

目次

基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响	付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 秦墨梅, 于兴娜, 谢放尖, 胡建林 (5879)
不同行业减排对我国东部地区空气质量及气温度的影响	龙籽谕, 朱佳, 李柯, 陈磊, 杜楠, 廖宏 (5889)
冬奥会期间京津冀及周边区域空气质量时空特征、气象影响和减排效果评估	侯露, 朱媛媛, 刘冰, 李健军 (5899)
中国印刷业 VOCs 排放趋势及未来减排潜力	梁小明, 吴彭珍, 陈来国, 刘明, 卢清, 朱李华, 孙西勃, 叶代启 (5915)
济南市典型行业 VOCs 排放特征及减排潜力分析	吴文璐, 单春艳, 赵菁林, 崔羽浓 (5924)
南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析	阮兆元, 燕鸥, 王体健, 王勤耕, 罗干, 文金科 (5933)
我国近 10 年城市生活垃圾处置单元温室气体排放时空变化及减排潜能分析	张昕雪, 高淑丹, 滕晓, 蒋旭彤, 陈纪宏, 高晨琦, 卞荣星, 孙英杰, 李卫华, 王亚楠, 王华伟 (5946)
中国重点城市大气污染与健康风险的时空分布特征	涂佩玥, 杨欢, 陈兰洲, 牛笑笑, 杨璐, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 叶志祥, 梅新, 洪松, 何超 (5954)
中国 PM ₁ 浓度时空特征及其与 AOD 的相关性分析(2014~2017 年)	袁丽梅, 马芳芳, 卞泽, 秦凯 (5964)
长株潭城市群 PM _{2.5} 中二次无机离子特征及生成机制	马杰利, 罗达通, 刘欣, 王蕾, 李幸, 刘湛, 沈健, 张俊丰, 李晟 (5975)
周口市 2022 年冬季重污染过程中细颗粒物污染特征及成因分析	马英歌, 杨露, 狄睿苗, 马南, 乔利平, 吴宇航, 周文鑫, 赵新华, 张越, 孙志华, 陈长虹, 陈学军, 楼晟荣, 黄成 (5986)
兰州市 PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征和来源解析	马可婧, 孙丽娟 (5997)
北京市门头沟区大气降尘污染特征及其化学组分特征与质量重构	王志焱, 姚琦, 吕富, 王雨薇, 王珊, 王铮, 胡月琪 (6007)
典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析	韩淑艳, 张鑫, 谢荣富, 霍思思, 高利澳, 吴泓锦, 党娟, 徐文帅, 邢巧, 张庆竹, 王文兴 (6015)
珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素	陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道 (6025)
淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素	刘海, 康博, 管政亭, 宋阳, 柴义伦 (6038)
巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别	姜凤, 周金龙, 周殷竹, 孙英, 韩双宝, 鲁涵 (6050)
滇池周边浅层地下水硝酸盐来源及转化过程识别	陈清飞, 陈安强, 崔荣阳, 叶远行, 闵金恒, 付斌, 闫辉, 张丹 (6062)
典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (6071)
铅锌矿周边岩溶流域重金属污染及健康风险评价	廖红为, 蒋忠诚, 周宏, 覃小群, 黄奇波, 吴华英 (6085)
开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价	丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 武鲲鹏, 张浩杰, 李欢, 付贤志, 王洪涛 (6095)
霍邱县城湖泊沉积物重金属环境容量评价与预测	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨 (6106)
基于宏条形码技术的白洋淀水华藻类识别及其驱动因子分析	陈婷, 杜珣, 陈义永, 郭道宇, 熊薇 (6116)
基于种群、功能群对比分析洞庭湖浮游植物群落驱动因素及水质评价	严广寒, 殷雪妍, 汪星, 黄民生, 黄代中, 王思瑞, 张韵宇 (6125)
南水北调东线山东境内调蓄湖库蓝藻种群分布特征及环境驱动因子	韦洁琳, 崔玉静, 李亦真, 张莎莎, 徐杭州, 庞一鸣, 裴海燕 (6137)
广东省药物活性化合物的污染特征及生态风险评价	罗嘉豪, 王煜凯, 原珂, 卢耀斌, 罗丽娟, 栾天罡 (6149)
紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制	王筱, 晏彩霞, 聂明华, 莫茜婷, 丁明军, 徐鳌雪, 邓思维 (6159)
共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险	张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 林千惠, 葛安琪, 赵莎莎, 郑浩, 李锋民 (6172)
铁改型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制	韩杰, 黄鑫, 杨昆仑, 宋超凡, 缪恒锋 (6181)
基于改进输出系数模型的非点源污染评估及关键源区识别: 以北运河上游流域为例	李华林, 张守红, 于佩丹, 宋卓远, 谢晨新, 张建军 (6194)
农村黑臭水体沉积物细菌群落结构特征	任宏伟, 田彦芳, 路金霞, 石雅君, 王进, 岳正波, 刘晓玲 (6205)
气候变化背景下人类活动对承德坝区植被净初级生产力的影响	单振东, 刘顿, 骆汉, 刘建伟, 张丽梅, 魏宇航 (6215)
氮沉降对陆地生态系统土壤有机碳含量影响的 Meta 分析	杨灵芳, 孔东彦, 刁静文, 郭鹏 (6226)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响	曹杨, 沈育伊, 陈运霜, 王紫卉, 牟芝熠, 徐广平, 张德楠, 孙英杰, 毛馨月 (6235)
稻田微氧层和还原层土壤有机碳矿化对氮素添加的响应	毛婉琼, 夏银行, 马冲, 朱光旭, 王忠诚, 涂强, 陈香碧, 吴金水, 苏以荣 (6248)
保护性耕作对玉米田土壤中除草剂残留的影响	刘沅, 汪祖丞, 刘美华, 张天宇, 王健 (6257)
土壤中微塑料对陆生植物的毒性及其降解机制研究进展	刘微, 李宇欣, 荣飒爽, 汪晚晴, 王鑫鑫, 郭嘉朋, 韩冰, 王树涛 (6267)
南水北调丹江口库区土壤中微塑料分布特征及风险评估	王峰, 公玮, 刘哲, 朱重宁, 张润琴, 李志国, 刘毅 (6279)
北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险	安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 王云涛 (6287)
锌冶炼废渣重金属在地块土壤中的垂向迁移特征及归趋	杨爱萍, 王小燕, 肖细元, 王倩如, 胡建华, 郭朝晖, 彭驰 (6297)
典型硫铁矿农区土壤-作物系统重金属生态风险及迁移富集特征	成晓梦, 赵辰, 吴超, 孙彬彬, 曾道明, 贺灵 (6309)
不同土壤-小麦体系中铅镉交互作用与转运特征	寇萌, 樊宇, 苏梦贤, 熊娟, 汪明霞, 谭文峰 (6319)
开花后小麦地上部镉、砷分布及其转运特征	王秋实, 华桂丽, 李翔宇, 冯柳旭, 唯康鑫, 耿丽平, 薛培英, 刘文菊 (6328)
黑河上游不同植被类型土壤细菌群落多样性、功能及季节动态	王竹, 刘扬, 王芳, 王义成 (6339)
典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响	郑丹凤, 刘娣, 苏超, 张红 (6354)
增氧模式对水稻根际微生物多样性和群落结构的影响	肖德顺, 徐春梅, 王丹英, 陈松, 褚光, 刘元辉 (6362)
紫色土硝化势和氨氧化微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应	李越, 王子芳, 贾丽娟, 谢军, 熊子怡, 高明 (6377)
连作对参根际土壤理化性质、微生物活性及群落特征的影响	杨阳, 李海亮, 马凯丽, 虞凡枫, 牛世全 (6387)
粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响	罗珊, 胡锦昇, 唐翔宇, 耿春文, 程建华 (6399)
基于脱钩指数的工业园区碳排放与经济发展关系	陈四瑜, 刘晶茹, 孙光明 (6412)
近 5 年我国部分城市人群生活垃圾特性	王小波, 刘安琪, 钟慧琼, 赵增立 (6421)
《环境科学》征订启事(5963) 《环境科学》征稿简则(6193) 信息(5923, 6024, 6037)	

粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响

罗珊^{1,2}, 胡锦昇³, 唐翔宇^{2,3}, 耿春女^{1*}, 程建华²

(1. 上海应用技术大学生态技术与工程学院, 上海 201418; 2. 浙江农林大学林业与生物技术学院, 杭州 311300; 3. 中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘要: 磺胺类抗生素和氟苯尼考(FFC)是浙江省普遍使用的抗生素,在土壤上吸附弱而易于迁移,存在较高的环境风险. 近年来,粪源抗生素对农田土壤潜在风险的研究多是在实验室条件下添加粪肥的方式进行,无法评估自然施肥状态下抗生素的污染风险. 因此以浙江省长期施用不同肥料(鸡粪、猪粪和化肥)的5种旱地农田土壤[临安(LA)、嘉善(JS)、龙游(LY)、开化(KH)和金华(JH)]为对象,选用4种常用的抗生素[磺胺嘧啶(SD)、磺胺二甲嘧啶(SMT)、磺胺甲异噁唑(SMZ)和FFC],进行批量平衡实验,探究土壤不同类型和粪肥类型对抗生素在土壤上吸附的影响. 结果表明,4种抗生素在实验土壤中的吸附都较弱,吸附次序为:SMT($1.44 \sim 13.23 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SMZ($0.73 \sim 6.05 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SD($0.16 \sim 5.57 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > FFC($0.27 \sim 3.81 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$). Freundlich模型对SD、SMT和FFC的等温吸附拟合效果优于线性模型,其中SD和FFC属于“S”型吸附,SMT属于“L”型吸附;SMZ的线性模型的拟合效果优于Freundlich模型. 总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)含量能较好地预测4种抗生素的吸附容量(r 为0.548~0.808),阳离子交换量(CEC)和电导率(EC)能较好地预测SMT和FFC的吸附容量(r 为0.758~0.841). 与施用化肥相比,粪肥施用会提高酸性和中性土壤的TOC、DOC、CEC和EC的值而有利于抗生素在土壤上的吸附,但同时会增加土壤pH而不利于抗生素在土壤上的吸附;粪肥施用会降低碱性土壤TOC、DOC、CEC、EC和pH的值,pH降低有利于抗生素在土壤上的吸附,但TOC、DOC、CEC和EC值的降低则不利于抗生素在土壤上的吸附. 对于肥力低的酸性土壤,施用粪肥后因增加了土壤肥力从而增加了抗生素在土壤上的吸附,如LA点施用鸡粪的土壤、LY(1)点施用猪粪的土壤和JH点施用鸡粪和猪粪的土壤;但是对于肥力高的酸性和中性土壤,施用粪肥因增加了土壤pH而显著降低了抗生素在土壤上的吸附,如JS点分别施用鸡粪和猪粪的土壤和LY(2)点施用鸡粪的土壤. 对于肥力和pH均高的石灰土(如KH土壤),施用粪肥后4种抗生素在土壤上吸附变化呈现多样性:施用鸡粪和猪粪后显著增加了SD的吸附容量,而显著降低了SMT和SMZ的吸附容量,施用鸡粪后显著降低了FFC的吸附容量. 因此,根据土壤的肥力状况和pH进行粪肥施用,能有效地控制粪源抗生素的环境风险.

