

DOI: 10.11766/trxb201311260565

复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究*

陈励科^{1,2} 马婷婷^{1†} 潘霞¹ 罗凯^{1,3} 吴龙华^{1†} 骆永明^{1,4}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

(3 贵州大学农学院, 贵阳 550025)

(4 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

摘要 参考经济合作与发展组织(OECD)化学品试验导则 No. 106, 采用批量平衡试验的方法, 探讨了土霉素(Oxytetracycline, OTC)在 3 种土壤中的吸附解吸特性, 并考察了土霉素外加量对土壤中 4 种代表性重金属元素(铜、锌、铅、镉)解吸量的影响。试验设置的土霉素初始浓度为 0.01、0.1、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100、200 和 400 mg L⁻¹。结果表明: (1) 存在一个土霉素特征浓度, 高于或低于该浓度值时土霉素的吸附性质有所差异, 且高低两个浓度范围内的数据均能用 Freundlich 模型与 Langmuir 模型较好地拟合; (2) 当土霉素浓度在 0 ~ 25 mg L⁻¹ 之间时, 能在土壤表面与重金属发生竞争吸附, 且重金属解吸量随土霉素浓度的增加而增加; 当土霉素浓度在 25 ~ 100 mg L⁻¹ 之间时, 部分游离态重金属以与土霉素的络合物形式重新固定于土壤表面, 土壤重金属的解吸量随土霉素浓度增加而减少; 土霉素浓度高于 100 mg L⁻¹ 时, 体系 pH 相对于对照有明显下降, 土壤重金属的解吸量与土霉素浓度又呈正相关。

关键词 土霉素; 重金属; 竞争吸附; 土壤复合污染

中图分类号 X131 文献标识码 A

长期以来, 抗生素作为防治畜禽疾病、促进动物生长的药物被广泛使用^[1-2]。然而抗生素的生物利用率不高^[3], 大部分会以原药的形式随粪尿等排出体外, 并通过不同的途径输入土壤、水体等环境介质^[4-7]。环境中的抗生素在降解的同时也会在土壤这一重要的汇发生累积^[8-9], 并对土壤微生物及植物产生相应毒害作用^[10-13]。目前, 全球已有很多关于农田土壤抗生素残留的报道^[14-16]。在我国北部、长三角、珠三角等地区也有相关调查与研究, 结果显示局部地区已经呈现出较高的抗生素污染水平^[17-19]。在污水灌溉、污泥回田、有机肥施用等人类行为的共同作用下, 土壤中的抗生素与重金属、持久性有机污染物(POPs)等传统污染物的复合污染现象逐渐凸显^[20-21]。

抗生素在土壤中的生态毒性效应受其在土壤中的吸附、水解等过程影响^[9], 其长期生态毒性效

应当予以重视。土霉素(Oxytetracycline, OTC)等四环素类抗生素是用途最广、用量最大的一类抗生素。土霉素易溶于水, 在酸性水溶液中较稳定, 对环境的影响主要取决于水体和土壤性质, 其生态风险与土壤的吸附和固定能力呈负相关。故土霉素等抗生素类污染物在土壤中的吸附研究也成为近年来的研究热点^[22-26], 而抗生素与重金属等污染物的相互作用研究也时有报导。已有研究表明, 四环素能够降低中性土壤中镉的移动性^[27]; 土霉素可通过与重金属离子形成键桥而固定于土壤有机质^[28]; 在弱碱性条件下, Mg²⁺、Ca²⁺离子能够促进土霉素的聚合与络合作用, Zn²⁺离子在碱性条件下与土霉素形成锌酸盐化合物, 降低其溶解性^[29]。然而以往的研究很少关注复合污染体系下土壤中抗生素吸附与释放, 且添加抗生素浓度多局限于低浓度(约 0 ~ 10 mg L⁻¹)或高浓度(约 10 ~ 100 mg

* 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA101402-2)和国家自然科学基金项目(40930739)共同资助

† 通讯作者, E-mail: ttma@issas.ac.cn; lhwu@issas.ac.cn

作者简介: 陈励科(1989—), 男, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染与修复研究。E-mail: lkchen@issas.ac.cn

收稿日期: 2013-11-26; 收到修改稿日期: 2014-02-07

L^{-1})^[30-31] 同时涵盖较宽浓度范围 (0.01 ~ 100 $mg L^{-1}$) 的研究则较少。因此,本研究拟针对重金属-多环芳烃复合污染体系,探讨较宽浓度范围 (0.01 ~ 400 $mg L^{-1}$) 的土霉素在污染土壤中的吸附规律,及其对土壤已有污染物的解吸效果,以期为系统评价抗生素在受污染土壤介质中的环境行为和生态毒性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤(表 1)均为采自污染地区的 0 ~ 20

cm 表层土壤,其中 S1 采自辽宁沈阳张士污灌区,该区域在 20 世纪 50 至 80 年代采用未经处理的工业废水进行农业灌溉,造成了土壤的重金属与多环芳烃复合污染; S2 采自浙江富阳环山乡的重金属污染水稻田; S3 采自江苏无锡安镇,该土壤主要受多环芳烃污染。3 种土壤样品在吸附解吸试验前均过 60 目不锈钢筛。

