

魏瑞成, 罗盼盼, 张圣新, 等. 多西环素在鸡粪中吸附-解吸附行为及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2312–2318.

WEI Rui-cheng, LUO Pan-pan, ZHANG Sheng-xin, et al. Adsorption-desorption behavior of doxycycline and its influencing factors in chicken manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(10): 2312–2318.

多西环素在鸡粪中吸附-解吸附行为及影响因素研究

魏瑞成¹, 罗盼盼¹, 张圣新¹, 朱磊¹, 鲍恩东², 李兆君³, 王冉^{1*}

(1. 江苏省食品质量安全重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(南京), 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 南京 210014; 2. 南京农业大学动物医学院, 南京 210095; 3. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要: 通过批处理平衡试验, 研究了养殖业中广泛使用的典型兽药抗生素多西环素在鸡排泄物中的吸附和解吸附行为及机制, 以及pH、离子类型与强度等因素对解吸附的影响。结果表明: 多西环素在鸡粪中吸附过程呈现L型吸附, 等温线为非线性, 吸附和解吸附过程可以用Freundlich方程进行拟合; 多西环素在鸡粪中解吸附能力与溶液pH和离子强度相关, 在pH<6时, pH越小, 鸡粪中多西环素解吸附能力越强, 且pH 2和pH 4间解吸附量差异显著($P<0.05$), pH≥6时, 解吸附能力没有明显变化; 在0.01 mol·L⁻¹离子强度下, 二价Ca²⁺离子对鸡粪中多西环素解吸附能力比一价Na⁺和K⁺有增强趋势, 但差异不显著, 而在0.1 mol·L⁻¹离子强度下, NO₃⁻和Ca²⁺离子对鸡粪中多西环素解吸附能力与其他离子比较差异极显著($P<0.01$)。研究表明: 酸雨和化学肥料的施用能促进动物粪便中多西环素的解吸附, 对水体和土壤环境存在迁移风险, 但在对粪肥处理时, 一定的酸性和离子环境有助于残留抗生素的析出与降解。

关键词: 多西环素; 吸附; 解吸附; 影响因素; 动物排泄物

中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)10-2312-07 doi:10.11654/jaes.2018-0081

Adsorption-desorption behavior of doxycycline and its influencing factors in chicken manure

WEI Rui-cheng¹, LUO Pan-pan¹, ZHANG Sheng-xin¹, ZHU Lei¹, BAO En-dong², LI Zhao-jun³, WANG Ran^{1*}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Food Quality and Safety-State Key Laboratory Cultivation Base of Ministry of Science and Technology, Key Laboratory for Agro-product Safety Risk Evaluation(Nanjing), Ministry of Agriculture, Institute of Food Safety and Nutrition, JAAS, Nanjing 210014, China; 2. College of Veterinary Medicine, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, CAAS, Beijing 100081, China)

Abstract: The adsorption and desorption behaviors of the typical veterinary drug doxycycline in chicken manure under different conditions, i.e., solution pH(2~10) and ion solution(Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, and NO₃⁻), were studied through batch equilibrium test. The results showed that the doxycycline adsorption process presented a nonlinear shape, and the Freundlich equation fitted the adsorption and desorption behaviors in chicken manure well. The desorption capacity of doxycycline in chicken manure was related to the solution's pH and ionic strength. It was enhanced as the solution pH decreased below pH<6. Significant difference was found for solution pH values of 2 and 4($P<0.05$), whereas no significant difference was detected at pH≥6. For the ionic concentration of 0.01 mol·L⁻¹, the desorption rate of Ca²⁺ was much higher than those of Na⁺ and K⁺, but the difference was not significant. For the ionic concentration of 0.1 mol·L⁻¹, the desorption capacities of NO₃⁻ and Ca²⁺ were significantly different($P<0.01$) in the chicken manure. This research showed that acid rain and chemical fertilizer application in soil could increase the doxycycline desorption capacity in animal manure, leading to the risk of migration to terrestrial and aquatic envi-

收稿日期: 2018-01-15 录用日期: 2018-04-11

作者简介: 魏瑞成(1979—), 男, 河南商丘人, 博士, 从事抗生素安全评价研究。E-mail: rcwei79@jaas.ac.cn

*通信作者: 王冉 E-mail: wangran@jaas.ac.cn

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201701203, GJFP201801203)

Project supported: National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment(GJFP201701203, GJFP201801203)

ronments. However, it will be helpful for the precipitation and degradation of residual antibiotics under acidic and ionic environment when dealing with manure.

