

水溶性腐植酸对石英砂负载氧化铁吸附苯并三唑的影响

赵晓丽^{1,2}, 毕二平^{1*}

(1.中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2.西南油气田分公司采气工程研究院, 四川 广汉 618300)

摘要:水溶性腐植酸(DHA)对环境中污染物的吸附有重要影响。通过批实验研究了阳离子类型、DHA 浓度等因素对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 和苯并三唑(BTA)的影响。结果表明:在溶液 pH 为 6.0 时,静电作用在石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的过程中起重要作用, Freundlich 模型能很好地描述石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附; DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响程度与 DHA 浓度和电解质类型有关, 当 DHA 浓度在 0~15.68 mg·L⁻¹ 范围时, 在以 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 为背景电解质的溶液中, DHA 浓度越大, 其促进 BTA 吸附越明显; DHA 通过累积吸附作用, 促进石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附; 在不同的电解质溶液中, 石英砂负载氧化铁对 DHA 的吸附量不同, 从而对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响也不同。

关键词:水溶性腐植酸; 苯并三唑; 石英砂负载氧化铁; 吸附

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)06-1196-06 doi:10.11654/jaes.2015.06.025

Effect of Dissolvable Humic Acid on Benzotriazole Sorption by Iron Oxide Coated Quartz Sands

ZHAO Xiao-li^{1,2}, BI Er-ping^{1*}

(1.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2.Gas Production Engineering Research Institute, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Guanghan 618300, China)

Abstract: Dissolvable humic acid(DHA) plays an important role in sorption of pollutants in the environment. The effects of cation type and DHA concentration on sorption of DHA and benzotriazole(BTA) on iron oxide coated quartz sands(IOCQS) were studied using batch experiments. At the solution pH 6.0, electrostatic interaction plays an important role in the sorption of DHA by IOCQS. The isotherms of BTA sorption by IOCQS could be well described by Freundlich model. The effect of DHA on sorption of BTA was strongly determined by DHA concentration and electrolyte type. At 0~15.68 mg·L⁻¹ of DHA concentration, DHA enhanced sorption of BTA on IOCQS in 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ solution. Such enhancement was mainly resulted from cumulative sorption. Under different background electrolytes, the amount of adsorbed DHA was different, and the effect of DHA on BTA sorption by IOCQS was consequently different.

Keywords: dissolvable humic acid; benzotriazole; iron oxide coated quartz sands(IOCQS); sorption

铁氧化物在自然环境中广泛分布, 它们极高的比表面积和表面电荷, 对环境中污染物的吸附与迁移均有极其重要的影响, 因此在污染治理中常被用作吸附剂^[1-2]。但它们是易水解的、松散的和无定形的絮凝物质, 难于固液分离, 使其在污染治理中受到一定的限制。石英砂是硅酸盐矿物, 比较稳定, 在石英砂表面由于机械作用所产生的空穴以及其外形特征为铁氧化物的负载提供了可能。将铁氧化物负载在石英砂表

面解决了难于固液分离的难题。

苯并三唑(BTA)由一个苯环和另一个作为取代基直接与其键合的含有三个氮原子的五元环所构成, 其水溶解度高达 28 g·L⁻¹, 很容易进入水体, 其稳定性较高, 在自然环境或者紫外环境中很难被氧化分解, 导致苯并三唑在环境中会长期存在。苯并三唑常被用于缓蚀剂、防冻剂、紫外吸收剂、照相防灰防雾剂、洗涤用品等的添加剂, 而且还被用作农作物生长调节剂和杀菌剂等^[3-4]。由于 BTA 使用的广泛性和性质的稳定性, 在环境中 BTA 广泛存在, 在一些飞机场的地下水中检测到其浓度高达 126 mg·L⁻¹^[5]。它会引起动物的癌变和变异^[6], 对微生物有毒性^[3], 会强烈地影响环境中的微生物量, 从而影响微生物对其他有机污染物

收稿日期: 2014-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172223)

作者简介: 赵晓丽(1986—), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 从事地下水污染研究。E-mail: xlzhaony@163.com

* 通信作者: 毕二平 E-mail: bi@cugb.edu.cn

的降解^[7-8]。在环境中,吸附对有机污染物的迁移转化起着重要作用。在 BTA 吸附方面,前人主要集中于研究土壤和无机矿物对其吸附,同时考虑了溶液的 pH、背景溶液中阳离子类型、离子强度以及吸附剂的添加量等^[9-11]因素对其吸附的影响。

