环丙沙星在黑土及其组分中的吸附行为及铜和钙的影响

谭印月1,徐 坚1,2,顾雪元1*,王晓蓉1,童 非1,谢锦宇1,姜 洋1

(1.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2.南京大学金陵学院, 南京 210089)

摘 要:为了阐明土壤组分以及各种环境因素对抗生素吸附行为的影响,通过批量吸附实验系统地研究了环丙沙星(CIP)在黑土(BS0)以及连续去除有机质(BS1)和去除铁氧化物(BS2)组分上的吸附行为,同时考虑了 pH 值、Cu²⁺和 Ca²⁺的影响。结果表明,三种 土样(BS0、BS1、BS2)对 CIP 的吸附能力为 BS0≫BS1≈BS2,pH 6 条件下最大 K_d 值分别为 9008、5063 L·kg⁻¹和 4583 L·kg⁻¹,说明土 壤有机质对 CIP 持留的贡献最大,其次为黏土矿物,相对而言铁氧化物的贡献最小。CIP 在黑土表面的吸附以阳离子交换以及与有 机质配合作用为主,土壤溶液 pH 值对 CIP 的持留有强烈影响,低 pH 更有利于 CIP 的吸附。金属离子 Cu²⁺和 Ca²⁺对 CIP 吸附的影响 不同:Cu²⁺表现为随 pH 值升高先竞争抑制后络合促进,Ca²⁺主要为竞争抑制作用,这源于金属与 CIP 之间的配合能力的不同;另一 方面,CIP 的存在可促进 Cu²⁺在酸性条件下的吸附,可能由于形成"土壤-CIP-Cu"三元表面络合物所致。

关键词:环丙沙星;铜;钙;土壤;吸附

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)12-2287-08 doi:10.11654/jaes.2015.12.006

Soil Components and Cu²⁺ and Ca²⁺ Effects on Ciprofloxacin Adsorption by Black Soil

TAN Yin-yue¹, XU Jian^{1,2}, GU Xue-yuan^{1*}, WANG Xiao-rong¹, TONG Fei¹, XIE Jin-yu¹, JANG Yang¹

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2.Nanjing University Jinling College, Nanjing 210089, China)

Abstract: Antibiotic contamination in the environment has drawn wide concerns. Its adsorption in soil may affect its fates in soil environment. An experiment was performed to determine the effects of soil components (organic matter, iron oxides) and various environmental factors (pH, Cu²⁺ and Ca²⁺) on ciprofloxacin (CIP) adsorption onto a black soil (BS0) using batch adsorption experiment. Adsorption capacity of CIP was BS0 \gg BS1 (organic matter removal) \approx BS2 (organic matter and iron oxides removal). The maximum K_d value was 9008 L·kg⁻¹, 5063 L·kg⁻¹, and 4583 L·kg⁻¹ for BS0, BS1, and BS2, respectively, indicating that soil organic matter was the main contributor to CIP retention in soil, followed by soil clay minerals. The main adsorption mechanisms of CIP by BS0 were complexation with soil organic matters and cation exchange with clay minerals. Low pH favored CIP adsorption. Divalent cation Cu²⁺ showed different effects on CIP adsorption, depending on pH: at pH \leq 6 it slightly depressed CIP adsorption on BS1 and BS2 because of the competition; while at pH>6 it significantly promoted the adsorption. Compared with Cu²⁺, Ca²⁺ suppressed CIP adsorption at the tested pH range by acting as a competiting cation. On the other hand, CIP could promote Cu²⁺ adsorption under acidic condition, which might be a result of forming a "soil – CIP – Cu" ternary surface complex.

Keywords: ciprofloxacin; Cu; Ca; soil; adsorption

环境中的抗生素(Antibiotics)污染问题近年来受到了广泛关注。如在美国 50%~70%的地表水中检测出了抗生素^[1]。抗生素在中国的使用量远高于大多数

国家^[2],最近调查报告显示,2013年中国抗生素总使 用量约为16.2万t,其中52%为兽用抗生素,此用量 比美国和英国的用量分别高出10倍和300倍^[3]。抗生 素可随畜禽粪便、制药废水等多种途径进入环境,其 环境行为取决于土壤的物理化学性质、土壤类型和其 他环境因素。吸附/解吸行为是抗生素在环境中的关 键行为之一,决定了其生物有效性、环境中的迁移和 降解速率^[4]。

