

疏水性腐植酸酯醚的制备及其对草枯 醚农药水污染的修复机制

马崇迪, 刘 茜, 李 越, 沈跃跃, 赵仕林

(四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

摘 要: 草枯醚作为一种二苯醚类除草剂,曾在20世纪70~90年代大量使用,是一种典型的持久性有机污染物. 禁用20年来,其在水、土壤环境中仍有检出,严重威胁农业生态安全. 实验采用缩水甘油醚对前期制备的腐植酸酯(HAE)进行化学改性,调控合成强疏水性的腐植酸酯醚(HAEE)吸附材料,用于水中草枯醚吸附去除. 通过傅里叶红外光谱表征、疏水角测定,可以表明HAEE不仅保留了芳香核和类酯结构,同时疏水角由改性前的 30° 提高到 96° . 此外,通过HAEE对水中草枯醚的吸附行为,探究HAEE对水中草枯醚农药污染的修复机制,结果表明:HAEE对草枯醚的吸附量随疏水性的增强而增大;吸附在2.0 h即达平衡;并符合Lagergren二级动力学方程;吸附等温线契合Freundlich模型;HAEE经5次再生后,对草枯醚的去除率仍在78%以上. HAEE对草枯醚的吸附机制以疏水分配和 π - π 作用为主. 实验制备的疏水性HAEE对草枯醚的吸附,可为水、土壤环境中草枯醚的污染修复提供理论依据.

关键词: 吸附剂; 腐植酸; 疏水性; 草枯醚

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)04-0822-07

Preparation of hydrophobic humic acid ester ether (HAEE) and its mechanisms of the remediation for chlornitrofen

MA Chong-Di, LIU Qian, LI Yue, SHEN Yue-Yue, ZHAO Shi-Lin

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: Chlornitrofen is a diphenyl ether herbicide, which is a typical persistent organic pollutant and has been widely used in 70-90 years in twentieth Century. Although it has been banned for 20 years, chlornitrofen still exists in water and soil systems, which has the potential threats to the agro-ecology systems. In the present study, humic acid ester ether (HAEE) was synthesized via regulating the dosage of glycerol triglycidyl ether while humic acid ester (HAE) was uniting as raw material. HAEE was analyzed by the analysis methods of Fourier transform infrared spectroscopy and contact angles. The results indicated that hydrophobic HAEE has the structure of humic acid and the characteristic functional groups of HAE. The adsorption characteristics and mechanisms of HAEE to chlornitrofen were investigated via a series of batch equilibrium experiments. As the results showed, the hydrophobic angle is increased from 30 to 96 degrees before modification. The degree of hydrophobic of HAEE is positively correlated with the adsorption capacity of chlornitrofen, and equilibrium reached after 2.0 h. The kinetics

收稿日期: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(51641209)

作者简介: 马崇迪(1989-),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要研究方向为污染预防与控制. E-mail: diyx_mj@163.com

通信作者: 赵仕林. E-mail: zhaoslin@aliyun.com

of adsorption is described well by the pseudo-second-order model, and Freundlich models are more suitable for the sorption isotherm. The adsorption capacity reduces gradually after 5 cycles. The removal rate is still above 78%. The adsorption mechanisms are π - π interaction and hydrophobic distributional effects. Adsorbent prepared by this method may provide a novel approach for remediation of chlornitrofen in aqueous-soil environment.

Keywords: Adsorbent; Humic acid; Hydrophobicity; Chlornitrofen

1 引言

二苯醚类除草剂是目前世界上使用量最大的除草剂种类之一,除草醚是最早合成的二苯醚类除草剂^[1],之后在除草醚结构基础上添加各种取代基(羟基、硝基、卤基、烷氧基、酰基等)^[2],合成其他品种,目前仍在使用二苯醚类除草剂有9个品种^[3].草枯醚是继除草醚之后合成的,曾大量使用.而后因发现其具有致癌性而停止生产和使用,一些发达国家也对其制定了严格的残留限量标准^[4].草枯醚的分子结构中含有两个苯环,使得草枯醚水溶性小,脂溶性高,极易被土壤中的有机质吸附,从而在土壤中长期存留^[1];此外,可经迁移、转化进入生物体内,在生物体内富集,对生物具有生物蓄积性、高毒性、潜在致癌性及内分泌干扰性.有研究表明在日本的水稻田和饮用水中均检测出微量草枯醚^[5].因此,有效处理环境中草枯醚污染,降低其对人类及生态系统的危害,已成为研究的热点问题.

