

人工湿地基质对磺胺甲恶唑和六价铬复合污染的吸附性能

李国婉, 黄柱坚, 黎华寿, 邱建贺, 崔理华

引用本文:

李国婉, 黄柱坚, 黎华寿, 邱建贺, 崔理华. 人工湿地基质对磺胺甲恶唑和六价铬复合污染的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1355–1367.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1170>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同人工湿地基质对甲苯的比较吸附研究

王玉洁, 唐运平, 顾修君, 刘红磊, 石岩, 段云霞

农业环境科学学报. 2015, 34(1): 170–175 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.01.024>

不同主导晶面赤铁矿对Cr(VI)吸附与迁移行为的影响

周艺艺, 刘存, 王玉军

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1667–1674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0386>

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

硫掺杂零价铁去除Cr(VI)的机理及环境影响因素

刘丽, 梁乐缤, 时悦, 王小治, 封克, 王圣森

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1079–1087 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1225>

稻田土壤CH₄排放及其关联微生物功能基因丰度对磺胺二甲嘧啶和铜污染的响应

程粟裕, 朱长俊, 李昕钰, 董宁, 周金蓉, 蒋静艳

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2246–2256 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0212>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李国婉, 黄柱坚, 黎华寿, 等. 人工湿地基质对磺胺甲恶唑和六价铬复合污染的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1355–1367.

LI G W, HUANG Z J, LI H S, et al. Adsorption performance of different substrates to combined sulfamethoxazole and hexavalent chromium pollution in a constructed wetland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(6): 1355–1367.

人工湿地基质对磺胺甲恶唑和六价铬复合污染的吸附性能

李国婉^{1,2}, 黄柱坚¹, 黎华寿¹, 邱建贺³, 崔理华^{1*}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 深圳市北林苑景观及建筑规划设计院有限公司博士后工作站, 广东 深圳 518055; 3. 佛山市玉凰生态环境科技有限公司, 广东 佛山 528200)

摘要:为探明能够协同吸附磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMZ)和六价铬[Cr(VI)]的人工湿地基质种类,以蛭石、沸石、河砂、泥炭、水稻土、高炉渣、硅藻土、火山岩、钾长石和砾石10种基质作为吸附剂,采用批次吸附试验,研究SMZ和Cr(VI)单吸附和共吸附的吸附动力学、吸附等温线和pH响应变化。结果表明:准二级动力学模型能更好地描述SMZ和Cr(VI)在基质上的吸附过程($R^2 \geq 0.993$),同时伴随体积扩散、大孔扩散和微孔扩散三个阶段($C_s > 0$),SMZ和Cr(VI)互相削弱了彼此的体积扩散和大孔扩散($P > 0.05$),降低Cr(VI)吸附量从 $0.51 \sim 0.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $0.48 \sim 0.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但增加SMZ吸附量从 $0.35 \sim 0.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 至 $0.45 \sim 0.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,SMZ和Cr(VI)以水稻土和火山岩动力学聚类变化较大。Freundlich模型能更好地描述SMZ和Cr(VI) ($R^2 \geq 0.839$)在各基质上的吸附行为,Cr(VI)对SMZ吸附以促进作用为主,SMZ对Cr(VI)吸附的影响因基质不同而存在差异,其中SMZ和Cr(VI)互相促进彼此在钾长石、高炉渣、火山岩、砾石的吸附容量,分别提升10%、10%、21%、25%和166%、71%、104%和658%,吸附等温线聚类变化较大。SMZ和Cr(VI)在各基质上的吸附量随pH递增而递减,酸性pH下泥炭和火山岩对SMZ和Cr(VI)的吸附量均高于其他基质,pH响应聚类变化较大。研究表明,钾长石、高炉渣、火山岩、砾石和泥炭有利于SMZ和Cr(VI)的协同吸附,是人工湿地控制SMZ和Cr(VI)复合污染的潜在基质。

关键词:磺胺甲恶唑;六价铬;复合污染;基质;吸附;聚类分析

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)06-1355-13 doi:10.11654/jaes.2022-1170

Adsorption performance of different substrates to combined sulfamethoxazole and hexavalent chromium pollution in a constructed wetland

LI Guowan^{1,2}, HUANG Zhuojian¹, LI Huashou¹, QIU Jianhe³, CUI Lihua^{1*}

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Postdoctoral Workstation, Shenzhen BLY Landscape & Architecture Planning & Design Institute Ltd, Shenzhen 518055, China; 3. Foshan YuHuang Ecology Environment Technology Co Ltd, Foshan 528200, China)

Abstract: To discover which substrate types in a constructed wetland can synergistically adsorb sulfamethoxazole (SMZ) and hexavalent chromium [Cr(VI)], batch adsorption experiments were conducted using 10 substrates as adsorbents (vermiculite, zeolite, river sand, peat, paddy soil, blast furnace slag, diatomite, volcanic rock, K-feldspar, and gravel). Adsorption kinetics, adsorption isotherms, and pH

收稿日期:2022-11-15 录用日期:2023-02-08

作者简介:李国婉(1989—),女,甘肃靖远人,博士,工程师,主要从事水污染控制技术研究。E-mail:liguowan2008@163.com

*通信作者:崔理华 E-mail:lihui@scau.edu.cn

基金项目:广东省自然科学基金项目(2021A1515015283);广东省现代农业产业共性关键技术研发创新团队项目(20192019KJ132)

Project supported: The Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (2021A1515015283); The Creative Research Team for Common Key Technologies in Modern Agricultural Industry of Guangdong Province, China (20192019KJ132)

response changes of SMZ and Cr(VI) were studied in single and binary adsorption experiments. A Pseudo-second order model best described the adsorption process of SMZ and Cr(VI) on all substrates ($R^2 \geq 0.993$), accompanied with three stages of intraparticle diffusion: volume diffusion, macroporous diffusion, and microporous diffusion ($C_i > 0$). SMZ and Cr(VI) interactively weakened volume diffusion and macroporous diffusion ($P > 0.05$). The adsorption amount of Cr(VI) decreased from 0.51–0.97 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to 0.48–0.49 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, but the adsorption amount of SMZ increased from 0.35–0.54 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to 0.45–0.51 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The kinetics cluster of SMZ and Cr(VI) in paddy soil and volcanic rock changed more significantly. The Freundlich model well describes the adsorption behavior of SMZ and Cr(VI) on all substrates ($R^2 \geq 0.839$). Cr(VI) mainly promoted SMZ adsorption, while SMZ affected Cr(VI) adsorption depending on the substrate type. Both SMZ and Cr(VI) mutually promoted adsorption by K-feldspar, blast furnace slag, volcanic rock, and gravel. The adsorption capacity of SMZ on K-feldspar, blast furnace slag, volcanic rock, and gravel increased by 10%, 10%, 21%, and 25%, respectively. The adsorption capacity of Cr(VI) on K-feldspar, blast furnace slag, volcanic rock, and gravel increased by 166%, 71%, 104%, and 658% respectively. The isotherms cluster of SMZ and Cr(VI) in K-feldspar, blast furnace slag, volcanic rock, and gravel changed more significantly. When the pH increased, the adsorption amount of SMZ and Cr(VI) on each substrate decreased. The adsorption amounts of SMZ and Cr(VI) on peat and volcanic rock were higher than the others at an acidic pH. The pH response cluster of SMZ and Cr(VI) in peat and volcanic rock changed more significantly. Our results indicate that K-feldspar, blast furnace slag, volcanic rock, gravel, and peat are conducive to the synergistic adsorption of SMZ and Cr(VI), and to the control combined of SMZ and Cr(VI) pollution by constructed wetlands.

Keywords: sulfamethoxazole; hexavalent chromium; combined pollution; substrate; adsorption; cluster analysis

抗生素和重金属复合污染带来的联合毒性已经引起国际社会广泛关注^[1]。磺胺类抗生素(Sulfonamides, SAs)作为医疗、水产养殖业主要应用的抗生素种类,在水环境中普遍存在。磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMZ)是水环境中检出率最高的SAs种类,对水生态系统构成很大风险,甚至对人体有致癌风险^[2–3]。铬(Cr)广泛应用于工业和畜禽养殖业,Cr的稳定态Cr(VI)可在土壤、植物、河流和饮用水等环境中高频检出,也具有生态毒性和人体致癌风险^[4]。SMZ和Cr(VI)的复合污染及其带来的潜在风险不容忽视^[5]。因此,我们需要探寻协同去除水环境中SMZ和Cr(VI)的有效技术方法。

人工湿地(Constructed wetlands, CWs)是一种能有效控制抗生素和重金属复合污染的生态技术。吸附和微生物降解途径通常可以有效控制抗生素和重金属复合污染^[6–7]。人工湿地因兼具吸附和微生物降解以及植物吸收作用而表现出较好的抗生素和重金属复合污染控制效果^[8]。基质吸附在人工湿地去除SMZ中具有重要贡献^[9]。基质吸附Cr(VI)并将其还原为Cr(III)是人工湿地去除Cr(VI)的主要途径^[10]。目前关于利用人工湿地控制SMZ和Cr(VI)复合污染的研究比较缺乏,尤其能够协同吸附SMZ和Cr(VI)的人工湿地基质种类尚无报道。

