

诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征

张劲强^{1,2,3}, 董元华^{1,2,3*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 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 种土壤中的吸附行为. 结果表明, 诺氟沙星的土壤吸附-解吸不同程度地偏离线性模型, 但均可用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行良好的线性拟合. 其 K_f 值变化较大, 分别为潮土 82.0 L/kg、黄棕壤 432 L/kg、水稻土 5 677 L/kg 和红壤 8 790 L/kg, 显示诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附行为存在较大的差异. 此外, 诺氟沙星在 4 种土壤上的解吸过程存在滞后现象. 其中, 诺氟沙星在红壤中的滞后现象明显与其他 3 种土壤不同, 其滞后系数至少大 5 倍以上. 研究表明 4 种土壤中诺氟沙星的吸附参数 K_f 值与土壤 pH 呈极显著负相关, 与土壤溶液中诺氟沙星阳离子形态比例则呈极显著正相关. 在不同 pH(5~9)下, 红壤和水稻土的诺氟沙星吸附参数 $\lg K_d$ 随 pH 的升高先增加而后降低, 黄棕壤和潮土中则不同程度地线性下降. 可见, 阳离子吸附可能是诺氟沙星土壤吸附的重要机理, 而低 pH 下红壤和水稻土中诺氟沙星的吸附是阳离子吸附和土壤溶液共存阳离子竞争性吸附共同作用的结果.

关键词: 诺氟沙星; 吸附; 解吸; 土壤; pH

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2134-07

Adsorption and Desorption of Norfloxacin on Four Typical Soils in China

ZHANG Jin-qiang^{1,2,3}, DONG Yuan-hua^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Joint Open Laboratory on Soil and Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences-Hongkong Baptist University (ISSAS-HKB), Nanjing 210008, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Batch equilibrium experiments were used to reveal norfloxacin (NOR) adsorption/desorption on four kinds of soils, namely Ustic Cambosols collected from Fengqiu of Henan, Ali-Perudic Ferrosols collected from Yingtan of Jiangxi, Gleyic-Stagnic Anthrosols collected from Changshu and Udic Argosols collected from Nanjing of Jiangsu. Results show that the experimental data are best described by the Freundlich and Langmuir model, but not fitted successfully by the linear model. Different sorption behaviors of NOR are observed in the four tested soils, with the K_f values varying greatly from 82.0 L/kg (Cambosols) and 432 L/kg (Argosols) to 5 677 L/kg (Anthrosols) and 8 790 L/kg (Ferrosols). The apparent sorption-desorption hysteresis is found, and the hysteresis index in Ali-Perudic Ferrosols is at least as five times as those in the other tested soils. Moreover, the K_f values are in a significantly negative correlation to soil pH but significantly positive correlated to the percentage of cationic NOR in solution. At the tested pH interval of 5~9, logarithm K_d values of NOR increased slightly and then decreased with the rise of pH in Ali-Perudic Ferrosols and Gleyic-Stagnic Anthrosols, while decreased linearly in Udic Argosols and Ustic Cambosols. It could be deduced that cation adsorptions is the predominant sorption mechanism of NOR on the four soils, and at low pH, NOR cation adsorption in Ali-Perudic Ferrosols and Gleyic-Stagnic Anthrosols is affected by the competitive adsorption of co-existing cations in soil solution.

Key words: norfloxacin; adsorption; desorption; soil; pH

目前,国际上抗生素类药物的环境问题受到普遍关注^[1].大量药物广泛用于人体临床和畜禽养殖.实际上,大约 25%~75%的兽用药物及其代谢产物经受药动物靶器官作用后以粪便形式排出体外^[2~4],而后通过不同途径进入水环境和土壤环境中^[4,5].兽药抗生素等有可能通过施用畜禽粪便进入土壤.但是,目前国际上对其相关的环境行为,如土壤吸附特征等的研究甚少^[6],我国有关这方面的数据则更为鲜见.

在我国,氟喹诺酮类药物被广泛应用于人体临床

和牲畜疾病预防.此类药物近年来发展较快.其中,诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星生产量最大,约占国内氟喹诺酮类抗菌素总产量的 98%,如 2001 年诺氟沙星产量约 3 500 t,环丙沙星产量约为 1 500 t,氧氟沙星产量 1 200 t;2002 年诺氟沙星年产量约为 3 600 t、环丙沙

收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2006-12-20

基金项目: 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); 江苏省自然科学基金前期预研项目(BK2004219)

