

兽药金霉素在畜禽粪便上的吸附特征研究

王冉^{1,2}, 魏瑞成², 刘铁铮², 王恬^{1*}

(1. 南京农业大学动物科技学院, 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院江苏省畜禽产品安全性研究重点实验室, 南京 210014)

摘要:通过振荡平衡吸附试验,研究了兽药金霉素在鸡粪和猪粪上的吸附特征并对其吸附机制和影响因素进行探讨.结果表明,金霉素能被畜禽粪便强烈吸附,吸附过程属于快速吸附,吸附等温线呈非线性,能用 Freundlich 模型很好地描述;雨水很难解吸被粪便吸附的金霉素,存在解吸迟滞现象,用甲醇、3 mol/L NaCl 和 3 mol/L MgCl₂ 3 种溶液仅分别解吸出了 18.3% ~ 20.4%、18.7% ~ 19.4% 和 55.7% ~ 57.6% 被粪便吸附的金霉素.金霉素在畜禽粪便上的吸附受 pH 和离子强度影响,随 pH 值和离子强度增大吸附量减少,二价钙离子体系比一价钠离子体系对吸附的影响大.表明有机质吸附和阳离子交换可能是金霉素在畜禽粪便上主要的吸附机制.

关键词:兽药金霉素; 吸附; 解吸; 猪粪; 鸡粪; 影响因素

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1363-06

Sorption Characteristics of Veterinary Antibiotics Chlortetracycline on Manure

WANG Ran^{1,2}, WEI Rui-cheng², LIU Tie-zheng², WANG Tian¹

(1. College of Animal Science & Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Animal-derived Food Safety, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The sorption characteristics of high-use tetracycline veterinary antibiotics-chlortetracycline (CTC) on pig manure and chicken manure were investigated in laboratory according to the OECD guideline 106. The results showed that CTC was strongly and rapidly adsorbed to the two manures and Freundlich model could describe preferably the CTC nonlinear sorption isotherms. The adsorbed CTC was difficult to be desorbed by rain with desorption H of 1.522 for pig manure and 1.329 for chicken manure, respectively. Only 18.3%-20.4%, 18.7%-19.4% and 55.7%-57.6% adsorbed CTC were desorbed by methanol, 3 mol/L NaCl and 3 mol/L MgCl₂. The sorption of CTC on manure were affected by solution pH and ionic strength, the amount of adsorbed CTC on manure decreased with an increase of pH value and ionic strength, and greater sorption effect in the Ca systems than the Na systems was observed. These results suggest that organic matter and cation exchange mainly contribute to the sorption of CTC on manure.

Key words: chlortetracycline (CTC); sorption; desorption; pig manure; chicken manure; affected factors

Kolpin 等^[1]在土壤、河流和地下水中检测到了抗生素的研究报道,引发了世界各国科学家对环境中抗生素转归及其风险评价的关注.抗生素主要由人和动物排泄物进入环境,而随畜牧业的快速发展,动物粪便成为了目前抗生素进入环境的重要途径.

金霉素是畜禽养殖场广泛使用的一种四环素类兽药抗生素,也是人畜共用抗生素的一种,进入动物体内,约有 50% ~ 90% 以原形或代谢物形式经由排泄物排入环境^[2].目前在粪便、土壤、水体中已经检出大量金霉素及其耐药菌的存在^[1,3].金霉素作为抗生素,进入环境影响环境微生物群,并随动物粪便作为肥料施用而散播于农田,污染土壤、水体以及诱发和散播耐药菌,对环境和人类健康产生危害^[3,4].目前,国外对四环素类抗生素环境行为的研究主要集中于土霉素在土壤、水体或树脂上的吸附、消除或稳定性方面^[5-9],而未见有关金霉素在粪便中环境行

为研究的报道,而笔者认为动物粪便是兽药抗生素进入环境的第一站,药物在粪便中的环境行为如在粪便中的吸附、迁移和消解特性等直接关系到其对土壤、水体等的污染风险和生态毒性,因此,研究畜禽粪便中金霉素的吸附特征对更好地理解金霉素在粪便中的存在状态和评价其对土壤和水体的风险有重要意义.

