

邻苯二甲酸酯在河流沉积物上的不可逆吸附行为

夏星辉,张菊,沙玉娟

(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)

摘要:采用平衡吸附实验和循环吸附/解吸实验,研究了邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯(DEHP)在长江和黄河沉积物样品中的吸附特性和不可逆吸附作用.平衡吸附实验结果表明,DMP和DEHP在沉积物上的 $\lg K_{oc}$ 均高于文献报道值,说明沉积物对PAEs的吸附不仅包括在有机质上的分配作用,而且还存在其他吸附过程.循环吸附/解吸实验结果表明,沉积物对DMP和DEHP的吸附包括可逆的线性吸附和不可逆的非线性吸附.DMP和DEHP在4种沉积物样品上的最大不可逆吸附量分别为125.19~337.37 $\mu\text{g/g}$ 和515.89~591.41 $\mu\text{g/g}$,且最大不可逆吸附量与沉积物的比表面积、阳离子交换量、黑炭含量等呈正相关.DMP可逆吸附部分的有机碳标化分配系数($\lg k_{oc}^{rev}$)为3.69~4.98 L/kg,该值仍大于文献报道的 K_{oc} 值,说明除在有机碳上的分配作用外,DMP还存在其他的可逆吸附机制.DEHP的 $\lg k_{oc}^{rev}$ 为4.12~5.31 L/kg,与文献报道值接近,说明DEHP的主要可逆吸附机制为在有机碳上的分配作用.尽管DMP和DEHP的性质差异较大,但二者在4种沉积物上不可逆吸附部分的有机碳标化分配系数($\lg k_{oc}^{irr}$)接近常数(6.46 ± 0.38) L/kg.由于PAEs在沉积物上存在不可逆吸附,在建立沉积物质量基准时需要考虑其最大不可逆吸附量.

关键词:邻苯二甲酸酯;吸附;不可逆吸附;沉积物;沉积物质量基准

中图分类号:X131;X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)04-0969-07

Irreversible Sorption of Phthalate Acid Esters to River Sediments

XIA Xing-hui, ZHANG Ju, SHA Yu-juan

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract Irreversible sorption behavior of two phthalate acid esters (PAEs), Dimethyl phthalate (DMP) and Di-(2-ethyl-hexyl) phthalate (DEHP), on four natural sediment samples from the Yangtze River and the Yellow River has been studied by equilibrium sorption and multiple cycles of adsorption/desorption experiments. The equilibrium sorption experiment results showed that the organic carbon-normalized partition coefficients ($\lg K_{oc}$) of DMP and DEHP were higher than those reported in references. This means that the sorption of DMP and DEHP on natural sediments include other sorption mechanisms besides the linear partition on organic carbon. The multiple cycles of adsorption/desorption experiment results showed that the sorption of PAEs included linear reversible sorption and irreversible sorption. For the four sediment samples, the maximum of irreversible sorption capacities were 125.19-337.37 $\mu\text{g/g}$ and 515.89-591.41 $\mu\text{g/g}$ for DMP and DEHP, respectively, which were positive correlated to the surface areas, cation exchange capacity and black carbon content of the sediments. The OC-normalized partition constants for the reversible compartment ($\lg k_{oc}^{rev}$) were 3.69-4.98 L/kg for DMP; they were higher than those ($\lg K_{oc}$) reported in references, suggesting other reversible sorption mechanisms exist besides the linear partition on organic carbon. The $\lg k_{oc}^{rev}$ were 4.12-5.31 L/kg for DEHP; they were close to those ($\lg K_{oc}$) reported in references, suggesting the linear partition on organic carbon is the main reversible sorption mechanism. Although the physiochemical properties of DMP and DEHP are different, the OC-normalized partition constant for the irreversible compartment on the four sediments is essentially constant with $\lg k_{oc}^{irr} = (6.46 \pm 0.38)$ L/kg. As irreversible sorption exists for PAEs, the maximum of irreversible sorption capacity should be considered when studying the sediment quality criteria.

Key words phthalate acid esters (PAEs); sorption; irreversible sorption; sediment; sediment quality criteria

邻苯二甲酸酯(PAEs,别名酞酸酯)是一类重要的有机化合物,主要用作塑料的增塑剂,以增大产品的可塑性和提高产品的强度,也可用作农药载体和驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料^[1-3].近年来的研究表明多种PAEs是环境激素类物质^[4],可导致内分泌紊乱、生殖机能失常等,对人体有潜在的危害.