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

* 通讯联系人, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

星产量约为1 800 t、氧氟沙星约为1 200 t^[7,8]。

我国每年所生产的喹诺酮类药物约一半用于养殖业,因此,大量的畜禽粪便及其中包含的兽药和其代谢产物进入耕作土壤中,可能成为环境污染的潜在隐患。同时,随畜禽粪便的施用带入的大量金属阳离子或酸根阴离子以及可溶性有机质等可能改变土壤的局部理化性质,从而进一步改变氟喹诺酮类药物的土壤吸附等环境行为。研究表明,氟喹诺酮类药物在固相基质中同样强烈吸附并可能在环境中积累^[9]。目前,国际上有关研究的热点主要集中在四环素类药物的吸附行为及其影响因素方面^[10~14],而氟喹诺酮类的系统性研究相对较少。因此,本实验选择氟喹诺酮类的代表性药物诺氟沙星来研究其在我国4种典型土壤中的吸附特征,并揭示了诺氟沙星的土壤吸附机理,以期为评价氟喹诺酮类的环境风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

表 1 供试土壤理化性质

土壤类型	有机质 OM /g•kg ⁻¹	pH (CaCl ₂)	阳离子交换量 CEC /cmol•kg ⁻¹	质地的体积分数/%			全铁 /g•kg ⁻¹	游离铁 /g•kg ⁻¹	矿物组成
				粘粒	粉粒	沙粒			
潮土	9.93	8.08	10.44	13.4	24.2	62.4	33.78	10.0	以伊利石为主,次含蒙脱石
黄棕壤	5.36	7.78	17.89	22.1	41.6	36.3	50.59	23.26	以伊利石、蛭石和蒙脱石为主
水稻土	26.41	6.14	17.50	15.5	46.5	38.0	42.53	14.58	以伊利石和蒙脱石为主
红壤	8.88	5.20	24.08	28.2	37.8	34.0	61.05	50.22	以高岭石和赤铁矿为主

诺氟沙星测定的高效液相色谱(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 Millinium32 色谱工作站。色谱操作条件: Gemini C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm I.D., 5 μm), Gemini C18 保护柱(4.0 mm×3.0 mm I.D.); 流速 1 mL/min; 柱温 40℃; 激发波长 278 nm, 发射波长 445 nm, 增益 10; 流动相 A 为乙腈, B 为 0.5%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 2。该色谱条件下诺氟沙星的保留时间为 7.8 min。

表 2 梯度淋洗程序/%

流动相	t/min				
	0	6	9	10	15
乙腈	3	15	15	3	3
0.5%磷酸水溶液	97	85	85	97	97

1.2 试验方法

诺氟沙星标准品(纯度 97.8%)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,以避免药物吸附于玻璃表面的硅羟基从而影响试验结果。以 6% 二氯二甲基硅烷的甲醇溶液润洗表面后于 60℃ 下烘干,再以甲醇清洗烘干后使用。

供试土壤分别为发育自黄河沉积物的潮土(采自河南封丘,中国土壤系统分类为干润雏形土,英文为 Ustic Cambosols)、发育自第四纪红粘土的红壤(采自江西,中国土壤系统分类为富铝常湿富铁土,英文为 Ali-Perudic Ferrosols)、发育自长江冲积物的水稻土(采自江苏常熟,中国土壤系统分类为水耕人为土,英文为 Gleyic-Stagnic Anthrosols)和发育自下蜀黄土的黄棕壤(采自江苏南京,中国土壤系统分类为湿润淋溶土,英文为 Udic Argosols)^[15]。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。

1.2.1 吸附解吸试验

吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行^[16]。称取土样 1.000 0 g(精确至 0.999 5~1.000 5 g)于 50 mL 聚丙烯塑料管中,按照水土比 25:1 加入 25 mL 不同浓度诺氟沙星的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液(其中加入 NaN₃ 使其浓度为 0.01 mol/L,以抑制土壤中细菌活动),使潮土的土壤悬浊液中诺氟沙星的起始浓度梯度为 0、0.5、1、1.5、2、2.5 mg/L,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,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。在恒温 25℃ 下于 250 r/min 振荡 12 h 后,5 000 r/min 下离心 10 min,取上清液,经 0.45 μm 水系滤膜过滤后,用 HPLC 测定滤液中诺氟沙星浓度。以上处理均做 3 个重复,其中未含诺氟沙星的处理作为对照。

用吸附前后溶液中诺氟沙星浓度之差计算得到 4 种土壤对诺氟沙星的吸附量,同时利用不同等温

吸附方程拟合。

离心后样品弃去上层清液,加入 25 mL 含 0.01 mol/L CaCl_2 和 0.01 mol/L NaN_3 的溶液继续振荡 12 h 解吸平衡后,同上操作,离心并取上清液过滤,测定其中诺氟沙星浓度。用解吸前后溶液中诺氟沙星浓度之差计算得到 4 种土壤对诺氟沙星的解吸量。

