

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018022802

汪仙仙, 张洪昌, 沈根祥, 等. 典型磺胺类抗生素在稻田土中的纵向迁移[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1746-1754.

WANG Xianxian, ZHANG Hongchang, SHEN Genxiang, et al. Vertical migration of typical sulfonamide antibiotics in paddy soil[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1746-1754.

典型磺胺类抗生素在稻田土中的纵向迁移*

汪仙仙^{1,2} 张洪昌² 沈根祥^{2**} 胡双庆² 张 玉³ 顾海蓉² 袁哲军¹

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海, 201620; 2. 上海市环境科学研究院, 上海, 200233;

3. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海, 200237)

摘 要 兽用抗生素的广泛使用以及畜禽粪污还田资源化利用是农田土壤抗生素污染的重要来源, 而抗生素在土壤中的迁移特性对生态环境具有潜在风险. 为分析典型磺胺类抗生素在土壤中的迁移特征, 采用室内土柱淋溶实验研究了磺胺甲基嘧啶(SM)、磺胺二甲嘧啶(SM2)和甲氧苄啶(TMP)在稻田土中的淋溶规律, 模拟了不同淋溶时间、不同污染程度和不同降雨 pH 对 3 种磺胺类抗生素在稻田土中纵向迁移的影响. 结果表明, 在雨水冲刷下, 3 种磺胺类抗生素的淋溶迁移性为 TMP>SM>SM2. 随淋溶时间的增长和污染程度增加, 磺胺类抗生素纵向迁移能力增强, 进而增加其向地下水迁移的风险. 3 种磺胺类抗生素在酸雨作用下更容易在土壤中吸附.

关键词 稻田土, 磺胺类抗生素, 土柱淋溶, 迁移.

Vertical migration of typical sulfonamide antibiotics in paddy soil

WANG Xianxian^{1,2} ZHANG Hongchang² SHEN Genxiang^{2**} HU Shuangqing²
ZHANG Yu³ GU Hairong² YUAN Zhejun¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai, 201620, China;

2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai, 200233, China; 3. College of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: Agricultural fields worldwide are contaminated by the widespread use of veterinary antibiotics via livestock and poultry manure applied as fertilizers for irrigation. Antibiotics migration results in damages to the terrestrial environments. Batch experiments were conducted to investigate the leaching behavior of sulfamethazine (SM), sulfamethazine (SM2) and trimethoprim (TMP). The aim of this study was to explore the effects of rainfall duration, antibiotics concentrations and rainfall with different pH values on the leaching behavior of three different sulfanilamide antibiotics along the soil column. The results showed that the leaching ability of the three sulfanilamide antibiotics was in the order of TMP>SM>SM2. With the increase of rainfall duration and pollution level, the migration ability of sulfanilamide antibiotics increased, leading to the increased risk of groundwater contamination. These three sulfanilamide antibiotics were more easily adsorbed by soil under acid rain.

Keywords: paddy soil, sulfanilamide antibiotics, column-leach, migration.

2018 年 2 月 28 日收稿 (Received: February 28, 2018).

* 上海市 2016 年度“科技创新行动计划”社会发展领域项目(16DZ1204700), 上海市环保科研项目(2016-3)和长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF201803)资助.

Supported by Scientific Research Program of Shanghai Science and Technology Committee (16DZ1204700), Scientific Research Program of Shanghai Environmental Protection Bureau, China(2016-3) and Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education (Tongji University), China(YRWEF201803).

** 通讯联系人, Tel: 64085119-2302, E-mail: shengx@saes.sh.cn

Corresponding author, Tel: 64085119-2302, E-mail: shengx@saes.sh.cn

磺胺类抗生素(SAs)因其具有预防和治疗动物疾病的作用被广泛应用于畜禽养殖业^[1-3].据统计,到2010年全球兽用抗生素的消费量超过63000吨,预计到2030年将增至106600吨^[4].我国每年抗生素的生产量大约有210000吨,其中46.1%用于畜禽养殖业^[5-6].而进入动物体内的SAs有50%—90%以原药或代谢产物的形式随畜禽粪便和尿液等排泄物排放入环境^[7-11].SAs及其代谢产物在土壤环境中不易发生降解,会长期存在并积累,残留于粪便、土壤、水体、植物等环境介质,对生态环境造成一定危害,且通过食物链的富集,导致越来越多的耐药菌产生,最终危害人体健康^[12-14].相关研究表明,富含抗生素的畜禽粪便作为有机肥广泛施用于农田土壤,会造成土壤抗生素污染^[7,10].

