

三种邻苯二甲酸酯在不同黏土矿物上的吸附

吴艳华^{1,2}, 周东美², 高娟^{2*}, 司友斌^{1*}

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

摘要:邻苯二甲酸酯类(PAEs)作为一类常见的增塑剂可以通过多种途径进入土壤,并在土壤中富集。黏土矿物是土壤的一个重要组分,对有机污染物的迁移有重要的作用。通过考察三种PAEs,即邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸正丁酯(DnBP)在改性之后的K⁺饱和黏土矿物(K-FZ-10, K-SMF和K-Kao)上的吸附行为,分析了黏土矿物类型、PAEs种类以及温度对吸附的影响。试验结果能较好地用Freundlich方程进行拟合,结果表明:PAEs的疏水性越强,固相-水分配系数(K_d)越大,PAEs越容易被黏土矿物吸附;三种PAEs在黏土矿物上的吸附量均呈现DMP<DEP<DnBP的顺序,与PAEs的疏水性呈正相关;三种K⁺饱和黏土矿物对PAEs的吸附能力均是K-FZ-10>K-SMF>K-Kao,其与黏土矿物的表面积呈正相关。不同温度(4、10、20℃和30℃)的试验结果表明,黏土矿物对三种PAEs的吸附量随温度升高而减少。黏土矿物的类型、PAEs的疏水性和温度对PAEs在黏土矿物上的吸附均有显著影响,即黏土矿物表面积越大,PAEs的疏水性越强,环境温度越低,PAEs的吸附量越大,表明这三种因素对PAEs在土壤中的迁移起重要作用。

关键词:邻苯二甲酸酯类;黏土矿物;吸附;解吸

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)06-1107-08 **doi:**10.11654/jaes.2015.06.013

Adsorption of Three Phthalic Acid Esters on Different Clay Minerals

WU Yan-hua^{1,2}, ZHOU Dong-mei², GAO Juan^{2*}, SI You-bin^{1*}

(1.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Phthalic acid esters (PAEs) are widely used as plasticizers and are easily released into the environment, posing potential harms to human. Clay minerals are an important component of soil. After PAEs enter soils, the clay minerals would inevitably affect the transformation and fates of PAEs. Here we examined PAEs adsorption on clay minerals using two montmorillonite clays (FZ-10, SMF) and one kaolinite clay (Kao) as adsorbents that were saturated with K ions (K-FZ-10, K-SMF and K-Kao). Results showed that the adsorption of PAEs by clay minerals were in the following order: dimethyl phthalate (DMP) < diethyl phthalate ester (DEP) < di-n-butyl phthalate (DnBP). Their adsorption coefficients (K_d) were positively related to their hydrophobicities (DMP < DEP < DnBP) and their adsorption capacity by clay minerals was increasing with increasing hydrophobicities of PAEs. The adsorption of DEP on three clay minerals was K-FZ-10 > K-SMF > K-Kao. Both type and surface area of clay minerals contributed to the adsorption ability. Temperature rise reduced the adsorptions of three PAEs on K-FZ-10, K-SMF and K-Kao, indicating that the adsorption was exothermic and spontaneous. This study revealed that the type of clays, hydrophobicity of PAEs and temperature were three important factors affecting the adsorption of PAEs on clay minerals. The adsorption of PAEs onto soil could be used to predict the transportation in soil to some extent.

Keywords: phthalic acid esters; clay minerals; adsorption; desorption

邻苯二甲酸酯类(PAEs)是在工业上被广泛使用的化学物质,主要用于家具、电子产品、建筑材料、农

药、化妆品、个人护理产品、包装袋和制药业等^[1-5]。PAEs的主要作用是提高塑料的韧性。由于PAEs与塑料分子之间由氢键或范德华力连接,没有化学键的作用,它们容易从塑料中流失进入环境中,对人类和环境造成较大的危害^[6]。PAEs可以通过生物富集进入食物链,而影响生物的生殖、生长和行为^[3,7]。研究表明,PAEs具有类雌性激素的作用^[8],会引起包括人类

收稿日期:2015-01-08

基金项目:国家自然科学基金(21377136);中国科学院百人计划项目(2014CB441105)

作者简介:吴艳华(1989—),女,硕士研究生,主要从事有机污染物吸附与控制研究。E-mail:yanhuawu0718@163.com

*通信作者:高娟 E-mail:juangao@issas.ac.cn
司友斌 E-mail:youbinsi@ahau.edu.cn

在内的各种生物的生殖功能下降和免疫力降低^[9]。蔡玉祺等^[10]研究表明,PAEs 可以造成蔬菜幼苗的新叶变形,叶片褪绿、枯萎,致使植株矮小,甚至死亡。PAEs 的污染已经引起世界各国的广泛重视,世界卫生组织、欧盟、美国、日本和我国先后将其列为优先控制污染物。我国将 3 种邻苯二甲酸酯类:邻苯二甲酸甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)列为水中优先控制污染物。在我国饮用水标准(GB 5746—2006)中,DEP 在饮用水中的浓度不能超过 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

