

水溶性有机质对金霉素在猪粪中 吸附-解吸附行为的影响

魏瑞成, 陈 明, 郑 勤, 邵明诚, 王 冉

(国家重点实验室培育基地, 农业部食用农产品安全监控重点开放实验室, 江苏省畜禽产品安全性研究重点实验室, 南京 210014)

摘 要:选择来自猪粪和稻草的水溶性有机质(DOM), 用室内模拟试验方法研究了我国常用抗生素金霉素(CTC)在受到内源和外源 DOM 作用下在猪粪中的吸附和解吸附行为。研究表明, 金霉素能被猪粪便快速吸附, 等温线呈非线性, 用 Freundlich 方程可以很好地拟合吸附数据; 添加 DOM 能抑制猪粪对 CTC 的吸附, 其能力大小与加入的 DOM 种类有关, 其中内源性猪粪 DOM 的解吸附效果明显大于外源性稻草 DOM; 形成阳离子复合体和加入 DOM 的性质可能是抑制 CTC 在猪粪便上吸附的主要机制。

关键词:水溶性有机质; 金霉素; 动物排泄物; 吸附

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)09-1801-07

Effect of Dissolved Organic Matter on Chlortetracycline Adsorption and Desorption in Swine Manure

WEI Rui-cheng, CHEN Ming, ZHENG Qin, SHAO Ming-cheng, WANG Ran

(State Key Laboratory Breeding Base, Key Laboratory of Agro-Food Safety Monitoring and Management, Ministry of Agriculture, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Animal-Derived Food Safety, Nanjing 210014, China)

Abstract: To understand the influence of the adsorption and desorption of antibiotics, the effects of dissolved organic matter (DOM) on chlortetracycline (CTC) adsorption in swine manure were studied. The DOM was endogenous (extracted from the test manure) and exogenous (came from decayed rice straw). In this study, CTC was adsorbed fast by treated manure, the experimental data was well fitted with the Freundlich equation with nonlinear isotherm. The swine manure adsorption of CTC was obviously inhibited by the presence of DOM. The inhibitive ability was related with the DOM type. The influence of desorption by endogenous DOM was much stronger than that of exogenous DOM in the suggested system. This study implies that the effects of endogenous and exogenous DOM on manure adsorbed adsorption may be related to the CTC-complex cations and DOM characteristic.

Keywords: dissolved organic matter; chlortetracycline; animal excrement; adsorption

长期以来, 抗生素被大量用于治疗人和动物的疾病, 同时, 以亚治疗剂量长期添加于动物饲料中预防动物疾病和促进动物生长, 在保障人类健康和促进畜牧业发展方面起了重要作用。但研究表明, 抗生素被摄入后除少部分残留在体内, 约有 60%~90% 以原药和代谢产物的形式经由病人和动物的粪尿进入环境^[1]。调查显示, 多数国家的城市废水、农田土壤、河流、地表水

甚至饮用水都受到了包括农药、抗生素和激素多种污染物不同程度污染^[2-5]。污染物中的抗生素大多都有很广的抗菌谱(如革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌), 会破坏环境中固有的生态平衡。同时, 环境中的抗生素会在食物链中蓄积并向“上游”传递^[6], 进而危及高等动物和人类的健康^[7-8]。环境抗生素污染已引起土壤学、生态学、环境科学、预防医学等诸多学科的重视。

吸附是影响抗生素在粪便、土壤等基质中迁移和归宿的主要过程。研究表明, 抗生素等污染物在土壤中的吸附与土壤有机质含量正相关, 然而仅是有机质很小部分的水溶性有机质(DOM)却起着至关重要的作用, 它可影响溶液中的污染物浓度, 制约其在土壤中的迁移、转化、降解等化学和生物学过程。近年来, 研究

收稿日期: 2010-03-19

基金项目: 环保公益性行业科研专项(200809092A); 江苏省农业科技自主创新资金(CX(09)618)