Keywords: doxycycline; adsorption; desorption; influencing factors; animal excrement

兽药抗生素为现代畜牧业的发展和动物源产品的丰富供给发挥了重要作用,据报道,2011—2012年美国抗生素的生产量为1.79万t,在养殖业中使用占到其总量的84.56%,2013年英国抗生素的生产量为0.106万t,用在养殖业中的份额占到其总量的37.92%,我国2013年用在养殖业中的抗生素约8.4万t,占抗生素生产总量的51.85%^[1]。研究发现,约有30%~90%的抗生素将以母体或代谢产物的形式随畜禽粪尿排出体外^[2-3],四环素类、喹诺酮类等抗生素在畜禽粪便中的残留浓度范围每千克在几十至上百毫克^[4-6],随着粪肥的贮存和在农田施用,残留的药物经过吸附、迁移、渗透、淋溶等方式进入土壤、地表水和地下水。由于抗生素对土壤或底泥有较好的吸附,造成土壤和水体环境中四环素类、磺胺类等抗生素残留检出量明显高于其他类抗生素^[7],Hamscher等调查长期施肥时,发现土霉素在30 cm土层中检出量高且长期存在^[8],因此,由抗生素引起的细菌耐药性问题也日益严重^[9]。预计到2020年我国养殖业排放的粪便等污染物较现在将大幅增加,粪污的资源化利用可能导致药物残留污染问题的加剧^[10],采取有效方式促进动物粪便中抗生素的降解将是阻控其向环境转移的重要手段。

畜禽粪便处理的腐熟过程以及土壤环境中化学肥料的施用均伴随着pH和离子浓度等因素变化^[11-13],将影响粪便中残留抗生素的析出、降解和迁移,该过程与抗生素在畜禽粪便中的吸附作用密切相关。目前,研究抗生素在土壤、底泥等环境介质中的吸附迁移行为报道较多,而对畜禽粪便中抗生素的吸附和迁移行为研究不足,对深入理解粪便及粪-土壤体系中抗生素的转归特征,研发适宜阻控方法缺乏理论和技术支撑。因此,本研究选择养殖业常用的四环素类抗生素多西环素(Doxycycline, DOX)为研究对象,该药物饲喂动物后,约有85%以原形或代谢物的形式进入环境^[14],对农产品安全和环境生态产生危害,通过批处理平衡试验,研究其在动物粪便中的吸附规律,探讨吸附与解吸附行为以及影响因素,为进一步研究粪源抗生素的环境迁移风险及污染后的治理提供参考和借鉴。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

多西环素标准品(纯度≥97.0%)购自 Dr. Ehrenstorfer公司;甲醇和乙腈(色谱纯)购自 Tedia公司;甲酸(色谱纯)购自 ROE公司;盐酸、氢氧化钠、乙二醇四乙酸二钠、乙二醇、柠檬酸、磷酸氢二钠、硝酸钠、叠氮钠、氯化钠、氯化钾和氯化钙等试剂为国产分析纯试剂。

高效液相色谱系统(Agilent 1100S,配二极管阵列检测器 DAD)为 Agilent 公司产品;分析天平(AL204)、pH计(320)为梅特勒-托利多仪器有限公司产品;漩涡混合器(XW-80A)为上海琪特分析仪器有限公司产品;调速多用振荡器(HY-4)为常州国华电器有限公司产品;高速离心机(Eppendorf)为德国 Eppendorf 公司产品;超纯水仪(Milli-Q)为美国 Millipore 公司产品;氮吹仪(N-EVAPTM112)为美国 Organomation 公司产品;固相萃取装置为美国 Supelco 公司产品;HLB固相萃取柱(200 mg, 6 mL)为美国 Waters 公司产品。

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集与预处理

采集健康AA肉鸡粪,避光风干,研磨过2 mm筛用于后续试验,供试鸡粪无药物残留。对照组鸡粪在试验前灭菌3次,用于考察微生物在试验过程中对多西环素降解的影响。供试鸡粪基本性状见表1。

