

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

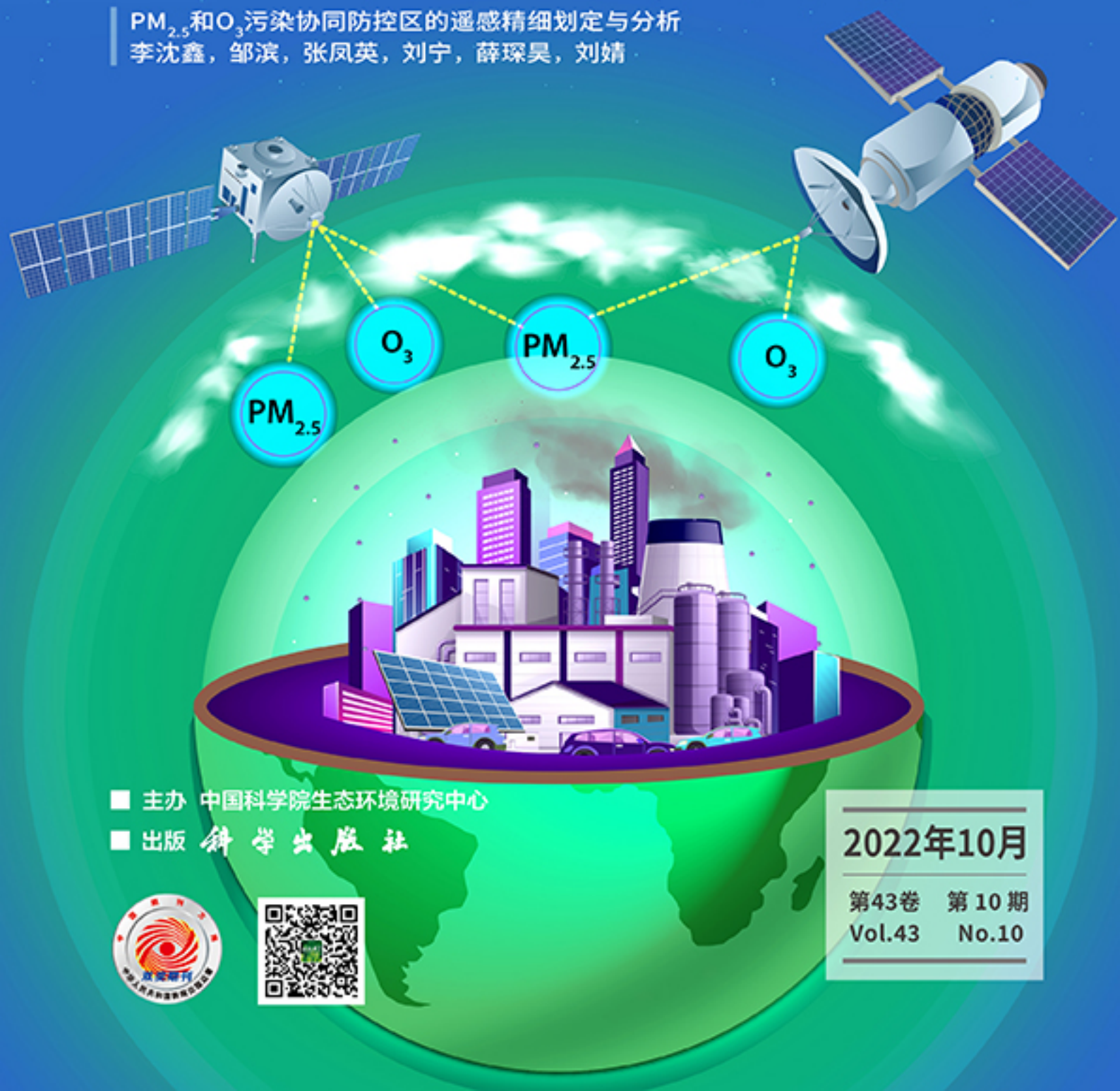
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

PM_{2.5}和O₃污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年10月

第43卷 第10期
Vol.43 No.10

目次

PM _{2.5} 和O ₃ 污染协同防控区的遥感精细划定与分析	李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧 (4293)
广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析	裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅 (4305)
佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用	陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑婷, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英 (4316)
乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用	张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强 (4327)
结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征	邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思远, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀 (4338)
机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征	门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧 (4348)
笼养鸡舍冬季挥发性有机物排放特征	曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏 (4357)
上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征	卢冰洁, 张翔, 王川, 邱俊, 李丹 (4367)
浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征	方利江, 杨一群, 叶观琼 (4380)
“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图	薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东 (4392)
空间关联网络结构特征的减排效应: 基于城市群视角	郑航, 叶阿忠 (4401)
中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制	白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏 (4408)
近年全国地表水水质变化特征	嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯 (4419)
湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素	范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩 (4430)
汾河流域地表水化学同位素特征及其影响因素	赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷 (4440)
城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军 (4449)
喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析	鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英 (4459)
重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别	王雨畅, 杨平恒, 张洁茹 (4470)
蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析	欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴 (4480)
珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子	张茉莉, 王思瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤峰, 谢琼, 付青 (4489)
营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响	吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮 (4502)
老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制	王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强 (4511)
沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响	晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军 (4522)
历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响: ARGs及其潜在宿主	张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如 (4536)
阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析	陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王耀耀, 张睿东 (4545)
白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估	郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵 (4556)
基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析	龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映 (4566)
燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险	车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星 (4578)
海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别	杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新 (4590)
九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价	张华兰, 于瑞莲, 王瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清 (4601)
我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状	伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立峰, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值 (4613)
甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析	陈玉玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖 (4622)
三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征	高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松 (4630)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性	李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希 (4639)
黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤湿度的响应	孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明 (4648)
基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响	姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郝敏, 孙德茂 (4658)
低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制	方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢烨桢, 黄海, 朱芸娟, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷 (4669)
无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制	张剑, 孔繁艺, 卢升高 (4679)
改良铅锌矿渣对栎树幼苗铅锌富集与耐性机制	谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松 (4687)
CaO ₂ /FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用	岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇 (4697)
早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响	黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一峰, 徐培智 (4706)
秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响	蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰 (4716)
化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响	陈凯鹏, 韦菊烟, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水 (4725)
化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响	李胜君, 胡荷, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明 (4735)
长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征	胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 李剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保 (4745)
长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响	马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水 (4755)
土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响	崔丙健, 崔二革, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰 (4765)
氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响	李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军 (4779)
抗生素降解剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响	李琳琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉 (4789)
《环境科学》征订启事 (4337) 《环境科学》征稿简则 (4407) 信息 (4521, 4705, 4800)	

老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制

王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强*

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756)

摘要: 微塑料(MPs)和抗生素同为新型污染物,微塑料可以在水环境中吸附抗生素并作为其载体而共同迁移,而微塑料会在环境中不断地老化,其吸附能力和吸附机制也会随之改变.以聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)为目标MPs,通过紫外法(UV-254)进行照射,对比老化前后微塑料颜色、表面形态和官能团等理化特性改变,以及其对四环素(TC)吸附的影响,探讨了相关影响机制.结果表明,准二级动力学模型能较好地模拟吸附过程,在24 h内达到吸附平衡,老化微塑料对TC的吸附量明显高于原始微塑料,且PS的吸附量高于PE. Langmuir和Freundlich等温吸附方程均能较好地描述吸附等温试验数据,TC在微塑料上的吸附是自发的和吸热的物理吸附过程,老化作用对微塑料吸附热力学特性无明显影响.随着pH值的增加,吸附量先增大后减小,老化前后的微塑料均在pH=5时达到最大吸附量.紫外老化增加了微塑料的比表面积,生成了—C=O、—OH和O=C=O等含氧官能团,改变了微塑料的理化特性,从而改变了微塑料对TC的吸附机制:相比原始PE微塑料,老化PE除了疏水分配、范德华力和静电作用外,孔填充也是吸附的重要机制;原始PS微塑料的主要吸附机制为疏水分配、范德华力、 π - π 作用和静电作用,老化PS则增加了氢键和孔填充作用.

