

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.6

第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征	张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思	(2493)
北京城郊 PM _{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价	徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘永桥, 赵清	(2501)
上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响	高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹	(2510)
天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析	徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文	(2519)
典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征	赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰	(2526)
垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征	余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲	(2533)
天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析	马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾	(2540)
霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测	杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚	(2546)
宁东能源化工基地大气 PM _{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险	刘攀亮, 剧媛丽, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民	(2556)
2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹	(2565)
1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型	刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄	(2572)
北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析	王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊	(2582)
江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征	徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮	(2595)
亚热带稻区大气 NO ₂ 、HNO ₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降	欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水	(2607)
长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源	汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富	(2615)
基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建	梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林	(2624)
青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征	罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民	(2631)
鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征	刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹	(2639)
三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析	江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮	(2647)
水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响	范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪啟容	(2657)
水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示	张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江	(2667)
崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价	周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯	(2675)
云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析	张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽	(2686)
鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征	陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓	(2696)
合流制面源污染传输过程与污染源解析	房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛	(2705)
强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果	段进凯, 李田, 张佳炜	(2715)
水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响	邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静	(2722)
巢湖十五里河沉积物磷吸收潜力及对外源碳的响应	李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈慧	(2730)
金盆水库沉积物磷的来源及分布特征	毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡	(2738)
水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征	王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋	(2745)
不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系	王慎, 张思思, 许尤, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏	(2753)
表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律	朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平	(2764)
针铁矿改性生物炭对砷吸附性能	朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷	(2773)
改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制	史月月, 单锐, 袁浩然	(2783)
厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性	闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国	(2793)
污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除	王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激	(2800)
碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响	王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun	(2807)
活性污泥物理结构对呼吸过程的影响	郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳	(2813)
好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性	廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔	(2821)
快速城市化区河流温室内空气排放的时空特征及驱动因素	刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽	(2827)
生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 NO ₃ -N 排放影响	邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚	(2840)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 N ₂ O 排放的影响及其微生物机制	吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳	(2847)
不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响	胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉	(2858)
典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价	何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌	(2869)
西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征	刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕	(2877)
基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析	白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞	(2885)
喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价	汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰	(2895)
黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征	瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓑	(2904)
秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响	徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳	(2912)
生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响	阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇	(2920)
稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氨氧化过程	刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军	(2930)
纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氨氧化速率的影响	伍玲丽, 张旭, 舒慧慧, 张丽, 司友斌	(2939)
农田沟道土壤中锰氨氧化 (Mn-ANAMMOX) 过程的探究	陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮环, 陈志浩	(2948)
污泥四要素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响	吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳	(2954)
《环境科学》征订启事 (2929)	《环境科学》征稿简则 (2947)	信息 (2646, 2656, 2857)

生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响

阴文敏^{1,2}, 关卓², 刘琛², 何杨³, 杨飞^{1*}, 唐翔宇²

(1. 海南大学热带农林学院, 海口 570228; 2. 中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041; 3. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756)

摘要: 以长江上游低山丘陵区典型坡耕地石灰性紫色土为研究对象, 采用更接近实际田间土壤含水量条件的土水比(1 g:1 mL, 并对比 1 g:10 mL), 通过批量平衡吸附实验, 系统研究了施用新鲜生物炭(0%、1%和5%, 质量分数)及田间老化作用(1 a)对3种抗生素(磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考)在低浓度条件下(0~5 mg·L⁻¹)吸附特征的影响规律. 结果表明, 5种供试土壤中3种抗生素的吸附等温线均能被线性方程和 Freundlich 模型较好地拟合, 且吸附过程中吸附自由能 ΔG^0 在 -0.39~11.53 kJ·mol⁻¹ 之间, 表明对照土及施炭土对3种抗生素的吸附都以物理吸附为主; 生物炭的施用能显著增加紫色土对3种抗生素的吸附, 其中对 K_{ow} 值较小的磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考的增幅更大, 生物炭施用比例越高则提高幅度越大; 生物炭新鲜施用时效果更好, 而老化后这种增强作用明显减弱. 老化施炭土吸附平衡溶液的荧光峰响应强度均低于新鲜施炭土, 故新鲜施炭土和老化施炭土的吸附性能差异可能是由于后者的生物炭所含不稳定、可溶解的有机质组分经老化后减少所致.

关键词: 生物炭; 抗生素; 紫色土; 吸附; 老化

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2920-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201811141

Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil

YIN Wen-min^{1,2}, GUAN Zhuo², LIU Chen², HE Yang³, YANG Fei^{1*}, TANG Xiang-yu²

(1. Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Chengdu 610041, China; 3. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

Abstract: Effects of biochar application (at rates of 0%, 1%, and 5%) and field ageing (for 1 a) on the sorption of three antibiotics (sulfadiazine, sulfamethazine, and florfenicol) were studied by batch equilibrium tests for a calcareous purple soil of sloping cropland, which is widely distributed in hilly areas of the upper Yangtze River. A soil-water ratio of 1 g:1 mL, which was close to the actual field soil water content condition, was adopted in the experiment, and comparisons were made to the commonly used ratio of 1 g:10 mL. The results showed that adsorption isotherm data of the studied antibiotics were fitted well by the linear and Freundlich model, and the free energy (ΔG^0) ranged from -0.39 to 11.53 kJ·mol⁻¹, thus indicating that the adsorption of the three antibiotics on the control soils and biochar amended soils was mainly physical adsorption. Application of fresh biochar was found to markedly enhance the adsorption of antibiotics, especially for sulfamethazine and florfenicol of low K_{ow} values, while such an effect was strongly weakened after ageing. The fluorescence peak response intensity of the adsorption equilibrium solution of the aged biochar amended soil was lower than that of the fresh biochar amended soil, so the difference in adsorption performance between fresh and aged biochar amended soils may have been due to the decrease of unstable and soluble organic matter in the latter's biochar after ageing.

