

蓝志鹏, 童鑫, 黄宇, 等. 土壤中磺胺甲噁唑吸附-解吸反应[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(4): 996-1004.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.04.009

土壤中磺胺甲噁唑吸附-解吸反应

蓝志鹏, 童鑫, 黄宇, 杨杰文

(仲恺农业工程学院资源与环境学院, 广东 广州 510225)

摘要: 研究土壤中磺胺甲噁唑(SMX)的吸附-解吸反应对了解其降解及迁移过程至关重要。本研究以菜园土和砖红壤2种理化性质、有机质含量差异较大的土壤为试验对象,通过等温吸附和反应动力学试验,研究土壤对SMX的吸附量和吸附反应动力学,探讨pH值、陪伴离子(类型、质量浓度或浓度)以及土壤有机质含量等因素对吸附反应的影响,并在此基础上研究土壤对SMX的解吸特征。结果表明,SMX在这2种土壤中的吸附动力学可用拟二级动力学方程描述,吸附等温线可用Freundlich模型描述,菜园土对SMX的吸附量大于砖红壤,菜园土和砖红壤对SMX的最大吸附量分别为31.7 mg/kg和9.3 mg/kg。pH值为3.5~7.0时,土壤对SMX的吸附率随pH值升高而降低,其原因是pH值越高,土壤表面负电荷数量越多,对SMX的静电斥力越强。 Cu^{2+} 可促进土壤对SMX的吸附,但苯胺和4-苯胺磺酸等芳香胺类化合物则会降低土壤对SMX的吸附。去除有机质将使土壤对SMX的最大吸附率下降约40.0%,表明土壤有机质是SMX的重要吸附载体。由于菜园土有机质含量较高,导致菜园土对SMX解吸能力低于砖红壤。本研究结果有助于了解不同土壤中SMX的吸附-解吸反应规律,可以为SMX的污染风险防范提供一定理论支持。

关键词: 磺胺甲噁唑; 吸附; 解吸; 土壤

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2023)04-0996-09

Adsorption-desorption of sulfamethoxazole in soils

LAN Zhi-peng, TONG Xin, HUANG Yu, YANG Jie-wen

(College of Resources and Environment, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Degradation and migration of sulfamethoxazole (SMX) is highly dependent on its adsorption-desorption reaction in soils. This study aimed to characterize the adsorption-desorption of SMX in vegetable soil and latosol with significant differences in physicochemical properties and organic matter content. Adsorption isotherm and kinetics were evaluated together with the influence of some key factors that included pH, co-existing ions and content of organic matter. Additional emphasis was put on revealing the desorption behavior of SMX. The results showed that the adsorption kinetics of SMX could be fitted by second-order equation, and adsorption isotherm could be described by Freundlich model. The maximum adsorption capacities of SMX in vegetable soil and latosol were 31.7 mg/kg and 9.3 mg/kg, respectively. Within the examined pH range (3.5–7.0), SMX adsorption in soils was decreased with the increase of pH, which was owing to the enhancement in electrostatic repulsion of soil surfaces towards SMX. Correspondingly, the presence of Cu^{2+} could promote the adsorption of SMX by decreasing the number of negative charges on soil surfaces, and aromatic amine compounds like aniline and 4-aniline sulfonic acid could exert inhibitive effect through competitive adsorption. Organic matter (OM) was believed to play major role in the adsorption of SMX since SMX adsorption could be decreased by 40.0% with the removal of OM. Also, the

desorption ability of SMX in the vegetable soil was lower than that in the latosol due to its high content of OM. The results of this study are helpful for us to understand the adsorption-desorption behavior of SMX in soils and can provide useful knowledge for controlling its environmental risk.

收稿日期: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671235)

作者简介: 蓝志鹏(1997-), 男, 广东兴宁人, 硕士研究生, 主要从事
抗生素土壤环境化学研究。(Tel) 18219160931; (E-mail)
2232240840@qq.com

通讯作者: 杨杰文, (E-mail) jiewen yang@zhku.edu.cn

Key words: sulfamethoxazole; adsorption; desorption; soil

磺胺甲噁唑(SMX)具有疗效显著、成本低廉、广谱性强等优点,被广泛应用于畜禽疾病治疗中^[1],在中国的使用量高达 313 t^[2]。SMX 在畜禽体内无法完全代谢,30%~90%以母体分子或代谢物的形式随粪尿排出体外^[3]。未经处理的畜禽粪使用作肥料还田时,将导致其中残留的 SMX 进入土壤,有研究表明,中国农田土壤中 SMX 的检出率和残留量均较高^[4-6]。进入土壤中的 SMX 存在潜在风险,如:诱导产生抗性基因^[7-10]、影响土壤微生物群落正常功能^[11-12]、毒害非目标生物^[13]以及通过作物或地下水进入食物链^[14-15],这将威胁生态环境和人体健康^[16-17]。

