

阳离子类型对土霉素在 2 种土壤中吸附-解吸影响

鲍艳宇¹, 周启星^{1,2*}, 张浩¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300071; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016)

摘要:以 OECD Guideline 106 为基础, 采用批量平衡方法研究不同阳离子 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 对土霉素在 2 种土壤(褐土和红壤)中的吸附-解吸影响. 结果表明, 不同阳离子条件下, 土霉素的吸附-解吸不同程度地偏离线性模型, 其中 Freundlich 模型可以对吸附和解吸数据进行良好的非线性拟合, 平均拟合相关系数为 0.989; 除了 KCl 介质中土霉素在褐土中的吸附等温线呈线性外, 其它介质条件下的等温吸附线均属“L”型等温吸附线. 在同一阳离子介质中, 土霉素在红壤(2.907 ~ 3.173)中的吸附容量($\lg K_f$)始终高于褐土(2.577 ~ 2.885), 而在红壤(0.672 ~ 0.825)中吸附强度($1/n$)始终低于褐土(0.713 ~ 1.005), 且在 2 种土壤中的吸附均以物理吸附为主. 3 种阳离子对土霉素在 2 种土壤中的吸附行为的影响存在较大的差异, 同一土壤中阳离子类型对土霉素的吸附容量无显著影响; 而与 K^{+} 和 Na^{+} 相比, Ca^{2+} 的存在显著降低溶液中土霉素在土壤上的吸附强度($p < 0.05$). 土霉素在土壤上的解吸过程存在明显的滞后现象, 平均滞后系数 HI 在 0.015 ~ 0.053 之间. 在同一阳离子介质条件下, 土霉素在褐土中的滞后系数显著高于红壤($p < 0.05$); 在同一土壤中, 不同阳离子对滞后系数的影响不同, 其中在褐土中 K^{+} 与 Ca^{2+} 、 Na^{+} 之间的差异达到极显著差异($p < 0.01$), 而 3 种阳离子对土霉素在红壤中的解吸滞后影响并无显著差异.

关键词: 土霉素; 吸附; 解吸; 阳离子; 土壤污染

中图分类号: X13; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0551-06

Influences of Cation Species on Adsorption and Desorption of Oxytetracycline in Two Typical Soils of China

BAO Yan-yu¹, ZHOU Qi-xing^{1,2}, ZHANG Hao¹

(1. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria at Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: On the basis of the OECD Guideline 106, batch sorption methods were employed to reveal the effect of different cations ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} , K^{+} and Na^{+}) on oxytetracycline (OTC) adsorption and desorption process in two tested soils (cinnamon soil and red soil). Results show that the Freundlich model is the best isotherm to describe the experimental data of adsorption and desorption, and the average fitting correlation coefficient is 0.989. Except for the adsorption isotherm of cinnamon soil on OTC in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl, the other isotherms resemble the L-type curves. To the same cation, OTC adsorption capacity ($\lg K_f$) in the red soil (ranging from 2.907 to 3.173) is always higher than in the cinnamon soil (ranging from 2.577 to 2.885), and the adsorption strength ($1/n$) in the red soil (ranging from 0.672 to 0.825) is always lower than the cinnamon (ranging from 0.713 to 1.005). The dominant mechanism is physical adsorption in two soils. To the same soil, cation species don't affect OTC adsorption capacity ($\lg K_f$) ($p > 0.05$). And Ca^{2+} can reduce significantly the adsorption strength ($p < 0.05$), comparing with K^{+} and Na^{+} . The apparent adsorption-desorption hysteresis is found, and the average hysteresis index (HI) in all soils are from 0.015 to 0.053. To the same cation, OTC HI is significantly higher than that of red soil ($p < 0.05$). In cinnamon soil, there is significantly HI difference ($p < 0.01$) between K^{+} and Ca^{2+} , Na^{+} . However, three cations have no significantly difference effect on HI in red soil.

