

土壤和沉积物中有机质对双酚 A 和 17 α -乙炔基雌二醇的吸附行为^{*}

王子莹¹ 金 洁¹ 张哲贇¹ 高 博² 孙 可^{1**}

(1. 北京师范大学环境学院,水环境模拟国家重点实验室,北京,100875;

2. 中国水利水电科学研究院水环境研究所,北京,100038)

摘 要 研究了土壤和沉积物原始样品 bulk 及其有机质组分(非水解性有机质 NHC、碳黑 BC 和腐殖酸 HA)对 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)和双酚 A(BPA)的吸附行为.所有的吸附等温线都很好地拟合了 Freundlich 模型,除 HA 和 bulk 外,所有的吸附等温线都为显著的非线性(n 值为 0.46—0.76).对于 EE2 和 BPA 的吸附非线性因子 n 值都存在这样的关系:HA > NHC > BC. EE2 以有机碳归一化的 Freundlich 吸附能力($\lg K_{oc}$)有 BC > NHC > bulk > HA 的关系,说明有机质成熟度越高,对 EE2 或者 BPA 的吸附能力越高.在土壤和沉积物有机质 SOM(NHC、BC 和 HA)对吸附 BPA 和 EE2 的贡献上,NHC、BC 和 HA 对沉积物和土壤对 BPA 总吸附贡献上要明显弱于它们对 EE2 的贡献.除了内分泌干扰物(EDCs)的疏水性影响 EE2 和 BPA 的吸附能力的差异外,分子大小和带电子苯环数也影响它们的吸附能力差异.

关键词 吸附,有机质,土壤和沉积物,双酚 A,17 α -乙炔基雌二醇.

吸附行为是影响疏水性有机污染物(Hydrophobic organic compounds, HOCs)在土壤和沉积物中迁移、转化、生物可利用性和风险的重要过程.以前的研究表明土壤和沉积物中的有机质(SOM)对 HOCs 的吸附起着支配作用,后来随着研究的深入,发现干酪根和碳黑(BC)等对 HOCs 的吸附能力远高于土壤和沉积物中普遍存在的腐殖酸(HA),这些 HOCs 主要包括多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PCBs)和农药^[1-6].然而,土壤和沉积物中的有机质对于新型污染物的吸附行为的研究还没有十分系统地开展.

内分泌干扰物(EDCs)是最近研究者较为关注的一类新型有机污染物,它们能扰乱生物体的内分泌功能,从而对人类和生物的健康产生有害的影响.在 EDCs 中,双酚 A(BPA)是塑料树脂产品生产中的重要化学物质,广泛存在于日常接触的食物袋、水袋、硬塑料瓶等塑料容器制品中,由于人类的生产和生活活动而释放到环境中.人工合成雌激素 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)是避孕药剂的主要成分,经人体代谢后进入环境中.BPA 的水溶解度比 EE2 大 50 倍,所以这两种药品可以代表物化性质差异较广泛的 EDCs^[7].

本文将研究以 EE2 和 BPA 作为吸附质,用提取的土壤和沉积物的有机质组分(NHC、BC 和 HA)作为吸附剂,对比土壤和沉积物中不同形式的 SOM 对 EE2 和 BPA 的吸附特征,以及不同有机质组分在土壤和沉积物中对 EE2 和 BPA 总吸附的贡献大小,探讨 EE2 和 BPA 在吸附行为上的差异性.

1 实验部分

1.1 样品前处理和分析

河流沉积物样品(ST)于 2008 年 7 月分别采自北京市通州区的河流;土壤样品(SL)于 2007 年 7 月采自天津渤海附近表层(0—20 cm)土壤.样品采集后经过一系列化学处理后,得到不同类型的土壤和沉积物 SOM.非水解有机碳(NHC)是依次通过盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)和三氟乙酸(TFA)的方法处理得到的,随后,将一部分 NHC 在有足够的空气和 375 °C 的条件下加热 24 h 得到 BC 样品^[8].HA 的分离

2011 年 9 月 21 日收稿.

^{*} 中国水利水电科学研究院开放研究基金资助(IWHRKF201007)和国家自然科学基金青年基金(NNSFC)(40803029)资助.

