

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM_{2.5}

• 中风

PM_{2.5}控制目标
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期

Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析 唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)

珠江三角洲大气光化学氧化剂(O₃)与PM_{2.5}复合超标污染特征及气象影响因素 颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)

广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析 裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)

运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析 赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘水桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)

降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律 范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)

道路扬尘中PM_{2.5}粒度乘数的测定方法及特征 李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)

铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 淡默, 屈加豹, 雷团团 (1649)

燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险 倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)

兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性 赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)

大气污染排放格局优化方法及案例 李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响 李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)

基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析 金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)

新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素 张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)

漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价 黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)

近20年来鄱阳湖流域泛濫平原沉积物微量元素含量与污染变化 李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)

汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义 刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)

会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析 李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)

贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算 曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)

辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险 杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)

辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源 韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)

津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析 吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)

环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价 张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)

太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价 丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石浚哲, 邹华, 史红星 (1811)

淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价 程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)

三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价 詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)

三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析 李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)

反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估 辛慧敏, 林建伟, 詹艳慧 (1847)

锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体 李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)

太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解 张巧颖, 孙伟, 杜瑛琦, 巩小丽 (1870)

青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析 魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)

基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源 何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司壮壮 (1889)

老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为 范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)

磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)

城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响 于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)

基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析 王晓瞳, 杨宏 (1930)

ClO₂消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响 程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)

微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响 林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫫, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)

城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价 李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)

气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响 王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)

沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响 王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)

地块尺度城市土地质量地球化学调查方法:以雄安新区起步区为例 周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)

雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)

地质高背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素 代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)

不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响 刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)

影响不同农作物镉富集系数的土壤因素 陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)

Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响 张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)

不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响 李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)

铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性 陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)

微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力 张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)

动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播 张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)

区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用 万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)

《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)

老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为

范秀磊^{1,2}, 邹晔锋^{1,2}, 刘加强^{3*}, 李莹^{1,4}, 刘强^{1,2}, 侯俊^{4,5}

(1. 徐州工程学院环境工程学院, 徐州 221018; 2. 江苏省工业污染控制与资源化重点实验室, 徐州 221018; 3. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116; 4. 河海大学环境工程学院, 南京 210098; 5. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要: 近年来,微塑料(microplastics, MPs)作为一类新型污染物,广泛存在于水环境中而备受关注. 与典型微塑料(PVC、PP、PE和PS)相比,轮胎磨损微粒(tire wear particles, TWP)在组成成分、添加剂种类和理化特性上存在显著差异. 为深入比较TWP与典型MPs对有机污染物吸附-解吸行为的不同. 以TWP和PVC微粒为目标MPs,土霉素(OTC)和磺胺甲噁唑(SMZ)为目标污染物,研究了TWP及PVC微粒老化前后对有机污染物的吸附-解吸特性,这对正确认识MPs潜在的水环境生态风险具有重要意义. 结果表明,TWP及PVC在紫外线老化过程中,均表现为颗粒表面出现裂纹、凹坑和凸起,比表面积增大,含氧官能团强度增加,亲水性增强等现象. 老化前后TWP及PVC的吸附模式均表现为表面吸附和液膜扩散两个阶段,其中TWP对Freundlich模型的拟合性较好,属于多层吸附;而PVC对Langmuir模型的拟合性较好,属于单层吸附. TWP对SMZ和OTC的载体能力均强于PVC,其中新制TWP与PVC对OTC的最大吸附量分别可达到 $5.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而老化后TWP和PVC对OTC的最大吸附量分别增加至 $5.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,要大于老化前. 解吸实验中,老化后TWP及PVC对抗生素的解吸量均高于老化前,而解吸率却随之降低. 在同种解吸液中,老化前后TWP对抗生素的解吸量均高于PVC. 而在模拟肠液环境下老化前后TWP及PVC对抗生素的解吸量均要高于在超纯水环境下.

关键词: 轮胎磨损微粒(TWP); 聚氯乙烯(PVC); 抗生素; 老化; 吸附; 解吸; 微塑料

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1901-12 DOI: 10.13227/j.hjks.202008179

Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging

FAN Xiu-lei^{1,2}, ZOU Ye-feng^{1,2}, LIU Jia-qiang^{3*}, LI Ying^{1,4}, LIU Qiang^{1,2}, HOU Jun^{4,5}

(1. College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China; 2. Key Laboratory of Industrial Pollution Control and Resource Reuse of Jiangsu Province, Xuzhou 221018, China; 3. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 4. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 5. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Nanjing 210098, China)

Abstract: In recent years, microplastics (MPs), a new type of pollutant, have been widely dispersed in aquatic ecosystems. Compared with typical MPs (PVC, PP, PE, and PS), tire wear particles (TWP) exhibit significant differences in composition, additives, and characteristics. In this study, the adsorption and desorption of organic pollutants were compared between the typical MPs and TWP. With TWP and polyvinyl chloride (PVC) particles as adsorbents, oxytetracycline (OTC) and sulfamethoxazole (SMZ) as adsorbates, the adsorption and desorption of organic pollutants by TWP and PVC particles before and after aging were studied. Correctly understanding the behavior of MPs in an aquatic environment is of great significance. The results indicated that during the UV aging process, both TWP and PVC exhibited cracks, pits, and bulges on the particle surface, increased specific surface areas, increased strength of oxygen-containing functional groups, and enhanced hydrophilicity. The adsorption modes of TWP and PVC before and after aging were in two stages: surface adsorption and liquid film diffusion. TWP has a better fit for the Freundlich model, belonging to multi-layer adsorption, while PVC has a better fit for the Langmuir model, belonging to monolayer adsorption. The carrier effect of TWP on antibiotics was better than that of PVC, with the adsorption capacity of OTC on virgin TWP and PVC reaching $5.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Additionally, the adsorption capacity of OTC on the aged TWP and PVC reached $5.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $2.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which was better than with the virgin samples. The desorption capacity of aged TWP and PVC for antibiotics was better than the virgin materials, while the desorption rate was lower. In the same desorption solution, the desorption effect of TWP on antibiotics before and after ageing was better than that of PVC. The desorption effect of TWP and PVC on antibiotics in a simulated intestinal fluid environment was significantly better than that in an ultra-pure water environment.

收稿日期: 2020-08-17; 修订日期: 2020-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52000153); 江苏省高校自然科学基金项目(19KJB610026); 徐州市重点研发计划项目(KC20163, KC19105); 中央高校基本科研业务费项目(B200204033)

作者简介: 范秀磊(1989~),男,博士,讲师,主要研究方向为新兴污染物的环境风险, E-mail: xlfan@xzit.edu.cn

* 通信作者, E-mail: liujiaqiandjz@126.com

Key words: tire wear particles (TWP); polyvinyl chloride (PVC); antibiotics; aging; adsorption; desorption; microplastics (MPs)

塑料制品在各行业被广泛地使用的同时,由于废弃塑料物的管理不善,自然环境中的废弃塑料日益增加^[1]. 环境中的废弃塑料不可避免地会通过磨损、氧化和水解等老化过程分解为极其细小的塑料碎片^[2]. 为统一塑料碎片的定义,美国国家海洋和大气管理局(NOAA)将直径小于 5 mm 的塑料颗粒称为微塑料(MPs)^[3]. 已有报道表明,MPs 已广泛分布于土壤、海水、河流、湖泊、沉积物和其他环境介质中.

近年来,轮胎磨损微粒(tire wear particles, TWP)作为水环境中 MPs 的重要来源之一,逐渐受到学者们的关注^[4]. 据报道,普通汽车轮胎在报废前能使用约 4 万 km,在其使用寿命中,约有 30% 的胎面会因磨损而排放进自然环境中^[5]. 有模型预测 TWP 数量可能占水环境中 MPs 总量的 70%,是自然环境中 MPs 的主要种类之一^[6]. Kreider 等^[7]通过道路模拟器测量得出 TWP 的尺寸分布范围从几 nm 到几百 μm 不等,且大部分粒径集中于 70 ~ 80 μm 之间. 因此 TWP 能够在风力、水流等作用下进入土壤、地表水源和大气等环境中,更有甚者会通过食物链进入生物体内^[8].

