

阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响

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:以 OECD Guideline 106 为基础, 采用批平衡方法研究不同 Ca^{2+} 离子强度(0.01、0.03、0.05、0.08 和 0.10 mol/L 的 CaCl_2 溶液)和不同阳离子(0.01 mol/L 的 NaCl 、 KCl 、 NH_4Cl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 ZnCl_2 和 AlCl_3 溶液)对诺氟沙星在 4 种土壤(潮土、黄棕壤、水稻土和红壤)中的吸附-解吸影响. 结果表明, 随着溶液中 Ca^{2+} 离子浓度的增加, 诺氟沙星在土壤中的吸附参数 K_f 值逐渐减小并趋于稳定, 两者间存在显著负相关($p \leq 0.05$). 同时, Ca^{2+} 离子浓度的增加对低浓度诺氟沙星溶液的吸附影响相对高浓度而言不明显. 低 pH 下, 诺氟沙星主要以阳离子形态存在, 吸附以阳离子吸附或氢键为主; 在兼性离子状态时, 则主要以静电吸附和偶极力为主. 这是造成 4 种土壤中诺氟沙星吸附差异的根本原因. 在不同离子强度下, 土壤溶液中二价 Ca^{2+} 离子存在则对诺氟沙星的活性吸附位点造成竞争性吸附, 从而降低诺氟沙星的土壤吸附量. 同时, 不同阳离子导致诺氟沙星的土壤吸附存在差异. 其影响趋势主要为价态的影响, 即价态越高, 竞争吸附能力越强: $\text{M}^+(\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{NH}_4^+) < \text{M}^{2+}(\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}、\text{Zn}^{2+}) < \text{M}^{3+}(\text{Al}^{3+})$.

关键词: 诺氟沙星; 吸附; 土壤; 阳离子

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2383-06

Influence of Strength and Species of Cation on Adsorption of Norfloxacin in Typical Soils of 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. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences-Hongkong Baptist University (ISSAS-HKBU) Joint Open Laboratory on Soil and Environment, Nanjing 210008, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: On the basis of OECD Guideline 106, batch sorption methods were employed to reveal the effect of Ca^{2+} ion strength and different cations (0.01 mol/L solution of NaCl , KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 and AlCl_3) on norfloxacin (NOR) sorption-desorption process in four tested soils (Ustic Cambosols, Udic Argosols, Gleyic-Stagnic Anthrosols and Ali-Perudic Ferrosols). Results indicate that sorption coefficient K_f values of NOR gradually decrease to a steady state with the increased concentration of calcium ion in solution. There exists a significantly negative correlation between Ca^{2+} ion strength and K_f value ($p \leq 0.05$). Compared with higher NOR concentrations, the effect of calcium ion concentration is negligible to the sorption at lower NOR concentrations. At the low pH, cationic form of NOR is predominant in equilibrium solutions, so cation sorption and hydrogen bonding could be the main sorption mechanism. Whilst at the zwitterionic form of NOR (pH 6.3 ~ 8.4), electrostatic adsorption or dipole moment may control the sorption process. This causes the different sorption behavior of NOR in the four soils. Thus, the calcium ion in solutions is competitively adsorbed to the active sorption sites so as to decrease the NOR sorption amount. Moreover, the different cations result in difference of NOR sorption. Cations of higher valencies are adsorbed more strongly to surface active sorption sites, with the following order: $\text{M}^+(\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{NH}_4^+) < \text{M}^{2+}(\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}、\text{Zn}^{2+}) < \text{M}^{3+}(\text{Al}^{3+})$.

Key words: Norfloxacin; adsorption; soil; cation

有研究表明, 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附能力差异较大且为非线性吸附过程, 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; 同时其 K_f 值与土壤吸附平衡溶液 pH 值之间显著负相关^[1]. 初步推测, 低 pH 下诺氟沙星的土壤吸附应当以阳离子吸附为主. 作为两性抗生素, 诺氟沙星在不同土壤溶液 pH 下的解离状态或存在状态不同. 其随介质 pH 不同而呈阳离子、阴离子或兼性离子状态, 从而导致了其在 4 种不同类型土壤中的

的吸附差异^[2].

