

DOI: 10.5846/stxb201212271881

赵红梅, 赵文岩, 胡瑞生. 表面活性剂对链霉素在内蒙古牧区土壤中吸附解吸的影响. 生态学报, 2014, 34(16): 4549-4554.

Zhao H M, Zhao W Y, Hu R S. Effect of surfactants on sorption and desorption of streptomycin on soil of Inner Mongolian pastoral area. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(16): 4549-4554.

表面活性剂对链霉素在内蒙古牧区 土壤中吸附解吸的影响

赵红梅, 赵文岩*, 胡瑞生

(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)

摘要: 通过静态吸附实验, 研究了 3 种不同类型的表面活性剂(阳离子: 十六烷基三甲基溴化铵, CTAB; 阴离子: 十二烷基苯磺酸钠, SDBS; 非离子, 曲拉通 100, TX-100) 对链霉素 (Streptomycin, STR) 在内蒙古牧区土壤中吸附解吸的影响。结果表明, 3 种表面活性剂的存在均会增加 STR 在土壤中的吸附的线性程度。CTAB 的存在抑制了 STR 在土壤表面的吸附同时抑制了 STR 的解吸, 然而 SDBS 的存在降低了 STR 在土壤中的吸附量并增加了吸附过程的可逆性。与 CTAB 和 SDBS 不同, TX-100 对 STR 在土壤中的吸附的影响取决于其添加浓度。低浓度的 TX-100 对 STR 的吸附促进作用大于高浓度。随着 TX-100 浓度的增加, TX-100 对 STR 的增溶作用加剧。促使吸附在土壤表面的 STR 迁移到水相中, 从而抑制了 STR 的吸附, 进而促进了 STR 的解吸。

关键词: 表面活性剂; 链霉素; 吸附; 解吸

Effect of surfactants on sorption and desorption of streptomycin on soil of Inner Mongolian pastoral area

ZHAO Hongmei, ZHAO Wenyan*, HU Ruisheng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

Abstract: Sorption and desorption of Streptomycin (STR) onto soil of Inner Mongolian pastoral area extracted from sediment were studied in the presence of three types of surfactants (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB; sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS; Triton X-100, TX-100) to examine the role of surfactants in sorption and desorption. Linearity of the sorption isotherms of STR increased in the presence of surfactants. CTAB inhibit the sorption capacity and irreversibility of STR on soil. However, the presence of SDBS reduced the sorption capacity and desorption hysteresis. Unlike CTAB and SDBS, the influence of TX-100 on sorption and desorption was concentration dependent. Low levels of TX-100 enhanced STR sorption than high levels. With increasing concentration of TX-100, TX-100 solubilization effect of the STR is intensified. Adsorption migrate to the water phase at the surface of the soil, thus inhibiting the adsorption of the STR and promoting desorption of the STR

Key Words: surfactant; streptomycin; sorption; desorption

人类排放的生活、医疗和工业废水中含有大量的表面活性剂和有机物, 通过各种途径进入土壤/沉

积物环境后, 不仅会造成环境的有机复合污染, 同时表面活性剂对共存的有机污染物的吸附/解吸行为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21167008)

收稿日期: 2012-12-27; 网络出版日期: 2014-03-04

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhaowenyan@imu.edu.cn

也会产生强烈的影响^[1-3],链霉素属于离子型极性有机化合物,它属于氨基糖甙碱性类抗生素,起到了干扰结核杆菌蛋白质合成的作用,从而杀灭或者抑制结核杆菌生长的作用。链霉素兽药在内蒙古牧区使用比较广泛,而且体内代谢率低(10%—40%)。目前,表面活性剂对亲水性抗生素在土壤表面吸附/解吸的影响报道较少,鉴于此本研究以土壤和链霉素为对象,选择了3种表面活性剂,分析不同类型表面活性剂对链霉素在内蒙古牧区土壤中吸附解吸特征的影响。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

土样采自内蒙古呼和浩特近郊的表层土壤(0—30cm)作为实验中的土壤样品,采样方法参照土壤环境监测技术规范中的相关步骤进行(HJ/T 166—2004)。土壤去除碎石、败叶等杂物,在空气中自然风干,样品用研钵捣碎研细、过80目孔径筛,备用。按经典方法分析土壤理化性质。各土壤样品的理化性质如表1所示。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Characteristics of the soils employed

