**引文格式**:孙曜,段润斌,李育珍,等. 黄土高原红黏土中氟喹诺酮类抗生素的吸附行为研究[J]. 太原理工大学学报,2026,57(5):1061-1070.

SUN Yao,DUAN Runbin,LI Yuzhen,et al. Adsorption behavior of fluoroquinolone antibiotics in red clay soil from the loess plateau[J]. Journal of Taiyuan University of Technology,2026,57(5):1061-1070.

# 黄土高原红黏土中氟喹诺酮类抗生素的吸附行为研究

孙 曜,段润斌,李育珍,逯新宇,高江奇,朱冰姿

(太原理工大学 环境科学与工程学院,山西 太原)

**摘 要**:**【目的】**深入理解抗生素在土壤环境中的吸附与解吸特性,对于揭示其环境行为、迁移规律、归宿以及风险评估至关重要。**【方法】**采用批量吸附实验方法,系统地研究了黄土高原红黏土对三种氟喹诺酮类抗生素(FQCAs:环丙沙星CIP、氧氟沙星OFL和左氧氟沙星LEV)的吸附与解吸特性。通过吸附等温模型、动力学模型、热力学分析以及傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,深入探讨了FQCAs在红黏土上的吸附机理。**【结果】**研究结果表明,红黏土对FQCAs的吸附作用具有显著的pH依赖性,这与红黏土在不同pH值下的表面电荷特性及FQCAs的存在形态紧密相关。在298 K条件下,红黏土对CIP、OFL、LEV的理论最大吸附量分别为35.99、35.34、36.15 mg/g。Sips模型对等温吸附数据的拟合效果良好,揭示了吸附过程是受温度影响的复杂混合模式,而非简单的单层物理吸附。FQCAs在红黏土上的吸附动力学分析显示,吸附平衡在2 h内即可实现,且吸附过程分为两个阶段:初始阶段主要受外部传质控制,随后由颗粒内部扩散主导。解吸实验结果进一步证实,既使经过解吸处理,仍有超过80%的FQCAs残留于土壤中,这反映了红黏土对FQCAs具有强烈的吸附亲和力。本研究的发现为FQCAs在土壤环境中的行为提供了新的理论见解,并为开发廉价、高效的红黏土基吸附剂提供了创新的策略与思路。

**关键词**:黄土高原环境;土壤污染控制;土壤修复;土壤吸附;抗生素污染

**中图分类号**:X703.1 **文献标识码**:A

**DOI**:10.16355/j.tyut.1007-9432.20240559 **文章编号**:1007-9432(2026)05-1061-10

# Adsorption Behavior of Fluoroquinolone Antibiotics in Red Clay Soil from the Loess Plateau

**SUN Yao, DUAN Runbin, LI Yuzhen, LU Xinyu, GAO Jiangqi, ZHU Bingzi**

(*College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China*)

**Abstract**:**【Purposes】** A profound understanding of adsorption and desorption characteristics of antibiotics in soil environment is essential for elucidating their environmental behavior, migration patterns, fate, and risk assessment. **【Methods】** In this study, a batch adsorption experimental method was employed to systematically investigate the adsorption and desorption characteristics of three fluoroquinolone antibiotics (FQCAs: ciprofloxacin (CIP), ofloxacin (OFL), and levofloxacin (LEV) on red clay soil from the Loess Plateau. The adsorption mechanisms of FQCAs on red clay soil were

**收稿日期**:2024-07-13;**修回日期**:2024-09-12

**基金项目**:山西省基础研究计划自然科学研究面上项目(202103021224082)

**第一作者**:孙曜,硕士研究生,主要从事污水处理相关研究,(E-mail)1530150533@qq.com

**通信作者**:段润斌,博士,副教授,主要从事污水与土壤污染处理相关研究,(E-mail)duanttu@gmail.com

deeply explored tby isotherm models, kinetic models, thermodynamic analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy analysis. 【**Results**】 The results indicate that the adsorption of red clay soil to FQCAs is significantly pH-dependent, closely related to the surface charge characteristics of red clay soil and the existing forms of FQCAs. The theoretical maximum adsorption capacities of red clay soil for CIP, OFL, and LEV at 298 K are 35.99, 35.34, and 36.15 mg/g, respectively. The Sips model better fits the isothermal data, revealing that the adsorption process is a complex mixed mode influenced by temperature, rather than a simple monolayer physical adsorption. The adsorption kinetics analysis of FQCAs on red clay soil shows that adsorption equilibrium can be achieved within 2 h, and the adsorption process is divided into two stages: the initial stage is mainly controlled by external mass transfer, followed by the stage dominated by internal diffusion of particles. Desorption experimental results further confirm that even after desorption, more than 80% of FQCAs remain in soil, reflecting the strong adsorption affinity of red clay soil for FQCAs. The findings of this study offer innovative strategies and ideas for soil remediation in the area of the Loess Plateau and the development of red clay soil-based adsorbents.

**Keywords**: Loess Plateau environment; soil pollution control; soil remediation; soil adsorption; antibiotic contamination

抗生素广泛使用及其对生态系统的负面影响已引起全球关注[1]。抗生素残留促进了生态系统中耐药细菌的增殖,对公众健康构成了严重威胁[2]。此外,抗生素污染还干扰水生生物的正常生长与繁殖,导致生物多样性降低[1]。在土壤环境中,抗生素对硝化细菌的生长产生抑制作用,进而影响了土壤肥力,降低了作物产量[2]。

氟喹诺酮类羧酸(FQCAs)作为一类广谱抗菌药物,在医学和兽医学领域广泛运用,其全球使用量位居抗菌药物前列[3]。其中,环丙沙星(CIP)、氧氟沙星(OFL)和左氧氟沙星(LEV)为常见的代表性FQCAs抗生素,广泛用于治疗肠道和泌尿系统细菌感染[3]。由于人体和动物对这些抗菌药物的吸收并不彻底,约有大约50%至90%的药物在体内无法吸收,从而被排出体外[4],并在环境中累积[3]。鉴于FQCAs在水中的高溶解性,它们经常在全球范围内的污水处理厂、河流和地下水中被检出[3,5]。例如,日本某污水处理厂的LEV进水浓度介于0.25至0.981 μg/L,而印度某污水处理厂出水中的CIP和OFL浓度分别高达31,000 μg/L和160 μg/L[3]。

