

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对 PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区 PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区 PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉 PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑睿, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体 CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中 PPCPs 的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑思 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良 A ² /O-BAF 双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制 A/O 工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株 YH01 + YH02 强化 SBR 好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1 株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化 (Feammox) 脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内 DDTs 和 PCBs 的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中 PAHs 污染特征: 以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤 Cu、Zn 形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤 CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)	

水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律

徐龙凤^{1,2}, 魏群山^{1,2*}, 吕强^{1,2}, 唐立朋^{1,2}, 刘亚男^{1,2}, 柳建设^{1,2}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620)

摘要: 为了更深入了解水环境中颗粒物对抗生素的吸附规律, 选用典型抗生素——四环素(TC)和悬浮态的高岭土模拟天然水体中颗粒物对四环素的吸附过程, 探究颗粒物对TC的吸附规律及不同颗粒物投加量、pH、温度和阳离子对颗粒物吸附TC的影响。结果表明颗粒物对TC在混合4 h之前快速吸附, 之后单位吸附量随时间较小波动, 在12 h后基本达到吸附平衡。在溶液中颗粒物对TC的单位吸附量随着颗粒物投加量的增大而减小; 颗粒物对TC抗生素的吸附更符合Langmuir等温吸附规律; 颗粒物对TC的吸附在pH=4.5附近达到最大值, 强酸(pH<4)或强碱(pH>9)环境均抑制颗粒物对TC的吸附; 低价态的阳离子如Na⁺、Ca²⁺(浓度在0.000 1~0.1 mol·L⁻¹范围)等对颗粒物吸附TC均产生抑制作用, 且随着离子浓度的增加, 抑制作用增强, 但三价阳离子的作用却非常特别, 如低浓度的Al³⁺(0.000 1 mol·L⁻¹)会促进吸附作用, 随着Al³⁺浓度增加, 促进作用减弱, 直到Al³⁺达到较高浓度(0.01 mol·L⁻¹), 又会抑制颗粒物对TC的吸附。综合本实验获得的颗粒物吸附TC的基本特征和规律, 可以初步推断: 在实际水环境中由于颗粒物对TC的快速吸附和低浓度Al³⁺的促进作用, TC在水环境和饮用水处理工艺中更易随颗粒物的运动发生同步迁移, 颗粒物的归宿主要决定了TC的归宿, 如进入天然水体沉积物中或饮用水处理工艺的污泥中, 这也进一步揭示了天然水体中沉积物往往易被检出较高含量TC的根本原因。

关键词: 四环素; 高岭土; 吸附; 阳离子; 等温吸附

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1668-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707225

Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water

XU Long-feng^{1,2}, WEI Qun-shan^{1,2*}, LÜ Qiang^{1,2}, TANG Li-peng^{1,2}, LIU Ya-nan^{1,2}, LIU Jian-she^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Shanghai 201620, China)

Abstract: The mechanism of adsorption of a typical antibiotic (tetracycline, TC) on particles in the aquatic environment and the parameters affecting adsorption were investigated. Experiments were conducted to elucidate the effects of pH and various cation species with different concentrations. The results show that the adsorption of TC on particles is rapid during the first four hours in the mixing stage. The adsorption process becomes slow after the first four hours. The adsorption of TC on particles can be described well by a Langmuir equation. The maximum adsorption of TC on particles occurs at pH 4.5, however it is reduced by strongly acidic (pH < 4) or alkaline (pH > 9) conditions. Moreover, the adsorption process is also inhibited by various cations (e.g. Na⁺ and Ca²⁺) in the range of 0.000 1-0.1 mol·L⁻¹ ionic concentrations. A special finding concerns Al³⁺ ions; at a low concentration of these ions (0.000 1 mol·L⁻¹) the adsorption of TC on particles improves, whereas at increased concentrations the adsorption is weakened. In summary, an effective removal of the particles is critical to control TC pollution in natural waters because of the rapid adsorption of TC on particles.

Key words: tetracycline; kaolin; adsorption; cations; isothermal adsorption

近几十年来抗生素在我国的一些主要河流中陆续被检测出来, 如黄河^[1]、九龙江^[2]、巢湖^[3]、珠江^[4]和洪泽湖^[5]等水体。2009年中国抗生素产量已经高达14.7万t^[6], 抗生素用于人体和动物后, 随着食物排出体外进入环境。其中黄浦江作为上海重要的水源地之一, 上游曾有大量规模化养殖场及数量庞大的零散养殖场, 甚至曾发生过千头死猪浮现黄浦江的事件(2013年)^[7]。2015年, 黄浦江上游水体共被检出2类6种抗生素残留, TC是上游主要抗生素污染物之一^[8]。抗生素进入环境后很容易在环境中累积并且长期存留^[9,10]。此前四环素类抗生素在黄浦江流域的养猪场、水产养殖场废水中

检测值就达27.5 ng·L⁻¹^[11], 四环素在天然水体中残留和污染现状已经十分严峻。四环素类抗生素广泛用于人类医疗和动物养殖中, 它可以提高饲料利用率及促进动物生长, 使用后随着粪便排出体外^[12], 同样很可能进入食物链, 危害人类的健康^[13,14], 也通过很多途径进入环境, 造成污染。

抗生素与多种颗粒物作用研究已有报道, 朱齐

收稿日期: 2017-07-26; 修订日期: 2017-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277138); 中央高校基本科研业务费专项(2232014D3-17)

作者简介: 徐龙凤(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: xulongfeng@DhU@163.com

* 通信作者, E-mail: qsw@dhU.edu.cn

齐等^[15]利用河边的土壤代替天然水体中的颗粒物研究了颗粒物对于磺胺类抗生素的吸附特征. 武庭瑄等^[16]研究了膨润土对四环素吸附影响, 发现阳离子对于膨润土吸附四环素与阳离子的价态有关. Chang 等^[17]研究了四环素在蒙脱石和膨润土上的吸附机制, 在研究不同 pH 和温度的影响时发现阳离子交换是吸附的主要作用机制.