1.2.2 吸附平衡时间试验

吸附试验参照 OECD Guideline106 批平衡方法,

表1 供试鸡粪基本性状
Table 1 Basic properties of poultry manure used

项目	数值
pH	7.38
有机碳/%	32.54
C/N	12.93
离子交换量/cmol·kg ⁻¹	34.71
颗粒态/%	76.31
絮凝态/%	17.18
胶体/%	3.26

称取若干份上述样品 1 g, 置于 50 mL 离心管中, 分别加入 10 mL 浓度为 $63.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的多西环素水溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5)。在 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温摇床中避光振荡, 分别于 5、10、20、30、40、50、60、90、120、240、360、480、720、1440、2880 min 时将离心管取出, $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液测定多西环素浓度, 绘制吸附曲线。每个时间点设置 5 个重复, 同时设置无鸡粪的多西环素对照组和灭菌鸡粪对照组, 用于考察吸附过程中多西环素自身降解以及微生物影响损失情况。

1.2.3 多西环素在鸡粪中吸附-解吸附行为研究

称样方法同 1.2.2, 分别加入 25 mL 浓度为 59.04 、 77.57 、 101.18 、 $118.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $134.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的多西环素水溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 每个浓度设置 5 个重复, 以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温摇床中避光振荡 24 h 后, $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液测定多西环素浓度。

将上述试验的离心管离心去上清液、倒置沥干, 然后分别加入 25 mL 解吸附溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 操作同上。根据起始浓度与平衡浓度之差计算其在鸡粪中吸附量, 绘制吸附-解吸附平衡曲线。

1.2.4 pH 值对鸡粪中多西环素解吸附的影响

称样方法同 1.2.2, 分别加入 25 mL 浓度为 $24.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的多西环素水溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 恒温摇床中避光振荡 24 h 后离心去上清液、倒置沥干。然后分别加入 25 mL 解吸附溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 并将 pH 值分别调节到 2、4、6、8、10, 每个 pH 设置 5 个重复。在恒温摇床中避光振荡 24 h 后, $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液测定多西环素浓度, 研究不同 pH 值对鸡粪中多西环素解吸附的影响。

1.2.5 不同离子类型及强度对鸡粪中多西环素解吸附的影响

处理同 1.2.4, 向倒置沥干的离心管中分别加入 25 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液 ($0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 研究不同阳离子类型对鸡粪中多西环素解吸附的影响。向倒置沥干的离心管中分别加入 25 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液 ($0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5), 研究不同离子强度对鸡粪中

多西环素解吸附的影响。

1.3 样品中多西环素分析方法

固相萃取柱分别用甲醇和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$ -McIlvaine 缓冲溶液 (pH=4.0) 各 6 mL 进行活化, 将离心后的上清液装载过柱, 控制流速 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后用 10 mL 水淋洗并抽干, 甲醇 8 mL 洗脱, 洗脱液在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中氮气吹近干, 加入 1.0 mL 流动相溶解残余物, 过 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 针式滤器后供高效液相色谱测定。为了减少基质干扰, 溶液标准曲线用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($0.02\% \text{ NaN}_3$, pH 5.5) 溶解液配制。取空白鸡粪的提取液, 分别加入适量强力霉素, 配成浓度为 10 、 $20 \text{ }\mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 和 $50 \text{ }\mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ 加标水样, 添加回收结果表明, 多西环素在加标样品中平均回收率 $91.55\% \sim 95.14\%$, 日内相对标准偏差为 $1.66\% \sim 6.45\%$, 日间相对标准偏差为 $0.62\% \sim 0.75\%$, 检测限为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法满足试验研究需要。

色谱操作条件为: 分析柱 SB-C₁₈ $5 \text{ }\mu\text{m}$ ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 流动相为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二酸溶液: (甲醇/乙腈) (甲醇和乙腈为 1:1) 比例为 65:35, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 波长为 350 nm , 进样量 $20 \text{ }\mu\text{L}$ 。

1.4 数据分析

用 SPSS 16 软件进行统计分析, 用 Duncan 法进行差异显著性分析, 用 GraphPad Prism 5 软件进行做图。

2 结果与分析

2.1 鸡粪中多西环素的吸附过程

鸡粪对多西环素的吸附量随时间变化情况见图 1。图中表明, 多西环素在鸡粪中被快速吸附, 在 0~4 h 内, 鸡粪对其的吸附率达到 83%; 在 4~24 h 内, 溶液中多西环素浓度下降缓慢; 在 24~48 h 内, 浓度保持持平, 说明鸡粪对多西环素的吸附在 24 h 时达到吸