关键词: 微塑料(MPs); 老化作用; 表面官能团; 吸附; 四环素(TC); 机制

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)10-4511-11 **DOI:** 10.13227/j. hjkx. 202112299

Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms

WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, HE Yang, HUANG Wen, ZHENG Shi-jie, ZHANG Jian-qiang*

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

Abstract: As new pollutants, microplastics (MPs) can adsorb antibiotics in the water environment and migrate together as carriers. However, microplastics will age continuously in the environment, and their adsorption capacity and adsorption mechanism will change accordingly. With polyethylene (PE) and polystyrene (PS) as the target MPs, which were irradiated by ultraviolet (UV-254), the changes in the physical and chemical properties of MPs before and after aging, such as the color, surface morphology, and functional groups, were compared, and their effects on the adsorption of tetracycline (TC) as well as the related mechanism were explored. The results showed that the pseudo-second-order model could better fit the adsorption process, the adsorption equilibrium was reached within 24 hours, the adsorption capacity of aged MPs for TC was significantly higher than that of original MPs, and the adsorption capacity of PS was higher than that of PE. Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equations could both describe the adsorption isothermal test data, and the adsorption of TC on MPs was a spontaneous and endothermic physical adsorption process, whereas aging had no obvious effect on the adsorption thermodynamic characteristics of MPs. With the increase in pH value, the adsorption capacity first increased and then decreased. The maximum adsorption capacity of MPs before and after aging was reached at pH=5. UV aging increased the specific surface area of MPs, generating oxygen-containing functional groups such as —C=O, —OH, and O=C=O, changing the physical and chemical properties of MPs, and thus changing the adsorption mechanism of MPs for TC. Compared with the original PE MPs, in addition to hydrophobic distribution, van der Waals forces, and electrostatic interactions, pore filling was also an important adsorption mechanism of aged PE. The main adsorption mechanisms of original PS microplastics were hydrophobic distribution, van der Waals forces, electrostatic interaction, and π - π interaction, whereas there was hydrogen bonding for aged PS.

Key words: microplastics (MPs); aging; surface functional groups; adsorption; tetracycline (TC); mechanism

微塑料(microplastics, MPs)被定义为粒径小于5 mm的塑料颗粒^[1],按照其来源可以分为原生微塑料和次生微塑料^[2].原生微塑料主要包括洗面奶、洗涤液和化妆品等中的塑料微珠^[3],次生微塑料则是由于塑料制品在环境中经历各种物理磨损和降解(由于生物、化学和光等的作用^[4])而产生的塑料颗粒、碎片和薄膜.目前,微塑料已在全球范围内广泛检出,包括水体(海洋、江、河和湖泊等)、陆地和大气介质^[5],甚至在海洋深处、极地^[6]以及人类饮用水^[7]和粪便中^[8]都被检出.抗生素是近年来被大量报道的新兴污染物,四环素(tetracycline, TC)是人类医疗和畜牧养殖中常用的抗生素之一,由于广泛使用而经常在环境中被检出^[9].微塑料由于比表面积大、疏水性强而具有

吸附环境污染物的能力,比如有机物和重金属.微塑料与抗生素一旦结合在一起,便有可能在动植物体内蓄积,甚至通过食物链危及人类健康^[10].有学者综述了MPs和水中抗生素耐药性的现有研究,认为MPs可作为抗生素耐药性的长期储存库^[11].

由于微塑料在环境中会不可避免地经历物理、化学、生物和光老化等作用^[12],时间极其漫长.而老化后的微塑料,其表面形态、官能团组成、结晶

收稿日期: 2021-12-29; 修订日期: 2022-02-25

基金项目: 四川省污染防治重点研发项目(2017SZ0179); 四川省科技计划项目(2020YFG0067); 中央高校基本科研业务费专项(2682021CX064); 四川省科技计划资助项目(2021YFG0280)

作者简介: 王林(1987~),男,博士研究生,主要研究方向为微塑料的环境污染, E-mail: 519403524@qq.com

* 通信作者, E-mail: 13678120327@163.com

度和疏水性等性质都会改变,因而微塑料对其他污染物的吸附能力和吸附机制也会随之改变.早在2014年,Lambert等^[13]就发现环境(水和土壤介质)中的塑料制品会在生物因素和非生物因素(例如光、热、氧化、水解和机械作用等)的共同作用下而破碎和老化.2016年,Brandon等^[14]对比研究了微塑料颗粒在原位海洋和实验室(3a)条件下的长期老化.结果表明,老化后的微塑料在脆性、结晶度和表面官能团(尤其是一OH、C=C和C=O)都有不同程度的变化.然而,微塑料的自然老化需要太长的时间,这严重阻碍了研究人员对微塑料老化特性的探究进程.于是,有许多学者尝试采用实验室模拟的方式来加速微塑料的老化,如紫外^[15~17]、热活化过硫酸盐^[18,19]、芬顿^[18,20]、光芬顿^[21,22]、光催化^[23]、铬酸腐蚀^[24]和等离子体照射^[25]等方法.其中紫外辐射是被使用较多的老化方法,主要是考虑到微塑料在环境中经历的紫外照射作用以及该方法的简便性.Liu等^[26]用紫外照射聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯(PVC)微塑料,表征结果显示微塑料表面发生氧化并产生局部微裂纹,吸附试验表明两种老化微塑料对环丙沙星(CIP)的吸附量分别提高了123.3%和20.4%,吸附机制主要包括:分配作用、静电作用和分子间氢键,并且氢键在老化微塑料的机制中尤为重要.然而,Lin等^[4]的研究却显示了相反的结果,同样用紫外照射PS和PVC,微塑料表面形态明显改变,包括裂缝、皱纹和突起,光谱学结果分析显示材料表面发生了化学键断裂,但是这些性质的改变降低了微塑料对CIP的吸附能力.可能是由于材料特性(如相对分子量、制作工艺和添加剂的使用等)和老化条件(紫外波长、功率、时长、温度和介质等)造成了以上截然不同的试验结果.

大部分学者都采用100 W以下的紫外线(UV-254、UV-313和UV-365等)照射功率且老化时间较短(通常小于7d).本试验尝试使用较大功率(150W)的短波(UV-254)紫外线对两种常见的微塑料PE和PS进行照射,持续15 d,以此来探测辐射对微塑料表面特性的改变.因TC在水体环境中的广泛检出且可能与微塑料结合在一起,选择其为模型污染物,通过吸附试验研究老化作用对微塑料吸附TC能力影响,并分析相关吸附机制变化的原因,以为微塑料的水环境行为和生态风险评估提供一定的理论参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

材料:本试验所用PE和PS微塑料(分别记为

PE-Y和PS-Y),购买自中国石化集团,平均粒径为180 μm .原始微塑料经硝酸搅拌洗涤24 h后再用超纯水冲洗,而后于45℃的烘箱中烘干,密封保存备用.TC购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度为98%.微塑料的老化采用紫外光照射的方式,波长为254 nm(2台 $\times$ 150 W).为了实现均匀照射,使用磁力搅拌器持续搅拌微塑料(25 g)与水的混合液,在第15 d获取老化样品(PE和PS老化样品分别记为PE-UV和PS-UV),用超纯水冲洗,而后于45℃的烘箱中烘干,密封保存备用.整个照射试验在自制步入式实验室进行,室温控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.另外,为了防止小分子化合物的累积,试验设计每3 d过滤清洗一次混合物,而后继续进行照射试验.

测试:微塑料的比表面积(SSA)采用ASAP 2460比表面积分析仪(Micromeritics,美国)进行测定;微塑料的表面形态采用Phenom ProX扫描电镜(SEM, Philip, 荷兰)进行拍摄;傅里叶红外光谱(FTIR)的测定采用Nicolet IS5光谱仪(Thermo Fisher,美国);溶液中TC的浓度使用高效液相色谱仪(Shimadzu LC-2030 Plus, Japan)测定.