Key words: oxytetracycline (OTC); adsorption; desorption; cation; soil contamination

近年来, 抗生素类药物的土壤环境污染问题在国际上引起了普遍关注^[1-4]. 四环素类抗生素具有质优价廉、广谱性的特点, 因此在畜禽生产中应用更为广泛. 据报道, 此类抗生素在世界上的生产和使用量排名第二, 而在中国排名第一^[5]. 土壤中抗生素的主要来源为含有抗生素的畜禽粪便、污泥和废弃物的土地利用. 研究表明, 动物饲喂四环素后, 有 25% ~ 75%^[6] 甚至 70% ~ 90%^[7,8] 被排放到粪便废弃物中. 由此可知, 随着废弃物向土壤中的不断排放, 土

壤中抗生素的污染会越来越严重. 土霉素是四环素类抗生素的一种, 张树清等^[9]发现在 32 个猪粪和 23 个鸡粪样品中土霉素的平均含量分别为 $9.109 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5.197 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且在猪粪中检测到最高含量

收稿日期: 2008-03-02; 修订日期: 2008-04-02

基金项目: 高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(707011); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418503); 瑞典国际科学基金(IFS)项目(AC/19097)

作者简介: 鲍艳宇(1979 ~), 女, 博士后, 主要研究方向为污染生态学、有机固体废弃物处理等, E-mail: baoyanyu77@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

可达到 $134.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 可见, 抗生素污染会给土壤带来严重的生态风险.

目前, 土霉素在土壤中的吸附-解吸行为已经成为国际上的研究热点, 研究主要集中在土霉素在土壤参考粘粒^[6,10]、铁铝氧化物^[5]、腐殖质^[11]、粘粒-腐殖质复合体^[12]上的吸附和解吸行为, 以及 pH、阳离子交换量(CEC)对吸附、解吸的影响^[13], 对于土霉素在实际土壤上的研究较少. 同时, 土壤中含有各种阳离子, 且随畜禽粪便的施用带入的大量阳离子, 由于土霉素分子结构特性, 能够与阳离子通过络合作用形成 2:1 的复合体^[14], 从而改变土霉素的土壤环境行为. 因此, 本试验研究了在 3 种不同的金属阳离子条件下, 土霉素在我国 2 种典型土壤中的吸附-解吸特征, 并揭示了土霉素的土壤吸附机制, 以期为评

价此类抗生素的环境风险提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

土霉素标准品(纯度 88.2% 由中国药品生物检定所提供); 乙腈为 HPLC 级试剂, 购自天津康科德科技有限公司; 其他化学试剂均为分析纯; 试验用水为娃哈哈纯净水, 杭州娃哈哈集团有限公司生产.

供试土壤分别为褐土和红壤, 褐土采自天津经济技术开发区森林公园, 红壤采自广西壮族自治区桂林市郊区, 均为 0~20 cm 土层样品, 土壤样品不含任何抗生素类药物, 2 种土壤风干磨细后过 40 目筛备用. 供试土壤理化性质见表 1.

1.2 吸附、解吸试验方法

表 1 供试土壤理化性质								
Table 1 Physiochemical properties of the four tested soils								
土壤类型	pH	有机质 OM/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Fe_2O_3 /%	Al_2O_3 /%	颗粒组成/%		
						粘粒 ($<0.001\text{ mm}$)	粉粒 ($0.001\sim0.01\text{ mm}$)	砂粒 ($>0.01\text{ mm}$)
褐土	6.23	38.6	19.88	2.550	4.540	48.90	36.20	14.90
红壤	5.52	10.6	13.69	39.87	10.11	25.60	45.20	29.20

吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行^[15]. 称取土样 0.5000 g (精确至 $0.4995\sim0.5005\text{ g}$)于 50 mL 玻璃离心管中, 按照水土比 50:1 加入 5 mL 不同浓度土霉素溶液(用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同阳离子的溶液配制)和 20 mL 的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同阳离子(CaCl_2 、 KCl 、 NaCl)溶液, 使土壤悬浊液中土霉素的起始浓度梯度为 1.0 、 2.5 、 5.0 、 12.5 、 $25.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在恒温 25°C 下于 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h 后, $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 取上清液, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后, 为了防止土霉素在水相中的降解, 在滤液中加入一滴 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 使其 pH 值降至 $2\sim3$ ^[13], 然后用 HPLC 测定滤液中土霉素浓度. 以上处理均做 3 个重复, 其中未含土霉素的处理作为空白, 未含土壤的处理作为对照.