Key words: biochar; antibiotics; purple soil; adsorption; ageing

目前, 磺胺类抗生素因抗菌谱广、生产成本低、对疾病细菌的高效抑制性等优点被广泛用于预防和治疗动物疾病^[1], 大规模应用于畜牧业. 临床常用的有磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶等, 由于这些药物大多以母体或代谢产物形式随粪便排出^[2], 而这些粪便常用于施肥等农业活动进而进入土壤并经雨水冲刷和地表径流作用进入地下水及地表水, 对生态环境产生不利影响^[3]. 金彩霞等^[4]的研究表明, 河南新乡市周边13个养殖场菜地土壤样品中磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲恶唑的检出率均为100%, 总含量为7.60~176.26 μg·kg⁻¹, 平均值为70.73 μg·kg⁻¹. 刘菁华等^[5]在上海市郊区

养殖场水体中检出磺胺二甲基嘧啶, 含量为13.4 ng·L⁻¹. 同为弱疏水性质的新型氯霉素类抗生素氟苯尼考在我国亦广泛用于水产与畜禽养殖业, 其水溶性较高且不易离子化($pK_a=9.0$), 通常以分子形态存在于自然环境中, 难以通过价键力与土壤有机质等相互作用, 因而吸附性差, 迁移性强. Wang

收稿日期: 2018-11-19; 修订日期: 2019-01-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471268, 51568018, 41771521); 中西部高校项目(MWECSP-RT08, ZXBHJH-XK004, ZXBHJH-XK); 中国科学院成都山地所“一三五”方向性项目(SDS-135-1702)

作者简介: 阴文敏(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤有机污染物的迁移行为, E-mail: 1251686659@qq.com

* 通信作者, E-mail: laochy@163.com

等^[6]在上海 46 处自来水中检测出氟苯尼考, 浓度为 0.82 ~ 2 ng·L⁻¹ (检出率 100%)。

生物炭是在无氧或低氧的条件下, 将生物质热解炭化得到的一种多孔富碳固体^[7], 具有比表面积大、含碳量高、孔隙度高及表面官能团丰富等特性, 在土壤中污染物迁移阻控与污染修复的应用基础研究方面取得诸多进展^[8]。生物炭施入土壤后, 由于不断变化的水热条件下多种生物与非生物的作用, 会发生一定的物理化学变化, 称为“老化”^[9, 10], 而生物炭在老化过程中其表面化学性质及物理结构会发生变化^[11], 因此生物炭的老化必然会对土壤中污染物的吸附以及已吸附污染物的解吸产生影响。何丽芝等^[12]在对新垦红壤和熟化红壤的研究中表明, 添加新鲜的竹炭和稻草炭均增加了土壤对吡虫啉的吸附, 而老化处理后的土壤吸附能力降低, 是由于源自土壤的 DOM 占据生物炭的吸附点位并堵塞其孔隙。而轩盼盼等^[13]关于生物炭老化对紫色土吸附氟喹诺酮类抗生素的影响的研究得到了不同的结论: 老化处理使施炭土对氟喹诺酮类抗生素吸附能力增加, 归因于生物炭在老化过程中和土壤以及水分的接触、挤压造成破裂及孔道破碎导致孔道连通性增强、比表面积增加、平均孔径变大, 以及老化过程中生物炭中大部分可溶活性成分经田间干湿交替作用后淋失, 使得生物炭颗粒表面吸附点位变多。因此, 生物炭老化对有机污染物吸附的影响机制因土壤类型、污染物种类而异, 有待深入研究。

紫色土是长江上游特别是四川盆地分布广泛

的一种重要耕地资源^[14, 15], 具有土层薄、土壤大孔隙和下伏泥岩裂隙丰富、优先流发育等特点, 农化物质、污染物等易发生大量快速淋失迁移。明确抗生素在紫色土中的吸附特征, 并探索有效的污染物迁移阻控措施, 对保护长江上游川中丘陵区的生态环境具有积极意义。目前, 在抗生素的吸附实验研究中通常采用较低的土水比^[13, 16], 例如 1 g : 10 mL, 然而田间土壤环境中抗生素的吸附往往在较高土水比条件下发生。本文采用更接近实际田间含水量条件的土水比 (1 g : 1 mL, 并对比 1 g : 10 mL), 通过批量平衡实验, 研究生物炭施用 (0%、1% 和 5%, 质量分数) 及田间老化处理对紫色土中 3 种抗生素 (磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶与氟苯尼考) 在低浓度条件下 (0 ~ 5 mg·L⁻¹) 吸附特征的影响, 以期为生物炭在该领域的应用提供科学依据。

1 材料与方法

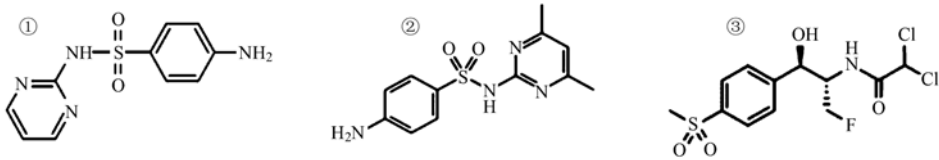
1.1 供试材料

1.1.1 药品与材料

磺胺嘧啶 (纯度 ≥ 99.5%)、磺胺二甲基嘧啶 (纯度 ≥ 99.5%) 和氟苯尼考的标准品 (纯度 ≥ 99.5%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 其基本理化性质见表 1。乙腈为色谱纯, 其他试剂如氯化钙、叠氮化钠, 均为分析纯; 实验用水为超纯水。生物炭购于河南商丘三利新能源有限公司, 是由农作物混合秸秆在 500℃、无氧条件下热解制成。供试土壤和生物炭样品中均未检出目标抗生素。

表 1 3 种目标抗生素的基本性质

Table 1 Physicochemical properties of three investigated antibiotics						
名称	分子式, 相对分子质量	分子结构	lgK _{ow}	pK _a		水中溶解度/mg·L ⁻¹
磺胺嘧啶	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S, 250.28	①	0.81	pK _{a,1} = 2.0, pK _{a,2} = 6.48		77
磺胺二甲基嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S, 278.34	②	0.14	pK _{a,1} = 2.65, pK _{a,2} = 7.65		1 500
氟苯尼考	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S, 358.21	③	-0.04	pK _a = 9.0		1 320



1.1.2 实验仪器

高效液相色谱仪配荧光检测器、Eclipse plus C18 色谱柱 (4.6 mm × 150 mm) (1200, 美国 Agilent 公司); 紫外吸收-三维激发-发射荧光光谱仪 (Aqualog, 日本 Horiba JY 公司), BET 比表面及孔径分析仪 (V-Sorb 4800, 北京金埃普科技有限公司)、恒温振荡床 (ZWF-200, 上海智城分析仪器制造有限公司)、冷冻干燥机 (FD-1A-50, 北京博医康

实验仪器有限公司)、pH 计 (Senslon + MM150, 美国)、元素分析仪 (Flash EA 1112 series, CE Instruments, 英国)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) (KRATOS XSAM800, 英国) 等。

1.1.3 供试土壤

供试土壤为石灰性紫色土, 采自中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站 (四川省盐亭县林山乡, 105°27'E、31°16'N) 坡耕地小区。空白对照土 pH