基质吸附是人工湿地去除抗生素和重金属的重要途径。沸石、蛭石和砾石等基质较早应用于人工湿地^[11]。卢少勇等^[12]更是研究了沸石、河砂、火山岩、砾石和土壤等29种基质对污染物的吸附性能。蛭石和

沸石甚至对多种污染物的总体吸附能力强于其他基质^[13]。河砂对SMZ具有一定的吸附能力,对重金属铜的吸附去除更优于其他污染物^[14–15]。泥炭和水稻土对SMZ也具有一定的吸附能力,水稻土对SMZ的吸附明显高于耕作土^[16–17]。硅藻土因具有丰富的孔隙结构、较大的比表面积、较高的二氧化硅含量以及丰富的含氧官能团而表现出优异的阴离子吸附效果^[18]。钾长石因钾离子较强的阳离子交换能力表现出对重金属铅的良好吸附性能^[19]。高炉渣对Cr(VI)具有较高的吸附去除率^[20]。目前人工湿地基质对SMZ和Cr(VI)的吸附研究较少,缺乏多种基质同一条件下吸附SMZ和Cr(VI)的对比研究,更缺乏SMZ和Cr(VI)吸附互相影响的对比研究。因此,本研究以蛭石、沸石、河砂、泥炭、水稻土、高炉渣、硅藻土、火山岩、钾长石和砾石10种基质作为吸附材料,通过批次吸附试验来比较不同基质对SMZ和Cr(VI)的单吸附和共吸附性能,为人工湿地控制SMZ和Cr(VI)复合污染提供基质筛选依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

SMZ标准品(>99%)和甲醇(CH_3OH)为高效液相色谱级;重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)和三氯甲烷(CHCl_3)均为分析纯;去离子水电阻率保持在 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ 。pH计[STARTER 2100/3C Pro-B,奥豪斯仪器(上海)有限公司];紫外-可见分光光度计[UV-2600,岛津企业管理(中国)有限公司]。

称取(0.500 0±0.000 5) g SMZ 溶解于CH₃OH,定容至 50 mL 容量瓶,得到 10.0 g·L⁻¹的 SMZ 标准储备液。称取于 120 ℃干燥 2 h 的 K₂Cr₂O₇(0.282 9±0.000 5) g 溶解于水,定容至 1 L 容量瓶,得到 100.0 mg·L⁻¹的 Cr(VI) 标准储备液。以上 2 种标准储备液均储存于棕色瓶,保存于 4 ℃,用于配制不同浓度 SMZ 和 Cr(VI) 标准使用液。使用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 和 0.1 mol·L⁻¹ HCl 调节溶液的 pH。采集的样品首先在 4 000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min,取上清液用 0.22 μm 滤头过滤,再测定滤液中的 SMZ 和 Cr(VI) 浓度。

10 种人工湿地基质为蛭石、沸石、河砂、泥炭、水稻土、高炉渣、硅藻土、火山岩、钾长石和砾石。蛭石、沸石、河砂、泥炭、水稻土、高炉渣、钾长石和砾石均来自广东省,硅藻土购自天津市,火山岩购自河北张家口。10 种基质的形态和物理化学性质分别见图 1 和

表 1。蛭石具有 200~7 000 nm 大孔、高孔体积的镁铝铁硅酸盐层状结构^[21]。沸石是一种典型的多孔结构无机阳离子交换剂^[22]。河砂是一种含硅氧烷、硅官能团、铝钾等阳离子的基质^[22-23]。泥炭是具有纤维骨架、孔隙结构和有机物的碳质吸附剂^[24]。水稻土具有硅酸盐层状结构^[25]。硅藻土是一种圆盘状和圆柱形以及具有大量纳米孔的高硅基质^[26]。钾长石是表面光滑平整、边角分明、晶体结构特征显著的硅酸盐矿物^[27]。高炉渣为不规则粒状结构^[28]。火山岩是以表面铝钙为主的高孔隙基质^[22]。砾石是表面粗糙的传统人工湿地基质^[29]。

1.2 检测方法

使用超高效液相色谱/质谱联用仪 Waters Xevo TQ-S(Waters Corp., Milford, MA, 美国)测定 SMZ 浓度^[37]。色谱柱条件为 ACQUITY UPLC[®] BEH C18 (2.1

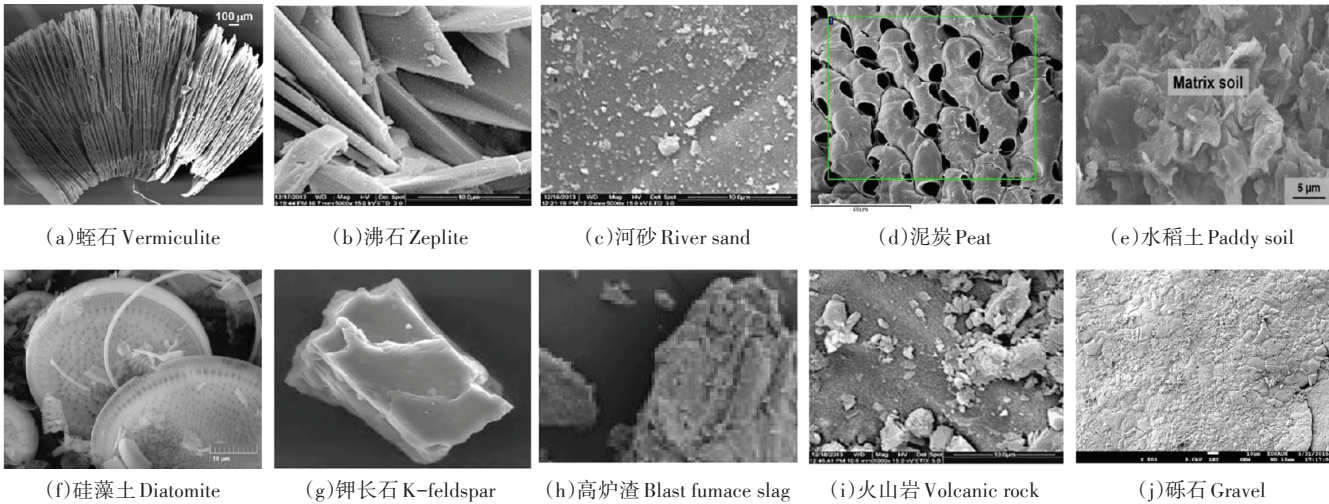


图 1 不同基质 SEM 图^[21-22, 24-29]
Figure 1 SEM of different substrates^[21-22, 24-29]

表 1 不同基质主要成分和物理化学性质

基质	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MgO/%	CaO/%	K ₂ O/%	Na ₂ O/%	孔隙率/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/(mm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔径/nm	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	pH	参考文献
蛭石	35.0	6.0	—	21.50	2.00	3.00	—	83.92	5.9	2 100.0	200.0~7 000.0	88.96	7.21	[21, 31]
沸石	68.6	12.4	1.21	—	2.57	—	1.08	53.95	16.6	61.2	14.8	239.13	6.92	[22, 31, 32]
河砂	38.1	—	14.90	—	41.90	1.24	—	35.00	0.1	1.0	33.5	0.40	8.05	[22, 23, 31]
泥炭	40.2	18.6	14.08	7.12	5.43	0.18	0.87	84.74	25.6	—	—	414.79	3.42	[30, 33, 34]
水稻土	50.3	11.8	3.46	0.86	—	1.39	1.29	62.78	—	—	—	65.64	5.52	[25, 31]
硅藻土	88.7	2.4	4.37	0.06	1.14	1.40	0.08	—	46.6	149.3	10.7	—	—	[26, 35]
钾长石	63.2	18.3	1.23	0.57	2.45	10.29	3.21	—	5.7	—	—	—	8.00	[27, 28]
高炉渣	43.5	23.2	9.75	0.62	10.52	1.05	0.88	62.67	—	—	—	89.21	10.26	[29, 31]
火山岩	53.8	16.9	9.08	—	8.36	—	2.55	66.40	0.4	6.0	90.9	0.60	8.69	[22, 32, 36]
砾石	70.3	4.7	2.22	—	8.12	—	2.12	38.72	—	—	—	10.13	8.18	[31, 32]

mm×50 mm, 1.7 μm), 柱温 35 ℃。流动相 A 为 0.1% 甲酸(V/V)的水溶液, 流动相 B 为 0.1% 甲酸的甲醇溶液。SMZ 使用梯度洗脱优化分离: 0~1 min, 5%~50% A, 1~2 min, 50%~5% A, 2~3 min, 5% A; 流速为 0.4 mL·min⁻¹, 25 ℃自动进样 5 μL。采用三重四极杆串联质谱检测器, 离子源为 ESI 源正离子模式, 离子源电压为 3.26 kV, 温度控制在 130 ℃。使用二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T 7467—1987)测定滤液中 Cr(VI) 浓度。