作者简介: 魏瑞成(1979—), 男, 河南商丘人, 硕士, 助研, 主要从事畜禽产品安全与兽药环境毒理等方面的研究。

E-mail: weiruicheng@126.com

责任作者: 王 冉 E-mail: wangran@jaas.ac.cn

者已经开始关注 DOM 对土壤吸附污染物的影响。

迄今有关 DOM 影响污染物吸附的研究主要集中于重金属、化学污染物以及农药类污染物在土壤中的吸附^[9-19],很少涉及抗生素以及其在粪便中的吸附行为,且上述研究多采用外源 DOM。有关基质本身固有的内源 DOM 的研究报道则很少见,而动物粪便是兽药抗生素进入环境的第一站,内源和外源 DOM 对抗生素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抗生素对土壤、水体等污染风险和生态毒性。研究内源和外源 DOM 对畜禽粪便中抗生素的吸附影响,对理解抗生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。

金霉素(CTC)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。进入动物体内的金霉素有 50%~75%以原形或代谢物的形式随排泄物进入环境^[20]。其在粪便、土壤、水体中的检出浓度一般较高,并检出环境中的耐药菌^[2,21]。因此,研究金霉素在体外环境中的行为非常重要。国内外对四环素类药物环境行为的研究主要集中在土壤中的吸附、消除或稳定性等方面^[22-26],以及我们实验室报道的总有机质对金霉素吸附特征影响^[27],尚未见 DOM 影响粪便中金霉素行为的研究。本文通过批平衡吸附试验,研究稻草 DOM 和猪粪 DOM 对猪粪中金霉素吸附和解吸附的影响规律,探讨影响因素和吸附机制,为进一步研究其对后续土壤、水体等的环境风险以及污染后的治理和修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验粪样

供试水稻秸秆采自江苏省农业科学院,风干后用塑料袋保存备用。无金霉素实验猪粪取自江苏省农业科学院实验猪场育肥阶段猪的新鲜固体试样,在实验室经自然风干,用研钵捣碎研细,过 2 mm 筛备用。猪粪样品的理化性质见表 1。

1.2 试剂和仪器

盐酸金霉素对照品(纯度 $\geq 99.0\%$),Dr. Ehrenstorfer 产品,Germany;甲醇(色谱纯),Leda 产品,European union;乙腈(色谱纯),Tedia 产品,USA。其余化学试剂均为分析纯。

高效液相色谱系统,Agilent 1100S 高效液相色谱仪(配二极管阵列检测器 DAD),美国 Agilent 公司;电子分析天平,AL204 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,AP250D-0,Switzerland;漩涡混合器,XW-

表 1 粪便的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the manure	
项目	猪粪
pH (1:10 H ₂ O)	7.18
有机碳 Organic carbon/%	43.4
C/N 比 Ratio of C/N	22.5
钙离子 Calcium/%DW	0.57
离子交换量 CEC[cmol·kg ⁻¹ , pH=6.9]	32.7
灰分 Ash/%	15.5
颗粒态/%	69.58
絮凝态/%	27.48
胶体/%	2.94

80A 上海琪特分析仪器有限公司;冷冻恒温振荡器,DHZ-DA 江苏太仓实验设备厂;高速离心机,德国 Biofuge;TOC 仪,岛津 TOC-5000。

1.3 试验方法

1.3.1 基质中可溶性有机质的去除

称取一定量经过上述处理的猪粪置于三角瓶中,加入 100 mL 去离子水,200 r·min⁻¹ 下恒温振荡 4 h,静止后弃去上清液,重新加入去离子水,重复该过程 4 次,然后将粪样自然风干,磨碎,过 2 mm 筛,作为去除内源 DOM 的猪粪样。

1.3.2 DOM 制备

参考 Barriuso 等^[28]采用的方法,分别制备 2 种不同来源的 DOM 溶液。(1)猪粪 DOM 的制备:取部分样品于三角瓶中,按物料:水(W/W)=1:10 的比例,加入双蒸水,在 25 ℃下恒温振荡 12 h(200 r·min⁻¹),离心 10 min(10 000 r·min⁻¹),上清液立即用 0.45 μm 无菌微孔滤膜过滤,滤液即为猪粪 DOM,于 4 ℃冰箱中保存备用。(2)稻草 DOM 制备:用蒸馏水洗净稻草表面的尘土,经风干后,剪成约 1 cm 的碎片,按物料:水(W/W)=1:10 的比例,加入双蒸水,25 ℃的恒温条件下发酵 1 周,过滤,滤液即为稻草 DOM 溶液。

