

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

李舒涵^{1,2}, 刘琛², 唐翔宇², 杨红薇^{1*}

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 610031; 2. 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: 为研究粪源溶解性有机物与抗生素的共迁移行为及机制, 以川中丘陵区典型石灰性紫色土为对象, 通过吸附平衡试验与填装土柱试验, 结合光谱学表征手段, 研究鸡粪溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 的淋溶特征及其对磺胺嘧啶 (Sulfadiazine, SD)、氟苯尼考 (Florfenicol, FFC) 及泰乐菌素 (Tylosin, TYL) 吸附和淋溶的影响。结果表明: 鸡粪 DOM 以色氨酸为主要成分, 吸附性强于腐殖酸成分, 可增加土壤表面对抗生素的吸附位点。3 种抗生素的等温吸附过程均符合线性和 Freundlich 方程, 并以物理吸附为主。SD 和 FFC 在紫色土中吸附性较弱, 当与鸡粪 DOM (200 mg/L) 同时进入土壤时, 其吸附未发生显著变化; 而当鸡粪 DOM 先与土壤作用后, SD 和 FFC 与土壤表面已吸附的鸡粪 DOM 成分通过非共价作用结合, 吸附显著增加, 相应吸附容量参数 (K_f 值) 分别增加 77.28% 和 114.36%。TYL 在紫色土中的吸附很强, 对鸡粪 DOM 的影响不敏感。在模拟降雨条件 (20 mm/h) 下, SD 和 FFC 极易淋溶, 与平衡吸附试验结果一致, SD 和 FFC 在鸡粪 DOM 预先与土壤作用的土柱中穿透分别延迟了 0.49 和 0.25 个孔隙体积, 淋溶总量减少了 12.04% 和 15.35%, 而鸡粪 DOM 与抗生素同时进入土壤的处理也表现出减少抗生素迁移的趋势。TYL 未发生穿透而主要分布在表层土壤中, 鸡粪 DOM 对它的淋溶无显著影响。综上, 鸡粪 DOM 与抗生素发生共迁移的过程中, 大量鸡粪 DOM 中色氨酸物质在土壤中的吸附, 对弱吸附性抗生素的淋溶迁移具有显著的阻滞作用。

关键词: 鸡粪; 淋溶; 溶解性有机质; 抗生素; 吸附; 紫色土

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.005

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-14-0037-10

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. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.005 http://www.tcsae.org

Li Shuhan, Liu Chen, Tang Xiangyu, 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 (Transactions of the CSAE), 2020, 36(14): 37-46. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.005 http://www.tcsae.org

0 引言

果园林下养鸡是近些年在中国广泛发展的一种生态养殖模式。散养于果园中的鸡可以觅食地面的杂草和害虫, 从而减少除草剂和杀虫剂的使用, 同时鸡粪中含有丰富的养分可作为肥料, 可实现土地资源的综合利用与农产品增收双赢。然而, 在这种养殖模式下, 特别是养殖密度较大的情况, 农户仍不可避免地会使用一些抗生素类药物, 用于疾病的预防和治疗。随新鲜鸡粪进入林下土壤的有机质及可能含有的抗生素类物质, 可在降雨过程中通过径流进入地表和地下水, 从而对果园周边水土环境带来潜在的污染风险, 目前尚未引起足够的关注^[1]。磺胺类、四环素类、氯霉素类及大环内脂类是常用的广谱抗生素, 被广泛用于畜禽兽细菌感染的预防和治疗^[2], 而这些药物大多以原型或代谢产物形式随粪便排出^[3], 例如, 鸡粪中检测出的磺胺嘧啶含量可超过 50 mg/kg^[4]; 施粪菜地土壤中

的氟苯尼考可迁移至 60 cm 深度, 含量可达 11.4 $\mu\text{g/kg}$ ^[5]。

溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 属于一种十分活跃的分散态有机胶体, 可充当有机污染物的迁移载体或助溶剂, 因此具有重要的环境意义。它与污染物的相互作用及对污染物在土壤中迁移性的影响, 是近年来的研究热点。据报道, 自然条件下, 畜禽粪便可通过淋滤或生物降解作用释放大量的 DOM 胶体并影响抗生素在土壤中的迁移^[6]。研究表明, 粪源 DOM 对抗生素迁移的表现影响具有两面性: 一方面, 粪源 DOM 与抗生素可在土壤表面发生共吸附增加土壤对抗生素的吸附容量, 从而减少淋溶迁移^[7]; 另一方面, DOM 也可能覆盖或屏蔽矿物及金属氧化物表面的吸附点位, 以竞争机制减少抗生素的吸附并促进其向液相中的解吸, 从而增加抗生素迁移^[8-9]。粪源 DOM 对抗生素迁移行为的影响与畜禽粪便的来源与成分特征、土壤性质及水分条件等因素密切相关。

由于 DOM 化学结构中含有共轭双键或羰基、硝基等共轭体系而普遍具有光谱特性。近年来, 傅立叶变换红外吸收光谱 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 仪、荧光光谱及 ¹³C 核磁共振技术被应用于研究不同来源 DOM 与多种有机污染物的相互作用。目前, 不少研究通过荧光猝灭或同步荧光方法验证 DOM 与抗生素之间的相互作用^[10-11]。DOM 与污染物可形成络合物,

收稿日期: 2020-04-11 修订日期: 2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41771521); 中国科学院青年创新促进会项目 (2019366); 四川省科技计划项目 (2018GZ0415)

作者简介: 李舒涵, 研究方向为抗生素类污染物的迁移行为。

Email: 1836288810@qq.com

*通信作者: 杨红薇, 博士, 副教授, 主要从事水污染控制技术研究。

Email: 790057478@qq.com

在结合过程中往往是多种机理同时发生,包括氢键、电荷转移、范德华力、配位体交换、疏水分配、共价键、金属离子桥接等,主要受体系官能团(相互作用位点)和 pH 值(污染物的存在形态)等因素决定^[12-13]。虽然这些研究证实甚至量化了 DOM 与抗生素的相互作用,但仅仅描述了它们在液相中的变化,而它们的水土界面过程,特别是在考虑了土壤性质与水分条件的土壤系统中的相互作用,还需要更深入的探索。

紫色土是长江中上游丘陵区最重要的农业土壤资源,但发育较不成熟、土层浅薄、侵蚀性高^[14]。土层中普遍存在的大孔隙与下层泥岩中丰富的微小裂隙是紫色土渗流及污染物迁移进入地下水的主要通道。此外,由于果园在丘陵区往往零散分布在坡中和坡上部,鸡粪中污染物随坡面径流迁移的风险也相对加剧。目前,抗生素在紫色土中的吸附和淋溶特性虽已有报道,但尚未考虑随粪肥进入土壤的外源有机质尤其是粪源 DOM 对抗

生素在紫色土中迁移特征的影响及机制。因此,本研究以石灰性紫色土果园土壤为对象,通过吸附平衡试验与填充土柱试验并结合光谱学表征手段,研究鸡粪溶解性有机物(DOM)对 3 种性质不同的典型抗生素在紫色土中吸附和淋溶的影响,为中国林下养鸡模式下抗生素对区域水土环境的污染风险评估及保护提供科学依据。

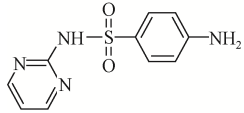
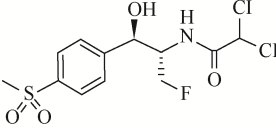
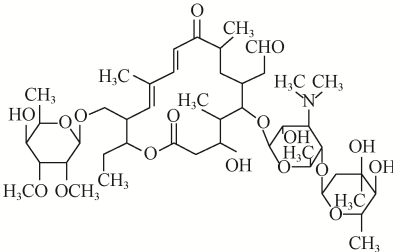
1 材料和方法