但是实际环境中如土壤、水体及沉积物中的颗粒物主要成分之一还有高岭土类黏土矿物. 如靖青秀等^[18]发现南方离子型稀土矿区土壤氨氮污染严重, 其中高岭土是矿区土壤的主要黏土成分之一; 席雅娟等^[19]在调查杭州湾潮滩沉积物成分发现表层沉积物主要是伊利石和高岭石; 赵德博等^[20]在提取海洋沉积物中黏土矿物发现含量最多的主要是蒙脱石和高岭石. 可见高岭土类成分在土壤、沉积物及水体颗粒物中分布广泛, 因此本研究选用悬浮态高岭土模拟水体悬浮颗粒物.

抗生素在水环境中与颗粒物的相互作用可能是影响其迁移转化的关键环节之一, 因为已有大量研究发现水体中颗粒物常与污染物相互作用并成为其载体, 如吸附结合水中的重金属离子、持久性有机污染物 (POPs) 等微污染物^[21], 并在很大程度上决定着这些污染物在环境中的迁移转化和循环规律^[22~24]. 但是, 对于典型抗生素 (如四环素) 排放至湖泊河流等天然水体后, 其发生怎样的迁移转化过程并不完全清楚, 例如是更多的抗生素立即被颗粒物吸附还是立即进入沉积物, 还是更多的溶于水, 或者是容易随颗粒物迁移, 还是容易随水本身迁移等等具体的过程目前均有待深入揭示. 因此, 存在着研究典型抗生素四环素在水中与悬浮颗粒物之间吸附特征及规律的必要. 本文采用悬浮态的高岭土模拟水体颗粒物, 四环素为目标化合物, 探究它在悬浮态高岭土上的吸附作用特性及其环境影响因素, 研究结果有助于初步揭示实际水体中抗生素的迁移归趋规律, 并对开发针对天然水体中抗生素污染的控制与处理技术有一定的指导意义.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

盐酸四环素购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司. 高岭土为分析纯, 购自天津市致远化学试剂有限公司, 主要成分有 SiO_2 45.38%, Al_2O_3 38.46% 等. 盐酸、氢氧化钠和六水氯化铝均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 氯化钠和无水氯化钙均

为分析纯, 购自上海凌峰化学试剂有限公司. 紫外分光光度计 (U-2910 日本日立集团), 电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), pH 计 (上海梅特勒-托利多仪器公司), 多点磁力搅拌器 (上海科升仪器有限公司), 恒温摇床 (上海精宏实验设备有限公司), $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜购自上海安谱实验科技股份有限公司.

取高岭土粉末进行 XRD 衍射, 分析结果表明高岭土主要含有 SiO_2 , Al_2O_3 成份, 与上述试剂提供商标示的组成一致, 具体见图 1.

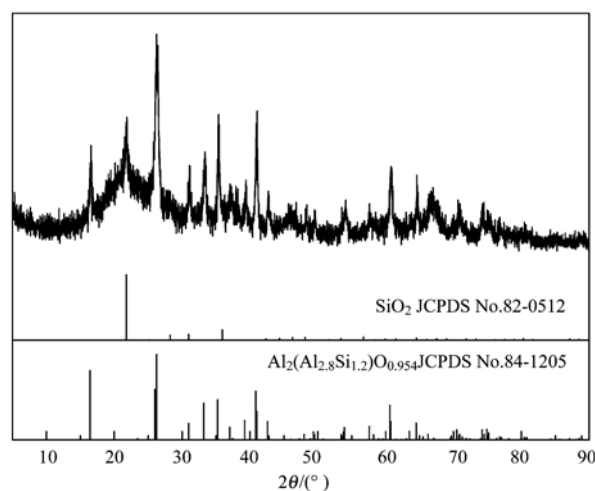


图1 高岭土的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of kaolin

1.2 仪器分析方法和 TC 浓度测定

取 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TC 溶液, 用紫外分光光度计扫描峰谱图, 选择 275 nm 波长作为 TC 测定波长 (图 2). 测溶液 TC 浓度前均使用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤溶液, 每次实验均通过测定 TC 吸光度与浓度的标准曲线进行未知样中 TC 的定量. 每批滤膜使用前均通过预实验来确认滤膜对 TC 无吸附作用.

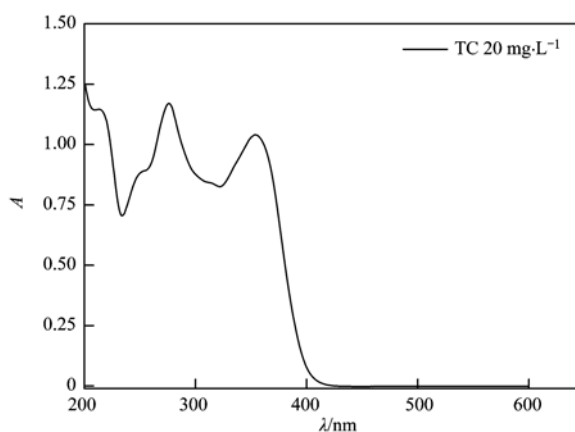


图2 TC 的波长扫描曲线

Fig. 2 Wavelength scanning of tetracycline

1.3 实验方法

1.3.1 模拟颗粒物悬浮液的制备和使用

取一定质量的高岭土于 1 L 纯净水中,用磁力搅拌器连续搅拌 2 h,静置沉淀 24 h,取溶液上方稳定悬浮液部分作为本研究的模拟悬浮颗粒储备液.悬浮储备液中颗粒物浓度的定量方法:取 100 mL 的悬浮储备液,过 0.45 μm 膜(已烘干称重),截留了颗粒物的滤膜再烘干称重,差重法得到 100 mL 储备液中颗粒物质量为 1.7 g,因此本研究使用的悬浮颗粒物储备液的颗粒物浓度为 17 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

模拟悬浮颗粒物使用液的配制:在进行后续吸附实验时,根据所需颗粒物浓度和体积的需要,将悬浮颗粒物储备液进行一定比例的稀释即得悬浮颗粒物使用液.

