

低分子量有机酸对红壤中硫丹释放动力学的影响

赵振华^{1,2}, 吴玉^{1,2}, 蒋新³, 夏立玲⁴, 倪利晓¹

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098; 3. 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; 4. 南京工业职业技术学院, 南京 210016)

摘要: 采用自行设计的动力学试验装置及平衡振荡试验, 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 α -硫丹(α -endosulfan, α ES)的动力学释放行为。结果表明, 10 mmol/L 的酒石酸和柠檬酸可使 α ES 的释放百分率相对于水和草酸提高 7~18 个百分点, 其中尤以酒石酸的效果最为明显, 但水和草酸对 α ES 的释放能力却不存在显著差异($p > 0.05$), α ES 的释放存在明显的快速和慢速释放期, 特别在前 200 mL 释放较快; 水和草酸对 α ES 的释放动力学数据可由双常数方程和抛物线扩散方程较好描述, 并不是代表简单表面扩散的表观一级动力学方程, 而酒石酸和柠檬酸则更倾向于 Elovich 方程($R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$), 说明对这类立体结构较复杂的有机氯农药来说, 影响其在水相中释放的主导因素已不是简单的颗粒表面扩散机制, 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等多种机制, 使释放动力学的机制更进一步复杂化。

关键词: 有机酸; 硫丹; 动力学; 释放

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3077-05

Effects of Several Low-molecular-weight Organic Acids on the Release Kinetic of Endosulfan from Red Soil

ZHAO Zhen-hua^{1,2}, WU Yu^{1,2}, JIANG Xin³, XIA Li-ling⁴, Ni Li-xiao¹

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Nanjing Institute of Industry Technology, Nanjing 210016, China)

Abstract: The kinetic release behaviors of α -endosulfan from red soil with three kinds of low-molecular-weight organic acids (LMWOA: oxalate, tartrate and citrate) solution and water leaching were investigated by kinetic device designed by ourselves and batch method. The results show that: the release percentage of endosulfan from red soil by tartrate and citrate solution (10 mmol/L) can increase by 7%~18% more than that by distilled water and oxalate solution, especially for tartrate solution. There is no significant difference between distilled water and oxalate solution for the release percentage of endosulfan ($p > 0.05$). There are two stages of quick and slow for the release of endosulfan from red soil, and the leaching speed is quicker especially for the initial 200 mL leaching solution. When using distilled water or oxalate solution as leaching solution, the best equations that described the kinetic release behavior of endosulfan from red soil were parabola diffuse equation and double constant equation, and weren't the apparent first dynamics equation that represented the simple surface diffusion mechanism. The kinetic release behavior of endosulfan in tartrate or citrate leaching system can be described by Elovich equation ($R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$), it implied that the simple surface diffusion mechanism is not the primary factor that effected the release of endosulfan, which three-dimensional molecule structure is complex, from red soil in aqueous phase leaching systems, and it maybe related to the outward diffuse mechanism from soil particle, activation and deactivation function of soil particles surface, the dissolution of soil mineral surface and structure change of inherent organic matter that coating onto the soil mineral surface induced by LMW organic acid. It suggested that the tartrate and citrate induced the complication of the release mechanisms of the pesticides from red soil.

Key words: organic acids; endosulfan; kinetics; release

硫丹(endosulfan)是一种广谱有机氯杀虫剂、杀螨剂,对鳞翅目食叶害虫、小绿叶蝉、茶蚜、黑翅粉虱等主要茶树害虫有较好防治效果,对第一、二代棉铃虫的杀灭有特效,具有触杀、胃毒和熏蒸作用。可通过消化道、皮肤、呼吸道侵入人体,对人和哺乳动物的中枢神经系统和运动中枢、小脑、脑和肝、肾、生殖系统等产生损害。此外,其对鱼类及水生无脊椎动物

具有极高毒性(致毒剂量为 1~10 ng/g),也对很多

收稿日期: 2008-11-07; 修订日期: 2009-04-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07317-007); 国家自然科学基金重点项目(50839002); 浅水湖泊实验室开放基金项目(2007KJ003); 江苏省自然科学基金项目(BK2006169); 河海大学科技创新基金项目

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迁移转化行为, E-mail: zh4000@126.com

