

季胺盐化合物在水稻土中的吸附与淋溶行为

王雄科¹, 向 垒^{1,2}, 郑美洁¹, 莫测辉^{1*}, 李彦文^{1,2}, 赵海明^{1,2}, 蔡全英¹, 李 慧¹

(1.暨南大学环境学院, 环境污染控制与修复材料工程技术研究中心, 广州 510632; 2.暨南大学生态学系, 广州 510632)

摘要:通过吸附批处理实验及土柱淋溶实验,探讨了3种典型季胺盐化合物(QACs)十二烷基三甲基氯化胺(DTAC)、十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)及双十二烷基二甲基氯化胺(DDAC)在水稻土中的吸附和淋溶行为。结果表明,QACs(20 mg·L⁻¹)的吸附过程符合拟二级动力学方程($R^2>0.995$),其有机碳分配系数(K_{oc})为3056~36 245 mL·g⁻¹,与其分子量及碳链长度显著正相关($P<0.01$),即其吸附性能强弱为DDAC>CTAB>DTAC。DDAC和CTAB为易吸附型污染物,DTAC为中等吸附型污染物。中性淋溶条件(pH=7)下,QACs(20 mg·kg⁻¹)难被淋溶,土柱淋溶率为27%~41%,与其分子量及碳链长度显著负相关($P<0.01$);酸性淋溶(pH=4)及去除土壤有机质条件下,QACs的淋溶能力均大幅提高,土柱淋溶率分别为42%~63%及58%~74%。

关键词:季胺盐化合物;吸附;土柱淋溶;水稻土;有机污染物

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)06-1115-06 doi:10.11654/jaes.2015.06.014

Sorption and Leaching Behaviors of Quaternary Ammonium Compounds in Paddy Soil

WANG Xiong-ke¹, XIANG Lei^{1,2}, ZHENG Mei-jie¹, MO Ce-hui^{1*}, LI Yan-wen^{1,2}, ZHAO Hai-ming^{1,2}, CAI Quan-ying¹, LI Hui¹

(1.Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Center for Environmental Pollution Control and Remediation Materials, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Sorption and leaching behaviors of three typical quaternary ammonium compounds (QACs), i.e. dodecyl trimethyl ammonium chloride (DTAC), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), and didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC), in paddy soil were investigated using batch sorption and soil column leaching experiments. Sorption kinetics of three QACs followed pseudo-second-order kinetics. The organic carbon partition coefficients (K_{oc}) of these QACs, ranging from 3056 mL·g⁻¹ to 36 245 mL·g⁻¹, had significantly positive relationship with their molecular weight and carbon chain lengths, indicating that the sorption of QACs decreased in order of DDAC>CTAB>DTAC. DDAC and CTAB were pollutants with high sorption abilities, while DTAC with moderate sorption ability. In leaching water of pH7, three QACs had low leaching abilities, with leaching rates ranging from 27%~41% and being negatively correlated with their molecular weight and carbon chain lengths. Migration of three QACs (20 mg·kg⁻¹) significantly enhanced in acidic leaching water (pH=4) and organic matter-removed paddy soil, with leaching rates ranging from 42%~63% and 58%~74%, respectively.

Keywords: quaternary ammonium compounds; sorption; soil column leaching; paddy soil; organic pollutants

季胺盐化合物(Quaternary ammonium compounds, QACs)是典型的阳离子表面活性剂,由烷基碳链或芳烃基取代铵根基团的氢原子形成,通式为(R₄N⁺)·X⁻,其中R为烷基碳链或芳烃基,X为卤素原子^[1-2]。

由于良好的表面活性及杀菌作用,QACs被广泛用于农业生产、纺织印染及矿业浮选等行业^[3],年消耗量超过70万t,大量进入环境^[4-5]。每千克市政污泥^[6]及沉积物^[7-9]中QACs含量高达数百毫克,远高于其他有机污染物^[6-7]。污泥农用等途径使QACs大量进入农田土壤^[10],土壤含量可达mg·kg⁻¹数量级^[11]。