有机污染物在水体沉积物上的吸附/解吸行为,对其迁移转化和生物有效性有着重要的影响.许多研究表明,吸附到沉积物上的有机污染物其解吸

是不可逆的^[5-7],往往会有一部分污染物滞留在沉积相中无法再进入水相.这些固定在沉积相中的污染物其环境移动性大大降低,生物有效性和生态效应也随之降低^[6,7].但目前有关不可逆吸附的研究主要针对多环芳烃^[6,8,9]和农药^[10]等有机污染物,有关PAEs不可逆吸附作用的研究还鲜见报道.目

收稿日期:2009-06-04;修订日期:2009-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(40871228);国家重点实验室专项基金项目(08ESPCT-Z)

作者简介:夏星辉(1971~),女,教授,主要研究方向为环境化学, E-mail:xiash@bnu.edu.cn

前仅有关于 PAEs 吸附作用及其影响因素的少量报道,如有研究报道了 PAEs 在土壤和沉积物中的分配系数及其影响因素^[11,12],发现溶解性腐殖酸可以增加 PAEs 在水相的浓度.在研究入海口沉积物对 PAEs 的吸附作用时,发现悬浮胶体对 PAEs 在沉积物上的吸附影响较大,并且 PAEs 的分配系数随盐度的增大而增加^[13].还有研究表明,活性炭和环糊精等对 PAEs 的吸附作用较强,可作为去除水体 PAEs 污染的吸附剂^[14,15].

本实验以邻苯二甲酸酯中的 2 种代表性物质邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)为对象,采用多循环吸附/解吸实验,研究 DMP 和 DEHP 在 4 种天然沉积物中的吸附解吸行为,定量研究其不可逆吸附作用,探讨不可逆吸附的影响因素,以期为制定沉积物质量基准,预测其毒性效应提供科学依据.

表 1 沉积物样品理化性质以及 PAEs 在沉积物上的有机碳标准化分配系数

Table 1 Physicochemical properties of sediment samples and organic carbon-normalized partition coefficients of PAEs on sediments

样品	阳离子交换量 /cmol · kg ⁻¹	比表面积 /m ² · g ⁻¹	总有机碳 TOC/%	黑炭 BC/%	孔径 /nm	pH 值	DMP lgK _{oc} /L · kg ⁻¹	DEHP lgK _{oc} /L · kg ⁻¹
小浪底	4.91	6.38	0.20	0.04	6.54	8.80	5.49	6.37
花园口	10.65	7.15	0.19	0.06	7.01	8.81	5.48	6.42
沌口	24.09	9.40	0.81	0.24	10.10	8.24	4.82	6.02
东风闸	34.47	22.22	4.62	1.23	13.48	7.23	3.78	5.03
文献值 ^[11,17]							1.9~2.3	4.9~5.7

邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯均为分析纯(纯度 > 99%),购自北京试剂公司;正己烷为色谱纯,购自 J. T. Baker 公司;无水硫酸钠和叠氮化钠均为化学纯,购自北京试剂公司.

(1) 储备液的配制 配制 100 mg/L 的 DMP、DEHP 甲醇贮备液于冰箱保存,临用前用灭菌过的黄河河水稀释成所需浓度的实验溶液,甲醇的含量低于 2%. 河水中加 1% 叠氮化钠作抑菌剂,避免微生物对 PAEs 的降解.

(2) PAEs 的分析方法 所有水相或沉积相中 PAEs 用正己烷(每次 15 mL)萃取 3 次后,过无水硫酸钠,旋转蒸发浓缩并分别定容至 1 mL 或 2 mL,进行 GC 测定. GC 测定条件为:DB-5 弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.11 μm),载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL/min,进样口温度为 250℃,ECD 检测器温度为 300℃;柱温条件:初始温度 100℃,保持 1 min,以 10℃/min 升温至 250℃,保持 10 min,总运行时间为 26 min,进样量 1 μL,不分流进样.

(3) QA/QC 实验过程中杜绝与 PAEs 污染源的接触,各样品都避光存放,以减少光解作用.在每

1 材料与方法

1.1 沉积物样品及理化性质测定

从黄河中下游干流较具代表性的花园口和小浪底以及长江中上游武汉段的沌口和东风闸共 4 站点采集水样和沉积物样品.除去沉积物中的石块、植物枝叶等杂物,经自然风干、研磨、过筛(100 目)后,置于冰箱贮存备用.使用玻璃电极法测定沉积物的 pH 值(水:土 = 2.5:1),采用醋酸铵法(GB 7864-87)测定沉积物的阳离子交换量,采用比表面积分析仪(Micromeritics ASAP-2010)测定沉积物的比表面积和孔径,同时测定沉积物样品的 TOC 和 BC 含量^[16].如表 1 所示,黄河沉积物样品的阳离子交换量、比表面积、TOC 和 BC 含量均小于长江沉积物样品.

