李宗宸, 魏群山, 罗专溪, 等. 水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):761-767.
LI Zong-chen, WEI Qun-shan, LUO Zhuan-xi, et al. Combination effects of pH, solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline by sediments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4): 761-767.

水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响

李宗宸[1,2,3], 魏群山[1,2,3*], 罗专溪[2], 徐龙凤[1,3], 刘亚男[1,3], 颜昌宙[2*], 柳建设[1,3]

(1.东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620;2.中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021;3.国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620)

摘 要:为更深入了解抗生素在水环境迁移过程中受沉积物吸附影响的特征和规律,选取典型抗生素之四环素(TC)为代表,研究了不同水土比、pH 及有机质对九龙江沉积物吸附 TC 的复合影响。通过在不同水土比条件下进行改变 pH 的吸附实验考察水土比和 pH 的复合影响,又以去除有机质前后的沉积物为吸附剂,在不同水土比、pH 条件下对初始浓度范围为 20~100 mg·L^{-1} 的 TC 溶液进行等温平衡吸附试验,研究有机质在不同环境条件下对沉积物吸附 TC 的影响。结果显示 pH 的影响规律为:沉积物对 TC 的吸附率总是在酸性条件(pH=3~5)下出现最大值,并且吸附率总体上会随着 pH 的升高而降低。水土比的影响规律为:水土比的变化会使达到最大吸附率的 pH 位点和最大吸附率值都发生改变, 如: 水土比为 0.125 和 0.25 时, 吸附率在 pH=3 时达到最大, 分别是 96.8%和 95.3%;水土比 0.5 时,达到最大吸附率的 pH 值为 5,且最大吸附率值降低至 82.82%。这可能是吸附方式由阳离子交换转变为离子交换和配位络合的综合作用导致的。沉积物中有机质的影响研究发现,有机质不是单一的促进或抑制作用,而是在 TC 形态和沉积物的主要吸附方式发生变化的时候,其促进和抑制作用发生转换。

关键词:四环素;沉积物;水土比;pH;有机质
中图分类号:X52 **文献标志码**:A **文章编号**:1672-2043(2017)04-0761-07 doi:10.11654/jaes.2016-1349

Combination effects of pH, solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline by sediments

LI Zong-chen[1,2,3], WEI Qun-shan[1,2,3*], LUO Zhuan-xi[2], XU Long-feng[1,3], LIU Ya-nan[1,3], YAN Chang-zhou[2*], LIU Jian-she[1,3]
(1.College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Urban Environment, The Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Shanghai 201620, China)

Abstract:To understand the characteristic and mechanism of antibiotics migration in the aquatic environment influenced by sediment adsorption more clearly, this present study investigated the combination effects of pH , solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline(TC) by sediments taken from Jiulong River. Composite effects of solution/soil ratio and pH on the adsorption was investigated by batch sorption experiments with different solution/soil ratio and pH value. The effects of inherent organic matter on the adsorption at different solution/soil ratio and pH conditions were also reseached by batch sorption experiments with initial concentration of TC in

收稿日期:2016-10-25
作者简介:李宗宸(1992—),男,广西南宁人,硕士研究生,E-mail:lizongchenDHU@163.com
* **通信作者**:魏群山 E-mail:qswei@dhu.edu.cn;颜昌宙 E-mail:czyan@iue.ac.cn
基金项目:国家自然科学基金(21277138,21377203);东华大学中央高校基本科研业务费专项(2232014D3-17);国家国际科技合作专项(2001DFB91710)
Project supported:The National Natural Science Foundation of China(21277138,21377203);The Special Funding for Basic Scientific Research Business Expenses of Central University,Donghua University(2232014D3-17);The National Special Funding for International Technology Cooperation (2001DFB91710)

the range of 20~100 mg·L^{-1}. The results showed that the sorption of TC by sendiment was strongly pH-dependent, of which the adsorption efficiency reached the maximum value at the pH rang of 3~5. Moreover, the adsorption efficiency decreased with pH increasing. The variety of solution/soil ratios changed the optimum pH value at which the maximum adsorption efficiency reached, i.e. The maximum adsorption efficiencies were all reached at the optimum pH 3 when solution/soil ratio was 0.25 and 0.125 with the maximum value 95.3% and 96.8%, respectively. While the optimum pH value was changed to pH 5 when solution/soil ratio was 0.5(The maximum adsorption efficiency was decreased to 82.82%). The reason may be that the main way of adsorption was changed from cation exchange to combination of ion exchange and complexation. Furthermore, the effect of the inherent organic matter of the sendiment could promote or inhibit the sorption of TC depending on the different pH, TC fractions, equilibrium concentrations and other conditions.

