

磷对塬土吸附四环素的影响

刘 婷^{1,2}, 吴 鹏³, 岳海营¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100;
3.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘 要:本文研究了复合污染条件下磷对塬土吸附四环素的影响。研究表明,磷的存在降低了塬土对四环素的吸附量;而且,磷存在时塬土对四环素的吸附速率有所增加。在 25 °C, pH=7 的条件下,塬土对四环素的吸附等温线数据更符合 Langmuir 模型,单一及复合污染条件下,塬土对四环素的最大吸附量分别为 37.66 mmol·kg⁻¹ 和 34.90 mmol·kg⁻¹。此外, pH 值对于塬土吸附四环素的影响较大,当溶液 pH<5 时,四环素的吸附量随着 pH 的升高而减小,当 5<pH<7 时,四环素的吸附量随着 pH 的升高而增大,当 pH>7 时,则又随着 pH 的升高而减小。

关键词:四环素;磷;塬土;吸附

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)12-2397-05

Effect of Phosphorus on the Tetracycline Adsorption by Loess Soils

LIU Ting^{1,2}, WU Kun³, YUE Hai-ying¹

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 3.School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The effects of phosphate on the adsorption of tetracycline by loess soil under the combined contaminated conditions were investigated in this study. The results showed that the existence of phosphate could reduce the adsorption capacity of tetracycline by loess soil. Meanwhile, the adsorption rate of tetracycline by the loess soil increased. Under the conditions of pH=7 and T=25 °C, the adsorption isotherm data of tetracycline by the loess soil was better fitted to the Langmuir model. In addition, the adsorption capacities of tetracycline were determined to be 37.66 mmol·kg⁻¹ and 34.90 mmol·kg⁻¹ under the individual and the combined contaminated conditions, respectively. Solution pH had obvious effects on the tetracycline adsorption by the loess soil. The adsorption capacity of tetracycline decreased with solution pH increasing in the pH range of 3~5, and it was elevated as pH increased from 5 to 7. Moreover, the tetracycline adsorption capacity was reduced again when pH increased from 7 to 10.

Keywords: tetracycline; phosphorus; loess soils; adsorption

在我国,四环素类抗生素已经成为畜禽饲养业中使用量最大的抗生素^[1]。动物消化道对四环素类抗生素的吸收能力很弱,抗生素大部分都通过粪尿的形式排出动物体外^[2],然后进入生态环境。因此,畜禽粪有机肥在土壤上的大量施用直接导致了农田土壤的四

环素类抗生素污染^[3-5],并间接造成地表水、地下水乃至整个生态系统的污染^[6-7],污染程度不容忽视。

抗生素进入环境后,一般会经过吸附、水解、光解和微生物降解等一系列迁移转化过程,这些过程直接影响抗生素在环境中的生态毒性。其中,吸附是抗生素在环境中迁移转化的重要过程,吸附过程直接反映了抗生素与土壤的相互作用,并可据此预测抗生素对环境的影响程度^[8]。因此,抗生素在土壤及粘土矿物中的吸附规律是当前国际上研究热点之一^[9-10]。从研究现状可以看出,国内外有关抗生素迁移转化的研究对象基本是以单一污染为主,研究方法分为静态吸附实

收稿日期:2012-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51108377);中央高校基本科研业务费专项资金项目(QN2009037)

作者简介:刘 婷(1982—),女,陕西西安人,博士研究生,讲师,主要从事抗生素在环境中的行为研究。

E-mail:liuting8206@yahoo.cn

验^[11]和田间试验^[12]。但实际污染多为多种污染物所形成的复合污染,具有伴生性和综合性。

近几十年来,随着磷肥的大量施用,导致了土壤中的磷素过饱和。据报道,我国到 1992 年已累计施入土壤化肥磷 3400 万 t,而有 1500 万 t 积累在土壤中^[13]。土壤中大量磷的存在会对四环素类抗生素在土壤中的吸附产生影响,进而影响四环素类抗生素向水体的迁移。然而,国内外目前关于磷对土壤吸附四环素类抗生素的影响规律研究鲜有报道。因此,本研究选取四环素为目标化合物,并选取磷酸根与其组成复合污染物,研究在磷共存条件下陕西关中壤土对四环素的吸附特性,为评估陕西省内由于畜禽粪有机肥的施用导致土壤抗生素污染对环境的影响及预测复合污染的环境风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土壤为天然关中壤土,采自陕西西北农林科技大学北校区校园内,均为 0~20 cm 土层样品,经风干磨细后过 60 目筛备用。其中供试土壤理化性质见表 1。

