

土壤粒度对土霉素在黑土和红壤上吸附的影响

李兆君¹, 齐瑞环^{1,2}, 龙 健², 范菲菲^{1,2}, 范分良¹, 梁永超¹

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081; 2. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001)

摘要: 为了探明土壤粒度对土霉素在土壤上吸附的影响, 以性质差异显著的黑土和红壤为供试土壤, 采用批量平衡法, 研究了土霉素在不同粒度的 2 种土壤上的吸附行为。结果表明 (1) 土霉素在不同粒度土壤上的吸附均分为快吸附和慢吸附 2 个过程, 土壤类型和不同粒度的同种土壤对土霉素吸附速率存在差异, Elovich 模型、双常数模型对动力学吸附过程拟合效果最好 (2) 3 种等温吸附方程模型都可以较好地拟合研磨度不同的 2 种土壤对土霉素的吸附, 相关系数(R^2)在 0.954~0.999 之间, 吸附参数 k_d 、 k_f 在 2 种土壤上均随着粒度的减小而增大。因此, 在研究土霉素等四环素类抗生素在土壤上的吸附时选择合适的土壤粒度非常重要。

关键词: 土壤; 粒度; 土霉素; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2010)12-2357-06

Influence of Particle Size on the Adsorption of Oxytetracycline on Black Soil and Red Soil

LI Zhao-jun¹, QI Rui-huan^{1,2}, LONG Jian², FAN Fei-fei^{1,2}, FAN Fen-liang¹, LIANG Yong-chao¹

(1. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Ministry of Agriculture Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Beijing 100081, China; 2. College of Geographical and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Oxytetracycline is widely used in the world as veterinary medicine to treat and prevent infectious bacterial diseases and to promote animal growth. Although the amount of oxytetracycline used in animal body is very low, it can be almost completely excreted from the body after a short time of residence and then easily enter into soil environment. The two contrasting soils including Black soil and Red soil were selected to investigate the influence of particle size of soil on the adsorption of oxytetracycline on to soils, using the method of batch equilibrium experiments. The results showed that adsorption processes of OTC on soils with different particle sizes consisted of quick adsorption and slow adsorption. Oxytetracycline adsorption consisted of fast and slow adsorption processes. Adsorption rate of OTC were related with soil types and particle sizes. Elovich kinetic model and Two-constant kinetic model could be used to well fit the kinetic processes of adsorption of oxytetracycline on to two soils. Freundlich model, Langmuir model, and linear model could be used to fit OTC isothermal adsorption on two soils at the different particle sizes. The correlation coefficient (R^2) were between 0.954~0.999. The values of k_d , k_f for adsorption of oxytetracycline on two soils both increased with the decreasing soil particle size. These results suggested that it was very important to select the appropriate particle size when the adsorption of antibiotics such as tetracyclines on to soils was investigated.

Keywords: soils; particle size; oxytetracycline; adsorption

土霉素作为四环素的一种, 主要用于动物的疾病防治和促进生长, 其溶解度为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1], 辛醇-水分配系数(K_{ow})为 1.22 ± 0.75 , 易通过尿液排出体外。目前已在许多地区和国家的土壤、水体、沉积物、粪肥中检

测到了四环素类抗生素残留^[2-5]。由于土霉素是一种广谱性的抗生素, 可杀灭多种细菌, 很难被生物降解, 其在土壤中的半衰期(DT_{50})为 16 d, DT_{90} 为 111 d^[6]。土霉素在土壤环境中生态风险势必与其在土壤中吸附行为有关, 因此, 土霉素等抗生素在土壤上的吸附及其机理逐渐成为研究的热点, 但这些研究所用土壤的研磨度不尽一致, 这为正确评价土霉素等抗生素的环境行为带来了一定的影响^[7-12]。

本文选择我国的黑土和红壤 2 种性质差异显著

收稿日期: 2010-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(40701163); 国际科学基金(IFS, No. C/4076-1); 北京市自然科学基金(No. 6092019); 黔科合 J 字 LKS(2009)20