溶解性有机质(DOM)在土壤和沉积物中广泛存在,它能和水、固相介质以及污染物相互作用。在一些研究中发现 DOM 对污染物的吸附具有抑制作用^[12-14],但也有研究发现 DOM 对污染物的吸附具有促进作用^[15]。关于 DOM 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响研究还未见报道。

本文通过批实验,以石英砂负载氧化铁为吸附剂,研究阳离子类型、DHA 浓度对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 和 BTA 的影响,其目的在于探讨 DOM 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的机理,同时也为 BTA 污染治理、修复等方面提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

苯并三唑购自德国 Dr. Ehrenstrofer 公司,分子式为 $C_6H_5N_3$,为离子型化合物($pK_{a1}=1.6$, $pK_{a2}=8.6$)^[9]。腐植酸和石英砂(20~40 目)购自国药,分析纯。 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $CaCl_2$ 和 $NaCl$ (分析纯)购自北京化工厂。

1.2 石英砂负载氧化铁及 DHA 的制备

参照 Khemarath^[16]的方法,石英砂负载氧化铁的制备采用加热蒸发法制得。首先酸洗石英砂,将 20~40 目的石英砂用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸浸泡 24 h,然后用去离子水洗至中性,在 105°C 的烘箱中烘干备用。40 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 100 mL 去离子水中,与 200 g 烘干的石英砂混合,充分搅拌后置于 110°C 的干燥箱中烘 24 h,取出冷却至室温,用去离子水洗去未负载的铁氧化物颗粒,直至出水清澈,pH 为中性,继续在 110°C 下烘干备用。

参照贺纪正等^[17]测定土壤零点电荷的方法,石英砂负载氧化铁的零点电荷采用盐滴定法测定。

石英砂负载氧化铁的晶体结构通过 X 射线衍射(XRD)得到。测试仪器为 D/Max- γ A 型 X 射线衍射仪。测试条件: $CuK\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,石墨单色器,管压为 50 kV ,管流为 100 mA ,步宽为 0.02 ,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

石英砂负载氧化铁比表面积用比表面积分析仪测定。在液氮温度(-195°C)条件下测定石英砂负载氧化铁对高纯液氮的吸附作用,分析前先在 100°C 温

度下真空脱气 12 h,平衡间隔的时间为 10 s。采用多点 BET 法求出不同分压条件下待测样品石英砂负载氧化铁对氮气的绝对吸附量,通过 BET 理论计算出石英砂负载氧化铁的单层吸附量,从而得到石英砂负载氧化铁的比表面积。

通过制备的吸附剂的 XRD 图和 X 射线标准谱图对比发现,实验制得的铁氧化物为 Fe_2O_3 。改性前后石英砂的比表面积测定结果为:原石英砂比表面积 $0.2966 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,改性后比表面积 $1.0490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过改性显著提高了石英砂的比表面积。

可溶性腐植酸是 DOM 的主要组成部分,在本研究中用可溶性腐植酸(DHA)作为 DOM 的替代物。DHA 的制备采用水溶法:将 5 g 腐植酸溶于 1 L 去离子水中,用玻璃棒搅拌加快溶解,超声 40 min 后,在溶剂过滤器上过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜,制备好的可溶性腐植酸存于 4°C 的冰箱中备用。

1.3 吸附实验

阳离子类型对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 影响的实验操作步骤:取 30 mL DHA 溶液加进装有 1.00 g 的石英砂负载氧化铁的 40 mL 棕色瓶,DHA 的浓度范围为 $4 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,设置平行样和控制样,共有 5 个浓度。用去离子水或 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $CaCl_2(NaCl)$ 作为电解质。溶液 pH 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 或 HCl 调节(加入的 Na^+ 、 Cl^- 对实验的影响可以忽略不计),维持 $pH6.0 \pm 0.1$ 。在 25°C 、 $175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床振荡 48 h(动力学实验表明足够达到吸附平衡)后取出,在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的离心机离心 10 min,用玻璃注射器取样过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜,然后用总有机碳(TOC)仪器测试。