目前,国内外关于草枯醚的研究主要集中在其对人及动物的毒性^[6],在土壤中的降解、迁移和积累等行为特征与规律,以及草枯醚的微生物去除^[4]等方面,而对草枯醚的安全化处理等相关研究却鲜有报道.针对草枯醚在水中的残留浓度低,分布范围广等问题;并且结合草枯醚的疏水亲脂性,选用具有相似相溶原理的类酯吸附剂对水中的草枯醚进行吸附富集,以达到净化去除的效果.目前所制备的类酯吸附剂大多是利用物理作用将脂类物质负载于纤维素^[7]、活性炭^[8]等天然吸附剂中,制备出的材料虽然具有对目标物去除速率快、去除效率高等优势,却也存在着材料的稳定性差、易脱落、易造成二次污染等缺陷.

腐植酸(HA)是一种天然产物,含有芳香核及羟基、羧基等多种活性官能团^[9],具有亲芳香性、络合性,与醇或环氧化合物的反应活性^[10],是一种极具应用前景的吸附剂.但HA在pH高于3.5时会发生溶解不能直接作为吸附剂.因此,本文拟以课题组前期制备腐植酸酯(HAE)为原料^[11],以缩

水甘油醚进行化学改性,引入疏水性链,制备具有结构稳定、易于回收、重复利用率高的疏水性吸附剂腐植酸酯醚(HAEE),考察改性后的疏水性材料HAEE对草枯醚的吸附特性,并对富集浓缩后的草枯醚进行光化学降解,用以探明疏水性材料HAEE对水中草枯醚农药污染的修复机制,为草枯醚农药污染的治理与修复提供理论依据和新技术.

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

丙三醇三缩水甘油醚、NaOH、正己烷、无水 Na_2SO_4 均为分析纯;草枯醚标准品(98%);UPT-II-20 L超纯水仪;FTIR920型傅里叶红外光谱仪;JGW-360接触角测定仪;D7900P气相色谱仪.

2.2 HAEE的制备方法

改性腐植酸(HAE)根据课题组前期研究得到^[11];并对HAE进行醚化改性.取1.0 g HAE于100 mL三颈烧瓶中,加入适量水,搅拌1.0 h,控制反应温度为60 °C,搅拌过程中用0.2 mol·L⁻¹ NaOH调节反应pH为5.0,滴加25%~100%(HAE质量比)的丙三醇三缩水甘油醚和少量丙酮,反应6.0 h.反应结束后,冷却、离心、固液分离,50 °C烘干,研磨过100目筛,得到吸附剂HAEE.

2.3 HAEE的表征

采用红外光谱、接触角测定仪及材料在水-土两相中的分布对材料进行分析.

2.4 实验方法

称取0.02 g HAEE样品于100 mL具塞锥形瓶中,分别加入50 mL以超纯水配置的30 mol·L⁻¹的草枯醚溶液,并用0.1 mol·L⁻¹的NaOH和0.1 mol·L⁻¹的HNO₃溶液调节pH值分别为7.0,于20 °C下恒温振荡吸附反应,分别于0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 h取样.所有实验均设2个平行样,下同.

不同条件下HAEE对草枯醚吸附的影响:每

份均称取 0.02 g HAEE 样品于 100 mL 具塞锥形瓶中,草枯醚浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 探究 pH 对草枯醚的等温吸附时,pH 分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,20 °C 恒温振荡吸附 2.0 h;探究 HAEE 对吸附的影响时,温度分别为 20、25、30 °C,初始浓度为 $10 \sim 50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 为 7.0,反应 2.0 h;疏水化程度对吸附的影响时,称取 25% HAEE 和 100% HAEE 分别为 0.02 g,初始浓度为 $10 \sim 50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 为 7.0,于 25 °C 反应 2.0 h.

HAEE 的再生:因草枯醚为脂溶性有机物,实验采用二氯甲烷对 HAEE 进行再生. 将吸附有草枯醚的 HAEE 与水分离,用 10 mL 的二氯甲烷在 25 °C 下震荡 1.0 h,震荡结束后离心分离出固体,并重复洗脱一次,将洗脱后的材料烘干,即为再生 HAEE. 将再生的 HAEE 用于草枯醚模拟废水的吸附,并按上述过程再生 5 次.