^{**} 通讯联系人,Tel:86-10-58807493;E-mail:sunke@bnu.edu.cn

是采用碱萃取法^[9],简单描述如下:在 N₂ 保护下分别用 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠和 0.1 mol·L⁻¹ 焦磷酸钠溶液分别萃取 5 次合并后,再用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸(HCl) + 0.3 mol·L⁻¹ 氢氟酸(HF)溶液去除灰分. 以上样品最后经冷冻干燥和研磨后作为吸附剂用于吸附实验.

样品的 C、H、O 和 N 元素组成用 Elementar Vario EI 元素分析仪测定.

1.2 吸附实验

化合物 BPA 和 EE2 购于 Aldrich Co. (Milwaukee, WI, USA) 公司. 它们的性质如表 1 所示. 色谱级别的乙腈和甲醇是从 Merck(Darmstadt, Germany) 公司购买.

表 1 EE2 和 BPA 的特性
Table 1 EE2 and BPA properties

全名	缩写	化学式	M. W /(g·mL ⁻¹)	溶解度 ^a /(mg·mL ⁻¹)	K _{HW} ^a	lgK _{OW}	pK _a	分子直径 (Å) ^b
17α-乙炔基雌二醇	EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296	7.6 ± 0.8	9.55 ± 0.83	4.15	10.4	6.0
双酚 A	BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	380 ± 30	0.27 ± 0.05	2.2	9.59	4.3

注: ^a引自 Pan 等的研究^[7]; ^b根据软件(PC Spartant 2002)模拟计算^[10].

所有的吸附等温线是通过在(23 ± 1) °C 下的批实验得到的. 背景溶液以 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 作为主要矿物成分,用 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 控制生物活性. 将一系列预先称重的原始样品以及处理得到的有机质样品放入 8 mL 或 15 mL 的玻璃瓶中. 并将不同浓度的 EE2 或者 BPA 溶液(EE2:100—3000 μg·L⁻¹, BPA:50—12000 μg·L⁻¹) 注入玻璃瓶中,振荡 10 d. 预备试验表明,样品均可在 10 d 以内达到表观吸附平衡. 实验的空白组是由没有加入吸附剂的内分泌干扰物溶液组成的. 10 d 后,所有的瓶子全都正放静置 24 h 后,取 2 mL 的上清液,用于吸附过程测定吸附量的液相色谱分析(HPLC).

液相色谱分析所用的流动相是 50:50 (V:V) 的乙腈和 1% 乙酸水溶液. EE2 在激发波长和发射波长分别为 226 nm 和 310 nm 的荧光检测器下分析,检测极限是 20 μg·L⁻¹. 10—4000 μg·L⁻¹ 浓度下的 BPA 是在激发波长和发射波长分别为 228 nm 和 316 nm 的荧光检测器下分析的,高于 4000 μg·L⁻¹ 的样品用 280 nm 的紫外检测器分析.

从空白组的结果可以看出,实验用的瓶子对 EDCs 的吸附量不明显. EDCs 的吸附量是根据起始溶液(C₀) 和平衡溶液(C_e) 中 EDCs 的浓度差异计算得到的.

2 结果与讨论

2.1 土壤和沉积物及其分离有机质组分的性质

河流沉积物 ST 和表层土壤 SL 的原始样品及其 NHC 组分、BC 组分和 HA 组分的有机碳含量分别为 3.39% 和 1.15%、22.38% 和 12.12%、6.47% 和 7.55%、36.98% 和 10.56% (表 2). ST 和 SL 中的 NHC 分别占其总 OC 的百分比分别为 46.2% 和 54.5%,BC 占总 OC 的百分比分别为 9.5% 和 27.7%,HA 占总 OC 分别为 12.2% 和 18.0% (表 2). 这表明土壤和沉积物中有相当部分有机碳以 NHC 和 BC 形式存在,NHC 是沉积物和土壤中有机碳的重要组分. 另外,BC 样品的 H/C 原子比值是 0.78 和 0.60,远低于 NHC 和 HA 样品的 H/C 值,其中 NHC 样品的 H/C 值为 1.26 和 1.53,HA 样品的 H/C 值为 1.32 和 2.02,这说明 BC 要比 NHC 成熟度更高^[6,11],而 HA 样品的成熟度比 BC 和 NHC 样品都低.