QACs在厌氧环境中难以降解^[7],并具有中/高毒性,在低浓度时即可严重影响动植物的生长和繁殖^[12-15]。QACs易溶于水,进入土壤后可因降雨或灌溉发生迁移,从而对土壤质量和地下水安全造成威胁。目前关

收稿日期:2015-02-13

基金项目:国家自然科学基金项目(41071211,41173101,41301337);
广东省高校高层次人才项目;东莞市科技计划项目
(2012108102043)

作者简介:王雄科(1990—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤有机污染与修复。E-mail:1018866944@qq.com

*通信作者:莫测辉 E-mail:tchmo@jnu.edu.cn

于土壤 QACs 环境问题的研究还很薄弱,以往研究主要基于分析方法的建立及土壤污染调查等方面^[4],而缺乏对污染过程的研究。因此,本文以水稻土为供试土壤,以 3 种典型 QACs,即十二烷基三甲基氯化胺(DTAC)、十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)及双十二烷基二甲基氯化胺(DDAC)为研究对象,进行吸附批处理实验及土柱淋溶实验,并采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)进行定量分析,探讨 QACs 在土壤中的吸附及淋溶行为,以期为其生态风险评价及土壤环境污染控制提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

供试十二烷基三甲基氯化胺(DTAC)、十六烷基三甲基氯化胺(CTAB)和双十二烷基二甲基氯化胺(DDAC)纯度均为 99%,前者购自以色列 Adama 公司,后两者购自阿拉丁(上海)试剂有限公司。三者的分子量和碳链长度分别为 263.89 和 12、364.45 和 16、418.19 和 24。30%过氧化氢、盐酸、氢氧化钠均为分析纯,购自广州试剂有限公司。实验用水为去离子水。

供试土壤为水稻土,采自华南农业大学未污染农田表层(0~20 cm)。土样风干后碾碎,过 2 mm 筛备用。其 pH 值、有机质含量和阳离子交换量分别为 5.9、51.9 g·kg⁻¹ 和 7.7 cmol·kg⁻¹,机械组成以粉粒(44.8%)和粘粒(31.2%)为主,沙粒含量较少(24%)。

1.1.2 实验仪器

Model QP2010 Plus 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),RE-2000 型旋转蒸发仪(中国上海亚荣),KDC-160HR 型高速冷冻离心机,SI-234 型万分之一电子分析天平,KQ-250E 型超声波仪(昆山超声仪器),HC-3081 型高速冷冻干燥机(江苏恒丰仪器),DK-98-11 型恒温水浴锅(天津泰斯特仪器)。

1.2 吸附实验

根据世界经济合作与发展组织标准方法(OECD-106)进行吸附实验。称取供试土壤 1 g 置于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中,分别加入 25 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 DTAC、CTAB、DDAC 溶液,溶液中含 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂(平衡离子浓度)和 0.3% NaN₃(*M/V*,灭菌)。涡旋 30 s 后,在(25±1)℃恒温振荡(250 r·min⁻¹),分别在 1、3、6、10、20、30、40、50、60、80、100、120、150 min 采样,8000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜后供 GC-MS 分析。土壤对 3 种 QACs 的吸附

量根据式(1)计算:

$$q_t = (C_0 - C_{\text{surf}}) \cdot v / m \quad (1)$$

式中: q_t 为土壤吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为初始浓度,mg·L⁻¹; C_{surf} 为上清液浓度,mg·L⁻¹; v 为溶液体积,25 mL; m 为土壤质量,1 g。