1.2 PAEs 储备液的配制和分析方法

次样品分析过程中测定方法空白值,DMP 的方法空白在 1~3 μg/L,DEHP 的方法空白在 2~7 μg/L 之间,远远低于实验过程中 PAEs 的浓度值.DMP 和 DEHP 的仪器检出限分别为 0.5 和 1.0 μg/L.水相 PAEs 的加标回收率为 85.3%~105.8%,4 种沉积物中 PAEs 的加标回收率为 80.9%~99.4%.在对照实验中,PAEs 的变化 < 5%.

1.3 吸附/解吸实验

(1) 平衡吸附试验 称取含等量干重(0.50 g)的沉积物样于一系列 80 mL 离心瓶中,分别移入不同浓度的 PAEs 溶液 50 mL,其中 DEHP 的浓度范围为 9.82~196.4 μg/L,DMP 的浓度范围为 11.93~238.6 μg/L.于 25℃ 恒温振荡 48 h 后,离心瓶以 4 000 r/min 离心 15 min,然后测定上清液中 PAEs 的浓度.

(2) 循环吸附/解吸实验 不可逆循环吸附/解吸实验设计如表 2 所示^[18],具体实验方案是:第一循环,一定浓度的 PAEs 在接近 1 周的周期内连续吸附 6 次,以期达到最大不可逆吸附,然后解吸 6 次,进入第 2 循环,一次吸附后连续解吸 6 次,直至后来吸附到沉积物上的 PAEs 和解吸下来的 PAEs

浓度相等.最后分析测定沉积相中 PAEs 的含量.所有实验过程均设有 2 个平行样和 1 个空白对照样.

分别称取 4 种沉积物样品 0.5 g 于 80 mL 离心瓶中,加入适量的 PAEs 水溶液 50 mL(浓度与表 2 中一致),再向体系中加入 1‰ 的 NaN_3 抑制微生物

生长.在 25℃ 下恒温振荡 3 ~ 7 d 后,将离心瓶取出以 3 000 r/min 离心 15 min,取上清液测定 PAEs 浓度.循环实验结束后,向沉积相中加入 50 mL 正己烷振荡萃取 3 次,萃取液旋转蒸发浓缩并定容至 2 mL,进行 GC 测定.

表 2 DMP 和 DEHP 连续吸附/解吸实验设计

Table 2 Sorption-desorption experimental protocols of DMP and DEHP

循环	步骤	平衡时间/d · step ⁻¹	水相 PAEs 初始浓度 $c_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	操作
第一	第 1 ~ 6 次吸附	3 ~ 7	1.0	PAEs 母液替代约 98% 的上清液
	第 1 ~ 6 次解吸	3 ~ 7	0	不含 PAEs 的清液替代约 98% 的上清液
第二	第 7 次吸附	5	1.0	同上吸附
	第 7 ~ 12 次解吸	4 ~ 7	0	同上解吸

2 结果与讨论

2.1 DMP 和 DEHP 在沉积物上的吸附作用

图 1 为 DMP 和 DEHP 在 4 种沉积物上采用线性方程拟合的吸附等温线,所得的有机碳归一化分配系数见表 1. 其中 DMP 吸附量的大小顺序为:小浪底、花园口 > 沌口 > 东风闸. 而沉积物中 TOC 含量大小顺序为花园口、小浪底 < 沌口 < 东风闸,说明沉积物对 DMP 的吸附与 TOC 无明显的相关关系. 从而可以推断 DMP 在沉积物上的吸附过程不仅包

括在有机质上的分配作用,还可能存在其他的吸附方式,包括在矿物质上的吸附作用. 表 3 中的 $\lg K_{oc}$ (3.7 ~ 5.3) 大于文献报道值 1.9 ~ 2.3^[17],这也说明了 DMP 在沉积物上的多重吸附机制. DEHP 在各沉积物上吸附量的顺序为:东风闸 > 沌口 > 花园口 > 小浪底,沉积物的 TOC 含量越高,DEHP 在沉积物上的吸附量越大. 黄河 2 个样点 DEHP 的 $\lg K_{oc}$ 实测值略高于文献值(4.94 ~ 5.72)^[11],长江 2 个样点的实测值与文献值相差不大. 由此说明,沉积物上的有机质对 DEHP 的吸附起主要作用.