值 7.08, 有机碳含量 $3.90 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 黏粒所占质量分数为 24%, 粉粒 40%, 砂粒 36%。生物炭分别以 1% 和 5% (质量分数) 投加量施用于耕作层 (0 ~ 20 cm), 经过 1 a (2015 年 5 月至 2016 年 5 月) 田间干湿交替老化后, 采集土样置于阴凉处风干、研磨过 60 目筛待用。同时, 用镊子人工将经老化的施炭土壤中的生物炭颗粒检出, 用于表征分析。供试土壤共 5 个处理, 包括对照土、田间老化的 1% 和 5% 施炭土壤 (老化施炭土) 以及实验室配制的对照土与 1% 和 5% 新鲜生物炭的混合土 (新鲜施炭土)。实验前, 将供试土壤在 120°C 、0.115 MPa 条件下连续湿热灭菌 2 h。

1.2 吸附实验

采用批量平衡实验方法: 采用两种土水比 (1 g : 1 mL 和 1 g : 10 mL), 分别称取 1.0 g 或 5.0 g 风干后土样于 30 mL 离心管中, 添加 10 mL 或 5 mL 的 3 种抗生素 (磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶与氟苯尼考) 混合溶液, 各抗生素的浓度梯度均为 0.1、0.2、0.5、1、2 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (含灭菌用的 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$, 土水比 1 g : 10 mL 吸附实验需加 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 支持电解质以维持两种水土比条件下电解质环境相同), 设 3 个重复, 在避光、 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下恒温振荡 24 h, 使吸附达到平衡, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 移取上清液, 经 $0.22 \mu\text{m}$ PTFE 滤膜过滤后测定抗生素浓度。

1.3 检测分析方法

3 种抗生素采用高效液相色谱仪同时检测, 仪器参数如下。流动相: 乙腈/水 = 25:75 (体积比), 进样量 $20 \mu\text{L}$, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 30°C ; 采用梯度洗脱程序: 0 ~ 7 min 紫外测定波长为 270 nm, 7 ~ 11 min 紫外测定波长为 224 nm; 保留时间: 磺胺嘧啶 3.5 min, 磺胺二甲基嘧啶 5.3 min, 氟苯尼考 9.5 min, 3 种抗生素的检测限均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准曲线的线性范围为 $0.1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($R^2 \geq 0.999$)。

吸附平衡时溶液中的溶解性有机质 (DOM) 组成采用紫外吸收-三维激发-发射荧光光谱仪分析, 样品于标准的 1 cm 石英比色皿中进行扫描, 测试温度保持为 25°C , 积分间隔时间为 0.5 s 激发波长为 240 ~ 450 nm, 间隔为 5 nm, 发射波长为 213.25 ~ 620.80 nm, 间隔 1.63 nm, 分辨率为 4 pixel, 以超纯水做空白, 进行散射校正。

新鲜生物炭和经老化的生物炭的孔隙结构、表面官能团以及化学组成采用 BET 比表面分析仪、傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 以及 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 进行表征。

1.4 数据分析

采用线性模型、Freundlich 模型以及 Dubinin-Radushkevich (DR) 模型对数据进行拟合, 线性模型认为吸附质的吸附主要是通过分配作用, 其吸附能力的大小与有机质的含量呈正相关, 而与比表面积无关; 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; DR 模型是由 Dubinin 的微孔填充理论推导出来的, 认为吸附剂表面是不均匀的, 吸附是吸附质填充吸附剂孔道的过程^[17, 18]。

3 种模型描述了固体表面的目标物吸附量 (Q_e , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与平衡溶液中目标物浓度 (c_e , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 之间的关系, 3 个模型的公式如下。

线性模型:

$$Q_e = K_d \times c_e$$

式中, K_d 为吸附质在两相中的分配系数。

Freundlich 非线性等温吸附模型:

$$\lg Q_e = \lg K_f + \lg c_e \times 1/n$$

式中, K_f 为吸附容量常数; n 为吸附亲和力值。

Dubinin-Radushkevich (DR) 模型:

$$Q_e = Q_m \times e^{-K_{DR} \varepsilon^2}$$

式中, Q_m 为最大吸附量, K_{DR} 为吸附常数, $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/c_e)$, T 为热力学温度 (K), $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

吸附自由能计算公式:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{oc}$$

式中, ΔG^0 吸附时的自由能变化 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为气体常数, 通常为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为热力学温度 (K); K_{oc} 为以有机碳含量表示的土壤吸附常数 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)。

采用 Origin 2017 及 SPSS 17.0 软件对实验数据进行统计分析, 采用 EZ OMNIC 软件对红外光谱图进行处理, 采用 XPSpeak41 软件完成 XPS 光谱处理。

2 结果与讨论

2.1 田间老化前后生物炭性质的变化

生物炭独特的表面性质、形貌结构以及丰富而离散的孔隙系统使其对有机污染物具有良好的持留与吸附作用。在田间环境条件下, 生物炭在进入土壤后自身不稳定组分发生转化以及淋溶, 与土壤发生相互作用, 出现老化现象, 生物炭的物理化学性质发生变化。在非生物氧化过程中, 生物炭表面的含氧官能团增加, 导致 pH、阳离子交换量 (CEC) 等发生不同程度的改变^[10, 19]。本文对老化前后的生物炭的基本性质进行表征, 并借助傅立叶红外图

谱及 XPS 光谱研究老化前后生物炭表面官能团的变化。

结果表明(表 2), 老化后生物炭的 pH 值及 EC 均显著下降. pH 下降的原因在于:一方面, 生物炭表面较高的碳酸盐含量使其往往呈碱性, 在自然降雨及灌溉水入渗条件下可溶性碳酸盐发生淋失; 另一方面, 生物炭表面会发生氧化, 使往往呈酸性的含氧官能团(羧基、酚基和羰基等)含量增加^[20, 21]. EC 的下降则归因于生物炭所含的大量盐基离子(钙、镁和钾等)通过溶解、离子交换作用等发生淋失. 与新鲜生物炭相比, 老化后的生物炭碳含量降低, 而氧含量、比表面积、含氧官能团丰度升高. 生物炭在早期老化期间 C 含量的减少可以部分归因于生物炭在生物和非生物作用下的矿化^[22]. 正如表 2 及其他的一些研究中提到^[23], 生物炭在土壤中通过氧化过程形成含氧官能团, 导致生物炭的氧含量增加, 且这些官能团往往呈酸性^[20, 24]. 生物炭的比表面积经 1 a 老化后明显增大. 相似地, 有研究发现^[11], 坚果壳制备的生物炭经 1 a 或 2 a 的老化后比表面积有大幅度地提高, 并归因于新鲜生物炭表面附着的有机膜的消失使原本被其覆盖的一些微小孔隙暴露出来. 在野外土壤环境中, 生物炭表面还会发生剥蚀甚至形成一些裂缝, 局部出现变形、破碎, 从而使孔道连通性增强, 平均孔径增大^[25, 26]. 相反地, 也有报道指出^[10], 土壤溶液中的一些悬浮颗粒或微小碎片可能进入生物炭的孔隙中造成孔道堵塞或填充, 导致生物炭的比表面积发生下降. 新鲜生物炭和经老化的生物炭的 CEC 值无明显差别.

