

# 目次

|                                                                        |                                                          |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 河北南部城市臭氧和 VOCs 的污染特征及传输贡献 .....                                        | 赵江伟, 聂赛赛, 于玉洁, 王帅, 崔建升, 王玮, 任晓伟, 朱烁 (4775)               |
| 基于卫星和地面监测的河西走廊 O <sub>3</sub> 浓度时空分布及潜在源区分析 .....                      | 李锦超, 曹春, 方锋, 唐千惠, 梁朕月 (4785)                             |
| 海南岛臭氧污染时空变化及敏感性特征 .....                                                | 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (4799)                                 |
| 华东地区对流层 O <sub>3</sub> 和前体物 HCHO 及 NO <sub>2</sub> 的时空特征 .....         | 王晓雯, 刘旻霞, 王扬, 宋宜凯 (4809)                                 |
| 2006~2020 年广东省大气甲醛排放演变特征 .....                                         | 明桂英, 朱曼妮, 沙青娥, 张雪驰, 饶思杰, 陈诚, 刘慧琳, 郑君瑜 (4819)             |
| 淄博市涂装行业 VOCs 排放水平及减排潜力 .....                                           | 黄玥润, 杨文, 王秀艳, 王雨燕, 程颖, 王帅 (4832)                         |
| 西安市城市降尘和土壤尘 PM <sub>10</sub> 和 PM <sub>2.5</sub> 中碳组分特征 .....          | 沈利娟, 王红磊, 孙杰娟, 刘诗云, 刘焕武, 赵天良 (4843)                      |
| 长江流域径流模拟及其对极端降雨的响应 .....                                               | 高爽, 凌超普, 汤水荣, 王心亮, 王慧勇, 孟磊, 颜晓元 (4853)                   |
| 黄河流域内蒙古段水化学同位素特征及水体转化关系 .....                                          | 裴森森, 段利民, 苗平, 潘浩, 崔彩琪, 张波, 籍健勋, 罗艳云, 刘廷玺 (4863)          |
| 古堆泉域岩溶地下水水化学特征及成因 .....                                                | 唐春雷, 申豪勇, 赵春红, 王志恒, 谢浩, 赵一, 梁永平 (4874)                   |
| 华北平原典型城市(石家庄)地下水重金属污染源解析与健康风险评价 .....                                  | 陈慧, 赵鑫宇, 常帅, 宋圆梦, 卢梦淇, 赵波, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4884) |
| 湖南东江湖表层沉积物重金属的空间分布、形态及生态风险 .....                                       | 张同亮, 衣丽霞, 黎常成, 袁首枢, 豆奕轩, 田胜艳, 林尚璇 (4896)                 |
| 太湖水华前表层水 CDOM 的光谱特征与来源解析 .....                                         | 王永强, 卢少勇, 黄蔚, 韩镇阳, 国晓春 (4906)                            |
| 白洋淀典型水域 COD 的组成及各组分贡献 .....                                            | 李琦, 张超, 张文强, 温胜芳, 单保庆, 季恺悦 (4915)                        |
| 白洋淀典型抗生素的源解析及其特定源风险评估 .....                                            | 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 赵鑫宇, 陈慧, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4927)     |
| 雅鲁藏布江中游河流生态系统健康状态对水环境因子的响应 .....                                       | 李晓东, 杨清, 刘惠秋, 巢欣, 杨胜烟, 巴桑 (4941)                         |
| 鄱阳湖典型河湖交汇区浮游植物现状分析 .....                                               | 于新平, 陈宇炜, 刘金福, 王俊颖, 徐光锋, 邹浩月, 陈楠, 夏雨 (4954)              |
| 不同黑臭程度下城市河道浮游植物群落结构、多样性和功能群 .....                                      | 张琪琪, 曾劼, 尹卓, 冯杰, 刘静, 修宇鑫, 刘国, 许春阳 (4965)                 |
| 反硝化脱氮对太湖蓝藻水华态势的影响 .....                                                | 李昌杰, 许海, 詹旭, 张铮惠, 朱梦圆, 邹伟, 肖曼, 倪子怡, 朱慧 (4977)            |
| 密云水库入库河流微生物群落演替对氮素形态转化的影响 .....                                        | 辛苑, 张耀方, 李添雨, 叶芝茜, 申佩弘, 魏源送, 高超龙, 舒舒兴, 张俊亚 (4985)        |
| 城市尾水氮代谢过程中芽孢杆菌对微藻作用机制 .....                                            | 赵志瑞, 马超, 颜嘉晨, 李书缘, 李晴, 胡紫如, 呼庆, 刘硕, 万敬敏 (4996)           |
| 高效异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Glutamicibacter</i> sp. WS1 低温下对多种氮源的脱氮特性及氮代谢机制 ..... | 魏淑惠, 罗晓, 吕鹏翼, 马文凯, 苏金卫, 李伟, 崔建升 (5006)                   |
| 大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其氯化反应机制 .....                                   | 岑霞, 程思宇, 石宗民, 谢卓鸿, 张凌菱, 杨滨, 应光国 (5017)                   |
| 不同堆肥工艺处理的城市污水污泥对滨海湿地土壤中养分释放特征和潜力的影响 .....                              | 贾培寅, 王馨, 花玉婷, 姜志翔 (5025)                                 |
| 淮河流域安徽段水体和沉积物微塑料赋存特征及风险评估 .....                                        | 张海强, 高良敏, 葛娟, 赵兴兰, 张振, 慕明, 邱宇辉 (5036)                    |
| 黄河三角洲湿地表层沉积物中微塑料的分布、来源和风险评估 .....                                      | 耿娜, 赵广明, 张大海, 袁红明, 李先国 (5046)                            |
| 固原市农田土壤微塑料的分布特征及风险评估 .....                                             | 马贵, 丁家富, 周悦, 周炎炎, 廖彩云, 海金涛, 王欢 (5055)                    |
| 鄱阳湖湿地淹水与非淹水状态下微塑料表面细菌群落分布特征 .....                                      | 赵俊凯, 陈旭, 胡婷婷, 廖轶颖, 邹龙, 简敏菲, 刘淑丽 (5063)                   |
| 聚苯乙烯微塑料对铜绿假单胞菌生物膜形成和结构变化的影响 .....                                      | 陶辉, 于多, 杨兰, 陈泽扬, 周灵沁, 罗雲鑫 (5071)                         |
| 聚苯乙烯微塑料对小白菜生长、生理生化及冠层温度特性的影响 .....                                     | 郭冰林, 丰晨晨, 陈悦, 林迪, 李岚涛 (5080)                             |
| 聚乙烯与磺胺二甲嘧啶复合胁迫对大豆种子萌发及幼苗生长生理特征的影响 .....                                | 赵肖琼, 张恒慧, 赵润枝, 张新梅 (5092)                                |
| 离子类型、强度和铁氧化物对微塑料的迁移行为及模型计算 .....                                       | 张然, 于可飞, 黄磊, 陈雅丽, 马杰, 翁莉萍, 李永涛 (5102)                    |
| 土地利用和气候变化对农牧交错带生态系统服务的影响 .....                                         | 徐文彬, 饶良懿 (5114)                                          |
| 有机碳流失对土壤侵蚀的响应及其驱动因素: 基于 Meta 分析 .....                                  | 刘小岚, 黄金权, 齐瑜洁, 李威闻, 刘纪根, 陈燕飞, 高绣纺 (5125)                 |
| 平衡施肥与秸秆覆盖对紫色土坡耕地养分及其化学计量的影响 .....                                      | 张高宁, 徐绮雯, 何丙辉, 李天阳, 冯梦蝶, 梁珂 (5135)                       |
| 稀土-重金属共污染土壤中真菌群落结构特征及主导影响因素 .....                                      | 罗颖, 李敬伟, 袁浩, 包智华 (5145)                                  |
| 周年轮作休耕对土壤 AMF 群落和团聚体稳定性的影响 .....                                       | 鲁泽让, 夏梓泰, 芦美, 赵吉霞, 李永梅, 王自林, 范茂攀 (5154)                  |
| 华北平原典型城市土壤微生物群落时空变化规律及其驱动因子 .....                                      | 赵鑫宇, 陈慧, 常帅, 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐 (5164)               |
| 高量秸秆还田配施芽孢杆菌对沙化土壤细菌群落及肥力的影响 .....                                      | 聂扬眉, 步连燕, 陈文峰, 安德荣, 韦革宏, 王红雷 (5176)                      |
| 基于大田试验的铅镉复合污染土壤中甜糯玉米低积累特性 .....                                        | 唐乐斌, 李龙, 宋波, 董心月, 韦美溜 (5186)                             |
| 不同阻控措施对生菜中镉铅累积及品质的影响 .....                                             | 周洪印, 李嘉琦, 包立, 夏运生, 王晟, 吴龙华, 张乃明 (5196)                   |
| 纳米氧化铜对镉胁迫下小油菜生理生化和重金属累积的影响 .....                                       | 王诗琪, 孙约兵, 黄青青, 徐应明, 董如苗, 孟庆尧 (5204)                      |
| 不同污染区巨菌草生物炭内源污染物分布及其生物毒性 .....                                         | 刘莉雅, 崔红标, 刘笑生, 张雪, 董婷婷, 章腾, 周静 (5214)                    |
| CuFeO <sub>2</sub> 改性生物炭对四环素的吸附特性 .....                                | 刘国成, 张新旺, 信帅帅, 王倩文, 阎清华, 周成智, 辛言君 (5222)                 |
| 基于 Meta 分析的全氟化合物对鱼类生态毒性效应 .....                                        | 陆宏, 周锦阳, 杨帆, 王蓓莉, 程治文, 申哲民, 袁涛 (5231)                    |
| 基于 PMF 模型的县域尺度土壤重金属来源分析及风险评估 .....                                     | 郑永立, 温汉辉, 蔡立梅, 罗杰, 汤端阳, 武妙, 李慧, 李鼎 (5242)                |
| 基于 PMF-PCA/APCS 与 PERI 的菏泽油田牡丹种植区表层土壤重金属潜在来源识别及生态风险评估 .....            | 赵庆令, 李清彩, 安茂国, 于林松, 万鑫, 曹付恒, 韩文撑, 陈娟, 王天鸽 (5253)         |
| 重庆市煤矸山周边农产品镉健康风险评估及土壤环境基准值推导 .....                                     | 马杰, 余泽蕾, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 刘萍, 徐敏 (5264)                      |
| 安徽典型硫铁矿集中开采区土壤重金属污染特征及来源解析 .....                                       | 贾晗, 刘军省, 王晓光, 鞠林雪, 何鑫, 周建伟, 张羲 (5275)                    |
| 湘东北典型河源区土壤重金属分布特征、来源解析及潜在生态风险评估 .....                                  | 杨振宇, 廖超林, 邹炎, 谢伍晋, 陈晓威, 张驭飞 (5288)                       |
| 不同含量外源镉在红壤中的变化特征 .....                                                 | 周子阳, 庞瑞, 宋波 (5299)                                       |
| CO <sub>2</sub> 泡沫混凝土碳封存潜力分析 .....                                     | 张源, 他旭鹏, 覃述兵, 郝佑民 (5308)                                 |
| 综合环境社会经济指标的优先污染物筛选方法研究: 以电子废物拆解为例 .....                                | 陈源, 蔡震, 李金惠 (5316)                                       |
| 《环境科学》征订启事(4808) 《环境科学》征稿简则(4831) 信息(4842, 5124, 5153)                 |                                                          |

# 离子类型、强度和铁氧化物影响下微塑料的迁移行为及模型计算

张然<sup>1</sup>, 于可飞<sup>1,2</sup>, 黄磊<sup>1</sup>, 陈雅丽<sup>1\*</sup>, 马杰<sup>1</sup>, 翁莉萍<sup>1</sup>, 李永涛<sup>3</sup>

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 3. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