收稿日期:2015-06-24

基金项目:国家自然科学基金(21277068)

作者简介:谭印月(1989—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化 学。E-mail:tyy200889@126.com

^{*} 通信作者:顾雪元 E-mail:xygu@nju.edu.cn

氟喹诺酮类抗生素(FQs)是目前使用较多的抗 生素之一,主要通过抑制细菌 DNA 解旋酶而影响 细菌的 DNA 复制过程。环丙沙星(CIP)是目前世界上 应用最广泛的第二代 FQs 抗生素,它为两性物质,含 羧基和胺基等多种官能团(图1),可通过多种机制 吸附于天然土壤表面,容易在土壤表面积累且迁移性 小^[5-8]。由于天然土壤组成较复杂,含有黏土矿物、氧化 物和土壤有机质等,在 CIP 的吸附过程中相互影响, 彼此贡献,使吸附机制往往难以解释。





土壤环境中重金属-抗生素复合污染时有发生, 早就有研究表明 FQs 能与金属阳离子形成稳定络合物^[9]。以前的研究表明二价金属的存在可以提高土壤 中 FQs 的持留,如 Pei 等^[10]发现 pH>6.0 时 Cu²⁺明显增 加了 CIP 在蒙脱土上的吸附,并认为这源于 Cu²⁺的 "桥联"效应。但这种金属的影响作用是否存在于天然 土壤中尚不清楚。

本研究采用批量吸附实验考察了 CIP 在天然土 壤上的吸附行为,通过去除土壤不同组分,探究了土 壤主要组分(有机质、铁氧化物、黏土矿物)在吸附 CIP 过程中的作用特征以及贡献量。另一方面,由于 Cu²⁺与 CIP 的络合能力较强,Ca²⁺是土壤中普遍存在 的碱土金属,本文还分别考察了 Cu²⁺和Ca²⁺对 CIP 在 土壤上吸附的影响。研究结果将有助于更好地理解和 评价 CIP 在污染土壤/水界面上的分布规律。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

实验采集的土壤来自黑龙江省五常市,取自0~20 cm 土层,土样经自然风干,去掉植物残体和石块后过2 mm 筛备用。土壤经测试分析均不含抗生素药物。供试土样的理化性质见表1。为了更好地了解测试土壤的组分对抗生素吸附的贡献情况,本研究对采集的黑土进行了以下处理。

(1)去除有机质^[11]:称取 60 g 供试土壤于 2 L 烧 杯中,加入 300 mL pH 为 8.0 的 1 mol·L⁻¹ NaOCl 溶 液,室温下搅拌 6 h,然后于 2000×g 下离心 30 min,倾 去上清液,此方法重复 5 次,最后一次处理后的土样 用超纯水反复清洗去除多余的盐,冷冻干燥后备用, 所获样品为 BS1。由于此处理方法在室温下进行,对 土壤中无定型铁氧化物结构的影响较 H₂O₂ 热处理法 小^[11],可最大限度地保持土壤矿物表面性质。本研究 比较了两种处理方法对土壤有机质的去除效果,发现 本方法与 H₂O₂ 热处理法效果相当。

(2)去除铁氧化物^[12]:称取 30g上述去除有机质 后冻干的样品于 2L 塑料烧杯中,加入 75 mL 0.28 mol·L⁻¹ 柠檬酸钠和 0.10 mol·L⁻¹ 碳酸氢钠缓冲液,置 于水浴锅中 70℃水浴,2h 后加入 1.5g 连二亚硫酸 钠,用玻璃棒剧烈搅拌 5 min 后静置 0.5 h,最后在 2000×g 转速下离心 30 min,去掉上清液,用超纯水反 复清洗去除多余的盐,冷冻干燥后备用,所获样品为 BS2。

1.2 化学试剂

环丙沙星 CIP(纯度>98%)购自 Sigma-Aldrich 公司, 贮藏于-20℃下备用。硝酸盐(铜、钙、钠)均为优级纯, 购自国药集团化学试剂公司。乙腈为色谱纯。