2.2 吸附等温线

根据方程(1)对吸附等温线数据进行 Freundlich 模型拟合:

lgq_e = lgK_F + n lgC_e (1)

式中,q_e为吸附平衡时体系中有有机物在固相上的浓度(μg·g⁻¹);C_e为吸附平衡时体系中有有机物在液相上的浓度(μg·L⁻¹);K_F为 Freundlich 吸附容量参数,单位为(μg·g⁻¹)/(μg·L⁻ⁿ);n 为等温线的非线性因子,n 值越小,吸附的非线性越强. Freundlich 对所有样品的拟合结果列于表 3.

表 2 土壤和沉积物样品及其提取有机质组分(腐殖酸、非水解碳和碳黑)的组成特征
Table 2 The compositions of soils and sediments and their respective fractions (NHC,BC, HA)

样品	C%	C/N	H/C	O/C	Y ^b /%
ST-bulk	3.39	11.0	2.94	nd ^a	
SL-bulk	1.15	14.6	6.68	nd	
ST-NHC	22.38	25.3	1.26	0.22	46.2
SL-NHC	12.12	15.3	1.53	0.27	54.5
ST-BC	6.47	36.3	0.78	nd	9.5
SL-BC	7.55	55.0	0.60	nd	27.7
ST-HA	36.98	10.67	1.32	0.38	12.2
SL-HA	10.56	8.768	2.02	0.90	18.0

注: ^a表示没有检测; ^bY 代表 NHC/OC、BC/OC 或 HA/OC.

表 3 土壤和沉积物中非水解碳、碳黑、腐殖酸组分的 Freundlich 等温吸附参数
Table 3 Freundlich isotherm parameters and concentration-dependent distribution coefficients (K_{oc}) for the samples

样品	lgK _{FOC} ^a	<i>n</i>	<i>N</i> ^b	<i>R</i> ²	lgK _{OC} / <i>K</i> _{HW} ^c	lgK _{OC} ^d		
					<i>C</i> _e =	<i>C</i> _e =	<i>C</i> _e =	<i>C</i> _e =
					0.005 <i>S</i> _w	0.005 <i>S</i> _w	0.05 <i>S</i> _w	0.5 <i>S</i> _w
17α-乙炔基雌二醇 (EE2)								
ST-bulk	0.65	0.92 ± 0.016 ^e	21	0.998	2.55	3.53	3.45	3.37
SL-bulk	1.29	0.72 ± 0.014	22	0.997	2.87	3.85	3.56	3.28
ST-NHC	1.64	0.76 ± 0.022	21	0.993	3.28	4.26	4.02	3.78
SL-NHC	1.68	0.76 ± 0.021	19	0.995	3.30	4.28	4.03	3.77
ST-BC	2.43	0.57 ± 0.018	22	0.992	3.77	4.75	4.31	3.88
SL-BC	2.39	0.52 ± 0.021	22	0.985	3.65	4.63	4.16	3.67
ST-HA	0.33	1.02 ± 0.026	20	0.995	2.38	3.36	3.38	3.39
SL-HA	0.78	0.86 ± 0.038	22	0.983	2.58	3.56	3.41	3.27
双酚 A (BPA)								
ST-bulk	1.81	0.56 ± 0.014 ^e	20	0.996	3.94	3.37	2.93	2.49
SL-bulk	0.78	0.72 ± 0.009	19	0.999	3.43	2.86	2.58	2.30
ST-NHC	1.34	0.68 ± 0.013	22	0.998	3.86	3.29	2.97	2.65
SL-NHC	1.53	0.60 ± 0.011	22	0.998	3.79	3.23	2.82	2.42
ST-BC	2.18	0.46 ± 0.021	20	0.983	3.98	3.41	2.87	2.33
SL-BC	1.68	0.49 ± 0.020	21	0.987	3.58	3.01	2.50	1.99
ST-HA	−0.08	0.95 ± 0.008	19	0.999	3.33	2.76	2.71	2.66
SL-HA	0.24	0.84 ± 0.025	20	0.995	3.29	2.72	2.56	2.40

注: ^a $K_{FOC} = K_F/f_{OC}$; ^b代表数据点; ^c用正十六烷-水分配系数(K_{HW})归一化的 $\lg K_{OC}$ 值; ^d $K_{OC} = (q_e/C_e)/f_{OC}$, $K_{FOC} = K_F/f_{OC}$; ^e标准偏差; S_w , 化学品在水中溶解度.