吸附实验各处理均设置 3 个平行,平行样品间偏差低于 15%。空白对照实验(未含土壤处理)结果显示,实验过程中 QACs 的降解以及瓶壁吸附可忽略不计。

1.3 淋溶实验

1.3.1 污染土配制

分别准确称取 0.1 g DTAC、CTAB 和 DDAC 固体,同时定溶于 100 mL 色谱级甲醇中,以此制备含 3 种 QACs 化合物(1000 mg·L⁻¹)的储备液。称取 1000 g 供试土壤,加入 20 mL 储备液,待甲醇挥发,充分搅拌,即获得同时含 DTAC、CTAB 和 DDAC,且浓度均为 20 mg·kg⁻¹ 的污染土壤,平衡 2 d 后备用。

1.3.2 土壤柱制备及淋溶条件

根据世界经济合作与发展组织标准方法(OECD-312)进行土壤柱淋溶实验。将供试土壤填入内径为 5 cm、长 35 cm,底部填有脱脂棉及少量细砂的玻璃淋溶柱;边填充边轻敲柱壁,以使填充土壤均匀、密实。30 cm 厚度供试土壤(650 g)填充完毕后,通过称重法(土壤质量/土壤体积)计算出所填土壤密度为 1.23 g·cm⁻³。在所填土壤上方依次加入 1 张定性滤纸、0.5 cm 细砂和 0.5 cm 粗砂,以便均匀布水。用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 水溶液(含 0.3% NaN₃)预饱和土柱,静置平衡 1 d 后填入所配制的污染土壤(30 g),填充厚度约为 1.25 cm。以浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液(含 0.3% NaN₃)为淋溶液,模拟暴雨降雨量(200 mm,0.33 mL·min⁻¹) 在(25±1)℃下进行淋溶实验,每 3 h 收集一次淋出液(最后 1 次收集时需待淋溶液完全排干),过 0.22 μm 滤膜后于 4℃冰箱中保存备测。淋溶 1 d 后静置,待淋溶液排干,将淋溶土柱于-20℃冷冻 12 h 后取出,采集污染层土壤,并将其下方土壤平均分为 3 层(10 cm·层⁻¹),分别采集样品,冷冻干燥后于 4℃冰箱保存、备测。

鉴于我国酸雨频发,供试 QACs 含长碳链(>12),在吸附、淋溶过程中易受吸附剂有机质分配作用的影响^[10],根据上述淋溶条件分别考察了淋溶液 pH 值(4 和 7)及土壤有机质(原土和去除有机质土壤)对土壤中 QACs(DTAC、CTAB、DDAC)迁移行为的影响。去除有机质土壤根据文献[17]制备。上述淋溶实验各处

理均设置3个平行,平行实验偏差在15%以内。

1.4 季胺盐化合物的分析方法及质量控制

采用GC-MS技术分别测定溶液及土壤中QACs的含量^[2,4]。在0.02~2 mg·L⁻¹范围设置7个点,分析绘制QACs化合物标准曲线。该标准曲线线性关系良好($R^2>0.998$),满足分析要求。为控制实验质量,每隔5个样品分别测定平行样、空白加标样以及基质加标样,平行样相对标准偏差均低于10%,空白样品回收率在90%~98%之间,基质加标回收率为87%~95%(溶液)和90%~105%(土壤),检测限(LOD)为2.5~8.5 μg·L⁻¹(溶液)和1.2~4.5 μg·kg⁻¹(土壤)。

2 结果与讨论

2.1 吸附行为

土壤对3种QACs的吸附均可划分为快速吸附阶段和慢速吸附阶段。0~15 min(快速吸附阶段),土壤对QACs的吸附量快速增加(图1a);15~60 min(慢速吸附阶段),土壤对3种QACs的吸附量缓慢增加;吸附60 min后,QACs在土壤达到吸附平衡,平衡吸附量分别为0.98(DTAC)、1.21(CTAB)、1.22 mg·g⁻¹