当前,已有对有机化合物在环境中迁移转化过程的大量研究。蒙脱土矿物是自然界普遍存在的土壤矿物,它属 2:1 型粘土矿物,具有遇水膨胀性,比表面积很大,对污染物有很强的吸附性能,被广泛用于污染物的去除,如重金属 Cd、Ni 和 Cr(VI)^[11],有机污染物苯酚^[12]、农药和有机染料^[13]等。而高岭土矿物属 1:1 型矿物,对污染物吸附能力较低。Li 等^[14]研究硝基芳香化合物(NACs)在 $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ 饱和的蒙脱土(阳离子交换量为 $82 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,表面积为 $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)上的吸附行为,通过计算反应吸附焓及开展 XRD 试验,证明了 NACs 能够进入 K^+ 饱和的蒙脱土的中间层。张丹等^[15]研究了 PAEs 在浅层含水层沉积物中的吸附特征,结果显示浅层含水层沉积物对 PAEs 的吸附能力与 PAEs 的支链长度有关,支链越长吸附能力越大,而 DEHP 除外,DEHP 在含水沉积物上的吸附受 pH 影响较大,pH 升高吸附速率减小。Li 等^[16]研究 DMP 和 DEP 在不同类型土壤上的吸附行为,结果表明有机碳、pH、离子强度、阳离子种类和温度均能不同程度地影响吸附过程,而且范德华力在吸附过程中占主要作用,氢键的作用很小。

土壤对有机物的吸附会影响有机物在土壤中的转移。此外,吸附也会影响土壤表面有机物的生物可利用度、生物降解和光降解^[16]。在我国的土壤中已检测到高浓度 PAEs,总浓度范围为 $0.89 \sim 46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[17]。基于以上研究背景,关注 PAEs 对环境的污染至关重要。目前,关于黏土对 PAEs 吸附特性的研究很少,在先前的研究中,我们发现 pH 和离子强度对 K^+ 和 Ca^{2+} 饱和的蒙脱土吸附高浓度的 DEP 没有显著影响,而且 DEP 可以进入蒙脱土的中间层^[18];黏土是土壤的一种重要组成成分,黏土很可能会影响 PAEs 在土壤中的迁移,进而给人类和环境带来危害。因此,有必要更多地了解 PAEs 在黏土上的吸附特性。本文主要从温度、PAEs 种类和黏土类型这三个方面来研究。

本试验选取 DMP、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸正丁酯(DnBP)作为对象,研究这三种 PAEs 在三种 K^+ 饱和黏土上的吸附特性。选择这三种 PAEs 的原因一方面是其在环境中都能被检测到,另一方面是其溶解度较高,不需要加入助溶剂助溶,比较容易进行试验操作。通过研究 PAEs 在黏土上的吸附特性,可以间接地推测其在土壤中的迁移转化行为和对人类健康的影响。

1 材料与方法

1.1 黏土矿物制备及性质测定

供试黏土蒙脱土(FZ-10 和 SMF)购于浙江省丰虹公司,高岭土(Kao)购于 Sigma-Aldrich 公司。三种黏土均过 200 目筛。

1.1.1 K^+ 饱和黏土的制备

K^+ 饱和黏土的制备方法参考文献[19],称量 50 g 黏土加入 1 L 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Synergy^R UV)中,搅拌 1 d,以 $400 \times g$ 的转速离心 6 min,去除瓶底大颗粒杂质;加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 于悬浊液中,搅拌均匀,离心后倒掉上清液,再次加入 1 L 超纯水,搅拌 8 h 后离心并倒掉上清液,得到黏土成分($<2 \mu\text{m}$)。把黏土成分加入 1 L $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液中,pH 调至 6.8,搅拌 1 h 后重新测定 pH,直至 pH 稳定在 6.8,然后离心并倒掉上清液。之后将该黏土成分加入 1 L $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中,搅拌 8 h 后离心并倒去上清液,重复 3 次;然后去除多余的 KCl 溶液,重复一次,冷冻干燥后研磨成粉。制得的三种 K^+ 饱和黏土分别表示为 K-FZ-10, K-SMF 和 K-Kao。

1.1.2 黏土的性质测定

称取 1.5 g 黏土样品,加入 3 mL 去 CO_2 的超纯水,磁力搅拌 30 min,静置 1 h 后测 pH;阳离子交换量(CEC)用 Ba^{2+} 置换法测量^[20];全表面积用 EGME (Ethylene glycol monoethyl ether)法测定^[21];BET 由南京大学测试中心和南京土壤所分析中心检测。测得的黏土基本性质见表 1。

表 1 不同黏土基本性质

Table 1 Basic properties of clay minerals

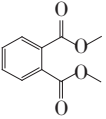
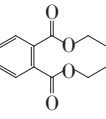
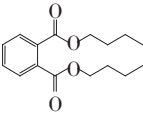
黏土 Clay	阳离子交换 量 CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质 含量 OM/%	铁含量 Iron content/%	比表面积 BET/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	全表面积 Total surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
K-FZ-10	77.2 ± 0.21	0.03	2.8	98.6	294.9 ± 1.1
K-SMF	66.0 ± 0.13	0.05	1.0	46.2	231.0 ± 4.0
K-Kao	6.9 ± 0.11	0.03	0.3	16.4	24.0 ± 1.6