1.1 供试材料

1.1.1 试验试剂

3 种抗生素磺胺嘧啶(Sulfadizine, SD, 纯度≥99.5%)、氟苯尼考(Florfenicol, FFC, 纯度≥99.5%)和泰乐菌素(Tylosin, TYL, 纯度≥94%)标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,基本性质见表 1。试验用乙腈、甲醇为色谱纯,甲酸、磷酸、叠氮化钠及过硫酸钠等为分析纯,试验用水为超纯水。

表 1 三种目标抗生素的基本性质
Table 1 Basic properties of three target antibiotics

抗生素名称 Antibiotic name	分子式/分子量 Molecular formula/molecular weight	分子结构 Molecular structure	溶解度 Solubility (mg·L ⁻¹)	正辛醇/水分配系数 N-octanol/water partition coefficient	酸度系数 Acidity coefficient (pK _a)
磺胺嘧啶 (Sulfadizine, SD)	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S /250.28		77	0.81	pK _{a,1} =2.0 pK _{a,2} =6.48
氟苯尼考 (Florfenicol, FFC)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S /358.21		5900	-0.12	pK _a =10.0
泰乐菌素 (Tylosin, TYL)	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇ /917.14		5000	3.5	pK _{a,1} =7.1

1.1.2 果园土与鸡粪

果园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)附近果园(柚子园)小区 0~15 cm 表层土壤的三点混合样。

用于提取粪源 DOM 的鸡粪来自果园下农户散养的肉鸡。所采集的果园土与鸡粪不含有目标抗生素。样品经风干、研磨、过筛待用,鸡粪冷冻储存,基本性质见表 2。

表 2 果园土与鸡粪的基本理化性质

Table 2 Basic physical and chemical properties of orchard soil and chicken manure

样品 Sample	有机碳 DOM/%	pH 值 pH value	阳离子交换量 Cation exchange capacity/(mol·kg ⁻¹)	Cu/ (mg·kg ⁻¹)	Zn/ (mg·kg ⁻¹)	机械组成 Mechanical composition/%		
						黏粒 Clay	粉砂 Silt	砂粒 Grit
果园土 Orchard soil	11.24	7.53	19.10	25.90	82.0	24	46	30
鸡粪 Chicken manure	19.31	7.86	44.8	27.14	159.5	-	-	-

1.2 试验方法

1.2.1 溶解性有机物(DOM)提取

分别称取 2 g 鸡粪与果园土样品于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 含 0.01 mol/L CaCl₂、0.1 g/L NaN₃ 的溶液,

25 ℃、180 r/min 下振荡 16 h 后,超声 30 min, 25 ℃、8 000 r/min 条件下离心 10 min。取上清液用 0.45 μm PTFE (Polytetrafluoroethylene) 滤膜过滤获得鸡粪与土壤 DOM 溶液,冷冻保存。

1.2.2 吸附平衡试验

1) 对照处理: 固液比为 1 g : 10 mL, 称取 1.0 g 风干果园土土样于 30 mL 离心管中, 为获取吸附 3 种抗生素的吸附等温线, 分别称取 0、0.1、0.5、1、1.5、2 和 2.5 mg 的 3 种抗生素, 质量相同的 3 种抗生素溶于同一 100 mL 水溶液中 (含支持电解质 10 mmol/L CaCl_2 和灭菌用的 0.1 g/L NaN_3), 配成浓度梯度均为 0、1.0、5.0、10、15、20 和 25 mg/L 的 3 种抗生素混合液。按上述浓度梯度于离心管中添加 10 mL 的 3 种抗生素混合溶液 (3 种抗生素浓度均保持一致, 后同), 设 3 个重复, 在避光、25 °C、180 r/min 条件下恒温振荡 24 h, 使吸附达到平衡, 以 4 000 r/min 离心 10 min, 移取上清液, 经 0.45 μm PTEF 滤膜过滤后, 测定不同浓度梯度下滤液中的抗生素浓度。

2) “共吸附”处理: 固液比为 1 g : 10 mL, 称取 1.0 g 风干果园土土样于 30 mL 离心管中, 添加 10 mL 含 3 种抗生素和 200 mg/L 鸡粪 DOM 的混合溶液, 设置各抗生素的浓度梯度均为 0、1.0、5.0、10、15、20 和 25 mg/L (配置方法与上文对照处理一致), 设 3 个重复, 剩余试验步骤同上。

3) “预吸附”处理: 固液比为 1 g : 10 mL, 称取 1.0 g 风干果园土土样于 30 mL 离心管中, 添加 10 mL 的 200 mg/L 鸡粪 DOM 溶液, 在避光、25 °C、180 r/min 条件下恒温振荡 24 h, 使鸡粪 DOM 吸附达到平衡, 以 4 000 r/min 离心 10 min, 移取上清液。再添加 10 mL 含 3 种抗生素的混合溶液, 设置各抗生素的浓度系列为 0、1.0、5.0、10、15、20 和 25 mg/L (配置方法与上文对照处理一致), 设 3 个重复, 剩余步骤同上。

1.2.3 土柱淋溶试验

土柱淋溶试验系统由土柱、进样瓶、蠕动泵和全自动收集器组成, 如图 1 所示。按土壤田间实际容重 (约 1.43 g/cm³) 均匀填装土柱 (内径 2.5 cm、高 15 cm), 上下再分别装填 2~3 cm 石英砂 (粒径 0.5~1.0 mm) 以防止土粒淋出。试验开始前, 首先用背景溶液 (0.01 mol/L CaCl_2 、0.1 g/L NaN_3 灭菌剂) 以 40 $\mu\text{L}/\text{min}$ 流速自下而上缓慢饱和土壤并去除空气。然后调节进水速度至 20 mm/h 继续淋洗 5 个孔隙体积 (Pore Volume, PV), 使柱内达到物化平衡且出流稳定。

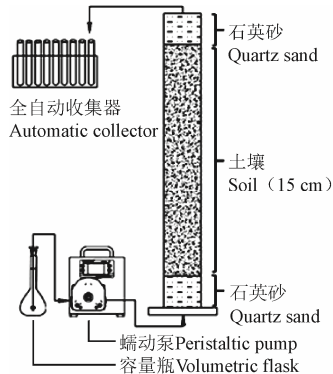


图 1 土柱试验装置图

Fig.1 Schematic design of the soil column experiments

1) 对照处理: 土柱达到物化平衡后, 在 0~5.0 PV

进药阶段, 持续加入 3 种抗生素混合溶液 (浓度均为 1.0 mg/L 的 3 种抗生素、100 mg/L KBr、0.1 g/L NaN_3 、0.01 mol/L CaCl_2), 5.0~9.4 PV 淋洗阶段, 加入背景溶液进行抗生素解吸。土柱上端连接自动部分收集器, 每隔 50 min 采集 50 mL 出流液, 每个处理收集 40 个样品, 分别测定 3 种抗生素浓度、Br⁻与 DOC 浓度、pH 值、紫外吸收及三维荧光光谱。

2) “共吸附”处理: 土柱达到物化平衡后, 在 0~5.0 PV 进药阶段, 持续加入 3 种抗生素混合溶液 (浓度均为 1.0 mg/L 的 3 种抗生素、100 mg/L KBr、0.1 g/L NaN_3 、0.01 mol/L CaCl_2) 和 200 mg/L 鸡粪 DOM 的混合溶液, 5.0~9.4 PV 淋洗阶段, 加入背景溶液进行抗生素解吸, 剩余试验步骤同上。

3) “预吸附”处理: 在土柱达到物化平衡前加入 200 mg/L 鸡粪 DOM 的混合溶液 (约 5 PV), 在 0~5.0 PV 进药阶段, 持续加入 3 种抗生素混合溶液 (浓度均为 1.0 mg/L 的 3 种抗生素、100 mg/L KBr、0.1 g/L NaN_3 、0.01 mol/L CaCl_2), 5.0~9.4 PV 淋洗阶段, 加入背景溶液进行抗生素解吸。剩余试验步骤同上。

