

# 膨润土和高岭土对四环素吸附的影响

武庭瑄<sup>1,2</sup>, 周敏<sup>1</sup>, 万建新<sup>1</sup>, 陈慧<sup>1</sup>

(1.西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2.太原工业学院环境工程系, 山西 太原 030008)

**摘要:**采用批平衡吸附试验,研究了四环素在膨润土和高岭土中的吸附行为。结果显示,膨润土和高岭土对四环素的吸附行为均可用 Freundlich 等温方程描述,但  $K_f$ (膨润土)  $\gg$   $K_f$ (高岭土),说明膨润土对四环素吸附能力较高岭土强。随着土壤溶液中离子强度的增加,四环素在两类粘土表面的吸附逐渐减少,表明四环素在粘土表面的吸附是以阳离子交换作用为主。同时,不同阳离子导致四环素在粘土上的吸附存在差异,其影响趋势主要为价态的影响,即价态越高,竞争吸附能力越强:  $M^{3+}(Al^{3+}) > M^{2+}(Ca^{2+}) > M^{+}(K^{+})$ 。此外在 pH4.5~8.0 的范围内,两类粘土对四环素的吸附系数均随着 pH 的增大而减小。

**关键词:**四环素;膨润土;高岭土;吸附;pH;阳离子

**中图分类号:**X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)05-0914-05

## Influence of Montmorillonite and Kaolinite on Tetracycline Adsorption

WU Ting-xuan<sup>1,2</sup>, ZHOU Min<sup>1</sup>, WAN Jian-xin<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2.Department of Environmental Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** Batch equilibrium experiments were used to reveal tetracycline (TC) adsorption on two different mineral clays—montmorillonite and kaolinite. The experimental results showed that the adsorption isotherms were well described by Freundlich model. With the great variety of  $K_f$  values, tetracycline was adsorbed more strongly on montmorillonite than on kaolinite. In meantime, adsorption of TC on two clays decreased gradually with the increase of natural cation concentrations in solution, suggesting that the sorption process was largely dominated by cation exchange. Moreover, the different cations could result in the apparent difference of TC sorption when cations with higher valencies showed stronger adsorbility on the surfaces of active sorption sites by the following order:  $M^{3+}(Al^{3+}) > M^{2+}(Ca^{2+}) > M^{+}(K^{+})$ . In addition, the sorption coefficients of tetracycline decreased with the increase of pH values within a range between 4.5 and 8.0.

**Keywords:** tetracycline; montmorillonite; kaolinite; adsorption; pH; cations

自 20 世纪 90 年代初以来,抗生素在畜牧业生产中得到了广泛应用,据统计我国每年有 6 000 t 抗生素类药物作为饲料添加剂等被用于畜禽养殖业中<sup>[1-2]</sup>。然而,研究表明抗生素摄入后除少部分残留在体内,85%以上以原药和代谢产物的形式经由动物的粪尿排出体外,进入生态环境且有相当部分进入水体,在一定程度上可能对环境产生潜在的威胁<sup>[3-9]</sup>。近年来,人们利用高岭土、膨润土等粘土矿物来处理重金属或有机污染物废水,取得良好进展,但粘土矿物处理抗

生素废水鲜见报道。本文选择四环素为目标化合物讨论其在高岭土和膨润土两类粘土上的吸附作用以及土壤环境对吸附效果的影响,旨在揭示四环素在粘土矿物质上的吸附机理,以期有效处理含抗生素废水提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

土壤比表面积测定仪器为全自动比表面及孔隙度分析仪(美国康塔公司),四环素测定仪器为美国 WATERS 公司的 1515 型液相色谱仪(2487 型紫外检测器),岛津 UV-2550 紫外分光光度计。四环素标准品(纯度 97%,中国药品生物制品检定所)、乙腈(色谱纯),其他化学试剂均为分析纯;试验用水为 Milli-Q

收稿日期:2008-11-14

基金项目:甘肃省教育厅科研基金项目(0501-07)