1.3 实验方法

1.3.1 环丙沙星吸附动力学实验

吸附实验参照 OECD 批量平衡方法进行^[14]。设定 悬浮浓度为 2 g·L⁻¹,即分别称取土样(BS0、BS1、BS2) 0.02 g 于 25 mL 离心管中,加入 9 mL 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 背景溶液和 1 mL 200 mg·L⁻¹ CIP 储备液(实 验现用现配),CIP 初始浓度均为 20 mg·L⁻¹(0.06 mmol· L⁻¹),用微量 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液和 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 至 6。所有的玻璃管用锡箔纸包 裹以避免光照带来的 CIP 降解,并置于 25 ℃恒温振 荡箱 190 r·min⁻¹ 平衡,分别在反应 0.5、1、1.5、2、5、 11、24、34、48、56、72 h 时取样,以 3000 r·min⁻¹ 的转速

表 1 供试土璞及具组分的埋化性质 Table 1 Physical and chemical properties of tested soil and its components											
土样名称	pH	有机碳/ mg·kg ⁻¹	Fe₂O₃∕ mg∙kg ⁻¹	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	$CEC/cmol \cdot kg^{-1}$		粒径分布/%				
					pH4.0	pH8.0	粘粒	粉粒	砂粒		
BS0	7.45	31.1	13.6	30.97	14.28	18.66	1.31	11.25	87.43		
BS1	9.35	8.70	13.0	13.01	3.46	5.47	8.64	40.83	50.54		
BS2	9.30	9.30	1.40	13.27	5.84	7.53	5.34	29.38	65.29		

注:BS0为黑土全土,BS1为去有机质黑土,BS2为去有机质和去铁氧化物的黑土;pH值测定条件为1:5土/液比,纯水平衡;有机碳测定采用重 铬酸钾氧化法;Fe₂O₃采用 DCB 法测定;比表面积测定采用 N₂-BET 法;CEC 测定采用 Ba²/NH;交换法^{[13};粒径采用激光粒度仪测定。

离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜(实验前 测试了 CIP 通过滤膜的回收率大于 95%), 用 HPLC 测定上清液中 CIP 的含量,由加入的 CIP 总浓度与滤 液中的浓度之差得到 CIP 的吸附量。为了避免除土样 吸附 CIP 外由其他因素造成的 CIP 减少而带来的实 验误差,本实验设计了空白样品(无土样)的标准曲 线,同其他实验样品同条件同时进行。

1.3.2 环丙沙星等温吸附实验

实验方法与动力学实验类似。CIP 的初始浓度范 围为 5~100 mg·L⁻¹(0.015~0.3 mmol·L⁻¹),以 0.01 mol· L-1 NaNO3 为背景溶液, pH 调节为 6.0±0.2, 平衡 24 h 后离心过滤,用 HPLC 测定 CIP 浓度,每个浓度设两 个平行。

1.3.3 pH 对 CIP 吸附的影响

实验过程同动力学实验相似。CIP初始浓度为 20 mg·L⁻¹(0.060 mmol·L⁻¹),背景电解液为 0.01 mol· L⁻¹ NaNO₃, 用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液和0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 从 3 至 9,平衡 24 h 后,立即测定 悬浮液 pH 值,然后离心并过滤,用 HPLC 测定上清 液CIP浓度。

1.3.4 Cu²⁺和 Ca²⁺对 CIP 吸附的影响

CIP 初始浓度为 20 mg·L⁻¹(0.060 mmol·L⁻¹), Cu²⁺ 和 Ca²⁺的加入浓度与 CIP 的摩尔浓度相同,背景电解 液为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃,用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液和 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 从 3 至 9, 实验步骤 与上述 pH 的影响实验一致。用 HPLC 测定上清液 CIP 浓度,同时用 AAS 测定上清液中金属 Cu²⁺和 Ca²⁺ 的浓度。

1.4 相关计算公式

Langmuir 公式: $Q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} Q_m$

式中: O, 为单位质量的吸附剂表面吸附 CIP 的量, $mol \cdot kg^{-1}; Q_m$ 为 CIP 在吸附剂表面的最大吸附能力, mol·kg⁻¹; C_e 为平衡溶液中 CIP 的浓度, mol·L⁻¹; K_L 是 Langmuir 常数,L·mol⁻¹,与吸附容量有关。

吸附系数 K_d (L·kg⁻¹)为 CIP 在固相中的浓度(Q_e , $mol \cdot kg^{-1}$)和水相中平衡浓度($C_e, mol \cdot L^{-1}$)的比值:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

