

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020071101

李慧洁, 郭惠莹, 白星, 等. 双酚 S 及双酚 A 在云南典型耕作土壤上的吸附机制[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3379-3386.

LI Huijie, GUO Huiying, BAI Xing, et al. Adsorption mechanism of bisphenol S and bisphenol A on typical cultivated soil in Yunnan Province[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (11): 3379-3386.

## 双酚 S 及双酚 A 在云南典型耕作土壤上的吸附机制\*

李慧洁<sup>1,2</sup> 郭惠莹<sup>1,2</sup> 白星<sup>1,2</sup> 陈建<sup>1,2</sup> 左宁<sup>1,2</sup> 刘毅<sup>1,2</sup> 李浩<sup>1,2</sup> \*\*

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

**摘要** 近年来, 双酚 S (BPS) 作为双酚 A (BPA) 的替代物被大量引入土壤环境, 研究发现 BPS 具有与 BPA 类似的内分泌干扰效应, 亟需开展工作研究 BPS 在土壤中的环境行为. 本研究选取云南元阳、蒙自两地区耕作前后的土壤样品, 通过批量吸附实验研究 BPS 以及 BPA 在云南典型耕作土壤中的吸附机制. 结果表明, Freundlich 模型能较好拟合 BPS 和 BPA 在土壤上的吸附等温线 ( $r^2_{\text{adj}}$ : 0.953—0.997), 且表现出较高的非线性吸附. 吸附系数  $K_d$  与土壤有机碳 ( $f_{\text{oc}}$ ) 呈显著正相关, 表明 BPS 和 BPA 在土壤上的吸附以憎水性作用为主. 排除憎水性作用后, BPA 在土壤上的吸附高于 BPS 是由于 BPA 与土壤有机质之间的电子供-受体作用强于 BPS 所导致的. 蒙自耕作土壤中 (MP) 三七根所分泌的有机酸可能会破坏土壤矿物结构而导致土壤有机质有所降低, 但有机酸分子中的羧基可增强土壤的电子受体能力, 使得 BPA 与 MP 土壤之间形成强烈的电子供-受体作用而使其吸附增强.

**关键词** 双酚 S(BPS), 人为耕作, 吸附机制, 根系分泌物.

## Adsorption mechanism of bisphenol S and bisphenol A on typical cultivated soil in Yunnan Province

LI Huijie<sup>1,2</sup> GUO Huiying<sup>1,2</sup> BAI Xing<sup>1,2</sup> CHEN Jian<sup>1,2</sup>  
ZUO Ning<sup>1,2</sup> LIU Yi<sup>1,2</sup> LI Hao<sup>1,2</sup> \*\*

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, 650500, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Carbon Sequestration and Pollution Control in Soils, Kunming, 650500, China)

**Abstract** Bisphenol S has been introduced into the soil environment as a substitute for Bisphenol A. However, studies have shown that BPS has similar estrogenic activity as BPA, and it is essential to investigate the environmental behavior of BPS in soil. The native and cultivated soil in Yuanyang and Mengzi of Yunnan were collected, and the adsorption mechanism of BPS and BPA on typical native and cultivated soil in Yunnan was studied through batch adsorption experiments. The results showed that the Freundlich model could well fit the adsorption isotherms of BPS and BPA on soils ( $r^2_{\text{adj}}$ : 0.953—0.997), and the adsorption isotherms exhibited significant nonlinear. The adsorption coefficient  $K_d$  is significantly positive correlated with soil organic carbon ( $f_{\text{oc}}$ ), indicating that the adsorption of BPS and BPA on the soils is dominated by hydrophobicity effect. Higher adsorption of BPA on soils than that of BPS when hydrophobic effects were excluded is owing to the electron

2020年7月11日收稿(Received: July 11, 2020).

\* 国家自然科学基金(41807470), 云南省重点研发计划(2018BC004)和基础研究专项-青年项目(20201AU070043)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41807470), Yunnan Provincial Key Research and Development Program, China (2018BC004) and Basic Research Project-Youth Project (20201AU070043).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 15288498580, E-mail: lh0456@126.com

donor-acceptor interaction between BPA and soil organic matter is stronger than that of BPS. The organic acids secreted by the roots of Notoginseng in Mengzi tillage soil (MP) may destroy the soil mineral structure and then lead to a decrease in soil organic matter. However, the carboxyl groups in the organic acid molecules can enhance the electron-donating ability of the MP, then strengthen the electron donor-acceptor interaction between BPA and MP, resulting in higher adsorption of BPA than BPS on MP.