抗生素污染在土壤中普遍存在,已引起全球环境科学家高度重视[3]。抗生素通过污水灌溉、抗生素污染的地表水灌溉、抗生素污染的雨水径流渗透以及污水管道和污水处理厂泄漏等途径进入土壤[2,6]。土壤对抗生素的吸附作用在决定其环境命运中起关键作用,土壤吸附不仅控制着抗生素的环境迁移和生物可得性,而且可以降低其环境风险[7]。深入理解土壤对抗生素的吸附行为对于保护地下水资源、控制雨水径流污染具有重要意义[2],这对于预测抗生素的环境影响及制定相应风险管控措施至关重要[7]。此外,研究抗生素在土壤中吸附后的解吸行为,可为构建土壤修复系统以及预测抗生素对环境的长期影响提供理论依据[2]。

已有研究关注了不同抗生素的吸附行为,包括生物炭、碳纳米管、黏土和黏土矿物(蒙脱石、高岭石及改性材料)、沸石、树脂等材料[5,8-12]。Hu等人[9]探讨了磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑在两种不同农业土壤上的吸附/脱附特性,验证了SDZ和SMX的吸附是一个自发的物理和化学吸附过程,主要由氢键、静电相互作用和π-π相互作用主导。Virtudes等人[10]研究了天然沉积物中六种抗生素的吸附/解吸特性,并得出其迁移率遵循以下顺序:卡马西平>对乙酰氨基酚>萘普生>阿替洛尔>磺胺甲恶唑>咖啡因。但关于CIP、OFL和LEV在中国黄土高原红黏土中的吸附和解吸研究未见报道。此外,本研究采用的红黏土广泛分布于中国黄土高原地区,其形成可以追溯到中新世晚期的黄土时期,是火山灰与黄土沉积物混合,通过火山喷发和构造隆起功能最终形成[13]。

本研究旨在通过考察投加量、pH、初始浓度、温度和吸附时间等因素对红黏土吸附CIP、OFL和LEV的影响以及脱吸附特征,系统阐明这些抗生素在红黏土中的吸附行为。同时,本研究采用等温模型、热力学分析、动力学模型与傅里叶变换红外

（FTIR）光谱等方法，探究CIP、OFL和LEV在红黏土中的吸附机理，以期深入理解这些抗生素在黄土高原土壤环境中的行为，并为开发基于红黏土的廉价、高效的吸附材料提供科学依据。

## 1　实验材料和方法

### 1.1　实验试剂

环丙沙星（≥98.0%）、氧氟沙星（≥98.0%）、左氧氟沙星（≥98.0%）和$NaN_3$（≥95.0%）均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。吸附和解吸实验中使用的所有化学试剂均为分析纯。实验中用水均为超纯水。

### 1.2　土壤采样、预处理和表征

红黏土样品采集自山西省长治市的某农田（36°50′16″N，112°51′08″E）5～20 cm土层，该农田主要种植玉米等作物。土壤样品经冲洗、烘干、研磨和过0.1 mm筛后备用。土壤样品中未检测出CIP、OFL和LEV。本研究中，实验用红黏土的颗粒粒径小于0.1 mm。

使用FiveEasy Plus™ pH计（Mettler-Toledo FE28，Columbus，Ohio，美国）和EC计（Mettler-Toledo FE38，Columbus，Ohio，美国）分别测定红黏土的pH值和电导率（EC）。使用Li等[14]提供的方法测量了红黏土的容重、零电荷点pH值（$pH_{PZC}$）和总有机碳（TOC）。使用Micromeritics ASAP 2460表面积和孔隙度分析仪（Micromeritics Corporation，美国）测定红黏土的BET比表面积、总孔隙体积、平均孔径和孔径分布。使用PANalytical X'Pert PRO粉末衍射仪（Empyrean，Malvern Panalytical Ltd，英国）在5°至90°（2$\theta$）范围内记录粉末X射线衍射（XRD）图谱。使用Nicolet iS20 FTIR光谱仪（Thermo Fisher Scientific Inc.，美国）对FQCAs吸附前后的土壤样品进行傅里叶变换红外（FTIR）光谱分析。

### 1.3　吸附实验

本研究通过批量吸附实验方法，系统评估了投加量（1～5 g/L）、初始pH（2～11）、初始质量浓度（$\rho_0$）、温度（$T$）和吸附时间（$t$）对红黏土吸附FQCAs的影响。实验中，分别取100 mL设定浓度的FQCA溶液置于150 mL锥形瓶中，使用0.1 mol/L NaOH和0.1 mol/L HCl精确调节溶液的初始pH值。随后，加入设定投加量的红黏土作为吸附剂，在设定温度下，在200 rad/min的恒温摇床中进行吸附反应。为避免光降解影响，所有吸附实验均于黑暗环境中进行。此外，为避免微生物分解干扰，锥形瓶中均添加了0.1 g$NaN_3$用于抑制微生物生长。

在设定的反应时间，取5 mL溶液，经0.45 μm有机相滤头过滤后，使用配备UV检测器的高效液相色谱仪（HPLC，Agilent 1260II，美国）准确定量滤液中CIP、OFL和LEV浓度。为确保实验精度，所有实验均重复三次。

### 1.4　解吸实验

FQCAs解吸实验前，先在投加量为2 g/L、初始pH值为7、振荡时间为120 min、$C_0$为5～100 mg/L、温度为298 K的条件下进行FQCAs吸附实验。达到吸附平衡后，除去上清液。随后，将含有FQCAs的红黏土样品用超纯水洗涤两次，然后风干以进行后续解吸实验。除$C_0$为0 mg/L外，解吸实验条件与吸附实验相同。