在研究阳离子类型对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响时,取 30 mL 的 BTA 与去离子水($BTA + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaCl/CaCl_2$)混合溶液加进装有 1.00 g 的石英砂负载氧化铁的 40 mL 棕色瓶,设置平行样和控制样。BTA 的浓度范围为 $0.3 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,共有 7 个浓度。溶液 pH 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 或 HCl 调节,维持 $pH6.0 \pm 0.1$ 。在 25°C 、 $175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床振荡 96 h(动力学实验表明足够达到吸附平衡)后取出,在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的离心机离心 10 min,用玻璃注射器取样过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜,然后用高效液相色谱(HPLC)仪器测试。

在研究 DHA 浓度影响时,设定 DHA 浓度为 0、10.63、15.68 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液电解质为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CaCl_2$ 。

在研究 DHA 和阳离子的共同作用时,电解质为去离子水, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 和 $NaCl$,DHA 的浓度

为 0、10.63 mg·L⁻¹,其他操作步骤如上所述。

1.4 分析方法

1.4.1 BTA 和 DHA 浓度的测定

BTA 浓度用 HPLC (Shimadzu Corp, LC-20AT, Japan)测定,测定条件如下:紫外检测,波长 254 nm, XDB-C18 柱 (150 mm × 4.6 mm, Agilent), 柱温 30 °C,流动相是甲醇和超纯水,体积比为 50%:50%,流量为 0.7 mL·min⁻¹,保留时间 3.75 min,检测限 80 ng·L⁻¹。

DHA 浓度用总有机碳进行表征。TOC 检测仪 (Shimadzu 公司,日本)在波长为 254 nm、紫外检测器条件下测定。

1.4.2 等温吸附模型

Freundlich 模型是经验方程,常用于描述非均匀表面吸附,其基本表达式如下:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n$$

Langmuir 吸附等温模型主要基于吸附质分子以单分子层吸附在吸附剂表面这一假设条件且吸附质分子之间没有相互作用,其表达式如下:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

线性吸附模型被广泛用于研究水相-固相体系中疏水性有机化合物的吸附行为,表达式如下:

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位质量的吸附剂所吸附的吸附质的质量,mg·kg⁻¹; C_e 为吸附平衡时液相中吸附质的浓度,mg·L⁻¹; K_f 为吸附常数; n 为经验指数,用于描述吸附的线性程度; K_L 为吸附常数; $q_{\max}$ 为饱和吸附量,mg·kg⁻¹; K_d 为分配系数。

2 结果与分析

2.1 阳离子类型对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的影响

描述铁矿物吸附 DOM 的等温吸附模型有线性模型、Freundlich 等温吸附模型^[8]和 Langmuir 等温吸附模型^[9],在本实验中用这三个模型对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的等温线分别进行拟合,拟合结果显示 Freundlich 等温吸附模型(图 1a)和线性吸附模型(图 1b)对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的数据拟合较好,拟合参数见表 1。Langmuir 等温吸附模型不能很好地拟合实验数据。

从表 1 可以看出,随着电解质的加入, Freundlich 参数 K_f 值减小,线性模型拟合参数 K_d 值也减小,电解质抑制石英砂负载氧化铁对 DHA 的吸附。

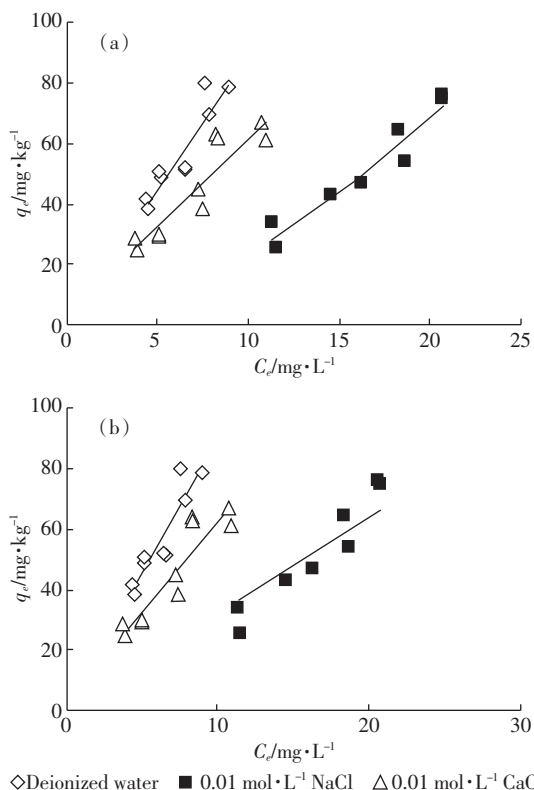


图 1 Freundlich 等温模型(a)和线性模型(b)对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 数据的拟合