**Keywords** BPS, artificial farming, adsorption mechanism, root exudates.

双酚 A (bisphenol A, BPA) 作为一种有机化工原料, 广泛应用于聚碳酸酯和环氧树脂等材料的合成<sup>[1]</sup>. 然而由于 BPA 具有内分泌干扰效应, 许多国家已限制或禁止其用于食品包装, 婴儿用品和热敏纸等产品的生产<sup>[2]</sup>. 双酚 S (bisphenol S, BPS) 因其结构和性质与 BPA 相似, 且含有的刚性 O=S=O 官能团使其表现出比 BPA 更高的热稳定性<sup>[3]</sup>, 被视为 BPA 的“安全替代物”<sup>[4]</sup>. 随着 BPS 的广泛应用使其不可避免的进入环境中, 目前 BPS 已在食物、个人护理产品、沉积物、甚至人体尿液中被检测到<sup>[5-6]</sup>. 有研究报道 BPS 具有与 BPA 类似的内分泌干扰效应, 如较低浓度 (<100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 BPS 会引起斑马鱼的发育毒性, 损坏其正常繁殖, 并干扰其体内的类固醇平衡<sup>[7]</sup>; 高浓度的 BPS (3.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 还会对斑马鱼的胚胎神经系统产生严重影响<sup>[8]</sup>. 因此, 亟需开展工作去研究 BPS 在环境中的归趋及环境风险等问题.

土壤是有机污染物在环境中主要的汇, 有机污染物在土壤中的吸附行为将影响其在土壤中的迁移转化和生物有效性. 当前, 已有大量文献研究了 BPA 在土壤上的环境行为和吸附机制<sup>[9-11]</sup>, 而对 BPS 的相关研究主要集中在毒性、内分泌干扰效应<sup>[11-12]</sup> 方面. 虽然近期有少量研究关注 BPS 在土壤中的吸附解吸等行为<sup>[13]</sup>, 但 BPS 在土壤中吸附机制尚未清晰. 另外, 人为耕作中的施肥、翻耕等过程将显著改变土壤的理化性质<sup>[14]</sup>, 势必对 BPS 在土壤中的吸附产生影响. 因此, 本研究将对比分析人为耕作对 BPS 吸附的影响, 深入探究 BPS 在土壤中的吸附机制, 为理解 BPS 在土壤中的迁移转化及环境风险评价提供重要的视角.

本研究选取云南两个典型地区的耕作和未耕作的土壤, 以及滇池周边的泥炭土作为高有机质土壤的参照, 研究 BPS 以及 BPA 在不同土壤中的吸附行为, 旨在揭示 BPS 在土壤中的吸附机制, 为理解 BPS 环境行为和风险评估提供基础数据.

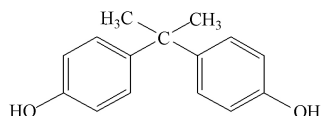
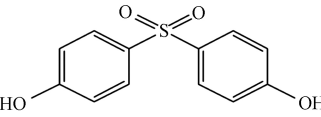
## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 材料

BPA 和 BPS 均为分析纯 (99.9%), 其中 BPA 购自中国国药集团化学试剂有限公司, BPS 购自阿拉丁中国试剂有限公司. 两种化合物的理化性质及分子结构见表 1.

表 1 BPS 和 BPA 的理化性质及分子结构

Table 1 The physicochemical properties and molecular structure of BPS and BPA

样品	分子式	溶解度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	分子量/( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\lg K_{\text{ow}}$	$\text{p}K_{\text{a}}$	分子结构式
BPA	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	380 <sup>[15]</sup>	228	2.20 <sup>[16]</sup>	10.10 <sup>[16]</sup>	
BPS	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	909 <sup>[15]</sup>	250	1.65 <sup>a</sup>	8.2 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>数据收集于 <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.

土壤样品收集于云南典型地区, 如元阳、蒙自. 其中, 元阳万亩梯田已耕作千年, 蒙自是道地药材三七的主产地. 采集滇池周边的泥炭土作为高有机质土壤的参照. 采样点均远离工业区, 以保证污染物含

量相对较低. 梯田未耕作(YN)和梯田水稻田(YP)以及梯田旱地(YD)均取自云南元阳, 位于东经 102.82062°—102.82661°, 北纬 23.22097°—24.23479°. 未种植三七土(MN)和三七种植土(MP)取自蒙自, 位于东经 103.78113°—103.78977°, 北纬 23.40204°—23.41552°. 泥炭土(DP)取自滇池周围, 其经纬度为东经 102.69186°—102.69202°, 北纬 24.73001°—24.73101°. 土样采集后, 风干, 剔除其中的枯枝落叶等植物残体和石块, 并将土壤样品碾碎, 但应尽量保持颗粒的完整性, 随后过 2 mm 筛子, 避光保存以备用.