1.2 试验方法

吸附动力学:于30 mL带盖棕色瓶内分别加入20 mg的MPs和10 mL浓度为5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TC溶液,25℃条件下于恒温振荡器内以190 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下进行振荡吸附.分别在0.17、0.5、1、3、6、12和24 h取样(预试验结果表明24 h可达吸附平衡),水样经0.22 μm 过滤器过滤后用于测试.吸附等温线:将一系列不同浓度的四环素与20 mg的MPs混合于棕色瓶中,置于恒温振荡器内,25℃条件下以190 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡24 h,反应结束后的处理步骤与动力学相同.吸附热力学:将一系列不同浓度的四环素与20 mg的MPs混合于棕色瓶中,分别在15、25和35℃的条件下进行恒温振荡吸附24 h,吸附结束后的处理步骤与动力学相同.pH影响:pH对吸附过程的影响试验采用的pH值范围为3~11,TC的浓度一定,其他操作过程与吸附等温试验相同,pH调节采用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl或NaOH溶液.TC的分析条件为:流动相A(20%乙腈),流动相B(80% 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸),进样量20 μL ,柱温20℃,流速为0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长365 nm.本试验设置对照组和空白组,对照组只含有TC溶液而不含微塑料;空白组只含有微塑料,加入等量的超纯水.以上所有试验设置3个平行样,数据取平均值.

1.3 吸附模型

动力学试验数据采用准一级动力学和准二级动

力学模型进行拟合,由于线性模型可能影响参数的精确性^[27],采用曲线模型对数据进行拟合,分别见式(1)和式(2)。

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$q_t = k_2 t q_e^2 / (1 + k_2 t q_e) \quad (2)$$

式中, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为吸附平衡时和吸附时间为 t 时的吸附量; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$] 分别为准一级动力学和准二级动力学的反应速率常数。

同样,由于线性模型可能影响参数的精确性^[28],吸附等温试验数据采用 Langmuir[式(3)]、Freundlich[式(4)]和 Henry[式(5)]这3种模型的曲线公式进行拟合。

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = k_d c_e \quad (5)$$

式中, c_e 为吸附达到平衡时的四环素浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $1/n$ 分别为 Freundlich 模型中的吸附能力和吸附强度; q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 分别为 Langmuir 模型中的理论最大吸附容量和吸附平衡常数; k_d 为分配系数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

热力学参数主要包括 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ , 其计算公式分别见式(6)、(7)和(8)。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln k_1 \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (7)$$

$$\ln(k_1) = \Delta H^\theta / RT + \Delta S^\theta / R \quad (8)$$

式中, k_1 为 Langmuir 吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); T (K) 和 R [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$] 分别为绝对温度和

热力学常数。

2 结果与讨论

2.1 老化前后微塑料的表征

2.1.1 扫描电镜图与 BET 表征

老化前后的 PE 和 PS 微塑料实物照片如图 1 所示。可以看出, PE 微塑料老化前后的颜色无明显变化,均为白色;而 PS 微塑料颜色变化显著,从白色变为黄色,可能是该过程产生了多烯结构,如果多烯的长度超过大约 8 个共轭 $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 键的长度,它们的吸收就会落在可见区域内,导致材料泛黄^[29]。老化前后的 PE 和 PS 微塑料表面形态如图 2 所示。从 SEM 图可以看出, PE 和 PS 微塑料均为不规则颗粒,且原始颗粒表面都较为致密、平滑。老化后的 PE 微塑料表面变得粗糙并且伴随着一些小孔的产生,可能为其吸附污染物提供更多的点位。对于老化后的 PS 微塑料,粗糙度的变化不明显,但颗粒表面产生了一些裂缝,使得比表面积增加,从而可能提高微塑料对污染物的吸附能力。总的来说,老化过程会显著改变微塑料的表面形态,这与 Lin 等^[4]的研究结果相似。BET 表征结果显示(表 1): PS-Y 的比表面积比 PE-Y 略大,但是老化后 PE 微塑料的比表面积增加更明显,这与电镜观测结果相符。

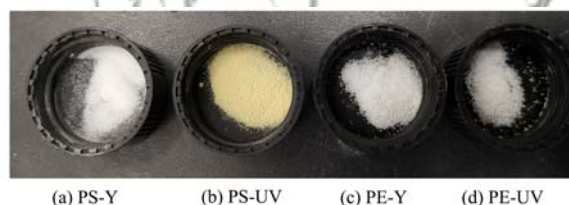
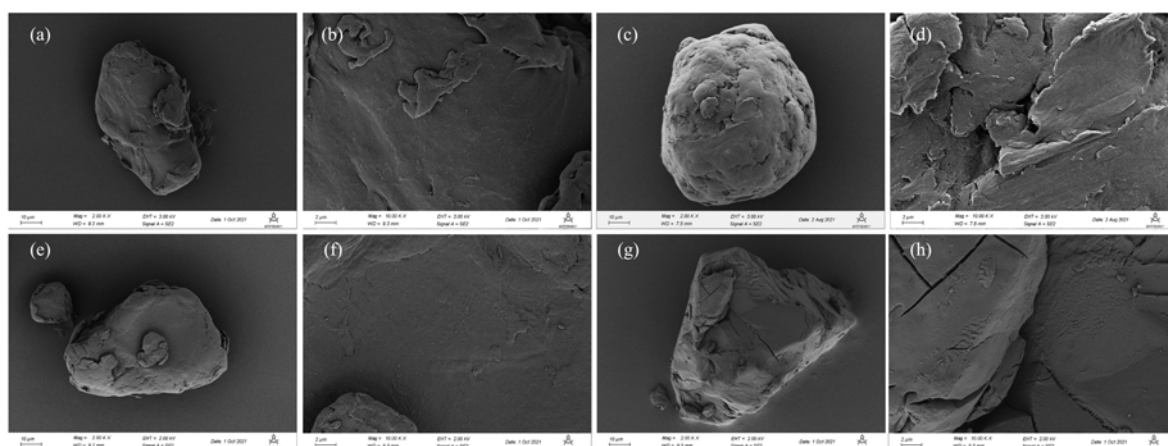


图 1 老化前后的微塑料样品

Fig. 1 MPs samples before and after aging



(a)和(b)为 PE-Y, (c)和(d)为 PE-UV, (e)和(f)为 PS-Y, (g)和(h)为 PS-UV;

(a)、(c)、(e)和(g) 2 000倍, (b)、(d)、(f)和(h) 10 000倍

图 2 微塑料 SEM 图

Fig. 2 SEM images of MPs

表 1 微塑料的 BET 表征结果

Table 1 BET characterization results of MPs

项目	PE-Y	PE-UV	PS-Y	PS-UV
SSA/m ² ·g ⁻¹	0.656	0.896	1.301	1.387

2.1.2 FTIR 光谱分析

如图 3 所示,在原始和老化 PE 的 FTIR 光谱中,均出现了以下几种振动峰:CH₂ 平面内弯曲振动(1 500 ~ 1 400 cm⁻¹)和平面外弯曲振动(730 ~ 650 cm⁻¹)^[30]、CH₂ 对称伸缩振动(2 848 cm⁻¹)和不对称伸缩振动(2 918 cm⁻¹)^[31];对于老化的 PE 样品,2 848 cm⁻¹和 2 918 cm⁻¹处的吸收峰显著降低,表明聚合物在紫外光作用下 C—H 键的断裂^[32];约 1 706 cm⁻¹处,出现 C=O^[33],羰基的产生是由微塑料的光氧化产物(如羧酸、酯、酮和 γ-内酯)引起的^[34].此外,在老化前后样品在 3 448 cm⁻¹和 3 600 cm⁻¹处均出现了一 OH 的伸缩振动峰^[35],约 1 639 cm⁻¹处一 OH 的弯曲振动峰^[36].据报道,如果样品未完全干燥,残余水的吸收峰会掩盖材料本身的一 OH 吸收峰^[37],故无法确认紫外老化过程中 PE 微塑料表面一 OH 的生成.

在原始和老化 PS 的 FTIR 光谱中,3 000 ~ 3 100 cm⁻¹的若干个峰为苯环=CH 的伸缩振动所致^[20];约 2 921 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹为 CH₂ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[20];约 1 635 cm⁻¹处对应苯环 C=C 弯曲振动峰^[38];1 492 cm⁻¹为一 C=C—振动^[39];1 448 cm⁻¹为 C—H 变形振

动^[38];1 025 cm⁻¹为 =CH 振动^[39];752 和 696 cm⁻¹为 C—H 的变形和骨架振动^[40].从老化 PS 的 FTIR 光谱可以看出,1 635 cm⁻¹处的苯环 C=C 振动峰略有降低,并且 —CH₂—、—C=C—、C—H、=CH 等振动增强,表明紫外照射可能诱导了开环反应.此外,老化 PS 表面有新峰的产生,即约 2 337 cm⁻¹和 2 362 cm⁻¹处的 O=C=O^[41],1 742 cm⁻¹处的 C=O^[40]、1 600 cm⁻¹处的一 COOH^[42],1 371 cm⁻¹处的一 OH(酚羟基^[43])、以及 1 066 cm⁻¹处的 C—O^[37].