TWP 的主要成分为橡胶和炭黑,在水环境中很难降解,可在水体和沉积物等环境介质中长期存在,对水生生态系统产生潜在威胁. 同时,由于 TWP 在水环境中会持续受到紫外老化、氧化作用和微生物腐蚀等老化因素的影响,进而能够改变其固有的理化性质^[8]. 有研究表明,紫外老化后 MPs 对土霉素和环丙沙星等抗生素的吸附能力要远高于未老化的 MPs 样品^[9, 10],而 MPs 在紫外老化过程中其理化性质的改变可能是导致其吸附能力增大的主要原因,因此本文主要研究紫外老化后 MPs 的理化性质.

根据最新研究发现,在人类粪便中检测到了几种环境中常见的 MPs^[11],这意味着存在于环境中的 MPs 可以通过食物链进入人体. 然而,由于人体内的生理环境的异常复杂,MPs 进入人体后的其解吸行为与水环境相比可能完全不同. 已有研究表明,MPs 在人体肠液中对有机污染物的解吸率要比在水环境中高出几倍^[3]. 因此研究模拟肠液下 MPs 对有机污染物的解吸行为,对评估 MPs 的生物风险性具有重要指导作用.

抗生素自发现起就因其强大的抗菌能力被广泛运用于人与动物的疾病治疗中,然而在治疗人畜疾病的同时,也存在着大量抗生素滥用问题^[12]. 土霉素(OTC)作为四环素类广谱抗生素的一种,常用于

水产养殖或被当作畜禽养殖中的饲料添加剂^[13]. 磺胺甲噁唑(SMZ)作为磺胺类抗生素的一种,在治疗禽霍乱等方面被广泛使用^[14]. 由于抗生素在使用过程中难以被生物体所完全消化吸收,残留的抗生素最终会被排放进入生态系统,对生态系统构成严重风险^[15]. 据报道,抗生素一旦被 MPs 所吸收,由于混合污染,其可能会对水生生物产生更大的毒性作用^[16]. 因此,了解 MPs 与抗生素之间的相互作用至关重要,这将有助于探索 MPs 对共存污染物的载体效应以及潜在的生态风险.

目前关于水环境中 MPs 与有机污染物的载体效应方面的研究主要集中在典型 MPs 上,而对于 TWP 的相关研究工作尚十分缺乏. 与聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)等典型 MPs 相比,TWP 在主要成分、添加剂种类、理化特性和迁移途径等多方面性质均存在显著不同. 由于 MPs 对水环境的潜在生态风险主要由上述性质驱动产生,基于典型 MPs 为研究对象所得出的相关研究结论并不能适用于 TWP. 鉴于水环境中,抗生素种类多样,以单种抗生素为实验污染物得出的结论未必适用于整体,因此,目标污染物选取抗生素中较常见的四环素类抗生素 OTC 以及磺胺类抗生素 SMZ. 以 TWP 和 PVC 微粒为目标 MPs,OTC 和 SMZ 为目标污染物,开展 TWP 及 PVC 微粒老化前后对单一有机污染物的吸附-解吸特性研究,对正确认识 MPs 的水环境行为及合理评估 MPs 环境风险具有重要意义,而关于老化前后 MPs 对混合溶液的吸附性能研究在将来进一步实验中会被涉及.

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂和仪器

本实验中的 TWP 样品通过废旧轮胎自制得到. 平均粒径为 70 ~ 150 μm ; PVC 样品购自上海阳励机电科技有限公司,平均粒径为 75 ~ 150 μm . 使用前,分别将样品放入 5% 的 HNO_3 溶液中浸泡 24 h,取出后经超纯水反复冲洗 3 次. 依次放入干燥箱中于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h,最后储存于密封袋中待用.

老化 MPs 的制备过程如下,称取一定质量的 TWP 和 PVC 样品,分别放入对应的石英管中与 100 mL 超纯水充分混合后,将石英管置于装有 UVA-313 紫外灯的辐射环境中,在紫外线波长 313 nm,强度为 50 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 下进行 72 h 的紫外老化实验. 取一系列不同时间点的 MPs 老化样品,过滤后于干燥箱中在 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 24 h. 最后将所有干燥样品放

入密封袋中保存以备。

本实验所用抗生素药品土霉素(OTC)和磺胺甲噁唑(SMZ),解吸液(模拟肠液)所用药品牛磺胆酸钠(ST)均购买自美国 Aladdin Industrial Corporation 公司,药物纯度均 >98%。

傅立叶变换红外光谱仪采用美国 Nicolet iS10; 扫描电子显微镜采用美国 FEI S50; 高效液相色谱仪采用美国 Agilent1260; 使用多功能气体分析仪(美国 TRISTAR II 3020 M)在 77 K 下进行了 N_2 吸附脱附测试,使用多点 BET 法计算比表面积; 使用 X 射线光电子能谱仪器(XPS, Thermo-ESCALAB 250XI)测定了老化前后 TWP 和 PVC 样品中碳、氧元素的含量。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学

称取 20 mg 的 MPs 样品放入一组 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL 初始浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单一抗生素溶液。25℃ 条件下,置于气浴恒温振荡器($190 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中,振荡反应时间范围为 5 ~ 5 760 min。反应结束后静置,取出待测样品,经 $0.45 \mu\text{m}$ 针式过滤器过滤后,存储于 10 mL 玻璃离心管中,经高效液相色谱法(HPLC)进行测定。

1.2.2 吸附等温线

用超纯水配制不同浓度的单一抗生素溶液,浓度范围为 $0 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别取 50 mL 各浓度($0 \sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的单一抗生素溶液加入到 100 mL 的锥形瓶中,而后加入 20 mg 的 MPs 样品。25℃ 条件下,置于气浴恒温振荡器($190 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中振荡 48 h。反应结束后静置,取出待测溶液,经 $0.45 \mu\text{m}$ 针式过滤器过滤后,存储于 10 mL 玻璃离心管中待测。

1.2.3 解吸实验

解吸实验分别在模拟水环境和肠液环境下进行,其中采用超纯水模拟水环境,模拟肠液环境为参照 Bakir 等的实验方案,将 $15.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的牛磺胆酸钠加入 1L pH 值为 4 的 HCl 溶液中充分搅拌后制成的^[3]。

称取 1 000 mg TWP 或 PVC 样品放入浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗生素溶液中,待吸附饱和后取出(96 h),避光干燥备用(不清洗)。称取 20 mg 上述干燥后的 TWP 或 PVC 样品放入一组 100 mL 的离心管内,分别加入 50 mL 超纯水或 50 mL 模拟肠液。25℃ 条件下,置于气浴恒温振荡器($190 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中,振荡反应时间范围为 30 ~ 5 760 min。依次取出待测样品,经 $0.45 \mu\text{m}$ 针式过滤器过滤后,存储于 10 mL 玻璃离心管中,经高效液相色谱法(HPLC)进行测定。

1.3 MPs 老化指标计算方法

采用 EZ OMNIC 软件测定各老化时间下 MPs 各吸收峰的峰面积,确定各吸收峰对应的官能团,以吸收峰面积为纵坐标,紫外线老化时间为横坐标,建立了 MPs 各官能团与紫外老化时间的函数关系。通过改变函数类型,求取对应的相关系数 R^2 ,其最高者确定为该官能团对应的函数关系,待汇总完毕后,绘制 TWP 和 PVC 各对应官能团与老化时间的函数关系。以各 MPs 官能团 R^2 最高者为对象,绘制 TWP 和 PVC 老化过程的拟合曲线,该方法参考文献[17]。

1.4 吸附模型及数据处理

为了更好地探讨 MPs 吸附两种抗生素的动力学机制,采用准一级模型、准二级模型和颗粒内扩散模型来拟合动力学数据。具体公式如下^[18,19]。

准一级:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

准二级:

$$t/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (2)$$

颗粒内扩散模型:

$$Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中, Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 表示平衡时刻和 t (min) 时刻的吸附量, k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 分别表示为准一级和准二级动力学模型速率常数, k_p [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$] 和 C 分别为内扩散速率参数和平均边界层厚度参数。

为了进一步阐明吸附特性,使用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合吸附等温线数据,模型方程式如下^[20]。

Langmuir 等温线:

$$c_e/Q_e = 1/(K_L Q_{\max}) + c_e/Q_{\max} \quad (4)$$

Freundlich 等温线:

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n_F) \ln c_e \quad (5)$$

式中, Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别为 MPs 的平衡吸附量和抗生素的平衡浓度, Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 分别为理论最大吸附容量和反应吸附能力的平衡常数, K_F [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$] 和 $(1/n_F)$ 分别为反应吸附剂吸附能力和吸附强度的参数。

解吸量:

$$Q_t = c_t V/m \quad (6)$$

解吸率:

$$\eta = Q_E/Q_e \times 100\% \quad (7)$$

式中, Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 c_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别为 t (min) 时刻 MPs 的解吸量和样品的浓度, m (mg) 为 MPs 的质量, η (%) 为解吸率, Q_E ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分

别为平衡时刻 MPs 的解吸量和吸附量。

本实验中每组实验均设置 3 个平行样,并留空白样,实验结果以均数 \pm 标准差表示。本实验数据统计图采用 Sigmaplot 14.0 绘制。

2 结果与讨论

2.1 MPs 的表征

2.1.1 形态和孔隙表面性质

老化前后 TWP 和 PVC 的 SEM 如图 1 所示。经紫外线老化后的 MPs,表面变得粗糙,并伴有裂纹、凹坑和颗粒状凸起。其中 TWP 老化后表面主要产生了颗粒状凸起和细小的孔洞,而 PVC 老化表面则主要产生了较深的裂缝。老化后 TWP 和 PVC 表现的形貌差异,可能与 TWP 和 PVC 化学组成成分的不

同有关。与以往研究结果类似,紫外线老化过程会显著改变 MPs 的表面形貌^[21]。

老化前后 MPs 比表面积(S_{BET})及孔径孔径变化情况如表 1 所示,经紫外线老化后,TWP 比表面积由 $1.579 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增长至 $5.436 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,PVC 的比表面积由 $1.237 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升至 $2.299 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。老化前后 TWP 和 PVC 的比表面积分别增加了 3.44 倍和 1.86 倍。此外,相比于新制样品,老化后 TWP 和 PVC 的孔直径及孔体积也均发生显著地增加。与 PVC 相比,TWP 在老化过程中比表面积变化更大,该现象表明 TWP 粗糙的外表面可以提供更多的吸附位点。而老化前后 PVC 孔体积均大于 TWP,说明较之 TWP,PVC 的内部结构更为发达,可以提供更多的内部吸附位点。

表 1 新制与老化 TWP 和 PVC 的比表面积及孔径孔径

Table 1 The S_{BET} and the aperture of the virgin and aged TWP and PVC

项目	新制 TWP	老化 TWP	新制 PVC	老化 PVC
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1.579 ± 0.157	5.436 ± 0.347	1.237 ± 0.134	2.299 ± 0.212
孔直径/nm	2.435 ± 0.231	2.530 ± 0.216	2.405 ± 0.192	2.482 ± 0.238
孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.0022 ± 0.0001	0.0033 ± 0.0005	0.0038 ± 0.0003	0.0061 ± 0.0009

2.1.2 表面官能团

不同老化时间下,TWP 和 PVC 的 FTIR 光谱如图 2 所示。由图 2(a)可知,老化前后 TWP 红外光谱发生显著变化,随着老化时间的增加,在光谱 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现由 O—H 伸缩振动引起的吸收峰^[22],在 1650 cm^{-1} 附近出现由羰基 C=O 伸缩振动引起的吸收峰,在 $1500 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处出现由 C—H 伸缩振动引起的吸收峰^[23]。

由图 2(b)可知,老化前后 PVC 的红外光谱变化不大,在 3419 cm^{-1} 附近主要由 O—H 的伸缩振动引起的吸收峰,在 2930 cm^{-1} 附近主要由烷烃—CH₂ 的反伸缩振动引起的吸收峰。在 1740 cm^{-1} 附近的羰基特征吸收峰主要是由 PVC 自身含有的增塑剂等添加剂所引起^[24],而在 609 cm^{-1} 附近主要是由 C—Cl 伸缩振动而引起的吸收峰。在光谱 $600 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 有多个由 C—Cl 伸缩振动而引起的吸收峰,表明 PVC 分子链上存在不同结构。随着老化时间的增加,在 3419 、 2930 和 1740 cm^{-1} 处的吸收峰峰强显

著增强。

另外,MPs 的亲水性也随着老化后其含氧官能团的增加而增强,据 Belmonte 等^[25]的研究发现紫外线老化可以永久性地增强 MPs 的亲水性。

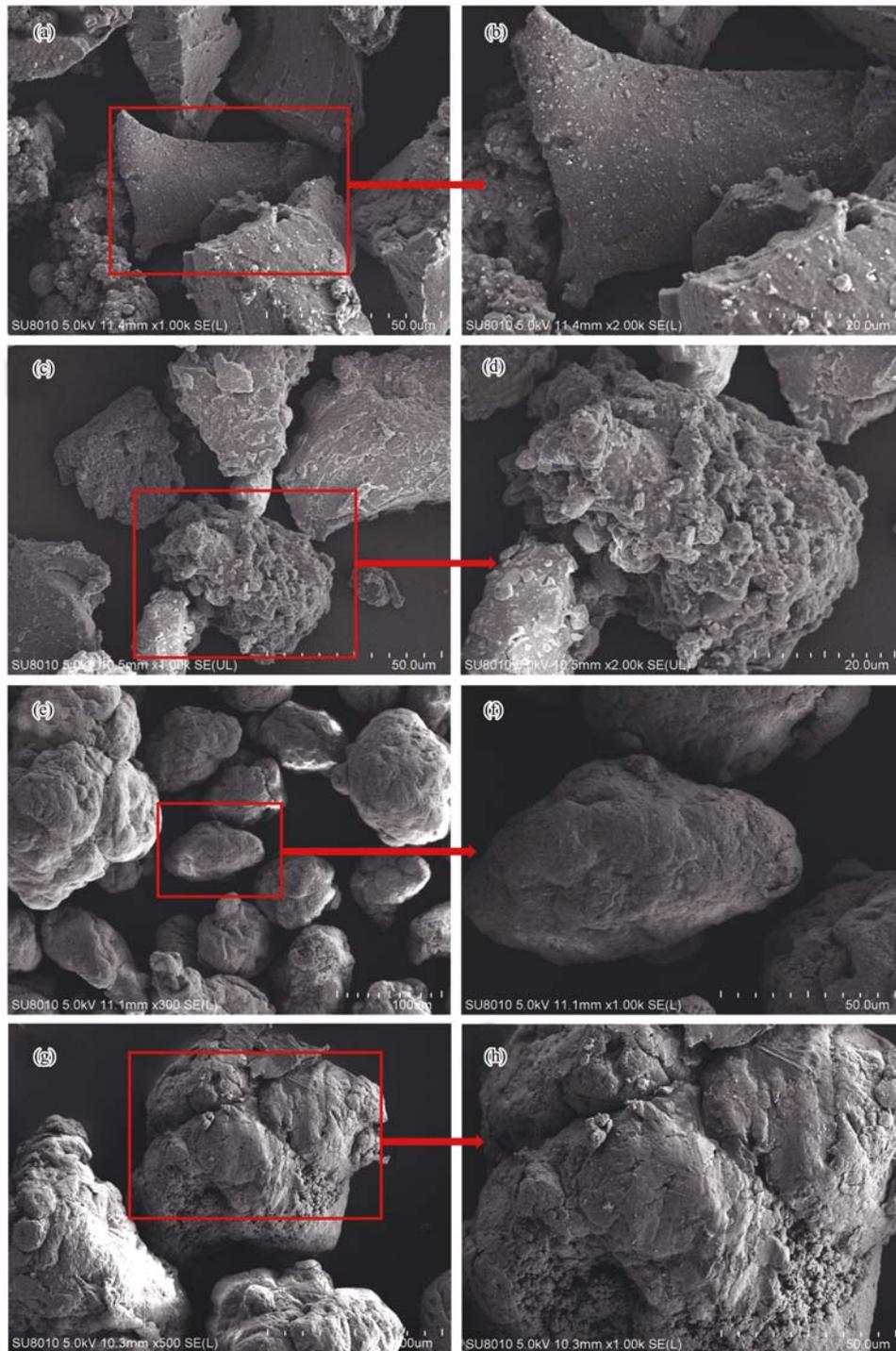
2.1.3 老化指标

为了进一步分析 TWP 和 PVC 的老化程度,建立了吸收峰面积与紫外老化时间的相关关系,如表 2 和图 3 所示,对数型函数能较好地反映 TWP 吸收峰面积值与老化时间的关系,在波数 $1500 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处,用 C—H 来表征 TWP 的老化程度,相关性最好,相关系数 R^2 为 0.9008。线性函数能较好地反映 PVC 吸收峰面积值与老化时间的关系,在波数 $1760 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 处,用 C=O 来表征 PVC 的老化程度,相关性最好,相关系数 R^2 为 0.9735。总体来说,随着老化时间的延长,其相应的吸附峰面积值增加,TWP 和 PVC 的老化程度也呈现上升的趋势。这与 Liu 等^[17]的研究结果类似。

