肖慧芸,胡锦昇,唐翔宇,等.猪粪 DOM 的亲水和疏水组分对土壤中抗生素迁移的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3855-3866.
Xiao H Y, Hu J S, Tang X Y, et al. Effects of hydrophilic and hydrophobic fractions of pig manure DOM on the transport of antibiotics in soils [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3855-3866.

猪粪 DOM 的亲水和疏水组分对土壤中抗生素迁移的影响

肖慧芸[1],胡锦昇[1,2],唐翔宇[1*],程建华[1] (1.浙江农林大学林业与生物技术学院,亚热带森林培育国家重点实验室,浙江 杭州 311300；2.中国科学院山地灾害与环境研究所,四川 成都 610299)

摘要：本研究以雷竹林表层和亚表层土壤为对象,研究猪粪溶解性有机质(DOM)两种不同极性组分对强力霉素、恩诺沙星、氟苯尼考和磺胺二甲基嘧啶吸附与迁移的影响.结果表明,添加猪粪 DOM 亲水组分会大幅减弱土壤对强力霉素、恩诺沙星和氟苯尼考的吸附;添加猪粪 DOM 疏水组分则会大幅增强土壤对强力霉素和磺胺二甲基嘧啶的吸附.饱和填装土柱实验结果表明,强力霉素和恩诺沙星未发生穿透;对于氟苯尼考,猪粪 DOM 亲水和疏水组分的添加使其在表层土壤中的穿透率分别降低2.25%和20.43%,而两种DOM组分的添加均会大幅提高其在亚表层土壤中的穿透率(至接近100%穿透);对于磺胺二甲基嘧啶,在表层土壤中猪粪 DOM 亲水组分的添加会提高其穿透率,而猪粪 DOM 疏水组分的添加会降低其穿透率,在亚表层土壤中两种 DOM 组分的添加均会大幅降低其穿透率.不论是否添加猪粪 DOM 亲水或疏水组分,氟苯尼考的穿透率均远高于磺胺二甲基嘧啶,表明氟苯尼考的渗漏迁移风险最高.

关键词：抗生素；吸附；迁移；粪源溶解性有机质
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3855-12

Effects of hydrophilic and hydrophobic fractions of pig manure DOM on the transport of antibiotics in soils. XIAO Hui-yun[1], HU Jin-sheng[1,2], TANG Xiang-yu[1*], CHENG Jian-hua[1] (1.State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China；2.Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3855~3866

Abstract：The effects of two polarity fractions of pig manure DOM on the transport of doxycycline, enrofloxacin, florfenicol, and sulfamethazine in the surface and subsurface soils of a Lei bamboo forest were examined in this study. The results of batch experiment showed that the addition of the hydrophilic fraction of pig manure DOM significantly reduced the adsorption of doxycycline, enrofloxacin, and florfenicol in the soils, while the addition of the hydrophobic fraction of pig manure DOM significantly enhanced the adsorption of doxycycline and sulfamethazine. It was found that enrofloxacin and doxycycline could not break through any of the tested soil columns. The additions of either polarity fraction of pig manure DOM decreased the breakthrough recovery of florfenicol in surface soil columns by 2.25% and 20.43%, respectively, while the addition of either DOM fraction greatly increased the breakthrough recovery of florfenicol in subsurface soil columns (to nearly 100%). In surface soil columns, the addition of the hydrophilic fraction of pig manure DOM increased the breakthrough recovery of sulfamethazine, while the addition of the hydrophilic fraction of pig manure DOM decreased the breakthrough recovery of sulfamethazine. In subsurface soil columns, the addition of either DOM fractions markedly decreased the breakthrough recovery of sulfamethazine. Irrespective of the addition of hydrophilic/hydrophobic fraction of pig DOM, florfenicol exhibited a higher breakthrough recovery than sulfamethazine, implying that florfenicol has the highest leaching risk.

Key words：antibiotic；adsorption；transport；manure dissolved organic matter

粪肥因养殖过程中兽药的使用往往残留有抗生素(在 μg/kg~mg/kg 范围,以四环素类、磺胺类、氟喹诺酮类、大环内酯类检出率最高),这些抗生素会随其施用进入土壤[1-5],进而在雨季随地表径流迁移或向深层地下水渗漏,造成水体污染[6].位于浙江的苕溪(太湖上游最大入湖水系)流域是雷竹林的主要分布区之一[7],其干流表层水抗生素浓度高于国内其他流域[8].

畜禽粪便往往含有大量的溶解性有机质(DOM),这些物质会影响抗生素在土壤中的吸附与

收稿日期：2014-12-09
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42177379,42377374);浙江省自然科学基金资助项目(LD21D010001);浙江农林大学科研发展基金资助项目(2020FR040)
* 责任作者, 教授, xiangyu.tang@foxmail.com

迁移[9-11].一般而言,DOM 是指有机物料用水浸提后能通过 0.45μm 滤膜、由分子量不同、结构多样且复杂程度不一的有机化合物组成的混合物,常用溶解性有机碳(DOC)含量来表示 DOM 的相对含量[12-13].DOM 主要包括类腐殖质和类蛋白质,按亲疏水性分疏水性化合物和亲水性化合物,具有荧光发色团,可采用紫外可见吸收光谱法、激发/发射荧光光谱法等来表征[14-16].在土壤中,虽然 DOM 只占土壤有机质的一小部分(3%~6%),却是其生物可利用性最高且迁移能力最强的部分[17-19].DOM 对土壤中抗生素的吸附既可以表现为抑制作用(如:竞争吸附、增溶作用),也可以表现为促进作用(如:共吸附、累积吸附),进而影响它们在土壤中的形态、生物有效性、迁移转化和最终归宿[20-24].尽管以往有关 DOM 影响抗生素吸附与迁移行为的文献较多,但 DOM 不同极性组分的影响规律与机理仍不甚明晰.

因此,本研究以高有机质雷竹林土壤为对象,通过批量平衡实验和饱和土柱实验,研究猪粪 DOM 亲、疏水组分对抗生素吸附与迁移行为的影响,旨在为雷竹林土壤抗生素渗漏流失风险评估提供参考.

1 材料与方法

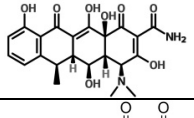
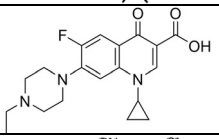
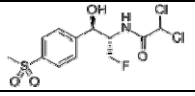
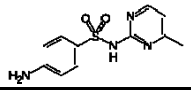
1.1 试剂与仪器

强力霉素(DC)、恩诺沙星(ENR)、氟苯尼考(FFC)和磺胺二甲基嘧啶(SMT)标准品)(纯度≥99%)购于上海麦克林生化科技有限公司(表 1).乙腈、甲醇为色谱纯,其他试剂(如甲酸、盐酸、磷酸、氯化钙、柠檬酸、溴化钾、乙二胺四乙酸二钠、磷酸氢二钠等)均为分析纯,实验用水为超纯水.

高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪配 Acquity UPLC BEH C18 色谱柱(1.7μm,2.1×100μm)(HPLC-MS/MS,Agilent,美国);总有机碳分析仪(Analytikjena multi N/C 2100,德国);紫外可见吸收-激发/发射荧光光谱仪(Aqualog,Horiba,美国);pH 计(Mettler toledo,瑞士);恒温振荡器(HZQ-X300C,上海一恒科学仪器有限公司);冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司)等.

表 1 4 种目标抗生素的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of target antibiotics

抗生素	分子式	分子结构	$\log K_{ow}$	pK_a	水中溶解度(mg/L)	文献
强力霉素	$C_{22}H_{24}N_2O_8$		−0.02	$pK_{a,1}$=3.0 $pK_{a,2}$=7.9 $pK_{a,3}$=9.1	630	[25]
恩诺沙星	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$		1.10	$pK_{a,1}$=6.3 $pK_{a,2}$=8.3	63	[26]
氟苯尼考	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$		−1.22	$pK_{a,1}$=9.0	1320	[27]
磺胺二甲基嘧啶	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$		0.14	$pK_{a,1}$=2.1 $pK_{a,2}$=7.5	1500	[28-30]

1.2 供试土壤和粪肥

土壤样品采集于中国浙江省杭州市临安区太湖源镇横徐村(30°19'N,119°35'E),为红壤.选取处于覆盖期的雷竹林样地(50~100m^2),五点混合法采集表层(0~20cm)和亚表层(20~40cm)土壤,风干后过 10 目(2mm)筛,用于批量平衡吸附实验和饱和填装土柱穿透实验.供试土壤理化性质见表 2.

