

土壤酸化作用对磺胺氯哒嗪吸附行为的影响^①

曾庆辉¹, 王雨薇¹, 李莉^{1,2*}

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2 吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118)

摘要: 参照 OECD guideline 106 批平衡方法研究酸化作用对磺胺氯哒嗪在黑土中的吸附动力学、吸附热力学以及有机质和离子强度对其吸附的影响。结果显示: 酸化作用下磺胺氯哒嗪在黑土中吸附平衡时间为 12 h, 准二级动力学方程拟合的酸化黑土中的吸附速率常数(k_2)为 216.275 5 mg/(g·h), 大于对照黑土中的 15.722 2 mg/(g·h); 从吸附热力学结果看, 酸化作用明显提高磺胺氯哒嗪与黑土的结合能力, 其吸附量与温度呈负相关; 从吸附自由能(ΔG)结果看, 其吸附过程是以物理吸附为主的自发反应, 但酸化作用使 $|\Delta G|$ 增大, 体系更稳定且更易进行自发反应; 添加有机质可以增加黑土对磺胺氯哒嗪的吸附, 但在酸化黑土中增加效果不如对照黑土; 磺胺氯哒嗪在黑土中的吸附能力随背景溶液 Ca^{2+} 浓度增大而减小, 酸化作用下使其与 Ca^{2+} 产生竞争关系, 离子浓度越大竞争能力越强, 黑土对磺胺氯哒嗪的吸附量则越少。

关键词: 磺胺氯哒嗪; 酸化作用; 黑土; 吸附; 有机质; Ca^{2+}

中图分类号: X53 文献标识码: A

近年来, 伴随工业化的迅猛发展, 我国土壤酸化面积逐渐扩大, 且酸化程度不断提高^[1-3]。早期, 我国酸化土壤研究主要集中在长江以南的热带、亚热带地区及西南地区^[4-6]。作为世界三大黑土区的东北黑土是我国宝贵的耕作土壤, 其多以中性和碱性居多, 但由于长期耕作和施肥措施的不合理, 黑土也出现了酸化的趋势。据长期定位试验显示^[7], 1979—2008 年期间, 哈尔滨地区黑土 pH 由 7.1 下降至 5.7; 王寅等^[8]对 2005—2013 年吉林省不同类型农田土壤进行分析, 结果发现, 黑土的平均 pH 为 6.4, 但最低低至 4.8。土壤酸化不仅可导致土壤结构变差, 影响作物生长发育, 而且可能影响污染物在土壤的迁移转化^[9]。

磺胺类抗生素是一种被广泛应用于畜禽疾病预防与治疗的高效消炎抗菌剂^[1], 其进入畜禽体内, 生物利用效率不高, 不能被肌体完全吸收, 绝大部分会以原药或乙酰化形式被代谢出体外, 并通过不同途径进入环境中, 给环境带来巨大的安全隐患^[10-15]。磺胺氯哒嗪是对位氨基苯磺酰胺的衍生物, 通过抑制叶酸代谢循环中的对氨基苯磺酸而抑制细菌性增殖, 常用作畜禽养殖业和水产养殖业的抗菌剂, 其在环境中具有较高的检出率。陈昇等人^[16]检

测畜禽粪便中 8 种磺胺类抗生素含量, 检出率均高于 50%, 其中磺胺氯哒嗪残留量最大。Hu 等人^[17]研究中国北方有机蔬菜基地土壤中抗生素的残留情况, 以畜禽粪便为肥料, 检测出肥料中磺胺氯哒嗪残留量为 0.3 ~ 2.4 mg/kg, 有机蔬菜地土壤中残留量为 1.3 ~ 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前, 关于磺胺类抗生素的吸附行为研究多集中在不同类型土壤中, 而关于酸化土壤的相关研究鲜有报道。基于此, 本文选择土壤有机质含量高、缓冲性强、多以中性和碱性居多的东北黑土作为研究对象, 以磺胺氯哒嗪为受试材料, 研究其在模拟酸化黑土中的吸附特性以及不同影响因素对其吸附特性的影响, 以便为磺胺氯哒嗪在酸化黑土中的环境风险评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试磺胺氯哒嗪标准品($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2\text{S}$, SCP), 纯度 98%, 相对分子质量为 284.72, 购于迪马科技公司。乙腈、甲醇均为色谱纯; 试验用水为 GWA-UN-150 超纯水仪制备。