1.2 化学试剂

盐酸四环素(纯度 96%),北京精科宏达生物有限公司进口分装;乙腈 HPLC 级,其他试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水,HCl 和 KOH 调解反应溶液的 pH 值。

1.3 检测方法

四环素检测采用 HPLC(Waters 600)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。

1.4 实验方法

1.4.1 动力学吸附实验

进行动力学吸附实验之前,对壤土中微生物对四环素的降解作用进行了对比研究。分别设计两组实验,一组添加 5 mg·L⁻¹ 的生物抑制剂 HgCl₂,以抑制四环素的生物降解;另一组未添加 HgCl₂。实验结果显示,两组实验数据的误差小于 5%。可见壤土中微生物对四环素

的降解作用微弱,故在后续实验中均未予考虑。

将 2 个 2 L 烧杯置于磁力搅拌器上,分别加入 1.5 L 的浓度为 0.12 mmol·L⁻¹ 的四环素溶液和四环素+磷酸二氢钾混合溶液(溶液背景离子均为 0.01 mol·L⁻¹ KCl),混合溶液四环素和磷的浓度分别为 0.12 mmol·L⁻¹ 和 31 mg·L⁻¹。向溶液中加入土壤样品,浓度为 5 g·L⁻¹,溶液 pH 为 7.0。间隔一定时间取样,样品于 4000 r·min⁻¹ 离心分离 10 min,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤,在滤液中加入一滴 6 mol·L⁻¹ HCl,使其 pH 值降至 2~3,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壤土对四环素的吸附量,绘制吸附动力学曲线。

1.4.2 等温吸附实验

采用批吸附实验方法,称取 0.20 g 土壤样品于一系列 50 mL 离心管中,加入 40 mL 不同浓度的四环素溶液(0.03~0.2 mmol·L⁻¹),溶液离子强度均为 0.01 mol·L⁻¹ KCl,调节 pH 为 7.0,密封后,将各离心管置于恒温振荡器中避光振荡 24 h(25±1 ℃,160 r·min⁻¹),取样测定,操作方法同 1.3.1,绘制吸附等温线。

1.4.3 pH 对吸附的影响

称取 0.20 g 土壤样品于一系列 50 mL 离心管中,加入 40 mL 0.1 mmol·L⁻¹ 的四环素溶液(背景离子为 0.01 mol·L⁻¹ KCl),分别调节溶液 pH 值为 3、4、5、6、7、8、9、10,将各离心管密封后置于恒温振荡器中避光振荡 24 h(25±1 ℃,160 r·min⁻¹),取样测定,操作方法同 1.3.1。

2 结果与讨论

2.1 磷对壤土吸附四环素动力学的影响

在 25 ℃ 的条件下讨论了壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷的动力学过程,并使用准一级方程和准二级方程对吸附动力学数据进行了拟合,如图 1 所示。两种吸附动力学方程分别如下^[14-15]:

$$\text{准一级动力学方程: } q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2)$$

式中: t 为吸附反应时间(h); q_e (mmol·kg⁻¹) 和 q_t

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physiochemical properties of loess soil

土类	粒度分布/%			土壤 pH ^[20]	有机质/ mg·g ⁻¹	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	比表面积/ m ² ·g ⁻¹
	砂粒(0.02~2 mm)	粉粒(0.002~0.02 mm)	黏粒(<0.002 mm)				
壤土	70.4	26.2	3.4	8.5	11.7	6.1	19.09

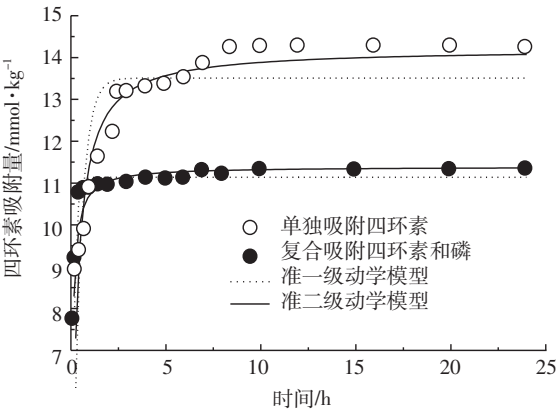


图 1 磷对壤土吸附四环素动力学影响

Figure 1 Adsorption kinetics of tetracycline onto the loess soil in the absence or presence of P

