

文章编号:1004-8227(2010)Z1-0178-05

长江万州段悬浮泥沙颗粒物对 邻苯二甲酸酯的吸附特性

高 旭, 吴振国, 郭劲松, 王 龙, 杜 蓉

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 研究了长江万州段悬浮泥沙对水中邻苯二甲酸酯(DMP, DEHP, DOP)的静态吸附特性。结果表明: DMP, DEHP, DOP 3种邻苯二甲酸酯的吸附等温线呈现较为明显的“S”型。当 PAEs 的初始浓度低于 $500\mu\text{g/L}$ 时, 吸附等温线采用 Freundlich 等温式与 Langmuir 等温式拟合较好, 当 PAEs 的初始浓度高于 $500\mu\text{g/L}$, 低于试验浓度 $1\,000\mu\text{g/L}$ 时, 用 Linear 等温式拟合效果较好, 这表明当吸附质浓度较低时, 表面吸附起主要作用, 随着浓度升高, 分配作用逐渐增强。经 H_2O_2 处理后的悬浮泥沙达到吸附平衡时, 在试验浓度范围内邻苯二甲酸酯的吸附量均高于未处理悬浮泥沙平衡时的吸附量, 且其吸附等温线用 Freundlich 等温式与 Langmuir 等温式拟合较好, 表明处理后的泥沙的吸附作用主要是表面吸附; DMP, DEHP, DOP 在开始的 2 h 内, 吸附速率较快, 3 种邻苯二甲酸酯在 12 h 内均能达到吸附平衡。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 悬浮泥沙; 吸附; H_2O_2

文献标识码: A

邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters—PAEs 又称酞酸酯)是一类环境内分泌干扰物, 它主要用作增塑剂, 还可用于玩具、涂料、印染、建筑材料和香料等的生产。近年来, 随着工业生产和塑料制品的使用, PAEs 已成为全球性最普遍的污染物之一, 广泛存在大气、水体、土壤、生物体等自然环境中, 乃至人体内也发现 PAEs 的存在^[1~5]。动物试验表明: PAEs 在大剂量情况下, 对动物有致畸、致癌和致突变、影响生物体内分泌和导致癌细胞增殖的作用^[6~8]。

颗粒物的吸附是影响有机污染物在水环境中的归宿、迁移转化和生物效应的主要因素。研究颗粒物吸附的作用机理及影响因素, 有助于了解悬浮颗粒物的吸附作用对有机污染物在水环境中的迁移转化^[9,10]。迄今为止, 相关的研究工作很多。李立忠等研究了土壤对 PAEs 的吸附作用, 迟杰等研究了天津大学湖水中悬浮颗粒物对酞酸酯的吸附和解吸特性以及黄岁樑等对海河沉积物对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)吸附行为研究。但自然水体中的颗粒物具有较大的异质性, 颗粒物的矿物组成和有机质的含量差别均很大, 有关 PAEs 在长江泥沙颗粒物上

的吸附特性的研究还未见报道。本文以 DMP、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为目标污染物, 研究其在长江万州段悬浮泥沙上的吸附作用, 以了解 PAEs 在长江颗粒物上的迁移转化行为。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

日本岛津 2010 高效液相色谱仪; HZQ-F100 全温振荡培养箱(太仓市华美生化仪器厂); PHS-25 数显酸度计(中国雷磁分析仪器厂·杭州); KL512 型氮吹仪(北京康林科技有限责任公司)及反渗透纯水仪(美国 MILLIPORE 公司)。试验所用玻璃器皿, 均以洗液→自来水→蒸馏水→甲醇顺序清洗, 然后放入烘箱以 100°C 烘烤 2 h, 以降低空白值。

所用试剂为分析纯 DMP、DEHP、DOP(国药集团化学试剂有限公司, 上海); 甲醇(HPLC 级); 二氯甲烷(美国 TEDIA 公司, HPLC 级); $30\%\text{H}_2\text{O}_2$; $0.45\mu\text{m}$ 有机滤膜。

收稿日期: 2009-12-14; 修回日期: 2010-02-24

基金项目: 国家科技支撑计划子课题(2006BAJ08B01-03)

