

高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究

高鹏^{1,2}, 莫测辉^{1,2*}, 李彦文^{1,2}, 吴小莲^{1,2}, 邹星^{1,2}, 黄显东^{1,2}, 刘利伟^{1,2}

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要:以高岭土为吸附剂进行 2 种喹诺酮类抗生素(诺氟沙星和环丙沙星)的静态吸附实验,考察平衡时间、初始浓度、pH 值、阳离子种类与强度等对吸附性能的影响。结果表明,高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附过程均符合二级反应动力学方程,吸附速率常数分别为 0.021 kg/(mg·h)和 0.156 kg/(mg·h);诺氟沙星和环丙沙星可划分为初始快速吸附阶段和随后缓慢吸附阶段;诺氟沙星和环丙沙星的吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 方程和 Langmuir 方程,吸附容量($\lg K_f$)分别为 2.026 和 2.273,最大吸附量(Q_m)分别为 135.14 mg/kg 和 142.86 mg/kg;高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附效果在 pH 值为 5 时最好,其次在 6~8 之间;阳离子对高岭土吸附诺氟沙星和环丙沙星有不同程度的影响,价态越高,影响越大; Ca^{2+} 浓度对诺氟沙星和环丙沙星吸附量的影响明显,分别由 Ca^{2+} 浓度为 0.01 mg/L 时的 92.07 mg/kg 和 96.71 mg/kg,降低为 Ca^{2+} 浓度 0.1 mg/L 时的 58.12 mg/kg 和 58.85 mg/kg。本研究为含抗生素废水的处理提供了一个途径。

关键词:喹诺酮类抗生素;水污染;高岭土;吸附;去除

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)06-1740-05

Preliminary Study on the Adsorption of Quinolones to Kaolin

GAO Peng^{1,2}, MO Ce-hui^{1,2}, LI Yan-wen^{1,2}, WU Xiao-lian^{1,2}, ZOU Xing^{1,2}, HUANG Xian-dong^{1,2}, LIU Li-wei^{1,2}

(1. Department of Environment Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A static adsorption experiment was conducted to investigate influence of equilibrium time, initial concentration, pH value and cation species on adsorption of two kinds of quinolone antibiotics (norfloxacin and ciprofloxacin) to kaolin. Results showed that the adsorption process of norfloxacin and ciprofloxacin followed pseudo-second-order kinetic equation, with adsorption rate of 0.021 kg/(mg·h) and 0.156 kg/(mg·h) respectively. Norfloxacin and ciprofloxacin can be divided into the initial fast adsorption stage and the slow adsorption stage; Adsorption isotherms of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin were well described by both Freundlich equation and Langmuir equation, with the adsorption capacity ($\lg K_f$) of 2.026 and 2.273 respectively, and the maximum adsorption (Q_m) of 135.14 and 142.86 mg/kg respectively; The maximum adsorption of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin can be obtained when the pH value was 5, followed by pH value from 6 to 8; The influence of different cations on norfloxacin and ciprofloxacin adsorption to kaolin varied greatly, the higher valence the more influence; Adsorption of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin decreased with the increase of Ca^{2+} concentration, decreasing from 92.07 mg/kg to 58.12 mg/kg for norfloxacin, and from 96.71 mg/kg to 58.85 mg/kg for ciprofloxacin when Ca^{2+} concentration decreased from 0.01 mg/L to 0.1 mg/L. The results provided with a treatment approach for antibiotics containing wastewater.

Key words: quinolone antibiotics; water pollution; kaolin; sorption; removal

中国是抗生素生产和使用大国,近年来随着生产和使用抗生素的种类和数量迅速增长^[1],致使大量抗生素以原药和代谢产物的形式排出进入环境^[2]。喹诺酮类抗生素是一类人工合成抗生素类药物,广泛用于人类医疗以及在动物养殖中作为防病治病、提高饲料利用率和促进动物生长^[3]。而且其使用后大多以原药和代谢产物随着粪尿排出体外^[4],通过各种途径不断进入环境,造成环境污染^[4~6]。水体^[7~9]、污泥^[10,11]、土壤^[12,13]等环境介质中普遍检出抗生素,可能进入食物链^[14,15]以及造成耐药性^[16,17]问题而威胁人体健康,已经引起人们越来越多的关注。

