

复配修饰黏土对四环素的吸附及其应用探究

邓红艳,周繁,李文斌,赵宇航,邹媛,谢佳,张义方,朱浪
(西华师范大学环境科学与工程学院,四川 南充 637009)

摘要:分别采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和十二烷基磺酸钠(SDS)对十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰高岭土(K)进行复配修饰,以批处理法探究其对紫色土(PS)吸附四环素(TC)的影响。结果表明:TC吸附是自发、吸热和熵增的反应,各供试材料对TC的吸附均符合Langmuir模型,且相同条件下60%复配修饰效果更佳。各供试材料对TC的吸附量均随着温度和pH值的升高而增加(除PS/K_{60%BS+60%SD}外)。当温度为20℃,pH值为5,离子浓度为0.1 mol/L时,吸附量达到最大值5.64 mmol/kg~42.7 mmol/kg。

关键词:四环素;复配修饰;吸附量;高岭土;紫色土

中图分类号:X53 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-2009(2021)02-0068-04

Study on the Adsorption of Tetracycline by Composite Modified Clay and Its Application

DENG Hong-yan, ZHOU Fan, LI Wen-bin, ZHAO Yu-hang,
ZOU Yuan, XIE Jia, ZHANG Yi-fang, ZHU Lang

(College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong,
Sichuan 637009, China)

Abstract: Dodecyl dimethyl betaine (BS-12) modified kaolin (K) was modified by dodecyl trimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfonate (SDS) respectively, then was added to purple soil for adsorbing tetracycline (TC) by batch method. The results showed that the adsorption of TC was spontaneous, endothermic and entropy-increasing reactions. The adsorption of each test material was consistent with Langmuir model, and 60% of the modification had better effect under the same conditions. The adsorption of TC by all the test materials increased with the increase of temperature and pH value (except PS/K_{60%BS+60%SD}). When the temperature was 20℃, pH value was 5 and the ion concentration was 0.1 mol/L, the adsorption capacity reached a maximum which was between 5.64 mmol/kg and 42.7 mmol/kg.

Key words: Tetracycline; Composite modification; Adsorption capacity; Kaolin; Purple soil

随着畜禽养殖业的发展,大量携带抗生素的畜禽粪便被作为肥料施入土壤,进而危害土壤环境和人体健康^[1-2]。若向土壤中添加高吸附材料来增强土壤对四环素(TC)的吸附固定能力,则对于改善农田土壤环境具有一定意义。研究表明,经修饰后的材料对污染物的吸附能力强于未修饰材料^[3-8]。有学者发现用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)复配修饰红壤,对苯酚的吸附能力有所提高^[9],且采用十二烷基磺酸钠(SDS)修复污染土壤中多环芳烃

时,随着SDS浓度的升高,吸附效果增强^[10]。同时,有研究表明BS-12和SDS复合修饰膨润土对重金属和有机污染物也具有较强的吸附能力^[11-12]。

收稿日期:2019-11-21 修订日期:2021-01-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);四川省科技厅基金资助项目(2018JY0224);西华师范大学科研启动基金资助项目(17E062)

作者简介:邓红艳(1983—),女,陕西渭南人,讲师,博士,研究方向为土壤污染修复。

为了考察复配修饰黏土在实际抗生素污染土壤中的应用效果,今以 60% BS-12 修饰高岭土作为基础,分别采用阴离子表面活性剂 SDS 和阳离子表面活性剂 DTAB 对其进行复配修饰形成复合黏土,并将其加入紫色土中形成混合土样,以探索复合黏土和混合土样对 TC 的吸附特征,考察不同温度、pH 值、离子浓度等环境条件下的吸附差异,以期两性复配修饰黏土对实际有机污染土壤的改良应用提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

BS-12(分析纯),天津兴光助剂厂;SDS(分析纯),天津市鼎盛鑫化工有限公司;DTAB(分析纯),成都市科龙化工试剂厂。供试 TC(纯度为 99%),购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。供试黏土为高岭土,购于广州拓亿贸易有限公司,粒径为 3 000 目,pH 值为 6.70,阳离子交换量(CEC)为 88.69 mmol/kg,矿物质量分数 \geq 84.10%。紫色土采自西华师范大学试验田,选取典型区域以 S 布点法采集表层(0 cm ~ 25 cm)样品,土样风干后磨碎,过 100 目尼龙筛,封存备用,土样 pH 值为 8.13,CEC 为 273.22 mmol/kg,总有机碳为 18.27 g/kg。分别采用 DTAB 和 SDS 对 BS-12 修饰高岭土(K)进行二次修饰制得不同复配修饰黏土,得到复合黏土 $K_{60\% \text{ BS}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ DT}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ DT}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ SD}}$ 和 $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}}$ 。