猪粪(未检出目标抗生素)取自个体养猪户.DOM 的提取采用震荡法水提,按 1g/10mL 的固液比将猪粪置于 10mmol/L $CaCl_2$ 溶液(含 0.1g/L NaN_3)中,25℃、250r/min 振荡 16h 后,超声 30min,以 4000r/min离心 10min.最后,用 0.45μm PTFE 滤膜过滤后,获得猪粪 DOM 溶液,用于亲、疏水组分的分离提取.

将中性的 DOM 倒入 DAX-8 树脂柱(DOM/DAX-8 比设为 1mg-C/1mL 树脂),收集流出液Ⅰ.再用 3 倍树脂体积(RV)的 0.1mol/L HCl 洗脱树脂

获得流出液Ⅱ.然后,酸化流出液Ⅰ(pH=2),倒入树脂柱,收集流出液Ⅲ(即亲水组分).最后,向树脂柱中加入 3RV 的 0.1mol/L NaOH,收集流出液Ⅳ,并用甲醇提取 DAX-8 树脂柱,蒸干甲醇,所得固体用流出液Ⅱ和Ⅳ溶解得到溶液Ⅴ(即疏水组分),测定两个组分的 DOC 浓度,将其 pH 值调至中性[31-32],用于批量平衡吸附实验和饱和土柱填装穿透实验.

表 2　供试土壤理化性质

Table 2　Physicochemical properties of experimental soils

土壤	pH 值	有机碳(g/kg)	阳离子交换量(cmol/kg)	电导率(μS/cm)	溶解性有机碳(mg/kg)	砂粒(%)	粉粒(%)	黏粒(%)
表层	3.47	33.9	4.54	346.33	927.21	27.43	28.93	44.64
亚表层	3.66	29.4	3.68	241.33	628.40	29.43	32.46	38.11

1.3　批量平衡吸附实验

称取 3.00g 土壤于离心管中,加入含 20mg-C/L 猪粪 DOM 亲水或疏水组分、10mmol/L $CaCl_2$ 和 0.1g/L NaN_3 的 4 种抗生素混合溶液 30mL,各抗生素浓度梯度均设为 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1 和 2mg/L,设 2 个平行,在避光、25℃下振荡至 24h,达到吸附平衡后,4000r/min离心 20min 后,吸取上清液,分别用 0.22μm PTFE 滤膜过滤,获取滤液,分析抗生素、DOC 浓度、pH 值、电导率和紫外吸收-激发/发射荧光光谱.

1.4　填装土柱穿透实验

土柱实验装置由玻璃柱(高 20cm,内径 5cm)、进水装置、蠕动泵和部分收集器构成,柱子的底部用不锈钢网(孔径 20μm)支撑土柱,其上铺一层 1cm 厚的石英砂(粒径 75~300μm)以保证进水的均匀入渗,石英砂层之上放一张尼龙布(孔径 20μm),以田间实际测得土壤容重(表层土壤:1.06g/cm^3,亚表层土壤:1.24g/cm^3)装填高 10cm 的土柱,土柱顶面上铺一张尼龙布,布上铺一层 1cm 厚的石英砂.

首先,用蠕动泵由土柱底部向上以 15mm/h 注入去离子水,饱和 24h.完成饱和后逐渐加快进水,以 30mm/h 注入 5 个孔隙体积(PV)的 10mmol/L $CaCl_2$ 溶液(含 0.1g/L NaN_3),使土柱内达到物化平衡,并控制出流量稳定且与进水量相当.将进水切换为含 0.5mmol/L KBr(水流示踪剂,非反应性溶质)、4mg/L 抗生素(每种抗生素浓度为 1mg/L)、不添加或添加 20mg-C/L 猪粪 DOM 亲、疏水组分的溶液(以 10mmol/L $CaCl_2$ 为支持电解质),以 30mm/h 流速注入 2 个 PV.最后,将进水切换回 10mmol/L $CaCl_2$ 溶液(含 0.1g/L NaN_3),以 30mm/h 注入 6 个 PV,进行淋洗,每个土柱共收集 32 个出水样品.出水经 0.22μm 滤膜过滤后,测定抗生素浓度、Br^-浓度、DOC 浓度、紫外吸收-三维荧光光谱、pH 值和电导率.绘制土柱出水中抗生素及 Br^-相对浓度(出水浓度 C/进水总浓度 C_0)随进水 PV 数变化的穿透曲线.

实验结束后,将土柱整体推出,按 0~2.5cm、2.5~5cm、5~7.5cm 和 7.5~10cm 切分成 4 段,冻干后过 60 目筛,测定土壤中的抗生素含量,用于计算最终滞留量.

1.5　土样的抗生素提取

称取 1.00g 上述冻干土壤样品,置于玻璃离心管中(2 个平行样),加入 5.0mL 甲醇(分析纯)和 5.0mL EDTA-McIlvaine 缓冲溶液(含 0.1mol/L Na_2EDTA、0.1mol/L Na_2HPO_4 和 0.06mol/L 柠檬酸,以 HCl 调至 pH=(4.00±0.05)),涡旋 30s,超声 10min,4000r/min 离心 10min,收集上清液,反复提取 3 次后,合并提取液并用超纯水稀释使甲醇浓度降至 10%以下.依次用 6.0mL 甲醇和 6.0mL 超纯水活化 3.0mL 的 Waters HLB 固相萃取柱,将提取液以 1mL/min 的流速通过 HLB 柱(Waters,美国),再用 10.0mL 超纯水冲洗,真空干燥 2h 后用 6.0mL 甲醇洗脱,洗脱液经旋转蒸发仪蒸发至近干后,用纯甲醇定容 1.0mL,过 0.22μm PTFE 滤膜,测定抗生素浓度[22,33-35].以供试表层和亚表层土壤(3 个平行)为对象,测得 4 种抗生素的回收率为 53.69%~79.08%,相对标准偏差为 0.02%~2.05%.

1.6　分析方法

采用高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪测定抗生素浓度.柱温为 35℃.流速为 0.3mL/min.流动相为 0.1%甲酸水溶液(A)和甲醇(B).梯度洗脱条件程序设置为:从 0~4.5min,由 10%B 线性提高到 100%B,保持 2.5min.然后,在 7min 时,将流动相 B 降回 10%.最后,色谱柱平衡 2.5min.DC、ENR、FFC 和 SMT 的检出限分别为 136.18, 19.13, 19.28 和 33.08ng/L.

使用紫外可见吸收-三维激发/发射荧光光谱仪检测抗生素溶液、土壤 DOM、猪粪 DOM 亲水和疏水组分以及土柱出水的光学特征.三维荧光光谱的激发波长范围设定为 250~550nm,发射波长设定为 210~620nm.两者的狭缝均设为 10nm.为消除背景噪声,对每个样品都使用了 MilliQ 超纯水空白的 EEM 光谱.同时测定紫外吸光度.使用 Aqualog®软件包校准内滤效应、瑞利散射和拉曼散射.

1.7 数据处理

本文采用线性方程描述土壤对目标抗生素的吸附量(Q_e,mg/kg)与平衡溶液中抗生素浓度(C_e, mg/L)的关系,获取两相分配系数 K_d(L/kg).公式如下[36]:

抗生素吸附量:

$$Q_e = (C_i - C_e)\frac{V_w}{m_s} \quad (1)$$

线性方程:$Q_e = K_d C_e$

$$Q_e = K_d C_e \quad (2)$$

式中:C_i 为抗生素初始浓度, mg/L; V_w 为溶液体积, L; m_s 为土壤质量, kg.

使用 SOLO 软件(Eigenvector Research,美国)进行平行因子分析(PARAFAC),识别主要的荧光组分(类腐殖质和类蛋白质),求得其最大荧光强度(F_{max}).计算每个样品的 $SUVA_{254}$ 和腐殖化指数(HIX).

