

DOI: 10.11766/trxb201712190581

Cd/Cu/Pb对磺胺嘧啶在土壤中吸附迁移的影响*

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 通过室内批平衡实验和土柱出流实验, 探讨了不同浓度镉(Cd)及相同浓度的Cd、铜(Cu)、铅(Pb)对磺胺嘧啶在土壤中吸附、迁移的影响, 并分别用Freundlich、Langmuir、Linear方程及Hydrus-1D中的单点和两点吸附模型模拟其在土壤中的吸附、运移过程。结果表明: 当Cd浓度为10.0 mg·kg⁻¹时促进磺胺嘧啶的吸附; Cd浓度为1.0、300.0 mg·kg⁻¹时抑制磺胺嘧啶吸附; Cd浓度为100.0 mg·kg⁻¹时对磺胺嘧啶的吸附无影响; 300 mg·kg⁻¹的Cd、Cu、Pb存在时, 磺胺嘧啶吸附量大小顺序为: Cd>Cu>Pb。土柱出流实验中, 当Cd浓度为10.0 mg·kg⁻¹时, 磺胺嘧啶在土柱中的迁移速度最慢, 其他浓度对迁移影响不明显; Cd、Cu、Pb相比较而言, Cu存在时磺胺嘧啶的迁移最快, Cd存在时迁移最慢。在对静态吸附特征的拟合过程中, Linear方程拟合效果最好, 决定系数R²均在0.98以上; Hydrus-1D模拟时, 两点模型可更好地拟合磺胺嘧啶的运移特征, R²>0.907, 均方根误差RMSE<0.051, 瞬时吸附f所占分数较高, 说明磺胺嘧啶在迁移过程中存在较大程度的瞬时吸附。

关键词 磺胺嘧啶; 重金属; 吸附迁移; Hydrus-1D

中图分类号 X53 **文献标识码** A

随着社会的发展, 土壤中重金属和抗生素污染已成为不能忽视的环境问题。抗生素主要用于人类和动物的疾病治疗及预防^[1-5], 由于大多数抗生素均无法被吸收, 大约有50%~90%的抗生素以母体或代谢物的形式排出体内, 进入环境^[6-8]。目前, 已在地下水、土壤、地表水等多种环境介质中检测出抗生素^[9-11]。近几十年来, 由于化肥及堆肥^[12-13]的使用、工业污染物的沉积、污水灌溉^[14]等, 土壤中重金属含量也越来越高。抗生素和重金属共存会影响两者在土壤中的吸附迁移。已有研究报道, 许多具有可离子化官能团的抗生素可与金属离子发生络合作用, 重金属会对土壤中抗生素的吸附产生抑制或促进作用。Pei等^[15]发现, 由于静电竞争作用, 铜(Cu(II))会抑制磺胺嘧啶在泥炭和土壤中的吸附。Morel等^[16]也报道了Cu(II)通过与

磺胺甲恶唑(SMX)形成SMX-Cu-土壤的三元复合物而显著增加其在土壤中的吸附。葛成军等^[17]研究表明, Cu²⁺和锌(Zn²⁺)的存在可不同程度降低土壤对土霉素的吸附, 阳离子的竞争吸附是影响土霉素吸附的主要原因。Bansal^[18]通过批平衡实验研究了镉(Cd)对四环素在土壤中吸附解吸的影响, 发现Cd的存在增强了四环素的滞后效应。

以往的研究多集中在某一浓度的单一重金属对抗生素静态吸附的影响, 而不同浓度、不同种类重金属对抗生素在土壤中吸附迁移的作用如何, 报道相对较少。本文以磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ)为研究对象, 通过批平衡等温吸附实验, 研究了不同浓度Cd及相同浓度的Cd、Cu、铅(Pb)对其在土壤中吸附的影响; 利用土柱出流实验, 研究Cd、Cu、Pb对磺胺嘧啶在土壤中迁移的影响, 并用Hydrus-1D模型

* 国家自然科学基金项目(41571214)和山东省自然科学基金青年基金项目(ZR2014DQ021)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41571214) and the Youth Project of Natural Science Foundation of Shandong Province in 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水流和溶质运移的数值模拟研究。

E-mail: zbdyaya@126.com

收稿日期: 2017-12-19; 收到修改稿日期: 2018-02-08; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2018-03-15

对SDZ在土壤中的迁移进行模拟,以期评估抗生素和重金属在土壤中的复合污染特征提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

CdCl₂、CuCl₂、Pb(NO₃)₂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;SDZ纯度

99%,购自北京百灵威科技有限公司,pK_a值为1.57/6.50,其结构及在不同pH下的形态参见文献[5]。

供试土壤取自山东省青岛市即墨移风店镇,为棕壤(普通筒育旱耕人为土),其理化性质见表1,供试土壤pH为4.27,根据青岛市对2016年全市土壤酸化情况进行的调研^[19],这主要是由于酸雨和酸性肥料的使用造成的。

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Phy-chemical properties of tested soil

土壤类型 Soil type	pH	有机质 Organic matter (g·kg ⁻¹)	容重 Bulk density (g·cm ⁻³)	氧化还原电位 oxidation-reduction potential, Eh /mV	阳离子交换量 Cation exchange capacity, CEC (cmol·kg ⁻¹)	机械组成		
						砂粒 Sandy	粉粒 Silt	黏粒 Clay
普通筒育旱 耕人为土 ^①	4.27	9.46	1.40	796.8	14.35	36.40	55.36	8.24

①Hap-ustic luvisols orthic anthrosols

分别用CdCl₂、CuCl₂、Pb(NO₃)₂配置含Cd、Pb、Cu为2 000 mg·L⁻¹的储备液,取一定体积的储备液定容至200.0 mL,分别加入1 000 g过2 mm筛的土壤中,与土壤混合均匀,分别获得含Cd浓度为1.0、10.0、100.0、300.0 mg·kg⁻¹的土壤(分别记为空白对照(CK)、Cd1、Cd10、Cd100、Cd300)以及Cu、Pb浓度为300.0 mg·kg⁻¹的土壤(分别记为Cu300、Pb300),自然风干后,过2 mm筛备用。

