

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.08.003

紫色土对 3 种邻苯二甲酸酯吸附特性的研究^①

曾 微^{1,2}, 张 楚^{1,3}, 王 强^{1,2}, 王 法^{1,2}

1. 西南大学 资源环境学院/教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400716;
2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716; 3. 重庆市环卫控股(集团)有限公司, 重庆 400020

摘要: 以三峡库区典型土壤—紫色土为供试土壤, 采用固相萃取-高效液相色谱法研究了紫色土对 3 种优先控制有机污染物邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸附动力学、吸附热力学特征及其影响因素。研究表明, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附动力学过程可分为最初的表面快速吸附与向土壤颗粒内部慢速扩散的两个阶段, 假二级动力学方程可以很好地描述紫色土对三者的吸附动力学特征, 吸附速率常数由大到小顺序为 DMP, DEP, DBP; Langmuir 方程可以较好地拟合紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的等温吸附特征, 平衡吸附量由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP; DMP, DEP 和 DBP 在紫色土表面存在竞争吸附, 竞争能力由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP; 热力学试验表明温度对紫色土吸附 DMP, DEP 和 DBP 有明显影响, 随着温度的升高, 紫色土对三者的吸附量逐渐减少; 热力学参数 ΔG , ΔH 和 ΔS 表明紫色土对 3 种邻苯二甲酸酯的吸附反应是自发、放热的过程; 反应体系 pH 和离子强度对紫色土吸附 DMP, DEP 和 DBP 的影响较大, 随着 pH 值的增加吸附量减少; 随离子强度的增大吸附量增大。

关键词: 紫色土; 邻苯二甲酸酯; 吸附动力学; 热力学; 竞争吸附

中图分类号: S151.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)08-0017-09

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是化工制造业中重要的有机化合物之一, 作为可塑剂与聚氯乙烯、聚氨酯聚合物等化合物共同应用于建筑行业、家装行业、运输行业、服装行业、食品包装行业和药品生产中^[1]。由于容易被皮肤吸附, 因此 PAEs 能轻易进入人体从而造成婴儿出生缺陷、器官损伤、内分泌失调, 甚至影响人类生育能力导致不孕和癌症^[2]。其中主要的酯类物质, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等 3 种污染物已被美国环境保护机构列为环境优先控制污染物^[3]。近些年来, 国内已经有很多学者对广东、天津、重庆等地农业土壤和水环境中 PAEs 的分布情况做了研究, 结果发现在我国大部分江河、湖泊、土壤等环境中 PAEs 污染分布广泛而且在部分流域已具有一定的环境风险^[4-8], 同时在部分饮用水和蔬菜等作物中也检测到了 PAEs。研究表明, 邻苯二甲酸酯类具有致畸性、致突变、致癌性和较强的雌激素效应, 一旦进入体内, 对动物和人类具有严重的危害, 因而进一步研究 PAEs 的环境行为是环境科学家的紧要任务之一^[9-16]。目前我国在对于环境中 PAEs 的研究上已经取得了一定的成果, 建立了适用于大气、土壤、水和植物等实际样品测定的分析检测方法^[17-21], 同时, 对 PAEs 生物降解、光解、水解方面进行了大量研究, 但大部分研究成果仍局限于理论研究阶段, 对于实际环

① 收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371211); 西南大学生态学重点学科“211 工程”建设项目。

作者简介: 曾 微(1993-), 女, 重庆潼南人, 硕士研究生, 主要从事环境科学与工程的研究。

通信作者: 王 强, 副教授, 硕士研究生导师。

境中 PAEs 的去除仍需开展大量的研究, PAEs 在环境介质中的迁移转化依然需进行深入研究. 水-土界面是有机污染物相互作用较频繁的环境介质, 是影响污染物质迁移转化和归趋的重要场所, 研究污染物在土-水界面的迁移转化及其机理具有重要的意义, 虽然目前也有较多的研究成果, 然而对于 PAEs 在三峡库区典型土壤与水体界面的迁移转化机理还少见报道. 课题组前期研究了 PAEs 在三峡库区土-水界面的静态/动态迁移及其影响因素, 获得了较为新颖的研究结果, 显示 DBP 在土-水界面的迁移释放呈现出一定规律并受周围环境因子的影响^[22]. 进一步研究 PAEs 与三峡库区典型土壤相互作用机制及其影响因素, 对于全面阐明 PAEs 在三峡库区土-水界面的迁移转化特征具有重要的作用. 紫色土是由紫色母岩发育而成的幼年土, 主要分布在重庆、四川、云南、湖南、贵州等地, 总面积达 16 万 km², 是长江上游极为重要的耕地资源, 且集中分布在四川省与重庆市(三峡库区), 具有易受侵蚀、持水性较差等特点, 与有机碳具有较为特殊的相互作用. 因而本研究以三峡库区典型土壤紫色土为供试土壤, 采用固相萃取-高效液相色谱法对比研究了 DMP, DEP 和 DBP 3 种优先控制有机污染物在紫色土上的吸附动力学和热力学及其影响因素, 研究结果对于土壤及水环境 PAEs 污染风险及其控制具有重要指导意义.

