

3种材料添加对紫色土吸附四环素的影响

邓红艳¹, 曹雪雯², 李文斌¹, 张慧¹, 何海霞¹, 王丹¹, 任丽平¹, 孟昭福²

(1. 西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009;

2. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:采用批量处理法探究活性硅酸钙(S)、膨润土(B)、硅藻土(D)的添加对紫色土(P)吸附四环素(TC)的影响。结果表明:各供试土样对TC的吸附符合Langmuir模型,最大吸附量 q_m 在5.64 mmol/kg~54.13 mmol/kg之间,且当材料添加质量分数为5%时土样对TC吸附效果最佳;相同材料添加比例下,土样对TC的吸附量均呈现出P-B>P-S>P-D>P;热力学参数表明,TC吸附是一个自发、吸热和熵增的反应,当pH值为5、离子浓度为0.1 mol/L时吸附量达到最大。

关键词:材料添加;四环素;吸附量;紫色土

中图分类号:X53

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)06-0068-04

Effect of Three Additives on Tetracycline Adsorption by Purple Soil

DENG Hong-yan¹, CAO Xue-wen², LI Wen-bin¹, ZHANG Hui¹, HE Hai-xia¹, WANG Dan¹,

REN Li-ping¹, MENG Zhao-fu²

(1. College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009, China; 2. Department of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The effects of 3 additives, active calcium silicate (S), bentonite (B) and diatomite (D), on tetracycline (TC) adsorption by purple soil (P) were studied by batch method. The results showed that the adsorption of TC by each soil sample was consistent with Langmuir model, the maximum adsorption q_m was between 5.64 mmol/kg and 54.13 mmol/kg, and the adsorption was the most effective when the mass fraction of the additives was 5%. Under the same adding ratio, the adsorption of TC showed P-B > P-S > P-D > P. According to thermodynamic parameters, the adsorption was a spontaneous, endothermic and entropic increase reaction. The adsorption capacity reached its maximum when pH value was 5 and the ion concentration was 0.1 mol/L.

Key words: Material addition; Tetracycline; Adsorption amount; Purple soil

四环素是养殖业中使用最广的一类抗生素,而大部分抗生素不能完全被机体吸收,又以原形或代谢物形式进入环境,致使土壤遭受严重污染^[1-3],故四环素污染修复已成为国际关注的热点问题。研究发现黏土矿物类、农林废弃物类^[4-7]等天然材料对污染物均具有较强的吸附能力。膨润土对四环素的吸附能力显著高于高岭土,且以Langmuir模型计算出的最大吸附量为高岭土的15.5倍^[8]。硅藻土储量丰富,具有多孔性、密度小、比表面积大等优点^[9],对有机污染物具有较强的吸附能力。活性硅酸钙作为一种用途广泛的功能材料,在土壤

污染处理中也具有一定的应用价值^[10]。南充养殖业发达且土壤类型以紫色土为主,长期的粪肥使用造成了土壤严重的四环素污染,若采用吸附效果较好的材料添加到紫色土中,则可以提升紫色土对四环素的吸附能力,而该方面研究较少。今选取膨润土、硅藻土和活性硅酸钙3种材料,以质量分数

收稿日期:2019-07-22;修订日期:2020-09-21

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);西华师范大学基本科研业务费基金资助项目(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。

2% 和 5% 的比例添加到紫色土中,探究各供试土样对四环素的等温吸附特征,并对比在不同 pH 值、温度、离子浓度下的吸附差异,以期在不同材料在处理有机污染土壤中的实践提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

活性硅酸钙(S)、膨润土(B)和硅藻土(D)均购自成都市科隆化工试剂厂。供试四环素(TC)纯度为 99.9%,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。其中 S 的 pH 值为 9.93,阳离子交换量(CEC)为 445.36 mmol/kg,比表面积为 114.24 m²/g;B 的 pH 值为 10.21,CEC 为 1 001.25 mmol/kg,比表面积为 62.88 m²/g;D 的 pH 值为 7.20,CEC 为 330.12 mmol/kg,比表面积为 67.26 m²/g。紫色土(P)样品采自西华师范大学环境科学与工程学院试验田,以 S 布点法采集表层(0 cm ~ 25 cm)样品,用四分法弃取,最后保存 1 kg 带回实验室。将土样风干、磨碎后过 0.15 mm 尼龙筛,封存备用。测得紫色土样品 pH 值为 8.13,CEC 为 273.22 mmol/kg,比表面积为 97.11 m²/g,黏粒质量分数为 23.07%,TOC 为 18.27 g/kg。

