

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期
Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案	严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)
天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源	王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)
重庆市主城区 O ₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析	李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)
汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性	陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)
2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析	毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)
北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估	党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)
郑州市 PM _{2.5} 组分、来源及其演变特征	赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)
上海市 PM _{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应	程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)
粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析	段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)
河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征	高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)
广州地区室内灰尘中典型邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险	刘晓途, 彭长凤, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)
天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价	武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)
河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征	杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)
重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征	周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)
城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征	俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)
白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征	周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)
夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化	宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)
洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素	陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)
农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响	罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)
沱江流域总氮面源污染负荷时空演变	肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)
微塑料对海水抗生素抗性基因的影响	周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)
磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用	王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)
潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果	程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)
三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价	黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锐, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)
长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素	李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)
淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析	李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)
DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制	丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)
市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性	王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)
亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)
A ² /O 与倒置 A ² /O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析	李金成, 郭雅妮, 齐嵘, 杨敏 (3866)
厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析	闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)
活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析	马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)
汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析	朱宇恩, 王瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)
基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析	管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)
典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价	唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)
大气 CO ₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N ₂ O 排放的影响	于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)
椰糠生物炭对热区双季稻田 N ₂ O 和 CH ₄ 排放的影响	王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)
不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N ₂ O 排放的影响	王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)
物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应	杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)
来利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析	秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)
黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应	林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)
秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响	靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)
镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响	陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)
岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征	周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)
锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制	刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)
不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响	王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)
4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制	丁园, 敖师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)
叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响	张雅芸, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)
镉对不同生长期籽粒菹植物螯合肽的影响	刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)
中国造纸业物质代谢演化特征	刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)
《环境科学》征订启事 (3651)	《环境科学》征稿简则 (3718)
信息 (3836, 3885, 3893)	

淡水系统中4种塑料颗粒的老化过程及DOC产物分析

李婉逸^{1,2}, 刘智临^{1,2}, 苗令占^{1,2*}, 侯俊^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 淡水系统中的微塑料污染及其生态效应已经引起国内外学者的广泛关注, 但关于不同类型微塑料在自然环境中的老化研究较少. 为探究不同类型微塑料的老化过程, 分析老化产物, 以4种水体中常见的微塑料聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、低密度聚乙烯 (low-density polyethylene, LDPE)、聚丙烯 (polypropylene, PP) 和聚羟基丁酸 (polyhydroxybutyrate, PHB) 为研究对象, 进行了40 d的自然光老化实验. 结果表明: ①在老化过程中, 4种不同类型塑料老化析出液水质指标 pH、ORP、EC 和 DO 均产生不同程度的上升或下降趋势. ②经扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观测发现 LDPE 表面形态变化最大, 已经形成裂纹和孔洞. 傅立叶红外检测发现, 实验中 LDPE 的羰基指数增加程度最大, 增加了 31.48%. ③微塑料老化会产生溶解态产物, 即溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC), DOC 质量浓度随老化时间增加而增加, 与本底值相比, 老化 40 d 的 PHB、PP 和 LDPE 微塑料析出液中 DOC 质量浓度增加显著, 分别增加了 61.29%、69.49% 和 89.15%. 以上结果表明经自然光照射, 塑料会在自然水体中出现明显的老化, 并释放出有机物, 由此带来的生态效应应受到更多的关注和研究.

关键词: 淡水系统; 微塑料; 老化; 老化程度; 溶解性有机碳 (DOC)

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3829-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202011227

Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems

LI Wan-yi^{1,2}, LIU Zhi-lin^{1,2}, MIAO Ling-zhan^{1,2*}, HOU Jun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Although the pollution of freshwater systems by microplastics and the resulting ecological effects have attracted widespread attention from scholars at home and abroad, the fragmentation of different types of microplastics in the natural environment has not yet received enough attention. To analyze the fragmentation processes and products of different types of microplastics, a 40 d natural light fragmentation experiment was carried out using four microplastics commonly found in water: polystyrene (PS), low-density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), and polyhydroxybutyrate (PHB). The pH, ORP, EC, and DO of the four types of plastic-aging liquids changed significantly during the aging process. During the weathering process, cracks and pores formed on the surface of LDPE and were later identified through scanning electron microscopy. Fourier transform infrared spectrometry indicated that the carbonyl index of LDPE increased the most in the experiment (an increase of 31.48%), suggesting that PP experienced significant aging. Dissolved organic carbon (DOC), a product of microplastics fragmentation, increased as weathering time progressed, and the concentration of DOC increased significantly after weathering for about 40 d. Compared with the baseline value, the concentration of DOC from PHB, PP, and LDPE in the leaching solution increased significantly, by 61.29%, 69.49%, and 89.15%, respectively. These results suggest that evident aging of microplastics in natural aquatic environments releases significant amounts of dissolved organic matter, and the ecological effects of this should be the subject of future research.