作者简介:武庭瑄(1980—),女,在读硕士,研究方向为抗生素的土壤环境行为。E-mail: fivemonthmay@163.com

通讯联系人:陈慧 E-mail: lzchenh163@163.com

超纯水。

## 1.2 色谱条件

ODS-C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m); 流动相为乙腈-0.01 mol·L<sup>-1</sup> 磷酸二氢钠溶液(35:65, 体积比, pH=2.5)体系; 柱温为 25  $^{\circ}$ C; 紫外检测波长 355 nm; 流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 进样体积为 20  $\mu$ L, 全部分析时间为 10 min, 每个样品平行测定 3 次。

## 1.3 供试土样

实验所用膨润土产自新疆托克逊县, 其中蒙脱石含量为 87.0%, 阳离子交换量 79.0 cmol·kg<sup>-1</sup>, pH 为 8.46。高岭土为天津科密欧化学试剂开发中心出品, 高岭石含量为 89.0%, 阳离子交换容量 9.1 cmol·kg<sup>-1</sup>, pH 为 7.24。两种粘土矿物的比表面积分别为: 膨润土 74.21 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 高岭土 14.02 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。矿物分析结果表明, 蒙脱土中含蒙脱石 87%、斜长石 3%、石英 3%、高岭石 3%、绿泥石 4%; 高岭土中粘土矿物占 89%, 还有 5% 的石英以及 6% 的明矾石。

## 1.4 方法

### 1.4.1 等温吸附试验

采用批吸附实验(Batch Sorption Experiment)方法, 分别称取 0.045 g 膨润土及 0.60 g 高岭土试样于一系列 100 mL 离心管中, 加入 20 mL 不同浓度四环素的 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> (pH=5.5) 溶液, 使土壤悬浊液中四环素起始浓度梯度分别为 5.0、10、20、30、40、60、80 和 100 mg·L<sup>-1</sup>。将离心管密封后, 在 25  $^{\circ}$ C 和 200 r·min<sup>-1</sup> 下恒温振荡至吸附平衡(24 h), 然后在 4 300 r·min<sup>-1</sup> 下离心分离 10 min, 取上层清液经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后用 HPLC 测定滤液中四环素的浓度。用吸附前后溶液中四环素浓度之差计算两类粘土对四环素的吸附量, 绘制等温吸附线, 并用不同等温吸附方程进行拟合。

### 1.4.2 不同粘土环境对四环素吸附的影响

按照上述相同的实验方法, 改变 CaCl<sub>2</sub> 溶液浓度及分别用 KCl 和 AlCl<sub>3</sub> 代替 CaCl<sub>2</sub>, 讨论不同离子强度和不同背景离子对四环素在两类粘土上吸附的影响; 保持四环素的浓度恒定为 30 mg·L<sup>-1</sup>, 改变土壤溶液 pH 值使之在 4.5~8.0 范围内, 讨论土壤环境对吸附的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四环素在两类粘土上的吸附

在 pH=5.5 的条件下讨论了两类粘土对四环素的吸附。实验结果表明, 其吸附数据很好地符合 Fre-

undlich 等温吸附方程  $\lg C_s = \lg K_f + 1/n \lg C_e$  (见表 1)。式中  $C_s$  为单位质量粘土矿物质吸附的四环素量, mg·g<sup>-1</sup>;  $C_e$  为平衡溶液中四环素浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $K_f$  代表吸附容量;  $1/n$  反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。图 1 为四环素在膨润土和高岭土上经 Freundlich 模型处理的吸附等温线。

表 1 四环素在两类粘土中的 Freundlich 吸附拟合参数

Table 1 Freundlich parameters of tetracycline adsorbed on two clays

| 粘土 (pH=5.5, CaCl <sub>2</sub> =0.05 mol·L <sup>-1</sup> ) | $\lg K_f$ | $1/n$ | $r^2$ |
|-----------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|
| 膨润土                                                       | 0.138     | 0.804 | 0.998 |
| 高岭土                                                       | -0.597    | 0.832 | 0.999 |

