

高 军, 秦小健, 周海峰, 等. 凹土对酞酸酯在土壤中吸附解吸的影响[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(6): 1344-1350.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2016.06.023

凹土对酞酸酯在土壤中吸附解吸的影响

高 军^{1,2}, 秦小健¹, 周海峰³, 张忠慧¹, 吴隽香¹

(1. 淮阴工学院生命科学与食品工程学院, 江苏 淮安 223003; 2. 江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223303; 3. 江苏省万邦香料有限公司, 江苏 淮安 223300)

摘要: 酞酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)是水体、农田土壤等环境介质中广泛存在的一类有机污染物。利用批平衡吸附法和连续解吸法研究邻苯二甲酸正丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸(2-乙基)己基酯[Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]在不同凹土含量土壤中的吸附-解吸行为。结果表明,用 Freundlich 方程与 Langumir 方程均能较好地拟合 DBP 和 DEHP 在不同凹土含量土壤中的吸附行为,其 R^2 均大于 0.92。在 Freundlich 模型中 DBP 和 DEHP 在凹土含量 1.0%、5.0%、10.0% 的 3 种土壤中 $\lg K_f$ 值分别为 1.510 3、1.405 0、1.216 6 和 3.170 4、3.084 8、3.034 0。在 Langumir 模型中 Q_m 值变化与 $\lg K_f$ 值变化的趋势相同,同时非线性逐步减弱,说明凹土的加入降低了土壤对 DBP 和 DEHP 的吸附强度与吸附容量。DBP 和 DEHP 在不同凹土含量 3 种土壤中的 $\lg K_{oc}$ 值与其在 Freundlich 模型中的 $\lg K_f$ 值之间有较强的正相关关系。此外,随着凹土含量的增加, DBP 和 DEHP 在土壤中的解吸过程加快。

关键词: 凹土; 酞酸酯; 吸附; 解吸

中图分类号: S19; X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2016)06-1344-07

Effects of attapulgite on sorption and desorption of soil for PAEs

GAO Jun^{1,2}, QIN Xiao-jian¹, ZHOU Hai-feng³, ZHANG Zhong-hui¹, WU Jun-xiang¹

(1. Department of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China; 2. Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huai'an 223003, China; 3. Huaian Wanbang Aromatic Chemicals Industry Co., Ltd., Huai'an 223300, China)

Abstract: As a group of organic pollutants, phthalic acid esters have been ubiquitous in environmental media for example water, soil, etc. The sorption and desorption behaviors of dibutyl phthalate (DBP) and diethylhexyl phthalate (DEHP) on soil with different content attapulgite were studied by batch sorption equilibrium experiments and continuous desorption experiments. The results showed that the sorption data of DBP and DEHP in three tested soils were well fitted with Freundlich and Langumir models ($R^2 > 0.92$). In Freundlich model, $\lg K_f$ values of DBP were 1.510 3, 1.405 0 and 1.216 6 in soils with 1.0%, 5.0% and 10.0% attapulgite, respectively. In same way, $\lg K_f$ values of DEHP were 3.170 4, 3.084 8, 3.034 0 in corresponding soils. In Langumir model, Q_m values of DBP and DEHP also decreased with the increase of attapulgite dosages in soils. Those indicated that the adsorption intensity and capacity of soils for DBP and DEHP decreased. And the nonlinear sorption of soils for both compounds weakened with the increase of attapulgite dosages in soils. The $\lg K_{oc}$

values showed good correlation with the corresponding $\lg K_f$ values of DBP and DEHP in Freundlich models. In addition, desorption processes were accelerated and desorption capacities of soils for DBP and DEHP increased with the dosages of attapulgite increasing in soils.