吸附等温线见图 1. 由图 1 和表 3 中的数据可以看出,对于 EE2,除了 ST-bulk 和 ST-HA (n 值为 0.92 和 1.02),其它样品的吸附等温线均具有较明显的非线性(n 值为 0.52—0.86);对于 BPA,除了 ST-HA 外,其它样品的吸附等温线都表现出非线性(n 值为 0.46—0.84). 碳黑对 EE2 和 BPA 表现出的非线性吸附最强,腐殖酸的最弱,即它们的 n 值大致的顺序如下:HA > NHC > BC (表 3). 这与对非吸附的研究结果相一致^[6]. 同时也暗示 EDC 在 SOM 上吸附的非线性与 SOM 中芳香碳含量有关,以前的研究表明 NHC 的芳香度远高于年轻的 HA^[6],而芳香度明显支配着 SOM 对有机污染吸附的非线性^[9].

对于 ST 和 SL 样品,EE2 以 OC 归一化的 Freundlich 吸附参数($\lg K_{FOC}$)的值按 HA、Bulk、NHC、BC 的顺序依次增加,对应的数值分别为 0.33—0.78、0.65—1.29、1.64—1.68 和 2.39—2.43,表明 SOM 成熟度越高,对 EE2 或者 BPA 的结合能力越高. 本研究中被土壤和河流沉积物吸附的 EE2 的 $\lg K_{FOC}$ 分别是 0.65 和 1.29,与美国环境保护局(EPA)报道的沉积物的 $\lg K_{FOC}$ 值 0.67—1.19 十分吻合^[12].

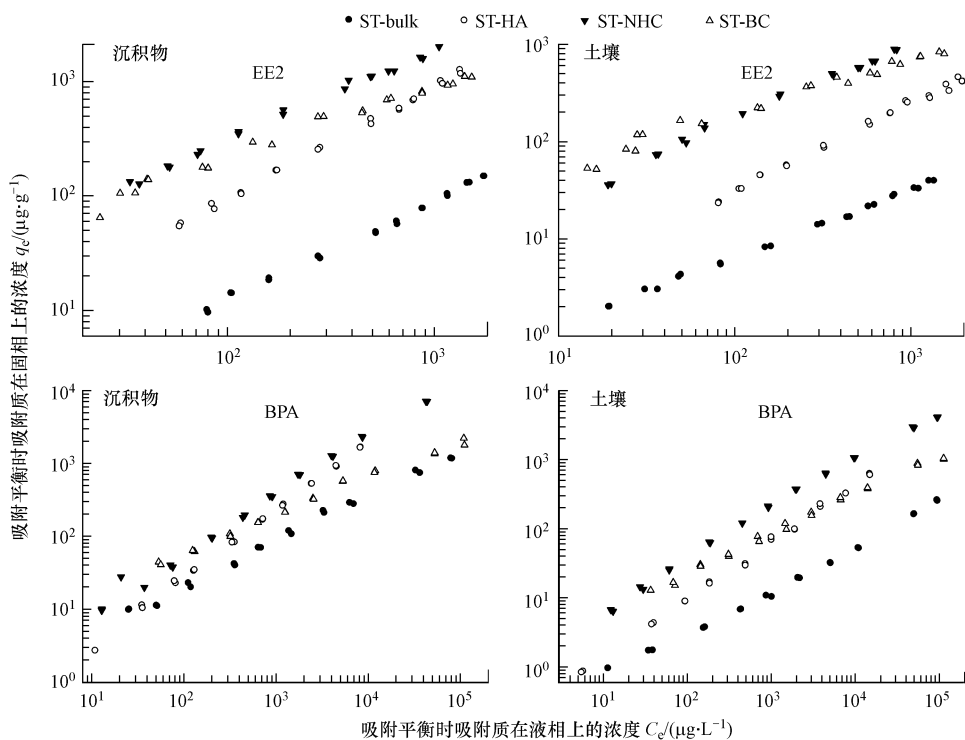


图1 17α-乙炔基雌二醇和双酚 A 在土壤和沉积物原始样品及其有机质组分(腐殖酸(HA)、非水解有机碳(NHC)和碳黑(BC))上的吸附等温线

Fig.1 Sorption isotherms of EE2 and BPA by soil and sediment and their various fractions (HA, NHC, and BC)

