

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019011506

孙晓雯, 李振炫, 黄利东, 等. 邻苯二甲酸及丙二酸对方解石吸附四环素的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(12): - .

SUN Xiaowen, LI Zhenxuan, HUANG Lidong, et al. Effect of organic dicarboxylic acid on the adsorption of tetracycline by calcite [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): - .

邻苯二甲酸及丙二酸对方解石吸附四环素的影响*

孙晓雯¹ 李振炫^{1**} 黄利东² 刘大刚¹ 于 飞³ 潘德勤⁴

(1. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京信息工程大学, 南京, 210044; 2. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京, 210044; 3. 南京乐翼环境科技有限公司, 南京, 211135; 4. 扬州松泉环保科技有限公司, 扬州, 225600)

摘 要 通过批量平衡法, 研究丙二酸及邻苯二甲酸对方解石吸附四环素的影响. 结果表明, 初始 pH 值为 7.7 时, 随丙二酸和邻苯二甲酸浓度升高, 它们的吸附竞争作用逐渐增强, 四环素的吸附率不断下降. 初始 pH 值为 8.3 时, 丙二酸浓度为 0—0.001 mmol·L⁻¹ 时, 它的竞争作用较弱, 而溶液 pH 值的变化 (8.3—8.5) 有利于四环素吸附, 所以四环素吸附率上升; 丙二酸浓度为 0.001—0.03 mmol·L⁻¹ 时, 它的竞争作用较强, 且溶液 pH 值的变化 (8.5—8.9) 不利于四环素吸附, 所以四环素吸附率下降. 邻苯二甲酸浓度为 0—1.8 mmol·L⁻¹ 时, 它的竞争作用较弱, 而溶液 pH 值的变化 (8.3—8.5) 有利于四环素吸附, 因而四环素吸附率不断上升. 初始 pH 值为 8.9 时, 丙二酸与邻苯二甲酸大部分都参与到溶液中的配位络合反应, 对四环素的吸附影响不大. 以上两种二羧酸在不同的实验条件下对四环素吸附分别产生了不同的影响结果, 为今后研究其他二羧酸对四环素吸附的影响提供借鉴作用.

关键词 方解石, 丙二酸, 邻苯二甲酸, 四环素.

Effect of organic dicarboxylic acid on the adsorption of tetracycline by calcite

SUN Xiaowen¹ LI Zhenxuan^{1**} HUANG Lidong² LIU Dagang¹
YU Fei³ PAN Deqin⁴

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China; 2. School of applied meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China; 3. Nanjing Leyi Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing, 211135, China; 4. Yangzhou Songquan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yangzhou, 225600, China)

Abstract: Batch sorption experiments were performed to investigate the effects of malonate and phthalate on tetracycline (TC) sorption by calcite. The results showed that at the initial pH of 7.7,

2019 年 1 月 15 日收稿 (Received: January 15, 2019).

* 国家自然科学基金 (41303096, 41201515), 江苏省研究生科研与实践创新计划 (KYCX18_1030), 教育部留学回国科研启动基金 (S131304001) 和国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07204-002) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41303096, 41201515), Postgraduate Research and Practical Innovation Plan of Jiangsu Province (KYCX18_1030), Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (S131304001), Major National Science and Technology Project for Water Pollution Control and Treatment (2015ZX07204-002).

* 通讯联系人, Tel: 15261877804, E-mail: zhenxuan325@163.com

Corresponding author, Tel: 15261877804, E-mail: zhenxuan325@163.com

the competitive adsorption of malonate and phthalate gradually increased with the increase of concentrations, resulting in a continuous decrease of TC adsorption rate. At the initial pH of 8.3, TC adsorption rate increased with malonate concentration of 0—0.001 mmol·L⁻¹, as the increase of pH (8.3—8.5) was favorable for TC adsorption. Meanwhile, the inhibition of malonate on TC adsorption was weak. However, TC adsorption rate decreased with malonate concentration of 0.001—0.03 mmol·L⁻¹, due to the increased inhibition of malonate, and the increase of pH (8.5 to 8.9) which is negative. With phthalate concentration of 0—1.8 mmol·L⁻¹, where the inhibition of phthalate was weak, TC adsorption rate kept increasing since the increase of pH (8.3—8.5) had a positive effect on TC adsorption. At the initial pH of 8.9, most malonate or phthalate took part in complexation reaction in solution, which had little impact on the TC adsorption. These dicarboxylic acids have different effects on TC adsorption under different experimental conditions, which can provide a reference for future studies on the effects of other dicarboxylic acids on TC adsorption.

Keywords: calcite, phthalate, malonate, tetracycline.

方解石,一种常见的碳酸盐矿物,广泛存在于石灰性土壤中^[1-2].研究表明,方解石可以通过表面吸附与土壤环境中的多种无机或有机物发生作用^[3-5],从而对环境中化学元素的迁移和转化产生影响.

四环素,一种常见的抗生素,广泛应用于畜牧业和养殖业^[6-8].由于不能完全被机体吸收,大部分会随动物粪便排出,从而污染土壤环境^[9-11].关于四环素与土壤矿物之间的作用研究已有一定报道.研究表明,四环素在蒙脱石上的吸附主要通过与其表面 >Ca⁺ 点位结合,而在高岭石上的吸附主要是通过阳离子交换作用^[12-13].贺婧^[14]的研究表明,石灰性土壤中四环素的去除量与方解石的含量有很大关系;李振炫等^[15]研究发现,方解石对四环素具有一定的吸附作用,但是,相对于蒙脱石和高岭土而言,方解石对四环素的吸附研究还处于摸索阶段.

除抗生素外,由于植物根系的分泌、动植物残体的分解等,有机二羧酸也是土壤中广泛存在的一种物质^[16].常见的有机二羧酸有苹果酸、酒石酸、琥珀酸等^[17-19].方解石与有机二羧酸之间的作用已经受到广泛关注.Geffroy^[20]等的研究表明,苹果酸、酒石酸能在方解石上产生一定的表面吸附.Compton 等^[21]研究发现,丁烯二酸能与方解石表面的活跃基团络合,从而抑制其溶解能力.Mann^[22]和 Wada 等^[23]的研究也表明,丙二酸能与方解石表面的吸附点位结合,从而对方解石晶体的生长形态产生影响.

