

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.015

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. 土壤, 2020, 52(5): 978–986.

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^①

任美^{1,2}, 唐翔宇², 耿春女^{1*}, 关卓², 刘琛², 鲜青松²

(1 上海应用技术大学生态技术与工程学院, 上海 201418; 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: 以磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考为目标抗生素, 通过室内批量平衡试验研究施用生物质炭(投加量 0、2.145 和 28.65 kg/m², 经 3 a 田间老化)对石灰性紫色土中抗生素等温吸附-解吸特征的影响; 并利用长 20 m、宽 5 m 的坡耕地(6°)野外小区, 开展面施 2.145 kg/m² 生物质炭和在坡底构建一定宽度(40 cm)和深度(40 cm)含 28.65 kg/m² 生物质炭可渗透反应土墙试验, 研究两种不同生物质炭施用方式对暴雨条件下抗生素迁移行为的影响。结果表明: 生物质炭的添加显著增强紫色土对抗生素的吸附与固持作用, 其等温吸附和解吸行为均能被 Freundlich 方程较好地拟合; 不论施炭与否, 磺胺嘧啶和磺胺二甲基嘧啶都表现为非线性吸附, 而对于 K_{ow} 值最低的氟苯尼考, 生物质炭的施用则为其引入了新的非线性吸附机制。耕作层面施生物质炭能更有效地阻控抗生素向深层土壤的垂向淋失迁移; 在坡底修建生物质炭可渗透反应土墙(顶端构筑为地埂-边沟)则能更大幅度地削减抗生素随地表径流的输出负荷, 其中以对正辛醇-水分分配系数最低的氟苯尼考的削减率最小。

关键词: 生物质炭; 面施; 可渗透反应墙; 抗生素; 迁移; 紫色土

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effects of Biochar on Adsorption-Desorption and Migration of Antibiotics in Slope Farmland of Purple Soil

REN Mei^{1,2}, TANG Xiangyu², GENG Chunnu^{1*}, GUAN Zhuo², LIU Chen², XIAN Qingsong²

(1 School of Ecological Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2 Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Sulfadiazine, sulfadimethazine and florfenicol were taken as tested antibiotics, indoor batch experiments were conducted to study the effects of different biochar addition (0, 2.145 and 28.65 kg/m²) followed by 3 a field ageing on the adsorption and desorption of antibiotics in slope farmland of calcareous purple soil, meanwhile field plot (20 m long and 5 m wide) experiment was conducted to study antibiotic transport in slope (6°) farmland with 2.145 kg/m² biochar surface application and the biochar permeable reactive wall (40 cm in width and 40 cm in depth, with biochar content of 28.65 kg/m²) at plot bottom. The results showed that biochar addition significantly enhanced the adsorption and immobilization of antibiotics in purple soil, the isothermal adsorption and desorption fitted well with Freundlich equation. Sulfadiazine and sulfadimethazine exhibited nonlinear adsorption with or without biochar addition, but biochar addition introduced a new nonlinear sorption mechanism for florfenicol with the lowest K_{ow} . Biochar surface application prevented more effectively the vertical leaching of antibiotics into the deep soil, while biochar permeable reactive wall with a ditch-ridge top reduced more effectively antibiotic output loads in the surface runoff, among of which, the lowest reduction was found for florfenicol with the smallest n-octanol/water partition coefficient.

Key words: Biochar; Surface application; Permeable reactive wall; Antibiotics; Transport; Purple soil

在农业生产中, 由于抗生素的广泛使用, 畜禽粪便中可能残留抗生素, 因而粪肥施用在提高农田土壤肥力的同时, 也往往使抗生素随之进入土壤环境, 并

在土壤-植物系统中发生迁移转化, 对农产品安全及土壤环境构成潜在威胁^[1]。不易被土壤吸附、迁移性强的抗生素既可能通过地表径流、侧向壤中流等途径

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41471268、41771521)、中国科学院成都山地所“一三五”重点培育方向性项目(SDS-135-1702)、中国科学院“西部之光”项目和上海应用技术大学中青年科技人才发展基金项目(ZQ2019-17)资助。

* 通讯作者(gengchunnu@hotmail.com)

作者简介: 任美(1994—), 女, 山西长治人, 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: 709129856@qq.com

进入地表水,也可能通过淋溶作用进入地下水,从而对水环境安全造成风险^[2]。相对于四环素类、喹诺酮类抗生素而言,磺胺类抗生素的吸附系数 K_d 值较低,因而在土壤中具有更强的迁移性^[3]。氟苯尼考及其代谢物因其 K_d 值低于 0.59,在土壤中具有极强的移动性,也可能通过径流过程及淋溶作用污染地下水和地表水^[4]。

生物质炭是生物质在无氧或低氧条件下高温热解炭化而成的具有高度芳香化、富含碳素的多孔固体颗粒物^[5]。生物质炭对多种有机污染物具有较强的吸附亲和力,可大大降低有机污染物在土壤/泥沙中的迁移能力及潜在的环境风险^[6]。Teixidó 等^[7]研究表明,生物质炭的添加会使抗生素磺胺二甲基嘧啶在土壤中的吸附系数 K_d 增加。何文泽等^[8]利用中药废渣为原材料在不同温度下制备生物质炭,发现中药渣生物质炭对磺胺类抗生素具有较强的吸附能力。李洋等^[9]发现 3 种不同温度下制备的小麦秸秆生物质炭均可快速高效地吸附高氯代苯。