本实验主要通过批平衡吸附实验,研究鸡粪和猪粪对金霉素的吸附特征并对其影响因素和吸附机制进行探讨,以期能为确切评估金霉素对后续的土壤、水体等的风险以及研究粪便中金霉素的有效去除技术提供依据.

收稿日期: 2007-05-22; 修订日期: 2007-09-04

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2006163); 江苏省农业科学院后备人才基金项目(028046110608)

作者简介: 王冉(1973 ~),女,博士研究生,助理研究员,主要研究方向为畜产品安全与兽药环境毒理, E-mail: ranwang2005@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: tianwang@njau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

盐酸金霉素对照品(纯度 $\geq 99.0\%$)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,在水中的溶液浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;甲醇、乙腈:色谱纯(Fisher 公司);乙二酸(草酸):优级纯(南京化学试剂公司). $\text{Na}_2\text{ EDTA}$ 、柠檬酸、盐酸、氢氧化钠均为分析纯(南京化学试剂一厂).

高效液相色谱仪 Agilent 1100(美国),配紫外检测器、四元泵、自动进样器、柱温箱、液相色谱工作站,恒温振荡器(ZHWY-1102,国产),高速冷冻离心机(BAKEMAN,德国),电子分析天平(AL204 梅特勒-托利多仪器),高压灭菌锅、雷磁 pH 计等实验室常规仪器.

1.2 样品采集与预处理

实验猪粪取自江苏省农业科学院实验猪场育肥阶段猪(4 月龄,约 $50\sim 55\text{ kg}$ 体重)的新鲜固体猪粪;鸡粪收集于南京汤泉鸡场肉鸡的粪尿排泄物,粪便放在猪场晒台风干,捣碎,过 2 mm 筛后用于实验.所有粪样经检测不含金霉素.样品理化参数测定结果见表 1. 粪便样品实验前参照文献[10,11]的灭菌处理方法,在 121°C 、 $1.05\text{ kg}/\text{cm}^2$ 条件下灭菌 3 次,每次 20 min ,抑制吸附过程微生物对金霉素的影响.

雨水收集于江苏省农科院办公大楼楼顶,过滤,雨水的理化性质:pH 为 5.2,电导率 $16.1\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

表 1 粪便的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the sediments		
项目	猪粪	鸡粪
pH(1:10, H_2O)	7.18	6.36
有机碳/%	43.4	33.8
C/N 比	22.5	11.7
钙离子/%	0.57	0.64
离子交换量 CEC(pH=6.9)/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	32.7	37.74
灰分/%	15.5	19.1
颗粒态/%	69.58	79.54
絮凝态/%	27.48	17.09
胶体/%	2.94	3.36

1.3 试验方法

1.3.1 吸附动力学

吸附实验采用标准的批平衡方法(OECD2000)^[12],称一定量的风干灭菌粪样,置于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 浓度为 $58.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的金霉素水溶液(0.01 mol/L NaNO_3 , pH 5.5),以 200 r/min 在 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温摇床中避光振荡,在不同时

间取样,测定溶液中金霉素浓度,以绘制吸附动力学曲线.试验设 3 个重复,同时设 4 个无粪便样品的空白对照以观察不同接触时间金霉素的损失.考虑到 CaCl_2 与金霉素可能的螯合影响^[13,14],实验将 OECD 推荐的 CaCl_2 改为 NaNO_3 .