1.2 化学药品

试验所用的 DMP、DEP 和 DnBP 来自 Sigma-Aldrich 公司,它们的性质见表 2,均为分析纯。试验中所用的无水乙酸钠、KCl、NaOH、NaCl 和 $MgCl_2$ 均来自国药集团化学试剂有限公司(上海), $CaCl_2$ 来自西陇化工股份有限公司(广东),均为分析纯(>96%)。

表 2 三种受试邻苯二甲酸酯类(PAEs)的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of PAEs

邻苯二甲酸酯类 PAEs	结构式 Structure	水溶解度 ^[22] Solubility/ $mmol \cdot L^{-1}$, 25 °C	正辛醇-水分 配系数 ^[23] lgK_{ow}
二甲酯 DMP MW:194.2		21.6	1.55
二乙酯 DEP MW:222.2		4.86	2.31
二丁酯 DnBP MW:278.3		0.04	4.43

1.3 批量吸附-解吸试验

1.3.1 吸附试验

试验用 $10 mmol \cdot L^{-1}$ 的 KCl 溶液作为背景溶液来配制三种 PAEs 溶液。吸附试验在 20 mL 玻璃管中进行,水土比为 150:1,总体积为 15 mL。在吸附等温试验中,DMP、DEP 和 DnBP 的初始浓度范围分别为 0.05~2.06、0.02~0.90 $mmol \cdot L^{-1}$ 和 0.002~0.03 $mmol \cdot L^{-1}$ 。试验分别检测了温度为 4、10、20 °C 和 30 °C 的吸附等温曲线。吸附过程避光且放于 $200 r \cdot min^{-1}$ 的振荡箱中吸附 5 d(之前的工作表明 5 d 内达到吸附平衡^[18])。之后取出离心,取上清液待测。

1.3.2 解吸试验

在完成吸附试验之后开始解吸试验,将离心瓶取出,放于 4800×g 的离心机上离心 15 min,将上清液移除 11 mL,然后加入相应的 $10 mmol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液 11 mL,放于 $200 r \cdot min^{-1}$ 的振荡箱中振荡且避光,14 d 后取出离心,检测上清液中 PAEs 的浓度。

1.4 PAEs 的检测方法

本试验用带有二级阵列检测器(DAD)的高效液相色谱(HPLC,Agilent 1260 系列,美国)检测 DMP、DEP 和 DnBP,检测波长为 224 nm 和 227 nm。检测柱是从美国 Sigma-Aldrich 公司购买的 Supelcosil™ LC-

18 柱(柱尺寸:25 cm×4.6 mm)。流动相为超纯水和甲醇,比例分别为 40%:60%(DMP)、35%:65%(DEP)、25%:75%(DnBP),流速为 $1 mL \cdot min^{-1}$,柱温为 30 °C。

1.5 数据分析与结果计算

1.5.1 吸附等温试验

批量吸附等温试验结果能够很好地用 Freundlich 模型进行拟合,并得到 lgK_f 值,由试验所得的 K_f 值来计算 K_d ,其方程为:

$$lgC_s = n \times lgC_e + lgK_f \quad (1)$$

$$K_d = K_f \times C_e^{n-1} \quad (2)$$

式中: C_e 为吸附达到平衡时溶液中 PAEs 的浓度, $mmol \cdot L^{-1}$; C_s 为吸附达到平衡时黏土上 PAEs 的浓度, $mmol \cdot kg^{-1}$; n 为 Freundlich 指数; K_f 为 Freundlich 常数或容量因子, $(mol \cdot kg^{-1})(mol \cdot L^{-1})^{-n}$; K_d 为固体-水分配系数, $L \cdot kg^{-1}$ 。

1.5.2 解吸结果计算方法

解吸试验中溶液 PAEs 的浓度 $C_{e,d}$ ($mmol \cdot L^{-1}$) 由 HPLC 直接检测得到,吸附在黏土上的 PAEs 浓度 $C_{s,d}$ ($mmol \cdot kg^{-1}$) 由下式计算:

$$C_{s,d} = M_{PAEs} / M_{clay} \quad (3)$$

式中: M_{PAEs} 为吸附在黏土上 PAEs 的质量,mg; M_{clay} 为黏土的质量,kg。

1.5.3 热力学不可逆指数 TII

通过计算热力学不可逆指数 TII 来表示解吸滞后程度,TII 可以量化黏土在吸附污染物过程中的不可逆性^[24-25]。当 $TII \rightarrow 0$ 时,被吸附在黏土上的 PAEs 可以完全解吸下来,吸附过程是完全可逆的;当 $TII \rightarrow 1$ 时,被吸附的污染物不能被解吸下来,吸附过程是完全不可逆的。TII 的计算公式为:

$$TII = \frac{C_e^* - \ln C_{e,d}}{\ln C_e - \ln C_{e,d}} \quad (4)$$

$$\ln C_e^* = \frac{\ln C_{s,d} - \lg K_f}{n} \quad (5)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 PAEs 的浓度 $mmol \cdot L^{-1}$; $C_{e,d}$ 为解吸平衡时溶液中 PAEs 的浓度, $mmol \cdot L^{-1}$; C_e^* 为假设在解吸平衡时溶液中的 PAEs 浓度, $mmol \cdot L^{-1}$; $C_{s,d}$ 为解吸达到平衡时黏土矿物吸附的 PAEs 浓度, $mmol \cdot kg^{-1}$; n 和 lgK_f 为相应的吸附达到平衡时 Freundlich 方程(1)拟合所得值。

2 结果与讨论

先前的研究^[18]发现 DEP 能进入蒙脱土的中间层,K-mont 的吸附量最大能达到 60%以上;而 DnBP 分

子结构较大,不容易进入蒙脱土的中间层,DMP的极性大也不易被蒙脱土的中间层吸附。在本研究中,DMP和DEP与三种黏土并未发生反应,也未被降解,吸附在黏土上的DMP、DEP和DnBP的提取率大于93%±2%,但是在K-FZ-10上的DnBP的甲醇提取率小于60%±1.5%。在DnBP的检测过程中并未发现新的降解产物。

2.1 吸附等温试验

由表3可知Freundlich方程基本上能够较好地拟合DMP、DEP和DnBP在三种黏土上的吸附等温特征,其中除K-Kao对DnBP的吸附方程的 $R^2 < 0.90$ 外,其余的 $R^2 > 0.90$ 。

比较三种黏土对PAEs的吸附行为可知,DMP在K-SMF和K-Kao两种黏土上的吸附指数 n 值接近于1,表现出线性吸附,而在K-FZ-10上的吸附指数 n 值大于1(1.48±0.13),表现出一定的非线性吸附;DEP和DnBP在K-FZ-10和K-SMF这两种黏土上的吸附常数 n 值均显著大于1,是非线性吸附,而K-Kao对三种PAEs呈一定的线性吸附, n 值在(1.12±0.09)~(1.15±0.43)之间,可能与黏土的中间层有关;之前的研究^[18]发现DEP能进入蒙脱土的中间层,相同平衡浓度下,比表面积越大表面吸附越多。 K_d 值表示吸附平衡时污染物在固体和水之间的分配系数^[26]。当 $C_e = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,DEP在K-FZ-10、K-SMF和K-Kao这三种黏土上的 K_d 值分别是DMP的21.4、12.8、4.6倍;当 $C_e = 0.001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,DnBP在K-FZ-10和K-SMF两种黏土上的 K_d 值分别为(389±0.02) $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和(4.17±3.08) $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明在相同溶液浓度下,PAEs的疏水性(DMP<DEP<DnBP)越大 K_d 值越大,同种黏土对PAEs的吸附量也越大。三种PAEs在黏土上的吸附量大小依次为DMP<DEP<

DnBP。因此,不同的PAEs在同种黏土上的吸附量与有机化合物的疏水程度呈正相关。

2.2 黏土表面积对吸附的影响

K-FZ-10、K-mont和K-SMF三种蒙脱土的全表面积分别是295、281、231 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, K_d 值分别为(383±5.54)、(215±2.43)、(154±1.53) $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$,随着全表面积的减小,DEP在三种蒙脱土上的 K_d 值也逐渐减小。说明三种化合物在不同的黏土上的 K_d 值与全表面积呈正相关,其中K-mont的 K_d 值来自我们之前的研究^[18],结果表明这三种化合物在三种蒙脱土上的吸附与黏土的表面积有关。这与Hermosin等^[27]的研究结果是相同的,即全表面积越大,蒙脱土对DEP的吸附量越大。

2.3 黏土类型及污染物种类对吸附的影响

由图1a可知不同的PAEs在同一种黏土上的吸附能力是不同的,K-FZ-10、K-SMF和K-Kao这三种黏土对DMP(0.03~1.63 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、DEP(0.02~0.90 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和DnBP(0.002~0.03 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸附 K_d 值均表现为DMP<DEP<DnBP。Wang等^[28]研究了碳纳米管吸附PAEs,结果表明碳纳米管对DMP、DEP和DnBP的吸附亲和力与本试验结果相似。马晗宇^[29]在研究水中颗粒物对PAEs的吸附时也发现了类似的结果:PAEs的疏水性对吸附有影响,疏水性较大的DOP和BBP主要分布在颗粒物中,而DMP和DEP的亲水性较大,主要分布在水相中。在本试验中DnBP的疏水性最强,黏土对DnBP的吸附能力最强;DMP的疏水性最弱,黏土对DMP的吸附能力也最弱。