紫色土是我国长江上游低山丘陵区重要的耕地资源,四川盆地的紫色土面积约占全国紫色土总面积的 51.5%。紫色土中正长石、角闪石、云母、盐基含量丰富,但有机质含量不高^[10]。紫色土具有土层浅薄、土壤大孔隙丰富等特点,农化物质及其他弱吸附性污染物等易随优先流发生快速的淋失迁移^[11-12]。近年来,生物质炭作为土壤改良剂和污染修复剂受到广泛关注,但关于施用生物质炭控制土壤抗生素污染水平的研究主要采用室内盆栽试验,而生物质炭阻控抗生素迁移的野外试验与观测研究很少^[13]。我们在前期的野外试验与观测研究中尝试采用生物质炭可渗透反应墙阻控紫色土中氟苯尼考的迁移,结果表明,在坡底构建地下含生物质炭可渗透反应土墙可有效控制氟苯尼考在紫色土坡耕地中的淋溶迁移及深层侧向迁移^[14]。本研究在此基础上,一方面通过室内批量平衡试验研究生物质炭施用对石灰性紫色土中 3 种抗生素的吸附-解吸特征的影响,另一方面,利用野外坡耕地试验小区,比较研究耕作层面施生物质炭处理和构建坡底生

物质炭可渗透反应土墙处理对抗生素迁移行为的影响,为科学评估生物质炭施用方式对抗生素迁移的阻控效果的差异提供重要的理论依据与田间观测证据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

室内分析用的抗生素标准品包括磺胺嘧啶(SD, 纯度 $\geq 99.5\%$)、磺胺二甲基嘧啶(SMT, 纯度 $\geq 99.5\%$)和氟苯尼考(FF, 纯度 $\geq 99.5\%$),均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。田间施用的磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶和氟苯尼考原药购自上海百舜生物科技有限公司。3 种抗生素的基本理化性质见表 1。甲醇为色谱纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司,试验用水为超纯水,生物质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 °C、无氧条件下热解制成,含碳量为 83.4%, C/N 为 43.13, O/C 为 0.27,比表面积为 13.85 m²/g,平均孔径 7.72 mm。试验区位于四川省绵阳市盐亭县林山乡的中国科学院紫色土农业生态试验站(105°27'E、31°16'N)内,该研究区属亚热带季风湿润气候,气候温和,多年平均年降雨量为 826 mm,且集中在夏季^[15]。于 2015 年 5 月,在 3 个坡耕地试验小区(投影面积为 20 m × 5 m、坡度 6°;种植制度:玉米-小麦)分别设 3 个处理:对照(不施生物质炭)小区(P0)、面施 2.145 kg/m² 生物质炭(按耕作层 15 cm)小区(P1)和坡底建有含 28.65 kg/m² 生物质炭可渗透反应土墙(宽 40 cm、深 40 cm;顶端构筑为宽 20 cm × 深 10 cm 的边沟和宽 20 cm × 高 10 cm 的地埂;简称含炭土墙)小区(P2)。对照小区耕作层土壤中黏粒、粉粒和砂粒分别占 24%、40% 和 36%。经历 3 a 田间干湿交替老化,于 2018 年 5 月,在对照小区内、生物质炭面施小区内和含炭土墙小区的生物质炭可渗透反应土墙中分别随机采集 3 个点的耕作层土壤(0 ~ 15 cm)各制成一个混合样(B0、B1、B2)。土样置于阴凉处风干后,研磨过 60 目筛后待室内批量平衡试验用(表 2)。

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

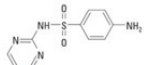
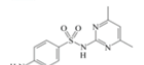
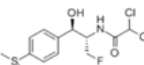
抗生素	分子式/分子量	分子结构	辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)	酸离解常数(pK _a)	水中溶解度(mg/L)
磺胺嘧啶	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S/250.28		0.81	pK _{a,1} = 2.0 pK _{a,2} = 6.48	77
磺胺二甲基嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S/278.34		0.14	pK _{a,1} = 2.65 pK _{a,2} = 7.65	1 500
氟苯尼考	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S/358.21		-0.04	pK _a = 9.0	1 320

表 2 各处理土壤基本性质

土壤	有机碳(g/kg)	CEC(cmol/kg)	pH
B0	6.5	6.0	7.52
B1	35.6	9.1	7.89
B2	54.3	9.9	7.98

1.2 批量平衡等温吸附-解吸试验

采用固液比为 1 g:10 ml,称取 1.0 g 风干土于 30 ml 离心管中,添加 10 ml 的 3 种抗生素(SD、SMT 与 FF)混合液(支持电解质为 10 mmol/L CaCl₂,含灭菌用的 0.1 g/L NaN₃),各抗生素浓度梯度均设为 0.5、1、5、10、20 mg/L,设 3 个重复,在避光、25 °C、180 r/min 条件下恒温振荡 24 h 达到吸附平衡后,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,吸取上清液,经 0.22 μm PTEF 滤膜过滤后,采用高效液相色谱仪-紫外检测器分析滤液中的抗生素浓度。

吸附试验完成后,继续进行解吸试验,在完全移除离心管中的上清液后,加入 10 ml 不含抗生素

的 10 mmol/L CaCl₂ 溶液,在避光、25 °C、180 r/min 条件下恒温振荡 24 h 达到解吸平衡后,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,吸取上清液,经 0.22 μm PTEF 滤膜过滤后,采用高效液相色谱仪-紫外检测器,分析滤液中的抗生素浓度。

1.3 野外试验设计与监测方法

在含炭土墙小区的含炭土墙墙体内侧、墙体中和墙体外侧(即小区外侧)的 10、30、50 和 100 cm 深度安装有土壤溶液采样器(Soilmoisture Equipment Co., 美国),面施生物质炭小区和对照小区坡底部 10、30、50 和 100 cm 深度也安装有土壤溶液采样器。各小区坡底部 10 cm 和 30 cm 深处安装有 2 个水势计(T4e, UMS, 德国)。采用数据采集系统(CR1000, Campbell Sci., 美国)自动记录土壤水势的变化。小区旁安装有自记雨量计。在每个坡耕地小区坡底边界安装有集流槽、导流管和带独立数据采集器(H8, Hobo, 美国)的自制地表径流翻斗计(图 1)。