$SUVA_{254}$ 是 254nm 波长下的紫外吸光度(A)与溶解性有机碳(DOC,mg/L)浓度的比值,可代表 DOM 的芳香性[37].腐殖化指数(HIX)是在激发波长(Ex)为 254nm 下,发射波长(Em)在 435~480nm 与 300~345nm 波段内的荧光强度积分值的比率,可表明 DOM 的腐殖化程度.公式如下[38].

$$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{DOC} \quad (3)$$

$$HIX = \frac{F_{max}(E_x = 254, E_m = 435 \sim 480)}{F_{max}(E_x = 254, E_m = 300 \sim 435)} \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 DOM 亲水和疏水组分对土壤中抗生素吸附特征的影响

在不同处理下,土壤中 DC、ENR、FFC 和 SMT 的等温吸附数据均可用线性模型良好地拟合(表 3),R^2 在 0.878~0.998 之间,且均达到极显著水平(P<0.01).

在不添加 DOM(对照)情况下,4 种抗生素在表层和亚表层土壤中的 K_d 均呈现 ENR>DC>FFC>SMT 的趋势.在添加猪粪 DOM 亲水组分后,K_d 呈现 ENR>DC>SMT>FFC 的顺序,在添加猪粪 DOM 疏水组分后,K_d 则呈现 DC>ENR>SMT>FFC 的顺序.抗生素理化性质和外源 DOM 是土壤对不同抗生素的吸附能力呈现差异的两个重要因素.DC 和 ENR 因其含有较多的极性、离子型(-OH、-NH_2 和 C=O 等)和芳香官能团(苯环和 C=C 等)[39],可通过阳离子交换、疏水作用(π-π 相互作用和范德华力)和氢键等作用力被土壤吸附[21,40],其中阳离子交换为主要机理,属于强吸附类抗生素[41].FFC 在土壤中一般不解离,常以中性分子存在,具有疏水性弱、溶解度高、易解吸的特点[22].SMT 仅含有可质子化的苯胺基和酰胺基[42].土壤对 FFC 和 SMT 的吸附能力较弱,涉及的主要吸附机理有:疏水作用和氢键等[43],因此,这 2 种抗生素往往表现出较高的迁移性[21].对照组吸附平衡溶液的 pH 值在 3.67~4.61 之间,4 种目标抗生素的主要赋存形态分别为 $DC^{\pm}$、ENR^{+}、FF^{0} 和 SMT^{0},带正电的抗生素易通过阳离子交换作用被吸附在土壤颗粒表面,而中性分子易通过疏水作用被土壤有机质吸附[44].特别地,磺胺类抗生素在有机质含量较高、pH 值较低的土壤中较易被吸附,其中一个重要原因是,磺胺类抗生素在酸性条件下会部分质子化,使得阳离子交换也成为重要的吸附机制之一[45].比较不同土层发现,强吸附类抗生素(DC 和 ENR)在亚表层土壤中的吸附较强,而对弱吸附类抗生素(FFC 和 SMT)则在表层土壤中的吸附较强,这与土壤理化性质的差异有关(表 2).有研究表明,FFC 和 SMT 的 K_d 与土壤有机碳和阳离子交换量等呈显著正相关[11,46-48].本研究中,表层土壤的 pH 值较低,而阳离子交换量和有机碳较高,有利于对 FFC 和 SMT 的吸附.

通常,DOM 一方面可通过与抗生素络合共吸附在土壤表面或 DOM 被土壤吸附后增加其表面有机质覆盖从而增强对抗生素的吸附,另一方面可通过增溶作用或竞争吸附位点,减少土壤对抗生素的吸附[20,22].相对于对照,加入猪粪 DOM 亲水组分大幅降低表层和亚表层土壤对 DC、ENR 和 FFC 的吸附,这可能是因为亲水组分可能与亲水性较强的 DC 和 FFC 竞争吸附位点,也能通过增溶作用使得 ENR 吸附减弱.有研究表明,亲水 DOM 的极性较强,有更多的不饱和键和含氮官能团,会抑制土壤对有机物的

吸附[35],这与本研究结果是相似.加入猪粪 DOM 疏水组分使得表层土壤对 DC 和 ENR 的吸附大幅增强,而对 FFC 的吸附明显减弱;使得亚表层土壤对 DC 和 FFC 的吸附增强,特别是 DC,但对 ENR 吸附的表现为抑制.加入猪粪 DOM 亲水和疏水组分均促进了表层和亚表层土壤对 SMT 的吸附,其中疏水组分的作用更强.相对于 DOM 亲水组分($SUVA_{254}$:1.46),添加猪粪 DOM 疏水组分处理中 4 种目标抗生素的 K_d 更大,这可能是因为疏水组分含有更丰富的芳香结构($SUVA_{254}$:3.02),能与抗生素更多地共吸附(通过疏水作用等)在土壤颗粒上.DOM 的加入降低了平衡溶液的 pH 值(添加亲水组分由对照的 3.67~4.61 降至 1.71~3.07,添加疏水组分降至 3.17~4.45),使得 SMT^+比例增加,增强其在土壤颗粒表面的阳离子交换作用,从而促进吸附;此外,疏水组分还可与 SMT 通过疏水作用共吸附在土壤上.有研究表明,鸡粪 DOM 会促进磺胺嘧啶在果园土壤中的吸附[22],施用粪肥或生物炭也能促进土壤对磺胺类抗生素的吸附[49-50].因此,在猪粪 DOM 存在的情况下,阳离子交换作用可能是 DC 和 ENR 最为重要的吸附机制,同时疏水作用和氢键等也在吸附中发挥一定作用[38,41,51-53];FFC 的主要吸附机制可能是氢键和 π–π 相互作用[54],SMT 的主要吸附机制可能是疏水作用和阳离子交换作用[45,55-56].

表 3　不同处理下土壤中抗生素等温吸附数据的线性模型拟合结果

Table 3　Parameters of linear model fitted to adsorption isotherm data of antibiotics in the soils under different treatments

抗生素	处理	表层土壤			亚表层土壤		
		K_d(L/kg)	R^2	K_d 变化倍数	K_d(L/kg)	R^2	K_d 变化倍数
DC	对照	3.45×10^2	0.899**		4.02×10^2	0.955**	
	DOM 亲水组分	32.56	0.991**	–0.91	16.72	0.973**	–0.96
	DOM 疏水组分	8.03×10^4	0.964**	231.48	6.68×10^4	0.924**	165.30
ENR	对照	1.42×10^4	0.973**		1.93×10^4	0.919**	
	DOM 亲水组分	4.92×10^2	0.975**	–0.97	2.92×10^2	0.878**	–0.98
	DOM 疏水组分	3.92×10^4	0.996**	1.76	1.44×10^4	0.977**	–0.25
FFC	对照	24.67	0.883**		24.52	0.944**	
	DOM 亲水组分	4.05	0.996**	–0.84	4.06	0.991**	–0.83
	DOM 疏水组分	11.02	0.951**	–0.55	27.95	0.940**	0.14
SMT	对照	16.31	0.996**		13.35	0.998**	
	DOM 亲水组分	21.08	0.946**	0.29	16.36	0.920**	0.23
	DOM 疏水组分	48.88	0.973**	2.00	89.94	0.961**	5.74

注:表中**表示极显著水平(P<0.01);K_d变化倍数用各DOM组分处理K_d与对照K_d之差除以对照K_d所得的比值表示.

2.2　DOM 亲水和疏水组分对土柱中抗生素迁移行为的影响

出水中 DC 和 ENR 浓度低于检出限,故视为未发生穿透(图 1).作为非反应溶剂的 Br^-在各种进水条件下几乎全部穿透(穿透率≥90.56%),且呈“几”字型对称穿透,不存在拖尾现象,说明填装土柱的均质性良好,未见大孔隙优先流现象.

在表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分使得 FFC 初至时间分别提前 0.75 和 0.50 个 PV;添加亲水组分使得 SMT 初至时间提前 2.25 个 PV,而添加疏水组分使其初至时间推迟 1.50 个 PV(表 4).在亚表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水组分仅使 FFC 初至时间有所提前,而添加猪粪 DOM 疏水组分则同样使 SMT 初至时间有所推迟.

