

土壤粉碎粒径对土霉素在土壤中吸附的影响

齐瑞环^{1,2}, 李兆君^{1*}, 龙健², 范菲菲^{1,2}, 梁永超¹

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081; 2. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001)

摘要:为了探明土壤粉碎粒径对土霉素在土壤上吸附的影响,以 2 个性质差异较大的潮土和紫色土为供试土壤,采用批量平衡法,研究了土霉素在不同粉碎粒径的 2 种土壤上的吸附行为.结果表明,①潮土和紫色土对土霉素的吸附量均随时间逐渐增大,最后在 24 h 时趋于平衡.一级动力学方程模型、抛物线模型、Elovich 模型、双常数模型可以较好地拟合土霉素在 2 种土壤上吸附量随时间的变化情况.2 种土壤对土霉素的吸附过程包括快吸附和慢吸附 2 个过程,快吸附主要发生在最初的 0~0.5 h 内,土霉素在小粒径土壤的吸附速率大于大粒径土壤,同一粒径时,紫色土对土霉素的吸附速率约为潮土的 2 倍.②土霉素在不同粒径的 2 种土壤上的吸附等温线均偏离线性模型, Freundlich 模型和 Langmuir 模型均能对其进行较好的拟合,相关系数在 0.956~0.999 之间;同一粒径时,紫色土 k_f 和 q_m 均高于潮土.同一土壤时,土壤对土霉素的吸附量均随着土壤粒径的减小而增大.上述结果表明,在研究土霉素等四环素类抗生素在土壤上的吸附行为时,结合土壤颗粒组成等性质,合理选择土壤粉碎粒径是非常重要的.

关键词:土霉素; 吸附; 粉碎粒径; 潮土; 紫色土

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0589-07

Effects of Soil Trituration Size on Adsorption of Oxytetracycline on Soils

QI Rui-huan^{1,2}, LI Zhao-jun¹, LONG Jian², FAN Fei-fei^{1,2}, LIANG Yong-chao¹

(1. Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Geographical and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: In order to understand the effects of soil trituration size on adsorption of oxytetracycline (OTC) on soils, two contrasting soils including moisture soil and purplish soil were selected to investigate adsorption of OTC on these soils, at the scales of no more than 0.20 mm, 0.84 mm, 0.25 mm and 0.15 mm, using the method of batch equilibrium experiments respectively. The results presented as the following: ① Adsorption amount of OTC on moisture soil and purplish soil increased with the sampling time, and reached to equilibration at 24 h. First-order kinetic model, second-order kinetic model, parabolic-diffusion kinetic model, Elovich kinetic model, and two-constant kinetic model could be used to fit the changes in adsorption on soils with sampling time. Adsorption of OTC on two soils consisted of two processes such as quick adsorption and slow adsorption. Quick adsorption process happened during the period of 0-0.5 h. The adsorption rates of OTC on soils were higher at the small trituration size than those at the large trituration size, and at the same trituration size, the k_f of purplish soil was about two times higher than those of moisture soil. ② Adsorption isotherms of OTC on two soils with different trituration sizes were deviated from the linear model. The data were fitted well to Freundlich and Langmuir models, with the correlation coefficients between 0.956 and 0.999. The values of k_f and q_m for purplish soil were higher than those for moisture soil. At the same soil, adsorption amount of OTC increased with the decreases of soil trituration size. The results suggested that it is important to select the appropriate trituration size, based on the physical and chemical properties such as soil particle composition and so on, when the fate of antibiotics on soils was investigated.

Key words: oxytetracycline; adsorption; trituration size; moisture soil; purplish soil

近年来, 抗生素在全球范围内已被广泛应用于畜禽养殖业和水产养殖业中^[1]. 据统计 1997 年欧洲的使用量已达到 5 000 t, 美国每年用于动物养殖业的抗生素量约为 11 000 t, 约占抗生素总用量的 70% 左右^[2]. 近几年我国抗生素的使用量也在逐年增加^[3]. 据调查结果表明, 抗生素使用剂量的 90% 以粪便和尿液的形式被排出体外^[4], 这部分抗生素又易于通过施肥进入土壤和水体环境中^[5-7], 导致抗生素在土壤环境中的累积^[8], 对环境中的生物产生