(DDAC)。QACs均带有1个正电荷和至少一条碳链,因此其吸附过程主要由电性吸引作用和分配作用决定^[16,18]。3种QACs在土壤中的吸附过程均满足拟二级动力学方程式,拟合度 $R^2>0.995$ (图1b),见式(2):

$$t/q_t = 1/(k \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

式中: t 为采样时间,min; q_t 为 t 时土壤的吸附量,mg·g⁻¹; k 为平衡速率常数,mg·g⁻¹·min⁻¹; q_e 为土壤平衡吸附量,mg·g⁻¹。

土壤有机碳分配系数(K_{oc})是评价污染物在土壤表面吸附性能的重要参数,其值可由式(3)计算,该值越大,污染物吸附性能越强^[19]。

$$K_{oc} = [q_e / (c_e \times om)] \times 1.724 \times 1000 \quad (3)$$

式中: K_{oc} 为土壤有机碳分配系数,mL·g⁻¹; q_e 为土壤平衡吸附量,mg·g⁻¹; c_e 为溶液平衡浓度,mg·L⁻¹; om 为土壤有机质含量,g·g⁻¹; 1.724为土壤有机碳与其有机质间的转换系数;1000为体积单位转换系数。

3种QACs(20 mg·L⁻¹)的 K_{oc} 值分别为3056(DTAC)、25 282(CTAB)、36 245 mL·g⁻¹(DDAC)。鉴于目前尚缺乏QACs环境行为的评价标准,本文参考《化学农药环境安全评价试验准则:第4部分:土壤吸附/解吸试验》(GB 31270.4—2014)^[20]方法对QACs的吸附性能进行评价。该准则按照 K_{oc} 值(mL·g⁻¹)的大小将污染物的吸附性能划分为5个等级: $K_{oc}>20\,000$ 为易吸附型;5000< $K_{oc} \leq 20\,000$ 为较易吸附型;1000< $K_{oc} \leq 5000$ 为中等吸附型;200< $K_{oc} \leq 1000$ 为较难吸附型; $K_{oc} \leq 200$ 为难吸附型。可见,DDAC和CTAB属于易吸附型污染物,DTAC属于中等吸附型污染物。值得注意的是,QACs的 K_{oc} 值与其分子量($R^2=0.999$, $P<0.01$)和碳链长度($R^2=0.940$, $P<0.01$)均呈显著正相关关系,揭示QACs分子量越大、碳链越长,越易被土壤吸附。

2.2 淋溶行为

2.2.1 淋溶液 pH 值的影响

淋溶液为中性时(pH值=7),QACs在污染土层(0~1 cm)的残留率(污染土层残留量与其初始含量之比)分别为40.4%(DTAC)、17.5%(CTAB)和15.6%(DDAC)。污染土层(0~1 cm)下方,QACs的淋溶率(土层含量与污染土层初始含量之比)随土壤深度呈现先增加后减少的趋势(表1)。各土层QACs的淋溶率分别为9%~20%(DTAC)、7%~17%(CTAB)和3%~19%(DDAC);3种QACs在土柱中的总淋溶率(各土层淋溶率之和)分别为41%(DTAC)、30%(CTAB)和27%(DDAC)。淋出液中,DTAC和CTAB的流出浓度

