

文章编号:1671-6833(2009)04-0073-03

土壤类型、温度和 pH 值对诺氟沙星吸附的影响

李顺义, 张从良, 李保莹, 王 岩

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过静态吸附实验,研究了黏土、壤土和砂土 3 种土壤对诺氟沙星的吸附行为,考察了温度和 pH 值对诺氟沙星吸附的影响。结果表明,3 种土壤对诺氟沙星的吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 吸附模式;303.15 K 时诺氟沙星有机质吸附常数 K_{om} 平均值为 14.475,吸附自由能 ΔG 为 $-7.549 \sim -5.284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 诺氟沙星;土壤;吸附

中图分类号: X 53 **文献标识码:** A

0 引言

随着集约化畜牧业的发展,畜禽疾病越来越复杂,兽药种类及用量也与日俱增,由此引发的生态环境不良反应和对人类健康所造成的危害越来越严重。调查表明,我国兽药基本上都是食品动物用药,抗微生物类药物(包括抗菌、促生长剂等)占主导地位,市场份额占 60% 以上^[1],尤其磺胺类、大环内酯类和喹诺酮类使用较多。喹诺酮类药物是广泛应用于兽医临床的广谱抗微生物药,主要作用于革兰氏阴性菌和支原体^[2]。目前,我国对兽药在水生和陆生环境中的蓄积、转移、转化及对各种生物的影响,还缺乏系统研究,与发达国家间存在较大差距^[3]。土壤对兽药的吸附是影响兽药在土壤环境中迁移、滞留和转化的主要因素,是控制兽药环境行为的重要过程。研究土壤对兽药吸附时,通常采用 Freundlich 吸附等温方程拟合^[4]:

$$\lg S = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c \quad (1)$$

式中: S 为土壤对诺氟沙星的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c 为诺氟沙星的液相平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 和 n 为特征常数。

目前国内外有关诺氟沙星在土壤中吸附的相关报道较少^[5-7]。笔者以不同类型土壤和诺氟沙

星为研究对象,通过静态吸附实验确定不同类型土壤对诺氟沙星的吸附等温线,并分析影响诺氟沙星吸附的因素,为全面评价诺氟沙星的环境行为和污染土壤的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:HZQ-C 恒温振荡器(哈尔滨市东明医疗仪器厂);LD4-2A 型离心机(北京医用离心机厂);UV-260 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);pHS-2CA 型酸度计(上海大中分析仪器厂)。

试剂:诺氟沙星对照品(质量分数为 99.6%)由河南大明生化股份有限公司提供, H_2SO_4 和 NaOH 等化学试剂均为 AR 级。

1.2 土壤的采集与分析

实验所用 3 种土壤采自郑州郊区、荥阳和渑池,样品经自然风干、研碎及 1 mm 筛筛分,放入烘箱(313.15 K)烘干后储存于广口瓶中备用。按土壤农业化学常规分析方法测定了土壤的 pH 值(水土质量比为 1:1,电位法)、有机质含量(重铬酸钾氧化外加热法)和土壤粒级分布(比重计法),结果如表 1 所示。由表 1 可知,土壤 pH 值的变化范围为 7.78~8.19,说明 3 种土壤均为碱性土壤;土壤有机质含量变化范围为 5.25~11.0 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

收稿日期:2009-04-11;修订日期:2009-06-28

基金项目:河南省自然科学基金项目(0611033400)

作者简介:李顺义(1976-),男,河南洛阳人,郑州大学讲师,博士,主要从事环境化学和兽药残留的环境行为研究,

E-mail: lsy76@zzu.edu.cn

表 1 供试土壤的理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties for tested soils

土壤	干容重/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	pH 值 (H_2O)	有机质的含量 $w_{\text{OM}}/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	砂粒/% (0.05 ~ 1 mm)	粗粉粒/% (0.01 ~ 0.05 mm)	黏粒/% (< 0.001 mm)	质地
砂土	1.53	8.19	5.25	63.1	12.6	5.3	细砂土
壤土	1.55	7.82	11.0	6.4	28.1	28.0	黏壤土
黏土	1.57	7.78	5.25	8.2	33.5	38.6	壤黏土