不难发现,以上研究主要关注方解石与四环素之间、或者是方解石与有机二羧酸之间的作用,而方解石-有机二羧酸-四环素三者共存体系的作用研究还鲜见报道.为此,本工作拟在方解石-有机二羧酸-四环素三者共存的体系下,着重研究有机二羧酸对方解石吸附四环素的影响,为进一步探寻四环素在石灰性土壤中的迁移转化规律,提供科学依据.本工作中拟选取丙二酸作为有机二羧酸的代表来开展研究,主要有以下几点原因:(1)丙二酸是植物分泌物中常见的一种有机物^[24],研究其对四环素的吸附影响具有一定现实意义.(2)与其他有机二羧酸相比,丙二酸在方解石上的吸附能力较强,仅次于乙二酸^[20].(3)丙二酸的结构相对简单,可以作为有机二羧酸的典型代表,从而为研究其他复杂二羧酸对四环素的吸附影响提供借鉴.同时,邻苯二甲酸也是典型的二羧酸,分子结构与丙二酸有点类似,只是两个羧基之间的连接结构不同(一个是芳香烃结构,一个是链烃结构).本工作将比较邻苯二甲酸、丙二酸对四环素吸附带来的影响结果,以期深入了解有机二羧酸对矿物表面反应的影响机理.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

本研究采用的方解石 (SOCAL31) 购于 Solvay 公司^[20],其相关特性参数如表 1.丙二酸、邻苯二甲酸、氢氧化钠和盐酸,均为分析纯(国药集团).其中,丙二酸、邻苯二甲酸的解离常数如表 2.

Geffroy 等^[20]研究报道,丙二酸、邻苯二甲酸在方解石上的吸附是以酸根的形式进行.配制高浓度的丙二酸、邻苯二甲酸溶液,根据其解离常数,加入氢氧化钠调节 pH 使其全部电离.

盐酸四环素 (Tetracycline, TC), USP 级, 购于 Aladdin 公司. 四环素的结构及其随 pH 的形态组成变化见图 1^[25].

表 1 方解石 (SOCAL31, Solvay) 的相关特性参数

Table 1 Characteristics of calcite (SOCAL31, Solvay)

特性 Characteristic	晶体结构 Crystal texture	平均粒径 Average grain diameter/nm	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	发光效率 Luminous efficiency/%	纯度 Purity/%
描述	斜方体	70	25±5	97	≥98

表 2 丙二酸、邻苯二甲酸的解离常数

Table 2 Acidity constants for malonic acid and o-phthalic acid

类型 Type	一级解离常数 First order dissociation constant	二级解离常数 Second order dissociation constant
丙二酸	2.85	5.69
邻苯二甲酸	2.95	5.41

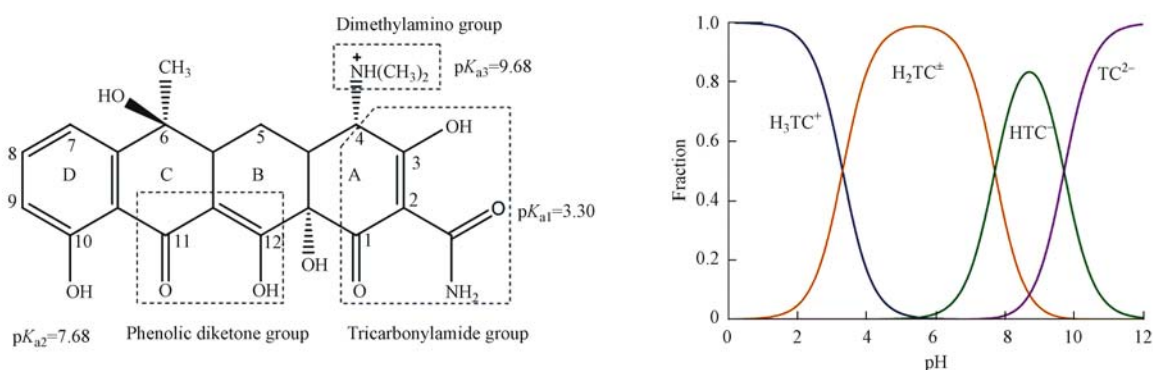


图 1 (a) 四环素的分子结构, 虚框线对应三个解离常数 (pK_a)
(b) 四环素随 pH 变化的形态分布(参考 Zhao 等^[25])

Fig.1 (a) Molecular structure of TC. The regions framed by dashed lines represent the structural moieties associated with the three acidic dissociation constants (pK_a); (b) Speciation of TC under different pHs (Referred to Zhao et al.^[25])

1.2 实验仪器

pH 计(上海仪电科学仪器有限公司, PHSJ-4F)、电子分析天平(上海上天精密仪器有限公司, FA2004)、恒温振荡器(太仓强乐实验设备有限公司, SHZ-82A)、原子吸收分光光度计(安捷伦上海分析仪器公司, 3150G, 元素 Ca 检测限为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、紫外可见分光光度计(美国安捷伦科技有限公司, CARY-50), 四环素吸收波长为 357 nm ^[26].

1.3 实验方法

1.3.1 平衡水制备

据研究报道^[27], 在开放系统和封闭系统两种条件下, 方解石的溶解能力及表面络合物的组成均不同^[28-29], 其吸附能力也可能不同. 相对于严格禁止 CO_2 交换的封闭系统而言, 开放系统是环境自然发生的. 本文拟在开放系统 ($\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) 条件下进行方解石的吸附反应研究.

为尽可能地接近开放系统条件, 参考作者前期的工作^[30], 制备实验平衡水. 具体步骤如下: (1) 10 g 方解石放置于 8 L 超纯水中; (2) 根据软件 MINTEQ 3.1^[31] 的计算, 将定量盐酸或氢氧化钠添加到超纯水中, 以调整 pH 值; (3) 在恒定的环境大气压力下, 通过气泵(自带滤膜)鼓入空气, 直至达到开放系统 ($\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) 的体系平衡. (4) 达到平衡后, 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 待用.

本研究工作中, 平衡水的 pH 值分别设为 7.7、8.3、8.9. pH 值的设置区间主要考虑以下几个因素:

①保证丙二酸和邻苯二甲酸的两个羧基全部电离, 因为它们的吸附主要通过对应的酸根离子; ②高于

开放体系 (CaCO_3 - CO_2 - H_2O) 的 pH 跃变范围,便于调节 pH;③ 考虑到方解石在酸性条件下会溶解,同时石灰性土壤通常为碱性;④ pH>9 时,方解石对丙二酸^[32]、邻苯二甲酸^[33]以及四环素^[15]的吸附率都很低,因此 pH 值的设置不宜过高;⑤ 考虑到四环素在碱性很大的条件下很容易降解^[34], pH 值的设置也不宜过高.