### 1.2 批量吸附实验

将 BPA 和 BPS 溶于 0.02 mol·L<sup>-1</sup> NaCl(保持离子强度)和 200 mg·L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>(抑制微生物活性)的背景液中, 配制成 100 mg·L<sup>-1</sup> 的储备液, 并用背景液将储备液逐级稀释为 1、2、4、6、10、20、34、64 mg·L<sup>-1</sup>, 且每个浓度点设置两个平行样. 根据预实验, BPA 和 BPS 的固液比均为 25 : 2 时, 能确保吸附率在 20%—80% 之间. 吸附实验在 8 mL 带聚四氟乙烯垫螺旋口塞玻璃瓶中进行, 并将所有样品瓶置于恒温振荡器(25 °C)中, 以 80 r·min<sup>-1</sup> 转速平衡 7 d. 根据预实验的结果, 吸附在 7 d 后达到表观平衡, 因此 7 d 后, 以 2000 r·min<sup>-1</sup> 转速离心 15 min, 取上清液于高效液相色谱仪(HPLC, Agilent Technologies 1260)定量分析. 液相色谱分析条件如下: C18 反向色谱柱(5 mm, 4.6 mm×150 mm). BPA 和 BPS 流动相分别为乙腈: 去离子水=40 : 60 (*V* : *V*)、乙腈: 去离子水=35 : 65 (*V* : *V*), 紫外检测波长分别为 280 nm 和 257 nm. 流动相的流速均为 1 mL·min<sup>-1</sup>.

### 1.3 土壤表征

土壤样品的 C、H、O、N 和 S 等元素通过元素分析仪(MicroCube, Elemental, Germany)测定得到. 通过比表面积分析仪(Autosorb-1C, Quantachrome)应用 BET 方法分析土样的比表面积. 采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D/Max2200, Rigaku, Japan)对土样的矿物成分进行分析. 应用傅里叶红外光谱仪(Varian 640-IR, USA)来分析土样的表面官能团的特征.

### 1.4 数据处理

采用 Freundlich (FM) 模型对实验数据进行拟合, 以期探究不同耕作方式的土壤对 BPA 及其替代物 BPS 的吸附机制. FM 方程式如下:

$$\text{FM: } \lg S_e = \lg K_F + n \lg C_e \quad (1)$$

式中,  $S_e$  (mg·kg<sup>-1</sup>) 和  $C_e$  (mg·L<sup>-1</sup>) 分别为固相平衡浓度和液相浓度;  $K_F$  [(mg·kg<sup>-1</sup>)/(mg·L<sup>-1</sup>)<sup>*n*</sup>] 为 Freundlich 吸附系数,  $n$  为 Freundlich 非线性系数.

由于不同方程中参数个数不同, 可决系数( $r^2$ )不能直接用于比较拟合效果. 因此, 本研究采用可调可决系数( $r^2_{\text{adj}}$ )来确定模型的拟合优度, 调整方程如下:

$$r^2_{\text{adj}} = 1 - \frac{(1 - r^2)(N - 1)}{N - m - 1} \quad (2)$$

式中,  $m$  为拟合方程中的参数个数;  $N$  为拟合的数据个数.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 耕作前后土壤理化性质的变化

土壤样品的主要元素组成、理化性质见表 2. 由表 2 可知, 人为耕作活动对土壤有机碳的影响随土壤所在区域的不同而表现出较大的差异. 耕作后, 元阳土壤有机碳的含量增加, 但蒙自土壤有机碳含量减少. 元阳背景土壤中有机含量较低, 耕作过程中施加的肥料及秸秆还田会导致土壤有机质碳增加. 另外, 所种植的水稻收获后其根部残留在土壤中, 通过微生物作用进一步转化成土壤有机质, 也将导致土壤有机碳增加. 蒙自背景土壤有机碳含量高于元阳土壤, 但耕作后土壤的有机碳却减少. 这可能是由于所种植三七成熟后主要收获其根部, 同时在种植三七的过程中, 其根部会分泌较多的小分子有机酸, 有机酸会破坏土壤矿物结构<sup>[17-18]</sup>, 减弱矿物对有机碳的保护, 从而促使土壤有机碳流失或发生转化<sup>[19-20]</sup>. 泥炭土中由于残留了较多的由动植物残体形成的腐殖质, 故其有机碳含量明显高于其他土壤. 农耕后元阳和蒙自土样的比表面积明显减少, 一般情况下土壤有机质(SOM)含量降低, 土壤的孔隙结构减

少,相应的比表面积会减少.而元阳土壤的 SOM 增加比表面积却减少可能是因为 SOM 会掩盖矿物颗粒上的孔并且促进土壤颗粒的团聚<sup>[21]</sup>. Pignatello 等<sup>[22]</sup>认为尽管土壤富含大量的微孔,但由于 SOM 对孔的掩盖使得基于 N<sub>2</sub> 的 BET 方法无法测得微孔的数据. Drillia 等<sup>[23]</sup>也观察到当土壤有机碳含量增加时比表面积却减少的现象.