Key words: freshwater systems; microplastics; aging; aging degree; dissolved organic carbon (DOC)

近年来,塑料因其便利性、耐用性和低成本等特性而被人类广泛用于日常生活中,但塑料极难降解,被废弃的塑料会在自然环境中堆积,存在几百年、几千年甚至几万年也不会腐烂^[1]. 其中,最容易受到污染的是水生态系统^[2],据估计,每年有400万~1200万t塑料进入海洋,赋存在水体、沉积物和水生生物中^[3]. 大片的塑料不仅会对生物体造成伤害^[4],还会破碎老化为更小的塑料颗粒^[5]. 在这些颗粒中,直径小于5 mm的塑料微粒被称为微塑料^[6],它是环境中存积量最多的塑料碎片并会持续破碎^[7].

在自然环境中,微塑料的环境行为受风化过程控制. 风化是塑料在非生物和生物因素影响下失去

完整性的过程^[8],它包括机械磨损、光氧化、光热氧化、水解和生物降解等,其中光氧化是大多数塑料降解的重要途径^[9]. 光氧化反应分为3个步骤,首先聚合物中的不饱和结构或添加剂吸收紫外光,形成自由基,然后进行氧化反应,导致聚合物链断裂或交联. 最后当两个自由基形成惰性产物时,自由基反应就终止了^[10]. 微塑料的非生物降解过程会更有利于微生物的定植,形成塑料圈 (plastisphere) 从而促进

收稿日期: 2020-11-26; 修订日期: 2021-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51979075)

作者简介: 李婉逸 (1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微塑料污染环境效应, E-mail: lwynql@outlook.com

* 通信作者, E-mail: lzmiao@hhu.edu.cn

微塑料的生物降解^[11]. 在老化过程中,微塑料会析出溶解态产物 DOC,它在生物地球化学循环中扮演着重要角色,微塑料风化老化析出的 DOC 可能会在一定程度上影响全球碳循环^[12].

塑料风化老化的环境行为控制着水体中塑料的归趋^[13]. 所以,针对微塑料风化老化过程的研究就变得尤为重要. 目前已有诸多实验探究了微塑料在实验室环境下的老化过程^[14~16],但在自然环境中,不同类型微塑料老化过程及产物之间的差异目前仍然无法确定. 本研究以水体中 4 种常见类型的微塑料为核心,在自然环境下进行光氧化老化实验,对微塑料析出液变化过程、微塑料的老化过程和微塑料溶解态产物动态变化展开探究,对未来评估微塑料环境风险具有指导意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料及培养水制备

根据已有资料,筛选出人类生产生活及淡水系统中常见的 4 种类型塑料作为研究对象^[17],分别是不可生物降解塑料 PS、LDPE、PP^[18]和可生物降解

塑料 PHB^[19]. 分别购买市面上由这 4 种塑料制成的商业塑料产品,其中,PS 为一次性航空塑料杯,LDPE 为家用夹链自封袋,PP 为一次性长方体餐盒,PHB 为塑料板. 将购买的塑料制品裁剪成 5 mm × 5 mm 的正方形微塑料并使用酒精擦拭塑料表面做消毒处理,洗去微塑料表面吸附的有机物,同时保证微塑料表面没有微生物附着,其中 LDPE 为塑料薄膜,PP、PHB 和 PS 为硬质塑料片.

本实验中,培养水为南京市秦淮河水,采样点为秦淮河草场门大街段(32° 03′ 36.23″ N, 118°44′38.09″E),具体水质指标见表 1,水样采回后使用 0.22 μm 滤膜进行抽滤,同时使用紫外灯照射,做消毒处理. 将预处理后的水样与微塑料一起放入培养装置,培养装置为直径 10 cm 的透明圆筒,每个装置内放入 15 g 微塑料与 3 L 水,即 5 g·L⁻¹. 培养装置放置在生态大棚中受自然光照射,实验开展时间为 2019 年 11 月,大棚室内温度为 10~20℃,日均总辐射量为 9.63 MJ·m⁻²,培养装置顶部敞开. 设置 4 组不同微塑料材料即 PHB、PP、PS 和 LDPE 的老化组,每组实验设置 3 个重复.

表 1 秦淮河水水质参数

Table 1 Quality parameters of Qinhuai River

项目	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	pH	COD/mg·L ⁻¹	DO/mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	ORP/mV
数值	3.674 ± 0.101	0.124 ± 0.015	7.38 ± 0.06	3.37 ± 0.52	6.92 ± 1.7	26.00 ± 5.06	254.7 ± 23.6

1.2 微塑料老化过程监测

1.2.1 微塑料析出液监测

老化实验开始后,使用水体指标检测仪器,每 10 d 测量一次水样指标,包括 pH、氧化还原电位(oxidation reduction potential, ORP)、导电率(electrical conductivity, EC)和溶解氧(dissolved oxygen, DO),每测完一组后用超纯水清洗测量探头. 记录微塑料析出液指标随老化时间的变化情况,在监测过程中对实验装置内水体变化进行拍照保留.

1.2.2 微塑料表面形态观察

使用 SEM 观察微塑料表面形态变化. 保留原始 PHB、PP、PS 和 LDPE 微塑料,实验开始的第 20 d 从每个培养装置内随机采集 4~5 片微塑料,得到老化 20 d 的 PHB、PP、PS 和 LDPE 微塑料. 将 8 组微塑料样品表面用灭菌超纯水清洗 3 次,使用 SEM(S-4800)拍摄 5 μm 放大倍数的图像,每个样品拍摄不少于 20 张.