1.3 分析检测方法

1.3.1 DOM 表征

果园土与鸡粪 DOM 的含量以 DOC (Dissolved Organic Carbon) 浓度表示, 通过总有机碳分析仪 (Aurora 1030W, 美国 OI) 测定。酸碱度采用 pH 计 (Senslon + MM150, 美国 Hach 公司) 测定。DOM 组分特征通过紫外吸收-三维激发发射荧光光谱仪测定 (Aqualog, 日本 Horiba JY 公司)。DOM 提取液于 1.0 cm 石英比色皿中进行扫描, 温度保持 25 °C, 紫外吸收光谱扫描范围 200~600 nm。三维荧光光谱的激发波长为 240~450 nm, 间隔为 5 nm, 发射波长为 213.25~620.80 nm, 间隔 1.63 nm, 积分时间为 0.5 s, 以超纯水作空白, 以紫外吸收光谱校正内滤效应并去除瑞利和拉曼散射。果园土与鸡粪 DOM 的官能团通过傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 测定, 鸡粪 DOM 经冷冻干燥、研磨处理, 而土壤由于 DOM 含量太低采用原土测定。

1.3.2 抗生素提取与检测

果园土经冷冻干燥、过 0.25 mm 筛后, 称取 1.00 g 于 30 mL 离心管中, 加入 2.5 mL 甲醇和 2.5 mL EDTA-Mc Ilvaine 缓冲溶液 (0.1 mol/L Na_2EDTA + 0.1 mol/L Na_2HPO_4 +0.06 mol/L 柠檬酸, pH 值=4.00±0.05), 涡旋 1 min, 超声 15 min, 在 8 000 r/min 转速下离心 10 min, 提取上清液; 重复 3 次后, 用超纯水将上清液稀释至 75 mL, 控制甲醇浓度在 10% 以下; 依次用 6 mL 甲醇和 6 mL 超纯水活化 Waters HLB 固相萃取柱 (3 mL), 将提取液以 1 mL/min 的流速通过 Oasis HLB 小柱, 再用 10 mL 超纯水冲洗小柱, 真空干燥后用 6 mL 甲醇洗脱, 洗脱液浓缩后用 20% 甲醇定容至 1 mL, 过 0.22 μm PTFE 滤膜, 再采用高效液相色谱测定。每个果园土样品设置 3 个平行, 目标抗生素检出限为 0.05 mg/kg, 回收率在 90%~96% 之间。

目标抗生素中 SD 与 FFC 采用高效液相色谱仪

(Eclipse plus C₁₈ 色谱柱 4.6 mm×150 mm, 紫外/荧光检测器) (1200, 美国 Agilent 公司) 同步检测, 流动相为: 乙腈/水=25/75 (体积比), 进样量 20 μ L, 流速 1 mL/min, 柱温 30 $^{\circ}$ C; 采用梯度洗脱程序: 0~7 min, 紫外波长为 270 nm, 7~11 min 波长为 224 nm; SD 与 FFC 保留时间分别为 3.5 和 9.5 min。TYL 则采用高效液相色谱仪单独检测, 流动相为乙腈/0.5%甲酸=20/80 (体积比), 紫外波长为 285 nm, 保留时间为 14.3 min。3 种抗生素的检测限均为 0.05 mg/L, 标准曲线线性范围为 1~25 mg/L ($R^2 \geq 0.999$)。

1.4 数据分析

本文采用线性方程 ($Q_e = K_d C_e$) 与 Freundlich 非线性方程 ($Q_e = K_f C_e^{1/n}$) 描述抗生素在土壤中吸附量 (Q_e , mg/kg) 与溶液中平衡浓度 (C_e , mg/L) 之间的关系, 获得两相分配系数 K_d (L/kg)、吸附容量常数 K_f 及吸附强度 $1/n$ 值。吸附自由能变化 (ΔG , kJ/mol) 由公式 $\Delta G = -RT \ln(1000 K_f / OM)$ 计算, 式中 R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度 (K), OM 为土壤有机碳含量 (g/kg)。

对土柱淋溶试验中 3 个处理获得的 120 个样品的三维荧光光谱, 采用 SOLO 软件进行平行因子 (PARAFAC) 分析, 结合核一致性检验与裂半分析确定因子数。通过紫外吸收与三维荧光光谱计算 2 个特征参数: 1) SUVA₂₅₄, 样品在 254 nm 波长的紫外吸收系数与溶解性

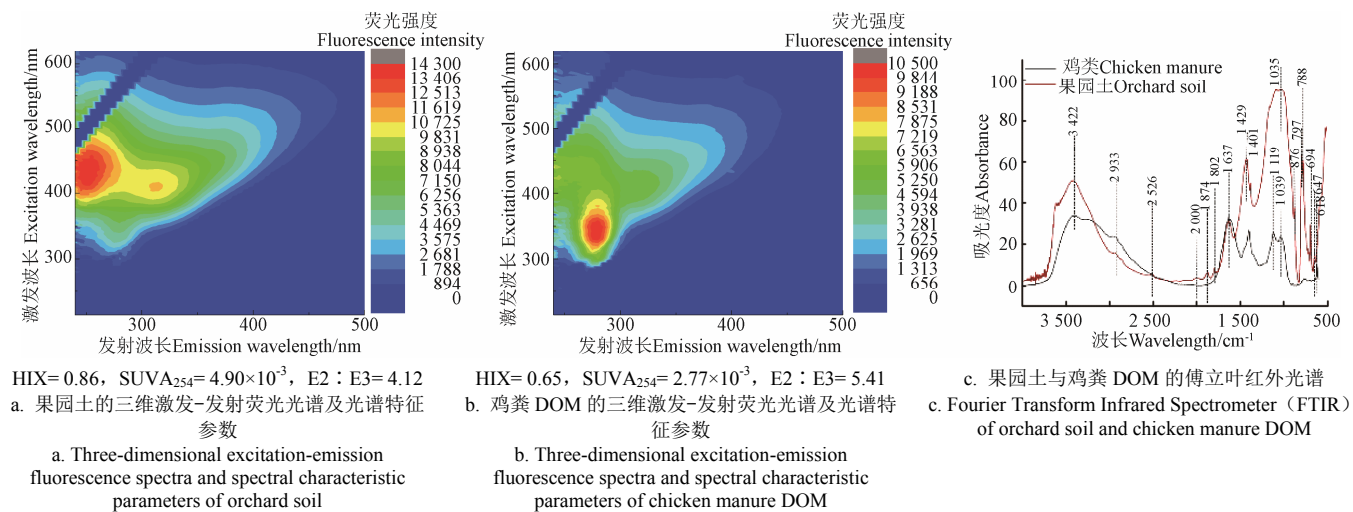
有机碳浓度的比值, 其值越大表示芳香化程度越高^[15]; 2) 腐殖化指数 (Humic Index, HIX), 激发波长 255 nm 下, 发射波长范围 435~480 nm 与 300~345 nm 的荧光强度积分之比, HIX 值越高表明腐殖化程度越高^[16]。

采用 Origin 9.0 对试验数据进行显著性等统计分析。

2 结果与分析

2.1 鸡粪 DOM 组分的淋溶特征

果园土与鸡粪 DOM 的三维荧光光谱与傅里叶红外光谱 (FTIR) 如图 2。鸡粪 DOM 与土壤 DOM 明显不同, 最大荧光峰出现在类蛋白区域。在相同提取条件下, 果园土 DOM 的芳香性 (SUVA₂₅₄)、腐殖化程度 (HIX) 及相对分子量 (E2:E3) 都明显高于鸡粪 DOM, 表明果园土以含有芳香结构的大分子腐殖酸为主, 而鸡粪 DOM 中的腐殖酸含量相对较低, 以类蛋白质物质为主。FTIR 光谱中, 果园土含有丰富的无机矿物成分, 包括高岭石 Si-O 伸缩振动 (3 623 cm^{-1})、CO₃²⁻ 反对称伸缩振动 (1 430 cm^{-1}), Si-O-Si 的伸缩振动 (1 025~1 035 cm^{-1})、Si-O-Mg 和 Si-O-Al 的弯曲振动 (525 cm^{-1}) 以及反映了石灰性紫色土较低风化程度的原生矿物石英双峰 (779 和 797 cm^{-1})。鸡粪 DOM 不具有这些官能团, 在酰胺 I、II 带 (1 550~1 650 cm^{-1}) 出峰相对较高, 也表明含有丰富的类蛋白成分。



