

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

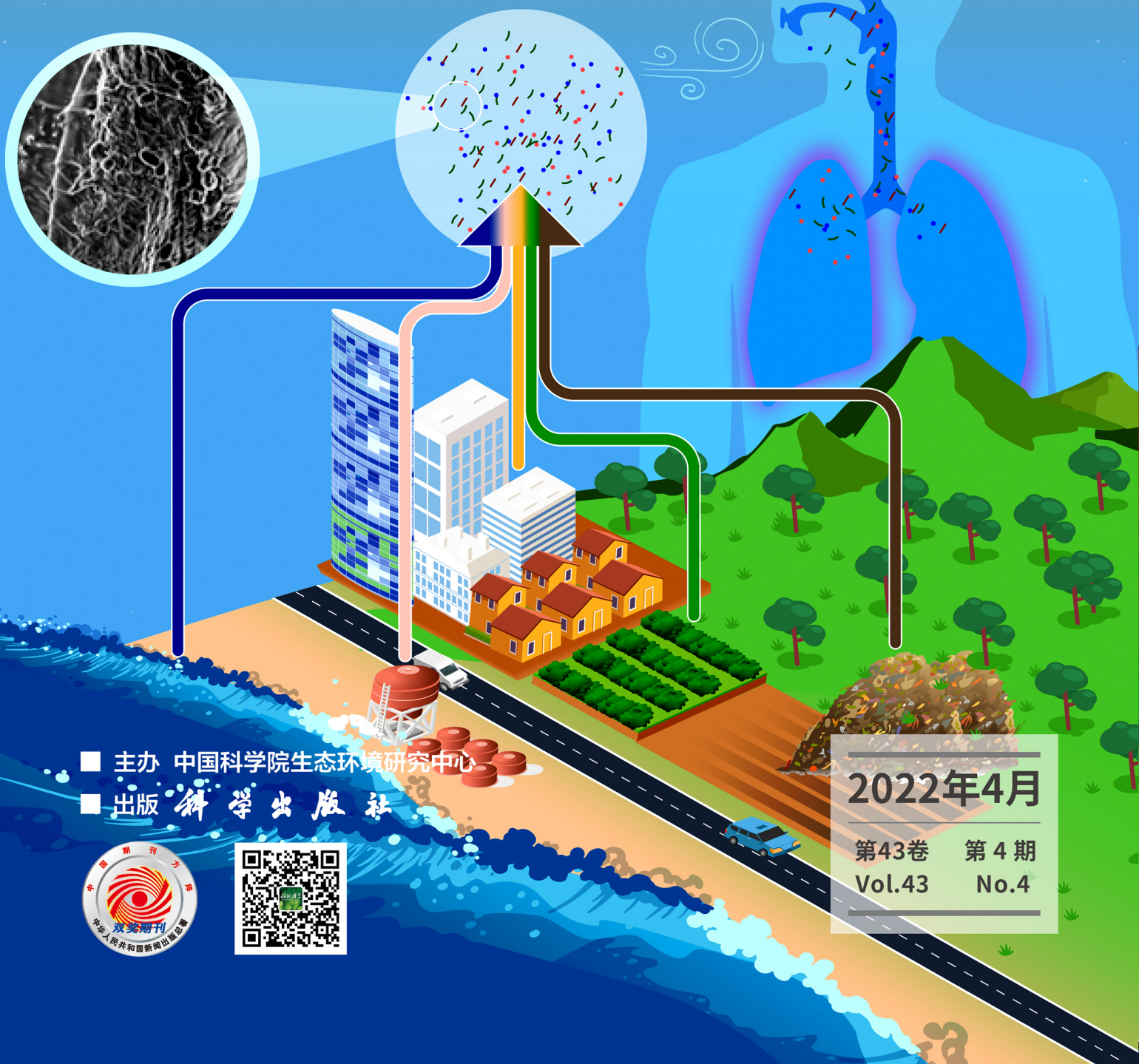
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期
Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM _{2.5} 时空特征与驱动因素分析	葛昱序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)
郑州市大气PM _{2.5} 中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据	曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)
宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析	杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)
上海城区PM _{2.5} 中有机组分及硝基芳香化合物分布特征	庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)
南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源	陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新峰, 盖鑫磊 (1738)
春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化	江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)
重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势	李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)
珠三角石化园区VOCs排放特征及影响评价	张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)
基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析	刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)
基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源	韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)
基于SOA和O ₃ 生成潜势的杭州市PM _{2.5} 和O ₃ 协同控制	林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)
超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响	王鹏程, 袁畅, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)
西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应	王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)
大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性	涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)
基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征	高宗源, 徐昶, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)
西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征	杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)
“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析	廖雅, 侯晓妹, 任晓红 (1853)
中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重	秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)
新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系	雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)
珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素	涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)
河套灌区浅层地下水NO ₃ ⁻ -N时空变化及驱动因素	袁宏颖, 杨树青, 张万峰, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)
盐城地区地下水溶质来源及其成因分析	王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)
白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义	王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)
东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素	陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)
松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性	程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)
区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响	高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)
南北水调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素	朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)
千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价	弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)
蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险	靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)
基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价	李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)
小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响	张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)
不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响	王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)
南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析	岳桢桢, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)
老化作用对微塑料吸附铅的影响及其机制	王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)
碳化泡沫负载Co ₃ O ₄ 活化过硫酸盐降解罗丹明B	王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)
低总氮浓度下Fe ²⁺ 促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮	郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)
污水管道增强通风作用下臭气气液传质特性	杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)
长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价	张义, 周心功, 曾晓敏, 冯娇, 刘玉荣 (2062)
中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义	王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)
贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素	张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)
地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征	王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)
矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价	王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)
农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价	朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)
安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析	陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)
方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果	任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)
伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响	张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)
我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性	刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)
地膜覆盖和生物炭添加对菜地N ₂ O排放的影响	胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)
氮肥运筹对稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)
松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性	王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)
棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响	周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)
pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响	马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)
生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响	张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)
有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)
九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征	黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)
碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望	刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)
《环境科学》征订启事(1929)	《环境科学》征稿简则(1975)
信息(1996, 2029, 2080)	

老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制

王俊杰¹, 陈晓晨^{1*}, 李权达², 金成俊¹, 黄艺佳¹, 范露健³, 张剑宇⁴, 刘宪华⁵, 徐开钦^{1,6,7}

(1. 福州大学环境与安全工程学院, 福建省农村废弃物绿色循环技术工程研究中心, 福州 350108; 2. 天津华北地质勘查局核工业二四七大队, 天津 301800; 3. 吉林大学新能源与环境学院, 长春 130021; 4. 江苏隆昌化工有限公司, 如皋 226532; 5. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 6. 福建金源泉科技发展有限公司, 福州 350000; 7. 日本国立环境研究所, 筑波 305-8506)