图1b表示三种不同的黏土对同一种PAEs的吸附差异,结果显示:三种不同的黏土对同一种PAEs的吸附能力均表现为K-FZ-10>K-SMF>K-Kao。这

表3 三种黏土对DMP、DEP和DnBP吸附的相关参数

Table 3 Isotherm parameters of DMP, DEP and DnBP adsorption on three clay miners

PAEs	黏土 Clay	Freundlich 指数 n	Freundlich 常数 $\lg K_f$	决定系数 R^2	固体-水分配系数 $K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	
DMP	K-FZ-10	1.48±0.13	1.41±0.09	0.97	2.82±0.01 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	8.51±0.33 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	K-SMF	1.19±0.18	0.17±0.13	0.92	0.62±0.06 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.95±0.08 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	K-Kao	1.13±0.10	-0.14±0.08	0.97	0.40±0.05 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.54±0.06 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
DEP	K-FZ-10	2.20±0.18	3.46±0.22	0.97	11.5±5.89 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	182±93.3 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	K-SMF	2.53±0.32	2.62±0.35	0.92	0.36±0.29 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	12.2±9.96 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	K-Kao	1.12±0.09	0.52±0.09	0.97	1.89±0.42 ($C_e=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.50±0.55 ($C_e=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
DnBP	K-FZ-10	1.68±0.15	4.63±0.39	0.97	389±0.02 ($C_e=0.001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	821±0.08 ($C_e=0.003 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
	K-SMF	1.85±0.31	3.17±0.67	0.90	4.17±3.08 ($C_e=0.001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10.6±0.73 ($C_e=0.003 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

注: C_e 为吸附达到平衡时溶液中DMP、DEP和DnBP的浓度。

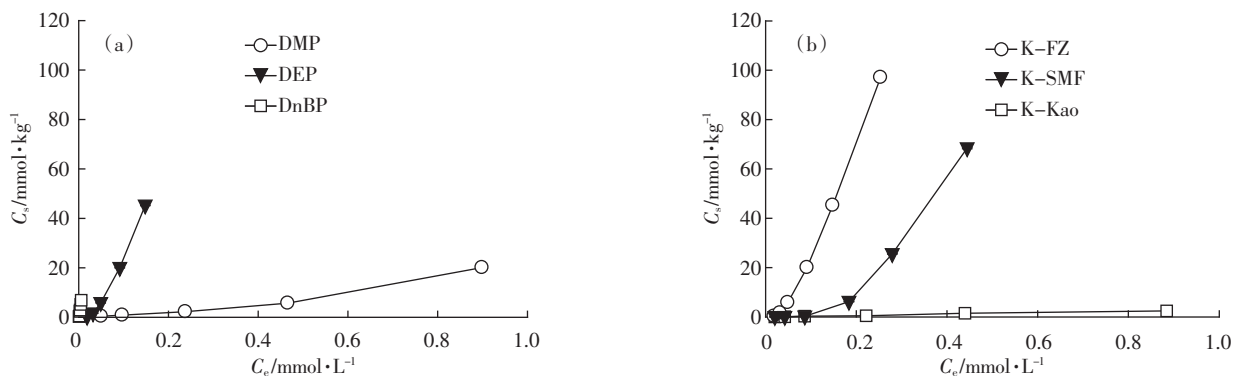


图1 三种 PAEs 在 K-FZ-10 上的吸附等温线(a)和三种黏土对 DEP 的吸附差异(b)

Figure 1 Adsorption isotherms of three PAEs on K-FZ-10(a), and adsorption isotherms of DEP on three clay miners(b)

与黏土本身的理化性质(表 1)有关,PAEs 和黏土间的作用主要在黏土表面,尤其是黏土的中间层。K-FZ-10 和 K-SMF 的全表面积约是 K-Kao 的 11 倍, K-FZ-10 和 K-SMF 对 DEP 的吸附量分别是 K-Kao 的 72.8 倍和 4.9 倍,又 K-FZ-10 对 DEP 的吸附量是 K-SMF 的 14.9 倍,即 K-FZ-10 的吸附位点多于 K-SMF,因此 K-FZ-10 对三种 PAEs 的吸附量均大于 K-SMF 和 K-Kao 的吸附量。

2.4 温度对吸附的影响

图 2 展示了不同温度下 DMP、DEP 和 DnBP 在

K-FZ-10、K-SMF 和 K-Kao 上的吸附等温线,表 4 中列出了这三种 PAEs 分别在这三种黏土上的吸附等温参数。当 $C_e > 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DMP 在三种黏土上的吸附量都是随着温度升高而降低,而当 $C_e < 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,温度对吸附影响较小。这可能是因为 $C_e < 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量较小,没有显著差异。DEP 在 K-FZ-10 和 K-SMF 两种黏土上的吸附量都是随着温度升高而降低。DnBP 在两种蒙脱土上的吸附在 10 $^{\circ}\text{C}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的影响较小,当温度升到 30 $^{\circ}\text{C}$ 时吸附量有所降低。同 DEP 相似,温度对高岭土吸附

