

doi: 10.16112/j.cnki.53-1223/n.2019.04.015

水体悬浮颗粒物中磺胺类药物环境行为的影响因素

张 凰¹ 朱静平² 丁 霞² 石 林³ 张 迪³

(1. 昆明理工大学 云南省食品安全研究院, 云南 昆明 650500; 2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;
3. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 磺胺类药物(sulfonamides, SAs)可以通过污水排放、废弃药物堆放等方式进入水生生态系统,从而在环境介质间进行迁移扩散,并伴随着各种转化过程,最终参与到生物地球化学循环中,对人类健康和生态环境构成潜在危害。水体中悬浮颗粒物是SAs的重要天然配位体和吸附载体,在一定程度上控制了SAs的环境行为。采用多种分析技术,探讨水体悬浮颗粒物对SAs的吸附、解吸动力学,阐明不同因素对颗粒物-SAs体系相互作用的主导机理,探讨悬浮颗粒物自身性质和环境条件对吸附SAs的影响机制,将为水生生态系统环境健康风险评价提供理论依据。

关键词: 磺胺类药物; 悬浮颗粒物; 水环境; 水生生态系统; 吸附解吸

中图分类号: X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-855X(2019)04-0105-05

Effect Factors of the Behavior of Sulfonamides on Suspended Particles in Aquatic Environments

ZHANG Huang¹, ZHU Jingping², DING Xia², SHI Lin³, ZHANG Di³

(1. Institute of Food Safety in Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;
2. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China;
3. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Sulfonamides (SAs) can enter into aquatic ecosystems via wastewater discharge, abandoned drug, etc. With a variety of conversion processes, SAs are relocating and diffusing in environmental media. Eventually, SAs become more involved in biogeochemical cycle in aquatic environment. It poses a potential hazard to human health and ecological environment. The suspended particles are the natural ligand and adsorption carriers of SAs in aquatic environments. Therefore, the particles, to a certain extent, have controlling effects on environmental geochemical behavior of SAs. The sorption and desorption kinetics of SAs in suspended particles were tracked. The dominant mechanism of the interaction between the suspended particles and SAs was clarified, and the effects of different particle properties and environmental factors on SAs adsorption were investigated. The study will provide further information for environmental health risk assessment of SAs in aquatic ecosystems.

Key words: sulfonamides; suspended particles; aquatic environments; aquatic ecosystem; sorption and desorption

0 引言

复杂水体中悬浮颗粒物在环境中起着重要的天然配位体和吸附载体的作用,在一定程度上控制磺胺类药物(sulfonamides, SAs)的环境地球化学行为^[1]。以往的研究忽视了水体悬浮颗粒物的环境效应,对与

收稿日期: 2018-09-19. 基金项目: 国家自然科学基金项目(41663014, 41303093); 云南省中青年学术和技术带头人项目(2018HB008).

作者简介: 张凰(1983-),女,博士,副教授. 主要研究方向: 水生真菌分类及鉴定; 真菌种群多样性与生态系统的关系. E-mail: zhanghuang2002113@163.com

通信作者: 张迪(1982-),博士,副教授,博士生导师. 主要研究方向: 污染物与碳行为. E-mail: zhangdi2002113@sina.com

SAs 相互作用的理解是不全面的. SAs 属于可离子化有机污染物, 其在水中既可以以离子形态又可以以分子形态存在, 而复杂水体中悬浮颗粒物对 SAs 的吸附主要以物理吸附和化学吸附为主^[2-4]. 物理吸附是指 SAs 与悬浮颗粒物表面位点之间通过物理作用发生的吸附, 包括范德华力、色散力、诱导力和氢键等, 而化学吸附则是二者之间通过发生化学反应形成络合物或螯合物. SAs 在复杂水体中悬浮颗粒物上的环境行为, 不仅受颗粒物性质的影响, 还与 SAs 自身结构特点、环境因素等有密切关系.

