

Zn²⁺ 络合促进土霉素在粘土矿物表面的吸附

韩成伟^{1,2}, 乔显亮^{1*}, 陈景文¹, 蔡喜运¹

(1. 大连理工大学环境科学与工程系, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 大连理工大学土木水利学院, 大连 116024)

摘要: 土霉素(OTC)和 Zn²⁺ 作为饲料添加剂大量应用于畜禽养殖中, 会通过畜禽粪便施用等方式进入土壤环境. 研究了它们在粘土矿物上的吸附行为及其相互影响. 结果发现, 阳离子交换量大的蒙脱石对 OTC 的吸附系数(K_d)明显高于高岭石; 而电荷属性的不同, 导致 2 种粘土的 K_d 随 pH 呈现不同的趋势. Zn²⁺ 可对 OTC 吸附产生影响, 在 4 < pH < 5 时, Zn²⁺ 通过竞争吸附位点减少 OTC 的吸附; 当 5 < pH < 9 时, 形成的 OTC-Zn-粘土矿物键桥促进 OTC 的吸附. OTC 对 Zn²⁺ 吸附呈降低趋势, 酸性条件下, OTC 会通过竞争吸附位点减少 Zn²⁺ 的吸附; 中性和碱性条件下, 溶液中的 OTC 与 Zn²⁺ 发生络合作用, 增加 Zn²⁺ 从粘土表面解离或减少其沉淀生成. 通过圆二色光谱(CD)和紫外-可见光谱(UV-Vis)分析, 在 pH = 4 时, OTC 与 Zn²⁺ 基本不发生络合; 随着 pH 的升高, Zn²⁺ 可能在 O11、O12 位点或 O12、O1 位点与 OTC 发生络合.

关键词: 土霉素; 锌离子; 络合; 键桥; 粘土矿物

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2408-06

Enhanced Sorption of OTC on Clays via Complexation with Zn²⁺

HAN Cheng-wei^{1,2}, QIAO Xian-liang¹, CHEN Jing-wen¹, CAI Xi-yun¹

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Civil and Hydraulic Engineering, Dalian University, Dalian 116024, China)

Abstract: Oxytetracycline (OTC) and Zn²⁺ are both widely used as growth promoters in concentrated animal feeding operations, which are discharged into soil system by manure application. There is special environment significance to study the sorption and interaction of OTC with accompanied metal cations on clays to elucidate their environmental behaviors and to assess ecological risks. Much stronger sorption of OTC was observed on montmorillonite than that on kaolinite, which might be resulted from the larger cation exchange capacity of the former. Different pH-dependent K_d patterns were illustrated on montmorillonite and kaolinite, which might be contributed by the different properties of surface charge. During 4 < pH < 5, OTC sorption was decreased by cation competition of Zn²⁺, while OTC sorption was promoted by OTC-Zn-clay bridge while 5 < pH < 9, and the most significant effect was shown at pH = 6.5. The sorption of Zn²⁺ on two clays was decreased by OTC in the pH range studied, which can be explained by cation competition of OTC at lower pH, or by prohibition in the sorption or precipitation resulted from complexation between OTC and Zn²⁺ at higher pH. CD and UV-Vis spectrometry analysis showed that there was no complexation observed between OTC and Zn²⁺ at pH = 4. But with increasing of pH value, complexation might happen at the sites of O11, O12 or O12, O1.

Key words: oxytetracycline(OTC); zinc; complexation; bridge; clay

四环素类抗生素(TCs)主要包括土霉素(OTC)、四环素(TC)和金霉素(CTC), 目前被作为饲料添加剂在畜禽养殖中大规模使用^[1, 2]. 伴随着粪肥施用, 大量 TCs 进入环境, 已在很多国家和地区的土壤中检出, 并具有引起致病菌产生抗药性基因的风险^[3~6]. TCs 强烈吸附于土壤, 其中粘土矿物起主要作用, 吸附方式包括离子交换、专性配位等, 吸附过程受 pH、金属离子强度和溶解性有机质等因素的影响^[7~10]. 最近的研究表明, 通过与 Fe³⁺、Al³⁺ 和 Cu²⁺ 等离子发生络合作用, 形成 TCs-多价离子-吸附介质的三联键桥, TCs 在铁、铝氧化物、有机质和粘土矿物表面的吸附能力显著提高^[11~14].

