

诺氟沙星在胡敏酸上的吸附热力学与动力学特征研究

张 琴^{1,2,3}, 黄冠焱^{1,2,3}, 赵 玲^{1,2*}, 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 根据 OECD Guideline 106 批平衡实验,研究了诺氟沙星在胡敏酸上的吸附热力学和动力学,并探讨了其可能吸附机理。结果表明,诺氟沙星在经过约 12 h 的快速吸附阶段后,进入缓慢吸附阶段,其吸附平衡时间为 48 h。伪二级动力学方程能够较好地描述不同 pH 条件下诺氟沙星在胡敏酸上的吸附动力学特性。诺氟沙星在胡敏酸上的吸附等温线符合 Freundlich 方程,该方程的拟合系数 $1/n < 0.5$,表明诺氟沙星在胡敏酸上为非线性吸附。 $\Delta H^0 = -48.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta G^0 < 0$,表明诺氟沙星在胡敏酸上的吸附是自发进行的放热过程,且离子交换是其主要吸附机理,同时也可能存在着偶极间作用力、氢键力和电荷转移等吸附机理; $\Delta S^0 < 0$ 表明吸附过程中熵在减小。吸附位点的能量随着吸附量的增大而降低,也表明胡敏酸的异质性和吸附的非线性。

关键词 诺氟沙星 胡敏酸 吸附

中图分类号 X592 文献标志码 A 文章编号 1672-2043(2011)01-0065-06

Thermodynamics and Kinetics of Norfloxacin Sorption on Humic Acid

ZHANG Qin^{1,2,3}, HUANG Guan-yi^{1,2,3}, ZHAO Ling^{1,2*}, 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 of Soil and the Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences and Hongkong Baptist University, Nanjing 210008, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The thermodynamics and kinetics characteristics of norfloxacin (Nor) sorption on humic acid (HA) were investigated by batch equilibrium studies according to OECD Guideline 106, and the sorption mechanisms were also discussed in this study. Results showed that the sorption of Nor to HA began from a rapid stage with continuing for approximately 12 h, and then followed with a slow stage until a 48 h of sorption equilibrium time. Sorption kinetic curves at different pH were well fit with a pseudo second-order kinetic model. The Freundlich model could properly describe sorption isotherm. The sorption isotherm indicated nonlinear characteristics due to $1/n$ of isotherm fitted by the Freundlich model less than 0.5. Results with $-48.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ of ΔH^0 and less than 0 of ΔG^0 revealed that the sorption of Nor on HA was a spontaneously exothermic process. The exchange of ion was the dominating sorption mechanism for Nor sorption on HA, while the H-bonding and dipole force might be the other sorption mechanisms. Less than 0 of ΔS^0 indicated an entropy decrease during the sorption process. Energy at sorption site decreased as the sorption amount increased, indicating the heterogeneity and non-linear sorption characteristic of HA.

Keywords norfloxacin; humic acid; sorption

兽药抗生素不仅可以预防和治疗动物疾病,还大量作为饲料添加剂促进动物生长,提高畜牧业的发展。然而,兽药抗生素进入动物体内后约 75%以原药或代谢物的形式随着粪便排出体外,进入人类赖以生存的环境中^[1]。全国人大 2003 年的调查结果显示,规

模化养殖场每年畜禽粪便产生量达 17.3 亿 t,是工业固体废弃物的 2.7 倍^[2]。由于畜禽粪便产生量很大,80%以上的畜禽粪便没有经过综合处理,而作为有机肥直接被施于农田^[2]。存在于畜禽粪便中的抗生素对土壤动物、植物、微生物的生长均有抑制作用,被植物吸收后通过食物链会对人类的健康造成威胁,因此抗生素带来的土壤污染不可忽视。

诺氟沙星作为第三代喹诺酮类抗生素,以良好的药效普遍使用,是使用最为广泛的兽药抗生素之一。诺氟沙星的大量使用导致环境中大量的残留。诺氟

收稿日期 2010-07-29

基金项目 国家自然科学基金项目(40671093,20707029);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604)

