

均质化莲子草根系分泌物对黏土吸附四环素的影响

李敏, 邓红艳, 李文斌*, 董卓玛, 庞婷, 欧阳江明

(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

摘要:在不同比例空心莲子草粗根(TR)和细根(FR)分泌物均质化条件下,研究膨润土和高岭土对四环素(TC)的等温吸附特征,并分析pH值、温度和离子浓度对TC吸附的影响。结果表明,分泌物均质化后黏土对TC的吸附符合Henry模型,FR均质化对TC吸附的促进作用比TR均质化更强,高岭土对TC吸附的增长幅度比膨润土更大;在pH值2~10、温度5℃~40℃、离子浓度0.01 mol/L~0.5 mol/L条件下,分泌物均质化后黏土对TC的吸附量与温度呈正相关,随pH值和离子浓度增加均呈现先增大后减小的趋势;均质化后黏土对TC的吸附是一个自发、吸热、熵增的反应过程,莲子草根系分泌物能够增强黏土对TC的固定能力。

关键词:空心莲子草;根系分泌物;黏土;四环素;吸附量

中图分类号:X53

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)02-0060-04

Effects of Homogenization of *Alternanthera philoxeroides* Root Exudates on Tetracycline Adsorption by Clay

LI Min, DENG Hong-yan, LI Wen-bin*, DONG Zhuo-ma, PANG Ting, OUYANG Jiang-ming

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

Abstract: Under the homogenization of thick root (TR) exudates and fine root (FR) exudates of *Alternanthera philoxeroides* in different proportions, the isothermal adsorption characteristics of tetracycline (TC) by bentonite and kaolin were studied, and the effects of pH value, temperature and ion concentration on TC adsorption were analyzed. The results showed that the adsorption of TC by clay conformed to Henry model after homogenization of root exudates. The promoting effect of FR homogenization on TC adsorption was stronger than that of TR homogenization. The increase of TC adsorption by kaolin was larger than that of bentonite. Under the conditions of pH value of 2 ~ 10, temperature of 5 °C ~ 40 °C and ion concentration of 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L, after homogenization of root exudates, the adsorption capacity of TC on clay was positively correlated with temperature, and increased first and then decreased with the increase of pH value and ion concentration. After homogenization, the adsorption of TC by clay was a spontaneous, endothermic and entropy increasing reaction process. The root exudates of *Alternanthera philoxeroides* could enhance the fixation ability of clay to TC.

Key words: *Alternanthera philoxeroides*; Root exudate; Clay; Tetracycline; Adsorption capacity

抗生素已被广泛应用于医学、农业、养殖业等领域^[1-2],当其使用量超过一定限度时,会通过多种方式排入环境,对大气、水体、土壤等造成影响^[3]。四环素(TC)难以降解,在环境中停留时间较长,对生态环境和人体健康具有潜在威胁^[4]。目前,TC污染土壤的修复方法有吸附法^[5]、离子交换法^[6]、电力修复技术^[7]、植物修复法^[8]等,其

中,吸附法对TC不具破坏性,不会对环境造成二

收稿日期:2021-03-26;修订日期:2022-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);四川省教育厅基金资助项目(18ZB0576);四川省科技厅基金资助项目(2018JY0224);西华师范大学科研业务费基金资助项目(18B023)

作者简介:李敏(2000—),女,四川广元人,本科,研究方向为土壤污染修复。

*通信作者:李文斌 E-mail: lwb062@163.com

次污染,而且操作简便,处理成本低,因而被广泛使用。吸附剂是决定 TC 吸附效果的关键因素^[9],黏土因价格低、吸附效果好而得到较多应用。

空心莲子草 (*Alternanthera philoxeroides*) 是一种入侵物种,其根茎的繁殖能力很强,在 TC 污染土壤环境中仍能正常生长^[10-12]。研究发现,植物根系分泌物对于土壤固定 TC 具有关键作用^[13]。今在不同根系分泌物均质化条件下,采用两种黏土对 TC 进行吸附,分析根系分泌物对黏土固定 TC 能力的影响,并对比不同 pH 值、温度、离子浓度等环境下的吸附差异,旨在为 TC 污染土壤修复提供解决思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样膨润土(B)和高岭土(K)购自成都市科隆化工试剂厂,其中,B的pH值为10.21,阳离子交换量为1 001.25 mmol/kg,比表面积为62.88 m²/g;K的pH值为7.02,阳离子交换量为85.24 mmol/kg,比表面积为10.43 m²/g。供试TC纯度为99.9%,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

