

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PM_{2.5}空间异质性和驱动因素的地理探测

王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年3月

第43卷 第3期
Vol.43 No.3

目次

2000~2020年天津PM _{2.5} 质量浓度演变及驱动因子分析	蔡子颖,郝国,韩素芹,唐颖潇,杨旭,樊文雁,姚青,邱晓滨(1129)
天津市PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及来源分析	肖致美,徐虹,高璟,蔡子颖,毕温凯,李鹏,杨宁,邓小文,戴运峰(1140)
基于随机森林模型的武汉市城区大气PM _{2.5} 来源解析	张志豪,陈楠,祝波,陶卉婷,成海容(1151)
华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析	任秀龙,胡伟,吴春苗,胡偲豪,高娜娜,张崇崇,岳亮,王金喜,樊景森,牛红亚(1159)
“大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征	吴安南,黄小娟,何仁江,李金建,叶林麟,吴涛,肖智丹,刘子锐,王跃思,张小玲,张军科(1170)
郑州市典型污染过程PM ₁₀ 中重金属浓度、来源及健康风险评估	翟诗婷,王申博,张栋,赵孝因,杨洁茹,刘洋,陈红阳,张瑞芹(1180)
长江经济带PM _{2.5} 空间异质性和驱动因素的地理探测	王丽丽,刘笑杰,李丁,孙颖琦(1190)
长三角地区PM _{2.5} 浓度对土地利用/覆盖转换的空间异质性响应	周丽霞,吴涛,蒋国俊,张建珍,濮励杰,徐飞,解雪峰(1201)
“2+26”城市春节和元宵节期间污染特征、气象影响和预报回顾分析	朱媛媛,王晓斐,汪巍,刀语,王帅,陈善荣(1212)
基于小波变换的山西省PM _{2.5} 污染特征及影响因素	张可可,胡冬梅,闫雨龙,彭林,段小琳,尹浩,王凯,邓萌杰(1226)
中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估	赵楠,卢毅敏(1235)
湖南省臭氧污染基本特征分析及长期趋势变化主控因素识别	刘妍妍,杨雷峰,谢丹平,泽仁央宗,黄志烟,杨俊,赵鹏,韩静磊,贾文超,袁自冰(1246)
山东半岛近地面O ₃ 浓度时空变化及潜在源区解析	李乐,刘旻霞,肖仕锐,王思远,米佳乐(1256)
COVID-19疫情期间雄安新区VOCs的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析	刘新军,王淑娟,刘程,范莉茹,付翠轻,齐堃,宿文康(1268)
淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析	王帅,王秀艳,杨文,王雨燕,白瑾丰,程颖(1277)
淄博市夏季城区与背景点VOCs污染特征比较	秦涛,徐勃,王信梧,李丽明,杨文,王晓丽,耿春梅(1286)
四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单	钱骏,韩丽,陈军辉,王斌,姜涛,徐晨曦,李英杰,王成辉,王波(1296)
餐饮源气相与颗粒相多环芳烃排放特征	李源速,吴爱华,童梦雪,栾胜基,李骞(1307)
堆肥厂不同工作区空气真菌的多样性与群落结构	于奥园,邢礼军,孙兴滨,仇天雷,王旭明,高敏(1315)
城市扬尘污染主要成因与精准治尘思路	李廷昆,冯银厂,毕晓辉,张裕芬,吴建会(1323)
黄河干流水质评价与时空变化分析	刘彦龙,郑易安(1332)
典型山地城市河流营养元素空间分布特征及影响因素分析:以重庆市清水溪为例	王超,叶秋,贾伯阳,何文战,党超军,黄焱,杜浪(1346)
三峡库区支流的河-湖两态及其对沉积物不同形态磷含量的影响	黄伟,张研,罗晓佼,张磊(1356)
派河及其支流溶解性有机质分子组成特征	詹亚,尹浩,冯景伟,冯艾荣,胡艳云,张刘,郑刘根(1365)
粤港澳大湾区典型潮间带环境多介质中Cd形态空间分布特征及其影响因素	崔新月,莫武秋,廖建波(1375)
骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评价	龚润强,赵华璋,高占欣,胡冠九,卜元卿,张圣虎,邱慧(1384)
宁夏第三排水沟中抗生素的污染特征与生态风险评估	李富娟,高礼,李凌云,郑兰香,陶红,杨桂钦(1394)
百年以来北方湖泊沉积物PAHs的变化特征及其对人类活动的响应	龚雄虎,赵中华,丁琪琪,张路,姚书春,薛滨(1404)
长江流域河流和湖库的浮游细菌群落差异	胡愈忻,张静,黄杰,段春建,李天翠,刘威,王英才,胡圣(1414)
河套平原灌溉间隙期乌梁素海水体细菌群落结构特征	史玉娇,李文宝,张博尧,姚国旺,史小红(1424)
不同空间尺度的景观结构对袁河浮游细菌群落的影响	舒旺,王鹏,丁明军,张华,黄高翔,聂明华(1434)
鄱阳湖白鹤保护区微塑料表面微生物群落结构特征	刘淑丽,简敏菲,邹龙,胡启武(1447)
微塑料对变形杆菌生物膜生长发育的影响	陶辉,戚怡婷,于多,杨兰,顾颖,厉彦辉(1455)
乌梁素海低密度微塑料聚合物沉降规律	刘禹,史小红,张生,郝若男,孙标,赵胜男(1463)
老化前后微塑料对富里酸的吸附	宋亚丽,俞娅,郝磊,汪华,朱文芳(1472)
天津市滨海河流N、O ₃ 扩散通量及控制因子	汤梦瑶,胡晓康,王洪伟,王云仓,常素云,王松庆,钟继承(1481)
铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响	陈鑫童,郝庆菊,熊艳芳,胡剑,江长胜(1492)
降雨径流污染风险等级识别与优化方法	齐小天,张质明,赵鑫,胡文翰,刘迪(1500)
基于贝叶斯网络的给水管网消毒副产物生成因素分析	江杉杉,王臻宇,高权,杨愿愿,高方舟,胡佩,应光国(1512)
聚硫代酰胺修饰活性炭对Au(Ⅲ)的选择性吸附效果与机制	赵文金,张顺,安晓强,兰华春,刘会娟,曲久辉(1521)
F/M对活性污泥微生物生态网络的影响	张冰,孙展翔,文湘华(1529)
城乡融合区土壤元素地球化学特征与源解析:以天府新区青龙片区为例	刘书准,王德伟,施泽明,唐亮,章凤英,廖程,李晓雨,徐文斌(1535)
基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估	王蕊,陈楠,张二喜(1546)
湖南锡矿山周边土壤-农作物系统镉迁移转化特征及污染评价	张龙,宋波,黄凤艳,肖乃川,顿梦杰(1558)
生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土土壤中重金属的阻控效应	杨士,刘祖文,龙培,毕永顺,林苑,左华伟(1567)
溶解性有机质强化棉花修复镉污染土壤	闵涛,罗彤,陈丽丽,茹思博,李俊华(1577)
铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制	连斌,吴骥子,赵科理,叶正钱,袁峰(1584)
不同冬小麦品种镉富集转运及离子组特征差异	刘畅,徐应明,黄青青,陶雪莹,王林,孙约兵,赵立杰(1596)
镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性	任超,任成仲,王浩,朱利文,李竞天,杜倩倩,李萍(1606)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型对土壤细菌群落多样性的影响	刘坤和,薛玉琴,竹兰萍,徐飞,朱志豪,张拓,张富斌(1620)
蚯蚓/钾锰改性生物炭对As污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响	苏倩倩,李莲芳,朱昌雄,叶婧,刘雪,耿兵,田云龙,黄晓雅(1630)
DA-6和EDDS施用对龙葵生长、Cd吸收和土壤细菌群落结构的影响	罗洋,孙丽,刘方,任军,郭金梅,闫修民(1641)
地膜覆盖对农田土壤养分和生态酶计量学特征的影响	胡志娥,肖谋良,王双,童瑶瑶,鲁顺保,陈剑平,葛体达(1649)
增温和增雨对黄土丘陵区撂荒地土壤呼吸的影响	王兴,钟泽坤,朱玉帆,王佳懿,杨改河,任成杰,韩新辉(1657)
秸秆还田、地膜覆盖及施氮对冬小麦田N ₂ O和N ₂ 排放的影响	彭毅,李惠通,张少维,阳婷,王筱斐,周春菊,王林权(1668)
基于Meta分析的不同生产条件下秸秆还田对土壤氮挥发的影响	赵政鑫,王晓云,田雅洁,王锐,赵青,蔡焕杰(1678)
施肥对农田土壤抗生素抗性基因影响的整合分析	冉继伟,肖琼,黄敏,蔡岸冬,张文菊(1688)

