

## 试验研究

## SDS 作用下土壤中四环素类药物的解吸性能

王勇力,刘金彦,王璐

(内蒙古科技大学化学与化工学院,内蒙古 包头 014010)

**摘要:**高效液相色谱法可同时测定三种四环素类抗生素:四环素(TC)、金霉素(CTC)、差向金霉素(CQC),本文利用该方法分析 SDS 作用下四环素在土壤中的解吸性能。采用 C18 色谱柱(3.9 mm×150 mm,5 μm),流动相为 N,N-二甲基甲酰胺:水:2 mol/L 磷酸溶液=28:70:2,紫外测定波长 λ=365 nm,柱温 35 ℃。四环素、金霉素、差向金霉素保留时间分别为 1.40 min、10.64 min、8.62 min。实验结果表明,加入表面活性剂 SDS 对土壤中单一的四环素和三种四环素类药物都有解吸作用;在表面活性剂浓度为 6 cmc,作用时间为 10 h 的条件下,三种四环素类抗生素解吸作用都达到了 60 % 以上。

**关键词:**高效液相色谱;四环素类抗生素;解吸作用;土壤。

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)01-0033-04

DESORPTION OF TETRACYCLINE IN SOIL INFLUENCED  
BY SDS

WANG Yong-li, LIU Jin-yan, WANG Lu

(Inner Mongolia University of Science &amp; Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:**High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was available to detect tetracycline(TC), chlorotetracycline (CTC) and chlorquartrimycline(CQC) simultaneously. In this paper, HPLC was used to analyze the desorption of tetracycline in soil influenced by sodium dodecyl sulfat (SDS). The analysis was performed on a C18 column (3.9 mm×150 mm,5 μm) with a mobile phase N,N-dimethylformamide: water: phosphoric acid solution (2 mol/L)=28:70:2. The UV detection wavelength (λ) was set as 365 nm and the column temperature was set at 35 ℃. The retention time of TC, CTC and CQC was 1.40 min, 10.64 min and 8.62 min, respectively.It was found that the surfactantSDS accelerated the desorption processof single or mixed tetracycline. If SDS concentration was 6times of critical micelle concentrations(6cmc), the desorption efficiency of three tetracycline antibioticsreached more than 60 % after 10 hours.

**Key words:** HPLC;Tetracycline antibiotics;Desorption;Soil.

由于四环素类抗生药物具有广谱抗生活性,可用于抗革兰阳性和阴性菌感染<sup>[1,2]</sup>,并且价格便宜,经常作为饲料添加剂给禽畜进食。通过食物链进入人体富集,对人体产生伤害,同时动物的排泄

物也会对土壤造成污染,其环境行为受到广泛关注<sup>[3,4]</sup>。近年来,有人提出表面活性剂强化土壤修复技术,即利用表面活性剂增溶洗脱土壤颗粒上的吸附态药物污染物提高生物可利用性<sup>[5,6]</sup>。研究表明阴离子表面活性剂能够有效的解吸土壤中的抗生素。本文发现,高效液相色谱法可以同时测试动物饲料中常见的三种四环素类抗生素,四环素、金霉素、差向金霉素。同时研究了在阴离子表面活性

收稿日期:2018-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21463016)

第一作者简介:王勇力(1992-),男,江苏盐城人,硕士研究生,研究方向:药物分析

剂 SDS 的作用下,土壤中四环素类药物的解吸性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸、草酸、盐酸、磷酸二氢钠、乙醇(分析纯,天津风船化学试剂有限公司),金霉素(CTC)、差向金霉素(CQC)、四环素(TC)(均为色谱纯,Sigma 公司)。高效液相色谱仪(e2695,美国 Waters)。

### 1.2 色谱条件

色谱柱:SymmetryC<sub>18</sub> 3.9×150mm,5 μm(美国 Waters); 流动相:N,N-二甲基甲酰胺:水:2 mol/L 磷酸溶液=28:70:2; 紫外测定波长:λ=365 nm;柱温:35 ℃;流速:1mL/min;进样量:10 μL。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 人工污染土壤的制备

