

土壤有机质和镉对金霉素吸附-解吸的影响

万莹¹, 鲍艳宇¹, 周启星^{1,2*}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 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:金霉素已经广泛应用于兽药生产和疾病治疗. 由于动物废弃物的土地应用和其它输入来源, 重金属与四环素类抗生素往往共存于土壤环境中. 基于 OECD 106 号指导准则, 采用批量平衡实验方法, 研究了金霉素及其与镉复合后在褐土及去有机质褐土中的吸附和解吸行为. 结果表明, 在单一和复合污染条件下, 金霉素在褐土和去有机质褐土中的吸附和解吸等温线都可以用 Freundlich 模型进行良好地拟合. 在金霉素单一污染和金霉素-镉复合污染条件下, 去除有机质能够增加金霉素在褐土中的吸附容量(K_f)和吸附强度($1/n$). 金霉素在土壤上的解吸过程存在明显的滞后现象, 在单一污染物情况下, 金霉素在去有机质褐土的解吸滞后现象增强, 其 HI 从 0.81 增加到 1.06; 而加镉后这种现象反而有所减弱, 其 HI 从 1.11 减低到 0.84. 本研究为建立更加完善的模型以预测金霉素环境浓度或评价其环境风险, 提供了可利用的数据和参数.

关键词:金霉素; 褐土; 有机质; 吸附; 解吸; 镉

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-3050-06

Effect of Soil Organic Matter and Cadmium (II) on Adsorption and Desorption of Chlortetracycline in Soil

WAN Ying¹, BAO Yan-yu¹, ZHOU Qi-xing^{1,2}

(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: Chlortetracycline (CTC) has been widely used in veterinary medicines and disease treatment. Heavy metals and antibiotics often coexist in soil due to land application of animal wastes and other sources of inputs. On the basis of the OECD Guideline 106, the batch equilibrium experimental method was employed to investigate sorption and desorption processes of CTC in cinnamon soil with and without soil organic matter (SOM) and examine the effect of Cd^{2+} on these processes. Results showed that the Freundlich model was the best isotherm to describe the experimental data for adsorption and desorption of CTC in soil on single and combined pollution conditions. In these a single chlortetracycline pollution and chlortetracycline-Cd combined pollution conditions, removal of SOM could increase the CTC adsorption capacity (K_f) and adsorption intensity ($1/n$). The apparent adsorption-desorption hysteresis was found in cinnamon soil with and without SOM. In single pollution condition, the removal of SOM could significantly increase HI in cinnamon soil from 0.81 to 1.06. In all cases of CTC combined with Cd desorption studies, it had been known that HI of CTC in soils with SOM (1.11) were higher than those without SOM (0.84). This study was provided available data and parameters to set a more complete model to predict environmental concentration of CTC and evaluation their environmental risk.

Key words: chlortetracycline (CTC); cinnamon soil; organic matter; sorption; desorption; cadmium

1948 年, 高效广谱、具有口服活性的第一个四环素类抗生素——金霉素从链霉菌中提取得到. 金霉素是我国畜禽饲养业中生产量和临床使用量最大的抗生素之一^[1], 低剂量可以用来促进畜禽的生长, 高剂量则可以用于治疗疾病. 现代畜禽饲养业所用的饲料中大多数含有抗生素, 而绝大部分抗生素会随畜禽粪便排出体外^[2,3]. 通过对山东、浙江、江苏等多个省份规模化养殖场猪粪检测中发现, 风干猪粪中金霉素平均含量为 3.57 mg/kg^[4,5]. 抗生素进入土壤的最主要途径是通过向耕地土壤施入畜禽粪便^[6], 由于四环素类抗生素在土壤中长期滞留性以及应用的广泛性, 可能会对土壤环境以及其中

的动植物造成一定的威胁, 从而可能对人类健康产生潜在的不利影响.

重金属镉以移动性大、毒性高成为最受关注的对象之一, 有研究指出^[7], 农田土壤重金属镉含量范围为 0.15 ~ 8.23 mg/kg, 均值为 1.75 mg/kg. 镉通过各种途径进入土壤环境中, 其在环境中的积累和富集严重影响植物的生长发育, 且可食部分极

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-05-18

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); 瑞典国际科学基金 (IFS) 项目 (AC/19097); 国家自然科学基金项目 (40901259)

作者简介: 万莹 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染生态化学与修复, E-mail: wynku@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

易通过食物链在人体内积累并危害人体健康^[8]. 随着工、农业的发展,越来越多的污染物进入土壤环境中,使土壤成为一个典型的复合污染体系^[9,10]. 其中,重金属污染一直是土壤环境污染研究中关注的一个重点,现有研究表明,重金属会与有机污染物在土壤环境中发生相互作用,从而形成复合污染.

