0CEC	—	$Q = 0.207c_e - 0.00331$	0.207	—	0.9809	$Q = 0.1964c_e^{1.117}$	0.1964	0.9954	0.9956
0.3CEC	3.931	$Q = 7.023c_e + 0.0602$	7.023	0.1782	0.9992	$Q = 6.923c_e^{0.9572}$	6.923	1.045	0.9994
0.6CEC	6.282	$Q = 10.412c_e + 0.0723$	10.412	0.1657	0.9963	$Q = 9.797c_e^{0.8993}$	9.797	1.112	0.9996
1.0CEC	14.782	$Q = 27.943c_e + 0.0431$	27.943	0.1890	0.9982	$Q = 12.35c_e^{0.8123}$	12.351	1.231	0.9995

1) 用有机碳标准化过的分配系数, $K_{oc} = K_d/f_{oc}$, 式中 f_{oc} 为有机膨润土中有机碳含量的质量分数

而增加,因为有机碳质量分数增大. 由表 1 可以看出,有机膨润土及原土在低浓度范围内对 DDVP 的吸附可以用 Henry 和 Freundlich 等温模型很好地拟合,相关系数均大于 0.98,且 n 值接近于 1,说明吸附为线性分配. 分配系数 K_d 与 Freundlich 系数 K_f 均随着改性剂量的增加而增大,表明吸附作用越来越强. 当 DDVP 的初始浓度一定时,有机膨润土和原土对 DDVP 的吸附顺序为 1.0CEC > 0.6CEC > 0.3CEC > 0.0CEC,这与它们的有机碳质量分数大小顺序一致.

2.2 pH 对吸附的影响

本研究选取对 DDVP 吸附量最大的 1.0CEC 改性的有机膨润土为例,研究不同 pH 对吸附的影响,其结果见图 2.

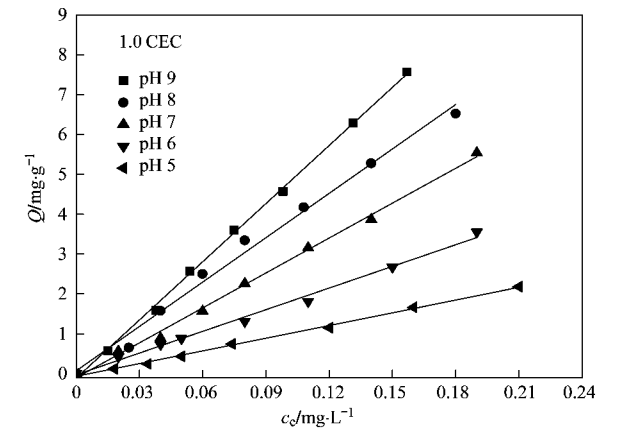


图 2 不同 pH 下有机膨润土对 DDVP 的吸附等温线

Fig.2 Sorption isotherms of DDVP on organobentonite at various pH

图 2 表明,随着体系 pH 的升高,有机膨润土对 DDVP 的吸附量逐渐增大,碱性条件下吸附量大于酸性条件下的吸附量.

由图 3 可以看出, pH 越高, K_d 越大,并且二者线性关系良好,其模型可以拟合为:

$K_d = -37.78 + 9.504 \text{ pH} \quad (R^2 = 0.9976)$

作为一种非离子型农药, DDVP 在水中容易发生水解^[19],这会显著影响其在有机膨润土上的吸附性能.

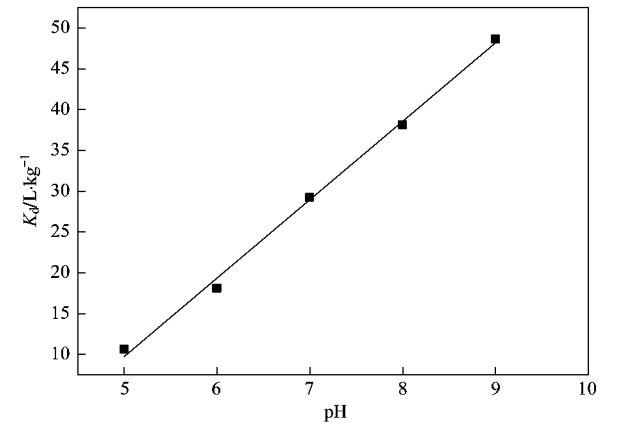


图 3 DDVP 在有机膨润土上的吸附系数与 pH 的关系

Fig.3 Sorption coefficients of DDVP for organobentonite vs pH

2.3 温度对吸附的影响

选取不同温度 (25、35、45℃), 研究有机膨润土对 DDVP 吸附的影响其结果见图 4.