老化前后微塑料对富里酸的吸附

宋亚丽^{1,2}, 俞娅¹, 郑磊^{1,2}, 汪华^{1,2}, 朱文芳^{1,2*}

(1. 浙江科技学院土木与建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江科技学院浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 由于微塑料(MPs)在地表水环境中的广泛存在以及对水中有机污染物的较强吸附能力,其与地表水中天然有机物间的相互作用不容忽视。为深入了解微塑料对天然有机物的影响,开展了老化前后聚酰胺66(PA66)和聚丙烯(PP)两种微塑料吸附富里酸(FA)的研究。结果表明,老化前后的微塑料吸附富里酸的试验数据较好地拟合了准二级动力学模型($R^2 > 0.94$),吸附平衡在48 h以内达到,且PA66对富里酸的吸附能力要好于PP,老化过程可促进微塑料对富里酸的吸附。吸附等温数据则较好地拟合了Freundlich模型,吸附过程以多层不均匀的物理吸附为主,热力学结果显示该吸附过程是自发的吸热反应。随着pH的增加,老化前后微塑料对富里酸的吸附能力先降低后增加。解吸试验表明富里酸在超纯水中的解吸率皆高于地表水,且老化后的解吸率皆小于老化前。老化过程对微塑料的结构有较大的影响,老化后两种微塑料的比表面积都大幅增加且表面粗糙度增大,但官能团的变化较小。微塑料的比表面积和极性是影响吸附过程的主要因素,老化前后微塑料对富里酸的吸附机制主要是疏水作用和 π - π 相互作用。

关键词: 聚酰胺66(PA66); 聚丙烯(PP); 富里酸(FA); 老化; 吸附; 微塑料(MPs)

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)03-1472-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202107034

Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics

SONG Ya-li^{1,2}, YU Ya¹, ZHENG Lei^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, ZHU Wen-fang^{1,2*}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Due to the wide distribution and strong adsorption ability of microplastics (MPs) for organic matter in aquatic environments, the interaction between MPs and natural organic matter (NOM) cannot be ignored. In this study, virgin and aging polyamide 66 (PA66) and polypropylene (PP) MPs were used to adsorb fulvic acid (FA) in order to understand the effect of MPs on NOM. The results indicated that the kinetics experimental data of FA adsorption on virgin and aging MPs well fitted the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.94$), and the adsorption equilibrium was reached at 48 h. Compared to that of PP, the adsorption capacity of FA on PA66 were relatively higher, and the aging process improved the adsorption ability of MPs for FA. Freundlich models were well fitting with the adsorption isotherms experimental data compared to Langmuir models, indicating that the adsorption of FA on the virgin and aging MPs was a multi-layer heterogeneous physical process. The thermodynamics analysis revealed that the adsorption was spontaneous and endothermic. With the increase in pH, the adsorption capacity of FA first decreased and then increased. The desorption experiment indicated that the FA desorbed from the tested MPs in ultrapure water obtained higher desorption rates than that in surface water, and the desorption rates of aging MPs were less than that of the corresponding virgin ones. The aging process had a great influence on the structure of MPs, which resulted in a distinct increase in surface area and roughness of MPs, but slightly affected functional groups. Specific surface area and polarity of MPs were the main influencing factors for the adsorption process, and the main mechanism of FA adsorption on the tested MPs was hydrophobic and π - π interactions.

Key words: polyamide 66 (PA66); polypropylene (PP); fulvic acid (FA); aging; adsorption; microplastics (MPs)

近年来,随着水环境、污水甚至自来水中微塑料的不断检出^[1~4],微塑料污染已受到广泛的重视,其对水环境生态以及人体健康都带来了潜在的危害^[5,6]。微塑料是一种比表面积较大且疏水性强的物质,因而其易于与水环境中的有机污染物发生诸如吸附等方面的作用^[7,8]。微塑料对很多有机物有较强的吸附能力^[8,9],这种吸附作用不仅改变了微塑料自身吸附特性,也影响着水环境中污染物质的存在状态。天然有机物作为地表水中主要的有机污染物质,不可避免地与水体中的微塑料发生相互作用^[10,11]。有研究发现,天然有机物能被微塑料所吸附,进而影响微塑料的环境行为,两者间的相互作用机制主要是疏水以及 π - π 相互作用^[10]。目前,微塑料吸附天然有机物的相关研究很少,而经老化后的

微塑料作用于天然有机物的研究则未见报道。研究发现,老化过程对微塑料的性质有较大的影响,紫外暴露或过氧化氢氧化等老化过程可改变微塑料的物理、化学性质,进而影响微塑料的吸附性能^[7,12]。经老化后,微塑料的表面会产生松散结构^[13],老化过程也能导致微塑料的表面发生氧化作用,进而使微塑料的官能团发生改变^[14]。天然有机物带有较多的基团,其与老化后的微塑料间的相互作用可能发生改变,因此,在进一步系统研究微塑料吸附天然有机物的基础上,探讨老化后微塑料对天然有机物的作

收稿日期: 2021-07-05; **修订日期:** 2021-08-15

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16E080007); 浙江科技学院基本科研业务费专项(2021QN003)

作者简介: 宋亚丽(1974~),女,博士,教授,主要研究方向为微污染水处理及水中新兴污染物的控制, E-mail: yali_song@sina.com

* 通信作者, E-mail: zhuwenfang@zust.edu.cn

用是十分必要的. 本试验拟采用紫外暴露和过氧化氢氧化两种方式老化目标微塑料, 考察老化前后微塑料对天然有机物中富里酸(FA)的吸附行为, 进而探讨该吸附过程的作用机制, 以期微塑料的地表水环境行为提供一定的理论支持.

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

本试验用聚酰胺 66(PA66)和聚丙烯(PP)微塑料购买自东莞市华创塑胶原料商行, 平均粒径为 150 μm . 购买来的微塑料经硝酸浸泡后再用超纯水冲洗, 而后于 30℃ 的烘箱中烘干, 密封保存备用. 微塑料的老化采用紫外照射和过氧化氢氧化两种方式, 波长为 340 nm 的紫外光照射一定量的 PA66 和 PP 微塑料 1 个月(即为 $\text{UV}_{340} + \text{PA66}$ 和 $\text{UV}_{340} + \text{PP}$ 微塑料)以实施紫外老化试验, 过氧化氢老化则采用 30% 的 H_2O_2 浸泡一定量的 PA66 和 PP 微塑料 1 个月(即为 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PA66}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PP}$ 微塑料). 试验用富里酸购自美国 IL 公司, 纯度为 95%.

微塑料的比表面积采用 ASAP 2460 比表面积分析仪(Micromeritics, 美国)进行测定; 微塑料的等电点(pH_{PZC})测定方法参照 Jiao 等^[15]的描述; 微塑料的表面形态采用 Phenom ProX 扫描电镜(Philip, 荷兰)进行拍摄; 傅里叶红外光谱的测定采用 Nicolet IS5 光谱仪(Thermo Fisher, 美国); 富里酸的溶液浓度采用溶解性有机碳(DOC)指标来表示, DOC 的测定采用 TOC-L CPN CN200 TOC 仪(Shimadzu, 日本).

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

动力学吸附试验: 于 40 mL 带盖棕色瓶内分别加入 12 mg 的不同种类的 MPs 和 20 mL 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} (Ca^{2+} 用于模拟水环境中的离子强度)的一定浓度的富里酸溶液, 25℃ 条件下于恒温振荡器内以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下进行振荡吸附, 吸附反应时间范围为 0.16 ~ 72 h. 反应结束后, 混合水样以 5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min, 而后经 0.45 μm 过滤器过滤后的水样用于后续试验; 吸附等温试验是将系列不同浓度的富里酸分别与 12 mg 的 MPs 混合于棕色瓶中, 置于恒温振荡器内, 25℃ 条件下以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 48 h, 反应结束后的处理步骤与动力学相同; 热力学试验是将 12 mg 的 MPs 与一定浓度的富里酸混合于棕色瓶中, 分别在 10、25 和 40℃ 的条件下进行恒温振荡吸附 48 h, 吸附结束后的处理步骤与动力学相同.

pH 对吸附过程的影响试验采用的 pH 值范围

为 3 ~ 11, 富里酸的投加量一定, 其他过程与吸附等温试验相同. 富里酸亲疏水组分的分离分别采用 XAD-8(Amberlite, 美国)和 DAX-4(Supelite, 美国)树脂将富里酸分离为强疏水、弱疏水和亲水这 3 种组分, 具体分离过程见文献[16], 将分离后的 3 种组分用超纯水稀释成相同的浓度, 用于微塑料吸附不同组分有机物的试验研究.

