

四环素在乌栅土中的吸附与解吸

焦少俊¹, 孙兆海¹, 郑寿荣¹, 尹大强², 浦海清¹, 陈良燕¹

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 教育部长江水环境重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用批平衡实验方法, 研究了四环素(TC)在太湖地区乌栅土中的吸附解吸, 以及 pH 和典型二价阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 TC 吸附的影响。结果表明, TC 在乌栅土中的吸附可以用线性方程拟合, 所得 K_d 和 K_{oc} 值分别为 $419.38 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $19\,782.07 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, K_d 和 K_{oc} 值较高, 这表明乌栅土中的 TC 不易迁移和淋溶, 对太湖地区地表水和地下水等饮用水源的影响风险较小。对单次吸附解吸过程的结果采用滞后性指数评价 TC 的解吸的滞后性, 得到滞后性指数为 2.58, 显示 TC 在乌栅土中的解吸存在明显的滞后性。TC 在乌栅土中的吸附也受 pH 条件和二价阳离子的明显影响, 低 pH 条件可以明显地促进 TC 在土壤中的吸附, 而高 pH 条件下, TC 吸附受到抑制, 并更易于达到最大吸附量。通过对低 pH 条件 TC^+ 离子含量分数的分析表明, TC^+ 离子能明显地增加 TC 在土壤上的吸附, 并且其离子所占比例与分配系数具有良好的相关关系。典型二价阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在也可以明显降低 TC 在土壤上的吸附。

关键词:四环素; 乌栅土; 吸附解吸; pH; 二价阳离子

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)05-1732-05

Sorption and Desorption of Tetracycline on Wushantu Soil

JIAO Shao-jun¹, SUN Zhao-hai¹, ZHENG Shou-rong¹, YIN Da-qiang², PU Hai-qing¹, CHEN Liang-yan¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The extensive utilization of antibiotics in agricultural husbandry has led to a worldwide pollution and become the subject of increasing concern. Moreover, tetracycline (TC) is one of the most used antibiotics in China. In this study, sorption and desorption of TC on Wushantu soil, a typical soil in Taihu region, as well as the effects of pH and divalent cations on sorption were evaluated. The results of the batch experiments showed that the sorption and desorption isotherms of TC on Wushantu soil were well fitted the linear model. The distribution coefficient (K_d) of TC on the soil was calculated to be $419.38 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the carbon normalized distribution coefficient (K_{oc}) went to $19\,782.07 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. The high value of K_d and K_{oc} indicates a little mobility of TC in Wushantu soil and a minor risk to introduce to surface and underground water. The single sorption-desorption, with a calculated index value of 2.58, was indicative of a desorption hysteresis of TC on the soil, which might be attributed to the high affinity of TC on soil. Low solution pH value can significantly promote the TC sorption on soil; in contrast, sorption is inhibited in high pH. K_d values have a positive correlation with the fraction of TC^+ species, suggesting the pronounced role of TC^+ on the sorption of TC. Divalent cations like Mg^{2+} and Ca^{2+} can reduce TC sorption on soil, which might be linked with the adsorption competition and the formation of combinations of TC with Mg^{2+} and Ca^{2+} .

Keywords: tetracycline; Wushantu soil; sorption and desorption; pH; divalent cation

抗生素自发现以来, 在疾病预防和促进畜牧业发展中做出了巨大的贡献^[1]。有研究表明全世界 50% 以上的抗生素被用于畜牧和水产业^[2], 其中相当一部分

抗生素以代谢物的形式随粪便和尿液或以原物直接排入环境中^[3]。许多研究表明目前全球许多地区都检测出抗生素的存在, 种类也呈现越来越多的趋势^[4], 有些地区土壤中检出土霉素含量高达 $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。抗生素在环境中的出现引起了人们越来越多的重视, 并逐渐成为环境领域新的研究热点^[5]。有研究表明残余的抗生素进入土壤环境后, 可诱导土壤中微生物抗药性的增强^[6], 并可通过地表径流、淋溶等各种途径进入

收稿日期: 2007-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(20777055)

