

环丙沙星在深浅两层潮土层中吸附-解吸特性研究

郭 丽, 王淑平*, 周志强, 董俊夫, 赵国强

(中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘 要:采用 OECD guideline 106 批平衡吸附解吸试验方法研究了环丙沙星在潮土 0~20 cm 和 20~40 cm 两个垂直土层中的吸附-解吸行为。结果表明, 环丙沙星在潮土中的吸附和解吸过程均分为快速反应和慢速平衡两个阶段, 且经过 24 h 达到吸附和解吸平衡。准二级动力学方程能较好地拟合吸附和解吸过程, 吸附速率常数为 $0.571 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。两个潮土层对环丙沙星的吸附和解吸均不同程度地偏离线性模型, 采用 Freundlich 方程可以对吸附和解吸数据进行良好的非线性拟合 ($P < 0.01$), 吸附容量分别为 672.977 和 693.426, 其吸附等温线属于“S”型等温线。环丙沙星在两个潮土层中吸附以物理吸附为主。在解吸的过程中存在滞后现象, 且解吸滞后系数均随着初始浓度的增加而增大, 0~20 cm 土层的解吸滞后系数均大于 20~40 cm 土层。在 pH 值为 4~9 条件下, 环丙沙星的吸附参数 $\lg K_d$ 值随 pH 的增加先增加后降低, 当 pH 值为 5 时, 吸附效果最好, 0~20 cm 土层 $\lg K_d$ 值为 3.36, 20~40 cm 土层 $\lg K_d$ 值为 3.90。阳离子吸附可能是潮土对环丙沙星吸附的主要机制之一。

关键词: 环丙沙星; 垂直潮土层; 吸附; 解吸; pH

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)12-2359-09 doi:10.11654/jaes.2014.12.012

Adsorption and Desorption of Ciprofloxacin by Surface and Subsurface Soils of Ustic Cambosols in China

GUO Li, WANG Shu-ping*, ZHOU Zhi-qiang, DONG Jun-fu, ZHAO Guo-qiang

(College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The behaviors of antibiotics in soils have received increasing attention. In this study, batch adsorption method was employed to reveal adsorption and desorption of antibiotic ciprofloxacin by two different layer soils of ustic cambosols, 0~20 cm surface and 20~40 cm subsoil, following OECD guideline 106. Results showed that the absorption and desorption processes of ciprofloxacin can be divided into two stages: fast reaction and slow balance, and followed the pseudo-second-order kinetics, with adsorption rate of $0.571 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. After 24 h the absorption and desorption reached balance. Freundlich model best described all experimental data of adsorption and desorption ($P < 0.01$). The adsorption capacity (K_f) was 672.977 and 693.426 for surface and subsurface soils, respectively. The mechanism of ciprofloxacin adsorption was primarily physical adsorption in soils. There was hysteresis in desorption. Hysteresis index (HI) of ciprofloxacin increased with increasing initial concentration. The HI was greater in 0~20 cm than in 20~40 cm soil layer. In adsorption, $\lg K_d$ values increased with pH increasing from 4 to 5 and then reduced with further increase in pH, with absorption peak appeared at pH 5. The $\lg K_d$ value at pH 5 was 3.36 for 0~20 cm soil layers and 3.90 for 20~40 cm soil layers. In conclusion, cationic adsorptions might be one of the main sorption mechanisms for ciprofloxacin in two soil layers.

Keywords: ciprofloxacin; ustic cambosols; absorption; desorption; pH

近年来,随着科技检测水平的提升,抗生素类药物及个人护理品(PPCPs)在土壤介质中被检出,且被

证明对生态环境及人类健康具有一定的危害。因此,抗生素类药物在土壤环境中的污染问题受到了国内外研究学者的普遍关注。抗生素多被添加进动物饲料中预防动物疾病或促进其生长发育^[1-2],但其中 60%~90%的抗生素不能被机体吸收,而以母体化合物或代谢产物的形式随粪尿排出体外,进入并残留在土壤环境中,导致土壤污染,进而对水环境产生危害^[3-4]。

氟喹诺酮类药物(Fluoroquinolones, FQNs)在我国被广泛应用于人体临床和牲畜养殖业的疾病预防,我

收稿日期: 2014-06-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230750); 国家高技术研究发展计划(2011AA050105); 国家重点基础研究发展计划(2010CB428804-2); 中国科学院知识创新工程方向项目(KZCX2-EW-QN606)

作者简介: 郭 丽(1988—),女,山东日照人,硕士研究生,主要研究方向为土壤生态学。E-mail: guoli12@mailsucas.ac.cn

* **通信作者:** 王淑平 E-mail: wshuping@ucas.ac.cn

国每年生产的氟喹诺酮类抗生素有一半是用于畜禽养殖。自20世纪80年代以来,此类药物发展迅速,被大量生产并使用,其中生产量最大的是环丙沙星、诺氟沙星、氧氟沙星三类,约占国内氟喹诺酮类抗生素总产量的98%^[5-6]。Zhao等^[7]从畜牧及家禽养殖厂采集了畜禽粪便样品,检测发现动物粪便中环丙沙星、恩诺沙星的含量达到每千克几十微克。氟喹诺酮类抗生素分子中含有氨基、羧基等可电离基团,在不同的土壤pH条件下氟喹诺酮类抗生素会以阳离子、兼性离子和阴离子三种不同的形态存在。研究表明,氟喹诺酮类抗生素在土壤中可以发生阳离子交换、阳离子键桥以及表面络合等作用^[8],因此其在土壤环境中的吸附-解吸行为相比于磺胺类抗生素更为复杂。然而相对于磺胺类或四环素类等抗生素,有关氟喹诺酮类抗生素在土壤中吸附行为的研究还相对缺乏^[9]。目前有关氟喹诺酮类抗生素的研究主要是其在单一矿物或土壤中的吸附行为^[10-13],对于同时研究氟喹诺酮类抗生素在不同垂直土壤中的吸附-解吸特性较少。白洋淀地区家禽养殖业特别发达,氟喹诺酮类药物使用量巨大,如果畜禽粪便未经处理直接排放至环境中,将导致土壤、水体等污染。Li等^[14]对白洋淀区域河流及底泥中的氟喹诺酮类等22种抗生素进行检测,发现氟喹诺酮类抗生素主要分布在流域底泥中,含量达到65.5~1166 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。为了更好地评价氟喹诺酮类抗生素的环境风险,必须全面了解其在土壤中的吸附和解吸特性。本研究选取环丙沙星作为研究对象,研究其在白洋淀区域潮土垂直土层(0~20 cm和20~40 cm)中的吸附-解吸动力学以及吸附-解吸特性,分析潮土对环丙沙星的吸附机制,以期评价氟喹诺酮类抗生素的环境风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

