

四环素在土壤中的吸附与解吸以及镉在其中的影响

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, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津 300071; 2.中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:采用批平衡实验方法,研究了四环素(TC)在褐土和红壤中的吸附和解吸,以及 Cd^{2+} 对四环素在两种土壤上吸附和解吸的影响。结果表明,四环素在褐土和红壤中的吸附可以用 Freundlich 等温吸附方程拟合,所得 $\lg K_f$ 分别为 3.039 和 3.169,这表明四环素在红壤中的吸附能力较强。此外,四环素在两种土壤上的解吸过程都存在滞后现象,所得 $\lg K_{f,des}$ 分别为 3.292 和 3.877,这将可能威胁到土壤环境和人体健康。常见重金属 Cd^{2+} 的存在会促进四环素在两种土壤上的吸附,在红壤中表现显著($P<0.05$);同时红壤中四环素的 $\lg K_{f,des}$ 有所增加,而在褐土中的变化不大。

关键词:四环素;土壤;吸附;解吸;镉

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)01-0085-06

Adsorption and Desorption of Tetracycline and Effect of Cadmium on These in Two Typical Soils of China

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: Tetracycline(TC) has been extensively used in human infection medicines and veterinary medicines, especially in China. 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, batch sorption methods were employed to reveal the effect of Cd^{2+} on TC sorption and desorption process in two tested soils (cinnamon soil and red soil). Results showed that the Freundlich model was the best isotherm to describe the experimental datas of adsorption and desorption. The $\lg K_f$ on cinnamon soil and red soil were 3.039 and 3.169, respectively, which showed that red soil had more stronger sorption capacity for TC than cinnamon soil. Heavy metals Cd^{2+} could promote TC sorption on two tested soils, especially in red soil($P<0.05$). The apparent sorption-desorption hysteresis were found in two soils, and the $\lg K_{f,des}$ on two soils were 3.292 and 3.877 respectively. The $\lg K_{f,des}$ in red soil increased with the addition of Cd^{2+} , but little change in cinnamon soil. It is important to consider the interaction of Cd^{2+} and TC when modeling the fate of Cd^{2+} and TC in soil.

Keywords: tetracycline; soil; sorption; desorption; cadmium

随着畜牧业和医药业的迅猛发展,抗生素类药物的使用量也在逐年递增。近年来我国饲用抗生素年平均消费量已达 6 000 t^[1],应用主要集中在经济发达地区。从 20 世纪 60 年代,抗生素被用作畜禽饲料添加剂,很多饲养者为了预防动物疾病和促进动物机体生长,盲目地大量地使用抗生素,使得环境受到抗生素的严重污染,这不仅会形成持续性污染,还会产生耐药性的病菌,影响到养殖业和人类健康^[2]。据

张树清等^[3]调查,四环素在猪粪样品中平均含量为 $5.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在鸡粪样品中的平均含量为 $2.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。有研究表明,施用畜禽肥农田表层土壤中四环素的平均残留量是未施用畜禽肥农田的 13 倍^[4],说明四环素的大量应用将给土壤带来严重的污染。目前,滥用抗生素的现象受到广泛关注,由此带来的对环境的不良影响也成为国际社会关注的一个热点问题^[5-7]。

研究发现,大部分进入环境中的抗生素都在土壤(或沉积物)中积累,这类药物在土壤等固体物质中的持久性主要依赖于本身的物理性质、化学性质以及与固相的结合能力等,抗生素种类和土壤特性都会影响它们的环境效应^[8-10]。在兽用抗生素中,四环素类抗生素是使用最广泛和用量最大的一类抗生素。随着工、

收稿日期:2009-05-27

基金项目:瑞典国际科学基金(IFS)项目(AC/19097);高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(707011);国家自然科学基金(40901259)

作者简介:万莹(1985—),女,江西宜春人,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

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^[11-12]。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。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,农田土壤重金属镉含量范围为 0.15~8.23 mg·kg⁻¹,均值为 1.75 mg·kg⁻¹^[13]。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,且可食部分极易通过食物链在人体内积累并危害人体健康^[14]。