表 2 生物炭老化前后的性质

Table 2 Properties of biochar before and after ageing

项目	新鲜生物炭	老化生物炭
pH ¹⁾	10.20	8.39
BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	10.04	29.08
CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	16.63	17.48
EC ¹⁾ / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	6.94	1.30
C/%	80.18	75.91
N/%	1.53	1.73
O/%	16.04	20.05
—C—C/—C—H/%	77	65
—C—O/%	17	22
—C=O/%	0	7
—COOH/%	6	6

1) 固液比 1 g:10 mL 条件下测得

通过比较新鲜生物炭和老化生物炭的红外和 XPS 光谱, 可了解老化作用对生物炭表面官能团的影响. 傅立叶红外图谱(图 1)分析表明:生物炭在老化前后均出现相似的吸收峰. 464.76 cm^{-1} 处为

Si—O—Si 伸缩振动峰, 老化炭在 464.76 cm^{-1} 处的吸收峰强度均低于新鲜炭, 说明老化后生物炭表面的含硅矿物有所淋失. 1093.44 cm^{-1} 附近处为 C—O 伸缩振动峰, 此处的吸收峰有明显提高, 说明老化后生物炭表面的 C—O 键含量有所增加. 3405.67 cm^{-1} 处为缔合的羟基 —OH 伸缩振动峰, 此处的吸收峰有明显减弱, 说明老化后生物炭表面的 —OH 键含量有所降低. 然而, 由于 FTIR 分析固有的局限性, 新鲜生物炭和老化生物炭在 FTIR 信号拉伸强度上的差异不能准确定量. 与 FTIR 分析相比, XPS 光谱提供了更可靠的表面官能团定量(相对含量)信息, 包括 C—C/C—H (284.9 eV)、C—O (286.5 eV)、C=O (287.9 eV) 和 COOH (289.4 eV) (图 2). 由表 2 可知, 田间老化 1 a 后, C—O 和 C=O 的相对含量从 17% 增加到 29%, C—C/C—H 的相对含量从 77% 下降到 65%, 表明 C—C/C—H 被氧化成 C—O 和 C=O. 一些已有研究也报告了类似的结果^[10, 27~30].

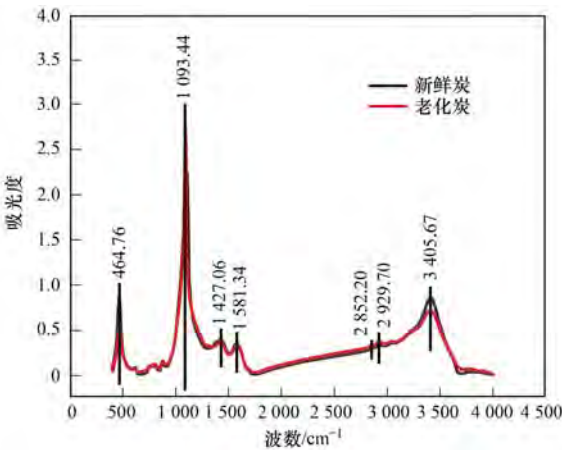


图 1 生物炭老化前后的表面官能团傅立叶红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of the fresh and aged biochar samples

2.2 抗生素等温吸附特征及模型拟合

5 种处理的石灰性紫色土中不同抗生素的吸附等温线如图 3 所示, 3 种模型拟合所得参数列于表 3 和表 4. 结果表明, 在两种水土比下, 施炭土对 3 种抗生素的等温平衡吸附比较符合线性模型, 拟合相关系数 R^2 在 0.908 ~ 0.990 之间, 相关系数均达到显著水平($P < 0.05$), 即说明 3 种抗生素在施炭土上的吸附主要是通过分配作用进行; 同时, 施炭土对 3 种抗生素的吸附过程也可以用 DR 模型进行描述, 拟合相关性在 0.85 ~ 0.989 之间, 说明施炭土对 3 种抗生素的吸附也是吸附质填充吸附剂孔道的过程, 生物炭的多孔性质对抗生素的吸附是有一定影响的; Freundlich 模型中的 $1/n$ 可用来描述等温吸附曲线的趋势, 且磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考在高土水比(1 g:1 mL)条件下的吸

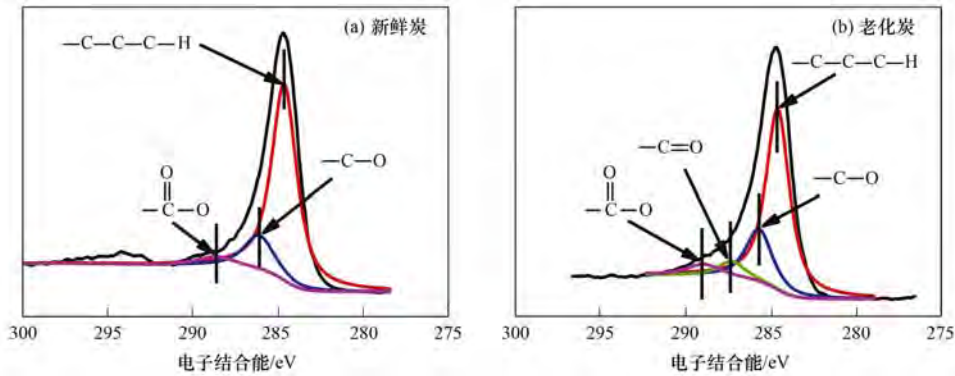


图2 新鲜炭和老化炭的 XPS 光谱

Fig. 2 XPS spectra of the fresh (FBC) and aged (ABC) biochar samples

表3 高土水比(1 g:1 mL)条件下供试土壤中抗生素等温吸附线的模型拟合参数¹⁾

Table 3 Fitted model parameters for isothermal adsorption data of antibiotics in soils at a high soil to water ratio (1 g:1 mL)