土霉素标准品 (97.5%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 流动相组分: 乙腈为色谱纯,草酸为优级纯。土霉素的结构式与解离常数见图 1^[32]。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Selected physico-chemical properties of the soils tested

土壤编号 Soil No.	pH	阳离子交换量 CEC ($cmol\ kg^{-1}$)	电导率 Electrical Conductivity ($\mu S\ cm^{-1}$)	有机质 Organic Matter ($g\ kg^{-1}$)	机械组成体积分数 Mechanical composition (Volume%)		
					砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
S1	6.66	16.04	69.1	29.2	8.0	76.4	15.6
S2	8.00	12.35	93.4	34.0	2.2	77.3	20.5
S3	6.61	20.51	115	30.6	2.9	80.7	16.4

土壤编号 Soil No.	Cu ($mg\ kg^{-1}$)	Zn ($mg\ kg^{-1}$)	Pb ($mg\ kg^{-1}$)	Cd ($mg\ kg^{-1}$)	$\Sigma\ PAHs$ ($mg\ kg^{-1}$)
S1	46.0 ± 1.5	148 ± 2	48.5 ± 4.7	2.73 ± 0.24	2.31
S2	243 ± 5	1082 ± 43	201 ± 6	2.97 ± 0.25	0
S3	38.7 ± 1.5	96.5 ± 2.9	11.7 ± 0.4	0.02 ± 0.05	17.3

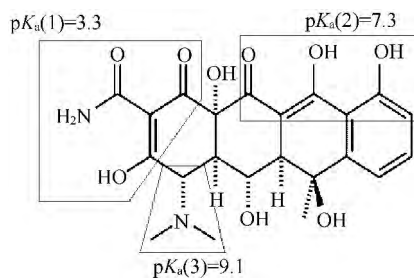


图 1 土霉素结构式与解离常数

Fig. 1 Molecular structure and pK_a values of oxytetracycline

1.2 试验方法

吸附试验方法参照经济合作与发展组织 (OECD) 化学品试验导则 No. 106 批平衡试验方法进行^[33]。称取 2.500 g 土壤样品于 50 ml 聚四氟乙烯离心管中,以 10:1 的水土比加入以 0.01 $mol L^{-1}$ $NaNO_3$ 溶液配制的不同浓度的土霉素溶液 25 ml,使

土壤悬浊液中土霉素的初始浓度分别为 0.01、0.1、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100、200 和 400 $mg L^{-1}$ 。为了更接近自然条件的吸附情况,未添加 pH 缓冲剂。预试验表明,土壤悬浊液体系平衡后 pH 降幅在 0.2 以内,降幅与土霉素添加量正相关。于 25 $^{\circ}C$ 恒温条件下以 200 $r\ min^{-1}$ 振荡 24 h 至体系平衡后,以 3 500 $r\ min^{-1}$ 的转速离心 5 min,取上清液过 0.45 μm 水系滤膜,在高效液相色谱上测定土霉素浓度,剩余滤液装至白色塑料样品瓶,利用原子火焰/石墨炉吸光光度仪 (Varian SpectrAA 220 FS/220 Z) 进行铜、锌、铅、镉 4 种典型重金属的解吸量测定,分析重金属解吸量与外加抗生素浓度之间的规律。在振荡平衡过程中,每隔 4 h 测定平衡体系中溶液的 pH。每个处理均设置 3 次重复,未添加土霉素的处理设为空白,同时设置不添加土壤的处理即溶剂空白为对照。

<http://pedologica.issas.ac.cn>

使用岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪分析土壤样品的土霉素含量。液相色谱测定条件如下: 选择 250 mm × 4.6 mm ODS HyperSid 色谱柱; 进样量 10 μl, 柱温 35 °C。流动相采用乙腈:草酸 (0.01 mol L⁻¹) = 2:8, 流速为 0.8 ml min⁻¹。检测波长为 360 nm。该色谱条件下, 土霉素的保留时间 3.99 min。

1.3 数据分析与处理

计算吸附平衡试验组与对照组溶液土霉素的浓度差 (式 (1)) 得到 3 种土壤对土霉素的吸附量, 采用 Origin 9.0.0 对结果进行分析, 以 Freundlich 模型式 (式 (2))、Langmuir 模型式 (式 (3)) 和线性模型式 (式 (4)) 等进行拟合。