作者简介 张 琴(1985—),女,江苏南通人,硕士研究生,主要从事抗生素药物的环境行为研究。E-mail: qzhang@issas.ac.cn

*通讯作者 赵 玲 E-mail: zhaoling@issas.ac.cn

沙星在集约化养殖场的畜禽粪便中的残留浓度最高达到 $397 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[3]。在瑞士泥样品中诺氟沙星的残留浓度为 $1.79 \sim 2.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，土壤样品中的浓度为 $0.27 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]。目前的处理技术还不能完全去除诺氟沙星^[3]，所以世界各地都存在不可忽视的诺氟沙星污染^[5-6]。吸附是诺氟沙星进入土壤的第一个环境行为，对诺氟沙星的迁移、分布起主要作用，是影响诺氟沙星化学、生物有效性的一大因素^[7]。已经有研究报道了诺氟沙星和不同的环境介质之间的吸附，如矿物、纳米碳管和土壤^[8-12]，但有机质和诺氟沙星的吸附还鲜有报道。有机质是土壤和畜禽粪便的重要组成部分，也是吸附发生的重要部位，而胡敏酸是有机质中含量较高、较稳定的组分，通常含有羧基、醇羟基、羟基、烯醇、磺酸基、胺基、醌基、羰基、甲氧基等多种活性官能团，具有酸性、亲水性、离子交换性、络合能力和较高的吸附能力，可与许多有机、无机物质发生相互作用。已有研究表明胡敏酸具有良好的吸附性能^[13-17]，但国内外对胡敏酸吸附有机污染物的报道以多环芳烃^[14,18-20]的研究居多，对水溶性较强的新型有机污染物诺氟沙星的吸附还未有报道。因此，研究诺氟沙星在胡敏酸上的吸附动力学和热力学特征，在此基础上推断其吸附机理，对掌握和评价氟喹诺酮类抗生素在土壤中的环境行为具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验试剂

诺氟沙星标准样品，酸碱解离常数 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 、 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 分别为 6.30、8.38^[22]，分子结构见图 1。胡敏酸，购自美国 Sigma 公司，其理化性质见表 1。乙腈为 HPLC 级试剂，购自美国 Tedia 公司；实验用水为 Milli-Q 超纯水，氯化钙、叠氮化钠均为分析纯，购自南京化学试剂有限公司。

1.1.2 实验仪器

50 mL 聚丙烯塑料管、摇床、低速台式大容量离心机、Milli-Q 超纯水系统、Waters Alliance 高效液相色谱 2695 分离单元配置 2475 荧光检测器和

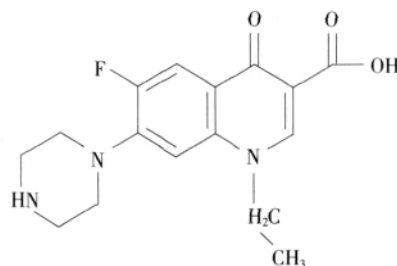


图 1 诺氟沙星的分子结构

Figure 1 Molecular structure of norfloxacin

Millinium 色谱工作站、Elemental Vario MICRO 元素分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 胡敏酸基本性质的测定

胡敏酸的 C、H、N 由元素分析仪测定，O 元素的含量由差减计算得到。酸性基和羧基含量参照文后孝《土壤有机质研究法》^[21]测定，酚基由酸性基减去羧基得到。

1.2.2 诺氟沙星吸附动力学实验

实验按照 OECD Guideline 106 批平衡方法进行。用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无水氯化钙和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 叠氮化钠（抑制微生物作用）配制成背景溶液，调节 pH 为 3.0、5.0、7.0。称取胡敏酸 10.0 mg 于塑料管，加入含有 $400 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星的背景溶液，加盖后在 25°C 密闭的摇床中振荡，振荡速度为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分别于 10、30 min 和 2、6、12、24、36、48、60、72 h 取出样品后于 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min。用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定溶液中残留的诺氟沙星的浓度。溶液在实验前 2 h 内配置，并置于棕色容量瓶中。同时含有相同诺氟沙星浓度的无吸附剂处理作为对照，实验重复 4 次。对照实验表明诺氟沙星的损失率小于 5%。

1.2.3 诺氟沙星的吸附等温线和热力学实验

称取胡敏酸 10.0 mg 于塑料管中，加入 25 mL 不同浓度的诺氟沙星背景溶液。用 NaOH 和 HCl 调节背景溶液的 pH=5.0。由于胡敏酸的吸附能力较强，为了更好地了解不同环境介质中诺氟沙星在胡敏酸上的吸附特性，本实验中诺氟沙星的起始浓度分别为 75、100、150、200、250、300、350、400 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，加盖后