高岭土等黏土矿物的层状结构使其具有良好的

吸附性能和离子交换性能,是一类优质廉价吸附剂。但黏土矿物处理抗生素污染废水的研究则鲜见报道^[18~20]。本研究选择高岭土为吸附材料,探讨了其对 2 种常用喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)和环丙沙星(CIP)的吸附效果及其影响因素,以期对喹诺酮类抗生素污染环境的风险评价与治理提供科学

收稿日期:2010-08-08;修订日期:2010-10-26

基金项目:国家自然科学基金项目(30671208,40773062);中央高校基本科研业务费专项(21610410,21609709);广东省自然科学基金重点项目(07117909);广东省科技计划项目(2005B20801002,2006B20601003,2010B020311006);广东省高校高层次人才项目;东莞市科技研究计划项目(2008108101110);惠州市科技研究计划项目(2009B010001009)

作者简介:高鹏(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境有机污染与控制,E-mail:guoqu208@sina.com

* 通讯联系人,E-mail:tchmo@jnu.edu.cn

依据和实用技术.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

诺氟沙星标准品(99.6%)和环丙沙星标准品(84.9%)购自中国药品生物制品检定所;高岭土为分析纯,购自天津市福晨化学试剂厂,主要成分为 SiO_2 45.38%, Al_2O_3 38.46%, Fe_2O_3 0.29%,比表面积 $24.18 \text{ m}^2/\text{g}$,阳离子交换量 3.24 mmol/g ,粒度分析结果为 $<1 \mu\text{m}$ 者占25.4%, $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 者为20.4%, $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 者占19.1%, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 者占18.8%, $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 者占9.2%, $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 者占4.3%, $>50 \mu\text{m}$ 者占2.8%;乙腈为色谱纯,购自Sigma公司;其余化学试剂均为分析纯;高纯水来自广州市华侨医院.

LC-20AT 岛津高效液相色谱仪(岛津公司),配置有 Shimadzu SIL-20A 自动进样器,Shimadzu 荧光检测器,柱温控制器,以及 LC Solution 工作站;雷磁 PHS-3C 精密 pH 计;HC-3018R 高速冷冻离心机;SHZ-82 恒温振荡器;隔膜真空泵.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附时间对吸附效果的影响

吸附实验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行^[21].称取高岭土 1.0000 g ($0.9995 \sim 1.0005 \text{ g}$)置于 50 mL 聚丙烯塑料管中,加入 20 mL 含诺氟沙星和环丙沙星浓度均为 5 mg/L 的 0.01 mol/L CaCl_2 溶液(水:土 = 20:1).在 25°C 下恒温振荡(250 r/min),分别在第2、4、6、8、10、12、16、20、24、28和32 h采集样品,离心(4000 r/min) 10 min ,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后供 HPLC 分析.未含环丙沙星和诺氟沙星的处理作为空白对照,同时无高岭土处理对照实验(确定回收率和实验过程降解情况).实验均做3个重复(下同).测定实验初始溶液 pH 值为6.5左右.

高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附量由以下公式进行计算:

$$Q = (c_0 - c_e) \times V/M$$

式中, Q 为诺氟沙星和环丙沙星的的吸附量(mg/kg); c_0 为初始浓度(mg/L); c_e 为上清液中浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); M 为吸附剂质量(g).

1.2.2 初始浓度对吸附效果的影响

配制诺氟沙星和环丙沙星的初始浓度分别为1、2、3、4和 5 mg/L ,振荡24 h,参照上述方法进行实验和分析.

1.2.3 初始 pH 值对吸附效果的影响

设置诺氟沙星和环丙沙星的起始浓度均为 5 mg/L ,以5%盐酸溶液或 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节高岭土悬浊液 pH 值分别为4、5、6、7、8、9,参照上述方法进行实验和分析,并测定平衡溶液 pH 值.

1.2.4 阳离子种类与浓度对吸附效果的影响

设置诺氟沙星和环丙沙星的起始浓度均为 5 mg/L ,配制浓度为 0.01 mol/L 的不同阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})氯化物溶液和空白溶液(不添加任何阳离子),测定实验初始溶液 pH 值为6.5左右(Fe^{3+} 溶液 pH 值为2.5,且在 $\text{pH}=3$ 时出现沉淀),将所有阳离子溶液 pH 值调到2.5.同时配制浓度为 0.01 、 0.03 、 0.05 、 0.08 和 0.10 mol/L 的 Ca^{2+} 溶液(pH 值为6.5左右),参照上述方法进行实验和分析.