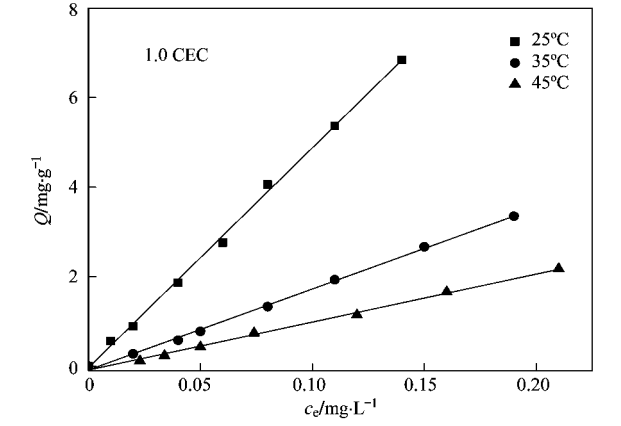


图 4 不同温度下有机膨润土对 DDVP 的吸附等温线

Fig.4 Sorption isotherms of DDVP on organobentonite at different temperatures

由图 4 可以看出, DDVP 在改性膨润土上的等温吸附量随温度的升高而降低. 假设吸附相是理想的, 应用 Gibbs 方程可计算各热力学函数:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

由以上 2 式, 可以得出:

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

式中, ΔG^0 为标准吸附自由能变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^0 为标准吸附焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^0 为标准吸附熵变, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K ; K 为吸附系数(本实验中即为 K_d).

由 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 从得到的线性方程 ($R^2 = 0.9921$) 可得出 ΔH^0 、 ΔS^0 值, 见图 5 及表 2.

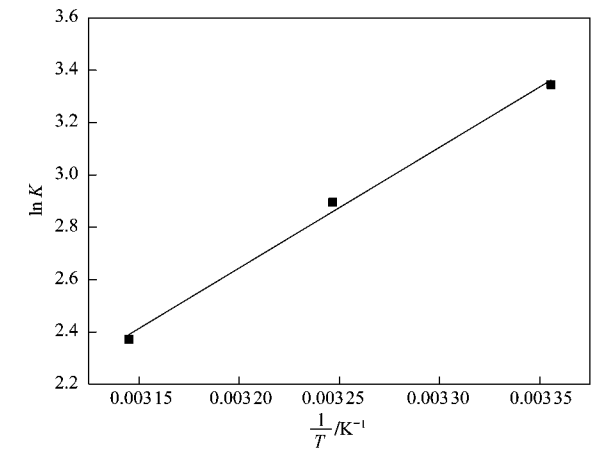


图 5 DDVP 在有机膨润土上的 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 5 Plot of $\ln K$ vs $1/T$ for the sorption of DDVP on organobentonite

表 2 有机膨润土吸附 DDVP 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for sorption of DDVP on organobentonite					
土样	T/K	K_d	ΔG^0 $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^0 $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 $/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
1.0CEC	298	28.360	-8.287		
	308	18.091	-7.413	-38.361	-100.763
	318	10.722	-6.271		

由表 2 可见, DDVP 在有机膨润土上吸附的自由能变化为负值, 表示有机膨润土对 DDVP 的吸附为自发过程; 吸附焓变亦为负值, 表示吸附为放热反应.

2.4 CaCl_2 浓度对吸附的影响

在不同 CaCl_2 浓度下, 有机膨润土对 DDVP 的吸附特性如图 6 所示. 分配吸附系数 K_d 与 CaCl_2 浓度的关系见图 7. 可以看出, 有机膨润土对 DDVP 的

吸附量随着 CaCl_2 浓度的升高而增大, 当 CaCl_2 浓度由 0.1 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时, 有机膨润土对 DDVP 的吸附分配系数从 10.47 增加到 98.06, 二者线性关系良好, 其模型可以拟合为:

$$K_d = 45.83 + 8.372c_{\text{CaCl}_2} \quad (R^2 = 0.9786)$$

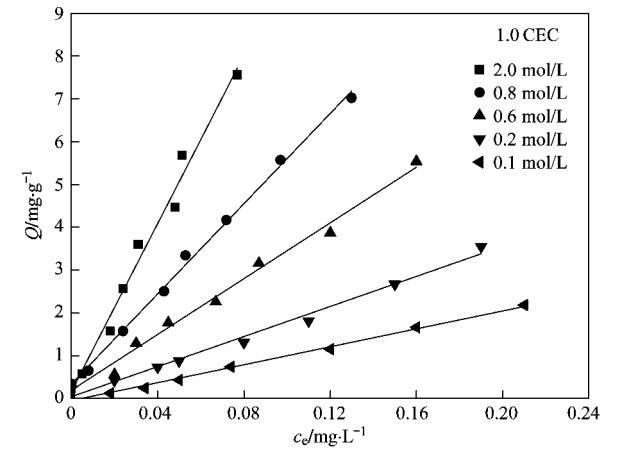


图 6 不同浓度下有机膨润土对 DDVP 的吸附等温线
Fig. 6 Sorption isotherms of DDVP on organobentonite at different concentrations

以 DDVP 的初始浓度为 100 mg/L 为例, CaCl_2 的浓度由 0.1 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时, 1.0CEC 有机膨润土对 DDVP 的吸附量提高了 71%.

