

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

*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):

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（普通筒育早耕人为土），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 Mechanical composition (%)		
						砂粒 Sandy	粉粒 Silt	黏粒 Clay
普通筒育早 耕人为土 ^①	4.27	9.46	1.40	796.8	14.35	36.40	55.36	8.24

① Hap-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、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，铂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，铂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）测定出流液中的 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, mg kg^{-1} ; C_0 为 SDZ 的初始浓度, mg L^{-1} ; C_e 为反应平衡后 SDZ 的浓度, mg 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, mg kg^{-1} ; K_L 是与吸附能力有关的系数, L mol^{-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, g cm^{-3} ; K_d 为线性分配系数; θ_v 为体积含水量, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ 。

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]:

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

$$K_2 = \frac{2}{n+1} K_F C_0^{n-1} \quad (7)$$

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

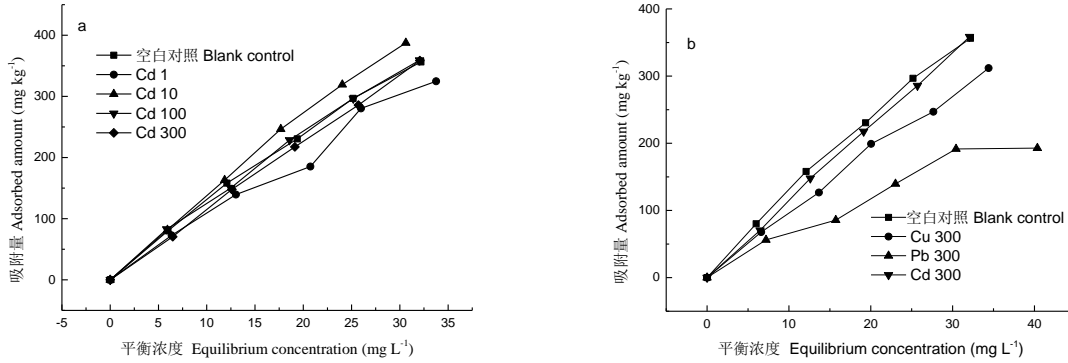
所有测定数据均用 Microsoft Excel 2010 软件进行计算和统计分析, 分别用 Origin 9.0 软件和 Hydrus-1D 软件对 SDZ 在土壤中的静态吸附和迁移过程进行模拟。

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 吸附量大小顺序为 $\text{Cd}10 > \text{Cd}100 \sim \text{空白对照} > \text{Cd}300 > \text{Cd}1$, 当土壤中 Cd 浓度为 10.0 mg kg^{-1} 时, 促进了 SDZ 的吸附, Cd 浓度为 300.0 mg kg^{-1} 和 1.0 mg kg^{-1} 时, 则抑制了土壤对 SDZ 的吸附, 其中, Cd 浓度为 10.0 mg kg^{-1} 时, SDZ 的吸附量最大, Cd 浓度为 1.0 mg 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, 为 $\text{Cd}1 > \text{Cd}300 > \text{Cd}100 > \text{Cd}10$, 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 mg 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 mg 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 mg 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 mg kg^{-1} 时, 竞争作用强于络合作用, 从而降低了 SDZ 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 mg kg^{-1} ; Cu300、Pb300 分别表示土壤中 Cu、Pb 的含量分别为 300.0 mg 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 mg kg^{-1} respectively; Cu300 and Pb300 for the content of Cu and Pb in soil was 300.0 mg 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

Cu、Pb、Cd 存在时对 SDZ 吸附的影响见图 2b, 土壤对 Cu、Pb、Cd 的吸附率见图 2b。由图可见, 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 mg 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。