1 水体悬浮颗粒物对 SAs 吸附作用

1.1 水体悬浮颗粒物性质对 SAs 吸附的影响

悬浮颗粒物按质地划分, 可分为砂性和黏性两大类. 砂性颗粒物结构简单, 组成成分以 SiO_2 为主. 黏土颗粒物是一类结构复杂的矿物, 如高岭石、蒙脱石、云母和绿泥石等. 其中, 高岭石由一层四面体结构和八面体结构组成, 而蒙脱石、云母主要由八面体结构夹杂在四面体结构中表现为“三明治”形式. 因此, 水体黏性悬浮颗粒物组成繁多、结构复杂, 对 SAs 的吸附量较砂性颗粒物多. SAs 在悬浮颗粒物上的吸附性能受其有机质含量的影响, 但也同时受复杂水体其它因素的限制^[5-6].

1.2 SAs 自身性质对吸附的影响

SAs 在水体悬浮颗粒物上的吸附行为, 不仅受颗粒物的影响, 还与其自身结构特点密切相关. 一般而言, SAs 的吸附能力与其自身官能团的亲水性、疏水性、极性、可极化性等理化性质有关, 而这些性质主要由 SAs 的空间结构决定. 对于与悬浮物结合力较弱的 SAs, 则更容易解吸、释放出来, 对整个水生生态系统构成潜在威胁^[7].

1.3 环境因素对吸附的影响

环境因素对复杂水体中悬浮颗粒物吸附 SAs 的影响也是制约其环境行为的关键^[8-10]. 其中, 水温、pH 值和离子强度对 SAs 在悬浮颗粒物上的吸附行为影响较大. 水温不仅可以改变 SAs 的水溶性, 而且影响颗粒物-SAs 系统结合产热过程, 从而改变 SAs 的环境行为. 研究发现, 环境温度从 15°C 升至 35°C , 磺胺嘧啶(SAs 的一种)的吸附量从 0.78 mg/g 下降到 0.47 mg/g , 表明高温不利于 SAs 吸附^[2]. 另外, SAs 的吸附量也会随环境温度的增加而增加.

水体酸碱度会影响有机质和 SAs 的结构, 从而影响颗粒物对 SAs 的吸附. 当酸碱度较低时 ($\text{pH} < 5$), 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)的羧基、羰基等通过氢键作用将小分子 DOM 结合成较大分子的聚合体, 其疏水性点位会位于聚合体的“内部”, 这种聚合体对疏水性有机物有很强的亲和力, 但由于极性外壳的排斥作用, 实际上疏水性有机物很难接近“内部”吸附点位^[3]. 随着酸碱度的增大, DOM 聚合体被破坏, 裸露的疏水性点位接触到吸附质, 但亲和力要小于聚合体^[11]. 另外, 酸碱度还会影响 SAs 等离子型有机污染物在水体中的形态, 从而影响吸附容量. 当 SAs 为阳离子形态时, 悬浮颗粒物会与 SAs 进行阳离子交换, 使其结合在一起. SAs 中的疏水性官能团通过疏水作用与颗粒物中脂肪链、芳香环等组分结合^[1]. SAs 为中性分子形态时, SAs 不能与颗粒物进行阳离子交换, 其吸附量减小. 当 SAs 为阴离子形态时, 带负电的颗粒物与 SAs 存在静电斥力, 吸附量减小^[12-14].

离子强度对 SAs 在悬浮颗粒物上吸附的影响与金属离子种类有关. 研究发现^[4], Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 SAs 在颗粒物上的吸附没有明显的影响, 而 Zn^{2+} 可使 SAs 的吸附量明显增加; 该现象是由于 Zn^{2+} 会进入颗粒物内部, 取代 H^+ 进行了内界吸附, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 未进入颗粒物内部所致. Wang 等发现 Cu^{2+} 与 SAs 结合稳定常数明显高于 Ca^{2+} , 促进了 SAs 在蒙脱石上的吸附.