微生物具有毒性并影响植物根的渗透性^[1-3]。估计目前全世界硫丹的年产量按原药计在 1×10^4 t 以上,其在地表、表水层、沉积层以及雨水和雪的样本中经常检出,当下雨天数在 4 d 之内,雨水中会有很高浓度的硫丹残留,鱼类透过表水层吸收硫丹后,生物富集系数可达 1000~1344^[4-6],在鱼体内累积可达 1 个多月,其在土壤中的半衰期亦达到 2~3 a 之久^[7]。由于其强持久性、高富集放大性及潜在的高毒性,导致其被国际非政府组织(NGO)提名为持久性有机污染物(POPs)候选物质。

硫丹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滞留行为,前人的研究主要集中于大分子 DOM 对 POPs 迁移行为的影响,作用机制主要在于其对 POPs 的螯合作用^[8-12],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^[13, 14]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%。本研究以自行设计的动力学试验装置及平衡批处理方法,分析了硫丹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。

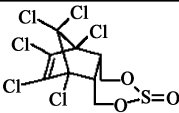
1 材料与方法

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 °C(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 2 次重蒸处理;无水硫酸钠(分析纯),用前过 200 目筛,225 °C 高温处理 4h,密封备用; α -硫丹购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,性质见表 1。

表 1 供试 α -硫丹的一些性质^[15-17]

Table 1 Some properties of the α -endosulfan studied

水中溶解度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	530(25 °C) 320(22 °C)	 <p>立体结构 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$)</p>
$\lg K_{oc}$	3.55	
$\lg K_{ow}$	3.83	
相对分子质量	406.93	

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(30 m \times 320 μm \times 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 °C 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 1 g 硅藻土和 1 g 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 °C,以 20 °C/min 的速度升温至 180 °C,再以 13 °C/min 升至 250 °C,再以 5 °C/min 升高到 280 °C。不分流进样,进样口温度为 220 °C,检测器温度为 300 °C,载气为高纯氮气(99.999%),柱前压为 50 kPa,进样量为 1 μL ,以五氯硝基苯内标控制萃取与纯化过程百分回收率,外标法定量计算。

1.2 动力学研究的材料与方法

1.2.1 供试材料

供试红壤采自中国科学院江西鹰潭红壤生态实验站(5~20 cm)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 1 mm 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 的硫丹标准溶液,以玻璃棒充分搅拌均匀后,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,即制得 1 $\mu\text{g/g}$ 的污染土,密封保存,老化 3 个月以上使用,实验前,测得该污染土中硫丹的浓度为(992 \pm 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。

1.2.2 动力学试验方法

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(上海沪西分析仪器有限公司)。

动力学研究方法:称取 7 g 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 $298\text{ K} \pm 0.5\text{ K}$. 测定时,每 2 支玻璃管合并为一个测样点,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 0.5 g 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,旋转浓缩至 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 GG-ECD 测定,外标法定量,结果表明,该法对硫丹的回收率在 90% ~ 105%,相对标准偏差 3% ~ 8%,满足痕量有机化合物分析的要求.

1.2.3 动态平衡批处理释放研究

称取 0.5 g 1.2.1 中制备的 1 $\mu\text{g/g}$ 污染土于具塞玻璃离心管中,分别加入 15 mL 10 mmol/L (pH 5.5) 的草酸、酒石酸、柠檬酸溶液及蒸馏水,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温摇床上振荡 10 h,静置 2 h 后,以 3 000 r/min 离心 10 min,将上清液移入分液漏斗中,加入 10 μL 10 $\mu\text{g/mL}$ 的五氯硝基苯,充分振荡后,以 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{丙酮}}=10:1$ 萃取液 10 mL 萃取 1 次,然后以 5 mL 的石油醚萃取第 2 次,2 次萃取液合并后旋转浓缩至 1 mL 左右,以硅藻土 SPE 柱净化样品,洗脱,浓缩,氮吹至 1 mL,GG-ECD 测定.离心管中残留的土壤样品再次分别加入 30 mL 上述活化溶液,重复上面的步骤进行第 2 次、第 3 次活化释放试验.