实际环境下, 畜禽粪便施入土壤带入兽药抗生素的同时, 也带入了大量的阴阳离子, 从而造成土壤

收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2007-04-13

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: jinqiangzhang@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yhdong@issas.ac.cn

中微域环境的改变.其中比较显著的就是局部离子强度的升高.根据阳离子吸附的特点,这部分由粪便施入带来的阴阳离子可能与诺氟沙星的吸附位点竞争性结合,同时不同阳离子的竞争能力间存在差异,从而导致土壤或多或少地释放出已吸附的诺氟沙星或者降低诺氟沙星的土壤吸附强度,进而增加其环境风险.本研究中,在实验室条件下以 OECD Guideline 106^[3]批平衡方法为基础,人为改变溶液中 CaCl_2 离子为 0.01、0.03、0.05、0.08 和 0.10 mol/L,分析了不同离子强度下诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸差异;同时,以 0.01 mol/L 的不同阳离子氯化物溶液(如 KCl 、 NaCl 、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 和 AlCl_3),探讨了不同阳离子对诺氟沙星土壤吸附的影响.

1 材料与方法

1.1 供试材料

研究中使用的诺氟沙星标准品、相关试剂等及 4 种供试土壤(潮土、黄棕壤、水稻土和红壤)的采集、处理和相关理化指标见文献[1].

1.2 试验方法

1.2.1 离子强度

参照文献[1]方法,改变其中 CaCl_2 溶液浓度分别为 0.01、0.03、0.05、0.08 和 0.10 mol/L,测定诺氟沙星在 4 种土壤中的相应吸附解吸参数.

1.2.2 不同阳离子影响

参照文献[1]方法,改变其中 CaCl_2 溶液分别为 KCl 、 NaCl 、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 和 AlCl_3 ,测定诺氟沙星在 4 种土壤中的相应吸附参数.

诺氟沙星测定的高效液相色谱(HPLC)方法见文献[1].

2 结果与讨论

2.1 不同离子强度对吸附的影响

图 1 为土壤平衡溶液中诺氟沙星的浓度随不同离子强度的变化趋势.显然,随着平衡溶液 CaCl_2 浓度的增高,其中的诺氟沙星浓度亦随之增加,但是其增加的趋势存在差异.在红壤、黄棕壤和潮土中,诺氟沙星浓度的增加趋势逐渐趋缓;而水稻土中的增加趋势则基本维持不变.采用 SPSS 软件分别以线性、对数、平方、三次方和幂函数进行曲线估计,除黄棕壤部分数值以幂函数拟合相对最优外,其他均以三次多项