草枯醚的安全化处理:利用课题组内已有条件,将上述洗脱出的草枯醚用课题组制备的 $\text{Fe}^0/\text{F-TiO}_2$ 类 Fenton-光催化剂在可见光下进行降解,催化材料及降解条件均为最佳状态. 具体的实验方法为:称取 0.05 g $\text{Fe}^0/\text{F-TiO}_2$ 材料,加入到盛有草枯醚的光反应瓶中,在可见光下(金属卤素灯,滤去 420 nm 以下紫外光)进行光催化反应,每隔一段时间是取样分析,测定样品中残留的草枯醚浓度,并计算降解率.

2.5 样品检测

2.5.1 样品预处理 实验以正己烷为萃取剂,将待处理的样品经 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 2 min,取 5 mL 上清液于 10 mL 离心管中,加入 0.20 g 氯化钠,振荡至完全溶解后,加入 2 mL 正己烷,剧烈振荡 5 min,静置至分层,将上层萃取液转移至 10 mL 注射器中;重复萃取三次,萃取液经无水硫酸钠脱水,定容至 10.0 mL,利用一次性注射器过 $0.45 \mu\text{m}$ 有机相滤膜,滤液移入自动进样小瓶,待测.

2.5.2 色谱条件 采用气相色谱仪对草枯醚进行测定分析. 检测器:电子捕获检测器 ECD;色谱柱:农残 II 号柱;载气: N_2 ;进样口温度:260 °C;检测器温度:300 °C;进样量:1 μL ;升温程序:初始温度 260 °C,保持 13 min.

2.5.3 实验数据处理 平衡吸附量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 按下式计算:

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, c_0 、 c_e 为草枯醚初始、平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为草枯醚体积; m 为吸附剂用量(g).

吸附动力学采用 Lagergren 一级动力学方程和 Lagergren 二级动力学方程分别进行拟合,其表达式分别为(2)和(3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

式中, k_1 为一级速率常数(h^{-1}), k_2 为二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; q_e 和 q_t 分别吸附平衡和时间 t 时对应的草枯醚的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

吸附热力学采用 Freundlich 模型进行拟合,其表达式为

$$\ln q_e = 1/n \ln c_e + \ln k_3 \quad (4)$$

式中, c_e 、 q_e 为草枯醚的平衡浓度、平衡吸附量; $1/n$ 、 k_3 均为 Freundlich 拟合常数.

3 结果与讨论

3.1 HAEE 的表征

腐植酸、HAE 和 HAEE 的红外光谱图如图 1 所示. 腐植酸含有丰富的官能团,其中, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于羟基 O-H 伸缩振动峰^[12]; 2926.43 和 2852.43 cm^{-1} 是 C-H 的伸缩振动峰^[13], 1719.51 cm^{-1} 处的吸收峰主要为羰基 C=O 的伸缩振动^[14], 1102.87 cm^{-1} 为碳氧键 C-O 的伸缩振动峰^[15],均为改性后 HAE 的特征峰; 1627.13 cm^{-1} 主要是芳烃的 C=C 伸缩振动吸收;由红外光谱图可以得出 HAEE 保留有 HAE 的特征吸收峰,但 3401.05 cm^{-1} 处的羟基 O-H 振动明显减小,表明 HAEE 的疏水性可能强于 HAE.

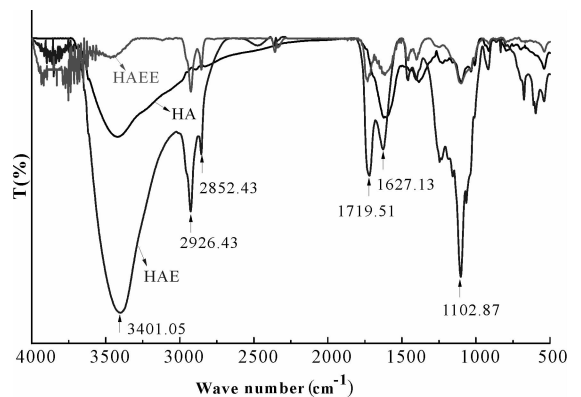


图 1 HA、HAE 和 HAEE 的红外光谱图
Fig. 1 Fourier transform infrared spectra (FTIR) of HA, HAE and HAEE

一般而言,材料与水的接触角越大,其表面疏水越强^[16];当接触角大于 90° 时,这种材料的疏水性越强,是疏水性材料. 选取 HAE 及疏水度差距较大的 25% 和 100% HAEE 分别进行压片,测量

其与水的接触角. 如图 2 所示, HAE 的水接触角为 30.6° , 25% HAEE 接触角为 96.0° , 100% HAEE 接触角为 107° . 这进一步证明了 HAEE 的

疏水性明显增强, 增加了对疏水性有机物的亲和力, 从而增强其对污染物中有机物的吸附.