摘要: 新兴污染物微塑料被证实可吸附传统重金属污染物镉(Cd), 而其在自然环境中不可避免地经历老化过程而发生改变, 目前囊括多种材质的微塑料并涉及关键的老化作用对其吸附 Cd 影响的综合性和机制性的研究仍缺乏。选取 PS、ABS、PP、PVC 和 PET 等 5 种代表性的微塑料, 通过紫外辐射法进行老化, 全面对比了老化前后微塑料比表面积、结晶度、表面官能团和表面元素等理化性质的变化, 以及其对 Cd 的等温吸附过程的差异, 探讨了相关影响机制。结果表明: ①微塑料老化后比表面积未发生显著改变, 但结晶度显著降低。表面官能团也发生了一定的变化, 尤其是 C—O 和 O—C=O 官能团比例增加, 且总 O 含量以及 O/C 显著增加。②Langmuir 模型能很好地拟合老化前后微塑料对 Cd 的等温吸附过程。老化作用增加了微塑料对 Cd 的吸附能力, 其饱和吸附量极显著增大。老化前微塑料对 Cd 的饱和吸附量排序为: ABS (0.228 4 mg·g⁻¹) > PVC (0.136 0 mg·g⁻¹) > PS (0.128 6 mg·g⁻¹) > PP (0.100 5 mg·g⁻¹) > PET (0.046 2 mg·g⁻¹)。老化后则变为: PS (0.276 8 mg·g⁻¹) > ABS (0.258 6 mg·g⁻¹) > PVC (0.177 6 mg·g⁻¹) > PP (0.172 1 mg·g⁻¹) > PET (0.095 1 mg·g⁻¹)。③结晶度和表面官能团综合地影响着微塑料对 Cd 的吸附。原始微塑料的结晶度与其对 Cd 的饱和吸附量呈极显著负相关。老化作用引起的微塑料表面含氧官能团增加也是导致其对 Cd 的吸附能力增强的重要原因。研究成果将为更深入地认知自然界中微塑料与传统重金属污染物间相互作用的环境行为提供有科学价值的信息。

关键词: 老化作用; 微塑料; 吸附; 镉(Cd); 机制; 结晶度; 表面官能团

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)04-2030-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202107221

Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms

WANG Jun-jie¹, CHEN Xiao-chen^{1*}, LI Quan-da², JIN Cheng-jun¹, HUANG Yi-jia¹, FAN Lu-jian³, ZHANG Jian-yu⁴, LIU Xian-hua⁵, XU Kai-qin^{1,6,7}

(1. Fujian Provincial Engineering Research Center of Rural Waste Recycling Technology, College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. The Nuclear Industry 247 Brigade of Tianjin North China Geological Exploration Bureau, Tianjin 301800, China; 3. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China; 4. Jiangsu Longchang Chemical Co., Ltd., Rugao 226532, China; 5. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 6. Fujian Ospring Technology Development Co., Ltd., Fuzhou 350000, China; 7. National Institute for Environmental Studies, Tsukuba 305-8506, Japan)

Abstract: It has been verified that, as an emerging contaminant, microplastics are capable of adsorbing certain traditional contaminants like the heavy metal Cd. However, the majority of previous studies only focused on certain types of virgin microplastics, especially for PE and PS. In addition, this adsorption process might be affected by microplastics inevitably undergoing aging and consequent changes in the natural environment. Unfortunately, the relevant reports on aging effects were mainly about organic pollutants, rather than heavy metals. By far, there have been few comprehensive and mechanistic studies on the key aging effects on the Cd adsorption by various types of microplastics. In this study, five representative types of microplastics (i. e., PS, ABS, PP, PVC, and PET) were selected for aging by ultraviolet radiation, and the physicochemical properties of virgin and aged microplastics were thoroughly compared, including specific surface area, crystallinity, surface functional groups, and surface elements. Accordingly, the changes in adsorption isotherms of Cd by microplastics were discussed. The results showed that: ① aging induced non-significant changes in specific surface area but a significant decrease in crystallinity. Surface functional groups also changed, including the emergence of a C=O functional group on PS and ABS, the decrease in C=C absorption peak intensity on ABS, and the increase in absorption peak intensities of C=O, C—O, and polar ester groups on PET. Regarding surface C content, C=C/C—C decreased, whereas C—O and O—C=O increased. The total O content and O/C significantly increased as well. ② The Langmuir model well-fitted the adsorption isotherms of Cd by virgin and aged microplastics. Aging significantly expanded the adsorption capacity of Cd by microplastics, as the order of saturated adsorption capacity before aging was ABS (0.228 4 mg·g⁻¹) > PVC (0.136 0 mg·g⁻¹) > PS (0.128 6 mg·g⁻¹) > PP (0.100 5 mg·g⁻¹) > PET (0.046 2 mg·g⁻¹) and then became PS (0.276 8 mg·g⁻¹) > ABS (0.258 6 mg·g⁻¹) > PVC (0.177 6 mg·g⁻¹) > PP (0.172 1 mg·g⁻¹) > PET (0.095 1 mg·g⁻¹) after aging. ③ Both crystallinity and surface functional groups played key roles in the adsorption of Cd by microplastics. As for virgin microplastics, crystallinity was negatively correlated with the saturated adsorption capacity of Cd, because the amorphous regions contributed most to Cd adsorption. Aging brought about the decrease in crystallinity and the increase in amorphous regions, which further promoted the oxidation reaction on microplastics. Consequently, oxygen-containing functional groups increased on the surface and eventually expanded the adsorption capacity of Cd by microplastics. Note that certain specific functional groups of various microplastics also had impacts on the adsorption process. These

收稿日期: 2021-07-26; 修订日期: 2021-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807116); 福建省自然科学基金项目(2019J05035)

作者简介: 王俊杰(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微塑料污染的环境风险, E-mail: N190627053@fzu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: chenxiaochen@fzu.edu.cn

results provide valuable information about the environmental behaviors and interactions of microplastics and heavy metals in nature.