影响. 在所使用的抗生素中, 土霉素 (oxytetracycline) 等四环素类抗生素是应用最广泛、使用量最大的一类抗生素^[9]. 土霉素的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 为 1.22 ± 0.75 , 由于土霉素是一种广谱性的抗生素, 可

收稿日期: 2010-03-14; 修订日期: 2010-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40701163, 40971160); 国际科学基金项目 (IFS, No. C/4076-1); 北京市自然科学基金项目 (6092019)

作者简介: 齐瑞环 (1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为抗生素的环境行为, E-mail: qiruihuan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zjli@caas.ac.cn

杀灭多种细菌,因此很难被生物降解,其在土壤中的半衰期(DT_{50})为 16 d, DT_{90} 为 111 d^[10]. 笔者新近研究结果也表明,土壤中土霉素能够减弱土壤的生物学功能^[11,12],同时,土霉素对小麦生长具有一定的毒害作用,这种毒害作用存在基因型差异^[13]. 此外,土壤或水体环境中的土霉素残留极有可能通过食物链对人体产生危害^[14,15]. 土霉素在土壤环境中生态风险势必与其在土壤中吸附行为有关,因此,有关土霉素在土壤中的吸附及其影响因素逐渐成了研究热点^[16~22],但是这些研究所用土壤的粉碎度却各不相同,所用的土壤有的是粉碎后过筛 40 目,土壤粒径约为 0.42 mm^[21];有的是粉碎后过筛 60 目,土壤粒径约为 0.25 mm^[23],有的是粉碎后过筛 10 目,土壤粒径约为 2.00 mm^[24],这为客观评价抗生素在土壤中行为造成了一定的困难. 鉴于此,本实验研究了粉碎后不同粒径的潮土和紫色土 2 种性质差异较大的土壤对土霉素的吸附差异,以期为今后研究抗生素类有机污染物在土壤上吸附时粉碎粒径的选择,以及为土霉素在土壤中吸附行为规律的探明等提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试化学试剂:土霉素($C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$)标准品购自德国 BBI 公司,纯度 >95%,相对分子质量为 496.9. 土霉素在水中的溶解度为 0.3 g/L^[25],在碱

性水溶液中易溶解,在酸性水溶液中较稳定,属于两性分子,分子结构及其解离常数见图 1. 甲醇和乙腈为 HPLC 试剂,购自 Fisher 公司,草酸为优级纯,其他试剂均为分析纯.

