

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439) 《环境科学》征稿简则 (2479) 信息 (2152, 2231, 2286)	

BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附

王新欣¹, 孟昭福^{1,2*}, 刘欣¹, 王腾¹, 胡啸龙¹, 孙秀贤¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100)

摘要: 环境中抗生素污染已经成为当前研究的热点问题. 为了探讨长碳链两性修饰膨润土对不同类型抗生素复合吸附的效应及机制, 采用两性表面活性剂十八烷基二甲基甜菜碱 (BS-18) 修饰膨润土, 研究了不同修饰比例、温度、pH 值及离子强度条件下, BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星在单一及复合条件下的吸附, 并结合两性修饰膨润土的表面特征来探讨其吸附机制. 结果表明, 与 CK 相比, 经 BS-18 修饰后的土样 CEC 和比表面积下降, 总碳和总氮含量上升. BS-18 两性修饰膨润土对四环素的吸附量顺序为 CK > 100BS > 25BS > 50BS, 吸附符合 Langmuir 模型; 而对诺氟沙星的吸附量顺序为 25BS > 50BS > CK > 100BS, 吸附符合 Henry 模型. 四环素和诺氟沙星复合体系中, 供试土样对四环素和诺氟沙星的吸附量均高于单一体系. 随着温度的升高, 两性修饰膨润土对四环素的吸附呈增温正效应, 而对诺氟沙星随温度的升高吸附量总体上呈现下降的规律; 当离子强度由 0.001 mol·L⁻¹ 增加到 0.5 mol·L⁻¹ 时, 会抑制各供试土样对四环素和诺氟沙星的吸附; 溶液 pH 会影响抗生素的存在形态, 进而影响供试土样对其的吸附. BS-18 修饰膨润土吸附四环素主要以电荷引力为主, 而对诺氟沙星吸附则以电荷引力和疏水结合共同作用为主, 两者辛醇/水分配系数对数值 (lgK_{ow}) 的不同以及结构的差异造成了吸附模式的不同; 四环素 + 诺氟沙星复合体系中, 形成了 TC + NOR 混合物促进了土样的吸附.

关键词: 膨润土; 十八烷基二甲基甜菜碱; 四环素; 诺氟沙星; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2334-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009048

Adsorption of BS-18 AmphotERICALLY Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants

WANG Xin-xin¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, LIU Xin¹, WANG Teng¹, HU Xiao-long¹, SUN Xiu-xian¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling 712100, China)

Abstract: Antibiotic pollution in the environment has become a hot topic. The amphoteric surfactant octadecyl dimethyl betaine (BS-18) was adopted to modify bentonite to investigate the effects and mechanisms of the composite adsorption of different types of antibiotics. Under the different modification ratios, temperatures, pH values, and ionic strength conditions, the adsorption of tetracycline (TC) and norfloxacin (NOR) by bentonite was studied under single and compound conditions, and the adsorption mechanism was analyzed and discussed in combination with the surface properties of amphotERICALLY modified bentonite. The results showed that compared with those of CK, the CEC and specific surface area of the soil samples modified by BS-18 decreased, whereas the total carbon and total nitrogen contents increased. The adsorption order of BS-18 amphotERICALLY modified bentonite to TC was CK > 100BS > 25BS > 50BS, which was in accordance with the Langmuir model; the adsorption order of NOR was 25BS > 50BS > CK > 100BS, which was consistent with the Henry model. The adsorption capacity of TC and NOR in the TC and NOR composite system was higher than that in the single system. With the increase in temperature, the adsorption of amphotERICALLY modified bentonite to TC showed a positive warming effect, whereas the adsorption of NOR declined as the temperature increased. When the ionic strength increased from 0.001 mol·L⁻¹ to 0.500 mol·L⁻¹, the adsorption of TC and NOR on each soil sample was inhibited. The pH of the solution can affect the existing forms of TC and NOR, and the adsorption capacity showed different trends as the pH increased. The adsorption of TC by BS-18-modified bentonite was mainly caused by electric charge attraction, whereas the adsorption of NOR was mainly caused by the combination of electric charge attraction and the hydrophobic effect. The different values of the octanol/water partition coefficient and the difference in structure resulted in different adsorption modes. In the TC and NOR composite system, a TC + NOR mixture was formed to promote the adsorption of soil samples.

Key words: bentonite; octadecyl dimethyl betaine; tetracycline; norfloxacin; adsorption

随着抗生素广泛生产和使用, 环境中的抗生素开始成为新兴的有机污染形式^[1]. 由于其不能完全被机体吸收转化, 大部分以原药或代谢物的形式经不同途径进入环境, 最终影响人类健康^[2]. 环境中抗生素的种类繁多, 多种污染物共存形成的复合污染现象更为普遍^[3]. 因此, 研究环境中复合抗生素的去除对于保

护生态环境和人体健康具有实际意义.

收稿日期: 2020-09-04; 修订日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271244); 陕西省重点研发计划项目 (2017SF-385)

作者简介: 王新欣 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染修复, E-mail: wxx15735186382@163.com

* 通信作者, E-mail: zfmeng1996@263.net

黏土矿物比表面积大,成本低,吸附效果好,用于吸附去除废水中的有机物^[4].有研究表明蒙脱土对四环素^[5]、萘啶酸^[6]和环丙沙星^[7]等不同抗生素均具有一定的吸附能力.采用有机修饰可以增强黏土矿物对有机污染物的吸附能力^[8],Liu 等^[9]的研究显示,阳离子修饰能有效地增强蒙脱土对抗生素的吸附,且吸附能力与阳离子修饰剂的碳链长度有关.两性表面活性剂因同时具有正、负电荷亲水基团和疏水碳链结构,其对黏土矿物的修饰具有对有机和重金属同时增强吸附的能力^[10].以两性修饰黏土矿物对抗生素的吸附已有研究报道,有学者采用两性表面活性剂修饰膨润土单一吸附四环素^[11]和环丙沙星^[12]等抗生素,发现修饰后膨润土较原土吸附量均有很大的提高,提升近 30%,吸附机制包括静电引力、疏水作用和氢键等.而两性修饰黏土矿物对于抗生素复合污染吸附的研究目前仅见到重金属 + 抗生素复合污染的研究.杨林等^[11]采用 BS-12 两性修饰膨润土 (BS-Mt) 同时吸附四环素和镉,发现复合体系中 BS-Mt 对四环素和 Cd^{2+} 的吸附量均比单一体系增加.