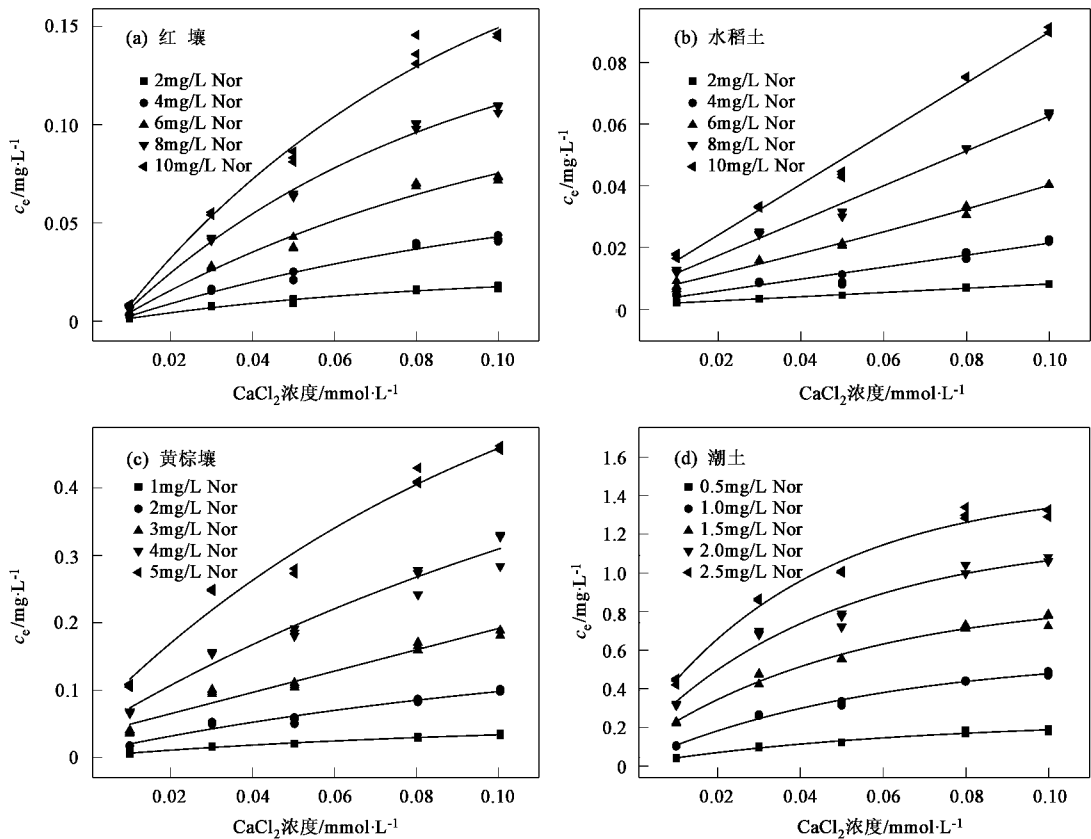


图 1 不同 CaCl_2 浓度下 4 种土壤中诺氟沙星吸附平衡溶液浓度

Fig.1 Norfloxacin concentration of sorption solution in the four soils on different CaCl_2 concentration

式拟合最佳.这说明在诺氟沙星的吸附过程中,随着离子强度的增强,吸附过程并非简单的线性变化;而三次多项式的最优拟合结果表明其中可能存在某一 CaCl_2 浓度范围对吸附的影响较其他浓度大.

同时,从图 1 中可见,在低浓度下诺氟沙星药物的土壤吸附受 CaCl_2 浓度变化的影响不大,而在高

浓度下影响则逐渐增强.相应地表现为诺氟沙星的 4 种土壤吸附系数 K_d 值变化(见表 1).由于诺氟沙星的吸附变化同时表现为其在平衡溶液中的浓度和土壤吸附量,因此 K_d 值更能清楚地表现出其吸附的变化趋势.

显然,随着平衡溶液中诺氟沙星添加浓度的增

表 1 不同 CaCl_2 浓度下诺氟沙星在 4 种土壤中的 K_d 值/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 1 K_d values of NOR in four soils on different CaCl_2 concentration/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$

CaCl_2 浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	NOR 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$																			
	红壤 $K_d(\times 10^3)$					水稻土 $K_d(\times 10^3)$					黄棕壤 $K_d(\times 10^3)$					潮土 $K_d(\times 10^2)$				
	2	4	6	8	10	2	4	6	8	10	1	2	3	4	5	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
0.01	20.0	19.6	15.6	14.9	13.9	22.4	21.2	19.3	16.0	14.0	3.84	2.80	1.89	1.42	1.1	2.77	2.11	1.37	1.28	1.15
0.03	6.41	6.10	5.31	4.66	4.45	14.1	11.2	9.24	7.93	7.34	1.47	0.93	0.73	0.61	0.47	0.97	0.68	0.55	0.46	0.46
0.05	4.84	4.38	3.73	3.03	2.90	10.7	10.6	6.99	6.26	5.57	1.16	0.86	0.66	0.50	0.42	0.74	0.50	0.41	0.39	0.36
0.08	3.06	2.48	2.08	1.94	1.76	6.96	5.56	4.52	3.73	3.22	0.79	0.55	0.42	0.35	0.27	0.45	0.31	0.26	0.23	0.22
0.10	2.78	2.31	1.99	1.78	1.66	5.91	4.36	3.60	3.06	2.89	0.69	0.46	0.37	0.29	0.24	0.41	0.26	0.23	0.21	0.21