作者简介: 李兆君(1974—) 男, 山西应县人, 副研究员, 主要研究方向为农田环境污染行为及其生态效应。E-mail: zjli@caas.ac.cn

的土壤为材料,研究了其在不同粒度时对土霉素的吸附差异,以期为今后研究抗生素类有机污染物在土壤上吸附时粉碎粒径的选择,为探明土霉素在土壤中吸附行为等提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试化学试剂:土霉素($C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$)标准品购自德国 BBI 公司,纯度>95%,分子量为 496.9,在碱性水溶液中易溶解,在酸性水溶液中较稳定,分子结构和解离常数见图 1。甲醇和乙腈为 HPLC 试剂,购自 Fisher 公司。草酸为优级纯,其他试剂均为分析纯。

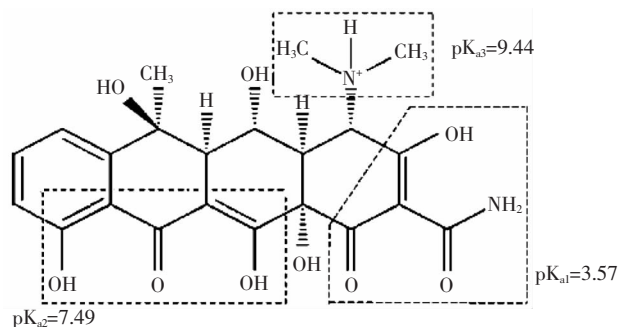


图 1 土霉素的分子结构及解离常数

Figure 1 Molecular structure and pKa values of oxytetracycline

供试土壤:黑土(采自中科院海伦试验站)、红壤(采自中国农业科学院农业资源与农业区划所湖南衡阳红壤试验站),土壤取回自然风干后分成 2 部分,其中一部分经研磨过 10 目(土壤粒径<2.00 mm)、20 目(土壤粒径<0.84 mm)和 100 目(土壤粒径<0.15 mm)土壤筛后供试验研究用,另一部分供土壤基本理化性质测定用。供试土壤基本理化性质见表 1。土壤的主要理化性质均采用常规方法进行测定,pH 值的测定采用电位法,0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液和土壤的比为 2.5:1;有机质含量的测定采用重铬酸钾氧化外加加热法,铁铝氧化物含量的测定采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB)处理,比色法测定铁含量,阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical property of the soil samples

土壤类型	有机质/%	pH	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	游离氧化铁/ mg·kg ⁻¹	游离氧化铝/ mg·kg ⁻¹
黑土	2.53	5.41	31.03	14 798.05	724.86
红壤	2.07	5.39	10.54	29 534.05	2 086.65

1.2 吸附动力学实验

称取备用的不同粒度的土壤各 0.200 g,放入 50 mL 棕色玻璃离心管,按照水土比 100:1 加入 20 mL 以 1.5 mmol·L⁻¹ 的 NaN₃(抑制土壤中细菌对土霉素的降解作用)和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液配制的 50 mg·L⁻¹ 的土霉素溶液。在 25 °C 恒温条件下 200 r·min⁻¹ 振荡,分别在 0.5、1、2、4、8、12、24、36、72 h 分批次进行毁灭性取样。混合液经 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 取上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,使用 HPLC 测定滤液中土霉素的浓度,以上处理均做 3 个重复,以未含土霉素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照。用不同时间段对照和相应的土壤溶液中土霉素浓度之差计算出土壤对土霉素的吸附量,并作出吸附量随时间的变化曲线,分别用以下吸附动力学模型对其进行拟合,并计算其拟合度及相应的吸附参数。

$$\text{Elovich 模型 } S=A+B \ln(t) \quad (1)$$

$$\text{双常数模型 } \ln S=A+B \ln(t) \quad (2)$$

$$\text{一级动力学模型 } \ln(1-S/S_{e1})=A+K_1 t \quad (3)$$

$$\text{二级动力学模型 } t/S=1/(K_2 S_{e2})+t/S_{e2} \quad (4)$$

$$\text{抛物线模型 } S=A+K \sqrt{t} \quad (5)$$

式中 A 、 B 为模型参数; S 为 t 时刻土壤对土霉素的表观吸附量,mg·kg⁻¹; S_{e1} 、 S_{e2} 分别为一级动力学方程和二级动力学方程拟合的达到平衡时土壤对土霉素的表观吸附量,mg·kg⁻¹; K_1 为一级表观吸附速率常数,1·h⁻¹; K_2 为二级表观吸附速率常数,kg·mg⁻¹·h⁻¹; K 为表观吸附扩散速率,mg·g⁻¹·h^{-1/2}。