2 结果与分析

2.1 对 αES 的平衡释放试验结果

图 1 显示的是低分子量有机酸对红壤中 αES 的 3 次连续动态平衡振荡处理试验结果.结果表明 αES 在 3 次平衡振荡中总的释放量均低于 2%;前 15 mL 的动态平衡释放量占到了总释放量的 35% 左右,随着平衡释放次数增加,释放率逐渐降低,但降低不显著 ($p > 0.05$),这可能与总释放量普遍较低有关.对照蒸馏水与草酸之间,以及酒石酸和柠檬酸之间对 αES 的释放能力均无显著差异 ($p > 0.05$),而酒石酸和柠檬酸对硫丹的释放能力显著高于蒸馏水 ($p < 0.01$).

2.2 对 αES 的动力学释放速率比较

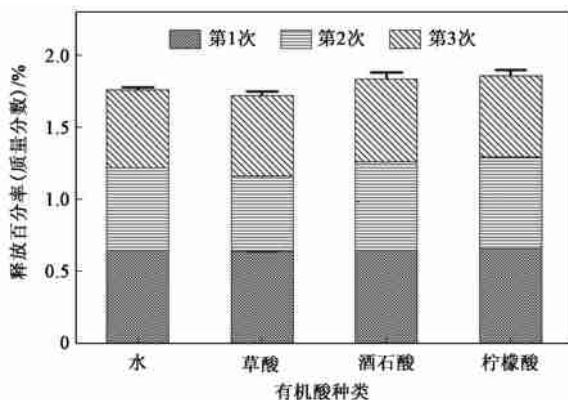


图 1 有机酸对红壤中硫丹的连续平衡释放试验

Fig. 1 Successive equilibrium release of endosulfan from red soil with LMWOA

硫丹在 22 $^{\circ}\text{C}$ 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 的溶解度分别为 325 ng/mL 和 530 ng/mL. 由图 2 可见,水对 αES 的释放速率几乎不发生变化,说明 αES 的释放速率主要受其在水中的分配系数及土壤对其吸附能力影响;草酸和柠檬酸对硫丹的释放模式基本一致,均表现为单峰形曲线,释放速率降低得比较快,当淋洗液达到 200 mL 左右时,释放速率基本达到平衡;酒石酸对其的释放模式表现为双峰形曲线,第 1 个峰形曲线在 80 mL 左右达到最低谷,之后释放速率又猛然升高,直到 320 mL 左右释放速率才逐渐达到稳定.

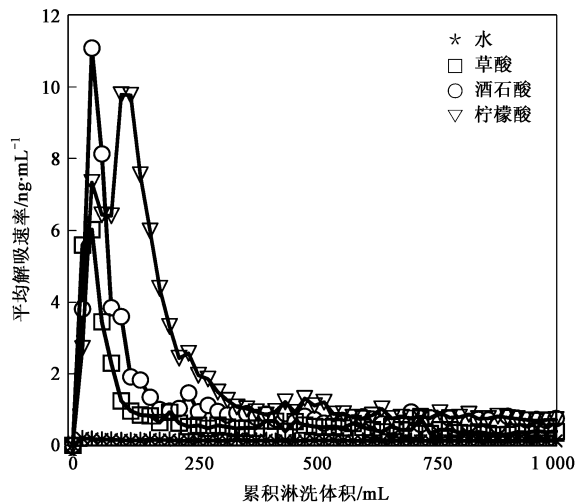


图 2 低分子量有机酸对红壤中硫丹的释放速率

Fig. 2 Release velocity of endosulfan from red soil with LMWOA leaching

2.3 低分子量有机酸对红壤中 αES 累积释放

图 3 为 3 种低分子量有机酸对红壤中 αES 的累积释放图,表 2 为 4 种常见动力学方程对 αES 动力学释放数据的拟合结果,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, S_e 为标准误差^[18].

由图 3 及表 2 可知, 水和草酸对立体结构复杂的 α ES 的释放动力学数据符合双常数方程和抛物线扩散方程, 说明影响其在水相中运移的因素主要由内部扩散及草酸对土壤颗粒表面的溶解造成的表面点位能量分布的不均匀所决定, 涉及到多种扩散机制. 而酒石酸和柠檬酸则更倾向于 Elovich 方程(柠檬酸也可由双常数方程描述, $R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$). 其中 Elovich 方程非常适用于描述反应过程中活化能变化较大的反应, 能够揭示其它动力学方程所忽视的数据的不规则性^[18], 说明该动力学过程涉及的反应机制相对于水和草酸更加复杂.