表 1 胡敏酸的物理化学性质

Table 1 Physic-chemical properties of the humic acid

名称	元素分析						酸性基团/ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	O/C	羧基	羰基	酚基
AldrichHA	31.67	2.67	0.19	65.47	1.01	1.55	3.28	0.91	2.37

在 25 °C 密闭的摇床中振荡,振荡速度为 250 r·min⁻¹。改变实验温度分别为 5、15 °C,其余步骤参照 1.2.2 方法,振荡 48 h 后取出样品,分析溶液中残留的诺氟沙星浓度。

1.2.4 诺氟沙星的测定

采用高效液相色谱进行测定。色谱操作条件如下: 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⁻¹; 柱温 30 °C; 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, 比例为 12:88。该色谱条件下诺氟沙星的保留时间为 5.0 min。

1.2.5 数据分析方法

诺氟沙星的吸附量 $\mathcal{X}_s = (C_0 - C_e) V/m$ (1)

Langmuir 方程 $\mathcal{X}_s = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (2)

Freundlich 方程 $\mathcal{X}_s = K_f C_e^{1/n}$ (3)

以上各式中 $\mathcal{X}_s$ (μmol·g⁻¹) 诺氟沙星的吸附量, C_0 (μmol·L⁻¹) 吸附平衡前诺氟沙星的浓度, C_e (μmol·L⁻¹) 吸附平衡时诺氟沙星的浓度, V (L) 溶液的体积, m (g) 胡敏酸的质量。 Q_m (μmol·g⁻¹) 为 Langmuir 方程常数, 表示最大吸附量; K_L (L·μmol⁻¹) 与吸附能力有关的系数; K_f 为 Freundlich 吸附系数, 代表吸附容量与吸附能力有关; $1/n$ 与吸附等温线的线性有关。

吸附热力学方程 $K_0 = \frac{\alpha_s}{\alpha_e} = \frac{\gamma_s C_s}{\gamma_e C_e}$ (4)

$\Delta G_0 = -RT \ln K_0$ (5)

$\ln K_0(T_2) - \ln K_0(T_1) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ (6)

$\Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}$ (7)

以上各式中 K_0 为平衡吸附常数, 详细的计算过程见 Niwas^[23] 和 Li^[24] 等介绍的方法; α_s 和 α_e 分别为平衡时固相和液相中吸附质的活度; γ_s 和 γ_e 分别为平衡时固相和液相中吸附质的活度系数 (当溶液中吸附质浓度很低时, 两相中的活度系数可视为一致, 这时以 $\ln(C_s/C_e)$ 为纵坐标, C_s 为横坐标绘制坐标系, 令 $C_s = 0$, Y 轴上的截距即为 $\ln K_0$ 的值); ΔG^0 (kJ·mol⁻¹) 为吸附的标准自由能改变量; ΔH^0 (kJ·mol⁻¹) 为标准吸附热; ΔS^0 (kJ·mol⁻¹·K⁻¹) 为吸附的标准熵变; R 为气体摩尔常数; T (K) 为绝对温度。

吸附能和平衡浓度之间的关系可由式 (8) 表示:

$$C_e = S_w \times \exp \left(-\frac{E^*}{RT} \right) \quad (8)$$

式中 S_w (400 mg·L⁻¹) 是 Nor 在 20 °C、pH=7.0 时的溶解度; E^* (kJ·mol⁻¹) 表示吸附平衡浓度为 C_e 时的最低结合能^[25]。

2 结果与分析

2.1 诺氟沙星吸附的动力学特征

诺氟沙星在溶液中的浓度随时间的变化如图 2 所示。在 3 种不同 pH 条件下, 诺氟沙星分别以阳离子 (pH 3.0、5.0) 和兼性离子 (pH 7.0) 形态存在。虽然阳离子和兼性离子在胡敏酸上的吸附机理不完全相同, 但从图中看出 3 种不同 pH 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附量随着时间的变化趋势基本相同。在前 12 h 内吸附非常迅速, 溶液中的诺氟沙星浓度迅速减小, 此后吸附速率逐渐减小, 很快接近平衡。吸附的平衡时间为 48 h。

