

入侵植物凋落物浸提液对紫色土吸附金霉素的影响

王尹菲, 邓红艳, 李文斌*, 吴金倪, 杨燕, 喻楚桐, 罗琳, 魏琳洁
(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

摘要:用 3 种入侵植物的地上(O)和地下(U)凋落物浸提液(Le)对紫色土进行修饰,采用批处理法研究各 Le 修饰土样对金霉素(CTC)的等温吸附特征,分析 pH 值、离子强度和温度对 CTC 吸附的影响。结果表明:各 Le 修饰紫色土对 CTC 的吸附等温线最适用于 Freundlich 模型描述;当 pH 值为 2,离子强度为 0.1 mol/L 和试验温度 40 °C 时,一年蓬(*Conyza annuus*) Le 修饰紫色土对 CTC 的吸附效果最佳,最大吸附量为 1.68 mmol/kg ~ 7.94 mmol/kg;当 Le 修饰比例为 100% 时,OLe 和 ULe 修饰紫色土对 CTC 的吸附量均达到最大,且 OLe 修饰紫色土对 CTC 的吸附效果相比 ULe 更佳。

关键词: 入侵植物;金霉素;浸提液;吸附量;紫色土

中图分类号:X53 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2023)01-0055-04

Effect of Invasive Plant Litter Extract on the Adsorption of Chlorotetracycline by Purple Soil

WANG Yin-fei, DENG Hong-yan, LI Wen-bin*, WU Jin-ni, YANG Yan,
YU Chu-tong, LUO Lin, WEI Lin-jie

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

Abstract: Purple soil was modified with aboveground (O) and underground (U) litter extracts (Le) from three invasive plants. The isothermal adsorption characteristics of each Le modified soil sample for chlorotetracycline (CTC) were studied by batch method. The effects of pH value, ionic strength and temperature on CTC adsorption were analyzed. The results showed that the adsorption isotherms of each Le modified purple soil for CTC were most suitable for Freundlich model description. *Conyza annuus* Le modified purple soil had the best adsorption effect on CTC, the maximum adsorption capacity was 1.68 mmol/kg ~ 7.94 mmol/kg. When Le modification ratio was 100%, the adsorption capacity of OLe and ULe modified purple soil on CTC reached the maximum, and OLe modified purple soil had better adsorption effect on CTC than ULe. When pH value was 2, ionic strength was 0.1 mol/L and test temperature was 40 °C, Le modified purple soil had the best adsorption effect on CTC.

Key words: Invasive plant; Chlorotetracycline; Extract; Adsorption capacity; Purple soil

作为典型的四环素类抗生素,金霉素(CTC)对动物和环境的负面影响最大^[1]。养殖过程中 25% ~ 90% 的 CTC 会以原型或代谢物形式进入环境,长期的养殖废水排放和粪肥施用使土壤中积累了大量的 CTC,对生态环境和人体健康造成了潜在威胁^[2-3]。探究 CTC 的去除方法对改善土壤环境具有一定意义。土壤中 CTC 的去除方法主要有吸附固定^[4-5]、生物降解^[6]、光催化降解^[7]等。其中,吸附固定法因其经济性好、效率高等特点被广

泛应用。天然土壤对 CTC 具有较弱的吸附能力,虽然采用物理、化学修饰方法可以提高土壤对 CTC 的吸附能力,但存在二次污染的风险^[8]。研究发现,部分入侵植物凋落物中含植物醇和有机酸等物

收稿日期:2022-03-10;修订日期:2022-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);西华师范大学科研业务基金资助项目(18B023)

作者简介:王尹菲(1998—),女,新疆库尔勒人,在读研究生,研究方向为土壤污染修复。

*通信作者:李文斌 E-mail: lwb062@163.com

质,采用其浸提液对实际土壤进行生物修饰,不但可以增加土壤的有机碳含量,还能增强土壤对污染物的吸附固定能力^[9]。

川渝地区土壤以紫色土(P)为主,且区域内养殖业发达,长期的养殖废水排放对区域内土壤造成了严重的CTC污染。今采用不同比例入侵植物凋落物浸提液(Le)对P进行修饰,研究各修饰P对CTC的等温吸附和热力学特征,探讨不同pH值、温度、离子强度等环境条件下的吸附差异,以期为养殖区土壤污染防治提供科学依据。

