

# 磺胺嘧啶在土壤及土壤组分中的吸附/解吸动力学<sup>①</sup>

张步迪, 林青, 曹东平, 徐绍辉\*

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071)

**摘要:** 抗生素在土壤中的吸附/解吸及迁移过程受其理化性质的强烈影响, 其中土壤中的矿物成分, 如高岭石、蒙脱石及腐殖酸等是重要控制因素。本文主要研究了磺胺嘧啶在土壤、高岭石、蒙脱石和腐殖酸中的吸附/解吸动力学过程, 并对反应前后的高岭石、蒙脱石和腐殖酸进行傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)表征, 探讨其可能的吸附机理。结果表明: 磺胺嘧啶的吸附(解吸)动力学过程, 可以分为快速吸附(解吸)、吸附解吸动态平衡和吸附(解吸)平衡 3 个阶段; 磺胺嘧啶在土壤及其 3 种组分中的吸附(解吸)均可在 24 h 内达到平衡, 其浓度高低会导致土壤及其组分的吸附差异, 不同土壤组分中的官能团含量、带电性质及氢键是造成吸附差异的主要原因; 分别用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型和 Elovich 模型对其吸附过程进行拟合, 其动力学吸附过程更符合伪二级动力学模型,  $R^2 > 0.99$ , 主要受控于物理化学吸附; FTIR 图谱表明磺胺嘧啶与高岭石以物理吸附为主, 并有少量氢键作用, 与蒙脱石之间主要以氢键作用完成吸附, 而在腐殖酸中存在表面络合和  $\pi-\pi$  共轭作用。

**关键词:** 磺胺嘧啶; 吸附解吸; 动力学; 土壤组分

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A

抗生素作为一种在低浓度下能抑菌或杀灭其他微生物的化学物质, 在人类社会经济活动中得以广泛使用<sup>[1-2]</sup>, 主要应用于人、禽畜及水产养殖的疾病治疗和预防<sup>[3-6]</sup>。施用于动物的抗生素大约有 50% ~ 90% 被动物排出体外并进入环境, 且仍具有活性<sup>[7]</sup>。至今, 已在地表水、地下水、土壤和沉积物等多种环境介质中检测到抗生素<sup>[8-11]</sup>。邵义萍等<sup>[12]</sup>对广东省的畜牧粪便中的抗生素进行检测发现, 牛粪中磺胺类药物的平均总含量为 3 787.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 猪粪中则为 4 403.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。陈昇等<sup>[13]</sup>对磺胺甲嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺氯哒嗪在水稻土中的吸附进行研究发现, 物理吸附是其主要吸附机理。Lertpaitoonpan 等<sup>[4]</sup>用有机碳含量为 1 ~ 38  $\text{g}/\text{kg}$ , pH 5.5 ~ 9 的 5 种土壤对磺胺二甲基嘧啶进行批平衡试验, 发现磺胺二甲基嘧啶的吸附受土壤有机碳含量、土壤颗粒表面积和 pH 的影响。Doretto 等<sup>[14]</sup>研究了磺胺二甲氧嘧啶(SDM), 磺胺喹啉(SQX)和磺胺二甲嘧啶(SMZ)在沙土、砂黏土和黏土中的吸附-解吸特性, 相较于砂质土壤, 3 种药物在黏土上具有更高的吸附性, 且土壤有机碳能增加 SDM 和 SQX 的吸

附性, 降低土壤对其解吸能力。黏土矿物, 如高岭石、蒙脱石和针铁矿等, 对磺胺类抗生素吸附行为也有一些报道<sup>[15-18]</sup>。

磺胺类抗生素在环境中具有降解速度慢、残留时间长、易迁移等特性, 对环境的危害更大<sup>[19]</sup>, 因此选取磺胺嘧啶(Sulfadiazine, SDZ)为研究对象。土壤是一个包含多组分的复杂系统, 已有研究发现磺胺嘧啶的吸附受静电作用<sup>[20]</sup>、疏水性分配<sup>[20]</sup>、阳离子交换作用<sup>[21]</sup>、表面络合作用<sup>[22]</sup>、氢键作用<sup>[23]</sup>等控制。为了进一步明确土壤对抗生素的吸附机理, 本文选取土壤中典型黏土矿物高岭石、蒙脱石和腐殖酸对 SDZ 的动力学吸附特征进行研究。采用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程及 Elovich 方程对其吸附过程进行拟合, 并借助傅里叶红外光谱分析(FTIR), 推断其可能的吸附机理, 这对深入理解 SDZ 在土壤中的吸附迁移过程, 掌握磺胺嘧啶在土壤中的环境行为具有非常重要的理论意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验试剂