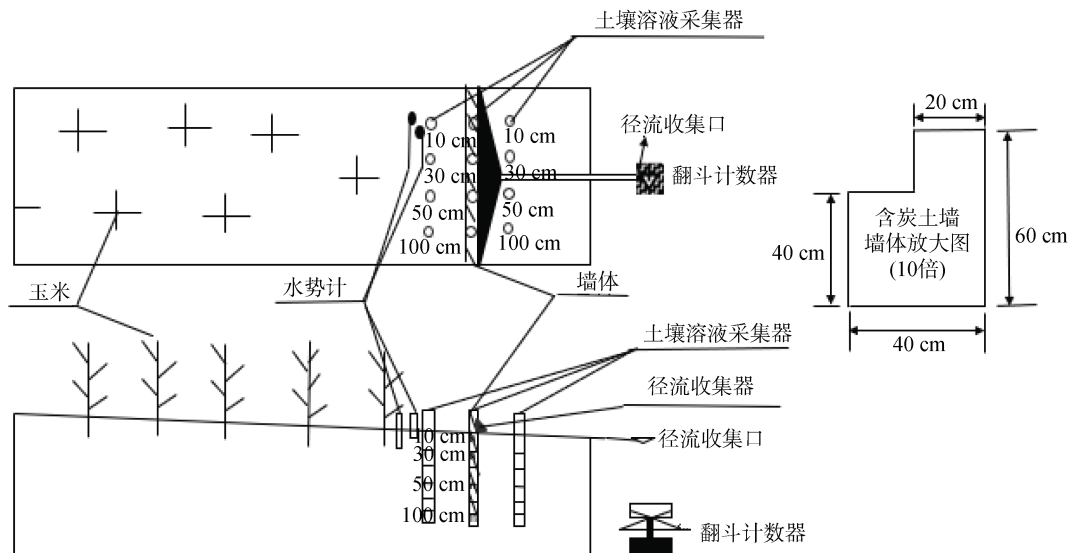


图 1 野外坡耕地小区试验设计和观察示意图

Fig.1 Design and schematic of field slope farmland plot experiment

试验所用鸡粪购自当地某禽业公司。将每个小区分为 5 个 20 m² 的样方,于 2018 年 7 月 13 日,在每个小区各样方中施入 100 L SD、SMT 和 FF 浓度均为 1 mg/L 的鸡粪浸出水(1 g 鸡粪:10 ml 水,经砂滤后使用)。

于 2018 年 7 月 30 日降雨事件(开始于 12:47,结束于 14:53,降雨量 52.4 mm;这是 2018 年监测到的唯一一次产生地表径流的暴雨事件)动态收集地表径流样品,产流开始 20 min 内采样间隔为 5 min,之后随降雨径流量减少,采样间隔加长。

在该降雨事件发生的 5 d 前(7 月 25 日),分层采集土壤样品,测定抗生素含量。雨后 1 d(7 月 31 日)用手动真空泵(>-80 kPa)采集不同土壤深度的低吸力孔隙水(代表土壤中的可动水,是渗漏水的主要组成部分),以比较不同的生物质炭施用方式对土壤可动水(渗漏水)抗生素污染的控制效果。

1.4 分析方法

1.4.1 分析仪器 高效液相色谱仪-紫外检测器(Eclipse plus 4.6 mm × 150 mm C18 色谱柱)(1200, 美国 Agilent 公司)、高效液相色谱-三重四级杆串联

质谱仪(HPLC-MS-MS; 1260-6410B, Agilent, 美国)、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)等。

1.4.2 水样提取及检测方法 室内批量试验平衡溶液中 3 种目标抗生素的浓度采用高效液相色谱仪-紫外检测器同时检测。流动相为体积比为 25:75 的乙腈-水溶液。进样量 20 μl , 流速 0.8 ml/min, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。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: SD 为 3.5 min, SMT 为 5.3 min, FF 为 9.5 min。3 种抗生素的检测限均为 0.05 mg/L, 标准曲线的线性范围为 0.1 ~ 5 mg/L ($R^2 \geq 0.999$)。

野外试验观测中采集的水样(多数样品 200 ml, 少数样品所能采得的体积小于 200 ml)过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后, 采用 Waters HLB 固相萃取柱(3 mg)进行萃取(使用前分别用 6 ml 甲醇和 6 ml 超纯水进行活化, 且在活化过程不能让 HLB 柱接触空气), 完成萃取后继续抽真空 20 min, 用 6 ml 甲醇洗脱, 使用旋转蒸发器将洗脱液浓缩到近干, 用体积比为 8:2 的甲醇-水溶液定容至 0.5 ml, 样品过 0.22 μm 滤膜后使用 HPLC-MS-MS 检测 3 种目标抗生素的浓度。SMT、SD 和 FF 的校准曲线线性范围均为 1 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ ($R^2 \geq 0.999$), 检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4.3 土样提取及检测方法 将土壤样品冷冻干燥后, 用研钵研磨过 60 目筛。称取 1.00 g 样品, 放入 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 = 4.00 \pm 0.05), 涡旋 1 min, 500 w 超声 15 min, 在 4 000 r/min 转速下离心 10 min; 反复提取 3 次后, 分别收集上层提取液, 用超纯水稀释至 75 ml, 将甲醇浓度控制在 10% 以下; 将稀释后的提取液以 1 ml/min 的流速通过 HLB 柱, 过柱完成后继续抽真空 20 min, 随后的步骤与野外试验观测所得水样的提取及检测方法相同。

1.4.4 数据分析 基于本研究区以往的研究结果^[16], 本文采用 Freundlich 方程对等温吸附与解吸数据进行拟合, 该方程经验性地描述了固体表面的目标物吸附量(Q_e , mg/kg)与平衡溶液中目标物浓度(C_e , mg/L)之间的关系, 公式如下:

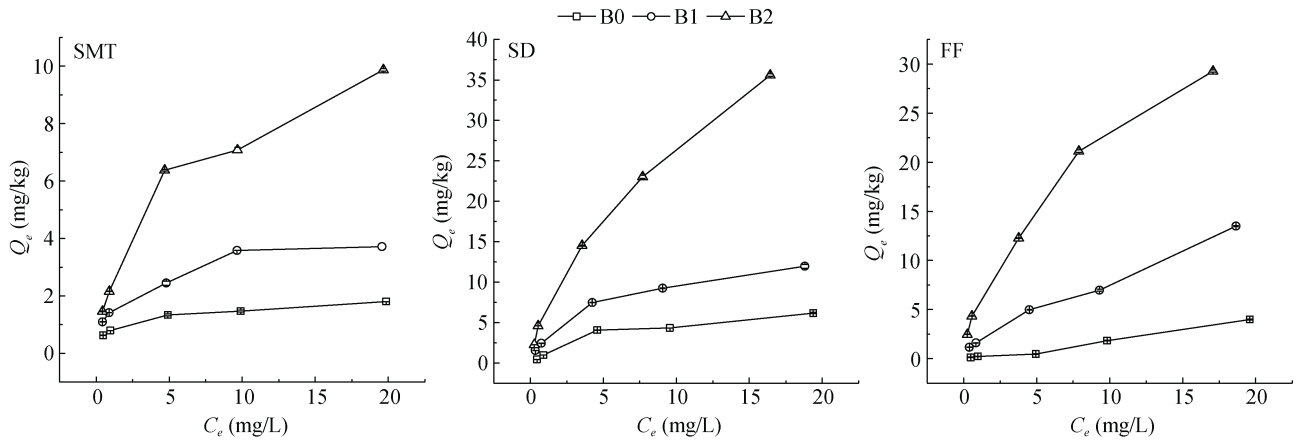
$$\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (1)$$

式中: K_f 为吸附容量常数; n 为吸附亲和力值(若 $1/n < 1$, 表明为非线性, 且值越小, 非线性越强)。

2 结果与讨论

2.1 抗生素等温吸附-解吸特征及模型拟合

抗生素在不同供试土壤中的等温吸附-解吸特征如图 2 和图 3 所示, 方程拟合结果列于表 3。结果表明, Freundlich 方程能很好地拟合 B0、B1 和 B2 中抗生素的等温吸附-解吸行为(R^2 : 0.852 ~ 0.994)。由吸附试验数据的拟合结果可见, 添加一定比例的生物质炭能够增强石灰性紫色土对抗生素的吸附容量。与 B0 相比, B1 处理使磺胺二甲基嘧啶(SMT)、磺胺嘧啶(SD)、氟苯尼考(FF)的 K_f 值分别提高至 1.85、2.27、16.7 倍; B2 处理使 K_f 值分别提高至 2.62、4.54、69.56 倍。随着施炭量的增加, 土壤对抗生素的吸附能力得以提高, 其幅度因抗生素种类而异。对于 K_{ow} 相对较大的 SMT 和 SD, 不论施炭与否, 其 $1/n$ 均小于 1, 表明这两种抗生素的平衡浓度与固相表面吸附量呈现非线性关系, 其可能的机理是: 首先, 颗粒表面的高能量吸附位点被占据, 而后, 随着浓度的提高, 黏土矿物颗粒层间及微小孔隙壁上的低能量慢速吸附位点逐渐被占据, 使等温吸附线呈现“L”形状^[17-18], 施用生物质炭并没有明显改变其非线性特征。对于 K_{ow} 最小的 FF, 其在对照土中的吸附拟合方程并未呈非线性($1/n > 1$), 而在 B1 和 B2 中则表现出非线性吸附特征, 说明生物质炭的施用引入了非线性吸附机制。添加生物质炭后, 对 FF 吸附的提高幅度明显高于其他两种磺胺类抗生素。究其原因, 一方面, 生物质炭本身具有丰富的孔隙和较大的比表面积, 且表面官能团丰富, 其施用使土壤体系的颗粒比表面积和颗粒表面的吸附位点均得以增加, 从而提高了抗生素的吸附容量。另一方面, 生物质炭对抗生素吸附能力的提高作用与抗生素本身性质及水相 pH 有关。批量吸附平衡溶液的 pH 在 7.8 ~ 8.0, 在此 pH 条件下: SD 大部分以中性分子存在, 少部分以阴离子存在, 其中性分子能通过疏水性分配作用吸附于土壤有机质及生物质炭, 而其阴离子形态则因与带负电的固相颗粒表面之间存在静电斥力, 吸附量较小; 磺胺类抗生素主要以阴离子形态存在, 通过质子交换与生物质炭表面形成强氢键(-CAHB)是(SMT)的吸附机制; 极性的 FF 主要以中性分子存在, 氢键与范德华力是其主要的吸附机理, 其向生物质炭无定形组分的分配作用可能是第三种重要的吸附机理^[19]。而在呈酸性的红壤中, FF 则带正电荷, 会与土壤及生物质炭带负电荷的吸附位点发生静电相互作用, 被认为是另一种重要吸附机理^[20]。



(SMT: 磺胺二甲基嘧啶; SD: 磺胺嘧啶; FF: 氟苯尼考, 下同)

图 2 抗生素在不同处理土壤中的等温吸附特征

Fig. 2 Isothermal adsorption characteristics of antibiotics in soils under different treatments