土壤采集点 Sampling locations	有机质/% Organic material	阳离子交换量/(cmol/kg) Cation exchange capacity	pH	机械组成 Mechanical components/(g/kg)		
				砂粒 Sand	粉粒 Silt	粘粒 Clay
呼和浩特近郊 Inner Mongolia pastoral area	2.5	11.0	7.9	76.00	11.00	13.00

1.2 试剂

实验中所使用的链霉素(STR,纯度>90%)为Bgm Schlosser Str.生产(德国),链霉素在25℃的溶解度为20g/L,阳离子表面活性剂CTAB、阴离子表面活性剂SDBS和非离子表面活性剂TX-100为分析

纯,其理化性质如表2所示^[4-5]。将链霉素用去离子水配制成100μg/mL溶液备用。表面活性剂SDBS、CTAB和TX-100用去离子水分别配制成0, 0.1, 1和5倍临界胶束浓度的系列溶液(下分别简述为0, 0.1CMC、1CMC、和5CMC)。

表2 3种表面活性剂的主要理化性质

Table 2 Selected physicochemical properties of three surfactants

表面活性剂 Surfactant	分子式 Chemical structure	相对分子质量 Molecular weight	临界胶束浓度 Critical micelle concentration/ (mg/L)	亲水亲油平衡系数 hydrophilic-lipophilic balance	类型 Nature
十六烷基三甲基溴化铵 CTAB	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364	335	15.8	阳离子型
十二烷基苯磺酸钠 SDBS	C ₁₈ H ₂₉ Na ₃ OS	348	418	11.0	阴离子型
曲拉通 100 TX100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ O(OCH ₂ CH ₂) _{9.5} H	625	181	13.5	非离子型

1.3 吸附解吸实验

(1)吸附实验 分别取适量的土壤样品和一系列不同浓度的链霉素溶液(5、10、15、20、25、30、35、40 μg/L)放入50 mL聚四氟乙烯离心管(带Teflon盖子)中,加入0.01 mol·L⁻¹CaCl₂溶液调节溶液的离子强度,加入200 mg/L NaNO₃抑制微生物的生长^[6-7],控制固液比(1g:10mL),密封后置于振荡器中于25℃下恒温避光振荡24h^[8],取上清液用0.45μm的尼龙滤膜过滤,测定上清液中链霉素的浓度,每组实验做2组平行实验,并做不加吸附剂的空白对照实验,测定链霉素的回收率。实验结果表明,

添加不同浓度的链霉素,测得的回收率均在95%以上,所以实验过程中由容器壁造成的损失可忽略不计。链霉素的吸附量用原始溶液浓度与平衡后水相浓度的差计算求得,表面活性剂对链霉素在土壤中吸附解吸的影响实验中,SDBS、CTAB和TX-100的添加浓度分别为0.1CMC、1CMC、和5CMC。

(2)解吸实验 分别取适量的土壤样品和一系列不同浓度的链霉素溶液(5—40mg/L)放入50 mL聚四氟乙烯离心管(带Teflon盖子)中,加入相同体积的链霉素,控制固液比(1g:20mL),密封后置于振荡器中于25℃下恒温避光振荡24h,取上清液用

0.45 μm 的尼龙滤膜过滤,倒掉上层清液用相同体积不含链霉素的表面活性剂溶液替换,其他条件同吸附实验,恒温(25 $^{\circ}\text{C}$ 避光振荡 24h,平衡后 4000 r/min 离心分离,取上清液用 0.45 μm 尼龙滤膜过滤,测定上清液中链霉素的浓度,以上过程重复 3 次。