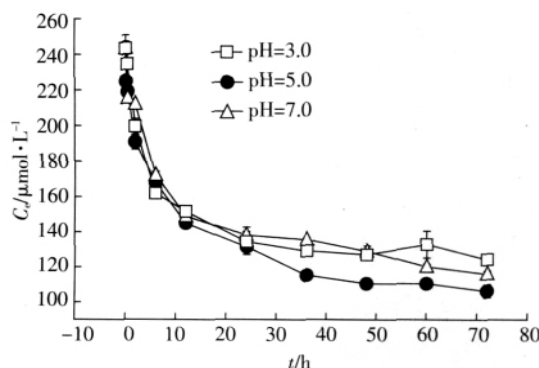


图2 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附动力学曲线
Figure 2 Sorption kinetics of Nor on the humic acid

采用几种吸附动力学方程对诺氟沙星在胡敏酸上的吸附动力学曲线进行拟合, 结果见表 2。伪二级动力学方程描述胡敏酸对诺氟沙星的吸附动力学最优, 相关系数均达到 0.99 以上, 其次是 Elovich 方程和双常数方程。伪二级动力学模型包含吸附的所有过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等, 能够更为真实地反映诺氟沙星在胡敏酸上的吸附。

2.2 诺氟沙星吸附等温线

图 3 是 pH = 5.0 时诺氟沙星在胡敏酸上的吸附等温线。Freundlich 方程能较好地描述胡敏酸对诺氟沙星的吸附, Langmuir 方程模拟相对较差。Freundlich 方程的模拟参数 $1/n$ 小于 0.5, 表明诺氟沙星在胡敏酸上是非线性吸附。张劲强^[26] 研究诺氟沙星与潮土、

表 2 动力学拟合方程

Table 2 Simulation of the dynamics

方程名称	方程	简化方程	拟合方程系数								
			pH=3.0			pH=5.0			pH=7.0		
			a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
伪一级动力学方程	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	$Y = a + bt$	5.554	-0.111	0.978	6.151	-0.163	0.802	5.524	-0.050	0.931
伪二级动力学方程	$t/q_1 = 1/(k_2 q_1^2) + t/q_e$	$Y = a + bt$	0.005	0.002	0.998	0.007	0.002	0.992	0.009	0.002	0.995
修正伪一级动力学方程	$q_1/q_e + \ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	$Y = a + bt$	5.916	0.096	0.989	6.539	0.147	0.751	6.008	0.052	0.862
颗粒内扩散方程	$q_t = k_p t^{0.5}$	$Y = a + bt^{0.5}$	89.24	44.50	0.862	83.69	44.48	0.947	93.56	35.75	0.883
抛物线方程	$q/q_e = rt^{0.5} + C$	$Y = a + bt^{0.5}$	0.255	0.127	0.863	0.206	0.167	0.978	-0.021	0.023	0.968
Elovich 方程	$q_t = a + b \ln t$	$Y = a + b \ln t$	142.3	56.65	0.984	140.8	49.8	0.985	131.6	52.94	0.973
双常数方程	$\log q_t = \log a + b \log t$	$Y = a + b \log t$	2.060	0.331	0.957	2.090	0.305	0.995	2.027	0.313	0.931

注 q_e, q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量。

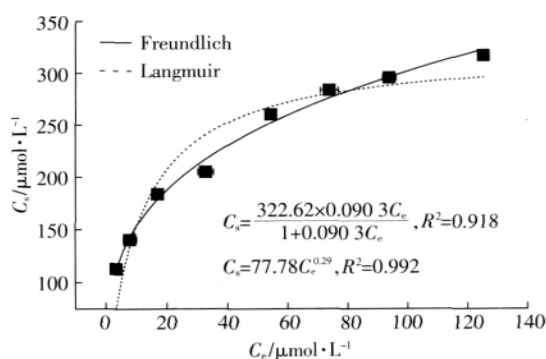
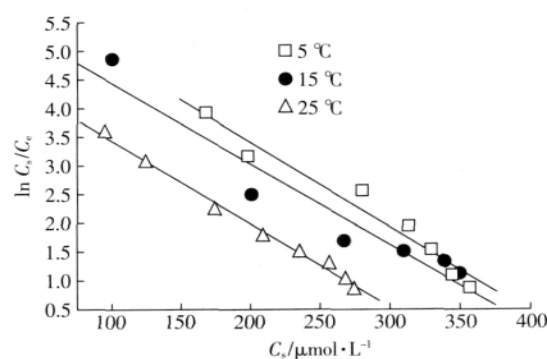


图 3 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of Nor on the humic acid

图 4 不同温度条件下 $\ln C_e/C_e$ 和 C_e 的关系Figure 4 Plots of $\ln C_e/C_e$ vs. C_e at various temperatures