1.3 批次吸附试验

1.3.1 吸附动力学曲线

在 100 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL 初始浓度为 1.0 mg·L⁻¹ 的吸附质标准使用液, 吸附质分为 3 类: (1) SMZ; (2) Cr(VI); (3) SMZ 和 Cr(VI)。SMZ 和 Cr(VI) 混合溶液使用同等浓度, 吸附质标准使用液用去离子水稀释储备液得到。调节溶液 pH 为 7.0, 分别称取研磨过 100 目筛(0.15 mm)的基质各(0.050 0±0.000 5) g, 置于锥形瓶中, 吸附剂量为 1.0 g·L⁻¹, 混合均匀, 加入 0.3% 抑菌剂 CHCl₃, 用硅胶塞密封, 放入恒温摇床中, 在 25 ℃、150 r·min⁻¹ 的条件下振荡 72 h, 在 0、0.5、1、2、4、8、16、24、48、72 h 取样, 测定不同吸附时间溶液中 SMZ 和 Cr(VI) 残留浓度。

1.3.2 吸附等温线

设置吸附质标准使用液的初始浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.6、2.0 mg·L⁻¹, 振荡时间为 24 h, 其他操作同 1.3.1。

1.3.3 pH 对吸附的影响

设置初始 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0, 振荡时间为 24 h, 其他操作同 1.3.1。

1.4 数据统计方法

SMZ 和 Cr(VI) 的吸附量通过如下公式计算:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/m$$

式中: q_t 是 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹; C_0 是 SMZ 或 Cr(VI) 的初始浓度, mg·L⁻¹; C_t 是 t 时刻溶液中的 SMZ 或 Cr(VI) 浓度, mg·L⁻¹; V 是溶液体积, L; m 是基质的质量, g。

使用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Weber and Morris 颗粒内扩散模型进行动力学分析, 模型分别如下^[38]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C_i$$

式中: q_e 是吸附平衡时基质吸附的 SMZ 或 Cr(VI) 的

量, mg·g⁻¹; q_t 是 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹; k_1 为准一级反应速率常数, h⁻¹; k_2 为准二级反应速率常数, g·mg⁻¹·h⁻¹; k_{id} 是孔内扩散速率常数, mg·g⁻¹·h^{-1/2}; C_i 是与孔内表面吸附相关的常数。

使用 Freundlich、Langmuir 和 Henry 等温吸附模型进行吸附等温线分析。模型分别如下^[39]:

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n_F}$$

$$q_e = \frac{q_{m,L} \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e}$$

$$q_e = K_{HN} \times C_e$$

式中: q_e 是吸附平衡时基质吸附的 SMZ 或 Cr(VI) 的量, mg·g⁻¹; C_e 是平衡时 SMZ 或 Cr(VI) 的浓度, mg·L⁻¹; k_F 是与吸附容量有关的特征参数, mg^{n_F}·L^{n_F}·g⁻¹; n_F 是与吸附强度有关的特征参数; $q_{m,L}$ 是最大吸附容量, mg·g⁻¹; k_L 是与吸附容量和吸附自由能相关的特征参数, L·mg⁻¹; K_{HN} 是与吸附能相关的特征参数, L·g⁻¹。

采用 OriginPro 8.6 数据分析软件计算 Pearson 相关系数, 显著性水平设定为 0.05。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

2.1.1 关键动力学过程

SMZ 和 Cr(VI) 的吸附量与动力学模型速率常数的相关系数如表 2 所示。准二级动力学模型($R^2 \geq 0.993$)比准一级动力学模型($R^2 \geq 0.583$)能更好地描述 SMZ 和 Cr(VI) 在各基质上的单吸附和共吸附过程, 表明 SMZ 和 Cr(VI) 的吸附以物理化学反应为主。内扩散过程可划分为体积扩散、大孔扩散和微孔扩散三个阶段^[40]。SMZ 和 Cr(VI) 的三阶段颗粒内扩散模型不通过原点($C_i > 0$), 表明除了物理化学反应, 内扩散同步推动了 SMZ 和 Cr(VI) 的吸附。单吸附中, SMZ 和 Cr(VI) 吸附量均与 k_{id1} 和 k_{id2} 显著正相关($P < 0.05$), 表明体积扩散和大孔扩散决定了 SMZ 和 Cr(VI) 的单独吸附过程。共吸附中, SMZ 吸附量与各速率常数无显著相关性($P > 0.05$), Cr(VI) 吸附量与 k_2 和 k_{id3} 均显著正相关($P < 0.05$), 表明共吸附中 SMZ 可能先与基质相互作用, Cr(VI) 与 SMZ 产生表面络合, 内扩散对 SMZ 吸附的影响减弱, 表面络合对 Cr(VI) 吸附的影响显著增强, 同时 Cr(VI) 的电中和反应被明显削弱。静电作用和表面络合是抗生素和 Cr(VI) 共吸附的主要物理化学反应^[41]。抗生素存在下, Cr(VI) 处于还原状态, 作为吸电子基团与抗生素中的供电子基团络合^[42]。因此, 表面络合和静电作用可能是影响 SMZ 和

Cr(VI)共吸附的关键动力学过程。

2.1.2 颗粒内扩散

不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的颗粒内扩散模型如图2所示。单吸附中,SMZ和Cr(VI)在各基质上的体积扩散最快,各基质可吸附 $0.35\sim 0.54\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ SMZ和 $0.51\sim 0.97\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cr(VI)。共吸附中,Cr(VI)增强了SMZ在各基质上的大孔扩散和物理化学反应,吸附量提高至 $0.45\sim 0.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出蛭石>沸石>河砂>泥炭>水稻土>高炉渣>硅藻土>火山岩>砾石>钾长石;SMZ减缓了Cr(VI)在各基质上内扩散,吸附量降低至 $0.48\sim 0.49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,表现为泥炭>水稻土>火山岩>蛭石>沸石>硅藻土>钾长石>河砂>砾石>高炉渣。各基质使用成本表现出钾长石>蛭石>硅藻土>砾石>高炉渣>沸石>水稻土>河砂>火山岩>泥炭,建议在去除SMZ方面优先使用沸石、河砂、泥炭和水稻土等高吸附量低成本的基质,在去除Cr(VI)方面优先使用泥炭、水稻土和火山岩等高吸附量低成本的基质,其中泥炭和水稻土是具有去除SMZ和Cr(VI)协同效益的基质。重金属与抗生素形成络合物后,优先通过重金属的桥梁作用与基质互相作用,从而增强基质对抗生素的吸附量^[43],尤其高比表面积、结合位点丰富和有利于颗粒内扩散的基质表现出更高的SMZ吸附量,Cr(VI)导致基质表面Zeta电位大幅下降,Cr(VI)静电吸附能力大幅减弱,抗生素静电作用反而小幅增强^[42]。共吸附中,伴随颗粒内扩散产生的SMZ与Cr(VI)的表面络合是SMZ吸附量提升的主要原因,静电吸附减弱是Cr(VI)吸附量下降的主要原因。

2.1.3 动力学过程聚类分析

不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的动力学聚类分析如图3所示。单吸附中,SMZ吸附以蛭石、河砂、沸石、泥炭和水稻土归为一大类,Cr(VI)吸附以泥炭和火山岩归为一大类,表明基质吸附SMZ和Cr(VI)的动力学过程差异较大。蛭石、河砂、沸石、泥炭和水稻

土因高阳离子交换量、高微孔体积、多孔结构、疏水特征和电子供体特性对SMZ吸附过程更相近^[16,42]。泥炭和火山岩因较高的正电性为Cr(VI)静电吸附创造了相近的条件^[31,36]。共吸附中,SMZ在水稻土上的吸附和Cr(VI)在火山岩上的吸附与单吸附不再是同一大类,不同基质对SMZ和Cr(VI)的吸附差异(距离)缩小,表明SMZ和Cr(VI)会互相强化两者在各基质上的吸附动力学,以水稻土和火山岩变化较大。水稻土高有机质含量是引起SMZ吸附过程受Cr(VI)还原影响的重要因素^[10,17]。火山岩吸附Cr(VI)发生变化与其堆积密度较小且孔隙率较高密切相关^[44]。

2.2 吸附等温线及其聚类分析

2.2.1 吸附等温线

不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的Freundlich吸附等温线如图4所示。Freundlich模型($R^2\geq 0.839$)比Henry模型($R^2\geq 0.748$)和Langmuir模型($R^2\geq 0.557$)能更好地描述SMZ和Cr(VI)在各基质上的吸附,表明SMZ和Cr(VI)的吸附接近多层吸附。研究证实Freundlich模型确实能更好地描述SMZ和Cr(VI)的吸附^[20,45]。 n_F 在2~10、1~2和<1范围内分别代表了强吸附、中等吸附和弱吸附^[46]。SMZ在各基质上为弱吸附($0.695\sim 0.742$),Cr(VI)的吸附强度因基质不同存在较大差异($0.510\sim 3.186$);同一基质吸附Cr(VI)的强度高于SMZ,但是SMZ的吸附容量高于Cr(VI)。相较于单吸附,共吸附中钾长石、高炉渣、火山岩和砾石对SMZ的吸附容量分别提升10%、10%、21%和25%;对Cr(VI)吸附容量分别提升166%、71%、104%和658%,表明SMZ和Cr(VI)可以促进彼此在钾长石、高炉渣、火山岩和砾石上吸附容量的提升。SMZ和重金属铅就可以促进彼此吸附容量的提升^[47]。从吸附容量看,火山岩是协同吸附SMZ和Cr(VI)最具成本效益的基质,其次是砾石。