磺胺类抗生素随畜禽粪便进入土壤环境后,会发生吸附、降解、淋溶、地表径流等环境行为过程,其中,淋溶性会直接影响污染物的纵向迁移能力,进而可能对地下水产生污染风险^[15],已有研究表明,地下水中有SAs及其代谢产物检出^[16-17],但其淋溶迁移过程尚不清楚.伊丽丽等^[18]通过静态吸附实验发现抗生素在土壤中的吸附性受自身理化性质的影响较大;Unold等^[19]研究发现磺胺嘧啶在土柱内迁移时发生光解;Lin等^[20]发现,磺胺甲恶唑在无菌土壤中的持久性显著延长,微生物对土壤中抗生素降解具有重要作用.总体来说,目前对于SAs在淋溶方面的研究还比较单一,大多是选取某一种SAs的淋溶进行研究^[21],其系统性和完整性较差.

因此,本文选取畜禽养殖业中常用的3种典型SAs,磺胺甲基嘧啶(SM)、磺胺二甲基嘧啶(SM2)和甲氧苄啶(TMP)作为目标化合物.比较不同淋溶条件下磺胺类抗生素在土柱中的淋溶行为,分析其在稻田土中的迁移规律,以期对抗生素农田土壤环境风险评价提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

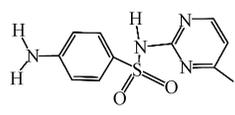
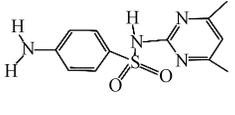
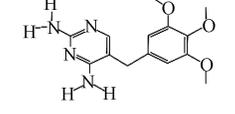
试剂:磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine, SM)标准品、磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine base, SM2)标准品、甲氧苄啶(trimethoprim, TMP)标准品购自德国Dr. Ehrenstorfer公司,3种磺胺类抗生素基本理化参数见表1.上述标准品均用甲醇配成标准储备液,并配制浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液,保存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中.甲醇为色谱纯,购自美国Tedia公司.氯化钙、磷酸、磷酸二氢钠(二水)为分析纯,购自上海润捷化学试剂有限公司.实验用水为Milli-Q超纯水.

缓冲溶液:称取 31.2 g 磷酸二氢钠(二水)、准确移取 1.35 mL 磷酸用超纯水定容至 1000 mL .

供试土壤:所用土壤采自上海市青浦区水稻田,该稻田2年内未施用有机肥,所采集土壤为农田耕作层的表层土壤(深度 $0\text{—}20\text{ cm}$).土壤基本理化性质见表2.

表1 3种磺胺类抗生素基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of three sulfanilamide antibiotics

分子量 MW	$\lg K_{ow}$	pKa	水溶性 Water-solubility/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	化学结构式 Chemical structure	
SM	264.3	0.14	2.16, 7.30 ^[22]	202($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	
SM2	278.33	0.89	2.17, 7.47 ^[22]	1500($29\text{ }^{\circ}\text{C}$)	
TMP	290.32	0.91	3.23, 7.12 ^[23]	400($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	

污染土壤制备:将所采集的土壤样品经冷冻干燥并研磨过 20 目筛,准确称量 5.000 g 干燥土壤,分别添加 2、4、6 mL 的 $12.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等 3 种 SAs 的混合溶液,混合均匀,制备得 5、10、15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的受污染土壤,置于通风橱中至有机溶剂全部挥发,并静置 48 h 备用。

仪器:pH 计(S220,梅特勒-托多仪器有限公司),岛津 30A-AB5500Q-trap 高效液相色谱串联质谱仪(美国 AB 公司),6 通道全自动固相萃取仪(厦门睿科仪器有限公司),全自动氮吹浓缩仪(厦门睿科仪器有限公司),CEM MARS CLASSIC 型微波萃取仪(美国 CEM 公司),Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

表 2 供试土壤样品基本理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the soil

pH	含水率 Moisture content/%	总有机碳 TOC/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量 CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	容重 Unit weight/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
6.7	55	18.53	19.2	1.12

1.2 淋溶实验

淋溶实验装置如图 1 所示,在有机玻璃管(60 × 5 cm)底部铺上一张直径为 5 cm 的滤纸,滤纸上覆盖一层厚度为 1 cm 的石英砂.用自然风干并过 20 目筛的供试土壤填入玻璃管中(边填充边拍打玻璃管,并适度按压,保证填充的土柱均匀、紧实),玻璃管内的土壤总高度为 50 cm,土柱上层平铺 5 g 污染土壤,根据供试土壤密度,计算得淋溶柱中土壤质量,且尽量保证每根淋溶柱内的土壤质量相同.在污染土壤上层铺上一层厚度为 1 cm 的石英砂,石英砂上层覆盖一张直径为 5 cm 的滤纸.淋溶实验前,使用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液饱和土柱;淋溶过程中,模拟日降雨量 100 mm(即控制每 24 h 淋滤 200 mL 的 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液).淋溶实验结束,将土柱自上而下分为 0—10 cm、10—20 cm、20—30 cm、30—40 cm 和 40—50 cm 等 5 个采样层,在各层对应高度的采样孔采样,并保留滤出液。