1.2.2 解吸试验

老化前后两种微塑料的解吸试验分别在超纯水和地表水两种介质中进行. 解吸试验的具体方法参照 Zhou 等^[17]的试验步骤. 即试验用微塑料分别吸附一定量的富里酸 48 h 后, 取出避光干燥备用, 而后称取一定量的干燥后的微塑料分别加入到超纯水和地表水中, 25℃ 条件下振荡 48 h, 经离心分离后过 0.45 μm 滤膜, 而后测定过滤液的 DOC 值.

1.3 吸附模型

动力学试验数据采用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合, 两个模型的公式分别见式(1)和式(2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

式中, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为吸附平衡时和吸附时间为 t 时的吸附量; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$] 分别为准一级动力学和准二级动力学的反应速率常数.

吸附等温试验数据采用 Freundlich 式(3)和 Langmuir 式(4)两种模型进行拟合.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e \quad (3)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} c_e \quad (4)$$

式中, c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附达到平衡时的富里酸浓度; K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $1/n$ 分别为 Freundlich 模型中的吸附能力和吸附强度; $q_{\max}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 分别为 Langmuir 模型中的理论最大吸附容量和吸附平衡常数.

热力学参数主要包括 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ , 其计算公式分别见式(5)、(6)和(7).

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (6)$$

$$\ln K_d = (-\Delta H^\theta/RT) + (\Delta S^\theta/R) \quad (7)$$

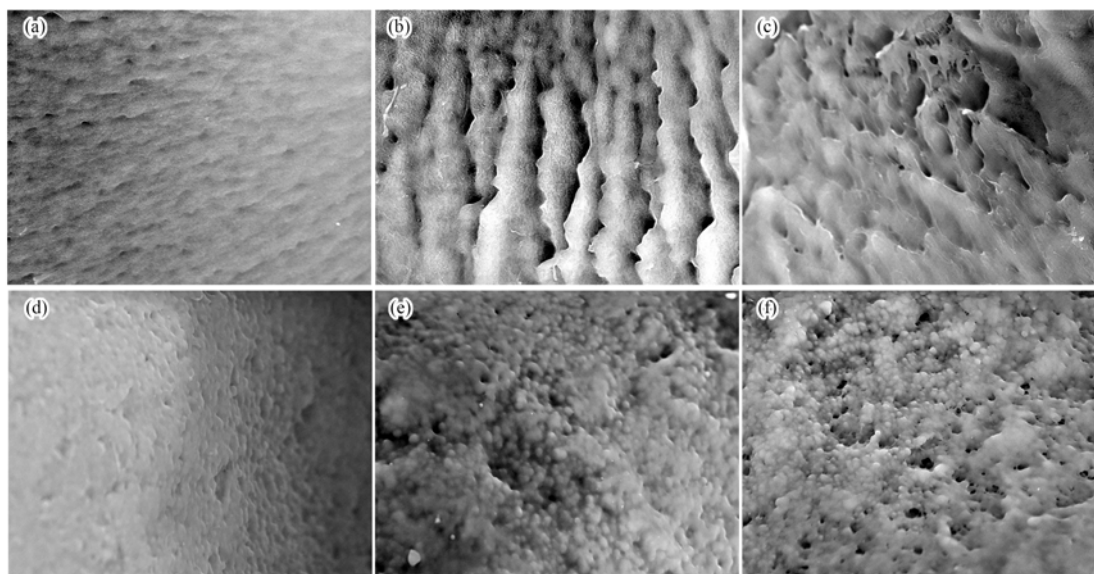
式中, K_d ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 是由 q_e/c_e 求得, 为吸附系数; T (K) 和 R [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$] 分别为绝对温度和热力学常数.

2 结果与讨论

2.1 老化前后微塑料的表征

老化前后两种微塑料的比表面积存在较大差异, PA66、UV₃₄₀ + PA66 和 H₂O₂ + PA66 的比表面积分别为 0.44、1.54 和 2.80 m²·g⁻¹, 而 PP、UV₃₄₀ + PP 和 H₂O₂ + PP 的比表面积分别为 0.25、1.06 和 2.14 m²·g⁻¹. PA66 和 PP 的等电点 pH_{PZC} 分别为 5.3 和 4.7, 经老化后, 两种微塑料的 pH_{PZC}

都有所降低. 可见, 老化后两种微塑料的比表面积皆有较大的增加, 这主要是由于老化过程改变了微塑料的表面结构状态, 这一结论可从微塑料表面的扫描电镜图片得以印证. 图 1 为老化前后微塑料的表面扫描电镜图片. 老化前, 两种微塑料的表面较平滑, 而经紫外照射和过氧化氢氧化后的微塑料, 其表面的粗糙度明显增加且孔隙增多, 较老化前的表面结构发生了较大的变化, 这与 Wu 等^[13]的研究结果较一致.



(a)、(b)和(c)分别为 PA66、UV₃₄₀ + PA66 和 H₂O₂ + PA66; (d)、(e)和(f)分别为 PP、UV₃₄₀ + PP 和 H₂O₂ + PP

图 1 老化前后微塑料的扫描电镜图 (×10 000)

Fig. 1 Images of scanning electron microscope of virgin and aging MPs (×10 000)

2.2 吸附动力学

老化前后微塑料吸附富里酸的动力学模型拟合如图 2 所示. 从中可知, 富里酸在 PA66 和 PP 微塑料上的吸附具有相同的趋势, 整个吸附过程可分为两个阶段, 即初始的快速吸附阶段和后续的缓慢吸附阶段. 在初始吸附的 4 h, PA66 和 PP 对富里酸的吸附量分别达到吸附平衡时的 50.4% 和 51.5%. 初始阶段的快速吸附可能是由于微塑料上存在着大量的吸附位点. 随着吸附的进行, 吸附位点逐渐被占据, 吸附速率也变缓, 直至 48 h 吸附达到平衡. 可见, 富里酸在 PA66 和 PP 两种微塑料上的吸附需要较长时间达到平衡, 这与富里酸在聚苯乙烯 (PS) 微塑料上的吸附达到平衡的时间存在较大的差别, 有研究发现, 仅需 3 h, PS 微塑料吸附富里酸即可达到平衡^[10]. 与 PP 相比, PA66 对富里酸的吸附能力要更强, 吸附达到平衡时, PA66 和 PP 对其的吸附容量分别为 0.367 mg·g⁻¹ 和 0.169 mg·g⁻¹. 老化后两种微塑料的吸附与其各自的新制微塑料的吸附趋势相同, 但老化后的微塑料对富里酸的吸附都要高于老化前, 尤

其是经过过氧化氢老化的微塑料获得了更高的吸附能力. 这一结论与微塑料的比表面积大小具有较大的相关性. 对于同一类型的微塑料, 比表面积越大微塑料的吸附量越高. 但 PA66 的吸附能力都要高于 PP, 可见, 本试验中比表面积大小并不是影响微塑料吸附能力的唯一因素. 尽管老化前后 PA66 的吸附性能都要好于老化前后的 PP, 但两种类型的微塑料对富里酸的吸附能力都是有限的, 这与微塑料吸附其他物质如抗生素的吸附能力相类似^[18].