相较于单吸附,共吸附中相同浓度下蛭石、沸石、

表2 SMZ和Cr(VI)吸附量与动力学模型速率常数的相关系数

Table 2 Correlation coefficient between adsorption amount of SMZ and Cr(VI) and kinetic model parameters

吸附质 Adsorbate	k_1/h^{-1}	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$k_{\text{ad1}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$	$k_{\text{ad2}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$	$k_{\text{ad3}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$
SMZ(单吸附)	0.114	-0.009	0.647*	0.656*	-0.130
SMZ(共吸附)	-0.600	0.457	-0.201	-0.286	-0.257
Cr(VI)(单吸附)	-0.248	-0.622	0.917*	0.748*	-0.042
Cr(VI)(共吸附)	0.168	-0.882*	0.456	0.403	0.697*

注:*代表在0.05水平上显著相关; k_1 是准一级反应速率常数, k_2 是准二级反应速率常数, k_{ad1} 、 k_{ad2} 和 k_{ad3} 分别是体积扩散、大孔扩散和微孔扩散速率常数。

Note:* stand for significance at the 0.05 levels. k_1 is the Pseudo first order reaction rate constant. k_2 is the Pseudo second order reaction rate constant. k_{ad1} , k_{ad2} and k_{ad3} are volume diffusion, macropore diffusion and micropore diffusion rate constants, respectively.

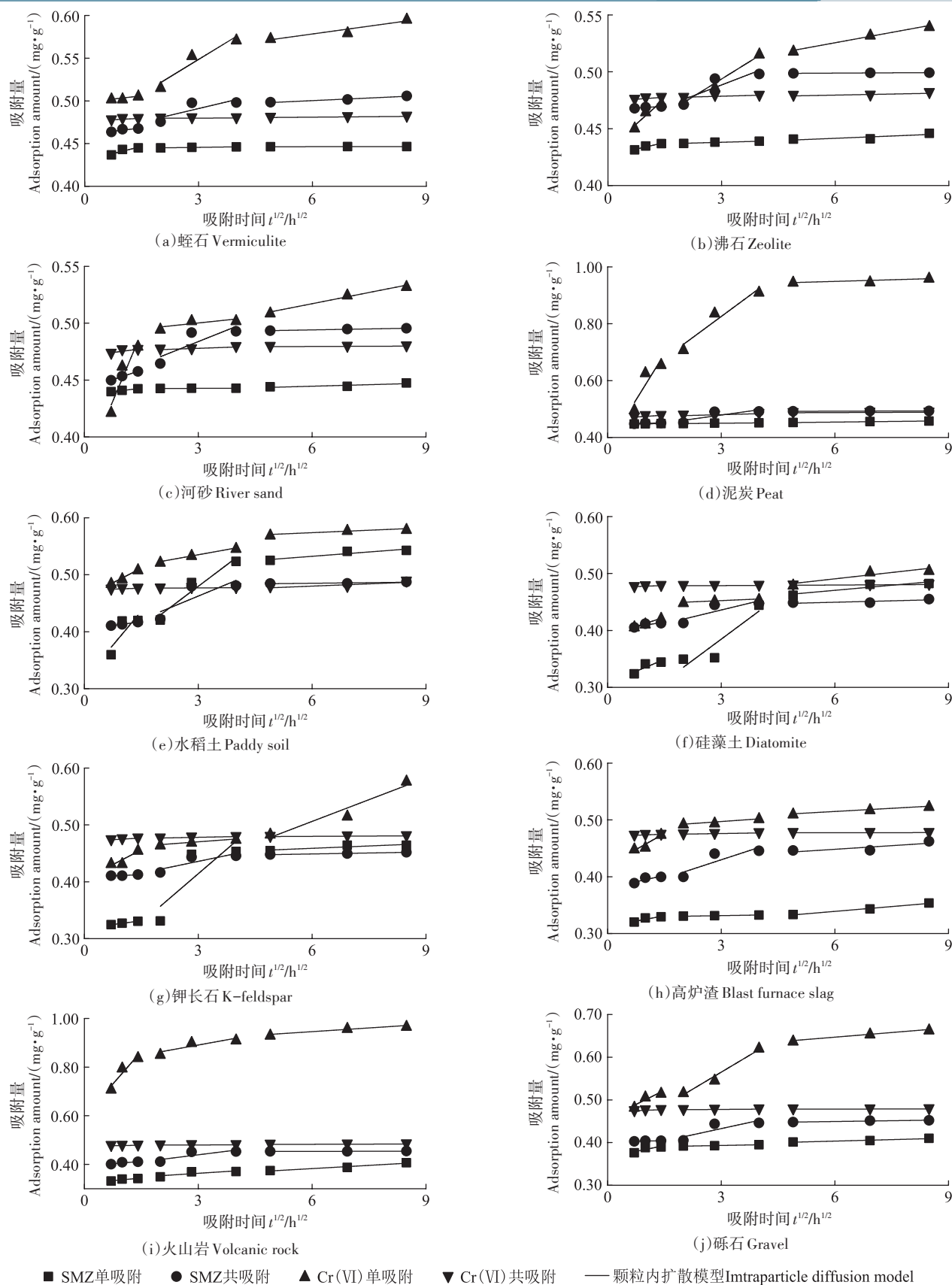


图2 不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的颗粒内扩散模型

Figure 2 Intraparticle diffusion model of SMZ and Cr(VI) adsorption on different substrates

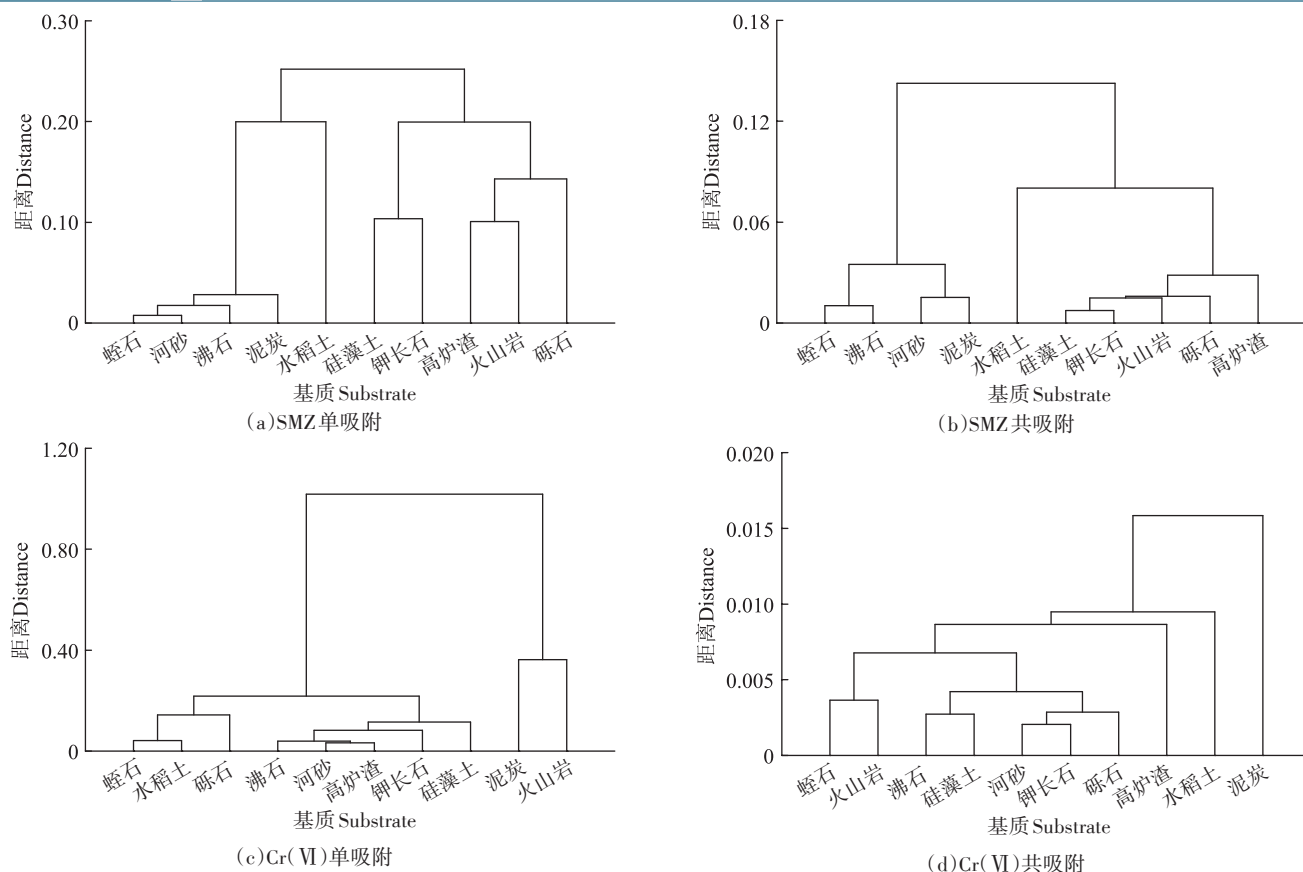


图3 不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的动力学聚类分析

Figure 3 Cluster analysis of SMZ and Cr(VI) adsorption kinetics on different substrates