虽然当前对于两性修饰黏土矿物对单一抗生素或抗生素 + 重金属复合污染的研究已有报道.但由于环境中污染物来源的广泛性,环境中共存着多种抗生素,不同的抗生素之间分子结构和性质具有较大的差异^[13],其在两性修饰黏土矿物表面上的共同吸附可能存在着与重金属 + 抗生素共存所不同的吸

附机制和交互作用,同时,不同结构抗生素分子之间吸附机制的差异和交互作用机制的揭示,对于探明环境中多种抗生素共存下的环境行为具有实际意义,但两性修饰黏土矿物对不同类型抗生素的复合污染的吸附效应及交互机制的研究尚未见到报道.

本文以膨润土作为修饰基质,选用长碳链的两性表面活性剂 (BS-18) 修饰膨润土,研究其对两种不同结构类型抗生素四环素、诺氟沙星在单一及复合条件下的吸附特征和交互作用,并探明修饰比例、温度、pH 值和离子强度等因素的影响,通过表面特征探讨 BS-18 修饰膨润土对不同类型抗生素在单一及复合条件下的吸附机制,以期两性修饰黏土矿物用于环境中抗生素复合污染的治理提供理论和应用依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试修饰剂:两性表面修饰剂采用十八烷基二甲基甜菜碱 (BS-18,AR,天津兴光助剂厂生产);供试黏土矿物采用钠基膨润土(购自广东广州),经水洗提纯、干燥、研磨和过 60 目筛后备用. BS-18 两性修饰膨润土采用湿法^[14]制备.其表示方法以修饰比例 + 修饰剂的方式表示,制备了按土样阳离子交换量 (CEC)25%、50% 和 100% 比例的 BS-18 修饰膨润土 (25BS、50BS 和 100BS).部分土样的基本性质见表 1.

表 1 供试土样基本性质¹⁾

Table 1 Basic properties of soil samples

供试土样	pH	CEC/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	AEC/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总碳含量/%	总氮含量/%
CK	9.45	919.23	33.58	50.61	0.39	0.34
50BS	9.62	651.87	23.53	2.96	13.71	0.72
100BS	9.50	648.17	18.16	0.17	25.09	1.37

1) pH 值采用玻璃电极法测定;阳离子交换量 (CEC) 采用 FP640 火焰光度计,乙酸钠-火焰光度法测定;阴离子交换量 (AEC) 采用 Mehlich 法进行测定;比表面积采用 V-Sorb2800P 比表面积及孔径分析仪,多点 BET 方法测定;总碳和总氮含量采用德国 Elementar Vario Macro 元素分析仪测定

有机污染物:四环素 ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$,TC),纯度 > 95%,购自索莱宝科技有限公司;诺氟沙星 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$,NOR),纯度 > 98%,购自阿拉丁生化科技股份有限公司.两种抗生素的理化性质见表 2.

1.2 实验设计

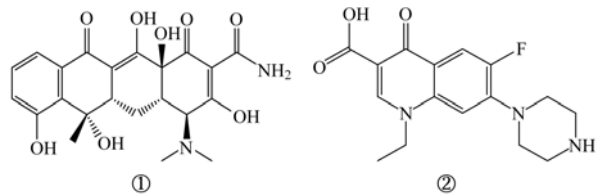
吸附实验采用批处理法进行,每个实验处理均设置 3 个重复.供试土样设 25BS、50BS 和 100BS 单一修饰膨润土,以未修饰原土 (CK) 为对照.

单一四环素溶液浓度设置 20、50、100、150、200、300、400 和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 8 个浓度梯度,单一诺氟沙星溶液浓度设置 1、2.5、5、7.5、10、15、20 和 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 8 个浓度梯度.四环素 + 诺氟沙星

表 2 抗生素的基本理化性质

Table 2 Basic physicochemical properties of antibiotics

供试材料	相对分子质量	pK_a	
	$/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		
四环素	480.90	3.30、7.69 和 9.69 ^[15]	
诺氟沙星	319.33	6.30 和 8.38 ^[16]	
供试材料	溶解度	$\lg K_{ow}$	化学结构
	$/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
四环素	50.00	-0.76	①
诺氟沙星	0.40	2.21	②



复合溶液的浓度设为(20 + 1)、(50 + 2.5)、(100 + 5)、(150 + 7.5)、(200 + 10)、(300 + 15)、(400 + 20)和(500 + 25) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 8 个浓度梯度,此时实验温度均设为 25℃,pH 为 7,均含 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 作为背景离子。

实验条件主要考虑温度、pH、离子强度。供试土样选取 50BS,以 CK 为对照。单一 TC、NOR 以及 TC-NOR 复合溶液的浓度分别为 500、25 和 (500 + 25) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。温度设 10、25 和 40℃(起始溶液 pH = 7,离子强度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); pH 设 2、4、5、6、7、8 和 10(温度为 25℃,离子强度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 离子强度以 KCl 为背景离子,设 0.001、0.01、0.1 和 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (温度 25℃,溶液起始 pH = 7)。

1.3 实验方法

实验采用批处理法进行,准确称取 0.020 0 g 各土样加入 8 只 50 mL 具塞离心管中,并加入 20.00 mL 上述不同浓度的四环素、诺氟沙星溶液,避光恒温振荡 24 h(经动力学预实验证明,24 h 已达到吸附平衡),4 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,测定上清液中四环素和诺氟沙星的质量浓度,用差减法确定四环素和诺氟沙星的平衡吸附量。

