

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

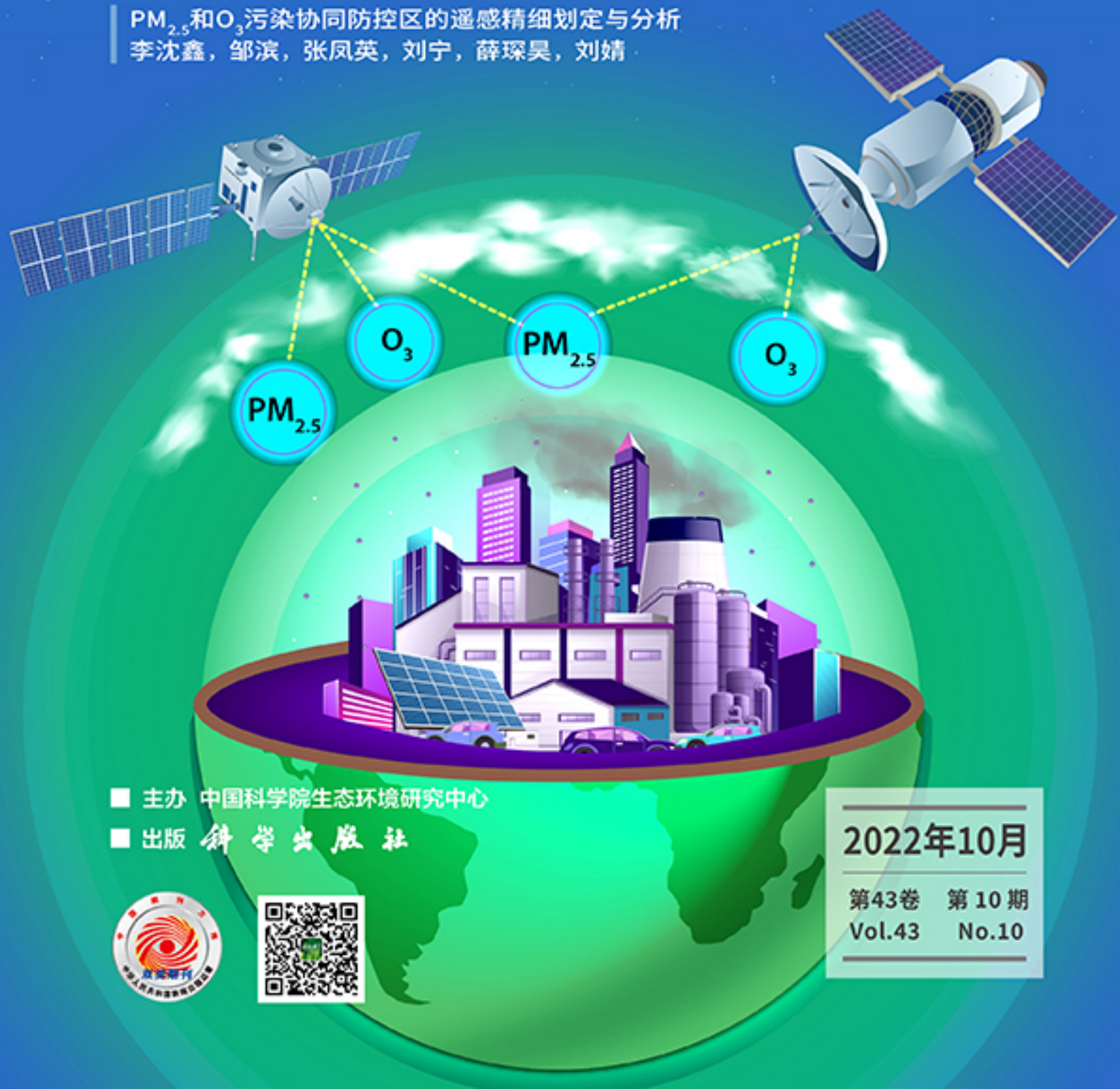
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

PM_{2.5}和O₃污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年10月

第43卷 第10期
Vol.43 No.10

目次

PM _{2.5} 和O ₃ 污染协同防控区的遥感精细划定与分析	李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧 (4293)
广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析	裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅 (4305)
佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用	陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑婷, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英 (4316)
乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用	张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强 (4327)
结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征	邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思远, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀 (4338)
机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征	门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧 (4348)
笼养鸡舍冬季挥发性有机物排放特征	曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏 (4357)
上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征	卢冰洁, 张翔, 王川, 邱俊, 李丹 (4367)
浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征	方利江, 杨一群, 叶观琼 (4380)
“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图	薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东 (4392)
空间关联网络结构特征的减排效应: 基于城市群视角	郑航, 叶阿忠 (4401)
中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制	白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏 (4408)
近年全国地表水水质变化特征	嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯 (4419)
湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素	范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩 (4430)
汾河流域地表水化学同位素特征及其影响因素	赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷 (4440)
城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军 (4449)
喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析	鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英 (4459)
重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别	王雨畅, 杨平恒, 张洁茹 (4470)
蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析	欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴 (4480)
珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子	张茉莉, 王思瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤峰, 谢琼, 付青 (4489)
营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响	吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮 (4502)
老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制	王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强 (4511)
沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响	晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军 (4522)
历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响: ARGs及其潜在宿主	张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如 (4536)
阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析	陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王耀耀, 张睿东 (4545)
白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估	郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵 (4556)
基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析	龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映 (4566)
燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险	车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星 (4578)
海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别	杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新 (4590)
九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价	张华兰, 于瑞莲, 王瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清 (4601)
我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状	伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立峰, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值 (4613)
甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析	陈玉玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖 (4622)
三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征	高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松 (4630)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性	李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希 (4639)
黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤湿度的响应	孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明 (4648)
基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响	姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郝敏, 孙德茂 (4658)
低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制	方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢烨桢, 黄海, 朱芸娟, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷 (4669)
无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制	张剑, 孔繁艺, 卢升高 (4679)
改良铅锌矿渣对栎树幼苗铅锌富集与耐性机制	谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松 (4687)
CaO ₂ /FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用	岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇 (4697)
早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响	黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一峰, 徐培智 (4706)
秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响	蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰 (4716)
化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响	陈凯鹏, 韦菊烟, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水 (4725)
化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响	李胜君, 胡荷, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明 (4735)
长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征	胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 李剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保 (4745)
长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响	马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水 (4755)
土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响	崔丙健, 崔二革, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰 (4765)
氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响	李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军 (4779)
抗生素降解剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响	李琳琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉 (4789)
《环境科学》征订启事 (4337) 《环境科学》征稿简则 (4407) 信息 (4521, 4705, 4800)	

沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响

晏彩霞¹, 罗燕清¹, 聂明华^{1,2*}, 周旋¹, 丁明军¹

(1. 江西师范大学地理与环境学院, 鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室, 南昌 330022; 2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要:天然胶体(NCs)在沉积物和土壤中广泛存在,并可影响抗生素等污染物的环境归趋.以氯霉素(CAP)为抗生素代表,选取不同来源的沉积物和土壤样品,结合切向超滤技术、动态光散射、紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱等多种纳米分析技术和方法,揭示了沉积物/土壤中不同相对分子质量 NCs 对 CAP 的吸附能力及其影响因素.结果表明,相对分子质量小的 NCs 自生源贡献率大且腐殖化程度高,而相对分子质量大的 NCs 以陆源来源为主,且芳环上含有更加丰富的羧基、羟基和羰基等官能团.平行因子分析共识别出 4 个荧光组分,其中类腐殖质组分是主要成分.基于传统批处理实验探究了沉积物/土壤不同组分对 CAP 的吸附行为,结果表明,线性模型和 Freundlich 模型能较好地拟合土样不同组分对 CAP 的吸附.原始样品、去除有机/无机碳样品中的 NCs 对 CAP 的吸附率均值分别为 4.46%、3.93% 和 6.61%,说明 NCs 中的有机碳对 CAP 的吸附行为具有重要影响. CAP 更易被相对分子质量小的 NCs 吸附,这可能是因为相对分子质量小的 NCs 腐殖化程度高,芳环上取代基以脂肪链为主,且 NCs 中的色氨酸类蛋白质物质会抑制其对 CAP 的吸附.冗余分析结果表明,沉积物和土壤 NCs 对 CAP 的吸附主要与其 NCs 来源、芳香性、芳环上的有氧官能团、腐殖化程度和类腐殖物质有关.

关键词:天然胶体; 沉积物/土壤; 吸附; 氯霉素; 光谱

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)10-4522-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201209

Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol

YAN Cai-xia¹, LUO Yan-qing¹, NIE Ming-hua^{1,2*}, ZHOU Xuan¹, DING Ming-jun¹

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, School of Geography and Environment, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Natural Resource, Beijing 100037, China)

Abstract: Natural colloids (NCs) are ubiquitous in sediments and soils, which could affect the environmental fate of antibiotics. Focusing on chloramphenicol (CAP), different sources of the sediments and soil samples were selected to research the sorption capacity of NCs with different relative molecular weights towards CAP, as well as the impactors, combined with a multi-method approach including cross-flow ultrafiltration, dynamic light scattering, UV-visible absorption spectroscopy, and three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. The results revealed that the low molecular weight (LMW) of NCs was associated with a low autochthonous origin and a higher humification degree. The high molecular weight (HMW) of NCs were mainly terrestrial sources, and the aromatic rings contained more oxygen-containing functional groups such as carboxyl, hydroxyl, and carbonyl groups. Four fluorescence components were identified using the parallel factor analysis model, and the humic-like substances were the primary fluorescent components. Moreover, based on batch experiments, the study investigated the sorption behavior of CAP by the different fractions of the solid samples. The results showed that the sorption processes of CAP were well fitted by the linear model and Freundlich model. The average sorption rate of CAP by the original solid samples and the solid samples with removed organic and inorganic carbon were 4.46%, 3.93%, and 6.61%, respectively, indicating that organic carbon played an important role in the sorption behavior of CAP. The results of the sorption experiments indicated that CAP was more easily adsorbed on the LMW NCs that had a high degree of humification and a more aliphatic chain on the aromatic rings. In addition, tryptophan-like protein substances in NCs showed the inhibiting effect on the sorption progress of CAP. Redundancy analysis indicated that the sorption of CAP by NCs in sediment and soil was mainly related to the source, aromatics, oxygen functional groups on aromatic rings, humification degree, and humic-like substances of NCs.

Key words: natural colloids (NCs); sediment/soil; sorption; chloramphenicol (CAP); spectroscopy

抗生素可以杀死或抑制细菌的生长,在医疗、水产养殖和畜禽等行业中发挥了重要作用^[1].然而,近年来抗生素因其对微生物群落安全产生威胁以及进入环境后可能促进自身耐药基因的发展而备受关注^[2].氯霉素(CAP)作为一种广谱抗生素,广泛用于治疗革兰氏阳性/阴性菌及食用动物^[3].由于易对人体造成严重毒副作用和致癌特性,欧盟、美国、澳大利亚、日本和中国等许多国家已经禁止在食品中使用 CAP^[4].然而,因其价格低且疗效好,至今仍被用于药物(如眼部感染)、畜牧业和水产养殖业中^[5].此外,CAP 可以通过土壤生物而自然产生,然后转移到植物(如秸秆)、甚至动物体内^[6],

最终可能影响人类健康.因此,环境中 CAP 的污染及迁移转化行为一直备受关注.吸附作用是 CAP 在环境中迁移的重要方式之一^[7].有研究已深入探讨了水生环境中沉积物和土壤对 CAP 的吸附作用及其影响因素^[8,9].近期天然胶体(NCs)由于对污染物具有较高活性和迁移能力而引起学者关注^[10,11].