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20160204025SF)和国家重点研发计划项目(2017YFD0801104)资助。

* 通讯作者(573803381@qq.com)

作者简介: 曾庆辉(1992—), 男, 黑龙江嫩江人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染修复研究。E-mail: 905674871@qq.com

供试对照黑土采自吉林省吉林农业大学试验田农田耕层土(43°48'34.85" N, 125°24'46.23" E), 采样深度为 0 ~ 20 cm。采集的土样自然风干, 去除样品中的砂砾、植物根系和秸秆碎片等杂物, 研磨, 过

0.25 mm 筛备用。供试酸化黑土在实验室中进行对照黑土酸化培养获得。具体为: 土壤喷淋酸性溶液(稀硫酸), 当 pH 达到 4.9 ~ 5.1 时, 稳定一周。供试对照黑土和酸化黑土的理化性质见表 1。

表 1 土壤理化性质
Table 1 Physicochemical properties of tested soils

供试土壤	pH	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	颗粒组成(g/kg)		
				黏粒(< 0.002 mm)	粉粒(0.002 ~ 0.02 mm)	砂粒(0.02 ~ 2 mm)
对照黑土	6.5	21.05	24.66	347.6	347.6	304.8
酸化黑土	5.0	17.87	22.31	353.2	373.6	273.2

1.2 试验设计

1.2.1 磺胺氯哒嗪吸附动力学试验 吸附试验参照 OECD guideline 106 批平衡方法进行^[18]。分别准确称取 5 g ± 0.000 5 g 酸化黑土和对照黑土于 50 ml 离心管, 加入 20 ml 2 mg/L 的磺胺氯哒嗪背景电解质溶液(背景电解质为含有 0.01 mol/L NaN₃ 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液), 于 25℃ 避光振荡, 分别于 1、5、10、15、30 min 和 1、2、4、8、12、24 h 取样, 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 用高效液相色谱仪(HPLC)测定磺胺氯哒嗪的浓度。

1.2.2 磺胺氯哒嗪等温吸附试验 分别准确称取 5 g ± 0.000 5 g 酸化黑土和对照黑土于 50 ml 离心管中, 分别加入浓度为 1、5、10、15、20、25 mg/L 的 20 ml 磺胺氯哒嗪背景电解质溶液。此背景溶液为含有 0.01 mol/L NaN₃ 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液。于 25℃ 避光振荡至吸附平衡时间, 与 1.2.1 相同, 离心, 过滤, 测定。

1.2.3 磺胺氯哒嗪吸附热力学试验 参照 1.2.2 试验方法, 分别在 10、25、35℃ 进行吸附试验。

1.2.4 添加有机质对磺胺氯哒嗪吸附的影响 参照 1.2.2 试验方法, 分别向供试土壤中添加 10、30、50 g/kg 的有机质(草炭)进行试验。

1.2.5 Ca²⁺ 强度对磺胺氯哒嗪吸附的影响 参照 1.2.2 试验方法, 分别配置浓度为 0.01、0.05、0.1 mol/L 的含有 0.01 mol/L CaCl₂ 背景溶液进行试验。

以上试验均重复 3 次。

1.3 试验仪器及分析条件

Agilent 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司), 色谱柱规格为 BDS Hypersil C18(150×4.6; 5 μm); 检测器为紫外检测器; 流动相为 0.1% 甲酸-甲醇(7:3, V/V)混合液; 进样量为 20 μl; 流速为 1.00 ml/min; 检测波长为 270 nm; 保留时间为 5.7 min。

1.4 分析方法

吸附动力学分别采用准一级动力学方程(1)、准

二级动力学方程(2)和 Elovich 方程(3)进行拟合。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

准二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

Elovich 方程:

$$q_t = A + k_i \ln t \quad (3)$$

式中: q_e 代表平衡吸附量, mg/g; q_t 代表 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, 1/h; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, mg/(g·h); k_i 为 Elovich 吸附速率常数, mg/(g·h^{1/2})。

吸附等温线分别采用 Freundlich 模型方程(4)和 Langmuir 模型方程(5)描述磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附特性。

Freundlich 模型:

$$\lg C_s = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中: C_s 为土壤对磺胺氯哒嗪的吸附量, mg/kg; C_e 为磺胺氯哒嗪平衡浓度, mg/L; K_f 为 Freundlich 吸附常数, 代表土壤对磺胺氯哒嗪的结合能力, 其值越大吸附容量越大; $1/n$ 反映非线性程度、吸附机理的差异和吸附亲和力^[19]。