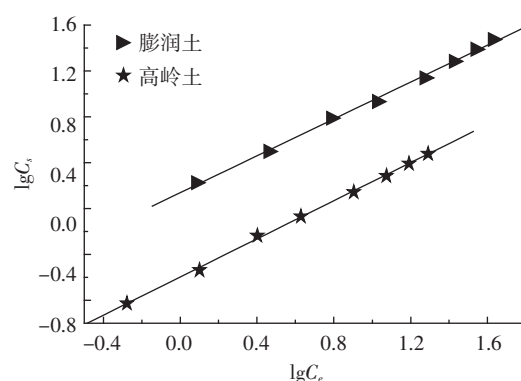


图 1 四环素在两类粘土中的 Freundlich 方程拟合曲线

Figure 1 Adsorption Freundlich curves of tetracycline on two clays

由于粘土表面带负电荷, 同时还有一部分可变电荷, 而四环素分子结构中(图 2)的正电荷可以通过阳离子交换作用吸附到粘土表面, 也可能通过阳离子桥键作用和粘土结合<sup>[10]</sup>。由表 1 可知膨润土的  $\lg K_f$  远远高于高岭土, 表明膨润土对四环素有极强的吸附能力。从 Langmuir 方程计算可得四环素在膨润土和高岭土上的最大吸附量( $C_s$ )分别为 38.4 mg·g<sup>-1</sup> 和 2.47 mg·g<sup>-1</sup>, 相差一个数量级以上。由于膨润土中蒙脱石

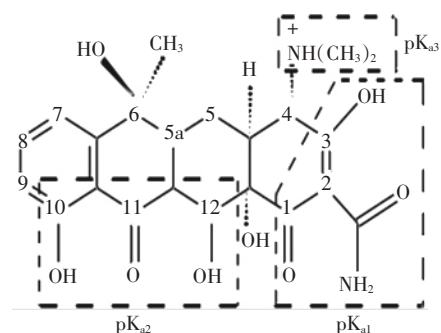


图 2 四环素分子结构图

Figure 2 Structure of Tetracycline

含量高达 87.0%,蒙脱石是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧四面体形成晶层单元,属 2:1 型的粘土矿物,其晶层之间由氧原子层和原子层构成,没有氢键,能够吸水膨胀,有强膨胀性,并且比表面积和阳离子交换容量皆远高于高岭土。高岭石为 1:1 型粘土矿物,性能比较稳定,在其晶架内部水铝片和硅氧片中几乎没有或极少发生同晶替换,吸附阳离子的能力较弱,但是由于高岭石的结构中有一面是水铝片上的 OH 群,这些 OH 群中的 H 在一定酸度条件下能向外解离,使得高岭石矿物表面在一定酸度下带有负电荷,对阳离子有吸附能力,但吸附能力较小<sup>[11]</sup>,因此膨润土吸附能力远强于高岭土。

## 2.2 不同离子强度对吸附的影响

在 pH=5.5 的条件下分别试验了含 0.01~0.1 mol·L<sup>-1</sup>Ca<sup>2+</sup>离子溶液的两类粘土对四环素吸附行为的影响,结果如图 3 所示。由图可见,随着平衡溶液 CaCl<sub>2</sub> 浓度的增高,溶液中的四环素浓度亦随之增加。从四环素在两类粘土上的吸附系数  $K_d$  ( $K_d$  指单位质量土壤吸持的四环素量与平衡溶液四环素浓度的比值,单位为 L·kg<sup>-1</sup>) 可以看出(见表 2),随着平衡溶液中四环素浓度的增加,在粘土上的吸附  $K_d$  值逐渐减小,说明两类粘土对其吸附能力逐渐减小,但并不是线性下降。同时,随着溶液中 CaCl<sub>2</sub> 浓度的升高,四环素在粘土上的吸附系数  $K_d$  值降低同样呈现出明显的非线性趋势,这是因为四环素与粘土的吸附主要是通过四环素阳离子基团和粘土表面的负电荷之间发生离子交换作用,随着粘土溶液中阳离子浓度的增加,对四环素的活性吸附位点造成竞争性吸附,四环素的吸附量也随之减小,但两类粘土的  $K_d$  值存在差异,可能是由于蒙脱石的层间存在阳离子,溶液中的阳离子与层间阳离子可发生交换反应,而在高岭石的层间不存在交换性的阳离子,层与层之间是靠氢键结合,阳离子很难进入层间,阳离子交换容量表明,高岭石