环丙沙星标准品($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$)购自美国Sigma公司,纯度 $\geq 98\%$,相对分子质量为331.35;乙腈为HPLC级试剂,购自Fisher Scientific;其他化学试剂均为分析纯;试验用水为娃哈哈纯净水。

供试土壤为潮土,采自河北省安新县白洋淀湿地保护中心缓冲区,东经115°57'6"、北纬38°51'8"。采集0~20 cm和20~40 cm两个垂直土层的样品,中国土壤系统分类为干润雏形土(Ustic cambosols)。土壤样品不含任何抗生素类药物,风干磨细后过80目筛备用。供试土壤理化性质见表1。其中,土壤pH采用酸度计测定,土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法,阳离子交换量采用乙酸铵法测定,颗粒组成用激光粒度仪测定。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附-解吸动力学试验

吸附试验参照OECD guideline 106批平衡方法进行^[15]。称取土样($1.000\ 0\pm 0.000\ 5$)g于50 mL聚乙烯离心管中,按照水土比25:1向离心管中加入10.0 mL浓度为50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环丙沙星溶液(用浓度为0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液配制)和15 mL的0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液(为了抑制微生物的活动,向土壤悬浊液中加入0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 ,使其浓度达到0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),使土壤悬浊液中抗生素的起始浓度达到20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在恒温25 $^{\circ}\text{C}$ 下,于225 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 避光振荡48 h(经预实验表明,环丙沙星在土壤中经过24 h可达到充分平衡),其间于3、9、18、30、45、60、120、240、420、720、900、1440、2880 min时分别取离心管两个。3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心15 min,将管中的上清液用0.45 μm 水系滤膜过滤,用高效液相色谱(HPLC)测定滤液中环丙沙星的浓度。为了防止环丙沙星在水相中降解,在滤液中加入两滴6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl使其pH值降至2~3。

另取初始抗生素浓度为20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 土壤悬浊液,经过24 h吸附平衡,离心后样品弃去上层清液,加入25 mL含0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液继续振荡解吸,于3、9、18、30、45、60、120、240、420、720、900、1440、2880 min时分别取出离心管两个。同上操作,离心并取上清液过滤,测定其中抗生素浓度。

1.2.2 等温吸附-解吸试验

取0~20 cm和20~40 cm两个垂直潮土层的土壤,参照1.2.1中试验方法,加入不同浓度的环丙沙星溶液和0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液,使土壤悬浊液中环丙

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physic-chemical properties of tested soil

土层	pH	有机质 Organic matter/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 Cation exchange capacity/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	颗粒组成 Soil particles/%		
				黏粒 Clay<0.002 mm	粉粒 Silt 0.002~0.05 mm	砂粒 Sand>0.05 mm
0~20 cm	7.85	25.01	25.90	3.39	67.83	28.78
20~40 cm	8.03	19.34	25.20	4.43	67.24	28.33

沙星浓度分别达到 0、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,避光振荡 24 h。同上,经过离心、过滤后测定环丙沙星浓度。离心后样品弃去上层清液,加入 25 mL 含 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液继续振荡 24 h 解吸平衡后,同上操作,测定环丙沙星浓度。

1.2.3 pH 值对吸附作用的影响

参照 1.2.1 节的方法,调节土壤 pH (用 HCl 或 NaOH 溶液),使其最终吸附平衡值在 pH4~9(4、5、6、7、8、9)范围内,保持环丙沙星初始浓度为 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液体积为 25 mL。同上操作,测定环丙沙星浓度。

以上处理均做 2 次重复,其中未含抗生素的处理作为空白,未含土壤的处理作为对照。用吸附或解吸前后溶液中环丙沙星浓度之差计算得到土壤对抗生素的吸附量或解吸量,利用不同吸附、解吸动力学及热力学方程拟合。

1.3 分析方法

1.3.1 环丙沙星的测定

环丙沙星测定的高效液相色谱 (HPLC) 仪器条件:岛津高效液相色谱仪,配置 2487 紫外检测器,色谱柱为 150 $\text{mm}\times 4.6\text{ mm}$ 的 VP-ODS C18(不锈钢柱)。进样量为 20 μL ,柱温 25 $^{\circ}\text{C}$,采用乙腈:磷酸二氢钠=20:80(体积比)作为流动相,流速为 1.00 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 273 nm,溶液中抗生素的检出限为 0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,保留时间 3.8 min。采用外标法定量检测环丙沙星,加标回收率为 94%~106%。

1.3.2 土样矿物成分测定

以荷兰帕纳科多功能粉末 X 射线衍射仪(X Pert Powder, Panalytical 公司,荷兰)进行供试土壤样品的

光谱分析。样品经处理后以 2θ 角 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 进行扫描。

图 1 为两个土层土样的 X 粉末衍射光谱。XRD 衍射结果显示,0~20 cm 及 20~40 cm 两个不同土层中主要矿物差别不大,有石英、方解石、钠长石,主要的粘土矿物是伊利石、蒙脱石、埃洛石(高岭石)及绿泥石,涉及的主要元素有 Si、Al、K、Na、Mg、Ca 以及少量 Fe。根据 XRD 图谱进行物象分析可知,该地区土壤中石英普遍存在,为硅氧四面体,是最稳定的基本结构单元,很难参与土壤对环丙沙星的吸附。几种粘土矿物主要参与环丙沙星在土壤中的吸附过程。