Langmuir 模型:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e} \quad (5)$$

式中: q_e 等同于公式(4)中 C_s ; K_L 为 Langmuir 吸附系数, 是与吸附键合能有关的表征吸附表面强度常数; Q_m 为磺胺氯哒嗪单分子层吸附时的最大吸附量, mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 酸化作用对磺胺氯哒嗪在黑土中吸附动力学的影响

磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附量

随着时间的变化曲线见图 1。由图 1 可知，随着时间的延长，磺胺氯哒嗪在 2 种土壤上的吸附过程具有相似的变化趋势，吸附量均随吸附时间的延长而增大，且在 12 h 趋于饱和，达到吸附平衡。在相同的时间段内，酸化黑土的吸附量均明显高于对照黑土。2 种土壤的吸附速率均随吸附时间的增加而降低，酸化黑土和对照黑土在 0~0.5 h 内的吸附速率均较高，其平均吸附速率分别为 4 485.5 mg/(g·h)和 3 105.9 mg/(g·h)；在 1~8 h 内平均吸附速率分别为 189.7 mg/(g·h) 和 179.7 mg/(g·h)，均不足 0~0.5 h 内吸附速率的 7%。这表明 2 种土壤对磺胺氯哒嗪的吸附过程分为快速吸附和慢速吸附 2 个过程，快速吸附阶段时间较短，主要是由于表面吸附引起的；慢速吸附阶段持续时间较长，其吸附过程是以分配为主的疏松有机质吸附、扩散并吸附到土壤有机质内部并可能发生孔填充效应引起的^[20]。

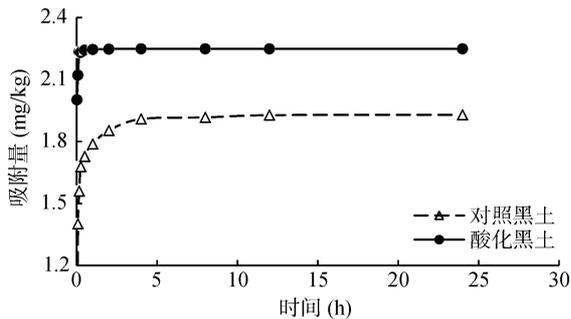


图 1 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附动力学曲线

Fig.1 Adsorption kinetic curves of SCP by acidified and control black soils

表 2 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附动力学模型拟合参数
Table 2 Adsorption kinetic models of SCP by acidified and control black soils

土壤	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程		
	k_1	q_e	r	k_2	q_e	r	k_i	A	r
对照黑土	14.382 9	1.853 6	0.831 7**	15.722 2	1.905 1	0.977 9**	0.076 1	1.733 3	0.904 3**
酸化黑土	141.909 6	2.233 6	0.867 0**	216.275 5	2.245 6	0.950 2**	0.022 7	2.208 3	0.701 8*

注：n=12, $r_{0.01}=0.708$, $r_{0.05}=0.567$ ；**表示达到极显著水平($P<0.01$)，*表示达到显著水平($P<0.05$)。

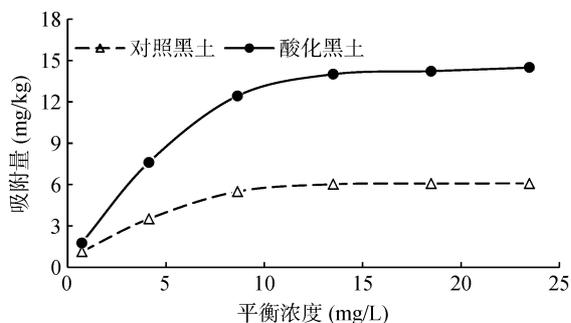


图 2 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of SCP by acidified and control black soil

对磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附动力学分别采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程进行拟合，结果见表 2。由表 2 可知，准二级动力学方程拟合效果均更优，相关系数 $r > 0.95$ ，达到极显著水平。在准二级动力学方程拟合中，酸化黑土对磺胺氯哒嗪的吸附速率常数(k_2)为 216.275 5 mg/(g·h)，远大于对照黑土的 15.722 2 mg/(g·h)，是对照黑土的 13.7 倍，说明酸化作用明显提高了磺胺氯哒嗪在黑土中的吸附速率。Elovich 方程拟合的相关系数达到了显著水平，说明磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附动力行为不仅与吸附速率和反应浓度有关，其他因素对其也有影响，因为其吸附行为并非单一机制，是多种机制反应过程，包括了吸附、扩散、溶解、矿化等^[21]。