收稿日期: 2022-01-21; 修订日期: 2022-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(42067058, 42067034); 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目(20212BCJL23058, S2022RCDT2K0628); 自然资源部生态地球化学重点实验室开放基金项目(ZSDHJJ202004)

作者简介: 晏彩霞(1986~),女,博士,副教授,主要研究方向为天然胶体的环境行为, E-mail: yancaixia@jxnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: mhnice@jxnu.edu.cn

NCs 是指一维粒径为 1 nm ~ 1 μm, 且具有不同粒径、结构、表面化学和化学成分的多相混合物, NCs 普遍存在于水体、沉积物和土壤等环境介质中^[12,13]. 并且, NCs 的粒径和成分密切相关. 例如, 水中 NCs 的荧光强度随相对分子质量增大而减小^[14]. NCs 的这些理化性质可进一步抑制或促进环境中污染物的迁移能力^[12,15]. 目前有关 NCs 对抗生素吸附行为的研究主要关注标准物质(如 Aldrich 腐殖质和黏土)、工程纳米粒子(如碳管和金属氧化物)或生物炭等^[16~18]. 而关于 NCs 对抗生素吸附行为的影响机制仍不清楚. 有机质是 NCs 中的重要组成部分, 有研究发现 NCs 可以改变吸附动力学过程, 但对吸附等温过程的影响较小^[19]. 虽然类腐殖质胶体会促进土霉素(OTC)在沉积物中的吸附, 但类蛋白质胶体则抑制这一过程, 这与其芳香性、亲水性和极性有关^[19]. 沉积物中不同组分 NCs 对 OTC 的吸附也具有相似规律^[7]. Yu 等^[20]使用多种分析技术和方法, 发现样品中 60 ~ 80 nm 粒径范围的 NCs 最多, 且对抗生素的吸附起主要作用. 目前 NCs 已被细分为不同粒径和组分的 NCs, 以探究其对污染物吸附过程的影响. 然而, 相关研究却较少关注 NCs 理化性质对抗生素在“土-NCs-溶解相”三相吸附体系中的作用.

因此, 本文选取不同来源及污染特性的湖泊沉积物和土壤, 并提取土样中的 NCs, 同时结合切向超

滤技术、动态光散射(DLS)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)和三维荧光光谱(3D-EEMs)等多种纳米技术, 在表征 NCs 理化特征的基础上, 分析“土-NCs-溶解相”三相吸附体系中不同介质的吸附率及其影响因素, 以期环境中抗生素的环境归趋研究及污染防治提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

于 2019 年分别采集了鄱阳湖河湖交错区(与抚河交汇处)和南昌市区内湖(象湖)两处沉积物样品, 以及人工花圃和油菜花田两处土壤样品, 样品信息详见表 1. 所有样品均经冷冻干燥后研磨过 100 目筛, 此过筛土样命名为 S₀.

取适量 S₀ 样品, 接着加入 30% 的 H₂O₂ 溶液以去除有机碳, 并在 40℃ 加热板上间歇搅拌以加速反应^[21], 重复上述步骤 3 次, 得到的样品命名为 S₁. 再取适量 S₀ 样品, 接着加入 1 mol·L⁻¹ HCl 以去除无机碳, 最后通过滴加 1 mol·L⁻¹ NaOH 使得 pH 值为中性, 得到的样品命名为 S₂. 分别取适量 S₀、S₁ 和 S₂ 样品, 并按水土比 10:1 加入 Milli-Q 超纯水, 振荡 24 h 后, 以 3 500 r·min⁻¹ 转速离心 15 min, 重复两次, 收集 S₀ 样品体系的上清液, 并命名为 W₀, 其余固体样品在 60℃ 的烘箱中干燥, 得到的样品分别命名为 S₃、S₄ 和 S₅.

表 1 沉积物和土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the sediments and soils

样品	来源	pH	粘粒/% (<0.002 mm)	粉砂粒/% (0.002 ~ 0.02 mm)	砂粒/% (0.02 ~ 2 mm)
Sed. -P	抚河入鄱阳湖湖口处	7.04	33.53	63.12	3.35
Sed. -X	象湖, 南昌	8.03	12.18	69.67	18.15
Soil-FN	人工花圃	5.02	34.32	50.94	14.75
Soil-ORF	油菜花田	7.72	14.59	74.39	11.02

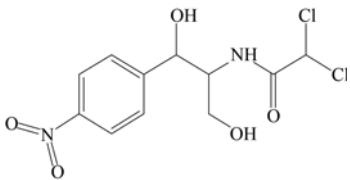
1.2 试剂与标准

CAP 购自 J&K(中国), 其化学性质见表 2. 甲醇(色谱纯)购自 CNW 技术有限公司(德国). 本研究

使用的所有化学品至少为分析纯. CAP 储备液(0.5 g·L⁻¹) 在 Milli-Q 水中制备, 并根据需要稀释至合适的浓度.

表 2 CAP 基本理化参数

Table 2 Physicochemical properties of CAP

药物名称	CAS 号	相对分子质量	分子式	溶解度	lgK _{ow} ^[1]	pK _a ^[22]	结构式
氯霉素 (Chloramphenicol, CAP)	56-75-7	323.1	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	2 500	1.14	4.4/11.0	

1) 数据来源于美国国家药物检索库 (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>)

1.3 吸附实验

1.3.1 三相体系吸附实验

基于批处理实验和超滤离心管 (Millipore Amicon Ultra, USA) 进行 CAP 三相吸附实验. 为了获得足够的 NCs, 在 15 mL 离心管中加入 1 g 土样及不同浓度的 CAP 溶液 ($1 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 同时加入 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 抑制生物活性^[9]. 密封好后置于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的黑暗环境中振荡, 以避免潜在的光降解. 对照实验为不加入固体样品的 CAP 溶液. 在达到平衡后 (预实验表明 3 d 已足够达到吸附平衡), 以 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 15 min. 然后将上清液转移到超滤离心管中. 根据超滤离心管的要求在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 60 min (该条件下 NCs 回收率最高). 最后, 上清液和过滤液采用高效液相色谱仪 (Agilent 1260) 进行测定. 仪器配有 Athena C18 柱 ($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), CAP 检测波长为 273 nm, 柱温为 40°C , 进样量为 $5 \mu\text{L}$. 流动相为超纯水 (30%) 和甲醇 (70%), 流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 三相吸附体系中 CAP 的回收率为 $(93 \pm 5)\%$.

1.3.2 NCs 的吸附实验

切向超滤处理前, 采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤上清液 W_0 , 并用 Milli-Q 超纯水将上清液稀释至 1 L, 最后加入 CAP 储备液使得最终浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 接着将含 NCs 和 CAP 的混合溶液搅拌平衡 6 h 后, 采用相对分子质量 (截留孔径) 为 100×10^3 、 10×10^3 和 1×10^3 (PES 膜, $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, Vivaflow 50, 赛多利斯) 的超滤膜对过滤液 ($<0.45 \mu\text{m}$) 进行逐级超滤得到不同相对分子质量的 NCs 溶液. 切向超滤方法参照前期研究^[14]. 超滤过程中所有胶体浓缩液的浓度倍数 (cf) 均为 10. 最后得到 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 、 $10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 和 $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 的胶体浓缩液和 $<100 \times 10^3$ 、 $<10 \times 10^3$ 和 $<1 \times 10^3$ 的超滤液.

1.4 NCs 理化性质分析

1.4.1 NCs 粒径

采用 Zeta-sizer 分析仪 (Malvern) 检测 NCs 粒径. 为避免絮凝, 测定前利用超声法对 NCs 进行 30 min 超声处理. 连续测样 3 次, 取平均值.

1.4.2 光谱测定

用 Milli-Q 超纯水做空白, 使用紫外-可见分光光度计 (UV3300, 美普达, 上海) 测定样品的吸光度, 扫描波长为 $200 \sim 800 \text{ nm}$, 扫描间隔为 1 nm .

使用荧光分光光度计 (日立 F-7100) 测定样品 3D-EEMs. 仪器参数如下: 响应时间为自动; 激发波长 (E_x) 为 $200 \sim 450 \text{ nm}$, 间隔为 5 nm ; 发射波长 (E_m) 为 $250 \sim 600 \text{ nm}$, 间隔为 2 nm ; PMT 电压为 700 V , 扫描速度为 $30000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描间隔为 5

nm. 测定前用 Milli-Q 超纯水做空白. 同时, 根据样品浓度使用 Milli-Q 超纯水对样品进行不同浓度的稀释, 使其在 254 nm 波长下的吸光度小于 0.3, 从而去除样品的内滤效应^[23].

1.5 数据分析

1.5.1 光谱指数

UV_{254} 即波长 254 nm 处的吸光度, 可表征胶体的芳香度, 且该值越大其组分中不饱和键越多^[24]. UV_{253}/UV_{220} 为波长 253 nm 和 220 nm 处吸光度的比值, 可表征芳环上的取代基种类和取代程度. 该值越大, 则芳环上的取代基以酯类、羧基和羟基等为主; 反之, 则以脂肪链为主^[25].

荧光指数 (FI) 定义为 $E_x = 370 \text{ nm}$ 时, E_m 在 450 nm 和 500 nm 处的荧光强度比值, 可用于表征胶体中荧光物质的来源. 当 FI 值小于并接近 1.4 时, 表明荧光物质以陆源为主; FI 值大于并接近 1.9 时, 表明荧光物质以内源性代谢产物为主^[26]. 生物源指数 (BIX) 定义为 $E_x = 310 \text{ nm}$ 时, E_m 在 380 nm 和 430 nm 处的荧光强度比值, 可表征有机质自生源的相对贡献. 当 BIX 在 $0.8 \sim 1.0$ 时, 具有较强的自生源性特征, 而当 $\text{BIX} < 0.6$ 时, 有机质主要来自于外源^[27,28]. 腐殖化指数 (HIX) 定义为 $E_x = 254 \text{ nm}$ 时, E_m 在 $435 \sim 480 \text{ nm}$ 和 $300 \sim 350 \text{ nm}$ 的区域积分比值, 可表征有机质组分的腐殖化程度. 当 HIX 值在 $10 \sim 16$ 时, 表现出显著的腐殖质特征; 当 HIX 值 < 4 时, 表明腐殖质特征较弱且以自生源为主^[23,29].

1.5.2 平行因子分析法 (PARAFAC)

利用 3D-EEMs 数据建立 PARAFAC 模型, 分析 NCs 的荧光组成. 采用 Matlab 软件的 DOMFluor 工具箱对样品进行 PARAFAC 模型解析^[30]. 在建模之前, 对所有 3D-EEMs 进行拉曼和瑞利散射校正^[31]. 此外, 使用 Milli-Q 超纯水在 $E_x = 350 \text{ nm}$ 时的拉曼散射峰面积, 将所有样品的荧光强度归一化为拉曼单位 (R. U.)^[32]. 通过残差分析、裂半分析和目视检查确定合适的组分. 最后用最大荧光强度 ($F_{\max}$) 表示该组分的相对含量^[33].

