

目次

我国地下水硝酸盐污染及源解析研究进展 涂春霖, 陈庆松, 尹林虎, 李强, 和成忠, 刘振南 (3129)

北京市地下水中高危害污染物筛选 杨蕾, 徐莹, 余诗航, 李潇斐, 李剑 (3142)

融合多源时空数据的地下水硫酸盐预测模型 李如跃, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 闫志云 (3153)

北京市城市河流中抗生素的污染特征及多层次生态风险评估 赵晓帅, 郑其冰, 马瑞, 张恒, 陈苗, 郭昌胜 (3165)

典型城市不同河流沉积物中抗生素抗性基因的时空分布特征:以石家庄为例
..... 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 白寅虎, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 张璐璐, 崔建升 (3176)

长江流域地表水中镉生态风险的区域差异分析
..... 丁仁, 廖梓童, 陆韻, 巫寅虎, 陈卓, 高梓楠, 徐红卫, 陆松柳, 惠二清, 魏东斌, 洪洪普 (3186)

安徽涡河流域水化学与同位素特征及水体转化关系 许金昭, 刘桂建, 司雯, 刘锐佳, 王冠宇 (3196)

基于注意力机制优化的BiLSTM珠江口水质预测模型 陈湛峰, 李晚芳 (3205)

基于流域单元的环巢湖综合景观对河流水质的影响 王杰, 刘安安, 张俊武, 陈青松, 杨慧文 (3214)

休耕对抚仙湖周边农田土壤剖面和浅层地下水中氮累积的影响 叶远行, 陈安强, 李林, 闵金恒, 王炽, 闫辉, 张丹 (3225)

改性生物质材料对地表水中残余草甘膦异丙胺盐的吸附 周玥, 李艳, 王晓东, 王慧, 薛冰纯 (3234)

污水处理过程中典型PPCPs的污染特征及降解转化研究进展 贺德春, 郑密密, 黄伟, 柳玉荣, 胡嘉梧, 刘姜艳, 潘杰 (3247)

关中原城市群土地利用变化对碳储量的影响 边蕊, 赵安周, 刘宪锋, 徐瑞皓, 李子洋 (3260)

基于InVEST-PLUS模型的淮北市碳储量时空演变及预测 于芝琳, 赵明松, 高迎凤, 王涛, 赵治东, 王世航 (3270)

基于PLUS-InVEST模型的江西省生态系统碳储量时空演变与预测
1990~2020年阿克苏河流域土地利用碳排放时空轨迹与影响因素 韩方红, 高凡, 何兵, 曹燕, 姚小晨 (3297)

未来气候情景下甘南草地土壤有机碳密度的时空预测与分析 李钊, 张美玲, 张锐祺, 田景, 王晨 (3308)

长江经济带生态系统服务权衡与协同及其驱动因素 何刘洁, 郑博福, 万炜, 谢泽阳, 宋旭, 朱锦奇, 刘忠 (3318)

近20年兰西城市群生态系统服务价值对土地利用转型的时空响应
..... 梁朕月, 曹春, 李锦超, 唐千惠, 吴育焱, 肖潇, 饶玉良, 王继伟, 杨丽琴 (3329)

中国生态环境质量与人类活动耦合机制及其影响因子 赵体侠, 王丽园, 孙梓欣, 张哲, 董庆栋, 朱文博 (3341)

重要生态功能区干旱时空演变特征及对关键资源的影响:以黄河流域为例 卢荡, 魏伟, 王继平, 闫彭, 刘婷, 周俊菊, 顾斌斌 (3352)

黄河中游不同地貌分区景观格局脆弱性及其驱动力 何梦真, 张乐涛, 魏仪媛, 郑泽豪, 王清源 (3363)

基于可解释机器学习的青藏高原草地物候变化多因素影响分析 刘慧文, 刘欢, 胡鹏, 彭辉, 王硕 (3375)

“双碳”目标下城市形态对碳排放的影响:以长江经济带为例 冯新惠, 李艳, 王诗逸, 余迺, 杨佳钰, 吴能君 (3389)

成渝城市群紧凑度与碳排放强度时空演变及协调发展 李志英, 朱晓珊, 李志强, 李婉云 (3402)

西安高新区多情景碳达峰预测及减排路径分析 姜旭朋, 张强, 赵文婷, 原晓红, 樊亭亭, 郑烈龙, 刘跃廷 (3412)

基于机器学习的交通碳排放预测模型构建与分析 刘慧甜, 胡大为 (3421)

中国交通运输碳排放强度时空交互特征及跃迁机制 李健, 刘舒琪, 王晓祺 (3433)

碳中和植物降污固碳及其机制研究进展 陈芸, 周启星, 陶宗鑫, 郑彤, 吴康迎, 张嘉乐, 欧阳少虎 (3446)

废旧三元锂离子电池回收利用碳足迹 宋晓聪, 杜帅, 谢明辉, 邓陈宁, 郭静, 沈鹏, 赵慈, 陈忱 (3459)

农业环境中抗生素风险评估的研究进展 杨珍珍, 李红娜, 李娜 (3468)

基于最优尺度地理探测的长三角有机污染物时空分布驱动因素分析 何金珂, 周亚男, 陈跃红, 庄超, 李润光 (3480)

城-郊区域土壤铅(Pb)累积过程时空模拟:以中部某大城市为例 宋啸凡, 侯鹰, 董一帆, 杨勇, 高镇, 陈卫平 (3493)

基于APCS-MLR模型的开封市公交站周边灰尘重金属源解析及健康风险评估
..... 段海静, 申浩欣, 彭超月, 任册, 王艳锋, 刘德新, 王玉龙, 郭瑞超, 马建华 (3502)

宁夏供港蔬菜田土壤重金属分布特征及生态风险评价 姬丽, 马琨, 谢铁娜, 陈林, 李虹, 贾彪 (3512)

4种改良剂对紫色土Cd生物有效性及土壤酶活性的影响 丁馨茹, 徐曼, 严宁珍, 王子芳, 李志琦, 黄容, 王洋, 代文才, 高明 (3523)

生物炭负载氨基对土壤碳排放、酶活性及微生物群落的影响 杨如意, 董艳红, 肖鑫, 徐艳丽, 况帅, 宋文静, 董建新, 郑学博 (3533)

刺梨果渣生物炭对白菜产量及品质和土壤性质的影响 樊洪, 谢珊, 龙天雨, 杨丽, 段淳, 刘元生, 宋理洪, 洪祖拥 (3543)

生物炭对西瓜连作土壤真菌群落结构和功能类群的影响 常芳娟, 张贵云, 张丽萍, 吕贝贝, 刘珍, 范巧兰, 姚众 (3553)

不同改良物料对盐碱土壤真菌群落结构的影响 白小龙, 张恩, 武晋民, 马东海, 张邦彦, 张朝辉, 田丰, 赵卉, 王彬 (3562)

生物炭和秸秆还田对咸水滴灌棉田土壤微生物群落特征及功能差异的影响 郭晓雯, 向贵琴, 张发朝, 江山, 闵伟 (3571)

不同比例硫酸铵替代尿素对玉米根际土壤环境及微生物群落的影响 张延慧, 刘宇, 韩莹, 董馨宇, 郭探文, 闫秋艳, 闫双堆 (3584)

不同形态氮添加对多年生高寒栽培草地土壤理化性质和微生物群落结构的影响
..... 童永尚, 张春平, 董全民, 杨增增, 张小芳, 霍丽安, 曹铨, 张正社, 俞翥, 杨晓霞 (3595)

宁夏黄土陵区农田土壤细菌海拔分布特征 吴霞, 蔡进军, 王长军, 李维倩, 陈刚, 白阳阳 (3605)

大通河流域土壤细菌及氮循环功能菌群沿海拔的空间分布 王竹, 刘扬, 王芳 (3614)

不同水文情景下白洋淀水体好氧反硝化菌群对水质因子的动态响应
..... 孟佳靖, 张甜娜, 陈哲, 周石磊, 底怡玲, 武辰彬, 王晨光, 张家丰, 崔建升 (3627)

粉煤灰添加对城市多源有机废弃物联合堆肥效能及堆体细菌群落的影响
..... 邹嘉成, 杜国彬, 苏凯文, 于彩虹, 刘迎超, 王晨晨, 徐德卓 (3638)

镉胁迫下外源壳聚糖对小麦幼苗生理特性、抗氧化能力及镉吸收的影响
..... 张静静, 焦秋娟, 徐正阳, 范丽娜, 姜瑛, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 林迪, 柳海涛 (3649)

水体微塑料丰度与氮代谢功能微生物及基因响应关系 王志超, 马钰, 李雅馨月, 李晨曦, 高静涵, 李卫平 (3661)