为了使本研究的结果更利于实际应用和参考,本实验采用同样的差重法测定了实际黄浦江水体悬浮颗粒物浓度(6 次平均值为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),以使本研究一系列实验中的模拟悬浮颗粒物使用液浓度范围尽可能覆盖一般实际水体悬浮颗粒物浓度(由于实际水体颗粒物成分的混杂性,本研究所有实验均未采用黄浦江水体悬浮颗粒物,除特别指明,后续实验及讨论涉及的颗粒物,均指由高岭土配制的模拟颗粒物).

1.3.2 颗粒物吸附 TC 动力学实验

分别配制颗粒物浓度为 0、0.34、0.68 和 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浮颗粒物使用液(0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为无颗粒物对照样本),分别准确量取 50 mL 置于锥形瓶中,每种浓度平行准备至少 10 个锥形瓶,再分别投加同样体积的 TC 储备液于锥形瓶中,使溶液中 TC 的最终浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,然后同时置于恒温摇床中以 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度连续振荡,在 0.08、0.25、0.5、1、2、4、8、12、18 及 24 h 采集样品,取上清液用 0.45 μm 滤膜过滤.同时还进行无 TC 的空白对照实验,实验均做 3 个重复,测定了初始溶液 pH 值均为 6.1.

颗粒物对 TC 的吸附量由以下公式进行计算:

$$Q_t = (c_0 - c_e) \times V/M$$

式中, Q_t 为颗粒物对 TC 的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 为 TC 初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为上清液中 TC 浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); M 为吸附剂颗粒物质量(g).

1.3.3 温度对吸附影响实验

分别取一定体积的悬浮颗粒物使用液置于 50 mL 锥形瓶中,其中颗粒物的浓度为 0.34 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,并

分为三组(每组 6 瓶),投加 TC 使其初始浓度分别为 0.5、2.5、10、15、20 和 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节 pH 为 4.5(预实验发现颗粒物吸附 TC 的最适 pH 为 4.5,详见 2.3 节),用锡箔纸将 3 批锥形瓶密封后分别在 10、20 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件(模拟春、夏、秋环境)下于恒温摇床内恒温振荡至吸附平衡,取上清液过 0.45 μm 滤膜后测定其中 TC 浓度.吸附前后溶液中 TC 的质量差即为溶液中颗粒物对 TC 的吸附量,参照上述实验方法进行实验和分析.

由此绘制等温吸附线并且用 Langmuir 和 Freundlich 方程对等温吸附线进行拟合.

1.3.4 初始 pH 值对高岭土吸附 TC 的影响

分别配制颗粒物浓度为 0、0.34、0.68 和 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浮颗粒物使用液,设置 TC 的起始浓度均为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,设置起始 pH 分别为 2.5、3、4、5、6、7、8、9 和 10 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 室温条件下进行恒温振荡实验,达平衡吸附.同上方法测定颗粒物对 TC 的单位吸附量和吸附率,上述实验均设置对应的无颗粒物和 TC 的平行对照实验.

1.3.5 阳离子对高岭土吸附 TC 的影响实验

使用无水氯化钠、氯化钙和氯化铝试剂准确配制浓度分别为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液,备用.通过稀释法分别配制浓度为 0.1、0.01、0.001 和 0.000 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 阳离子使用液,分别移取阳离子使用液于 4 组 50 mL 锥形瓶中,同时配置空白对照一组(不加入阳离子).分别投加同样体积 TC 储备液使其初始浓度均为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均在 25 $^{\circ}\text{C}$ 室温条件下进行吸附平衡后取上清液过 0.45 μm 滤膜,并用分光光度法测定溶液中颗粒物对 TC 的吸附量和去除率.

2 结果与讨论

2.1 不同投加量的颗粒物对 TC 吸附平衡时间的确定

颗粒物对 TC 的吸附特征见图 3,由图 3(a)可知,颗粒物在前 4 h 快速吸附,4 h 后吸附量随着时间有微小波动,在 12 h 后基本达到吸附平衡,颗粒物对 TC 的吸附量达到最大值.

对于固定投加浓度的 TC(5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),随着颗粒物投加量的增加,对 TC 的总吸附量和总去除率在增加[图 3(b)],同时颗粒物对 TC 的单位吸附量却降低[图 3(a)].因为固定 TC 浓度的溶液中有更多高岭土颗粒时,相同时间内 TC 与颗粒物的接触几率增大,这使得颗粒物对 TC 的总吸附量也增

大. 但是, 每增加单位质量颗粒物其吸附的 TC 量逐渐下降, 因为从浓度平衡和浓度梯度驱动来看, 随着颗粒物的增加和对 TC 的不断吸附, 溶液中 TC 总浓度下降, TC 浓度对颗粒物浓度的比值也在下降, 因此从溶液到颗粒表面上的 TC 浓度梯度下降, TC 往颗粒物表面迁移的驱动力在下降, 从而导致随着投加颗粒物浓度的增加, 颗粒物对 TC 的单位吸附量下降. 这一点, 与后面的等温吸附结果(图 4)完全一致, 即其符合 Langmuir 单分子层吸附规律.