表 2 TWP 和 PVC 各对应官能团与老化时间的函数关系

Table 2 Relationship between the corresponding functional groups of TWP and PVC and the ageing time

MPs 种类	吸收峰波数/ cm^{-1}	对应官能团	函数关系	R^2
TWP	$3650 \sim 2800$	O—H	对数型	0.5774
	$1740 \sim 1500$	C=O	对数型	0.8174
	$1500 \sim 1300$	C—H	对数型	0.9008
PVC	$3650 \sim 3300$	O—H	对数型	0.7238
	$3000 \sim 2800$	O—H	线性	0.8097
	$1760 \sim 1700$	C=O	线性	0.9735



(a) 和 (b) 表示老化前 TWP; (c) 和 (d) 表示老化后 TWP; (e) 和 (f) 表示老化前 PVC; (g) 和 (h) 表示老化后 PVC

图 1 老化前 TWP、老化后 (72h) TWP、老化前 PVC 和老化后 (72h) PVC 的电镜图

Fig. 1 SEM micrograph of virgin TWP, aged (72h) TWP, virgin PVC, and aged PVC

另外,已有研究表明,O/C比可以替代羰基指数来表征MPs的老化程度^[17].老化前后MPs的元素含量见表3,经分析老化前后MPs的O和C等元素含量均发生变化.老化前后TWP和PVC的O/C变化如表4所示,老化前后TWP的O/C比增加了0.91%,PVC的O/C比增加了5.27%.可见,老化过程均可引起TWP和PVC的O/C比增加,其中PVC变化更明显,这可能是由于老化过程引起微塑料表

面含氧官能团的增加所致^[17].

2.2 吸附动力学

分别采用准一级动力学、准二级动力学方程对OTC和SMZ的实验数据进行拟合^[18],结果见图4和表5.准二级动力学能较好地拟合TWP和PVC对OTC及SMZ的吸附过程,其相关系数 R^2 均在0.995以上,表明吸附受多种因素共同影响,即吸附过程不仅受扩散步骤的控制,还受电子共用或电子转移有

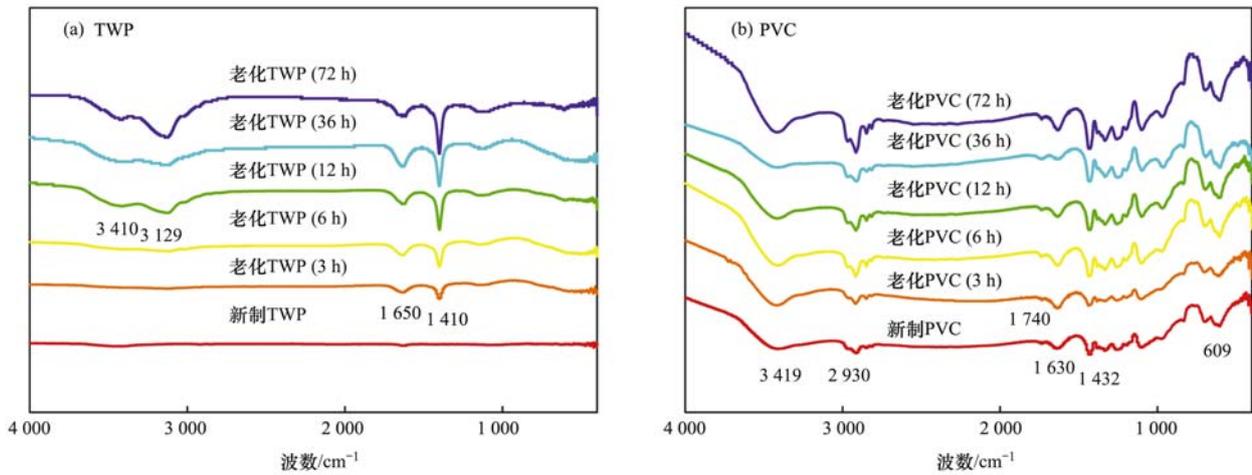


图 2 不同老化程度下 TWP 和 PVC 的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the TWP and PVC with different aging degrees

表 3 新制与老化 TWP 和 PVC 的元素含量

Table 3 Element content of the virgin and aged TWP and PVC

项目	元素含量/%						
	C	O	Cl	Fe	Zn	Cu	其它
新制 TWP	87.26	9.42	/	0.71	0.84	0.24	1.53
老化 TWP	87.44	9.74	/	0.39	0.78	0.21	1.44
新制 PVC	43.82	5.09	48.79	0.53	0.20	0.23	1.34
老化 PVC	42.43	6.40	48.58	0.43	0.18	0.19	1.79

表 4 紫外线老化后 TWP 和 PVC 的 O/C 比变化值

Table 4 Changes in the O/C ratio in TWP and PVC after UV radiation ageing

项目	老化前 TWP	老化后 TWP	老化前 PVC	老化后 PVC
O/C/%	27.04	27.95	23.96	29.23

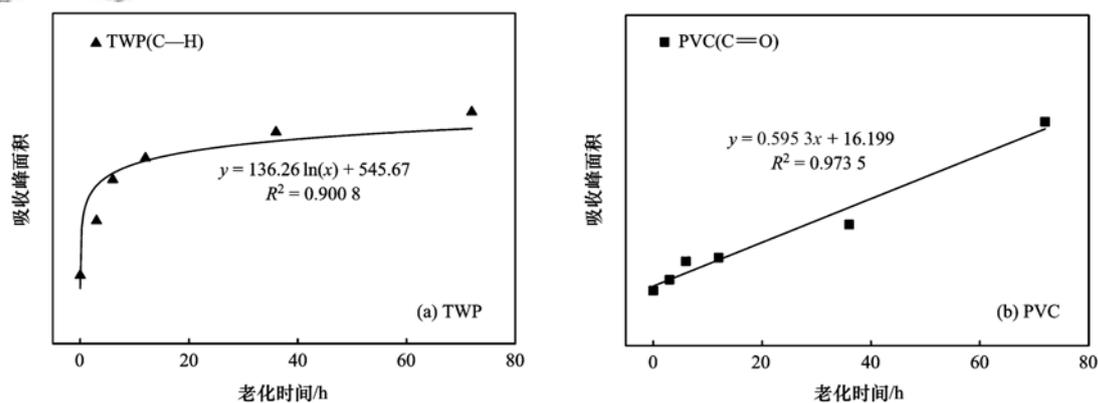


图 3 TWP 和 PVC 老化过程的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves characterizing the ageing degree of TWP and PVC

关的化学吸附控制^[1,6].

由表 5 可以看出,在准二级动力学模型下,较老化前,老化后的 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 的平衡吸附量 Q_e 明显增加,而 k_2 值却明显下降,这说明,老化引起 MPs 的比表面积增加,吸附点位增加,会导致其对污染物吸附能力的增强.而 k_2 值越低,说明老化使得 MPs 对 OTC 和 SMZ 的吸附速率降低,因吸附速率与未占据点位的数量成正比^[26],老化

MPs 的 k_2 值低于新制 MPs,说明老化 MPs 表面吸附点位的增加(表 1),这将更有利于其对 OTC 和 SMZ 分子的吸附.

MPs 的理化性质是影响其对污染物吸附的主要原因,其中包括微塑料颗粒粒径、比表面积、表面官能团以及亲-疏水性等因素的影响^[27].不同种类的 MPs 由于各自理化性质上的不同会导致其对于污染物的吸附方式以及吸附量也不尽相同.已有研究表

明,不同于传统 MPs,由于 TWP 特有的橡胶和炭黑成分,导致其吸附更倾向于类似碳质吸附剂的吸附

模式^[28]. 这也是导致 TWP 与 PVC 对抗生素分子吸附行为不同的主要原因.