Key words: aging effect; microplastics; adsorption; Cd; mechanism; crystallinity; surface functional group

重金属镉(Cd)污染由来已久,已成为全球性的环境问题.人类活动是导致环境镉污染的主要原因,例如铅锌矿的开采和冶炼、化石燃料燃烧、垃圾渗滤液以及磷肥的使用等^[1].在1980~2016年间,中国绝大部分河湖水体的溶解态Cd质量浓度呈逐渐增加趋势^[2].而在1994~2019年,全球地表水体中Cd的平均质量浓度也超过世界卫生组织和美国环保署规定的饮用水水质指标^[3].此外,Cd还可通过污水排放和灌溉等方式进一步污染土壤及农作物,通过食物链进入人体.根据世界卫生组织的分类,Cd属于一类致癌物质,可在人体组织和器官中不断蓄积,导致慢性肾病,并诱发骨软化症等,典型的案例包括最初报道于日本的“痛痛病”^[4].

近年来,随着塑料制品的产量不断升高以及对废弃塑料的不当处置,塑料导致的环境污染问题愈演愈烈^[5].由于大块塑料垃圾的降解,大量粒径小于5 mm的塑料碎片进入并广泛分布于水环境中,成为一种新兴污染物“微塑料”^[6].据估计,全球每年有115万~241万t塑料碎片通过河流进入海洋^[7].而水生生态系统中的微塑料将严重影响鱼类、浮游动物以及藻类等的生长发育、繁殖和生存^[8].与此同时,微塑料还可通过持续的生物蓄积作用危害人体健康,产生炎症、氧化应激和遗传毒性等^[9].

作为新兴污染物的微塑料,由于具有粒径小、比表面积大和疏水性强等特点,其与传统环境污染物的相互作用^[10,11].目前,微塑料已被证实与其共存的重金属有较高的吸附亲和力^[12].总结近年来微塑料对各类重金属吸附的研究报道,吸附过程的直接影响因素可包括材质^[12]、比表面积^[13]、结晶度^[14]和含氧官能团类型^[15]等.而在典型重金属之一的Cd方面,绝大部分的前人研究只针对个别材质的微塑料以及原始微塑料,尤其集中于PE^[16,17]和PS^[18]两者.鉴于现今水环境中几乎所有类型的微塑料都已被检出的事实^[19],全面综合地涵盖多种材质微塑料的研究仍缺乏.此外,老化作用也被认为是重要的间接影响因素.微塑料在自然环境中不可避免地经历物理、化学和生物的老化过程,自身的理化性质发生改变,进而可能影响其对传统污染物的吸附现象.然而,目前老化作用对微塑料吸附行为的影响研究基本上集中于有机污染物^[20,21],关于重金属这类无机污染物的研究却鲜见报道.事实上,老化作用对微塑料吸附Cd是可能产

生影响的.有研究表明,老化作用可改变微塑料的表面结构,形成更多的裂纹和沟壑,产生更大的比表面积和更发达的孔隙结构,为重金属的吸附提供更多的位点^[22].老化作用引发的结晶度变化也可能潜在影响其吸附能力,如Tang等^[23]的研究发现老化作用导致的尼龙微塑料结晶度增加促进了其对 Pb^{2+} 的吸附能力;然而陈守益^[24]的研究却报道了相反的结论.此外,微塑料老化后表面生成的羰基、羧基和羟基等含氧官能团也可能通过增强其极性、络合作用^[25]和静电引力^[26]吸附重金属,而不同材质微塑料所含的特殊化学基团对重金属的吸附也可产生一定影响^[27].综上所述,囊括多种材质的微塑料并涉及关键的老化作用对其吸附Cd影响的综合性和机制性研究仍未见报道,相关科学信息亟待补充完善.

本研究选取5种代表性微塑料,探索紫外老化作用对其Cd吸附特性的影响,并从微塑料理化性质角度全面阐释相关机制,以期为更深入地认知自然界中微塑料与传统重金属污染物间相互作用的环境行为提供有科学价值的信息.

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

参考微塑料吸附重金属相关研究中常选取的微塑料粒径,最终选择平均粒径为150 μm ^[17]的聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、高密度聚乙烯(HDPE)和聚乙烯(PE)作为研究对象,后在对Cd的吸附预实验中观察到HDPE和PE因密度较低和疏水性较强等原因,无法在既定条件下均匀分散于溶液中,故最终决定选择前5种材质进行后续研究.全部微塑料样品均购自东莞市樟木头志研新材料经营部,使用前用超纯水反复冲洗除杂,自然风干后备用.

本实验所用 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 购自国药集团化学试剂有限公司.溶液均使用18.25 $M\Omega \cdot cm$ 的超纯水配制.所有实验器皿在5%的硝酸中浸泡24 h以上,用超纯水洗净后使用.

1.2 微塑料的老化和表征

微塑料的老化:参照Wang等^[28]的紫外辐照法,将塑料样品平铺于9 mm石英玻璃培养皿中,在室温(25℃)条件下,于4×15 W紫外灯泡(波长:254 nm)下照射96 h,期间间隔一段时间搅动样品以确保暴露均匀.

微塑料的表征:使用 N_2 吸附-解吸分析仪 (ASAP2460, Micromeritics, 美国)测定微塑料的比表面积.使用 X 射线衍射仪 (Xpert3, CEM, 美国)测定微塑料的结晶度,并通过 Jade 6.5 软件进行分析.使用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS10, Thermo Fisher, 美国)在分辨率 4 cm^{-1} 条件下定性检测 $600\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域微塑料的表面官能团.使用 X 射线光电子能谱仪 (ESCLAB 250, Thermo Fisher, 美国)测定微塑料样品中 C、O 元素含量,并使用 Advantage 软件进行分析.

1.3 微塑料对 Cd 的等温吸附实验

老化前后微塑料对 Cd 的等温吸附实验均在加盖聚四氟乙烯垫片的 50 mL 棕色玻璃瓶中进行.参照 Li 等^[29]在相关吸附研究中使用的 1:100 的固液比条件参数,将 0.3 g 微塑料样品加入到 30 mL Cd 质量浓度为 20、30、40、60、80、100 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中.在 $(25\pm1)^\circ\text{C}$ 避光条件下于恒温水浴振荡器中以转速 $210\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 48 h(通过预实验确定的平衡时间)至吸附平衡.静置,吸取 10 mL 上清液并过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (iCAP7400, Thermo Fisher, 美国)测定 Cd 质量浓度.每组实验均设置 3 个平行.

微塑料对 Cd 的吸附等温线分别用 Langmuir 模型[式(1)]和 Freundlich 模型[式(2)]进行拟合,具体公式如下:

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

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2)$$

式中, q_e 为微塑料对 Cd 的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为 Cd 溶液的平衡质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_m 为 Langmuir 模型中 Cd 的饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 模型常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 经验常数 ($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^n$); n 无量纲,反映吸附剂的吸附强度.

1.4 数据处理

数据统计与分析采用 Excel 2007,数据统计图采用 Origin 2018 绘制;采用 SPSS 23 对数据进行统计学分析(包括配对样本 t 检验和 Pearson 相关性分析).