注: HIX 为腐殖化指数; 紫外-可见吸收光谱参数 SUVA₂₅₄ 是 254 nm 波长处的紫外-可见吸收系数与样品的溶解性有机碳浓度的比值, 表征溶解性有机物的芳香性强弱; E2:E3 是 250 和 365 nm 处的吸光度值之比, 与腐殖质的分子负相关。下同。

Note: HIX is the humification index; the ultraviolet-visible absorption spectrum parameter SUVA 254 is the ratio of the ultraviolet-visible absorption coefficient at a wavelength of 254 nm to the dissolved organic carbon concentration of the sample, which characterizes the aromaticity of the dissolved organic matter; E2:E3 is the ratio of the absorbance values at 250 nm and 365 nm, which is negatively related to the molecular weight of humus. The same as below.

图 2 果园土与鸡粪 DOM 的三维激发-发射荧光光谱及傅立叶红外光谱

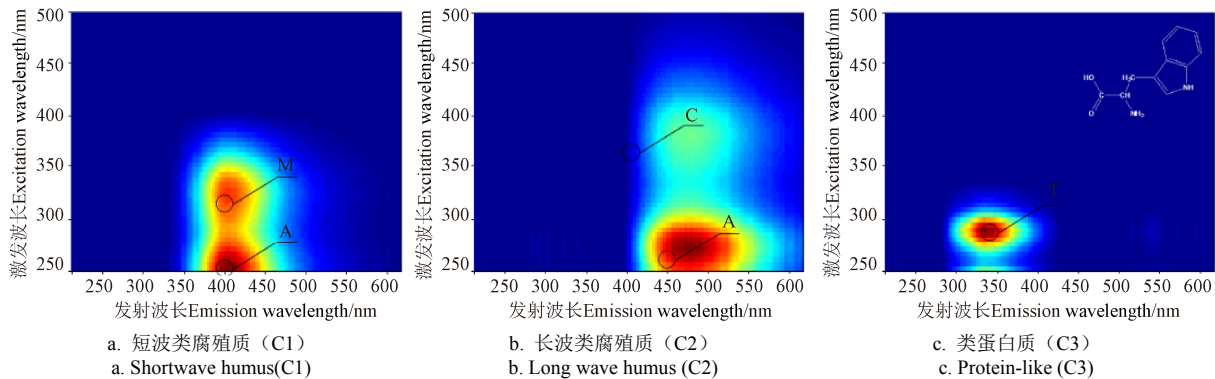
Fig.2 Three-dimensional excitation-emission fluorescence spectra and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) for DOM extracted from the orchard soil and the chicken manure

果园土与鸡粪 DOM 的三维荧光光谱-平行因子分析结果表明, 它们都同时含有 3 种组分 (C1、C2、C3)。如图 3 三维荧光光谱图所示, 组分 C1 ($E_x/E_m \leq 250 \sim 320 \text{ nm}/370 \sim 450 \text{ nm}$) 具有 2 个激发峰和 1 个发射峰, 激发波长相对于传统类富里酸发生了红移, 其中 $E_x/E_m=250/400 \text{ nm}$ 峰位于传统的 A 峰区域, 而 $E_x/E_m=320/400 \text{ nm}$ 峰对应传统的 M 峰区域。该组分主要为短波类腐殖质, 以富里酸为代表, 分子量相对腐殖酸更小而荧光效率更高,

主要来源于陆生植物或土壤有机物^[17]。组分 C2 ($E_x/E_m=260 \sim 360 \text{ nm}/420 \sim 550 \text{ nm}$) 也具有 2 个激发峰和 1 个发射峰, 其中 260/450 nm 峰位于传统的 A 峰区域, 而 $E_x/E_m=360 \text{ nm}/405 \text{ nm}$ 峰位于传统的 C 峰区域。该组分主要为长波类腐殖质, 以腐植酸为代表, 较为常见, 包含了陆源的分子量较大的芳香氨基酸腐殖质, 是湿地和森林环境中含量最高的一类腐殖物质^[18]。组分 C3 ($E_x/E_m=270 \sim 280 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) 对应传统的 T 峰区域, 主要为类蛋

白质，以类色氨酸为代表，主要由内源或微生物过程产生，游离或结合在蛋白质中以指示完整蛋白质或较少的降解的缩氨酸^[19]。因此，除了腐殖酸成分，鸡粪 DOM 的最主要成分是类色氨酸物质，色氨酸是目前畜禽饲料里

一种重要的氨基酸类添加剂，其分子结构（图 3 c 所示）中的胺基、酚羟基及羧基分别对应了 FTIR 光谱中的酰胺带峰、-OH 伸缩振动（3 377~3 423 cm^{-1} ）及-COOH 的 C-O 和 O-H 振动（1 422 cm^{-1} ）。



注：图中红色代表平行因子分析拟合的 DOM 单组分荧光强度，组分 C1 ($E_x/E_m \leq 250 \sim 320 \text{ nm}/370 \sim 450 \text{ nm}$) 主要为短波类腐殖质，以富里酸为代表。组分 C2 ($E_x/E_m = 260 \sim 360 \text{ nm}/420 \sim 550 \text{ nm}$) 主要为长波类腐殖质，以腐植酸为代表。组分 C3 ($E_x/E_m = 270 \sim 280 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) 主要为类蛋白质，以类色氨酸为代表。下同。A 为类富里酸，C 为长波类腐殖质，M 为短波类腐殖质，T 为类蛋白质。

Note: The red in the figure represents the fluorescence intensity of the DOM single component fitted by the parallel factor analysis. The component C1 ($E_x/E_m \leq 250 \sim 320 \text{ nm}/370 \sim 450 \text{ nm}$) is mainly short-wave humus, represented by fulvic acid. Component C2 ($E_x/E_m = 260 \sim 360 \text{ nm}/420 \sim 550 \text{ nm}$) is mainly long-wave humus, represented by humic acid. Component C3 ($E_x/E_m = 270 \sim 280 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) is mainly protein-like, represented by tryptophan-like. The same as below. A represents fulvic acid-like, C represents long-wave humus, M represents short-wave humus, and T represents protein-like.

