

## 水土环境中微塑料对磷的吸附行为

李旺, 祖波, 冉典容, 黄银权, 李嘉雯

### 引用本文:

李旺, 祖波, 冉典容, 等. 水土环境中微塑料对磷的吸附行为[J]. [农业环境科学学报](#), 2021, 40(8): 1758–1764.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0284>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### [不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响](#)

杨杰, 仓龙, 邱炜, 杨江俐, 周东美

[农业环境科学学报](#). 2019, 38(11): 2503–2510 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0490>

### [重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究](#)

刘迪, 童非, 高岩, 卢信, 樊广萍, 张娅香, 张振华

[农业环境科学学报](#). 2021, 40(5): 1017–1025 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1350>

### [土壤微塑料和农药污染及其对土壤动物毒性效应的研究进展](#)

薛颖昊, 黄宏坤, 靳拓, 陈思, 徐湘博, 李少华, 宝哲, 居学海, 习斌

[农业环境科学学报](#). 2021, 40(2): 242–251 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1248>

### [土壤微塑料污染及生态效应研究进展](#)

任欣伟, 唐景春, 于宸, 何娟

[农业环境科学学报](#). 2018, 37(6): 1045–1058 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1409>

### [典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响](#)

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 胡晓农

[农业环境科学学报](#). 2021, 40(2): 400–407 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0883>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李旺, 祖波, 冉典容, 等. 水土环境中微塑料对磷的吸附行为[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1758–1764.

LI W, ZU B, RAN D R, et al. The adsorption behavior of phosphorus in microplastics in water and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1758–1764.



开放科学 OSID

# 水土环境中微塑料对磷的吸附行为

李旺<sup>1</sup>, 祖波<sup>1\*</sup>, 冉典容<sup>1</sup>, 黄银权<sup>1</sup>, 李嘉雯<sup>2</sup>

(1. 重庆交通大学国家内河航道整治工程技术研究中心, 重庆 400074; 2. 重庆市生态环境科学研究院, 重庆 401120)

**摘要:**为了探究微塑料在水体和土壤环境中对磷的吸附特性及不同因素对磷等生源物质在微塑料及土壤中赋存的影响, 采用聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)这两种常见的微塑料进行吸附试验。结果表明:疏松多孔的PP拥有比PS更强的吸附性能和更大的吸附容量;两种微塑料的Zeta电位随pH的增加而降低, 并且PS和PP的零电荷点( $pH_{pzc}$ )分别在pH为5.92和6.45时达到;PP、PS对磷的吸附以单层饱和吸附为主, 吸附方式主要为物理吸附, 并且吸附过程为放热和熵减的自发反应;微塑料对磷的单位吸附量随pH的增大呈现出先降低后升高的“U型”趋势, 且温度的升高不利于PP、PS这两种微塑料对磷的吸附;随土壤中微塑料质量添加比的增加, 土壤-微塑料体系对磷的吸附量增大幅度有限。研究表明, 不同类型的微塑料其吸附能力存在差异, 且环境因素能够对其吸附磷造成明显影响, 微塑料的持续性积累对土壤-微塑料体系吸附磷的促进作用十分有限, 并且这个促进作用也不会因微塑料的种类不同而产生较大差异。

**关键词:**微塑料; 土壤; 磷; 吸附

中图分类号: X505 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)08-1758-07 doi:10.11654/jaes.2021-0284

## The adsorption behavior of phosphorus in microplastics in water and soil

LI Wang<sup>1</sup>, ZU Bo<sup>1\*</sup>, RAN Dianrong<sup>1</sup>, HUANG Yinquan<sup>1</sup>, LI Jiawen<sup>2</sup>

(1. National Engineering Research Center for Inland Waterway Regulation, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Chongqing Academy of Ecological and Environmental Science, Chongqing 401120, China)