1.2 实验设计

采用批量处理法,分别在 9 个 50 mL 塑料离心管中准确称取不同供试土样 0.500 0 g,依次加入 20 mL TC 系列溶液(0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L),控制 pH 值为 5,离子浓度为 0.1 mol/L。在 20 ℃ 和 150 r/min 条件下,恒温振荡 24 h,4 800 r/min 离心 20 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,测定上清液中 TC 的质量浓度。

1.3 实验方法

参照文献[11],TC 采用浊点萃取分光光度法测定,试剂空白校正背景吸收,差减法计算各供试材料中 TC 的平衡吸附量 q (mmol/kg)^[12]。

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

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 溶液体积,mL; m 为各供试土样的质量,g。

1.4 数据处理

采用 CurveExpert 1.4 软件以逐步逼近法进行非线性拟合,用 Origin 8.0 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同添加材料对紫色土吸附 TC 的影响

将 S、B、D 3 种材料按质量分数 2% 和 5% 分别添加到供试土壤 P 中,得到 P-B、P-S、P-D、P(对照组)4 种土壤样品,分别考察添加材料对紫色土吸附 TC 的影响,结果见表 1。由吸附等温线结果可以看出材料添加均提高了紫色土吸附 TC 的能力,相同材料添加比例下,各供试土样对 TC 的吸附呈现出 P-B > P-S > P-D > P 的趋势,且随着添加量的增加而增大。表 1 各供试土样对四环素的最大吸附量 q_m 为 5.64 mmol/kg ~ 54.13 mmol/kg,添加材料后的土样对 TC 的吸附量分别是对照组的 1.41 倍 ~ 6.25 倍(2% 添加比例)和 3.27 倍 ~ 9.60 倍(5% 添加比例)。

S、B、D 3 种材料均具有较大的 CEC 和比表面积,为紫色土吸附 TC 提供了更多的吸附点位,与未添加任何材料的紫色土相比,吸附作用更强。膨润土的主要成分是蒙脱石,其质量分数高达 87.0%^[8]。蒙脱石单位晶胞由两层硅氧四面体中间夹一片铝氧或镁氧八面体构成,带负电,其层间

表 1 TC 吸附的 Langmuir 模型拟合参数及热力学参数

Table 1 Langmuir model fitting parameters and thermodynamic parameters for TC adsorption

供试材料	Langmuir 模型拟合参数			表观热力学参数			
	相关系数 r	$q_m /$ (mmol · kg ⁻¹)	$b /$ (L · mmol ⁻¹)	$\Delta G_{10} /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta G_{40} /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S /$ [J · (mol · K) ⁻¹]
P	0.997 0 ^①	5.64	5.06	-20.00	-22.61	6.84	94.78
P-2% S	0.997 7 ^①	21.09	1.31	-16.88	-18.99	4.47	75.40
P-2% B	0.991 4 ^①	35.27	0.88	-15.90	-18.04	6.28	78.31
P-2% D	0.999 0 ^①	7.94	4.52	-19.76	-22.17	4.43	85.41
P-5% S	0.996 4 ^①	32.73	0.99	-16.12	-18.30	6.45	79.71
P-5% B	0.989 8 ^①	54.13	0.72	-15.47	-17.42	4.16	69.34
P-5% D	0.995 0 ^①	18.44	1.77	-17.47	-19.77	6.20	83.60

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

具有一定数量的水分子和阳离子^[13],TC分子结构中的阳离子可以通过阳离子交换作用吸附到膨润土表面,因而相比于硅藻土和活性硅酸钙,膨润土对紫色土吸附TC的促进作用更强。硅藻土具有大量的羟基基团,故其表面具有较强的活性和吸附性,对TC的吸附能力主要与其物理性质和化学结构有密切关系,比表面积越大,吸附能力越强。与膨润土相比,其具有较低的CEC,吸附能力不及膨润土,邓红艳等^[4]关于膨润土和硅藻土对紫色土吸附重金属离子的影响研究也得出相同结论。活性硅酸钙具有亲水疏油性,吸附能力较差,李文斌等^[14]在菌粉、两性黏土复合活性硅酸钙对Cu²⁺的吸附效果研究中也得到相同结论,因而对活性硅酸钙材料进行改良会得到最佳的吸附效果。