1.2.3 微塑料表面官能团观察及老化程度分析

本实验使用傅立叶红外光谱仪(Tensor 27)观察微塑料表面官能团变化. 实验中采用 ATR 法,红

外光谱波数范围为 650~4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,每次分析扫描 32 次.

羰基指数是定量分析塑料老化程度的重要指标,随着老化程度的增加,羰基指数越大^[20]. 常见的红外光谱图分析方法有两种分别是吸收峰峰面积分析与吸收峰峰高分析,由于吸收峰峰高分析容易受到样品和仪器的影响,所以本实验采用吸收峰峰面积计算. 羰基指数(CI)的计算方法见式(1)^[21]:

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{C-H_2}} \quad (1)$$

式中, A_{C=O} 为 1 900~1 650 cm⁻¹ 附近的羰基特征峰面积; A_{C-H₂} 为 2 960~2 850 cm⁻¹ 附近的亚甲基特征峰面积.

1.3 微塑料析出 DOC 产物检测

老化实验开始后,每天对培养装置内水环境进行一次扰动,定期观察微塑料风化老化情况,同时补充蒸馏水. 采样时间分别为实验开始后的第 10、20 和 40 d,采样前再次扰动培养装置内水环境,每个培养装置采集 500 mL 水样,将采集到的水样收集保存. 总有机碳是水体中溶解性和悬浮性有机物含碳的总量. 水样经 0.22 μm 滤膜过滤,去除水体中存

在的悬浮性有机物,使用岛津总有机碳分析仪(TOC-VCPH)检测水样中 DOC 质量浓度。

1.4 数据处理与分析

本研究中相关性分析与部分图片(柱状图和红外光谱图等)的绘制使用 Origin 2018 (Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA) 开展,处理间差异采用 T 检验, $P < 0.05$ 有显著统计学差异;通过 Microsoft Excel 2010 进行常规的数据统计分析;红外光谱的检测使用 OMNIC 9 (Thermo Scientific) 实现。

2 结果与分析

2.1 微塑料老化过程析出液分析

2.1.1 微塑料析出液颜色变化

为了记录微塑料析出液随老化时间的变化情况,分别对老化 0、10、20 和 40 d 的实验装置进行拍照(如图 1)。随着老化时间的增加,塑料会表现出不同程度的黄变现象,黄变是判断微塑料是否已经发生光氧化的信号之一^[22],它发生在聚合物链降

解、重排或过度交联等老化行为中,具体表现为聚合物光泽度下降、褪色、发黄、粉化和变脆等^[23]。在老化实验开始的 10 d 左右 PS 析出液呈现为黄色,PHB 析出液为微黄色。老化 20 d, PP 析出液变黄, LDPE 析出液呈微黄, PHB 析出液颜色变化不大,老化 40 d 的 LDPE 和 PP 析出液呈土黄色。

2.1.2 微塑料析出液理化指标变化

微塑料在老化过程中会析出溶解性有机污染物和无机金属,这可能会改变水体的指标数据。如图 2 所示,探究了微塑料析出液的 pH、ORP、EC 和 DO 随老化时间的变化情况。本实验中采用的培养水是秦淮河水,其 pH 为 7.38 ± 0.6 , DO 为 (6.92 ± 1.7) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ORP 为 (254.7 ± 23.6) mV (见表 1)。由图 2 可知, PHB、PS 和 PP 析出液的 pH 大致呈先上升后下降的趋势, LDPE 析出液的 pH 值呈上升趋势,其中 PP 析出液 pH 变化最大。4 种不同类型微塑料析出液 ORP 变化大致相同,在 10 ~ 20 d 左右呈下降趋势,之后呈上升趋势,拐点位于 10 ~ 30 d 左右。老化 40 d, 4 种微塑料析出液 EC 变化较为平缓,基