吸附-解吸反应对 SMX 在土壤中的环境行为和生物风险效应有决定性影响,因为该反应控制着 SMX 在土壤固-液两相中分配的相对数量^[18]。SMX 的辛醇水分配系数仅为 0.89,因而在雨水冲刷、浸泡和渗滤的作用下容易在土壤中向下垂直迁移至地下水。一般而言,土壤中 SMX 吸附-解吸反应与土壤 pH 值、共存离子和有机质等因素密切相关。有研究表明,SMX 的吸附系数与土壤 pH 值呈负相关,与土壤有机碳含量、水解性酸度和交换性酸度呈正相关^[19-20]。随着离子强度的增加,SMX 在土壤中的吸附量先增大后减小。反应热力学试验和傅里叶变换红外光谱分析结果证实土壤中 SMX 的吸附反应为自发的物理、化学吸附过程,主要通过氢键、静电相互作用等方式与固体表面结合^[21]。类似研究结果还表明,土壤有机质含量越高,对同属磺胺类抗生素的磺胺氯哒嗪和磺胺甲噁唑的吸附量越大,而磺胺甲噁唑被解吸的数量则越低^[22],总体上看,土壤组分的复杂性导致直接探测 SMX 与土壤表面

相互作用的机制十分困难,但通过比较组分和性质差异较大的土壤对 SMX 的吸附结果,并借助有机探针分子的竞争吸附作用,仍可得到一些相对微观的机理。此外,现有研究侧重于吸附反应,对土壤表面吸附态 SMX 的解吸特性了解相对较少。

基于以上分析,本研究拟以菜园土和砖红壤(这 2 种土壤的有机质含量差异较大,有利于探明有机质对土壤中 SMX 吸附-解吸反应的影响)为试验对象,研究上述土壤中 SMX 的吸附动力学与吸附量,探究 pH 值、离子强度、陪伴离子的影响,在此基础上,研究 2 种土壤中 SMX 的解吸差异,揭示土壤对 SMX 的吸附机制,以期了解 SMX 的环境行为和生态风险提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

SMX 标准品购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。试验用水为电阻率大于 18 MΩ·cm 的超纯水。乙腈和甲醇为色谱纯,其他化学试剂均为分析纯。试验土壤为菜园土和砖红壤 0~20 cm 土层样品,分别采自广东省韶关市曲江区马坝镇石堡村和广东省湛江市徐闻县曲界镇红星农场十七队。所有土样经风干、去除植物残体和石砾后研磨过 100 目筛,充分混匀,密封避光保存。为排除微生物对试验结果的影响,土样经高压灭菌消毒。此外,用 H₂O₂ 氧化法去除土壤有机质。用超纯水将灭菌土壤润湿,加入 30% H₂O₂,搅拌均匀状态下,75 ℃ 水浴加热氧化,若泡沫消失,则继续加入 30% H₂O₂ 直至无泡沫产生,煮沸去除残余 H₂O₂ 后,冷冻干燥后备用。灭菌原状土和去除有机质后土壤的理化性质见表 1。

表 1 原状及去除有机质处理后土壤理化性质

Table 1 The physiochemical properties of the soils before and after removal of organic matter

土壤	pH 值		有机质含量(g/kg)		阳离子交换量(cmol/kg)	
	灭菌原状土	去除有机质后土壤	灭菌原状土	去除有机质处理后土壤	灭菌原状土	去除有机质后土壤
菜园土	6.82	5.86	33.0	10.7	7.96	24.7
砖红壤	4.68	4.44	16.6	5.3	10.81	20.83

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学 吸附动力学反应在用铝箔包

裹的玻璃瓶中进行,体系总体积为 200 ml,内含 20 g 土壤样品、2.00 mg/L SMX 和 0.01 mol/L NaCl 背景

电解质。首先,将土壤样品与已知体积超纯水在 120 r/min 转速条件下预先平衡 24 h,在此期间添加预定体积的稀 HCl 或 NaOH 使悬浮液 pH 值维持在 5.00 ± 0.05 。随后,向上述体系加入一定体积 SMX 与 NaCl 混合工作液以启动反应(体系 pH 值同样保持在 5.00)。用注射器分别在 0.25 h、1.00 h、4.00 h、12.00 h、24.00 h、48.00 h、72.00 h、96.00 h 抽取约 2 ml 悬浮液,经 0.22 μm 聚醚砜过滤器过滤后,测定滤液中 SMX 的质量浓度。

1.2.2 等温吸附反应与溶液因素影响 等温吸附反应在用铝箔包裹的玻璃离心管中以室温条件进行。分别向玻璃离心管内加入 2.0 g 土壤、20.0 ml 工作液(内含 0.01 mol/L NaCl 和 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L SMX),通过添加预定体积的稀 HCl 或 NaOH 调整 pH。反应体系用旋转混匀仪在 30 r/min 转速下混匀 72 h 后达到吸附平衡,再在 3 000 r/min 转速下离心 10 min 以分离固-液两相。小心将离心管中的上清液倾倒完全,经 0.22 μm 聚醚砜滤膜过滤后,测定其 pH 值和 SMX 的质量浓度。