1.0CEC 有机膨润土对 DDVP 的吸附分配系数 K_d 约增加了 10 倍, CaCl_2 的加入一方面可以提高有机膨润土的稳定性; 另一方面, 当溶液中离子浓度升高到一定程度以后, 离子强度大大增强, 增加了 CTMA 之间的键能, 使得 CTMA-bentonite 复合体的稳定性有显著的提高.

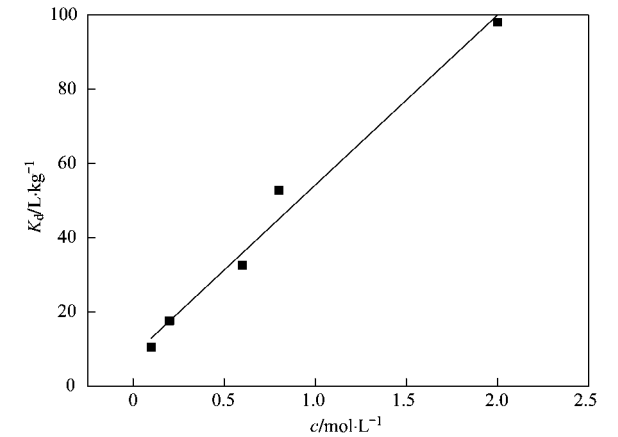


图 7 DDVP 在有机膨润土上的吸附系数与浓度的关系
Fig. 7 Sorption coefficients of DDVP on organobentonite vs concentration

3 讨论

原土对 DDVP 的吸附量很小,主要是因为原土层间存在大量无机水合阳离子,具有亲水性,不能有效吸附疏水性有机物 DDVP. 而用 CTMA 阳离子交换层间无机阳离子后,膨润土由亲水性转变为疏水性,极大地提高了吸附能力. 由表 1 可见,0.3CEC、0.6CEC 以及 1.0CEC 的吸附量分别为 0.0CEC 的 63、50、35 倍. 有机膨润土对 DDVP 的吸附是 DDVP 在有机相中的分配作用所致,CTMA 有机阳离子的烷基部分在膨润土的层间和表面堆积在一起,形成了有机相,对非极性有机污染物产生了“溶解”作用及分配吸附作用. 改性剂量越大,吸附阳离子就越多,有机碳含量就越高,烷基有机相就越大,分配吸附能力就会越高.

1.0CEC 有机膨润土,长碳链烷基部分相互挤在一起,有机阳离子头朝外,使得有机膨润土带正电,在高 pH 时易吸附有机阳离子 CTMA,使得该吸附剂更稳定. 当 $\text{pH} > 7$ 时,DDVP 发生水解,其水解产物带负电,与膨润土中的有机改性剂 CTMAB 作用减弱,却有利于与层内或晶格内剩余未交换的阳离子产生静电引力;之外开始水解较弱,分配作用占主导,吸附作用较大,且静电引力作用大于分配作用^[20],而 $\text{pH} < 7$ 时,DDVP 水解产物以分子状态存在,有机膨润土只以分配作用吸附 DDVP,吸附作用较弱.

温度对吸附的影响,其原因可以归结为以下 2 点:① 温度升高,DDVP 在水中的溶解度增大,因而从水中逃逸的倾向减小,所以吸附于固液界面的趋势减弱;② 在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附和溶剂的解析,前者自由度减小,是一熵减小过程,后者为一熵增大的过程,吸附过程的熵变是两者的总和. 本研究中熵变为负值,表明溶质 DDVP 的吸附强于溶剂水分子的脱附. 吸附自由能变化 $< 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,吸附反应属于物理可逆过程^[21],因此有机膨润土对 DDVP 的吸附属于分配作用引起的自发放热吸附.

CaCl_2 加入降低了 DDVP 在溶液中的溶解度,增加了 DDVP 向非极性烷基的相分配. 溶液中的 Ca^{2+} 可结合水分子,与疏水性的 DDVP 难以结合,当 CaCl_2 浓度达到 2.0 mol/L ,溶液中有更多的离子化的 Ca^{2+} ,可以结合更多的水分子,这样有机膨润土上的吸附位就更多,吸附量也就更大. 因此,随着 CaCl_2 浓度的增大,DDVP 在水溶液中的溶解度降

低,从而提高其向有机相扩散的程度. 高离子强度可以增加憎水性化合物的有效吸附系数,这种作用通常称之为盐析效应^[22]. 此外, CaCl_2 的加入可以显著提高表面活性剂量改性的膨润土的稳定性^[23],因而吸附量也会增大.

