

DOI: 10.11766/trxb201711300213

磺胺嘧啶在原状土柱中的运移特征及模拟*

张步迪 林青 徐绍辉[†]

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071)

摘要 以磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SDZ) 为研究对象, 通过室内原状土柱(0~15 cm, 土柱 I 和 15~30 cm, 土柱 II) 出流试验探讨了其在不同剖面深度处的迁移特征, 运用 Hydrus-1D 软件对试验结果进行模拟, 并对不同流速下磺胺嘧啶在 0~200 cm 土壤中的迁移行为做了预测。结果表明: SDZ 在原状土柱 II 中的穿透曲线相较于原状土柱 I 的发生左移, 即较深层土壤中, SDZ 的迁移速度更快, 这主要是受土壤理化性质, 如有机质、阴离子交换量和 pH 等的影响; 两区模型 (TRM) 模拟的 $R^2 > 0.91$, 均方根误差 RMSE < 0.061 , 不动水区域 $f < 0.154$, 其模拟效果优于单点模型 (OSM) 和两点模型 (TSM), 表明土壤的不可动区域是吸附 SDZ 的重要部分。预测结果显示: 同一流速时, SDZ 浓度峰值随着土壤剖面深度增加而减小, 出流时间逐渐增大; 同一深度处, 当水流速度从 $0.017 \text{ cm min}^{-1}$ 增加到 $0.030 \text{ cm min}^{-1}$ 再到 $0.100 \text{ cm min}^{-1}$ 时, 磺胺嘧啶在土壤中的迁移速度不断加快, 出流浓度也越来越高, 当流速为 $0.100 \text{ cm min}^{-1}$ 时, SDZ 可快速穿过土层进入地下水, 其穿透曲线不再对称, 出现拖尾现象。

关键词 磺胺嘧啶; 原状土柱; Hydrus-1D; 迁移

中图分类号 S152 **文献标识码** A

抗生素已在全球范围内得到广泛生产和使用^[1-2], 主要用于治疗、预防人类和动物疾病以及促进畜禽生长^[3-7], 我国抗生素的使用量也非常大, 2013 年抗生素的使用量达到 $16.2 \times 10^4 \text{ t}$ ^[8]。磺胺类抗生素作为常用的六大抗生素之一, 已在诸多环境介质中被检出^[9-11]。与其他类型抗生素相比, 磺胺类抗生素的吸附系数较低, 具有良好的水溶性, 因此具有更高的迁移性^[4]。Srinivasan 等^[12] 对新西兰的奶牛养殖区域牧草土壤进行采样, 以研究磺胺类药物的迁移转化, 发现磺胺类药物容易淋失出土壤剖面, 运移至地下水, 或经排水和地表径流进入地表水。目前, 对于磺胺嘧啶在环

境中的行为研究多集中在静态吸附, 而对于磺胺嘧啶在土壤中的迁移, 尤其是在原状土柱中的迁移特征及其模拟研究较少。

原状土柱基本保留土壤的原始结构, 因而其中的溶质运移更能反映野外实际情况。已有研究表明, 原状土柱中的优先流是异丙隆在土壤中迁移的主要机制^[13]。Zsolnay 等^[14] 研究发现阿特拉津在原状土柱中的迁移速度要远大于扰动土柱。国内外学者运用 Hydrus-1D 模型深入研究了不同溶质在土壤中的运移过程^[15-17]。任理和毛萌^[18] 对阿特拉津在稳定流场饱和砂质土壤中的运移过程用化学非平衡的两点模型和两区模型进行模拟, 发现

* 国家自然科学基金项目 (41571214) 和山东省自然科学基金青年项目 (ZR2014DQ021) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41571214) and the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China (No. ZR2014DQ021)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

作者简介: 张步迪 (1989—), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事地下环境中的水流和溶质运移的数值模拟。

E-mail: zbdyaya@126.com

收稿日期: 2017-11-30; 收到修改稿日期: 2018-02-12; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2018-04-17

化学非平衡对阿特拉津运移的影响较物理非平衡高。Dousset等^[19]对异丙隆在原状土柱和填装土柱中的迁移特征进行分析,并分别用化学平衡和非平衡的双渗透模型(Dual-permeability)模拟了其在两种土柱中的穿透曲线(Breakthrough Curve, BTC),发现较高的优先流和较低的平衡吸附点位使得异丙隆在原状土柱中的迁移更快,化学非平衡的双渗透模型对其穿透曲线模拟效果最好。

为探讨磺胺类抗生素在土壤中的运移特征,本文以磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ)为研究对象,通过其在原状土柱中的出流试验,探讨其在土壤中的迁移过程,用Hydrus-1D软件对试验结果进行模拟,并进一步运用模拟得到的参数,对不

同水流流速下磺胺嘧啶的迁移行为进行预测,以期对磺胺嘧啶对地下水的污染风险评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

磺胺嘧啶,纯度99%,购自北京百灵威科技有限公司; pK_a 值为1.57/6.50^[3,20]。

2016年3月、6月和8月三次在青岛市即墨市蓝村镇的同一块农田的0~15 cm和15~30 cm处取原状土柱,分别设为原状土柱 I 和 II,并同时取土样进行基本理化性质分析,见表1。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of tested soils