表 2 土壤样品的理化性质

Table 2 The physicochemical properties of soil samples

样品	元素含量Element content /%					原子比Atomic ratio		pH <sub>zpc</sub>	CEC/ (cmol·kg <sup>-1</sup> )	SA/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	C	H	O	N	S	H/C	(N+O)/C			
YN	0.45	0.97	7.90	0.06	0.08	25.68	13.24	2.24	2.12	33.94
YP	1.93	1.01	8.38	0.18	0.04	6.25	3.32	2.87	6.68	18.36
YD	1.94	1.02	8.59	0.19	0.05	6.30	3.40	2.78	4.83	18.36
MN	2.66	1.80	13.96	0.23	0.07	8.13	4.01	3.69	5.33	82.01
MP	1.96	1.71	15.51	0.18	0.06	10.47	6.02	3.63	8.18	35.02
DP	22.04	3.01	17.03	1.27	0.38	1.64	0.63	3.54	7.81	2.62

H/C 和 (O+N)/C 的比值能分别指示土壤有机质的芳香性和极性<sup>[24]</sup>. 元阳土样农业耕作后, (O+N)/C 和 H/C 比值均显著降低,这可能是耕作过程中施肥增加了土壤 C 含量,从而使土壤的憎水性和芳香性增高,即土壤从“软质碳”过渡到“硬质碳”,元阳土样的红外数据也表明耕作后脂肪族化合物(C—O—C)的含量有所降低(图 1). 而在种植三七的蒙自土壤(MP)耕作后, H/C 和 (O+N)/C 比值却呈现出上升的趋势,这主要由于耕作后土壤有机碳有所降低. 三七根部分泌的有机酸破坏土壤矿物<sup>[16]</sup>, 促进土壤有机碳的转化<sup>[20]</sup>从而导致土壤 C 含量降低,而 O 含量的升高可能是分泌的酸残留在土壤中所导致. Drever 等<sup>[18]</sup>和 Keiluweit 等<sup>[20]</sup>研究发现根系分泌物能够促进矿物的溶解,释放有机物,导致碳损失. 蒙自土样的红外数据也表明耕作后脂肪族化合物(C—O—C)的含量有所升高(图 1).

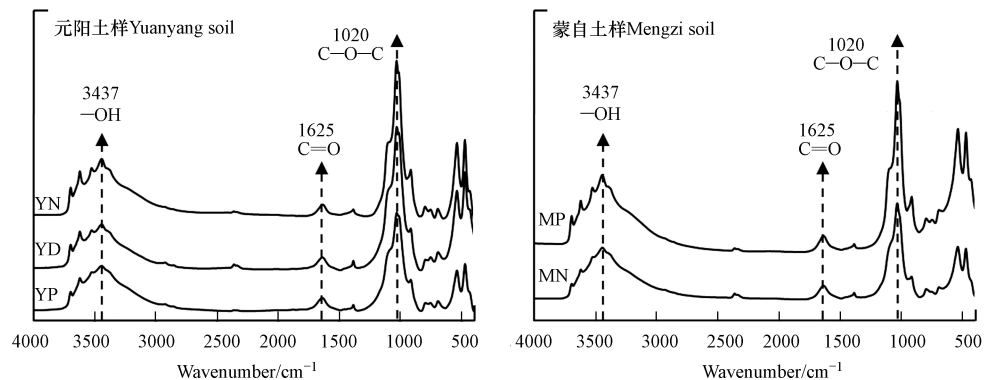


图 1 土壤的傅里叶红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of the selected soils

阳离子交换量(CEC)是评价土壤土壤缓冲性能和肥力的重要指标<sup>[25]</sup>. 农耕后土壤的 CEC 显著提升,是因为长期耕作过程中施加肥料所导致的. 张继光等<sup>[26]</sup>研究发现,长期施肥可显著提升红壤旱地土壤的 CEC. 另外,尽管 DP 的 C 含量比其它土壤高出一个数量级,但 CEC 相当, Mader 等<sup>[27]</sup>认为碳化程度高的土壤富含更紧密的腐殖质,从而导致土壤的 CEC 的降低.

## 2.2 BPS 和 BPA 吸附等温线拟合

BPA 和 BPS 在不同土壤上的吸附等温线如图 2 所示. 通过 Freundlich 吸附模型拟合后,可调可决系数  $r^2_{adj}$  在 0.953—0.997 之间,表明 Freundlich 吸附模型能较好拟合 BPS 和 BPA 土壤样品的吸附等温线,因此,可采用 Freundlich 拟合结果对 BPS 和 BPA 在土壤中的吸附行为和吸附机制进行分析. 参数  $n$  值可反映吸附的非线性程度,当  $n$  越接近 0 时,吸附等温线的非线性越强,表明土壤中有机质的浓缩程度越高,对有机物的结合能力也就越强<sup>[27]</sup>. BPA 和 BPS 的  $n$  值的范围分别为 0.483—0.801 和 0.648—0.889(表 3),表现出较高的非线性吸附.