总的来说,相比 PE 微塑料,PS 显示出更大的氧化程度,这与 PE 的光解惰性相符^[4].对于紫外老化的机制,现有研究表明自由基反应主导了这一过程.紫外光具有的能量足以使得 C—C(375 kJ·mol⁻¹)与 C—H(420 kJ·mol⁻¹)键断裂,伴随着一些自由基的产生,从而完成链式引发反应;接着,聚合物经过一系列复杂的扩链、支化和链终止,发生断链和交联;最终,经过光氧化后塑料表面含氧基团(如 C=O 和一 OH)逐渐生成^[26,44].此外,在野外采集的老化样品中,也观测到了 C=O 和一 OH 的存在^[45,46].FTIR 分析结果表明,两种微塑料都发生了一定程度的表面氧化.

老化微塑料表面含氧基团的形成会增加材料的亲水性和极性,更有利于极性有机物的吸附. Liu 等^[40]采用 UV 老化 PS 微塑料,材料表面显著氧化,极性作用(比如氢键)使得微塑料与极性物质(4-壬基酚)产生了不可逆的吸附作用.

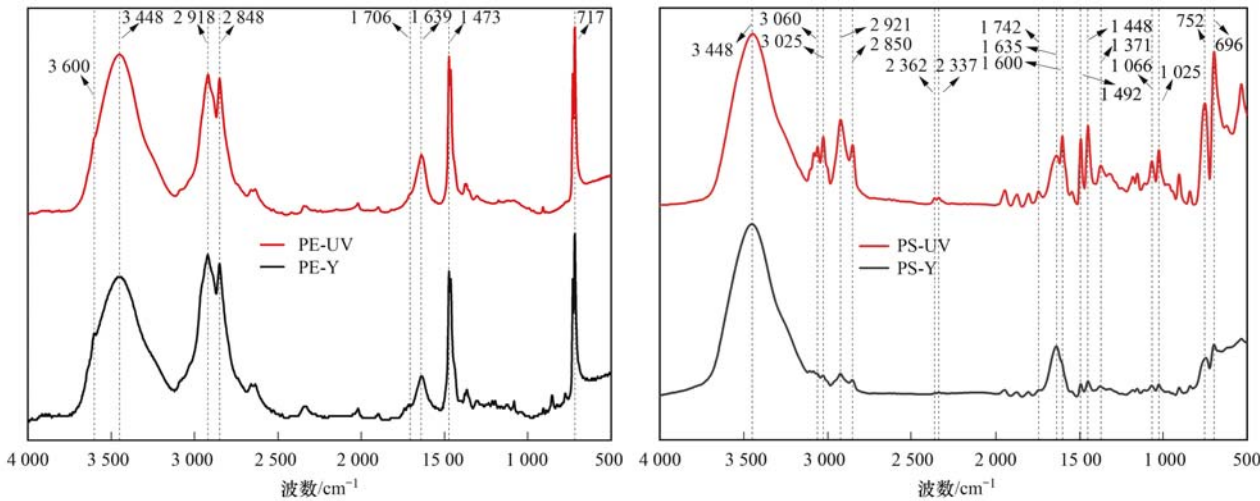


图 3 微塑料的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of MPs

2.2 吸附动力学

图 4 为 TC 在 PE 和 PS 微塑料上的吸附动力学拟合曲线.从中可知,四环素在 PE 和 PS 微塑料上的吸附具有相似的趋势,整个吸附过程可分为两个

阶段,即初始的快速吸附阶段和后续的缓慢平衡阶段.在吸附的 4 h 内,4 种微塑料(PE-Y、PE-UV、PS-Y 和 PS-UV)对 TC 的吸附量分别达到平衡吸附量的 93.35%、86.46%、94.63% 和 85.86%.在吸

附的初始阶段,由于微塑料上存在着大量的吸附位点,吸附可以快速进行.随着吸附时间的延长,微塑料表面的吸附位点逐渐被占据,吸附速率也变缓,6 h 开始趋于平衡,到 24 h 吸附达到平衡.杨杰等^[47]的研究中,PE 和 PS 吸附 TC 的平衡时间也为 24 h.值得注意的是,在吸附的前 4h 内原始微塑料达到平衡吸附量的百分数均高于老化微塑料,主要是因为老化微塑料吸附量的增加和吸附速率的降低.

准一级动力学和准二级动力学模型用于拟合动力学试验数据,模型参数如表 2 所示.从拟合参数可知,准二级动力学模型($R^2 > 0.91$)更适用于拟合 4 种微塑料对 TC 吸附的动力学过程,而该模型包含的液膜外扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等过程^[26],范德华引力、疏水分配、静电作用和化学键等均可能对吸附速率产生影响^[10].从 k_2 的值可以看出,PE-Y 对 TC 的吸附速率是 PE-UV 的 4.45 倍,对应 PS 微塑料则为 1.53 倍,表明老化作用降低了吸附速率.这可能与材料的孔结构有关,从 SEM 图可以看出,老化微塑料表面出现了孔洞和裂缝,虽

然可以增大吸附量,但会降低吸附速率,可能是受到缓慢的颗粒内扩散的影响^[48].范秀磊^[49]等的试验表明,老化后轮胎磨损微粒对土霉素和磺胺甲噁唑的吸附速率也降低了.对于原始微塑料,PE-Y 和 PS-Y 对 TC 的平衡吸附量分别为 $0.388 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.730 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;对于老化微塑料,PE-UV 和 PS-UV 对 TC 的平衡吸附量分别为 $0.651 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.804 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.由此可见,微塑料老化后,其吸附能力均有所提高,其中 PE 微塑料的吸附量提高更加显著,这可能与微塑料的比表面积增大有关(见表 1),但是比表面积的增大倍数与吸附量的增大倍数不一致,可能其他因素也影响了吸附过程,如材料疏水性、极性和表面官能团等^[49].老化微塑料含氧官能团的增多(图 3)有利于其极性和亲水性的增加.有研究发现,老化处理增加了微塑料聚乳酸和聚对苯二甲酸乙二酯对 TC 的吸附量(分别为 $0.907 \sim 1.287 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.880 \sim 1.128 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),却降低了聚丙烯对 TC 的吸附量($1.640 \sim 1.533 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[50].

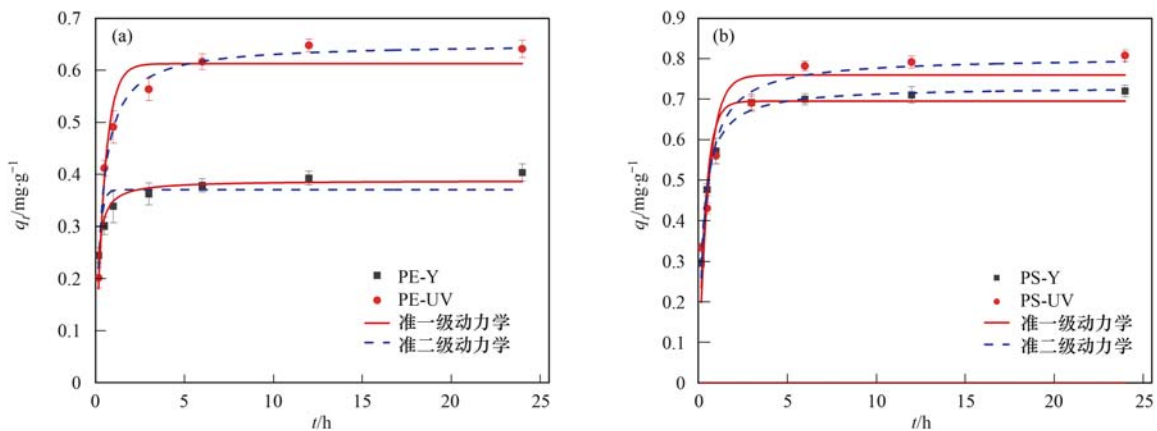


图 4 TC 在微塑料上的吸附动力学
Fig. 4 Adsorption kinetics of TC on MPs

表 2 TC 在微塑料上的吸附动力学模型拟合

微塑料	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2
PE-Y	0.369 93	5.349 41	0.679 41	0.387 85	20.355 71	0.938 76
PE-UV	0.612 44	2.051 71	0.861 97	0.651 37	4.578 60	0.988 48
PS-Y	0.694 92	2.410 88	0.931 97	0.730 48	5.297 50	0.995 73
PS-UV	0.759 66	1.786 51	0.821 96	0.804 24	3.465 91	0.944 98