2 结果与讨论

2.1 老化前后微塑料的表征

2.1.1 微塑料的比表面积

老化前后微塑料的比表面积如表 1 所示.原始微塑料的比表面积范围在 $0.18\sim1.07\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,大小顺序为: $\text{PVC} > \text{ABS} > \text{PP} > \text{PS} > \text{PET}$.这与 Zhou

等^[30]的研究结果类似,即该现象与不同材质微塑料的表面特性有关;相同粒径条件下 PVC 微塑料表面存在较深的沟壑和孔隙,故比表面积和孔体积最大,而 PET 微塑料表面则相对光滑平整,故比表面积最小.

老化微塑料的比表面积范围在 $0.13\sim1.27\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.除 ABS 未检出外,老化微塑料的比表面积未发生显著改变 ($P > 0.05$),且大小排序与原始微塑料一致.有研究表明,老化后的微塑料表面可变得更为粗糙,比表面积增大^[31].而本研究采用紫外光照进行老化且暴露时间较短,表面的形变及破碎程度不高,可能是导致老化前后微塑料比表面积在统计学上变化不显著的主要原因.

表 1 老化前后微塑料的比表面积

Table 1 Specific surface areas of virgin and aged microplastics

微塑料材质	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
	原始	老化
PS	0.18 ± 0.00	0.21 ± 0.02
ABS	0.50 ± 0.07	— ¹⁾
PP	0.21 ± 0.02	0.25 ± 0.01
PVC	1.07 ± 0.02	1.27 ± 0.01
PET	0.11 ± 0.01	0.13 ± 0.01

1) “—”表示数据未检出,原因包括该材质自身对 N_2 的吸附量较小,以及样品分析过程中毛细冷凝作用和 N_2 在低温条件下扩散受限等^[32]

2.1.2 微塑料的结晶度

老化前后微塑料的 XRD 分析结果如图 1 和表 2 所示.老化前后 PP 和 PET 的谱图中均出现尖锐的衍射峰,PS 和 ABS 的谱图则显示为明显的非晶峰,而 PVC 的谱图上未出现明显的衍射峰.原始微塑料的结晶度范围在 $7.39\%\sim81.31\%$,大小顺序为: $\text{PET} > \text{PP} > \text{PS} > \text{PVC} > \text{ABS}$.不同材质是导致微塑料结晶度差异较大的原因,PP 和 PET 为半结晶态聚合物,内部分子链的结构规则;而 PS、ABS 和 PVC 为

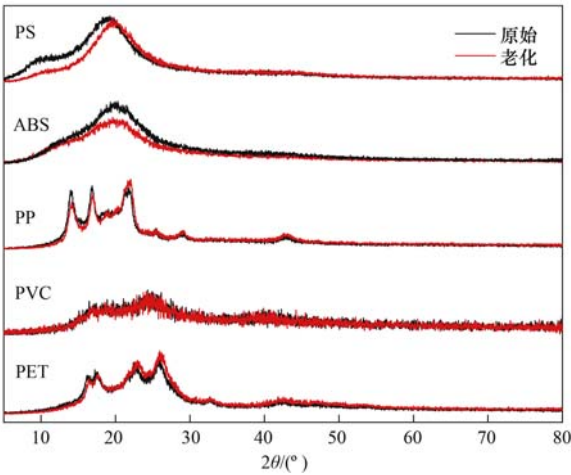


图 1 老化前后微塑料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of virgin and aged microplastics

无定形聚合物,且分子链中存在极性基团,因此结晶度较低^[33].

老化微塑料的结晶度范围在 3.61%~68.82%,显著低于原始微塑料($P < 0.05$),大小顺序则与原始微塑料的一致.导致微塑料结晶度下降的原因可能是紫外照射作用使聚合物内部的结晶区域向无定形态区域转变^[24].Velzeboer 等^[34]的研究指出,聚合物材料内部的部分分子链在老化过程中可发生氧化损伤,活性降低,妨碍了其在晶区中的排列,因此老化后聚合物的结晶度降低.

表 2 老化前后微塑料的结晶度

Table 2 Crystallinity of virgin and aged microplastics		
微塑料材质	结晶度/%	
	原始	老化
PS	40.75 ± 0.02	15.64 ± 0.38
ABS	7.39 ± 0.33	3.61 ± 0.05
PP	59.87 ± 0.67	56.79 ± 0.12
PVC	26.63 ± 0.34	13.53 ± 0.12
PET	81.31 ± 0.11	68.82 ± 0.04