Keywords: tetracycline; sediment; solution/soil ratios; pH; organic matter

近 20 年来,随着畜牧业的迅速发展,兽药抗生素以其高效的防治动物疾病、促进动物生长等作用而得到了广泛的应用。四环素类抗生素(TCs)依靠其广谱抗菌性、副作用小、易吸收等优点成为目前使用最多的抗生素[1]。抗生素并不会被动物完全吸收,高达 80%以上会随着动物的粪便排放到水体中[2],水环境中的抗生素作为一种新型污染物已影响到环境和人类健康。在江河生态系统中,沉积物是一种重要的环境介质,对有机污染物在水体中的迁移转化以及归趋具有重要的作用。对四环素(TC)在水体中分布特征的研究发现,TC 在南明河[3]沉积物中的浓度达到 312 ng·g^{-1}[3],在海河沉积物中的浓度达到 422 ng·g^{-1},辽河沉积物中的浓度达到 653 ng·g^{-1}[4];而福建九龙江养殖场附近沉积物中的 TC 浓度更是最高达到了 14 667 ng·g^{-1}[5],说明 TC 极易被沉积物富集而且在九龙江中污染严重。

吸附是抗生素在沉积物-水环境界面迁移的主要过程。TC 带有多种官能团,在不同的 pH 条件下会在水体里以不同的离子形态存在[6]。而沉积物是十分复杂的体系,包含金属氧化物、粘土矿物、有机质和生物体等组分[7],其与 TC 的作用机理也很复杂。天然有机质是由环境中动植物残体经过长时间的生化作用形成的,是沉积物中重要的吸附组分。有机质根据其分子量和溶解性的差异可分为腐植酸、富里酸和腐黑物,其结构的复杂性决定了它可以通过多种作用方式如疏水吸附、分配、氢键、电荷转移、共价键、范德华力与有机污染物结合[8],改变沉积物中有机污染物的吸附解吸及迁移转化行为。因此在复杂的环境条件发生变化时,沉积物吸附 TC 的主要作用方式可能会发生变化。

目前,关于土壤[9]、沉积物[10]及有机质[11]对 TC 吸附过程的研究包括:TC 的吸附动力学、热力学特性及环境条件(如 pH、盐度等)对吸附过程的影响,但一般只选择某一较符合真实环境的条件进行考察或进行单因素控制实验,对多种环境因素的共同影响进行分析的研究较少,同时现实环境中河流会因为枯/丰水期造成水土比的变化。本文选择水土比以及 pH 两个典型的环境条件,研究了在两者复合作用下九龙江沉积物对 TC 的吸附特征,并考察了有机质在环境条件变化下对吸附作用的影响,旨在进一步了解 TC 在河流-沉积物体系中的迁移行为,为控制九龙江流域抗生素污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 沉积物样品处理及理化性质表征

沉积物样品采集自九龙江流域(25.021°N,117.565°E),去除沉积物中的杂物后冷冻干燥,研磨过 100 目筛,放置于干燥器中待用,标记为 W1。有机质去除方法:称取一定量的沉积物,持续加入 30%过氧化氢溶液直至无气泡产生,在 70 ℃水浴中将剩余过氧化氢去除,用超纯水洗至 pH=7,标记为 W2。为减小误差,原沉积物按同样步骤进行清洗。样品的金属元素总量使用 X 射线荧光光谱仪测定;总含碳量(C)使用 CNS 元素分析仪测定;比表面积使用 ASAP2020 型全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪测定。各沉积物主要理化性质参数如表 1 所示。

1.2 试剂与仪器

TC 标准品(Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,95%);浓盐酸、氢氧化钠、过氧化氢(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)等试剂。紫外-可见分光光度计 Evolution-300,CNS 元素分析仪,X 射线荧光光谱仪,ASAP2020 型全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪等仪器。