关键词: 磺胺类抗生素; 氟苯尼考(FFC); 批量平衡实验; 吸附容量; 鸡粪; 猪粪

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)11-6399-13 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202210172

Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil

LUO Shan^{1,2}, HU Jin-sheng³, TANG Xiang-yu^{2,3}, GENG Chun-nü^{1*}, CHENG Jian-hua²

(1. School of Ecological Technology and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 3. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Sulfonamide antibiotics and florfenicol(FFC) are commonly used antibiotics in Zhejiang Province. They have weak adsorption on soil and are easy to migrate, with high environmental risks. In recent years, most of the studies on the potential risk of fecal-derived antibiotics to farmland soil were conducted by adding manure under laboratory conditions; therefore, it is impossible to assess the risk of antibiotic pollution under natural fertilization. Therefore, batch balance experiments were conducted to explore the effects of different soil types and manure types on the adsorption of antibiotics in the soil, in which five types of dryland farmland soils [Lin'an(LA), Jiashan(JS), Longyou(LY), Kaihua(KH), and Jinhua(JH)] in Zhejiang Province that have been used with different fertilizers(chicken manure, pig manure, and chemical fertilizer) for a long time were chosen, and four types of commonly used antibiotics [sulfadiazine(SD), sulfamethazine(SMT), sulfamethoxazole(SMZ), and FFC] were selected. The results showed that the adsorption of the four antibiotics in the experimental soil was weak, and the adsorption capacity decreased in the order of: SMT($1.44 \sim 13.23 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SMZ($0.73 \sim 6.05 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SD($0.16 \sim 5.57 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > FFC($0.27 \sim 3.81 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$). The Freundlich model was superior to the linear model in fitting the isotherm adsorption of SD, SMT, and FFC, in which SD and FFC belonged to “S” type adsorption, and SMT belonged to “L” type adsorption. For SMZ, the fitting effect of the linear model was better than that of the Freundlich model. The contents of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC) could better predict the adsorption capacity of the four antibiotics($r=0.548 \sim 0.808$), and the values of cation exchange capacity(CEC) and electrical conductivity(EC) could better predict the adsorption capacity of SMT and FFC($r=0.758 \sim 0.841$). Compared with the application of chemical fertilizer, manure application increased the values of TOC, DOC, CEC, and EC in acidic and neutral soils, which was conducive to the adsorption of antibiotics on the soil. Meanwhile, manure application also increased pH in acidic and neutral soils, which was not conducive to the adsorption of antibiotics on the soil. In addition, manure application reduced the values of TOC, DOC, CEC, EC, and pH in alkaline soils. The lower pH was conducive to antibiotic adsorption on the soil, whereas the lower content of the other four was not conducive to antibiotic adsorption on the soil. For the acidic soil with low fertility, the application of manure increased soil fertility and thus increased the adsorption of antibiotics on the soil, such as the LA soil with chicken manure, the LY(1) soil with pig manure, and the JH soil with chicken manure and pig manure. However, for the acidic and neutral

收稿日期: 2022-10-17; **修订日期:** 2023-01-29

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LD21D010001); 上海应用技术大学中青年科技人才发展基金项目(ZQ2019-17)

作者简介: 罗珊(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤有机物的环境行为,E-mail:1846835802@qq.com

* 通信作者,E-mail:gengchunnu@hotmail.com

soils with high fertility, the application of manure had significantly increased soil pH and thus reduced the adsorption of antibiotics on the soil, such as the JS soil with chicken manure and pig manure and the LY(2) soil with chicken manure. For calcareous soil with high fertility and pH (such as KH soil), the adsorption profiles of the four types of antibiotics on the soil showed diversity after the application of manure; the adsorption capacity of SD increased significantly after the application of chicken manure and pig manure, whereas the adsorption capacity of SMT and SMZ decreased significantly, and the adsorption capacity of FFC declined significantly after the application of chicken manure. Therefore, manure application according to soil fertility could effectively control the environmental risk of fecal antibiotics.

Key words: sulfonamide antibiotics; florfenicol (FFC); batch balance experiments; adsorption capacity; chicken manure; pig manure

抗生素因在治疗疾病、保护动物健康等方面具有良好的效果而被广泛使用^[1,2]. 据估计,中国 2013 年抗生素的使用量为 16.2×10^4 t,其中兽用抗生素占 52%,猪和鸡是中国使用抗生素最多的两类动物^[3]. 动物肠道对抗生素的吸收能力弱,摄入的抗生素大部分会随着畜禽粪便排出体外^[4]. 在我国,畜禽粪便常经堆肥处理后作为肥料施入农田^[5],故畜禽粪便已被认为是各种环境介质中抗生素污染的主要来源^[6,7]. 在长江三角洲等地养殖场中的畜禽粪便和养殖场附近土壤中检测出四环素类、喹诺酮类和磺胺类等抗生素^[8,9];在山东和宁夏多个粪肥施用的农田土壤和蔬菜中普遍检测到四环素类、喹诺酮类、氟苯尼考 (florfenicol, FFC) 和磺胺类抗生素残留^[10,11];我国多地地表水和地下水中检测到较高浓度的 FFC 和磺胺类抗生素^[12,13].

抗生素在土壤中的吸附与土壤性质密切相关. 磺胺类抗生素在农田土壤中的吸附能力与土壤 pH、总有机碳 (total organic carbon, TOC) 和黏土组分密切相关,在较高的有机碳、较高的黏粒含量、较低的 pH 值和离子强度中等时,吸附能力较强^[14]. 磺胺二甲基嘧啶 (sulfamethazine, SMT) 和磺胺氯哒嗪在加利西亚土壤中的吸附与土壤有机质含量、黏粒含量和阳离子交换量 (cation exchange capacity, CEC) 呈显著正相关^[15]. 强力霉素的吸附主要取决于土壤有机质含量、CEC 和黏粒含量^[16]. 氟喹诺酮类抗生素在土壤中的吸附主要由有机质含量和 CEC 决定^[17].

浙江省畜禽养殖业发达,2019 年畜禽粪便排放总量达 1438.5×10^4 t^[18],其中以杭州、嘉兴和衢州三地最高^[19]. 磺胺类、四环素类、氟喹诺酮和氯霉素类抗生素是浙江省畜禽养殖中普遍使用的抗生素,在畜禽粪便中均有检出^[20,21]. FFC 因具有良好的抗菌活性和较少的不良反应^[22],是一种广泛使用的兽药抗生素. 吸附和解吸实验表明,磺胺类药物和 FFC 在土壤中吸附较弱,易于通过地表径流和地下水迁移而从土壤中流失^[23~25]. 尽管四环素类抗生素在粪肥施用农田中检出率较高,但在土壤中吸附能力较强而迁移能力较弱,在深层土壤中检出率较低^[26,27]. 近年来国内外在施用粪肥农田土壤中抗生素的污染方面研究取得了较大进展,有研究表明粪肥

可通过影响土壤性质^[28,29],进而影响抗生素的吸附和降解;Kim 等^[30]研究表明含有磺胺类抗生素残留的粪肥施用到土壤一段时间后,在表层土壤中未检出磺胺类抗生素. 然而,以上研究中粪肥多是在实验室条件下添加,人为添加的粪肥与土壤之间作用时间短,粪肥的分解和腐殖化过程对抗生素吸附的影响难以观察到,因此获得的实验数据往往与田间实际施肥情景差异很大,无法评估自然施肥状态下抗生素的污染风险. 因此本研究以自然条件下浙江省长期施肥的 5 种旱地农田土壤 (土壤类型有 2 种红壤、黄壤、石灰土和潮土各 1 种,每种土壤分化肥、鸡粪和猪粪 3 种施肥类型) 为对象,选用 4 种常用且吸附性较弱的抗生素 [SD (磺胺嘧啶, sulfadiazine)、SMT、SMZ (磺胺甲基异噁唑, sulfamethoxazole) 和 FFC], 进行批量平衡实验,探究土壤性质和粪肥施用对土壤中抗生素吸附的影响,以期为粪肥施用农田土壤中抗生素污染治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器标准品

磺胺嘧啶 (SD, 纯度 $\geq 98\%$)、磺胺二甲基嘧啶 (SMT, 纯度 $\geq 99\%$)、磺胺甲基异噁唑 (SMZ, 纯度 $\geq 98\%$) 和氟苯尼考 (FFC, 纯度 $\geq 98\%$) 购自浙江卡尔生物技术公司 (基本性质见表 1). 甲醇和乙腈均为色谱纯; CaCl_2 和 NaN_3 均为分析纯,实验用水为超纯水.

高效液相色谱仪配备紫外检测器 (Agilent 1260, 美国 Agilent 公司); Poroshell 120 EC-C18 色谱柱 ($2.7 \mu\text{m}$, $3.0 \times 150 \text{ mm}$); 总有机碳氮分析仪 (Analytikjena, 德国, MULTIN/C2100).

1.2 供试土壤

供试土壤取自浙江省的 5 个城市,分别为临安 (LA)、嘉善 (JS)、龙游 (LY)、开化 (KH) 和金华 (JH); 每个地点分别选择 3 种施肥类型的土壤,即化肥 (chemical fertilizer, CF)、鸡粪 (chicken manure, CM) 和猪粪 (pig manure, PM),因嘉善取样地未取到猪粪旱地土,故采集施用羊粪土替代施用猪粪土;龙游在同一取样地未能同时采集到 3 种施肥类型的土壤,因此在两个地点分别采集施用猪粪土、施用化肥土 (1) 和施用鸡粪土、施用化肥土

(2). 每个地点采集 0 ~ 20 cm 耕作层土壤, 供试土壤合计 16 个, 风干过 2 mm 筛. 16 个供试土壤均未检测出表 1 中的 4 种目标抗生素, 土壤的基本理化性质见表 2.

表 1 抗生素的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of antibiotics					
抗生素	分子式 (相对分子质量)	分子结构	溶解度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pK_{a}	$\lg K_{\text{ow}}$
磺胺嘧啶 (SD)	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (250. 28)	①	77	2. 01; 6. 48	0. 81
磺胺二甲嘧啶 (SMT)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (278. 34)	②	1 500	2. 65; 7. 65	0. 14
磺胺甲基异噁唑 (SMZ)	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (253. 28)	③	15. 9	1. 6; 5. 7	0. 89
氟苯尼考 (FFC)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FNO}_4\text{S}$ (358. 21)	④	5 900	9. 0	-0. 12

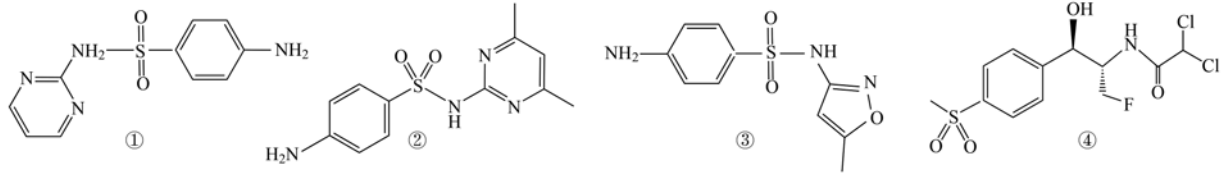


表 2 土壤的基本理化性质¹⁾

Table 2 Basic physical and chemical properties of soil								
编号	土壤取样点	施肥类型	$\omega(\text{TOC})$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\omega(\text{DOC})$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	CEC $/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	EC $/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH	土壤类型
1	LA	CF	15. 01	0. 28	6. 81	66. 95	5. 33	黄壤
2		CM	52. 08	1. 31	37. 51	704. 50	7. 13	黄壤
3		PM	16. 74	0. 56	12. 73	190. 00	7. 93	黄壤
4	JS	CF	23. 01	0. 33	20. 32	94. 30	6. 86	潮土
5		CM	20. 76	0. 47	22. 84	103. 55	7. 54	潮土
6		PM	26. 64	0. 70	24. 02	132. 25	8. 08	潮土
7	LY (1)	CF	6. 65	0. 23	8. 49	38. 95	4. 89	红壤
8		PM	29. 38	0. 82	21. 75	166. 35	6. 79	红壤
9	LY (2)	CF	15. 59	0. 51	5. 43	63. 20	4. 79	红壤
10		CM	28. 35	0. 44	5. 50	283. 00	5. 60	红壤
11	KH	CF	23. 32	0. 51	14. 46	142. 50	7. 96	石灰土
12		CM	18. 81	0. 44	6. 45	82. 35	5. 83	石灰土
13		PM	19. 88	0. 45	8. 10	103. 35	5. 16	石灰土
14	JH	CF	13. 40	0. 27	5. 28	56. 55	4. 58	红壤
15		CM	22. 23	0. 79	8. 60	63. 75	5. 57	红壤
16		PM	24. 08	0. 47	15. 98	120. 90	6. 45	红壤