**摘要:** 土壤中的微塑料(MPs)作为一种新型污染物而被广泛关注,其迁移行为受到自身理化性质、土壤溶液化学组成和土壤矿物等因素的影响。目前,铁氧化物存在时,离子类型和离子强度对MPs迁移行为的影响机制尚不明确。通过稳定性实验和迁移实验,重点考察了离子类型、离子强度和铁氧化物对带有不同官能团聚苯乙烯微塑料(PSMPs)迁移行为的影响,并用胶体迁移模型、CD-MUSIC模型及DLVO理论探讨其迁移机制。结果表明,PSMPs在 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 背景下的稳定性最强,标准化浓度( $c/c_0$ )达到0.99,而在 $\text{CaCl}_2$ 背景下的稳定性相对弱, $c/c_0$ 降低至0.94。不同离子种类对PSMPs的迁移行为产生不同影响,对于阳离子 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ ,二价 $\text{Ca}$ 离子有架桥作用和较强的电荷中和作用,更能阻滞PSMPs在石英砂中的迁移,出水溶液中PSMPs回收率低至 $(43.83 \pm 1.71)\%$ 且第二动力学位点上的一级保留系数 $k_{2a}$ 为 $1.54 \text{ min}^{-1}$ ,铁氧化物会进一步加剧阻滞作用,回收率降低为 $(6.04 \pm 0.40)\%$ 且 $k_{2a}$ 升高为 $5.33 \text{ min}^{-1}$ ;对于阴离子 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ ,PSMPs在纯石英砂柱中的迁移主要受其自身表面电负性的控制, $\text{Cl}^-$ 离子下PSMPs电负性更低,回收率升高 $[(92.95 \pm 0.63)\%]$ 且 $k_{2a}$ 降低 $(0.19 \text{ min}^{-1})$ ,而当铁氧化物存在时,PSMPs的迁移则受控于载铁石英砂表面的Zeta电位。CD-MUSIC模型计算结果显示 $\text{PO}_4^{3-}$ 容易吸附在铁氧化物表面形成内圈络合物,降低载铁石英砂表面的电负性,因此PSMPs在 $\text{PO}_4^{3-}$ 背景下的回收率升高 $[(76.22 \pm 1.39)\%]$ 且 $k_{2a}$ 降低 $(0.66 \text{ min}^{-1})$ ;同时,该内圈络合物的形态受 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度的控制且不同形态的内圈络合物具有不同的表面负电荷数,因此高 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度下载铁石英砂表面电负性反而高,不利于PSMPs迁移。此外,PSMPs的迁移均随着离子强度的增加而降低。最后,DLVO理论计算出不同条件下PSMPs和介质间的一级势垒变化趋势与PSMPs的迁移能力一致,即较高的一级势垒表明PSMPs和介质间较大的相互斥力有利于PSMPs的迁移,可以更好地阐明PSMPs的迁移行为。

**关键词:** 微塑料(MPs); 迁移; 离子类型; 离子强度; 铁氧化物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)09-5102-12 DOI: 10.13227/j.hjcx.202210062

## Transport and Model Calculation of Microplastics Under the Influence of Ionic Type, Strength, and Iron Oxide

ZHANG Ran<sup>1</sup>, YU Ke-fei<sup>1,2</sup>, HUANG Lei<sup>1</sup>, CHEN Ya-li<sup>1\*</sup>, MA Jie<sup>1</sup>, WENG Li-ping<sup>1</sup>, LI Yong-tao<sup>3</sup>

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 3. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Microplastics (MPs) in soil have attracted extensive attention as an emerging pollutant, and the transport of MPs is affected by their own physical and chemical properties, the chemical composition of soil solutions, and soil minerals. However, in the presence of oxides, the underlying mechanism for the transport of MPs in different ionic types and ionic strengths is still not fully understood. In this study, the effects of ionic type, ionic strength, and iron oxide on the transport of polystyrene microplastics (PSMPs) with different functional groups were investigated through stability experiments and transport experiments. The colloid transport model, CD-MUSIC model, and DLVO theory were used to explore the transport mechanism. The results showed that normalized concentrations ( $c/c_0$ ) of PSMPs were 0.99 in the  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  background and 0.94 in the  $\text{CaCl}_2$  background, respectively, which indicated that the strongest stability of PSMPs was observed in the former and the weakest in the latter. Different ionic types had different effects on the transport of PSMPs. For the cations  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  strongly inhibited PSMPs transport in pure quartz sand because of the bridging effect and strong charge neutralization effect; the recovery rate of the PSMPs in the effluent was  $(43.83 \pm 1.71)\%$ , and a first-order retention coefficient on the second kinetic Site-2 ( $k_{2a}$ ) was  $1.54 \text{ min}^{-1}$ . The presence of iron oxide enhanced the inhibition, the recovery rate of the PSMPs in the effluent decreased to  $(6.04 \pm 0.40)\%$ , and  $k_{2a}$  increased to  $5.33 \text{ min}^{-1}$ . For the anions  $\text{Cl}^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ , the transport of PSMPs in pure quartz sand was dominated by surface electronegativity of PSMPs, and PSMPs exhibited lower electronegativity under  $\text{Cl}^-$  background and thus showed higher recovery  $[(92.95 \pm 0.63)\%]$  and lower  $k_{2a}$  ( $0.19 \text{ min}^{-1}$ ). However, in the presence of iron oxides, the Zeta potential of the quartz sand surface was the controlling factor for PSMPs transport. According to results of the CD-MUSIC model,  $\text{PO}_4^{3-}$  could be easily adsorbed on the iron oxide surface to form innersphere complexes, which reduced the surface electronegativity of the iron-loaded quartz sand and enhanced the transport of PSMPs, higher recovery  $[(76.22 \pm 1.39)\%]$ , and lower  $k_{2a}$  ( $0.66 \text{ min}^{-1}$ ). Moreover, the species of the formed innersphere complex was controlled by the  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration, and different species of innersphere complexes had distinct negative surface charges. Higher surface electronegativity of the iron-loaded quartz sand was observed under higher  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration, which was not conducive to the transport of PSMPs. Further, the transport ability of PSMPs decreased with the increase in ionic strength. Finally, the

收稿日期: 2022-10-08; 修订日期: 2022-11-22

基金项目: 中央级科研院所基本科研业务费专项(2022-jbkyywf-cyl)

作者简介: 张然(1995~),女,博士研究生,主要研究方向为微塑料的环境行为, E-mail: 13643619458@163.com

\* 通信作者, E-mail: chenyal@caas.cn

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory was used to calculate the variation in the primary barrier between PSMPs and the collector under the conducted experimental conditions, which helped better elucidate the transport behavior of PSMPs. The variation in the primary barrier was consistent with the transport ability of PSMPs, and a higher primary barrier indicated a larger repulsion between PSMPs and the collector, which was in favor of PSMPs transport.

**Key words:** microplastics (MPs); transport; ionic types; ionic strength; iron oxides

微塑料 (microplastics, MPs) 是指尺寸小于 5 mm 的塑料碎片或颗粒<sup>[1]</sup>, 近年来作为一种新兴污染物而备受关注<sup>[2~7]</sup>. 有研究表明, 每年存在于陆地环境中的 MPs 质量超过 40 万 t<sup>[8]</sup>, 对陆地生态系统和人体健康造成一定的危害. 首先, MPs 自身含有的邻苯二甲酸盐、多溴联苯醚 (PBDEs) 和用于着色的重金属等有害物质会在各种因素的影响下释放到土壤中, 对土壤生态系统构成威胁<sup>[9~11]</sup>; 其次, MPs 可以吸附土壤中的持久性有机污染物 (多环芳烃等)、重金属和抗生素 (阿莫西林) 等环境污染物, 间接对土壤生物产生毒性影响<sup>[12,13]</sup>; 最后, MPs 可以通过生物传递进入人体, 对人体健康造成危害<sup>[3]</sup>. 与此同时, MPs 因其尺寸小、密度低等特点可以在自然界中发生迁移, 进而增加其环境风险, 因此, 研究 MPs 的迁移行为具有十分重要的意义.

土壤中 MPs 的迁移受其自身理化性质 (如官能团种类)、土壤溶液化学组成和土壤矿物等因素的影响<sup>[11,14]</sup>. 有研究表明, 相比于氨基修饰 MPs, 羧基修饰和无官能团修饰 MPs 更容易在含针铁矿的石英砂中进行迁移<sup>[15]</sup>. 离子强度和离子类型可通过影响 MPs 双电层来影响其迁移行为. Tan 等<sup>[16]</sup> 研究表明, MPs 在  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 背景溶液中的迁移能力强于  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl, 且在 KCl 背景溶液中的迁移能力强于  $\text{CaCl}_2$ . 铁氧化物是土壤和沉积物中丰度较大的金属氧化物之一, 具有反应活性强、比表面积大和化学亲和力强等特点<sup>[17]</sup>, 可以与污染物发生相互作用, 进而对污染物在土壤中的归趋、循环和迁移产生影响. 已有研究表明, 铁氧化物可以与 MPs 发生相互作用并影响其迁移行为. 例如: 不同粒径的 MPs 在针铁矿和赤铁矿存在条件下的迁移行为已被报道, 结果表明, 铁氧化物抑制  $0.2 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$  聚苯乙烯微塑料 (PSMPs) 的迁移, 而不影响  $0.02 \mu\text{m}$  PSMPs 的迁移<sup>[18]</sup>; Ma 等<sup>[19]</sup> 研究也表明 MPs 的迁移随着介质中针铁矿含量的增加而降低.

胶体迁移模型和 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论已广泛应用于 MPs 迁移行为的机制研究. 胶体迁移模型以对流-弥散方程为基础, 模拟计算纳米颗粒在多孔介质中的迁移行为<sup>[15,20,21]</sup>. 如 Yasir 等<sup>[15]</sup> 用胶体迁移模型揭示了针铁矿和邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) 在 MPs 迁移行为中的作用机制. DLVO 理论以范德华力和静电斥力为基础, 通过解析胶体与胶体之间或

胶体与介质之间的相互作用能, 揭示胶体颗粒之间聚集和分散特性以及胶体在固体介质表面上的吸附和滞留特性<sup>[22~24]</sup>. 如 Tong 等<sup>[25]</sup> 通过 DLVO 理论计算出 MPs 和生物炭修饰的石英砂间的相互作用能, 表明生物炭会阻滞 MPs 的迁移. 此外, 电荷分配-多位点络合 (charge distribution-multisite surface complexation, CD-MUSIC) 模型可用于描述各种离子在铁氧化物表面的吸附特征<sup>[26~28]</sup>, 解释不同离子类型的背景溶液下铁氧化物对 MPs 迁移行为的影响机制.

综上所述, MPs 自身性质、离子强度、离子类型和铁氧化物都会影响 MPs 的迁移行为, 但铁氧化物耦合其他因素 (如 MPs 自身性质、离子强度和离子类型) 对 MPs 迁移行为的影响还缺乏系统性研究. 因此, 本文以表面负载铁氧化物的石英砂颗粒模拟含铁氧化物的土壤以更好地阐明影响 MPs 迁移行为的因素及内在机制, 通过稳定性实验和迁移实验, 重点考察 MPs 表面官能团、离子强度、不同阴、阳离子和铁氧化物对多孔介质中 PSMPs 迁移行为的影响, 并用胶体迁移模型、DLVO 理论以及 CD-MUSIC 模型探讨其迁移机制.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料的制备与表征

微塑料选用粒径相同但表面官能团不同的聚苯乙烯 (PS) 塑料微球, 即  $200 \text{ nm}$  羧基修饰的 PSMPs (PSMPs-COOH-200) 以及  $200 \text{ nm}$  无羧基修饰的 PSMPs (PSMPs-200), PSMPs 均购买于上海辉质生物科技有限公司 (Shanghai Huge Biotechnology Co., Ltd.), 原始质量分数为 5%.

石英砂购买于上海麦克林生化科技有限公司, 平均粒径为  $250.6 \mu\text{m}$  (Malvern Mastersizer 2000). 将石英砂用  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 浸泡 24 h, 超纯水冲洗至出水为中性后在  $110^\circ\text{C}$  的鼓风干燥烘箱中烘干备用. 为避免 PSMPs 迁移实验过程中铁氧化物的流出对出水溶液中 PSMPs 含量的测定带来影响, 故通过制备载铁石英砂将铁氧化物固定在石英砂表面. 载铁石英砂的制备如下: 将  $200 \text{ g}$  石英砂与  $35 \text{ mL}$   $0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $36 \text{ mL}$   $0.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 混合, 充分搅拌后放入  $105^\circ\text{C}$  的烘箱中烘 72 h, 取出冷却至室温后用  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 洗去弱吸附态氧化铁颗粒, 最后用

超纯水洗至出水清澈且 pH 为中性后放入 105℃ 的烘箱中烘干备用<sup>[29]</sup>. 载铁石英砂负载 Fe 浓度通过原子吸收光谱仪 (AA-PinAAcle 900, PE) 测定为  $(0.85 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与前人的研究结果相似<sup>[30]</sup>.