2 结果与讨论

2.1 环丙沙星在潮土中吸附-解吸动力学及方程拟合

土壤对环丙沙星的累积吸附量随时间的变化如图 2(a)所示。可看出土壤对环丙沙星的吸附动力学过程分为两个阶段,快速反应阶段和慢速平衡阶段。快速反应过程中,土壤悬浊液中环丙沙星的浓度急剧降低(前 4 h 内),土壤对环丙沙星的吸附量快速增长;此后,进入到慢速平衡阶段,土壤悬浊液中环丙沙星浓度缓慢降低,土壤对其吸附量也趋于平缓。在一定的时间内(24 h 内)吸附达到饱和,土壤对其吸附总量不再增加,此时环丙沙星在土壤中的吸附量达到 485.09 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占初始加入量的 97.0%。由此可知,经过 24 h 的恒温振荡,土壤对环丙沙星的吸附已趋于稳定,可将此时间作为土壤对环丙沙星的吸附平衡时间。快速反应阶段吸附速率较快,可能是由于环丙沙星与土壤中有机和无机组分中暴露在外表面的官能团结合,此时土壤对环丙沙星的吸附可能既受溶液中环丙沙星浓度的影响,又受土壤固相活性点位浓度的

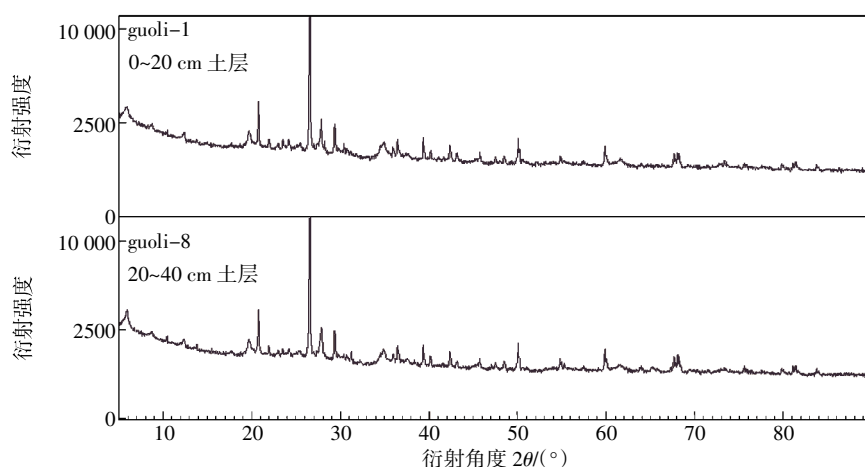


图 1 0~20 cm 和 20~40 cm 土样 X 粉末衍射光谱

Figure 1 X-ray diffraction of 0~20 cm and 20~40 cm soil layers

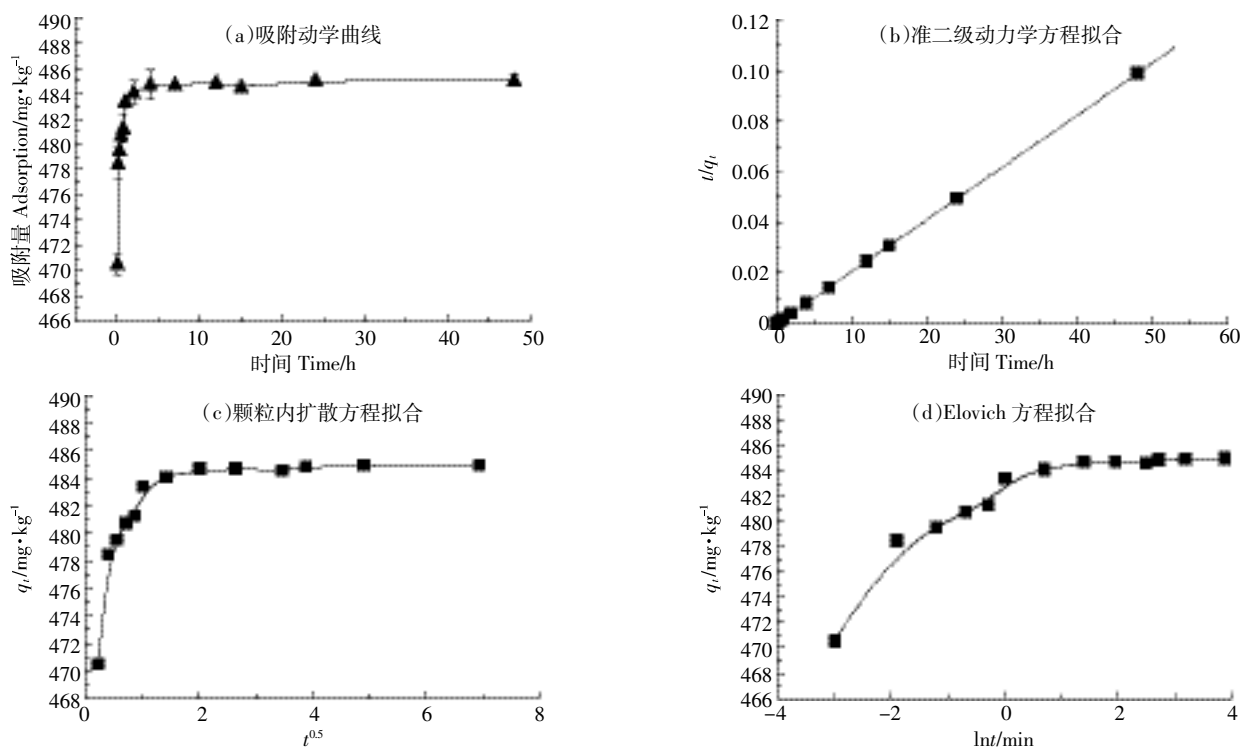


图 2 环丙沙星在潮土中的吸附动力学(a)以及不同方程对吸附数据的拟合结果(b、c、d)
Figure 2 Kinetic curve for ciprofloxacin adsorption in soil(a) and fitting results of kinetic data to different kinetic models(b,c,d)

表 2 环丙沙星吸附-解吸动力学常数
Table 2 Kinetic parameters for ciprofloxacin adsorption and desorption

