

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 窦建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因子	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
毫清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥配施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布

刘姜艳^{1,2}, 郑密密^{1,2}, 胡嘉梧², 柳王荣², 贺德春^{2*}, 潘杰^{1*}

(1. 重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆 404000; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510530)

摘要: 微塑料 (MPs) 和雌激素是目前备受关注的新型污染物, MPs 可作为环境中雌激素的载体而产生复合污染. 为了解聚乙烯 (PE) 为代表的 MPs 对典型雌激素的吸附特性, 采用批平衡吸附实验法, 借助 X 射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 等研究不同体系下 PE 对 6 种典型雌激素的吸附行为和位点能量分布情况. 结果表明, 在不同初始浓度 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), PE 对目标雌激素的吸附过程更符合准二级动力学模型, 初始浓度的增加会影响吸附平衡时间和雌激素吸附量占比. 在单一体系 (单一雌激素) 和复合体系 (6 种雌激素共存) 中, 雌激素在 PE 上的吸附更符合 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.94$). 等温吸附实验结果及 XPS 和 FTIR 表征结果表明, 吸附过程主要受范德华力和疏水分配作用影响; 单一己烯雌酚 (DES) 体系中出现的 C—O—C 官能团和单一炔雌醇 ($17\alpha\text{-EE}_2$) 体系中出现的 C—O—C 及 O—C=O 官能团, 表明化学键合作用对合成雌激素在 MPs 上的吸附有一定的影响, 而对天然雌激素基本没有影响. 与单一体系相比, 复合体系中各雌激素的吸附位点能量整体向高能区偏移, 位点能量增加了 2.15%~40.98%, 其中, 己烯雌酚 (DES) 的位点能量变化最为显著, 说明其在复合体系中具有竞争优势. 以上研究结果可以为有机污染物和微塑料共存情况下的吸附行为、作用机制和环境风险研究提供参考.

关键词: 聚乙烯 (PE); 雌激素; 吸附; 位点能量; 微塑料 (MPs)

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2158-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205050

Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics

LIU Jiang-yan^{1,2}, ZHENG Mi-mi^{1,2}, HU Jia-wu², LIU Wang-rong², HE De-chun^{2*}, PAN Jie^{1*}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510530, China)

Abstract: Microplastics (MPs) and estrogens are high-profile emerging contaminants at present, and MPs might become the carrier of estrogens in the environment and induce combined pollution. To study the adsorption behavior of polyethylene (PE) microplastics to typical estrogens, the adsorption isothermal properties of the six estrogens [estrone (E1), 17α -estradiol ($17\alpha\text{-E}_2$), 17β -estradiol ($17\beta\text{-E}_2$), estriol (E3), diethylstilbestrol (DES), and ethinylestradiol ($17\alpha\text{-EE}_2$)] in single-solute and mixed-solute systems were studied through batch equilibrium adsorption experiments, in which the PE microplastics before and after adsorption were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Then, the site energy distribution theory of the adsorption of six estrogens on PE microplastics was further analyzed based on the Freundlich model. The results showed that the adsorption process of selected estrogens with two concentrations ($100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) on PE were more consistent with the pseudo-second order kinetic model. The increase in initial concentration reduced the equilibrium time of adsorption and increased the adsorbing capacity of estrogens on PE. In the single system (one estrogen) or mixed system (six estrogens) with different concentrations ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – $2000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), the Freundlich model showed the best fitting effect for the adsorption isotherm data ($R^2 > 0.94$). The results of isothermal adsorption experiments and XPS and FTIR spectra showed that the adsorption of estrogens on PE in the two systems was heterogeneous adsorption, and hydrophobic distribution and van der Waals forces were the principal factors in the process of adsorption. The occurrence of C—O—C (in only the DES and $17\alpha\text{-EE}_2$ systems) and O—C=O (in only the $17\alpha\text{-EE}_2$ system) indicated that the adsorption of synthetic estrogens on PE was affected slightly by chemical bonding function, but no obvious effects were observed for natural estrogens. The results of site energy distribution analysis showed that, compared with the single system, the adsorption site energy of each estrogen shifted to the high-energy region in its entirety in the mixed system, and the site energy increased by 2.15%–40.98%. The energy change in DES was the most significant among all of the estrogens, indicating its competitive advantage in the mixed system. The above results of this study can provide some reference for the study of adsorption behavior, mechanism of action, and environmental risks under the coexisting condition of organic pollutants and MPs.

Key words: polyethylene (PE); estrogens; adsorption; energy distribution; microplastics (MPs)

微塑料 (microplastics, MPs) 和雌激素均是近年来备受关注的新型污染物^[1]. MPs 是指粒径 $< 5 \text{ mm}$ 的塑料颗粒^[2], 有研究发现其在水体^[3~5] 和土壤^[6] 等环境介质中已普遍存在. MPs 进入动物体内后, 会造成胃肠道堵塞而减少进食^[7]、引发炎症^[8] 和影响生长发育^[9] 等危害. 雌激素是由内分泌系统产生的一种环境内分泌干扰物 (environmental endocrine disrupting chemicals, EDCs)^[10,11], 已在土壤、河道和地下水等环境介质中广泛检出^[12,13]. 研究表明环境

中的雌激素仅在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平就会干扰生物体内分泌系统^[14~18], 对生物体的生殖系统功能和正常性分化产生影响^[19~21], 同时还会致癌致突变^[11]. MPs 因其粒径小、比表面积大和疏水性强等特性, 使有机污染物很容易吸附在 MPs 上^[22]. 有研究发现 MPs 是

收稿日期: 2022-05-06; 修订日期: 2022-07-11

基金项目: 广州市基础研究计划项目 (PM-zx913-202204-137); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (42107437)

作者简介: 刘姜艳 (1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新型污染物控制技术, E-mail: liujiangyan14@163.com

* 通信作者, E-mail: hedechn@scies.org; 18116901@qq.com

海洋环境中双酚 A(BPA)的潜在汇和迁移媒介^[23]。Liu 等^[24]研究表明,雌二醇(E2)在不同 MPs 上的吸附能力有明显差异,蒋晖等^[25]研究证实了 17 α -EE2 和 BPA 在聚酰胺树脂(PA)上存在一定的竞争吸附,且 17 α -EE2 处于竞争优势位。Wu 等^[26]研究发现,PE 对 17 α -EE2 的吸附能力与 17 α -EE2 自身的疏水性有关。