而由图 1 可知,石英砂负载铁氧化物后表面粗糙度增加,铁氧化物颗粒聚集成较大的粒团附着在石英砂表面,进而造成石英砂比表面积增加(纯石英砂:  $0.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 载铁石英砂  $0.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

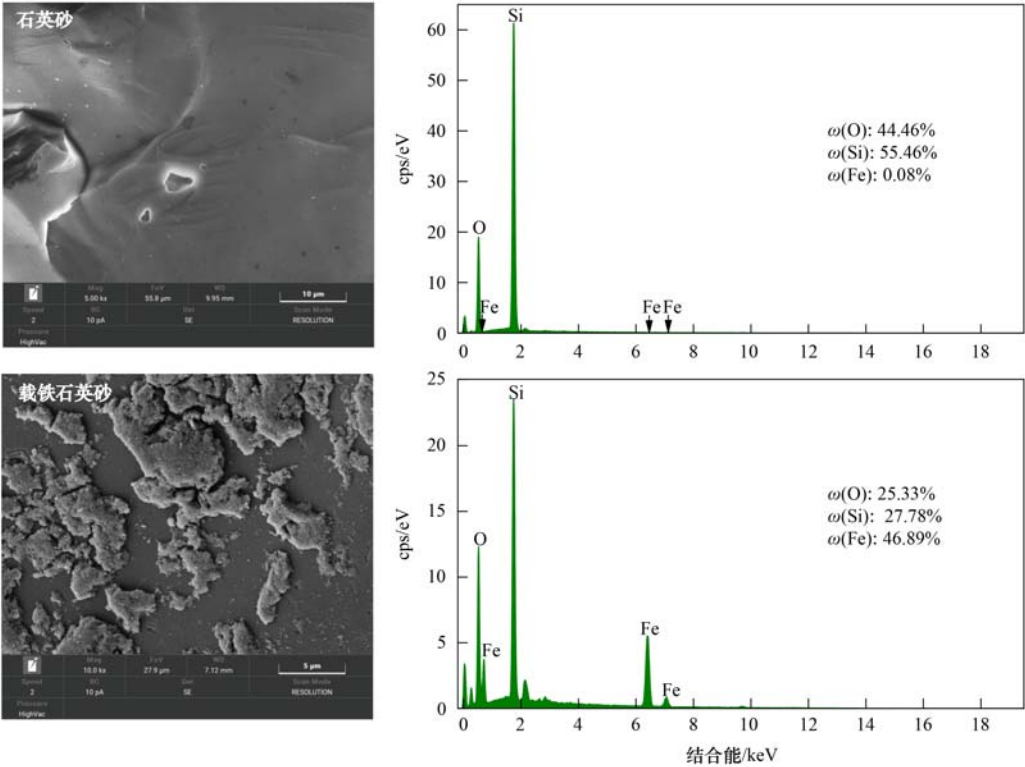


图1 石英砂以及载铁石英砂的 SEM-EDS 能谱  
Fig. 1 SEM-EDS spectra of quartz sand and iron-loaded quartz sand

1.2 PSMPs 的稳定性实验

以土壤和室内模拟研究中常见的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  作为代表性阳离子和阴离子<sup>[31]</sup>,来探究不同离子类型和离子强度下 PSMPs 稳定性的影响,实验设置如表 1 所示. 在  $\text{pH} = 6$  的条件下,用动态光散射分析仪 (Zetasizer Nano

ZS, Malvern Instruments) 测定不同离子类型和离子强度溶液下 PSMPs ( $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的粒径分布和 Zeta 电位,并用紫外-可见分光光度计 (UV-2700, Shimadzu) 每 5 min 测定一次 PSMPs 在 227.5 nm 处的吸光度值<sup>[16]</sup>,持续 80 min,每组实验做 3 组平行.

表 1 稳定性实验以及迁移实验设置

| Table 1 Stability experiment and migration experiment settings |                                             |                           |                 |                |           |     |                     |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------|-----------------|----------------|-----------|-----|---------------------|
| pH                                                             | 离子强度<br>/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 背景溶液类型                    | 稳定性<br>实验       | 迁移实验           |           |     |                     |
|                                                                |                                             |                           |                 | PSMPs-COOH-200 | PSMPs-200 | 石英砂 | 载铁石英砂 <sup>1)</sup> |
| 6                                                              | 1                                           | NaCl                      | √ <sup>2)</sup> | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 10                                          | NaCl                      | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 50                                          | NaCl                      | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 0.1                                         | $\text{CaCl}_2$           | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 1                                           | $\text{CaCl}_2$           | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 10                                          | $\text{CaCl}_2$           | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 1                                           | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 10                                          | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | √               | √              |           | √   | √                   |
| 6                                                              | 1                                           | NaCl                      | √               |                | √         | √   | √                   |
| 6                                                              | 1                                           | $\text{CaCl}_2$           | √               |                | √         | √   | √                   |
| 6                                                              | 1                                           | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | √               |                | √         | √   | √                   |

1) 载铁石英砂表示石英砂和载铁石英砂的混合物(质量比为 2:1); 2) √ 表明进行了该条件下的稳定性和迁移实验

1.3 PSMPs 的迁移实验

迁移实验在长为 100 mm, 内径为 16 mm 的玻

璃色谱柱中进行,实验设置如表 1 所示. 将纯石英砂或混有载铁石英砂的混合物(石英砂: 载铁石英砂

=2:1,质量比)湿法(含水率为10%)填充至玻璃色谱柱中,石英砂的有效孔隙率和堆积密度分别为 $(0.44 \pm 0.02) \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $(1.49 \pm 0.06) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 实验时,色谱柱下方连接进样管并用蠕动泵将进样流速控制为 $0.73 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . 在正式迁移实验开始前,选择保守的示踪剂  $\text{Br}^-$  离子进行示踪实验,以此来获得色谱柱的水力特征. 示踪实验结束后,先通入20个孔隙体积(20 PV)的蒸馏水冲洗柱子,再通入10 PV的背景溶液(与反应溶液的离子强度、离子类型和pH相同)对迁移柱进行预处理,随后通入3 PV的反应溶液,最后用5 PV的背景溶液对迁移柱进行冲洗. 每0.5 PV收集一次样品,每个条件下的迁移实验做3组平行. 此外,用动态光散射分析仪(Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments)测定纯石英砂和混有载铁石英砂的混合物的表面 Zeta 电位<sup>[32]</sup>,每组做3个平行;用紫外-可见分光光度计在227.5 nm下测定出水溶液中 PSMPs 的浓度.

#### 1.4 模型计算

##### 1.4.1 胶体迁移模型

用胶体迁移模型来模拟 PSMPs 在石英砂柱中的迁移. 实验中纳米胶体颗粒的迁移和保留用具有两个动力学保留位点的对流扩散方程(CDE)来描述,如式(1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_1}{\partial t} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_2}{\partial t} \quad (1)$$

式中,  $C (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$  为液相中胶体的质量浓度;  $t (\text{min})$  为时间;  $v (\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$  为达西速度;  $\theta (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$  为体积含水量;  $z (\text{cm})$  为空间坐标;  $D (\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$  为弥散系数;  $\rho (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$  为体积密度;  $s_1 (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$  和  $s_2 (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$  分别为第一动力学位点和第二动力学位点中沉积的胶体含量.

纳米胶体颗粒在第一个动力学位点上的保留被认为具有时间依赖性且可逆,在第二个动力学位点上的保留被认为受空间距离控制且不可逆.  $s_1$  和  $s_2$  由式(2)和式(3)给出:

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_1}{\partial t} = k_{1a} C - \frac{\rho}{\theta} k_{1d} s_1 \quad (2)$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s_2}{\partial t} = \psi k_{2a} C \quad (3)$$

式中,  $k_{1a} (\text{min}^{-1})$  和  $k_{2a} (\text{min}^{-1})$  分别为  $s_1$  和  $s_2$  的一级保留系数;  $k_{1d} (\text{min}^{-1})$  为  $s_1$  一级脱离系数;  $\psi$  (无量纲)根据 Langmuirian 阻滞函数[式(4)]和与深度相关的保持函数[式(5)]分别定义为:

$$\psi = 1 - [s_2/s_{\max 2}] \quad (4)$$

$$\psi = [(d_c - x)/d_c]^{-\beta} \quad (5)$$

式中,  $s_{\max 2} (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$  为在第二动力学位点上的最大保

留浓度;  $d_c (\text{cm})$  为柱中石英砂的平均粒径;  $\beta$  (无量纲)为控制保留剖面形状的经验值,取0.432.

胶体迁移模型使用 HYDRUS-1D 软件进行计算.

##### 1.4.2 DLVO 理论

本文用经典的 DLVO 理论来阐明 PSMPs 与石英砂间的相互作用,具体计算过程如下.

PSMPs 与石英砂之间总的作用力( $E_{\text{TOT}}$ )为利夫希茨-范德华引力( $E_{\text{LW}}$ )和静电斥力( $E_{\text{EDL}}$ )的和,具体见式(6):

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{LW}} + E_{\text{EDL}} \quad (6)$$

而 PSMPs 胶体与石英砂之间的利夫希茨-范德华引力( $E_{\text{LW}}$ )可由式(7)计算得出:

$$E_{\text{LW}} = -\frac{d_p A}{12h} \left(1 + \frac{14h}{\lambda}\right)^{-1} \quad (7)$$

式中,  $d_p (\text{m})$  为 PSMPs 胶体的直径;  $h (\text{m})$  为胶体和石英砂表面的分离距离;  $\lambda$  为相互作用的特征波长,假设是100 nm<sup>[33]</sup>;  $A (\text{J})$  为 Hamaker 常数,可用式(8)计算得出.

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (8)$$

式中,  $A_{11}$  为 PSMPs 的 Hamaker 常数( $6.60 \times 10^{-20} \text{ J}$ )<sup>[34]</sup>;  $A_{22}$  为石英砂的 Hamaker 常数( $8.86 \times 10^{-20} \text{ J}$ )<sup>[35]</sup>;  $A_{33}$  为水的 Hamaker 常数( $3.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ )<sup>[34]</sup>.

$E_{\text{EDL}}$  为静电斥力,可由式(9)计算得出<sup>[36,37]</sup>:

$$E_{\text{EDL}} = 0.5 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r d_p \left\{ 2 \psi_p \psi_c \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\psi_p^2 + \psi_c^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (9)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $\varepsilon_r$  为水相对介电常数( $78.5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $\psi_p$  和  $\psi_c (\text{V})$  分别为 PSMPs 和石英砂的 Zeta 电位;  $\kappa (\text{m}^{-1})$  为 Debye-Huckel,与离子强度有关,可由式(10)得出.

$$\kappa = 3.28 \times (I)^{1/2} \times 10^9 \quad (10)$$

式中,  $I (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  为离子强度.

DLVO 理论的计算通过 Excel 2019 完成.

##### 1.4.3 CD-MUSIC 模型

CD-MUSIC 模型采用拓展的 Stern 模型,并且根据该模型可知,铁氧化物表面的电荷主要是由单配位位点 ( $\equiv \text{FeOH}^{-0.5}$ ) 和三配位位点 ( $\equiv \text{Fe}_3\text{O}^{-0.5}$ ) 表面的氧质子化和去质子化引起的. 本研究拟采用 CD-MUSIC 模型计算设定实验条件下铁石英砂对阴离子  $\text{Cl}^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附情况,以此阐明铁氧化物存在时不同阴离子对 PSMPs 迁移行为的影响机制. 因铁氧化物对  $\text{Cl}^-$  的吸附微乎其微,故此研究中只计算了铁氧化物对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附. 载铁石英砂中的铁氧化物为无定形态(图1),故

