

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建锋 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测

徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤*

(厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要:近年来, 抗生素的滥用引发抗生素抗性基因在环境中的传播和扩散, 对生态系统与人类健康构成潜在威胁, 特别是饮用水中抗生素污染事件的相关报道引发社会极大关注. 因此, 如何实现应急公共卫生事件中的痕量抗生素快检成为研究热点. 基于表面增强拉曼光谱(SERS)技术, 并结合磁性固相萃取(MSPE)样品前处理方法, 构建了饮用水水样中 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平喹诺酮类抗生素的快速检测方法. 借助于磁性氧化石墨烯复合纳米材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-GO}$)的高吸附容量所提供的高富集能力, 成功实现了饮用水中 $1.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 恩诺沙星(ENR)和 $5.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 环丙沙星(CIP)的加标检出, 回收率在77.5%~91.5%之间, 满足当前饮用水水质检测的要求. 对于有机基质复杂的湖水等环境水样, 萃取材料的选择性尚有待于进一步提升.

关键词:磁性固相萃取(MSPE); 复合纳米材料; 表面增强拉曼光谱(SERS); 喹诺酮类抗生素(QNs); 快速检测

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4982-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205083

Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS

XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, LIU Guo-kun*

(College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: In recent years, the abuse of antibiotics has led to the spread and diffusion of antibiotic resistance genes in the environment, which poses a potential threat to the ecosystem and human health. In particular, the related reports of antibiotic contamination in drinking water have aroused great social concerns. Therefore, realizing the rapid detection of trace antibiotics in emergency events has become a research hotspot. Here, in combination with magnetic solid phase extraction (MSPE), we established a rapid detection strategy for $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ level quinolones in drinking water using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). With the help of the high enrichment capacity provided by the high adsorption capacity of the magnetic graphene oxide composite nanomaterial ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-GO}$), the spiked detection of $1.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ enrofloxacin (ENR) and $5.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ciprofloxacin (CIP) in drinking water was successfully achieved, with recoveries ranging from 77.5% to 91.5%, which met the current requirements of drinking water testing. For environmental water samples such as lake water, the selectivity of extraction materials needs to be further improved due to the strong interference of the complex organic matrix.

Key words: magnetic solid-phase extraction (MSPE); composite nanomaterial; surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); quinolone antibiotics (QNs); rapid detection

抗生素作为一种价格低廉且性质稳定的合成抗菌药物, 在临床医疗和畜牧生产中具有很高的应用价值^[1~3]. 在众多种类的抗生素中, 喹诺酮类抗生素(quinolone antibiotics, QNs)因其治疗细菌感染的低成本和高效率而成为使用最为广泛的抗菌药物之一^[4]. 鉴于医疗废水与养殖废水等的处理不当, 饮用水中抗生素污染事件时有发生, 对公众健康和生态系统安全产生威胁^[5~8]. 由此, 痕量抗生素的快速定性定量分析成为环境监测领域的热点^[9~11].

现有实验室标准检测方法主要是基于色谱和质谱联用技术, 包括气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)和高效液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)等. 这些方法兼具灵敏度高、分离效率佳和重现性好等优势, 但仪器分析时间长, 且需专业技术人员进行操作, 在突发的公共卫生应急事件中难以实现快速现场检测^[12~15].

近年来, 因具有近单分子水平的高灵敏度和指纹图谱的高识别性等优势, 表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)已在临床医疗、生命科学和环境监测等多领域中开展了广泛的应用研究^[16~18]. SERS技术对于QNs的检出浓度通常在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平^[19~21], 无法满足水体环境中 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的检测需求^[22]. 为进一步提高检测灵敏度, 研究者们围绕对SERS基底选择性修饰和通过样品前处理提高待测溶液中目标物浓度等方面开展了相关研究.

从基底修饰角度, 研究者们借助于范德华力等加强物理吸附或通过化学成键等化学作用, 调控SERS基底的表面性质, 例如采用 TiO_2 、介孔分子筛

收稿日期: 2022-05-07; 修订日期: 2022-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41876099); 国家重点研发计划项目(2018YFC1602600); 厦门市科技计划项目(3502Z20183002)

作者简介: 徐婧(1998~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱快检中的样品前处理, E-mail: xujing20@stu.xmu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: guokunliu@xmu.edu.cn

SBA-15 和 PEI 纳米纤维等材料修饰 SERS 基底等^[23~26], 由此获得 QNs 检出浓度降至数百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平. 然而相关方法过于复杂, 难以在不同实验室获得重现结果.

从样品前处理角度, 研究者们尝试使用磁性氧化石墨烯复合金属纳米粒子构筑兼具富集和 SERS 检测能力的纳米材料^[27~31]. 然而, 过大的金属纳米粒子间距使得局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 性能偏弱, 从而导致该类材料的 SERS 增强性能偏弱. 因此, 这些方法往往仅能实现 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的检出.

由上可知, 目前尚未形成简单有效的基于 SERS 技术的检测策略, 以实现 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的 QNs 快速高灵敏定性定量分析. 考虑到氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 本身超高表面积、高亲水性和强极性作用力的特点和 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁性富集特质^[32~34], 本工作制备了一种基于磁性氧化石墨烯纳米材料的磁性固相吸附材料, 据此开展磁性固相萃取 (magnetic solid-phase extraction, MSPE) 前处理, 在有效富集 QNs 抗生素的基础上, 利用 SERS 技术实现了 30 min 内饮用水水样中 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的 QNs 定性定量检测.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

抗生素标准品恩诺沙星 (enrofloxacin, ENR)、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 和磺胺嘧啶 (sulfadiazine, SD) 均购自上海麦克林生化科技有限公司, 纯度均大于 98.0%; 单层氧化石墨烯 (GO) 购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司, 纯度大于 98.0%. 实验所用超纯水 (电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 均由 Direct-Q 3UV 超纯水系统 (美国 Merck Millipore 公司) 制备得到.

1.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗生素 (ENR、CIP 和 SD) 的标准储备液配置于 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 避光冷藏保存; 其他浓度的抗生素使用液由储备液稀释得到. 王水由浓盐酸和浓硝酸按 3:1 (体积比) 混合配置而成, 实验所用玻璃仪器均经王水浸泡 30 min 后用超纯水清洗干净.