1.3.3 吸附动力学试验

称取若干份 1.0 g 去除 DOM 粪样,分别加入 5 mL 不同类型的 DOM 和 5 mL 50.35 mg·L⁻¹ 金霉素的 0.02 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液,使悬浊液中金霉素的浓度为 25.175 mg·L⁻¹,DOM 浓度为 500 mg DOC·L⁻¹。同时设不加 DOM 其余处理完全一致的对照组。在 25 ℃±1 ℃ 200 r·min⁻¹ 的恒温摇床上振荡,分别于 1、5、10、20、40、60、90、120、150、180、360、720、1 440 min 将离心管取出,取上清液,经“1.4”方法处理后,用 HPLC 测定滤液中金霉素浓度,根据起始浓度与测定浓度之

差计算不同时间吸附量,绘制吸附动力学曲线。

取 10 mL 浓度为 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 金霉素的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液,观察不同接触时间金霉素的损失。为了防止光反应,所有操作都在避光条件下进行,溶液在试验前 2 h 内配置,并贮放在棕色试液瓶内。

1.3.4 DOM 对粪样中金霉素吸附行为的影响

1.3.4.1 不同 DOM 对金霉素吸附等温线的影响

称样方法同 1.3.3, 加入 5 mL 不同类型的 DOM 和 5 mL 含不同浓度金霉素的 KNO_3 溶液, 使悬浊液中金霉素的起始浓度梯度为 5.05 、 10.075 、 20.45 、 25.175 、 $30.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DOM 浓度为 $500 \text{ mg DOC} \cdot \text{L}^{-1}$ 。设 5 mL 去离子水和 5 mL 不同浓度的金霉素 KNO_3 溶液为对照组。以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床中避光振荡 24 h 后, $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液, 经“1.4”方法处理后, 用 HPLC 测定滤液中金霉素浓度, 确定其平衡浓度。根据起始浓度与平衡浓度之差计算其吸附量, 绘制吸附平衡曲线。

粪便中金霉素吸附量的计算公式为:

$$C_s = (C_0 - C_e) \times V / M \quad (1)$$

式中: C_s 为粪便中金霉素的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为吸附前溶液中金霉素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后溶液中金霉素浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 表示溶液的体积, L; M 表示粪样的质量, g。

1.3.4.2 不同 DOM 浓度对金霉素吸附量的影响

称样方法同 1.3.3, 分别加入不同浓度 DOM 和含金霉素的 KNO_3 溶液, 用去离子水补充至 10 mL, 使各个处理管中金霉素浓度为 $25.175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 KNO_3 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、猪粪和稻草 DOM 浓度分别为 200、400、600、800 $\text{mg DOC} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床中避光振荡 24 h 后离心取上清液, 经“1.4”方法处理后, 用 HPLC 测定。根据测定结果, 绘制不同浓度 DOM 对猪粪吸附 CTC 的变化曲线, 其中 K_d 值为分配系数, 常可表征介质对污染物的吸附强度, 其计算公式为:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (2)$$

为了防止微生物的影响, 上述试验溶液中均含 $0.01\% \text{ NaN}_3$ 。

1.3.5 DOM 对粪样中金霉素解吸附的影响

向吸附后离心去除上清溶液的原 $30.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理管中加入 10 mL 含有 $0.01\% \text{ NaN}_3$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 的猪粪 DOM、稻草 DOM 和双蒸水, DOM 浓度为 $500 \text{ mg DOC} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 48 h 至

平衡, 离心, 取上清液测定 CTC 的浓度, 并根据与吸附量的差别, 计算其在土壤中的残余吸附量。

1.4 金霉素的 HPLC 分析方法

测定样品中金霉素浓度的方法^[29]: 取“1.3”中采集的样品溶液 0.5 mL, 加入提取液(丙酮/水/ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液= $13/6/1$, $V/V/V$) 0.5 mL, 振荡器剧烈振荡 10 min, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 7 min, 取上清液过 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜后用 HPLC 测定。

色谱操作条件: ZORBAX SB-C18 $5 \text{ } \mu\text{m}$, $4.6 \times 250 \text{ mm}$ (i.d.); 流动相为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二酸溶液: 甲醇: 乙腈 ($72/14/14$), 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测波长 375 nm ; 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样量 $20 \text{ } \mu\text{L}$ 。该色谱条件下 CTC 保留时间为 12.5 min 。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学试验