### 1.5　数据分析与模型

#### 1.5.1　吸附去除效率

采用式1和式2分别定量评估FQCAs吸附去除率（$\eta$，%）和红黏土对FQCAs的吸附量（$q_t$，mg/g）。其中，$\rho_t$（mg/L）表示时间为t时溶液中FQCAs的浓度，$V$（L）表示溶液的总体积，$m$（g）表示吸附体系中红黏土的质量。反应平衡时，$\rho_t$和$q_t$可分别用$\rho_e$和$q_e$代替[15]。

$$\eta=\frac{\rho_0-\rho_t}{\rho}\times 100\% . \tag{1}$$

$$q_t=\frac{(\rho_0-\rho_t)\times V}{m} . \tag{2}$$

#### 1.5.2　吸附等温模型

吸附等温实验在以下条件下进行：投加量为2 g/L，pH值为7，温度为298 K、308 K、318 K，时间为120 min，初始浓度为5、10、20、50、80、100 mg/L。采用Langmuir等温模型（式3）、Freundlich等温模型（式4）和Sips等温模型（式5）对数据进行拟合分析[16]。

$$q_e=\frac{q_m K_L \rho_e}{1+K_L \rho_e} . \tag{3}$$

$$q_e=K_F \rho_e^{1/n} . \tag{4}$$

$$q_e=\frac{q_m K_S \rho_e^{n_s}}{1+K_S \rho_e^{n_s}} . \tag{5}$$

式中：$q_m$为红黏土对FQCAs的最大单层吸附量，mg/g；$K_L$，$K_F$和$K_S$分别为Langmuir吸附常数（L/mg）、Freundlich吸附常数（(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$）和Sips吸附常数（(mg/L)$^{-n_s}$）；$n$和$n_s$分别为Freundlich无量纲经验参数和Sips无量纲经验参数。

采用分离因子（$R_L$）评价红黏土对FQCAs的吸附

过程(式6)。当$0<R_L<1$时,表明有利于吸附反应[16]。

$$R_L=\frac{1}{1+K_L\rho_0}. \tag{6}$$

### 1.5.3 吸附热力学

通过计算吉布斯自由能($\Delta G^0$,kJ/mol)、标准焓变($\Delta H^0$,kJ/mol)和标准熵变($\Delta S^0$,J/mol/K)等关键热力学参数评估红黏土对FQCAs的吸附过程。这些参数由式(7)—(9)确定[17-18]。

$$K_C=10^6K_L. \tag{7}$$

$$\Delta G^0=-RT\ln K_C. \tag{8}$$

$$\ln K_C=\frac{-\Delta H^0}{R}\times\frac{1}{T}+\frac{\Delta S^0}{R}. \tag{9}$$

式中,$K_C$表示热力学平衡常数(无量纲),$R$为气体常数(8.314 J/(mol·K)),$T$为绝对温度,K。

### 1.5.4 吸附动力学

吸附动力学实验在以下条件下进行:投加量2 g/L,初始浓度为10 mg/L,pH值为7,温度为298 K,吸附时间为0~240 min。在0、0.3、0.7、1、5、10、30、60、120和240 min分别收集吸附溶液样品,并进行浓度分析。采用伪一阶模型(PFO)(式10),伪二阶模型(PSO)(式11)和Weber-Morris颗粒内扩散模型(W-M)(式12)对数据进行拟合分析[19]。

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t}). \tag{10}$$

$$q_t=\frac{q_e^2k_2t}{1+k_2q_et}. \tag{11}$$

$$q_t=k_Pt^{0.5}+C. \tag{12}$$

采用初始因子$R_i$(式13),对吸附过程的初始阶段进行定量评估[19]。

$$R_i=\frac{q_e-q_i}{q_e}=1-\frac{q_i}{q_e}. \tag{13}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 红黏土理化特征

红黏土容重、pH、EC和TOC分别为1.33 g/cm$^3$、8.26、188.41 μS/cm和21.47 g/kg。红黏土BET比表面积、总孔隙体积和平均孔径分别为54.236 m$^2$/g、0.062 cm$^3$/g和7.557 nm。

红黏土的$N_2$吸附-脱附等温线及孔径分布如图1所示。典型的吸附-解吸等温线可以揭示材料的孔隙形状、尺寸和体积[20]。滞后环的形状和类型也可以表明红黏土的孔隙特征。依据国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)的分类标准,图1所示的等温线对应于IV型等温线,表现出H4型回滞环,其滞后现象表明存在毛细管凝聚现象(常见于介孔或微孔材料中)[21]。吸附支是I型和II型的复合物,与低$p/p_0$下微孔的填充有关[20]。随着相对压力的持续上升,$N_2$的吸附速率逐渐减慢,这主要是由于吸附发生在介孔内[20]。此外,如果$p/p_0>1$,曲线似乎会无限上升,表明吸附不完全,这种情况通常发生在存在大孔的材料中[21]。

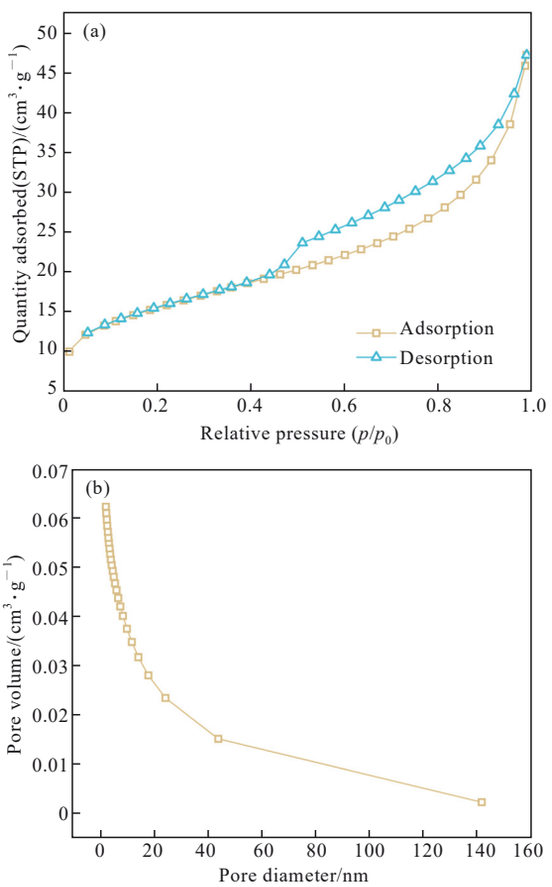



**图1 红黏土的(a)$N_2$吸附/脱附等温线;(b)孔径分布图**

Fig. 1 (a) $N_2$ adsorption and desorption isotherms of red clay soil; (b) Pore size distribution of red clay soil

XRD结果表明,红黏土中的主要成分包括$SiO_2$、$AlPO_4$、Muscovite和$Fe_2O_3$(图2)。

### 2.2 红黏土投加量影响

结果表明,红黏土投加量增加能有效提高FQCAs吸附去除率(图3)。研究表明,吸附去除率在5 g/L的投加量下最高,CIP、OFL和LEV的最高吸附去除率分别为98.64%、98.83%和99.01%。较高的红黏土投加量增加了可用活性吸附位点数量,因而能提高FQCAs的吸附去除率。该发现表明,红黏土不仅具有修复FQCAs污染的能力,还可保护地下水和地表水免受环境中FQCAs污染。因而,红黏土能削减FQCAs在自然界中对生态系统的负面影响。