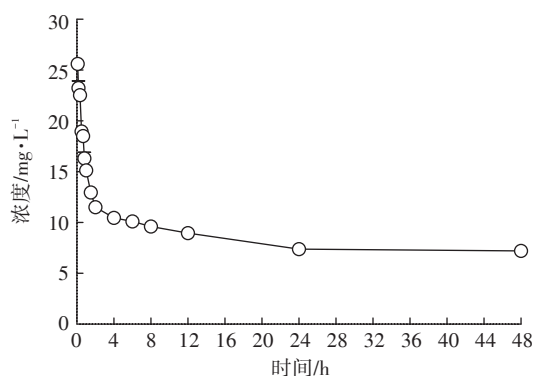


图1 多西环素在鸡粪中吸附过程

Figure 1 The adsorption process of DOX in poultry manure

附平衡状态,此时吸附率约为90%。试验过程中分别比较了无鸡粪对照组和标准溶液,以及灭菌鸡粪对照组与未灭菌试验组间多西环素含量变化情况,未见明显差异,说明试验过程中多西环素降解可以忽略不计。

2.2 鸡粪中多西环素吸附-解吸附特征

多西环素在鸡粪中的吸附特征表现为非线性吸附,用Freundlich方程对吸附等温线进行拟合,结果见图2。

$$\lg C_s=\lg k_{\text{ads}}+1/n_{\text{ads}}\lg C_e\tag{1}$$

式中: C_s 为鸡粪中多西环素的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后溶液中多西环素浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k_{ads} 表示吸附容量,但不代表最大吸附量,其值越大,则多西环素吸附速率越快; $1/n_{\text{ads}}$ 是与温度有关的吸附常数。由 k 值和 n 值可看出,鸡粪对多西环素有着较强的吸附力。在解吸附等温线拟合方程中, k_{des} 表示解吸附容量, $1/n_{\text{des}}$ 是与温度有关的解吸附常数。拟合结果见表2。

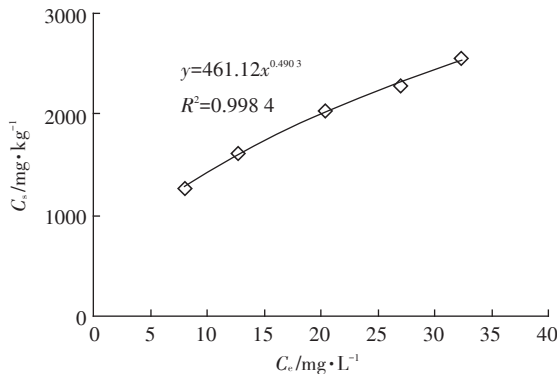


图2 鸡粪中多西环素吸附等温曲线

Figure 2 Adsorption isotherm curve of DOX in chicken manure

表2 鸡粪中多西环素吸附和解吸附等温线参数

Table 2 Adsorption and desorption isotherms of DOX in chicken manure

$\lg k_{\text{ads}}$	$1/n_{\text{ads}}$	r	$\lg k_{\text{des}}$	$1/n_{\text{des}}$	r	H
2.663 8	0.490 3	0.999 2	3.072 1	0.513 2	0.998 3	1.05

对于非线性吸附,为了明确目标物的解吸附行为特征,引入吸附和解吸附等温线的迟滞系数 H :

$$H=(1/n_{\text{des}})/(1/n_{\text{ads}})\tag{2}$$

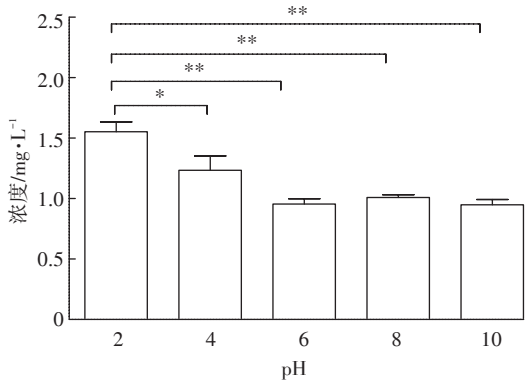
式中: $1/n_{\text{ads}}$ 和 $1/n_{\text{des}}$ 分别是吸附和解吸附等温线Freundlich方程的斜率。