土壤是多组分体系,不同组分对污染物的作用机制也不一样^[11]. 土壤有机质表面存在着大量的官能团,在污染物的吸附过程中发挥着重要的作用. 但关于土壤有机质对金霉素-镉复合污染在土壤中吸附解吸行为的影响还鲜有报道,因此,本实验研究

了褐土去除有机质前后对单一金霉素污染物和金霉素-镉复合污染 2 种条件下金霉素的吸附和解吸影响,以期为土壤污染治理和评价复合物污染物的环境风险提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为褐土(中国土壤系统分类名为硅铝土),采自天津经济技术开发区森林公园,为 0 ~ 20 cm 土层样品,土壤样品不含任何抗生素类药物和镉. 褐土风干磨细后过 20 目筛,高温灭菌备用. 供试土壤理化性质见表 1.

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physic-chemical properties of the four tested soils								
土壤类型	pH	有机质 OM/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ /g·kg ⁻¹	机械组成/%		
						黏粒 (< 0.001 mm)	粉粒 (0.001 ~ 0.01 mm)	砂粒 (> 0.01 mm)
褐土	6.23	38.6	19.88	2.550	4.540	48.90	26.20	8.600

1.2 化学试剂

金霉素标准品(纯度 100%),由中国药品生物检定所提供;盐酸金霉素(纯度 96%)购自南京德宝生物制药有限公司;乙腈为 HPLC 级,草酸为优级纯,其它试剂均为分析纯. 金霉素的分子结构如图 1 所示.

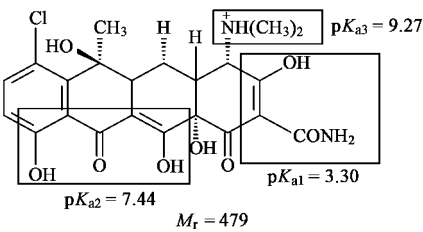


图 1 金霉素分子结构

Fig. 1 Molecular structure of chlortetracycline (CTC)

1.3 实验方法

1.3.1 金霉素在土壤中吸附解吸的影响

吸附实验参照 OECD 批平衡方法进行^[12]. 称取土样 0.5000 g 于离心管中,同时加入 25 mL 含有不同 CTC 浓度和 0、10.0 mg/L 的 Cd²⁺ 的 0.01 mol/L 氯化钙溶液,使土壤悬浮液中 CTC 起始浓度为 1、2.5、5.0、7.5 和 10.0 mg/L. 密封后,在 25℃ 恒温振荡箱中黑暗下于 225 r/min 振荡 24 h 后,3 000 r/min 下离心 10 min,取上清液,经 0.45 μm 水系滤膜过滤后,为了防止四环素在水相中的降解,在滤液中加入 1 滴 6 mol/L HCl 使其 pH 值降至 2 ~

3^[13],用 HPLC 测定滤液中抗生素浓度,用吸附前后溶液中污染物浓度之差计算得到土壤对污染物的吸附量,同时利用不同等温吸附方程拟合. 以上处理均做 3 个重复,其中未含金霉素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照.

离心后样品弃去上清液,在以上含残土的离心管中分别加入 25 mL 0.01 mol/L 氯化钙溶液,加盖后用力摇荡,以使离心管内残土分散,然后在 25℃ 恒温振荡箱中黑暗下继续振荡 24 h 解吸平衡后,其他同等温吸附实验操作,离心并取上清液过滤,测定其中污染物浓度. 用解吸前后溶液中污染物浓度之差计算得到土壤对污染物的解吸量.