准一级动力学和准二级动力学模型用于拟合动力学试验数据, 模型参数如表 1 所示. 从中可知, 本试验数据很好地拟合了准二级动力学模型 ($R^2 > 0.94$), 这与微塑料吸附其他有机物的拟合结果相一致^[19,20]. 相较于老化前, 两种微塑料老化后对富里酸的 q_e 值都有不同程度的提高. 而且, 老化后的 PA66 和 PP 微塑料的吸附速率常数 k_2 都高于老化前, 说明老化提高了吸附速率, 而吸附速率与未被占据的吸附点位数量成正比. 如前所述, 老化后的微塑料较老化前的比表面积有较大地提高, 增加了吸附

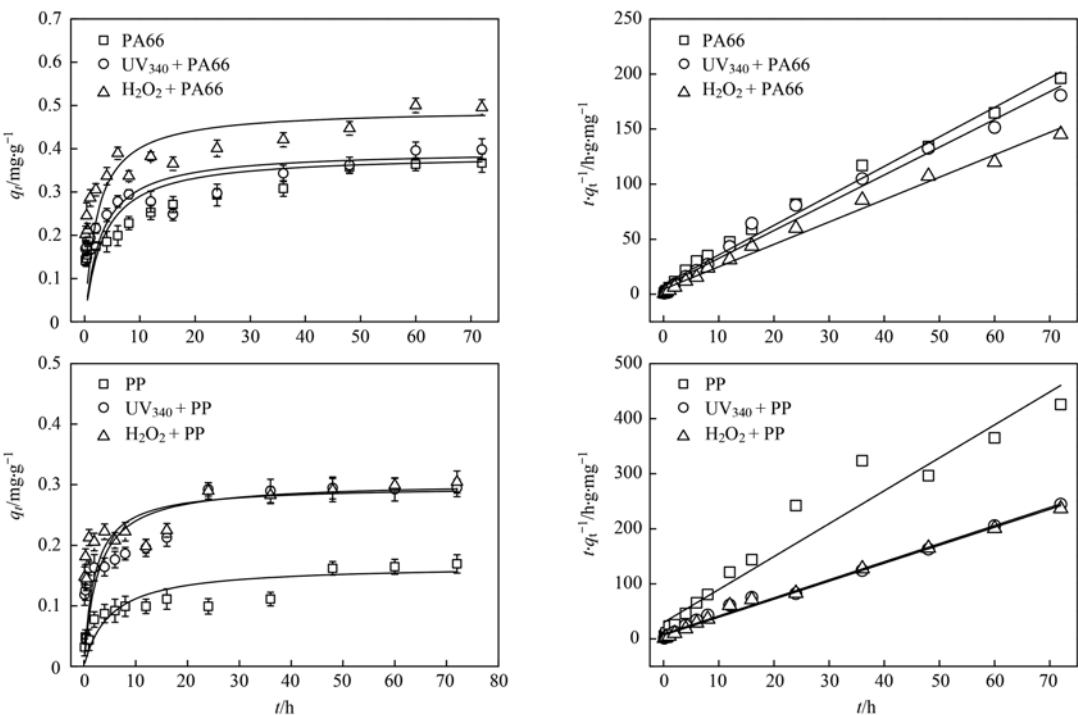


图2 老化前后微塑料对富里酸吸附的准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 2 Pseudo-second-order kinetic model fitting curve of FA on virgin and aging MPs

位点,提高了吸附速率.此外,老化前后的PP对富里酸的吸附常数 k_2 值都要高于老化前后的PA66,说明PP微塑料的吸附速率要高于PA66,这一点可见于图2中PP对富里酸的吸附较PA66更早达到平衡.尽管微塑料经老化后比表面积有较大地增加,但其相应的吸附能力并没有以相同的倍数增加,这也进一步说明了影响两种微塑料吸附富里酸的因素并不仅是比表面积.

表1 老化前后微塑料对富里酸吸附的动力学模型参数

微塑料	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/h^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2
PA66	0.234	0.053 1	0.976	0.373	0.802	0.989
UV ₃₄₀ + PA66	0.264	0.069 1	0.865	0.396	0.857	0.984
H ₂ O ₂ + PA66	0.281	0.061 8	0.740	0.492	0.901	0.990
PP	0.089	0.011 7	0.050	0.167	1.205	0.946
UV ₃₄₀ + PP	0.164	0.091 1	0.867	0.304	1.235	0.992
H ₂ O ₂ + PP	0.141	0.061 8	0.902	0.306	1.597	0.993

2.3 吸附等温线

分别采用Langmuir和Freundlich模型对吸附等温试验数据进行拟合,结果如图3和表2所示.由图3可知,老化后的微塑料对富里酸的吸附容量均高于老化前.两种模型拟合结果表明,吸附试验数据都能较好地拟合Langmuir模型($R^2 > 0.84$)和

Freundlich模型($R^2 > 0.94$),尤其是Freundlich模型的拟合度更好,表明两种微塑料对富里酸的吸附是多层不均匀吸附,以物理吸附为主.Freundlich模型中 K_F 代表吸附能力,由表2可知,老化后的微塑料吸附过程的 K_F 都高于老化前,说明老化过程能提高微塑料的吸附能力.同时,PA66的 K_F 高于PP,表

表2 老化前后微塑料对富里酸吸附等温模型参数

微塑料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
PA66	0.516	0.146	0.927	0.088 1	0.519	0.972
UV ₃₄₀ + PA66	0.534	0.167	0.952	0.098 1	0.513	0.972
H ₂ O ₂ + PA66	0.604	0.137	0.908	0.099 9	0.518	0.979
PP	0.184	0.284	0.966	0.066 7	0.281	0.944
UV ₃₄₀ + PP	0.339	0.153	0.872	0.072 6	0.396	0.946
H ₂ O ₂ + PP	0.343	0.157	0.840	0.075 0	0.417	0.941

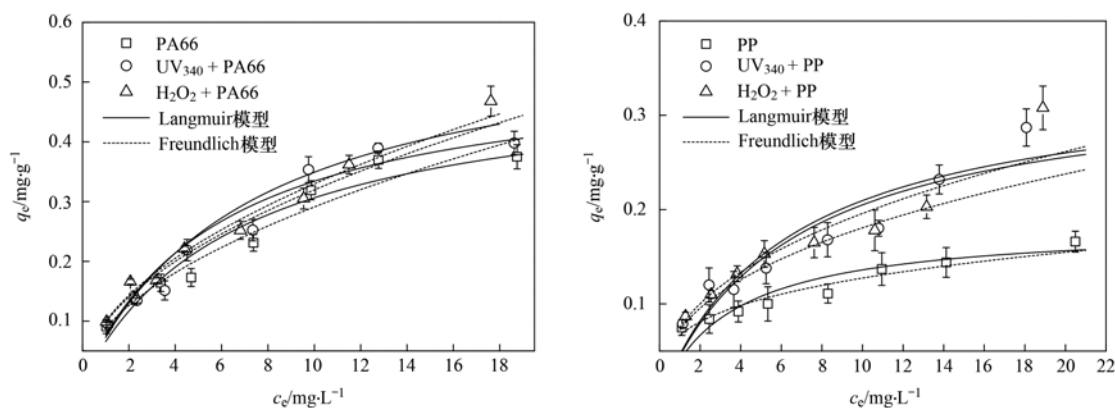


图3 老化前后微塑料吸附富里酸的吸附等温模型

Fig. 3 Adsorption isotherms for the FA on virgin and aging MPs

明 PA66 的吸附能力高于 PP, 这一结论与动力学过程相一致. Freundlich 模型中的常数 $1/n < 1$, 则说明反应易于发生. 本试验中老化前后的两种类型微塑料吸附富里酸的 Freundlich 模型中 $1/n$ 皆 < 1 , 说明富里酸易于吸附在老化前后的两种微塑料上.

微塑料吸附有机物的过程中, 存在着一些影响因素, 如微塑料的比表面积、极性和官能团等. 如上所述, 比表面积及其表面粗糙度对微塑料吸附过程存在较大的影响, 但其并不是影响微塑料吸附的唯一因素. 研究发现, 微塑料的极性也影响其吸附性能, 极性微塑料对有机物的吸附能力要高于非极性微塑料^[21]. 这与本试验的结果相一致, 即 PA66 的极性高于 PP^[9], 而上述研究中 PA66 对富里酸的吸附能力高于 PP. 微塑料对天然有机物的吸附机制主要

是疏水作用、 $n-\pi$ 和 $\pi-\pi$ 相互作用^[22]. 极性微塑料对有机物吸附的主要驱动力是疏水作用, 但氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用也不能忽视^[21]. 本试验中, 将富里酸分离为强疏水、弱疏水和亲水 3 种组分. 老化前后两种微塑料吸附富里酸 3 种组分的结果如图 4 所示. 两种微塑料对强疏水和亲水组分的吸附都要高于弱疏水组分, 且老化后的微塑料对各组分的吸附能力皆高于老化前, 尤其是 PA66 对强疏水和亲水组分的吸附效果要明显好于 PP 过程. PA66 的极性高于 PP, 其上存在着亲水基团, 经老化后其亲水性进一步增强^[23], 因而老化后的 PA66 对亲水组分作用效果明显提高, 这其中涉及到氢键作用或 $\pi-\pi$ 相互作用^[24], 而 PA66 对疏水性物质的作用则主要为疏水作用.