2 SAs 分解转化过程

SAs 有多种降解途径, 可分为生物降解和非生物降解. 其中, 非生物降解包括光解、化学降解、氧化还原、水解等. 当 SAs 进入水体后, 直射光线被遮挡, 光解作用减弱, 微生物降解占据主导地位. 研究表明^[15], 在有氧条件下, 土霉素半衰期为 29 ~ 56 d, 灭菌载体中为 99 ~ 120 d; 在缺氧条件下, 土霉素半衰期为 43 ~ 62 d, 灭菌载体中为 69 ~ 104 d. 另外, 微生物对土霉素的降解程度与其种类有关. 但是, 由于 SAs 具有较强

的杀菌作用,能抑制砂土中微生物的生长,故实际水环境中SAs的微生物降解作用有所降低,微生物降解缓慢,其水解和化学降解作用比重增大.研究发现^[1],对SAs进行光照,其降解半衰期均有缩短,表明SAs的降解速度受光照影响.实际上,SAs的降解和光解是同时发生的,微生物的降解作用较光解作用强.

3 SAs在悬浮颗粒物上的吸附动力学

通常利用吸附动力学模型拟合吸附动力学数据,得到拟合参数,从而描述吸附动力学过程,探究吸附动力学机理.SAs的吸附过程以平衡模型描述为主,包括线性等温线(Linear isotherm)、朗格缪尔等温线(Langmuir isotherm)、弗伦德里希等温线(Freundlich isotherm)等,而对动力学模型的研究以单室模型研究较多,比较单一.

3.1 吸附动力学机理

SAs在复杂水体悬浮颗粒物上的吸附动力学机理主要为快吸附和慢吸附过程^[16-17].快吸附可能几分钟到几个小时,慢吸附可能持续几周或者几十年.快吸附能用线性方程描述分配过程,主要以物理吸附为主.然而,慢吸附可能受物质传输(Mass Transport)和反应速率(Rate Reaction)控制,能用非线性数学模型描述,主要是物理吸附和化学吸附共同作用.

3.2 吸附动力学模型

运用不同的吸附动力学模型来描述悬浮颗粒物上SAs的存在方式及迁移过程,从而对其环境行为进行更加准确的描述^[18-19].拟合SAs在颗粒物中吸附随时间变化的动力学模型方程如下.

3.2.1 单室动力学模型

单室动力学模型是最简单的吸附动力学模型,该模型将土壤视为一个均匀的吸附单元,主要包括拟一次动力学模型和拟二次动力学模型.

拟一次动力学模型:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (1)$$

拟二次动力学方程:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{tk_{2a}^*}{1 + tk_{2a}^*}; k_{2a}^* = q_e k_{2a} \quad (2)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为时间 t 时和平衡时的固相浓度($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); k_{1a} 和 k_{2a} 分别为拟一阶和拟二阶动力学速率常数(h^{-1}); k_{2a}^* 为修正后的拟二阶动力学速率常数(h^{-1}).

3.2.2 多室吸附动力学模型

研究表明,SAs的多样性,使其在水体悬浮颗粒物上的吸附动力学过程十分复杂.水体悬浮颗粒物含有不同的吸附位点、吸附域,对SAs的吸附动力学过程不同.因此,将吸附动力学过程归为多室吸附动力学模型.这类模型能对吸附实验数据进行很好地拟合,有效地描述SAs的吸附动力学过程.研究发现,单室动力学模型将吸附载体视为一个简单、均匀的吸附单元,对试验数据拟合效果不好,对慢吸附过程预估过长,并不能准确地描述SAs的吸附动力学过程;而三室动力学模型则引入了过多的参数,使得对模型参数的解释变得复杂,计算量大^[20],故推荐双室动力学模型.双室动力学模型将吸附剂(颗粒物)对SAs的吸附分为两个吸附室,按吸附速率常数的快慢分为快室和慢室^[21].双室动力学模型中应用最为普遍的是双室一级动力学模型,该模型能较好地拟合SAs的吸附动力学过程,且拟合参数能突出吸附动力学特点.双室一级动力学模型优于其它模型,能较好地描述SAs的吸附动力学过程^[21].然而,利用双室一级动力学模型描述SAs在复杂水体悬浮颗粒物上的吸附动力学过程的研究相对较少,其实用的优越性正在被应用和推广.