1.3 分析方法

色谱条件:色谱柱(Waters, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ I.D. $5 \mu\text{m}$);激发波长 280 nm ,发射波长 450 nm ;柱温 25°C ;进样量: $20 \mu\text{L}$;流动相:乙腈- 0.067 mol/L 磷酸溶液(15/85,体积比);流速: 1.0 mL/min ,每个样品运行 20 min .该色谱条件下诺氟沙星和环丙沙星的保留时间分别为 7.8 min 和 10.2 min .

以诺氟沙星和环丙沙星标样配制浓度为 0.01 、 0.02 、 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 mg/L 做工作曲线,采用外标法定量,2种化合物的加标回收率为 $95\% \sim 105\%$.空白实验中未检出目标化合物,说明实验操作过程中无人污染.

2 结果与讨论

2.1 高岭土对喹诺酮类抗生素的吸附动力学

高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附动力学特征见图1.诺氟沙星和环丙沙星的吸附过程可划分为初始快速吸附阶段(前4 h)和随后缓慢吸附阶段.4 h后吸附量随着时间有微小波动,在24 h后基本达到吸附平衡.可能与在开始阶段大量吸附在矿物层间,而后从层间缓慢释出来有关^[22].高岭土是由硅氧四面体和铝氧(或铝氢氧)八面体组成的1:1型层间结构黏土矿物^[23].黏土矿物表面带负电荷,同时还有一部分可变电荷,因此环丙沙星和诺氟沙星分子结构中的正电荷可以吸附到黏土矿物表面,也可能通过阳离子桥键作用与黏土矿物结合^[24,25].

将高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附过程进行二级反应动力学拟合:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中 k_2 为平衡速率常数 [$\text{kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$]; q_e 为平衡时的吸附量 (mg/kg); q 为 t 时间 (h) 时的吸附量 (mg/kg). 结果表明, 高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附过程均符合二级动力学方程, 且具有很好的线性关系 ($r^2 > 0.999$). 在初始质量浓度为 5 mg/L ,

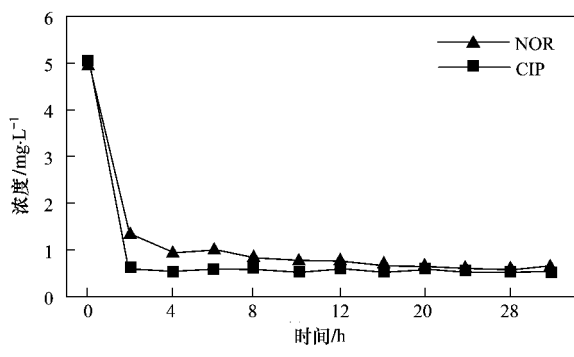


图 1 高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附动力学曲线
Fig. 1 Sorption kinetic curves of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin

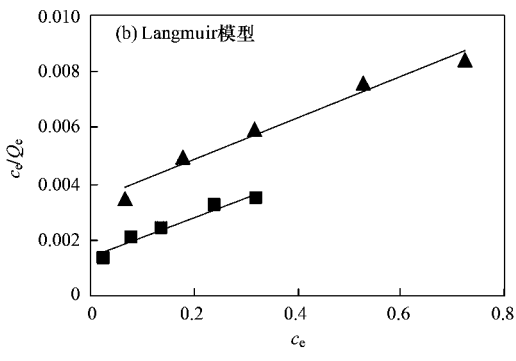
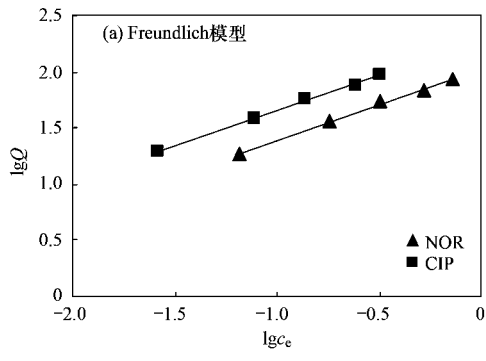