用吸附前后溶液中土霉素浓度之差计算得到 2 种土壤对土霉素的吸附量, 同时利用不同等温吸附方程拟合. 离心后样品弃去上层清液, 加入 25 mL 含 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同阳离子的溶液继续振荡 24 h 解吸平衡后, 同上操作, 离心并取上清液过滤, 测定其中土霉素浓度. 用解吸前后溶液中土霉素浓度之差计算得到 2 种土壤对土霉素的解吸量.

1.3 土霉素的测定

土霉素测定的高效液相色谱(HPLC)仪器条件: Waters Alliance 高效液相色谱仪, 配置 2487 紫外检测器, 717 自动进样器, 色谱柱为 $250\text{ mm}\times4.6\text{ mm}$ 的 ODS HyperSid (不锈钢柱). 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, 柱温 25°C , 土霉素采用乙腈:草酸($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) = 20:80 (体积比)作为流动相, 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 检测波长为 360 nm . 该色谱条件下土霉素的保留时间为 5.24 min .

2 结果与讨论

2.1 不同阳离子条件下土霉素在土壤中的等温吸附特性

图 1 为 3 种不同阳离子条件下土霉素在 2 种土壤中的吸附等温线. 通常条件下, 污染物在土壤中的吸附可以通过不同的吸附等温线方程进行描述, 本研究对 2 种土壤在不同阳离子介质中对土霉素的吸附等温线分别以 Freundlich 模型、Langmuir 模型、线性模型进行定量描述. 按上述 3 种方程进行计算, 分别得到了土霉素在 3 种不同介质条件下在 2 种土壤中的吸附常数和相关系数, 结果见表 2. 根据计算得到的等温吸附方程的拟合相关系数(r)可知, Freundlich 方程对其拟合效果最好, 平均 r 值为

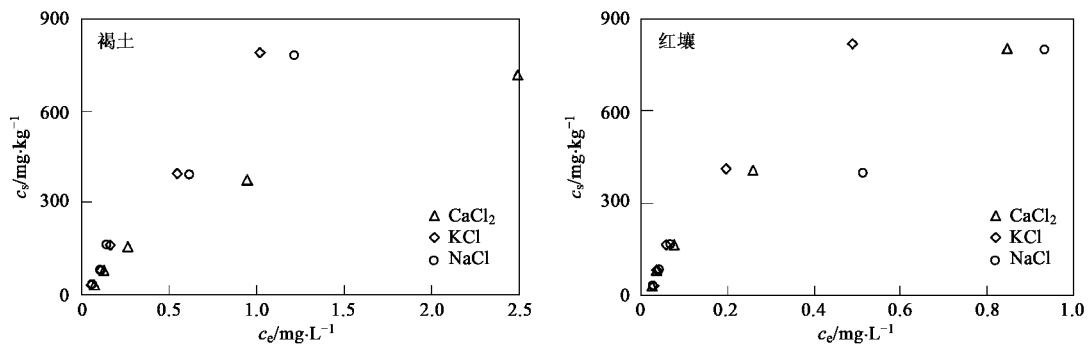


图 1 3 种不同阳离子条件下土霉素在 2 种土壤中的吸附等温线

Fig.1 Adsorbed (c_s) vs. equilibrium (c_e) concentrations of oxytetracycline for two soils under three different cations

