晏 浩,肖慧芸,陈 卓,等.粪源溶解性有机质对高有机质土壤中兽药吸附与迁移的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6737-6748.
Yan H, Xiao H Y, Chen Z, et al. Influences of fecal dissolved organic matter on the adsorption and transport of veterinary drugs in high organic matter soils [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6737-6748.

粪源溶解性有机质对高有机质土壤中兽药吸附与迁移的影响

晏 浩[1],肖慧芸[1],陈 卓[1],吕玉娟[2],唐翔宇[1*],胡锦昇[1,3],程建华[1] (1.浙江农林大学林业与生物技术学院,森林食物资源挖掘与利用全国重点实验室,浙江 杭州 311300；2.生态环境部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042；3.中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所,四川 成都 610299)

摘要：以坡脚旱地雷竹林表层和亚表层土壤为对象,研究猪粪 DOM 及其亲水和疏水组分对强力霉素、恩诺沙星、氟苯尼考和磺胺二甲基嘧啶吸附、迁移与滞留的影响.从猪粪中提取总 DOM,并用 XAD-8 树脂柱将其进一步分离为亲水和疏水组分.批量平衡实验结果表明,加入猪粪总 DOM 会不同程度地降低土壤对恩诺沙星、氟苯尼考和磺胺二甲基嘧啶的吸附,但会大幅度提高对强力霉素的吸附;添加猪粪 DOM 的亲水组分会大幅减弱土壤对恩诺沙星和氟苯尼考的吸附,添加猪粪 DOM 的疏水组分则会大幅增强土壤对强力霉素的吸附,但会使对氟苯尼考的吸附明显减弱.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;添加猪粪 DOM 的亲水组分在降低磺胺二甲基嘧啶穿透率上起主要作用,在表层和亚表层土壤中的降幅分别为 13.6%和 5.4%;而猪粪 DOM 的亲水和疏水组分均在提高氟苯尼考穿透率上发挥作用(仅体现在表层土壤中,升幅分别为 30.7%和 20.1%).猪粪 DOM 的添加会提高磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考在土柱中的滞留(表层土壤中的增幅分别为 14.9 %和 7.8%,亚表层土壤中的增幅分别为 3.1%和 10.6%),而促进恩诺沙星和强力霉素向土壤更深处再分布.土壤水相 DOM 的腐殖化程度和芳香性及类腐殖质和类蛋白质组分的含量及占比可能对土壤中兽药的迁移产生重要影响.

关键词：粪源溶解性有机质；亲/疏水组分；兽药；吸附；迁移
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6737-12

Influences of fecal dissolved organic matter on the adsorption and transport of veterinary drugs in high organic matter soils.

YAN Hao[1], XIAO Hui-yun[1], CHEN Zhuo[1], LV Yu-juan[2], TANG Xiang-yu[1*], HU Jin-sheng[1,3], CHENG Jian-hua[1] (1.State Key Laboratory for Development and Utilization of Forest Food Resources, College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China；2.Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China；3.Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6737~6748

Abstract：Surface and subsurface soils collected from a bamboo forest at the footslope of an upland were used to explore the effects of pig manure dissolved organic (PM DOM) and its hydrophilic (HI) and hydrophobic (HO) fractions on the adsorption, transport, and retention of doxycycline, enrofloxacin, florfenicol, and sulfamethazine. Total DOM was extracted from pig manure and further separated into HI and HO fractions using XAD-8resin column. According to the results of batch equilibrium experiments, the addition of PM DOM led to varying decreases in the adsorption of enrofloxacin, florfenicol, and sulfamethazine but marked increases in the adsorption of doxycycline; the addition of PM DOM's HIS fraction substantially weakened the adsorption of enrofloxacin and florfenicol by the soils; the addition of PM DOM's HO fraction significantly enhanced the adsorption of doxycycline but markedly reduced the adsorption of florfenicol by the soils. According to the results of saturated transport experiments in repacked soil columns, doxycycline and enrofloxacin could make a breakthrough; the HI fraction of PM DOM played a predominant role in reducing the recovery rate of sulfamethazine in the surface and subsurface soils (by 13.6% and 5.4%, respectively), while both the HI and HO fractions of PM DOM increased the recovery rate of florfenicol (only evidenced in the surface soil; by 30.7% and 20.1%, respectively). The addition of PM DOM could enhance the retention of sulfamethazine and florfenicol (by 14.9% and 7.8%, respectively, in the surface soil columns; by 3.1% and 10.6%, respectively, in the subsurface soil columns) while promote the redistribution of enrofloxacin and doxycycline to deeper soil layers. The humification degree and aromaticity of DOM in the aqueous phase of the soils, as well as the content and proportion of humic-like and protein-like components of DOM, might exert a crucial

收稿日期：2025-05-13
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

influence on the transport of veterinary drugs in the soils.

Key words：fecal dissolved organic matter；hydrophilic/hydrophobic component；veterinary drugs；adsorption；transport

兽药主要用于畜禽的疾病治疗和预防,同时促进其生长[1].动物摄入的兽用抗生素 30%~90%会以母体或代谢物形式随粪便和尿液排出体外,主要通过粪肥施用进入农业和林业土壤[2].雷竹生产过程中需施入肥料(化肥与有机肥配施),以改善土壤性状、提高土壤肥力.然而,大量粪肥(如:猪粪、鸡粪)的投入在改善土壤肥力的同时,也输入了兽药[3].一方面,兽药能够通过吸附作用残留于土壤中,从而改变土壤中微生物的群落结构与功能,另一方面,土壤中的兽药可能随水文过程进入地表水和地下水,从而对整个生态系统产生潜在威胁.溶解有机质(DOM)可充当包括兽药在内的有机污染物的迁移载体或助溶剂,从而产生重要的环境影响.不同来源 DOM 含有的主要官能团种类相似,大多包含苯环、羧基、羟基、氨基、甲基、碳氧双键等多种活性官能团,但不同基团的含量有较大差别,导致其性质各异[4].采用树脂分离技术,可以得到DOM中的疏水和亲水组分.Leenheer[5]最早运用该方法将 DOM 分离成疏水酸性、疏水碱性、疏水中性、亲水酸性、亲水碱性和亲水中性共 6 种组分.由于不同疏水性 DOM 的极性和电荷特性存在差异,DOM 的不同组分对土壤中兽药吸附和淋溶的影响不尽相同.例如,有研究表明,疏水性 DOM 含有更多的脂肪烃和芳香环,而亲水性 DOM 含有更多的醚和酚[6].以四环素为例,它可以与亲水性 DOM 发生反应,四环素的部分 C=O 可被亲水性 DOM 还原为 C−O;然而,四环素更易与疏水性 DOM 结合,且也能与之反应,使更多 C=O 被疏水 DOM 还原为 C−O,说明疏水 DOM 具有更多能与四环素发生化学结合的位点[7].

DOM 通常使用溶解性有机碳 (DOC)含量和对波长 254nm 的吸光度进行表征,但是在 DOM 组成方面提供的信息有限[8-9].激发/发射荧光光谱结合平行因子分析(EEM−PARAFAC)是用于一种测定不同类别 DOM 荧光组分含量的光谱学方法[10].因此,多种 DOM 指标的使用有助于深入理解 DOM 对土壤中兽药吸附与迁移的影响机理.

本研究以坡脚旱地雷竹林土壤为对象,通过团聚体填装柱实验并结合光谱学表征手段,研究粪肥总 DOM 及其亲水和疏水组分对土壤中 4 种性质不同的常见粪肥源兽药吸附、迁移与滞留特征的影响,可为集约化经营雷竹林土壤中兽药渗漏迁移的风险评估提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:目标兽药包括强力霉素(DOX)、磺胺二甲基嘧啶(SMT)、恩诺沙星(ENR)和氟苯尼考(FFC),均购自上海麦克林生化科技有限公司,纯度≥98%.4 种目标兽药的性质如表 1 所示.甲醇和乙腈为 HPLC 级,甲酸、乙二胺四乙酸二钠、盐酸、氯化钙、溴化钾、叠氮化钠等为分析纯.