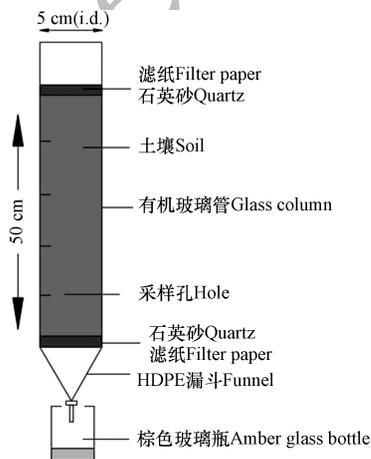


图 1 淋溶实验装置图

Fig.1 Schematic design of the soil column experiment

实验设置不同处理,以探讨不同淋溶条件对目标污染物迁移能力的影响,具体的实验条件设置如下:①3 种污染物:选择 SM、SM2 和 TMP 磺胺类抗生素,探究污染物自身理化性质对其迁移的影响;②淋溶时间:模拟不同降雨时间(1 d、3 d 和 5 d),分析不同降雨时间对 3 种抗生素淋溶性的影响;③污染程度:设置 3 组不同浓度的污染水平($5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),研究不同污染浓度对抗生素迁移能力的影响;④淋溶液 pH:调节淋溶液 pH 值分别为 3、5、7,探究不同淋溶液 pH 对 3 种抗生素迁移能力的影响。

1.3 样品提取及净化

水样提取及净化:取水样 200 mL 过 $0.47 \mu\text{m}$ 孔径的玻璃纤维滤膜,并用硫酸溶液($V:V=1:10$)调整 pH 值为 3.将水样通过预活化的 Oasis HLB 小柱富集净化,HLB 小柱经甲醇洗脱后,洗脱液在 40 °C 条件

下氮吹至近干,用 1 mL 甲醇-水溶液($V:V=7:3$)重新溶解,过 0.22 μm 孔径有机相滤膜,经高效液相色谱串联质谱仪测定。

土壤样品提取及净化:称取 2.000 g 土壤样品于微波萃取管中,加入 50 mL 甲醇-缓冲溶液($V:V=1:1$),于 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下微波萃取 45 min,在 3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 15 min,将上清液转移至烧杯中,加水稀释至 300 mL,搅拌,后续步骤与水样处理步骤相同。

1.4 样品检测分析

色谱柱为 Shim-Pack XR-ODSII C18 柱(100 mm \times 2 mm, 1.0 μm)。流动相 A 为 Milli-Q 超纯水, B 为甲醇。梯度洗脱程序:0—2.0 min, 10% B; 2.0—3.0 min, 10% B—95% B; 3.0—6.0 min, 95% B; 6.0—7.0 min, 95% B—10% B; 7.0—9.0 min, 10% B。采用电喷雾离子源正离子模式(ESI+)多反应监测模式(MRM)进行检测,离子源温度为 550 $^{\circ}\text{C}$,离子化电压为 4500 V,碰撞气(CAD)为 Medium,气帘气(CUR)为 35 psi,喷雾气(GS1)为 50 psi,辅助加热气(GS2)为 50 psi。3 种目标抗生素母离子、子离子、标准曲线、检测限、定量限、加标回收率等相关参数见表 2。其中,SM、SM2 和 TMP 的加标回收范围分别为 89.2%—91.7%、86.5%—89.0%、73.9%—74.2%,表明所建立的方法具有良好的准确度和精密度。

表 3 三种目标抗生素的标准曲线、检测限、定量限和加标回收率

Table 3 The standard curves, detection limits, quantitative limits and recoveries of three sulfanilamide antibiotics

MRM	标准曲线 Standard curve	R^2	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recoveries/%		
					100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
SM	265.1*/156.0**/172.1	$Y=8.64239x+0.98500$	0.999	0.40	1.33	91.7 \pm 0.1	89.2 \pm 0.3
SM2	279.1*/186.2**/124.1	$Y=21.41302x+4.29911$	0.996	1.14	3.81	86.5 \pm 0.2	89.0 \pm 0.8
TMP	291.2*/230.2**/261.2	$Y=15.49035x+1.18501$	0.994	0.84	2.80	73.9 \pm 0.9	74.2 \pm 0.6

注: * 表示母离子, ** 表示定量离子。Note: * represents parent ion, ** represents quantitative ion.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同降雨时间对抗生素淋溶影响