取样时间 Time	编号 Number	机械组成 Mechanical composition(%)			pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	容重 Bulk density (g cm ⁻³)
		机械组成					
		2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm			
3月 March	原状土柱 I Column I	39.08	44.28	16.64	4.8	23.01	1.19
	原状土柱 II Column II	36.04	49.40	14.56	5.04	12.97	1.29
6月 June	原状土柱 I Column I	36.24	49.44	14.32	4.58	30.79	1.29
	原状土柱 II Column II	28.32	59.76	11.92	5.18	8.88	1.55
8月 August	原状土柱 I Column I	35.48	49.00	15.52	4.77	19.62	1.46
	原状土柱 II Column II	37.04	50.48	12.48	4.97	11.49	1.60

1.2 示踪试验

以KBr为示踪剂,通过土柱混合置换试验,启动蠕动泵,先用0.01 mol L⁻¹的CaCl₂溶液,自下而上饱和土柱,待土柱饱和,出流液稳定后,自上而下输入1个孔隙体积(Pore Volume, PV)的0.05 mol L⁻¹的KBr溶液,然后用0.01 mol L⁻¹的CaCl₂冲洗,用自动部分收集器收集出流液,直至无法检测到Br⁻为止。控制流速尽量保持一致或相近,每组做两个重复。

孔隙体积PV= $v \times t/l$,式中, v 为平均孔隙水流速(cm min⁻¹), t 为时间(min), l 为土柱长度(cm)。

1.3 原状土运移试验

去除表面土壤,用内径5 cm、高15 cm的有机玻璃(下端为尖锐的切面),平稳缓慢地压入土

层,开挖剖面取出土柱,该过程对土壤的扰动性较小,可以忽略不计。以此方法分别在0~15 cm、15~30 cm深处取原状土柱,装入试验用有机玻璃柱,土柱两端分别填装石英砂,并放置与土柱内径相当的滤纸,以使溶液均匀渗入,并在土柱两端接口处,分别加入适量脱脂棉,以防止土壤颗粒堵塞。启动蠕动泵,先用0.01 mol L⁻¹的CaCl₂溶液自下而上饱和土柱,待土柱饱和并出流稳定后,再自上而下输入3个PV、pH为6的30 mg L⁻¹的SDZ,其后用0.01 mol L⁻¹的CaCl₂溶液冲洗,直至无SDZ检出。出流液稀释后,用紫外分光光度计(UV9100C PC,北京莱博泰科仪器有限公司)测定溶液中磺胺嘧啶的浓度^[21]。

1.4 运移模型

均质土柱中的水流和溶质运移常被视为垂向

一维的，稳定流条件下，只考虑吸附作用，溶质在一维均匀介质中的运移过程可用对流弥散方程（Convection Dispersion Equation, CDE）来描述^[22]。方程可表示如下：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \rho \frac{\partial s}{\partial t} \quad (1)$$

式中， c 为液相中的溶质浓度（ mg L^{-1} ）， t 为时间（ min ）， v 为平均孔隙流速（ cm min^{-1} ）， $D = \lambda v$ ， D 为弥散系数（ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ）， λ 为弥散度（ cm ）， ρ 为容重（ g cm^{-3} ）， x 为距离（ cm ）， s 为单位质量土壤吸附的溶质浓度（ mg g^{-1} ）。

对于非反应性溶质，如 Br^- ， $\partial s / \partial t$ 为0，因而可以通过土壤中 Br^- 、 Cl^- 等的穿透曲线，利用确定性平衡模型估算参数 v 和 D 。此时方程如下：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

对于线性吸附，阻滞因子 R_d 的表达式为：

$$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (3)$$

式中， K_d 为线性吸附分配系数（ g L^{-1} ）， θ 为体积含水量（ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ）。

非平衡单点模型（One-site Sorption Model, OSM）假定吸附过程为动力学吸附，控制方程为式（4）~式（6）。

非平衡两点吸附模型（Two-site Sorption Model, TSM）是用来描述化学非平衡的基本模型，该模型假定吸附点位可以分为两部分^[23-24]：类型 I 假定吸附是瞬时的，用吸附平衡等温方程来描述；类型 II 假定吸附是受速率限制（依赖于时间）的，并遵从一阶动力学方程^[23,25]，控制方程为式（7）、式（8）。

非平衡两区模型（Two-region Model, TRM）是在CDE基础上建立起来的，主要考虑了不动水体在溶质运移过程中所起的作用，更真实的反映了土壤孔隙状况，被广泛应用于土壤中饱和及非饱和溶质运移规律研究^[26]。TRM模型假定液相被分为两个区域，即“可动（Dynamic）”区域和“不可动（Stagnant）”区域。溶质在土壤中的运移受土壤结构（如团聚体间孔隙和微孔隙等）限制，对流-

弥散运移被限定在可动区域；可动与不可动区域间溶质的交换（吸附速率）受溶质扩散到不可动区域交换点的限制，用一级动力学方程来描述^[25-27]。在此模型中，认为所有吸附点的吸附总是处于平衡的（即吸附是瞬时的），且吸附性溶质和非吸附性溶质都受物理非平衡的影响^[26]。控制方程为式（9）、式（10）^[22-23, 26, 28-29]：

