

壬基酚在土壤中的降解和吸附特性

王艳平, 杨正礼*, 李 正, 任海静

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘 要 采用室内模拟试验,研究了壬基酚(NP)在3种土壤中的降解和吸附特性。结果表明,NP在土壤中的降解分为快速和慢速降解阶段,半衰期分别为6.74~9.72 d和70.02~78.77 d。降解前期3种土壤中的降解速率相差较大,依次为黑龙江黑土>北京潮土>广西红壤,与土壤有机质含量相一致,随培养时间推移,降解速率差异减小。NP在土壤中具有不同结合状态及异构体降解性不同可能是出现慢速降解阶段的主要原因。土壤对NP的吸附较为符合Linear等温吸附方程($r \geq 0.9686$),黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤中吸附常数 K_d 值分别为65.52、31.66和32.71,黑龙江黑土对NP的吸附最强,广西红壤和北京潮土的吸附能力较为接近。各土壤理化性质参数中,以土壤有机质含量对NP吸附的影响最大($r=0.9950$),阳离子交换量对吸附也有一定影响,粘粒含量和pH对吸附的影响较小。NP在3种土壤中的有机碳吸附常数 K_{oc} 在3696.22~4334.51之间,移动性很弱,吸附自由能变化均小于40 kJ·mol⁻¹,NP在土壤中的吸附以物理吸附为主。

关键词 壬基酚;土壤;降解;吸附

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)08-1561-06

Degradation and Adsorption of Nonylphenol in Soils

WANG Yan-ping, YANG Zheng-li*, LI Zheng, REN Hai-jing

(Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract Nonylphenol(NP) as one degradation intermediate of widely used nonionic surfactants occurs widespread in the environment. The objective of this study is to quantify degradation and adsorption of NP in three soils using the thermostatic cultivation approach and the batch equilibrium approach, respectively. It was showed that the degradation of NP was divided into fast-degradation phase and slow-degradation phase, and the degradation half-lives($t_{1/2}$) in these two phases were 6.74~9.72 d and 70.02~78.77 d in different soils, respectively. The degradation rates of three soils was different in the early degradation phase, following order: Heilongjiang black soil>Beijing fluvo-aquic soil>Guangxi red soil, which was consistent with the soil organic matter content. However, the gap among three degradation rates narrowing with the cultivation time going on. The different combination states of NP with soils and different degradabilities of various NP isomers might be the main reason for the occurrence of slow degradation phase. The adsorption of NP in three soils was tested with six different initial concentrations resulted in linearly fitted isotherms with adsorption constant(K_d) ranged from 31.66 to 65.52. NP was most easily adsorbed by the Heilongjiang black soil. Adsorption of NP was primarily related to soil organic matter content. Since K_{oc} ranged from 3696.22 to 4334.51 in three soils, NP was not easy to migrate in soil. The adsorption of NP by soil belonged to physisorption with changes of free energy less than 40 kJ·mol⁻¹.

Keywords nonylphenol; soil; degradation; adsorption

壬基酚(NP)是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙醚(NPEOn)的合成原料及降解产物。NPEOn作为洗涤剂、乳化剂、润湿剂、扩散剂、稳定剂等助剂,被广泛应用于工业(如纺织、塑料、造纸、冶金、石油等)、农

业(杀虫剂)和日常生活(洗涤剂、家用洗化用品)领域。与母体相比,由于NP较难继续降解^[1],毒性增加^[2],亲脂性增强,易在沉积物及生物体中富集^[3],且具有内分泌干扰作用^[4-5]。

目前,国外已有一些关于NP在污泥回用土壤中归趋行为的报道^[6-9],而国内在此方面的研究较少^[10-11]。本研究采用室内试验,对NP在土壤中的降解及吸附特性进行分析,旨在为评价其在环境中的安全性提供科学依据。

收稿日期 2011-02-16

基金项目 国家科技基础性工作专项(2007FY210200)