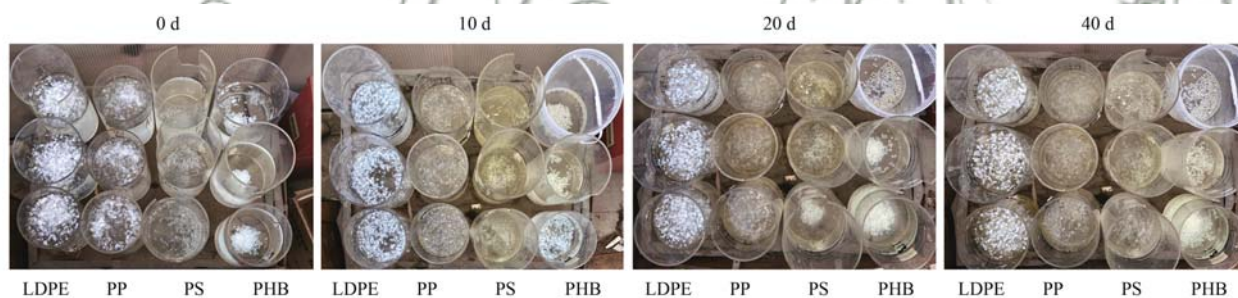


图 1 微塑料析出液颜色变化

Fig. 1 Color-change diagram of microplastic leachate

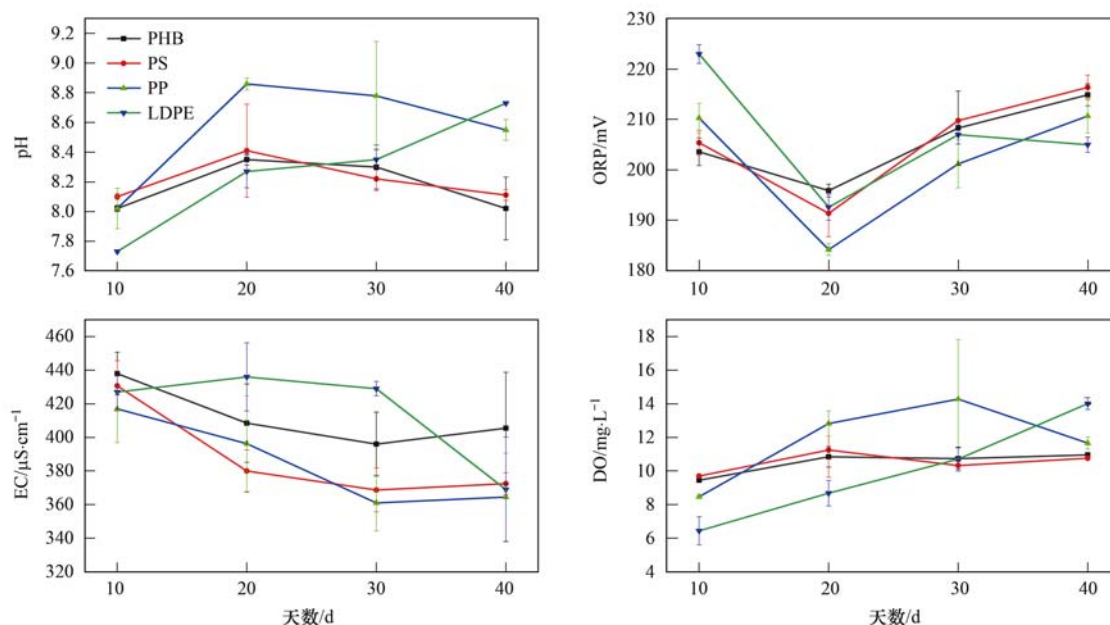
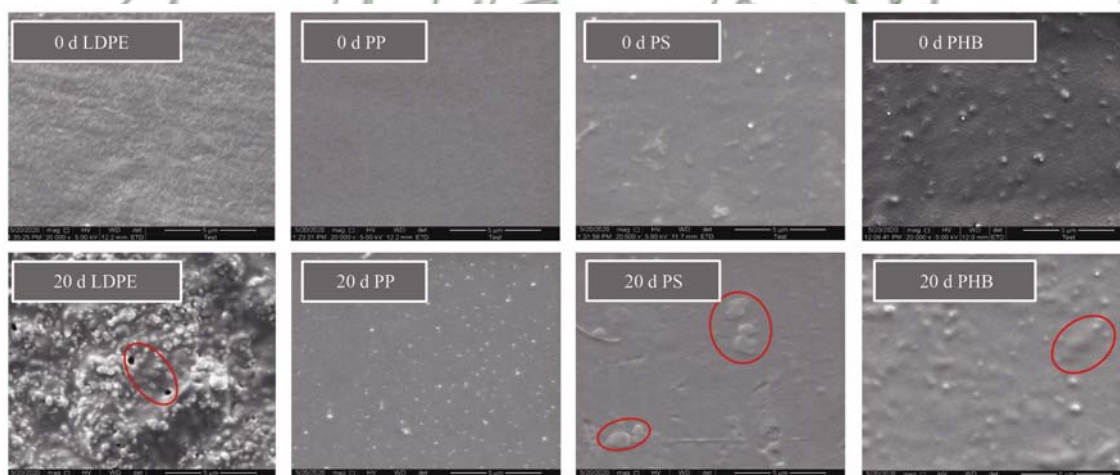


图 2 4 种微塑料析出液的 pH、ORP、EC 和 DO 随老化时间变化

Fig. 2 Changes in pH, ORP, EC, and DO of four types of microplastics as weathering time

本在 $370 \sim 440 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间波动. 在光降解时, 塑料内部的塑料添加剂和有机污染物会释放到水体中^[20], 这可能是 pH、ORP 和 EC 变化的主要原因. 同时, 4 种不同类型的老化塑料析出液 pH、ORP 和 EC 变化差异较大, 这可能与塑料材质及老化后释放的有机物有关. 同时, 为了模拟自然水体, 本研究实验装置设置在生态大棚中, 为了保证水体与周围环境良好畅通, 顶部保持敞开. 因此在实验过程中可能会有微生物进入装置内部, 这也可能是水体中 pH、ORP 和 EC 变化的原因.

在 DO 检测中, PHB 和 PS 析出液 DO 基本保持不变, 在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右波动. PP 和 LDPE 呈上升趋势, 其 DO 值分别由 $8.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $11.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $14.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 其原因可能是聚丙烯 ($\rho = 0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和低密度聚乙烯 ($\rho = 0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的密度均小于水, 所以漂浮在水面上, 影响氧气与水体接触. 实验后期发现 PP 和 LDPE 微塑料表面出现气泡, 对应的析出液 DO 有上升趋势, 但具体原因有待考究.