1.4 分析检测和数据处理

链霉素的测定采用高效液相色谱法,取 10mL 上清液,加 1mL 0.01mol/L NaOH 溶液,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下加热 30min,冷却至室温,再加 0.5mL 0.1% 的硫酸铁胺使链霉素发生麦芽酚反应,以便于紫外检测。实验所用仪器为美国 Thermo Eleotron Corporation,检测器为 FINNIGAN SURVEYOR PDA plus detector 检测器,色谱柱采用 Thermo Scientific 31605 型 C18 反相色谱柱(4.6 mm \times 250 mm);流动相为乙腈:水 = 20:80;流动相流速为 1 mL/min,进样量为 10 μL ,实验测得链霉素保留时间为 5.32min。本研究的吸附解吸数据用 Freundlich 吸附方程拟合:

$$C_s = K_f \cdot C_e^n$$

式中, C_e 为液相平衡浓度(mg/L), C_s 为固相吸附量(mg/L), K_f 为 Freundlich 吸附能力参数 [$(\text{mg}/\text{kg}^{-1})/(\text{mg}/\text{L}^{-1})^n$], n 为吸附等温线的非线性因子。土壤对 STR 的解吸滞后性可用解吸滞后指数(HI)来表示:

$$HI = n_{\text{des}}/n_{\text{ads}}$$

式中, n_{des} 和 n_{ads} 分别为吸附和解吸过程的非线性指数。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对链霉素在土壤表面吸附特征的影响

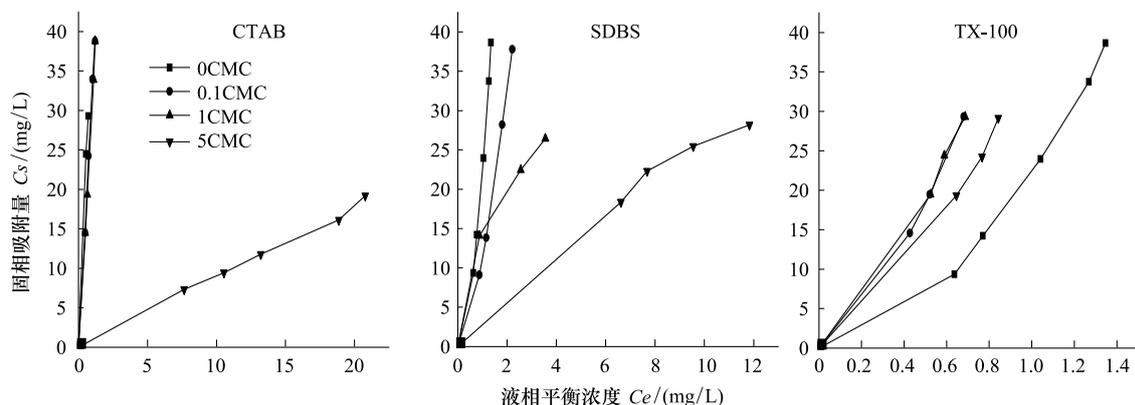


图 1 在 CTAB、SDBS 和 TX-100 存在下,链霉素在土壤中的吸附等温线

Fig.1 Sorption isotherms of STR on soil in the presence of CTAB, SDBS and TX-100

在 CTAB、SDBS 和 TX100 存在的情况下,链霉素在土壤表面的吸附/解吸等温线如图 1 所示。Freundlich 方程对链霉素的吸附/解吸数据的拟合效果较好,拟合参数见表 3。表 3 表明,CTAB、SDBS 和 TX100 的存在均增加了土壤对 STR 吸附等温线的线性程度。当 CTAB、SDBS 和 TX100 的浓度从 0CMC 升高到 5CMC 时,STR 的吸附线性因子 n 值分别从 1.845 降低到 0.941、1.514 和 0.707。有机物在土壤中的吸附是有机污染物在土壤有机质和水两相的分配过程及污染物在土壤颗粒表面的吸附过程,而分配过程更倾向于线性吸附^[9]。在不同类型的表面活性剂影响下,土壤对 STR 的吸附特性发生了一定的变化。由图 1 可知,STR 的吸附等温线接近线性模型。Nadeem 等^[10]曾报道用表面活性剂改性过的土壤具有更大的比表面积、孔径和孔体积,使土壤对有机污染物更具有亲和力,并可以给有机污染物提供更多的吸附位点。不同类型表面活性剂对 STR 在土壤表面吸附/解吸行为的影响差别较大,这主要取决于它们的化学结构、临界胶束浓度和添加浓度。从图 1 可以看出,非离子表面活性剂 TX-100 能够促进土壤对 STR 的吸附。但是随着 TX-100 浓度添加的不同,其促进作用也不同。TX-100 在低浓度时(0.1CMC 和 1CMC)下,能够促进 STR 在土壤上的吸附, K_d 值从 22.3 分别增大到 38.19 和 40.4。随着 TX-100 的浓度增加到 5CMC, TX100 对 STR 的吸附表现出抑制作用, K_d 值降低到 32.07。与 TX-100 正好相反,阴离子表面活性剂 SDBS 和阳离子表面活性剂 CTAB 的存在抑制了 STR 在土壤表面的吸附(图 1)。当 SDBS 的浓度从 0CMC 增加到 0.1CMC、1 CMC、5 CMC 时, K_d 值分别从 22.3 降低到 13.75、