1.5.3 等温吸附模型

CAP 初始浓度采用线性 [式 (1)] 和非线性 [Freundlich 模型, 式 (2); Langmuir 模型, 式 (3)] 模型拟合沉积物和土壤对 CAP 的吸附过程, 得到的吸附系数分别为 K_d 、 K_f 和 K_L .

线性模型:

$$c_s = K_d c_w \quad (1)$$

Freundlich 模型:

$$c_s = K_f c_w^n \quad (2)$$

Langmuir 模型:

$$c_s = c_m K_L c_w / (1 + K_L c_w) \quad (3)$$

式中, c_w 和 c_s 分别为液相中 CAP 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和土样中 CAP 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_d 表示线性吸附的分配系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 模型的吸附系数 ($\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$); n 表示表面吸附点位不均质性的非线性吸附指数; K_L 为 Langmuir 模型的吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); c_m 表示最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

此外, 有机碳归一化吸附容量 K_{OC} 由土样总有机碳含量计算得到, 见式(4).

$$K_{OC} = K_d / f_{OC} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 样品理化性质分析

2.1.1 样品的粒径分布

土样样品及相应 NCs 的粒径分布如图 1 所示. 可以看出, 所有样品都有两个主要的粒径范围, 且每个样品的最小粒径范围都与其 NCs 的粒径分布相对应. 其中, Sed.-P 样品的最大粒径分别为 0.26 μm 和 7.7 μm , Sed.-X 样品的最大粒径分别为 0.34 μm 和 11.57 μm , Soil-FN 样品的最大粒径分别为 0.17 μm 和 10.10 μm , Soil-ORF 样品的最大粒径分别为 0.34 μm 和 11.57 μm . 因此, Sed.-P 样品的粒径总体来说是最小的. 对于 NCs 的粒径分布, Sed.-P、Sed.-X、Soil-FN 和 Soil-ORF 样品的主要粒径峰值分别为 220、342、342 和 190 nm, 说明 Sed.-P 和 Soil-ORF 样品的 NCs 粒径相对较小. 此

外, Sed.-X 和 Soil-FN 的 NCs 粒径分布比 Sed.-P 和 Soil-ORF 更集中, 说明其 NCs 粒径差异较小.

2.1.2 NCs 理化性质分析

2.1.2.1 光谱指数分析

相对分子质量不同的 NCs 的光谱指数 (UV_{254} 、 UV_{253}/UV_{220} 、FI、BIX 和 HIX) 分布特征分别见图 2 和图 3. 各土样均以 NCs 相对分子质量为 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 的 UV_{254} 值最大[图 2(a)], 其中 Sed.-P 样品中 NCs 相对分子质量为 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 的 UV_{254} 值远高于其他相对分子质量的, 说明该 NCs 的芳香度高且饱和键较多. 由图 2(b) 可知, 各相对分子质量 NCs 的 UV_{253}/UV_{220} 值均以 Soil-FN 最小, 表明 Soil-FN 样品的 NCs 芳环上以脂肪链为主、酯类等官能团较多. 并且, 所有样品中 NCs 相对分子质量为 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 的 UV_{253}/UV_{220} 值均较高, 说明相对分子质量大的 NCs 芳环上含有更加丰富的羧基、羟基和羰基等官能团. 此外, 从图 2 可以看出, 河湖沉积物 (Sed.-P 和 Sed.-X) NCs 的 UV_{254} 值和 UV_{253}/UV_{220} 值总体来说大于天然土壤 NCs (Soil-FN 和 Soil-ORF), 这表明与天然土壤 NCs 相比, 河湖沉积物 NCs 具有更高的芳香度及更多的含氧官能团. 这与三峡库区表层沉积物 NCs 芳香性高于土壤 NCs 的结果一致^[34].

由图 3(a) 可知, 各 NCs 的 FI 值均值在 1.30 ~ 1.51 之间, 表明 NCs 有机质组分是陆源输入和藻类、浮游生物等内源产生的混合输入. 其中, 以 Soil-FN 样品 NCs 的 FI 值更大 (> 1.4), 表明其 NCs 有

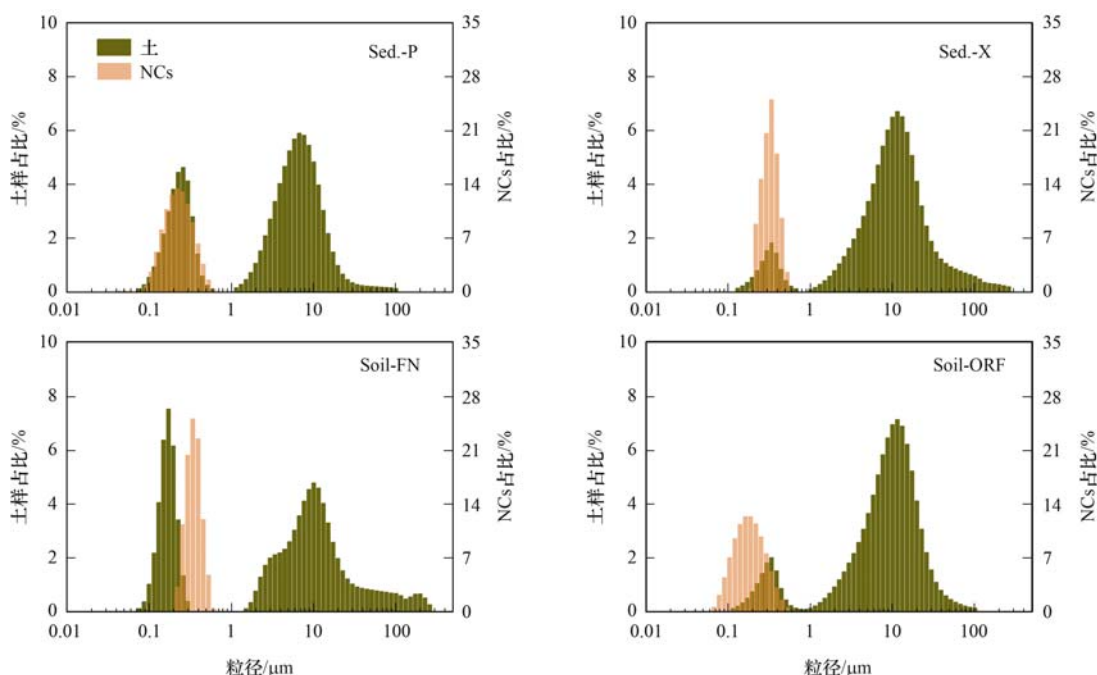


图 1 样品粒径分布

Fig. 1 Size distribution of the samples

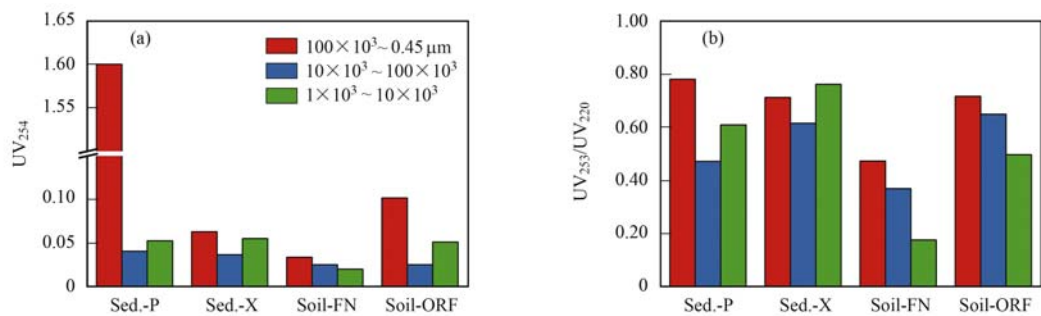


图2 不同沉积物和土壤中 NCs 的 UV₂₅₄ 和 UV₂₅₃/UV₂₂₀ 值

Fig. 2 UV₂₅₄ and UV₂₅₃/UV₂₂₀ of NCs in different sediments and soils

机质组分具有自生源特征. 此外,随相对分子质量减小,FI 值呈增加趋势,即相对分子质量小的 NCs 中内源物质组分更多,这与三峡库区消落带水中不同相对分子质量 NCs 的荧光特征一致^[35]. 各 NCs 的 BIX 值范围为 0.64 ~ 0.88,且 BIX 值随相对分子质量变化的趋势与 FI 值一致,说明相对分子质量小的

NCs 自生源可能性更大. 由图 3(c)可知,各 NCs 的 HIX 范围在 1.91 ~ 9.81 之间,其中,只有 Soil-ORF 中相对分子质量为 1 × 10³ ~ 10 × 10³ 的 NCs 的 HIX 值大于 8,表明该 NCs 腐殖化程度较高. 且随 NCs 相对分子质量减小,HIX 值呈增加趋势,说明相对分子质量小的 NCs 腐殖化程度较高.

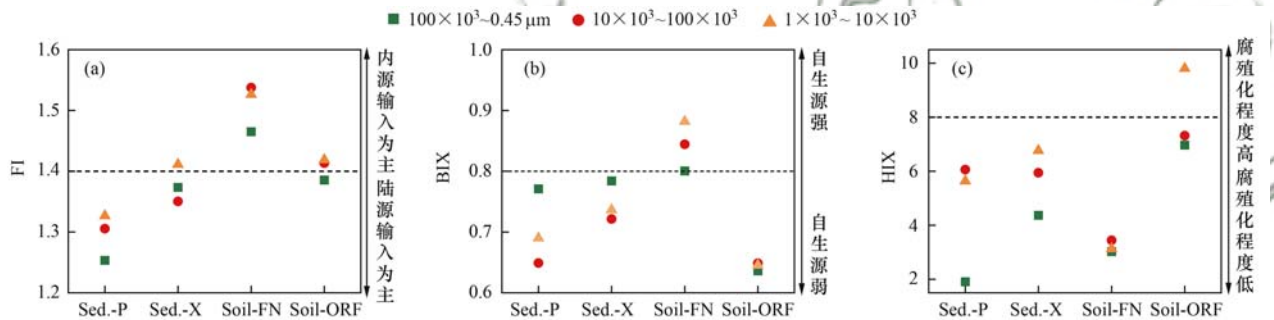


图3 不同沉积物和土壤中 NCs 的荧光指数

Fig. 3 Fluorescence indices of NCs in different sediments and soils

2.1.2.2 基于 PARAFAC 的荧光光谱特征分析

通过 PARAFAC 对样品进行 3D-EEMs 解析,共得到 C1、C2、C3 和 C4 这 4 个组分(图 4). 通过收敛系数 (tucker convergence coefficient, TCC),将 4 种荧光组分与在线 OpenFluor 数据库中的模型进行对比以判定物质组成(表 3). 其

中,C1 的荧光峰位置是 235 (310) nm/414 nm,为陆源类腐殖质^[36]; C2 的荧光峰位置是 255 (365) nm/474 nm,为类腐殖质物质^[37]; C3 的荧光峰位置是 230 nm/462 nm,为类腐殖质物质^[38]; C4 的荧光峰位置是 230 (280) nm/346 nm,为色氨酸^[39].