1.2 批平衡吸附实验

用0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂为背景溶液,配置浓度梯度为0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg·L⁻¹的SDZ溶液,调节pH为6。分别称取上述用Cu、Pb、Cd污染的土壤1 g±0.000 5 g,加入聚丙烯塑料离心管中,按照水土比20:1加入20.0 mL不同浓度的SDZ溶液,在25℃±0.5℃下振荡24 h,再在4 000 r·min⁻¹下离心5 min后过滤,分别用紫外分光光度计(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^[20]、用ICP-AES(Optima 8000,珀金埃尔默企业管理有限公司)测定钙离子浓度,以上处理均做3次重复。

1.3 土柱实验

取410.0 g重金属污染土壤,分8次均匀填装至直径为5.0 cm、高17.0 cm的土柱中,土柱由

有机玻璃加工而成。为了使土柱填装均匀,以避免大孔隙的出现,每次均用压实器压实后再填装下一层。在土柱两端的接口处均放置适量脱脂棉,以防止土壤颗粒随溶液流出,堵塞出液口;然后在柱子两端分别加入一个与土柱直径相当的滤纸,并填装约1 cm的石英砂,以保证供液时溶液可均匀地渗入土壤中。填装土柱后,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,自上而下输入3个孔隙体积(Pore volume, PV)的30.0 mg·L⁻¹的SDZ(pH6),其后用0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂溶液冲洗,直至无SDZ检出。分别用紫外分光光度计(UV9100C PC,北京莱博泰科仪器有限公司)、ICP-AES(Optima 8000,珀金埃尔默企业管理有限公司)、pH计(PHS-3C,上海精科仪器有限公司)和便携式电导率仪(雷磁DDB-303A,上海精密科技有限公司)测定出液中的SDZ浓度、Ca²⁺浓度、pH和电导率。此实验重复2次。

1.4 分析方法

1.4.1 静态吸附模型 SDZ在土壤中吸附量的计算公式为式(1)。对于批平衡吸附等温线模型较为常见的有Langmuir、Freundlich和Linear方程,其分别为式(2)、式(3)和式(4)。选用这三个模型对SDZ在土壤中的静态吸附进行模拟。

$$\text{SDZ的吸附量: } Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir方程: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich方程: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{Linear方程: } Q_e = K_D C_e \quad (4)$$

以上各式中: Q_e 为SDZ的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_0 为SDZ的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为反应平衡后SDZ的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m 为所用土壤的质量, g; Q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_L 是与吸附能力有关的系数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为Freundlich吸附系数, 代表吸附容量, 与吸附能力有关, 其值越大, 则吸附速率越快; $1/n$ 为吸附经验参数; K_D 为线性分配系数。

1.4.2 溶质运移模型 对于均质土柱中的水流和溶质运移常被视为一维运移, 稳定流条件下, 仅考虑吸附作用, 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^[21]。

当土柱为均质土壤时, 其吸附可以假定为动力学吸附, 通常用非平衡单点吸附模型 (One-site sorption model, OSM) 来描述溶质在土柱中的运移; 用非平衡两点吸附模型 (Two-site sorption model, TSM) 描述溶质在土壤中运移的化学非平衡性^[22]。对于TSM模型, 吸附点位可以分为两部分。类型 I 假定吸附是瞬时的, 用吸附平衡等温线来描述; 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]。

1.4.3 阻滞因子 阻滞因子 R_d 作为SDZ在土壤中吸附延迟的重要参数之一, 可以分别通过静态批平衡实验数据和Hydrus-1D反演模拟获得; 将这两种方法求得的 R_d 进行比较, 以确定前一种方法是否具有可靠性, 以便更加准确地用模型描述SDZ在土壤中的迁移过程。

对于线性吸附, 阻滞因子 (Retardation factor) 的表达式为:

$$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta_v} \quad (5)$$

式中, ρ 为容重, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; K_d 为线性分配系数; θ_v 为体积含水量, $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

K_d 是评价SDZ在土壤中吸附能力的重要参数, 其

在土壤中的迁移性将直接受 K_d 大小的影响。用不同的静态吸附等温线, 得到的线性分配系数 K_d 也不相同。

对于Freundlich方程, 线性化 K_d 的方法有两种^[24-25]:

$$K_1 = K_F C_0^{n-1} \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{2}{n+1} K_F C_0^{n-1} \quad (7)$$

对于Langmuir方程^[26]:

$$K_d = \frac{K_L Q_m}{(1 + K_L C_0)^2} \quad (8)$$

1.5 数据处理

所有测定数据均用Microsoft Excel 2010软件进行计算和统计分析, 分别用Origin 9.0软件和Hydrus-1D软件对SDZ在土壤中的静态吸附和迁移过程进行模拟。