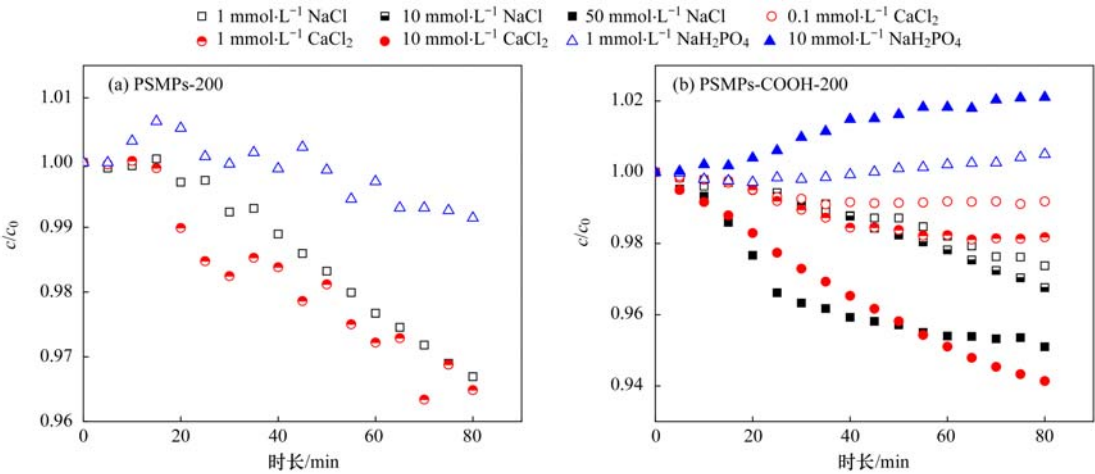
在模型中设定为水铁矿,且其浓度根据色谱柱中铁氧化物的含量和流过色谱柱的溶液体积设定为 $8.6 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,比表面积设定为 $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[38]</sup>,水铁矿 Stern 层的电容分别为 $0.74 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$  ( $C_1$ )和 $0.93 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$  ( $C_2$ )<sup>[39]</sup>;模型中 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度设定为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH 设定为 6; $\text{PO}_4^{3-}$ 在水铁矿上的电荷分布( $\Delta z$ )、表面形态和形成表面配合物的 lgK 值均采用 Antelo 等<sup>[39]</sup>报道的结果.所有模型计算均使用计算机程序 ECOSAT 进行<sup>[40]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 PSMPs 的稳定性

不同离子类型和离子强度下两种 PSMPs 的稳定性如图 2 和表 2 所示. PSMPs-200 和 PSMPs-COOH-200 在不同离子类型下的稳定性具有一定的相似之处,两者的稳定性均在 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 背景溶液下最强,在 $\text{CaCl}_2$ 背景溶液下最差.如:PSMPs-200 的标准化浓度( $c/c_0$ )在 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 背景溶液下最大(为

0.991),在 $\text{NaCl}$ 和 $\text{CaCl}_2$ 背景溶液下相差较小(分别为 0.967 和 0.965), $\text{CaCl}_2$ 背景溶液下略低;同理,PSMPs-COOH-200 的 $c/c_0$ 在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 背景溶液下始终接近于 1,而在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 背景溶液下降低至 0.94,由表 2 可知,PSMPs-COOH-200 在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 下的 Zeta 电位较高 $[(-20.53 \pm 0.82) \text{ mV}]$ ,故其表面静电斥力较小,粒径增大 $(568.20 \pm 10.34) \text{ nm}$ ,进而稳定性降低.此外,相同的背景溶液下,PSMPs-COOH-200 的稳定性略高于 PSMPs-200,如在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液中,PSMPs-COOH-200 的 $c/c_0$ 为 0.974,PSMPs-200 为 0.967.为进一步探究离子强度对 PSMPs 稳定性的影响,以 PSMPs-COOH-200 为代表,测定了其在不同离子强度下的 $c/c_0$ ,结果表明 PSMPs-COOH-200 的稳定性均随离子强度的增加而降低[图 2(b)],这是因为离子强度的增加会降低颗粒间的排斥力,进而降低其稳定性<sup>[40]</sup>.综上,PSMPs 在不同背景溶液中的稳定性略有不同,但整



$c/c_0$  为 PSMPs 的标准化浓度,是出水溶液和进水溶液中 PSMPs 浓度的比值

图 2 PSMPs-200 和 PSMPs-COOH-200 在不同条件下的稳定性

Fig. 2 Stability of PSMPs-200 and PSMPs-COOH-200 under various solution chemistry conditions

表 2 不同条件下石英砂、载铁石英砂和 PSMPs 的 Zeta 电位以及 PSMPs 的粒径

Table 2 Zeta potential of quartz sand, iron-loaded quartz sand, and PSMPs as well as particle size of PSMPs under various solution chemistry conditions

| 项目             | pH | 离子强度<br>/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 背景溶液<br>类型                | Zeta 电位/ $\text{mV}$ |                    |                     | PSMPs 粒径<br>/ $\text{nm}$ |
|----------------|----|---------------------------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
|                |    |                                             |                           | PSMPs                | 纯石英砂               | 载铁石英砂 <sup>1)</sup> |                           |
| PSMPs-COOH-200 | 6  | 1                                           | NaCl                      | $-54.37 \pm 1.18$    | $-38.33 \pm 1.69$  | $-29.25 \pm 0.09$   | $199.00 \pm 1.92$         |
|                | 6  | 10                                          | NaCl                      | $-45.13 \pm 1.18$    | $-33.57 \pm 10.94$ | $-26.27 \pm 0.69$   | $195.80 \pm 2.24$         |
|                | 6  | 50                                          | NaCl                      | $-38.13 \pm 0.95$    | $-28.43 \pm 0.69$  | $-23.14 \pm 0.56$   | $213.47 \pm 1.08$         |
|                | 6  | 0.1                                         | $\text{CaCl}_2$           | $-25.57 \pm 3.64$    | $-27.27 \pm 0.33$  | $-23.97 \pm 1.41$   | $212.17 \pm 1.47$         |
|                | 6  | 1                                           | $\text{CaCl}_2$           | $-22.23 \pm 0.39$    | $-26.26 \pm 0.17$  | $-20.93 \pm 0.83$   | $224.17 \pm 2.98$         |
|                | 6  | 10                                          | $\text{CaCl}_2$           | $-20.53 \pm 0.82$    | $-19.93 \pm 1.14$  | $-14.70 \pm 0.27$   | $568.20 \pm 10.34$        |
|                | 6  | 1                                           | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $-48.07 \pm 1.05$    | $-37.93 \pm 0.21$  | $-34.04 \pm 0.33$   | $202.43 \pm 1.89$         |
|                | 6  | 10                                          | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $-46.23 \pm 1.08$    | $-31.23 \pm 0.34$  | $-29.90 \pm 0.41$   | $206.09 \pm 4.38$         |
| PSMPs-200      | 6  | 1                                           | NaCl                      | $-45.97 \pm 1.09$    | $-38.33 \pm 1.69$  | $-29.25 \pm 0.09$   | $218.70 \pm 2.73$         |
|                | 6  | 1                                           | $\text{CaCl}_2$           | $-20.30 \pm 0.43$    | $-26.26 \pm 0.17$  | $-20.93 \pm 0.83$   | $230.03 \pm 1.97$         |
|                | 6  | 1                                           | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $-47.77 \pm 1.47$    | $-37.93 \pm 0.21$  | $-34.04 \pm 0.33$   | $217.83 \pm 3.39$         |

1) 载铁石英砂表示石英砂和载铁石英砂的混合物(质量比为 2:1)

体上随时长的增加变化较小,  $c/c_0$  均在 0.94 以上, 故可认为 PSMPs 在迁移实验中的稳定性较好。

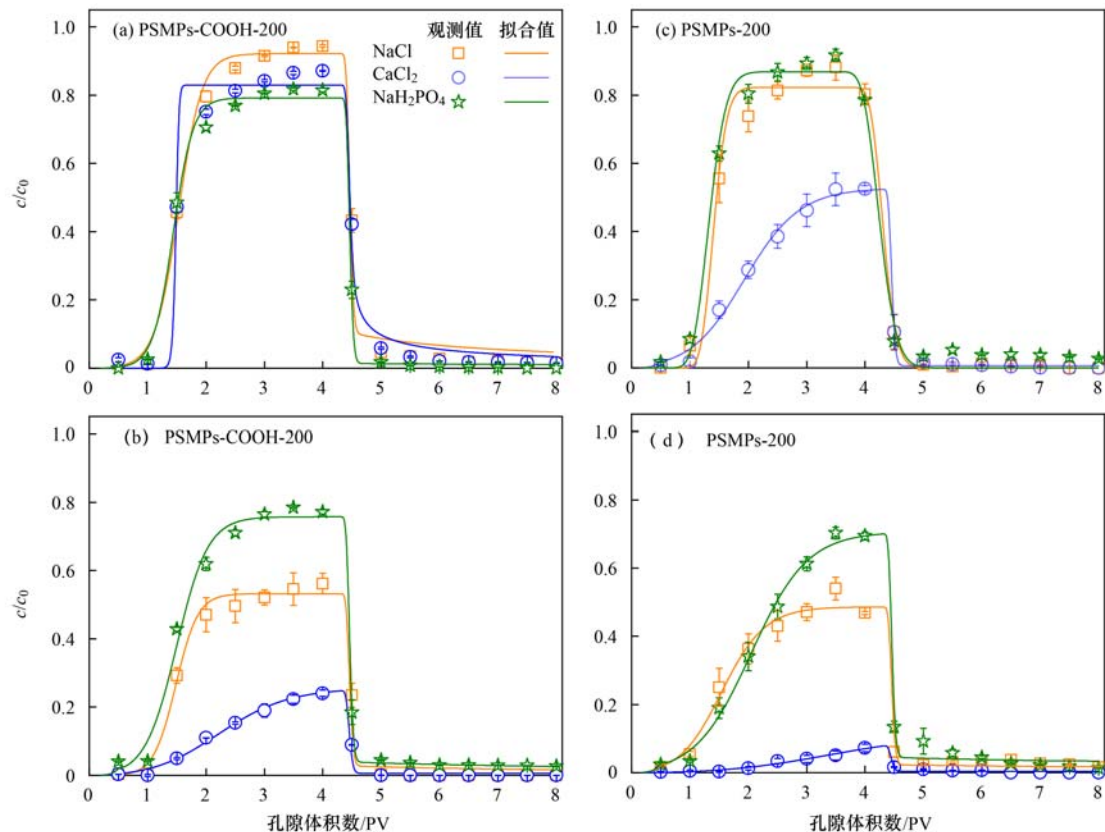
## 2.2 铁氧化物存在下离子类型对 PSMPs 迁移的影响

同一离子强度( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、不同离子类型背景下, PSMPs 在纯石英砂和载铁石英砂中的穿透曲线见图 3, 拟合参数见表 3。对于阳离子,  $\text{Ca}^{2+}$  对 PSMPs 在纯石英砂和载铁石英砂中的阻滞作用均大于  $\text{Na}^+$  (图 3)。例如纯石英砂下, 出水溶液中 PSMPs-COOH-200 的回收率由  $\text{Ca}^{2+}$  背景溶液下的  $(83.51 \pm 0.11)\%$  升高至  $\text{Na}^+$  背景溶液下的  $(92.95 \pm 0.63)\%$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  背景溶液下拟合的第一个动力学位点上的二级保留系数( $k_{1a}$ )和第二个动力学位点上的二级保留系数( $k_{2a}$ ) ( $4.71 \text{ min}^{-1}$  和  $0.45 \text{ min}^{-1}$ )也均高于  $\text{Na}^+$  背景溶液 ( $1.50 \text{ min}^{-1}$  和  $0.19 \text{ min}^{-1}$ ) [图 3(a) 和表 3]。相对于一价  $\text{Na}^+$ , 二价  $\text{Ca}^{2+}$  有较强的电荷中和作用, 并且可以在 PSMPs 与 PSMPs 之间以及 PSMPs 与介质之间起架桥作用<sup>[41]</sup>, 使 PSMPs 和石英砂的 Zeta 电位升高, PSMPs 粒径增大, 进而使更多的 PSMPs 沉积在石英砂中。Wu 等<sup>[42]</sup> 的研究也表明, 同等离子强度下 ( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), PSMPs 在黑土中的迁移回收率由  $\text{Na}^+$  背景下的 87.5% 降低至  $\text{Ca}^{2+}$  背景下的 74.2%。此外, 铁氧化物的存在会阻滞 PSMPs 在不同阳离子类型下的迁移 [图 3(b)], 如  $\text{Ca}^{2+}$  离子背景下, 出水溶液中 PSMPs-COOH-200 的回收率由纯石英砂中的  $(83.51 \pm 0.11)\%$  降低至载铁石英砂中的  $(17.67 \pm 3.42)\%$ ,  $k_{2a}$  由  $0.45 \text{ min}^{-1}$  增加至  $3.29 \text{ min}^{-1}$  (表 3),  $k_{2a}$  的显著升高表明载铁石英砂对 PSMPs 的不可逆吸附增加, 故阻滞作用更强。这是因为: ①铁氧化物的加入提高了石英砂的 Zeta 电位 (表 2), 降低了 PSMPs-COOH-200 和石英砂之间的静电斥力; ②载铁石英砂表面粗糙度增加 (图 1), 不利于 PSMPs-COOH-200 的迁移, 目前已有许多研究表明多孔介质表面粗糙度在胶体迁移中起到重要作用, 粗糙度的增加不仅可以为 PSMPs 提供更多的沉积位点, 还可以降低 PSMPs 和介质间的能量位垒, 进而阻滞 PSMPs 的迁移<sup>[43~46]</sup>; ③铁氧化物能够吸附 PSMPs, 不利于 PSMPs 迁移<sup>[47]</sup>。铁氧化物在 PSMPs 迁移过程中的阻滞作用已被多次报道。如 Tong 等<sup>[25]</sup> 评估了生物炭和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性生物炭对 PSMPs 迁移的影响, 结果表明与生物炭相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性生物炭更能阻滞 PSMPs 在多孔介质中的迁移。Wu 等<sup>[42]</sup> 研究指出 PSMPs 在低 Fe/Al 比例的土壤中沉积更少, 迁移更快。

