

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2022.01.013

双酚 A 在不同级配土壤中的吸附特性试验

梁越^{1,2},常雪岩²,周洋³,陈晴空^{1,2}

(1. 重庆交通大学国家内河航道整治工程技术研究中心,重庆 400074;
2. 重庆交通大学河海学院,重庆 400074; 3. 温州市水利电力勘测设计院,浙江 温州 325000)

摘要: 通过土壤吸附试验研究不同级配土壤对双酚 A(BPA) 的吸附特性,并分析了土壤颗粒特性、水力特性与土壤吸附特性间的相关关系。试验结果表明:不同级配土壤对 BPA 的吸附均为非线性吸附,可用 Freundlich 吸附等温模型描述;粒径小于 0.075 mm 的土壤颗粒对 BPA 的吸附接近线性吸附,非线性因子为 0.979;粒径 0.01 mm 以下颗粒质量分数与土壤吸附能力成正比;土壤吸附能力与土壤渗透系数大小成反比,随着渗透系数增大,土壤对 BPA 的吸附能力趋于恒定值。
关键词: 双酚 A;吸附特性;土壤级配;颗粒特性;渗透系数
中图分类号: X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2022)01-0091-05

Experimental study on adsorption characteristics of bisphenol A on different graded soils

LIANG Yue^{1,2}, CHANG Xueyan², ZHOU Yang³, CHEN Qingkong^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Inland Waterway Regulation, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
3. Wenzhou Design Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Wenzhou 325000, China)

Abstract: The soil adsorption experiment is conducted to study the adsorption characteristics of bisphenol A (BPA) in different graded soils, and the relationships between soil particle characteristics, hydraulic characteristics and soil adsorption characteristics were analyzed. The experimental results showed that the adsorption of BPA in soils with different gradations was nonlinear adsorption and could be described by the Freundlich adsorption isotherm model. However, the adsorption of BPA by the soil with particle size less than 0.075 mm was close to the linear adsorption and the nonlinear factor was 0.979. The mass fraction of particles below 0.01 mm is directly proportional to the adsorption capacity. The soil adsorption was inversely proportional to the permeability coefficient of soil and the adsorption of BPA on the soil tended to be constant as the permeability coefficient increased.
Key words: BPA; adsorption characteristics; soil grading; particle characteristics; permeability coefficient

近年来,随着社会经济的发展,各种新型污染物不断出现。水污染会严重影响人类健康和生存环境,使生物多样性面临着巨大挑战,同时也让水资源本身失去价值^[1]。双酚 A(bisphenols A,BPA)作为一种典型的环境雌激素,是世界上使用最广泛的工业化合物之一^[2],各种食品、饮料包装等塑料产品及树脂产品都含有 BPA^[3],且有 25% 的 BPA 在生产运输或加工过程中被释放到环境中^[4-5],被释放到环境中的 BPA 不仅会与水体混合,还会经历土壤吸附、降解等一系列转化过程^[6],对土壤及地下水环境都会产生极大的威胁^[7]。

BPA 在土壤介质中的吸附行为很大程度上影响其在地下水环境中的迁移、归趋以及生物可利用性,对于评估 BPA 的环境风险起着至关重要的作用。国内外相关研究表明,BPA 在土壤中的吸附过程多为非线性吸附^[7-9],根据土壤理化性质差异,可由 Freundlich^[8]、Langmuir^[10] 及 Dubinin-Ashtakhov (DA)^[11] 等非线性模型拟合。土壤对 BPA 的吸附特性与土壤中的有机质含量^[11-12]、颗粒特性^[13]、矿物质含量^[14] 等诸多因素有关。

目前针对长江消落带土壤对 BPA 吸附特性的研究成果不多,本文通过试验研究长江消落带不同级配土

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2019YFC1510802);重庆市基础研究与前沿探索项目(Cstc2018jcyjAX0559);广东省水利科技创新项目(2020-13)

作者简介: 梁越(1985—),男,教授,博士,主要从事地下水渗流理论等研究。E-mail:liangyue2560@163.com

引用本文: 梁越,常雪岩,周洋,等. 双酚 A 在不同级配土壤中的吸附特性试验[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(1):91-95.
LIANG Yue, CHANG Xueyan, ZHOU Yang, et al. Experimental study on adsorption characteristics of bisphenol A on different graded soils[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2022, 50(1): 91-95.