黄棕壤、水稻土和红壤的吸附结果表明 $1/n$ 在 0.599~1.048 之间。可见胡敏酸对诺氟沙星的吸附比土壤吸附的非线性更强。

2.3 诺氟沙星吸附热力学特征

胡敏酸吸附诺氟沙星在不同温度时的 K_f 和 ΔG^0 (绝对值) 大小顺序为 5 °C > 15 °C > 25 °C (表 3), 表明温度升高减弱了胡敏酸和诺氟沙星之间的各种作用力, 同时也说明诺氟沙星在胡敏酸上的吸附为放热过程。由图 4 计算的 K_0 和应用吉布斯方程计算的 ΔG^0 、 ΔS^0 、 ΔH^0 如表 4 所示。 $\Delta G^0 < 0$ 表明吸附是自发进行的过程。 $\Delta H^0 = -48.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表明胡敏酸吸附诺氟沙星是放

表 3 不同温度的吸附模拟方程参数和热力学参数

Table 3 Isotherm parameters of Nor in different temperatures and thermodynamic parameters

温度/ °C	Freundlich			$K_0/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
	K_f	$1/n$	R^2				
5	144.06	0.19	0.950 92	587.57	-14.74	-48.85	-0.122 7
15	96.99	0.27	0.990 74	343.78	-13.98	-48.85	-0.121 1
25	77.78	0.29	0.991 52	130.71	-12.07	-48.85	-0.123 4

表 4 不同作用力引起的吸附热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 4 The energy of sorption by different forces ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

范德华力	疏水作用	氢键	电荷转移	离子和配 位基交换	偶极矩	化学键
-4.2~8.4	-5	-2~-40	Not available	-40	-2~-29	-63~-84

热反应。

图 5 是 25 °C 和 5 °C 吸附量和 E^* 间的关系。当吸附量相同, E^* 的大小顺序为 25 °C < 5 °C, 这也说明了

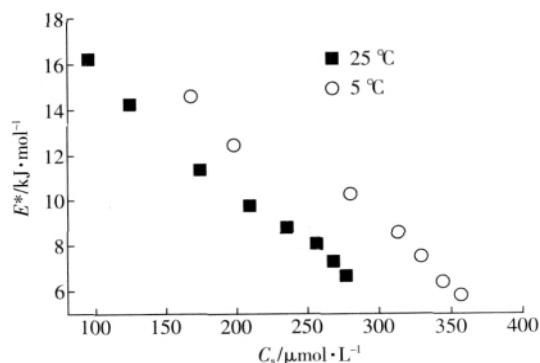
图 5 吸附量和 E^* 的关系

Figure 5 Dependence of sorption energy on different sorbate loading

低温有利于诺氟沙星在胡敏酸上的吸附。吸附量增加, E^* 快速下降。说明诺氟沙星先占据胡敏酸能量高的吸附位置, 随着诺氟沙星浓度的升高吸附发生在能量低的吸附位, 同时证明了胡敏酸吸附的异质性和非线性特征。所以 E^* 越大, 吸附的能力就越强。

3 讨论

3.1 胡敏酸的异质性和吸附诺氟沙星的非线性

胡敏酸是一个结构复杂弱酸性混合物, 到目前为止, 对胡敏酸的结构特征说法不一。扫描电镜 (SEM) 结果显示胡敏酸是一种分子大小不等且分子表面粗糙的不均质体系; Christl I 等^[27]研究证明胡敏酸在化学组成上是存在异质性的, Schulten 等^[28]首次提出胡敏酸的化学结构是一种以烷基芳香烃为核心的模型; Cook 等^[29]认为胡敏酸是由大部分的脂肪族物质和很少变化的芳香族构成。胡敏酸的异质性导致诺氟沙星在胡敏酸吸附中先快后慢的过程。此外, 胡敏酸的非均质性也可能是引起其对诺氟沙星吸附非线性的主要原因。有机污染物在腐殖物质上的吸附存在分配溶解和孔隙填充吸附, 其中孔隙填充吸附能引起非线性, 由此推测孔隙填充吸附存在于胡敏酸吸附诺氟沙星过程中。