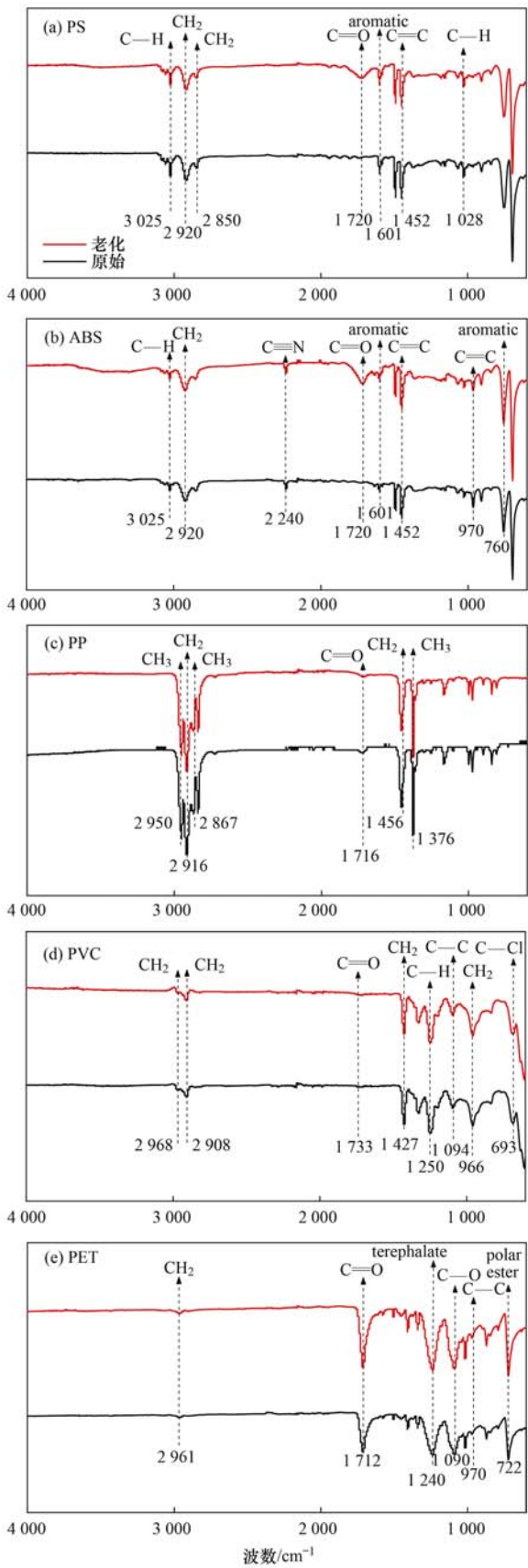
2.1.3 微塑料的表面官能团

老化前后微塑料的红外光谱如图 2 所示.各微塑料在 $3\,024\sim2\,842\text{ cm}^{-1}$ 范围均存在甲基或亚甲基的 C—H 伸缩振动峰,但不同材质微塑料又具有其特殊吸收峰.PS 和 ABS 在 $1\,601\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 处对应苯环 C=C 弯曲振动峰,ABS 还在 $2\,240\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C≡N 伸缩振动峰;PP 在 $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,867\text{ cm}^{-1}$ 处对应 CH₃ 伸缩振动峰;PVC 在 693 cm^{-1} 处对应 C—Cl 伸缩振动峰;PET 在 $1\,712$ 、 $1\,238$ 和 726 cm^{-1} 处对应 C=O 官能团、对苯二甲酸酯和极性酯基.

与原始状况相比,部分老化微塑料的红外光谱出现了一定的变化.老化 PS 和老化 ABS 在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处均出现新的特征峰,对应 C=O 官能团,推测可能是由于氧化作用导致其表面产生羧基、酯基或 α-内酯基团^[35];老化 ABS 在 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 C=C 特征峰强度下降,可能是光氧化导致苯环开环;老化 PET 在 $1\,712$ 、 $1\,090$ 和 722 cm^{-1} 处对应的 C=O、C—O 和极性酯基的吸收峰强度增加.前述结果与前人的研究报道^[26,36]基本相同.

2.1.4 微塑料的表面元素

进一步探究老化前后微塑料表面元素和化学组成的变化.由表 3 可知,微塑料主要由 C 和 O 元素组成,总 C 含量为 63.50%~99.14%,总 O 含量为 0.86%~28.73%.根据图 3 中微塑料的 XPS C 1s 谱图可知,原始微塑料除 C=C/C—C 官能团以外,还存在少量的 C—O 和 O—C=O 官能团,这与图 2 中 FTIR 光谱的结果一致,可能是微塑料表面与空气中



aromatic 表示苯环,terephthalate 表示对苯二甲酸酯,
polar ester 表示极性酯基

图 2 老化前后微塑料的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of virgin and aged microplastics

的游离氧接触所致.经老化后微塑料的总 C 含量未

发生显著改变($P > 0.05$),而总 O 含量显著上升($P < 0.05$),这直接导致老化微塑料的 O/C 极显著高于原始微塑料($P < 0.01$)(见表 3),符合老化程度增加的表现.此外,如表 3 所示,老化微塑料的 C=C/C—C 比例均降低,而 C—O 的比例除 PET 外均增加,PET 老化后可能出现 C—O 向 O—C=O 形态的转化^[26];除 PVC 外其余微塑料的 O—C=O

比例均有所增加.含氧官能团的变化被认为与聚合物表面部分 C—H 键和 C—C 键受到光氧化导致链断裂有关^[36-38].在氧化过程中,微塑料的不饱和结构吸收紫外光并形成自由基,断裂的 C—H 键与 O₂ 生成 C—O 键;随老化程度继续增加,部分 C—O 键与 H 反应生成氢过氧化基团,随后迅速转变为 C=O,最终形成醇、醛、酸、酮或不饱和基团等^[39,40].

表 3 老化前后微塑料的表面元素含量

Table 3 Surface element contents of virgin and aged microplastics

微塑料材质		C 1s/%			C/%	O/%	N/%	Cl/%	O/C
		C=C/C—C	C—O	O—C=O					
PS	原始	91.13	5.81	0.73	97.67	2.33	0.00	0.00	0.024
	老化	86.81	7.97	0.93	95.71	4.29	0.00	0.00	0.045
ABS	原始	61.82	29.33	0.40	91.56	3.36	5.09	0.00	0.037
	老化	41.17	40.46	7.11	88.74	6.94	4.32	0.00	0.078
PP	原始	65.35	29.72	4.07	99.14	0.86	0.00	0.00	0.009
	老化	54.55	34.08	5.34	93.97	6.03	0.00	0.00	0.064
PVC	原始	40.61	16.97	6.30	63.88	15.62	0.00	20.50	0.245
	老化	36.52	22.54	4.44	63.50	17.53	0.00	18.97	0.276
PET	原始	47.97	12.91	11.36	72.24	27.77	0.00	0.00	0.384
	老化	47.41	11.87	11.99	71.27	28.73	0.00	0.00	0.403

2.2 老化前后微塑料对 Cd 的等温吸附平衡

分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对老化前后微塑料对 Cd 的等温吸附实验数据进行拟合,结果见表 4.根据 R^2 可知,Langmuir 模型的拟合结果优于 Freundlich 模型,Langmuir 吸附等温线见图 4.该结果与前人的研究结果类似,即 Langmuir 模型能更好地拟合重金属在微塑料颗粒上的吸附等温线,因此各材质微塑料老化前后吸附能力有限,吸附发生在微塑料表面特定的均匀位点,以单分子层吸附为主^[41].此外,Langmuir 模型拟合得到的原始微塑料对 Cd 的 q_m 大小顺序为:ABS > PVC > PS > PP > PET,而老化后该值极显著增大($P < 0.01$),增幅最大的 PS 达到 115%,增幅最小的 ABS 为 14%,大小顺序也变化为:PS > ABS > PVC > PP > PET.综上,老化作用增加了微塑料对 Cd 的

吸附能力.

关于比表面积,一方面紫外老化作用并未显著改变微塑料的比表面积(表 1),另一方面其与老化前后微塑料对 Cd 的 q_m 不存在显著相关性(表 5).由此可见,不同材质微塑料对 Cd 的吸附并不是简单地由比表面积这一物理性质决定的.通常,微塑料的晶体结构在其吸附重金属等污染物时可能起着更为重要的作用^[33].

2.3 老化作用对微塑料吸附 Cd 的影响机制分析

老化前后微塑料的理化性质与其对 Cd 的 q_m 的相关性见表 5.仅原始微塑料的结晶度与其对 Cd 的 q_m 间存在高度极显著负相关性($R^2 = -0.960$, $P < 0.01$).根据前述结果,对微塑料吸附 Cd 的机制以及老化作用对该过程的影响机制进行综合探讨如下.