1.3.2 土壤有机质(SOM)对金霉素-镉复合污染物在土壤中吸附-解吸的影响

称取土样 80 g 于 500 mL 烧杯中,先加入少量的蒸馏水使之润湿,然后加 30% 的 H₂O₂ 10 mL,搅拌均匀后盖好表面皿,70 ~ 80℃ 水浴上加热氧化. 其间经常搅拌土样,待泡沫平息后,继续滴加,直至土色变淡,无反应为止,过量的 H₂O₂ 煮沸排除,冷却后倾去上清液,105℃ 烘干,高温灭菌备用^[14]. 经上述处理过后的土壤再用含有不同 CTC、Cd²⁺ 浓度(1 ~ 10.0 mg/L)的 0.01 mol/L 氯化钙溶液平衡,进行吸附解吸实验,方法同 1.3.1 节.

2 结果与讨论

2.1 镉对金霉素在褐土中吸附解吸的影响

目前, Freundlich 等温吸附模型作为一种经验模型, 在不同污染物上得到了广泛应用. 在 25℃ 的条件下, 本研究中金霉素的吸附等温线能很好地符合 Freundlich 等温吸附方程:

$$\lg c_s = (1/n) \lg c_e + \lg K_f \tag{1}$$

式中, c_s 为单位质量土壤吸附的抗生素量 (mg/kg), c_e 为平衡溶液中抗生素浓度 (mg/L), K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数, K_f 代表吸附容量, 但不代表最大吸附量, 其值越大, 则土壤吸附容量越大; $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机制的差异, 其值越大, 表示抗生素吸附强度越大, $1/n$ 也可以表征吸附过程的亲和力^[15]. 在解吸方程式中, 以 $K_{f, des}$ 代替 K_f .

图 2 为依据 Freundlich 方程的拟合结果, 根据

此方程对金霉素在褐土中的吸附解吸拟合所得到的吸附曲线均为直线, 表现出良好的相关性. 表 2 为拟合曲线计算得到的等温吸附方程相关常数. 根据 Freundlich 方程的拟合参数可知, 在未加 Cd^{2+} 和加入 10.0 mg/L Cd^{2+} 这 2 种条件下, 金霉素在褐土中的 K_f 分别为 4 877 和 3 379, 表明褐土对金霉素的吸附量很大, 意味着金霉素在褐土上吸附能力很强, 迁移能力差. 但从表 2 也可知, 加入 10.0 mg/L Cd^{2+} 后, 褐土对金霉素的吸附容量 (K_f) 以及吸附强度 ($1/n$) 都下降, 但是经过方差分析显示, 加 Cd^{2+} 前后褐土对金霉素的吸附容量 (K_f) 以及吸附强度 ($1/n$) 间均未达到显著差异水平 ($p > 0.05$). 结果表明, Cd^{2+} 对金霉素在褐土中的吸附影响较小.

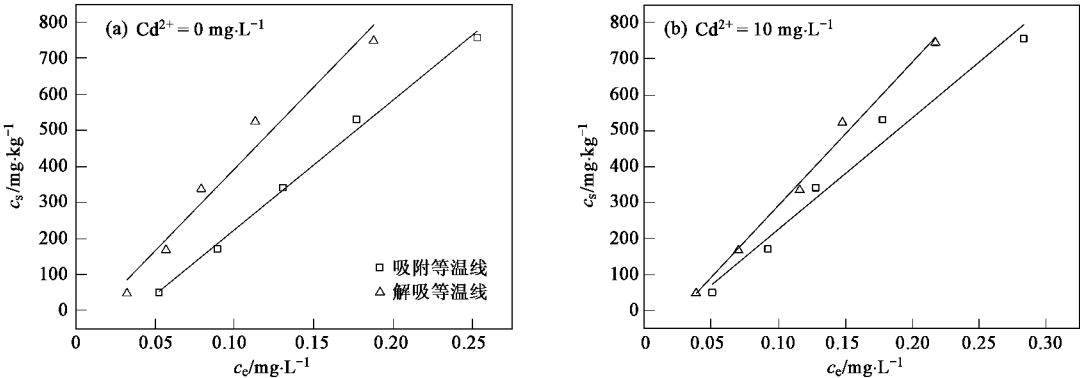


图 2 金霉素在褐土中的吸附的 Freundlich 拟合曲线
Fig. 2 Freundlich adsorption curves of CTC in cinnamon soil

