

诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究*

张劲强^{1, 2, 3} 董元华^{1, 2, 3}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院南京土壤研究所 - 香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室, 南京 210008)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 采用批平衡吸附试验研究了诺氟沙星在河南封丘潮土、江西鹰潭红壤、苏南常熟水稻土和南京黄棕壤等 4 种土壤中的吸附热力学和动力学行为。结果表明, 诺氟沙星在 4 种供试土壤的 Freundlich 吸附参数值 K 随温度升高 (15e、25e 和 35e) 而减小; 在低土壤溶液 pH 下诺氟沙星的吸附焓变值 νH_b 较大, 而高 pH 下则较小。用氢氧化钠或盐酸溶液分别调节红壤 pH 从 5.20 到 8.10, 水稻土 pH 从 6.14 至 8.20, 黄棕壤 pH 从 7.78 至 5.80 和潮土 pH 从 8.08 至 5.90, 其 νH_b 与 pH 之间的关系同样呈现如上关系。这证实 4 种土壤对诺氟沙星的吸附作用力差异较大。低 pH (5.20~6.14) 下, 诺氟沙星在土壤中的吸附以离子交换和氢键等为主; 而高 pH (7.78~8.20) 下, 则以相对较弱的范德华力、疏水作用等为主。诺氟沙星的土壤吸附过程迅速达到平衡, 其反应动力学用 Elovich 方程和双常数方程拟合结果最好。

关键词 诺氟沙星; 吸附; 土壤; 热力学; 动力学

中图分类号 X53 **文献标识码** A

已有研究表明^[1], 诺氟沙星在 4 种土壤(红壤、水稻土、黄棕壤和潮土)中的吸附行为差异明显, 其 Freundlich 吸附参数对数值 $\lg K$ 分别为潮土 11.914, 黄棕壤 21.636, 水稻土 31.754 和红壤 31.944。同时, 其 K 值与土壤平衡溶液 pH 之间呈显著负相关, 与诺氟沙星在相应土壤平衡溶液 pH 下的阳离子形态比例正相关。作为兼性化合物, 诺氟沙星在不同 pH 下的土壤溶液中以不同形态存在, 如阳离子、兼性离子和阴离子, 从而影响其土壤吸附行为。其中, 偏酸性的红壤和水稻土中诺氟沙星的强烈吸附过程推测与诺氟沙星阳离子吸附有关^[1]。

目前, 有关兽药抗生素的土壤吸附行为和机理研究多集中于四环素类药物^[2~10], 而相对较少关注氟喹诺酮类药物。诺氟沙星的土壤吸附过程与多种因素有关, 如诺氟沙星本身的理化性质, 土壤有机质、pH、阳离子交换量等以及温度等外界环境因素^[1~11]。X 射线衍射表明氟喹诺酮类药物的蒙脱石吸附发生在矿物层间并导致层间间隔扩大; 傅立叶红外和微热量计测定结果证实了氟喹诺酮与黏土

矿物间的静电吸附作用^[12]。但是, 傅立叶红外方法并不适用于分析测定基质相对复杂的土壤样品与诺氟沙星间的吸附作用力; 由于土壤中的诺氟沙星吸附机制与其在纯矿物条件下得到的结果可能存在较大的差异, 同一土壤在不同 pH 下诺氟沙星的吸附参数存在较大的变化^[1], 也暗示其在不同 pH 之下的土壤吸附机理可能存在较大的差异。

因此, 有必要从不同角度, 用不同方法去揭示土壤中的诺氟沙星吸附机制。其中, 表征热力学过程的吸附焓变 (νH_b) 等参数多被作为研究污染物吸附机理的重要手段。例如, 沈学优等^[13] 关于对 - 硝基苯酚在有机膨润土上的吸附标准自由能变、焓变和熵变等热力学函数的计算, 确定此过程为自发的放热反应, 无配位基交换、化学键等强作用力, 标准自由能的变小是该吸附过程的推动力; 朱利中等^[14] 研究对硝基苯酚吸附热变化, 认为其在沉积物上的主要吸附作用力为疏水键力, 同时可能存在较强的偶极键力、氢键力和范德华力。李光林等^[15] 的研究表明, 胡敏酸对镉的吸附作用力随介质 pH 改

* 国家自然科学基金项目 (40671093)、中国科学院知识创新工程方向项目 (kzcx3-sw-435 和 KSCX2-YW-N-51-02)、国家/十一五 0 科技支撑计划项目 (2006BAD10B05) 和江苏省自然科学基金前期预研项目 (BK2004219) 共同资助

- 通讯作者, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

作者简介: 张劲强 (1976~), 男, 博士研究生。目前主要研究方向为抗生素药物和农药的土壤环境行为。E-mail: jinqiangzhang@hotmail.com

收稿日期: 2007-05-17 收到修改稿日期: 2007-09-21

变而发生较大变化,当 pH 为 6.150 时主要为配位基交换作用。长江三角洲地区四种典型土壤,即滩涂土(石质淡色潮湿锥形土)、乌黄土(底潜铁聚水耕人为土)、青紫泥(普通潜育水耕人为土)和黄泥砂土(铁聚潜育水耕人为土)对镉的吸附过程为自发吸热反应^[16]。

本试验采用 OECD Guideline 106^[17]批平衡方法研究了诺氟沙星在 4 种土壤(红壤、水稻土、黄棕壤和潮土)中的吸附热力学和动力学行为,试图进一步揭示诺氟沙星的土壤吸附机理。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