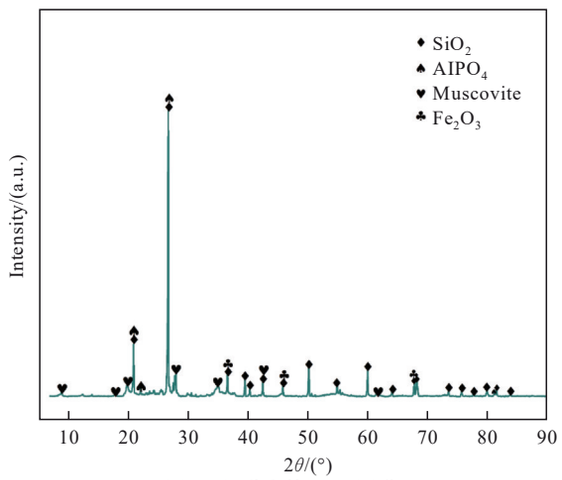



**图 2　红黏土的 XRD 图谱**

Fig. 2　XRD pattern of red clay soil

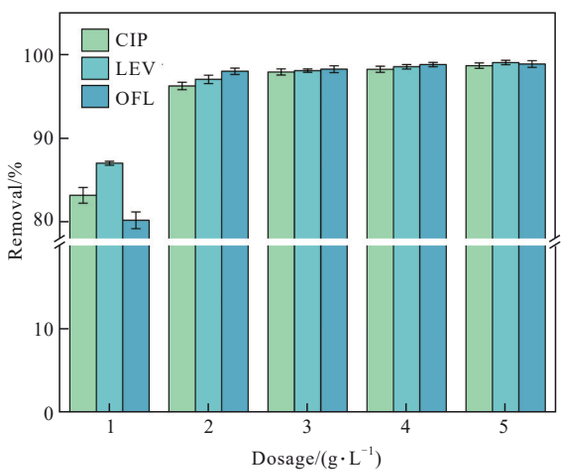



**图 3　红黏土投加量对水溶液中 FQCA 去除效果的影响**

($\rho_0$=10 mg/L，pH = 7，$T$=298 K，$t$=120 min)

Fig. 3　Effects of red clay dosage on FQCA adsorption removal in water solutions by red clay soil ($\rho_0$ = 10 mg/L，pH=7，$T$=298 K，and $t$=120 min)

## 2.3　初始 pH 值影响

溶液 pH 值是影响土壤颗粒表面电荷特征及污染物赋存形态的关键参数。在不同的 pH 条件下，FQCAs 可表现出多种赋存形态，如阴离子态、阳离子态和两性离子态[8,22]。具体而言，CIP、OFL 和 LEV 在 pH 值分别小于 5.9、6.1 和 6.0 时，主要以阳离子态存在；在 pH 值分别大于 8.9、8.3 和 8.2 时，CIP、OFL 和 LEV 主要以阴离子态存在。在其他 pH 值范围内，它们以两性离子形式存在[8,23]。红黏土 $pH_{PZC}$ 为 6.7，说明红黏土颗粒表面在溶液 pH＜6.7 时带正电，在溶液 pH＞6.7 时带负电。

结果表明，FQCAs 的吸附去除率在三个不同 pH 范围内显著不同（图 4）。当 pH 值为 5～9 时，FQCAs 的去除率达到最高，介于 96.92% 至 98.36% 之间。相较之下，当 pH 值为 10 和 11 时，去除率显著降低至 8.16% 至 27.65% 范围内。此外，在 pH 值为 2～4 的条件下，去除效果也较为理想，去除率在 88.40% 至 89.41% 之间。

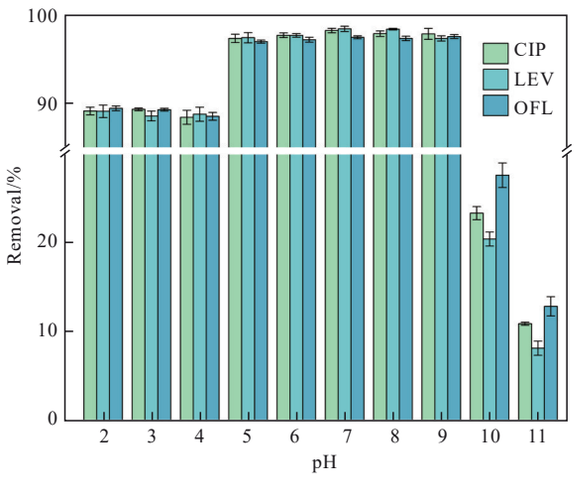



**图 4　pH 值对红黏土去除水溶液中 FQCA 的影响**($\rho_0$ = 10 mg/L，Dosage =2 g/L，$T$=25 ℃，$t$=120 min)

Fig. 4　Effects of pH on FQCA adsorption removal in water solutions by red clay soil ($\rho_0$ = 10 mg/L，dosage =2 g/L，$T$=298 K，and $t$=120 min)

在 pH 值为 10 和 11 的条件下，FQCAs 阴离子与土壤颗粒表面的负电荷之间存在较强的静电排斥作用，这导致 FQCAs 的吸附去除率显著降低。相比之下，在 pH 值为 2～4 时，尽管 FQCAs 阳离子与土壤颗粒表面的正电荷之间存在静电排斥作用，但 FQCAs 的吸附去除率仍然明显高于 pH 值为 10 和 11 时。此外，在 pH 值为 5、6 和 9 的条件下，静电排斥作用并未显著影响 FQCAs 的吸附去除率。

## 2.4　$\rho_0$ 的影响和吸附等温模型

结果表明，随着 $\rho_0$ 从 5 mg/L 增加到 100 mg/L，FQCAs 吸附去除率降低（图 5）。这是由于单位质量红黏土的可用活性位点相对于溶液中存在的 FQCAs 分子数量的比率较低。相反，红土对 FQCAs 的吸附容量显著提高，这与预期结果一致。这可能是由于红黏土上的活性位点与 FQCAs 分子接触的可能性更高，为吸附过程提供了更强的传质驱动力，从而提高了溶液中红黏土对 FQCAs 的吸附容量。