由表2可知, $1/n_{\text{ads}}$ 值小于 $1/n_{\text{des}}$,表明多西环素在鸡粪中为可逆性吸附,在合适的解吸附溶液作用下,鸡粪吸附的多西环素将能够析出,堆肥或者施肥情况

下,雨水等淋洗作用将引起鸡粪中多西环素迁移,对水体和土壤产生污染风险。迟滞系数接近1,表明解吸附过程基本不受迟滞效应影响,但 $\lg k_{\text{ads}}$ 和 $\lg k_{\text{des}}$ 值分别为2.663 8和3.072 1,则预示鸡粪对多西环素具有较高的吸附容量,能被解吸附的药物浓度与鸡粪对其的吸附量不成正比,这与试验结果相一致。

2.3 pH对鸡粪中多西环素解吸附的影响

pH对鸡粪中多西环素解吸附的影响见图3。结果表明,pH值为2时,对鸡粪中多西环素的解吸附率达到7.5%,pH值为4时,解吸率为6.0%,前者与pH值为4时解吸附量相比,存在显著差异($P<0.05$),与pH值为6、8、10时相比存在极显著差异($P<0.01$)。pH值在6~10时,解吸率在4.6%~4.9%范围,随着pH值的变化,解吸附能力没有明显改变。



图中用*和**分别表示差异达5%和1%显著水平。下同

图3 pH对粪便中多西环素解吸附的影响

Figure 3 Effect of pH on the desorption of doxycycline in feces

2.4 不同离子对鸡粪中多西环素解吸附的影响

2.4.1 离子类型对鸡粪中多西环素解吸附的影响

不同离子对鸡粪中多西环素解吸附的影响见图4。结果表明,在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 离子浓度下, Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 离子对鸡粪中多西环素的解吸附能力存在差异, Ca^{2+} 溶液的解吸附能力高于其他两种阳离子, Na^+ 和 K^+ 的解吸附能力基本一致,但三者间差异不显著,可能是加入的阳离子与多西环素共同竞争鸡粪中吸附位点,由于离子强度较低,造成多西环素在鸡粪中解吸附量差异不明显。

2.4.2 离子强度对鸡粪中多西环素解吸附的影响

不同离子强度对鸡粪中多西环素解吸附的影响见图5。结果表明,多西环素在鸡粪中吸附量与解吸附溶液离子强度呈负相关,在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 离子浓度作用下,鸡粪中多西环素吸附量下降。在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ 、 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 与 0.1