表 4 老化前后微塑料对 Cd 的吸附等温线模型拟合

Table 4 Best-fit models for the Cd adsorption isotherms by virgin and aged microplastics

微塑料材质		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^n$	n	R^2
PS	原始	0.129	0.050	0.991	0.032	0.261	0.784
	老化	0.277	0.069	0.999	0.086	0.221	0.809
ABS	原始	0.228	0.021	0.928	0.012	0.550	0.905
	老化	0.259	0.030	0.998	0.039	0.340	0.921
PP	原始	0.101	0.020	0.994	0.015	0.495	0.864
	老化	0.172	0.012	0.988	0.009	0.520	0.925
PVC	原始	0.136	0.035	0.993	0.024	0.356	0.829
	老化	0.178	0.016	0.989	0.030	0.523	0.916
PET	原始	0.046	0.039	0.983	0.003	0.328	0.902
	老化	0.095	0.032	0.988	0.005	0.322	0.982

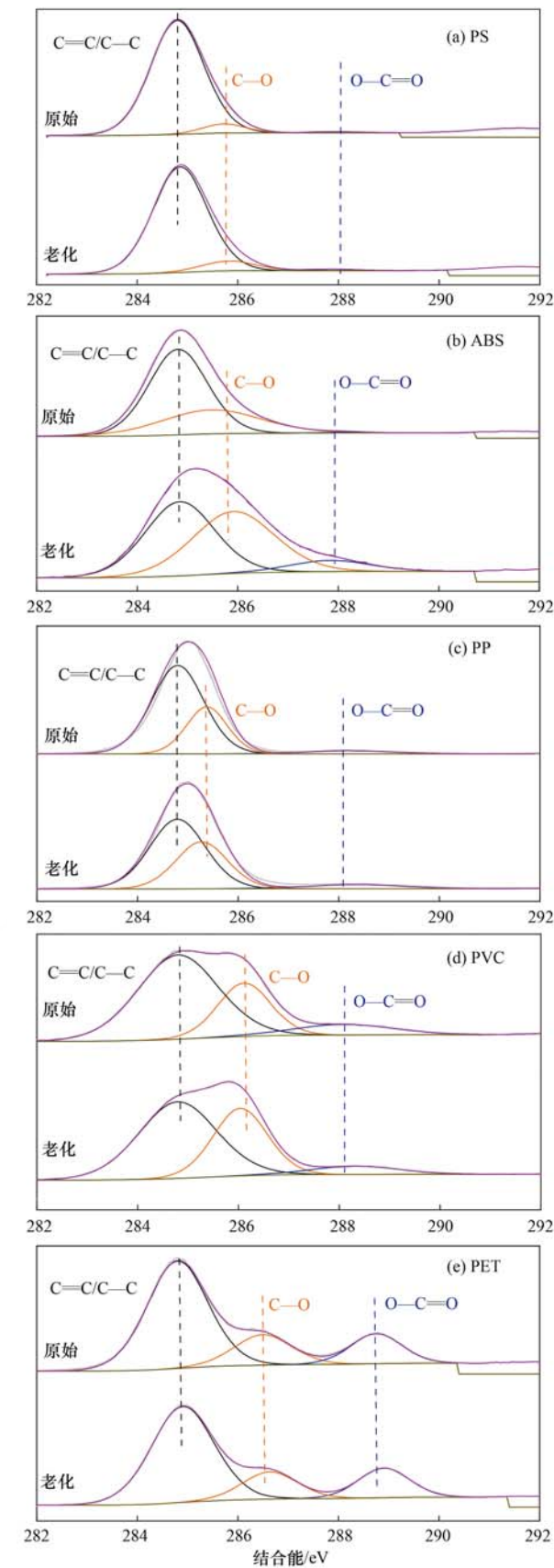


图3 老化前后微塑料的XPS C 1s谱图

Fig. 3 XPS C 1s spectra of virgin and aged microplastics

关于比表面积,一方面紫外老化作用并未显著改变微塑料的比表面积(见表1),另一方面其与老化前后微塑料对Cd的 q_m 不存在显著相关性(见表

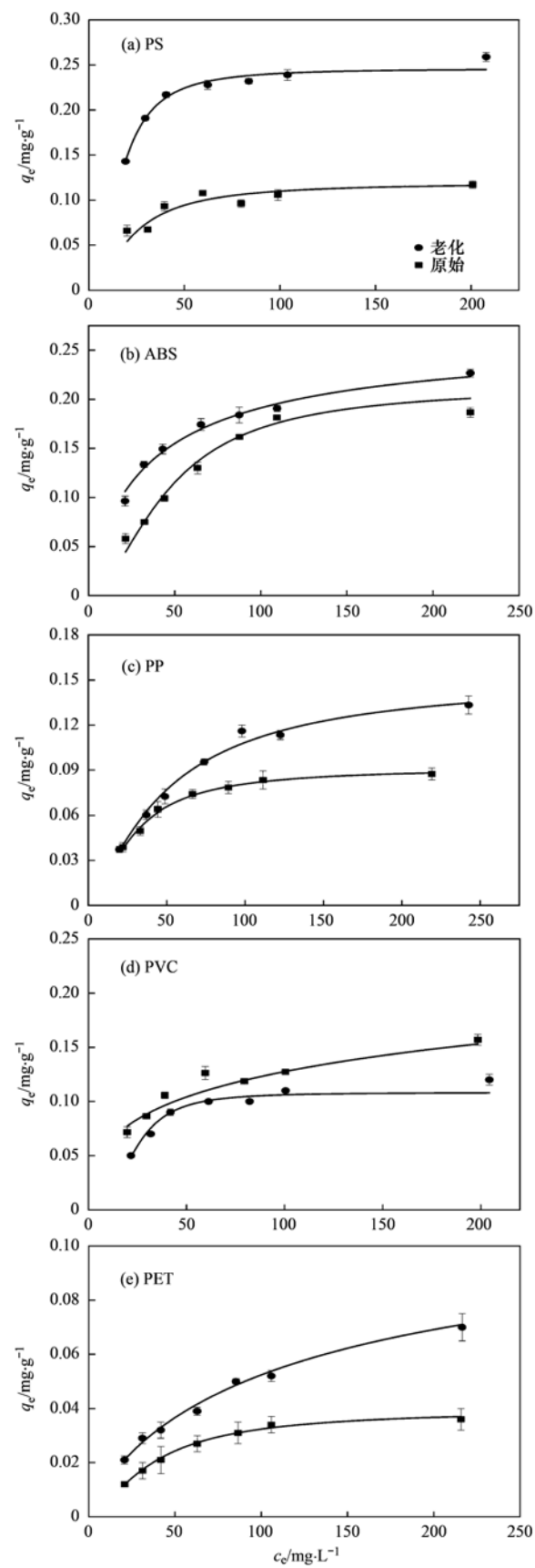


图4 老化前后微塑料对Cd的Langmuir吸附等温线

Fig. 4 Langmuir adsorption isotherms of Cd by virgin and aged microplastics

5). 由此可见,不同材质微塑料对Cd的吸附并不是简单地由比表面积这一物理性质决定的. 通常,微塑

料的晶体结构在其吸附重金属等污染物时可能起着更为重要的作用^[33].