河砂、泥炭、水稻土和硅藻土对SMZ的吸附量基本不变,钾长石、高炉渣、火山岩和砾石对SMZ的吸附量上升,表明Cr(VI)对SMZ吸附的抑制较小,以促进作用为主。重金属对抗生素吸附的促进或抑制因重金属种类和含量存在差异^[48]。SMZ与Cr(VI)络合后通过Cr(VI)与富含Fe、Al和Ca的钾长石、高炉渣、火山岩和砾石配体交换增加吸附量。共吸附中相同浓度下蛭石、沸石和河砂对Cr(VI)的吸附量基本不变,泥炭和水稻土对Cr(VI)的吸附量下降,硅藻土、钾长石、高炉渣和火山岩对Cr(VI)的吸附量低浓度处降低、高浓度处升高,砾石对Cr(VI)的吸附量上升,表明SMZ对Cr(VI)吸附的影响因基质种类存在较大差异。蛭石、沸石和河砂对Cr(VI)的静电吸附、离子交换和表面络合几乎不受SMZ影响^[49],SMZ削弱了泥炭和水稻土对Cr(VI)的电中和效应,高浓度Cr(VI)与硅藻土、钾长石、高炉渣、火山岩和砾石表面的羟基交换可能被SMZ强化^[50]。砾石是SMZ和Cr(VI)吸附互相促进最明显的基质种类。

2.2.2 吸附等温线聚类分析

不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的等温线聚类分析

如图5所示。单吸附中,火山岩和砾石因SMZ吸附量均较低归为一大类,泥炭因Cr(VI)吸附量最高单独为一大类。共吸附中,钾长石和高炉渣因SMZ吸附量明显较高归为一大类,砾石因Cr(VI)吸附量最高单独为一大类。火山岩和砾石因较低的微孔体积和阳离子交换量对SMZ吸附量偏低,泥炭不仅可以通通过离子交换、表面络合吸附Cr(VI),而且静电作用发挥了最大作用^[16]。高孔隙率是高炉渣和砾石吸附性能更好的重要原因^[44]。SMZ和Cr(VI)会互相影响两者在各基质上的吸附等温线,以钾长石、高炉渣、泥炭、火山岩和砾石变化较大。

2.3 pH对吸附的影响

2.3.1 不同初始pH下SMZ和Cr(VI)的吸附量

不同初始pH条件下各基质对SMZ和Cr(VI)的吸附量见图6。SMZ和Cr(VI)在各基质上的吸附具有很高的pH依赖性,并且随着pH升高而递减。pH<6,Cr(VI)以 HCrO_4^- 形态存在;pH>6,Cr(VI)以 CrO_4^{2-} 形态存在;随着pH升高,基质上带正电荷的官能团减少,与负电荷Cr(VI)的静电吸引降低是Cr(VI)吸附量随pH升高而降低的主要原因^[51]。SMZ的 $\text{pK}_{a,1}$ 和

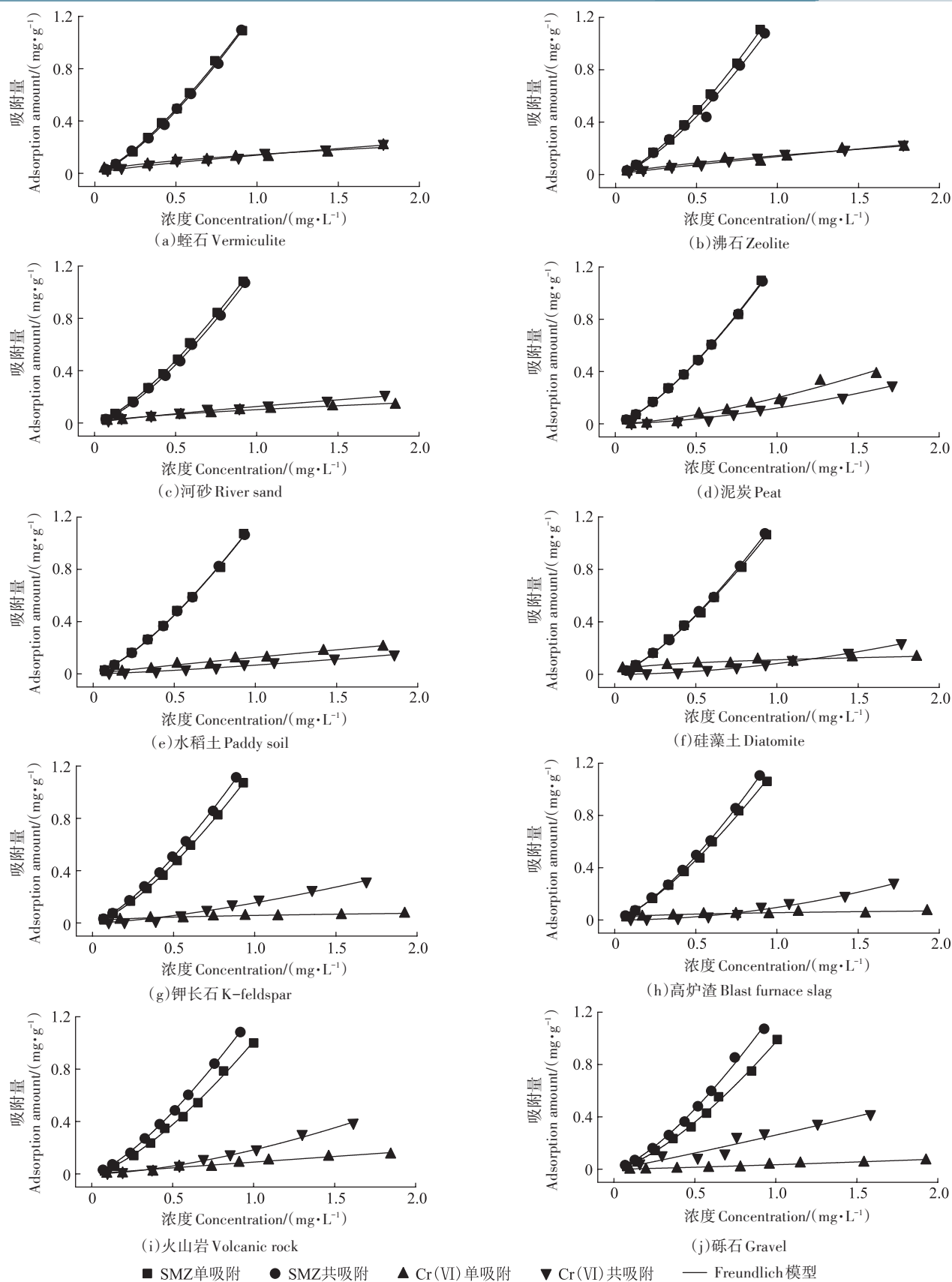


图4 不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的Freundlich吸附等温线

Figure 4 Freundlich isotherm of SMZ and Cr(VI) adsorption on different substrates