1.2 实验设计

将复合黏土分别以质量分数 1% 的添加量加入紫色土(PS)中,形成 PS(对照)、PS/ $K_{60\% \text{ BS}}$ 、PS/ $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ DT}}$ 、PS/ $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ DT}}$ 、PS/ $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ SD}}$ 和 PS/ $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}}$ 共 6 个混合土样。分别称取 0.500 0 g 土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并用移液管加入 20 mL TC 系列溶液(0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、40.0 mg/L 和 50.0 mg/L),控制 pH 值为 5,离子浓度为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液,在 20 °C、150 r/min 条件下,恒温振荡 12 h,4 800 r/min 离心 15 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,测定上清液 TC 的质量浓度。

1.3 实验方法

TC 采用岛津 LC-20A 型高效液相色谱仪测定,Waters 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm,5 μm);检测

波长 270 nm;柱温 25 °C;进样体积 20 μL ;流动相:乙腈-0.01 mol/L 的磷酸溶液(体积比为 20:80);流量 1.0 mL/min。试剂空白校正背景吸收,按照公式(1)差减法计算各土样对 TC 的平衡吸附量 q (mmol/kg)。

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: c_0 和 c_e 分别为溶液中 TC 的初始浓度和平衡浓度,mmol/L; V 为加入 TC 溶液的体积,mL; m 为各供试土样的质量,g。

1.4 数据处理

采用 CurveExpert 1.3 拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合。采用 SPSS 23.0 统计分析软件进行试验数据显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 复合黏土和混合土样对 TC 的等温吸附特征

20 °C 条件下,复合黏土和混合土样对 TC 的吸附量均随平衡浓度的增加而增大。采用 Langmuir 模型拟合其对 TC 的吸附等温线,结果见表 1。由表 1 可知,拟合的相关性达到了极显著水平,说明复合黏土和混合土样对 TC 的吸附符合 Langmuir 模型。各复合黏土对 TC 的最大吸附量 q_m 为 5.80 mmol/kg ~ 23.7 mmol/kg,而各混合土样对 TC 的最大吸附量 q_m 为 5.64 mmol/kg ~ 42.7 mmol/kg。同一平衡浓度下,复合黏土吸附能力均表现为 $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}} > K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ DT}} > K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ SD}} > K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ DT}} > K_{60\% \text{ BS}}$ 的趋势,而各混合土样吸附能力均表现 $\text{PS}/K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}} > \text{PS}/K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ DT}} > \text{PS}/K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ SD}} > \text{PS}/K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ DT}} > \text{PS}/K_{60\% \text{ BS}} > \text{PS}$ 的趋势。 $\text{PS}/K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}}$ 对 TC 的吸附量为 PS 土样的 7.57 倍。

2.2 温度对 TC 吸附的影响

当温度为 10 °C ~ 40 °C 时,各复合黏土对 TC 的吸附量均随温度的升高而增加,表现为增温正效应。随着温度的升高, $K_{60\% \text{ BS}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ SD}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ SD}}$ 、 $K_{60\% \text{ BS}+30\% \text{ DT}}$ 和 $K_{60\% \text{ BS}+60\% \text{ DT}}$ 对 TC 的吸附量分别增加了 16.37%、14.95%、10.94%、21.10% 和 10.89%。而对于混合土样而言,其对 TC 的吸附量增幅为 5.52% ~ 21.99%。结果表明,温度升高加快了分子间的热运动,TC 与各供试材料表面的吸附点位得到充分接触,且两者为化学吸附作用,故升温有利于各复合黏土和混合土样对

表 1 Langmuir 拟合参数及热力学参数

Table 1 Langmuir fitting parameters and thermodynamic parameters

供试样品	Langmuir 模型拟合参数			表观热力学参数			
	相关系数 r	$q_m /$ ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$b /$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$)	$\Delta G_{10} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta G_{40} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S /$ [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]
$\text{K}_{60\% \text{ BS}}$	0.990 2 ^①	5.80	6.23	-4.09	-4.92	5.41	33.55
$\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ SD}}$	0.997 6 ^①	6.08	8.38	-4.18	-4.99	4.97	32.32
$\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ SD}}$	0.965 4 ^①	23.7	1.89	-7.38	-8.43	3.70	39.13
$\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ DT}}$	0.978 1 ^①	5.87	7.99	-3.86	-4.77	6.83	37.77
$\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ DT}}$	0.959 3 ^①	18.6	2.17	-6.82	-7.81	3.69	37.12
$\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS}}$	0.991 5 ^①	9.34	10.4	-5.14	-5.94	3.52	30.56
$\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ SD}}$	0.974 6 ^①	25.0	3.74	-7.50	-8.49	2.74	36.17
$\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ SD}}$	0.990 6 ^①	42.7	2.36	-8.72	-9.78	1.92	35.55
$\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ DT}}$	0.993 1 ^①	20.3	4.60	-6.95	-7.85	2.35	32.84
$\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ DT}}$	0.992 5 ^①	37.6	2.46	-8.45	-9.63	3.76	43.16
PS	0.997 0 ^①	5.64	5.06	-6.82	-4.72	7.09	38.48