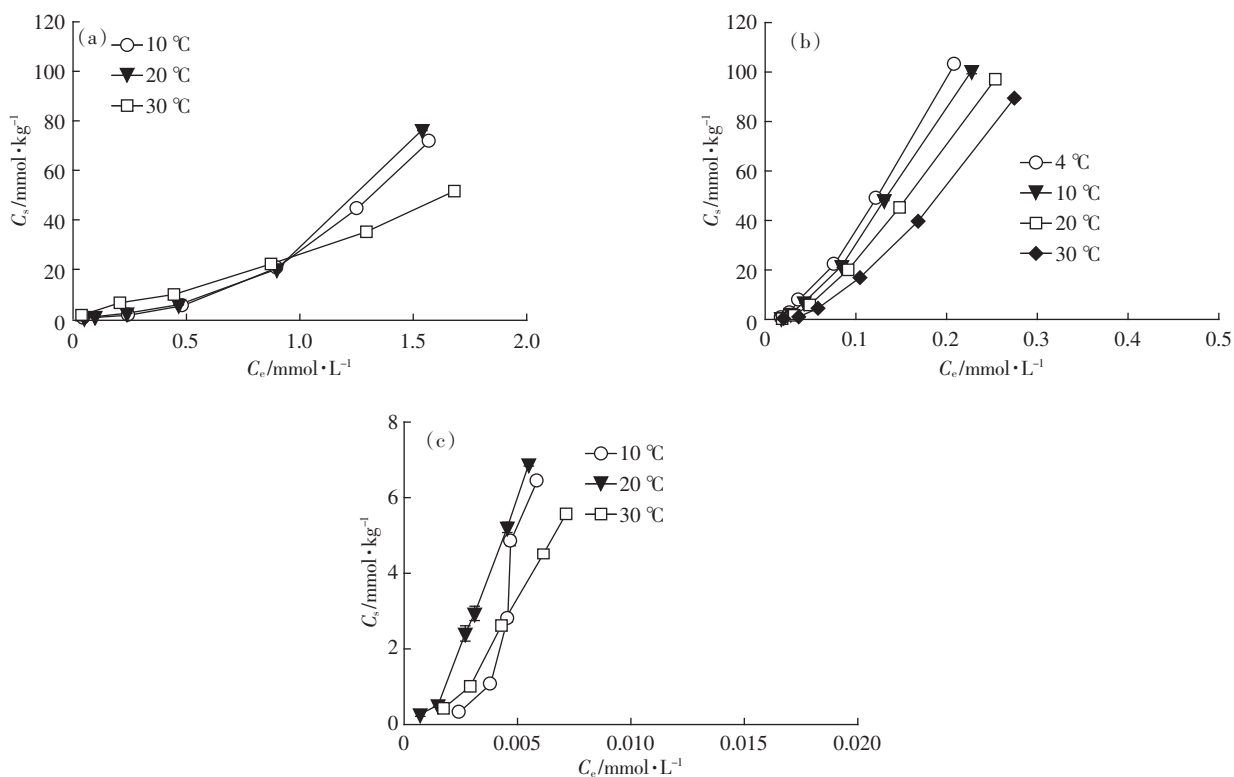


图2 K-FZ-10 对 DMP(a)、DEP(b)、DnBP(c)在不同温度下的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of DMP(a), DEP(b), DnBP(c) on K-FZ-10 at different temperature

表 4 黏土对 PAEs 在不同温度下的吸附等温相关参数

Table 4 Isotherm parameters of PAEs adsorption on clay miners at different temperature

PAEs	温度 $T/^\circ\text{C}$	K-SMF			K-Kao		
		Freundlich 指数 n	Freundlich 常数 $\lg K_f$	决定系数 R^2	Freundlich 指数 n	Freundlich 常数 $\lg K_f$	相关系数 R^2
DMP	10	1.96±0.22	0.41±0.08	0.97	1.39±0.21	0.18±0.14	0.94
	20	1.19±0.24	0.17±0.06	0.92	1.13±0.13	0.14±0.07	0.97
	30	1.13±0.03	0.22±0.04	0.99	0.75±0.11	0.14±0.11	0.93
DEP	4	3.78±0.18	3.81±0.21	0.98	0.87±0.03	0.49±0.03	0.99
	10	3.51±0.33	3.62±0.36	0.96	0.77±0.02	0.43±0.01	0.98
	20	2.53±0.31	2.62±0.31	0.92	1.12±0.14	0.52±0.06	0.97
	30	2.21±0.22	2.25±0.23	0.97	0.85±0.12	0.33±0.05	0.89
DnBP	10	1.76±0.41	2.88±1.01	0.80	0.59±0.51	0.08±1.01	0.30
	20	1.85±0.32	2.87±0.71	0.90	1.15±0.33	1.59±0.92	0.64
	30	0.99±0.31	1.07±0.63	0.76	0.63±0.32	0.56±0.64	0.58

DnBP 的影响也较小,DnBP 在 K-Kao 上的最大吸附量仅为 $1.1\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。DMP、DEP 和 DnBP 在 K-FZ-10、K-SMF 和 K-Kao 上的吸附过程都是放热的。但是,本研究与张媛^[30]的研究结果相反,其发现 DMP、DEP 和 DnBP 这三种物质在黄河沉积物上的吸附量随温度升高而增大。这可能与沉积物本身的性质有关,沉积物中黏粒含量占 50%以上,有机质含量很小(0.23%~0.33%)。

