

陈 成, 刘廷凤, 孙 成. 土壤中铜与阿特拉津交互作用下的吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1294–1299.

CHEN Cheng, LIU Ting-feng, SUN Cheng. Cosorption of Cu^{2+} and atrazine on soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1294–1299.

土壤中铜与阿特拉津交互作用下的吸附行为研究

陈 成^{1,2}, 刘廷凤², 孙 成^{2*}

(1.成都师范学院化学与生命科学学院, 成都 611130; 2.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要: 农业土壤中重金属-有机农药复合污染普遍存在, 以常见的重金属污染元素铜和具有代表性的三嗪类除草剂阿特拉津(AT)为目标物, 通过批量平衡吸附实验考查了两者共存时的吸附等温线变化, 并对交互作用下离子强度、有机质含量和 pH 值等因素对两者吸附过程的影响进行了研究, 以期揭示铜与阿特拉津吸附过程的交互作用规律以及土壤环境因子对吸附交互作用的影响。结果表明: 在土壤-水体系中, AT 和 Cu^{2+} 的吸附行为发生了交互影响, Cu^{2+} 的存在减小了土壤中 AT 的吸附; 低浓度的 AT 明显抑制了 Cu^{2+} 的吸附, 而在较高浓度时($\geq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 抑制作用随 AT 浓度增加而减弱。交互作用下, 有机质含量的影响与单一吸附情况相同, 有机质含量减少, 两者的吸附量皆下降; 离子强度和 pH 值的影响与单一污染相比有所变化, 两者的吸附量皆随离子强度增加而减少, 其中 AT 的变化趋势与单独存在时相反; 实验范围内, 酸性条件对土壤吸附铜的抑制作用变得不再明显。

关键词: 铜; 阿特拉津; 交互作用; 吸附; 土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)07-1294-06 doi:10.11654/jaes.2016.07.010

Cosorption of Cu^{2+} and atrazine on soil

CHEN Cheng^{1,2}, LIU Ting-feng², SUN Cheng^{2*}

(1.School of Chemistry and Life Science, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Batch adsorption experiments were conducted to investigate cosorption behavior of atrazine(AT) and Cu^{2+} on soil. Results showed that the presence of Cu^{2+} significantly decreased AT adsorption on soil and the adsorption data of AT could be well described by Freundlich model($R^2=0.9669$). The addition of AT also reduced the adsorption amount of Cu^{2+} on soil, with reduction effect being greater at lower AT concentrations($<5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). This might be contributed to the formation of AT- Cu^{2+} complex, resulting in a decrease of competitive adsorption. Langmuir equation was the most appropriate model for the adsorption process of Cu^{2+} under the presence of AT. When AT coexisted with Cu^{2+} , the adsorption of both AT and Cu^{2+} was positively related with organic matter, which was very consistent with the result of single pollution. However, the adsorption capacities of both AT and Cu^{2+} were reduced by increasing ionic strength, whereas the effect was opposite when AT existed alone. The adsorption amount of Cu^{2+} was not very affected by pH, may due to the complex formation and buffering action of soil.

Keywords: Cu^{2+} ; atrazine; cosorption; adsorption; soil

当前,随着工农业的发展,环境中的污染物正趋于多元化和复杂化,进入生态系统中的污染物种类随时间呈指数增长,环境污染不再是单一污染的理想状态,而是以由各种污染物构成的复合混合污染为主^[1]。

农业环境中,重金属和农药是比较普遍的污染物种类^[2]。近年来,重金属与有机农药的复合污染逐渐受到人们的关注,但相比重金属-重金属、有机物-有机物的复合污染类型来说,重金属-有机农药的研究还相对较少^[3-5],且大部分研究侧重于复合污染对土壤质量的影响和对植物的毒害作用等方面^[2,6-7],其交互作用下的迁移转化机理有待深入研究^[8]。吸附作用是污染物进入土壤后发生的一个重要过程,吸附-解吸平衡影响着污染物在土壤中的分布及土壤对其缓冲能力^[9]。研

收稿日期: 2016-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677025); 成都师范学院科研项目(CSY-XM12-09)