因此,本实验选择四环素类的代表性药物四环素,研究其在我国两种典型土壤(褐土和红壤)中的吸附-解吸特征,并选重金属镉与其进行复合,研究四环素在镉的影响下的吸附-解吸特征,为评价复合污染在环境中的去向和预测复合污染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)和红壤(中国土壤系统分类名为铁铝土)。褐土采自天津经济技术开发区森林公园;红壤采自广西省桂林市郊区,均为 0~20 cm 土层样品。2 种土壤风干磨细后过 20 目筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

1.2 化学试剂

四环素标准品(纯度 97.5%),由中国药品生物检定所提供;盐酸四环素(纯度 96.4%)购自南京德宝生物制剂有限公司;乙腈 HPLC 级,草酸为优级纯,其他试剂均为分析纯。四环素的分子结构以及不同 pH 下的分子形态如图 1^[15]所示。

1.3 实验方法

1.3.1 四环素等温吸附解吸实验

吸附试验参照 OECD 批平衡方法进行^[16]。称取土样 0.500 0 g(精确至 0.499 5~0.500 5 g)于离心管中,加入 25 mL 不同浓度污染物的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液(其中加入 NaN₃ 使其浓度为 0.01 mol·L⁻¹,以抑制

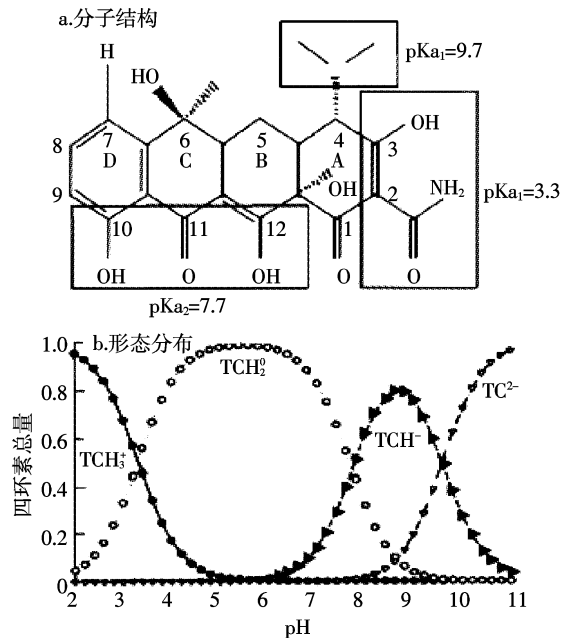


图1 四环素的分子结构以及不同 pH 下分子形态

Figure 1 Structure and pH-dependent speciation of tetracycline

土壤中细菌活动),使土壤悬浮液中污染物起始浓度为 1、2.5、5.0、7.5 和 10.0 mg·L⁻¹。密封后,在 25℃恒温振荡箱中黑暗下于 225 r·min⁻¹ 振荡 24 h 后,3 000 r·min⁻¹ 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 8.5 μL 的 6 mol·L⁻¹ HCl 使其 pH 值降至 2~3^[17]。用 HPLC 测定滤液中四环素浓度,用吸附前后溶液中四环素浓度之差计算得到土壤对四环素的吸附量,同时利用不同等温吸附方程拟合。

离心后样品弃去上层清液,在以上含残土的离心管中分别加入 25 mL 含 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 0.01 mol·L⁻¹ NaN₃ 溶液,继续在 25℃恒温振荡箱中黑暗下振荡 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 四环素与镉在土壤中的竞争吸附解吸实验

称取 0.500 0 g(精确至 0.499 5~0.500 5 g)土样于离心管中,在两组装有土样的离心管中同时加入镉的

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physiochemical properties of the two tested soils

土壤类型	pH	有机质 OM/ g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/ cmol·kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ / %	Al ₂ O ₃ / %	颗粒组成 Texture/%		
						粘粒 Clay(<0.001mm)	粉粒 Silt(0.001~0.01mm)	砂粒 Sand(>0.01mm)
褐土	6.23	38.6	19.88	2.550	4.540	48.90	36.20	14.90
红壤	5.52	10.6	13.69	39.87	10.11	25.60	45.20	29.20