磺胺嘧啶, 纯度 99%, 购自北京百灵威科技有

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金项目(ZR2014DQ021)资助。

\* 通讯作者(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

限公司;  $pK_a$  值为 1.57/6.50<sup>[3, 24]</sup>, 其结构及在不同 pH 下的形态如图 1。

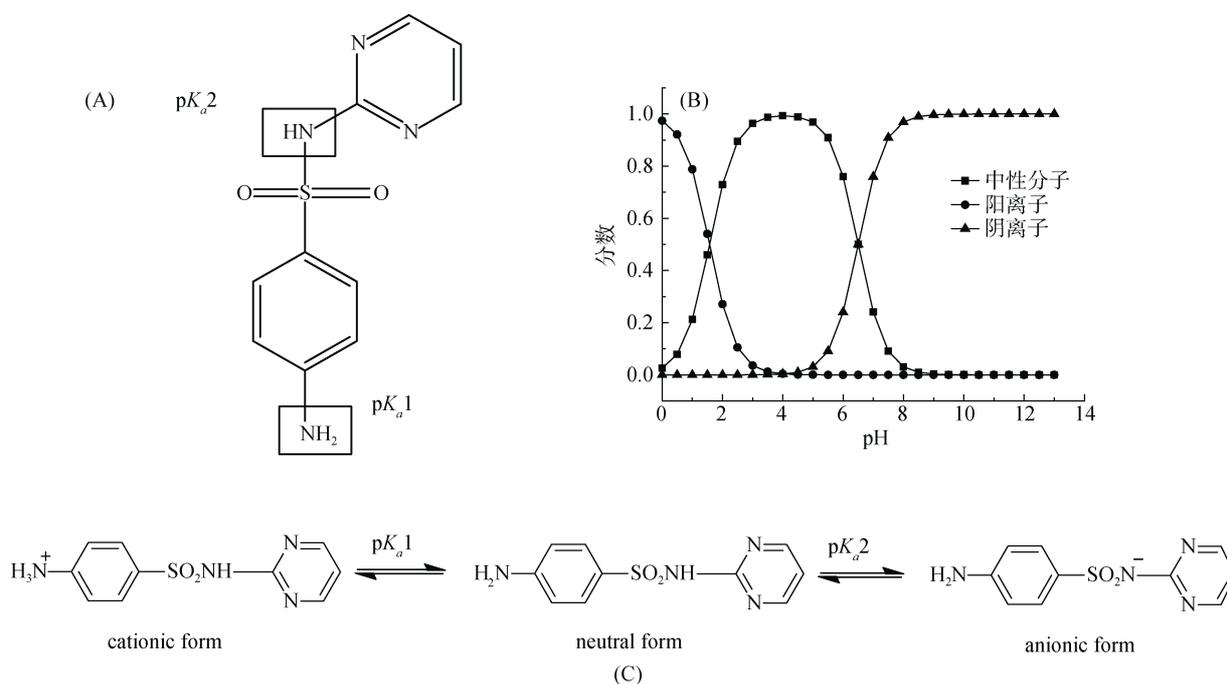


图 1 SDZ 的结构(A)、不同 pH 下的形态图(B)和离子化公式(C)<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Chemical structure (A), percent ionization at different pH (B) and ionization equilibria (C) of sulfadiazine

腐殖酸, 化学纯, 购自天津市光复精细化工研究所; 高岭石( $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , 1:1 型矿物), 化学纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 蒙脱石 K-10( $Al_2O_9Si_3$ , 2:1 型膨胀性矿物), 和无水氯化钙均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 理化性质见表 1。

土样取自山东省青岛市即墨移风店镇, 为棕壤, 理化性质见表 2。取表层 0 ~ 20 cm 土壤, 自然风干

后, 研磨, 过 10 目筛备用。

表 1 供试材料理化性质  
Table 1 Properties of tested materials

土壤组分	pH	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	平均孔径(nm)
高岭石	5.3	9.53	26.68
蒙脱石	6.7	49.27	12.39
腐殖酸	4.5	7.47	27.37

表 2 供试土壤理化性质  
Table 2 Properties of tested soil

土壤类型	机械组成(g/kg)			pH	CEC (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	容重 (g/cm <sup>3</sup> )
	砂粒	粉粒	黏粒				
棕壤	364	553.6	82.4	4.27	14.35	9.46	1.40

## 1.2 吸附动力学试验

试验按照 OECD guideline 106 批平衡方法<sup>[26]</sup>进行。分别称取 1 g 土壤、高岭石、蒙脱石和腐殖酸, 加入初始浓度为 30 mg/L 和 50 mg/L, 以 0.01 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 为背景溶液的磺胺嘧啶 20 ml, 根据青岛市降水 pH<sup>[27]</sup>, 调节溶液 pH 为 6, 加盖后在 25 ± 0.5 振荡器中振荡, 振荡速度为 250 r/min。分别在 15、30 min 和 1、2、5、12、24、48 h 后取出样品于 4 000 r/min 离心 5 min, 过滤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<sup>[28]</sup>、用 ICP(optima 8000, 珀金

埃尔默企业管理有限公司) 测定 Ca<sup>2+</sup> 浓度。同时设置不添加磺胺嘧啶的土壤空白作为对照, 每组做 3 个平行样。

## 1.3 解吸动力学试验

选取上述反应 48 h 后的 50 mg/L 的样品, 离心后倒掉上清液, 加入 20 ml pH 为 6 的 0.01 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液, 加盖后在 25 ± 0.5 振荡器中振荡, 振荡速度为 250 r/min。分别在 15、30 min 和 1、2、5、12、24、48 h 后取出样品于 4 000 r/min 离心 5 min, 过滤后取 1 ml 样品稀释测量抗生素浓度, 每次取样后向离心管中加入 1 ml 0.01 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液, 以

维持水土比不变。

1.4 动力学吸附模型

用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和 Elovich 方程对试验数据进行拟合分析,从而对其吸附机理进行阐述。

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

用伪二级动力学参数可以计算初始速率<sup>[29]</sup>：

$$v = k_2 Q_e^2$$

$$Q_t = a + b \ln t$$

式中： $Q_t$ 为  $t$  时刻的吸附量(mg/kg)； $Q_e$ 为达到吸附平衡时磺胺嘧啶的吸附量(mg/kg)； $t$ 为反应时间(h)； $k_1$ 为伪一级速率常数( $h^{-1}$ )； $k_2$ 为伪二级吸附速率常数( $kg/(mg \cdot h)$ )； $a, b$ 均为 Elovich 常数。