目前关于 MPs 对雌激素的吸附行为研究,大多是研究单一雌激素体系下微塑料对其的吸附解吸行为,而环境中 MPs 与多种雌激素共存的现象较为普遍,因此,研究多种雌激素共存体系中 MPs 对其的吸附特性,对于科学评价雌激素在现实环境中的行为具有重要意义。本文研究了单一雌激素(单一体系)及多种雌激素共存(复合体系)情形下在典型微塑料(PE)上的吸附行为,并讨论在单一和复合体系下的竞争吸附及位点能量变化,以期为研究环境中有机污染物和微塑料共存情况下的吸附行为特征、作用机制和环境风险评价等提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器:Uli Mate 3000 高效液相色谱仪(美国 Thermo); TSQ Vantage 三重四级杆质谱仪

(美国 Thermo); Thermo Accucore Biphenyl 液相色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.6 μ m, 美国 Thermo); 场发射扫描电镜(SU8020, 日本日立); X 射线光电子能谱仪(Thermo escalab 250Xi, 美国赛默飞); 傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS 10, 美国尼高力); 数控超声波清洗机(KQ-250E, 昆山超声仪器公司); PVDF 针式滤膜(25 mm $\times$ 0.22 μ m, 上海安谱)等。

主要试剂:聚乙烯(PE)微塑料(中国台湾台塑集团),平均粒径 48 μ m,为白色颗粒,表面较光滑、有少量褶皱和小孔(见图 1)。目标雌激素雌酮(E1)、17 α -雌二醇(17 α -E2)、17 β -雌二醇(17 β -E2)、雌三醇(E3)、己烯雌酚(DES)和炔雌醇(17 α -EE2)购自德国 Dr. E 公司,相关性质见表 1。目标雌激素相对应的 6 种氘代同位素雌酮-d2(E1-d2)、雌二醇-d2(E2-d2)、雌二醇-d3(E2-d3)、雌三醇-d2(E3-d2)、炔雌醇-d4(17 α -EE2-d4)和己烯雌酚-d8(DES-d8),纯度均为 $\geq 99\%$,购于加拿大 CDN 公司和 TRC 公司。甲醇购于德国 CNW 公司(HPLC 级)。

1.2 实验方法

吸附动力学:设置 A、B 两组实验,均在含有 6 种雌激素的混合溶液中进行,A、B 组雌激素的浓度

表 1 典型雌激素的理化性质^[27,28]

Table 1 Physical and chemical properties of typical estrogens						
项目	E1	17 α -E2	17 β -E2	E3	DES	17 α -EE2
溶解度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	13	13	13	13	12	4.8
$\lg K_{\text{ow}}$	3.43	3.4~4.0	3.8~4.01	2.81	5.07	4.15

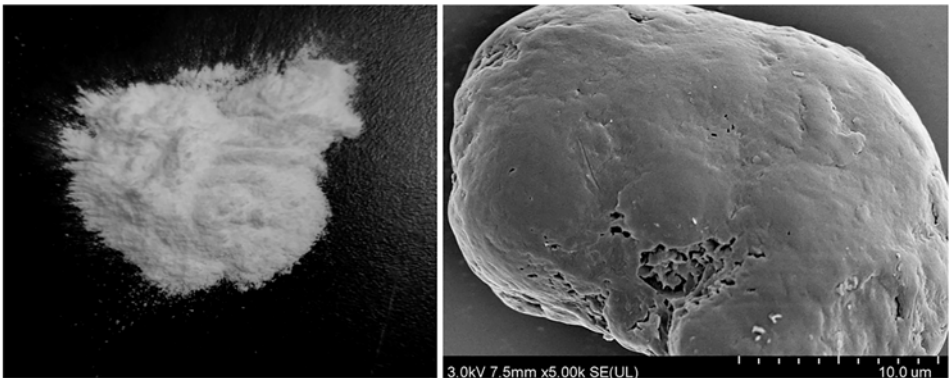


图 1 PE 微塑料及其扫描电镜图

Fig. 1 PE and its scanning electron microscope

分别为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 0.1 g 微塑料和 4 mL 雌激素溶液混合,混合后溶液的 pH 为 5.81,在设定的 25 $^{\circ}\text{C}$ 且黑暗条件下(锡纸包裹),以 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡,分别于 0.167、0.5、1、2.5、5、10、24、48、60、96、120 和 168 h 取样,每组实验设 3 个平行处理,样品过 0.22 μm 膜滤后与

甲醇按体积比 1:4 混合(低浓度按 1:1),加入 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 内标溶液 50 μL ,待测。每个时间点单独做样。

吸附等温线:设置 C、D 组两组实验,C 组为单一雌激素溶液,D 组为 6 种雌激素混合溶液,每组实验分别设置 8 个浓度水平,雌激素溶液浓度分别为

10、50、100、300、500、800、1 000和2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 每个浓度水平设3个平行处理,根据动力学实验结果设置吸附平衡时间为120 h,其余条件与动力学实验相同。

1.3 样品分析

样品雌激素的测定参考课题组之前的方法^[29], 质谱条件: 选择反应监测(selected reaction monitoring, SRM)扫描模式,电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI). 使用负离子电离模式, 喷雾电压2.5 kV. 离子源温度350℃, 鞘气20.7 kPa, 辅助气5.18 kPa, 离子传输毛细管温度350℃, 碰撞气0.2 Pa. 液相条件: Thermo Accucore Biphenyl 液相色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 2.6 μm , 美国 Thermo 公司), 柱温为室温, 流动相 A 为2 mmol·L⁻¹ 氟化铵溶液, 流动相 B 为甲醇, 流速0.3 mL·min⁻¹, 进样量为3 μL .

采用场发射扫描电镜对微塑料表面结构进行表征; 针对吸附实验前后的微塑料样品, 采用X射线光电子能谱仪对样品表面的主要元素进行分析; 采用傅里叶红外光谱仪对样品表面的官能团进行分析。

1.4 数据处理

动力学实验采用准一级、准二级动力学模型、内部扩散模型和 Elovich 模型对数据进行拟合, 见式(1)~(4):

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

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

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (3)$$

$$q_t = a + b \ln t \quad (4)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和吸附时间为 t 时刻固相对雌激素的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); t 为反应时间(h); k_1 为准一级动力学的反应速率常数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学的反应速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$]; k_i 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$]; C_i 为截距, 用于表征液膜厚度; a 和 b 为 Elovich 模型拟合吸附速率常数。

等温吸附实验结果分别采用 Linear 线性模型、Langmuir 模型和 Freundlich 模型公式进行拟合, 见式(5)~(7):

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

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (6)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, q_e 为平衡时固相上雌激素的浓度($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); c_e 为平衡时液相中雌激素的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_m 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_d 为 Linear 分配系数($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 分配系