1 材料与方法

1.1 主要仪器设备及试剂

高效液相色谱系统(岛津, 日本), 可见紫外检测器(岛津, Spd-20A), 自动进样器(岛津, Si1-20A), 色谱柱(intersil ODS-SP, 4.6×250 mm)(GL Sciences Inc, 日本), 固相萃取柱(3CC/60 mg, Waters Corporation Milford, Massachusetts USA), 菲恰尔 TDL-5C 台式离心机.

甲醇, 色谱纯(HPLC)级, 美国 Tedia 公司; 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 分析纯, 国营重庆无机化学试剂厂, 理化性质见表 1.

表 1 供试 DMP, DEP 和 DBP 3 种物质的理化性质

物质类别	分子式	分子质量	lgK _{ow}
DMP	C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂	194.18	1.47
DEP	C ₆ H ₄ (COOC ₂ H ₅) ₂	222.24	2.29
DBP	C ₆ H ₄ (COOC ₄ H ₉) ₂	278.34	3.74

1.2 实验土样

供试土壤为三峡库区典型土壤—紫色土, 采自重庆市北碚区西南大学国家紫色土研究基地表层土壤(0~20 cm), 样品具有代表性. 去除其中的石块、树枝、落叶等杂物, 经过风干、磨碎后, 过 2 mm 筛备用, 基本理化性质见表 2.

表 2 供试土壤的基本性质

土壤类别	pH	有机质/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	DMP/ (μg·g ⁻¹)	DEP/ (μg·g ⁻¹)	DBP/ (μg·g ⁻¹)
紫色土	6	14.6	25.3	0.23	0.59	0.56

1.3 试验方法

1.3.1 紫色土对 PAEs 吸附动力学特征

称取紫色土 1.000±0.002 g 放入系列 100 mL 离心管中, 分别加入 250 mg/L 的 DMP, DEP 和 DBP 甲醇溶液 2 mL, 再加入 1.0 mol/L 的 CaCl₂ 溶液 5 mL 作为离子强度调节剂, 最后加去离子水将溶液体积定容至 50 mL, 滴入 2 滴 NaNO₃ 抑制微生物活性, 盖上塞, 并将土壤摇散, 用黑色薄膜包裹避光. 此时反应体系离子强度为 0.10 mol/L, pH 为其自然状态下的 pH. 将离心管放入恒温振荡箱(298K, 180 r/min)分别振荡 0, 1, 2, 4, 8, 16 和 24 h 后取出, 3 000 r/min 离心 5 min, 取上清液抽滤后检测其中剩余的 DMP, DEP 和 DBP 质量浓度.

1.3.2 紫色土对单一 DMP, DEP 和 DBP 等温吸附特性

采用经典的等温吸附方法, 在系列离心管中分别加入不同质量浓度的 DMP, DEP 和 DBP 溶液, 再加入 1 mol/L 的 CaCl_2 溶液 5 mL, 加纯水定容至 50 mL, 振荡 24 h 后离心, 检测上清液中剩余的 DMP, DEP 和 DBP 质量浓度, 探讨等温吸附特征.

1.3.3 环境条件对等温吸附的影响

1) 温度对紫色土等温吸附 PAEs 特征的影响 初始 PAEs 分别为 10 mg/L, 将温度分别设置为 15 °C, 25 °C, 35 °C 3 个梯度, 参照 1.3.2 等温吸附方法探讨温度对等温吸附的影响.

2) pH 对紫色土等温吸附 PAEs 特征的影响 初始 PAEs 分别为 10 mg/L, 用 HCl 和 NaOH 调整反应体系 pH 分别为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 参照 1.3.2 等温吸附方法探讨 pH 对等温吸附的影响.

3) 离子强度对紫色土吸附 PAEs 特征的影响 初始 PAEs 分别为 10 mg/L, 用 CaCl_2 溶液调节反应体系离子强度分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 和 0.25 mol/L. 参照 1.3.2 等温吸附方法探讨离子强度对等温吸附的影响.

1.3.4 紫色土对多种 PAEs 竞争吸附特性

称取紫色土 1.000 ± 0.002 g 放入 100 mL 离心管中, 加入含有 DMP, DEP 和 DBP 的混合溶液, 使定容后三者初始质量浓度均为 10.0 mg/L, 参照 1.3.2 等温吸附方法探讨紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 机制吸附特性.

所有试验平行 3 次, 取均值加以计算.