聚苯乙烯微塑料对污水中胞外耐药基因的影响及其机制 周帅, 黄啊潮, 黄泽枫, 李伦福, 杨锋娟, 陈安琪, 修斐晨, 高媛媛 (3671)

聚乙烯微塑料对土壤养分和酶活性的影响 梁榕, 何娇, 孙飞虎, 张瑞芳, 王鑫鑫 (3679)

低密度聚乙烯微塑料对土壤中含氧多环芳烃自然衰减的影响 汤佳豪, 鲍文秀, 张阔, 李瑜婷, 古鹏, 吴济舟, 卢媛 (3688)

不同环境介质轮胎微塑料老化及小粒径微粒释放特征 张泰硕, 商静静, 刘海勇, 王顺燕, 刘鹏 (3700)

光老化对不同粒径聚苯乙烯微塑料吸附Cu(II)的影响 刘文娟, 郭玉峰, 邓文博 (3708)

秸秆添加对长期施肥旱地土壤N₂O和CO₂排放的影响 涂昊泽, 林彬, 王军, 胡荣桂, 肖恒斌, 邹磊 (3716)

有机肥部分替代化肥对桃园N₂O和NO排放的影响 徐品上, 郭姝敏, 郑皓晨, 王金阳, 邹建文 (3725)

基于SEM模型的热环境时空特征及影响因素分析:以西安都市圈为例 张颖, 王旭红, 冯子豪, 苑嘉欣, 余孟千禧 (3734)

西安市大气污染物时空演化特征及对人体健康评价 徐传奇, 白杨, 唐远薇, 张欣宇, 王志瑞, 呼婧婧, 杨锦涛 (3746)

川南城市群冬季大气细颗粒物中金属元素特征及其来源解析 张天力, 黄小娟, 张军科, 韩琳, 陈璐璐, 张小玲 (3756)

光老化对不同粒径聚苯乙烯微塑料吸附 Cu(II) 的影响

刘文娟, 郭玉峰, 邓文博*

(山西大学黄土高原研究所, 太原 030006)

摘要: 为评估老化作用和粒径等因素对微塑料(MPs)吸附重金属的影响, 对紫外光老化作用下 3 种不同粒径聚苯乙烯(PS: 1、50 和 100 μm)吸附 Cu(II) 的行为进行了系统研究. 结果表明, 紫外光老化显著改变了 PS 的表面形貌和理化性质, 1 μm 粒径 PS 的老化程度最强. PS 对 Cu(II) 的吸附动力学符合伪二阶动力学模型, 而 Freundlich 模型更好地拟合了 PS 对 Cu(II) 的等温吸附实验数据, 表明 PS 对 Cu(II) 的吸附过程发生在其非均匀表面, 吸附行为为多层吸附; Freundlich 模型参数 n 值均小于 1, 表明 PS 对 Cu(II) 的吸附行为为强度较高的物理吸附; 不同粒径 PS 对 Cu(II) 的理论最大吸附量依次为: 1 μm > 50 μm > 100 μm , 说明粒径是影响 PS 吸附污染物的重要因素, 而老化作用增强了同一粒径 PS 对 Cu(II) 的吸附能力. 对不同环境条件下 PS 吸附 Cu(II) 的研究结果表明, PS 对 Cu(II) 的吸附能力随环境 pH 升高而增强, 而盐度升高则产生相反的效果, 表面络合和电性吸附是 PS 吸附 Cu(II) 的主要机制. 研究可为全面了解环境中 MPs 对重金属的吸附行为提供重要科学依据.

关键词: 微塑料(MPs); 重金属; 不同粒径; 光老化; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)06-3708-08 DOI: 10.13227/j.hjx.202307137

Effect of Photoaging on Adsorption of Cu(II) by Polystyrene Microplastics with Different Particle Sizes

LIU Wen-juan, GUO Yu-feng, DENG Wen-bo*

(Institute of Loess Plateau, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: In order to evaluate the effect of aging and particle size on the adsorption of heavy metals by microplastics, the adsorption behavior of Cu(II) by three different particle sizes of polystyrene (PS: 1, 50, and 100 μm) under UV irradiation was systematically studied. The results demonstrated that UV aging significantly changed the surface morphology and physicochemical properties of PS, and 1 μm PS had the strongest aging degree. The adsorption kinetics of PS on Cu(II) conformed to the pseudo-second-order kinetic model, and the Freundlich model was more suitable for the experimental data of isothermal adsorption of Cu(II) by PS. These results indicated that the adsorption of Cu(II) by PS occurred on the non-uniform surface of PS, and the adsorption behavior was multilayer adsorption. Parameter "n" of the Freundlich model was less than 1, indicating that the adsorption behavior of PS on Cu(II) was a higher intensity physical adsorption behavior. The order of theoretical maximum adsorption capacity of different particle sizes PS for Cu(II) was as follows: 1 μm > 50 μm > 100 μm , indicating that the size of PS was an important influence factor for the adsorption capacity of PS to pollutants. For the same particle size PS, aging enhanced its adsorption capacity for Cu(II). The results on the adsorption of Cu(II) by PS under different environmental conditions indicated that the adsorption capacity of PS for Cu(II) increased with the increase in pH, whereas an increase in salinity had the opposite effect. Surface complexation and electrical adsorption were the main mechanisms of adsorption of Cu(II) by PS. This study provides an important scientific basis for understanding the adsorption behavior of microplastics to heavy metals in the environment.

Key words: microplastics(MPs); heavy metals; different particle sizes; photoaging; adsorption

塑料制品由于其耐用、质轻和低制造成本等特点, 已成为人类日常生活中不可或缺的产品. 目前, 全球塑料制品的消费量达到 3 亿 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$, 由于循环利用率较低, 接近 80% 的塑料被填埋或直接遗弃到自然环境中^[1,2]. 进入环境中的塑料经风化过程, 会形成粒径更小的塑料碎片, 其中粒径小于 5 mm 的颗粒碎片被称为微塑料(microplastics, MPs). 相比于粒径较大的塑料碎片, MPs 具有更大的比表面积、更强的反应活性和疏水性, 易吸附重金属等环境污染物, 形成复合污染物, 增加了 MPs 环境生态的潜在危害, 受到广泛关注^[3,4].

尽管塑料有很长的寿命, 但环境中的 MPs 是不稳定的, 会发生各种反应, 其中光老化反应被认为是影响 MPs 稳定性最重要, 也是最常见的反应^[5]. 光老化反应会改变 MPs 的表面粗糙度、基团组成和疏水性等理化性质, 并显著影响其对环境污染物的吸

附行为, 如已有研究表明, 光老化反应大大增强了聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)对菲的吸附能力^[6,7]. 因此, 对光老化 MPs 载体效应的研究有助于人们全面了解自然环境中 MPs 的环境行为与生态效应.

重金属是环境中重要的“三致”污染物, 不可避免地在环境中与 MPs 共存, MPs 对重金属污染物的吸附行为, 会影响重金属的环境地球化学行为, 产生区别于单一污染物的生态效应^[8,9]. 有研究表明, 微塑料对共存重金属的吸附是一个复杂的过程, 受到各种因素的影响, 如微塑料的粒径、类型、污染

收稿日期: 2023-07-14; 修订日期: 2023-08-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41907277); 山西省自然科学基金项目(20210302123459); 山西省第一批百人计划项目

作者简介: 刘文娟(1986-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为微塑料和重金属污染物的环境地球行为, E-mail: liuwenjuan@sxu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: dengwb@sxu.edu.cn

物的种类、环境 pH 和离子强度等^[4,10]。如 Wang 等^[11]发现聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 对 Cu(II) 的吸附量大小顺序为: PET-25 μm > PS-25 μm > PET-180 μm > PS-180 μm , 说明粒径和材质均可以影响 MPs 对污染物的吸附。光老化 MPs 的吸附能力一般大于原始 MPs^[12]。范秀磊等研究发现老化 PLA 对 Cu 的吸附量是原始 PLA 的 2.5 倍^[12]。综上所述, 目前的研究集中于塑料类型、粒径或光老化作用等单一因素对 MPs 吸附重金属的影响作用, 缺乏对光老化作用如何影响不同粒径 MPs 吸附重金属污染物的系统研究。

PS 是应用最广泛的塑料材料之一, 其产量占全球塑料总产量的 6% ~ 7.8%, 近年来在不同环境介质中检出较多^[13]。因此, 本研究以 3 种不同粒径 (1、50 和 100 μm) PS 为研究对象, 比较分析光老化如何改变其对 Cu(II) 的吸附行为, 进而探究 pH 和盐浓度等环境因素对二者吸附行为的作用, 阐明光老化作用对不同粒径 PS 吸附 Cu(II) 的影响机制。本研究可为深入了解 MPs 与重金属的环境地球化学行为提供理论依据, 同时还为二者复合污染的治理与管控提供科学指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所使用的 PS 购于东莞鑫森新材料有限公司, 平均粒径分别为 1、50 和 100 μm ; Cu(II) 标准溶液 (1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。用去离子水将 Cu(II) 标准溶液稀释至 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为贮存液, 并于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。本研究中其余使用的试剂均为分析纯。