项目	土壤类型	线性模型		Freundlich 模型			Dubinin-Radushkevich 模型		
		K_d	R^2	K_f	$1/n$	R^2	Q_m	K_{DR}	R^2
磺胺嘧啶	对照土	1.14	0.881 **	2.11	1.96	0.970 **	3.98	0.13	0.808
	1% 新鲜施炭土	9.30	0.932 **	12.65	1.63	0.993 **	23.51	0.13	0.952 **
	5% 新鲜施炭土	14.62	0.935 **	18.35	1.67	0.997 **	29.17	0.09	0.937 *
	1% 老化施炭土	6.25	0.928 **	9.17	1.69	0.984 **	16.54	0.11	0.864
	5% 老化施炭土	10.11	0.908 **	14.13	1.77	0.987 **	23.37	0.09	0.939 *
磺胺二甲基嘧啶	对照土	2.10	0.990 **	2.50	1.21	0.998 **	7.61	0.34	0.911
	1% 新鲜施炭土	20.36	0.956 **	21.69	1.49	0.998 **	30.27	0.08	0.964
	5% 新鲜施炭土	35.29	0.956 **	33.06	1.51	0.998 **	36.24	0.05	0.964
	1% 老化施炭土	15.05	0.969 **	16.73	1.41	0.998 **	26.40	0.10	0.932
	5% 老化施炭土	37.76	0.957 **	34.82	1.49	0.997 **	37.07	0.05	0.967 *
氟苯尼考	对照土	0.87	0.987 **	0.75	0.89	0.982 **	4.72	0.90	0.909
	1% 新鲜施炭土	18.58	0.974 **	20.13	1.37	0.999 **	31.83	0.10	0.954
	5% 新鲜施炭土	34.44	0.970 **	33.29	1.40	0.999 **	39.59	0.06	0.960
	1% 老化施炭土	8.13	0.978 **	9.77	1.34	0.999 **	21.20	0.19	0.924
	5% 老化施炭土	20.17	0.965 **	21.82	1.43	0.999 **	32.17	0.09	0.950

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

附强度 $1/n$ 分别在 1.63 ~ 1.96、1.21 ~ 1.51 和 0.89 ~ 1.43 之间,在低土水比(1 g:10 mL)条件的吸附强度 $1/n$ 分别在 0.80 ~ 1.66、1.21 ~ 1.55 和 1.10 ~ 1.62 之间,3 种抗生素在高土水比(1 g:1 mL)条件下的吸附机制与低土水比(1 g:10 mL)条件没有明显差异,但是大部分的供试土壤的 $1/n$ 值大于 1,表明供试土壤对 3 种抗生素的吸附曲线为“S 型”,说明 3 种抗生素不容易通过多层吸附到土壤表面^[31].可以看出,施炭土对 3 种抗生素的吸附机制是多种机制共同作用的结果.

在接近田间土壤环境的高土水比(1 g:1 mL)条件下,3 种抗生素在不同供试土壤中吸附常数 K_d 值的大小顺序大致为:5% 新鲜施炭土 > 5% 老化施炭土 > 1% 新鲜施炭土 > 1% 老化施炭土 > 对照土(仅磺胺二甲基嘧啶在 5% 新鲜施炭土与 5% 老化施炭土中的 K_d 值相当).生物炭的施用能够显著提高紫色土对 3 种抗生素的吸附,提高幅度以 K_{ow} 值

较小的磺胺二甲基嘧啶与氟苯尼考更大,生物炭施用比例越高则提高幅度越大,生物炭新鲜施用对抗生素吸附量的提高作用较强,而老化后这种增强吸附的作用明显减弱.

实验室常用的低土水比(1 g:10 mL)条件下,施炭土的抗生素吸附量 Q_e 和吸附容量常数 K_d 远小于高土水比条件下的结果.磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶以及氟苯尼考在不同供试土壤中吸附常数 K_d 值的大小顺序分别为:5% 老化施炭土 > 1% 老化施炭土 > 5% 新鲜施炭土 > 1% 新鲜施炭土 > 对照土,5% 老化施炭土 > 5% 新鲜施炭土 > 1% 老化施炭土 $\approx$ 1% 新鲜施炭土 > 对照土,5% 新鲜施炭土 > 1% 新鲜施炭土 > 5% 老化施炭土 > 1% 老化施炭土 > 对照土.生物炭施用对 K_{ow} 值较大的磺胺嘧啶的吸附的提高作用最弱.Gao 等^[32]的研究发现,磺胺类抗生素的吸附能力与其杂环取代基有关,不同种类的磺胺类抗生素的吸附性差异较大,且受其存在

表 4 低土水比(1 g:10 mL)条件下供试土壤中抗生素等温吸附线的模型拟合参数

Table 4 Fitted model parameters for isothermal adsorption data of antibiotics in soils at a low soil to water ratio (1 g:10 mL)		线性模型		Freundlich 模型			Dubinin-Radushkevich 模型		
项目	土壤类型	K_d	R^2	K_f	$1/n$	R^2	Q_m	K_{DR}	R^2
磺胺嘧啶	对照土	0.04	0.487 *	0.08	1.66	0.308	0.26	0.46	0.566
	1%新鲜施炭土	0.39	0.985 **	0.34	0.91	0.978 **	2.67	1.17	0.981 **
	5%新鲜施炭土	0.41	0.983 **	0.36	0.93	0.972 *	2.77	1.23	0.955 *
	1%老化施炭土	0.50	0.975 **	0.34	0.80	0.979 *	3.56	1.33	0.989 **
	5%老化施炭土	0.60	0.989 **	0.73	1.15	0.988 **	3.55	0.81	0.932 *
磺胺二甲基嘧啶	对照土	0.11	0.854 **	0.17	1.43	0.744 *	0.62	0.66	0.730
	1%新鲜施炭土	1.60	0.945 **	2.54	1.55	0.994 **	6.84	0.31	0.898 *
	5%新鲜施炭土	2.04	0.962 **	3.06	1.46	0.998 **	8.52	0.33	0.850
	1%老化施炭土	1.64	0.988 **	1.56	1.21	0.994 **	6.22	0.57	0.931 *
	5%老化施炭土	2.24	0.958 **	3.37	1.48	0.999 **	9.22	0.31	0.889 *
氟苯尼考	对照土	0.10	0.730 **	0.18	1.62	0.578	0.51	0.43	0.587
	1%新鲜施炭土	1.79	0.946 **	2.74	1.53	0.991 **	7.08	0.28	0.903 *
	5%新鲜施炭土	2.88	0.955 **	4.25	1.50	0.999 **	10.56	0.25	0.901 *
	1%老化施炭土	0.86	0.989 **	0.97	1.10	0.983 **	4.48	0.67	0.962 **
	5%老化施炭土	1.52	0.972 **	2.09	1.34	0.989 **	6.74	0.42	0.929 *