作者简介: 陈 成(1984—), 女, 硕士研究生, 讲师, 主要从事环境化学研究。E-mail: 21888617@qq.com

* 通信作者: 孙 成 E-mail: envidean@nju.edu.cn

究复合污染物吸附过程的交互作用有助于了解其迁移转化及其对土壤生态系统的影响,也有助于人们正确评价农药的效用,为进行污染土壤的修复提供理论基础。

铜是土壤中常见的污染元素。近年来,由于污泥施用、污水灌溉、含铜尾矿污染及含铜制剂波尔多液在农业上的频繁使用,使得土壤中铜含量日益增加达到污染水平。在铜污染的土壤中,为了除草防虫,往往要施用其他有机农药,如除草剂、杀虫剂等。阿特拉津是一种国际上广泛应用的除草剂,因具有中等持留性、生物蓄积性及潜在致癌性而受到广泛关注。铜与阿特拉津共存于土壤,相互之间可能存在某种影响,导致其环境行为与单一污染时有所改变^[9]。目前,已有学者开展了土壤或沉积物中铜与阿特拉津复合污染的研究,如陶庆会等^[10]研究了重金属和表面活性剂对阿特拉津在沉积物上吸附的影响,李鱼、高茜等人^[11-15]对沉积物上铜对阿特拉津吸附的影响进行了分析,张凤杰等^[16]研究了阿特拉津影响下铜在东北黑土上吸附情况等。但这些研究大多偏重于某一种污染物对其共存物的影响,而对两者吸附过程的交互作用缺乏全面考查。同时,污染物之间的相互作用不仅受其化学性质和生物因子的制约,还与环境条件直接相关,如土壤有机质、pH值、离子强度、温度等^[17]。在交互作用下,环境因子的影响也可能与单一污染时有所不同,但这方面的研究鲜有报道。本文通过批量平衡吸附实验考查了铜与阿特拉津在土壤中吸附行为的交互作用规律,并对离子强度、有机质含量和pH等环境因素对吸附交互作用的影响进行了初探。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

阿特拉津(AT)HPLC纯(美国SUPELCO公司), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分析纯(上海亭新化工试剂厂);往复式气浴恒温振荡仪THZ-82B(江苏金坛市医疗仪器厂),高效液相色谱仪Agilent 1100 series(美国Agilent公司),火焰原子吸收分光光度计(AAS,Hitachi model Z-8100,Japan),0.45 μm MICRO PES聚醚砜滤膜(德国MENBRANA公司)。

1.2 实验方法

供试土壤采于江苏省徐州大沙河果园附近(0~15 cm),土样自然风干,过20目筛。土壤基本理化性质见表1。

阿特拉津的HPLC分析测定条件C18反相流动柱(4.6 μm ×250 mm,Agilent公司),流动相为甲醇/水(80:20,V/V),流速1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温30 $^{\circ}\text{C}$,DAD检测器,检测波长223 nm。铜浓度以原子吸收-火焰法测定。

根据前期调查工作,与果园管理、果园年龄相关,土壤中全铜含量变异性较大,主要是由于杀菌剂波尔多液的多年施用。大沙河地区果园表层土壤中全铜含量在50~600 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围均有分布,大部分样本超过国家二级土壤标准(200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),污染水平较高。同时,前期实验发现,当铜的初始浓度设定为35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其吸附量较为接近大沙河地区果园土壤的高污染水平,即危害较为严重时的状况,故吸附实验设置35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为 Cu^{2+} 的共存浓度。

(1)AT吸附等温线:称取土样1.000 g置于50 mL的具塞三角烧瓶中,加入一定量的 CaCl_2 溶液、铜溶液和一系列浓度的AT溶液,瓶中溶液最终体积为20 mL,离子强度为0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,AT浓度为0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;对照组只加入同样浓度系列的AT溶液,不加铜溶液。在25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下振荡48 h。过0.45 μm 水相滤膜,滤液HPLC测定。实验设三个平行。