土壤样品来自黄河水源地附近,在地面表层 40 cm 左右。去除根茎树叶垃圾等杂质,经过净化处理,风干研磨。将土壤与水 1:2 混合,测得 pH 为 6.3,经检测样品土壤中不含有四环素药物残留。

四环素、金霉素、差向金霉素按照质量比 1:1:1 混合均匀。称取混合药物(或者单独一种药物)为 0.0038 g,加入 20 mL 水完全溶解,取 2 mL 加入 380 mL 无水乙醇,均匀混合,配制出 1 mg/kg 四环素类药物的乙醇溶液。

分别取 100 mL 的 1 mg/kg 四环素类药物的乙醇溶液和 100.0 g 土壤样品掺入溶液,用强力搅拌器搅拌,混合均匀,放入电热鼓风干燥箱中,放置 2 d 使溶剂完全挥发,干燥土壤避光放置,在室温下保存 50 d。

#### 1.3.2 溶液的配置

阴离子表面活性剂 SDS 的  $c_{mc}=2.1$  g/L 配成浓度为 1  $c_{mc}$ 、2  $c_{mc}$ 、4  $c_{mc}$ 、6  $c_{mc}$ 、10  $c_{mc}$  的表面活性剂溶液。分别称取 1.0 g 四环素抗生素污染土壤,加入 SDS 溶液 20 mL,用强力搅拌器使表面活性剂充分作用,一段时间之后,静置取其上清液,经滤膜过滤后,利用高效液相色谱检测,检测得到的峰面积为  $C_p$ 。

用去离子水代替 SDS 溶液,加入 1.0 g 被人工污染的土壤中,搅拌混合均匀后,静置过滤,再进行检测,作为空白试验,检测的峰面积计为  $C_{ps}$ 。

$$Res = \frac{C_p - C_{ps}}{C_p} \times 100\%$$

式中 Res 为药物的解吸率; $C_p$  为不加表面活性剂的药物峰面积; $C_{ps}$  为加入 SDS 后药物的峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPLC 测定三种四环素类药物



(1-TC, 2-CQC, 3-CTC)

图 1 三种四环素类药物分离的色谱

图 1 可以看出 N,N-二甲基甲酰胺:水:2 mol/L 的磷酸溶液=28:70:2(体积比)作为流动相分离效果较好。根据姚玉玲等人文献<sup>[7]</sup>可知:三种目标物的流出顺序均为:四环素、差向金霉素、金霉素。可知四环素的保留时间为 1.40 min,差向金霉素的保留时间为 8.62 min,金霉素的保留时间为 10.64 min。

四环素、差向金霉素、金霉素属于四环族类抗生素,具有发色基团,可用紫外光进行检测,对三种化合物分别进行 200~500 nm 的紫外扫描,四环素和金霉素在 260 nm 和 370 nm 处都有较强的吸收峰,据 M.Socolic<sup>[8]</sup>等人报道,分析四环素和金霉素的最佳波长为 365 nm,故本文采用 365 nm 作为检测波长。

在此条件下同时测定三种药品的标准曲线,三种药物的工作曲线均在 1~20 μg/ml 浓度范围,线性关系良好,回归系数均达到了  $r=0.9990$ 。金霉素的线性方程为  $y=2208x-1076$ ,差向金霉素的线性方程为  $y=931x-65$ ,四环素的线性方程为  $y=48x-157$ 。

在此色谱条件下,可以检测四环素、差向金霉素和金霉素三种药品中某一种的药品,图 2 为单独四环素的色谱图,其保留时间为 1.30 min 与三

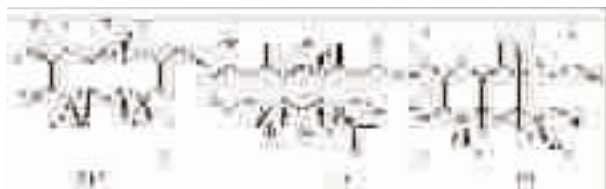
种药物混合时所测定的保留时间 1.40 min 一致。利用如前所述的色谱条件,对土壤中抗生素的解吸性能进行分析测定。