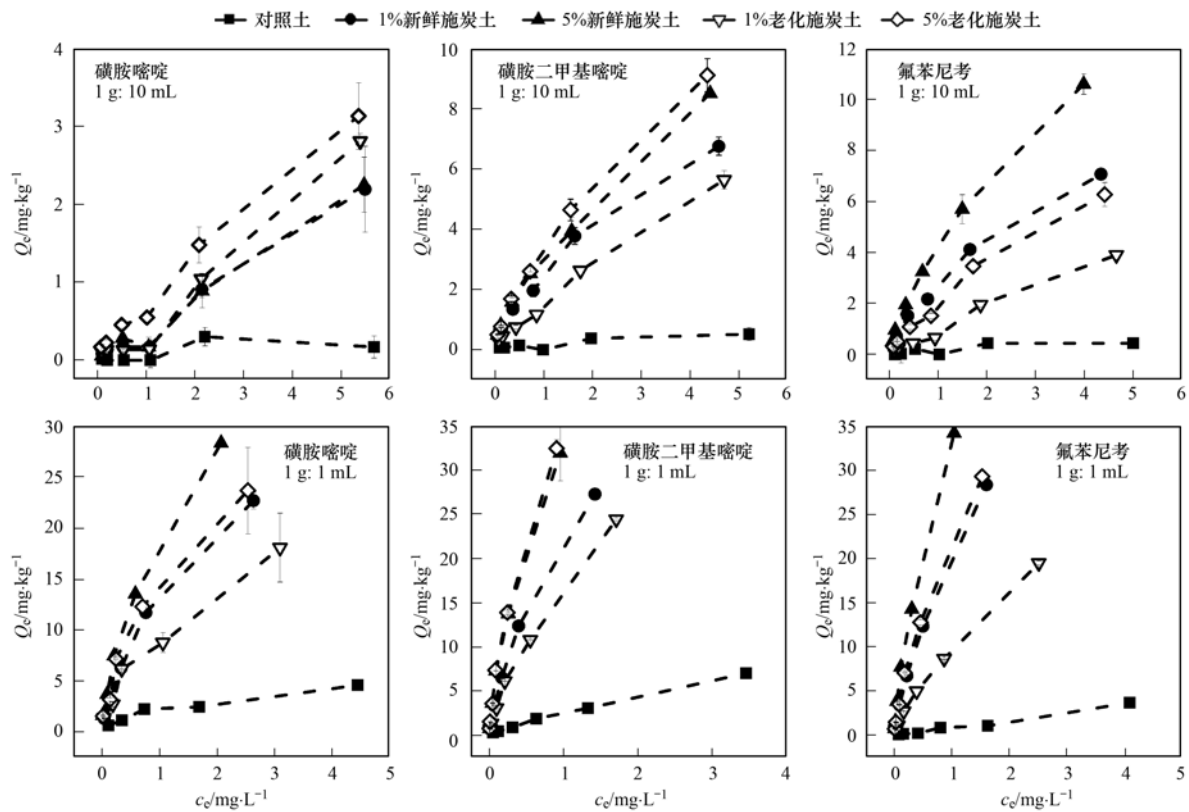


图 3 两种水土比下不同施炭处理土壤中抗生素的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of antibiotics in soils of different biochar treatments at two soil to water ratios

形态影响很大. 阳离子形态吸附能力最高, 其次是中性分子, 阴离子形态吸附最差^[33]. 在实验室常用的低土水比条件下, 新鲜施炭土的溶液 pH(7.60 ~ 8.12)明显大于老化施炭土 (6.89 ~ 7.56) ($P < 0.01$), 磺胺嘧啶以及磺胺二甲基嘧啶在新鲜施炭土溶液中主要以阴离子形式存在, 在老化施炭土溶液中以中性分子形态存在, 有机分子通过疏水性分配与土壤有机质作用, 故在低土水比条件下, 磺胺

嘧啶以及磺胺二甲基嘧啶在老化施炭土中的吸附能力较大.

在本研究的中性至微碱性溶液 pH(<9)条件下, 氟苯尼考以极性的中性分子存在, 氢键作用和范德华力是主要的吸附机制^[34]. 在两种水土比和两种施炭比例下, 新鲜施炭土对氟苯尼考的吸附能力(Q_e 和 K_d 值)都明显高于老化施炭土. 然而, 老化施炭土的比表面积及有机碳含量都高于新鲜施炭

土,理论上对各类极性或非极性有机污染物都应有更良好的吸附固定作用. 故而推测,新鲜生物炭在老化过程中丢失掉一部分不稳定有机质组分,而氟苯尼考向该不稳定有机质组分的分配作用可能是

另一种重要吸附机制. 这种吸附机制的贡献会随老化过程中该不稳定有机组分的流失而降低.

图 4 为不同土水比条件下各供试土壤在抗生素初始浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的吸附平衡溶液 DOM 的三