1.3.2 吸附/解吸实验

依据动力学和预实验结果,选择 24 h 为吸附平衡时间.取系列一定重量的风干灭菌粪样,置于 50 mL 离心管中,分别加 20 mL 系列浓度($1\sim 63.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的金霉素水溶液(0.01 mol/L NaNO_3 , pH 5.5),以 200 r/min 在 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温摇床中避光振荡, 24 h 后,以 $11\text{ }000\text{ r/min}$ 高速离心 20 min ,取 10 mL 上清液用 HPLC 测定溶液中金霉素浓度,绘制等温吸附曲线.在离心管中再加入 10 mL 雨水(pH 5.2)进行解吸 24 h 后,以 $11\text{ }000\text{ r/min}$ 高速离心 20 min ,取 10 mL 上清液用于 HPLC 测定,再加入等体积雨水进行第 2 次解吸,如此重复,连续解吸至最终解吸液中金霉素浓度不再变化,说明解吸过程完成.

粪便中金霉素的浓度计算公式为:

$$c_s = [(c_o - c_w) \times V]/m \tag{1}$$

式中, c_s 是粪便中金霉素的浓度($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_o 是吸附前溶液中金霉素的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_w 为吸附平衡后各浓度中金霉素质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 表示溶液的体积(L); m 表示粪样的质量(g).

在吸附-解吸实验中,每个浓度设 3 个重复和 1 个空白对照观察吸附/解吸过程中金霉素的损失.结果表明,吸附 24 h 和解吸 24 h 全过程中金霉素平均损失低于 1.68% ,可以忽略不计.

1.3.3 解吸回收实验

根据文献报道四环素类药物的吸附机制^[13,15,16],设计用不同溶液解吸被粪便吸附的金霉素,依据解吸回收推测金霉素在粪便上可能的吸附机制.取 20 mL 恒定浓度的金霉素溶液(0.01 mol/L NaNO_3 , pH 5.5),加 0.1 g 风干粪样($22\pm 1)^\circ\text{C}$ 避光振荡 24 h 做吸附实验,达平衡后,离心测定溶液中金霉素浓度.倒出全部上清液分别用下列溶液 20 mL 进行解吸:①甲醇;② 3 mol/L NaCl 溶液 pH 8.5;③ 3 mol/L MgCl_2 溶液 pH 8.5;每个处理设 3 个重复和 1 个空白.解吸率以下式计算:

$$\text{解吸率} = \frac{c_d \times V}{m_s} \times 100\% \tag{2}$$

式中: c_d 为解吸液中金霉素浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为解吸液体积(L); m_s 吸附结束后粪样中金霉素的吸附

量(mg).

1.3.4 pH对金霉素吸附的影响

取恒定浓度金霉素溶液(0.01 mol/L NaNO₃),用HCl和NaOH调节金霉素溶液pH值分别为3~9,取20 mL不同pH值的溶液加入装有0.1 g风干粪样的离心管,(22±1)℃避光振摇24 h,离心测定溶液中金霉素浓度.每个pH值设2个重复和1个空白对照观察金霉素的损失.用吸附系数表示粪便对金霉素的吸附,吸附系数按下式计算:

$$k_d = c_s / c_w \tag{3}$$

式中, k_d 为吸附系数(L•kg⁻¹); c_s 为粪便中吸附金霉素的浓度(mg•kg⁻¹); c_w 为吸附完成后溶液中金霉素浓度(mg•L⁻¹).

1.3.5 离子强度对金霉素吸附影响

为研究单价和二价离子及不同离子强度对粪便吸附金霉素的影响,分别以0.01 mol/L CaCl₂、0.1 mol/L CaCl₂、0.01 mol/L NaCl和0.1 mol/L NaCl为背景溶液(pH 5.5),量取恒定浓度的金霉素溶液20 mL,加入0.1 g风干粪样,避光振摇24 h,离心测定溶液中金霉素浓度.吸附系数 k_d 根据式(2)计算.