Key words: attapulgite; phthalic esters; sorption; de-

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20131216); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201611049032Y)

作者简介: 高 军(1968-), 男, 江苏淮阴人, 博士, 教授, 从事土壤有机污染与生物修复研究。(Tel) 0517-8559216; (E-mail) gj6869@163.com。

sorption

酞酸酯是典型的具有雌激素效应的内分泌干扰物,是世界上生产量大且应用面广的人工合成有机化合物之一。全球生产量从 1975 年的约 1.80×10^6 t 快速增长到 2009 年的 6.20×10^6 t,继而在 2011 年达到约 8.00×10^6 t^[1],仅 2002 年邻苯二甲酸正丁酯 (Dibutyl phthalate, DBP) 和邻苯二甲酸(2-乙基)己基酯 [Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP] 在中国的产量就达到 1.34×10^5 t 和 3.94×10^5 t^[2]。随着农业的规模化发展,农药、农膜等农用化学品在农业生产过程中被大量使用,DBP 和 DEHP 作为酞酸酯类化合物已经成为农田土壤中常见的有机污染物之一^[3]。美国 EPA 将包括 DBP 和 DEHP 在内的 6 种酞酸酯类化合物列入到 129 种优先控制污染物黑名单中,中国也将 DBP 等酞酸酯类化合物列入优先控制污染物黑名单。

凹土是一种层链状结构的富镁铝硅酸黏土矿物,对重金属离子以及多种有机化合物呈现出优良的吸附性能,被广泛应用于污水处理方面^[4-5]。在土壤污染研究中,司雄元等^[6]发现添加包括凹土在内的几种黏土后,土壤对小分子量的多氯联苯吸附性有所增强,但凹土的影响小于纳米蒙脱石和纳米氧化硅。Wu 等^[7]利用蒙脱石、高岭土等黏土矿物对酞酸酯的吸附进行研究,但利用凹土吸附土壤中酞酸酯方面的研究鲜见报道。因此,本研究在借鉴前人研究的基础上,拟通过向土壤中添加不同剂量的凹土,以酞酸酯类典型化合物 DBP 和 DEHP 为研究对象,明确凹土对酞酸酯在土壤中吸附与解吸规律的影响,以期利用凹土降低酞酸酯在土壤中生态风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验土壤为黄棕壤,采集 0 ~ 20 cm 的耕层土壤,主要理化性状为:pH 值 7.76 (土:水=1.0:2.5,质量比),阳离子交换量 17.11 cmol/kg,有机质含量 27.24 g/kg。质地组成为:黏粒 13.20%、粉粒 48.70%、沙粒 38.10%。土壤样品采集后,于室内自然阴干、研磨,过 1.00 mm 筛后备用。

凹土产于江苏淮源矿业有限公司,纯度大于或等于 80%,为灰白色粉末,过 100 目筛备用,其 pH

值为 7.8,阳离子交换量 (Cation exchange capacity, CEC) 为 27.10 cmol/kg。

DBP、DEHP 标准品购自中日友好环境中心,色谱纯 (纯度 $\geq 99.5\%$),用甲醇将其配制成 1 000 mg/L 的储备液,随后按需要用 0.01 mol/L 的 CaCl_2 将其稀释成不同浓度的稀释液。

正己烷、甲醇、二氯甲烷、二氯化汞、二氯化钙及无水硫酸钠为分析纯。

1.2 吸附动力学试验

分别准确称取含 1.0%、5.0%、10.0% 凹土的土样 2.0 g,置于 80.0 ml 带塞的离心瓶中,加入浓度为 5.0 mg/L 的 DBP 与 0.5 mg/L 的 DEHP 稀释液各 50.0 ml,以及 2 滴 5.0 mg/L 的 HgCl_2 (抑制微生物活动)。加塞后用铝箔纸包裹以避光,置于恒温振荡器上,分别在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、170 r/min 的条件下往复振荡 1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、48 h 后,以 4 000 r/min 离心 10 min,经 HPLC 测定上清液滤液中 DBP 和 DEHP 的浓度。每份样品重复 3 次,求吸附平衡时间。

1.3 等温吸附-解吸试验

吸附试验采用批处理恒温振荡法^[8],分别准确称取 2.0 g 含 1.0%、5.0%、10.0% 凹土的土样,置于 80.0 ml 离心瓶中,加入 50.0 ml 浓度分别为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的 DBP 或浓度分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L 的 DEHP 溶液,加塞后用铝箔纸包裹避光,置于恒温振荡器上,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、170 r/min 条件下往复振荡,16 h 后取出 (吸附动力学的预试验结果表明 16 h 已经达到吸附平衡),4 000 r/min 离心分离 10 min,取滤液测定 DBP 和 DEHP 浓度,用减差法计算吸附量。每个处理重复 3 次,同时做不加土样的空白对照。