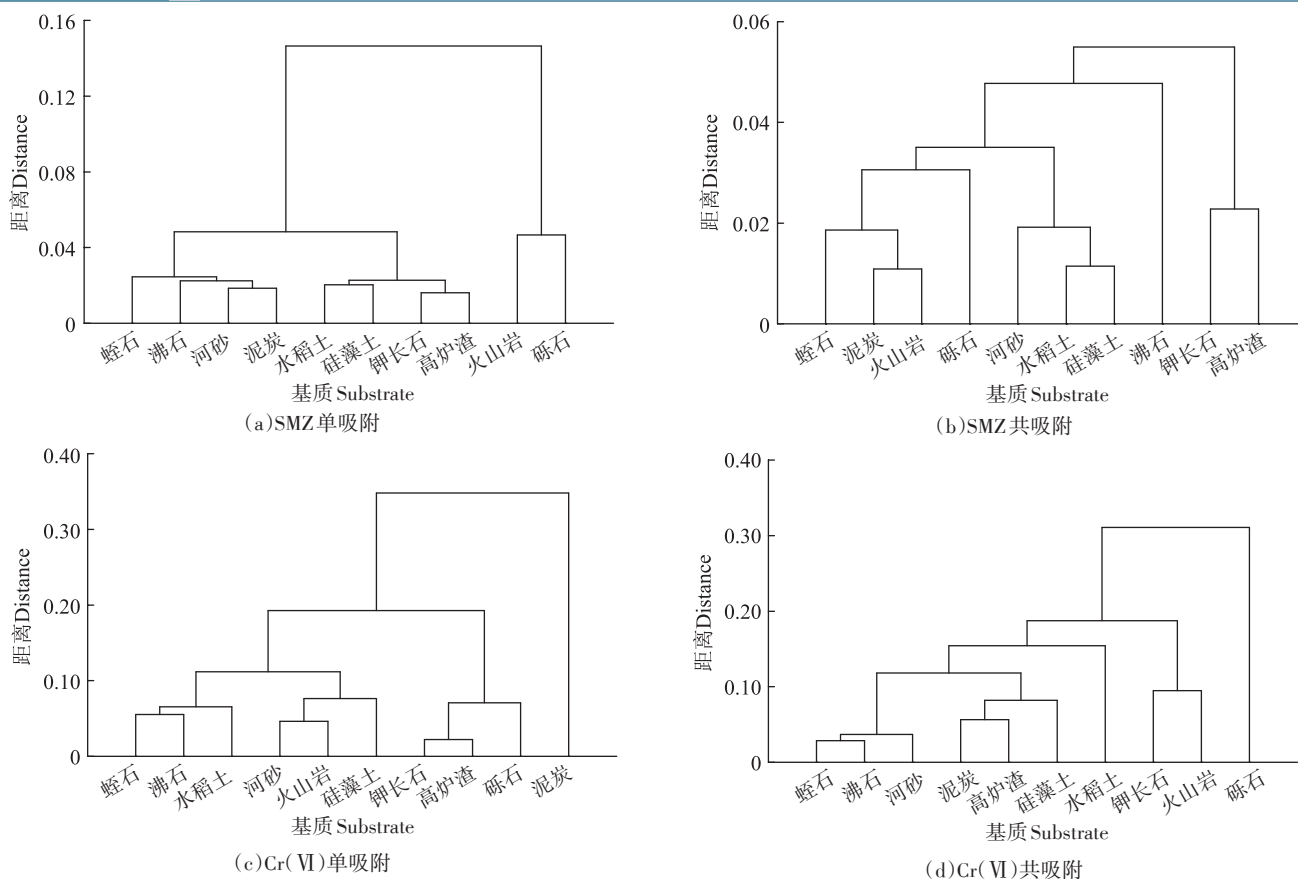


图5 不同基质吸附SMZ和Cr(VI)的等温线聚类分析

Figure 5 Cluster analysis of SMZ and Cr(VI) adsorption isotherms on different substrates

$pK_{a,2}$ 分别为 1.7 和 5.6; pH 为 3~9 时, $pH < 5.6$, SMZ 以 SMZ^0 、 SMZ^- 和 SMZ^+ 的形态存在; $pH > 5.6$, SMZ 以 SMZ^0 和 SMZ^- 形态存在; 随着 pH 升高, 基质上带正电荷的官能团减少, 与 SMZ^- 的静电吸引减少, 但是 SMZ^0 才是主导 SMZ 吸附量的主要因素^[52]。静电作用对 Cr(VI) 吸附的影响明显大于 SMZ。酸性 pH 条件下, Cr(VI) 明显削减了 SMZ 吸附量, 但是 SMZ 促使 Cr(VI) 吸附量明显提升, 表明随着 pH 降低 SMZ 对 Cr(VI) 电中和反应的削弱是递减的。共吸附中, 酸性 pH 下泥炭和火山岩对 SMZ 和 Cr(VI) 的吸附量均高于其他基质, 在 $pH=3$ 时泥炭可吸附 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ SMZ 和 $0.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Cr(VI), 火山岩可吸附 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ SMZ 和 $0.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Cr(VI)。酸性 pH 环境非常有利于 SMZ 吸附和 Cr(VI) 络合与还原, 火山岩的高孔隙率有利于通过孔隙填充和氢键吸附 SMZ, 泥炭中腐植酸非常有利于 Cr(VI) 在酸性环境下的吸附^[53-54]。以上结果表明, 泥炭和火山岩是酸性 pH 环境下协同吸附 SMZ 和 Cr(VI) 最具成本效益的基质。

2.3.2 pH 响应特征聚类分析

不同初始 pH 条件下各基质吸附 SMZ 和 Cr(VI)

的聚类分析见图 7。单吸附中, SMZ 吸附以蛭石、高炉渣、河砂和硅藻土归为一大类, Cr(VI) 吸附以泥炭单独为一大类。共吸附中, SMZ 吸附以泥炭单独为一大类, Cr(VI) 吸附以泥炭和火山岩归为一大类。蛭石、高炉渣、河砂和硅藻土在 pH 为 3~9 时呈电负性, 静电斥力对 SMZ 吸附量的削减逐渐衰弱, 甚至碱性条件下 SMZ 在高炉渣上的吸附量都没有因 Cr(VI) 存在而降低^[18,20,55-56]。泥炭对 SMZ 的吸附以氢键、疏水作用和 $\pi-\pi$ EDA 作用为主, 几乎不受 Cr(VI) 影响^[16]。Cr(VI) 在泥炭上的吸附量随 pH 增加并没有大幅下降, 泥炭吸附 Cr(VI) 对静电吸引的依赖性低于其他基质。一般共吸附中, pH 响应特性保持不变, 但是 pH 响应程度发生变化^[57]。SMZ 和 Cr(VI) 会互相影响两者对 pH 的响应程度, 以火山岩和泥炭变化较大。

3 结论

(1) 物理化学反应和内扩散是基质吸附 SMZ 和 Cr(VI) 的同步动力学过程, 体积扩散和大孔扩散决定了 SMZ 和 Cr(VI) 的单独吸附过程; Cr(VI) 增强了 SMZ 的物理化学吸附, SMZ 增强了 Cr(VI) 的微孔扩散

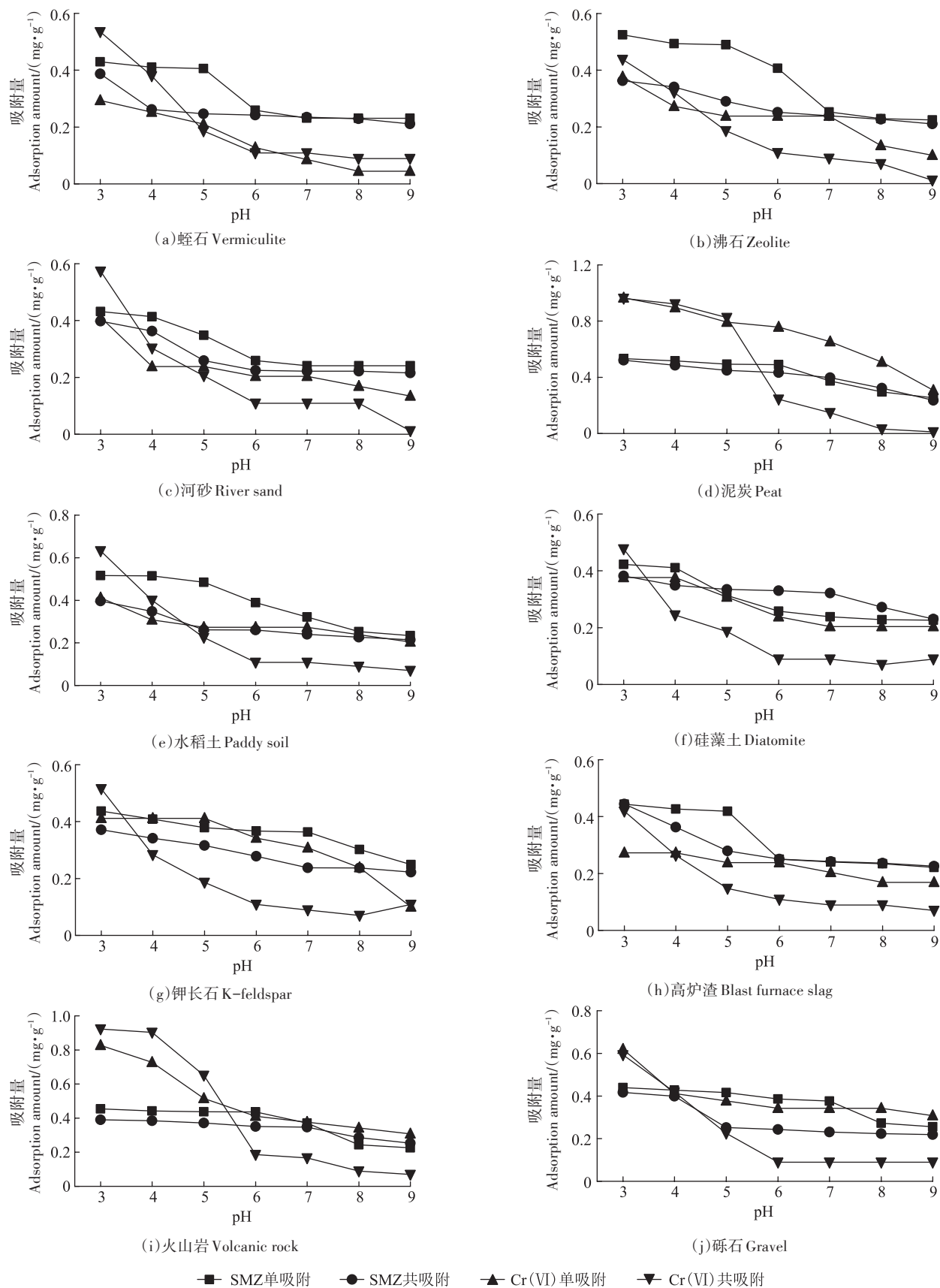


图6 不同初始pH条件下各基质对SMZ和Cr(VI)的吸附量

Figure 6 Adsorption amount of SMZ and Cr(VI) on various substrates under different initial pH conditions