用不同浓度的单点吸附 K_{oc} 值可以很好地说明样品对 EE2 和 BPA 的吸附能力. EE2 和 BPA 的 K_{oc} 随着它们的浓度增大, K_{oc} 逐渐减小, 这是由于吸附的非线性所致^[13]. 对于 EE2, 在 $C_e = 0.005S_w$ 和 $C_e = 0.05S_w$ 的情况下, BC、NHC、bulk 和 HA 样品的 K_{oc} 值依次减小, 说明此时碳黑的吸附容量最大, HA 的吸附容量最小(表3). 碳黑的吸附容量(K_{oc})和非线性(n)相对于其它有机组分都有明显增加. 而对于亲水性化合物 BPA, BC 与 NHC 对其吸附能力远高于 HA, 而 BC 与 NHC 所表现的差异并不明显(表3).

2.3 沉积物和土壤及其有机质对 EE2 与 BPA 吸附的差异

EE2 和 BPA 在沉积物和土壤上的吸附对照. 从表3中可以看出, 无论土壤和沉积物, 对于 BPA 的吸附非线性因子 n 的值都比 EE2 要小, 但是吸附能力都远远低于 EE2, 这表明 BPA 较 EE2 容易通过土壤和沉积物污染地下水. 而且, BPA 与土壤和沉积物发生吸附时, 有更强的非线性, 有可能不可脱附性更强, 造成土壤和沉积物长久的污染.

EE2 和 BPA 在沉积物和土壤有机质上的吸附对照, 无论是土壤还是沉积物中的 SOM 组分对 EE2 的吸附容量(K_{oc})都比相应组分对 BPA 高, 这可能主要因为二者疏水性的差异($\lg K_{ow}$ 与 K_{hw} , 表1). 如果仅仅是由于疏水性, 那么用 K_{hw} 归一化后的 EE2 与 BPA 的 K_{oc} 应该具有相当的值. 但是从图2中可看出, 经过 K_{hw} 归一化后, 除 SL-BC 外, 其余 SOM 组分对 BPA 的吸附能力高于对 EE2 的吸附能力, 这说明除了疏水性, 还存在其它因素影响 SOM 对 EDCs 的吸附. 首先, 从 EDCs 的分子构成来看, BPA 有两个带—OH 的苯环, 可以提供电子, 而 SOM 可以作为电子受体, 因此, SOM 与 BPA 形成了 π - π 反应. 对 EE2, 它比 BPA 少一个带—OH 的苯环. 因此, 从提供电子能力而言, EE2 要弱于 BPA. 从而, SOM 对 EE2 的吸附能力要弱于 BPA. 另外, 从 BPA 与 EE2 分子大小而言, BPA 分子要小于 EE2(表1), 因此, BPA 有更多机会进入到 SOM 内部的孔中. 上面提到的两点也许更好地解释了 BPA 与 EE2 在 $\lg K_{oc}/K_{hw}$ 上的差异.

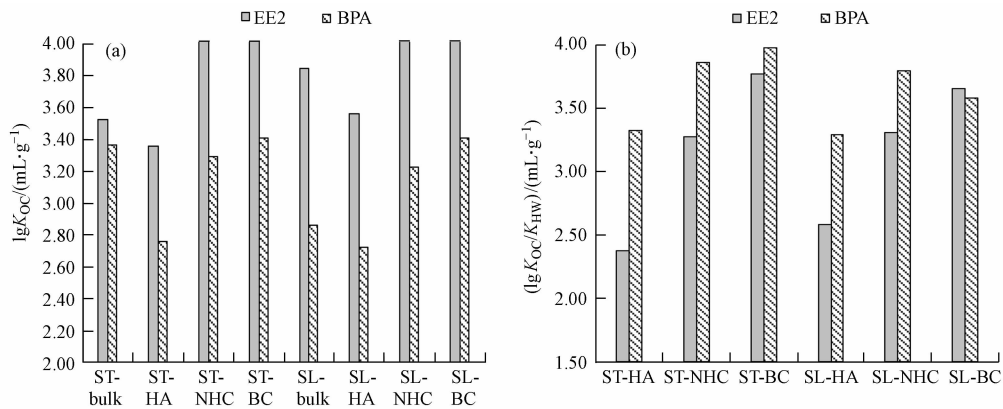


图2 17α-乙炔基雌二醇和双酚 A 在土壤和沉积物及其有机质上的吸附容量($\lg K_{oc}$) (a) 及其 K_{HW} 归一化后的 $\lg K_{oc}/K_{HW}$ 值(b).