1.3 不同研磨度土壤对土霉素的等温吸附

等温吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡方法^[13]进行,称取备用的不同研磨度的土壤各 0.200 g,放入 50 mL 棕色玻璃离心管,按照水土比 100:1 加入 20 mL 以 1.5 mmol·L⁻¹ 的 NaN₃ 和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液配制的土霉素溶液,土霉素浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、40、60、80、100、150、200 mg·L⁻¹。25 °C 恒温 200 r·min⁻¹ 振荡 24 h,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 取上清液,过 0.45 μm 滤膜,使用 HPLC 测定滤液中土霉素的浓度。以上处理均做 3 个重复,以未含土霉素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照。2 种土壤对土霉素的吸附量由式(6)计算:

$$c_s = \frac{(c_0 - c_w) \times v}{m_s} \quad (6)$$

式中 c_s 为单位质量土壤吸附的土霉素的量,mg·kg⁻¹; c_w 为平衡溶液中土霉素浓度,mg·L⁻¹; c_0 为对照处理平衡液中土霉素的浓度,mg·L⁻¹; v 为等温吸附试验中

平衡溶液的体积 L,即 2.0×10^{-2} L, m_s 为吸附试验中所用土壤的质量 kg,即 2.0×10^{-3} kg。

采用 Origin 8.0 软件,分别以下列等温吸附模型方程对土霉素在 2 种土壤上的吸附等温线进行拟合。

Freundlich 模型 $c_s = k_f \cdot c_w^n$ (7)

Langmuir 模型 $c_s = q_m \cdot b \cdot c_w / (1 + b \cdot c_w)$ (8)

线性模型 $c_s = k_d \cdot c_w$ (9)

方程(7)中 c_s 为单位质量土壤吸附土霉素的量 $mg \cdot kg^{-1}$, c_w 为平衡溶液中土霉素的浓度 $mg \cdot L^{-1}$, k_f 和 n 是与温度有关的常数。方程(8)中 q_m 为单位质量土壤吸附量, c_s 等同于方程(7)中的 c_s , b 是表征吸附表面强度的常数, q_m 为土霉素单分子层吸附时的最大吸附量 $mg \cdot kg^{-1}$ 。方程(9)中 k_d 为线性吸附模型的吸附参数 $L \cdot kg^{-1}$ 。

1.4 滤液中土霉素含量的测定

滤液中土霉素含量采用高效液相色谱(HPLC)进行测定。仪器条件为:Agilent 1100 高效液相色谱仪,紫外检测器,HP100 自动进样器,四元泵。色谱操作条件为:资生堂 CAPCELL PAK C18 色谱柱(3.0 mm I.D. \times 150 mm),进样量 20 μ L,流速 0.6 mL \cdot min $^{-1}$,柱温 25 $^{\circ}$ C,检测波长 355 nm,流动相 B(甲醇):C(乙腈):D(0.01 mol \cdot L $^{-1}$ 草酸)=10:20:70(体积比)。土霉素回收率为 95.2%~102.5%。

2 结果与分析

2.1 土壤对土霉素的吸附量与时间的关系

选择研磨粒径为 0.84 mm 和 0.15 mm 的黑土和红壤 2 种土壤,测定了土霉素浓度为 50 mg \cdot L $^{-1}$ 时,土霉素在上述 2 种土壤上的吸附,结果见图 2。由图 2 可知,随着吸附时间的增加,2 种土壤对土霉素的吸附量不断增加,最后趋近于饱和。在 24 h 内,相同的时间段里,黑土对土霉素的吸附量大于红壤对土霉素的吸附量,24 h 之后,粒径 <0.84 mm 的红壤对土霉素的吸附量逐渐赶上了黑土对土霉素的吸附量,72 h 时,其吸附量和粒径 <0.84 mm 的黑土对土霉素的吸