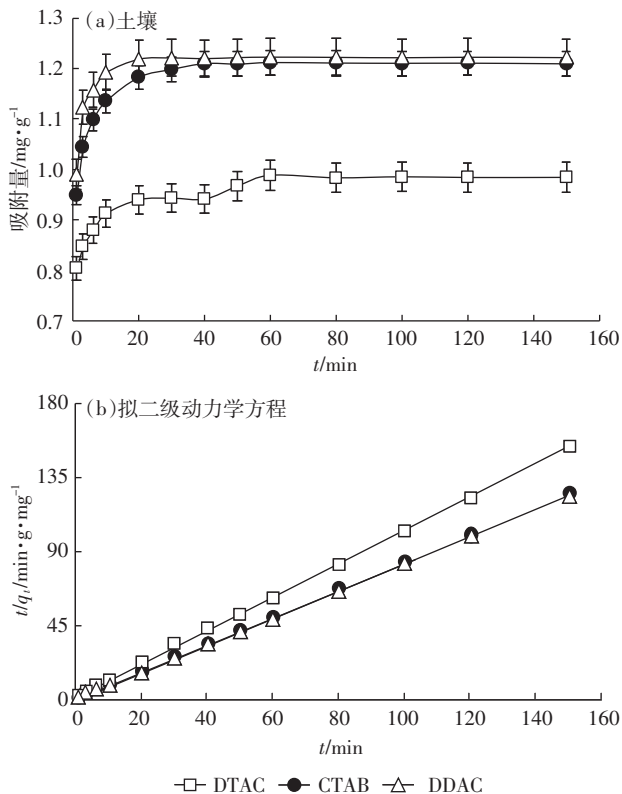


图1 QACs在水稻土中的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetic curves of QACs sorption on paddy soil

表1 淋溶液 pH 为 7 时 QACs 在土柱中的淋溶率(%)

Table 1 Leaching rates of QACs in soil column
by leaching water pH=7(%)

QACs	污染土层 残留率	各土层淋溶率			土柱总 淋溶率
		0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
DTAC	60±4.8	12±1.5	20±1.8	9±0.7	41±2.6
CTAB	83±8.2	6±0.6	17±2.3	7±0.7	30±1.0
DDAC	85±4.2	5±0.5	19±2.5	3±0.3	27±2.7

注:土柱总淋溶率为各土层淋溶率(土层含量与污染土层初始含量之比)之和。下同。

均随淋溶时间的增加而迅速降低(图2),其中 DTAC 的流出浓度在 $2.9\sim 5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,累积流出率(总流出量与污染层土壤含量之比)为 0.27%,总体大于 CTAB 的流出浓度($2.7\sim 4.7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和累积流出率(0.10%)。DDAC 的流出浓度随流出时间的增加变化不大,在 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,其累积流出率为 0.05%,远小于 DTAC 和 CTAB。可见,QACs 的土柱总淋溶率及累积流出量大小均为 DTAC>CTAB>DDAC,二者均与 QACs 的分子量和碳链长度呈显著负相关关系($P<0.01$),即 QACs 淋溶能力强弱为 DTAC>CTAB>DDAC。此结果与 QACs 吸附性能随其碳链数和分子量增加而增强有关。

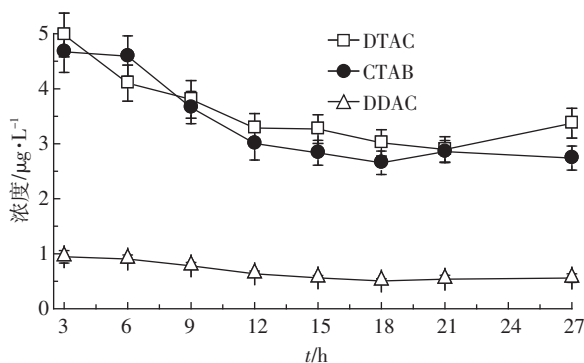


图2 QACs 在中性淋溶液(pH=7)条件下的流出液浓度

Figure 2 Elution curves of QACs in leaching water pH=7

参照《化学农药环境安全评价试验准则:第5部分:土壤淋溶试验》(GB 31270.5—2014)^[21]方法对 QACs 的淋溶性能进行评价。该准则按照土层淋溶率(R)的大小将污染物的淋溶性能划分为4个等级: R_e (淋出液累积流出率)>50%为易淋溶型; R_e+R_3 (R_3 为20~30 cm 土层淋溶率)>50%为可淋溶型; $R_e+R_3+R_2$ (R_2 为10~20 cm 土层淋溶率)>50%为较难淋溶型; R_0 (污染土层残留率)+ R_1 (0~10 cm 土层淋溶率)>50%为难淋溶型。DTAC、CTAB 及 DDAC 的 R_0 值均大于

