

磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附行为研究

张娟^{1,2}, 郭文录¹, 孙成^{2*}

(1.江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003; 2.南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要:采用批平衡吸附试验法,研究了磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径中的吸附行为。结果表明,磺胺嘧啶的吸附不同程度地偏离线性模型,但均可用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行良好地线性拟合。黑土(<0.2mm)及其不同粒径(粘粒:<0.002 mm、粉粒:0.002~0.02 mm、砂粒:0.02~0.2 mm)的 Freundlich 容量因子 K_f 值分别为 29.6、53.1、32.9 L·kg⁻¹ 和 21.6 L·kg⁻¹,说明磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径中的吸附行为存在差异。将吸附参数 K_f 进行碳标化处理后, K_{∞} 值除粉粒外,其他基本一致。随着溶液 pH 的持续增加(1.0~10.0),黑土及其不同粒径中的磺胺嘧啶的吸附参数 $\lg K_f$ 呈现先急剧降低然后稍微回升的趋势,由此推测,阳离子交换作用可能是磺胺嘧啶土壤吸附的重要机制。过氧化氢处理去除土壤有机质后,黑土的 K_d 值从 1.92 L·kg⁻¹ 降为 1.22 L·kg⁻¹,磺胺嘧啶的吸附量由 16.5 mg·kg⁻¹ 降低到 11.2 mg·kg⁻¹,说明有机质含量也是影响磺胺嘧啶吸附行为的重要因素。

关键词:磺胺嘧啶;黑土;吸附;pH 值;阳离子交换;有机质

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)02-0301-06

Adsorption Behavior of Sulfadiazine on Black Soil and Its Different Particle Sizes

ZHANG Juan^{1,2}, GUO Wen-lu¹, SUN Cheng^{2*}

(1.School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The adsorption of sulfadiazine on the black soil and its different particle sizes was tested by batch equilibrium experiments. The results showed that the adsorption data were well fitted for the Freundlich and Langmuir model, but deviated different degrees from the linear model. The Freundlich model parameter K_f values of the bulk soil(<0.2 mm) and different particle sizes(clay:<0.002 mm, fine:0.002~0.02 mm, sand:0.02~0.2 mm) were 29.6, 53.1, 32.9 L·kg⁻¹ and 21.6 L·kg⁻¹, respectively, which showed that there was some difference in the sorption behaviors of sulfadiazine in different soil sizes. After treated with organic carbon normalized equation on the K_f , the resulting K_{∞} values showed some consistence except for the silt particle. With the increase of the solution pH (1.0~10.0), the $\lg K_f$ values of sulfadiazine presented a trend that greatly decreased and then slightly increased. It could be deduced that the cation exchange might be the predominant sorption mechanism of sulfadiazine on the tested soils. After dealt with H₂O₂, the K_d value of the bulk soil decreased from 1.92 L·kg⁻¹ to 1.22 L·kg⁻¹, and the sorption amount of sulfadiazine decreased from 16.5 mg·kg⁻¹ to 11.2 mg·kg⁻¹. It suggested that organic matter amount was also an important factor which affected the sorption of sulfadiazine on soils.

Keywords: sulfadiazine; black soil; adsorption; pH value; cation exchange; organic matter

磺胺类药物是一类传统的人工合成抗菌药物,在畜牧业和兽医临床被广泛用于预防和治疗食源性动物疾病,过量使用可导致其在食用动物产品中残留^[1]。此外,60%~90%的兽药抗生素随动物粪便排出体外,

随着粪肥施入耕作土壤而造成土壤中抗生素残留^[2]。环境中抗生素的残留可增强微生物的耐药性^[3],对环境造成严重污染,给人类健康带来潜在威胁^[4-5]。

近年来,我国磺胺类药物的产量一直呈持续增长状态,2003 年已突破 2 万 t^[6]。由于磺胺类药物在土壤中降解缓慢,其在土壤中有不同程度的残留。Elena 等^[7]测定了畜禽废物中磺胺类、四环素类和甲氧苄氨嘧啶的残留特征,其中四环素残留量为 23 mg·kg⁻¹,土霉素残留量为 29 mg·kg⁻¹,金霉素残留量为 46 mg·