表 2 金霉素的 Freundlich 吸附拟合参数

Table 2 Parameters of the Freundlich adsorption models fitted of CTC							
土壤处理	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	过程	K_f	$1/n$	R^2	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	HI
褐土	$Cd^{2+} = 0$	吸附	$4\,877 \pm 1\,096$	1.332 ± 0.1390	0.982	-29.1	0.81
		解吸	$4\,788 \pm 1\,646$	1.084 ± 0.1729	0.955		
	$Cd^{2+} = 10$	吸附	$3\,379 \pm 894.9$	1.154 ± 0.1697	0.962	-28.2	1.11
		解吸	$5\,413 \pm 1\,253$	1.28 ± 0.1309	0.984		
去有机质褐土	$Cd^{2+} = 0$	吸附	$6\,643 \pm 1\,528$	1.454 ± 0.1345	0.986	-29.9	1.06
		解吸	$10\,850 \pm 2\,109$	1.535 ± 0.1003	0.990		
	$Cd^{2+} = 10$	吸附	$4\,635 \pm 759.8$	1.42 ± 0.1095	0.992	-29.0	0.84
		解吸	$4\,485 \pm 1\,584$	1.186 ± 0.1962	0.948		

金霉素是两性化合物, 其分子中含有 1 个碱性基团和 2 个酸性官能团, 如图 1. 结构中多个官能团的存在使得金霉素随着环境 pH 值改变而呈现出结构和性质的变化, 它可能以阳离子形态、两性离子形态或阴离子形态存在^[16]. 由于四环素类抗生素分子结构特性, 其能够与阳离子通过络合作用形成 2:1 的复合体^[17,18]. 用火焰原子吸收法测定褐土吸附前后 Cd^{2+} 浓度, 发现褐土对 Cd^{2+} 的吸附量很大,

这与宫春艳等^[19]的研究一致, 说明褐土对 Cd^{2+} 有较强的亲和力. 金霉素与土壤表面的 Cd^{2+} 形成络合物, 同时褐土中镉与金霉素会形成竞争, 在两者的相互作用下, 导致加入 Cd^{2+} 后褐土对金霉素的吸附量有所减少. 另外, 由金霉素在褐土中的 K_f 值和土壤有机质含量 (OM), 求得得到 $K_{OM} = K_f/OM \times 1\,000$. 再根据公式 $\Delta G = -RT\ln K_{OM}$, 求得金霉素在褐土中的吸附自由能见表 2, 均小于 40 kJ/mol, 说明

其在褐土中的吸附属于物理吸附^[20]。

从图 2 中吸附解吸等温线可以看出,金霉素在褐土中存在明显的滞后现象。Barriuso 等^[21]定义了滞后系数 HI(hysteresis index):

$$HI = (1/n^D)/(1/n^S) \tag{2}$$

式中,1/*n*^D和 1/*n*^S是 Freundlich 常数,分别通过吸附和解吸等温线得到。

金霉素在褐土中的解吸过程同样是非线性的,用 Freundlich 方程能较好地拟合解吸等温线,计算得到的等温解吸方程相关常数和滞后系数见表 2。一般情况,滞后系数越大表明其滞后性越强,在吸附剂上的污染物越难以解吸形式释放,污染物解吸的难易直接影响到其在土壤中的固化效果、生物可利用性以及生态污染风险。从表 2 可知,加入 Cd²⁺的 *K*_{f,des}和滞后系数大于未加 Cd²⁺的,说明 Cd²⁺对金霉素解吸的滞后性有重要作用,前述机制同样可以解释这种现象。Nygaard 等^[22]认为,底泥中的土著细菌群落可能受到抗生素药物的定性或定量影响。金

霉素在土壤中缓慢释出,在局部范围内可能改变土壤中的微域环境,使得金霉素的浓度显著增加,从而影响到土著细菌群落,因此在长期低水平暴露条件下可能会诱导细菌对药物产生抗性。抗药性菌株的产生和抗药性基因的质粒传递等将威胁人体健康和环境安全^[23]。

2.2 镉对金霉素在去除有机质褐土中吸附解吸的影响

用不同的吸附模型对金霉素在去除有机质褐土中的吸附、解吸等温线进行拟合,从表 2 的拟合结果可知,去有机质土壤对金霉素的吸附、解吸等温线拟合效果与原土类似,同样是非线性的,用 Freundlich 方程依然具有较好的拟合效果,如图 3。本研究采用的 H₂O₂ 氧化剂去除有机质法能够去除土壤 90% 以上的有机质。梁重山等^[24]通过扫描电镜分析发现此法对土壤结构破坏小,能克服因土壤物理结构的变化对吸附实验的不利影响,实验结果能比较真实反映土壤有机质对吸附过程的影响。