诺氟沙星标准品(Norfloxacin 缩写为 NOR, CAS 70458-96-7,纯度 97.18%)由中国药品生物

检定所提供;乙腈为 HPLC 级试剂,购自美国 Tedia 公司;其他化学试剂均为分析纯;试验用水为 Milli-Q 超纯水仪制备。

试验用器皿主要为聚丙烯塑料管,其他玻璃仪器进行硅烷化处理,以避免药物吸附在玻璃表面的硅羟基而影响试验结果。用 6% 二氯二甲基硅烷的甲醇溶液润洗表面后于 60℃ 下 2h 烘干,再用甲醇清洗,于 60℃ 下 2h 烘干后使用。

4 种供试土壤分别为发育自黄河沉积物的潮土(采自河南封丘,为干润锥形土 Ustic Cambosols)、发育自第四纪红黏土的红壤(采自江西,为富铝常湿富铁土 Allic Ferrosols)、发育自长江冲积物的水稻土(采自江苏常熟,为水耕人为土 Gleyic Stagnic Anthrosols)和发育自下蜀黄土的黄棕壤(采自江苏南京,为湿润淋溶土 Udic Argosols)^[18]。4 种土壤风干磨细后过 60 目筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the four tested soils

土壤类型 Soil types	有机质 OM (g kg ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	阳离子交换 量 CEC (cmol kg ⁻¹)	质地 Texture (%)			全铁 Total iron oxide (g kg ⁻¹)	游离铁 Free iron oxide (g kg ⁻¹)	矿物组成 Composition of minerals
				黏粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand			
潮土 Ustic Cambosols	9193	81.08	101.44	1314	2412	6214	331.78	101.0	以伊利石为主,次含蒙脱石 Illite and montmorillonite
黄棕壤 Udic Argosols	5136	71.78	171.89	2211	4116	3613	501.59	231.26	以伊利石、蛭石和蒙脱石为主 Illite, vermiculite and montmorillonite
水稻土 Gleyic Stagnic Anthrosols	2641	61.14	171.50	1515	4615	3810	421.53	141.58	以伊利石和蒙脱石为主 Illite and montmorillonite
红壤 Allic Ferrosols	8188	51.20	241.08	2812	3718	3410	611.05	501.22	以高岭石和赤铁矿为主 Kaolinite and hematite

1.2 试验方法

1.2.1 热力学吸附试验 预备试验,分别依次确定适合诺氟沙星吸附试验的水土比为 25B1,4 种土壤溶液中诺氟沙星吸附试验的起始浓度梯度、最佳吸附平衡时间为 12 h。以不含土壤的诺氟沙星溶液作为控制样,研究试验过程中诺氟沙星的降解或器壁吸附损失,整个振荡试验过程在避光条件下进行,以避免诺氟沙星的遇光分解损失。结果表明,诺氟沙星在土壤吸附试验过程中的其他吸附或降解损失可以忽略。

吸附试验参照 OECD guideline 106^[17]批平衡方法进行。称取土样 11000.0 g 于 50 mL 聚丙烯塑料

管中,按照水土比 25B1 加入 25 mL 用 0.10 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液配制的不同浓度诺氟沙星,并加入 NaN₃ 使其浓度为 0.10 mol L⁻¹,以抑制土壤中细菌活动。潮土的土壤悬浊液中诺氟沙星的起始浓度梯度为 0.015、1、115、2、215 mg L⁻¹,黄棕壤的土壤悬浊液中诺氟沙星的起始浓度梯度为 0、1、2、3、4、5 mg L⁻¹,红壤和水稻土的土壤悬浊液中诺氟沙星的起始浓度梯度为 0、2、4、6、8、10 mg L⁻¹。在恒温 15℃、25℃ 和 35℃ (即 288 K、298 K 和 308 K) 下分别于 250 rpm⁻¹ 振荡 12h 后,5000 rpm⁻¹ 下离心 10 min,取上清液,经 0.45 μm 水系滤膜过滤后,测定滤液中诺氟沙星浓度。未含诺氟沙星的处理作

为对照。以上处理均重复 3 次。

应用 G_{bbs} 方程计算温度对平衡吸附系数的影响。

$$v G_b = - RT \ln K \quad (1)$$

$$v G_b = v H_b - T v S \quad (2)$$

由式 (1)、式 (2) 可得

$$\ln K = - v H_b / RT + v S / R \quad (3)$$

式中, $v G_b$ 为吸附的标准自由能改变量, $v H_b$ 为标准吸附焓变, $v S$ 为吸附的标准熵变量, R 为气体常数, T 为绝对温度 (K), K 为 Freundlich 模型平衡吸附系数 K_f 。忽略温度对 $v H_b$ 和 $v S$ 的影响, $\ln K$ 与 $1/T$ 之间为线性关系。

为研究 pH 对吸附机理的影响, 分别用 0.15 mol L^{-1} 氢氧化钠或 10% 盐酸溶液调节 4 种土壤 pH, 进一步研究其相应的热力学参数变化。将原始 pH 较低的红壤和水稻土调高至与黄棕壤和潮土原始 pH 接近, 而黄棕壤和潮土则相应调至与红壤和水稻土接近, 分别为红壤 pH 从 5.20 至 8.10, 水稻土 pH 从 6.14 至 8.12, 黄棕壤 pH 从 7.78 至 5.18 和潮土 pH 从 8.08 至 5.19。依照上述方法研究诺氟沙星的吸附热力学特征。