收稿日期:2010-08-30

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2009254)

作者简介:张娟(1985—),女,江苏扬州人,硕士研究生。

E-mail:zhangjuan8089@163.com

* 通讯作者:孙成 E-mail:envidean@nju.edu.cn

kg^{-1} ,磺胺类药物浓度为 $20\sim 91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Boxall 等^[8]通过田间试验证实,磺胺氯哒嗪施用到土壤中以后,迅速迁移到地表水中,在排水系统中其检测浓度达到 $590 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此,开展磺胺类药物在土壤环境中的迁移、转化行为的研究以评估其潜在的环境危害性具有重要的意义。

本文选择磺胺嘧啶作为代表,研究其在黑土及其不同粒径组分中的吸附行为,以期对磺胺类抗生素在土壤中的迁移转化等环境行为及其风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为采自于吉林公主岭的黑土。土壤风干磨细后过 80 目筛,按照 Stokes 定律用虹吸法^[9]将 80 目黑土 ($<0.2 \text{ mm}$, 简称原土) 分成 $<0.002 \text{ mm}$ (粘粒)、 $0.002\sim 0.02 \text{ mm}$ (粉粒) 和 $0.02\sim 0.2 \text{ mm}$ (砂粒) 3 种粒径组分。具体方法如下:称取过 0.2 mm 筛的风干土壤 100 mg 于 500 mL 烧杯中,加入 300 mL 去离子水使之完全浸润,恒温超声 0.5 h ,为防止土壤沉积杯底,期间用玻璃棒不停搅拌。将分散好的土壤转移到 $1\,000 \text{ mL}$ 沉降筒中。测量实验室实时水温,按水温计算 0.02 、 0.002 mm 土粒沉降至 10 cm 处所需的时间。黑土及其不同粒径组分的基本性质见表 1,其测定方法参照文献^[10]。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested soils

土壤名称	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
黑土	4.57	2.30
粘粒	4.29	4.29
粉粒	4.46	2.90
砂粒	4.58	1.50

1.2 仪器与试剂

Agilent 1200 高效液相色谱 (HPLC, 美国 Agilent 公司); Sigma 3K15 型冷冻高速离心机 (德国 Sigma 公司); 旋转混合仪 (金坛市维诚实验器材厂); MET-TLER TOLEDO Five Eosy 实验室 pH 计 (德国梅特勒-托利多公司)。

磺胺嘧啶 (纯度 $>98\%$), 购自东京化成工业株式会社; 乙腈为 HPLC 级试剂, 购自美国 Tedia 公司; 其他化学试剂均为分析纯; HPLC 用水为超纯水, 其余实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附动力学

选择黑土及其不同粒径组分, 进行吸附动力学实验以确定磺胺嘧啶在土样上的吸附平衡时间。准确称取一定量土壤样品于 22 mL 的玻璃离心瓶中, 加入 20 mL 含 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磺胺嘧啶的背景电解质溶液。背景电解质为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 (抑菌剂) 溶液。盖上带聚四氟乙烯垫片的瓶盖, 在室温条件下于旋转混合仪上混合。于不同时间分别取样, 经 $3\,500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min , 取 1 mL 上清液用于测定溶液中磺胺嘧啶的浓度, 根据差减法计算该时刻磺胺嘧啶的吸附量。每一时刻取两个平行样。无土对照实验表明, 实验过程中因挥发、降解和瓶壁吸附而造成的磺胺嘧啶的损失可忽略不计。

1.3.2 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附热力学

吸附实验参照 OECD guideline106 批平衡方法进行^[11]。准确称取一定量土壤样品于 22 mL 玻璃离心瓶中, 加入 20 mL 不同浓度磺胺嘧啶的 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 (其中加入 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 作为抑菌剂), 盖上带聚四氟乙烯垫片的瓶盖, 在室温条件下于旋转混合仪上平衡 48 h 后, $3\,500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min , 取上清液用 HPLC 测定其中磺胺嘧啶的浓度, 根据差减法计算磺胺嘧啶的吸附量。以上实验均做两个平行。