2.2 酸化作用对磺胺氯哒嗪在黑土中等温吸附的影响

图 2 为磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附等温线。通过图 2 可以看出，磺胺氯哒嗪在 2 种土壤中的吸附量均随液相中浓度的增加而增大。在低浓度(初始浓度为 1 mg/L)时，2 种土壤对磺胺氯哒嗪的吸附量差异相对较小；而随着初始浓度的增加，差异逐渐加大。这是由于在低浓度条件下，土壤表面的吸附点位足够满足溶液中的磺胺氯哒嗪；随着浓度的增加，吸附点位逐渐减少，磺胺氯哒嗪逐渐趋于饱和。而且在同一初始浓度条件下，酸化土壤的吸附量明显高于对照黑土，酸化作用提高了黑土对磺胺氯哒嗪的吸附能力。

对磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土的吸附等温线使用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行描述，拟合参数见表 3。由表 3 可知，2 种土壤对磺胺氯哒嗪的吸附等温线能较好地利用 2 个方程进行拟合，相关系数均大于 0.917，达到极显著相关。

其中，在 Langmuir 方程拟合中，磺胺氯哒嗪在酸化黑土中的最大吸附量(Q_m)是对照黑土的 2.38 倍；在 Freundlich 方程拟合中，磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土的吸附容量(K_f)分别为 4.985 6 和 2.124 6，2 种土壤的吸附能力存在差异，酸化黑土的吸附能力较

强,这与土壤的 pH 有关。磺胺类抗生素是易解离的离子型化合物,其苯环上的氨基(-NH₂)和磺胺基团(-SO₂NH-)能够发生电离,因而土壤酸化会影响磺胺氯哒嗪的质子化或去质子化,导致其在不同 pH 下会以阳离子(SCP⁺)、中性分子(SCP⁰)和阴离子(SCP⁻)的混合态存在^[22-25]。磺胺氯哒嗪的解离常数(pK_a)分别为 1.9 和 5.4,在酸化黑土(pH5.0±0.1)中,磺胺氯哒嗪主要以中性分子形态存在,其比例在 66.6% ~ 75.9%;在对照黑土(pH 6.5)中,磺胺氯哒嗪的中性分子形态比例在 3.8% ~ 7.4%,其主要以阴离子形态存

在,由于磺胺基团带负电,与带负电荷的土壤表面静电斥力加强,进而使吸附量降低。有试验证明磺胺类抗生素的 3 种形态在各种吸附剂中吸附能力的顺序均为:SCP⁺>SCP⁰>SCP⁻,基于此,磺胺氯哒嗪在酸化黑土中的中性分子比例远高于对照黑土,且其与酸化黑土之间的静电引力也强于对照黑土^[26-27]。因此,酸化作用促进了磺胺氯哒嗪在黑土中的吸附。郭欣妍等人^[28]研究了磺胺类抗生素在 5 种土壤中的吸附行为,结果表明,供试土壤对磺胺类抗生素的吸附量与土壤的 pH 呈负相关,这与本文结论相同。

表 3 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附等温线拟合参数
Table 3 Adsorption isotherm fitting parameters of SCP by acidified and control black soils

土壤	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K _f	1/n	r	K _L	Q _m	r
对照黑土	2.124 6	0.366 1	0.984 9**	0.257 7	7.426 0	0.938 4**
酸化黑土	4.985 6	0.381 4	0.989 8**	0.275 1	17.655 2	0.934 1**

注:n=6, r_{0.01}=0.917, **表示达到极显著水平(P<0.01);下表同。

2.3 酸化作用对磺胺氯哒嗪在黑土中吸附热力学的影响

不同温度下磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附热力学曲线见图 3。通过图 3 可以看出,2 种土壤的吸附量与温度均呈负相关,即温度升高不利于磺胺氯哒嗪的吸附。在试验浓度范围内,10、25、35℃条件下,酸化黑土对磺胺氯哒嗪的吸附量比对照黑土分别多 56.3% ~ 37.1%、116.6% ~ 122.3%、172.3% ~ 86.5%。在中、低温度条件下,酸化黑土与对照黑土相比,吸附量的变化幅度较小;在高温(35℃)条件下,吸附量的变化幅度较大。