Figure 1 Fitting isotherms of DHA sorption on iron oxide coated quartz sands by Freundlich model(a) and Linear model(b)

表 1 石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的等温线参数拟合结果
Table 1 Isothermal parameters of DHA sorption on iron oxide coated quartz sands

背景溶液 (Background solution)	Freundlich 模型 Freundlich model			线性模型 Linear model	
	K_f	n	R^2	K_d	R^2
去离子水	9.87	0.949	0.888	8.97	0.875
CaCl ₂	7.366	0.923	0.894	6.31	0.849
NaCl	0.625	1.57	0.915	3.16	0.801

2.2 阳离子类型对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响

在液相浓度较低时,BTA 在不同电解质的吸附没有明显的不同(图 2)。可能是因为在 BTA 浓度较低时,石英砂负载氧化铁表面有足够的吸附位点,所以受介质的影响不大。随着 BTA 浓度的增大,受背景溶液性质的影响开始变得显著。在溶液中加入电解质 CaCl₂/NaCl 后,石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的量大于去离子水中的吸附量,电解质促进 BTA 的吸附。在两种不同的阳离子电解质中,CaCl₂ 溶液中 BTA 的吸附量比 NaCl 溶液中的吸附量大。

由图 2 可见,石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附

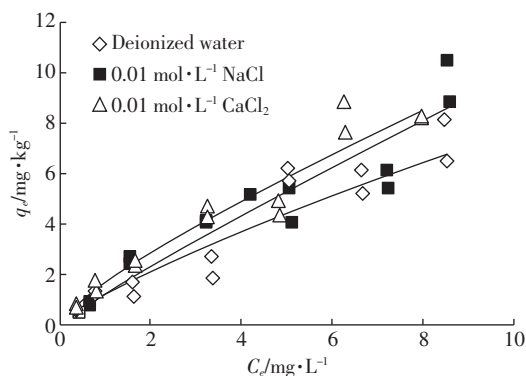


图2 在不同阳离子条件下石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的吸附等温线

Figure 2 Isotherms of BTA sorption on iron oxide coated quartz sands under different cations

等温线表现出非线性,因而用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型描述石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附等温线。研究发现用 Freundlich 等温吸附模型拟合结果较好,拟合参数见表 2。

随着电解质的加入, K_f 有增大趋势,表明电解质的加入,使石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附亲和力增强。

2.3 DHA 浓度对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响

在不同 DHA 浓度下,在实验浓度范围内,随着 DHA 浓度的增大,BTA 的吸附量增加(图 3)。这表

表 2 石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的等温线参数拟合结果

Table 2 Isothermal parameters for BTA sorption on iron oxide coated quartz sands

背景溶液(Background solution)	K_f	n	R^2
去离子水	1.183	0.816	0.923
NaCl	1.221	0.909	0.959
CaCl ₂	1.644	0.790	0.974

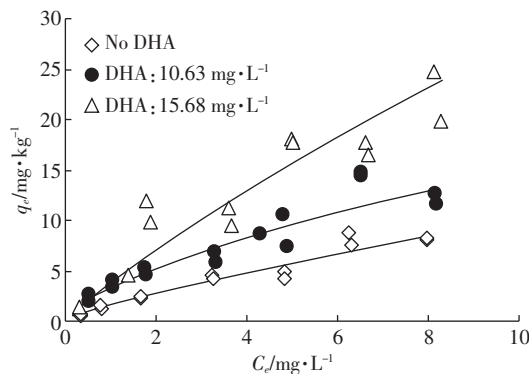


图3 在不同 DHA 浓度下石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的 Freundlich 等温线

Figure 3 Freundlich isotherms for BTA sorption on iron oxide coated quartz sands at different DHA concentrations

明 DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 有促进作用。

随着 DHA 浓度的增加, K_f 增大(表 3),表明随着 DHA 浓度的增大,石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附亲和力增强。

表 3 在不同 DHA 浓度下石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的 Freundlich 模型拟合结果