四环素和诺氟沙星均采用 UV-3200 紫外可见分光光度计测定,试剂空白校正背景吸收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制。四环素测定波长为 355 nm,诺氟沙星测定波长为 273 nm。两种抗生素混合溶液采用双波长法^[17]进行测定。

采用 Nicolet 5DX 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)在 4 000 ~ 500 cm^{-1} 范围内对 50BS 修饰土样吸附单一 TC、NOR 以及 TC-NOR 复合溶液前后的红外光谱进行测定。

1.4 数据处理

1.4.1 平衡吸附量

平衡吸附量按公式(1)计算^[18]:

$$Q = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中四环素或诺氟沙星的初始浓度和平衡浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为加入四环素或诺氟沙星溶液体积, mL; m 为修饰土质量, g; Q 为修饰土对四环素或诺氟沙星的平衡吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4.2 吸附等温线的拟合

采用 Langmuir^[19] 模型对供试土样吸附四环素的吸附等温线进行拟合,采用 Henry 模型对供试膨润土吸附诺氟沙星的等温线进行拟合,模型表达式分别见式(2)和式(3)。

Langmuir 等温吸附方程为:

$$Q_e = Q_m bc_e / (1 + bc_e) \quad (2)$$

式中, Q_m 为修饰土对四环素的最大吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 为修饰土对四环素的吸附表观平衡常数,可以衡量吸附的亲合力大小; c_e 为平衡浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Henry 等温吸附方程为:

$$Q_e = K_H c_e \quad (3)$$

式中, c_e 为平衡时土样上清液中诺氟沙星的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_H 为模型参数,表征吸附质在吸附剂与溶剂中分配的比例,称为分配系数,在一定程度上可以表示吸附质在吸附剂表面的结合能力。

模型拟合及绘图均采用 Origin 9.0 软件。

2 结果与分析

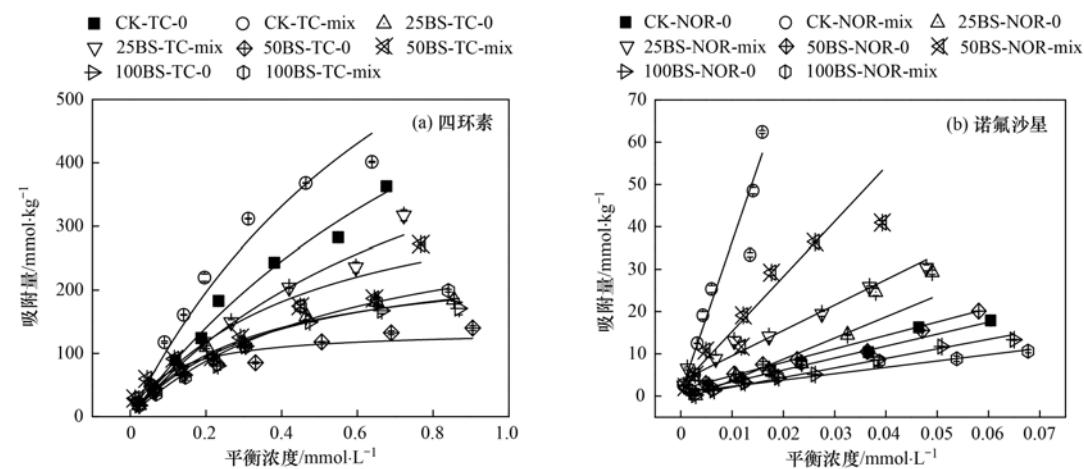
2.1 修饰比例对吸附的影响

各供试土样对单一及复合抗生素的吸附等温线见图 1。采用 Langmuir 和 Henry 模型分别对四环素和诺氟沙星的吸附等温线进行拟合(表 3),决定系数(R^2)均达到了极显著水平($P < 0.01$)。

不同修饰土样对四环素及诺氟沙星的吸附量均随着平衡浓度的增加而增加,四环素的吸附等温线呈 L 型,诺氟沙星的吸附等温线总体上呈直线形式。在实验浓度范围内四环素和诺氟沙星的吸附量均未达到最大值。

单一体系中,BS-18 两性修饰土样对四环素的吸附量均低于原土 CK,且随着 BS-18 修饰比例的增加呈先下降后上升趋势,当修饰比例超过 50% CEC 时,Langmuir 模型的最大吸附量 Q_m 值出现上升趋势,总体上表现为 $\text{CK} > 100\text{BS} > 25\text{BS} > 50\text{BS}$ 的规律;供试土样对诺氟沙星的吸附量与原土比较,低修饰比例 BS-18 修饰后对诺氟沙星的吸附有促进作用,但随 BS-18 修饰比例的增加呈下降趋势,当修饰比例为 100% CEC 时,吸附量低于原土,总体上呈现 $25\text{BS} > 50\text{BS} > \text{CK} > 100\text{BS}$ 的趋势。比较单一体系中的吸附,可见随 BS-18 修饰比例增加,BS-18 对四环素和诺氟沙星的吸附在低修饰比例($< 50\%$ CEC)下均呈下降趋势,但在高修饰比例($> 50\%$ CEC)下二者呈现相反的趋势,显示出二者吸附机制可能具有差异。

复合体系中,供试土样对四环素和诺氟沙星的吸附量整体均高于单一体系,证实两者之间的共吸附存在相互协同作用。复合较单一吸附量提高的倍数四环素和诺氟沙星分别为 1.10 ~ 2.83 和 0.66 ~ 12.54 倍,随修饰比例增加提升倍数均表现为 $50\text{BS} > 25\text{BS} > 100\text{BS}$,呈现随着修饰比例的增加先上升后下降,50BS 修饰比例具有最高的吸附量提升倍数。