对不同温度下磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附等温试验采用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合,拟合数据见表 4。由表 4 可知,随着温度的升高,吸附容量(K_f)呈减小趋势,吸附量减小;吸附指数(1/n)也随之减小,吸附曲线随着

温度的升高逐渐偏离线性。与此同时,在 Langmuir 方程中 K_L > 0,表明磺胺氯哒嗪的吸附为放热过程,最大吸附量(Q_m)与温度呈负相关,说明温度升高不利于磺胺类的吸附,意味着在温度较高的夏季,磺胺氯哒嗪在土壤中更容易纵向迁移污染地下水。

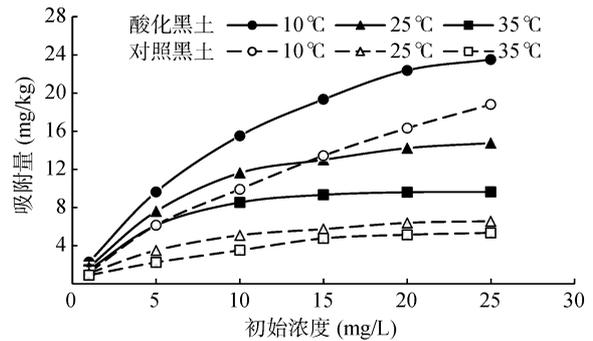


图 3 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附热力学曲线

Fig. 3 Adsorption thermodynamic curves of SCP by acidified and control black soils

表 4 不同温度下酸化黑土和对照黑土吸附磺胺氯哒嗪的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of adsorption models of SCP under different temperatures by acidified and control black soils

土壤	温度(℃)	Freundlich 模型			Langmuir 模型			ΔG (kJ/mol)
		K _f	1/n	r	K _L	Q _m	r	
对照黑土	10	2.583 3	0.664 2	0.997 3**	0.052 9	35.873 4	0.998 4**	-11.31
	25	1.915 9	0.580 0	0.980 1**	0.195 6	8.036 4	0.998 6**	-11.17
	35	1.158 6	0.502 4	0.985 8**	0.099 2	7.215 5	0.989 4**	-10.26
酸化黑土	10	6.179 2	0.472 5	0.986 1**	0.170 1	30.909 3	0.999 3**	-13.36
	25	4.616 2	0.402 7	0.962 9**	0.245 4	17.711 5	0.998 4**	-13.35
	35	3.618 9	0.346 0	0.929 0**	0.335 5	11.299 2	0.993 7**	-13.18

土壤吸附时的自由能变化可以反映土壤的吸附特性,根据吸附自由能的变化,可推断出土壤吸附机制^[29]。

计算 K_{OM} (有机质吸附常数):

$$K_{OM} = \frac{1000 \times K_f}{SOM} \quad (6)$$

吸附自由能(Gibbs)与有机质吸附常数的关系式:

$$\Delta G = -RT \ln K_{OM} \quad (7)$$

式中: SOM 为有机质含量, g/kg ; ΔG 为吸附标准自由能改变量, kJ/mol ; R 为气体摩尔常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为绝对温度, K ; K 为平衡吸附常数。

本研究通过吸附反应自由能进而研究酸化作用对磺胺氯吡嗪在黑土中的吸附行为影响。 $\Delta G < 0$ 且 $|\Delta G| < 40 kJ/mol$ 时, 吸附反应主要是以物理吸附为主的自发反应。由表 4 可知, 磺胺氯吡嗪在酸化黑土和对照黑土中吸附过程主要是物理吸附为主的自发反应, 是与土壤表面吸附点位相结合, 形成的表面吸附。不同温度下酸化黑土 $|\Delta G|$ 的范围在 $13.18 \sim 13.36 kJ/mol$, 对照黑土为 $10.26 \sim 11.31 kJ/mol$, 2 种土壤的 $|\Delta G|$ 均变化幅度较小, 说明温度对磺胺氯吡嗪在 2 种土壤中的吸附机理并无显著影响; 酸化黑土 $|\Delta G|$ 均大于对照黑土, 说明酸化作用使得体系对环境做的最大有用功变大, 体系稳定性提高, 反应的趋势变大, 即酸化黑土对磺胺氯吡嗪吸附的自发反应更容易发生^[30]。