①表示在 $p=0.01$ 水平上显著相关,在自由度 $f=8$, $p=0.01$ 时, $r=0.765$ 。

TC 的吸附。

由表 1 热力学参数可知,在 10 ℃ 和 40 ℃ 温度条件下,各复合黏土和混合土样吸附 TC 的表观自由能 ΔG 均 <0 ,说明吸附过程为自发过程,且在 40 ℃ 时自发能力更强 ($|\Delta G_{40}| > |\Delta G_{10}|$)。而 TC 吸附的焓变 ΔH 均为正值,表明吸附过程均为吸热反应,温度升高有利于供试土样对 TC 的吸附,这与温度变化对供试土样吸附 TC 的影响相符。各复合黏土和混合土样对 TC 的吸附熵值 ΔS 均 >0 ,说明吸附过程为熵增反应,这不仅与 TC 在不同条件下的形态变化有关,而且不同修饰剂对 TC 的吸附机制也不同。

2.3 pH 值对 TC 吸附的影响

当 pH 值为 3~7 时,各不同复合黏土对 TC 的吸附量随着 pH 值的升高表现出逐渐增加的趋势,且在 pH 值为 7 时吸附效果最好,其增加幅度在 5.52%~12.02% 之间,以 $\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ DT}}$ 增加幅度最大。虽然各混合土样对 TC 的吸附量随着 pH 值的升高基本上表现为逐渐增加,但总体增加幅度不大 (2.42%~6.18%)。pH 值的变化会影响 TC 在溶液中的存在形态,当 pH 值为 3~5 时,TC 主要以阳离子形式存在,随着 pH 值的不断增大,有利于 TC 与各供试土样之间进行离子交换吸附。而当 pH 值 >5.5 时,TC 结构中的阴离子逐渐占据优势,在一定程度上会削弱 TC 与供试土样之间的静电引力,从而使 TC 吸附量增加幅度变小。

2.4 离子浓度对 TC 吸附的影响

当离子浓度为 0.01 mol/L~0.5 mol/L 时,随

着离子浓度增加,各复合黏土(除 $\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ DT}}$ 和 $\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ DT}}$ 外)对 TC 的吸附量呈先增加后减小的趋势,其增加幅度为 0.98%~14.46%。而 $\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ DT}}$ 和 $\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ DT}}$ 对 TC 的吸附均随着离子浓度的增加而增大,其增加幅度分别为 14.46% 和 7.66%。离子浓度对各混合土样吸附 TC 有着相似的影响,除 $\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 30\% \text{ SD}}$ 和 $\text{PS}/\text{K}_{60\% \text{ BS} + 60\% \text{ DT}}$ 随着离子浓度的增加而增加以外,其余混合土样对 TC 的吸附量均表现为先增加后减小的趋势,而 PS 呈随之减小的趋势。

3 结语

研究所选紫色土为石灰性紫色土,对 TC 的吸附主要靠离子交换作用,该过程为化学(吸热)反应,吸附效果较弱。BS-12 分子结构为一个十二烷基的疏水碳链,同时含有带正电荷的己氨基和带负电的羧基亲水基团^[13]。60% CEC 的 BS-12 在高岭土表面主要以离子交换模式修饰,BS-12 正电荷与高岭土表面负电荷结合,使亲水端负电荷和疏水碳链暴露在 BS-12 高岭土表面。BS-12 高岭土对 TC 的吸附主要靠其表面修饰的 BS-12 亲水端和高岭土本身与 TC 的离子交换作用,该过程为化学吸附过程,故 BS-12 高岭土加入紫色土后,其对 TC 的化学吸附作用再次增强。SDS 可以通过疏水碳链与高岭土上 BS-12 的长碳链结合,60% BS-12 + SDS 高岭土表面以 SDS 和 BS-12 基团上的负电荷为主,对 TC 均有较强的静电引力作用,该过程为物理反应^[14],故这种复合黏土的加

