

四溴双酚 A 在潮土中的吸附和解吸

孙兆海, 毛丽, 冯政, 余益军, 冯建昉, 于红霞*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用批量平衡实验方法, 研究了四溴双酚 A (TBBPA) 在潮土中的吸附和解吸行为, 并且探讨了 pH 值和离子强度对 TBBPA 吸附的影响. 结果表明, TBBPA 在潮土中的吸附过程可以分为快速吸附阶段 (0~24 h) 和慢速吸附阶段 (24~48 h), 其中快速吸附阶段在吸附过程中起主要作用, 在 48 h 时吸附基本达到平衡. TBBPA 在潮土中的吸附等温线呈现为非线性, 其吸附行为可以很好地用 Freundlich 方程描述. 在溶液 pH 值为 6.0~8.0 的范围内, TBBPA 在潮土中的吸附量随 pH 值的增大而减少, 当溶液 pH>8.0 后吸附量未表现出明显的变化趋势. 离子强度也明显影响 TBBPA 在潮土中的吸附, 随着离子强度的增加 TBBPA 的吸附量增加. 吸附-解吸过程表明 TBBPA 在潮土中的解吸相对于吸附过程具有滞后性, 说明潮土对 TBBPA 有较强的结合能力.

关键词: 四溴双酚 A; 潮土; 吸附; 解吸

中图分类号: X53; X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2874-05

Sorption and Desorption Behaviors of Tetrabromobisphenol A on Fluvo-Aquic Soil

SUN Zhao-hai, MAO Li, FENG Zheng, YU Yi-jun, FENG Jian-fang, YU Hong-xia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Sorption and desorption behaviors of tetrabromobisphenol A (TBBPA) on fluvo-aquic soil were investigated using batch equilibrium experiments, and the effects of pH and ionic strength on the sorption were also evaluated. The results showed that the sorption process could be divided into the rapid sorption (0-24 h) and the slow sorption (24-48 h). The rapid sorption played the main role in the sorption of TBBPA and the sorption approached equilibrium at about 48 h. The nonlinear isotherm of TBBPA on the soil was observed, and the sorption behavior could be described by Freundlich model well. The amount of TBBPA sorption decreased with the increase in solution pH within the range of pH 6.0-8.0, and did not change significantly with the increase in solution pH when pH value was greater than 8.0. The amount of TBBPA sorption increased with the increase in ionic strength. In addition, the result of sorption-desorption revealed that desorption hysteresis of TBBPA, which suggested that the fluvo-aquic soil had high affinity with TBBPA.

Key words: tetrabromobisphenol A; fluvo-aquic soil; sorption; desorption

近年来随着电子工业的发展, 溴化阻燃剂 (BFRs) 的使用量日益增多. 在溴化阻燃剂中, 四溴双酚 A (TBBPA) 的使用量最大, 约占溴化阻燃剂使用量的一半以上. 据估计, 2001 年世界上 TBBPA 的市场需求量约为 12 万 t^[1]. TBBPA 主要作为反应型阻燃剂用于生产印刷电路板和其他电子产品, 小部分也作为添加型阻燃剂用于生产丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂和耐冲性聚苯乙烯等^[2]. 无论是作为反应型还是添加型阻燃剂, TBBPA 在含有其产品的生产、使用和废弃过程中均可能进入环境^[3,4]. 由于 TBBPA 在环境中具有一定的持久性, 现已在多种环境介质包括沉积物、污水、污泥、土壤和生物体中均有检出^[5~9]. TBBPA 对水生生物具有毒害作用^[2,10], 对哺乳动物的急性毒性较小^[2], 但众多报道表明 TBBPA 具有甲状腺毒性, 对肝脏和神经系统也有毒害作用^[11~13]. 因此, TBBPA 在环境中的行为引起了人们的广泛关注.