表 1 目标兽药的基本性质

Table 1 Basic properties of the target veterinary drugs

名称	化学式	logK_{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	p$K_{a,1}$=3.0 p$K_{a,2}$= 7.9 p$K_{a,3}$=9.1	630	[11]
磺胺二甲基嘧啶	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$	0.14	p$K_{a,1}$=2.1 p$K_{a,2}$= 7.5	1500	[12−13]
恩诺沙星	$C_{19}H_{22}FN_3O_3$	1.10	p$K_{a,1}$=6.3 p$K_{a,2}$=8.3	63	[14]
氟苯尼考	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$	−0.12	p$K_{a,1}$=9.0	1320	[15]

仪器: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,2.1μm×100μm) (Agilent,美国);高效液相色谱−DAD 检测器(HPLC−MS/MS,Agilent,美国);总有机碳分析仪(Analytikjena multi N/C 2100,德国);同步吸收−三维荧光光谱仪(Aqualog,Horiba,日本);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);自动部分收集器(CSB−A,上海沪西分析仪器厂有限公司);pH 计(SensION+ MM150,Hach,美国)等.

1.2 供试土壤

供试土壤于 2022 年 10 月取自浙江省杭州市临安区太湖源镇横徐村(30°31′N,119°57′E)的一块雷竹林样地(种植 30a).去除竹叶、砻糠等覆盖物后,分别采集 0~20cm 和 20~40cm 深度处的土壤,各深度均采用

5 点采样混合法,共取得 2 个混合样.将土样在阴凉处风干,待土壤含水量降至塑限以下后,小心掰碎,尽可能保留团聚体结构,使其过 2mm 筛,进一步完全风干后,保存待用.供试土壤的理化性质列于表 2.

表 2　供试土壤的基本理化性质

Table 2　Basic physicochemical properties of experimental soils

土样	pH 值	电导率 (μS/cm)	阳离子交换量 (cmol/kg)	总有机碳 (g/kg)	溶解性有机碳 (mg/kg)	砂粒 (%)	粉粒 (%)	黏粒 (%)
表层土壤 (0~20cm)	3.67	252.33	2.95	52.7	618.14	27.43	28.93	44.64
亚表层土壤 (20~40cm)	3.70	171.90	2.32	36.1	523.65	29.43	32.46	38.11

注:机械组成采用国际制土壤质地分类标准(砂粒:2~0.02mm,粉粒:0.02~0.002mm,黏粒:<0.002mm).

1.3　供试粪肥 DOM

总 DOM 的提取:称取 2g 已过 2mm 筛的猪粪样品,置于 50mL 塑料离心管中,加入 20mL 含 0.1g/L NaN_3(抑菌剂)的 10mmol/L $CaCl_2$(支持电解质)溶液,于 25℃、250r/min 条件下振荡 16h 后,超声 30min,在 25℃、8000r/min 条件下离心 10min.取上清液用 0.45μm PTFE 滤膜过滤,获取高浓度的 DOM 溶液(记为 $mDOM_{总}$),测定 pH 值和 DOC 浓度,滤液于 4℃低温保存备用.

亲水和疏水 DOM 组分的分离:参考 Engel 和 Chefetz (2015)的方法[16],将 DOM 溶液 pH 值调至中性,过 XAD−8 树脂柱(DOC/DAX−8=1mg/1mL,2 滴/s)[17],收集流出溶液Ⅰ;向柱中加入 3 个树脂体积的 0.1mol/L HCl,收集流出溶液Ⅱ;将流出溶液Ⅰ的 pH 值调至 2~3,过柱,收集流出溶液Ⅲ(即亲水组分溶液,记为 $mDOM_{亲水}$);向柱中加入 3 个树脂体积的 0.1mol/L NaOH 后,加入 6 个树脂体积的超纯水,收集流出溶液Ⅳ;将 XAD−8 从柱中取出,在室温条件下干燥 15h 后,用 7.5 个树脂体积的甲醇进行索氏提取 9h,所得溶液在 55℃下蒸干甲醇,所得固体用水溶解得到溶液Ⅴ.测定各溶液的 DOC 浓度.将溶液Ⅱ、Ⅳ和Ⅴ混合,获得疏水组分溶液(记为 $mDOM_{疏水}$).各组分调节 pH 值至中性后,经冷冻干燥,轻轻研磨粉碎后,低温保存.

表 3　土壤 DOM 和猪粪 DOM 及其亲水、疏水组分样品各荧光组分的最大荧光强度

Table 3　F_{max} of fluorescent components of soil DOM, pig manure DOM and its hydrophilic and hydrophobic fractions

荧光强度	土壤 DOM[18]	$mDOM_{总}$	$mDOM_{亲水}$	$mDOM_{疏水}$
F_{max}(C1)	6.01	7.16	9.30	6.14
F_{max}(C2)	3.51	20.46	5.47	18.05
F_{max}(C1)/F_{max}(C2)	1.68	0.35	1.70	0.34

猪粪 $DOM_{总}$及其亲水和疏水组分的三维荧光光谱平行因子分析(PARAFAC)结果见表 3.各 DOM 样品均含有类腐殖质(C1)和类蛋白质(C2)共 2 种主要荧光组分.3 种 DOM 样品的 C1 与 C2 最大荧光强度(F_{max})之比的大小顺序依次为:$mDOM_{疏水}$>$mDOM_{总}$>$mDOM_{亲水}$.

1.4　等温吸附实验

称取 3g 土样,加入含有或不含有 100mg−C/L 猪粪 DOM 或其亲水、疏水组分的 4 种目标兽药混合溶液 30mL(含 10mmol/L $CaCl_2$ 和 0.1g/L NaN_3),各兽药的初始浓度梯度均设为 0,0.1,0.2,0.5,1 和 2mg/L,参照先前实验方法[18],25℃下振荡 24h 达到吸附平衡后,4000r/min 离心 20min,吸取上清液,经 0.22μm PTFE 滤膜过滤,分析滤液的 pH 值、电导率、兽药浓度、DOC 浓度、紫外吸收−三维荧光光谱.实验设 2 个平行.等温吸附数据采用如下线性方程拟合.

$$Q_e = K_d C_e \quad (1)$$

式中:Q_e 为土壤对兽药的吸附量,mg/kg;K_d 为兽药的固−液分配系数,L/kg;C_e 为平衡溶液的兽药浓度,mg/L.

1.5　土柱穿透实验

土柱穿透实验系统由土柱(内径 5cm、高 10cm)、进样瓶、蠕动泵和全自动收集器组成.在玻璃柱内均匀填装土壤,每填装一层(2.5cm 厚)土壤就轻轻拍击柱体,用小锤轻轻压实后,再往上填装一层.为了使布水均匀,防止土粒淋出,在土柱的底部和顶部分别盖一张 600 目尼龙布,然后在其上铺一层(1~2cm 厚)经超纯水洗净的石英砂(80~120 目),最后,两端用不锈钢网支撑.填装土柱的容重为(1.24±0.05)g/cm^3,与田间土壤的容重相近[19].土柱垂直放置,进水方向为由下向上.首先用超纯水饱和 24h,再用背景溶液(10mmol/L $CaCl_2$ 溶液和 0.1g/L NaN_3)以 30mm/h 注

入 5 个孔隙体积(PV),使土柱内达到物理与化学平衡.在随后的进药阶段,持续加入含或不含 100mg/L 猪粪 DOM 或其组分的 4 种目标兽药的混合溶液(各兽药 1mg/L、0.5mmol/L KBr、0.1g/L NaN_3 和 10mmol/L $CaCl_2$)(表 4),以 30mm/h 注入 2 个 PV.在接下来的淋洗阶段,以 30mm/h 注入 10 个 PV 的背景溶液进行兽药淋溶.土柱上端出水用自动部分收集器采集,每个土柱实验处理收集 48 个样品,分别测定目标兽药、Br^-和 DOC 浓度、pH 值、紫外吸收-三维荧光光谱等.