Langmuir 等温模型表示吸附剂的表面均匀，为均匀单层平衡吸附。Freundlich 模型是指在非均匀表面上的吸附过程，并不局限于单层吸附能力。吸附等温模型的拟合结果表明，与 Freundlich 模型相比，Langmuir 模型在不同温度下表现出更高的 $R^2$ 值，从而为 FQCAs 在红黏土上的吸附等温数据提供了更好的拟合（表 1）。这表明 FQCAs 在水溶液

中吸附到红黏土上主要是单层吸附过程[16]。$R_L$的值均在0～1之间，表明红黏土对FQCAs的吸附过程是有利的[14]。此外，随着温度的升高，$K_L$值逐渐降低，表明FQCAs与红黏土上的活性位点的亲和力下降，这一趋势表明FQCAs在红黏土上的吸附过程本质上是放热过程[24]。

**表1 红黏土吸附水溶液中FQCAs的等温模型参数**

Table 1 Isotherm parameters for FQCAs adsorption by red clay soil in water solutions

| FQCAs | 吸附等温模型 | 参数 | 温度/$K$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 298 | 308 | 318 |
| CIP | Langmuir | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 31.35 | 30.71 | 31.04 |
| | | $K_L$（L·mg$^{-1}$） | 0.55 | 0.39 | 0.27 |
| | | $R^2$ | 0.981 6 | 0.988 4 | 0.995 1 |
| | | $R_L$ | 0.02～0.27 | 0.03～0.34 | 0.04～0.43 |
| | Freundlich | $K_F$（(mg·g$^{-1}$)(L/mg)$^{1/n}$） | 10.35 | 9.01 | 7.71 |
| | | $n$ | 3.11 | 2.95 | 2.69 |
| | | $R^2$ | 0.947 6 | 0.941 6 | 0.929 2 |
| | Sips | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 35.99 | 32.85 | 33.01 |
| | | $K_s$（(L·mg$^{-1}$)$^{n_s}$） | 0.43 | 0.36 | 0.26 |
| | | $n_s$ | 0.73 | 0.85 | 0.88 |
| | | $R^2$ | 0.990 8 | 0.992 8 | 0.993 6 |
| OFL | Langmuir | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 31.51 | 31.73 | 32.43 |
| | | $K_L$（L·mg$^{-1}$） | 0.56 | 0.38 | 0.27 |
| | | $R^2$ | 0.986 3 | 0.992 1 | 0.990 9 |
| | | $R_L$ | 0.02～0.26 | 0.03～0.34 | 0.04～0.42 |
| | Freundlich | $K_F$（(mg·g$^{-1}$)(L/mg)$^{1/n}$） | 10.25 | 9.13 | 8.14 |
| | | $n$ | 3.06 | 2.88 | 2.69 |
| | | $R^2$ | 0.940 5 | 0.925 9 | 0.903 4 |
| | Sips | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 35.34 | 33.03 | 31.09 |
| | | $K_s$（(L/mg)$^{n_s}$） | 0.44 | 0.36 | 0.28 |
| | | $n_s$ | 0.77 | 0.91 | 1.12 |
| | | $R^2$ | 0.992 9 | 0.994 7 | 0.992 3 |
| LEV | Langmuir | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 32.55 | 32.10 | 32.24 |
| | | $K_L$（L·mg$^{-1}$） | 0.62 | 0.41 | 0.28 |
| | | $R^2$ | 0.987 5 | 0.988 3 | 0.995 8 |
| | | $R_L$ | 0.02～0.24 | 0.02～0.33 | 0.03～0.42 |
| | Freundlich | $K_F$（(mg·g$^{-1}$)(L/mg)$^{1/n}$） | 11.58 | 9.47 | 8.37 |
| | | $n$ | 3.29 | 2.90 | 2.77 |
| | | $R^2$ | 0.941 3 | 0.930 3 | 0.925 8 |
| | Sips | $q_m$（mg·g$^{-1}$） | 36.15 | 34.13 | 30.74 |
| | | $K_s$（(L/mg)$^{n_s}$） | 0.53 | 0.38 | 0.27 |
| | | $n_s$ | 0.75 | 0.87 | 1.15 |
| | | $R^2$ | 0.996 3 | 0.987 8 | 0.997 5 |

Sips模型是基于Langmuir模型和Freundlich模型的混合模型，是最适用于单层吸附的三参数等温线模型。将实验数据拟合到Sips模型后进行分析，结果表明，与Langmuir和Freundlich模型相比，Sips模型在不同温度下$R^2$值更高（表1）。此外，Sips模型中的$q_m$随着温度升高而降低，这些发现表明，红黏土在水溶液中对FQCAs的吸附不仅仅是一个简单的单层吸附过程，而是受温度影响的复杂的混合模式吸附过程[25]。

## 2.5 吸附热力学

由表2可知，所有$\Delta G^0$均为负值，表明红黏土在水溶液中对FQCAs的吸附是自发过程。所有$\Delta G^0$的绝对值小于40 kJ/mol，表明红黏土对FQCAs的吸附主要是物理过程，其次是化学吸附[18]。所有$\Delta H^0$均为负值，表明较低的温度反而会促进吸附，也验证了红黏土对FQCAs吸附是放热过程。此外，

所有$\Delta S^0$均为正值表明，红黏土在水溶液中吸附FQCAs会导致系统随机性和能量增加[25]。热力学分析表明，本研究中使用的红黏土可以自发地吸附和去除水溶液中的FQCAs。这一发现对于了解FQCAs在土壤环境中的迁移和归宿，以及在自然环境条件下应用红黏土降低FQCAs污染具有重要意义。

**表2　红黏土吸附水溶液中FQCAs的热力学参数**

Table 2　Thermodynamic parameters for FQCAs adsorption by red clay soil in water solutions

| FQCAs | 温度/$K$ | $K$c | $\Delta G^0$/（kJ·mol$^{-1}$） | $\Delta H^0$/（kJ·mol$^{-1}$） | $\Delta S^0$/（J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$） |
|---|---|---|---|---|---|
| CIP | 298 | 549 710 | −32.75 | −28.42 | 14.57 |
| | 308 | 385 810 | −32.94 | | |
| | 318 | 267 090 | −33.04 | | |
| OFL | 298 | 555 100 | −32.77 | −27.72 | 16.92 |
| | 308 | 381 510 | −32.91 | | |
| | 318 | 274 730 | −33.11 | | |
| LEV | 298 | 616 810 | −33.03 | −31.38 | 5.56 |
| | 308 | 412 900 | −33.11 | | |
| | 318 | 278 010 | −33.14 | | |