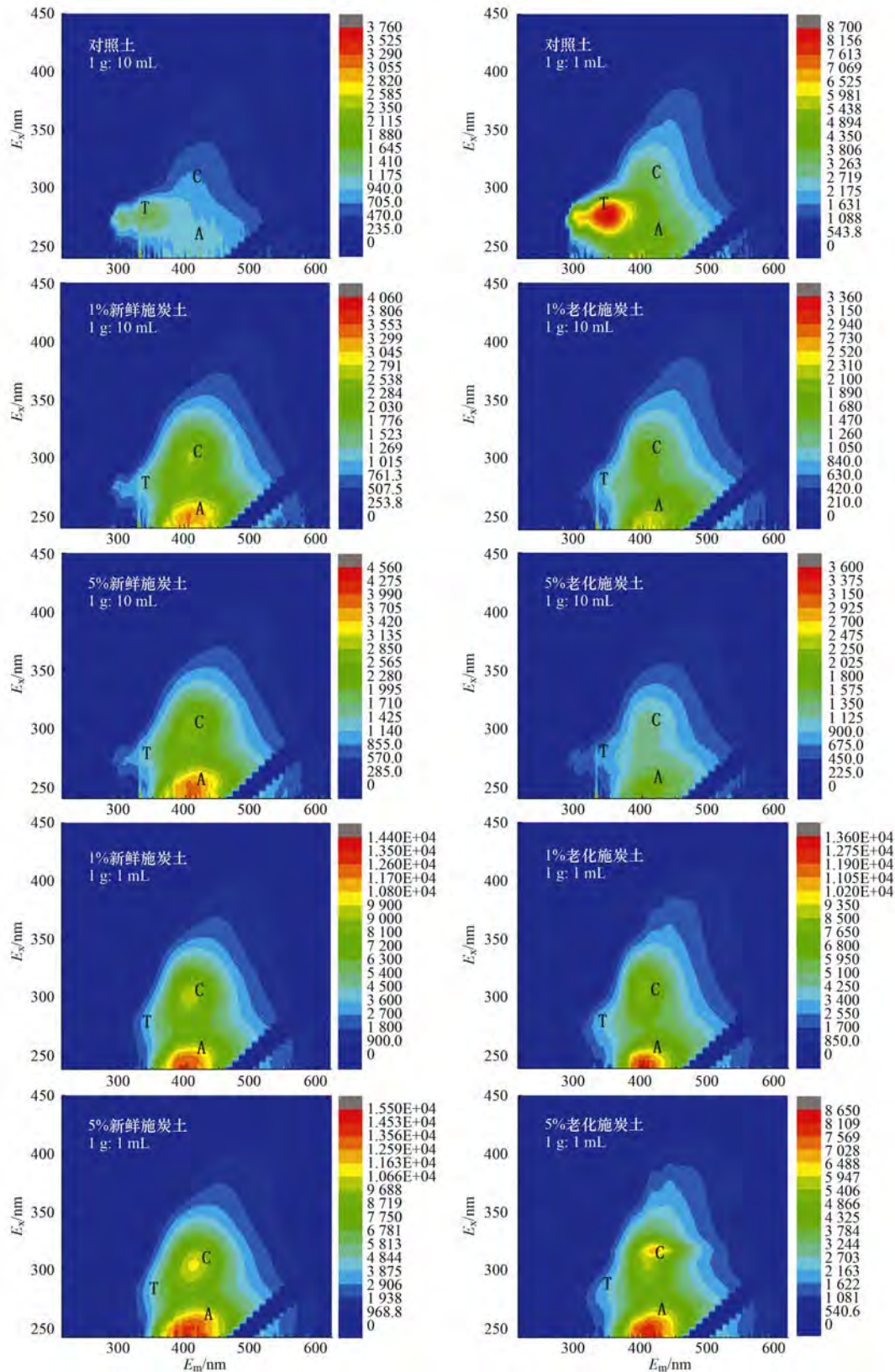


图 4 不同土壤抗生素吸附平衡时溶液中的溶解性有机质的三维荧光光谱图

Fig. 4 EEM fluorescence spectra of dissolved organic matter in solution for equilibrium adsorption of antibiotics in different soils

维激发-发射荧光光谱图. 土壤中的 DOM 组分主要是腐殖质(包括腐殖酸和富里酸等)和一些亲水性有机酸、核酸、氨基酸、碳水化合物和表面活性剂等. 显而易见, 不管是新鲜施炭土还是老化施炭土, 三维荧光光谱图均含有 3 个明显的荧光峰, 分别为类富里酸峰 A、C 以及类蛋白峰 T. 荧光峰 A (E_x/E_m 为 230 ~ 270 nm/370 ~ 460 nm) 称为紫外光区类富里酸峰, 主要是由一些分子量较小的、高荧光效率的有机物引起; 荧光峰 C (E_x/E_m 为 300 ~ 360/370 ~ 440 nm) 称为可见光区富里酸峰, 其主要由相对稳定以及分子量较大的有机物质产生, 荧光峰 T (E_x/E_m 为 220 ~ 240/325 ~ 360 nm) 主要是类色氨酸. 老化施炭土吸附平衡溶液的 3 种荧光峰的响应强度均低于新鲜施炭土, 反映出新鲜施炭土所含的可溶性有机质含量高于老化施炭土. 有机质含有羧基、醇羟基、酚羟基、羰基等官能团, 这些基团使其具有离子交换性、配合性、氧化还原性等, 会与土壤中抗生素发生相互作用. Guo 等^[35]的研究发现胡敏酸对磺胺二甲基嘧啶的主要吸附机制是阳离子交换反应和 π - π 电子供体-受体作用, 有机质中含芳香环、芳香胺等物质, 可作为 π 电子的受体基团. 新鲜施炭土和老化施炭土的吸附性能差异可能是由于后者的生物炭所含的不稳定、可溶解的有机质组分经老化后减少所致. 这部分有机质组分在抗生素吸附的贡献对于 K_{ow}

最低的氟苯尼考显得尤为显著. 值得注意的是, 生物炭在土壤中老化后这部分有机质组分含量的减少可能使其原本所吸附的抗生素释放出来, 并可能导致施炭土的抗生素吸附能力在老化后有所下降.

另外, 在两种水土比条件下, 对照土吸附平衡溶液中荧光峰 A、C 的响应强度均低于新鲜施炭土及老化施炭土, 荧光峰 T 的响应强度高于新鲜施炭土及老化施炭土, 反映出添加生物炭会改变土壤中的有机质组成与含量.

2.3 土壤对抗生素的吸附自由能的计算

土壤吸附自由能的变化作为反映土壤吸附特性的一个重要参数, 可依据其变化的大小来推断土壤的吸附机制: 当自由能变化值小于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 为物理吸附, 反之则为化学吸附. 并且吸附自由能 ΔG^0 值可以反映吸附过程推动力大小, ΔG^0 的绝对值越大, 表明其吸附推动力越大. 如表 5 所示, 吸附自由能 ΔG^0 在 $-0.39 \sim 11.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 均小于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明该吸附为物理吸附. 在模拟田间高水土比条件 1 g:1 mL 下, 3 种抗生素在 1% 新鲜施炭土中的吸附自由能 ΔG^0 值为负数, 说明该吸附过程为自发的物理过程; 而且随着水土比的升高, 吸附自由能 ΔG^0 的绝对值减小, 说明 3 种抗生素在施炭土上的吸附过程随土水比的升高自发进行的趋势相对来说明显一些

表 5 3 种抗生素在 5 种供试土壤中的吸附自由能
Table 5 The ΔG^0 of the three antibiotics in the five tested soils

土壤类型	水土比	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		磺胺嘧啶	磺胺二甲基嘧啶	氟苯尼考
对照土	1 g:10 mL	9.68	7.79	7.68
1% 新鲜施炭土	1 g:10 mL	8.60	3.59	3.40
5% 新鲜施炭土	1 g:10 mL	11.41	6.10	5.28
1% 老化施炭土	1 g:10 mL	11.53	7.78	8.96
5% 老化施炭土	1 g:10 mL	10.66	6.87	8.06
对照土	1 g:1 mL	1.52	1.10	4.09
1% 新鲜施炭土	1 g:1 mL	-0.39	-1.72	-1.54
5% 新鲜施炭土	1 g:1 mL	1.66	0.20	0.18
1% 老化施炭土	1 g:1 mL	3.39	1.90	3.24
5% 老化施炭土	1 g:1 mL	3.32	1.09	2.24

3 结论

(1) 生物炭施入土壤经老化后, pH 值下降, 含碳量有所减少, BET 比表面积、含氧量和表层含氧官能团丰度则 都有所增加.