1.3 仪器分析条件

TC 测定使用紫外分光光度法。预实验结果显示,TC 在酸性和碱性条件下最大吸收波长不同,pH≤7

时最大吸收波长出现在 355 nm,pH>7 时最大吸收波长出现在 361 nm。实验时根据实际 pH 条件进行选择。

1.4 吸附试验

pH 影响实验:称取不同质量沉积物 W1 于 50 mL 玻璃血清瓶中,分别加入 pH 调节至 3~10 的 TC 溶液 25 mL ,初始浓度为 40 mg·L^{-1},并加入 100 mg·L^{-1} 叠氮化钠抑制微生物生长,于 25 ℃避光振荡 48 h 后取出,使用 0.22 μm 有机滤膜过滤后使用紫外分光光度计测定。未含 TC 的处理作为空白对照,同时以无沉积物处理作为对照。

吸附等温线:称取一定质量沉积物样品 W1 或 W2 于 50 mL 玻璃血清瓶中,分别加入 25 mL 浓度为 20、40、60、80、100 mg·L^{-1} 的 TC 溶液,得到不同水土比的混合溶液,水土比(ω)分别为 0.5,0.25,0.125。溶液加入前根据实验需要调节 pH,并加入 100 mg·L^{-1} 叠氮化钠抑制微生物生长。其余步骤如上。

本实验所有的水土比定义为 TC 溶液体积(mL)和沉积物质量(mg)之比。

2 结果与讨论

2.1 水土比、pH 对沉积物吸附 TC 的复合影响

2.1.1 pH 对吸附的影响

TC 是一种弱四元酸,分子结构中存在 3 组可离子化基团,电离平衡常数 pK_{a1}、pK_{a2}、pK_{a3} 分别为 3.30、7.69 和 9.69[12]。TC 的结构及不同 pH 下的分子形态如图 1 所示。pH<3.3 时 TC 以 TCH^{3+}的形式存在,pH 值为 3.3~7.7 时,TC 可看作是带一个二甲氨基基团和一个负电荷酚羟基的兼性离子(+−0),在 pH=5.5 时几乎以电中性的兼性离子形态(+−0)存在。随着 pH 值持续升高,TC 分子中负电荷所占比例不断增加,pH>9 后完全以阴离子形态存在[13]。

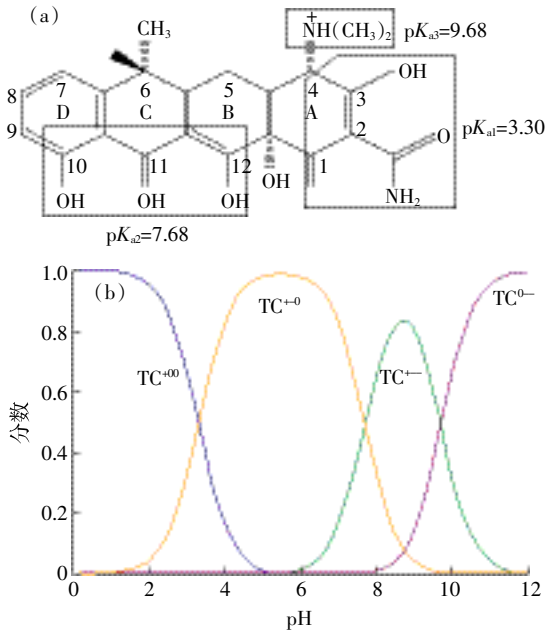

图 1 四环素的结构(a)及在不同 pH 时的形态分布(b)

Figure 1 Tetracycline(TC) structure(a) and speciation(b) as a function of pH

TC 浓度为 40 mg·L^{-1} 时,不同水土比下沉积物 W1 吸附 TC 的吸附率 η 随 pH 的变化情况如图 2 所示。从图 2 可以看出,pH 的变化对沉积物吸附 TC 有较大的影响。沉积物在酸性条件(pH=3~5)时对 TC 的吸附率达到最大值,随着 pH 的升高吸附率缓慢下降,在 pH>9 后开始急剧下降。这与胡佶等[10]研究的 pH 对海洋沉积物吸附 TC 影响的结果一致。pH=3 时,由于同晶替代作用,表面带有负电荷[10]的粘土矿物可以通过静电吸引作用将阳离子形态的 TC 快速吸附至沉积物表面,而且在吸附体系酸化的过程中,沉积物孔隙中的碳酸盐会被溶解,增加了沉积物的比