## 2.6　吸附动力学模型

数据拟合结果表明，与PFO模型相比，PSO模型由于决定系数（$R^2$）值较高，因此对动力学数据的描述更准确（表3），这表明红黏土吸附水溶液中的FQCA过程可能涉及化学吸附[26]。

为了解FQCAs在红黏土上的吸附行为，将相同的动力学数据拟合到两阶段W-M模型中[17]。数据拟合结果表明，FQCAs的吸附过程可能存在两个阶段：1）在第一阶段，红黏土颗粒外表面的大部分可用位点瞬间被FQCAs占据，该阶段主要由外部传质控制。因此，FQCA的吸附速率很快，斜率相对较高（见表3中的$k_{P1}$值）；2）在第二阶段，FQCAs的吸附速率显著降低，斜率相对较低（见表3中的$k_{P2}$值），吸附过程主要受限于颗粒内扩散。在这两个阶段中，拟合线的截距$\rho$都大于零（表3），表明所有拟合线都没有通过原点。这一现象说明，在FQCAs吸附过程中，存在颗粒内扩散，但也涉及复杂的机制，包括化学吸附和物理吸附[27]。

此外，截距$\rho$表示边界层在吸附过程中的影响，截距越大表示边界层效应越大[28]。$\rho_2$值高于$\rho_1$（表3）表明，3种FQCA吸附到红黏土上，第二阶段的边界层效应均显著高于第一阶段。CIP、OFL和LEV的初始因子（$R_i$）值分别为0.23、0.13、0.12，所有$R_i$值都在0.1～0.5之间，表明红黏土对水溶液中的FQCAs初始吸附很强[28]。

**表3　红黏土吸附水溶液中FQCAs的动力学参数**

Table 3　FQCAs adsorption kinetic parameters by red clay soil in water solutions

| 动力学模型 | 参数 | CIP | OFL | LEV |
|---|---|---|---|---|
| 伪一阶模型 | $q_e$（mg·g$^{-1}$） | 4.767 | 4.867 | 4.693 |
| | $k_1$（1/min） | 4.159 | 2.570 | 6.580 |
| | $R^2$ | 0.989 3 | 0.998 9 | 0.991 6 |
| 伪二阶模型 | $q_e$（mg·g$^{-1}$） | 4.876 | 4.902 | 4.770 |
| | $k_2$（g/（mg/min） | 2.018 | 2.183 | 4.413 |
| | $R^2$ | 0.999 4 | 0.999 7 | 0.997 3 |
| Weber-Morris模型 | Phase I | | | |
| | $k_{P1}$（mg/g/min$^{1/2}$） | 1.648 | 0.173 | 0.651 |
| | $\rho_1$（mg·g$^{-1}$） | 2.821 | 4.331 | 3.864 |
| | $R^2$ | 0.973 2 | 0.958 8 | 0.925 0 |
| | Break point（min$^{1/2}$） | 1.158 | 2.785 | 1.141 |
| | Phase II | | | |
| | $k_{P2}$（mg/g/min$^{1/2}$） | 0.023 | 0.006 | 0.032 |
| | $\rho_2$（mg·g$^{-1}$） | 4.702 | 4.851 | 4.569 |
| | $R^2$ | 0.764 0 | 0.842 4 | 0.872 4 |
| | Overall $R^2$ | 0.987 7 | 0.980 6 | 0.970 8 |

## 2.7　解吸

解吸实验结果表明，随着$\rho_0$从5 mg/L增加到100 mg/L，CIP的解吸率从1.72%提高到10.70%，OFL的解吸率从2.75%提高到14.82%，LEV的解吸率从2.13%提高到10.02%。这些发现表明，红黏土与FQCAs的结合较强，从而有利于从环境中截留和去除FQCAs。

将解吸数据拟合到Freundlich模型中，得出以下参数：对于CIP，$K_F$=14.51（mg/g）（L/mg）$^{1/n}$，$n$=2.47，$R^2$=0.861 6；对于OFL，$K_F$=11.45（mg/g）（L/mg）$^{1/n}$，$n$=2.21，$R^2$=0.933 6；对于LEV，$K_F$=14.97（mg/g）（L/mg）$^{1/n}$，$n$=2.41，$R^2$=0.881 7。所有1/$n$的值都小于1，表明溶液中FQCAs的浓度与其从红黏土中解吸之间存在非线性关系[29]。FQCAs解吸的$K_F$值均高于表1中FQCAs吸附等温模型的$K_F$值，表明大部分FQCAs在解吸后仍保留在红黏土中[29]。如图5所示，解吸后红黏土中残留的FQCAs百分数均高于80%，该发现与Freundlich模型拟合结果一致。这些发现对于制定旨在减轻FQCAs环境污染策略具有重要意义。

## 2.8　FTIR分析

FTIR分析用于深入了解FQCAs吸附至红黏土中官能团的变化（图6）。FQCAs吸附前后，3 421 cm$^{-1}$处的峰值代表O—H基团的拉伸振动，吸附CIP、OFL和LEV后分别略微偏移至3 428、3 430和3 426 cm$^{-1}$。这些变化表明红黏土中的OH基团与水溶液中的

