张志旭, 吴根义, 许振成. 粘土矿吸附过程中四环素基团变化研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(2): 115-120. ZHANG Zhi-xu, WU Gen-yi, XU Zhen-cheng. Functional Groups' Variation of Tetracycline in the Process of Adsorption in Clay Minerals[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(2): 115-120.

# 粘土矿吸附过程中四环素基团变化研究

张志旭1,2,3, 吴根义1\*, 许振成1,4\*

(1.湖南农业大学资源环境学院,湖南 长沙,410128;2.湖南植物功能成分利用协同创新中心,湖南 长沙,410128;3.国家中医药 管理局亚健康干预技术实验室,湖南 长沙,410128;4.环保部华南环境科学研究所,广东 广州,510655)

**摘** 要:湖南红壤主要由富含硅铝的高岭土和蒙脱石组成,选取这两种粘土矿作为吸附介质在实验室环境下模拟了四环素的吸附 过程,通过高效液相色谱和红外光谱检测分析了四环素的主要基团在不同吸附阶段的变化,结果表明-OH 是影响吸附速率和吸附 量的主要基团,发生的吸附在解吸过程中也难于解吸;C=O 主要在吸附后期起作用,吸附能力不强,易解吸,可能与其吸电子能力较 弱有关。

关键词:四环素;粘土矿;红外光谱;吸附

中图分类号:S153.3 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2017)02-0115-06 **doi**: 10.13254/j.jare.2016.0263

#### Functional Groups' Variation of Tetracycline in the Process of Adsorption in Clay Minerals

ZHANG Zhi-xu<sup>1,2,3</sup>, WU Gen-yi<sup>1\*</sup>, XU Zhen-cheng<sup>1,4\*</sup>

(1.College of Resources & Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Hunan Co–Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha 410128, China; 3. State Key Laboratory of Sub–health Intervention Technology, Changsha 410128, China; 4.South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China )

**Abstract**: Red soil in Hunan Province is consist of Kaolin & Montmorillonite, 2 kinds of typical clay minerals rich in Si&Al. We conducted experiments on the tetracycline(TC) adsorption in the laboratory by selecting the clay minerals above as adsorptive medium, monitored and meseasured by HPLC and FTIR. The variation of main groups of TC were exhibited in different adsorption phases. Results showed that-OH was the main group which affected adsorption rate and adsorption capacity, the adsorption with-OH was hard to be desorbed once it was formed. C=O had its' effect in the later adsorption phase, but the adsorption ability was weak and the adsorption was easily desorbed. It was likely related to the weaker electrophilic ability.

Keywords: tetracycline; clay mineral; fourier transform infrared spectroscopy; adsorption

红壤是湖南省分布最广的土壤类型,为 57.58 万 hm<sup>2</sup>,占湖南省土壤总面积的 51%。红壤的最基本成 分就是富含硅铝的粘土矿,高岭土和蒙脱石是 2 种典 型的硅铝粘土矿,高岭土的主要成分是高岭石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),晶体类型 1:1(Si:Al),为紧密的

收稿日期:2016-09-06

多层结构,呈电中性;蒙脱石理论化学通式 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 4SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(n 通常大于 2),晶体类型 2:1(Si:Al),通 常为较为疏松的多层结构,呈电负性<sup>[1-2]</sup>。研究这 2 种 粘土矿吸附抗生素的变化与规律对湖南土壤的抗生 素污染治理具有指导意义。

在畜禽饲料中使用的抗生素进入畜禽体内后,一般不发生吸收或降解,而以原形或代谢物的形式随粪、尿等排泄物排除,残留于环境中,并通过食物链对 生态环境产生毒害作用。四环素是畜牧业广泛使用的 抗生素之一,约 30%~90%的四环素通过畜禽粪便的

基金项目:环境保护部公益性科研专项"畜禽养殖污染负荷模拟估算 技术与实证研究"(201509038)