表3 OpenFluor 数据库中 PARAFAC 荧光组分的鉴定

Table 3 Identification of the PARAFAC components according to the OpenFluor database

本研究	TCC			物质组成	OpenFluor		文献
	E_x	E_m	$E_x \times E_m^{-1}$		模型	ID	
C1	0.997 6	0.999 0	0.996 6	陆源类腐殖质	C2	2	[36]
C2	0.997 6	0.997 4	0.995 1	类腐殖质物质	C3	463	[37]
C3	0.958 7	0.976 5	0.936 1	类腐殖质物质	C9	17	[38]
C4	0.990 7	0.995 9	0.986 7	色氨酸	C5	59	[39]

1) TCC- E_x 和 TCC- E_m 的乘积

所选沉积物和土壤中不同相对分子质量 NCs 的 4 种荧光组分的荧光强度分布情况见图 5. 经计算, 100 × 10³ ~ 0.45 μm、10 × 10³ ~ 100 × 10³ 和 1 × 10³ ~ 10 × 10³ 这 3 个相对分子质量 NCs 的荧光强度占总荧光强度的比例分别为 21.80% ~ 55.67%、

13.30% ~ 37.17% 和 24.96% ~ 48.79%, 均值分别为 40.07%、22.87% 和 37.07%. 其中,C1、C2 和 C3 的荧光强度在 NCs 为 1 × 10³ ~ 10 × 10³ 时达最大值, 而 C4 在 NCs 为 100 × 10³ ~ 0.45 μm 时达最大值, 说明类腐殖物质主要存在于相对分子质量小的 NCs

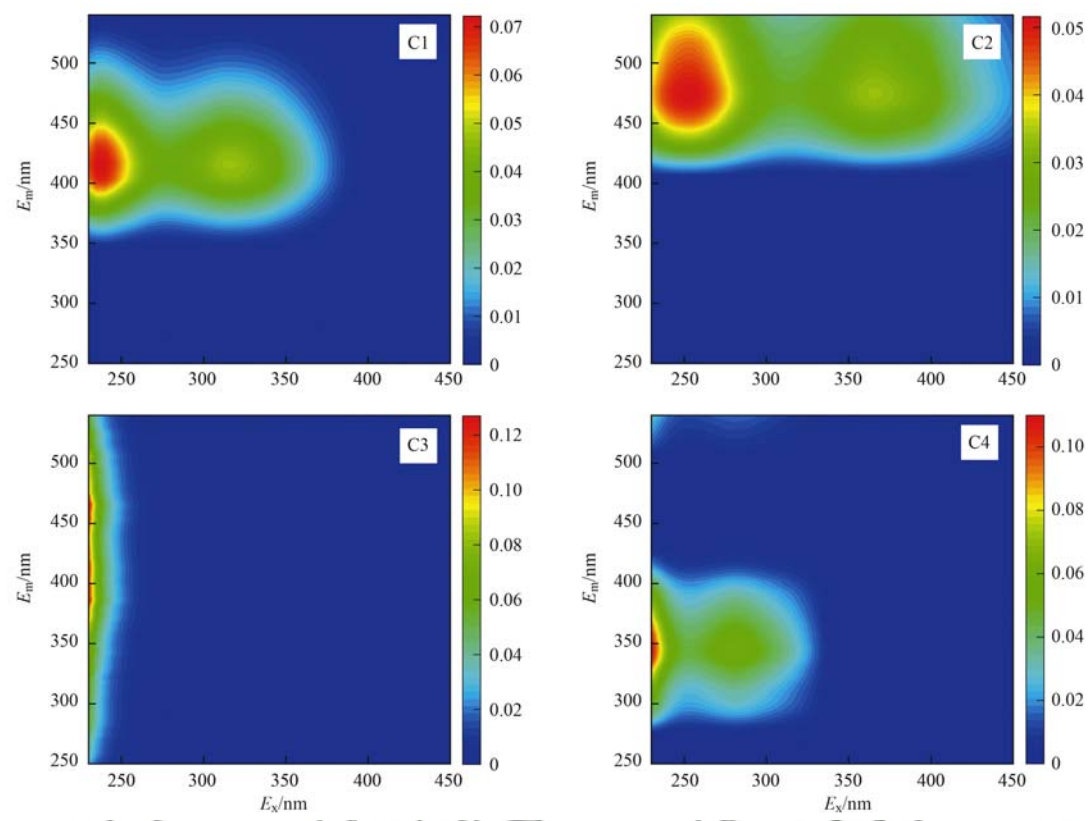


图4 PARAFAC 解析出的 4 种荧光组分
Fig. 4 Four fluorescence components identified using PARAFAC

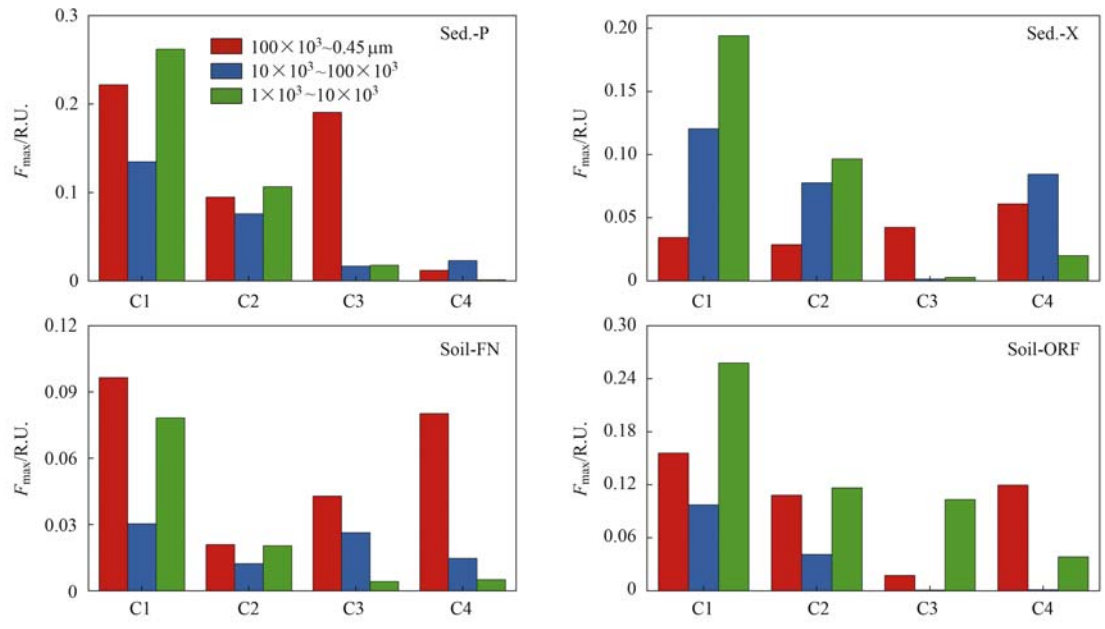


图5 沉积物和土壤 NCs 中 4 个荧光组分的荧光强度

Fig. 5 Fluorescent intensity of the four fluorescence components in NCs from the different sediments and soils

中,类蛋白质物质主要存在于相对分子质量大的 NCs 中. Cuss 等^[40]的研究也发现水生环境中微生物类腐殖质 NCs 组分相对分子质量为 $(1.6 \pm 0.15) \times 10^3$. C1 ~ C4 组分占该土样 NCs 总荧光强度的比例分别为 45.67% ~ 53.47%、12.43% ~ 57.94%、11.50% ~ 31.57% 和 3.11% ~ 25.72%,表明所选沉

积物和土壤中类腐殖质含量较高,而类蛋白物质含量较低. 此外,不同样品总荧光强度大小依次为 Sed. -P > Soil-FN > Sed. -X > Soil-ORF,说明与天然土壤相比,河湖沉积物中荧光物质的含量相对较多.

2.2 沉积物和土壤对 CAP 的吸附

沉积物和土壤 (S₀ ~ S₅) 不同组分对 CAP 的吸

附等温过程如图 6 所示. 线性、Freundlich 模型和 Langmuir 模型的拟合参数如表 4 和图 7 所示. 总体而言, Freundlich 模型对 S_0 和 S_2 的拟合效果较好 ($R^2 > 0.98$); 线性模型对 S_1 、 S_3 、 S_4 和 S_5 的拟合效

果较好 ($R^2 > 0.96$). 而 Langmuir 模型的 R^2 值低于前两个模型或介于两者之间, 表明该模型不能很好地拟合所有样品的吸附过程, 这与之前的研究结果一致^[41,42]. 因此, 后续对 S_0 和 S_2 的吸附过程分析选