2 结果与讨论

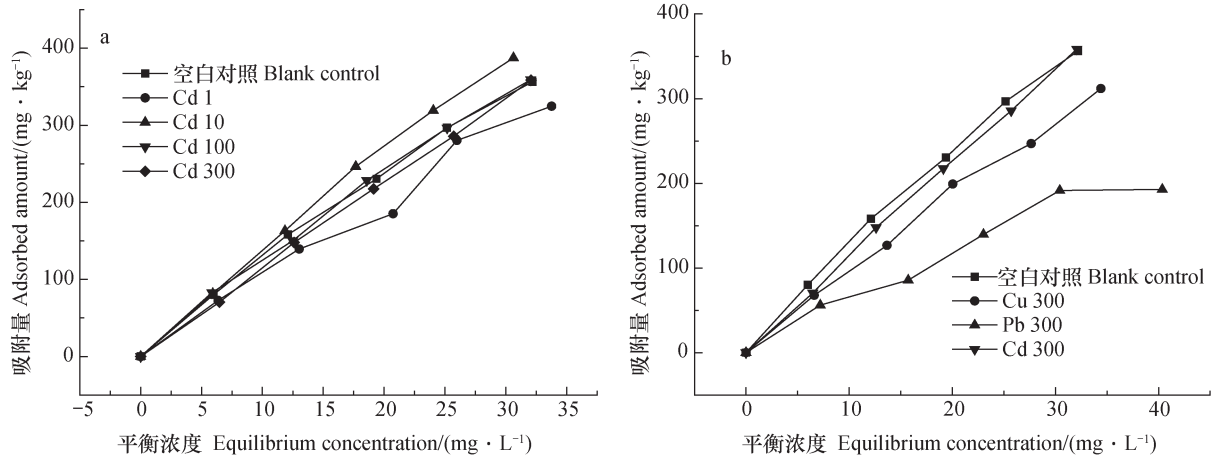
2.1 重金属对SDZ在土壤中吸附的影响

图1为不同浓度Cd及相同浓度Cd、Cu、Pb存在时SDZ在土壤中的吸附等温曲线, 图2为土壤对重金属的吸附率 (吸附平衡后残留在土壤中的重金属含量占染毒土壤重金属含量的百分数)。由图1a可见, 不同浓度Cd存在时, 吸附平衡后SDZ吸附量由大到小分别为: Cd10、Cd100 (CK)、Cd300、Cd1, 当土壤中Cd浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 促进了SDZ的吸附, Cd浓度为 $300.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 则抑制了土壤对SDZ的吸附, 其中, Cd浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, SDZ的吸附量最大, Cd浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, SDZ的吸附量最小。如图2a, 土壤对Cd的吸附率大小顺序与SDZ相反, 即: $\text{Cd1} > \text{Cd300} > \text{Cd100} > \text{Cd10}$, 可见, 土壤对Cd的吸附率越高, Cd对SDZ的竞争作用越强, SDZ的吸附量越低。推测当Cd浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cd与SDZ之间的桥键作用非常微弱^[27], 大多数Cd被吸附在土壤表面, 竞争SDZ的吸附点位, 从而抑制SDZ在土壤中的吸附。当土壤中Cd含量为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 土壤中的Cd可以通过氨基、嘧啶基等与SDZ络合, 形成带正电的络合物, 吸附至土壤表面, 从而促进SDZ在土壤中的吸附^[28]。当Cd浓度

增加至 $100.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cd与SDZ的络合作用和静电吸附竞争作用均逐渐增强, 两种作用相互抵消, 对SDZ的吸附几乎无影响。当Cd浓度增加至 $300.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 竞争作用强于络合作用, 从而降低了SDZ的吸附。

Cu、Pb、Cd存在时对SDZ吸附的影响见图1b, 土壤对Cu、Pb、Cd的吸附率见图2b。由此可见, 不同重金属对SDZ吸附影响差异明显。当Cd、Cu、Pb浓度均为 $300.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 含Cd土壤

对SDZ的吸附量最大, 其次为含Cu土壤, 含Pb土壤吸附量最低; Cd、Cu、Pb的存在均抑制了SDZ的吸附。土壤对Cd、Cu、Pb的吸附率则与对SDZ的吸附量顺序相反, 吸附率大小为: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$, 即土壤吸附重金属的量越大, 其对SDZ的吸附量越低。土壤对Cd、Cu、Pb具有较高的吸附能力^[29], 当土壤中含有较高浓度的Cd、Cu、Pb时, 会与SDZ竞争吸附点位^[15], 从而抑制SDZ在土壤中的吸附。



注: 图例中Cd1、Cd10、Cd100、Cd300分别表示土壤中Cd含量为1.0、10.0、100.0、300.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Cu 300、Pb 300分别表示土壤中Cu、Pb的含量分别为300.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。下同 Note: In the legend, Cd1、Cd10、Cd100、Cd300 stands for the content of Cd in soil was 1.0, 10.0, 100.0, 300.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively; Cu 300 and Pb 300 for the content of Cu and Pb in soil was 300.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The same below

图1 Cd/Cu/Pb存在时磺胺嘧啶(SDZ)的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherms of sulfadiazine SDZ in the presence of Cd/Cu/Pb

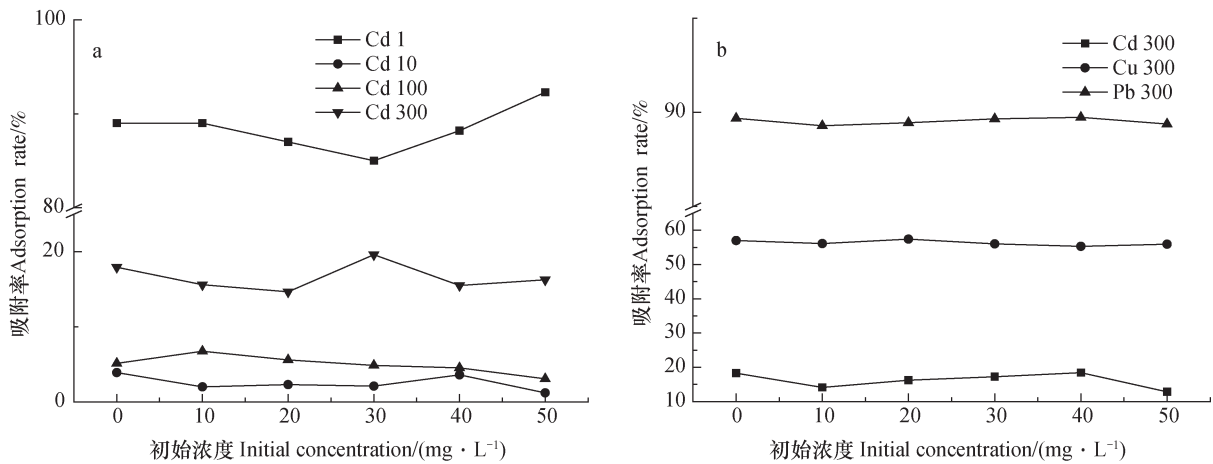


图2 土壤对Cd/Cu/Pb的吸附率

Fig. 2 Adsorption rate of Cd/Cu/Pb in the soil

用上述三个模型对土壤中存在不同浓度Cd时SDZ的吸附特征进行拟合, 如图3所示。表2为

拟合的相关参数。对于不同Cd浓度的吸附等温实验, 用Freundlich方程拟合得到的 $1/n$ 在 $0.88\sim 0.98$

之间, K_F 在12.08~17.48之间, 拟合得到的决定系数 R^2 为0.965~0.999, $1/n$ 接近于1, 说明吸附可逆性较高, 以吸附分配为主^[30-32], 根据前期研究, SDZ在土壤中的吸附过程为物理化学吸附^[33]。用Langmuir方程拟合得到的最大吸附量 Q_m 在2 005~8 932 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 差异较大, K_L 在0.001~0.007之间, R^2 在0.964~0.999之间。虽然Freundlich方程和Langmuir方程在对吸附过程进行拟合时的决定系数接近1, 但由于吸附曲线偏向线性, 拟合得到的相关参数并不能很好地解释吸附过程。不同Cd浓度对SDZ吸附的影响更适合用Linear方程描述, 其吸附系数 K_D 为: $\text{Cd}10 > \text{CK} \approx \text{Cd}100 \approx \text{Cd}300 > \text{Cd}1$, 决定系数