(2) 3 种抗生素在 5 个供试土壤中都呈物理吸附.

(3) 生物炭的施用能够显著提高紫色土对 3 种供试抗生素的吸附, 以对 K_{ow} 值较小的磺胺二甲基

嘧啶与氟苯尼考的提高幅度更大, 新鲜施用时的提高作用较强, 老化后这种提高作用总体明显减弱.

参考文献:

[1] 金磊, 姜蕾, 韩琪, 等. 华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评估 [J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2515-2521.
Jin L, Jiang L, Han Q, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of thirteen sulfonamides antibiotics in a drinking water source in east China [J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2515-2521.
[2] 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.
- [3] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe river basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- [4] 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 等. 养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1562-1567.
- Jin C X, Si X W, Wang Z Y, *et al.* Distribution and risk assessment of sulfonamides antibiotics in soil and vegetables from feedlot livestock [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1562-1567.
- [5] 刘菁华, 孙振中, 黄雪玲, 等. 高效液相色谱-柱后衍生法检测养殖水体及沉积物中 11 种磺胺类药物残留 [J]. *色谱*, 2015, **33**(4): 434-440.
- Liu J H, Sun Z Z, Huang X L, *et al.* Determination of 11 sulfonamide residues in aquaculture water and sediments by high performance liquid chromatography coupled with post-column derivatization [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, **33**(4): 434-440.
- [6] Wang H X, Wang N, Wang B, *et al.* Antibiotics in drinking water in Shanghai and their contribution to antibiotic exposure of school children [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(5): 2692-2699.
- [7] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, *et al.* Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from *Conocarpus* wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **131**: 374-379.
- [8] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [9] Burrell L D, Zehetner F, Rampazzo N, *et al.* Long-term effects of biochar on soil physical properties [J]. *Geoderma*, 2016, **282**: 96-102.
- [10] Joseph S D, Camps-Arbestain M, Lin Y, *et al.* An investigation into the reactions of biochar in soil [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, **48**(7): 501-515.
- [11] Trigo C, Spokas K A, Cox L, *et al.* Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbutylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, **62**(45): 10855-10860.
- [12] 何丽芝, 张小凯, 吴慧明, 等. 生物质炭及老化过程对土壤吸附吡虫啉的影响 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 535-540.
- He L Z, Zhang X K, Wu H M, *et al.* Effect of biochars and aging process on soil adsorption of imidacloprid [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 535-540.
- [13] 轩盼盼, 唐翔宇, 鲜青松, 等. 生物炭对紫色土中氟啶酮吸附-解吸的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2222-2231.
- Xuan P P, Tang X Y, Xian Q S, *et al.* Effects of biochar on adsorption-desorption of fluoroquinolones in purple soil [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2222-2231.
- [14] 李仲明. 中国紫色土(上) [M]. 北京: 科学出版社, 1991. 1-10.
- [15] 鲜青松, 唐翔宇, 朱波. 坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2843-2849.
- Xian Q S, Tang X Y, Zhu B. Transport of nitrogen and phosphorus from sloping farmland with thin purple soil overlying rocks [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2843-2849.
- [16] 周志强, 刘琛, 杨红薇, 等. 生物质炭对磺胺类抗生素在坡耕地紫色土中吸附-解吸及淋溶过程的影响 [J]. *土壤*, 2018, **50**(2): 353-360.
- Zhou Z Q, Liu C, Yang H W, *et al.* Effects of biochar application on sorption-desorption process and leaching behaviour of sulfonamide antibiotics [J]. *Soils*, 2018, **50**(2): 353-360.
- [17] Ran Y, Sun K, Yang Y, *et al.* Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(11): 3952-3958.
- [18] Ran Y, Xing B S, Suresh P, *et al.* Importance of adsorption (hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(16): 4340-4348.
- [19] Nguyen B T, Lehmann J, Kinyangi J, *et al.* Long-term black carbon dynamics in cultivated soil [J]. *Biogeochemistry*, 2009, **92**(1-2): 163-176.
- [20] Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(6): 1598-1610.
- [21] 卿敬, 张建强, 关卓, 等. 农田土壤中生物质炭的老化及其对有机污染物吸附-解吸影响的研究进展 [J]. *土壤*, 2017, **49**(5): 859-867.
- Qing J, Zhang J Q, Guan Z, *et al.* Biochar ageing in agricultural soils and its influences on sorption and desorption of organic pollutants [J]. *Soils*, 2017, **49**(5): 859-867.
- [22] Spokas K A, Novak J M, Masiello C A, *et al.* Physical disintegration of biochar: an overlooked process [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, **1**(8): 326-332.
- [23] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Chapter one-long-term aging of biochar: a molecular understanding with agricultural and environmental implications [J]. *Advances in Agronomy*, 2017, **141**: 1-51.
- [24] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment [J]. *Carbon*, 2002, **40**(2): 145-149.
- [25] Spokas K A, Cantrell K B, Novak J M, *et al.* Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, **41**(4): 973-989.
- [26] Spokas K A, Baker J M, Reicosky D C. Ethylene: potential key for biochar amendment impacts [J]. *Plant and Soil*, 2010, **333**(1-2): 443-452.
- [27] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, *et al.* Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(11): 1477-1488.
- [28] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(8): 846-853.
- [29] LeCroy C, Masiello C A, Rudgers J A, *et al.* Nitrogen, biochar, and mycorrhizae: alteration of the symbiosis and oxidation of the char surface [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, **58**: 248-254.
- [30] Singh B P, Cowie A L. Long-term influence of biochar on native organic carbon mineralisation in a low-carbon clayey soil [J].

- Scientific Reports, 2014, **4**(3): 3687.
- [31] Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass [J]. Journal of Environmental Management, 2010, **91**(4): 949-957.
- [32] Gao J, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(24): 9509-9516.
- [33] 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.
- [34] 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, 2016, **24**(4): 3861-3871.
- [35] Guo X T, Tu B, Ge J H, *et al.* Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **43**: 208-215.

欢迎订阅 2019 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2019 年全年 12 期。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jinpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)