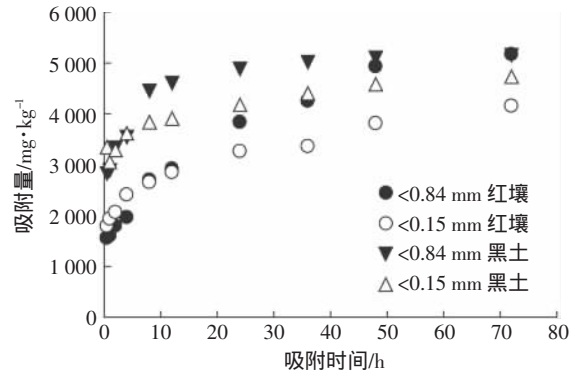


图 2 土霉素在 2 种土壤上的吸附平衡曲线
Figure 2 Equilibration curves of oxytetracycline adsorption on two soils

附量接近。在 8 h 之内,粒径 <0.15 mm 的 2 种土壤对土霉素的吸附量大于粒径 <0.84 mm 的土壤,超过此时间段,粒径 <0.84 mm 的 2 种土壤对土霉素的吸附量大于粒径 <0.15 mm 的土壤。

2 种土壤对土霉素的吸附速率结果见表 2。由表 2 可知,2 种土壤对土霉素的吸附速率随着时间的增加而减小,在最初的 0.5 h 内,2 种土壤对土霉素的吸附速率最大,4~8 h 的吸附速率不足 0~0.5 h 吸附速率的 10%,这表明土壤对土霉素的吸附过程中,存在着快吸附和慢吸附 2 个过程,快吸附过程相对慢吸附过程时间较短。快吸附过程主要是由表面吸附引起的,而慢吸附过程是由于土霉素在土壤颗粒内部孔隙、颗粒内微孔、颗粒内有机质内部中的扩散引起的^[14]。粒径 <0.15 mm 的红壤对土霉素的吸附速率大于粒径 <0.84 mm 的颗粒,而黑土只有在 0~0.5 h 内,粒径 <0.15 mm 的颗粒对土霉素的吸附速率远大于粒径 <0.84 mm 的颗粒。这表明土壤粒度对土壤对土霉素吸附率的影响也与土壤类型有关。

表 3 是用 5 种不同的动力学吸附模型方程拟合土霉素在黑土和红壤上吸附动力学的结果。由表 3 可知,一级动力学方程模型、抛物线模型、Elovich 模型、双常数模型可以较好地拟合土霉素在黑土和红壤 2

表 2 不同取样时间段内不同粒度黑土和红壤对土霉素的吸附速率(mg \cdot kg $^{-1}$ \cdot h $^{-1}$)

Table 2 Adsorption rates of oxytetracycline on black soil and red soil at different particle size(mg \cdot kg $^{-1}$ \cdot h $^{-1}$)

土壤类型	研磨粒径/ mm	取样时间段/h									
		0~0.5	0.5~1	1~2	2~4	4~8	8~12	12~24	24~36	36~48	48~72
黑土	<0.84	5 699.63	112.23	447.37	104.66	226.86	38.17	23.12	11.34	6.75	2.18
	<0.15	6 642.91	-579.27	231.96	164.56	55.54	18.07	22.00	18.88	14.99	6.24
红壤	<0.84	3 113.25	89.22	196.85	82.73	183.77	54.56	76.40	34.70	56.38	10.06
	<0.15	3 580.29	1 969.55	2 063.52	1 203.77	663.04	711.85	271.68	279.94	317.50	172.96

表3 不同模型对土霉素在2种土壤上吸附平衡曲线的拟合

Table 3 Fitting of equilibration curves of oxytetracycline adsorption on 2 soils by different models

土壤 类型	研磨粒径/ mm	一级动力学方程模型			二级动力学方程模型			抛物线模型			Elovich 模型			双常数模型			
		A	K	S_{e1}	R^2	K	S_{e2}	R^2	A	K	R^2	A	B	R^2	A	B	R^2
黑土	<0.15	-0.73	-0.14	5 088.40	0.99	1.54	4 940.73	0.81	2 736.51	525.74	0.85	3 077.41	537.56	0.96	8.05	0.13	0.94
	<0.84	-1.14	-0.05	4 677.37	0.95	3.86	4 203.14	0.50	3 087.00	207.73	0.94	3 195.04	323.90	0.91	8.07	0.09	0.94
红壤	<0.15	-0.32	-0.04	5 439.05	0.99	0.20	5 006.04	0.80	1 143.38	511.04	0.98	1 450.45	777.03	0.90	7.31	0.29	0.98
	<0.84	-0.62	-0.04	4 161.20	0.96	1.02	3 489.15	0.68	1 706.31	297.22	0.98	1 481.18	586.23	0.95	7.54	0.18	0.98