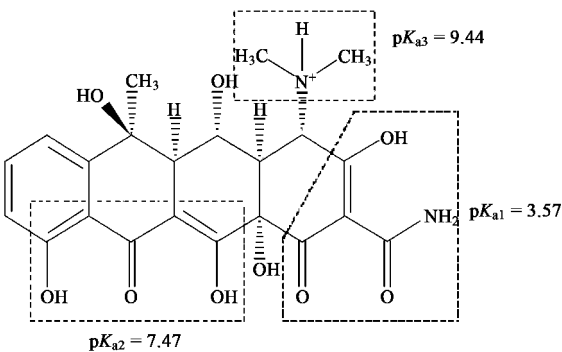


图 1 土霉素的分子结构及解离常数
Fig. 1 Molecular structure and pKa values of oxytetracycline

供试土壤:未受土霉素污染的潮土和紫色土,分别采自河北廊坊中国农业科学院农业资源与农业区划所试验站和重庆西南农业大学试验站耕层(0~20 cm)土壤. 本研究所有试验均在农业部作物营养与施肥重点实验室完成. 土壤取回经自然风干后,分成两部分,其中一部分经研磨后分别过 10 目(土壤粒径 <2.00 mm)、20 目(土壤粒径 <0.84 mm)、60 目(土壤粒径 <0.25 mm)和 100 目(土壤粒径 <0.15 mm)土壤筛后供试验研究用. 另一部分供土壤基本理化性质测定用,供试土壤基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Selected physical and chemical properties of tested soils									
土壤 类型	土壤颗粒组成/%			主要黏 土矿物	粉碎粒径 /mm	有机质 /g·kg ⁻¹	pH	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	游离氧化铁 /mg·kg ⁻¹
	2 ~ 0.02 mm	0.02 ~ 0.002 mm	<0.002mm						
潮土	60.18	21.09	18.73	水云母、 蛭石、 蒙脱石	<2.00	5.18	7.42	7.05	10 079.65
					<0.84	4.53	7.56	6.13	10 289.80
					<0.25	4.08	7.55	5.91	10 367.82
					<0.15	4.08	7.54	5.38	10 850.18
紫色土	22.34	42.86	34.80	水云母、 蒙脱石	<2.00	13.5	7.18	24.02	15 568.65
					<0.84	12.4	7.04	24.13	16 013.12
					<0.25	12.9	7.09	23.66	15 426.43
					<0.15	12.9	7.12	25.85	16 087.68

1.2 不同粉碎粒径的土壤对土霉素吸附与时间的关系

分别称取备用的不同粒径土壤 0.200 g,放入 50 mL 棕色玻璃离心管,按照水土比 100:1 加入 20 mL 以 1.5 mmol/L 的 NaN_3 (抑制土壤中微生物对土霉素的降解) 和 0.01 mol/L $CaCl_2$ 溶液配制的 50 mg/L 的土霉素溶液. 在 25℃ 恒温条件下 200 r/min 振

荡,分别在 0.5、1、2、4、8、12、24、36、72 h 分批进行取样. 混合液经 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,采用 HPLC 测定滤液中土霉素的浓度,以上处理均重复 3 次,以未含土霉素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照. 土壤对土霉素的吸附量由不同取样时间对照和相应的平衡溶液中土霉素浓度之差计算而得,然后作出吸附量

随时间的变化曲线,采用下列常用的动力学模型对其进行拟合,并计算其拟合度及相应的吸附参数。

Elovich 模型:

$$S = A + B \ln t \quad (1)$$

双常数模型:

$$\ln S = A + B \ln t \quad (2)$$

一级动力学模型:

$$\ln(1 - S/S_{e1}) = A + K_1 t \quad (3)$$

二级动力学模型:

$$t/S = 1/(K_2 S_{e2}) + t/S_{e2} \quad (4)$$

抛物线模型:

$$S = A + K\sqrt{t} \quad (5)$$

式中, A 、 B 为模型参数; S 为 t 时刻土壤对土霉素的表观吸附量 (mg/kg); S_{e1} 、 S_{e2} 分别为一级动力学和二级动力学方程拟合达到平衡时土壤对土霉素的表观吸附量 (mg/kg), K_1 为一级表观吸附速率常数 (1/h); K_2 为二级表观吸附速率常数 [kg/(mg·h)]; K 为表观吸附扩散速率 [mg/(g·h^{1/2})].

1.3 不同粉碎粒径的土壤对土霉素的等温吸附

吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡试验方法^[26]进行,分别称取备用的不同粒径土壤 0.200 g,放入 50 mL 棕色玻璃离心管,按照水土比 100:1 加入 20 mL 以 1.5 mmol/L 的 NaN₃ 和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液配制的不同浓度的土霉素溶液,土霉素浓度分别为:0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、40、60、80、100、150 mg/L. 在 25℃ 恒温条件下 200 r/min 振荡 24 h,以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液,过 0.45 μm 滤膜,采用 HPLC 测定滤液中土霉素的浓度,以上处理均做 3 个重复,以未含土霉素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照. 2 种土壤对土霉素的吸附量由式(6)计算而得。

$$c_s = \frac{(c_0 - c_w) \times v}{m_s} \quad (6)$$

式中, c_s 为单位质量土壤吸附的土霉素的量 (mg/kg), c_w 为平衡溶液中土霉素浓度 (mg/L), c_0 为对照处理平衡液中土霉素的浓度 (mg/L). v 为等温吸附试验中平衡溶液的体积 (L),即 2.0×10^{-2} L. m_s 为吸附试验中所用土壤的质量 (kg),即为 0.200 g. 采用 Origin 8.0 软件,分别以下列等温吸附模型方程对土霉素在 2 种土壤上的吸附等温线进行拟合。