根系分泌物(R)的收集采用风干土提取法^[14]。分别将空心莲子草粗根(靠近地上部的老根)和细根(靠近地下部的毛细根)的根际土粉碎后风干。称取50 g风干根际土,加入500 mL去离子水振荡浸提3 h,再放入高速离心机中低温离心5 min(20 ℃,8 000 r/min)。取上清液抽滤,用真空旋转蒸发仪在35 ℃条件下将水分蒸干,加入甲醇,超声振荡洗脱瓶壁上的残留物,待甲醇挥发完全,即得到粗根(TR)和细根(FR)分泌物。

1.2 实验设计

R均质化比例:按照TC溶液体积设定0、1%、2%、5%、10%的R均质化比例,各处理分别表示为B-TR(膨润土+TR均质化)、B-FR(膨润土+FR均质化)、K-TR(高岭土+TR均质化)、K-FR(高岭土+FR均质化)。

TC等温吸附实验:预实验及以往研究显示,TC吸附在30 mg/L~40 mg/L范围内发生转折^[15]。将TC等温线质量浓度设为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、50 mg/L等9个梯度,每个处理3次重复。

影响因素实验:将pH值、温度、离子浓度作为影响因素,pH值设为2、4、6、8、10;温度设为5 ℃、10 ℃、20 ℃、30 ℃、40 ℃(此时控制pH值为最佳);离子浓度设为0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.5 mol/L。

1.3 实验方法

准确称取0.500 0 g不同供试土样置于9个50 mL玻璃离心管中,分别加入TC系列溶液20 mL,再加入不同比例的R。保持均质化,在20 ℃和200 r/min条件下恒温振荡12 h,在4 800 r/min条件下离心10 min,分离出上清液,过0.22 μm滤膜后待测。采用浊点萃取分光光度法测定上清液中TC浓度^[16],用差减法计算黏土对TC的平衡吸附量。

1.4 数据处理

根据吸附等温线趋势,选择Henry等温式进行拟合,模型中的参数K是与平衡常数等价的表观吸附常数,用其计算表观热力学参数。采用Curve-Expert 1.3拟合软件,以逐步逼近法对TC吸附等温线进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 R均质化黏土对TC的等温吸附特征

不同比例R均质化后,B和K对TC的平衡吸附量均随平衡浓度增加而增大,呈线性趋势。随着R均质化比例增大,TC吸附量也逐渐增大,TR和FR均能促进两种黏土对TC的吸附能力。采用Henry模型拟合R均质化黏土对TC的等温吸附线,相关系数 r 均达到极显著水平,说明TC吸附过程适合Henry模型描述(见表1)。

R均质化后,B和K对TC的最大吸附量(q_m)分别为5.72 mmol/kg~6.52 mmol/kg和4.00 mmol/kg~5.89 mmol/kg,且表现为FR均质化后黏土对TC的吸附能力强于TR均质化。TR均质化后B和K对TC的吸附量比未均质化分别提高了2.88%~15.65%和7.24%~42.36%,FR均质化后增幅分别为8.81%~17.27%和16.62%~57.91%。在相同的R均质化条件下,K吸附TC的增幅更大。究其原因,主要是R中含有糖类、氮化物、有机酸、脂肪酸等^[17-18],此类物质可以改变黏土表面的疏水性,从而增强其与TC的疏水结合能力。此外,有机酸还能活化黏土表面的可交换点位,促进其与TC的离子交换。

表 1 R 均质化黏土吸附 TC 的 Henry 模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of Henry adsorption isotherms of TC by different clay under the homogenization by exudates

处理	相关系数 r	$q_m / (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
B	0.992 7 ^①	5.56	91.54
B-1% TR	0.992 1 ^①	5.72	96.30
B-2% TR	0.987 1 ^①	5.91	108.75
B-5% TR	0.992 8 ^①	6.10	118.00
B-10% TR	0.981 1 ^①	6.43	138.04
B-1% FR	0.988 5 ^①	6.05	109.27
B-2% FR	0.991 1 ^①	6.16	119.68
B-5% FR	0.993 4 ^①	6.25	129.48
B-10% FR	0.997 6 ^①	6.52	149.69
K	0.989 5 ^①	3.73	45.50
K-1% TR	0.993 2 ^①	4.00	52.30
K-2% TR	0.986 7 ^①	4.36	61.95
K-5% TR	0.992 0 ^①	4.55	72.79
K-10% TR	0.996 0 ^①	5.31	96.47
K-1% FR	0.991 6 ^①	4.35	63.73
K-2% FR	0.993 2 ^①	4.53	67.49
K-5% FR	0.990 5 ^①	5.38	88.21
K-10% FR	0.992 4 ^①	5.89	112.73