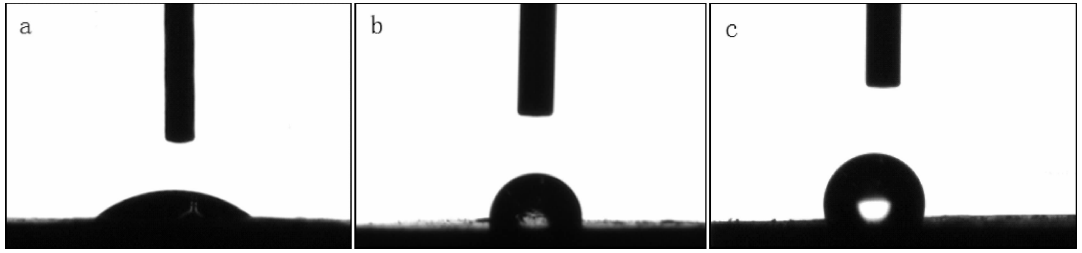


图 2 HAE(a)、25%HAEE(b)和 100%HAEE(c)与水的接触角测试结果
Fig. 2 Contact angles on hydrophobicity of HAE (a), 25%HAEE (b) and 100%HAEE (c)

将醚化改性前的腐植酸酯(HAE)与改性后的腐植酸酯醚(HAEE)分别放入两个装有水、土的烧杯中, 搅拌 1.0 h 后静止, 材料在水-土中的分布如图 3 所示. 烧杯中的液体上层为去离子水, 下层为农田中采集到的土壤. 醚化改性前的腐植酸酯(HAE)部分分布在土壤中, 改性后的 HAEE 则可以与土壤完全分离, 分布在水相表层. 由此表明, 改性后的 HAEE 疏水性进一步增强, 可与土壤完全分离.

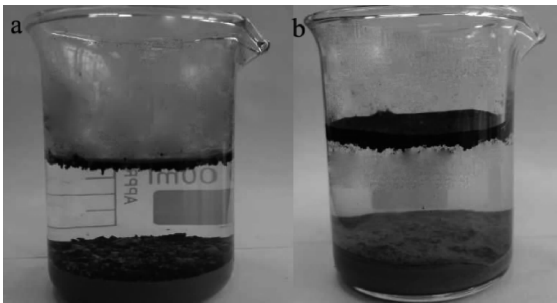


图 3 HAE(a)与 HAEE(b)在水-土中的分布图
Fig. 3 Photograph of HAE (a) and HAEE (b) in water/soil/HAEE biphasic system

由上述表征分析结果表明, 改性后吸附材料 HAEE 依然保留了腐植酸的芳香性官能团和 HAE 的类酯结构, 疏水性也得到明显提高, 能够与土壤完全分离. 充分说明了 HAEE 中成功的引入了疏水性链, 材料的疏水性能明显增强.

3.2 HAEE 对草枯醚的吸附动力学特性

HAEE 对草枯醚的吸附动力学以及用一级和二级动力学模型对动力学拟合参数分别见图 4 和表 1(吸附的 $\text{pH}=7.0$). 由图可知, HAEE 对草枯醚的吸附在 2.0 h 达到平衡, 在 0~1.0 h 内是快速吸附的过程, 随后吸附速率逐渐减慢, 在 2.0 h 达到吸附平衡, 吸附量达 $63.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 达到总吸附量的 98%. 此后吸附量随时间的变化改变不大. 这是因为在反应初始阶段, 溶液中草枯醚的浓度最高, 温度、pH 等条件均处于吸附的最佳状态; 随着反应的进行, 草枯醚的浓度逐渐减小, 吸附逐渐趋于平衡.