用吸附前后溶液中诺氟沙星浓度计算得到 4 种土壤对诺氟沙星的吸附浓度

$$c_s = \frac{(c_0 - c_e) @V}{m_s} \quad (4)$$

其中, c_s 为单位质量土壤吸持的诺氟沙星量 (mg kg^{-1}), c_e 为平衡溶液诺氟沙星浓度 (mg L^{-1}), c_0 为诺氟沙星溶液控制样的浓度 (mg L^{-1})。由于试验过程中诺氟沙星的损失可以忽略不计, 因此 c_0 可等同于诺氟沙星的初始浓度。V 为吸附试验中平衡溶液的体积, 即 25 ml; m_s (kg) 为吸附试验中所用土壤的质量, 本试验中为 1 g。

根据 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合数据, 研究诺氟沙星的吸附热力学行为:

$$\text{Freundlich 模型 } c_s = K_f c_e^{1/n} \text{ 或 } \lg c_s = \lg K_f + 1/n \lg c_e \quad (5)$$

$$\text{Langmuir 模型 } 1/q_e = 1/Q_m + 1/(KQ_m c_e) \quad (6)$$

式 (5) 中, c_s 和 c_e 同式 (4), K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数。Freundlich 吸附系数 K_f 代表吸附容量, 但不代表最大吸附量。其值越大, 则诺氟沙星吸附速率越快。Freundlich 线性参数 $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。式 (6) 中, 单位质量土壤吸附量 q_e 等同于式 (4) 中的 c_s , K 为表征吸附表面

强度的常数, 与吸附键合能有关, Q_m 则为诺氟沙星单分子层吸附时的最大吸附量 (mg kg^{-1})。

11212 吸附动力学研究 取 4 种土壤样品各 9 份在 10 mg L^{-1} 诺氟沙星试验浓度和恒温 25℃ 下振荡。分别于 2、5、10、15、20、25、30、40、50、60 min 取出样品于 $5000 \text{ rpm min}^{-1}$ 离心 10 min, 过滤测定滤液中诺氟沙星浓度。将计算得到的不同时间诺氟沙星的土壤吸附量用动力学方程拟合 (表 2)。根据线性化的 r 大小判断模型优劣, 并计算与吸附速度和强度有关的参数。

表 2 供拟合的动力学方程

Table 2 Kinetics equation for fitting

方程名称 Equation name	方程 Equation	方程的简化形式 Simplified equation
动力学一级方程 First order	$\log(1 - S_t/S_m) = -K_a t + A$	$Y = a + bt$
动力学二级方程 Second order	$1/S_m - 1/S_t = kt$	$Y = a + bt$
抛物线方程 Parabolic diffusion	$S_t/S_m = Rt^{1/2} + C$	$Y = a + bt^{1/2}$
Elovich 方程 Elovich equation	$S_t = a + bht$	$Y = a + bht$
双常数方程 Two constant equation	$\log S_t = \log a + b \log t$	$Y = a + b \log t$

S_t : 诺氟沙星的吸附量 Sorption amount of norfloxacin; S_m : 诺氟沙星的最大吸附量 Maximum sorption amount of norfloxacin

11213 诺氟沙星测定 高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 仪器条件: Waters Alliance 高效液相色谱仪 2695 分离单元, 配置 2475 荧光检测器和 Millinium 32 色谱工作站。色谱操作条件: Gemini C18 色谱柱 (150 mm @ 4.6 mm ID), 5 Lm), Gemini C18 保护柱 (410 mm @ 3.10 mm ID); 流速 1 ml min^{-1} ; 柱温 40℃; 荧光检测激发波长 278 nm, 发射波长 445 nm, 增益 10; 流动相 A 为乙腈, B 为 0.15% 磷酸水溶液。为避免吸附试验中土壤杂质对诺氟沙星检测的可能干扰, 采用梯度淋洗程序, 每个样品运行 15 min, 具体条件见表 3。该色谱条件下诺氟沙星的保留时间为 7.18 min。

表 3 梯度淋洗程序

Table 3 Gradient elution procedure of HPLC

流动相 Mobile phase	时间 Time				
	0 min	6 min	9 min	10 min	15 min
乙腈 Acetonitrile (%)	3	15	15	3	3
0.15% 磷酸水溶液 0.15% phosphoric acid solution (%)	97	85	85	97	97