1.3.2 丙二酸、邻苯二甲酸对方解石吸附四环素的影响实验

准备足量的离心管,分别加入 0.12 g 方解石与 40 mL 平衡水,拧上盖子后,放至恒温摇床振荡,24 h 后取出测定 pH 值,以此判断开放系统体系 (CaCO_3 - CO_2 - H_2O) 是否接近平衡.随后,向离心管中同时加入丙二酸(或邻苯二甲酸)及四环素溶液,并放入摇床反应 8 h.反应结束后,再次测定溶液 pH 值,然后将样品进行离心,取上清液分别测定其中的 Ca 浓度以及四环素浓度.

其中,四环素初始浓度设为 10、20、30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[35-37],丙二酸的初始浓度设为 0、0.001、0.003、0.005、0.01、0.03 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[32],邻苯二甲酸的初始浓度设为 0、0.06、0.18、0.6、1.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[33].

1.3.3 数据处理

计算四环素的吸附率 $R(\%)$,采用公式(1).

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前、后溶液中的四环素浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 pH7.7 条件下邻苯二甲酸及丙二酸的影响

丙二酸存在条件下,溶液 pH 值、元素 Ca 浓度及四环素吸附率的结果如图 2.溶液中 pH 值及 Ca 浓度基本保持不变,分别稳定在 7.7 左右和 450 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.该结果表明,在该实验条件下,丙二酸和四环素的加入对溶液体系平衡影响甚微.

四环素的吸附结果表明,随丙二酸浓度升高(从 0—0.03 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),3 个浓度四环素的吸附率均迅速下降.例如,对于 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 四环素,其吸附率由 25% 迅速下降到 11%左右.该现象可解释如下:四环素和丙二酸在方解石上的吸附,都是通过其与方解石表面的吸附位点($> \text{Ca}^+$)进行结合^[15,20].由于丙二酸具有较强的络合吸附位点($> \text{Ca}^+$)的能力,且在该 pH 条件下,更有利于丙二酸的吸附^[32].为此,随丙二酸浓度升高,它会在方解石表面占据越来越多的吸附位点,从而导致四环素的吸附率迅速下降.据研究报道^[38-39],有机二羧酸,如酒石酸,可以通过占据矿物表面吸附点位,影响细菌及二氯喹啉酸在矿物表面的吸附.Wu^[40]等研究也发现,柠檬酸与酒石酸对细菌在粘土矿物上吸附的抑制作用,也可能与竞争矿物表面位点有关.以上实验报道与本研究结果一致.

邻苯二甲酸存在条件下,溶液 pH 值、元素 Ca 浓度及四环素吸附率的结果如图 3.pH 和元素 Ca 浓度结果与丙二酸条件下的结果非常类似,表明在该实验条件下,邻苯二甲酸的加入也对溶液体系平衡的影响甚微.

四环素吸附率的结果表明,对于不同浓度的四环素,其吸附率均随邻苯二甲酸浓度升高也逐渐下降.类似的现象解释如下:邻苯二甲酸也可以与方解石表面吸附点位结合($> \text{Ca}^+$)发生吸附反应^[20,41],且该 pH 条件下,有利于邻苯二甲酸的吸附^[33].随邻苯二甲酸的浓度升高(0—1.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),邻苯二甲酸将在方解石表面占据更多的吸附位点,从而抑制四环素的吸附.比较丙二酸与邻苯二甲酸对四环素吸附的影响结果,不难发现,丙二酸对四环素吸附的抑制能力远远大于邻苯二甲酸.这是由于,丙二酸在方解石上的吸附常数,远远大于邻苯二甲酸的吸附常数^[20].

2.2 pH8.3 条件下邻苯二甲酸及丙二酸的影响

丙二酸存在条件下,溶液 pH 值、元素 Ca 浓度及四环素吸附率的结果如图 4.与 pH7.7 条件下对应的结果相比,随丙二酸浓度升高,pH 值和 Ca 浓度均不是保持在某个稳定值,而是不断上升:溶液 pH 值由 8.3 升至 8.9 左右,元素 Ca 浓度由 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右.

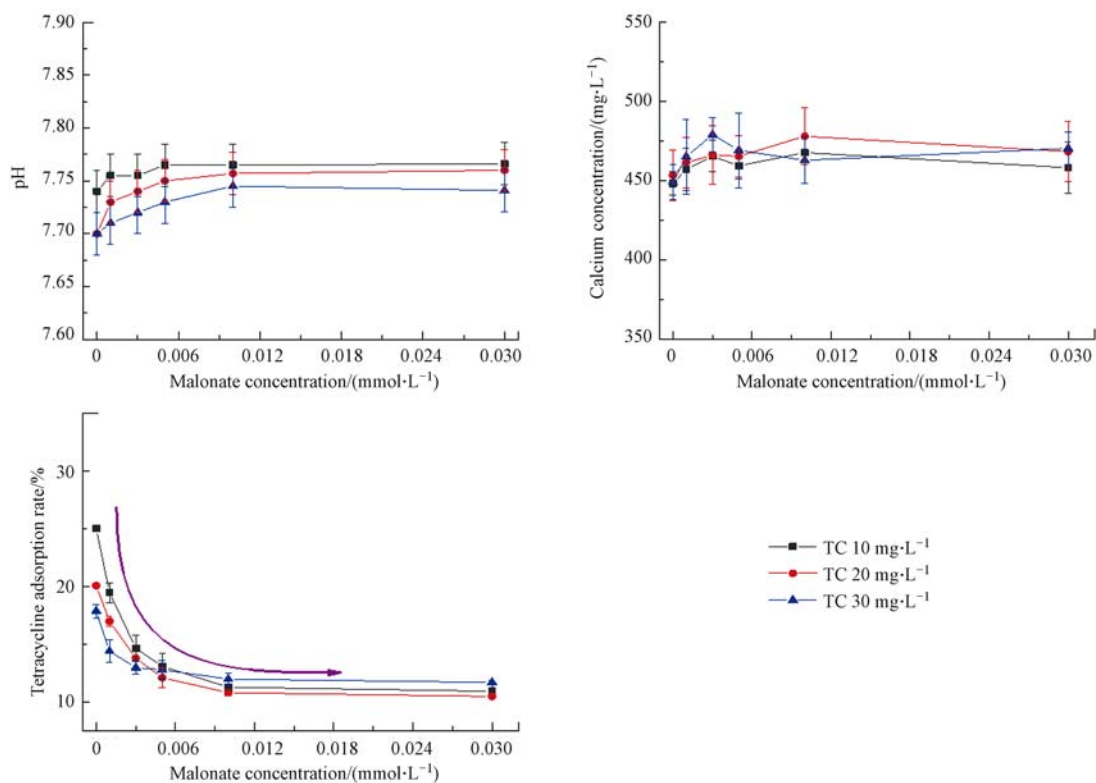


图2 pH 7.7 条件下丙二酸对四环素吸附的影响结果(TC:四环素)