关于结晶度,原始微塑料的结晶度与其对 Cd 的 q_m 间存在高度极显著负相关性(见表 5),这与前人的研究结果类似^[42,43]. 聚合物的吸附能力主要与其结晶度、聚集态结构 and 无定形区域有关^[20]. 其中,无定形态结构是吸附重金属等污染物的重要区域,对吸附质的亲和力强. 而具有较高结晶度的微塑料通常无定形态区域较少、表面活性低,因此其对 Cd 的吸附容量较低^[44]. 老化后,微塑料的结晶度显著降低(表 2),对 Cd 的吸附容量增加(表 4). 分析原因应是在老化前期紫外辐射破坏了聚合物晶区

中部分分子的规则排列,使其移动不受限制,分子链断裂呈现无序的结构,这将进一步降低聚合物的结晶度,增加微塑料无定形区域的比例^[45]. 而微塑料的无定形态区域存在密度较小的空隙,有利于其在老化后期氧分子渗透和自由基的迁移,促进氧化反应的发生,产生的含氧官能团可能引起微塑料对 Cd 的吸附量增加^[14,46]. 然而,在表 5 中并未如预期地观察到老化微塑料结晶度与其对 Cd 的 q_m 间存在显著的线性相关性. 因此,不能简单地通过结晶度来定量判断老化微塑料对 Cd 吸附能力的差异,老化作用引发的表面官能团的具体变化应充分考虑^[47].

表 5 微塑料的理化性质与其对 Cd 的饱和吸附量之间的相关性¹⁾

Table 5 Correlations between physicochemical properties of microplastics and their q_m for Cd

项目	比表面积	结晶度	C—O 比例	O—C=O 比例	O/C
原始微塑料对 Cd 的 q_m	0.423	-0.960 **	-0.280	-0.774	-0.585
老化微塑料对 Cd 的 q_m	0.024	-0.828	0.182	-0.757	-0.833

1) ** 表示 $P < 0.01$

关于表面官能团,尽管在表 5 中并未观察到老化前后微塑料的 C—O 和 O—C=O 比例以及 O/C 与其对 Cd 的 q_m 间存在显著的线性相关性,但这并不妨碍含氧官能团成为老化前后微塑料对 Cd 吸附能力差异的辅助解释. 老化作用引发了微塑料的 C—O、O—C=O 比例和 O/C 增加(表 3)的同时,还相应地增加了其对 Cd 的 q_m (表 4). 这是由于聚合物中增加的含氧官能团(例如 C—O、COOH 等)具有较强的重金属吸附活性,会优先与重金属发生相互作用,增强二者之间的络合^[25]和静电吸引^[48]等相互作用. 其次,老化过程中聚合物表面增加的含氧官能团亦能增加其结晶区域的缺陷,从而间接地提高其对 Cd 的吸附量^[49]. 当然,从表 5 的结果也可以看出,仅靠含氧官能团来解释老化微塑料对 Cd 的吸附能力增加是不够的. 已有研究证实,不同材质微塑料所特有的官能团在吸附重金属的过程中也起到了极其重要的作用^[30],例如 PS 特殊的苯环结构^[32]和 PVC 强极性的 C—Cl 基团^[25]等均可能与含氧官能团共同影响微塑料对 Cd 的吸附.

此外,值得注意的是,本研究是在相对纯净的体系中的机制性研究. 而在真实的自然环境中,温度^[41]、pH^[50]、盐度^[51]、金属阳离子浓度^[52]和有机质^[30]等因素均可能会影响微塑料对 Cd 的吸附,它们与老化作用的影响交织在一起,所产生的现象和机制可能更加复杂. 未来可逐步将研究拓展到接近实际水环境的体系中并将这些因素充分探讨,使得人们对自然界中微塑料与传统重金属污染物间相互作用的环境行为有更为深入地认知.

3 结论

(1) 经紫外老化后,微塑料的比表面积未发生显著改变,但结晶度显著降低,表面官能团也发生了一定的变化,例如 PS 和 ABS 出现新的 C=O 官能团,ABS 的 C=C 特征峰强度下降以及 PET 的 C=O、C—O 和极性酯基的吸收峰强度增加. 此外,老化微塑料的 C=C/C—C 比例降低,C—O 和 O—C=O 比例增加以及总 O 含量和 O/C 显著上升.

(2) Langmuir 模型能很好地拟合老化前后微塑料对 Cd 的等温吸附过程. 老化作用增加了微塑料对 Cd 的吸附能力,其饱和吸附量极显著增大. 老化前微塑料对 Cd 的饱和吸附量排序为:ABS(0.228 4 mg·g⁻¹) > PVC(0.136 0 mg·g⁻¹) > PS(0.128 6 mg·g⁻¹) > PP(0.100 5 mg·g⁻¹) > PET(0.046 2 mg·g⁻¹),而老化后则变为:PS(0.276 8 mg·g⁻¹) > ABS(0.258 6 mg·g⁻¹) > PVC(0.177 6 mg·g⁻¹) > PP(0.172 1 mg·g⁻¹) > PET(0.095 1 mg·g⁻¹).

(3) 原始微塑料的结晶度与其对 Cd 的饱和吸附量间存在高度极显著负相关性,因为无定形态部分才是其吸附 Cd 的主要区域. 老化作用降低了结晶度,增加了无定形区域比例,而无定形区域又促进了微塑料发生氧化反应,增加表面含氧官能团,进而增加了对 Cd 的吸附量,而不同材质微塑料所特有的官能团也共同发挥着作用.