1) 土壤取样点: LA 表示临安, JS 表示嘉善, LY 表示龙游, KH 表示开化, JH 表示金华; 施肥类型: 化肥 (CF), 鸡粪 (CM), 猪粪 (PM); TOC 表示总有机碳 (total organic carbon), DOC 表示溶解性有机碳 (dissolved organic carbon), CEC 表示阳离子交换量 (cation exchange capacity), EC 表示电导率 (electrical conductivity)

1.3 批量平衡吸附实验

准确称取 1.0 g 供试土样于离心管中, 分别加入 10.0 mL 初始浓度为 1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 和 50.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗生素溶液 (同时含 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 、0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 ; 每个浓度设 3 个平行), 于 25℃、250 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h, 随后在 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 取上清液经 0.22 μm PTFE 滤膜过滤并测定抗生素浓度.

1.4 检测方法

土壤 pH 和 EC 采用水土比 5:1, 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min, 随后静置 30 min, 将 pH 计和电导率仪放入上清液测定. 土壤 TOC 采用高温外热重铬酸钾氧化-亚铁滴定法测定. CEC 采用三氯化六氨合钴浸

提-分光光度法进行测定 (中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 889-2017). 溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 测定方法: 称取 1.0 g 土壤样品, 加入 10 mL 含 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 、0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 的溶液, 于 25℃、180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡 16 h 后, 超声 30 min, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液过 0.45 μm PTFE 滤膜后采用总有机碳氮分析仪测定 DOC 浓度^[31].

4 种抗生素采用高效液相色谱同时检测, 流动相: 乙腈/水 (22/78, 体积比), 流速 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 色谱柱: 柱温 30℃, 磺胺类抗生素检测波长 270 nm; FFC 检测波长 224 nm; 甲醇清洗针后进样 20 μL . 保留时间: SD、SMT、SMZ 和 FFC 分别为 3.7、

5.4、9.1 和 10.1 min, 4 种抗生素检测限均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准曲线的线性范围为 $0.5 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($R^2 \geq 0.999$).

1.5 数据处理

本文采用 Freundlich 与线性模型描述抗生素在土壤中吸附量 (Q_e , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与溶液中平衡浓度 (c_e , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 之间的关系.

1.5.1 Freundlich 模型

$$Q_e = K_f \times c_e^{1/n} \quad (1)$$

式中, K_f 为吸附容量常数 ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$); $1/n$ 为吸附强度. Freundlich 模型常用来描述非线性、非均质吸附行为, 假设吸附发生在异质性表面且呈多层吸附.

1.5.2 线性模型

$$Q_e = K_d \times c_e \quad (2)$$

式中, K_d 为两相分配系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$). 线性模型认为吸附质的吸附是简单的两相分配, 与吸附剂的浓度无关, 其吸附能力的大小与有机质的含量呈正相关.

采用 ChemDraw20.0 绘制 4 种抗生素的分子结构图; 利用 Canoco5 进行 4 种抗生素吸附容量 (K_f 值) 和土壤性质的冗余分析 (redundancy analysis, RDA); 在 Pearson 相关分析的基础上, 选择土壤性质与抗生素吸附容量最相关的组合, 利用 Origin2021 绘制拟合图 (95% 预测区间) 和不同 pH 下 4 种抗生素的离子形态分布图; 用 SPSS V22.0 进行土壤类型和施肥类型对抗生素吸附容量的双因素方差分析.

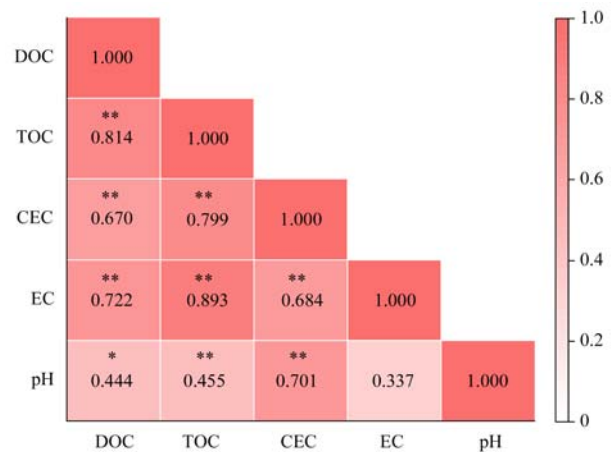
2 结果与讨论

2.1 土壤类型和施肥类型对土壤性质的影响

本研究选取了 5 个地点, 每个地点分别选取 3 种施肥类型的土壤, 共采集 16 个土壤样品. 施肥类型会影响土壤的化学性质, 如 pH、EC 和 CEC、TOC、DOC 的含量. 由表 2 可见, 除了 KH 点的石灰土, 其他 4 个采样点的土壤, 长期施用化肥后, 土壤的 pH 均小于 7; 粪肥 (鸡粪、猪粪和羊粪) 的施用增加了这 4 个地点的土壤 pH, 但是降低了 KH 点土壤的 pH, 这说明粪肥是有效的土壤 pH 调节剂. LY (1)、LY (2) 和 JH 点土壤为红壤, 施用化肥的土壤 pH 偏酸性, 施用粪肥后土壤 pH 增加, 但仍为酸性; LA 点土壤为黄壤, 施用化肥的土壤 pH 偏酸性, 施用粪肥后土壤 pH 增加, 为碱性; JS 点土壤为潮土, 施用化肥的土壤 pH 为中性, 施用粪肥后土壤 pH 增加较明显, 为碱性; KH 点土壤为石灰土, 施用化肥的土壤 pH 为碱性, 施用粪肥后土壤 pH 降低, 为

酸性.

此外, 与土壤 pH 一样, 长期施用粪肥 (鸡粪、猪粪和羊粪) 提高了其他 4 个采样点土壤的 TOC、DOC、CEC 和 EC 的值 (表 2), 但是反而降低 KH 点的石灰土壤的 TOC、DOC、CEC 和 EC 的值. 对 16 个土壤样品的理化性质进行相关性分析, 结果显示 (图 1): 土壤 pH 与 EC 相关关系不显著, 但是受到 DOC、TOC 和 CEC 的强烈影响, 与 DOC 含量呈显著正相关 (r 为 0.444), 与 TOC 和 CEC 呈极显著正相关 (r 为 0.455 和 0.701); TOC、DOC、CEC 和 EC, 两两之间呈极显著正相关 (图 1, r 为 0.670 ~ 0.893).



* 表示显著水平 ($P < 0.05$), ** 表示极显著水平 ($P < 0.01$)

图 1 土壤理化性质的相关性分析热图

Fig. 1 Correlation analysis heat map of soil physical and chemical properties

2.2 抗生素的等温吸附特征

4 种抗生素的吸附等温线如图 2 所示. Freundlich 模型和线性模型对 4 种抗生素的吸附均有较好的拟合结果 (表 3), 相关系数 R^2 分别在 0.962 ~ 1.000 和 0.872 ~ 1.00 之间, 均达到极显著水平 ($P < 0.01$). SD 和 FFC 的拟合指数 $1/n$ 在 0.8 ~ 1.91 和 0.87 ~ 1.47 之间, 均以 $1/n > 1$ 为主, 属于“S”型吸附, 吸附趋势随抗生素浓度的升高而增加, 在低浓度下, 溶质更容易被吸附, 表明吸附剂表面的吸附质分子可以促进吸附^[32]; SMT 的 $1/n$ 在 0.69 ~ 1.15 之间, 以 $1/n < 1$ 为主, 属于“L”型吸附, 吸附趋势随着抗生素浓度的增加而降低, 随着吸附剂中吸附位点被覆盖, 吸附质分子与表面吸附位点的碰撞变得更加困难^[33]; SMZ 的 $1/n$ 在 0.87 ~ 1.41 之间, 以 $1/n \approx 1$ 为主, 吸附趋势随着抗生素浓度的增加而不变, 可以从线性模型的拟合效果优于 Freundlich 模型得到证实. 4 种抗生素的 K_f 和 K_d 值均较低, 分别介于 $0.16 \sim 13.23 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.98 \sim 7.36 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$

之间,表明4种抗生素在土壤中的吸附能力较弱,在土壤中具有很高的迁移性倾向.任美等^[34,35]研

究也显示磺胺类抗生素和FFC在土壤上的吸附系数较低.

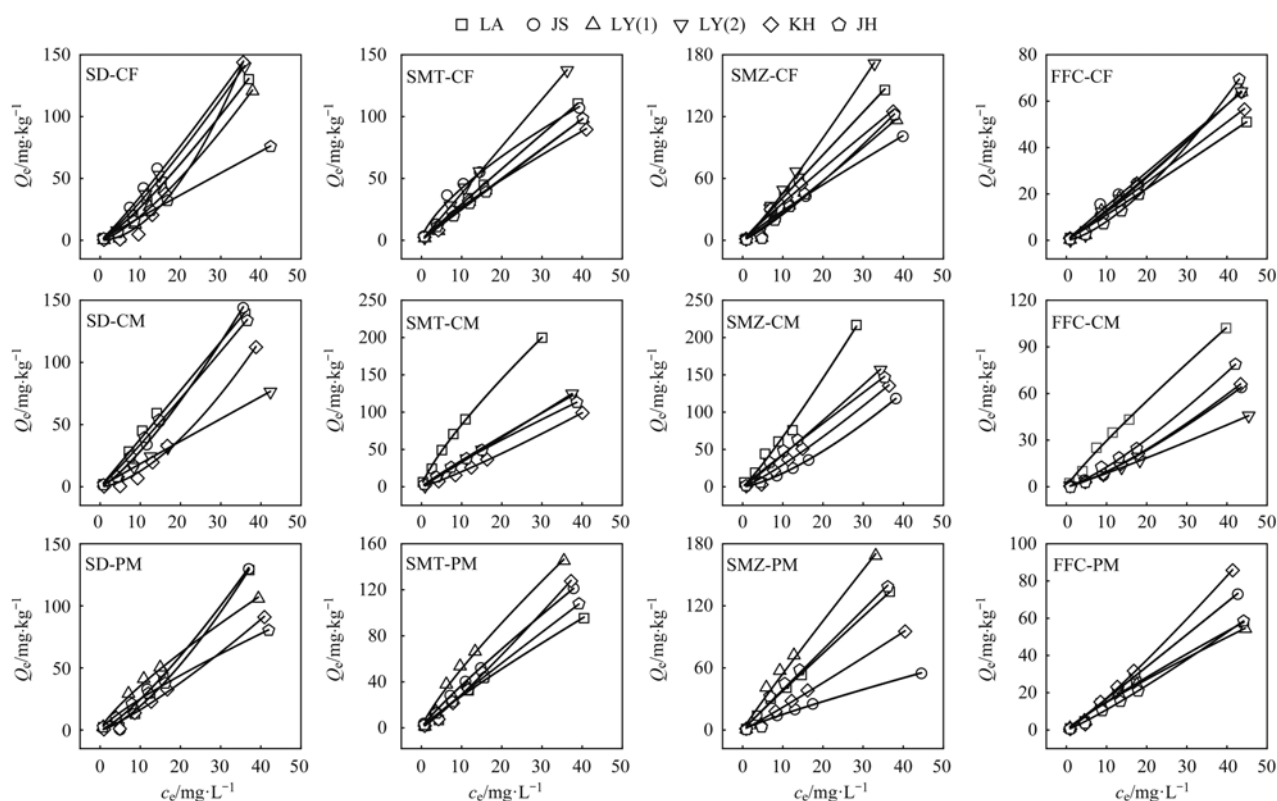


图2 4种抗生素在5个取样点的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of four antibiotics in five sampling sites