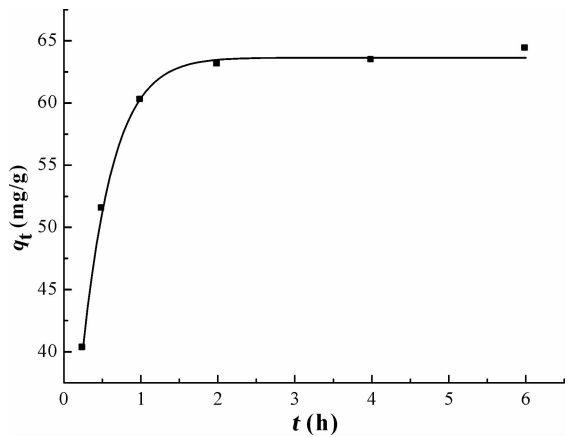


图 4 HAEE 对草枯醚的吸附动力学
Fig. 4 Adsorption kinetics of HAEE on chlornitrofen

表 1 HAEE 吸附草枯醚的动力学拟合参数

Tab. 1 Regression parameters of HAEE for the adsorption of chlornitrofen

草枯醚浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	q_e (实验值) / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	拟一级动力学		二级动力学			误差 Er%
		k_1/h^{-1}	R_1^2	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	R_2^2	
30	64.3504	0.5995	0.9956	65.7030	0.1232	0.9997	2.059

相对误差 $\text{Er}\% = [q_e(\text{真实值}) - q_e(\text{计算值})] / q_e(\text{计算值})$

用 Lagergren 一级动力学方程和 Lagergren 二级动力学方程对 HAEE 吸附草枯醚进行拟合, 拟合参数如表 1, 由表可知, Lagergren 二级动力学方程均拟合效果较好 ($R^2 > 0.99$), Lagergren 二级动力学中吸附速率常数 k_2 较小, HAEE 对草枯醚的吸附速率较快。

3.3 HAEE 对草枯醚吸附等温线

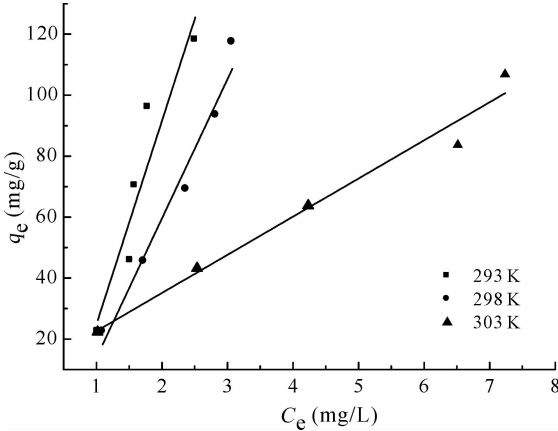


图 5 HAEE 对草枯醚的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of chlornitrofen on HAEE

表 2 HAEE 吸附草枯醚的 Freundlich 模型拟合结果

Tab. 2 Results fitting Freundlich model of chlornitrofen on HAEE

草枯醚	Freundlich 参数		
	$1/n$	k_3	R_3^2
293k	1.940	23.849	0.868
298k	1.551	19.217	0.993
303k	0.739	21.901	0.973

对比 Freundlich 模型、Langmuir 模型、BET 模型和 Linear 模型对吸附数据的拟合结果最佳吸附模型 Freundlich 模型的拟合结果见表 2. 由图 5 可见, HAEE 对草枯醚的吸附量随初始浓度的增大而增大, 随温度的升高而减小, 这表明 HAEE 吸附草枯醚的过程是放热的, 低温有利于吸附的进行。

Freundlich 模型的拟合结果表明 HAEE 对草枯醚的吸附为多分子层吸附. 草枯醚在 HAEE 上的吸附不仅是表面吸附, 还包括 HAEE 根据相似相容性对草枯醚的分配溶解作用. 首先 HAEE 表面具有疏水性链, 更易于吸附疏水性的草枯醚, 吸附在 HAEE 表面的草枯醚经 HAEE 的类酯结构不断“溶解”, 腾出 HAEE 表面的吸附位点以重新吸附有机物, 从而达到高效吸附的目的。