CIP 在黑土及其组分中的吸附动力学过程主要 分为快速反应和慢速平衡过程(图 2)。在刚加入不到 0.5 h 的时间里,反应非常迅速,几乎是瞬间完成,来 不及检测反应过程;反应进行1h后,吸附量达到总 吸附量的80%左右,与文献中报道的四环素、CIP在 土壤以及黏土矿物表面的反应过程相似[15-17]。由于反 应初期,土壤中有效吸附点位最多,随着 CIP 吸附增 加,有效吸附点位逐渐被 CIP"占领",吸附过程受阻 并趋于平衡。

为确保吸附达到平衡,避免振荡时间过长带来 CIP的降解,选择24h作为后期CIP吸附实验的平衡 时间。

2.2 土壤组分对 CIP 吸附等温线的影响

CIP 在黑土及其组分中的吸附等温线如图 3 所



图 2 CIP 在黑土及其组分表面(BS0、BS1 和 BS2)的 吸附动力学曲线



示。在 pH6.0 条件下,三条曲线均表现出非线性特征,可采用 Langmuir 模型进行拟合($R^2 \ge 0.95$),拟合参数见表 2。

由图 3a 可以看出, 在加入的 CIP 初始浓度较低 时(<0.06 mmol·L⁻¹), 三种土样(BS0、BS1、BS2)对 CIP 的吸附能力没有明显差别, 可能是由于前期三种土样 表面都有足够的点位用于 CIP 的吸附。随着 CIP 初始 浓度的增加, 三条曲线出现拐点, 逐渐对 CIP 的吸附 达到饱和状态, BS0、BS1、BS2 对 CIP 吸附的分配系数 K_d 值最大分别为9008、5063、4583 L·kg⁻¹(图 3b), 最 大吸附量 Q_m 分别为0.133、0.036 1、0.037 4 mol·kg⁻¹。 这说明黑土全土(BS0)对 CIP 的吸附容量远高于其 他两种处理后的土样(BS1、BS2)。许多研究报道, CIP 吸附于不同的土壤中, 其 K_d 值范围为 400~50 000 L· kg^{-1[18-23]}, K_d 值的变化范围往往与不同地区土壤的不 同组分有关^[16]。

与 BS1 和 BS2 相比,BS0 富含有机质,对 CIP 的 吸附量比其他两种土样最多可高出 1.5 倍,说明土壤 有机质对 CIP 的吸附起到重要作用。但有机质对 FQs 吸附的影响还存在争议:Vasudevan 等^[23]观察到沙星 在去除有机质的土壤上的吸附增加了,并认为是有机 质阻碍了 FQs 在黏土表面有效位点的吸附;而 Yan 等^[24]发现腐植酸(HA)的存在明显促进诺氟沙星和环 丙沙星在两种土壤表面的吸附能力,HA 浓度越高吸 附越强烈。

本实验发现,去除土壤有机质后 CIP 的最大吸附 量降低了 73%,说明土壤有机质对 CIP 在土壤中的持 留有较大贡献,同时发现土壤的 CEC 降低了 76% (pH=4),比表面积也相应降低了58%左右。推测土壤 有机质是 CIP 在土壤中持留主要的汇,可能是因为 CIP 通过与土壤有机质官能团之间的静电引力及氢 键等相互作用所致。Aristilde 等^[25]通过能量最小化和 分子动力学分析了 CIP 与天然有机质的络合过程,认 为 CIP 两性分子可与有机质中去质子化的官能团发 生静电作用,同时有机质通过其内部H键断裂来相 应改变其亲水和疏水区域,从而加强与 CIP 分子的 H 键联系;另一方面,CIP还能与有机质中带有 Mg²⁺和 Fe²⁺等阳离子的官能团反应形成"有机质-metal-CIP" 的三元络合物来强化吸附。对于土壤有机质而言,除 了静电引力外,土壤有机质中的芳香结构和H键的供 质子部位也提供了很好的 H 键形成环境,使得 CIP在 土壤有机质上的 K_d 值可达 1.6×10⁶~3.0×10⁶ L·kg^{-1[25]}。 因此,土壤有机质是 CIP 在黑土中持留的主要汇。

