

doi:10.7515/JEE201505008

土霉素和金霉素在土壤中的吸附-解吸行为

李鑫, 王东升, 张婷

(辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 选择黑土和褐土两种典型东北地区土壤为吸附体, 采用批平衡实验的方法, 研究了四环素类抗生素 (TCs) —— 土霉素 (OTC) 和金霉素 (CTC) 在褐土和黑土的吸附和解吸行为。结果表明: OTC 和 CTC 都表现出较强的吸附性, 且 TCs 在黑土上的吸附效果优于褐土。TCs 在褐土和黑土上的吸附等温线均能较好地与 Freundlich 和 Langmuir 吸附方程相拟合, 且 Freundlich 方程 ($R^2=0.994$) 拟合效果优于 Langmuir 方程 ($R^2=0.989$)。四环素类抗生素的吸附过程是一个由迅速扩散和缓慢扩散组成的双速过程。CTC 在褐土和黑土中属于“L型”等温吸附线; OTC 在褐土和黑土中属于“S型”等温吸附线, 表现出“协同吸附”的特点。OTC 在黑土中吸附速率最快, 解吸性最好, 所以在黑土中具有更强的迁移性, 对环境存在着更大的潜在威胁。

关键词: 四环素类抗生素; 吸附; 解吸; 褐土; 黑土

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2015)05-0317-06

Adsorption-desorption behavior of oxytetracycline (OTC) and chlortetracycline (CTC)

LI Xin, WANG Dong-sheng, ZHANG Ting

(College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Choosing two typical northeast soil — cinnamon soil and black soil as tetracycline antibiotics adsorbents, using OECD Guideline batch equilibrium method to study adsorption-desorption behavior and thermodynamics behavior of two kinds of tetracycline antibiotics (OTC and CTC) in cinnamon soil and black soil. The results show that OTC and CTC exhibited high adsorption rates. By comparing the size of adsorption quantity, TCs in black soil is better than that of in cinnamon soil. Tetracycline antibiotics adsorption isotherms in cinnamon soil and black soil are consistent with the Freundlich equation model and Langmuir equation model. The Freundlich equation is superior to the Langmuir equation. The adsorption process of antibiotics is a double speed process that has fast diffusion and slow diffusion. Tetracycline antibiotics adsorption isotherms resemble the linear curves according to adsorption strength ($1/n$). Oxytetracycline in soil belongs to "S" type, isothermal adsorption and adsorption of chlortetracycline "L" isothermal adsorption. OTC has the bigger adsorption in the two soils and the faster desorption rate. Along with the antibiotic substances gradually accumulated in the soil environment, the harm of soil ecological to environment would grow.

Key words: tetracycline antibiotics; adsorption; desorption; cinnamon soil; black soil

兽医抗生素长期以来一直用于治疗和保护动物的健康, 作为饲料添加剂促进动物生长。抗

生素不仅使用量大, 而且体内代谢率低 (10% ~ 40%), 大部分以母体的形式随粪便和尿液排出体

收稿日期: 2015-06-28

通讯作者: 李鑫, E-mail: lixin366@qq.com

外, 并通过不同途径进入土壤水环境。我国是畜禽养殖的大国, 因而畜禽粪便产出量十分巨大。四环素类抗生素 (Tetracycline antibiotics, TCs) 在中国兽药的生产和使用量方面位居首位, 其中土霉素 (OTC) 和金霉素 (CTC) 应用最为广泛。

已有抗生素的研究, 主要集中在对单一抗生素在一种土壤上的检测、吸附、解吸行为, 还有有机质含量, pH 值、重金属、阳离子浓度与类型等对抗生素的吸附、解吸的影响上, 缺乏抗生素与土壤之间的对比研究 (Thiele-Bruhn and Beck, 2005; 高峰等, 2013; 王东升等, 2014)。东北地区是中国主要的粮食产区, 许多地区为了保持产量在土壤中施用了大量的有机肥, 抗生素的土壤污染问题不容忽视。土壤对抗生素的吸附、解吸是影响其在土壤环境中迁移、滞留和转化的主要因素, 是控制兽药进入环境行为的重要过程 (薛爱芳, 2011)。鉴于此, 本文以土霉素 (OTC) 和金霉素 (CTC) 为代表, 以东北地区的两种典型土壤为试验土壤, 采用批平衡试验的方法, 研究两种四环素类抗生素在褐土和黑土中的吸附和解