数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 分配系数($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$); n 为表征线性程度的参数。

非均相吸附剂的吸附位点能量分布可通过式(8)的积分方程得到, 根据 Cerofolini 的“近似凝聚法”可知 E^* 和 c_e 的关系如式(9), 由 Langmuir 模型和 Freundlich 模型及对应式(10)和式(11)可得吸附位点分布^[30,31]:

$$q_e = \int_0^{+\infty} q_h(E, c_e) F(E) dE \quad (8)$$

$$c_e = c_s \exp\left(-\frac{E - E_s}{RT}\right) = c_s \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (9)$$

$$F(E^*) = \frac{q_m K_L c_s}{RT} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \times \left[1 + K_L c_s \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)\right]^{-2} \quad (10)$$

$$F(E^*) = \frac{N K_F c_s^n}{RT} \exp\left(-\frac{N E^*}{RT}\right) \quad (11)$$

式中, q_e 为非均相表面吸附剂对吸附质的总吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); $q_h(E, c_e)$ 为具有吸附能 E 的局部吸附位点上的均相等温线; $F(E)$ 为位点能量频率分布 [$\text{mg}\cdot\text{mol}\cdot(\text{kg}\cdot\text{kJ})^{-1}$]; E 为吸附位点的溶质和溶剂之间的吸附能差($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); c_e 为平衡时溶液中溶质的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_s 为溶质的最大溶解度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); R 为气体常数 [$8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为绝对温度(K); E_s 为浓度为 c_s 时的吸附能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); q_m 和 K_L 为 Langmuir 模型拟合结果参数, n 和 K_F 为 Freundlich 模型拟合结果参数; E^* 为参考点 E_s 基础上的吸附剂表面溶质与溶剂之间的吸附能量差。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

PE 对雌激素的吸附动力学过程如图2所示, 可以看出, 不同初始浓度下 PE 对雌激素的吸附具有相同的趋势, 前期快速吸附、后期缓慢吸附; 吸附初期溶液中雌激素浓度较高, 促进其向 PE 表面移动, 随着吸附量逐渐达到饱和, 吸附速率降低直至达到吸附平衡^[32]. 同时, 在吸附中前期吸附过程出现了波动的现象, 与蒋晖等^[22]的研究结果相似, 这是由于 PE 的性质所导致. PE 属于一种非极性物质, 没有特殊官能团, 主要依靠范德华力对物质进行吸附, 而外界环境对作用力的影响在吸附过程中表现出脱附和可逆吸附^[22,33,34]. 不同的是, 在初始浓度为100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在前10 h 吸附速率快, 随后缓慢吸附, 直至第4 d 才达到吸附平衡; 而初始浓度为1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 仅24 h 左右 PE 对雌激素的吸附已

基本达到平衡. 另外, 当初始浓度分别为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 6 种雌激素的平衡吸附量从大到小依次为: $\text{E1} > \text{DES} > \text{E3} > 17\alpha\text{-E2} > 17\beta\text{-E2}$

$= 17\alpha\text{-EE2}$ 和 $17\beta\text{-E2} > \text{DES} > \text{E1} > 17\alpha\text{-E2} > 17\alpha\text{-EE2} > \text{E3}$, 可知初始浓度会直接影响雌激素在 PE 上的吸附平衡时间以及吸附量.

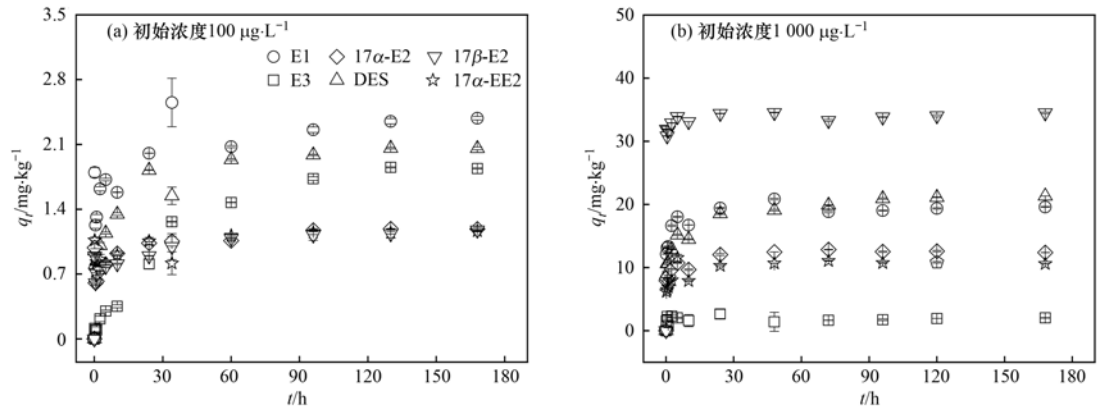


图 2 PE 对不同初始浓度雌激素的吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetics of estrogens on PE in different initial concentrations

表 2 为不同初始浓度的混合雌激素在 PE 上吸附的准一级、准二级和 Elovich 模型拟合参数. 可以看出, 初始浓度分别为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 准二级模型对 PE 吸附雌激素 (E3 除外) 的拟合结果最好, R^2 分别为 $0.654\,2 \sim 0.786\,6$ 和 $0.896\,7 \sim 0.998\,3$, 准一级和准二级模型拟合的饱和吸附量结果相差不大, 但准二级模型拟合结果更接近实验测得的饱和吸附量 (E3 除外). Elovich 模型能很好地模拟非均相的吸附过程, 这表明雌激素在 PE 上的吸附是非均匀分布的, 浓度升高效果越显著 (E3 除外); 整个过程开始为表面吸附后续转变为分配作用和表面吸附共同作用^[35]. 两组实验中 E3 表现出与其它 5 种雌激素不同的吸附行为, 在低浓度时 ($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 准一级、准二级和 Elovich 模型均能很好地模拟吸附过程, 其模型拟合的 R^2 分别为 $0.993\,2$ 、 $0.991\,0$ 和 $0.849\,8$; 高浓度时 ($1\,000$

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 准一级、准二级和 Elovich 模型模拟 E3 在 PE 上的吸附过程结果较差, R^2 分别为 $0.583\,2$ 、 $0.584\,3$ 和 $0.017\,4$. 初始浓度的增加对雌激素在 PE 上的吸附量也产生显著影响, PE 对 $17\alpha\text{-E2}$ 、 $17\beta\text{-E2}$ 和 DES 的吸附量占比有所增加, 变化最大的是 $17\beta\text{-E2}$, 其吸附量增加了 29.48% , 占比增加了 22.45% ; 而 E3 吸附量虽然增加了 9.24% , 但吸附量占比仅 2% , 下降了 16.76% , 这种情况推测是由于 E3 在 6 种雌激素中疏水性最弱, 因而在 PE 上的吸附能力较弱导致的^[23], 这在等温吸附模型拟合结果中也得到印证. 当 $\lg K_{ow} > 3.5$ 时, 该化合物属于高疏水性有机物, 则更容易吸附在 PE 上. 6 种雌激素中疏水性最强的是 DES, 然而 DES 吸附量并非最多, 这可能是因为疏水性虽然作为有机物在微塑料上吸附强弱程度的关键因素, 但吸附过程同时所受到的官能团、极性和静电作用等因素也不可忽视^[36].

