

垃圾渗滤液中溶解有机质与内分泌干扰物的吸附机理

张彩香, 王焰新, 祁士华, 杨志华

中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 为了调查垃圾渗滤液中的溶解有机质 (DOM) 及内分泌干扰物 (EEDs) 的相互作用机理, 在实验室条件下研究了 DOM 对 EEDs 如双酚 A (BPA)、雌二醇 (E_2) 和雌酮 (E_1) 的吸附等温线, 并通过 FTIR、 ^1H NMR 和 ESR 技术, 分析了 DOM 与 EEDs 的吸附机理。结果表明, 垃圾渗滤液中 DOM 对 3 种 EEDs 的吸附等温线符合 Freundlich 方程, 并且可用 DOM 与 EEDs 的吸附常数 K_f 预测 EEDs 的辛醇/水分配系数 (K_{ow}) 或有机碳分配系数 (K_{doc}), 其中直线回归方程为: $\lg K_{doc} = 2.062K_f - 5.065$ ($R^2 = 0.9958$, $P = 0.041 < 0.05$)。分析也表明 DOM 吸附 EEDs 的吸附过程至少存在离子键、共价键和电荷转移等多种吸附机制的协同作用。

关键词: 渗滤液; 溶解有机质; 内分泌干扰物; 吸附等温线; 吸附机理。

中图分类号: O62

文章编号: 1000-2383(2008)03-0399-06

收稿日期: 2008-03-11

Adsorption Mechanisms between Dissolved Organic Matter and Endocrine Disruptors from Landfill Leachate

ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, QI Shi-hua, YANG Zhi-hua

Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: To understand the interactions between dissolved organic matter (DOM) and environmental endocrine disruptors (EEDs) in landfill leachate, sorption experiments and the interaction between targets EEDs, including BPA, E_2 , E_1 , and DOM from leachate were investigated. It was found that adsorption isotherms fit the Freundlich equation well. The regression equation between binding coefficient, K_f , and the logarithm value of K_{ow} or K_{doc} of compounds was determined ($R^2 = 0.9958$, $P = 0.041 < 0.05$). Both the unreacted DOM and the DOM that reacted with EEDs were analyzed by FTIR, ^1H NMR and ESR. The results suggested that multiple binding mechanisms might occur simultaneously in the adsorption process with the formation of (1) ionic bonds (proton-transfer) between carboxylate groups of DOM and positively charged compounds; (2) hydrogen bonds between structure moieties of EEDs and DOM; and (3) charge-transfer bonds in electron donor-acceptor processes.

Key words: landfill leachate; dissolved organic matter (DOM); environmental endocrine disruptors (EEDs); adsorption isotherm; adsorption mechanisms.

卫生填埋是目前国内外垃圾处理的主要方式, 但在垃圾填埋过程中产生的渗滤液是一种难处理的高浓度有机废水, 其水质水量波动大、成分复杂, 有毒有害物质, 如环境内分泌干扰物 (EEDs) 含量高。经常规处理后的渗滤液残留 COD 一般为 500 ~ 1 000 mg/L, 达不到《生活垃圾填埋污染控制标准》

(GB16889-1997) 中的一级排放标准, 更未建立渗滤液中微量有毒有害物质的排放标准。渗滤液中溶解有机质 (DOM) 是渗滤液中有机的主要成分, 也是残余 COD 的主要来源, 同时对渗滤液中有有机、无机化合物在自然界的迁移、转化和归宿等有非常重要的影响 (李建萍等, 2004; 付美云和周立祥, 2007;

谢树成等, 2007), 垃圾渗滤液中 DOM 与 EEDs 的吸附机理研究, 将为 EEDs 在渗滤液处理过程中的迁移转化提供理论依据。

近年来, 一些研究发现表明 DOM 会影响有机污染物的吸附—解吸等环境过程。作为生物活性和物理化学反应活性都很活跃的水溶性有机组分, 对有机污染物有明显的增溶作用, 可以改变溶液中有机污染物的浓度 (Chiou *et al.*, 1966; Raber *et al.*, 1998), 影响有机污染物在固/液界面的吸附—解吸 (Kogel-Knaber and Totsche, 1998)、环境介质间的迁移—转化 (Yongkoo and Linda, 2000; 李海明等, 2006) 等行为。关于杀虫剂 (pesticides) (Chiou *et al.*, 1966)、多环芳烃 (PAHs) (Chin *et al.*, 1997; Raber *et al.*, 1998)、多氯联苯 (PCBs) (Gunnerson, 1999) 等有机污染物与 DOM 的吸附机理研究, 国内外已有较多的报道, 但很少报道 DOM 与中等极性内分泌干扰物 (EEDs) 如双酚 A (BPA)、雌二醇 (E_2) 和雌酮 (E_1) 的吸附及吸附机理的研究。本文通过 HPLC、 ^1H NMR、FTIR、ESR 等近代分析技术, 对垃圾渗滤液中 DOM 与 BPA、 E_2 和 E_1 的吸附及吸附机理进行了研究。