作者简介: 高 旭(1971~), 男, 副教授, 博士生导师, 博士, 主要研究方向为水处理技术。E-mail: gaouxu@cqu.edu.cn

1.2 分析方法

采用岛津 2010 高效液相色谱仪测定液相中的 PAEs 的浓度。测定条件为:色谱柱 Diamonsil C18 (4.6 mm×250 mm×5 μm , 迪马公司);柱温 35℃;流动相 甲醇-水(100:0);紫外检测波长 228 nm;进样量 20 μL ;流速 1.0 mL/min;全分析时间为 10 min。

1.3 颗粒物样品的前处理及理化性质的测定

泥沙样品采自长江万州段水质监测断面站点。据该站点的资料,悬浮泥沙中粒径小于 0.031 mm 的泥沙占 70%左右,所以本试验以粒径小于 0.031 mm 的泥沙作为悬浮泥沙。在受污染轻微的河床表层一定深度取泥沙,筛选孔径小于 0.031 mm 泥沙,把筛选后泥沙分为两份,一份不经任何处理,一份用 H_2O_2 氧化法去除泥沙中的有机质^[11],两份均在烘箱(40℃)中烘干,将烘干的泥沙结块碾开,放在干燥皿中备用。分别用 PHS-25 数显酸度计, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 外加热氧化法测定颗粒物 pH 值和有机质的含量,以 N_2 为分析气体,在 77K 下使用 ASAP2020 比表面积分析仪(美国 Micrometric)测定泥沙比表面积。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附试验

在一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,配制泥沙浓度为 0.5 g/L 的溶液 150 mL(长江重庆段多年平均含沙量在 0.5~2.0 g/L^[12],为了使吸附曲线清楚表达吸附特征,泥沙浓度采用 0.5 g/L)。接着加入已知浓度的 DMP, DEHP, DOP 混合溶液,配制成一系列具有不同初始浓度的 PAEs 溶液,溶液中甲醇的浓度控制在 0.1%以内,以避免甲醇对 PAEs 的吸附的干扰,加塞密封后,恒温(18.2℃)避光振荡,转速为 190 r/min,达到平衡时间后(24 h)同时取下,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤得到平衡后的液相溶液,用液相色谱测试液相中的 PAEs 浓度,并根据液相浓度计算相应的固相吸附量,绘制吸附等温线。每组样品做 3 个平行样,然后求平均值。同时进行空白试验,结果表明,除了悬浮泥沙颗粒物对 PAEs 的吸附,其他途径的吸附质损耗忽略不计。

1.4.2 吸附动力学试验

在一系列 250 mL 的具塞三角瓶中,加入 150 mL 超纯水,配制成颗粒物浓度为 0.5 g/L 及酯类浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的溶液。加塞密封后,恒温 18.2℃避光振荡,转速为 190 r/min,定时取样。用 0.45 μm 微孔滤膜过滤得到液相溶液中的浓度,用液相色谱仪进行检测并计算固相吸附量,绘制吸附

时间—吸附量动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物样品的理化性质

由表 1 可见,两种悬浮泥沙颗粒物样品都略呈碱性;经 H_2O_2 处理后的悬浮泥沙的有机质含量仅为 0.65%,是天然悬浮泥沙的一半。有机质可以分为玻璃态的有机质和橡胶态的有机质,由于 H_2O_2 的氧化能力有限,会有部分残留的有机质存在,这部分有机质成为“玻璃态”有机质,即聚合态有机质。去除的有机质为“橡胶态”有机质,即无定形有机质^[13]。经 H_2O_2 处理后的悬浮泥沙的比表面积比天然悬浮泥沙的比表面积大,可能的原因:有机质占据一部分吸附点位,去除有机质后,致使比面积增大。

表 1 颗粒物样品的主要理化性质

Tab. 1 Physical and Chemical Properties of the Particles Samples

样品	pH	有机质质量 分数(%)	BET比表面积 (m^2/g)
天然悬浮泥沙	7.6	1.24	15.58
经 H_2O_2 处理后的悬浮泥沙	7.4	0.65	17.48