表 5 老化前后 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 的吸附动力学模型参数

		Table 5 Kinetic model parameters of OTC and SMZ adsorption by TWP and PVC before and after aging					
抗生素种类	MPs 种类	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
OTC	新制 TWP	0.73	0.0007	0.8670	1.58	0.0068	0.9995
	老化 TWP	2.11	0.0006	0.9148	2.96	0.0019	0.9951
	新制 PVC	0.57	0.0006	0.8137	1.17	0.0088	0.9995
	老化 PVC	1.10	0.0007	0.8768	2.10	0.0038	0.9983
SMZ	新制 TWP	0.36	0.0007	0.8965	0.81	0.0139	0.9992
	老化 TWP	0.95	0.0009	0.8861	1.78	0.0042	0.9979
	新制 PVC	0.29	0.0007	0.9038	0.58	0.0151	0.9982
	老化 PVC	0.63	0.0007	0.8757	1.22	0.0068	0.9988

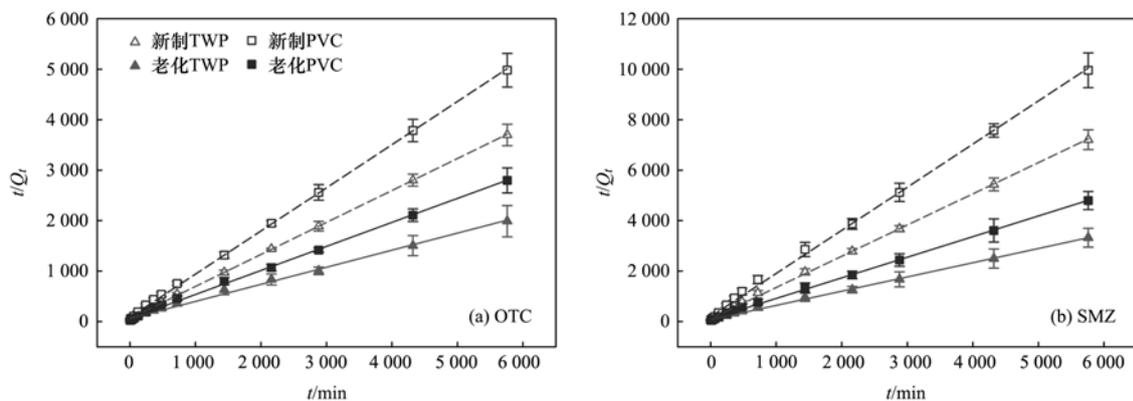


图 4 老化前后 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 吸附的准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 4 Pseudo-second-order model of OTC and SMZ adsorption kinetics by original, aged TWP, and PVC

用颗粒内扩散方程对实验数据进行拟合^[19],结果见图 5 和表 6 所示,拟合吸附过程可分为 3 个线性阶段,相关系数 R^2 均在 0.89 以上,说明颗粒内扩散方程也能较好地拟合 TWP 和 PVC 对 OTC 及 SMZ 的吸附过程. 3 个阶段的扩散速率常数 k_{pi} 值均表现为 $k_{p1} > k_{p2} > k_{p3}$,说明第 I 阶段为 OTC 及 SMZ 跨水膜扩散到 MPs 表面的外扩散阶段,这一阶段 OTC 及 SMZ 因疏水分配作用、化学键力的影响能以较快的速度吸附在 MPs 表面,扩散速率最大;第 II 阶段为

抗生素在 MPs 孔隙内的内扩散阶段,反映吸附质在颗粒孔道内的扩散,速率较第一阶段降低;第 III 阶段为 MPs 对 OTC 及 SMZ 吸附容量趋于平衡的吸附平衡阶段,扩散速率最低. 对比分析前 2 个阶段的 k_{pi} 值可看出,老化后 MPs > 老化前 MPs,这可能与前者具有更大的比表面积与孔容孔径有关;而 TWP > PVC,说明 TWP 更能以较快的速度吸附水体中 OTC 和 SMZ 等有机污染物,对共存有机污染物的环境行为产生影响.

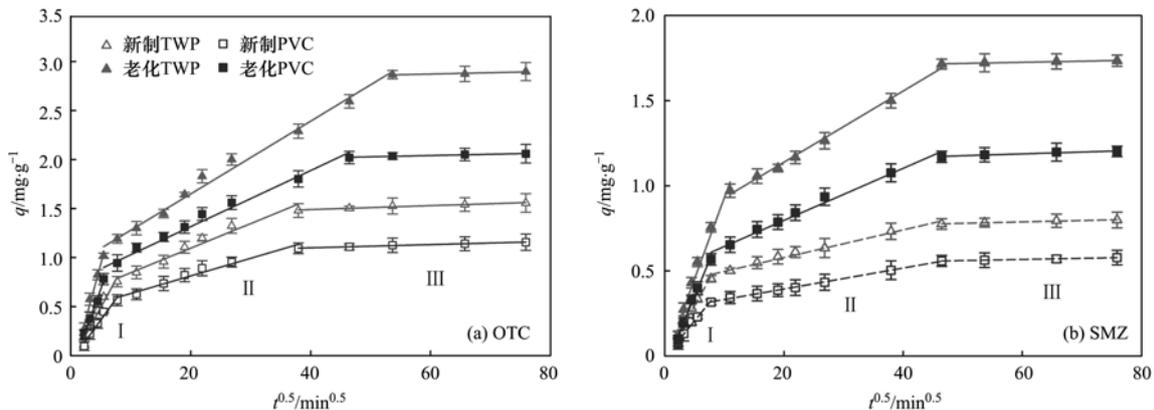


图 5 老化前后 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 吸附的颗粒内扩散模型

Fig. 5 Intra-particle diffusion model plots for OTC and SMZ adsorption by original, aged TWP, and PVC

表 6 老化前后 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 吸附的颗粒内部扩散模型参数

Table 6 Internal diffusion parameters of OTC and SMZ adsorbed by original, aged TWP, and PVC

抗生素	微塑料	阶段 I			阶段 II			阶段 III		
		C_1	k_{p1}	R_1^2	C_2	k_{p2}	R_2^2	C_3	k_{p3}	R_3^2
OTC	新制 TWP	-0.069 2	0.112 3	0.960 2	0.595 3	0.025 0	0.965 3	1.408 8	0.002 0	0.963 8
	老化 TWP	-0.188 7	0.224 6	0.983 3	0.908 4	0.037 1	0.989 6	2.789 0	0.001 4	0.894 9
	新制 PVC	-0.057 1	0.084 3	0.968 2	0.454 3	0.017 9	0.970 6	1.034 5	0.001 6	0.992 1
	老化 PVC	-0.171 1	0.170 2	0.990 5	0.742 8	0.028 6	0.977 3	1.962 8	0.001 3	0.961 7
SMZ	新制 TWP	-0.011 4	0.061 8	0.987 9	0.415 8	0.008 1	0.981 7	0.738 8	0.000 8	0.965 6
	老化 TWP	-0.023 8	0.095 5	0.975 4	0.721 6	0.020 9	0.995 4	1.686 2	0.000 7	0.961 7
	新制 PVC	-0.008 1	0.043 0	0.981 1	0.270 4	0.006 2	0.998 8	0.527 3	0.000 7	0.995 8
	老化 PVC	-0.074 1	0.085 0	0.986 6	0.490 5	0.015 3	0.984 8	1.122 7	0.001 1	0.945 8

2.3 吸附等温线

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验结果进行拟合. 结果见表 7 和图 6 所示, Langmuir 和 Freundlich 均能较好地拟合老化前后 TWP 和 PVC 对 OTC 及 SMZ 的吸附过程. 对 TWP 而言, Freundlich 的拟合结果 ($R^2 > 0.9676$) 优于 Langmuir ($R^2 > 0.7288$), 说明 Freundlich 能更好地描述老化前后 TWP 对 OTC 及 SMZ 的吸附过程, 表明新制和老化 TWP 对 OTC 及 SMZ 的吸附均表现为多相多层的不均匀吸附过程^[1]. 通过 Freundlich 拟合得到的 K_F 值老化后大于老化前, 说明老化过程可以增加 TWP 对 OTC 及 SMZ 的吸附能力; Freundlich

拟合得到的 n 值都大于 1, $1/n$ 介于 0.76 ~ 0.86 之间, 说明 TWP 能较易吸附 OTC 及 SMZ 分子. 对 PVC 而言, Langmuir 的拟合结果 ($R^2 > 0.9514$) 优于 Freundlich ($R^2 > 0.8595$), 说明 Langmuir 能更好地描述老化前后 PVC 对 OTC 及 SMZ 的吸附过程, 吸附行为属于单分子层吸附; Langmuir 拟合得到的 Q_{max} 老化后大于老化前, 说明老化过程可以增加 PVC 对 OTC 及 SMZ 分子的吸附能力.