水样来自于福建省厦门市翔安区的茂林人工湖表层水样和厦门大学环境与生态学院实验室的自来水水样, 湖水经过 0.45 μm 的滤膜过滤后萃取, 自来水样直接进行萃取, 然后进行 SERS 检测. 同时, 分别向水样中进行不同质量浓度 ENR 和 CIP 的加标实验, 考察其加标回收率. 每种水样做 3 组平行实验, 水样现取现测.

拉曼光谱通过 B&W TeK 拉曼光谱仪 [B&W TeK 光电科技 (上海) 有限公司] 获得, 激发波长为 785 nm, 积分时间 2 s, 积分次数为 10 次; 粒子的表征均通过 S-4800 扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 集团) 完成.

1.2 实验方法

1.2.1 SERS 基底的制备

使用经典柠檬酸钠还原法制备 AgNPs^[35], 在 100 mL 的双口圆底烧瓶中加入 45 mL 的超纯水和 4.5 mL 的硝酸银 ($53 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 并以 1500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速持续搅拌溶液并加热煮沸 3~5 min 后, 快速加入 5 mL 的 1.00% (质量分数) 柠檬酸三钠溶液, 溶液由无色逐渐变为金黄色最后转为灰绿色, 保持沸腾 1 h 后停止加热, 搅拌冷却至室温, 由此制备得到银溶胶, 4℃ 下储存, 备用. 并将制备的 AgNPs 以 5000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min 后浓缩 5 倍待用.

1.2.2 磁性石墨烯复合材料的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-GO}$ MNPs (FSGO MPs) 磁性复合材料通过四步制备获得 (图 1)^[36,37]: 先采用共沉淀法合成 Fe_3O_4 MNPs (F MPs), 再包裹 SiO_2 层形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ MNPs (FS MPs), 然后氨基化制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ MNPs (FSN MPs), 最后结合 GO 形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-GO}$ MNPs, 具体过程如下.

F MPs 的制备: 称取 9.63 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 4.93 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加入至装有 200 mL 超纯水的圆底烧瓶中, 保持剧烈搅拌使溶液混合均匀, 将混合溶液水浴加热至 50℃, 然后以 8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度加入 24.0 mL 28.0% (质量分数) 氨水, 使 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在氨水作用下与 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 这两种沉淀在加热作用下生成 Fe_3O_4 . 实验过程中溶液由黄绿色逐渐变为橙黄色, 最终稳定为深黑色, 以 1500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速在 50℃ 下持续搅拌 2 h. 反应结束后, 待其自然冷却至室温, 通过外加磁场收集磁性 Fe_3O_4 , 去除剩余混合液, 用超纯水反复清洗磁性粒子至溶液呈中性, 然后再用无水乙醇清洗 3 次, 60℃ 下干燥 8 h, 得到磁性 Fe_3O_4 颗粒.

FS MPs 的制备: 将 2.5 g 已经制得的磁性 Fe_3O_4 颗粒加入至装有 20 mL 超纯水和 100 mL 无水乙醇的圆底烧瓶中, 超声 (200 W, 40 kHz) 1 min 使其分散在溶液中, 然后加入 10 mL 28.0% (质量分数) 氨水和 6 mL TEOS, 剧烈搅拌 12 h, 溶液由无色逐渐转为奶白色, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 颗粒.

FSN MPs 的制备: 向上述装有 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NPs 的圆底烧瓶中加入 2 mL APTES, 40℃ 下剧烈

搅拌 24 h, 反应结束后自然冷却至室温. 外加磁场筛选磁性粒子, 并用超纯水和无水乙醇清洗干净, 60℃ 下干燥 4 h, 得到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒.

FSGO MPs 的制备: 向装有 200 mL 超纯水的圆底烧瓶中加入 0.2 g GO, 超声 (200 W, 40 kHz) 30 min 使 GO 均匀分散至水中, 然后加入 125 mg EDC

和 80 mg NHS, 通过 EDC 诱导形成酰胺键, NHS 进一步稳固酰胺键, 混合物在室温下剧烈搅拌 1 h, 然后加入制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒, 超声 (200 W, 40 kHz) 2 min 使其分散在溶液中, 然后在 80℃ 下剧烈搅拌 1 h, 外加磁场筛选磁性粒子, 并用超纯水和无水乙醇清洗干净, 60℃ 下干燥 4 h, 得到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-GO}$ 颗粒.