1.4 金霉素的测定

金霉素的测定参照采用Capone等^[17]报道的液相色谱法,即1 mL样品用3 mL 0.1 mol/L Na₂EDTA-McIlvaine缓冲溶液,混匀,超声波超声提取10 min,离心,连续提取3次,把样品提取液全部倒入预先用10 mL甲醇和10 mL水活化的SPE小柱,用2 mL Na₂EDTA-McIlvaine缓冲溶液冲洗,再用10 mL水洗,弃去全部流出液,继续抽真空10 min.加4 mL甲醇草酸溶液洗脱,洗脱液40℃减压蒸干,用1.0 mL流动相溶解,供色谱分析用.

色谱条件:ZORBAX SB-C₁₈(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:0.01 mol/L草酸溶液 + 乙腈(75:25, 体积比),流速:1.0 mL/min,柱温:35℃,检测波长:350 nm,进样体积:20 μL.

该方法测定的金霉素标准曲线的相关系数>0.999 8,检测限为0.55 mg•kg⁻¹,4个添加浓度5个重复的回收率平均值为86.5%~101.2%,相对标准偏差RSD均小于12%,符合实验要求.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力曲线

恒定浓度(58.6 mg•L⁻¹)金霉素溶液与鸡粪和猪粪振摇36 h,溶液中金霉素浓度变化结果见图1.

由图1可见,金霉素会被畜禽粪便快速吸附,在最初1 h内,金霉素被很快吸附并达到最大吸附量,而后有一个较强的释放过程,在随后的4 h内存在一个吸附-释放的反复过程,约5 h左右达到吸附平衡,在随后的近31 h内吸附基本保持稳定.这表明金霉素在粪便上的吸附以快速吸附为主,1 h内溶液中金霉素快速下降,可能是扩散作用使金霉素分子大量聚集在粪便表面形成表面吸附(物理吸着),后在不断振摇过程,聚集在表面吸着不牢的金霉素会被重新释放,然后再吸附,形成反复过程,直到吸附稳定.这与金霉素在土壤中的吸附动力一致^[5].

另外,空白对照发现,5h后金霉素的损失为0.43%,而24 h和36 h金霉素损失分别为0.65%和1.02%.因此,本实验选用24 h作为吸附平衡时间.Figueroa等^[16]也证实了这一结果,他们比较了土霉素和土壤接触24 h和72 h后吸附情况,发现24 h和72 h的平衡时间除吸附量略有增加,吸附趋势不变,而72 h的吸附过程导致药物的损失增加.

鸡粪和猪粪上金霉素的吸附动力曲线相似,但鸡粪对金霉素的吸附大于猪粪,这可能是2种粪便的化学组成和理化性质不同所致.

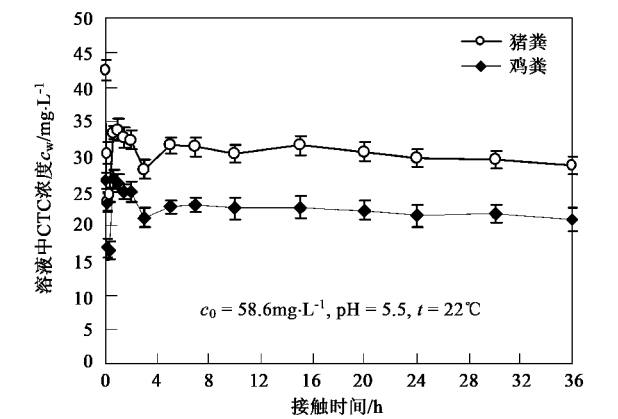


图1 金霉素在鸡粪和猪粪上的吸附动力曲线
Fig.1 Sorption kinetics of chlortetracycline in chicken manure and pig manure

2.2 吸附等温曲线

金霉素在鸡粪和猪粪上的吸附等温线见图2,由图2可见,金霉素在鸡粪和猪粪中的吸附随金霉素浓度增加,吸附量提高,呈非线性吸附,用Freundlich模型 $y = kx^n$ 能很好地描述2种粪便对金霉素的吸附,拟合的Freundlich方程分别为 $y = 1\,689.2x^{0.405\,4}$ (鸡粪)和 $y = 1\,287.6x^{0.428\,3}$ (猪粪),相关系数分别为0.993和0.989 5,从 k 和 n 值看出,2种粪便对金霉素都有很强的吸附能力.