4 结论

(1) 膨润土对水中 DDVP 的吸附能力优于原土,并且吸附量随着改性剂量的增加而增大,即 $1.0\text{CEC} > 0.6\text{CEC} > 0.3\text{CEC} > 0.0\text{CEC}$. 有机膨润土及原土在低浓度范围内对 DDVP 的吸附可以用 Henry 和 Freundlich 等温模型很好地拟合 ($R^2 > 0.98$),表明吸附为线性分配.

(2) 随着体系 pH 的升高,有机膨润土对 DDVP 的吸附量逐渐增大,碱性条件下吸附量大于酸性条件下的吸附量. pH 越高, K_d 越大.

(3) DDVP 在有机膨润土上吸附的自由能变和焓变均为负值,表示有机膨润土对 DDVP 的吸附为自发的放热反应,吸附反应属于分配作用引起的物理吸附.

(4) CaCl_2 的浓度由 0.1 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时,1.0CEC 有机膨润土对 DDVP 的吸附量提高了 71%, CaCl_2 的加入提高了有机膨润土的稳定性,体系存在盐效应.

参考文献:

- [1] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京:化学工业出版社,2006. 10-25.
- [2] 王晓峰,王晓燕. 国外降雨径流污染过程及控制管理研究进展[J]. 首都师范大学学报(自然科学版),2002,23(1):91-96.
- [3] Sanchez-Martin M J, Rodriguez-Cruz M S, Andrades M S, *et al.* Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the sorption of pesticides; influence of clay type and pesticide hydrophobicity [J]. Applied Clay Science, 2006, 31: 216-228.
- [4] Celis R, Hermosin M C, Carrizosa M J, *et al.* Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone [J]. Agricultural Food Chemical, 2002, 50(8): 2324-2330.
- [5] Arias-Estevéz M, Lopez-Periago E, Martínez-Carballo E, *et al.* The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources [J]. Agricultural Ecosystem Environment, 2008, 123(4): 247-260.
- [6] Li J F, Li Y M, Lu J H. Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites [J]. Applied Clay Science, 2009, 46(3): 314-318.

[7] 周建兵,吴平霄,朱能武,等. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境科学学报,2010,**30** (1):88-96.

[8] 李静,岳钦艳,李倩,等. 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究[J]. 环境科学,2009,**30** (6):1738-1743.

[9] Asem A A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite[J]. Applied Clay Science,2008,**41**(1-2):73-84.

[10] Richards S, Bouazza A. Phenol adsorption in organomodified basaltic clay and bentonite[J]. Applied Clay Science,2007,**37** (1-2):133-142.

[11] 朱利中,王晴,陈宝梁. 阴-阳离子有机膨润土吸附苯胺、苯酚的性能[J]. 环境科学,2000,**21**(4):42-46.

[12] 朱利中,陈宝梁,李铭霞. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究[J]. 环境科学学报,1999,**19** (6):596-603.

[13] Pal O R,Vanjara A K. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays[J]. Separation and Purification Technology,2001,**24** (1-2):167-172.

[14] Rawajfih Z, Nsour N. Characterstics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant modified bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2006,**298**(1):39-49.

[15] Uday F A,Abduljabar A M, Ammar H A. The removal of phenol from aqueous solutions by sorption using surfactant modified bentonite and kaolinite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,**169**(1-3):324-332.

[16] 王通,朱润良,葛飞,等. CTMAB/CPAM 复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯[J]. 环境科学,2010,**31**(2):385-389.

[17] 杨柳燕,肖琳,周治,等. pH 值对有机蒙脱土吸附苯酚的影响[J]. 环境化学,2004,**23**(2):183-187.

[18] 杨柳燕,府秋琴,蒋丽娟,等. 吸附在改性蒙脱土上有机物的稳定性[J]. 中国环境科学,2002,**22**(1):52-55.

[19] 杨宏伟,贾长宽,乌地,等. 敌敌畏在土壤中吸附特性的研究[J]. 环境科学研究,2006,**19**(2):35-38.

[20] Warisara L,Say K O,Thomas B M. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine[J]. Chemosphere,2009,**76** (4):558-564.

[21] 石利利,单正军,蔡道基. 三唑磷农药在土壤中的降解与吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报,2006,**25**(3):733-736.

[22] Brett K B, Gerhard H J, Leonard W L. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries[J]. Environmental Science and Technology, 1997,**31** (1):119-125.

[23] 赵斌,王小冶,王宜鑫,等. 不同表面活性剂改性有机膨润土的稳定性研究[J]. 环境科学与技术,2009,**32**(5):71-74.