3.2 胡敏酸吸附诺氟沙星的热力学和动力学

诺氟沙星在胡敏酸上的吸附是一个先快后慢最后趋于平衡的过程, 除了胡敏酸的异质性还有可能因为胡敏酸有限的吸附位点造成。胡敏酸吸附位点的数量固定不变, 随着吸附反应的进行吸附位点不断减少使得吸附反应越来越困难, 导致吸附速度也越来越慢。张劲强等^[26,30]研究诺氟沙星与土壤吸附随时间变化情况也得出了先快速吸附后缓慢过程的结论, 而土壤吸附诺氟沙星的平衡时间为 24 h。这表明胡敏酸吸附诺氟沙星的过程比土壤更为复杂, 需要更长的时间平衡。

胡敏酸吸附诺氟沙星的动力学过程符合伪二级动力学方程而颗粒内扩散方程的拟合度不高。Nassar 等^[31]认为, 当颗粒内扩散方程中 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现良好的线性关系并且通过原点时, 则说明物质在颗粒内扩散过程为吸附速率的唯一控制步骤。这表明颗粒内扩散过程不是吸附速率的控制步骤。双常数方程和 Elovich 方程主要适用于较为复杂的动力学过程, 这也论证了诺氟沙星在胡敏酸上的吸附是一个复杂的过程。

根据 Vonopen 等^[32]测得的吸附热 (表 4), 从吸附

热力学的结果推断, 其主要吸附机理为离子交换, 同时也存在着偶极间作用力和氢键力。 $\Delta S^0 < 0$, 说明这与许多疏水性化合物不同, 表明吸附是一个熵减少的过程。液相吸附是固体表面上溶质和溶剂同时被吸附, 吸附过程总熵变是溶质的吸附 (伴随熵减小即自由度的减少) 与溶剂的脱附 (导致熵增加即自由度的增加) 两者的总和, 取决于溶质和溶剂固体表面作用的强弱及其分子体积^[33]。由于胡敏酸吸附诺氟沙星能力较强, 诺氟沙星吸附引起的熵大于水分子脱附引起的熵, 因此吸附的熵变为负。

4 结论

(1) 诺氟沙星在胡敏酸上的吸附是一个先快速后缓慢的过程, 吸附的平衡时间为 48 h。吸附动力学曲线符合伪二级动力学方程。

(2) 诺氟沙星在胡敏酸的吸附等温线符合 Freundlich 方程, 且是非线性吸附。

(3) 诺氟沙星在胡敏酸的吸附是自发的放热过程。离子交换是诺氟沙星在胡敏酸上吸附的主要机理, 同时也可能存在着偶极间作用力、氢键力和电荷转移等吸附机理。

(4) 吸附能随着吸附量的增加而减小, 说明诺氟沙星低浓度时先占据胡敏酸高能量的吸附位点, 随着诺氟沙星浓度的升高吸附发生在能量低的吸附位点, 同时也证明了胡敏酸吸附的异质性和非线性。

参考文献:

- [1] Halling-Sorensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 40: 451-460.
- [2] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2008, 3 (1): 15-20.
Li Zhao-jun, YAO Zhi-peng, ZHANG Jie, et al. A review on fate and ecological toxicity of veterinary antibiotics in soil environments[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 3 (1): 15-20.
- [3] 张劲强. 集约化养殖畜禽粪便中氟喹诺酮类药物残留特征及诺氟沙星土壤吸附行为研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2007.
ZHANG Jin-qiang. Residual characteristics of fluoroquinolones in concentrated animal manures and sorption behaviors of norfloxacin to soils [D]. Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [4] 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]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74: 5455-5462.
- [5] Duong H A, Pham N H, Nguyen H T, et al. Occurrence, fate and anti-