吸特征, 以期系统地研究四环素类抗生素在土壤中的吸附、解吸机理, 为防止抗生素扩散对环境污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土霉素和金霉素均购自大连容海生物科技有限公司, 药品含量均为 99.0%。乙腈为色谱级试剂, 其他化学试剂均使用分析纯。本研究所用到的四环素类抗生素的化学结构式和基本性质见图 1 和表 1 (梁兰, 2014)。

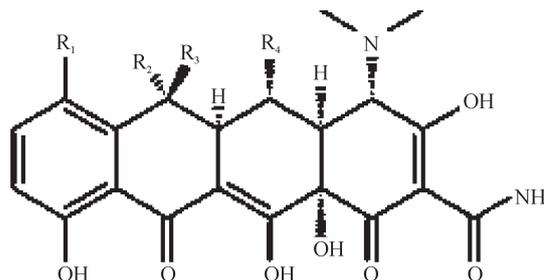


图 1 四环素类抗生素 (TCs) 结构分子式
Fig.1 The molecular structure of tetracyclines antibiotic

表 1 四环素类抗生素基本性质
Tab.1 Basic properties of tetracyclines antibiotic

四环素类抗生素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	分子式	分子量	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
土霉素 (OTC)	H	CH ₃	OH	H	C ₂₂ H ₂₄ O ₈ N ₂	444.4	3.30	7.68	9.30
金霉素 (CTC)	Cl	CH ₃	OH	H	C ₂₂ H ₂₃ O ₈ N ₂ Cl	478.7	3.30	7.44	9.27

供试土壤样品分别为采自黑龙江省齐齐哈尔市的黑土, 辽宁省阜新的褐土, 取 0~20 cm 的耕作层土壤作为土壤样品, 经检测土样中不含有任何 TCs, 将两种土样自然风干, 过 60 目筛备用。供试土壤理化性质见表 2。

表 2 供试土壤理化性质
Tab.2 Physiochemical properties of the two tested soils

土壤类型	pH	有机质 (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (cmol·kg ⁻¹)	颗粒组成		
				砂粒 (%)	粉粒 (%)	粘粒 (%)
褐土	6.78	27.73	17.80	7.30	59.20	33.50
黑土	7.12	46.33	28.20	6.10	65.30	28.60

1.2 研究方法

1.2.1 接触时间对抗生素吸附的影响

吸附实验采用 OECD Guideline (GB/T 21851—2008) 批量平衡法。分别称取褐土和黑土的土壤各 1.0 g (精确至 0.9995~1.0005 g) 于 50 mL 离心管中, 在离心管中加入 25 mL 浓度为 20.0 mg·L⁻¹ 的抗生素

TCs 测定的高效液相色谱仪 (HPLC) 条件: Waters Alliance 高效液相色谱仪, 配置 2996 紫外检测器。流动相 A 为色谱纯乙腈, B 为 0.01 mol·L⁻¹ 草酸水溶液, 比例为 A:B=25:75, 每个样品运行 10 min。该色谱条件下, CTC 为 4.40 min, OTC 为 5.36 min。

溶液 (用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液配制), 分别在第 5 min、10 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、7 h、12 h、24 h、36 h 取样, 3800 r·min⁻¹ 下离心 10 min, 取上清液, 用 0.45 μm 水系滤膜过滤杂质。避免 TCs 在水相中降解, 再滴入一滴 6 mol·L⁻¹ 盐酸, 用液相色谱测定抗生素含量。

1.2.2 抗生素的吸附、解吸试验

参照上述方法进行吸附试验, 抗生素浓度设 5 个梯度, 分别为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中不含抗生素的土壤作为一个空白对照。用吸附前后溶液中四环素类抗生素浓度之差作为褐土和黑土对抗生素的吸附量, 以上操作均做 3 个重复。

将上述试验样品离心后, 弃去上清液, 之后加入 25 mL 的 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液, 继续振荡 24 h 至解吸平衡后, 同上操作。用解吸前后溶液中土霉素和金霉素的浓度之差作为抗生素在褐土和黑土中的解吸量。利用三种典型的等温吸附模型将土霉素和金霉素在褐土和黑土中的吸附、解吸进行拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 TCs 在土壤中的吸附过程