准一级动力学 Pseudo-first-order kinetics	$q_e/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	P	准二级动力学 Pseudo-second order kinetics	$q_e/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	P
吸附 Adsorption	3.456	0.244	0.833	<0.01	吸附 Adsorption	500	0.571	1	<0.01
解吸 Desorption	2.255	0.078	0.540	<0.01	解吸 Desorption	500	0.571	1	<0.01

影响;在慢速反应阶段,表面吸附点位已达到饱和,环丙沙星只能进入土壤颗粒内部空隙中。当土壤中的所有吸附点位都被环丙沙星占据时,吸附就达到饱和,此时土壤溶液中环丙沙星的浓度达到平衡,吸附速率降为零^[16]。本研究所用的土壤中主要粘土矿物是伊利石、蒙脱石及埃洛石等,这些粘土矿物在吸附过程中起到重要作用。Wang 等^[17]研究得知蒙脱石和伊利石吸附环丙沙星在 24 h 内达到吸附平衡,与本实验的结果是一致的。

在本研究中采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒内扩散方程及 Elovich 方程对实验数据进行拟合,以期能够定量描述环丙沙星在土壤中的吸附特征,进一步探讨其在土壤中的吸附机理,并分析不同条件对吸附作用的影响。准一级动力学和准二级动力学方程拟合结果见表 2。可以看出准二级动力学方程对吸附过程的拟合效果最佳,拟合方程的线性相关系数达到 1($P<0.01$),说明潮土对环丙沙星的吸附

遵循二级动力学方程(图 2b)。在初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到吸附平衡时吸附量为 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,吸附速率常数为 $0.571\text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。准二级动力学方程可以反映整个吸附过程的所有动力学机制,此方程涵盖了表面吸附、外部液膜扩散以及粒子内扩散等吸附过程。Wang 等^[17]研究了环丙沙星在蒙脱石、累托石和伊利石等 2:1 粘土矿物上的吸附过程,表明准二级动力学方程很好地拟合了环丙沙星在粘土矿物中的吸附过程,高鹏等^[18]也得出了相同的结论。从表 2 中可以看出准一级动力学拟合方程所得的饱和吸附量仅为 $3.456\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与实际实验所测得的数据相差较大,而且 R^2 也较准二级动力学方程小很多,因此准一级动力学不能较好地拟合吸附过程。

准一级动力学和准二级动力学方程不能明确地表达环丙沙星在颗粒内的扩散机制,因此用颗粒内扩散方程和 Elovich 方程来拟合吸附过程,结果见图 2(c、d)。从拟合曲线可以看出,两个拟合过程的线性相

关系数分别是 0.388、0.746,说明吸附过程不呈线性,是由多个限速过程控制的。通常情况,土壤吸附过程主要有容积扩散、膜扩散、颗粒内扩散和溶质表面吸附四个阶段,每个阶段会在一定程度上控制吸附速率。抗生素在土壤中的吸附速率和吸附量由其中的一个或多个阶段决定。溶质表面吸附与容积扩散两个过程的反应速率都很快,所以土壤吸附抗生素过程中只可能是膜扩散或颗粒内扩散两个阶段起到限速作用^[19-20]。然而从图中可以看出颗粒内扩散拟合曲线和 Elovich 拟合曲线均不经过原点,说明除了颗粒内扩散还有其他的因素影响环丙沙星在土壤中的吸附,这些过程可能是同时进行的^[21],所以颗粒内扩散不是此过程的唯一的速率控制因素。

图 3 表示的是土壤解吸过程中环丙沙星解吸量随时间的变化情况。可以看出与吸附动力学曲线相类似,解吸动力学也分快速反应和慢速平衡两个阶段。同样也是在恒温振荡 24 h 时解吸量趋于稳定,这个时间可以作为土壤对环丙沙星的解吸平衡时间。研究表明,环丙沙星解吸量受到其初始浓度的影响。Wu 等^[22]研究表明,高岭石初始负载环丙沙星 50% 的饱和浓度时解

吸量仅为 0.5%,当负载为饱和浓度时,解吸量达到 4.5%。本实验所用的解吸初始负载环丙沙星浓度为饱和浓度,经过计算潮土对环丙沙星的解吸量为 1.6%,说明粘土矿物在吸附过程中发挥重要的作用。分别用上述准一级动力学与准二级动力学方程对解吸动力学进行拟合,结果见表 2,可以看出解吸过程与吸附过程相似,准二级动力学方程很好地拟合了环丙沙星在潮土中的解吸过程,相关系数达到 1 ($P < 0.01$)。解吸时原本吸附在土壤颗粒表面与内部的环丙沙星分子不断地被释放到溶液中,这一过程是吸附过程的逆反应。

2.2 环丙沙星在土壤中吸附热力学及方程拟合

在一般情况下,污染物在土壤中的吸附过程可以采用不同的吸附等温线方程来描述,本研究中采用 Freundlich 模型及 Langmuir 模型定量描述环丙沙星在潮土中的吸附情况。图 4 是环丙沙星在 0~20 cm 和 20~40 cm 土层的吸附-解吸等温线及 Freundlich 方程拟合结果。通过拟合计算得出了环丙沙星在 0~20 cm 和 20~40 cm 两个土层中相关等温吸附方程的吸附常数及相关系数,根据相关系数 (R^2) 可知(表 3),Freundlich 方程能更好地拟合两层土的等温吸附过程,