1 试验

1.1 试验材料

供试土壤P采自西华师范大学试验田,选取典型区域通过S布点法采集上层土样(0 cm ~ 25 cm),充分混匀土样后烘干,磨碎后过100目(0.15 mm)尼龙筛,封存备用。土样pH值为8.13,阳离子交换量(CEC)为273.22 mmol/kg,总有机碳为18.27 g/kg。

供试CTC纯度为99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

分别收集空心莲子草(Ap)、苦苣菜(So)、一年蓬(Ea)的地上部(O)和地下部(U)凋落物,烘干、粉碎。按固液比1:20加入去离子水,覆盖透气封口膜,在室温条件下浸泡6 h,振荡2 h,4 000 r/min离心分离上清液,并过0.45 μm滤膜,分别获得植物地上部浸提液(OLe)和地下部浸提液(ULe)。

1.2 试验设计

用3种入侵植物的OLe和ULe按一定质量分数(0、10%、20%、50%、100%)对P进行修饰^[10]。各处理分别命名为(0~100%)Ap-OLe-P、(0~100%)Ap-ULe-P、(0~100%)So-OLe-P、(0~100%)So-ULe-P、(0~100%)Ea-OLe-P和(0~100%)Ea-ULe-P,共计6类30个修饰土样,分别进行等温吸附和环境影响试验。

CTC的等温吸附试验:预试验显示CTC吸附在20 mg/L~30 mg/L发生转折,故将CTC等温线分别设置0.3 mg/L、0.6 mg/L、1.2 mg/L、3 mg/L、6 mg/L、12 mg/L、18 mg/L、24 mg/L、30 mg/L 9个梯度,每个处理重复3次试验。

影响因素试验:pH值设为2、4、6、8;温度设为10℃、20℃、30℃和40℃(此时控制pH值为最佳);离子浓度设为0.01 mol/L、0.1 mol/L、

0.2 mol/L和0.5 mol/L(此时控制pH值和温度为最佳)。

1.3 试验方法

采用批量处理法,分别于9个50 mL玻璃离心管中放置准确称取的0.500 0 g土样,加入20 mL CTC系列溶液,控制pH值为4,离子浓度为0.1 mol/L。在20℃和200 r/min的条件下恒温振荡12 h,在4 800 r/min的条件下离心10 min分离出上清液,过0.22 μm滤膜,以浊点萃取分光光度法测定上清液中CTC^[11],用差减法计算土样对CTC的平衡吸附量。

1.4 数据处理

根据吸附等温线趋势,分别选择Freundlich和Langmuir模型等温式进行拟合,模型中的参数b是与平衡常数等价的表观吸附常数,以b计算表观热力学参数。采用CurveExpert 1.3拟合软件以逐步逼近法对CTC吸附等温线进行拟合,采用Origin 2019b软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同修饰P对CTC的等温吸附特征

在20℃、pH值为4和离子浓度0.1 mol/L的条件下,各修饰P对CTC的吸附量均随平衡浓度的增加而增加。采用Langmuir和Freundlich模型分别对各吸附等温线拟合,相关系数均达到0.95以上,且Freundlich模型比Langmuir模型更适用于描述各修饰土样对CTC的吸附过程。各修饰P对CTC的最大吸附量 q_m 为1.68 mmol/kg~7.94 mmol/kg,且 q_m 均随入侵植物Le修饰比例的增大而增大。对于相同比例Le修饰P来说, q_m 表现为Ea-Le-P>Ap-Le-P>So-Le-P的趋势。与P相比,100%Ap-Le-P、100%So-Le-P和100%Ea-Le-P对CTC的吸附量提高了8.37%~15.46%,且Ea-Le-P对CTC的吸附效果相比Ap-Le-P和So-Le-P更好。以上结果主要是由于Le中的有机酸可以改变土壤表面的疏水性,从而增加与CTC的疏水结合能力^[12-13],同时有机酸能够改变活化黏土表面的可交换点位,促进土壤与CTC的离子交换^[14]。