对于一般河流水体, 如黄浦江, 5~10 月为汛期, 其水流速度为 $5\,400\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, 颗粒物浓度大约 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (如 1.3.1 节), 那么如果某个时刻有养殖场排放一定量的 TC 进入水体(排放区域的 TC 浓度若接近本实验的 TC 投加浓度), 根据图 3(a)可知,

起初 TC 浓度相对颗粒物浓度的比值较大, 颗粒物对 TC 的单位吸附量也较大. 再又根据去除率图 3(b)可估算, 在前 1 h (将 1 h 作为一个微分时间单位考虑)约有 20%~30% 的 TC 被颗粒物吸附, 同时, 这 20%~30% 被吸附的 TC 也随水流扩散了大约 $5\,400\text{ m}$, 之后 3 h 又增加吸附 20% 左右 TC, 且吸附范围扩大到 18 km 左右. 实际上, TC 浓度一直随水流迁移时不断下降, 遇到新的颗粒物一定发生新的吸附和平衡, 且 TC 浓度相对颗粒物浓度的比值越来越小, 越有利于 TC 被颗粒物吸附去除, 这由图 3(b)清晰可见. 由此可知, 在天然水体中, TC 进入水体后, 大部分(超 50%) TC 更可能随颗粒物进行迁移. 这也给出一个启示, 就是在治理水体 TC 污染或制定相关污染控制政策时, 重点可关注颗粒物的控制和去除.

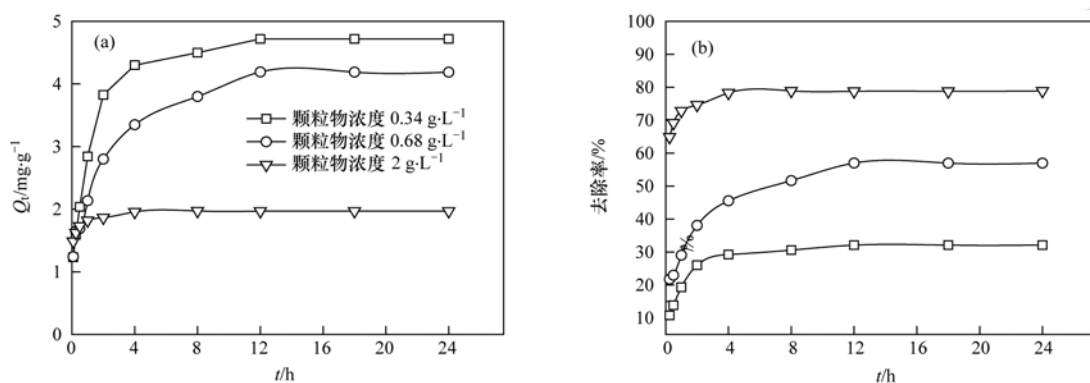


图 3 不同投加量的颗粒物对 TC 的吸附特征曲线

Fig. 3 Adsorption of tetracycline on kaolin in different dosages

2.2 温度对吸附效果的影响

将颗粒物浓度固定为 $0.34\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 对 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TC 在 3 个不同温度下的吸附等温曲线如图 4 所示, 分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对数据进行拟合. Langmuir, Freundlich 等温吸附模型的数学方程如下.

(1) Langmuir 等温式:

$$Q_e = \frac{K_1 Q_m c_e}{1 + K_1 c_e}$$

(2) Freundlich 等温式:

$$Q_e = K_f c_e^{1/n}$$

式中, Q_e 表示平衡吸附量, 单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 表示溶液达到平衡后, 溶液中四环素的浓度, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_m 表示最大吸附量, 单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. K_1 (Langmuir) 常数表示吸附剂对吸附质结合能力的大小, K_f (Freundlich) 常数表示吸附容量, 反映了吸附能力的强弱; n 表示特征常数. 表示吸附过程的非

线性程度和吸附机制上的差异. 四环素在高岭土上的 Langmuir 和 Freundlich 吸附拟合参数如表 1.

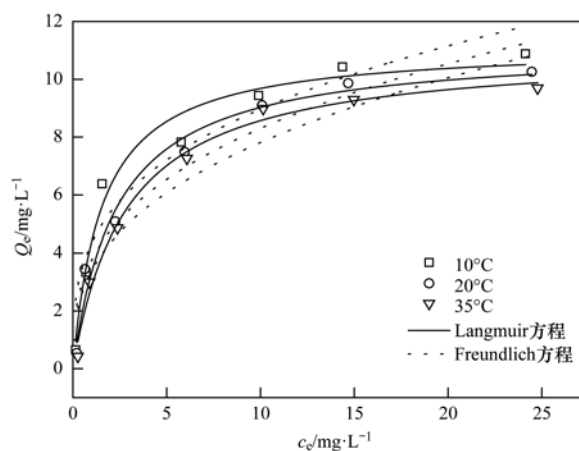


图 4 不同温度下 TC 在颗粒物上的的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of tetracycline on kaolin

由图 4 可知, 3 种不同的环境温度下, TC 在颗粒物上的吸附等温线均可以用 Langmuir 和

Freundlich 等温吸附模型拟合, 其中 Langmuir 方程的拟合效果更好, R^2 均大于 0.97. 在不同的温度环境下其中随着温度的升高, 颗粒物对 TC 的吸附量降低^[25].

表 1 不同温度下四环素在高岭土上的 Langmuir 和 Freundlich 吸附拟合参数

Table 1 Parameters of the Langmuir and Freundlich equations for tetracycline adsorption on kaolin

温度/℃	Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
	$Q_{\max}$	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
10	10.885	0.646	0.972	4.340	0.315	0.910
20	10.262	0.427	0.973	4.686	0.262	0.927
35	9.695	0.349	0.989	4.191	0.286	0.933

图 5 给出了用 Zeta 值表示其特征的 Zeta-pH 关系, 说明颗粒物在 pH 值为 3 ~ 11 时, 表面带负电荷, 电荷量的大小依赖于溶液 pH 值的变化, 在 H^+ 和 OH^- 作用下, 表面电荷具有相应的变化.