1.2.2 pH 对 4 种土壤吸附的影响

参照 1.2.1 方法,以少量 3.6% 盐酸溶液或 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 4 种土壤 pH,使其最终吸附平衡值在 5~9 范围内,同时保持诺氟沙星起始浓度为 10 mg/L,最终溶液体积为 25 mL。4 种土壤各选择 5 个 pH 点进行测定,以上处理均做 2 个重复。最后测定平衡溶液 pH 值,并测定溶液中诺氟沙星浓度,计算得到相应的吸附参数。

2 结果与讨论

2.1 批平衡试验的吸附解吸平衡时间确定

依照 1.2 中方法,4 种土壤在 5 mg/L 诺氟沙星试验浓度下振荡平衡,每隔 0、2、4、6、8、10、12、16、24、32、48 h 取 1 mL 溶液过滤测定其中诺氟沙星浓度,

剩余溶液中同时加入 1 mL 含 0.01 mol/L CaCl_2 和 0.01 mol/L NaN_3 的溶液继续振荡。结果见图 1(a),表明 4 种土壤溶液中诺氟沙星浓度较快达到吸附平衡,在振荡 12 h 后基本达到平衡,从而确定其吸附平衡时间为 12 h 为宜。

4 种土壤在 5 mg/L 诺氟沙星试验浓度下振荡 12 h 平衡后,于 5 000 r/min 下离心 10 min,弃去上清液,加入 25 mL 含 0.01 mol/L CaCl_2 和 0.01 mol/L NaN_3 的溶液振荡。每隔 0、2、4、6、8、10、12、16、24、32、48 h 取 1 mL 溶液过滤测定其中诺氟沙星浓度,剩余溶液中同时加入 1 mL 含 0.01 mol/L CaCl_2 和 0.01 mol/L NaN_3 的溶液继续振荡。结果见图 1(b),表明 4 种土壤溶液中诺氟沙星浓度同样在振荡 12 h 后基本达到平衡,从而确定其解吸平衡时间也为 12 h。

同时,取 5 mg/L 诺氟沙星溶液 25 mL 同上振荡 12 h 后与 4℃ 下贮藏的标准溶液测定比较,两者间含量未见差异,说明试验过程中其降解可以忽略不计。

2.2 不同方程对吸附的描述

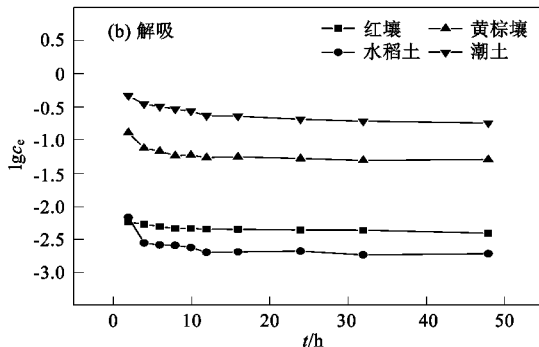
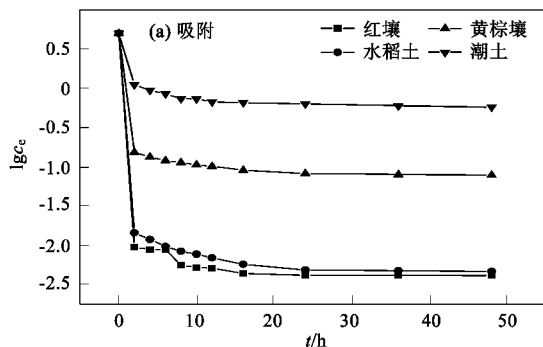


图 1 诺氟沙星吸附-解吸平衡时间曲线

Fig.1 Equilibration curves of NOR sorption and desorption

4 种土壤对诺氟沙星的吸附等温线分别以下列等温吸附模型定量描述:

Freundlich 模型

$$\lg c_s = \lg K_f + 1/n \lg c_e \quad (1)$$

Langmuir 模型

$$1/q_e = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m c_e) \quad (2)$$

$$\text{线性模型} \quad \lg K_d = \lg(c_s/c_e) \quad (3)$$

方程(1)中, c_s 为单位质量土壤吸持的诺氟沙星量 (mg/kg), c_e 为平衡溶液诺氟沙星浓度 (mg/L), K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数。在解吸方程式中,以 $K_{f,des}$ 代替 K_f 。Freundlich 吸附常数 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; $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。方程(2)中,单位质量土壤吸附量 q_e 等同于方程(1)中的 c_s , Langmuir 吸附系数 K_L 是表征吸附表面强度的常数,与吸附键合能有关;其解吸参数以 $K_{L,des}$ 表示, Q_m 则为诺氟沙星单分子层吸附时的最大吸附量 (mg/kg)。方程(3)中, K_d 为线性吸附模型的吸附参数 (L/kg)。