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c}{\partial x} \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \alpha \rho [s_e - s] \quad (5)$$

$$s_e = K_d c \quad (6)$$

$$\left(1 + \frac{f \rho K_d}{\theta} \right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

$$\frac{\partial s_2}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d c - s_2] \quad (8)$$

$$\left(\theta_m + f \rho K_d \right) \frac{\partial c_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f)\rho K_d] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} - q \frac{\partial c_m}{\partial x} \quad (9)$$

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho K_d] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha_t (c_m - c_{im}) \quad (10)$$

式中， c 为溶质浓度（ mg cm^{-3} ）， D 为水动力弥散系数（ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ）， q 为水流通量（ cm min^{-1} ）， s_e 为吸附平衡时单位质量土壤吸附的溶质浓度（ mg g^{-1} ）， s 为动力学吸附的溶质浓度（ mg g^{-1} ）， α 为描述动力学吸附过程的一阶速率常数（ min^{-1} ）， s_2 指类型 II 吸附位点上的吸附浓度（ mg g^{-1} ）， f 是在平衡时发生瞬时吸附的交换位点所占的分数，下标 m 和 im 分别指可动和不可动的区域， $\theta_m + \theta_{im} = \theta$ ， $q = \theta_m V_m$ 是容积水通量密度（Volumetric water flux density, cm min^{-1} ）， α_t 是描述在可动和不可动区域间溶质交换速率的一阶质量传递系数（ min^{-1} ）。

2 结果与讨论

2.1 Br^- 的穿透曲线

由图1可见， Br^- 在原状土柱中的穿透曲线并

不对称，且出流较早，在第一个流出液样品中，即15min (0.24 PV) 内检测到Br⁻，说明在原状土柱 I 和 II 中存在大孔隙优先流。由于连续大孔隙的存在，使得Br⁻可以在原状土柱中快速迁移出流，原状土柱 I 和 II 的Br⁻穿透曲线基本一致，说明此两层土壤结构性质相近，垂向空间异质性