2.3 吸附等温线

使用 Langmuir、Freundlich 和 Henry 模型拟合了 PE 和 PS 对 TC 的吸附等温线,如图 5 所示,拟合参数显示在表 3 中.老化前后的微塑料对 TC 的吸附呈现相同的趋势,即随着 TC 浓度的升高,平衡吸附量逐渐增长.从表 3 可以看出,通过两种非线性吸附模型拟合出的 R^2 均在 0.9 以上且高于 Henry 模

型,说明 PE 和 PS 对 TC 的吸附同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,吸附既包含单层吸附,又存在多层吸附,刘迪等^[51]对 PA 和 PVC 吸附环丙沙星的研究也发现了类似的现象.考虑到 Henry 模型的 R^2 较高,以及 Freundlich 模型中的 $1/n > 0.66$,推测疏水分配作用可能是吸附过程的重要机制^[9];同时,吸附过程符合非线性模型,表明吸附不是单一

的分配作用,除疏水作用外,还受其它作用的影响. $1/n < 1$, 则表明吸附反应容易发生^[51]. 从 q_m 和 K_F 的值可以看出,老化后的微塑料明显比原始微塑料对 TC 具有更强的亲和力. 原因可能有二:①由于老化后的微塑料表面变得粗糙,并且产生了孔隙和裂缝(见图2),使得材料的比表面积增加,可用吸附点位也随之增加;②由于老化作用产生了含氧基团,如羰基和羟基(见图3),这些基团可与 TC 通过氢键结合在一起^[36]. 但是,相比原始样品,PS-UV 对 TC 的吸附量增加并不明显. 可能是以下两方面因素共同作用的结果:①PS 表面苯环含量降低(见2.1.2节)导致 π - π 作用减弱进而抑制了吸附;②比表面积略微增加与含氧官能团的产生促进了吸附. 此外,PS-Y 对 TC 的吸附量明显高于 PE,这可能与材料特性有关. 一方面,前者的比表面积大于后者;另一方面,PS 结构中存在苯环,会与 TC 中的苯环产生 π - π 作用,使得吸附量明显增加.

从微塑料吸附 TC 前后的 FTIR 光谱可以看出

(图6), 3 400 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰为 TC 分子中的一NH^[36],表明 TC 确实被吸附到了微塑料的表面. PE 和 PS 不同的单体结构造成了原始微塑料表面 CH_2 强度的较大差异. PE-Y 与 PE-UV 吸附 TC 后, CH_2 峰强度均降低;而 PS-Y 与 PS-UV 吸附 TC 后, CH_2 峰强度变化相反. 这说明 UV 老化作用可能并未改变 PE 吸附 TC 的机制,但因 UV 导致 PS 出现开环反应,显著影响了 PS 的吸附机制. 此外,两种 PS 微塑料吸附 TC 后, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 峰强度的改变表明含氧基团参与了吸附反应,很有可能是通过氢键的作用^[52];在 Cao 等^[53]的研究中,TC 被吸附后,材料的一OH 峰从3 457 cm^{-1} 转变到3 416 cm^{-1} 处,表明吸附过程中存在氢键作用,这与本试验的结果一致. 同时1 635 cm^{-1} 处峰强度的改变,表明苯环参与了吸附反应,即 TC 通过 π - π 作用^[54] 与 PS 结合在一起. 总的来说,紫外老化处理可明显改变微塑料的理化特性,提高其对 TC 等有机污染物的吸附能力,从而增加微塑料在水环境中的潜在风险.

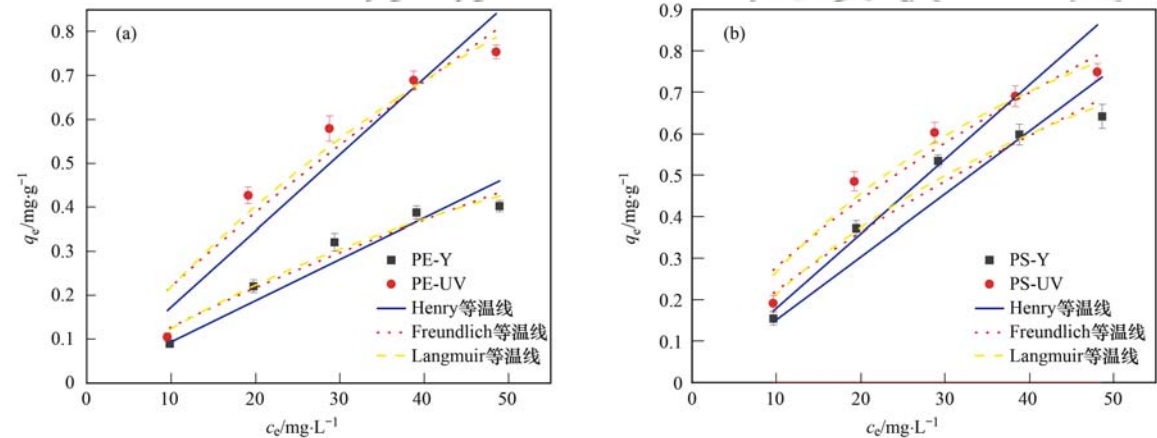


图5 TC在两种微塑料上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of TC on two kinds of MPs

表3 TC在4种微塑料上的吸附等温线模型拟合

Table 3 Fitting of adsorption isotherm model of TC on four kinds of MPs

微塑料	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线			Henry 等温线	
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	$k_d/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
PE-Y	1.128 99	0.012 33	0.952 34	0.021 59	0.770 84	0.927 79	0.009 39	0.896 28
PE-UV	1.393 21	0.010 09	0.922 43	0.033 18	0.820 99	0.900 00	0.017 33	0.898 97
PS-Y	1.494 78	0.016 67	0.964 16	0.042 91	0.712 75	0.939 99	0.015 14	0.850 66
PS-UV	1.529 62	0.021 17	0.949 63	0.060 46	0.663 37	0.934 26	0.017 93	0.793 58

2.4 吸附热力学

由于 Langmuir 模型更适用于本试验数据的等温线拟合(见2.3节),采用该模型模拟288、298和308 K的吸附等温线并进行热力学计算,见图7和表4. 从中可以看出,随着温度的升高,MPs对TC的吸附能力明显增强. 在试验温度为288~308 K的条

件下,均有 $\Delta G^0 < 0$,表明两种微塑料对 TC 的吸附为自发反应过程. 同时, ΔG^0 的绝对值随着温度的升高而增大,该结果表明,随温度的升高,吸附的自发反应程度增强. 同时,计算得 ΔH^0 为正值,即表明该吸附过程是吸热反应,这与图7呈现的趋势一致. 有研究认为 ΔG^0 的值为 $-4.63 \sim -12.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,