2.4 添加有机质对磺胺氯吡嗪在酸化黑土吸附特性的影响

有机质是土壤可变电荷的主要来源, 土壤中有许多极性原子团(如羧基、酚羟基、羰基、胺基和甲氧基等), 这些极性原子团造成土壤带有大量的表面负电荷量, 可以通过范德华力作用和氢键作用对抗生素类有机污染物的吸附产生影响^[31]。采用外源添加的方式分别在酸化黑土和对照黑土中添加 10 、 30 、 $50 g/kg$ 有机质, 以不添加有机质黑土为对照, 磺胺氯吡嗪的初始浓度为 $10 mg/L$, 吸附平衡后测定其吸附量, 结果见图 4。

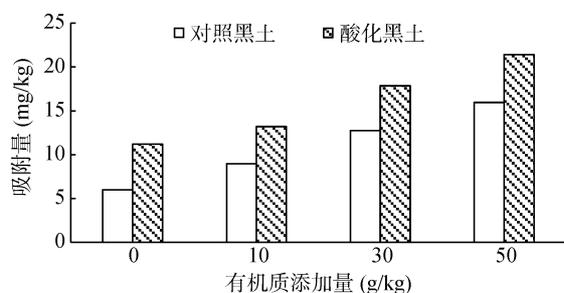


图 4 添加有机质对酸化黑土和对照黑土吸附磺胺氯吡嗪的影响

Fig. 4 Effects of adding organic matter on SCP adsorption by acidified and control black soils

由图 4 可以看出, 磺胺氯吡嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附量均随着有机质添加量的增加而增大, 表明添加有机质对磺胺氯吡嗪在 2 种土壤中的吸附量有明显影响, 这说明 2 种土壤加入秸秆等植物体备的生物质炭对磺胺氯吡嗪有更强的保留能力^[31]。添加 10 、 30 、 $50 g/kg$ 有机质后, 与不添加有机质相比, 磺胺氯吡嗪在对照黑土中的吸附量分别增加了 50.14% 、 113.20% 、 167.06% , 在酸化黑土中分别增加了 17.95% 、 59.60% 、 91.30% 。同一有机质添加量下, 酸化黑土的吸附量均高于对照黑土, 但随着有机质添加量增加, 酸化黑土中吸附量的增加幅度不如对照黑土明显, 原因在于酸性条件下磺胺氯吡嗪以中性分子形态存在, 与带负电荷的有机质静电吸引, 使得相同添加量下吸附量高于对照黑土; 同时土壤吸附主要以有机质吸附为主, 而土壤酸化情况下存在的大量 H^+ 会使有机质氧化, 土壤中的有机质略有下降, 从而减少了吸附点位, 以至于吸附量的增加幅度不如对照黑土^[32-33]。

2.5 Ca^{2+} 强度对磺胺氯吡嗪在酸化黑土吸附特性的影响

不同 Ca^{2+} 强度对磺胺氯吡嗪的吸附量如图 5(A) 和(B)所示。由图 5 可知, 酸化黑土和对照黑土对磺胺氯吡嗪的吸附量均随 Ca^{2+} 浓度的升高而降低, 这表明在 Ca^{2+} 强度较高时, 2 种土壤对磺胺氯吡嗪的吸附能力减弱, 磺胺氯吡嗪易通过淋溶等行为进入水环境, 威胁水环境的安全。在磺胺氯吡嗪浓度较低时, 其在 2 种土壤中的吸附受 Ca^{2+} 强度的影响比磺胺氯吡嗪浓度较高时要小, 主要是 Ca^{2+} 与磺胺氯吡嗪对土壤表面吸附点位产生竞争关系的原因。

在同一初始浓度下, Ca^{2+} 强度对酸化黑土吸附量的影响更加明显; 在 $0.05 mol/L Ca^{2+}$ 强度下, 酸化黑土和对照黑土对磺胺氯吡嗪的吸附量分别比在 $0.01 mol/L Ca^{2+}$ 强度下降低了 $24.9\% \sim 50.8\%$ 和 $21.4\% \sim 29.5\%$; 在 $0.1 mol/L Ca^{2+}$ 强度下, 酸化黑土和对照黑土对磺胺氯吡嗪的吸附量分别比在 $0.01 mol/L Ca^{2+}$ 强度下降低了 $64.9\% \sim 72.1\%$ 和 $37.4\% \sim 50.9\%$ 。这可能是由于在酸性条件下, Ca^{2+} 活性增强, 更容易与负电性的土壤表面发生静电吸引, Ca^{2+} 与磺胺氯吡嗪的竞争能力增强, 致使随着 Ca^{2+} 强度的增加, 酸化黑土对磺胺氯吡嗪的吸附量降低明显^[34-35]。