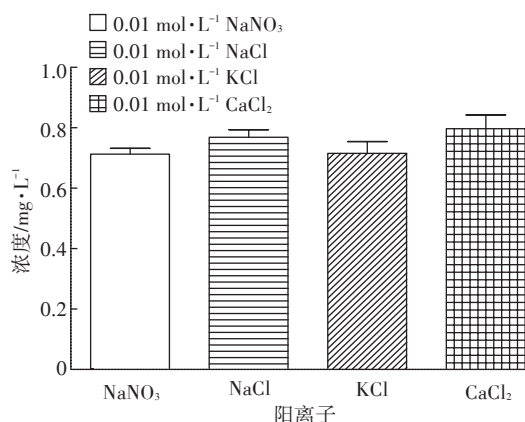


图4 不同阳离子对粪便中多西环素解吸附的影响

Figure 4 Effect of different cations on the desorption of doxycycline in feces

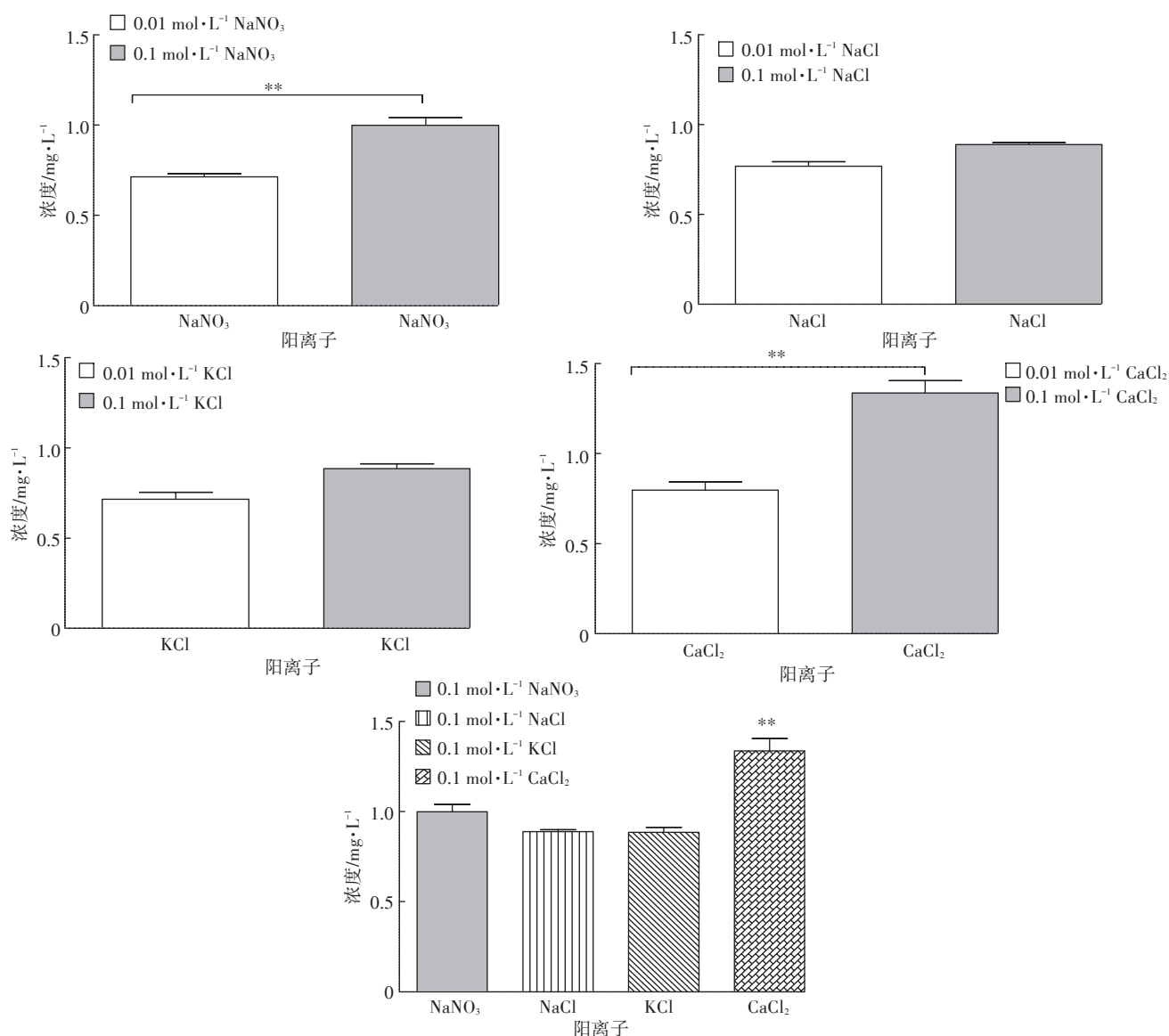


图5 不同离子强度对粪便中多西环素解吸附的影响

Figure 5 Effect of different ionic strength on desorption of doxycycline in feces

mol·L⁻¹ CaCl₂处理组间解吸附能力差异极显著($P < 0.01$), 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂处理组与其他处理组间差异也极显著($P < 0.01$), 而0.01 mol·L⁻¹ KCl与0.1 mol·L⁻¹ KCl、0.01 mol·L⁻¹ NaCl与0.1 mol·L⁻¹ NaCl对鸡粪中多西环素的解吸附影响不明显($P > 0.05$), 说明不同离子类型和离子强度对鸡粪中多西环素的解吸附作用存在差异, 0.1 mol·L⁻¹ NO₃⁻和Ca²⁺对粪污中抗生素的析出和迁移均有促进作用。

3 讨论

畜禽粪肥施用是环境中兽药残留污染的重要来源, 研究典型兽药抗生素与畜禽粪便的吸附与解吸附作用, 是揭示其在动物排泄物中迁移行为的重要前

提,对了解抗生素对环境污染和作用机理及阻控抗生素由粪便向环境迁移具有十分重要的作用。本试验以养殖业常用四环素类抗生素多西环素为研究对象,研究了鸡粪对其吸附特征,结果表明,鸡粪对多西环素的吸附在试验初始阶段达80%以上,24 h内达到吸附平衡,吸附过程符合一级动力学曲线,该过程可能与溶质分子快速扩散相关。快速扩散过程中溶质分子附着在鸡粪表面,向扩散阻力最小的径向方向运动,在受到狭窄孔径的阻力后,逐渐转变为慢速吸附^[15],随着多西环素分子逐渐占据鸡粪颗粒表面,表面吸附力减弱直至吸附和解吸附趋于平衡,本结果与文献报道的土霉素和金霉素在土壤中的吸附行为及磺胺类在猪粪中的吸附行为相一致^[16-17]。