用 Langmuir [公式 (1)] 和 Freundlich [公式 (2)] 等温吸附模型对试验数据进行拟合。

$$\lg C_s = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

式中, C_s (mg/kg) 为平衡吸附量, C_e (mg/L) 为 DBP 或 DEHP 的平衡浓度, Q_m (mg/kg) 为最大吸附

量理论值, K_L (L/mg)、 $K_f[(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}]$ 分别为 Langmuir 和 Freundlich 拟合方程的常数。

采用连续稀释解吸方法测定解吸量, 吸附平衡后离心, 固液分离后在原含 20.00 mg/L DBP 和 2.00 mg/L DEHP 的离心瓶中分别采用称质量法补充 0.01 mol/L CaCl_2 的水溶液 50.00 ml, 加塞后在漩涡混合仪上混合数秒钟, 再置于恒温振荡器上, 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、170 r/min 条件下往复振荡 16 h。随后在 4 000 r/min 的条件下离心 10 min, 使固液两相分离, 测定上清液中 DBP 和 DEHP 浓度。重复上述操作 4 次, 同时做不加土壤的对照试验, 以消除由于离心瓶对 DBP 和 DEHP 吸附导致的误差。

1.4 DBP 和 DEHP 测定

采用 Agilent1100 高效液相色谱仪测定酞酸酯, UV 检查器检测信号强度, 具体方法参照文献[9]。

1.5 有机碳分配模型

参照 Morrica 等^[10]的方法, 采用不同浓度的 DBP 和 DEHP 在水-土壤系统中分配系数的平均值计算 K_d , 按公式(3)进行计算, 有机碳吸附常数

(K_{oc})按公式(4)计算, OC 为有机碳百分含量。

$$K_d = \sum K_d / 5 \quad (3)$$

$$K_{oc} = 100 \times K_d / OC \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 土壤-凹土的电镜扫描

由图 1 可知, 由于凹土是一种具有独特层链状分子结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 因此凹土的加入使得部分土壤颗粒被凹土包裹, 降低了 DBP 和 DEHP 进入土壤颗粒内部以及被土壤有机碳吸附的几率, 加之凹土属于 2:1 型黏土矿物, 主要对亲水性有机物与金属离子表现出优良的吸附性能。此外, 由于凹土具有较强的黏结性能, 能起到黏合剂的作用, 将相对较小的土壤颗粒相互黏结, 在某种程度上使得土壤颗粒的表面积/体积的值变小, 为 DBP 和 DEHP 提供吸附位点的几率下降, 也为土壤降低 DBP 和 DEHP 的吸附作用提供了物质基础。