(mmol·kg⁻¹) 分别为吸附平衡与任意时间 t 时的吸附量; k_1 (h⁻¹), k_2 (kg·mmol⁻¹·h⁻¹)分别为两个动力学模型的反应速率常数。拟合后计算得到的各参数如表 2 所示。

从表 2 可见,在磷与四环素同时存在的复合污染条件下,壤土对四环素的吸附量比单独污染条件下壤土对四环素的吸附量有所降低(反应 24 h 后四环素吸附量由 14.24 mmol·kg⁻¹ 降至 11.35 mmol·kg⁻¹),即磷的存在抑制了壤土对四环素的吸附,从而加强了四环素的迁移性。这是由于磷酸根离子带负电荷,随着溶液中磷浓度的增加,磷与四环素之间的竞争吸附逐渐增强,降低了四环素的吸附量^[16]。

为了进一步认识吸附动力学过程,我们将动力学数据用外扩散模型进行了拟合,如图 2 所示,外扩散模型方程如下^[17]:

$$q_t=k_d t^{0.5}+C \tag{3}$$

式中: t 为吸附反应时间(h); q_t (mmol·kg⁻¹)任意时间 t 时的吸附量; k_d (mmol·kg⁻¹·h^{-0.5})为动力学模型的反应速率常数。

从图 2 可以看出,不论在单一污染条件还是复合污染条件下,壤土对四环素的吸附过程均可分为两个阶段。单独吸附四环素时, $t=0\sim2.5$ h 为瞬间吸附阶段, $t=2.5\sim24$ h 为逐渐吸附及平衡阶段;同时吸附四

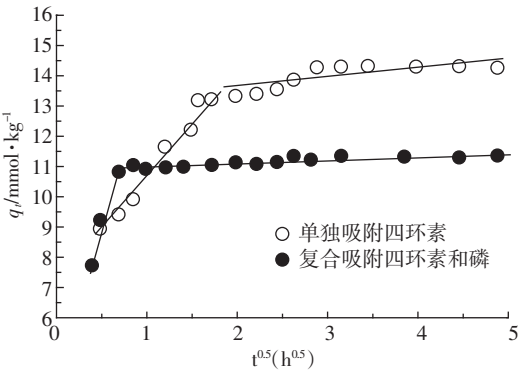


图 2 壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷时四环素吸附量随接触时间平方根值的变化规律

Figure 2 Effects of the square root value of contact time on the amounts of TC adsorption onto loess soil in the absence or presence of P

环素及磷时, $t=0\sim0.5$ h 为瞬间吸附阶段, $t=0.5\sim24$ h 为逐渐吸附及平衡阶段。由此可以看出,虽然磷的存在降低了壤土对四环素的吸附量,但提高了壤土对四环素的吸附速率。

2.2 磷对壤土吸附四环素等温线的影响

在 25 ℃,pH=7 的条件下研究了壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷时的等温线。本研究采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对数据进行拟合,如图 3 所示。Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别如下:

Langmuir 方程:
$$q=\frac{q_m b C_e}{1+b C_e} \tag{4}$$

Freundlich 方程:
$$\lg q=\frac{1}{n} \lg C_e+\lg K_F \tag{5}$$

式中: C_e 为吸附平衡后的溶液四环素浓度(mmol·L⁻¹); q 为吸附平衡后吸附剂对目标物的吸附量(mmol·kg⁻¹); q_m 为吸附剂对目标物的最大吸附量 (mmol·kg⁻¹); K_F 为与吸附能力相关的常数(mmol·kg⁻¹); b 为与吸附能相关的常数(M⁻¹); n 也为与吸附能相关的常数。

由表 3 可以看出,对于单一及复合污染条件下,Langmuir 模型和 Freundlich 模型均可较好的拟合四环素的等温线数据,由 R^2 值可以看出,Langmuir 模型的拟合效果更佳,这与已有的一些研究结果相类似。Raquela 等^[18]研究表明土霉素在含铁氧化物(针铁矿