如表 5 所示,在表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分使 FFC 穿透率分别降低 2.25%和 20.43%;猪粪 DOM 亲水组分的添加却使 SMT 穿透率有所提高,而疏水组分的添加则降低其穿透率.在亚表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分使 FFC 穿透率分别提高 25.68%和 21.82%,而使 SMT 穿透率分别下降 21.04%和 27.79%.在各种进水条件下,表层土壤填装柱中 FFC 和 SMT 的穿透率均低于亚表层土壤填装柱,这种差异可主要归因于表层土壤较高的有机碳含量.

在所有饱和填装土柱实验中,出水中 SMT 达到最大相对浓度(C_{max}/C_0)所需时间比 FFC 长(图 1;表 4),淋洗阶段的拖尾现象比 FFC 明显,穿透率比 FFC 低,且比 FFC 更多地滞留在土柱内(表 5).对于 FFC 和 SMT,不同进水条件下出水中最大相对浓度的差异规律与穿透率的差异规律基本一致.

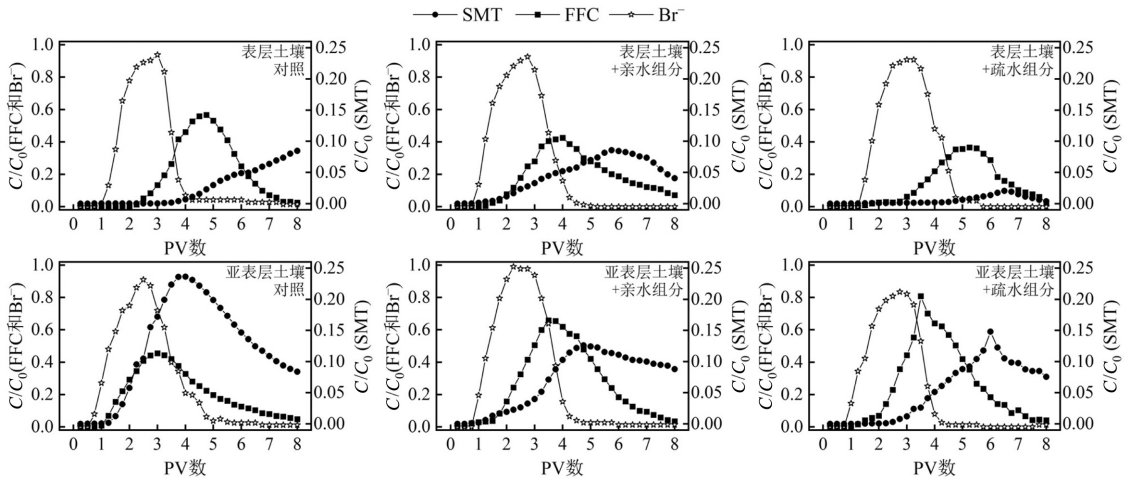


图 1 不同进水条件下 FFC、SMT 和 Br^-在土柱中的穿透曲线

Fig.1 Breakthrough curves of FFC, SMT, and Br^- in soil columns with different injection solutions

表 4 土柱实验中抗生素的迁移特征参数

Table 4 Transport parameters in soil column experiments

土样	进水条件	参数	DC	ENR	FFC	SMT
表层土壤	对照	初至时间(PV 数)	--	--	2.25	4.25
		C_{max}/C_0(%)	0	0	56.61	8.48
	DOM 亲水组分	初至时间(PV 数)	--	--	1.50	2.00
		C_{max}/C_0(%)	0	0	42.53	8.56
	DOM 疏水组分	初至时间(PV 数)	--	--	1.75	5.75
		C_{max}/C_0(%)	0	0	36.52	2.04
亚表层土壤	对照	初至时间(PV 数)	--	--	1.25	1.50
		C_{max}/C_0(%)	0	0	45.53	23.64
	DOM 亲水组分	初至时间(PV 数)	--	--	0.75	1.50
		C_{max}/C_0(%)	0	0	65.90	12.61
	DOM 疏水组分	初至时间(PV 数)	--	--	1.25	3.00
		C_{max}/C_0(%)	0	0	80.89	14.80

注:初至时间:出水浓度达到进水浓度1%所需的PV数;穿透率:出水中目标抗生素累计总质量占进水中目标抗生素累计总质量的百分比;--表示在出水中未检出目标物.

表 5 土柱实验中抗生素的归趋特征(%)

Table 5 Fates of antibiotics during transport experiments in soil columns(%)

土样	进水条件	参数	DC	ENR	FFC	SMT
表层土壤	对照	穿透率	0.00	0.00	73.98	10.04
		滞留率	65.63	64.22	8.44	79.64
		损失率	34.37	35.78	17.58	10.32
	DOM 亲水组分	穿透率	0.00	0.00	71.73	17.62
		滞留率	46.99	65.89	10.02	40.46
		损失率	53.01	34.11	18.25	41.92
	DOM 疏水组分	穿透率	0.00	0.00	53.55	2.18
		滞留率	47.98	62.39	14.46	47.72
		损失率	52.02	37.61	31.99	50.10
亚表层土壤	对照	穿透率	0.00	0.00	76.69	48.86
		滞留率	20.39	48.58	20.34	52.91
		损失率	79.61	51.42	2.97	–1.77
	DOM 亲水组分	穿透率	0.00	0.00	102.37	27.82
		滞留率	31.69	66.20	3.15	23.98
		损失率	68.31	33.80	–5.52	48.20
	DOM 疏水组分	穿透率	0.00	0.00	98.51	21.07
		滞留率	115.63	96.16	2.27	22.74
		损失率	–15.63	3.84	–0.78	56.19

如表 6 所示,DC 和 ENR 这 2 种未穿透的强吸附类抗生素分别有 20.39%~115.63% 和 48.58%~96.16%(滞留量占总投入量的比例)最终滞留在土柱内(表 5),总投入量的其余部分计为损失率,分别在–15.63%~79.61%和 3.84%~51.42%范围内,可主要归因于非生物消解(水解、光解等)[57-58].DC 在土柱 0~2.5cm 深度(由进水端算起)的滞留量为 0.42~3.38mg/kg,占柱内总滞留量的 60.34%~85.23%;ENR 在土柱 0~2.5cm 深度的滞留量为 0.75~2.44mg/kg,占柱内总滞留量的 44.03%~81.77%(表 6).这 2 种抗生素在土柱 2.5~10cm 深度范围内的滞留量均随深度的增加总体呈下降趋势.这些结果表明,DC 和 ENR 的吸附主要发生在浅层土壤中,其迁移性较弱,因而不易被淋溶至地下水.

表 6　不同进水条件下土柱中抗生素滞留量的深度分布

Table 6　Depth distributions of antibiotic residues in soil columns with different injection solutions

土样	进水条件	深度 (cm)	DC (mg/kg)	ENR (mg/kg)	FFC (mg/kg)	SMT (mg/kg)
表层土壤	对照	0~2.5	2.39	1.59	0.05	0.42
		2.5~5	0.28	0.37	0.07	1.45
		5~7.5	0.15	0.64	0.08	1.03
		7.5~10	0.15	0.31	0.19	0.71
	DOM 亲水组分	0~2.5	1.74	2.44	0.02	0.32
		2.5~5	0.17	0.16	0.13	0.75
		5~7.5	0.10	0.16	0.08	0.53
		7.5~10	0.12	0.23	0.23	0.23
	DOM 疏水组分	0~2.5	1.74	2.04	0.03	0.40
		2.5~5	0.19	0.30	0.04	0.76
		5~7.5	0.16	0.19	0.16	0.59
		7.5~10	0.09	0.29	0.42	0.41
亚表层土壤	对照	0~2.5	0.42	0.75	0.03	0.32
		2.5~5	0.08	0.22	0.05	0.54
		5~7.5	0.08	0.37	0.13	0.70
		7.5~10	0.12	0.32	0.49	0.25
	DOM 亲水组分	0~2.5	0.78	1.00	0.02	0.12
		2.5~5	0.12	0.46	0.03	0.23
		5~7.5	0.10	0.35	0.03	0.23
		7.5~10	0.09	0.46	0.03	0.25
	DOM 疏水组分	0~2.5	3.38	2.41	0.01	0.08
		2.5~5	0.15	0.34	0.01	0.17
		5~7.5	0.32	0.27	0.03	0.28
		7.5~10	0.12	0.28	0.03	0.26

FFC 和 SMT 在不同进水条件下土柱中滞留率分别为 2.27%~20.34%和 22.74%~79.64%(表 5),其损失部分主要归因于非生物消解.结合穿透率结果,可以发现,相对于 DC 和 ENR,FFC 和 SMT 不易在土壤中累积,但易发生高通量淋失,可能迁移至深层土壤甚至是地下水中,造成污染.FFC 主要吸附在土柱 7.5~10cm 深度,占柱内总滞留量的 27.97%~69.58%,其滞留量总体随深度的增加而增加.在表层土壤填装柱中,SMT 主要吸附在 2.5~5cm 深度(占柱内总滞留量的 35.32%~41.11%),而后随深度的增加其滞留量减少.在亚表层土壤填装柱中,SMT 则主要吸附在 5~7.5cm 深度(占柱内总滞留量的 27.56%~38.73%),累积深度比表层土壤填装柱深,这可能是由于亚表层土壤的有机碳含量和黏粒含量均较低(有利于抗生素随水分运移向深处分布).