作者简介 王艳平(1984—),女,山东聊城人,硕士生,主要从事农业有机污染控制研究。E-mail: yanpingsd@126.com

*通讯作者 杨正礼 E-mail: yangzli426@126.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:采取黑龙江、北京、广西3地试验田的0~20 cm耕层土壤,经分析未检出壬基酚。3种土壤在室温下自然风干,去除杂物,研磨,过2 mm筛备用。其理化性质见表1。

试剂:壬基酚(NP)为多种同分异构体的混合标准品(Sigma-Aldrich公司);丙酮、乙腈、甲苯、甲醇(HPLC级,安徽时联);无水硫酸钠、氯化钙、叠氮化钠等为分析纯。

仪器设备:Agilent 1200液相色谱仪(Agilent,美国);API 3200质谱仪(AB SCIEX,美国);恒温振荡器;恒温培养箱;超声波清洗器;自动平衡离心机(配备50 mL的聚四氟乙烯具盖离心管);ATC-032旋转蒸发仪(Buchi,瑞士);固相萃取装置,固相萃取复合柱ENVI™ Carb /PSA(Supelco, 600 mg, 6 mL, 美国);C18固相萃取柱,氮吹仪,0.22 μm滤膜。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤降解试验

分别称取3种土壤各50.00 g于250 mL的三角瓶中,加入10 mL一定浓度NP的甲醇溶液,充分摇匀后置于通风橱中至甲醇完全挥发,制得NP初始浓度为40.00 mg·kg⁻¹的储备土样。再分别称取3种土壤390.00 g于3组1 L的三角瓶中,加入10.00 g储备土样,充分摇匀,使NP的初始浓度为1.00 mg·kg⁻¹,调节土壤含水量约至田间持水量的60%,用棉塞将瓶口塞紧,于培养箱中25℃避光培养,定期取样测定土壤中NP的含量。培养期间,通过称重维持土壤含水量。每组设3个平行。

定期准确称取10.00 g湿土,经无水硫酸钠干燥、研碎后,用丙酮超声提取,4 000 r·min⁻¹离心10 min,上清液转至鸡心瓶,40℃水浴旋转蒸发近干,缓慢氮气吹干,用3 mL乙腈/甲苯(3:1, V/V)溶解鸡心瓶中的样品,将溶解液自然流过已用15 mL乙腈/甲苯(3:1, V/V)活化的NH₃复合固相萃取柱,再用15 mL乙

腈/甲苯(3:1, V/V)淋洗固相萃取柱,洗脱液一起收集于另一鸡心瓶中,再次旋转蒸发近干、氮气吹干,用5 mL流动相甲醇定容,过0.22 μm滤膜后,供HPLC-MS/MS分析。同时测定土壤含水量,最终结果以干土记。该方法对土样中NP的回收率为78%~96%,相对标准偏差为2.3%~5.7%。

1.2.2 土壤吸附试验

称取供试土样5.00 g于50 mL的离心管中,加入浓度为0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mg·L⁻¹的NP标准溶液(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂介质,含0.01 mol·L⁻¹的NaN₃作为生物抑制剂)25 mL,拧紧盖子,置于恒温振荡器中,于25℃下避光振荡24 h,振荡4 000 r·min⁻¹离心10 min,将上清液通过C18固相萃取柱(事先用10 mL二氯甲烷/甲醇(80:20, V/V)、10 mL甲醇、10 mL超纯水依次活化),用5 mL甲醇/超纯水(1:9, V/V)淋洗小柱,然后抽干小柱,再用10 mL二氯甲烷/甲醇(80:20, V/V)洗脱,洗脱液转至鸡心瓶中,旋蒸近干、氮气吹干,用5 mL流动相甲醇定容,过0.22 μm滤膜后,供HPLC-MS/MS分析。

根据吸附前后溶液中浓度的变化计算平衡时土壤中的吸附量(事先利用潮土进行预试验,振荡完毕离心后,分别测定上清液和土壤中NP的含量,得到的实测值与计算值经t检验无差异),绘制吸附等温线。每个处理设置3个平行。该方法对水样中NP的回收率为82%~99%,相对标准偏差为1.8%~6.4%。