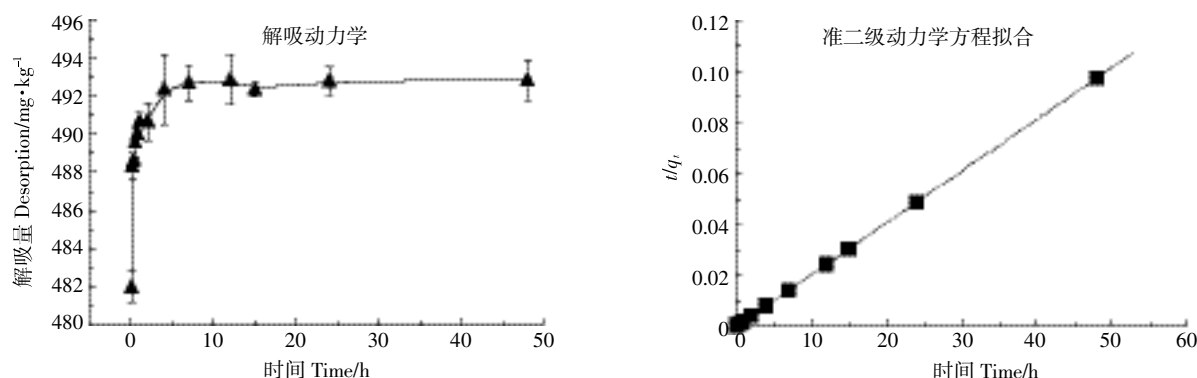


图 3 环丙沙星在潮土中的解吸动力学及准二级动力学拟合结果

Figure 3 Kinetic curve of ciprofloxacin desorption from ustic cambosols and fitting results of pseudo-second order kinetic model to data

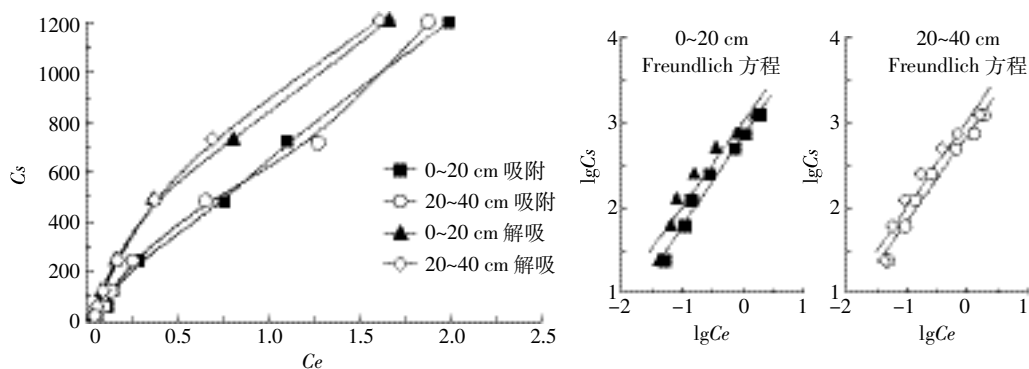


图 4 吸附-解吸 C_e - C_s 线及 Freundlich 方程拟合结果

Figure 4 Adsorption-desorption isotherms and fitting results of Freundlich equation for two soil layers

R^2 分别为 0.975 和 0.970, 且拟合均达到了极显著相关 ($P < 0.01$)。Langmuir 方程也能较好地描述等温吸附过程, 但相关系数要较 Freundlich 方程差。拟合参数 $\lg K_f$ 和 $1/n$ 分别代表土壤对抗生素的吸附容量和吸附强度, 本试验测得两层土中 K_f 分别为 672.977 和 693.426, $1/n$ 分别为 1.045 和 1.009, 可以看出环丙沙星强烈吸附在这两层潮土中, 且 20~40 cm 土层的吸附容量较 0~20 cm 土层大, 但环丙沙星在 0~20 cm 土层中的吸附强度要大于 20~40 cm 土层。

表 3 环丙沙星在两层潮土中的等温吸附-解吸模型参数

Table 3 Model parameters for ciprofloxacin adsorption and desorption by two soil layers

类型 Type	土层 Soil layers/ cm	Freundlich 模型 Freundlich model			
		$K_f (K_{f,des})$	$1/n$	R^2	P
吸附 Adsorption	0~20	672.977	1.045	0.975	<0.01
	20~40	693.426	1.009	0.970	<0.01
解吸 Desorption	0~20	993.116	0.986	0.925	<0.01
	20~40	1056.818	1.017	0.939	<0.01

根据 $1/n$ 与等温线的形状关系可知, $1/n$ 趋近于 1, 说明环丙沙星在这两层土壤中的吸附呈非线性, 同时趋于线性。这主要是由于土壤吸附位点的不均匀性, 或吸附物之间的配合作用及静电排斥作用的影响。Yan 等^[12]研究表明静电排斥作用是影响恩诺沙星在土壤中呈现非线性吸附的主要原因。由于 $1/n > 1$, 所以该吸附等温线属于“S”型等温线, “S”型等温线表示被吸附分子之间具有较强的作用力, 能进一步吸附其他分子, 而溶质分子与固相表面的作用力相对较弱。“S”型等温线产生的主要原因有: 土壤溶液中的溶质分子之间存在引力, 可能会对吸附过程产生协同吸附作用; 溶液中可能存在溶质分子之间的竞争作用, 进而抑制溶质的吸附作用。例如, 环丙沙星与有机质发生配合基的络合反应, 以及环丙沙星化合物表面的质子化都会导致吸附等温线向“S”型发展^[23-24]。

两个垂直的潮土层对环丙沙星的吸附结果差异不大, 主要是由于很多因素共同影响土壤对环丙沙星的吸附, 如土壤有机质、阳离子交换量、pH、黏粒含量等。土壤有机质含量不同直接影响土壤对环丙沙星的吸附作用, 腐植酸具有较大的比表面积及复杂的结构, 其表面带负电荷, 能够通过阳离子交换作用与环丙沙星分子中酸性基团中的羧基和碱性基团中的亚氨基结合, 也可以通过阳离子桥键作用吸附环丙沙星, 环丙沙星还可以与有机质发生配位络合反应^[25]。腐殖质中作为 π -受体基团的芳香胺、芳香环等物

质中的羟基(-OH)和羧基(-COOH)与抗生素中羰基(-C=O)上的氧原子形成氢键, 导致吸附量增加。本研究中 0~20 cm 土层的有机质含量高于 20~40 cm 土层, 但最后拟合得到的吸附容量差别较小, 甚至 20~40 cm 土层的吸附容量要大一些, 可能是因为虽然有机质影响土壤对环丙沙星的吸附, 但是其他因素也在共同起作用, 最后在各种因素的共同作用下导致吸附量不同。Peng 等^[26]在研究中使用了两类有机质差异较大的土壤吸附氧四环素, 结果吸附容量差异较小, 也是各种因素共同作用的结果。