很弱。

2.2 磺胺嘧啶在原状土中的运移特征

对六组原状土土样进行土柱出流试验，其试验结果如图2所示。第一组、第二组和第三组试验分别为青岛市蓝村镇3月份、6月份和8月份土样。

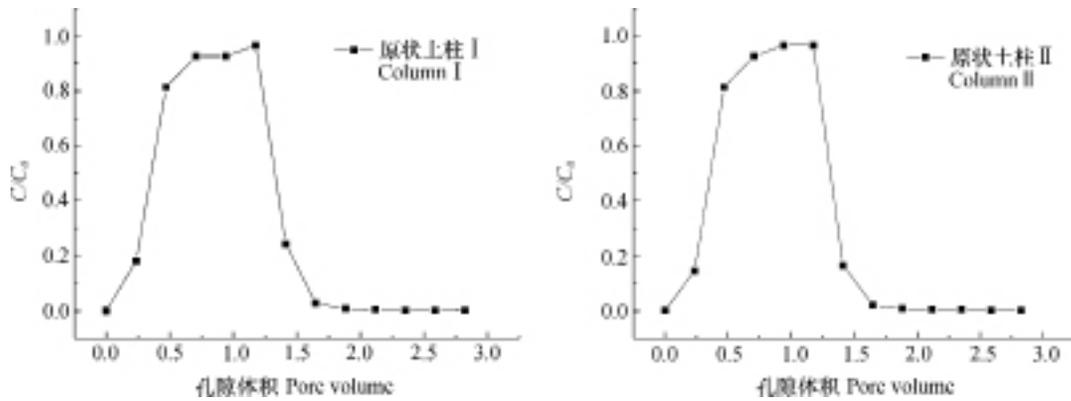


图1 原状土柱 I 和 II 中Br⁻的实测穿透曲线

Fig. 1 Observed BTCs of Br⁻ in undisturbed columns I and II

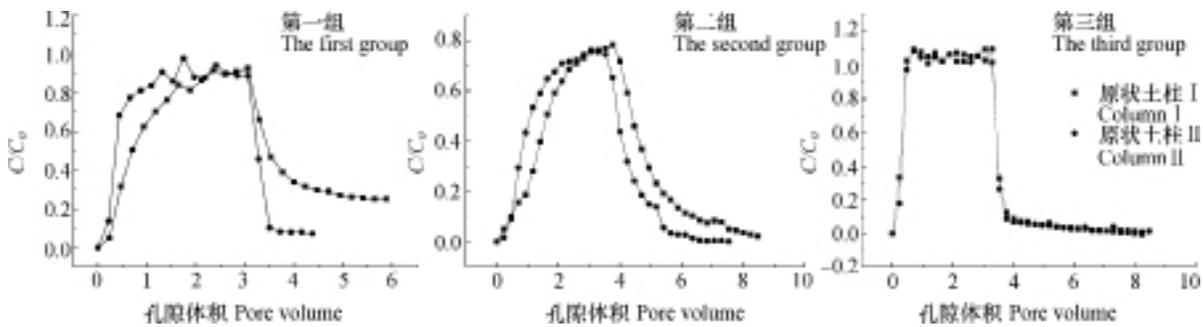


图2 原状土柱中磺胺嘧啶的实测穿透曲线

Fig. 2 Observed BTCs of SDZ in undisturbed columns

虽然三组土样均取于同一块农田，但因为土壤性质的空间变异性，SDZ在各土柱中迁移状况不同，因此所得的SDZ的穿透曲线也有所差异，对于第一组和第二组试验，原状土柱 II 的穿透曲线相较于原状土柱 I 发生左移，两组穿透曲线的峰值为0.8~0.9，不同深度穿透曲线峰值差别不大。根据表1，随着采样深度的增加，土壤pH有所升高，阳离子交换量和土壤有机质含量降低。pH升高使得更多的SDZ呈现阴离子状态，不利于SDZ在土壤中的吸附，此外土壤有机质的降低也使得SDZ与土壤的作用力及交换能力减弱，因而SDZ在原状土柱

II 中迁移更快。残留在土壤中的SDZ，随着深度的增加，更容易发生迁移，进而增加地下水污染的风险。第三组的穿透曲线峰值为1左右，且出流较快，很快便达到峰值，对土柱进行反冲洗时，SDZ浓度下降很快，推测造成这种现象的原因，一是取样前已对土地进行深耕，使得所取原状土柱含有大孔隙，产生优先流。另一个原因是土壤的pH变化所致，第一组原状土柱 II 和第三组出流液的pH均较大（未列图），其出流速度也较快。

2.3 Br⁻穿透曲线参数确定

对于原状土柱，由于Br⁻为非反应性物质，首先

用LEA模型对其在原状土柱中的迁移进行模拟, 获得参数 θ_s , v 和 λ ; 由于原状土柱保持土壤的原有结构, 存在不动水区域, 因此用两区模型, 在估算 θ_s , v 和 λ 的同时, 估算不可动水所占分数 θ_{im} , 拟合的相关参数见表2。由图3可以看出, 两个模型对Br⁻在原状土柱中的拟合效果均较好, 拟合曲线基本重合, 拟

合的决定系数 R^2 可达0.997以上, 均方根误差RMSE的值为0.021, 其中不同模型拟合的不同深度的弥散度 λ 差别不大, 对于平均孔隙流速 v , 原状土柱 I 的LEA模型和原状土柱 II 的TRM模型拟合值与实测值 $0.0625 \text{ cm min}^{-1}$ 较为接近, 拟合得到的原状土柱 I 和 II 的不动水区域分别为 0.152 和 $0.105 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ 。

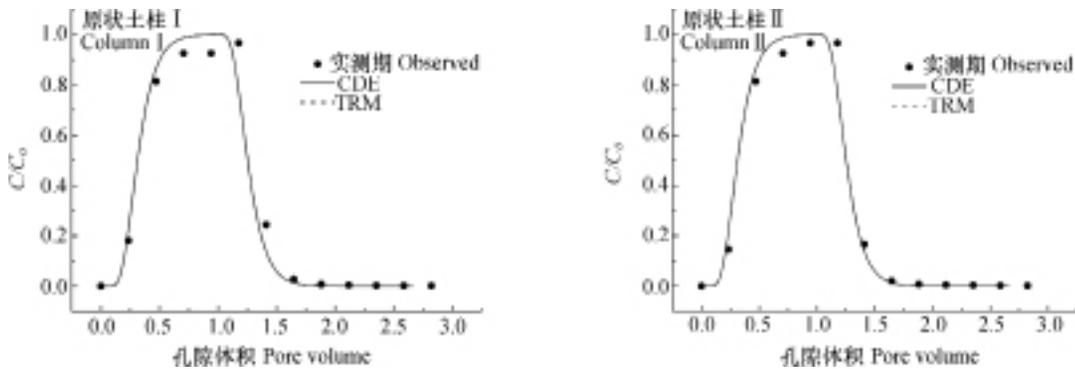


图3 原状土柱中Br⁻穿透曲线的实测值与拟合结果

Fig. 3 Measured and fitted BTCs of Br⁻ in undisturbed columns

表2 原状土柱中 Br⁻穿透曲线拟合得到的相关参数

Table 2 Relevant parameters of fitted BTCs of Br⁻ in undisturbed columns

土柱 Column	模型 Models	θ_{im} ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	θ_s ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	v (cm min^{-1})	λ (cm)	R^2	RMSE
原状土柱 I Column I	LEA	—	0.380	0.063	1.198	0.998	0.021
	TRM	0.152	0.500	0.0827	1.147	0.997	0.021
原状土柱 II Column II	LEA	—	0.439	0.073	1.201	0.998	0.021
	TRM	0.105	0.381	0.063	1.135	0.997	0.021

2.4 磺胺嘧啶在原状土柱中的穿透曲线及参数确定

根据表2用LEA模型拟合得到的原状土柱相关参数, 固定 θ_s , v 和 λ , 分别用OSM和TSM对磺胺嘧啶在原状土柱中的迁移进行模拟; 固定 θ_{im} , θ_s , v 和 λ , 用TRM对磺胺嘧啶在原状土柱中的迁移进行模拟, 对不同模型的模拟结果进行对比分析, 拟合结果见图4和表3。