保持实验温度在 25 $^{\circ}\text{C}$, 污染物浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、淋溶液 pH 7 的条件下,淋溶 1 d、3 d 和 5 d 后,实验结果如图 2 所示。3 种 SAs 在受试土壤中均呈现向下迁移的趋势,且淋溶结束后上层土壤中抗生素的含量明显高于下层,淋溶 3 d 后,3 种抗生素均能迁移至 30—40 cm 土壤层。在相同深度的土层中,3 种 SAs 在土柱各层中的含量均随着淋溶时间的增长而增加,且 3 种抗生素纵向迁移规律相似,在淋溶过程中 3 种抗生素都能从被污染的土壤中释放出来,进入下层土壤。数据分析表明,3 种抗生素在经过 1、3、5 d 降雨淋溶后,在 0—30 cm 土壤中均有检出,且随淋溶时间的增加,各土层中的抗生素残留量增加。淋溶时间为 1 d 时,SM 和 TMP 在 30 cm 以下的土层中均未检出,SM2 虽有检出,但含量很低;当淋溶时间增加到 3 d 和 5 d 时,SM 和 TMP 能够迁移至 30—40 cm 的土层中,并随淋溶时间的延长,土壤中浓度增加;而 SM2 在淋溶时间增加到 5 d 时,能够迁移到 40—50 cm 的土壤层中。

较长时间的降雨促使 SM 和 SM2 从被污染的土壤中释放,进入下层土壤,且在不同土壤深度其浓度按降序排列。这一结果与 Pan 等^[21]研究磺胺甲恶唑的结果相似。有研究表明,长时间的降雨可以增强有机污染物的淋溶性^[22]。与自然条件相比,在强降雨条件下兽用抗生素(VAs)的浸出损失显著增高^[25]。经过一年的灌溉,磺胺类抗生素可以迁移到 125 cm 深的土层^[26]。同时有检测结果表明,地下水中磺胺类抗生素的浓度范围在 0.2—68 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27-28]。

2.2 不同污染浓度对抗生素淋溶影响

由于在有机肥还田过程中,不同农田的施肥量也有差异,因此研究中设置了不同污染浓度对抗生素流失的影响。如图 3 所示,比较分析了污染浓度分别为 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,淋溶液 pH 值为 7,淋溶 3 d 时,实验温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$,3 种抗生素在土壤中的纵向迁移规律。结果表明,SM、SM2 和 TMP 均呈现相似的纵向迁移规律,各土层中的浓度及其迁移深度都随着污染程度的增加有着不同程度的增加;当污染浓度增加为 15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,3 种抗生素均能迁移至 30—40 cm 土壤层。SM 和 SM2 在土层

中的残留主要集中在 0—10 cm, 其浓度范围分别是 45.55—106.38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、71.10—141.22 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 而 TMP 在各土层中浓度差异较小, 浓度范围在 0.15—7.39 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

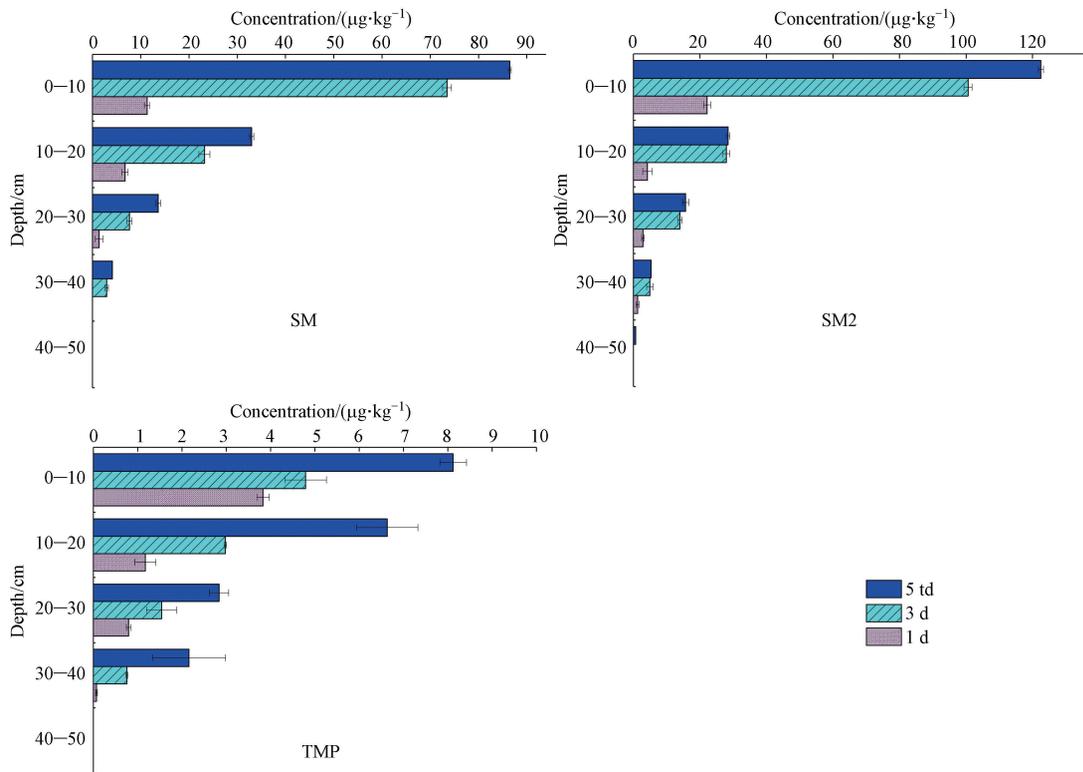


图 2 不同降雨时间下 3 种抗生素在土柱中的残留分布

Fig.2 Distribution of three antibiotics residues in soil columns under different rainfall duration