表 4 饱和土柱穿透实验兽药注入阶段的进水组成

Table 4 Compositions of injection solution during the veterinary drug addition stage of saturated transport experiment in soil columns

项目	进水 1	进水 2	进水 3	进水 4
猪粪 DOM 种类及浓度 (mg-C/L)	–	$mDOM_{总}$ 100	$mDOM_{亲水}$ 100	$mDOM_{疏水}$ 100
$CaCl_2$ 浓度(mmo/L)	10	10	10	10
Br^-浓度(mmol/L)	0.5	0.5	0.5	0.5
兽药总浓度(mg/L)	4	4	4	4
NaN_3 浓度(g/L)	0.1	0.1	0.1	0.1

1.6 溶解性有机质表征

样品溶液的 DOC 浓度用总有机碳分析仪测定.样品溶液的酸碱度采用 pH 计测定.样品中 DOM 的组分特征采用紫外吸收-激发/发射荧光光谱仪测定,基本方法为:将溶液倒入 1.0cm 石英比色皿中进行扫描,温度保持 25℃;紫外吸收光谱扫描的波长范围为 200~600nm;荧光光谱的激发波长为 240~450nm,间隔为 5nm,发射波长为 213.25~620.80nm,间隔 1.63nm,积分时间 0.5s;以超纯水作空白,以紫外吸收光谱校正内滤效应,并去除瑞利和拉曼散射.

采用 SOLO 软件(Eigenvector Research,美国),对饱和土柱实验中收集的 352 个水样的三维荧光光谱进行平行因子(PARAFAC)分析,结合核一致性检验与裂半分析,确定因子数,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}).基于紫外吸收-三维荧光光谱数据,计算 2 个特征参数:1)$SUVA_{254}$,为样品在 254nm 波长处的紫外吸光系数与溶解性有机碳浓度的比值,其值越大,表示芳香化程度越高[20];2)腐殖化指数(HIX),为激发波长 254nm 下发射波长 435~480nm 与 300~345nm 范围的荧光强度积分值之比,其值越大,表示腐殖化程度越高、稳定性越强、结构也更复杂[21].

1.7 兽药提取与检测

SMT、FFC、DOX 的提取:称 1g 冻干土壤,加入 5mL 甲醇和 5mL EDTA-McIlvaine 缓冲溶液(0.1mol/L Na_2EDTA+0.1mol/L Na_2HPO_4+0.06mol/L 柠檬酸,pH=(4.00±0.05)),涡旋 30s,超声 10min,在 4000r/min 转速下离心 10min,收集上清液到 250mL 玻璃瓶中;重复 3 次后,用超纯水将上清液稀释至 175mL,控制甲醇浓度在 10%以下;依次用 6mL 甲醇和 6mL 超纯水活化 3mL 的 Waters HLB 固相萃取柱;将提取液以 1mL/min 的流速通过固相萃取小柱,再用 10mL 超纯水冲洗小柱,真空干燥 2h 后用 6mL 甲醇洗脱,洗脱液经氮吹干燥后用纯甲醇定容至 2mL,过 0.22μm PTFE 滤膜,待测.

ENR 的提取:称 1g 冻干土壤,加入 5mL 50% $Mg(NO_3)_2$-5% $NH_3·H_2O$ (体积比 92:8)混合液,涡旋 30s ,振荡 20min(180r/min,25℃),超声提取 10min (60W,25℃),4000r/min 离心 10min,上清液收集到玻璃瓶中,提取 3 次后,合并提取液并加超纯水稀释至 150mL.将提取液以 1mL/min 的流速通过经活化的固相萃取小柱,再用 10mL 超纯水冲洗小柱,真空干燥 1h 后用 6mL 酸化乙腈(CH_3CN-0.05mol/L H_3PO_4,体积比 5:1)洗脱,洗脱液经氮吹干燥后用 50%甲醇定容至 5mL,过 0.22μm PTFE 滤膜,待测.

兽药采用高效液相色谱仪(high performance liquid chromatography,HPLC)配串联三重四极杆质谱仪(MS/MS)或二极管阵列检测器(DAD)测定.HPLC-MS/MS 法的流动相为 0.1%甲酸-乙醇,SMT、FFC、ENR 和 DOX 的检测限分别为 33,19,19 和 136ng/L;HPLC-DAD 法的流动相为乙腈-0.01%甲酸,SMT、FFC、ENR 和 DOX 的检测限分别为 0.05,0.1,0.5 和 0.5mg/L.采用外标法建立标准曲线.

1.8 统计分析

采用线性回归法,对土柱实验出水样品的兽药浓度与水化学指标的关系进行分析.

2 结果与分析

2.1 粪源 DOM 对土壤中兽药吸附的影响

在不同处理下,土壤对 SMT、FFC、ENR 和 DOX 的等温吸附数据均可用线性模型较好地拟合(表 5),

R^2 在 0.883~0.998 之间,且均达到极显著水平 (P<0.01).

表 5　土壤中兽药等温吸附数据的线性模型拟合结果

Table 5　The fitting results of linear model to isothermal adsorption data of veterinary drugs in soils

兽药	处理	表层土壤			亚表层土壤		
		K_d(L/kg)	R^2	K_d 变化	K_d(L/kg)	R^2	K_d 变化
SMT	对照[18]	16.31	0.996**		13.35	0.998**	
	$mDOM_{总}$	9.64	0.986**	−0.41	8.13	0.988**	−0.39
	$mDOM_{亲水}$	20.69	0.996**	0.27	18.42	0.995**	0.38
	$mDOM_{疏水}$	38.80	0.916*	1.38	10.09	0.957**	−0.24
FFC	对照	24.67	0.883**		24.52	0.994**	
	$mDOM_{总}$	6.82	0.995**	−0.72	3.36	0.992**	−0.86
	$mDOM_{亲水}$	8.13	0.944**	−0.67	8.21	0.941**	−0.67
	$mDOM_{疏水}$	15.33	0.950**	−0.38	8.10	0.925**	−0.67
ENR	对照	1.42×10^4	0.973**		1.93×10^4	0.919**	
	$mDOM_{总}$	1.44×10^3	0.955**	−0.90	1.44×10^3	0.927**	−0.93
	$mDOM_{亲水}$	4.17×10^3	0.918**	−0.71	3.15×10^3	0.951**	−0.84
	$mDOM_{疏水}$	1.69×10^4	0.913**	0.19	1.02×10^4	0.977**	−0.47
DOX	对照	3.45×10^2	0.899**		4.02×10^2	0.955**	
	$mDOM_{总}$	1.44×10^3	0.976**	3.19	1.34×10^3	0.956**	2.34
	$mDOM_{亲水}$	2.12×10^3	0.994**	5.15	1.79×10^3	0.916**	3.46
	$mDOM_{疏水}$	4.47×10^4	0.992**	128.64	1.78×10^4	0.950**	43.34

注:K_d变化用各DOM处理下K_d值与对照K_d值之差除以对照K_d值所得的比值表示;**表示极显著水平(P<0.01).

在不添加 DOM(对照)情况下,4 种兽药在表层和亚表层土壤中的 K_d 值大小顺序为: ENR>DOX>FFC>SMT 的趋势.在添加猪粪 DOM 亲水组分后,K_d 值呈现 ENR>DOX>SMT>FFC 的顺序,在添加猪粪 DOM 疏水组分后,K_d 值则呈现 DOX>ENR>SMT>FFC 的顺序.这表明兽药理化性质和外源 DOM 是影响土壤对兽药吸附能力的重要因素.