10.71 和 2.68。当 CTAB 的浓度从 0CMC 增加到 0.1CMC、1 CMC、5 CMC 时, K_d 值分别从 22.3 降低到 22.2、21.9、0.91。这说明土壤对 STR 的吸附能力随着 SDBS、CTAB 添加浓度的增大而减小。

在 STR、表面活性剂、土壤和水共存的体系中主要存在以下 4 种作用:①表面活性剂与 STR 在土壤表面的竞争吸附作用;②不同形态表面活性剂(单体、胶束和半胶束)之间的平衡作用;③STR 在表面活性剂单体和胶束中的分配作用;④吸附在土壤中的半胶束对 STR 的吸附作用^[11-12]。土壤对 STR 的吸附是这 4 种作用共同作用的结果。因此,CTAB、SDBS 和 TX100 对 STR 在土壤吸附/解吸的不同影响主要取决于表面活性剂在土壤中的吸附作用以及它们对 STR 的增溶作用。以下讨论造成这种差异的原因。

表中 C_e 为液相平衡浓度(mg/L), C_s 为固相吸附量(mg/L),表面活性剂在土壤表面的吸附机制主要包括以下 5 种作用:离子交换、疏水键结合、氢键结合、离散力和静电吸引作用^[13]。CTAB 抑制 STR

在土壤中的吸附这主要是因为 CTAB 分子中的亲水性基团 $[(CH_3)_3NR]^+$ 由于带正电荷,通过静电吸引作用更容易吸附在带负电荷的土壤中^[14],吸附在土壤中的 CTAB 可形成半胶束,从而占据了带正电荷的 STR 在土壤中的吸附位点,CTAB 分子与 STR 在土壤中的这种竞争吸附作用最终降低了 STR 在土壤中的吸附量。阴离子表面活性剂 SDBS 由于带负电荷,在土壤中的吸附能力远远低于 CTAB,这使得 SDBS 分子与 STR 在土壤中的竞争吸附作用明显降低。但是,由于 SDBS 的存在很大程度上增加了带正电荷的 STR 在水中的溶解度。最终,SDBS 对 STR 的这种强增溶作用降低了 STR 在土壤中的吸附量。与 CTAB 和 SDBS 不同,低浓度非离子表面活性剂 TX-100($<5\text{CMC}$),由于其在土壤中的吸附作用。吸附态 TX-100 对 STR 的分配作用最终导致 STR 的吸附量增加。随着 TX-100 的浓度增加到 5CMC 时,高浓度的 TX-100 能够抑制 STR 在土壤中的吸附主要是由于 TX-100 对 STR 的强增溶作用^[15]。

表 3 在 CTAB、SDBS 和 TX100 存在下,链霉素在土壤中的吸附/解吸等温线的 Freundlich 拟合参数和滞后指数

Table 3 Freundlich sorption and desorption parameters of STR on soil in the presence of different surfactants