加,其在 4 种土壤中的 K_d 值逐渐减小,表现为其土壤吸附量的逐渐降低.但是这一趋势是非线性的,这与之之前得到的诺氟沙星吸附是非线性过程的结论相一致^[1].同时,随着溶液中 CaCl_2 浓度的升高,4 种土壤中的诺氟沙星 K_d 值降低同样呈现出明显的非线性趋势.尤其对 4 种土壤,在 0.01 mol/L 和 0.03 mol/L CaCl_2 浓度间均可观察到吸附值 K_d 的显著变化,之后其他浓度间变化趋缓.对以上 2 个浓度数据采用配对样本 T 检验,发现二者间存在显著差异($p \leq 0.05$).对比其他 CaCl_2 浓度 0.03、0.05、0.08 和 0.10

mol/L,吸附 K_d 值并非都存在显著差异.这表明 Ca^{2+} 离子的浓度增加对低浓度诺氟沙星的吸附影响较大,但是 Ca^{2+} 离子浓度的进一步升高对吸附的影响逐渐趋于缓和.

2.2 吸附模型参数

不同离子强度下,4 种土壤中诺氟沙星的吸附过程明显偏离线性,以 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对其进行良好拟合,得到相应参数 $\lg K_f$ 、 $1/n$ 和 Q_m 值见表 2.

研究已经表明在 0.01 mol/L CaCl_2 浓度下,4 种

表 2 不同 CaCl_2 浓度下的吸附模型参数

Table 2 Sorption parameters for two models on different CaCl_2 concentration

CaCl_2 浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	红壤			水稻土			黄棕壤			潮土		
	$\lg K_f$	$1/n$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\lg K_f$	$1/n$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\lg K_f$	$1/n$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\lg K_f$	$1/n$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
0.01	3.79	0.796	631	3.75	0.765	597	2.64	0.558	133	1.91	0.613	62.7
0.03	3.41	0.802	637	3.43	0.706	375	2.44	0.587	129	1.62	0.636	51.1
0.05	3.19	0.739	450	3.32	0.679	408	2.41	0.603	143	1.54	0.650	46.9
0.08	3.02	0.742	410	3.16	0.674	356	2.29	0.594	133	1.37	0.633	36.8
0.10	3.01	0.753	434	3.11	0.682	335	2.25	0.594	130	1.34	0.657	37.3

土壤中诺氟沙星的吸附参数 K_f 值与其土壤平衡溶液的 pH 显著负相关^[1].但是,在其他离子强度下,这一关系并不成立.4 种土壤的 $\lg K_f$ 值与相应的 CaCl_2 浓度之间均存在显著负相关($p \leq 0.05$).4 种土壤中诺氟沙星吸附的 $1/n$ 值都略有变化,说明其吸附机理稍有差异.同时,4 种土壤中的最大吸附量 Q_m 除黄棕壤变化不大外,其余都略有变化,且随着 CaCl_2 浓度的升高最终趋于稳定;但变化趋势与其 K_f 值不一致.由 4 种土壤的 $\lg K_f$ 值变化还可以看出, CaCl_2 浓度的增加对红壤的影响明显高于水稻

土,结果使得红壤的吸附量减少幅度高于水稻土.

2.3 pH 对吸附的影响

在改变溶液中 CaCl_2 浓度的同时测定了吸附平衡溶液的 pH 值,以研究其可能的影响.由于土壤本身固有的酸碱缓冲容量,在试验过程中没有观察到较大范围的 pH 变化,4 种土壤的 pH 变化分别为:红壤 $\Delta\text{pH} \leq 0.15$,水稻土 $\Delta\text{pH} \leq 0.25$,黄棕壤 $\Delta\text{pH} \leq 0.4$ 和潮土 $\Delta\text{pH} \leq 0.55$.

文献[1]研究了不同 pH 下的 4 种土壤中诺氟沙星的吸附参数,结果表明其在 4 种土壤中的吸附行

为随 pH 的变化趋势存在差异,即 pH 值对诺氟沙星的土壤吸附存在一定影响.