作者简介: 焦少俊(1980—), 男, 江苏江都人, 博士研究生, 主要从事抗生素在环境中行为的研究。E-mail: jwoodward@163.com

通讯作者: 尹大强 E-mail: yindq@mail.tongji.edu.cn

地表水和地下水中^[7],从而可能对人类的健康产生潜在的不利影响^[8]。

四环素(tetracycline, TC)是我国目前使用量最大的一类抗生素^[9],其结构如图 1 所示。目前国内外对抗生素的环境行为研究刚处于起步阶段,在国内也鲜见关于四环素类抗生素各种环境行为的报道。并且吸附过程作为污染物在土壤中重要的环境行为,影响着污染物在环境中的迁移、归宿和生物有效性^[10]。本研究选取太湖地区典型土壤乌栅土,研究了四环素在乌栅土上的吸附解吸特征,以期了解四环素在太湖地区土壤中的迁移以及评价太湖地区四环素污染土壤的生态风险评价提供一些理论依据。

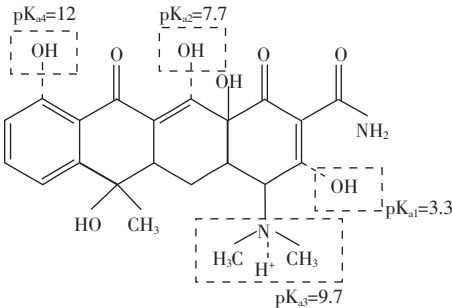


图 1 四环素(TC)的结构

Figure 1 The structure of tetracycline(TC)

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为太湖地区乌栅土,采于江苏省常熟市,样品取自 1~15 cm 地层,风干磨碎过 0.25 mm 筛,混匀备用,其性状如表 1 所示。

表 1 供试土壤的基本性状

Table 1 Fundamental properties of the tested soil

土壤	pH(H ₂ O)	有机碳 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	粒级组成 /%		
				>0.2 mm	0.2~0.002 mm	<0.002 mm
乌栅土	6.9	21.2	21.5	25.1	65.8	9.1

1.2 试剂及检测方法

四环素(TC)购自 Fluka 公司,其他试剂均为分析纯。TC 检测采用 HPLC(Agilent 1200)测量,C₁₈ 反向柱,流速 1 mL·min⁻¹,柱温 30 ℃,流动相为乙腈/水(V/V=80/20,pH=2),外标法 355 nm 检测。

1.3 TC 在乌栅土上的吸附和解吸

吸附:称取若干份相同质量(0.10 g)的乌栅土于玻璃离心管中,加入 TC 溶液及背景电解质 KCl,最终

使溶液体积为 25 mL,KCl 为 0.01 mol·L⁻¹。系列 TC 溶液的浓度为 2.5、5、10、15、20、25 mg·L⁻¹,然后置于水平 25 ℃恒温振荡箱中黑暗振荡 2 h (180 r·min⁻¹),之后 4 000 r·min⁻¹ 离心 12 min,取上清液直接测定 TC 含量。

解吸:称取若干份相同质量(0.10 g)的乌栅土于离心管中,加入 25 mLTC 溶液(含 KCl 0.01 mol·L⁻¹),系列 TC 溶液浓度为 5、10、15、20、30、40 mg·L⁻¹,25 ℃恒温振荡箱中黑暗振荡 2 h 至平衡。然后取出离心,倒出上清液并检测上清液中 TC 含量。之后分别加入水和 KCl 溶液,保持体积 25 mL,振荡 2 h,再次离心后测定上清液 TC 的浓度。

1.4 pH 对 TC 吸附的影响

称取乌栅土于玻璃离心管中,加入 TC 和 KCl 溶液,然后用 0.08 mol·L⁻¹ 的磷酸缓冲液和 0.1 mol·L⁻¹ HCl、0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液 pH,定容并最终使离心管中 KCl 浓度为 0.01 mol·L⁻¹,TC 系列浓度为 10、15、20、30 和 40 mg·L⁻¹。振荡 2 h 至平衡,然后取出离心测定上清液 TC 含量。

1.5 Ca²⁺、Mg²⁺对 TC 吸附的影响

称取乌栅土于玻璃离心管中,加入 KCl 和 TC 溶液,以及一系列浓度的 Ca²⁺和 Mg²⁺溶液,并最终使 TC 含量为 20 mg·L⁻¹,KCl 浓度为 0.01 mol·L⁻¹,系列 Ca²⁺和 Mg²⁺溶液浓度为 0、0.02、0.04、0.06、0.10 mol·L⁻¹,振荡离心后测定溶液中剩余 TC 含量。