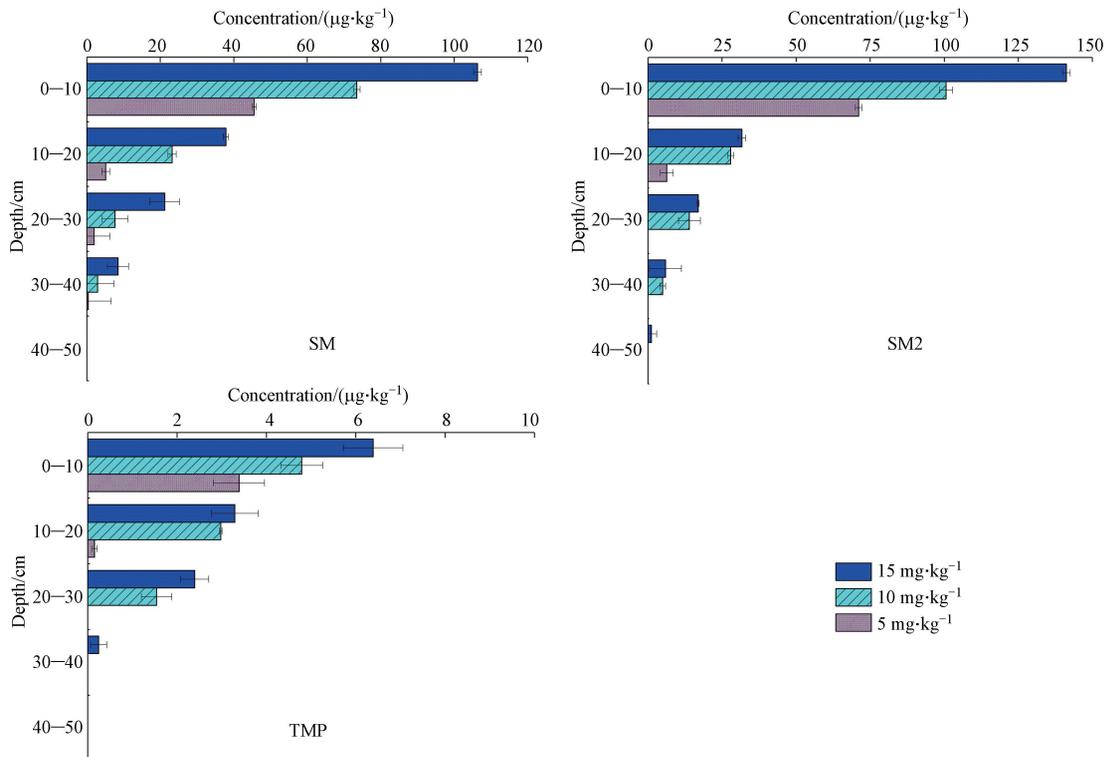


图 3 不同污染浓度下 3 种抗生素在土柱中的残留分布

Fig.3 Distribution of three antibiotics residues in soil columns under different antibiotic concentrations

当污染浓度由 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加至 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土层中抗生素含量也随之增加. 在污染浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, SM2 和 TMP 能够迁移至 10—20 cm 土壤层, SM 能在 20—30 cm 土壤层中检出; 污染浓度增加到 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, SM 和 SM2 在 30—40 cm 土层中检出; 污染浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, SM2 能在 40—50 cm 的土层中检出, TMP 能够迁移至 30—40 cm 的土壤中.

畜禽粪便中的抗生素浓度会直接影响其从粪肥向土壤的淋溶以及它们在土壤中的垂直迁移能力. 当表层土的施药量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 0—10 cm 土壤层中 SM、SM2 和 TMP 的浓度分别为 $45.55 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $71.10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.39 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 当施药量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 3 种抗生素在 0—10 cm 土壤层中的浓度分别为施药量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 1.61、1.42 和 1.42 倍以及 2.34、1.99 和 1.88 倍, 说明较高浓度的土壤污染在经降雨淋溶后, 大量的 SAs 向深层土壤迁移, 且污染程度越高, 抗生素纵向迁移能力越强. 土壤中保留抗生素的浓度略低于预测值, 可能是低施药浓度时, 大量抗生素被土壤吸附, 随水淋出的含量较低, 但随施药浓度增加, 土壤对抗生素的吸附逐渐趋于饱和, 吸附率下降. 出现这种结果可能的原因是, 在淋溶过程中, 土壤先快速吸附 SM、SM2 和 TMP, 并优先占据能量较低的吸附位点, 随着吸附位点的减少, 吸附逐渐接近饱和, 吸附速度变慢^[29]. 水溶解度 $>30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、土壤半衰期 $>14 \text{ d}$ 的有机分子容易导致地下水污染^[30]. 磺胺类抗生素具有很强的水溶性 ($77\text{—}1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 土壤吸附能力弱, 迁移性较强, 在土壤中的降解较慢^[31], 故对地表水和地下水存在潜在污染风险.