农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期

尽管去除土壤有机质后土样的吸附容量降低了 73%,但土样仍然对 CIP 有一定的持留作用(图 3a)。 去除土壤有机质后,土样的主要成分为土壤矿物 (BS1),其中起主要作用的为土壤黏土矿物和氧化 物,而 BS2 中又进一步去除了土壤中的铁氧化物。我 们之前的研究结果显示^[26],CIP 在土壤铁氧化物表面 可以通过表面络合作用被吸附,且这种吸附受 pH 和 离子强度的强烈影响。但从图 3a 可以看出,去除铁氧 化物后,土样对 CIP 吸附容量几乎没有变化。这可能 是由于铁氧化物在黑土中所占的比重很小(1.36%), 在黑土吸附 CIP 中的作用相对微弱;更主要的是因为 CIP 在铁氧化物表面的分配比黏土矿物小得多。如文



育京电解质为 0.01 mol·L NatVos, pH 6.0; 线段为 Langmun 等温线拟合曲线

图 3 CIP 在黑土及其组分表面吸附等温线(a)及其 吸附分配常数曲线(b)

 $\label{eq:Figure 3} \begin{array}{l} Adsorption\ isotherms(a)\ and\ partition\\ coefficient\ curves(b)\ of\ CIP\ on\ black\ soil\ and\ its\ components\ at\\ pH\ 6\ and\ 0.01\ mmol\cdot L^{-1}\ NaNO_3 \end{array}$

表 2 CIP 吸附于黑土及组分表面的 Langmuir 参数 Table 2 Langmuir parameters for CIP adsorption on black soil and its components

r i i i i i i i i i i i i i i i i i i i										
项目	$Q_m/{ m mol} \cdot { m kg}^{-1}$	$K_L/\mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$	R^2							
BS0-CIP	0.133	1325	0.983							
BS1-CIP	0.036 1	1804	0.993							
BS2-CIP	0.037 4	374	0.976							

献报道 CIP 在黏土矿物上的 K_d 值为 1000~25 000 L·kg^{-1[27]}, 而在水合铁氧化物表面的 K_d 值为 200~2000 L·kg^{-1[28]}。我们之前的研究发现 CIP 在针铁矿表面的 K_d 值仅为 241~935 L·kg^{-1[26]}。

根据以前的土壤矿物分析发现,黑土经去有机质 和铁氧化物后 BS2 的主要组分为硅酸盐黏土矿物和 石英砂, 而文献中报道纯砂对 CIP 的吸附能力非常 弱,最大 K_d 值为 1.5 L·kg^{-1[29]},图 3b 中 CIP 在 BS2 的 最大 K_a 值为 4583 L·kg⁻¹, 说明硅酸盐黏土矿物是主 要的贡献者。早在1997年就有人发现FQs抗生素易 吸附于黏土矿物表面[21], XRD 光谱揭示 FQs 可插层 进入蒙脱土的层间^{30]},其主要机制可能是阳离子交换 作用,因此吸附能力大小与黏土的阳离子交换量 (CEC)有关:对于非膨胀性的黏土矿物(如高岭石), 吸附主要发生在高岭土表面而非内层[10,31],同时微量 热和红外测定法证实了二者存在静电反应,CIP分子 的-COOH上的 C-OH 峰消失,且 C=O 伸缩振动强度 与位置发生改变,认为 CIP 的羧基与黏土矿物表面的 可变电荷发生了强烈的反应[16,21]。因此,除了土壤有机 质,土壤中硅酸盐黏土矿物也对 CIP 的吸附有重要的 贡献,相对而言,铁氧化物的贡献较小。

2.3 环境因素的影响

2.3.1 pH 值和土壤组分对 CIP 吸附的影响

图 4a 显示 pH 对 CIP 在三种土样上吸附的影 响。总体来看, pH 值对 CIP 在土壤及其组分上的吸附 K_d 值均存在强烈的影响:在 pH 为 3~6 时, CIP 在 BSO 上 K_d 值变化不大,当 pH>6 后开始下降;对 BS1 和 BS2 而言, K_d 随着 pH 先升高,在 pH 5 左右时达到最大, 然后随着 pH 升高而迅速下降。

pH 影响 CIP 的吸附可能与 CIP 分子形态有关 (图 1):在 pH<6时,CIP 主要带正电荷,而在 pH 为 6~8.3时为两性分子,因此低 pH 值条件下有利于 CIP 通过阳离子交换及静电引力吸附在土壤黏土矿物和 有机质中,同时随 pH 增大,土壤胶体表面负电荷增 加,与带负电的 CIP 形成静电斥力,使得 CIP 的吸附 快速下降。