吸附是污染物在土壤中最重要环境行为之

一, 控制着其在环境中的迁移、转化和生物有效性. 目前关于 TBBPA 的研究多集中在毒性效应和降解行为上^[14~16], 在土壤中吸附行为的研究还鲜见报道. 本研究分析了 TBBPA 在潮土中的吸附和解吸行为, 并且考察了 pH 值和离子强度的影响, 以期为更好地了解 TBBPA 的土壤环境行为和预测环境风险提供基础数据和理论参考.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为潮土, 采自河南封丘农田表层土壤 (0~20 cm), 其基本理化性质列于表 1. 四溴双酚 A (TBBPA) 购于 Aldrich 公司 (美国), 纯度 > 97%, 其化

收稿日期: 2007-10-25; 修订日期: 2007-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577020)

作者简介: 孙兆海 (1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染物的土壤环境化学与污染控制, E-mail: zhun2005@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yuhx@nju.edu.cn

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤名称	pH (H ₂ O)	有机碳 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	粒径组成/%			土壤质地
				黏粒	粉砂粒	砂粒	
潮土	8.16	8.47	10.8	13.4	24.2	62.4	砂质壤土

学结构式如图 1 所示. TBBPA 在水中的溶解度为 4.16 mg·L⁻¹ (25℃), lgK_{ow} 为 4.5^[2]. 甲醇为色谱纯 (Tedia 公司, 美国), 其余试剂均为分析纯.

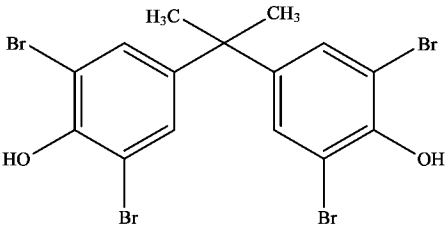


图 1 TBBPA 的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of TBBPA

1.2 TBBPA 的吸附和解吸实验方法

1.2.1 TBBPA 的吸附

TBBPA 在潮土中的吸附采用批量平衡实验方法, 准确称取 1.0 g 土壤于 40 mL 玻璃离心管中, 加入 30 mL 背景电解质溶液. 背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 100 mg·L⁻¹ NaN₃ 溶液. 由于 TBBPA 的溶解度较小, 先将 TBBPA 配制成高浓度的甲醇贮备液, 然后将甲醇贮备液加入离心管土水悬液中. 为了避免共溶效应, 甲醇的体积占溶液总体积的比例不超过 0.1%. 加入 TBBPA 系列浓度贮备液后, 盖上具有聚四氟乙烯垫片的盖子, 在恒温振荡箱中 25℃ 条件下 150 r·min⁻¹ 振荡 48 h 后, 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 准确取出 1 mL 上清液用于测定 TBBPA 的浓度. 每个处理 3 个重复, 文中所示为平均值.

1.2.2 TBBPA 的解吸

吸附实验结束后立即进行解吸实验, 从离心管中再准确取出 26 mL 上清液, 然后加入不含 TBBPA 的空白电解质溶液 27 mL, 以维持恒定的土液比例. 悬浮液振荡、离心和取样步骤与吸附实验相同.

1.2.3 TBBPA 的吸附动力学

主要操作与吸附实验基本相同, 不同点是最初加入 TBBPA 的浓度均为 0.5 mg·L⁻¹, 平衡时间分别为 0.5、1、2、4、8、12、24、36、48 和 72 h.

1.2.4 pH 值对 TBBPA 吸附的影响

主要操作与吸附实验基本相同, 不同点是最初

加入 TBBPA 的浓度均为 0.4 mg·L⁻¹, 采用 1.0 mol·L⁻¹ HCl 和 1.0 mol·L⁻¹ NaOH 调节悬浮液的 pH, 平衡 48 h, 离心后测定上清液的 pH 值 (Delta 320-S 型 pH 计, Mettler-Toledo 公司, 上海).

1.2.5 离子强度对 TBBPA 吸附的影响

主要操作与吸附实验基本相同, 不同点是背景电解质中 CaCl₂ 的浓度分别为 0.001、0.01 和 0.1 mol·L⁻¹.