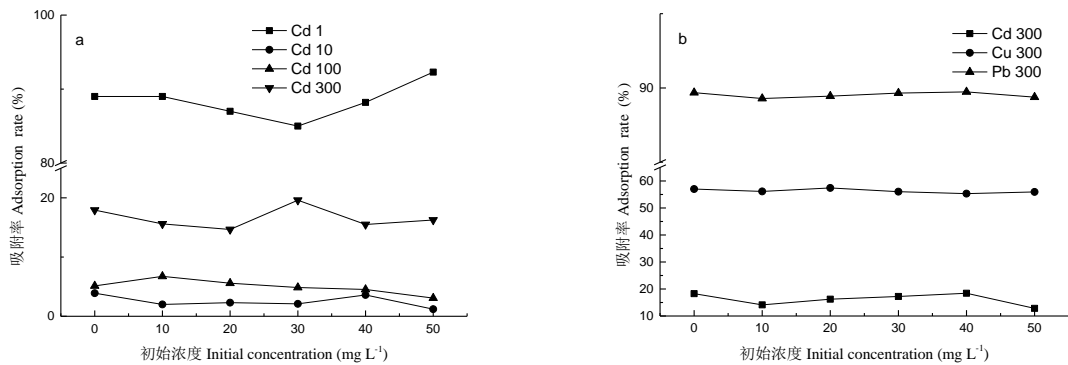


图 2 土壤对 Cd/Cu/Pb 的吸附率

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 $12.08 \sim 17.48$ 之间, 拟合得到的决定系数 R^2 为 $0.965 \sim 0.999$, $1/n$ 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 mg 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 $\text{Cd}10 > \text{空白对照} \approx \text{Cd}100 > \text{Cd}300 > \text{Cd}1$, 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 mg 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。

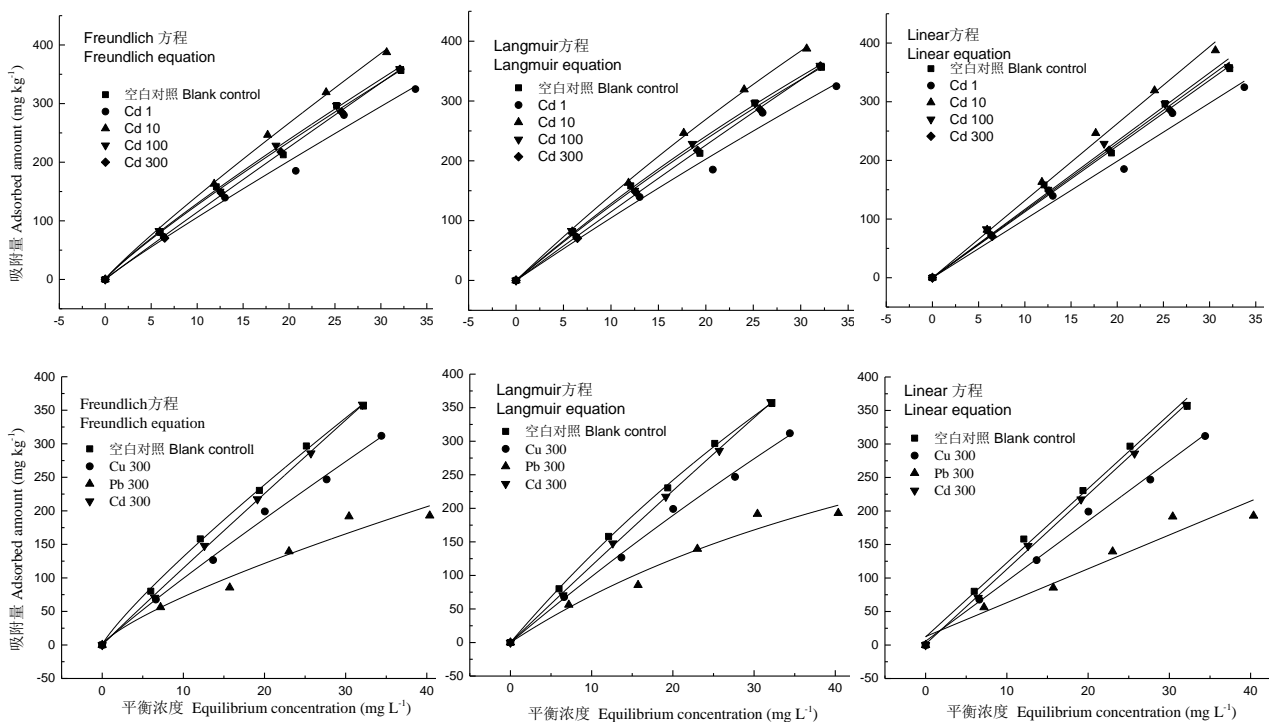


图 3 Cd/Cu/Pb 存在时 SDZ 在土壤中的吸附拟合曲线

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
Cu 300	11.86	0.92	0.993	2560	0.004	0.993	9.15	0.998
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 (mg kg^{-1}) 为最大吸附量; 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 mol L⁻¹ 的 CaCl₂ 进行反冲洗, 当输入总体积达 3.5 PV 时, C/C₀ 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 mg 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。