壤对 BPA 的吸附特性,建立了不同级配土壤颗粒特性和水力特性与土壤对 BPA 吸附特性的相关关系,可为 BPA 等污染物在地下水环境中运移模型的建立以及迁移规律的研究提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

采集长江沿岸(重庆段)消落带土壤样品作为试验材料。样品去除植物根系及石子等杂物后,于实验室内自然风干。待土样完全干燥后对土样进行粗磨,并于 100℃ 条件下烘干 8 h,进一步去除土样水分。将烘干后的土样混匀,依次过筛(孔径分别为 2 mm、1 mm、0.5 mm、0.25 mm、0.1 mm、0.075 mm),得到粒径区间 2 mm 以下、2~1 mm、1~0.5 mm、0.5~0.25 mm、0.25~0.1 mm、0.1~0.075 mm 及 0.075 mm 以下的 7 组土样,分别放入土样袋贮存备用,编号为 A0~A6。

7 组土样为烘干后粗筛所得的含有黏土粒的砂砾土,结合筛分法与粒度分析仪,测定各土样颗粒组成。分别取 1 kg 的各组土样置于清水瓷盆中,用搅棒搅拌,使试样充分浸润且粗细颗粒分离,然后分别过 2 mm、1 mm、0.5 mm、0.25 mm、0.1 mm、0.075 mm 筛,烘干称重,得到各级颗粒组成。筛分后小于 0.075 mm 颗粒通过 SALD-3101 粒度分析仪测定细颗粒组成。各组土样级配如图 1 所示。

根据测定的土壤颗粒组成情况得到土颗粒平均几何直径,采用以下经验公式^[15]对土壤比表面积大小进行预测:

$$S = 1.07d_g^{-0.901} \tag{1}$$

其中 $d_g = \exp[0.01(f_1 \ln 0.001 + f_2 \ln 0.026 + f_3 \ln 1.025)]$
式中: S 为土样比表面积, m^2/g ; d_g 为土颗粒平均几何直径; f_1 、 f_2 、 f_3 分别为黏土、粉土和砂土在土样中的质量分数。根据式(1)计算得各组土样比表面积预测值,并通过变水头试验法测定土样的渗透系数 k_s ,结果如表 1 所示。

1.2 BPA 检测条件

BPA 溶液质量浓度采用高效液相色谱仪(LC-2010C,日本岛津)测定,测定条件为:乙腈与纯水体积比为 60:40,流动相流速为 0.7 mL/min,柱温为 25℃,进样量为 20 mL,检测波长为 227 nm。上述试验条件下测得 BPA 的保留时间约为 3 min。

1.3 土壤对 BPA 的吸附试验方法

采用正交试验法,从 A0~A6 组土样中各取出 1 g 样品分别置于 15 mL 离心管中,在不同离心管中分别加入 10 mL 含有不同质量浓度 BPA 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液(离心管中配制的 BPA 溶液初始质量浓度分别为 0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L)。盖上离心管螺盖,并避光放入恒温振荡器(25℃)中以 150 r/min 的转速振荡 12 h 后取出混合液,将其置于离心机中以 4 000 r/min 离心 20 min,然后用玻璃注射器按顺序采集一定量的上清液,采用 0.22 μm 滤头过滤。将滤液装入高效液相色谱仪进样瓶后放入高效液相色谱仪中测定滤液中残留的 BPA,每组样品重复 2 次。根据土样吸附前后 BPA 的质量浓度计算土壤对 BPA 的吸附量:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_b)V}{m} \tag{2}$$

式中: Q 为土壤对 BPA 的吸附量, mg/kg ; ρ_0 为 BPA 的起始质量浓度, mg/L ; ρ_b 为 BPA 的平衡质量浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为土样的质量, kg 。

2 吸附等温模型

采用线性吸附等温模型(式(3))、Freundlich 吸附等温模型(式(4))和 Langmuir 吸附等温模型(式(5))