(2) Cu^{2+} 吸附等温线:称取土样1.000 g置于50 mL的具塞三角瓶中,加入一定量的 CaCl_2 溶液,同时加入一定量的AT溶液和一系列浓度的 Cu^{2+} 溶液,瓶中溶液最终体积为20 mL,离子强度为0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,AT浓度为5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0、150.0、200.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对照组不加入AT溶液。其他操作同上。

(3)离子强度的影响:称取土样1.000 g置于50 mL的具塞三角瓶中,加入不同浓度的 CaCl_2 溶液使离子强度分别为0.01、0.05、0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为35 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,AT浓度为5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其他操作同上。

(4)有机质的影响:取土样约20 g,加入30%的

表1 实验土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤机械组成/%			OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pH(H_2O ,1:1W/V)	Al/%	Fe/%	Mn/%	全铜/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
粘粒	粉粒	砂粒								
10.0	8.7	81.3	6.20	6.18	11.1	8.09	6.29	2.74	0.06	76

H_2O_2 5 mL, 85 °C水浴加热 2 h 并间歇搅拌, 待泡沫消失后继续加热近干, 取出约一半土样, 剩余土样再加入 30% H_2O_2 5 mL, 同样反应完毕后, 将两次处理的土样分别烘干, 研磨, 过 20 目筛。分别称取原土样和处理过一、二次的土样 1.000 g, 加入一定量的 CaCl_2 溶液、AT 和 Cu^{2+} 溶液使离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, AT 浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其他操作同上。

(5) pH 的影响: 称取土样 1.000 g 置于 50 mL 的具塞三角瓶中, 加入一定量的 CaCl_2 溶液、AT 和 Cu^{2+} 溶液使离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 浓度为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, AT 浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节实验溶液 pH 分别为 4.00、5.00、6.00、7.00。其他操作同上。

2 结果与讨论

2.1 铜对土壤吸附阿特拉津的影响

对照组(AT)及交互作用下(AT+Cu)阿特拉津的吸附等温线如图 1 所示。根据文献, AT 单独存在时, 其吸附等温线符合 Langmuir 方程^[10, 18], 在本实验浓度范围内, AT 的吸附没有达到饱和, 呈直线上升趋势, 可用线性吸附等温线进行拟合, $R^2 > 0.98$ (表 2)。而在铜离子的影响下, AT 的吸附随着浓度的增加逐渐趋于饱和, 吸附方程及拟合常数见表 2。

由拟合结果可知, 使用 Langmuir 方程能很好地描述 Cu^{2+} 影响下 AT 的吸附特性, 但吸附量相对于 AT

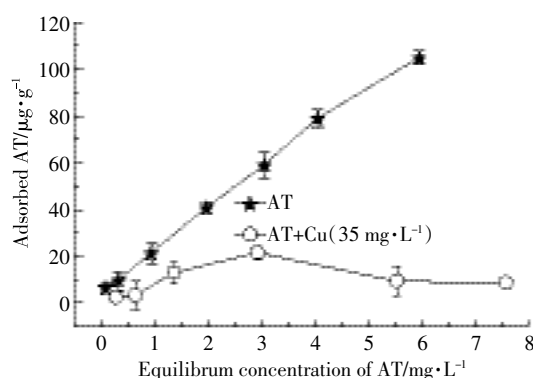


图 1 AT 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm of AT

表 2 AT 在实验土壤上的吸附方程及拟合常数

Table 2 Adsorption parameters of AT on soil

方程及常数	$Q_e=K_dC_e$	K_d	R^2	
AT	$y=18.609x$	18.609	0.985 4	
方程及常数	$\lg Q_e=\frac{1}{n}\lg C_e+\lg K_f$	K_f	n	R^2
AT+Cu	$y=0.679\ 8x+1.435\ 9$	27.28	1.471 0	0.966 9