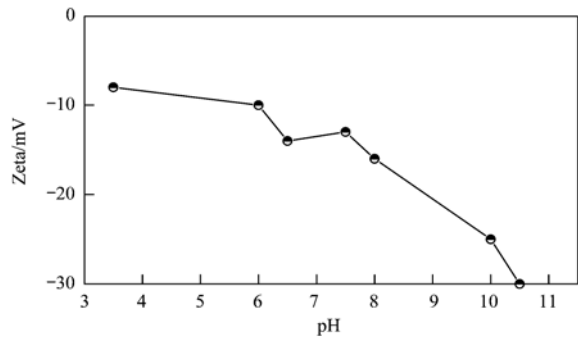


图 5 高岭土的 Zeta 与 pH 的关系
Fig. 5 Relation between Zeta and pH of kaolin

2.3 pH 对颗粒物吸附 TC 的影响

初始 pH 对颗粒物吸附 TC 的影响如图 6, 随着溶液中 pH 从 2.5 开始不断加大即溶液中 H^+ 的减少, 颗粒物对 TC 的吸附量不断加大并且在 pH = 4.5 左右达到最大吸附量, 而颗粒物浓度别为 0.34、0.68 和 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 颗粒物对 TC 的吸附量随 pH 变化的规律均情况相似.

四环素带有多种官能团, 在不同的 pH 条件下

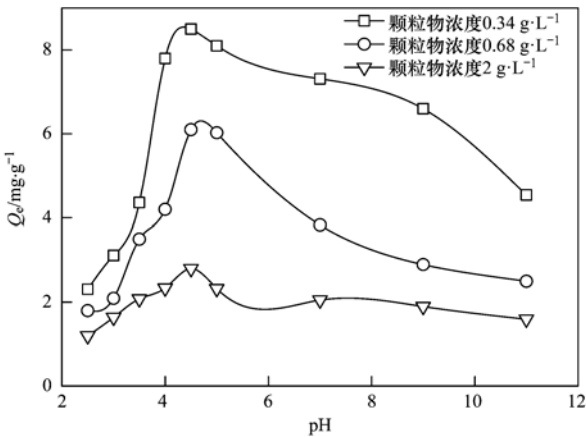


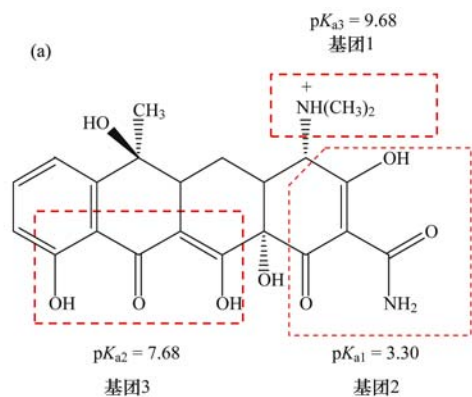
图 6 初始 pH 对颗粒物吸附 TC 的影响
Fig. 6 Adsorption of tetracycline at different initial pH

会在水体里以不同的离子形态存在, 高岭土颗粒物表面带负电荷, 同时还有一部分可变电荷^[26,27], TC 的 pK_a 值分别为 3.30、7.69 和 9.69^[28,29], 分别与溶液中的 H^+ 与 OH^- 结合, 使其在不同 pH 值溶液中以阳离子, 兼性离子或者阴离子形态存在, 从而影响 TC 在颗粒物上的吸附作用.

由图 7 可知, pH 小于等于 2 时四环素主要以 TC^{+00} 的形式存在(这时基团 1 带 1 正电荷, 基团 2 和 3 电荷均为 0, 因此图 7(b)中标示为 TC^{+00} , 因此过多的 H^+ 与基团 1 的竞争作用反而降低了颗粒物对 TC 的吸附作用, 所以图 6 中起点的单位吸附量较低; 当 pH 值为 2 ~ 4.5 时, 四环素的主体由 TC^{+00} 逐渐变为 TC^{+-0} (TC^{+-0} 即由 TC^{+00} 的基团 2 逐渐脱离一个 H^+ 而来), TC^{+-0} 可是一个带正电荷的二甲氨基基团和一个带负电荷的酚羟基的兼性离子($+ - 0$). 这区间 H^+ 浓度逐渐下降, 对 TC 的竞争逐渐减弱, 同时, TC 自身仍带有正电荷, 与带有负电荷的颗粒物表面仍具有较强的吸附势能(颗粒物表面约 -10 mV, 图 5), 到 pH 为 4.5 ~ 5 附近, TC 大部分变为 TC^{+-0} , 从而在颗粒物上具有最高的单位吸附量. 随着 pH 值不断升高即 $pH > 5$ 以后, TC^{+-0} 比例下降^[30], 基团三开始逐步脱 H^+ 离子, 其负电荷分子形态(如 TC^{+--} 和 TC^{0--})所占比例不断增加^[31], 同时, 颗粒物表面负电荷量也在增加(如图 5), 颗粒物与 TC 表现逐步相斥, 从而导致颗粒物对 TC 的单位吸附量减小.