Freundlich 模型:

$$c_s = k_f \cdot c_w^n \quad (7)$$

Langmuir 模型:

$$c_s = q_m \cdot b \cdot c_w / (1 + b \cdot c_w) \quad (8)$$

线性模型:

$$c_s = k_d \cdot c_w \quad (9)$$

方程(7)中: c_s 为单位质量土壤吸附土霉素的量 (mg/kg), c_w 为平衡溶液中土霉素的浓度 (mg/L), k_f 和 n 是与温度有关的常数. 方程(8)中:单位质量土壤吸附量 c_s 等同于方程(1)中的 c_s , b 是表征吸附表面强度的常数, q_m 为土霉素单分子层吸附时的最大吸附量 (mg/kg). 方程(9)中: k_d 为线性吸附模型的吸附参数 (L/kg).

1.4 滤液中土霉素含量的测定

滤液中土霉素含量采用高效液相色谱 (HPLC) 进行测定,仪器条件为:Agilent 1100 高效液相色谱仪,紫外检测器,HP100 自动进样器,四元泵. 色谱操作条件:资生堂 CAPCELL PAK C18 色谱柱 (3.0 mmI. D. × 150 mm); 进样量 20 μL; 流速 0.6 mL/min; 柱温 25℃; 检测波长 355 nm; 流动相体积比: $V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}):V(0.01 \text{ mol/L 草酸}) = 10:20:70$.

2 结果与讨论

2.1 土壤对土霉素的吸附量与时间关系

选择粒径 <0.84 mm 和 0.15 mm 的潮土和紫色土 2 种土壤,测定了土霉素浓度为 50 mg/L 时,土霉素在上述 2 种土壤上的吸附,结果见图 2. 由图 2 可见,不同粉碎粒径的潮土和紫色土对土霉素的吸附具有相似的变化趋势,吸附量随时间延长而逐渐增大,最后趋于饱和. 在相同时间段内,土壤对土霉素的吸附量不仅与土壤类型有关,同时也与土壤粉碎粒径有关. 就土壤类型而言,紫色土对土霉素的吸附量大于潮土;就土壤粉碎粒径而言,粒径 <0.15 mm 的土壤对土霉素的吸附量大于粒径 <0.84 mm 的土壤,但随着时间的延长,每种土壤在不同粉碎粒径时对土霉素吸附量的差异逐渐减小,这是由于在吸附的开始阶段,小粒径的土壤可以为土霉素提供足够多的吸附点位,而随着吸附量的增多,表面点位被占据完之后,土霉素就要向土壤颗粒内部扩散,但过度的研磨破坏了土壤颗粒中的微小孔径,降低了粉碎粒径 <0.15 mm 土壤对土霉素的嵌入吸附^[27].

2 种供试土壤对土霉素的吸附是一个十分复杂的动力学过程,既包括快吸附过程同时又包括慢吸附过程(表 2). 潮土和紫色土对土霉素的吸附过程主要发生在最初的 0.5 h 内,就同一粒径土壤而言,紫色土对土霉素的吸附速率约为潮土的 2 倍;就同

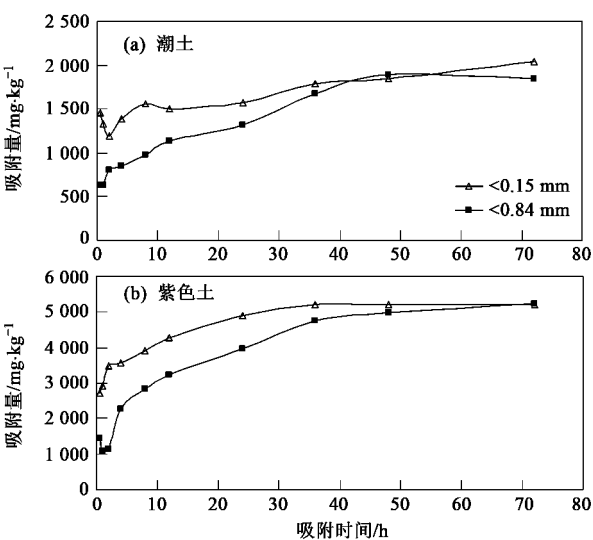


图2 土霉素在2种土壤上的吸附平衡曲线
Fig.2 Equilibration curves of oxytetracycline
adsorption on two soils