对于阴离子, 纯石英砂中 PSMPs-COOH-200 和 PSMPs-200 的迁移行为主要受其表面 Zeta 电位的控制。纯石英砂中 PSMPs-COOH-200 在  $\text{Cl}^-$  背景溶液

( $\text{NaCl}$ ) 中的迁移能力大于  $\text{PO}_4^{3-}$  [图 3(a)], 出水中的回收率分别为  $(92.95 \pm 0.63)\%$  和  $(78.12 \pm 0.11)\%$ , 第一个动力学位点上一级脱离系数( $k_{1d}$ ) 分别为  $1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  和  $0.19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{2a}$  分别为  $0.19 \text{ min}^{-1}$  和  $0.56 \text{ min}^{-1}$  (表 3), 这是由于 PSMPs-COOH-200 在  $\text{Cl}^-$  背景下的 Zeta 电位 [ $(-54.37 \pm 1.18) \text{ mV}$ ] 低于  $\text{PO}_4^{3-}$  背景 [ $(-48.07 \pm 1.05) \text{ mV}$ ], 故  $\text{Cl}^-$  背景下介质间的静电斥力大于  $\text{PO}_4^{3-}$  背景; 而 PSMPs-200 在两种阴离子下的 Zeta 电位接近 [ $\text{PO}_4^{3-}$ :  $(-47.77 \pm 1.47) \text{ mV}$ ;  $\text{Cl}^-$ :  $(-45.97 \pm 1.09) \text{ mV}$ ], 故迁移能力区别较小 [图 3(b)]。在载铁石英砂中, PSMPs-COOH-200 和 PSMPs-200 均是在  $\text{PO}_4^{3-}$  背景溶液下更容易迁移 [图 3(c) 和图 3(d)], 且两者在  $\text{PO}_4^{3-}$  背景下的  $k_{2a}$  ( $0.66 \text{ min}^{-1}$  和  $0.83 \text{ min}^{-1}$ ) 小于  $\text{Cl}^-$  背景 ( $1.51 \text{ min}^{-1}$  和  $1.73 \text{ min}^{-1}$ ) (表 3)。当铁氧化物存在时, 一方面由于无机磷以内圈络合物的形式与铁氧化物发生吸附并难以解吸<sup>[48]</sup>, 导致载铁石英砂的 Zeta 电位在  $\text{PO}_4^{3-}$  背景下 [ $(-34.04 \pm 0.33) \text{ mV}$ ] 低于  $\text{Cl}^-$  背景 [ $(-29.25 \pm 0.09) \text{ mV}$ ], 促进 PSMPs 的迁移; 另一方面也可能是  $\text{PO}_4^{3-}$  竞争吸附介质表面的吸附位点, 从而促进 PSMPs 的迁移<sup>[49]</sup>。罗小廷等<sup>[49]</sup> 的研究也表明  $\text{PO}_4^{3-}$  会促进纳米二氧化钛在载铁石英砂中的迁移。为进一步明确  $\text{PO}_4^{3-}$  与铁氧化物之间的相互作用机制, 本研究采用 CD-MUSIC 模型进行了模拟计算, 结果表明当  $\text{PO}_4^{3-}$  添加浓度为从  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 铁氧化物对其吸附量相应地从  $0.095 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (表 4)。然而, 在相对高的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附量 ( $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 下, 铁氧化物的 Zeta 电位却有所升高 [ $(-29.90 \pm 0.41) \text{ mV}$ ], 这可能是因为  $\text{PO}_4^{3-}$  在不同的添加浓度下与铁氧化物形成的主要络合物形态有所差异。随着  $\text{PO}_4^{3-}$  添加浓度的增加, 其与铁氧化物形成的主要络合物形态从  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$  ( $61.38\%$ ) 逐渐转变为  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$  ( $53.98\%$ )。由于  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}$  所带负电荷数 ( $-1$ ) 小于  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$  ( $-2$ ), 故铁氧化物在  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{PO}_4^{3-}$  背景溶液下的 Zeta 电位升高, 不利于 PSMPs 的迁移。综上, 铁氧化物可以吸附  $\text{PO}_4^{3-}$  并形成内圈络合物, 且内圈络合物的形态受  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度的控制, 进而改变载铁石英砂的 Zeta 电位, 影响 PSMPs 的迁移行为。

此外, 除  $\text{PO}_4^{3-}$  背景溶液下的纯石英砂柱,  $c/c_0$ 、出水回收率和  $k_{2a}$  值显示 PSMPs-COOH-200 在不同阴阳离子类型下的纯石英砂及载铁石英砂中的迁移能力均强于 PSMPs-200 (图 3 和表 3)。相比于



离子强度均为  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (a) 和 (c) 为纯石英砂, (b) 和 (d) 为载铁石英砂

图 3 不同离子类型下 PSMPs 在石英砂和载铁石英砂中的迁移

Fig. 3 Transport of PSMPs in quartz sand and iron-loaded quartz sand under different ion types

表 3 pH=6 时, 纯石英砂和载铁石英砂中 PSMPs 的迁移模型拟合实验参数<sup>1)</sup>

Table 3 Fitted parameters of PSMPs transport in quartz sand and iron-loaded quartz sand at pH=6

| 类型                    | 项目             | 离子强度<br>/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 背景溶液类型                    | PSMPs 出水<br>回收率/% | $k_{1a}/\text{min}^{-1}$ | $k_{1d}\times 10^{-2}/\text{min}^{-1}$ | $k_{2a}/\text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
|-----------------------|----------------|-------------------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-------|
| 纯<br>石<br>英<br>砂      | PSMPs-COOH-200 | 1                                         | NaCl                      | $92.95\pm 0.63$   | 1.50                     | 1.17                                   | 0.19                     | 0.99  |
|                       |                | 10                                        | NaCl                      | $66.18\pm 1.43$   | 1.09                     | 0.78                                   | 0.64                     | 0.97  |
|                       |                | 50                                        | NaCl                      | $22.16\pm 1.76$   | 1.14                     | 2.70                                   | 3.76                     | 0.95  |
|                       |                | 0.1                                       | $\text{CaCl}_2$           | $99.61\pm 0.89$   | 3.93                     | 1.02                                   | 0.08                     | 0.97  |
|                       |                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | $83.51\pm 0.11$   | 4.71                     | 3.19                                   | 0.45                     | 0.99  |
|                       |                | 10                                        | $\text{CaCl}_2$           | $0.80\pm 0.09$    | 3.59                     | 0.81                                   | 8.57                     | 0.93  |
|                       |                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $78.12\pm 0.11$   | 1.64                     | 0.19                                   | 0.56                     | 1.00  |
|                       |                | 10                                        | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $60.70\pm 0.91$   | 4.08                     | 1.38                                   | 1.15                     | 0.98  |
|                       | PSMPs-200      | 1                                         | NaCl                      | $83.09\pm 1.55$   | 1.36                     | 0.41                                   | 0.37                     | 0.99  |
|                       |                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | $43.83\pm 1.71$   | 1.00                     | 0.08                                   | 1.54                     | 0.99  |
|                       |                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $90.56\pm 1.06$   | 1.5                      | 1.70                                   | 0.23                     | 0.98  |
| 载<br>铁<br>石<br>英<br>砂 | PSMPs-COOH-200 | 1                                         | NaCl                      | $52.26\pm 0.42$   | 1.75                     | 0.54                                   | 1.51                     | 0.98  |
|                       |                | 10                                        | NaCl                      | $24.60\pm 0.37$   | 1.43                     | 0.30                                   | 3.32                     | 0.99  |
|                       |                | 50                                        | NaCl                      | $4.03\pm 4.00$    | 2.81                     | 0.00                                   | 16.80                    | 0.94  |
|                       |                | 0.1                                       | $\text{CaCl}_2$           | $33.56\pm 4.29$   | 1.11                     | 0.22                                   | 1.81                     | 0.98  |
|                       |                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | $17.67\pm 3.42$   | 1.17                     | 0.13                                   | 3.29                     | 0.98  |
|                       |                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $76.22\pm 1.39$   | 1.13                     | 0.52                                   | 0.66                     | 0.99  |
|                       |                | 10                                        | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $38.93\pm 0.71$   | 0.83                     | 0.98                                   | 1.71                     | 0.99  |
|                       | PSMPs-200      | 1                                         | NaCl                      | $49.08\pm 2.31$   | 0.98                     | 0.43                                   | 1.73                     | 0.98  |
|                       |                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | $6.04\pm 0.40$    | 1.50                     | 0.18                                   | 5.33                     | 0.97  |
|                       |                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $59.87\pm 0.95$   | 1.00                     | 0.41                                   | 0.83                     | 0.99  |

1) PSMPs 出水回收率 (%) 由实验数据计算所得;  $k_{1a}$ 、 $k_{1d}$ 、 $k_{2a}$  和  $R^2$  这 4 个参数由胶体迁移模型拟合得出;  $R^2$  表示决定系数

PSMPs-COOH-200, 无羧基修饰的 PSMPs-200 的 Zeta 电位略高 (表 2), 与介质之间的静电斥力略弱<sup>[50]</sup>, 进 而迁移能力较小. 此外, PSMPs 的疏水性可能也会对其迁移行为产生影响. 有研究指出, 老化后的 PSMPs

因表面含氧官能团增加导致其亲水性增强,故其迁移能力也增强<sup>[51]</sup>. 相比于 PSMPs-200, 羧基修饰的 PSMPs-COOH-200 具有更强的亲水性,进而可能利于其迁移. 在  $\text{PO}_4^{3-}$  背景溶液下的纯石英砂柱中,

PSMPs-200 在第一个动力学位点上的一级脱离系数  $k_{1d}$  ( $1.70 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) 显著大于 PSMPs-COOH-200 ( $0.19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ),表明 PSMPs-COOH-200 和介质之间更趋向于脱离而不是沉积,因此迁移能力更强.