储备液和抗生素溶液,抗生素的最终浓度分别为 1.0、2.5、5.0、7.5 和 10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,两组镉的浓度分别为 0 和 10.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平衡溶液的总体积为 25 mL,支持电解质为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液和 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 溶液。其他操作与单一污染物的等温吸附解吸试验相同。

以上处理均做 3 个重复,其中不加污染物的处理作为空白,不加土样的作为对照实验。

2 结果与讨论

2.1 四环素的吸附特性

在 25℃ 的条件下讨论了褐土、红壤对四环素的吸附情况。实验结果表明,吸附数据很好的符合 Freundlich 等温吸附方程:

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

式中: c_s 为单位质量土壤吸附四环素量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, c_e 为平衡溶液中四环素浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, K_f 和 n 为与温度有关的常数。在解吸方程式中,以 $K_{f,\text{des}}$ 代替 K_f 。Freundlich 吸附常数 K_f 代表吸附容量,但不代表最大吸附量。其值越大,则四环素吸附速率就越快; $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。

图 2 为四环素依据 Freundlich 方程在褐土和红壤上的拟合结果。显然, Freundlich 方程拟合所得到的吸附曲线均呈直线,表现出良好的相关性,拟合相关系数分别为 0.994 和 0.986。通过 Origin 软件拟合曲线计算可得等温吸附方程相关常数,见表 2。四环素在褐土和红壤中的 $\lg K_f$ 分别为 3.039 和 3.169,说明四环素在两种土壤中的吸附能力存在差异,红壤中四环素的吸附能力较强。

两种土壤对四环素的吸附能力存在差异,这与土壤的理化性质和污染物的分子结构等理化性质有关,污染化合物在土壤中的吸附行为是土壤环境中诸多因素共同影响的结果^[18-19]。四环素的 $\text{pKa}1\sim\text{pKa}3$ 分别为 3.3、7.68 和 9.3^[20-21],其分子中含有 1 个碱性基团和 2 个酸性官能团,如图 1^[5]。由图中可知,在 $\text{pH}=3.3\sim 7.7$ 条件下,四环素可看作是带有一个二甲氨基基团

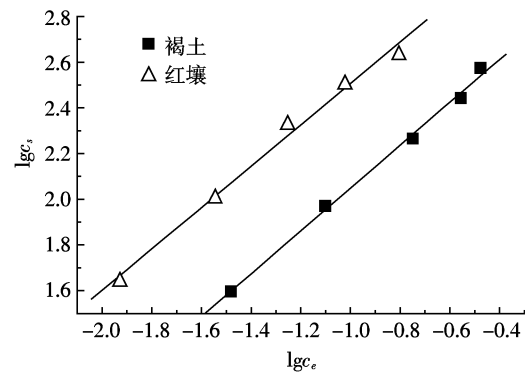


图 2 两种土壤中四环素的吸附拟合曲线

Figure 2 Adsorption curves of TC in the two tested soils

和一个负电荷羟基的兼性离子 (+ - 0), 在 $\text{pH}=5.5$ 时,四环素几乎都以电中性的兼性离子形态(+ - 0)存在。红壤是可变电荷土壤, pH 值偏酸性,红壤胶体表面的羟基解离产生的负电荷对阳离子具有强的吸引力,四环素上的阳离子基团可以通过阳离子交换的方式和土壤表面的负电荷相互结合,因此增加了红壤对四环素的吸附;同时红壤中含有大量的铁、铝氧化物, Gu 等^[15]研究表明四环素会与铁、铝形成复合物,这也有利于四环素的吸附。随着 pH 的升高,溶液中的四环素的形态也随之改变,四环素中负电荷所占比例不断增加,如在 $\text{pH}=8.0$ 时,四环素分子存在大约 50% 的阴离子形态(+ - -)。褐土是恒电荷土壤,表面电荷以负电荷为主,相似性质的电荷限制了褐土对四环素的吸附,且褐土中的有机质、粘粒含量较高。因此,2 种土壤对四环素吸附产生主导作用的土壤成分以及影响四环素存在形态的 pH 不同,从而造成对四环素吸附不同。