1.2.3 测定方法

色谱条件:色谱柱为Agilent ZORBAX RX-C18柱(150×2.1 mm, 4.5 μm);柱温25℃;流动相为甲醇:10 mmol·L⁻¹乙酸铵=9:1;流速为0.2 mL·min⁻¹,进样量10 μL。

质谱条件:电喷雾(ESI)离子源,多反应监测(MRM)负离子扫描;离子源温度(TEM)400℃;电喷雾电压(IS)4 500 V;去簇电压(DP)126 V;入口电压(EP)10 V;出口电压(CXP)17 V;辅助气1压力(GAS1)40 kPa,辅助气2压力(GAS2)40 kPa;气帘气压力(CUR)20 kPa,碰撞气压力(CAD)5 kPa。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the studied soil

土壤类型	OM/%	pH	CEC/cmole(+)·kg ⁻¹	<0.002 mm 粘粒含量/%	0.05~0.002 mm 粉粒含量/%	>0.05 mm 砂粒含量/%
黑龙江黑土	3.06	7.52	24.22	35.81	49.07	15.13
北京潮土	1.44	8.86	18.18	11.20	61.41	27.39
广西红壤	1.30	6.31	9.57	45.39	44.15	10.46

注:OM为土壤有机质含量,CEC为阳离子交换量。

定性分析 采用样品与标准品的保留时间及特征离子对照来定性。NP 标准物质的提取离子色谱图见图 1 特征离子为 219.5/133.2。

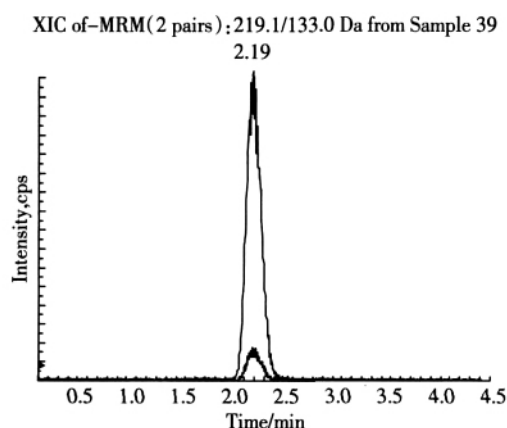


图 1 NP 标准物的提取离子色谱图

Figure 1 Extracted ion chromatogram of NP standard substances

定量分析 采用标准曲线外标定量。配制浓度系列为 0.002 5、0.005、0.025、0.05、0.25 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ NP 标准工作液,用 HPLC-MS/MS 方法检测,绘制标准曲线,得 NP 的标准曲线为

$$y = 4.09 \times 10^6 x + 2.27 \times 10^3 (r = 0.9949)$$

检出限 取信噪比(S/N)等于 3 所对应的待测物浓度作为检出限,该方法对 NP 的检出限为 $0.6 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 NP 在土壤中的降解

土壤降解作用是土壤中有有机污染物消失的重要途径之一,对减少有机污染物对环境的影响具有重要作用。图 2 给出了 3 种土壤中 NP 随时间变化的残留率,可见 NP 在 3 种土壤中的降解趋势相似,0~10 d 内降解迅速,然后缓慢降解。60 d 内 NP 在黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤中的去除率分别达到 80.73%、74.96%和 70.28%,降解率大小为黑龙江黑土>北京潮土>广西红壤,这可能是不同土壤的有机质含量不同,微生物活性不同引起的^[12]。

参考翟洪艳等^[13]结论,将 NP 在土壤中的降解分为快速降解阶段和慢速降解阶段(以 10 d 为界,分为 0~10 d 和 10~60 d 两段),分别用一级动力学($C_t = C_0 e^{-k_1 t}$)进行拟合,数据见表 2。NP 在快速和慢速降解阶段均能很好地符合一级动力学方程(相关系数 $r \geq 0.9582$)。黑土、潮土和红壤中 NP 在快速降解阶段的半衰期分别为 6.74、8.40 d 和 9.72 d,在慢速阶段的半衰期分别为 70.02、71.46 d 和 78.77 d,快速降解阶段