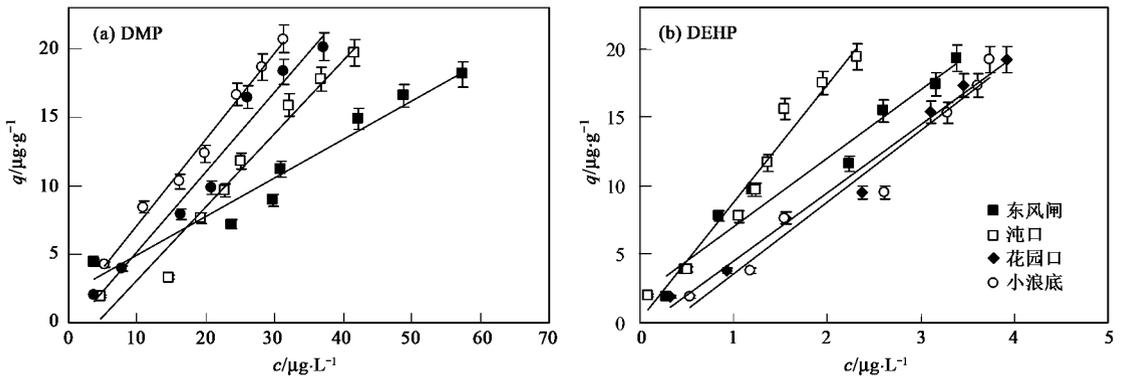


图 1 DMP 和 DEHP 在 4 种沉积物上的吸附曲线

Fig. 1 Sorption curves of DMP and DEHP on sediments

表 3 PAEs 在不同沉积物样品上的可逆和不可逆吸附参数

Table 3 Sorption and desorption parameters of PAEs on sediment samples

采样位点	DMP			DEHP		
	$q_{\max}^{\text{irr}}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\lg k_{\text{oc}}^{\text{rev}}/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\lg k_{\text{oc}}^{\text{irr}}/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$q_{\max}^{\text{irr}}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\lg k_{\text{oc}}^{\text{rev}}/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\lg k_{\text{oc}}^{\text{irr}}/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
小浪底	125.19	4.98	6.64	515.87	5.31	6.70
花园口	240.10	4.97	6.79	565.95	5.02	6.67
沌口	243.24	4.21	6.23	564.87	4.85	6.50
东风闸	337.37	3.69	5.61	591.40	4.12	6.51