由表3可见, 三个模型均能较好地拟合SDZ在原状土柱中的迁移, 除第二组的原状土柱 I 之外, 决定系数 R^2 均大于0.974, 均方根误差RMSE均在0.052以内, 拟合的BTCs基本重合, TRM拟合结果最好, OSM的拟合结果较TSM好。TSM拟合得到的 f 值除第一组的原状土柱 II 外均很小, 基本上可

以忽略不计, 说明SDZ在原状土柱中基本上不存在瞬时平衡吸附。推测可能是因为大孔隙的存在, 增强了SDZ的流动性, 从而减少了土柱对SDZ的瞬时吸附。由于SDZ在土壤中降解缓慢且试验周期不长, 模型不考虑SDZ的降解, 反演模拟得到的在可动区域吸附位点所占分数 f 均在0.154以内, 说明不可动区域也是SDZ在土壤中吸附的重要部分。第一组和第二组拟合得到的吸附系数 K_d 值较第三组大, 且用TRM反演模拟得到的 K_d 要大于OSM和TSM, 这与SDZ在原状土柱中的BTCs相一致。吸附平衡经验系数 β 的变化趋势与之相反, α 的数值均较小, 且无明显变化规律。可见, TRM对SDZ在原状土柱中的模拟效果最好。

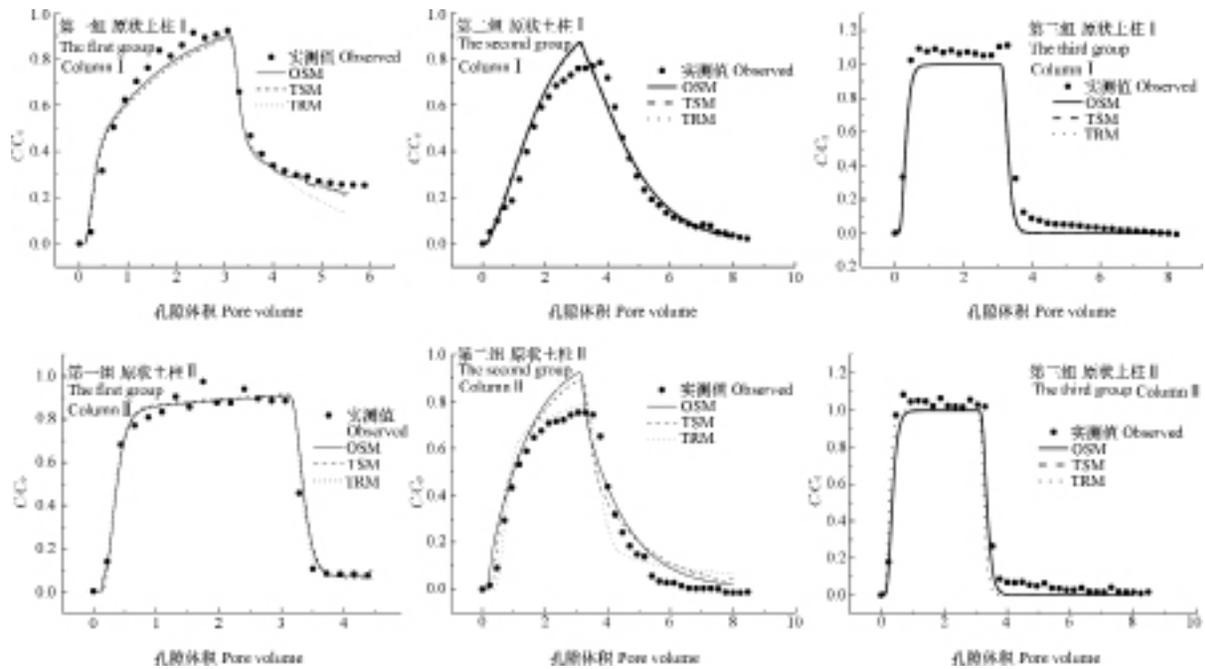


图4 原状土柱中磺胺嘧啶穿透曲线的实测值与拟合结果

Fig. 4 Measured and fitted BTCs of SDZ in undisturbed columns

表3 原状土柱中磺胺嘧啶穿透曲线拟合得到的相关参数

Table 3 Relevant parameters of fitted BTCs of SDZ in undisturbed columns

	深度	模型	f	Kd (L kg ⁻¹)	β	α (h ⁻¹)	R_d	R_2	RMSE
	Depth	Models							
第一组 The first group	原状土柱 I Column I	OSM	-	0.402	0.818	0.004	2.36	0.932	0.054
		TSM	0.006	0.451	0.828	0.003	2.53	0.928	0.056
		TRM	0.005	0.892	1.075	0.004	3.79	0.927	0.064
	原状土柱 II Column II	OSM	-	0.343	0.805	0.001	2.21	0.989	0.024
		TSM	7.87E-4	0.640	1.06	0.001	3.26	0.988	0.026
		TRM	0.144	0.807	1.112	0.001	3.37	0.992	0.020
第二组 The second group	原状土柱 I Column I	OSM	-	0.856	0.896	0.009	3.68	0.978	0.035
		TSM	0.007	0.782	0.923	0.009	3.45	0.977	0.036
		TRM	0.007	0.746	0.926	0.012	2.78	0.978	0.035
	原状土柱 II Column II	OSM	-	0.549	0.878	0.007	2.62	0.973	0.052
		TSM	0.188	0.433	0.768	0.004	2.52	0.977	0.046
		TRM	0.276	0.826	0.896	0.002	3.91	0.973	0.034
第三组 The third group	原状土柱 I Column I	OSM	-	0.009	1.244	0.002	1.03	0.989	0.029
		TSM	0.016	5.87E-4	1.245	2.14E-4	1.00	0.989	0.029
		TRM	0.094	0.244	1.187	3.82E-6	1.71	0.992	0.028
	原状土柱 II Column II	OSM	-	0.044	1.20	2.17E-3	1.16	0.976	0.030
		TSM	0.009	0.121	1.171	9.44E-5	1.44	0.976	0.030