TC-0 和 NOR-0 代表单组分体系中抗生素的吸附量; TC-mix 和 NOR-mix 代表复合体系中抗生素的吸附量,下同

图1 25℃时各供试土样对四环素和诺氟沙星的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of tetracycline and norfloxacin in each sample at 25℃

表3 25℃时不同修饰土样对四环素和诺氟沙星吸附等温线的拟合参数¹⁾

Table 3 Fitting parameters of the adsorption isotherms of tetracycline and norfloxacin for different modified soil samples at 25℃							
土样	四环素	Langmuir 模型			诺氟沙星	Henry 模型	
		$Q_m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2		K_H	R^2
CK	TC-0	974.11	0.84	0.992 6 **	NOR-0	283.37	0.960 3 **
	TC-mix	1 067.21 (1.10)	1.13	0.986 5 **	NOR-mix	3 554.61 (12.54)	0.974 1 **
25BS	TC-0	254.20	3.10	0.990 3 **	NOR-0	501.79	0.952 3 **
	TC-mix	646.54(2.54)	1.10	0.988 5 **	NOR-mix	600.69(1.20)	0.977 2 **
50BS	TC-0	137.20	10.07	0.932 8 **	NOR-0	319.12	0.997 4 **
	TC-mix	388.94(2.83)	2.18	0.875 7 **	NOR-mix	1 298.31(4.07)	0.980 5 **
100BS	TC-0	266.50	2.71	0.998 2 **	NOR-0	226.55	0.999 9 **
	TC-mix	343.50(1.29)	1.71	0.9862 **	NOR-mix	150.59(0.66)	0.965 1 **

1) **表示在 $P=0.01$ 水平上相关显著; TC-0 和 NOR-0 代表单组分体系中抗生素的吸附量; TC-mix 和 NOR-mix 代表复合体系中抗生素的吸附量; 括号内为复合体系中抗生素的最大吸附量与单一体系的比值

2.2 pH 对吸附的影响

图2 为不同 pH 值对四环素及诺氟沙星吸附的影响. 结果显示, pH 对四环素和诺氟沙星在供试土样上的吸附量有着较大影响.

单一体系中, 未修饰原土和 50BS-18 修饰膨润土对四环素和诺氟沙星的吸附量在不同 pH 条件下

变化趋势基本一致. 对于四环素, 体系 pH 为 2 ~ 4 时, 供试 CK 和 50BS 土样对四环素的吸附量随 pH 的增加呈下降趋势. 此后, pH 在 4 ~ 8 时, 四环素吸附量呈上升趋势, 但当 pH 超过 8 时, 吸附量又呈下降趋势, 在 pH4、pH8 的转折和其 pK_a 相对应. 对于诺氟沙星, 随 pH 的增加, 供试土样对诺氟沙星的吸

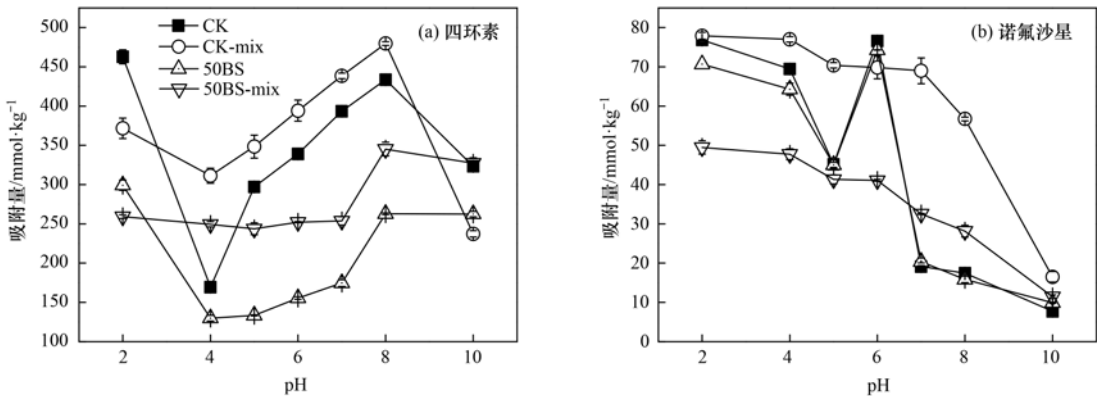


图2 pH 对四环素和诺氟沙星吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of tetracycline and norfloxacin

附量整体呈下降趋势. 但当 pH 处于 5~7 时, 吸附量呈现先增加后减小的变化趋势. 在 pH = 6 时, 供试土样对诺氟沙星的吸附量达到最大, 这一点也与其 pK_a 有关.

复合体系中, pH 对于四环素的影响, 除了 50BS 修饰土样在 pH 为 2~7 范围内吸附量近乎不变外, 整体上两个土样对四环素的变化趋势与单一体系一致. 对于诺氟沙星, 两种土样在复合条件下对其的吸附量变化趋势具有一致性, 整体表现为随着 pH 的增加, 吸附量呈下降的规律.

2.3 温度对吸附的影响

温度对供试土样吸附四环素和诺氟沙星的影响如图 3 所示, 以 40℃ 与 10℃ 时四环素吸附量的比值 Q_{40}/Q_{10} 考察其温度效应. 由图 3 可知, 供试土样对两种抗生素的吸附量随温度变化, 单一和复合污染条件下呈现出相同的趋势. 对于四环素, 随着温度的上升, 供试土样对其的吸附量均呈现上升趋势,

CK 和 50BS 对单一四环素的温度效应值 Q_{40}/Q_{10} 分别为 2.18 和 6.40, 对复合体系中四环素温度效应值分别为 1.29 和 1.63, 均表现为增温正效应, 且 BS-18 修饰后的土样对四环素的温度效应值高于未修饰的土样, 说明升温对两性有机修饰土吸附四环素的影响更大, 但复合体系 Q_{40}/Q_{10} 值与单一相比明显下降, 且 50BS 下降幅度远远大于 CK.