四环素类抗生素在褐土和黑土上的吸附过程如图 2 和图 3 所示。由图可知, 四环素类抗生素吸附分为两个过程, 即快速反应过程和慢速平衡过程。在抗生素被吸附的整个过程中, 开始时溶液中四环素类抗生素被土壤大量吸附, 为抗生素吸附的快速扩散过程, 可在一个小时之内完成, 达到吸附总量的 90.0% 以上, 之后溶液中抗生素的比例变化趋于平缓, 一定时间吸附达到饱和, 抗生素的总吸附量不再增加。当吸附时间为 24 h 时, 抗生素的吸附已基本维持平衡, 所以将四环素类抗生素吸附时间定为 24 h 。快速扩散过程可以认为是溶质分子首先附着在土壤细小颗粒表面, 沿着扩散阻力最小的径向方向运动, 之后受到狭窄孔径的巨大阻力, 逐渐转变为慢速吸附 (林大仪, 2000; Juttar and Davida, 2007; 齐会勉等, 2009)。随着抗生素吸附时间的不断增加, 四环素类抗生素分子逐渐占据大量土壤颗粒表面, 逐渐减弱的颗粒表面剩余力使得抗生素吸附行为的进行推力逐渐减弱, 致使吸附趋于平衡。当土粒的全部吸附点位都被四环素类抗生素占据时, 抗生素的吸附就达到了饱和。

对比四环素类抗生素在褐土和黑土上的吸附, OTC 和 CTC 都表现出较好的吸附效果。其中, 对于同一种土壤而言, OTC 的吸附效果要高于 CTC, 可能与 OTC 自身的结构性质差异有关。对

于同一种抗生素而言, 黑土的吸附效果要优于褐土。因为 CTC 和 OTC 土壤吸附与土壤粘粒含量有关, 土壤有机质、土壤 pH 值等也是影响 CTC 和 OTC 土壤吸附的重要因素。黑土和褐土的 pH 相近, 但是黑土丰富的有机质和粘粒含量为土霉素和金霉素提供了更多的吸附点位, 促进了抗生素的吸附。CTC 在黑土中最终平衡量为 $477.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、褐土中为 $469.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; OTC 在黑土中最终平衡量为 $486.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、褐土中为 $476.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

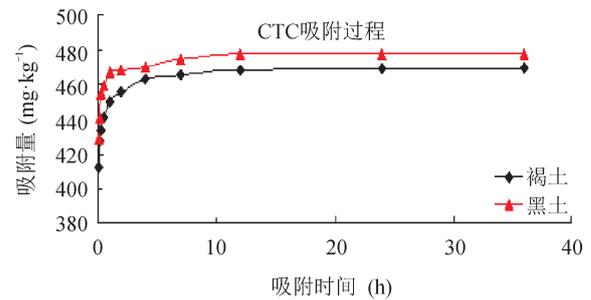


图 2 CTC 吸附过程
Fig.2 The adsorption process of CTC

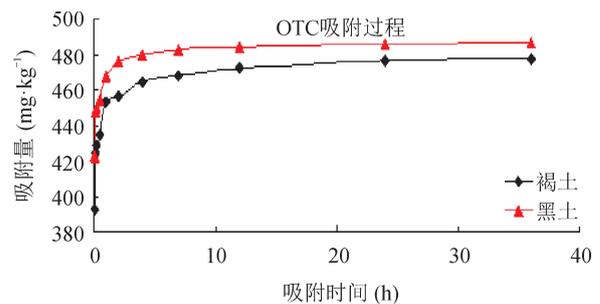


图 3 OTC 吸附过程
Fig.3 The adsorption process of OTC

2.2 TCs 在土壤中的等温吸附行为

抗生素在褐土和黑土中的吸附如图 4 和图 5 所示。由图可见, 随着 CTC 和 OTC 加入浓度的增加, 褐土和黑土对抗生素的吸附量也不断增加, 采用 Freundlich 模型、Langmuir 模型和线性模型分别对 CTC 和 OTC 在褐土和黑土中的吸附等温线进行定量描述, 结果见表 3。

模型中, C_s 为单位质量土壤对 CTC/OTC 吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), C_e 为平衡溶液中 CTC/OTC 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Freundlich 方程中 K_f 为吸附常数, 代表吸附容量。在解吸方程式中, 以 K_{des} 代替 K_f ; $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。Langmuir 模型中, q_e 等同于 Freundlich 的

C_s , K_L 是表示吸附表面强度的常数, Q_m 则为 CTC/OTC 的单分子层吸附时的最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