2.2 四环素的解吸特征

四环素在两种土壤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,如图 3。从其吸附解吸等温线(图 4)可以看出,四环素在褐土和红壤中存在明显的滞后现象。

通过 Origin 软件拟合曲线计算得到的等温解吸方程相关常数见表 2。四环素在褐土和红壤中的 $\lg K_{f,\text{des}}$ 分别为 3.292 和 3.877,说明四环素在两种土壤中的解吸能力存在差异,这可能与土壤性质和吸附机理的差异有关。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。在土壤和底泥等固相基质环境中,可能在局部范围内改变土壤中的微环境,四环素缓慢释出会造成其浓度显著提高,从而影响到土著细菌群落和植物生长^[23]。土壤中四环

表 2 四环素在两种土壤上的 Freundlich 吸附-解吸拟合参数

Table 2 Parameters of the Freundlich adsorption-desorption models fitted of TC in the two soils

土壤 类型	吸附			解吸		
	$\lg K_f$	$1/n$	r	$\lg K_{f,\text{des}}$	$1/n$	r
褐土	3.039±0.033	1.020±0.034	0.994	3.292±0.054	1.013±0.045	0.995
红壤	3.169±0.069	0.687±0.050	0.986	3.877±0.015	1.018±0.095	0.959

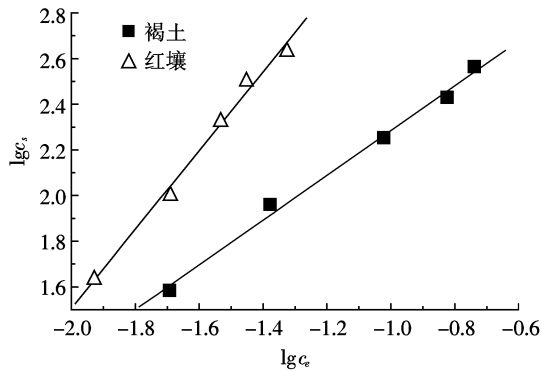


图3 两种土壤中四环素的解吸拟合曲线

Figure 3 Desorption curves of TC in two tested soils

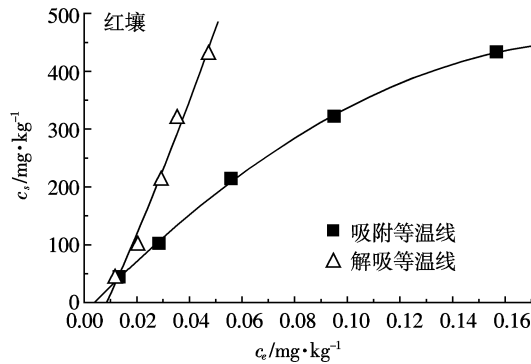
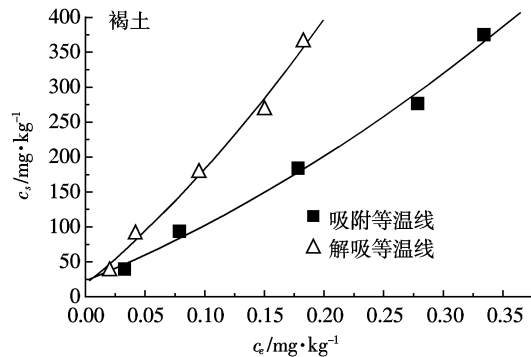


图4 四环素在两种土壤上的吸附-解吸等温线

Figure 4 Sorption and desorption isotherm data of TC in two tested soils

素强持久性和解吸过程的滞后效应都预示其在环境中长期滞留,在长期低水平暴露条件下可能会诱导细菌产生抗药性,其抗药性基因的质粒传递等将威胁到人体健康和环境安全^[12, 24-25]。

2.3 镉离子对四环素吸附的影响

在 25 °C 的条件下加 10.0 mg · L⁻¹ Cd²⁺对四环素吸附的影响为:加入 Cd²⁺后四环素在两种土壤中的吸附过程同样是非线性的,用 Freundlich 方程能较好地拟合吸附等温线(图 5)。从图中可知,加入 Cd²⁺后,褐土和红壤对四环素的吸附能力都有所增强。