表 4 CD-MUSIC 模型所用表面参数及计算结果<sup>1)</sup>

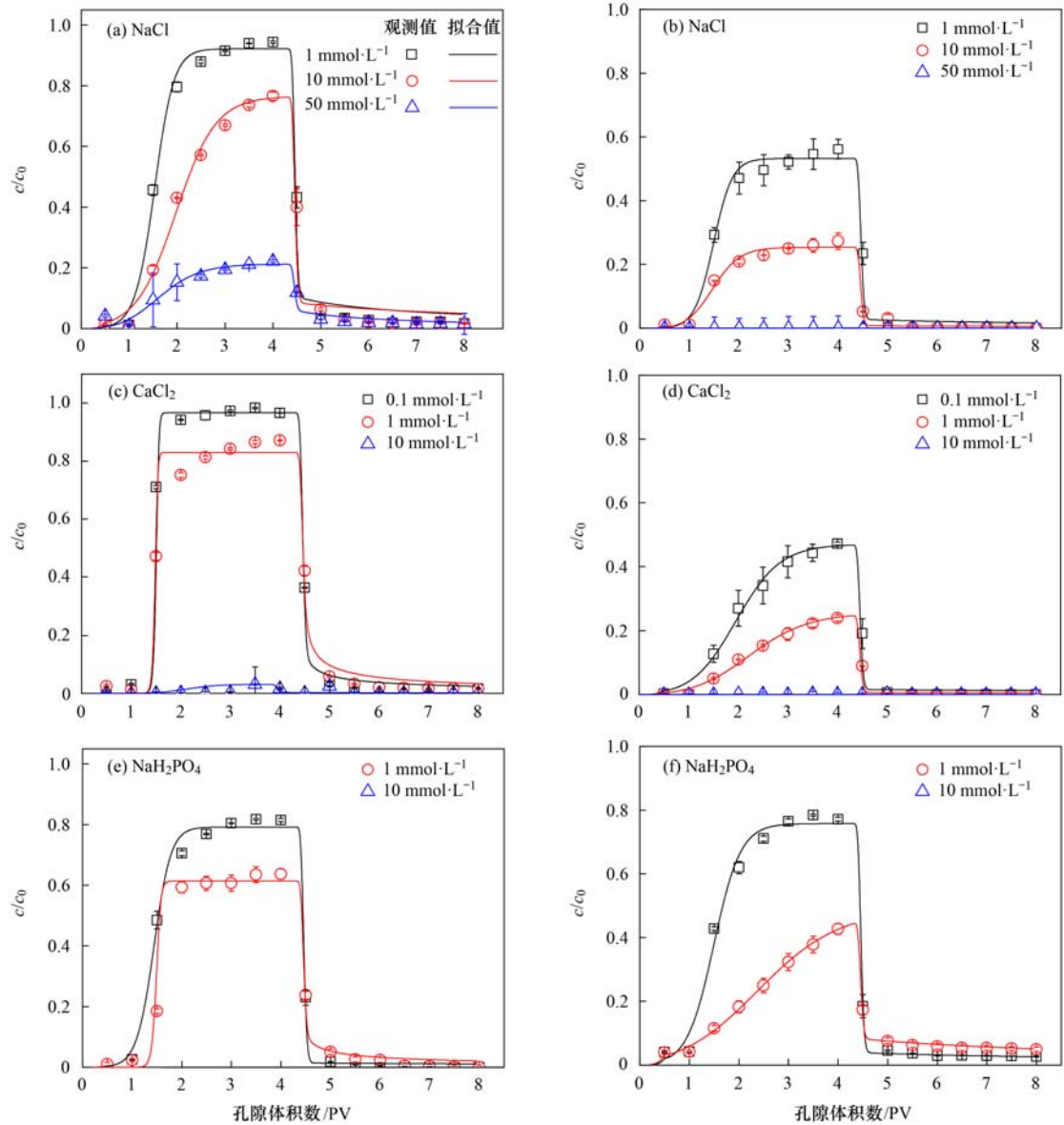
| Table 4 Surface parameters used in the CD-MUSIC model and the calculation results |                                                                |                               |                                               |                     |                             |              |              |              |         |       |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|---------|-------|--|
| $\text{PO}_4^{3-}$ 添加浓度<br>/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$                    | $\text{PO}_4^{3-}$ 吸附浓度<br>/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 载铁石英砂<br>Zeta 电位/ $\text{mV}$ | 表面类型                                          | $\equiv\text{FeOH}$ | $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$ | $\Delta z_0$ | $\Delta z_1$ | $\Delta z_2$ | $\lg K$ | 占比/%  |  |
| 1                                                                                 | 0.095                                                          | $-34.04 \pm 0.33$             | $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2^{-2}$ | 2                   | 0                           | 0.46         | -1.46        | 0            | 27.78   | 61.38 |  |
|                                                                                   |                                                                |                               | $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}^{-1}$ | 2                   | 0                           | 0.63         | -0.63        | 0            | 32.09   | 38.62 |  |
| 10                                                                                | 0.12                                                           | $-29.90 \pm 0.41$             | $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2^{-2}$ | 2                   | 0                           | 0.46         | -1.46        | 0            | 27.78   | 46.02 |  |
|                                                                                   |                                                                |                               | $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}^{-1}$ | 2                   | 0                           | 0.63         | -0.63        | 0            | 32.09   | 53.98 |  |

1)  $\Delta z_0$ 、 $\Delta z_1$ 、 $\Delta z_2$  和  $\lg K$  列的值均引自文献[39]

2.3 铁氧化物存在下离子强度对 PSMPs 迁移的影响

同一离子类型下,离子强度也会对 PSMPs 的迁

移行为产生影响. 为进一步探究离子强度对 PSMPs 迁移行为的影响,以 PSMPs-COOH-200 为代表,测定



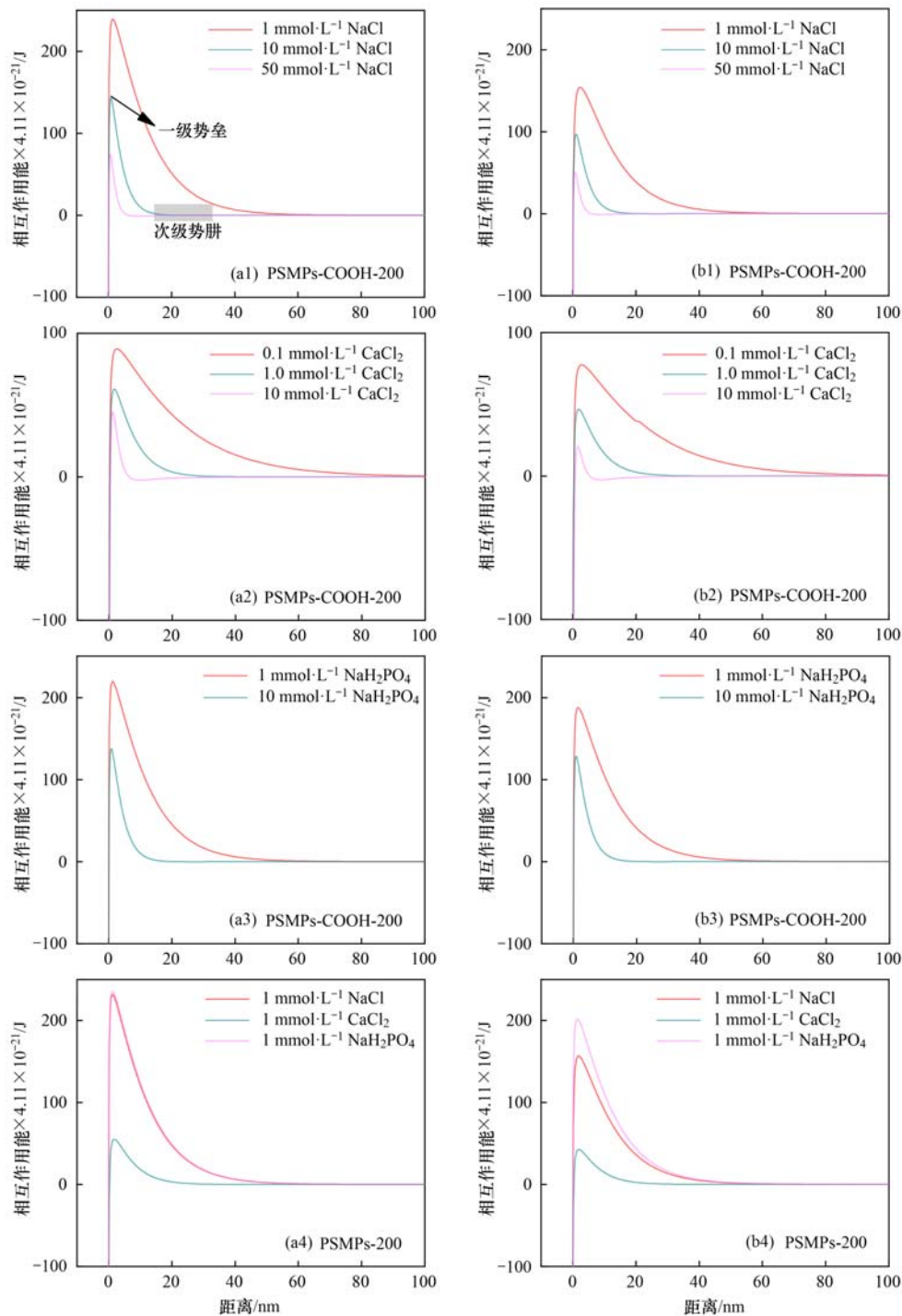
(a)、(c)和(e)为纯石英砂,(b)、(d)和(f)为载铁石英砂

图 4 不同离子强度和离子类型下 PSMPs-COOH-200 在石英砂及载铁石英砂中的迁移

Fig. 4 Transport of PSMPs-COOH-200 in quartz sand and iron-loaded quartz sand under different ion strengths and ion types

了其在不同离子强度下的穿透曲线(图4),相应的拟合参数见表3.不同离子类型下(NaCl、CaCl<sub>2</sub>和NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>),PSMPs-COOH-200在纯石英砂以及载铁石英砂中的迁移均随离子强度的增加而降低.如纯石英砂柱中,1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl背景溶液下,PSMPs-COOH-200的 $c/c_0$ 最高可达 $0.94 \pm 0.01$ ,出水中的回收率为 $(92.95 \pm 0.63)\%$ ,而50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl背景溶液下的 $c/c_0$ 最高为 $0.22 \pm 0.004$ ,出水中的回收率为 $(22.16 \pm 1.76)\%$ [图4(a)和表3].此外,

由表3可知,低离子强度(1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl)背景下 $k_{1a}(1.50 \text{ min}^{-1}) > k_{2a}(0.19 \text{ min}^{-1})$ ,高离子强度(50 mmol·L<sup>-1</sup>)背景下 $k_{1a}(1.14 \text{ min}^{-1}) < k_{2a}(3.76 \text{ min}^{-1})$ ,即随着离子强度的增加, $k_{2a}$ 显著升高,表明石英砂对PSMPs的吸附随着离子强度的增加从可逆吸附逐渐转变为不可逆吸附,阻滞作用加剧.这是因为高的离子强度显著压缩了PSMPs和石英砂的双电层,减少其表面电负性[PSMPs-COOH-200:从 $(-54.37 \pm 1.18) \text{ mV}$ 升高至 $(-38.13 \pm 0.95) \text{ mV}$ ;



(a) 为纯石英砂, (b) 为载铁石英砂; 一级势垒表示相互作用能的最大值

图5 不同离子强度和离子类型下PSMPs与石英砂和载铁石英砂的DLVO接触能

Fig. 5 DLVO interaction energy between PSMPs in quartz sand and iron-loaded quartz sand under different ion types and ion strengths

纯石英砂:从 $(-38.33 \pm 1.69)$  mV 升高至 $(-28.43 \pm 0.69)$  mV,表 2],进而使两者间的静电斥力降低, PSMPs 迁移能力减弱<sup>[52~55]</sup>. Tong 等<sup>[25]</sup>的研究也表明,增加离子强度不同程度地阻滞了不同粒径(0.02、0.2 和 2  $\mu\text{m}$ ) PSMPs 在石英砂中的迁移.张颖昕等<sup>[56]</sup>探究了离子强度对臭氧老化后 PSMPs 迁移行为的影响,结果显示  $\text{Na}^+$  浓度从  $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, PSMPs 的最大穿透率由 63.5% 降低至 47.5%. 相比于纯石英砂, PSMPs-COOH-200 在载铁石英砂中的迁移能力均降低,解释同 2.2 节中所述.

2.4 DLVO 理论解释 PSMPs 迁移机制

DLVO 理论用于计算 PSMPs 与石英砂之间的作用能.不同离子强度以及离子类型下 PSMPs 与石英砂或载铁石英砂的作用能随分离距离的变化见图 5,一级势垒如表 5 所示.从图 5(a1)可以看出,当 PSMPs 与石英砂相距较远时,两者间相互作用能趋近于 0,作用力并不明显.随着距离的逐渐接近,次级势阱出现,两者间发生可逆的吸附.而当 PSMPs 与石英砂更为接近时,由于扩散层大范围重叠,静电斥力逐渐增大,两者间作用力逐渐上升为正值并出现峰值,达到一级势垒<sup>[57]</sup>.一级势垒较高时, PSMPs 和介质间的相互斥力较大,进而有利

于 PSMPs 的迁移.不同离子类型对 PSMPs 和介质间一级势垒的影响不同.纯石英砂中, PSMPs-COOH-200 与介质间的一级势垒在 NaCl 背景溶液下达到最大, PSMPs-200 与介质间的一级势垒在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  背景溶液下达到最大,表明 PSMPs-COOH-200 和 PSMPs-200 在纯石英砂中的迁移能力分别在 NaCl 和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  背景下达到最高;而载铁石英砂中, PSMPs-COOH-200 和 PSMPs-200 与介质间的一级势垒均有所降低,但均在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  背景下达到最高,  $\text{CaCl}_2$  背景下达到最低,即铁氧化物的存在降低了 PSMPs 的迁移能力<sup>[43,47]</sup>,但两种 PSMPs 均在  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  背景溶液下更容易迁移. Ma 等<sup>[19]</sup>的研究结果也显示,针铁矿的加入使纳米塑料颗粒与介质间的一级势垒消失,进而阻滞其迁移.此外, PSMPs 与介质间的一级势垒均随离子强度的增大而降低<sup>[25,56,58]</sup>,表明 PSMPs 的迁移能力随着离子强度的增大而减弱. Wang 等<sup>[59]</sup>的研究也指出, 500 nm PSMPs 与石英砂之间的一级势垒由  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 下的  $596.1 \times 4.11 \times 10^{-21} \text{ J}$  降低至  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 下的  $305.8 \times 4.11 \times 10^{-21} \text{ J}$ .以上结果均与不同条件下 PSMPs 的迁移结果一致,因此,联合 DLVO 理论可以更好地阐明 PSMPs 的迁移行为.