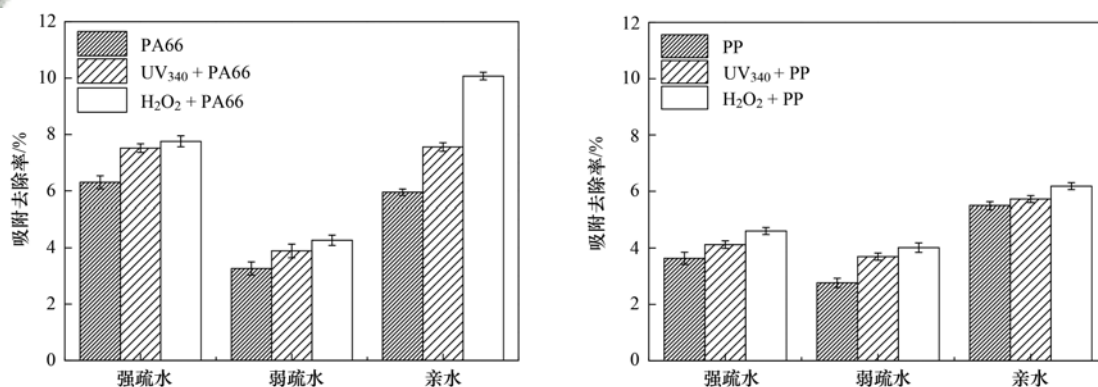


图4 老化前后微塑料吸附富里酸各组分的效果

Fig. 4 Removal efficiencies of FA fractions by virgin and aging MPs

与 PA66 相比, PP 对各组分的吸附效果相对较差. 前已述及, 极性微塑料对有机物的吸附效果较好, 而 PP 微塑料的极性较 PA66 差. 另一方面, PA66 和 PP 微塑料两者间的官能团也存在着一定的差异. 图 5 为不同微塑料吸附富里酸前后的傅里叶红外图谱 (FTIR). 从中可知, 老化前后 PA66 和 PP 的红外图谱变化很小, 尤其是 PP 微塑料, 且吸附富里酸后的两种微塑料的红外图谱也没有明显的变

化. PA66 在波长为 $3\,293\text{ cm}^{-1}$ 附近出现由 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动引起的吸收峰, 在波长为 $2\,932\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,861\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动. 而 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $-\text{NH}$ 变形振动则分别出现在 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,536\text{ cm}^{-1}$ 处. 与 PA66 相比较, PP 的官能团则较少, 主要是 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动 ($2\,950\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,868\text{ cm}^{-1}$) 和 $-\text{CH}_3$ 变形振动 ($1\,375\text{ cm}^{-1}$) 以及 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动 ($2\,916\text{ cm}^{-1}$) 和 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动 ($1\,455\text{ cm}^{-1}$). 当

微塑料吸附富里酸后, PA66 及其老化微塑料的红外图谱发生了一定的变化, 尤其是 PA66 和 $UV_{340} + PA66$ 的吸收峰峰强出现减弱趋势. 而 PP 吸附富里酸后的红外图谱则变化很小, 主要发生在 $UV_{340} + PP$, 其吸附富里酸后在波长为 $3\ 408\ cm^{-1}$ 处出现了一 OH. 可见, 官能团对 PA66 微塑料吸附富里酸

的影响要较 PP 微塑料的大. PP 微塑料的结构式较为简单, 官能团主要包括 $-CH_3$ 和 $-CH_2$, 且不含有苯环结构, 与富里酸之间很难存在 $\pi-\pi$ 相互作用, 这是由于 $\pi-\pi$ 相互作用主要是含有苯环的芳香族化合物之间的一种作用方式, 因而, PP 对富里酸的吸附作用主要应以疏水作用为主.

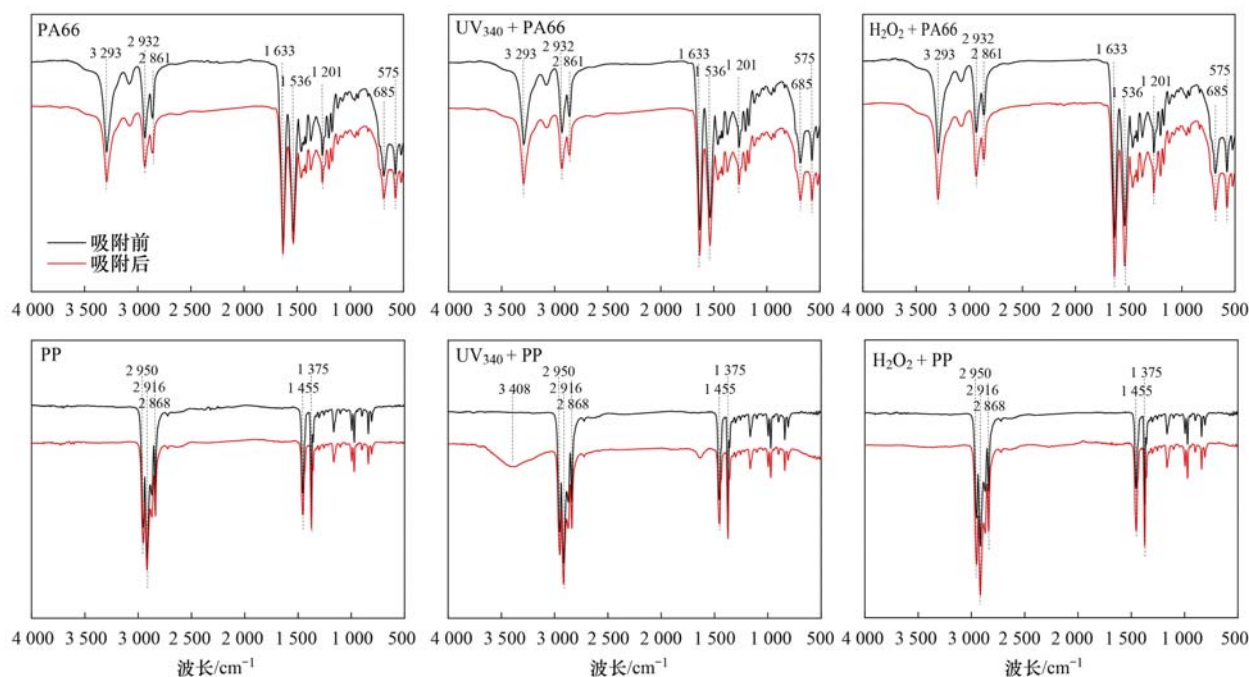


图5 老化前后微塑料吸附富里酸前后的傅里叶红外图谱

Fig. 5 FTIR of virgin and aging MPs before and after adsorption for FA

前已述及, PA66 对富里酸的吸附效果好于 PP 微塑料, 且老化后的微塑料的吸附效果要好于其相应的未老化的微塑料. 在此过程中, 微塑料的比表面积以及极性对吸附过程有较大的影响, 即比表面积较大且极性强的 PA66 的吸附效果要好于 PP 微塑料, 而微塑料的官能团对吸附的影响则较小. 两种微塑料对富里酸的吸附主要以疏水作用为主, 同时 PA66 对富里酸的吸附还兼有 $\pi-\pi$ 相互作用, 这与已有研究结论较为一致^[22].

2.4 pH 值对吸附过程的影响

不同 pH 对老化前后微塑料吸附富里酸的影响如图 6 所示, 从中可知, pH 值对两种类型微塑料的吸附过程皆有较大影响. 随着 pH 值的提高, 两种微塑料的吸附量都呈现先降低再增加的趋势, 尤其是 PA66 的变化趋势更明显. 富里酸在 pH 较低时, 有较多的 $-COOH$ 和 $-OH$ 基团, 而随着 pH 值的增加, 基团易于去质子化. 尤其是一 $COOH$, 其在 $pH > 5.5$ 时去质子化很明显, 从而带负电^[25]. PA66 和 PP 两种微塑料的分子结构存在较大的差异, 相对而言, 前者的官能团要较后者复杂, 在低 pH 条件下, PA66 上的一 NH_2 与富里酸的一 $COOH$ 发生作用, 而

PP 与腐殖酸的官能团则较少发生作用, 从而导致 PA66 在低 pH 值下的吸附能力要好于 PP. 另一方面, 微塑料存在着等电点, 在较低 pH 时, $pH < pI_{pzc}$, 微塑料带正电, 其与带有一定负电的富里酸间存在着静电作用. 由于 PP 所带官能团较少, 静电作用较弱, 因而吸附能力较 PA66 小, 主要还是以疏水作用为主^[26]. 随着 pH 的增大, 富里酸去质子化使上述作用减弱, 从而导致两种微塑料对富里酸的吸附能力下降. 随着 pH 的进一步增大, 富里酸的负电性增强, 而微塑料也带有负电, 同性电荷的相斥作用应使吸附容量进一步降低^[24]. 但本试验中, 吸附容量没有降低反而增加. 可能的原因是试验中的背景溶液加入了 Ca^{2+} , 其在碱性条件下的阳离子架桥作用增强, 其会与富里酸形成架桥而后为微塑料吸附. Ca^{2+} 的存在也会压缩微塑料的双电层结构, 从而中和微塑料表面的负电荷, 减小微塑料与富里酸间的静电斥力^[13]. 又有研究认为高的 pH 值可促进微塑料和天然有机物间的 $n-\pi$ 和 $\pi-\pi$ 相互作用^[10]. 与新制的微塑料相比较, pH 对老化后的微塑料吸附作用的影响趋势与老化前较为一致.