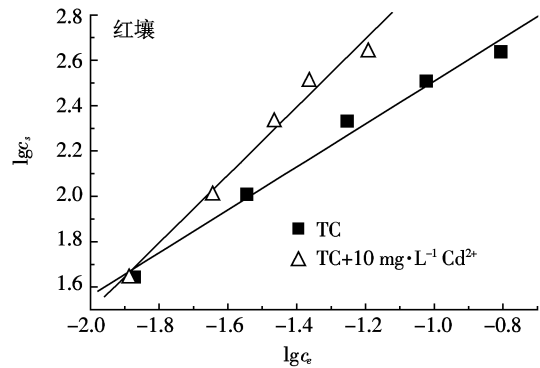
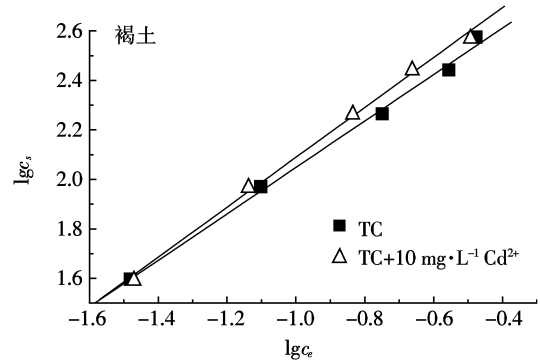


图5 不同镉离子浓度下四环素的吸附拟合曲线

Figure 5 Adsorption curves of TC in two tested soils with different cadmium ion

通过 Origin 软件拟合曲线计算得到的等温吸附方程相关常数见表 3。从中可看出,加入 10 mg · L⁻¹ Cd²⁺后,褐土和红壤的 lgK_f 都有所增加,但红壤的 lgK_f 从 3.169 变到 4.491,增加了 40%,而褐土的变化幅度不是太大,这可能与土壤的理化性质有关。方差分析显示,褐土中加入 Cd²⁺后对四环素的吸附容量(lgK_f)的影响不显著(P>0.05),红壤对四环素的吸附容量(lgK_f)的影响显著(P<0.05)。Sithole 和 Guy^[26-27]假定了土壤与四环素结合的 3 种机制分别为:(1)四环素的二甲氨基基团与土壤表面电荷发生离子交换;(2)土壤上的二价阳离子或 H⁺与四环素发生络合反应;(3)四环素与土壤外层的铝离子发生反应。四环素对金属有强的络合能力^[28-29],在红壤偏酸性环境下,Cd²⁺的出

表 3 不同镉离子浓度下四环素在两种土壤上 Freundlich 吸附-解吸拟合参数

Table 3 Parameters of the Freundlich adsorption-desorption models fitted of TC under different amount of cadmium in two tested soils

土壤类型	吸附			解吸		
	lgK _f	1/n	r	lgK _{f,des}	1/n	r
褐土	3.098±0.032	1.009±0.032	0.998	3.336±0.089	1.061±0.077	0.992
红壤	4.491±0.167	1.498±0.109	0.992	6.314±0.368	2.434±0.218	0.988

现会增加土壤表面的阳离子,此时四环素以兼性离子形态为主(+ - 0),四环素可与土壤表面的 Cd^{2+} 形成络合物,还可通过阳离子交换的方式进行吸附,从而更易于促进四环素在红壤上的吸附。用火焰原子吸收法测定两种土壤吸附前后 Cd^{2+} 浓度,发现褐土对镉离子的吸附量显著高于红壤 ($P < 0.05$),这与宫春艳等^[30]研究一致,说明褐土对镉离子的亲和力远大于红壤。褐土中镉与四环素会形成竞争,但同时 Cd^{2+} 也会与四环素形成络合物,在两者的相互作用下,加入镉离子后褐土对四环素吸附能力变化不大。

Cd^{2+} 的存在会促进四环素在两种土壤中的吸附,这将降低四环素的移动性和生物可利用性,可以预测四环素与镉形成络合物后同时也降低了镉的迁移性和环境风险。环境中镉的实际浓度^[13]略比实验中浓度低,可以推测实际环境中将得到类似的结果。