图 2 为依据 Freundlich 方程和 Langmuir 方程的拟合结果。显然,2 种方程拟合所得到的吸附曲线均呈直线,表现出良好的相关性。通过 SPSS 软件拟合

曲线计算可得相关等温吸附方程参数, 见表 3. 诺氟沙星在 4 种土壤中的 $\lg K_f$ 在 1.914 ~ 3.944 之间, 其 $\lg K_f$ 值相差最高接近 2 倍, 说明诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附能力差异较大. 在红壤和水稻土中诺氟沙星的吸附能力较强, 这与 Nowara 等^[17] 对恩诺沙星、环丙沙星和氧氟沙星的较强吸附研究报道一致. 由 Langmuir 方程计算, 得到 4 种土壤的诺氟沙星最大吸附量 (Q_m 值) 分别为 62.7、133.2、597.0 和 994.9

mg/kg, 与 K_f 值变化趋势一致. 二者极显著相关 ($p \leq 0.01$), 相关系数 r 为 0.996. 水稻土和红壤上诺氟沙星的吸附能力较强, 二者与其在黄棕壤和潮土上的吸附差异较大. 从图 2 (a) 中可见, 红壤和水稻土中诺氟沙星的吸附量明显高于黄棕壤, 其在潮土上的吸附强度最弱. 同时由表 3 中结果可见, 由于潮土、黄棕壤和水稻土吸附明显偏离线性吸附, 其 K_f 值与 K_d 均值相差较大.

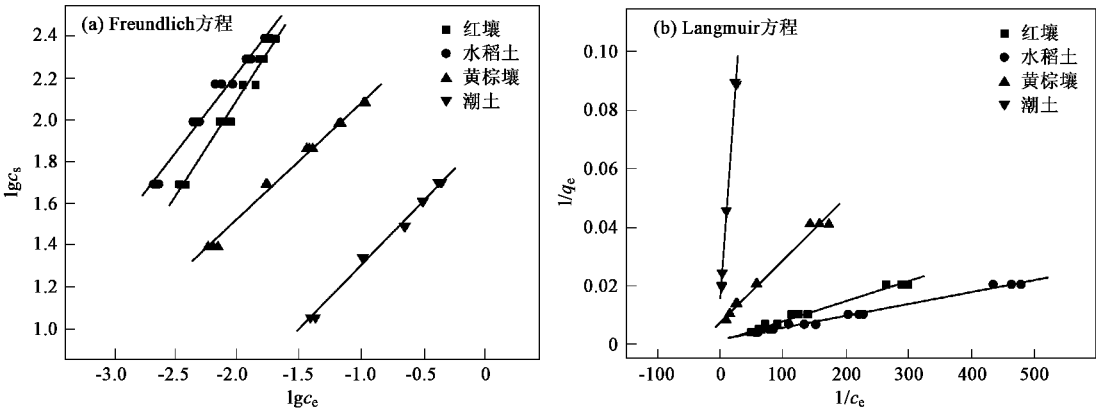


图 2 4 种土壤中诺氟沙星的吸附拟合曲线
Fig.2 Adsorption curves of NOR in the four tested soils

表 3 吸附模型参数

Table 3 Parameters of the adsorption models fitted

土壤类型	Freundlich 模型				Langmuir 模型			线性模型
	$\lg K_f$	$1/n$	r	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	K_L	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	r	$\lg K_d$ (均值 $\pm$ 标准误差)
潮土	1.914	0.613	0.996	-22.3	5.36	62.7	0.995	2.21 $\pm$ 0.15
黄棕壤	2.636	0.558	0.995	-28.0	35.1	133.2	0.993	3.30 $\pm$ 0.20
水稻土	3.754	0.765	0.991	-30.4	41.4	597.0	0.996	4.26 $\pm$ 0.09
红壤	3.944	0.922	0.993	-34.2	14.6	994.9	0.993	4.08 $\pm$ 0.08

2.3 土壤理化性质与吸附系数 K_f 之间的关系

污染物在土壤中的吸附行为是土壤微域环境中诸多因素共同影响的结果^[18-22]. 土壤的理化性质和污染化合物的分子结构等理化性质都对污染物在土壤中的吸附行为造成影响. 由于 K_f 值的变化幅度较大, 说明诺氟沙星在 4 种供试土壤中的吸附能力差