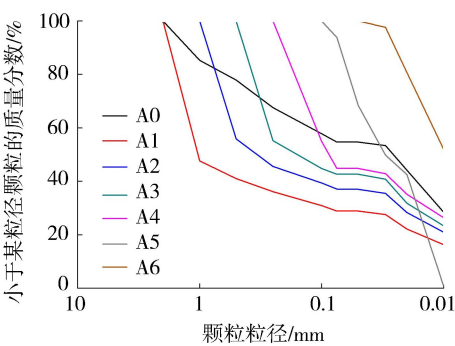


图 1 各组土样级配曲线
Fig.1 Grading curve of soil samples in each group

表 1 土样渗透系数和土样比表面积预测值
Table 1 Permeability coefficient of soil samples and predicted values of specific surface area of soil samples

土样编号	$k_s/(m \cdot d^{-1})$	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$
A0	0.018 2	8.376
A1	0.023 3	3.220
A2	0.033 1	4.281
A3	0.012 0	5.354
A4	0.022 1	5.920
A5	0.089 8	10.047
A6	0.004 0	46.819

这 3 个常用的吸附等温模型来描述土壤对 BPA 的吸附作用过程。线性吸附等温模型的解相对简单,但当溶液质量浓度较大时,模型拟合结果不准确。Freundlich 吸附等温模型是一个经验模型,模型中若假定固体基质的吸附容量无限大,吸附量就会随溶液质量浓度无限增大,所以该模型不适合预测最大吸附量,常用于描述低质量浓度有机物的非线性吸附过程。Langmuir 吸附等温模型考虑了最大吸附量,且在溶液质量浓度较低的情况下,模型拟合的 Langmuir 吸附等温线与线性吸附等温线近似。因此,利用 3 个吸附等温模型进行对比分析,从而得到最为准确的拟合效果。

$$q_e = K_d \rho_e$$

(3)

$$q_e = K_f \rho_e^a$$

(4)

$$q_e = \frac{K_l Q_{\max} \rho_e}{1 + K_l \rho_e}$$

(5)

式中: q_e 为土样对 BPA 的平衡吸附量,mg/kg; ρ_e 为 BPA 溶液的初始质量浓度,mg/L; K_d 为线性吸附系数; K_f 、 K_l 分别为 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型的吸附平衡常数; a 为非线性因子,取值一般在 0~1 之间,其值大小反映了吸附等温线的弯曲程度,值越小越弯曲,一般也表示溶液质量浓度对吸附量影响的强弱,值越小,表明土壤吸附性能越好; $Q_{\max}$ 为最大吸附量,mg/kg。

3 结果与讨论

3.1 不同级配土壤的 BPA 吸附等温模型

表 2 为各吸附等温模型对不同级配土样吸附 BPA 的吸附等温曲线拟合情况,拟合曲线如图 2 所示。由表 2 可知,采用线性吸附等温模型对各组试验数据进行拟合时,有 4 组的趋势线拟合程度指标 R^2 小于 0.85,说明采用该模型来刻画土壤对 BPA 的吸附过程效果并不理想;而采用非线性吸附等温模型进行拟合的 R^2 均大于 0.85, Freundlich 吸附等温模型与 Langmuir 吸附等温模型的 R^2 均优于线性吸附等温模型,表明各组土样对 BPA 的吸附并不都是纯线性吸附。3 个吸附等温模型中, Freundlich 吸附等温模型拟合误差最小,拟合效果最好。

表 2 各级配土样对 BPA 的吸附等温趋势线拟合程度指标 R^2

吸附等温模型	R^2						
	A0 组	A1 组	A2 组	A3 组	A4 组	A5 组	A6 组
线性	0.789 52	0.772 74	0.921 21	0.884 36	0.771 76	0.829 20	0.950 18
Freundlich	0.882 52	0.925 09	0.935 10	0.952 32	0.954 00	0.958 36	0.949 48
Langmuir	0.872 73	0.884 82	0.942 75	0.925 09	0.927 02	0.954 59	0.949 41