本研究还进一步考察了 pH 值、离子强度、 Cu^{2+} 浓度、芳香胺浓度等溶液因素以及去除有机质对土壤吸附 SMX 的影响。在研究 pH 值和离子强度的影响时,pH 值范围为 3.5~7.0,3 种 NaCl 背景电解质浓度分别为 0.01 mol/L、0.10 mol/L、0.50 mol/L。具体步骤是:称取 2.0 g 土壤样品于离心管中,加入 20.0 ml 内含某种浓度 NaCl 和 2 mg/L SMX 的工作液,再用稀 HCl 或 NaOH 将体系 pH 值控制在预定范围,吸附平衡时间及固-液两相分离方法按等温吸附反应的方法进行。在研究 Cu^{2+} 、芳香胺等陪伴离子浓度的影响时, Cu^{2+} 的浓度设定为 2.0 mmol/L 或 5.0 mmol/L,苯胺、4-苯胺磺酸这 2 种芳香胺的质量浓度均设定为 5 mg/L,试验步骤与研究 pH 值和离子强度的试验步骤基本相同,不同的是所加工作溶液还含有设定浓度的陪伴离子。按相同固液比和 SMX 质量浓度,参考上述步骤研究不同 pH 值条件下,去除有机质的土壤对 SMX 的吸附。

1.2.3 等温解吸反应 等温吸附反应结束后,小心去除离心管内上清液,向土壤残渣中加入 20.0 ml 0.01 mol/L CaCl_2 进行解吸试验。反应体系在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下用旋转混匀仪平衡 72 h 后,3 000 r/min 离心 10 min,上清液用 0.22 μm 聚醚砜过滤器过滤,用于测

定 SMX 的质量浓度。

1.3 分析方法

用 1260 Infinity II HPLC 系统[安捷伦科技(中国)有限公司产品]测定 SMX 的质量浓度,该系统配备 ThermoFisher Scientific 反相 C18 柱(150.0 mm \times 4.6 mm,5 μm ,Hypersil GOLDTM)和紫外线检测器。流动相由 30% 乙腈和 70% 0.01 mol/L 乙酸组成。流速 1.0 ml/min,柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 10 μl ,波长为 265 nm。

1.4 数据处理

SMX 的吸附量按公式(1)计算:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: q 为土壤对 SMX 的吸附量(mg/kg); C_0 为体系中 SMX 的初始质量浓度(mg/L); C_t 为反应时间 t 时刻溶液中 SMX 的质量浓度(mg/L); V 为体系溶液的体积(L); m 为体系中土壤的质量(kg)。

SMX 的解吸量按公式(2)计算:

$$q_{\text{des}} = \frac{q_{e(\text{des})}V_1 - q_{e(\text{ads})}V_2}{m} \quad (2)$$

式中: q_{des} 为解吸达到平衡时 SMX 的解吸量(mg/kg); $q_{e(\text{des})}$ 为解吸平衡时溶液中 SMX 的质量浓度(mg/L); $q_{e(\text{ads})}$ 为吸附达到平衡时溶液中 SMX 的质量浓度(mg/L); V_1 为解吸达到平衡时溶液的体积(L); V_2 为解吸试验前土壤保留的溶液体积(L); m 为体系中土壤的质量(kg)。

采用拟二级动力学方程对土壤吸附 SMX 的反应动力学进行拟合,方程如下:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (3)$$

式中: t 为吸附反应时间(h); q_t 为反应时间 t 时刻土壤对 SMX 的吸附量(mg/kg); q_e 为吸附平衡时土壤对 SMX 吸附量(mg/kg); K_2 为拟二级速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。

采用 Freundlich 模型拟合 SMX 在土壤中的吸附解吸等温线,方程如下:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: Q_e 为平衡时土壤对 SMX 的吸附量(mg/kg); C_e 为平衡时溶液中 SMX 的质量浓度(mg/L); K_f 为 Freundlich 模型中代表吸附容量的常数 (L/mg); n 为 Freundlich 模型中代表吸附强度的常数。

2 结果与分析

2.1 吸附反应动力学

图1显示,菜园土和砖红壤对SMX的吸附速率在初始反应时较高(1 h内的吸附量分别达到平衡吸附量的69.4%和84.3%),随后逐渐降低。在反应初始阶段,土壤表面活性吸附位点比较充裕,SMX可被快速吸附至土壤表面。随着反应进行,吸附位点逐渐饱和,且吸附阻力增加,SMX吸附速率逐渐降低,最终在72 h基本达到吸附平衡。上述菜园土和砖红壤中的SMX吸附动力学特征与黄土、红土体系中的相同^[23]。同时,菜园土和砖红壤这2种土壤中的SMX吸附动力学均可用拟二级动力学方程进行拟合($R^2 > 0.920$)(表2)。

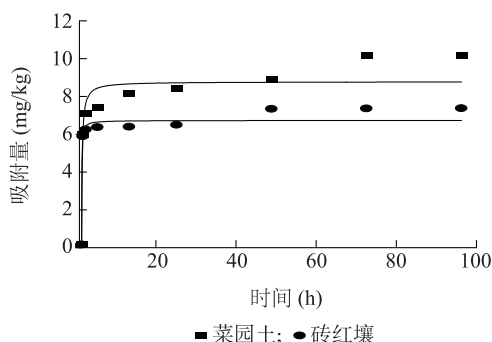


图1 菜园土和砖红壤中磺胺甲噁唑(SMX)的吸附反应动力学

Fig.1 Adsorption kinetics of sulfamethoxazole (SMX) in vegetable soil and latosol