恒定浓度 ($25.175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 金霉素溶液与猪粪振荡接触 24 h, DOM 影响其吸附 CTC 的作用及其随时间的变化情况如图 1。图中表明, 金霉素会被粪样快速吸附; 粪样与添加 DOM 的粪样对 CTC 的吸附动力学曲线具有共性。在开始的 20 min 内吸附 CTC 量随时间的增长而陡升, 约 $80\% \sim 91\%$ 的 CTC 被粪样吸附, 之后则增长速度趋于平缓, 到 60 min 时, 粪样对 CTC 的吸附几乎接近最大饱和值。随着时间的延长, 吸附量的变化幅度不大, 各曲线趋于平行, 说明粪样对 CTC 的吸附是一个快速的过程。

取浓度为 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CTC 的 KNO_3 溶液 10 mL 同上分别振荡 24、48 h 后, 与 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下贮藏的标准溶液测定比较, 两者间含量未见差异, 说明试验过程中其降解可以忽略不计。本试验选用 24 h 作为吸附平衡时间, 48 h 作为解吸附平衡时间。

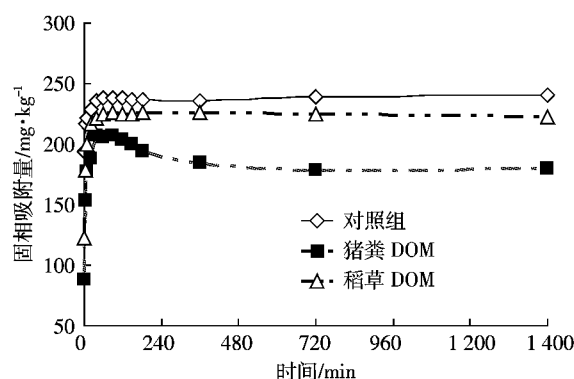


图1 金霉素的吸附动力曲线($C_0=25.175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 1 Sorption equilibrium time of chlortetracycline

2.2 不同类型 DOM 对粪样中 CTC 吸附等温线的影响

DOM 存在条件下,CTC 在猪粪中吸附的变化如图 2 所示。从图中可看出,猪粪对抗生素的吸附量随抗生素加入量的增加而增加。当平衡液中抗生素浓度较低时,吸附量随浓度增加急剧上升;但随着平衡液中抗生素浓度增加,吸附量随浓度增加渐趋平缓(曲线斜率降低),与未加入 DOM 处理组相比,加入 DOM 后猪粪对 CTC 的吸附明显减弱,其中猪粪 DOM 抑制基质吸附 CTC 的作用比稻草 DOM 更显著。

由图 2 可知,CTC 在猪粪上的吸附均表现为非线性吸附,无添加 DOM 组的非线性分配说明猪粪吸附 CTC 还受到其他有机质等的影响。其对 CTC 的吸附等温线可用 Freundlich 方程来拟合:

$$C_s = K_f (C_e)^n \quad (3)$$

式中: C_s 为单位质量猪粪吸附的 CTC 量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 是与最大吸附量有关的常数,代表吸附容量(但不代表最大吸附量的真值) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 常数 n 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异(K_f 和 n 均与温度有关)。拟合结果列于表 2。

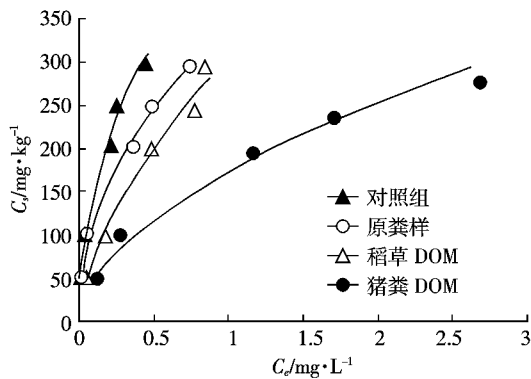


图 2 不同类型 DOM 对猪粪吸附 CTC 的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm curves of CTC by different types of dissolved organic matter in swine manure

从表 2 可以看出, Freundlich 方程能较好地描述图 2 中 CTC 的吸附等温线, 表中 K_f 值和 n 值也可较好地反映不同来源的 DOM 对猪粪吸附 CTC 的影响。据表中 K_f 值可知, 与对照比较, 猪粪和稻草 DOM 分别使 CTC 吸附容量降低 62.99% 和 34.33%, 没有去除 DOM 的猪粪其 K_f 值是对照组的 69%, 说明去除 DOM 后猪粪对 CTC 具有更强的吸附能力, 猪粪中固有的内源 DOM 具有抑制猪粪对 CTC 的吸附作用。参数 n 值的结果说明 DOM 存在条件下, 尚能被土壤吸附的 CTC 与猪粪的亲合力较对照组强^[30]。