2.2 pH值对修饰P吸附CTC的影响

在pH值2~8范围内,随着pH值的升高,各修饰P对CTC的吸附量均随着pH值的上升而降低。Ea-ULe-P、Ap-ULe-P和So-ULe-P对

CTC 的吸附量降低了 24.75% ~ 42.56%, 降幅表现为 $Ea - ULe - P > Ap - ULe - P > So - ULe - P$ 的趋势。对于 OLe 修饰土样来说, CTC 吸附量从 pH 值 2 ~ 8 的降低幅度表现为 $Ea - OLe - P (20.79\%) > Ap - OLe - P (18.42\%) > So - OLe - P (14.02\%)$ 的趋势。随着 Le 修饰比例的上升, CTC 吸附量随 pH 值增加的降幅有所降低。这主要是由于 CTC 随 pH 值的增大会相继以阳离子、混合离子和阴离子形式存在^[15], 阴离子形式的增多不利于 CTC 与土壤表面负电荷发生离子交换作用。在中性和碱性条件下, CTC 表面与土壤表面的离子交换吸附作用逐渐减弱^[16]。Le 的修饰是土壤表面的有机相增加, 促进了 CTC 与土壤的疏水结合作用, 减弱了离子交换作用受到的负面影响^[17]。

2.3 离子强度对修饰 P 吸附 CTC 的影响

离子强度在 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L 范围内, 各修饰 P 对 CTC 的吸附量均随着离子强度的增加先上升后下降, 在离子强度为 0.1 mol/L 时达到最大。离子强度从 0.01 mol/L 增加到 0.1 mol/L, $Ap - Le - P$ 、 $Ea - Le - P$ 和 $So - Le - P$ 对 CTC 的吸附量分别增加了 4.21% ~ 13.33%、5.42% ~ 18.04% 和 1.20% ~ 10.30%。当离子强度为 0.01 mol/L ~ 0.1 mol/L 时, 随着离子强度的不断增大, 溶液的导电性增强, 溶液中的 Na^+ 含量逐渐增加, 促进 CTC 结构中疏水相和修饰 P 表面的有机相结合^[18]。而当离子浓度高于 0.1 mol/L 时, 溶液不断电离出阳离子, 土样表面的吸附点位被这些阳离子占据, 和 CTC 结构中的阳离子产生了竞争吸附, 导致各供试土样的 CTC 吸附量降低。

2.4 不同温度下修饰 P 对 CTC 的吸附

10 °C ~ 40 °C 范围内, 各修饰 P 对 CTC 的吸附量均随着温度的升高而增大, 呈现出增温正效应。且同一 Le 修饰下, CTC 吸附量受温度影响的增幅随 Le 添加比例的增大而减小。相同 Le 添加比例下, CTC 吸附量增幅表现为 $So - Le - P > Ap - Le - P > Ea - Le - P$ 的趋势。以上结果可能是由于温度升高加快分子运动速率, 有利于土样对 CTC 的吸附^[19-20]。此外, Le 修饰后 P 对 CTC 的吸附同时存在疏水键合(物理)和离子交换(化学)作用。随着 Le 修饰比例的增大, 化学吸附作用减弱, 故 CTC 增幅随 Le 修饰比例增大而减小。

2.5 各修饰 P 吸附 CTC 的热力学和动力学特征

不同修饰 P 对 CTC 吸附的热力学参数结果见

表 1。在 10 °C 和 40 °C 条件下, 各修饰 P 吸附 CTC 的表现自由能 ΔG 均 < 0 , 表明吸附过程为自发反应。对于相同修饰 P 来说, 40 °C 时自发能力更强 ($-\Delta G$ 更大)。各修饰 P 对 CTC 吸附的 ΔH 均为正值, 表明吸附过程为吸热反应, 温度升高有利于修饰 P 对 CTC 的吸附, 与温度效应部分的结果相符。各修饰 P 对 CTC 吸附的熵变 ΔS 均 > 0 , 说明吸附过程为熵增反应。这主要是由于未修饰 P 对 CTC 的吸附以离子交换为主, Le 修饰后 P 对 CTC 的吸附为离子交换和疏水结合共同影响, 故系统混乱度增加^[20]。从吸附动力学特征来看, 各修饰 P 对 CTC 的吸附平衡时间为 240 min ~ 300 min, 相比原始 P, 修饰后 P 的吸附平衡时间相对延长。吸附过程符合准二级动力学模型, 表明 CTC 的总体吸附速率由表面扩散和颗粒内扩散共同控制。