圆圈内为塑料老化后表面形成的孔洞与凸起

图 3 微塑料表面扫描电镜

Fig. 3 Scanning electron micrograph of microplastic surface

2.2.2 微塑料老化程度分析

原始与老化 20 d 的 4 种微塑料红外光谱如图 4 所示, 其中老化 20 d 的 4 种微塑料与原始微塑料的峰位置相同, 但老化 20 d 微塑料的峰高比原始微塑料的峰要低. 在 $3200 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 区域附近, PP、PHB 和 LDPE 表现为较宽的吸收带, 说明没有出现羟基化, 其氧化产物可能是醛、酮、醚、酯和过氧化物官能团^[26]. PHB 红外谱图中 1452 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 处的峰值分别与 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团对应, 2900 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 的波段分别为烷基 $-\text{CH}_3$ 基团和羟基末端 $-\text{OH}$ 基团的延伸波段^[27]. 与原始

2.2 微塑料老化分析

2.2.1 微塑料形貌特征变化

本实验将 4 种不同类型的原始塑料与老化 20 d 微塑料放置在 SEM 下观察 (如图 3), 探究 4 种不同类型微塑料经光氧化后, 表面发生的形貌变化. 与原始塑料相比, 4 种类型微塑料表面均呈现一定程度的风化痕迹. 从塑料类型来看, 老化 20 d 的 LDPE 表面变化最大, 其表面已经形成裂痕和孔洞. PS、PHB 和 PP 表面仅发生凸起变化. 从局部形貌看, 原始塑料表面较为光滑, 老化 20 d 后的微塑料表面出现凸起、凹陷和孔洞并且微塑料表面变得粗糙, 这些都是微塑料风化老化的特征. 光氧化会使微塑料表面发生一种或多种化学变化, 导致聚合物表面脆化产生裂纹或断裂^[24]. 在本实验中, SEM 并没有观察到塑料碎片, 其原因可能是微塑料的紫外线暴露时间较短或者由光氧化作用产生的表面脆化和裂纹并不会直接导致微塑料碎片化, 碎片的形成还需要进行机械磨损等外力作用^[25].

PHB 相比, 老化 20 d 的 PHB 在这几处波段中变化不大, 说明老化 20 d 的 PHB 氧化程度较小.

在光氧化过程中, 紫外线照射会引起微塑料 C—C 骨架断裂, 增加微塑料表面羰基、羟基等含氧官能团的量^[28]. 因此, 可以使用羰基指数来表征微塑料老化程度, 微塑料老化程度越大, 羰基指数越大^[29]. 图 5 为不同类型微塑料表面红外光谱的羰基指数, 从老化时间看, 与原始微塑料羰基指数相比, 老化 20 d 的微塑料羰基指数均有所增大, 其中 PHB、PP、PS 和 LDPE 羰基指数分别增加了 17.05%、11.09%、6.45% 和 31.48%, 老化 20 d 的

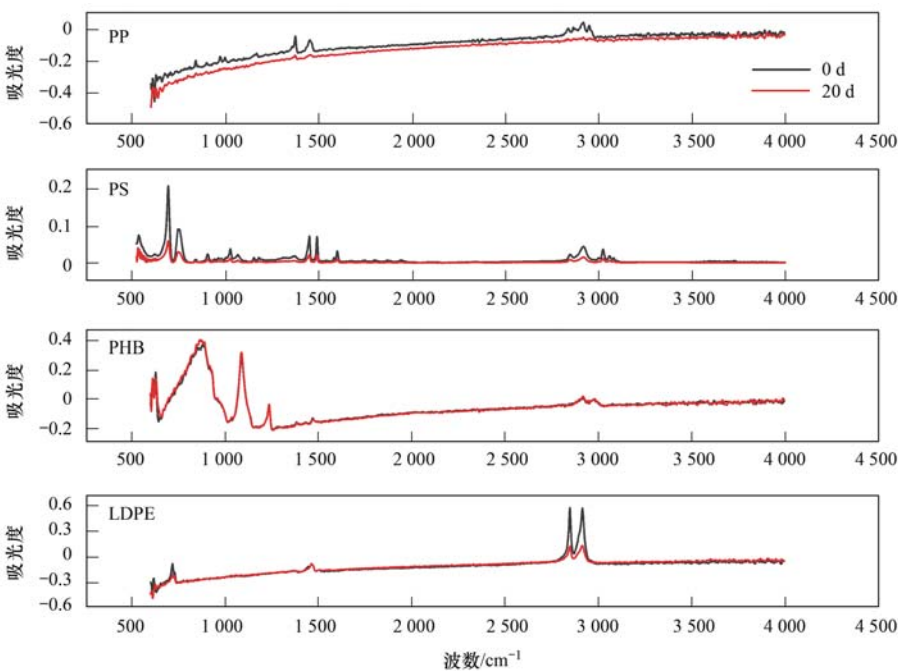


图 4 老化 0 d 和 20 d 的 4 种不同类型微塑料表面红外光谱

Fig. 4 ATR-FTIR spectra of four different types of microplastics exposed to UV radiation for 0 d and 20 d