2.2 吸附等温线研究

悬浮泥沙颗粒物对有机污染物的吸附机理主要有分配作用和表面吸附,本试验采用长江流域悬浮泥沙样品进行研究,结果见图 1(颗粒物质量浓度为 0.5 g/L)。

从图 1 可知,在试验浓度范围内,悬浮泥沙对 3 种 PAEs 的吸附等温线呈现明显的“S”型,试验中 DMP, DEHP, DOP 的初始浓度 < 500 $\mu\text{g/L}$,在泥沙颗粒物上的吸附等温线用 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式拟合效果较好;而随着初始浓度的增加,初始浓度大于 500 $\mu\text{g/L}$,而小于试验的最大浓度 1 000 $\mu\text{g/L}$ 时,用 Linear 等温式拟合效果较好。见表 2。

3 种 PAEs 初始浓度不同时,在悬浮泥沙颗粒物上的吸附等温线不同,可能的原因是:悬浮泥沙可分为内部空隙系统、无机矿物表面、无定型的泥沙有机质和聚合态泥沙有机质 4 个区域,PAEs 在从水溶液向悬浮泥沙颗粒物中扩散的过程中,首先经过内部空隙系统,然后逐渐进入无定形的泥沙有机质区域,该区域对吸附质的作用为分配作用^[14]。由于泥沙颗粒物含量一定,当有机物浓度较低时,在泥沙颗粒物上的表面吸附作用还没有达到饱和,还未进

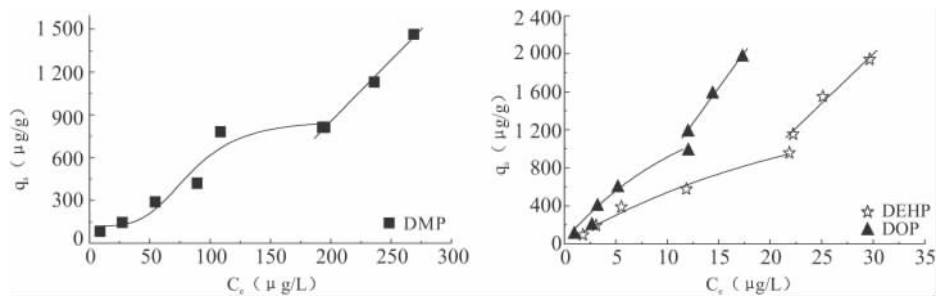


图 1 DMP,DEHP 和 DOP 在长江泥沙悬浮颗粒物上的吸附等温线

Fig. 1 Sorption Isotherm for DMP,DEHP and DOP on Suspended Sediments of the Yangtze River

表 2 三种 PAEs 在悬浮泥沙上的吸附等温线拟合方程

Tab. 2 Adsorption Isotherm Fitting Equation for Three PAEs on Suspended Sediments

吸附质	吸附质初始浓度<500 μg/L				吸附质初始浓度>500 μg/L	
	Freundlich 方程		Langmuir 方程		Linear 方程	
	$q_s = kq_e^n$	R^2	$q_s = kC_e^n$	R^2	$q_s = kC_e + b$	R^2
DMP	$q_s = 12.41C_e^{0.8089}$	0.95	$q_s = 769.23C_e / (77.46 + C_e)$	0.9431	$q_s = 8.6381C_e - 879.22$	0.9915
DEHP	$q_s = 66.54C_e^{0.8914}$	0.9703	$q_s = -5.000C_e / (-92 + C_e)$	0.9796	$q_s = 103.81C_e - 1119.6$	0.9824
DOP	$q_s = 100.86C_e^{0.9582}$	0.9425	$q_s = -5.000C_e / (50 + C_e)$	0.9592	$q_s = 148.65C_e - 604.74$	0.998

入无定形有机质区域,因此用 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式拟合效果较好;随着有机物浓度升高,颗粒物的表面吸附达到饱和,PAEs 逐渐深入到泥沙的无定形有机质区域,产生分配作用并逐渐增强,所以用 Linear 等温式拟合效果较好。Freundlich 等温式代表表面多分子层吸附,Langmuir 等温式代表表面单分子层吸附,本试验中,PAEs 在泥沙颗粒物上的表面吸附作用,是单分子层吸附还是多分子层吸附,有待进一步研究。