1.3.3 溶液 pH 对吸附的影响

参照 1.3.2 方法, 用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH, 使吸附实验开始之前溶液的 pH 值在 $1.0\sim 10.0$ 之间, 其余步骤同吸附实验。

1.3.4 去除有机质土壤对磺胺嘧啶的吸附

采用过氧化氢处理去除土壤有机质: 称取 50 g 黑土原土于 500 mL 的烧杯中, 先加少量的蒸馏水使之润湿, 然后加入 10 mL 30% H_2O_2 溶液, 搅拌混合后盖好表面皿, $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热氧化, 期间经常搅拌土样, 待泡沫消失时, 继续滴加 H_2O_2 , 直至土色变淡, 无反应为止, 煮沸去除过量的 H_2O_2 , 冷却风干后重新过 80 目筛备用。处理后的土样, 按 1.3.2 方法进行吸附实验。

1.3.5 磺胺嘧啶的分析方法

高效液相色谱操作条件: 色谱柱为 Eclipse XDB-C18 柱 ($150 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 进样量为 $20 \mu\text{L}$, 流速 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 流动相为 90% 乙腈和 10% 磷酸缓冲盐 (磷酸浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用三乙胺调节 $\text{pH}=3.0$);

柱温 30 ℃;DAD 检测器,检测波长为 265 nm。

2 结果与讨论

2.1 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附动力学

依照 1.3.1 中方法,原土及其不同粒径组分在 20 mg·L⁻¹ 磺胺嘧啶实验浓度下反应平衡。在 0、1、2、4、8、12、24、36 h 和 48 h 各取 1 mL 溶液分别过滤测定磺胺嘧啶浓度,剩余溶液继续反应。以平衡时间对磺胺嘧啶在不同土样上的吸附量作图,结果见图 1。

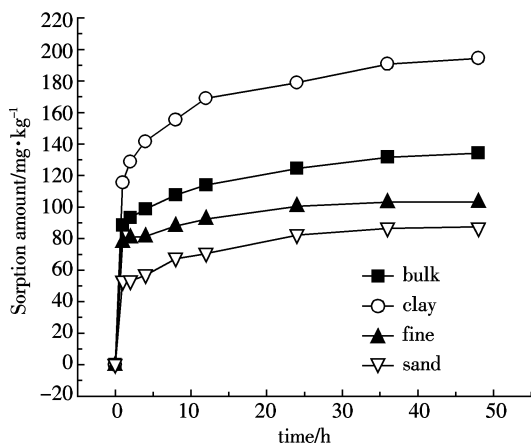


图 1 磺胺嘧啶吸附平衡时间曲线
Figure 1 Equilibration curves of sulfadiazine sorption

由图 1 可以看出,磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附过程分为开始的快速吸附过程和之后的缓慢平衡过程。磺胺嘧啶在 1 h 内的吸附速率很快,1 h 时在黑土及其不同粒径组分中吸附量均超过最大吸附量的 60%,随后缓慢增加,进入慢速吸附阶段。平衡 48 h 后,磺胺嘧啶的吸附量基本恒定,表明吸附过程已基本达到平衡,故在本实验中,选择 48 h 作为磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附平衡时间。