2.3 不同降雨 pH 对抗生素淋溶影响

考虑到酸雨对土壤中抗生素纵向迁移的影响, 同时添加污染浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 3 种磺胺类抗生素, 淋溶时间为 3 d, 室内温度保持在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 不同 pH 值淋溶液淋滤后各土层中抗生素浓度如图 4 所示. 随着淋溶液酸性增强, 3 种 SAs 的迁移距离和各层土壤中的抗生素浓度都随之增加, 在 30—40 cm 土壤层中均能检出, 大部分的抗生素都保留在 0—20 cm 土壤层. SM、SM2 和 TMP 在淋溶液 pH 值为 3 时, 土柱 0—10 cm 的土壤中浓度最高, 分别为 $107.26 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $130.11 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $12.49 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. SM 和 SM2 倾向于留在地表, 而不是随酸雨淋溶渗入更深的土壤层. 淋溶液 pH 值为 7 时, SM 和 SM2 在 30—40 cm 土层中检出, TMP 迁移至 20—30 cm 土壤. 随着淋溶液酸性增强, SM 和 SM2 在整个淋溶柱土壤均能检出, TMP 能在 30—40 cm 土壤层检出.

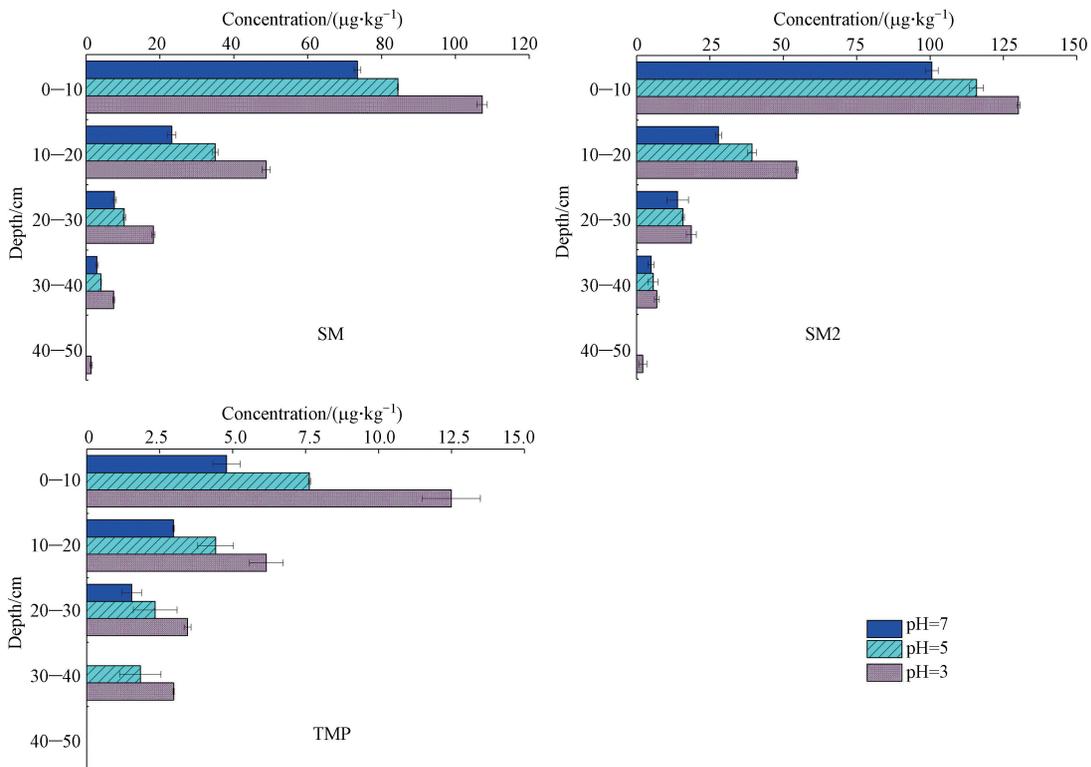


图 4 不同降雨 pH 下 3 种抗生素在土柱中的残留分布

Fig.4 Distribution of three antibiotics in soil columns irrigated with rainfall of different pH values