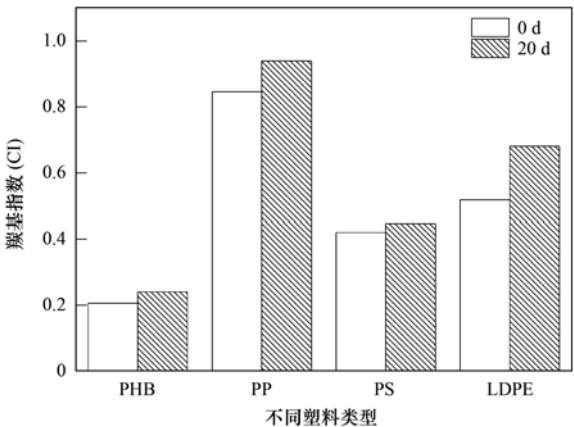


图 5 老化 0 d 和 20 d 的 4 种不同类型微塑料的羰基指数

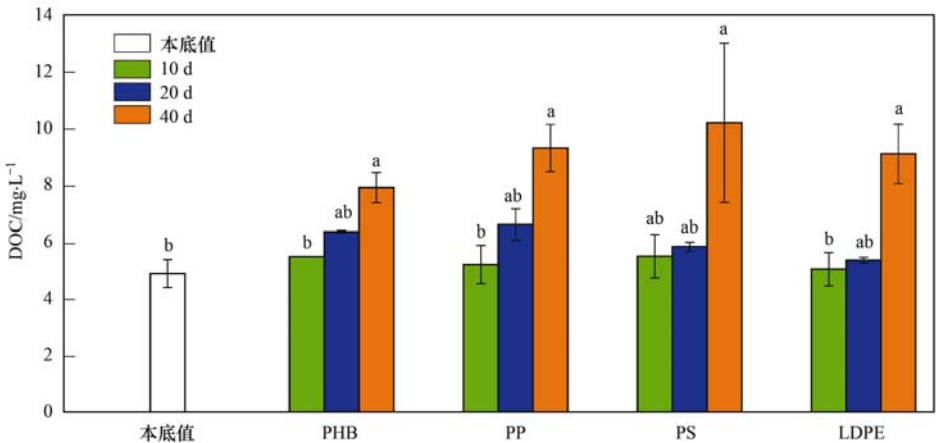
Fig. 5 Carbonyl index of four types of microplastics exposed to UV radiation for 0 d and 20 d

LDPE 的羰基指数变化最大.

2.3 微塑料析出 DOC 产物的动态变化

在紫外线的照射下,水体中的微塑料会释放 DOC,极易被水中的微生物摄食,影响微生物的组成和其生产力^[30],对水生态系统产生极大影响.本实验通过检测 PHB、PP、PS 和 LDPE 这 4 种类型微塑料在水中老化 10、20 和 40 d 后的析出液中 DOC 质量浓度和秦淮河水 DOC 质量浓度(即本底值),探究这 4 种不同类型塑料颗粒析出 DOC 的变化规律.

如图 6 所示,从老化时间看,老化 10、20 和 40 d 的 4 种不同类型微塑料析出液中 DOC 的质量浓度均大于本底值质量浓度.与本底值相比,老化 40 d



不同小写字母表示不同组 DOC 质量浓度差异显著 ($P < 0.05$)

图 6 4 种不同类型微塑料析出液 DOC 质量浓度变化

Fig. 6 DOC concentration leached during the degradation of four types of microplastics

的 PHB、PP 和 LDPE 微塑料析出液中 DOC 质量浓度增加显著,分别增加了 61.29%、69.49% 和 89.15%。老化 10d 和老化 20d 的 PHB、PP、PS 和 LDPE 微塑料 DOC 质量浓度增加不显著。老化 10 d 析出液中 DOC 质量浓度分别增加了 5.22%、6.44%、5.83% 和 3.19%; 老化 20 d 分别增加了 29.97%、30.98%、24.41% 和 10.64%。

3 讨论

紫外线和氧气是引发塑料上 C—C 主链聚合物链断裂并降解的最重要因素^[31]。塑料的老化程度与塑料类型密切相关,有研究在实验室中通过紫外灯照射、压力破碎和液氮冷冻等加速塑料老化^[32]。本实验塑料经自然光照射老化,其中 PS 最先发生黄变,其原因是当 PS 受到紫外线照射时,苯环被激发,激发能转移到附近的碳氢键上产生断链形成自由基^[33]。与 LDPE 相比,PP 先发生黄变,这可能是由于 PP 主链上的碳原子都是叔碳原子,极易受自由基或者氧的进攻,这比 PE 中的仲碳更容易氧化^[27]。PHB 是一种广泛用于生物医学的可生物降解塑料,从实验结果看,PHB 在老化过程中依然会发生黄变、表面破碎和羰基指数变大等风化现象。研究表明通过 PHB 的非生物降解而释放的纳米塑料仍然对受试生物有害^[34],这说明目前可生物降解塑料并不意味着对环境绝对安全。