1.2 微塑料的老化与表征

实验之前, 将购买的 PS 用乙醇洗涤 3 次, 再用去离子水洗涤 3 次, 冷冻干燥后避光保存于干燥器中备用。称取 0.2 g PS 与 20 mL 超纯水混合, 超声 30 min 后, 放入 50 mL 石英管中。将石英管放入光学反应器 (XPA-7 型, 南京胥江机电厂生产) 旋转槽中进行光老化实验, 使用磁力搅拌器 (转速为 650 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 搅拌溶液, 确保光照均匀。光学反应器的光源为 500 W 的汞灯 (波长范围为 250 ~ 600 nm, $\text{UV}_{365} = 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), 相较于自然环境 ($\text{UV}_{365} = 10.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), 该光源可将 MPs 的老化速率提高 10 倍^[14], 使用恒温循环水槽控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。在 UV 照射 150 h 后取出石英管, 将溶液过 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜收集 PS 样本。收集好的样本经冷冻干燥, 避光保存于干燥器内备用。

使用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Paragon 1000, 美国) 在分辨率 4 cm^{-1} 条件下检测 500 ~ 4 000 cm^{-1} 区域原始和老化 PS 的表面官能团。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 测定原始和老化 PS 的 C 和 O 元素含量, 并利用 Advantage 软件对实验数据进行分析。通过 N_2 吸附法测定 PS 的比表面积, 使用马尔文激光粒度分析仪 (ZS90, 英国) 测试原始和老化 PS 的 Zeta 电位, 并使用扫描电镜 (SEM, Zeiss Sigma 300, 德国) 观测老化前后 PS 的表面形貌变化情况。

1.3 PS 的最佳用量

将不同质量的原始 PS (0.025、0.05、0.075、0.10 和 0.125 g) 和 25 mL 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II) 溶液置于 50 mL 三角瓶中混合均匀。将三角瓶置于 25 $^{\circ}\text{C}$, 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中, 避光振荡 12 h。振荡结束后, 溶液经离心过滤, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Agilent 5800, 美国) 测定其中 Cu(II) 含量, 设置 3 组平行实验以确保实验具有代表性。

1.4 吸附动力学实验

根据 1.3 节实验可知 PS 的最佳用量为 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 0.05 g PS (原始和老化) 和 25 mL 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II) 溶液放入 50 mL 三角瓶中混合均匀。将三角瓶置于 25 $^{\circ}\text{C}$, 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中, 避光振荡 12 h。分别于 0、30、60、90、120、180、300、420、540 和 720 min 取出 2 mL 溶液, 经离心过滤后使用 ICP-OES 测定溶液中 Cu(II) 含量。实验中溶液的 pH 设定为 7, 溶剂为去离子水, 每个吸附实验共设置 3 组平行实验。

1.5 等温吸附实验

将 0.05 g MPs (原始和老化) 和 25 mL 不同浓度的 Cu(II) 溶液 (0.1、0.3、0.7、1、2、3、5 和 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 置于 50 mL 三角瓶中混合均匀。将三角瓶置于 25 $^{\circ}\text{C}$, 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中, 避光振荡 12 h。实验结束后, 收集到的溶液经离心过滤后, 使用 ICP-OES 测定溶液中 Cu(II) 含量。实验中溶液的 pH 设定为 7, 溶剂为去离子水, 每个实验设置 3 组平行实验。

1.6 环境因子对 PS 吸附 Cu(II) 的影响研究

用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 Cu(II) 溶液 pH 至 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5 和 7.5。将 0.05 g 1 μm PS (原始和老化) 与 25 mL 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II) 溶液混合于 50 mL 三角瓶。将三角瓶置于 25 $^{\circ}\text{C}$, 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中, 避光振荡 12 h。反应结束后, 收集到的溶液经离心过滤后, 使用 ICP-OES 测定溶液中 Cu(II) 含量。每个实验设置 3 组平行实验。移取 50 μL 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cu(II) 标准液于 100

mL 容量瓶, 用不同浓度的氯化钠(NaCl)溶液(1、5、15、25、35 和 45 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)将 Cu 标准液定容至 100 mL. 将 0.05 g $1\ \mu\text{m}$ PS(原始和老化)与 25 mL $0.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同盐度 Cu(II) 溶液置于 50 mL 三角瓶中混合均匀. 将三角瓶置于 $25\ ^\circ\text{C}$, $180\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中, 避光振荡 12 h. 振荡结束后收集到的溶液经离心过滤, 使用 ICP-OES 测定溶液中 Cu(II) 含量. 每个实验设置 3 组平行实验.

1.7 吸附模型和数据分析方法

(1) 计算 Cu(II) 吸附量的方法 使用以下公式计算 PS 对 Cu(II) 的吸附量.

$$q_t = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为时间 t (h) 内 Cu(II) 的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 为吸附前溶液中 Cu(II) 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为吸附后溶液中 Cu(II) 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), m 为 PS 的质量(g).

(2) 吸附动力学模型 本研究使用伪一阶动力学模型和伪二阶动力学模型拟合 PS 吸附 Cu(II) 的动力学数据. 模型方程如下所示^[15].

伪一阶动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

伪二阶动力学模型:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中, q_e 为吸附平衡时单位质量 PS 所吸附 Cu(II) 的含量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 分别为伪一阶模型和伪二阶模型吸附速率.

(3) 等温吸附模型 Langmuir 和 Freundlich 模型用于模拟 PS 对 Cu(II) 的等温吸附实验数据^[14].

Langmuir 模型:

$$q_e = q_m \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = k_F c_e^n \quad (5)$$

式中, k_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 和 k_F ($\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型的常数, q_m 为理论上 PS 对 Cu(II) 的最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), n 为反映 PS 表面异质性的参数, 而 c_e 为平衡溶液中 Cu(II) 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

本研究使用 Origin Pro 2021 软件对实验数据进行模型拟合, 该软件也用于绘制本文中所有图片.

2 结果与讨论

2.1 老化前后 PS 理化性质表征

紫外光老化前后 PS 表面形貌 SEM 如图 1 所示. 老化前不同粒径 PS 的表面均光滑且无裂纹, 老化后

$1\ \mu\text{m}$ PS 表面变得粗糙, $50\ \mu\text{m}$ PS 颗粒出现破损, 而 $100\ \mu\text{m}$ PS 表面出现裂纹, 说明 3 种 PS 老化程度有差别. 老化后 3 种粒径 PS 的比表面积比老化前均有一定的增加, $1\ \mu\text{m}$ PS 的比表面积由 $3.83\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $5.00\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 是老化前的 1.31 倍, $50\ \mu\text{m}$ PS 的比表面积由 $0.62\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $2.37\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 是老化前的 3.81 倍, $100\ \mu\text{m}$ PS 的比表面积由 $0.29\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $0.81\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 是老化前的 2.8 倍. 这些结果都说明紫外光老化使得不同粒径 PS 表面形貌发生变化, 比表面积也随之增加, 可能会对 PS 的吸附性能产生影响.

图 2 为 3 种粒径 PS 老化前后的 FTIR 图, 从中可知, 3 种粒径 PS 的红外光谱的特征光谱峰相似, $3025\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应苯环 CH 键的拉伸振动, $2923\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CH_2 的伸缩振动, $1452\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CH_2 的弯曲振动, $1600\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1372\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应苯环的 C=C 振动和酚羟基的弯曲振动. $1738\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3438\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应羰基、醇类和羧酸的 O—H 拉伸振动, 老化后的 PS 这两处吸收峰的强度明显增强, 说明在紫外光照射下 PS 与空气中的氧气发生反应, 产生了更多的含氧官能团^[16]. 羰基指数(CI)常被用来表征 MPs 的老化程度. 使用羰基(含氧基团, $1738\ \text{cm}^{-1}$) 和亚甲基吸收峰(参比峰, $1452\ \text{cm}^{-1}$) 的吸光度比值来计算 PS 的 CI 值^[17]. 通过计算得到老化后 1 、 50 和 $100\ \mu\text{m}$ PS 的 CI 值分别为 0.63、0.23 和 0.18, 可知 $1\ \mu\text{m}$ PS 的老化程度最强, 这是因为 $1\ \mu\text{m}$ PS 的比表面积最大, 光接收位点多, 易接受更多紫外光, 产生更多自由基, 诱导其发生较强烈的光老化行为^[18].