BS0 与 BS1、BS2 组分相比,含有更多的土壤有机 质,因此两者吸附曲线的主要差异应该来源于土壤有 机质,结果显示 pH 对 CIP 在有机质中的吸附有较大 影响,也间接说明 CIP 在土壤有机质中的主要持留机 制为静电引力而非单纯的疏水性分配。去除有机质 后,BS1 和 BS2 中对 CIP 吸附的主要贡献组分是黏土 矿物。文献表明,CIP 在黏土矿物上的主要吸附机制



图 4 pH 对 CIP 在黑土及其组分表面吸附的影响 Figure 4 Effects of pH on CIP adsorption on black soil and its components

为阳离子交换反应^[16,30],因此吸附量随 pH 增大而下降(图 4a)。但从不同 pH 条件下的 K_d 值可以看出,CIP 在 BS1 和 BS2 中最大分配比出现在 pH5 左右(图 4b),此结果与 CIP 在美国某农田土壤表面的结果类 (I^{20} ,可能是由于土壤中其他阳离子与 CIP*竞争的结果。需要注意的是,当 pH<5 时,CIP 随 pH 下降而降低的程度实际并不明显(图 4b),由于 K_d 值为 CIP 在 固/液相间的分配比,而此条件下液相中CIP 浓度很低,液相中浓度的轻微变化会导致 K_d 值发生较大改变(图 4a)。

2.3.2 Cu²⁺和 Ca²⁺对 CIP 吸附的影响

Cu²⁺和 Ca²⁺对三种处理的黑土上 CIP 吸附的影响 结果如图 5 和图 6 所示。

Cu²⁺的存在显著影响了 CIP 的吸附,且影响的程度随 pH 而改变。对于 BS0 而言,Cu²⁺存在下在一定 pH 范围内显著地增大 CIP 的 *K*_d 值(图 5a)。从图 5a 中可以明显看出当 pH>7 时的促进作用,但当 pH 为 3~6 时,Cu²⁺似乎对 CIP 的吸附无影响(图5a 中两条 线在 pH 为 3~6 时几乎重合),可能是因为此 pH 条 件下的 CIP 几乎已被全部吸附,所以 Cu²⁺的作用不明显。但从吸附等温线结果来看(图 6),当 CIP 浓度增







图 6 Cu²⁺和 Ca²⁺存在下 CIP 的吸附等温线



加时,Cu²⁺会表现出明显的促进作用。Guaita 等^[32]也发现铜能够促进氟甲喹在一种碱性土壤上的吸附,通过XAS和FTIR光谱分析,他们推测是由于形成"土壤-Cu-氟甲喹"的三元络合物,考虑到土壤的组成,这部分吸附点位可能来源于土壤有机质或者黏土矿物。

Cu²⁺对 CIP 在 BS1 和 BS2 上的 K_a 值受 pH 的强 烈影响:当 pH 在 4~5 时, Cu²⁺轻微抑制了 CIP 的吸 附;当 pH 增加时, Cu²⁺表现出明显的促进作用, 并将 最大 K_a 值对应的 pH 值从 pH 5 左右移到 pH 7.5 左 右;当 pH > 8 时, K_a 值则在一个 pH 单位内迅速下降 至几乎为零。Pei 等^[10]研究了 Cu²⁺对诺氟沙星在蒙脱 石上吸附的影响, 也发现在 pH4.5 左右 Cu²⁺会抑制诺 氟沙星的吸附, 推测可能是 Cu²⁺与诺氟沙星竞争蒙脱 石表面的阳离子交换点位的结果。当 pH 为 7 和 9 时,他们发现 Cu²⁺显著促进了诺氟沙星在蒙脱石上的 吸附,可能原因是 Cu²⁺沙星络合物较沙星两性分子更 易被黏土吸附,也可能是 Cu²⁺先吸附在蒙脱石表面而 充当"桥键"的作用。他们通过 EXAFS 光谱研究发现, 在pH 7 时,"蒙脱石-诺氟沙星-Cu"和"蒙脱石-Cu-诺氟沙星"两种三元表面体系共存于蒙脱石表面,而 在 pH 9 时,表面主要以"蒙脱石-Cu-诺氟沙星"三元 体系为主。同时,他们的研究发现 pH 7 和pH 9 的 K_a 值相比,从 73 g·L⁻¹下降为 23 g·L⁻¹,与本研究结果 一致。推测原因可能是当 pH > pKa₂ 后,诺氟沙星分 子带负电荷,被从带负电荷的黏土表面解吸下来。