1.6 统计分析

吸附量和解吸量都用差减法求得,吸附等温线采用 origin7.0 拟合,数据表达为平均值±标准差。

2 结果与讨论

2.1 TC 在乌栅土上的吸附与解吸

TC 在乌栅土上的吸附如图 2 所示,拟合结果发现采用线性方程(式 1)能较好的描述 TC 的吸附(R²=0.995 8),

$$q=K_d C_e$$
(1)

式中:q 为土壤中 TC 的吸附量/g·g⁻¹;C_e 为平衡溶液中 TC 的浓度/mg·mL⁻¹;K_d 为 TC 在乌栅土上的分配系数,根据公式 1 得到 K_d 值结果为 419.38 L·g⁻¹,并可进一步根据公式 2 得到 TC 在乌栅土中的吸附的有机碳标准化系数(K_{oc})^[11]:

$$K_{oc}=K_d/f_{oc}$$
(2)

式中:f_{oc} 为土壤的有机碳含量,将式 1 线性方程得到的 K_d 值代入式 2 得到 K_{oc} 值为 19 782.07 L·kg⁻¹。TC

在土壤中 K_{oc} 值较大,表明 TC 在土壤中的迁移能力较弱,易被土壤吸附固定^[12]。Kreuzig 等也认为如果污染物在土壤中分配系数 K_d 值小于 2,就有可淋溶并影响到地下水安全的风险^[13]。本实验中得到的 TC 在乌栅土中的 K_d 值远大于 2,这也表明 TC 在太湖地区乌栅土土壤中污染到地下水的风险较低。

表 2 线性吸附方程拟合参数和滞后性指数
Table 2 Linear model parameters of isotherm and the Hysteresis Index

线性吸附方程		线性解吸方程		滞后指数(HI)
$K_d/L \cdot kg^{-1}$	R^2	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	R^2	
419.38±13.56	0.995 8	1 504.89± 52.41	0.932 3	2.58

TC 在乌栅土中的解吸结果如图 2 所示,其解吸等温线也可用线性方程拟合($R^2=0.932\ 3$),得到的 K_d 值为 $1\ 504.89\ L \cdot kg^{-1}$,高于线性吸附方程的 K_d 值。许多研究发现一些有机物在土壤中的解吸存在着滞后现象^[14],Huang 等则提出了滞后性指数用来定量表示解吸滞后性的强弱^[15],HI 表达式如公式(3):

$$\text{Hysteresis Index}(HI)=\frac{q^d-q^s}{q^s}\Big|_{T,C_e}\tag{3}$$

式中: q^s 和 q^d 为单循环吸附-解吸实验中土壤的吸附量, T 和 C_e 表示为特定的温度和平衡浓度条件。 HI 为 0 或者负值表示解吸不存在滞后性,大于 0 则表示解吸存在滞后性。代入公式(1)到公式(3),则得到公式(4):

$$HI=(K_d^d-K_d^s)/K_d^s\tag{4}$$

式中: K_d^s 和 K_d^d 分别为吸附解吸等温线中 K_d 值,根据公式(4)计算得出在 25 ℃ 时 TC 解吸的滞后性指数为 2.58,如表 2,这表明 TC 在乌栅土中解吸存在着明显的滞后性,有研究认为这种解吸的滞后性可能是由于吸附到土壤有机质中的化合物与有机质有较强的结合力,并不易解吸而导致的^[16],并且由于 TC 在土壤中的 K_{oc} 值较大,在土壤上吸附能力较强,增加了 TC 解吸的难度,而使得 TC 解吸存在着较明显的滞后性。

2.2 pH 对 TC 在乌栅土上吸附的影响

土壤溶液 pH 是影响四环素类抗生素吸附的一个重要的环境条件^[17]。图 3 列出了不同 pH 条件下的 TC 在乌栅土中的吸附等温线,从图中可以看出,在高 pH 条件下($pH \geq 7$),平衡液 TC 浓度较高时($>20\ mg \cdot kg^{-1}$),TC 在土壤中的吸附等温线趋于平缓,呈现 Langmuir 吸附规律。而在低 pH 条件下,TC 的吸附等