1.5 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

将上述 50 mg/L 的动力学吸附平衡样品干燥后,取适量样品与无水 KBr 在玛瑙碾钵中碾磨混合均匀,压片后,用 Nicolet IR200 型傅里叶红外光谱仪测试。扫描范围为 4 000 ~ 400  $cm^{-1}$ ,分辨率为 4  $cm^{-1}$ ,扫描次数为 16 次。

2 结果与讨论

2.1 磺胺嘧啶的吸附动力学平衡

SDZ 在土壤、高岭石、蒙脱石和腐殖酸中的动力学吸附过程如图 2 所示,SDZ 在不同吸附介质中的吸附过程可以分为 3 个阶段。第一阶段为快速吸附阶段,其在 15 min 内即可完成,这主要是因为吸附开始时,吸附剂表面有大量的吸附点位,可以快速吸附溶液中的 SDZ,另外也说明 SDZ 在不同吸附介质中的初始吸附速度非常快。第二阶段为吸附解吸的动态平衡阶段,在此阶段内,SDZ 的吸附产生了波

动,均有一个下降-上升-再下降-再上升的过程,且在 24 h 内即可完成,30 mg/L SDZ 的吸附虽然也有波动,但相较于 50 mg/L 的要小。在此阶段内,SDZ 开始向颗粒内扩散,从而减慢了 SDZ 的吸附;另外由于 SDZ 的吸附过程包含了 SDZ 与吸附剂表面的碰撞、SDZ 被吸附剂表面吸附和部分被吸附的 SDZ 脱离吸附剂表面等过程,当 SDZ 以不稳定形态被吸附时,则非常容易被解吸下来,从而形成了一个吸附解吸的动态平衡。随着时间的推移,吸附解吸逐渐达到稳定,进入第三个阶段,即吸附平衡阶段,土壤及其组分对 SDZ 的吸附均达到平衡,其吸附量基本不再变化。50 mg/L 的 SDZ 的吸附量明显大于 30 mg/L 的,这是因为土壤及其组分对 SDZ 的吸附未达到饱和,吸附质初始质量浓度越高,其吸附量越大。

与此同时,还测定了溶液中  $Ca^{2+}$  和 pH 随时间的变化,由于 30 mg/L 和 50 mg/L SDZ 溶液中  $Ca^{2+}$  浓度和 pH 变化趋势一致,选取 30 mg/L 组的数据作图,如图 3A 所示。反应中添加的  $Ca^{2+}$  浓度为 400 mg/L,而腐殖酸溶液中的  $Ca^{2+}$  浓度远大于 400 mg/L,说明腐殖酸中的  $Ca^{2+}$ (检测发现腐殖酸中含有一定  $Ca^{2+}$ ) 在反应过程中析出,还有一部分通过阳离子交换作用与 SDZ 发生置换。高岭石和土壤中的  $Ca^{2+}$  浓度基本无变化,而蒙脱石因其表面带有大量负电荷,会吸附溶液中的  $Ca^{2+}$ ,使得溶液中的  $Ca^{2+}$  浓度减小。从图 3B 可以看出,随着时间的变化,溶液的 pH 逐渐升高或降低后趋于稳定,基本与土壤及其组分本身的 pH 一致,这主要是因为土壤及其组分具有缓冲性,可通过离子交换作用和强碱弱酸盐的解离等实现溶液 pH 的稳定<sup>[30]</sup>。结合图 1B 和图 3B 可知,SDZ 在蒙脱石中主要以分子形态和阴离子形态存在,在另外 3 种组分中主要以分子形态存在,并含有极少量的阴离子形态。

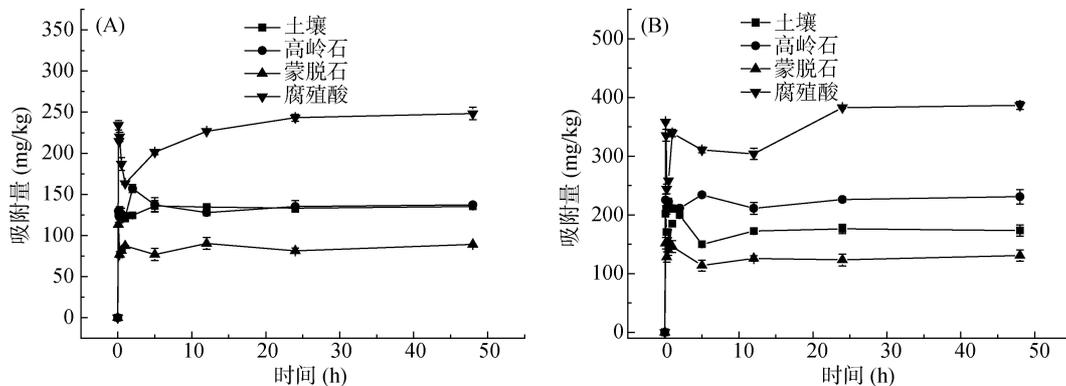


图 2 30 mg/L(A)和 50 mg/L(B)的 SDZ 吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetic adsorption curves of sulfadiazine adsorption at doses of 30 mg/L(A) and 50 mg/L(B)