本研究采用 XPS 对原始和老化 PS 的表面化学成分进行表征, 结果如表 1 所示. 原始 PS 中均有含氧官能团, 这说明原始 PS 在加工、机械破碎和保存过程中, 表面已经发生了不同程度的氧化, 这些含氧官能团作为发色基团, 使 PS 更易吸收紫外光达到激发态, 诱导更显著的光老化^[19]. 经紫外光老化 150 h 后, 1 、 50 和 $100\ \mu\text{m}$ PS 的 O/C 值分别增加了 76.92%、66.67% 和 50.00%, 结果说明紫外光老化过程中不同粒径 PS 表面均发生了氧化反应, 且粒径越小, 氧化反应越强, 另外, 与原始 PS 相比, 老化 PS 表面的 C=O 占比上升, 以上结果均与 FTIR 的结果一致.

2.2 MPs 的最佳用量

吸附剂的用量是影响吸附质吸附的一个关键参数^[20]. 本文使用原始 PS 研究吸附剂的最佳用量. 从图 3 可知, 当 PS 的浓度从 $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PS 对 Cu(II) 的吸附量明显增加, 且对于不同粒径 PS 对 Cu(II) 吸附量的大小顺序为: $1\ \mu\text{m} > 50\ \mu\text{m} > 100$

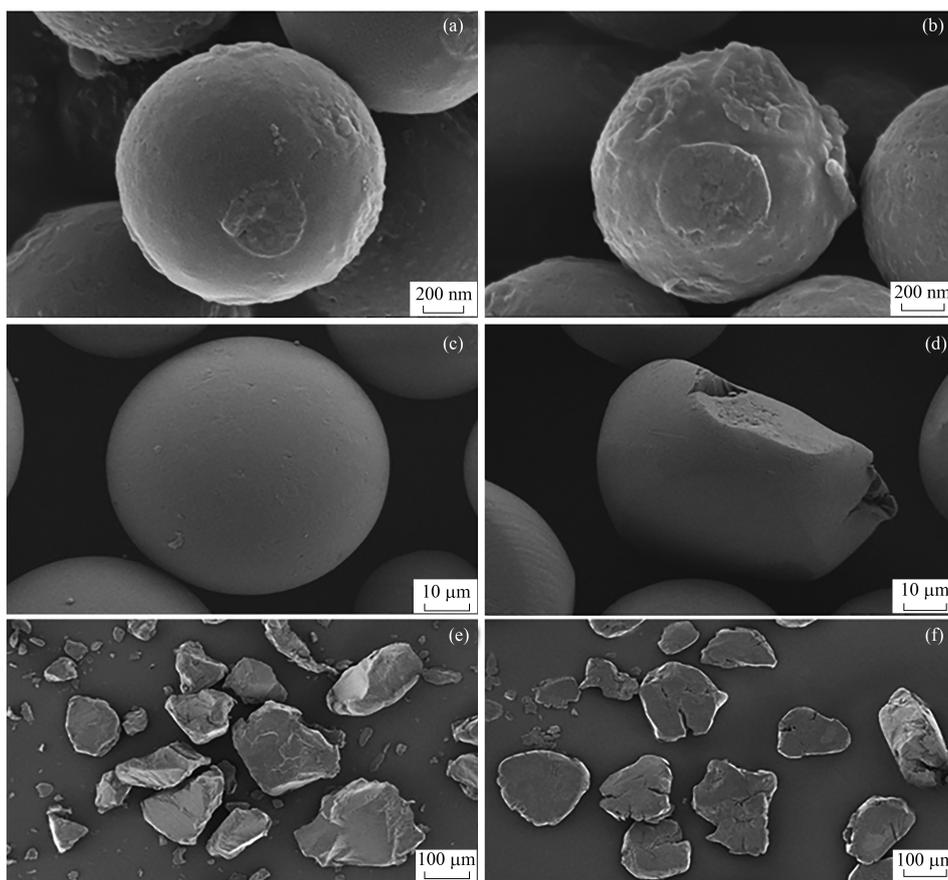
(a) 1 μm ; (b) 老化 1 μm ; (c) 50 μm ; (d) 老化 50 μm ; (e) 100 μm ; (f) 老化 100 μm

图 1 PS 的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopy of PS

表 1 PS 的表面 C 1s 和 O 1s 的元素峰占比和 O/C 比例¹⁾
Table 1 Percentage of C 1s and O 1s peaks and O/C ratio of PS

| PS | C 1s 占比/% | | | | O 1s 占比/% | | O/C |
|----------------------|-----------|-------|------|-----------|-----------|-------|------|
| | C—(C,H) | C—O | C=O | $\pi-\pi$ | C—O/C=O | O=C—O | |
| 原始 1 μm | 79.60 | 15.70 | 2.57 | 2.73 | 44.16 | 55.84 | 0.13 |
| 老化 1 μm | 84.03 | 10.02 | 5.95 | na | 52.69 | 47.31 | 0.23 |
| 原始 50 μm | 82.35 | 10.43 | 7.18 | 0.04 | 43.49 | 56.51 | 0.12 |
| 老化 50 μm | 81.2 | 9.61 | 9.18 | na | 47.31 | 52.69 | 0.20 |
| 原始 100 μm | 90.09 | 6.21 | 3.07 | 0.63 | 46.35 | 53.65 | 0.12 |
| 老化 100 μm | 85.15 | 9.11 | 5.13 | na | 38.87 | 61.13 | 0.18 |

1)“na”表示数据不可用

μm . 随着 PS 的用量从 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PS 对 Cu(II) 的吸附量显著下降. 这可能是由于 PS 用量的增加, 溶液中自由 Cu(II) 含量不足使得 PS 表面空白吸附位点的数量增加, 导致单位质量的 PS 的吸附能力下降^[21]. 因此, 在后面的吸附实验中确定了 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PS 为最佳用量, 并用于下一步的吸附实验.

2.3 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附剂对吸附质的吸附性能随两者接触时间变化的规律^[22]. 不同粒径 PS 对 Cu(II) 的吸附动力学拟合曲线如图 4 所示, 模型参数参见表 2. 从图 4 可以看出, 3 种粒径 PS 老化前后

对 Cu(II) 的吸附量均在 120 min 内迅速增加, 但随着吸附时间的增加, 吸附效率逐渐降低, 吸附量在 300 min 左右开始趋于平缓, 420 min 之后, Cu(II) 的吸附量达到其最大吸附量的 95%, 趋于吸附的动态平衡, 这可能是因为 PS 表面的吸附位点随着吸附时间的增加而达到饱和, 使得 Cu(II) 与 PS 之间的相互作用逐渐减弱. 因此, 为了确保完全达到动态平衡吸附状态, 本研究中选择 720 min 作为吸附平衡时间. 从表 2 可以得知, 伪二阶模型的相关系数 R^2 在 0.97 ~ 0.99 之间, 高于伪一阶模型, 这说明 PS 对 Cu(II) 的吸附过程不仅包括 Cu(II) 吸附到

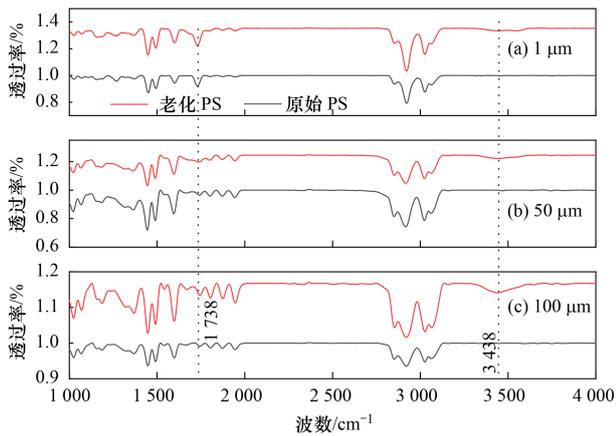


图2 PS的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of PS

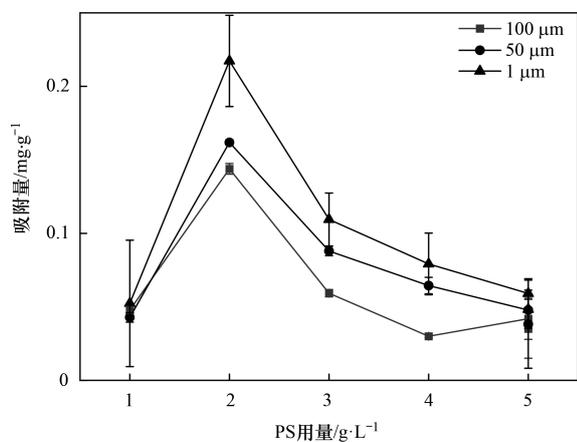


图3 PS的用量对吸附Cu(II)的影响
Fig. 3 Effect of PS dosages on the adsorption of Cu(II)

PS上的不同位点,还包括其扩散到PS的孔隙内和传质扩散等吸附过程^[23].动力学拟合结果表明,不同粒径PS对Cu(II)的吸附容量大小依次为:1 μm>50 μm>100 μm,这是因为1 μm PS具有较大的比表面积,有更多的吸附位点,导致吸附在单位质量1 μm PS上Cu(II)的量是吸附在单位质量100 μm PS上的1.25倍.经紫外光老化后,1、50和100 μm PS对Cu(II)的吸附量分别由0.24、0.21和0.19 mg·g⁻¹增加至0.27、0.26和0.23 mg·g⁻¹,说明紫外光老化增强了PS对Cu(II)的吸附能力.此外,老化50 μm的PS对Cu(II)的吸附量大于原始1 μm的PS对Cu(II)的吸附量,由此可知紫外光老化不仅增大比表面积,还增加了PS表面的含氧基团数量,形成新的吸附位点增强其吸附能力^[24].3种粒径PS老化后的 k_2 值均低于老化前,说明老化后PS吸附Cu(II)的速率降低,这可能是因为原始PS对Cu(II)的吸附速率主要受物理吸附机制的影响,而光老化作用增加了PS表面的吸附位点,使得化学吸附的比重增加,导致老化后 k_2 值降低,这也说明PS对Cu(II)的吸附行为涉及到了表面络合反应^[25].