表2 菜园土和砖红壤吸附SMX的拟二级动力学方程拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption kinetics of SMX in vegetable soil and latosol by pseudo-second-order kinetic equation

土壤	K_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	q_e (mg/kg)	R^2
菜园土	0.693 0	8.90	0.921
砖红壤	2.865 1	6.82	0.967

K_2 :拟二级速率常数[$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]; q_e :拟二级动力学方程拟合的平衡吸附量(mg/g); R^2 :决定系数。

2.2 吸附等温线

吸附等温线有助于了解吸附反应平衡后污染物在土壤固-液两相中的分配比例。图2显示,在本研究设定的SMX质量浓度范围内,2种土壤对SMX的吸附量整体随平衡质量浓度的增加而增加,且未达到土壤饱和吸附量。表3显示,本研究所得吸附等温线符合Freundlich模型($R^2 > 0.970$),2种土壤的

K_f (Freundlich模型中代表吸附容量的常数)值均较低(菜园土为3.821~10.134 L/mg;砖红壤为1.083~2.674 L/mg),这表明SMX与土壤表面结合位点的相互作用较弱。一般而言, $1/n$ (n 为Freundlich模型中代表吸附强度的常数)值小于1意味着土壤表面SMX吸附位点是非均匀的,即:SMX先占据土壤中的易吸附位点,并随着吸附位点数量减少而逐渐降低吸附速率。同时,SMX辛醇水分配系数较低,且不具有强有机络合剂所特有的五环或六环结构^[24],这将导致土壤对SMX的结合能力较弱。此外,由于砖红壤和菜园土在理化性质尤其是有机质含量方面的差异,也使得SMX的 K_f 值在2种土壤中明显不同。有研究表明,有机质和蒙脱石均对磺胺类抗生素吸附过程有贡献,但在质量相同的情况下有机质对磺胺类抗生素的亲合力高于蒙脱石^[25]。菜园土和砖红壤对SMX的最大吸附量分别为31.7 mg/kg和9.3 mg/kg,菜园土对SMX的最大吸附量是砖红壤的3.41倍,这意味着有机质是土壤吸附SMX的重要载体。

2.3 pH值对土壤吸附SMX的影响

图3显示,pH值为3.5~7.0时,菜园土和砖红壤对SMX的吸附率随pH值增大而降低。在吸附等温试验中,SMX在菜园土中的吸附 K_f 值亦从pH值为4.1条件下的10.134 L/mg大幅度下降到pH值为5.9条件下的3.821 L/mg。一般而言,土壤吸附SMX机制主要有:①静电引力;②氢键;③SMX结构中的苯环与土壤有机质结构中的苯环之间的 π - π 共轭作用;④疏水性分布;⑤范德华力。其中,静电引力和氢键的作用强度易受pH值的影响,这是因为溶液pH主要改变SMX离子形态和土壤表面电荷性质。首先,在pH值为3.5~5.0时,SMX以中性形态为主(占总量的90%以上),而在pH值为6.0~7.0时,中性形态SMX百分比降至10%,阴离子形态(SMX^-)增加到90%左右^[21]。其次,随着pH值升高,2种土壤表面负电荷数量将逐渐增加。由此可见,pH值越高,土壤表面对SMX的静电斥力越强,SMX与土壤组分尤其是有机质之间也越不易形成氢键,从而表现出土壤对SMX的吸附量随pH值升高而降低的趋势^[19]。

2.4 陪伴离子对土壤吸附SMX的影响

除溶液pH值外,陪伴离子可通过以下机制对土壤中SMX的吸附反应产生影响:①竞争吸附位

点;②与 SMX 发生络合反应而改变后者形态;③改变表面电荷性质。首先,从图 3 可以看出,随着背景电解质 NaCl 浓度的升高,在所研究的 pH 值范围内,2 种土壤对 SMX 的吸附率均未发生较大变化。这间接说明静电引力在 SMX 吸附反应中所起的作用较小,其理由是 Cl^- 是典型的静电吸附阴离子,如

果静电引力在 SMX 吸附反应中所起的作用较大,那么随着 NaCl 浓度的增加,土壤对 SMX 的吸附率应该降低,但试验结果却非如此。与此同时,提高背景电解质浓度,将对固体表面的静电场和库伦势能产生屏蔽效应,理论上也将导致 SMX 吸附量降低,但这也未被研究证实。

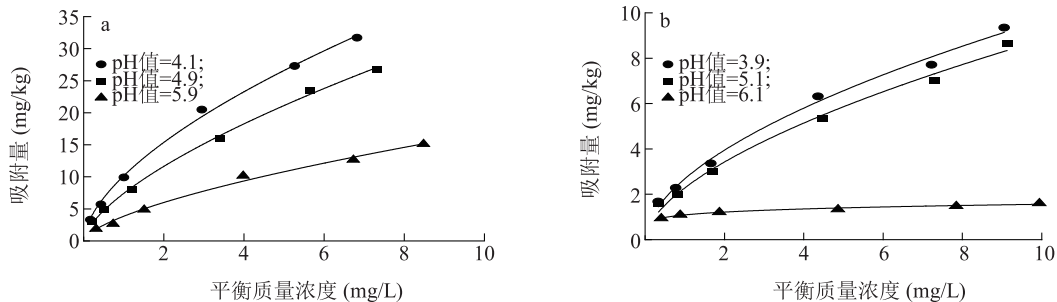


图 2 菜园土 (a) 和砖红壤 (b) 在不同 pH 值条件下对 SMX 的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherm for SMX under various pH by the vegetable soil (a) and latosol (b)

