

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM_{2.5} 各组分污染特征及来源分析 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)

基于时空混合效应模型的京津冀 PM_{2.5} 浓度变化模拟 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)

2000~2018年京津冀城市群 PM_{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)

海-陆大气交汇作用下青岛冬季天气 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)

硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)

省会城市不同功能区大气 PM_{2.5} 化学组分季节变化及来源分析 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)

太原市冬季不同污染程度下 PM_{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)

郑州市冬季大气 PM_{2.5} 金属元素来源及健康风险评估 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)

淄博市冬季 PM_{2.5} 载体金属元素污染特征、生态风险评估及来源分析 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)

承德市 PM_{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评估 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)

珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)

华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡亮, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)

基于模式过程分析技术天津地区 PM_{2.5} 污染气象成因分析 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)

基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)

基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)

基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)

基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)

基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 石耀鹏, 胡京南, 褚晰晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)

重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估 曾景海, 王灿 (2436)

黄河流域水污染风险分区 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)

黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)

黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)

河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)

太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)

洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)

富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)

基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)

暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)

鄱阳湖流域水葫芦 (*Eichhornia crassipes*) 对水体微塑料的吸附截留效应 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)

太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评估 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)

骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)

太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)

辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李元乾, 郑娜 (2586)

面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)

微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)

白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)

人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)

鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极催化氧化双酚 A 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)

磁性 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@SiO₂ 催化 H₂O₂ 降解亚甲基蓝效能及机制 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)

AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)

三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 卢英源, 董小琦, 彭星然, 贾晓珊 (2685)

污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)

基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 陈航, 王颖, 王澍 (2719)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)

两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)

基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)

紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征 徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)

不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)

木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)

生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)

戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)

模拟增温和降雨增加对撂荒草地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)

中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

《环境科学》征订启事(2293) 《环境科学》征稿简则(2426) 信息(2585, 2672, 2708)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响

蒋兰翠¹, 孟昭福^{1,2*}, 刘贤¹, 刘欣¹, 王欣欣¹, 曹雪雯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: 为了探明纳米颗粒(NPs)共存对抗生素在黏土矿物上的吸附的影响,以沸石为供试黏土矿物,环丙沙星(CIP)为目标污染物,研究了不同温度、pH值和离子强度条件下,纳米氧化锌(ZnO NPs)和纳米二氧化钛(TiO₂ NPs)这2种NPs对沸石吸附CIP的影响,并结合沸石的表面特征探讨不同类型NPs对CIP吸附的影响机制.结果表明,除5 mg·L⁻¹ ZnO NPs共存时,轻微促进了CIP的吸附,其他NPs浓度均对CIP产生不同程度的抑制,抑制程度表现出TiO₂ NPs > ZnO NPs的顺序;随温度升高,NPs的存在增强了沸石对CIP吸附的增温正效应;当离子强度由0.001 mol·L⁻¹增加到0.01 mol·L⁻¹时,CIP的吸附量下降,但2种NPs的存在均减弱了离子强度的负效应;溶液pH会影响CIP的存在形态和NPs的性质,进而影响CIP的吸附.沸石对单一CIP的吸附存在静电引力、氢键和孔径填充作用,ZnO NPs主要通过静电引力竞争吸附位点对CIP吸附产生影响,而TiO₂ NPs主要通过孔径填充和氢键作用来竞争吸附位点,二者因自身性质差异造成了影响机制的不同.

关键词: 沸石; 纳米氧化锌; 纳米二氧化钛; 环丙沙星; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2662-11 DOI: 10.13227/j.hjcx.202108188

Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite

JIANG Lan-cui¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, LIU Xian¹, LIU Xin¹, WANG Xin-xin¹, CAO Xue-wen¹

(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: In order to explore the influence of the coexistence of nanoparticles (NPs) on the adsorption of antibiotics on clay minerals, zeolite was used as the test clay mineral, and ciprofloxacin (CIP) was used as the target pollutant. Under different temperatures, pH values, and ionic strength conditions, the effects of ZnO nanoparticles (ZnO NPs) and TiO₂ nanoparticles (TiO₂ NPs) on the adsorption of CIP by zeolite was studied, and the mechanism of different types of NPs on CIP adsorption was analyzed and discussed in combination with the surface properties of zeolite. The results showed that, except for that under the coexistence of 5 mg·L⁻¹ ZnO NPs, the adsorption of CIP was slightly promoted, and the concentration of other NPs inhibited CIP to varying degrees. The degree of inhibition showed the order of TiO₂ NPs > ZnO NPs. With the increase in temperature, the presence of NPs enhanced the positive effect of zeolite on CIP adsorption. When the ionic strength increased from 0.001 mol·L⁻¹ to 0.01 mol·L⁻¹, the adsorption capacity of CIP decreased, but the presence of both NPs weakened the negative effect of ionic strength. The pH of the solution could affect the existence of CIP and the properties of NPs and in turn affect the adsorption of CIP. The adsorption of zeolite on a single CIP exhibited electrostatic attraction, hydrogen bonding, and pore filling. ZnO NPs mainly competed for adsorption sites through electrostatic attraction to affect CIP adsorption, whereas TiO₂ NPs mainly competed for adsorption sites through pore filling and hydrogen bonding. Their differences in nature resulted in different influence mechanisms.

Key words: zeolite; ZnO nanoparticles; TiO₂ nanoparticles; ciprofloxacin; adsorption

抗生素的广泛使用会导致其通过不同的途径被排放到环境中^[1,2],同时由于纳米科技的不断发展和纳米材料的广泛应用,纳米颗粒在天然地表水体、污水处理厂和土壤等多种环境中均有一定含量的检出^[3],ZnO NPs和TiO₂ NPs因其多种优良的性能被广泛应用于化妆品、防晒剂和医药等领域,与其他纳米颗粒相比消费量排名靠前^[4,5].但纳米颗粒在生产、使用和处置等的过程中,会释放到环境中^[6].据报道,ZnO NPs和TiO₂ NPs在水环境中的浓度范围被检测为ng·L⁻¹~μg·L⁻¹,在土壤中的含量范围为μg·kg⁻¹~mg·kg⁻¹^[7-10],不同的环境场地中检测的含量存在差异.可见环境中纳米颗粒和抗生素的共存现象已经成为一种新的潜在环境问题.因此,研究在纳米颗粒的存在下,抗生素在土-水环境中的行为特性的变化,对于评价抗生素的环境风险具有理论意义和应用价值.

吸附是环境中常见的现象,纳米颗粒因其具有大的比表面、孔体积和吸附位点使其具有较强的吸附能力.纳米颗粒对环境中污染物的吸附当前已有相关报道,结果表明纳米颗粒具有形成静电引力、化学键和氢键等多种作用方式的吸附能力^[11-13],纳米颗粒的类型、粒径和荷电性对污染物吸附起着重要作用.

纳米颗粒在环境中的共存影响着污染物在环境介质上的吸附.有研究表明,不同类型的无机纳米颗粒对污染物在氧化石墨烯上的吸附,表现出不同程度的抑制,呈现出Al₂O₃ > ZnO > TiO₂ > SiO₂ > Fe₂O₃

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2021-10-09

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(2022JZ-06); 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: 蒋兰翠(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米颗粒对黏土矿物吸附污染物的影响, E-mail: jlc2022@163.com

* 通信作者, E-mail: zmeng1996@nwsuaf.edu.cn

的顺序^[14],随着纳米 Al_2O_3 粒径的增大会减弱碳纳米管对磺胺甲恶唑的吸附,而纳米 SiO_2 则相反^[15],荷正电的 ZnO 和 Al_2O_3 要比荷负电的 SiO_2 对有机污染物在碳纳米管上的吸附抑制作用更强^[16,17]. 纳米颗粒可通过静电引力竞争吸附位点、桥联增强吸附^[18]和自身吸附^[16]等作用对污染物的吸附产生影响. 吸附同样是土壤组分对污染物的主要作用方式之一. 黏土矿物作为土壤的重要组成部分,对污染物的吸附具有重要作用. 但当前纳米颗粒的共存对黏土矿物吸附抗生药的研究较少,汪贇^[19]的研究探讨了纳米银和纳米二氧化钛的存在对针铁矿吸附环丙沙星的影响,结果表明纳米颗粒的共存会抑制环丙沙星的吸附. Wang 等^[20]的研究发现了纳米二氧化钛的存在为四环素提供了额外的氢键位,使其在磁性高岭土上吸附增强.