参考文献:

[1] Suhani I, Sahab S, Srivastava V, et al. Impact of cadmium

- pollution on food safety and human health[J]. *Current Opinion in Toxicology*, 2021, **27**: 1-7.
- [2] 周巧巧, 任勃, 李有志, 等. 中国河湖水体重金属污染趋势及来源解析[J]. *环境化学*, 2020, **39**(8): 2044-2054.
- Zhou Q Q, Ren B, Li Y Z, *et al.* Trends and sources of dissolved heavy metal pollution in water of rivers and lakes in China[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(8): 2044-2054.
- [3] Kumar V, Parihar R D, Sharma A, *et al.* Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses[J]. *Chemosphere*, 2019, **236**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124364.
- [4] Antoniadis V, Shaheen S M, Levizou E, *et al.* A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: are they protective concerning health risk assessment? -a review[J]. *Environment International*, 2019, **127**: 819-847.
- [5] Jiang Y, Yang F, Kazmi S S U H, *et al.* A review of microplastic pollution in seawater, sediments and organisms of the Chinese coastal and marginal seas[J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131677.
- [6] Prunier J, Maurice L, Perez E, *et al.* Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **245**: 371-379.
- [7] 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**(1), doi: 10.1038/ncomms15611.
- [8] Nava V, Leoni B. A critical review of interactions between microplastics, microalgae and aquatic ecosystem function[J]. *Water Research*, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116476.
- [9] Rahman A, Sarkar A, Yadav O P, *et al.* Potential human health risks due to environmental exposure to nano- and microplastics and knowledge gaps: a scoping review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **757**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143872.
- [10] Liu S T, Shi J F, Wang J, *et al.* Interactions between microplastics and heavy metals in aquatic environments: a review[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, **12**, doi: 10.3389/fmicb.2021.652520.
- [11] Purwiyanto A I S, Suteja Y, Trisno, *et al.* Concentration and adsorption of Pb and Cu in microplastics: case study in aquatic environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, **158**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111380.
- [12] Cao Y X, Zhao M J, Ma X Y, *et al.* A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: mechanism and their combined effect on organisms and humans[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **788**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147620.
- [13] Li X W, Li M, Mei Q Q, *et al.* Aging microplastics in wastewater pipeline networks and treatment processes: physicochemical characteristics and Cd adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **797**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148940.
- [14] Gao L, Fu D D, Zhao J J, *et al.* Microplastics aged in various environmental media exhibited strong sorption to heavy metals in seawater[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, **169**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112480.
- [15] Fu Q M, Tan X F, Ye S J, *et al.* Mechanism analysis of heavy metal lead captured by natural-aged microplastics[J]. *Chemosphere*, 2021, **270**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128624.
- [16] Wang Z S, Dong H, Wang Y, *et al.* Effects of microplastics and their adsorption of cadmium as vectors on the cladoceran *Moina monogolica* Daday: implications for plastic-ingesting organisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123239.
- [17] Wang F Y, Yang W W, Cheng P, *et al.* Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 1073-1080.
- [18] Huang D F, Xu Y B, Yu X Q, *et al.* Effect of cadmium on the sorption of tylosin by polystyrene microplastics[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **207**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111255.
- [19] Pirsaeheb M, Hossini H, Makhdoomi P. Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: experimental evidence of inflammation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **142**: 1-14.
- [20] 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.
- [21] Guo X, Wang J L. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **149**, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110511.
- [22] 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.
- [23] Tang S, Lin L J, Wang X S, *et al.* Pb(II) uptake onto nylon microplastics: interaction mechanism and adsorption performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **386**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121960.
- [24] 陈守益. 微塑料的老化过程及其对污染物吸附的影响机制[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
- Chen S Y. The aging process of microplastics and its influence on the sorption of pollutants[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2019.
- [25] Brennecke D, Duarte B, Paiva F, *et al.* Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, **178**: 189-195.
- [26] Mao R F, Lang M F, Yu X Q, *et al.* Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122515.
- [27] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **237**: 460-467.
- [28] Wang Y, Wang X J, Li Y, *et al.* Effects of exposure of polyethylene microplastics to air, water and soil on their adsorption behaviors for copper and tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126412.
- [29] Li X W, Mei Q Q, Chen L B, *et al.* Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process[J]. *Water Research*, 2019, **157**: 228-237.
- [30] 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.
- [31] 范秀磊, 邹晔峰, 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.
- [32] Hüffer T, Hofmann T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **214**: 194-201.
- [33] Liu X M, Xu J, Zhao Y P, *et al.* Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019, **226**: 726-735.
- [34] Velzeboer I, Kwadijk C J A F, Koelmans A A. Strong Sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(9): 4869-4876.
- [35] 刘鹏. 微塑料的加速老化过程及其与药物和铁红颜料的相互作用研究[D]. 南京: 南京大学, 2020.
- Liu P. Study on the accelerated aging of microplastics and the interaction of aged microplastics with pharmaceuticals and iron red pigment[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020.
- [36] 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.
- [37] Kedzierski M, D'Almeida M, Magueresse A, *et al.* Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **127**: 684-694.
- [38] 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 等. 淡水系统中4种塑料颗粒的老化过程及DOC产物分析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3829-3836.
- Li W Y, Liu Z L, Miao L Z, *et al.* Aging process and DOC analysis of four different types of plastic particles in freshwater systems [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3829-3836.
- [39] 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.
- [40] Ter Halle A, Ladirat L, Martignac M, *et al.* To what extent are microplastics from the open ocean weathered? [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 167-174.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Guo X Y, Wang X L, Zhou X Z, *et al.* Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: role of chemical and physical composition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7252-7259.
- [44] 许伯乐. 土水环境中微塑料对有机污染物的吸附行为及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- Xu B L. Sorption of organic contaminants by microplastic in water and soil: behavior and mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [45] Liu J, Ma Y N, Zhu D Q, *et al.* Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 2677-2685.
- [46] 代军, 晏华, 郭骏骏, 等. 结晶度对聚乙烯热氧老化特性的影响[J]. *材料研究学报*, 2017, **31**(1): 41-48.
- Dai J, Yan H, Guo J J, *et al.* Effects of crystallinity on degradation properties of polyethylene by thermo-oxidation aging [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2017, **31**(1): 41-48.
- [47] Godoy V, Blázquez G, Calero M, *et al.* The potential of microplastics as carriers of metals[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113363.
- [48] Guan Y, Gong J L, Song B, *et al.* The effect of UV exposure on conventional and degradable microplastics adsorption for Pb (II) in sediment[J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131777.
- [49] 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**: 65-76.
- [50] Lin W H, Kuo J, Lo S L. Effect of light irradiation on heavy metal adsorption onto microplastics [J]. *Chemosphere*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131457.
- [51] Cai L Q, Wang J D, Peng J P, *et al.* Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 740-747.
- [52] Ren Z F, Gui X Y, Xu X Y, *et al.* Microplastics in the soil-groundwater environment: aging, migration, and co-transport of contaminants-a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **419**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126455.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-rui, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xian-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Jiulong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)