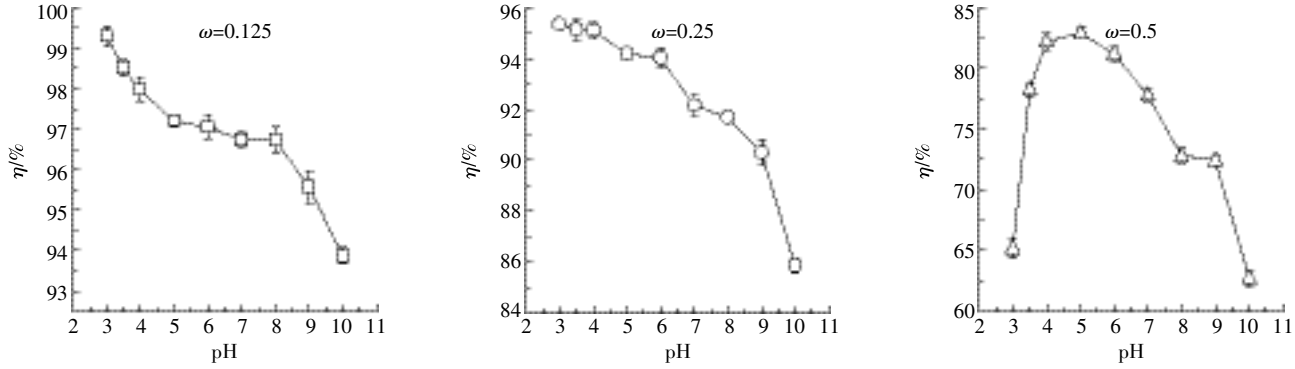

图 2 不同水土比条件下 pH 对吸附率的影响

Figure 2 Effects of solution/soil ratios and pH on adsorption rate

表面积[14],但是所释放的 Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子会与TC 发生竞争吸附。同时,溶液 pH 低于有机质和金属氧化物的等电点，会使其表面基团发生质子化而带正电荷,使沉积物整体的负电荷量下降[15]。因此,在 TC 主要以阳离子形态存在的 pH 范围内,pH 的继续下降可能会使沉积物对 TC 的饱和吸附能力下降。

随着 pH 的升高,TC 阳离子比例逐渐减少。pH=5 左右时,TC 完全为两性离子，沉积物对 TC 的静电引力减弱,可变电荷的有机质[16]和金属氧化物在溶液处于电中性时可同时吸附阳离子和阴离子,相比粘土矿物更容易吸附同时带有正电荷和负电荷的 TC 离子[17]。同时有机质可以与金属氧化物形成有机-无机复合体[6],通过配位络合作用吸附 TC,锰氧化物可以通过氧化作用使 TC 分子分解[18]。

随着 pH 的继续升高,TC 以阴离子形态存在的比例上升,静电斥力的作用使沉积物对 TC 的吸附率随着 pH 的上升而快速下降，沉积物仅能通过铁铝氧化物及有机质与阴离子形态的 TC 形成络合物将其吸附[19]。

2.1.2 水土比对吸附的影响

沉积物提供的吸附位点随着水土比的增加而减少,沉积物对 TC 的吸附率也随之下降。水土比除了影响沉积物对 TC 的吸附率最大值外,还影响吸附率最大值出现的 pH 值的高低。

由图 2 可知,水土比为 0.125 时,TC 相对浓度较低,沉积物在 pH=3 时对 TC 的吸附能力最强,吸附率达到 96.8%,在酸性条件(pH=3~5)范围内吸附率随着 pH 上升而快速下降;水土比为 0.25 时,沉积物同样在 pH=3 时吸附 TC 的能力最强,吸附率为95.30%,并在酸性条件(pH=3~5)范围内吸附率随着 pH 的上升而缓慢下降;而当水土比升至 0.5 时,TC 相对浓度较高,吸附率在 pH=5 时达到最大值,为 82.82%,但不同的是 pH=3 时的吸附率小于 pH=9 时。

综上可以看出,随着水土比的升高或抗生素相对浓度升高,沉积物吸附饱和度随之升高,最适合沉积物吸附 TC 的条件从 pH=3 向 pH=5 转移。结合前述分析,说明低水土比时阳离子形态的 TC 可能更容易被沉积物吸附,主要吸附方式为离子交换吸附;高水土比时两性离子形态的 TC 可能更容易被沉积物吸附,TC 与铁铝氧化物和有机质发生离子交换、形成络合物以及被锰氧化物氧化分解可能是吸附过程的主要作用方式。这可能也是水土比为 0.5 时沉积物在 pH<5 时对 TC 的吸附率大幅降低的原因。