表 2 雌激素在 PE 上的动力学吸附拟合参数

Table 2 Kinetic adsorption fitting parameters of estrogens on PE											
初始浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	雌激素	q_m / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	准一级			准二级			Elovich 模型		
			q_e / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k_1 / h^{-1}	R^2	q_e / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k_2 / $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$	R^2	a	b	R^2
100	E1	2.38	1.85	20.75	0.663 5	1.95	6.91	0.708 6	1.56	0.15	0.649 5
	$17\alpha\text{-E2}$	1.19	0.94	2.32	0.630 9	0.97	19.98	0.654 2	0.78	0.07	0.624 3
	$17\beta\text{-E2}$	1.17	0.91	25.79	0.658 4	0.94	17.31	0.693 2	0.75	0.07	0.688 5
	E3	1.84	1.90	0.02	0.993 2	2.42	0.01	0.991 0	0.17	0.29	0.849 8
	DES	2.06	1.85	0.35	0.672 5	1.90	0.38	0.785 6	0.99	0.21	0.895 6
	$17\alpha\text{-EE2}$	1.17	0.98	3.04	0.776 2	0.99	87.40	0.778 8	0.87	0.04	0.372 9
1 000	E1	19.59	18.28	4.08	0.855 3	18.97	0.32	0.937 9	14.53	1.16	0.860 1
	$17\alpha\text{-E2}$	12.36	11.43	4.83	0.832 6	11.93	0.53	0.920 2	8.99	0.77	0.923 2
	$17\beta\text{-E2}$	34.49	33.74	4.68	0.994 5	34.07	0.50	0.998 3	32.21	0.44	0.714 1
	E3	2.01	1.87	11.17	0.583 2	1.89	15.70	0.584 3	1.76	0.03	0.017 4
	DES	21.31	18.86	1.14	0.797 8	19.60	0.09	0.896 7	11.56	1.94	0.976 7
	$17\alpha\text{-EE2}$	10.60	10.29	2.23	0.819 5	10.56	0.39	0.904 9	7.51	0.74	0.742 9

根据内扩散模型对雌激素在 PE 上的吸附过程进行分析, PE 表面无空隙, 没有雌激素进入内部的通道^[22], 即在表面吸附后便达到平衡, 所以仅将其分为两个线性过程, 结果见图 3. 有研究表明在拟合线未通过原点时表明表面吸附对吸附速率影响很大^[37], 本研究 6 种雌激素的拟合线均未通过原点, 可知表面扩散是 PE 吸附雌激素的主要过程, 主要

是通过范德华力、疏水分配作用等完成吸附^[38]. 高初始浓度时第 I 阶段的吸附速率明显大于低初始浓度, 说明雌激素浓度增加会促进其在 PE 的表面扩散吸附作用; 而在第 II 阶段时吸附速率差距很小, 雌激素在 PE 上的吸附平衡后有微小的波动但浓度变化不大, 这是由于 PE 和雌激素间作用力降低、微弱的孔内扩散和外界因素共同作用导致^[34].

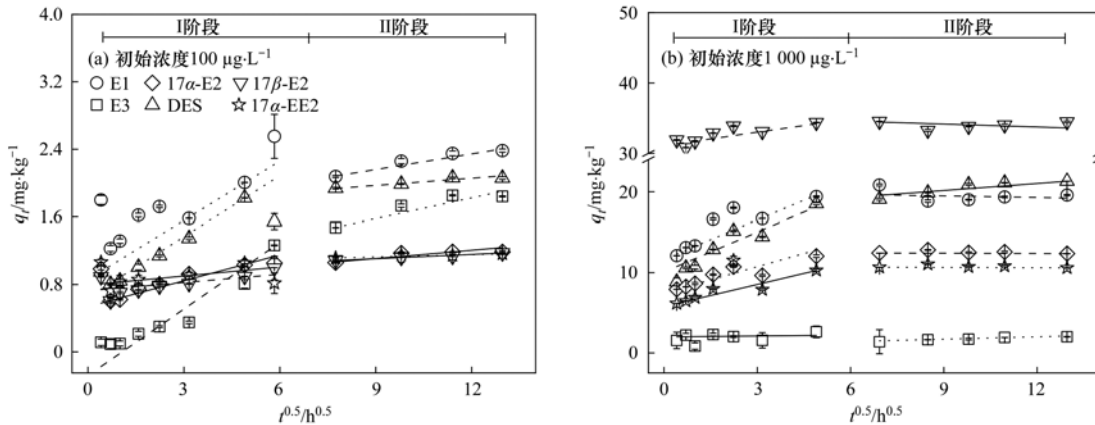


图 3 PE 吸附雌激素内扩散吸附模型拟合

Fig. 3 Model fitting of internal diffusion adsorption for the estrogen adsorption on PE

2.2 等温吸附线

由图 4 和表 3 可知, 3 种热力学模型对雌激素在 PE 上吸附的拟合效果均较好. 在单一体系中, Linear 线性模型、Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合结果的 R^2 分别为 0.878 3 ~ 0.999 7、0.981 2 ~ 0.991 8 和 0.987 5 ~ 0.999 9, 整体来看 Freundlich 模型拟合的效果最好; 复合体系中, Linear 线性模型、Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合结果的 R^2 分别为 0.811 8 ~ 0.998 2、0.839 6 ~ 0.998 6 和 0.942 6 ~ 0.999 4, 同样是 Freundlich 模型拟合效果最好, 说明 PE 对雌激素的吸附过程为多相多层的非均匀表面吸附^[38,39]. 在单一和复合两个体系中 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的 R^2 均大于 0.90 (17α-EE2 除