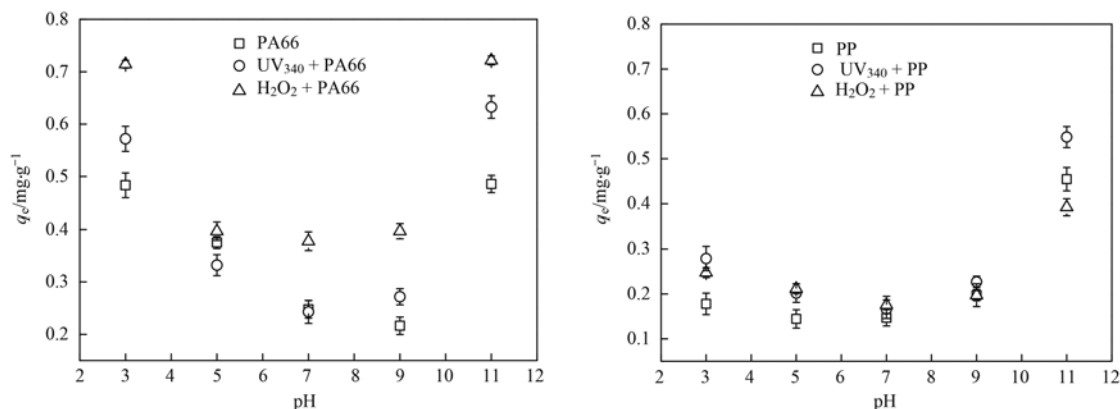


图 6 pH 值对老化前后微塑料吸附富里酸的影响

Fig. 6 Effect of pH on FA adsorption onto virgin and aging MPs

2.5 富里酸的解吸过程

吸附在微塑料上的富里酸的解吸试验在超纯水和地表水两种溶液中进行,不同微塑料在不同溶液中的解吸率如图 7 所示. 富里酸在两种溶液中的解吸率存在较大的差别,老化前后的两种微塑料在超纯水中的解吸率要高于地表水,且老化前的解吸率要高于老化后. PA66 和 PP 在纯水、地表水中的解吸率分别为 21.5%、17.5% 和 25.1%、22.5%,这一结果与三氯生在聚乙烯上 28% 的解吸率相接近,但与在聚苯乙烯上 8% 的解吸率相差较多^[27]. 可见,不同的微塑料对相同物质的解吸率也是不同的. 本试验中, PA66 和 PP 吸附富里酸的解吸率相对较高,可能是由于疏水作用以及 π - π 相互作用是相对较弱的吸附力,从而在解吸过程中有较多的

富里酸释放到溶液中. 老化后的解吸率则较老化前有明显的下降趋势, $H_2O_2 + PA66$ 在纯水和地表水中的解吸率分别为 10.2% 和 8.9%, 而 $H_2O_2 + PP$ 在纯水和地表水中的解吸率则分别为 9.2% 和 7.3%. 研究者认为亚甲基蓝在老化的聚乙烯微塑料上较低的解吸率是由于老化后微塑料的含氧官能团的增加^[28]. 本研究中,经紫外及过氧化氢老化后的 PA66 和 PP 微塑料与富里酸间的官能团相互作用得以加强,从而延缓了富里酸向溶液中的迁移. 与纯水中的解吸率相比较,两种微塑料吸附的富里酸在地表水中的解吸率更低一些,可能是由于地表水中含有富里酸等物质,其与微塑料吸附的富里酸间的浓度差较纯水小,从而限制了微塑料向地表水中的释放.

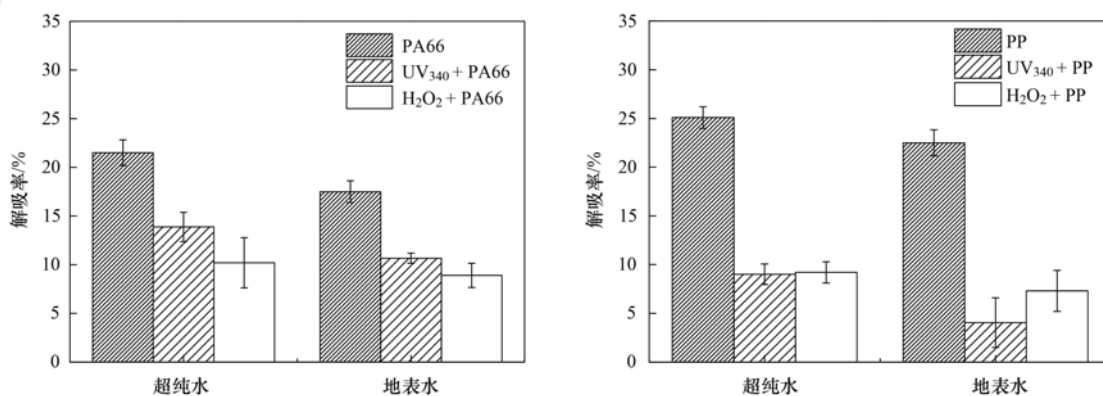


图 7 富里酸在不同溶液中的解吸率

Fig. 7 Desorption rates of FA from MPs during different solutions

2.6 吸附热力学

温度对老化前后两种微塑料吸附富里酸效果的影响如图 8 所示. 老化前后两种微塑料对富里酸的吸附能力随着温度的升高而增大,且老化后的微塑料的吸附效果好于老化前,表明高温利于两种微塑料对富里酸的吸附. 吸附热力学各参数计算结果如表 3 所示,老化前后两种微塑料的 ΔG^0 值皆为负

值,说明两种微塑料对富里酸的吸附是自发过程,且 ΔG^0 的绝对值随着温度的升高而增大说明高温利于该吸附的进行. Jaman 等^[29]的研究认为 ΔG^0 值为 $-4.63 \sim -12.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附过程主要是以物理吸附为主. 本试验中 ΔG^0 与此值相接近,进一步证明了上述两种微塑料对富里酸的吸附主要为物理吸附的推断. 老化前后微塑料吸附富里酸过程的 ΔH^0

皆为正值则表明该吸附过程为吸热反应,这与前述聚酰胺 6 种微塑料吸附富里酸的结论相一致^[24]。 ΔS^0 值皆为正值表明富里酸与老化前后的两种微塑料界面间的自由度增加。

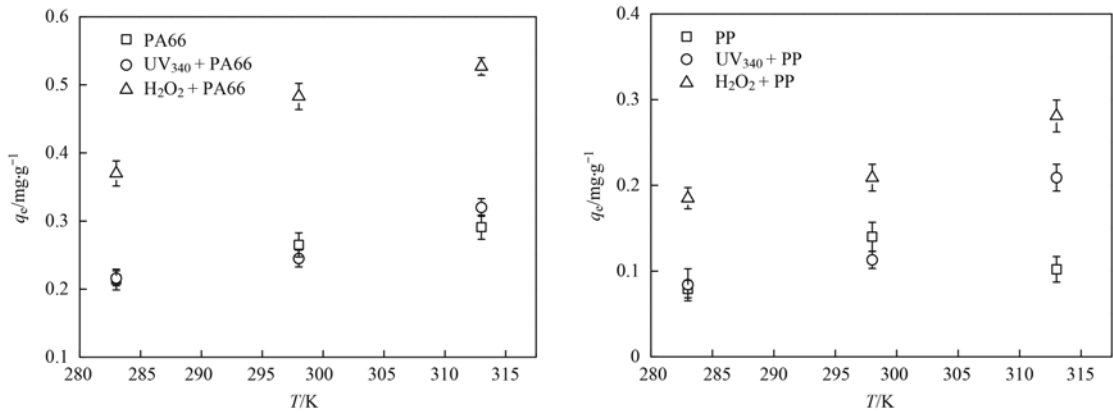


图 8 温度对不同微塑料吸附容量的影响
Fig. 8 Effect of temperature on adsorption capacity of virgin and aging MPs