项目 Item	表面活性剂浓度 Concentration of surfactants (CMC)		n	K_f	$\lg K_f$	R^2	K_d	
吸附 Adsorption	对照	0	1.845	1.5237	0.1829	0.9997	22.3	
		CTAB	0.1	0.995	32.961	1.518	0.9958	22.2
		1	0.998	31.182	1.4939	0.9986	21.9	
		5	0.941	1.053	0.0224	0.9927	0.91	
	TX100	0.1	1.508	52.3480	1.7189	0.9999	38.19	
		1	1.498	52.1795	1.7175	0.98	40.4	
		5	1.514	37.1877	1.5704	0.9877	32.07	
	SDBS	0.1	1.559	11.0739	1.0443	0.9997	13.75	
		1	0.449	14.8594	1.172	0.9994	10.71	
		5	0.707	5.0396	0.7024	0.9947	2.68	
	解吸 Desorption	对照	0	1.096	12.218	1.087	0.9958	0.594038
			CTAB	0.1	0.7726	39.409	1.5956	0.9836
1			0.6482	45.646	1.6594	0.9960	0.649499	
5			0.4029	7.9616	0.901	0.9998	0.428162	
TX-100		0.1	6.3884	68.897	1.8382	0.9721	4.23634	
		1	5.512	52.3359	1.7188	0.939	3.679573	
		5	5.8277	44.9056	1.6523	0.9946	3.849207	
SDBS		0.1	1.483	9.7118	0.9873	0.9992	0.951251	
		1	1.3721	7.8487	0.8948	0.9595	3.055902	
		5	1.1664	3.3197	0.5211	0.9978	1.649788	

2.2 表面活性剂对 STR 解吸滞后性的影响

图 2 中显示了 3 种表面活性剂 TX-100、SDBS 及 CTAB 对污染土壤中链霉素解吸作用的影响结果。在 3 种表面活性剂的存在下,土壤对 STR 的解吸滞后指数如表 3 所示。滞后指数是吸附不可逆程度的量化指标。当 HI 接近 1 时,解吸速率和吸附速率接近,其吸附和解吸附等温线重合,说明吸附过程是可逆的;当 $HI < 1$ 时,解吸速率小于吸附速率,说明存在滞后作用,吸附过程是不可逆的^[16]。当 $HI > 1$ 时,解吸速率大于吸附速率,说明不存在滞后作用^[17]。相当于相同的时间里解吸下来的 STR 要比吸附上的快。从表 2 可以看出,STR 在土壤中的滞后指数 $HI = 0.594$,说明吸附是完全不可逆的,并且 CTAB、SDBS 和 TX100 的存在强烈影响了 STR 的解吸滞后性。SDBS 和 TX100 的存在在很大程度上增加了 STR 在土壤中的吸附可逆性,并且吸附可逆程度随

着 SDBS 和 TX100 浓度的升高而升高。随着 SDBS 和 TX100 浓度的增加,滞后指数最高分别可升高到 3.055 和 4.236。这是因为 SDBS、TX100 对 STR 的增溶作用促使 STR 从土壤相进入水相中。与 SDBS 和 TX100 不同,CTAB 的存在在很大程度上增加了 STR 在土壤中解吸的滞后性。但是,当 CTAB 的浓度从 0CMC 增加到 0.1CMC 和 1CMC 时,滞后指数 HI 分别从 0.594 增加到 0.649 和 0.776。但是,当 CTAB 的浓度增加到 5CMC 时,滞后指数又降低到了 0.428。这说明随着溶液中 CTAB 浓度的增加,STR 更难从土壤中解吸下来,这主要是由于 CTAB 更易吸附到带负电的土壤上而 STR 可以分配到吸附态 CTAB 中。Parker 等^[18]也曾报道吸附态的表面活性剂较天然沉积物有机质对有机污染物的吸附能力更强,从而可以抑制有机污染物的解吸。

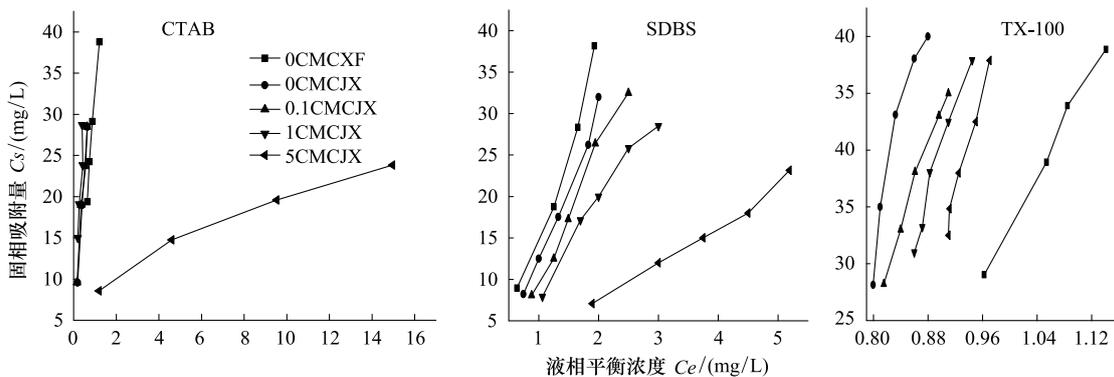


图 2 在 CTAB、SDBS 和 TX-100 存在下,链霉素在土壤中的解吸等温线
Fig.2 Desorption isotherms of STR on soil in the presence of CTAB, SDBS and TX-100