0.989; 其次是线性方程, 平均 r 值为 0.982; 而 Langmuir 方程的拟合平均 r 值仅为 0.885, 因此可以说, Freundlich 方程是最适合用来拟合土霉素在土壤上的吸附行为, 其中 Freundlich 方程的拟合参数 K_f 和 $1/n$ 分别代表土壤对土霉素的吸附容量和吸附强度. 在本研究中, 土霉素在 2 种土壤中的 $\lg K_f$ 在 2.577 ~ 3.173 之间, 说明土霉素在 3 种不同介质条件下在 2 种土壤中的吸附容量较大. 在同一阳离子介质中, 红壤对土霉素的吸附容量 ($\lg K_f$) 均显著高于褐土 ($p < 0.05$). 有机污染物在土壤中的吸附行为与土壤组成以及环境条件有着密切的关系^[16~23]. 通过前人的研究发现, 土壤中对土霉素吸附起主要作用的是黏粒、铁铝氧化物、有机质等^[5,6,10,11]. 对照表 1 中 2 种土壤的成分可以看到, 褐土和红壤中分别以粘粒和铁铝氧化物为主, 分别占其土壤总单位质量的 48.90% 和 49.98%, 可知由于含有大量的对土霉素吸附起作用的土壤成分, 因此 2 种土壤均对土霉素产生强烈的吸附作用. 但是在同一阳离子条件下, 土霉素在红壤中的吸附容量 ($\lg K_f$) 始终高于褐土, 而吸附强度 ($1/n$) 始终低于褐土, 这可能是由于 2 种土壤中对土霉素产生吸附作用的土壤成分不同造成了这种差异, 如上所述, 在褐土中以粘粒矿物对土霉素的吸附为主, 而在红壤中以铁铝氧化物对土霉素的吸附为主.

不同阳离子存在条件下, 土霉素在褐土上的吸附 $\lg K_f$ 值变化趋势为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$, 而在红壤中, $\lg K_f$ 的变化为: $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. 经过方差分析显示, 在同一种土壤中, 不同阳离子对 $\lg K_f$ 的影响均未达到显著性差异 ($p > 0.05$). 同时由表 2 可知, 土霉素在土壤中的吸附强度 ($1/n$) 在 0.713 ~ 1.005 之间, 除了土霉素在褐土的 KCl 介质中外, 其他条件

下 $1/n < 1$, 属 L 型等温吸附线, 而土霉素在褐土的 KCl 介质中 $1/n$ 为 1.005, 呈现直线性; 在 3 种阳离子介质中, 以 CaCl_2 介质使得土霉素等温线的“L 型”更加明显, 影响达到显著水平 ($p < 0.05$), 而 KCl 和 NaCl 对 $1/n$ 的影响差异并不显著, 且在褐土中, CaCl_2 介质使得土霉素的 $1/n$ 与 KCl 和 NaCl 相比也达到了极显著差异水平 ($p < 0.01$). 结果表明: 在同一土壤中, 不同阳离子对土霉素在土壤上的吸附容量 ($\lg K_f$) 影响的差异并不显著, 可能是由于 3 种阳离子在与土霉素竞争土壤上吸附点位时差异并不大, 因此阳离子类型并未对土壤对土霉素的吸附容量产生影响. 由于土霉素与不同阳离子形成复合物的难易程度不同, 通常认为在水溶液中 Ca^{2+} 比 K^+ 和 Na^+ 更容易与土霉素形成稳定的复合物^[14], 因此, 与 K^+ 和 Na^+ 相比, Ca^{2+} 的存在更能降低溶液中土霉素在土壤上的吸附强度 ($1/n$).

将表 2 中由 Freundlich 等温线方程计算出的各种土壤的 K_f 值和表 1 中各种土壤的有机质含量分别代入下式, 计算出 K_{OM} 值, 结果见表 3.

$$K_{OM} = 1\,000 \times K_f / \text{有机碳含量} \quad (1)$$

由于土壤吸附时的自由能变化, 是反映土壤吸附特性的重要参数. 根据吸附自由能的变化, 可以推断土壤吸附的机制. 当自由能变化 $< 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 为物理吸附; 反之为化学吸附^[24]. 而根据吸附反应自由能与有机质吸附常数 (K_{OM}) 的关系式: $\Delta G = -RT \ln K_{OM}$, 式中, R 为气体摩尔常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$]; T 为绝对温度. 求得不同阳离子条件下, 土霉素在 2 种供试土壤上的吸附自由能为 $22.84 \sim 29.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其数值均小于 $40.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 结果表明不同介质条件下, 土霉素在 2 种供试土壤上的吸附属于物理吸附.