表 4 K_f 与土壤性质间的相关性

Table 4 Correlation of NOR between K_f and soil properties

项目	相关系数 r	方程
有机质	0.350	$y = 158x + 751$
pH	-0.998 ¹⁾	$y = -308.9x + 24\,750$
CEC	0.817	$y = 619x - 7\,077$
粘粒	0.586	$y = 369x - 3\,558$
粉粒	0.445	$y = 197x - 3\,632$
沙粒	-0.619	$y = -197x + 12\,164$
全铁	0.671	$y = 244x - 7\,715$
游离铁	0.736	$y = 173x - 489$

1) 极显著负相关, $p \leq 0.01$

异较大. 这可能主要与土壤理化性质不同有关. 表 4 中列出了诺氟沙星的吸附常数 K_f 与土壤性质间的相关性.

K_f 与 pH 之间负相关, 达到极显著水平; 而 K_f 与土壤其他性质间相关性较差. 由此可见, 诺氟沙星在土壤中的吸附主要受到 pH 值的影响, 土壤中诺氟沙星的吸附机制随 pH 值的差异而有所不同. 这可能主要是由于土壤溶液中诺氟沙星以兼性离子形态存在, 其 pK_a 值分别为 6.3 和 8.38^[23]. 随着溶液 pH 值的变化, 诺氟沙星的存在形态随之发生变化, 如阳离子形态 (以 NORH_2^+ 表示), 兼性离子形态 (以 NORH^+ 表示) 和阴离子形态 (以 NOR^- 表示). 根据 pK_a 值计算得各形态比例, 见图 3. 对于红壤和水稻土, 在其平衡溶液 pH 值下, 诺氟沙星主要以阳离子形态为主, 且分别占总量的 93% 和 59%; 而对于黄

棕壤和潮土,则主要以电中性的兼性离子形态为主(分别占总量的 78% 和 66%),而其阳离子形态含量却不到总量的 2.6% 和 1.1%。同时,阳离子形态含量与吸附参数 K_f 之间极显著相关($r = 1.000, p \leq 0.01$)。据此可以推测,在低 pH 下诺氟沙星的土壤表面吸附过程中阳离子吸附应当是比较重要的吸附机理之一。这就可以解释红壤和水稻土二者 K_f 值相对接近的原因。在受试条件下,随着 pH 值降低,诺氟沙星的解离状况不同造成了分子表面电荷电性差异,从而影响与土壤表面吸附位点间的作用机制差异,进而导致最终的吸附差异。土壤溶液中的其他阳离子也可能对诺氟沙星的吸附存在竞争性作用^[24]。

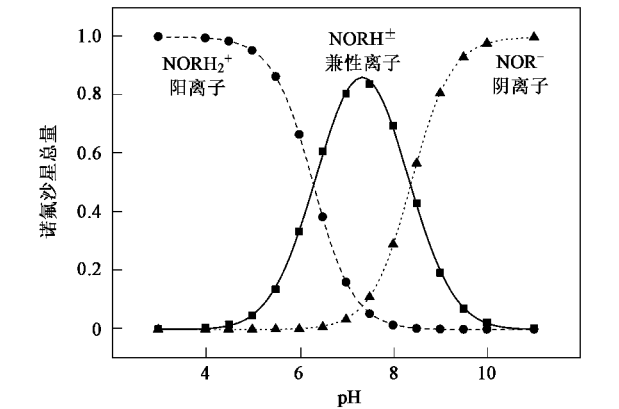


图 3 不同 pH 下诺氟沙星分子形态
Fig.3 pH-dependant speciation of norfloxacin

另外,红壤作为可变电荷土壤,其表面电荷性质与其他 3 种恒电荷土壤存在差异,如其土壤胶体表面的羟基解离产生的负电荷对阳离子的吸引力强于恒电荷土壤胶体表面的负电荷;土壤溶液中的其他阴阳离子存在形态,如 $(\text{CaCl})^+$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 、 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 都可能是造成吸附-解吸差异的原因^[25]。

同时,不同粘土矿物(如高岭石、蒙脱石和蛭石等)^[17]和有机质结构差异对吸附的影响也不能排除。纯粘土矿物对恩诺沙星的吸附系数变化 K_d (L/kg)为:蒙脱石(6 310) > 蛭石(6 000) > 伊利石(4 670) > 高岭石(3 550)。对照表 1 中 4 种土壤的矿物组成,并由潮土、黄棕壤相对较弱的吸附能力可以预见,粘土矿物的类型并非诺氟沙星在 4 种土壤吸附过程中的绝对控制性因素。