Zn²⁺ 与 TCs 经常作为饲料添加剂同时使

用^[2, 15], 并且二者可以发生络合反应^[16, 17]. 目前, 有关 Zn²⁺ 与 TCs 络合对其在粘土表面吸附影响的研究鲜见报道. 本实验选用土壤中含量高、具代表性的粘土矿物蒙脱石、高岭石作为研究对象, 考察 Zn²⁺ 与 OTC 在粘土表面的吸附行为, 提出假设: Zn²⁺ 可能通过离子竞争和络合作用影响 OTC 的吸附; OTC 也可能对 Zn²⁺ 的吸附行为产生影响. 阐明二者在粘土矿物表面吸附行为的相互影响对于进一步揭示其

收稿日期: 2008-09-18; 修订日期: 2008-10-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403302); 国家自然科学基金项目(20670005, 20877014)

作者简介: 韩成伟(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为抗生素在环境中的迁移, E-mail: cwhan@student.dlut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xqiao@dlut.edu.cn

土壤环境行为(如迁移、降解和生物有效性等)具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 材料

二水合土霉素(>95%)从 Acros Organics 购买;钠基蒙脱石和高岭石分别从浙江三鼎有限公司和北京旭东有限公司购买.去离子水、ZnCl₂、CaCl₂ 和 Na₂EDTA,分析纯;甲酸、乙腈和甲醇,色谱纯.

1.2 OTC 与 Zn²⁺ 定量

采用 Agilent 1100 型高效液相色谱测定 OTC 浓度.色谱柱为 Hypersil BDS (C18,250 mm×4.6 mm i. d., 5.0 μm)反相色谱柱.色谱条件:柱温 35℃;检测器为二极管阵列检测器,波长 355 nm;进样量 100 μL;流动相比比例为甲醇:乙腈:1%甲酸(pH=3)=15:25:60(体积比);流速为 1.2 mL/min.根据信噪比为 3:1 确定 OTC 检测限为 50 μg/L. Zn²⁺ 浓度采用 Perkin-Elmer AAnalyst 700 火焰原子吸收光谱仪进行测定.

1.3 吸附实验

采用序批式实验分别考察 OTC 与 Zn²⁺ 在蒙脱石和高岭石表面的吸附;由于吸附能力不同,通过预实验确定蒙脱石和高岭石合适的土水比分别为 1:3 750和1:312. OTC 的初始浓度为 0.086 mmol/L,采用 4 mmol/L、80 mmol/L的钙离子考察金属离子强度对 OTC 吸附的影响;采用 0.2 mmol/L Zn²⁺ 和 0.086 mmol/L OTC 考察对彼此吸附的影响.通过加入适量的盐酸和氢氧化钠溶液调节体系的 pH 值,

使其分布在设定的 4~9 范围,涡旋混合 30 s 使样品均匀混合,在 25℃ 恒温摇床 180 r/min 下避光振荡 18 h.

吸附完毕,立即采用雷磁 pH 计测定体系的 pH 值,之后采用离心分离,转速为8 000 r/min,取上清液 10 mL,采用 20 mmol/L Na₂EDTA(80 mmol/L 钙离子采用 200 mmol/L EDTA)稀释至 20 mL,振荡 30 min.样品经过 0.22 μm 水系滤膜过滤用于 OTC 和 Zn²⁺ 定量.2 次平行.OTC 的吸附常数(K_d,L·kg⁻¹)采用如下公式计算:

$$K_d = c_s / c_w \tag{1}$$

式中,c_s(mmol/kg)为平衡后 OTC 吸附到粘土的浓度,c_w(mmol/L)是溶液中的浓度.