的 CEC 值仅为 9.1 cmol·kg<sup>-1</sup>, 因此高岭石的吸附率相对较低。

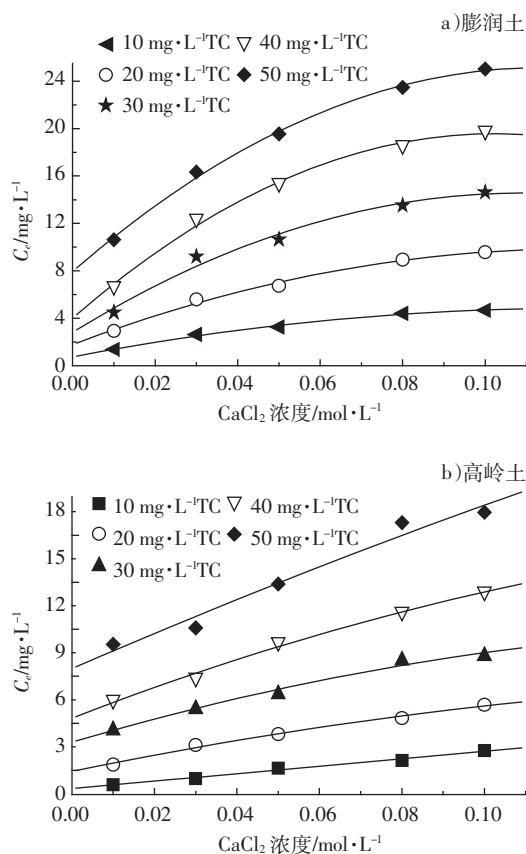


图 3 不同 CaCl<sub>2</sub> 浓度下两类粘土中四环素吸附平衡溶液浓度  
Figure 3 Solubility of tetracycline at adsorption equilibrium as a function of CaCl<sub>2</sub> concentrations

## 2.3 不同离子类型对吸附的影响

不同阳离子的存在对四环素的吸附影响存在差异。以含相同浓度(0.05 mol·L<sup>-1</sup>)的 KCl、CaCl<sub>2</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 溶液为例,表 3 中列出了其 Freundlich 方程参数。结果表明不同阳离子的存在对四环素的吸附影响存在差异。 $K_f$  值变化趋势基本如下:  $M^+(K^+) > M^{2+}(Ca^{2+}) > M^{3+}(Al^{3+})$ 。可见阳离子价态越高,其正电荷量相应越高,

表 2 不同 CaCl<sub>2</sub> 浓度下四环素在两种粘土中的  $K_d$  值/L·kg<sup>-1</sup>

Table 2  $K_d$  values of tetracycline on two clays at different CaCl<sub>2</sub> concentrations (L·kg<sup>-1</sup>)

| CaCl <sub>2</sub> 浓度/mol·L <sup>-1</sup> | 四环素浓度/mg·L <sup>-1</sup> |       |       |       |       |                         |       |         |       |         |
|------------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|-------|---------|-------|---------|
|                                          | $K_d \times 10^3$ (膨润土)  |       |       |       |       | $K_d \times 10^3$ (高岭土) |       |         |       |         |
|                                          | 10                       | 20    | 30    | 40    | 50    | 10                      | 20    | 30      | 40    | 50      |
| 0.01                                     | 3.20                     | 2.91  | 2.82  | 2.51  | 1.85  | 0.543                   | 0.344 | 0.227   | 0.206 | 0.153   |
| 0.03                                     | 1.40                     | 1.29  | 1.13  | 1.12  | 1.03  | 0.319                   | 0.194 | 0.162   | 0.160 | 0.135   |
| 0.05                                     | 1.03                     | 0.981 | 0.906 | 0.804 | 0.778 | 0.180                   | 0.152 | 0.133   | 0.114 | 0.099   |
| 0.08                                     | 0.633                    | 0.617 | 0.609 | 0.579 | 0.565 | 0.131                   | 0.113 | 0.090 6 | 0.089 | 0.068 4 |
| 0.10                                     | 0.569                    | 0.544 | 0.524 | 0.513 | 0.499 | 0.093                   | 0.091 | 0.086 4 | 0.076 | 0.064 6 |