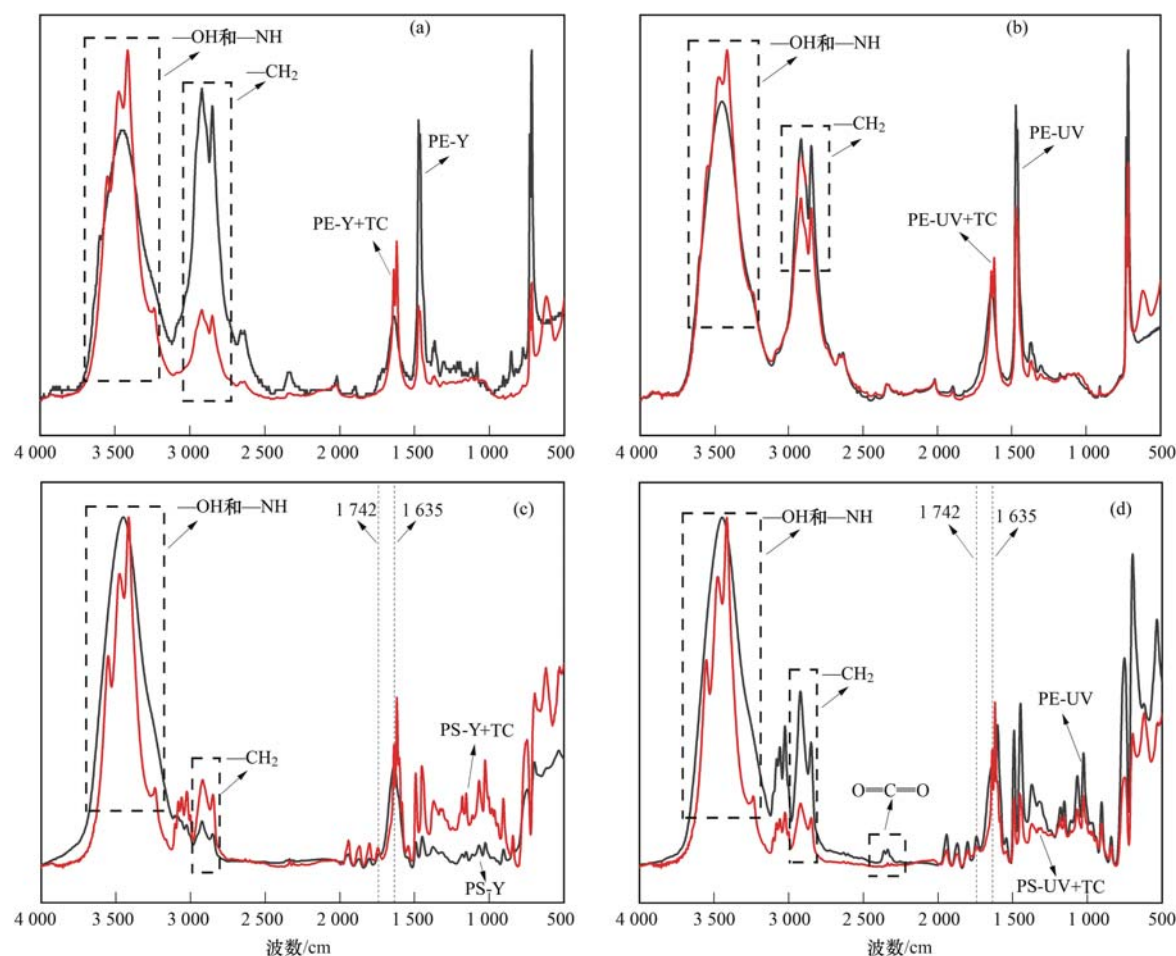


图6 微塑料吸附 TC 前后的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR spectra of MPs before and after adsorption of TC

吸附过程主要是以物理吸附为主^[55]. 本试验中的 ΔG^0 与此相接近,证明了上述4种微塑料对 TC 的吸附主要为物理吸附. ΔS^0 值皆为正值,表明 TC 与老

化前后的两种微塑料界面间的自由度增加^[55],固液界面的吸附过程向着无序化方向进行^[33]. 综上分析,老化作用对微塑料吸附热力学特性无明显影响.

表4 TC在4种微塑料上的吸附热力学计算

Table 4 Thermodynamic calculation of TC adsorption on four MPs					
微塑料	<i>T</i> /K	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /J·(mol·K) ⁻¹	<i>R</i> ²
PE-Y	288	-5.37	10.13	52.92	0.985 7
	298	-5.90			
	308	-6.24			
PE-UV	288	-6.17	18.50	84.17	0.915 1
	298	-7.00			
	308	-7.04			
PS-Y	288	-6.19	18.79	85.24	0.995 9
	298	-7.04			
	308	-7.89			
PS-UV	288	-6.42	18.24	84.19	0.872 7
	298	-7.26			
	308	-8.11			

2.5 pH 对吸附的影响

现有研究表明微塑料具有等电点,当溶液 pH 小于该值微塑料携带正电荷,当溶液 pH 大于该值微塑料则携带负电荷^[55]. Liu 等^[21]通过光芬顿技术对 PS 微塑料进行老化处理,结果表明:老化前后

的微塑料分别在 pH 大约 4.1 和 3.8 处存在等电点. pH 的变化不仅影响微塑料表面带电情况,也会影响溶液中 TC 的分子形态,进而改变微塑料与 TC 的相互作用. TC 为两性分子,其 pK_{a1} 、 pK_{a2} 和 pK_{a3} 的值分别为 3.4、7.7 和 9.7^[56]. 在不同 pH 条件下,TC 的

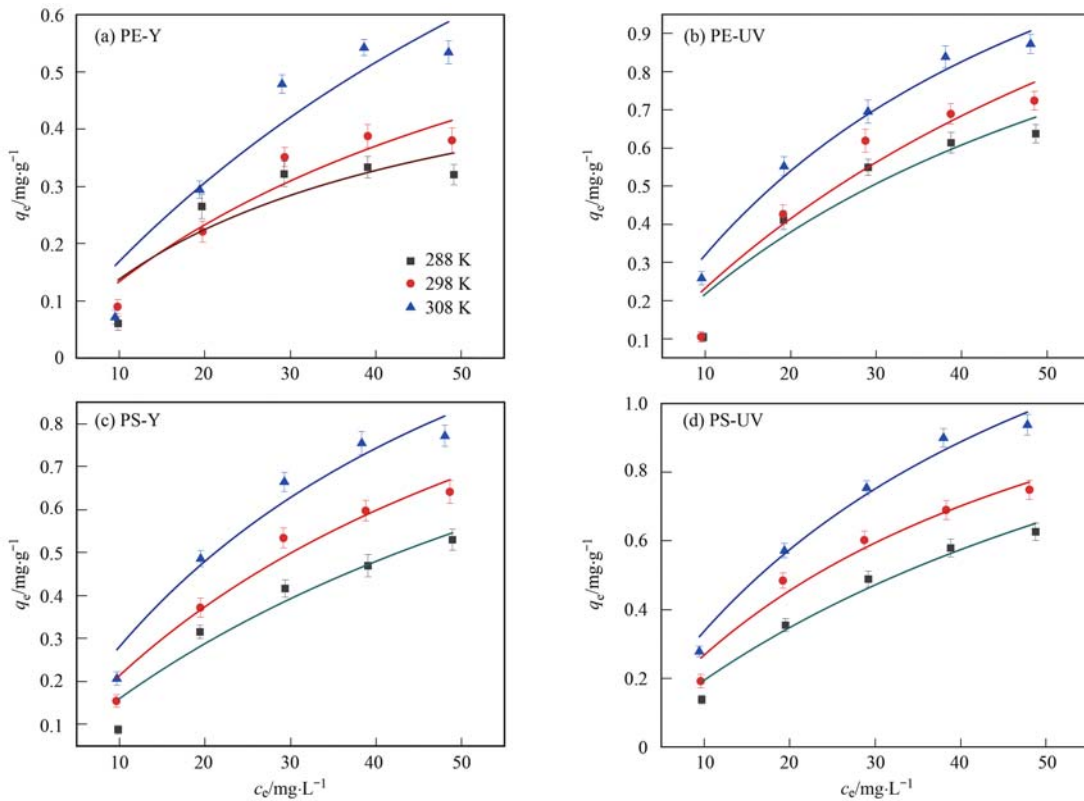


图7 温度对吸附等温线(Langmuir 模型)的影响

Fig. 7 Effect of temperature on adsorption isotherm (Langmuir model)