图 3 平行因子分析拟合的土柱出水中 DOM 单组分三维荧光光谱图

Fig.3 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM single components in the effluent of soil column fitted by parallel factor analysis

图 4 为果园土与鸡粪 DOM 中各组分在填装土柱淋溶试验中获得的穿透曲线。对照处理反映了果园土 DOM 自身的变化，其组成始终表现为 $C1 > C2 > C3$ （腐殖酸为主要成分，类蛋白含量很低），随着土柱淋溶过程在出流液中的含量呈逐渐减少趋势。与对照相比，鸡粪 DOM 处理中各组分的相对比例在淋溶过程中发生了显著变化。

对于鸡粪 DOM 预吸附处理，在土柱预饱和阶段（约

10 个孔隙体积 (PV)) 已加入了鸡粪 DOM，因此淋溶试验开始时（切换为不含鸡粪 DOM 的抗生素溶液），1 PV 内的淋溶液代表了土柱中已到达吸附平衡的鸡粪 DOM 与土壤溶液的混合液，其组成接近鸡粪 DOM 本身 ($HIX=0.65$)，表现为 $C3 > C1 > C2$ （色氨酸为主要成分）。随后，在 1~2 PV 内鸡粪 DOM 发生快速解吸，C3 组分的相对比例迅速减少，DOC 浓度相应降低，2 PV 后淋溶液组成越来越接近土壤溶液，因此 HIX 值也相应增加至 0.9 左右。

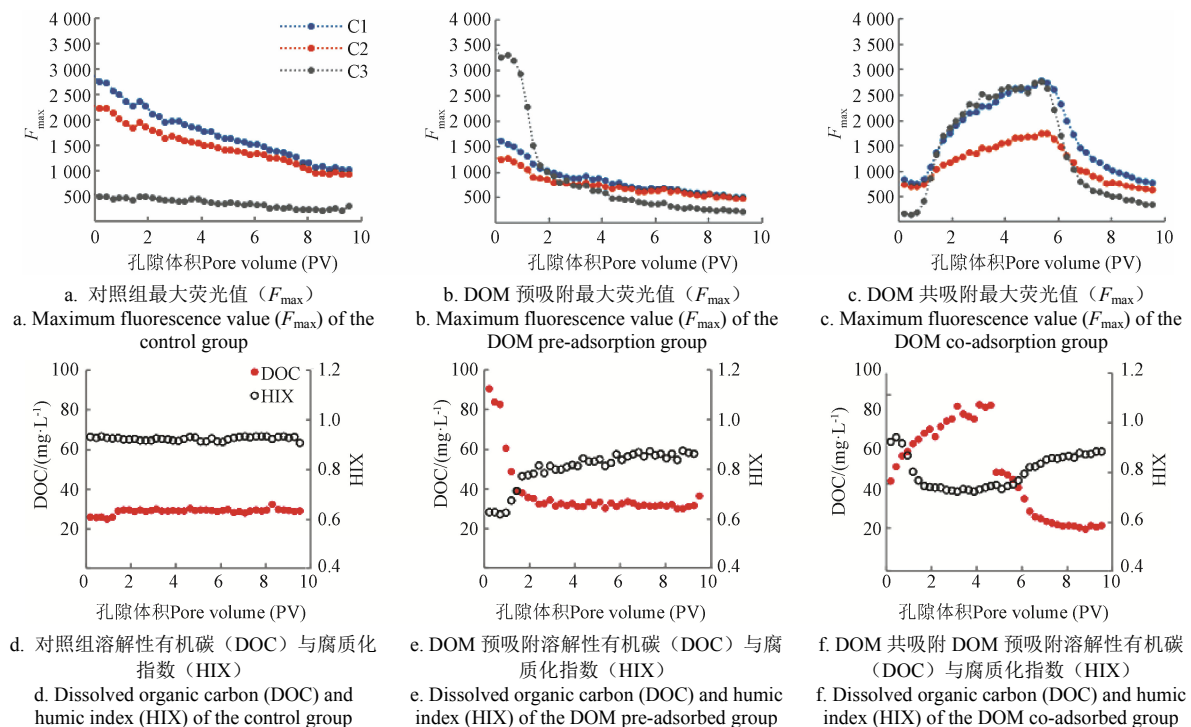


图 4 鸡粪 DOM 各组分 (C1、C2、C3) 的最大荧光值及腐殖化指数变化

Fig.4 Changes in the maximum fluorescence value and humic index of chicken manure DOM components (C1, C2, C3)

对于鸡粪 DOM 共吸附处理, 淋溶试验开始时(背景溶液切换为同时含有鸡粪 DOM 和抗生素的混合溶液), 在 1 PV 内, 淋溶液中 C3 的含量明显低于 C1 和 C2, 表明鸡粪 DOM 中的 C3 在土柱内发生了大量吸附, 其吸附性强于 C1 和 C2。而后 C3 比例逐渐增加, 导致 HIX 指数相应减小, 在 5 PV 时已接近吸附平衡(对比预吸附处理, 此时 C3 的 F_{\max} 在 3 000~3 500 之间, 因此推断尚未到达平衡), DOC 浓度也接近穿透峰值(>160 mg/L), 淋溶液组成接近鸡粪 DOM 本身。5 PV 后切换为背景溶液进入淋洗阶段, 由于水的稀释, 出流液 DOC 浓度瞬间降到 80 mg/L, 鸡粪 DOM 又开始发生解吸, 此后的变化过程与预吸附处理的前半段相同。

由此, 鸡粪 DOM 在果园土中存在吸附性, 其主要成分为类色氨酸, 吸附性强于腐殖酸。已有研究表明, 色氨酸为小分子, 相比结构复杂的腐殖酸大分子, 其分子中的胺基、羟基与羧基更容易暴露给抗生素并产生氢键等非共价作用^[20-21], 因此, 鸡粪 DOM 中的色氨酸是直接参与并影响抗生素在果园土中吸附和淋溶的主要成分。

2.2 抗生素在果园土中吸附特征及鸡粪 DOM 对抗生素吸附的影响

3 种目标抗生素(SD、FFC 和 TYL)在 3 组处理中(本文 1.2.2 节)的吸附等温线如图 5 所示。线性模型和 Freundlich 模型都能较好地拟合抗生素的吸附等温线, 拟合相关系数 R^2 分别在 0.956~0.995、0.942~0.999 之间, 均达到显著水平($P<0.05$), 相关拟合参数见表 3。

在未添加鸡粪的果园土中, 3 种目标抗生素的 Freundlich 吸附容量参数 K_f 依次为 TYL>SD>FFC, 最大吸附量 Q_m 分别为 209.69、9.02、6.97 mg/kg。在本研究的土壤溶液 pH 值范围(7.57~8.01)内, SD 以阴离子为主要形态(>92%), 它与土壤颗粒表面存在静电斥力, 吸附性较弱^[22]。FFC 不易解离且亲水性极强、溶解度高, 主要以氢键和范德华力等次价键力与土壤作用, 吸附性也较弱^[23], 而 TYL 具有较大的辛醇/水分配系数($\log K_{ow}=3.5$), 属于强疏水型抗生素^[24], 在果园土中的吸附量远大于 SD 和 FFC。

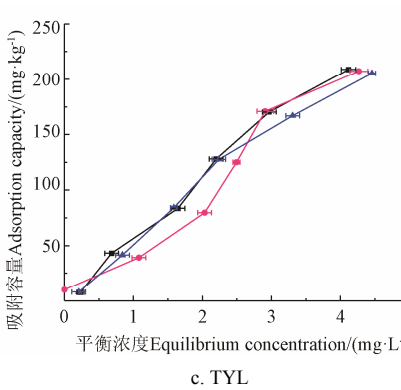
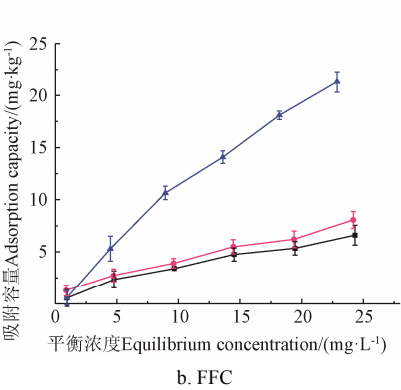
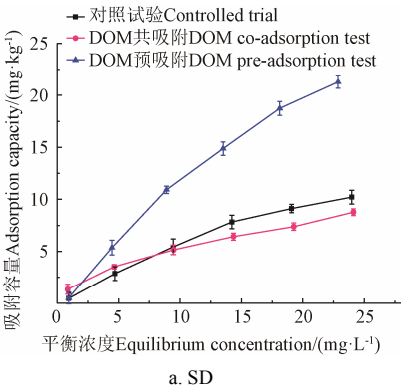


图 5 SD、FFC 和 TYL 在果园土中的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of SD, FFC and TYL in orchard soil

表 3 3 种抗生素的吸附等温线热力学模型拟合参数及吸附自由能变化

Table 3 Fitting parameters of thermodynamic model of adsorption isotherms of three antibiotics and changes of adsorption free energy