图 2 高岭土对诺氟沙星和环丙沙星吸附等温线的拟合
Fig. 2 Adsorption isotherms of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin

表 1 高岭土对喹诺酮类抗生素的等温吸附方程及相关参数

Table 1 Parameters of the Freundlich and Langmuir equations for ciprofloxacin and norfloxacin to kaolin

项目	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	$\lg K_f$	$1/n$	r^2	K_L	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	r^2
诺氟沙星	2.026	0.630	0.998	2.173	135.14	0.975
环丙沙星	2.273	0.620	0.997	5.000	142.86	0.958

从图 2 可以看出, 通过 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合所得到的吸附等温线都表现出良好的相关性, 但 Freundlich 方程拟合效果略佳. 表 1 表明, 诺氟沙星和环丙沙星的 $\lg K_f$ 分别为 2.026 和 2.273, K_L 分别为 2.173 和 5.000, Q_m 分别为 135.14 mg/kg 和 142.86 mg/kg , 各指标均是诺氟沙星小于环丙沙星, 表明高岭土对环丙沙星的吸附能力比诺氟沙星略强.

达到吸附平衡时诺氟沙星和环丙沙星的吸附量 (q_e) 均在 89 mg/kg 左右 (实测值为 87.45 mg/kg 、89.47 mg/kg), 吸附速率常数分别为 0.021 $\text{kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 和 0.156 $\text{kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$, 与上述关于环丙沙星比诺氟沙星更快达到吸附平衡相符.

2.2 高岭土对喹诺酮类抗生素的吸附等温线

高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附等温线分别依据 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合.

Freundlich 方程: $\lg Q = \lg K_f + 1/n \lg c_e$ (1)

Langmuir 方程: $c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(K_L Q_m)$ (2)

方程(1)中, Q 为单位质量高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附量 (mg/kg), c_e 为平衡溶液中诺氟沙星和环丙沙星浓度 (mg/L), K_f 为吸附容量; $1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机制的差异. 方程(2)中, Q_e 为单位质量高岭土的吸附量, K_L 是表征吸附表面强度的常数; Q_m 为最大吸附量 (mg/kg). 通过 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合获得高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附等温线如图 2 所示, 计算得到等温吸附方程的相关参数见表 1.

2.3 初始 pH 对高岭土吸附喹诺酮类抗生素影响

在 pH 值为 4 ~ 9 条件下高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附量与分配系数 ($K_d = Q/c_e$) 分别见图 3. 当 pH 值为 5 时高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附效果最好 (吸附量分别为 98.90 mg/kg 和 95.64 mg/kg , $\lg K_d$ 分别为 2.64 和 3.25), 其次是 pH 值在 6 ~ 8 之间, 强酸性条件或碱性条件均不利于高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附. 高岭土的吸附

作用是由表面性质决定,其表面反应性主要与其表面电荷有关.高岭土表面带负电荷,同时还有一部分可变电荷^[22].诺氟沙星和环丙沙星含有胺基和羧基2种基团(pK_a 值分别为6.10、8.70^[26]和6.3、8.38^[27]),分别与溶液中的 H^+ 和 OH^- 结合,使其在不同pH值溶液中以阳离子、兼性离子或阴离子形态存在,从而影响其在高岭土上的吸附作用.在pH值较低(<7)时,诺氟沙星和环丙沙星的胺基基团与 H^+ 结合而呈阳离子形态为主,有利于被表面带

负电荷的高岭土吸附.但当pH值过低(<5)时,过多 H^+ 的竞争吸附作用反而降低了诺氟沙星和环丙沙星的吸附效果.当pH值较高(>7)时,诺氟沙星和环丙沙星的羧基基团与 OH^- 结合而呈以兼性离子形态或以阴离子形态存在为主,从而导致其吸附量减小.实验过程中在取样分析时,测定了不同pH处理溶液的pH值,其大小主要在6~7之间,表明诺氟沙星和环丙沙星在高岭土上以阳离子吸附为主.