Fig.2 Effects of malonate on tetracycline adsorption under pH7.7 system(TC: tetracycline)

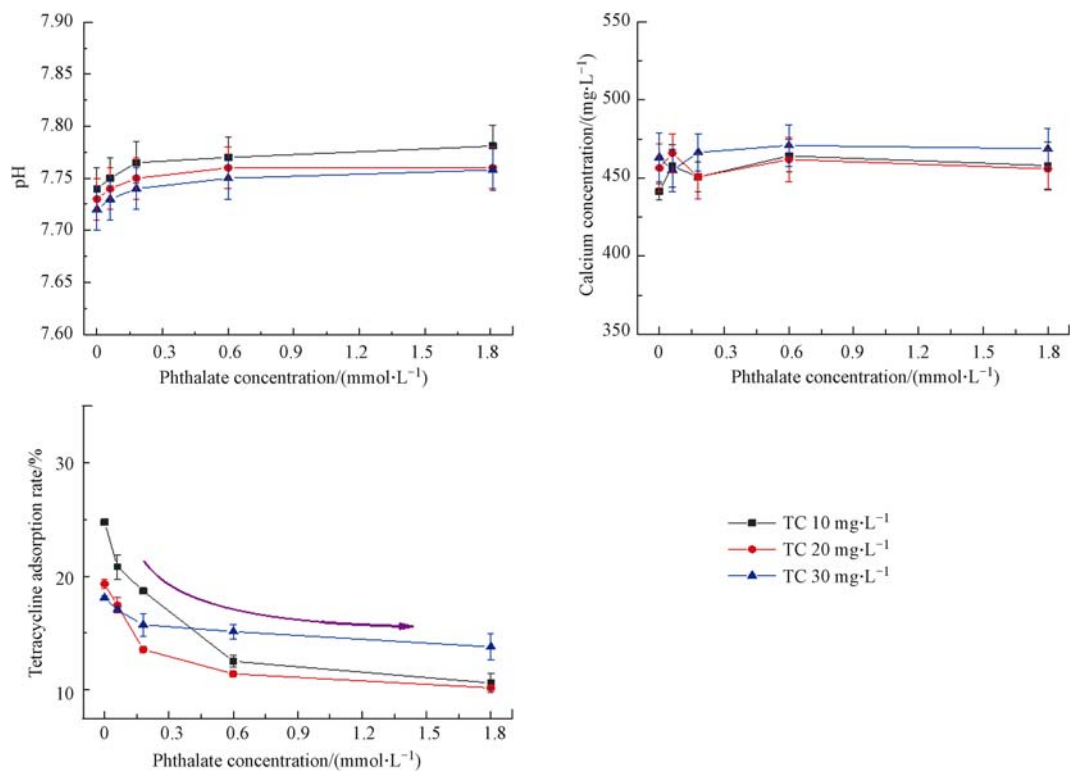


图3 pH 7.7 条件下邻苯二甲酸对四环素吸附的影响结果(TC:四环素)

Fig.3 Effects of phthalate on tetracycline adsorption under pH7.7 system(TC: tetracycline)

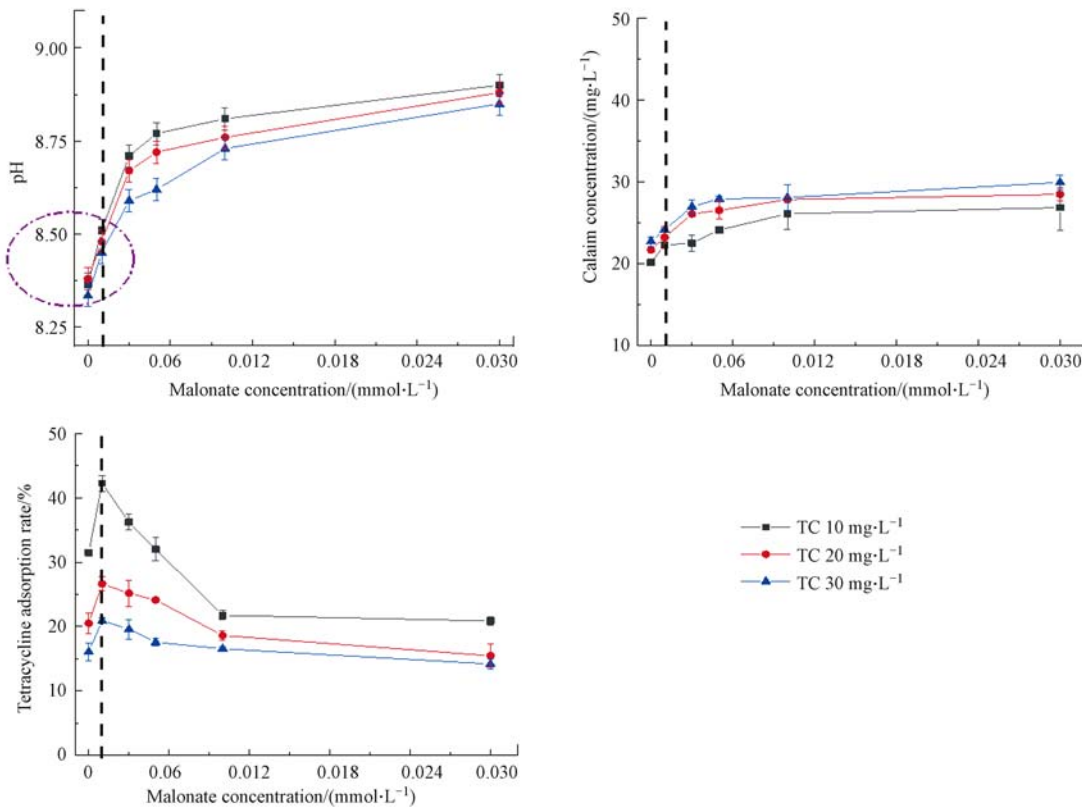


图 4 pH8.3 条件下丙二酸对四环素吸附的影响结果 (TC: 四环素)

Fig.4 Effects of malonate on tetracycline adsorption under pH8.3 system (TC: tetracycline)

参考李振炫等^[32]的研究,当初始 pH 值为 8.3 时,丙二酸也有一定的吸附能力,但该能力较 pH7.7 条件时已经弱化很多,丙二酸在溶液中将参与两种反应:(1)表面吸附反应,丙二酸仍与表面位点 $>Ca^+$ 结合,从而挤出原本占位的 HCO_3^- 或者 CO_3^{2-} 离子,使这些碱性离子释放到溶液中.当丙二酸浓度升高,越来越多的 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 离子被释放到溶液中,促进溶液 pH 值上升.(2)溶液中的络合配位反应,丙二酸会与溶液中 Ca^{2+} 络合,而为了维持溶度积常数 K_{sp} 不变,方解石会进一步溶解,释放更多的 Ca^{2+} 离子.当丙二酸浓度升高,越来越多的 Ca^{2+} 离子被释放到溶液中,使得元素 Ca 浓度升高.而方解石进一步溶解的同时,更多的碱性离子 CO_3^{2-} 也被释放到溶液中,这也促进溶液 pH 值升高.此外,与 pH7.7 条件相比, pH8.3 条件下的背景 H^+ 离子浓度或者背景 Ca 浓度相对较低,因此, pH 值和 Ca 浓度的上升变化程度更为显著.