表3中显示了4种抗生素在试验土壤间的吸附差异. SMT的吸附容量 K_f ($1.44 \sim 13.23 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)值较高,吸附较强;其次是SMZ ($0.73 \sim 6.05 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$),然后是SD ($0.16 \sim 5.57 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$),最低为FFC ($0.27 \sim 3.81 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$). 抗生素间吸附存在差异与抗生素自身理化性质有关,主要受抗生素分子结构的影响. Zhao等^[36]研究表明磺胺类抗生素的吸附差异受不同取代基的疏水性影响. 根据 $\lg K_{ow}$,本研究中4种抗生素的疏水性大小次序为:SMZ > SD > SMT > FFC,除了SMT外,其余3种抗生素的吸附容量 K_f 与疏水性次序一致,SMT的吸附可能还受其他因素的影响. 伊丽丽等^[37]研究也表明,抗生素自身性质的不同是影响四环素类、氟喹诺酮类和磺胺类抗生素在剖面土壤中吸附差异的关键因素.

2.3 土壤性质和抗生素吸附容量

施肥类型会影响土壤的理化性质(图1),从而会影响抗生素在土壤上的吸附. 对4种抗生素吸附容量(K_f 值)和土壤性质进行冗余分析(redundancy analysis, RDA, 图3),双轴的解釋度为78.03%~79.27%. 影响抗生素在土壤上的吸附主要有3个因素:土壤pH、土壤有机质的含量和背景离子浓度.

首先,土壤pH的影响. pH对抗生素吸附的影响,因抗生素种类而异,与SMZ的吸附无关,与SD、SMT和FFC弱相关(图3). 磺胺类抗生素是两性化合物,具有两个相关的可电离基团^[38]. 在不同的pH条件下,磺胺类抗生素存在不同的形态,当 $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ 时,主要以阳离子形态存在(图4);当 $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ 时,主要以中性分子形态存在;当 $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ 时,主要以阴离子形态存在^[39]. 磺胺类不同形态在土壤上的吸附次序为:阳离子 > 中性分子 > 阴离子. 阳离子与土壤的阳离子发生交换作用而吸附在土壤上^[40,41],中性分子与土壤有机质发生疏水性分配作用而吸附在土壤有机质上^[30,42],阴离子因与土壤表面负电荷发生静电相斥作用而不易吸附在土壤表面^[23]. 在供试土壤pH值(4.58~8.08)范围内,3种磺胺类(SD、SMT和SMZ)主要以中性分子和阴离子形态(两者加起来超过99%)存在,阳离子含量<1%(图4). FFC是一种弱酸($\text{pK}_a = 9.0$),在 $\text{pH} < 9$ 时,以中性分子存在;在 $\text{pH} > 9$ 时,以阴离子形态存在^[33]. 在供试土壤pH值(4.58~8.08)范围内,FFC主要以中性分子存在,而阴离子含量低于11%. FFC含有 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 基团,可通过 $\text{C}=\text{O}$ 的O原子和土壤上 $-\text{OH}$ 基团的H原子之间形成分

表 3 4 种抗生素的等温吸附模型拟合参数¹⁾

Table 3 Isothermal adsorption model fitting parameters of four antibiotics

土壤 取样点	施肥 类型	Freundlich 模型拟合											
		SD			SMT			SMZ			FFC		
		K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2	K_f	$1/n$	R^2
LA	CF	1.63c	1.21	0.997 **	3.10b	0.98	0.999 **	4.11a	1.00	0.984 **	1.03d	1.02	0.998 **
	CM	3.79b	1.01	0.976 **	13.23a	0.80	0.999 **	5.12b	1.12	0.991 **	3.81b	0.90	0.995 **
	PM	0.68c	1.45	0.993 **	3.66a	0.88	0.987 **	4.09a	0.97	0.997 **	1.94b	0.89	0.993 **
JS	CF	2.77b	1.11	0.974 **	8.64a	0.69	0.978 **	3.53b	0.91	0.971 **	1.64c	0.99	0.985 **
	CM	1.53b	1.28	0.994 **	4.04a	0.94	0.998 **	0.73c	1.41	0.999 **	0.50c	1.29	0.999 **
	PM	1.31d	1.27	0.986 **	4.72a	0.89	1.000 **	2.00b	0.87	0.990 **	1.61c	1.02	0.996 **
LY(1)	CF	0.85d	1.36	0.992 **	2.76a	0.97	0.997 **	2.16b	1.10	0.985 **	1.08c	1.08	0.993 **
	PM	5.57c	0.80	0.985 **	7.62a	0.83	0.988 **	6.05b	0.95	0.962 **	1.98d	0.87	0.994 **
LY(2)	CF	2.11b	1.17	0.997 **	3.77a	1.00	0.997 **	3.50a	1.12	0.992 **	0.96c	1.12	0.994 **
	CM	1.92c	0.98	0.996 **	3.18b	1.01	0.999 **	3.71a	1.06	0.988 **	0.69d	1.10	1.000 **
KH	CF	0.16c	1.91	0.993 **	3.82a	0.85	0.992 **	4.09a	0.95	0.976 **	1.14b	1.03	0.997 **
	CM	0.31d	1.61	0.993 **	1.44b	1.15	0.999 **	1.93a	1.18	0.990 **	0.49c	1.30	0.999 **
	PM	0.97d	1.23	0.991 **	2.15a	1.13	0.998 **	1.94b	1.05	0.994 **	1.23c	1.14	0.995 **
JH	CF	1.99b	0.97	0.997 **	2.55a	0.99	0.999 **	1.62c	1.19	0.989 **	0.27d	1.47	1.000 **
	CM	3.00c	1.05	0.995 **	4.40b	0.89	1.000 **	4.66a	0.97	0.978 **	0.69d	1.26	0.996 **
	PM	3.79a	0.82	0.998 **	3.16b	0.96	0.999 **	3.93a	1.00	0.969 **	0.80c	1.13	0.999 **
土壤 取样点	施肥 类型	线性模型拟合											
		SD		SMT		SMZ		FFC					
		K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2
LA	CF	3.35	0.986 **	2.86	0.999 **	4.14	0.992 **	1.13	0.999 **				
	CM	3.88	0.988 **	7.04	0.984 **	7.36	0.991 **	2.64	0.991 **				
	PM	3.14	0.951 **	2.42	0.988 **	3.65	0.998 **	1.33	0.993 **				
JS	CF	3.95	0.983 **	3.00	0.948 **	2.60	0.984 **	1.47	0.983 **				
	CM	3.79	0.978 **	3.30	0.998 **	2.82	0.964 **	1.37	0.979 **				
	PM	3.30	0.972 **	3.29	0.996 **	1.28	0.990 **	1.71	0.998 **				
LY(1)	CF	2.93	0.964 **	2.47	0.998 **	2.99	0.989 **	1.44	0.994 **				
	PM	2.87	0.978 **	4.33	0.983 **	5.20	0.981 **	1.27	0.992 **				
LY(2)	CF	3.75	0.990 **	3.80	0.998 **	5.10	0.992 **	1.43	0.993 **				
	CM	1.82	0.998 **	3.32	0.999 **	4.52	0.993 **	0.98	0.997 **				
KH	CF	3.33	0.872 **	2.29	0.988 **	3.41	0.988 **	1.27	0.999 **				
	CM	2.53	0.924 **	2.39	0.994 **	3.57	0.985 **	1.42	0.978 **				
	PM	2.11	0.981 **	3.33	0.994 **	2.33	0.996 **	2.01	0.992 **				
JH	CF	1.81	0.998 **	2.45	1.000 **	3.08	0.984 **	1.45	0.955 **				
	CM	3.60	0.997 **	3.00	0.995 **	4.19	0.989 **	1.74	0.981 **				
	PM	2.02	0.986 **	2.77	0.999 **	3.88	0.985 **	1.28	0.994 **				

1) ** 表示极显著水平 ($P < 0.01$) ; 不同小写字母表示 4 种抗生素在单一土壤类型中的吸附差异显著 ($P < 0.05$)

子间氢键而吸附在土壤上^[43].

其次,是土壤有机质的含量.利用抗生素的吸附容量(表 3)和土壤性质(表 2)进行 RDA 和 Pearson 相关分析,RDA 显示 4 种抗生素的吸附与土壤 TOC 和 DOC 的含量成正相关(图 3).TOC 和 DOC 含量,能较好地预测 4 种抗生素的吸附容量(图 5),其中 TOC 比 DOC 能更好地预测 SD [$K_f(\text{SD}) = 0.307 + 0.077 \times \text{TOC}$, $R^2 = 0.274$; $K_f(\text{SD}) = 0.515 + 2.811 \times \text{DOC}$, $R^2 = 0.265$] 和 SMT [$K_f(\text{SMT}) = -0.872 + 0.242 \times \text{TOC}$, $R^2 = 0.653$; $K_f(\text{SMT}) = 0.058 + 8.310 \times \text{DOC}$, $R^2 = 0.560$] 的吸附容量;DOC 比 TOC 能更好地预测 SMZ [$K_f(\text{SMZ}) = 1.732 + 2.967 \times \text{DOC}$, $R^2 = 0.301$; $K_f(\text{SMZ}) = 1.726 +$

$0.072 \times \text{TOC}$, $R^2 = 0.241$] 和 FFC [$K_f(\text{FFC}) = -0.061 + 2.426 \times \text{DOC}$, $R^2 = 0.579$; $K_f(\text{FFC}) = -0.176 + 0.064 \times \text{TOC}$, $R^2 = 0.546$] 的吸附容量.当抗生素以中性分子形态存在时,与有机物的疏水分配作用占主导地位^[44],这与前人研究的结果相同.Lin 等^[45]研究表明与有机物的疏水分配作用是 SD 中性分子吸附的主要机制.当 SMZ 以中性分子存在时,优先与土壤有机质相互作用^[25].有研究表明土壤 TOC 含量与抗生素的吸附密切相关^[46,47], TOC 含量增加可增强磺胺类抗生素在土壤上的吸附^[48].Hu 等^[14]研究表明 TOC 含量较高的土壤对 SD 和 SMZ 的吸附更强.郭欣妍等^[42]研究表明土壤有机质含量增加时,SMT 和磺胺氯哒嗪吸附增强.