土壤阳离子交换容量(CEC)也是影响环丙沙星吸附量的重要因素之一, CEC 越高土壤胶体吸附阳离子的能力也越强。伊丽丽等^[27]研究表明, 环丙沙星的吸附系数 K_d 值与 CEC 呈显著正相关关系, 主要是由于氟喹诺酮类抗生素的主要吸附机理是阳离子交换吸附。阳离子交换能力强烈地影响喹诺酮类抗生素在土壤中的吸附, 因为带正电的二甲氨基或喹诺酮类抗生素的两性离子可以与土壤表面带负电的吸附位点通过阳离子交换结合, 或者带负电的羟基与羧基通过阳离子键桥作用与无机矿物中带负电的吸附位点结合, 导致吸附增加^[13,26]。Wang 等^[17]研究表明, 阳离子交换是环丙沙星在伊利石上吸附的主要机制之一, 环丙沙星可以通过其分子中所含的羧基与黏土矿物表面的氧原子间形成氢键, 从而使其被吸附。Figuerola-Diva 等^[28]却认为, 喹诺酮类抗生素在土壤中作用主要取决于抗生素本身的结构, 而与取代基的关系较小。Nowara 等^[29]研究发现由于蒙脱石特有的层间结构, 其与环丙沙星等氟喹诺酮类抗生素的吸附作用主要发生在层间, 并且层间结构增大了接触面积, 使得吸附量相对较大。因此, 抗生素在土壤中的吸附是个复杂的过程, 想要查明其吸附机理, 必须综合考虑诸多因素的影响。

抗生素在不同土壤中的吸附系数因土壤有机质含量的不同而各异, 其有机质吸附常数 K_{OM} 则基本上不随土壤性质的变化而变化, K_{OM} 能更好地描述化学物质的疏水特性^[30]。将表 3 中由 Freundlich 等温线方程计算出的抗生素在不同土层中吸附的 K_f 值和表 1 中土壤有机质含量分别带入下列公式中^[31-32], 计算出 K_{OM} 与吸附自由能(ΔG), 结果见表 4。

$$K_{OM} = 1000K_f / OM$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{OM}$$

式中: OM 为每千克土壤含有机质量, $g \cdot kg^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; T 为绝对温度, K 。

土壤吸附环丙沙星时的自由能变化, 是反映土壤

表 4 环丙沙星在两个潮土层中的有机质吸附常数(K_{OM})和吸附自由能(ΔG)

Table 4 Adsorption constant(K_{OM}) of organic matter and free energy chang(ΔG) for ciprofloxacin adsorption by two soil layers

土壤类型 Agrotype	土层 Soil layer/cm	K_f	K_{OM}	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$
潮土	0~20	672.977	26 908.32	-25.284
Ustic cambosols	20~40	693.426	50 328.48	-26.837

吸附特性的一个重要参数。根据吸附自由能的变化,可以推断土壤吸附抗生素的吸附机制。当自由能变化小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$ 时,为物理吸附^[33]。经过计算环丙沙星在 0~20 cm 和 20~40 cm 两层土中的吸附自由能分别为 $-25.284 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-26.837 kJ \cdot mol^{-1}$, ΔG 值为负值,说明反应是自发进行的。 ΔG 值的绝对值均小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$,则说明环丙沙星在潮土中吸附属于物理吸附。

2.3 环丙沙星在潮土中的解吸等温特性

环丙沙星在土壤中的解吸是非线性的。同样采用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对环丙沙星在两个土层中的解吸数据进行拟合,从表 3 结果可以看到, Freundlich 方程拟合效果较好($R^2=0.925$ 及 0.939 , $P<0.01$), Langmuir 方程拟合效果相对较差。

研究表明,环丙沙星在土壤中的解吸行为存在滞后现象。一般情况下,滞后性越强,吸附在土壤中的抗生素分子越难以解吸释放。而解吸的难易,会直接影响抗生素在土壤中的固定效果、生物可利用性以及污染风险。

Huang 等^[34-35]定义了滞后系数(Hysteresis index, HI):

$$HI=(q_e^D-q_e^S)/q_e^S$$

式中: q_e^D 和 q_e^S 分别指解吸和吸附过程中在一定温度和浓度下,污染物在土壤中的吸附浓度^[31,34]。

本文计算了初始解吸浓度为 $1, 5, 10, 20 mg \cdot L^{-1}$ 的环丙沙星在 0~20 cm 和 20~40 cm 土层解吸的滞后系数。从表 5 可以看出,两层土均存在解吸滞后现象,且解吸滞后系数均随着初始浓度的增加而增大,说明潮土吸附环丙沙星存在解吸滞后现象。这种滞后现象的产生可能是由于土壤的吸附成分如有机质、粘土矿

物等将抗生素吸附,抗生素进入到粘粒矿物的层间结构中,在解吸过程中,层间结构中的抗生素很难被释放出来,或者抗生素与特殊位点的不可逆结合,最终造成了解吸的滞后。0~20 cm 土层的解吸滞后系数均大于 20~40 cm 土层,这主要是由于两层土的有机质含量存在差异。有机质含量越高,解吸滞后现象越明显^[26]。陈森等^[36]研究环丙沙星在热带土壤中解吸滞后系数与本研究相差较大,主要是由于供试土壤样品差异较大。鲍艳宇等^[31]研究也验证了诺氟沙星在潮土、黄棕壤等不同类型土壤中吸附滞后系数差异较大,可能与这几种土壤性质及诺氟沙星在这几种土壤中的吸附机理不同有关,且其研究中诺氟沙星在潮土中的吸附滞后系数与本文一致。这种解吸的滞后性可能会导致抗生素长期积累在土壤中,抑制土壤微生物的活性,影响土壤的硝化、矿化、呼吸和营养物循环,最终对土壤环境造成危害,威胁人体健康和环境安全^[37]。