**作者简介:**张志旭(1972—),男,湖南长沙人,博士研究生,主要从事环 境污染与健康研究,E-mail: zhang\_zhixu@hunau.edu.cn

<sup>\*</sup>通信作者:吴根义 E-mail: wugenyi99@163.com

许振成 E-mail: xuzhencheng@scies.org

使用直接进入土壤环境<sup>[3]</sup>。四环素进入土壤通常会保 留很长时间,Flemming等<sup>[4]</sup>使用简易摇瓶装置测得土 霉素的半衰期为42~46 d。目前的研究表明,四环素在 土壤中的吸附主要取决于抗生素和土壤的特性,但由 于土壤和有机质组成的复杂性,大部分研究集中于四 环素吸附量在不同土壤中的变化数据。Tolls<sup>[5]</sup>的研究 认为,土壤中的矿物和有机质组分是抗生素的主要吸 附位点,疏水分配、阳离子交换、阳离子键桥、表面配 位螯合以及氢键等作用都可能在吸附过程中起到重 要的作用;Stephen等<sup>[6]</sup>对不同土壤中四环素类抗生素 的吸附研究发现,四环素类抗生素都能被土壤强烈吸 附,酸性粘土中四环素类抗生素的吸附作用更强;有 些研究认为在吸附过程中存在离子桥等作用,因而去 质子化基团会促进吸附,但是这些推断没有足够的数 据支持,没有揭示四环素在粘土矿中的吸附机理<sup>[7]</sup>。

本研究通过红外光谱仪跟踪四环素在不同吸附 阶段的基团变化,发现-OH和C=O是影响吸附的主 要基团,研究以高岭土和蒙脱石为吸附介质,结论有 助于进一步研究湖南红壤吸附规律。

### 1 材料与方法

#### 1.1 粘土矿样品的准备

高岭土(邢台市中纬矿物材料有限公司)、蒙脱石 (浙江安吉县荣建矿产精制厂)磨碎至 200 目,其电镜 结构图见图 1 和图 2,两种粘土矿物理结构相似,均 为层柱状,在四环素吸附过程中有利于进行比较。

#### 1.2 主要试剂

四环素标准品购自中国药品生物制品检定所,草酸、三氯乙酸、甲醇、乙腈、氯化钙、溴化钾为分析纯,



图 1 高岭土电镜图 Figure 1 SEM of Kaolin

购自国药集团。

# 1.3 主要仪器和设备

岛津 IRAFFINITY-1 红外光谱仪, 安捷伦 1260 型高效液相色谱仪, 日本 JEOL JSM-1230LV 型扫描 电镜。

#### 1.4 试验设计和方法

1.4.1 吸附平衡时间的测定和吸附等温模型研究

称取供试土样 2 g, 分别置于盛有 35 mL 100.0 mg·L<sup>-1</sup>的四环素水溶液的离心管中,再向每支离心管 中加入 5.0 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 溶液,盖好瓶塞,摇 匀后置于 25±1 ℃恒温振荡(高速震荡,250 r·min<sup>-1</sup>), 分别于 0 min, 30 min, 1、3、6、12、24、30 h 时取下离心 管,在高速离心机中 4 000 r·min<sup>-1</sup>离心 15 min,准确 移取 10 mL 上清液,采用 HPLC 进行定量分析<sup>[8-9]</sup>。

1.4.2 四环素主要官能团变化研究

取不同吸附时间离心后的土样少许,0℃以下预 冻 24 h,然后放入冷冻干燥机中冻干。取冻干后的土 样 1~2 mg 加入溴化钾(KBr)200 mg。使用研钵研细 (200 目以下),置于压片模具中压片,保持样片厚度 不超过 0.5 mm,样片置于红外光谱分析仪下进行分 析,比较主要官能团变化。

1.4.3 HPLC 检测

色谱柱采用岛津 C18 柱(150×4.6 mm,5 µm),紫 外检测器波长 360 nm,柱温 40 ℃,采用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 草酸+0.01 mol·L<sup>-1</sup> 三氯乙酸+甲醇+乙腈体系,流速 0.8 mL·min<sup>-1</sup>。

1.4.4 分析方法

所有实验数据重复测定 3 次,结果采用 3 次的平 均数。



图 2 蒙脱石电镜图 Figure 2 SEM of Montmorillonite

http://www.aed.org.cn

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 吸附平衡时间

由图 3 可以看出,四环素在吸附前 4 h 内吸附量 增加很快,在 24 h 左右增加放缓,达到平衡时间, 因此四环素在高岭土和蒙脱石的吸附平衡时间均为 24 h。





#### 2.2 吸附等温模型

通常条件下,污染物在土壤中的吸附模型可以通 过不同的吸附等温线方程进行描述,不同的等温吸附 模型定量描述为:

Freundlich 模型:lg C <sub>s</sub> =lgK <sub>f</sub> +1/n lg C <sub>e</sub>	(1)
Langmuir 模型: C <sub>e</sub> /C <sub>s</sub> =1/KB+1/B	(2)
线性模型:lgK_=lg(Cs/Ce)	(3)