通常,DOM 一方面可通过与兽药络合共吸附在土壤颗粒表面或被土壤颗粒吸附后增加其表面的有机质覆盖从而增强对兽药的吸附,另一方面可通过增溶作用或竞争吸附位点,减少土壤对兽药的吸附[22].与对照相比,加入猪粪总 DOM 会不同程度地降低表层和亚表层土壤对 ENR、FFC 和 SMT 的吸附,但会大幅度提高对 DOX 的吸附.猪粪 DOM 单组分添加对土壤中兽药吸附的影响会有所不同.加入猪粪 DOM 的亲水组分大幅降低表层和亚表层土壤对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 ENR 和 FFC 竞争吸附位点.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[23],与本研究结果相似.加入猪粪DOM的疏水组分使得表层土壤对 DOX 和 SMT 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 DOX 的吸附增强,但对 ENR 和 FFC 吸附起抑制作用.相对于亲水组分($SUVA_{254}$:1.46),添加疏水组分处理中有机质含量较高的表层土壤对四种目标兽药的 K_d 值更大,这可能是因为疏水组分含有更丰富的芳香结构($SUVA_{254}$:3.02),能与兽药更多地共吸附(通过疏水作用等)在土壤颗粒上.

据报道,DOM 的亲水组分含有更多的极性基团(如:羧基、羟基),而疏水组分含有较多的疏水结构(如:芳香结构、脂肪结构)[24].不同分子量的三种生物炭 DOM 之间的极性差异也有类似的报道[25].有研究发现,DOM 的芳香性和分子量会影响 DOM 组分在土壤中吸附[26],从而可能改变土壤对兽药的吸附特征.

2.2　粪源 DOM 对兽药迁移的影响

土柱实验中 Br^-(非反应性水流示踪剂)和 4 种目标兽药的迁移特征参数和穿透率分别列于表 6 和 7.土柱出水的 Br^-、SMT 和 FFC 相对浓度随进水 PV 数变化的曲线如图 1 所示.

对于表层土壤团聚体填装柱,在 4 个进水处理中,与 Br^-相比,SMT 的初至时间滞后了 0.2~1.2PV,吸附性最弱的FFC的初至时间滞后了0~0.5PV.SMT

的滞后效应在猪粪 DOM 疏水组分进水处理下比在猪粪 DOM 亲水组分进水处理下更为明显,这可能与疏水组分(尤其是其相对含量较高的类腐殖质)通过疏水分配作用将兽药固持于土壤有机质中有关[7]. FFC 的滞后效应在亲水组分和疏水组分进水处理下没有差异,均为 0.5PV.对于各进水处理,FFC 的相对浓度最高值和穿透率均明显高于 SMT.在有机质含量较低的亚表层土壤团聚体填装柱中 Br^-、SMT 和 FFC 之间穿透情况的差异与在表层土壤中类似. SMT 和 FFC 穿透亚表层土壤所需时间更长,这可能是由于亚表层土壤的有机质含量相对较低因而不利于兽药的吸附滞留.以上结果表明,这两种弱吸附性兽药在施用粪肥的雷竹林旱地土壤中易发生淋溶迁移.值得注意的是,在所有土柱实验的出水中 ENR 和 DOX 浓度都低于检出限,说明这两种强吸附性兽药不易从土壤中淋失.

对于表层和亚表层土壤,猪粪总 DOM 的添加使出水中 SMT 的相对浓度最高值和穿透率均有所降低,但大幅提高 FFC 的相对浓度最高值和穿透率,这种差异在表层土壤中尤为明显.这表明,猪粪 DOM 的存在会显著提高 FFC 在具有团聚结构的自然土壤中的淋失风险.比较三种添加猪粪 DOM 进水处理的结果,可以发现,亲水组分在降低表层和亚表层土壤中 SMT 穿透率上起主要作用;而两个组分均在提高 FFC 穿透率上发挥作用(仅体现在表层土壤中).

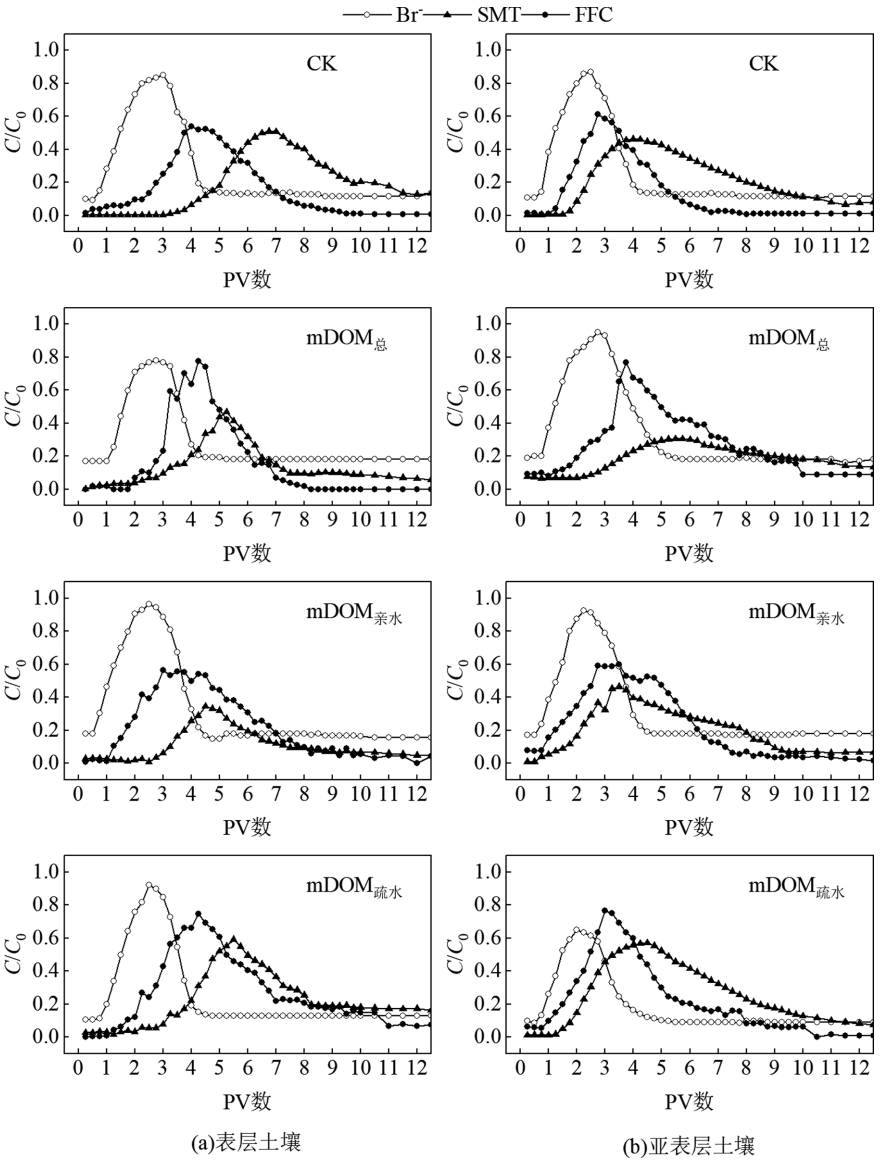


图 1 土壤团聚体填装柱迁移实验中 SMT、FFC 和 Br^-的穿透曲线

Fig.1 Breakthrough curves of SMT, FFC, and Br^- in repacked columns of soil aggregates

表 6　土壤团聚体填装柱实验中兽药的迁移特征参数

Table 6　Transport parameters of veterinary drugs in repacked columns of soil aggregates

土样	进水处理	参数	SMT	FFC	ENR	DOX
表层土壤	对照	初至 PV 数	1.5	0.5	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	50.8	53.7	0	0
	$DOM_{总}$	初至 PV 数	1	0.3	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	46.8	117.4	0	0
	$DOM_{亲水}$	初至 PV 数	0.5	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	34.5	91.4	0	0
	$DOM_{疏水}$	初至 PV 数	1	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	59.3	74.9	0	0
亚表层土壤	对照	初至 PV 数	0.8	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	46.2	61.3	0	0
	$DOM_{总}$	初至 PV 数	1.0	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	30.5	76.7	0	0
	$DOM_{亲水}$	初至 PV 数	1.0	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	46.4	51.8	0	0
	$DOM_{疏水}$	初至 PV 数	1.3	0.8	ND	ND
		相对浓度最高值(%)	57.1	76.6	0	0

注:ND表示未穿透.