单独存在时明显降低。这是由于吸附体系中 Cu^{2+} 与阿特拉津共同竞争土壤表面的吸附位点^[9, 11]。一般来说, 土壤表面常带有负电荷, 溶液中的 Cu^{2+} 可通过静电吸引或阳离子交换的方式吸附在土壤表面, 从而降低土壤表面的负电性。AT 在该实验条件下主要以中性分子存在^[19], 分子间力和氢键在吸附中起主要作用^[20]。由于 Cu^{2+} 的吸附能力较强, 优先吸附于土壤表面, 使得 AT 吸附量随之减少。并且, 随着 AT 浓度的增加, Cu 会与 AT 发生络合反应^[9-10], 溶液中自由 AT 减少。二者的综合作用使得 AT 的吸附量受铜离子的影响而减少。因此, 在铜污染果园土壤中施用除草剂 AT, 铜的存在抑制了 AT 的吸附, 使得 AT 更容易在土壤环境中迁移甚至被淋溶进入地下水环境, 并且作为持久性有机污染物, AT 在环境中能长期存在, 使得交互作用下 AT 的环境风险比单一污染时更大。

2.2 阿特拉津对土壤吸附铜的影响

实验土样呈碱性 (pH 8.26), 表面负电荷较多, 对金属阳离子的吸附量较大, 在本实验中所设定浓度未达饱和吸附量。比较图 2 的两条吸附等温线, 可以看出 AT 的存在对铜在土壤上的吸附量有一定抑制作用。AT 为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在实验的低浓度铜范围内对吸附量影响不大, 铜的初始浓度 $> 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其吸附量逐渐上升, 但吸附量在实验范围内始终低于铜的单一吸附量。对批量平衡法的实验数据进行拟合, 结果如表 3 所示。用 Langmuir 方程来描述供试土壤对铜的吸附行为, 其相关性更符合 Freundlich 方程, 且由 Langmuir 方程计算出供试土壤对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实际情况有明显偏差。这是一种假相关现象^[21], 因此用 Freundlich 方程来拟合供试土壤对 Cu^{2+} 的吸附行为更为合适。而在 AT 的影响下, Cu^{2+} 的吸附曲线更符合 Langmuir 方程。

不同浓度的 AT 对铜吸附的影响如图 3 所示。AT

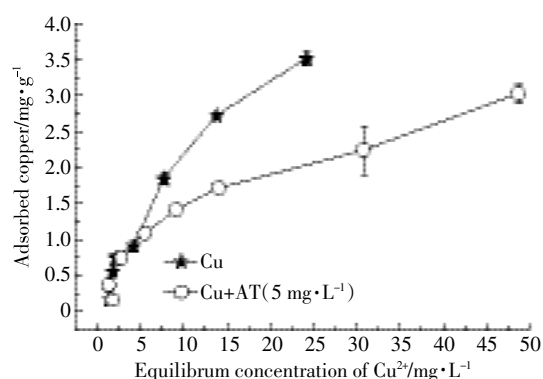


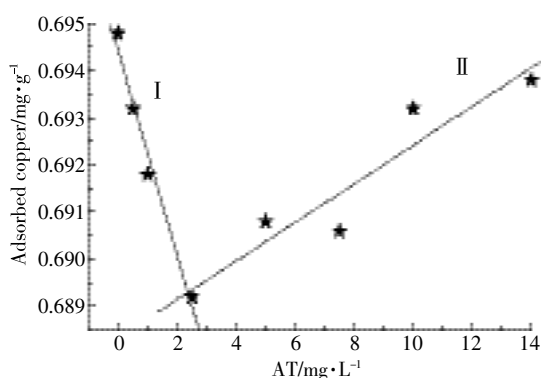
图 2 铜的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm of Cu^{2+}

表 3 两种吸附方程对供试土壤吸附 Cu^{2+} 的拟合结果Table 3 Fitting of Cu^{2+} adsorption on tested soil by two isotherm equations

处理	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_f	n	R^2	Q_m	b	R^2
Cu	0.35	1.32	0.969 8	1.49	4.77	0.945 9
Cu+AT	0.38	1.83	0.971 4	3.09	9.71	0.995 4