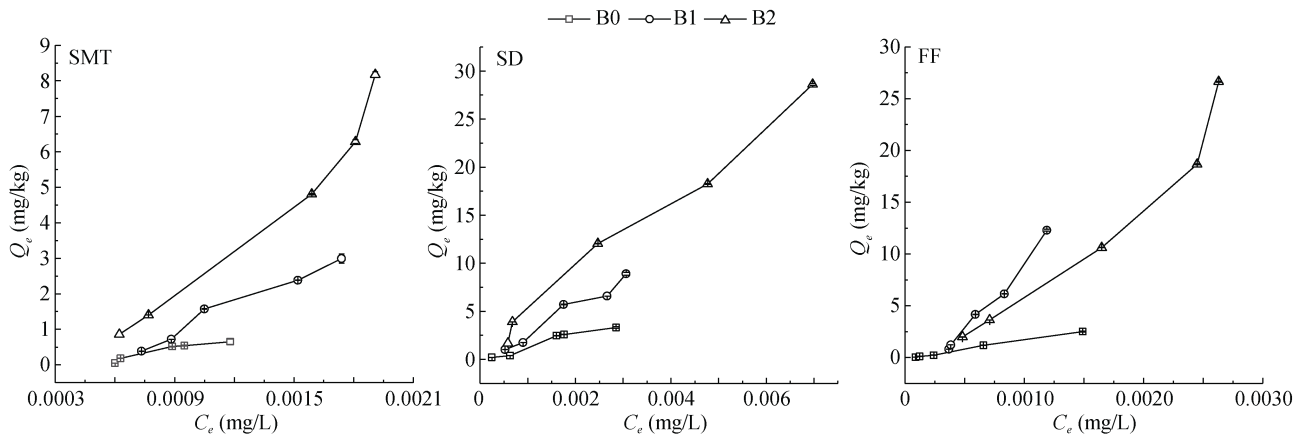


图 3 抗生素在不同处理土壤中的等温解吸特征

Fig. 3 Isothermal desorption characteristics of antibiotics in soils under different treatments

表 3 供试土壤中抗生素等温吸附-解吸特征的 Freundlich 方程拟合结果

Table 3 Parameters of Freundlich equations fitted isothermal adsorption-desorption of antibiotics in tested soils

抗生素	土壤	吸附			解吸		
		$K_{f,ads}$	$1/n$	R^2	$K_{f,des}$	$1/n$	R^2
磺胺二甲基嘧啶 (SMT)	B0	0.87	0.25	0.990**	5.47	1.91	0.852**
	B1	1.61	0.31	0.958**	5.48	1.93	0.955**
	B2	2.82	0.43	0.972**	6.47	2.06	0.932**
磺胺嘧啶 (SD)	B0	1.47	0.49	0.939**	2.95	0.94	0.929**
	B1	3.43	0.44	0.975**	3.68	1.09	0.953**
	B2	6.68	0.60	0.994**	3.45	0.99	0.988**
氟苯尼考 (FF)	B0	0.09	1.26	0.990**	3.92	1.05	0.985**
	B1	1.51	0.74	0.987**	3.52	1.10	0.990**
	B2	6.26	0.55	0.992**	6.51	1.85	0.987**

注: * 表示达 $P < 0.05$ 显著水平, **表示达 $P < 0.01$ 显著水平。

对照土和施炭土的抗生素解吸过程并非吸附的可逆过程, 且未呈现“L”型的非线性特征。本研究考查的 3 种抗生素均属吸附性较弱的抗生素(相对于氟喹诺酮类、四环素类、大环内酯类等而言), 总体

而言, 对于全部 3 种供试土壤, 以 FF 和 SD 的解吸量最大, 线性解吸特征($1/n$ 约为 1)最为突出。对于全部 3 种抗生素, 以 B2 处理中的吸附可逆性总体最高 ($K_{f,ads}$ 与 $K_{f,des}$ 的差异相对较小)(图 3), 且往往以主要

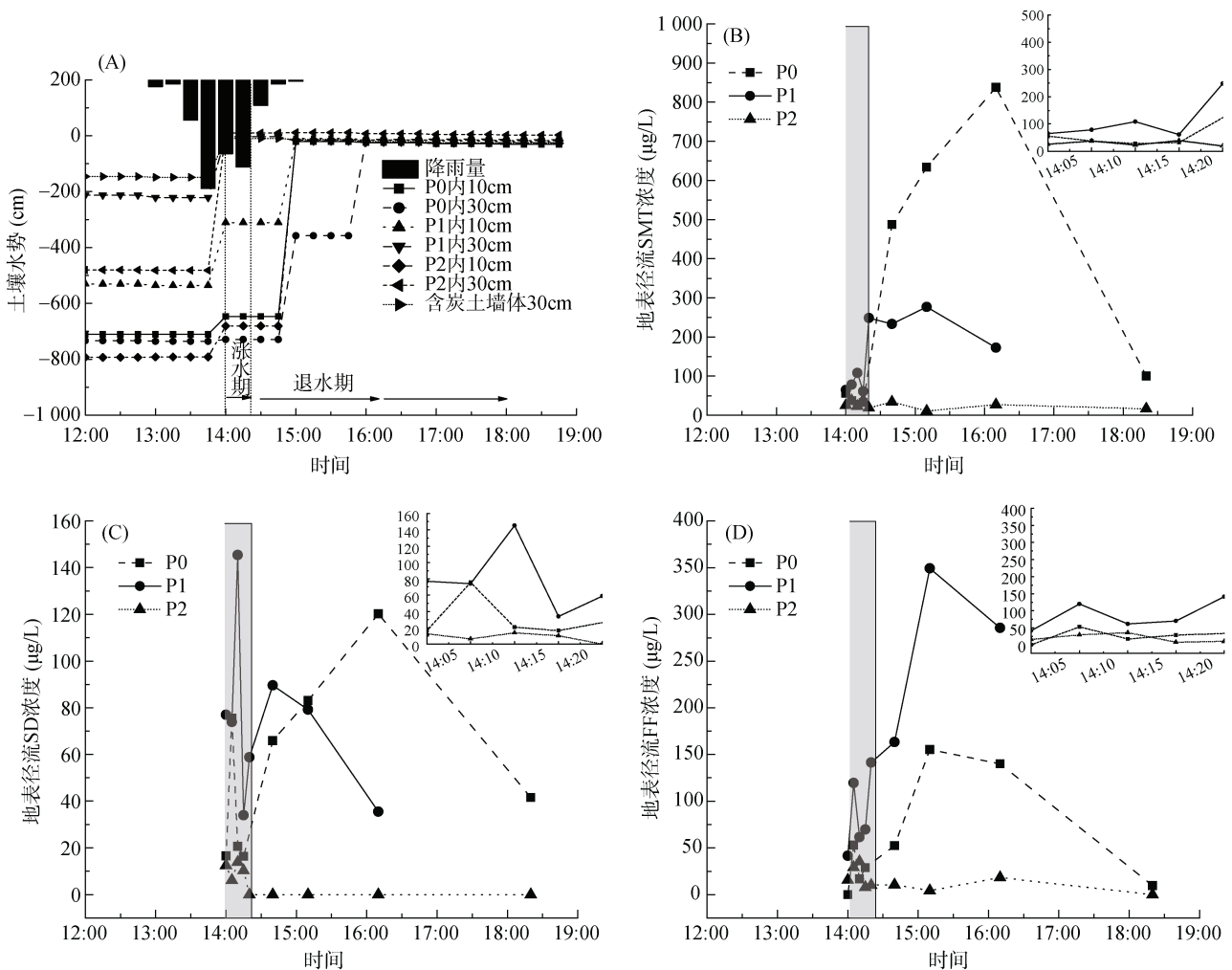
通过分配作用吸附的抗生素最易于解吸^[20]。因此，有必要关注生物质炭所吸附的抗生素解吸释放风险，在野外应用试验与研究中予以充分重视。