表 7　土柱实验中兽药的去向特征

Table 7　Fates of veterinary drugs in soil columns during transport experiments

土样	进水处理	去向(%)	SMT	FFC	ENR	DOX
表层土壤	对照	穿透率	48.3	63.3	0.0	0.0
		滞留率	23.3	3.1	100.5	92.1
		损失率	28.4	33.6	−0.5	8.0
	$DOM_{总}$	穿透率	43.5	90.8	0.0	0.0
		滞留率	38.2	10.9	102.7	84.0
		损失率	18.3	−1.7	−2.7	16.0
	$DOM_{亲水}$	穿透率	34.7	94.0	0.0	0.0
		滞留率	45.5	10.2	118.0	116.0
		损失率	19.8	−4.2	−18.0	−16.0
	$DOM_{疏水}$	穿透率	75.1	83.4	0.0	0.0
		滞留率	17.2	9.1	96.4	103.5
		损失率	7.7	7.5	3.6	−3.5
亚表层土壤	对照	穿透率	63.0	82.6	0.0	0.0
		滞留率	10.7	4.3	121.6	36.6
		损失率	26.3	13.1	−21.6	63.4
	$DOM_{总}$	穿透率	61.2	86.0	0.0	0.0
		滞留率	13.8	14.9	93.9	107.3
		损失率	25.0	−0.9	6.2	−7.3
	$DOM_{亲水}$	穿透率	57.6	82.7	0.0	0.0
		滞留率	11.7	9.8	96.8	103.8
		损失率	30.7	7.5	3.3	−3.8
	$DOM_{疏水}$	穿透率	66.2	80.3	0.0	0.0
		滞留率	15.5	8.9	110.2	75.5
		损失率	18.3	10.8	−10.2	24.5

对比 SMT 和 FFC 的穿透曲线(图 1),SMT 存在比较严重的“迟滞”现象,表现为穿透曲线后期相对浓度的衰减缓慢.该现象本质上是水分运动/吸附过程动力学特性空间异质的结果(如:溶质在低渗透区的滞留、基质-裂隙的再交换延迟等).CONDE 等的研究也发现,SMT 在土壤中的迁移存在明显的滞后现象,迟滞系数在 1.64~2.12 之间[27].Wang 等[28]运用裂隙-基质模型(fracture-matrix model)较好地解释了磺胺类兽药穿透曲线的“迟滞”现象;此类迟滞的强度受基质厚度与 Peclet 数耦合调控,当基质扩散通量随时间降低时,迟滞增强.

2.3　粪源 DOM 对兽药滞留特征的影响

不同进水处理下土柱中兽药的滞留率与损失率列于表 7,其最终滞留量的深度分布列于表 8.

在不同进水处理下表层土壤填装柱中 SMT 的滞留率分别在 17.2%~45.5%范围内,SMT 主要滞留在 2.5~7.5cm 深度(占柱内总滞留量的 76.2%~88.3%);在 2.5~10cm 深度范围内随深度的增加其滞留量减少;添加猪粪 DOM 后,SMT 在土柱中的总滞留量明显增加,其亲水组分在提高 SMT 滞留量上起主要作用.在不同进水处理下亚表层土壤填装柱中 SMT 的滞留率分别在 10.7%~15.5%范围内,最高滞留量均出现在 5~7.5cm 深度,累积深度比在表层土壤填装柱中深,这可能与亚表层土壤的有机碳含量和黏粒含量均较低(有利于兽药随水分运移向深层分布)有关;添加猪粪 DOM 或其任一组分后,SMT 在土柱中的总滞留量均略有增加.疏水作用是 SMT 与猪粪 DOM 形成复合物的主要作用力,其他作用力包括猪粪 DOM 的极性基团与 SMT 的芳香胺和芳香酰胺基团之间的氢键以及猪粪 DOM 的芳香结构与 SMT 的苯环之间的 π–π 相互作用[29-30].

在表层土壤填装柱中, 不同进水处理下 FFC 的滞留量总体随深度的增加而上升,最高值出现在 7.5~10cm 深度,占土柱内总滞留量的 26.9%~35.0%.猪粪 DOM 及其亲水和疏水组分的添加均使各深度土壤中的 FFC 的滞留量总体增加(以亲水组分添加所导致的增幅更大).FFC 的芳香环结构可以与土壤有机质中的芳香族化合物发生 π–π 电子供体-受体作用,这种相互作用有助于 FFC 在土壤中的吸附[31].虽然 FFC 具有一定的亲水性,但在某些条件下,其疏水部分也可以与土壤中的有机质发生疏水相互作用,从而促进吸附[32].在亚表层土壤填装柱中,不同进水处理下 FFC 滞留量的

最高值同样出现在 7.5~10cm 深度,占土柱内总滞留量的 31.6%~41.4%.添加猪粪 DOM 或任一组分后,FFC 在土柱中的总滞留量明显增加.值得注意的是,在所有进水处理下各深度土壤中 FFC 的滞留量总体低于 SMT.

表 8 不同进水处理下土柱中兽药滞留量的深度分布

Table 8 Depth distributions of veterinary drug in soil columns with different injection solutions

土样	进水处理	深度 (cm)	SMT (mg/kg)	FFC (mg/kg)	ENR (mg/kg)	DOX (mg/kg)
表层土壤	对照	0~2.5	0.07	0.11	3.01	2.56
		2.5~5	1.63	0.11	0.56	1.23
		5~7.5	1.12	0.12	0.25	0.72
		7.5~10	0.46	0.13	0.12	0.35
	$mDOM_{总}$	0~2.5	0.32	0.16	3.01	2.74
		2.5~5	1.56	0.20	1.82	1.09
		5~7.5	1.43	0.21	0.21	0.97
		7.5~10	0.44	0.21	0.08	0.54
	$mDOM_{亲水}$	0~2.5	0.52	0.08	2.61	2.59
		2.5~5.0	1.12	0.11	1.88	1.26
		5.0~7.5	0.74	0.12	0.62	0.77
		7.5~10	0.37	0.15	0.35	0.43
	$mDOM_{疏水}$	0~2.5	0.38	0.11	3.22	3.06
		2.5~5	0.45	0.13	0.68	0.74
		5~7.5	0.42	0.15	0.53	0.68
		7.5~10	0.39	0.21	0.82	0.66
亚表层土壤	对照	0~2.5	0.33	0.05	2.99	1.69
		2.5~5	0.31	0.04	1.15	0.78
		5~7.5	0.47	0.05	0.59	0.76
		7.5~10	0.28	0.07	0.62	0.57
	$mDOM_{总}$	0~2.5	0.29	0.04	2.48	3.17
		2.5~5	0.33	0.11	1.38	1.08
		5~7.5	0.41	0.11	0.73	0.46
		7.5~10	0.35	0.13	0.48	0.52
	$mDOM_{亲水}$	0~2.5	0.22	0.05	3.76	3.53
		2.5~5	0.27	0.07	0.83	1.02
		5~7.5	0.31	0.05	0.53	0.54
		7.5~10	0.29	0.12	0.57	0.50
	$mDOM_{疏水}$	0~2.5	0.32	0.04	2.93	3.31
		2.5~5	0.35	0.04	0.91	0.72
		5~7.5	0.39	0.05	0.89	0.65
		7.5~10	0.30	0.06	0.85	0.64

在表层土壤填装柱中,不同进水处理下 ENR 滞留量总体随深度的增加而下降,最高值出现在 0~2.5cm 深度(占柱内总滞留量的 84.8%~98.4%);在进水中添加猪粪 DOM 后,2.5~5cm 深度的 ENR 滞留量大幅增加,其亲水组分在促进 ENR 向更深处再分布中起主要作用.在亚表层土壤填装柱中,猪粪 DOM 的添加对 ENR 深度分布特征的影响相似.Wu 等研究发现,在华北农田土壤中 ENR 的吸附率在 80%以上,而其解吸率在 15%以下,显示出较强的滞留能力,pH3.0 时 ENR 吸附率高达 98.3%[33].本研究中,土壤 pH≤3.7,ENR 主要以阳离子形态存在,易与带负电的土壤颗粒发生静电吸引.Graouer 等[34]研究了铜与 ENR 在水-土界面上的共吸附,发现 ENR 在土壤上的吸附表现出强烈的 pH 值依赖性,说明静电相互作用是 ENR 滞留的重要作用力.