土壤的土霉素吸附量换算:

$$C_s = (C_0 - C_w) \cdot v / m_s \quad (1)$$

Freundlich 模型:

$$\lg C_s = \lg K_f + (1/n) \lg C_e \quad (2)$$

Langmuir 模型:

$$1/C_s = 1/K_L Q_m C_e + 1/Q_m \quad (3)$$

线性模型:

$$C_s = K_d C_e \quad (4)$$

式 (1) 中 C_s 为单位质量土壤吸附的土霉素量 (mg kg⁻¹), C_0 为对照处理组的土霉素浓度 (mg L⁻¹), C_e 为体系平衡后溶液中的土霉素浓度, v 为试验中平衡溶液体积 (L), m 为试验所称取的土壤质量 (kg); 式 (2) 中 K_f 与 n 为模型中与温度相关的参数, K_f 代表吸附容量, n 反映吸附的非线性程度; 式 (3) 中, Q_m 与 K_L 为模型中的相关参数, Q_m 表示单分子层吸附时的最大容量, K_L 表示吸附强度; 式 (4) 中 K_d 为线性吸附模型中的参数。

2 结果与讨论

2.1 不同污染类型的土壤对土霉素的等温吸附

由图 2 知, 3 种土壤对土霉素的吸附量与液相土霉素的浓度呈正相关, 当溶液土霉素浓度维持在较低水平时, 土壤对土霉素的吸附效果显著, 且各处理之间的差异不大。这是因为土壤表面的吸附点位足以吸附低剂量的土霉素; 随着溶液土霉素浓度的提高, 土壤的土霉素吸附量变动趋向于相对平缓, 且不同来源的土壤样品之间的差异越来越显著, 吸附能力为 S3 > S1 > S2。有研究表明, 不同土壤之间的吸附性能差异与土壤 pH、阳离子交换量、黏粒含量有一定相关性, 土壤的酸性越强、阳离子交换量越大, 对土霉素的吸附效果越好^[3]。本次试

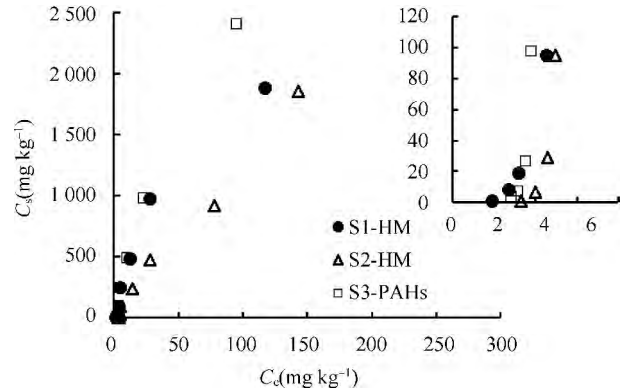


图 2 土霉素在 3 种不同污染类型的土壤上的等温吸附

Fig. 2 Isothermal adsorption of oxytetracycline in three soils different in pollution type

验结果也符合这一规律。

由于本次试验的土霉素浓度同时包含低浓度 (0.01 ~ 1 mg L⁻¹) 与高浓度 (10 ~ 400 mg L⁻¹) 范围, 浓度梯度跨度较大, 而土壤表面吸附点位被占据的前后, 其吸附机理并不相同。本次受试土壤样品的全部吸附数据用 Freundlich 模型直接拟合后相关系数 (R^2) 在 0.701 ~ 0.764 之间; 而用 Langmuir 模型拟合后相关系数在 0.392 ~ 0.552 之间, 即在高浓度跨度的土霉素添加量条件下, Freundlich 模型的拟合效果优于 Langmuir 模型, 土壤表面对土霉素的吸附形式更偏向于多层吸附; 而线性模型拟合后, 相关系数可以达到 0.905 ~ 0.991, 可见土壤对土霉素的吸附能力与外部土霉素的添加浓度有较好的正相关性, 虽然其吸附量增量随着土霉素浓度的增加而减少, 但其吸附容量尚未饱和。整体上, 土霉素的浓度梯度跨度越大, Freundlich 与 Langmuir 模型的拟合效果越差, 拟合效果为线性模型 > Freundlich 模型 > Langmuir 模型。

从 Freundlich 模型与 Langmuir 模型拟合的过程中可以发现, 数据的走势存在一个分界浓度 C_L , 在土霉素初始浓度低于或高于 C_L 时, 对应的数据集合均能较好地用 Freundlich 模型与 Langmuir 模型拟合 (图 3)。所选的 3 种土壤对土霉素的吸附曲线均在土霉素初始浓度达到 10 ~ 25 mg L⁻¹ 时发生性质变化。推测其原因, 一般认为土壤表面的吸附位点在土霉素及其他离子的竞争下被全部占据, 而吸附位点被占满前后的吸附机理并不相同, 单层吸附容量饱和后, 后续进行的则是表面的多层吸附, 其外在则表现为吸附模型参数的改变 (表 2)。由表 2 可知, 以 C_L 为分界点, 吸附数据在低浓度区与高浓度区的模型拟合曲线相关性均较好, 除低浓度土霉素