图 2 四环素的色谱

## 2.2 SDS 对土壤中四环素的解吸作用

在前期研究中已经对表面活性剂进行了筛选<sup>[9]</sup>,十二烷基硫酸钠(SDS)的解吸效果较好,因此本文中采用 SDS 作为药物解吸的表面活性剂。图 4(曲线 1)为解吸效率随时间的变化关系,此时 SDS 的浓度为 6 cmc。可见,随着表面活性剂作用时间的延长解吸率增大,当时间为 10 h 时,降解率达到 72% 以上,再延长时解吸率基本保持不变。图 5(曲线 1)是表面活性剂浓度的选择,作用时间为 10 h 时,SDS 的浓度达到 6 倍的 cmc,解吸率基本保持不变,达到 72% 以上。



1) tetracycline(TC), (2) chlorquatrimecline(CQC),  
(3) chlorotetracycline(CTC)

图 3 三种四环素药物结构式

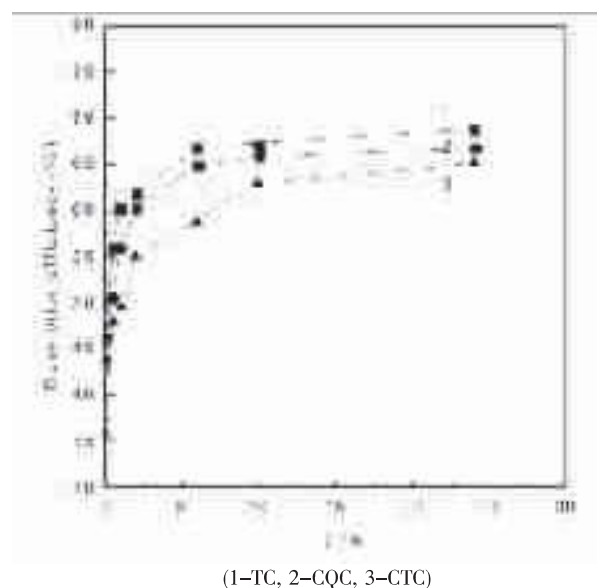
四环素类药物的结构式中含有酰胺基-CONH<sub>2</sub>和酚羟基 C-OH(如图 3),能够与土壤中的水分子形成氢键,两者结合力较强。SDS 为阴离子表面活性剂,土壤中的颗粒在近中性条件下带负电,同性电荷相互排斥,使 SDS 和土壤的颗粒相互排斥,不易吸附在土壤上<sup>[10]</sup>。当土壤中有四环素类药物时,此药物不带电荷,但含有-OH 和-NH<sub>2</sub>的极性基团,与 SDS 的极性头基相互吸引,四环素类药物增溶在表面活性剂的极性头基处,屏蔽了头基之间的静电斥力,促使 SDS 胶团的形成<sup>[11]</sup>,

四环素类药物克服了与土壤的氢键作用,与 SDS 之间的相互作用力更强,从而实现了药物的解吸作用。

这种解吸作用需要一定的作用时间才能完成,被污染土壤中的药物与 SDS 相互作用达到 10 h 以上,解吸效果为 72%,此效果基本上保持不变。同时 SDS 形成一个完整的胶团才能包覆药物,浓度为刚达到 cmc 时虽然有胶团的形成,但形成的胶团不够完整,当达到 4 倍的 cmc 时,解吸率达到 70% 以上,而当浓度达到 6 倍的 cmc 时解吸率基本上不再发生变化。