1 实验材料及方法

1.1 实验仪器与试剂

液相色谱 (HPLC, Agilent 1100), 固相萃取装置 (Supelco, 美国), BF2000 氮气吹干仪 (八方, 中国), 固相萃取柱 (ODS-C18, 500 mg, 6 mL, 美国); 去离子水 (Millipore, 美国), 甲醇和乙腈 (HPLC 级, Supelco), 双酚 A、雌二醇 (E_2) 与雌酮 (E_1) 标样 (纯度 $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich Inc.). 实验用溶解有机质来自某填埋场渗滤液通过超滤设备 (Millipore, 美国) 提取。

1.2 实验步骤

分别取稀释 50 倍后的溶解有机质于 10 mL 离心具塞玻璃管中, 用微量注射器分别加入不同体积 1 000 mg/L 的双酚 A、 E_2 和 E_1 储备溶液, 使双酚 A、 E_2 和 E_1 初始浓度范围为 1~10 mg/L; 加塞密封用铝箔包裹后置于恒温水浴 (22 ± 3) $^\circ\text{C}$ 振荡 24 h, 平衡后高速离心分离 15 min (13 000 r/min), 上清液过活化好的固相小柱, 用 3 mL 甲醇提取, 用 HPLC 测定双酚 A、 E_2 和 E_1 浓度。每次用做空白对照实验, 整个过程中被玻璃管吸附的 EEDs 损失小于 1%。

1.3 实验条件

乙腈 : 水 = 60 : 40 (体积比), 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $20 \mu\text{L}$, 柱温 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测波长 280 nm, 采用外标法定量。

1.4 吸附机理实验

用未稀释的 100 mL DOM, 分别加入 100 mL、100 mg/L 的双酚 A、 E_2 和 E_1 , 在室温振荡 24 h, 然后高速离心 (13 000 r/min) 分离出 DOM-EEDs 作用物, 再分别用 50 mL、100 mg/L 的双酚 A、 E_2 和 E_1 溶液重复处理 2 次, 离心分离后用去离子水清洗 2 次, 再将作用物真空干燥, 取 1 mg 作用物和 100 mg KBr 研磨、压片, 进行傅里叶红外光谱 (Nicolet Magna 560) 测试。分别准确称取 40 mg 作用物, 装入样品管在顺磁共振波谱仪上 (Bruker-ER-200D-SRC), 采用 100 kHz 调频频率和 9.060 GHz 操作频率测定自由基浓度和光谱分裂因子 g 值。取 3~5 mg 作用物, 装入 1.5 mL 核磁共振管加入 1.0~1.2 mL 的重水和一滴 40% 的氢氧化氘助溶, 在核磁共振仪上测试 (Bruker 500 MHz NMR)。

2 结果

2.1 吸附等温线

垃圾渗滤液中 DOM 吸附内分泌干扰物的吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可知, DOM 吸附内分泌干扰物的吸附等温线呈 L 型, 这说明 DOM 对内分泌干扰物的亲合性强于对水的亲合性, 采用 Freundlich 方程描述 (Gordon *et al.*, 1989), 即:

$$C_{\text{bound}} = K_f C_{\text{free}}^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式 (1) 中, C_{bound} 、 C_{free} 分别为 EEDs 与 DOM 键合的量

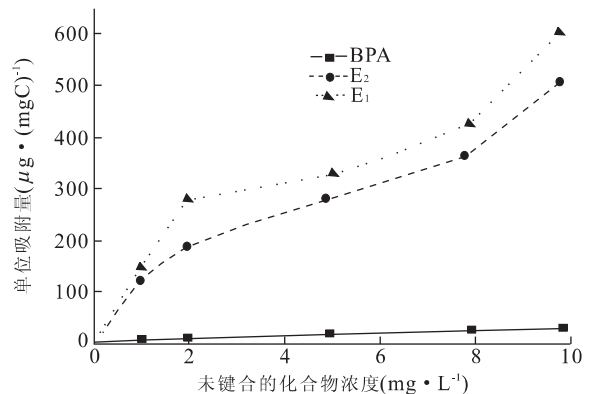


图 1 DOM 与内分泌干扰物的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms for the bound with EEDs