$R^2 > 0.994$, 因此, Linear方程可以较好地拟合不同浓度Cd对SDZ在土壤中吸附的影响。

对土壤中存在Cu、Pb和Cd时SDZ的吸附特征进行拟合, Freundlich方程拟合得到的 $1/n$ 在0.76~0.98之间, Cd 300和Cu 300对SDZ的吸附偏向于线性吸附, 而Pb 300则呈现出明显的非线性, 拟合的决定系数 $R^2 > 0.907$ 。Langmuir方程对Pb 300拟合的最大吸附量为563.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 大大少于Cu和Cd存在时的吸附量, 说明Pb对SDZ吸附影响很大, 对SDZ吸附的抑制作用很强。Linear方程拟合得到的参数 K_D 为: $\text{Cd} 300 > \text{Cu} 300 > \text{Pb} 300$, 即 K_D 值越大, 对SDZ的吸附能力越强, 抑制作用越弱。

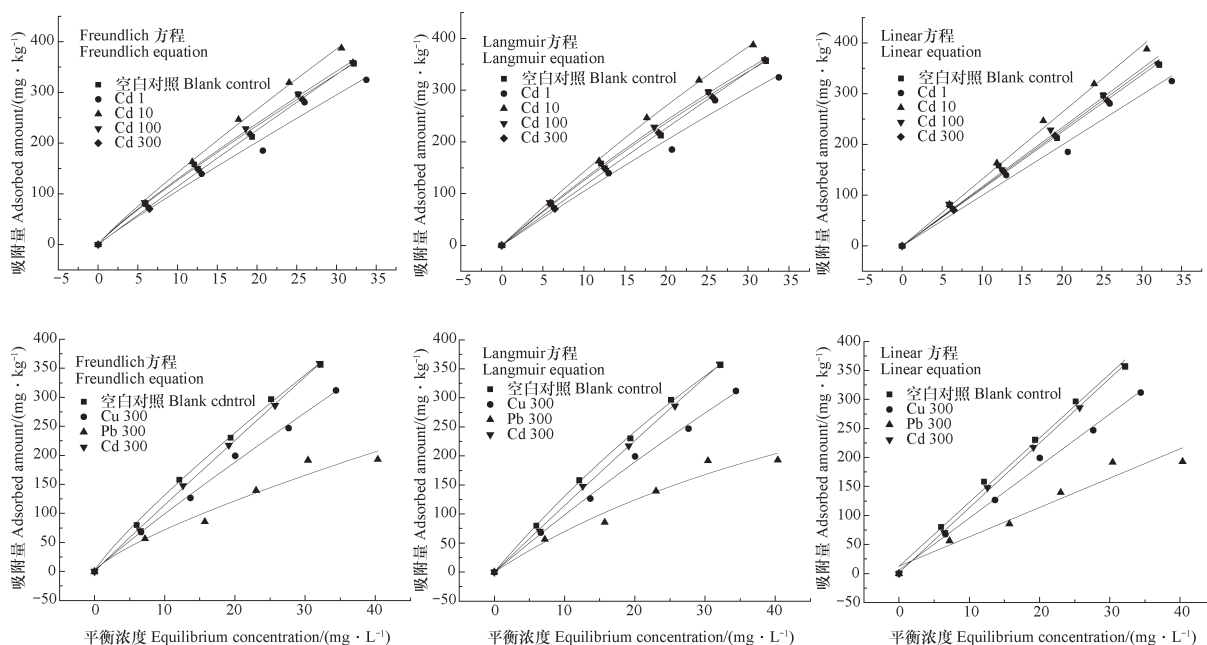


图3 Cd/Cu/Pb存在时SDZ在土壤中的吸附拟合曲线

Fig. 3 Fitting of adsorption curves of SDZ in the soil in the presence of Cd/Cu/Pb

表2 Cd/Cu/Pb存在时吸附等温模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the adsorption isotherm models in the presence of Cd/Cu/Pb

重金属 Heavy metal	Freundlich方程 Freundlich equation			Langmuir方程 Langmuir equation			Linear方程 Linear equation	
	K_F	$1/n$	R^2	Q_m	K_L	R^2	K_D	R^2
空白对照 Blank control	16.49	0.89	0.989	2132	0.006	0.988	11.42	0.997
Cd 1	12.34	0.93	0.965	3494	0.003	0.964	9.92	0.994
Cd 10	17.48	0.91	0.996	2539	0.005	0.998	13.13	0.998
Cd 100	16.97	0.88	0.997	2005	0.007	0.997	11.64	0.998
Cd 300	12.08	0.98	0.999	8932	0.001	0.999	11.22	0.999

续表

重金属 Heavy metal	Freundlich方程 Freundlich equation			Langmuir方程 Langmuir equation			Linear方程 Linear equation	
	K_F	$1/n$	R^2	Q_m	K_L	R^2	K_D	R^2
	Cu 300	11.86	0.92	0.993	2560	0.004	0.993	9.15
Pb 300	12.43	0.76	0.907	563.2	0.014	0.918	5.49	0.978

注: $1/n$ 为经验参数; Q_m 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_F 、 K_L 、 K_D 分别为Freundlich、Langmuir、Linear吸附系数; R^2 为决定性系数 Note: $1/n$ stands for empirical coefficient; Q_m for maximum adsorption capacity; K_F , K_L and K_D for adsorption coefficient of Freundlich, Langmuir and Linear model, respectively; and R^2 for determination coefficient