方程(1)中,C。为单位质量土壤吸持的抗生素量  $(mg \cdot kg^{-1}), C_e$  为平衡溶液抗生素浓度 $(mg \cdot kg^{-1}), K_f$ 和 1/n 是与温度有关的常数,其中 K<sub>f</sub> 代表吸附容量,但 不代表最大吸附量,其值越大,则土壤吸附容量越大; 1/n 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异,其 值越大,表示抗生素吸附强度越大,1/n 也可表征吸附 过程的亲和力,且1/n为Freundlich模型中的位能不 均匀因子或非线性因子,该值越远离1,吸附的非线 性越强。方程(2)中,B为最大吸附量,K为系数。方程 (3)中, $K_d$ 为线性吸附模型的吸附参数(L·kg<sup>-1</sup>),计 算四环素的吸附常数和相关参数见表 1。结果显示, Langmuir 吸附等温式的相关系数最高,均在 0.99 以 上,因此用 Langmuir 吸附等温模型描述四环素在粘 土矿中的吸附行为最好[10-11]。本实验采用的两种粘土 矿不含有机质等其他影响因素,是四环素分子与矿物 层之间发生的吸附, Langmuir 吸附等温模型是3类模 型中最适于描述单分子层吸附的模型,因此相关系数 最高。在土壤的吸附中多采用 Freundlich 模型来描述 吸附行为,这是因为多种有机质的存在使吸附表面出 现了分层,每层都存在能够吸附分子或原子的吸附 位,多分子层的吸附适合用 Freundlich 模型来描述。

#### 2.3 不同吸附阶段吸附量的变化及机理

结合表 2 和图 3 可知四环素吸附量在 1、12、24 h 出现平台期,吸附 1 h 后 80%以上的四环素被吸附, 1~12 h 发生 10%左右吸附,24 h 以后仍有 5%左右的 吸附发生<sup>[12-14]</sup>。表明四环素类抗生素吸附分为两个过 程,即快速反应过程和慢速平衡过程。抗生素吸附的

Table 1	Parameters of	of the ad	sorption	models f	itted for	TC in	two clay	mineral	9
rapic r	i arameters e	n nic au	sorption	moucisi	med 101	1 G III	two citay	minutai	.0

粘土矿 一	Freundlich 吸附模型 Freundlich model			Langmuir	吸附模型 Langn	线性模型 Linear model		
	$\lg K_{ m f}$	1/n	r	1/KB	1/B	r	$\lg K_{ m d}$	r
高岭土 Kaolin	2.891 2	0.343 3	0.970 9	-0.000 6	0.001 4	0.996 9	2.340	0.931 8
蒙脱石 Mont.	0.994 5	1.678 4	0.870 6	-0.002	0.000 8	0.999 2	1.972	0.996 9

#### 表 2 不同吸附时间下四环素在粘土矿中吸附量的变化及吸附率

Table 2 Adsorption content of TC and percentage under different adsorption time

*L I 77-									
竹工-19 一	1/6	1/3	1/2	1	3	6	12	24	30
高岭土吸附量/mg·L⁻¹	1 172.69	1 239.46	1 251.42	1 348.10	1 501.26	1 524.98	1 555.16	1 657.24	1 663.38
吸附率/%	70.50	74.51	75.23	81.05	90.25	91.68	93.49	99.63	100
蒙脱石吸附量/mg·L-1	1 321.33	1 353.87	1 370.96	1 380.68	1 476.34	1 485.30	1 497.44	1 581.50	1 656.32
吸附率/%	79.78	81.74	82.77	83.36	89.13	89.67	90.41	95.48	100