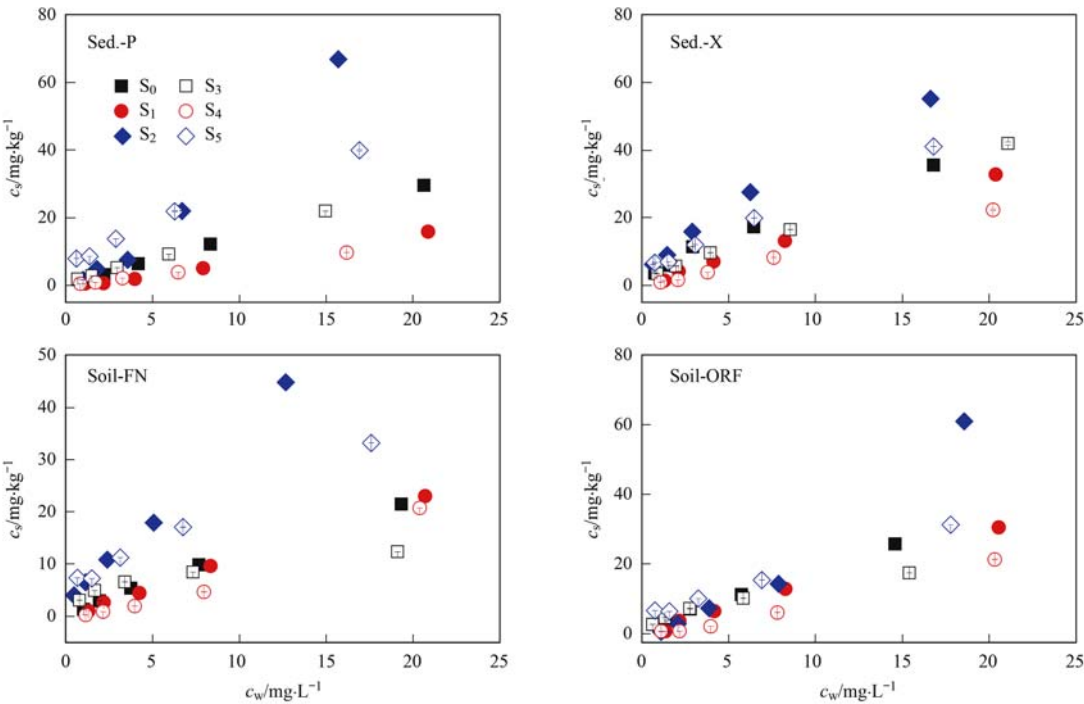


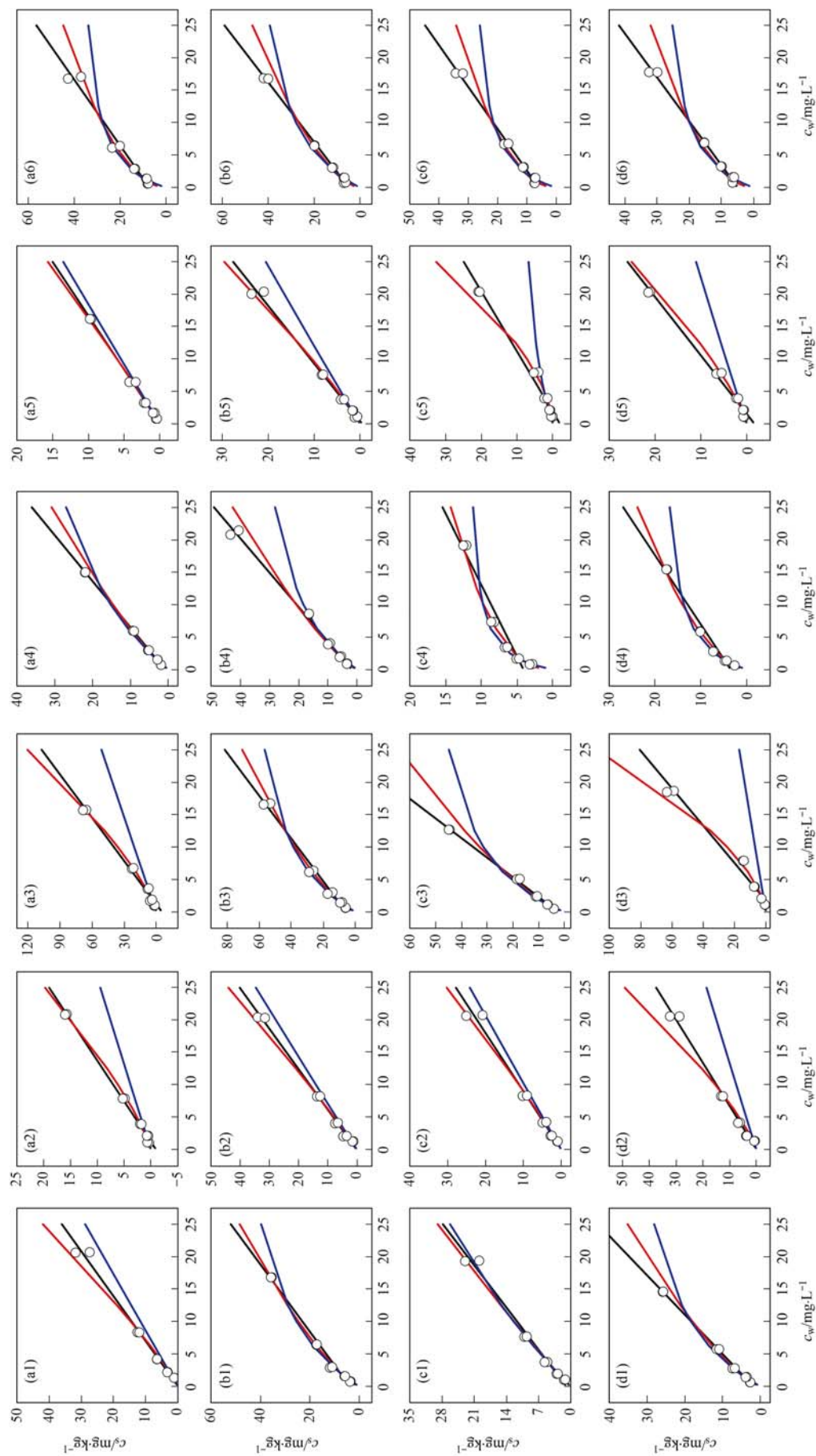
图 6 沉积物和土壤不同组分对 CAP 的吸附等温线

Fig. 6 CAP sorption isotherms of different fractions of sediments and soils

表 4 沉积物和土壤不同组分对 CAP 吸附的线性、Freundlich 和 Langmuir 模型参数

Table 4 Parameters of line, Freundlich, and Langmuir models for CAP sorption on different fractions of sediments and soils

样品	组分	线性模型			Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		K_d /L·kg ⁻¹	K_{oc} /L·kg ⁻¹	R^2	K_f /L ^{1/n} ·mg ^{1-1/n} ·kg ⁻¹	n	R^2	K_L /L·mg ⁻¹	c_m /mg·kg ⁻¹	R^2
Sed. -P	S_0	0.60	0.30	0.994 8	0.53	1.05	0.9831	90.00	0.0062	0.994 5
	S_1	1.45	0.34	0.988 7	1.04	1.15	0.971 0	2 512.18	0.000 5	0.988 8
	S_2	4.49	2.59	0.987 4	1.71	1.32	0.970 1	4 813.58	0.000 4	0.987 1
	S_3	1.41	0.69	0.999 6	2.25	0.81	0.990 3	55.87	0.037 5	0.988 4
	S_4	0.80	0.76	0.995 9	0.32	1.28	0.960 2	1 479.83	0.000 3	0.995 8
	S_5	1.97	0.64	0.968 8	8.56	0.51	0.954 8	39.91	0.226 8	0.897 9
Sed. -X	S_0	1.93	1.65	0.985 9	4.54	0.74	0.990 6	63.33	0.067 2	0.987 6
	S_1	1.60	1.45	0.994 4	1.38	1.08	0.961 2	1 667.73	0.000 8	0.994 4
	S_2	3.02	1.26	0.983 2	7.71	0.69	0.983 9	81.42	0.091 3	0.973 9
	S_3	4.24	0.96	0.992 9	7.11	0.78	0.987 2	112.24	0.061 6	0.959 6
	S_4	1.13	0.51	0.991 1	0.77	1.13	0.970 5	808.31	0.001 0	0.991 2
	S_5	2.17	0.89	0.995 2	6.54	0.61	0.953 3	54.06	0.107 2	0.949 6
Soil-FN	S_0	0.45	0.24	0.917 0	3.67	0.42	0.975 4	12.35	0.382 9	0.946 3
	S_1	1.12	0.28	0.981 3	0.90	1.09	0.976 7	1 931.97	0.000 5	0.981 4
	S_2	1.08	0.69	0.985 2	1.46	0.93	0.986 7	101.43	0.014 0	0.989 3
	S_3	3.31	1.76	0.997 6	6.15	0.73	0.985 0	62.79	0.100 5	0.943 9
	S_4	1.08	1.40	0.978 4	0.16	1.65	0.888 4	12.33	0.005 0	0.972 0
	S_5	1.56	0.60	0.991 6	7.14	0.49	0.927 1	30.53	0.237 2	0.856 5
Soil-ORF	S_0	0.94	1.21	0.962 0	3.73	0.58	0.992 2	19.78	0.225 9	0.965 5
	S_1	1.50	2.48	0.989 9	0.82	1.27	0.904 4	1 359.68	0.000 6	0.990 1
	S_2	1.76	0.76	0.964 3	0.31	1.61	0.968 8	140.69	0.002 4	0.963 9
	S_3	1.65	0.38	0.997 4	3.34	0.73	0.983 8	43.43	0.073 3	0.972 2
	S_4	1.11	0.52	0.989 7	0.39	1.29	0.955 6	243.66	0.001 9	0.988 2
	S_5	1.48	0.62	0.993 0	6.09	0.52	0.924 9	30.76	0.185 5	0.872 8



(a1) S₀-Sed.-P, (a2) S₁-Sed.-P, (a3) S₂-Sed.-P, (a4) S₃-Sed.-P, (a5) S₄-Sed.-P, (a6) S₅-Sed.-P, (b1) S₀-Sed.-X, (b2) S₁-Sed.-X, (b3) S₂-Sed.-X, (b4) S₃-Sed.-X, (b5) S₄-Sed.-X, (b6) S₅-Sed.-X, (c1) S₀-Soil-FN, (c2) S₁-Soil-FN, (c3) S₂-Soil-FN, (c4) S₃-Soil-FN, (c5) S₄-Soil-FN, (c6) S₅-Soil-FN, (d1) S₀-Soil-ORF, (d2) S₁-Soil-ORF, (d3) S₂-Soil-ORF, (d4) S₃-Soil-ORF, (d5) S₄-Soil-ORF, (d6) S₅-Soil-ORF

图 7 沉积物和土壤不同组分的 CAP 吸附等温模型拟合

Fig. 7 Fitting graphs of sorption isotherms models for the sorption of CAP on the different fractions of sediments and soils

择 Freundlich 模型,而对 S_1 、 S_3 、 S_4 和 S_5 的吸附过程分析选择线性模型. 以上结果说明, S_0 和 S_2 对 CAP 的吸附是非线性过程,而 S_1 和所有不含 NCs 的组分(S_3 、 S_4 和 S_5) 对 CAP 的吸附则是线性过程,以分配吸附为主^[43].

在 Freundlich 模型中, K_f 值表示吸附容量, n 值是位点能量分布指数^[44]. $n = 1$ 代表线性吸附; $n > 1$ 代表吸附过程主要为化学吸附; $n < 1$ 代表吸附过程主要为物理吸附^[45]. S_0 的吸附容量为 $0.53 \sim 4.54 \text{ L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以 Sed.-X 的 K_f 值最高 (表 4). 并且 Sed.-P 的 n 值大于 1 (1.05), 表明该样品对 CAP 吸附主要为化学吸附过程; 而对于其他样品, n 值低于 1 (0.42 ~ 0.74), 表明这 3 个样品的 CAP 吸附主要是物理过程. 与原始样品(S_0) 相比, 有机组分(S_2) 的吸附容量更高, 其值范围为 $0.31 \sim 7.71 \text{ L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且 Sed.-P 和 Soil-ORF 样品中 S_2 的 n 值都大于 1; 而 Sed.-X 和 Soil-FN 样品相应 n 值均小于 1. 在线性模型中, S_1 和所有无 NCs 组分(S_3 、 S_4 和 S_5) 对 CAP 的吸附 K_d 值分别为 $1.12 \sim 1.60$ 、 $1.41 \sim 4.24$ 、 $0.80 \sim 1.13$ 和 $1.48 \sim 2.17 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. 对于 4 个组分, K_d 值最大值均为 Sed.-X 样品, 这可能是因为该样品的 TOC 值最高, 这与文献[46]报道的 CAP 在沉积物上的吸附容量随 TOC 含量增加而增加的结论一致. 但也

有研究指出, 相较于卡马西平等其他药物, CAP 在有机组分含量较高的土壤上没有较强的吸附能力, 分析可能是因为 CAP 的高水溶性及土壤的疏水性导致大部分 CAP 仍存在于水相中^[47].