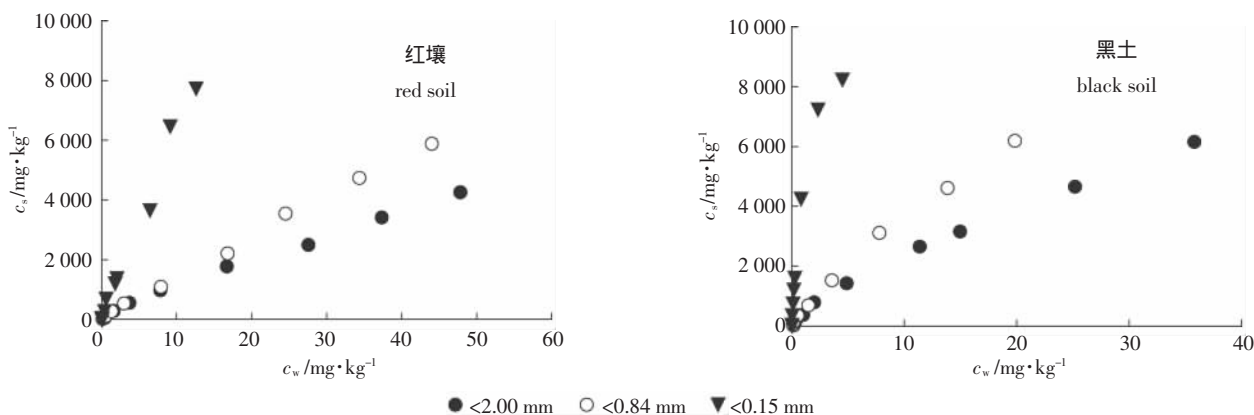


图3 土霉素在不同粉碎粒径红壤和黑土上的等温吸附曲线

Figure 3 Isothermal adsorption of oxytetracycline on red soil and black soil at different particle sizes

种土壤上吸附量随时间的变化情况,其中一级动力学方程模型的拟合相关系数(R^2)值最高,为0.95~0.99,其次是双常数模型和Elovich模型,拟合相关系数(R^2)分别为0.94~0.98和0.90~0.96,这和张劲强研究诺氟沙星在土壤上的吸附动力学用Elovich方程和双常数方程拟合结果较为相似^[15]。相对黑土而言,土霉素在红壤上的吸附拟合效果更好。

2.2 不同研磨度土壤对土霉素的等温吸附

根据吸附等温线的形状,可将等温线分为S型、L型和C型^[16]。本研究结果中,红壤对土霉素的吸附属于C型等温线,表现为Freundlich模型拟合的 n 值接近于1;黑土对土霉素的吸附表现出L型等温线, Freundlich模型拟合的 n 值小于1。吸附结果见图3。无论土壤粒度如何,黑土和红壤对土霉素的吸附量均随液相中土霉素浓度的升高而增加,在低浓度时不同粒度的土壤对土霉素的吸附量差异不大。这是由于土壤的表面吸附点位足够吸附溶液中的土霉素,随着溶液中土霉素浓度的增加,粒径大的土壤对土霉素的吸附速率慢慢趋于平缓,而粒径小的土壤由于具有更大表面积,可以为土霉素的吸附提供更多的点位,故其吸附量逐渐增多。

由表4可知,3种等温吸附方程都可以较好地拟

合不同粒度的黑土和红壤对土霉素的吸附,相关系数(R^2)在0.954~0.999之间。在黑土吸附土霉素的过程中,表征吸附量和吸附强度有关的参数 k_f ,由粒径<2.00 mm的颗粒上的385.85增大到粒径<0.15 mm颗粒上的3 782.45,有机质/水分配系数参数 k_d 相应地由160.65 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增大到2 193.25 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,但是表征单分子层最大吸附量的参数 q_m 随着粒径的减小而减小,与试验结果(图3)不符;在红壤吸附土霉素的过程中, k_f 从<2.00 mm颗粒的133.51增大到<0.15 mm颗粒上的702.92, k_d 相应由88.84 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增大到637.67 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$, q_m 也相应地由56 428.66 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增大到110 083.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 讨论

