

汤贝贝, 张振华, 卢 信, 等. 养殖废水中抗生素的植物修复研究进展[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(1): 224-232.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2017.01.036

养殖废水中抗生素的植物修复研究进展

汤贝贝^{1,2,3}, 张振华^{2,3}, 卢 信^{2,3}, 唐婉莹¹, 严少华^{2,3}, 罗 佳^{2,3}, 刘丽珠^{2,3}, 范如芹^{2,3}

(1.南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210014; 2.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014; 3.省部共建国家重点实验室培养基地——江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏 南京 210014)

摘要: 养殖废水中抗生素是一类新型的有机污染物, 其中以四环素类抗生素最为典型。这种污染物正对人类健康和水生生态系统安全产生持久的、潜在的威胁。本文主要介绍了养殖废水中抗生素的污染现状、危害及修复方法, 着重综述了植物修复技术在水体抗生素污染去除中的作用、影响因素及机理等方面的研究进展。并对今后有关养殖废水中抗生素的植物修复研究进行了展望。

关键词: 养殖废水; 抗生素; 植物修复

中图分类号: X713.031

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2017)01-0224-09

Advances in Phytoremediation of antibiotics in breeding wastewater

TANG Bei-bei^{1,2,3}, ZHANG Zhen-hua^{2,3}, LU Xin^{2,3}, TANG Wan-ying¹, YAN Shao-hua^{2,3}, LUO Jia^{2,3}, LIU Li-zhu^{2,3}, FAN Ru-qin^{2,3}

(1. *Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China*; 2. *Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China*; 3. *State Key Laboratory Breeding Base which Constructed by Provincial Ministry—Key Laboratory of Food Quality and Safety, Nanjing 210014, China*)

Abstract: Antibiotics are emerging pollutants in breeding wastewater, and the veterinary antibiotics-tetracyclines are the most typical species. The threats to human health and security of aquatic ecological system caused by the pollutants were persistent and potential. The residue levels in breeding wastewater, the polluted status, toxicity and remediation technology of antibiotics were introduced in this review. Especially, the removal efficiencies of antibiotics and their removal mechanisms by macrophyte phytoremediation were mainly discussed. Finally, a prospect is proposed in the field of antibiotics phytoremediation in the future study.

Key words: breeding wastewater; antibiotics; phytoremediation

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(31500436); 江苏省科技支撑计划项目(BE2013436); 江苏省留学人员科技资助项目(苏人社 2014-323)

作者简介: 汤贝贝(1992-), 女, 江苏泰州人, 硕士研究生, 研究方向为化学工程。(E-mail) 540695639@qq.com。张振华为共同第一作者。

通讯作者: 卢 信, (Tel) 025-84390581; (E-mail) lxdeng@126.com

随着经济的快速发展, 我国产业结构在不断调整, 畜禽养殖业正日益向着集约化、规模化方向发展。然而大量牲畜在狭小的空间聚集, 易使传染性疾病在动物群体中快速传播。为了预防和治疗细菌性疾病以及促进动物生长, 抗生素被广泛用于畜禽养殖、水产养殖等农业生产活动中。然而, 大部分抗生素难以被动物吸收, 75%的抗生素以母体化合物形式通过粪便或尿液的形式被直接排出^[1-2]。抗生

素作为环境中一种新型的污染物,已逐渐在各大型规模化养殖场周边的水体环境中被不同程度地检测出来,其对环境的污染及危害开始受到国内外学者的广泛关注^[3-4]。目前,国内外关于水环境中抗生素污染的研究,主要集中于抗生素污染的分析检测技术^[5-7]、水环境介质中的残留^[8-10],及其在不同粘土矿物、人工湿地介质中的吸附、迁移、转化与降解特征等方面^[11-14],但是关于水生植物修复抗生素的研究鲜有报道^[15]。本文主要针对养殖废水中抗生素的污染现状,分析比较了常规废水处理方法及植物修复技术对抗生素的去除效果,着重综述了植物修复技术在水体抗生素污染去除中的作用及其机理研究进展,为集约化养殖背景下水环境中的抗生素污染特征、修复技术及其机理探索研究提供思路与借鉴。

1 国内外养殖废水中抗生素的污染现状

自1929年青霉素被发现并投入临床使用以来,已有百余种抗生素被开发利用。据报道,全世界每年生产的抗生素类药物中约有70%用于畜牧业。据不完全统计,欧盟国家每年消费抗生素约5 000 t,其中用于畜牧业的抗生素药物-四环素类(TCs)占一半^[15-16]。美国每年生产的抗生素中用作动物饲料添加剂和抗菌剂的产量约为 1.12×10^4 t,约占年均产量的70%^[17]。近年来,抗生素污染诱发的细菌耐药性问题逐渐引起了人们对抗生素污染的关注,为了减轻抗生素带来的环境污染和降低健康风险,部分人畜共用的抗生素作为动物生长促进剂已在欧盟和美国禁止应用。中国是世界上最大的畜禽生产国,也是世界上最大的抗生素生产、消费国。中国抗生素年均产量约为 2.1×10^5 t,畜牧养殖业用抗生素约占46%^[18],其中四环素类抗生素在畜禽养殖业和临床使用量最大^[19]。抗生素在动物体内代谢率低,难以被完全吸收,大约40%~90%以母体或其代谢产物通过尿液和粪便的形式排出而进入养殖场周边土壤,或经过地表径流的冲刷、渗滤以及非饱和水带的迁移到达沟渠、溪流、河流、地下水和地表水中,给土壤、水环境及生态系统中生物带来不利影响^[20]。