根据吸附前后溶液中磺胺嘧啶浓度之差计算其吸附量,采用下列常用的动力学模型对结果进行拟合,并计算其拟合度及相应的吸附参数,结果如表 2

所示。

一级动力学模型: $\ln(1-S/S_{e1})=A+K_1 t$

二级动力学模型: $t/S=1/(K_2 S_{e2})+t/S_{e2}$

Elovich 模型: $S=A+B\ln(t)$

双常数模型: $\ln S=A+B\ln(t)$

抛物线模型: $S=A+K\sqrt{t}$

式中: A 、 B 为模型参数; S 为 t 时刻土壤对磺胺嘧啶的表观吸附量,mg·kg⁻¹; S_{e1} 、 S_{e2} 分别为一级动力学方程和二级动力学方程拟合的达到平衡时土壤对磺胺嘧啶的表观吸附量,mg·kg⁻¹; K_1 为一级表观吸附速率常数,h⁻¹; K_2 为二级表观吸附速率常数,kg·mg⁻¹·h⁻¹; K 为表观吸附扩散速率,mg·kg⁻¹·h^{-1/2}。

由表 2 可知,双常数模型拟合程度最好,相关系数 R^2 在 0.960~0.994 之间,其次是 Elovich 模型,相关系数 R^2 在 0.952~0.996 之间,再次是一级动力学方程模型,然后是抛物线模型,最后是二级动力学方程模型。

2.2 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附等温线

磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附等温线如图 2 所示。从图 2 可以看出,原土及其不同粒径组分对磺胺嘧啶的吸附量随平衡浓度的升高而增加。4 种土样上吸附量顺序依次为:粘粒>粉粒>原土>

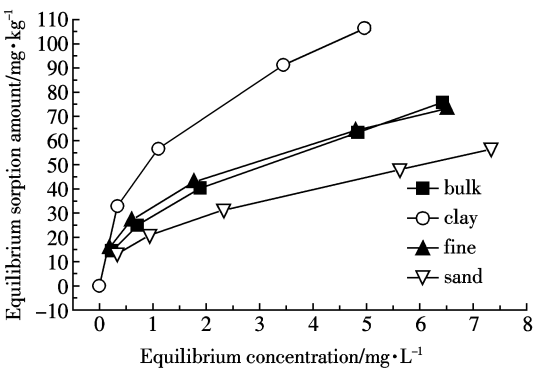


图 2 磺胺嘧啶在受试土壤中的吸附等温线
Figure 2 Sorption isotherms of sulfadiazine in the tested soils

表 2 土壤吸附磺胺嘧啶的动力学方程拟合

Table 2 Kinetics equation of sulfadiazine adsorption in the tested soils

土壤类型	一级动力学方程模型				二级动力学方程模型			抛物线模型			Elovich 模型			双常数模型		
	A	K ₁	S _{e1}	R ²	K ₂	S _{e2}	R ²	A	K	R ²	A	B	R ²	A	B	R ²
原土	-0.983	-0.078	134	0.988	8E-05	96.2	0.817	0.619	0.059	0.979	84.6	12.5	0.979	1.93	0.114	0.990
粘粒	-0.915	-0.081	191	0.976	6E-05	133	0.709	0.583	0.066	0.940	114	20.8	0.996	2.07	0.136	0.994
粉粒	-0.913	-0.147	103	0.936	7E-05	82.0	0.822	0.719	0.046	0.956	75.1	7.36	0.953	1.88	0.082	0.960
砂粒	-0.647	-0.102	87.5	0.979	2E-04	56.5	0.795	0.526	0.075	0.963	47.4	10.3	0.952	1.69	0.151	0.963

砂粒。结合表1中不同粒径组分土样的有机质含量可知,随着粒径的减小,组分中有机质含量增加。由此推测,磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附受土壤有机质含量的影响。

分别采用3种常用的等温吸附模型,即线性模型、Freundlich模型和Langmuir模型对吸附数据进行定量描述。

$$\text{线性模型: } C_s = K_d \cdot C_e \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型: } C_s = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{C_s} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot C_e} \quad (3)$$