另外,由诺氟沙星在 4 种土壤中的 K_f 值和土壤有机质含量(OM),求算得到 $K_{\text{OM}} = K_f/\text{OM} \times 1\,000$ 。进一步根据公式 $\Delta G = -RT \ln K_{\text{OM}}$,求得诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附自由能见表 3,均小于 40 kJ/mol,说

明其在土壤中的吸附属于物理吸附。

2.4 pH 对土壤诺氟沙星吸附参数 K_d 的影响

可以预见,随着 pH 值的变化,溶液中诺氟沙星的存在形态随之变化。4 种土壤在不同 pH 下诺氟沙星的土壤吸附变化趋势见图 4。在试验 pH 范围内,红壤和水稻土中诺氟沙星的吸附参数对数值 $\lg K_d$ 随 pH 的增加先增加后降低,而黄棕壤和潮土中 $\lg K_d$ 则随之逐渐降低。对其分别进行曲线拟合,结果显示红壤和水稻土的三次多项式拟合最佳(r^2 分别为 0.993 和 0.998),黄棕壤和潮土的直线拟合最佳(r 分别为 -0.996 和 -0.995)。显然,如上推测阳离子吸附是 4 种土壤中诺氟沙星吸附的主导机制。因此,随着 pH 值的升高($\text{pH} > 6.19$),4 种土壤中溶液中诺氟沙星的阳离子形态比例逐渐降低,从而导致其吸附参数逐渐降低。

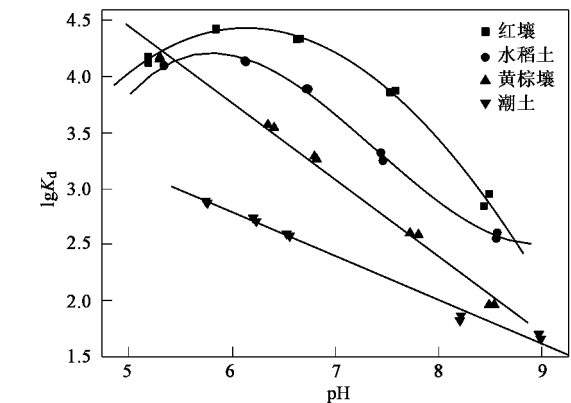


图 4 不同 pH 下诺氟沙星分子吸附参数变化
Fig.4 Sorption coefficients of NOR in the four tested soils at different pH

由于成土过程中母质和淋洗程度等因素差异(如红壤中的脱硅富铁铝化作用),4 种土壤中盐基离子的组成存在差异,从而导致共存阳离子的竞争性吸附程度不同。低 pH 下土壤中其他阳离子的含量同时增加,与诺氟沙星阳离子共同竞争土壤表面的活性吸附位点,从而造成诺氟沙星的吸附量减少。可见,低 pH 条件下阳离子吸附和共存阳离子的竞争性吸附是制约红壤和水稻土中诺氟沙星吸附量的关键因素。

2.5 解吸

以红壤为例(图 5),从其吸附解吸等温线可以看出存在明显的滞后现象。潮土、黄棕壤和水稻土中亦然。Huang 等^[26,27]定义了滞后系数 HI(hysteresis index):