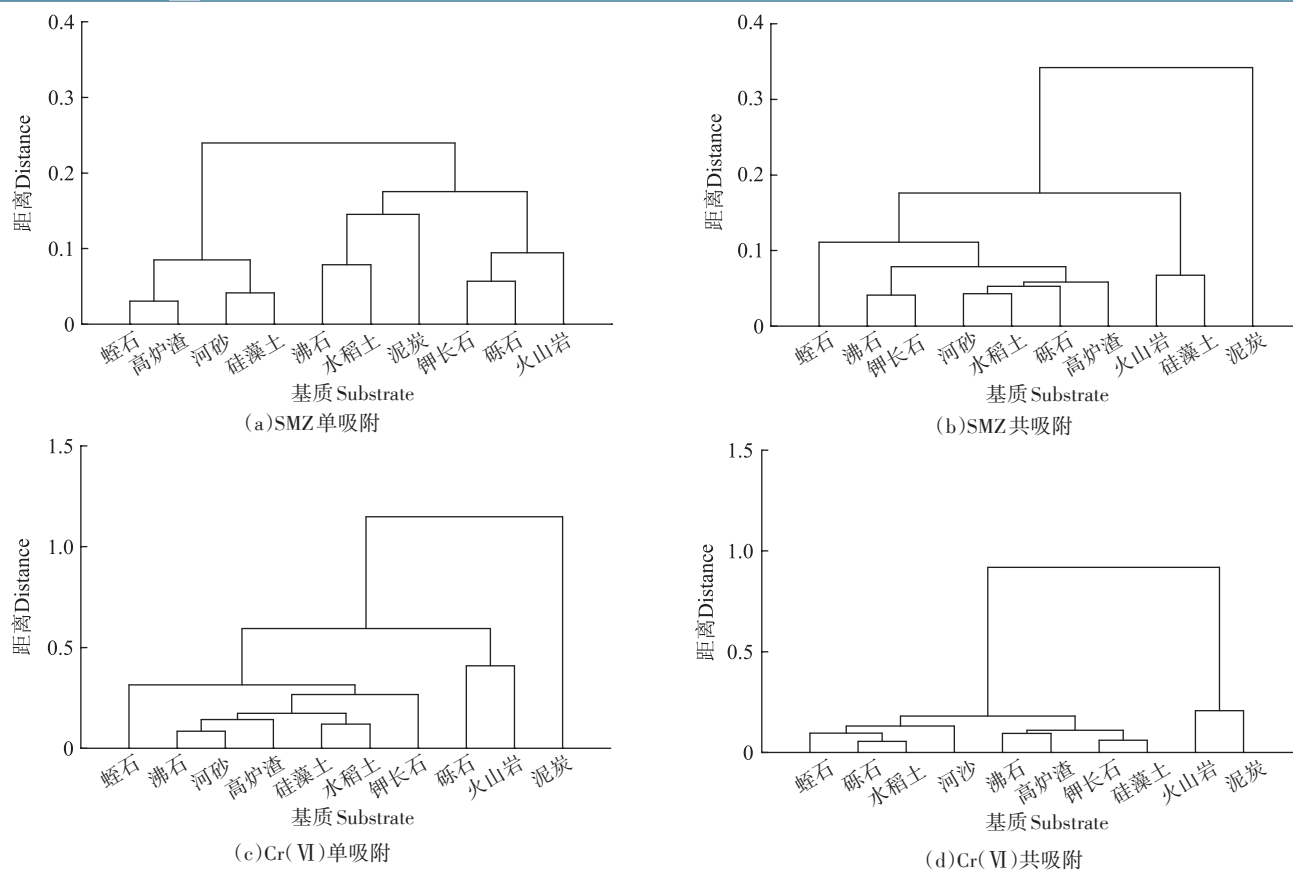


图7 不同初始pH条件下各基质吸附SMZ和Cr(VI)的聚类分析

Figure 7 Cluster analysis of SMZ and Cr(VI) adsorption on various substrates under different initial pH conditions

和物理化学吸附;共吸附中以SMZ和Cr(VI)在水稻土和火山岩上的吸附动力学变化较突出。

(2)SMZ和Cr(VI)在基质上的吸附为多层吸附,SMZ和Cr(VI)可以互相促进彼此在钾长石、高炉渣、火山岩和砾石上的吸附容量提升;共吸附中,Cr(VI)对SMZ吸附等温线的影响以促进作用为主,SMZ对Cr(VI)吸附等温线的影响因基质不同存在较大差异,以砾石为SMZ和Cr(VI)互相促进最明显的基质。钾长石、高炉渣、火山岩、砾石均是有利于SMZ和Cr(VI)协同吸附的基质。

(3)酸性pH环境非常有利于SMZ和Cr(VI)吸附,SMZ和Cr(VI)不会改变彼此的pH响应特性,但是改变了pH响应程度,以泥炭和火山岩是酸性pH环境下最有利于SMZ和Cr(VI)协同吸附的基质。

参考文献:

- [1] ZHOU L, LI S N, LI F X. Damage and elimination of soil and water antibiotic and heavy metal pollution caused by livestock husbandry[J]. *Environmental Research*, 2022, 215:114188.
- [2] 胡烨, 徐辉, 王殿常, 等. 长江重点江段枯水期药物及个人护理品(PPCPs)的空间分布特征及来源[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(2): 164-173.
- [3] HU Y, XU H, WANG D C, et al. Spatial distribution and source of pharmaceuticals and personal care products in the dry season of the Yangtze River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(2): 164-173.
- [4] XU D M, XIE Y T, LI J. Toxic effects and molecular mechanisms of sulfamethoxazole on *Scenedesmus obliquus*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 232:113258.
- [5] TSENG C H, LEI C, CHEN Y C. Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172:819-826.
- [6] PAN L S, WAN Z, FENG Q L, et al. Biofilm response and removal via the coupling of visible-light-driven photocatalysis and biodegradation in an environment of sulfamethoxazole and Cr(VI)[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 122:50-61.
- [7] 刘慧铃, 檀笑, 黄鸿, 等. 固定化微生物吸附剂的制备及其对六价铬和磺胺类抗生素的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(9):2807-2816.
- [8] LIU H L, TAN X, HUANG H, et al. Preparation of an immobilized microbial adsorbent and its performance on the adsorption of Cr(VI) and sulfonamide antibiotics[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(9):2807-2816.
- [9] 刘步蟾, 罗剑飞, 黄桑曦, 等. 重金属和抗生素胁迫对亚硝酸盐氧化菌及硝化菌群活性的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(11):3686-3695.
- [10] LIU B C, LUO J F, HUANG S X, et al. Effects of heavy metal and antibiotic stresses on the activity of nitrite-oxidizing bacteria and