式(1)中: K_d 为线性吸附模型的吸附参数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。式(2)中: C_s 为单位质量土壤中磺胺嘧啶的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为平衡溶液中磺胺嘧啶的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_f 表示吸附容量; $\frac{1}{n}$ 反应吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。式(3)中: K_L 是表征吸附表面强度的常数; Q_m 为磺胺嘧啶单分子层吸附时的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3种吸附等温线拟合后的参数列于表3。由表3可知,磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附等温线较好地符合Freundlich模型,相关系数 $r > 0.999$ 。而使用线性模型拟合后的效果最差,相关性系数 r 在0.737~0.875之间。表明磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分上的吸附主要发生在非均质吸附剂表面和致密有机质上,线性分配作用较弱。原土及其不同粒径组分的 K_∞ 值从大到小的顺序依次为:砂粒>粘粒>原土>粉粒。由于粘粒中有机质含量高、腐殖化程度高,理论上推测 K_∞ 值应该最大,但是粘粒组分中绝大部分有机质与粘土矿物紧密结合,不能发挥其对磺胺嘧啶的分配吸附作用,所以实际上其 K_∞ 值并不是最大。这与刘忠珍^[12]的研究结论一致。

2.3 pH对磺胺嘧啶吸附的影响

随着溶液pH值的变化,磺胺嘧啶的存在形态发生变化,如阳离子形态、兼性离子形态和阴离子形态。此外,溶液pH值的变化可能会改变土壤粘土矿

物的表面电荷,影响抗生素与土壤粘土矿物表面吸附位点间的作用机制^[13],从而造成最终的吸附差异。

在不同pH条件下,磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附变化趋势如图3、图4所示。可以看出,在试验pH范围内,磺胺嘧啶的吸附参数对数值 $\ln K_f$ 随着pH的增加呈现先减小后稍微增大的趋势。原因可能是在低pH时($\text{pH}=1.0\sim 2.0$),溶液中磺胺嘧啶主要以阳离子形态存在,此时阳离子交换是磺胺嘧啶吸附的主导机制^[14],阳离子态的磺胺嘧啶与土壤表面负电荷之间的静电引力也可能导致较高的吸附量。随着pH的增加($\text{pH}=5.0\sim 8.0$),磺胺嘧啶阳离子形态含量逐渐减少,中性分子形态含量逐渐增加,中性分子形态的磺胺嘧啶通过疏水性分配作用而被土壤有机质吸附^[15]。在高pH时($\text{pH}>9.0$),磺胺嘧啶主要以阴离子形态存在,阴离子形态的磺胺嘧啶分子由于受到负电性的土壤表面的静电排斥,理论上吸附量应有所减小,但实验结果表明除原土外,不同粒径组分中的吸附量均呈现稍微增大的趋势,这可能是它们与土壤中存在的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子结合,发生沉淀吸附作用而间接导致的。

2.4 有机质含量对磺胺嘧啶吸附的影响

土壤有机质中许多官能团呈现一定的极性,特别是腐植酸中的羧基、酚羟基、羰基、氨基和甲氧基等。这些官能团使土壤带有大量的表面负电荷,通过范德华作用和氢键作用对抗生素类有机污染物的吸附产生影响^[16]。

由表3可知,磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的线性分配系数 K_d 在 $8.51\sim 24.2 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, Freundlich常数 K_f 在 $21.6\sim 53.1 (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-\frac{1}{n}}$ 之间,从而可知原土及其不同粒径组分对磺胺嘧啶吸附能力的大小依次为粘粒>粉粒>原土>砂粒,说明磺胺

表3 吸附等温线的模型拟合参数

Table 3 Model parameters of sorption isotherms

土壤类型	线性模型			Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_d	K_∞	r	K_f	$1/n$	r	K_L	Q_m	r
原土	12.9	5.62	0.859	29.6	0.495	0.999	1.19	64.5	0.965
粘粒	24.2	5.64	0.875	53.1	0.438	0.999	1.20	111.0	0.981
粉粒	12.8	4.40	0.737	32.9	0.432	0.999	1.71	62.9	0.967
砂粒	8.51	5.79	0.817	21.6	0.468	0.999	1.03	49.8	0.956