表 1 内分泌干扰物 Freundlich 方程拟合结果

Table 1 Isotherm parameters determined by Freundlich equation

内分泌干扰物种类	K_f	$1/n$	R^2	$\lg K_{\text{doc}}^a$
BPA	0.81	0.67	0.999 9	2.85
E ₂	2.1	0.56	0.976 8	3.5
E ₁	2.2	0.52	0.918 9	3.5

$\lg K_{\text{doc}}^a = \lg K_{\text{ow}} - 0.317$ (Means *et al.*, 1982); K_{doc} 单位: $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$.

($\mu\text{g} \cdot \text{mg}/\text{C}$)、吸附平衡时水相中的浓度即未与 DOM 键合的量 (mg/L), K_f ($(\mu\text{g}/\text{mgC})/(\text{mg}/\text{L})^{1/n}$) 和 $1/n$ 是 Freundlich 方程吸附常数和拟合系数, 结果见表 1. 由表 1 可知, 可决系数 R^2 均在 0.918 9 以上, 说明 Freundlich 方程可较好地拟合 DOM 对 EEDs 的吸附行为. 其中, 双酚 A 有最小的吸附常数 (K_f 为 0.81), E_1 有最大的吸附常数 (K_f 为 2.2), 这与它们在反相液相色谱中洗脱顺序一致 (图 2). 拟合系数 $1/n < 1$ 表明 DOM 对 EEDs 的吸附不是简单的线性吸附, 而是多重吸附机制协同作用的结果, 有一个吸附极限 (McGlnley *et al.*, 1993).

2.2 吸附常数 K_f 与 K_{doc} 的线性回归分析

本实验中, 由于 $1/n < 1$, K_{doc} 不能用 Freundlich 方程得出, 但可用 K_f 估计 K_{doc} 值. 对表 1 中 K_f 与 K_{doc} 进行线性回归分析, 判定系数 $R^2 = 0.995 8$, $P = 0.041 < 0.05$, 可认为变量 K_f 和 K_{doc} 有直线关系, 且回归系数有显著意义. 得直线回归方程为: $\lg K_{\text{doc}} = 2.062K_f - 5.065$, 同理还可得出 K_f 和 K_{ow} 的直线关系. 这说明化合物的吸附常数不仅与吸附剂有关联, 而且与化合物本身的物理化学特性有关. 有机污染物的疏水性越强, DOM 对它们的吸附作用越明显, 并且疏水性较强的化合物在反相液相色谱中一般后被洗脱出.