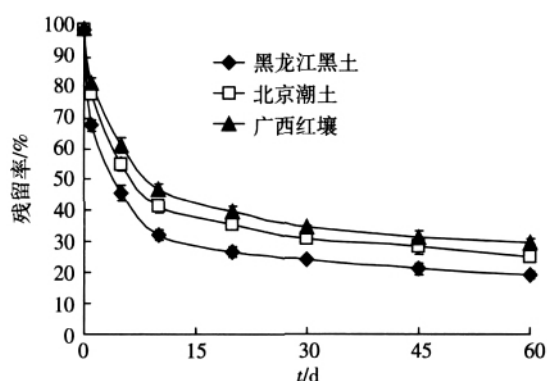


图 2 土壤中 NP 的降解残留率

Figure 2 Remaining percentage of NP in soils

表 2 NP 在 3 种土壤中降解的动力学数据

Table 2 The dynamic data of degradation of NP in various soils

		$\ln C = -k_1 t + B$	r	$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$
黑龙江黑土	快速阶段	$\ln C = -0.1029t - 0.1673$	0.9612	6.74
	慢速阶段	$\ln C = -0.0099t - 1.0894$	0.9780	70.02
北京潮土	快速阶段	$\ln C = -0.0825t - 0.1045$	0.9747	8.40
	慢速阶段	$\ln C = -0.00975t - 0.8254$	0.9843	71.46
广西红壤	快速阶段	$\ln C = -0.0713t - 0.0811$	0.9808	9.72
	慢速阶段	$\ln C = -0.0088t - 0.7329$	0.9582	78.77

的降解速率常数(k_1)分别是慢速阶段的 10.39、8.51 倍和 8.10 倍。比较 NP 在 3 种土壤的降解速度可以发现,快速降解阶段 3 种土壤中降解速度相差较大,降解能力为黑龙江黑土>北京潮土>广西红壤,慢速降解阶段 3 种土壤中降解速度的差异则相对较小。这可能是由于随着培养时间的推移,土壤中有有机质等营养成分不断被微生物消耗而趋于一致,微生物数量及活性趋于一致。

慢速降解阶段的出现说明当 NP 降低到一定浓度以后,降解速率变慢,很难继续降解,持久性增强。翟洪艳等^[13]研究 NP 海河沉积物中的降解状况时也出现慢速降解阶段,他们认为沉积物是高度不均一介质,NP 在沉积物中以不同的结合状态存在是出现慢速降解阶段的主要原因。同样,土壤也是高度不均一介质,NP 在土壤中有不同结合状态,一部分结合在能量较高弱的点位,相对易解吸、易被微生物利用;一部分结合在能量较高的点位,不易解吸、不易被微生物利用,形成持久残留。另外,已有大量研究表明^[14-16],壬基酚的不同异构体,生物降解性与其壬基取代基的链长、支链大小和数目具有相关性。本研究所用 NP 为多种同分异构体的混合标准品,慢速降解阶段的出现可能与后期残留的 NP 为难降解的同分异构体有关。

2.2 NP 在土壤中的吸附

2.2.1 吸附等温线

试验结果表明,当溶液中 NP 初始浓度在 $0.10 \sim 10.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,经计算,NP 在黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤中的平衡浓度分别是 $0.38 \sim 46.09$ 、 $0.30 \sim 43.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.34 \sim 44.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,3 种土壤对农药的吸附总量均随初始浓度的增加而增加,见图 3。

Düring 等^[17]研究了 NP 在 51 种陆地土壤上的吸附行为,结果表明 NP 的吸附等温线都符合 Linear 吸附等温线;Hou 等^[18]研究也表明 NP 在土壤中的吸附符合 Linear 吸附等温线。本文利用 Linear 吸附等温方程对数据进行拟合,结果见表 2。