条件下 Langmuir 方程的 R^2 值在 0.823 ~ 0.910 之间以外, 其他区段各模型 R^2 值均在 0.97 ~ 0.99 之间, 低浓度与高浓度的拟合参数差异很大, 属于吸附性质的突变。而产生突变的土霉素初始浓度 C_L

在 10 ~ 25 mg L^{-1} 范围内, 经转换可以近似表示为 1 kg 土壤样品在土霉素添加量达到 0.11 ~ 0.27 g 后, 土霉素吸附规律发生突变。

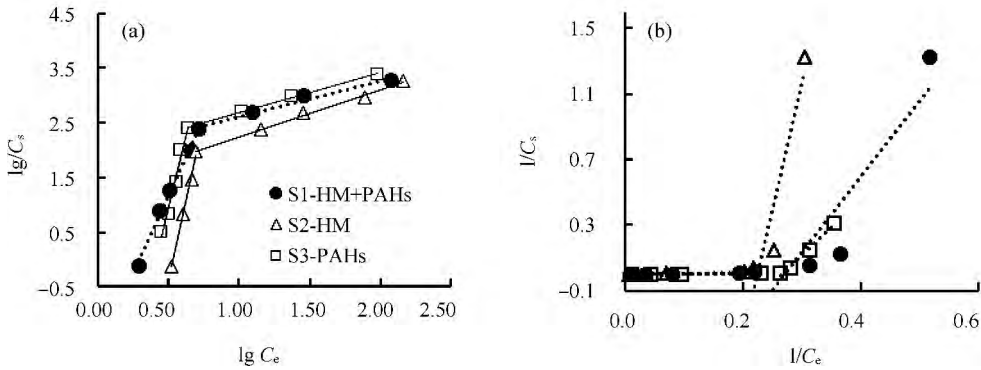


图 3 土霉素在 3 种供试土壤中的 (a) Freundlich 等温吸附曲线和 (b) Langmuir 等温吸附曲线
Fig. 3 Sorption isotherms of oxytetracycline in the three selected soils (a. Freundlich model , b. Langmuir model)

表 2 不同浓度土霉素下土壤等温吸附参数

Table 2 Parameters of the adsorption isotherm of OTC relative to concentration of OTC added in the soils

土壤编号 Soil No.	Freundlich 模型 Freundlich model						Langmuir 模型 Langmuir model							
	低浓度区 Areas of lower concentration			高浓度区 Areas of higher concentration			分界浓度 Dividing concentration C_L (mg L^{-1})	低浓度区 Areas of lower concentration			高浓度区 Areas of higher concentration			分界浓度 Dividing concentration C_L (mg L^{-1})
	$\lg K_{f1}$	$1/n$	R^2	$\lg K_{f2}$	$1/n$	R^2		Q_m	K_L	R^2	Q_m	K_L	R^2	
S1	-1.68	5.69	0.993 1	1.96	0.654	0.979 8	25	-0.799	-0.271	0.823 8	2525	0.020 6	0.998 2	10
S2	-6.12	11.6	0.994 8	1.38	0.863	0.995 4	10	-0.357	-0.215	0.861 9	2545	0.007 8	0.997 7	10
S3	-4.55	11.0	0.970 3	1.94	0.739	0.995 7	25	-1.10	-0.265	0.910 2	3058	0.019 9	0.996 3	10

2.2 土霉素作用下土壤重金属的解吸量变化

预备试验结果表明, 土壤中多环芳烃在不同土霉素浓度条件下的水提态均低于检测限, 可以忽略不计, 说明多环芳烃等有机污染物的迁移不受水相抗生素的直接影响, 故本研究主要考察重金属解吸量的变化规律。

本研究同时分析了不同外加浓度土霉素条件下的污染土壤中铜、锌、铅、镉四种典型重金属的解吸情况, 以及体系平衡过程中 pH 的动态变化。由图 4 可知, 平衡体系初始 pH 随着土霉素初始浓度的提高而降低; 在酸性土壤中 (S1、S3), pH 随着平衡时间进行而升高, 变化幅度与土霉素的初始量成正比; 在碱性土壤中 (S2), pH 随时间点的变化幅度不大, 呈上升的趋势; 在无土对照组中, 体系 pH 随着平衡时间的推移保持平稳状态。由于低 pH 环境对结合态的重金属具有促进溶出的作用, 增加了重金