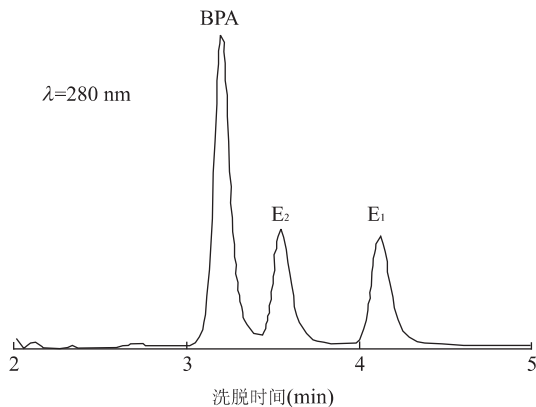
图 2 BPA、E₂ 和 E₁ 混标的 HPLC 图谱

Fig. 2 HPLC of the mixture of standard EEDs

3 讨论

3.1 FTIR 光谱分析

BPA、E₂ 和 E₁ 与 DOM 相互作用产物的 FTIR 如图 3 所示, 比较图 3 中未键合的 DOM 及 EEDs 和键合了 EEDs 的 DOM 的红外图光谱可以看出, DOM 与 BPA 作用后, DOM 在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ (芳环 C=C, COO⁻ 和酮基中 C=O 伸缩振动) 的吸收强度减弱, 同时在 $1\ 000 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ (C-O 的伸缩振动和 O-H 的变形振动) 范围出现许多小峰. 这些变化表明 DOM 与 EEDs 间可能发生了氢键作用 (Baes and Bloom, 1989; 陈艳玲等, 1998). 另外, 在 $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ (C=C 和 C=N 振动)、 $1\ 254\ \text{cm}^{-1}$ (COO⁻) 和 $830\ \text{cm}^{-1}$ (C-H 平面外振动模式的移动) 处出现新的小峰, 表明了 DOM 中的 COO⁻ 与弱碱性内分泌干扰物 (BPA: $pK_a = 9.28$; E₂: $pK_a = 10.23$; E₁: $pK_a = 10.34$) 之间存在离子键的作用力 (Yamamoto and Liljestrand, 2004), DOM 中受电子的半醌位与给电子的羟基 (BPA 和 E₂) 或去活化的电子受体 (E₁ 中 C=O) 与 DOM 活化的给电子位 (DOM 中的多羟基) 发生 $\pi-\pi$ 电子转移 (Khan, 1974).

3.2 ¹H NMR 分析

一般按谱图化学位移把质子核磁共振光谱 (¹H NMR) 分为与脂肪族相连的质子 (0~4 ppm) 和与芳香族相连的质子 (4~8 ppm) (Wilson, 1981).

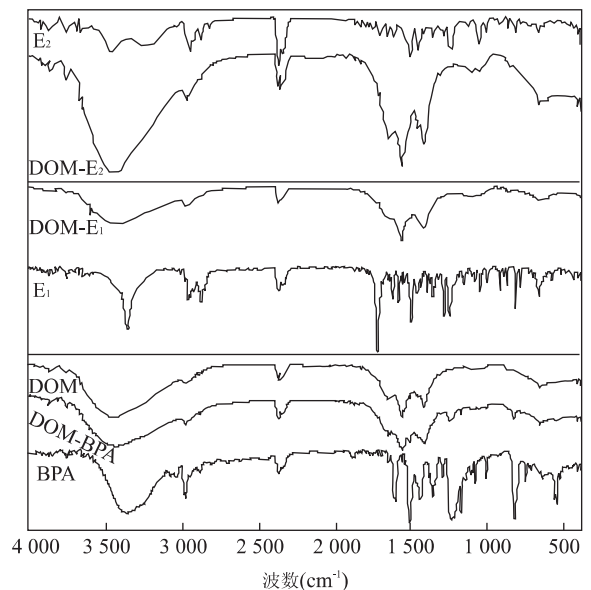


图 3 未键合的 DOM 及键合后的 DOM 的红外光谱图

Fig. 3 FTIR of DOM and bound DOM with EEDs

0.5~1.0 ppm 常与醇类化合物有关;1.0~1.9 ppm 归因于脂肪族中的甲基和亚甲基;1.9~2.8 ppm 则与芳环相连的甲基和亚甲基有关;2.8~4.0 ppm 主要为糖类化合物;4.0~5.5 ppm 为与羧基、酯和醚中碳相连的质子和直接与氧、氮相连的质子(Yonebayashi and Hattori, 1989);6~8.5 ppm 一般为芳环中的质子如与醌、酚、杂环中的氧相连的质子等(Averett *et al.*, 1989). 图 4 表示了未键合的 DOM 和键合后 DOM 的质子核磁共振谱图($^1\text{H NMR}$).

显然吸附 BPA 后的 DOM 在 6~8 ppm 出现最强的振动光谱,表明 BPA 上的羟基与 DOM 之间发生强烈的键合作用,可能是离子键、氢键和电荷转移协同作用的结果. 键合 E_2 后的 DOM 在 3~4 ppm 范围出现了一些小峰,表明 E_2 的糖类官能团与 DOM 中羧基或醌形成共价键. 文献表明,在 4.0~5.5 ppm 范围一般归于芳环碳骨架的内酯质子(本实验中 4.65 ppm 为重水的溶剂峰),但键合 E_1 后的 DOM 在此区域内出现了许多小峰,表明 E_1 可能参与了自由基反应(Kotzias and Beyerle-Pfnur, 1989).