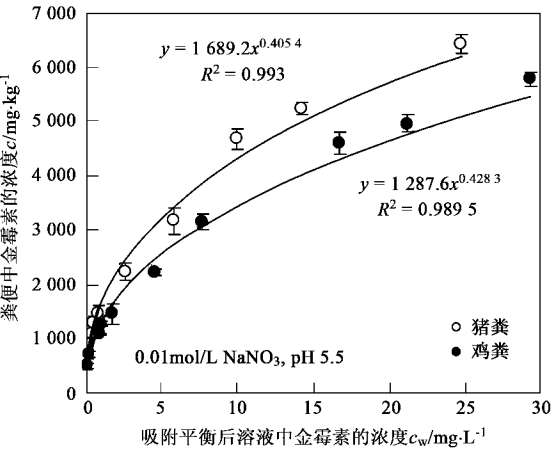


图2 粪便对金霉素的吸附等温线

Fig.2 Sorption isotherms of chlortetracycline onto pig manure and chicken manure

目前认为有机污染物在环境介质上的吸附主要存在4种吸附机制:物理吸着、静电吸附、化学吸附和孔隙填充吸附^[18],并认为,引起线性吸附的主要是吸附剂中的无机物和无定型碳,而吸附剂中较高浓度或较高比表面的有机质(或孔隙填充相)则会导致吸附等温线偏离线性^[18].本实验中2种畜禽粪便相比,猪粪中有机质含量比鸡粪高,其等温线非线性程度较大,鸡粪中有机质低、灰分(无机物)含量较高,线性程度大些.与文献^[18]报道的金霉素在土壤上的吸附相比,金霉素在粪便中的吸附等温线非线性程度较大,这可能是因为粪便中含较高有机质(43.4%和33.8%),而文献^[18]中实验土壤的有机质仅为2.3%和3.3%,这表明,粪便中金霉素的吸附与其有机质含量有关.Figueroa等^[16]认为土霉素与土壤的吸附机制主要是离子交换,主要通过土霉素和土壤表面的离子结合形成土霉素-离子复合物或金霉素-离子-腐殖酸三复合物,与土壤中有机质含量相关性不大,这可能是土壤中富含Fe-和Al-氧化物等矿物离子,而有机质含量较低(不高于10%)
在土壤吸附过程贡献较小所致.Mackay等^[19]研究了土霉素与有机质的吸附证实:当有机质含量>9%时,才可能影响到土霉素和土壤的吸附.

2.3 金霉素在粪便中的解吸行为

对于非线性吸附,Pusino等^[20]定义了解吸迟滞系数H:

$$H = n_{\text{ads}}/n_{\text{des}} \tag{4}$$

式中, n_{des} 为解吸Freundlich等温式的指数; n_{ads} 为吸附Freundlich等温式的指数.由表2可见,解吸迟滞系数均大于1,当H=1时,说明药物在环境介质上

的吸附-解吸基本上是可逆的,这说明金霉素在粪便中的吸附有部分是不可逆的,且表现出较大的解吸迟滞,依据文献^[18],解吸迟滞可能是粪便中有机质造成的,2种粪便相比,鸡粪中有机质含量低,灰分含量高,相对容易被解吸,其迟滞系数较小.

本实验采用雨水解吸拟了解当畜禽粪便堆放在露天环境,被雨水冲刷后金霉素的解吸和迁移.从解吸迟滞系数看出,金霉素被粪便吸附后,雨水较难解吸出来.这表明粪便中金霉素迁移性较小,不易被雨水冲刷淋洗下来,对水体和土壤的污染风险较小.