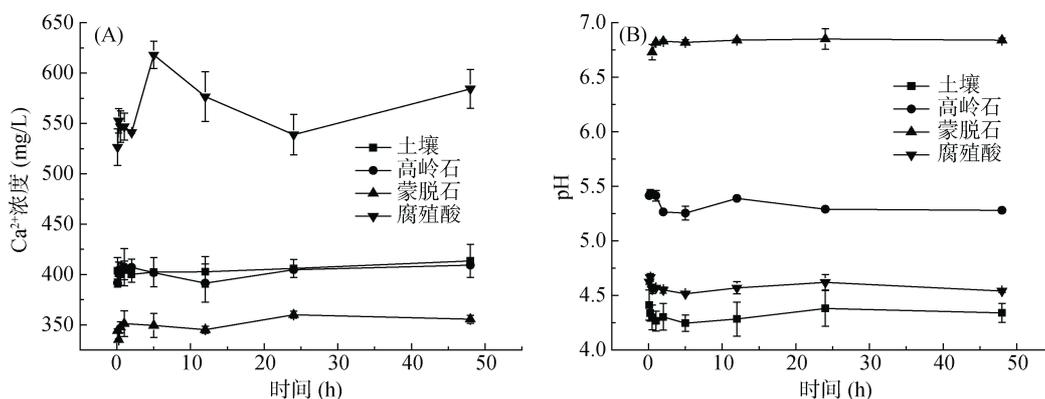


图 3 30 mg/L SDZ 吸附过程中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度(A)和 pH(B)变化  
Fig. 3 Changes of  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations (A) and pH values (B) in adsorption process at dose of 30 mg/L

## 2.2 土壤组分对磺胺嘧啶的吸附差异

根据图 2 数据,进行显著性分析,不同土壤组分对 SDZ 的吸附差异显著,SDZ 浓度为 30 mg/L,平衡时的吸附量大小为腐殖酸>高岭石~土壤>蒙脱石;SDZ 浓度为 50 mg/L,平衡时吸附量大小为腐殖酸>高岭石>土壤>蒙脱石。腐殖酸对 SDZ 有着强烈的吸附作用,腐殖酸中含有丰富的羧基、羟基、羰基、甲氧基等官能团,在酸性条件下产生去质子化的位点(主要是羧基官能团),可以与阳离子态或中性分子状态的 SDZ 的功能基团相互作用,形成络合物或螯合物进而吸附 SDZ。腐殖酸对 SDZ 的吸附能力明显高于 3 种吸附剂,可见,土壤的有机质是影响 SDZ 吸附的重要因素之一。

高岭石是最常见的一种 1:1 型硅酸盐黏土矿物,其基面的等电点在 5.0 左右<sup>[31]</sup>其端面在 6.5~7.0<sup>[32]</sup>。当  $\text{pH}<5.0$  时,高岭石基面和端面均带正电荷;当  $\text{pH}$  为 5.0~7.0 时,高岭石的基面带负电,端面带正电或不带电; $\text{pH}>7.0$  时,高岭石表面带负电。吸附平衡后,测定溶液 pH 为 5.6 左右,SDZ 主要以中性分子和阴离子状态存在,因而 SDZ 可能通过静电吸附作用吸附到高岭石上,还可以通过高岭石的  $>\text{SiOH}$  羟基位与 SDZ 氨基中的 H 形成氢键完成吸附<sup>[34]</sup>。高岭石表面会随着时间变化而逐渐老化,降低其吸附作用,所以在反应平衡时,其对 SDZ 的吸附量略低于初始时的吸附<sup>[33]</sup>。如图 2 所示,增大 SDZ 浓度,高岭石与土壤之间的吸附量差异增大,SDZ 浓度为 30 mg/L 时,高岭石的吸附量基本上等于土壤,差异不大;当 SDZ 浓度为 50 mg/L 时,高岭石与 SDZ 之间的氢键作用增强,其吸附量明显增大。

蒙脱石是 2:1 型膨胀性层状硅酸盐黏土矿物,其对 SDZ 的主要吸附机制是氢键作用,蒙脱石中的 Si-O 与 SDZ 中氨基的 H 形成氢键,从而实现了对 SDZ

的吸附。

吉利明等<sup>[34]</sup>研究发现,蒙脱石微孔隙发育非常好,具有层间结构的蒙脱石层内有纳米级连通孔隙,而高岭石黏土主要发育 20~100 nm 的粒间孔。蒙脱石的孔隙度大于高岭石,阳离子交换量也高于高岭石,其静电荷可达  $-150 \sim -80 \text{ cmol/kg}$ ,其所带的负电荷量也远大于高岭石的  $-15 \sim -1 \text{ cmol/kg}$ <sup>[35]</sup>。而蒙脱石对 SDZ 的吸附量却明显低于高岭石,造成这种现象的主要原因可能是因为静电排斥作用。反应后蒙脱石溶液中阴离子形态的 SDZ 含量远大于高岭石(图 3B),其与蒙脱石表面的负电荷发生静电排斥<sup>[36]</sup>。另外,溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  与 SDZ 产生竞争吸附,蒙脱石含有较高的阳离子交换量,可以大量吸附溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 。如图 3A 所示,蒙脱石平衡溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度低于高岭石, $\text{Ca}^{2+}$  的吸附使得 SDZ 的吸附位减少,从而降低 SDZ 的吸附量。因此,在含蒙脱石较多的土壤中,尤其是北方含钙量大的土壤,对 SDZ 的吸附性能较差,更容易随水流迁移,进而污染地下水;而对于含高岭石较多的土壤,则更容易吸持 SDZ,对土壤及其中的微生物等造成危害。