式 (3) 中, K_d 为线性吸附模型的吸附参数 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$) (鲍艳宇, 2008)。

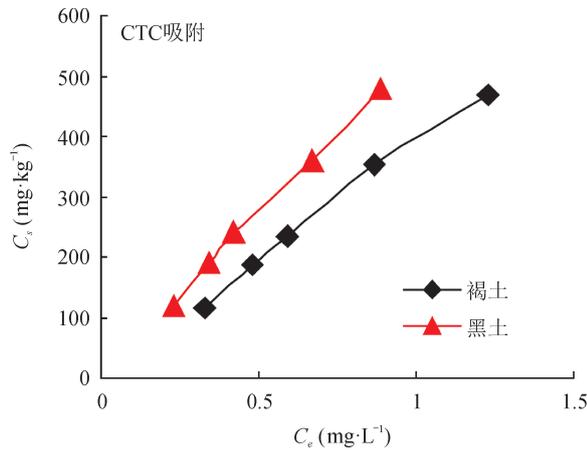


图4 CTC 吸附等温线

Fig.4 The adsorption isotherm of CTC

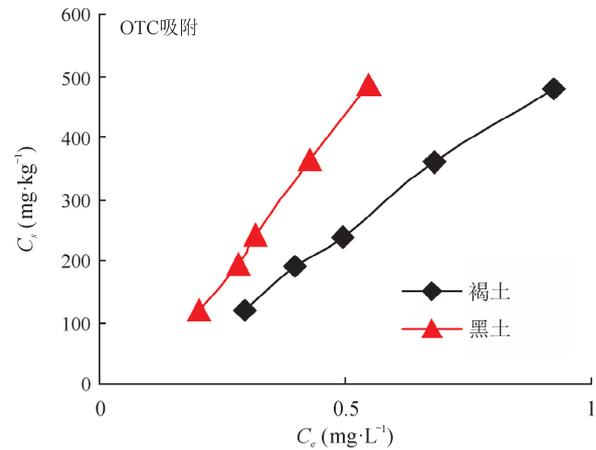


图5 OTC 吸附等温线

Fig.5 The adsorption isotherm of OTC

表3 TCs 吸附模型参数

Tab.3 Parameters of the TCs adsorption models fitted

土壤	药品	Freundlich 模型 $\lg C_s = \lg K_f + 1/n \times \lg C_e$			Langmuir 模型 $1/C_s = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m C_e)$			线性模型 $\lg K_d = \lg(C_s/C_e)$	
		$\lg K_f$	$1/n$	R^2	Q_m	K_L	R^2	$\lg K_d$	R^2
褐土	CTC	2.597	0.903	0.994	909.091	0.393	0.981	2.586	0.967
	OTC	2.94	1.218	0.991	2000.000	0.172	0.993	2.678	0.933
黑土	CTC	2.737	0.932	0.995	3428.280	0.138	0.989	2.736	0.973
	OTC	3.176	1.327	0.996	5000.000	0.105	0.993	2.873	0.945
平均				0.994			0.989		0.955

从试验得到的等温吸附方程拟合 (表3中 R^2 值) 可以看出, 以 Freundlich 方程的拟合效果最佳, 平均拟合系数为 0.994, 其次是 Langmuir 模型, 平均为 0.989, 拟合效果均达到了极显著相关。线性模型拟合系数为 0.955, 为显著相关。对比褐土和黑土对两种抗生素吸附常数 $\lg K_f$ 可以发现, CTC 和 OTC 在黑土中的吸附系数最大, 分别为 2.737 和 3.076。在褐土中的吸附系数较低, 分别为 2.597 和 2.740。由 Langmuir 方程中最大吸附量 Q_m 可见, 两种抗生素均在黑土中达到最大的理论饱和吸附量, 和 Freundlich 方程中 K_f 所得结论一致。

吸附等温线的形状能定性描述污染物的吸附过程。褐土和黑土对抗生素的吸附强度 ($1/n$) 在 0.903~1.327, 同一种土壤对两种四环素类抗生素的吸附强度 ($1/n$) 经方差分析显示, 达到了显著差异水平 ($P < 0.05$)。根据吸附强度 ($1/n$) 与吸附