50%(表1),均属难淋溶型化合物。

与淋溶液中性时(pH=7)相比,淋溶液酸性时(pH=4),QACs(DTAC、CTAB 和 DDAC)在污染土层的残留率显著下降($P<0.01$),在土壤柱中的总淋溶率及累积流出量显著提高($P<0.01$,表1和表2)。就各土壤层而言,QACs 的淋溶率随土层深度增加而减少(表2),分别为 11%~31%(DTAC)、12%~20%(CTAB)和 7%~18%(DDAC),是中性条件下的 0.9~3.6 倍。就淋出液而言,DTAC 的流出浓度随淋溶时间增加迅速降低,CTAB、DDAC 的流出浓度则随淋溶时间增加总体变化不大(图3),三者的累积流出量分别为 24.6(DTAC)、 $2.3\ \mu\text{g}$ (CTAB)和 $0.5\ \mu\text{g}$ (DDAC),是中性条件下的 1.7~15.2 倍。淋溶液为酸性(pH=4)时,淋溶过程中 H^+ 被吸附于土壤颗粒表面(淋出液 pH 值升至 6.2~6.5),致使土壤颗粒负电性降低^[22],对 QACs 的吸附作用减弱。同时 H^+ 与 QACs 对土壤颗粒表面活性位点的竞争吸附,也导致 QACs 吸附强度减弱,淋溶能力增强。在酸性淋溶条件下,DTAC、CTAB 及 DDAC 的(R_0+R_1)值均大于 50%,仍属难淋溶污染物。鉴于目前我国酸雨频发,频繁酸性降水对 QACs 土壤淋溶的强化作用应引起重视。

2.2.2 土壤有机质的影响

土壤有机质显著影响污染物在土壤中的淋溶行

表2 淋溶液 pH 为 4 时 QACs 在土柱中的淋溶率(%)

Table 2 Leaching rates of QACs in soil column
by leaching water pH=4(%)

QACs	污染土层 残留率	各土层淋溶率			土柱总 淋溶率
		0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
DTAC	37±3.9	31±3.7	21±1.9	11±0.9	63±2.7
CTAB	64±5.8	20±2.0	16±2.1	12±1.2	48±1.1
DDAC	73±6.5	18±1.8	17±2.2	7±0.7	42±3.3

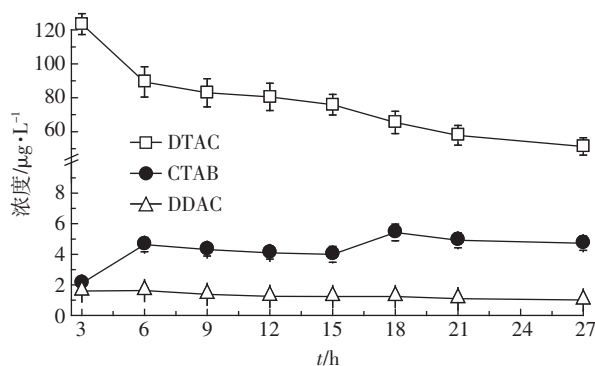


图3 QACs 在酸性淋溶液(pH=4)条件下的流出液浓度

Figure 3 Elution curves of QACs in leaching water pH=4

为^[23-25]。去除有机质土壤中,QACs的总淋溶率(58%~74%)显著提高($P<0.01$,表3),分别为原土中的1.8(DTAC)、2.4倍(CTAB)和2.1倍(DDAC)。就各土层而言,QACs的淋溶率随土层深度增加而减少(表3),在7%~42%之间,是原土的0.8~6.9倍。就淋出液而言,QACs的流出浓度均随淋溶时间呈现先增加后降低的特征(图4),三者的累积流出量在3.6~38.1 μg 之间,分别为原土的15.2(DTAC)、6.8倍(CTAB)和13.5倍(DDAC)。可见,土壤去除有机质后,QACs的淋溶能力大幅提高,但($R_0+R_1>50\%$)仍属难淋溶污染物。QACs均含有较长碳链,含碳数通常大于 10^{17} ,可通过分配作用吸附于土壤中,且其碳链越长分配作用越强^[16,25]。去除土壤有机质后,QACs在土壤中的分配作用显著降低,主要通过静电引力以及范德华力吸附于土壤颗粒表面^[16,18],导致土壤的吸附容量显著降低,从而使淋溶能力增强。因此,QACs在低有机质含量土壤(如砂土等)中的淋溶能力更强。