表 2 吸附模型参数

Table 2 Parameters of the adsorption models fitted									
土壤类型	介质	Freundlich 模型			Langmuir 模型			线性模型	
		lgK _f	1/n	r	Q _m /mg•kg ⁻¹	K _L	r	lgK _d	r
褐土	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	2.577 ± 1.084	0.713 ± 0.037 ab ¹⁾	0.997 **	2598 ± 28.11	0.200 ± 3.502	0.940 **	2.485 ± 1.013	0.974 **
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	2.885 ± 1.380	1.005 ± 0.070 a	0.995 **	-1966 ± 299.0	-0.334 ± 0.417	0.952 **	2.884 ± 1.392	0.997 **
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	2.809 ± 1.414	0.912 ± 0.088 a	0.990 **	-3487 ± 29.86	-0.190 ± 4.012	0.861 *	2.809 ± 1.321	0.993 **
红壤	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	2.958 ± 1.669	0.672 ± 0.059 b	0.989 **	4310 ± 31.92	0.402 ± 9.646	0.878 *	3.004 ± 1.520	0.957 **
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	3.173 ± 2.016	0.823 ± 0.062 a	0.992 **	-3769 ± 30.20	-0.495 ± 10.60	0.814 *	3.243 ± 1.758	0.988 **
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	2.907 ± 1.822	0.825 ± 0.058 a	0.970 **	1959 ± 32.49	0.825 ± 8.792	0.866 *	2.925 ± 1.414	0.981 **
平均	—	—	—	0.989 **	—	—	0.885 *	—	0.982 **

1) ± 标准误差 (n = 5), r_{0.01} = 0.917, r_{0.05} = 0.811, 下同

表 3 土霉素在褐土和红壤中的有机质吸附常数和吸附自由能(ΔG)

Table 3 Adsorption constant of organic matter and free energy change (ΔG) for oxytetracycline adsorption in two soils					
土壤类型	介质	K _f	K _{OM}	ΔG/kJ•mol ⁻¹	平均 ΔG/kJ•mol ⁻¹
褐土	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	377.5 ± 12.13	9 780 ± 314.2	-22.84	-23.87
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	766.8 ± 23.97	19 865 ± 621.0	-24.60	
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	644.5 ± 25.96	16 697 ± 672.5	-24.17	
红壤	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	908.5 ± 46.62	85 745 ± 4 398	-28.23	-28.55
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	1 491 ± 103.8	140 660 ± 9 792	-29.46	
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	807.1 ± 66.39	76 142 ± 6 263	-27.94	

2.2 不同阳离子条件下土霉素在土壤中的等温解吸特性

从表 4 中可以看到,不同阳离子条件下,对土霉素在褐土和红壤中的解吸数据进行模型拟合,结果表明:3 种拟合模型中还是以 Freundlich 模型的拟合

性最好(平均 r = 0.974 **),其次为线性模型(平均 r = 0.970 **),而 Langmuir 模型并不适合对土霉素解吸进行拟合,平均 r 仅为 0.774,未达到显著性相关水平(p > 0.05)。

不同阳离子条件下,土霉素在褐土和红壤中的

表 4 解吸模型参数

Table 4 Parameters of desorption models fitted									
土壤类型	介质	Freundlich 模型			Langmuir 模型			线性模型	
		lgK _{f,des}	1/n	r	Q _m /mg•kg ⁻¹	K _L	r	lgK _d	r
褐土	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	2.945 ± 0.362	0.899 ± 0.071	0.993 **	15 855 ± 29.33	0.070 ± 7.294	0.941 **	2.967 ± 1.497	0.995 **
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	3.006 ± 1.588	0.937 ± 0.053	0.996 **	-2 490 ± 29.14	-0.377 ± 6.008	0.862 *	3.020 ± 1.546	0.997 **
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	3.158 ± 2.152	0.828 ± 0.083	0.986 **	-1 921 ± 28.07	-0.856 ± 10.12	0.747	3.238 ± 1.778	0.986 **
红壤	0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	3.203 ± 2.573	0.646 ± 0.141	0.916 *	-2 274 ± 27.46	-1.475 ± 18.55	0.623	3.387 ± 1.941	0.898 *
	0.01 mol•L ⁻¹ KCl	3.245 ± 2.468	0.771 ± 0.115	0.964 **	-1 164 ± 27.84	-1.795 ± 12.81	0.777	3.362 ± 1.902	0.962 **
	0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	2.866 ± 2.321	1.289 ± 0.149	0.986 **	-649.8 ± 24.64	-3.515 ± 14.92	0.692	3.622 ± 2.188	0.981 **
平均	—	—	—	0.974 **	—	—	0.774	—	0.970 **