一土壤类型而言,粉碎粒径<0.15 mm的土壤对土霉素的吸附速率约为粉碎粒径<0.84 mm的土壤

的2倍.在0.5~1 h内土壤对土霉素的吸附速率有的为负值,这是由于部分土霉素在0~0.5 h被快速吸附时与土壤颗粒间的作用力较小,在振荡的过程中又被解吸出来,且解吸速率大于吸附速率.1~2 h内土壤对土霉素的吸附速率均大于0.5~1 h内的吸附速率,但小于0~0.5 h内的吸附速率,吸附速率约为0~0.5 h内的10%,这是因为,在0~0.5 h内,固液两相中土霉素浓度差别较大,土壤颗粒可以为土霉素的吸附提供足够的吸附点位,有利于其快速吸附,在0.5~1 h内,部分土霉素被解吸出来,表现为吸附速率低于相邻的两个时间段,甚至为负值,随着时间的延长吸附速率逐渐减小.在12~24 h时潮土和紫色土2种土壤对土霉素的吸附速率仅约为0~0.5 h时的1%.

以上表明,土霉素在潮土和紫色土2种土壤中的吸附在0.5 h内为快速吸附,且吸附的同时伴随着解吸过程,吸附能小的点位随着振荡时间的延长容易被解吸出来,随后进入慢吸附状态,约在24 h时,土壤对土霉素的吸附逐渐达到了平衡状态.

表2 不同取样时间段内不同粉碎粒径紫色土和潮土对土霉素的吸附速率/(mg·(kg·h)⁻¹)

Table 2 Adsorption rates of oxytetracycline on purple soil and moisture soil at different trituration sizes/(mg·(kg·h) ⁻¹)		取样时间/h									
土壤类型	粉碎粒径/mm	0~0.5	0.5~1	1~2	2~4	4~8	8~12	12~24	24~36	36~48	48~72
紫色土	<0.84	288.451	-71.038	5.761	55.409	14.261	9.741	6.253	6.484	2.017	1.094
	<0.15	542.383	38.350	59.048	3.371	8.258	9.443	5.249	2.572	-0.102	0.001
	<0.84	125.154	0.918	16.932	2.411	3.097	4.089	1.501	3.041	1.783	-0.213
潮土	<0.15	290.389	-23.572	-13.580	9.453	4.373	-1.362	0.492	1.852	0.531	0.814

由表3可知,一级动力学方程模型、抛物线模型、Elovich模型、双常数模型可以较好地拟合土霉素在潮土和紫色土2种土壤上吸附量随时间的变化情况,且抛物线模型拟合程度最好,相关系数在0.864~0.986之间,其次是一级动力学方程模型,

相关系数在0.872~0.973之间,再次是双常数模型,最后为Elovich模型.就土壤粉碎粒径而言,各方程对土霉素在粉碎粒径<0.15 mm的2种土壤上的吸附拟合程度好于粉碎粒径<0.84 mm的土壤.

表3 不同模型对土霉素在2种土壤上吸附平衡曲线的拟合

Table 3 Fitting of equilibration curves of oxytetracycline adsorption on two soils by different models									
土壤类型	粉碎粒径/mm	一级动力学方程模型				二级动力学方程模型			
		A	K	S _{e1}	R ²	K	S _{e2}	R ²	
紫色土	<0.15	-0.762	-0.084	5.240	0.973	1.497	4.879	0.761	
	<0.84	-0.230	-0.588	5.230	0.974	0.151	5.497	0.920	
	<0.15	-0.698	-0.010	2.666	0.872	0.001	1.671	0.172	
潮土	<0.84	-0.375	-0.037	2.007	0.972	0.304	1.748	0.727	
土壤类型	粉碎粒径/mm	抛物线模型			Elovich模型			双常数模型	
		A	K	R ²	A	B	R ²	A	B
紫色土	<0.15	2.886	0.339	0.884	13.143	1.299	0.895	0.479	0.140
	<0.84	1.271	0.520	0.986	2.196	1.245	0.728	0.136	0.329
	<0.15	1.231	0.090	0.864	8.646	0.442	0.880	0.112	0.088
潮土	<0.84	0.505	0.177	0.960	1.486	0.437	0.962	-0.208	0.264