四环素吸附结果表明,随丙二酸浓度升高,三个浓度的四环素的吸附率均先上升后下降,呈现“凸型”趋势,在 pH8.5 附近呈现最大值.在四环素浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,“凸型”趋势较为明显,其吸附率先从 30% 上升至 43%,后又降至 20% 左右.据报道,在 pH 为 8.5 左右,四环素在针铁矿上也出现了最大吸附量^[25].黄昭先^[42]研究发现,随 pH 变化,四环素在凹凸棒石上的吸附也出现先上升后下降的趋势.Wang 等^[43]的研究也表明,四环素在高岭土和蒙脱土表面的吸附率随 pH 变化也呈现“凸型”趋势,以上研究报道与本实验结果一致.

当丙二酸浓度在 $0-0.001\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,四环素的吸附率不断上升.该现象的原因推测如下:此时溶液的 pH 值由 8.3 升至 8.5 左右,根据李振炫等^[15]的研究报道,单纯的四环素在方解石上的吸附率随 pH(7.7—9.7)变化也呈现“凸形”变化趋势,在 pH7.7 到 pH8.5 之间,溶液 pH 值的上升对四环素吸附起到“正效应作用”或者“促进作用”.同时,如前所述,丙二酸在该条件下的吸附能力相对较弱,并且由于浓度较低,其对四环素的抑制能力(或者“负效应作用”)并不是很强.因此,溶液 pH 值上升产生的“正效应作用”远胜于“负效应作用”,最终导致四环素的吸附率逐渐上升.

当丙二酸浓度在 $0.001-0.03\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,四环素的吸附率开始下降.该现象的原因推测如下:此时

溶液的 pH 值由 8.5 升至 8.9 左右,同样根据李振炫^[15]等的研究报道,该 pH 变化范围内,pH 值的上升对四环素的吸附起“负效应作用”.同时,如前所述,丙二酸仍然具有抑制四环素吸附的能力(或者“负效应作用”),并且,随着丙二酸浓度增加,这两类“负效应”作用都越来越大,导致四环素的吸附率出现下降趋势.

邻苯二甲酸存在条件下,溶液 pH 值、元素 Ca 浓度及四环素吸附率的结果如图 5.随着邻苯二甲酸浓度升高,溶液 pH 值由 8.3 升至 8.5 左右,元素 Ca 浓度由 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.与上述丙二酸条件下对应的 pH 值和 Ca 浓度结果相比,pH 值的上升幅度变小,而 Ca 浓度的上升幅度却明显增大.该现象解释如下:根据李振炫等^[33]研究报道,在 pH8.3 条件下,邻苯二甲酸在方解石上的吸附能力也大大减弱,远远低于丙二酸的吸附能力.为此,只有少部分的邻苯二甲酸参与到表面吸附反应中.同时,由于邻苯二甲酸络合 Ca^{2+} 的能力远大于丙二酸^[20],大部分邻苯二甲酸就参与到与 Ca^{2+} 的络合反应中.如前所述,该络合反应将刺激方解石的溶解,释放更多的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 到溶液中,导致元素 Ca 浓度以及 pH 值升高.

四环素的吸附率结果表明,随着邻苯二甲酸浓度升高,四环素的吸附率逐渐上升.该现象解释如下:与上述丙二酸的情况类似,一方面,邻苯二甲酸的介入使得溶液 pH 值由 8.3 升至 8.5 左右,此 pH 变化对四环素吸附起到“正效应作用”;另一方面,邻苯二甲酸在方解石表面产生吸附,对四环素吸附产生“负效应作用”.由于邻苯二甲酸在该条件下的吸附能力相对较弱,邻苯二甲酸对四环素吸附产生的“正效应作用”远远大于“负效应作用”,最终导致四环素吸附率不断上升.

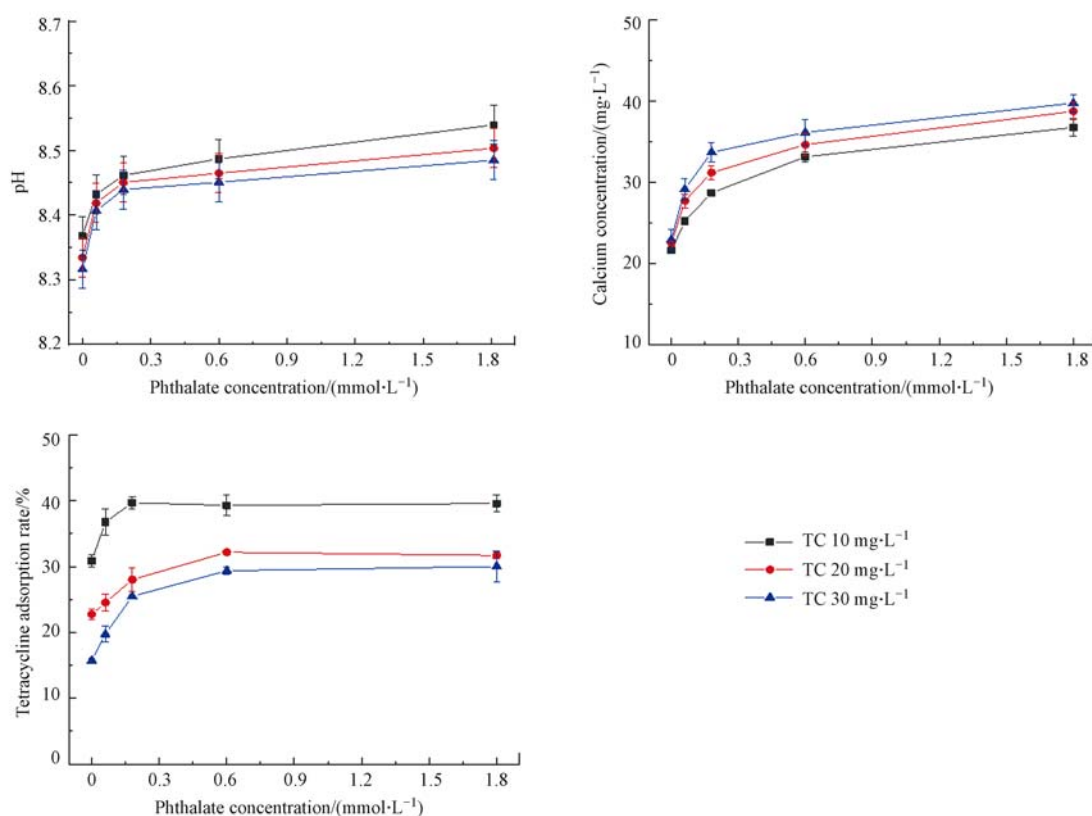


图 5 pH8.3 条件下邻苯二甲酸对四环素吸附的影响结果(TC:四环素)