2.2 不同重金属存在时SDZ的运移特征

图4为Cd、Cu、Pb存在时SDZ的穿透曲线(Breakthrough curve, BTC)。由于SDZ在土柱中的迁移较快,输入SDZ后短时间内即可检测到出流,随着SDZ的持续输入,大约在2 PV左右,出流浓度达到峰值,并持续一段时间;在输入3 PV的SDZ后,用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 进行反冲洗,当输

入总体积达3.5 PV时, C/C_0 开始下降。当PV达到7时,土柱中的SDZ基本被洗脱出来。对于不同浓度Cd存在时,当土壤含Cd量为 $10.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,SDZ在土壤中的迁移速度最慢,峰值最低,其他浓度Cd对SDZ的迁移影响不显著。相同浓度Cd、Cu、Pb存在时,差异比较大,特别是Cu存在时,SDZ的迁移最快,其峰值可达0.8,其次为Pb, Cd速度最慢。

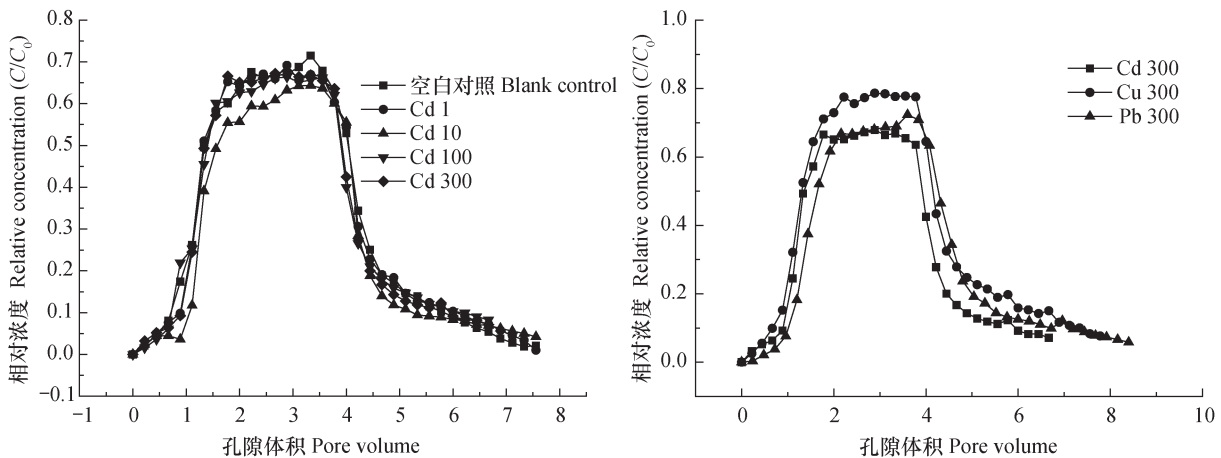


图4 Cd/Cu/Pb存在时SDZ的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of SDZ in the presence of Cd/Cu/Pb

图5为出流液的pH、EC和钙离子浓度变化。各组出流液的pH均随着PV的增大而减小并逐渐趋于稳定。钙离子浓度均随着PV的增大先减小后增大,逐渐接近初始添加量。各组EC变化较大,大致呈现为迁移速度越快,出流液EC越高。

2.3 不同重金属存在时SDZ穿透曲线参数的变化

用平衡模型模拟示踪剂溴离子(Br^-)的穿透曲线,获得相关参数(表3),分别运用OSM模型和TSM模型对不同重金属存在时SDZ的穿透曲线进行模拟(图6),模拟相关参数如表4。

对于不同Cd浓度时SDZ的穿透曲线,OSM模型模拟得到的BTCs均较实测浓度峰值高,拐点亦不相同;除Cd 10之外,TSM模型模拟的BTCs均与实测值吻合良好,出流拐点及峰值拐点均与实测值相一致。对于Cu 300和Pb 300这两种情况,两个模型均较好地拟合了实测值。OSM模型拟合的 R^2 在0.881~0.943之间, RMSE在0.040~0.090。TSM模型模拟的 R^2 在0.975~0.991之间, RMSE则在0.018~0.039之间。总体而言, TSM模型的模拟结果较OSM模型要好。

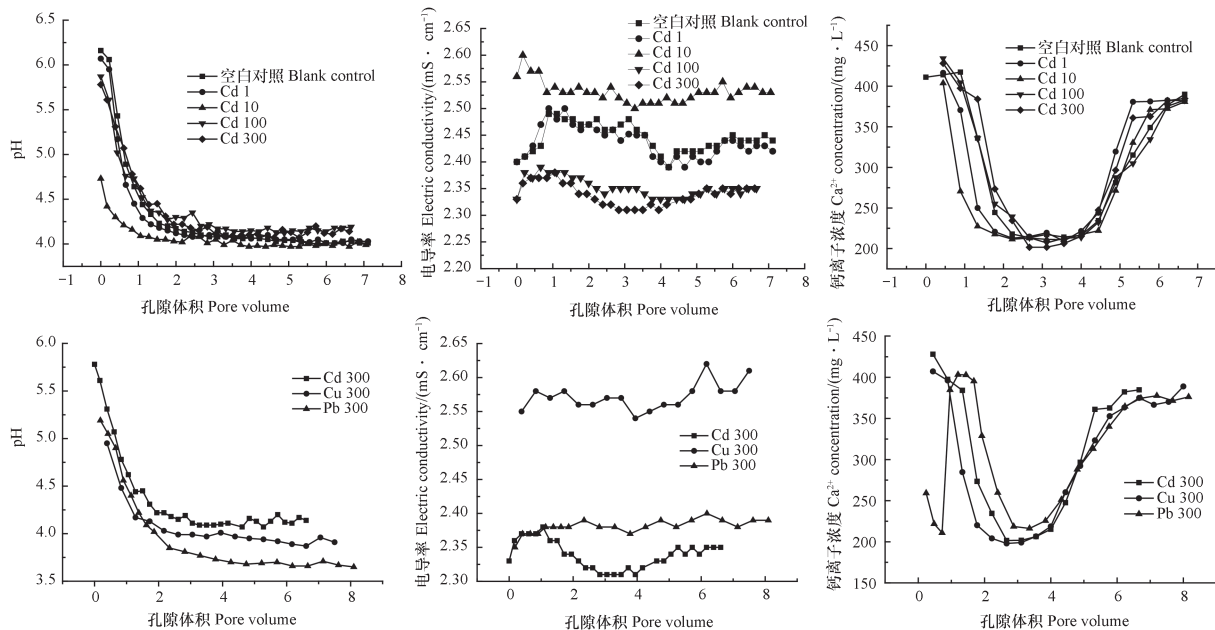


图5 Cd/Cu/Pb存在时pH、EC和离子浓度变化曲线

Fig 5 Variation curves of pH, EC and ionic concentrations in the presence of Cd/Cu/Pb