2.5 PAEs 的解吸和 TII

图 3 是 DMP 和 DEP 在 K-FZ-10 上的吸附-解吸曲线和 TII 值的变化。图 3a 显示,溶液中 DMP 的浓度较低时($C_e<0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),TII 值接近 1,解吸滞留现象明显;当 DMP 浓度升高时($C_e>0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),TII 值由 0.9 减小到 0.4 左右,解吸滞留现象明显减弱。图 3b 中 DEP 在 K-FZ-10 上的吸附-解吸与 DMP

出现类似的结果,当溶液中 DEP 的浓度较低时($C_e<0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),TII >0.8 ,解吸滞留现象比较明显;当 DEP 浓度升高时($C_e>0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),TII 值由 0.8 减小到 0.2,解吸滞留现象减弱,接近于完全可逆吸附。导致这一结果的原因可能是:在低浓度情况下,DMP 和 DEP 与 K-FZ-10 表面直接接触,便于进入 K-FZ-10 的中间层,作用力相对较强;当浓度升高时,DMP 和 DEP 存在多层吸附,外层吸附的分子与黏土表面的相互作用力相对较弱,容易脱附,因此随着 DMP 和 DEP 浓度的升高,解吸滞留现象减弱。同样的现象也在 DnBP 的吸附-解吸中发现,由于 DnBP 不容易进入粘土中间层,它的解吸率比其他两种 PAEs 高。此前,在研究腐植酸-黏土矿物复合物对磺胺类抗生素的吸附-解吸过程中也发现,蒙脱土表面和吸附在蒙脱土上的腐植酸都对磺胺抗生素的解吸滞后效应起一定

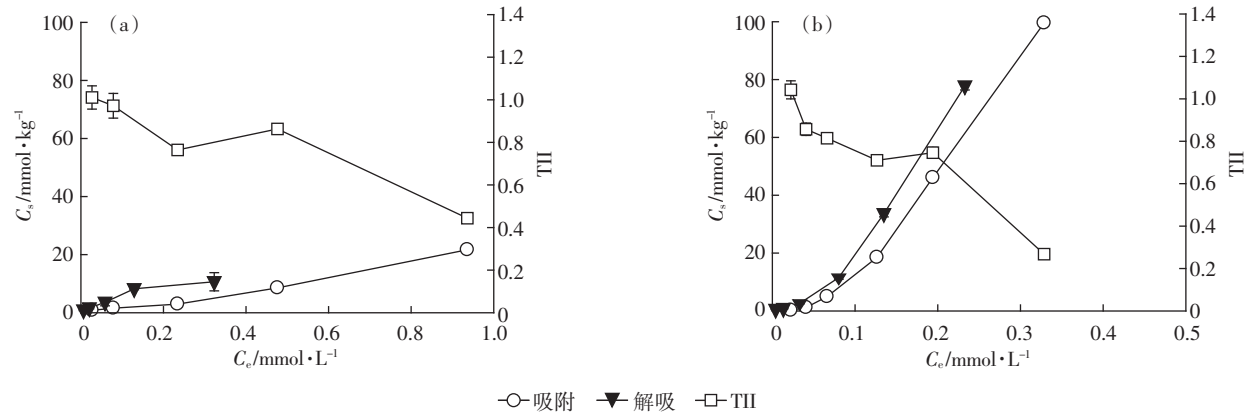


图 3 DMP(a)和 DEP(b)在 K-FZ-10 上的吸附-解吸曲线和 TII 值
Figure 3 Adsorption-desorption isotherms of DMP(a), DEP(b) on K-FZ-10 and TII values

的作用^[31]。

3 结论

黏土对 PAEs 的吸附受黏土的类型、PAEs 的性质(疏水性和结构)和温度的影响:蒙脱土对 PAEs 的吸附量随着黏土总比表面积增大而增大,三种黏土对 PAEs 的吸附能力大小是 K-FZ-10>K-SMF>K-Kao;三种 PAEs 的结构有一定的差异,PAEs 的疏水性越强,越容易被黏土吸附;三种黏土对 DMP、DEP 和 DnBP 的吸附过程都是放热的;不同的黏土与不同的 PAEs 之间的吸附作用是部分可逆的,相互作用是物理作用,强度比较弱。本研究揭示了 DMP、DEP 和 DnBP 这三种 PAEs 在黏土上的吸附特性,可以根据土壤中黏土含量以及类型来间接地预测这三种 PAEs 在土壤中的迁移。