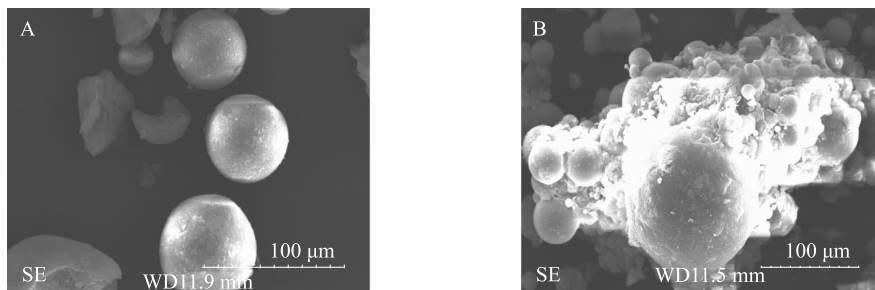


图 1 土壤颗粒与凹土结合前(A)和结合后(B)的电镜扫描图

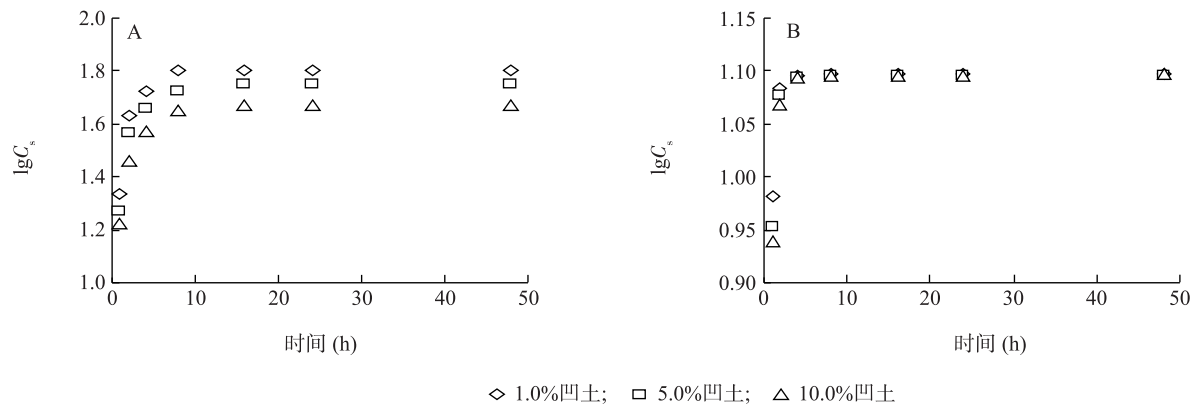
Fig.1 SEM of soil particles combined with (B) and without (A) attapulgite

2.2 DBP 和 DEHP 在 3 种土样中吸附平衡时间的确定

初始浓度为 5.0 mg/L 的 DBP 和 0.5 mg/L 的 DEHP 在 3 种土样中的吸附动力学曲线见图 2。DBP 和 DEHP 在土壤溶液中的浓度分别于 8 h 和 4 h 内迅速下降, 完成快速吸附。随后进入缓慢吸附阶段, 水溶液中 DBP 和 DEHP 浓度缓慢下降, 在 16 h 时 DBP 和 DEHP 浓度基本恒定, 因此确定吸附平衡时间为 16 h。此外, 从图中还可以看出, 凹土加入量的多少对 DBP 和 DEHP 的吸附平衡时间基本没有影响。

2.3 DBP 和 DEHP 在土样中的平衡吸附

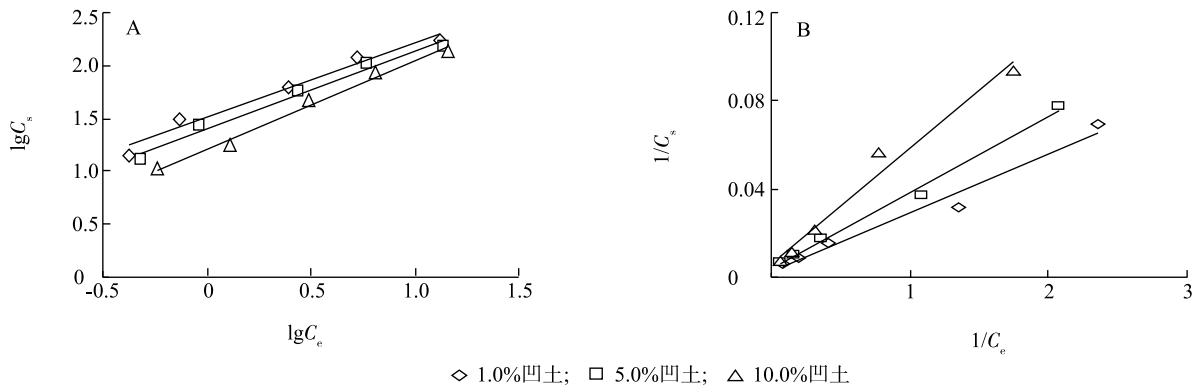
由溶液的初始浓度 C_0 和各土样对 DBP 和 DEHP 的吸附量 C_s 可得到吸附等温线。有机物在土壤中的吸附, 通常用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型来描述其吸附行为, 图 3 与图 4 分别为 DBP 和 DEHP 在不同凹土含量的 3 种土壤中以 Freundlich 和 Langmuir 方程所拟合的吸附等温线。由吸附等温线可以看出, 2 种模型均能较好地拟合 DBP 和 DEHP 在土壤中的吸附行为 ($R^2 > 0.92$), 得到的吸附曲线均为直线, 这表明随着溶液中初始浓度的升高, 土样达到吸附平衡时的吸附量也越来越大, 二者有较强的相关性。