在紫外光老化过程中, MPs 的表面结构, 比表面积和官能基团均发生明显变化, 这可能是导致老化 MPs 对 OTC 及 SMZ 吸附能力增强的主要因素. Liu 等^[29] 研究了老化 MPs 对亲水性有机污染物的吸附

表 7 TWP 和 PVC 对 OTC 和 SMZ 的吸附等温线模型参数

Table 7 Isotherm model parameters of OTC and SMZ adsorption by TWP and PVC

抗生素	MPs 种类	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	K_L	R^2	n_F	K_F	R^2
OTC	新制 TWP	5.14	0.055 9	0.827 7	1.155 0	0.270 8	0.995 0
	老化 TWP	5.82	0.123 2	0.915 8	1.255 8	0.611 2	0.981 6
SMZ	新制 TWP	3.23	0.081 3	0.728 8	1.302 3	0.255 2	0.967 6
	老化 TWP	5.79	0.076 4	0.987 1	1.285 6	0.427 3	0.998 9
OTC	新制 PVC	1.38	0.711 4	0.951 4	3.725 8	0.639 4	0.859 5
	老化 PVC	2.13	0.653 3	0.978 6	2.537 4	0.816 3	0.964 7
SMZ	新制 PVC	0.80	0.880 5	0.963 6	5.844 5	4.144 2	0.859 7
	老化 PVC	1.91	0.520 7	0.979 4	2.200 2	2.730 0	0.863 2

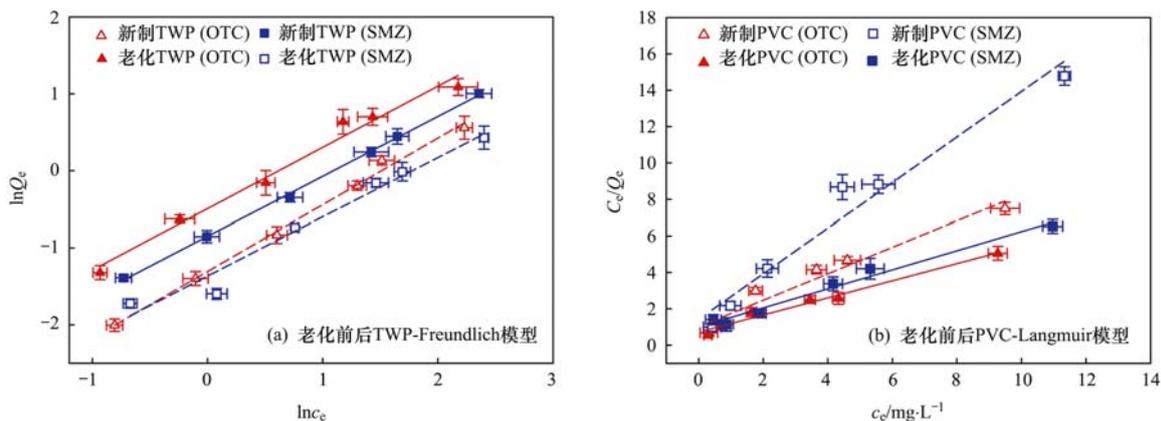


图 6 老化前后微塑料对抗生素的等温模型图

Fig. 6 Isothermal model of antibiotics on virgin and aged microplastics

性能,发现老化 PS 和 PVC 对有机污染物的吸附行为、吸附能力以及相互作用机制,相比于老化前有着明显的不同. 老化前后 MPs 之间对污染物的吸附差异由众多因素引起,而在本文中,老化 MPs 吸附行为的改变主要由 2 个因素所致:①老化 MPs 比表面积和孔容孔径的增加以及表面结构的改变,②老化 MPs 含氧官能团强度以及亲水性的增强. 通过观察电镜图可知,老化前平滑光整的 MPs 表面经紫外线老化后变得异常粗糙,出现裂纹、凹坑和颗粒状凸起等现象. 据已有研究表明聚乳酸微塑料对菲的吸附能力在紫外线老化后得到了显著地增加(12 倍),而在老化过程中其表面结构的改变为主要原因^[30]. 同样,老化前后官能团强度的改变也可能是影响 MPs 吸附能力的关键因素,老化 MPs 表面含氧官能团的增加会导致 MPs 表面氢键结合, $\pi-\pi$ 键结合以及静电相互作用能力的增强. MPs 吸附 OTC 和 SMZ 后的红外光谱图如图 7 和图 8 所示,对于 OTC 而言,其与 TWP 及 PVC 的主要吸附作用位点为 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 处羰基和 $3\ 438\ \text{cm}^{-1}$ 处的羟基. 此外,其分子结构中含有大量可电离的基团,老化后 MPs 静电相互作用能力的增强会导致其对 OTC 吸附强度的增加. 对于 SMZ 而言,其与 MPs 表面氢键、 $\pi-\pi$ 键的结合是其吸附的主要机制,MPs 老化后二者结合能力的

增强势必会导致对 SMZ 吸附量的增加^[29]. 另外,根据图 8,SMZ 与 TWP 及 PVC 的主要吸附作用位点均为 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 处的羰基官能团,老化前后 MPs 吸附 SMZ 后其羰基吸收峰强度($1\ 625\ \text{cm}^{-1}$)均发生了不同程度地增加,老化 MPs 极性官能团的增加会增强其表面的极性作用,从而提高 MPs 对污染物的吸附强度^[31].

通过对比等温线模型数据,可以总结 MPs 对 OTC 及 SMZ 吸附量的 2 条规律:①老化 TWP > 新制 TWP > 老化 PVC > 新制 PVC; ②OTC > SMZ. 这些规律表明,紫外光老化过程可明显改变 MPs 的理化性质,从而提高其对 OTC 和 SMZ 等有机污染物的吸附能力,增强其在水环境中的潜在风险. 相比于 PVC,无论是新制还是老化样品,TWP 对 OTC 和 SMZ 均有着较强的吸附能力. 另外,相对于磺胺类抗生素 SMZ,老化前后 MPs 对四环素类抗生素 OTC 的吸附量更大,尤其是 TWP.

2.4 解吸实验

模拟 MPs 在超纯水和模拟肠液环境下对 OTC 及 SMZ 的解吸效果,结果见图 9,老化前后 TWP 和 PVC 在模拟肠液环境下对 OTC 及 SMZ 的解吸率均高于超纯水环境下. 例如,四环素类抗生素 OTC 在老化 TWP 上的解吸量就从在超纯水中的 0.56