土-水环境中纳米颗粒与抗生药的共存已经成为一种新的潜在环境风险,纳米颗粒对抗生药的吸附和纳米颗粒在土壤黏土矿物上的吸附会影响抗生药的归趋,进而影响其在土-水环境中的活动性和生物有效性. 由于不同类型纳米颗粒的性质不同,会导致不同纳米颗粒对抗生药在土壤黏土矿物上吸附行为的影响方式和机制具有差异,进而影响抗生药在土-水环境中的迁移转化. 因此,比较不同类型纳米颗粒对抗生药在黏土矿物中吸附的影响,对于探明纳米颗粒对土-水环境中抗生药行为特征的影响机制具有重要的作用,但不同类型纳米颗粒对黏土矿物吸附抗生药的影响的比较研究迄今未见报道.

本文以沸石为吸附剂,以环丙沙星(CIP)为供试抗生药,在不同温度、pH 和离子强度等因素条件下,比较了纳米氧化锌(ZnO NPs)和纳米二氧化钛(TiO_2 NPs)对沸石吸附环丙沙星的影响,并比较影响机制,以期对纳米颗粒对环境中抗生药的环境行为影响的研究提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试纳米颗粒:纳米氧化锌(ZnO NPs, ZnO)、纳米二氧化钛(TiO_2 NPs, TiO_2)购自阿拉丁生化科技股份有限公司. ZnO NPs 纯度 99.9%,粒径为(30 ± 10) nm,零电荷点(PZC)为 7.5; TiO_2 NPs 纯度 99.8%,粒径为 10 nm, PZC 为 4.5.

供试沸石(Zeolite, Zeo)购自河北灵寿,研磨过筛后,选取粒径为 0.15~0.25 mm 的沸石. 以 1% 盐酸浸泡 24 h,去离子水洗至中性,再用无水乙醇浸泡 24 h,去离子水洗至中性后烘干备用, PZC 为 5.2.

抗生药:环丙沙星($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

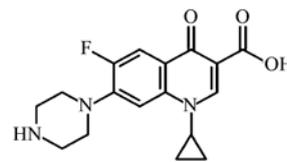
CIP),纯度 >98%,购自阿拉丁生化科技股份有限公司. 其基本理化性质见表 1.

盐酸(HCl, AR)、氯化钠(NaCl, AR)和氢氧化钠(NaOH, AR)均购自中国西陇科学股份有限公司.

表 1 环丙沙星(CIP)的基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physical and chemical properties of ciprofloxacin		
摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	pK_a ^[21]	溶解度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
385.81	6.18 和 8.76	35

1) 化学结构



1.2 实验设计

等温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. 以沸石吸附 CIP 为对照, CIP 溶液设置为 2、5、10、15、20、30、50、100 和 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 9 个浓度梯度.

NPs 共存体系中, NPs 选择供试 ZnO NPs 和 TiO_2 NPs 这 2 种,浓度均设置 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 2 个浓度. 实验条件为温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 6、背景为 0.001 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液.

条件实验主要考虑温度、pH 和离子强度. CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中, CIP 溶液的浓度均为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2 种 NPs 的浓度均设为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 温度设置为 10、25 和 40 $^{\circ}\text{C}$ (pH = 6, 离子强度为 0.001 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); pH 设置为 3、5、6、7、8 和 10 (温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 离子强度为 0.001 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 离子强度以 NaCl 为背景离子,设置为 0.001、0.005 和 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, pH = 6).

文中不同处理, Zeo-5 ZnO 和 Zeo-20 ZnO 表示沸石与 ZnO NPs 共存体系, NPs 浓度分别为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Zeo-5 TiO_2 和 Zeo-20 TiO_2 表示沸石与 TiO_2 NPs 共存体系, NPs 浓度分别为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CK 表示 CIP 单一体系.

1.3 实验方法

纳米悬浮液的制备:称取一定质量的 NPs 于一定体积的蒸馏水中,采用超声水浴持续超声 30 min,以得到均匀的纳米悬浮液,纳米悬浮液现用现配.

本实验采用批处理法进行, CIP 单一体系,准确称取 0.1 g 沸石分别加入系列 50 mL 玻璃离心管中,并加入上述不同浓度 CIP 系列溶液 25 mL; NPs + CIP 共存体系,准确称取 0.1 g 沸石加入系列 50 mL 玻璃离心管中,并加入上述不同浓度的 NPs 悬浮液和 CIP 溶液,使其总体积为 25 mL. 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).

吸附平衡后, CIP 单一体系上清液以 $4\ 500\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 $20\ \text{min}$, 然后取上层清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜得上清液 1, 测定上清液 1 中 CIP 的浓度; NPs + CIP 共存体系先以 $4\ 500\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 $20\ \text{min}$, 然后取上清液过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜得上清液 2, 测定上清液 2 中 CIP 的浓度.

CIP 的平衡吸附量以差减法确定. CIP 单一体系, 以 CIP 初始浓度减去沸石吸附平衡后上清液 1 中的 CIP 的浓度, 按公式(1)计算沸石对 CIP 的吸附量; NPs + CIP 共存体系, 以 CIP 初始浓度减去 NPs 共存下沸石吸附平衡后上清液 2 中的 CIP 的浓度, 按公式(1)计算 NPs 共存下沸石对 CIP 的吸附量. 经实验, 该方法 CIP 测定的标准曲线相关系数(r)均大于 0.999 , 同时具有良好的重现性. 平衡吸附量计算采用差减法, 按公式(1)进行计算^[22]:

$$Q = V(c_0 - c_e) \times 10^{-3}/m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中 CIP 的初始浓度和平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为加入 CIP 溶液体积, mL ; m 为沸石质量, g ; Q 为沸石对 CIP 的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

CIP 采用 UV-3200 紫外可见分光光度计于波长为 $276\ \text{nm}$ 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.

采用 Nicolet 5DX 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内对 CIP 单一体系和 NPs + CIP 共存体系吸附 CIP 前后的沸石进行红外光谱测定; 采用美国 NOVA450 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 CIP 单一体系和 NPs + CIP 共存体系中, 沸石吸附 CIP 前后的样品形貌; 采用日本 D/mas 2500 Rigaku 型 X 射线衍射仪对沸石吸附前后样品的晶体结构进行测定; 沸石的比表面积和孔径分布采用 V-Sorb2800P 比表面积和孔径分析仪测定; 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.

1.4 数据处理

1.4.1 平衡吸附量

平衡吸附量计算采用差减法, 按公式(1)进行计算.

1.4.2 吸附等温线的拟合

采用 Langmuir^[23] 模型和 Freundlich^[24] 模型对 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石吸附 CIP 的吸附等温线进行拟合.

Langmuir 等温吸附方程为:

$$q = q_m bc_e / (1 + bc_e) \quad (2)$$

式中, q_m 为沸石对 CIP 的最大吸附量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为沸石对 CIP 的吸附表观平衡常数, 可以衡量吸附的

亲和力大小; q 为沸石对 CIP 的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为溶液中 CIP 的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Freundlich 等温吸附方程为:

$$Q = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, K_F 为与吸附容量有关的参数; $1/n$ 表示吸附强度; c_e 为溶液中 CIP 的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.4.3 吸附热力学

吸附热力学参数的计算公式^[25]如下:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

式中, ΔG^0 为吉布斯自由能变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^0 为吸附焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^0 为吸附熵变, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; R 为气体常数, $8.314\ \text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; K 为吸附平衡常数; 以 $1/T$ 为横坐标 $\ln K$ 为纵坐标作图, 可求出焓变和熵变.