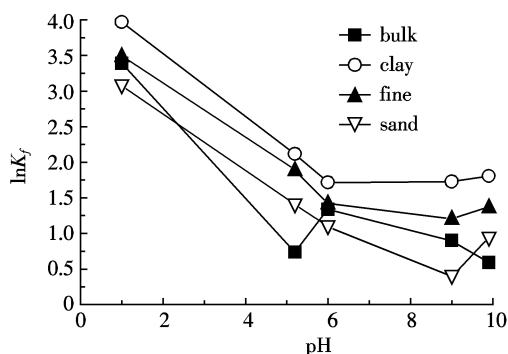


图3 不同pH值下磺胺嘧啶分子吸附参数变化

Figure 3 Sorption coefficients of sulfadiazine at different pH values

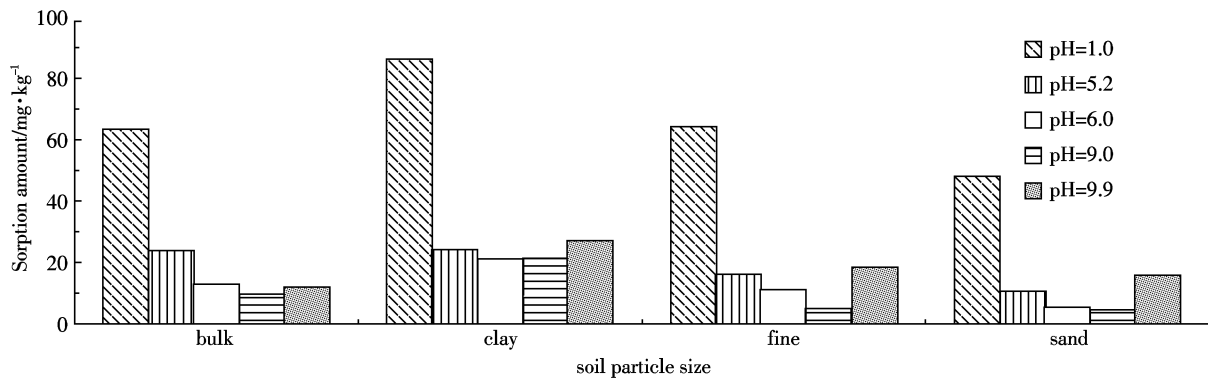


图4 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附

Figure 4 Sorption of sulfadiazine in black soil and its different particle sizes

嘧啶在土壤中的吸附与土壤有机质含量密切相关。分别对 K_d 、 K_f 和土壤有机质含量进行相关性分析, 相关系数 r 列于表4。可以看出, 线性分配系数 K_d 和 Freundlich 常数 K_f 与土壤有机质含量(SOM)之间相关系数大于 0.989, 说明磺胺嘧啶在土壤中的吸附主要受土壤有机质含量的支配, 土壤有机质含量越高, 磺胺嘧啶的吸附量越大, 这与 Lu 等^[17]的结论一致。

表4 拟合参数与土壤有机质含量相关性分析

Table 4 Correlation coefficients of model parameters with soil

organic matter		
吸附参数	方程	r
K_d	$y=5.44x-0.305$	0.989
K_f	$y=0.905x+1.65$	0.997

为了进一步验证土壤有机质对磺胺嘧啶在土壤中的吸附起主导作用, 以黑土原土为代表, 使用过氧化氢去除有机质后的土壤进行吸附实验。去除有机质后黑土的吸附等温线如图5所示。结果表明, 该吸附等温线可用 Freundlich 方程较好地拟合($r>0.999$)。过氧化氢处理前后, 黑土的有机质含量从 $2.30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 $0.86 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质去除率达到 60% 以上。黑土的 K_d 值从 $1.92 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降为 $1.22 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 磺胺嘧啶的吸附量由 $16.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表明有机质是控制磺胺嘧啶吸附的重要因素。Freundlich 方程中的常数 $1/n$ 反映了吸附的非线性程度以及吸附机理的差异, 其值越接近 1 表示越趋于线性。黑土中有机质去除前后, $1/n$ 值从 0.897 变为 0.932, 表明土壤有机质的存在是磺胺嘧啶在土壤中产生非线性吸附的一个重要原因。