Table 3 Freundlich parameters for BTA sorption on iron oxide coated quartz sands at different DHA concentrations

DHA 浓度	DHA concentration/mg·L ⁻¹	K_f	n	R^2
0	0	1.644	0.790	0.973
10.63	10.63	3.397	0.647	0.934
15.68	15.68	4.030	0.843	0.938

2.4 DHA 与阳离子共同作用对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响

在不同的电解质中,DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 表现出不同的影响。在以去离子水为背景溶液和以 Ca^{2+} 为阳离子的背景溶液中,DHA 促进 BTA 吸附(图 4a)。但在以 Na^{+} 为阳离子的背景溶液中,DHA 对 BTA 的吸附没有明显的影响(图 4b)。

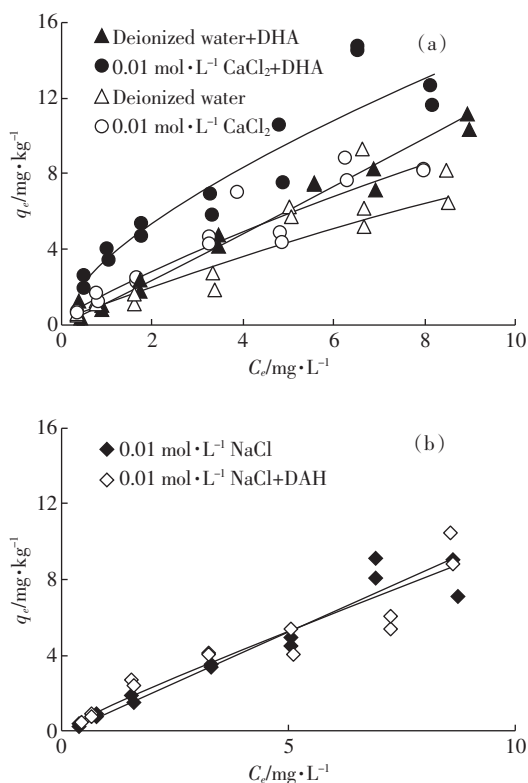


图4 不同阳离子条件下 DHA 对 BTA 吸附的影响

Figure 4 Effect of DHA on BTA sorption under different cations

3 讨论

在用吸附等温模型对石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的吸附数据拟合时, Freundlich 模型拟合较好, 和吴宏海等^[20]在研究铁氧化物吸附 DOM (0~150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的结果一致。但 Kaiser^[21]在研究针铁矿吸附 DOM (24~960 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的吸附等温线时, 发现 Langmuir 方程拟合较好。可能是因为本实验 DHA 浓度较低, Langmuir 模型在低浓度时近似线性。

用盐滴定法测得石英砂负载氧化铁的零点电荷 pH_{zpc} 为 7.7。在溶液 pH 为 6.0 的条件下, 石英砂负载氧化铁带正电, DHA (pH_{zpc}<2) 表面带负电。溶液中存在阳离子时, DHA 的阴离子官能团会和阳离子发生化学反应, 降低表面电荷密度, 进而减弱石英砂负载氧化铁和 DHA 的静电作用; 同时电解质的加入压缩了石英砂负载氧化铁表面的双电层的厚度, 减弱了负载铁氧化物对 DHA 的静电吸引作用^[22]。随着电解质的加入, DHA 的吸附量明显降低, 说明静电作用在石英砂负载氧化铁吸附 DHA 时起着重要作用。但在不同的电解质中, 对 DHA 的抑制吸附程度不同, DHA 在 CaCl_2 溶液中的吸附量大于 NaCl 溶液。在低的离子强度下, DHA 是疏松的, 随着离子强度的增大, 屏蔽 DHA 分子间的排斥力的能力增强, 使 DHA 的结构变得更加紧致^[23], 有利于 DHA 吸附到石英砂负载氧化铁。所以在实验条件下, 在 CaCl_2 溶液中, DHA 的吸附量大于在 NaCl 溶液中的吸附量。

Freundlich 模型能较好地拟合石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的吸附等温线, Jia 等^[11]研究发现土壤吸附 BTA 的吸附等温线也能较好地用 Freundlich 模型拟合, 表明表面吸附是石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的主要机制。