2 结果

2.1 吸附热力学

图 1 为不同温度下诺氟沙星在 4 种土壤中的等

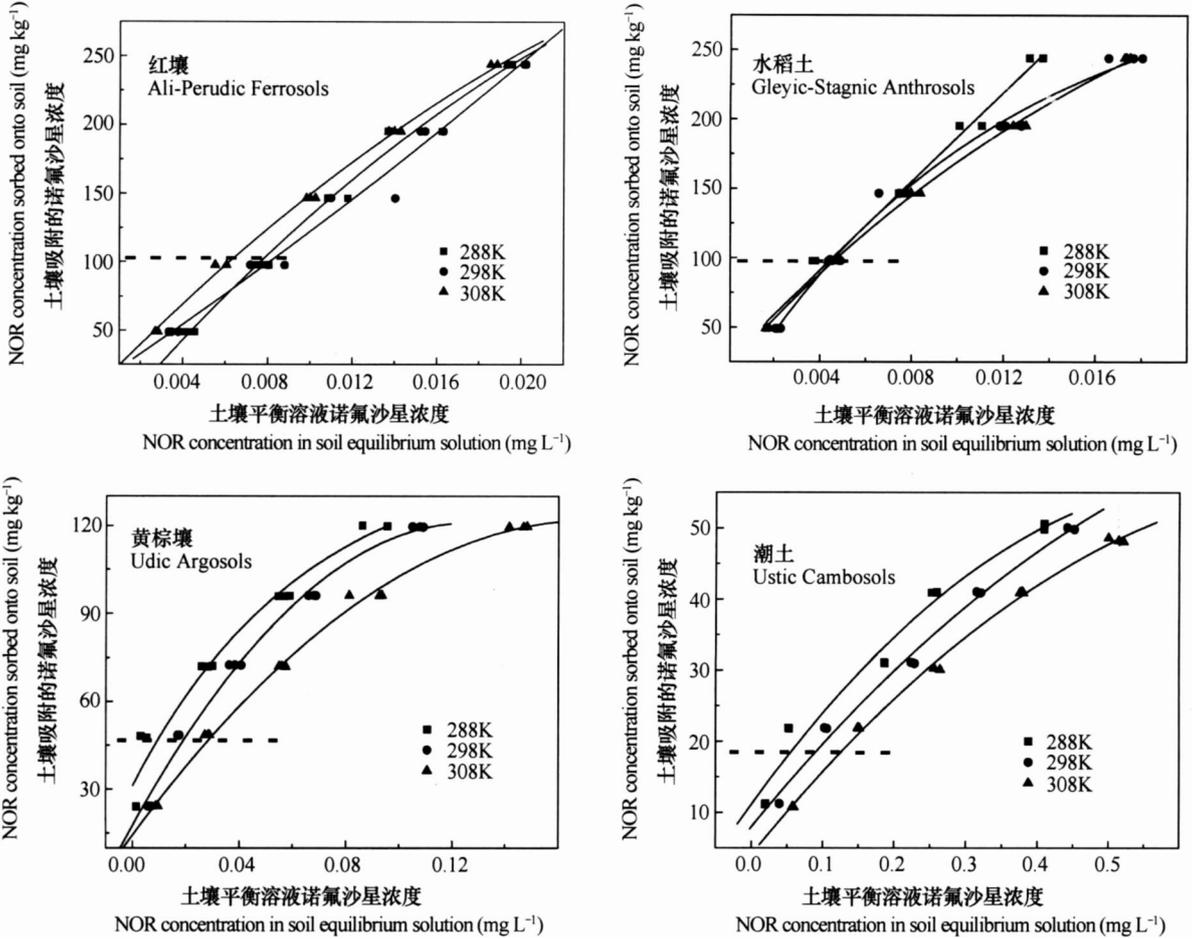


图 1 不同温度下 4 种土壤中诺氟沙星的吸附等温线
Fig 1 Isotherm of norfloxacin in the four soils different in temperature

表 4 不同 pH 下土壤中诺氟沙星吸附参数 $\lg K_f$

Table 4 Logarithm K_f values of norfloxacin in the four soils different in pH

土壤类型 Soil types	原土样 $\lg K_f$			改变 pH 土样 $\lg K_f$				
	pH	288K	298K	308K	pH	288K	298K	308K
潮土 Ustic Cambosols	8.10	8.08	11.94	11.88	5.19	2.17	2.54	2.31
黄棕壤 Udic Argosols	7.17	2.16	2.63	2.57	5.18	4.07	3.96	3.57
水稻土 Gleyic-Stagnic Anthrosols	6.11	3.18	3.75	3.66	8.12	2.64	2.59	2.53
红壤 Ali-Perudic Ferrosols	5.12	4.10	3.78	3.66	8.10	3.28	3.21	3.17

温吸附线。不同温度下 4 种土壤的吸附数据用 Freundlich 方程拟合, 均得到较好的线性结果 ($r > 0.989$) (表 4)。

由表 5 中列出的 Langmuir 方程得到的最大吸附量 Q_m 值可知, 4 种土壤中诺氟沙星的吸附量随温度升高而降低, 与大多数污染物 (如甲苯、萘、对硝基苯酚等) 的土壤吸附反应相同, 是一个放热过程^[13, 14, 19]。将研究测定数据作图 (图 2), 可见 4 种土壤的 $\ln K$ 与 $1/T$ 间为线性关系。

吸附焓变是吸附质和吸附剂之间各种作用力共同作用的结果, 不同作用力在吸附中焓变的贡献值不同。张劲强等^[1]研究表明, 诺氟沙星在 4 种供试土壤中的吸附行为存在明显差异, 且不同 pH 下的吸附系数 K_d 值变化显著。Kushrestha 等^[3]研究表明, 不同 pH 下土霉素存在形态发生变化, 其吸附机制分别由阳离子交换和疏水作用控制。考虑到

氟喹诺酮类药物与其类似,推测在土壤吸附诺氟沙星的过程中存在不同作用力的影响。

表 5 不同温度下土壤中诺氟沙星最大吸附量

Table 5 Maximum sorption amount of norfloxacin for the four soils in different temperature