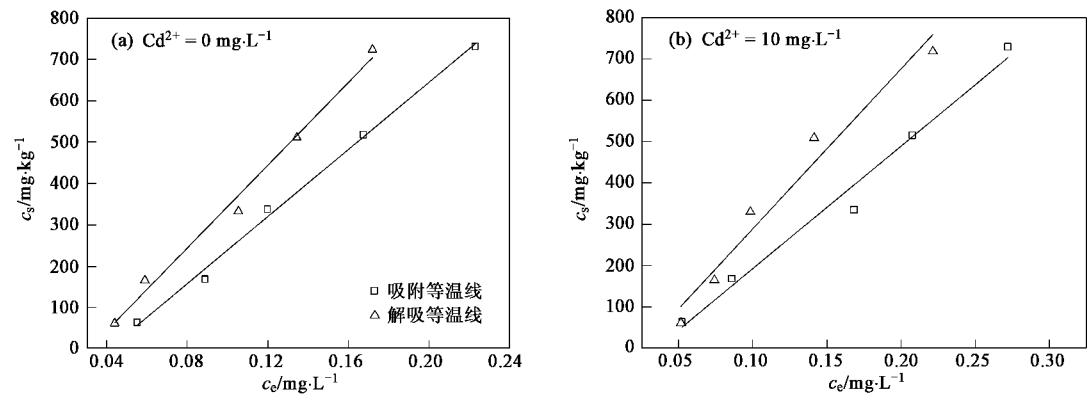


图 3 金霉素在去有机质褐土上的吸附-解吸等温线

Fig. 3 Sorption and desorption isotherm data of CTC in without organic matter cinnamon soil

在 Freundlich 拟合方程中,1/*n*为模型中的非线性因子,该值越远离 1,吸附的非线性越强,由此可知,褐土和去有机质褐土都不同程度地偏离线性,呈现出非线性吸附。根据表 2 数据可知,褐土和去有机质褐土中金霉素的(1/*n*)>1,表现出“协同吸附”的特点,即污染物被吸附的比例随着污染物浓度的增加而增大^[25]。从表 2 可知,在未加和加入 Cd²⁺的 2 种情况下,金霉素在去有机质褐土中的吸附自由能分别为 29.9 kJ/mol 和 29.0 kJ/mol,均小于 40 kJ/mol,说明其在去有机质褐土中的吸附也属于物理吸附^[18]。

根据 Freundlich 方程的拟合参数可知,随着有机质土壤的去除,加入 Cd²⁺后金霉素的吸附容量

(*K*_f)和吸附强度(1/*n*)都小于未加 Cd²⁺的,这与原土中所得结果一样,前述机制同样可以解释这种现象。通过方差分析显示,加 Cd²⁺前后去有机质褐土对金霉素的吸附容量(*K*_f)以及吸附强度(1/*n*)间均未达到显著差异水平(*p*>0.05),表明 Cd²⁺对金霉素在去有机质褐土中的吸附影响较小。

金霉素在去有机质褐土中解吸滞后系数见表 2,随着加入 Cd²⁺,解吸滞后系数有所下降,与原土结果相反。其原因可能是,随着 Cd²⁺的加入,金霉素与土壤表面的 Cd²⁺形成络合物,从而加剧了金霉素的解吸滞后现象;然而随着有机质的去除,黏粒矿物被更多地暴露于土壤表面,在吸附过程中金霉素被吸附在矿物的层间结构中^[26],难与 Cd²⁺形成络

合物,同时实验中用火焰原子吸收法测定土壤解吸后 Cd^{2+} 浓度,发现 Cd^{2+} 难解吸下来,褐土对 Cd^{2+} 有较强的吸持力,所以 Cd^{2+} 会与金霉素形成竞争吸附,因此加剧了其解吸过程,延缓了其解吸滞后现象;在两方面相互作用的基础上,加入镉后,总体上表现金霉素滞后现象减弱.