4 水体溶解性有机质的影响

溶解性有机质(dissolved organic matter,DOM)是全球碳循环的重要纽带,被认为是陆生和水生生态系统中最为活跃的化学物质,在环境中起着重要的天然配位体和吸附载体的作用.在水环境中,DOM不仅可

以作为微生物生长繁殖的重要能量来源,而且 DOM 对 SAs 环境行为(吸附、解吸、迁移、转化)的控制性影响已经得到普遍性认识^[22]。

4.1 DOM 对 SAs 吸附和解吸的影响

吸附和解吸是 SAs 在水体悬浮颗粒物中重要的环境过程,是影响 SAs 可利用性和迁移性的重要因素^[23]。DOM 通过影响 SAs 在吸附剂(颗粒物)上吸附和解吸行为,从而改变 SAs 的可利用性和迁移性^[24]。当加入 DOM 后,增加了吸附剂体系有机碳含量,使其表面吸附点位增加,SAs 的吸附能力可能随之增加。然而,当加入 DOM 后,吸附剂对 SAs 的吸附量也有可能降低,这是由于 SAs 与 DOM 在吸附剂表面存在竞争吸附,使得吸附容量降低^[25]。DOM 对复杂水体中悬浮颗粒物吸附 SAs 的影响具有差异性。DOM 即可促进颗粒物对 SAs 的吸附,也可抑制 SAs 在颗粒物上的吸附。因此,DOM 对 SAs 在悬浮颗粒物上的吸附和解吸影响具有双重性。一方面,DOM 与 SAs 在颗粒物表面发生共吸附和累积吸附,促进 SAs 的吸附。另一方面,DOM 对 SAs 可能具有增溶作用,促进 SAs 的解吸,提高 SAs 在水环境中的移动性。DOM 对 SAs 在悬浮颗粒物上吸附和解吸的具体影响还不明确,需要进一步研究。

4.2 DOM 对 SAs 分解转化的影响

DOM 中含有的腐殖酸、富啡酸等物质,可以吸收波长在 280 ~ 400 nm 的太阳光,发生光降解(直接光解和间接光解)。DOM 直接吸收光子能量,形成不稳定的激发态,键断裂并重排成其它小分子化合物,如羧酸、酮类等。DOM 还可以在其它活性中间体如水、电子、单线态氧、羟基自由基、铁离子等的作用下发生键断裂,生成小分子物质。DOM 不仅自身会光解,同时也是一种光敏剂。水体中的 DOM 含有苯环、羧酸、羟基、羰基等发色团,会生成水、电子、单线态氧、羟基自由基等活性物质,由于活性物质具有较高的氧化性,可引起水环境中 SAs 的光降解反应^[5, 26]。在太阳光照射下,DOM 可加快 SAs 的光解速率,产生光敏化降解效应。这是由于 SAs - DOM 体系对光的吸收强度增大,而太阳光照射可使 DOM 产生含氧自由基等,使得光氧化过程易于发生,加速 SAs 的光解速度。但是,DOM 也会与 SAs 竞争吸收光子和自由基,这也可能抑制 SAs 的光解。DOM 对吸附在悬浮颗粒物上的 SAs 水解的影响不同,DOM 可以促进 SAs 在酸性环境中水解,抑制 SAs 在碱性环境中的水解^[6]。

5 结论

复杂水体中悬浮颗粒物对 SAs 分散、迁移和降解过程有着重要的影响,在一定程度上控制了水环境中 SAs 的环境地球化学行为。SAs 在水体悬浮颗粒物上的吸附行为受其有机质含量、自身性质及环境因素的影响。SAs 的降解和光解同时发生,微生物的降解作用较光解作用强。SAs 的吸附过程以平衡模型描述为主,双室一级动力学模型能较好拟合 SAs 的吸附动力学过程,且拟合参数能突出吸附动力学特点。DOM 对 SAs 在悬浮颗粒物上的吸附和解吸、分解转化的影响均具有双重性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张从良,王岩,王福安. 磺胺类药物在土壤中的微生物降解[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1658 - 1662.
- [3] 晏彩霞,杨毅,王丽丽,等. 长江口滨岸带潮滩沉积物中菲的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2011, 31(3): 567 - 574.
- [4] 李靖,吴敏,毛真,等. 热解底泥对两种氟喹诺酮类抗生素和双酚 A 的吸附[J]. 环境化学, 2013, 32(4): 613 - 621.
- [5] 王忠强,刘婷婷,王升忠,等. 泥炭在环境修复中的应用研究概况和展望[J]. 科技通报, 2007, 23(2): 277 - 281.
- [6] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 326 - 330.
- [7] 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 and Technology, 2015, 49(11): 6772 - 6782.
- [8] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(5): 1827 - 1833.