在表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分均可使 SMT 的滞留率减少,而 FFC 的滞留率则增加(其中以添加猪粪 DOM 疏水组分条件下滞留率的增幅更大)(表 5).在亚表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分均使 FFC 和 SMT 的滞留率减少(以疏水组分更不利于其滞留).

2.3　DOM 指标对抗生素迁移浓度的影响

通过 PARAFAC 分析,识别出 2 种 DOM 荧光组分,包括 E_x/E_m=250(310)/435nm 的类腐殖质组分(C1)和 E_x/E_m=275/340nm 的类蛋白质组分(C2).土壤 DOM 的类腐殖质含量较高(F_{max}(C1)/F_{max}(C2)=1.68),而猪粪 DOM 的类蛋白质含量较高(亲水组分 :F_{max}(C1)/F_{max}(C2)=0.17; 疏水组分 :F_{max}(C1)/F_{max}(C2)=0.34),特别是亲水组分.猪粪 DOM 的加入明显提高了土柱出水 DOC、F_{max}(C1)和 F_{max}(C2),但降低了其 $SUVA_{254}$(图 2).

各土柱实验出水的抗生素浓度与其 DOC、$SUVA_{254}$、HIX、F_{max}(C1)、F_{max}(C2)和 F_{max}(C1)/F_{max}(C2)之间的线性回归分析结果见表 7.无论是表层土壤填装柱还是亚表层土壤填装柱,对照中 FFC 浓度与 DOC(P=0.003)、F_{max}(C1)(P=0.001)均呈显著的线性负相关,而加入亲水、疏水组分后则呈不同程度的线性正相关,这表明在不添加猪粪 DOM 情况下,土壤内源 DOC 浓度和类腐殖质绝对含量越高,土壤对 FFC 的吸附量越多,而添加外源 DOM 亲水、疏水组分改变了这种现象.这与批量平衡实验中 2 种外源 DOM 组分的添加导致 FFC 的吸附 K_d 下降是相符的(表 3),可归因于外源 DOM 的类腐殖质组分与 FFC 竞争土壤颗粒表面吸附位点或发生增溶作用.类似地,罗芳林等人研究表明,猪粪 DOM 与 FFC 在

紫色土上存在竞争吸附关系[11].

各进水条件下表层土壤填装柱出水的 FFC 浓度均与 F_{max}(C2)呈不同显著水平的负线性相关(P=0.002~0.841),其斜率系数绝对值的大小顺序为:DOM 亲水组分<DOM 疏水组分<对照(表 7).这表明水中类蛋白质越多,越有利于与 FFC 一起在土壤颗粒上发生共吸附,且对照处理最有利于 C2 在土壤对 FFC 的吸附中发挥作用,添加猪粪 DOM 疏水组分比亲水组分更有利于 C2 在 FFC 的吸附中起作用,这与吸附实验结果一致(表 3).

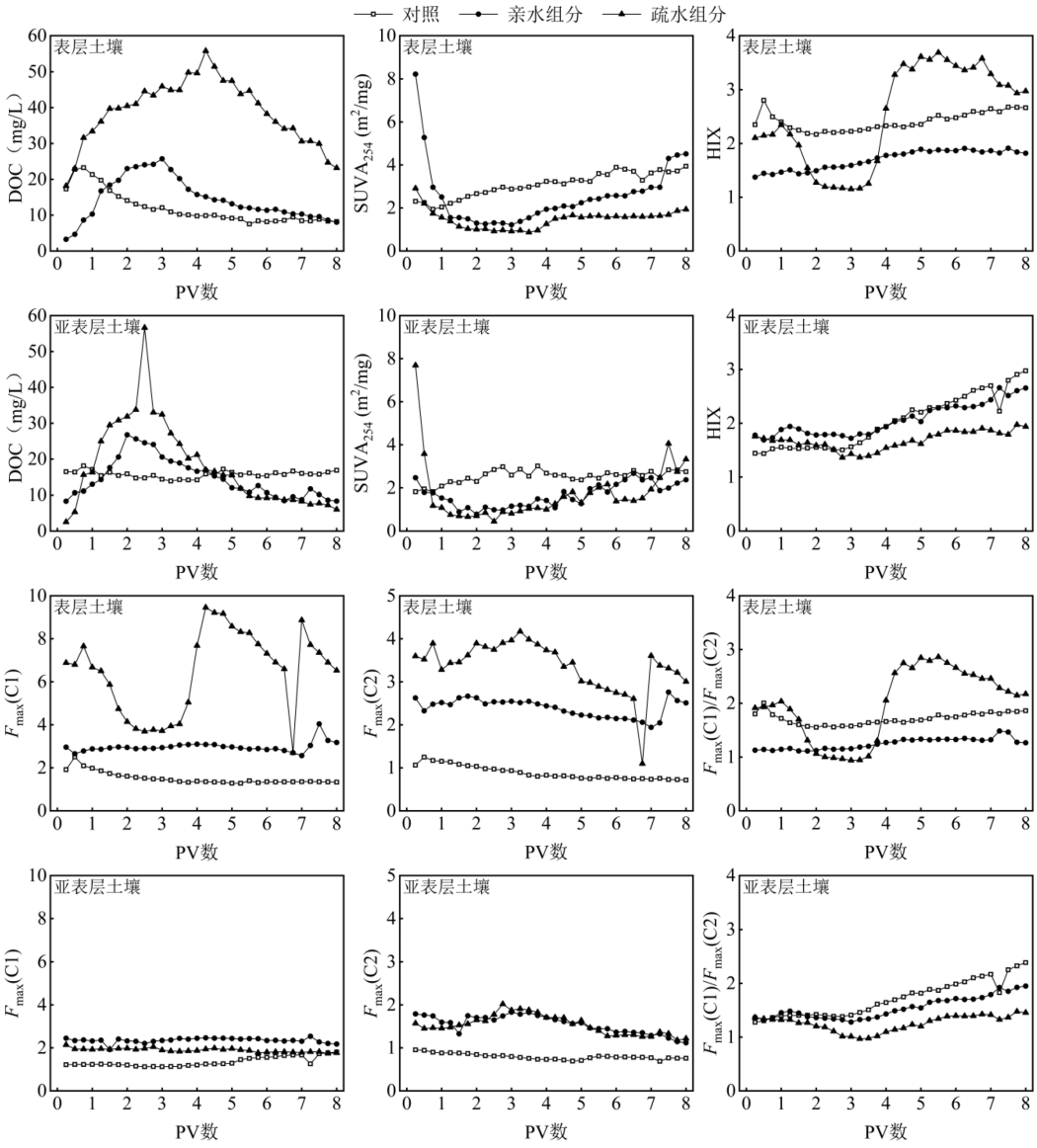


图 2 不同进水条件下土柱实验出水 DOM 指标的动态变化

Fig.2 Temporal changes in DOM parameters of effluent samples of soil column experiments with different injection solutions

各进水条件下亚表层土壤填装柱出水的 FFC 浓度均与 HIX(P=0.000~0.082)、F_{max}(C1)/F_{max}(C2)(P=0.000~0.031)呈负线性相关,添加猪粪 DOM 疏水组分条件下的斜率系数绝对值最大,对照最小,这表明水相的腐殖化程度和类腐殖质相对含量(相对于类蛋白质)越高,FFC 在土壤颗粒上的吸附量就越多.