土壤类型 Soil types	最大吸附量		
	Maximum sorption amount (mg kg ⁻¹)		
	288K	298K	308K
潮土 Ustic Cambosols	711.9	621.7	531.3
黄棕壤 Udic Argosols	1401.2	1331.2	1231.8
水稻土 Gleyic Stagnic Anthrosols	7821.4	5971.0	3541.1
红壤 Alis Perudic Ferrosols	1104	9941.9	7231.4

von Open 等^[20]通过对 OECD Guide line 106方法得到的 50种不同极性有机化合物的吸附参数进行分析,总结出了各种吸附作用力引起的吸附焓变化范围

表 6 不同作用力引起的吸附热

Table 6 Sorption heat caused by different forces (kJ mol⁻¹)

范德华力 Van derWalls interaction	疏水作用 Hydrophobic bonding	氢键 Hydrogen bonding	电荷转移 Charge transfer	离子和配位基交换 Ion bonding and ligand exchange	偶极矩 Dipole interaction	化学键 Chemisorption
41.2~ 81.4	U.5	2~ 40	Not available	U.40	2~ 29	63~ 84

注: 引自文献 [20] Note Reference [20]

诺氟沙星在 4种土壤中的吸附焓变 (ΔH_{ad})存在明显差异: 红壤 (pH 5.120)为 $-37120 \text{ kJ mol}^{-1}$,推断主要吸附机理可能是离子交换和氢键作用; 水稻土 (pH 6.14)为 $-23142 \text{ kJ mol}^{-1}$,推断主要吸附机理可能是氢键和偶极矩作用; 黄棕壤 (pH 7.178)为 $-10101 \text{ kJ mol}^{-1}$,推断主要吸附机理可能是范德华力、氢键和偶极矩作用; 潮土 (pH 8.108)为 $-4175 \text{ kJ mol}^{-1}$,推断主要吸附机理可能是范德华力、疏水作用、氢键和偶极矩的共同作用。吸附焓变 ΔH_{ad} 小于零,说明 4种土壤中诺氟沙星的吸附过程是放热反应。

实际上,在固-液相界面发生的吸附过程通常是以上多种吸附作用力同时交互作用的结果^[21~23],只是在特定 pH下其中的一种或几种机制占据主导地位。显然,随着土壤溶液 pH的升高,4种土壤中诺

围(表 6)。鉴于本研究中试验方法与其一致,这一结论可以作为研究诺氟沙星土壤吸附机理的理论依据。即通过得到的吸附焓变参数推断诺氟沙星土壤吸附的可能作用机理。

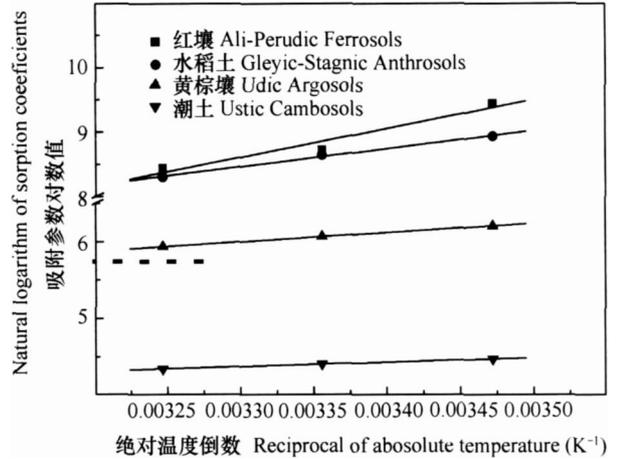


图 2 温度对 4种土壤中诺氟沙星吸附系数的影响

Fig 2 Effect of temperature on NOR adsorption in the four tested soils

氟沙星的吸附作用力逐渐减弱,进而造成诺氟沙星的吸附量减小,表现为 4种土壤的吸附参数差异。

Ross等^[24]报道了诺氟沙星的分子结构(图 3)和解离常数 (pK_a 值分别为 6.13和 8.138),在 $pK_a < 6.13$ 时,溶液中诺氟沙星主要以阳离子形态(以 $NORH^{2+}$ 表示)存在,可能同时存在与土壤表面发生离子交换、偶极矩以及氢键作用。但是,依据本研究结果,推测水稻土溶液中阳离子比例稍低,表现为偶极矩和氢键作用稍占优势,而在红壤中则以阳离子的专性或非专性静电吸附为主要因素。在黄棕壤和潮土中 ($6.13 < pK_a < 8.138$)以兼性离子形态(以 $NORH^+$ 表示)存在的诺氟沙星吸附则是以较弱的作用力,如范德华力等为主。

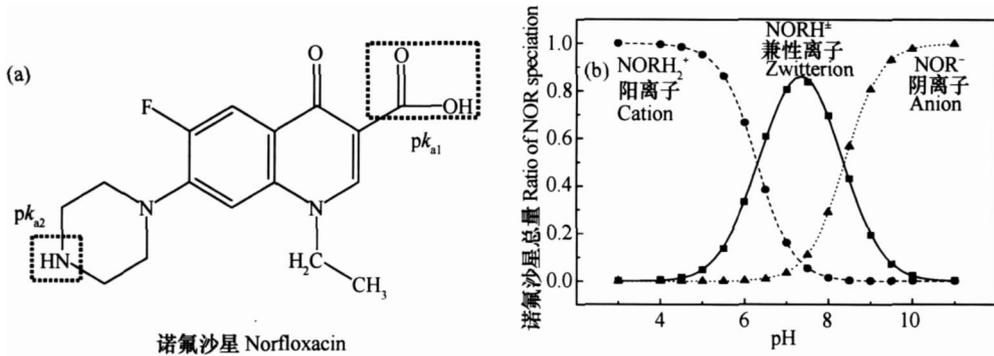


图3 诺氟沙星的分子结构 (a) 及不同 pH 下诺氟沙星分子形态 (b) (引自文献 [23])