调查发现,在美国、德国、中国等世界各地环境水体中均已检测到抗生素药物的存在。美国的USGS(The U.S. GEOLOGICAL SURVEY TOXIC)抽样调查

了139条河流中药物、激素含量情况,结果发现四环素类、磺胺类、泰乐菌素类、大环酯类等21种抗生素残留,浓度为 $0.06 \sim 0.69 \mu\text{g/L}$ ^[21]。Hirsch等^[22]在德国某污水处理厂检测到四环素、克拉霉素、磺胺甲噁唑等18种抗生素残留,其中四环素的浓度为20 ng/L。魏瑞成等^[23]调查了江苏省35个养殖场排水口及周边水体中抗生素的污染情况,发现水体中金霉素、四环素、土霉素和强力霉素等4种四环素类抗生素污染最为严重,四环素的检出率达到60.4%。那广水等^[24]采集了中国北部沿海地区的污水,检测到三大类抗生素,包括四环素类、磺胺类和氯霉素类抗生素,其中四环素类抗生素浓度为 $2.11 \sim 9.23 \text{ ng/L}$ 。

为了促进动物生长,增加动物产量,提高经济效益,抗生素的使用量持续上升。然而,目前大多数养殖场的废水处理技术对相当一部分抗生素均未达到完全去除的效果^[10]。虽然许多抗生素半衰期不长,但由于养殖业中大量使用使其在环境中持久普遍存在,不少研究发现,在河流、沉积物和土壤中均可检测到抗生素残留。由于抗生素残留而导致的耐药致病细菌的诱发和传播,对整个生态环境产生了潜在的危害。

2 水体中抗生素污染的危害

2.1 对水生生物的危害

为了抑制细菌滋长,抗生素被广泛用于水产养殖业,加上畜禽养殖废水的不达标排放,因此水环境中的生物难以避免受到抗生素残留的影响。

大多数抗生素都是抗微生物药物,能够直接杀死或抑制水体中微生物的生长,破坏环境微生物群落的组成,进而扰乱水体环境固有的生态平衡。Weber等^[25]研究了含有抗生素处理过的人工湿地中微生物群落组成及生理活性,发现环丙沙星可在5周内对微生物多样性及活性产生明显的抑制作用。

目前,关于抗生素对水生动物的危害研究主要集中在急性毒性研究方面。章强^[26]研究了四环素的水生毒理效应,发现四环素($2 \sim 20\,000 \mu\text{g/L}$)对斑马鱼胚胎的生理发育有明显的抑制作用,主要表现为孵化延迟、体长变短、鱼鳔缺失等症状。Sanderson等^[27]研究了226种抗生素对藻类及鱼类的生态危害性,结果发现,80%的抗生素对藻类都有毒害,50%以上的抗生素对鱼类有毒。王慧珠等^[28]研究了四环素和金霉素对大型溞、斑马鱼和鲫鱼3种水生生物的急性毒性,

急性毒性试验发现抗生素对受试生物的半致死浓度为 30.0~617.2 mg/L,其中四环素对 3 种水生生物均属低毒,金霉素对大型溞属低毒,对于斑马鱼和鲫鱼则属中毒。此外,还有研究结果表明,水体中残留的抗生素进入水生动物的血液循环后,慢慢被体内器官吸收、蓄积和富集,不仅会杀灭病原菌,而且会抑制有益菌的生长,从而导致生物体消化功能紊乱,使得消化道产生疾病,甚至通过食物链对人类健康构成一定危害^[29]。可见,除了高浓度抗生素污染对水生动物产生的急性毒性之外,长期的低剂量的抗生素残留也会对水生生物产生一定影响,并通过食物链的传递作用,对整个生态环境构成潜在危害。

水体中的抗生素也能被植物吸收和积累,并与植物体内的某些组分相互作用对植物体的新陈代谢功能产生影响。研究发现,四环素不仅可以通过抑制铜绿微囊藻和绿藻蛋白质的合成^[30-31],还可以通过抑制叶绿体中酶的活性,从而抑制植物的生长,并且对其根系产生较大毒性^[32-33]。吴丽爽等^[34]研究了氯霉素、卡那霉素、潮霉素和壮观霉素 4 种抗生素在不同浓度下对水生植物小对叶外植体分化的影响,结果发现一定浓度的抗生素对小对叶离体叶片的分化具有抑制作用。

2.2 抗生素抗性基因在水环境中的产生及传播扩散

目前,大量研究结果表明抗生素的使用与其抗性基因之间存在相关性^[35-37]。频繁使用抗生素,不仅导致忍耐性的抗性菌株产生,而且还会使得杀死细菌的抗生素有效剂量不断增加。研究结果表明抗生素抗性基因主要来源于养殖业畜禽粪便及周边废水污染,随着水体的径流、迁移,抗性质粒很有可能进入食物链,最终使得抗生素污染全球化。抗生素抗性基因除了可以在代与代之间相传,还可以在不同细菌间相传^[38-39]。“超级细菌”很大程度是由于抗菌药物的滥用产生的。此外,多种抗生素共存时,可能导致交叉耐药性菌株的产生,会对人类健康造成潜在的威胁,后果难以估量。

2.3 对人类健康的影响

目前,国内的污水处理厂的处理工艺还没有达到完全去除抗生素的水平,并且现有的消毒技术对如何去除抗生素的研究还较少,抗生素及其衍生物可能通过饮用水对人体健康造成威胁。抗生素对人体健康的危害主要表现为:(1)毒性损伤。一般情况下,食品中抗生素残留不会导致人类急性中毒,但是长期使用