3.3 ESR 波谱分析

未键合的 DOM 与键合 EEDs 后的 DOM ESR 参数如表 2 所示. 由表 2 可知,垃圾渗滤液中溶解有机质本身存在一定浓度的自由基,证实了 DOM 是含有多官能团化合物(如半醌位)的集合体. DOM

表 2 未键合 DOM 和键合 EEDs 后的 DOM ESR 参数

Table 2 ESR data of R1-3 and the bound R1-3 with EEDs

样品名称	自由基浓度 (spins $\text{g}^{-1} \times 10^{17}$)	线宽(G)	分裂因子
R1-3	0.434	7.69	2.0014
1-3+BPA	1.58	7.81	2.0010
1-3+ E_2	1.10	8.42	2.0013
1-3+ E_1	0.625	7.69	2.0014

吸附 BPA、 E_2 和 E_1 后,光谱分裂因子几乎无变化,这说明自由基的种类没有变化,而线宽有明显的增加(尤其是吸附 E_2 后的 DOM),可能是 DOM 与 EEDs 之间形成了复杂的结合物(Kotzias and Beyerle-Pfnur, 1989). 在 ESR 参数中,自由基浓度的改变是反映相互作用的物质之间是否有电荷转移的依据之一(Senesi, 1992). 当作用物生成共价键时,DOM 的自由基浓度会明显下降,当溶解有机质的活性组分吸附 EEDs 并发生电荷转移时,在作用物的 ESR 谱上可以看到,其自由基浓度要比作用前明显升高(Foster, 1969). 由表 2 可知,DOM 吸附 EEDs 后,自由基浓度均有所增大,表明了 DOM 与 EEDs 相互作用时发生了电荷转移,其间可能有半醌式自由基中间体形成. 尤其是吸附 BPA 后的 DOM 自由基浓度增大 3 倍多,而吸附 E_2 后的 DOM 线宽增长最大,吸附 E_1 后的 DOM 自由基浓度略有增加,并且线宽基本无变化,这些结果表明 DOM 吸附 BPA、 E_2 和 E_1 的吸附机理各有主导优

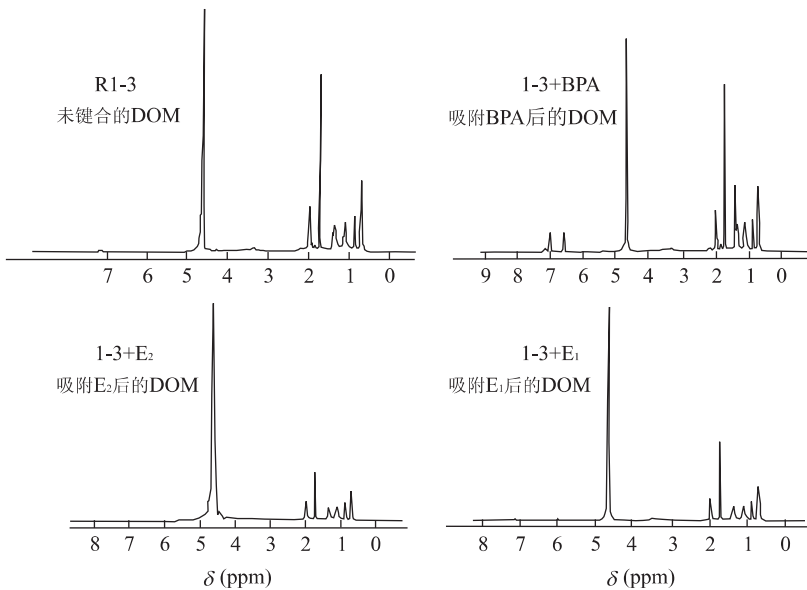


图 4 未键合 DOM 与键合后 DOM 的质子核磁共振谱图

Fig. 4 $^1\text{H NMR}$ spectra of R1-3 and bound R1-3 with BPA, E_2 and E_1

势,但最可能是离子键、氢键和电荷转移等多重吸附机理协同作用的结果。

4 结论

(1) 渗滤液 DOM 对 3 种内分泌干扰物 BPA、E₂ 和 E₁ 的吸附符合 Freundlich 方程,且吸附常数与 EEDs 的辛醇/水分配系数(K_{ow})或有机碳分配系数(K_{doc})之间存在直线关系,可用 K_f 估计 K_{doc} 值。

(2) 渗滤液 DOM 与 BPA、E₂ 和 E₁ 的吸附机理各有主导优势,但至少都是 3 种吸附机制协同作用的结果,即吸附过程中带正电荷的化合物与 DOM 羧基盐(COO⁻)之间离子键的形成、EEDs 与 DOM 结构活性位之间氢键的形成和 EEDs 与 DOM 电子供体与受体之间电荷转移的形成。

References

Averett, R. C. , Leenheer, J. A. , McKnight, D. M. , 1989. Humic substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, properties, and proposed structures. US Geological Survey, Washington, 87—557.