抗生素 Antibiotic	试验组 Test group	Freundlich 模型 Freundlich model			线性模型 Linear model		ΔG /(kJ·mol ⁻¹)
		K_f	1/n	R^2	K_d	R^2	
SD	对照 Contrast	0.99	1.34	0.98**	0.43	0.96**	-2.27
	鸡粪 DOM 预吸附						
	Chicken manure DOM pre-adsorption	1.77	1.24	0.99**	0.95	0.97**	-3.80
	鸡粪 DOM 共吸附						
FFC	Chicken manure DOM co-adsorption	1.47	1.80	0.99**	0.30	0.96**	-3.00
	对照 Contrast	0.76	1.49	0.99**	0.24	0.97**	-2.30
	鸡粪 DOM 预吸附						
	Chicken manure DOM pre-adsorption	1.63	1.21	0.99**	0.93	0.98**	-3.61
TYL	鸡粪 DOM 共吸附						
	Chicken manure DOM co-adsorption	0.96	1.53	0.98**	0.28	0.98**	-3.39
	对照 Contrast	59.02	1.09	0.99**	52.58	0.98**	-7.44
	鸡粪 DOM 预吸附						
	Chicken manure DOM pre-adsorption	57.55	1.15	0.99**	47.24	0.98**	-7.31
	鸡粪 DOM 共吸附						
	Chicken manure DOM co-adsorption	44.18	0.91	0.94**	50.33	0.94**	-7.21

注: 表中**表示极显著水平($P<0.01$), *表示显著水平($P<0.05$); K_f 为 Freundlich 吸附容量参数, 为无量纲参数, 单位与吸附质浓度单位、吸附剂浓度单位及系数 n 有关; n 表示吸附过程的支持力, $1/n$ 越小吸附性能越好; K_d 为分配系数, L·kg⁻¹, 反映了溶质在两相中的迁移能力及分离效能; R^2 为拟合决定系数; ΔG 为吸附自由能, 反映土壤吸附机制。
Note: ** in the table indicates a very significant level ($P<0.01$), * indicates a significant level ($P<0.05$); K_f is the Freundlich adsorption capacity parameter, which is a dimensional parameter, and its unit is related to the adsorbate concentration unit, the adsorbent concentration unit and the coefficient n ; n indicates the support of the adsorption process, the smaller $1/n$, the better the adsorption performance; K_d is the partition coefficient, L·kg⁻¹, which reflects the solute migration capacity and separation efficiency in the two phases; R^2 is the fitting determination coefficient; ΔG is the free energy of adsorption, reflecting the soil adsorption mechanism.

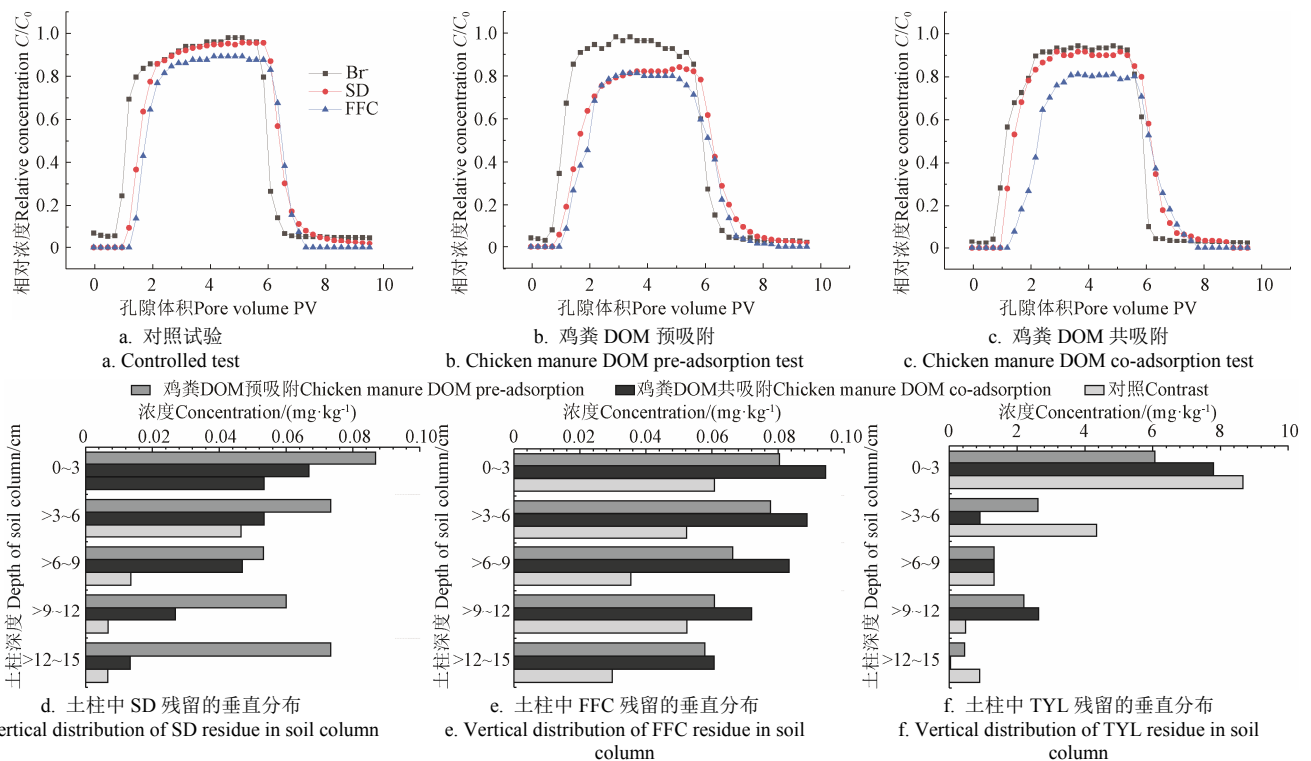
与对照相比,当鸡粪 DOM 与抗生素同时进入果园土 (DOM 共吸附处理), 鸡粪 DOM 的存在对 SD 和 FFC 表现出促进吸附而对 TYL 表现出抑制吸附的影响, 但整体上差异并不显著。当鸡粪 DOM 优先于抗生素与果园土发生作用的情况下 (DOM 预吸附处理), 鸡粪 DOM 则显著增加了 SD 和 FFC 的吸附, 相应 K_f 值比对照分别增加了 77.28% 和 114.36%, 而对于 TYL 的影响不显著。鸡粪 DOM 对果园土有一定的吸附亲和力, 当浓度 200 mg/L 时, 其分配系数 K_d 为 1.22 L/kg, 略高于 SD ($K_d=0.43$ L/kg) 和 FFC ($K_d=0.24$ L/kg), 而远小于 TYL ($K_d=52.58$ L/kg), 因此, SD 和 FFC 对鸡粪 DOM 的影响非常敏感。一方面, 在果园土土壤溶液中, 鸡粪 DOM 可与抗生素形成复合物, 然后在果园土表面发生共吸附作用^[7]; 另一方面, 鸡粪 DOM 的优先吸附可增加果园土比表面积或有效吸附点位, 从而对弱吸附性的抗生素 (SD 和 FFC) 表现出吸附促进作用^[25]。对比鸡粪 DOM 共吸附和预吸附 2 种处理的差异, 可推断鸡粪 DOM-抗生素复合物的形成对促进抗生素吸附的贡献相对有限。TYL 在果园土中的吸附以分配作用为主, 鸡粪 DOM 对 TYL 的影响表现出两者对果园土吸附点位的竞争机制, 但由于 TYL 吸附性远高于鸡粪 DOM, 因此影响并不显著^[24]。