2.4 不同 pH 对环丙沙星在潮土中吸附的影响

在 pH 值为 4~9 条件下,考察不同初始 pH 值对土壤吸附环丙沙星的影响,变化趋势见图 5。可以看出 pH 在 4~9 范围内变化时,环丙沙星的吸附参数 $\lg K_d$ 值随 pH 的增加先增加后降低。0~20 cm 土层中,在 pH=5 时土壤对环丙沙星的吸附最强,吸附量为 $494.66 mg \cdot kg^{-1}$, $\lg K_d$ 值为 3.36;在 20~40 cm 土层中,同样是 pH=5 时土壤对环丙沙星的吸附最强,吸附量为 $498.42 mg \cdot kg^{-1}$, $\lg K_d$ 值为 3.90。

环丙沙星分子中含有 $-NH_3$ 和 $-COOH$,可以分别与土壤溶液中的 H^+ 和 OH^- 结合,因此其在土壤中能以阳离子、兼性离子或阴离子形态存在。环丙沙星不是亲脂性的,其 $\lg K_{ow}$ 值为 0.4^[38],有两种酸碱存在状态,与羧酸有关的 pK_{a1} 为 6.18 以及与氨基质子化有关的 pK_{a2} 为 8.76。图 6 显示的是不同的 pH 条件下环丙沙星三种形态存在的比例^[8,10,23]。在 pH=4~9 范围内,土壤表面主要以负电荷为主。在 pH 值小于 pK_{a1} (6.18)时,环丙沙星的 $-NH_3$ 与 H^+ 结合而呈 $CIPH_2^+$ 形态,有利于被表面带负电荷的土壤吸附。此时,主要的作用机制是静电引力。但当 pH<5 时,过多的 H^+ 以及其他共存阳离子与环丙沙星竞争吸附点位,降低了土

表 5 环丙沙星在两层土中解吸滞后系数($mg \cdot L^{-1}$)

Table 5 Hysteresis index for ciprofloxacin desorption in two soil layers($mg \cdot L^{-1}$)

土层 Soil layers	解吸浓度 Desorption concentration				平均值
	$1 mg \cdot L^{-1}$	$5 mg \cdot L^{-1}$	$10 mg \cdot L^{-1}$	$20 mg \cdot L^{-1}$	
0~20 cm	0.010 5	0.012 9	0.013 1	0.020 4	0.014 23
20~40 cm	0.006 1	0.009 2	0.009 7	0.014 4	0.009 85

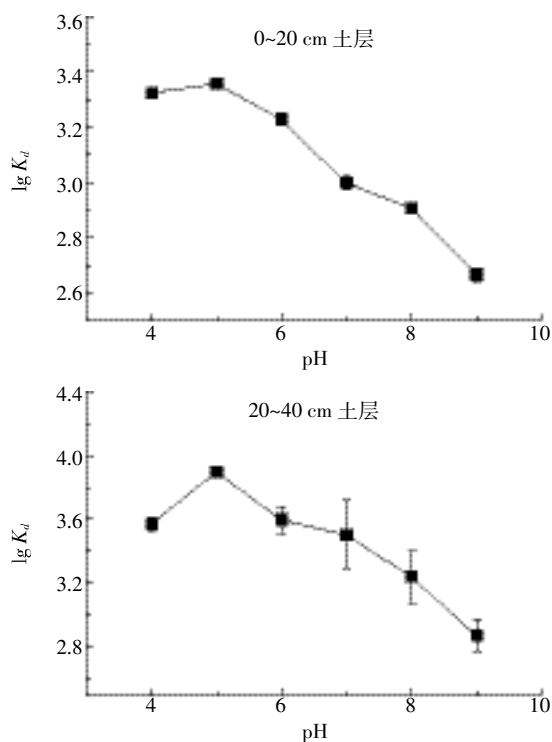


图5 0~20 cm 和 20~40 cm 土层在不同初始 pH 条件下吸附分配系数

Figure 5 Distribution coefficients of ciprofloxacin in two layers of ustic cambosols at different initial pH

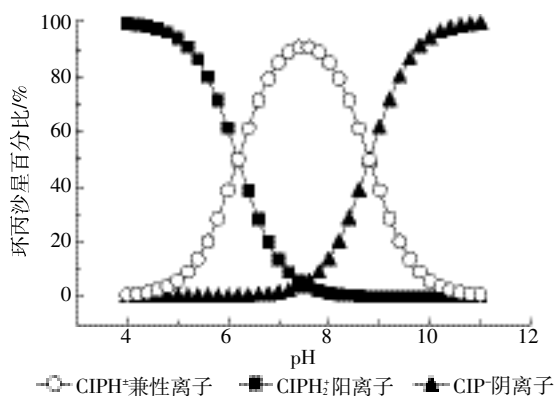


图6 不同 pH 值下环丙沙星分子形态

Figure 6 Speciation of ciprofloxacin at different pH

壤对其的吸附效果。在 $\text{pH}=7.5$ 时,环丙沙星几乎以电中性的兼性离子 CIPH^0 形态存在,此时环丙沙星上的阳离子基团可以通过阳离子交换的方式和土壤表面的负电荷相互结合,但吸附量要比 CIPH^+ 形态存在时小。当 pH 值大于 $\text{pK}_{\text{a}2}(8.84)$ 时,环丙沙星的 $-\text{COOH}$ 与 OH^- 结合而主要以 CIP^- 形态存在,从而导致吸附量减小。由此可见环丙沙星在土壤中的吸附主要以阳离子交换吸附为主。

3 结论

(1)潮土对环丙沙星的吸附与解吸动力学过程均包括快速反应和慢速反应两个阶段,24 h 可以作为潮土吸附环丙沙星的平衡时间。准二级动力学方程可以很好地拟合潮土吸附环丙沙星的过程,吸附速率常数为 $0.571 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

(2)环丙沙星可以强烈地被 0~20 cm 和 20~40 cm 两个潮土层吸附,用 Freundlich 方程能很好地进行拟合,吸附容量 K_f 分别为 672.977 和 693.426,吸附强度 $1/n$ 分别为 1.045 和 1.009。吸附过程是物理吸附,且 20~40 cm 土层的物理性吸附更强。