有机碳归一化吸附容量(K_{oc})是指示 CAP 吸附亲和力的参数. 在本研究中, S_0 、 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 的 K_{oc} 最大值分别为: 1.65、2.48、2.59、1.76、1.40 和 $0.89 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 4). 总体来说, 含有 NCs 样品的 K_{oc} 值相对较高, 这表明含有 NCs 的样品对 CAP 有更强的吸附亲和力. 此外, 本研究使用各样品的最佳拟合吸附模型, 计算了不同 CAP 浓度下的 K_{oc} 值 (图 8). 结果发现, 当 CAP 为低浓度时, S_1 和 S_4 的吸附能力相较于其他组分样品低 (除样品 Sed.-X 的 S_1 外); 而当 CAP 为高浓度时, 各组分的吸附能力相差不大. 这说明在低浓度 CAP 条件下, 去除有机物的土壤样品对 CAP 的吸附能力较低. 这是因为在沉积物/土壤吸附 CAP 的过程中, 由于 CAP 分子结构中存在苯环和硝基等官能团而使其成为主要电子受体, 因而易与有机物中的极性芳环发生 π - π 相互作用^[48,49]. 当沉积物/土壤中的有机物被去除后, 其对 CAP 的吸附能力显著降低, 尤其是去除了 NCs 的 S_4 样品. 而随着 CAP 浓度的增加, 由于有机物表面的吸附位点逐渐减少, 因此不同组分对 CAP 的吸附差异也逐渐减小.

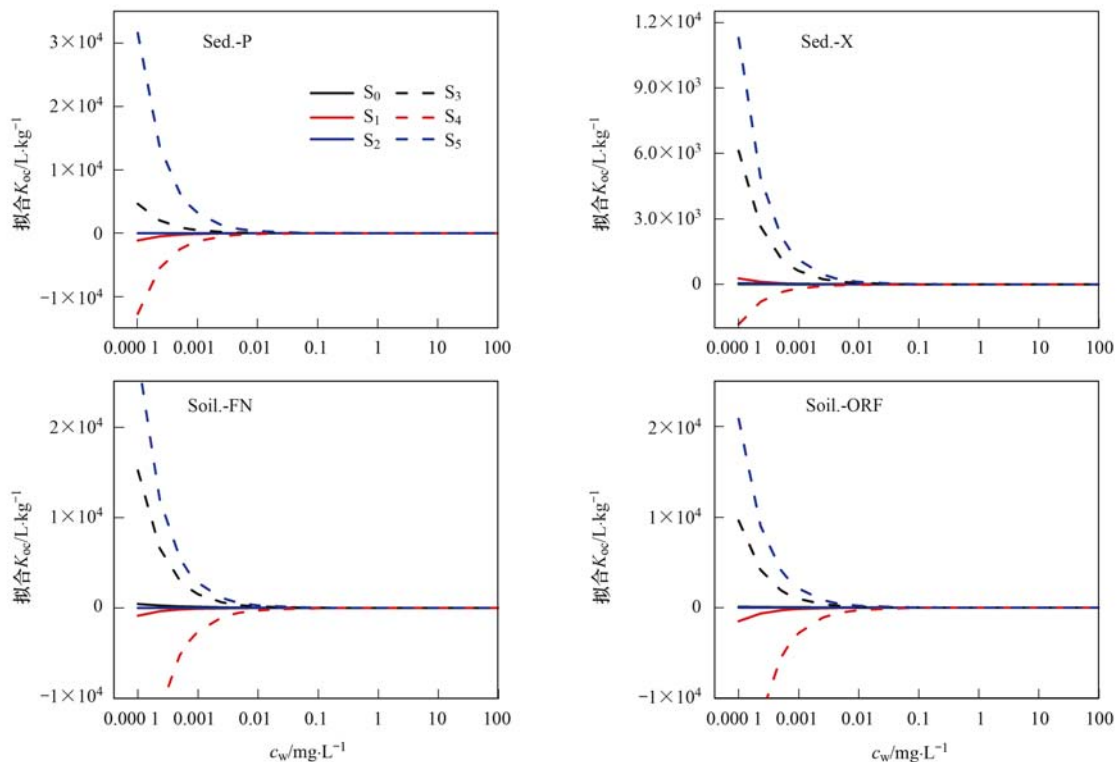
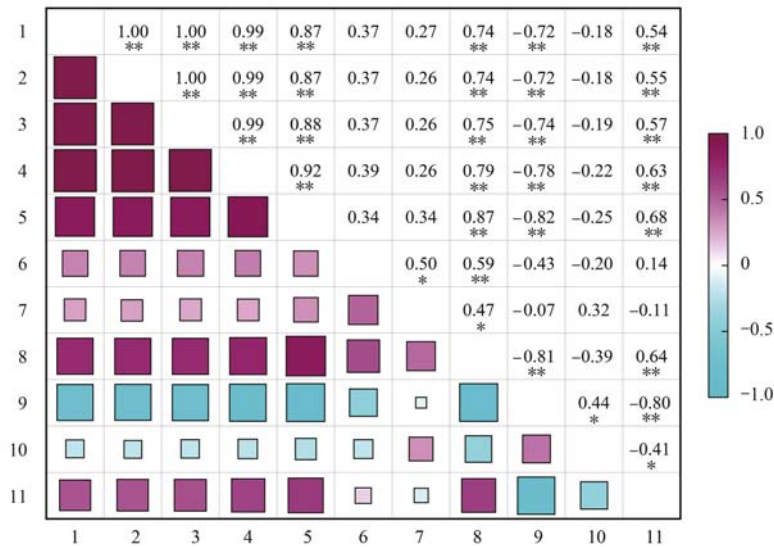


图 8 沉积物和土壤不同组分的拟合 K_{oc} 值

Fig. 8 Simulated K_{oc} values of different fractions of sediments and soils

K_{oc} 拟合值和吸附参数的相关性分析结果如图 9 所示. 当 CAP 浓度为 0.000 1、0.001、0.01、0.1 和 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_{oc} 拟合值之间为显著正相关关系 ($R > 0.87$, $P < 0.01$), 且 R^2 值随 CAP 浓度增加而降低. 这说明随 CAP 浓度增加, 沉积物/土壤不同组分对 CAP 的吸附能力发生改变, 且差距逐渐加大, 这与上文中样品不同组分对 CAP 的吸附行为在不同

浓度存在差异的分析结果一致. 不同 CAP 浓度下 K_{oc} 拟合值与 K_f 值 ($R > 0.74$, $P < 0.01$) 和 c_m ($R > 0.54$, $P < 0.01$) 均呈极显著正相关, 而与 n 值呈极显著负相关 ($R < -0.72$, $P < 0.01$). 此外, K_f 值与 K_d 值 ($R = 0.47$, $P = 0.02$) 和 c_m ($R = 0.64$, $P < 0.01$) 呈正相关, 和 n 值呈负相关. 结果表明不同吸附模型的拟合结果是一致的.



1. $K_{oc}(0.0001)$, 2. $K_{oc}(0.001)$, 3. $K_{oc}(0.01)$, 4. $K_{oc}(0.1)$, 5. $K_{oc}(1)$, 6. TOC, 7. K_d , 8. K_f , 9. n , 10. K_f , 11. c_m ; ** 表示显著性水平, $P < 0.01$, * 表示显著性水平, $P < 0.05$ (双尾)

图9 吸附参数间的相关性

Fig. 9 Intercorrelations among the sorption parameters

本研究进一步计算了所有含 NCs 样品 (即 S_0 、 S_1 和 S_2) 的“土-NCs-溶解相”三相吸附体系中三者的吸附率 (图 10). 结果表明, CAP 主要存在于溶解相中 (平均值为 80.63%), 其次为土样 (平均值为 14.21%). S_0 、 S_1 和 S_2 中 NCs 的吸附率均值分别为 4.46%、3.93% 和 6.61%, 表明有机质含量高的 NCs 对 CAP 的吸附量更高. 土壤有机质上含有多种官能团, 如羟基、氨基、羧基和酚羟基等, 这些官能团能参与到土壤吸附抗生药的过程中, 并对吸附产生重要作用^[50,51]. 但 Li 等^[52] 的研究也指出, 当表面吸附占主导时, 去除有机质会使土壤矿物中更多的吸附位点暴露出来, 从而促进磺胺甲噁唑在红壤和水稻土中的表面吸附. 此外, 三相吸附率随 CAP 浓度的增加呈不规则变化, 这与前文分析结果一致, 即在相对较高的 CAP 浓度下 ($c_w > 0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 图 8), K_{oc} 拟合值没有明显变化.

2.3 不同相对分子质量 NCs 对 CAP 的吸附过程及影响因素分析

2.3.1 不同相对分子质量 NCs 对 CAP 的吸附

不同相对分子质量胶体浓缩液中 CAP 浓度及吸附率如图 11 所示. 由图 11(a) 可知, 两种沉积物

NCs 中 CAP 浓度随相对分子质量的变化趋势相同, 即 NCs 中 CAP 浓度随相对分子质量减小呈增加趋势. 而两种天然土壤 NCs 则以相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 时 CAP 浓度最大. 类似地, 不同相对分子质量 NCs 的吸附率也存在相似规律 [图 11(b)], 即两种沉积物 NCs 均以相对分子质量为 $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 时对 CAP 的吸附率更大, 而两种天然土壤 NCs 均以相对分子质量为 $10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 时对 CAP 的吸附率最大. 此外, 本研究用分配系数 K_d 值来衡量 CAP 在胶体相和真溶解相中的分配关系情况^[53]. 由图 11(c) 可知, 所有 K_d 值均大于 1, 表明 NCs 对 CAP 有更强的吸附能力. 除 Soil-ORF 样品中 NCs 相对分子质量为 $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 的 K_d 值外, 其他样品的 K_d 值均随着 NCs 相对分子质量的减小呈不同程度增加的趋势, 表明在一定程度上, CAP 更易分配在相对分子质量小的 NCs 上. 有研究也表明, 随相对分子质量减小, 生物炭胶体的比表面积和孔容增大, 菲、阿特拉津和土霉素在生物炭胶体上的吸附容量均增加^[54]. 另外, 从整体上看, Soil-FN 和 Soil-ORF 中 NCs 各相对分子质量的 K_d 值略大于 Sed.-P 和 Sed.-X, 表明 NCs 在同一相对分子