致谢:本研究由国家自然科学基金(No. 21377136)、中国科学院百人计划项目(No.2014CB441105)提供资金完成。感谢方国东、刘存和李程程在试验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Balafas D, Shaw K J, Whitfield F B. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials[J]. *Food Chemistry*, 1999, 65(3):279-287.
- [2] Mitsunobu S, Takahashi Y. Study of the water solubility and sorption on particulate matters of phthalate in the presence of humic acid using C-14 labelled di-(2-ethylhexyl) phthalate[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2006, 175(1-4):99-115.
- [3] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(4):667-749.
- [4] Gomez-Hens A, Aguilar-Caballeros M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11):847-857.
- [5] Van Wezel A P, Van Vlaardingen P, Posthumus R, et al. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 46(3):305-321.
- [6] 王 玮,魏光辉,邓永继,等.邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯致小鼠隐睾丸和附睾的组织病理学改变[J]. *中华男科学杂志*, 2004, 10(11):807-810.
WANG Wei, Wei Guang-hui, Deng Yong-ji, et al. 2 ethyl caproic ester phthalate led to cryptorchidism testis and epididymis of histopathological changes of mouse[J]. *The Chinese Male Science*, 2004, 10(11):807-810.
- [7] Benson R. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters-dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, 53(2):90-101.
- [8] Key S. New study highlights hazards on hormone disrupting chemicals[J]. *World Disease(weekly plus)*, 1998, 9:11-12.
- [9] Sharpe R M, Skakkebaek N E. Are oestrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract? [J]. *The Lancet*, 1993, 341(8857):1392-1396.
- [10] 蔡玉祺,钱晓晴.邻苯二甲酸酯对蔬菜幼苗的影响[J]. *农业环境保护*, 1994, 13(4):163-166.
CAI Yu-qi, Qian Xiao-qing. Phthalates effects on vegetable seedlings[J]. *Agricultural Environmental Protection*, 1994, 13(4):162-166.
- [11] 陈 云,于永鲜,石文平,等.铁氧化物改性黏土对 Cr(VI)的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(5):905-911.
CHEN Yun, YU Yong-xian, SHI Wen-ping, et al. Adsorption of Cr(VI) by iron oxide-modified clay[J]. *Journal of Environmental Science*, 2011, 31(5):905-911.
- [12] 陆 军,朱利中. CTMAB-粘土吸附处理水中苯酚、苯胺和对硝基苯酚的性能及应用研究[J]. *水处理技术*, 1997, 23(5):291-296.
LU Jun, ZHU Li-zhong. CTMAB-clay adsorption removed phenol, aniline and nitro phenol from water[J]. *Water Treatment Technology*, 1997, 23(5):291-296.
- [13] Tireli A A, Marcos F C F, Oliveira L F, et al. Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 97-98:1-7.
- [14] Li H, Teppen B J, Johnston C T, et al. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20):5433-5442.
- [15] 张 丹.邻苯二甲酸酯在浅层含水层沉积物中的吸附特征研究[D]. 中国地质大学, 2010.
ZHANG Dan. The research on characteristics of phthalates adsorption on shallow aquifer sediment[D]. China University of Geosciences, 2010.
- [16] Li B H, Qian Y, Bi E P, et al. Sorption behavior of phthalic acid esters on reference soils evaluated by soil column chromatography[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2010, 38(5-6):425-429.
- [17] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals(SVOCs) in China: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389(2):209-224.
- [18] Wu Y H, Gao J. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:690-696.
- [19] Rana K, Boyd S A, Teppen B J, et al. Probing the microscopic hydrophobicity of smectite surfaces: A vibrational spectroscopic study of dibenzo-p-dioxin sorption to smectite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(16):2976-2985.
- [20] Sumner M E, Miller W P. Cation exchange capacity and exchange coefficients[M]//Sparks D L. *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods*. Madison: American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, 1996: 1201-1229.
- [21] Chiou C T, Rutherford D W, Manes M. Sorption of N₂ and egme vapors on some soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface-areas by use of sorption data[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(8):1587-1594.

- [22] Cousins I, Mackay D. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(9):1389-1399.
- [23] Cousins I T, Mackay D, Parkerton T F. Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of phthalate esters[J]. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2003, 3:57-84.
- [24] Sander M, Lu Y, Pignatello J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(3):1063-1072.
- [25] Sibley S D, Pedersen J A. Interaction of the macrolide antimicrobial clarithromycin with dissolved humic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2):422-428.
- [26] Rene P S, Philip M G, Dieter M I. *Environmental organic chemistry*[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., 2003.
- [27] Hermosin M C, Martin P, Cornejo J. Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(12):2606-2611.
- [28] Wang F, Yao J, Sun K, et al. Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18):6985-6991.
- [29] 马晗宇. 地下水中微小颗粒物对邻苯二甲酸酯的吸附和协同迁移作用的研究[D]. 中国地质大学(北京), 2011.
- MA Han-yu. The research on adsorption and collaborative migration of phthalic acid esters on tiny particles in the groundwater[D]. China University of Geosciences(Beijing), 2011.
- [30] 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]. 西北师范大学, 2007.
- ZHANG Yuan. The research on characteristics of phthalates adsorption on Yellow River sediment(Lanzhou)[D]. Northwest Normal University, 2007.
- [31] Gao J, Pedersen J A. Sorption of sulfonamide antimicrobial agents to humic acid-clay complexes[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(1):228-235.