2.2 不同 pH 和水土比条件下有机质对沉积物吸附 TC 的影响

本研究使用 H_2O_2 去除沉积物中的有机质[20],去除有机质前后的沉积物 W1 和 W2 理化性质如表 1 所示。从表中可以看出,H_2O_2 处理后总碳(C)值大幅下降,说明有机质已被大部分去除,由于部分金属元素是以有机结合态形式存在,去除有机质的同时也使沉积物中金属元素含量小幅下降。

表 1 处理前后沉积物基本理化性质

Table 1 Physiochemical properties of the extracted sediments

样品	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	C/%	Fe/%	Mn/%	Al/%
W1	23.258 8	0.69	4.84	0.084	20.77
W2	27.342 4	0.25	4.72	0.079	19.88

经过 2.1 节的分析可以看出,在不同的 pH 及水土比条件下,沉积物吸附 TC 的主要作用方式会发生变化，水土比低时主要依靠沉积物表面的阳离子交换作用，水土比高时主要依靠金属氧化物及有机质与 TC 结合。而其他矿物成分与之不同的是,有机质有一部分会堆积在粘土矿物的孔隙中[21],从表 1 也可以看出，去除有机质后沉积物的比表面积增大。因此,在不同 TC 存在形态和不同的吸附条件下,有机质对吸附作用既可能表现为促进作用，也可能表现为抑制作用。

以 W1 和 W2 作为吸附剂,TC 初始浓度为 20~100 $mg \cdot L^{-1}$ 时,在不同的水土比和 pH 条件下,吸附等温线即平衡浓度 C_e 和平衡吸附量 Q_e 的关系曲线如图 3 所示。为获得理论饱和吸附量，本研究通过 Langmuir 吸附等温方程对等温吸附数据进行拟合。

Langmuir 等温式:$$Q_e=\frac{K_l Q_m C_e}{1+K_l C_e}$$

式中:Q_e 为平衡吸附量,$mg \cdot g^{-1}$;C_e 为平衡浓度,$mg \cdot L^{-1}$;Q_m 为最大吸附量,$mg \cdot g^{-1}$;K_l 为 langmuir 常数,表示吸附剂对吸附质结合力的大小,$L \cdot mg^{-1}$。

等温线拟合系数均大于 0.95,Q_m 拟合结果见表 2;Q_{m1} 为 W1 的饱和吸附量,Q_{m2} 为 W2 的饱和吸附量。

不同水土比条件下,W1 与 W2 的 Q_m 值大小关系随 pH 变化如表 2 所示。相同沉积物 Q_m 随着水土比的增加略有上升,可能是因为四环素在水体中会自然降解,造成吸附量偏高,水土比越高该效果越明显。水土比不变时,Q_m 大小关系为 pH=5>pH=9>pH=3,且可以看出在 pH=3 时 Q_{m1} 的大小仅为 pH=5 时的 62.15%,说明沉积物对两性离子形态 TC 的吸附饱和