3.4 pH 对草枯醚吸附平衡的影响

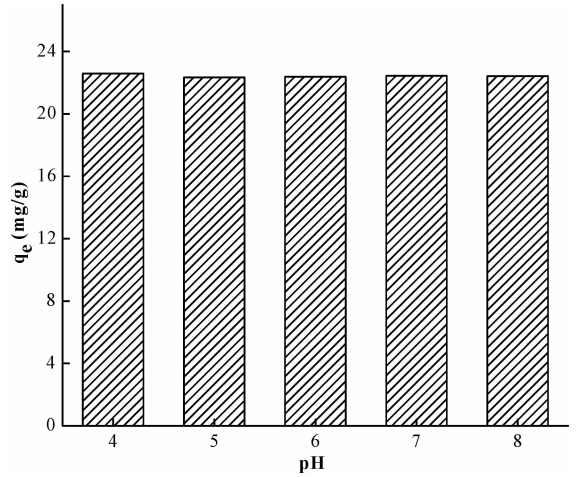


图 6 pH 对吸附草枯醚的影响

Fig. 6 Effects of pH on the sorption of chlornitrofen on HAEE

pH 对草枯醚的吸附平衡的影响如图 6 所示, 在 pH 在 4.0~8.0 范围内, HAEE 对草枯醚的吸附量变化不大. 这可能因为腐植酸本身含有大量的酸碱官能基团, 改性后的 HAEE 仍保留部分酸碱官能团, 对吸附溶液中的酸碱具有一定的缓冲作用; 草枯醚具有疏水亲脂性, 在水中的溶解度很小, pH 对水溶液草枯醚的形态影响不大. 因此, $\pi-\pi$ 键可能也是 HAEE 吸附草枯醚主要的吸附机理, 事实上, $\pi-\pi$ 键通常被认为是芳香族有机物和碳基物质之间的主要吸附机理^[17]. 所以草枯醚随着 pH 的增加而变化不大, $\pi-\pi$ 键力是主要的吸附机理。

3.5 HAEE 疏水化程度对草枯醚吸附平衡的影响

由图 2 知, 25% (与 HAE 质量比) HAEE 的水接触角为 96° , 100% HAEE 的水接触角为 107° , 接触角越大, 材料的疏水度越大. 图 7 为不同疏水度的 HAEE 对草枯醚吸附平衡的影响, 由图可知, HAEE 疏水度增大, 对草枯醚的吸附量增大. 25% HAEE 对初始浓度为 $20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草枯醚的去除率达 89.80%, 随着草枯醚初始浓度的增大, 25% HAEE 对草枯醚的去除率逐渐降低; 100% HAEE 对草枯醚的去除率略有下降, 但均在 96% 以上. 这表明 HAEE 对草枯醚的吸附能力随材料疏水度的增大而增大。

这一实验现象可能是: HAEE 对草枯醚的吸附不仅是表面吸附, 还与 HAEE 结构单元和草枯醚分子结构有关. 草枯醚与 HAEE 均具有芳香环结构, 且草枯醚的辛醇/水分配系数为 4.97, 具有

较强的疏水亲脂性. HAEE 疏水度增大, 更利于草枯醚与 HAEE 的接触, 由 HAEE 中类酯结构对草

枯醚的疏水分配作用, 从而使草枯醚的吸附容量随着 HAEE 疏水度增大而增大.