属有效态的总量, 故酸性土壤受高剂量土霉素污染后, 其有毒重金属的生态风险也大大提高。

然而, 实际农田土霉素污染并未达到显著影响土壤 pH 的水平, 即重金属有效态总量没有显著变化的前提下, 土霉素与重金属的络合反应以及竞争吸附行为对重金属有效态的影响相对更大。由图 5 可知, 重金属的解吸水平与土壤重金属总量没有直接联系, 外加土霉素浓度在 10 ~ 50 mg L^{-1} 时, 铜、锌、铅、镉四种重金属的解吸量随着土霉素浓度的增加而增加, 并在土霉素达到一定浓度后, 重金属解吸量也达到峰值。如 S1 的土壤在土霉素浓度达到 10 mg L^{-1} 时铜锌铅镉解吸量均达到最大值; S2 的铜镉峰值点在 10 mg L^{-1} , 锌铅峰值则在 25 mg L^{-1} 附近; S3 的峰值点更高, 在 50 mg L^{-1} ; 当重金属解吸量到达第一个峰值点后, 随着土霉素浓度的继续升高, 除了 S3 的铅解吸量持续增加外, 重金属解吸量

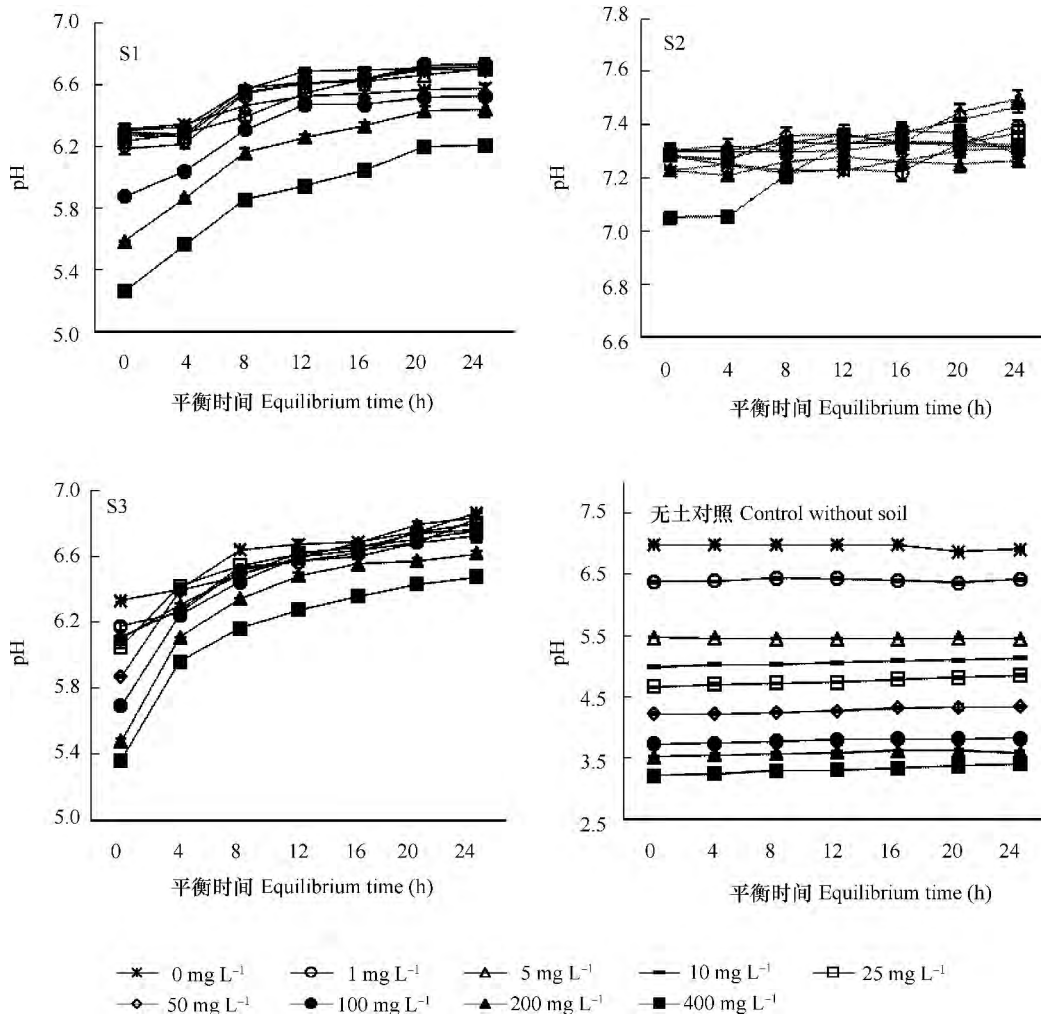


图4 三种土壤与对照在平衡过程中 pH 的动态变化

Fig. 4 Dynamic changes in pH in equilibration process of the three soils and the control