2.2 生物质炭施用方式对坡耕地土壤水分动态变化特征的影响

土壤水势可表明其水饱和度,是水分下渗与土壤孔隙持水的综合结果,其变化对坡耕地产流有重要影响,可用于判定产流类型^[21]。各小区坡底不同深度(10 cm 和 30 cm)土壤水势随降雨过程的变化动态如图 4A 所示(仅含炭土墙体中 10 cm 深度水势计未能正常工作)。

降雨前,生物质炭面施小区耕作层 10 cm 深度和非耕作层 30 cm 深度的土壤水势(-530 cm 和 -212 cm)均高于对照小区(分别为 -711 cm 和 -733 cm),说明耕作层中施用一定量的生物质炭在夏季不仅提高了耕作层土壤本身的保水性,而且使非耕作层土壤中的水分也更为有效地得以保持与储存,有利于植物耐

受季节性干旱。类似的,适量施用生物质炭也能有效抑制西北干旱区土壤中水分的蒸发,提高田间持水量^[22]。降雨开始 73 min(14:00)后,生物质炭面施小区和对照小区耕作层与非耕作层土壤水势均明显升高,耕作层土壤在降雨结束之际(14:45)才达到近饱和状态。就非耕作层而言,生物质炭面施小区土壤水分最快达到近饱和状态(13:45;即降雨开始后 58 min),含炭土墙小区略迟(14:00),对照小区最晚(16:00)。可以推论:面施生物质炭和在坡底构筑一定宽度(40 cm)和深度(40 cm)生物质炭可渗透反应土墙均能有效持留土壤水分,前者可能主要是通过提高耕作层土壤的持水能力并减少深层土壤水分因毛细管作用上升补充耕作层土壤蒸发失水而造成的损失,后者则可能是由于坡底构建的含炭土墙有效持水从而减控坡耕地土壤水分的侧渗损失。前期研究表明,供试生物质炭本身的孔隙丰富且孔径分布范围宽,具有三峰型分布特征(包括直径 0.02 ~ 0.01 mm、0.1 ~



(A. 不同深度土壤水势对降雨的响应动态; B、C、D: 坡耕地小区地表径流中抗生素浓度的时间变化特征)

图 4 坡耕地小区土壤水势和地表径流中抗生素浓度对 2018 年 7 月 30 日降雨事件的响应动态

Fig. 4 Dynamics of soil water potentials and antibiotic concentrations in surface runoff for rain event on July 30, 2018

10 μm 和 $>10 \mu\text{m}$ 3 个范围), 其中 0.1 ~ 10 μm 孔隙所持留水分为植物可利用水; 施用生物质炭能改变紫色土孔隙分布特征, 使其植物有效水(PAWC)持留容量增加^[23]。

2.3 生物质炭施用方式对坡耕地中抗生素随地表径流流失特征的影响

不同处理坡耕地小区地表径流抗生素浓度在 2018 年 7 月 30 日降雨事件中的动态变化情况如图 4 所示。两种生物质炭施用方式对地表径流中 SMT 浓度的消减作用都显著体现在降雨后期的退水期(14:20 之后)。含炭土墙小区在地表径流各发生时间段的 SMT 浓度(18.8 ~ 38.8 $\mu\text{g/L}$)均低于对照小区和生物质炭面施小区, 特别是在 14:20 降雨强度开始减弱、雨水稀释作用下降以后, 浓度削减幅度更大。以对照小区地表径流的 SMT 浓度最高, 可达 837.7 $\mu\text{g/L}$, 坡底的含炭土墙(顶端设增强阻截作用的边沟-地埂结构, 如图 1)始终能有效去除径流中的 SMT, 减少其输出。面施生物质炭虽然对 SMT 的迁移也有一定的阻控作用, 但效果不及坡底的含炭土墙。生物质炭面施小区地表径流中的 SMT 浓度在径流发生主要时段(14:20 之前的涨水期)略高于对照小区, 其原因在于前者的径流系数(0.07)明显小于后者(0.20)(表 4), 雨水对从表层土中解吸释放的 SMT 所起的稀释作用以对照小区更为显著。

由表 4 可知, 面施生物质炭和在坡底构建含炭土墙都能有效降低抗生素的输出负荷, 以含炭土墙更为有效。同一施炭方式对不同抗生素的阻控效果并不相同, 但都表现为对 FF 输出负荷的削减率最低。含炭土墙对 SD 迁移的阻控效果最好(相对于对照小区的