浓度小于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(Ⅰ段),铜的吸附量与 AT 浓度呈负相关($R^2=-0.987 9$)。这是由于 AT 浓度较低时,虽然强吸附位点首先吸附铜离子而饱和,但 AT 的存在导致竞争吸附,使土壤对铜的吸附量随 AT 的浓度增加而减小^[11]。然而,随着 AT 浓度的增大,铜的吸附量逐渐增加(Ⅱ段),土壤表面吸附态的阿特拉津可以和铜发生络合作用^[9,16],削弱了竞争吸附的作用,导致铜的表观吸附量增加,但在实验范围内始终低于铜的单一吸附量。因此,在 AT 的影响下,土壤中铜的吸附量呈现一个先减小、然后逐渐增加趋于单一吸附量的



Ⅰ: $R^2=-0.987 9$, $SD=4.512\text{E}-4$, $P=0.012 1$;

Ⅱ: $R^2=0.947 9$, $SD=7.104\text{E}-4$, $P=0.014 4$

图 3 AT 浓度对铜吸附的影响

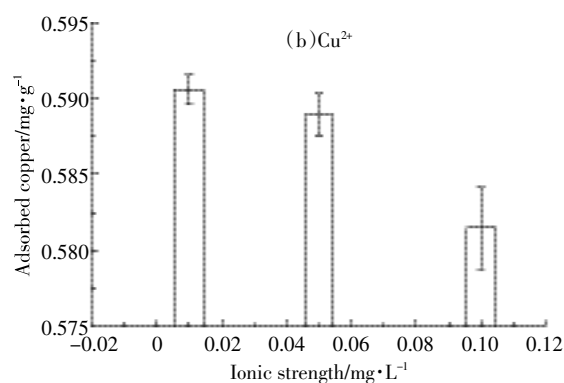
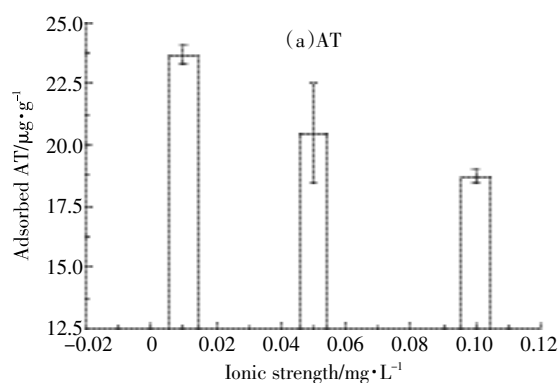
Figure 3 Effect of AT on adsorption of Cu^{2+} 

图 4 离子强度对 AT 和铜吸附的影响

Figure 4 Effect of ionic strength on adsorption of AT and Cu^{2+}

现象,是竞争吸附与络合作用共同影响的结果。

2.3 离子强度、有机质含量和 pH 对吸附交互作用的影响

一般认为 Cu^{2+} 的吸附随着吸附体系中离子强度的增加而降低^[22],本实验获得了同样的结果。图 4b 显示铜在土壤上的吸附与土壤溶液中离子强度成负相关($R^2=-0.905 0$)。随着离子强度的增大,土壤对 AT 的吸附也逐渐减弱,从 $23.67 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $18.73 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,与文献所报道的单一吸附情况相反^[10]。这是由于阿特拉津是一种弱碱性化合物,其吸附主要是以质子化羧基和分子态进行,在与 Cu^{2+} 交互作用下, Cu^{2+} 能与其形成铜-AT 络合物,离子强度增大,铜离子吸附减小,导致 AT 吸附量减少。

土壤有机质含量是影响土壤吸附的重要参数。以 H_2O_2 处理供试土壤,条件温和,能最大程度地保持土壤的物理结构^[23]。一次处理后土壤颜色变浅,有机质含量下降到 $3.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,再次处理后的有机质含量继续下降到 $2.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,吸附实验结果如图 5 所示。AT 和 Cu^{2+} 的吸附量皆与土壤有机质含量呈正相关,与单独存在时吸附情况一致^[9,25]。这表明,AT 和 Cu^{2+} 共存于土壤时,仍然都能在有机质含量高的土壤中持留。所以,在复合污染土壤中增施有机肥,可以增加 AT 和 Cu^{2+} 在土壤中的吸附量,避免其淋溶迁移而进入地下水环境。