含有某种药物的食品后,该药物会在体内富集,最终引发毒性损伤。不同的抗生素会对人体的不同部位产生不同程度的伤害。例如四环素类可抑制幼儿牙发育和骨骼生长;链霉素、庆大霉素等氨基糖苷类抗生素会损坏耳朵毛细胞,导致听力下降;(2)变态反应或过敏反应。养殖产业中经常使用的四环素类、喹诺酮类和磺胺类抗生素是易引起特异性体质的人发生变态反应,轻者表现为有瘙痒的荨麻疹、恶心呕吐、腹痛腹泻,最为严重的会过敏性休克、甚至死亡。(3)三致作用,即致癌、致畸、致突变作用^[40]。总之,水体中抗生素污染,不仅会使水生动植物生长受影响,水产品质量下降,而且水生动植物生活在被多种抗生素污染的环境中会产生多种耐药性,其中食源性病原菌可能通过食物传递给人类。此外,持续的抗生素污染还会使得水生生态系统中微生物群落结构发生变化,并最终打破整个水生生态系统原有的平衡,对人类乃至整个生物圈所产生的潜在危害是无法估计的。

3 废水中抗生素污染的常见处理方法

3.1 常规处理技术

目前,大多数养殖厂还没有专门针对抗生素去除的设施,污水处理厂的常规混凝-沉淀-石英砂过滤-消毒水处理工艺对抗生素的去除效果不太明显,经处理后仍有抗生素残留。混凝工艺去除四环素类抗生素(TCs)的效果相比于活性炭吸附工艺较差,研究发现浓度为 10~60 mg/L 的聚合氯化铝对河水本底初始浓度 100 mg/L 的四环素类抗生素具有 19%~66% 的去除率,而煤质活性炭对初始浓度 10 mg/L 四环素类抗生素的去除率高于 68%^[41-42]。Ye 等^[43]发现水库原水经氯消毒工艺处理后,仍有 6 种大环内酯类和氟喹诺酮类抗生物质被检出。

3.2 化学氧化法

化学氧化是指通过氧化剂本身与抗生素反应或产生羟基自由基等强氧化剂将有机物转化降解,化学氧化法几乎可以降解包括抗生素在内的绝大多数有机污染物。常用的氧化剂主要有 O_3 、 $KMnO_4$ 、 ClO_2 、 H_2O_2 等。此外基于 O_3 的高级氧化技术,如: H_2O_2/O_3 、 UV/O_3 、Fenton 系统等^[44],都能有效促进 O_3 在水中的吸收,产生大量的羟基自由基,提高氧化效果,减少 O_3 的使用剂量^[45]。Wang 等^[46]发现 ClO_2 通过破坏四环素的环链结构降解四环素。Zhang 等^[47]采用 D. magna 的 48 h 固定法,考察了 O_3 对四环素类抗生素

的降解效果并对其产物进行了评估,结果发现, O_3 能够降解四环素类抗生素,但是经氧化处理的水体,处理后 25 min 时生物毒性仍为 90%,直至 90 min 后毒性才基本消失。

化学氧化法处理高浓度四环素类抗生素时,去除效果较高;而处理低浓度四环素类抗生素时,效果甚微。此外,化学氧化法因为化学试剂成本较高及氧化后产物的危害毒性不能明确,因此使用受到限制。

3.3 吸附去除法

吸附法是指利用表面积较大的多孔型固体材料吸附废水中的污染物,回收或去除污染物,从而使废水得到净化的方法。常用的吸附介质有活性炭、活性污泥、硅藻土、腐殖酸类、吸附树脂等。MIEX(一种阴离子交换树脂)对于水体中金霉素、土霉素、四环素的去除率均高于 75%^[45,48]。吸附法虽然工艺简单易行,无副产物,但是目前有关吸附材料的回收以及脱附再利用的技术还未成熟,导致成本较高。

3.4 膜处理法

膜处理法是指在一定压力下,使原液流过膜,将原液中的污染物隔离,从而达到净化的效果。Kosutic 等^[49]利用纳滤膜和反渗透膜,模拟去除药制造厂污水中的四环素,结果发现上述膜对四环素的截留率接近 100%。虽然膜处理法能够较好的去除四环素类抗生素,但是膜技术并未破坏抗生素的结构,导致抗生素可能重新回到环境中,此外,膜长期使用后,易堵塞,使得运行成本升高,所以膜处理法未能受到较好的推广。

4 水生植物修复技术

水生植物修复技术是指利用水生植物对水环境和沉积物中的污染物进行牵制、隔离、去除、修饰或分解,是植物修复的一部分。

相比于其他的水处理方法,水生植物修复技术具有不可比拟的优势:(1)成本低,可以在大面积污染水域中使用,这是水生植物修复技术最显著的优点;(2)植物修复主要依靠修复植物的新陈代谢活动来治理水体污染,技术操作比较简单;(3)植物修复是可靠的、环境相对安全的技术,不会造成二次污染;(4)可改善和美化生态环境,有利于实现生态系统的自然平衡,符合生态文明理念,易于被社会接受^[50]。