2.2 温度对TC吸附的影响

各供试土样在10℃~40℃范围内实验时,TC吸附量随着温度的升高而增大(增温正效应),说明温度越高越有利于各混合土样对TC的吸附。其中,P-2% S、P-2% B和P-2% D土样对TC的吸附量在10℃~40℃范围内分别增加了13.36%、13.20%和12.36%。当材料添加质量分数为5%时,各供试土样对TC的吸附量增幅为18.98%~19.80%。这是由于各供试土样对TC的吸附为化学吸附作用,温度升高使分子之间的无规则热运动更加剧烈,有利于TC与各供试材料表面的吸附点位充分接触。

从表1中热力学参数也可以发现,供试土样对TC吸附的吉布斯自由能 ΔG 均为负值,说明吸附反应为自发过程,且自发性在40℃时更强。TC吸附的焓变 ΔH 均为正值,表现为吸热过程,且各土样吸附TC的吸热差异不大。土壤吸附TC的熵变 ΔS 也均为较大的正值,说明TC在吸附过程中混乱度较高,这也与TC在不同条件下的形态变化有关。

2.3 pH值对TC吸附的影响

pH值在3~7范围内,各混合土样对TC的吸附量随着pH值的增大均呈现出先增大后减小的趋势。当pH值为5时,对TC吸附量达到最大值。随着pH值从5增加到7,TC吸附量显著减小。这主要是由于pH值影响TC在溶液中的存在形态^[15]。当pH值处于3~5时,TC主要以阳离子形式存在,pH值不断增大有利于TC与黏土矿物之间进行离子交换吸附。当pH值>5.5时,随着pH值不断升高,TC结构中的阴离子逐渐占据优势,这

会削弱TC与黏土矿物间的静电引力,并且随着溶液中OH⁻的数量不断增加,也会增强体系对疏水性TC的排斥性,从而使TC吸附量显著降低。

2.4 离子浓度对TC吸附的影响

当离子浓度为0.01 mol/L~0.1 mol/L时,TC吸附量均随着离子浓度的增大而增加;当离子浓度为0.1 mol/L~0.5 mol/L时,TC吸附量呈显著减小趋势,以质量分数为5%添加时减幅更明显。这主要是由于在离子浓度为0.01 mol/L~0.1 mol/L时,溶液中电解质含量低,随着离子浓度的不断增大,溶液的导电性增强,溶液中的Na⁺含量逐渐增加,促进TC结构中阳离子与Na⁺发生离子交换作用后被吸附在土壤表面。而当离子浓度高于0.1 mol/L时,溶液不断电离出阳离子,土壤表面的吸附点位被这些阳离子占据,和TC结构中的阳离子产生了竞争吸附,导致各供试土样的TC吸附量降低。

3 结语

膨润土、硅藻土和活性硅酸钙的添加均可提升紫色土对四环素的吸附能力,当材料添加量相同时以膨润土的增强效果最佳,且添加比例越大,吸附效果越显著。温度的升高有利于各供试土样对TC的吸附,吸附量最高可增加19.8%,吸附效果受pH值和离子浓度的影响,最大吸附分别发生在pH值为5、离子浓度为0.1 mol/L的条件下,P-5% B的 q_m 可达54.13 mmol/kg。以上研究结果具有一定的应用价值,可为实际有机污染土壤的治理提供理论参考。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] ZHANG C L, QIAO G L, ZHAO F, et al. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2011, 163(1): 53-56.
- [3] AHSAN M A, KATLA S K, ISLAM M T, et al. Adsorptive removal of methylene blue, tetracycline and Cr(VI) from water using sulfonated tea waste [J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 11: 23-40.
- [4] 邓红艳,李雪连,李文斌,等.不同改良材料对紫色土吸附Cu²⁺的影响[J].地球与环境,2019,47(1):81-87.
- [5] LI W B, MENG Z F, LIU Z, et al. Chromium(VI) adsorption characteristics of bentonite under different modification patterns [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2016, 25(3):

- 1075 - 1083.
- [6] ZHANG D Y, YIN J, ZHAO J Q, et al. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 1504 - 1512.
- [7] 李文斌, 邱润, 朱浪, 等. 菌粉、草木灰对 Cu^{2+} 胁迫下牧草幼苗生长的影响 [J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(5): 65 - 68.
- [8] 武庭瑄, 周敏, 万建新, 等. 膨润土和高岭土对四环素吸附的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(5): 914 - 918.
- [9] 朱健, 王平, 雷明婧, 等. 硅藻土理化特性及改性研究进展 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2012, 32(12): 61 - 66.
- [10] 任重, 董元华, 刘云, 等. 面向污染场地的环境修复功能材料 [J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3): 63 - 70.
- [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] CHEN Y G, YE W M, YANG X M, et al. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(2): 329 - 336.
- [13] MOREL J P, MARMIER N, HUREL C, et al. Thermodynamics of selenium sorption on alumina and montmorillonite [J]. *Cogent Chemistry*, 2015, 1(1): 1070943 - 1070955.
- [14] 李文斌, 邓红艳, 李雪连, 等. 菌粉、两性黏土复合活性硅酸钙对 Cu^{2+} 的吸附和阻滞效应 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(4): 711 - 717.
- [15] 李宗宸, 魏群山, 罗专溪, 等. 水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 761 - 767.