有所回落;直至土霉素浓度达到 100 mg L^{-1} 并继续增加时,土壤重金属又随着外加土霉素浓度的升高而缓慢增加。由 pH 动态变化数据知,体系酸度与土霉素外加浓度正相关,而水溶态重金属总量与体系酸度正相关,其在低浓度土霉素处理组中并不会发生显著上升的现象,故重金属解吸量呈现的峰值与其他因素相关。已有研究表明,亲水有机物的存在对重金属在土壤中的吸附起重要作用^[34],土霉素作为一种有机极性分子,在一定条件下能够改变土壤矿物表面的正电荷量,影响重金属离子的吸附^[35]。在外加土霉素浓度较低时 ($0 \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$), S1、S2、S3 在体系平衡后的 pH 范围分别为 $6.60 \sim 6.71$ 、 $7.30 \sim 7.40$ 、 $6.80 \sim 6.86$,土霉素均呈两性离子状态^[36],可通过竞争土壤表面弱交换态重金属离子的吸附位点进行交换吸附,因此溶液中解吸的重金属浓度随着土霉素外加浓度的增加而升高;当外加土霉素浓度继续增加时 ($10 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$) S1、S2、S3 的体

系 pH 范围分别为 $6.53 \sim 6.70$ 、 $7.29 \sim 7.47$ 、 $6.72 \sim 6.83$ 并无显著变化,土霉素可与游离态的重金属离子结合形成可溶性络合物^[37-38],随着底物浓度的增加,络合反应正向进行,而络合物的形成降低了离子平均电荷与二级溶剂化能,使络合离子更易通过短程引力吸附于固相表面^[39]。随着土霉素含量的增加,更多的重金属以络合离子的形式间接固定于土壤表面,使得溶液中的游离态重金属浓度下降;当外加土霉素浓度大于 100 mg L^{-1} 时, S1、S2、S3 的体系 pH 范围分别为 $6.21 \sim 6.53$ 、 $7.27 \sim 7.31$ 、 $6.55 \sim 6.72$,相比较各自的低浓度处理有所下降,由于土壤在相对低 pH 的水溶液下经 24 h 至体系平衡,增加了土壤结合态重金属的溶出率,提高了重金属解吸量。今后关于土壤抗生素对土壤微生物、土壤动物及植物毒性效应的研究,土壤中固有的污染物、营养成分等,因抗生素的引入而发生的有效性变化也应该引起人们的重视。

<http://pedologica.issas.ac.cn>

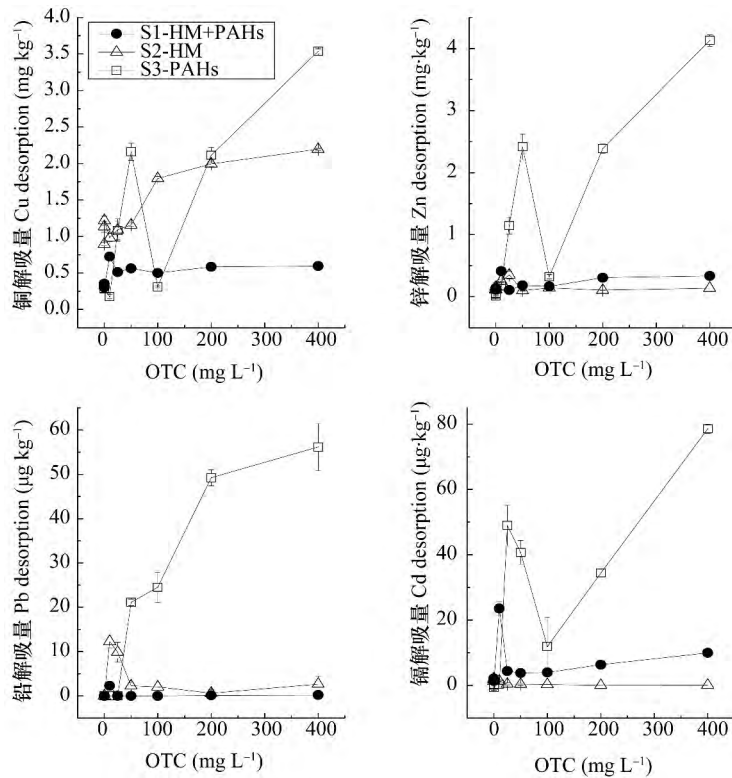


图5 三种供试土壤中铜锌铅镉的解吸量变化

Fig. 5 Desorption curves of Copper , Zinc , Lead and Cadmium in the three selected soils