外), 说明 PE 对雌激素的吸附同时存在单层和多层吸附, 这与王林等^[40]的结论一致. K_F 值表示吸附量也能反映吸附能力, 单一和复合体系中 6 种雌激素的 K_F 值大小依次为: DES > E1 > 17β-E2 > 17α-E2 > 17α-EE2 > E3 和 DES > E1 > 17α-EE2 > 17β-E2 > 17α-E2 > E3, 除 E1 和 17α-EE2 外, 其余 4 种雌激素的 K_F 值大小排序与其 $\lg K_{ow}$ 大小排序一致, 说明疏水性是影响雌激素吸附过程的重要因素之一; 但吸附过程同时还会受到溶解度、官能团和分子间作用力等影响^[22], 因此推断 E1 和 17α-EE2 的吸附过程还受到了其他因素的作用. 另一方面, N 值为吸附强度, 也能表示吸附过程, 当 $n > 1$ 且 Linear 线性模型的 $R^2 > 0.8$, 认为疏水分配作用是雌激素在 PE 上

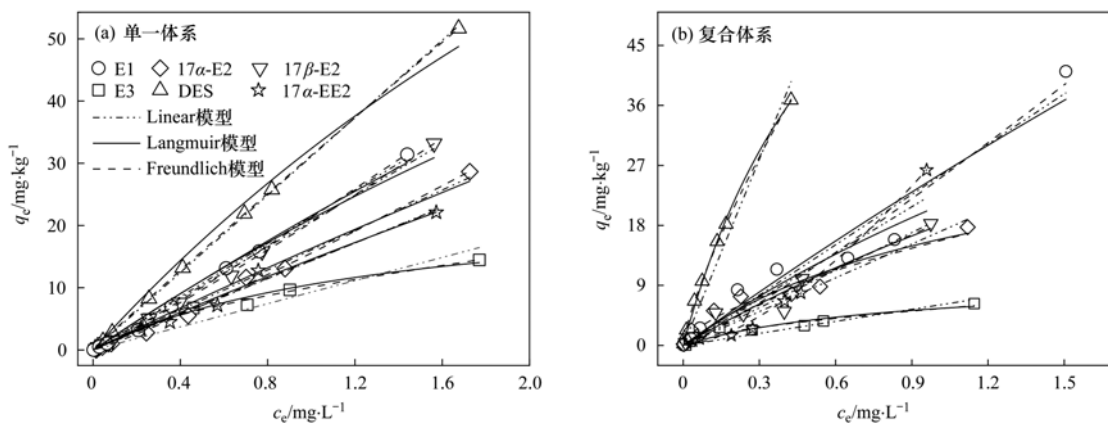


图 4 雌激素在 PE 上的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of estrogens on PE

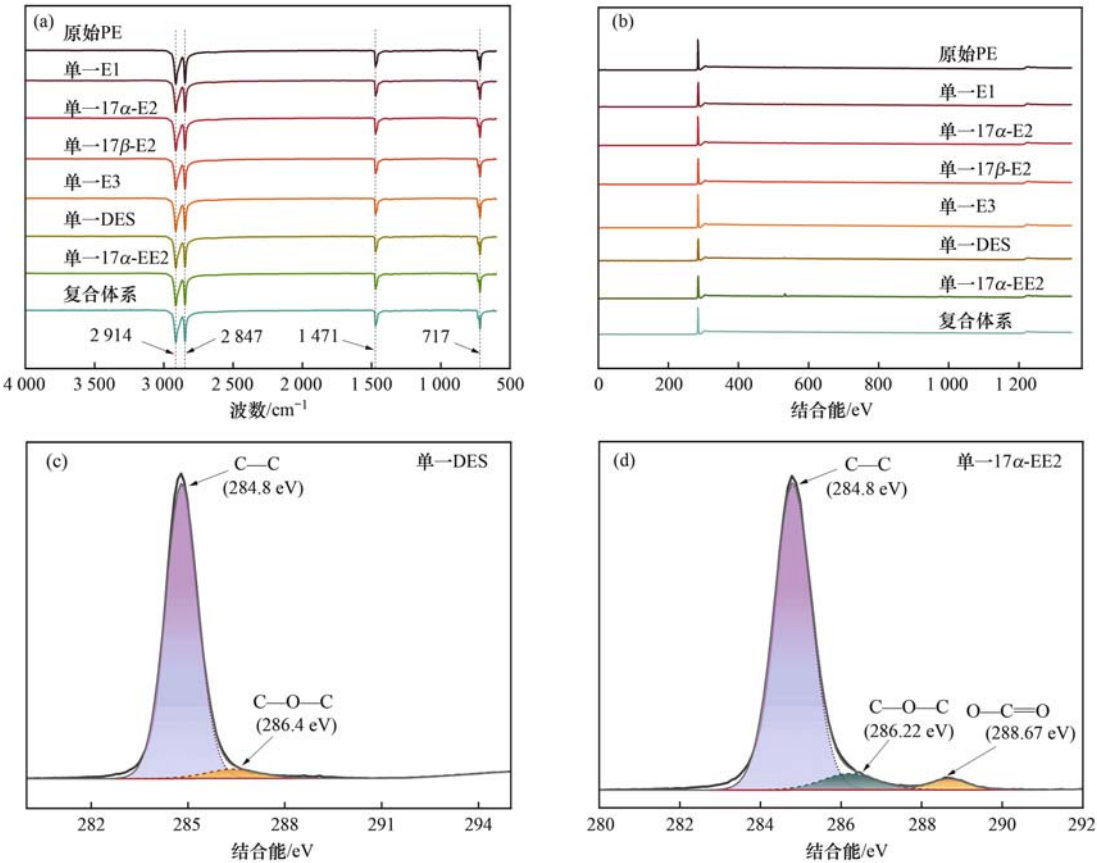
表 3 雌激素在 PE 上的吸附等温线模型拟合
Table 3 Adsorption isotherm model fitting of estrogens on PE

吸附体系	雌激素	Linear 模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		K_d / $L \cdot kg^{-1}$	R^2	K_L / $L \cdot mg^{-1}$	q_m / $mg \cdot kg^{-1}$	R^2	K_F / $mg^{1-n} \cdot L^n \cdot kg^{-1}$	n	R^2
单一体系	E1	21.41	0.996 7	0.081	288.85	0.991 8	21.29	0.928	0.998 8
	17 α -E2	16.06	0.991 4	0.056	305.40	0.985 6	15.57	0.891	0.996 8
	17 β -E2	20.71	0.996 7	0.131	181.47	0.984 3	20.47	0.926	0.999 4
	E3	9.29	0.878 3	0.738	24.79	0.981 2	10.08	1.578	0.988 3
	DES	31.10	0.999 7	0.198	195.98	0.991 4	31.26	1.025	0.999 9
	17 α -EE2	14.33	0.987 3	0.063	244.40	0.987 6	14.37	1.018	0.987 5
复合体系	E1	25.16	0.998 2	0.201	176.39	0.941 4	28.71	0.874	0.955 0
	17 α -E2	16.89	0.881 2	0.819	35.15	0.930 6	15.60	1.560	0.960 7
	17 β -E2	18.80	0.943 5	0.239	92.65	0.940 4	18.30	1.088	0.946 3
	E3	6.01	0.811 8	1.176	10.21	0.900 9	5.49	1.695	0.942 6
	DES	93.09	0.963 7	1.438	96.66	0.998 6	71.28	1.302	0.999 4
	17 α -EE2	7.88	0.896 1	0.275	96.47	0.839 6	28.14	0.652	0.987 0

吸附的主要原因^[40]. 综上,疏水性是雌激素在 PE 上吸附的重要机制.