1.3 TBBPA 的分析方法

溶液中 TBBPA 的浓度采用高效液相色谱 (Agilent 1100) 测定, 流动相为甲醇和水 (体积比, 85:15), 流速为 1 mL·min⁻¹, 柱温为 30℃, 检测波长为 210 nm.

1.4 数据计算

TBBPA 的吸附量采用差量法计算, 即吸附前后溶液中 TBBPA 量的差值为土壤吸附量. 无土对照实验表明, 实验过程中因挥发、降解和吸附到瓶壁而造成的 TBBPA 损失可以忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 TBBPA 在潮土中的吸附动力学

图 2 显示了 TBBPA 在潮土中的吸附量随时间的变化情况. 从中可以看出, TBBPA 在潮土中的吸附过程可以分为 2 个阶段, 快速吸附阶段 (0~24 h) 和慢速吸附阶段 (24~48 h). 在前 30 min 内吸附速度很快, 在 30 min 时已达到最大吸附量的 29.0%, 随后吸附进入一个快速增加的阶段, 到 24 h 达到最大吸附量的 87.6%. 在 24 h 后吸附速度减慢, 进入慢吸附阶段, 在 48 h 后吸附量基本保持为常数, 表明吸附已基本达到平衡. 吸附动力学的结果表明, 对于整个吸附过程而言, 快速吸附阶段在 TBBPA 的吸附中占主导地位. 有机化合物的快速吸附主要是因为溶质被吸附到矿物表面^[17] 或分配到土壤有机质中^[18], 慢速吸附则认为是溶质在土壤有机质晶格和土壤微孔中的逐渐扩散所致^[19]. 根据吸附动力学结果, 48 h 被选为 TBBPA 吸附和解吸实验的平衡时间.

2.2 TBBPA 在潮土中的吸附

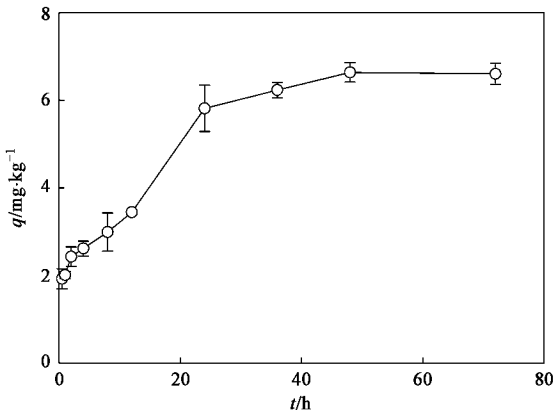


图2 TBBPA在潮土中的吸附动力学曲线

Fig.2 Sorption kinetics of TBBPA on the fluvo-aquic soil

TBBPA在潮土中的吸附等温线如图3所示,采用Freundlich方程(式1)对TBBPA的吸附等温线进行拟合,拟合参数如表2所示.

$$q = K_f c_e^n \tag{1}$$

式中, q 为土壤中TBBPA的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_e 为平衡液中TBBPA的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_f 为Freundlich常数; n 为经验常数,表示等温线的非线性程度.从表2可以看出,Freundlich方程可以很好地拟合实验数据($R^2 = 0.997\ 1$),表明TBBPA在潮土中的吸附行为可以很好地用Freundlich方程描述.在拟合参数中, n 值小于1(表2),说明TBBPA在潮土中的吸附

表现为非线性吸附.疏水有机污染物在土壤中的非线性吸附已被众多研究者发现,一般认为这种非线性吸附主要是由于土壤有机质的非均匀性引起的^[20].有研究者认为,土壤有机质可以分为“橡胶态”有机质(非定形有机质)和“玻璃态”有机质(紧密结构有机质),疏水有机物在“橡胶态”有机质中主要为分配作用,吸附等温线为线性,而在“玻璃态”有机质中主要为吸附作用,吸附等温线为非线性^[18].有机污染物在土壤中的非线性吸附则是这2种作用共同作用的结果.Freundlich常数 K_f 可以在一定程度上表示吸附量的大小,计算得到的 K_f 值为20.83,表明潮土对TBBPA有较强的吸附能力.