由表 2 可知,黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤对

NP 的吸附均能较好地符合 Linear 方程($r \geq 0.9686$),吸附系数 K_d 分别为 65.52、31.66 和 32.71,黑龙江土壤对 NP 的吸附能力最强,北京潮土和广西红壤的差异性不大。

表 2 NP 在 3 种土壤中吸附等温线方程

Table 2 Linear isotherms for NP adsorption in various soils

	吸附方程	K_d	r
黑龙江黑土	$C_s=65.52 C_w-4.8485$	65.52	0.9918
北京潮土	$C_s=31.661 C_w-3.839$	31.66	0.9686
广西红壤	$C_s=32.705 C_w-2.9529$	32.71	0.9843

注 C_s 为土壤的吸附浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_w 为溶液中的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_d 为吸附系数。

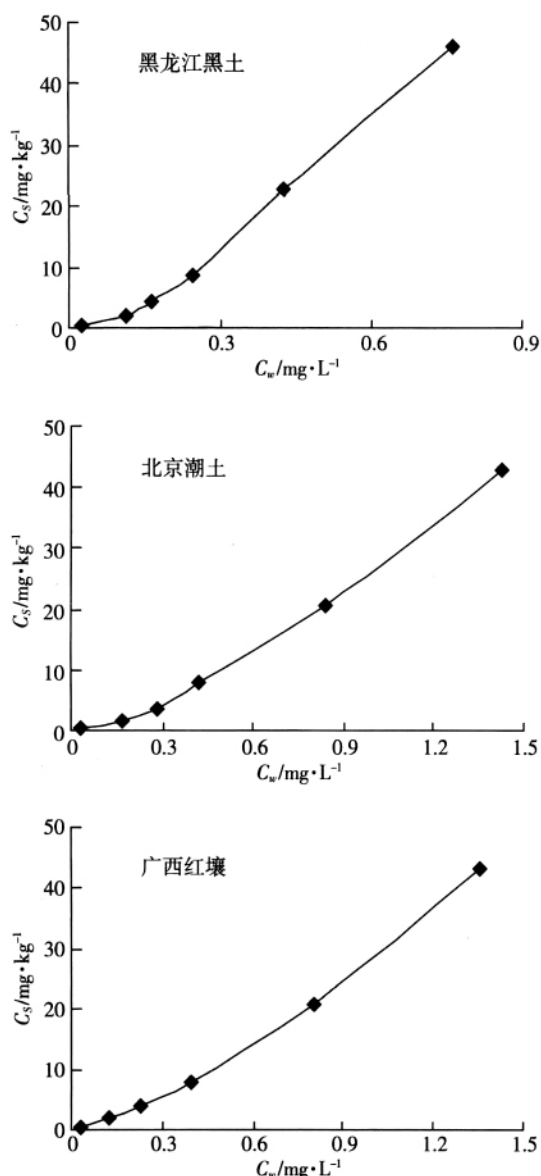


图 3 NP 在 3 种土壤中的吸附曲线

Figure 3 The adsorption of NP in various soils

2.2.2 土壤性质对吸附的影响

有机物在土壤中的吸附能力与有机物性质、土壤理化性质有关。对于非离子型有机物,由于疏水键和范德华力的作用,土壤有机质对有机物吸附的影响非常重要,但当其含量较低时,土壤其他性质,如粘粒含量、pH 和阳离子交换量也是应考虑的影响因素^[19]。将 NP 在 3 种土壤中的吸附系数与各类土壤的有机质含量、pH、粘粒含量和 CEC 等因素进行回归分析,结果见图 4。土壤有机质含量对吸附的影响最大($r^2=0.99$),阳离子交换量对吸附有一定影响,而粘粒含量和 pH 对吸附的影响较小。