1.3.5 DMP, DEP 和 DBP 的测定方法

采用固相萃取-高效液相色谱法测定 DMP, DEP 和 DBP 质量浓度. 用 2 mL 甲醇活化固相萃取柱, 用 5 mL 去离子水冲洗干净. 取上清液 (20~50 mL) 以 2 mL/min 的速度流过萃取柱, 流出液不再使用, 用 10 mL 甲醇溶液洗脱萃取柱, 将洗脱液用甲醇定容至 25 mL, 最后用高效液相色谱法检测萃取的 DMP, DEP 和 DBP 质量浓度. DMP, DEP 和 DBP 3 种物质的萃取回收率分别为 85.1%~104.5%, 81.4%~105.6% 和 88.7%~109.2%.

高效液相色谱法: 流动相甲醇, 流速 1 mL/min, 检测波长 224 nm, 样品进样量 15 μL , 运行时间为 6 min. DMP, DEP 和 DBP 保留时间分别为 1.8, 2.2, 3.4 min, 3 种物质出峰完整且较清晰, 主峰明显, 干扰峰少. DMP, DEP 和 DBP 3 种物质的检出限分别为 0.020, 0.025, 0.038 $\mu\text{g/mL}$.

2 结果与分析

2.1 紫色土对 PAEs 吸附动力学特征

图 1 为紫色土对初始质量浓度为 10 mg/L 的 DMP, DEP 和 DBP 3 种邻苯二甲酸酯类化合物的吸附动力学曲线. 由图 1 可知, 随着吸附时间的延长, 紫色土对 3 种物质的吸附量均呈现出增大的趋势. 吸附过程可以分为初始阶段的快吸附过程和随后的慢吸附过程. 当反应时间在 2 h 以内, DMP, DEP 和 DBP 分子很快吸附到土壤颗粒表面, 使得土壤相中的 3 种物质的量迅速增加, 液相中的 DMP, DEP 和 DBP 质量浓度急剧降低; 随着吸附反应的继续进行, 土壤中较易吸附的疏水位点逐渐被 DMP, DEP 和 DBP 占据, 吸附质开始向土壤颗粒内部扩散, 进入土壤内部不易吸附的疏水位点, 吸附速度开始减缓, 进入慢速吸附阶段, 但此时各种与吸附有关的化学和物理反应仍可能继续进行; 吸附反应在 24 h 左右反应渐趋平衡. 因而整个吸附过程可分为表面快速吸附与有机污染物向土壤颗粒内部慢速扩散的过程. 这与土壤对典型有机污染物的吸附特征相符^[23]. 从图 1 还可以看出 3 种物质的平衡吸附量由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP.

为了深刻描述吸附过程, 采用动力学方程进行拟合, 结果如表 3, 可以看出, 紫色土对 3 种 PAEs 吸附动力学模型拟合最好的是假二级动力学方程, 决定系数达到极显著相关. 假二级动力学模型原理是基于化

学吸附,假设吸附剂与吸附质之间通过电子交换或共享形成了化学键^[24],吸附较为牢固,从而表明紫色土与 3 种 PAEs 之间的吸附存在化学机制。

表 3 紫色土对 DMP,DEP 和 DBP 吸附动力学拟合方程及参数

PAEs 种类	拟合方程	双常数方程	一级动力学方程	假二级动力学方程
		$\ln Q_t = A + B \ln t$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e$
DMP	A	-3.125	—	—
	B	0.437 9	—	—
	k	—	0.314 2	3.214
	Q_e	—	0.141 3	0.164 2
	R^2	0.938 5	0.987 2	0.994 9
DEP	A	-2.47 4	—	—
	B	0.290 3	—	—
	k	—	0.681 1	2.079
	Q_e	—	0.170 5	0.193 5
	R^2	0.870 3	0.853 1	0.920 6
DBP	A	-2.179	—	—
	B	0.346 5	—	—
	k	—	0.460 8	1.859
	Q_e	—	0.274 9	0.310 3
	R^2	0.919 7	0.958 8	0.991 7

注: A, B 为常数, k_1, k_2 分别为一级、二级动力学的吸附速率常数, t 为时间(h), Q_t 为时间的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Q_e 为平衡吸附量。

表 3 列出了紫色土吸附 3 种 PAEs 二级动力学的吸附速率常数. 可以看出吸附速率常数由大到小顺序为 DMP, DEP, DBP. DMP 的吸附速率最高, 可以在较短的时间内达到吸附平衡, 而 DBP 需要较长时间才能达到吸附平衡. 这可能是因为 3 种 PAEs 分子支链结构的差异导致的分子极性、溶解度以及空间位阻的大小差异. DMP, DEP, DBP 随支链结构的逐渐加长, 分子极性、溶解度逐渐降低, 而随空间位阻越增加, 被吸附到土壤中的速率就越慢, 所以 DMP 的吸附速率最快, DBP 的吸附速率最慢。

2.2 紫色土对单一 DMP, DEP 和 DBP 等温吸附特性

图 2 为紫色土分别对 DMP, DEP 和 DBP 3 种单一的邻苯二甲酸酯的等温吸附线, 从图 2 可以看出, 当平衡质量浓度较低, 低于 15 mg/L 时, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 吸附量增加很快, 而当平衡质量浓度超过 15 mg/L 时, 随着初始质量浓度的增加, 吸附量增加值逐步降低, 最终趋于平衡. 这是由于开始时土壤内所含的活性位点被邻苯二甲酸酯迅速占据, 随着活性位点逐渐减少, 吸附到土壤表面的吸附质逐步趋于饱和. 从图 2 中可以很直观地看出 3 种邻苯二甲酸酯的等温吸附变化趋势, 3 种物质的平衡吸附量由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP.