表 3 SMX 的吸附-解吸等温线拟合参数

Table 3 Parameters of adsorption-desorption isotherm of SMX

土壤	pH 值	吸附等温线			解吸等温线		
		$K_f(\text{L/mg})$	$1/n$	R^2	$K_f(\text{L/mg})$	$1/n$	R^2
菜园土	4.1	10.134	0.599	0.998	16.530	0.605	0.996
	4.9	7.386	0.652	0.998	13.480	0.627	0.995
	5.9	3.821	0.644	0.993	9.430	0.545	0.994
砖红壤	3.9	2.674	0.557	0.994	5.744	0.470	0.990
	5.1	2.271	0.588	0.992	5.459	0.424	0.993
	6.1	1.083	0.157	0.976	1.338	0.092	0.955

K_f :Freundlich 模型中代表吸附容量的常数 (L/mg); n :Freundlich 模型中代表吸附强度的常数; R^2 :决定系数。

其次,加入 Cu^{2+} 后,2 种土壤对 SMX 的吸附率总体均有所上升,这个规律随着 pH 值和 Cu^{2+} 浓度的升高越发明显。导致这种结果的原因主要是:①带正电荷的 Cu^{2+} 可与 SMX 形成离子对,由此使得溶液中 SMX 阴离子的比例降低,进而使得土壤表面对 SMX 的静电斥力作用降低,有利于 SMX 向土壤表面接近;② Cu^{2+} 与土壤表面可发生专性吸附反应,并导致土壤表面正电荷数量增加,这也将有利于 SMX 与土壤表面结合;③借助于土壤表面吸附态 Cu^{2+} 的桥梁作用,可形成土壤- Cu^{2+} -SMX 表面三元络合物,也可使得 SMX 的吸附量增加^[26]。基于以上论述,可较好地解释当 pH 值较低时, Cu^{2+} 对 SMX 吸附反应的促进作用为何不明显。在低 pH 值条件下,一方面,土壤对 Cu^{2+} 的吸附作用较弱;另一方面,SMX 主要以中性形态存在,与 Cu^{2+} 的络合程度较低,所

受到的来自土壤表面的静电斥力作用也不强。在上述 2 种因素的综合作用下, Cu^{2+} 对 SMX 吸附反应的促进作用较小^[27]。与之相反,随着 pH 值上升,土壤对 Cu^{2+} 的吸附作用逐渐增强,会促进 SMX 吸附反应。

此外,加入苯胺和 4-苯胺磺酸后,菜园土对 SMX 吸附量的下降较砖红壤明显(图 4),且在低 pH 值条件下苯胺的抑制作用更强。通过上述试验结果可进一步推测土壤对 SMX 的吸附机理。苯胺中胺基 N 有孤对电子,可与 H^+ 结合。当 pH 值 <4.6 时,SMX 以带+1 价电荷的阳离子形态为主^[28]。因此,在低 pH 值条件下,当土壤表面正电荷数量较多时,其对苯胺的吸附将不是以静电吸附、氢键和电子供体-受体复合等几种方式为主,这就意味着苯胺与 SMX 之间不可能发生对土壤表面正电荷吸附位点

的竞争作用。与此同时,苯胺更多是通过 π - π 共轭作用或者疏水性作用与土壤表面结合^[29],这说明 SMX 与土壤表面存在类似作用。与苯胺相比,4-苯胺磺酸的抑制作用较小,这是因为磺酸基团有较强