Fig.2 Comparison of adsorption capacity ($\lg K_{oc}$) (a) and $\lg K_{oc}/K_{HW}$ (b) between EE2 and BPA on sediment and soil and their HA, NHC and BC fractions

3 结论

土壤和沉积物中有相当部分 OC 以 NHC 和 BC 形式存在,NHC 是沉积物和土壤中有机碳的重要组成部分. 土壤和沉积物中的不同 SOM 组分(NHC、BC、HA)对 EE2 和 BPA 的吸附均表现出不同程度的非线性,其中,HA 的非线性较弱,BC 和 NHC 的非线性较明显. Bulk、NHC、BC 和 HA 对 EE2 的吸附能力 (K_{oc})均高于其对 BPA,主要因为二者的疏水性的差异. 因此,土壤和沉积物中有机质很有可能对疏水的 EE2 在土壤中的生物活性和最终的归宿产生影响;同时较为亲水的 BPA 更有可能进入地下水环境,并对水环境造成污染.

参 考 文 献

[1] Chiou C T, Peter L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds[J]. Science, 1979, 206: 831-832

[2] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (3): 792-799

[3] Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (18): 6881-6895

[4] Ran Y, Huang W L, Rao P S C, et al. The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments[J]. J Environ Qual, 2002, 31 (6): 1953-1962

[5] Ran Y, Xiao B, Huang W, et al. Kerogen in aquifer material and its strong sorption for nonionic organic pollutants[J]. J Environ Qual, 2003, 32 (5): 1701-1709

[6] Ran Y, Sun K, Yang Y, et al. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (11): 3952-3958

[7] Pan B, Lin D, Mashayekhi H, et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol a and 17α-ethinyl estradiol on carbon nanomaterials[J]. Environ Sci Technol, 2009, 42 (15): 5480-5485

[8] 孙可, 冉勇, 杨余, 等. 土壤和沉积物中凝聚态有机质的表征[J]. 分析化学, 2007, 8: 1164-1167

[9] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (1): 134-140

[10] Nguyen T H, Cho H, Poster D L, et al. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (4): 1212-1217

[11] Sun K, Ran Y, Yang Y, et al. Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42 (6): 1961-1966

[12] Yu Z, Huang W. Competitive sorption between 17α-ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments[J]. Environ Sci

Technol, 2005, 39 (13): 4878-4885

- [13] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (9): 2562-2569

Sorption of 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A by different soil/sediment organic matter fractions

WANG Ziyang¹ JIN Jie¹ ZHANG Zheyun¹ GAO Bo² SUN Ke^{1*}

(1. State Key Laboratory of Water Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China;

2. Department of Water Environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing, 100038, China)

ABSTRACT

The sorption of 17 α -ethinyl estradiol (EE2) and bisphenol A (BPA) by nonhydrolyzable carbon (NHC), black carbon (BC), humic acid (HA) and whole sediment and soil samples (bulk) was examined. All the sorption isotherms fitted Freundlich models, and except for HA and EE2 on bulk, other sorption isotherms were nonlinear. For both EE2 and BPA, n values decreased in the order of HA > NHC > BC, suggesting that sorption isotherm of BC exhibited the highest nonlinearity. The OC-normalized Freundlich sorption distribution coefficient ($\lg K_{oc}$) of EE2 decreased in the order of BC > NHC > bulk > HA, demonstrating that the more condensed soil/sediment organic matter (SOM) had the higher capacity for EE2. As for the contribution to the overall sorption of EE2 and BPA by soil and sediment, the NHC, BC and HA isolates obviously played more important roles in EE2 sorption than BPA, suggesting that SOM in soil and sediment dominated the overall sorption of EE2. However SOM had less contribution to the overall sorption of BPA. Besides hydrophobicity, molecule size and number of benzene-ring with donor charge had influence on sorption capacity ($\lg K_{oc}$) of EE2 and BPA.

Keywords: sorption, organic matter, soil and sediment, bisphenol A, 17 α -Ethinyl estradiol.