注:1:吸附量=四环素总含量-吸附一段时间后上清液中四环素含量;2:吸附率%=吸附量/吸附终点四环素总量×100%,本实验以 30 h 为吸附 终点。

快速扩散过程可在1h左右完成,之后溶液中抗生素 的比例变化趋于平缓,在一定时间吸附达到饱和,这 一过程称为慢速平衡过程。许多研究证实了这种双速 率吸附过程,但对于吸附机理却有多种分析,主要包 括:(1)吸附位点理论:李鑫等<sup>15</sup>以黑土、褐土为吸附 介质研究了四环素类抗生素的吸附认为土壤的吸附 位点是决定吸附的重要因素。抗生素分子首先附着在 土壤细小颗粒表面,沿着扩散阻力最小的径向方向运 动并与吸附位点结合形成吸附,之后受到狭窄孔径的 巨大阻力,逐渐转变为慢速吸附。随着抗生素吸附时 间的不断增加,土粒的全部吸附点位都被四环素类 抗生素占据时,抗生素的吸附就达到了饱和,抗生素 的总吸附量不再增加。由于黑土提供的吸附位点较 多,因此黑土的最终平衡量大于褐土[8,13];(2)阳离 子交换理论:邹星等<sup>19</sup>在以蒙脱石为介质的吸附研究 中认为四环素类抗生素在蒙脱石上的吸附明显受 pH 值的影响与其带有电荷或具电子耦合性的两性分子 有关。四环素分子上的阳离子基团可以通过阳离子交 换的方式和蒙脱石表面的负电荷结合而产生吸附作 用。四环素和土霉素吸附量随 pH 值的升高而降低, 表明其吸附机理以阳离子交换为主。在阳离子存在的 情况下,价态越高影响越大,Ca<sup>2+</sup>对蒙脱石吸附四环素 和土霉素的影响比 Na+大[9,15-16]。

四环素在土壤中的吸附是比较复杂的,但从趋势 来看,在粘土矿和土壤中的吸附行为都呈现"快—慢" 的两段吸附模式和"多—少"的吸附量变化,说明有机 质和金属元素的存在虽然会在一定程度上影响和改 变吸附行为,但这两大主要特征都会在吸附行为中体 现出来<sup>[17]</sup>。这些吸附理论注重了吸附介质和吸附环境 对吸附的影响,但没有揭示四环素分子在吸附中的变 化,笔者通过傅里叶红外光谱分析仪对四环素分子的 变化进行了检测和分析,发现可能是这些主要基团的 变化主导了四环素在粘土矿中的吸附行为。

#### 2.4 四环素主要官能团在吸附中的变化及分析

如图 4 所示,四环素吸附 24 h 后达到平衡,羟基 和羰基发生较明显变化。波长范围在 3 350±10 cm<sup>-1</sup> 处是-OH 的伸缩振动峰,在发生吸附前,四环素在3 342 cm<sup>-1</sup> 处出现-OH 的特征吸收峰,吸附后吸收峰向高 频方向移动,吸收峰变得宽而钝,经标准图谱比对,这 是由于氢键的影响而导致的,说明四环素在吸附过程 中形成了氢键;羰基(C=O)伸缩振动峰一般出现在 1 700±10 cm<sup>-1</sup> 处,吸附 24 h 后,吸收峰向低频移动, 说明羰基在吸附过程中发生了共轭效应,可能由于



氢键的出现产生诱导效应,使电子云密度向氢键方向 偏移,C=O的伸缩振动减弱<sup>[18-20]</sup>。如图5所示,在蒙脱 石吸附四环素的过程中也出现了类似的变化。快速 吸附期的特点是四环素的羟基基团与水形成多个 氢键,而且不易解析;慢速吸附期主要是由四环素的 羰基发生改变引起的吸附,这种吸附在外界作用力 减弱的情况下容易恢复,因而较易发生解析<sup>[21-22]</sup>。

吸附1h后的红外图谱显示氢键的吸收峰形成 后基本维持稳定,1700 cm<sup>-1</sup>处的羰基(C=O)伸缩振 动峰向低频处移动,但在3h和12h的吸收峰变化不 大;吸附24h后达到饱和,吸收峰和吸附量的变化不 大,此时发生的吸附主要与其他特征官能团相关,而 且吸附能力不强。24h解析后,80%的四环素不发生 解析,表明氢键的形成是稳定的,不加大能量输入破 坏氢键,四环素很难从粘土矿中解析出来<sup>[23-25]</sup>。





这一发现表明四环素类抗生素的吸附特性与苯 环上-OH和C=O相关。低pH值时,-OH容易形成 氢键,吸附速度快而且吸附量大,高价态金属离子的 出现与H\*发生竞争,影响了氢键的形成,因此吸附量 降低,这与前述研究<sup>[8-9, 13, 15-16]</sup>的吸附位点理论和阳离 子交换理论的结果相吻合,且从分子变化清晰揭示了 吸附过程中四环素主要官能团发生的变化。吸附行为 中吸附剂与吸附介质的结构是影响吸附行为的关键 因素,但对两者相互作用的分子水平研究不多,如果 能在量子化学的基础上计算出氢键形成与破坏所需 能量和电子云变化,则有利于建立精准的吸附模型, 对解释四环素类抗生素中其他取代基团对氢键形成 的影响方向和效率有较好预测作用<sup>[26-27]</sup>。