C_s 为固相平衡吸附量。

图2 DBP(A)与DEHP(B)吸附动力学曲线

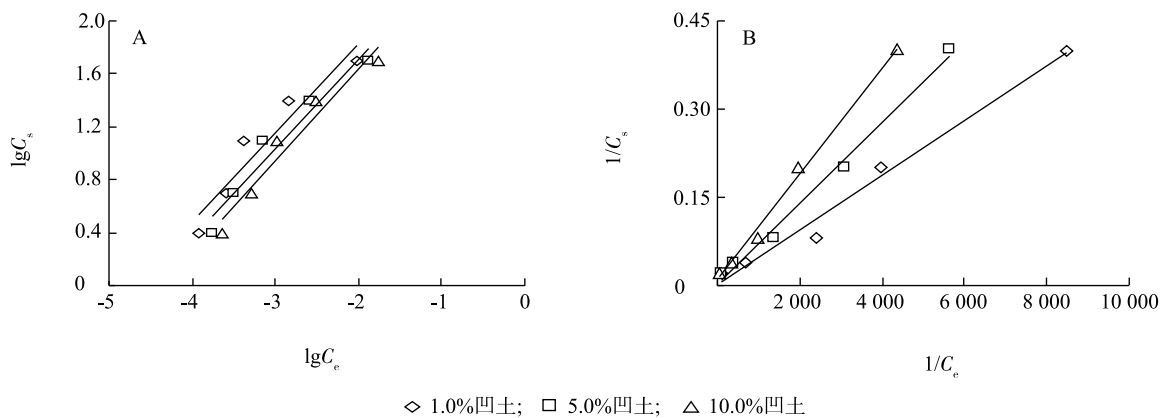
Fig. 2 Sorption kinetics of DBP and DEHP in the three tested soils



A: Freundlich 模型等温线, B: Langmuir 模型等温线。 C_s : 固相吸附平衡浓度, C_e : 液相平衡浓度。

图3 DBP 吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherms of DBP in the three tested soils



A: Freundlich 模型等温线, B: Langmuir 模型等温线。 C_s : 固相吸附平衡浓度, C_e : 液相平衡浓度。

图4 DEHP 吸附等温线

Fig. 4 Sorption isotherms of DEHP in the three tested soils

对 2 种拟合曲线参数进行比较,结果(表 1)显示, DBP 在含凹土 1.0%、5.0% 和 10.0% 的 3 种土壤中的 $\lg K_f$ 值分别为 1.510 3、1.405 0 和 1.216 6,说明凹土在土壤中的含量对 DBP 的吸附强度有明显的影响,随凹土含量的增加,土壤对 DBP 的吸附强度随之下降。在 Langmuir 拟合模型中, Q_m 的值与 Freundlich 模型参数中的 $\lg K_f$ 值变化基本一致,说明凹土的加入降低了土壤对 DBP 的吸附容量。对 DEHP 而言,在 Freundlich 模型中, $\lg K_f$ 在不同凹土含量的 3 种土壤中的值分别为 3.170 4、3.084 8、3.034 0,在 Langmuir 模型中 Q_m 的值分别为 473.260 8、293.772 0、165.947 6,可以看出凹土的加入降低了土壤对 DEHP 的吸附强度与吸附容量。DBP 和 DEHP 均为疏水性有机化合物,凹土属于 2:1 型黏土矿物,其对环境污染物的吸附主要作用于亲水性有机物或金属离子(如 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 等)^[11],而凹土本身对 DBP 和 DEHP 的吸附可能甚微。目前用于吸附酞酸酯的常见吸附剂有活性炭、壳聚糖、 β -环糊精、腐殖酸等^[12-13],且这些吸附剂在水环境中应用较多。由于土壤环境的特殊性与异质性,将这些吸附剂应用于土壤环境中较为少见。Xia 等^[14]通过向土壤中添加木炭发现能显著增加土壤中酞酸酯的吸附。