3.1 粒度对土霉素吸附动力学的影响

土壤对土霉素的吸附特征不仅与土壤的类型有关,还与土壤颗粒粒径密切相关。由于矿物质和有机质是土壤的主要成分,也是对有机污染物进行吸附的主要成分^[17-18],而不同类型土壤的矿物质、有机质含量和结构各不相同,导致了黑土和红壤对土霉素的吸附动力学各有特征。由表1可知,红壤中铁铝氧化物含量是黑土铁铝氧化物含量的2倍,而黑土的有机质含

表 4 不同粒度土壤对土霉素等温吸附参数

Table 4 The parameters for oxytetracycline sorption models on soils at different particle sizes

土壤类型	研磨粒径/mm	Freundlich 模型			Langmuir 模型			线性模型	
		k_f	n	R^2	k_L	$q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2	k_d	R^2
黑土	<2.00	385.82	0.781	0.996	0.006	36 908.34	0.995	88.84	0.992
	<0.84	557.23	0.807	0.998	0.025	18 315.13	0.999	136.24	0.998
	<0.15	3 782.45	0.577	0.954	0.668	11 322.33	0.994	637.67	0.989
红壤	<2.00	133.51	0.905	0.995	0.002	56 428.66	0.995	160.65	0.981
	<0.84	157.56	0.959	0.998	0.002	82 606.28	0.998	328.15	0.986
	<0.15	133.51	0.905	0.995	0.006	110 083.02	0.988	2 193.29	0.829

量比红壤有机质含量高 0.457% ,CEC 含量是红壤的 3 倍 ,CEC 在土壤吸附有机污染物的过程中发挥着重要作用^[19] ,这些理化性质的差异导致了 2 种土壤对土霉素吸附结果的差异。另外 ,同一种土壤在研磨粒径较小时 ,具有较大的比表面积 ,可以增加土壤对土霉素的表面吸附 ,所以在最初的 8 h 内 ,黑土和红壤都可以为土霉素的吸附提供较多的吸附点位 ,随着吸附量的增多 ,表面点位被占据完之后 ,土霉素就要向土壤颗粒内部扩散。但过度的研磨破坏了土壤颗粒中的微小孔径 ,降低了土壤对土霉素的嵌入吸附^[20] ,也是在 8 h 之后 2 种土壤研磨度粒径<0.84 mm 的吸附量大于粒径<0.15 mm 的吸附量的原因。

3.2 粒度对土霉素等温吸附的影响

根据 Weber 和 Huang^[21-23]提出的分布活性模型可知 ,土霉素在红壤上的吸附是由于土霉素在无定形有机质中发生分配作用或在亲水矿物发生的吸附 ,红壤对土霉素的吸附过程中铁铝氧化物和有机质中的无定形物质起主要作用 ,土霉素在黑土上的吸附是发生在非均质吸附剂表面和致密有机质上的吸附 ,黑土中有机质结构复杂且致密 ,有机质在吸附中占重要地位 ,溶质分子先占据能量最高的点位 ,然后再依次占据能量较低的点位。不同粒度的 2 种土壤对土霉素吸附的 k_f 和 k_d 值均随着粒径的减小而增大 ,这和 Zhou 研究的不同粒径的土壤、沉积物对菲的吸附结果相似^[24]。通常 ,在细粒径土壤中 ,总有机碳含量和有机质的腐殖化程度较高 ,其中的烷基碳含量和芳香结构就会增加^[25] ,而有机质中的芳香组分和脂肪组分对有机污染物有着较强的吸附。另外 ,研磨过程使土壤矿物粘粒裸露 ,使土霉素分子向粘土矿物的微孔及有机质内部扩散 ,裸露的土壤矿物粘粒对土霉素产生了强烈吸附 ,致使细粒径的 2 种土壤对土霉素的吸附参数 k_f 变大。但是由于不同粒径的土壤颗粒中有机质含量和结构形态以其他性质如矿物组成、比表面积、有机质与矿物