在本实验中,老化 40 d 的 PHB、PP 和 LDPE 微塑料析出液中 DOC 质量浓度显著增加。DOC 质量浓度的增加是由于塑料在老化过程中释放了有机物^[35]。有研究表明粒径为 25 ~ 85 μm 的 PE 和 PP 在人工淡水中($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)经紫外灯(8 W)照射 14 d 分别释放 $22.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $42.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DOC^[36]; 2 mm $\times$ 2 mm 的 PVC 和 PS 在人工淡水中($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)经紫外线(8 W)照射 24 d 分别释放了 $74.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DOC^[37]。与前人研究结果相比,本研究中 4 种不同类型塑料颗粒释放 DOC 较少,其原因可能是本研究为了更加接近自然环境中塑料的老化过程,只利用自然光照射微塑料,而已有研究中均使用紫外灯照射塑料加速其老化,同时塑料粒径与本研究相比较小,更有利于 DOC 的溶出释放。由图 6 可知,4 种不同类型塑料颗粒在前 20 d 析出 DOC 较少,这可能是由于商业塑料制品中的抗氧化剂作用,有研究表明,经 12 d 的紫外线照射,PP 中的抗氧化剂减少了 91.9%^[38],抗氧化剂可以保护聚合物链不被紫外光破坏,所以本实验前期塑料颗粒释放 DOC 较少。

由塑料析出的 DOC 会影响水体中水生生物的

生长代谢和功能作用。有研究估计每年从海洋塑料中析出 23 600 t DOC,海洋表层的塑料可能会改变海洋食物网组成^[39]。塑料析出的 DOC 包括邻-苯二甲酸酯、双酚 A 和有机阻燃剂等添加剂和低聚物或单体。塑料添加剂具有一定的胚胎毒性和致畸性,对水生生物产生毒性^[40],会极大地增加水生态环境风险。因此未来针对塑料析出液中具体有机物类型或毒性基团的定量和定性分析就变得尤为重要。

4 结论

(1)经紫外线照射,PS 最先出现黄变,LDPE 最后黄变。4 种类型塑料表面均出现不同程度的风化现象,其中 LDPE 表面形态变化最大。老化 40 d 的 PHB、PP、PS 和 LDPE 表面羰基指数均有所增加。

(2)在老化过程中,4 种不同类型塑料老化析出液水质指标 pH、ORP、EC 和 DO 均产生上升或下降趋势,其中 PHB、PS 与 PP 析出液 pH 呈先上升后下降的趋势,LDPE 析出液 pH 呈上升趋势。4 种不同类型微塑料析出液 ORP 变化基本相同,析出液 EC 变化较为平缓。在 DO 指标中 PP 和 LDPE 析出液呈上升趋势,这可能与塑料密度相关。

(3)4 种不同类型微塑料析出液中 DOC 的质量浓度均大于本底值,DOC 质量浓度随老化时间的增加而增加。其中,老化 40 d 的 PHB、PP 和 LDPE 微塑料析出液中 DOC 质量浓度增加显著,分别增加了 61.29%、69.49% 和 89.15%。

参考文献:

- [1] Strungaru S A, Jijie R, Nicoara M, *et al.* Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: abundance, toxicological impact and quantification methodology [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, **110**: 116-128.
- [2] 王志超, 杨帆, 杨文焕, 等. 内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (10): 4590-4598.
Wang Z C, Yang F, Yang W H, *et al.* Occurrence characteristics and quality estimation of microplastics in drainage ditches in Hetao irrigation district of inner Mongolia [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (10): 4590-4598.
- [3] Lebreton L C M, van der Zwet J, Damsteeg J W, *et al.* River plastic emissions to the world's oceans [J]. *Nature Communications*, 2017, **8**, doi: 10.1038/ncomms15611.
- [4] 谢沅汕, 张清科, 张漓杉, 等. 污水处理厂对漓江桂林市河段淡水生物中微塑料累积的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (11): 4999-5007.
Xie H S, Zhang Q K, Zhang L S, *et al.* Impact of a sewage treatment plant on the accumulation of microplastics in freshwater organisms in the Lijiang River of the Guilin urban section [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (11): 4999-5007.
- [5] 刘沙沙, 付建平, 郭楚玲, 等. 微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38** (5): 957-969.
Liu S S, Fu J F, Guo C L, *et al.* Research progress on environmental behavior and ecological toxicity of microplastics