表 2 各吸附等温线拟合参数及分配系数

Table 2 Sorption isotherm parameters and partition coefficients

组别	Freundlich 参数		
	K_f	n	r
原粪样组	320.98	0.465 9	0.993 5
对照组	463.28	0.501 4	0.996 8
猪粪 DOM 组	171.47	0.552 0	0.990 3
稻草 DOM 组	304.22	0.614 0	0.996 9

2.3 不同 DOM 浓度对粪样中 CTC 吸附的影响

猪粪对 CTC 吸附的影响与溶液中 DOM 种类紧密相关。图 3 为 2 种 DOM 对猪粪吸附 CTC 的变化曲线趋势, K_d 值随平衡液中 DOM 浓度的增加而逐渐下降, 说明加入的 DOM 对污染物具有增溶作用。随着加入 DOM 浓度的提高, 溶液中 DOM 与 CTC 的结合作用不断加强, 从而抑制了猪粪对 CTC 的吸附, 其作用猪粪 DOM 组要大于稻草 DOM 组。表明水溶液中 CTC 与 DOM 的结合作用, 是减少 CTC 在猪粪中吸附的主要机理。

2.4 不同类型 DOM 对粪样中 CTC 解吸的影响

以达到解吸平衡时液相中 CTC 的浓度为纵坐

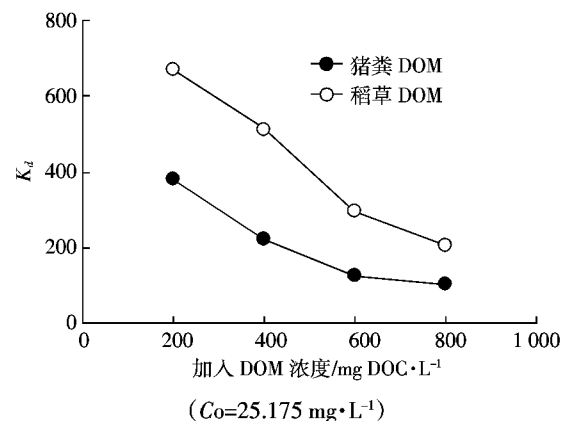
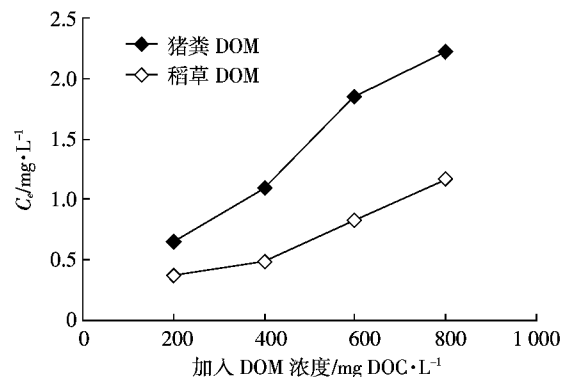


图 3 加入 DOM 浓度与猪粪吸附 CTC 量的关系

Figure 3 Correlation of CTC in pig manure with the concentrations of added DOM

标,各处理管为横坐标作图4,可以看出,添加DOM能明显促进CTC从猪粪上的解吸,但DOM来源不同,其解吸的效果也有所差异。当处理管中仅加入蒸馏水从猪粪中解吸CTC,虽然解吸效果1号管>2号管>3号管,但差异不显著,可能是因为吸附试验时加入的DOM残留产生的影响(1、2、3号管分别为吸附试验时同CTC浓度的猪粪DOM处理管、稻草DOM处理管和对照组,离心后去除上清溶液分别用蒸馏水和DOM做的解吸附试验)。而当处理管中加入猪粪DOM和稻草DOM作为解吸附溶液,CTC的解吸率分别比用蒸馏水提高了211.4%($P<0.01$)和34.2%($P<0.05$)。DOM对猪粪CTC的解吸效果与其性质有关。DOM中二价阳离子含量越高,与CTC形成配合物能力则越强,其对猪粪CTC的解吸效果也越明显。这与Figuroa等研究土霉素在 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}^+$ 和 $110\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}^+$ 体系中的吸附结果相似^[25]。