对不同 pH 条件下 AT 在土壤上的吸附研究表明,随着溶液碱性的增强,AT 吸附量呈明显下降趋势,如图 6a 所示。AT 是一种弱碱性化合物,在水中的溶解度随着 pH 值的增大而减小,其吸附主要是以质子化羧基和分子态进行的。随着 pH 值的增加,阳离子形态部分减少,吸附量也随之减少^[10,19]。此外,土壤 pH 值还直接控制着土壤中粘粒表面电荷的可变性和腐殖质与 AT 的络合或螯合作用,从而使其吸附量减

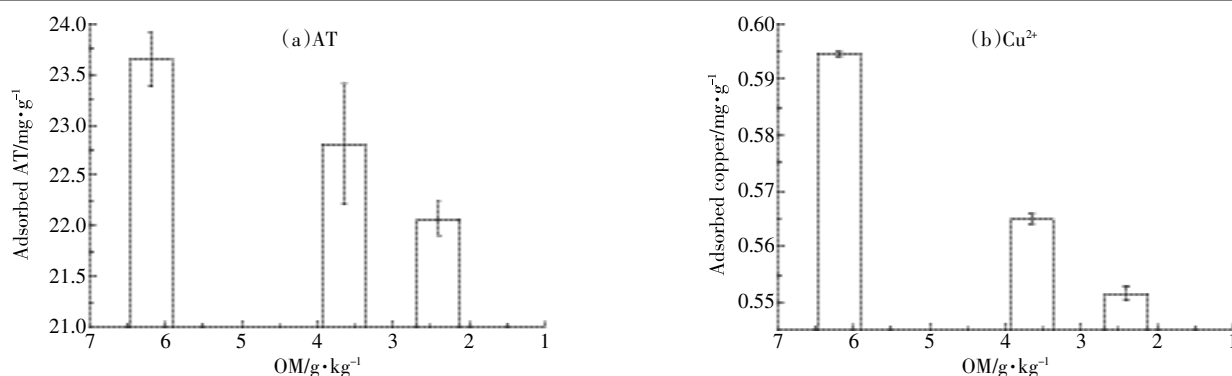


图5 土壤有机质含量对 AT 和铜吸附的影响

Figure 5 Effect of OM on adsorption of AT and Cu

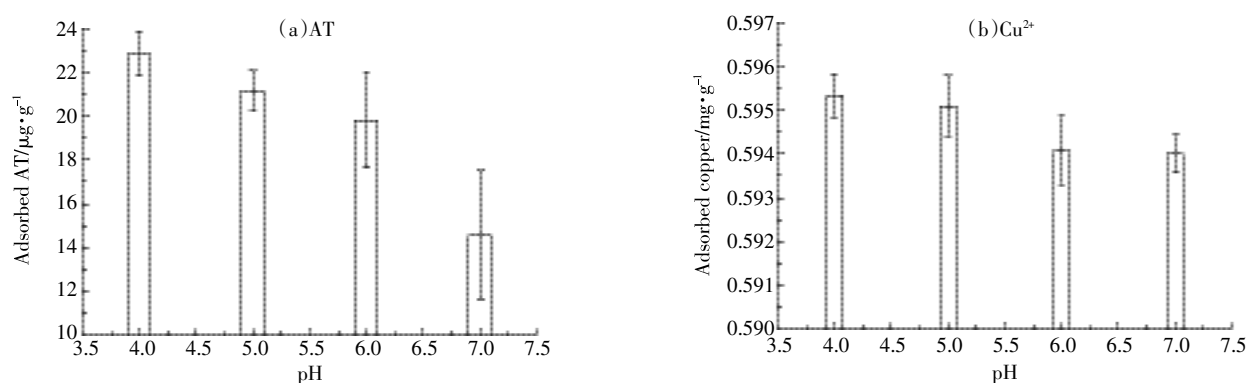


图6 pH 对 AT 和铜吸附的影响

Figure 6 Effect of pH on adsorption of AT and Cu

少^[24],与单一吸附情况相同^[10]。当重金属单独存在时,pH 增加,土壤表面的负电荷增加,竞争阳离子 H^+ 减少,且 pH 的上升降低了溶解性有机碳的溶出,都会导致重金属在土壤上的吸附量明显增加^[25]。但在 AT 的影响下,pH 对铜吸附的影响如图 6b 所示,随着 pH 增加, Cu^{2+} 吸附量有减少的趋势,但变化量相对较小,经方差分析计算 $P>0.01$,不存在显著性差异。因此,可认为在本实验范围内,pH 对交互作用下 Cu^{2+} 的吸附几乎没有影响。这与 AT 的络合作用以及土壤对 pH 值变化具有缓冲能力有关,因为实验结束后测定反应平衡液的 pH 值全部变为 6.95 左右,AT 的吸附量也随 pH 的升高而减少,具体的缓冲原理及变化机制有待进一步深入研究。

3 结论

铜和 AT 的土壤吸附实验及条件实验发现,吸附过程中 AT 和 Cu^{2+} 发生了交互影响,两者竞争降低了 AT 的吸附量;低浓度的 AT 抑制了 Cu^{2+} 的吸附,而高浓度的 AT ($\geq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 络合作用增强,削弱了吸附点

位的竞争。在交互作用下,土壤有机质含量的影响与单一吸附情况一致,但离子强度、pH 值的影响有所变化:两者的共存使 AT 的吸附量随离子强度的增大逐渐减弱,而酸性条件对 Cu^{2+} 的抑制作用不再明显,相关作用机理有待进一步深入探索。

参考文献:

- [1] 郑振华,周培疆,吴振斌. 复合污染研究的新进展[J]. 应用生态学报, 2001, 12(3): 469-473.
ZHENG Zhen-hua, ZHOU Pei-jiang, WU Zhen-bin. New advances in research of combined pollution[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(3): 469-473.
- [2] 潘攀,杨俊诚,邓仕槐,等. 重金属与农药复合污染研究现状及展望[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 1925-1929.
PAN Pan, YANG Jun-cheng, DENG Shi-huai, et al. Heavy metals and pesticides co-contamination in environment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 1925-1929.
- [3] 周东美,王慎强,陈怀满. 土壤中有机污染物-重金属复合污染的交互作用[J]. 土壤与环境, 2000, 9(2): 143-145.
ZHOU Dong-mei, WANG Shen-qiang, CHEN Huai-man. Interaction of organic pollutants and heavy metal in soil[J]. *Soil and Environmental*