表3 Br⁻穿透曲线拟合的相关参数Table 3 Fitting parameters of Br⁻ breakthrough curves

θ_s /(cm ³ ·cm ⁻³)	ν /(cm·min ⁻¹)	D /(cm ² ·min ⁻¹)	R^2	RMSE
0.499	0.066	0.988	0.958	0.095

注: θ_s 为土壤饱和含水量; ν 为平均孔隙流速; D 为弥散系数; RMSE为均方根误差 Note: θ_s stands for saturated soil water content; ν for average pore flow rate; and D for dispersion coefficient; RSME for root-mean-square error

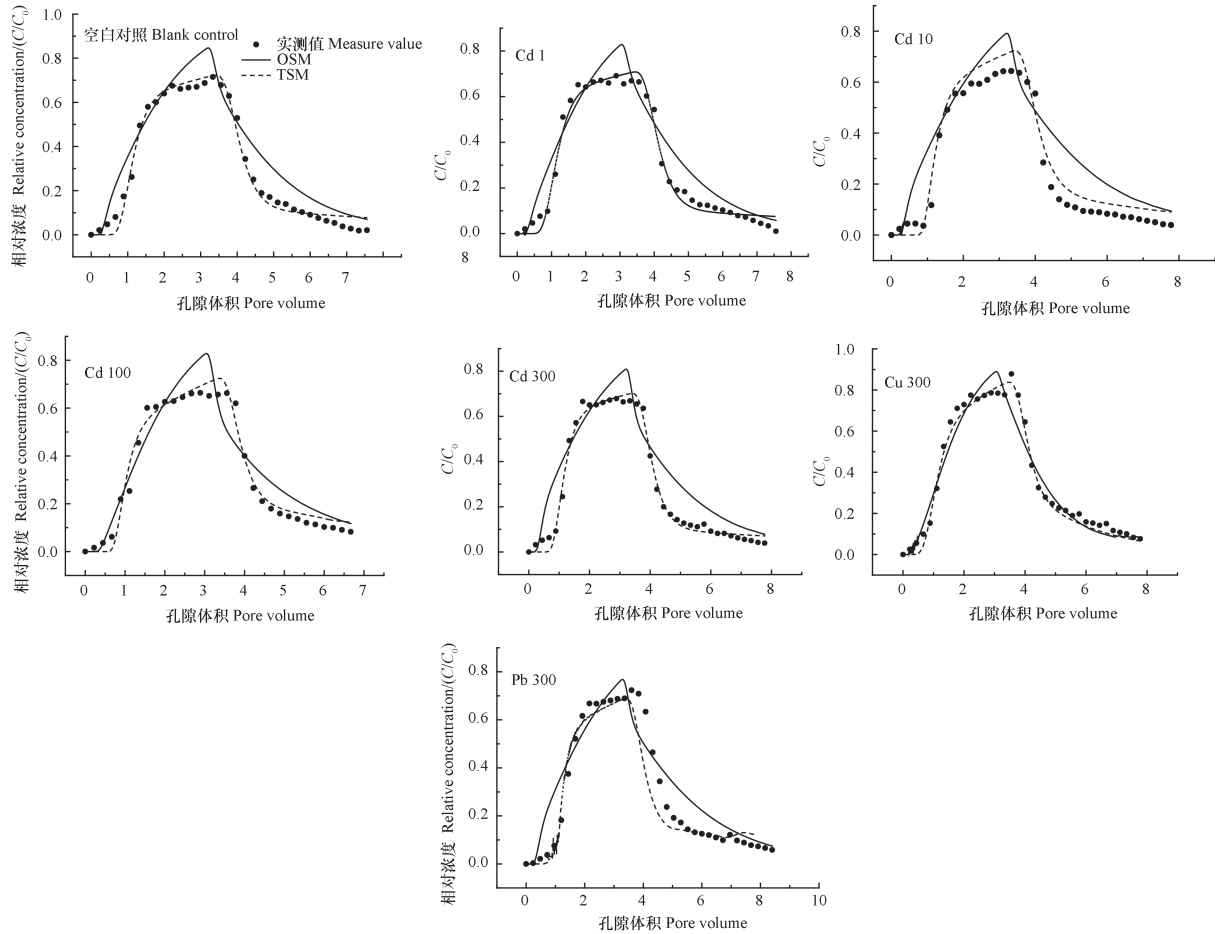
对比分析OSM模型和TSM模型对Cd/Cu/Pb存在时SDZ的拟合参数,在TSM模型中,发生瞬时吸附的交换位点所占分数 f 在0.185和0.423之间,说明吸附过程存在瞬时吸附, f 越大,其在土柱中的迁移速度越快,受速率限制越小。TSM模型拟合得到的吸附分配系数 K_d 要大于OSM模型。两个模型的一阶速率常数 α 和吸附平衡经验系数 β 差异不明显,其中 α 在0.001~0.009之间,数值较小;除Cd 300的TSM模型外, β 在0.436~1.007之间。

分别用不同方法求得不同线性化条件下的阻滞因子值(R), $R_1 \sim R_4$ 分别为用Freundlich方程、Langmuir方程和Linear方程拟合求得的 K_d 计算得到,见表5。由表可见,通过Freundlich方程求得的阻滞因子远大于Langmuir方程和Linear方程,Langmuir方程求得的 R_d 最小。Hydrus模拟得到的阻滞因子 R_d 值(表4)明显小于通过静态吸附实验计算得到的 R_d 值,说明通过静态吸附实验得到的数