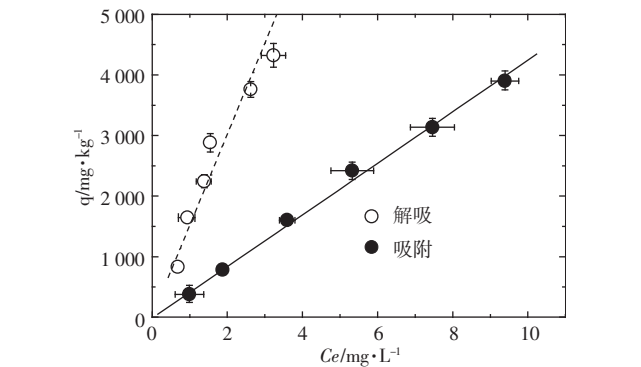


图 2 TC 在乌栅土中的吸附与解吸(线性拟合)
Figure 2 Sorption and desorption isotherms of TC in Wushantu soil (line model)

温线则以 Freundlich 方程拟合为佳,在低 pH 条件下,TC 在土壤中的吸附要显著高于高 pH 条件下^[18]。TC 为一两性分子,具有 4 个 pKa 值(3.3,7.7,9.7,12)^[19]。如图 5 所示,在低 pH 条件下,溶液中存在较多的 TC⁺ 离子,这些正离子能与土壤表面的负电荷紧密结合,从而增加了 TC 在土壤中的吸附,随着 pH 的增高,大量的 TC⁻ 离子产生并且比例也逐渐增加,其与土壤表面的负电荷斥力也逐渐增强,而导致 TC 在土壤中吸附量的下降。

为更好的定量 pH 对 TC 吸附的影响,根据同一 pH 条件各吸附点计算出的 TC 在此 pH 条件下的吸附分配系数均值 K_d' ,其与 pH 的关系如图 4。从图中可以看出, K_d' 值随着 pH 的增加而下降并最终趋于一定值。Laak 等在研究 pH 对土霉素吸附的影响时也发现 K_d' 与 pH 值呈反“S”形关系^[18]。在 pH2 到 pH9 时,TC 的离子形态分布如图 5 所示,公式 5 则表明了 TC⁺ 离子含量所占分数与 pH 的关系。在 $pH < 6$ 时,TC 的 K_d' 值随 pH 的增加而显著下降,经线性拟合发现,TC 的 K_d' 值与 TC⁺ 离子的含量比例有良好的相关关系($R^2=0.940\ 9$),如图 6 所示,这表明 TC⁺ 离子显著地增加了 TC 在土壤中的吸附^[18]。

$$\alpha^+=\frac{1}{1+10^{\frac{pH-pK_{a1}}{1}}+10^{\frac{pH-pK_{a1}-pK_{a2}}{2}}+10^{\frac{3pH-pK_{a1}-pK_{a2}-pK_{a3}}{3}}+10^{\frac{4pH-pK_{a1}-pK_{a2}-pK_{a3}-pK_{a4}}{4}}}\tag{5}$$

2.3 Ca²⁺、Mg²⁺对 TC 在乌栅土上吸附的影响

许多研究都认为一些高价阳离子可与 TC 形成络合物并影响其在环境中的行为^[19]。在加入同一 TC 初始浓度下,随着 Ca²⁺、Mg²⁺浓度的增高,TC 在土壤中的吸附量逐渐下降并与 Ca²⁺、Mg²⁺浓度呈现良好的负相关关系,如图 7 所示。溶液中的 Ca²⁺、Mg²⁺进入土壤