对 CaCl₂ 浓度及对应的诺氟沙星 4 种土壤 lgK_f 值两者关系,进一步以 pH 为控制因素,进行偏相关分析,结果显示两者之间不相关.这一结果说明 pH 对两者的影响不可忽视,即诺氟沙星的土壤吸附随不同离子强度的变化过程,应当认为是 CaCl₂ 浓度和 pH 两者共同作用的结果.

2.4 解吸

不同离子强度下,诺氟沙星的解吸数据均可以 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行良好拟合.随着

CaCl₂ 浓度的增加,诺氟沙星的 K_{f,des} 值逐渐减小;但是 CaCl₂ 浓度与 K_{f,des} 值之间不存在线性相关.诺氟沙星在 4 种土壤中的解吸行为同样存在明显的滞后现象.滞后系数(HI)的变化顺序为:红壤>黄棕壤≈水稻土>潮土.前述的机理同样能够解释诺氟沙星的解吸差异.

2.5 不同阳离子的影响

不同阳离子的存在对诺氟沙星的吸附影响存在差异.以 NH₄Cl、ZnCl₂ 和 AlCl₃ 为例,表 3 中列出了其 Freundlich 方程参数和相应吸附平衡液 pH 值.其他阳离子的方程参数在此不再赘述.

表 3 不同阳离子对 4 种土壤中诺氟沙星吸附的影响

土壤类型	NH ₄ Cl 溶液				ZnCl ₂ 溶液				AlCl ₃ 溶液			
	lgK _f	r	K _d (×10 ³)	pH	lgK _f	r	K _d (×10 ³)	pH	lgK _f	r	K _d (×10 ³)	pH
红壤	5.64	0.992	79.5	5.28	2.95	0.997	1.14	3.88	1.83	0.973	0.06	4.06
水稻土	5.31	0.992	78.3	6.34	2.86	0.995	1.54	5.57	2.37	0.989	0.22	4.05
黄棕壤	2.65	0.991	4.39	7.94	2.66	0.998	0.81	6.00	2.35	0.978	0.29	4.08
潮土	2.13	0.999	0.28	8.40	2.10	0.992	0.16	6.64	4.94	0.978	18.6	6.36

结果表明,不同阳离子的诺氟沙星吸附平衡液 pH 存在差异,尤其以 ZnCl₂ 和 AlCl₃ 溶液的 pH 变化较大,而其他阳离子对 pH 的影响相对较小.由研究可知,pH 变化必将影响到诺氟沙星的土壤吸附.对 pH 变化较大的样品,在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中调节其 pH 并测定其最大诺氟沙星吸附浓度下的相应 K_d 值.以 ZnCl₂ 和 AlCl₃ 为例,对比二者 K_d 值,以消除 pH 变化导致的差异(表 4).

表 4 不同 pH 阳离子溶液诺氟沙星的吸附参数 lgK_d

Table 4 Logarithmic sorption coefficients lgK _d of NOR with the existence of different cations at different pH		
土壤类型	ZnCl ₂ (CaCl ₂)	AlCl ₃ (CaCl ₂)
红壤	3.06(N.A. ¹⁾)	1.76(3.23)
水稻土	3.19(4.18)	2.35(3.28)
黄棕壤	2.91(4.03)	2.47(3.57)
潮土	2.21(2.60)	4.27(2.67)

1)N.A. 为无可用数据

综合以上数据,不同阳离子存在条件下,诺氟沙星的土壤吸附 K_f 值变化趋势基本如下:M⁺(Na⁺、K⁺、NH₄⁺)>M²⁺(Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺)>M³⁺(Al³⁺).可见,阳离子价态越高,其正电荷量相应越高,使得其参与竞争土壤表面负电性吸附位点的能力越强,从而导致诺氟沙星的土壤吸附量逐渐减少.