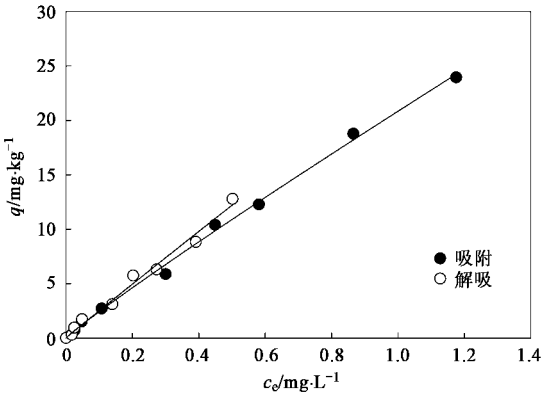


图3 TBBPA在潮土中的吸附和解吸等温线

Fig.3 Sorption and desorption isotherms of TBBPA on the fluvo-aquic soil

表2 吸附和解吸等温线的Freundlich方程拟合参数

Table 2 Freundlich model parameters of sorption and desorption isotherms

土壤	吸附			解吸		
	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
潮土	20.83 ± 0.31	0.937 ± 0.033	0.997 1	24.12 ± 1.95	0.985 ± 0.077	0.986 5

2.3 TBBPA在潮土中的解吸

在吸附实验完成后,用不含TBBPA的电解质溶液进行一次解吸,结果如图3所示.解吸等温线也可以用Freundlich方程较好地拟合,其拟合参数见表2.有研究发现一些有机污染物在天然土壤中的解吸过程存在滞后性^[21].Huang等^[22]提出了滞后指数(hysteresis index, HI)用于定量表征解吸的滞后性,其表达式(式2)如下:

$$HI = \frac{q^d - q^s}{q^s} \Big|_{T, c_e} \tag{2}$$

式中, q^s 和 q^d 分别为单循环吸附-解吸实验中土壤的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), T 和 c_e 表示在特定的温度和平

衡液浓度条件下. HI为0或者负值表示解吸的滞后性可以忽略不计, >0 表示解吸存在滞后性.在25℃时,计算得到的平衡液浓度为0.05、0.20和0.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的HI值分别为0.004、0.072和0.109,均大于0,表明解吸过程具有滞后性.邓建才等^[23]的研究结果表明阿特拉津在潮土中的解吸也具有滞后性.一般认为,解吸的滞后性主要与吸附到有机质和无机矿物晶格中的化合物的解吸速度慢以及化合物与特殊吸附位点的不可逆性结合有关^[20, 24].

2.4 pH对TBBPA在潮土中吸附的影响

TBBPA是一种离子型疏水有机化合物,具有2个可以解离的羟基, $\text{p}K_{a1}$ 和 $\text{p}K_{a2}$ 分别为7.5和8.5^[2].研究表明,其溶解度与pH紧密相关^[8],暗示

了 pH 对吸附的影响也不容忽视. 因此,本研究考察了在 pH 值为 6.0 ~ 9.0(自然条件下潮土常见 pH 值)范围内 pH 对 TBBPA 吸附的影响,结果如图 4 所示. 从中可以看出,随着溶液 pH 的增加,土壤的吸附量逐渐下降,到 pH 为 8.0 时达到平台,此后随 pH 的增加吸附量的变化不大. 在考察的 pH 范围内,由于 TBBPA 的离子化,TBBPA 会以分子态和负离子态同时存在. 随着溶液 pH 的增加,离子化程度加剧,负离子态的比例逐渐增大,TBBPA 负离子与土壤表面负电荷的斥力也逐渐增强,土壤的吸附量下降. 此外,pH 的增加会促进土壤有机质的溶解,进而也会减少 TBBPA 的吸附. 双酚 A(BPA)与 TBBPA 具有相似的结构,前人的研究结果表明 pH 值的增加同样减少了 BPA 在沉积物上的吸附^[25, 26].