- [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(5): 957-969.
- [6] 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.
- [7] Wagner S, Reemtsma T. Things we know and don't know about nanoplastic in the environment [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, **14**(4): 300-301.
- [8] 王江涛, 赵婷, 谭丽菊, 等. 海洋微塑料来源、分布及生态效应研究进展[J]. *海洋科学*, 2020, **44**(7): 79-85.
Wang J T, Zhao T, Tan L J, *et al.* Research progress in sources, distributions, and ecological effects of marine microplastics[J]. *Marine Sciences*, 2020, **44**(7): 79-85.
- [9] 丁剑楠, 张闪闪, 邹华, 等. 淡水环境中微塑料的赋存、来源和生态毒理效应研究进展[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(9): 1619-1626.
Ding J N, Zhang S S, Zou H, *et al.* Occurrence, source and ecotoxicological effect of microplastics in freshwater environment [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(9): 1619-1626.
- [10] Liu P, Zhan X, Wu X W, *et al.* Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: properties, sorption and potential risks[J]. *Chemosphere*, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125193.
- [11] Amaral-Zettler L A, Zettler E R, Mincer T J. Ecology of the plastisphere[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2020, **18**(3): 139-151.
- [12] Curran K, Strlic M. Polymers and volatiles: using voc analysis for the conservation of plastic and rubber objects[J]. *Studies in Conservation*, 2015, **60**(1): 1-14.
- [13] 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 等. 城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3612-3620.
Zhao X, Chen H, Jia Q L, *et al.* Pollution status and pollution behavior of microplastic in surface water and sediment of urban rivers[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3612-3620.
- [14] Wang Y, Wang X J, Li Y, *et al.* Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.ccej.2019.123808.
- [15] 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.
- [16] Luo H W, Zhao Y Y, Li Y, *et al.* Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136862.
- [17] Derraik J G B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(9): 842-852.
- [18] Bond T, Ferrandiz-Mas V, Felipe-Sotelo M, *et al.* The occurrence and degradation of aquatic plastic litter based on polymer physicochemical properties: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, **48**(7-9): 685-722.
- [19] Mazhandu Z S, Muzenda E, Mamvura T A, *et al.* Integrated and consolidated review of plastic waste management and bio-based biodegradable plastics: challenges and opportunities [J]. *Sustainability*, 2020, **12**(20), doi: 10.3390/su12208360.
- [20] Miao L Z, Hou J, You G X, *et al.* Acute effects of nanoplastics and microplastics on periphytic biofilms depending on particle size, concentration and surface modification[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113300.
- [21] 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.
- [22] Brandon J, Goldstein M, Ohman M D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, **110**(1): 299-308.
- [23] Zhou L L, Wang T C, Qu G Z, *et al.* Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **398**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122956.
- [24] 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.
- [25] Edo C, Tamayo-Belda M, Martínez-Campos S, *et al.* Occurrence and identification of microplastics along a beach in the biosphere reserve of lanzarote[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **143**: 220-227.
- [26] Cai H W, Du F N, Li L Y, *et al.* A practical approach based on FT-IR spectroscopy for identification of semi-synthetic and natural celluloses in microplastic investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **669**: 692-701.
- [27] Biber N F A, Foggo A, Thompson R C. Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **141**: 595-602.
- [28] Lares M, Ncibi M C, Sillanpää M, *et al.* Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology[J]. *Water Research*, 2018, **133**: 236-246.
- [29] Lv Y D, Huang Y J, Kong M Q, *et al.* Multivariate correlation analysis of outdoor weathering behavior of polypropylene under diverse climate scenarios[J]. *Polymer Testing*, 2017, **64**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.09.040.
- [30] Tetu S G, Sarker I, Schrameyer V, *et al.* Plastic leachates impair growth and oxygen production in *Prochlorococcus*, the ocean's most abundant photosynthetic bacteria [J]. *Communications Biology*, 2019, **2**, doi: 10.1038/s42003-019-0410-x.
- [31] Hermabessiere L, Dehaut A, Paul-Pont I, *et al.* Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review[J]. *Chemosphere*, 2017, **182**: 781-793.
- [32] Luo H W, Li Y, Zhao Y Y, *et al.* Effects of accelerated aging on characteristics, leaching, and toxicity of commercial lead chromate pigmented microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113475.
- [33] Ho W K, Law J C F, Zhang T, *et al.* Effects of weathering on the sorption behavior and toxicity of polystyrene microplastics in multi-solute systems[J]. *Water Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116419.
- [34] González-Pleiter M, Tamayo-Belda M, Pulido-Reyes G, *et al.* Secondary nanoplastics released from a biodegradable microplastic severely impact freshwater environments [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(5): 382-1392.
- [35] Luo H W, Xiang Y H, He D Q, *et al.* Leaching behavior of

- fluorescent additives from microplastics and the toxicity of leachate to *Chlorella vulgaris* [J]. Science of the Total Environment, 2019, **678**: 1-9.
- [36] Lee Y K, Romera-Castillo C, Hong S, *et al.* Characteristics of microplastic polymer-derived dissolved organic matter and its potential as a disinfection byproduct precursor [J]. Water Research, 2020, **175**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115678.
- [37] Lee Y K, Murphy K R, Hur J. Fluorescence signatures of dissolved organic matter leached from microplastics: Polymers and additives[J]. Environmental science & Technology, 2020, **54**(19): 11905-11914.
- [38] Wu X W, Liu P, Shi H H, *et al.* Photo aging and fragmentation of polypropylene food packaging materials in artificial seawater [J]. Water Research, 2020, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116456.
- [39] Romera-Castillo C, Pinto M, Langer T M, *et al.* Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean[J]. Nature Communications, 2018, **9**(1), doi: 10.1038/s41467-018-03798-5.
- [40] Lithner D, Nordensvan I, Dave G. Comparative acute toxicity of leachates from plastic products made of polypropylene, polyethylene, PVC, acrylonitrile-butadiene-styrene, and epoxy to *Daphnia magna* [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, **19**(4): 1763-1772.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2020年12月29日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2019年度中国科技论文统计结果。统计结果显示《环境科学》2019年度总被引频次12 057,影响因子2.256,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列。

CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-rui, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUS2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-liang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)