表 3 富里酸在老化前后微塑料上的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for FA adsorption on virgin and aging MPs

微塑料	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /J·(mol·K) ⁻¹	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹			R^2
			283K	298K	313K	
PA66	7.79	51.05	-6.62	-7.52	-8.14	0.956
UV ₃₄₀ + PA66	10.07	58.83	-6.64	-7.30	-8.42	0.938
H ₂ O ₂ + PA66	9.98	64.09	-8.08	-9.28	-9.99	0.928
PP	21.49	90.86	-4.13	-5.80	-6.83	0.972
UV ₃₄₀ + PP	24.16	99.88	-4.28	-5.24	-7.31	0.935
H ₂ O ₂ + PP	24.57	104.62	-6.40	-6.87	-8.04	0.968

3 结论

(1)老化前后的微塑料吸附富里酸的结果表明,吸附可在 48 h 达到平衡,PA66 对富里酸的吸附效果要好于 PP,且老化后的微塑料对富里酸的吸附能力要高于老化前,动力学试验数据较好地拟合了准二级动力学模型。

(2)Freundlich 吸附等温模型可用于描述吸附等温试验数据,两种微塑料对富里酸的吸附属于多层的不均匀吸附过程;热力学结果表明富里酸在两种微塑料上的吸附是自发的、吸热的物理吸附过程。

(3)pH 对富里酸的吸附过程存在较大的影响,随着 pH 值的增加,吸附容量先减小而后增大;解吸试验表明未经老化的微塑料吸附的富里酸在地表水和超纯水中皆有较高的解吸率,而老化后的微塑料吸附的富里酸的解吸率相对较低,且两种微塑料吸附的富里酸在超纯水中的解吸率要高于地表水。

(4)老化过程可显著增大微塑料的比表面积和粗糙度,提高微塑料的吸附性能,但对微塑料的官能团影响较小.两种微塑料对富里酸的吸附能力主要取决于微塑料的比表面积以及极性,吸附机制主要包括疏水作用和 π - π 相互作用。

参考文献:

[1] 潘雄,林莉,张胜,等. 丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1372-1379.
Pan X, Lin L, Zhang S, et al. Composition and distribution characteristics of microplastics in Danjiangkou reservoir and its tributaries[J]. Environmental Science, 2021, 42(3): 1372-1379.

[2] Enfrin M, Dumée L F, Lee J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes-origin, impact and potential solutions[J]. Water Research, 2019, 161: 621-638.

[3] 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 Y 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.

[4] 王博东,薛文静,吕永涛,等. 微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4996-5001.
Wang B D, Xue W J, Lv Y T, et al. Effects of microplastics on membrane fouling during a shortened ultrafiltration membrane process [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4996-5001.

[5] Di M X, Liu X N, Wang W F, et al. Manuscript prepared for submission to environmental toxicology and pharmacology pollution in drinking water source areas: Microplastics in the Danjiangkou Reservoir, China [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019, 65: 82-89.

[6] 张羽西,缪爱军. 微塑料对人体健康的影响概述[J]. 南京

- 大学学报(自然科学), 2020, **56**(5): 729-736.
- Zhang Y X, Miao A J. The impact of microplastics on human health: A review [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2020, **56**(5): 729-736.
- [7] 马思睿, 李舒行, 郭学涛. 微塑料的老化特性、机制及其对污染物吸附影响的研究进展[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3992-4003.
- Ma S R, Li S X, Guo X T. A review on aging characteristics, mechanism of microplastics and their effects on the adsorption behaviors of pollutants [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3992-4003.
- [8] 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 等. 微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- Xue X D, Wang X Y, Mei Y C, *et al.* Sorption behaviors of copper ions and tetracycline on microplastics in aqueous solution [J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- [9] Fu L N, Li J, Wang G Y, *et al.* Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, **217**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112207.
- [10] Abdurahman A, Cui K Y, Wu J, *et al.* Adsorption of dissolved organic matter (DOM) on polystyrene microplastics in aquatic environments: Kinetic, isotherm and site energy distribution analysis [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **198**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110658.
- [11] Li S C, Liu H, Gao R, *et al.* Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter [J]. Environmental Pollution, 2018, **237**: 126-132.
- [12] 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.
- [13] Wu X W, Liu P, Huang H X Y, *et al.* Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: Critical effect of cations [J]. Science of the Total Environment, 2020, **717**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137033.
- [14] Lang M F, Yu X Q, Liu J H, *et al.* Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2020, **722**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137762.
- [15] Jiao Y B, Han D L, Lu Y Z, *et al.* Characterization of pine-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, **77**: 247-255.
- [16] 宋亚丽, 董秉直, 高乃云, 等. 预臭氧氧化对 MF 膜处理黄浦江水的影响研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1391-1396.
- Song Y L, Dong B Z, Gao N Y, *et al.* Effect of preozonation on microfiltration for Huangpu river [J]. Environmental Science, 2009, **30**(5): 1391-1396.
- [17] Zhou Y F, Yang Y Y, Liu G H, *et al.* Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene [J]. Water Research, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116209.
- [18] Chen Y J, Li J N, Wang F H, *et al.* Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation [J]. Chemosphere, 2021, **28**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129133.
- [19] Zhang J H, Chen H B, He H, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of 9-Nitroanthracene on typical microplastics in aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2020, **245**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125628.
- [20] Liu Z M, Qin Q D, Hu Z X, *et al.* Adsorption of chlorophenols on polyethylene terephthalate microplastics from aqueous environments: Kinetics, mechanisms and influencing factors [J]. Environmental Pollution, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114926.
- [21] Xu J P, Wang L, Sun H W. Adsorption of neutral organic compounds on polar and nonpolar microplastics: Prediction and insight into mechanisms based on pp-LFERs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **408**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124857.
- [22] Chen W, Ouyang Z Y, Qian C, *et al.* Induced structural changes of humic acid by exposure of polystyrene microplastics: a spectroscopic insight [J]. Environmental Pollution, 2018, **233**: 1-7.
- [23] 范秀磊, 邹晔锋, 刘加强, 等. 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 [J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1901-1912.
- Fan X L, Zou Y F, Liu J Q, *et al.* Adsorption and desorption behaviors of antibiotics on TWP and PVC particles before and after aging [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1901-1912.
- [24] Tang S, Lin L J, Wang X S, *et al.* Adsorption of fulvic acid onto polyamide 6 microplastics: Influencing factors, kinetics modeling, site energy distribution and interaction mechanisms [J]. Chemosphere, 2021, **272**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129638.
- [25] Islam M A, Morton D W, Johnson B B, *et al.* Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2020, **247**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116949.
- [26] Liu F F, Liu G Z, Zhu Z L, *et al.* Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry [J]. Chemosphere, 2019, **214**: 688-694.
- [27] Chen X, Gu X N, Bao L J, *et al.* Comparison of adsorption and desorption of triclosan between microplastics and soil particles [J]. Chemosphere, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127947.
- [28] You H M, Huang B Q, Cao C L, *et al.* Adsorption-desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, **167**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112287.
- [29] Jaman H, Chakraborty D, Saha P. A study of the thermodynamics and kinetics of copper adsorption using chemically modified rice husk [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2009, **37**(9): 704-711.