2.2 不同粉碎粒径的土壤对土霉素的等温吸附

不同粉碎粒径紫色土和潮土对土霉素等温吸附结果见图 3。从图 3 可知,不同粉碎粒径时,2 种土壤对土霉素的吸附量均随着液相中土霉素浓度的升高而增加,在供试土霉素浓度范围内,土壤对土霉素的吸附量先迅速增加,然后又逐渐趋于平缓。低浓度时,不同粉碎粒径的土壤对土霉素的吸附量差异不大,这是由于土壤的表面吸附点位足够吸附溶液中的土霉素,随着溶液中土霉素浓度的增加,粉碎粒径大的土壤对土霉素的吸附速率慢慢趋于平缓,而粉碎粒径小的土壤由于具有更大表面积,可以为土霉素的吸附提供更多的点位,故其吸附量增加较快。

在潮土中不同粉碎粒径的土壤对霉素的吸附量(q_m)大小顺序是: $q_{m(<0.15)} > q_{m(<0.25)} > q_{m(<2.00)} > q_{m(<0.84)}$,而且粉碎粒径 $<0.25\text{ mm}$ 的土壤对土霉素的吸附量和粉碎粒径 $<2.00\text{ mm}$ 的土壤及粉碎粒径 $<0.84\text{ mm}$ 吸附量差异不大,这可能是由于在研磨之前潮土中细颗粒土壤含量较多,而大颗粒土壤的含量较少,导致大颗粒土壤对土霉素的吸附差异未表现出来。紫色土对土霉素的等温吸附曲线中,最大吸附量 q_m 与土壤粉碎粒径呈显著负相关($R = -0.76$),但吸附强度 k_f 值与粉碎粒径负相关性不显著($R = -0.13$),这一结果与 Xing 等^[27]的结果相似,这可能是由于紫色土与潮土矿物组成差异所致,研钵研磨的过程中严重破坏了土壤的机械结构,虽然粉碎粒径小的土壤颗粒的表面积增大了,但研磨粉碎过程中也使得土壤胶体颗粒间及颗粒内的微孔被破坏了,从而影响了土霉素在紫色土上的嵌入吸附。

本试验所有样品的吸附数据均能够被 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合,各方程参数及相关计算数据见表 4。由表 4 可知, Freundlich 方

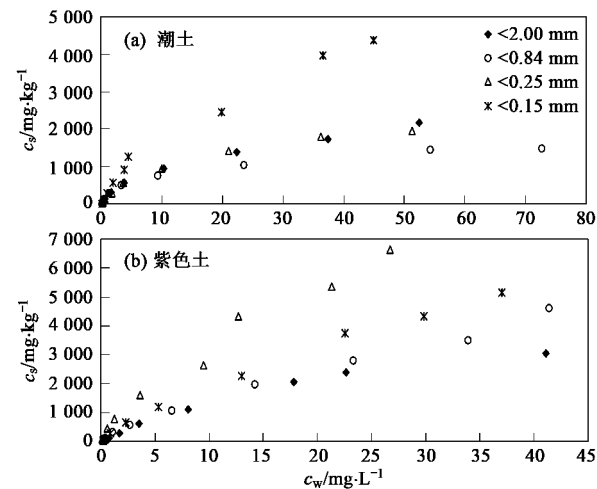


图 3 土霉素在不同粉碎粒径的 2 种土壤上的吸附等温线
Fig. 3 Isothermal adsorption of oxytetracycline on two soils at different trituration sizes