- otic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2008, 72 (6) : 968-973.
- [6] Seifrtova M, Pena A, Lino C M, et al. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal waste-waters in Coimbra by liquid chromatography with amonolithic column and fluorecence detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 391 (3) : 799-805.
- [7] Pignatello J J. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998 (76- 77) : 445-467.
- [8] Hari A C, Paruchuri R A, Sabatini D A, et al. Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (8) : 2592-2598.
- [9] Zhang J Q, Dong Y H. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (23) : 833-839.
- [10] Lorphensri O, Intravijit J, Sabatini D A, et al. Sorption of acetaminophen, 17-ethynyl estradiol, nalidixic acid and norfloxacin to silica alumina and a hydrophobic medium[J]. *Water Research*, 2006, 40 (7) : 1481-1491.
- [11] Zhang J, Li Z J, Ge G F, et al. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils[J]. *Journal of Environmental Science*, 2009, 21 (5) : 632-640.
- [12] Wang Z Y, Yu X D, Pan B, et al. Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (3) : 978-984.
- [13] 蒋煜峰, 袁建梅, 陈 慧, 等. 腐植酸对污灌土壤中 Cu、Cd、Pb、Zn 形态影响的研究[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 41 (6) : 42-46.
- JIANG Yu-feng, YUAN Jian-mei, CHEN Hui, et al. The effect of humic acid on species of Cu, Cd, Pb, Zn in sewage farm[J]. *Journal of Northwest Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, 41 (6) : 42-46.
- [14] 李 丽, 于志强, 盛国英, 等. 分子结构在腐植酸对非吸附行为中的影响[J]. *环境化学*, 2004, 23 (4) : 381-386.
- LI Li, YU Zhi-qiang, SHENG Guo-ying, et al. Effect of humic acid molecular structure on the sorption of phenanthrene[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23 (4) : 381-386.
- [15] 何孟常, 邓焕哲, 李杏茹, 等. 土壤胡敏酸对非的吸附特征研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25 (7) : 982-988.
- HE Meng-chang, DENG Huan-zhe, LI Xing-ru, et al. Sorption of phenanthrene by humic acids from different soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25 (7) : 982-988.
- [16] 李克斌, 刘维屏, 许中坚, 等. 灭草松在腐植酸上的吸附及其机理[J]. *环境科学学报*, 2002, 22 (6) : 754-758.
- LI Ke-bin, LIU Wei-ping, XU Zhong-jian, et al. Adsorption and its mechanisms of herbicide bentazone in soil humic acids[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22 (6) : 754-758.
- [17] Xing B S. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111 : 303-309.
- [18] Zhang J H, He M C, Shi Y H. Comparative sorption of benzo[alpha]phrene to different humic acids and humin in sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166 (2-3) : 802-809.
- [19] Nielsen T, Siigur K, Helweg C, et al. Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic acids as studied by high-performance liquid chromatography[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 (4) : 1102-1108.
- [20] Simpson M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32 (5) : 1750-1758.
- [21] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984 : 137-141.
- WEN Qi-xiao. Research methods of soil organic matter[M]. Beijing : China Agriculture Press, 1984 : 137-141.
- [22] Ross D L, Riley C. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1990, 63 : 237-250.
- [23] Niwas R, Gupta U, Khan A A, et al. The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium (IV) tungstophosphate: a thermodynamic study[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 164 (2-3) : 115-119.
- [24] Li Y H, Di Z C, Ding J, et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes[J]. *Water Research*, 2005, 39 (4) : 605-609.
- [25] Yuan G S, Xing B S. Site-energy distribution analysis of organic chemical sorption by soil organic matter[J]. *Soil Science*, 1999, 164 (7) : 503-509.
- [26] 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.
- ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua. Adsorption and desorption of norfloxacin on four typical soils in China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28 (9) : 2134-2140.
- [27] Christl I, Knicker H, Kogel-Knabner I, et al. Chemical heterogeneity of humic substances: characterization of size fractions obtained by high-low-fibre ultrafiltration[J]. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51 (4) : 617-625.
- [28] Schulten H R, Schnitzer M. Temperature resolved in-source pyrolysis soft ionization mass-spectrometry of soil humic acids[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20 (1) : 17-25.
- [29] Cook R L, Langford C H. Structural characterization of a fluvic acid and humic acid using solid-state ramp-CP-MAS¹³C nuclear magnetic resonance[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 : 719-725.
- [30] 张劲强, 董元华. 阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响[J]. *环境科学*, 2007, 28 (10) : 2382-2388.
- ZHANG Jin-qiang, DONG Yuan-hua. Influence of strength and species of cation on adsorption of norfloxacin in typical soils of China [J]. *Environmental Science*, 2007, 28 (10) : 2382-2388.
- [31] Nassar M M. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40 (7) : 133-139.
- [32] Vonopen 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[J]. *Chemosphere*, 1991, 22 (3-4) : 285-304.
- [33] 吴应琴, 蒋煜峰, 马明广, 等. 不溶性腐植酸对水中硝基苯胺吸附行为的研究[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 42 (3) : 62-65.
- WU Ying-qin, JIANG Yu-feng, MA Ming-guang, et al. Study on the adsorption behavior of p-nitroaniline from aqueous solution by insolubilized humic acid[J]. *Journal of Northwest Normal University (Natural Science Edition)*, 2006, 42 (3) : 62-65.