模型拟合及绘图采用 Origin2021 软件.

2 结果与分析

2.1 不同纳米颗粒对 CIP 吸附影响

NPs 共存时, 沸石吸附 CIP 的吸附等温线见图 1. 采用 Langmuir、Freundlich 模型分别对 CIP 的吸附等温线进行拟合, 结果见表 2. 从中可知, CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系的等温吸附线拟合决定系数 (R^2) Langmuir 模型比 Freundlich 模型更高, 因此更符合 Langmuir 模型.

从图 1 可知, CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系 CIP 吸附量均随平衡浓度的增大而增加, 且在实验浓度范围内均趋于平衡吸附, 等温线趋势具有一致性. 除 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{ZnO}$ NPs 共存时 CIP 吸附量略高于 CIP 单一体系外, ZnO NPs 和 TiO_2 NPs 的存在均降低了共存体系中 CIP 的吸附, CIP 吸附量呈现出 $\text{Zeo-5ZnO} > \text{CK} > \text{Zeo-20ZnO} > \text{Zeo-5TiO}_2 > \text{Zeo-20TiO}_2$ 的顺序. CIP 吸附量随 2 种 NPs 浓度的增加呈现出下降的趋势, 显示出 NPs 共存对 CIP 在沸石上的吸附具有拮抗作用, 2 种 NPs 具有一致性, 也为表 2 的 q_m 结果所支持. 由表 2 可知, Langmuir 模型中的亲和力常数 b 值的大小呈现出 $\text{CK} > \text{Zeo-5ZnO} > \text{Zeo-20ZnO} > \text{Zeo-20TiO}_2 > \text{Zeo-5TiO}_2$ 的顺序, 总体上与最大吸附量 q_m 顺序一致, 说明 2 种 NPs 的存在减弱了沸石对 CIP 的吸附亲和力. 同时, CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中 Freundlich 模型的 $1/n$ 的值均小于 0.5 , 说明此吸附过程易于发生, 为有利吸附.

比较不同 NPs 对 CIP 的吸附影响, 可以看出, ZnO NPs 共存下沸石对 CIP 吸附与 CIP 单一处理差

异不大,但 TiO₂ NPs 共存时沸石对 CIP 吸附量均远低于 CIP 单一处理,证实 TiO₂ NPs 具有更强的对

CIP 吸附的抑制作用,显示出 2 种不同 NPs 种类影响的差异.

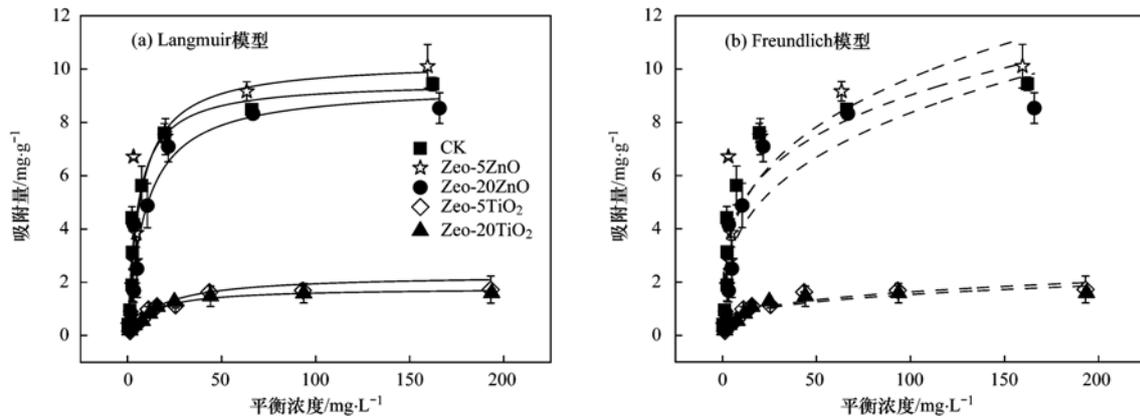


图 1 25℃时 CIP 单一和纳米颗粒存在下沸石对 CIP 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of CIP on zeolite in the presence of single CIP and nanoparticles at 25℃

表 2 25℃时 CIP 单一和纳米颗粒存在下沸石对 CIP 的吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms of zeolite to CIP in the presence of single CIP and nanoparticles at 25℃

处理	Langmuir 吸附方程			Freundlich 吸附方程		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CK	9.54	0.19	0.944 6	2.66	0.27	0.840 0
Zeo-5ZnO	10.30	0.15	0.834 0	2.38	0.30	0.778 0
Zeo-20ZnO	9.40	0.10	0.923 8	1.90	0.32	0.803 8
Zeo-5TiO ₂	2.28	0.057	0.998 1	0.43	0.29	0.851 8
Zeo-20TiO ₂	1.79	0.082	0.975 4	0.41	0.29	0.837 7

2.2 pH 对吸附的影响

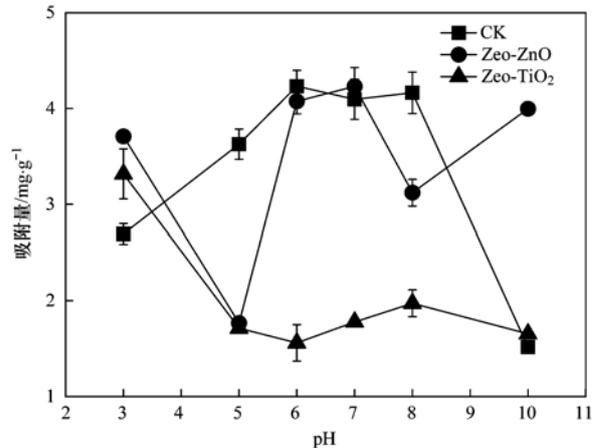
图 2 表示不同 pH 对 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系下沸石吸附 CIP 的影响. 结果表明, pH 对 CIP 在沸石上的吸附具有影响,且不同 NPs 的存在下 pH 的影响表现出不同的规律.

CIP 单一体系时,沸石对 CIP 的吸附量随 pH 的增高呈现先上升后下降的趋势. pH 在 3~6 范围内,吸附量随着 pH 的升高呈上升趋势. 在 pH = 6 时, CIP 吸附量达到最大. 在 pH 为 6~8 时随 pH 增加变化不大,而当 pH > 8 后,吸附量呈下降趋势,说明较低和较高 pH 均不利于 CIP 的吸附,吸附量的变化转折点与 CIP 的 pK_a 有关(表 1).

ZnO NPs 共存时,吸附量随 pH 的变化波动较大,除 pH 为 6~7 时与单一 CIP 差异不大外,其他与 CIP 单一体系相比,吸附量变化趋势基本相反; TiO₂ NPs 共存时, CIP 吸附量随 pH 的增加呈现先大幅下降后变化不大的趋势. 在 pH = 3 时,吸附量最大, pH 在 5~10 范围内 CIP 吸附量有小趋势的波动.

ZnO NPs 与 TiO₂ NPs 存在时相比,除 pH 为 3~5 时二者具有相同的变化趋势外,在 pH 为 5~10 时二者均随 pH 变化而变化不大,但 ZnO NPs 共存下的 CIP 吸附量高于 TiO₂ NPs 共存下,这显然是由于

二者本身性质所决定的,与 2.1 节的影响趋势完全一致. 总体看, ZnO NPs 共存下 CIP 吸附量随 pH 变化的波动高于 TiO₂ NPs 共存下,说明 ZnO NPs 与 TiO₂ NPs 的影响机制有所差异,这与二者的性质有关.