		TRM	0.154	0.399	1.172	2.36E-6	2.68	0.992	0.021

注：TSM中f表示发生瞬时吸附的交换位点所占分数；TRM中f表示可动区域吸附位点所占分数；OSM和TSM中 α 表示一阶动力学速率常数；TRM中 α 表示两区域质量交换速率的一阶质量传递系数 Note: f in TSM stands for the percentage of the exchange sites where instant adsorption occurred; and f in TRM for the percentage of sorption sites in the dynamic area; α in OSM and TSM stands for the first-order rate constant; α in TRM for the first-order mass transfer coefficient of the mass exchange rate between the two areas

2.5 磺胺嘧啶在土壤中运移的预测

由表3可知, TRM能更好地模拟磺胺嘧啶在原状土柱中的迁移过程, 第二组试验结果较第一组和第三组更接近实际情况, 因此, 利用第二组原状土柱反演模拟得到的相关参数, 对不同流速下SDZ在土壤剖面中的运移进行模拟预测, 以分析其对浅部地下水可能产生的污染风险。设SDZ的输入

浓度为 30 mg L^{-1} , 输入持续时间为10 PV, 流速分别为 0.017 、 0.030 和 $0.100 \text{ cm min}^{-1}$; 土壤剖面深度为200 cm, 分为两层, 其中第一层为 $0\sim 15 \text{ cm}$, 相关参数与第二组的原状土柱 I 相同, 第二层为 $15\sim 200 \text{ cm}$, 相关参数与原状土柱 II 相同; 分别在土壤剖面的15、30、50、100、150、200 cm处设置观察点, 预测结果如图5, 出流特征见表4。

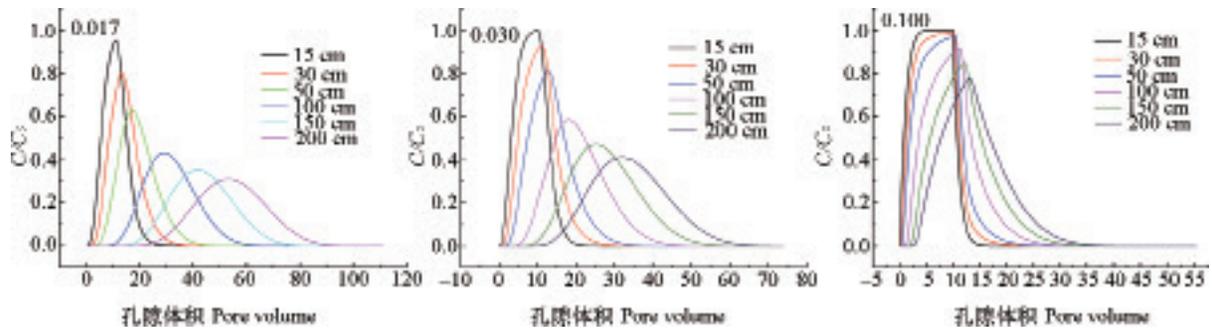


图5 TRM预测土壤剖面不同深度处SDZ浓度随时间变化的结果

Fig. 5 TRM-predicted SDZ concentration varying with time and soil depth

表4 TRM预测SDZ在土壤剖面不同深度处的出流特征

Table 4 TRM-predicted characteristics of SDZ outflow relative to soil depths in soil profile

深度 Depth (cm)	流速 Velocity (cmmin^{-1})	出流时间* Outflow time PV	达到峰值时间 Peaking time PV	出流持续时间 Outflow duration ΔPV
15	0.017	2.78	10.93	17.15
	0.030	1.33	9.85	14.78
	0.100	0.18	5.34	12.11
30	0.017	4.78	13.33	20.78
	0.030	1.04	10.93	18.85
	0.100	0.45	9.81	13.04
50	0.017	7.67	17.11	24.89
	0.030	3.96	12.59	20.63
	0.100	0.82	10.22	14.70
100	0.017	15.96	28.70	31.74
	0.030	8.22	17.81	26.04
	0.100	1.80	11.21	17.89
150	0.017	25.30	41.07	36.29
	0.030	13.07	24.74	29.86
	0.100	2.86	12.07	20.16
200	0.017	34.56	52.70	39.40
	0.030	17.93	31.30	32.66
	0.100	3.90	12.97	21.93