在 $pH < 4.5$ 时, 随着 pH 的增大即溶液中 H^+ 的减少, 颗粒物对 TC 的吸附量快速增加; 当 $pH > 4.5$ 时, 随着 pH 的增大即溶液中 OH^- 的增多, 颗粒物对四环素的吸附量减少, 这可能是由于在颗粒物上 TC 的吸附主要发生在高岭土矿物的表面层, 在高岭土矿物的表面层 TC 与颗粒物的吸附过程主要是由其各自带有的表面电荷影响^[32]. 其中颗粒物表面带负电荷, 并且存在着特殊离子可以在不同环境下改变其带电性. 而 TC 中含有二甲胺基

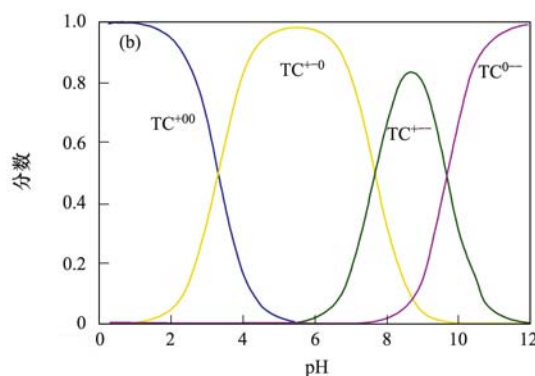
$N(CH_3)_2^{[33]}$ 、酰氨基 $CONH_2$ 、酚羟基 $C-OH$ 和两个含有酮基和烯醇基的共轭双键系统可分别与溶液中的 H^+ 和 OH^- 结合, 使四环素分子在不同 pH 环境下的溶液中以阴离子、兼性离子的形态存在, 从而改变其表面电性, 影响 TC 与颗粒物的表面吸附特性^[34].



(a) 四环素的结构, (b) 四环素在不同 pH 的形态分布

图 7 四环素的结构及在不同 pH 时的形态分布

Fig. 7 Tetracycline structure and speciation as a function of pH



2.4 阳离子对颗粒物吸附 TC 效果的影响

不同阳离子与阳离子浓度对颗粒物吸附 TC 的影响如图 8, 其中颗粒物浓度为 $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 pH 为 6.1. 对于 Na^+ 和 Ca^{2+} 而言, 在低浓度时候 (浓度小于等于 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 此两种阳离子对吸附作用几乎无影响. 随着离子浓度的增高, 此两种阳离子对于颗粒物吸附 TC 出现了同等程度的抑制作用, 这可能是溶液中的 TC 由于阳离子的竞争吸附作用而导致了颗粒物对 TC 吸附量发生了变化. 例如 Ca^{2+} 可以形成 $CaCl^+$ 形态而易在颗粒物表面吸附, 竞争了吸附位点, 从而降低了颗粒物对 TC 的吸附量.

而三价阳离子 Al^{3+} 对高岭土吸附四环素的影响非常特别. 有研究表明四环素与 Al^{3+} 容易形成稳定络合物^[35]. 相对于没有投加任何阳离子的时候 (如图 8 中 None 所对应单位吸附量), 当 Al^{3+} 浓度为 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+} 的存在明显促进了颗粒物对 TC 的吸附. 而当浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时及更高时, Al^{3+} 的存在却明显抑制颗粒物对 TC 的吸附. 从 2.3 节可知, 最容易被颗粒物吸附的 TC 形态是 TC^{+0} , 而且最佳 pH 范围为 4.5 左右, 因此本实验特别测定了投加 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 时溶液 pH 值为 4.3, 可见 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 促进颗粒物吸附 TC 的原因可能是因为 Al^{3+} 水解改变溶液 pH 值进而改变了 TC 的优势形态 (TC^{+0}), 同时使 TC

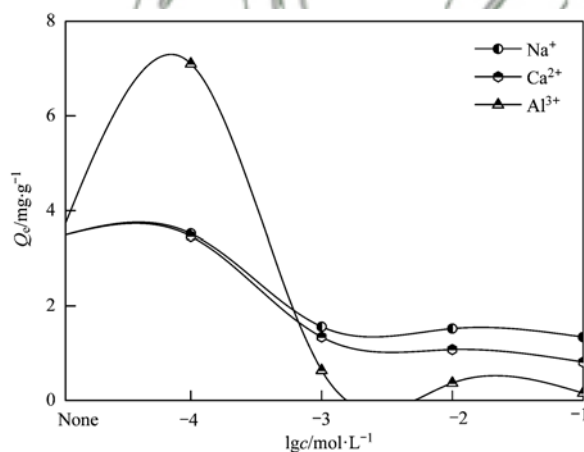


图 8 不同阳离子的不同浓度对颗粒物对 TC 吸附曲线

Fig. 8 Effect of various cations and their concentrations on the adsorption of tetracycline on kaolin

和 pH 都达到最佳条件. 而且, 此时由于 Al^{3+} 浓度相对较低, 且部分 Al 离子水解为 $Al(OH)^{2+}$ 或 $Al(OH)^{2+}$ 等形态^[36], 从而与 TC 的竞争吸附也相对较弱. 甚至部分 Al 离子水解形态与 TC^{+0} 结合, 增加 TC^{+0} 的正电荷量, 从而使 TC 更被表面带负电荷的颗粒物吸附. 还有可能, Al^{3+} 水解形态进入颗粒物表面, 部分改变颗粒物表面电荷分布特征. 总之结果表现为促进作用.

而当 Al^{3+} 浓度较高时 ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 因 Al^{3+} 水解使 pH 值下降到 4 以下, 这时 TC 主体变为不易被吸附的 TC^{+00} 形态, 且颗粒物表面负电荷量

也有减少,这都不利于颗粒物对 TC 的吸附.同时, Al^{3+} 水解形态和组成也发生改变,这里面涉及太多复杂变化,未来将有一个专题研究进行揭示,总之, Al^{3+} 浓度升高到 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时结果表现为抑制颗粒物吸附 TC 的作用.

不过,由于此次实验中发现的关于 Al^{3+} 影响最特别的现象是较低浓度的 Al^{3+} 对颗粒物吸附 TC 产生了促进作用,为了更好地探究 Al^{3+} 对颗粒物吸附 TC 的影响,特又设置了不同低浓度的 Al^{3+} 梯度进行更详细的实验研究,具体见 2.5 节.