Fig 3 Molecular structure of norfloxacin (a) and pH2dependent speciation of norfloxacin (b) (Reference [23])

212 不同 pH 下的吸附热力学特征

本研究表明不同 pH 下红壤等 4 种土壤中诺氟沙星的吸附行为差异较大。可以推测, 同一土壤的 pH 变化必将引起其中诺氟沙星吸附作用力的变化。对 4 种土壤调节 pH 后研究所得的吸附数据, 以 Freundlich 方程拟合, 均得到较好的线性结果 ($r > 0.946$) (表 4)。

由表 4 可见, 相对原土样而言, 诺氟沙星在红壤和水稻土调高 pH 后的吸附参数 K 值显著减小, 表明其在土壤中的吸附程度减弱; 在黄棕壤和潮土调低 pH 后的 K 值则显著增加 (单因素方差分析, $p < 0.05$)。但是调节 pH 后的 4 种土壤中诺氟沙星在不同温度下的 $\ln K$ 与 $1/T$ 之间, 仍然可用方程 (5) 拟合 ($r > 0.947$)。计算调节 pH 后的 4 种土壤的吸附焓变参数 ΔH 分别为: 红壤 (pH 8.00) 为 $-9153 \text{ kJ mol}^{-1}$, 推断主要吸附机理可能是范德华力、氢键和偶极矩作用; 水稻土 (pH 8.20) 为 $-8172 \text{ kJ mol}^{-1}$, 推断主要吸附机理可能是范德华力、氢键和偶极矩作用; 黄棕壤 (pH 5.80) 为 $-42121 \text{ kJ mol}^{-1}$, 推断主要吸附机理可能是离子交换和氢键作用; 潮土 (pH 5.90) 为 $-37159 \text{ kJ mol}^{-1}$, 推断主要吸附机理可能也是离子交换和氢键作用。

以红壤为例, 当 pH 为 5.120 时诺氟沙星在其中的吸附焓变值 (ΔH) 为 $-37120 \text{ kJ mol}^{-1}$; 改变 pH 为 8.100 后, 相应的诺氟沙星吸附焓变值 (ΔH) 则为 $-9153 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。同时, 改变 pH 前后, 红壤中诺氟沙星的吸附作用力的类型和强弱存在明显差异, 即土壤平衡溶液 pH 影响红壤中诺氟沙星的吸附机理。这与张劲强等^[1]的推测基本一致。在其余 3 种土壤中, 亦观察到相同的变化趋势: 低 pH 下土壤中诺氟沙星的吸附焓变值较大, 且吸附作用力较强; 而高 pH 下的吸附焓变值减小, 且作用力较弱。

对 4 种供试土壤的研究表明, 土壤溶液的 pH 对影响诺氟沙星的土壤吸附作用力类型有着重要的作用, 诺氟沙星的吸附机理与诺氟沙星的存在形态有关。

213 吸附动力学

诺氟沙星在 4 种土壤中的累积吸附量随时间的变化见图 4。结果显示, 10 mg L^{-1} 的诺氟沙星溶液在 4 种土壤中的吸附很快接近平衡, 随后趋于稳定。可见, 诺氟沙星的土壤吸附过程分为开始的快速吸附过程和之后的缓慢平衡过程。4 种土壤中诺氟沙星的吸附量在达到最大值后, 然后均有幅度不同的微小降低。这可能是诺氟沙星在开始阶段大量吸附在矿物层间^[12], 而后随着平衡过程从层间缓慢释出造成的。

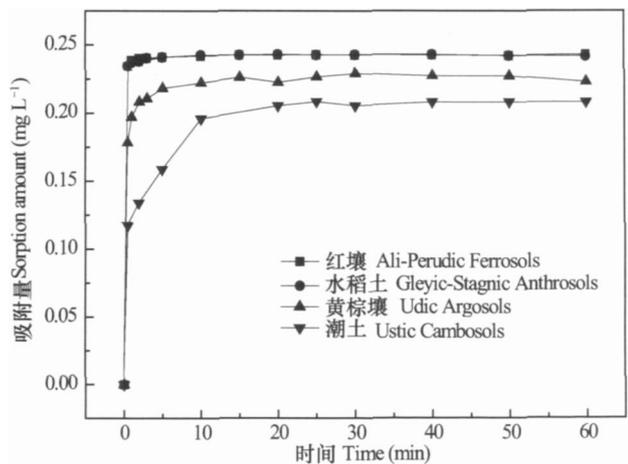


图4 4种土壤中诺氟沙星的吸附动力学曲线

Fig 4 Sorption kinetics of NOR in the four tested soils

在开始的快速吸附阶段, 4 种土壤的吸附速度存在差别, 由快到慢的顺序为: 红壤 > 水稻土 > 黄棕壤 > 潮土。这种差别的存在可能是由土壤溶液的 pH 决定。红壤和水稻土 (低 pH), 诺氟沙星的土