## 2.3 磺胺嘧啶的吸附动力学特征

分别用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和 Elovich 方程对 SDZ 的吸附动力学过程进行拟合,其中伪二级动力学方程拟合曲线如图 4 所示,相关拟合参数见表 3。

由表 3 可见,伪二级动力学方程对动力学吸附全过程拟合效果最好,伪二级动力学方程受控于物理化学吸附,是建立在化学反应或有电子共享或电子得失的化学吸附基础上的<sup>[37]</sup>,由图 4 可见,伪二级动力学方程可以很好地拟合吸附过程, $R^2$  均达到 0.99,其拟合得到的平衡吸附量也与实测值更接近。50 mg/L 的 SDZ 的初始吸附速率远高于 30 mg/L 的

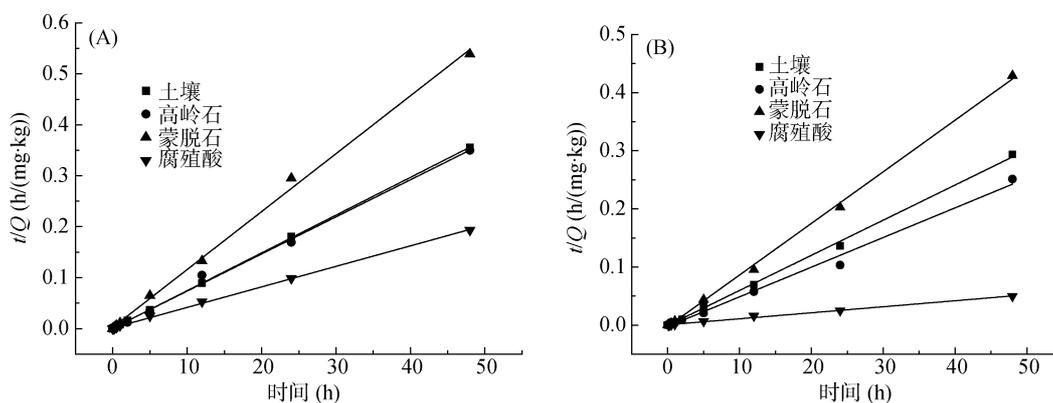


图 4 伪二级动力学方程对 SDZ 动力学吸附曲线拟合(A. 30 mg/L; B. 50 mg/L)

Fig. 4 Kinetic adsorption curves of sulfadiazine fitted with pseudo-second-order

表 3 动力学模型拟合参数  
Table 3 Parameters for kinetic models

动力学方程	参数	30 mg/L				50 mg/L			
		土壤	高岭石	蒙脱土	腐殖酸	土壤	高岭石	蒙脱土	腐殖酸
$Q_{e, 实测}$		135.15	137.23	89.11	248.12	173.54	230.93	130.83	382.69
伪一级动力学方程	$Q_e$	130.23	128.42	87.11	215.39	174.77	220.55	128.57	324.39
	k	41.86	488.87	479.99	452.93	786.99	753.10	1 231.15	1 567.42
	$R^2$	0.99	0.97	0.86	0.86	0.89	0.98	0.90	0.80
伪二级动力学方程	$Q_e$	134.95	137.36	88.03	248.14	174.22	230.95	129.70	386.10
	k	0.13	0.06	0.05	0.01	0.10	0.04	0.04	0.001 72
	v	2 331.00	1 066.44	423.73	694.44	3 039.51	2 016.13	709.20	0.005 04
	$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Elovich 方程	a	128.47	127.28	88.59	213.05	176.29	219.47	137.76	319.40
	b	1.62	1.38	-1.80	4.40	-1.88	1.33	-4.11	9.39
	$R^2$	0.99	0.97	0.87	0.88	0.89	0.98	0.94	0.84

SDZ,这是因为高浓度的 SDZ,与吸附剂表面接触的几率更大。吸附速率常数  $k_2$  和初始速率  $v$  均为土壤>高岭石>腐殖酸>蒙脱石(表 3),这主要是因为土壤和高岭石表面有较多大孔隙<sup>[31]</sup>,分配作用及大孔隙填充可能对土壤和高岭石吸附 SDZ 具有重要作用。腐殖酸的表面有较多功能团,可以与 SDZ 发生配合反应,其吸附速率较慢。蒙脱石的吸附速率最低,可能是因为静电斥力作用,且与溶液中的  $Ca^{2+}$  产生竞争吸附。

伪一级动力学方程可以较好地拟合吸附的初始阶段,在反应后期模拟值与实测值开始偏离,因此,伪一级动力学方程一般只适合于吸附初始阶段的动力学描述<sup>[38]</sup>。30 mg/L 的 SDZ 拟合的相关系数要优于 50 mg/L 的,这可能是因为 SDZ 在浓度较低时,吸附剂的吸附位点充足,可以通过边界扩散完成大量吸附,从而模拟效果较好。

Elovich 在 20 世纪 30 年代研究气相在固相表面的吸附时提出 Elovich 方程<sup>[39]</sup>,该方程侧重于描述吸

附体系的动力学机制:包括吸附质在溶液中或界面处的扩散,颗粒物表面的活化和去活化作用,是对由反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程的表征,适用于反应过程中活化能变化较大和一些多界面的非均相扩散过程<sup>[40-42]</sup>。其拟合结果仅次于伪二级动力学方程, $R^2$ 均在 0.84 以上,说明磺胺嘧啶在 4 种吸附剂表面的吸附存在非均相扩散过程。