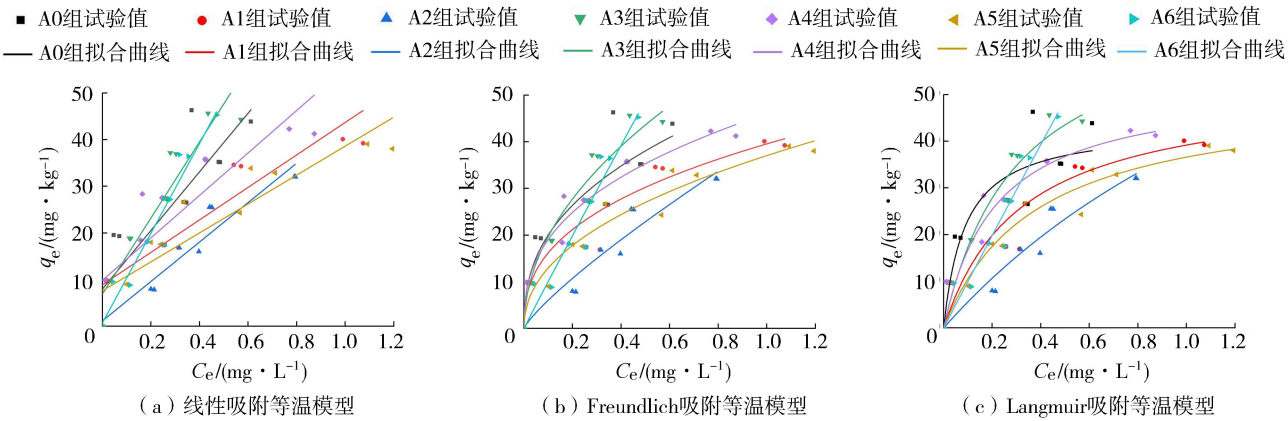


图 2 各级配土样对 BPA 的吸附等温拟合曲线

Fig. 2 Isothermal adsorption fitting curve of BPA on different graded soils

由图 2 可见,各组土样对 BPA 均为非线性吸附,其中 A2 组(粒径区间 1~0.5 mm)与 A6 组(粒径小于 0.075 mm)土样利用 Freundlich 吸附等温模型拟合的非线性因子 a 分别为 0.825 和 0.979,接近于 1,且这两

组土样采用线性模型进行拟合的 R^2 分别为0.92121和0.95018,拟合效果较为理想,表明在本文试验条件下A2与A6组土样对BPA的吸附近似线性分布。其他各组土样Freundlich吸附等温模型的非线性因子 a 均小于0.5,表现出明显的非线性特征。

3.2 颗粒物理特性对土壤吸附特性的影响

土壤对BPA的吸附能力与Freundlich吸附等温模型中的 K_f 正相关,所以 $\lg K_f$ 可用来描述土样对BPA的吸附能力。由图3(a)可见,总体上小于0.05 mm颗粒的质量分数越高,土样对BPA的吸附能力越强,但A3组(粒径区间0.5~0.25 mm)与A5组(粒径区间0.1~0.075 mm)土样的 $\lg K_f$ 偏离了拟合趋势线的整体变化趋势。对小于0.01 mm的颗粒,除A3组土样对BPA的吸附能力较整体变化情况存在一定的偏差外,其他各组土样对BPA的吸附能力与小于0.01 mm颗粒的质量分数基本上呈正相关关系。根据卡庆斯基制土粒分级标准,小于0.01 mm颗粒称为物性黏粒,因此土样对BPA的吸附能力与土样中黏粒含量成正比,出现偏差情况应是由于黏粒与粗颗粒掺混,黏粒会附着于粗颗粒表面,使得土样对BPA的吸附能力减弱。

粒径分布曲线上小于该粒径的颗粒质量占总土粒质量10%和60%的粒径,分别称为有效粒径 d_{10} 和控制粒径 d_{60} 。土样土骨架主要由 $d_{10} \sim d_{60}$ 的粒径颗粒构成。由图3(b)可见,随着各组土样中 d_{10} 的不断增大,土样对BPA的吸附能力呈现一阶指数规律下降,且随着粒径的持续增大, $\lg K_f$ 逐渐趋于定值1.561。由图3(c)可见,土样中值粒径 d_{50} 大小与其对BPA吸附能力仍然存在一定的相关关系,且与 d_{10} (图3(b))基本相同,而控制粒径 d_{60} 与 $\lg K_f$ 无明显的相关关系。