# 2.5 不同起始 pH 值下在蒙脱石中的四环素类抗生素 吸附量变化

随着 pH 值的升高,四环素类抗生素吸附量均呈现下降趋势(表 3),在 pH 值为 7 时呈现转折点,表明酸性条件有利于四环素类抗生素的吸附,结合-OH 在吸附中的作用,我们可以进一步推测。四环素在等电点为 3.3 时表现出的离子形态有利于氢键的形成,因而吸附量最大,而在 pH 值为 7 时出现新的等电点(pH7.7),离子形态发生变化,吸附量略微增大但小于pH 值为 3~5,表明此时的离子形态也能形成氢键但数目不多<sup>[28-29]</sup>。在同一 pH 值下,土霉素的吸附量最大,金霉素的吸附量最小,表明四环素类抗生素的结构对吸附的影响大,土霉素的结构最有利于吸附进行,吸附能力:土霉素>四环素>金霉素。

从不同起始 pH 值时吸附量的变化特点,可以 推测金霉素、土霉素与四环素在吸附过程中具有类似 的吸附行为和基团变化,而且随羟基基团的增加, 吸附增强加快。自然界存在的土壤含有多种有机质、 阴阳离子等影响氢键形成的因素,可以进行进一步 研究,逐步将结论应用于抗生素在土壤的吸附机理研 究中<sup>[30-31]</sup>。

## 3 结论

(1)四环素在两种粘土矿中的吸附可分为3个阶

段,1~12h为快速吸附期,发生80%左右的吸附;12~ 24h为慢速吸附期,发生10%左右的吸附;24h以后 为饱和期,仍有5%左右的吸附发生。

(2)根据傅里叶红外光谱分析发现,快速吸附期时,四环素的羟基基团与水形成多个氢键,吸收峰向高频方向移动,吸收峰变得宽而钝,发生的吸附而且不易解析;慢速吸附期主要是四环素的羰基引起的吸附,此时吸收峰向低频移动,这种吸附在外界作用力减弱的情况下容易恢复,因而较易发生解析。

#### 参考文献:

- [1] 李兆君,齐瑞环,龙 健,等.土壤粒度对土霉素在黑土和红壤上吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2357-2362.
  LI Zhao-jun, QI Rui-huan, LONG Jian, et al. Influence of particle size on the adsorption of oxytetracycline on black soil and red soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(12):2357-2362. (in Chinese)
- [2] Soren Thiele–Bruhn. Pharmceutical antibiotic compounds in soils: A review[J]. Journal of Plant Nutrition Soil Science, 2003, 166:145–167.
- [3] 刘雨霞,鲍艳宇. 土壤中四环素类抗生素污染研究进展[J]. 环境污染与防治,2011,33(8):81-91.
  LIU Yu-xia. BAO Yan-yu. A review on pollution situation of tetracycline antibiotics in soil environment[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(8):81-91. (in Chinese)
- [4] Flemming Ingerslev, Lars Toräng, Marie Louise Loke, et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(4): 865–872.
- [5] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(17): 3397–3406.
- [6] 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.
- [7] Elena Martinez-Carballo, Carmen Gonzalez-Barreiro, Sigrid Scharf. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148:570–579.
- [8] Gerlinde D R, Robn J. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons controlling processes and comparison of testing methods [J]. Waste Management Research, 2009, 29(1):136–142.
- [9] 邹 星, 吴小莲, 莫测辉, 等. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附平 衡及动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3):524-528.
   ZOU Xing, WU Xiao-lian, MO Ce-hui, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of adsorbing tetracycline antibiotics on Montmorillonite[J].

表 3 不同起始 pH 值下四环素类抗生	:素吸附量(mg·L <sup>-1</sup> )
----------------------	----------------------------

Table 3	Adsorption	content of	of TC under	different	initial	$pH(mg \cdot L^{-1})$
---------	------------	------------	-------------	-----------	---------	-----------------------

pH 值	3	4	5	6	7	8
金霉素	1 566.84	1 490.53	1 366.42	1 226.59	1 114.9	1 217.71
四环素	1 692.19	1 624.68	1 503.06	1 349.25	1 237.54	1 339.48
土霉素	1 974.22	1 863.16	1 708.03	1 520.97	1 371.33	1 509.96

Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(3): 524–528. (in Chinese)

[10] 武庭瑄,周 敏,万建新,等.膨润土和高岭土对四环素吸附的影响[J].农业环境科学学报,2009,28(5):914-918.