表 1 吸附模型参数

Table 1 Parameters of the adsorption models

土壤中凹土 施用量 (%)	酞酸酯类 化合物	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		$\lg K_f$	$1/n$	R^2	K_L (L/mg)	Q_m (mg/kg)	R^2
1.0	DBP	1.510 3	0.701 2	0.970 0	0.107 1	349.528 1	0.972 4
5.0	DBP	1.405 0	0.729 0	0.987 9	0.104 4	276.014 4	0.993 0
10.0	DBP	1.216 6	0.828 9	0.984 6	0.180 0	106.292 5	0.974 5
1.0	DEHP	3.170 4	0.669 9	0.916 4	44.957 5	473.260 8	0.984 7
5.0	DEHP	3.084 8	0.682 3	0.947 3	38.247 2	293.772 0	0.990 9
10.0	DEHP	3.034 0	0.696 3	0.947 5	66.955 6	165.947 6	0.995 5

Q_m 为最大吸附量理论值, K_L 为 Langmuir 拟合方程的常数, K_f 为吸附强度的有机碳-水分配系数, $1/n$ 为吸附指数。

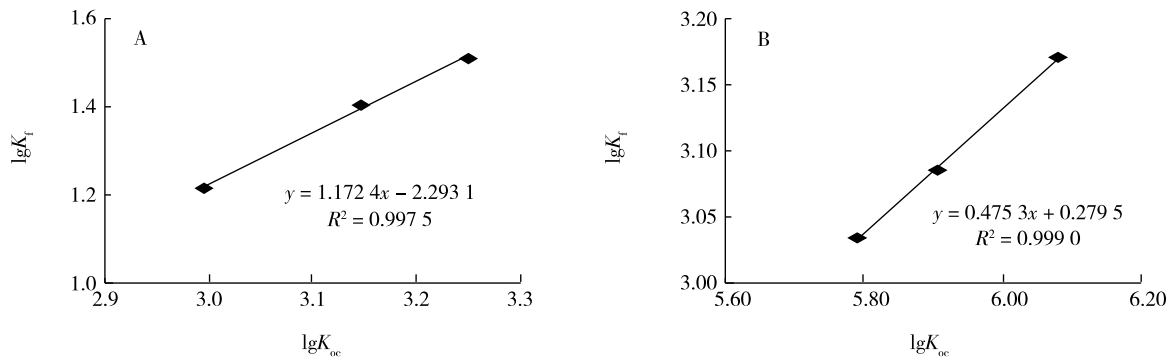
2.4 K_{oc} 与 K_f 的相关性分析

土壤有机碳含量往往是影响其对化合物(尤其是疏水性有机污染物)吸附的重要因素。在不同凹土含量 3 种土壤有机碳的吸附模型中, DBP 的 $\lg K_{oc}$ 值分别为 3.25、3.15、3.00, DEHP 分别为 6.08、5.91、5.79, 分别对 DBP 和 DEHP 的 K_{oc} 与其在 Freundlich 模型中 K_f 之间的相关性进行了拟合(图 5), 两者均有较好的相关性。这一结果表明除了 DBP 和 DEHP 本身性质、分子结构等差异外,在土壤中的吸附主要与土壤有机碳含量有关,凹土的加入影响

凹土的施用降低了土壤对 DBP 和 DEHP 的吸附量,这可能是因为凹土影响了土壤有机碳的含量。以往研究结果表明,土壤对酞酸酯类化合物的吸附与土壤有机碳含量显著相关^[15]。表明利用凹土来加强土壤对 DBP 和 DEHP 的吸附,以期达到固化污染物并降低其生物可利用性的效果,这在理论上是不可行的。另一方面在 Freundlich 模型中,随着土壤中凹土含量的增加, $1/n$ 的值逐渐增大。 $1/n$ 反映有机污染物在土壤中的非线性程度,该值越大,线性越强。有研究结果表明,在低有机碳含量的土壤中,污染物的分配多以线性分配为主^[16]。从表 1 可以看出, DBP 和 DEHP 在 Freundlich 模型中 $1/n$ 均小于 1,说明这 2 种化合物在土壤中的吸附属于 L 型等温吸附,表明他们随初始浓度的增加,与土壤的亲合力逐渐增加,土壤吸附量增加。通过比较 DBP 和 DEHP 在凹土含量 1.0% 和 10.0% 土壤中的吸附参数可以发现, $\lg K_f$ 分别下降 19.45% 和 4.30%, Q_m 分别下降 69.59% 和 64.94%,这可能与 DBP 和 DEHP 的性质、结构特点以及分子量大小有关。此外,在凹土含量为 10.0% 土壤中,2 种化合物的 $1/n$ 值较凹土含量 1.0% 土壤中分别增加 18.21% 和 3.94%。