1.3 实验方法

1.3.1 不同土壤对诺氟沙星吸附等温线的测定

分别称取 4 g 各类土壤置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 浓度分别为 20,40,60,80,100,120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星溶液,恒温(303.15 K)振荡(频率为 140 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)24 h,静置 2 h,取上层清液离心分离(4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)45 min,最后取上层清液用紫外分光光度法测定诺氟沙星的浓度^[8],计算吸附量.每个处理均设 3 次重复,结果取其平均值.固相吸附量计算式为

$$S = V(c_0 - c)/m \tag{2}$$

式中: S 为土壤对诺氟沙星的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为液相起始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为液相平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为土壤质量, g.

1.3.2 温度对诺氟沙星吸附量的影响

分别称取 4 g 黏土壤置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 分别为 20,40,60,80,100,120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星溶液,分别在 298.15 K、303.15 K 和 318.15 K 下恒温振荡(频率为 140 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)24 h,以下处理方法同前.

1.3.3 pH 值对诺氟沙星吸附量的影响

称取 4 g 黏土置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 浓度为 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 诺氟沙星溶液,再加入 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 或 NaOH 溶液调节 pH 值,恒温(303.15 K)振荡(频率为 140 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)24 h 后测定溶液的 pH 值,经过反复摸索,确定加入的 H_2SO_4 或 NaOH 量使平衡后溶液的 pH 值分别为 5,6,7,8,9,10 和 11,以下处理方法同前.

2 结果与讨论

2.1 不同土壤对诺氟沙星的吸附等温线

诺氟沙星在不同土壤中的吸附等温线如图 1 所示.由图 1 可知,3 种土壤对诺氟沙星的吸附等温线均为非线性的,起始浓度相同时 3 种土壤对诺氟沙星的吸附量差异不大,其大小顺序为:黏土>壤土>砂土.诺氟沙星在不同土壤中的吸附均能很好地符合 Freundlich 方程,相关方程和参数如表 2 所示.

万方数据

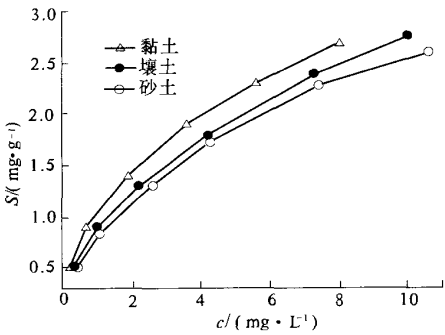


图 1 不同土壤对诺氟沙星的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of norfloxacin in different soils

表 2 303.15K 时诺氟沙星在 3 种土壤中吸附的 Freundlich 方程参数

Tab.2 Adsorption parameters of Freundlich equation of norfloxacin in different soils at 303.15 K

土壤	吸附系数 K_f	n	相关因子	有机质 吸附常数 K_{OM}	吸附自由能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
砂土	0.803 34	1.955 8	0.999 5	15.302 0	-6.876
壤土	0.897 02	2.046 2	0.999 9	8.136 2	-5.284
黏土	1.049 30	2.188 7	0.999 9	19.987 0	-7.549

诺氟沙星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} (即 $K_{\text{OM}} = 100K_f/w_{\text{OM}}$) 则基本上不随土壤性质的变化而变化,诺氟沙星在 3 种土壤中有机质吸附常数 K_{OM} 平均值为 14.475,表明其在土壤中只有较弱的迁移性^[8].根据吸附反应自由能 ΔG 与 K_{OM} 的关系式: $\Delta G = -RT\ln K_{\text{OM}}$,求得 303.15 K 时诺氟沙星吸附自由能为 -7.549 ~ -5.284 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,均小于 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明诺氟沙星在 3 种土壤中的吸附均属物理吸附.