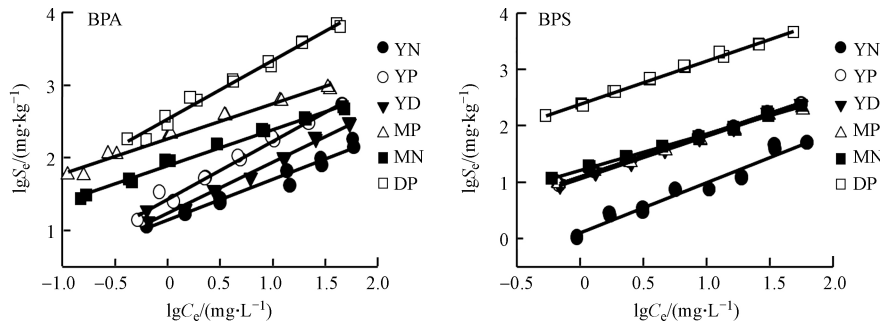


图 2 BPA 和 BPS 在土壤上的 Freundlich 拟合吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of BPA and BPS on soils using Freundlich model

表 3 BPS 和 BPA 在土壤上的吸附等温线拟合参数

Table 3 Isotherms fitting results of BPA and BPS on soils by Freundlich model

样品 Samples	土样 Soil	$\lg K_F^a$	$n$	$r^2_{adj}$	SEE <sup>b</sup>	$K_d$		$K_{oc}$	
						$C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
BPS	YN	0.093	0.889	0.953	0.121	1.24	0.96	2.75	2.13
	YP	1.089	0.748	0.997	0.025	12.27	6.88	6.33	3.55
	YD	1.051	0.758	0.997	0.027	11.26	6.45	5.80	3.32
	MN	1.204	0.648	0.996	0.028	16.00	7.12	6.01	2.67
	MP	1.091	0.690	0.995	0.033	12.32	6.03	6.29	3.08
	DP	2.383	0.760	0.996	0.033	241.27	138.71	10.95	6.29
BPA	YN	1.146	0.572	0.985	0.053	14.00	5.22	30.99	11.56
	YP	1.424	0.801	0.985	0.067	26.52	16.77	13.68	8.65
	YD	1.228	0.707	0.977	0.072	16.91	8.61	8.71	4.43
	MN	1.892	0.497	0.987	0.050	78.02	24.51	29.30	9.20
	MP	2.258	0.483	0.980	0.062	181.05	55.03	92.46	28.10
	DP	2.533	0.806	0.986	0.064	341.27	218.17	15.48	9.90

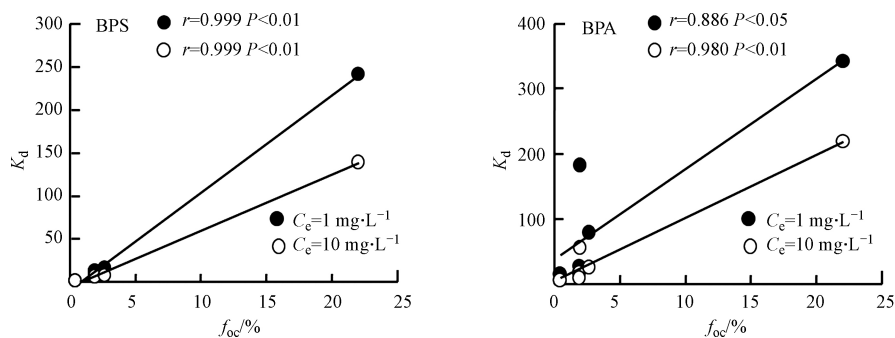
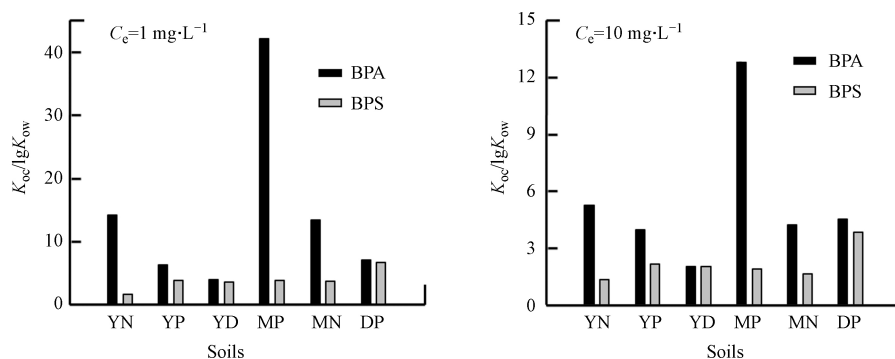
<sup>a</sup>  $\lg K_F$  的单位为  $[(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})]^n$ ; <sup>b</sup> SEE 为标准估计误差;  $r^2_{adj}$  为可决系数。