4.1 水生植物对抗生素污染水体的修复作用

目前,关于水生植物修复抗生素污染的研究还比

较少。Forni 等^[51]考察了磺胺类抗生素污染水体的植物修复效果,发现在 5 周后,蕨类植物满江红对浓度为 50 mg/L 和 450 mg/L 的磺胺间二甲氧嘧啶的去除率分别为 55.7% 和 86.3%。崔馨等^[52]采用水培法研究了生菜对土霉素的吸收效果,也发现随着营养液中土霉素浓度的升高,生菜对土霉素的吸收量增大。Hijosa-Valsero 等^[53]研究了人工湿地污水处理系统对污水中强力霉素、甲氧苄啶、磺胺甲恶唑等抗生素的去除效率,发现不同种类的植物、水体流速及设计特征均对抗生素去除率有一定影响,且经处理后,各抗生素的去除率都在 60% 以上。Lu 等^[15]研究了凤眼莲对水体中四环素的去除效果,结果发现凤眼莲根系与水体接触 12 h 后,四环素浓度迅速降低,去除率高达 70%,随着时间推移,其去除速率逐渐降低;同时还发现,四环素被植物吸收后,主要富集于植物根系中,极少转移到植株地上部,由此推测凤眼莲根系是四环素蓄积的主要器官。以上研究结果表明水生植物对介质中不同浓度不同种类抗生素的去除效率存在差异,根系在污染修复过程中起着重要作用。

4.2 水生植物修复抗生素的机理

植物直接吸收、积累和转移污染物是植物修复的重要机制^[54-56]。根系表面细胞壁是污染物进入植物的第一道屏障,细胞壁中的果胶质成分如多聚糖醛酸和纤维素分子中的羧基、醛基等都为污染物提供了大量的交换位点^[57]。植物在修复水体抗生素污染时,溶液中抗生素污染物首先被植物根系吸附。水生植物根系吸附的抗生素一部分在根系分泌物、酶以及根际微生物等各方面因素作用下发生降解;另一部分在植物蒸腾拉力的带动下由根表向植物体内转移,最终在植物细胞酶或酶辅助因子的作用下被降解或者破坏^[58]。目前相关机制研究还比较缺乏。因此弄清根系对抗生素的吸附特征,抗生素被植物根部吸收和进入植物体内的转移规律,以及根系分泌物和植物酶对抗生素降解、转化的影响,对于认识水生植物去除抗生素的机理,为水生植物修复实践中采取合理的干预措施以实现修复效率的最大化,具有重要的理论及实践意义。

4.2.1 根部吸附作用 吸附是抗生素在环境中迁移和转化的重要过程,根据吸附剂表面与被吸附物之间作用力的大小,吸附分为物理吸附和化学吸附。抗生素通过范德华力、色散力、诱导力和氢键等分子间作用力与水生植物根系表面吸附位点相吸附^[59-60],或者

抗生素的分子功能基团如羧基、羰基、氨基、羟基等与植物根系发生化学反应形成络合物或螯合物,被吸持在根部。吸附反映了抗生素与水体固体物质的相互作用,并可用于评估抗生素对环境的影响程度^[61]。吸附能力强的抗生素,容易在植物根部蓄积。而吸附能力较弱的抗生素,不与固相物质结合,很容易被淋洗,进入水环境,从而影响水环境中的生物。

生物吸附过程可看作被动积累过程,可能包括离子交换、配位、络合、螯合、吸附和微相沉淀等。由于通常情况下的生物吸附过程都包括几种因素的共同作用,所以通常很难揭示一个恒定的机理^[62-63]。

4.2.2 植物根系的吸收及其向地上部的转移作用

亲脂性有机物比亲水性有机物更容易保留在植物根表面的脂质成分中。进入根组织内的物质从植物根部向其他部位运输,要通过木质部。根组织内物质进入木质部首先要穿透一系列的膜,这种穿透能力决定于物质在水中的溶解度和在脂质成分中的溶解度^[64],亲脂性物质的这种穿透能力较弱,易保留在脂质膜上,并且这种保留作用随着物质亲脂性的增强而增强^[65]。研究发现, $1.0 < \lg K_{ow} < 3.5$ 的有机物较易被植物吸收,并在体内迁移, $\lg K_{ow} > 3.5$ 的有机物会被植物根表面强烈吸附,因而难以向上迁移; $\lg K_{ow} < 1.0$ 的亲水性有机物难以被植物根部吸收或较难以主动运输的形式进入细胞膜^[66-67]。

荣婧^[67]研究发现磺胺嘧啶较容易进入风车草根组织内,并且可以由根部通过茎向上运输,在叶内形成累积,主要是因为磺胺嘧啶 $\lg K_{ow}$ 值为 1.36^[68],属于脂溶性中等偏低的抗生素药物。同时发现凤眼莲去除磺胺嘧啶的主要方式也是通过根部吸收磺胺嘧啶,并由根部经茎运输到叶,在叶组织内转化为代谢产物被植物利用或由叶片挥发到空气中。

4.2.3 根系分泌物、微生物的降解 根部不仅可以吸附和转移抗生素,达到去除水体中抗生素污染的效果。还可以在植物生长过程中分泌出大量的有机酸和氨基酸等有机物^[69],在体外将抗生素降解为毒性较小甚至无害的小分子物质。植物也可以和微生物相互作用,植物根系分泌物为微生物提供营养和能源,使得微生物得以在根部繁殖。同时由于根系表皮细胞会新陈代谢,死亡后会在微生物的作用下分解为腐殖质(胡敏酸、富里酸和胡敏素)等。腐殖质通过氧化还原作用将抗生素氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,并产生羟基自由基,羟基自由基又能氧化抗生素^[70]。此外

根系分泌物和腐殖质中有一系列官能团,如羟基、羧基等,这些官能团对部分化合物的吸附能力极强,进一步增强了对抗生素的去除率^[71]。美国学者考察了水浮莲去除水中土霉素的效果及机理,结果发现水浮莲通过根部分泌的活性氧化物可以有效去除废水中的土霉素^[72]。