WU Ting-xuan, ZHOU Min, WAN Jian-xin, et al. Influence of Montmorillonite and Kaolin on tetracycline adsorption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5):914–918. (in Chinese)

- [11] Gong Wenwen, Liu Xinhui, He Hui, et al. Quantitatively modeling soilwater distribution coefficients of three antibiotics using soil physicochemical properties[J]. *Chemosphere*, 2012, 102:1–7.
- [12] Shao Lina, Ren Zongming, Zhang Gaosheng, et al. Facile synthesis, characterization of a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135:16–24.
- [13] Kang Hyun-Joong, Lim Mi-Young, Kwon Jung-Hwan. Effects of adsorption onto silica sand particles on the hydrolysis of tetracycline antibiotics[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14:1853–1859.
- [14] 齐会勉, 吕 亮, 乔显亮. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展 [J]. 土壤, 2009, 41(5): 703-708.
  QI Hui-mian, LV Liang, QIAO Xian-liang. Progress in sorption of antibiotics to soils[J]. *Soils*, 41(5): 703-708. (in Chinese)
- [15] 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. (in Chinese)
- [16] Chang Po-Hsiang, Li Zhao-hui, Jiang Wei-the, et al. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1):27–36.
- [17] ZHANG Chen, JIA Le, WANG Sheng-hui, et al. Biodegredation of beta-cypermethrin by two *Serratia* spp. with different cell surface hydrophobicity[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3423–3429.
- [18] Sun Huiyu, Shi Xin, Mao Jing-dong, et al. Tetracycline sorption to coal and soil humic acids: An examination of humic structural heterogeneity [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(9):1934–1942.
- [19] Zhang Lun-liang, Zhu Dong-qiang, Wang He, et al. Humic acid-mediated transport of tetracycline and pyrene in saturated porous media[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(3): 534–541.
- [20] Zhao Yanping, Gu Xueyuan, Gao Shixiang. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects[J]. Geoder-

ma, 2012, 183-184:12-18.

- [21] Gerlinde D R, Robn J. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons controlling processes and comparison of testing methods [J]. Waste Management Research, 2009, 29(1):136–142.
- [22] Avisar Dror, Primor Orna, Gozlan Igal, et al. Sorption of sulfonamides and tetracyclines to Montmorillonite clay[J]. Water, Air& Soil Pollution, 2010, 29(1-4): 439-450.
- [23] Fang Jong-Yi, Hsu Yu-rong. Molecular identification and antibiotic control of endophytic bacterial contaminants from micro propagated Aglaonema cultures[J]. *Plant Cell Tiss Organ Cult*, 2012, 110:53–62.
- [24] Zhao Yan-ping, Geng Jin-ju, Gao Shi-xiang, et al. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361: 247– 251.
- [25] Chen Wan-Ru, Huang Ching-Hua. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide[J]. *Chemosphere*, 2010, 79:779–785.
- [26] Zhang Zhe-yun, Sun Ke, Gao Bo,et al.Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu( II )[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190 :856–862.
- [27] Wan Ying, Bao Yan-yu, Zhou Qi-xing. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil[J]. *Chemo-sphere*, 2010, 80: 807–812.
- [28] Wang Yu-jun, Jia De-an, Sun Rui-juan, et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and Copper(II) on Montmorillonite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3254–3259.
- [29] Wang Yu-jun, Sun Rui-juan, Xiao An-yun. Phosphate affects the adsorption of tetracycline on two soils with different characteristics [J]. *Geoderma*, 2010, 156:237–242.
- [30] Kong Wei-dong, Li Chun-ge, Jenna M Dolhi, et al. Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical chemical properties[J]. *Chemosphere*, 2012, 87:542–548.
- [31] 彭凤姣, 应光国, 周丽君, 等. 氧四环素在典型土壤中的吸附/解吸 行为及其吸附态生物有效性研究[J]. 地球化学, 2015, 44(1):71-78. PENG Feng-jiao, YING Guang-guo, ZHOU Li-jun, et al. Adsorption and desorption of oxytetracycline on typical soils and soil-adsorbed oxytetracycline's bioavailability[J]. *Geochemical*, 2015, 44(1): 71-78. (in Chinese)