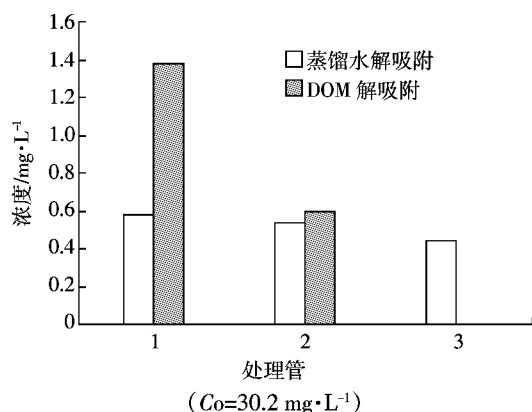


图4 DOM和蒸馏水对粪样中CTC解吸附的影响

Figure 4 Effect of DOM and distilled water on CTC desorption in pig manure

3 讨论

金霉素为两性离子化合物,有3个功能基团和3个电解常数 pK_a 3.6、7.52和9.88,其结构和化学特性见图5^[31]。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。研究认为金霉素在粪便和土壤中的吸附主要受到溶液 pH 值和离子交换的影响,吸附等温线为非线性吸附^[24-25]。

本试验溶液的 pH 为7.18,这时金霉素在溶液中呈阴离子或两性离子状态,其非线性吸附可能受到螯合和离子交换的支配。而猪粪DOM抑制CTC吸附的作用效果要比稻草DOM的作用效果明显,可能是因

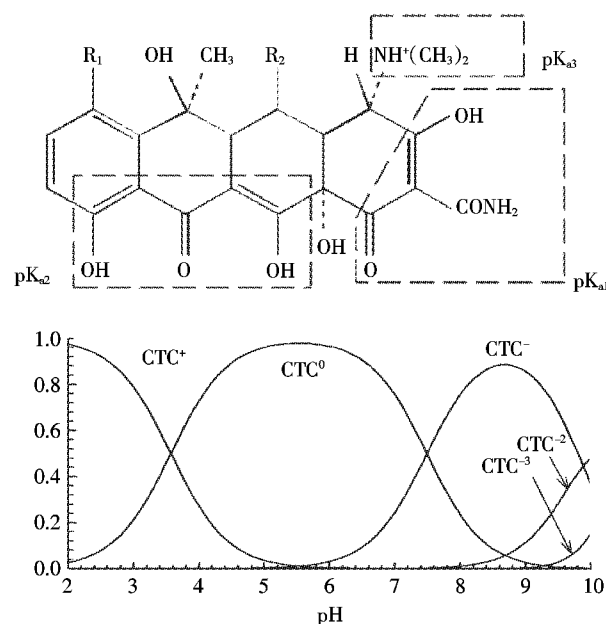


图5 金霉素的结构和化学特性

Figure 5 Structure of CTC and its chemistry speciality

为前者DOM中金属阳离子比例比后者高,因此对CTC的作用效果要好。因为饲料中添加有大量的能促进动物生长和预防疾病的铜、锌等多种金属元素添加剂,这些金属元素基本不被猪吸收而随粪便富集排出。Cu浓度在 $418\sim 1\,221\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn浓度在 $134.4\sim 1\,028\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而稻草中Cu浓度一般为 $65.63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Zn浓度为 $9.29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[32-33]。王良梅等^[18]报道当猪粪中总Cu浓度为 $635\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,水溶性Cu的浓度约为 $43.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远高于稻草中浓度。猪粪和稻草中的重金属在提取溶液中部分将以二价阳离子状态存在,DOM中的金属阳离子与金霉素形成DOM-金属阳离子-金霉素的复合体^[14,34],从而抑制猪粪对金霉素的吸附。其次,粪便胶体表面负电荷居多^[35],在 pH 呈碱性时,电荷相互排斥以及DOM溶液中阳离子竞争结合粪便表面结合位点也会导致粪便对金霉素的吸附减少^[25]。

此外,加入DOM后抑制猪粪对CTC的吸附,可能还有其他因素的影响。比如加入DOM可使原有的粪-液界面发生变化,降低了溶液表面张力^[15-16]以及DOM具有表面活性剂的性质,能够明显提高疏水性污染物的活性^[17]等等。