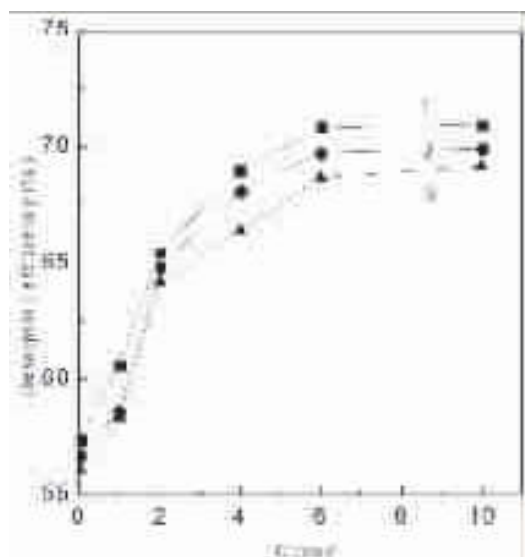
## 2.3 对三种四环素混合药物的解吸作用

以上可以看出,表面活性剂 SDS 对四环素有解吸作用,并且确定了解吸的时间和 SDS 的浓度,下面将三种四环素类药物四环素,金霉素,差向金霉素按质量比 1:1:1 混合,加入质量仍保持 0.0062 g,来研究 SDS 对这三种药物的解吸能力。由图 4 和图 5 可见,解吸时间为 10 h 和 SDS 浓度为 6 cmc 时,解吸效果基本不变。说明此体系对三种药物混合也具有较好的解吸效果,均达到了 60% 以上。比较三种四环素的解吸效果,其顺序为 TC>CQC>CTC。从三种药物的结构来看(如图 3),差向金霉素比四环素多了一个-OH 基,金霉素则比四环素多一个-Cl,解吸性能的差异可能由三种抗生素结构的差异引起的<sup>[12]</sup>。张婷等研究了四环素类抗生素在土壤中的吸附/解吸行为,发现四环素被土壤吸附性差,但解吸性较强,金霉素被土壤吸附性强,但解吸性较差<sup>[13]</sup>。



(1-TC, 2-CQC, 3-CTC)

图 4 三种药物混合时解吸效率随时间的变化关系



(1-TC, 2-CQC, 3-CTC)

图5 三种药物混合时解吸效率随 SDS 浓度的变化关系

### 3 结论

本文利用高效液相色谱法同时测定了三种四环素类抗生素,四环素、金霉素和差向金霉素。并且利用阴离子表面活性剂 SDS 对四环素污染的土壤进行了修复,发现 SDS 可以有效促进该类药物的解吸作用。当解吸作用时间为 10 h,表面活性剂的浓度为 6 cmc 以上时,解吸效果达到 60%。利用文中方法可以同时测定三种四环素类抗生素在土壤表面的解吸作用。

### 参考文献

[1]Kim M, et al. Prioritizing veterinary pharmaceuticals for aquatic environment in Korea [J]. Environ. Toxicol. Pharmacol, 2008, 26 (2):

167-176.

[2]Sarmah AK, Meyer MT, Boxalla BA. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65 (5):725-759.

[3]刘雨霞, 鲍艳宇. 土壤中四环素类抗生素污染研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 81-86, 91.

[4]Glen RB, Helge R, Deborah AG, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada [J]. Sci Total Environ, 2003, 311: 135-149.

[5]Edwards DA, Luthy RG, Liu Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 127-133.

[6]Park JL, Abriola LK, Weber WJ, et al. Solubilization rates nickel in micellar solutions of nonionic surfactants [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 476-482.

[7]姚玉玲, 李绍波, 万喻平, 等. 高效液相色谱同时测定饲料中三种抗生素[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(1): 26-27.

[8]Sokolic M, Filipovic B, Pokorny M. High-performance liquid chromatographic procedures in monitoring the production and quality control of chlortetracycline [J]. J Chromatogr A, 1990, 509 (1): 189-193.

[9]周武杰, 刘金彦, 胡亚运. 表面活性剂对土壤中残留头孢他啶的解吸作用[J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38(12): 931-935.

[10]Bettahar A, Schafer G, Baviere M. An optimized surfactant formulation for the remediation of diesel oil polluted sandy aquifers [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1269-1273.

[11]牛迪, 岑桂秋, 李嘉诚, 等. 不同结构头基对阴/非离子表面活性剂混合体系胶团化行为的影响 [J]. 精细化工, 2013, 30 (10): 1102-1107.

[12]郭喜丰, 肖广全, 马丽莉, 等. 超声波降解四环素类抗生素废水 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1503-1509.

[13]张婷. 四环素类抗生素在土壤中的吸附/解吸行为研究[D]. 辽宁工程技术大学, 硕士学位论文, 2014.