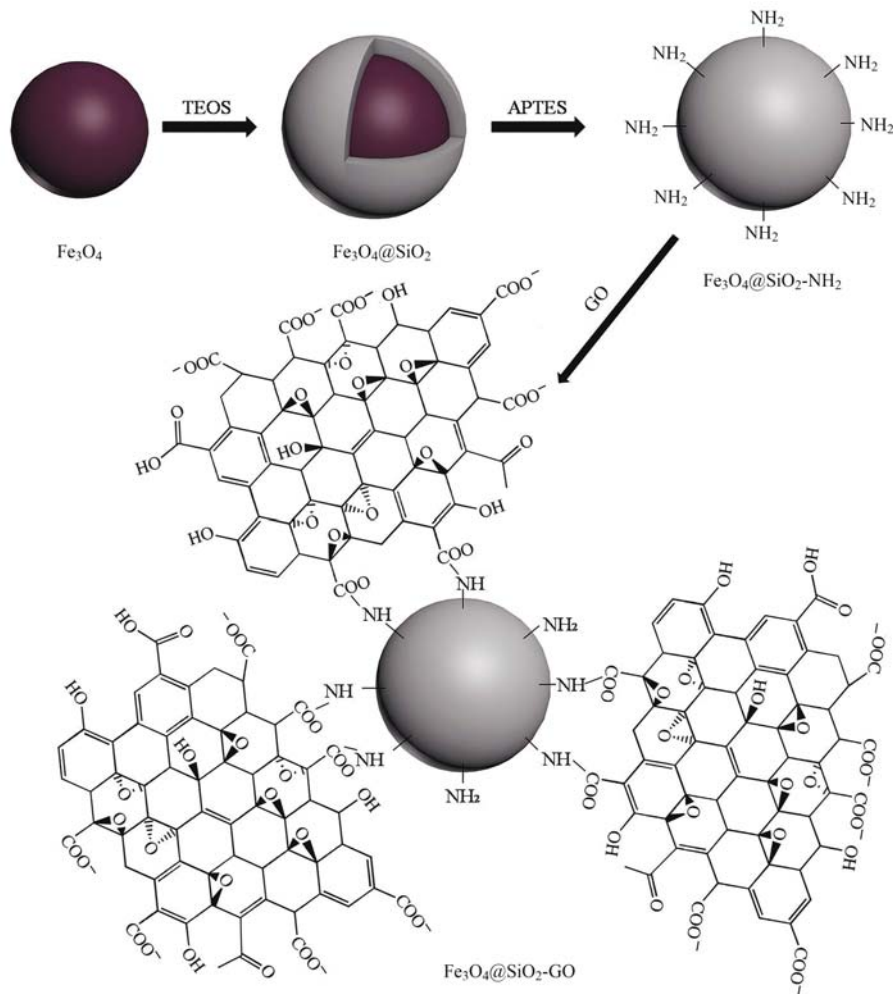


图 1 FSGO MPs 的制备流程示意

Fig. 1 Preparation process of FSGO MPs

1.2.3 FSGO MPs 磁性和形貌表征

对 FSGO MPs 的磁性进行表征, 如图 2 (a) 所示, 可观察到粒子呈深黑褐色, 在水中分散性良好, 有利于对目标物的吸附. 外置磁场后, 粒子可在 12 s 内迅速聚集, 说明粒子磁响应性能良好, 有利于萃取过程中固液分离.

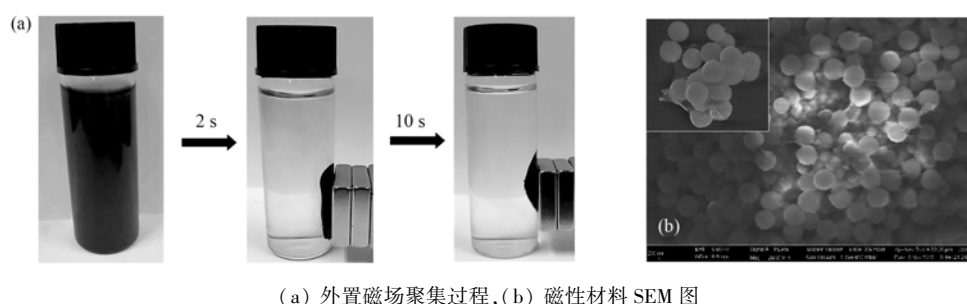
图 2 (b) 为制备的 FSGO MPs 磁性材料的 SEM 图, 可明显观察到所制备的材料具有良好的均匀性和分散性.

1.2.4 目标物的萃取和检测

目标物的萃取过程如图 3 所示, 将一定量的

FSGO MPs 置于梨形瓶中, 用少量甲醇水溶液活化后, 加入 500 mL 水样, 剧烈振荡 10 s, 待目标物吸附完全后, 借助外置磁铁将粒子与水样分离. 加入一定体积的解吸溶液, 轻微振荡一定时间, 使目标物萃取至解吸溶液中, 同样通过外加磁场使粒子与解吸溶液分离, 获取的解吸溶液用氮气吹干, 再用超纯水定容至 500 μL 获得待测样, FSGO MPs 则先后用解吸溶液和超纯水清洗后供下次使用.

将待测样、Ag NPs 和团聚剂 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 以 200 μL : 50 μL : 50 μL 的比例在 96 孔板中进行混合



(a) 外置磁场聚集过程, (b) 磁性材料 SEM 图

图 2 FSGO MPs 磁性材料的外置磁场聚集过程和 SEM 表征

Fig. 2 External magnetic field aggregation process and SEM images of FSGO MPs magnetic materials

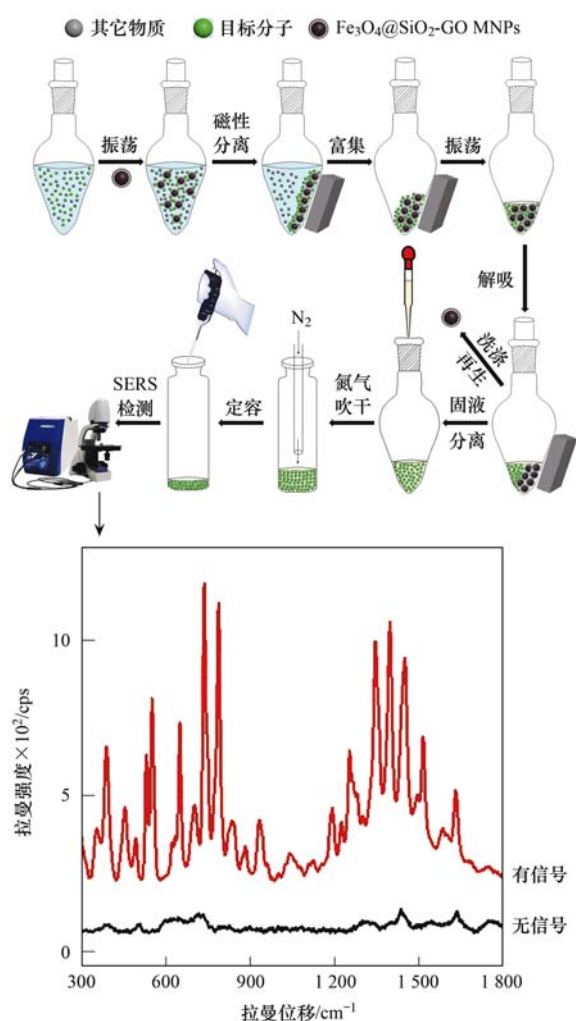


图 3 FSGO MPs 的萃取流程

Fig. 3 Extraction process of FSGO MPs

后进行 SERS 检测。

2 结果与讨论

2.1 萃取性能的考察

萃取效率与待测分子的极性、电负性等性质和所处介质环境密切相关^[38]。因此,以 ENR 为探针分子,根据萃取前后溶液中 ENR 的 SERS 谱图变化,系统考察了萃取材料用量、吸附动力学、解吸动力学和解吸溶液中萃取剂的组成等因素对萃取性能的影响。