通过计算单点吸附系数  $K_d$  ( $C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 来比较 BPS 和 BPA 在不同土壤上的吸附性能。由表 3 可知, BPS 和 BPA 的  $K_d$  值随其初始浓度的增加而减小, 这与其非线性吸附有关。同时, 也表明 BPS 和 BPA 在土壤上的吸附首先是占据高能量点位的过程。Sun 等<sup>[11]</sup> 在研究菲在土壤上的吸附等温线时也得到了类似的结果。耕作后, 除蒙自土壤(MP)上吸附 BPS 的  $K_d$  值有所降低外, 其他土壤吸附 BPS 和 BPA 的  $K_d$  值均明显增加。MP 上吸附 BPS 的  $K_d$  值有所降低是由于 MP 土壤的有机碳含量低于 MN, 憎水性作用减弱而导致吸附降低。但 MP 吸附 BPA 的  $K_d$  值却高于 MN 表明除憎水性作用外, BPA 在 MP 上的吸附还受其他吸附机制的影响。

### 2.3 BPS 和 BPA 在土壤中的吸附机制

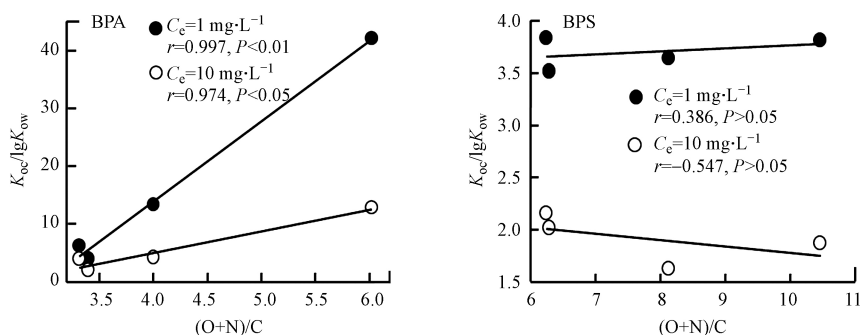
为了探究土壤有机碳对 BPS 和 BPA 吸附的影响, 应用 SPSS 19.0 统计软件分析了单点吸附系数  $K_d$  ( $C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 与土壤有机碳( $f_{oc}$ ) 含量之间的相关性。如图 3 所示, BPA 和 BPS 在低浓度 ( $C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和高浓度 ( $C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 下的  $K_d$  与  $f_{oc}$  均显著正相关, 表明  $f_{oc}$  是影响 BPA 和 BPS 在土壤上的吸附的主导因素, BPS 和 BPA 在土壤上的吸附以憎水性作用为主。Sun 等<sup>[11]</sup> 研究发现憎水性是影响 BPA 等有机物在河流沉积物中吸附的重要因素。

但用  $f_{oc}$  对  $K_d$  进行标准化获得  $K_{oc}$  ( $K_{oc}=K_d/f_{oc}$ ) 后发现(表 3), 耕作前后 BPS 和 BPA 的  $K_{oc}$  仍差异较大, 表明除土壤有机碳外, 还有其他机制影响 BPS 和 BPA 在土壤上的吸附过程。为进一步探究其它吸附机制, 将  $K_{oc}$  进行正辛醇-水分配系数标准化 ( $K_{oc}/\lg K_{ow}$ ) 以屏蔽憎水性作用作用(图 4)。由图 4 可知, 在  $C_e=1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $C_e=10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, BPA 的  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  比值均大于 BPS, 尤其在 MP 土壤上尤为明显。

图3 吸附系数( $K_d$ )与土壤有机碳( $f_{oc}$ )的相关性Fig.3 The relationship between adsorption coefficient ( $K_d$ ) and organic carbon of soils图4 BPA和BPS在所有土样的 $K_{oc}/\lg K_{ow}$ 值Fig.4 Comparing of  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  (normalization of  $K_{oc}$  values by octanol-water partition coefficient) between BPA and BPS on all soils