表2 金霉素在粪便上的解吸

Table 2 Desorption of chlortetracycline from pig manure and chicken manure

粪便	n_{des}	n_{ads}	R^2	H
猪粪	0.281 4	0.428 3	0.992 4	1.522
鸡粪	0.305 1	0.405 4	0.987 9	1.329

2.4 不同溶液对被吸附金霉素的解吸回收

据报道,四环素类药物的吸附机制主要是离子交换^[18],因此设计选用甲醇和2种不同离子强度的溶液作为解吸液,由于甲醇可以解吸和溶解粪便中有机相吸附的金霉素,NaCl可以影响溶液离子静电环境,而MgCl₂与CaCl₂属于同一系列元素,与金霉素在碱性条件下可以形成螯合物,与粪便上吸附位点竞争结合金霉素,而在酸性条件不与金霉素形成复合物^[13,14].因此,解吸实验是在碱性条件pH 8.5中进行.

表3列出了不同溶液对被粪便吸附的金霉素的解吸回收率.从结果看出,甲醇的解吸率为18.3%和20.4%,说明金霉素与粪便的吸附中约18%左右是通过有机相疏水作用吸附的;而3 mol/L NaCl对金霉素的解吸率为19.4%和18.7%,说明金霉素与粪便的吸附中约18.7%是静电吸附机制所致;有57.6%和55.7%的金霉素被3 mol/L MgCl₂溶液解吸出来,说明阳离子交换也是粪便和金霉素吸附的主要机制.Figueroa等^[22]用相同溶液解吸氧化铁土壤吸附的土霉素,结果低于7%的金霉素被甲醇解吸出来,NaCl解吸了18%,而MgCl₂解吸出了50%左右,这可能因为氧化铁中有机质和离子结构与粪便不同,有机质含量很低.

表3 不同溶液对粪便中金霉素的解吸率/%

Table 3 Percentage of sorbed CTC mass desorbed by various solutions/%

粪便	甲醇	3 mol/L NaCl, pH 8.5	3 mol/L MgCl ₂ , pH 8.5
猪粪	20.4	18.7	55.7
鸡粪	18.3	19.4	57.6

2.5 粪便吸附金霉素的影响因素

2.5.1 pH 对粪便中金霉素吸附的影响

实验结果发现, 随 pH 增加金霉素损失增加, pH 在 3~9 之间, 金霉素损失在 0.45%~11.6%, 因此, 本环节中粪便中吸附的金霉素浓度 c_s 的计算采用下式进行校正:

$$c_s = [(c_0 - c_w) \times V] / m \tag{5}$$

式中, c_0 为每个 pH 空白对照在吸附完成后溶液中金霉素浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 其他与式(1)相同.

由图 3 可见, 粪便对金霉素的吸附随 pH 值增大呈下降趋势, 在酸性条件 pH 为 3 时, 粪便对金霉素的吸附系数高达 $971.4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $723.2 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 pH 为 7 时下降到 $323.6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $257.2 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这可能与金霉素自身的结构和性质有关(图 4), 金霉素有 3 个功能基团和 3 个电解常数 $\text{p}K_a$ 3.6、7.52 和 9.88^[14], 在 $\text{pH} < 3.6$ 时, 金霉素呈阳离子状态存在, 在 $3.6 < \text{pH} < 7.52$ 时, 以两性离子存在, 在 $\text{pH} > 7.52$ 时, 主要以阴离子存在. 而粪便胶体表面负电荷居多^[21], 在 pH 较低时, 阳离子和阴离子相互吸引而吸附, 在 pH 呈碱性, 电荷相互排斥使吸附减少.