$$\text{HI} = (q_e^D - q_e^S)/q_e^S \tag{4}$$

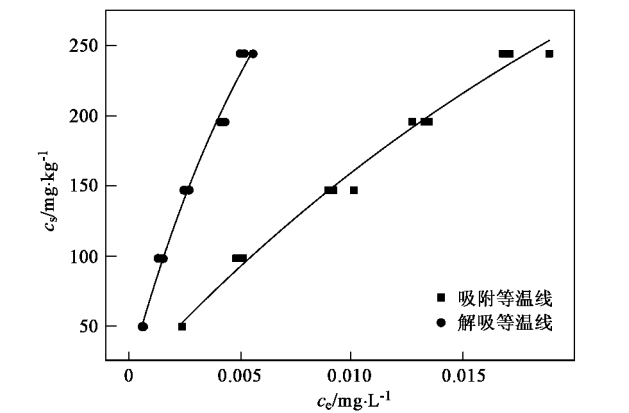


图 5 诺氟沙星在红壤上的吸附-解吸等温线

Fig.5 Sorption and desorption isotherm data of NOR in Ali-Perudic Ferrosols

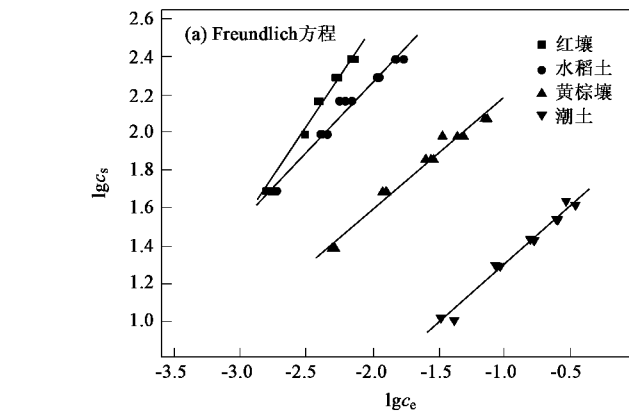


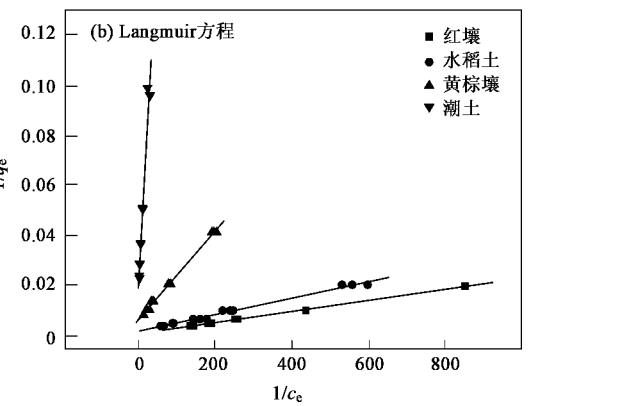
图 6 4 种土壤中诺氟沙星的解吸拟合曲线

Fig.6 Desorption curves of NOR in the four tested soils

式中, q_e^d 和 q_e^s 分别指在吸附和解吸过程中在一定温度和浓度下, 诺氟沙星在土壤中的吸附浓度.

诺氟沙星在 4 种土壤中的解吸过程同样是非线性的, 用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型均能较好地拟合解吸等温线(图 6). 同时在温度为 25℃, 在试验数据范围内选择 c_{e1} 、 c_{e2} 和 c_{e3} 值分别为 100、200 和 300 $\mu\text{g/L}$ (潮土), 20、40 和 60 $\mu\text{g/L}$ (黄棕壤), 1、2 和 3 $\mu\text{g/L}$ (水稻土和红壤)的条件下计算了诺氟沙星的滞后系数 HI(表 5).

随着样品溶液中诺氟沙星浓度的增加, 诺氟沙星在潮土、黄棕壤、红壤和水稻土上的滞后系数变化存在差异. 其中, 红壤的滞后现象明显高于其他 3 种土壤(单因素方差分析, $p \leq 0.05$). 这可能与 4 种土壤性质和吸附机理的差异有关.



土壤类型	Freundlich 模型			Langmuir 模型			滞后系数		
	$\lg K_{f, \text{des}}$	$1/n$	r	$K_{L, \text{des}}$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	r	c_{e1}	c_{e2}	c_{e3}
潮土	1.924	0.620	0.993	6.82	53.4	0.983	0.006 9	0.012	0.015
黄棕壤	2.790	0.599	0.990	37.7	150.9	0.998	0.214	0.249	0.270
水稻土	3.744	0.739	0.991	62.9	485.0	0.995	0.169	0.149	0.137
红壤	4.654	1.048	0.991	60.4	787.0	0.996	1.15	1.34	1.47

研究表明环境中氟喹诺酮类药物可能在固相基质的吸附位点积累, 然后再慢慢释放到环境中^[14]. Nygaard 等^[28]认为, 底泥中的土著细菌群落可能受到抗生素药物的定性或定量影响. 在土壤和底泥等固相基质环境中, 氟喹诺酮类药物可能都具有相似的环境行为, 并对微生物表现出潜在的毒性效应. 诺氟沙星在土壤中缓慢释出, 可能在局部范围内改变土壤中的微域环境, 造成诺氟沙星的浓度显著升高, 从而影响到土著细菌群落. 土壤中诺氟沙星强滞留性

和解吸过程的滞后效应都预示其在环境中长期滞留, 因此在长期低水平暴露条件下可能会诱导细菌对药物产生抗性. 抗药性菌株的产生和抗药性基因的质粒传递等将威胁人体健康和环境安全^[18].