2.3 有机质对金霉素在褐土中吸附解吸的影响

大量研究表明,土壤有机质中有许多极性原子团,例如腐殖酸中羧基、羰基、氨基、甲氧基和酚羟基等,这些官能团呈现一定的极性,造成土壤带有大

量的表面负电荷量^[27]. 通常认为,有机质是土壤中可变电荷的主要来源,所以土壤有机质在有机污染物的吸附过程中发挥着重要的作用. 因此,本研究探讨了褐土去除有机质前后对金霉素的吸附和解吸性能的影响. 图 4 为有机质对金霉素在褐土中的吸附等温线的影响,结果表明,金霉素初始浓度低时,2 种土壤对金霉素的吸附差异不明显;随着金霉素初始浓度的增加,2 种土壤对金霉素的吸附量都增大,但在相同金霉素浓度下,褐土对金霉素的吸附量却明显低于去有机质褐土.

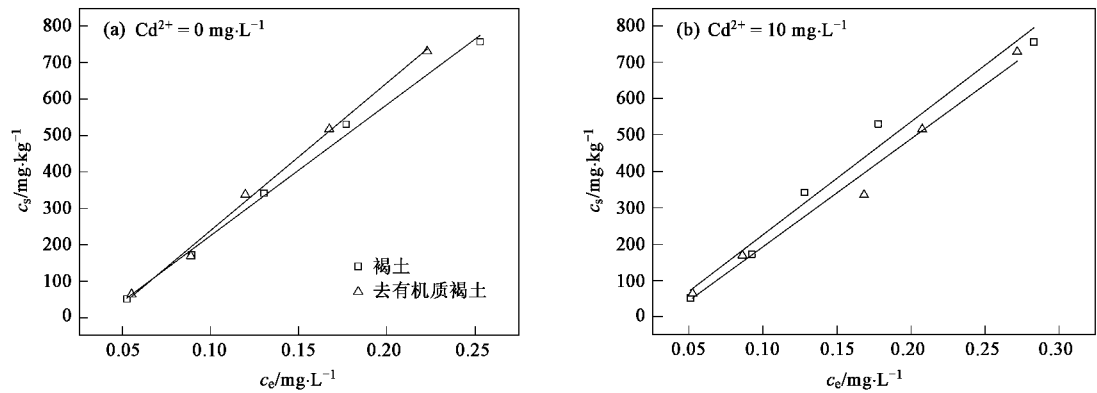


图 4 有机质对金霉素在褐土中的吸附等温线的影响

Fig. 4 Effect of soil organic matter on isothermal adsorption of chlortetracycline in cinnamon soil

从表 2 中 Freundlich 模型的拟合参数可知,褐土有机质去除后,随着金霉素初始浓度的增加,褐土对金霉素的吸附容量 (K_f) 和吸附强度 ($1/n$) 都增加,经方差分析表明,未加 Cd^{2+} 的一组中,去有机质前后褐土对金霉素的吸附容量和吸附强度并未达到显著水平 ($p > 0.05$),而在加了 Cd^{2+} 的一组中,处理前后土壤对金霉素的吸附容量并未达到显著水平 ($p > 0.05$),而吸附强度达到显著差异水平 ($p < 0.05$).

结果表明,无论是未加还是加了 Cd^{2+} ,土壤有机质对金霉素在褐土中的吸附影响较小,说明土壤有机质并不是褐土对金霉素吸附的主要组分,其原因可能是经过处理过的褐土中有机质含量虽然下降很多,但小部分难以氧化的有机质对有机污染物的亲和力比易氧化有机质强^[25],因此造成处理后褐土对金霉素的吸附容量 (K_f) 变化不大;而 $1/n$ 是表征吸附等温线线性程度的参数,其值越接近 1 表示越趋于线性^[14],随着镉的加入,土壤有机质的存在是金霉素在褐土产生非线性吸附的一个主要原因. K_f 和 $1/n$ 之间的差值分析可知,未加镉一组中, K_f 和

$1/n$ 之间的差值分别为 1 766 和 0.122,而加了镉后分别为 1 256 和 0.266,这表明土壤有机质对褐土 K_f 和 $1/n$ 的影响还是比较强.

金霉素在去有机质前后褐土中解吸滞后系数见表 2,单一污染物情况下,去除有机质褐土中解吸滞后系数大于褐土中的,复合污染情况下与之相反.其原因可能是褐土有机质含量高,随着有机质的去除,矿物黏粒被暴露在土壤表面,金霉素在被褐土吸附过程中进入黏粒的层间结构中^[26],在解吸过程中层间结构中的金霉素很难被释放出来,因此其解吸滞后现象比较严重;而加入 Cd^{2+} 后,前述机制可以解释这种现象.