表 2 2 不同动力学方程中参数的拟合值

Table 2 Fitting value of parameters for different kinetic equations

处理	表观一级动力学方程 $\ln(1 - q/q_{\max}) = -kt$				抛物线扩散方程 $Q_t = a + bt^{1/2}$				Elovich 方程 $Q_t = a + b \ln t$				双常数方程 $Q = at^b$			
	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	145.9	0.0017	0.9747	4.98	-12.2	4.21	0.9926	2.69	-120.1	76.4	0.9032	9.75	1.79	0.09	0.9967	1.79
草酸	108.3	0.0038	0.8766	8.33	15.1	3.17	0.9874	2.66	-70.1	25.6	0.9446	5.58	7.61	0.06	0.9873	2.67
酒石酸	288.0	0.0042	0.9766	11.21	21.0	9.45	0.9174	21.04	-259.4	80.9	0.9845	9.12	17.90	0.06	0.9323	19.04
柠檬酸	178.3	0.0043	0.9173	11.65	25.2	5.38	0.9696	7.07	-126.3	44.7	0.9800	5.74	13.55	0.38	0.9799	5.73

3 讨论

不同低分子量有机酸对 α ES 释放模式的差异, 可能与其结构上的差异, 及其对矿物表面存在的各种形态 α ES 的作用机制不同有关. 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^[19]. 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)则主要是通过对有机氯农药的直接螯合而起作用^[8-12]. 本实验中水和草酸对 α ES 的释放动力学数据符合双常数方程和抛物线扩散方程(并不是代表简单表面扩散的表观一级动力学方程); 而酒石酸和柠檬酸则更倾向于 Elovich 方程(其中柠檬酸也可由双常数方程描述), 说明对这类立体结构较复杂的有机氯农药来说, 影响其在水相中释放的主导因素已不是简单的颗粒表面扩散机制, 还可能涉

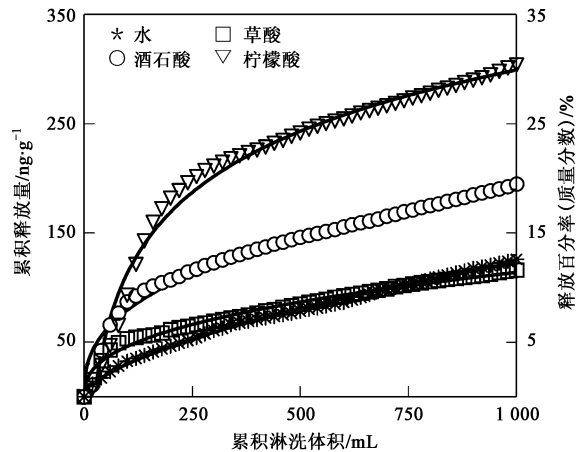


图 3 低分子量有机酸对红壤硫丹的累积释放

Fig. 3 Accumulative release of endosulfan from red soil with LMWVOA leaching

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等多种机制, 使释放动力学机制更进一步复杂化.

通过对平衡振荡处理及动力学释放试验结果的比较可以发现, 前者对于硫丹的释放量远远低于动力学释放量, 且 3 次连续释放量间差异不显著, 区别就在于后者可以将释放出的 α ES 相对迅速带离反应体系, 类似于自然环境中的淋洗或植物对目标物的吸收. 低分子量有机酸在反应体系中的作用对固有有机质结合态 α ES 的作用既有解锁作用, 也有闭锁作用, 如果活化后的 α ES 未离开反应体系(如平衡振荡试验), 将可能很快又被闭锁结合, 致使体系中游离态 α ES 含量减少, 分子体积较小的草酸以解锁和闭锁机制占主导, 而分子体积较大的酒石酸和柠檬酸则以类似于大分子可溶性有机质(DOM)的螯合作用及解锁机制占主导, 可相对避免释放出来的 α ES 再次被闭锁, 其中尤以酒石酸的作用显著, 因此, 它们对 α ES 的释放量远高于草酸和水. 同时, 也说明模拟自然体系中的动力学释放行为时所采取的

方式不同,所得到的结果有可能出现较大差异.