表 1 各 Le 修饰土样吸附 CTC 的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of CTC adsorption by each Le modified soil sample

修饰土样	$\Delta G / (kJ \cdot mol^{-1})$		$\Delta H / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S / [J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$
	10 °C	40 °C		
P	-0.53	-1.02	4.07	16.24
50% Ap - ULe - P	-1.96	-2.57	3.77	20.24
100% Ap - ULe - P	-4.09	-4.96	4.09	28.91
P	-0.78	-1.24	3.62	15.53
50% Ap - OLe - P	-1.99	-2.41	1.96	13.95
100% Ap - OLe - P	-3.63	-4.21	1.83	19.27
P	-0.55	-0.86	2.39	10.39
50% Ea - ULe - P	-1.36	-2.01	4.83	21.86
100% Ea - ULe - P	-3.01	-3.72	3.75	23.85
P	-0.64	-0.99	2.63	11.56
50% Ea - OLe - P	-4.64	-5.42	2.71	25.94
100% Ea - OLe - P	-6.71	-7.89	4.45	39.39
P	-0.56	-0.93	2.91	12.26
50% So - ULe - P	-2.03	-2.63	3.59	19.85
100% So - ULe - P	-2.44	-3.21	4.78	25.53
P	-0.70	-0.98	1.98	9.48
50% So - OLe - P	-2.89	-3.47	2.61	19.41
100% So - OLe - P	-3.40	-3.98	2.15	19.58

3 结语

Le 修饰 P 对 CTC 的吸附等温线可同时用 Langmuir 和 Freundlich 模型表达, 而 Freundlich 模型的拟合相关性更高。OLE 和 ULe 修饰均能提高 P 对 CTC 的吸附能力, 且 Le 修饰比例越高, CTC 吸附效果越好。相同 Le 修饰比例下, $Ea - Le$ 修饰后 P 对 CTC 的吸附量相比 $Ap - Le$ 和 $So - L$ 更大。

温度升高有利于 CTC 吸附,而 pH 值升高不利于 CTC 吸附,离子强度在 0.1 mol/L 时 CTC 吸附量最大。热力学参数显示 CTC 吸附是自发、吸热和熵增的反应过程。综上所述,Le 修饰可以提高 P 对于 CTC 的吸附能力。当 pH 值为 2、离子浓度为 0.1 mol/L、温度为 40 ℃时,Le 修饰 P 对 CTC 的吸附效果可达到最佳。对于不同入侵植物来说,一年蓬是作为 P 修饰改良的最佳选择。

[参考文献]

- [1] 李爱科,王薇薇,王永伟,等. 生物饲料及其替代和减少抗生素使用技术研究进展[J]. 动物营养学报,2020,32(10): 4793-4806.
- [2] 曾巧云,丁丹,檀爽. 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.
- [3] 提清清,高增文,季慧慧,等. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. 土壤,2017,49(3):9-17.
- [4] 王博学,孙亚刚,崔立源,等. 生态修复治理技术在污染土壤中的应用研究[J]. 生态环境与保护,2021,4(6):66-67.
- [5] 阴文敏,关卓,刘琛,等. 生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响[J]. 环境科学,2019,40(6):2920-2930.
- [6] 叶健清,江鑫芊,王子涵,等. 土壤/沉积物吸附抗生素的机理及影响因素研究进展[J]. 台州学院学报,2016,38(6):28-34.
- [7] 陈肖萍,陈巧珊,毕进红. 光催化降解土壤中多环芳烃[J]. 化学进展,2021,33(8):1323-1330.
- [8] ZOU Y, DENG H Y, LI M, et al. Enhancing tetracycline adsorption by riverbank soils by application of biochar-based composite materials[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 207(11):332-340.