程中 n 值除 0.25 mm 和 0.15 mm 的紫色土(n 值分别为 1.027 和 0.805)外,其余各样的 n 值均介于 $0.397 \sim 0.706$ 之间,线性程度较差,所以用 Freundlich 模型来描述紫色土和潮土对土霉素的吸附是合理的,其相关系数(R^2)在 $0.956 \sim 0.998$ 之间。紫色土对土霉素吸附的 n 值在 $0.646 \sim 1.027$ 之间,大于潮土对土霉素的吸附的 n 值 $0.397 \sim 0.648$,表明 2 种土壤对土霉素吸附的机制存在着差异。土霉素在 2 种土壤上的吸附参数 k_f 均随着土壤粉碎粒径的减小而增大,如土霉素在粉碎粒径 $<0.15\text{ mm}$ 时潮土和紫色土上吸附的 k_f 值分别为其在粉碎粒径 $<2.00\text{ mm}$ 的 2 种土壤的 1.55 和 1.7 倍,说明不同粉碎程度的土壤对土霉素的吸附容量差异较大,研磨粒径小的土壤对土霉素的吸附容量远大于研磨粒径大的土壤。

表 4 土壤对土霉素等温吸附参数								
Table 4 Parameters of the fitted adsorption models for oxytetracycline adsorption on soils								
土壤类型	土壤粒径 /mm	Freundlich 模型				Langmuir 模型		
		k_f	n	R^2	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k_L	$q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2
潮土	<2.00	259.809	0.537	0.979	-32.358	0.065	1632.041	0.981
	<0.84	266.251	0.415	0.971	-32.419	0.107	2613.170	0.983
	<0.25	370.047	0.397	0.956	-33.231	0.052	2773.647	0.997
	<0.15	403.190	0.648	0.962	-33.137	0.034	7557.079	0.963
紫色土	<2.00	293.329	0.646	0.980	-30.772	0.039	5024.637	0.998
	<0.84	295.948	0.706	0.998	-30.788	0.028	7168.011	0.998
	<0.25	229.990	1.027	0.982	-32.442	0.011	30894.800	0.992
	<0.15	505.028	0.805	0.991	-32.109	0.007	43308.872	0.986

不同研磨粒径的紫色土和潮土对土霉素的吸附同样也可被 Langmuir 模型进行较好地拟合(R^2 值介于 $0.9633 \sim 0.9978$)。 q_m 值随着土壤粒径的减小而增大,如粉碎粒径 $<0.15\text{ mm}$ 的潮土和紫色土的

q_m 值分别为粉碎粒径为 2.00 mm 土壤的 2.89 和 8.62 倍. 2 种土壤对土霉素吸附的 k_f 和 q_m 与土壤研磨粒径呈负相关性, 这是由于土壤粉碎粒径减小, 土壤颗粒表面积增大, 另外研磨过程使土壤矿物黏粒裸露, 使土霉素分子向黏土矿物的微孔及有机质内部扩散, 裸露的土壤矿物黏粒对土霉素产生了强烈吸附, 致使粉碎粒径小的 2 种土壤对土霉素的吸附速率和最大吸附量增大. 4 个不同研磨粒径的紫色土和潮土对土霉素吸附的吉普斯自由能介于 $-33.23 \sim -30.77$ kJ/mol, 表明土霉素在紫色土和潮土上的吸附均属于物理吸附^[28].

在同一研磨度时, 紫色土和潮土的 pH 值相近, 土霉素在其土壤溶液中的离子状态相似, 但是紫色土 k_f 和 q_m 均显著高于潮土, 这是由于紫色土中游离氧化铁含量、阳离子交换量、有机质含量及土壤粒径 <0.002 mm 黏粒均高于潮土所致(表 1)^[20,29]. 如 Figueroa 等^[20] 研究结果表明, 土壤有机质和黏粒是土壤吸附有机污染物的主要活性成分, 游离氧化铁是土壤中产生正电荷的主要物质, Fe-OH、Al-OH 是吸附阴离子的主要吸附位点, 此外, Vasudevan 等^[29] 的研究结果也表明, 土壤的阳离子交换量含量是影响土壤吸附参数 k_f 的最重要因素.