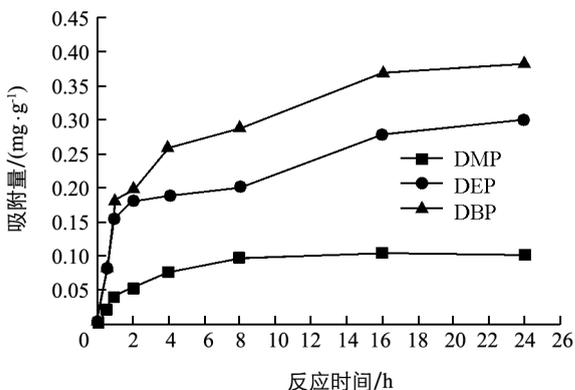


图 1 紫色土对 3 种 PAEs 的吸附动力学曲线

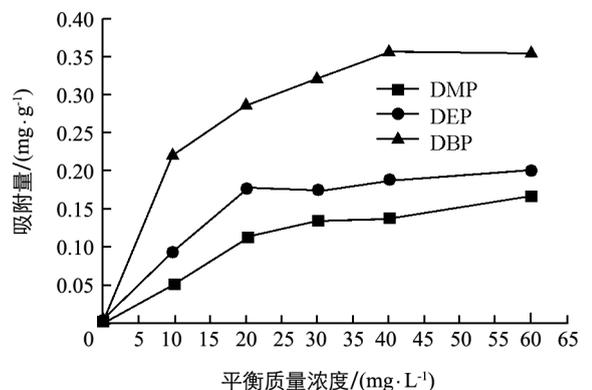


图 2 紫色土对 3 种 PAEs 的吸附等温线 (25 °C)

同一种土壤对不同有机污染物吸附量大小差异是受疏水和分散作用、分子极性等的影 响. 疏水性主要是依据辛醇-水分配系数 K_{ow} 值的大小来判断的, 分配系数越大, 有机物在有机相中的溶解度就越大, 在水中的溶解度越小. 随着分子支链长度和结构复杂性的增加, 分子极性降低, 3 种邻苯二甲酸酯的 K_{ow} 值的由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP. 因而分子支链较为简单、极性较高、水中溶解度相对较高以及 K_{ow} 值较低的 DMP 最不易与土壤表面及内部有机官能团结合, 其吸附量最小; 而分子支链较为复杂、极性较低、水中溶解度相对较低以及 K_{ow} 值较高的 DBP 吸附量最大. 这与 2.1 节假二级动力学所获得的平衡吸附量 Q_e 大小顺序也是一致的.

有机污物质在土壤中的吸附等温线可以用线性 Linear 方程和非线性 Langmuir 方程^[25] 和 Freundlich 方程进行描述, 拟合参数见表 4.

表 4 紫色土对单一 DMP, DEP 和 DBP 吸附等温线的拟合方程参数

样品	Linear 拟合			Langmuir 拟合			Freundlich 拟合		
	$k/$ ($L \cdot g^{-1}$)	$b/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	$Q_{max}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	$k_f/$ ($L \cdot mg^{-1}$) ^{1/n}	n	R^2
DMP	0.002 54	0.058 22	0.568 6	0.193 0	0.131 8	0.997 9	0.064 16	4.017	0.983 9
DEP	0.002 97	0.073 59	0.512 5	0.225 8	0.155 4	0.982 8	0.081 96	4.307	0.959 9
DBP	0.005 48	0.145 2	0.480 0	0.381 3	0.278 3	0.994 3	0.170 1	5.020	0.988 7

从表 4 可以看出, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的等温线能较好地利用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合.