输出负荷削减率为 84.9%), 其次是 SMT(削减率 80.8%), 再次为 FF(削减率 50.4%)。面施生物质炭对 SMT 迁移的阻控效果最好(削减率 73.3%), 其次是 SD(削减率 29.9%), 再次为 FF(削减率 11.4%)。本文仅展示了 2018 年唯一一场形成地表径流的暴雨事件的观测结果, 未来还需对更多场次暴雨事件进行观测, 以更为系统地阐明土壤前期含水量、雨型、施药与降雨的时间间隔等因素对生物质炭阻控抗生素迁移效果的影响。

2.4 生物质炭施用方式对坡耕地土壤抗生素含量及孔隙水抗生素浓度的剖面分布特征

降雨事件 5 d 前各小区坡下部不同深度土壤抗生素含量的分析结果表明(图 5), 对照小区和坡底含炭土墙小区内土壤中 SMT 和 SD 的最大分布深度均达 90 cm, 但生物质炭面施小区中这两种抗生素的分布深度仅分别到 40 cm 和 30 cm, 说明生物质炭能有效吸附并阻控 SMT 和 SD 的垂向迁移。然而, 所有土壤样品中 FF(吸附性最弱)含量水平均未达到 HPLC-MS-MS 的检测限, 但这并不影响本文评估生物质炭施用方式对抗生素随径流迁移和土壤孔隙水(低吸力可动水)抗生素浓度的削减效果。

表 4 不同处理小区基于降雨事件的地表径流系数及抗生素输出负荷

Table 4 Plot surface runoff coefficients and antibiotic output loads under different treatments based on rain event

小区类型	地表径流深(mm)	径流系数	输出负荷($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		
			SMT	SD	FF
P0	10.6	0.20	1 354.1	411.5	318.9
P1	3.4	0.07	361.1	288.3	282.5
P2	8.7	0.17	259.7	62.3	158.3

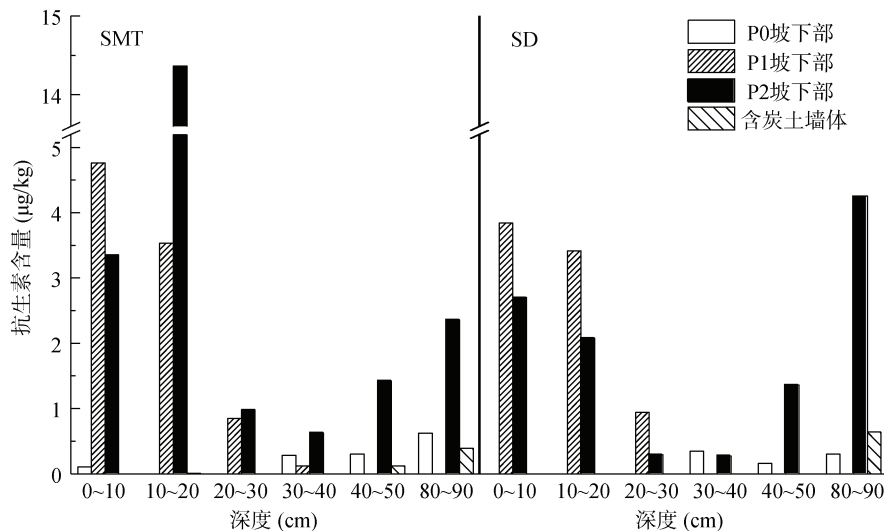


图 5 坡耕地小区土壤抗生素含量的剖面变化特征(雨前 5 d)

Fig. 5 Profile distributions of soil antibiotic contents in slope farmland plots under different treatments

雨后 1 d 各坡耕地小区坡下部不同深度土壤孔隙水中的抗生素浓度如图 6 所示。经 7 月 30 日暴雨事件后, SMT 和 SD 在对照小区中均以较高浓度淋失迁移至 100 cm 深度, 在含炭土墙小区中仅以较低浓度分别迁移至 100 cm 和 50 cm, 这可能是由于如前所述坡底含炭土墙限制了水分侧渗从而也限制了水分向土壤深层的渗漏以及抗生素的垂向迁移, 这种迁移阻控作用对于吸附性相对较强($\lg K_{ow}$ 值 0.81) 的 SD 更为明显。在生物质炭面施小区中, SMT 的迁移深度达 50 cm, SD 仅在 10 cm 深度检出, 两者的最大迁移深度都小于对照小区与坡底有 5% 含炭土墙小区。FF 在生物质炭面施小区中的最大分布深度也仅为 30 cm, 说明面施生物质炭能有效阻控 3 种抗生素向深层土壤的淋失迁移; 在坡底有含炭土墙小区中, FF 仅在 50 cm 深处的土壤孔隙水中检出; 在对照小区的土壤孔隙水中未检出 FF, 说明 FF 在石灰性紫色土中不仅吸附弱, 而且易于降解(FF 在大多数土壤中的半衰期为 3.6 ~ 27.2 d^[24])。SMT 浓度总体明显高于 SD, 说明 SMT 在石灰性紫色土环境中的持久性更强。对于含炭土墙(40 cm 高)处土壤孔隙水的分析结果表明,