2.2 DMP 和 DEHP 在沉积物上的不可逆吸附作用

如图 2 和图 3 所示, DMP 和 DEHP 的解吸曲线

明显偏离其吸附曲线,解吸量远远小于吸附量,并且经过多次的解吸步骤,沉积相中仍残留一部分

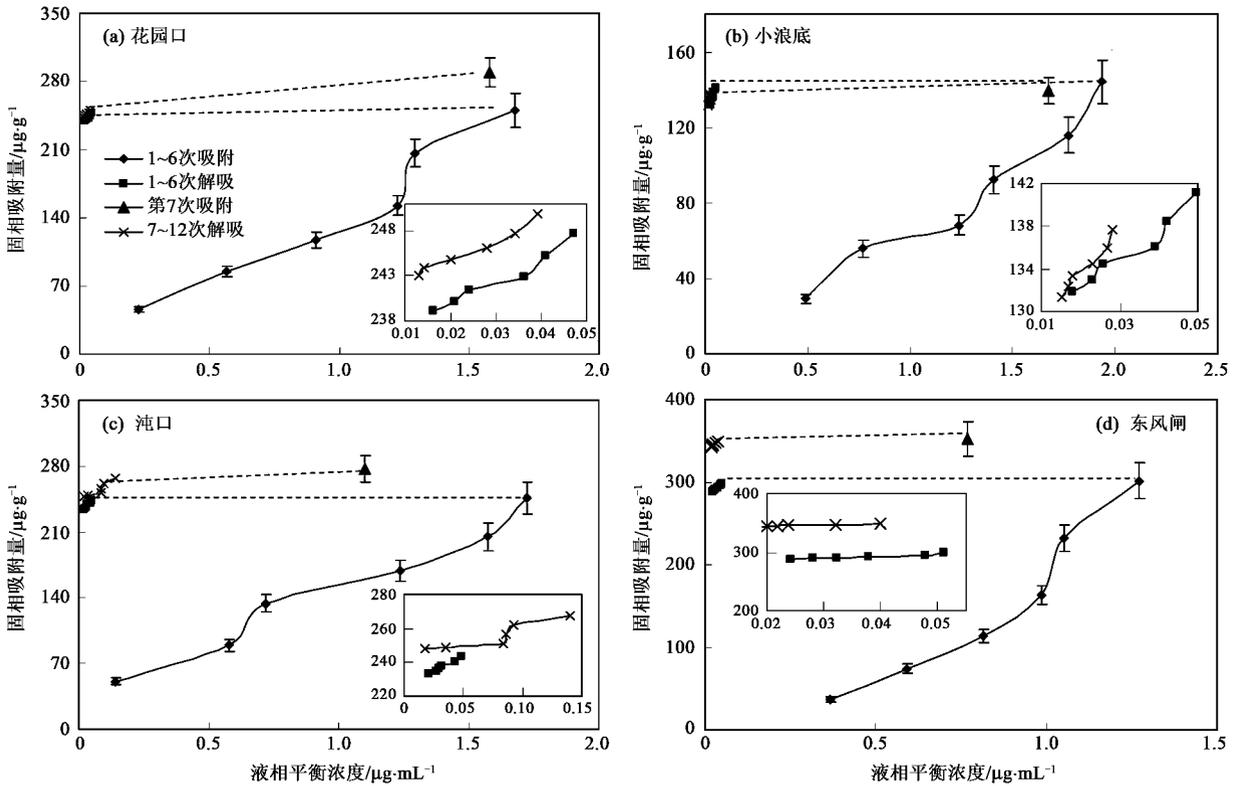


图2 DMP的循环吸附/解吸曲线

Fig.2 Sorption/desorption curves of DMP

PAEs. 说明这 2 种 PAEs 的解吸过程并不是吸附的可逆过程. 尽管 DMP 在水中的溶解度比较大(4 000 mg/L), 但 DMP 的解吸量却很小. 例如, 在 2 轮解吸过程中, 花园口沉积物体系中 DMP 的水相平衡浓度仅在 0.013 ~ 0.047 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间. 如当固相 DMP 含量均为 250 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时, 吸附过程和解吸过程的水相平衡浓度分别为 1.676 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.039 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 前者约为后者的 40 倍. 经过多次解吸过程后, 仍有约 240 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 DMP 存在于花园口沉积物上. 比较两轮循环吸附解吸过程的 12 次解吸结果发现, 对于第 1 轮解吸过程, 前 3 步的解吸量约为 10 $\mu\text{g}/\text{g}$, 后 3 步的解吸量仅为 3 $\mu\text{g}/\text{g}$; 对于第 2 轮解吸过程, 第 1 步的解吸量约为 40 $\mu\text{g}/\text{g}$, 而最后 3 次解吸量仅为 3 $\mu\text{g}/\text{g}$. 这说明沉积物上可逆吸附的 DMP 在短时间内能发生解吸作用, 而部分吸附态的 DMP 即使经过多次解吸仍无法进入到水相中. 以花园口沉积物为例 (图 3) 分析 DHEP 的吸附解吸行为, 在 2 轮解吸过程中, 水相中 DEHP 的平衡浓度仅在 0.002 2 ~ 0.046 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间. 经过多次解吸过程后, 仍有约 567 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 DEHP 存在于沉积物上. 对于第 1 轮解吸过程, 前 3 步的解吸量约为 5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 后 3 步的

解吸量仅为 2 $\mu\text{g}/\text{g}$; 对于第 2 轮解吸过程, 前 2 步的解吸量约为 5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 而最后 3 次解吸量仅为 2 $\mu\text{g}/\text{g}$.

分析黄河中下游、长江武汉段以及世界上其他河流水相和沉积相中 PAEs 的实际含量^[19, 20], 发现河流水相和沉积相中 DMP 的含量要比本实验过程中的含量低 2 个数量级, 说明实际水环境中 DMP 在沉积相中的含量远低于其最大不可逆吸附量. 但对 DEHP 来说, 其在许多河流水环境中的含量分布与本实验中的含量基本处于同一数量级, DEHP 在沉积相中的含量已接近最大不可逆吸附量.