**Abstract:** In order to explore the adsorption characteristics of phosphorus (P) in microplastics in water and soil, and the influence of different factors on the adsorption of P in microplastics and soil, two types of common microplastics [polypropylene (PP) and polystyrene (PS)] were used to conduct adsorption experiments. The results showed that the loose and porous PP possessed a stronger adsorption performance and larger adsorption capacity than PS. The Zeta potential of both microplastics decreased with increasing pH, and the point of zero charge of PS and PP was reached at a pH of 5.92 and 6.45, respectively. The adsorption of P on PP and PS was mainly single-layer saturated adsorption, the adsorption method was mainly by physical adsorption, and the adsorption process was a spontaneous reaction of exothermic and entropy reduction. The unit adsorption of P by microplastics showed a "U-shaped" trend that decreased first and then increased with the increase in pH, while increasing temperature was not conducive to the adsorption of P on PP and PS. With the increase of the mass addition ratio of microplastics in soil, the increase of phosphorus adsorption in soil-microplastics system was limited. In conclusion, the experiments showed that different types of microplastics had different adsorption capacities, and environmental factors considerably affected their adsorption of phosphorus. The continuous accumulation of microplastics had a limited promotion effect on P adsorption in soil, and the promotion effect did not vary greatly with the different types of microplastics. The results lay a foundation for further research on the adsorption behavior of microplastics in soil.

**Keywords:** microplastics; soil; phosphorus; adsorption

收稿日期: 2021-03-10 录用日期: 2021-04-22

作者简介: 李旺(1994—), 男, 博士研究生, 主要从事泥沙、土壤及水环境方面的研究。E-mail: liwang2020@foxmail.com

\*通信作者: 祖波 E-mail: zubo@cqjtu.edu.cn

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(cstc2020jcyj-msxmX0763); 重庆市研究生科研创新基金项目(CYB20180)

Project supported: The Natural Science Foundation of Chongqing, China (cstc2020jcyj-msxmX0763); Chongqing Post-graduate Research Innovation Foundation (CYB20180)

塑料被广泛应用于人类的生产和生活中,由于其难降解的特性,导致塑料垃圾在环境中长期残留,并在光照、风化等作用下分解为塑料碎片,其中直径小于5 mm的小塑料碎片称为微塑料<sup>[1-3]</sup>。环境中的微塑料主要来源于一些个人护理用品、工业生产中使用的细小塑料制品或其他较大的塑料的光解、磨损<sup>[4-5]</sup>。这些微塑料广泛存在于土壤和水中,并且因其尺寸小、质量小的特点,比大块塑料更易在环境中迁移,并能通过生物摄食进入食物链<sup>[6-8]</sup>。

相对于大塑料,微塑料具有更大的比表面积、更多的微孔,且具有高疏水性,这使得其能够在其他物质的运输中发挥重要作用<sup>[9-10]</sup>。通常微塑料对其他物质的吸附行为受到其自身性质及环境介质的影响,表面形态、比表面积、孔容积、孔径、表面官能团等与微塑料的吸附性能密切相关<sup>[11-12]</sup>,离子浓度、pH可以影响塑料颗粒和一些污染物之间的静电相互作用,并进一步影响其吸附容量<sup>[13]</sup>。但是,目前国内外的研究大多仅考虑了单一理想环境条件下微塑料对重金属等污染物的吸附行为,未见水土环境中微塑料对磷等生源物质吸附行为的研究。

磷作为农业生产中重要的生源物质之一,其广泛存在于土壤和水环境中,对于维持生态结构与功能具有重要作用。研究表明,微塑料可能会对磷的循环过程造成影响,部分研究提出自然环境中营养物质浓度与微塑料浓度具有相关性,微塑料浓度较高的沉积物中,营养物浓度也显示为较高水平<sup>[14]</sup>。因此,有必要对微塑料在不同条件下对磷的吸附行为以及水土环境中微塑料对磷赋存的影响开展研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

选用聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)两种不同类型的微塑料颗粒,粒度为5~75 μm。所有微塑料样品用纯水超声清洗5 min,重复3次,以去除微塑料表面的杂质,为避免塑料热变形,在40℃下烘干。试验用土采集自三峡库区,砂粒(>50 μm)占16.55%,粉粒(>2~50 μm)占71.51%,黏粒(≤2 μm)占11.94%,总磷1.44 g·kg<sup>-1</sup>。样品采回后避光自然风干,研磨后过100目筛网以去除大颗粒杂质。为了避免本底吸附物质对试验的影响,向样品中加入纯水,置于振荡器中振荡72 h,随后用纯水清洗10 min,重复3次,在避光条件下自然风干,研磨后过300目筛网备用。用于吸附试验的玻璃瓶在使用前于10%的HNO<sub>3</sub>中浸泡