的吸电子效应^[30],降低了胺基和整个苯环的电子密度,从而降低了 4-苯胺磺酸与土壤的相互作用及其对 SMX 吸附的抑制作用。

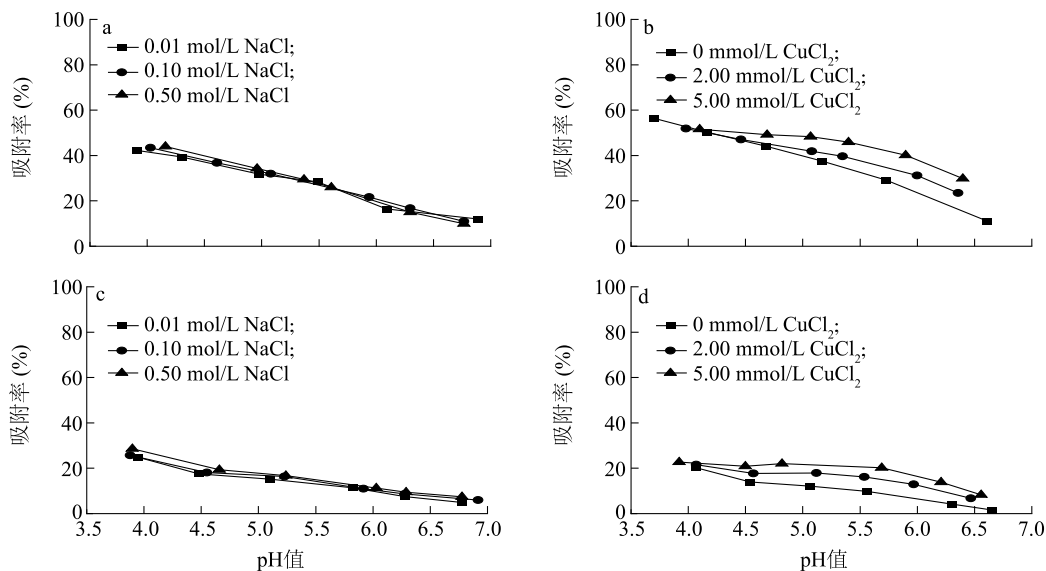


图3 离子强度和 Cu^{2+} 对 SMX 在菜园土 (a 和 b) 和砖红壤 (c 和 d) 中吸附的影响

Fig.3 The influences of ionic strength and Cu^{2+} on the adsorption of SMX by the vegetable soil (a, b) and latosol (c, d)

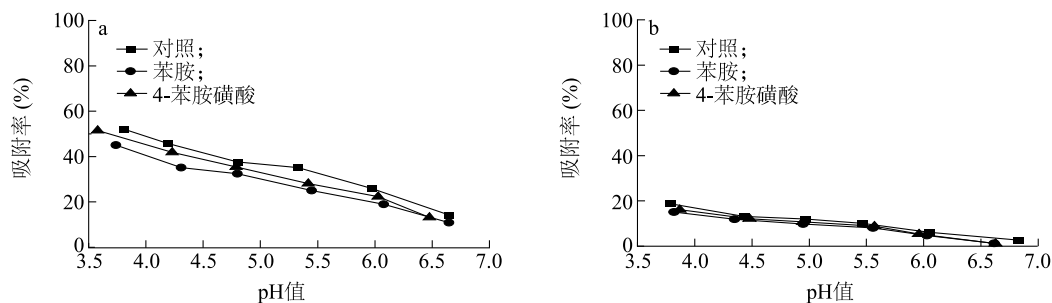


图4 苯胺、4-苯胺磺酸对 SMX 在菜园土 (a) 和砖红壤 (b) 中吸附的影响

Fig.4 The influences of aniline and 4-aniline sulfonic acid on the adsorption of SMX by the vegetable soil (a) and latosol (b)

2.5 去除有机质对土壤吸附 SMX 的影响

H_2O_2 氧化处理后土壤有机质含量明显下降,菜园土与砖红壤有机质含量分别下降 67.6% 和 68.1%。图 5 显示, pH 值为 3.5~7.0 时, 2 种土壤去除有机质后对 SMX 的吸附率均有所降低, 且在低 pH 值条件下较为明显, 最大吸附率下降约 40.0%, 这充分表明有机质是影响土壤吸附 SMX 能力的重要因素, 进而也解释了为何菜园土对 SMX 的吸附量大于砖红壤。 H_2O_2 氧化法主要去除土壤中易氧化的有机质, 剩余部分为难氧化有机质, 如: 胡敏素以及与土壤矿物质紧密结合的有机质。土壤经氧化处理后含有较多的长链烷烃化合物, 而含氧、氮的有机

物略微减少^[31]。大量研究结果表明, 有机质在土壤吸附 SMX 反应中有重要作用^[32-33]。通过对比吸附 SMX 前后土壤的红外光谱, 可知土壤有机质中 C-H 键发生拉伸振动, 这表明有机质中烷烃或烯基团参与了土壤吸附 SMX 反应^[21]。类似地, 去除有机质后, 土壤对磺胺甲氧嗪的吸附能力降低, 吸附等温线 K_f 最高降低 99%^[34]。

2.6 解吸等温线

图 6 显示, 解吸反应后, 2 种土壤中仍有 SMX 未被解吸。解吸等温线可以用来表示解吸试验结束后, 单位质量土壤表面仍然吸持的吸附质数量与解吸液中吸附质平衡质量浓度的关系^[22], 表面吸持量

越多,说明该吸附质越难被解吸。在本试验条件下,SMX 解吸等温线可用 Freundlich 模型进行拟合 ($R^2 > 0.950$),具体拟合结果见表 3。拟合参数 $1/n$ 值均小于 1.000,表明 SMX 在土壤中的解吸等温线是非线性关系。同时,如果土壤对有机污染物的解吸等温线 K_f 值越高,则说明解吸过程结束后仍有相当多的有机污染物保留在土壤表面,两者越接近则表明有机污染物更易被解吸^[35],且 K_f 值越大,土壤中有机污染物越不容易被解吸,解吸量越少。从本研究拟合结果来看,菜园土和砖红壤的解吸等温线 K_f 值均高于吸附等温线 K_f 值,这说明部分 SMX 与土壤表面之间存在紧密结合,因而导致土壤中 SMX 的吸附反应非完全可逆。菜园土 K_f 值高