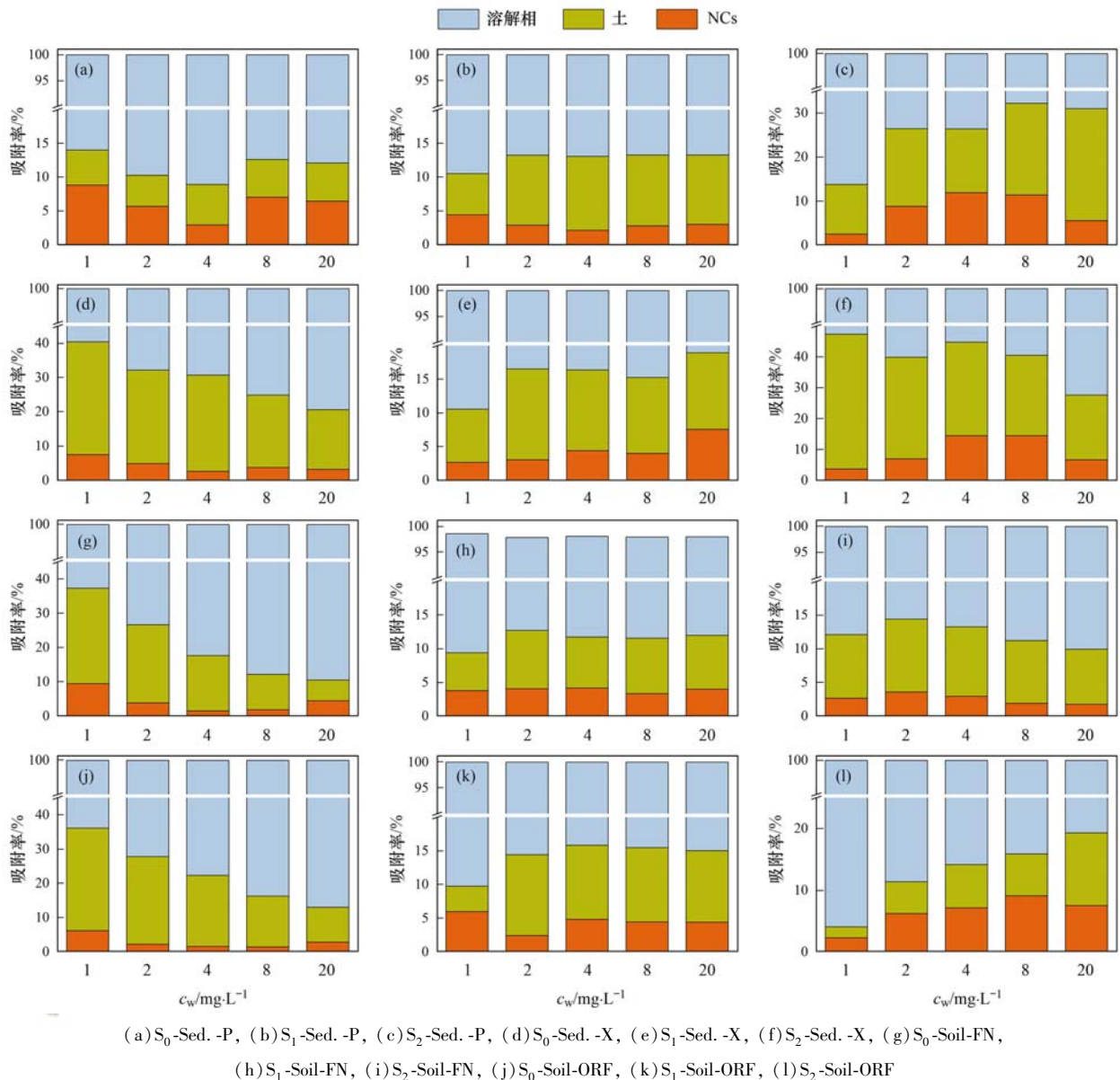


图 10 CAP 在“土-NCs-溶解相”三相体系的吸附率

Fig. 10 Sorption rate of CAP for the ternary system of “solid phase-NCs-soluble phase”

质量中, CAP 更倾向于分配在天然土壤 NCs 中。

结合 2.2 节中 CAP 在“土-NCs-溶解相”三相吸附体系中的结果, 经换算可得到 CAP 在土、不同相对分子质量 NCs 和溶解相中的吸附率, 结果如图 12 所示。可以看出, 总体上仍以溶解相中 CAP 占主导, 其次为土样, NCs 中的占比以相对分子质量为 $100 \times 10^3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 时最少。虽然 Sed.-X 样品的土样部分对 CAP 的吸附率最高, 但其 NCs 的吸附率并不是最高的, 这可能是因为该样品中的 NCs 浓度不高、相对分子质量较大。

2.3.2 NCs 理化性质与吸附指标的相关性分析

选取 NCs 理化性质和 CAP 吸附指标开展冗余分析(RDA), 前两轴 NCs 理化性质和 CAP 吸附指标的相关累计解释量达到 97.25%, 其中, 第一排序轴的解释量为 97.24%, 第二排序轴仅为 0.01%, 说

明第一排序轴能够更好地解释 CAP 吸附指标和 NCs 理化性质的相关关系。NCs 理化性质和 CAP 吸附指标的 RDA 结果见图 13。可以看出, NCs 理化性质中 FI、UV₂₅₄、UV₂₅₃/UV₂₂₀、HIX 和 C1 的连线与其他因子相比连线更长, 可知这 5 种 NCs 理化性质对 CAP 吸附指标起到了很好地解释作用。其中, FI 值与 K_d 值呈显著正相关关系, 表明 NCs 中内源性代谢产物为主的荧光物质越多, 对 CAP 的吸附能力越强。UV₂₅₄、UV₂₅₃/UV₂₂₀ 值和胶体吸附率呈负相关关系, 即组分中不饱和键和芳环上取代基中羧基等种类越多, 对 CAP 的吸附贡献就越小, 这可能是因为羧基等含氧官能团会发生解离, 水分子可能通过氢键竞争吸附位点, 导致对污染物的吸附容量下降^[7]。BIX 和 HIX 为极显著负相关关系, 这表明自生源贡献率低和陆源贡献率高的物质其腐殖化程度

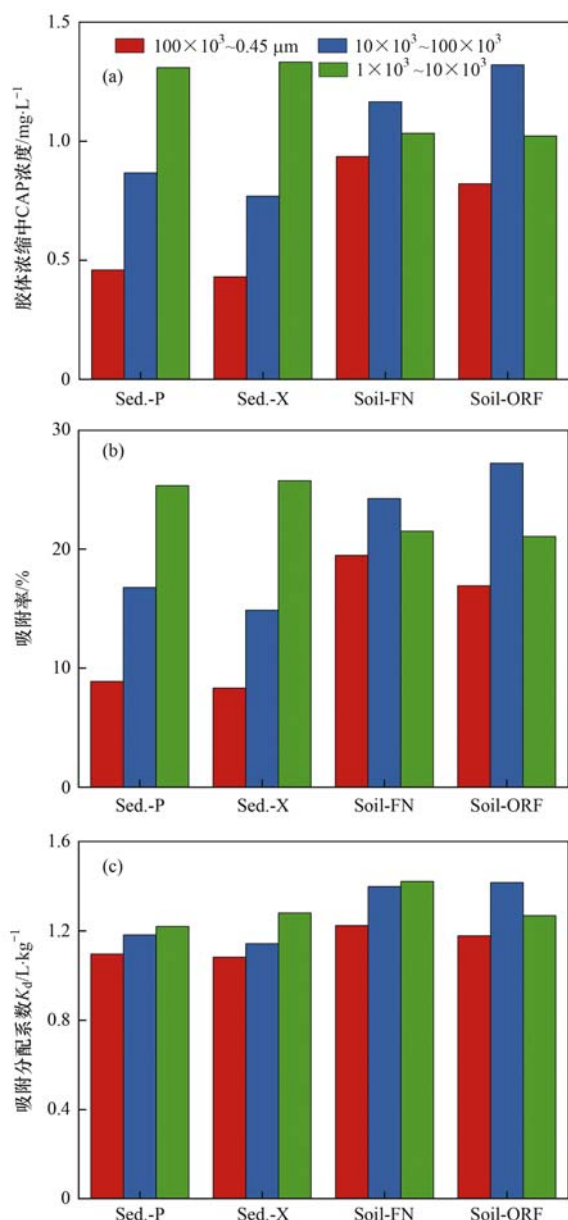


图 11 CAP 在不同胶体中的吸附参数

Fig. 11 Sorption parameters of CAP with different colloids

也高. 而 HIX 和 3 个吸附参数均存在显著正相关关系, 表明类腐殖质物质对 CAP 的吸附具有促进作用, 这与 C1 和吸附率的表征意义一致. 吸附率、 K_d 与 C4 荧光组分呈极显著负相关关系, 表明 C4 表示的色氨酸类蛋白质对 CAP 的吸附具有抑制作用. 而 C3 和 C4 荧光组分与 UV_{254} 值和 UV_{253}/UV_{220} 值均存在正相关关系, 表明 NCs 的芳香度和芳环上极性官能团含量增加, 其荧光组分含量也随之增加.

3 结论

(1) 光谱参数分析表明, 不同相对分子质量 NCs 有机质组分为外源和内源的混合输入, 且相对分子质量小的 NCs 自生源特征更为显著; 另外, PARAFAC 模型共解析出 4 个荧光组分, 且河湖沉积

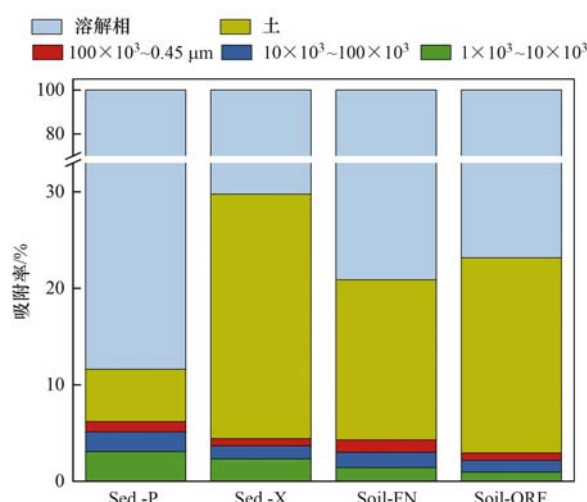


图 12 CAP 在各相中的吸附率

Fig. 12 Sorption rate of CAP with different phases

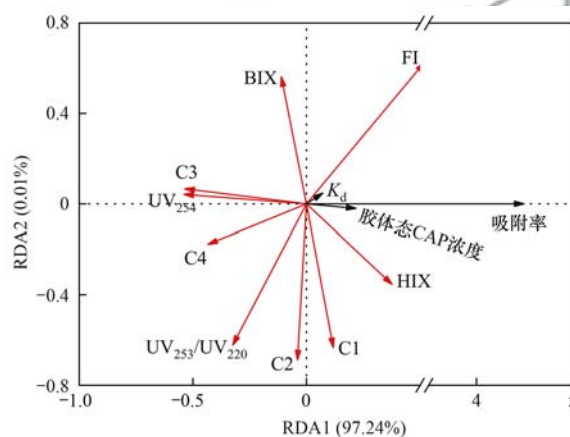


图 13 NCs 理化性质和 CAP 吸附指标的冗余分析

Fig. 13 Redundancy analysis of colloidal physicochemical properties and sorption index of CAP

物中荧光物质的相对含量较多.

(2) Freundlich 模型可较好地拟合有机质组分较高的样品对 CAP 的吸附过程, 而线性模型对无机组分较多及不含 NCs 的样品对 CAP 吸附的拟合效果较好. 且与原始样品相比, 有机组分的吸附容量更高, 尤其是低浓度 CAP 条件下; K_{oc} 值表明, 有 NCs 的样品对 CAP 有更高的吸附亲和力.

(3) 所有 NCs 的吸附分配系数 K_d 值均大于 1, 表明 NCs 对 CAP 有更强的吸附能力, 且 CAP 更容易被相对分子质量小的 NCs 所吸附; RDA 分析结果表明, NCs 来源、芳香性、芳环上的有氧官能团、腐殖化程度和类腐殖物质等是影响沉积物和土壤 NCs 对 CAP 的吸附能力的关键因子.

参考文献:

- [1] Jiang X S, Liu L Q, Chen J F, *et al.* Antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in a rural river in Southeast China: occurrence, seasonal variation and association with the antibiotics [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **778**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146131.