### 2.4 土壤组分对磺胺嘧啶的吸附机理

为了更好地说明高岭石、蒙脱石和腐殖酸对 SDZ 的吸附机理,分别对反应前后的不同土壤组分及 SDZ 进行 FTIR 扫描,扫描结果如图 5 所示。

如图 5A 可以看出,与吸附反应前的高岭石相比,吸附有 SDZ 的高岭石的红外光谱并没有其他特征峰的出现;在 832、566 和 479  $cm^{-1}$  处,由于 Si-O 与 SDZ 氨基中的 H 形成氢键,从而使伸缩振动频率向低波数方向移动<sup>[43-44]</sup>,这说明高岭石对 SDZ 的吸附以物理吸附为主,并有少量氢键吸附作用。

蒙脱石与 SDZ 作用后(图 5B),在 3 622、3 427  $cm^{-1}$

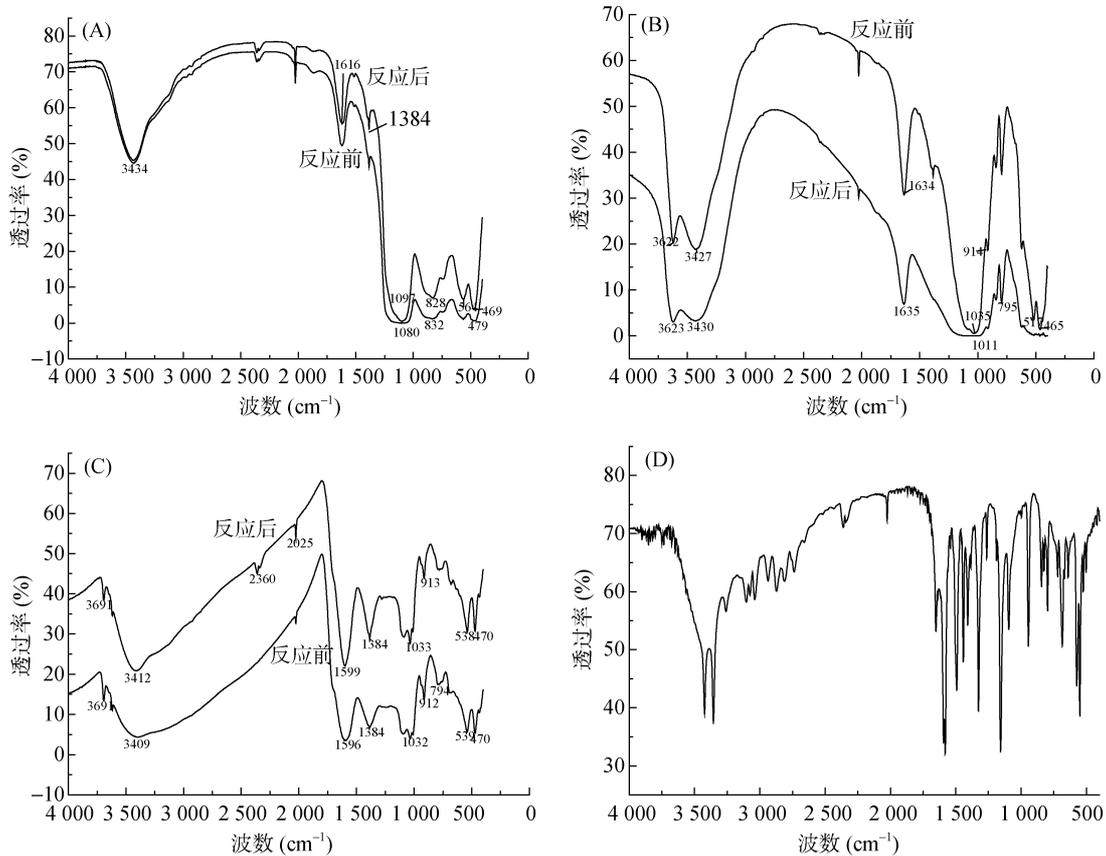


图 5 SDZ 在高岭石(A)、蒙脱石(B)、腐殖酸(C)中的反应前后及 SDZ(D)的 FTIR 图谱  
 Fig. 5 FTIR spectra of kaolinite (A), montmorillonite (B), humic acid (C) before and after adsorption and sulfadiazine(D)

处的羟基峰强度均减弱, 914  $\text{cm}^{-1}$  处的 Al-O-Al 中的 O-H 变形振动吸收峰消失, 465  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O 变形振动减弱至消失, 这是因为蒙脱石中的 O-H 与 SDZ 中氨基的 H 形成氢键<sup>[45]</sup>, 使得 O-H 伸缩振动减弱。在 1 035  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O-Si 伸缩振动抬高谷底变为一个宽峰, 517  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O-Al 的伸缩振动峰减弱至消失, 这是由于 Si-O 中的 O 与 SDZ 中的 N-H 之间形成氢键, 从而使 Si-O 的振动减弱造成的<sup>[45]</sup>。可见, 氢键作用是蒙脱石吸附 SDZ 的主要机制之一。