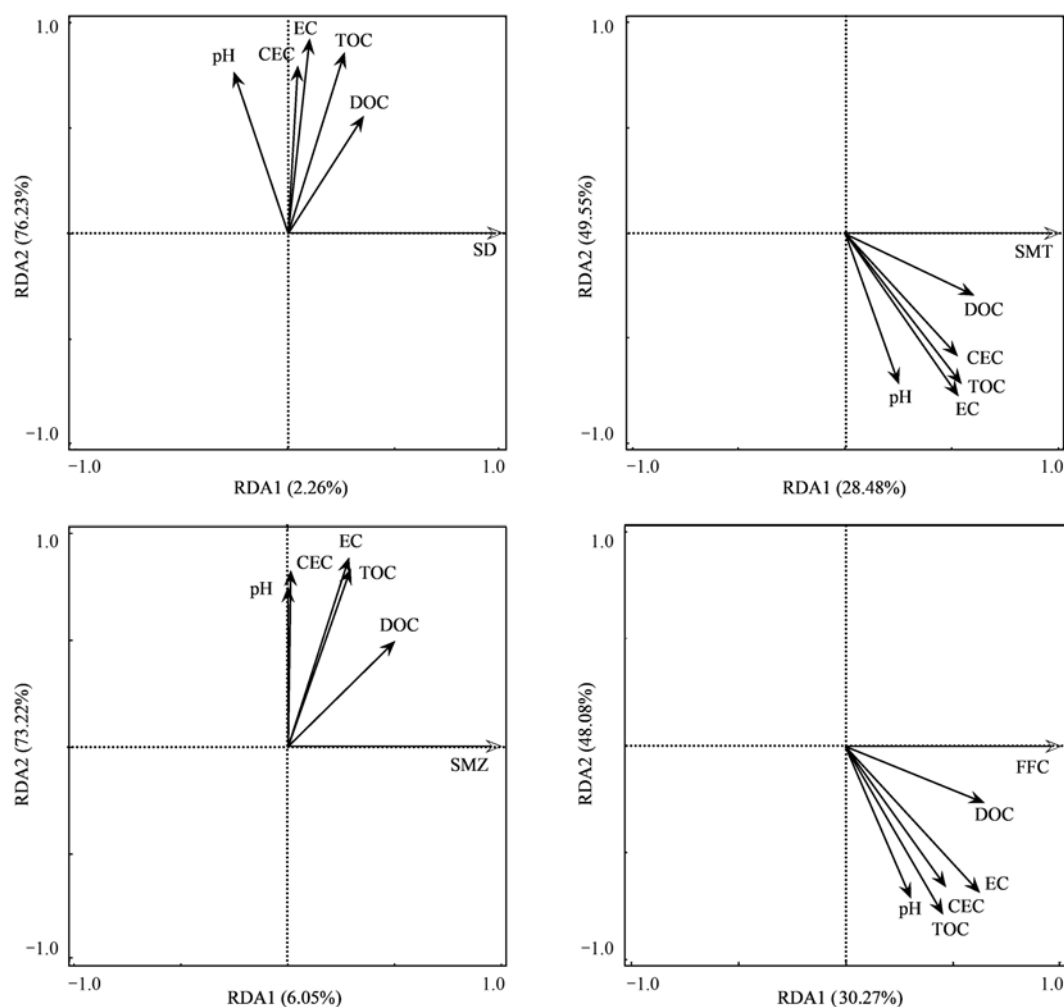


图3 4种目标抗生素吸附容量与土壤性质的冗余分析

Fig. 3 Redundancy analysis between adsorption capacity of the four target antibiotics and soil properties

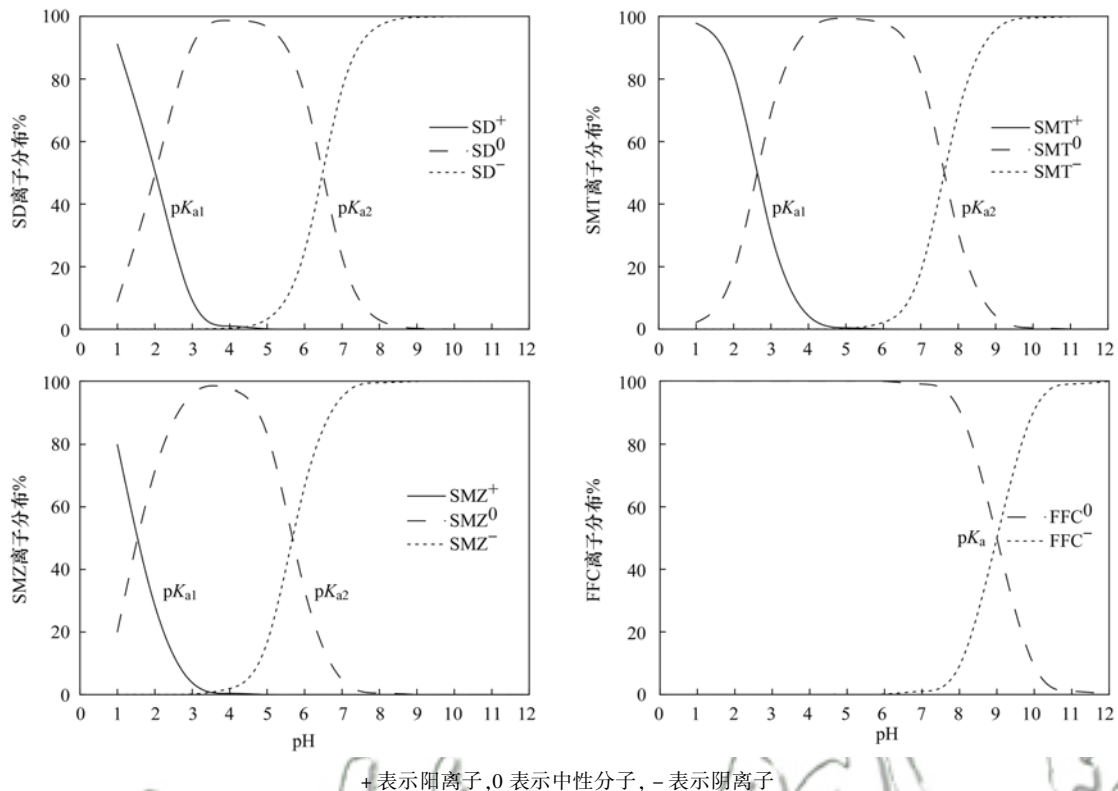
本研究中, TOC 比 DOC 能更好地预测 SD 和 SMT, 这是因为与 SMZ 相比, 在同样的土壤 pH 下, SD 和 SMT 的阳离子和中性离子的含量更高, 它们分别通过阳离子交换和疏水性分配作用而吸附在土壤上, 可能更多地与土壤颗粒上的有机质而不是土壤溶液中的有机质发生作用。

第三, SMT 和 FFC 的吸附还与土壤 CEC 和 EC 值正相关(图3)。CEC 比 EC 能更好地预测 SMT 吸附容量 [$K_f(\text{SMT}) = 0.701 + 0.272 \times \text{CEC}$, $R^2 = 0.707$; $K_f(\text{SMT}) = 2.394 + 0.014 \times \text{EC}$, $R^2 = 0.574$; 图5]; EC 比 CEC 能更好地预测 FFC 吸附容量 [$K_f(\text{FFC}) = 0.589 + 0.004 \times \text{EC}$, $R^2 = 0.656$; $K_f(\text{FFC}) = 0.237 + 0.072 \times \text{CEC}$, $R^2 = 0.593$; 图5]。当背景离子增加时, Ca^{2+} 等阳离子可取代 H^+ 离子与磺胺类抗生素阴离子形成带有一个正电荷的配合物, 对土壤表面的负电荷具有较强的静电亲和力^[49,50]。Tang 等^[51]研究表明 SMZ 的吸附能力与土壤 CEC 和 EC 呈正相关, 土壤 CEC 值较高时对磺胺类抗生素吸附亦较高^[52]。毛真等^[53]研究也表明, 土

壤中加入 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 可使 SMZ 吸附增大, 这可能是受到阳离子交换或阳离子桥效应的影响。

2.4 土壤类型和施肥类型对抗生素吸附容量的影响

双因素方差分析显示, 土壤类型、施肥类型和土壤类型与施肥类型的交互作用显著影响4种抗生素在土壤上的吸附容量(表4)。在施用化肥的处理中, 6种土壤对 SD 的吸附次序为: JS > LY(2) = JH > LA > LY(1) > KH, 对 SMT 的吸附次序为: JS > LY(2) = KH > LA = LY(1) = JH, 对 SMZ 的吸附次序为: LA = KH > JS = LY(2) > LY(1) > JH, 对 FFC 的吸附次序为: JS = LY(2) = KH = LA = LY(1) > JH。4种抗生素在6个土壤上的吸附呈现多样性, 这与6个土壤不同的土壤类型、pH、有机质的含量和背景离子浓度差异较大有关。3种抗生素(SD、SMT 和 FFC)在 JS 土壤上的吸附比其他5种土壤高, 这是因为该土壤的 DOC、TOC、CEC 和 EC 均较高, pH 为中性, 有利于抗生素在土壤上吸附。3种抗生素(SMT、SMZ 和 FFC)在 JH 土壤上的吸附比其他5种土壤低, 这是因为该土壤的 DOC、TOC、CEC 和



+ 表示阳离子, 0 表示中性分子, - 表示阴离子

图 4 不同 pH 下 4 种抗生素的离子形态分布

Fig. 4 Ion morphology distribution of four antibiotics under different pH conditions

EC 均较低,不利于抗生素在土壤上吸附。

施用粪肥对抗生素吸附的影响,因土壤类型和粪肥类型而异(图 6)。LA 点施用鸡粪的土壤、LY(1)点施用猪粪的土壤、JH 点施用鸡粪和猪粪的土壤,对 4 种抗生素的吸附均显著高于施用化肥的土壤。LA、LY(1)和 JH 点土壤,属于黄壤和红壤,本身比较贫瘠,施用化肥后土壤肥力改善不明显,TOC、DOC、CEC 和 EC 值并不高,施用粪肥后土壤中的 TOC、DOC、CEC 和 EC 明显高于施用化肥的土壤(表 2),而高的 TOC、DOC、CEC 和 EC 有利于抗生素在土壤上的吸附。DOC 是溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)的主要组成成分,常用来表征土壤 DOM 的含量^[54]。有研究表明粪肥 DOM 可影响抗生素在土壤中的吸附^[55,56]。粪源 DOM 可通过络合作用与抗生素结合形成复合物,一起吸附到土壤上。与土壤 DOM 相比,粪肥 DOM 除了含有腐殖酸外,还主要含有类蛋白质^[31,57]。鸡粪 DOM 的类蛋白质主要是类色氨酸,色氨酸是鸡粪 DOM 中影响抗生素吸附的主要成分^[56]。猪粪 DOM 的类蛋白质主要是酪氨酸和色氨酸,其中酪氨酸是与抗生素发生相互作用并促进其吸附的主要成分^[31]。腐殖酸含有的羧基、酚羟基、酮基和醛基等含氧官能团对抗生素具有化学性吸附能力^[58]。色氨酸和酪氨酸是具有强疏水侧链的疏水氨基酸,可为抗生素提供

疏水吸附位点^[59]。与腐殖酸相比,色氨酸和酪氨酸具有更多的吸附位点和更高的结合强度^[60],通过 C=C、C=O 基团和—OH 与抗生素结合^[61],对抗生素的吸附强于腐殖酸^[62]。这说明对于肥力低的土壤,施用粪肥后,增加了抗生素在土壤上的吸附,降低了土壤溶液中抗生素的浓度,从而降低了抗生素的环境风险。