2.1.1 吸附材料用量

图 4 (a) 为含有 $10.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ENR 的水样经 FSGO MPs 磁性吸附材料萃取前后的 SERS 谱图。从中可知,在使用该材料萃取后,ENR 的 SERS 信号从无到有,出现了位于 291 、 388 、 454 、 531 、 737 、 788 、 1394 和 1444 cm^{-1} 的特征 SERS 谱峰。已有结果表明,在相同测试条件下,ENR 的最低可检出浓度(以质量浓度计)为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[39],因此,图 4 (a) 所示结果表明萃取后待测溶液中 ENR 的浓度至少增加了一个数量级。以位于 737 cm^{-1} 的 ENR 特征 SERS 谱峰强度为基准,考察 $25.0 \sim 300.0 \text{ mg}$ 范围内 FSGO MPs 用量对萃取效果的影响。如图 4 (b) 所示,随着吸附材料用量由 25.0 mg 增加到 50.0 mg ,目标物的 SERS 信号迅速增强,并在用量达到 50.0 mg 时获得最强 SERS 信号;进一步提高用量时,ENR 的 SERS 信号强度逐渐减弱。

萃取效率对吸附材料用量的依赖性可能原因是:随着固相吸附材料用量的增加,一方面提高了吸附过程中 ENR 在固相中的总量,即提高了富集效率;另一方面降低了解吸过程中洗脱液的萃取效率。因此,表现出最佳吸附材料用量。需指出,当吸附材料用量大于 100.0 mg 时,解吸溶液(酸化甲醇)从清澈无色转变为棕黄色。推测可能是由于 FSGO MPs 表面 GO 在酸化甲醇中脱落所致,具体原因尚有待进一步探究。

2.1.2 吸附与解吸动力学研究

图 4 (c) 以位于 737 cm^{-1} 的 ENR 的特征 SERS 谱峰强度为基准,考察了 60 min 内, FSGO MPs 材料的吸附动力学曲线。由图 4 可知,随吸附时间增加到 20 min ,目标物的萃取效率线性增加,并在 20 min 左右基本达到吸附饱和。随着吸附时间继续增加至 60 min , SERS 信号略有波动,表明基本达到了吸附动态平衡。

在该条件下,以位于 737 cm^{-1} 的 ENR 的特征 SERS 谱峰强度为基准,考察 $1 \sim 15 \text{ min}$ 范围内解吸时间对萃取效果的影响,结果如图 4 (d) 所示。可以

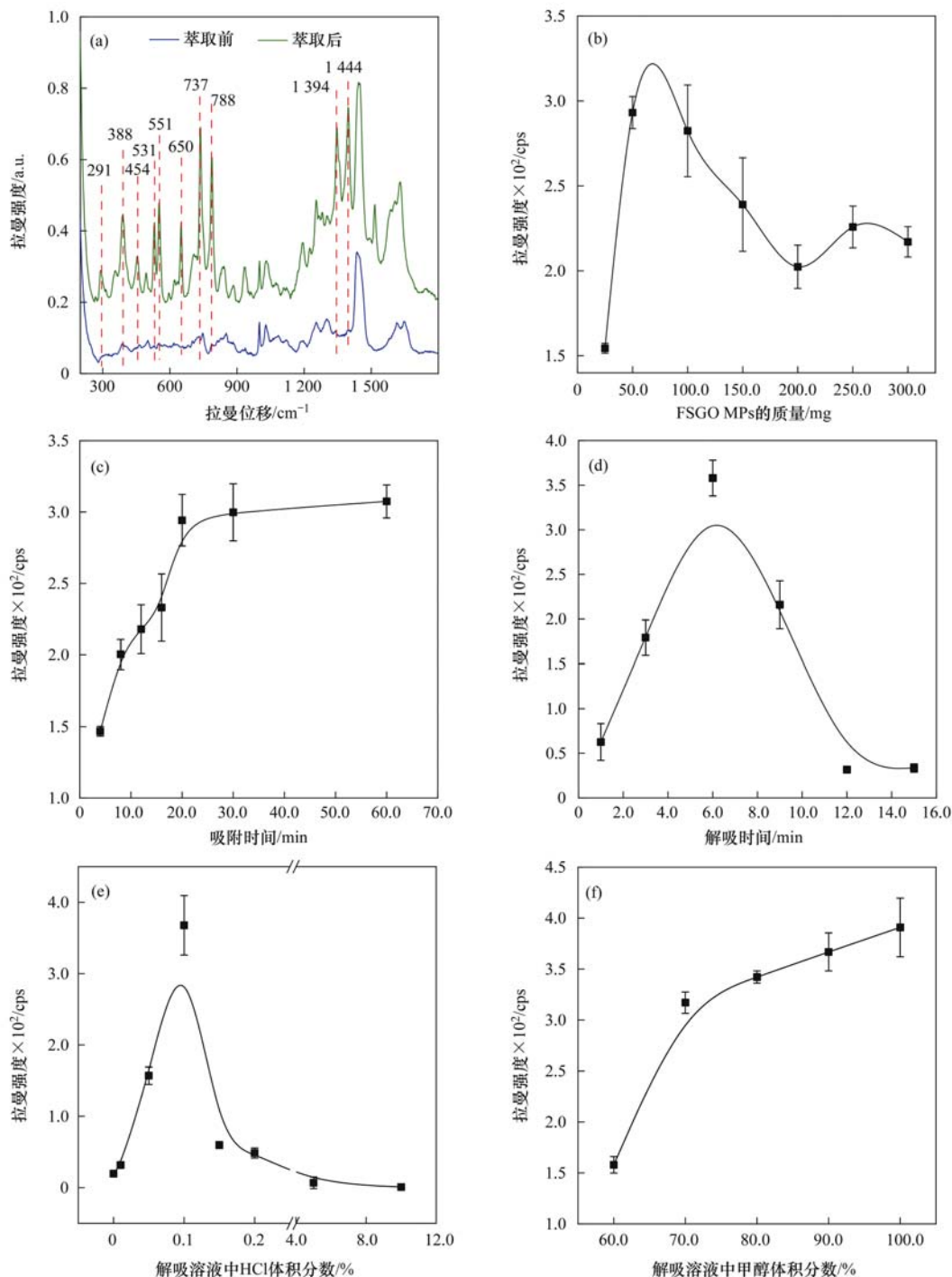
观察到,目标物的 SERS 信号强度随着解吸时间的延长迅速增加,在 6 min 时达到峰值;当解吸时间继续延长时,SERS 强度急速减小.此时可明显观察到解吸溶液呈现棕黄色,说明 FSGO MPs 结构可能被解吸溶液所破坏,可能干扰后续 SERS 测试.因此,最佳解吸时间为 6 min.