2.5 低浓度铝离子对高岭土吸附四环素的影响

颗粒物浓度分别为 0.34 、 0.68 和 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液中添加的铝离子分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,由图 9 可知,当 Al^{3+} 的浓度达到 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Al^{3+} 的存在促进了颗粒物对 TC 的吸附,但随着 Al^{3+} 浓度的逐步增加,促进作用减弱,逐渐变为抑制颗粒物对 TC 的吸附.这进一步验证了 2.4 节的主要现象和结论,当 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Al^{3+} 对促进颗粒物吸附 TC 的原因可能是因为 Al^{3+} 水解改变溶液 pH 值进而改变了 TC 的优势形态 (TC^{+-0}),同时使 TC 和 pH 都达到最佳条件.

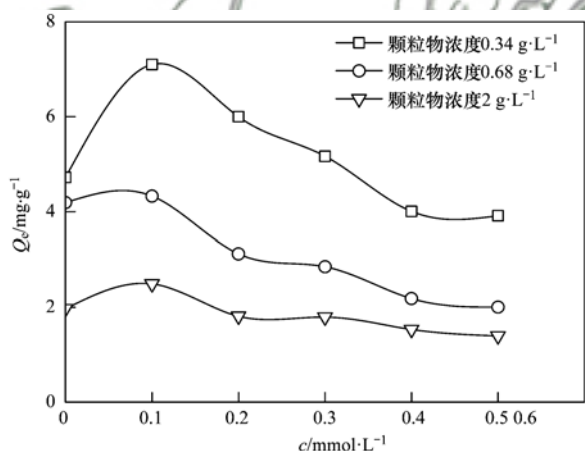


图 9 低浓度铝离子对高岭土吸附四环素的影响

Fig. 9 Effect of Al^{3+} concentrations on the adsorption of tetracycline on kaolin

高岭土吸附 TC 时 pH 值的影响如图 6 所示, pH 对颗粒物吸附抗生素的独立影响为:当 pH 值从 6 下降到 4.5 时,颗粒物对抗生素的吸附容量增加,可见 Al^{3+} 对减弱它们之间的吸附作用更加强烈,总体表现为单位吸附量随 Al^{3+} 浓度的增加而下降.因此在天然水体环境下 pH 值不发生剧烈波动时, Al^{3+} 对他们相互吸附作用的负影响会更加强烈.正因为考虑到 Al^{3+} 浓度的影响,本实验所选用的 Al^{3+} 浓度已经很低.

3 结论

(1)颗粒物对 TC 的吸附分为快速吸附和缓慢吸附两个阶段,颗粒物对 TC 抗生素的吸附更符合 Langmuir 等温吸附规律,当颗粒物浓度不变时,随着 TC 浓度的减少,TC 浓度对颗粒物浓度比值下降时,颗粒物对 TC 的单位吸附量也下降.

(2)在 pH 为 4.5 左右时, H^{+} 浓度逐渐下降,对 TC 的竞争逐渐减弱,同时,TC 自身仍带有正电荷,与带有负电荷的颗粒物表面仍具有较强的吸附势能(颗粒物表面约 -10 mV),到 pH 为 4.5 附近,TC 大部分变为 TC^{+-0} ,从而在颗粒物上具有最高的单位吸附量.

(3)不同的阳离子对与颗粒物吸附 TC 的影响与浓度有关,其中 Ca^{2+} 、 Na^{+} 随着离子浓度的增加,与颗粒物竞争吸附 TC 的能力增加,但对 Al^{3+} 来说浓度为 $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al^{3+} 的存在明显促进了颗粒物对 TC 的吸附.而当浓度为 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时及更高时, Al^{3+} 的存在却明显抑制颗粒物对 TC 的吸附.

(4)对实际水环境的启示:由于颗粒物对 TC 的快速吸附和低浓度 Al^{3+} 的促进作用,TC 在水环境和饮用水处理工艺中更易随颗粒物一起发生同步迁移,这也进一步说明了天然水体中沉积物往往易被检出较高含量 TC 的原因.

参考文献:

- [1] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(7): 1877-1885.
- [2] Zheng S L, Qiu X Y, Chen B, *et al.* Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: source, distribution and bacterial resistance[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(11): 1677-1685.
- [3] Wang X W, Xi B D, Huo S L, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers occurrence in major inflowing rivers of Lake Chaohu (China): characteristics, potential sources and inputs to lake [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(8): 1624-1631.
- [4] 梁惜梅,施震,黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. *生态环境学报*, 2013, **22**(2): 304-310.
Liang X M, Shi Z, Huang X P. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, **22**(2): 304-310.
- [5] 罗方园,潘根兴,李恋卿,等. 洪泽湖沉积物中四环素土霉素及相关抗性基因的分布特征及潜在风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(2): 369-375.
Luo F Y, Pan G X, Li L Q, *et al.* The distribution characteristics and potential risk of tetracycline, oxytetracycline and their corresponding genes pollution in sediment of Hongze Lake [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(2):