表 5 不同体系中 PSMPs 与石英砂或载铁石英砂的一级势垒<sup>1)</sup>  
Table 5 DLVO energy barriers between PSMPs and quartz sand or iron-loaded quartz sand under different systems

| PSMPs          | 离子强度<br>/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 背景溶<br>液类型                | 与石英砂间的<br>一级势垒<br>$\Phi_{\text{MAX}} \times 4.11 \times 10^{-21} \text{ J}$ | 与载铁石英砂间的<br>一级势垒<br>$\Phi_{\text{MAX}} \times 4.11 \times 10^{-21} \text{ J}$ |
|----------------|-------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| PSMPs-COOH-200 | 1                                         | NaCl                      | 239.14                                                                      | 153.84                                                                        |
|                | 10                                        | NaCl                      | 143.12                                                                      | 96.79                                                                         |
|                | 50                                        | NaCl                      | 74.26                                                                       | 50.39                                                                         |
|                | 0.1                                       | $\text{CaCl}_2$           | 89.11                                                                       | 77.84                                                                         |
|                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | 61.14                                                                       | 46.45                                                                         |
|                | 10                                        | $\text{CaCl}_2$           | 45.20                                                                       | 20.58                                                                         |
|                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | 219.36                                                                      | 187.66                                                                        |
|                | 10                                        | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | 137.59                                                                      | 128.31                                                                        |
| PSMPs-200      | 1                                         | NaCl                      | 231.55                                                                      | 156.55                                                                        |
|                | 1                                         | $\text{CaCl}_2$           | 55.13                                                                       | 42.48                                                                         |
|                | 1                                         | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | 235.59                                                                      | 201.69                                                                        |

1) 载铁石英砂表示石英砂和载铁石英砂的混合物(质量比为 2:1);一级势垒表示相互作用能的最大值

3 结论

- (1)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  背景下, PSMPs 的表面负电荷多, 静电斥力大, 故稳定性最好, 而  $\text{CaCl}_2$  背景下, PSMPs 因 Zeta 电位的增加而稳定性降低.
- (2) 不同离子类型对 PSMPs 迁移行为的影响具有差异性. 相比于  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  因其离子架桥等作用更能抑制 PSMPs 的迁移, 且抑制作用在铁氧化物的存在下更强; 阴离子以  $\text{Cl}^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  为例, 纯石英砂柱

- 中, PSMPs 在前者中的迁移更强, 而铁氧化物存在时,  $\text{PO}_4^{3-}$  能与其形成络合物进而降低表面电负性, 故 PSMPs 更易在  $\text{PO}_4^{3-}$  背景下迁移. 除  $\text{PO}_4^{3-}$  背景溶液下的纯石英砂柱中, PSMPs-COOH-200 在其他条件下的迁移能力均大于 PSMPs-200.
- (3) 无论是纯石英砂柱还是载铁石英砂柱, 离子强度的增加都显著压缩了 PSMPs 和石英砂的双电层, 减少其表面电负性, 进而阻滞 PSMPs 的迁移.

## 参考文献:

- [1] Rillig M C, Lehmann A. Microplastic in terrestrial ecosystems [J]. *Science*, 2020, **368**(6498): 1430-1431.
- [2] Dris R, Gasperi J, Rocher V, *et al.* Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **12**(5): 592-599.
- [3] Eriksen M, Lebreton L C M, Carson H S, *et al.* Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea[J]. *PLoS One*, 2014, **9**(12), doi: 10.1371/journal.pone.0111913.
- [4] Helmberger M S, Tiemann L K, Grieshop M J. Towards an ecology of soil microplastics[J]. *Functional Ecology*, 2020, **34**(3): 550-560.
- [5] Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson R C, *et al.* Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(6): 3060-3075.
- [6] Horton A A, Walton A, Spurgeon D J, *et al.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **586**: 127-141.
- [7] Zhang G S, Liu Y F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 12-20.
- [8] Nizzetto L, Futter M, Langaas S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(20): 10777-10779.
- [9] Teuten E L, Saquing J M, Knappe D R U, *et al.* Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, **364**(1526): 2027-2045.
- [10] Rochman C M, Manzano C, Hentschel B T, *et al.* Polystyrene plastic: a source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 13976-13984.
- [11] Bläsing M, Amelung W. Plastics in soil: analytical methods and possible sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 422-435.
- [12] Liu F F, Liu G Z, Zhu Z L, *et al.* Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry[J]. *Chemosphere*, 2019, **214**: 688-694.
- [13] Wang J, Coffin S, Sun C L, *et al.* Negligible effects of microplastics on animal fitness and HOC bioaccumulation in earthworm *Eisenia fetida* in soil [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **249**: 776-784.
- [14] Driedger A G J, Dürr H H, Mitchell K, *et al.* Plastic debris in the Laurentian Great Lakes: a review[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2015, **41**(1): 9-19.
- [15] Yasir A M, Ma J, Ouyang X X, *et al.* Effects of selected functional groups on nanoplastics transport in saturated media under diethylhexyl phthalate co-contamination conditions [J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131965.
- [16] Tan M M, Liu L F, Zhang M G, *et al.* Effects of solution chemistry and humic acid on the transport of polystyrene microplastics in manganese oxides coated sand [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **413**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125410.
- [17] Liu H B, Chen T H, Frost R L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment [J]. *Chemosphere*, 2014, **103**: 1-11.
- [18] Li M, He L, Zhang M Y, *et al.* Cotransport and deposition of iron oxides with different-sized plastic particles in saturated quartz sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3547-3557.
- [19] Ma J, Qiu Y, Zhao J Y, *et al.* Effect of agricultural organic inputs on nanoplastics transport in saturated goethite-coated porous media: particle size selectivity and role of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(6): 3524-3534.
- [20] Shaniv D, Dror I, Berkowitz B. Effects of particle size and surface chemistry on plastic nanoparticle transport in saturated natural porous media [J]. *Chemosphere*, 2021, **262**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127854.
- [21] Yecheskel Y, Dror I, Berkowitz B. Silver nanoparticle (Ag-NP) retention and release in partially saturated soil: column experiments and modelling [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(2): 422-435.
- [22] Ling X, Yan Z H, Liu Y X, *et al.* Transport of nanoparticles in porous media and its effects on the co-existing pollutants [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **283**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117098.
- [23] Dong S N, Shi X Q, Gao B, *et al.* Retention and release of graphene oxide in structured heterogeneous porous media under saturated and unsaturated conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(19): 10397-10405.
- [24] Lu T T, Gilfedder B S, Peng H, *et al.* Effects of clay minerals on the transport of nanoplastics through water-saturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **796**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148982.
- [25] Tong M P, He L, Rong H F, *et al.* Transport behaviors of plastic particles in saturated quartz sand without and with biochar/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-biochar amendment [J]. *Water Research*, 2020, **169**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115284.
- [26] 邓迎璇. 基于 LCD 模型量化分析多重因子对砷在土壤颗粒上吸附的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [27] 谈波. 针铁矿、赤铁矿对铅的吸附及其 CD-MUSIC 模型拟合[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [28] 王龙, 马杰, 邓迎璇, 等. 金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, **34**(5): 405-413.
- Wang L, Ma J, Deng Y X, *et al.* Micro-interfacial mechanism and model of metal ions adsorption on the iron(hydr)oxides and humic substances: a review [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, **34**(5): 405-413.
- [29] Wang D J, Zhang W, Zhou D M. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(10): 5154-5161.
- [30] Chen J Y, Lu T T, Wang Y, *et al.* Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated kaolinite- and goethite-coated sand columns: effects of low-molecular-weight organic acids [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(24): 24922-24932.
- [31] 叶芯瑶, 吴鸣, 胡晓农, 等. 纳米塑料颗粒在饱和多孔介质中的迁移规律[J]. *地质科技通报*, 2022, **41**(4): 225-233.
- Ye X Y, Wu M, Hu X N, *et al.* Migration mechanism of nanoplastic particles in saturated porous media [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, **41**(4): 225-233.
- [32] Johnson P R, Sun N, Elimelech M. Colloid transport in