- [9] 唐金琦,郭小城,鲁新瑜,等. 外来入侵植物对本地植物菌根真菌的影响及其机制[J]. 植物生态学报,2020,44(11): 1095-1112.
- [10] 邓红艳,曹雪雯,李文斌,等. 3种材料添加对紫色土吸附四环素的影响[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(6):68-71.
- [11] 王金秀,任兰正,吴霖生,等. 浊点萃取分光光度法测定水中的四环素类抗生素[J]. 光谱实验室,2012,29(6):3917-3921.
- [12] 王亚,冯发运,葛静,等. 植物根系分泌物对土壤污染修复的作用及影响机理[J]. 生态学报,2022,42(3):829-842.
- [13] 张佳琪,陈亚君,王风贺,等. 膨润土对盐酸四环素的吸附性能[J]. 环境工程学报,2016,10(9):4808-4814.
- [14] 宋豆豆,李莉,刘伟婷. 玉米秸秆改性生物炭对磺胺类抗生素的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报,2021,37(11):1473-1480.
- [15] XIE A T, CUI J Y, CHEN Y Y, et al. Simultaneous activation and magnetization toward facile preparation of auricularia-based magnetic porous carbon for efficient removal of tetracycline[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784(5):76-87.
- [16] 王磊,应蓉蓉,石佳奇,等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. 土壤学报,2017,54(4):805-818.
- [17] 吴志坚,刘海宁,张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学,2010,29(6):997-1003.
- [18] 邓红艳,周繁,李文斌,等. 复合修饰黏土对四环素的吸附及其应用研究[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(2):68-71.
- [19] 朱伟刚,段艳艳,蒙耿剑,等. 四环素和土霉素在 Cu 污染土壤中的吸附和解吸特征[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2020,50(1):11-18.
- [20] 李文斌,鄢心雨,沈蝶,等. 两性修饰红薯渣对紫色土吸附 Cu²⁺ 的影响[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(5):60-62.

本栏目编辑 吴珊

(上接第3页)

协同,引领生态环境管理转型。

三是加快产学研用结合。将智慧监测创新应用中心作为监测科研成果的孵化基地,基于中心各重点实验室的算法模型进行系统集成和开发,促进其成果化、系统化和平台化,推进新技术、新装备、新标准、新业态研发。打通产学研用一体化创新链条,加快监测领域科技成果转化和示范应用,带动监测产业高质量发展^[6]。

5 结语

探索构建了一体化的生态环境智慧监测管理体系,以监测业务为核心,涵盖水、气、声、态、土等多种要素,实现重庆市生态环境监测感知高效化、数据集成化、分析关联化、应用智能化、测管一体

化,为构建全市现代环境治理体系提供支撑^[7]。

[参考文献]

- [1] 陈传忠,张鹏,于勇,等. 生态环境监测发展历程与展望——从“跟跑”“并跑”向“领跑”迈进[J]. 环境保护,2022,50(3):25-28.
- [2] 王超,安贝贝,刘兰玉. 基于 Hadoop-MPP 架构的智慧监测大数据平台[J]. 信息与电脑,2021,33(13):124-126.
- [3] 吴琳琳,侯嵩,孙善伟,等. 水生态环境物联网智慧监测技术发展及应用[J]. 中国环境监测,2022,38(1):211-221.
- [4] 张慧,申东美,冯德达,等. 山东省生态环境监测网络建设发展建议[J]. 环境监测管理与技术,2022,34(1):1-4.
- [5] 陈耿,陈春怡. 广东省智慧生态环境监测管理体系建设思路与探索[J]. 环境监测管理与技术,2022,34(1):5-9.
- [6] 陈善荣,陈传忠,文小明,等. “十四五”生态环境监测发展的总体思路与重点内容[J]. 环境保护,2022,50(3):12-16.
- [7] 吴季友,陈传忠,阎路宇,等. 构建生态环境智慧监测体系的举措与建议[J]. 环境保护,2022,50(3):17-21.