本栏目编辑 吴珊

(上接第27页)

(2) 在不同尺度缓冲区内, 土地利用类型对水质参数的解释率不同, 各土地利用类型与水质参数的相关性随着缓冲区的变化而变化。在 1 200 m 缓冲区内土地利用类型对水质参数的解释率最高, 达 64.4%。

(3) 建设用地在 5 种不同尺度缓冲区内均与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有着极高的正相关关系, 对水环境有着极大的负面影响; 随着缓冲区的增大, 农业用地与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的相关性由正相关变为负相关, 与 DO 的相关性由负相关变为正相关, 在较大尺度缓冲区内对水质有着改善作用。

【参考文献】

- [1] 王变, 陈飘雪, 韦绪好, 等. 淮河流域焦岗湖水质参数时空变化及影响因素 [J]. *湖泊科学*, 2016, 28(3): 520 - 527.
- [2] 余明勇, 徐圣杰, 徐建华. 长湖流域水质时空分布特征及影响因素 [J]. *中国环境监测*, 2016, 32(5): 73 - 79.
- [3] 林海, 李阳, 李冰, 等. 北京市妫水河水质现状评价 [J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(2): 40 - 43.
- [4] DAI X Y, ZHOU Y Q, MA W C, et al. Influence of spatial variation in land-use patterns and topography on water quality of the rivers inflowing to Fuxian Lake, a large deep lake in the plateau of southwestern China [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 99: 417 - 428.
- [5] 唐廉, 胡晓辉, 权冠中, 等. 潭江流域水质时空分布特征及其与土地利用的相关性分析 [J]. *地球与环境*, 2018, 46(4): 364 - 372.
- [6] 项颂, 庞燕, 储昭升, 等. 入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究: 以洱海北部流域为例 [J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 2947 - 2956.
- [7] BROGNA D, DUFRÈNE M, MICHEZ A, et al. Forest cover correlates with good biological water quality. Insights from a regional study (Wallonia, Belgium) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 9 - 21.
- [8] 王娟, 张飞, 张月, 等. 艾比湖区域水质空间分布特征及其与土地利用/覆被类型的关系 [J]. *生态学报*, 2016, 36(24): 7971 - 7980.
- [9] 范志平, 刘建治, 赵悦, 等. 蒲河水质空间异质性特征及其对流域土地利用方式的响应 [J]. *生态学杂志*, 2018, 37(4): 1144 - 1151.
- [10] DING J, JIANG Y, LIU Q, et al. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2016(551/552): 205 - 216.
- [11] 项颂, 庞燕, 窦嘉顺, 等. 不同时空尺度下土地利用对洱海入湖河流水质的影响 [J]. *生态学报*, 2018, 38(3): 876 - 885.
- [12] 王鹏, 齐述华, 陈波. 赣江流域土地利用方式对河流水质的影响 [J]. *生态学报*, 2015, 35(13): 4326 - 4337.
- [13] 蔡莹, 杨旭, 万鲁河, 等. 北方寒冷地区冻融期河岸缓冲区土地利用结构对河流水质的影响 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(3): 679 - 687.
- [14] 张馨月, 马沛明, 高千红, 等. 三峡大坝上下游水质时空变化特征 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31(3): 633 - 645.
- [15] 王刚, 李兆富, 万荣荣, 等. 基于多元统计分析方法的西苕溪流域水质时空变化研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9): 1797 - 1803.
- [16] 高星琪, 董志, 李令军, 等. 官厅水库上游河流水质空间变异多元统计分析 [J]. *湿地科学*, 2019, 17(1): 106 - 111.
- [17] 姚靖, 李清芳, 张永江, 等. 黔江区饮用水源地水质模糊综合评价研究 [J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(2): 31 - 35.
- [18] 任岩, 张飞, 王娟, 等. 新疆艾比湖流域地表水丰水期和枯水期水质分异特征及污染源解析 [J]. *湖泊科学*, 2017, 29(5): 1143 - 1157.

本栏目编辑 谢咏梅