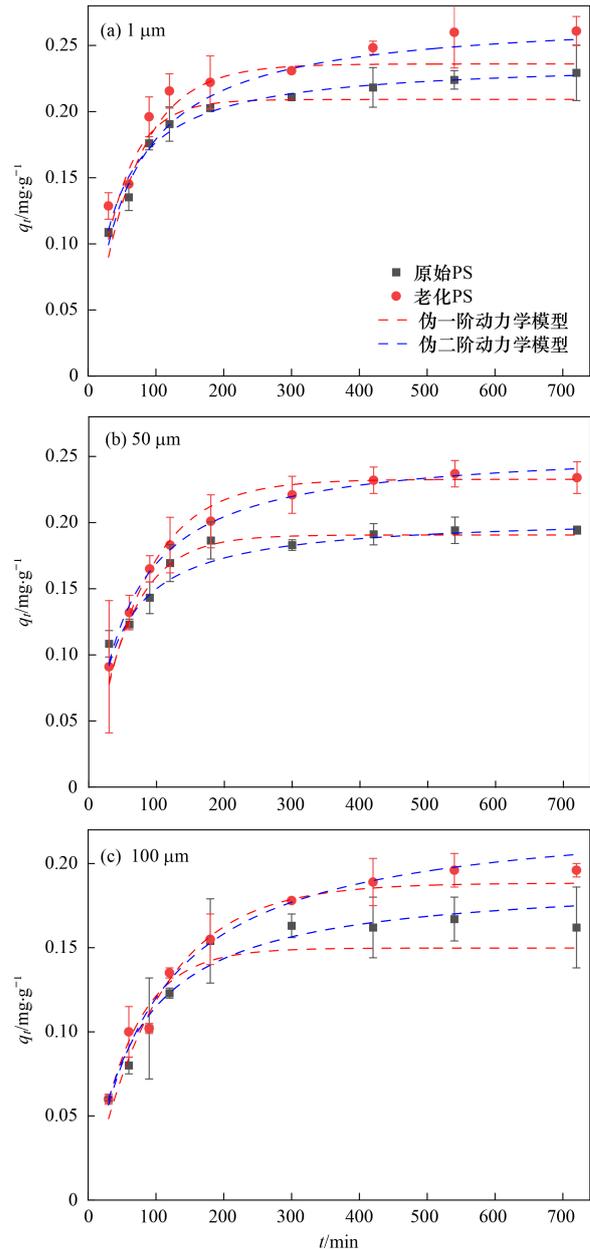


图4 PS对Cu(II)的吸附动力学拟合曲线

Fig. 4 Kinetics of adsorption for the adsorption of the PS to Cu(II)

2.4 等温吸附曲线

等温吸附曲线用于研究在一定温度下吸附质在吸附剂上的吸附平衡状态^[26].本研究采用Langmuir和Freundlich模型拟合不同粒径PS对Cu(II)的等温吸附数据,拟合参数值见表3.从中可知,两个模型都较好地拟合了PS对Cu(II)的吸附等温线, Freundlich模型拟合效果更好,其 R^2 在0.95~0.99之间,这样的结果表明PS对Cu(II)的吸附过程发生在PS的非均匀表面,涉及到多层吸附,而不是简单的单层吸附^[27].在Freundlich吸附等温曲线中, n 表示吸附剂和吸附质之间的吸附强度及吸附过程的类型.通常,当 n 大于2时,说明吸附较弱,当 n 大于1时,吸附属于化学吸附, n 小于1时,属于物理吸

表 2 PS 吸附 Cu(II) 的动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters for Cu(II) adsorbed by PS

| PS | 伪一阶动力学模型 | | | 伪二阶动力学模型 | | |
|----------------------|-----------------------------------|---------------------|-------|-----------------------------------|--|-------|
| | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | k_1/h^{-1} | R^2 | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $k_2/\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ | R^2 |
| 原始 1 μm | 0.22 | 0.023 | 0.98 | 0.24 | 0.12 | 0.99 |
| 老化 1 μm | 0.24 | 0.016 | 0.98 | 0.27 | 0.069 | 0.99 |
| 原始 50 μm | 0.19 | 0.018 | 0.94 | 0.21 | 0.13 | 0.97 |
| 老化 50 μm | 0.23 | 0.013 | 0.98 | 0.26 | 0.074 | 0.99 |
| 原始 100 μm | 0.15 | 0.016 | 0.96 | 0.19 | 0.079 | 0.99 |
| 老化 100 μm | 0.19 | 0.010 | 0.98 | 0.23 | 0.046 | 0.98 |

附. 从表 3 可知, n 值(0.46 ~ 0.59)均小于 1, 说明 PS 对 Cu(II) 的吸附行为属于较强的物理吸附^[28]. Freundlich 模型中的另一个参数 k_F 值可反映吸附剂的吸附能力, k_F 值越高, 说明吸附剂对吸附质的亲和力越高^[29]. 对于 1、50 和 100 μm PS 对 Cu(II) 的吸

附, 其 k_F 值分别为 0.66、0.49 和 0.31, 表明不同粒径 PS 对 Cu(II) 的吸附能力为: 1 μm > 50 μm > 100 μm . 同样地, 对于同一粒径 PS, 老化后 k_F 大于老化前, 说明老化后 PS 表面含氧官能团增多, 增强了其对于亲水性阳离子的吸附强度.

表 3 PS 吸附 Cu(II) 的等温吸附模型参数

Table 3 Adsorption isotherm model parameters for Cu(II) adsorbed by PS

| PS | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|---|------|-------|
| | $k_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 | $k_F/\text{mg}^{-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ | n | R^2 |
| 原始 1 μm | 0.47 | 2.17 | 0.96 | 0.66 | 0.46 | 0.97 |
| 老化 1 μm | 0.14 | 5.26 | 0.99 | 0.81 | 0.59 | 0.99 |
| 原始 50 μm | 0.53 | 1.50 | 0.95 | 0.49 | 0.47 | 0.95 |
| 老化 50 μm | 0.32 | 2.58 | 0.98 | 0.63 | 0.52 | 0.98 |
| 原始 100 μm | 0.31 | 1.29 | 0.97 | 0.31 | 0.52 | 0.98 |
| 老化 100 μm | 0.23 | 1.71 | 0.97 | 0.33 | 0.57 | 0.98 |

2.5 环境因子对 PS 吸附 Cu(II) 的影响

2.5.1 pH

选择吸附 Cu(II) 效果最佳的 1 μm PS 为研究对象, 探究环境因子对 PS 吸附 Cu(II) 的影响. 图 5(a) 为 1 μm PS 在不同 pH 值下对 Cu(II) 的吸附量, 从中可以看出当 pH 值从 3.5 增加至 7.5 时, PS 对 Cu(II) 的吸附能力随着溶液 pH 值的增加而增强, 且老化 PS 对 Cu(II) 的吸附量大于原始 PS. 使用 Visual MINTEQ 软件拟合不同 pH 情况下溶液中 Cu(II) 的形态, 结果如图 5(c) 所示, 当溶液 pH 大于 7 时, 溶液中 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等沉淀含量增多, 使得 PS 和 Cu 之间的疏水性相互作用增强, 造成 PS 对 Cu 的吸附能力显著增强^[30]. 在低 pH 值时, 溶液中的 H^+ 可能与 Cu 离子竞争吸附位点, 使得 PS 对 Cu 的吸附量较低. 另外如图 5(b) 所示, PS 表面的负电荷随着 pH 值的升高而增加, 表明 PS 表面的羧基等官能团被去质子化, 表面负电性增加, 从而增强了 PS 与 Cu(II) 之间的电性吸附强度, 这些研究结果证明在 pH 较低的情况下, PS 吸附 Cu 过程主要受到静电相互作用的影响, 而随着溶液 pH 升高, 疏水性相互作用会影响 PS 对 Cu 的吸附行为^[31]. 综合前文讨论, 电性吸附和表面络合是 PS 吸附 Cu(II) 的主要机制, Cu(II) 在原始

PS 上的吸附主要是受到电性吸附的支配, 而老化之后, PS 上的表面含氧基团增加, 如羰基和羧基等都可与 Cu(II) 发生表面络合反应, 使得其成为影响 PS 吸附 Cu(II) 的重要机制. 需要特别指出的是, 不同的吸附机制会影响重金属离子的生物有效性和毒性, 特别是相较于电性吸附, 相互作用更强的表面络合会显著降低老化 PS 所吸附的 Cu(II) 在环境或生物体内的释放量, 而基于静电作用吸附在 PS 上的 Cu(II) 可能会通过阳离子交换等作用增加 Cu(II) 在环境或生物体内的释放量, 造成较强的生物毒性^[25].