- [2] 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.
- [3] Guo N, Ma X F, Ren S J, *et al.* Mechanisms of metabolic performance enhancement during electrically assisted anaerobic treatment of chloramphenicol wastewater[J]. *Water Research*, 2019, **156**: 199-207.
- [4] Zhang J Y, Zhao R X, Cao L J, *et al.* High-efficiency biodegradation of chloramphenicol by enriched bacterial consortia; kinetics study and bacterial community characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121344.
- [5] Xiao L L, Liu F H, Kumar P S, *et al.* Rapid removal of chloramphenicol via the synergy of *Geobacter* and metal oxide nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131943.
- [6] 张玲, 白军红, 梁金凤, 等. 基于 CiteSpace 文献计量的湖泊抗生素抗性基因研究进展与热点分析[J]. *环境科学学报*, 2021, **42**(1): 308-320.
Zhang L, Bai J H, Liang J F, *et al.* Research progress and hot spot analysis of antibiotic resistance genes in lakes based on CiteSpace literature metrology [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **42**(1): 308-320.
- [7] Zhang D, Yang S K, Wang Y N, *et al.* Adsorption characteristics of oxytetracycline by different fractions of organic matter in sedimentary soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 5668-5679.
- [8] Zhang T, Wu B, Sun N, *et al.* Sorption and degradation of wastewater-associated pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils and sediment [J]. *Water Science & Technology*, 2013, **68**(5): 991-998.
- [9] 余绵梓, 袁啸, 李适宇, 等. 典型 PPCPs 在河流沉积物中的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(4): 1724-1733.
Yu M Z, Yuan X, Li S Y, *et al.* Experimental and modeling study of sorption characteristics of selected PPCPs onto river sediments[J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(4): 1724-1733.
- [10] Nie M H, Yan C X, Xiong X Y, *et al.* Degradation of chloramphenicol using a combination system of simulated solar light, Fe^{2+} and persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 455-463.
- [11] 周旋, 晏彩霞, 鞠民, 等. 不同来源土样胶体对氯霉素吸附行为的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(11): 4169-4179.
Zhou X, Yan C X, Ju M, *et al.* Effects of different soil colloids on the sorption behavior of chloramphenicol[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(11): 4169-4179.
- [12] Lead J R, Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, **3**(3): 159-171.
- [13] 王沛芳, 包天力, 胡斌, 等. 天然胶体的水环境行为[J]. *湖泊科学*, 2021, **33**(1): 28-48.
Wang P F, Bao T L, Hu B, *et al.* Environmental behaviors of natural colloids in water environment [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2021, **33**(1): 28-48.
- [14] Yan C X, Liu H H, Sheng Y R, *et al.* Fluorescence characterization of fractionated dissolved organic matter in the five tributaries of Poyang Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **637-638**: 1311-1320.
- [15] Lapworth D J, Stolpe B, Williams P J, *et al.* Characterization of suboxic groundwater colloids using a multi-method approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2554-2561.
- [16] Dordio A V, Miranda S, Prates Ramalho J P, *et al.* Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 575-583.
- [17] Le Guet T, Hsini I, Labanowski J, *et al.* Sorption of selected pharmaceuticals by a river sediment: role and mechanisms of sediment or Aldrich humic substances [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(15): 14532-14543.
- [18] Yang F, Zhang Q, Jian H X, *et al.* Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **396**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122598.
- [19] 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, (6), doi: 10.1155/2018/1254529.
- [20] Yu K F, Sun C, Zhang B, *et al.* Size-dependent adsorption of antibiotics onto nanoparticles in a field-scale wastewater treatment plant[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **248**: 1079-1087.
- [21] Wang L L, Niu J F, Yang Z F, *et al.* Effects of carbonate and organic matter on sorption and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments from Yangtze River [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 811-817.
- [22] Sun K, Shi Y, Wang X Y, *et al.* Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 1128-1136.
- [23] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(4): 742-746.
- [24] Nishijima W, Speitel Jr G E. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(2): 113-119.
- [25] Peuravuori J, Pihlaja K. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration [J]. *Environment International*, 1997, **23**(4): 441-451.
- [26] Jaffé R, Boyer J N, Lu X, *et al.* Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **84**(3-4): 195-210.
- [27] Salve P R, Lohkare H, Gobre T, *et al.* Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater using fluorescence spectrophotometry [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **88**(2): 215-218.
- [28] 卜鸡明, 何佳, 焦立新, 等. 滇池流域入湖河流溶解性有机质的分布及来源[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(8): 2795-2804.
Bu J M, He J, Jiao L X, *et al.* Analysis of distribution characteristics and source of dissolved organic matter in the rivers that flow into the Dianchi Lake Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(8): 2795-2804.
- [29] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50.
- [30] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **6**(11): 572-579.

- [31] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices[J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 15-36.
- [32] Lawaetz A J, Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the Raman Scatter Peak of water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 936-940.
- [33] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [34] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 933-941.
- Li L L, Jiang T, Yan J L, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir areas[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 933-941.
- [35] 陈雪霜, 江韬, 卢松, 等. 三峡库区消落带水体 DOM 不同分子量组分三维荧光特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 884-892.
- Chen X S, Jiang T, Lu S, *et al.* Three-dimensional fluorescence spectral characteristics of different molecular weight fractionations of dissolved organic matter in the water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir areas[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 884-892.
- [36] Garcia R D, Reissig M, Queimalinos C P, *et al.* Climate-driven terrestrial inputs in ultraoligotrophic mountain streams of Andean Patagonia revealed through chromophoric and fluorescent dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **521-522**: 280-292.
- [37] Peleato N M, Sidhu B S, Legge R L, *et al.* Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2017, **172**: 225-233.
- [38] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T M, *et al.* Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(7): 2357-2362.
- [39] Walker S A, Amon R M W, Stedmon C A. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: a comparison of large Arctic rivers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2013, **118**(4): 1689-1702.
- [40] Cuss C W, Guéguen C. Determination of relative molecular weights of fluorescent components in dissolved organic matter using asymmetrical flow field-flow fractionation and parallel factor analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **733**: 98-102.
- [41] Shen G X, Zhang Y, Hu S Q, *et al.* Adsorption and degradation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in an agricultural soil system under an anaerobic condition: kinetics and environmental risks [J]. *Chemosphere*, 2018, **194**: 266-274.
- [42] Conde-Cid M, Novoa-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.
- [43] Weber J W, Young T M. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical fluid conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(6): 1686-1691.
- [44] Hu M F, Liu L, Hou N, *et al.* Insight into the adsorption mechanisms of ionizable imidazolinone herbicides in sediments: kinetics, adsorption model, and influencing factors [J]. *Chemosphere*, 2021, **274**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129655.
- [45] Desta M B, Lucia A. Batch sorption experiments; langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste[J]. *Journal of Thermodynamics*, 2013, (1), doi: 10.1155/2013/375830.
- [46] Yan Q S, Zhang L Y, Jiang M L, *et al.* Sorption of chloramphenicol on pond sediments and the effect of coexistence Cu(II)[J]. *Water Science & Technology*, 2013, **68**(6): 1251-1257.
- [47] Revitt D M, Balogh T, Jones H. Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, **15**(3): 594-606.
- [48] Liao P, Zhan Z Y, Dai J, *et al.* Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 496-505.
- [49] Di X, Wang X, Liu Y P, *et al.* Solid-phase extraction coupled with switchable hydrophilicity solvent-based homogeneous liquid-liquid microextraction for chloramphenicol enrichment in environmental water samples: a novel alternative to classical extraction techniques [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, **411**(4): 803-812.
- [50] Zhang Y, Huang F X, Wang L, *et al.* Facilitating effect of heavy metals on di(2-ethylhexyl) phthalate adsorption in soil: new evidence from adsorption experiment data and quantum chemical simulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **772**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.144980.
- [51] 马妍, 王童, 周生坤, 等. 地带性土壤对苯胺吸附行为的研究[J]. *环境工程*, 2021, **39**(10): 191-196, 156.
- Ma Y, Wang T, Zhou S K, *et al.* Study on adsorption behavior of aniline on zonal soil[J]. *Environmental Engineering*, 2021, **39**(10): 191-196, 156.
- [52] Li X N, Song Y, Jia M Y, *et al.* Sorption and desorption characteristics of sulfamethazine in three different soils before and after removal of organic matter[J]. *Pedosphere*, 2021, **31**(5): 796-806.
- [53] Xia X H, Rabearisoa A H, Jiang X M, *et al.* Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water with different types and concentrations of protein[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 10955-10963.
- [54] Hameed R, Lei C, Lin D H. Adsorption of organic contaminants on biochar colloids: effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(15): 18412-18422.

CONTENTS

Regionalization and Analysis of PM _{2.5} and O ₃ Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data	LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, <i>et al.</i>	(4293)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter	PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, <i>et al.</i>	(4305)
Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation	CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, <i>et al.</i>	(4316)
Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhai and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution	ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, <i>et al.</i>	(4327)
Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System	QIU Hao, LIU Dan-long, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(4338)
Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes	MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, <i>et al.</i>	(4348)
Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter	CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(4357)
Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai	LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, <i>et al.</i>	(4367)
Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018	FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong	(4380)
Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target	XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, <i>et al.</i>	(4392)
Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration	ZHENG Hang, YE A-zhong	(4401)
Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism	BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, <i>et al.</i>	(4408)
Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years	JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, <i>et al.</i>	(4419)
Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin	FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, <i>et al.</i>	(4430)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors	ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, <i>et al.</i>	(4440)
Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(4449)
Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River	LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(4459)
Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing	WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru	(4470)
Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors	OUYANG Tian, ZHAO Lu, JI Lu-lu, <i>et al.</i>	(4480)
Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai	ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, <i>et al.</i>	(4489)
Effects of Nutrients on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and Bacteria in the Phycosphere	LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, <i>et al.</i>	(4502)
Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms	WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, <i>et al.</i>	(4511)
Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol	YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, <i>et al.</i>	(4522)
Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge: ARGs and Potential Hosts	ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, <i>et al.</i>	(4536)
Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo	CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, <i>et al.</i>	(4545)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake	ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, <i>et al.</i>	(4556)
Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector	GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, <i>et al.</i>	(4566)
Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils	CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, <i>et al.</i>	(4578)
Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island	YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, <i>et al.</i>	(4590)
Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary	ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, <i>et al.</i>	(4601)
Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China	YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, <i>et al.</i>	(4613)
Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province	CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, <i>et al.</i>	(4622)
Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, <i>et al.</i>	(4630)
Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin	LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, <i>et al.</i>	(4639)
Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of <i>Caragana korshinskii</i> Plantation in the Loess-Hilly Region	SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, <i>et al.</i>	(4648)
Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis	JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, <i>et al.</i>	(4658)
Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil	FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, <i>et al.</i>	(4669)
Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil	ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao	(4679)
Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in <i>Koeleria paniculata</i>	XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, <i>et al.</i>	(4687)
Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO ₂ @FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement	YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, <i>et al.</i>	(4697)
Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility	HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, <i>et al.</i>	(4706)
Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils	CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, <i>et al.</i>	(4716)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System	CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, <i>et al.</i>	(4725)
Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvio-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China	LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, <i>et al.</i>	(4735)
Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, <i>et al.</i>	(4745)
Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvio-aquic Soil	MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, <i>et al.</i>	(4755)
Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, <i>et al.</i>	(4765)
Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) and on the Soil Bacterial Community Structure	LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, <i>et al.</i>	(4779)
Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting	LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, <i>et al.</i>	(4789)