Fig.5 Effects of phthalate on tetracycline adsorption under pH8.3 system (TC: tetracycline)

2.3 pH8.9 条件下邻苯二甲酸及丙二酸的影响

丙二酸存在条件下,溶液 pH 值、元素 Ca 浓度及四环素吸附率的结果如图 6. pH 值和元素 Ca 浓度结果表明,随着丙二酸浓度增加,溶液 pH 值基本稳定在 8.9 左右.元素 Ca 浓度从 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,浓度升高将近 2 倍,远远超过其它 pH 条件下对应的上升幅度.对应的四环素吸附结果表明,随丙二酸浓度升高,3 种不同浓度的四环素的吸附率均缓慢下降.

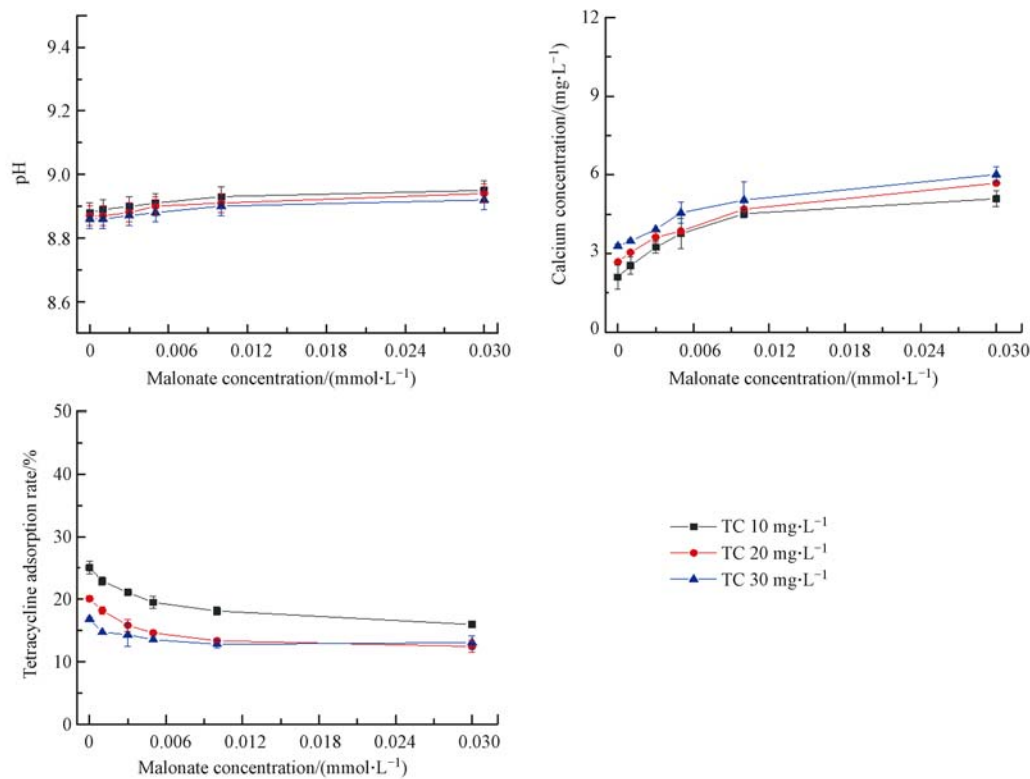


图6 pH8.9条件下丙二酸对四环素吸附的影响结果(TC:四环素)

Fig.6 Effects of malonate on tetracycline adsorption under pH8.9 system(TC: tetracycline)

基于李振炫等^[32]研究,与pH7.7和pH8.3条件相比,pH8.9条件下,丙二酸的吸附率将更低,只有少部分参与表面吸附反应,对四环素的抑制作用大大减弱.而大部分丙二酸都与溶液中的 Ca^{2+} 络合,如前面2.2节所述,该络合反应将使更多的 Ca^{2+} 和碱性离子 CO_3^{2-} 释放到溶液中.由于溶液中背景元素Ca浓度比较低,所以Ca浓度的上升幅度更加明显.但是,由于该条件下的背景 CO_3^{2-} 浓度相对于其他两个pH条件而言是比较高的,所以,增加的 CO_3^{2-} 浓度对于溶液pH值的影响并不明显.

邻苯二甲酸存在条件下,溶液pH值、元素Ca浓度及四环素吸附率的结果如图7.与丙二酸条件下对应的结果相比,溶液pH值虽有一定上升趋势,但几乎还在9左右;元素Ca浓度的上升幅度更大,从 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.对应的四环素吸附结果显示,随邻苯二甲酸浓度升高,3种不同浓度的四环素的吸附率均缓慢下降,与丙二酸存在时相比,下降的幅度更小.

由于邻苯二甲酸的吸附能力比丙二酸更弱,在类似条件下,更多的邻苯二甲酸将与溶液 Ca^{2+} 络合反应,参与表面吸附的部分更小,对四环素吸附的抑制程度更小.此外,由于邻苯二甲酸的浓度较高,且络合能力比丙二酸更强,所以Ca浓度的上升幅度更大.

3 结论(Conclusion)

本文研究了丙二酸及邻苯二甲酸对方解石吸附四环素的影响,其结果如下:当初始条件为pH7.7时,丙二酸及邻苯二甲酸对四环素在方解石上的吸附产生了抑制作用,且丙二酸产生的抑制作用大于邻苯二甲酸.当初始条件为pH8.3时,对于丙二酸而言,当其浓度为 $0-0.001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其竞争作用较弱,而其导致的pH值变化(8.3—8.5)有利于四环素吸附,所以四环素吸附率上升;当其浓度为 $0.001-0.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其竞争作用较强,且其导致的pH值变化(8.5—8.9)不利于四环素吸附,所以四环素吸附率下降.对邻苯二甲酸而言,当其浓度为 $0-1.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其竞争作用较弱,而其导致的pH值变化(8.3—8.5)有利于四环素吸附,因而四环素吸附率不断上升.当初始条件为pH8.9时,大部分的丙二酸或者邻苯二甲酸均参与溶液中的络合反应,对四环素的吸附影响不大.