CK 表示 CIP 单一体系, Zeo-ZnO 表示沸石和 ZnO NPs 共存体系, Zeo-TiO₂ 表示沸石和 TiO₂ NPs 共存体系,下同

图 2 pH 对 CIP 吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH on adsorption of CIP

2.3 离子强度对吸附的影响

CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系下,离子强度对沸石吸附 CIP 的影响如图 3 所示. 从中可知, CIP

单一和 NPs + CIP 体系中 CIP 的吸附均随离子强度的增加出现吸附量下降的趋势,表明沸石对 CIP 吸附具有电荷引力的作用. NaCl 浓度由 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CIP 单一体系中,沸石对 CIP 的吸附量下降了 86.63%; ZnO NPs 共存时, CIP 的吸附量下降了 77.91%; TiO_2 NPs 共存时, CIP 的吸附量下降了 72.78%. 吸附量下降的比例呈现: $\text{CK} > \text{ZeO-ZnO} > \text{ZeO-TiO}_2$, 说明 NPs 的共存并不影响 CIP 吸附量随离子强度增加而下降的规律. 同时在高离子强度时, NPs 共存下的 CIP 吸附量与单一 CIP 吸附量接近, 证实高离子强度下 NPs 对 CIP 吸附的影响显著减小, 这一点 2 种 NPs 具有共性.

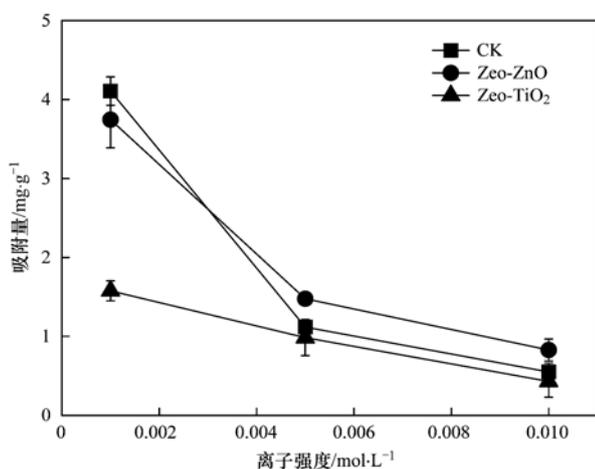


图3 离子强度对 CIP 吸附的影响

Fig. 3 Effect of ion strength on adsorption of CIP

2.4 温度对吸附的影响

温度对 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系 CIP 的吸附如图 4. 以 Langmuir 模型拟合的参数 b 值(取 10°C 和 40°C 条件下)计算出对 CIP 吸附的热力学参数, 结果见表 3. 由图 4 可知, 随着温度的升高 ($10 \sim 40^\circ\text{C}$), CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中沸石对 CIP 的吸附量逐渐增加, 均表现为增温正效应, 温度的升高均促进了 CIP 的吸附. 对比 40°C 和 10°C CIP 最大浓度的吸附量可知, 随着温度上升, 单一体系 CIP 吸附量增加了 1.84 倍. ZnO NPs 和 TiO_2 NPs 存在时, CIP 吸附量随温度上升分别增加了 3.03 倍和 2.28 倍, 说明 NPs 共存增强了 CIP 的吸附温度的敏感性, 而 ZnO NPs 的影响比 TiO_2 NPs 更为显著.

从表 3 可知, CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系对 CIP 吸附的热力学参数 $\Delta G^\theta < 0$ 且 $\Delta S^\theta > 0$, 说明该吸附过程均呈现为熵增并自发进行. 随着温度升高, $|\Delta G^\theta|$ 的值均呈增大趋势, 说明 CIP 吸附潜力增高, 并且在不同温度下 $|\Delta G^\theta|$ 的值均小于 $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明 CIP 在不同体系上的吸附均以物理

吸附为主.

在 CIP 单一和 ZnO NPs 共存体系中, $\Delta H^\theta > 0$, 表明 CIP 在沸石上的吸附过程为吸热反应, CIP 吸附量随温度升高而增大, 说明 ZnO NPs 的存在并未改变 CIP 的吸附特征. 而 TiO_2 NPs 共存体系中, $\Delta H^\theta < 0$, 表明 TiO_2 NPs 的存在使得 CIP 的吸热反应转变为放热反应, 意味着 TiO_2 NPs 可能导致 CIP 吸附机制的变化.

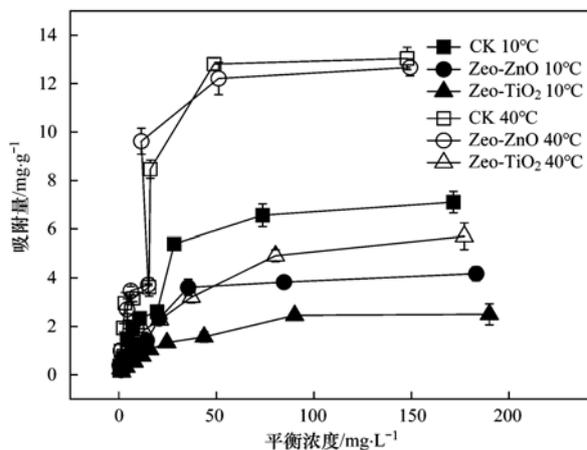


图4 温度对 CIP 吸附的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption of CIP

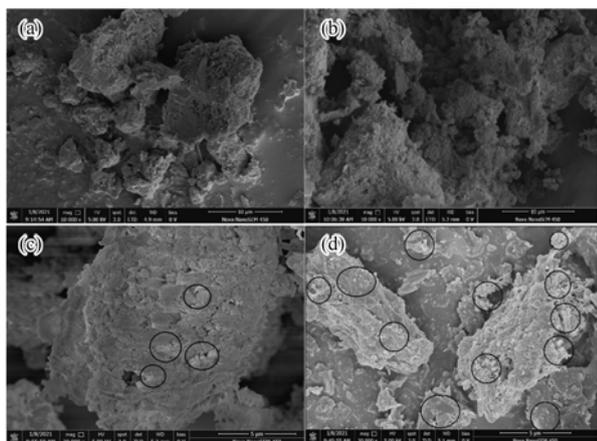
表 3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	热力学参数		
		ΔG^θ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^θ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^θ / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
CK	10	-6.42	0.79	25.45
	40	-6.49		
Zeo-ZnO	10	-6.41	4.36	38.04
	40	-6.83		
Zeo-TiO ₂	10	-5.73	-4.00	6.12
	40	-5.92		

2.5 扫描电镜(SEM)

图 5(a) 为原沸石, 可看出沸石为块状固体, 内部有孔隙结构, 表面不光滑. 图 5(b) 为沸石吸附 CIP, 吸附后, 呈现出表面和孔结构被絮状物质所包裹的现象, 明显可以看出表面的小孔隙被填充. 图 5(c) 为 ZnO NPs 共存沸石对 CIP 的吸附, 吸附后, 表面出现少许的聚集体, 且包裹现象减少, 证实了共存体系中 ZnO NPs 和 CIP 均吸附在沸石上. 图 5(d) 为 TiO_2 NPs 共存沸石对 CIP 的吸附, 吸附后, 表面及孔隙出现了大量的浅色的聚集体, 说明 TiO_2 NPs 在沸石表面吸附且部分的 TiO_2 NPs 进入了沸石孔隙中, 与单一体系相比沸石被包裹的现象明显减弱, 且沸石表面略微光滑. ZnO NPs 与 TiO_2 NPs 共存体系相比, 可看出 ZnO NPs 在沸石表面上的吸附少.



(a) 沸石, (b) 沸石吸附单一 CIP 后, (c) ZnO NPs 共存体系吸附后, (d) TiO₂ NPs 共存体系吸附后

图 5 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石吸附 CIP 前后的 SEM

Fig. 5 SEM of CIP single and NPs + CIP coexistence system before and after CIP adsorption by zeolite

2.6 比表面积和孔径分布

由图 6 可知, CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系吸附前后的氮气吸附-脱附等温线均符合 IUPAC 分类的 II 型并具有 H3 型滞后环, 表明孔隙结构不均匀, 形成的是槽状孔^[26].