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

2.2 pH 值对 R 均质化黏土吸附 TC 的影响

当 pH 值为 2~10 时, R 均质化后 B 和 K 对 TC 的吸附量随 pH 值增加均呈现先增大后减小的趋势, 分别在 pH 值为 8 和 6 时达到最大。其原因是当 pH 值较低时, TC 主要以阳离子形式存在^[19], 有利于其与黏土表面的负电荷发生离子交换作用, 而在中性和碱性条件下, TC 表面所带的电荷发生改变, 离子交换吸附作用逐渐减弱^[20]。R 均质化后, 其所含的各种有机物、氨基酸等能与黏土表面的羟基发生配体交换作用^[21], 从而促进吸附量再次增大。

2.3 温度对 R 均质化黏土吸附 TC 的影响

当温度为 5℃~40℃ 时, R 均质化后黏土对 TC 的吸附量均随着温度升高而增大, 呈增温正效应。随着温度升高, B 吸附 TC 的增幅分别为 8.61%~52.27% (TR 均质化) 和 11.25%~54.79% (FR 均质化), K 吸附 TC 的增幅分别为 10.64%~47.88% (TR 均质化) 和 12.38%~52.62% (FR 均质化), FR 均质化后温度升高对 TC 吸附量的影响更大。由于温度升高促进了供试土样吸附 TC 时发生的化学反应(离子交换和络合作用), 故吸附量随之增加。R 均质化黏土对 TC 的热力学特征见表 2。由表 2 可见, 吉布斯自由能

ΔG 均为负值, 说明反应为自发进行, 且 40℃ 时自发性更强。R 均质化黏土吸附 TC 的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 均 >0 , 说明 TC 吸附过程为吸热反应、熵增反应, 与吸附过程中反应随温度升高而增强的结果相符。

表 2 R 均质化条件下黏土吸附 TC 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of TC adsorption by the clays under the homogenization by exudates

处理	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$
	5℃	40℃		
B-10% TR	-11.27	-13.00	2.95	57.34
B-10% FR	-10.45	-12.07	2.94	58.07
K-10% TR	-10.87	-12.55	2.99	54.13
K-10% FR	-10.81	-12.47	2.97	55.52

2.4 离子浓度对 R 均质化黏土吸附 TC 的影响

当离子浓度为 0.01 mol/L~0.1 mol/L 时, R 均质化后 B 对 TC 的吸附量随离子浓度增加而增大; 当离子浓度为 0.1 mol/L~0.5 mol/L 时, R 均质化后 B 对 TC 的吸附量随离子浓度增加而减小。R 均质化后, K 对 TC 的吸附量也呈现随离子浓度增加先增大后减小的趋势, 转折点为离子浓度 0.05 mol/L。其主要原因是当离子浓度较低时, Na^+ 的存在会增强有机物 R 与 TC 的结合能力, 而随着离子浓度增加, Na^+ 与 TC 在黏土表面会形成竞争吸附, 从而减弱了黏土对 TC 的吸附作用。

3 结语

R 均质化后两种黏土对 TC 的吸附量相比原始土样均有所提升, 且 FR 均质化对黏土吸附 TC 的促进作用更强, K 对 TC 吸附的增长幅度更大。R 均质化黏土对 TC 的吸附量与温度呈正相关, 随 pH 值和离子浓度增加均呈现先增大后减小的趋势, 对 TC 的吸附是一个自发、吸热、熵增的反应过程。综上所述, R 的存在能够增强黏土对 TC 的吸附能力, 且在不同环境条件下具有差异。川东北畜禽养殖区土壤中存在 TC 污染, 区域内空心莲子草分布广泛, 探明其生长对土壤固定 TC 的影响, 对于养殖区土壤 TC 污染防治研究具有一定的参考价值。

[参考文献]

- [1] 王晓娟, 年夫照, 夏运生, 等. 抗生素使用现状及其在生态环境系统的行为研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2020(6):