2.4 镉离子对四环素解吸的影响

从图 6 可以看出,加入镉后四环素在褐土和红壤中仍存在明显的滞后现象。加入 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ 后,四环素在两种土壤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,如图 7。Origin 软件拟合曲线所得到的等温解吸方程相关常数见表 3。四环素在褐土和红壤中的 $\lg K_{f, \text{des}}$ 分别为

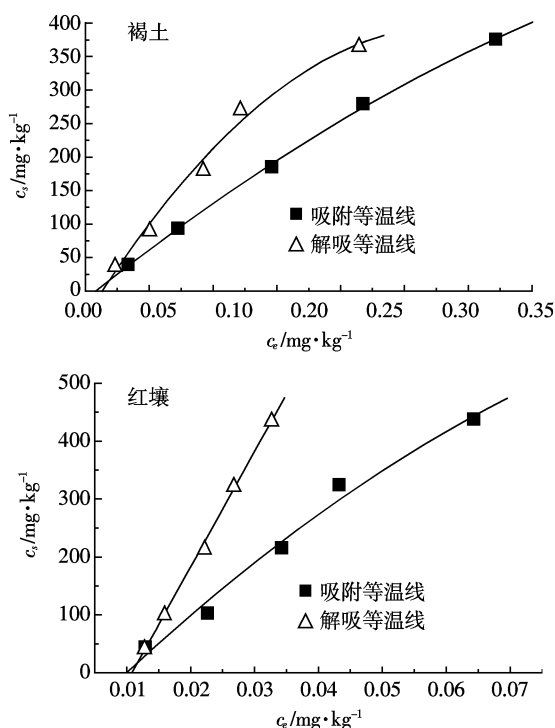


图 6 不同镉离子浓度下四环素的吸附-解吸等温线

Figure 6 Sorption and desorption isotherm data of TC in two tested soils with different cadmium ion

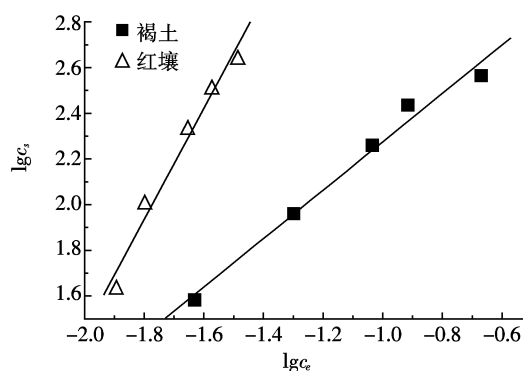


图 7 不同镉离子浓度下四环素的解吸拟合曲线

Figure 7 Desorption curves of TC in two tested soils with different cadmium ion

3.336 和 6.314,与四环素单一污染物解吸进行对比可以看出,红壤的 $\lg K_{f, \text{des}}$ 在加入镉后比未加镉的高,而褐土则前后变化不大。这可能与两种土壤性质和对两种物质的吸附机理的差异有关,前述机理同样能够解释这种差异。

3 结论

(1)四环素在褐土和红壤中的吸附都可以通过 Freundlich 等温吸附方程拟合,并表现出良好的线性关系,其在两种土壤中的 $\lg K_f$ 分别为 3.039 和 3.169,表明四环素在红壤中的吸附能力较强。四环素在两种土壤中的解吸过程都存在明显的滞后性,存在一定的潜在环境风险。

(2)土壤溶液中存在 Cd^{2+} 会促进四环素在两种土壤中的吸附,其在两种土壤中的 $\lg K_f$ 分别为 3.098 和 4.491,方差分析得到 Cd^{2+} 对四环素在红壤中的促进能力要高于褐土。在解吸过程中,红壤的 $\lg K_{f, \text{des}}$ 在加入镉后比未加镉的高,而褐土变化不大。

参考文献:

- [1] 侯放亮. 饲料添加剂应用大全[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
HOU Fang-liang. Feed additive application[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2003.
- [2] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.
ZHOU Qi-xing, LUO Yi, WANG Mei-e. Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3): 243-251.
- [3] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822-829.
ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale live-stock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005,