- nitrifying bacteria flora[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(11):3686–3695.
- [8] 杨玲丽, 马琳, 刘伟, 等. 铜和磺胺甲噁唑复合污染下人工湿地对禽畜养殖尾水的处理效果[J]. *水生生物学报*, 2022, 46(10):1484–1493, 1592. YANG L L, MA L, LIU W, et al. Purification performance of rural livestock and poultry breeding tail water by constructed wetland under Cu and SMZ combined pollution[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2022, 46(10):1484–1493, 1592.
- [9] ZHANG L, YAN C Z, QI R, et al. Quantifying the contribution rates of sulfonamide antibiotics removal mechanisms in constructed wetlands using multivariate statistical analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 292:118463.
- [10] 伍清新, 刘杰, 游少鸿, 等. 李氏禾湿地系统净化Cr(VI)污染水体的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9):2306–2312. WU Q X, LIU J, YOU S H, et al. Decontamination mechanism of Cr(VI) – polluted water in constructed wetland planted with *Leersia hexandra* Swartz[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9):2306–2312.
- [11] 武俊梅, 王荣, 徐栋, 等. 垂直流人工湿地不同填料长期运行效果研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5):633–638. WU J M, WANG R, XU D, et al. Long term performance of pilot-scale vertical flow constructed wetland using different substrates[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(5):633–638.
- [12] 卢少勇, 万正芬, 李锋民, 等. 29种湿地填料对氨氮的吸附解吸性能比较[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(8):1187–1194. LU S Y, WAN Z F, LI F M, et al. Ammonia nitrogen adsorption and desorption characteristics of twenty-nine kinds of constructed wetland substrates[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(8):1187–1194.
- [13] 许航, 林子增, 吴晓婷, 等. 5种生物滞留池填料的吸附性能分析[J]. *净水技术*, 2021, 40(8):97–106, 113. XU H, LIN Z Z, WU X T, et al. Analysis of adsorption performance for five kinds of packings in bioretention tank[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(8):97–106, 113.
- [14] 张启文, 杨红薇, 樊佳盼, 等. 不同填料对快速渗滤系统去除磺胺甲恶唑的持续作用效果探究[J]. *环境科学导刊*, 2021, 40(6):28–35. ZHANG Q W, YANG H W, FAN J P, et al. The continuous effect of different fillers on the removal of sulfamethoxazole in constructed rapid infiltration system[J]. *Environmental Science Survey*, 2021, 40(6):28–35.
- [15] 王俊岭, 秦全城, 张玉玉, 等. 河砂对径流污染物吸附效果试验研究[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(9):86–92. WANG J L, QIN Q C, ZHANG Y Y, et al. Experiment on the river sand for the adsorption effect of runoff contaminants[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(9):86–92.
- [16] 高鹏, 牛一帆, 任欣, 等. 滇池泥炭土对两种抗生素和双酚A的吸附[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(10):4239–4246. GAO P, NIU Y F, REN X, et al. Adsorption of two antibiotics and bisphenol A on Dianchi peat[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(10):4239–4246.
- [17] 张迪, 吴敏, 李浩, 等. 土壤有机碳对磺胺甲噁唑吸附的影响[J]. *环境化学*, 2012, 31(8):1238–1243. ZHANG D, WU M, LI H, et al. Effect of organic carbon on sulfamethoxazole sorption on soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(8):1238–1243.
- [18] 汤家喜, 向彪, 李玉, 等. 硅藻土对水中氟化物的吸附特性研究[J]. *生态环境学报*, 2022, 31(2):335–343. TANG J X, XIANG B, LI Y, et al. Study on adsorption characteristics of fluoride in water by diatomite[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(2):335–343.
- [19] 李信用, 谢芳芳, 徐曼, 等. 改性哈密钾长石对Pb²⁺的吸附特性[J]. *安徽农业大学学报*, 2018, 45(2):288–295. LI X Y, XIE F F, XU M, et al. Adsorption characteristics of Pb²⁺ by modified potassium feldspar from Hami[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2018, 45(2):288–295.
- [20] 陈莉荣, 张思思, 王哲. 高炉渣对Cr⁶⁺吸附性能的研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(7):1267–1271. CHEN L R, ZHANG S S, WANG Z. Study on adsorption property of hexavalent chromium on blast furnace slag[J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(7):1267–1271.
- [21] STRELOVA S V, GORDEEVA L G, GREKOVA A D, et al. Composites “lithium chloride/vermiculite” for adsorption thermal batteries: Giant acceleration of sorption dynamics[J]. *Energy*, 2023, 263:125733.
- [22] LIU M H, WU S B, CHEN L, et al. How substrate influences nitrogen transformations in tidal flow constructed wetlands treating high ammonium wastewater?[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73:478–486.
- [23] DE ROZARI P, KRISNAYANTI D S, REFLI, et al. The use of pumice amended with sand media for domestic wastewater treatment in vertical flow constructed wetlands planted with lemongrass (*Cymbopogon citratus*)[J]. *Heliyon*, 2021, 7(7):e7423.
- [24] HOU R R, ZHANG Y Q, FENG H M, et al. Effects of sulfonated peat on Cr chemical fraction in soil and Cr uptake in Pak-choi[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5):104278.
- [25] CHENG Y Q, PAN S, XU S, et al. The high accumulation of phosphorus in high-yield paddy soils: A new insight from cutans[J]. *Geoderma*, 2023, 429:116249.
- [26] REN M, ZHAO H, GAO X J. Effect of modified diatomite based shape-stabilized phase change materials on multiphysics characteristics of thermal storage mortar[J]. *Energy*, 2022, 241:122823.
- [27] 梁艳华, 包麒麟, 孙德四, 等. 典型硅酸盐细菌和真菌对钾长石动态溶蚀效果对比研究[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(5):1469–1478. LIANG Y H, BAO Q Y, SUN D S, et al. Comparative study on dynamic dissolution of potassium feldspar by typical silicate bacteria and fungi[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(5):1469–1478.
- [28] 张为, 任亚楠, 赵晓琳, 等. 天然钠长石和钾长石对水溶液中氟吸附性能的研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(5):977–984. ZHANG W, REN Y N, ZHAO X L, et al. Investigations of the adsorption of fluoride on natural sodium feldspar and potassium feldspar in aqueous solution[J]. *Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition*, 2020, 42(5):977–984.
- [29] JI Z H, PEI Y S. Geopolymers produced from drinking water treatment residue and bottom ash for the immobilization of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2019, 225:579–587.
- [30] SIZIRICI B, YILDIZ I. Simultaneous removal of organics and metals in fixed bed using gravel and iron oxide coated gravel[J]. *Results in Engineering*, 2020, 5:100093.

- [31] ZHU W L, CUI L H, OUYANG Y, et al. Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands[J]. *Pedosphere*, 2011, 21(4):454-463.
- [32] ZHAO J H, ZHAO Y Q, XU Z H, et al. Highway runoff treatment by hybrid adsorptive media-baffled subsurface flow constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91:231-239.
- [33] FLYNN R, MCVEIGH C, MACKIN F, et al. Sources of stream base flow in blanket peat covered catchments[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603:126965.
- [34] CAO Q, YOU B S, YAO L, et al. Behavior and fate of microcystin-LR in soils amended with biochar and peat[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 310:119913.
- [35] DAI X J, YI W, YIN C Q, et al. 2D-3D magnetic NiFe layered double hydroxide decorated diatomite as multi-function material for anionic, cationic dyes, arsenate, and arsenite adsorption[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 229:106664.
- [36] WANG Z, DONG J, LIU L, et al. Screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetlands treating swine wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 54:57-65.
- [37] LI G W, HUANG Z J, CHEN C Y, et al. Simultaneous adsorption of trace sulfamethoxazole and hexavalent chromium by biochar/MgAl layered double hydroxide composites[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 16(1):68.
- [38] OKOLI C P, ADEWUYI G O, ZHANG Q, et al. Mechanism of dialkyl phthalates removal from aqueous solution using γ -cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114:440-449.
- [39] MOZAFFARI MAJID M, KORDZADEH-KERMANI V, GHALANDARI V, et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020)[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812:151334.
- [40] KARIMI S, TAVAKKOLI YARAKI M, KARRI R R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107:535-553.
- [41] YU F, LI Y, HUANG G Q, et al. Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 260:127650.
- [42] CHEN Y F, LI Z X. Interaction of norfloxacin and hexavalent chromium with ferrihydrite nanoparticles: Synergistic adsorption and antagonistic aggregation behavior[J]. *Chemosphere*, 2022, 299:134386.
- [43] YAO N, LI C, YU J Y, et al. Insight into adsorption of combined antibiotic-heavy metal contaminants on graphene oxide in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236:116278.
- [44] 张修稳, 李锋民, 卢伦, 等. 10种人工湿地填料对磷的吸附特性比较[J]. *水处理技术*, 2014, 40(3):49-52. ZHANG X W, LI F M, LU L, et al. The adsorption properties of ten CW substrates on phosphorus[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(3):49-52.
- [45] 王楠, 吴玮, 杨春光, 等. 盐酸改性松针生物炭对磺胺甲恶唑的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(6):1428-1436. WANG N, WU W, YANG C G, et al. Adsorption performance of hydrochloric acid-modified pine needle biochar on sulfamethoxazole[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(6):1428-1436.
- [46] NDAGIJIMANA P, LIU X J, YU G W, et al. Synthesis of a novel core-shell-structure activated carbon material and its application in sulfamethoxazole adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368:602-612.
- [47] JIANG Q S, HAN Z L, LI W P, et al. Adsorption properties of heavy metals and antibiotics by chitosan from larvae and adult *Trypoxylus dichotomus*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 276:118735.
- [48] 刘迪, 童非, 高岩, 等. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5):1017-1025. LIU D, TONG F, GAO Y, et al. The characteristics and mechanisms of microplastic adsorption by ciprofloxacin in the presence of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5):1017-1025.
- [49] NOVIKAU R, LUJANIENE G. Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 309:114685.
- [50] DU Y C, WANG L P, WANG J S, et al. Flower-, wire-, and sheet-like MnO_2 -deposited diatomites: Highly efficient absorbents for the removal of $Cr(VI)$ [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 29:71-81.
- [51] RAJAPAKSHA A U, SELVASEMBIAN R, ASHIQ A, et al. A systematic review on adsorptive removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Recent advances[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 809:152055.
- [52] CHEN K L, LIU L C, CHEN W R. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231:1163-1171.
- [53] ZHAO Y X, ZHAO C L, YANG Y, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on polypyrrole decorated volcanics over a wide pH range: Mechanisms and site energy distribution consideration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283:120165.
- [54] BARNIE S, ZHANG J, WANG H, et al. The influence of pH, co-existing ions, ionic strength, and temperature on the adsorption and reduction of hexavalent chromium by undissolved humic acid[J]. *Chemosphere*, 2018, 212:209-218.
- [55] BRIÃO G D V, FRANCO D S P, DA SILVA F V, et al. Critical rare earth metal adsorption onto expanded vermiculite: Accurate modeling through response surface methodology and machine learning techniques[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 31:100938.
- [56] ZHANG H, XU S H, LIN Q. Influence of metal cation and surface iron oxide on the transport of sulfadiazine in saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758:143621.
- [57] SHI Y W, SONG G B, LI A Q, et al. Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641:128595.

(责任编辑:叶飞)