2.3 吸附动力学研究

DMP,DEHP 和 DOP 在悬浮泥沙颗粒物上的吸附量随时间的变化趋势如图 2 所示(吸附质初始质量浓度 500μg/L,颗粒物质量浓度 0.5 g/L)

由图 2 所示,3 种不同 PAEs 在悬浮泥沙颗粒物上的吸附动力学过程相似,DMP,DEHP 和 DOP 在前 2 h 内吸附速率最快,DMP 在 12 h 之后吸附速率增加已经很小,DEHP 和 DOP 在 12 h 内也基本达到平衡。这与迟杰^[15]的研究相一致。其可能的原因是:初期阶段,主要是快速吸附阶段,泥沙颗粒物上的表面吸附点位较多,吸附质较快吸附于颗粒物表面;随时间增加,表面吸附点位逐渐减少,吸附质开始进入无定形有机质区域。吸附质进入内部区域的过程中,会对吸附质的扩散产生制约和阻碍,所以降低悬浮泥沙对 PAEs 的吸附速率。

2.4 悬浮泥沙处理前后对吸附的影响

研究表明悬浮泥沙中的有机质对吸附 PAEs 有重要的作用,有机质对有机污染物的吸附是溶解分

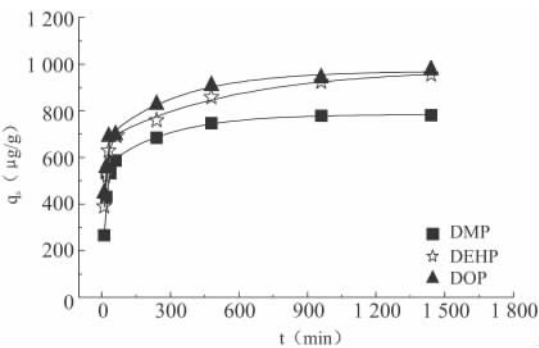


图 2 DMP,DEHP 和 DOP 在悬浮泥沙上的吸附动力学曲线

Fig. 2 Sorption Kinetics Curve of DMP,DEHP and DOP on the Yangtze River Suspended Sediments

配作用的结果,有机污染物的分配作用主要通过分子力,将溶质分配到沉积物的有机质中去,类似于有机化合物从水相萃取到有机溶剂相中^[16,17]。为确定有机质对长江悬浮泥沙吸附 PAEs 的影响,用 H₂O₂ 处理后的悬浮泥沙进行吸附试验,见图 3。

从表 3 中看出,经 H₂O₂ 处理后的悬浮泥沙对 PAEs 的吸附等温线用 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式拟合效果较好。已有研究表明,用 H₂O₂ 去除的有机质主要是无定形有机质,它对 PAEs 的吸附作用主要是分配作用,而未去除的有机质是聚合态的有机质,它对 PAEs 的吸附作用归于表面吸附^[13,18]。所以经 H₂O₂ 处理后的悬浮泥沙对 PAEs 的吸附主要是表面吸附作用。

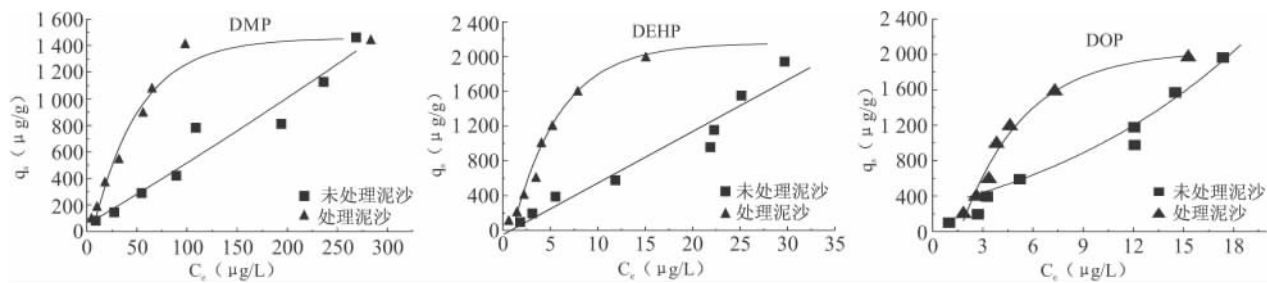


图 3 DMP,DEHP 和 DOP 在不同性质泥沙上的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption Isotherm of DMP DEHP and DOP on Suspended Sediments with Different Characteristic