于砖红壤,表明有机质含量较高的土壤中 SMX 不容易被解吸,这与前人的研究结果一致^[36]。此外,解吸等温线 K_f 值随 pH 值上升而逐渐降低,尤其以菜园土最为明显,即:pH 值越低,SMX 越不容易被解吸,反之则越容易被解吸,这与前述 pH 值越低土壤对 SMX 吸附量越大的研究结果一致。说明不同 pH 值条件下,土壤中存在 SMX 强吸附位点和弱吸附位点。也就是说,pH 值越低,土壤与 SMX 之间可能越易产生氢键以及 π - π 共轭作用^[37],结合越紧密,从而导致 SMX 难以被解吸。相比之下,pH 值越高,土壤对 SMX 的静电斥力作用越大,阻碍了上述作用的产生,导致两者结合不牢固以及 SMX 易被解吸。

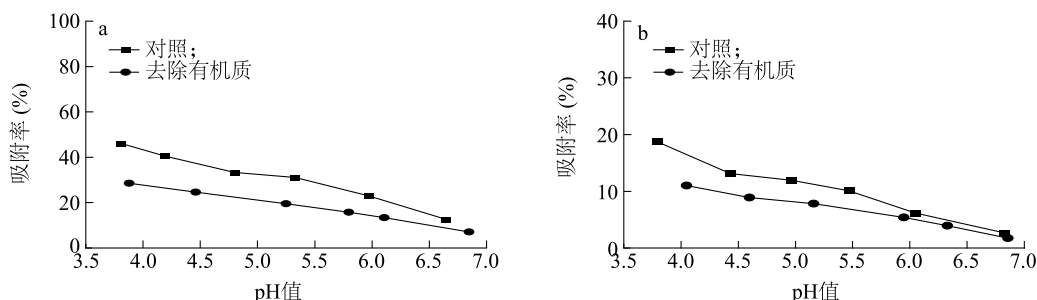
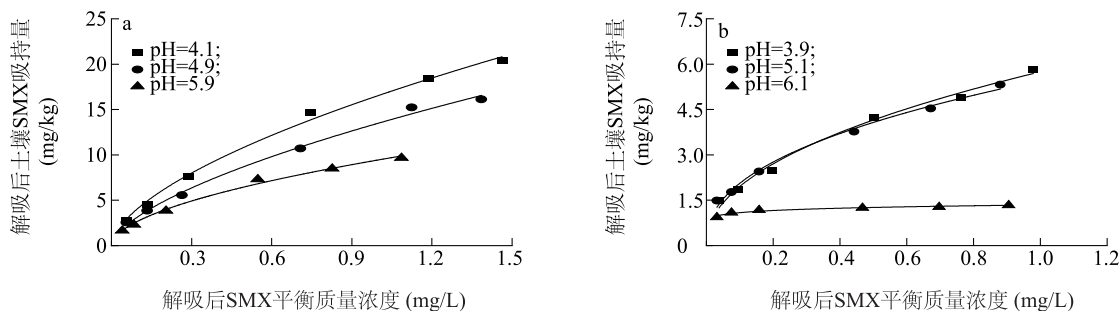


图 5 去除有机质对磺胺甲噁唑在菜园土(a)和砖红壤(b)中吸附的影响

Fig.5 The influences of organic matter removal on the adsorption of SMX by the vegetable soil (a) and latosol (b)



SMX:磺胺甲噁唑。

图 6 菜园土(a)和砖红壤(b)对 SMX 的解吸等温线

Fig.6 Desorption isotherm for SMX under various pH by the vegetable soil (a) and latosol (b)

3 结论

本研究中,菜园土和砖红壤对 SMX 的吸附反应动力学符合拟二级动力学方程。Freundlich 模型能较好地拟合这 2 种土壤对 SMX 的吸附等温线 ($R^2 > 0.970$)。有机质含量较高的菜园土对 SMX 的最大吸附量是砖红壤的 3.41 倍。土壤对 SMX 的吸附能力与 pH 值、陪伴离子(类型、质量浓度或浓度)以及

土壤有机质含量有关。当 pH 值为 3.5~7.0 时,2 种土壤对 SMX 的吸附能力随着 pH 值的升高而明显降低。 Cu^{2+} 可促进 SMX 吸附,苯胺和 4-苯胺磺酸等芳香胺类化合物均能与 SMX 竞争吸附,且苯胺的抑制作用较大。去除有机质后,土壤对 SMX 最大吸附率下降约 40%,这说明土壤有机质是 SMX 的重要吸附载体。有机质含量较高的菜园土中,SMX 的解吸率较低且 SMX 解吸过程中存在滞留现象,这表明其

在土壤中存在不可逆吸附。

参考文献:

- [1] 胡双庆,张 玉,沈根祥. 抗生素磺胺嘧啶和磺胺甲恶唑在土壤中的淋溶行为研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 470-477.
- [2] 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[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [3] ZHI S, SHEN S, ZHOU J, et al. Systematic analysis of occurrence, density and ecological risks of 45 veterinary antibiotics: focused on family livestock farms in Erhai Lake Basin, Yunnan, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115539.
- [4] LYU J, YANG L, ZHANG L, et al. Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115147.
- [5] 姜 蕾,陈书怡,杨 蓉,等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2008(3): 371-374.
- [6] HU X, ZHOU Q, LUO Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992-2998.
- [7] BYRNE-BAILEY K G, GAZE W H, KAY P, et al. Prevalence of sulfonamide resistance genes in bacterial isolates from manured agricultural soils and pig slurry in the United Kingdom[J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 2009, 53(2): 696-702.
- [8] CHEN Q L, AN X L, LI H, et al. Long-term field application of sewage sludge increases the abundance of antibiotic resistance genes in soil[J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 1-10.
- [9] ZHOU Y T, NIU L L, ZHU S Y, et al. Occurrence, abundance, and distribution of sulfonamide and tetracycline resistance genes in agricultural soils across China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1977-1983.
- [10] 张崇森,徐 欢,刘 静,等. 城市污水处理系统中沙门氏菌对四环素和磺胺甲恶唑的耐药性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(3): 309-313.
- [11] LIU F, WU J S, YING G G, et al. Changes in functional diversity of soil microbial community with addition of antibiotics sulfamethoxazole and chlortetracycline[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 95(6): 1615-1623.
- [12] SCHAUS K, FOCKS A, LEININGER S, et al. Dynamics and functional relevance of ammonia-oxidizing archaea in two agricultural soils[J]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11(2): 446-456.
- [13] BARAN W, SOCHACKA J, WARDAS W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1295-1299.
- [14] WANG H X, WANG B, ZHAO Q, et al. Antibiotic body burden of Chinese school children: a multisite biomonitoring-based study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 5070-5079.
- [15] LIU S S, ZHAO H X, LEHMLER H J, et al. Antibiotic pollution in marine food webs in Laizhou Bay, North China: trophodynamics and human exposure implication[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2392-2400.
- [16] 徐永刚,宇万太,马 强,等. 环境中抗生素及其生态毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(3): 11-27.
- [17] 金 磊,姜 蕾,韩 琪,等. 华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2515-2521.
- [18] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ V, MEFFE R, LÓPEZ S H, et al. The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: a kinetics study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 232-241.
- [19] KODEŠOVÁ R, GRABIC R, KOCÁREK M, et al. Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 435-443.
- [20] CHEN K L, LIU L C, CHEN W R. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1163-1171.
- [21] HU S Q, ZHANG Y, SHEN G X, et al. Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems[J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, 186: 233-241.
- [22] VIEIRA A P, RATH S, FOSTIER A H. Sorption of sulfachloropyridazine in Brazilian soils[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, 28: 158-167.
- [23] 张海洋,陈凌源,何鸿庆,等. 农田土壤对磺胺甲恶唑和双酚 A 的吸附[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(19): 60-64.
- [24] MATYNIA A, LENOIR T, CAUSSE B, et al. Semi-empirical proton binding constants for natural organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(6): 1836-1851.
- [25] GAO J, PEDERSEN J A. Sorption of sulfonamide antimicrobial agents to humic acid-clay complexes[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(1): 228-235.
- [26] SHAO Y F, LIU X J, LIU A J, et al. Co-sorption of sulfamethoxazole and Cu onto several soils with different properties and their binding mechanism[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 432(1). DOI: 10.1088/1755-1315/432/1/012009.
- [27] WU D, PAN B, WU M, et al. Co-adsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427/428: 247-252.
- [28] HU X J, LIU Y G, ZENG G M, et al. Effect of aniline on cadmium adsorption by sulfanilic acid-grafted magnetic graphene oxide sheets[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 426:

- 213-220.
- [29] 宋艳宇,宋长春,柴俊海,等. 硝基苯、苯胺在湿地土壤不同有机组分中的吸附特征[J].环境科学学报,2009,29(5):997-1003.
- [30] CHATAIGNER I, PANEL C, GÉRARD H, et al. Sulfonyl vs. carbonyl group: which is the more electron-withdrawing? [J]. Chemical Communications,2007,38(31):3288-3290.
- [31] 梁重山,党志,刘丛强,等. 土壤有机质对非的吸附-解吸平衡的影响[J].高等学校化学学报,2005,26(4):671-676.
- [32] CONDE-CID M, NÓVOA-MUÑOZ J C, FERNÁNDEZ-SANJURJO M J, et al. Pedotransfer functions to estimate the adsorption and desorption of sulfadiazine in agricultural soils[J].Science of the Total Environment,2019,691:933-942.
- [33] CONDE-CID M, FERREIRA-COELHO G, FERNÁNDEZ-CALVIÑO D, et al. Single and simultaneous adsorption of three sulfonamides in agricultural soils;effects of pH and organic matter content[J].Science of the Total Environment,2020,744:140872.
- [34] ALVAREZ-ESMORÍS C, CONDE-CID M, FERNÁNDEZ-SANJURJO M J, et al. Environmental relevance of adsorption of doxycycline, enrofloxacin, and sulfamethoxypyridazine before and after the removal of organic matter from soils[J].Journal of Environmental Management, 2021,287:112354.
- [35] 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.
- [36] CONDE-CID M, FERNÁNDEZ-CALVIÑO D, FERNÁNDEZ-SANJURJO M J, et al. Adsorption/desorption and transport of sulfadiazine, sulfachloropyridazine, and sulfamethazine, in acid agricultural soils[J].Chemosphere,2019,234:978-986.
- [37] ZHU D, HYUN S, PIGNATELLO J J, et al. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(16):4361-4368.

(责任编辑:王 妮)