壤吸附作用较强;而黄棕壤和潮土(高 pH),其吸附作用力则较弱。

吸附动力学方程拟合结果见表 7,其中以 Elovich 方程和双常数方程描述 4 种土壤中的诺氟沙

星吸附动力学最优,其相关系数 (r) 最大,均达到极显著水平 (p[0101), 其次为抛物线方程,而一级动力学和二级动力学方程的拟合效果较差,但也均达到显著相关。

表 7 4 种土壤吸附诺氟沙星的动力学方程拟合

Table 7 Kinetics equation of NOR adsorption in the four tested soils

土壤类型 Soil types	一级动力学方程 First order model			二级动力学方程 Second order model			抛物线方程 Parabolic diffusion model			Elovich 方程 Elovich model			双常数方程 Two constant equation		
	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	
红壤 Allic Perudic Ferrosols	- 01921	114E204	01623**	01240	718E205	01625**	01238	718E204	01725**	01239	114E203	01889**	- 01922	519E203	01887**
水稻土 Gleyic Stagnic Anthrosols	- 01921	114E204	01550	01240	716E205	01551*	01238	813E204	01712**	01239	116E203	01884**	- 01923	616E203	01884**
黄棕壤 Udic Argosols	- 01986	917E204	01610	01207	417E204	01623*	01198	418E203	01767**	01203	817E203	01914**	- 01994	412E202	01904**
潮土 Ustic Cambosols	- 11172	611E203	01888**	01135	213E203	01901**	01111	117E202	01950**	01141	213E202	01948**	- 11159	114E201	01963**

** p[0101; * p[0105

3 讨 论

在不同 pH 下, 诺氟沙星的存在形态发生变化^[24]; 根据本研究的吸附焓变数据可知, 其土壤吸附作用力也随之改变: 低 pH (5120~ 6114) 下, 诺氟沙星在土壤中的吸附以阳离子交换和氢键等相对较强的作用力为主, 同时可能存在溶液中共存阳离子的竞争性吸附作用; 而高 pH (7178~ 8120) 下, 则以相对较弱的范德华力、疏水作用等为主。但是, 这一结果仅能用于指示诺氟沙星土壤吸附作用力的相对强弱和可能存在的吸附作用力类型, 而不能具体给出各种作用力对诺氟沙星吸附过程的具体贡献值。如, 调节红壤 pH 至 8100 与原土样 (pH 5120), 诺氟沙星的吸附作用力均可能存在氢键力作用, 但是二者间氢键的作用强度和对吸附量的贡献率很显然存在差别, 从而造成诺氟沙星吸附系数间的差异。

统计分析结果显示, 调节 pH 前后 4 种供试土壤中的诺氟沙星吸附系数 K 值发生显著变化: 其中红壤和水稻土减小, 而黄棕壤和潮土增加。但是, 不同土壤中诺氟沙星吸附系数增加或减小程度间存在差异。如水稻土 (pH 8120) 与黄棕壤 (pH 7178) 中诺氟沙星吸附程度接近; 调节水稻土 pH 至 6114

与黄棕壤 pH 至 5180, 其吸附程度也较为接近, 表明土壤溶液 pH 变化对 2 种土壤的影响接近。而调节红壤 pH 至 8100, 诺氟沙星 K 值仍然较高, 调节潮土 pH 至 5190, 诺氟沙星吸附程度仍较 pH 接近的其他 3 种土壤为弱。

比较调节前后 pH 相近 4 种土壤的诺氟沙星吸附数据后发现, 尽管在 pH 接近的情况下诺氟沙星的土壤吸附焓变数值接近, 以低 pH (5120~ 6114) 为例, 吸附焓变为 - 23142~ 42121 kJ·mol⁻¹, 均表现为较强的吸附作用力起主导因素, 但是土壤诺氟沙星的吸附系数间却存在着较大差异。尤其潮土调节 pH 后吸附系数增加, 但仍远小于相近 pH 下的其他 3 种土壤。张劲强等^[1]的研究已经证明, 土壤阳离子交换量与诺氟沙星土壤吸附系数间存在较强的相关性 (r= 01817)。这表明除 pH 这一关键因素之外, 其他土壤理化性质同样影响到诺氟沙星的土壤吸附过程。如诺氟沙星在调节红壤 pH 至 8100 中的强烈吸附可能与其富含氧化铁有关, 值得进一步研究关注。

大量畜禽粪便施入土壤后, 土壤局部微域环境的 pH 可能发生变化, 根据本研究结果可以推测, 会造成施用畜禽粪便的土壤对诺氟沙星吸附量的增加或减少; 随着土壤 pH 的升高, 吸附累积于土壤中的诺氟沙星可能进入周围环境中, 从而带来潜在的