表 2 壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷时吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters for tetracycline adsorption on loess soil in the absence or presence of P

项目	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k_1(\text{h}^{-1})$	R^2	$q/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k_2(\text{kg}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{h})^{-1})$	R^2
单独吸附	13.51	2.41	0.65	14.21	0.296	0.90
复合吸附	11.14	7.02	0.97	11.39	1.39	0.93

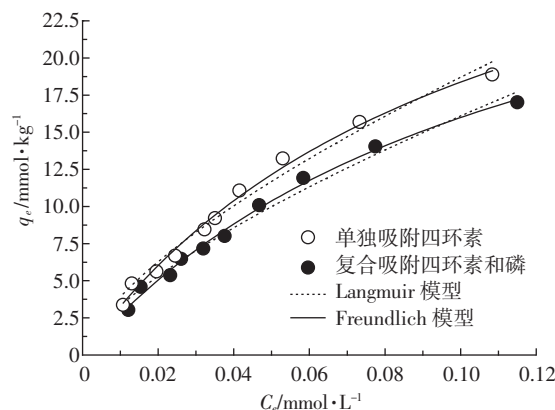


图 3 磷对壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷时吸附四环素的等温线特征的影响

Figure 3 Adsorption isotherms of TC onto the loess soil in the absence or presence of P

和赤铁矿)上的吸附等温线符合 Langmuir 方程,四环素类抗生素在钠饱和的蒙脱石、伊利石上的吸附等温线同样符合 Langmuir 方程^[19]。而磷的存在并未改变壤土对四环素的吸附等温线类型。用 Langmuir 方程计算可得单一及复合污染条件下四环素在壤土上的最大吸附量 (q_{max}) 分别为 $37.66 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $34.90 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可见磷的存在降低了壤土对四环素的最大吸附量。

2.3 pH 及磷对壤土吸附四环素影响

考察 pH 为 3 至 10 时,四环素在单一及复合污染条件下壤土对四环素的吸附效果。从图 4 可以看出,pH 值对于壤土吸附四环素的影响显著。当溶液的 $\text{pH} < 5$ 时,四环素的吸附量随着 pH 的升高而减小;当 $5 < \text{pH} < 7$,四环素的吸附量随着 pH 的升高而增加;当 $\text{pH} > 7$,则又随着 pH 的升高而减小。此结果与四环素在蒙脱石上吸附的结果相类似^[20]。Figueroa^[21]和 Sassman^[22]的研究表明四环素在蒙脱石上的吸附主要是由于 H^+ 和 Na^+ 的阳离子交换反应。另外,Sithole 和 Guy^[23]提出了四环素与粘土相互作用的三种假设:(1)通过矿物表面和四环素胺基的质子化而发生的离子交换反应;(2)粘土表面的二价阳离子或氢离子与四环素发生的络合反应;(3)粘土边缘暴露的铝离子与四

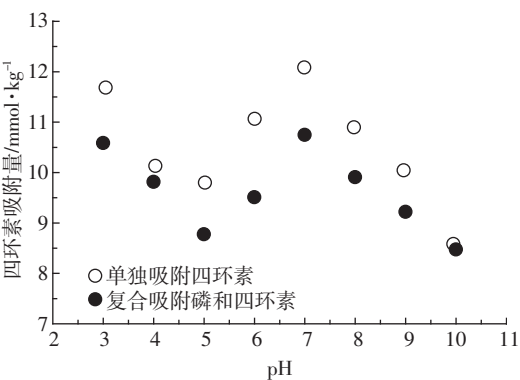


图 4 pH 对壤土在单一及复合污染条件下吸附四环素的影响
Figure 4 Effects of pH on the adsorption of TC onto the loess soil in the absence or presence of P

素的交互作用。前期实验结果表明壤土是由多种粘土矿物质所组成,包括高岭石,伊利石,方解石,石英和针铁矿等^[24]。因此,壤土对四环素的吸附过程也有着以上提到的各种反应。

另外,从图4 还可以看出,磷的加入降低了壤土对四环素的吸附,可能是由于在溶液中,磷的主要存在形态为 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ,它们在土壤表面与四环素竞争吸附位点,从而抑制了四环素在土壤表面的吸附。