总之,植物根际环境是一个极其复杂的微环境,抗生素被植物根系吸附之后经过各种复杂的过程最终使污染水体得到修复净化^[73]。

4.3 影响水生植物修复抗生素污染水体的主要因素

4.3.1 抗生素的理化性质 理化性质主要包括化合物的分子量、溶解度、蒸汽压和辛醇-水分配系数(K_{ow})。辛醇-水分配系数是化合物亲水性的量度, $\lg K_{ow}$ 越小,化合物的亲水性越大(疏水性越小),极性越大;反之, $\lg K_{ow}$ 越大,亲水性越小,极性越小^[74]。不透水的软木质组织带是污染物进入植物根系内表皮的第一道屏障,之后才能继续通过木质部向上迁移。污染物的 $\lg K_{ow}$ 越小,其穿透软木质组织带进入内表皮的能力越小,但进入内表皮随蒸腾流向上迁移的能力就越强^[75]。当 $1.0 \leq \lg K_{ow} \leq 3.5$ 时,污染物易被植物根系吸收,并在植物体内迁移。有研究结果表明污染物可通过木质化作用转化成无毒性的中间物存储在植物细胞中,或代谢、矿化为 CO_2 和 H_2O ,直接挥发掉^[76-77]。此外,化合物的分子量和化学结构也会影响植物修复效率。一般情况下,分子量小于 500 的化合物易被植物根部吸收,而分子量较大、极性较弱的化合物会被根部强烈吸附而难以被植物吸收和迁移。分子结构不同,抗生素对植物的生理毒性也不同,从而导致植物对其的修复效果也不同^[78]。

4.3.2 水生植物的特性 植物去除抗生素的能力不仅受污染物理化性质的影响,还受到植物本身特性如植物根部的组成成分、植物根部分泌酶的种类以及植物蒸腾作用强度的影响。植物根部脂质成分越多,根部对污染物的吸附作用越强。植物被动吸附污染物的动力主要来源于植物蒸腾作用形成的位梯度,植物种类不同,其蒸腾作用强度不同,对污染物吸附迁移的能力也就不同^[79]。陈小洁等采用水培法比较了凤眼莲和大漂对水体中 4 种抗生素的去除效果,结果发现,当抗生素浓度在 $10 \sim 50 \mu\text{g/ml}$ 时,凤眼莲去除水中盐酸金霉素和盐酸土霉素的效果均优于大漂^[80]。因此选择高效修复的植物是很重要的。

4.3.3 环境条件 环境的温度、光照度、pH 值均对水

生植物去除抗生素的效率有影响^[81]。温度是决定水生植物去除抗生素效率的重要参数之一。前期研究发现,温度与植物根部微生物的活性、水分挥发、光降解有很大关系^[82-83]。Jiang 等^[84]研究发现黄浦江中,夏季抗生素浓度较冬季明显降低,一方面是因为夏季河水流量大,使得抗生素被稀释,另外是因为高温条件下微生物活性较强,提高了抗生素的生物降解速率。此外夏、秋季节,许多喜温水生植物生长旺盛,净化效率较高。

光降解是水环境中抗生素污染重要的去除方式。抗生素可能通过自身吸收太阳光,或者在腐殖质、水生植物等的催化作用下发生光降解。García-Rodríguez 等^[85]研究发现水中的四环素可通过光降解去除,磺胺类抗生素可通过生物降解或间接光降解去除。Verma 等^[86]研究了四环素在经灭菌处理的河水中降解情况,发现在光照条件下,四环素的半衰期为 2 d,在黑暗的条件下其半衰期为 18 d。Jiang 等^[87]研究了四种头孢菌素在经灭菌处理的地表水降解情况,发现在黑暗条件下,头孢菌素的半衰期为 2.7~18.7 d,在光照条件下,其半衰期显著下降为 2.2~5.0 d。

溶液 pH 值不仅会改变植物根部表面吸附位点的化学结构^[88-89],而且会改变抗生素在溶液中的化学结构和性质^[90-91],进而对植物吸附抗生素产生一定影响。以四环素为例,四环素具有 3 个不同的酸解常数,其 pKa 值分别为 3.3、7.7 和 9.7。因此,当溶液 pH 值变化时,四环素会随之发生质子化或去质子化反应,在不同溶液中呈现出不同价态的离子属性,从而影响其在污水处理过程中与活性微生物之间的相互作用,进而影响其去除机制^[92]。

4.3.4 离子强度和多元价态金属离子 Na^+ 、 K^+ 等一价金属离子通过与阳离子态/0 价态的抗生素竞争吸附位而对吸附产生影响。

当离子强度增大时,四环素在腐殖酸中的吸附量明显下降,克拉霉素的腐殖酸/水分配系数也表现出下降趋势^[93-95]。

多元价态金属离子(如: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+})是影响部分抗生素吸附行为的重要因素^[96-97]。低 pH 时,它们会同阳离子态或 0 价态的抗生素竞争吸附位^[98],从而抑制吸附;高 pH 时,它们可以起到架桥的作用,通过共价键连接抗生素带负电部分与固体表面的负吸附位,形成抗生素-金属离子-吸附介质三相络合物,进而促进吸附。此外,Lu 等^[15]研究发现,

当养殖废水中 TCs 浓度为 5.0 mg/L 时,Cu 以较低浓度与 TCs 共存使植物对废水中 TCs 的去除和富集能力减弱;相反,Cu 以较高浓度与 TCs 共存则能促进废水中四环素的去除及其在凤眼莲根系的累积。