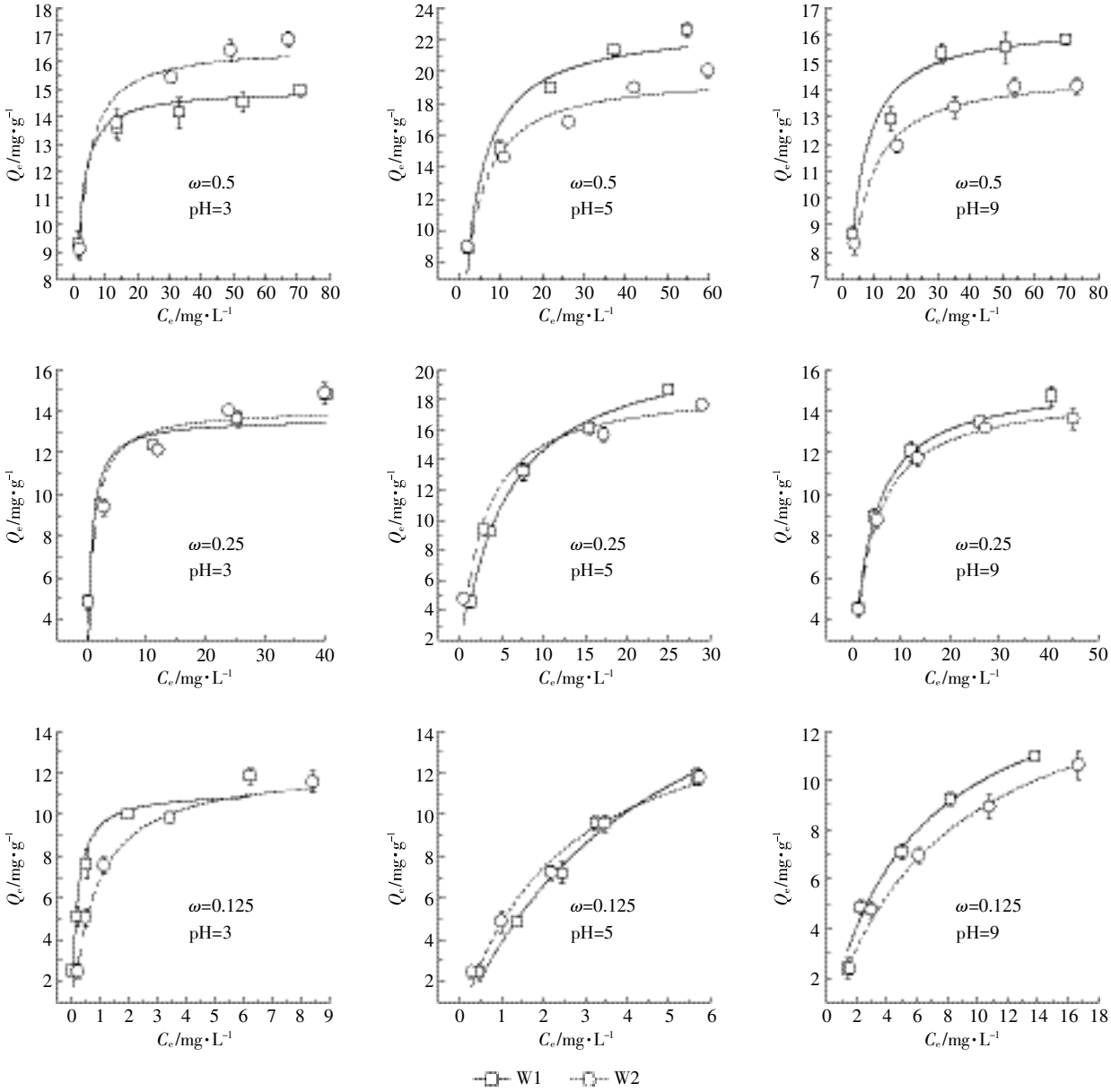

图 3 不同水土比及 pH 时四环素的吸附等温线

Figure 3 Sorption isotherms of TC at different solution/soil ratios and pH

表 2 不同水土比及 pH 时沉积物吸附 TC 的 Langmuir 拟合参数

Table 2 Fitting Langmiur adsorption parameters for TC in sediments at different solution/soil ratios and pH

ω	pH		
	3	5	9
0.5	Q_{m1}=14.71	Q_{m1}=23.67	Q_{m1}=16.41
	Q_{m2}=16.63	Q_{m2}=19.75	Q_{m2}=14.60
0.25	Q_{m1}=13.46	Q_{m1}=21.95	Q_{m1}=15.73
	Q_{m2}=13.92	Q_{m2}=18.17	Q_{m2}=14.81
0.125	Q_{m1}=12.77	Q_{m1}=21.08	Q_{m1}=14.98
	Q_{m2}=13.47	Q_{m2}=16.01	Q_{m2}=14.04

能力要远大于阳离子形态 TC。达到吸附饱和时,pH=3 时有机质对沉积物吸附 TC 起抑制作用,而在 pH=5 和 pH=9 时起促进作用。

吸附等温线可以直观地反映相同反应条件下两种吸附剂 C_e 的差异。由图 3 可知,pH=3 时,水土比为 0.5 时有机质明显抑制了沉积物对 TC 的吸附,C_e 越高时抑制现象越明显。但随着 C_e 的降低,抑制效果逐渐下降,当水土比为 0.25 时两种吸附剂的吸附等温线出现了交点,并随着 C_e 的进一步降低出现了有机质促进沉积物吸附 TC 的现象。这可能是由于TC 在 pH=3 时主要为阳离子,且一小部分以两性离子的形