对于诺氟沙星, 当温度在 10~25℃ 范围内, 供试土样对诺氟沙星的吸附量随着温度的升高而略有上升, CK 和 50BS 对单一和复合诺氟沙星的吸附量分别提高了 2.55~1.03 倍和 2.20~1.17 倍; 但当温度在 25~40℃ 之间时, CK 和 50BS 对单一和复合诺氟沙星的吸附量随温度的升高分别下降了 5.02~1.31 倍和 1.04~1.94 倍, 但总体上依然呈现随温度升高吸附量下降的趋势, 证实与四环素吸附具有吸附机制上的差异.

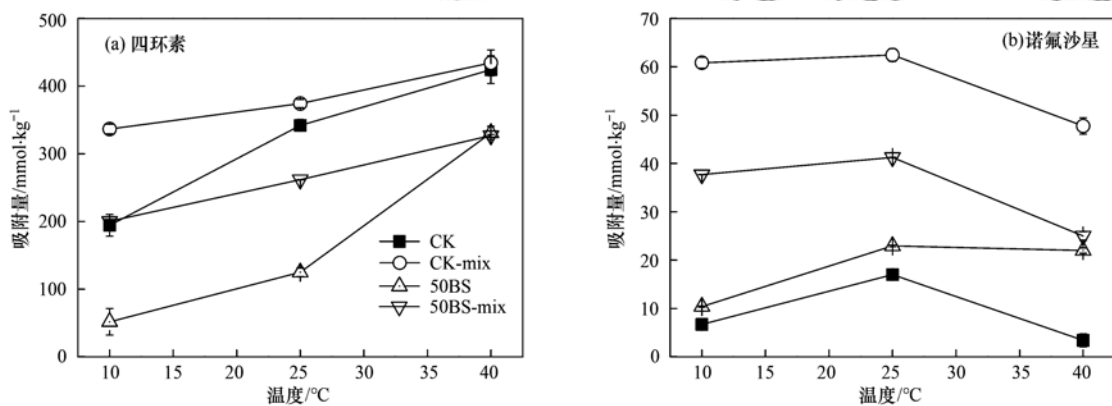


图 3 温度对四环素和诺氟沙星吸附的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption of tetracycline and norfloxacin

2.4 离子强度对吸附的影响

单一和复合污染下, CK 和 50BS 吸附四环素和诺氟沙星受背景离子浓度的影响见图 4. 可以看出随着溶液离子强度的增加, 在单一和复合污染条件下, 各供试土样对两种抗生素的吸附具有相似性, 总体上均呈现出随离子强度的增加而降低的趋势, 背景溶液 KCl 浓度由 0.001 mol·L⁻¹ 增加到 0.5 mol·L⁻¹ 时, CK、50BS-18 对四环素的吸附量分别降低了 54.90%~43.57% 和 66.80%~35.78%; 对诺氟沙星吸附量分别降低了 77.82%~33.94% 和 77.60%~29.67%, 表明离子强度越高, 越不利于土样对抗生素的吸附, 证实二者具有电荷引力吸附的特征.

2.5 吸附量与 BS-18 修饰土样性质的相关性

表 4 为 3 种供试土样对四环素、诺氟沙星的吸附量与供试土样各种理化性质相关分析的结果. 可以看出, 四环素吸附量与 CEC、AEC 和比表面积均

呈极显著正相关, 与总碳及总氮含量呈显著性负相关; 诺氟沙星的吸附量虽然与 CEC、AEC 和比表面积呈相同变化规律, 与总碳含量及总氮含量呈相反的变化规律, 但相关性均不显著.

2.6 供试土样吸附单一及复合抗生素前后的红外光谱

图 5 为 50BS 两性修饰膨润土吸附单一 TC、NOR 以及 TC-NOR 复合溶液前后的红外光谱. 比较吸附不同抗生素前后的 50BS 两性修饰膨润土的红外光谱, 发现 2923 cm⁻¹ 和 2853 cm⁻¹ 处—CH₂ 反对称和对称伸缩峰, 以及 523 cm⁻¹ 处 Al—O—Si 弯曲振动吸收峰, 均未发生明显移动^[20], 说明吸附并未改变 50BS 土样的基本结构.

对于单一 TC, 1631 cm⁻¹ 处的 O—H 弯曲振动峰^[8] 吸附四环素后移动到 1630 cm⁻¹ 处, 发生了红移, 证实羰基与黏土表面的羟基之间存在静电引

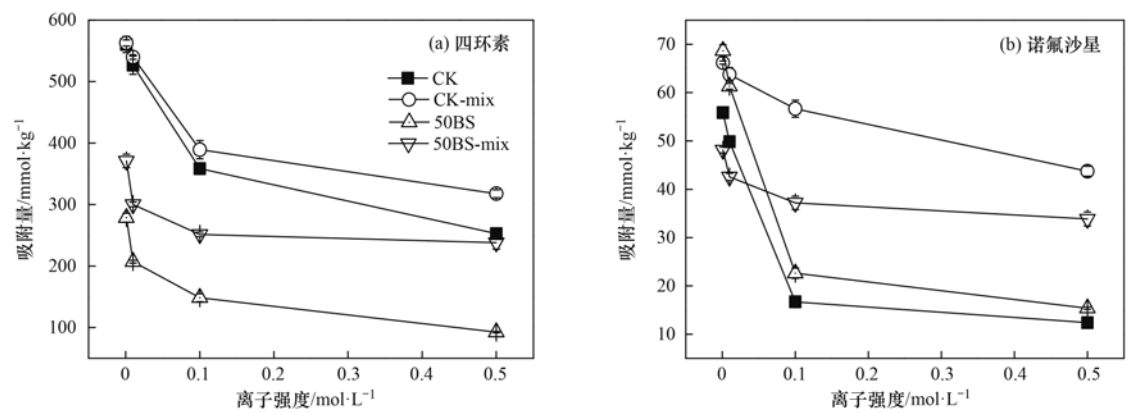


图 4 离子强度对四环素和诺氟沙星吸附的影响

Fig. 4 Effect of ion strength on the adsorption of tetracycline and norfloxacin

表 4 两性修饰膨润土对 TC、NOR 吸附量与供试土壤性质的相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation analysis of the adsorption capacities of TC and NOR and the soil properties of amphoterically modified bentonite