相对而言,同浓度的 Ca²⁺对 CIP 的 K_d 值影响较 小或少量抑制(图 5d~图 5f)。虽然 Ca²⁺对 CIP 在 BSO 上的吸附几乎无影响,但由吸附等温线(图 6)可知, Ca²⁺的存在仍促进其吸附,只是效果明显弱于 Cu²⁺。另 外,Ca²⁺部分抑制了 CIP 在 pH 5 左右的 K_d 值(BS1 为 91%左右,BS2 为 90%左右,图 5e、图 5f 所示。这显 示,Ca²⁺对 CIP 在土壤有机质中吸附的影响较小。而 对于黏土矿物而言,Ca²⁺可与 CIP 共同竞争黏土矿物 表面的阳离子交换点位,从而抑制其吸附(图 5e、图 5f),如 Chen 等^[29]发现 Ca²⁺存在时,CIP 在砂子表面的 吸附能力降低。这可能是由于 Ca²⁺与 CIP 存在竞争吸 附。

2.4 CIP 对 Cu²⁺吸附的影响

研究结果发现,不仅 Cu²⁺对 CIP 的吸附有影响,



图 7 CIP 对 Cu²⁺吸附于黑土及其组分表面的影响

Figure 7 Effect of CIP on Cu2+ adsorption on black soil and its components at pH 3~10 in 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃

CIP 在一定条件下也影响着 Cu²⁺的吸附。由图 7 可 知,CIP 明显提高了 pH 为 3~7 时 Cu²⁺在 BSO 表面的 吸附。这可能是由于 Cu²⁺与 CIP 分子形成 Cu(CIP^{*})²⁺ 和 Cu(CIP^{*})²⁺络合物,增强了 Cu²⁺的亲脂性,进而增加 了 Cu²⁺在土壤有机质中的吸附。另一方面,酸性条件 下 CIP 可优先吸附于土壤中,与 Cu²⁺形成"土壤– CIP-Cu"三元表面络合物从而促进Cu²⁺的吸附^[10]。我 们前面的研究发现 CIP 对 Cu²⁺在针铁矿表面的吸附 无影响,因此推测CIP 在酸性条件下促进 Cu²⁺的吸附 主要是来自于土壤有机质和黏土矿物的贡献。这进一 步说明 CIP 与 Cu²⁺之间存在较强的相互作用,并影响 了彼此的吸附行为。

3 结论

(1)土壤有机质对 CIP 持留的贡献最大,其次为 黏土矿物,再次为铁氧化物。

(2)CIP 在土壤中的吸附随 pH 值的增大而降低。

(3)Cu²⁺在一定 pH 范围内促进 CIP 在黑土 BSO 上的吸附,尤其是碱性条件能显著增加 CIP 的持留。 Cu²⁺对 CIP 在 BS1 和 BS2 上的吸附随 pH 值升高表现 为先竞争抑制后显著促进的作用。Ca²⁺的影响主要表 现为竞争抑制。

(4)CIP可促进酸性条件下土壤对 Cu²⁺的吸附。

参考文献:

- Kolpin D W, Meyer M T, Barber L B, et al. A national reconnaissance for antibiotics and hormones in streams of the United States [C]//SETAC 21st Annual Meeting in North America, Nashville, TN, 2000.
- [2] Wang N, Guo X, Shan Z, et al. Prioritization of veterinary medicines in China's environment[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2014, 20(5):1313-1328.
- [3] Kim K R, Owens G, Kwon S I, et al. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2011, 214(1-4):163-174.

[4] 俞 慎, 王 敏, 洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应 [J]. 生态学报, 2011, 31(15):4437-4446.

YU Shen, WANG Min, HONG You-wei. Antibiotics in environmental matrices and their effects on microbial ecosystems[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(15):4437-4446.