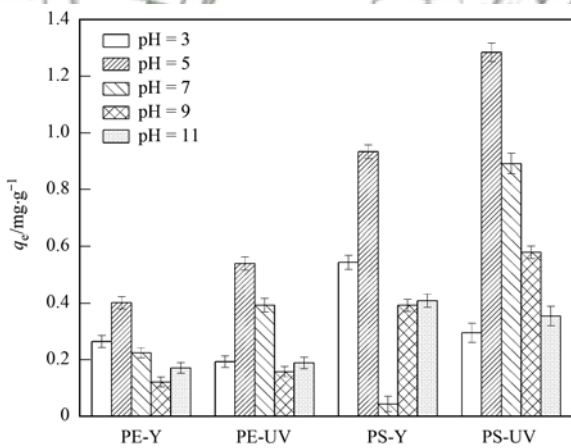


图8 pH对微塑料吸附的TC的影响

Fig. 8 Effect of pH on TC adsorption by MPs

存在形态不同:当 $\text{pH} < 3.4$, 主要为 TC^+ ; 当 $3.4 \leq \text{pH} < 7.6$, 主要为 TC^0 ; 当 $7.6 \leq \text{pH} < 9.7$, 主要为 TC^- ; 当 $\text{pH} \geq 9.7$, 主要为 TC^{2-} [57]. 微塑料在不同 pH 条件下的吸附能力见图 8, 从中可知, 老化前后微塑料对 TC 的吸附能力受 pH 的影响趋势一致: pH 值在 3 ~ 11 范围内时, 吸附量逐渐升高, 而后降低, 在 $\text{pH} = 5$ 时达到最大吸附量. 在不同 pH 条件下, 微塑料与 TC 会携带不同性质和数量的电荷, 造成了上述吸附量先升高后降低的趋势. 薛向东等 [10] 发现了类似的现象: pH 为 5 ~ 6.5 条件下, PS 和 PE 对 TC 的吸附量相对较大. 一方面, 说明静电作用是影

响微塑料吸附 TC 的一种机制; 另一方面, 说明老化作用不会改变 pH 对吸附的影响趋势. $\text{pH} = 5$ 时微塑料具有最大吸附量, 而此时, TC 几乎全部为分子态, 与 MPs 没有斥力作用, 而在其他 pH 条件下, TC 与 MPs 均带有同种电荷, 斥力增大, 因此, 吸附量均低于 $\text{pH} = 5$ 时的吸附量. 此外, 对 PE 和 PS 均出现了有趣的现象: $\text{pH} = 3$ 时, 老化微塑料的吸附量低于原始微塑料的吸附量. 此时, 有大约一半的 TC 为 TC^+ , 另一半为 TC^0 , 而此时微塑料通常携带正电荷 [47, 58]. 由于静电斥力作用, TC^+ 难以被微塑料吸附; TC^0 则通过疏水作用被微塑料吸附, 由于老化作用微塑料的疏水性降低, 致使微塑料 PE-UV 和 PS-UV 对 TC 的吸附量分别低于 PE-Y 和 PS-Y.

3 结论

(1) 老化前后微塑料对 TC 的吸附在 24 h 达到平衡, 准二级动力学模型能较好地模拟吸附过程. 老化微塑料对 TC 的吸附量明显高于原始微塑料, 且 PS 微塑料的吸附量高于 PE.

(2) Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能较好地描述吸附等温试验数据, 吸附既有单层吸附, 又存在多层吸附. 热力学分析结果表明 TC 在微塑料上的吸附是自发的和吸热的物理过程, 且老化作用对微塑料吸附热力学特性无明显影响.

(3) pH 是影响吸附过程的重要因素, 随着 pH 值的增加, 吸附量先增大后减小, 老化前后的微塑料均在 pH = 5 时达到最大吸附量。

(4) 老化作用改变了微塑料的表面理化特性, 从而改变了吸附机制: 相比原始 PE 微塑料, 老化 PE 除了疏水分配、范德华力和静电作用外, 孔填充也是吸附的重要机制; 原始 PS 微塑料的主要吸附机制为疏水分配、范德华力、 π - π 作用和静电作用, 老化 PS 则增加了氢键和孔填充作用。

参考文献:

- [1] Cole M, Lindeque P, Halsband C, *et al.* Microplastics as contaminants in the marine environment: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(12): 2588-2597.
- [2] Singh N, Khandelwal N, Tiwari E, *et al.* Interaction of metal oxide nanoparticles with microplastics: impact of weathering under riverine conditions[J]. *Water Research*, 2021, **189**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116622.
- [3] Uheida A, Mejia H G, Abdel-Rehim M, *et al.* Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **406**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124299.
- [4] Lin J L, Yan D Y, Fu J W, *et al.* Ultraviolet-C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics [J]. *Water Research*, 2020, **186**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116360.
- [5] Lebreton L, Slat B, Ferrari F, *et al.* Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic [J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**, doi: 10.1038/s41598-018-22939-w.
- [6] Bergmann M, Wirzberger V, Krumpfen T, *et al.* High quantities of microplastic in arctic deep-sea sediments from the HAUSGARTEN observatory [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(19): 11000-11010.
- [7] Mei W P, Chen G E, Bao J Q, *et al.* Interactions between microplastics and organic compounds in aquatic environments: a mini review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **736**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139472.
- [8] Zhang N, Li Y B, He H R, *et al.* You are what you eat: microplastics in the feces of young men living in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **767**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144345.
- [9] 林陆健, 汤帅, 孙璇, 等. 铅离子和四环素在微塑料表面的吸附机理与协同效应[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(10): 4022-4031.
- Lin L J, Tang S, Sun X, *et al.* Adsorption of Pb(II) ions and tetracycline onto microplastics: interaction mechanisms and synergistic effects[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(10): 4022-4031.
- [10] 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 等. 微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- Xue X D, Wang X Y, Mei Y C, *et al.* Sorption behaviors of copper ions and tetracycline on microplastics in aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- [11] Sathicq M B, Sabatino R, Corno G, *et al.* Are microplastic particles a hotspot for the spread and the persistence of antibiotic resistance in aquatic systems? [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **279**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116896.
- [12] 马思睿, 李舒行, 郭学涛. 微塑料的老化特性、机制及其对污染物吸附影响的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(9): 3992-4003.
- Ma S R, Li S X, Guo X T. A review on aging characteristics, mechanism of microplastics and their effects on the adsorption behaviors of pollutants[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(9): 3992-4003.
- [13] Lambert S, Sinclair C, Boxall A. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment [A]. In: Whitacre D M (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [M]. Cham: Springer, 2014.
- [14] Brandon J, Goldstein M, Ohman M D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, **110**(1): 299-308.
- [15] Fu D D, Zhang Q J, Fan Z Q, *et al.* Aged microplastics polyvinyl chloride interact with copper and cause oxidative stress towards microalgae *Chlorella vulgaris* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, **216**, doi: 10.1016/j.aquatox.2019.105319.
- [16] Lee Y K, Hur J. Adsorption of microplastic-derived organic matter onto minerals [J]. *Water Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116426.
- [17] Lee Y K, Hong S, Hur J. Copper-binding properties of microplastic-derived dissolved organic matter revealed by fluorescence spectroscopy and two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Water Research*, 2021, **190**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116775.
- [18] Liu P, Qian L, Wang H Y, *et al.* New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3579-3588.
- [19] Wu X W, Liu P, Huang H X Y, *et al.* Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: critical effect of cations [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **717**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137033.
- [20] Lang M F, Yu X Q, Liu J H, *et al.* Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **722**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137762.
- [21] Liu P, Lu K, Li J L, *et al.* Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: adsorption mechanism and role of aging intermediates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121193.
- [22] Liu P, Wu X W, Liu H Y, *et al.* Desorption of pharmaceuticals from pristine and aged polystyrene microplastics under simulated gastrointestinal conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122346.
- [23] Ariza-Tarazona M C, Villarreal-Chiu J F, Hernández-López J M, *et al.* Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **395**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122632.
- [24] Li Z W, Hu X L, Qin L X, *et al.* Evaluating the effect of different modified microplastics on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Water Research*, 2020, **170**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115290.
- [25] Zhou L L, Wang T C, Qu G Z, *et al.* Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **398**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122956.