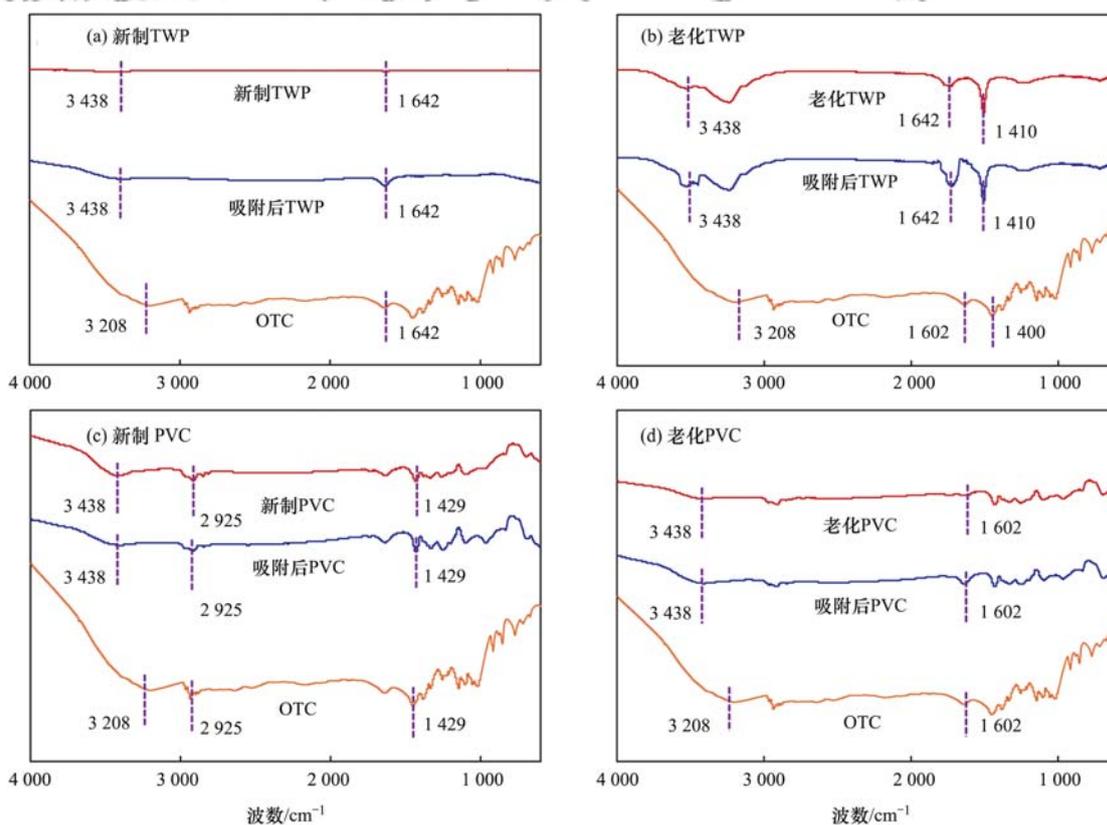


图 7 新制和老化 MPs 吸附 OTC 前后的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of the original and aged MPs before and after OTC adsorption

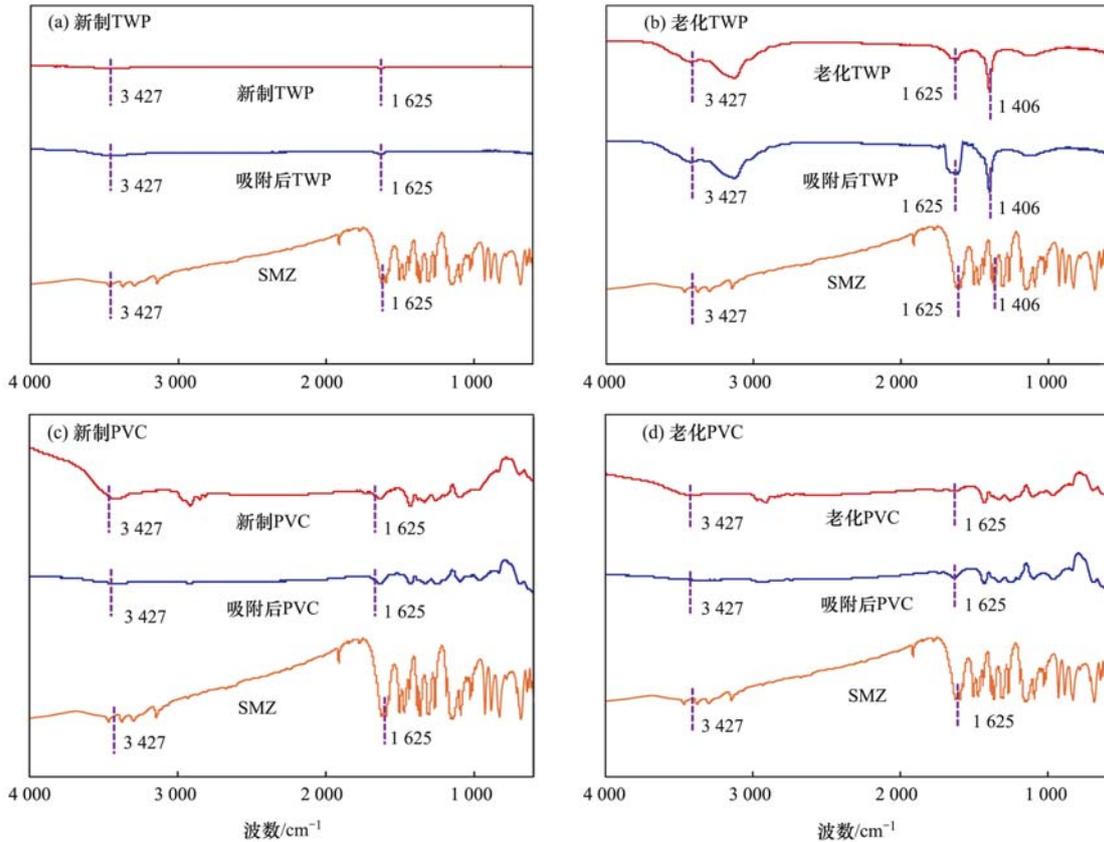
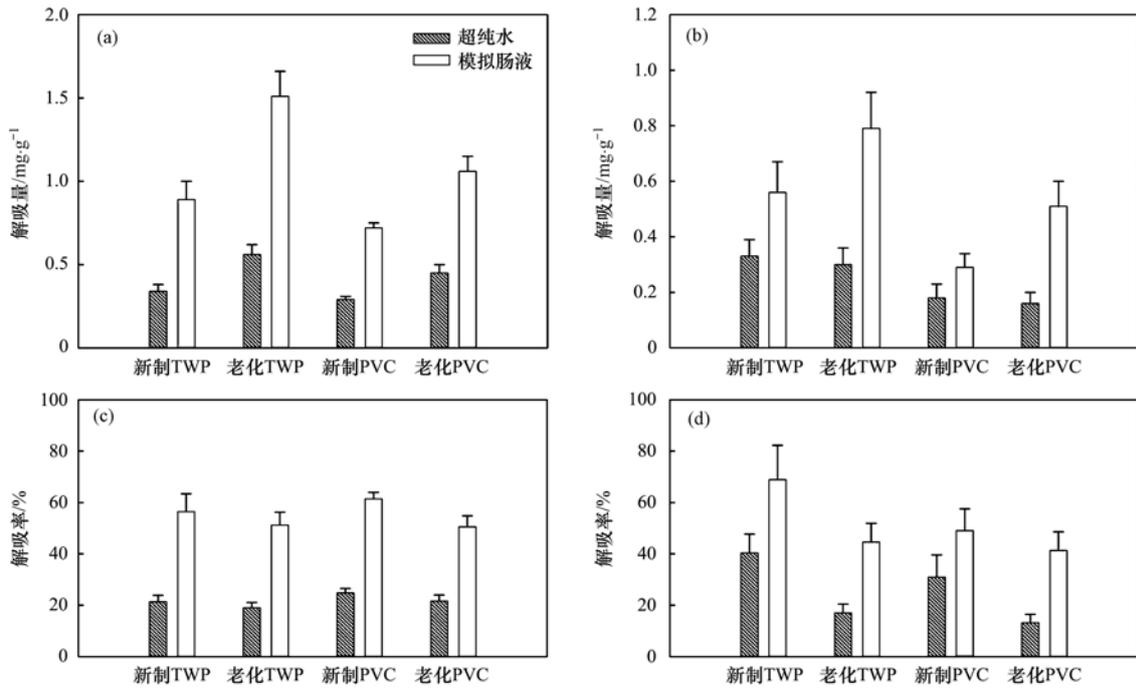


图 8 新制和老化 MPs 吸附 SMZ 前后的红外光谱图
Fig. 8 FTIR spectra of the original and aged MPs before and after SMZ adsorption



(a) 老化前后 TWP 及 PVC 对 OTC 的解吸量; (b) 老化前后 TWP 及 PVC 对 SMZ 的解吸量;
(c) 老化前后 TWP 及 PVC 对 OTC 的解吸率 (d) 老化前后 TWP 及 PVC 对 SMZ 的解吸率

图 9 老化前后 TWP 及 PVC 对抗生素在超纯水和模拟肠液中的解吸量和解吸率

Fig. 9 Desorption capacity and desorption rate of antibiotics by TWP and PVC in Milli-Q water and simulated intestinal fluid

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到了在模拟肠液中的 $1.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其解吸率也从 19.02% 增加到 51.17% , 增加了约 2.5

倍。MPs 上的 OTC 更易在 pH 值较低的肠液环境下解吸, 这与文献[3,32]的研究结果类似, 较低的 pH

值可能会增强 MPs 对有机物的解吸作用. 而模拟肠液中肠表面活性剂的存在, 会提高 OTC 等有机物在 MPs 内孔的扩散速率从而提高 MPs 对 OTC 的解吸量及解吸率^[33]. 此外, 模拟肠液中存在的胶束也可通过增加 OTC 和 SMZ 在溶剂中的溶解度, 来促进它们在模拟肠液中的解吸^[34].