4 结论

(1) 水和草酸对 α ES 的释放动力学数据基本上可由双常数方程和抛物线扩散方程描述(并不是代表简单表面扩散的表现一级动力学方程);而酒石酸和柠檬酸则更倾向于 Elovich 方程(其中柠檬酸也可由双常数方程描述, $R^2 > 0.99$, $p < 0.0001$). 草酸的引入并未增加 α ES 的释放,而酒石酸和柠檬酸则较大幅度增加了 α ES 的释放(释放百分率相对于水增加了 7~18 个百分点,其中尤以酒石酸的作用显著).说明对这类立体结构较复杂的有机氯农药来说,影响其在水相中释放的主导因素已不是简单的颗粒表面扩散机制,还可能涉及到其它多种反应机制,使释放动力学机制更进一步复杂化.

(2) 从平均释放速率来看, α ES 在蒸馏水淋洗体系中的释放速率几乎不发生变化;草酸和柠檬酸对 α ES 的释放模式均表现为单峰形曲线,释放速率降低得比较快,当淋洗液达到 200 mL 左右时,释放速率基本达到平衡;酒石酸对其释放模式表现为双峰形曲线,第 1 个峰形曲线在 100 mL 左右达到最低谷,之后释放速率又猛然升高,直到 360 mL 左右释放速率才逐渐达到稳定.

(3) α ES 在低分子量有机酸影响下的 3 次平衡振荡试验中总的释放量均低于 2%,远低于动力学释放结果;前 15 mL 的动态平衡释放量占到了总释放量的 35% 左右;随着平衡释放次数增加,释放率逐渐降低,但差异不显著.对照蒸馏水与草酸之间以及酒石酸和柠檬酸之间对 α ES 的释放能力均无显著差异($p > 0.05$),而酒石酸和柠檬酸对 α ES 的释放能力显著高于蒸馏水($p < 0.01$).

参考文献:

[1] Hussien A, Westbam R, Megersa N, *et al.* Development of a pressurized liquid extraction and clean-up procedure for the determination of [α]-endosulfan, [β]-endosulfan and endosulfan sulfate in aged contaminated Ethiopian soils [J]. *J Chromatogr A*, 2006, **1103**(2): 202-210.

[2] Kumar M, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(7): 1064-1077.

[3] Mishra R, Shukla S P. Effects of endosulfan on bioenergetic properties of skeletal muscle mitochondria from the freshwater catfish (*Clarias batrachus*) [J]. *Comp Biochem Physiol C Comp Pharmacol Toxicol*, 1995, **112**(2): 153-161.

[4] Vorkamp K, Rigét F, Glasius M, *et al.* Chlorobenzenes, chlorinated pesticides, coplanar chlorobiphenyls and other organochlorine compounds in Greenland biota [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **331**(1-3): 157-175.

[5] Schimmel S C. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan by estuarine animals [A]. In: Mayer F L, Hamelink J L. *Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation*. Amer Soc [C]. Testing Materials, 1977. 241.

[6] Ernst W. Determination of the bioconcentration potential of marine organisms — A steady state approach [J]. *Chemosphere*, 1977, **6**(11): 731.

[7] Gargolli S D. *Dictionary of Substances and Their Effects (DOSE, 3rd Electronic Edition)* [M]. London: Royal Society of Chemistry, 2005.

[8] Hassett J P, Anderson M A. Effects of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river- and sewage-borne particles [J]. *Water Res*, 1982, **16**(5): 684-686.

[9] Landrum P F, Nihart S R, Eadie B J, *et al.* Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters [J]. *Environ Sci Technol*, 1984, **18**(3): 187-192.

[10] Chiou C T, Kile D E, Brinton T I, *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): 1234-1234.

[11] 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.

[12] 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 Humic Fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(7): 1254-1258.

[13] White J C, Mattina M I, Lee W Y, *et al.* Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered *p, p'*-DDE by *Cucurbita pepo* [J]. *Environ Pollut*, 2003, **124**(1): 74-80.

[14] White J C, Kottler B D. Citrate-mediated increase in the uptake of weathered *p, p'*-DDE residues by plants [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2002, **21**: 550-556.

[15] ATSDR. Toxicological profile for endosulfan [R]. 2000.

[16] Mackay D, Shui W, Ma K. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic chemicals* [M]. Lewis Publishers, CRC Press, USA, 1997.

[17] Sharat G. *The Dictionary of Substances and their Effects* [M]. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1999.

[18] 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.

[19] Yang Y, Ratte D, Smets B F, *et al.* Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(8): 1013-1021.