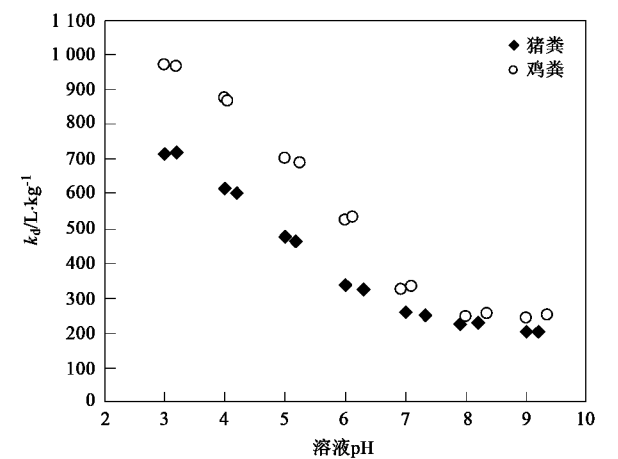


图 3 pH 对金霉素在粪便上吸附的影响

Fig. 3 Sorption of chlortetracycline on manure in different pH solution

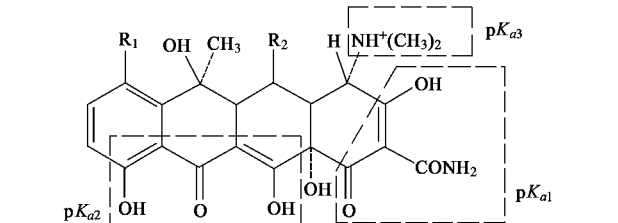


图 4 金霉素的结构

Fig. 4 Structure of chlortetracycline(CTC)

这与土霉素在土壤中的吸附随 pH 增加而下降的实验结果相符^[22].

溶液中 pH 的改变, 一方面引起金霉素在溶液中解离产生不同的离子状态, 同时, 也可能改变了粪便中部分有机质或表面离子的存在状态和溶解性, 改变粪便的吸附位点的结构和数量, 从而改变吸附量. 粪便对金霉素的吸附对 pH 值的依赖, 也暗示了金霉素在粪便中的吸附机制包含了阳离子交换吸附.

另外, 从图 3 看出, 随 pH 值增加, 吸附系数不是一直下降的, 当 pH 接近 7 时, 吸附系数不再下降, 这说明, 金霉素在粪便上的吸附不全部为离子交换机制, 可能有与 pH 无关的吸附机制共存.

2.5.2 离子强度对金霉素吸附的影响

本实验比较了一价离子和二价离子以及不同离子强度对粪便吸附金霉素的影响(图 5), 从图 5 看出, 离子强度增加, 金霉素在粪便上的吸附减少, 二价 Ca^{2+} 离子体系中下降幅度比一价 Na^{+} 离子体系大. 这可能与阳离子与金霉素形成竞争所致, 因为本实验溶液的 pH 为 5.5, 这时金霉素在溶液中呈阳离子或两性离子状态, 溶液的 Ca^{2+} 或 Na^{+} 不会与金霉素形成螯合物^[13], 而独立存在于溶液中, 与呈阳离子状态的金霉素竞争粪便上的吸附位点, 导致了粪便对金霉素的吸附减少. 这再一次说明粪便对金霉素的吸附存在阳离子交换机制. Figueroa 等^[22]研究了土霉素在 10 mmol/L Na^{+} 和 $110 \text{ mmol/L Na}^{+}$ 体系中的吸附, 也得到相似结果.

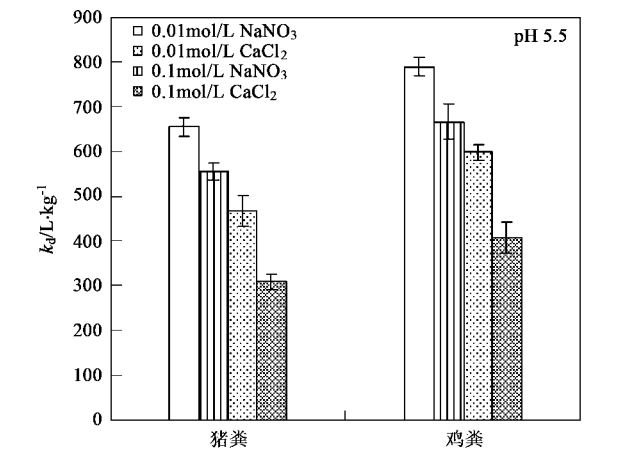


图 5 离子强度对金霉素在粪便上吸附的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on sorption of chlortetracycline onto manure