3 结论

1) 磺胺氯吡嗪在黑土中吸附平衡时间为 $12 h$,

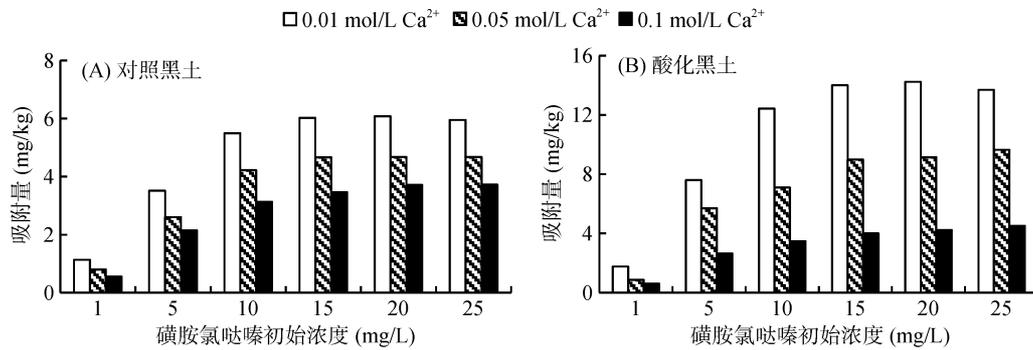


图 5 Ca^{2+} 浓度对磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中吸附量的影响

Fig. 5 Effects of Ca^{2+} concentration on SCP adsorption by acidified and control black soils

吸附过程分为快速吸附和慢速吸附；其中，在快速吸附阶段，酸化黑土平均吸附速率明显高于对照黑土。

2) 磺胺氯哒嗪在黑土中的吸附量均随初始浓度的增加而增大，吸附等温线均可用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合，相关系数 r 均达到极显著水平 ($P < 0.01$)。酸化作用增加了磺胺氯哒嗪在黑土中吸附能力。

3) 不同温度(10、25、35 $^{\circ}\text{C}$)下，磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中的吸附量均与温度呈负相关，且磺胺氯哒嗪在 2 种土壤中的吸附过程都是以物理吸附为主的自发反应过程，酸化作用增加了吸附自由能 $|\Delta G|$ ，说明自发反应更容易发生，且对吸附机理无影响。

4) 磺胺氯哒嗪在酸化黑土和对照黑土中吸附量均随有机质的增加而增加，随 Ca^{2+} 强度的增加而逐渐降低；在同一初始浓度下， Ca^{2+} 强度对酸化黑土吸附量的影响更加明显。

参考文献：

- [1] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327 (5968): 1008
- [2] 王媛华, 段增强, 赵宇, 等. 积盐条件下土壤酸化过程的特异性研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(1): 228-233
- [3] 李玲, 王继红, 兰丽丽, 等. 长期施肥条件下土壤养分变化及其与土壤酸度的关系[J]. *吉林农业大学学报*, 2017, 39(1): 55-59
- [4] 张秀, 张黎明, 龙军, 等. 亚热带耕地土壤酸化程度差异及影响因素[J]. *中国生态农业学报*, 2017, 25(3): 441-450
- [5] 赵其国. 我国红壤的退化问题[J]. *土壤*, 1995, 27(6): 281-285
- [6] 宋文峰. 我国东南丘陵区酸化现状调查及长期施肥农田系统的生态化学计量学特征[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016
- [7] 张喜林, 周宝库, 孙磊, 等. 长期施用化肥和有机肥料对黑土酸度的影响[J]. *土壤通报*, 2008, 39(5): 1221-1223
- [8] 王寅, 张馨月, 高强, 等. 吉林省农田耕层土壤 pH 的时空变化特征[J]. *土壤通报*, 2017, 48(2): 387-391
- [9] 于天一, 孙秀山, 石程仁, 等. 土壤酸化危害及防治技术研究进展[J]. *生态学杂志*, 2014, 33(11): 3137-3143
- [10] Christian T, Schneider R J, Färber H A, et al. Determination of antibiotics residues in manure, soil and surface waters[J]. *Actahydrochim Hydrobiol*, 2003, 31: 34-44
- [11] 尹春艳, 骆永明, 滕应, 等. 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2810-2816
- [12] 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
- [13] 赵娜. 珠三角地区典型菜地土壤抗生素污染特征研究[D]. 广州: 暨南大学, 2007
- [14] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1562-1567
- [15] 提清清, 高增文, 季慧慧, 等. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. *土壤*, 2017, 49(3): 437-445
- [16] 陈昇, 董元华, 王辉, 等. 江苏省畜禽粪便中磺胺类药物残留特征[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 385-389
- [17] Hu X, Zhou Q, Yi L. 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
- [18] OECD. OECD guide lines for testing of chemicals, test guide line 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. Paris: OECD, 2000: 45
- [19] 边炜涛, 马秀兰, 王富民, 等. 环丙沙星在盐碱土中吸附特性的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(10): 1953-1959
- [20] 梅婷. 典型土壤矿物对有机腙类药物吸附行为研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2015
- [21] 倪进治, 骆永明, 魏然. 土壤有机和无机组分对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 559-564
- [22] 黎卫亮. 2,4-二氯苯酚在黄土性土壤中的吸附及迁移转化研究[D]. 西安: 长安大学, 2009