其中 Langmuir 方程拟合效果更佳, 达到了极显著相关 ($R^2 > 0.95$). 说明了紫色土分别对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附均表现出了极强的非线性, 这主要是因为随着吸附的进行, 吸附机制改变. Xing 和 Pignatello 等认为在吸附的初始阶段, 吸附主要是进入土壤中较为疏松的有机质中, 吸附以分配为主. 随着时间的推移, 3 种 PAEs 分子便扩散并吸附到土壤有机质内部致密的玻璃相 (glassy regions) 表面并可能伴随发生孔填充 (hole filling) 效应, 所以导致吸附等温线的非线性增强^[26]. Freundlich 方程中 n 表示吸附强度有关的常数, 也常用于判断吸附的优惠性, 本研究中, 紫色土分别对 3 种 PAEs 吸附的 n 值均大于 2, 属于优惠吸附 (favorable adsorption) 的范畴, 而且 DBP 的吸附强度常数 n 最大, DMP 最小, 表明紫色土对 DBP 吸附性最好, 对 DMP 吸附性最差, 这也验证了此前测出的结果. 根据 Langmuir 方程得出, 计算可求得紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的最大吸附量 Q_{max} 分别为 0.193 0, 0.225 8 和 0.381 3 mg/g, 与前述分析结果完全吻合.

2.3 DMP, DEP 和 DBP 在紫色土上的竞争吸附特征

图 3 显示了 DMP, DEP 和 DBP 3 种有机污染物共存时在紫色土上的竞争吸附, 从图 3 可以看出, 与单一吸附相比较, 当水中同时存在 DMP, DEP 和 DBP 时, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附量均低于单一存在时的吸附量, 分别是 DMP, DEP 和 DBP 单一吸附量的 41.0%, 45.0% 和 55.0%, 3 种有机污染物之间存在明显的吸附竞争. 由于一定量的土壤中吸附活性位点有限, 竞争吸附的发生势必降低紫色土对 3 种物质的吸附量. 同时发现, 竞争吸附中吸附量由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP. DMP, DEP 和 DBP 竞争吸附量分别占吸附总量的 18.9%, 27.1% 和 54.0%, DBP 竞争能力明显高于其他两种物质, 表明随着支链长度, 分子量, K_{ow} 值的增加, 这 3 种邻苯二甲酸酯同系物对紫色土活性位点的竞争增加.

2.4 温度对紫色土吸附 PAEs 特性的影响

图 4 给出了温度对紫色土吸附单一 DMP, DEP 和 DBP 的影响, 从图 4 可以清晰地看出, 在不同温度下, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附量均随着温度的升高而减少, 其原因可能是温度通过改变有机化合物的水溶性和表面吸附活性, 从而影响到有机化合物的吸附. 同时可以看出, 3 种 PAEs 受温度影响并不完全相同, 其中受影响最大的是 DBP, 在 15 °C 下紫色土对 DBP 的吸附量是 35 °C 下的 4.35 倍; 受温度影响最小的是 DMP, 在 15 °C 下紫色土对 DMP 的吸附量是 35 °C 下的 1.17 倍. 温度升高对吸附产生了抑制作用, 推断出紫色土对 PAEs 的吸附反应是一个放热的过程.

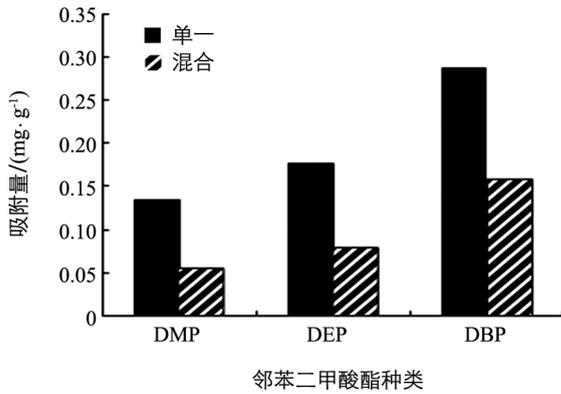


图 3 紫色土对 3 种 PAEs 的竞争吸附量和单一 PAEs 吸附量对比 (25 °C)

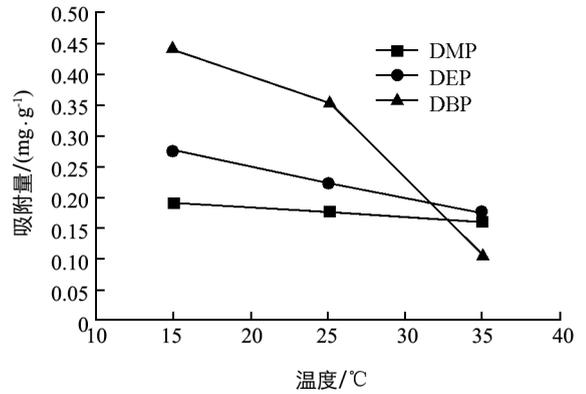


图 4 温度对紫色土吸附 PAEs 的影响

根据不同温度条件下的吸附平衡常数,结合热力学公式(1-3)可以计算出吸附反应的热力学参数,从而推断反应的机理^[27].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G = -2.303RT \log K \quad (2)$$

$$\ln \frac{1}{c_e} = \ln K - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

其中 K 为吸附平衡常数, R 是气体常数, T 是绝对温度. 2.2 中结论表明吸附等温线用 Langmuir 方程拟合较好,所以平衡常数 k 采用 Langmuir 常数 k_i . 紫色土吸附 3 种 PAEs 的热力学参数见表 5.