与 SDZ 吸附反应后的腐殖酸, 在 2 360  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个特征峰(图 5c), 与图 5D 中 SDZ 的吸收峰一致, 说明有 SDZ 进入到腐殖酸的结构中。1 596  $\text{cm}^{-1}$  处羧基结构的  $\text{-C=O}$  伸缩振动峰、1 032  $\text{cm}^{-1}$  处的酚类或醇类上的 C-O 不对称伸缩振动、912  $\text{cm}^{-1}$  处的 -OH 弯曲振动峰均发生蓝移, 一方面是因为腐殖酸吸附 SDZ 后其羧基等官能团空间旋转受阻, 另一方面测定吸附反应后该体系的 pH 为 4.63, 此时 SDZ 基本上以中性分子状态存在, 其苯环结构可与腐殖酸中的苯环和羧基等形成  $\pi$ - $\pi$  电子共轭<sup>[18, 46]</sup>, 从而使 SDZ 被吸附。因此推测,  $\pi$ - $\pi$  共轭作用和表面络合<sup>[47]</sup>可能是腐殖酸吸附 SDZ 的主要机制。

## 2.5 磺胺嘧啶的动力学解吸

如图 6 所示, SDZ 的解吸过程也分为 3 个阶段: 快速解吸、解吸/吸附的动态平衡和解吸平衡。快速解吸阶段是因为 SDZ 以不稳定形态被吸附, 因而易于解吸; 而一些以稳定形态被吸附的则很难被解吸, 随着时间的推移逐渐达到解吸平衡<sup>[48]</sup>。以 SDZ 在解吸平衡时的解吸量与吸附剂上所吸附的量的比值求得解吸率。土壤、高岭石、蒙脱石和腐殖酸的解吸率分别为 20%、19%、61% 和 54%, 可见, 土壤和高岭石对 SDZ 的解吸程度差别不大, 而蒙脱石和腐殖酸相比较其他两种吸附剂, 更容易发生解吸。蒙脱石的吸附量最低, 解吸量最高, 说明 SDZ 在蒙脱石中的迁移性很强。在含有蒙脱石较多的北方地区, 土壤中的 SDZ 更容易随水流迁移, 污染面积广, 危害性更大。腐殖酸的吸附量很高, 解吸率也很高, 这说明表面络合和  $\pi$ - $\pi$  共轭不是腐殖酸吸附 SDZ 的主要机制, 物理吸附是腐殖酸的重要吸附机制之一, 因而易于解吸, 腐殖酸吸附磺胺嘧啶的机理在后续试验中予以研究。

## 3 结论

1) 磺胺嘧啶(SDZ)在土壤、高岭石、蒙脱石和腐

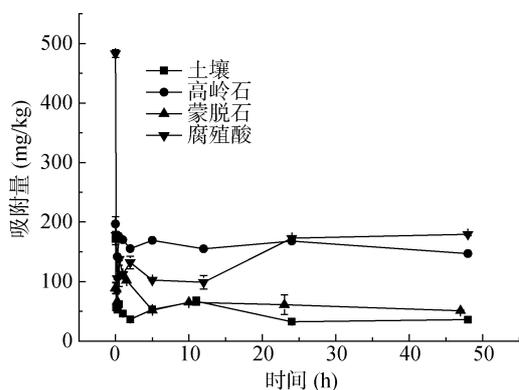


图 6 SDZ 在土壤及其组分中的解吸动力学曲线

Fig. 6 Kinetic desorption curves of sulfadiazine onto soil and soil components

殖酸中的动力学吸附过程可以分为 3 个阶段：快速吸附阶段、吸附解吸动态平衡阶段和吸附平衡阶段。

2) 伪二级动力学方程对 SDZ 的动力学吸附过程模拟效果最好，其次为 Elovich 方程，伪一级动力学方程拟合效果最差。

3) 腐殖酸对 SDZ 的吸附以物理吸附为主，同时存在表面络合和共轭作用，高岭石主要通过物理吸附和氢键作用完成吸附，蒙脱石主要通过氢键作用和静电作用对 SDZ 进行吸附，土壤作为一个复杂的体系，其对 SDZ 的吸附作用包括表面络合、静电吸附、氢键吸附、 $\pi$ - $\pi$  共轭等作用。

4) SDZ 的解吸过程也分为快速解吸、解吸/吸附的动态平衡和解吸平衡 3 个阶段，蒙脱石的解吸率最高，高岭石的解吸率最低。

#### 参考文献：

- Wehrhan A, Kasteel R, Simunek J, et al. Transport of sulfadiazine in soil columns: Experiments and modelling approaches[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 89(1/2): 107
- 赵方凯, 杨磊, 乔敏, 等. 土壤中抗生素的环境行为及分布特征研究进展[J]. *土壤*, 2017, 49(3): 428-436
- Doretto K M, Rath S. Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 2027-2034
- Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 558-564
- 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[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 103(1/2): 38-47
- 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5 种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(11): 3083-3091
- 屈桃李, 危志峰, 周红艳, 等. 恩施城区典型区域水体中磺胺类药物的检测评价[J]. *化学与生物工程*, 2014(9): 76-78
- 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[J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 2003, 57(9): 485-491
- 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[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3645-3651
- Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3855
- 邵义萍, 罗晓栋, 莫测辉, 等. 广东省畜牧粪便中喹诺酮类和磺胺类抗生素的含量与分布特征研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 1188-1193
- 陈昇, 张劲强, 钟明, 等. 磺胺类药物在太湖地区典型水稻土上的吸附特征[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(4): 309-312
- Doretto K M, Peruchi L M, Rath S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils[J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, (476/477): 406-414
- Xu J, He Y, Zhang Y, et al. Adsorption of sulfadiazine by montmorillonite KSF: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, 20(11): 3035-3043
- Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9509-9516
- Chu B, Goynes K W, Anderson S H, et al. Sulfamethazine sorption to soil: Vegetative management, pH, and dissolved organic matter effects[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(3): 794-805
- Guo X, Yin Y, Yang C, et al. Remove mechanisms of sulfamethazine by goethite: The contributions of pH and ionic strength[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(7): 6423-6435
- 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(8): 2300-2308
- Ling Z, Yong W, Jin S W, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism of expanded graphite for sulfadiazine antibiotics removal from aqueous solutions[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(20): 1-10
- 张娟, 郭文录, 孙成. 磺胺嘧啶在黑土及其不同粒径组分中的吸附行为研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(2): 301-306
- 郭学涛, 苗育, 葛建华, 等. pH 值和离子强度对针铁矿吸附磺胺二甲基嘧啶的影响机制[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2476-2482