3 结论

(1) 磺胺嘧啶在原土及其不同粒径组分中的吸附

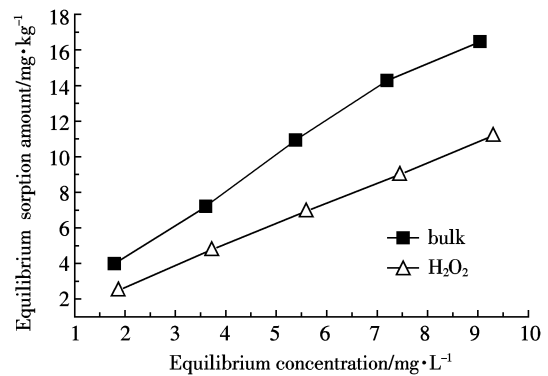


图5 磺胺嘧啶在去除有机质土壤中的吸附等温线

Figure 5 Sorption isotherms of sulfadiazine in OM-removed soil

等温线较好地符合 Freundlich 模型, 相关性系数 $r>0.956$, 模型参数 K_f 值分别为 29.6、53.1、32.9 和 $21.6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径中的吸附行为存在差异。而使用线性模型拟合后的效果最差, 相关性系数 r 在 0.737~0.875 之间。表明磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分上的吸附主要发生在非均质吸附剂表面和致密有机质上, 线性分配作用较弱。

(2) 土壤理化性质对磺胺嘧啶吸附的影响主要表现为 pH 和有机质含量的影响。在不同 pH 条件下黑土及其不同粒径中的磺胺嘧啶吸附参数对数值 $\lg K_f$ 随 pH 的升高先降低而后增加。由此推测, 在低 pH 下磺胺嘧啶的土壤吸附过程中阳离子吸附是重要吸附机理之一, 同时可能存在共存阳离子的竞争性吸附。过氧化氢处理去除有机质后, 黑土的 K_d 值从 $1.92 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降为 $1.22 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 磺胺嘧啶的吸附量由 $16.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明有机质是影响磺胺嘧啶吸附的重要因素。

参考文献:

- [1] Thiele-Bruhn S, Beck I C. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass[J]. Chemo-

- sphere*, 2005, 59(4):457-465.
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5):725-759.
- [3] Schmitt H, van Beelen P, Tolls J, et al. Pollution induced community tolerance of soil microbial communities caused by the antibiotic sulfachloropyridazine[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(4):1148-1153.
- [4] Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2):357-393.
- [5] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils: A review [J]. *Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166(2):145-167.
- [6] 张从良. 磺胺类药物环境行为及相关热力学基础研究[D]. 河南: 郑州大学, 2007.
- ZHANG Cong-liang. Basic research for environmental behavior and relative thermodynamics of sulfonamides[D]. Henan: Zhengzhou University, 2007.
- [7] Elena M C, Carmen G B, Scharf S, et al. Environment monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(2):1-10.
- [8] Boxall A B A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulfonamide antibiotic in soil systems[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 131(1):19-28.
- [9] Huang W, Schlautman M A, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(12):2993-3000.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:12-14.
- LU Ru-kun. Agricultural chemical analysis methods of soil [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:12-14.
- [11] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Paris: OECD, Revised Draft Document, 2000:1-45.
- [12] 刘忠珍. 丁草胺与土壤及土壤组分作用机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- LIU Zhong-zhen. The mechanism of butachlor adsorption on soils and soil components[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [13] ZHANG Jie, LI Zhao-jun, GE Gao-fei, et al. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils[J]. *Environmental Sciences*, 2008, 21(5):633-639.
- [14] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(24):9509-9516.
- [15] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35(17):3397-3406.
- [16] Thiele-Bruhn S, Seibicke T, Schulten H R, et al. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions[J]. *Environmental Quality*, 2004, 33(4):1331-1342.
- [17] Lu Y, Han S K, Zhang C D. Sorption of the herbicide mefenacet in soils [J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 66(1):17-23.