PE 微塑料在吸附雌激素前后的傅里叶变换红外光谱见图 5 (a),在波长2 914 cm^{-1} 和2 847 cm^{-1} 处出现了一CH₂ 的伸缩振动峰,波长1 455 cm^{-1} 附近出现由—CH₂ 弯曲振动引起的峰,在波长 722 cm^{-1} 附近则是一CH₂ 面内摇摆振动引起的峰^[41,42],

但是吸附前后的红外图谱未发现明显变化,说明雌激素在 PE 上的吸附以物理吸附为主^[22],这也证实了前文分析的雌激素在 PE 上的吸附以范德华力和疏水作用为主这一结论. 表 4 和图 5 (b)~5 (d)为吸附前后 XPS 表征分析结果,可知在吸附前后 PE 的表面主要是 C 元素以及少量 O 元素组成,而 PE 微塑料本身不含 O 元素,所以测得 O 元素可能是



(a)为 FTIR 图谱,(b)为 XPS 全谱图,(c)和(d)分别为 DES 和 17 α -EE2 的 C 1s 的高分辨率图谱

图 5 吸附前后 PE 微塑料的 FTIR 和 XPS 图谱

Fig. 5 FTIR and XPS spectra of PE microplastics before and after adsorption

空气中游离氧所导致^[43]. 图 5(b) 中, PE 吸附 6 种单一雌激素和复合雌激素后均在 284.8 eV 处出现了响应, 此处 C—C 官能团是 PE 本身的碳链结构. 在 PE 吸附单一 17 α -EE2 后则有不同表现, O 元素含量明显升高, 增加了 4.06%, 发现了官能团 C—O—C 和 O—C=O [图 5(d)]; 同时根据 2.2 节所述, 17 α -EE2 不符合雌激素疏水分配作用下在 PE 上的吸附规律, 表明 17 α -EE2 在 PE 上的吸附

存在化学键合作用的可能. 另外, 吸附单一 DES 后也出现了 C—O—C 官能团但占比很小 [见图 5(c)]. 而在吸附其余 4 种雌激素的单一体系和 6 种雌激素的复合体系中, 未出现新官能团, 表明在该体系中官能团或化学键的作用并不明显. 总体来看, PE 对雌激素吸附主要还是以物理吸附为主, 官能团的影响很小且仅对人工合成类有较微弱的影响.

表 4 吸附前后 PE 微塑料表面元素含量¹⁾

Table 4 Surface element contents of PE microplastics before and after adsorption								
项目	原始 PE	单一体系						复合体系
		E1	17 α -E2	17 β -E2	E3	DES	17 α -EE2	
$\omega(\text{C})/\%$	98.71	98.93	98.66	98.67	99.92	98.22	94.65	98.38
$\omega(\text{O})/\%$	1.29	1.07	1.34	1.33	0.98	1.78	5.35	1.62
C—C	98.71	98.93	98.66	98.67	99.92	93.48	84.88	98.38
$\omega(\text{C } 1s)/\%$ C—O—C	—	—	—	—	—	4.73	6.62	—
O—C=O	—	—	—	—	—	—	3.15	—

1) “—”表示无可用数据

2.3 不同体系下雌激素的位点能量分布

根据吸附热力学实验结果, Freundlich 模型的拟合效果最好, 故以该模型为基础研究雌激素在 PE 上的位点能量. 由图 6 和表 5 可以看出, 相同浓度条件下, 单一体系和复合体系中低浓度范围内 PE 对雌激素有较高亲和力, 位点能量随溶液中溶质浓度的增加而降低. 在单一和复合体系中, 除 17 α -EE2 以外, 其余 5 种雌激素的吸附平均位点能量主要集中在 10 kJ·mol⁻¹ 和 12 kJ·mol⁻¹ 左右, 17 α -EE2 的吸附平均位点能量较低分别为 8.011 kJ·mol⁻¹ 和 8.52 kJ·mol⁻¹. 与单一体系相比, 复合体系下 E1、17 α -E2、17 β -E2、E3、DES 和 17 α -EE2 的平均位点能量分别增加了 2.15%、20.18%、14.99%、11.89%、40.98% 和 6.35%; E1、17 α -E2、17 β -E2 和 E3 位点能量非均质性 σ_e^* 分别增加了 17.03%、25.65%、5.43% 和 3.36%, 说明位点能量分布的均匀性下降,

这是由于几种雌激素在竞争吸附位点过程中能量波动所导致^[25].

吸附位点能量变化过程是先高能位点吸附再到低能位点^[30], 两个体系中 6 种雌激素的位点能量均偏向于低位能区, 即吸附主要发生在低位能区, 与蒋晖等^[25]研究的结果相似. 对于复合体系, 6 种雌激素位点能量虽仍然偏向低位能区, 但相比于单一体系整体向高位能区发生偏移, 这是由于复合体系中各雌激素之间的竞争作用而导致在 PE 上的吸附位能发生变化. 位点能量主要反映雌激素和 PE 的结合强度, 在复合体系中, DES 虽然吸附位点减少但位点能量明显升高, 即在该体系中 DES 更具有竞争优势. 此外, 两个体系中均是 DES 的位点能量函数下降速率更快, 但在复合体系中, DES 的下降速率有所减慢, E1 和 17 α -E2 在复合体系中的下降速率有所增加, E3 变化最显著, 说明在产生竞争吸附时不同