表 3 三种 PAEs 在处理泥沙上的吸附等温线拟合方程

Tab. 3 Adsorption Isotherm Fitting Equation for Three PAEs on Treated Suspended Sediments

吸附剂	吸附质	Linear 方程		Freundlich 方程		Langmuir 方程	
		$q_s = kC_e + b$	R^2	$q_s = kC_e^n$	R^2	$q_s = aC_e / (k + C_e)$	R^2
H ₂ O ₂ 处理后的悬浮泥沙	DMP	$q_s = 4.5446C_e + 423.21$	0.6138	$q_s = 37.702C_e^{0.7372}$	0.9222	$q_s = 3333.33C_e / (167.67 + C_e)$	0.9967
	DEHP	$q_s = 135.4C_e + 198.35$	0.8738	$q_s = 167.32C_e^{1.039}$	0.9533	$q_s = 5000C_e / (-33 + C_e)$	0.9862
	DOP	$q_s = 123.77C_e + 302.05$	0.791	$q_s = 159.77C_e^{1.0671}$	0.8277	$q_s = 1111.11C_e / (-10.78 + C_e)$	0.8857

图 3 中可以看出,在试验浓度范围内,处理后的悬浮泥沙在达到平衡时对 3 种 PAEs 的吸附量均高于未处理悬浮泥沙在平衡时对 3 种 PAEs 的吸附量,这与张媛的研究一致^[19],并且何江在研究黄河沉积物对芳烃类有机物的吸附特性研究时发现,去除有机质后,苯酚的吸附量略有升高^[20]。

原因可能是去除有机质后的悬浮泥沙的微孔增多,比表面积进一步增大^[21],增加了对 PAEs 的表面吸附作用;对于未去除有机质的悬浮泥沙,可能是悬浮泥沙中大量的有机质占据了一部分吸附点位,或者是泥沙中含可溶解的有机质,致使 PAEs 在悬浮泥沙上的吸附量减少。并且从表 3 中看出,去除有机质的悬浮泥沙,吸附等温线非线性程度增加,用 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式拟合效果较好,进一步说明去除有机质的悬浮泥沙对 PAEs 的吸附作用主要是表面吸附。

3 结论

(1) 长江悬浮泥沙对 3 种 PAEs 的吸附等温线为“S”型,在试验用沙浓度为 0.5 g/L 条件下,当 PAEs 的浓度低于 500 μg/L 时,吸附等温线采用 Freundlich 等温式与 Langmuir 等温式拟合较好,当 PAEs 的浓度高于 500 μg/L,低于试验浓度 1 000 μg/L 时,用 Linear 等温式拟合效果较好,说明当浓度较低时,表面吸附起主要作用,随浓度升高,分配作用逐渐增强。

(2) 3 种 PAEs 吸附动力学曲线表明:3 种 PAEs 均在开始阶段快速上升,然后逐渐减缓,12 h 内达到吸附平衡。

(3) 天然悬浮泥沙和去除有机质后的悬浮泥沙对 3 种 PAEs 的吸附能力有明显的差别,在试验浓度条件下,去除有机质的悬浮泥沙达到平衡时的吸附量较天然悬浮泥沙大,且其吸附等温线用 Freundlich 等温式与 Langmuir 等温式拟合较好,表明处理后的泥沙的吸附作用主要是表面吸附。

参考文献:

[1] 李海清,黄岁霖.水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转化研究[J]. 环境污染与防治,2006,28(11):853~858.

[2] 张蕴晖,陈秉衡,郑力行,等.人体生物样品中邻苯二甲酸酯类的含量[J]. 中华预防医学杂志,2003,37(6):429~434.

[3] FERNANDEZ M P, IKONOMOU M G, BUCHANAN I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters[J]. Science of the Total Environment, 2007, 373: 250~269.

[4] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63: 204~215.

[5] SILVA M J, REIDY J A, HERBERT A R, et al. Determination of phthalate metabolites in human amniotic fluid[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72: 1226~1231.