- [23] 孔晶晶, 裴志国, 温蓓, 等. 磺胺嘧啶和磺胺噻唑在土壤中的吸附行为[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 736–741
- [24] Rajapaksha A U, Vithanage M, Lee S S, et al. Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine sorption[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(3): 889–895
- [25] Tzeng T W, Liu Y T, Deng Y, et al. Removal of sulfamethazine antibiotics using cow manure-based carbon adsorbents[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2016, 13(3): 973–984
- [26] Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—A review[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2010, 166(2): 145–167
- [27] 李雪冰, 付浩, 林朋飞, 等. pH 值对活性炭吸附水中磺胺类抗生素的影响研究[J]. 中国给水排水, 2015(1): 56–60
- [28] 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
- [29] 杨克武, 安凤春, 莫汉宏. 单甲脒在土壤中的吸附[J]. 环境化学, 1995, 14(5): 431–435
- [30] 张妤, 王帅, 王玉军. 乙草胺在酸化黑土中的吸附行为[J]. 东北林业大学学报, 2013(7): 137–140
- [31] 赵涛. 不同生物炭对水中磺胺类抗生素的吸附及机理研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2016
- [32] Li W, Johnson C E. Relationships among pH, aluminum solubility and aluminum complexation with organic matter in acid forest soils of the Northeastern United States[J]. Geoderma, 2016, 271: 234–242
- [33] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1313–1325
- [34] 张俊平, 张新明, 王长委, 等. 模拟酸雨对果园土壤交换性阳离子迁移及其对土壤酸化的影响[J]. 水土保持学报, 2007, 21(1): 14–17
- [35] 李文慧, 李爱民, 王学军. pH 值和离子强度对胡敏酸与芘之间相互作用的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 636–639

Effect of Acidification on Adsorption Behavior of Sulfachloropyridazine(SCP) by Black Soil

ZENG Qinghui¹, WANG Yuwei¹, LI Li^{1,2*}

(1 College of Resources and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2 Key Laboratory of Soil Resource Sustainable Utilization for Jilin Province Commodity Grain Bases, Changchun 130118, China)

Abstract: The adsorption kinetics, adsorption thermodynamics and the effects of organic matter and ionic strength on the adsorption of sulfachloropyridazine (SCP) by black soil were studied according to OECD guideline 106. The results showed that the equilibrium time of SCP adsorption by black soil was 12 h under the effect of acidification, the fitting constant (k_2) of adsorption rate of quasi two order kinetic equation was 216.275 5 mg/(g·h) for acidified black soil, higher than that of the control black soil, which was 15.722 2 mg/(g·h). The results of adsorption thermodynamics showed acidification significantly improved the binding capacity of SCP and soil, the adsorption capacity was negatively correlated with temperature. The adsorption free energy (ΔG) showed that the adsorption process was spontaneous reaction mainly by physical adsorption, but acidification increased $|\Delta G|$, which made the system more stable and easier to spontaneous reaction. Adding organic matter increased the SCP adsorption more by the control black soil than acidified black soil. Adsorption capacity of SCP by black soil was decreased with the increase of Ca^{2+} concentration in background solution, which was attributed to the competition between SCP and Ca^{2+} under acidification.

Key words: Sulfachloropyridazine (SCP); Acidification; Black soil; Adsorption; Organic matter; Ca^{2+}