由表 4 可知, 沸石吸附单一 CIP 后, 比表面积和 CEC 减少, 说明 CIP 消耗了沸石表面的负电荷位点, 但平均孔径增大. 由图 7 可知, 沸石的孔隙主要以 20 ~ 50 nm 范围内的介孔为主. 沸石在 CIP 单一体系中吸附 CIP 后, < 15 nm 的区域孔隙分布减少, 而 20 ~ 40 nm 范围内的分布增大, 表明 CIP 会填充沸石表面的微孔结构, 因此造成平均孔径增大. ZnO NPs 共存时, 比表面积和平均孔径增大高于单一 CIP 体系, 孔径分布显示 < 15 nm 的区域分布减小, 15 ~ 100 nm 范围内分布增大, 这些结果表明由于 ZnO NPs 的比表面积比较大, 其在沸石上吸附造成比表面积增大, 而部分 ZnO NPs 可被填充或堵塞较

大的孔隙中, 主要影响沸石较大的孔径, 故平均孔径增大. TiO₂ NPs 共存时, 与 ZnO NPs 表现出相似的结果, 比表面积和平均孔径增大高于单一 CIP 体系, 10 ~ 50 nm 范围内孔径结构分布增大, 表明 TiO₂ NPs 同样在较大介孔中被填充吸附. 以上结果证实 NPs 对于大孔径的填充的影响.

2 种 NPs 存在时相比, ZnO NPs 在 < 15 nm 的区域孔分布减少程度小于 TiO₂ NPs, 说明 TiO₂ NPs 的存在对沸石的微孔结构影响更大, 这与 TiO₂ NPs 较小的粒径 (10 nm) 能够填充 < 15 nm 微孔有关, 故对 CIP 的吸附的影响高于 ZnO NPs.

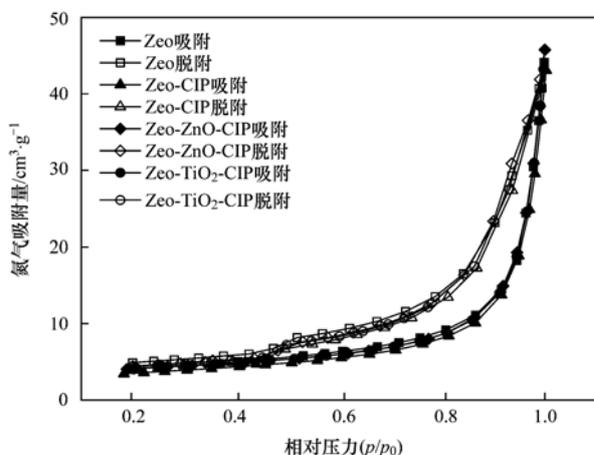


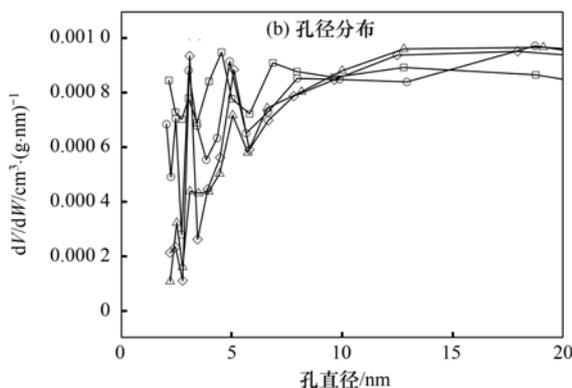
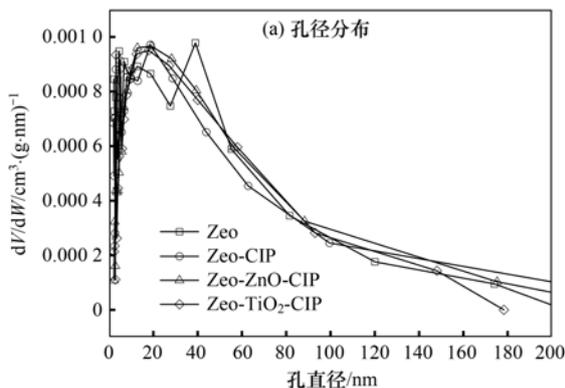
图 6 氮气吸附-脱附等温线

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm

表 4 沸石吸附前后孔径分布、比表面积和阳离子交换量 (CEC) 测定结果

Table 4 Pore size distribution, specific surface area, and cation exchange capacity (CEC) measurement results of zeolite before and after adsorption

样品	平均孔径/nm	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	CEC /mmol·kg ⁻¹
Zeo	24.53	15.84	55.23
Zeo-CIP	26.03	13.76	51.66
Zeo-ZnO-CIP	28.23	15.90	52.30
Zeo-TiO ₂ -CIP	27.38	16.07	53.61



(b) 为 (a) 中孔直径在 0 ~ 20 nm 的放大

图 7 孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution

2.7 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中沸石吸附 CIP 前后的红外光谱

图 8 为 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石吸附 CIP 前后的红外光谱. ZnO NPs 的特征峰在 557 cm^{-1} 和 3420 cm^{-1} 处, 分别为 Zn—O 和 O—H 振动峰^[27]. 对于 TiO_2 NPs, 在 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 和 3415 cm^{-1} 处的峰分别为 Ti—O、Ti—O—Ti 和 O—H 振动峰^[28]. 对于 CIP 来说, 3379 、 1622 、 1390 和 1034 cm^{-1} , 分别为 O—H、C=O、N—H 和 C—F 振动峰^[29~31]. 原沸石中, 在 464 cm^{-1} 和 734 cm^{-1} 为 Si/Al—O 的伸缩振动峰^[32]. $778\sim 798\text{ cm}^{-1}$ 为石英的谱带^[33]. 1070 cm^{-1} 处是四面体的非对称 O—T—O (T 可能为硅或铝) 的弯曲振动峰^[34]. 1638 cm^{-1} 和 3429 cm^{-1} 处出现的峰为沸石表面 O—H 伸缩振动峰^[34].

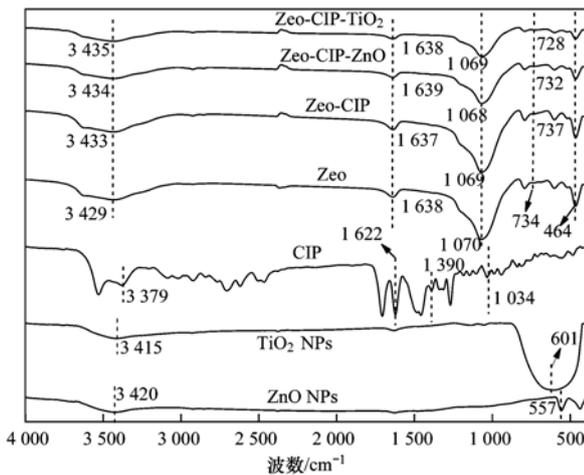


图 8 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石吸附 CIP 前后的红外图谱

Fig. 8 Infrared spectra of CIP single and NPs + CIP coexisting system zeolites before and after CIP adsorption

CIP 单一体系中, 沸石上的表面 O—H 振动峰由 3429 cm^{-1} 到 3433 cm^{-1} 发生了蓝移, 由 1638 cm^{-1} 移动至 1637 cm^{-1} 发生了红移, O—T—O 弯曲振动峰由 1070 cm^{-1} 红移至 1069 cm^{-1} , Si/Al—O 伸缩振动峰由 734 cm^{-1} 处蓝移至 737 cm^{-1} , 说明 CIP 与沸石上的基团之间存在静电引力和氢键作用^[34,35].

ZnO NPs 存在时, 沸石表面上的 O—H 振动峰移动至 3434 cm^{-1} , 与 CIP 单一体系相比, 蓝移幅度增大, 说明可能是 ZnO NPs 与 CIP 之间相互作用导致的. 1639 cm^{-1} 处与单一相比红移减弱, 表明共存体系中静电引力减弱. 732 cm^{-1} 处与单一体系相比蓝移幅度减弱, 说明带正电的 ZnO NPs 的存在减弱了 CIP 与 Si/Al—O 基团之间的作用. TiO_2 NPs 共存时, 沸石上的 O—H 峰移动至 3435 cm^{-1} , 蓝移幅度

增强, 说明可能是 TiO_2 NPs 与 CIP 之间争抢 O—H 位点导致的; 728 cm^{-1} 处与 CIP 单一相比, 蓝移幅度更加减弱, 说明负电的 TiO_2 NPs 的共存减弱了 CIP 的氢键作用. 2 种 NPs 相比, TiO_2 NPs 比 ZnO NPs 对沸石上的基团移动幅度影响更大.