- [9] Arukwe A , Eggen T , Moder M. Solid waste deposits as a significant source of contaminants of emerging concern to the aquatic and terrestrial environments – A developing country case study from Owerri , Nigeria [J]. *Science of the Total Environment* , 2012 , 438: 94 – 102.
- [10] Dong M Z , Lei H , Dong Q Z , et al. Synergistic role of different soil components in slow sorption kinetics of polar organic contaminants [J]. *Environmental Pollution* , 2014 , 184: 123 – 130.
- [11] Caceres – Jensen L , Rodriguez – Becerra J , Parra – Rivero J , et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2013 , 261: 602 – 613.
- [12] Pan B , Xing B. Adsorption kinetics of 17 α – ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. I. Several concerns regarding pseudo – first order and pseudo – second order models [J]. *Journal of Soils and Sediments* , 2010 , 10(5) : 838 – 844.
- [13] Qu X X , Xie L , Lin Y , et al. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi , China [J]. *Environmental Science and Pollution Research* , 2013 , 20(10) : 7413 – 7423.
- [14] Yamamoto M , Nishida A , Otsuka K , et al. Evaluation of the binding of iron (II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine [J]. *Bioresource Technology* , 2010 , 101(12) : 4456 – 4460.
- [15] Figueroa R A , Leonard A A , McKay A A , et al. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. *Environmental Science and Technology* , 2004 , 38(2) : 478 – 483.
- [16] Emily E S , David E R. The dynamic exchange of dissolved organic matter percolating through six diverse soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry* , 2014 , 69: 83 – 92.
- [17] Henry V M. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of K_{doc} values [J]. *Advances in Environmental Research* , 2002 , 6(4) : 577 – 593.
- [18] Dabrowski J M , Shadung J M , Wepener V. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects [J]. *Environment International* , 2014 , 62: 31 – 40.
- [19] Gibson R , Duran A J C , Estrada K L , et al. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley , Mexico [J]. *Chemosphere* , 2010 , 81(11) : 1437 – 1445.
- [20] Johnson M D , Jr W W. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. *Environmental Science & Technology* , 2001 , 35(8) : 1688 – 1695.
- [21] Griffiths R A. Sorption and desorption by ideal two – compartment systems: Unusual behavior and data interpretation problems [J]. *Chemosphere* , 2004 , 55(3) : 443 – 454.
- [22] Xiao X Q , Li X , Ying L , et al. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi. China [J]. *Environmental Science and Pollution Research* , 2013 , 20(10) : 7413 – 7423.
- [23] Bittner M , Macikova P , Giesy J P , et al. Enhancement of AhR – mediated activity of selected pollutants and their mixtures after interaction with dissolved organic matter [J]. *Environment International* , 2011 , 37(5) : 960 – 964.
- [24] Arukwe A , Eggen T , Moder M. Solid waste deposits as a significant source of contaminants of emerging concern to the aquatic and terrestrial environments – A developing country case study from Owerri , Nigeria [J]. *Science of the Total Environment* , 2012 , 438: 94 – 102.
- [25] Mette R , Niels H S. Sorption and mobility of metronidazole , olaquinox , oxytetracycline and tylosin in soil [J]. *Chemosphere* , 2000 , 40(7) : 715 – 722.
- [26] Shrestha S L , Casey F X M , Hakk H , et al. Fate and transformation of an estrogen conjugate and its metabolites in agricultural soils [J]. *Environmental Science and Technology* , 2012 , 46(20) : 11047 – 11053.