各进水条件下表层土壤和亚表层土壤填装柱出水的 SMT 浓度均与 DOC(P=0.000~0.343)、F_{max}(C2)(P=0.000~0.001)呈不同显著水平的负线性相关,这表明水相的 DOC 浓度和类蛋白质绝对含量越高,SMT 在土壤颗粒上的吸附量越多;而与 HIX(P=0.000~0.136)和 F_{max}(C1)/F_{max}(C2)(P=0.000~0.174)呈不同显著水平的正线性相关,这表明水相的

腐殖化程度和类腐殖质相对含量(相对于类蛋白质)　　越低,SMT 在土柱内的吸附量就越多.

表 7　土柱出水中抗生素浓度与 DOM 指标的线性回归分析结果

Table 7　Results of linear regression analysis between antibiotic concentration and DOM parameters of effluent samples of soil column experiments

DOM 指标	土样	进水条件	抗生素浓度(mg/L;y)	
			FFC	SMT
DOC(mg/L;x)	表层土壤	对照	y=–0.023x+0.455, R^2=0.265, P=0.003	y=–0.004x+0.074, R^2=0.410, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=0.009x+0.048, R^2=0.158, P=0.024	y=–0.001x+0.059, R^2=0.046, P=0.238
		DOM 疏水组分	y=0.008x–0.176, R^2=0.317, P=0.001	y=–0.0001x+0.01, R^2=0.030, P=0.343
		全部条件	y=–0.001x+0.179, R^2=0.003, P=0.622	y=–0.001x+0.048, R^2=0.257, p=0.000
	亚表层土壤	对照	y=–0.115x+2.000, R^2=0.576, P=0.000	y=–0.042x+0.781, R^2=0.265, P=0.003
		DOM 亲水组分	y=0.018x–0.010, R^2=0.211, P=0.008	y=–0.003x+0.119, R^2=0.172, P=0.018
		DOM 疏水组分	y=0.005x+0.159, R^2=0.056, P=0.190	y=–0.002x+0.097, R^2=0.384, P=0.000
		全部条件	y=0.006x+0.127, R^2=0.056, P=0.020	y=–0.003x+0.130, R^2=0.123, P=0.000
$SUVA_{254}$(m^2/mg;x)	表层土壤	对照	y=0.126x–0.203, R^2=0.129, P=0.044	y=0.042x–0.105, R^2=0.699, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=–0.043x+0.287, R^2=0.188, P=0.013	y=–0.002x+0.050, R^2=0.010, P=0.578
		DOM 疏水组分	y=0.018x+0.108, R^2=0.004, P=0.745	y=0.003x+0.001, R^2=0.049, P=0.224
		全部条件	y=0.002x+0.160, R^2=0.000, P=0.870	y=0.008x+0.006, R^2=0.099, P=0.002
	亚表层土壤	对照	y=0.248x–0.435, R^2=0.264, P=0.003	y=0.158x–0.278, R^2=0.374, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=–0.183x+0.567, R^2=0.218, P=0.007	y=0.034x+0.012, R^2=0.178, P=0.016
		DOM 疏水组分	y=–0.058x+0.347, R^2=0.111, P=0.063	y=0.004x+0.046, R^2=0.013, P=0.541
		全部条件	y=–0.065x+0.360, R^2=0.089, P=0.003	y=0.024x+0.034, R^2=0.120, P=0.001
HIX(x)	表层土壤	对照	y=–0.172x+0.599, R^2=0.022, P=0.418	y=0.126x–0.280, R^2=0.576, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=0.344x–0.405, R^2=0.204, P=0.010	y=0.157x–0.223, R^2=0.907, P=0.000
		DOM 疏水组分	y=0.095x–0.107, R^2=0.473, P=0.000	y=0.005x–0.006, R^2=0.483, P=0.000
		全部条件	y=0.056x+0.043, R^2=0.054, P=0.023	y=–0.003x+0.031, R^2=0.004, P=0.555
	亚表层土壤	对照	y=–0.117x+0.430, R^2=0.163, P=0.022	y=0.042x+0.037, R^2=0.073, P=0.136
		DOM 亲水组分	y=–0.232x+0.735, R^2=0.097, P=0.082	y=0.104x–0.146, R^2=0.472, P=0.000
		DOM 疏水组分	y=–0.896x+1.751, R^2=0.397, P=0.000	y=0.174x–0.240, R^2=0.404, P=0.000
		全部条件	y=–0.173x+0.564, R^2=0.107, P=0.001	y=0.075x–0.064, R^2=0.203, P=0.000
F_{max}(C1)(x)	表层土壤	对照	y=–0.386x+0.767, R^2=0.293, P=0.001	y=–0.054x+0.106, R^2=0.273, P=0.002
		DOM 亲水组分	y=0.695x–1.837, R^2=0.393, P=0.000	y=–0.013x+0.082, R^2=0.003, P=0.765
		DOM 疏水组分	y=0.043x–0.153, R^2=0.372, P=0.000	y=0.001x–0.004, R^2=0.167, P=0.020
		全部条件	y=–0.002x+0.172, R^2=0.001, P=0.821	y=–0.004x+0.040, R^2=0.124, P=0.000
	亚表层土壤	对照	y=–0.398x+0.735, R^2=0.376, P=0.000	y=–0.021x+0.150, R^2=0.004, P=0.747
		DOM 亲水组分	y=1.530x–3.348, R^2=0.268, P=0.002	y=0.164x–0.317, R^2=0.074, P=0.133
		DOM 疏水组分	y=0.026x+0.198, R^2=0.000, P=0.959	y=–0.349x+0.713, R^2=0.448, P=0.000
		全部条件	y=0.038x+0.160, R^2=0.006, P=0.441	y=–0.054x+0.182, R^2=0.125, P=0.000
F_{max}(C2)(x)	表层土壤	对照	y=–0.662x+0.769, R^2=0.267, P=0.002	y=–0.139x+0.147, R^2=0.567, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=–0.025x+0.238, R^2=0.001, P=0.841	y=–0.119x+0.326, R^2=0.658, P=0.000
		DOM 疏水组分	y=–0.146x+0.635, R^2=0.231, P=0.005	y=–0.011x+0.042, R^2=0.528, P=0.000
		全部条件	y=–0.030x+0.233, R^2=0.042, P=0.046	y=–0.009x+0.045, R^2=0.112, P=0.001
	深亚表层土壤	对照	y=–0.839x+0.862, R^2=0.138, P=0.036	y=–1.035x+0.949, R^2=0.728, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=0.500x–0.522, R^2=0.209, P=0.008	y=–0.125x+0.265, R^2=0.314, P=0.001
		DOM 疏水组分	y=0.716x–0.850, R^2=0.449, P=0.000	y=–0.122x+0.240, R^2=0.350, P=0.000
		全部条件	y=0.177x+0.002, R^2=0.113, P=0.001	y=–0.098x+0.208, R^2=0.347, P=0.000
F_{max}(C1)/F_{max}(C2)(x)	层土壤	对照	y=–0.290x+0.682, R^2=0.026, P=0.380	y=0.167x–0.261, R^2=0.411, P=0.000
		DOM 亲水组分	y=0.605x–0.569, R^2=0.152, P=0.028	y=0.317x–0.348, R^2=0.885, P=0.000
		DOM 疏水组分	y=0.131x–0.127, R^2=0.462, P=0.000	y=0.006x–0.006, R^2=0.368, P=0.000
		全部条件	y=0.057x+0.072, R^2=0.032, P=0.079	y=–0.010x+0.042, R^2=0.033, P=0.077
	亚表层土壤	对照	y=–0.170x+0.485, R^2=0.158, P=0.024	y=0.057x+0.024, R^2=0.061, P=0.174
		DOM 亲水组分	y=–0.433x+0.922, R^2=0.146, P=0.031	y=0.151x–0.162, R^2=0.422, P=0.000
		DOM 疏水组分	y=–1.248x+1.814, R^2=0.590, P=0.000	y=0.150x–0.136, R^2=0.229, P=0.006
		全部条件	y=–0.262x+0.626, R^2=0.151, P=0.000	y=0.109x–0.083, R^2=0.265, P=0.000

每个土柱所有进水条件下全部出水样品的抗生素浓度与 DOM 指标的线性回归分析结果也列于表 7.在表层土壤填装柱中,FFC 与 HIX 呈显著的正线性相关(P=0.023),与 F_{max}(C2)呈显著的负线性相关(P=0.046),这表明水相的腐殖化程度越低和类蛋白质相对含量越多,土壤吸附 FFC 的能力就越强;在亚表层土壤填装柱中,FFC 与 DOC(P=0.020)、F_{max}(C2)(P=0.001)呈显著的正线性相关,与 HIX(P=0.001)、$SUVA_{254}$(P=0.003)和 F_{max}(C1)/F_{max}(C2)(P=0.000)呈极显著的负线性相关,水相的芳香性、腐殖化程度和类腐殖质含量越高、类蛋白质绝对和相对含量越少,土壤吸附 FFC 的能力就越强.表层土壤和亚表层土壤填装柱出水的 FFC 浓度与 DOM 部分指标出现相反的线性回归结果,可能是土壤性质的差异所致.