雨水的 pH 值对土壤中的 SAs 的吸附和持久性有显著影响,当 pH 值由 7 降低到 3 时,SM、SM2 和 TMP 在 0—10 cm 土壤层中的浓度逐渐升高,这表明酸雨会限制它们在土壤中的迁移能力.土壤 pH 对有机化合物电离造成一定影响^[32-33].土壤 pH 值的不同,使得不同离子基团的化合物带电^[34].离子基团在酸性土壤中转化为阳离子型,从而促进它们对土壤中的肥料或负电荷的土壤的吸附.阳离子桥接、水桥相互作用和可交换阳离子的络合作用对土壤的吸附起着重要的作用^[35].表层土壤(0—10 cm)中有机质含量通常比深层土壤高,从而促进了 VAs 在表层土壤中的累积吸附^[36],而不是垂直迁移到更深的土层.酸雨更容易造成 SAs 在土壤中的积累.

2.4 不同条件下淋滤液中抗生素的含量

不同 pH、污染程度和降雨时间条件下,经淋溶实验后的渗滤液中 3 种抗生素检测结果见表 4.由表 4 可知,TMP 在不同条件下渗滤液中的含量都明显高于 SM 和 SM2,TMP 具有较好的淋溶性.表明土壤中的 TMP 经雨水淋溶,更易随着雨水流失,而稻田土对其吸附性明显小于 SM 和 SM2.随着污染程度和降雨时间的增加,进入深层的 SAs 量随之增加;在酸雨条件下,3 种抗生素淋出量随着淋溶液酸性增强而减少,即 3 种抗生素更易吸附在土壤层.

表 4 不同淋溶条件下渗滤液中 3 种抗生素的量(单位: ng)

Table 4 Contents of three antibiotics in leachate under different leaching conditions

	pH			污染浓度 Pollutant concentration/(mg·kg ⁻¹)			天数 Day/d		
	3	5	7	5	10	15	1	3	5
SM	2.69	5.78	7.98	2.61	7.37	22.68	0.75	7.47	10.51
SM2	4.92	8.52	13.56	5.84	13.22	56.97	0.82	13.81	12.28
TMP	30.41	49.02	69.76	20.33	69.91	77.40	2.76	69.90	74.92

有研究表明,水溶性越强的物质淋溶性越强^[37].磺胺类抗生素是两性化合物,它们在溶液中存在阴离子、阳离子和中性分子 3 种形态.据报道,3 种形态的 SAs 在土壤中的吸附能力的顺序为:阳离子形态>中性分子形态>阴离子形态^[38].阳离子形态的有机分子与土壤表面存在静电引力,主要吸附机理是阳离子交换,因此在土壤中有较高的吸附容量;而中性分子形态的有机分子则通过疏水性分配的原理和土壤有机作用,吸附量降低;阴离子形态的有机分子与负电性的土壤表面之间存在静电斥力,吸附量减小^[39-40].SM、SM2 和 TMP 的水溶解度分别为 202 mg·L⁻¹(25 °C)、1500 mg·L⁻¹(29 °C)和 400 mg·L⁻¹(25 °C),而其 lg Kow 值分别为 0.14、0.89 和 0.91,根据疏水性分配原理,3 种抗生素在土壤中的淋溶性应大致为:SM>SM2>TMP;而在土壤 pH 值为 6.7 的条件下,SM、SM2 和 TMP 的 pKa 值分别为 7.30、7.47 和 7.12,即 3 种抗生素在稻田土中主要以阳离子形式存在,根据阳离子交换原理,其淋溶性应为:TMP>SM>SM2,此结果与实验结果相符.因此,SM、SM2 和 TMP 的酸碱性对其在稻田土中的淋溶性影响更大,上述很好解释了 3 种磺胺类抗生素在稻田土中淋溶性的强弱.

3 结论(Conclusion)

(1) 3 种磺胺类抗生素在稻田土中的淋溶性强弱依次为:TMP>SM>SM2,物质本身的水溶性和酸碱性是影响其淋溶性的重要因素.

(2) 畜禽粪肥还田会带来农田土壤抗生素污染,其中磺胺类抗生素在酸性条件下更容易吸附在土壤上.

(3) 农田土壤抗生素污染会随污染程度增加和淋溶时间的延长,增加其向地下水迁移的风险.

参考文献(References)

- [1] SAPKOTA A, SAPKOTA A R, KUCHARSKI M, et al. Aquaculture practices and potential human health risks: Current knowledge and future priorities[J]. Environment International, 2008, 34 (8): 1215-1226.
- [2] FEDOROVA G, NEBESKY V, RANDAK T, et al. Simultaneous determination of 32 antibiotics in aquaculture products using LC-MS/MS