了土壤对 2 种污染物的吸附强度。对 Langmuir 模型中 Q_m 的比较也发现类似趋势,最大吸附容量与土壤有机碳含量密切相关。

参照王艳平等^[17]的方法,采用 K_{oc} 值对不同土壤中的移动性能进行分类(表 2)。在 3 种凹土含量的土壤中, DBP 的 K_{oc} 值在 1 772.19 ~ 992.14,属于弱移动性化合物, DEHP 的 K_{oc} 均大于 5 000.00,属于不可移动性化合物,这主要是由 2 种化合物本身的性质所致,因此土壤中的 DBP 可能会通过渗透、地表径流等方式对地表水和地下水造成一定的负面影响,应予以重视。



K_f 和 K_{oc} 分别为吸附强度和酞酸酯的有机碳-水分配系数。

图5 酞酸酯类化合物 DBP(A) 和 DEHP(B) 的 K_{oc} 与 K_f 之间的相关性

Fig.5 Relationship between K_{oc} and K_f values of DBP (A) and DEHP (B)

表2 酞酸酯类化合物的 K_{oc} 值与其在土壤中的移动性

Table 2 Relationship between K_{oc} values of compound and its mobility in soils

分类级别	K_{oc}	移动性
1	0 ~ 50.0	很强
2	50.1 ~ 150.0	强
3	150.1 ~ 500.0	中等
4	500.1 ~ 2 000.0	弱
5	2 000.1 ~ 5 000.0	很弱
6	>5 000.0	难移动

K_{oc} 见图5注。

2.5 解吸

对有机污染物在土壤中解吸的研究多采用单次解吸的方法,事实证明单次解吸对大多数污染物尤其是疏水性有机污染物而言往往不全面、不彻底。因此在这类污染物的研究方面,连续解吸方法逐渐受到重视^[18]。将初始含量为 20.0 ml/L 的 DBP 与初始含量为 2.0 ml/L 的 DEHP 在 3 种凹土含量的土壤中进行吸附后,采用连续解吸法解吸 4 次,得到每次解吸量与总解吸量等信息(表3)。

表3 DBP 和 DEHP 在 3 种土样中的累积解吸率

Table 3 Accumulated adsorption rates of DBP and DEHP in three tested soils

土壤中凹土 施用量(%)	DBP 累积解吸率(%)				DEHP 累积解吸率(%)			
	1 次	2 次	3 次	4 次	1 次	2 次	3 次	4 次
1.0	27.80±2.15a	34.70±1.03a	37.00±1.15a	38.10±2.18a	2.61±0.75a	4.09±1.13a	5.08±0.89a	5.82±0.72a
5.0	31.60±0.84ab	37.40±2.10ab	40.70±1.29ab	42.10±1.23ab	3.27±1.09ab	5.00±0.52ab	5.67±1.23a	6.14±1.15a
10.0	34.70±1.70b	41.70±1.15b	44.90±2.57b	46.60±2.05b	3.93±0.34b	6.04±0.29b	6.89±1.31a	7.18±1.29a

同一列中不同字母表示在 0.05 水平差异显著。

DBP 在 3 种凹土含量的土壤中第 1 次解吸率占总解吸率的 74.3% ~ 75.4%, DEHP 在土壤中的第 1 次解吸率占总解吸率的 44.8% ~ 54.7%, 表明虽然 2 种化合物在土壤中的解吸均以第 1 次解吸为主,但其解吸过程是缓慢而逐渐释放过程,也说明受这 2 种酞酸酯污染土壤对环境的影响具有一定的延期性。此外,无论对 DBP 还是 DEHP,随解吸次数的增加,单次解吸量逐渐下降,累积解吸量逐渐变化不明显,表明解吸过程也是一个逐渐变化并最终趋于稳