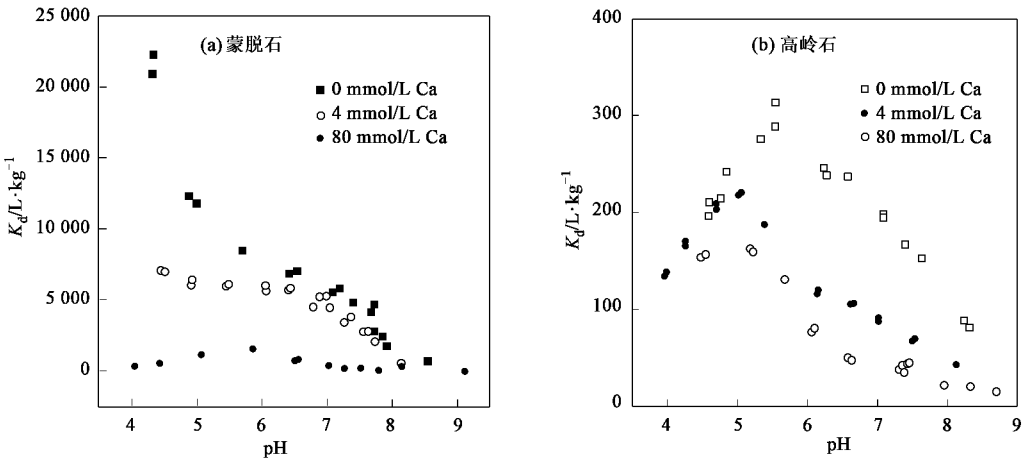
1.4 稳态光谱研究

实验中考察 0.086 mmol/L OTC 和 0.2 mmol/L Zn²⁺ 在 4<pH<9 的光谱变化,样品在 25℃ 恒温摇床 180 r/min 振荡 30 min.使用 JASCO J-810 进行扫描,采用连续式模式扫描 3 次,在 200~450 nm 范围内测量样品的紫外-可见光谱(UV-Vis)和圆二色光谱(CD).

2 结果与讨论

2.1 粘土类型对 OTC 吸附影响

如图 1 所示,蒙脱石的 K_d 明显大于高岭石,前者可达到22 289 L/kg,而后者最大值只有 313 L/kg.此外,2 种粘土的 K_d 随 pH 也呈现不同的变化趋势:随着 pH 升高,蒙脱石的 K_d 一直呈下降趋势,而高岭石呈先上升后下降趋势.



OTC = 0.086 m mol/L, 蒙脱石 0.27 g/L, 高岭石 1.6 g/L, t = 25℃

图 1 蒙脱石和高岭石对 OTC 的吸附

Fig.1 Adsorption of OTC on montmorillonite and kaolinite

如图 2 所示, OTC 分子具有 3 个 pK_a (3.57、7.49 和 9.88), 分别对应烯醇羟基(C1:C2:C3)、酚二酮(C10:C11:C12)和二甲胺(C4)3 个官能团, 在酸性、中性和碱性条件下分别带有正电荷、两性零电荷和负电

荷^[18]. 前人研究表明, 阳离子交换是粘土矿物吸附 TCs 的主要途径^[9]. 蒙脱石的阳离子交换量可达到 $800 \sim 1\,500 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而高岭石只有 $20 \sim 150 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[19], 两者的差异是导致 K_d 的不同的原因.