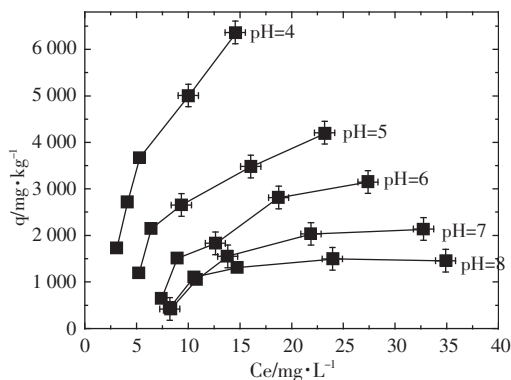


图 3 不同 pH 下 TC 在乌栅土中的吸附等温线

Figure 3 Sorption isotherms of TC at different solution pH in Wushantu soil

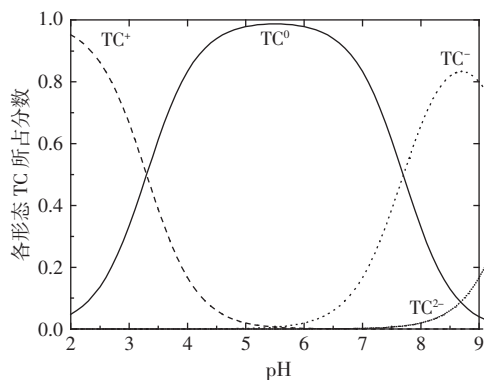


图 5 不同 pH 下各形态 TC 所占比例

Figure 5 Mass fraction of TC at different solution pH

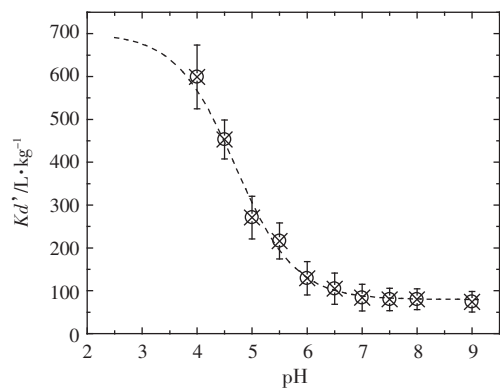
图 4 pH 对 TC 在乌栅土中的分配系数 K_d' 的影响

Figure 4 Effect of solution pH on distribution coefficient K_d' of TC in Wushantu soil

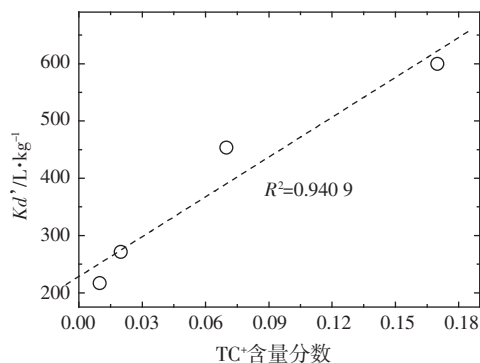
图 6 TC^+ 所占比例与 K_d' 的关系

Figure 6 Relationship of TC^+ fraction and K_d'

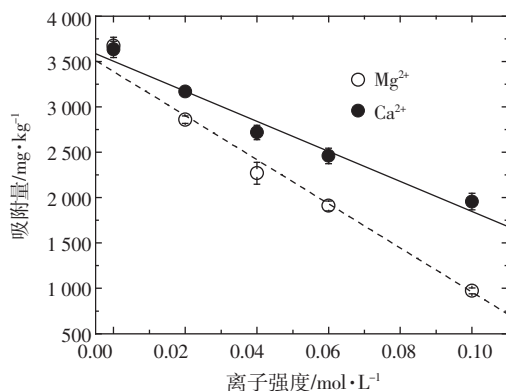
图 7 不同浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对 TC 吸附的影响

Figure 7 Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the sorption of TC

迁移、淋溶,对地下水影响的风险也较低。由于 TC 在乌栅土中的吸附能力较强,而使解吸过程存在明显的滞后性。

土壤溶液 pH 条件能显著影响 TC 在乌栅土中的吸附,pH 值越低,土壤对 TC 吸附的容量越大,而高

后,在静电的作用下,与土壤表面的负电荷结合并被吸附,占据了土壤表面的吸附点位,与 TC 产生了竞争吸附作用,从而导致了 TC 在土壤表面的吸附量的下降^[20];同时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 TC 易经配合作用形成络合物,进一步使得 TC 在土壤表面的吸附量减少^[21]。

从图 8 中也可看出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对 TC 吸附的影响程度是不一样的,回归直线的斜率可以表示 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对土壤吸附 TC 的影响程度,斜率越小或者斜率绝对值越大则表明对土壤吸附 TC 的抑制程度越高。结果表明 Mg^{2+} 对 TC 吸附的抑制程度高于 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 所带电荷相同,并且 Mg^{2+} 较 Ca^{2+} 小,而其水合离子半径则较 Ca^{2+} 大^[21],所占用的吸附位点也越多,从而更易于抑制 TC 在土壤中的吸附。