多西环素在鸡粪中的吸附/解吸附曲线呈非线性,根据吸附强度($1/n$)与吸附等温线形状的关系^[18],粪便中多西环素的吸附强度值低于1,其等温吸附线为“L型”,表明在一定条件下,鸡粪中多西环素吸附比例将随着药物浓度的增加而减少。有机污染物在环境介质上的吸附包括物理、静电、化学和孔隙填充吸附,介质中无机物和无定型碳与线性吸附有关,有机质则会导致吸附等温线偏离线性,偏离程度与有机质含量和比表面正相关^[19],Mackay等^[20]研究了土壤中有机质含量对土霉素吸附的影响,发现有机质含量>9%时将产生显著影响。由于土壤中有机质含量偏低,四环素类抗生素在土壤中的吸附等温线接近线性,本研究中等温线呈非线性,两类介质中有机质含量显著差异是导致结果不一致的主要原因^[20-21]。鸡粪中多西环素的可逆性吸附和解吸附时较低的迟滞效应均表明其在一定条件下将向贮存或施用环境迁移,对水体和土壤环境存在迁移污染风险,较高的吸附容量又导致转移时间的持久性,长期暴露在低水平抗生素浓度下将破坏环境中生物多样性并诱导抗性基因的产生和传播^[22]。

多西环素在畜禽粪便中的吸附存在离子交换机制与其两性分子性质相关,在水溶液中多西环素解离常数分别为 pK_{a1} 3~4、 pK_{a2} 7~8和 pK_{a3} 9~10,pH值和离子对其吸附行为具有重要影响。研究表明,在不同pH值溶液中多西环素的离子形态发生变化,溶液pH值为2和4时,多西环素在溶液中主要呈阳离子形态,此时鸡粪表面的负电荷数量较少,两者通过静电进行吸附,表现出较强的解吸附能力;溶液pH值在4~10时,多西环素主要以两性离子形态存在,但随着pH值升高,鸡粪表面聚集负电荷增多,多西环素在鸡

粪中吸附量增加^[23],解吸附能力下降。文献报道土霉素在土壤中的吸附量与pH值呈负相关,本研究结果也表现出相似的趋势^[24],因此,调整和完善粪便处理过程中的腐熟工艺,在保持适宜pH范围内,有利于粪便中残留的抗生素以游离状态析出,促进抗生素的降解。试验中离子强度增加,促进了鸡粪中多西环素解吸附,在解吸附能力上二价阳离子对其作用效果明显强于一价离子,这与两者共同竞争鸡粪表面负电荷吸附位点有关^[25],此结果与Figuerola等^[24]报道不同浓度 Na^+ 体系影响土霉素吸附结果相一致,表明粪便处理前应加强共腐熟物质的筛选,腐熟过程中易产生离子的物质将有利于抗生素的解吸附,同时在生产过程中施用离子型肥料将促进粪便中残留的抗生素向土壤环境的迁移。

4 结论

(1)本试验条件下,鸡粪与多西环素具有较强的吸附力,以快速吸附为主,吸附和解吸附等温线呈非线性,可以用Freundlich模型进行拟合,鸡粪对多西环素吸附容量较高,在外界因素作用下将对环境产生长期转移污染。

(2)鸡粪中多西环素的解吸附存在离子交换机制,pH和不同类型离子及离子强度影响其在鸡粪中吸附量,一定的酸性环境、二价阳离子和较高的离子强度有利于抗生素的析出。

(3)鸡粪中多西环素的吸附-解吸附特性表明,在酸雨、施用化学肥料等因素作用下,粪肥中多西环素析出能力增强,增加了向环境迁移的风险。因此,在处理养殖场粪污时,调整处理过程的酸性环境和保持一定强度的离子将促进残留抗生素的析出和降解,本文为进一步研究抗生素的环境迁移风险,及污染后的治理提供参考和借鉴。