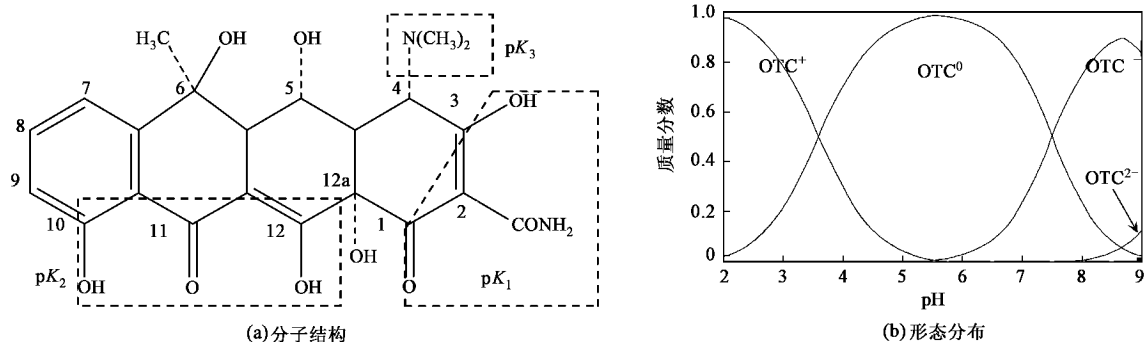


图 2 OTC 分子结构水溶液中形态分布^[18]

Fig.2 OTC molecular structure and speciation diagram in water solution

蒙脱石所带电荷以同晶置换引起的永久负电荷为主, 其阳离子交换量随 pH 变化不大. 随着 pH 由酸性到碱性, OTC 分子由阳离子价态转变为零电荷的两性价态或负电荷的阴离子价态, 是导致蒙脱石 K_d 较低的主要原因. 而高岭石所带电荷主要是可变电荷, 在 $\text{pH} = 4$ 时带负电少, 阳离子交换量低, 随 pH 的升高呈增加趋势^[20]. 因此, 在 OTC 以阳离子价态为主的低 pH 范围内(4 ~ 5.6), 高岭石随 pH 升高对 OTC 吸附呈增加趋势, 在 $\text{pH} = 5.6$ 达到最大吸附量. 此后, 虽然高岭石表面的负电荷和阳离子交换量可能继续增加, 但是随着 OTC 价态的转变, 吸附到粘土矿物表面的 OTC 减少, K_d 呈下降趋势.

本实验选用土壤溶液最常见的 Ca^{2+} 考察离子强度对 OTC 吸附的影响. 如图 1 所示, Ca^{2+} 可明显减少 2 种粘土矿物的 K_d , 并且金属离子强度越强 K_d 降低趋势越显著. Figueroa 等^[9] 研究发现 Na^+ 也可减少蒙脱石对 OTC 吸附. Ca^{2+} 和 Na^+ 的作用间接表明, 离子交换是蒙脱石和高岭石吸附 OTC 的主要方式.

2.2 Zn^{2+} 对 OTC 吸附影响

如图 3(a)、3(b), Zn^{2+} 导致 OTC 在蒙脱石和高岭石的 K_d 发生显著变化, 并且作用效果受 pH 影响. Zn^{2+} 和 OTC 具备较强的络合能力, 37℃ 条件下 Zn^{2+} 与 OTC 形成络合物 (ZnHL^+) 的络合常数 ($\lg\beta$) 为 13.079^[21]. 当 $4 < \text{pH} < 5$, Zn^{2+} 减少蒙脱石的 K_d , 而高岭石的 K_d 变化较小. 由于在此 pH 范围内, Zn^{2+} 与 OTC 络合能力低, Zn^{2+} 对带正电的阳离子态 OTC 主要表现为竞争吸附活性位点, 导致 OTC 在蒙

脱石 K_d 减少; 而高岭石通过离子交换吸附到 OTC 的能力相对较弱, 受 Zn^{2+} 竞争的影响不如蒙脱石显著.