4.3.5 其他因素 抗生素初始浓度、生物吸附剂剂量和接触时间都会对水生植物去除抗生素的效率产生一定的影响。陈小洁等通过水培实验,研究了凤眼莲对不同浓度梯度的抗生素在不同时间下的去除效果。结果发现 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 处理组,培养 24 h 后去除率为 71.2%,培养 96 h 后水体中检测不到盐酸土霉素;而 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 处理组,培养 24 h 后去除率为 13.2%,培养 96 h 后去除率为 32.4%^[80]。表明,影响抗生素污染水体植物修复效率的因素非常复杂,在实际修复实践中,应综合考虑并调节各方面因素,以达到最佳的修复效果。

5 展望

(1)目前,关于水生植物修复污染水体的研究主要集中在富营养化水体中总氮、总磷和化学需氧量等的去除方面,而对水体中有机污染物的植物修复研究,尤其是新型有机污染物——抗生素的研究则相对较少,相关机理研究更是缺乏。随着水体抗生素污染日益严重和普遍,绿色、高效和廉价的植物修复技术将是未来养殖废水中抗生素去除的重要手段之一,因此迫切需要加强抗生素污染水体的植物修复研究。

(2)在植物修复过程中,水生植物对抗生素的吸收、降解、转移和耐受机制的研究还比较少,尤其是关于修复植物根系对抗生素的吸附、吸收和转移的研究还停留在对现象的描述及相关机理的推测层面,而较少直接涉及机理的研究。因此,加深抗生素在植物根部吸附及转移机理的研究,对于弄清养殖废水中抗生素的植物修复机理具有重要的意义。

(3)绿色生态修复系统是植物和微生物相互影响、共同作用的结果。由于植物根际环境的微域性、动态性和复杂性,目前植物根际的 pH、Eh、根系分泌物、微生物数目和组成对于抗生素的去除、降解作用及其机理还缺乏系统的了解,相关研究还有待于加强。

(4)大多数研究主要在实验室可控条件下进行,研究对象和条件相对单一。而在实际的养殖废水环境中,复合污染是普遍存在的,水体环境条件也复杂得多,会造成实验室条件下水体抗生素污染修复效果

与实际修复实践中修复效果存在较大差异。因此,后续研究应该在模拟实验的基础上,结合大量实际现场修复试验以及野外工程实施的结果,阐明水生植物对抗生素污染的修复效果及其机理,为植物修复实践中采取合理的干预措施以实现修复效率的最大化。

参考文献:

- [1] CHEE-SANFORD J C, MACKIE R I, KOIKE S, et al. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3): 1086-1108.
- [2] LU X, GAO Y, LUO J, et al. Interactive effects of tetracyclines and copper on plant growth and nutrient uptake by *Eichhorniacrassipes* [J]. *Clean - soil, air, water*, 2016, 44(1): 96-104.
- [3] 姜 蕾,陈书怡,杨 蓉,等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 371-374.
- [4] 贺德春,许振成,吴根义,等. 四环素类抗生素的环境行为研究进展[J]. *动物医学进展*, 2011, 32(4): 98-102.
- [5] SZULTKA M, SZELIGA J, JACKOWSKI M, et al. Development of novel molecularly imprinted solid-phase microextraction fibers and their application for the determination of antibiotic drugs in biological samples by SPME-LC/MS n [J]. *Proceedings Biological Sciences*, 2012, 403(3): 785-96.
- [6] JEONG S, RHEE P I. Sensitivity and Selectivity on Aptamer-Based Assay: The Determination of Tetracycline Residue in Bovine Milk [J]. *Scientific World Journal*, 2012(4968): 357-369.
- [7] 贺蕴普,贺德春,王志良,等. 养殖废水中四环素 HPLC 分析方法的研究[J]. *广州化学*, 2011, 36(1): 26-31.
- [8] BAQUERO F, MARTINEZ J L, CANTON R. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2008, 19(3): 260-265.
- [9] 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.
- [10] 王路光,朱晓磊,王靖飞,等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. *工业水处理*, 2009, 29(5): 10-14.
- [11] SONG X, LIU D, ZHANG G, et al. Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151(1): 428-431.
- [12] 李 娟,王沛芳,纪靓靓,等. 抗生素在沉积物中的吸附机制及其影响因素[J]. *四川环境*, 2013, 32(2): 87-95.
- [13] HUSSAIN S A, PRASHER S O, PATEL R M. Removal of ionophoric antibiotics in free water surface constructed wetlands [J]. *Ecological Engineering*, 2012, 41(4): 13-21.
- [14] ZHANG Z, SUN K, GAO B, 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(1-3): 856-862.
- [15] LU X, GAO Y, LUO J, et al. Interaction of veterinary antibiotic tetracyclines and copper on their fates in water and water hyacinth (*Eichhorniacrassipes*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 389-398.
- [16] HIRSCH R, TERNES T, HABERER K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 225 (1/2): 109 - 118.
- [17] 吕 亮,张 静,姜 浩. 土壤中兽用抗生素污染的研究进展[J]. *环境科技*, 2010, 23(2): 68-70.
- [18] SU H C, YING G G, HE L Y, et al. Antibiotic resistance, plasmid-mediated quinolone resistance (PMQR) genes and ampc gene in two typical municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science Processes and Impacts*, 2014, 16(2): 324-332.
- [19] 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[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [20] 贺德春,许振成,吴根义,等. 四环素类抗生素的环境行为研究进展[J]. *动物医学进展*, 2011, 32(4): 98-102.
- [21] 傅海霞,刘 怡,董志英,等. 抗生素与重金属复合污染的生态毒理效应研究进展[J]. *环境工程*, 2016, 34(4): 60-63.
- [22] HIRSCH R, TERNES T, HABERER K, et al. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 815(2): 213 - 223.
- [23] 魏瑞成,葛 峰,陈 明,等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环类抗生素污染研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(6): 1205-1210.
- [24] 那广水,陈 彤,张月梅,等. 中国北方地区水体中四环素族抗生素残留现状分析[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(6): 78-80.
- [25] WEBER K P, MITZEL M R, SLAWSON R M, et al. Effect of ciprofloxacin on microbiological development in wetland mesocosms [J]. *Water Research*, 2011, 45 (10): 3185 - 3196.
- [26] 章 强. 四环素和铜对小型鱼类的生态毒性研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [27] SANDERSON H, BRAIN R A, JOHNSON D J, et al. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones[J]. *Toxicology*, 2004, 203(1-3): 27-40.
- [28] 王慧珠,罗 义,徐文青,等. 四环素和金霉素对水生生物的生态毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(4): 1536-1539.
- [29] 秦燕燕,尹魁浩,彭盛华,等. 水体中抗生素的检测及去除方法研究综述[J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(2): 73-77.
- [30] 姜蕾,陈书怡,尹大强. 四环素对铜绿微囊藻光合作用和抗氧化酶活性的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(6): 564-567.
- [31] FERREIRA C S G, NUNES B A, GUIHERMINO L, et al. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii*, and to the crustacean *Artemia parthenogenetica* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(3): 452-458.
- [32] 张 浩,罗 义,周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展