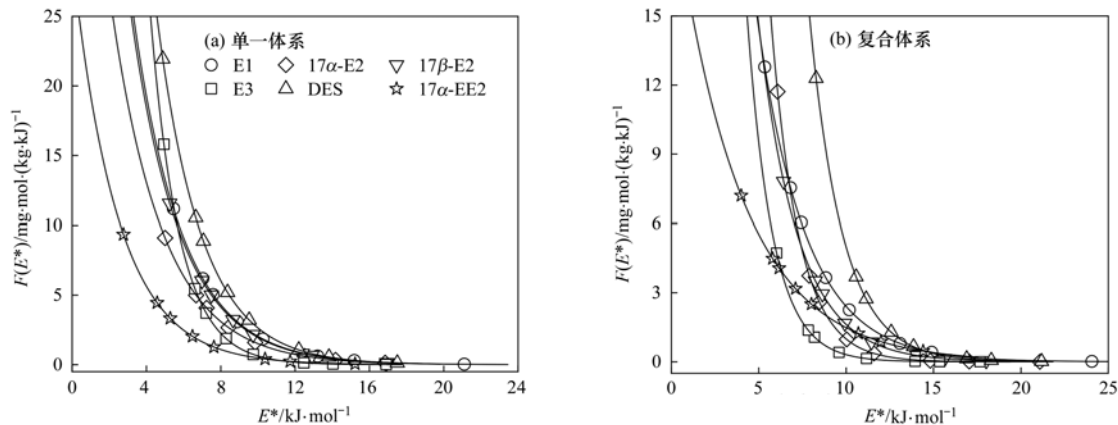


图 6 雌激素在 PE 上位点能量分布

Fig. 6 Site energy distribution theory of estrogens on PE

雌激素位点能量变化是不同的. 曲线下方面积可表示为吸附位点的数量^[44]. 可以发现在本次实验浓度范围内, 与单一体系相比, 复合体系中仅 E1 和 17 α -EE2 吸附位点数量分别增加了 18.78% 和 12.72%; 而 E3 的吸附位点数量仅为 6.911, 这可能也是 PE 对 E3 吸附量较少的原因之一.

表 5 雌激素在不同体系中吸附位点能量分布特征参数

Table 5 Characteristic parameters of estrogen adsorption site energy distribution in different systems					
吸附体系	雌激素	能量范围 /kJ·mol ⁻¹	平均位点能量 /kJ·mol ⁻¹	位点能量非 均质性 σ_e^*	吸附位点数量
单一体系	E1	5.45 ~ 21.10	11.092	4.842	29.778
	17 α -E2	5.01 ~ 16.84	10.091	3.819	24.964
	17 β -E2	5.25 ~ 16.93	10.043	3.568	30.426
	E3	4.94 ~ 16.90	10.028	3.837	24.620
	DES	4.88 ~ 17.50	10.002	3.946	52.481
	17 α -EE2	2.76 ~ 15.29	8.011	3.887	22.647
复合体系	E1	5.34 ~ 24.06	11.330	5.666	35.372
	17 α -E2	6.08 ~ 21.09	12.127	4.799	18.611
	17 β -E2	6.42 ~ 18.02	11.548	3.761	17.692
	E3	6.02 ~ 17.66	11.220	3.813	6.911
	DES	8.28 ~ 21.18	14.101	4.079	23.208
	17 α -EE2	3.99 ~ 14.41	8.520	3.301	25.528

3 结论

(1) 6 种典型雌激素在 PE 上的吸附过程更符合准二级动力学模型, 吸附过程以表面吸附为主. 初始浓度增加会影响吸附平衡时间、吸附量占比, 同时促进表面吸附反应进行.

(2) Freundlich 模型拟合雌激素在 PE 上的吸附效果最好 ($R^2 > 0.94$), PE 对雌激素的吸附过程为多相多层的非均匀表面吸附. 6 种典型雌激素在 PE 上的吸附主要以物理吸附为主, 化学键的作用对人工合成类雌激素 17 α -EE2 的吸附过程具有一定影响, 而对天然雌激素基本没有影响.

(3) 与单一体系相比, 复合体系中雌激素在 PE 上的位点能量整体向高位能区发生偏移. 其中 DES 的位点能量明显升高, 表明在复合体系中更易被 PE 吸附.

参考文献:

[1] 韦正峥, 向月皎, 郭云, 等. 国内外新污染物环境管理政策分析与建议[J]. 环境科学研究, 2022, **35**(2): 443-451.
Wei Z Z, Xiang Y J, Guo Y, *et al.* Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(2): 443-451.

[2] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, *et al.* Lost at sea: where is all the plastic? [J]. Science, 2004, **304**(5672), doi: 10.1126/science.1094559.

[3] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, **347**(6223): 768-771.

[4] Auta H S, Emenike C U, Fauziah S H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions [J]. Environment International, 2017, **102**: 165-176.

[5] 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.

[6] Nizzetto L, Futter M, Langaas S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(20): 10777-10779.

[7] Lusher A L, McHugh M, Thompson R C. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, **67**(1-2): 94-99.

[8] Lu Y F, Zhang Y, Deng Y F, *et al.* Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(7): 4054-4060.

[9] Coffin S, Huang G Y, Lee I, *et al.* Fish and seabird gut conditions enhance desorption of estrogenic chemicals from commonly-ingested plastic items [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(8): 4588-4599.

[10] 徐鹏程. 畜禽粪便中雌激素排放特征及好氧堆肥对雌激素含量的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
Xu P C. Contamination of estrogens in livestock manure and their fates during aerobic composting process [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.

[11] 蒋欣源. 畜禽粪便还田暴雨浸泡天然雌激素流失污染风险研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
Jiang X Y. Contamination risk research of the loss of natural estrogens in rainstorm soaked field using manure [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.

[12] Yang S, Yu W W, Yang L, *et al.* Occurrence and fate of steroid estrogens in a Chinese typical concentrated dairy farm and slurry irrigated soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, **69**(1): 67-77.

[13] Gall H E, Sassman S A, Jenkinson B, *et al.* Hormone loads exported by a tile-drained agroecosystem receiving animal wastes [J]. Hydrological Processes, 2014, **28**(3): 1318-1328.