2.5.2 盐度

图 6 为不同浓度 NaCl 溶液中 PS 吸附 Cu(II) 的情况. 从中可知, 当 $\rho(\text{NaCl})$ 从 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $45\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PS 对 Cu(II) 的吸附能力随着 NaCl 浓度的增加而降低, 这可能是因为 Cu(II) 在 PS 上主要形成了外球络合物, 电解质离子与外球络合物存在于同一平面, 导致外球表面络合物容易受溶液盐度的影响. 溶液 NaCl 浓度增加会增强 Na(I) 与 Cu(II) 对 PS 表面活性位点的竞争, 从而降低 PS 对 Cu(II) 的络合吸附^[32]. 此外, 溶液的盐度也会影响 PS 的聚集, 有研究表明, 在一定的离子强度下, MPs 的双电层被压缩, 抑制了 MPs 之间的静电排斥, 导致 MPs 的

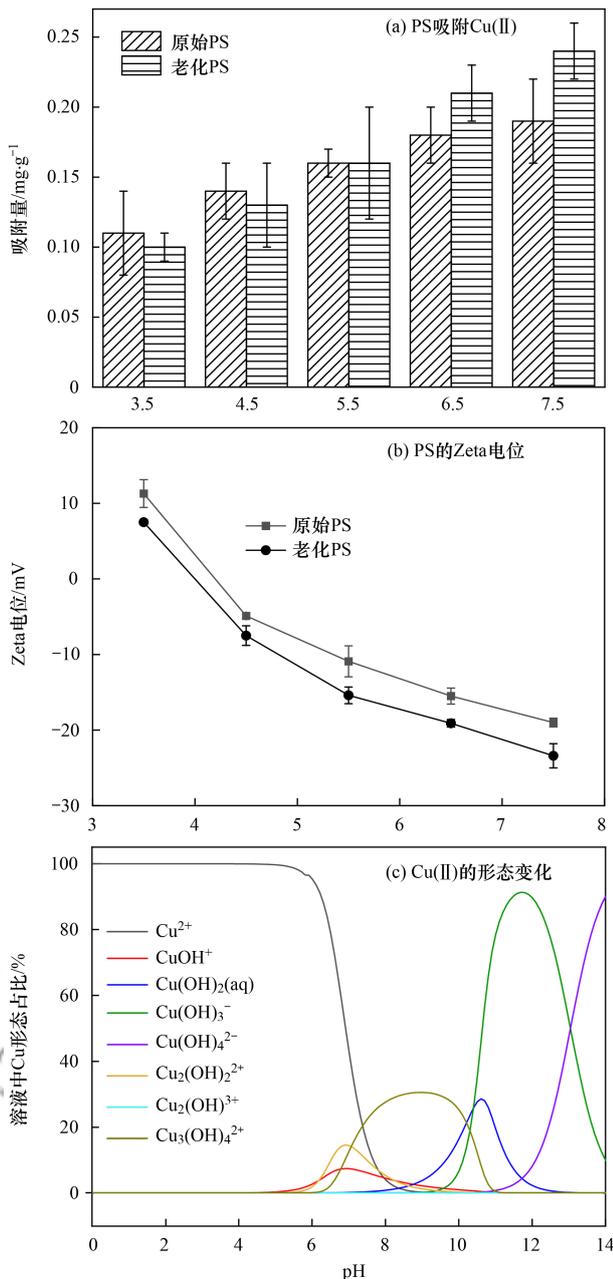


图5 不同pH条件下PS的吸附能力、Zeta电势和溶液中Cu(II)的形态变化情况

Fig. 5 Adsorption capacity and Zeta potential of PS, as well as the change in Cu(II) species in solution under different pH

聚集. PS的团聚使其比表面积下降, 从而降低PS对Cu(II)的吸附能力^[33].

3 结论

(1) 3种不同粒径PS在紫外光老化过程中均发生了氧化反应, 且粒径越小, 氧化反应越强. 相比原始PS, 老化PS表面变得粗糙, 出现孔隙裂纹, 比表面积增大, 含氧官能团增多, 这说明老化反应改变了PS的理化性质.

(2) 伪二阶动力学模型能够较好地拟合PS对Cu(II)的吸附, 表明PS对Cu(II)的吸附包括

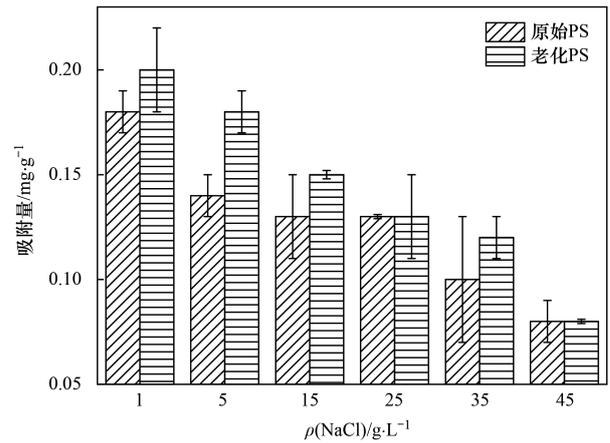


图6 氯化钠浓度对PS吸附Cu(II)的影响

Fig. 6 Effect of NaCl concentration on the adsorption of PS to Cu

Cu(II)吸附到PS的不同位点、Cu(II)扩散到PS的孔隙内和传质扩散等吸附过程; 不同粒径PS对Cu(II)的吸附能力为: $1\ \mu\text{m} > 50\ \mu\text{m} > 100\ \mu\text{m}$. 同一粒径PS老化后对Cu(II)的吸附能力显著增强.

(3) pH和盐度会影响PS对Cu(II)的吸附. 随着pH值的升高, 由于PS表面部分含氧官能团被去质子化, 表面负电性增加, 从而增强了PS对Cu(II)的吸附能力, 而Cu本身的形态变化也会影响PS对其的吸附; 而随着NaCl浓度的升高, Na(I)的竞争吸附和PS的团聚, 降低了PS对Cu(II)的吸附能力. 另外本文的研究结果表明, 表面络合和电性吸附是不同PS吸附溶液中Cu(II)的主要机制.

参考文献:

- [1] 骆永明, 施华宏, 涂晨, 等. 环境中微塑料研究进展与展望[J]. 科学通报, 2021, **66**(13): 1544-1562.
Luo Y M, Shi H H, Tu Chen, *et al.* Research progresses and prospects of microplastics in the environment[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, **66**(13): 1544-1562.
- [2] He L Y, Li Z B, Jia Q, *et al.* Soil microplastics pollution in agriculture[J]. Science, 2023, **379**(6632), doi: 10.1126/science.adf6098.
- [3] Bakir A, O'Connor I A, Rowland S J, *et al.* Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life[J]. Environmental Pollution, 2016, **219**: 56-65.
- [4] 叶宇航, 周润东, 于雪, 等. 水环境中微塑料对重金属的吸附及其影响因素[J]. 环境化学, 2023, **42**(3): 822-831.
Ye Y H, Zhou R D, Yu X, *et al.* Review on the adsorption of heavy metals with microplastics in water environment and its influencing factors[J]. Environmental Chemistry, 2023, **42**(3): 822-831.
- [5] 祝可成. 光老化微塑料中环境持久性自由基和活性氧(氮)的形成机制及其潜在毒性[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
Zhu K C. The formation mechanism of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen/nitrogen species in photoaging microplastics and their potential toxicity[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021.
- [6] Shi X D, Chen Z J, Liu X Q, *et al.* The photochemical behaviors of microplastics through the lens of reactive oxygen species:

- Photolysis mechanisms and enhancing photo-transformation of pollutants[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **846**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157498.
- [7] 吴小伟, 黄何欣悦, 石妍琦, 等. 水环境中微塑料的光老化过程及影响因素研究进展[J]. *科学通报*, 2021, **66**(36): 4619-4632.
- Wu X W, Huang H X Y, Shi Y Q, *et al.* Progress on the photo aging mechanism of microplastics and related impact factors in water environment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(36): 4619-4632.
- [8] 邓文博, 刘文娟. 基于多属性决策方法的太原市冬季街道尘土中潜在有害元素关键来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(1): 38-47.
- Deng W B, Liu W J. Analysis of critical source of potentially harmful elements in urban road dust during winter in Taiyuan based on multiple attribute decision making method [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(1): 38-47.
- [9] 王沛恒, 王树楠, 王贝贝, 等. 老化微塑料吸附重金属镉及其毒性效应[J]. *环境化学*, 2023, **42**(6): 1803-1812.
- Wang P H, Wang S N, Wang B B, *et al.* Impact of ageing microplastics on heavy metal cadmium adsorption and its combined toxicity effect[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, **42**(6): 1803-1812.
- [10] Guo X T, Hu G L, Fan X Y, *et al.* Sorption properties of cadmium on microplastics: the common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110118.
- [11] Wang X X, Zhang R X, Li Z Y, *et al.* Adsorption properties and influencing factors of Cu(II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **812**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152573.
- [12] 范秀霖, 常卓恒, 邹晔锋, 等. 可降解微塑料对铜和锌离子的吸附解吸特性[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(5): 2141-2150.
- Fan X L, Chang Z H, Zou Y F, *et al.* Adsorption and desorption properties of degradable microplastic for Cu²⁺ and Zn²⁺ [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(5): 2141-2150.
- [13] Lithner D, Larsson Å, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3309-3324.
- [14] Liu P, Qian L, Wang H Y, *et al.* New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(7): 3579-3588.
- [15] Deng W B, Wang Y J, Liu W J. Effects of incorporating Mn into goethite on adsorption of dissolved organic matter and potentially toxic elements in soil: Isotherms, kinetics, and mechanisms [J]. *Environmental Research*, 2023, **231**, doi: 10.1016/j.envres.2023.116260.
- [16] Maillhot B, Gardette J L. Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(16): 4119-4126.
- [17] Song Y K, Hong S H, Jang M, *et al.* Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(8): 4368-4376.
- [18] Wang C, Xian Z Y, Jin X, *et al.* Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids [J]. *Water Research*, 2020, **183**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116082.
- [19] Feng L J, Wang J J, Liu S C, *et al.* Role of extracellular polymeric substances in the acute inhibition of activated sludge by polystyrene nanoparticles[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 859-865.
- [20] Brennecke D, Duarte B, Paiva F, *et al.* Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, **178**: 189-195.
- [21] Li H, Wang F H, Li J N, *et al.* Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation [J]. *Chemosphere*, 2021, **264**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128556.
- [22] Hu C, Zhu P F, Cai M, *et al.* Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies [J]. *Applied Clay Science*, 2017, **143**: 320-326.
- [23] Yu F, Yang C F, Huang G Q, *et al.* Interfacial interaction between diverse microplastics and tetracycline by adsorption in an aqueous solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **721**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137729.
- [24] Guan Y, Gong J L, Song B, *et al.* The effect of UV exposure on conventional and degradable microplastics adsorption for Pb(II) in sediment [J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131777.
- [25] 李博昊, 赵永豪, 孙洪杰, 等. 常见微塑料对水中镉离子和铅离子的吸附: 吸附能力和吸附机制[J]. *生态毒理学报*, 2023, **18**(2): 356-365.
- Li B H, Zhao Y H, Sun H J, *et al.* Adsorption of typical microplastics towards Cd²⁺ and Pb²⁺ in water: adsorption capacity and mechanism [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, **18**(2): 356-365.
- [26] Xue, X D, Fang C R, Zhuang H F. Adsorption behaviors of the pristine and aged thermoplastic polyurethane microplastics in Cu(II)-OTC coexisting system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **407**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124835.
- [27] Wang Y, Wang X J, Li Y, *et al.* Effects of exposure of polyethylene microplastics to air, water and soil on their adsorption behaviors for copper and tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126412.
- [28] Lee S Y, Choi H J. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **209**: 382-392.
- [29] Fang S, Yu W S, Li C L, *et al.* Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **691**: 1119-1126.
- [30] Kabbashi N A, Atieh M A, Al-Mamun A, *et al.* Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(4): 539-544.
- [31] Wang Z Q, Jia H Z, Zhao H R, *et al.* Oxygen limitation accelerates regeneration of active sites on a MnO₂ surface: promoting transformation of organic matter and carbon preservation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(13): 9806-9815.
- [32] Zhang Y H, Zhu C Q, Liu F Q, *et al.* Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 265-279.
- [33] Zhang Y, Ni F, He J S, *et al.* Mechanistic insight into different adsorption of norfloxacin on microplastics in simulated natural water and real surface water [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117537.