- [26] Liu G Z, Zhu Z L, Yang Y X, *et al.* Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 26-33.
- [27] Wang J L, Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [28] Wang J L, Guo X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [29] Bandow N, Will V, Wachtendorf V, *et al.* Contaminant release from aged microplastic [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **14** (6): 394-405.
- [30] Wang F Y, Yang W W, Cheng P, *et al.* Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 1073-1080.
- [31] Zhang W, Zhang L Y, Hua T, *et al.* The mechanism for adsorption of Cr(VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113440.
- [32] Ranjan V P, Goel S. Degradation of low-density polyethylene film exposed to UV radiation in four environments [J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2019, **23** (4), doi: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000453.
- [33] 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 Cu^{2+} and Zn^{2+} onto UV-aged microplastics in aquatic system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41** (7): 2712-2726.
- [34] Luo H W, Xiang Y H, Li Y, *et al.* Weathering alters surface characteristic of TiO_2 -pigmented microplastics and particle size distribution of TiO_2 released into water [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **729**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139083.
- [35] 徐鹏程, 郭健, 马东, 等. 新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (3): 1329-1337.
- Xu P C, Guo J, Ma D, *et al.* Sorption of polybrominated diphenyl ethers by virgin and aged microplastics [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1329-1337.
- [36] Wang T, Meng Z F, Jiang H, *et al.* Co-existing TiO_2 nanoparticles influencing adsorption/desorption of tetracycline on magnetically modified kaolin [J]. *Chemosphere*, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128106.
- [37] Hüffer T, Weniger A K, Hofmann T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **236**: 218-225.
- [38] 孙璇, 俞安琪, 王学松, 等. 富里酸在聚苯乙烯微塑料上的吸附行为 [J]. *中国环境科学*, 2021, **42** (1): 285-292.
- Sun X, Yu A Q, Wang X S, *et al.* Adsorption behaviors of fulvic acid onto polystyrene microplastics [J]. *China Environmental Science*, 2021, **42** (1): 285-292.
- [39] Guo X, Wang J L. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **149**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110511.
- [40] Liu J, Zhang T, Tian L L, *et al.* Aging significantly affects mobility and contaminant-mobilizing ability of nanoplastics in saturated loamy sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (10): 5805-5815.
- [41] Huang Y J, Ding J N, Zhang G S, *et al.* Interactive effects of microplastics and selected pharmaceuticals on red tilapia: role of microplastic aging [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142256.
- [42] Wu J, Xu P C, Chen Q H, *et al.* Effects of polymer aging on sorption of 2,2', 4,4'-tetrabromodiphenyl ether by polystyrene microplastics [J]. *Chemosphere*, 2020, **253**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126706.
- [43] Mao R F, Lang M F, Yu X Q, *et al.* Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122515.
- [44] Cai L Q, Wang J D, Peng J P, *et al.* Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 740-747.
- [45] Corcoran P L, Biesinger M C, Grifi M. Plastics and beaches: a degrading relationship [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58** (1): 80-84.
- [46] Zbyszewski M, Corcoran P L. Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of Lake Huron, Canada [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **220** (4-4): 365-372.
- [47] 杨杰, 仓龙, 邱炜, 等. 不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38** (11): 2503-2510.
- Yang J, Cang L, Qiu W, *et al.* Effects of different soil environmental factors on tetracycline adsorption of microplastics [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38** (11): 2503-2510.
- [48] 张凯娜, 李嘉, 李晓强, 等. 微塑料表面土霉素的吸附-解吸机制与动力学过程 [J]. *环境化学*, 2017, **36** (12): 2531-2540.
- Zhang K N, Li J, Li X Q, *et al.* Mechanisms and kinetics of oxytetracycline adsorption-desorption onto microplastics [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36** (12): 2531-2540.
- [49] 范秀磊, 邹晔峰, 刘加强, 等. 老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为 [J]. *环境科学*, 2021, **42** (4): 1901-1912.
- Fan X L, Zou Y F, Liu J Q, *et al.* Adsorption and desorption behaviors of antibiotics on TWP and PVC particles before and after aging [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (4): 1901-1912.
- [50] 孔凡星, 许霞, 薛银刚, 等. 微塑料老化对四环素吸附行为的影响 [J]. *环境科学研究*, 2021, **34** (9): 2182-2190.
- Kong F X, Xu X, Xue Y G, *et al.* Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34** (9): 2182-2190.
- [51] 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.
- [52] Cao M B, Liu X, Wang W, *et al.* Bifunctional two-dimensional copper-aluminum modified filter paper composite for efficient tetracycline removal: Synergy of adsorption and reusability by degradation [J]. *Chemosphere*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132031.

- [53] Cao M B, Liu X, Wang W, *et al.* Functionalized Zn/Al N-doped carbon nanocomposites with tunable morphology: Synergistic ultrafast low-temperature synthesis and tetracycline adsorption [J]. *Separation And Purification Technology*, 2021, **278**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119548.
- [54] Chang Q, Ali A, Su J F, *et al.* Simultaneous removal of nitrate, manganese, and tetracycline by *Zoogloea* sp. MFQ7: adsorption mechanism of tetracycline by biological precipitation [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **340**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125690.
- [55] 宋亚丽, 俞娅, 郑磊, 等. 老化前后微塑料对富里酸的吸附 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1472-1480.
- Song Y L, Yu Y, Zheng L, *et al.* Adsorption of fulvic acid on virgin and aging microplastics [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1472-1480.
- [56] Chen Y J, Li J N, Wang F H, *et al.* Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: a combined study of experiment and molecular dynamics simulation [J]. *Chemosphere*, 2021, **265**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129133.
- [57] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, *et al.* Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 24-31.
- [58] 刘鹏, 王焱钰, 吴小伟, 等. 粒径对聚苯乙烯微塑料吸附环丙沙星的影响 [J]. *环境化学*, 2020, **39**(11): 3153-3160.
- Liu P, Wang H Y, Wu X W, *et al.* Effects of particle size on the adsorption of ciprofloxacin on polystyrene microplastics [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(11): 3153-3160.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2021 年 12 月 27 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上发布了 2020 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示《环境科学》2020 年度总被引频次 12 709,影响因子 2.736,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

CONTENTS

Regionalization and Analysis of PM _{2.5} and O ₃ Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data	LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, <i>et al.</i>	(4293)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter	PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, <i>et al.</i>	(4305)
Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation	CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, <i>et al.</i>	(4316)
Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhai and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution	ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, <i>et al.</i>	(4327)
Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System	QIU Hao, LIU Dan-long, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(4338)
Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes	MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, <i>et al.</i>	(4348)
Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter	CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(4357)
Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai	LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, <i>et al.</i>	(4367)
Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018	FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong	(4380)
Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target	XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, <i>et al.</i>	(4392)
Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration	ZHENG Hang, YE A-zhong	(4401)
Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism	BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, <i>et al.</i>	(4408)
Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years	JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, <i>et al.</i>	(4419)
Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin	FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, <i>et al.</i>	(4430)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors	ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, <i>et al.</i>	(4440)
Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(4449)
Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River	LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(4459)
Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing	WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru	(4470)
Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors	OUYANG Tian, ZHAO Lu, JI Lu-lu, <i>et al.</i>	(4480)
Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai	ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, <i>et al.</i>	(4489)
Effects of Nutrients on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and Bacteria in the Phycosphere	LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, <i>et al.</i>	(4502)
Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms	WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, <i>et al.</i>	(4511)
Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol	YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, <i>et al.</i>	(4522)
Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge: ARGs and Potential Hosts	ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, <i>et al.</i>	(4536)
Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo	CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, <i>et al.</i>	(4545)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake	ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, <i>et al.</i>	(4556)
Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector	GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, <i>et al.</i>	(4566)
Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils	CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, <i>et al.</i>	(4578)
Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island	YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, <i>et al.</i>	(4590)
Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary	ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, <i>et al.</i>	(4601)
Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China	YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, <i>et al.</i>	(4613)
Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province	CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, <i>et al.</i>	(4622)
Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, <i>et al.</i>	(4630)
Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin	LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, <i>et al.</i>	(4639)
Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of <i>Caragana korshinskii</i> Plantation in the Loess-Hilly Region	SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, <i>et al.</i>	(4648)
Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis	JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, <i>et al.</i>	(4658)
Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil	FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, <i>et al.</i>	(4669)
Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil	ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao	(4679)
Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in <i>Koeleria paniculata</i>	XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, <i>et al.</i>	(4687)
Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO ₂ @FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement	YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, <i>et al.</i>	(4697)
Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility	HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, <i>et al.</i>	(4706)
Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils	CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, <i>et al.</i>	(4716)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System	CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, <i>et al.</i>	(4725)
Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvio-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China	LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, <i>et al.</i>	(4735)
Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, <i>et al.</i>	(4745)
Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvio-aquic Soil	MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, <i>et al.</i>	(4755)
Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, <i>et al.</i>	(4765)
Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) and on the Soil Bacterial Community Structure	LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, <i>et al.</i>	(4779)
Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting	LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, <i>et al.</i>	(4789)