[6] NOURREDDINE M, BOBJORKMAN, ZHANG S L, et al. Thermodynamic conditions for the formation of dioxin during the recycling of Non ferrous metals from electric and electronic

- scrap[J]. EPD Congress, 1998, 657~675
- [7] YOSHINORI O, TOMOHIRO H, CHITOSE T, et al. Formation of estrogenic products from environmental phthalate esters under light exposure[J]. Chemosphere, 2006, 64(10): 1 785~1 792.
- [8] KEMBRA L H, CYNTHIA V R, VICKIE S W, et al. Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats[J]. Environmental Research, 2008, 108(2): 168~176.
- [9] 朱利中, 杨 坤. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特性[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 449~454.
- [10] XIA G, BALL W P. Polanyi-based models for the competitive sorption of low-polarity organic contaminants on a natural sorbent[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 1 246~1 253.
- [11] 夏星辉, 孟丽红, 呼丽娟. 苯并(a)芘在黄河水体不同粒径颗粒物上的表面吸附和分配作用特征[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 269~275.
- [12] 王晓青, 李 哲, 吕平毓, 等. 三峡库区悬移质泥沙对磷污染物的吸附解吸特性[J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(1): 31~36.
- [13] 孟丽红, 夏星辉, 余 晖, 等. 多环芳烃在黄河水体颗粒物上的表面吸附和分配作用特征[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 892~897.
- [14] 姜保锋. 有机污染物在沉积物上的竞争吸附效应及影响因素[D]. 杭州: 浙江大学博士论文, 2004.
- [15] 迟 杰, 康江丽. 水体中悬浮颗粒物对酞酸酯的吸附和解吸特性[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 405~408.
- [16] 何 江, 关 伟, 李桂海, 等. 几种酚类化合物在黄河水体沉积物上吸附行为的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 480~485.
- [17] CHIOU C T. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 264~269.
- [18] PIGNATELLO J J, XING B. Pignatello and Xing's comment on "Evaluation of the glassy/rubbery model for soil organic matter"[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(16): 2 837~2 838.
- [19] 张 媛. 邻苯二甲酸酯类环境激素在黄河(兰州段)沉积物中吸附特性的研究[D]. 兰州: 西北师范大学硕士学位论文, 2007.
- [20] 何 江, 李桂海, 关 伟, 等. 黄河沉积物对芳烃类有机物的吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 312~317.
- [21] 刘振儒, 赵春禄, 李桂平, 等. 氯代芳烃在黄河底泥中的吸附-絮凝-沉降规律及机理[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 360~363.

ADSORPTION OF PHTHALIC ACID ESTERS ON SUSPENDED PARTICULATES FROM THE WANZHOU REACH OF THE YANGTZE RIVER

GAO Xu, WU Zhen-guo, GUO Jin-song, WANG Long, DU Rong

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: In this study, PAEs (Phthalic Acid Esters) was selected to study their static adsorption characteristic on suspended particulates from the Wanzhou Reach of the Yangtze River. Several significant results were obtained from the study; the adsorption isotherms of DMP, DEHP, and DOP showed obvious "S" shape. Freundlich and Langmuir sorption isotherm could describe the sorption behaviors when the initial concentration of PAEs is bellow 500 $\mu\text{g/L}$, while Linear sorption isotherm was better when the concentration of PAEs was between 500 $\mu\text{g/L}$ and 1 000 $\mu\text{g/L}$. This indicated that the surface sorption played leading role when the adsorbate concentration was low and the partition strengthened gradually as the concentration grew. The adsorption quantity of suspended sediments treated by H_2O_2 was higher than that of suspended sediments not treated by H_2O_2 , when the adsorption equilibrium occurred. And Freundlich equation and Langmuir equation fit this adsorption isotherm better, which showed that the absorption type of treated suspended sediments was the surface absorption. Experiments showed a rapid sorption of DMP, DEHP and DOP in the Yangtze River suspended particulates in 2 hours, and the sorption equilibrium could be achieved in 12 hours.

Key words: PAEs(Phthalic Acid Esters); suspended sediment; adsorption; H_2O_2