3 结 论

不同浓度土霉素外加的条件下,土壤对土霉素的吸附特性不同,存在一个土霉素初始浓度值,以该浓度为分界点,低浓度或高浓度一侧的土霉素吸附规律均可以用 Freundlich 模型或 Langmuir 模型较好地拟合,但大浓度跨度的吸附数据规律性不强。污染土壤中重金属的有效性会随着外源土霉素对体系 pH 的影响和竞争吸附的过程而发生变化,存在一个使某重金属的解吸量达到最大的土霉素浓度值,高于或低于该值的外源土霉素污染不能使原有重金属的有效性最大化。

参 考 文 献

- [1] Boxall A B A , Fogg L A , Blackwell P A , et al. Veterinary medicines in the environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* , 2004 , 180: 1—91
- [2] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere* , 2009 , 75(4) : 417—434
- [3] Sassman S A , Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange. *Environmental Science & Technology* , 2005 , 39(19) : 7452—7459
- [4] Sarmah A K , Meyer M T , Boxall A. A global perspective on the

use , sales , exposure pathways , occurrence , fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* , 2006 , 65(5) : 725—759

- [5] Martínez-Carballo E , González-Barreiro C , Scharf S , et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution* , 2007 , 148(2) : 570—579
- [6] Radjenovi J , Petrovi M , Barceló D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* , 2009 , 43(3) : 831—841
- [7] Srinivasan P , Sarmah A K , Manley-Harris M. Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils. *Environmental Pollution* , 2013 , 180: 165—172
- [8] Kim S C , Carlson K. Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2007 , 387(4) : 1301—1315
- [9] Wang Q Q , Yates S R. Laboratory study of oxytetracycline degradation kinetics in animal manure and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 2008 , 56(5) : 1683—1688
- [10] González-Pleiter M , Gonzalo S , Rodea-Palomares I , et al. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. *Water Research* , 2013 , 47(6) : 2050—2064
- [11] Liu F , Ying G G , Tao R , et al. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environmental Pollution* , 2009 , 157(5) : 1636—1642

<http://pedologica.issas.ac.cn>

- [12] Migliore L, Godeas F, de Filippis S P, et al. Hormetic effect(s) of tetracyclines as environmental contaminant on *Zea mays*. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 129—134
- [13] Thiele-Bruhn S, Beck I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass. *Chemosphere*, 2005, 59(4): 457—465
- [14] deLiguoro M, Poltronieri C, Capolongo F, et al. Use of sulfadimethoxine in intensive calf farming: Evaluation of transfer to stable manure and soil. *Chemosphere*, 2007, 68(4): 671—676
- [15] Karci A, Balçoğlu I A. Investigation of the tetracycline, sulfonamide, and fluoroquinolone antimicrobial compounds in animal manure and agricultural soils in Turkey. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(16): 4652—4664
- [16] Schmitt H, Römbke J. The ecotoxicological effects of pharmaceuticals (antibiotics and antiparasitics) in the terrestrial environment—A review // Kümmerer K. *Pharmaceuticals in the Environment*. Berlin: Springer-Verlag, 2008: 285—303
- [17] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, Northern China. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992—2998
- [18] Li Y W, Wu X L, Mo C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta area, Southern China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(13): 7268—7276
- [19] Zhang H, Zhang M, Gu G. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang-Province. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(3): 69—73
- [20] Berg J, Tom-Petersen A, Nybroe O. Copper amendment of agricultural soil selects for bacterial antibiotic resistance in the field. *Letters in Applied Microbiology*, 2005, 40(2): 146—151
- [21] 周东美, 王慎强, 陈怀满. 土壤中有机污染物-重金属复合污染交互作用. *土壤与环境*, 2009, 9(2): 143—145. Zhou D M, Wang S Q, Chen H M. Interaction of organic pollutants and heavy metal in soil (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 2009, 9(2): 143—145
- [22] Martucci A, Cremonini M A, Blasioli S, et al. Adsorption and reaction of sulfachloropyridazine sulfonamide antibiotic on a high silica mordenite: A structural and spectroscopic combined study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 274—286
- [23] Elsayed E M, Prasher S O, Patel R M. Effect of nonionic surfactant Brij 35 on the fate and transport of oxytetracycline antibiotic in soil. *Journal of Environmental Management*, 2013, 116(15): 125—134
- [24] Rafael M P L, Luis R F A, Valdemar L T, et al. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 979—985
- [25] 鲍艳宇, 周启星, 鲍艳姣, 等. 3种四环素类抗生素在石油污染土壤上的吸附解吸. *中国环境科学*, 2012, 32(7): 1257—1262. Bao Y Y, Zhou Q X, Bao Y J, et al. Adsorption and desorption of three tetracycline antibiotics in petroleum-contaminated soils (In Chinese). *China Environmental Science*, 2012, 32(7): 1257—1262
- [26] Kay P, Blackwell P A, Boxall A. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(5): 1136—1144
- [27] Wan Y, Bao Y Y, Zhou Q X. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 807—812
- [28] Mackay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 1964—1971
- [29] Tongaree S, Flanagan D R, Poust R I. The interaction between oxytetracycline and divalent metal ions in aqueous and mixed solvent systems. *Pharmaceutical Development and Technology*, 1999, 4(4): 581—591
- [30] 万莹. 土壤中典型抗生素与镉的二元竞争吸附-解吸行为研究. 天津: 南开大学, 2010. Wan Y. Simultaneous adsorption and desorption of tetracyclines and cadmium on soils (In Chinese). Tianjin: Nankai University, 2010
- [31] 刘新程, 董元华. 金霉素在不同耕作土壤中的吸附-解吸行为. *土壤学报*, 2009, 46(5): 861—868. Liu X C, Dong Y H. Adsorption-desorption of chlortetracycline in various cultivated soils in China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(5): 861—868
- [32] Chen W R, Huang C H. Transformation of tetracyclines mediated by Mn(II) and Cu(II) ions in the presence of oxygen. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2): 401—407
- [33] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. Paris: Revised Draft Document OECD, 2000
- [34] Wong J W C, Li K L, Zhou L X, et al. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, 2007, 137(3/4): 310—317
- [35] Eskandarpoura A, Onyango M S. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 571—579
- [36] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15): 4097—4105
- [37] Li T Q, Xu Z H, Han X, et al. Characterization of dissolved organic matter in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii* and its effect on the mobility of zinc. *Chemosphere*, 2012, 88(5): 570—576
- [38] Ashworth D J, Alloway B J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*, 2004, 127(1): 137—144
- [39] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展. *生态环境*, 2005, 14(1): 102—107. Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Advance in the studies of Pb adsorption and desorption in soils (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2005, 14(1): 102—107