表 5 紫色土吸附 3 种 PAEs 的热力学参数

吸附剂	$\Delta H /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G /$ (kJ·mol ⁻¹)			$\Delta S /$ (K·kJ·mol ⁻¹)		
		288.2K	298.2K	308.2K	288.2K	298.2K	308.2K
DMP	-41.58	-56.89	-54.80	-53.14	53.16	44.36	37.53
DEP	-43.99	-61.24	-58.67	-53.48	59.90	49.26	30.81
DBP	-50.48	-70.98	-64.98	-62.01	71.18	48.66	37.44

表 5 中标准自由能变化 ΔG 在试验温度下均为负数,说明 3 种邻苯二甲酸酯在紫色土上的吸附反应在试验条件下都是自发过程. 焓变 ΔH 在试验温度下也均为负值,说明反应是一个放热反应. 同时,从表 5 可以看出,紫色土吸附 DBP 焓变绝对值大于其余两种物质,说明紫色土吸附 DBP 受温度影响更大,可能的原因是 DBP 本身的极性最小, K_{ow} 值最高,受温度的影响相对突出,即温度升高对 DBP 在水中的增溶和分配能力影响最大.

表 5 中 3 种温度下不同 PAEs 吸附反应的标准熵变化 ΔS 都是正值,根据熵增加原理,进一步证明了吸附反应是自发进行的过程,暗示土壤在环境中能吸附并固定一定量的邻苯二甲酸酯,从而影响了邻苯二甲酸酯的分布、迁移和扩散.

2.5 pH 对紫色土吸附 PAEs 特性的影响

图 5 显示了在 25 °C, 3 种 PAEs 初始质量浓度为 10 mg/L 条件下, pH 对紫色土等温吸附 3 种 PAEs 的影响. 可以看出, pH 对紫色土吸附 3 种邻苯二甲酸酯化合物的影响趋势基本相似,吸附量随着 pH 的增加而减小,吸附量与 pH 呈现负相关.

pH 对疏水性有机物的吸附影响包括 pH 对吸附剂结构变化、扩散效应及化合物疏水性等方面. 随着 PAEs 分子中酯化羟基链的长度增加, PAEs 的极性减弱,疏水性增大. 当 pH 值上升时,土壤有机质中的羟基和羧基开始离解,形成的负电荷相互排斥,有机质构型伸展,亲水性变强,因此趋于溶解,不利于 PAEs 分子在土壤表面的吸附,导致吸附量明显降低;其次, pH 值增加后部分 PAEs 也将发生水解,生成带负电的基团,进一步增加了与土壤有机质之间的排斥力,使吸附量降低;另外 pH 升高后,土壤

中的有机质分子受静电排斥作用导致结构变得疏松, 官能团之间静电排斥作用削弱并产生氢键, 使有机质形成交联结构, 导致部分疏水性的区域汇集, 屏蔽了一些吸附位点, 所以使得土壤有机质对 PAEs 分子的吸附能力减弱。

2.6 离子强度对紫色土吸附 PAEs 特性的影响

从图 6 中可以看出, 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附量随着离子强度的增加而增长, 呈线性正相关。究其原因, 一是由于随着电解质浓度的增加, 电解质中 Ca^{2+} , Cl^- 等无机离子的水合作用加强, 减小了靠与水形成氢键而溶解的有机物的溶解度, 从而使有机污染物在土壤中的分配增加, 使吸附量增加^[28]; 二是 Ca^{2+} , Cl^- 等无机离子对于土壤表面电荷有一定的中和作用, 随着离子强度的增大, 土壤胶体-溶液界面的双电层将受到压缩, 使得非极性的 PAEs 更容易被土壤吸附; 三是由于随着离子强度的增大, Ca^{2+} , Cl^- 与土壤有机质发生离子交换, 使土壤有机质氢键削弱, 土壤中的活性有机质会呈现出较为舒展的结构, 使得 PAEs 容易到达更多的疏水位点, 从而使其分配系数随着 CaCl_2 浓度的增大逐渐增大。其他研究者得到了相似的结论, 如 Zhou 等研究发现邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP) 在颗粒物上的吸附量随着离子浓度的增加而增加, 颗粒物中的分配系数随着离子浓度的增加而增大^[29]。