3 不可逆吸附参数的确定

不可逆吸附主要是由化学吸附所引起, 吸附到沉积物上的化合物发生了物理化学的重排, 通过如范德华力、色散力、诱导力和氢键等化学键合作用与沉积物颗粒中的有机质键合形成了有机复合物, 难以解吸到液相中. 由于一定量的沉积物化学吸附的位点总量是一定的, 所以其存在最大不可逆吸附量^[21]. 从图 2 和图 3 也可直观地看出, PAEs 在各沉积物上的固相浓度随解吸作用的进行而降低, 但当

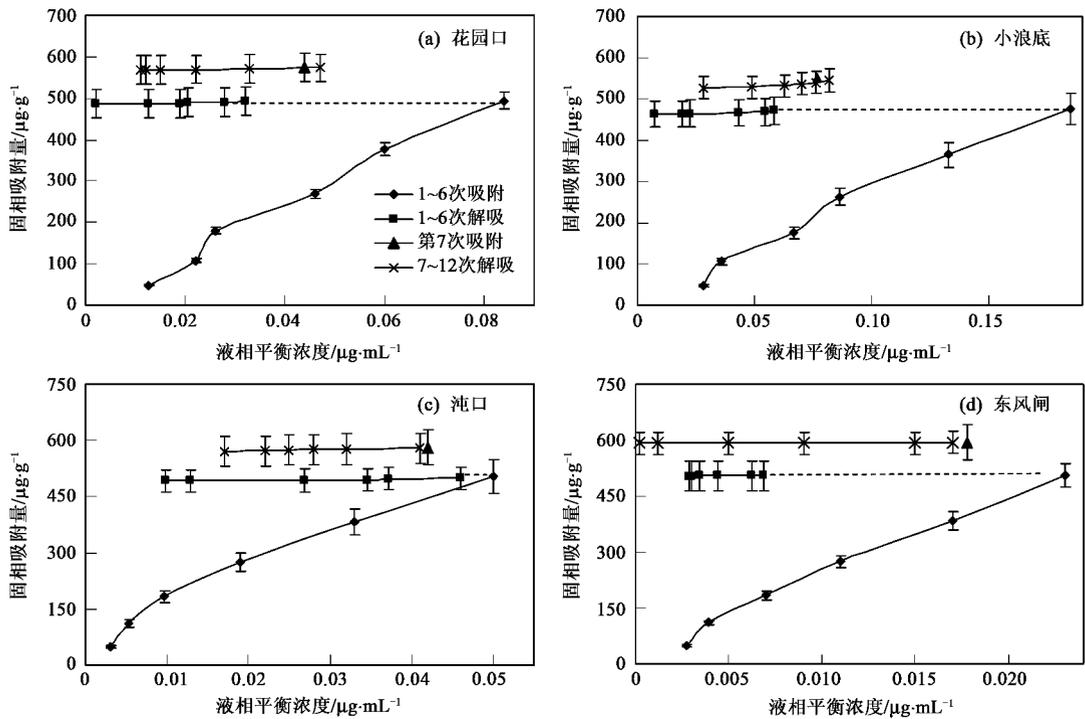


图3 DEHP的循环吸附/解吸曲线

Fig. 3 Sorption/desorption curves of DEHP

液相浓度极低(低于检测限)或相对较低时,固相浓度并不降低为0,而是接近一个恒定的值.这说明PAEs在沉积物上存在最大不可逆吸附量.

将DMP和DEHP在沉积物上的总吸附量 q^{total} 分为2部分,可逆吸附量 q^{rev} 和不可逆吸附量 q^{irr} :

$$q^{total} = q^{rev} + q^{irr}$$

式中 q^{rev} 是在固相与液相间进行可逆分配的部分,可用线性方程表示:

$$q^{rev} = K_p^{rev} \times c \quad (2)$$

不可逆部分可采用Langmuir模型表示^[18],综合上述得到式(3):

$$q^{total} = k_{oc}^{rev} \times OC \times c + \frac{k_{oc}^{irr} \times OC \times q_{max}^{irr} \times fc}{q_{max}^{irr} f + k_{oc}^{irr} \times OC \times c} \quad (3)$$

式中 q 为固相吸附量($\mu\text{g}/\text{g}$); c 为液相平衡浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); OC 为沉积物有机碳质量分数; k_p^{rev} 为化合物可逆吸附部分的分配系数(L/g); k_{oc}^{rev} 为化合物可逆吸附部分经有机碳校正后的分配系数; f 表示不可逆吸附部分占总不可逆吸附位的比例(假设为1); k_{oc}^{irr} 表示不可逆吸附部分经有机碳标化的化合物在固相/液相间的分配系数(L/g); q_{max}^{irr} 为最大不可逆吸附量($\mu\text{g}/\text{g}$).