2.8 XRD

图 9 为沸石吸附前后的 XRD 图谱, 以及片沸石 (PDF#41-1357)、ZnO (PDF#36-1451) 和 TiO_2 (PDF#02-0406) 的标准峰. 沸石具有片沸石结构, 特征峰 2θ 为 9.86° 、 19.06° 、 22.52° 、 29.56° 和 31.86° . 沸石的 XRD 图谱中还出现了部分石英的特征峰, 分别在 2θ 为 20.86° 和 26.49° 处, 说明沸石中存在少量石英杂质.

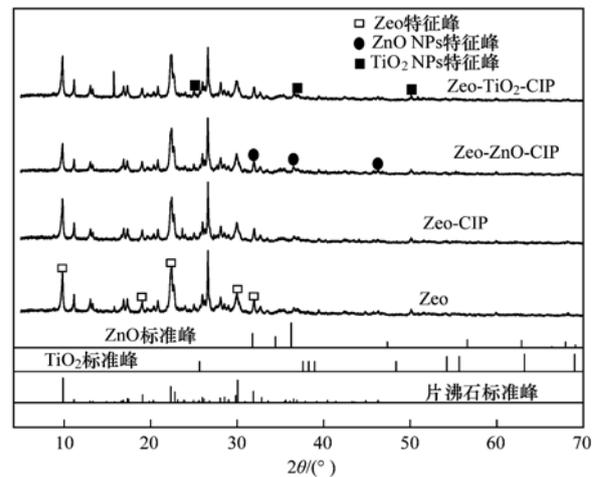


图 9 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石吸附 CIP 前后的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of CIP single and NPs + CIP coexisting system zeolites before and after CIP adsorption

沸石吸附 CIP 前后峰基本无变化, 说明吸附 CIP 后未改变其晶体结构^[36], CIP 并非以晶体态形式被吸附. ZnO NPs 的特征峰 2θ 在 32° 、 34° 和 37° 左右^[37], TiO_2 NPs 的特征峰 2θ 在 25° 、 37° 和 48° 左右^[20]. ZnO NPs 存在时, 除个别峰强度减弱, 其他与原沸石相比并未改变, 并没有表现出明显的特征峰, 说明 ZnO NPs 的存在, 没有改变沸石本身结构. TiO_2 NPs 共存时, 在 27° 左右的峰强度与其他相比减弱, 17.3° 左右出现了一个新峰, 说明可能是 TiO_2 NPs、CIP 和沸石三者之间发生了作用, 使得此处的结晶度增强. 总体上看, 2 种 NPs 存在时, 并没有表现出明显的特征峰, 可能因含量少, 沸石的峰强度大将其掩盖的缘故.

3 讨论

由图 1 可知, 沸石对 CIP 的吸附随着平衡浓度的变化而呈现非线性规律, 符合 Langmuir 型吸附等

温线模型,表明沸石对 CIP 的吸附以表面吸附单层为主,这与 Roca 等^[38]的研究结果相一致。

沸石结构中铝氧四面体的存在使其带负电,本身其内部具有密集的孔穴和孔道,因此具有外表面和孔道内的离子交换和吸附性能^[39,40],可通过静电引力、氢键、疏水作用和表面络合等^[41,42]作用将抗生素吸附。CIP 分子结构上具有胺基和羧基基团(表 1),从其 pK_a 可知,在供试 pH 条件下以正电荷为主的兼性态,因此具有和沸石负电荷表面通过电性引力产生吸附的作用,这一点与随离子强度增加而 CIP 吸附量下降的结果和吸附的正温度效应所支持,同时由于 CIP 分子富含 N 和 O 原子,因此氢键也是其主要的的作用方式之一,红外光谱结果也证实了这一点。电镜结果和吸附等温线结果证实了吸附的存在,XRD 和孔径分布结果可证实 CIP 以非晶体态在沸石表面和孔道内部进行吸附,对于孔道主要填充 <15 nm 孔径的孔道,因此产生吸附后沸石有大孔径分布增加、比表面下降的结果。

NPs 的存在下 CIP 在沸石表面的吸附依旧符合 Langmuir 型等温吸附模型,证实 NPs 的共存不影响 CIP 的吸附模式。NPs 存在时,CIP 吸附量总体上呈现随 NPs 浓度增加而下降的趋势,显示出 NPs 对沸石吸附 CIP 的抑制效应,这种抑制效应可能来源于对沸石表面 CIP 吸附点位的覆盖和竞争。

ZnO NPs 为两性金属氧化物,表面含有 O—H 和 Zn—O 键^[37],PZC = 7.5。在 pH = 6 时,带正电,其具有与 CIP 产生吸附竞争,造成吸附量下降的能力。有研究表明,ZnO NPs 存在时,会与氧化石墨烯发生静电引力、竞争碳纳米管表面吸附位点致使污染物的吸附减少^[16,43],本研究也得出类似结果。ZnO NPs 共存条件下沸石比表面积略有增加证实了 ZnO NPs 的吸附现象的存在,同时 CIP 吸附的 Langmuir 模型亲和力常数 b 值在 ZnO NPs 共存条件下均低于 CIP 单一吸附,也证实这种竞争机制的存在。但从 CIP 吸附量角度上看,ZnO NPs 对 CIP 吸附影响不大,原因在于 ZnO NPs 粒径较大,其在沸石表面吸附量较小,因此其对 CIP 的竞争性比较弱,对 CIP 吸附的影响相对较小,XRD 结果证实,沸石表面并没有明显出现 ZnO NPs,而电镜观察也没有在沸石表面观察到大量的 ZnO NPs 的聚集,在 ZnO NPs 共存条件下,CIP 吸附的温度效应、红外光谱特征和孔径分布特征均与 CIP 单一条件下相似,有力地支持了上述的机制。

TiO₂ NPs 表面含有 O—H、Ti—O—Ti 键和 Ti—O 键^[20],PZC = 4.5。在 pH = 6 时,表面以负电荷为主,因此 TiO₂ NPs 与 CIP 之间在沸石表面上的电

性吸附竞争性不强,而氢键可能是 TiO₂ NPs 与沸石表面主要的作用形式,这一点为红外光谱结果所支持,也与热力学参数中 ΔH^0 呈负值放热反应的物理吸附特征相呼应。SEM 结果和 XRD 结果均支持 TiO₂ NPs 在沸石表面的存在。TiO₂ NPs 共存对 CIP 在沸石表面吸附的抑制作用较强,其原因主要在于 CIP 的吸附存在电性引力和氢键等多种作用形式,而 TiO₂ NPs 对于 CIP 吸附的竞争主要是竞争氢键吸附点位^[20,44],同时 TiO₂ NPs 由于粒径较小,能够填充到 <15 nm 孔径的孔道中,而这一孔道也正是 CIP 填充的主要位置,ZnO NPs 在 <15 nm 的区域孔分布减少程度小于 TiO₂ NPs 的结果支持这一观点,因此导致 TiO₂ NPs 对于 CIP 的竞争性吸附作用强于 ZnO NPs。本实验表明,沸石吸附同等浓度(5 mg·L⁻¹和 20 mg·L⁻¹)的 ZnO NPs 和 TiO₂ NPs,ZnO NPs 的吸附量分别为 0.026 mg·g⁻¹和 0.13 mg·g⁻¹,TiO₂ NPs 的吸附量分别为 0.15 mg·g⁻¹和 0.59 mg·g⁻¹。可见,TiO₂ NPs 的吸附量均高于 ZnO NPs,说明沸石对 TiO₂ NPs 的亲和力更强,有力地支持了 TiO₂ NPs 对于 CIP 的竞争性吸附作用强于 ZnO NPs 这一结论。上述结论同时表明,CIP 在沸石中的吸附显然是电性引力和氢键共存,且氢键的重要性要强于电性引力。高离子强度下,2 种 NPs 存在下,CIP 吸附量与 CIP 单一条件下吸附量十分接近,有力地证实了电性引力不是 CIP 与沸石之间的最主要作用方式。