参考文献:

- [1] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B. 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.
- [3] Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [4] 王 瑞,魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染

- 特征及其控制[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9):1705-1719.
- WANG Rui, WEI Yuan-song. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9):1705-1719.
- [5] Wei R, Ge F, Huang S, et al. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10):1408-1414.
- [6] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5):1069-1075.
- [7] 孟丽华, 史艳伟, 时兵, 等. 四环素类抗生素残留的检测方法及其对渔业环境的影响研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2017, 7(1):50-55.
- MENG Li-hua, SHI Yan-wei, SHI Bing, et al. Research progress of the detection method of tetracyclines antibiotics residues and its influence on fishery environment[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2017, 7(1):50-55.
- [8] Hamscher G, Sczesny S, Heinrich Höper A, et al. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7):1509-1518.
- [9] 李红娜, 阿旺次仁, 李斌绪, 等. 兽用抗生素研究的文献计量学分析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2297-2306.
- LI Hong-na, Awangciren, LI Bin-xu, et al. A bibliometric assessment of research into antibiotics in poultry and livestock breeding[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2297-2306.
- [10] 王军霞, 徐菲, 刘瑞民, 等. 我国畜禽养殖总量空间热点分析及主要污染物核算[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(7):1316-1322.
- WANG Jun-xia, XU Fei, LIU Rui-min, et al. Hotspot analysis and estimation of the main pollutants from livestock in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(7):1316-1322.
- [11] 于子旋. 畜禽粪便堆肥理化特征及腐熟度评价研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
- YU Zi-xuan. Characterization and identification of maturity of manure composting[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [12] 张北赢, 陈天林, 王兵. 长期施用化肥对土壤质量的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(11):182-187.
- ZHANG Bei-ying, CHEN Tian-lin, WANG Bing. Effects of long-term uses of chemical fertilizers on soil quality[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(11):182-187.
- [13] 刘丹. 混合畜禽粪便厌氧发酵特性试验研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2008.
- LIU Dan. The experimental research on anaerobic fermentation characteristics of mixed livestock manure[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2008.
- [14] Peng P C, Wang Y, Liu L Y, et al. The excretion and environmental effects of amoxicillin, ciprofloxacin, and doxycycline residues in layer chicken manure[J]. *Poultry Science*, 2016, 95(5):1033-1041.
- [15] 提清清, 高增文, 季慧慧, 等. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. 土壤, 2017, 49(3):437-445.
- TI Qing-qing, GAO Zeng-wen, JI Hui-hui, et al. Adsorption of antibiotics in soils: A review[J]. *Soils*, 2017, 49(3):437-445.
- [16] 李鑫, 王东升, 张婷. 土霉素和金霉素在土壤中的吸附-解吸行为[J]. 地球环境学报, 2015, 6(5):317-322.
- LI Xin, WANG Dong-sheng, ZHANG Ting. Adsorption-desorption behavior of oxytetracycline (OTC) and chlortetracycline (CTC)[J]. *Journal of Earth Environment*, 2015, 6(5):317-322.
- [17] 靳红梅, 许彩云, 黄红英, 等. 猪粪中温厌氧消化中磺胺类抗生素的降解和吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1884-1892.
- JIN Hong-mei, XU Cai-yun, HUANG Hong-ying, et al. The degradation and adsorption of sulfonamides in mesophilic anaerobic digestion of swine manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1884-1892.
- [18] 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.
- [19] Rabølle M, Spliid N H, S. E, et al. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7):715-722.
- [20] Mackay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6):1964-1971.
- [21] And S A S, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19):7452-7459.
- [22] Tang X, Lou C, Wang S, et al. Effects of long-term manure applications on the occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in paddy soils: Evidence from four field experiments in south of China[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 90:179-187.
- [23] 赵亚平. 玉米秸秆生物质炭和硅藻土对外源金霉素的吸附与解吸[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2013.
- ZHAO Ya-ping. Adsorption and desorption of exogenous chlortetracycline (CTC) on corn-straw derived biochar and diatomite[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2013.
- [24] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2):476-483.
- [25] Tongaree S, Flanagan D R, Poust R I. The interaction between oxytetracycline and divalent metal ions in aqueous and mixed solvent systems[J]. *Pharmaceutical Development & Technology*, 1999, 4(4):581-591.