经过多次连续的吸附过程后,PAEs的不可逆吸附部分达到饱和.而后在不断进行的解吸过程中,不

可逆吸附部分难以解吸进入水相,其不可逆吸附量仍然保持为 q_{max}^{irr} .这也是在解吸过程中,即使液相平衡浓度很低,固相吸附量仍然较大的原因.因此对于解吸过程,式(3)可以简化为:

$$q = k_{oc}^{rev} \times OC \times c + q_{max}^{irr} \quad (4)$$

根据式(4), q_{max}^{irr} 可通过作图的方法求得.将图2和图3中第2次循环解吸实验的数据点线性外推至 y 轴,其在 y 轴上的截距便是 q_{max}^{irr} .如表4所示,DEHP在4种不同沉积物上的 q_{max}^{irr} 均显著高于DMP,且这2种PAEs在4种不同沉积物上的 q_{max}^{irr} 存在一定差异,其中小浪底 q_{max}^{irr} 最小,东风闸最大.根据解吸过程中每一步总的吸附量和不可逆吸附量,以及式(1)和(4)算出各步的可逆吸附量 q^{rev} .将得到的 q^{rev} 用式(2)进行拟合,得到 k_{oc}^{rev} .如表3所示,DMP可逆吸附部分的 $\lg k_{oc}^{rev}$ 为3.69~4.98 L/kg ,该值仍大于文献报道的 K_{oc} 值,说明除在有机碳上的分配作用外,DMP还存在其他的吸附机制.DEHP的 $\lg k_{oc}^{rev}$ 为4.12~5.31 L/kg ,与文献报道值接近,说明DEHP的主要可逆吸附机制为在有机碳上的分配作用.尽管DMP和DEHP的 K_{oc} 值差别很大,但二者在4种沉积物上的 $\lg k_{oc}^{irr}$ 接近常数(6.46 ± 0.38) L/kg ,这与Chen等^[18]的研究结果相一致,他们研究发现

5 种氯代苯在沉积物上的 $\lg k_{oc}^{irr}$ 为一常数. 说明影响 DMP 和 DEHP 不可逆吸附作用的主要官能团相同, 可能为芳香环和羰基基团, 二者以化学键的方式与沉积物中的有机质结合, 形成不可逆吸附作用.

在沉积物中同时存在有可逆吸附室和不可逆吸附室, 污染物在两室中的吸附机制是不同的, 可逆吸附室中的吸附类似于污染物在有机质中的线性分配行为, 而不可逆吸附室中的吸附可能是污染物在特定位点上与沉积物颗粒中的某些特定物质发生化学结合作用所致, 解吸只能发生在可逆吸附室中, 滞留在不可逆吸附室中的污染物相对具有一定的惰性, 表现为不可逆过程^[22, 23]. 另外有机碳的再分配理论认为, 当有机污染物被吸附到颗粒物上时, 发生了分子与孔隙结合的变化, 污染物以分子结合力或化学键的形式与颗粒物中的有机碳发生结合而被固定, 成为不可逆吸附的部分^[24, 25].

随着小浪底、花园口、沌口、东风闸 4 种沉积物样品比表面积的增加, DMP 和 DEHP 不可逆吸附量也在不断增加. 用固定点位吸附理论来解释其原因, 即颗粒物的比表面积越大, 相应的可供吸附的位点也就越多. 有机质组成也会影响沉积物的吸附行为, 其中凝聚态有机质(以黑碳为主)对污染物的吸附表现出非线性、竞争性和不可逆吸附等特征^[25]. 小浪底、花园口、沌口和东风闸 4 处沉积物中黑碳的含量(质量分数)分别为 0.04%、0.06%、0.24% 和 1.23%, 不可逆吸附量与之呈正相关. 氢键作用与沉积物表面电荷、化学键、阳离子交换量(CEC)等相关. 4 种沉积物的最大不可逆吸附量亦与 CEC 呈正相关.

3 结论

(1) 采用线性分配模型拟合 DMP 和 DEHP 在沉积物上的吸附过程, 发现二者的 $\lg K_{oc}$ 值均高于文献报道值, 说明沉积物对 PAEs 的吸附不仅包括在有机质上的分配作用, 而且存在其他吸附过程.

(2) 循环吸附/解吸实验结果表明, 沉积物对 DMP 和 DEHP 的吸附包括可逆的线性吸附和不可逆的非线性吸附. DMP 和 DEHP 在 4 种沉积物样品上的最大不可逆吸附量分别为 125.19 ~ 337.37 $\mu\text{g/g}$ 和 515.89 ~ 591.41 $\mu\text{g/g}$. DMP 和 DEHP 的最大不可逆吸附量与沉积物的比表面积、阳离子交换量、黑炭含量等呈正相关.