同时,同一价态阳离子的竞争吸附能力在不同土壤中也存在差异.如一价阳离子溶液中,诺氟沙星

的红壤和潮土吸附 K_f 值的变化为:Na⁺>K⁺>NH₄⁺,黄棕壤中为:NH₄⁺>K⁺>Na⁺,而在水稻土中三者间差异不大;对二价离子,诺氟沙星在红壤和水稻土中 K_f 值的变化为:Ca²⁺>Mg²⁺>Zn²⁺,黄棕壤中为:Zn²⁺>Mg²⁺≈Ca²⁺,潮土中为:Zn²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺.此外,Al³⁺ 离子对诺氟沙星的潮土吸附偏离以上规律.在相同 pH 下的 CaCl₂ 溶液中其 K_d 值为 472.9 L/kg,二者间相差高达 39 倍.从表 3 中可见,潮土在 AlCl₃ 溶液中的 pH 值与其他 3 种土壤存在明显差异.诺氟沙星在潮土中的吸附差异可能与此 pH 下 Al³⁺ 离子存在的形态有关.

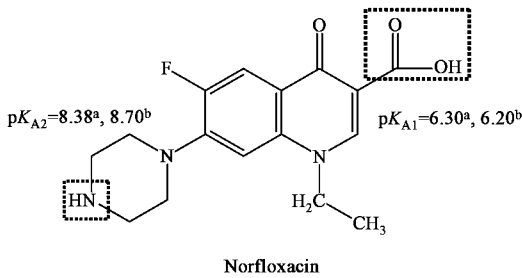
在土壤发育过程中,不同土壤所含粘土矿物类型及可交换性盐基离子均存在差异.可见,不同阳离子的差异性竞争吸附能力造成土壤对诺氟沙星的吸附差异^[4,5].

2.6 机理解释

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^[6~10].污染物本身的物理、化学性质和分子结构都会对吸附的程度造成影响.Tolls 等^[11]认为土壤矿物和有机质组分是抗生素药物的主要吸附位点,同时疏水分配、阳离子交换、阳离子键桥、表面配位螯合以及氢键等作用机制都可能在吸附过程中起到重要作用.

诺氟沙星作为兼性离子,在研究与低 pH 土壤间表现为较好的亲和力.从诺氟沙星的分子结构

(见图 2)来分析, 酸性基团部分的羧基和碱性基团部分的亚氨基以及羰基基团都对其在土壤中的吸附做出贡献. 其中, 羰基中碳氧双键间共享的不对称电子对产生的偶极距力接受质子, 羧基则可能与土壤固体表面可交换性阳离子结合的水分子间形成氢键或者直接与层间阳离子作用, 而亚氨基作为有机碱可能与土壤有机酸类形成稳定的盐类^[6].



a 数据引自文献[12], b 数据引自文献[13]

图 2 诺氟沙星分子结构

Fig.2 Structure of norfloxacin molecule

比较不同土壤的平衡溶液 pH 值及相应吸附参数, 可知在低 pH 下, 诺氟沙星带正电荷, 红壤和水稻土对诺氟沙星的吸附以阳离子交换作用或者氢键为主; 而在兼性离子形态存在时 (pH 为 6.3 ~ 8.4), 则可能以静电吸附、偶极力等为主. 此外, 土壤溶液中的阴离子型诺氟沙星可能与不同金属离子通过阳离子键桥吸附于土壤表面或者与铁、铝氧化物等形成系列表面络合物^[14, 15].

当诺氟沙星的吸附以阳离子交换为主时, 土壤溶液中存在的其他阳离子会产生竞争性吸附. 在二价 Ca^{2+} 离子存在的条件下, 土壤上的诺氟沙星吸附位点与 Ca^{2+} 离子等存在竞争性吸附. Ca^{2+} 离子在低 pH 时, 可以 $(\text{CaCl})^+$ 形态通过电性吸附于粘土矿物表面^[16-18]. 因此, 随着 Ca^{2+} 离子浓度的增加, 越来越多的活性吸附位点被 Ca^{2+} 离子所占据, 导致诺氟沙星的吸附量降低. 以红壤为例, 在试验范围内, 低 Ca^{2+} 浓度下其与诺氟沙星阳离子间的竞争性吸附比较激烈; 当 Ca^{2+} 离子浓度增加到一定的程度, 活性位点的吸附基本达到饱和, 二者间的竞争性吸附逐渐达到平衡, 表征为诺氟沙星的土壤吸附逐渐趋于稳定. 这显然与之前的分析结果一致. 但是, 由于红壤与水稻土的 pH 和理化特性差异, 尤其红壤中大量铁、铝氧化物的存在, 造成二者的吸附变化趋势并不完全一致.