结合方式均有差异 ,而这些都可能会影响对土霉素的吸附 ,所以 k_d 和 k_f 值并不是随着粒径的减小而成比例地增大。在不同粒度时 ,黑土对土霉素的 k_f 值均大于相应粒径时红壤对土霉素吸附的 k_f ,这是因为黑土中的有机质和 CEC 含量较红壤高 ,且有机质结构复杂 ,2 种土壤溶液 pH 为 5 左右 ,此刻土霉素以 OTC^+ 和 OTC^0 形态存在 ,黑土可以为土霉素的吸附提供更多的阳离子交换点位。另外 ,土霉素可以进入有机质分子间的空隙 ,从而加大了其吸附参数 k_f 。

4 结论

(1)土壤粒度对土霉素在黑土和红壤上的吸附是有影响的 ,研磨粒径小的土壤对土霉素的吸附速率、吸附量和吸附强度均大于研磨粒径大的土壤。

(2)同一粒度下 ,土霉素在红壤上的等温吸附曲线模型符合 C 型 ,在黑土上的吸附接近于 L 型 ,土霉素在黑土上的分配系数 k_d 大于在红壤上 k_d 值。

参考文献 :

- [1] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Fate and transport of veterinary antibiotics in drained clay soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(5): 1136-1144.
 - [2] Batt A L, Bruce I B, Aga D S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(2) :295-302.
 - [3] Zuccato E, Calamari D, Natangein M, et al. Presence of therapeutic drug in the environment[J]. *The Lancet*, 2000, 355(9217) :1789-1790.
 - [4] Sarmah A J, 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.
 - [5] 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. Ditermination 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.
- [6] Blackwell P A, Boxall A B A, Kay P, et al. An evaluation of a lower tier exposure assessment model for veterinary medicines[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2005, 53(6) :2192-2201.
- [7] Blackwell P A, Kay P, Boxall A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(2) :292-299.
- [8] 鲍艳宇, 周启星, 万莹, 等. 土壤有机质对土霉素在土壤中吸附-解吸的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(6) :651-655.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, WAN Ying, et al. Effect of soil organic matter on adsorption and desorption of oxytetracycline in soils[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(6) :651-655.
- [9] Raouel A, Figueroa, Allison A, et al. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(17) :6664-6671.
- [10] 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.
- [11] Stephen A S, Linda S L. Sorption of three tetracyclines by several soils : assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39 :7452-7459.
- [12] 焦少俊, 孙兆海, 郑寿荣, 等. 四环素在乌栅土中的吸附与解吸[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5) :1732-1736.
JIAO Shao-jun, SUN Zhao-hai, ZHENG Shou-rong, et al. Sorption and desorption of tetracycline on wushantu soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5) :1732-1736.
- [13] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106 : adsorption/desorption using a batch equilibrium method[S]. Revised Draft Document. Paris :OECD, 2000 :1-45.
- [14] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(1) :1-11.
- [15] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究 [J]. *土壤学报*, 2008, 45(5) :978-986.
ZHANG Jing-qiang, DONG Yuan-hua. Thermodynamics and kinetics of noreloxacin adsorption in typical soils of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(5) :978-986.
- [16] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N, et al. Studies in adsorption, part A system of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of soils[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1990, 3 :3973-3978.
- [17] Pu X C, Cutright T J. Sorption-desorption behavior of PCP on soil-organic matter and clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2006, 64 :972-983.
- [18] Xiang X R, Li X Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2010, 78 :430-436.
- [19] 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 :7452-7459.
- [20] Xing B, Pignatello J J. Dual-Mode sorption of low-polarity compounds in Glassy(Vinyl Chloride)and soil organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(3) :792-799.
- [21] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. . Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26(10) :1955-1962.
- [22] Huang W L, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(8) :1688-1695.
- [23] Weber W J, Kim S H, Johnson M D. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(16) :3625-3634.
- [24] Zhou Y M, Liu R X, Tang H X. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various CaCl₂ solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 270 :37-46.
- [25] Chen J S, Chiu C Y. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ¹³C NMR[J]. *Geoderma*, 2003, 117(1-2) :129-141.