然而,部分地点的土壤施用粪肥后,反而降低了抗生素在土壤上的吸附。JS 点和 LY(2)点施用鸡粪的土壤,对 4 种抗生素的吸附均显著低于施用化肥的土壤; JS 点施用猪粪的土壤,对 3 种抗生素(SD、SMT 和 SMZ)的吸附均显著低于施用化肥的土壤(图 6)。JS(潮土)和 LY(2)点(红壤)施用化肥的土壤,本身 DOC、TOC、CEC 和 EC 值较高,对 3 种抗生素(SD、SMT 和 FFC)的吸附显著高于其他几种土壤[LA、LY(1)、JH 和 KH],对 SMZ 的吸附显著高于 LY(1)和 JH 土壤。施用粪肥后,虽然一定程度上增加了 DOC、TOC、CEC 和 EC 的值,有利于抗生素在土壤上的吸附;然而粪肥施用后同时增加了 pH,从而导致土壤溶液中抗生素的阴离子比例大幅增加,并不利于抗生素的吸附,如 JS 点施用猪粪后,SD 的中性分子从 29% 降到 2%,而阴离子从 71% 增加到 98%,SMT 的中性分子从 86% 降到 27%,而阴离子从 14% 增加到 73%。Boxall 等^[63]研究表明土壤

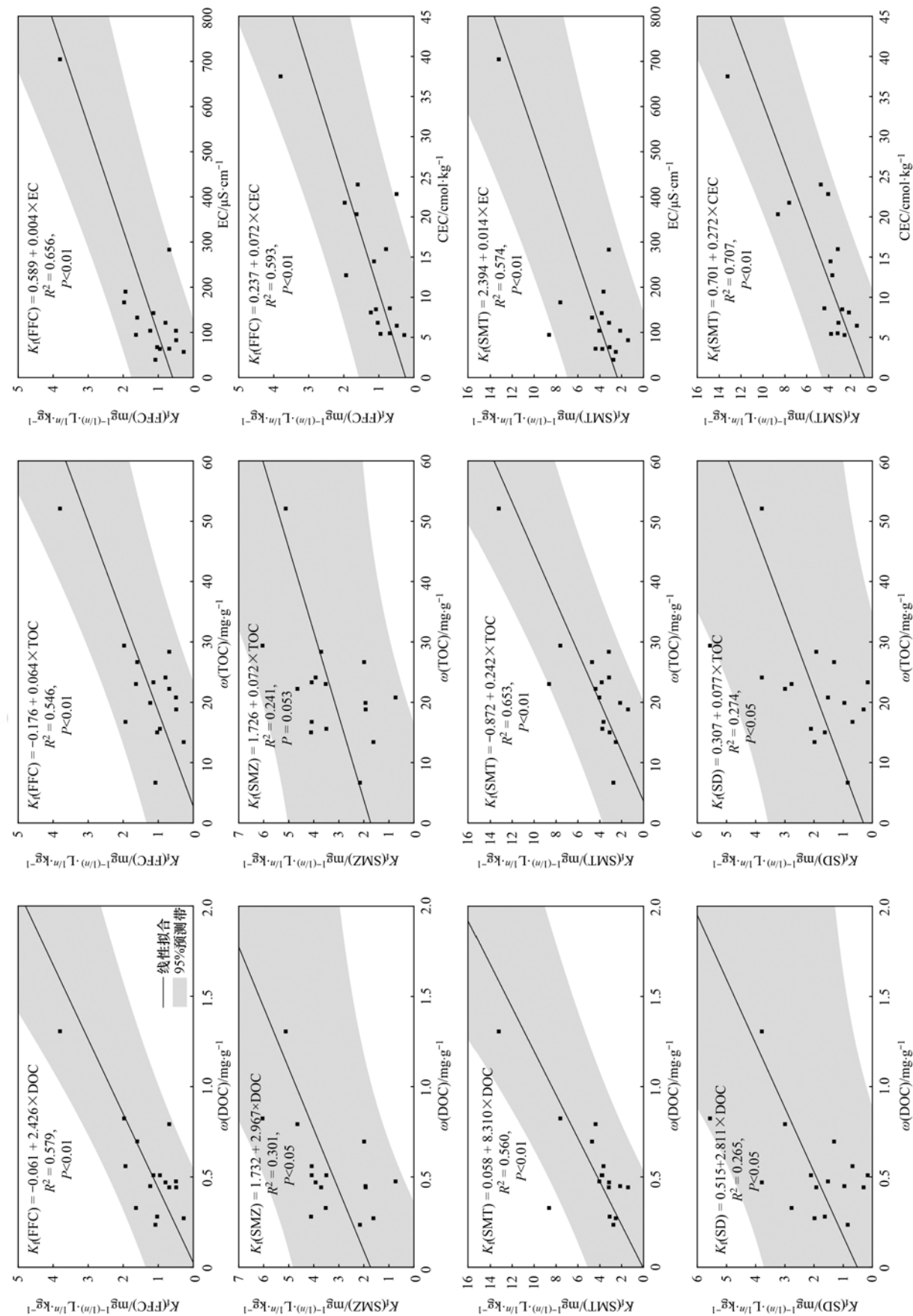


图5 土壤性质与抗生素吸附容量拟合

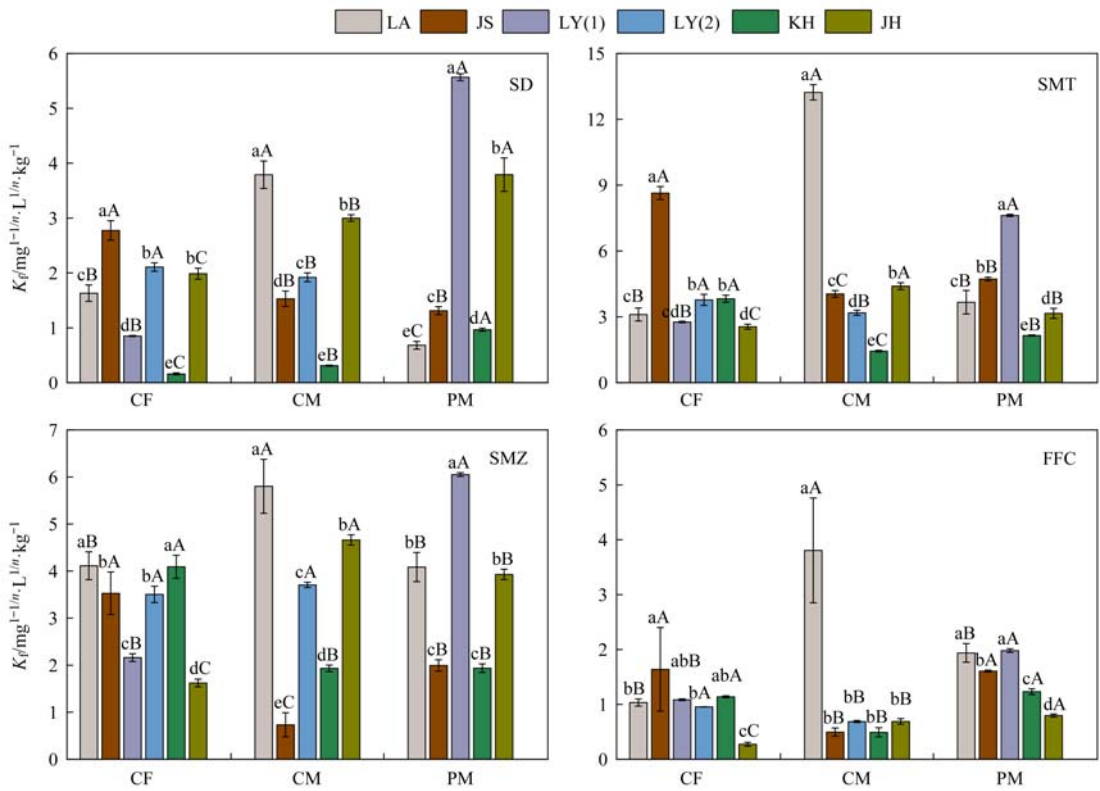
Fig. 5 Fitted plots of soil properties and antibiotic adsorption capacity

中添加粪肥后 pH 值增加,导致磺胺氯哒嗪在粪肥改良土壤中的吸附减少. 在施用猪粪土壤中,SMZ 的吸附随着 pH 的增加逐渐下降^[49]. Kahle 等^[64]研究也表明磺胺噻唑在粪肥中的吸附随着 pH 值的增加而降低. 这说明对于肥力高的土壤,施用粪肥后,反而降低了抗生素在土壤上的吸附,增加了土壤溶液中抗生素的浓度,从而增加了抗生素的环境风险. 因此,对于肥力高的土壤,需控制粪肥的施用量,才

能有效控制粪源抗生素的环境风险.

表 4 土壤类型和施肥类型对吸附容量的双因素方差分析
Table 4 Two-way ANOVA of soil type and fertilization

项目	type on adsorption capacity			
	SD	SMT	SMZ	FFC
土壤类型	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$
施肥类型	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P = 0.003$	$P = 0.002$
土壤类型 × 施肥类型	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$	$P < 0.001$



不同小写字母表示相同施肥类型不同地点间吸附容量的比较 ($P < 0.05$);
不同大写字母表示相同地点不同施肥类型间吸附容量的比较 ($P < 0.05$)

图 6 4 种目标抗生素的吸附容量比较

Fig. 6 Comparison of adsorption capacity of four target antibiotics

此外,KH 土壤属于石灰土,施用化肥的处理土壤本身 DOC、TOC、CEC 和 EC 的值比较高而利于抗生素吸附在土壤上,但土壤 pH 偏高(7.96),抗生素主要以阴离子形态存在于土壤溶液中,而不利于抗生素吸附在土壤上. 4 种抗生素在 KH 土壤上的吸附次序为: SMT = SMZ > FFC > SD (表 3),该土壤的 pH 下,SMT 的中性分子和阴离子分别为 33% 和 67%,SD 的中性分子和阴离子分别为 3% 和 97% (图 4),由于中性分子比阴离子更容易吸附在土壤上,因此对 SMT 的吸附高于 SD. 虽然 SMZ 的中性分子和阴离子分别为 1% 和 99% (图 4),阴离子含量最高,不利于 SMZ 吸附在该土壤上,但是本研究的 4 种目标抗生素中,SMZ 的 $\lg K_{ow}$ 最大,而 KH 土壤的 TOC 和 DOC 均较高,有利于 SMZ 通过有机物的疏水分配作用而吸附在土壤上. 因此,与施用化肥相

比,施用粪肥后 4 种抗生素在该土壤上吸附变化呈现多样性. 施用化肥的处理中,KH 土壤对 SD 的吸附容量在 6 种土壤中最底;因此施用鸡粪和猪粪后,KH 土壤对 SD 的吸附容量显著增加. 施用化肥的处理中,KH 土壤对 SMT、SMZ 和 FFC 的吸附容量在 6 种土壤中排前 2 位,施用鸡粪和猪粪后 KH 土壤对 SMT 和 SMZ 的吸附容量显著降低,施用鸡粪后 KH 土壤对 FFC 的吸附容量显著降低. 对于高肥力的石灰土,施用粪肥对抗生素的吸附变化因抗生素种类而异,因此施用前,建议对粪肥中的抗生素种类进行检测.