当 $5 < \text{pH} < 9$, Zn^{2+} 对 2 种粘土 K_d 均表现为促进作用, 在 $\text{pH} = 6.5$ 附近达到最大吸附. 溶液中 OTC 可分别带有正电荷、两性零电荷和负电荷, 分别以 H_3L^+ 、 H_2L^0 、 HL^- 和 L^{2-} 等形式存在, 可与 Zn^{2+} 形成 $\text{ZnH}_2\text{L}^{2+}$ 、 ZnHL^+ 、 ZnH_2L_2 、 ZnHL_2^- 、 Zn_2L^{2+} 、 ZnL_2^{2-} 等络合产物^[21]. 吸附于粘土表面的 Zn^{2+} 可能与 OTC 发生络合作用, 形成 OTC-Zn-粘土矿物键桥促进 OTC 的吸附. 随着 pH 的继续升高 ($\text{pH} > 6.5$), 由于 Zn^{2+} 在高 pH 值下很容易形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等沉淀, 与 OTC 形成络合物的几率降低, OTC 的 K_d 呈下降趋势.

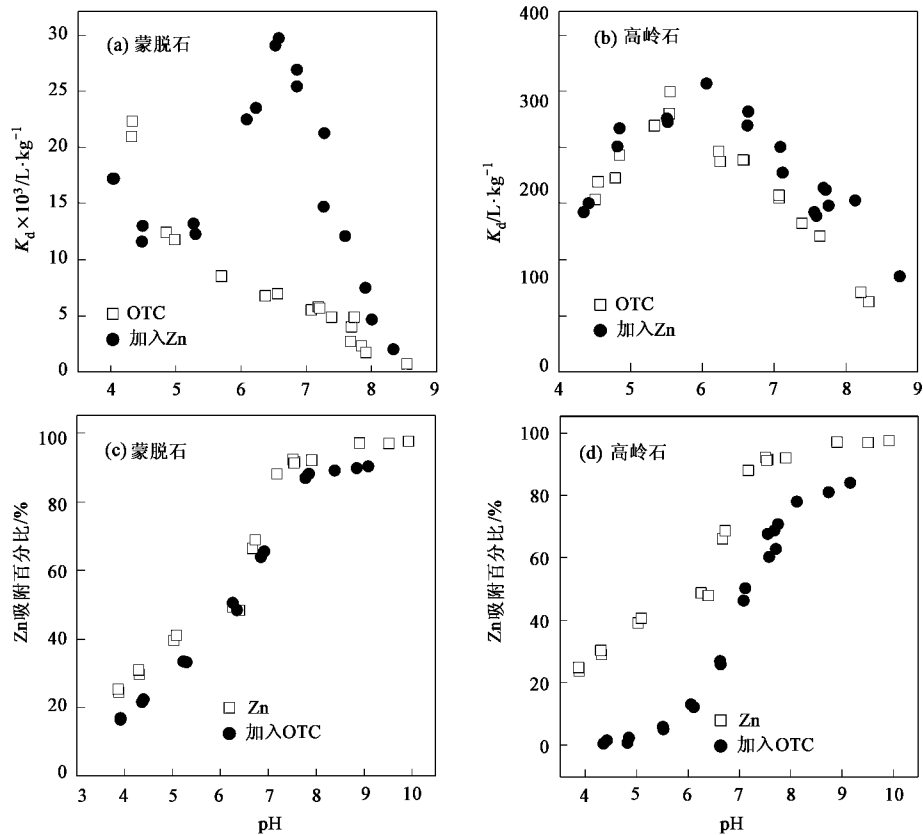
金属离子络合能力的差异可对 OTC 吸附效果产生影响. Wang 等^[14] 研究发现, 在 $3 < \text{pH} < 8$ 时, Cu^{2+} 可以显著促进蒙脱石对 TC 的吸附, 可以使 K_d 提高达一个数量级. 相比之下, Zn^{2+} 对 OTC 吸附的促进效果不如 Cu^{2+} 显著, 在 $\text{pH} = 6.5$ 时, K_d 提高近 4 倍. 此外, 在 $4 < \text{pH} < 5$ 时, Cu^{2+} 仍然可以与 OTC 发生络合, 从而促进其吸附; 而 Zn^{2+} 与 OTC 之间主要发生离子竞争作用, 对 OTC 的吸附表现为减弱作用^[14]. MacKay 等^[22] 研究表明, 金属离子的络合能力越强, 越能促进 OTC 在有机质表面的吸附. 对比与 OTC 的络合常数, Zn^{2+} (ZnHL^+ $\lg\beta = 13.079$) 明显小于 Cu^{2+} (CuHL^+ $\lg\beta = 18.114$)^[21, 23]. 因此络合能力的差异是导致 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 对 OTC 吸附影响不同的主要原因.