2.1.3 解吸溶液酸度探究

酸化甲醇解吸溶液中酸的用量可影响 QNs 中

极性官能团的存在形态,从而影响萃取效果^[40].图 4 (e) 为盐酸甲醇溶液中盐酸的体积分数在 0 ~ 10.0% 范围内萃取效果的变化趋势,以位于 737 cm^{-1} 的 ENR 的特征 SERS 谱峰强度为基准,考察了解吸溶液中酸度对萃取性能的影响.结果表明,随着酸体积分数的增加,萃取效率迅速增加,并在 0.1% 时达到极值;随后迅速降低.

目标物的萃取效果决定于分子与吸附材料之间



(a) 萃取前后的信号强度对比, (b) 吸附材料用量, (c) 吸附动力学曲线, (d) 解吸动力学曲线, (e) 解吸溶液酸度探究, (f) 解吸溶液甲醇体积分数探究

图 4 萃取体系性能考察 ($n=3$)

Fig. 4 Performance of extraction system

的 $\pi-\pi$ 键、氢键、疏水和偶极-偶极作用等多种相互作用的协同效应^[41~43]。当解吸溶液中氯化氢体积分数为 0 时,溶液接近中性,ENR 分子主要通过 $\pi-\pi$ 键和疏水作用强吸附于 FSGO MPs 表面。此时,ENR 难以被甲醇溶液洗脱,因而萃取效率很低。随着酸体积分数的缓慢增加,pH 逐渐降低,ENR 分子发生质子化,削弱 FSGO MPs 材料之间作用力的同时在酸化甲醇中的溶解度也相应增大,双重作用下显著提高了萃取效率。随着酸体积分数的进一步增加,pH 进一步降低,FSGO MPs 材料结构被破坏,不利于固液分离,导致萃取效率降低。

2.1.4 解吸溶液甲醇体积分数探究

解吸溶液中的甲醇体积分数影响极性化合物的解吸能力^[44,45]。如图 4 (f) 所示,当甲醇体积分数从 60.0% 增加至 70.0% 时,SERS 信号强度迅速增加,

表明解吸效率显著提高;当继续增加甲醇体积分数时,SERS 信号强度增速趋于平缓,当甲醇体积分数为 100.0% 时获得最强的 SERS 信号,说明高浓度的甲醇有利于解吸效率的提高。

综合考虑,在对于待测水样开展的前处理工作中,采用 50.0 mg FSGO MPs 进行吸附,其中吸附时间为 20 min;在解吸过程中,使用 1.0 mL 0.1% 盐酸甲醇溶液作为解吸溶液,解吸时间为 6 min。

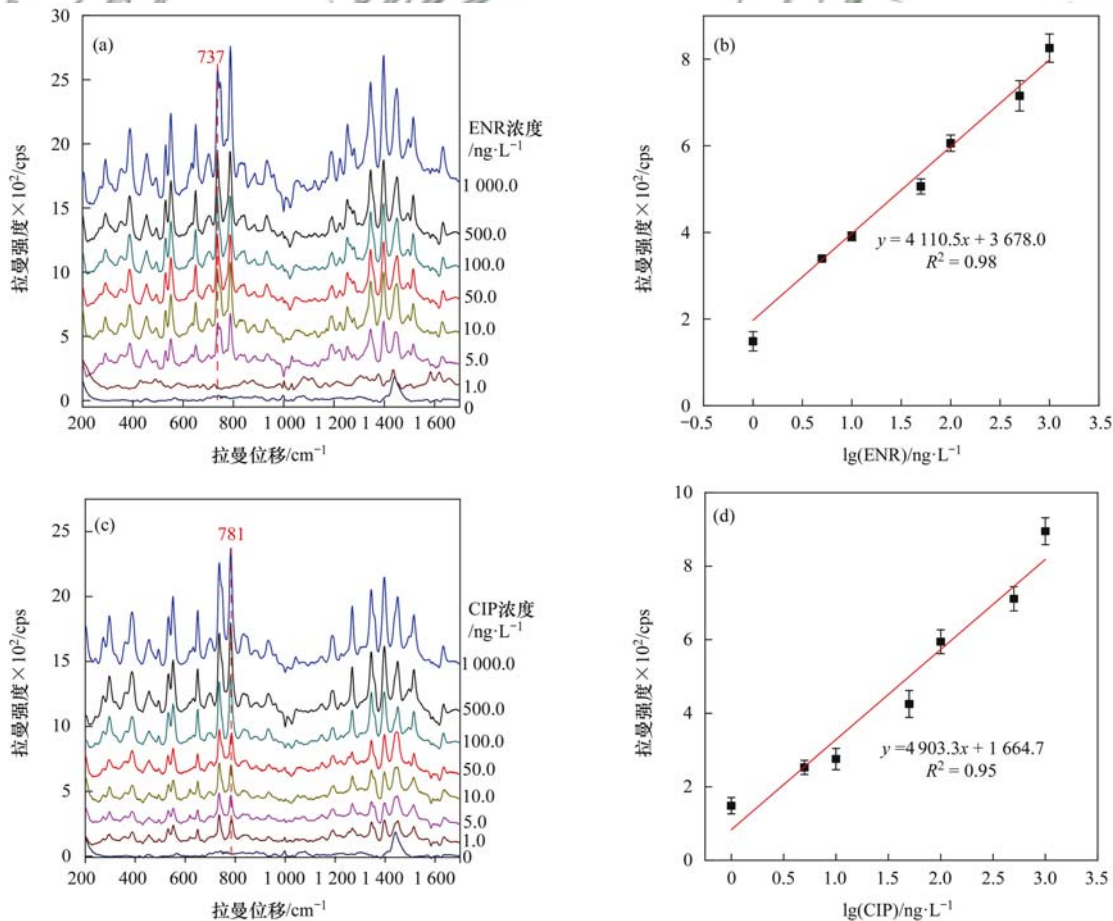
2.2 标准工作曲线的建立

在建立最优萃取条件萃取方法的基础上,分别考察了 0.5 ~ 1 000.0 ng·L⁻¹ 范围内 ENR 和 CIP 的萃取效果。并对方法的线性和平行性分别进行考察,结果见表 1。

由图 5 (a) 和图 5 (c) 可知,随着浓度的升高,ENR 和 CIP 的 SERS 谱图的特征峰变化趋势基本保

表 1 加标自来水样中的 QNs 检测结果

待测物	线性范围/ng·L ⁻¹	R ²	相对标准偏差(n = 3)/%	
			10.0 ng·L ⁻¹	100.0 ng·L ⁻¹
ENR	5.0 ~ 1 000.0	0.98	11.8	14.4
CIP	1.0 ~ 1 000.0	0.94	9.6	10.7