3 结论

(1) 粪肥施用会影响土壤性质,如 pH、TOC、DOC、CEC 和 EC 的值. 粪肥是有效的土壤 pH 调节

剂,粪肥的施用会增加酸性土壤的 pH(如红壤、黄壤和潮土),降低碱性土壤的 pH(如石灰土)。土壤性质相互影响,土壤 pH 与 EC 值无关,与 DOC 含量呈显著正相关(r 为 0.444),与 TOC 和 CEC 值呈极显著正相关(r 为 0.455 ~ 0.701); TOC、DOC、CEC 和 EC 的值,两两之间呈极显著正相关(r 为 0.670 ~ 0.893)。

(2)4 种抗生素在试验土壤中的吸附都较弱,吸附次序为: SMT($1.44 \sim 13.23 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SMZ($0.73 \sim 6.05 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > SD($0.16 \sim 5.57 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$) > FFC($0.27 \sim 3.81 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$),在土壤中具有很高的迁移性倾向。Freundlich 模型对 SD、SMT 和 FFC 的等温吸附拟合效果优于线性模型,其中 SD 和 FFC 属于“S”型吸附, SMT 属于“L”型吸附。SMZ 的线性模型的拟合效果优于 Freundlich 模型。

(3)影响抗生素在土壤上的吸附主要有 3 个因素: 土壤 pH、土壤有机质的含量和背景离子浓度。其中, TOC 和 DOC 含量能较好地预测 4 种抗生素的吸附容量(r 为 0.548 ~ 0.808), CEC 和 EC 能较好地预测 SMT 和 FFC 的吸附容量(r 为 0.758 ~ 0.841)。

(4)施用粪肥对抗生素在土壤上吸附的影响,因取样点土壤的肥力和 pH 而异。对于肥力低的酸性土壤,施用粪肥显著提高了土壤中 TOC、DOC、CEC 和 EC 的值,从而提高了这些土壤对抗生素的吸附,如 LA 点施用鸡粪的土壤、LY(1)点施用猪粪的土壤、JH 点施用鸡粪和猪粪的土壤。而对于肥力本来就高的酸性和中性土壤,粪肥施用因增加了土壤 pH 而导致抗生素在土壤上的吸附反而降低,如 JS 点施用鸡粪和猪粪的土壤、LY(2)点施用鸡粪的土壤。对于肥力和 pH 均高的石灰土(如 KH 土壤),施用粪肥后 4 种抗生素在土壤上吸附变化呈现多样性: 施用鸡粪和猪粪后显著增加了 SD 的吸附容量,而显著降低了 SMT 和 SMZ 的吸附容量,施用鸡粪后显著降低了 FFC 的吸附容量。

参考文献:

[1] Shi H, Yang Y, Liu M, *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in the surface sediments of the Yangtze estuary and nearby coastal areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83** (1): 317-323.

[2] Li S, Shi W Z, Li H M, *et al.* Antibiotics in water and sediments of rivers and coastal area of Zhuhai City, Pearl River estuary, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 1009-1019.

[3] 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.

[4] Gaballah M S, Guo J B, Sun H, *et al.* A review targeting veterinary antibiotics removal from livestock manure management systems and future outlook[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **333**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125069.

[5] Quaik S, Embrandiri A, Ravindran B, *et al.* Veterinary antibiotics in animal manure and manure laden soil: scenario and challenges in Asian countries [J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2020, **32**(2): 1300-1305.

[6] Zhu Y E, Miao J R, Wen H X, *et al.* The occurrence and spatial distribution of typical antibiotics in soils along the Fenhe River in Shanxi Province [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, **20**(2): 889-899.

[7] Lyu J, Yang L S, Zhang L, *et al.* Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **266**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115147.

[8] Sun J T, Zeng Q T, Tsang D C W, *et al.* Antibiotics in the agricultural soils from the Yangtze River delta, China [J]. *Chemosphere*, 2017, **189**: 301-308.

[9] 沈聪, 张俊华, 刘吉利, 等. 宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征[J]. *环境科学*, 2022, **43**(8): 4166-4178.

Shen C, Zhang J H, Liu J L, *et al.* Distribution characteristics of antibiotics and antibiotic resistance genes in manure and surrounding soil of poultry farm in Ningxia[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(8): 4166-4178.

[10] Hanna N, Sun P, Sun Q, *et al.* Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong Province in Eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. *Environment International*, 2018, **114**: 131-142.

[11] 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 等. 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2981-2991.

Zhang J H, Chen R H, Liu J L, *et al.* Distribution characteristics of antibiotics and antibiotic resistance genes in manure and surrounding soil of cattle farms in Ningxia [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2981-2991.

[12] 李佳乐, 王萌, 胡发旺, 等. 江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(8): 4064-4073.

Li J L, Wang M, Hu F W, *et al.* Antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment in Jinjiang River basin, Jiangxi Province [J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (8): 4064-4073.

[13] Du J, Zhao H X, Liu S S, *et al.* Antibiotics in the coastal water of the south Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **595**: 521-527.

[14] Hu S Q, Zhang Y, Shen G X, *et al.* Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems[J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, **186**: 233-241.

[15] Conde-Cid M, Nóvoa-Muñoz J C, Núñez-Delgado A, *et al.* Experimental data and modeling for sulfachloropyridazine and sulfamethazine adsorption/desorption on agricultural acid soils [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **288**, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109601.

[16] Xu X Y, Ma W J, An B Y, *et al.* Adsorption/desorption and degradation of doxycycline in three agricultural soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **224**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112675.

- [17] Yang L, Wu L H, Liu W X, *et al.* Dissipation of antibiotics in three different agricultural soils after repeated application of biosolids[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(1): 104-114.
- [18] 应多, 陈晓龙, 吕桂华. 浙江省畜禽粪便产生量估算及替代化肥潜力[J]. *浙江农业科学*, 2021, **62**(12): 2506-2508.
Ying D, Chen X L, Lyu G H. Output estimation of animal manure production and its potential to replace chemical fertilizers in Zhejiang Province [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2021, **62**(12): 2506-2508.
- [19] 陈国和, 赵章金, 顿雯静, 等. 浙江省 2000 年—2016 年畜禽养殖业时空分布特征及对环境的影响[J]. *绍兴文理学院学报*, 2019, **39**(7): 64-73.
Chen G H, Zhao Z J, Dun W J, *et al.* Spatial and temporal distribution characteristics of livestock and poultry breeding industry and its impact on environment in Zhejiang Province from 2000 to 2016 [J]. *Journal of Shaoxing University*, 2019, **39**(3): 64-73.
- [20] Wang H, Chu Y X, Fang C R. Occurrence of veterinary antibiotics in swine manure from large-scale feedlots in Zhejiang Province, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, **98**(4): 472-477.
- [21] Qian M R, Wu H Z, Wang J M, *et al.* Occurrence of trace elements and antibiotics in manure-based fertilizers from the Zhejiang Province of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 174-181.
- [22] Wei R C, Ge F, Chen M, *et al.* Occurrence of ciprofloxacin, enrofloxacin, and florfenicol in animal wastewater and water resources[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**(5): 1481-1486.
- [23] Conde-Cid M, Nóvoa-Muñoz J C, Fernández-Sanjurjo M J, *et al.* Pedotransfer functions to estimate the adsorption and desorption of sulfadiazine in agricultural soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **691**: 933-942.
- [24] 李嘉慧, 欧阳峰, 郑世界, 等. 生物炭对紫色土中氟苯尼考吸附与迁移的影响[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(6): 1467-1474.
Li J H, Ouyang F, Zheng S J, *et al.* Effects of biochar on sorption and transport of florfenicol in purple soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(6): 1467-1474.
- [25] Franklin A M, Williams C, Andrews D M, *et al.* Sorption and desorption behavior of four antibiotics at concentrations simulating wastewater reuse in agricultural and forested soils [J]. *Chemosphere*, 2022, **289**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133038.
- [26] Cela-Dablanca R, Barreiro-Buján A, Ferreira-Coelho G, *et al.* Competitive adsorption and desorption of tetracycline and sulfadiazine in crop soils [J]. *Environmental Research*, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113726.
- [27] Spielmeier A, Petri M S, Höper H, *et al.* Long-term monitoring of sulfonamides and tetracyclines in manure amended soils and leachate samples - a follow-up study[J]. *Heliyon*, 2020, **6**(8), doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04656.
- [28] 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 等. 施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4942-4950.
Li B X, Zhu C X, Song T T, *et al.* Effect of manure from different sources on the leaching of antibiotics in soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4942-4950.
- [29] Xie X N, Li Y T, Wang J, *et al.* Occurrence of veterinary antibiotics in arable soil with different fertilisation modes: a field study[J]. *Soil Research*, 2022, doi: 10.1071/SR22073.
- [30] Kim J W, Hong Y K, Yang J E, *et al.* Bioaccumulation and mass balance analysis of veterinary antibiotics in an agricultural environment [J]. *Toxics*, 2022, **10**(5), doi: 10.3390/toxics10050213.
- [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] 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.
- [33] Ma W J, Xu X Y, An B Y, *et al.* Single and ternary competitive adsorption-desorption and degradation of amphenicol antibiotics in three agricultural soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **297**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113366.
- [34] 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.
- [35] 任美, 唐翔宇, 耿春女, 等. 生物质炭对坡耕地紫色土中抗生素吸附-解吸及迁移的影响[J]. *土壤*, 2020, **52**(5): 978-986.
Ren M, Tang X Y, Geng C N, *et al.* Effects of biochar on adsorption-desorption and migration of antibiotics in slope farmland of purple soil[J]. *Soils*, 2020, **52**(5): 978-986.
- [36] Zhao H, Liu X, Cao Z, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **310**: 235-245.
- [37] 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.
- [38] Ikehata K, Naghashkar N J, El-Din M G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review [J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2006, **28**(6): 353-414.
- [39] 张步迪, 林青, 曹东平, 等. 磺胺嘧啶在土壤及土壤组分中的吸附/解吸动力学[J]. *土壤*, 2018, **50**(5): 949-957.
Zhang B D, Lin Q, Cao D P, *et al.* Sorption and desorption of sulfadiazine by soil and its components [J]. *Soils*, 2018, **50**(5): 949-957.
- [40] 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 B, *et al.* Adsorption of sulfadiazine and sulfathiazole by soils [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, **27**(6): 736-741.
- [41] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(24): 9509-9516.
- [42] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5 种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(11): 3083-3091.
Guo X Y, Wang N, Xu J, *et al.* Adsorption and leaching