由图3(d)可知,土样不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c 与 $\lg K_f$ 无明显的相关关系。可见,土样的均匀程度和级配的连续情况与土壤对BPA吸附能力无关。

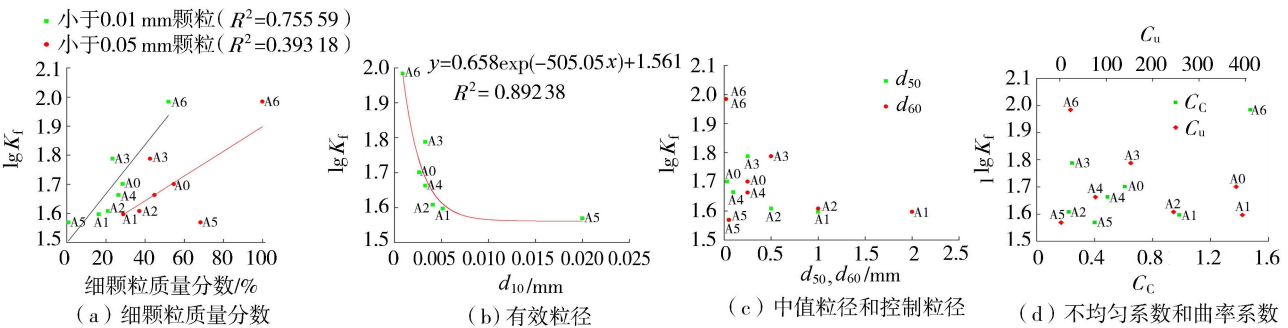


图3 颗粒特性与 $\lg K_f$ 的关系

Fig.3 Relationship between particle properties and $\lg K_f$

图4为土样比表面积与 $\lg K_f$ 的关系,可见随着土样比表面积的增加, $\lg K_f$ 也随之增大,即土样对BPA的吸附能力与土样比表面积正相关。将A0组与A5组对比分析,两组土样比表面积相差不大,而其 $\lg K_f$ 有显著差异。由图1可知,A0组土样颗粒级配较好,可见,当两组土样比表面积相当时,级配较好的土样对BPA的吸附作用更强。

结合以上分析,在本文试验设定范围内,土样中细颗粒质量分数和有效粒径对土样的吸附能力大小起主导作用。但随着土样中粗颗粒质量分数的增大,土样对BPA的吸附能力减弱,且吸附特性变得更加复杂。

3.3 渗透系数对土壤吸附特性的影响

图5为渗透系数 k_s 与 $\lg K_f$ 的关系曲线,可见 $\lg K_f$ 与土样渗透系数呈负相关关系,且随着渗透系数的增大 $\lg K_f$ 呈一阶指数规律下降,与土样有效粒径 d_{10} 与 $\lg K_f$ 的关系(图3(b))基本一致,变化曲线的指数曲线方程为

$$\lg K_f = 0.598e^{-86.77k_s} + 1.566$$

(6)

分析式(6)可知,土样的渗透系数越小,其对BPA的吸附能力越强。在本文试验条件下,随着土壤的渗透系数的增大, $\lg K_f$ 趋近于定值1.566,由此可得到Freundlich吸附等温模型吸附平衡常数 $K_f=36.807$ 。

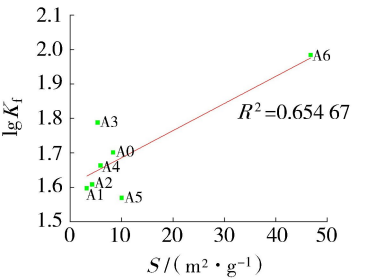


图4 土样比表面积与 $\lg K_f$ 的关系
Fig.4 Relationship between specific surface area of soil samples and $\lg K_f$

4 结 论

- a. 各级配土样对 BPA 的吸附为非线性吸附,且采用 Frenudlich 吸附等温模型拟合结果较线性吸附等温模型和 Langmuir 吸附等温模型拟合结果更为准确。
- b. 各级配土样对 BPA 的吸附能力与土样颗粒组成存在一定的关系,土样中细颗粒(主要为小于 0.01 mm 颗粒)质量分数越大,其对 BPA 的吸附能力越强。
- c. 随着土样比表面积의增大,其对 BPA 的吸附能力不断增强。但若两组土样比表面积相同时,级配较好的一组土样对 BPA 的吸附能力更强。
- d. 土样渗透系数与有效粒径对 $\lg K_f$ 的影响类似,即随着渗透系数或有效粒径的增大, $\lg K_f$ 均呈一阶指数衰减趋势,土样对 BPA 的吸附能力逐渐降低。当渗透系数或有效粒径增大至一定值后,土样对 BPA 的吸附能力趋于恒定值。