注: 设定相对浓度 C/C_0 为0.001时, SDZ开始出流 Note: Presumed that SDZ outflow begins when the relative concentration C/C_0 is 0.001

由表4可见,在同一深度土层中,随着流速的增加,SDZ出流时间、到达峰值时间及出流持续时间均逐渐变小,SDZ的出流浓度逐渐增大,说明低流速时,SDZ与土壤接触时间长,增加了吸附量。从图5可以看出,同一流速时,土壤剖面中SDZ的浓度峰值随着深度增加而减小,且出流时间逐渐增大。低流速时,SDZ的穿透曲线具有较好的对称性,当流速增加到 0.100 cm min^{-1} 时,穿透曲线不对称,并具有不同程度的“拖尾”现象,说明高流速时,SDZ在土壤中的解吸过程较为缓慢。在200 cm处,水流流速为 0.100 cm min^{-1} 时,SDZ在3.90 PV时即可出流,可见SDZ在土壤中的迁移非常快,当水流流速较高时,可快速穿过土层进入地下水,对地下水存在较高的污染风险。

3 结 论

磺胺嘧啶在原状土柱Ⅱ中迁移速度要大于原状土柱Ⅰ,这一方面是受优先流的影响,另一方面是受土壤理化性质,如pH、CEC和有机质含量等的影响。运用Hydrus-1D中的非平衡单点模型(OSM)、非平衡两点模型(TSM)和非平衡两区模型(TRM)对SDZ穿透曲线进行反演模拟发现,TRM可更好地模拟SDZ在原状土柱中的迁移过程,拟合的 $R^2 > 0.94$, RMSE < 0.046 。在此基础上,用TRM对不同水流流速时SDZ在200 cm厚的土壤剖面中的迁移过程进行了预测。结果显示,同一深度处,随着流速从 0.017 cm min^{-1} 增加到 0.030 cm min^{-1} 再到 0.100 cm min^{-1} ,磺胺嘧啶的出流时间越来越短,而出流的浓度峰值越来越大,当流速为 0.100 cm min^{-1} 时,SDZ可快速穿过整个土壤剖面。可见,高流速时,SDZ对地下水污染存在较大风险。

参 考 文 献

- [1] 吴青峰,洪汉烈, LiZhao-hui. 环境中抗生素污染物的研究进展. 安全与环境工程, 2010, 17 (2) : 68—72
Wu Q F, Hong H L, Li Z H. Progress of research on antibiotic contamination (In Chinese). Safety and Environmental Engineering, 2010, 17 (2) : 68—72
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. Chemosphere, 2006, 65 (5) : 725—759
- [3] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, et al. Veterinary medicines in the environment//Ware G A. Reviews of environmental contamination and toxicology. Springer-Verlag, 2004, 180: 1—91
- [4] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review. Journal of Plant Nutrition & Soil Science, 2003, 166 (2) : 145—167
- [5] Doretto K M, Rath S. Sorption of sulfadiazine on brazilian soils. Chemosphere, 2013, 90 (6) : 2027—2034
- [6] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. Chemosphere, 2009, 76 (4) : 558—564
- [7] Unold M, Kasteel R, Groeneweg J, et al. Transport and transformation of sulfadiazine in soil columns packed with a silty loam and a loamy sand. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 103 (1/2) : 38—47
- [8] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (11) : 6772—6782
- [9] Giger W, Alder A C, Golet E M, et al. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia International Journal for Chemistry, 2003, 57 (9) : 485—491
- [10] Ternes T A, Meisenheimer M, Mcdowell D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (17) : 3855—3863
- [11] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (17) : 3645—3651
- [12] Srinivasan P, Sarmah A K, Manley-Harris M. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. Science of the Total Environment, 2014, 472 (4) : 695—703
- [13] Heppell C M, Burt T P, Williams R J, et al. The influence of hydrological pathways on the transport of the herbicide, isoproturon, through an underdrained clay soil. Water Science & Technology, 1999, 39