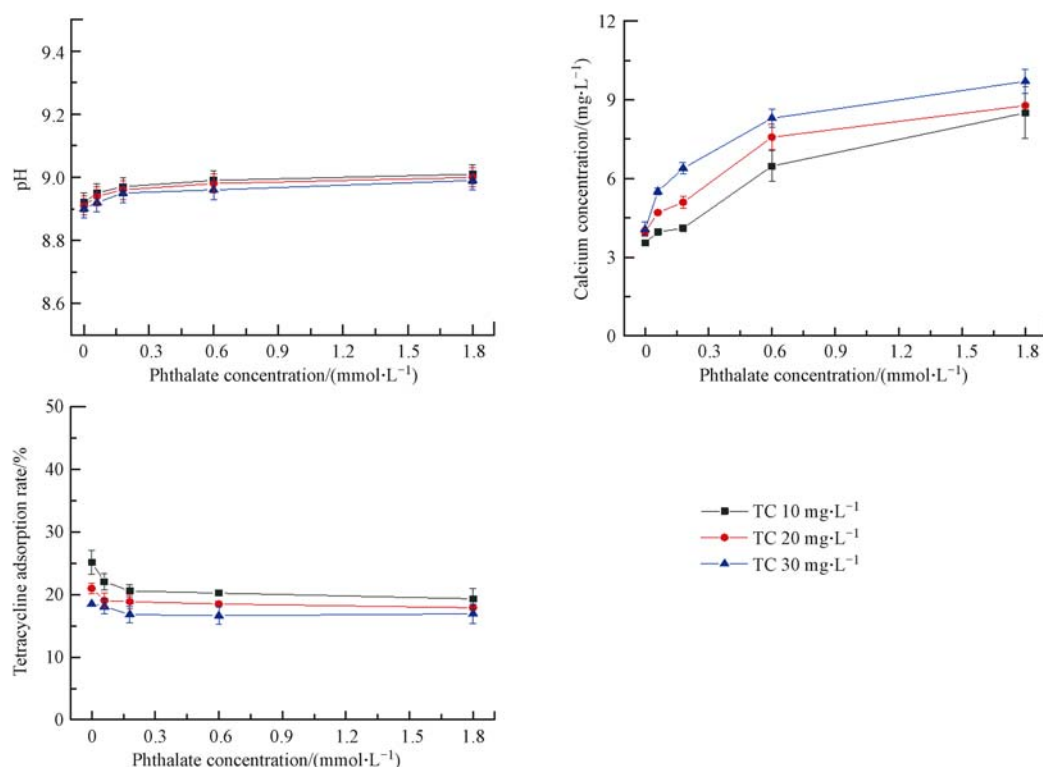


图7 pH8.9条件下邻苯二甲酸对四环素吸附的影响结果(TC:四环素)

Fig.7 Effects of phthalate on tetracycline adsorption under pH8.9 system (TC: tetracycline)

以上结果表明,虽然丙二酸、邻苯二甲酸都属于简单的二羧酸,但是它们对四环素吸附的影响规律却有所不同.同时,对于同一种羧酸而言,在其不同的浓度范围或不同的 pH 条件下,对四环素吸附的影响结果也不同.鉴于此,今后研究其他有机酸对四环素吸附的影响时,也要关注有机酸可能带来的“双重影响作用”:参与表面吸附竞争而带来的“直接”作用;改变溶液环境化学平衡而引起的“间接”作用.

参考文献 (References)

- [1] 陈艳龙. 秸秆还田对石灰性土壤 Zn 迁移转化及冬小麦 Zn 吸收的影响[D]. 咸阳:西北农林科技大学,2017.
CHEN Y L. Effects of straw mulching on Zn migration and transformation in calcareous soil and Zn absorption in winter wheat [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2017 (in Chinese).
- [2] 孟延. 施用氮肥对石灰性土壤碳释放与累积的影响[D]. 咸阳:西北农林科技大学,2015.
MENG Y. Effects of nitrogen fertilizer application on carbon release and accumulation in calcareous soil [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2015 (in Chinese).
- [3] CHUN B J, LEE S G, CHOI J I, et al. Adsorption of carboxylate on calcium carbonate (1014) surface: Molecular simulation approach [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 474: 9-17.
- [4] MARTIN W R, SAYLES F L. CaCO₃ dissolution in sediments of the center rise western equatorial Atlantic [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 243-263.
- [5] LI Z, HOFMANN A, WOLTERS M, et al. Reversibility of cadmium sorption to calcite revisited [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 434-442.
- [6] 詹杰,魏树和. 四环素在土壤和水环境中的分布及其生态毒性与降解[J]. 生态学报,2015,9:2819-2825.
ZHAN J, WEI S H. Distribution of tetracycline in soil and water environment and its ecological toxicity and degradation [J]. Journal of Ecology, 2015, 9:2819-2825 (in Chinese).
- [7] 邹艳丽,黄宏,储鸣,等. 天然及 CaCl₂改性沸石对四环素的吸附[J]. 环境工程学报,2012,6(8):2612-2618.
ZOU Y L, HUANG H, CHU M, et al. Adsorption of tetracycline by natural and CaCl₂ modified Zeolite [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(8): 2612-2618 (in Chinese).
- [8] AHMED M J, ISLAM M A, ASIF M, et al. Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics [J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 778-784.
- [9] 张宁,李森,刘翔. 土壤中抗生素抗性基因的分布及迁移转化[J]. 中国环境科学,2018,38(7):2609-2617.