参考文献:

[1] 徐凌云,易继宁.长江流域水污染影响及对策研究[C]//中国地质矿产经济学会.资源·环境·和谐社会:中国地质矿产经济学会 2007 年学术年会论文集.北京:中国地质矿产经济学会,2007:687-691.

[2] 胡文兰,刘建毅,张倩.双酚 A 测定方法的研究进展[J].中国卫生检验杂志,2011,21(2):530-533. (HU Wenlan, LIU Jianyi,ZHANG Qian. The research progress of bisphenol A determination method[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2011,21(2):530-533. (in Chinese))

[3] 贾阳.双酚 A 和磷酸三苯酯降解菌的分离鉴定及降解机理研究[D].北京:中国农业科学院,2020.

[4] MOHAPATRA D P, BRAR S K, TYAGI R D, et al. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge:fate of bisphenol A[J]. Chemosphere,2010,78(8):923-941.

[5] HUANG Y Q, WONG C K C, ZHENG J S, et al. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts[J]. Environment International,2012,42: 91-99.

[6] 孙卫玲.泥沙对双酚 A 和类固醇的吸附机理研究[D].北京:北京大学,2006.

[7] 梁越,王俊杰,刘明维.基于流网单元的污染物优势运移数值模型[J].岩土力学,2015,36(10):3007-3014. (LIANG Yue, WANG Junjie, LIU Mingwei. Numerical model for contaminant preferential migration based on flow net element[J]. Rock and Soil Mechanics,2015,36(10):3007-3014. (in Chinese))

[8] 赵嫚.多种土壤对双酚 A 的吸附行为及吸附预测模型的构建[D].武汉:华中农业大学,2015.

[9] 薛杨,邱素芬,苗诗雨,等.不同环境条件下黑土对四溴双酚 A 的吸附动力学特征[J].安全与环境学报,2016,16(5): 298-302. (XUE Yang, QIU Sufen, MIAO Shiyu, et al. dsorption kinetics of tetrabromobisphenol in black soil under different environmental conditions[J]. Journal of Safety and Environment,2016,16(5): 298-302. (in Chinese))

[10] SUN Ke, GAO Bo, ZHANG Zheyun, et al. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments[J]. Chemosphere,2010,80(7):709-715.

[11] IM J, LOEFFLER F E. Fate of bisphenol A in terrestrial and aquatic environments[J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(16): 8403-8416.

[12] YEH Y L, YEH K J, HSU L F, et al. Use of fluorescence quenching method to measure sorption constants of phenolic xenoestrogens onto humic fractions from sediment[J]. Journal of Hazardous Materials,2014,277:27-33.

[13] QI Y, ZHANG T C, REN Y. Testosterone sorption and desorption: effects of soil particle size[J]. Journal of Hazardous Materials. 2014,279: 493-501.

[14] SHAREEF A, ANGOVE M J, WELLS J D, et al. Sorption of bisphenol A, 17alpha-ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2006,297(1):62-69.

[15] 谌文武,孙美玲,张帆宇.不同颗粒级配黄土比表面积的预测[EB/OL].北京:中国科技论文在线,2014(2014-03-20). <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201403-621>.

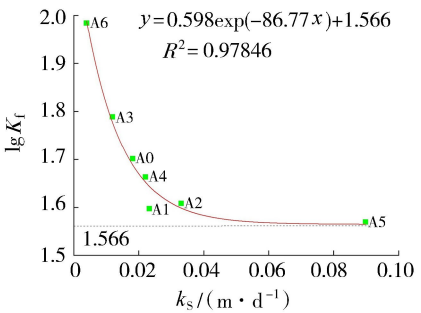


图 5 渗透系数与 $\lg K_f$ 的关系
Fig.5 Relationship between permeability coefficient and $\lg K_f$