2.3 OTC 对 Zn^{2+} 吸附影响

Zn^{2+} 在蒙脱石和高岭石吸附随 pH 的升高吸附增加, 在 $6 < \text{pH} < 7$ 迅速增加[图 3(c)、3(d)]. 加入 OTC 后, 导致 Zn^{2+} 在 2 种粘土的吸附均呈减少趋势. 分析原因, 酸性条件下, OTC 与 Zn^{2+} 络合能力低, OTC 通过竞争吸附位点减少 Zn^{2+} 在粘土表面的吸附量. 随着 pH 的升高, OTC 与 Zn^{2+} 的络合能力增强, 形成的络合产物使 Zn^{2+} 从粘土表面解离到溶液中, 导致 Zn^{2+} 在 2 种粘土的吸附降低. 从某种角度表明络合产物与粘土矿物的结合能力不如 Zn^{2+} 强,

还有可能是 OTC 与 Zn^{2+} 的络合一定程度上影响了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的形成, 从而使其吸附表现为降低的趋势.

相比于 OTC 对 Zn^{2+} 的减弱作用, 在 Wang 等^[14] 的研究中, 酸性和中性条件下 TC 对 Cu^{2+} 吸附都起促进作用. 前人研究发现, 由于络合能力和络合产物的差异, 草甘磷对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在粘土表面吸附分别起促进、减弱的作用效果^[24, 25]. 因此, 络合能力和络合产物的差异导致 OTC 对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附影响不同.



OTC = 0.086 mmol/L, Zn^{2+} = 0.02 mmol/L, 蒙脱石 0.27 g/L, 高岭石 1.6 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$

图 3 OTC 与 Zn^{2+} 在蒙脱石和高岭石的相互作用

Fig. 3 Interactions of OTC and Zn^{2+} on the montmorillonite and kaolinite

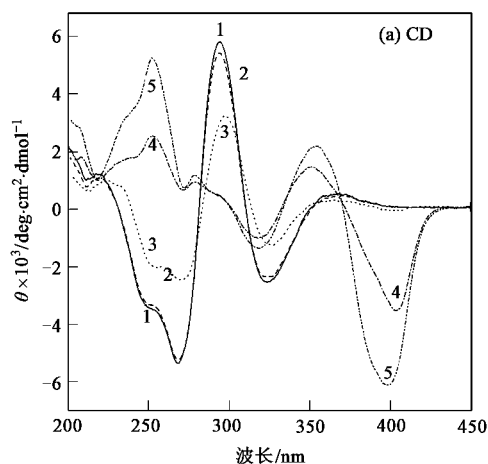
2.4 静态光谱分析

如图 4(a)所示, 在 $\text{pH} = 4.0$ 时, 260 nm 出现强负峰, 表明此时 OTC 以扭曲形态存在^[26]. 为了缓解由质子化的二甲基氨基、 NH_4 和 OH_{12a} 造成的空间拥挤, 二甲基氨基位于 BCD 环所在平面的上方, 主要以 LH_3^+ 和 LH_2^0 形态存在^[16]. 加入 Zn^{2+} 后, 相同 pH 条件下 OTC 的 UV-Vis 谱图的峰值没有发生移动, CD 谱图也基本保持一致, 说明在低 pH 时 OTC 和 Zn^{2+} 没有形成显著的络合物, 因此两者在低 pH 时