- (12): 77—84
- [14] Zsolnay A. The use of small columns to estimate the effect of soil structure on transport. *Chemosphere*, 1991, 23 (1): 107—115
- [15] Tafteh A, Sepaskhah A R. Application of HYDRUS-1D model for simulating water and nitrate leaching from continuous and alternate furrow irrigated rapeseed and maize fields. *Agricultural Water Management*, 2012, 113 (10): 19—29
- [16] Merk R. Numerical modeling of the radionuclide water pathway with Hydrus and comparison with the IAEA model of SR44. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, 105 (2): 60—69
- [17] 毕经伟, 张佳宝, 陈效民, 等. 应用HYDRUS-1D模型模拟农田土壤水渗漏及硝态氮淋失特征. *农村生态环境*, 2004, 20 (2): 28—32
- Bi J W, Zhang J B, Chen X M, et al. Simulation of soil water leaching and nitrate-N leachate in the field using HYDRUS-1D model (In Chinese). *Rural Eco-Environment*, 2004, 20 (2): 28—32
- [18] 任理, 毛萌. 阿特拉津在饱和砂质壤土中非平衡运移的模拟. *土壤学报*, 2003, 40 (6): 829—837
- Ren L, Mao M. Simulation of nonequilibrium transport of atrazine in saturated sandy loam under steady state water flow condition (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40 (6): 829—837
- [19] Dousset S, Thevenot M, Pot V, et al. Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 94 (3/4): 261—276
- [20] Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*, 2008, 73 (8): 1344—1350
- [21] 张从良, 文春波, 王岩, 等. 紫外分光光度法测定土壤中磺胺嘧啶的含量. *分析科学学报*, 2007, 23 (5): 616—618
- Zhang C L, Wen C B, Wang Y, et al. Determination of sulfadiazine in soil by spectrophotometry (In Chinese). *Journal of Analytical Science*, 2007, 23 (5): 616—618
- [22] Toride N F, Leij F J, Genuchten M T V. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. *Research*, 1995, 137
- [23] van Genuchten M T, Wagenet R J. Two-Site/Two-Region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53 (5): 1303—1310
- [24] Beigel C, Pietro L D. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: Influence of nonequilibrium sorption. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63 (5): 1077—1086
- [25] 孙莹莹, 徐绍辉. 不同pH和离子强度下土壤 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移特征. *农业工程学报*, 2013, 29 (12): 218—227
- Sun Y Y, Xu S H. Characteristic of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ transport in soils with different pH value and ionic strength (In Chinese). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29 (12): 218—227
- [26] Gamedainger A P, Lemley A T, Wagenet R J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-Chloro-s-Triazine herbicides in soil-water systems. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20 (4): 815—822
- [27] Gaber H M, Inskip W P. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59 (1): 60—67
- [28] 高光耀, 冯绍元, 黄冠华. 饱和非均质土壤中溶质大尺度运移的两区模型模拟. *土壤学报*, 2008, 45 (3): 398—404
- Gao G Y, Feng S Y, Huang G H. Simulation of solute transport at large scale in saturated heterogeneous soil with two-region model (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 (3): 398—404
- [29] Gamedainger A P, Wagenet R J, Genuchten M T V. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54 (4): 957—963

Characteristics and Simulation of Transport of Sulfadiazine in Undisturbed Soil Columns

ZHANG Budi LIN Qing XU Shaohui[†]

(College of Environmental Science & Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract 【Objective】 Veterinary antibiotics are extensively used in livestock rearing industries all over the world for preventive and therapeutic treatments and growth promotion of poultry and/or animals. Antibiotics of the sulfonamide serial are commonly used in China, but once used, they are not so readily to be absorbed by the animals and are hence excreted along with feces and urine, which are often used as manure to build up soil fertility. After repeated application of the manure, sulfonamides therein tend to remain and accumulate in the soil and migrate from the soil into groundwater in certain environment. Long-term exposure to low concentrations of these antibiotics could be detrimental to non-target terrestrial and aquatic organisms. Therefore, investigation of the leaching behavior of these antibiotics in natural soils is the first logical step to assess their ecological risks and then develop corresponding pollution control strategies. 【Method】 In this research, focus was laid on one of the widely used sulfonamides: sulfadiazine (SDZ), which is a compound slightly hydrophilic and low in adsorptivity in soils. Solute displacement experiments were performed to study migration processes of SDZ in undisturbed soil columns (Column I: 0~15 cm, and column II: 15~30 cm). Breakthrough curves (BTCs) of SDZ and tracer bromide were measured and modeled using numerical models that took into account reversible and irreversible kinetic sorption sites, as well as dynamic and stagnant area with the aid of the Hydrus-1D software. After calibration the numerical model was then used to predict and simulate residing and migrating behaviors of the substance in 200 cm soil columns relative to leaching velocity. 【Result】 Results show that the BTCs in Soil Column II were shifted to the left as compared with Column I, which implied that, migration of SDZ was faster in the deeper soil layers. This is mainly due to changes in physical and chemical properties of the soil, such as humic acid content, cation exchange capacity and pH, with soil depth. The tested models all fitted the BTCs of SDZ and tracer bromide reasonably well. However, the TRM model which took into account dynamic and stagnant areas provided a better description of BTCs of SDZ than all the others did with $R^2 > 0.91$, $RMSE < 0.061$, $f < 0.154$, which indicates that the stagnant area is an important contributor to soil adsorption of SDZ. The predicted results show that when leaching velocities were the same, peak concentration of SDZ decreased and outflow lasted longer with soil depth. Measurements at the same depth show that with leaching velocity increasing from $0.017 \text{ cm min}^{-1}$ to $0.030 \text{ cm min}^{-1}$ and then to $0.100 \text{ cm min}^{-1}$, SDZ migration was accelerated, and SDZ concentration in the effluent increased too. When the leaching velocity was $0.100 \text{ cm min}^{-1}$, SDZ could quickly penetrate the soil profile and move into groundwater, and its breakthrough curve was no longer symmetrical, incurring a phenomenon of trailing. 【Conclusion】 All the findings in this study may not only help improve knowledge of the mechanisms of retention and transport of the antibiotics in undisturbed water-saturated porous media, but also further demonstrate that the traditional solute transport model based on convection-dispersion-equation can accurately describe and predict the fate and transport of the antibiotics in soils.

Key words Sulfadiazine; Undisturbed column; Hydrus-1D; Transport

(责任编辑: 卢萍)