CONTENTS

| | |
|---|---|
| Research Advances of Groundwater Nitrate Pollution and Source Apportionment in China | TU Chun-lin, CHEN Qing-song, YIN Lin-hu, <i>et al.</i> (3129) |
| Screening of Highly Hazardous Pollutants in Groundwater of Beijing | YANG Lei, XU Ying, YU Shi-hang, <i>et al.</i> (3142) |
| Prediction Model of Groundwater Sulphate Based on Combined Multi-source Spatio-temporal Data | LI Ru-yue, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3153) |
| Pollution Characteristics and Multilevel Risk Assessments of Antibiotics in the Urban Rivers of Beijing, China | ZHAO Xiao-shuai, ZHENG Qi-bing, MA Rui, <i>et al.</i> (3165) |
| Spatial and Temporal Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Different River Sediments in Typical Cities: A Case Study of Shijiazhuang | ZHAO Bo, SONG Yuan-meng, LU Meng-qi, <i>et al.</i> (3176) |
| Analysis of Regional Differences in Cadmium Ecological Risk in Surface Waters of the Yangtze River Basin | DING Ren, LIAO Zi-tong, LU Yun, <i>et al.</i> (3186) |
| Hydrochemical and Stable Isotopic Characteristics and Transformation Relationship of Water Bodies in the Guohe River Basin, Anhui Province | XU Jin-zhao, LIU Gui-jian, SI Wen, <i>et al.</i> (3196) |
| Water Quality Prediction Model for the Pearl River Estuary Based on BiLSTM Improved with Attention Mechanism | CHEN Zhan-feng, LI Xiao-fang (3205) |
| Effect of Integrated Landscape Characteristics Around Chaohu Lake on River Water Quality Based on Watershed Units | WANG Jie, LIU An-an, ZHANG Jun-wu, <i>et al.</i> (3214) |
| Effect of Fallow on Nitrogen Accumulation in Soil Profile and Shallow Groundwater in Cropland Around Fuxian Lake | YE Yuan-hang, CHEN An-qiang, LI Lin, <i>et al.</i> (3225) |
| Adsorption of Residual Pesticide Glyphosate Isopropylamine in Surface Water by Modified Biomass Materials | ZHOU Yue, LI Yan, WANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (3234) |
| Research Progress on Pollution Characteristics, Degradation, and Transformation of Typical PPCPs in the Process of Wastewater Treatment | HE De-chun, ZHENG Mi-mi, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3247) |
| Impact of Land Use Change on Carbon Storage in Urban Agglomerations in the Guanzhong Plain | BIAN Rui, ZHAO An-zhou, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (3260) |
| Spatio-temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in HuaiBei City Based on InVEST-PLUS Model | YU Zhi-lin, ZHAO Ming-song, GAO Ying-feng, <i>et al.</i> (3270) |
| Temporal and Spatial Evolution and Prediction of Ecosystem Carbon Storage in Jiangxi Province Based on PLUS-InVEST Model | HU Ji-xi, LE Xian-wen, WANG Wei-lin, <i>et al.</i> (3284) |
| Exploring the Spatial and Temporal Trajectories of Land Use Carbon Emissions and Influencing Factors in the Aksu River Basin from 1990 to 2020 | HAN Fang-hong, GAO Fan, HE Bing, <i>et al.</i> (3297) |
| Spatiotemporal Simulation and Prediction of Soil Organic Carbon Density in Gannan Grassland Under Future Climate Scenarios | LI Zhao, ZHANG Mei-ling, ZHANG Rui-qi, <i>et al.</i> (3308) |
| Trade-off and Synergy of Ecosystem Services in the Yangtze River Economic Belt and Its Driving Factors | HE Liu-jie, ZHENG Bo-fu, WAN Wei, <i>et al.</i> (3318) |
| Spatiotemporal Response of Ecosystem Service Value to Land Use Change in the Lanzhou-Xining Urban Agglomeration over the Past 20 Years | LIANG Bin-yue, CAO Chun, LI Jin-chao, <i>et al.</i> (3329) |
| Coupling Mechanisms of Eco-environmental Quality and Human Activities in China and Their Influencing Factors | ZHAO Ti-xia, ZHU Lian-qi, WANG Li-yuan, <i>et al.</i> (3341) |
| Spatio-temporal Evolution of Drought and Its Impact on Key Resources in the Important Ecological Functional Area: A Case Study in the Yellow River Basin | LU Dang, WEI Wei, WANG Ji-ping, <i>et al.</i> (3352) |
| Landscape Pattern Vulnerability and Its Driving Forces in Different Geomorphological Divisions in the Middle Yellow River | HE Meng-zhen, ZHANG Le-tao, WEI Yi-yuan, <i>et al.</i> (3363) |
| Multi-factor Impact Analysis of Grassland Phenology Changes on the Qinghai-Xizang Plateau Based on Interpretable Machine Learning | LIU Hui-wen, LIU Huan, HU Peng, <i>et al.</i> (3375) |
| Impacts of Urban Form on Carbon Emissions Under the Goal of Carbon Emission Peak and Carbon Neutrality: A Case Study of the Yangtze River Economic Belt | FENG Xin-hui, LI Yan, WANG Shi-yi, <i>et al.</i> (3389) |
| Spatio-temporal Evolution and Coordinated Development of Compactness with Carbon Emission Intensity in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration | LI Zhi-ying, ZHU Xiao-shan, YANG Li, <i>et al.</i> (3402) |
| Multi Scenario Carbon Peak Prediction and Emission Reduction Path Analysis of Xi'an Hi-tech Zone | JIANG Xu-peng, ZHANG Qiang, ZHAO Wen-ting, <i>et al.</i> (3412) |
| Construction and Analysis of Machine Learning Based Transportation Carbon Emission Prediction Model | LIU Hui-tian, HU Da-wei (3421) |
| Spatiotemporal Interaction Characteristics and Transition Mechanism of Carbon Intensity in China's Transportation Industry | LI Jian, LIU Shu-qi, WANG Xiao-qi (3433) |
| Research Progress in Reducing Pollution and Sequestration of Carbon by Carbon Neutral Plants | CHEN Yun, ZHOU Qi-xing, TAO Zong-xin, <i>et al.</i> (3446) |
| Carbon Footprint of Spent Ternary Lithium-Ion Battery Waste Recycling | SONG Xiao-fang, DU Shuai, XIE Ming-hui, <i>et al.</i> (3459) |
| Risk Assessment of Antibiotics in Agricultural Environment | YANG Zhen-zhen, LI Hong-na, LI Na (3468) |
| Driving Factors Analysis for Spatial-Temporal Distribution of Organic Pollutants in the Yangtze River Delta Based on the Optimal-scale Geographical Detector | HE Jin-ke, ZHOU Ya-nan, CHEN Yue-hong, <i>et al.</i> (3480) |
| Spatiotemporal Simulation of Soil Pb Accumulation Process in Urban-Rural Areas: A Case Study of a Large City in Central China | SONG Xiao-fan, HOU Ying, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (3493) |
| Source Apportionment and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Dust Around Bus Stops in Kaifeng City Based on APCS-MLR Model | DUAN Hai-jing, SHEN Hao-xin, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (3502) |
| Evaluation of Heavy Metal Distribution Characteristics and Ecological Risk of Soil of Vegetable Land for Hong Kong in Ningxia | JI Li, MA Kun, XIE Tie-na, <i>et al.</i> (3512) |
| Effects of Four Amendments on Cadmium Bioavailability and Enzyme Activity in Purple Soil | DING Xin-ru, XU Man, YAN Ning-zhen, <i>et al.</i> (3523) |
| Effects of Biochar-loaded Ammonia Nitrogen on Soil Carbon Emissions, Enzyme Activity, and Microbial Communities | YANG Ru-yi, DONG Yan-hong, XIAO Xin, <i>et al.</i> (3533) |
| Effects of <i>Rosa roxburghii</i> Pomace Biochar on Yield and Quality of Chinese Cabbage and Soil Properties | FAN Hong, XIE Shan, LONG Tian-yu, <i>et al.</i> (3543) |
| Effects of Biochar Application on the Structure and Function of Fungal Community in Continuous Cropping Watermelon Soil | CHANG Fang-juan, ZHANG Gui-yun, ZHANG Li-ping, <i>et al.</i> (3553) |
| Effects of Different Modified Materials on Soil Fungal Community Structure in Saline-Alkali Soil | BAI Xiao-long, ZHANG En, WU Jin-min, <i>et al.</i> (3562) |
| Effects of Biochar and Straw Return on Soil Microbial Community Characteristics and Functional Differences in Saline Water Drip Irrigation Cotton Fields | GUO Xiao-wen, XIANG Gui-qin, ZHANG Fa-chao, <i>et al.</i> (3571) |
| Effects of Different Proportions of Ammonium Sulfate Replacing Urea on Soil Nutrients and Rhizosphere Microbial Communities | ZHANG Yan-hui, LIU Yu, HAN Ying, <i>et al.</i> (3584) |
| Effects of Different Forms of Nitrogen Addition on Soil Physical and Chemical Properties and Microbial Community Structure of Perennial Alpine Cultivated Grassland | TONG Yong-shang, ZHANG Chun-ping, DONG Quan-min, <i>et al.</i> (3595) |
| Altitude Distribution Characteristics of Farmland Soil Bacteria in Loess Hilly Region of Ningxia | WU Xia, CAI Jin-jun, WANG Zhang-jun, <i>et al.</i> (3605) |
| Spatial Patterns of Soil Bacterial Communities and N-cycling Functional Groups Along an Altitude Gradient in Datong River Basin | WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang (3614) |
| Dynamic Response of Aerobic Denitrification Bacteria to Water Quality in Baiyangdian Lake Under Different Hydrological Scenarios | MENG Jia-jing, ZHANG Tian-na, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3627) |
| Effects of Fly Ash on the Efficiency and Bacterial Community Structure of Urban Multi-source Organic Solid Waste | ZOU Jia-cheng, DU Yan-bin, SU Kai-wen, <i>et al.</i> (3638) |
| Effect of Exogenous Chitosan on Physiological Properties, Antioxidant Activity, and Cadmium Uptake of Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings Under Cadmium Stress | ZHANG Jing-jing, JIAO Qiu-juan, XU Zheng-yang, <i>et al.</i> (3649) |
| Response of Relationship Between Microplastic Abundance and Nitrogen Metabolism Function Microorganisms and Genes in Water | WANG Zhi-chao, MA Yu, LI Ya-xin-yue, <i>et al.</i> (3661) |
| Effects and Mechanisms of Polystyrene Microplastics on Extracellular Antibiotic Resistance Genes in Wastewater | ZHOU Shuai, HUANG A-chao, HUANG Ze-feng, <i>et al.</i> (3671) |
| Effects of Polyethylene Microplastics on Soil Nutrients and Enzyme Activities | LIANG Rong, HE Jiao, SUN Fei-hu, <i>et al.</i> (3679) |
| Effect of Low-density Polyethylene Microplastics on Natural Attenuation of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil | TANG Jia-hao, BAO Wen-xiu, ZHANG Wen, <i>et al.</i> (3688) |
| Aging and Small-sized Particles Release Characteristics of Tire Microplastics in Various Environmental Media | ZHANG Tai-shuo, SHANG Jing-jing, LIU Hai-yong, <i>et al.</i> (3700) |
| Effect of Photoaging on Adsorption of Cu(II) by Polystyrene Microplastics with Different Particle Sizes | LIU Wen-juan, GUO Yu-feng, DENG Wen-bo (3708) |
| Effects of Straw Addition on N ₂ O and CO ₂ Emissions from Red Soil Subjected to Different Long-Term Fertilization | TU Hao-ze, LIN Shan, WANG Jun, <i>et al.</i> (3716) |
| Effect of Partial Substitution of Chemical Fertilizers with Organic Fertilizers on N ₂ O and NO Emissions from a Peach Orchard | XU Pin-shang, GUO Shu-min, ZHENG Hao-chen, <i>et al.</i> (3725) |
| Spatiotemporal Pattern and Influencing Factors of Thermal Environment Based on SEM Model: A Case Study in Xi'an Metropolitan Area | ZHANG Ying, WANG Xu-hong, FENG Zi-hao, <i>et al.</i> (3734) |
| Air Pollutant Spatiotemporal Evolution Characteristics and Effects on Human Health in Xi'an City | XU Chuan-qi, BAI Yang, TANG Yuan-wei, <i>et al.</i> (3746) |
| Characterization of Metal Elements in Atmospheric Fine Particulate Matter and Their Sources in Winter in the Southern Sichuan Urban Agglomeration | ZHANG Tian-li, HUANG Xiao-juan, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (3756) |