3 结论

(1) 阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂 TX100 的存在均增加了土壤对 STR 吸附等温线的线性程度。

(2) CTAB 的存在可以抑制 STR 在土壤表面的吸附同时抑制了 STR 的解吸。SDBS 的存在降低了 STR 在土壤中的吸附量并增加了吸附过程的可逆性。TX-100 对 STR 在土壤中的吸附的影响取决于其添加浓度。低浓度的 TX-100 对 STR 的吸附促进作用大于高浓度。

References:

[1] Rodriguez-Cruz M S, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M.

Surfactant-enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 50(1): 128-137.

[2] Zhang J H, Zeng J H. Adsorption of toluene and naphthalene on Beijing soils and its influence factor. Environmental Science, 2006, 27(9): 1889-1894.

[3] Zhang J H, Zeng J H. Influence of surfactant on sorption of diesel oil on soils. Environmental Chemistry, 2007, 26(5): 610-613.

[4] Shen X Y, Sun Y L, Ma Z Y, Zhang P, Zhang C L, Zhu L Z. Effects of mixed surfactants on the volatilization of naphthalene from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1/2): 187-193.

[5] Pan G, Jia C X, Zhao D Y, You C, Chen H, Jiang G B. Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 325-330.

- [6] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(1): 148-155.
- [7] Wen B, Zhang J J, Zhang S Z, Shan X Q, Khan S U, Xing B S. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3165-3171.
- [8] Fytianos K, Voudrias E, Papamichali A. Behavior and fate of linear alkylbenzene sulfonate in different soils. *Chemosphere*, 1998, 36(13): 2741-2746.
- [9] Si Y B, Zhou J, Wang X X, Zhou D M. Adsorption of bensulfuron-methyl in soils. *Environmental Science*, 2003, 24(3): 122-125.
- [10] Nadeem M, Shabbir M, Abdullah M A, Shan S S, McKay G. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2/3): 365-370.
- [11] Jafvert C T. Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate). 2. partition of PAH compounds among phases. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(6): 1039-1045.
- [12] Liu Z B, Laha S, Luthy R G. Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. *Water Science and Technology*, 1991, 23(1/3): 475-485.
- [13] Cheremisinoff P N, Ellerbusch F. *Carbon Adsorption Handbook*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1978: 241-279.
- [14] Langley L A, Villanueva D E, Fairbrother D H. Quantification of surface oxides on carbonaceous materials. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(1): 169-178.
- [15] Zhang J H, Cheng C R, Zhang W H, Li G Z. Effect of surfactants on sorption and desorption of benzo [a] pyrene onto black carbon. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1639-1645.
- [16] Pusino A, Pinna M V, Gessa C. Azimsulfuron sorption-desorption on soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(11): 3462-3466.
- [17] Zhang J Q, Dong Y H. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China. *Environmental Science*, 2007, 28(9): 2134-2140.
- [18] Parker S K, Bielefeldt A R. Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Research*, 2003, 37(19): 4663-4672.

参考文献:

- [2] 张景环, 曾溅辉. 北京土壤对甲苯和萘的吸附及影响因素分析. *环境科学*, 2006, 27(9): 1889-1894.
- [3] 张景环, 曾溅辉. 表面活性剂对柴油在土壤中吸附的影响. *环境化学*, 2007, 26(5): 610-613.
- [9] 司友斌, 周静, 王兴祥, 周东美. 除草剂苯嘧磺隆在土壤中的吸附. *环境科学*. 2003, 24(3): 122-125.
- [15] 张景环, 陈春溶, 张玮航, 栗桂州. 表面活性剂对苯并 [a] 芘在黑炭表面吸附解吸的影响. *环境科学*, 2012, 33(5): 1639-1645.
- [17] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征. *环境科学*, 2007, 28(9): 2134-2140.