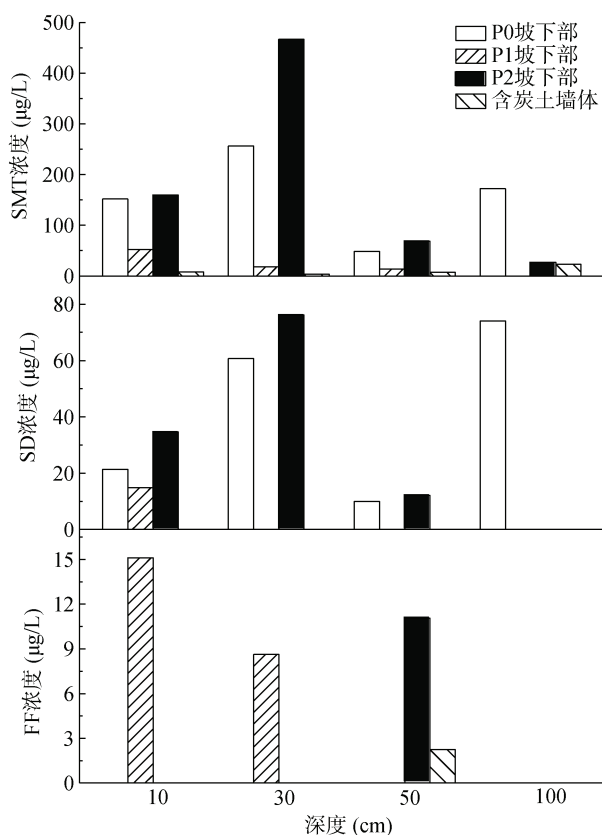


图 6 坡耕地小区土壤孔隙水中抗生素浓度的剖面变化特征(雨后 1 d)

Fig.6 Profile distributions of antibiotic concentrations in soil pore water in slope farmland plots under different treatments

吸附性居中的 SMT 能从小区上坡向侧渗到达含炭土墙墙体中, 故而在含炭土墙处不同深度土壤孔隙水中均有低浓度检出; 吸附性最强的 SD 在含炭土墙处孔隙水未检出; 吸附性最弱的 FF 仅在含炭土墙处 50 cm 深处(即含炭土墙墙体下方 10 cm 处)孔隙水中以很低浓度(2.25 µg/L)检出, 与小区坡下部的检出深度相同, 但比其浓度(11.05 µg/L)低很多, 说明含炭土墙处 50 cm 深度土壤孔隙水中的 FF 可能来源于上坡向通过含炭土墙下方土壤层的低通量侧渗。因此, 坡长、坡度与含炭土墙所需修建深度的关系也是未来研究中值得探讨的问题。

3 结论

1) 生物质炭的添加显著增强石灰性紫色土对 3 种目标抗生素(磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和氟苯尼考)的吸附与固持作用, 其等温吸附和解吸行为均能被 Freundlich 方程较好地拟合。

2) 紫色土坡耕地面施生物质炭既能显著提高土壤的田间持水能力, 又能大幅降低地表径流系数。

3) 面施生物质炭和在坡底构建生物质炭可渗透反应土墙(顶端设边沟-地埋结构)都能有效降低全部 3 种目标抗生素随地表径流的输出负荷, 以后者更有效; 3 种抗生素中以对氟苯尼考随地表径流输出负荷的削减率最低。面施生物质炭能更为有效地阻控 3 种抗生素向土壤深层的垂向淋失迁移。

参考文献:

- [1] 田野, 刘善江. 有机肥料中抗生素在农田土壤和植物间的迁移研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(8): 4523-4525.
- [2] 郭丽, 王淑平. 兽用抗生素在土壤中迁移规律研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 237-246.
- [3] 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.
- [4] 张冲. 氟苯尼考、唑乙醇的环境行为及污染控制技术[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [5] Silber A, Levkovitch I, Graber E R. pH-dependent mineral release and surface properties of corn straw biochar: Agronomic implications[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(24): 9318-9323.
- [6] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [7] Teixidó M, Pignatello J J, Beltrán J L, et al. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(23): 10020-10027.

- [8] 何文泽, 何乐林, 李文红, 等. 中药渣生物炭对磺胺甲基嘧啶的吸附及机理研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(11): 3376–3382.
- [9] 李洋, 宋洋, 王芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(5): 1096–1105.
- [10] 王畅, 李余杰, 张智, 等. 氟喹诺酮类抗生素在农业紫色土中的吸附研究[J]. 土壤, 2018, 50(5): 958–964.
- [11] 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.
- [12] 程建华, 唐翔宇, 刘琛. 紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征[J]. 环境科学, 2019, 40(7): 3257–3262.
- [13] Ye M, Sun M M, Feng Y F, et al. Effect of biochar amendment on the control of soil sulfonamides, antibiotic-resistant bacteria, and gene enrichment in lettuce tissues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 219–227.
- [14] 何杨, 唐翔宇, 张建强, 等. 生物炭墙对紫色土坡耕地中氟苯尼考迁移影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1039–1046.
- [15] 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.
- [16] 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): 2920–2929.
- [17] Sigua G C, Novak J M, Watts D W, et al. Carbon mineralization in two ultisols amended with different sources and particle sizes of pyrolyzed biochar[J]. *Chemosphere*, 2014, 103: 313–321.
- [18] Weber, Walter J./DiGiano, Francis A. Process dynamics in environmental systems[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1996: 943.
- [19] He Y, Liu C, Tang X Y, et al. Biochar impacts on sorption-desorption of oxytetracycline and florfenicol in an alkaline farmland soil as affected by field ageing[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 671: 928–936.
- [20] 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.
- [21] 张维, 吕玉娟, 唐翔宇. 紫色土坡耕地水分运移及胶体颗粒的输出动态研究[J]. 灌溉排水学报, 2018, 37(2): 58–63.
- [22] 许健, 牛文全, 张明智, 等. 生物炭对土壤水分蒸发的影响[J]. 应用生态学报, 2016, 27(11): 3505–3513.
- [23] Liu C, Wang H L, Tang X Y, et al. Biochar increased water holding capacity but accelerated organic carbon leaching from a sloping farmland soil in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 995–1006.
- [24] Gaikowski M P, Mushtaq M, Cassidy P, et al. Depletion of florfenicol amine, marker residue of florfenicol, from the edible fillet of tilapia (*Oreochromis niloticus* x *O. niloticus* and *O. niloticus* x *O. aureus*) following florfenicol administration in feed[J]. *Aquaculture*, 2010, 301(1/2/3/4): 1–6.