(3)Freundlich 方程能较好地拟合潮土对环丙沙星的解吸过程,解吸行为存在明显滞后现象,且解吸滞后系数均随着初始浓度的增加而增大;0~20 cm 土层的解吸滞后系数均大于 20~40 cm 的解吸滞后系数。

(4) pH 值的变化强烈地影响环丙沙星在潮土中的吸附过程。在 pH 值为 4~9 条件下,环丙沙星的吸附参数 $\lg K_d$ 值随 pH 的增加先增加后降低,当 pH 值为 5 时,环丙沙星在两层土中的吸附最强。阳离子吸附可能是潮土对环丙沙星吸附的主要机制之一。

参考文献:

- [1] Demain A. Pharmaceutically active secondary metabolites of microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 52(4):455-463.
- [2] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, et al. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Journal of Contemporary Water Research and Education*, 2011, 120(1):30-40.
- [3] Everts S, Berlin C. Drugs in the environment[J]. *Chemical & Engineering News*, 2010, 88:23-24.
- [4] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 225(1):109-118.
- [5] 高 硕,张红梅,蒋若冰. 氟喹诺酮类药物的研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(9):756-759.
GAO Shuo, ZHANG Hong-mei, JIANG Ruo-bing. Progress on fluoroquinolone antibacterial[J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2011, 28(9):756-759.
- [6] 吕咏梅. 氟喹诺酮类药物市场分析与发展前景[J]. 化工文摘, 2004(5):23, 25.
LÜ Yong-mei. Analysis and the development prospect of fluoroquinolone drugs market[J]. *China Chemicals*, 2004(5):23, 25.
- [7] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 408(5):1069-1075.

- [8] Vasudevan D, Bruland G L, Torrance B S, et al. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption[J]. *Geoderma*, 2009, 151(3): 68–76.
- [9] Picó Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil—risks and challenges[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1287–1299.
- [10] Teixidó M, Medeiros J, Beltrán J L, et al. Sorption of enrofloxacin and ciprofloxacin in agricultural soils: Effect of organic matter[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2014, 32(2): 153–164.
- [11] Leal R M P, Alleoni L R F, Tornisiello V L, et al. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 979–985.
- [12] Yan W, Hu S, Jing C. Enrofloxacin sorption on smectite clays: Effects of pH, cations, and humic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 141–147.
- [13] Wang C J, Li Z, Jiang W T, et al. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1): 309–314.
- [14] Li W, Shi Y, Gao L, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1307–1315.
- [15] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method[M]. Revised Draft Document. Paris: OECD, 2000: 1–45.
- [16] 鲍艳宇. 四环素类抗生素在土壤中的环境行为及生态毒性研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.
BAO Yan-yu. Environmental behavior and eco-toxicity of tetracycline antibiotics in soils[D]. Tianjin: Nankai University, 2008.
- [17] Wang C J, Li Z, Jiang W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 53(4): 723–728.
- [18] 高 鹏, 莫测辉, 李彦文, 等. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1740–1744.
GAO Peng, MO Ce-hui, LI Yan-wen, et al. Preliminary study on the adsorption of quinolones to kaolin[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1740–1744.
- [19] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 272–280.
- [20] Wang S, Soudi M, Li L, et al. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1): 243–251.
- [21] Bekçi Z, Seki Y, Kadir Yurdakoç M. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 827(1): 67–74.
- [22] Wu Q, Li Z, Hong H, et al. Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces[J]. *Water Research*, 2013, 47(1): 259–268.
- [23] 崔 皓, 王淑平. 环丙沙星在潮土中的吸附特性[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2895–2900.
CUI Hao, WANG Shu-ping. Adsorption characteristics of ciprofloxacin in ustic cambosols[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2895–2900.
- [24] Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations[J]. *Geoderma*, 2001, 99(3): 225–243.
- [25] 武庭瑄. 环丙沙星在 3 种不同土壤中的吸附特征研究[J]. 北方环境, 2012, 25(3): 54–57.
WU Ting-xuan. Adsorption of ciprofloxacin on three different soils[J]. *Northern Environmental*, 2012, 25(3): 54–57.
- [26] Peng F J, Zhou L J, Ying G G, et al. Antibacterial activity of soil-bound antimicrobials oxytetracycline and ofloxacin[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(4): 776–783.
- [27] 伊丽丽, 焦文涛, 陈卫平. 不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2357–2363.
YI Li-li, JIAO Wen-tao, CHEN Wei-ping. Adsorption characteristics of three types of antibiotics in the soil profiles[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(12): 2357–2363.
- [28] Figueroa-Diva R A, Vasudevan D, MacKay A A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 786–793.
- [29] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(4): 1459–1463.
- [30] 李顺义, 张从良, 李保莹, 等. 土壤类型, 温度和 pH 值对诺氟沙星吸附的影响[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2009, 30(4): 73–75.
LI Shun-yi, ZHANG Cong-liang, LI Bao-ying, et al. Effect of soil kinds, temperature and pH on adsorption for Norfloxacin in soil[J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Science)*, 2009, 30(4): 73–75.
- [31] 鲍艳宇, 周启星, 万 莹, 等. 3 种四环素类抗生素在褐土上的吸附和解吸[J]. 中国环境科学, 2010, 30(10): 1383–1388.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, WAN Ying, et al. Adsorption and desorption of three tetracycline antibiotics in cinnamon soils of China[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1383–1388.
- [32] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2134–24210.
ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9): 2134–24210.
- [33] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(7): 1773–1780.
- [34] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments; 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(9): 2562–2569.
- [35] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22): 3549–3555.
- [36] 陈 森, 俞花美, 葛成军, 等. 环丙沙星在热带土壤中的吸附-解吸特征研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(2): 38–42.
CHEN Miao, YU Hua-mei, GE Cheng-jun, et al. Studied on the ciprofloxacin adsorption-desorption characteristics of three tropical soil[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013, 35(2): 38–42.
- [37] Kong W D, Zhu Y G, Fu B J, et al. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil microbial community[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 129–137.
- [38] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(17): 3397–3406.