依据吸附自由能变化 ΔG (表 3) 可知, ΔG 在 $-7.44 \sim$

-1.81 kJ/mol 范围, 小于 40 kJ/mol, 表明吸附为自发的物理过程, 即抗生素在果园土表面通过范德华力等作用发生单分子或多分子层吸附, 而不存在其化学结构或化学键的改变。三种抗生素中, SD 和 FFC 在不同鸡粪 DOM 处理中的 $|\Delta G|$ 大小依次为预吸附 > 共吸附 > 对照, 而 TYL 的 $|\Delta G|$ 依次为对照 > 预吸附 > 共吸附。以上结果再次表明, 鸡粪 DOM 存在下, SD 和 FFC 吸附增强是鸡粪 DOM 与抗生素在果园土表面发生非共价相互作用的结果, 不同鸡粪 DOM 处理的规律与吸附热力学模型参数的结果一致。

2.3 抗生素的淋溶迁移特征及鸡粪 DOM 对抗生素吸附的影响

水流示踪剂 Br 与抗生素 SD 和 FFC 相对浓度 (C/C_0) 随孔隙体积 (PV) 变化的土柱淋溶穿透曲线如图 6。Br 浓度占初始浓度 50% (即 $C/C_0=0.5$) 时, 对应孔隙体积在 1.07~1.18 之间, 可判定供试土柱中为均质土壤, 水分运动以基质流为主。研究表明, 穿透曲线越陡、峰形对称性越好, 则溶质与土壤的相互作用越弱, 越容易被淋溶出土壤^[26]。在不同处理土柱中, 水流示踪剂 Br 基本呈现“几”字型对称穿透, 峰值浓度接近 100%, 而 SD 和 FFC 的穿透相对 Br 分别延迟 0.69~0.94 与 0.94~1.18 PV, 在模拟的暴雨强度下, 极易发生淋溶迁移。



注: TYL 几乎全部吸附于果园土中, 流出浓度低于检测限, 因此仅绘制 SD 和 FFC 的穿透曲线。

Note: TYL is almost completely adsorbed in the orchard soil, and its outflow concentration is below the detection limit, so only the penetration curves of SD and FFC are drawn.

图 6 不同处理土柱中 Br 和抗生素穿透曲线及土柱中抗生素残留的垂直分布

Fig.6 Breakthrough curves for Br and antibiotics and vertical distribution of antibiotic residues in soil columns with different treatments

与对照相比, 鸡粪 DOM 的存在不同程度降低了 SD 和 FFC 在土壤中的淋溶。与吸附平衡试验结果一致, 鸡粪 DOM 预先与土壤作用的处理对抗生素淋溶的影响更为显著。鸡粪 DOM 预吸附和共吸附处理中, SD 的穿透

分别延迟了 0.49 和 0.25PV, 峰值浓度分别降低了 12.13% 和 4.21%; FFC 的穿透分别延迟了 0.25 和 0.49PV, 峰值浓度分别降低了 8.86% 和 9.06%。如前文所述, 在抗生素吸附阶段, 鸡粪 DOM 中的色氨酸成分也发生大量吸附,

色氨酸与抗生素分子容易形成氢键等作用,并在土壤表面发生共吸附,而图6的结果表明,即使在强降雨条件下,这种相互作用依然存在并能导致抗生素淋溶的减少。

3种抗生素在不同处理土柱中残留量的垂直分布、淋溶量与残留量的相对比例如图6~图7所示。需要说明的是,SD和FFC在各深度的残留量都非常低($<0.10\text{ mg/kg}$),由于土壤提取方法和提取效率差异,FFC残留量表现为略高于SD,存在一定误差。对比不同处理间结果的差异表明,FFC的吸附性低于SD,迁移性更强,因此淋溶量也相对更多($>80\%$)。与穿透曲线的结果对应,鸡粪DOM处理土柱中SD和FFC在各深度土层中的残留量明显增加。其中,鸡粪DOM预先与土壤作用的处理,SD和FFC的残留总量比对照分别增加了12.04%和15.35%。

所有土柱流出液中TYL浓度均低于检测限,未发生穿透,因此,TYL全部残留在土柱中并随深度增加而减少。在对照、鸡粪DOM共吸附与预吸附三种处理土柱中,TYL在0~6 cm土层中的含量分别占总残留量的82.93%、65.34%、68.63%。这表明TYL主要滞留在表层土壤中,不易随渗漏水向下淋溶,因而在降雨事件中不易迁移至地下水。鸡粪DOM存在下,TYL在6~12 cm土层中的残留量有所增加,因此,鸡粪DOM对其淋溶具有一定促进作用,这与吸附平衡试验中鸡粪DOM由于竞争机制降低TYL吸附性的结果一致,但影响并不显著。

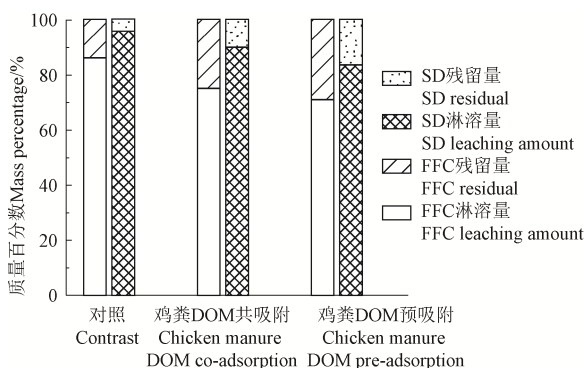


图7 不同鸡粪DOM处理土柱中SD和FFC淋溶量与残留量的相对比例

Fig.7 The proportion of SD and FFC leaching amount to residual amount in different DOM treatments of chicken manure

综上,对于SD和FFC,鸡粪DOM并未表现出作为污染物载体促进其淋溶迁移的影响,而是不同程度地增加了它们在紫色土中的滞留;而对于吸附性强的疏水型抗生素TYL,鸡粪DOM存在吸附竞争,但对其吸附和淋溶的影响并不显著。鸡粪DOM的组分特征及其与抗生素吸附性的相对强弱是影响抗生素吸附和淋溶特征的重要因素。此外,土柱试验中鸡粪DOM共吸附处理与对照的差异比吸附平衡试验更大,表明除了水土界面过程,抗生素的迁移还受到土壤水分运动过程的影响,因此,未来的研究应考虑这两方面因素的耦合关系,对抗生素与粪源DOM在土壤体系中的共迁移机制也有待通过数值模型进行量化。

3 结论

在果园养鸡模式下,鸡粪中的抗生素类污染物与鸡粪DOM进入果园土并随降雨发生淋溶迁移。本研究中,吸附平衡与土柱试验表明了鸡粪DOM对抗生素吸附和淋溶影响的一致结果:

1) 三维荧光光谱-平行因子分析结果表明,鸡粪DOM中的色氨酸是与果园土发生作用并影响3种抗生素吸附和淋溶的主要成分。

2) 对于吸附性较弱、易于迁移的抗生素SD和FFC,鸡粪DOM可通过非共价相互作用增加抗生素在土壤中的吸附,这种作用在鸡粪DOM优先吸附于果园土的情况下更为显著。即使在强降雨条件下,鸡粪DOM仍可显著增加SD和FFC在果园土中的滞留,残留总量最多分别增加12.04%和15.35%,减少抗生素的淋溶迁移。

3) 吸附平衡试验和土柱淋溶试验结果均表明,鸡粪DOM对强吸附性疏水型抗生素TYL的吸附和淋溶均无显著影响。

[参 考 文 献]

- [1] 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(11): 109-117.
Zhang Xiaojiao, Bai Yangwei, Zhang Yuan, et al. Typical antibiotic pollution characteristics and ecological risk assessment in surface water of Liaohe River Basin[J]. Environmental Science, 2017(11): 109-117. (in Chinese with English abstract)
- [2] McGlinchey Tara A, Rafter Paul A, Regan Fiona, et al. A review of analytical methods for the determination of aminoglycoside and macrolide residues in food matrices[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 624(1): 1-15.
- [3] Michel Y Haller, Stephan R Müller, Christa S McArdell, et al. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 952(1): 111-120.
- [4] Elena Martínez-Carballo, Carmen González-Barreiro, Scharf S, et al. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria[J]. Environmental Pollution, 2007, 148(2): 570-579.
- [5] Wei R, Ge F, Zhang L, et al. Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure-amended soils in Eastern China[J]. Chemosphere, 2016, 144: 2377-2383.
- [6] Zou Y, Zheng W. Modeling manure wllloid-facilitated transport of the weakly hydrophobic antibiotic florfenicol in saturated soil columns[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10): 5185-5192.
- [7] Haham H, Oren A, Chefetz B. Insight into the Role of Dissolved Organic Matter in Sorption of Sulfapyridine by Semiarid Soils[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(21): 11870-11877.