比较 2 种类型的 NPs 的存在,可见均对 CIP 的吸附产生了影响,但影响机制不同。2 种 NPs 对沸石吸附 CIP 影响主要差异在于 NPs 的电荷,这主要取决于 NPs 的 PZC 值。对于与 CIP 具有相同电荷类型的 ZnO NPs,电性引力导致的竞争性是其对 CIP 影响的主要机制,而对于与 CIP 具有不同电荷的 TiO₂ NPs,对于氢键点位的竞争性则是 TiO₂ NPs 的主要机制;此外,对于多孔性吸附剂,NPs 大小也具有重要影响,与 CIP 具有相同孔径填充性质的 NPs 显然对 CIP 的吸附具有更为重要的影响。

溶液 pH 与 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石对 CIP 的吸附机制有着密切的联系。当 pH < 6 时,CIP 主要以阳离子(CIPH₂⁺)形态存在,易通过静电相互作用与带负电的沸石表面结合;pH 为 6 ~ 8 之间,随着 pH 的增加,兼性离子逐渐增多,氢离子减少,竞争性减弱,故 CIP 吸附量升高;当 pH > 8 时,CIP 转而以阴离子形态为主,与沸石之间存在静电斥力,故对 CIP 的吸附能力减弱,该结果证实了静电相互作用形式吸附的存在。

ZnO NPs 存在时,pH 为 6 ~ 7 范围内 CIP 在沸

石上的吸附与 CIP 单一吸附差异不大,这支持前述 ZnO NPs 竞争性不强的机制.而在 $\text{pH} < 6$ 和 $\text{pH} > 8$ 条件下与 CIP 单一吸附随 pH 变化正相反,这可能和 ZnO NPs 是两性氧化物,在酸碱性较强情况下其形态会发生变化有关.

TiO_2 NPs 存在时,由于 TiO_2 NPs 与沸石的 PZC 接近,二者随 pH 变化表现出相同的电荷性质.在 pH 为 3~5 时,CIP 在沸石上吸附大幅下降,这可能是由于游离 TiO_2 NPs 对 CIP 的吸附降低了 CIP 在沸石表面的吸附.在 $\text{pH} > 5$ 时,随着 pH 升高,氢键的主要作用使得 pH 对 TiO_2 NPs 存在下的沸石吸附 CIP 影响不大.

背景离子 (NaCl) 对 CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系沸石对 CIP 的影响大体一致,离子强度增大与 CIP 发生竞争性吸附,这也就有力地支持 CIP 具有静电引力吸附的机制.这一结果与蒋煜峰等^[45]的研究结果相一致.高离子强度下,2 种 NPs 存在下,CIP 吸附量与单一条件下吸附量十分接近,证实电荷引力不是 CIP 吸附的最重要方式.

吸附温度效应显示,共存体系中 NPs 存在时,CIP 的增温正效应增强,且 ZnO NPs 的增温正效应更强,这主要是温度升高时 NPs 易聚集沉降^[46],从而减弱其在沸石上的静电引力及氢键作用,同时可能增强了 NPs 对 CIP 的吸附,故而增强了 CIP 的增温正效应.

4 结论

(1) CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中沸石对 CIP 的吸附符合 Langmuir 模型,吸附量呈现出 $\text{Zeo-5ZnO} > \text{CK} > \text{Zeo-20ZnO} > \text{Zeo-5TiO}_2 > \text{Zeo-20TiO}_2$ 的规律,除 Zeo-5ZnO 对 CIP 的略微促进外,其他均对 CIP 吸附产生抑制,且 TiO_2 NPs 的抑制作用强于 ZnO NPs.

(2) CIP 单一和 NPs + CIP 共存体系中对 CIP 的吸附均呈现出增温正效应,NPs 的存在增强了增温正效应;离子强度的升高不利于 CIP 的吸附,但 NPs 的存在减弱了离子强度的负效应;溶液 pH 会影响 CIP 的存在形态和 NPs 的性质,吸附量受 pH 影响波动.

(3) NPs 和 CIP 的吸附未改变沸石的基本结构,ZnO NPs 和 TiO_2 NPs 影响 O—H 和 Si/Al—O 基团,小粒径的 TiO_2 NPs 对 CIP 在沸石孔道中的填充影响较大.

(4) 沸石吸附 CIP 的机制包括静电引力、氢键和孔径填充作用.NPs 的存在主要因二者性质导致其对 CIP 的影响机制不同,ZnO NPs 主要通过静电

引力影响 CIP 的吸附,而 TiO_2 NPs 主要通过孔径填充和氢键作用占据吸附位点来抑制 CIP 的吸附.

参考文献:

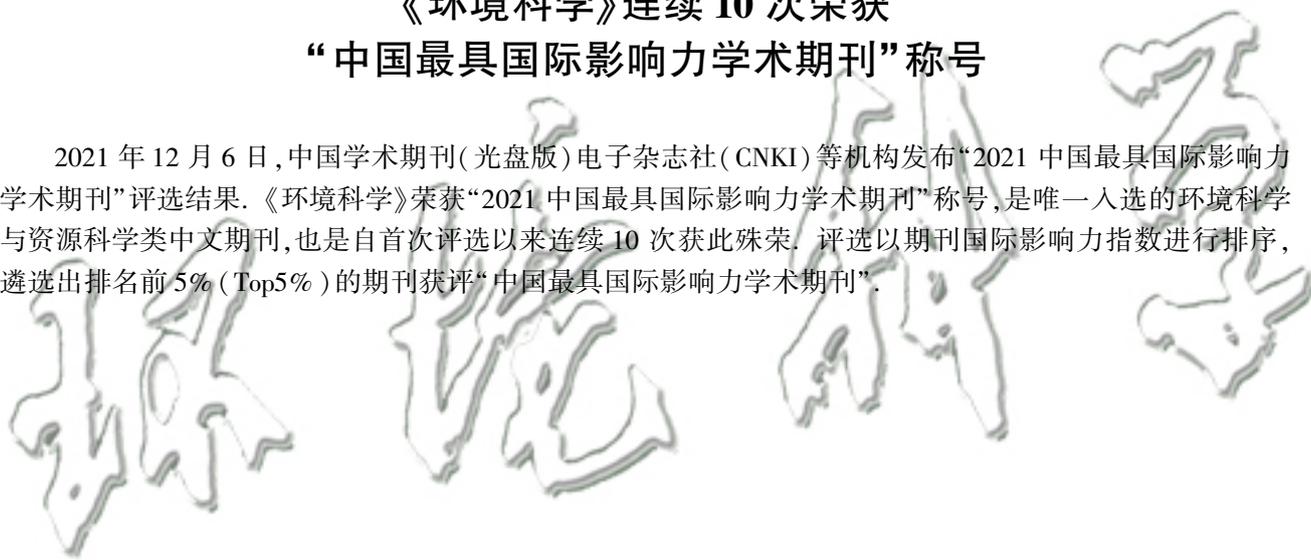
- [1] 杨尚乐,王旭明,王伟华,等. 松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42** (1): 136-146.
Yang S L, Wang X M, Wang W H, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of antibiotics in the Songhua river basin of the Harbin section and Ashe river [J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 136-146.
- [2] 廖杰,魏晓琴,肖燕琴,等. 莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41** (9): 4081-4087.
Liao J, Wei X Q, Xiao Y Q, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of antibiotics in Lianhua reservoir [J]. Environmental Science, 2020, **41**(9): 4081-4087.
- [3] Bundschuh M, Filser J, Lüderwald S, *et al.* Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? [J]. Environmental Sciences Europe, 2018, **30** (1), doi: 10.1186/s12302-018-0132-6.
- [4] 王森,任伶,刘琳琳,等. 纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响[J]. 环境科学, 2019, **40** (11): 4971-4979.
Wang S, Ren L, Liu L L, *et al.* Size-dependent effects of zinc oxide nanoparticles on performance and microbial community structure of a constructed wetland [J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4971-4979.
- [5] Rajendran K, Gajendiran M, Kim S, *et al.* Synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanorod doped-titanium dioxide nanosheet [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, **57**: 387-395.
- [6] Keller A A, McFerran S, Lazareva A, *et al.* Global life cycle releases of engineered nanomaterials [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, **15** (6), doi: 10.1007/s11051-013-1692-4.
- [7] Ghosh M, Sinha S, Jothiramajayam M, *et al.* Cyto-genotoxicity and oxidative stress induced by zinc oxide nanoparticle in human lymphocyte cells *in vitro* and Swiss albino male mice *in vivo* [J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, **97**: 286-296.
- [8] Loosli F, Wang J J, Rothenberg S, *et al.* Sewage spills are a major source of titanium dioxide engineered (nano)-particle release into the environment [J]. Environmental Science: Nano, 2019, **6** (3): 763-777.
- [9] Gondikas A, von der Kammer F, Kaegi R, *et al.* Where is the nano? Analytical approaches for the detection and quantification of TiO_2 engineered nanoparticles in surface waters [J]. Environmental Science: Nano, 2018, **5** (2): 313-326.
- [10] Reed R B, Martin D P, Bednar A J, *et al.* Multi-day diurnal measurements of Ti-containing nanoparticle and organic sunscreen chemical release during recreational use of a natural surface water [J]. Environmental Science: Nano, 2017, **4** (1): 69-77.
- [11] Chen Q Q, Yin D Q, Zhu S J, *et al.* Adsorption of cadmium (II) on humic acid coated titanium dioxide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **367** (1): 241-248.
- [12] Engates K E, Shipley H J. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, **18** (3): 386-395.
- [13] Anirudhan T S, Deepa J R. Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photo catalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from

- aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **490**: 343-356.
- [14] Li H M, Li S, Cao X Q, *et al.* Comparing the effects of different types of inorganic nanoparticles on 17 β -estradiol adsorption by graphene oxide[J]. *Environmental Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109656.
- [15] Chen B, Sun W L, Wang C H, *et al.* Size-dependent impact of inorganic nanoparticles on sulfamethoxazole adsorption by carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **316**: 160-170.
- [16] Shi W Z, Li S, Chen B, *et al.* Effects of Fe₂O₃ and ZnO nanoparticles on 17 β -estradiol adsorption to carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **326**: 1134-1144.
- [17] Sun W L, Zhang C S, Xu N, *et al.* Effect of inorganic nanoparticles on 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **205**: 111-120.
- [18] Sun W L, Xia J, Shan Y C. Comparison kinetics studies of Cu (II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes in homo and heterogeneous systems: Effect of nano-SiO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **250**: 119-127.
- [19] 汪贇. 典型人工纳米颗粒对针铁矿吸附环丙沙星的影响 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- Wang Y. Effect of typical manufactured nanoparticles on the adsorption of ciprofloxacin by goethite [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019.
- [20] Wang T, Meng Z F, Jiang H, *et al.* Co-existing TiO₂ nanoparticles influencing adsorption/desorption of tetracycline on magnetically modified kaolin [J]. *Chemosphere*, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128106.
- [21] Zmčić M, Babić S, Pavlović D M. Determination of thermodynamic p*K*_a values of pharmaceuticals from five different groups using capillary electrophoresis[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, **38**(7): 1232-1239.
- [22] 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 Gaomiaozhi, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, **64**(2): 329-336.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 王琼杰, 张勇, 张阳阳, 等. 老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(7): 2712-2726.
- Wang Q J, Zhang Y, Zhang Y Y, *et al.* Adsorption of heavy metal ions Cu²⁺ and Zn²⁺ onto UV-aged microplastics in aquatic system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(7): 2712-2726.
- [26] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87**(9-10): 1051-1069.
- [27] Sarkar S, Sarkar R. Synthesis, characterization and tribological study of zinc oxide nanoparticles [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, **44**: 3606-3612.
- [28] Rajendhiran R, Deivasigamani V, Palanisamy J, *et al.* Terminalia catappa and Carissa carandas assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles-a green synthesis approach [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, **45**: 2232-2238.
- [29] Antonelli R, Malpass G R P, da Silva M G C, *et al.* Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: experimental design, characterization, and adsorbent regeneration [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(6), doi: 10.1016/j.jece.2020.104553.
- [30] Sha J H, Li L L, An Z X, *et al.* Diametrically opposite effect of Cu²⁺ on sulfamerazine and ciprofloxacin adsorption-photodegradation in g-C₃N₄/visible light system: behavior and mechanism study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.ccej.2021.131065.
- [31] Sahoo S, Chakraborti C K, Mishra S C. Qualitative analysis of controlled release ciprofloxacin/carbopol 934 mucoadhesive suspension[J]. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research*, 2011, **2**(3): 195-204.
- [32] Gomes G J, Zalazar M F, Lindino C A, *et al.* Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: an experimental and theoretical study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **252**: 17-28.
- [33] Madejová J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, **49**(5): 410-432.
- [34] Kang J, Liu H J, Zheng Y M, *et al.* Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **354**(1): 261-267.
- [35] Wang C J, Li Z H, Jiang W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2: 1 dioctahedral clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2011, **53**(4): 723-728.
- [36] Yin D Y, Xu Z W, Shi J, *et al.* Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, **8**(3): 350-359.
- [37] Kumar H, Rani R. Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route [J]. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 2013, **19**: 26-36.
- [38] 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.
- [39] 刘帆, 张荣斌, 王飞, 等. 鸟粪石-沸石复合材料对水中镉的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(9): 2988-2996.
- Liu F, Zhang R B, Wang F, *et al.* Adsorption of cadmium onto struvite-zeolite composite in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(9): 2988-2996.
- [40] Kumar N, Tiwari K R, Meenu K, *et al.* Utilization of various analogy of synthetic nanoporous zeolites and composite of zeolites for decontamination/detoxification of CWA simulants-an updated review [J]. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2019, **8**(4): 35-71.
- [41] Zhao J, Yang X, Liang G W, *et al.* Effective removal of two fluoroquinolone antibiotics by PEG-4000 stabilized nanoscale zero-valent iron supported onto zeolite (PZ-NZVI) [J]. *Science*

- of the Total Environment, 2020, **710**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136289.
- [42] De Sousa D N R, Insa S, Mozeto A A, *et al.* Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites[J]. Chemosphere, 2018, **205**: 137-146.
- [43] Li M F, Liu Y G, Yang C P, *et al.* Effects of heteroaggregation with metal oxides and clays on tetracycline adsorption by graphene oxide[J]. Science of the Total Environment, 2020, **719**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137283.
- [44] 王腾. 纳米二氧化钛与四环素/镉在不同特征表面共吸附行为及其机制[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- Wang T. Co-adsorption behavior and mechanism of TiO₂ NPs and tetracycline/cadmium onto different characterization surfaces [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2020.
- [45] 蒋煜峰, 温红, 张前, 等. 环丙沙星在黄土中的吸附机制及影响因素[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(10): 4262-4269.
- Jiang Y F, Wen H, Zhang Q, *et al.* Adsorption mechanism and influencing factors of ciprofloxacin on loess [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(10): 4262-4269.
- [46] Majedi S M, Kelly B C, Lee H K. Role of combinatorial environmental factors in the behavior and fate of ZnO nanoparticles in aqueous systems; A multiparametric analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **264**: 370-379.

《环境科学》连续 10 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2021 年 12 月 6 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2021 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果。《环境科学》荣获“2021 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 10 次获此殊荣。评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5%(Top5%)的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”。



CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPS) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)