此外, 振荡平衡上清液的 pH 值在吸附和解吸过程间存在差异. 试验中观察到 4 种土壤的解析液 pH 发生不同程度的变化, 分别上升为潮土 8.10、黄棕壤 7.80、水稻土 6.40 和红壤 5.88. 对 4 种土壤的解吸溶液 pH 值与解吸参数 $\lg K_{f, \text{des}}$ 进行相关分析, 两

者呈现显著负相关($r = -0.973$, $p \leq 0.05$),但是 pH 与 $K_{f,des}$ 二者相关不显著。

3 结论

(1) 诺氟沙星在 4 种供试土壤中的吸附均符合 Freundlich 模型和 Langmuir 模型,对 2 种模型均表现为良好的线性关系,属于物理吸附过程.4 种土壤中诺氟沙星的吸附行为存在较大的差异,其 K_f 值分别为潮土 82.0 L/kg,黄棕壤 432 L/kg,水稻土 5 677 L/kg 和红壤 8 790 L/kg。

(2) 诺氟沙星在 4 种供试土壤中的解吸存在滞后现象,但是滞后现象的程度间存在差异,这可能与土壤性质等因素有关.诺氟沙星的土壤强吸附性和解吸过程的滞后现象,预示其可能存在的潜在环境风险。

(3) 土壤理化性质对诺氟沙星的土壤吸附影响主要表现为 K_f 与 pH 的极显著负相关,与其他性质的关系不明显.此外,诺氟沙星阳离子形态含量与吸附参数 K_f 之间也存在显著相关.在不同 pH(5~9) 下红壤和水稻土的诺氟沙星吸附参数 $\lg K_d$ 随 pH 的升高先增加而后降低,而黄棕壤和潮土中则不同程度地线性下降.初步推测,在低 pH 下诺氟沙星的土壤吸附过程中阳离子吸附是重要的吸附机理之一,同时存在共存阳离子的竞争性吸附。

参考文献:

- [1] Kümmer K. Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks [M]. (2nd ed). Berlin: Springer-verlag, 2004.
- [2] Addison J B. Antibiotics in sediments and run-off water from feedlots [J]. Residue Rev, 1984, **92**: 1~24.
- [3] Elmund G K, Morrison S M, Grant D W, *et al.* Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1971, **6**(2): 129~132.
- [4] Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review [J]. Chemosphere, 1998, **36**(2): 357~393.
- [5] Diaz-Cruz M S, Lopez de Alda M J, Barcelo D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2003, **22**(6): 340~351.
- [6] Kümmer K. Significance of antibiotics in the environment [J]. J Antimicrob Chemother, 2003, **52**(1): 5~7.
- [7] 梁诚. 含氟中间体及其精细化学品现状与发展 [J]. 中国石油和化工经济分析, 2003, **14**: 40~45.
- [8] 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**: 23~23, 25.
- [9] Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid -

- phase extraction [J]. Anal Chem, 2002, **74**: 5455~5462.
- [10] Rabølle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil [J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 715~722.
- [11] Kulshrestha 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 [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(15): 4097~4105.
- [12] Figueroa R A, Leonard A, MacKay A A. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(2): 476~483.
- [13] Figueroa R A, MacKay A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(17): 6664~6671.
- [14] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(19): 7452~7459.
- [15] Cooperative Research Group on Chinese Soil Taxonomy. Chinese Soil Taxonomy [M]. Beijing and New York: Science Press, 2001.
- [16] 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.
- [17] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals [J]. J Agric Food Chem 1997, **45**: 1459~1463.
- [18] Aboul-Kassim T A T, Simoneit B R T. The handbook of environmental chemistry vol. 5 part E, pollutant-solid phase interactions: mechanism, chemistry and modeling [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 107~167.
- [19] 张劲强,董元华,安琼,等. 兽药抗生素在土壤环境中的行为 [J]. 土壤, 2005, **37**(4): 353~361.
- [20] 杨宏伟,郭博书,嘎尔迪. 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为 [J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 158~162.
- [21] 司友斌,周静,王兴祥,等. 除草剂吡啶磺隆在土壤中的吸附 [J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 122~125.
- [22] 李克斌,刘维屏,周瑛,等. 灭草松在土壤中吸附的支配因素 [J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 126~130.
- [23] Ross D, Riley C. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials [J]. Int J Pharm, 1990, **63**: 237~250.
- [24] 陈迪云,谢文彪,吉莉,等. 混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1377~1382.
- [25] 李学垣. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 167~212.
- [26] Huang W, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationship between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 2562~2569.
- [27] Huang W, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates [J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 3549~3555.
- [28] Nygaard K, Lunestad B T, Hektoern H, *et al.* Resistance to oxytetracycline, oxolinic acid and furazolidone in bacteria from marine sediments [J]. Aquaculture, 1992, **104**(1-2): 31~36.