等温线形状的关系可知 (Tang et al, 2004; Cheng et al, 2007), CTC 在褐土和黑土中的 $1/n < 1$, 属于“L 型”等温吸附线, 即在一定浓度范围内, 土壤对抗生素的吸附比例随着抗生素浓度的增加而减少。OTC 在褐土和黑土中的 $1/n > 1$, 属于“S 型”等温吸附线, 表现出“协同吸附”的特点, 即在一定浓度范围内, 抗生素被吸附的比例会随着抗生素浓度的增加而增大。

2.3 TCs 在土壤中的等温解吸行为

金霉素和土霉素在褐土和黑土中的解吸等温线如图 6 和图 7 所示。结合表 4 可以发现, CTC 和 OTC 在土壤中的吸附还是以 Freundlich 模型拟合效果最好 (平均 $R^2 = 0.995$), 其次是 Langmuir 模型 (平均 $R^2 = 0.990$), 而线性模型拟合效果最差 (平均 $R^2 = 0.968$)。CTC 和 OTC 在黑土和褐土上的解吸行为的拟合效果与吸附模型一致。

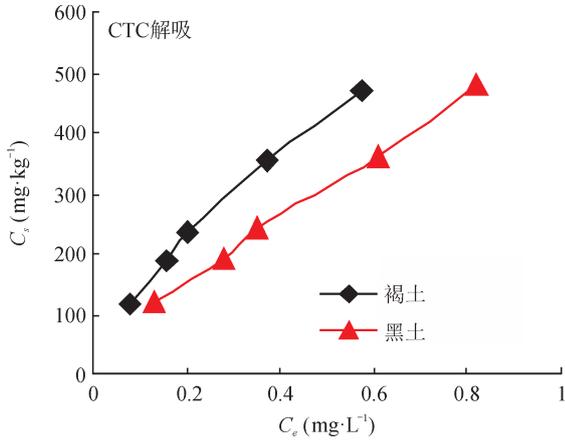


图 6 CTC 解吸过程等温线
Fig.6 The desorption isotherms of CTC

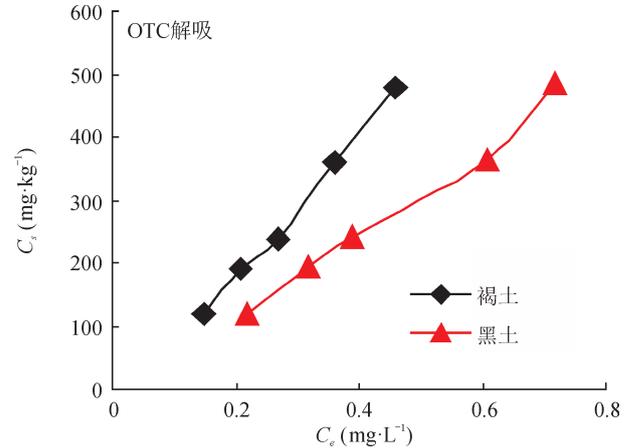


图 7 OTC 解吸过程等温线
Fig.7 The desorption isotherms of OTC

表 4 TCs 在三种质地土壤中的解吸参数模型

Tab.4 Parameters of the TCs desorption models fitted in three different texture soil

土壤	药品	Freundlich 模型			Langmuir 模型			线性模型	
		$\lg C_s = \lg K_{des} + 1/n \times \lg C_e$			$1/C_s = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m C_e)$			$\lg K_d = \lg(C_s/C_e)$	
		$\lg K_{des}$	$1/n$	R^2	$1/Q_m$	K_L	R^2	$\lg K_d$	R^2
褐土	CTC	1.948	0.706	0.998	769.231	2.167	0.993	3.040	0.957
	OTC	2.127	1.237	0.996	909.091	0.786	0.993	2.962	0.977
黑土	CTC	1.724	0.752	0.993	869.231	1.444	0.980	2.833	0.954
	OTC	1.865	1.131	0.993	1428.571	0.368	0.993	2.783	0.983
平均				0.995			0.990		0.968

对于抗生素在不同土壤中的解吸行为均存在明显的滞后现象, Pusino et al (2004) 定义了滞后系数 (H):

$$H = N_{ads} / N_{des}$$

N_{ads} 和 N_{des} 分别为吸附和解吸 Freundlich 方程中的指数, 当 $H=1$ 时, 说明吸附和解吸基本上是可逆的。

由表 5 可知, CTC、OTC 在褐土和黑土中的解吸滞后系数均大于 1, 表明四环素类抗生素在褐土和黑土中有部分是不可逆的, 其中抗生素在黑土中的滞后系数要大于褐土, OTC 比 CTC 具有更高的滞后系数, 所以 OTC 在黑土中会有更长久的滞留, 因而对土壤环境存在着更大的威胁。