(3) DMP 可逆吸附部分的 $\lg k_{oc}^{rev}$ 为 3.69 ~ 4.98 L/kg, 该值仍大于文献报道的 K_{oc} 值, 说明除在有机

碳上的分配作用外, DMP 还存在其他的可逆吸附机制. DEHP 的 $\lg k_{oc}^{rev}$ 为 4.12 ~ 5.31 L/kg, 与文献报道值接近, 说明 DEHP 的主要可逆吸附机制为在有机碳上的分配作用. 尽管 DMP 和 DEHP 的性质差异较大, 但二者在 4 种沉积物上的 $\lg k_{oc}^{irr}$ 接近常数(6.46 \pm 0.38) L/kg.

(4) 由于 PAEs 在沉积物上存在不可逆吸附, 因此需要考虑最大不可逆吸附量的影响, 建立更加符合实际情况的沉积物质量基准, 为环境评价和污染修复提供可靠的依据.

参考文献:

- [1] Asaoka K, Hagihara K, Kabaya H, *et al.* Uptake of Phthalate Esters, Di(*n*-butyl)phthalate and Di(2-ethylhexyl)phthalate, as Environmental Chemicals in Monkeys in Japan [J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, **64**: 679-685.
- [2] Smith S R. *Agricultural recycling of sewage sludge and the environment* [M]. Wallingford: CAB International, 1996. 207-236.
- [3] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, **13**(1): 9-14.
- [4] 夏星辉, 杨居荣, 许嘉琳. 环境激素污染研究进展 [J]. *上海环境科学*, 2001, **20**(2): 56-59.
- [5] Lueking A D, Huang W, Soderstrom-Schwarz S, *et al.* The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, **29**(1): 317-323.
- [6] 陈华林, 陈英旭, 王子健, 等. 中国南方河流和湖泊沉积物对菲的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 120-124.
- [7] Chen Y X, Chen H L, Xu Y T. Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: experimental observations [J]. *Environment International*, 2004, **30**: 31-37.
- [8] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y F. Sorption hysteresis of Benzene in charcoal particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(2): 409-417.
- [9] Sander M, Pignatello J J. On the reversibility of sorption to black carbon: distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorption [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(2): 843-849.
- [10] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为 [J]. *环境化学*, 2004, **23**(2): 145-151.
- [11] Mackintosh C E, Maldonado J A, Ikononou M G, *et al.* Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 3481-3488.
- [12] Schulten H R, Thomsen M, Carlsen L. Humic complexes of diethyl phthalate: molecular modeling of the sorption process [J]. *Chemosphere*, 2001, **45**: 357-369.

- [13] 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** : 165-176.
- [14] Mohan V S , Shailaja S , Krishna M R , *et al.* Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2007 , **146** : 278-282.
- [15] Chen C Y , Chen C C , Chung Y C. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead [J]. *Bioresource Technology* , 2007 , **98** : 2578-2583.
- [16] 李亦然 , 夏星辉 , 冯承莲 , 等. 沉积物中吸附态菲的解吸和微生物降解过程的相互作用研究[J]. *环境科学学报* , 2009 , **29** (2) : 305-311.
- [17] Staples C A , Peterson D R , Parkerton T F , *et al.* The environmental fate of phthalate esters : a literature review[J]. *Chemosphere* , 1997 , **35** : 667-749.
- [18] Chen W , Kan A T , Tomson M B. Irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments : Implications for sediments quality criteria[J]. *Environ Sci Technol* , 2000 , **34** (3) : 385-392.
- [19] Sha Y J , Xia X H , Yang Z F , *et al.* Distribution of PAEs in the middle and lower Reaches of the Yellow River , China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2007 , **124**(1-3) : 277-287.
- [20] Wang F , Xia X H , Sha Y J. Distribution of Phthalic Acid Esters in Wuhan section of the Yangtze River , China[J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2008 , **154**(1-3) : 317-324.
- [21] Xia G S , Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil [J]. *Environ Sci Technol* , 2001 , **35**(1) : 84-94.
- [22] Kan A T , Fu G , Tomson M B. Sorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction[J]. *Environ Sci Technol* , 1994 , **28**(5) 859-867.
- [23] Kan A T , Fu G M , Hunter M A , *et al.* Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to lula and surrogate sediments[J]. *Environ Sci Technol* , 1997 , **31**(8) 2176-2185.
- [24] Weber Jr W J , Huang W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments : 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environ Sci Technol* , 1996 , **30**(3) 881-888.
- [25] Pignatello J J , Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environ Sci Technol* , 1996 , **30** : 1-10.