态存在，C_e 高时 Q_e 已经接近 Q_m，说明沉积物已经接近吸附饱和。比表面积高的 W2 拥有更多的静电吸附位点，同时去除有机质会进一步增加沉积物表面的永久负电荷[22]。虽然有机质能够以其他作用方式吸附一部分两性离子，但是不足以填补占据沉积物孔隙而造成的吸附量损失，因此 W2 的吸附量要比 W1 高。随着 C_e 的降低，无论去除有机质与否，沉积物上的静电吸附位点都足以吸附溶液中阳离子形态的 TC，而有机质的存在额外吸附了部分两性离子形态的 TC。由于有机质在酸性条件溶解性低，沉积物释放的溶解性有机质会有部分沉淀，这个溶解性有机质从沉积物中释放–沉淀–再吸附的过程会促进沉积物对 TC 的吸附过程[23]，以致 W1 的吸附量超过了 W2。因此在 pH=3 的条件下，C_e 高时有机质会抑制沉积物对 TC 的吸附，C_e 低时表现为促进作用。

通过 2.1 节的分析，当 pH=5 时，沉积物中的铁铝氧化物和有机质发生离子交换、形成络合物以及被锰氧化物氧化分解是吸附过程的主要作用方式。有机质在这个条件下会促进沉积物对 TC 的吸附作用，同时由于有机质会与金属氧化物形成有机–无机复合体，去除有机质的同时会使一部分金属氧化物溶解[24]。从表 1 也可以看出去除有机质降低了金属的含量。从图 3 可以看出，水土比高时去除有机质明显降低了沉积物对 TC 的吸附量，但是在低水土比的条件下，W1 与 W2 的吸附等温线出现了交点，在 C_e 低时去除有机质后吸附量增加。这是由于在低平衡浓度时沉积物各组分对 TC 的去除能力逐渐过剩，而各组分去除 TC 首先需要通过粘土表面的静电作用将 TC 吸附至沉积物孔隙内[18]，高比表面积的 W2 能够吸引更多的TC。因此在 pH=5 的条件下，C_e 高时有机质会促进沉积物对 TC 的吸附，C_e 低时表现为抑制作用。

从图 3 可以看出在 pH=9 时，有机质在所有条件下均表现为促进沉积物对 TC 的吸附，W1 与 W2 的吸附等温线并没有出现交点。这是由于在碱性条件下，沉积物主要通过铁铝氧化物及有机质与阴离子形态的 TC 形成络合物[19]，而粘土表面会与 TC 发生静电斥力作用。去除有机质后在降低了络合作用的同时还由于比表面积增加而使静电斥力增大，因此降低了沉积物对 TC 的吸附效果。

综上所述，有机质对沉积物吸附 TC 的影响不是单一不变的，而是随着条件（如平衡浓度、pH 等）的改变而发生变化，甚至逆转。因此，不能简单地认为有机质对沉积物吸附 TC 影响一定是促进或一定是抑制。当 pH=3，TC 以阳离子形态存在，C_e 高时有机质的存在抑制了沉积物对 TC 的吸附，而随着 C_e 的降低转变为促进吸附；pH=5，TC 以两性离子形态存在，C_e 高时有机质促进沉积物对 TC 的吸附，并随着 C_e 降低转变为抑制吸附；pH=9，TC 为阴离子时，无论 C_e 高低有机质的存在均会促进沉积物对 TC 的吸附。

由于 TC 离子形态的多变性以及沉积物对其作用机理的复杂性，pH 和水土比不仅影响沉积物对 TC 的吸附量大小，还可能使主要吸附作用方式发生变化，同时沉积物中的有机质对吸附作用的影响也会存在差异。为了进一步研究 TCs 在水体–沉积物中的迁移行为，有必要将更多的水环境条件和沉积物特性结合进行分析。

3 结论

（1）溶液 pH 的变化可以改变 TC 的离子形态及沉积物的表面性质，从而影响沉积物对 TC 的吸附。水土比变化影响了沉积物对 TC 的最大吸附率，同时由于主要吸附作用方式的改变，达到最大吸附率的 pH 值也会随着水土比的变化而转变。

（2）沉积物中有机质对吸附 TC 的影响，不是一直保持单纯的促进或抑制作用。当水土比和溶液 pH 发生变化时，TC 的离子形态和沉积物对其的主要吸附方式会发生变化，因此沉积物中有机质对吸附 TC 的促进或抑制作用会发生相互转换。

参考文献：

[1] 杨晓芳，杨 涛，王 莹，等. 四环素类抗生素污染现状及其环境行为研究进展[J]. 环境工程，2014，32(2)：123–127.
YANG Xiao–fang, YANG Tao, WANG Ying, et al. Research progress in pollution status and environmental behavior of tetracycline antibiotics [J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(2): 123–127.