定的过程。由于化合物尤其是疏水性有机化合物与土壤颗粒物中的有机质形成了有机复合物,或者与腐殖质形成了稳定的多聚体结构,分子间遍布不同直径的空间或空穴,允许有机物尤其是低分子有机物的进入,导致部分化合物可能被固化^[19]。本试验条件下,凹土的加入导致 2 种污染物的解吸均加快, DBP 和 DEHP 在 10.0% 凹土含量土壤中首次解吸率较其在 1.0% 凹土含量土壤中首次解吸率显著增高。

3 结 论

用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型均能较好地拟合 DBP 和 DEHP 在不同凹土含量土壤中的吸附。随凹土含量的增加,土壤对 2 种化合物的吸附强度与吸附容量均呈现下降趋势,吸附等温线的非线性也逐步减弱。

土壤中凹土含量在 1.0% ~ 10.0%, DBP 和 DEHP 在土壤中分别属于弱移动化合物和难移动性化合物,其 K_f 值与土壤有机碳含量呈现正相关关系。

DBP 和 DEHP 在不同凹土含量土壤中解吸均以第 1 次解吸为主,其解吸过程是缓慢的,对环境尤其是地下水的影响有一定的延期性。凹土的加入加快了 DBP 和 DEHP 在土壤中的解吸过程。

致谢: 本试验所用凹土由江苏省凹土资源利用重点实验室钱运华教授提供,特此感谢!

参考文献:

- [1] NET S, SEMPERE R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(7): 4019-4035.
- [2] XU G, LI F S, WANG Q H. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2008, 393(2): 333-340.
- [3] GAO D W, WEN Z D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 986-1001.
- [4] HUANG J H, LIU Y F, WANG X G. Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2008, 160(2): 382-387.
- [5] LIU P, WANG T. Adsorption properties of hyperbranched aliphatic polyester grafted attapulgite towards heavy metal ions [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2007, 149(1): 75-79.
- [6] 司雄元, 王 寅, 陈倩倩, 等. 几种土壤及黏土矿物对多氯联苯吸附特性的研究[J]. *土壤通报*, 2012, 43(2): 315-319.
- [7] WU Y H, SI Y B, ZHOU D M, et al. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 690-696.
- [8] HUANG J, WANG X, JIN Q, et al. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 84(2): 229-236.
- [9] LIU H, ZHANG D, LI M J, et al. Competitive adsorption and transport of phthalate esters in the clay layer of JiangHan plain, China [J]. *Chemosphere*, 2013, 92: 1542-1549.
- [10] MORRICA P, BARBATO F, GIODANO A, et al. Adsorption and desorption of imazosulfuron by soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(12): 6132-6137.
- [11] 孔 泳, 王志良, 倪珺华, 等. 凹凸棒土应用于重金属离子吸附剂的研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(12): 1224-1227.
- [12] JULINOVA M, SLAVIK R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 94(1): 13-24.
- [13] HE L Z, GIELEN G, BOLAN N S, et al. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2015, 35(2): 519-534.
- [14] XIA X H, DAI Z N, ZHANG J. Sorption of phthalate acid esters on black carbon from different sources [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(10): 2858-2864.
- [15] YANG F, WANG M, WANG Z. Sorption behavior of 17 phthalic acid esters on three soils: Effects of pH and dissolved organic matter, sorption coefficient measurement and QSPR study [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 82-89.
- [16] NORTHOTT G L, KEVIN C J. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1103-1110.
- [17] 王艳平, 杨正礼, 李 正, 等. 壬基酚在土壤中的降解和吸附特性[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(8): 1561-1566.
- [18] 崔志强, 张宇峰, 俞 斌, 等. 长三角地区 4 种典型土壤对 Zn 吸附-解吸的特性[J]. *南京工业大学学报*, 2007, 29(2): 20-24.
- [19] GAO B, WANG P, ZHOU H D, et al. Sorption of phthalic acid esters in two kinds of landfill leachates by the carbonaceous sorbents [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 295-301.

(责任编辑:王 妮)