24 h以上,并使用纯水彻底冲洗后烘干。

### 1.2 吸附试验

#### 1.2.1 吸附等温线

使用磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)配制标准储备液,避光储存。在试验前使用储备液分别配制0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L<sup>-1</sup> 6个浓度的溶液。称取100 mg微塑料置于具塞锥形瓶中,加入磷酸二氢钾溶液1 L,在恒温振荡器中以25℃、190 r·min<sup>-1</sup>的条件持续振荡24 h,经0.45 μm滤膜抽滤后测定滤液中磷酸盐浓度,根据起始浓度与样本浓度差值计算磷酸盐吸附量,每组试验重复3次,试验中设置空白组,空白组只含有微塑料,添加等量纯水。

#### 1.2.2 环境因素对微塑料吸附磷的影响

用0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl和0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH调节pH,设置的pH分别为5、6、7、8、9,温度条件设为15、25、35℃。在调配好的1.0 mg·L<sup>-1</sup>和5.0 mg·L<sup>-1</sup>的1 L磷酸二氢钾溶液中进行相应的吸附试验,其他具体操作同1.2.1。试验中设置空白组,空白组只含有微塑料,添加等量纯水。

#### 1.2.3 土壤-微塑料体系对磷的吸附

土壤中微塑料质量的添加比为0.1%、0.2%、1.0%、10.0%。其中,0.1%的添加比是与环境相关的土壤中微塑料的比例<sup>[7]</sup>,较高的添加比是为模拟微塑料持续累积的污染情况。试验中分别固定土壤、微塑料的添加量为10 g及10 mg,随后分别按照不同的添加比组成土壤-微塑料混合物,与1 L 1.0 mg·L<sup>-1</sup>的磷酸二氢钾溶液混合,在恒温振荡器中以25℃、190 r·min<sup>-1</sup>的条件持续振荡24 h,经0.45 μm滤膜抽滤后测定滤液中磷酸盐浓度,计算起始浓度与样本浓度差值,每组试验重复3次,试验中设置空白对照组,空白组只含有土壤,添加等量纯水。

### 1.3 分析方法

使用Langmuir方程、Freundlich方程及Dubinin-Radushkevich方程进行吸附等温线拟合。

Langmuir方程:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

式中: $Q_e$ 是吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $Q_m$ 是饱和吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_e$ 是溶质的平衡浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $K_L$ 是Langmuir常数,L·g<sup>-1</sup>。

Freundlich方程:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: $K_F$ 是Freundlich常数; $n$ 是Freundlich指数,表示

吸附等温线的非线性程度。

Dubinin-Radushkevich 方程:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

式中:  $\beta$  为常数,  $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ;  $\varepsilon$  为 Polanyi 势能,  $\text{kJ}$ 。

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4)$$

式中:  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ 。

吸附过程中热力学参数计算公式:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

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

式中:  $\Delta G$  为吉布斯自由能变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $K$  为吸附常数;  $\Delta H$  为焓变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ ;  $\Delta S$  为熵变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

使用扫描电子显微镜(SEM)(日立, S-3400N, 日本)进行颗粒微观形貌观测,使用电动固体表面分析仪进行 Zeta 电位测定(安东帕, SurPASS 3, 奥地利),使用全自动比表面积与孔隙度分析仪(康塔, QUADRASORB-SI, 美国)对颗粒比表面积及孔隙度进行测量,使用紫外分光光度计对溶液中氮和磷的浓度进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微塑料的特性

微塑料的表面结构、比表面积、Zeta 电位等通常与其吸附性能密切相关<sup>[15]</sup>。SEM 的结果显示(图1),微塑料表面存在较多的裂纹、褶皱和凹坑。PP 颗粒