解吸行为存在明显的滞后现象,Huang 等^[25,26]定义了滞后系数 HI (hysteresis index):

HI = (q_e^D - q_e^S)/q_e^S (2)

式中,q_e^D和 q_e^S分别指在吸附和解吸过程中在一定温度和浓度下,土霉素在土壤中的吸附浓度。

在温度为 25℃,不同阳离子条件下计算了不同土霉素浓度在褐土和红壤中的滞后系数及平均滞后系数(表 5)。结果表明:在所有处理中,随着样品溶液中土霉素浓度的增加,土霉素在褐土和红壤上的滞后系数均呈现降低趋势;在同一阳离子介质中,褐

土的滞后现象明显高于红壤(单因素方差分析显示 p < 0.05),这可能与 2 种土壤性质和吸附机制的差异有关;在同一土壤中,不同阳离子对平均滞后系数的影响不同,其中,在褐土中,滞后系数的高低顺序为:K⁺(0.053) > Ca²⁺(0.039) > Na⁺(0.026),而在红壤中,土霉素的平均滞后系数高低顺序为 K⁺(0.020) > Na⁺(0.019) > Ca²⁺(0.015)。如表 5 所示,方差分析显示,在褐土中,K⁺和 Ca²⁺的滞后系数之间差异不显著(p > 0.05),而 Ca²⁺、Na⁺与 K⁺的滞后系数之间的差异达到极显著差异(p < 0.01);在红壤

表 5 土霉素在土壤了解吸滞后常数

Table 5 Hysteresis coefficients for the desorption of oxytetracycline in two soils

介质	解吸浓度 /mg•kg ⁻¹	褐土		红壤	
		滞后系数	平均滞后系数	滞后系数	平均滞后系数
0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂	1.0	0.056		0.034	
	2.5	0.052		0.014	
	5.0	0.047	0.039 a	0.010	0.015 a
	12.5	0.042		0.008	
	25.0	0.038		0.007	
0.01 mol•L ⁻¹ KCl	1	0.077		0.039	
	2.5	0.058		0.020	
	5.0	0.048	0.053 a	0.014	0.020 a
	12.5	0.043		0.013	
	25.0	0.039		0.012	
0.01 mol•L ⁻¹ NaCl	1.0	0.055		0.041	
	2.5	0.025		0.018	
	5.0	0.018	0.026 ab	0.014	0.019 a
	12.5	0.017		0.011	
	25.0	0.015		0.011	

中,Ca²⁺、K⁺和Na⁺的滞后系数之间差异不显著($p>0.05$).结果表明:同一阳离子条件下,土壤主要吸附成分的不同是导致滞后系数不同的主要原因,与以铁铝氧化物为主的土壤(红壤)相比,以粘粒和有机质吸附为主的土壤(褐土),褐土吸附的土霉素更难解吸,这是由于土霉素在被土壤吸附过程中进入到粘粒的层间结构中^[11],在解吸过程中层间结构中的土霉素很难被释放出来,因此其解吸滞后现象比较严重;而与红壤中铁铝氧化物结合的土霉素不存在上述问题,因此能够相对容易的被解吸下来.不同阳离子类型对土霉素在 2 种土壤中的解吸滞后现象产生的差异可能与其吸附机制相关,还需要进一步的深入研究.