- [8] Cox L, Celis R, Hermosin, M C, et al. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(21): 4600-4605.
- [9] Hou J, Pan B, Niu X, et al. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to pyrene and bisphenol A[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9):2826-2832.
- [10] Bai L, Zhao Z, Wang C, et al. Multi-spectroscopic investigation on the complexation of tetracycline with dissolved organic matter derived from algae and macrophyte[J]. *Chemosphere*, 2017, 187: 421-429.
- [11] 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 等. 硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 263-270.
- Zhang Huiqun, Jia Yanyan, Fang Heting, et al. Adsorption mechanism of sulfate-reducing bacteria activated sludge extracellular polymer to ciprofloxacin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 263-270. (in Chinese with English abstract)
- [12] Teixidó M, Granados M, Prat M D, et al. Sorption of tetracyclines onto natural soils: data analysis and prediction[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2012, 19(8): 3087-3095.
- [13] 花可可, 朱波, 王小国. 紫色土坡耕地可溶性有机碳径流迁移特征[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(5): 81-88.
- Hua Keke, Zhu Bo, Wang Xiaoguo. Characteristics of soluble organic carbon runoff migration on purple soil slope farmland[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(5): 81-88. (in Chinese with English abstract)
- [14] 朱波, 陈实, 游祥, 等. 紫色土退化旱地的肥力恢复与重建[J]. *土壤学报*, 2002, 39(5): 743-749.
- Zhu Bo, Chen Shi, You Xiang, et al. Fertilization recovery and reconstruction of degraded dryland in purple soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(5): 743-749. (in Chinese with English abstract)
- [15] Weishaar James L, Aiken George R, Bergamaschi Brian A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [16] Ohno Tsutomu. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4): 742-746.
- [17] 刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 等. 生物炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 718-726.
- Liu Huiyun, Xian Qingsong, Liu Chen, et al. Effects of biochar application on content and characteristics of dissolved organic matter in arable land of purple soil[J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 2017, 36(4): 718-726.
- [18] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinines in dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8142-8149.
- [19] 刘笑菡, 张运林, 殷燕, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2012(3): 135-147.
- Liu Xiaohan, Zhang Yunlin, Yin Yan, et al. The application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in CDOM research[J]. *Bulletin of Oceanic and Limnological Sciences*, 2012(3): 135-147. (in Chinese with English abstract)
- [20] Seliger H, Göldner E, Kittel I, et al. Two-carrier liquid-phase synthesis of main-chain liquid crystalline oligomers and characterization of the products[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 351: 62-73.
- [21] 刘玉芳. 四环素类抗生素在土壤中的迁移转化模拟研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
- Liu Yufang. Simulation Study on Migration and Transformation of Tetracycline Antibiotics in Soil[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [22] 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): 732-741.
- Kong Jingjing, Pei Zhiguo, Wen Bei, et al. Adsorption behavior of sulfadiazine and sulfathiazole in soil[J]. *Environmental Chemistry*. 2008. 27(6), 732-741. (in Chinese with English abstract)
- [23] Jiang C, Cai H, Chen L, et al. Effect of forestry-waste biochars on adsorption of Pb(II) and antibiotic florfenicol in red soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 24(4): 1-11.
- [24] Seo Y. Characterizing the Fate and Transport of Solutes in Soil[D]. Tennessee: The University of Tennessee, 2006.
- [25] 阴文敏, 关卓, 刘琛, 等. 生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(6):430-439.
- Yin Wenmin, Guan Zhuo, Liu Chen, et al. Effects of biochar application and aging on the adsorption characteristics of antibiotics in purple soil[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6):430-439. (in Chinese with English abstract)
- [26] 雷文娟, 唐翔宇, 关卓, 等. 不同类型耕地紫色土中 3, 5, 6-三氯-2-吡啶醇迁移试验与模拟[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(5): 132-138.
- Lei Wenjuan, Tang Xiangyu, Guan Zhuo, et al. Migration experiment and simulation of 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol in different types of cultivated purple soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2015, 31(5): 132-138. (in Chinese with English abstract)

Leaching characteristics of dissolved organic matter in chicken manure and its effect on antibiotic migration in orchard

Li Shuhan^{1,2}, Liu Chen², Tang Xiangyu², Yang Hongwei^{1*}

(1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Raising chickens in orchard has been widely developed in China, serving as a popular ecological breeding mode, due to the direct usage of chicken manure as a fertilizer to achieve comprehensive utilization of land resources and agricultural wastes, and thereby to reduce the addition of herbicides and insecticides. However, the organic matter and antibiotics leaching from the chicken manure have posed a potential pollution risk on the orchard soil and the surrounding water environment. Research on the co-transport behavior of manure-derived dissolved organic matter and antibiotics is lacking, particularly on the relevant mechanism. This study aims to investigate the migration characteristics of dissolved organic matter (DOM) in chicken manure, and their effects on the adsorption and leaching features of sulfadiazine (SD), florfenicol (FFC) and tylosin (TYL) in an orchard in the typical calcareous purple soil area of central Sichuan, China. Batch equilibrium and packed soil column experiments were carried out using the combined techniques of spectroscopic characterization. The results indicated that tryptophan was the main component of the tested chicken manure DOM, to increase the adsorption sites for antibiotics on the soil surface, indicating a stronger adsorption in soil, compared with that of humic acid. The isotherm adsorption of three antibiotics fitted well by both the linear and Freundlich equations, indicating a physical adsorption process dominated. There were weak adsorption capacities of SD and FFC in the studied orchard soil. Their adsorption almost remain constant, when spiked simultaneously with chicken manure DOM (200 mg/L). In the case, the adsorption of SD and FFC increased significantly ($P < 0.05$), when the chicken manure DOM was introduced to the soil in advance. The corresponding K_f values for SD and FFC increased by 77.28% and 114.36%, respectively, due to the binding of antibiotics to the previously adsorbed chicken manure DOM on the soil surface via a mechanism of noncovalent interactions. There was a strong absorption capacity of TYL in the tested soil. TYL was not sensitive to the presence of chicken manure DOM in its migration process for most soil adsorption sites. Under a simulated rainfall of 20 mm/h, SD and FFC were highly mobile, leaching out almost simultaneously with the water flow tracer Br^- from the soil column. Being consistent with the results from the batch experiment, the chicken manure DOM in the treatment of injection prior to antibiotics delayed the breakthrough of SD and FFC by 0.49 and 0.25 PV, and their total leaching amount decreased by 12.04% and 15.35%, respectively. The decrease leaching of SD and FFC also occurred in the treatment of simultaneous injection of chicken manure DOM and antibiotics. Most residues of TYL retained in the topsoil without penetrating, indicating that the chicken manure DOM had no impact on the leaching of TYL. Therefore, for the highly mobile antibiotics, the chicken manure DOM can be expected to increase the retention of antibiotics in the soil through a co-adsorption mechanism. The finding demonstrated that the adsorption of tryptophan from chicken manure DOM can pose a significant blocking effect on the leaching of weakly adsorbed antibiotics in the co-transport process of manure DOM and antibiotics in soil due to chicken raising

Keywords: chicken manure; leaching; dissolved organic matter; antibiotics; adsorption; purple soil