多为椭圆状,表面有较多的凹坑,且 PP 颗粒多以团聚体的形式存在,团聚体内部并不紧实,有较大孔隙。而 PS 颗粒多为不规则块状,以单个游离颗粒为主,表面有较多裂纹和褶皱,未见有明显微孔存在。比表面积分析数据表明,PP 的比表面积( $1.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )大于 PS ( $0.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),这可能与其表面存在较多微孔有关,并且其多孔团聚体的形态也会使其比表面积增大;PP 的孔容积( $0.0023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )及平均孔径( $10.01 \text{ nm}$ )也明显大于 PS 的孔容积( $0.0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )及平均孔径( $0.47 \text{ nm}$ )。Zeta 电位描述了微塑料颗粒的表面电势,其很可能影响微塑料颗粒的吸附行为,在不同 pH 下,微塑料的 Zeta 电位也有所不同。如图2所示,微塑料的 Zeta 电位随着 pH 的增加而降低,并且 PS 和 PP

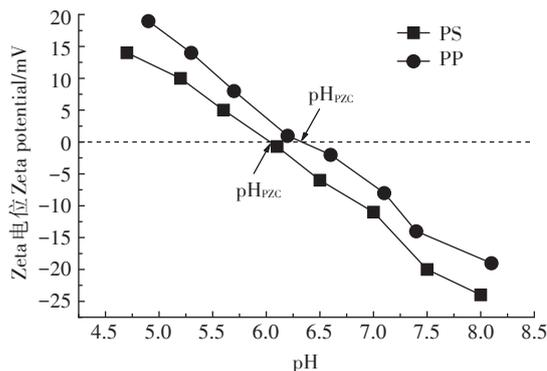


图2 微塑料的 Zeta 电位随 pH 的变化  
Figure 2 The Zeta potentials of microplastics with the change of pH

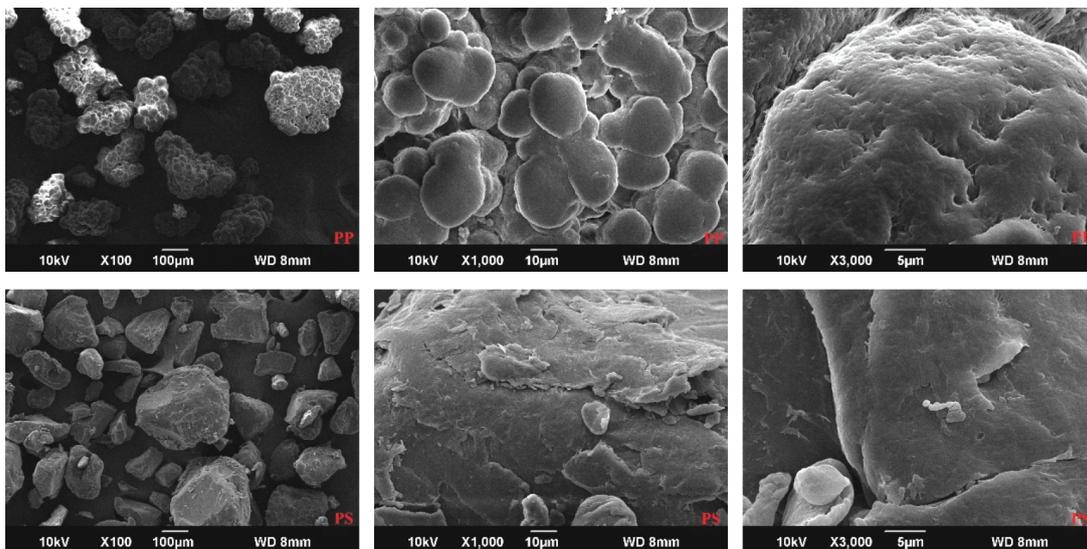


图1 微塑料扫描电镜图像  
Figure 1 SEM image of microplastics

的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )分别在  $\text{pH}$  为 5.92 和 6.45 时达到。