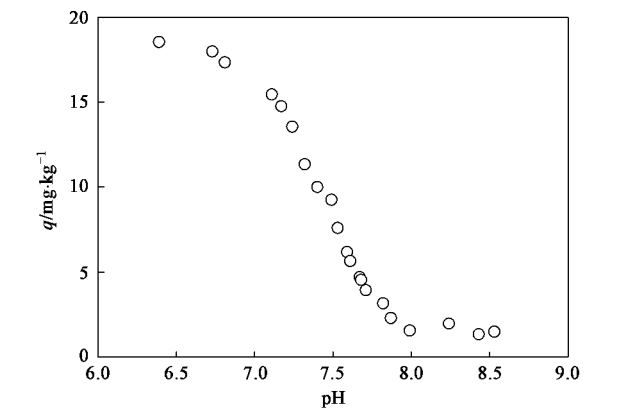


图 4 pH 对 TBBPA 在潮土中吸附的影响

Fig.4 Effect of pH on the sorption of TBBPA in the fluvo-aquic soil

2.5 离子强度对 TBBPA 在潮土中吸附的影响

离子强度也是影响离子型有机化合物在土壤吸附的一个重要因素. 3 种离子强度下 TBBPA 在潮土中的吸附等温线如图 5 所示. 分别用 Freundlich 方程拟合 3 条吸附等温线,其拟合参数见表 3. 从图 5 可以看出,TBBPA 吸附量随离子强度的增加而增加. 在 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 离子强度时 K_f 值分别比 0.001 mol·L⁻¹ CaCl₂ 离子强度时增加了 3.33 和 10.03 倍,由此可见离子强度对 TBBPA 在土壤中吸附的影响非常显著. 离子强度对 TBBPA 吸附的影响可能主要是由于 pH 的变化引起,因为 Ca²⁺ 的加入降低了平衡体系的 pH 值(表 3),pH 值的降低可以增加 TBBPA 的吸附. 此外,Ca²⁺ 的加入会减少土壤有机质的解离和降低土壤表

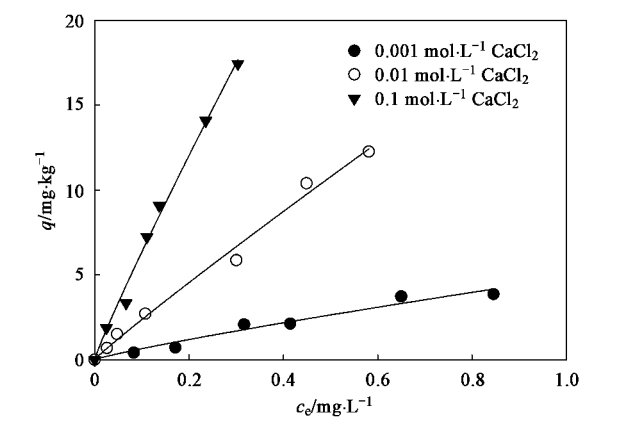


图 5 不同离子强度下 TBBPA 的吸附等温线

Fig.5 Sorption isotherms of TBBPA at different ionic strengths

表 3 3 种离子强度下吸附等温线的 Freundlich 方程拟合参数和平衡时上清液 pH 值				
Table 3 Freundlich model parameters of sorption isotherms and equilibrium pH values of supernatants at three different ionic strengths				
离子强度 (CaCl ₂)/mol·L ⁻¹	K _f	n	R ²	pH
0.001	4.81 ± 0.37	0.869 ± 0.119	0.965 7	7.86 ± 0.02
0.01	20.83 ± 0.31	0.937 ± 0.033	0.997 1	7.48 ± 0.01
0.1	53.05 ± 4.34	0.923 ± 0.053	0.993 6	7.17 ± 0.02

面的负电性,以及可能影响 TBBPA 的溶解度,对此,笔者将在后续工作中做进一步的研究.