在表层和亚表层土壤填装柱中,不同进水处理下 DOX 滞留量均随深度的增加而下降;在进水中添加猪粪 DOM 亲水组分会提高 2.5~5cm 深度的 DOX 滞留量.DOX 含有多个羟基和羰基等官能团,这些官能团可以与土壤中的水分子或其他含有羟基、羰基等极性官能团的有机物质形成氢键,从而使其在土壤中表现出较强的吸附稳定性[35].李美兰等[36]发现,DOX 可通过阳离子交换、疏水作用(π–π 相互作用和范德华力)、氢键等作用力被土壤吸附,其中阳离子交换为主要机理.

此外,表 7 中给出的兽药损失率可归因于非生物降解(如:水解、光解).出现的负值损失率可能是土壤样品提取与分析过程中的误差造成的.但是,这种不确定性主要发生在无法穿透土柱的 ENR 和 DOX 上,故而并不影响对土柱中 SMT 和 FFC 滞留率的进水处理间差异的分析.

2.4 DOM 指标对兽药迁移浓度的影响

各土柱实验出水的兽药浓度与 DOC 浓度、$SUVA_{254}$、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 9 和 10.

无论是表层土壤填装柱还是亚表层土壤填装柱,各进水处理下 SMT 与 DOC 浓度(P=0.000~0.873)呈不同显著水平的负相关,这表明水相 DOC 含量越低,SMT 在水相中的浓度越高;对照进水处理下出水的 FFC 浓度与 DOC 浓度呈线性负相关(P=0.074~0.492),而添加猪粪总 DOM 或其亲水、疏水组分后则呈不同程度的线性正相关(P=0.000~0.975),这表明在不添加猪粪 DOM 情况下,土壤内源 DOC 含量越高,土壤对 FFC 的吸附量越多;然而,添加外源 DOM 及其亲水、疏水组分改变了这种现象,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.可见,猪粪 DOM 的添加促进了土壤对 SMT 的固持,但却减少对 FFC 的

固持.类似地,DOM 中的官能团(如:羧基、羟基)可以通过配位交换与土壤矿物表面的吸附位点结合,从而为 SMT 提供更多的吸附位点[37].此外,DOM 可以通过阳离子(如:Ca^{2+}、Mg^{2+})与土壤矿物表面形成桥接,增强 SMT 与矿物表面的结合能力[38].类似地,罗芳林等研究表明,猪粪DOM与FFC在紫色土上存在竞争吸附关系[31].

土柱实验出水的兽药浓度与 $SUVA_{254}$ 的相关性呈现明显的进水处理差异.无论是在表层土壤填装柱还是亚表层土壤填装柱中,在添加猪粪 DOM 疏水组分进水处理下,SMT 浓度与 $SUVA_{254}$ 呈不同显著水平的线性正相关(P=0.199~0.416),表明水相的芳香性越低,就越有利于 SMT 在土柱中的滞留,出水的 SMT 浓度越低;而在添加猪粪总 DOM 或其亲水组分进水处理下,SMT 浓度与 $SUVA_{254}$ 呈不同显著水平的线性负相关(P=0.011~0.401).这可能是因为土壤对猪粪 DOM 疏水组分中占比高的大分子量、高聚合度类腐殖质的吸附较弱[18],导致 SMT 更多地向水相分配.大部分猪粪 DOM 进水处理下 FFC 浓度却与 $SUVA_{254}$ 呈显著的线性负相关(P=0.000~0.282),这表明水相的芳香性越高,土壤固持 FFC 的能力就越强.

表 9　表层土壤填装柱出水中兽药浓度与 DOM 指标的线性回归分析结果

Table 9　Results of linear regression analysis between veterinary drug concentrations and DOM parameters in effluents of repacked columns of surface soil aggregates

DOM 指标(x)	进水处理	兽药浓度(mg/L; y)	
		SMT	FFC
DOC (mg/L)	对照	y=−0.011x+0.273, R^2=0.027, P=0.286	y=−0.007x+0.225, R^2=0.011, P=0.492
	$DOM_{总}$	y=−0.001x+0.163, R^2=0.011, P=0.507	y=0.007x+0.034, R^2=0.133, P=0.015*
	$DOM_{亲水}$	y=−0.001x+0.132, R^2=0.047, P=0.157	y=0.005x+0.133, R^2=0.130, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=−0.003x+0.378, R^2=0.093, P=0.044*	y=0.001x+0.278, R^2=0.000, P=0.975
$SUVA_{254}$ (m^2/mg)	对照	y=0.014x+0.128, R^2=0.035, P=0.223	y=−0.015x+0.247, R^2=0.043, P=0.178
	$DOM_{总}$	y=−0.015x+0.176, R^2=0.017, P=0.401	y=−0.100x+0.396, R^2=0.195, P=0.003**
	$DOM_{亲水}$	y=−0.003x+0.128, R^2=0.020, P=0.364	y=−0.023x+0.339, R^2=0.279, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.111x+0.143, R^2=0.039, P=0.199	y=0.386x−0.016, R^2=0.290, P=0.000**
HIX	对照	y=0.351x+0.619, R^2=0.597, P=0.000**	y=−0.161x+0.547, R^2=0.125, P=0.019*
	$DOM_{总}$	y=0.495x+0.887, R^2=0.179, P=0.004**	y=−0.163x+0.247, R^2=0.436, P=0.000**
	$DOM_{亲水}$	y=0.135x+0.110, R^2=0.102, P=0.034*	y=−0.335x+0.789, R^2=0.155, P=0.008**
	$DOM_{疏水}$	y=0.345x+0.354, R^2=0.137, P=0.013*	y=−0.229x+0.105, R^2=0.037, P=0.212
F_{max}(C1)	对照	y=0.171x−0.466, R^2=0.189, P=0.003**	y=−0.013x+0.223, R^2=0.001, P=0.835
	$DOM_{总}$	y=−0.014x+0.204, R^2=0.003, P=0.733	y=0.175x−0.585, R^2=0.111, P=0.027*
	$DOM_{亲水}$	y=−0.048x+0.078, R^2=0.181, P=0.004**	y=0.191x−0.540, R^2=0.717, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.043x+0.025, R^2=0.040, P=0.194	y=0.193x−0.622, R^2=0.482, P=0.000**
F_{max}(C2)	对照	y=0.197x+0.670, R^2=0.208, P=0.002**	y=0.077x−0.011, R^2=0.031, P=0.251
	$DOM_{总}$	y=0.027x+0.012, R^2=0.208, P=0.139	y=0.018x−0.701, R^2=0.588, P=0.000**
	$DOM_{亲水}$	y=0.004x+0.096, R^2=0.007, P=0.599	y=0.076x−0.116, R^2=0.603, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.002x+0.218, R^2=0.000, P=0.926	y=0.161x−0.424, R^2=0.608, P=0.000**
F_{max}(C1)/F_{max}(C2)	对照	y=0.609x−0.796, R^2=0.659, P=0.000**	y=−0.211x+0.517, R^2=0.079, P=0.065
	$DOM_{总}$	y=0.444x−0.548, R^2=0.180, P=0.004**	y=−1.746x+1.769, R^2=0.717, P=0.000**
	$DOM_{亲水}$	y=0.030x+0.085, R^2=0.004, P=0.684	y=−0.609x+0.814, R^2=0.404, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.074x+0.147, R^2=0.005, P=0.656	y=−0.640x+0.984, R^2=0.219, P=0.001**

注:*表示显著水平(P<0.05),**表示极显著水平(P<0.01).