- [5] Zhang J, Dong Y. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2):833-839.
- [6] Zhang H, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8):1502–1512.
- [7] Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2660–2667.
- [8] 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.
- [9] Turel I, Bukovec N, Farkas E. Complex formation between some metals and a quinolone family member(ciprofloxacin)[J]. *Polyhedron*, 1996, 15 (2):269–275.
- [10] Pei Z, Shan X Q, Kong J, et al. Coadsorption of ciprofloxacin and Cu(II) on montmorillonite and kaolinite as affected by solution pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 44(3):915–920.
- [11] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter[J]. European Journal of Soil Science, 2003, 54(2):219–236.
- [12] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[C]//National conference on clays and clays minerals, 1958, 7:317–327.
- [13] OECD O. Guidelines for the Testing of Chemicals. Adsorption/desorption using a batch equilibrium method OECD Test Guideline, 2000.
- [14] Zhao Y P, Tong F, Gu X Y, et al. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470: 19–25.
- [15] 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.
- [16] Chang P H, Jean J S, Jiang W T, et al. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite[J]. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 339(1):94–99.
- [17] 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.

- [18] Carrasquillo A J, Bruland G L, MacKay A A, et al. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure[J]. *Environmental Science & Technol*ogy, 2008, 42(20):7634–7642.
- [19] Cordova–Kreylos A L, Scow K M. Effects of ciprofloxacin on salt marsh sediment microbial communities[J]. *The ISME Journal*, 2007, 1(7): 585–595.
- [20] MacKay A A, Seremet D E. Probe compounds to quantify cation exchange and complexation interactions of ciprofloxacin with soils[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22):8270–8276.
- [21] 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.
- [22] Uslu M Ö, Yediler A, Balcioğlu I A, et al. Analysis and sorption behavior of fluoroquinolones in solid matrices[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 190(1-4):55-63.
- [23] 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.
- [24] Yan W, Zhang J, Jing C. Adsorption of Enrofloxacin on montmorillonite: Two-dimensional correlation ATR/FTIR spectroscopy study[J]. *Journal of Colloid and interface Science*, 2013, 390(1):196–203.

- [25] Aristilde L, Sposito G. Binding of ciprofloxacin by humic substances: A molecular dynamics study[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(1):90–98.
- [26] Tan Y Y, Guo Y, Gu X Y, et al. Effects of metal cations and fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1):609–617.
- [27] 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.
- [28] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23):9166–9173.
- [29] Chen H, Ma L Q, Gao B, et al. Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media[J]. *Journal of Haz*ardous Materials, 2013, 252:375–381.
- [30] Wu Q, Li Z, Hong H, et al. Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2010, 50 (2):204-211.
- [31] Li Z, Hong H, Liao L, et al. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2011, 88 (1):339-344.
- [32] Guaita D P, Sayen S, Boudesocque S, et al. Copper(II) influence on flumequine retention in soils: Macroscopic and molecular investigations
 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 357(2):453–459.

欢迎订阅 2016 年《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》是由农业部主管、农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会主办的全国性学术期刊。是中国科学引文数据库核心期刊、中文核心期刊、中国科技核心期刊,列于被引频次最高的中国科技期刊 100 名之内并入编《中国学术期刊(光盘版)》。本刊还被国外多家著名检索机构收录,如美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ),美国《剑桥科学文摘社网站:水系统、水科学与渔业文摘、环境工程、水资源文摘及环境科学与污染管理》等 7 种国际检索系统列为来源期刊。本刊主要刊登农业生态环境科学领域具有创新性的研究成果,包括新理论、新技术和新方法。读者对象为从事农业科学、环境科学、林业科学、生态学、医学和资源保护等领域的科技人员和院校师生。

《农业环境科学学报》为月刊,每月20日出版,大16开,208页,每本定价75.00元,全年定价900.00元。国内外公开发行,全国各地邮局征订,邮发代号6-64。如读者在当地邮局漏订,可通过邮局汇款至本刊编辑部补订。

编辑部地址: 天津市南开区复康路 31 号 电话:(022)23674336 电子信箱:caep@vip.163.com nyhjkxxb@vip.163.com 邮编:300191 传真:(022)23674336 网址:http//www.aes.org.cn 农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期