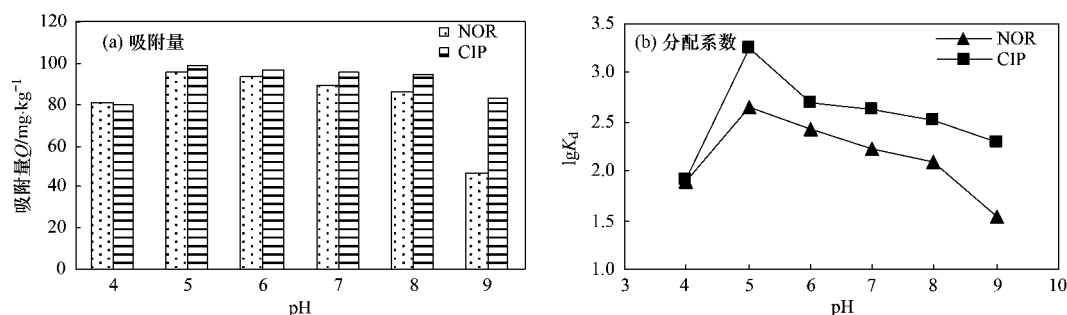


图3 不同初始pH值下高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附量与分配系数

Fig. 3 Sorption amounts and distribution coefficients of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin at different initial pH

2.4 阳离子种类与浓度对高岭土吸附喹诺酮类抗生素的影响

溶液中喹诺酮类抗生素由于阳离子的竞争吸附作用而导致吸附量发生变化,如溶液中 Ca^{2+} 可以形成 $(CaCl)^+$ 形态而易在高岭土表面吸附^[28],竞争了吸附位点,从而降低了目标化合物的吸附量.不同阳离子,特别是不同价态阳离子之间对高岭土吸附喹诺酮类抗生素的影响存在差异(图4).一价阳离子 Na^+ 、 K^+ 对高岭土吸附诺氟沙星和环丙沙星的影响均较小;二价阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对高岭土吸附环丙沙星影响较大,但对诺氟沙星影响不大;三价阳离子 Fe^{3+} 对高岭土吸附诺氟沙星和环丙沙星尤其是诺氟沙星的影响显著,环丙沙星的吸附量仅为空白

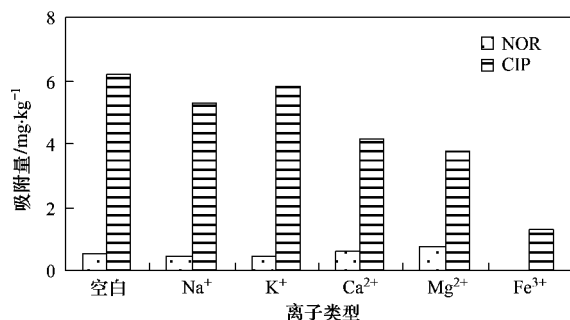


图4 阳离子种类对高岭土吸附喹诺酮类抗生素的影响

Fig. 4 Effect of various cations on sorption of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin

的20%,诺氟沙星的吸附量几乎为0.可见随着阳离子价态升高,正电荷量增大,参与竞争黏土表面负电性吸附位点的能力越强,对高岭土吸附喹诺酮类抗生素的影响越大.

同一种阳离子在不同浓度下对高岭土吸附喹诺酮类抗生素也有明显影响,阳离子浓度越高,喹诺酮类抗生素的吸附量越小,但变化程度呈减缓趋势(图5).当溶液中 Ca^{2+} 浓度为0.01 mg/L时,诺氟沙星和环丙沙星的吸附量分别为92.07 mg/kg和96.71 mg/kg,而当 Ca^{2+} 浓度为0.1 mg/L时,诺氟沙星和环丙沙星的吸附量分别仅为58.12 mg/kg和58.85 mg/kg.

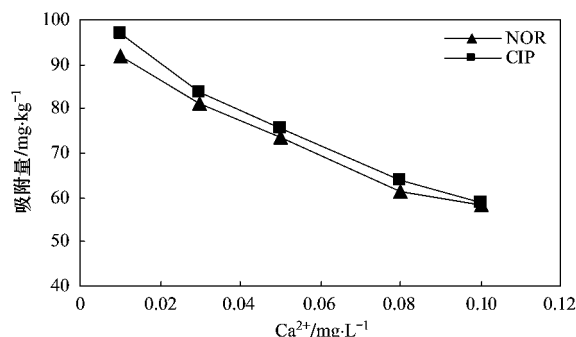


图5 Ca^{2+} 浓度对高岭土吸附喹诺酮类抗生素的影响

Fig. 5 Effect of Ca^{2+} concentrations on sorption of norfloxacin and ciprofloxacin to kaolin