(a) ENR 的 SERS 图谱,(b)ENR 的标准工作曲线,(c)CIP 的 SERS 图谱,(d)CIP 的标准工作曲线

图 5 ENR 与 CIP 的 SERS 图谱及其标准工作曲线 (n = 3)

Fig. 5 SERS spectra and calibration curves of ENR and CIP (n = 3)

持一致,体现为拉曼信号强度的正向增大依赖性.在一定范围内,二者的 SERS 特征峰的信号强度随其浓度升高呈现出先迅速增大后趋于平缓的趋势,采用 Langmuir 吸附等温式可较好地拟合该变化趋势^[16].如图 5 (b)和图 5 (d)所示,以目标物浓度值的对数为横坐标,定量峰 737 cm^{-1} 处的拉曼强度为纵坐标,绘制标准工作曲线,可得到二者的线性范围分别在 1.0 ~ 1 000.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.0 ~ 1 000.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.与无萃取结果(最低可检出浓度为 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)相比,二者的检测灵敏度皆约提高了 2 个数量级^[39].对浓度分别为 10.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的两种 QNs 标准溶液连续测定 3 次,相对标准偏差均在 15.0% 以内,说明本方法的结果平行性较好.

存在较大误差的主要原因在于:①FSGO MPs 粒径分布不均匀,每个 MPs 表面 GO 的修饰量存在

差异,导致其对目标分子的吸附能力不同,因而萃取效果也会存在一定的差异;②AgNPs 的粒径差异性所带来的 SERS 增强性能的差异.尚需要进一步提高 FSGO MPs 和溶胶态 SERS 基底的均匀性以提高 SERS 检测的定量可靠性.

2.3 环境水样中的 QNs 加标检测研究

在建立 QNs 标准工作曲线的基础上,考察了多种环境水样(大洋海水、近岸海水、湖水、鱼塘水、养殖场废水和自来水)中痕量 ENR 和 CIP 的检测.如表 2 所示,当 QNs 加标量在 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平及以上时,样品无需富集即可实现检测.加标回收率在 63.9%~115.0%之间,相对标准偏差低于 15.0% ($n=3$).如表 3 所示,当 QNs 加标浓度低于 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,FSGO MPs 吸附材料在湖水等环境水样中与在简单的自来水基质中体现出较大的萃取能力差异.

表 2 高浓度实际水样中 QNs 的检测结果及加标回收率¹⁾

Table 2 Detection results and recovery of QNs in high concentration of actual water samples

样品	加标浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	ENR			CIP		
		检测结果 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率 /%	相对标准偏差 ($n=3$)/%	检测结果 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率 /%	相对标准偏差 ($n=3$)/%
大洋海水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	0.1	0.09	86.8	2.4	0.09	86.9	2.8
	0.5	0.44	89.0	10.8	0.41	82.1	11.4
	1.0	1.15	115.0	0.6	0.96	96.0	1.7
厦门近岸海水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	0.1	0.07	70.7	3.9	0.08	78.7	3.6
	0.5	0.34	68.9	13.6	0.49	98.3	6.4
	1.0	0.64	63.9	11.6	0.84	84.2	12.3
湖水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	0.1	0.09	91.1	5.5	0.10	99.4	6.2
	0.5	0.36	72.6	2.9	0.37	73.3	11.2
	1.0	0.69	69.2	11.7	0.64	64.5	1.6
鱼塘水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	0.1	0.09	91.6	7.6	0.08	78.8	6.8
	0.5	0.40	79.3	14.1	0.37	74.9	7.5
	1.0	0.71	71.3	5.5	0.73	73.1	9.7
养殖场废水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	0.1	0.09	91.4	5.0	0.10	99.0	10.2
	0.5	0.35	70.9	2.0	0.43	86.3	14.0
	1.0	0.95	95.4	4.5	0.81	81.0	7.8

1) “ND”表示未检出,“—”表示未检出物质对应的无加标回收率和无相对标准偏差,下同

表 3 低浓度实际水样中 QNs 的检测结果及加标回收率

Table 3 Detection results and recovery of QNs in low concentration of actual water sample

样品	加标浓度 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	ENR			CIP		
		检测结果 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率 /%	相对标准偏差 ($n=3$)/%	检测结果 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率 /%	相对标准偏差 ($n=3$)/%
自来水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	10.0	9.2	91.5	12.1	7.7	77.5	13.8
	50.0	44.6	89.2	14.8	39.3	78.5	14.6
湖水	0.0	ND	—	—	ND	—	—
	10.0	ND	—	—	ND	—	—
	50.0	ND	—	—	ND	—	—

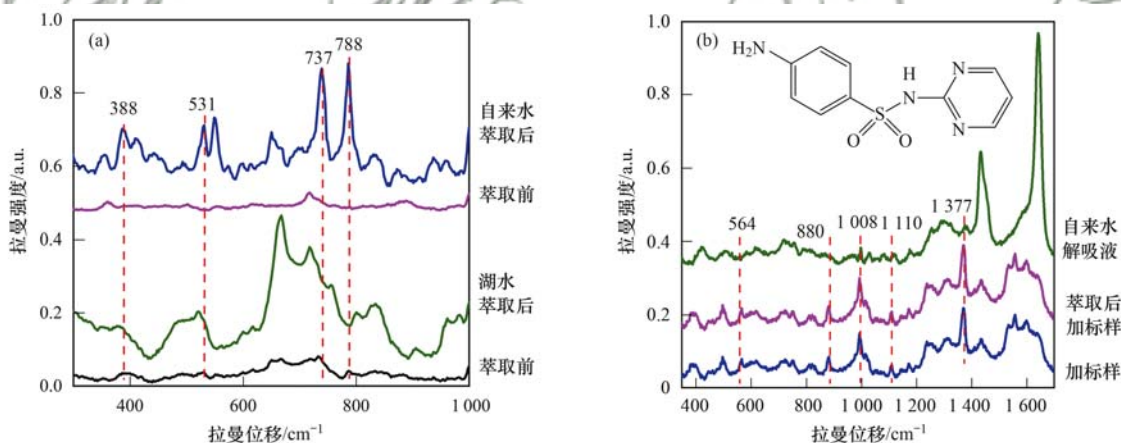
在湖水等环境水样中,即便是通过 FSGO MPs 的富集作用也无法获得 QNs 的检出. 如图 6 (a) 所示,以加标浓度为 $50.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ENR 为例,可明显观察到在 $350 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现多个“峰包”,淹没了位于 388 、 531 、 737 和 788 cm^{-1} 等位置的特征峰而无法有效判定 ENR 的检出与否,这些“峰包”可能来源于湖水中藻类和细菌等浮游生物产生的有机质. 一方面,这些有机质可有效吸附在 FSGO MPs 而被萃取到待测溶液中,另一方面杂质浓度经富集后大大提升,其非特异性吸附严重干扰了目标物在 SERS 基底表面的吸附,最终导致目标物的 SERS 信号被淹没在杂质信号中.