- [J]. 农业环境科学学院报, 2008, 27(2): 407-413.
- [33] 徐东梅,王艳花,饶桂维. 四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3386-3390.
- [34] 吴丽爽,王晓萍. 抗生素对水生植物小对叶外植体分化的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(19): 8017-8018.
- [35] PEI R, CHA J, CARLSON K H, et al. Response of antibiotic resistance genes (ARG) to biological treatment in dairy lagoon water [J]. Environ Science and Technology, 2007, 41 (14): 5108-5113.
- [36] 冀秀玲,刘芳,沈群辉,等. 养殖场废水中磺胺类和四环素抗生素及其抗性基因的定量检测[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 927-933.
- [37] MATOS M, PEREIRA M A, PARPOT P, et al. Influence of tetracycline on the microbial community composition and activity of nitrifying biofilms[J]. Chemosphere, 2014, 117(1): 295-302.
- [38] CHEESANFORD J C, AMINOV R I, KRAPAC I J, et al. Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(4): 1494-1502.
- [39] 沈群辉. 养殖场及周边农田土壤抗生素抗性基因和重金属污染初步研究[D].上海: 东华大学, 2013.
- [40] 董玉瑛,张阳,郭幸丽,等. 畜牧业中抗生素的环境归趋·危害与防治[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2512-2513.
- [41] CHOI K J, KIM S G, KIM S H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 15(1): 38-43.
- [42] 刘佳,隋铭皓,朱春艳. 水环境中抗生素的污染现状及其去除方法研究进展[J]. 四川环境, 2011, 30(2): 111-114.
- [43] YE Z, WEINBERG H S, MEYER M T, et al. Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(3): 1135-1144.
- [44] 朱莹,李静静. 药物与个人护理用品在给水系统中的存在及去除[J]. 科技创新与应用, 2015(11): 84-84.
- [45] 李喆钦,周庆,李爱民. 水体中四环素类抗生素的去除技术研究进展[J]. 环境保护科学, 2012, 38(4): 15-18.
- [46] WANG P, HE Y L, HUANG C H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine [J]. Water Research, 2011, 45(4): 1838-1846.
- [47] ZHANG H Y, SUN Y N. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop - lift reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 35-43.
- [48] CHOI K J, SON H J, KIM S H. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic [J]. Science of The Total Environment, 2007, 387(1-3): 247-256.
- [49] KOSUTIC K, DOLAR D, ASPERGER D, et al. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53 (3): 244-249.
- [50] 杨静. PAHs 污染土壤植物修复的根际效应及机制[D]. 浙江: 浙江大学, 2012.
- [51] FORNI C, CASCONI A, COZZOLINO S, et al. Drugs uptake and degradation by aquatic plants as a bioremediation technique[J]. Minerva Biotechnology, 2001, 13(2): 151-152.
- [52] 崔馨,乔显亮,韩成伟,等. 生菜对土霉素的吸收及其植物毒性[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1038-1042.
- [53] HIJOSA-VALSERO M, FINK G, SCHLUSENER M P, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization [J]. Chemosphere, 2011, 83(5): 713-719.
- [54] BURKEN J G, SCHNOOR J L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees [J]. Environmental Science Technology, 1998, 32(21): 3379-3385.
- [55] COLLINS C, FRYER M, GROSSO A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(1): 45-52.
- [56] ZHANG D, GERSBERG R M, NG W J, et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review[J]. Environmental Pollution, 2014, 184(1): 620-639.
- [57] 蔡成翔. 水葫芦对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Fe^{3+} 的去除速率[J]. 云南环境科学, 2005, 24(1): 10-12.
- [58] SUSARLA S, MEDINA V F, MCCUTCHEON S C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination [J]. Ecological Engineering, 2002, 18(5): 647 - 658.
- [59] DONI S, MACCI C, PERUZZI E, et al. In situ phytoremediation of a soil historically contaminated by metals, hydrocarbons and polychlorobiphenyls [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(5): 1383-1390.
- [60] PANDEY V C. Phytoremediation of heavy metals from fly ash pond by Azollacaroliniana [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 82 (3): 8-12.
- [61] TOLLS J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A Review [J]. Environmental Science and Technolgy, 2001, 35 (17): 3397-3406.
- [62] ARIEF V O, TRILESTARI K, SUNARSO J, et al. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies[J]. Clean - Soil,Air,Water, 2008, 36(12): 937-962.
- [63] 郑家传. 利用水葫芦根系去除水中重金属的效率和机理研究[D].安徽:中国科学技术大学, 2010:1-94.
- [64] WEYENS N, VAN DER LELIE D, TAGHAVI S, et al. Phytoremediation: plant-endophyte partnerships take the challenge[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2009, 20(2): 248-254.
- [65] COLLINS C, FRYRE M, GROSSO A. Plant uptake of non-Ionic organic chemicals[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(1): 45 - 52.
- [66] SCHNOOR J L, LICHT L A, MCCUTCHEON S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants [J]. Environmental science and Technology, 1995, 29 (7): 89-103.
- [67] 荣婧. 水生植物对水中磺胺嘧啶和左炔诺孕酮去除机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [68] 王战辉,丁双阳,张素霞,等. 分子模拟技术研究 17 种磺胺类药物