表 5 TCs 在三种质地土壤中的解吸滞后常数 (HI)

Tab.5 Desorption hysteresis constant (HI) for TCs in three different texture soil

土壤	CTC			OTC			平均 H
	N_{ads}	N_{des}	H	N_{ads}	N_{des}	H	
褐土	2.597	1.948	1.333	2.94	2.127	1.382	1.358
黑土	2.737	1.724	1.588	3.176	1.865	1.703	1.646
平均 H		1.461			1.543		1.502

3 结论

TCs 在褐土和黑土上的吸附为双速率过程, 即快速反应过程和慢速平衡过程。CTC 和 OTC 在黑土上的吸附效果均要优于褐土。两种抗生素在同种土壤条件下, 吸附量大小均为: OTC>CTC, 其中

OTC 在黑土上的吸附量最大, 为 $486.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。TCs 在褐土和黑土上的等温吸附在 Freundlich 模型、Langmuir 模型和线性模型中均表现出良好的相关性, 其中以 Freundlich 模型对 TCs 吸附、解吸的拟合效果最佳。TCs 在褐土和黑土上的吸附强度 ($1/n$)

具有显著差异, CTC 在褐土和黑土中属于“L 型”等温吸附线; OTC 在褐土和黑土中的属于“S 型”等温吸附线, 表现出“协同吸附”的特点。OTC 在黑土中吸附速率最快, 解吸性最好, 所以在黑土中具有更强的迁移性, 对环境存在着更大的潜在威胁。

参考文献

- 鲍艳宇. 2008. 四环素类抗生素在土壤中的环境行为及生态毒性研究 [D]. 天津: 南开大学. [Bao Y Y. 2008. Environmental behavior and eco-toxicity of tetracycline antibiotics in soils [D]. Tianjin: Nankai University.]
- 高 锋, 杨朝晖, 李 晨, 等. 2013. 土霉素在 4 种人工湿地基质上的吸附 - 解吸特性 [J]. *环境工程学报*, 7(5): 1683-1688. [Gao F, Yang C H, Li C, et al. 2013. Oxytetracycline on four kinds of artificial wetland substrate adsorption-desorption characteristics [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 7(5): 1683-1688.]
- 梁 兰. 2014. 金霉素在土壤 / 有机肥上的吸附及生态毒性研究 [D]. 杭州: 浙江大学. [Liang L. 2014. The adsorption and ecotoxicity of CTC on soils/manures [D] Hangzhou: Zhejiang University.]
- 林大仪. 2000. 土壤学 [M]. 北京: 中国林业出版社. [Lin D Y. 2000. Soil science [M]. Beijing: China Forestry Publishing House.]
- 齐会勉, 吕 亮, 乔显亮. 2009. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展 [J]. *土壤*, 41(5): 703-708. [Qi H M, Lü L, Qian X L. 2009. Progress in sorption of antibiotics to soils [J]. *Soils*, 41(5): 703-708.]
- 王东升, 张 婷, 晁 宇. 2014. 离子强度和离子类型对土霉素在草甸土中被吸附的影响 [J]. *生态环境学报*, 23(5): 870-875. [Wang D S, Zhang T, Chao Y. 2014. Influence of different strength and species of cation on adsorption of oxytetracycline in meadow soils [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 23(5): 870-875.]
- 薛爱芳. 2011. 土霉素在土壤胶体和矿物表面结合机制研究 [D]. 武汉: 华中农业大学. [Xue A F. 2011. The binding mechanism of oxytetracycline on soil collids and minerals [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University.]
- Cheng G, Karthikeyan K G, Samuel D S, et al. 2007. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid [J]. *Chemosphere*, 66(8): 1494-1501.
- Juttar V P, Davida L. 2007. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes [J]. *Environmental Science Technology*, 41: 1928-1933.
- Pusino A, Pinna M V, Gessa C. 2004. Azimsulfuron sorption desorption on soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(11): 3462-3466
- Tang Y L, Wang R C, Huang J F. 2004. Relations between red edge characteristics and agronomic parameters of crops [J]. *Pedosphere*, 14(4): 467-474.
- Thiele-Bruhn S, Beck I C. 2005. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass [J]. *Chemosphere*, 59(4): 457-465.