3 结论

(1)单一及复合(与磷共存)污染条件下,壤土对四环素的吸附过程均可分为两个阶段,磷的存在增大了壤土对四环素的吸附速率,但降低了壤土对四环素的吸附量。

(2)25 ℃,pH=7 的条件下,壤土对四环素的吸附行为较符合 Langmuir 模型,磷的存在使得壤土对四环素的最大吸附量由 $37.66 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $34.90 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3)pH 值对于壤土吸附四环素的影响显著,当溶液 $\text{pH} < 5$ 时,四环素的吸附量随着 pH 的升高而减小,当 $5 < \text{pH} < 7$,四环素的吸附量随着 pH 的升高而增加,当 $\text{pH} > 7$,则又随着 pH 的升高而减小,表明壤土对四环素的吸附过程存在多种反应。在 $\text{pH}=3\sim 10$ 范围内,

表 3 壤土单独吸附四环素及同时吸附四环素和磷时的吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters for the tetracycline adsorption on the loess soil in the absence or presence of P

项目	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	$q_e / \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$b (\text{M}^{-1})$	R^2	$K_f / \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	n	R^2
单独吸附	37.66	9.53	0.99	89.09	0.68	0.98
复合吸附	34.90	8.45	0.99	78.53	0.69	0.98

磷的存在均会抑制壤土对四环素的吸附。

参考文献:

- [1] 陈育枝, 张元元, 袁希平, 等. 动物四环素类抗生素现状及前景[J]. 兽药, 2006, 11(3): 16-17.
CHEN Yu-zhi, ZHANG Yuan-yuan, YUAN Xi-ping, et al. Current situation and prospect of animal tetracycline antibiotics[J]. *Veterinary Pharmaceuticals & Feed Additives*, 2006, 11(3): 16-17.
- [2] Halling-Sorensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 40: 451-460.
- [3] Jacobsen A M, Halling-Sorensen B, Ingerslev F, et al. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurized liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038: 157-170.
- [4] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 725-759.
- [5] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1762-1766.
LI Yan-wen, MO Ce-hui, ZHAO Na, et al. Investigation of sulfonamides and tetracyclines antibiotics in soils from various vegetable fields[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6): 1762-1766.
- [6] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化[J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2458-2462.
XU Wei-hai, ZHANG Gan, ZOU Shi-chun, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2458-2462.
- [7] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Water Research*, 2001, 120(1): 30-40.
- [8] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35: 3397-3406.
- [9] Chang P H, Li Z H, Jiang W T, et al. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1): 27-36.
- [10] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(19): 7452-7459.
- [11] Allaire S E, Castillo J D, Juneau V. Sorption kinetics of chlortetracycline and tylosin on sandy loam and heavy clay soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35: 969-972.
- [12] Boxall A B A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1-2): 19-28.
- [13] 陈怀满, 郑春荣. 复合污染与交互作用研究: 农业环境保护中研究的热点和难点[J]. 农业环境保护, 2002, 21(2): 192.
CHEN Huai-man, ZHEN Chun-rong. Study on interaction of compound pollution-hotspot and difficulty of agricultural environment protection research[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(2): 192.
- [14] Stahl R S, James B R. Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55(5): 1287-1290.
- [15] Bouzid J, Elouear Z, Ksibi M, et al. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 838-845.
- [16] Wang Y J, Sun R J, Xiao A Y, et al. Phosphate affects the adsorption of tetracycline on two soils with different characteristics[J]. *Geoderma*, 2010, 156: 237-242.
- [17] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2): 115-124.
- [18] Raquela A F, Allisonleonard A M. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39: 6664-6671.
- [19] Raquela A F, Allisonleonard A M. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38: 476-483.
- [20] Wang Y J, Jia D A, Sun R J, et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42(9): 3254-3259.
- [21] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(2): 476-483.
- [22] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(19): 7452-7459.
- [23] Sithole B B, Guy R D. Models for tetracycline in aquatic environments[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 1987, 32(3): 303-314.
- [24] Liu T, Kang J, Yu L, et al. Interaction between tetracycline and loess soil in aqueous solution[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, 20(12): 3166-3172.