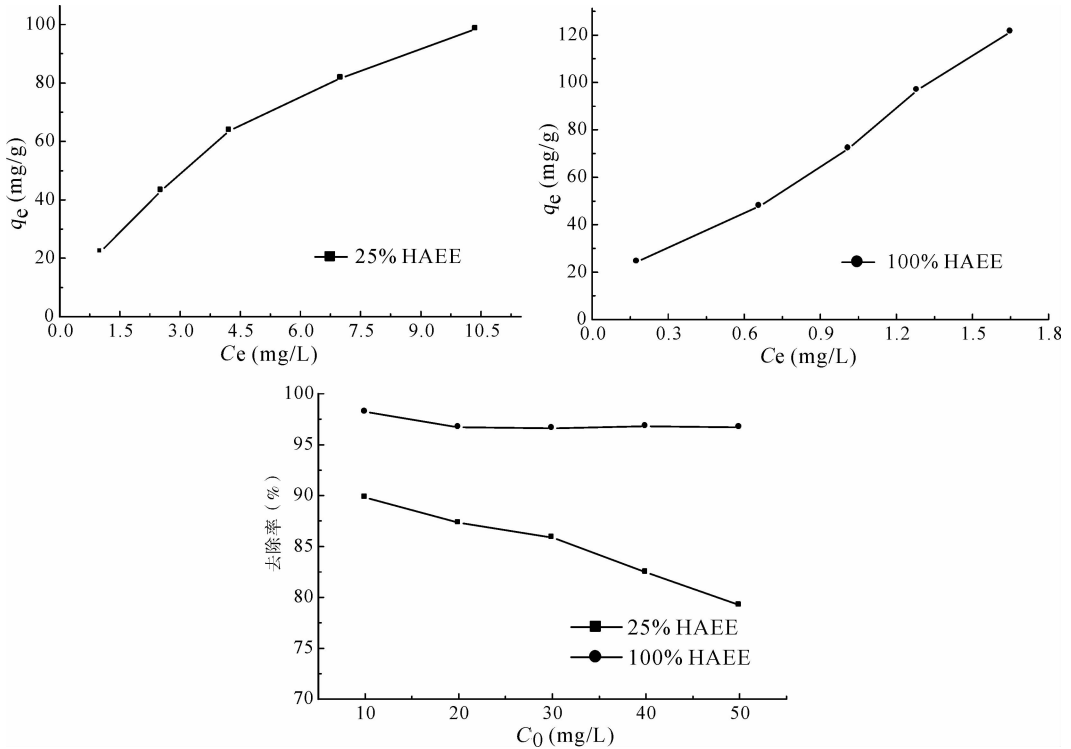


图 7 HAEE 疏水度对吸附草枯醚的影响

Fig. 7 Adsorption of chlornitrofen with different hydrophobicities of HAEE

3.6 HAEE 的再生

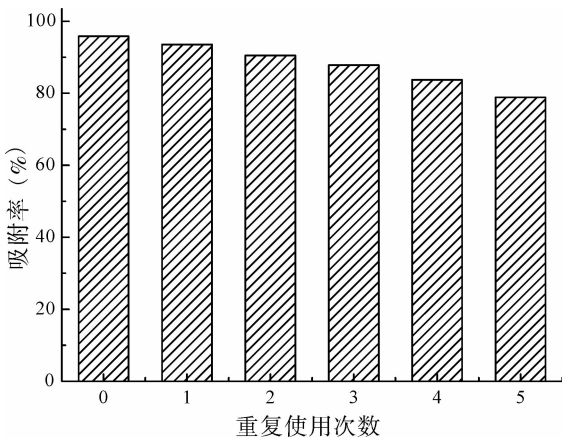


图 8 HAEE 再生次数对草枯醚的吸附率变化

Fig. 8 Variation of chlornitrofen adsorption efficiency by HAEE in regeneration cycles

吸附过程中吸附剂的再生重复使用是影响污染物净化处理费用的一个重要因素. 吸附结果表明, 对吸附剂 HAEE 的解析可以达到吸附剂的再生. 由图 8 可以得出, 再生后的 HAEE 对草枯醚的吸附率从最初的 95.82% 减小为 78.84%. 这是因为 HAEE 上的吸附位点与草枯醚结合牢靠, 二

氯甲烷不能完全洗脱; HAEE 在水中出现团聚现象; HAEE 经多次吸附-再生过程, 吸附剂量有所损耗, 导致 HAEE 在后续吸附实验中有效吸附点位总量减少, 对草枯醚的吸附率随之下降. 尽管如此, 经过 5 次再生, HAEE 对草枯醚仍有较强的吸附作用力. 因此, 可以将 HAEE 用于去除水中的草枯醚污染; 还可以将 HAEE 作为钝化剂直接加入草枯醚污染土壤中, 钝化草枯醚的生物活性, 阻止其向作物迁移, 降低草枯醚对环境的毒害效应.

3.7 草枯醚的安全化处理

由图 9 可以看出, Fe⁰/F-TiO₂ 在可见光下对草枯醚具有较好的降解效果, 反应 10.0 h 时, 其降解率达到 98% 以上, 草枯醚已完全矿化.

因此, 利用 HAEE 首先对环境微、痕量草枯醚农药进行吸附富集, 再利用光催化材料对其进行催化降解, 不仅减少了催化材料的用量, 降低污染治理的成本, 而且提高了草枯醚类污染物的去除效率, 达到安全化处理的效果.

4 结论

1) 经化学改性后腐植酸酯醚(HAEE)结构更

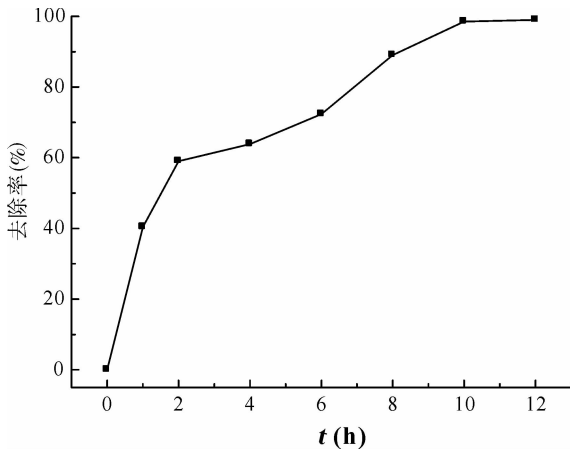


图 9 $\text{Fe}^0/\text{F-TiO}_2$ 对草枯醚的光催化降解效果

Fig. 9 Effect of $\text{Fe}^0/\text{F-TiO}_2$ on the photocatalytic degradation of chlornitrofen