3 结论

(1) 2 种粪便均可以强烈吸附金霉素, 吸附特征

以快速吸附为主, 吸附等温线呈非线性, 能用 Freundlich 模型很好地描述; 被粪便吸附的金霉素不易被雨水解吸, 存在一定的解吸迟滞现象。

(2) 粪便对金霉素的吸附受溶液 pH 值和离子强度的影响, 随 pH 值和背景溶液离子强度增加, 粪便对金霉素的吸附量下降。

(3) 实验结果提示, 粪便对金霉素的吸附存在多种吸附机制, 阳离子交换和有机质吸附对整个吸附贡献较大。

参考文献:

- [1] Kolpin D W, Furlong E T, Meryer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(6): 1202-1221.
- [2] Campagnolo E R, Johnson K R, Karpati A, *et al.* Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations[J]. Science of the Total Environment, 2002, **299**(1): 89-95.
- [3] Ingham E R, Coleman D C, Crossley D A Jr. Use of sulfamethoxazole-penicillin, oxytetracycline, carbofuran, carbaryl, naphthalene and temik to remove key organism groups in soil in a corn agro ecosystem[J]. J Sustain Agric, 1994, **4**(3): 7-30.
- [4] Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, **42**(2): 263-271.
- [5] Allare S E, Castillo J D, Juneau V. Sorption kinetics of chlortetracycline and tylosin on sandy loam and heavy clay soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2006, **35**(7-8): 969-972.
- [6] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [7] Pouliquen H, Bris H L. Sorption of oxolinic acid and oxytetracycline to marine sediments[J]. Chemosphere, 1996, **33**(3): 801-815.
- [8] Sithole B B, Guy R D. Models for tetracycline in aquatic environments. I. Interaction with bentonite clay systems[J]. Water, Air, Soil Pollution, 1987, **32**(3-4): 303-314.
- [9] Porubcan L S, Sema C J, White J L, *et al.* Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1978, **67**(8): 1081-1087.
- [10] Kolz A C, Ong S K, Moorman T B. Sorption of tylosin onto swine manure[J]. Chemosphere, 2005, **60**(2): 284-289.
- [11] Fushiwaki Y, Urano K. Adsorption of pesticides and the biodegraded products on clay minerals and soils[J]. Journal of Health Science, 2001, **47**(4): 429-432.
- [12] OECD Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106[M]. Paris, France: Organization for Economic Cooperation and Development, 2000.
- [13] Sauwaluxana T, Douglas R F, Rolland P. The interaction between oxytetracycline and divalent metal ions in aqueous and mixed solvent systems[J]. Pharmaceutical Development and Technology, 1999, **4**(4): 581-591.
- [14] Mitscher L A. The chemistry of the tetracycline antibiotics[M]. New York: Marcel Dekker, 1978. 156-162.
- [15] Jones A D, Bruland G L, Agrawal S G, *et al.* Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(4): 761-770.
- [16] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7452-7459.
- [17] Capone D G, Weston D P, Miller V, *et al.* Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture[J]. Aquaculture, 1996, **145**(1): 55-75.
- [18] Rabølle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline, and tylosin in soil[J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 715-722.
- [19] Mackay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging[J]. Journal of Environmental Quality, 2005, **34**(12): 1964-1971.
- [20] Pusino A, Pinna M V, Gessa C. Azimsulfuron sorption desorption on soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, **52**(11): 3462-3466.
- [21] 费辉盈, 常志洲, 王世梅, 等. 畜禽粪便水分特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(增刊): 599-603.
- [22] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(2): 476-483.