3 结论

3种QACs在水稻土中属中等吸附型污染物(DTAC)或易吸附型污染物(CTAB和DDAC),但三者均为难淋溶污染物,淋溶能力与其分子量及碳链长度

表3 QACs在去有机质土柱中的淋溶率(%)

Table 3 Leaching rates of QACs in soil column without organic matter(%)

QACs	污染土层 残留率	各土层淋溶率			土柱总 淋溶率
		0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	
DTAC	22±2.8	42±5.9	21±1.9	11±0.9	74±6.9
CTAB	36±3.2	39±3.9	20±2.6	12±0.7	71±2.0
DDAC	43±3.9	35±3.5	16±2.1	7±0.9	58±4.7

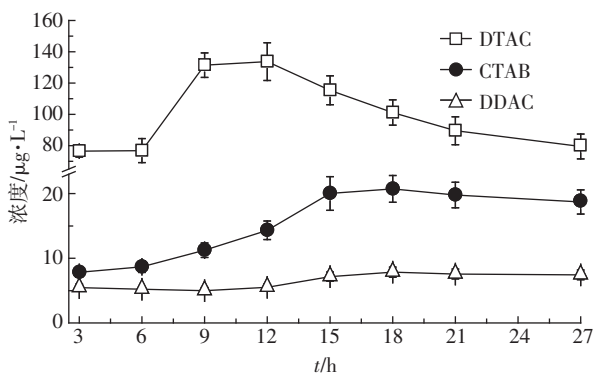


图4 QACs在去除有机质土壤中的流出液浓度

Figure 4 Elution curves of QACs in soil column without organic matters

负相关。酸性淋溶液($\text{pH}=4$)及去除土壤有机质条件下,QACs的淋溶能力均大幅提高。因此,酸性降水对QACs淋溶的强化作用及QACs在低有机质土壤中较易淋溶所造成的环境风险应引起重视。

参考文献:

- [1] 张跃军, 赵晓蕾. 季铵盐杀生剂杀生性能与机理研究进展[J]. 精细化工, 2010, 27(12): 1146-1227.
ZHANG Yue-jun, ZHAO Xiao-lei. Research progress in the biocidal performance and mechanism of quaternary ammonium salt biocide[J]. *Fine Chemicals*, 2010, 27(12): 1146-1227.
- [2] 郑美洁, 向 垒, 李彦文, 等. 液液萃取-气相色谱/质谱法同时测定水中3种季胺盐化合物[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 735-740.
ZHENG Mei-jie, XIANG Lei, LI Yan-wen, et al. Simultaneous extraction and determination of three quaternary ammonium compounds in water using liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(5): 735-740.
- [3] Sarkar B, Megharaj M, Xi Y, et al. Sorption of quaternary ammonium compounds in soils: Implications to the soil microbial activities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 448-456.
- [4] Martinez-Carballo E, Sitka A, Gonzalez-Barreiro C, et al. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry: Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2): 489-496.
- [5] Martinez-Carballo E, Gonzalez-Barreiro C, Sitka A, et al. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry: Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(3): 543-547.
- [6] Ruan T, Song S J, Wang T, et al. Identification and composition of emerging quaternary ammonium compounds in municipal sewage sludge in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(8): 4289-4297.
- [7] Li X L, Luo X J, Mai B X. Occurrence of quaternary ammonium compounds(QACs) and their application as a tracer for sewage derived pollution in urban estuarine sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185(2): 127-133.
- [8] Li X L, Brownawell B J. Quaternary ammonium compounds in urban estuarine sediment environments: A class of contaminants in need of increased attention?[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(19): 7561-7568.
- [9] Lara-Martin P A, Li X L, Bopp R F, et al. Occurrence of alkyltrimethylammonium compounds in urban estuarine sediments: Behentrimonium as a new emerging contaminant[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(19): 7569-7575.
- [10] Warren C R. Quaternary ammonium compounds can be abundant in some soils and are taken up as intact molecules by plants[J]. *New Phytologist*, 2013, 198(2): 476-485.