4 结论

(1)在本试验条件下,粪便可以强烈吸附金霉素,吸附主要以快速吸附为主,吸附等温线呈非线性,能用Freundlich模型很好的描述(r 为 $0.990\,3\sim 0.996\,9$)。

(2)与对照相比,猪粪 DOM 使 CTC 吸附容量降低 62.99%, 没有去除 DOM 的猪粪其 K_f 值是对照组的 69%, 表明猪粪中的内源 DOM 抑制了猪粪对 CTC 的吸附。

(3)粪便对金霉素的吸附受 DOM 影响, 在供试 DOM 浓度范围内, 本试验所采用的 2 种 DOM 均能明显抑制 CTC 在猪粪上的吸附, 随着加入 DOM 浓度的提高, 抑制效果增强。相同浓度的 DOM 下, 猪粪 DOM 减少 CTC 被吸附的作用比稻草 DOM 更显著。DOM 抑制粪便对金霉素的吸附存在多种机制, DOM 中的金属阳离子与金霉素形成 DOM-金属阳离子-金霉素的复合体可能是主要机理, 其次, 电荷相互排斥以及 DOM 与 CTC 在粪便上的竞争吸附也会导致粪便对金霉素的吸附减少。

参考文献:

- [1] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—A review [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2):357–393.
- [2] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6):1202–1211.
- [3] 叶计朋, 邹世春, 张 干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征 [J]. *生态环境*, 2007, 16(2):384–388.
YE Ji-peng, ZOU Shi-chun, ZHANG Gan, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta. South China [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2):384–388.
- [4] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—A review [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166(4):145–167.
- [5] Boxall AB, Fogg LA, Blackwell PA, et al. Veterinary medicines in the environment [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 180:1–91.
- [6] 魏瑞成, 包红朵, 郑 勤, 等. 粪源抗生素金霉素和喹乙醇在养殖水体中的残留及对锦鲤的生态毒理效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(9):1800–1805.
WEI Rui-cheng, BAO Hong-duo, ZHENG Qin, et al. Chlortetracycline and olaquinox residues of manure-derived antibiotics in the aquatic water and their ecotoxicological effects on koi carp [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9):1800–1805.
- [7] Sengeløv G, Halling-Sørensen B, Aarestrup FM. Susceptibility of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecium* isolated from pigs and broiler chickens to tetracycline degradation products and distribution of tetracycline resistance determinants in *E. coli* from food animals [J]. *Veterinary Microbiology*, 2003, 95(1–2):91–101.
- [8] Teuber M. Veterinary use and antibiotic resistance [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2001, 4(5):493–499.
- [9] 王 戎, 何杞双, 王 雁, 等. 可溶性有机物对玉米根部菲与蒽吸附与吸收过程的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1):35–39.
WANG Rong, HE Qi-shuang, WANG Yan, et al. Impact of dissolved organic matter on sorption and absorption of fluorene and phenanthrene to maize root [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):35–39.
- [10] 曾希柏, 杨佳波, 李莲芳, 等. 溶解性有机物对土壤中铜生物有效性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(5):883–889.
ZENG Xi-bai, YANG Jia-bo, LI Lian-fang, et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) on bioavailability of copper in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5):883–889.
- [11] 唐东民, 伍 钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对苯磺隆在土壤中吸附解吸行为的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5):1716–1720.
TANG Dong-min, WU Jun, CHEN Hua-lin, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of bensulfuron-methyl in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1716–1720.
- [12] 陈春羽, 王定勇. 水溶性有机质对土壤及底泥中汞吸附行为的影响 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(2):312–317.
CHEN Chun-yu, WANG Ding-yong. Effects of dissolved organic matter on adsorption of mercury by soils and sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2):312–317.
- [13] 张雪英, 周立祥, 王世梅, 等. 施用污泥堆肥及其水溶性有机物对土壤中荧蒽解吸-淋滤的影响 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10):2018–2023.
ZHANG Xue-ying, ZHOU Li-xiang, WANG Shi-mei, et al. Effects of sewage sludge compost and its dissolved organic matter (DOM) on desorption and leaching of fluoranthene from soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(10):2018–2023.
- [14] 祝 亮, 伍 钧, 周江敏, 等. 溶解性有机质对 Cu 在土壤中吸附-解吸行为的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5):1779–1785.
ZHU Liang, WU Jun, ZHOU Jiang-min, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of copper in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1779–1785.
- [15] 马爱军, 周立祥, 何任红. 水溶性有机物对草胺在土壤中吸附与迁移的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27(2):356–360.
MA Ai-jun, ZHOU Li-xiang, HE Ren-hong. Effects of dissolved organic matter on napropamide adsorption and transport in soil system [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2):356–360.
- [16] Li K, Xing B, Torello WA. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching [J]. *Environmental Pollut*, 2005, 134(2):187–194.
- [17] 占新华, 万寅婧, 周立祥. 水溶性有机物对土壤中菲的生态毒性影响 [J]. *环境科学*, 2004, 25(3):120–124.
ZHAN Xin-hua, WAN Yin-jing, ZHOU Li-xiang. Influence of dissolved organic matter on the eco-toxicity of phenanthrene in a soil [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(3):120–124.
- [18] 王良梅, 周立祥, 黄焕忠. 水溶性有机物在土壤中的吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用 [J]. *环境科学*, 2006, 27(4):754–759.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, HUANG Huan-zhong. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect

- on the copper precipitation in high pH range[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4): 754-759.
- [19] 许中坚, 刘广深, 刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 427-433.
- XU Zhong-jian, LIU Guang-shen, LIU Wei-ping. Environmental characteristic and behavior of dissolved organic matter in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(5): 427-433.
- [20] Campagnolo ER, Johnson KR, Karpatis A, et al. Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 299(1-3): 89-95.
- [21] Ingham ER, Coleman DC, Crossley DA. Use of sulfamethoxazole-penicillin, oxytetracycline, carbofuran, carbaryl, naphthalene, and temik to remove key organism groups in soil in a corn agroecosystem [J]. *Journal of Sustainable Agriculture*, 1994, 4: 7-30.
- [22] Parolo ME, Savini MC, Valles JM, et al. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 40(1-4): 179-186.
- [23] Allaire SE, Del Castillo J, Juneau V. Sorption kinetics of chlortetracycline and tylosin on sandy loam and heavy clay soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(4): 969-972.
- [24] Sassman SA, Lee LS. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7452-7459.
- [25] Figueroa RA, Leonard A, MacKay AA. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2): 476-483.
- [26] Rabølle M, Spliid NH. Sorption and mobility of metronidazole, olaquindox, oxytetracycline and tylosin in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715-722.
- [27] 王 冉, 魏瑞成, 刘铁铮, 等. 兽药金霉素在畜禽粪便上的吸附特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1363-1368.
- WANG Ran, WEI Rui-cheng, LIU Tie-zheng, et al. Sorption characteristics of veterinary antibiotics chlortetracycline on manure[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1363-1368.
- [28] Barriuso E, Baer U, Calvet R. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1992, 21(3): 359-367.
- [29] 魏瑞成, 王 冉, 李 维, 等. 猪粪中金霉素残留的测定方法[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(4): 291-295.
- WEI Rui-cheng, WANG Ran, LI Wei, et al. Determination method of chlortetracycline residues in pig faeces[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008, 20(4): 291-295.
- [30] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 267-271.
- WU Wen-zhu, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang. Effect of dissolved organic matter on phenanthrene sorption-desorption in soil system[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2): 267-271.
- [31] Mitscher L A. The chemistry of the tetracycline antibiotics[M]. New York: Marcel Dekker, 1978: 156-162.
- [32] 刘浩荣, 宋海星, 荣湘民, 等. 钝化剂对好氧高温堆肥处理猪粪重金属含量及形态的影响 [J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3): 74-80.
- LIU Hao-rong, SONG Hai-xing, RONG Xiang-min, et al. Effect of heavy metal passivator on concentrations and forms of heavy metals in pig manure composted aerobically under high temperature[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 74-80.
- [33] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. 中国农业科学, 2006, 39(2): 337-343.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Degradation of antibiotics and passivation of heavy metals during thermophilic composting process[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(2): 337-343.
- [34] MacKay AA, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 1964-1971.
- [35] 费辉盈, 常志州, 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.
- FEI Hui-ying, CHANG Zhi-zhou, WANG Shi-mei, et al. Characterization of moisture in three livestock manures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl): 599-603.