在表层土壤填装柱中,SMT 与 $SUVA_{254}$(P=0.002)呈显著正相关,而与 DOC(P=0.000)、F_{max}(C1)(P=0.000)、F_{max}(C2)(P=0.001)呈极显著的负相关,这表明水相的 DOC 浓度、类腐殖质和类蛋白质绝对含量越高、芳香性越低,就越有利于 SMT 在土柱中的滞留,出水的 SMT 浓度越小;在亚表层土壤填装柱中,SMT 与 $SUVA_{254}$(P=0.001)、HIX(P=0.000)和 F_{max}(C1)/F_{max}(C2) (P=0.000)呈极显著的正相关,而与 DOC(P=0.000)、F_{max}(C1)(P=0.000)和 F_{max}(C2)(P=0.000)呈极显著的负相关.可见,DOC 浓度、类腐殖质和类蛋白质绝对含量对出水 SMT 浓度的影响规律在表层土壤和亚表层土壤填装柱中是相同的.

3 结论

3.1 猪粪 DOM 亲水组分的添加会大幅降低土壤对 DC、ENR 和 FFC 的吸附 K_d,降幅为 0.83~0.98 倍;而猪粪 DOM 疏水组分的添加则会大幅提高土壤对 DC 和 SMT 的吸附 K_d,增幅最高达 231.48 倍.

3.2 在饱和填装土柱中,不论是否添加猪粪 DOM,DC 和 ENR 未发生穿透,且主要吸附在浅层土壤中;FFC 和 SMT 都能穿透土柱,FFC 的穿透率远高于 SMT; FFC 和 SMT 在表层土壤填装柱中的穿透率均低于在亚表层土壤填装柱中.

3.3 在表层土壤填装柱中,猪粪 DOM 亲水和疏水组分的添加分别使 FFC 穿透率下降 2.25%和 20.43%;猪粪 DOM 亲水组分的添加使 SMT 穿透率提高 7.58%,而其疏水组分的添加使 SMT 穿透率下降 7.86%.在亚表层土壤填装柱中,添加猪粪 DOM 亲水和疏水组分分别使 FFC 穿透率提高 25.68%和 21.82%,而使 SMT 穿透率分别下降 21.04%和 27.79%.表层与亚表层土壤填装柱之间的这些结果差异可归因于土壤性质(有机质含量、阳离子交换量、pH 值等)的差异.

参考文献:

[1] 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.

[2] Pan M, Wong C K C, Chu L M. Distribution of antibiotics in wastewater-irrigated soils and their accumulation in vegetable crops in the Pearl River Delta, southern China [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014,62(46):11062-11069.

[3] Li S, Shi W, Liu W, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005~2016) [J]. Science of The Total Environment, 2018,615:906-917.

[4] 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.

[5] Du L F, Liu W K. Occurrence, fate, and ecotoxicity of antibiotics in agro-ecosystems. A review [J]. Agronomy for Sustainable Development, 2012,32(2):309–327.

[6] Barrios R E, Khuntia H K, Bartelt-Hunt S L, et al. Fate and transport of antibiotics and antibiotic resistance genes in runoff and soil as affected by the timing of swine manure slurry application [J]. Science of The Total Environment, 2020,712:136505.

[7] 刘 军,徐旻昱,吴家森.雷竹林地土壤肥力统计特征与空间分布 [J]. 浙江林业科技, 2016,36(5):25-30.
Liu J, Xu M Y, Wu J S. Soil fertility properties and spatial distribution of Phyllostachys praecox cv. prevernalis stand [J]. Zhejiang Forestry Science and Technology, 2016,36(5):25-30.

[8] 徐 磊,叶雪平,郝贵杰,等.苕溪表层水体典型抗生素污染特征与生态风险评价 [J]. 现代农业科技, 2020,7(5):180-183,187.
Xu L, Ye X P, Hao G J, et al. Typical antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment of surface water in Tiaoxi river [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020, 7(5):180–183,187.

[9] Pils J R, Laird D A. Sorption of tetracycline and chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes [J]. Environmental Science and Technology, 2007,41(6): 1928-1933.

[10] Kulshrestha P, Giese R F J, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil [J]. Environmental Science and Technology, 2004,38(15):4097–4105.

[11] 罗芳林,刘 琛,唐翔宇,等.猪粪溶解性有机物对紫色土中抗生素迁

移的影响 [J]. 中国环境科学, 2020,40(9):3952−3961.
Luo F L, Liu C, Tang X Y, et al. Effects of pig manure−derived dissolved organic matter on the transport of antibiotics in purple soils [J]. China Environmental Science, 2020,40(9):3952−3961.

[12] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements [J]. Chemosphere, 2006,63(3):530−539.

[13] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review [J]. Soil Science, 2000, 165:277−304.

[14] 敖　静,王　涛,常瑞英.三维荧光光谱法在土壤溶解性有机质组分解析中的应用 [J]. 土壤通报, 2022,53(3):738−746.
Ao J, Wang T, Chang R Y. Application of the three−dimensional excitation−emission matrix fluorescence spectroscopy in the analysis of soil dissolved organic matter components [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2022,53(3):738−746.

[15] Zhang Y, Zhang E, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. Limnology and Oceanography, 2010,55(6):2645−2659.

[16] Matilainen A, Gjessing E T, Lahtinen T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. Chemosphere, 2011,83(11): 1431−1442.

[17] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter [J]. Nature, 2015,528(7580):60−68.

[18] Lei T, Emily D, Wei S. Chemical composition of dissolved organic matter in agroecosystems: Correlations with soil enzyme activity and carbon and nitrogen mineralization [J]. Applied Soil Ecology, 2010, 46(3):426−435.

[19] Mcdowell W H. Dissolved organic matter in soils—future directions and unanswered questions [J]. Geoderma, 2003,113(3/4):179−186.

[20] 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.
Ling W T, Xu J M, Gao Y Z, et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004,15(2):326−330.

[21] 周永康,余圣品,李佳乐,等.土壤中抗生素的吸附行为与机理研究进展 [J]. 生态环境学报, 2023,32(11):2072−2082.
Zhou Y K, Yu S P, Li J L, et al. Research progress on adsorption behavior and mechanism of antibiotics in soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2023,32(11):2072−2082.

[22] 李舒涵,刘　琛,唐翔宇,等.果园生态养鸡鸡粪 DOM 的淋溶特征及其对抗生素迁移的影响 [J]. 农业工程学报, 2020,36(14):37−46.
Li S H, Liu C, Tang X Y, et al. Leaching characteristics of dissolved organic matter in chicken manure and its effect on antibiotic migration in orchard [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020,36(14):37−46.

[23] 高　洁,江　韬,李璐璐,等.三峡库区消落带土壤中溶解性有机质吸收及荧光光谱特征 [J]. 环境科学, 2015,36(1):151−162.
Gao J, Jiang T, Li L L, et al. Ultraviolet−visible (UV−Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter(DOM) in soils of water−Level fluctuation zones of the three gorges reservoir region [J]. Environmental Science, 2015,36(1):151−162.

[24] 丁　翔,李忠武,徐卫华,等.DOM对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 [J]. 环境科学, 2021,42(8):3837−3846.
Ding X, Li Z W, Xu W H, et al. Promotion and mechanisms of DOM on copper adsorption by suspended sediment particles [J]. Environmental Science, 2021,42(8):3837−3846.