2.2.3 土壤有机碳吸附常数 K_{OC} 与有机物的移动性

有机碳吸附常数 K_{OC} 作为评价土壤对有机物吸附能力的一个指标,是评价非离子化合物在土壤中移动性的一个关键因子。 K_{OC} 一般可通过土壤吸附常数得到: $K_{OC}=100K_f/(OM\%/1.724)$ (式中 1.724 是土壤有机质和有机碳含量之间的换算系数)。经计算,3 种土壤的 K_{OC} 在 3 696.22~4 334.51 之间(见表 3)。3 种土壤得到的 K_{OC} 相差较大,表明不仅是有机质的含量,而且有机质的组成、结构对 NP 的吸附也有影响。也表明土壤有机质不是影响吸附的唯一因素,其他土壤性质对吸附也有一定影响。

参照 McCall 等方法^[20],采用土壤有机碳吸附常数 K_{OC} 值对化合物在土壤中的移动性能进行分类(表 4)。NP 在 3 种土壤中的 K_{OC} 在 2 000~5 000 范围内,表明 NP 在土壤中的移动性很弱。

2.2.4 NP 在 3 种土壤中吸附自由能的变化

土壤吸附自由能是反映土壤吸附特性的重要参数。一般来说,当自由能变化的绝对值 $<40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,为物理吸附,反之为化学吸附。吸附自由能变化计

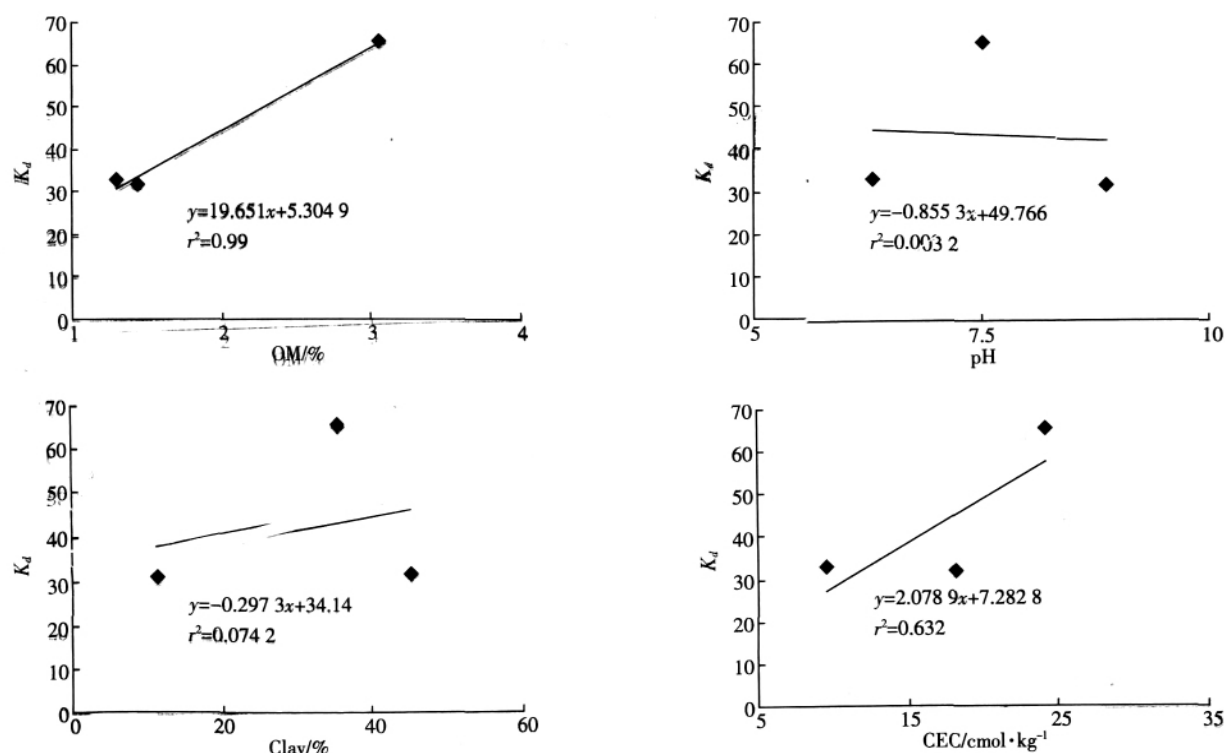


图4 土壤性质与吸附常数之间的相关性

Figure 4 The correlation between K_d and OM, pH, clay and CEC

表3 NP在3种土壤上的有机碳吸附常数和吸附自由能变化

Table 3 K_{OC} values and changes of free energy of NP in various soils

	OM/%	K_d	K_{OM}	K_{OC}	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$
黑龙江黑土	3.06	65.52	2 143.98	3 696.22	-19.00
北京潮土	1.44	31.66	2 194.04	3 782.53	-19.06
广西红壤	1.30	32.71	2 514.22	4 334.51	-19.39