3 结论

- (1)3 种不同阳离子条件下,土霉素在 2 种供试土壤中的吸附和解吸均符合 Freundlich 模型.2 种土壤对土霉素有强烈的吸附作用,lgK_f 在 2.577 ~ 3.173 之间,其吸附机制属于物理吸附.
- (2)阳离子类型对土霉素在不同土壤中吸附容量和吸附强度的影响不同.同一种土壤中,不同阳离子类型对土霉素的吸附容量无显著影响;而与 K⁺和 Na⁺相比,Ca²⁺的存在更能降低溶液中土霉素在土壤上的吸附强度(1/ n),差异达到显著水平($p<0.05$).而在同一阳离子条件下,由于土壤性质的不同,红壤对土霉素的吸附容量始终大于褐土,而吸附强度与之相反.
- (3)土霉素在 2 种土壤中的解吸存在明显的滞

后现象.由于褐土和红壤对土霉素吸附机制不同,土霉素在褐土中的滞后现象更为明显,同一阳离子条件下二者间达到显著差异水平($p<0.05$);在同一土壤中阳离子类型对土霉素的解吸滞后影响不同,在褐土中 K⁺与 Ca²⁺、Na⁺之间的差异达到极显著差异($p<0.01$),而 3 种阳离子对土霉素在红壤中的解吸滞后影响并无显著差异.

参考文献:

[1] Glen R B, Helge R, Deborah A G, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada [J]. Science of the Total Environment, 2003, **311**: 135-149.

[2] 张劲强,董元华,安琼,等.兽药抗生素在土壤环境中的行为[J].土壤,2005, **37**(4): 353-361.

[3] 张劲强,董元华.诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征[J].环境科学,2007, **28**(9): 2134-2140.

[4] 张劲强,董元华.阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响[J].环境科学,2007, **28**(10): 2383-2388.

[5] Cheng G. Interaction of Tetracycline with Aluminum and Iron Hydrrous Oxides [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 2660-2667.

[6] Pankaj K, Rossman F G, Diana S A. Investigating the Molecular Interactions of Oxytetracycline in Clay and Organic Matter: Insights on Factors Affecting Its Mobility in Soil [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 4097-4105.

[7] Jjemba P K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review [J]. Ecosyst Environ, 2002, 1918: 1-12.

[8] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming [J]. Chemosphere, 2000, **40**: 731-739.

[9] 张树清,张夫道,刘秀梅,等.规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究[J].植物营养与肥科学报,2005, **11**(6): 822-829.

- [10] Allison Leonard R F, Allison M. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 476-483.
- [11] Cheng G, Karthikeyan K G, Samuel D S, *et al.* Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid [J]. Chemosphere, 2007, **66** (8): 1494-1501.
- [12] Jutta R V P, David A L. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-Saturated soil clays, humic substances, and Clay-Humic complexes [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 1928-1933.
- [13] Stephen A S, Linda S L. Sorption of Three Tetracyclines by Several Soils: Assessing the Role of pH and Cation Exchange [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 7452-7459.
- [14] Oka H, Ito Y, Matsumoto H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods [J]. Journal of Chromatography A, 2000, **882**: 109-133.
- [15] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document, Paris: OECD, 2000. 1-45.
- [16] Yu Y, Zhou Q X. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils [J]. Chemosphere, 2005, **58**: 811-816.
- [17] 陈迪云, 谢文彪, 吉莉, 等. 混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1377-1382.
- [18] 李克斌, 刘维屏, 周琰, 等. 灭草松在土壤中吸附的支配因素 [J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 126-130.
- [19] 梁继东, 周启星. 甲胺磷、乙草胺和铜单一与复境安全的胁迫研究 [J]. 环境科学学报, 2004, **24**(3): 474-481.
- [20] 司友斌, 周静, 王兴祥, 等. 除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附 [J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 122-125.
- [21] 杨宏伟, 郭博书, 嘎尔迪. 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为 [J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 158-162.
- [22] 于颖, 周启星. 黑土和棕壤中甲胺磷的根际降解解毒模拟研究 [J]. 应用生态学报, 2005, **16**(9): 1761-1764.
- [23] 周启星. 土壤环境中活性 X-3B 红染料的淋溶行为与淹水释放模拟研究 [J]. 环境科学学报, 2001, **21**(1): 49-54.
- [24] Carter M C, Kilduff J E, Weber J W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1773-1780.
- [25] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationship between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 2562-2569.
- [26] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 3549-3555.