同时, 在相同背景溶液中, MPs 对抗生素的解吸量均表现为老化前低于老化后, 而解吸率却均表现为老化前高于老化后. 例如, 模拟肠液环境下, 磺胺类抗生素 SMZ 在 TWP 上的解吸量就从 $0.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至了 $0.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 而解吸率却从 68.92% 降至 44.58%. MPs 老化后含氧官能团的增加, 增强了 MPs 的氢键和静电相互作用, 导致 MPs 与 SMZ 之间的结合度增强, SMZ 难以从老化 MPs 中解吸. 经紫外线老化后, MPs 对 OTC 和 SMZ 的解吸量均有所增加, 尤其是在模拟肠液环境中. 而与 PVC 相比, 抗生素在 TWP 样品上均表现出了更大的解吸量, 例如, 超纯水环境下, OTC 在老化 TWP 上的解吸量可达 $1.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在老化 PVC 上的解吸量仅为 $1.06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. MPs 对抗生素的解吸能力与 MPs 自身的理化性质有关, 根据已有研究, 可降解微塑料 PBTA 对菲的解吸能力要大于其他 3 种传统 MPs^[10], 可见 MPs 对有机污染物的解吸能力与其组成成分有关. 不同于传统 MPs 的吸附解吸模式, TWP 主要成分为橡胶和炭黑, 其吸附解吸行为更倾向于碳质吸附剂^[28]. 因此, TWP 作为水环境中抗生素等有机污染物的载体, 凭借其较大的基数以及对有机污染物出色的吸附解吸能力, 势必会对水环境和水生生物造成较大的负面影响.

3 结论

(1) 老化后 MPs 表面出现裂纹、凹坑和凸起, 比表面积增大, 含氧官能团强度增加, 亲水性增强.

(2) 准二级动力学方程可以更好地描述 MPs 对 OTC 和 SMZ 的吸附行为, 与 PVC 相比, TWP 对 OTC 和 SMZ 有更好的吸附能力. 相比于老化前, 老化后 MPs 对 OTC 和 SMZ 的吸附能力更强, 相比于 SMZ, MPs 对 OTC 吸附量更高.

(3) 吸附等温线结果表明, Freundlich 能更好地描述老化前后 TWP 的吸附过程, 说明吸附以多分子层吸附为主; Langmuir 能更好地描述老化前后 PVC 的吸附过程, 说明吸附以单分子层吸附为主.

(4) 老化前后 MPs 在模拟肠液环境下对 OTC 和 SMZ 的解吸率均高于超纯水环境下; 在相同解吸环境下, MPs 对 OTC 和 SMZ 的解吸量均表现为老化前低于老化后, TWP 高于 PVC.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Horton A A, Svendsen C, Williams R J, et al. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK-Abundance, sources and methods for effective quantification[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, **114**(1): 218-226.
- [3] Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions [J]. Environmental Pollution, 2014, **185**: 16-23.
- [4] Turner A, Rice L. Toxicity of tire wear particle leachate to the marine macroalga, *Ulva lactuca* [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(12): 3650-3654.
- [5] Wik A, Dave G. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment-a critical review and an initial risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(1): 1-11.
- [6] Hüffer T, Wagner S, Reemtsma T, et al. Sorption of organic substances to tire wear materials: similarities and differences with other types of microplastic [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, **113**: 392-401.
- [7] Kreider M L, Panko J M, McAtee B L, et al. Physical and chemical characterization of tire-related particles: comparison of particles generated using different methodologies [J]. Ence of the Total Environment, 2010, **408**(3): 652-659.
- [8] Wagner S, Hüffer T, Klöckner P, et al. Tire wear particles in the aquatic environment-A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects [J]. Water Research, 2018, **139**: 83-100.
- [9] Zhang H B, Wang J Q, Zhou B Y, et al. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors [J]. Environmental Pollution, 2018, **243**: 1550-1557.
- [10] Zuo L Z, Li H X, Lin L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly (butylene adipate co-terephthalate) microplastics [J]. Chemosphere, 2019, **215**: 25-32.
- [11] Shruti V C, Kutralam-Muniasamy G. Bioplastics: missing link in the era of microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2019, **697**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134139.
- [12] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- Xu W H, Zhang G, Zou S C, et al. Occurrence, distribution and fate of antibiotics in sewage treatment plants [J]. Environmental Science, 2007, **28**(8): 1779-1783.
- [13] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(7): 1877-1885.
- [14] 李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 等. 水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用 [J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 273-280.
- Li C H, Che X W, Bai Y, et al. Indirect photodegradation of sulfamethoxazole in water [J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 273-280.
- [15] Xu W H, Yan W, Li X D, et al. Antibiotics in riverine runoff of the Pearl River Delta and Pearl River Estuary, China:

- concentrations, mass loading and ecological risks [J]. Environmental Pollution, 2013, **182**: 402-407.
- [16] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environmental Pollution, 2018, **237**: 460-467.
- [17] 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.
- [18] Wang Z H, Xiang B, Cheng R M, *et al.* Behaviors and mechanism of acid dyes sorption onto diethylenetriamine-modified native and enzymatic hydrolysis starch [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **183**(1-3): 224-232.
- [19] Wang C, Fan X L, Wang P F, *et al.* Adsorption behavior of lead on aquatic sediments contaminated with cerium dioxide nanoparticles [J]. Environmental Pollution, 2016, **219**: 416-424.
- [20] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156** (1): 2-10.
- [21] Wang Q J, Zhang Y, Wangjin X X, *et al.* The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, **87**: 272-280.
- [22] Fang G Y, Li H, Yang F, *et al.* Preparation and characterization of nano-encapsulated *n*-tetradecane as phase change material for thermal energy storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **153**(1-3): 217-221.
- [23] Marchessault R H. Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides [J]. Pure and Applied Chemistry, 2009, **5**(1-2): 107-130.
- [24] 路玉环. 有色 PVC 膜的光氧化性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2018.
- [25] Belmonte G K, Charles G, Strumia M C, *et al.* Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly(vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation [J]. Applied Surface Science, 2016, **382**: 93-100.
- [26] Gupta V K, Rastogi A, Nayak A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): application of isotherm and kinetic models [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **342**(2): 533-539.
- [27] Chen Q Q, Zhang H B, Allgeier A, *et al.* Marine microplastics bound dioxin-like chemicals: model explanation and risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **364**: 82-90.
- [28] Alamo-Nole L A, Perales-Perez O, Roman-Velazquez F R. Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(1): 107-111.
- [29] Liu G Z, Zhu Z L, Yang Y X, *et al.* Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater [J]. Environmental Pollution, 2019, **246**: 26-33.
- [30] 张凯, 孙红文. (可降解)微塑料颗粒吸附有机污染物及其生物有效性的影响 [J]. 环境化学, 2018, **37**(3): 375-382. Kai Z, Sun H W. Adsorption of organic pollutants on (degradable) microplastics and the influences on their bioavailability [J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(3): 375-382.
- [31] Pagès P, Carrasco F, Surina J, *et al.* FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, **60**(2): 153-159.
- [32] Applegate B L. Sorption and desorption characteristics of phenanthrene in simulated media to microplastic particles using a flowthrough reactor and breakthrough step experiments [D]. Anchorage, State of Alaska: University of Alaska, 2014.
- [33] Jin H W, Zhou W J, Zhu L Z. Utilizing surfactants to control the sorption, desorption, and biodegradation of phenanthrene in soil-water system [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, **25** (7): 1355-1361.
- [34] Kang K H, Kim H U, Lim K H. Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, **189**(1-3): 113-121.

CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant (O_x) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Huai-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds	DAI Zi-wei, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)