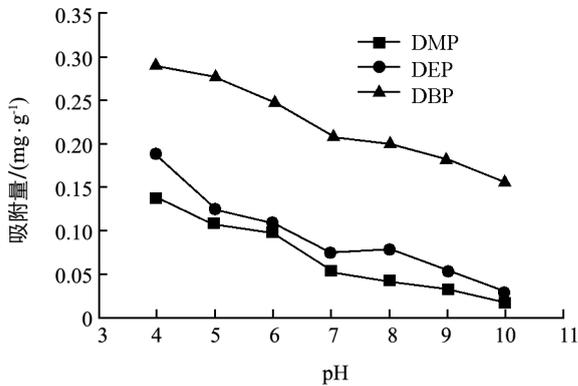


图 5 pH 对紫色土吸附 3 种 PAEs 的影响

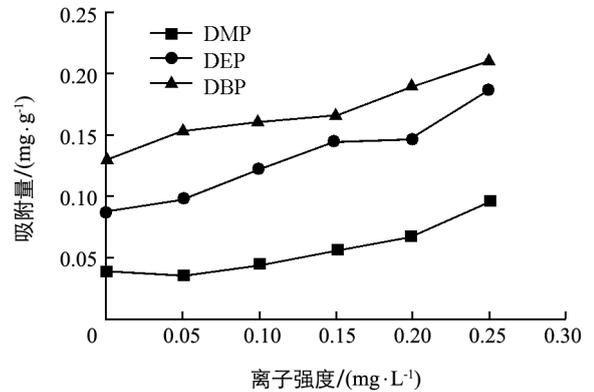


图 6 离子强度对紫色土吸附 3 种 PAEs 吸附量的影响

3 结 论

1) 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附动力学过程可分为最初的表面快速吸附与有机污染物向土壤颗粒内部慢速扩散的两个阶段, 假二级动力学方程可以很好地描述紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附动力学特征, 紫色土对 3 种 PAEs 的吸附速率常数由大到小顺序为 DMP, DEP, DBP。

2) Langmuir 方程可以较好地拟合紫色土对 3 种邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的等温吸附量特征, 平衡吸附量由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP。

3) 3 种混合的 PAEs 在紫色土上存在明显的竞争吸附, 竞争力由大到小顺序为 DBP, DEP, DMP。

4) 热力学试验表明温度对紫色土对吸附 3 种 PAEs 有明显影响, 随着温度的升高, 紫色土对 PAEs 的吸附量逐渐减少。热力学参数 ΔG , ΔH 和 ΔS 表明紫色土对 3 种邻苯二甲酸酯的吸附反应是自发、放热的过程, 由表面物理吸附和化学吸附共同控制。

5) 反应体系 pH 对紫色土对 3 种邻苯二甲酸酯的影响较大, 随着 pH 值的增加而减少; 紫色土对 DMP, DEP 和 DBP 的吸附量随离子强度的增大而增大。

参考文献:

- [1] PIRSAHEB M, MESDAGHINIA A R, SHAHTAHERI S J, et al. Kinetic Evaluation and Process Performance of a Fixed Film Bioreactor Removing Phthalic Acid and Dimethyl Phthalate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1-3): 500-506.
- [2] AYRANCI E, BAYRAM E. Adsorption of Phthalic Acid and Its Esters onto High-Area Activated Carbon-Cloth Studied