- [23] 李美兰. 三种典型抗生素在凹凸棒土中的吸附行为研究[D]. 南京: 南京大学, 2012
- [24] Wehrhan A, Streck T, Groeneweg J, et al. Long-term sorption and desorption of sulfadiazine in soil: Experiments and modeling[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(2): 654–666
- [25] Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1344–1350
- [26] OECD. OECD guidelines for the testing of chemicals[J]. *Methods in Molecular Biology*, 1993, 947: 37–56
- [27] 2014 年青岛市环境状况公报[DB/OL]. 2015, <http://www.qingdao.gov.cn/n172/n24624151/n24628355/n24628369/n24628411/150604161414580246.html>.
- [28] 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[J]. *分析科学学报*, 2007, 23(5): 616–618
- [29] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Cheminform*, 2006, 136(3): 681–689
- [30] 林涵. 长期不同施肥对黑土酸度变化的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2014
- [31] Sverjensky D A, Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3773–3797
- [32] Elfarissi F, Pefferkorn E. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2000, 168(1): 1–12
- [33] 魏克武. 高岭石晶体结构和表面性质[J]. *非金属矿*, 1992(1): 48–53
- [34] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 249–256
- [35] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010
- [36] 滕飞, 李福春, 吴志强, 等. 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究[J]. *中国地质*, 2009, 36(4): 892–898
- [37] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451–465
- [38] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理[J]. *土壤学报*, 2015, 52(5): 1106–1115
- [39] Low M J D. Kinetics of chemisorption of gases on solids[J]. *Chemical Reviews*, 1960, 60(3): 267–312
- [40] 贾海红, 韩宝平, 马卫兴, 等. 壳聚糖吸附溴酚蓝的动力学及热力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(5): 43–46
- [41] 史贵涛, 陈振楼, 毕春娟, 等. 城郊小河流沉积物吸附  $Pb^{2+}$  的动力学过程[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1749–1755
- [42] 唐海, 沙俊鹏, 宋珍霞, 等. 改性 ZSM-5 介孔沸石分子筛对焦化尾水吸附行为及动力学[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4857–4863
- [43] 刘茜. 胡敏酸-氧化铁-高岭石复合体的形成与表征[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009
- [44] 孙伟, 刘文莉, 胡岳华. 聚丙烯酰胺与高岭石相互作用的 FTIR 研究[C]. 全国选矿专业学术年会, 2006
- [45] Liu H, Yuan P, Qin Z, et al. Thermal degradation of organic matter in the interlayer clay-organic complex: A TG-FTIR study on a montmorillonite/12-aminolauric acid system[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80/81: 398–406
- [46] Guo X, Bei T, Ge J, et al. Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43(5): 208
- [47] 郭学涛. 针铁矿/腐殖酸对典型抗生素的吸附及光解机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014
- [48] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001

## Sorption and Desorption of Sulfadiazine by Soil and Its Components

ZHANG Budi, LIN Qin, CAO Dongping, XU Shaohui\*

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

**Abstract:** The adsorption, desorption and migration of antibiotics in soil are seriously affected by soil physical and chemical properties. Soil humic acid and mineral components, such as kaolinite and montmorillonite, are important controlling factors. This paper mainly studied on adsorption and desorption kinetics of sulfadiazine (SDZ) onto soil, kaolinite, montmorillonite and humic acid. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was utilized to investigate the changes of kaolinite, montmorillonite and humic acid before and after adsorption, and adsorption mechanism was explained. The results showed that adsorption (desorption) kinetics of SDZ could be divided into three stages: fast adsorption (desorption) stage, dynamic equilibrium of sorption and desorption stage and adsorption (desorption) equilibrium stage. The extent of adsorption (desorption) was determined at the end of 24 hours of adsorption (desorption) period in soil and its three components. SDZ concentration affected adsorption difference of soil and its components. Functional group content, electric property and hydrogen bond are the main causes of differences in adsorption. The pseudo-first-order kinetics model, pseudo-second-order kinetics model and Elovich model were used to fit the adsorption process. It was found that pseudo-second-order mechanism is predominant and the overall rate of SDZ adsorption process appears to be controlled by physical and chemical adsorption. FTIR hinted that SDZ was adsorbed by kaolinite mainly consists of physical adsorption with somewhat H-bonding. Montmorillonite adsorbed SDZ mainly by hydrogen bonding. Surface complexation and  $\pi$ - $\pi$  EDA might be important factors in the sorption of SDZ with humic acid.

**Key words:** Sulfadiazine; Sorption and desorption; Kinetics; Soil components