据求阻滞因子并不可靠,在后续实验中,应慎重运用静态批平衡实验数据求运移参数。

3 结论

当重金属与磺胺嘧啶在土壤中共存时,不同浓度、不同种类的重金属会对磺胺嘧啶在土壤中的吸附、迁移产生不同影响。当Cd含量为10.0 mg·kg⁻¹时会促进SDZ的吸附;当Cd含量为1.0、300.0 mg·kg⁻¹时会抑制SDZ的吸附;土壤中含Cu、Pb、Cd的量均为300.0 mg·kg⁻¹时,Pb对SDZ吸附的抑制作用最强,其次为Cu;当Cd含量为10.0 mg·kg⁻¹时,SDZ在土柱中的迁移速度最慢,其他浓度对迁移影响不明显,Cu存在时,SDZ的迁移最快,其次为Pb,Cd速度最慢。由SDZ的数值模拟可见,相比较于OSM模型,TSM模型能更好地模拟SDZ在填装土柱中的迁移;SDZ在土柱迁移过程中存在



注: OSM和TSM分别表示非平衡单点吸附模型和非平衡两点吸附模型 Note: OSM and TSM stands for one-site sorption model and two-site sorption model respectively

图6 Cd/Cu/Pb存在时SDZ运移过程的OSM和TSM模拟曲线
Fig. 6 Fitting curves of SDZ with the OSM and TSM model in the presence of Cd/Cu/Pb

表4 Cd/Cu/Pb存在时SDZ的BTCs拟合相关参数

Table 4 Fitting parameters of SDZ with BTCs in the presence of Cd/Cu/Pb

重金属 Heavy metal	运移模型 Models	f	K_d	β	α	R_d	R^2	RMSE
空白对照 Blank control	OSM	-	0.652	0.857	0.005	2.49	0.943	0.062
	TSM	0.212	1.768	0.878	0.001	5.03	0.983	0.023
Cd 1	OSM	-	0.679	0.864	0.006	2.55	0.925	0.059
	TSM	0.193	2.366	0.923	0.001	6.39	0.983	0.023
Cd 10	OSM	-	0.794	0.864	0.004	2.81	0.881	0.090
	TSM	0.270	0.963	0.754	0.001	3.19	0.978	0.039
Cd100	OSM	-	0.172	0.436	0.004	1.39	0.885	0.066
	TSM	0.225	0.884	0.767	0.001	3.01	0.975	0.031
Cd 300	OSM	-	0.739	0.866	0.004	2.68	0.896	0.072
	TSM	0.185	1.806	0.018	0.001	5.11	0.990	0.018
Cu 300	OSM	-	0.543	0.833	0.009	2.24	0.946	0.040
	TSM	0.423	1.334	1.007	0.002	4.04	0.991	0.019
Pb 300	OSM	-	0.839	0.879	0.004	2.91	0.884	0.076
	TSM	0.208	1.285	0.786	0.001	3.93	0.983	0.026

注: f 表示发生瞬时吸附的交换位点所占分数; α 表示一阶动力学速率常数; β 为Freundlich方程等温吸附系数; K_d 为等温吸附系数; R_d 为阻滞因子 Note: f stands for percentage of the exchange sites where instant adsorption occurred; and α for first-order dynamic speed constant; β for adsorption isotherm coefficient; K_d for adsorption isotherm coefficient; R_d for retardation factor

表5 不同线性化条件下求得的阻滞因子

Table 5 Retardation factor relative to linearized condition

重金属Heavy metal	Freundlich方程 Freundlich equation		Langmuir方程 Langmuir equation	Linear方程 Linear equation
	R_1	R_2	R_3	R_4
空白对照 Blank control	62.13	58.69	23.65	29.15
Cd 1	40.93	39.40	22.74	25.46
Cd 10	61.53	58.65	24.66	33.36
Cd 100	68.34	63.93	24.64	29.69
Cd 300	32.87	32.55	21.75	28.66
Cu 300	40.71	38.98	21.11	23.55
Pb 300	91.98	79.43	10.64	14.53

瞬时吸附, 具有平衡吸附位点, 且根据静态吸附实验数据计算得到的参数不能很好地表征SDZ的运移参数。总之, 重金属和抗生素的复合污染要根据重金属的浓度和种类分别予以考虑, 以便在后期治理修复过程中达到更好的处理效果。

参考文献

- [1] Thiele - Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - A review. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 2003, 166 (2) : 145—167
- [2] Boxall A B A, Fogg L A, Blackwell P A, et al. *Veterinary medicines in the environment*. New York: Springer, 2004: 1—91
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Doretto K M, Rath S. Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils. *Chemosphere*, 2013, 90 (6) : 2027—2034
- [6] Drillia P, Stamatelatou K, Lyberatos G. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, 2005, 60 (8) : 1034—1044
- [7] 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
- [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] 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
- [10] Thomas A T, Martin M, Derek M, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (17) : 3855—3863
- [11] 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
- [12] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16 (3) : 371—374
- [13] Wei X, Hao M, Shao M. Copper fertilizer effects on copper distribution and vertical transport in soils. *Geoderma*, 2007, 138 (3/4) : 213—220
- [14] Luo Y, Jiang X, Wu L, et al. Accumulation and chemical fractionation of Cu in a paddy soil irrigated with Cu-rich wastewater. *Geoderma*, 2003, 115 (1/2) : 113—120