环境风险。

参考文献

- [1] 张劲强,董元华. 诺氟沙星在 4种土壤中的吸附 - 解吸特征. 环境科学, 2007, 28(9): 218~ 224 Zhang J Q, Dong Y H. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China (In Chinese). Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28(9): 218~ 224
- [2] Raballe M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, cloxacillin, oxytetracycline and tylosin in soil. Chemosphere, 2000, 40(7): 715~ 722
- [3] Kulshresha P, Giese R F Jr, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter. Insights on factors affecting its mobility in soil. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(15): 4097~ 4105
- [4] Figueroa R A, Leonard A, McKay A A. Modeling tetracycline and tetracycline sorption to clays. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(2): 476~ 483
- [5] Figueroa R A, McKay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(17): 6664~ 6671
- [6] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils. Assessing the role of pH and cation exchange. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(19): 7452~ 7459
- [7] Gu C, Karthikeyan K G, Sibley S D, et al. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. Chemosphere, 2007, 66: 1494~ 1501
- [8] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. Chemosphere, 2005, 60: 497~ 507
- [9] Blackwell P A, Kay P, Boxall A B A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. Chemosphere, 2007, 67: 292~ 299
- [10] Kay P, Blackwell P A, Boxall A B A. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land. Chemosphere, 2005, 59: 951~ 959
- [11] Pic Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil - Risks and challenges. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 386: 1287~ 1299
- [12] Nowara A, Burhenne J, Spittler M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. J. Agric. Food. Chem., 1997, 45: 1459~ 1463
- [13] 沈学优,卢瑛莹,朱利中. 对 - 硝基苯酚在水/有机膨润土界面的吸附行为))) 热力学特征及机理. 中国环境科学, 2003, 23: 367~ 370. Shen X Y, Lu Y Y, Zhu L Z. Sorption behavior of p-nitrophenol on the boundary of water and organobentonite))) the thermodynamic character and mechanism (In Chinese). China Environmental Science, 2003, 23: 367~ 370
- [14] 朱利中,杨坤,许高金. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征 - 吸附等温线和吸附热力学. 环境科学学报, 2001, 21: 674~ 678. Zhu L Z, Yang K, Xu G J. Characters of p-nitrophenol sorption in sediments) Sorption isotherms and sorption thermodynamics (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21: 674~ 678
- [15] 李光林,魏世强,青长乐. 镉在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究. 土壤学报, 2004, 41(1): 74~ 80. Li G L, Wei S Q, Qing C L. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption on humic acid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 74~ 80
- [16] 胡宁静,骆永明,宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH和温度的关系. 土壤学报, 2007, 44(3): 437~ 443. Hu N J, Luo Y M, Song J. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from Yangtze River Delta (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 437~ 443
- [17] OECD. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Test Guideline 106: Adsorption/desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris: OECD, 2000: 45
- [18] Cooperative Research Group on Chinese Soil Taxonomy. Chinese Soil Taxonomy. Beijing: New York: Science Press, 2001: 203
- [19] 张景环,曾溅辉. 北京土壤对甲苯和萘的吸附及影响因素分析. 环境科学, 2006, 27: 1879~ 1894. Zhang J H, Zeng J H. Adsorption of toluene and naphthalene on Beijing soils and its influence factor (In Chinese). Chinese Journal of Environmental Science, 2006, 27: 1879~ 1894
- [20] von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils. Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD guideline. Chemosphere, 1991, 22: 285~ 304
- [21] Abou-Kassim T A T, Simoneit B R T. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 5, part E, Pollution/Solid Phase Interactions. Mechanism, Chemistry and Modeling. Berlin: Heidelberg: Springer-Verlag, 2001: 107~ 167
- [22] 张劲强,董元华,安琼,等. 兽药抗生素在土壤环境中的行为. 土壤, 2005, 37(4): 353~ 361. Zhang J Q, Dong Y H, An Q, et al. Environmental fate of veterinary medicines in soils (In Chinese). Soils, 2005, 37(4): 353~ 361
- [23] 王琪全,刘维屏. 乙草胺和异丙甲草胺在土壤中吸附的研究. 土壤学报, 2000, 37(1): 95~ 101. Wang Q Q, Liu W P. Adsorption of acetochlor and metolachlor on soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2000, 37(1): 95~ 101
- [24] Ross D, Riley C. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials. Int. J. Pharm., 1990, 63: 237~ 250

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF NORFLOXACIN ADSORPTION IN TYPICAL SOILS OF CHINA

Zhang Jinqiang^{1,2,3} Dong Yuanhua^{1,2,3}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Hong Kong Baptist University (ISSAS/HKBHU) Joint Open Laboratory on
Soil and Environment, Nanjing 210008, China)

(3 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Batch equilibrium experiments (OECD Guideline 106) were conducted to study thermodynamics and kinetics of norfloxacin (NOR) adsorption in four kinds of soils, namely Ustic Cambosols collected from Fengqiu of Henan, Alzperudic Ferrosols collected from Yingtian of Jiangxi, Gleyic Stagnic Anthrosols collected from Changshu and Udic Aridisols collected from Nanjing of Jiangsu. Results show that mechanism of NOR sorption in the four tested soils is controlled to a certain extent by pH of soil solution. With rising temperature (288K, 298K and 308K), Freundlich coefficients (K_f) of NOR sorption decreased in all the four soils and the change in enthalpy (ΔH) was significant at low soil pH and relatively slight at high soil pH, which was coincident with the results obtained from the four soils with pH adjusted with sodium hydroxide or hydrochloric acid solution. Forces of NOR sorption in the four soils varied greatly with pH, so that different sorption behaviors were observed. At low pH (5.20~6.14), ion exchange and hydrogen bond predominated NOR sorption process, while at high pH (7.78~8.20), weaker Van der Waals interaction and hydrophobic bond were the control factors. Moreover, NOR sorption in the soils reached equilibrium quickly and the kinetics of NOR adsorption was best described by Elovich model and two-constant equation.

Key words Norfloxacin; Adsorption; Soil; Thermodynamics; Kinetics