- Sciences*, 2000, 9(2): 143-145
- [4] Lalah J O, Njogu S N, Wandiga S O. The Effects of Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} ions on pesticide adsorption and mobility in a tropical soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 83: 352-358.
- [5] CHEN G C, SHAN X Q, WANG Y S, et al. Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8297-8302.
- [6] 程凤侠, 司友斌, 刘小红. 铜与草甘膦单一污染和复合污染对水稻土酶活的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 84-88.
- CHENG Feng-xia, SI You-bin, LIU Xiao-hong. Effects of both single and combined pollution of copper and glyphosate on enzyme activity in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1): 84-88.
- [7] WANG M, ZHOU Q X, REN L P. Toxicological responses in wheat *Triticum aestivum* under joint stress of chlorimuron-rhly and copper[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72: 2121-2129.
- [8] 潘 攀, 杨俊诚, 邓仕槐. 土壤-植物体系中农药和重金属污染研究现状及展望[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2389-2398.
- PAN Pan, YANG Jun-cheng, DENG Shi-huai. Proceedings and prospects of pesticides and heavy metals contamination in soil-plant system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2389-2398.
- [9] 刘廷凤, 陈 成, 王 涛, 等. 铜对两种农药在砂土上吸附的影响[J]. 环境科学与技术, 2010(2): 19-22.
- LIU Ting-feng, CHEN Cheng, WANG Tao, et al. Effect of copper ions on sorption behavior of pesticides on sandy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010(2): 19-22.
- [10] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为 [J]. 环境化学, 2004, 23(2): 145-151.
- TAO Qing-hui, TANG Hong-xiao. Study on the sorption behavior of atrazine by natural aquatic sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(2): 145-151.
- [11] 李 鱼, 李 娟, 高 茜, 等. 共存镉/铜对沉积物(生物膜)中主要组分吸附阿特拉津的影响[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2010, 40(6): 1435-1440.
- LI Yu, LI Juan, GAO Qian, et al. Effect of coexistent Cd-Cu on atrazine adsorption onto main components in sediments (surface coatings) [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(6): 1435-1440.
- [12] Gao Q, Wang A, Li Y. Combined effect of co-existing heavy metals and organophosphate pesticide on adsorption of atrazine to river sediments[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(5): 1200-1206.
- [13] 李 鱼, 王 檬, 高 茜. 引入 Cu^{2+} 的沉积物吸附阿特拉津多元回归模型[J]. 深圳大学学报理工版, 2012, 29(1): 7-11.
- LI Yu, WANG Meng, GAO Qian, et al. Establishment of a multiple regression adsorption model for atrazine adsorption onto the surficial sediments with Cu^{2+} present[J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2012, 29(1): 7-11.
- [14] 高 茜, 王 倩, 王志增, 等. 镉-铜-阿特拉津三元复合体系中沉积物吸附阿特拉津过程的模型研究[J]. 水利水电科技进展, 2011, 31(1): 37-41.
- GAO Qian, WANG Qian, WANG Zhi-zeng, et al. Modeling of atrazine adsorption on sediments in ternary system of cadmium-copper-atrazine[J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2011, 31(1): 37-41.
- [15] Li Y, Li S S, Gao Q, et al. Effect of interaction of non-residual fractions on atrazine adsorption onto surficial sediments and natural surface coating samples[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2011, 27(2): 212-216.
- [16] 张凤杰, 欧晓霞, 仇春华, 等. 阿特拉津对土壤吸附铜的影响[J]. 大连民族学院学报, 2014, 16(1): 14-17.
- ZHANG Feng-jie, OU Xiao-xia, ZHANG Chun-hua, et al. Effects of atrazine on adsorption of copper by soils[J]. *Journal of Dalian Nationalities University*, 2014, 16(1): 14-17.
- [17] 周启星, 程 云, 张倩茹, 等. 复合污染生态毒理效益的定量关系分析[J]. 中国科学, 2003, 33(6): 566-573.
- ZHOU Qi-xing, CHENG Yun, ZHANG Qian-ru, et al. Quantitative analysis on the effect of compound pollution on the ecological toxicity[J]. *Science in China (Series C)*, 2003, 33(6): 566-573.
- [18] 毛应明, 蒋 新, 王正萍, 等. 阿特拉津在土壤中的环境行为研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 12(5): 11-15.
- MAO Ying-ming, JIANG Xin, WANG Zheng-ping, et al. Advances in study on environmental behavior of atrazine in soils[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 12(5): 11-15.
- [19] 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津 (Atrazine) 的环境行为综述[J]. 环境科学进展, 1997, 5(2): 37-47.
- GONG Ai-jun, YE Chang-ming. Behavior of herbicide atrazine in environment[J]. *Advances in Environmental Science*, 1997, 5(2): 37-47.
- [20] 杨炜春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津在土壤-水环境中的吸附及其机理[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 94-97.
- YANG Wei-chun, WANG Qi-quan, LIU Wei-ping. Adsorption of herbicide atrazine on soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2000, 21(4): 94-97.
- [21] 于 颖, 周启星, 王 新, 等. 黑土和棕壤对铜的吸附研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(5): 761-765.
- YU Ying, ZHOU Qi-xing, WANG Xin, et al. Cu adsorption by phaeozem and burazem[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5): 761-765.
- [22] Cao J, Lam K C, Dawson R W, et al. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu^{2+} by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong[J]. *Chemosphere*, 2004, 54: 507-514.
- [23] 刘振宇, 郭会琴, 何 欢, 等. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1756-1761.
- LIU Zhen-yu, GUO Hui-qin, HE Huan, et al. Sorption and desorption behavior of the herbicide mefenacet on soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, 30(6): 1756-1761.
- [24] Guzman Dunphy K A, Finnegan M P, Banfield J F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(24): 7688-7693.
- [25] Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: Effect of $Cu(II)$ in solution and adsorbed on the mineral[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(12): 3588-3592.