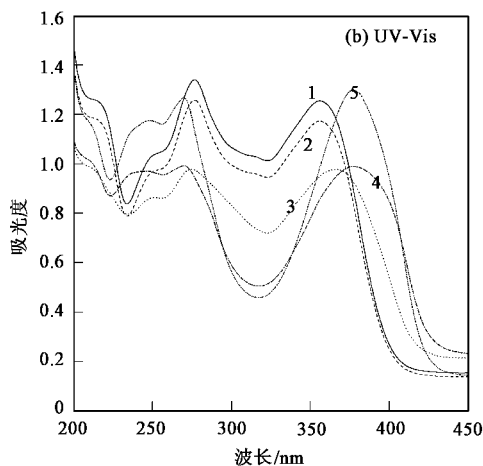
可能通过离子竞争活性位点, 减少彼此在粘土表面的吸附.

随着 pH 的升高, OTC 的 UV-Vis 在波长 365 nm 附近发生红移, CD 谱图在 360 nm 出现正峰, 400 nm 处出现负峰, 这些特征都是 BCD 环的典型特征^[16], 表明可能形成 ZnHL^+ 络合物, 络合位点可能是 BCD 环上的 O11 和 O12^[17]. 并且随着 pH 的升高, 2 个特征峰的峰值增强, 表明 OTC 与 Zn^{2+} 发生络合的能力随着 pH 升高而增强. 对于 OTC, 只有在 $\text{pH} > 9$ 才会

因为质子化的 N4 和 OH12a 形成氢键,使二甲基氨基位于 BCD 环平面下方,转化呈伸展的空间构象^[26],表现为 260 nm 处出现正峰.如图 4(a)中所示,当 pH 为 7.2 和 8.0 时 Zn^{2+} 使 OTC 在 260 nm 处出现正峰,表明此时可能通过 OTC 的 O12 和 O1 位



点形成 ZnHL^+ 络合产物,使 OTC 呈现伸展状态.光谱分析的结果表明,OTC 可能通过与吸附在粘土表面的 Zn^{2+} 发生络合生成 OTC-Zn-粘土矿物键桥促进 OTC 的吸附;另一方面 OTC 与 Zn^{2+} 形成络合产物,可能使 Zn^{2+} 从粘土矿物解离,或减少 Zn^{2+} 形成沉



1. OTC pH = 4.0; 2. OTC + Zn, pH = 4.0; 3. OTC + Zn, pH = 5.7; 4. OTC + Zn, pH = 7.2;
5. OTC + Zn, pH = 8.0, OTC = 0.086 mmol/L, Zn^{2+} = 0.2 mmol/L, $t = 25^\circ\text{C}$

图 4 Zn^{2+} 和 pH 对 OTC 的 CD 和 UV-Vis 谱图的影响

Fig. 4 CD and UV-Vis spectra of OTC in the presence of Zn^{2+} at different pH values

淀,导致溶液中 Zn^{2+} 增加.

3 结论

(1) 蒙脱石的阳离子交换量明显高于高岭石,导致前者对 OTC 的吸附显著大于后者;两者所带电荷属性的差异,导致 OTC 的 K_d 随 pH 变化呈现不同的趋势.

(2) Zn^{2+} 可影响 OTC 在粘土表面的吸附, $4 < \text{pH} < 5$ 时, Zn^{2+} 与 OTC 竞争粘土表面的吸附活性位点,减少蒙脱石对 OTC 的 K_d ,而高岭石效果不显著; $\text{pH} > 5$ 时,形成 OTC-Zn-粘土矿物键桥提高了蒙脱石和高岭石对 OTC 的吸附量.而 OTC 减少 Zn^{2+} 的吸附,酸性条件下,OTC 与 Zn^{2+} 竞争粘土表面的吸附活性位点;中性和碱性条件下,溶液中的 OTC 与 Zn^{2+} 形成络合物,使其从粘土表面解离或减少其沉淀形成.