在添加猪粪 DOM 疏水组分进水处理下,SMT 与 F_{max}(C1)(P=0.009~0.194)呈不同显著水平的线性正相关,这表明水相的类腐殖质绝对含量越低,越有利于 SMT 在土柱中的滞留,出水的 SMT 浓度越低;而在各进水处理下,SMT 浓度与 HIX(P=0.000~0.110)、F_{max}(C1)/F_{max}(C2)(P=0.000~0.684)呈不同显著水平的线性正相关,这表明,水相 DOM 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 在土壤上的固持量就越多.各进水处理下 FFC 浓度均与 HIX (P=0.000~0.212)、

F_{max}(C1)/F_{max}(C2) (P=0.000~0.065)呈不同显著水平的线性负相关,这表明水相 DOM 的腐殖化程度和类腐殖质相对含量越高,土壤颗粒对 FFC 的固持就越强.类腐殖质中的主要官能团为羧基、酚羟基、醌基[16].有研究表明,类腐殖质中的腐殖酸会通过π–π键相互作用预先与生物炭发生吸附,堵塞孔隙并与 SMT 竞争生物炭上的吸附位点,从而抑制 SMT 的吸附[39].此外,类腐殖质中的含氧官能团(如:羧基、酚羟基)可与 SMT 形成氢键或静电相互作用,影响其吸附行为[39].有研究发现,在较低浓度下,类腐殖质可能与 SMT 形成复合物,这种复合物更容易被吸附剂捕获,从而间接促进 SMT 的吸附;而当类腐殖质浓度过高时,其可能会与 SMT 竞争吸附位点,导致 SMT 的吸附受到抑制[40].在本研究中,在亚表层土壤填装柱中添加高浓度(100mg-C/L)猪粪 DOM 疏水组分后,SMT 穿透率大幅提高,这一结果与文献报道一致.此外,类腐殖质可视为纳米级胶体,与兽药结合后随水流迁移,尤其在多孔介质(如:地下水、砂质土壤)中能显著增强兽药的远距离迁移.例如,孙凯璇等发现喹诺酮类兽药与富里酸结合后,在饱和多孔介质中的迁移率可提高 20%~50%[41].在本研究中,在添加猪粪 DOM 后,土柱深层 ENR 滞留量的提高也证明了外源 DOM 可能对强吸附性兽药起到辅助运移的作用.

各进水处理下表层土壤填装柱出水的 FFC 浓度均与 F_{max}(C2)呈不同显著水平的线性正相关(P=0.000~0.251),其斜率绝对值的大小顺序为: $DOM_{总}$<$DOM_{亲水}$<对照<$DOM_{疏水}$(表 9).这表明水中类蛋白质绝对丰度越高,越不利于与 FFC 一起在土壤颗粒上发生共吸附,猪粪 DOM 疏水组分最不利于 C2 在土壤对 FFC 的吸附中发挥作用.各进水处理下亚表层土壤填装柱出水的 FFC 浓度也均与 F_{max}(C2)呈线性正相关,且达到极显著水平(P= 0.000~0.003).

表 10 亚表层土壤填装柱出水中兽药浓度与水化学指标的线性回归分析结果

Table 10 Results of linear regression analysis between veterinary drug concentrations and water chemistries in effluents of repacked columns of subsurface soil aggregates

水化学指标(x)	进水处理	兽药浓度(mg/L; y)	
		SMT	FFC
DOC (mg/L)	对照	y=−0.001x+0.239, R^2=0.001, P=0.873	y=−0.017x−0.067, R^2=0.074, P=0.074
	$DOM_{总}$	y=−0.001x+0.196, R^2=0.002, P=0.770	y=0.008x+0.120, R^2=0.159, P=0.007**
	$DOM_{亲水}$	y=−0.006x−0.172, R^2=0.360, P=0.000**	y=0.011x−0.467, R^2=0.524, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=−0.006x+0.360, R^2=0.023, P=0.321	y=0.013x+0.053, R^2=0.077, P=0.067
$SUVA_{254}$ (m^2/mg)	对照	y=0.293x+0.179, R^2=0.020, P=0.366	y=0.007x+0.138, R^2=0.001, P=0.859
	$DOM_{总}$	y=−0.025x+0.233, R^2=0.057, P=0.117	y=−0.070x+0.418, R^2=0.085, P=0.055
	$DOM_{亲水}$	y=−0.709x+0.043, R^2=0.144, P=0.011*	y=0.942x−0.091, R^2=0.106, P=0.031*
	$DOM_{疏水}$	y=0.051x+0.208, R^2=0.016, P=0.416	y=−0.080x+0.343, R^2=0.028, P=0.282
HIX	对照	y=0.181x+0.603, R^2=0.093, P=0.044*	y=−0.554x+1.307, R^2=0.545, P=0.000**
	$DOM_{总}$	y=0.054x+0.089, R^2=0.060, P=0.110	y=−0.223x+0.696, R^2=0.188, P=0.003**
	$DOM_{亲水}$	y=0.471x+0.735, R^2=0.771, P=0.000**	y=−0.765x+1.099, R^2=0.848, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.406x+0.850, R^2=0.123, P=0.020*	y=−0.847x+1.437, R^2=0.375, P=0.000**
F_{max}(C1)	对照	y=0.114x−0.014, R^2=0.040, P=0.195	y=−0.021x+0.106, R^2=0.001, P=0.854
	$DOM_{总}$	y=0.009x+0.156, R^2=0.018, P=0.747	y=0.120x−0.149, R^2=0.087, P=0.052
	$DOM_{亲水}$	y=−0.181x−0.166, R^2=0.162, P=0.007**	y=0.100x+0.035, R^2=0.020, P=0.354
	$DOM_{疏水}$	y=0.240x+0.723, R^2=0.152, P=0.009**	y=0.101x+0.426, R^2=0.019, P=0.374
F_{max}(C2)	对照	y=0.218x+0.075, R^2=0.112, P=0.026*	y=0.404x−0.403, R^2=0.242, P=0.001**
	$DOM_{总}$	y=0.009x+0.212, R^2=0.008, P=0.563	y=0.139x−0.102, R^2=0.387, P=0.000**
	$DOM_{亲水}$	y=0.076x+0.065, R^2=0.680, P=0.000**	y=0.129x−0.224, R^2=0.825, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.031x+0.340, R^2=0.004, P=0.669	y=0.243x−0.276, R^2=0.189, P=0.003**
F_{max}(C1)/F_{max}(C2)	对照	y=0.310x−0.700, R^2=0.101, P=0.030*	y=−0.888x+0.517, R^2=0.551, P=0.000**
	$DOM_{总}$	y=0.017x+0.164, R^2=0.005, P=0.654	y=−0.368x+0.797, R^2=0.400, P=0.000**
	$DOM_{亲水}$	y=0.536x+0.553, R^2=0.633, P=0.000**	y=−0.986x+0.876, R^2=0.892, P=0.000**
	$DOM_{疏水}$	y=0.541x+0.759, R^2=0.143, P=0.012*	y=−1.175x+1.288, R^2=0.470, P=0.000**

注:*表示显著水平(P<0.05),**表示极显著水平(P<0.01).