加稳定,易于回收分离;且具有去除速率快,去除效率高,重复利用率高等特点。

2) HAEE 保留了芳香核结构及类酯结构,疏水性也得到显著提高。使 HAEE 吸附草枯醚时存在疏水分配作用、 $\pi-\pi$ 作用和氢键作用等多种吸附机制。其中,以疏水分配作用和 $\pi-\pi$ 作用为主要吸附机制。

因此,吸附剂 HAEE 的高疏水性和对草枯醚的吸附性,也可用于二苯醚类农药水污染的去除,同时也可与化学催化氧化联用协同处理二苯醚类农药和含氯农药污染。

参考文献:

[1] 赵欢欢,徐军,吴艳兵,等. 微生物降解二苯醚类除草剂的研究进展[J]. 植物保护, 2014, 40: 9.

[2] Keum Y S, Lee Y J, Kim J H. Metabolism of nitrodiphenyl ether herbicides by dioxin-degrading bacterium *Sphingomonas wittichii* RW1 [J]. J Agr Food Chem, 2008, 56: 9146.

[3] 钟决龙. 二苯醚类除草剂生产及大田应用现状[J]. 农药, 2005, 44: 237.

[4] 梁波. 二苯醚类除草剂降解菌的分离、鉴定及其降解机理的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.

[5] Jun K, Mizuki S, Hideo K, *et al.* Temporal trends and sources of PCDD/Fs, pentachlorophenol and chlornitrofen in paddy field soils along the Yoneshiro River basin, Japan [J]. Environ Pollut, 2008, 156: 1233.

[6] Matsushita T, Matsui Y, Sakuma S, *et al.* Changes in mutagenicity of herbicide chlornitrofen during biodegradation [J]. Mutat Res-Fund Mol M, 2002, 516: 71.

[7] Xu Y P, Wang Z J. Accumulation of organochlorine pesticides from water using triolein embedded cellulose acetate membranes [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 1152.

[8] 茹加, 刘会娟, 曲久辉, 等. 类脂复合吸附剂去除水中微量七氯和环氧七氯的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26: 1757.

[9] 田丹碧, 田定一. 从红原县 1# 泥炭地泥炭中提取腐植酸的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2002, 39: 913.

[10] 杨睿琳, 刘亚淳, 朱科, 等. 改性腐植酸对稀土离子 La^{3+} , Ce^{3+} 吸附性能研究[J]. 中国稀土学报, 2016, 34: 585.

[11] Shen Y Y, Zhao S L, Li Y, *et al.* A feasible approach to dispose of soil washing wastes: adsorptive removal of chlorobenzene compounds in aqueous solutions using humic acid modified with monoolein (HA-M) [J]. RSC Adv, 2017, 7: 9662.

[12] 刘丽静. 纳米 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}/\text{TiO}_2$ 的制备及其在降解染料废水中的应用[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1137.

[13] Xu D, Zhu S, Chen H, *et al.* Structural characterization of humic acids isolated from typical soils in China and their adsorption characteristics to phenanthrene [J]. Colloid Surf A, 2006, 276: 1.

[14] Christl I, Knicker H, Kögelknabner I, *et al.* Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by hollow-fibre ultrafiltration [J]. Eur J of Soil Sci, 2000, 51: 617.

[15] Wang H, Zhu J, Fu Q, *et al.* Adsorption of phosphate onto ferrihydrite and ferrihydrite-humic acid complexes [J]. Pedosphere, 2015, 25: 405.

[16] 曹耿, 潘美英, 钟瑞, 等. 普通硅酸盐玻璃表面的疏水改性及其微纳结构表征[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51: 804.

[17] Ouyang K, Zhu C H, Zhao Y, *et al.* Adsorption mechanism of magnetically separable Fe_3O_4 /graphene oxide hybrids [J]. Appl Surf Sci, 2015, 355: 562.