- by in Situ UV-Spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(1-2): 147-153.
- [3] WANG Jiao-long, ZHAO Xuan, WU Wei-zhong. Biodegrad Ation of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Soil Bioaugmented with Acclimated Activated Sludge [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(12): 1837-1841.
- [4] 罗固源, 李平, 许晓毅, 等. 重庆主城区流域邻苯二甲酸酯生态风险评价 [J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(4): 166-169, 181.
- [5] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 广东省典型区域农业土壤中邻苯二甲酸酯含量的分布特征 [J]. *应用生态学报*, 2007, 18(10): 2308-2312.
- [6] 刘玲玲, 姬亚芹, 孙增荣. 天津市郊区不同土地利用类型土壤中邻苯二甲酸酯含量的调查 [J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(8): 690-692.
- [7] 许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(5): 57-60.
- [8] 刘册家, 向兰, 杨美华. 我国环境中邻苯二甲酸酯类分布状况研究进展 [J]. *中国现代中药*, 2008, 10(3): 37-40.
- [9] KESSLER W, NUMTIP W, VÖLKE W, et al. Kinetics of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Mono(2-Ethylhexyl) Phthalate in Blood and of DEHP Metabolites in Urine of Male Volunteers after Single Ingestion of Ring-Deuterated DEHP [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, 264(2): 284-291.
- [10] HUANG Y X, CUI C C, ZHANG D F, et al. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Dibutyl Phthalate in Aqueous Solution in the Presence of Iron-Loaded Activated Carbon [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 295-301.
- [11] KHAN N A, JUNG B K, HASAN Z, et al. Adsorption and Removal of Phthalic Acid and Diethyl Phthalate from Water with Zeolitic Imidazolate and Metal-Organic Frameworks [J]. *Journal Of Hazardous Materials*, 2015, 282: 194-200.
- [12] 许艳秋, 唐薇, 黄玉明, 等. 嘉陵江重庆段水中的有机污染物研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(1): 89-93.
- [13] YUAN B L, LI X T, LI K L, et al. Degradation of Dimethyl Phthalate (DMP) in Aqueous Solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂ [J]. *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379(1-3): 157-162.
- [14] CHENG H F, KUMAR M, LIN J G. Degradation Kinetics of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Organic Matter of Sewage Sludge During Composting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1-3): 55-62.
- [15] CHAO W L, CHENG C Y. Effect of Introduced Phthalate-Degrading Bacteria on the Diversity of Indigenous Bacterial Communities During Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) Degradation in a Soil Microcosm [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 482-488.
- [16] 周云瑞, 祝万鹏. Al₂O₃ 催化臭氧化处理邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 51-56.
- [17] 刘兴利, 吴双. 环境中邻苯二甲酸酯类化合物的降解及监测方法 [J]. *塑料工业*, 2006, 34(S1): 230-233.
- [18] 郑和辉, 李洁, 吴大南, 等. 超高效液相色谱法检测化妆品中邻苯二甲酸酯 [J]. *分析试验室*, 2008, 27(7): 75-77.
- [19] 黄思静, 汪义杰, 许振成. 固相萃取-气相色谱串联质谱法测定饮用水中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯 [J]. *分析科学学报*, 2012, 28(6): 762-766.
- [20] 肖尚友, 王杰峰, 夏之宁, 等. 原柱富集-高效液相色谱法测定水体中痕量邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *分析化学*, 2009, 37(8): 1193-1196.
- [21] 张连波, 荣会, 于晓礼, 等. 气相色谱法测定植物纤维食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(3): 450-452.
- [22] 宋娇艳, 木志坚, 王强, 等. 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响 [J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 143-150.
- [23] 王磊, 孙成, 郭会琴. 土壤有机质对疏水性有机污染物的非线性吸附及其影响因素 [J]. *土壤*, 2012, 44(3): 366-373.
- [24] SUN Y, LIN C X, LIU M H, et al. Equilibrium Adsorption Behaviors and Kinetic Characteristics of Oxymatrine on a Spherical Cellulose Adsorption [J]. *Bioresources*, 2011, 6(1): 631-640.
- [25] 杨祖保, 马丽萍, 宁平, 等. 吸附剂原理与应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 18-19.
- [26] CHEN C Y. Biosynthesis of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Di-n-Butyl Phthalate (DBP) from Red Alga-Bangia Atro-Purpurea [J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 1014-1018.

- [27] 王 强, 卜锦春, 魏世强, 等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1612–1617.
- [28] 童 玲, 郑西来, 李 梅, 等. 土壤对苯系物的吸附行为研究 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2007, 39(6): 856–861.
- [29] ZHOU J L, LIU Y P. Kinetics and Equilibria of the Interactions Between Diethylhexyl Phthalate and Sediment Particles in Simulated Estuarine Systems [J]. Marine Chemistry 2000, 71(1): 165–176.

Adsorption Characteristics of Three Precedence-Controlled Phthalate Esters on Purple Soil

ZENG Wei^{1,2}, ZHANG Chu^{1,3}, WANG Qiang^{1,2}, WANG Fa^{1,2}

1. Key Laboratory of Eco-Environment in Three Gorges Reservoir Region of Ministry of Education, School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment of Chongqing, Chongqing 400716, China;

3. Chongqing Environment & Sanitation Holding (Group) Corporation Limited, Chongqing 400020, China

Abstract: The characteristics of adsorption kinetics and adsorption thermodynamics of three kinds of precedence-controlled organic pollutants [DMP (dimethyl phthalate), DEP (diethyl phthalate) and DBP (dibutyl phthalate)] on purple soil the typical soil in the Three Gorges Reservoir Area and the influencing factors in the process were studied with the solid phase extraction-HPLC method. The results showed that the adsorption kinetics of DMP, DEP and DBP by purple soil could be divided into two stages: the initial surface fast adsorption and the slow diffusion of soil particles, which could be well explained by the pseudo-second-order kinetic equation, and the adsorption rate constants could be arranged in the order of DMP > DEP > DBP. The isothermal adsorption characteristics of the three kinds of phthalate esters (PAEs) could be well fitted by the Langmuir equation, and the equilibrium adsorption capacity could be arranged in the order of DBP > DEP > DMP. Competitive adsorption of the three kinds of mixed PAEs on the purple soil was detected, and the order of competitive ability was DBP > DEP > DMP. Thermodynamic experiments showed that temperature had a significant effect on the adsorption of the three PAEs on purple soil. The adsorption capacity of PAEs decreased gradually with increasing temperature. The thermodynamic parameters of ΔG , ΔH and ΔS suggested that the adsorption reaction was a spontaneous and exothermic process. In the reaction system, pH and ionic strength made a difference in adsorption. The adsorption capacity decreased with increasing pH and increased with increasing ionic strength.

Key words: purple soil; (phthalate esters) PAEs; adsorption kinetics; thermodynamics; competitive adsorption

责任编辑 周仁惠