- [15] Pei Z G, Shan X Q, Zhang S Z, et al. Insight to ternary complexes of co-adsorption of norfloxacin and Cu (II) onto montmorillonite at different pH using EXAFS. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186 (1) : 842—848
- [16] Morel M C, Spadini L, Brimo K, et al. Speciation study in the sulfamethoxazole-copper-pH-soil system: Implications for retention prediction. *Science of the Total Environment*, 2014, 481: 266—273
- [17] 葛成军, 俞花美, 黄占斌. Cu、Zn对兽药土霉素在热带土壤中吸附行为的影响. *江苏农业科学*, 2013, 41 (1) : 352—354
- Ge C J, Yu H M, Huang Z B. Effect of Cu and Zn on adsorption of oxytetracycline in tropical soil (In Chinese). *Jiangsu Agricultural Science*, 2013, 41 (1) : 352—354
- [18] Bansal O P. Simultaneous adsorption and desorption of tetracycline and cadmium on alluvial soil of aligarh (India). *Journal of Environmental Science & Engineering*, 2013, 55 (2) : 219—225
- [19] 李民, 丁兴民, 丁厚冉, 等. 青岛市耕地土壤酸化现状及改良. *中国农技推广*, 2017, 33 (8) : 51—52
- Li M, Ding X M, Ding H R, et al. Current situation and improvement measures of cultivated soil acidification in Qingdao (In Chinese). *China Agricultural Technology Extension*, 2017, 33 (8) : 51—52
- [20] 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
- [21] Toride N F, Leij F J, van Genuchten M Th. The CXTFIT code forestimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. *Research Report*, 1995, 137: 1—121
- [22] 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
- [23] van Genuchten M Th, 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] van Genuchten M Th. Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. *Research Report*, 1981, 119: 1—76
- [25] 徐秀姣, 林青, 徐绍辉. 环丙沙星在石英砂中的吸附迁移特征及参数分析. *环境科学学报*, 2016, 36 (6) : 2085—2094
- Xu X J, Lin Q, Xu S H. Adsorption transport and parameter analysis of ciprofloxacin in quartz sand (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36 (6) : 2085—2094
- [26] 雷志栋, 杨诗秀, 谢森传. *土壤水动力学*. 北京: 清华大学出版社, 1998
- Lei Z D, Yang S X, Xie S C. *Soil hydrodynamics* (In Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 1998
- [27] Yang Z, Jia S, Zhang T, et al. How heavy metals impact on flocculation of combined pollution of heavy metals-antibiotics: A comparative study. *Separation & Purification Technology*, 2015, 149: 398—406
- [28] 王锡森, 黄雪峰, 熊仁根. $\{ [\text{Cd} (\text{sulfadiazine}) _2] _n [\text{Cd} (\text{sulfadiazine}) _2 \cdot \text{H}_2\text{O}] _n \}$ 无机化学学报, 2005, 21 (8) : 1279—1280
- Wang X S, Huang X F, Xiong R G. $\{ [\text{Cd} (\text{sulfadiazine}) _2] _n [\text{Cd} (\text{sulfadiazine}) _2 \cdot \text{H}_2\text{O}] _n \}$ (In Chinese). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21 (8) : 1279—1280
- [29] 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
- [30] 黄玉芬, 刘忠珍, 李衍亮, 等. 土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的吸附-解吸作用研究. *土壤学报*, 2016, 53 (1) : 155—165
- Huang Y F, Liu Z Z, Li Y L, et al. Adsorption and leaching of paichongding a new pesticide in three typical soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 (1) : 155—165
- [31] 李洋, 宋洋, 王芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究. *土壤学报*, 2015, 52 (5) : 1096—1105
- Li Y, Song Y, Wang F, et al. Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (5) : 1096—1105
- [32] Sparks D L. *Environmental soil chemistry*. *Soil Science*, 1997, 162 (3) : 229—231
- [33] 张步迪, 林青, 曹东平等. 磺胺嘧啶在土壤及土壤组

分中的吸附/解吸动力学. 土壤, 2018, 已录用
Zhang B D, Lin Q, Cao D P, et al. Sorption and

desorption of sulfadiazine by soil and its components
(In Chinese). Soils, 2018, Accepted

Effects of Cd/Cu/Pb on Adsorption and Migration of Sulfadiazine in Soil

ZHANG Budi LIN Qing XU Shaohui[†]

(College of Environment 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. Due to the use of chemical fertilizers and compost, pollution from the industry and/or irrigation with sewage, etc., the content of heavy metals in the soil is getting higher and higher. It is, therefore, often found that the two kinds of pollutants, antibiotics and heavy metals exist simultaneously in the soil, affecting each other in adsorption and migration. Their pollution of the soil has become an environmental issue that can't be ignored. Therefore, investigation of leaching and adsorption behaviors of these antibiotics and heavy metals in the soil is the first logical step to assess their ecological risks and then develop corresponding pollution control strategies. 【Method】 In this research, the soil was exposed to different concentrations of Cd, Cu and Pb. Effects of the pollutants on adsorption and migration of Sulfadiazine (SDZ) in the soil were studied via both batch and column experiments. Adsorption isotherm of SDZ was fitted with Freundlich, Langmuir and Linear models and breakthrough curves of SDZ with the coexisting heavy metals were measured and modeled using numerical models that took into account reversible and irreversible kinetic sorption sites with the aid of the Hydrus-1D software. 【Result】 No influence of Cd was found on adsorption of Sulfadiazine, when Cd was $100.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in concentration, but it did promote the adsorption of SDZ when $10.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in concentration, and reduce the adsorption of Sulfadiazine, when 1.0 or $300.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in concentration. When Cu, Pb and Cd, all $300.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in concentration, coexisted with SDZ, they displayed an order of $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ in effect on SDZ adsorption of Sulfadiazine. In the soil column leaching experiment, it was found that Cd, $10.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, slowed down the migration of SDZ, while no significant effects were found with Cd higher or lower in concentration. Comparison between the three elements shows that Cu promoted and Cd slowed down the migration of SDZ. The Linear equation was the best in fitting, with R^2 being above 0.98. Compared with the OSM model, the TSM model simulated better the migration process of SDZ, with $R^2 > 0.907$ and $\text{RMSE} < 0.051$. Instantaneous adsorption (f) was found quite high in the process of sulfadiazine migration. 【Conclusion】 Under complex pollution of SDZ and heavy metals, adsorption and migration of SDZ is affected by type and concentration of the heavy metal in the soil. The findings in this study may not only help improve knowledge of the mechanisms of adsorption and transport of SDZ in heavy metal contaminated soils, but also serve as a certain theory basis for management of environmental pollution.

Key words Sulfadiazine (SDZ); Heavy metals; Adsorption and migration; Hydrus-1D

(责任编辑: 陈荣府)