SORPTION BEHAVIOR OF OXYTETRACYCLINE IN COMPLEX CONTAMINATED SOIL AND ITS EFFECTS ON DESORPTION OF HEAVY METALS IN THE SOIL

Chen Like^{1,2} Ma Tingting^{1†} Pan Xia¹ Luo Kai^{1,3} Wu Longhua^{1†} Luo Yongming^{1,4}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(4 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract Tetracyclines (TCs) is one of the antibiotics most commonly used in animal husbandry nowadays, for it is cheap and little in side-effect. It is often released into soils through application of animal manure and disposal of pharmaceutical waste and so on, thus not only affecting microbial activities and plant growth, but also interacting with other pollutants existing in the soils, which might eventually lead to eco-toxicity and changes in pollutant characteristics in agricultural soils. In order to explore sorption behavior of oxytetracycline (OTC), a typical TCs, in complex contaminated soil and its effect on desorption of other existing pollutants (especially heavy metals (HMs), such as cadmium, copper, lead and zinc) in three different types of complex contaminated soils, a batch equilibrium experiment was conducted, in line with Guideline No. 106 of the Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). Samples of three different types of contaminated soils were collected from three sites different in soil type and were contaminated with HMs-Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), HMs, and PAHs. The experiment was designed to have 10 treatments relative to OTC concentration, i. e. 0, 0.01, 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100, 200 and 400 mg L⁻¹. After the addition of OTC, concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in the soils were determined. Results show: 1) a threshold value was found with OTC concentration. Around the point, below or above, OTC adsorption characteristics changed in opposite ways. However, all the data in the two ranges of concentration could be well fitted with the Freundlich model and Langmuir model; 2) OTC, varying in the range from 0 to 25 mg L⁻¹ in concentration, competed for adsorption sites on the surface of the soils with heavy metals and as a result, HMs desorption rate increased with the rising OTC concentration; however, when OTC concentration varied between 25 and 100 mg L⁻¹, some free HMs ions formed complexes with OTC and got fixed again on the surface of the soils; and when OTC concentration exceeded 100 mg L⁻¹, HMs desorption rate rose slightly as the addition of a high rate of OTC declined pH of the system. The changes in HMs availability in contaminated soils are mostly attributed to the competition for adsorption and complexation reaction of OTC with HMs, and the change in pH, which upsets the dynamic equilibrium, adsorption or desorption, of the pollutants in the soils. Since HMs desorption rate in solution could, to a certain extent be analogous to its toxicity, it is necessary to study in depth effect of the addition of oxytetracycline, relative to application rate, on desorption of HMs in complex contaminated soils, which is not only conducive to the research on mechanism and toxicity of the complex contamination of antibiotics and heavy metals, but also of a certain significance in guiding maintenance of food security and remediation of complex contaminated soils.

Key words Oxytetracycline; Heavy metals; Competitive adsorption; Complex soil contamination

(责任编辑: 卢 萍)