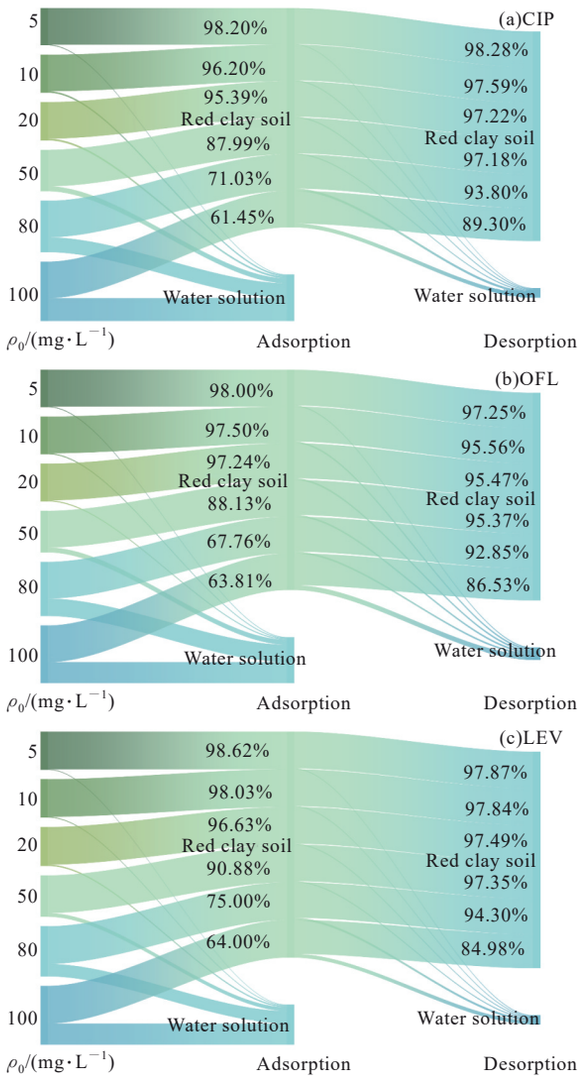



**图5 水溶液中FQCAs在红黏土上的吸附和解吸：**(a)CIP，(b)OFL，(c)LEV

Fig. 5 Adsorption and desorption of FQCAs on red clay soil in water solutions: (a) CIP, (b) OFL, and (c) LEV

FQCAs之间形成了氢键[30,31]。与H—O—H弯曲振动相对应的1 637 cm$^{-1}$处的峰值，吸附CIP、OFL和LEV后分别移动到1 631、1 627和1 627 cm$^{-1}$，进一步表明氢键的形成[30,31]。1 031 cm处的尖峰，与Si—O基团的拉伸振动有关[32]，FQCAs吸附后变宽。这些变化归因于FQCAs分子与Si—O基团之间的相互作用，涉及氢键或FQCAs分子与红土颗粒表面的π-π相互作用，从而影响了峰的强度和宽度[24]。

CIP吸附后，在2 852、1 880、1 531、1 490、1 385和1 273 cm$^{-1}$处出现新的弱峰，这些峰分别与C—H拉伸[30]，羰基(C=O)拉伸[33]，N—H基团[34]，芳香族(C=C)基团[35]，$CH_3$[19]弯曲和Si—$CH_3$基团[36]有关。OFL吸附后，在2 326、1 880、1 531、1 473和1 273 cm$^{-1}$处观察到新的弱峰，分别对应于：N—H

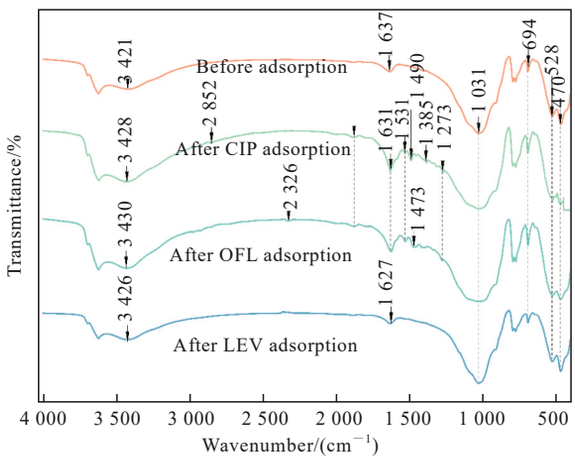



**图6 FQCAs吸附前后红黏土的傅里叶变换红外图谱**

Fig. 6 FTIR spectra of red clay soil before and after FQCAs adsorption

基团[37]，羰基(C=O)拉伸[33]、N—H基团[34]、$CH_3$的对称变形[38]和Si—$CH_3$基团[36]。此外，FQCAs吸附后，694、528和470 cm$^{-1}$的峰值略有变化，这分别与Si—O对称弯曲[39]，Fe—O振动[40]和O—Si—O弯曲[41]有关。这些结果表明，这些基团可能参与了FQCAs的吸附。

## 3 结论

1)投加量和初始pH值对红黏土吸附水溶液中的影响结果表明：在5 g/L的投加量下，去除率最高：CIP为98.64%、OFL为98.83%和LEV为99.01%。溶液的pH值不仅会影响土壤颗粒表面的电荷状态，还会影响污染物的形态分布，当pH值为5～9时，FQCAs的去除率达到最高，介于96.92%至98.36%之间。

2)红黏土对FQCAs具有较强的吸附作用，吸附过程分为快速阶段和慢速阶段，并在2 h即可达到平衡。与PFO模型相比，吸附过程更符合PSO模型。Sips吸附等温模型能够更好地拟合吸附过程，表明红黏土对FQCAs的吸附是受温度影响的复杂的混合吸附模式。吸附热力学结果表明，FQCAs的吸附主要是自发放热熵增过程。

3)实验结果及FTIR分析表明，FQCAs在红黏土上的吸附由氢键、静电排斥作用、π-π相互作用主导。

4)解吸实验表明，红黏土与FQCAs的结合较强，从而有利于从环境中截留和去除FQCAs。此外，我们建议通过连续性实验进一步研究FQCAs在红黏土中的迁移特征，从而更好地理解FQCAs的环境风险。

**参考文献：**


[1] Kumar M，Sridharan S，Sawarkar A D，et al.Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products（PPCPs）：A comprehensive review[J].Science of The Total Environment，2023，859：160031.

[2] Franklin A M，Williams C，Andrews D M，et al.Sorption and desorption behavior of four antibiotics at concentrations simulating wastewater reuse in agricultural and forested soils[J].Chemosphere，2022，289：133038.

[3] Bhatt S，Chatterjee S.Fluoroquinolone antibiotics：Occurrence，mode of action，resistance，environmental detection，and remediation：A comprehensive review[J].Environmental Pollution，2022，315：120440.

[4] Kong Q，He X，Shu L，et al.Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge：Kinetic，isotherm，and thermodynamic analyses[J].Process Safety and Environmental Protection，2017，112：254-264.

[5] 甘翠，李玉琼，张天伦，等.纤铁矿对氧氟沙星的吸附特征及环境影响因素[J].中国环境科学，2023，43(6)：2881-2888.

[6] Revitt D M，Balogh T，Jones H.Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils[J].Journal of Soils and Sediments，2015，15(3)：594-606.

[7] Wang P，Zhang D，Zhang H，et al.Impact of concentration and species of sulfamethoxazole and ofloxacin on their adsorption kinetics on sediments[J].Chemosphere，2017，175：123-129.