[25] Aniagor C O, Igwegbe A, Oba S N, et al. Adsorption of doxycycline from aqueous media: A review [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021,334:116−124.

[26] Álvarez−Esmor í s C, Conde−Cid M, Ferreira−Coelho G, et al. Adsorption/desorption of sulfamethoxypyridazine and enrofloxacin in agricultural soils [J]. Science of the Total Environment, 2020,706: 136015.

[27] Wei J, Liu Y, Li J, et al. Adsorption and co−adsorption of tetracycline and doxycycline by one−step synthesized iron loaded sludge biochar [J]. Chemosphere, 2019,236:124254.

[28] Sandra B, Alka J M H, Dragana M P, et al. Determination of pK_a values of active pharmaceutical ingredients [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2007,26:1043−1061.

[29] Carda−Broch S, Berthod A. Countercurrent chromatography for the measurement of the hydrophobicity of sulfonamide amphoteric compounds [J]. Chromatographia, 2004,59(1/2):79−87.

[30] Conde−Cid M, Ferreira−Coelho G, Fernández−Calviño D, et al. Single and simultaneous adsorption of three sulfonamides in agricultural soils: Effects of pH and organic matter content [J]. Science of the Total Environment, 2020,744:140872.

[31] Engel M, Chefetz B. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter by carbon nanotubes [J]. Environmental Pollution, 2015,197: 287−294.

[32] Xiao K, Shen Y, Liang S, et al. Characteristic regions of the fluorescence excitation–emission matrix (EEM) to identify hydrophobic/hydrophilic contents of organic matter in membrane bioreactors [J]. Environmental Science and Technology, 2018,52: 11251−11258.

[33] 应悦汉.滴水湖及其引水河道水质调查及表层沉积物中磺胺类和四环素类抗生素的污染特征 [D]. 上海:上海海洋大学, 2016.
Ying Y H. Investigation of water quality and contamination characteristics of sulfonamides tetracyclines antibiotics in the surface sediments of Dishui Lake and its flowing rivers [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.

[34] 苏思慧,何江涛,杨　蕾,等.北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征 [J]. 环境科学, 2014,35(11):4257−4266.
Su S H, He J T, Yang L, et al. Contamination characteristics of fluoroquinolones in different kinds of soil profiles in southeast suburb of Beijing [J]. Environmental Science, 2014,35(11):4257−4266.

[35] 赵晓丽,毕二平.水溶性有机质对土壤吸附有机污染物的影响 [J]. 环境化学, 2014,33(2):256−261.
Zhao X L, Bi E P. Effects of dissolved organic matter on the sorption of organic pollutants to soils [J]. Environmental Chemistry, 2014,33(2): 256−261.

[36] Genuchten M T V, Wierenga P J. Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions [J]. Soil Science Society of America Journal, 1976,40(4):473−480.

[37] Wang L, Fengchang W U, Zhang R, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009,21:581-588.

[38] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. Chemosphere, 1999,38(1):45-50.

[39] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review [J]. Journal of Environmental Management, 2011,92(10):2304-2347.

[40] 李美兰,邓月华,孙 成,等.强力霉素在凹凸棒土上的吸附行为 [J]. 环境化学, 2012,31(4):457-463.
Li M L, Deng Y H, Sun C, et al. Adsorption behaviour of doxycycline on bumpy clay [J]. Environmental Chemistry, 2012,31(4):457-463.

[41] Boxall A, Blackwell P, Cavallo R, et al. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems [J]. Toxicology Letters, 2002, 131(1/2):19-28.

[42] 齐会勉,吕 亮,乔显亮.抗生素在土壤中的吸附行为研究进展 [J]. 土壤, 2009,41(5):703-708.
Qi H M, Lv L, Qiao X L. Progress in the study of antibiotic adsorption behaviour in soil [J]. Soils, 2009,41(5):703-708.

[43] 郭 丽,王淑平.兽用抗生素在土壤中运移规律研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2014,37(S2):237-246.
Guo L, Wang S P. Migration law of veterinary antibiotics in soil [J]. Environmental Science and Technology, 2014,37(S2):237-246.

[44] Sudarshan T, Kurwadkar, Craig D A, et al. Effects of sorbate speciation on sorption of selected sulfonamides in three loamy soils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007,55(4):1370–1376.

[45] 陈 姗,许 凡,张 玮,等.磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展 [J]. 环境化学, 2019,38(7):1557–1569.
Chen S, Xu F, Zhang W, et al. Research progress in pollution situation and environmental behavior of sulfonamides [J]. Environmental Chemistry, 2019,38(7):1557–1569.

[46] Hu, J S, Tang, X Y, Qi, M H, et al. New models for estimating the sorption of sulfonamide and tetracycline antibiotics in soils [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022,19(24):16771.

[47] 罗 珊,胡锦昇,唐翔宇,等.粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响 [J]. 环境科学, 2023,44(11):6399-6411.
Luo S, Hu J S,Tang X Y, et al. Effect of manure application on the adsorption of antibiotics to soil [J]. Environmental Science, 2023,44 (11):6399-6411.

[48] 刘昕悦,程建华,唐翔宇.施用粪肥旱地农田土壤中抗生素的吸附与迁移规律 [J/OL]. 环境科学, 2025,46(1):409-418.
Liu X Y, Cheng J H, Tang X Y. Sorption and transport of antibiotics in manured upland agricultural soils [J/OL]. Environmental Science, 2025,46(1):409-418.

[49] Sukul P, Lamshoeft M, Zuehlke S, et al. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems [J]. Chemosphere, 2008, 73(8):1344-1350.

[50] 任 美,程建华,唐翔宇,等.生物质炭施用及老化对石灰性紫色土中磺胺类抗生素迁移特征的影响 [J]. 土壤, 2021,53(3):563-570.
Ren M, Cheng J H, Tang X Y, et al. Effects of biochar application and ageing on the transport of sulfonamides in calcareous purple soil [J]. Soils, 2021,53(3):563-570.

[51] 鲍艳宇.四环素类抗生素在土壤中的环境行为及生态毒性研究 [D]. 天津:南开大学, 2008.
Bao Y Y. Environmental behavior and eco-toxicity of tetracycline antibiotics in soils [D]. Tianjin: Nankai University, 2008.

[52] Li X, Jiang Y, Wang F, et al. Adsorption behavior of enrofloxacin in soil and sediment and its response mechanism to environmental factors [J]. Soil and Sediment Contamination, 2022,32(5):479-495.

[53] Yan W, Hu S, Jing C. Enrofloxacin sorption on smectite clays: Effects of pH, cations, and humic acid [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012,372(1):141-147.

[54] 何 杨.生物炭对紫色土中氟苯尼考吸附机理与迁移行为影响研究 [D]. 成都:西南交通大学, 2019.
He Y. Effects of biochar on sorption and transportation of florfenicol in a purple soil [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.

[55] 唐 婷.磺胺二甲基嘧啶与常见重金属的络合及其对镉在针铁矿上吸附行为的影响 [D]. 广州:华南理工大学, 2016.
Tang T. Interactions of sulfamethazine with selected heavy metals and the influence on Cd(II) sorption onto goethite [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

[56] 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.
Ti Q Q, Gao Z W, Ji H H, et al. Progress in the study of antibiotic adsorption behaviour in soil [J]. Soils, 2017,49(3):437-445.

[57] 余伟达,丘锦荣,王秀娟,等.磺胺类抗生素在畜禽粪便-土壤-植物-水系统中迁移转化研究 [J]. 广东农业科学, 2022,49(1):70-77.
Yu W D, Qu J R, Wang X J, et al. Study on migration and transformation of sulfonamide antibiotics in livestock manure-soil-plant-water systems [J]. Guangdong Agricultural Science, 2022,49(1): 70-77.

[58] 张翔宇,李茹莹,季 民.污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 [J]. 环境科学, 2018,39(11):5276-5288.
Zhang X Y, Li R Y, Ji M. Mechanisms and influencing factors of antibiotic removal in sewage biological treatment [J]. Environmental Science, 2018,39(11):5276-5288.

作者简介：肖慧芸(1998-),女,四川成都人,浙江农林大学硕士研究生,主要从事土壤有机污染物的迁移行为研究.发表论文 1 篇. xiaohuiyun22@163.com.