Baes, A. U. , Bloom, P. R. , 1989. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 53: 695—700.

Chen, Y. L. , Hu, J. , Zhang, Q. L. , et al. , 1998. Studies on mechanisms involved in viscosity reduction of Kenxi crude oil. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* , 23(6): 605—609 (in Chinese with English abstract).

Chin, Y. P. , George, R. A. , Karlin, M. D. , 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.* , 31: 1630—1635.

Chiou, C. T. , Malcolm, R. L. , Brlnton, T. I. , et al. , 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* , 20: 502—508.

Foster, R. , 1969. Organic charge-transfer complexes. Academic Press, New York, 470.

Fu, M. Y. , Zhou, L. X. , 2007. Effect of dissolved organic matter from landfill-leachates on dissolution of Pb in soils. *Environmental Science* , 28(2): 243—248 (in Chinese with English abstract).

Gordon, C. , Geronimo, V. S. , Jonathan, L. , et al. , 1989. En-

vironmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* , 110: 1—74.

Gunnarsson, J. S. , Granberg, M. E. , Nilsson, H. C. , et al. , 1999. Influence of sediment-organic matter quality on growth and polychlorobiphenyl bioavailability in echinodermata (*Amphiura filiformis*). *Environ. Toxicol. Chem.* , 18: 1534—1543.

Khan, S. U. , 1974. Adsorption of bipyridylum herbicides by humic acid. *J. Environ. Qual.* , 3: 202—206.

Kogel-Knaber, I. , Totsche, K. U. , 1998. Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils. *Phys. Chem. Earth* , 23(2): 179—185.

Kotzias, D. , Beyerle-Pfnur, R. , 1989. Characterization of humic substances by ESR spectroscopy. *J. Appl. Radiat. Isot.* , 40: 897—900.

Li, H. M. , Chen, H. H. , Zheng, X. L. , 2006. Application of riverbed quiferous system to indoor simulation of decontamination of aromatic hydrocarbons. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* , 31(6): 873—878 (in Chinese with English abstract).

Li, J. P. , Li, X. Q. , Wang, C. Z. , et al. , 2004. Modeling study on transport law of leachate pollutant COD in vadose zone. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)* , 34(4): 607—611 (in Chinese with English abstract).

McGinley, P. M. , Katz, L. E. , Weber, W. J. , 1993. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. *Environ. Sci. Technol.* , 27(8): 1524—1531.

Means, J. C. , Wood, S. G. , Hassett, J. J. , et al. , 1989. Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* , 16: 93—98.

Raber, B. , Kogel-Knaber, I. , Stein, C. , et al. , 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere* , 36(1): 79—97.

Senesi, N. , 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *The Science of the Total Environment* , 123-124: 63—76.

Wilson, M. A. , 1981. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter. *E. J. SoilSci.* , 32(2): 167—186.

Xie, S. C. , Yin, H. F. , Xie, X. N. , et al. , 2007. On the geobiological evaluation of hydrocarbon source rocks. *Earth*

Science—Journal of China University of Geosciences, 32(6):727–740 (in Chinese with English abstract).

Yamamoto, H., Liljestrand, H., 2004. Partitioning of selected estrogenic compounds between synthetic membrane vesicles and water: Effects of lipid components. *Environ. Sci. Technol.*, 38(4):1139–1147.

Yonebayashi, K., Hattori, T., 1989. Chemical and biological studies on environmental humic acids. II. ¹H NMR and IR spectra of humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, 35:383–392.

Yongkoo, S., Linda, S. L., 2000. Effect of dissolved organic matters in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Soil Sci. Soc. A. J.*, 64(6):1976–1983.

附中文参考文献

陈艳玲, 胡江, 张巧莲, 等, 1998. 垦西特稠油化学降粘机理的研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 23(6):605–609.

付美云, 周立祥, 2007. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤 Pb 溶出的影响. *环境科学*, 28(2):243–248.

李海明, 陈鸿汉, 郑西来, 2006. 河床含水系统对单环芳烃净化特征室内模拟. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(6):873–878.

李建萍, 李绪谦, 王存政, 等, 2004. 垃圾渗滤液有机污染组分在包气带中衰减规律的模拟研究. *吉林大学学报(地球科学版)*, 34(4):607–611.

谢树成, 殷鸿福, 解习农, 等, 2007. 地球生物学方法与海相优质烃源岩形成过程的正演和评价. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(6):727–740.