3 结论

(1) 潮土和紫色土对土霉素的吸附量随时间延长而逐渐增大, 在 24 h 时趋于平衡. 与其他模型相比, 抛物线模型能够较好地拟合土壤吸附土霉素的动力学过程. 粉碎粒径相同时, 紫色土对土霉素的吸附速率约为潮土的 2 倍; 就同一土壤而言, 粉碎粒径 <0.15 mm 的土壤对土霉素的吸附速率约为粉碎粒径 <0.84 mm 土壤的 2 倍.

(2) 土霉素在 2 种土壤上的等温吸附曲线可用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型较好地拟合. 粉碎粒径相同时, 紫色土 k_f 和 q_m 均高于潮土; 就同一土壤而言, 土壤对土霉素的吸附量均随着土壤粉碎粒径的减小而增大. 因此, 在研究土霉素等抗生素在土壤中的吸附行为时, 结合土壤颗粒组成等性质, 合理选择土壤的粉碎粒径是非常重要的.

参考文献:

- [1] Kumar K, Gupta S C, Baidoo S K, *et al.* Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**(6): 2082-2085.
- [2] 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.
- [3] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2008, **3**(1): 15-20.
- [4] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, *et al.* Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment [J]. *Advances in Agronomy*, 2005, **87**: 1-54.
- [5] Jacobsen A M, Halling-Sorensen B, Ingerslev F, *et al.* Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1038**(1-2): 157-170.
- [6] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. *Science of Total Environment*, 2006, **361**(1-3): 196-207.
- [7] Xia K, Bhandari A, Das K, *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**: 91-104.
- [8] Blackwell P A, Kay P, Ashauer R, *et al.* Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(1): 13-19.
- [9] Halling-Sorensen B, Nors N S, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the Environment-A review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(2): 357-393.
- [10] Blackwell P A, Boxall A B A, Kay P, *et al.* An evaluation of a lower tier exposure assessment model for veterinary medicines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, **53**(6): 2192-2201.
- [11] 姚志鹏, 李兆君, 梁永超, 等. 土壤酶活性对土壤中土霉素的动态响应 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2009, **15**(3): 696-700.
- [12] 姚建华, 牛德奎, 李兆君, 等. 抗生素土霉素对小麦根际土壤酶活性和微生物生物量的影响 [J]. *中国农业科学*, 2010, **43**(4): 721-728.
- [13] 解晓瑜, 张永清, 李兆君, 等. 兽用土霉素对小麦毒理效应的基因型差异研究 [J]. *生态毒理学报*, 2009, **4**(4): 577-583.
- [14] Capelton A, Courage C, Rumsby P, *et al.* Prioritising veterinary medicines according to their potential indirect human exposure and toxicity profile [J]. *Toxicology Letters*, 2006, **163**(3): 213-223.
- [15] Lee L S, Carmosini N, Sassman S A, *et al.* Agricultural contributions of antimicrobials and hormones on soil and water quality [J]. *Advances in Agronomy*, 2007, **93**: 1-68.
- [16] Blackwell P A, Kay P, Boxall A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(2): 292-299.
- [17] Aaryn D J, Gregory L B, Sheela G A, *et al.* Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(4): 761-770.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Figueroa R A, Mackay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(17): 6664-6671.
- [21] 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**(19): 7452-7459.
- [22] 鲍艳宇,周启星,张浩. 阳离子类型对土霉素在 2 种土壤中吸附-解吸影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 551-556.
- [23] 焦少俊,孙兆海,郑寿荣,等. 四环素在乌栅土中的吸附与解吸[J]. 农业环境科学学报,2008,**27**(5):1732-1736.
- [24] Angela C K, Say K O, Moorman T B. Sorption of tylosin onto swine manure [J]. Chemosphere, 2005, **60**(2):284-289.
- [25] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Fate and transport of veterinary antibiotics in drained clay soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004,**23**(5):1136-1144.
- [26] 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.
- [27] Xing B S, Piglatello J J. Dual-Mode sorption of low-polarity compounds in Glassy (Vinyl Chloridde) and soil organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(3): 792-799.
- [28] 张劲强,董元华. 诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究[J]. 土壤学报,2008, **45**(5): 978-986.
- [29] Vasudevan D, Bruland G L, Torrance B S, *et al.* pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption [J]. Geoderma, 2009, **151**(3-4): 68-76.