而当诺氟沙星主要以兼性离子形态存在时, 静电吸附和羰基的偶极力作用本身较弱, 因此黄棕壤

和潮土对诺氟沙星的吸附显著较弱, 使得其土壤吸附能力相对较弱. 随着土壤溶液中的 Ca^{2+} 浓度增加, Ca^{2+} 离子的竞争作用等同样使得吸附力的作用逐渐减弱, 从而造成诺氟沙星的吸附减弱.

3 结论

(1) 不同 CaCl_2 浓度下, 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. 在试验范围内, 随着土壤平衡溶液中 CaCl_2 浓度的升高, 4 种土壤的诺氟沙星 K_f 值逐渐减小并趋于稳定. 两者间存在显著负相关 ($p \leq 0.05$). 诺氟沙星在 4 种供试土壤中的解吸参数同样随着 CaCl_2 浓度的升高逐渐减小并趋于稳定. 其解吸过程存在滞后现象, 且滞后现象的程度间存在差异.

(2) pH 对吸附的影响不可忽视, 但并不是简单的负相关关系. 根据偏相关分析, 试验条件下 pH 值和 CaCl_2 浓度变化均对诺氟沙星的土壤吸附存在影响.

(3) 不同价态阳离子的竞争性吸附能力存在差异, 其变化趋势为价态越高, 竞争能力越强: M^+ (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+) < M^{2+} (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) < M^{3+} (Al^{3+}). 同一价态阳离子的竞争性吸附也同样存在差异.

(4) 4 种土壤中诺氟沙星的吸附解吸差异可以归结为其吸附机理的差异. 低 pH 下, 诺氟沙星主要以阳离子形态存在, 吸附以阳离子吸附或氢键为主; 在兼性离子状态时, 则主要以静电吸附和偶极力为主. 这是造成 4 种土壤中诺氟沙星吸附差异的根本原因. 在不同离子强度下, 土壤溶液中二价 Ca^{2+} 离子存在则对诺氟沙星的活性吸附位点造成竞争性吸附, 从而降低诺氟沙星的土壤吸附量. 不同阳离子由于竞争能力的差异导致其对诺氟沙星土壤吸附的影响不同.

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 [J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2134 ~ 2140.

[2] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, et al. Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment [J]. Advances in Agronomy, 2005, 87: 1 ~ 54.

[3] 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.

[4] 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.

- [5] 李学垣. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 167 ~ 212.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 司友斌, 周静, 王兴祥, 等. 除草剂苄嘧磺隆在土壤中的吸附 [J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 122 ~ 125.
- [10] 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.
- [11] Tolls J. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 3397 ~ 3406.
- [12] Ross D L, Riley C. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials [J]. Int J Pharm, 1990, **63**: 237 ~ 250.
- [13] Barbosa J, Fonrodona G, Marqués I, *et al*. Factor analysis applied to the correlation between dissociation constants and solvatochromic parameters in water-acetonitrile mixtures. I. Solvent effects on the dissociation of carboxylic acid groups in some diuretics, quinolones, buffers and peptides [J]. Trends in Analytical Chemistry, 1997, **16**: 104 ~ 111.
- [14] MacKay A A, Canterbury B. Oxytetracycline Sorption to Organic Matter by Metal-Bridging [J]. J Environ Qual, 2005, **34**: 1964 ~ 1971.
- [15] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 2660 ~ 2667.
- [16] McBride M B. Surface chemistry of soil minerals[R]. In: Dixon J B, Weed S B (eds). Minerals in Soil Environments, 2nd Edition [M]. Madison: Soil Sci Soc Am, 1989. 35 ~ 88.
- [17] Marcano-Martinez E, McBride M B. Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian cerrado [J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, **53**: 63 ~ 69.
- [18] Sposito G. Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite [J]. Soil Sci Soc Am J, 1991, **55**: 965 ~ 967.