- 物与抗体亲和力构效关系[J]. 化学学报, 2008, 66(23): 2613-2619.
- [69] 刘 辉, 刘忠珍, 杨少海. 有机污染物的植物修复研究进展[J]. 广东农业科学, 2010, 37(4): 214-216.
- [70] 罗 玉, 黄 斌, 金 玉, 等. 污水中抗生素的处理方法研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2471-2477.
- [71] 郝全龙, 譙 华, 周从直, 等. 腐殖质吸附土壤有机物研究进展[J]. 当代化工, 2014(10): 2068-2071.
- [72] GUJARATHI N P, HANEY B J, PARK H J, et al. Hairy roots of *helianthus annuus*: A model system to study phytoremediation of tetracycline and oxytetracycline[J]. *Biotechnology Progress*, 2005, 21(3): 775-780.
- [73] 旷远文, 温达志, 钟传文, 等. 根际分泌物及其在植物修复中的作用[J]. 植物生态学报, 2003, 27(5): 709-717.
- [74] 李顺义, 张从良, 王 岩. 磺胺类药物水溶解度的测定与关联[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(10): 1349-1352.
- [75] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 268-290.
- [76] 刘世亮, 骆永明, 丁克强, 等. 土壤中有机污染物的植物修复研究进展[J]. 土壤, 2003, 35(3): 187-192.
- [77] 卫士美, 武小平, 李润植. 有机污染物的植物修复[J]. 中国农学通报, 2006, 22(5): 384-388.
- [78] 林道辉, 朱利中, 高彦征. 土壤有机污染植物修复的机理与影响因素[J]. 应用生态学报, 2003, 14(10): 1799-1803.
- [79] CHIOU C T, SHENG G, MANES M. A partition - limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water[J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35(7): 1437-1444.
- [80] 陈小洁, 李凤玉, 郝雅宾. 两种水生植物对抗生素污染水体的修复作用[J]. 亚热带植物科学, 2012, 41(4): 1-7.
- [81] LARUE C, KORBOULEWSKY N, WANG R, et al. Depollution potential of three macrophytes : Exudated, wall-bound and intracellular peroxidase activities plus intracellular phenol concentrations[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(20): 7951-7957.
- [82] MATAMOROS V, GARCÍA J, BAYONA J M. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent [J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 653-660.
- [83] REYESCONTRERAS C, HIOSAVALSERO M, SIDRACHCARDONA R, et al. Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration : A medium-term study [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(2): 161-167.
- [84] JIANG L, HU X, YIN D, et al. Occurrence , distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 822 - 828 .
- [85] GARCIA-RODRÍGUEZ A, MATAMOROS V, FONTÀS C, et al. The influence of light exposure, water quality and vegetation on the removal of sulfonamides and tetracyclines : A laboratory - scale study [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2297-2302.
- [86] VERMA B, HEADLEY J V, ROBARTS R D. Behaviour and fate of tetracycline in river and wetland waters on the Canadian Northern Great Plains [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2007, 42(2): 109-117.
- [87] JIANG M, WANG L, JI R. Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(11): 1399-1405.
- [88] MACK C, WILHELM B, DUNCAN J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25(3): 264-271.
- [89] WANG J, CHERT C. Biosorption of heavy metals by *saccharomyces cerevisiae* : A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(5): 427-451.
- [90] HIJOSA-VALSERO M, MATAMOROS V, SIDRACH-CARDONA R, et al. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters[J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3669-3678 .
- [91] 刘 希, 张宇峰, 罗 平. 改性花生壳对四环素类抗生素的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(5): 35-39.
- [92] RIVERA-UTRILLA J, GÓMEZ-PACHECO C V, SÁNCHEZ-POLO M, et al. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 131C: 16-24.
- [93] CHENG G, KARTHIKEYAN K G, SIBLEY S D, et al. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1494-1501.
- [94] 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.
- [95] KAHLE M, STAMM C. Sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to organic materials of different origin [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (1) : 132 - 138.
- [96] BAO Y Y, ZHOU Q X, YING W, et al. Effects of soil/solution ratios and cation types on adsorption and desorption of tetracycline in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(5): 1553-1561.
- [97] ZHAO Y, GENG J, WANG X, 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(1): 247-251.
- [98] 张劲强, 董元华. 阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2383-2388.

(责任编辑: 姜华珏)