表 3 不同阳离子对四环素在两种粘土中吸附的影响

Table 3 Adsorption paraments of tetracycline on two clays in the presence of different cations

| 土壤类型 | KCl              |       |                                    | CaCl <sub>2</sub> |       |                                    | AlCl <sub>3</sub> |       |                                    |
|------|------------------|-------|------------------------------------|-------------------|-------|------------------------------------|-------------------|-------|------------------------------------|
|      | lgK <sub>f</sub> | r     | K <sub>d</sub> (×10 <sup>3</sup> ) | lgK <sub>f</sub>  | r     | K <sub>d</sub> (×10 <sup>3</sup> ) | lgK <sub>f</sub>  | r     | K <sub>d</sub> (×10 <sup>3</sup> ) |
| 膨润土  | 0.667            | 0.998 | 2.17                               | 0.138             | 0.999 | 0.805                              | -0.927            | 0.999 | 0.078                              |
| 高岭土  | -0.205           | 0.999 | 0.464                              | -0.602            | 0.993 | 0.213                              | -1.961            | 0.999 | 0.008                              |

使得其参与竞争粘土表面负电性吸附位点的能力越强,从而导致四环素的粘土吸附量逐渐减少。此外 Al<sup>3+</sup>与四环素可以形成络合物,图 4 为在四环素溶液添加 Al<sup>3+</sup>前后的紫外光谱图,由图可知添加 Al<sup>3+</sup>后,四环素与其形成配位化合物,最大吸收峰由 355 nm 移到 383 nm。有研究表明由于四环素与 Al<sup>3+</sup>容易形成稳定络合物,可以促进吸附在粘土矿物质表面的四环素在溶液中的溶解<sup>[12]</sup>,因此在含 Al<sup>3+</sup>的溶液中四环素在膨润土和高岭土上均表现为极低的吸附量。

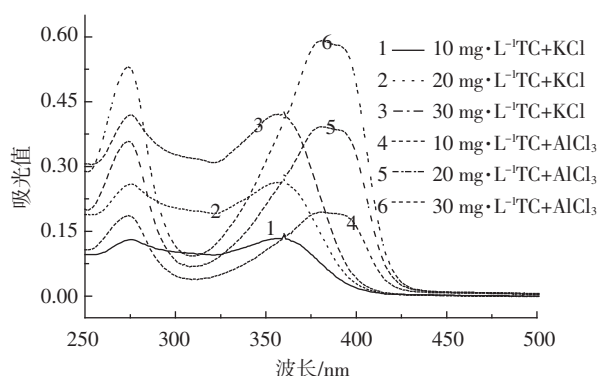
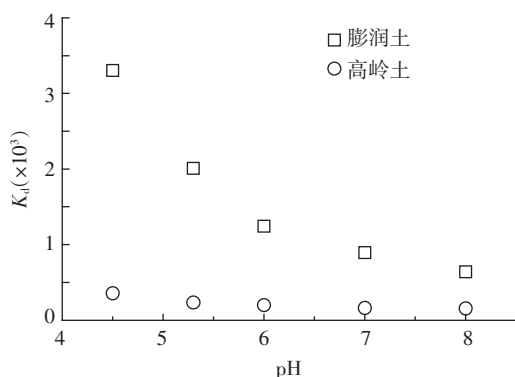
图 4 不同浓度四环素溶液中添加 Al<sup>3+</sup>前后紫外光谱图Figure 4 UV spectra of tetracycline in the presence and absence of Al<sup>3+</sup>