3 结论

(1)高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附过程可划分为初始快速吸附阶段和随后缓慢吸附阶段. 吸附过程均符合二级反应动力学方程, 吸附速率常数分别为 $0.021 \text{ kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 和 $0.156 \text{ kg}/(\text{mg}\cdot\text{h})$. 吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 方程和 Langmuir 方程, 吸附容量 ($\lg K_f$) 分别为 2.026 和 2.273, 最大吸附量 (Q_m) 分别为 135.14 mg/kg 和 142.86 mg/kg .

(2)pH 值为 5 时高岭土对诺氟沙星和环丙沙星的吸附效果最好, 其次在 6~8 之间.

(3)阳离子对高岭土吸附诺氟沙星和环丙沙星有不同程度的影响, 价态越高, 影响越大. Ca^{2+} 浓度对诺氟沙星和环丙沙星吸附量的影响明显, 分别由 Ca^{2+} 浓度为 0.01 mol/L 时的 92.07 mg/kg 和 96.71 mg/kg , 降低为 Ca^{2+} 浓度 0.1 mol/L 时的 58.12 mg/kg 和 58.85 mg/kg .

参考文献:

- [1] Bruce J R, Paul K S L, Michael M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2005 **50**(9):913-920.
- [2] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, *et al.* Veterinary medicines in the environment [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2004 **180**:1-91.
- [3] Hartmann A, Alder C, Koller T, *et al.* Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of human genotoxicity in native hospital wastewater [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1998 **17**(3):377-382.
- [4] Jjemba P K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2002 **93**(1-3):267-278.
- [5] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment [J]. *Ecological Indicators* 2008 **8**(1):1-13.
- [6] Soren T B. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: a review [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 2003 **166**(2):145-167.
- [7] Yi R, Wang Q, Mo C, *et al.* Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao [J]. *Environmental Pollution* 2010 **158**(7):2350-2358.
- [8] Xu W, Zhang G, Li X, *et al.* Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China [J]. *Water Research* 2007 **41**(19):4526-4534.
- [9] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006 **27**(12):2458-2462.
- [10] Golet E M, Xifra I, Siegrist H, *et al.* Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil [J]. *Environmental Science and Technology* 2003 **37**(15):3243-3249.
- [11] Kim S C, Carlson K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices [J]. *Environmental Science and Technology* 2007 **41**(1):50-57.
- [12] 邵义萍, 莫测辉, 李彦文, 等. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量与分布特征 [J]. *中国环境科学* 2010 **30**(6):816-821.
- [13] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 菜地土壤中磺胺类和四环素类抗生素污染特征研究 [J]. *环境科学* 2009 **30**(6):1762-1766.
- [14] 王冉, 刘铁铮, 王恬, 等. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性 [J]. *生态学报* 2006 **26**(1):265-270.
- [15] 姚圆, 莫测辉, 李彦文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中四环素类抗生素 [J]. *环境化学* 2010 **29**(3):536-541.
- [16] 王兰. 抗生素污染现状及对环境微生态的影响 [J]. *药物生物技术* 2006 **13**(2):144-148.
- [17] Hartmann A, Alder A, Koller T, *et al.* Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of genotoxicity in native hospital wastewater [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1998 **17**(3):377-382.
- [18] Vieno N M, Härkki H, Tuhkanen T, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science and Technology* 2007 **41**(14):5077-5084.
- [19] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science and Technology* 2005 **39**(17):6649-6663.
- [20] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. *Environmental Science and Technology* 2002 **36**(17):3855-3863.
- [21] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document. Paris: OECD 2000.
- [22] 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.
- [23] 张锡秋, 方邨森, 胡利勋. 高岭土 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988. 3-14.
- [24] 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.
- [25] 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 and Technology* 2008 **42**(20):7634-7642.
- [26] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environmental Science and Technology* 2005 **39**(23):9166-9173.
- [27] Ross D L, Riley C M. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials [J]. *International Journal of Pharmaceutics* 1990 **63**(3):237-250.
- [28] Sposito G. Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite [J]. *Soil Science Society of America Journal* 1991 **55**(4):965-967.