[14] 李鱼, 张琛, 刘建林, 等. 掺杂 MnO₂ 土壤对多种雌激素化合物的吸附热力学特征及机理 [J]. 高等学校化学学报, 2013, **34**(3): 634-640.
Li Y, Zhang C, Liu J L, *et al.* Thermodynamic characteristics and mechanisms of estrogen hormones adsorption on soil doped

- with MnO_2 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, **34**(3): 634-640.
- [15] Palmer B D, Palmer K S. Vitellogenin induction by xenobiotic estrogens in the red-eared turtle and African clawed frog [J]. Environmental Health Perspectives, 1995, **103**(S4): 19-25.
- [16] Routledge E J, Sheahan D, Desbrow C, *et al.* Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. in vivo responses in trout and roach [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(11): 1559-1565.
- [17] Parks L G, Cheek A O, Denslow N D, *et al.* Fathead minnow (*Pimephales promelas*) vitellogenin: purification, characterization and quantitative immunoassay for the detection of estrogenic compounds [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology, 1999, **123**(2): 113-125.
- [18] 杜克久, 徐晓白. 环境雌激素研究进展 [J]. 科学通报, 2000, **45**(21): 2241-2251.
- [19] Jobling S, Nolan M, Tyler C R, *et al.* Widespread sexual disruption in wild fish [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(17): 2498-2506.
- [20] Silva E, Rajapakse N, Kortenkamp A. Something from "Nothing"-Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(8): 1751-1756.
- [21] Manickum T, John W. The current preference for the immuno-analytical ELISA method for quantitation of steroid hormones (endocrine disruptor compounds) in wastewater in South Africa [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, **407**(17): 4949-4970.
- [22] 蒋晖, 刘欣, 孙姣霞, 等. 17α -乙炔基雌二醇在微塑料上的吸附和解吸行为 [J]. 中国环境科学, 2021, **41**(5): 2258-2267.
- Jiang H, Liu X, Sun J X, *et al.* Adsorption and desorption behavior of 17α -ethinyl estradiol on microplastics [J]. China Environmental Science, 2021, **41**(5): 2258-2267.
- [23] Liu X M, Shi H H, Xie B, *et al.* Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(17): 10188-10196.
- [24] Liu X M, Xu J, Zhao Y P, *et al.* Hydrophobic sorption behaviors of 17β -estradiol on environmental microplastics [J]. Chemosphere, 2019, **226**: 726-735.
- [25] 蒋晖, 刘秀丽, 孙姣霞, 等. BPA 和 EE2 在 PA 微塑料上竞争吸附的位点能量 [J]. 中国环境科学, 2021, **41**(12): 5736-5746.
- Jiang H, Liu X L, Sun J X, *et al.* Competitive adsorption characteristics of BPA and EE2 on PA microplastics by site energy distribution theory [J]. China Environmental Science, 2021, **41**(12): 5736-5746.
- [26] Wu C X, Zhang K, Huang X L, *et al.* Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(9): 8819-8826.
- [27] Ratnasari A, Syafiuiddin A, Kueh A B H, *et al.* Opportunities and challenges for sustainable bioremediation of natural and synthetic estrogens as emerging water contaminants using bacteria, fungi, and algae [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2021, **232**(6), doi: 10.1007/s11270-021-05183-3.
- [28] 陈蕾, 王郑, 曹世玮. 畜禽养殖排放的雌激素对周边水体环境的影响 [J]. 生态环境学报, 2014, **23**(2): 359-364.
- Chen L, Wang Z, Cao S W. Effects of estrogens on water environment by livestock excretion [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(2): 359-364.
- [29] 贺德春, 胡嘉梧, 梁紫薇, 等. 同位素内标-高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽粪便中 6 种雌激素 [J]. 生态环境学报, 2021, **30**(2): 383-390.
- He D C, Hu J W, Liang Z W, *et al.* Determination of six estrogens in livestock manures by isotope internal standard-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, **30**(2): 383-390.
- [30] 黄丽敏, 靳强, 杨斌, 等. 位点能量分布理论及其在土壤和沉积物对污染物吸附研究中的应用 [J]. 环境化学, 2017, **36**(11): 2424-2433.
- Huang L M, Jin Q, Yang B, *et al.* Site energy distribution theory and its applications in the adsorption of contaminants in soils and sediments [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(11): 2424-2433.
- [31] Cerofolini G F. Localized adsorption on heterogeneous surfaces [J]. Thin Solid Films, 1974, **23**(2): 129-152.
- [32] 李嘉, 余松国, 沈林恩, 等. 微塑料对土壤吸附土霉素的影响初探 [J]. 环境化学, 2021, **40**(10): 3133-3143.
- Li J, Yu S G, Shen L E, *et al.* Influence of microplastics on sorption behaviors of oxytetracycline onto soils: a preliminary study [J]. Environmental Chemistry, 2021, **40**(10): 3133-3143.
- [33] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environmental Pollution, 2018, **237**: 460-467.
- [34] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学 [M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [35] 李沛辰, 毋伟, 张丰松, 等. 秸秆生物炭的结构特征及其对 17β -雌二醇的吸附性能 [J]. 环境科学研究, 2015, **28**(8): 1260-1266.
- Li P C, Wu W, Zhang F S, *et al.* Structural characteristics of straw biochars and sorption of 17β -estradiol on straw biochar [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(8): 1260-1266.
- [36] 姬庆松, 孔祥程, 王信凯, 等. 环境微塑料与有机污染物的相互作用及联合毒性效应研究进展 [J]. 环境化学, 2022, **41**(1): 70-82.
- Ji Q S, Kong X C, Wang X K, *et al.* The interaction and combined toxic effects of microplastics and organic pollutants in the environment: a review [J]. Environmental Chemistry, 2022, **41**(1): 70-82.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 王林, 王姝歆, 曾祥英, 等. 老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制 [J]. 环境科学, 2022, **43**(10): 4511-4521.

- Wang L, Wang S Q, Zeng X Y, *et al.* Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics and the mechanisms [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10): 4511-4521.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 等. 老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 2030-2038.
- Wang J J, Chen X C, Li Q D, *et al.* Effects of aging on the Cd adsorption by microplastics and the relevant mechanisms [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 2030-2038.
- [44] 李克斌, 刘广深, 刘维屏. 酰胺类除草剂在土壤上吸附的位置能量分布分析[J]. *土壤学报*, 2003, **40**(4): 574-580.
- Li K B, Liu G S, Liu W P. Site-energy distribution analysis for adsorption of selected acetanilide herbicides in soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, **40**(4): 574-580.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2022 年 12 月 29 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议发布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 21 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.



CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i>	(1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i>	(1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i>	(1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i>	(1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i>	(1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling	(1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i>	(1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i>	(1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i>	(1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i>	(1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i>	(1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i>	(1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i>	(1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i>	(1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i>	(1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i>	(1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi	(1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i>	(1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i>	(2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i>	(2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i>	(2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i>	(2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i>	(2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i>	(2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i>	(2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i>	(2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i>	(2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen	(2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i>	(2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i>	(2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi	(2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i>	(2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu	(2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i>	(2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i>	(2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i>	(2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i>	(2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i>	(2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i>	(2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i>	(2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi	(2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i>	(2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i>	(2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i>	(2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i>	(2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i>	(2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i>	(2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i>	(2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i>	(2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i>	(2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i>	(2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i>	(2395)