3 结论

TC 在乌栅土中的吸附可以用线性方程拟合,其在乌栅土中的分配系数 K_d 值为 $419.38 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_{oc} 值也较高,表明 TC 在乌栅土中的吸附能力较强,不易

pH 条件则可明显地抑制 TC 的吸附, K_d 值随着 pH 的升高而逐渐降低。通过将 K_d 值与 TC⁺离子的含量分数的关系拟合发现, TC⁺离子的存在显著地促进了 K_d 值的升高, 并具有良好的相关关系。土壤溶液中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的存在也能有效地抑制 TC 在土壤中的吸附, 且 Mg²⁺ 的抑制能力要高于 Ca²⁺。

参考文献:

- [1] 王 冉, 刘铁铮, 王 恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报, 2006, 26(1): 265–270.
WANG Ran, LIU Tie-Zheng, WANG Tian. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: A review[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(1): 265–270.
- [2] Jagobsen P, Berglund L. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms[J]. *Aquaculture*, 1988, 70: 365–370.
- [3] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Sci Total Environ*, 1999, 225: 109–118.
- [4] Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation[J]. *Water Res*, 2006, 40: 630–638.
- [5] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 1319–1330.
- [6] Sengelov G, Agero Y, Halling-Sorensen B, et al. Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry[J]. *Environ Int*, 2003, 28: 587–595.
- [7] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data[J]. *Environ Pollut*, 2005, 134: 333–341.
- [8] Kummerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review[J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 957–969.
- [9] 许文思. 中国抗生素工业[J]. 中国抗生素杂志, 1998, 4(23): 92–99.
XU Wen-si. Antibiotic industry in china[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 1998, 4(23): 92–99.
- [10] 董长勋, 李恋卿, 王 芳, 等. 黄泥土对铜的吸附解吸及其 pH 变化[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 521–525.
DONG Chang-xun, LI Lian-qing, WANG Fang, et al. Sorption-desorption of Cu²⁺ by paddy soil and the pH change of equilibrium solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 521–

525.

- [11] 沈学优, 卢瑛莹, 朱利中. 有机物在水/双阳离子有机膨润土界面的吸附贡献率研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2003, 30(1): 69–74.
SHEN Xue-you, LU Ying-ying, ZHU Li-zhong. Contributions of adsorption and partition to the total sorption of organic compounds on the interface of water and dual-cation organobentonites[J]. *Journal of Zhejiang University(Science Edition)*, 2003, 30(1): 69–74.
- [12] Shan Z J, Zhu Z L, Hua X M. Investigation of effect of herbicide-suola on groundwater[J]. *Acta Sci Circumstantine*, 1994, 14: 72–78.
- [13] Kreuzig R, Kullmer C, Matthies B, et al. Fate and behavior of pharmaceutical residues in soils[J]. *Fresen Environ Bull*, 2003, 12: 550–558.
- [14] 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.
DENG Jian-cai, JIANG Xin, WANG Fang, et al. Hysteretic characteristics of atrazine desorption from fluvo-aquic soil[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(6): 137–142.
- [15] Huang W, Yu H, Weber Jr, et al. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: I. A comparative analysis of experimental protocols[J]. *J Contam Hydrol*, 1998, 31: 129–148.
- [16] Huang W, Peng P, Yu Z, et al. Effect of organic matter heterogeneity on the sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments[J]. *Appl Geochem*, 2003, 18: 955–972.
- [17] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 476–483.
- [18] Laak T L, Gebbink W A, Tolls J. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil[J]. *Environ Toxic Chem*, 2006, 25: 904–911.
- [19] Jin L, Amaya-Mazo X, Apel M E, et al. Ca²⁺ and Mg²⁺ bind tetracycline with distinct stoichiometries and linked deprotonation[J]. *Biophy Chem*, 2007, 128: 185–196.
- [20] 陈翠红, 朱 琨. 表面活性剂对黄土吸附苯甲酸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 598–602.
CHEN Cui-hong, ZHU Kun. Adsorption of benzoic acid on loess soils affected by surfactant [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 598–602.
- [21] 黄 丽, 王 茹, 胡红青, 等. 有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd²⁺, Pb²⁺ 的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 98–103.
HUANG Li, WANG Ru, HU Hongqing, et al. Effects of organic acids on adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ by goethite and bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1): 98–103.