2.2 诺氟沙星在黏土中吸附量的影响因素

图 2 为不同温度下诺氟沙星在黏土中的吸附等温线,结果表明黏土对诺氟沙星吸附量随温度的升高而降低,当起始浓度为 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,温度从 298.15 K 升至 308.15 K,诺氟沙星吸附量从 2.22 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 1.81 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

图 3 为 pH 值对诺氟沙星吸附量的影响,由

图3可知,诺氟沙星在黏土中的吸附量随pH值的升高而先升后降,pH值为8.5时吸附量最小。这可能是因为诺氟沙星含有碱性基团NH和酸性基团COOH而易溶于酸性和碱性溶液的缘故,致使诺氟沙星在酸性或碱性溶液中易离子化而被吸附;相反,pH=8.5时诺氟沙星以分子形式存在而难被吸附。

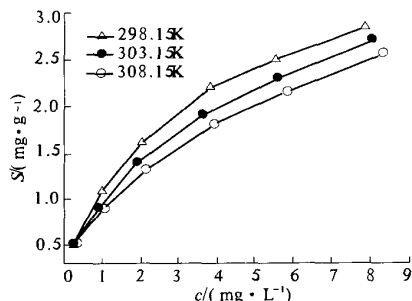


图2 温度对诺氟沙星在土壤中吸附量的影响

Fig.2 Effect of temperature on adsorbed quantity for norfloxacin in clays

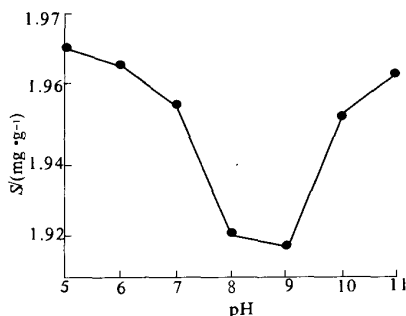


图3 pH对诺氟沙星在土壤中吸附量的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorbed quantity for norfloxacin in clays

3 结论

(1)3种不同土壤对诺氟沙星的吸附等温线均较好地符合 Freundlich 吸附模式,其吸附系数分别为0.803 34、0.897 02和1.049 3,说明3种

土壤对诺氟沙星的吸附能力不同,其大小顺序为:黏土>壤土>砂土,这主要是由于3种土壤pH值、黏粒含量和粒级分布不同的缘故。303.15 K时诺氟沙星有机质吸附常数平均值为14.475,吸附自由能为 $-7.549 \sim -5.284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2)温度升高不利于诺氟沙星的吸附。起始浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,温度从298.15 K升至308.15 K,黏土对诺氟沙星的吸附量从 $2.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $1.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。溶液pH值过高或过低均利于诺氟沙星的吸附,298.15 K时pH值从5升至11,诺氟沙星在黏土中的吸附量先降而后升,最小吸附量点为pH=8.5。

参考文献:

- [1] 陈杖榴. 兽用化学药物研发动向[J]. 中国兽药杂志, 2005, 39(7):1-6.
- [2] 贡玉清. 喹诺酮类药物的残留分析[J]. 畜牧与兽医, 2002, 34(8): 31-32.
- [3] 陈杖榴, 杨桂香, 孙永学, 等. 兽药残留的毒性与生态毒理研究进展[J]. 华南农业大学学报, 2001, 22(1): 88-91.
- [4] GABORIAU H, SAADA A. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite[J]. Chemosphere, 2001, 44: 1633-1639.
- [5] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(5): 978-986.
- [6] LORPHENSIR O, INTRAVIJIT J, SABATINI D A, et al. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium[J]. Water Research, 2006, 40(7): 1481-1491.
- [7] 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.
- [8] 徐永波, 侯海燕. 紫外分光光度法测定诺氟沙星胶囊的含量[J]. 医药世界, 2007, (1):27-28.

Effect of Soil Kinds, Temperature and pH on Adsorption for Norfloxacin in Soil

LI Shun-yi, ZHANG Cong-liang, LI Bao-ying, WANG Yan

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Static experiments for adsorption behavior of norfloxacin in soils were carried out to investigate the influence of temperature and pH on adsorption. The results indicated that the adsorption isotherms of norfloxacin in three kinds of soils were well described by the Freundlich type. Adsorption constant of organic mater of norfloxacin averaged 14.475, and the free energies of norfloxacin adsorption were $-7.549 \sim -5.284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 303.15 K.

Key words: norfloxacin; soil; adsorption