- ZHANG N, LI M, LIU X. Distribution, migration and transformation of antibiotic resistance genes in soil [J]. *Chinese Environmental Science*, 2018, 38(7): 2609-2617 (in Chinese).
- [10] 方媛媛, 丁惠君. 抗生素的生态毒性效应研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(5): 102-110.
FANG Y Y, DING H J. Advances in studies on the ecotoxicity effects of antibiotics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(5): 102-110 (in Chinese).
- [11] 迟菡琳, 王卫中, 徐卫红, 等. 四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征[J]. *环境科学*, 2018, 39(2): 935-943.
CHI S L, WANG W Z, XU W H, et al. Effects of tetracycline antibiotics on the growth of different vegetables and their enrichment and transport characteristics [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 935-943 (in Chinese).
- [12] PAROLO M E, AVENA M J, SAVINI M C, et al. Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 417: 57-64.
- [13] LI Z H, SCHULZ L, ACKLEY C, et al. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 254-260.
- [14] 贺婧. 不同碳酸钙含量石灰性土壤对外源污染物的吸附解吸[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
HE J. Adsorption and desorption of exogenous pollutants by calcareous soils with different contents of calcium carbonate [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2012 (in Chinese).
- [15] 李振炫, 黄利东, 徐佳, 等. 开放系统中碳酸盐矿物(方解石)对四环素的吸附[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(12): 215-221.
LI Z X, HUANG L D, XU J, et al. Adsorption of tetracycline on carbonate minerals (calcite) in open systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(12): 215-221 (in Chinese).
- [16] 孔涛, 林俊杰, 伏虹旭, 等. 低分子量有机酸对土壤微生物碳源代谢特征的影响[J]. *环境化学*, 2017, 36(2): 365-372.
KONG T, LIN J J, FU H X, et al. Effects of low molecular weight organic acids on carbon source metabolism characteristics of soil microorganisms [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2): 365-372 (in Chinese).
- [17] JAVED M T, STOLTZ E, LINDBERG S, et al. Changes in pH and organic acids in mucilage of *Eriophorum angustifolium* roots after exposure to elevated concentrations of toxic elements [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(3): 1876-1880.
- [18] XU W H, LIU H, MA Q F, et al. Root exudates, rhizosphere Zn fractions, and Zn accumulation of ryegrass at different soil Zn levels [J]. *Pedosphere*, 2007, 17(3): 389-396.
- [19] 孙瑞莲, 周启星, 王新. 镉超积累植物龙葵叶片中镉的积累与有机酸含量的关系[J]. *环境科学*, 2006, 27(4): 765-769.
SUN R L, ZHOU Q X, WANG X. Relationship between cadmium accumulation and organic acid content in leaves of *anemone japonicus* [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4): 765-769 (in Chinese).
- [20] GEFFROY C, FOISSY A, PERSELLO J, et al. Surface complexation of calcite by carboxylates in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 211(1): 45-53.
- [21] COMPTON R G, BROWN C A. The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1,2-dicarboxylic acids [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 170: 586-590.
- [22] MANN S, GOLUBEV J M, SANDERSON N P, et al. Morphological influence of functionalized and non-functionalized α , ω -dicarboxylates on calcite crystallization [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, 1990, 86: 1873-1880.
- [23] WADA N, YAMASHITA K, UMEGAKI T. Effects of carboxylic acids on calcite formation in the presence of Mg^{2+} ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 212(1): 357-364.
- [24] 王平, 周荣. 高效液相色谱法测定植物根系分泌物中的有机酸[J]. *色谱*, 2006, 24(3): 239-242.
WANG P, ZHOU R. Determination of organic acids in root exudates by high performance liquid chromatography [J]. *Chromatography*, 2006, 24(3): 239-242 (in Chinese).
- [25] ZHAO Y P, TONG F, GU X Y, et al. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470-471: 19-25.
- [26] GAO Y, LI, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide [J]. *Colloid Interface Science*, 2012, 368: 540-546.
- [27] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993, 18-36.
WANG X R. *Environmental Chemistry* [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1993, 18-36 (in Chinese).
- [28] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及 CO_2 对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(1): 7-10.
YAN Z W, LIU H L, ZHANG Z W. Analysis of the influence of temperature and CO_2 on the solubility of calcite and dolomite [J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(1): 7-10 (in Chinese).
- [29] CAPPELLEN P V, CHARLET L, STUMM W, et al. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(15): 3505-3518.
- [30] LI Z X, SUN X W, HUANG L D, et al. Phosphate adsorption and precipitation on calcite under calco-carbonic equilibrium condition [J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 419-428.
- [31] GUSTAFSSON J P. Visual MINTEQ ver.3.1 [EB/OL]. [2013-12-21]. <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/download.html>.

- [32] 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 等. 开放系统下丙二酸在方解石上的吸附[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1940-1947.
LI Z X, HUANG L D, CHEN Y F, et al. Adsorption of malonate on calcite in an open system [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1940-1947 (in Chinese).
- [33] 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 等. 开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2547-2553.
LI Z X, HUANG L D, CHEN Y F, et al. The adsorption of calcite on phthalate in an open system [J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2547-2553 (in Chinese).
- [34] CHANG P H, LI Z H, YU T L, et al. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165: 148-155.
- [35] 林琳, 安婧, 周启星. 土壤四环素污染对小白菜幼苗生长发育的生态毒性[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2430-2435.
LIN L, AN J, ZHOU Q X. Ecological toxicity of soil tetracycline pollution on growth and development of young cabbages [J]. Environmental Science, 2011, 32(8): 2430-2435 (in Chinese).
- [36] 伊丽丽, 焦文涛, 陈卫平. 不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2357-2363.
YI L L, JIAO W T, CHEN W P. Adsorption characteristics of different antibiotics in soil profile [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(12): 2357-2363 (in Chinese).
- [37] 赵宁波, 魏亮亮, 宋旭刚, 等. 四环素在典型土壤中的吸附行为-吸附动力学-热力学特征[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(16): 57-62.
ZHAO N B, WEI L L, SONG X G, et al. Adsorption behavior, adsorption kinetics and thermodynamics of tetracycline in typical soils [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2017, 45(16): 57-62 (in Chinese).
- [38] 蒋代华. 细菌在粘土矿物及土壤颗粒表面的吸附研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
JIANG D H. Adsorption of bacteria on clay minerals and soil particles [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009 (in Chinese).
- [39] 杨丽华, 龚道新, 袁雅洁, 等. 低分子量有机酸对赤铁矿吸附二氯喹啉酸的影响及机理[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1301-1310.
YANG L H, GONG D X, YUAN Y J, et al. Effect of low molecular weight organic acids on adsorption of dichloroquinolinic acid by hematite and its mechanism [J]. Journal of Agricultural and Environmental Sciences, 2015, 34(7): 1301-1310 (in Chinese).
- [40] WU H Y, JIANG D H, CAI P, et al. Effects of low-molecular-weight organic ligands and phosphate on adsorption of *Pseudomonas putida* by clay minerals and iron oxide [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 82: 147-151.
- [41] LEE Y J, REEDER R J. The role of citrate and phthalate during Co(II) coprecipitation with calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(9): 2253-2263.
- [42] 黄昭先. 凹凸棒土吸附四环素的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
HUANG Z X. Study on adsorption of tetracycline by attapulgite [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012 (in Chinese).
- [43] WANG J T, HU J, ZHANG S W. Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349: 578-582.