3 结论

- (1) TBBPA 在潮土中的吸附过程可分为快速吸附阶段(0 ~ 24 h)和慢速吸附阶段(24 ~ 48 h),在 48 h 吸附基本达到平衡,快速吸附阶段在吸附过程中起主要作用.
- (2) TBBPA 在潮土中的吸附行为可以很好地用 Freundlich 方程描述,计算得到的 K_f 值为 20.83,经

- 验常数 n 为 0.937,相对于吸附过程而言,TBBPA 在潮土中的解吸过程存在滞后性,表明 TBBPA 与潮土有较强的结合能力.
- (3) pH 和离子强度能明显影响 TBBPA 在潮土中的吸附,TBBPA 吸附量随 pH 的增加而减少,随离子强度的增加而增加.

参考文献:

[1] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: Cause for concern? [J]. Environ Health Perspect, 2004, 112(1): 9-17.

- [2] WHO/ICPS. Environmental Health Criteria 172. Tetrabromobisphenol A and derivatives [R]. Geneva, Switzerland, World Health Organization, 1995. 12-38.
- [3] Morf L S, Tremp J, Gloor R, *et al.* Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(22): 8691-8699.
- [4] Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, *et al.* Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(3): 448-454.
- [5] Sellström U, Jansson B. Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples[J]. Chemosphere, 1995, **31**(4): 3085-3092.
- [6] Öberg K, Warman K, Öberg T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge[J]. Chemosphere, 2002, **48**(8): 805-809.
- [7] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, *et al.* Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(21): 5497-5504.
- [8] Amon S, Ronen Z, Yakirevich A, *et al.* Evaluation of soil flushing potential for clean-up of desert soil contaminated by industrial wastewater[J]. Chemosphere, 2006, **62**(1): 17-25.
- [9] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, **46**(5): 583-624.
- [10] 刘红玲, 刘晓华, 王晓祎, 等. 双酚 A 和四溴双酚 A 对大型溞和斑马鱼的毒性[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1784-1787.
- [11] Meerts I A T M, van Zanden J J, Luijckx E A C, *et al.* Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro[J]. Toxicol Sci, 2000, **56**(1): 95-104.
- [12] Syzmanska J A, Piotrowski J K, Frydrych B. Hepatotoxicity of tetrabromobisphenol A: effects of repeated dosage in rats[J]. Toxicity, 2000, **142**(2): 87-95.
- [13] Mariussen E, Fonnum F. The effect of brominated flame retardants on neurotransmitter uptake into rat brain synaptosomes and vesicles[J]. Neurochem Int, 2003, **43**(4-5): 533-542.
- [14] Ronen Z, Abeliovich A. Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A[J]. Appl Environ Microbiol, 2000, **66**(6): 2372-2377.
- [15] Eriksson J, Rahm S, Green N, *et al.* Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water[J]. Chemosphere, 2004, **54**(1): 117-126.
- [16] Voordeckers J W, Fennell D E, Jones K, *et al.* Anaerobic biotransformation of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and bisphenol A in estuarine sediments[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(4): 696-701.
- [17] Huang W, Schlautman M A, Weber Jr W J. A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(12): 2993-3000.
- [18] Weber Jr W J, Huang W. A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(10): 881-888.
- [19] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(1): 1-11.
- [20] Huang W, Peng P, Yu Z, *et al.* Effects of organic matter heterogeneity on the sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments[J]. Appl Geochem, 2003, **18**(7): 955-972.
- [21] 张先明, 潘波, 刘文新, 等. 天然土壤中菲的解吸行为特征研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 272-277.
- [22] Huang W, Yu H, Weber Jr W J. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols[J]. J Contam Hydrol, 1998, **31**(1-2): 129-148.
- [23] 邓建才, 蒋新, 王芳, 等. 潮土中阿特拉津解吸滞后特征[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 137-142.
- [24] Farrell J, Hauck B, Jones M. Thermodynamic investigation of trichloroethylene adsorption in water-saturated microporous adsorbents [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, **18**(8): 1637-1642.
- [25] Zeng G, Zhang C, Huang G, *et al.* Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China [J]. Chemosphere, 2006, **65**(9): 1490-1499.
- [26] Li J, Zhou B, Shao J, *et al.* Influence of the presence of heavy metals and surface-active compounds on the sorption of bisphenol A to sediment[J]. Chemosphere, 2007, **68**(7): 1298-1303.