- [11] 向 垒, 郑美洁, 王雄科, 等. 超声萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中3种季胺盐化合物[J]. 分析化学, 2014, 42(10): 1459-1464. XIANG Lei, ZHENG Mei-jie, WANG Xiong-ke, et al. Simultaneous extraction and determination of three quaternary ammonium compounds in soil by ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(10): 1459-1464.
- [12] Nalecz-Jawecki G, Grabinska-Sota E, Narkiewicz P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 54(1): 87-91.
- [13] Tandukar M O S, Tezel U, Konstantinidis K T, et al. Long-term exposure to benzalkonium chloride disinfectants results in change of microbial community structure and increased antimicrobial resistance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(17): 9730-9738.
- [14] Grillitsch B, Gans O, Kreuzinger N, et al. Environmental risk assessment for quaternary ammonium compounds; A case study from Austria [J]. *Water Science and Technology*, 2006, 54(11/12): 111-118.
- [15] Jing G H, Zhou Z M, Zhuo J. Quantitative structure-activity relationship(QSAR) study of toxicity of quaternary ammonium compounds on *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus quadricauda*[J]. *Chemosphere*, 2010, 86(1): 76-82.
- [16] Ismail Z Z, Tezel U, Pavlostathis S G. Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2303-2313.
- [17] 焦文涛, 蒋 新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境化学, 2006, 24(5): 545-549. JIAO Wen-tao, JIANG Xin, YU Gui-fen, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 24(5): 545-549.
- [18] Jiang H, Xu L H, Hu Y H, et al. Flotation and adsorption of quaternary ammonium cationic collectors on diaspore and kaolinite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(11): 2528-2534.
- [19] Kim Y, Lim S, Han M, et al. Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types[J]. *Geoderma*, 2012, 185(9): 97-101.
- [20] GB 31270.4—2014 化学农药环境安全评价试验准则: 第4部分: 土壤吸附/解吸试验[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2014. GB 31270.4—2014 Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides: Part 4: Adsorption/desorption in soils[S]. China's General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, 2014.
- [21] GB 31270.5—2014 化学农药环境安全评价试验准则: 第5部分: 土壤淋溶试验[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2014. GB 31270.5—2014 Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides: Part 5: Leaching in soils[S]. China's General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, 2014.
- [22] 张 旭, 向 垒, 莫测辉, 等. 喹诺酮类抗生素在土壤中的迁移行为及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1345-1350. ZHANG Xu, XIANG Lei, MO Ce-hui, et al. Migration behavior and influence factors of quinolone antibiotics in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1345-1350.
- [23] 田 超, 项 艳, 王米道, 等. 异丙隆在土壤中的淋溶迁移及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2121-2127. TIAN Chao, XIANG Yan, WANG Mi-dao, et al. Leaching behaviors of isoproturon in soils and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2121-2127.
- [24] 赵 玲, 刘玉芳, 尹平河, 等. 土霉素在土壤中的垂直迁移及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(8): 1519-1524. ZHAO Ling, LIU Yu-fang, YIN Ping-he, et al. Simulation of vertical transport and factors affecting transferability of oxytetracycline in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(8): 1519-1524.
- [25] Ertli T, Marton A, Foldenyi R. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 771-779.