- 369-375.
- [6] 朱培, 张建斌, 陈代杰. 抗生素菌渣处理的研究现状和建议[J]. 中国抗生素杂志, 2013, **38**(9): 647-651, 673.
Zhu P, Zhang J B, Chen D J. Current research and suggestions for treatment of antibiotic manufacturing biowaste[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2013, **38**(9): 647-651, 673.
- [7] 徐长乐. 黄浦江上游死猪漂浮事件引发的对跨界环境灾害治理的思考[J]. 科学发展, 2013, (5): 79-83.
Xu C L. Reflections on the transboundary environmental disaster control in Huangpu River pig floating event [J]. Scientific Development, 2013, (5): 79-83.
- [8] 方龙飞, 魏群山, 王元宏, 等. 上海黄浦江上游典型抗生素来源及分布污染特征研究[J]. 环境污染与防治, 2017, **39**(3): 301-306.
Fang L F, Wei Q S, Wang Y H, *et al.* Source and distribution of typical antibiotics in the upper Huangpu River, Shanghai [J]. Environmental Pollution and Control, 2017, **39**(3): 301-306.
- [9] Jiang L, Hu X L, Yin D Q, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2011, **82**(6): 822-828.
- [10] Radua S, Ling O W, Srimontree S, *et al.* Characterization of *Burkholderia pseudomallei* isolated in Thailand and Malaysia [J]. Diagnostic Microbiology and Infectious Disease, 2000, **38**(3): 141-145.
- [11] 姜蕾, 陈书怡, 杨蓉, 等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2008, **27**(3): 371-374.
Jiang L, Chen S Y, Yang R, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Changjiang Delta, China [J]. Environmental Chemistry, 2008, **27**(3): 371-374.
- [12] Watanabe N, Bergamaschi B A, Loftin K A, *et al.* Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(17): 6591-6600.
- [13] 王冉, 刘铁铮, 王恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报, 2006, **26**(1): 265-270.
Wang R, Liu T Z, Wang T. The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: a review [J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, **26**(1): 265-270.
- [14] 姚圆, 莫测辉, 李彦文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中四环素类抗生素[J]. 环境化学, 2010, **29**(3): 536-541.
Yao Y, Mo C H, Li Y W, *et al.* Determination of tetracyclines in vegetables using solid phase extraction and HPLC with fluorescence detection [J]. Environmental Chemistry, 2010, **29**(3): 536-541.
- [15] 朱齐齐, 赵鹏, 张宏伟, 等. 天然水体中颗粒物吸附抗生素特征分析[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(5): 1150-1156.
Zhu Q Q, Zhao P, Zhang H W, *et al.* Adsorption of antibiotics on the surface of aquatic particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(5): 1150-1156.
- [16] 武庭瑄, 周敏, 万建新, 等. 膨润土和高岭土对四环素吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(5): 914-918.
Wu T X, Zhou M, Wan J X, *et al.* Influence of montmorillonite and kaolinite on tetracycline adsorption [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, **28**(5): 914-918.
- [17] Chang P H, Jean J S, Jiang W T, *et al.* Mechanism of tetracycline sorption on rectorite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, **339**(1-3): 94-99.
- [18] 靖青秀, 郭欢, 黄晓东, 等. 离子型稀土矿区土壤中高岭土对氨氮的吸附研究[J]. 中国矿业, 2016, **25**(12): 64-70.
Jing Q X, Guo H, Huang X D, *et al.* Study on adsorption of ammonium by kaolinite in soil of ionic rare earth mining area [J]. China Mining Magazine, 2016, **25**(12): 64-70.
- [19] 席雅娟, 师育新, 戴雪荣, 等. 杭州湾潮滩沉积物黏土矿物空间差异与物源指示[J]. 沉积学报, 2016, **34**(2): 315-325.
Xi Y J, Shi Y X, Dai X R, *et al.* Spatial difference and provenance of clay minerals as tracers of intertidal sediments in Hangzhou Bay [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2016, **34**(2): 315-325.
- [20] 赵德博, 万世明, 沈兴艳, 等. 海洋沉积物中黏土矿物的两种提取方法的对比[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, **35**(5): 173-181.
Zhao D B, Wan S M, Shen X Y, *et al.* A discussion on methodology to extract clay minerals from marine sediments [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2015, **35**(5): 173-181.
- [21] Zhang H C, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite [J]. Chemosphere, 2007, **66**(8): 1502-1512.
- [22] 王慧珠, 罗义, 徐文青, 等. 四环素和金霉素对水生生物的生态毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(4): 1536-1539.
Wang H Z, Luo Y, Xu W Q, *et al.* Ecotoxic effects of tetracycline and chlortetracycline on aquatic organisms [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(4): 1536-1539.
- [23] Ingerslev F, Halling-Sørensen B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, **19**(10): 2467-2473.
- [24] 郭璇, 田中秀典. 天然有机物共存时活性炭对四环素类抗生素的吸附[J]. 泉州师范学院学报, 2017, **35**(2): 40-44.
Guo X, Tanaka H. Adsorption of tetracycline antibiotics by activated carbon in the presence of natural organic matter [J]. Journal of Quanzhou Normal University, 2017, **35**(2): 40-44.
- [25] Zhang R J, Tang J H, Li J, *et al.* Antibiotics in the offshore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks [J]. Environmental Pollution, 2013, **174**: 71-77.
- [26] Nowara A, Burhenne J, Spiteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, **45**(4): 1459-1463.
- [27] 李宗宸, 魏群山, 罗专溪, 等. 水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(4): 761-767.
Li Z C, Wei Q S, Luo Z X, *et al.* Combination effects of pH, solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline by sediments [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(4): 761-767.
- [28] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7452-7459.

- [29] Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, *et al.* Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(1): 247-251.
- [30] Chang P H, Li Z H, Jiang W T, *et al.* Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **46**(1): 27-36.
- [31] Gu C, Karthikeyan K G, Sibley S D, *et al.* Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(8): 1494-1501.
- [32] 张哲, 朱齐齐, 赵鹏, 等. 饮用水源中不同粒径颗粒物吸附抗生素特征研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(7): 2090-2098.
- Zhang Z, Zhu Q Q, Zhao P, *et al.* Characteristics of antibiotics adsorption on particles with different diameters in natural waters [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(7): 2090-2098.
- [33] Qiang Z M, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics [J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2874-2890.
- [34] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(15): 4097-4105.
- [35] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [36] Lin J L, Chin C J M, Huang C, *et al.* Coagulation behavior of Al_{13} aggregates [J]. *Water Research*, 2008, **42**(16): 4281-4290.



CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajihu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)