- [J]. *Chemical Papers*, 2014, 68(1): 29-36.
- [3] GRABICOVA K, GRABIC R, BLAHA M, et al. Presence of pharmaceuticals in benthic fauna living in a small stream affected by effluent from a municipal sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2015, 72: 145-153.
- [4] BOECKEL T P, BROWER C, GILBERT M, et al. Global trends in antimicrobial use in food animals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(18): 5649-5654.
- [5] ZHU Y G, JOHNSON T A, SU J Q, et al. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms[J]. *Pnas*, 2013, 110(9): 3435-3440.
- [6] HVISTENDAHL M. China takes aim at rampant antibiotic resistance[J]. *Science*, 2012, 336(6083): 795.
- [7] HALLER M Y, MÜLLER S R, MCARDELL C S, et al. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 952(1-2): 111-120.
- [8] BLACKWELL P A, HOLTEN LÜTZHØFT H C, MA H P, et al. Ultrasonic extraction of veterinary antibiotics from soils and pig slurry with SPE clean-up and LC-UV and fluorescence detection[J]. *Talanta*, 2004, 64(4): 1058-1064.
- [9] XIAN-GANG H U, YI L, ZHOU Q X, et al. Determination of thirteen antibiotics residues in manure by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(9): 1162-1166.
- [10] ZHAO L, DONG Y H, WANG H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 1069-1075.
- [11] 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.
CHEN H, DONG Y H, WANG H, et al. Residual characteristics of sulfanilamide in animal feces in Jiangsu province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 385-389(in Chinese).
- [12] QIU J R, ZHAO T, LIU Q Y, et al. Residual veterinary antibiotics in pig excreta after oral administration of sulfonamides [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(2): 549-556.
- [13] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMANSKA J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(1): 1-15.
- [14] 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.
- [15] 李曼,陈卫平,魏福祥,等.典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究[J].*环境科学*, 2013, 34(10): 4042-4049.
LI M, CHEN W P, WEI F X, et al. Leaching characteristics of sulfadiazine and sulfamethoxazole in soil column[J]. *Environmental Sciences*, 2013, 34(10): 4042-4049(in Chinese).
- [16] SARMAH A K, MRYER M T, BOXALL A B. 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.
- [17] SACHET F, LANGE F T, BRAUCH H J, et al. Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1-2): 199-210.
- [18] 伊丽丽,焦文涛,陈卫平.不同抗生素在剖面土壤中的吸附特征[J].*环境化学*, 2013, 32(12):2357-2363.
YI L L, JIAO W T, CHEN W P. Adsorption characteristics of three types of antibiotics in the soil profiles[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(12): 2357-2363(in Chinese).
- [19] 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.
- [20] LIN K, GAN J. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(3):240-246.
- [21] PAN M, CHU L M. Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 466-473.
- [22] SANLI N, SANLI S, ÖZKAN G, et al. Determination of pKa values of some sulfonamides by LC and LC-PDA methods in acetonitrile-water binary mixtures[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, 21(10):1952-1960.
- [23] YU T H, LIN A Y, PANCHANGAM S C, et al. Biodegradation and bio-sorption of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs using immobilized cell process[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9):1216-1222.
- [24] BEULKE S, BROWN C D, FRYER C J, et al. Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isoproturon[J]. *Pest Management Science*, 2002, 58(1): 45-53.
- [25] BLACKWELL P A, KAY P, ASHAUER R, et al. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 13-19.
- [26] AUST M O, GODLINSKI F, TRAVIS G R, et al. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1243-1251.
- [27] BATT A L, SNOW D D, AGA D S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(11): 1963-1971.
- [28] DÍAZ-CRUZ M S, GARCÍA-GALÁN M J, BARCELÓ D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one

- metabolite in environmental waters by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1193(2): 50-59.
- [29] 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.
- [30] PIONKE H B, GLOTFELTY D E, LUCAS A D, et al. Pesticide contamination of groundwaters in the mahantango creek watershed[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1988, 17(1): 76-84.
- [31] 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.
ZHANG C L, WANG Y, WANG F A. Microbial degradation of sulfonamides in soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2007, 26(5): 1658-1662(in Chinese).
- [32] FIGUEROADIVA R A, VASUDEVAN D, MACKAY A A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 786-793.
- [33] SRINIVASAN P, SARMAH A K, MANLEYHARRIS M. Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180(3): 165-172.
- [34] THIELEBRUHN S, SEIBICKE T, SCHULTEN H R, et al. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(4): 1331-1342.
- [35] MAREN KAHEL A, STAMM C. Sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to organic materials of different origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 132-138.
- [36] JONES A D, BRULAND G L, AGRAWAL S G, et al. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2005, 24(4): 761-770.
- [37] WANG Y, DUH J, LIN K, et al. Movement of three s-triazine herbicides atrazine, simazine, and ametryn in subtropical soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 1996, 57(5): 743-750.
- [38] GAO J, PEDERSEN J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9509-9516.
- [39] 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.
KONG J J, PEI Z G, WEN P, et al. Adsorption of sulfadiazine and sulfathiazole by soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(6): 736-741(in Chinese).
- [40] TOLLS J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils; A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17): 3397-3406.