- behavior of sulfonamides in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(11): 3083-3091.
- [43] Jiang C L, Cai H, Chen L L, *et al.* Effect of forestry-waste biochars on adsorption of Pb(II) and antibiotic florfenicol in red soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(4): 3861-3871.
- [44] Lertpaitoonpan W, Ong S K, Moorman T B. Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(4): 558-564.
- [45] Lin Q, Li B L, Liu X W, *et al.* Insights into sorption and leaching behavior of sulfadiazine in soil as affected by humic acid [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, **22**(3): 809-817.
- [46] Pan M, Chu L M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **545-546**: 48-56.
- [47] Zhi D, Yang D X, Zheng Y X, *et al.* Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **251**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109598.
- [48] Conde-Cid M, Núñez-Delgado A, Fernández-Sanjurjo M J, *et al.* Tetracycline and sulfonamide antibiotics in soils: presence, fate and environmental risks[J]. *Processes*, 2020, **8**(11), doi: 10.3390/pr8111479.
- [49] Chen K L, Liu L C, Chen W R. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 1163-1171.
- [50] Srinivasan P, Sarmah A K, Manley-Harris M. Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **180**: 165-172.
- [51] Tang S Q, Liang J, Gong J L, *et al.* The effects of biochar/compost for adsorption behaviors of sulfamethoxazole in amended wetland soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(35): 49289-49301.
- [52] Li S, Huang Z, Wang Y, *et al.* Migration of two antibiotics during resuspension under simulated wind-wave disturbances in a water-sediment system [J]. *Chemosphere*, 2018, **192**: 234-243.
- [53] 毛真, 吴敏, 张迪, 等. 磺胺甲恶唑在土壤上的吸附及其与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 的共吸附[J]. *环境化学*, 2013, **32**(4): 640-645.
- Mao Z, Wu M, Zhang D, *et al.* Adsorption behavior of sulfamethoxazole on 11 soils and its co-adsorption with Ca^{2+} , Mg^{2+} or Zn^{2+} [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(4): 640-645.
- [54] 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**(4): 277-304.
- [55] Zhou D, Thiele-Bruhn S, Arenz-Leufen M G, *et al.* Impact of manure-related DOM on sulfonamide transport in arable soils[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, **192**: 118-128.
- [56] 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.
- [57] Wang Z Z, Jiang Q L, Wang R Z, *et al.* Effects of dissolved organic matter on sorption of oxytetracycline to sediments [J]. *Geofluids*, 2018, doi: 10.1155/2018/1254529.
- [58] 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 等. 圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2856-2867.
- Xue X D, Yang C H, Yu J L, *et al.* Coadsorption of heavy metal and antibiotic onto humic acid from polder river sediment [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2856-2867.
- [59] Pi S S, Li A, Cui D, *et al.* Biosorption behavior and mechanism of sulfonamide antibiotics in aqueous solution on extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1 [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **272**: 346-350.
- [60] 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.
- [61] Zhao Q, Guo W Q, Luo H C, *et al.* Insights into removal of sulfonamides in anaerobic activated sludge system: mechanisms, degradation pathways and stress responses [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127248.
- [62] Cheng X X, Hou H B, Li R S, *et al.* Adsorption behavior of tetracycline on the soil and molecular insight into the effect of dissolved organic matter on the adsorption[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, **20**(4): 1846-1857.
- [63] Boxall A B 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.
- [64] Kahle M, Stamm C. Sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to organic materials of different origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 132-138.

CONTENTS

Elucidating the Impacts of Meteorology and Emission Changes on Concentrations of Major Air Pollutants in Major Cities in the Yangtze River Delta Region Using a Machine Learning De-weather Method	FU Wen-xing, HUANG Lin, DING Jia-hao, <i>et al.</i> (5879)
Impact of Emission Reduction in Different Sectors on Air Quality and Atmospheric Temperature in Eastern China	LONG Zi-yu, ZHU Jia, LI Ke, <i>et al.</i> (5889)
Analysis of Spatio-temporal Characteristics of Air Quality, Meteorological Impact, and Emission Reduction Effect During the Winter Olympics in Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Areas	HOU Lu, ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, <i>et al.</i> (5899)
Emission Trends and Reduction Potential of VOCs from Printing Industry in China	LIANG Xiao-ming, WU Peng-zhen, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (5915)
Analysis of VOCs Emission Characteristics and Emission Reduction Potential of Typical Industries in Jinan, China	WU Wen-lu, SHAN Chun-yan, ZHAO Jing-lin, <i>et al.</i> (5924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lishui Area of Nanjing	RUAN Zhao-yuan, YAN Ou, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (5933)
Spatio-temporal Change in City-level Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Sector in China During the Last Decade and Its Potential Mitigation	ZHANG Ting-xue, GAO Shu-dan, TENG Xiao, <i>et al.</i> (5946)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Air Pollution and Health Risks in Key Cities of China	TU Pei-yue, YANG Huan, CHEN Lan-zhou, <i>et al.</i> (5954)
Spatial and Temporal Variations in PM ₁ Concentration and its Correlation with AOD in China from 2014 to 2017	YUAN Li-mei, MA Fang-fang, BIAN Ze, <i>et al.</i> (5964)
Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group	MA Jie-li, LUO Da-tong, LIU Xin, <i>et al.</i> (5975)
Characteristics and Cause of PM _{2.5} During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China	MA Ying-ge, YANG Lu, DI Rui-miao, <i>et al.</i> (5986)
Characterization and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Lanzhou	MA Ke-jing, SUN Li-juan (5997)
Characteristics of Atmospheric Dust Fall Pollution and Its Chemical Composition and Mass Reconstruction in Mentougou District of Beijing	WANG Zhi-yao, YAO Qi, LÜ Fu, <i>et al.</i> (6007)
Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City	HAN Shu-yan, ZHANG Xin, XIE Rong-fu, <i>et al.</i> (6015)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water in Kuaize River Basin at the Upper Pearl River	TAO Lan-chu, CUN De-xin, TU Chun-lin, <i>et al.</i> (6025)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water and Groundwater in Huainan Coal Mine Area	LIU Hai, KANG Bo, GUAN Zheng-ting, <i>et al.</i> (6038)
Hydrochemical Characteristics and Pollution Source Identification of Groundwater in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	JIANG Feng, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (6050)
Identification of Nitrate Source and Transformation Process in Shallow Groundwater Around Dianchi Lake	CHEN Qing-fei, CHEN An-qiang, CUI Rong-yang, <i>et al.</i> (6062)
Analysis of Influencing Factors on the Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mine Watershed	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (6071)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in Karst Basin Around a Lead-Zinc Mine	LIAO Hong-wei, JIANG Zhong-cheng, ZHOU Hong, <i>et al.</i> (6085)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Heavy Metals in Main Rivers Sediments and Ecological Risk Assessment in Kaifeng City	DING Ya-peng, LU Xi-hao, WANG Xiao-jing, <i>et al.</i> (6095)
Evaluation and Prediction of Environmental Capacities of Heavy Metals in the Surface Sediments of Lakes in Huoqiu County	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (6106)
Metabarcoding Profiling of Phytoplankton Communities Associated with Algal Blooms and Determining Related Drivers in Baiyangdian Lake ...	CHEN Ting, DU Xun, CHEN Yi-yong, <i>et al.</i> (6116)
Driving Factors Analyze of Phytoplankton Community by Comparison of Population and Functional Groups and Water Quality Evaluation in Dongting Lake	YAN Guang-han, YIN Xue-yan, WANG Xing, <i>et al.</i> (6125)
Distribution Characteristics and Environmental Driving Factors of Cyanobacteria Community in Impounded Lakes and Reservoirs in Shandong on the East Route of South-to-North Water Diversion Project	WEI Jie-lin, CUI Yu-jing, LI Yi-zhen, <i>et al.</i> (6137)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical Active Compounds in Guangdong Province	LUO Jia-hao, WANG Yu-kai, YUAN Ke, <i>et al.</i> (6149)
Characteristics of Microplastic-derived Dissolved Organic Matter(MPDOM) and the Complexation Between MPDOM and Sulfadiazine/Cu ²⁺	WANG Xiao, YAN Cai-xia, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (6159)
Photodegradation of Plastic Blends in Seawater and Its Risk to the Marine Environment	ZHANG Hong-yu, GAO Jia-wei, CHEN Si-bao, <i>et al.</i> (6172)
Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water	HAN Jie, HUANG Xin, YANG Kun-lun, <i>et al.</i> (6181)
Estimation and Critical Source Area Identification of Non-point Source Pollution Based on Improved Export Coefficient Models; A Case Study of the Upper Beiyun River Basin	LI Hua-lin, ZHANG Shou-hong, YU Pei-dan, <i>et al.</i> (6194)
Characteristics of Bacterial Community Structure in the Sediment of Rural Black and Odorous Water Bodies	REN Hong-wei, TIAN Yan-fang, LU Jin-xia, <i>et al.</i> (6205)
Impacts of Human Activities on the Net Primary Productivity of Vegetation in Chengde's Transitional Region from Plateau to Plain in the Context of Climate Change	SHAN Zhen-dong, LIU Dun, LUO Han, <i>et al.</i> (6215)
Meta-analysis on the Effects of Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Content in Terrestrial Ecosystems	YANG Ling-fang, KONG Dong-yan, DIAO Jing-wen, <i>et al.</i> (6226)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Nitrogen Component and Active Nitrogen in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	CAO Yang, SHEN Yu-yi, CHEN Yun-shuang, <i>et al.</i> (6235)
Response of Organic Carbon Mineralization to Nitrogen Addition in Micro-aerobic and Anaerobic Layers of Paddy Soil	MAO Wan-qiong, XIA Yin-hang, MA Chong, <i>et al.</i> (6248)
Effects of Conservation Tillage on Herbicide Residues in Maize Field Soil	LIU Yuan, WANG Zu-cheng, LIU Mei-hua, <i>et al.</i> (6257)
Research Progress on Toxicity of Microplastics in Soil to Terrestrial Plants and Their Degradation Mechanism	LIU Wei, LI Yu-xin, RONG Sa-shuang, <i>et al.</i> (6267)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Soil in Danjiangkou Reservoir Area of South-to-North Water Diversion Project	WANG Feng, GONG Wei, LIU Zhe, <i>et al.</i> (6279)
Accumulation Characteristics, Sources, and Health Risks of Soil Lead of Urban Parks in Beijing	AN Jiang-mei-duo, ZHANG Rui-qing, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (6287)
Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile	YANG Ai-ping, WANG Xiao-yan, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (6297)
Ecological Risk Assessment and Migration and Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soil-crop System from Typical Pyrite Mining Area	CHENG Xiao-meng, ZHAO Chen, WU Chao, <i>et al.</i> (6309)
Interaction and Transport Characteristics of Lead and Cadmium in Different Soil-wheat Systems	KOU Meng, FAN Yu, SU Meng-xian, <i>et al.</i> (6319)
Distribution and Transport of Cadmium and Arsenic in Different Aboveground Parts of Wheat After Flowering	WANG Qiu-shi, HUA Gui-li, LI Xiang-yu, <i>et al.</i> (6328)
Effects of Vegetation Types and Seasonal Dynamics on the Diversity and Function of Soil Bacterial Communities in the Upper Reaches of the Heihe River	WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang, <i>et al.</i> (6339)
Ecological Responses of Soil Bacterial Communities to Heavy Metal Contamination Surrounding a Typical Coal-based Industrial Region	ZHENG Dan-feng, LIU Di, SU Chao, <i>et al.</i> (6354)
Effects of Aeration Methods on Microbial Diversity and Community Structure in Rice Rhizosphere	XIAO De-shun, XU Chun-mei, WANG Dan-ying, <i>et al.</i> (6362)
Response of Nitrification Potential and Ammonia Oxidation Microbial Community in Purple Soils to the Application of Biochar Combined with Chemical Fertilizer and Manure	LI Yue, WANG Zi-fang, JIA Li-juan, <i>et al.</i> (6377)
Effect of Continuous Cropping on the Physicochemical Properties, Microbial Activity, and Community Characteristics of the Rhizosphere Soil of <i>Codonopsis pilosula</i>	YANG Yang, LI Hai-liang, MA Kai-li, <i>et al.</i> (6387)
Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil	LUO Shan, HU Jin-sheng, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (6399)
Relationship Between Carbon Emissions and Economic Development of Industrial Parks Based on Decoupling Index	CHEN Si-yu, LIU Jing-ru, SUN Guang-ming (6412)
Characteristics of Municipal Solid Waste in Some Urban Agglomeration in the Past Five Years	WANG Xiao-bo, LIU An-qi, ZHONG Hui-qiong, <i>et al.</i> (6421)