[8] Xu Y，Yu X，Xu B，et al.Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components：Influencing factors and mechanisms[J].Science of The Total Environment，2021，753：141891.

[9] Hu S，Zhang Y，Shen G，et al.Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems[J].Soil and Tillage Research，2019，186：233-241.

[10] Martínez-hernández V，Meffe R，Herrera S，et al.Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment[J].Science of The Total Environment，2014，472：273-281.

[11] Liu Y，Yuan Y，Wang Z，et al.Removal of ofloxacin from water by natural ilmenite-biochar composite：A study on the synergistic adsorption mechanism of multiple effects[J].Bioresource Technology，2022，363：127938.

[12] Chen G，Liu X，Tartakevosky D，et al.Risk assessment of three fluoroquinolone antibiotics in the groundwater recharge system[J].Ecotoxicology and Environmental Safety，2016，133：18-24.

[13] Zhu B，Duan R，Li Y，et al.Enhanced fluoride removal from water using acid-modified red clay soil from the Loess Plateau of China[J].AQUA - Water Infrastructure，Ecosystems and Society，2024，73(7)：1372-1388.

[14] Li C，Duan R，Li Y.Polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment residuals as an amendment in soils for phosphorus：implications for reuse in stormwater bioretention systems[J].Water，Air，and PollutionSoil，2022，233：88.

[15] Duan R，Fedler C B.Adsorptive removal of $Pb^{2+}$ and $Cu^{2+}$ from stormwater by using water treatment residuals[J].Urban Water Journal，2021，18(4)：237-247.

[16] Wang J，Guo X.Adsorption isotherm models：Classification，physical meaning，application and solving method[J].Chemosphere，2020，258：127279.

[17] Tran H N，You S J，Hosseini-bandegharaei A，et al.Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions：A critical review[J].Water Research，2017，120：88-116.

[18] Tran H N，You S J，Chao H P.Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods：A comparison study[J].Journal of Environmental Chemical Engineering，2016，4(3)：2671-2682.

[19] Largitte L，Pasquier R.A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon[J].Chemical Engineering Research and Design，2016，109：495-504.

[20] He S，Chen Q，Chen G，et al.N-doped activated carbon for high-efficiency ofloxacin adsorption[J].Microporous and Mesoporous Materials，2022，335：111848.

[21] Li H，Hu J，Wang C，et al.Removal of amoxicillin in aqueous solution by a novel chicken feather carbon：Kinetic and equilibrium studies[J].Water，Air，and PollutionSoil，2017，228(6)：1-13.

[22] Chang Q，Gao B，Yang H.Efficient removal of fluoroquinolones antibiotics by using kaolin-tannic acid-Fe(III) composite adsorbents from water[J].Applied Clay Science，2022，222：106490.

[23] Chen Z，Ma W，Lu G，et al.Adsorption of levofloxacin onto mechanochemistry treated zeolite：Modeling and site energy distribution analysis[J].Separation and Purification Technology，2019，222：30-34.

[24] Liu Y，Yuan Y，Wang Z，et al.Removal of ofloxacin from water by natural ilmenite-biochar composite：A study on the synergistic adsorption mechanism of multiple effects[J].Bioresource Technology，2022，363：127938.

[25] Chakhtouna H，Benzeid H，Zari N，et al.Microwave-assisted synthesis of MIL-53(Fe)/biochar composite from date palm for ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics removal[J].Separation and Purification Technology，2023，308：122850.

[26] Chen J，Duan R，ZhU B，et al.The impact of recycling polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment re-

siduals on heavy metal adsorption in soils: Implications for stormwater bioretention systems[J]. Water Science and Technology, 2024, 89(6): 1570-1582.

[27] Pap S, Gaffney P P J, Bremner B, et al. Enhanced phosphate removal and potential recovery from wastewater by thermo-chemically calcinated shell adsorbents[J]. Science of The Total Environment, 2022, 814: 152794.

[28] Wang J, Guo X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136732.

[29] Doretto K M, Peruchi L M, Rath S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils[J]. Science of the Total Environment, 2014, 476-477: 406-414.

[30] De B G, Briones R M, Thiele-bruhn S, et al. Adsorptive removal of metformin on specially designed algae-lignocellulosic biochar mix and techno-economic feasibility assessment[J]. Environmental Pollution, 2022, 292: 118256.

[31] Nguyen T B, Truong Q M, Chen C W, et al. Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2022, 351: 127043.

[32] Dong Y, Tong D, Ren L, et al. Enhanced hydrolysis of cellulose to reducing sugars on kaolinte clay activated by mineral acid[J/OL]. Catalysis Letters, 2021, 151(10): 2797-2806.

[33] INEL G A, UNGUREAU E M, VARLEY T S, et al. Solvent-surface interactions between nanodiamond and ethanol studied with in situ infrared spectroscopy[J]. Diamond and Related Materials, 2016, 61: 7-13.

[34] BERNARD C, NGUYEN T, PELLEGRIN B, et al. Fate of graphene in polymer nanocomposite exposed to UV radiation[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 304: 012063.

[35] Arasi A Y, Jeyakumari J J L, Sundaresan B, et al. Ftir spectroscopy: A useful tool for structural determination of polyaniline and its nanocomposites[J]. Polymers and Polymer Composites, 2009, 17(7): 411-421.

[36] Ábrahám A, Kócs L, Albert E, et al. Durability of microporous hybrid silica coatings: Optical and wetting properties[J]. Thin Solid Films, 2020, 699: 137914.

[37] Hou Y, Quan W, Lin Y, et al. Ternary iron-cobalt-molybdenum hybrid for synergistically enhanced electrochemical water oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2023, 463: 142844.

[38] Salomez M, George M, Fabre P, et al. A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 167: 102-113.

[39] Al-mokhalelati K, Karabet F, Allaf A W, et al. Spectroscopic investigations to reveal synergy between polystyrene waste and paraffin wax in super-hydrophobic sand[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 9810.

[40] Din S U, Azeez A, Zain-ul-abdin, et al. Investigation on cadmium ions removal from water by a nanomagnetite based biochar derived from eleocharis dulcis[J/OL]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31(1): 415-425.

[41] Krivoshein P K, Volkov D S, Rogova O B, et al. FTIR photoacoustic and ATR spectroscopies of soils with aggregate size fractionation by dry sieving[J]. ACS Omega, 2022, 7(2): 2177-2197.

（编辑：万　佳）