3 结论

(1) 金霉素在褐土和去有机质褐土中的吸附-解吸过程都符合 Freundlich 等温吸附方程,均表现出良好的线性关系,并且属于物理吸附过程.

(2) 在金霉素单一污染和金霉素-镉复合污染条件下,土壤有机质对金霉素的吸附容量和吸附强度都有一定影响,同时有机质的存在是金霉素在褐土

中产生非线性吸附的一个主要原因。

(3)在褐土和去有机质褐土中,金霉素均存在明显的解吸滞后现象。在金霉素单一污染物情况下,随着有机质的去除,褐土的解吸滞后性增强;而复合污染情况下结果正好相反。

参考文献:

[1] 陈育枝,张元元,袁希平,等. 动物四环素类抗生素现状及前景[J]. 兽药,2006,11(3):16-17.

[2] Silviad D C, Maja J, Lopez A, *et al.* Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(6): 340-351.

[3] Abadellah Z, Jose M S. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone; an oestrogenic mycotoxin[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(1): 1-18.

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

[5] 李松岩. 猪饲料中高剂量的铜锌对环境的影响及其控制[D]. 南京:南京农业大学, 2005.

[6] Müller S R, Singer H P, Stooß K, *et al.* Occurrence and fate of antibiotics in manure, soil and water [J]. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 2003, 94: 574-578.

[7] 王芸,张建辉,赵晓军. 污灌农田土壤镉污染状况及分布特征研究[J]. 中国环境监测,2007,23(5):32-35.

[8] 吴双桃. 镉污染土壤治理的研究进展[J]. 广东化工,2005, (5): 40-42.

[9] 周启星. 复合污染生态学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

[10] Zhou Q X, Cheng Y, Zhang Q R, *et al.* Quantitative analyses of relationships between ecotoxicological effects and combined pollution[J]. Science in China (Ser C), 2004, 47(4): 332-339.

[11] 林大松,徐应明,孙国红,等. 土壤 pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报,2007,26(2):510-515.

[12] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Paris: Revised Draft Document. OECD, 2000.

[13] Stephen A S, Linda S L. Sorption of three tetracyclines by

several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 7452-7459.

[14] 鲍艳宇,周启星,万莹,等. 土壤有机质对土霉素在土壤中吸附-解吸的影响[J]. 中国环境科学,2009,29(6):651-655.

[15] Recep G, Bilal A, Mehmet H A. Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 269: 303-309.

[16] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 476-483.

[17] Oka H, Ito Y, Matsumoto H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods [J]. Journal of Chromatography A,2000,882:109-133.

[18] Blackwell P, Lützhöft H C, Ma H P, *et al.* Ultrasonic extraction of veterinary antibiotics from soils and pig slurry with SPE clean-up and LC-UV and fluorescence detection [J]. Talanta, 2004, 64(4):1058-1064.

[19] 宫春艳,吴英,徐明岗,等. 红壤和褐土中磷的吸附及其对镉离子吸附-解吸的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2258-2264.

[20] 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.

[21] Barriuso E, Laird A, Koskinen W C, *et al.* Atrazine desorption from smectites [J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58: 1632-1638.

[22] Nygaard K, Lunesetad B T, Hektoern H, *et al.* Resistance to oxytetracycline, oxolinic acid and furazolidone in bacteria from marine sediments[J]. Aquaculture, 1992, 104(1-2):31-36.

[23] Aboul-Kassim T A T, Simoneit B R T. The handbook of environmental chemistry vol. 5 part E, pollutant-soild phase interactions: mechanism, chemistry and modeling [M]. Berlin Hedidelberg: Springer-Verlag, 2001. 107-167.

[24] 梁重山,党志,刘丛强,等. 土壤有机质对菲的吸附-解吸平衡的影响 [J]. 高等学校化学学报,2005, 26(4): 671-676.

[25] 张丛志,赵炳梓,张佳宝,等. 我国典型土壤对病毒等温静态吸附的数值模拟 [J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1835-1840.

[26] 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]. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 1928-1933.

[27] Tang Y L, Wang R C, Huang J F. Relations between red edge Characteristics and agronomic parameters of crops [J]. Pedosphere, 2004, 14(4):467-474.