(3) 通过 CD 和 UV-Vis 光谱推测: $\text{pH} = 4$ 时,OTC 与 Zn^{2+} 基本不发生络合作用;随着 pH 的升高, Zn^{2+} 与 OTC 络合作用依次可能发生在 O11、O12 位点和 O12、O1 位点.

参考文献:

[1] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. 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.

- [2] 张树清. 规模化养殖畜禽粪有害成分测定及其无害化处理效果 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2004. 23-33.
- [3] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- [4] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2458-2462.
- [5] Mackie R I, Koike S, Krapac I, et al. Tetracycline residues and tetracycline resistance genes in groundwater impacted by swine production facilities [J]. Anim Biotechnol, 2006, **17**(2): 157-176.
- [6] Pruden A, Pei R T, Storteboom H, et al. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(23): 7445-7450.
- [7] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil [J]. Environ Toxicol Chem, 2004, **23**(5): 1136-1144.
- [8] Blackwell P A, Kay P, Boxall A B A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil [J]. Chemosphere, 2007, **67**(2): 292-299.
- [9] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(2): 476-483.
- [10] Pils J R V, Laird D A. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic

- complexes [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(6): 1928-1933.
- [11] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [12] Figueroa R A, Mackay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(17): 6664-6671.
- [13] MacKay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging [J]. *J Environ Qual*, 2005, **34**(6): 1964-1971.
- [14] Wang Y J, Jia D A, Sun R J, *et al.* Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(9): 3254-3259.
- [15] Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, *et al.* Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales [J]. *Bioresource Tech*, 1999, **70**(1): 23-31.
- [16] Lambs L, Decock-Le Reverend B, Kozlowski H, *et al.* Metal ion-tetracycline interactions in biological fluids. 9. Circular dichroism spectra of calcium and magnesium complexes with tetracycline, oxytetracycline, doxycycline, and chlortetracycline and discussion of their binding modes [J]. *Inorg Chem*, 1988, **27**(17): 3001-3012.
- [17] De Almeida W B, Dos Santos H F, Rocha W R, *et al.* Theoretical studies of metal complexes of anhydrotetracycline: interaction with Zn-II [J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1998, (15): 2531-2536.
- [18] Mitscher L A, Slater-Eng B, Sokoloski T D. Circular dichroism measurements of the tetracyclines. IV. 5-Hydroxylated derivatives [J]. *Antimicrobial Agents Ch*, 1972, **2**(2): 66-72.
- [19] Sparks D L. *Environmental Soil Chemistry* [D]. Academic Press: San Diego, CA, 1995.
- [20] Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, **183**(2): 356-364.
- [21] Brion M, Lambs L, Berthon G. Metal ion-tetracycline interactions in biological fluids. Part 5. Formation of zinc complexes with tetracycline and some of its derivatives and assessment of their biological significance [J]. *Agents Actions*, 1985, **17**(2): 229-242.
- [22] MacKay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging [J]. *J Environ Qual*, 2005, **34**(6): 1964-1971.
- [23] Brion M, Lambs L, Berthon G. Metal Ion-tetracycline interactions in biological fluids. part 6. formation of. copper(II) complexes with tetracycline and some of its derivatives and appraisal of their biological significance [J]. *Inorg Chim Acta*, 1986, (123): 61-68.
- [24] Sheals J, Granstrom M, Sjoberg S, *et al.* Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) interface: molecular structures from FTIR and EXAFS measurements [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, **262**(1): 38-47.
- [25] Wang Y J, Zhou D M, Sun R J, *et al.* Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **137**(1): 76-82.
- [26] Mitscher L A, Slater-Eng B, Sokoloski T D. Circular dichroism measurements of the tetracyclines. IV. 5-Hydroxylated derivatives [J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 1972, **2**(2): 66-72.