CONTENTS

Analysis of Change and Driving Factors of PM _{2.5} Mass Concentration in Tianjin from 2000 to 2020	CAI Zi-ying, HAO Jian, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (1140)
Source Analysis of Ambient PM _{2.5} in Wuhan City Based on Random Forest Model	ZHANG Zhi-hao, CHEN Nan, ZHU Bo, <i>et al.</i> (1151)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Aerosols in the Surrounding District of a Heavily Polluted City in the Southern Part of North China	REN Xiu-long, HU Wei, WU Chun-miao, <i>et al.</i> (1159)
Characteristics of Water-soluble Ions in an Autumn Haze Process in the Southern Sichuan Urban Agglomeration After the Implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan	WU An-nan, HUANG Xiao-juan, HE Ren-jiang, <i>et al.</i> (1170)
Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM ₁ Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou	ZHAI Shi-ting, WANG Shen-bo, ZHANG Dong, <i>et al.</i> (1180)
Geographical Detection of Spatial Heterogeneity and Drivers of PM _{2.5} in the Yangtze River Economic Belt	WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i> (1190)
Spatial Heterogeneity of PM _{2.5} Concentration in Response to Land Use/Cover Conversion in the Yangtze River Delta Region	ZHOU Li-xia, WU Tao, JIANG Guo-jun, <i>et al.</i> (1201)
Analysis of Pollution Characteristics, Meteorological Impact, and Forecast Retrospective During the Spring Festival and the Lantern Festival in "2 + 26" Cities	ZHU Yuan-yuan, WANG Xiao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (1212)
Pollution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} in Shanxi Province Based on Wavelet Transform	ZHANG Ke-ke, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (1226)
Estimation of Surface Ozone Concentration and Health Impact Assessment in China	ZHAO Nan, LU Yi-min (1235)
Analysis of Ozone Pollution Spatio-temporal Evolution Characteristics and Identification of Its Long-term Variation Driving Factor over Hunan Province	LIU Yan-yan, YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, <i>et al.</i> (1246)
Temporal and Spatial Variation in O ₃ Concentration Near the Surface of Shandong Peninsula and Analysis of Potential Source Areas	LI Le, LIU Min-xia, XIAO Shi-ni, <i>et al.</i> (1256)
Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of VOCs During the COVID-19 Epidemic in Xiong'an	LIU Xin-jun, WANG Shu-juan, LIU Cheng, <i>et al.</i> (1268)
Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City	WANG Shuai, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (1277)
Comparison of VOCs Pollution Characteristics Between an Urban Site and a Background Site in Summer in Zibo	QIN Tao, XU Bo, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (1286)
Emission Characteristics and Inventory of Volatile Organic Compounds from Cooking in Sichuan Province	QIAN Jun, HAN Li, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (1296)
Emission Characteristics of Gas-and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1307)
Diversity and Community Structure of Airborne Fungi in Different Working Areas of Composting Plants	YU Ao-yuan, XING Li-jun, SUN Xing-bin, <i>et al.</i> (1315)
Main Problems and Refined Solutions of Urban Fugitive Dust Pollution in China	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (1323)
Water Quality Assessment and Spatial-temporal Variation Analysis in Yellow River Basin	LIU Yan-long, ZHENG Yi-an (1332)
Spatial Distribution and Influential Factors of Nutrients in Rivers of a Typical Mountainous City: A Case Study of the Qingshuixi River in Chongqing	WANG Chao, YE Qiu, JIA Bo-yang, <i>et al.</i> (1346)
River-Lake States in the Tributary of the Three Gorges Reservoir Area and Their Effects on the Phosphorus Content of Different Forms in the Sediment	HUANG Wei, ZHANG Xing, LUO Xiao-jiao, <i>et al.</i> (1356)
Molecular Signatures of Dissolved Organic Matter in the Paihe River and Its Tributaries	ZHAN Ya, YIN Hao, FENG Jing-wei, <i>et al.</i> (1365)
Multiphase Spatial Distribution Characteristics of Cd Morphology in Typical Intertidal Zones in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area and Its Influencing Factors	CUI Xin-yue, MO Wu-qiu, LIAO Jian-bo (1375)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in the Surface Water of Luoma Lake and Its Main Inflow Rivers	GONG Run-qiang, ZHAO Hua-jin, GAO Zhan-qi, <i>et al.</i> (1384)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (1394)
Historical Changes and Responses to Human Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments from Northern China During the Past 100 Years	GONG Xiong-hu, ZHAO Zhong-hua, DING Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Characteristics of Bacterioplankton Community Between River and Lake/Reservoir in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, ZHANG Jing, HUANG Jie, <i>et al.</i> (1414)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Wuliangs Lake During an Irrigation Interval in Hetao Plain	SHI Yu-jiao, LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (1424)
Effects of Landscape Structures on Bacterioplankton Communities at Multi-spatial Scales in the Yuanhe River	SHU Wang, WANG Peng, DING Ming-jun, <i>et al.</i> (1434)
Microbial Community Structure on Microplastic Surface in the <i>Grus leucogeranus</i> Reserve of Poyang Lake	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZOU Long, <i>et al.</i> (1447)
Influence of Microplastics on the Development of <i>Proteus</i> Biofilm	TAO Hui, QI Yi-ting, YU Duo, <i>et al.</i> (1455)
Deposition Law of Low-Density Microplastics Aggregation in Wuliangs Lake	LIU Yu, SHI Xiao-hong, ZHANG Sheng, <i>et al.</i> (1463)
Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics	SONG Ya-li, YU Ya, ZHENG Lei, <i>et al.</i> (1472)
Diffusive Fluxes and Controls of N ₂ O from Coastal Rivers in Tianjin City	TANG Meng-yao, HU Xiao-kang, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (1481)
Effects of Hematite and Biochar Addition on Wastewater Treatment Efficiency, Greenhouse Gas Emission, and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetland	CHEN Xin-tong, HAO Qing-ju, XIONG Yan-fang, <i>et al.</i> (1492)
Identification and Optimization Method of Rainfall-Runoff Pollution Risk Level	QI Xiao-tian, ZHANG Zhi-ming, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (1500)
Factor Analysis of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water Distribution Systems Through the Bayesian Network	JIANG Shan-shan, WANG Zhen-yu, GAO Quan, <i>et al.</i> (1512)
Selective Adsorption of Au(Ⅲ) by Activated Carbon Supported Polythioamides and Adsorption Mechanism	ZHAO Wen-jin, ZHANG Shun, AN Xiao-qi, <i>et al.</i> (1521)
Impacts of F/M Ratio on Microbial Networks in Activated Sludge	ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, WEN Xiang-hua (1529)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Soil Elements in an Urban-rural Integration Area: A Case Study in the Qinglong Area of Tianfu New District	LIU Shu-huai, WANG De-wei, SHI Ze-ming, <i>et al.</i> (1535)
Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (1546)
Characteristics of Antimony Migration and Transformation and Pollution Evaluation in a Soil-Crop System Around a Tin Mine in Hunan Province	ZHANG Long, SONG Bo, HUANG Feng-yan, <i>et al.</i> (1558)
Effect of Controlling Heavy Metals in Soil of Rare Earth Mining Area by Biochar Supported Graphene Oxide	YANG Shi, LIU Zu-wen, LONG Bei, <i>et al.</i> (1567)
Enhanced Remediation of Cd Contaminated Soil by Cotton with DOM	MIN Tao, LUO Tong, CHEN Li-li, <i>et al.</i> (1577)
Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)	LIAN Bin, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (1584)
Variations in Cadmium Accumulation and Transport and Ionic Traits Among Different Winter Wheat Varieties	LIU Chang, XU Ying-ming, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (1596)
Cadmium Accumulation Characteristics of Different Heat Varieties Under Cadmium Stress	REN Chao, REN Yu-zhong, WANG Hao, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Different Land Use Types on the Diversity of Soil Bacterial Community in the Coastal Zone of Jialing River	LIU Kun-he, XUE Yu-qin, ZHU Lan-ping, <i>et al.</i> (1620)
Effects of Earthworms/Biochar on Bacterial Diversity and Community in As-contaminated Red Soil	SU Qian-qian, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (1630)
Effects of DA-6 and EDDS on Growth and Cd Uptake by <i>Solanum nigrum</i> L. and on the Soil Bacterial Community Structure	LUO Yang, SUN Li, LIU Fang, <i>et al.</i> (1641)
Effects of Plastic Mulch Film on Soil Nutrients and Ecological Enzyme Stoichiometry in Farmland	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, WANG Shuang, <i>et al.</i> (1649)
Effects of Warming and Increased Precipitation on Soil Respiration of Abandoned Grassland in the Loess-Hilly Regions	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (1657)
Effect of Film Mulching, Straw Retention, and Nitrogen Fertilization on the N ₂ O and N ₂ Emission in a Winter Wheat Field	PENG Yi, LI Hui-tong, ZHANG Shao-wei, <i>et al.</i> (1668)
Effects of Straw Returning on Soil Ammonia Volatilization Under Different Production Conditions Based on Meta-analysis	ZHAO Zheng-xin, WANG Xiao-yun, TIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1678)
Impacts of Fertilization on Soil Antibiotic Resistance Genes Across Croplands: A Meta-Analysis	RAN Ji-wei, XIAO Qiong, HUANG Min, <i>et al.</i> (1688)