- 286-292.
- [2] 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.
- [3] 刘迪,李赞,卢信,等.抗生素在土壤中的环境风险及锰氧化物修复技术的研究进展[J].江苏农业学报,2020,36(3):785-794.
- [4] 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].环境监测管理和技术,2020,32(6):68-71.
- [5] 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.
- [6] 朱学武,成小翔,甘振东,等.饮用水中抗生素去除技术研究进展[J].给水排水,2017,53(5):135-141.
- [7] 李斌绪,朱昌雄,宋婷婷,等.电力修复四环素类抗生素污染土壤的效果研究[J].环境科学与技术,2020,43(5):187-194.
- [8] 李红娜,马金莲,叶婧,等.电力修复土霉素污染土壤的效果及机理研究[J].环境科学与技术,2019,42(6):64-69.
- [9] 周显勇,刘鸿雁,刘艳萍,等.植物修复重金属和抗生素复合污染土壤微生物数量和酶活性的变化[J].农业环境科学学报,2019,38(6):1248-1255.
- [10] 李朝会,陈斯,岳春雷,等.苦楝和水芹菜对空心莲子草的化感防治作用[J].浙江农林大学学报,2014,31(3):442-449.
- [11] 李洁,雷波.空心莲子草水浸提液对蚕豆根尖细胞有丝分裂的影响[J].南方农业学报,2013,44(12):1972-1976.
- [12] 常瑞英,王仁卿,张依然,等.入侵植物空心莲子草的入侵机制及综合管理[J].生态与农村环境学报,2013,29(1):17-23.
- [13] 吴林坤,林向民,林文雄.根系分泌物介导下植物-土壤-微生物互作关系研究进展与展望[J].植物生态学报,2014,38(3):298-310.
- [14] 王灿,赵严,罗丽霞,等.植物根系分泌物收集方法的比较研究——以槟榔为例[J].热带农业科学,2020,40(10):21-29.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHAO M L, ZHAO J, YUAN J, et al. Root exudates drive soil-microbe-nutrient feedbacks in response to plant growth[J]. Plant, Cell & Environment, 2020, 44(2):613-628.
- [18] 李春霞,吴凤芝.根系分泌物的收集及其介导的种间互作[J].西北农业学报,2016,25(6):795-803.
- [19] 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].环境监测管理和技术,2021,33(2):68-71.
- [20] 张佳琪,陈亚君,王凤贺,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.
- [21] 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.

(上接第55页)

多细节要注意,例如根据被测目标物的极性选取合适的净化柱;每个批次的萃取柱要先经过试样验证,确定最佳的活化条件;高浓度样品转移后洗涤过程中,应使用两种不同极性的溶液,在清洗过程中可以相互弥补,达到更好的洗涤效果;根据待测目标物的沸点调节氮吹浓缩时的温度与气流量;在测定苯胺等弱碱化合物时要注意土壤的pH值等。因此,在进行有机前处理过程中,要注意影响回收率的重点因素,并对仪器条件、试验方法不断优化,确定实验室最佳前处理流程,以保证最佳检测结果。

[参考文献]

- [1] 顾骏,曹茂新,张大为.气相色谱质谱法筛查分析土壤中147种半挥发性有机物[J].环境化学,2017,36(10):2283-2287.
- [2] 杨华梅,杭莉,刁春霞,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时直接测定草甘膦和草铵膦及其代谢物[J].分析科学学报,2020,36(4):606-610.
- [3] 陶鑫,全洗强,俞建国,等.加速溶剂萃取-旋蒸定容-高效液相色谱法检测土壤中16种多环芳烃[J].环境化学,2019,38(12):2797-2807.
- [4] 林建,薛晓康,倪晓芳,等.基质固相分散萃取-气相质谱联用法测定土壤中19种苯胺类物质[J].环境科学导刊,2017,36(1):75-79.
- [5] 丁苗,徐媛珊,张嫣秋,等.固相萃取-LC-MS/MS测定土壤中多溴联苯醚[J].环境监测管理和技术,2021,33(3):53-56.
- [6] 王婷.不同天气和地域大气中半挥发性有机物的污染研究[D].广州:中国科学院大学,2018.
- [7] 刘彬,安堃达,郭丽.土壤和沉积物样品中均三嗪类农药测定相关保存条件探究[J].环境监测管理和技术,2021,33(2):52-55.
- [8] 陈军,张钧,王振宇,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中多种全氟化合物[J].环境监测管理和技术,2016,28(5):52-54,61.
- [9] 石勇丽,刘素青,张兆鑫,等.前处理方法对土壤总石油烃含量测定的影响[J].河北环境工程学院学报,2021,31(2):77-80.
- [10] 生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境标准出版社,2020.
- [11] 闫岩,张利飞.土壤污染状况详查的质量管理与质量控制[J].世界环境,2018(3):20-22.

本栏目编辑 吴珊