入均加强了紫色土对 TC 的吸附,使吸附效应整体表现为增温正效应。DTAB 对 TC 具有较强的络合或螯合作用,该过程为化学反应^[10],当 DTAB 在高岭土表面疏水修饰后,其对 TC 的络合或螯合作用显著增强,故在紫色土中加入 60% BS + DT 修饰高岭土后,紫色土对 TC 的吸附作用增强,吸附效应均为增温正效应。

不同复配修饰黏土对 TC 均有较好的吸附效果,最大吸附量 q_m 在 5.64 mmol/kg ~ 42.7 mmol/kg 之间,添加 $K_{60\%BS+60\%SD}$ 后紫色土对 TC 的吸附量有很大提升。当温度在 10 °C ~ 40 °C 变化时,升高温度有利于各供试材料对 TC 的吸附,吸附过程均为自发、焓和熵增反应。pH 值的变化与 TC 吸附量基本呈正相关的影响。当离子浓度为 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L 时,各供试混合土样对 TC 的吸附量总体呈先增大后减小的趋势,以 0.1 mol/L 时最大。总体来看,DTAB 和 SDS 复配修饰高岭土的添加均可增强紫色土对 TC 的吸附,且升高温度可显著增强吸附效果,对于实际弱酸或者中性 TC 污染土壤的治理将有一定应用前景。

[参考文献]

- [1] 曾巧云,丁丹,檀笑. 中国农业土壤中四环素类抗生素污染现状及来源研究进展[J]. 生态环境学报,2018,27(9):1774-1782.
- [2] 李亚娇,温猛,李家科,等. 土壤污染修复技术研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(5):8-14.
- [3] 钟金魁,李柳,钟志为,等. 生物炭对抗生素环境行为的影响研究进展[J]. 安全与环境学报,2018,18(2):657-663.
- [4] 朱维,刘代欢,陈建清,等. 黏土矿物在土壤重金属污染中的

- 应用研究进展[J]. 土壤通报,2018,49(2):499-504.
- [5] 谭万春,谢晟盛,彭诗梦,等. TiO_2 /沸石复合光催化剂的制备及其对盐酸四环素的光降解[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(6):49-52.
- [6] MEICHEN W,STEPHEN S,SARA E, et al. Strong adsorption of polychlorinated biphenyls by processed montmorillonite clays: Potential applications as toxin enterosorbents during disasters and floods [J]. Environmental Pollution, 2019, 255 (1): 113210 - 113220.
- [7] NOURIA N,BELHACHEMI M,BOUMELIK M, et al. Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions [J]. Comptes Rendus Chimie, 2019,22:2-3.
- [8] ESPERANZA D,SALVADOR B ,MARIA C H, et al. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water [J]. Science of the Total Environment, 2019, 672:743-751.
- [9] 张洋,孟昭福,李文斌,等. BS-DTAB 复配修饰红壤对苯酚的吸附[J]. 农业环境科学学报,2019,38(1):132-139.
- [10] ZHANG M,ZHAO C,LI J Y, et al. Organo-layered double hydroxides for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil washing effluents containing high concentrations of surfactants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373:678-686.
- [11] 王建涛,孟昭福,杨亚提,等. SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. 环境科学,2014,35(7):2596-2603.
- [12] 李文斌,孟昭福,吴琼,等. 添加复合吸附剂对壤土吸附非和 $Cr(VI)$ 的影响[J]. 环境科学,2016,37(11):4419-4427.
- [13] 刘伟,张洋,孟昭福,等. 两性-阴离子复配修饰对黄棕壤吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. 中国环境科学,2017,37(12):4620-4629.
- [14] 朱启红,夏红霞. EDTA 去除土壤重金属离子影响研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(20):549-551.

本栏目编辑 吴珊

· 简讯 ·

《长江保护法》的 8 大亮点

《长江保护法》于 2021 年 3 月 1 日起施行。

长江保护,法治先行。《长江保护法》是我国第一部流域专门法律,对于贯彻落实习近平生态文明思想和党中央有关决策部署,加强长江流域生态环境保护和修复,促进资源合理高效利用,保障生态安全,实现人与自然和谐共生、中华民族永续发展,具有重大意义,其实施非常必要,非常及时。

《长江保护法》包括总则、规划与管控、资源保护、水污染防治、生态环境修复、绿色发展、保障与监督、法律责任和附则 9 章,共 96 条,具有以下 8 个方面的亮点:①树立绿色发展规矩;②建立流域协调机制;③强化政府管理责任;④推进流域休养生息;⑤加强长江资源保护;⑥完善污染防治措施;⑦推行生态保护补偿;⑧明确最严格法律责任。

摘自 <http://hbt.jiangsu.gov.cn> 2021-03-05