	四环素	诺氟沙星	CEC	AEC	比表面积	总碳含量	总氮含量
四环素	1						
诺氟沙星	0.214	1					
CEC	0.999 **	0.207	1				
AEC	0.946 **	0.520	0.943 **	1			
比表面积	0.999 **	0.243	0.999 **	0.955 **	1		
总碳含量	-0.896 *	-0.625	-0.893 *	-0.992 **	-0.909 *	1	
总氮含量	-0.793 *	-0.764	-0.789 *	-0.948 **	-0.811 *	0.981 **	1

1) **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

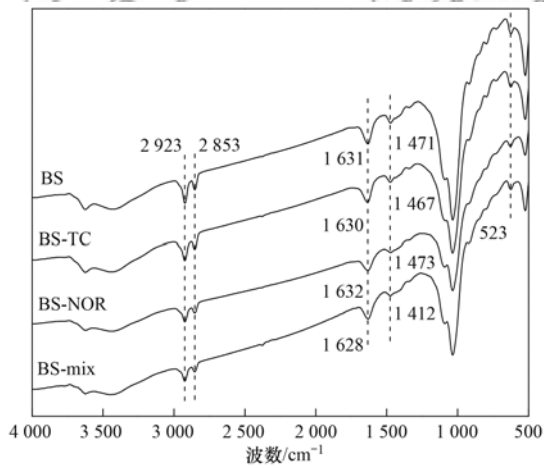


图 5 50BS 土样吸附单一及复合抗生素前后的红外图谱

Fig. 5 Infrared spectra of 50BS soil samples before and after adsorption of single and compound antibiotics

力^[21]. 1 471 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 剪式振动峰移动到 1 467 cm^{-1} 处,发生了红移,说明吸附四环素后烷基碳链间的疏水作用减弱.

对于单一 NOR,1 631 cm^{-1} 处的 O—H 弯曲振动峰吸附诺氟沙星后移动到1 632 cm^{-1} 处,发生了蓝移,说明存在氢键及静电引力作用^[22]. 1 471 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 剪式振动峰移动到1 473 cm^{-1} 处,发生了蓝移,说明吸附诺氟沙星后烷基碳链间的作用增强,疏水作用强于四环素.

当两种抗生素复合后,O—H 弯曲振动峰从 1 631 cm^{-1} 移动到1 628 cm^{-1} ,红移幅度变大,表明复合体系中电荷引力作用增强,而 $-\text{CH}_2$ 剪式振动峰的移动(从1 471 cm^{-1} 移动到1 412 cm^{-1})更为明显,表明复合体系中两者可能形成复合物,增强了疏水性,也证实了可能存在“桥”的作用机制.

3 讨论

由图 1 可知,BS-18 修饰土样对四环素的吸附随着平衡浓度的变化而呈现非线性规律,表明供试土样对四环素的吸附以表面吸附为主,这与张佳琪等^[23]的研究结果相一致;而对诺氟沙星的吸附量则随平衡浓度的增加而呈现线性规律,表现为分配吸附的特征.

前期研究表明^[24],两性修饰剂修饰机制存在离子交换模式、离子交换 + 疏水结合和疏水结合为主这 3 种模式,50% CEC 和 100% CEC 分别是开始出现疏水修饰模式和以疏水修饰为主模式的转折点. 离子交换模式(< 50% CEC)时,BS-18 修饰膨润土表面以 BS-18 分子和膨润土表面上的负电荷、以及有机碳链形成的有机相为主;疏水结合为主模式(> 100% CEC)时,BS-18 修饰膨润土表面以有机碳链形成的有机相和以疏水键结合的 BS-18 分子上的正负电荷为主,同时也包含未被 BS-18 覆盖的膨润

土表面的负电荷吸附点位. 因此随 BS-18 修饰比例的增加, 土样 CEC、AEC 和比表面积下降, 总碳及总氮含量增加(表 1), 显然表 4 中 CEC、AEC、比表面积、总碳及总氮之间的相关性是由于 BS-18 修饰产生的共同结果.

四环素和诺氟沙星(表 2)分子结构上具有胺基正电荷基团和膨润土负电荷表面通过电性引力产生吸附, 这一点与四环素和诺氟沙星吸附量总体随 BS-18 修饰比例增加而下降、随离子强度增加而下降的结果以及表 4 中 CEC 均呈现相同变化规律一致, 进一步证实了四环素和诺氟沙星电荷引力吸附的特征, 50BS 土样吸附单一 TC 和 NOR 后红外光谱中—OH 峰的移动也证实了这一点.