之前研究表明有机污染在土壤上的吸附除憎水性作用外,静电作用、氢键作用以及电子供-受体作用也对吸附有贡献<sup>[28-29]</sup>.实验所用土壤样品的  $\text{pH}_{zpc}$  为 2.24—3.69(表2),吸附实验平衡前后的 pH 范围为 5.4—6.3,表明在吸附过程中土壤颗粒始终带负电. BPS 和 BPA 的  $\text{p}K_a$  分别为 8.2 和 10.1,即 BPS 和 BPA 在实验体系下以中性分子为主.因此, BPA 和 BPS 在土壤上的吸附差异与静电作用无关. BPS 和 BPA 分子结构上的羟基数量和位置是一致的,可排除氢键作用的影响. BPS 和 BPA 的分子结构主要区别为连接两个苯环的官能团有所不同, BPS 中连接两个苯环的为磺酸基团,而 BPA 为丙烷.磺酸基团为强吸电子基团<sup>[15]</sup>,而丙烷为供电基团,另外 BPS 和 BPA 上的羟基为供电基团.因此 BPA 分子整体可作为电子供体,而 BPS 分子的供-受电子能力较弱.土壤有机质含有丰富的官能团,同时含有缺电子结构(如:醌)和富电子结构(如:酚)<sup>[30-31]</sup>.因此 BPA 与土壤有机质之间的电子共受体作用将强于 BPS,导致 BPA 的  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  比值均大于 BPS.

另外,通过  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  与 (O+N)/C 的相关性分析可以发现(图5), BPA 体系中  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  与 (O+N)/C 成显著正相关,而 BPS 体系中  $K_{oc}/\lg K_{ow}$  与 (O+N)/C 无明显相关性,这也进一步表明 BPA 的吸附与土壤表面官能团相关.

图5 BPS和BPA的 $\log K_{ow}$ 标准化吸附系数( $K_{oc}/\log K_{ow}$ )与(O+N)/C的相关性Fig.5 The relationship between  $K_{oc}/\log K_{ow}$  of BPA (a) and BPS (b) and (O+N)/C

值得注意的是, BPA 在 MP 土样上的  $K_{oc}/lg K_{ow}$  值远高于其它土样(图 4)。李祖然等<sup>[32]</sup> 观察到三七根会分泌柠檬酸等低分子量的有机酸, 而有机酸的—COOH 可以作为电子受体。因此, MP 土壤中三七根所分泌的柠檬酸会增强土壤的电子受体能力, 从而增强 BPA-MP 之间的电子供-受体作用, 使得 BPA 在 MP 土壤中的  $K_{oc}/lg K_{ow}$  比值最高。

### 3 结论(Conclusion)

(1) 人为耕作会增加土壤有机碳的含量, 但某些作物根系分泌的小分子有机酸会破坏土壤矿物结构而导致土壤有机碳降低。

(2) 土壤有机碳是影响 BPA 和 BPS 在土壤中吸附的主导因素, BPA 和 BPS 在土壤上的吸附以憎水性作用为主。

(3) 由于官能团供-受电能力的差异, BPA 与土壤有机质之间的电子供-受体作用强于 BPS, 综合憎水性作用和电子供受体作用, BPA 在土壤上的吸附高于 BPS。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LI J, ZHENG L, WANG S L, et al. Sorption mechanisms of lead on silicon-rich biochar in aqueous solution: spectroscopic investigation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 572-582.
- [ 2 ] LEE E H, LEE S K, KIM M J, et al. Simple and rapid detection of bisphenol A using a gold nanoparticle-based colorimetric aptasensor [J]. *Food Chemistry*, 2019, 287: 205-213.
- [ 3 ] RWEI S P, KAO S C, LIOU G S, et al. Curing and pyrolysis of epoxy resins containing 2-(6-oxido-6 H -dibenz (c, e )(1, 2)oxaphosphorin-6-yl)-1, 4-naphthalenediol or bisphenol S [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2003, 281(5): 407-415.
- [ 4 ] YANG T, WANG L, LIU Y, et al. Comparative study on ferrate oxidation of BPS and BPAF: Kinetics, reaction mechanism, and the improvement on their biodegradability [J]. *Water Research*, 2019, 148: 115-125.
- [ 5 ] LIAO C, KANNAN K. Concentrations and profiles of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(19): 4655-4622.
- [ 6 ] LIAO C, KANNAN K. A Survey of alkylphenols, bisphenols, and triclosan in personal care products from China and the United States [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 67(1): 50-59.
- [ 7 ] NADERI M, WONG M Y L, GHOLAMI F. Developmental exposure of zebrafish (danio rerio) to bisphenol-S impairs subsequent reproduction potential and hormonal balance in adults [J]. *Aquat Toxicol*, 2014, 148: 195-203.
- [ 8 ] GU J, ZHANG J, CHEN Y, et al. Neurobehavioral effects of bisphenol S exposure in early life stages of zebrafish larvae (Danio rerio) [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 629-635.
- [ 9 ] 王子莹, 金洁, 张哲赞, 等. 土壤和沉积物中有机质对双酚 A 和 17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇的吸附行为 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 625-630.  
WANG Z Y, JIN J, ZHANG Z, et al. Sorption of 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and bisphenol A by different soil/sediment organic matter fractions [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 625-630(in Chinese).
- [ 10 ] CHOI Y J, LEE L S. Partitioning behavior of bisphenol alternatives BPS and BPAF compared to BPA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3725-3732.
- [ 11 ] SUN K, KANG M, ZHANG Z, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11473-11481.
- [ 12 ] 沈杰, 刘建超, 陆光华, 等. 双酚 S 和双酚 F 在水环境中的分布、毒理效应及其生态风险研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(5): 37-48.  
SHEN J, LIU J C, LU G H, et al. A review of the occurrence, toxicology and ecological risk assessment of bisphenol S and F in aquatic environment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(5): 37-48(in Chinese).
- [ 13 ] 黄晓妍, 裴志国, 罗磊, 等. 双酚 S 在两种典型地带性土壤中的吸附/解吸行为研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(4): 1452-1459.  
HUANG X Y, PEI Z G, LUO L, et al. Sorption and desorption of bisphenol S in two typical zonal soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(4): 1452-1459(in Chinese).
- [ 14 ] ABDOLLAHI L, SCHJONNING P, ELMHOLT S, et al. The effects of organic matter application and intensive tillage and traffic on soil structure formation and stability [J]. *Soil & Tillage Research*, 2014, 136: 28-37.
- [ 15 ] GUO H, LI H, LIANG N, et al. Structural benefits of bisphenol S and its analogs resulting in their high sorption on carbon nanotubes