随着电解质的加入, BTA 的吸附量增加, 和 Bi 等^[9]研究的土壤吸附 BTA 的结果一致。不同价态的阳离子对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响不同, 价态越高, 促进作用越明显。可能存在的原因有以下两方面: 第一, 当溶液中出现阳离子时, 极性的水分子会有序地排列在离子周围, 形成水化层^[24]。电解质离子会争夺 BTA 周围的水分子, 从而降低 BTA 分子的水合度和溶解度, 液相中 BTA 浓度的减少, 固相吸附剂中 BTA 随之增加, 从而促进 BTA 的吸附。第二, 阳离子和芳香性体系之间存在阳离子- π 作用^[25], 随着阳离子的加入, 阳离子- π 作用, 促进 BTA 的吸附。

在实验条件下, 随着 DHA 浓度的增加, DHA 促

进 BTA 吸附越发明显。Gao 等^[26]也研究发现 DOM 对土壤吸附菲具有促进作用。DOM 对有机污染物的吸附可以通过共吸附或者累积吸附作用^[27]得到促进。共吸附是指 DOM 和有机污染物先结合形成复合物, 有机污染物以复合物的形式被吸附剂吸附; 累积吸附是指 DOM 先被吸附剂吸附, 增加吸附剂的有机质含量, 形成新的吸附位点, 从而增加有机污染物的吸附。DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的促进作用可能来自共吸附作用或累积吸附作用。

与 2.1 节负载铁氧化物对 DHA 的吸附结果比较发现, DHA 对 BTA 吸附的影响受 DHA 吸附量控制。在以去离子水和 Ca^{2+} 为阳离子背景溶液中, DHA 促进 BTA 吸附的原因为: 随着 DHA 的加入, DHA 会通过静电作用等方式吸附到石英砂负载氧化铁中增加吸附剂中有机质的含量^[26, 28], 从而为 BTA 的吸附提供更多的吸附点位, 促进了 BTA 的吸附。DHA 对 BTA 吸附的影响由累积吸附效应所致。

在去离子水、 CaCl_2 和 NaCl 三种背景溶液中, 在 NaCl 溶液中, DHA 的吸附量最小, 所以 DHA 对 BTA 的吸附没有明显的影响。累积吸附作用影响程度受 DHA 吸附量控制。

4 结论

(1) 在溶液 pH 为 6.0 时, 静电作用在石英砂负载氧化铁吸附 DHA 的过程中起重要作用。随着电解质的加入, 减弱了石英砂负载氧化铁和 DHA 之间的静电作用, DHA 的吸附受到抑制。

(2) 石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的等温线表现出非线性, Freundlich 模型能很好地描述石英砂负载氧化铁对 BTA 的吸附。

(3) DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响程度与 DHA 浓度和电解质类型有关。在 CaCl_2 溶液中, 在实验 DHA 浓度 (0~15.68 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围内, 随着 DHA 浓度的增大, BTA 的吸附量增加。在不同的电解质中, 由于 DHA 在石英砂负载氧化铁的吸附量不同, DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响不同。

(4) 根据不同电解质中 DHA 的吸附量和 DHA 对石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的影响, 得出 DHA 促进石英砂负载氧化铁吸附 BTA 的原因为累积吸附效应。

参考文献:

[1] Guo X, Yang C, Wu Y, et al. The influences of pH and ionic strength on

- the sorption of tylosin on goethite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4):2572–2580.
- [2] Faria M C S, Rosenberg R S, Bomfeti C A, et al. Arsenic removal from contaminated water by ultrafine delta-FeOOH adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 47–54.
- [3] Pillard D A, Cornell J S, Dufresne D L, et al. Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species[J]. *Water Research*, 2001, 35(2):557–560.
- [4] Hart D S, Davis L C, Erickson L E, et al. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds[J]. *Microchem J*, 2004, 77(1):9–17.
- [5] Cancilla D, Baird J, Rosa R. Detection of aircraft deicing additives in groundwater and soil samples from Fairchild Air Force Base, a small to moderate user of deicing fluids[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 70(5):868–875.
- [6] Sills R C, Hailey J R, Neal J, et al. Examination of low-incidence brain tumor responses in F344 rats following chemical exposures in national toxicology program carcinogenicity studies[J]. *Toxicologic Pathology*, 1999, 27(5):589–599.
- [7] Breedveld G D, Roseth R, Sparrevik M, et al. Persistence of the deicing additive benzotriazole at an abandoned airport[J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2003, 3(3):91–101.
- [8] Jia Y, Bakken L R, Breedveld G D, et al. Organic compounds that reach subsoil may threaten groundwater quality: Effect of benzotriazole on degradation kinetics and microbial community composition[J]. *Soil Biol Biochem*, 2006, 38(9):2543–2556.
- [9] Bi E, Schmidt T C, Haderlein S B. Environmental factors influencing sorption of heterocyclic aromatic compounds to soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9):3172–3178.
- [10] Xu B, Wu F, Zhao X, et al. Benzotriazole removal from water by Zn–Al–O binary metal oxide adsorbent: Behavior, kinetics and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1):147–155.
- [11] Jia Y, Aagaard P, Breedveld G D. Sorption of triazoles to soil and iron minerals[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(2):250–258.
- [12] Gao P, Zhang Z, Sun Q, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption behavior of alachlor in soil[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2012, 44(2):66–69.
- [13] 王志霞, 葛小鹏, 晏晓敏, 等. 溶解性有机质对非在沉积物上吸附与解吸性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(1):105–112.
- WANG Zhi-xia, GE Xiao-peng, YAN Xiao-min, et al. Effects of dissolved organic matters (DOMs) on the sorption and desorption behaviors of phenanthrene by sediments[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(1):105–112.
- [14] 唐东民, 伍 钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对苯磺磺隆在土壤中吸附解吸行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5):1716–1720.
- TANG dong-min, WU Jun, CHEN Hua-lin, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of bensulfuron-methyl in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1716–1720.
- [15] Ding Q, Wu H L, Xu Y, et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1):823–832.
- [16] Khemarth O. Multi-metal equilibrium sorption and transport modeling for copper, chromium, and arsenic in an iron oxide-coated sand, synthetic groundwater system[D]. Oregon: University of Oregon State, 2002.
- [17] 贺纪正, 谭文峰. 几种可变电荷土壤电荷零点的初步研究[J]. *华中农业大学学报*, 1995, 14(5):449–454.
- HE Ji-zheng, TAN Wen-feng. A preliminary study on point of zero change of variable charge soils[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1995, 14(5):449–454.
- [18] 江强明. 溶液 pH 条件影响针铁矿对溶解性有机质的吸附机理研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2011, 33(10):108–112.
- JIANG Qiang-ming. Study on solution pH impacting adsorption mechanisms of goethite for dissolved organic matter[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, 33(10):108–112.
- [19] Ding C, Yang X, Liu W, et al. Removal of natural organic matter using surfactant-modified iron oxide-coated sand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1):567–572.
- [20] 吴宏海, 林怡英, 吴嘉怡, 等. 铁氧化物矿物对苯酚和溶解性有机质表面吸附的初步研究[J]. *地学前缘*, 2008, 15(6):133–141.
- WU Hong-hai, LIN Yi-ying, WU Jia-yi, et al. A preliminary study of surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and DOM[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6):133–141.
- [21] Kaiser K. Sorption of natural organic matter fractions to goethite (α -FeOOH): Effect of chemical composition as revealed by liquid-state ^{13}C NMR and wet-chemical analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(11):1569–1579.
- [22] Arnarson T S, Keil R G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71(3):309–320.
- [23] Tipping E, Woof C. The distribution of humic substances between the solid and aqueous phases of acid organic soils: A description based on humic heterogeneity and charge-dependent sorption equilibria[J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42(3):437–448.
- [24] Grover P K, Ryall R L. Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(1):1–10.
- [25] Kim K S, Tarakeswar P, Lee J Y. Molecular clusters of π -systems: Theoretical studies of structures, spectra, and origin of interaction energies[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(11):4145–4186.
- [26] Gao Y, Xiong W, Ling W, et al. Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 140(1):138–144.
- [27] 孙兆海, 毛 丽, 冯 政, 等. 污水中溶解性有机质对土壤吸附四溴双酚 A 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(6):2222–2226.
- SUN Zhao-hai, MAO Li, FENG Zheng, et al. Effects of dissolved organic matter from wastewater on sorption of tetrabromobisphenol A to soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2222–2226.
- [28] Ling W-t, Wang H-z, Xu J-m, et al. Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(3):478–482.