图 5 不同 pH 下四环素在两类粘土上的吸附

Figure 5 pH dependence of tetracycline adsorption to two clays

## 2.4 不同 pH 对四环素的影响

在 pH 为 4.5~8.0 条件下分别考察四环素在两类

粘土上的吸附。结果表明,两类粘土中四环素的吸附系数均随 pH 值的增加而减少(图 5)。这可能与四环素结构有关。在 pH=3.3~7.7 时,四环素可看作是带一个二甲氨基基团和一个负电荷酚羟基的兼性离子(+ - 0),随着 pH 的升高,溶液中的四环素的存在形态随之改变。在 pH=5.5 时,四环素几乎以电中性的兼性离子形态(+ - 0)<sup>[12-13]</sup>存在,此时四环素上的阳离子基团可以通过阳离子交换的方式和粘土表面的负电荷相互结合。随着四环素中负电荷所占比例不断增加,如在 pH=7.0 时,四环素分子存在 25% 的阴离子形态(+ - -)<sup>[13]</sup>,土壤对四环素的吸附能力逐渐减弱,可见四环素在粘土上的吸附主要以阳离子交换吸附为主。此外由图 5 可知,不同粘土类型对四环素的吸附影响存在较大差异,K<sub>d</sub>(膨润土)在酸性时曲线斜率较大,吸附类型以阳离子交换为主而在 pH6~8 时逐渐趋缓,表明四环素结构中的兼性离子在吸附过程中也起了相当的作用<sup>[13-14]</sup>,与之相对,K<sub>d</sub>(高岭土)随 pH 升高而降低的程度远远低于 K<sub>d</sub>(膨润土),这主要是由两类粘土的结构差异导致的(见 3.1 中两类粘土结构分析)。

## 3 结论

(1)两类粘土对四环素的吸附均符合 Freundlich 模型,并表现出良好的线性关系。但两者存在差异,lgK<sub>f</sub>(膨润土)≫lgK<sub>f</sub>(高岭土)。

(2)离子强度不同,对四环素的吸附也不同。随着离子强度的增大,四环素在土壤上的吸附量减小,但并非呈线性关系。此外不同价态阳离子的竞争性吸附能力存在差异,其变化趋势为价态越高,K<sub>f</sub>值越小:M<sup>+</sup>(K<sup>+</sup>)>M<sup>2+</sup>(Ca<sup>2+</sup>)>M<sup>3+</sup>(Al<sup>3+</sup>)。

(3)粘土酸度对四环素的吸附有非常重要的影响。随着 pH 的升高,两类粘土对四环素的吸附能力均逐渐减弱。这主要是由于在低 pH 条件下,四环素在粘土上的吸附以阳离子交换吸附为主,随着 pH 升高,四环素形态发生改变,离子交换能力减弱,从而影响吸附能力。

(4)膨润土以其比表面积大、吸附能力强,在处理

含四环素废水中应比高岭土更占有优势。

#### 参考文献:

- [1] 章明奎, 王丽平, 郑顺安, 等. 两种外源抗生素在农业土壤中的吸附与迁移特性[J]. 生态学报, 2008, 28(2): 761-766.  
ZHANG Ming-kui, WANG Li-ping, ZHENG Shun-an, et al. Adsorption and transport characteristics of two exterior-source antibiotics in some agricultural soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(2): 761-766.
- [2] Hartmann A, Alder A C, Koller T, et al. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17: 377-382.
- [3] 陈 界, 张劲强, 董元华, 等. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(4): 309-312.  
CHEN Hao, ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua, et al. Adsorption of sulfonamides on paddy soil of Taihu Lake Region[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(4): 309-312.
- [4] Addison J B. Antibiotics in sediments and run-off water from feedlots[J]. *Residue Rev*, 1984, 92: 1-24.
- [5] Boxall A B A, Kolpin D W, Halling-Sorensen B. Are veterinary medicines causing environmental risks?[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 1: 287-294.
- [6] Diaz-Cruz M S, Lopez de Alda M J, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6): 340-351.
- [7] Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—review[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 357-393.
- [8] Teuber M. Veterinary use and antibiotic resistance[J]. *Curr Opin Microbiol*, 2001, 4(5): 493-499.
- [9] 焦少俊, 孙兆海, 郑寿荣, 等. 四环素在乌栅土中的吸附与解吸[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1732-1736.  
JIAO Shao-jun, SUN Zhao-hai, ZHENG Shou-rong, et al. Sorption and desorption of tetracycline on Wushantu soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1732-1736.
- [10] Pils J R V, Laird D A. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(6): 1928-1933.
- [11] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.  
LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [12] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8): 2660-2667.
- [13] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(2): 476-483.
- [14] Sassmann S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7452-7459.