- geochemically heterogeneous porous media: modeling and measurements[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(11): 3284-3293.
- [33] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, **83**(1): 138-145.
- [34] Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces [M]. London: Academic Press, 1992.
- [35] Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, **70**: 125-169.
- [36] Hogg R I, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**: 1638-1651.
- [37] Walters J K. Particle deposition and aggregation, measurement, modelling and simulation: by M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia and R. A. Williams. Published by Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995, 496 pp., £ 75.00 ISBN 0-7506-0743-2[J]. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 1996, **64**(3): 363.
- [38] Dzombak D A, Morel F M M. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide[M]. New York: Wiley, 1990.
- [39] Antelo J, Fiol S, Pérez C, *et al.* Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **347**(1): 112-119.
- [40] Keizer M G, Van Riemsdijk W H. ECOSAT: A computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems, version 4.9 user's manual[M]. The Netherlands: Wageningen University, 2009.
- [41] 李宵慧, 徐红霞, 孙媛媛, 等. 多孔介质中微塑料的环境行为研究进展[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(6): 2798-2811.
- Li X H, Xu H X, Sun Y Y, *et al.* Review on the environmental behaviors of microplastics in porous media [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(6): 2798-2811.
- [42] Wu X L, Lyu X Y, Li Z Y, *et al.* Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: effect of soil properties, ionic strength and cation type[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **707**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136065.
- [43] Bradford S A, Torkzaban S. Colloid interaction energies for physically and chemically heterogeneous porous media [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(11): 3668-3676.
- [44] Bradford S A, Torkzaban S. Determining parameters and mechanisms of colloid retention and release in porous media[J]. *Langmuir*, 2015, **31**(44): 12096-12105.
- [45] Shen C Y, Jin Y, Li B G, *et al.* Facilitated attachment of nanoparticles at primary minima by nanoscale roughness is susceptible to hydrodynamic drag under unfavorable chemical conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 1094-1102.
- [46] Torkzaban S, Bradford S A. Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 274-284.
- [47] Zhang Y Y, Luo Y Y, Guo X T, *et al.* Charge mediated interaction of polystyrene nanoplastic (PSNP) with minerals in aqueous phase[J]. *Water Research*, 2020, **178**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115861.
- [48] Arai Y, Sparks D L. Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: a multiscale approach [J]. *Advances in Agronomy*, 2007, **94**: 135-179.
- [49] 罗小廷, 吴丹, 梁嘉良, 等. 典型阴离子对纳米二氧化钛在载铁石英砂多孔介质中迁移行为的影响[J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2017, **53**(4): 749-757.
- Luo X T, Wu D, Liang J L, *et al.* Influence of typical anions on the transport of titanium dioxide nanoparticles in iron oxide-coated porous media [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, **53**(4): 749-757.
- [50] Zhang G S, Zhang F X, Li X T. Effects of polyester microfibers on soil physical properties: perception from a field and a pot experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **670**: 1-7.
- [51] 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.
- [52] 董姝楠, 夏继红, 王为木, 等. 土壤-地下水中微塑料迁移的影响因素及机制研究进展[J]. *农业工程学报*, 2020, **36**(14): 1-8.
- Dong S N, Xia J H, Wang W M, *et al.* Review on impact factors and mechanisms of microplastic transport in soil and groundwater [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, **36**(14): 1-8.
- [53] Zhao W G, Su Z, Geng T, *et al.* Effects of ionic strength and particle size on transport of microplastic and humic acid in porous media [J]. *Chemosphere*, 2022, **309**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136593.
- [54] Zhao P, Cui L M, Zhao W G, *et al.* Cotransport and deposition of colloidal polystyrene microplastic particles and tetracycline in porous media: the impact of ionic strength and cationic types [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **753**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142064.
- [55] Liu J, Ma Y N, Zhu D Q, *et al.* Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 2677-2685.
- [56] 张颖昕, 刘金, 徐佳乐, 等. 不同类型纳米塑料在饱和沙土中的迁移行为研究[J]. *环境科学学报*, 2023, **43**(3): 466-477.
- Zhang Y X, Liu J, Xu J L, *et al.* Transport behavior of different types of nanoplastics in saturated sandy soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, **43**(3): 466-477.
- [57] 王智巧, 马杰, 陈雅丽, 等. 不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2292-2300.
- Wang Z Q, Ma J, Chen Y L, *et al.* Stability of ferrihydrite and goethite nanoparticles under different environmental conditions [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2292-2300.
- [58] Fei J, Xie H Y, Zhao Y F, *et al.* Transport of degradable/nondegradable and aged microplastics in porous media: effects of physicochemical factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **851**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.158099.
- [59] Wang Y H, Xu L H, Chen H E, *et al.* Retention and transport behavior of microplastic particles in water-saturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **808**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152154.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Pollution Characteristics and Transport contributions of Ambient Ozone and Volatile Organic Compounds in Southern Hebei Cities .....                                                                                                          | ZHAO Jiang-wei, NIE Sai-sai, YU Yu-jie, <i>et al.</i> (4775)         |
| Temporal and Spatial Distributions of O <sub>3</sub> Concentration and Potential Source Area Analysis of Hexi Corridor Based on Satellite and Ground Monitoring .....                                                                         | LI Jin-chao, CAO Chun, FANG Feng, <i>et al.</i> (4785)               |
| Spatial and Temporal Variations in Ozone Pollution and Sensitivity Characteristics in Hainan Island .....                                                                                                                                     | FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (4799)               |
| Temporal and Spatial Characteristics of Troposphere O <sub>3</sub> and Precursors HCHO and NO <sub>2</sub> in East China .....                                                                                                                | WANG Xiao-wen, LIU Min-xia, WANG Yang, <i>et al.</i> (4809)          |
| Evolution Characteristics of Atmospheric Formaldehyde Emissions in Guangdong Province from 2006 to 2020 .....                                                                                                                                 | MING Gui-ying, ZHU Man-ni, SHA Qing-e, <i>et al.</i> (4819)          |
| VOCs Emission Level and Emission Reduction Potential of Coating Industry in Zibo .....                                                                                                                                                        | HUANG Yue-run, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (4832)          |
| Pollution Characteristics of Carbonaceous Components in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> of Road Dust Fall and Soil Dust in Xi'an .....                                                                                                 | SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (4843)      |
| Runoff Simulation and Its Response to Extreme Precipitation in the Yangtze River Basin .....                                                                                                                                                  | GAO Shuang, TI Chao-pu, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (4853)         |
| Water Chemical Isotope Characteristics and Water Transformation Relationship in Mongolian Section of the Yellow River Basin .....                                                                                                             | PEI Sen-sen, DUAN Li-min, MIAO Ping, <i>et al.</i> (4863)            |
| Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in Gudui Spring Catchment .....                                                                                                                              | TANG Chun-lei, SHEN Hao-yong, ZHAO Chun-hong, <i>et al.</i> (4874)   |
| Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Groundwater of Shijiazhuang, a Typical City in North China Plain .....                                                                                                      | CHEN Hui, ZHAO Xin-yu, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (4884)             |
| Spatial Distribution, Speciation, and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Dongjiang Lake, Hunan Province .....                                                                                                 | ZHANG Tong-liang, YI Li-xia, LI Chang-cheng, <i>et al.</i> (4896)    |
| Spectral Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Surface Water of Taihu Lake Before Cyanobacterial Blooming .....                                                                                     | WANG Yong-qiang, LU Shao-yong, HUANG Wei, <i>et al.</i> (4906)       |
| Chemical Oxygen Demand(COD) Composition and Contribution in Typical Waters of Baiyangdian Lake .....                                                                                                                                          | LI Qi, ZHANG Chao, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (4915)             |
| Source Apportionment and Source-specific Risk of Typical Antibiotics in Baiyangdian Lake .....                                                                                                                                                | SONG Yuan-meng, ZHAO Bo, LU Meng-qi, <i>et al.</i> (4927)            |
| Response of River Ecosystem Health Status to Water Environmental Factors in the Middle Reaches of Yarlung Zangbo River .....                                                                                                                  | LI Xiao-dong, YANG Qing, LIU Hui-jiu, <i>et al.</i> (4941)           |
| Analysis on the Current Situation of Phytoplankton in the Typical River- Lake Ecotone of Lake Poyang .....                                                                                                                                    | YU Xin-ping, CHEN Yu-wei, LIU Jin-fu, <i>et al.</i> (4954)           |
| Phytoplankton Community Structure, Diversity, and Functional Groups in Urban River Under Different Black and Odorous Levels .....                                                                                                             | ZHANG Qi-qi, ZENG Jie, YIN Zhuo, <i>et al.</i> (4965)                |
| Influence of Denitrification on Cyanobacterial Blooms Trends in Lake Taihu, China .....                                                                                                                                                       | LI Chang-jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4977)                  |
| Effects of Nitrogen Speciation Transformation on Microbial Community Succession in Input Rivers of Miyun Reservoir .....                                                                                                                      | XIN Yuan, ZHANG Yao-fang, LI Tian-yu, <i>et al.</i> (4985)           |
| Action Mechanism of <i>Bacillus</i> on Microalgae During Nitrogen Metabolism in Urban Tailwater .....                                                                                                                                         | ZHAO Zhi-ni, MA Chao, YAN Jia-chen, <i>et al.</i> (4996)             |
| Nitrogen Removal Characteristics and Metabolism Mechanism of High-Efficiency Cold-Tolerant Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium <i>Glutamicibacter</i> sp. WSI for Various Nitrogen Sources at Low Temperature ..... | WEI Bo-hui, LUO Xiao, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (5006)               |
| Pollution Characteristics of Macrolide Antibiotics During Drinking Water Treatment and Their Chlorination Reaction Mechanism .....                                                                                                            | CEN Xia, CHENG Si-yu, SHI Zong-min, <i>et al.</i> (5017)             |
| Effects of Different Biochar and Effective Microorganism Agent Improvement Approaches on the Nutrient Release Characteristics and Potential of Compost .....                                                                                  | JIA Pei-yin, WANG Xin, HUA Yu-ting, <i>et al.</i> (5025)             |
| Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water and Sediments of Anhui Section of Huaihe River Basin .....                                                                                                           | ZHANG Hai-qiang, GAO Liang-min, GE Juan, <i>et al.</i> (5036)        |
| Distribution, Sources, and Risk Assessment of Microplastics in Surface Sediments of Yellow River Delta Wetland .....                                                                                                                          | GENG Na, ZHAO Guang-ming, ZHANG Da-hai, <i>et al.</i> (5046)         |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Farmland Soil in Guyuan .....                                                                                                                                            | MA Gui, DING Jia-fu, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (5055)                  |
| Distribution Characteristics of Microplastic Surface Bacterial Communities Under Flooded and Non-flooded Conditions in Nanjishan Wetland of Poyang Lake .....                                                                                 | ZHAO Jun-kai, CHEN Xu, HU Ting-ting, <i>et al.</i> (5063)            |
| Influence of Polystyrene Microplastics on the Formation and Structural Change of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Biofilm .....                                                                                                                  | TAO Hui, YU Duo, YANG Lan, <i>et al.</i> (5071)                      |
| Effects of Polystyrene Microplastics on Growth, Physiology, Biochemistry, and Canopy Temperature Characteristics of Chinese Cabbage Pakchoi ( <i>Brassica chinensis</i> L.) .....                                                             | GUO Bing-lin, FENG Chen-chen, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5080)         |
| Effects of Combined Stress of Polyethylene and Sulfamethazine on Seed Germination, Seedling Growth, and Physiological Characteristics of Soybean .....                                                                                        | ZHAO Xiao-qiong, ZHANG Heng-hui, ZHAO Run-zhu, <i>et al.</i> (5092)  |
| Transport and Model Calculation of Microplastics Under the Influence of Ionic Type, Strength, and Iron Oxide .....                                                                                                                            | ZHANG Ran, YU Ke-fei, HUANG Lei, <i>et al.</i> (5102)                |
| Impacts of Land Use and Climate Change on Ecosystem Services in Agro-pastoral Ecotone .....                                                                                                                                                   | XU Wen-bin, RAO Liang-yi (5114)                                      |
| Response of Organic Carbon Loss to Soil Erosion and Its Drivers: A Meta-analysis .....                                                                                                                                                        | LIU Xiao-lan, HUANG Jin-quan, QI Yu-jie, <i>et al.</i> (5125)        |
| Effects of Balanced Fertilization and Straw Mulching on Soil Nutrients and Stoichiometry in Purple Soil Slope .....                                                                                                                           | ZHANG Gao-ming, XU Qi-wen, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5135)         |
| Characteristics and Dominant Influencing Factors of the Fungal Community Structure in Soils Co-contaminated with Rare Earth Elements and Heavy Metals .....                                                                                   | LUO Ying, LI Jing-wei, YUAN Hao, <i>et al.</i> (5145)                |
| Effects of Annual Crop Rotation and Fallow on Soil AMF Community and Aggregate Stability .....                                                                                                                                                | LU Ze-rang, XIA Zi-tai, LU Mei, <i>et al.</i> (5154)                 |
| Spatial-temporal Changes and Driving Factors of Soil Microbial Communities in a Typical City of North China Plain .....                                                                                                                       | ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (5164)             |
| Effect of High-volume Straw Returning and Applying <i>Bacillus</i> on Bacterial Community and Fertility of Desertification Soil .....                                                                                                         | NIE Yang-mei, BU Lian-yan, CHEN Wen-feng, <i>et al.</i> (5176)       |
| Low Accumulation Characteristics of Sweet-waxy Maize in Pb and Cd Complex Contaminated Soils Based on Field Trials .....                                                                                                                      | TANG Le-bin, LI Long, SONG Bo, <i>et al.</i> (5186)                  |
| Effects of Different Control Measures on Cadmium and Lead Accumulation and Quality in Lettuce .....                                                                                                                                           | ZHOU Hong-yin, LI Jia-qi, BAO Li, <i>et al.</i> (5196)               |
| Effects of Nano-copper Oxide on Physiobiochemical Properties of <i>Brassica chinensis</i> L. and Its Heavy Metal Accumulation Under Cadmium Stress .....                                                                                      | WANG Shi-qi, SUN Yue-bing, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (5204)     |
| Distribution and Biototoxicity of Endogenous Pollutants in <i>Pennisetum</i> sp. Biochar from Different Polluted Areas .....                                                                                                                  | LIU Li-ya, CUI Hong-biao, LIU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (5214)       |
| Adsorption Characteristics of Tetracycline by CuFeO <sub>2</sub> -modified Biochar .....                                                                                                                                                      | LIU Guo-cheng, ZHANG Xin-wang, XIN Shuai-shuai, <i>et al.</i> (5222) |
| Ecological Toxic Effect of Perfluorinated Compounds on Fish Based on Meta-analysis .....                                                                                                                                                      | LU Hong, ZHOU Jin-yang, YANG Fan, <i>et al.</i> (5231)               |
| Source Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals in Soil of County Scale Based on PMF Model .....                                                                                                                                          | ZHENG Yong-li, WEN Han-hui, CAI Li-mei, <i>et al.</i> (5242)         |
| Potential Source Identification and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil of Heze Oil Peony Planting Area Based on PMF-PCA/APCS and PERI .....                                                                           | ZHAO Qing-ling, LI Qing-cai, AN Mao-guo, <i>et al.</i> (5253)        |
| Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Cadmium in Farmland Soils around the Gangue Heap of Coal Mine, Chongqing .....                                                                                                          | MA Jie, SHE Ze-lei, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (5264)             |
| Pollution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Pyrite Concentrated Mining Area in Anhui Province .....                                                                                                            | JIA Han, LIU Jun-xing, WANG Xiao-guang, <i>et al.</i> (5275)         |
| Distribution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical River Source Areas of Northeastern Hunan Province .....                                                                | YANG Zhen-yu, LIAO Chao-lin, ZOU Yan, <i>et al.</i> (5288)           |
| Variation Characteristics of Exogenous Cadmium with Different Contents in Red Soil .....                                                                                                                                                      | ZHOU Zi-yang, PANG Rui, SONG Bo (5299)                               |
| Analysis of Carbon Storage Potential of CO <sub>2</sub> Foamed Concrete .....                                                                                                                                                                 | ZHANG Yuan, TA Xu-peng, QIN Shu-bing, <i>et al.</i> (5308)           |
| Research on the Screening Method of Priority Pollutants with Integrated Environmental Socio-economic Indicators: Example of E-waste Dismantling .....                                                                                         | CHEN Yuan, CAI Zhen, LI Jin-hui (5316)                               |