表4 化合物 K_{OC} 值与其在土壤中的移动性的关系Table 4 Relationship between K_{OC} values of compound and its mobility in soils

分类级别	K_{OC}	移动性
1	0~50	很强
2	50~150	强
3	150~500	中等
4	500~2 000	弱
5	2 000~5 000	很弱
6	>5 000	难移动

算公式为: $\Delta G = -RT \ln K_{OM}$

式中: $R=8.314 kJ \cdot mol^{-1}$; T 为温度; K_{OM} 为有机质吸附常数 $K_{OM}=100K_d/OM\%$ 。

3种土壤对NP吸附的自由能变化均小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$ (见表3), 因此以物理吸附为主。

3 结论

NP在3种土壤中的降解趋势均为前期快, 后期慢。黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤中NP在快速降解阶段的半衰期分别为6.74、8.40 d和9.72 d, 在慢速阶段的半衰期分别为70.02、71.46 d和78.77 d, 快速阶段的降解速率是慢速阶段的8~10倍。从降解全过程来看, 降解前期3种土壤中的降解速率相差较大, 依次为黑龙江黑土>北京潮土>广西红壤, 与土壤有机质含量相一致。随培养时间推移, 降解速率差异减小。NP在土壤中具有不同结合状态, 及不同异构体降解性不同可能是出现慢速降解阶段的主要原因。慢速降解阶段的出现说明当NP降低到一定浓度后很难继续降解, 持久性增强。

土壤对NP的吸附较为符合Linear等温吸附方程($r \geq 0.9686$)。黑龙江黑土、北京潮土和广西红壤中的吸附常数 K_d 值分别为65.52、31.66和32.71, 黑龙江黑土对NP的吸附最强, 广西红壤和北京潮土的吸附能力较为接近。各土壤理化性质参数中, 土壤有机质含量对NP吸附的影响最大($r=0.9950$), 阳离子交换量对吸附有一定影响, 粘粒含量和pH对吸附的影响较小。NP在3种土壤中的有机碳吸附常数 K_{OC} 在

3 696.22~4 334.51 之间, 移动性很弱。吸附自由能变化均小于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 NP 在土壤中的吸附以物理吸附为主。

参考文献:

- [1] Naylor C G, Staples C A, Klecka G M, et al. Biodegradation of [^{14}C] ring-labeled nonylphenol ethoxylate [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2006, 51 :11-20.
- [2] 吴 伟, 瞿建宏, 陈家长, 等. 壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物对水生生物的毒理效应[J]. 湛江海洋大学学报, 2003, 23(4) :39-44.
WU Wei, QU Jian-hong, CHEN Jia-zhang, et al. Toxic effects of nonylphenol ethoxylates and its degradation product on aquatic organisms[J]. *Journal of Zhanjiang Ocean University*, 2003, 23(4) :39-44.
- [3] 范奇元, 金 泰, 将学之, 等. 我国部分地区环境中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(11) :1372-1373.
FAN Qi-yuan, JIN Tai, JIANG Xue-zhi, et al. The detection of nonylphenol in some regions environment in China [J]. *China Public Health*, 2002, 18(11) :1372-1373.
- [4] Nice H E. Sperm motility in the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) is affected by nonylphenol [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50 :1668-1674.
- [5] 夏继刚, 牛翠娟, 高 颖, 等. 壬基酚长期暴露对斑马鱼雄鱼第二性征、精子活力的影响[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(1) :44-49.
XIA Ji-gang, NIU Cui-juan, GAO Ying, et al. Effects of long-term exposure to nonylphenol on secondary sexual characteristics and sperm motility of male Zebra fish (*Brachydanio rerio*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(1) :44-49.
- [6] Topp E, Starratt A. Rapid mineralization of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in soil[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19 (2) :313-318.
- [7] Roberts P, Roberts J P, Jones D L. Behaviour of the endocrine disrupting chemical nonylphenol in soil: Assessing the risk associated with spreading contaminated waste to land[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38 :1812-1822.
- [8] Kouloumbos V N, Schäffer A, Corvini P F-X. Impact of sewage sludge conditioning and dewatering on the fate of nonylphenol in sludge-amended soils[J]. *Water Research*, 2008, 42 :3941-3951.
- [9] Zhang H, Michael Spittler, Klaus Guenther, et al. Degradation of a chiral nonylphenol isomer in two agricultural soils[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 :1904-1910.
- [10] 沈 钢, 余 刚, 张祖麟. 壬基酚及其短链聚氧乙烯醚在污泥和土壤中的存在和降解[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(4) :263-267.
SHEN Gang, YU Gang, ZHANG Zu-lin. Occurrence and degradation of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge and soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2004, 26(4) :263-267.
- [11] 乔玉霜, 张 晶, 杨 敏, 等. 壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚在土壤中的降解研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4) :869-873.
QIAO Yu-shuang, ZHANG Jing, YANG Min, et al. Degradation of nonylphenol and short chain nonylphenol polyethoxylates in soil[J]. *Environ Sci*, 2008, 29(4) :869-873.
- [12] 赵 华, 吴 珉, 彭金波. 灭多威在土壤中的吸附、移动及降解行为[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(4) :287-290.
ZHAO Hua, WU Min, PENG Jin-bo. On the adsorption, mobility and degradation of methomyl in soils[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008, 20(4) :287-290.
- [13] 翟洪艳, 于 泳, 孙洪文. 壬基酚在海河沉积物中的耗氧和厌氧降解[J]. 环境化学, 2007, 26(6) :725-729.
ZHAI Hong-yan, YU Yong, SUN Hong-wen. Aerobic and anaerobic biodegradation of nonylphenol in Haihe sediments[J]. *Environ Chem*, 2007, 26(6) :725-729.
- [14] Thiele B, Heinke V, Kleist E, et al. Contribution to the structural elucidation of 10 isomers of technical p-nonylphenol[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 :3405-3411.
- [15] Telscher M J H, Schuller U, Schmidt B, et al. Occurrence of a nitro-metabolite of a defined nonylphenol isomer in soil/sewage sludge mixtures[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 :7896-7900.
- [16] 郝瑞霞, 赵 曼, 陈 曦, 等. 壬基酚同分异构体生物降解性与其结构相关性[J]. 现代化工, 2007, 27(增 1) :231-234.
HAO Rui-xia, ZHAO Man, CHEN Xi, et al. Relativity between biodegradability and nonyl branches structure for nonylphenol isomers[J]. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(Suppl 1) :231-234.
- [17] Düring R A, Krahe S, Gäth S. Sorption behavior of nonylphenol in terrestrial soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 :4052-4057.
- [18] Hou Shao-gang, Sun Hong-wen, Gao Yuan. Sorption of small metabolites of nonylphenol polyethoxylates in single and complex systems on aquatic suspended particulate matter [J]. *Chemosphere*, 2006, 63 :31-38.
- [19] 郑立庆, 方 娜, 周庆祥, 等. 农药在土壤中的吸附及其影响因素[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(21) :6573-6575.
ZHENG Li-qing, FANG Na, ZHOU Qing-xiang, et al. Absorption of the pesticides in soils and its influencing factors[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2007, 35(21) :6573-6575.
- [20] McCall P J, Laskowski D A, Swmann R L. Test protocols for environmental fate and movement of toxicants[R]. Washington D C :Proceedings of symposium of AOAC, 1980 :89-109.