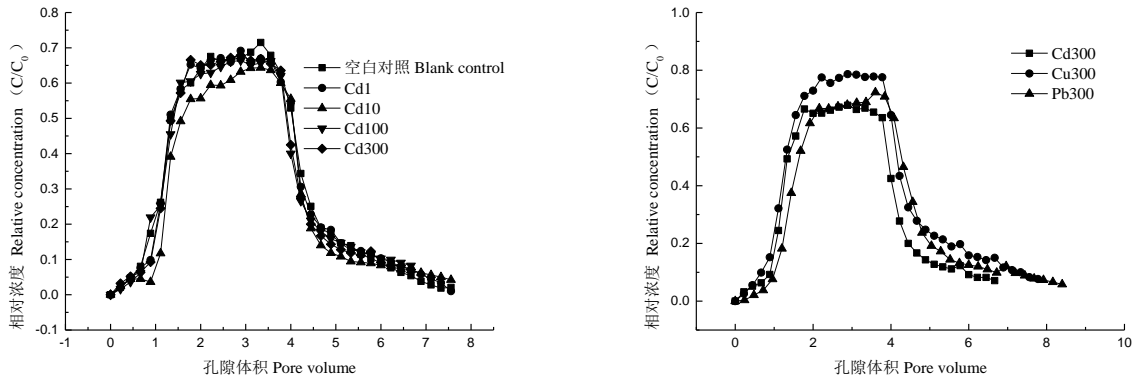


图 4 Cd/Cu/Pb 存在时 SDZ 的穿透曲线

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。

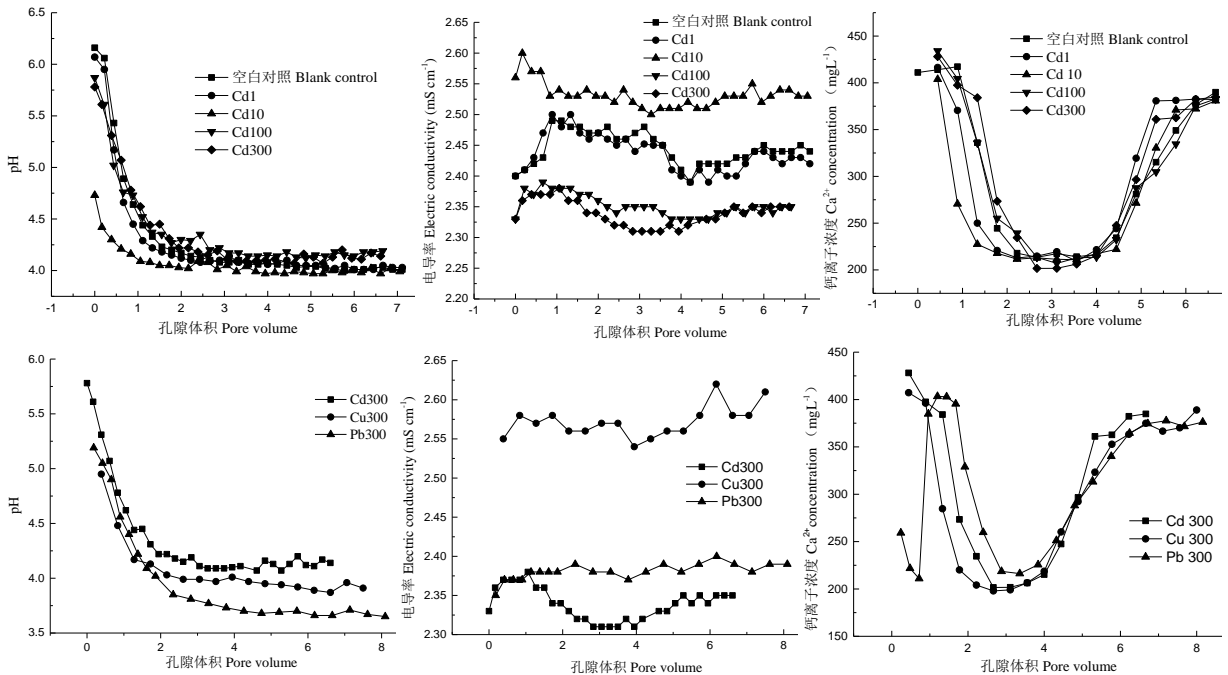


图 5 Cd/Cu/Pb 存在时 pH、EC 和离子浓度变化曲线

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

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

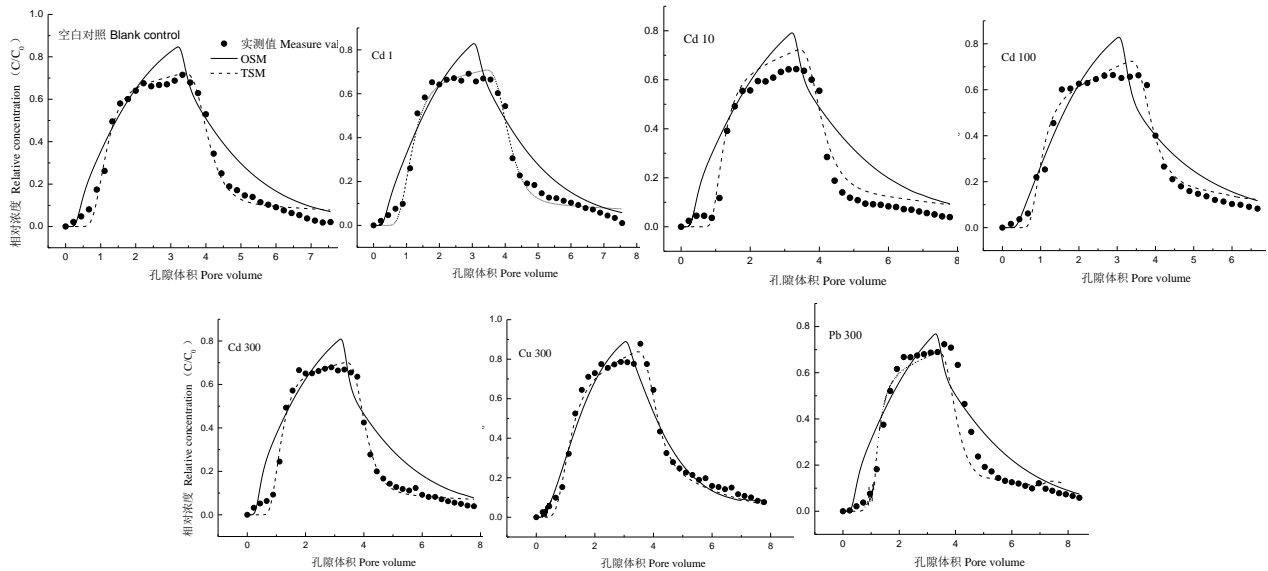
模型对不同重金属存在时 SDZ 的穿透曲线进行模拟 (图 6), 模拟相关参数如表 4。

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。



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 迁移过程的 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

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。

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	迁移模型 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

Cd100	TSM	0.270	0.963	0.754	0.001	3.19	0.978	0.039
	OSM	-	0.172	0.436	0.004	1.39	0.885	0.066
Cd 300	TSM	0.225	0.884	0.767	0.001	3.01	0.975	0.031
	OSM	-	0.739	0.866	0.004	2.68	0.896	0.072
Cu 300	TSM	0.185	1.806	0.018	0.001	5.11	0.990	0.018
	OSM	-	0.543	0.833	0.009	2.24	0.946	0.040
Pb 300	TSM	0.423	1.334	1.007	0.002	4.04	0.991	0.019
	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

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, 应慎重运用静态平衡实验数据求运移参数。

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

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, Stamatelatu 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 mg kg⁻¹ in concentration, but it did promote the adsorption of SDZ when 10.0 mg kg⁻¹ in concentration, and reduce the adsorption of Sulfadiazine, when 1.0 or 300.0 mg kg⁻¹ in concentration. When Cu, Pb and Cd, all 300.0 mg kg⁻¹ in concentration, coexisted with SDZ, they displayed an order of Cd > Cu > Pb in effect on SDZ adsorption of Sulfadiazine. In the soil column leaching experiment, it was found that Cd, 10.0 mg 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 R² being above 0.98. Compared with the OSM model, the TSM model simulated better the migration process of SDZ, with R² > 0.907 and 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)