[2] Watanabe N, Bergamaschi B A, Loftin K A, et al. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6591–6600.

[3] Liu H, Zhang G, Liu C Q, et al. The occurrence of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and the Nanming River, Guiyang City, China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11(6): 1199–1205.

[4] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in Northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(7): 1877–1885.

[5] Zhang D, Lin L, Luo Z, et al. Occurrence of selected antibiotics in Jiulongjiang River in various seasons, South China[J]. *Journal of Environ–*

mental Monitoring, 2011, 13(7):1953-1960.

[6] Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, et al. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1):247-251.

[7] 秦晓鹏, 刘 菲, 王广才, 等. 抗生素在土壤/沉积物中吸附行为的研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2015, 42(3):142-148.
QIN Xiao-peng, LIU Fei, WANG Guang-cai, et al. Adsorption of antibiotics in soils /sediments:A review[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2015, 42(3):142-148.

[8] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2):326-330.
LING Wan-ting, XU Jian-min, GAO Yan-zheng, et al. Influence of dissolved organic matter(DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(2):326-330.

[9] 万 莹, 鲍艳宇, 周启星, 等. 四环素在土壤中的吸附与解吸以及镉在其中的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1):85-90.
WAN Ying, BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, et al. Adsorption and desorption of tetracycline and effect of cadmium on these in two typical soils of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):85-90.

[10] 胡 佶, 王江涛. 四环素在海洋沉积物上的吸附[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(2):320-324.
HU Ji, WANG Jiang-tao. Adsorption of tetracycline on marine sediment[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(2):320-324.

[11] MacKay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 36(6):1964-1971.

[12] Sassman S A, Lee L S. 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.

[13] Chang P H, Li Z, Jiang W T, et al. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1):27-36.

[14] 彭亚君, 王玉珏, 刘东艳, 等. 酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响[J]. 海洋学报, 2015, 37(12):85-92.
PENG Ya-jun, WANG Yu-jue, LIU Dong-yan, et al. Acid treatment effects on the carbon stable isotope value of marine sediments[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2015, 37(12):85-92.

[15] 邹献中, 赵安珍, 季国亮, 等. 可变电荷土壤吸附铜离子时氢离子的释放[J]. 土壤学报, 2002, 39(3):308-317.
ZOU Xian-zhong, ZHAO An-zhen, JI Guo-liang, et al. Release of Hydrogen ions during adsorption of copper ions by variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3):308-317.

[16] Gu C, Karthikeyan K G, Sibley S D, et al. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8):1494-1501.

[17] Wang Y P, Xu R K, Li J Y. Effect of Fe/Al hydroxides on desorption of K^+ and NH_4^+ from two soils and kaolinite[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(1):81-87.

[18] Rubert IV K F, Pedersen J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23):7216-7221.

[19] Figueroa R A, MacKay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17):6664-6671.

[20] 陈 蕾, 郑西来, 王 婷, 等. 表层沉积物主要矿化组分对 Mn(Ⅱ)的吸附特性与贡献[J]. 环境科学研究, 2014, 27(11):1345-1350.
CHEN Lei, ZHENG Xi-lai, WANG Ting, et al. Characteristics and contribution of major mineralized components of the surface sediment to Mn(Ⅱ) adsorption[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11):1345-1350.

[21] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥岩与沉积物中粘土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(1):16-26.
LU Long-fei, CAI Jin-gong, LIU Wen-hui, et al. Occurrence and thermostability of absorbed organic matter on clay minerals in mudstones and muddy sediments[J]. *Oil and Gas Geology*, 2013, 34(1):16-26.

[22] 崔桂芳, 关连珠, 孙 琳, 等. 有机质含量对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 的吸附解吸特性的影响[J]. 土壤肥料, 2006(1):17-20.
CUI Gui-fang, GUAN Lian-zhu, SUN Lin, et al. Effect of organic matter content on surface electric charge and NH_4^+ adsorption-desorption characteristics in brown soil[J]. *Soils and Fertilizers*, 2006(1):17-20.

[23] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S, et al. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter:Insights on factors affecting its mobility in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15):4097-4105.

[24] Li Y, Wang X L, Guo S H, et al. Cu and Zn adsorption onto non-residual and residual components in the natural surface coatings samples (NSCSs) in the Songhua River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(2):221-227.