四环素具有与阳离子二甲胺基相邻的阴离子部分($-O^-$), 而诺氟沙星的阴离子部分($-COO^-$)与阳离子胺基相隔较远. 在单一体系中, 两种抗生素通过阳离子胺基与土样表面的负电荷以静电引力方式进行吸附, 必然会受到阴离子基团与吸附剂负电表面之间相互排斥作用的阻碍. 有研究表明, 阴离子和阳离子之间的距离越大, 库仑引力就越大, 排斥作用就越小^[25], 故供试土样对诺氟沙星电性吸附的阻碍作用弱于四环素; 从疏水吸附角度看, 经计算得到 BS-18 的 $\lg K_{ow}$ (辛醇/水分配系数对数值) 为 6.58, 所选污染物四环素及诺氟沙星的 $\lg K_{ow}$ 值分别为 -0.76 和 2.21, 可见 BS-18 与诺氟沙星的 $\lg K_{ow}$ 更为接近, 证实有机修饰土的有机相更容易吸附诺氟沙星, 证实诺氟沙星比四环素更容易通过疏水吸附的方式吸附在 BS-18 修饰膨润土表面, 红外光谱中诺氟沙星吸附后 1471 cm^{-1} 处的 $-CH_2$ 剪式振动峰的蓝移结果以及吸附等温线具有疏水分配吸附特征的线性形式均支持这一结果, 这两方面的原因造成了低修饰比例下有机修饰土对四环素的吸附量不如原土, 而对诺氟沙星的吸附量高于原土, 同时也说明 BS-18 修饰膨润土对四环素的吸附是以电荷引力为主, 而诺氟沙星则是电荷引力和疏水吸附共同作用的结果. 这也为四环素和诺氟沙星的吸附等温线分别呈现 L 型和直线型的结果相佐证, 可见正是由于两种抗生素修饰机制的不同造成在高修饰比例 ($>50\%$ CEC) 下二者的吸附呈现相反的趋势.

在复合体系中, CK 和 BS-18 修饰土样对两种抗生素的吸附量均高于单一体系, 表明四环素与诺氟沙星的共吸附具有协同作用, 四环素中存在带正电的胺基基团和带负电的酚羟基、羰基基团^[26], 诺氟沙星存在阴离子羧基、羰基基团和阳离子亚胺基基团^[27], 一方面, 通过电荷引力作用, 可以促使 TC 吸附在已经吸附在 BS-18 膨润土表面的 NOR 上, 反过

来同样可以促使 NOR 吸附在已经吸附在 BS-18 膨润土表面的 TC 上, 这种“桥”的作用机制对于 TC 或 NOR 具有较强的吸附促进作用, 因此表现出二者在吸附中的协同作用; 另一方面, TC 和 NOR 的正负电荷基团之间可以通过正负电荷之间相互作用形成复合物, 减弱了 TC 和 NOR 的电荷强度, 增强了复合物的疏水性, 进而增强了二者在 BS-18 修饰土表面的共吸附能力, 这也就解释了 50% CEC 修饰土样对 TC 和 NOR 吸附能力提升最大的结果, 从 BS-18 的修饰机制上看, 50% CEC 是离子交换模式向疏水吸附模式转变的转折点, 具有最少的电荷, 亲水性最弱, 相对也具有最强的疏水吸附能力^[28]. 红外光谱中, 复合吸附后 O—H 弯曲振动峰及 $-CH_2$ 剪式振动峰的移动佐证了上述吸附机制.

溶液 pH 与供试土样对四环素与诺氟沙星的吸附机制有着密切的联系. 当 $pH < pK_a$ 时, 两种抗生素主要以阳离子 ($TCH^{3+}/NORH^{2+}$) 形态存在, 存在阳离子交换作用^[29], 而且低 pH 有利于抗生素上的基团与层间结晶水形成氢键^[30], 提高了土样对其的吸附量; 随着 pH 的增加, 兼性离子逐渐增多, 氢键仍存在但数量不多^[30], 但此时还存在阳离子键桥及疏水作用^[7]等机制; 当 $pH > 8$ 时, 以阴离子形态为主, 与土样之间存在静电斥力, 该作用力的强度远大于别的作用机制, 因此对诺氟沙星的吸附能力减弱.

背景离子 (KCl) 对供试土样吸附四环素和诺氟沙星的影响大体一致, 离子强度增大会与抗生素发生竞争性吸附, 这也就有力地支持 TC 和 NOR 均具有电性引力吸附的机制. 这一结果与张琴等^[31]的研究结果相一致.

温度效应显示, 对两种抗生素的吸附呈现增温正效应现象, 这主要是 TC 的吸附以电荷引力为主, 而两性修饰引入的有机碳增强了两性修饰膨润土表面的疏水性, 进而增强了对 TC 的排斥力, 因此需要额外的能量来克服这种吸附的阻力, 进而表现出吸附的增温正效应现象. 而对于诺氟沙星, 由于其吸附是以电荷引力和疏水吸附共同作用的结果, 疏水吸附具有典型物理吸附增温负效应特征, 因此在两种吸附机制共同作用下, 呈现总体上随温度的升高, 吸附量下降的趋势, 这也是 TC 和 NOR 吸附机制差异的体现.

4 结论

(1) 两性修饰膨润土对四环素的吸附符合 Langmuir 模型, 呈现出 $CK > 100BS > 25BS > 50BS$ 的规律; 而对诺氟沙星的吸附符合 Henry 模型, 吸附量顺序为 $25BS > 50BS > CK > 100BS$. 复合体系中,

供试土样对四环素和诺氟沙星的吸附量整体均高于单一体系,提升倍数均表现为 50BS > 25BS > 100BS。

(2) 两性修饰膨润土对四环素的吸附呈增温正效应,而对诺氟沙星的吸附随温度的升高总体上呈现下降的规律;离子强度升高不利于各供试土样对抗生素的吸附;溶液 pH 会影响抗生素的存在形态,进而影响供试土样对其的吸附量。

(3) BS 修饰土样对四环素的吸附以电荷吸附为主,对诺氟沙星的吸附为电荷引力和疏水结合共同作用,两者 $\lg K_{ow}$ 的差异以及分子结构的不同导致吸附机制的不同。四环素 + 诺氟沙星复合体系中,两者形成相互成“桥”以及 TC + NOR 复合物互相促进吸附,表现为协同作用。

参考文献:

- [1] 邹星, 吴小莲, 莫测辉, 等. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附平衡及动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, **25**(3): 524-528.
- Zou X, Wu X L, Mo C H, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of adsorbing tetracycline antibiotics on montmorillonite [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, **25**(3): 524-528.
- [2] 提清清, 高增文, 季慧慧, 等. 抗生素在土壤中的吸附行为研究进展[J]. 土壤, 2017, **49**(3): 437-445.
- Ti Q Q, Gao Z W, Ji H H, *et al.* Adsorption of antibiotics in soils: a review[J]. Soils, 2017, **49**(3): 437-445.
- [3] Zhou Q X, Cheng Y, Zhang Q R, *et al.* Quantitative analyses of relationships between ecotoxicological effects and combined pollution[J]. Science in China Series C: Life Sciences, 2004, **47**(4): 332-339.
- [4] Liu X, Xu X T, Sun J, *et al.* Insight into the impact of interaction between attapulgite and graphene oxide on the adsorption of U(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **343**: 217-224.
- [5] 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.
- [6] Wu Q F, Li Z H, Hong H L. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite[J]. Applied Clay Science, 2013, **74**: 66-73.
- [7] Roca Jalil M E, Baschini M, Sapag K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2015, **114**: 69-76.
- [8] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1632-1638.
- Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. Environmental Science, 2012, **33**(5): 1632-1638.
- [9] Liu N, Wang M X, Liu M M, *et al.* Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **225-226**: 28-35.
- [10] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 492-498.
- [11] 杨林, 吴平霄, 刘帅, 等. 两性修饰蒙脱石对水中镉和四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(6): 2033-2042.
- Yang L, Wu P X, Liu S, *et al.* Adsorption of Cd(II) and tetracycline by amphoteric surfactants modified montmorillonite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(6): 2033-2042.
- [12] 路来福, 高芒来, 杨森锋, 等. 两性表面活性剂改性膨润土的制备及其对环丙沙星的吸附性能[J]. 材料研究学报, 2013, **27**(6): 576-582.
- Lu L F, Gao M L, Yang S F, *et al.* Preparation and adsorption for ciprofloxacin of bentonite modified by zwitterionic surfactant [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, **27**(6): 576-582.
- [13] Rabølle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil [J]. Chemosphere, 2000, **40**(7): 715-722.
- [14] 谢婷, 孟昭福, 路浩源, 等. BS + DAS 复配修饰膨润土吸附 Cr(VI) 和 Cd²⁺ 的研究[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(7): 2833-2841.
- Xie T, Meng Z F, Lu H Y, *et al.* Studies on Cr(VI) and Cd²⁺ adsorption on BS-12 + DAS complex modified bentonite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(7): 2833-2841.
- [15] 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.
- [16] Chen X Y, Wang J L. Degradation of norfloxacin in aqueous solution by ionizing irradiation: kinetics, pathway and biological toxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **395**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125095.
- [17] Peng H B, Pan B, Wu M, *et al.* Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity- and structure-controlled process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **233-234**: 89-96.
- [18] Chen Y G, Ye W M, Yang X M, *et al.* Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2011, **64**(2): 329-336.
- [19] Tohdee K, Kaewsichan L, Asadullah. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6**(2): 2821-2828.
- [20] 卜帅宾, 孟昭福, Yek S, 等. Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4611-4619.
- Bu S B, Meng Z F, Yek S, *et al.* Adsorption and interaction of Cu²⁺ and Pb²⁺ on BS-12 amphoteric modified bentonites [J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4611-4619.
- [21] Wan Y, Bao Y Y, Zhou Q X. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil [J]. Chemosphere, 2010, **80**(7): 807-812.
- [22] 吴沙沙. 可溶性腐殖酸对典型粘土矿物吸附诺氟沙星的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014. 53-57.
- Wu S S. Effects of dissolved humic acid on sorption of norfloxacin onto typical clay minerals [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014. 53-57.
- [23] 张佳琪, 陈亚君, 王凤贺, 等. 膨润土对盐酸四环素的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(9): 4808-4814.
- Zhang J Q, Chen Y J, Wang F H, *et al.* Adsorption characteristics of tetracycline hydrochloride onto bentonite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(9): 4808-4814.
- [24] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAB 对两性膨润土的复配修

- 饰机制和吸附非的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(9): 1722-1729.
- Li W B, Yang S Y, Meng Z F, *et al.* Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(9): 1722-1729.
- [25] Carrasquillo A J, Bruland G L, MacKay A A, *et al.* Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals; influence of compound structure[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(20): 7634-7642.
- [26] 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.
- [27] 张劲强, 董元华. 阳离子强度和阳离子类型对诺氟沙星土壤吸附的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2383-2388.
- Zhang J Q, Dong Y H. Influence of strength and species of cation on adsorption of norfloxacin in typical soils of China[J]. Environmental Science, 2007, **28**(10): 2383-2388.
- [28] 余璐, 孟昭福, 李文斌, 等. CTMAB 对 BS-12 修饰膨润土的复配修饰模式[J]. 土壤学报, 2016, **53**(2): 543-551.
- Yu L, Meng Z F, Li W B, *et al.* Mechanism of CTMAB modifying BS-12 modified bentonite[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, **53**(2): 543-551.
- [29] 武庭瑄, 周敏, 郭宏栋, 等. 四环素在黄土中的吸附行为[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(11): 2311-2314.
- Wu T X, Zhou M, Guo H D, *et al.* Adsorption of tetracycline on loess soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, **28**(11): 2311-2314.
- [30] 张艳红, 王凤贺, 纪营雪, 等. 不同黏土对盐酸环丙沙星和诺氟沙星的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(7): 3106-3114.
- Zhang Y H, Wang F H, Ji Y X, *et al.* Adsorption characteristics of ciprofloxacin and norfloxacin onto two kinds of clay minerals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(7): 3106-3114.
- [31] 张琴, 黄冠斌, 赵玲, 等. pH 值和离子对诺氟沙星在胡敏酸上吸附特征的影响[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(1): 78-83.
- Zhang Q, Huang G Y, Zhao L, *et al.* Influence of pH and ions on sorption of norfloxacin on humic acid[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(1): 78-83.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PENG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)