- and graphite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8976-8984.
- [16] HOU J, PAN B, NIU X, et al. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in to comparison pyrene and bisphenol A [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158: 2826-2832.
- [17] YU G. Root exudates and microbial communities drive mineral dissolution and the formation of nano-size minerals in soils: Implications for Soil Carbon Storage [M]. Berlin : Springer , 2018.
- [18] DREVER J I, STILLINGS L L. The role of organic acids in mineral weathering [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 1997, 120(1/3): 167-181.
- [19] 李浩成, 左应梅, 杨绍兵, 等. 三七根系分泌物在连作障碍中的生态效应及缓解方法 [J]. *中国农业科技导报*, 2020, 22(8): 159-167.
- LI H C, ZUO Y M, YANG S B, et al. Ecological effects and mitigation methods of panax notoginseng root exudates in continuous cropping obstacles [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2020, 22(8): 159-167 (in Chinese).
- [20] KEILUWEIT M, BOUGOURE J J, NICO P S, et al. Mineral protection of soil carbon counteracted by root exudates [J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(6): 588-595.
- [21] ZHOU D, CHEN B, WU M, et al. Ofloxacin sorption in soils after long-term tillage: The contribution of organic and mineral compositions [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 497: 665-670.
- [22] PIGNATELLO J J, SEOKJOON KWON A, LU Y. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(24): 7757-7763.
- [23] DRILLIA P, STAMATELATOU K, LYBERATOS G. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1034-1044.
- [24] GUNASEKARA A S, SIMPSON M J, XING B S. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 852-858.
- [25] ZHAO X, ARSHAD M, LI N, et al. Determination of the optimal mathematical model, sample size, digital data and transect spacing to map CEC (Cation exchange capacity) in a sugarcane field [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2020, 173: 105436.
- [26] 张继光, 秦江涛, 要文倩, 等. 长期施肥对红壤旱地土壤活性有机碳和酶活性的影响 [J]. *土壤*, 2010, 42(3): 364-371.
- ZHANG J G, QIN J T, YAO W Q, et al. Effects of long-term fertilization on soil active organic carbon and soil enzyme activities in upland red soils [J]. *Soil*, 2010, 42(3): 364-371 (in Chinese).
- [27] MADER B T, UWEGOSS K, EISENREICH S J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(4): 1079-1086.
- [28] VOICE T C, WEBER W J. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and background [J]. *Water Research*, 1983, 17(10): 1433-1441.
- [29] ZHU D, PIGNATELLO J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2033-2041.
- [30] ZHU D Q, HYUN S H, PIGNATELLO J J, et al. Evidence for pi-pi electron donor-acceptor interactions between pi-donor aromatic compounds and pi-acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(16): 4361-4368.
- [31] SENESI N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances [J]. *The Science of the total environment*, 1992, 123/124: 63-76.
- [32] 李祖然, 闵强, 孙晶晶, 等. As胁迫对二年生三七生长、根部As含量和根系分泌物的影响 [J]. *北京农学院学报*, 2015, 30(3): 86-91.
- LI Z R, MIN Q, SUN J J, et al. Effect of As stress on the growth, the root As contents and root exudates in 2-year-old Panax notoginseng [J]. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2015, 30(3): 86-91 (in Chinese).