- 11(6):822-829.
- [4] 张慧敏, 章明奎, 顾国平. 浙北地区畜禽粪便和田间土壤中四环素类抗生素残留[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3):69-73.
ZHANG Hui-min, ZHANG Ming-kui, GU Guo-ping. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from North Zhejiang Province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3):69-73.
- [5] Wang R, Liu T Z, Wang T. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology. A review[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(1):265-270.
- [6] Batt A L, Snow D D, Aga D S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington county, Idaho, USA[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(11):1963-1971.
- [7] Stoob K, Singer H P, Stettler S, et al. Exhaustive extraction of sulfonamide antibiotics from aged agricultural soils using pressurized liquid extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1128(1-2):1-9.
- [8] Diaz-Cruz M S, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(6):340-350.
- [9] Boxall A B A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems[J]. *Toxicology*, 2002, 131:19-28.
- [10] Thiele-Bruhn S, Seibick T, Schulten H R, et al. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle size fractions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33:1331-1342.
- [11] 周启星. 复合污染生态学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
ZHOU Qi-xing. Ecology of combined pollution[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- [12] Zhou Qixing, Cheng Yun, Zhang Qianru, et al. Quantitative analyses of relationships between ecotoxicological effects and combined pollution [J]. *Science in China SER C*, 2004, 47(4):332-339.
- [13] 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.
WANG Yun, ZHANG Jian-hui, ZHAO Xiao-jun. The study of the pollution situation and distribution characteristics of cadmium in farmland soil irrigated by wastewater[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(5):32-35.
- [14] 吴双桃. 镉污染土壤治理的研究进展[J]. 广东化工, 2005(4):40-42.
WU Shuang-tao. The latest development about the remedy of Cd-contaminated soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2005(4):40-42.
- [15] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8):2660-2667.
- [16] 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.
- [17] Stephen A S, Linda S L. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39:7452-7459.
- [18] Aboul-Kassim T A T, Simoneit B R T. The handbook of environmental chemistry vol. 5 part E, Pollutant-solid phase interactions: mechanism, chemistry and modeling[M]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2001:107-167.
- [19] 张劲强, 董元华, 安琼, 等. 兽药抗生素在土壤环境中的行为[J]. 土壤, 2005, 37(4):353-361.
ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua, AN Qiong, et al. Environmental fate of veterinary medicines in soil[J]. *Soils*, 2005, 37(4):353-361.
- [20] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(17):3397-3406.
- [21] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(2):476-483.
- [22] Nygaard K, Lunestad B T, Hektoern H, et al. Resistance to oxytetracycline, oxolinic acid and furazolidone in bacteria from marine sediments[J]. *Aquaculture*, 1992, 104(122):31-36.
- [23] 鲍艳宇, 周启星, 谢秀杰. 四环素类抗生素对小麦种子芽与根伸长的影响[J]. 中国环境科学, 2008, 28(6):313-318.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, XIE Xiu-jie. Influence of tetracycline kind antibiotics on the control of wheat germination and root elongation[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(6):313-318.
- [24] 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.
ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9):2134-2140.
- [25] 周启星, 孔繁翔, 朱琳. 生态毒理学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Qi-xing, KONG Fan-xiang, ZHU Lin. Ecotoxicology[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [26] Sithole B B, Guy R D. Models for tetracycline in aquatic environments. I. Interaction with bentonite clay systems[J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 1987, 32:303-314.
- [27] Sithole B B, Guy R D. Models for tetracycline in aquatic environments. II. Interaction with humic substances[J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 1987, 32:315-321.
- [28] Couto C M C M, Montenegro M C B S M, Reis S. Tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline complexation with copper(II)[J]. *Potentiometric Study Quim Nova*, 2000, 23:457-460.
- [29] 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.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, ZHANG Hao. Influences of cation species on adsorption and desorption of oxytetracycline in two typical soils of China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(2):551-556.
- [30] 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.
GONG Chun-yan, WU Ying, XU Ming-gang, et al. Phosphate adsorption and its effect on adsorption-desorption of cadmium in red soil and cinnamon soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2258-2264.