3　结论

3.1　猪粪 DOM 亲水组分的添加会降低土壤对 ENR 和 FFC 的吸附 K_d 值,降幅分别为 0.67 和 0.84 倍,而其疏水组分的添加则会提高土壤对 DOX 和 SMT 的吸附 K_d 值,升幅分别为 1.4 和 128.6 倍.

3.2　猪粪 DOM 的添加会降低土壤中 SMT 的穿透率(表层和亚表层土壤中的增量分别 4.8%和 1.8%),其亲水组分起主要作用;而猪粪 DOM 的添加能提高 FFC 的穿透率,增量以在有机质含量较高的表层土壤中较大(达 27.5%).

3.3　猪粪 DOM 的添加使 SMT 和 FFC 在土柱中的滞留率增加(表层土壤中的增量为 14.9%和 7.8%,亚表层土壤中的增量分别为 3.1%和 10.6%),而促进 ENR 和 DOX 向土壤更深处再分布.

3.4　土壤水相中 DOM 的腐殖化程度和芳香性及类腐殖质和类蛋白组分的浓度及占比可能对土壤中兽药的迁移产生重要影响.

参考文献：

[1] Zhou L J, Ying G G, Liu S, et al. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China [J]. Science of the Total Environment, 2013,452:365−376.

[2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. 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.

[3] Rietra R P J J, Berendsen B J A, Migegotek Y, et al. Prediction of the mobility and persistence of eight antibiotics based on soil characteristics [J]. Heliyon, 2024,10(1):e23718

[4] Zhang J, Dai J L, Wang R Q, et al. Adsorption and desorption of divalent mercury ($Hg2^{+}$) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009,335(1−3):194−201.

[5] Leenheer J. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. Environmental Science & Technology, 1981,15(5): 578−587.

[6] Nebbioso A, Piccolo A. Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid [J]. Analytica Chimica Acta, 2012,720:77−90.

[7] Wang C Q, Xu H, Cheng T F, et al. Affinity−based alleviation of dissolved organic matter (DOM) on tetracycline toxicity to photosynthesis of green algae (*Chlorella vulgaris*): Roles of hydrophilic and hydrophobic DOM [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(14):42165−42175.

[8] Guo W D, Xu J, Wang J P, et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010,22(11):1728−1734.

[9] Vera M L, Cruz S, Boleda M R, et al. Fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis as a dissolved organic monitoring tool to assess treatment performance in drinking water trains [J]. Science of the Total Environment, 2017,584−585:1212−1220.

[10] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008,6(11):572−579.

[11] Wei J, Liu Y T, 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.

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

[13] 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.

[14] Alvarez E 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.

[15] Sandra B, Alka J M H, Dragana M P, et al. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients [J]. TrAC: Trends in Analytical Chemistry, 2007,26(11):1043−1061.

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

[17] 屈凡琦,黄丽坤,张乃元,等.MBR 处理电镀废水出水中 DOM 的特征分析 [J]. 自然科学, 2016,4(2):117−122.
Qu F Q, Huang L K, Zhang N Y, et al. Characteristic analysis of dom in the effluent of MBR treatment for electroplating wastewater [J]. Natural Science, 2016,4(2):117−122.

[18] 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 soil [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3855−3866.

[19] 刘　丽.林地覆盖雷竹林退化特征及土壤改良研究 [D]. 北京:中国林业科学研究院, 2009.
Liu L. Research on degradation characteristics of bamboo forests covering forest land and soil improvement [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2009.

[20] Mcgarry S F, Baker A. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction [J]. Quaternary Science Reviews, 2000,19(11):1087−1101.

[21] Birdwell J E, Valsaraj K T. Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation−emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(27):3246−3253.

[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] Liu S K, Cui Z G, Ding D S, et al. Effect of the molecular weight of DOM on the indirect photodegradation of fluoroquinolone antibiotics [J]. Journal of Environmental Management, 2023,348:119192.

[24] Qi Y L, Xie Q R, Wang J J, et al. Deciphering dissolved organic matter by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS): from bulk to fractions and individuals [J]. Carbon Research, 2022,1(1):3.

[25] 周向阳,刘佳玥,孙尚贵,等.几种原料生物炭溶解性有机质(DOM)的光谱特征研究 [J]. 生态与农村环境学报, 2023,39(6):819-826.
Zhou X Y, Liu J Y, Sun S G, et al. Study on the spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) from several raw material biochars [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023,39(6):819-826.

[26] 周江敏.土壤溶解性有机质的组成,结构特征及其对有机污染物的吸附行为 [D]. 南京:南京农业大学, 2003.
Zhou J M. Composition, structural characteristics of soil dissolved organic matter and its adsorption behavior for organic pollutants [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2003.

[27] Conde-Cid M, Fernández-Calviño D, Fernández-Sanjurjo M J, et al. Effects of pine bark amendment on the transport of sulfonamide antibiotics in soils [J]. Chemosphere, 2020,248(6):126041.

[28] Wang J N, Wang L C, Dai J Y. The coupling effects of the matrix thickness and Peclet number on the late time transport tailing in the fracture-matrix systems [J]. Journal of Hydrology, 2023,616:128829.

[29] Bai L L, Cao C C, Wang C L, et al. Roles of phytoplankton- and macrophyte-derived dissolved organic matter in sulfamethazine adsorption on goethite [J]. Environmental Pollution, 2017,230:87-95.

[30] Cui S Y, Qi Y W, Zhu Q, et al. A review of the influence of soil minerals and organic matter on the migration and transformation of sulfonamides [J]. Science of the Total Environment, 2023,861:160584.

[31] 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.

[32] Zheng K M, Huang S, Chen L T, et al. Adsorption–desorption behavior of pesticides in soil environment: a systematic review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2025,22(6):5007-5022.

[33] Wu J L, Jiang Y F, He R, et al. Adsorption/desorption of enrofloxacin in farmland soil as the effect of pH and coexisting ions: implications for enrofloxacin fate and risk in loess soil [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024,46(9):1-16.

[34] Graouer B M, Sayen S, Guillom E. Macroscopic and molecular approaches of enrofloxacin retention in soils in presence of Cu(II) [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013,408:191-199.

[35] 陈欣瑶,肖祖飞,祝妍华,等.铜和强力霉素复合污染对土壤微生物与酶活性的影响 [J]. 土壤学报, 2021,58(4):957-967.
Chen X Y, Xiao Z F, Zhu Y H, et al. Effects of copper and doxycycline co-pollution on soil microorganisms and enzyme activities [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021,58(4):957-967.

[36] 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.

[37] Li M F, Wang P, Huang C X, et al. Effect of dissolved humic acids and coated humic acids on tetracycline adsorption by K_2CO_3-activated magnetic biochar [J]. Scientific Reports, 2022,12:18966.

[38] 徐基胜,赵炳梓.可溶性有机碳在典型土壤上的吸附行为及机理 [J]. 土壤, 2017,49(2):314-320.
Xu J S, Zhao B Z. Adsorption behavior and mechanism of soluble organic carbon on typical soils [J]. Soil, 2017,49(2):314-320.

[39] 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.

[40] 张 威,张书缘,孔祥科,等.磺胺甲恶唑和卡马西平在孔隙介质中的吸附行为与影响因素研究 [J]. 岩矿测试, 2024,44(1):1-13.
Zhang W, Zhang S Y, Kong X K, et al. Study on the adsorption behavior and influencing factors of sulfamethoxazole and carbamazepine in porous media [J]. Rock and Mineral Testing, 2024, 44(1):1-13.

[41] 孙凯璇,向 令,孙占学,等.典型抗生素在多孔介质中迁移特性的对比研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(5):1786-1797.
Sun K X, Xiang L, Sun Z X, et al. Comparative study on the migration characteristics of typical antibiotics in porous media [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2020,40(5):1786-1797.

作者简介：晏 浩(2000-),男,江苏苏州人,浙江农林大学硕士研究生,主要从事土壤有机污染物迁移行为研究.发表论文 1 篇.haoyan.2000@foxmail.com.