如图 6 (a) 所示,对于有机质含量低的自来水样,经 FSGO MPs 吸附材料萃取后可观察到明显的 ENR 特征 SERS 信号,其加标回收率在 $77.5\% \sim 91.5\%$ 之间,相对标准偏差低于 15.0% ($n=3$),证明本方法可实现饮用水这一基质简单水样中痕量喹诺酮类抗生素的快速检测.

如图 6 (b) 所示,当将目标分子改为 $1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 磺胺嘧啶 (SD) 分子时,比较 FSGO MPs 吸附材料萃取前后加标水样和酸化甲醇解吸后水溶液的

SERS 谱图可知:萃取前后加标水样的 SERS 谱图(蓝线和紫线)特征基本一致,位于 564 、 880 、 1008 、 1110 和 1377 cm^{-1} 等来自 SD 的特征 SERS 谱峰的拉曼强度几乎不变,意味着 FSGO MPs 吸附材料未能有效萃取水样中的 SD 分子,这也导致洗脱后的溶液 SERS 谱图中未能观察到 SD 的特征谱峰(绿线). 需指出,当 SD 浓度提升到 $50.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,洗脱后的溶液 SERS 谱图中可明显观察到 SD 的 SERS 信号.

根据上述结果,推测磺胺类和喹诺酮类抗生素分子间化学结构差异显著,导致了二者与 FSGO MPs 间相互作用力的显著差异. 在中性或弱酸性环境下,SD 分子 ($\text{pK}_a = 6.36$) 苯环上的氨基为吸电子状态,降低了苯环的电子云密度,削弱了 SD 分子与 FSGO MPs 间的 $\pi-\pi$ 相互作用力,因此 FSGO MPs 无法有效从水中萃取 SD 分子. 与之相反,在中性或弱酸性环境下,ENR 分子 ($\text{pK}_a = 2.61$) 苯环上的羧基电离失去质子表现为给电子的状态,提高了苯环的电子云密度,增强了 ENR 分子与 FSGO MPs 间的 $\pi-\pi$ 相互作用力,因此 FSGO MPs 可以高效地从水中萃取 ENR 分子.



(a) FSGO MPs 在自来水和湖水对 $50.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ QNs 萃取前后的 SERS 谱图,

(b) FSGO MPs 在自来水中对 $1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ SAs 萃取前后加标水样和解吸液的 SERS 谱图

图 6 实际水样中 FSGO MPs 对 QNs 和 SAs 萃取前后的 SERS 谱图

Fig. 6 SERS spectra of FSGO MPs before and after extraction of QNs and SAs in actual water samples

3 结论

制备了一种吸附容量高、分散性好且萃取速率快的磁性氧化石墨烯复合材料 (FSGO MPs), 并将其作为磁固相萃取介质对水样中 QNs 的萃取性能进行研究, 结合磁性固相萃取 (MSPE) 样品前处理方法和表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术, 构建了饮用水水样中痕量 QNs 抗生素的快速检测方法. 以自来水为例, 该方法实现了 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平 ENR 和 CIP 的选择性有效检出, 相比于无富集的直接检测

方法, 其最低可检出浓度降低了 2 个数量级. 当面临有机质复杂的湖水等天然水体时, 尚需要进一步提高 FSGO MPs 对 QNs 的选择性萃取能力. 总之, 本方法具备操作简单、萃取性能佳、环境友好且可实现吸附材料重复利用的优势, 为基质简单的饮用水中痕量 QNs 的定性和定量分析提供了一种快速、灵敏且高效的检测方法, 有望在应急监测中发挥作用.

参考文献:

[1] Mohammed H H H, Abu-Rahma G E D A A, Abbas S H, et

- al. Current trends and future directions of fluoroquinolones[J]. Current Medicinal Chemistry, 2019, **26**(17): 3132-3149.
- [2] Sahu J K, Mishra A K. Ozenoxacin: a novel drug discovery for the treatment of impetigo [J]. Current Drug Discovery Technologies, 2019, **16**(3): 259-264.
- [3] Babaahmady E, Khosravi A. Toxicology of baytril (enrofloxacin) [J]. African Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2011, **5**(18): 2042-2045.
- [4] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, **65**(5): 725-759.
- [5] Su H C, Liu Y S, Pan C G, et al. Persistence of antibiotic resistance genes and bacterial community changes in drinking water treatment system: from drinking water source to tap water [J]. Science of the Total Environment, 2018, **616-617**: 453-461.
- [6] Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks [J]. Science of the Total Environment, 2019, **669**: 785-797.
- [7] Chen K, Zhou J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2014, **95**: 604-612.
- [8] Hanna N, Sun P, Sun Q, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong Province in Eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk[J]. Environment International, 2018, **114**: 131-142.
- [9] Xu W H, Zhang G, Zou S C, et al. A preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the Yellow River and its tributaries, China [J]. Water Environment Research, 2009, **81**(3): 248-254.
- [10] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(5): 1827-1833.
- [11] Jiang Y F, Sun D W, Pu H B, et al. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): a novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, **75**: 10-22.
- [12] Du J, Zhao H X, Liu S S, et al. Antibiotics in the coastal water of the south Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. Science of the Total Environment, 2017, **595**: 521-527.
- [13] Peixoto P S, Tóth I V, Segundo M A, et al. Fluoroquinolones and sulfonamides: features of their determination in water. A review [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2016, **96**(2): 185-202.
- [14] Moudgil P, Bedi J S, Aulakh R S, et al. Validation of HPLC multi-residue method for determination of fluoroquinolones, tetracycline, sulphonamides and chloramphenicol residues in bovine milk[J]. Food Analytical Methods, 2019, **12**(2): 338-346.
- [15] 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 等. 基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1553-1561.
- Dai X H, Xue Y G, Liu H J, et al. Development of determination method of fluoroquinolone antibiotics in sludge based on solid phase extraction and HPLC-fluorescence detection analysis [J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1553-1561.
- [16] Liu G K, Zheng H, Lu J L. Recent progress and perspective of trace antibiotics detection in aquatic environment by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2017, **16**: 16-23.
- [17] 朱越洲, 张月皎, 李剑锋, 等. 表面增强拉曼光谱: 应用和发展[J]. 应用化学, 2018, **35**(9): 984-992.
- Zhu Y Z, Zhang Y J, Li J F, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: applications and perspectives[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, **35**(9): 984-992.
- [18] Zong C, Xu M X, Xu L J, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for bioanalysis: reliability and challenges [J]. Chemical Reviews, 2018, **118**(10): 4946-4980.
- [19] Andreou C, Mirsafavi R, Moskovits M, et al. Detection of low concentrations of ampicillin in milk [J]. Analyst, 2015, **140**(15): 5003-5005.
- [20] Jin M K, Shan J J, Wang X, et al. Determination of florfenicol in antibiotic mixtures by solid-phase extraction (SPE) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. Analytical Letters, 2022, **55**(4): 517-528.
- [21] Zhang Y Y, Huang Y Q, Zhai F L, et al. Analyses of enrofloxacin, furazolidone and malachite green in fish products with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2012, **135**(2): 845-850.
- [22] Yan M T, Xu C, Huang Y M, et al. Tetracyclines, sulfonamides and quinolones and their corresponding resistance genes in the Three Gorges Reservoir, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 840-848.
- [23] Chen Y, Cao J L, Wei H Y, et al. Fabrication of Ag NPs decorated on electrospun PVA/PEI nanofibers as SERS substrate for detection of enrofloxacin [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, **16**(3): 2314-2322.
- [24] 孙琳, 张涵, 杜一平. 基于 SBA-15 的表面增强拉曼基底的制备及对鸡肉和鸡饲料中恩诺沙星的检测[J]. 高等学校化学学报, 2018, **39**(3): 455-462.
- Sun L, Zhang H, Du Y P. Preparation of surface enhanced Raman scattering substrates based on SBA-15 material and the detection of enrofloxacin in chicken and chicken feed [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, **39**(3): 455-462.
- [25] Wang W E, Sang Q Q, Yang M, et al. Detection of several quinolone antibiotic residues in water based on Ag-TiO₂ SERS strategy[J]. Science of the Total Environment, 2020, **702**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134956.
- [26] Shi Q Q, Huang J, Sun Y N, et al. A SERS-based multiple immuno-nanoprobe for ultrasensitive detection of neomycin and quinolone antibiotics via a lateral flow assay[J]. Microchimica Acta, 2018, **185**(2), doi: 10.1007/s00604-017-2556-x.
- [27] Wang Y, Li H J, Wang X N, et al. Preparation of a high-performance magnetic molecularly imprinted sensor for SERS detection of cyfluthrin in river [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2019, **50**(7): 926-935.
- [28] Yang S, Zeng T, Li Y L, et al. Preparation of graphene oxide decorated Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposites with superior adsorption capacity and SERS detection for organic dyes[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, **2015**, doi: 10.1155/2015/817924.
- [29] Yu S H, Liu Z G, Li H W, et al. Combination of a graphene SERS substrate and magnetic solid phase micro-extraction used for the rapid detection of trace illegal additives [J]. Analyst, 2018, **143**(4): 883-890.
- [30] Ding G H, Xie S, Zhu Y M, et al. Graphene oxide wrapped Fe₃O₄@Au nanohybrid as SERS substrate for aromatic dye

- detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **221**: 1084-1093.
- [31] Liu Z G, Wang Y, Deng R, *et al.* Fe₃O₄@ graphene oxide@ Ag particles for surface magnet solid-phase extraction surface-enhanced Raman scattering (SMSPE-SERS): from sample pretreatment to detection all-in-one[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(22): 14160-14168.
- [32] Xu Y, Zhao Q, Jiang L Y, *et al.* Selective determination of sulfonamides from environmental water based on magnetic surface molecularly imprinting technology [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(10): 9174-9186.
- [33] Tolmacheva V V, Apyari V V, Furltov A A, *et al.* Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination [J]. *Talanta*, 2016, **152**: 203-210.
- [34] Chen H Y, Zhang Y Q, Gao B, *et al.* Fast determination of sulfonamides and their acetylated metabolites from environmental water based on magnetic molecularly imprinted polymers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(12): 8567-8578.
- [35] Lee P C, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**(17): 3391-3395.
- [36] Mahpishanian S, Sereshti H, Baghdadi M. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, **1406**: 48-58.
- [37] Chen Y L, Cao S R, Zhang L, *et al.* Preparation of size-controlled magnetite nanoparticles with a graphene and polymeric ionic liquid coating for the quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction of preservatives from vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, **1448**: 9-19.
- [38] Zhang J X, Wen C T, Zhang H H, *et al.* Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, **95**: 183-195.
- [39] Zhang M Z, Zhou Z M, Xu J, *et al.* Qualitative analysis of trace quinolone antibiotics by SERS with fine structure dependent sensitivity [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, **278**(5), doi: 10.1016/j.saa.2022.121365.
- [40] Kislik V, Eyal A. Acidity dependence of Ti (IV) extraction: a critical analysis[J]. *Solvent Extraction and ion Exchange*, 1993, **11**(2): 259-283.
- [41] Bao S Y, Yang W W, Wang Y J, *et al.* One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd (II) and Pb (II) removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **381**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120914.
- [42] Wang F, Zhang L J, Wang Y Y, *et al.* Fe₃O₄@SiO₂@CS-TETA functionalized graphene oxide for the adsorption of methylene blue (MB) and Cu(II)[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **420**: 970-981.
- [43] Yao Y J, Miao S D, Yu S M, *et al.* Fabrication of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **379**(1): 20-26.
- [44] Metivier R P, Francis F J, Clydesdale F M. Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace[J]. *Journal of Food Science*, 1980, **45**(4): 1099-1100.
- [45] Ju Z Y, Howard L R. Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51**(18): 5207-5213.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)