## 2.2 吸附等温线

从图3可以看出,Langmuir方程、Freundlich方程和Dubinin-Radushkevich方程均能较好地对接微塑料吸附磷的过程进行拟合,但3种方程对吸附过程及趋势的判断有所不同。Freundlich方程明显低估了低浓度磷条件下微塑料对磷的吸附量,而又高估了高浓度磷条件下吸附趋势的走向,Langmuir方程和Dubinin-Radushkevich方程对吸附反应的进行及趋势预估的判断较为符合实际。Langmuir方程和Dubinin-Radushkevich方程拟合的决定系数也明显大于Freundlich方程拟合的决定系数(表1)。PP、PS对磷的吸附过程符合Langmuir吸附等温线,表明这两种微塑料对磷的吸附是以单层饱和吸附为主。另外,根据Dubinin-Radushkevich方程可以求出平均吸附自由能 $E=(2\beta)^{-1/2}$ ,当 $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时为物理吸附,当 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时为离子交换化学吸附,当 $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E$ 时为化学吸附<sup>[16]</sup>。计算得到PP、PS对磷的平均吸附自由能分别为 $1.474 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,均小于 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明磷在两种微塑料上的吸附以物理吸附为主。

从吸附等温线和拟合参数可以看出,PP对磷的吸附容量强于PS,Langmuir拟合得到的最大吸附量为 $0.175 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而PS为 $0.153 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。一般来说,比

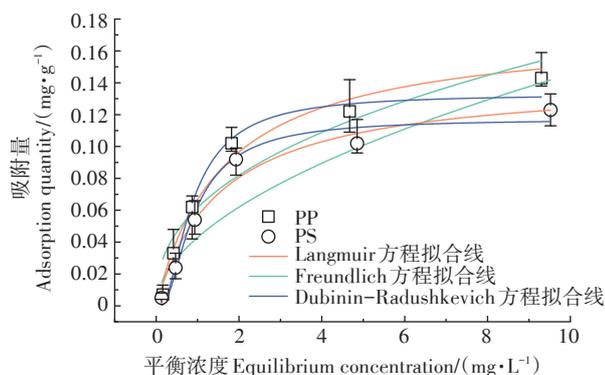


图3 吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms

表面积、总孔体积以及表面形态与微塑料的吸附能力及吸附容量密切相关<sup>[17]</sup>。从表面结构和比表面积分析结果看,疏松多孔的PP拥有比PS更强的吸附性能和更大的吸附容量,能够提供良好的吸附位点,在范德华力的作用下能够吸附更多的物质。另外,结晶度也是微塑料本身的重要特性之一,其大小可能会对微塑料的吸附性能产生影响<sup>[18]</sup>,但不同研究者得出的结论不尽相同。LIU等<sup>[19]</sup>发现高结晶度会导致吸附性能降低,但LIU等<sup>[20]</sup>提出结晶度与吸附性能呈正相关,朱志林<sup>[21]</sup>研究了微塑料对水中环丙沙星的吸附行为,发现未老化微塑料的吸附能力随着结晶度的增加而降低,而老化微塑料呈现相反的趋势。这说明结晶度也许并不是影响微塑料吸附的主导因素。

## 2.3 环境因素对微塑料吸附磷的影响

图4为不同 $\text{pH}$ 条件下微塑料对磷的单位吸附量,可以看出 $\text{pH}$ 对微塑料吸附磷有较明显的影响。在 $\text{pH}$ 为5~9时,微塑料对磷的单位吸附量随 $\text{pH}$ 的增大呈现出先降低后升高的“U型”趋势, $\text{pH}$ 在6~7时,微塑料对磷的单位吸附量最小。一些研究表明,酸性条件或碱性条件会使微塑料发生消化或降解,微塑料表面出现裂纹或腐蚀坑,继而造成其比表面积增大,从而影响其吸附效果<sup>[22-23]</sup>。赵楚云等<sup>[24]</sup>的研究表明,酸、碱及过氧化氢均会对微塑料表面造成影响,在强碱处理后,聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、PP、PS 6种微塑料对铅的吸附量均有所上升。图4还显示在酸、碱处理下,PP对磷的单位吸附量依然大于PS,且相同 $\text{pH}$ 下吸附量差异在 $0.016 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以内,小于Langmuir方程拟合得出的最大吸附容量之间的差异( $0.022 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),说明酸或碱对两种微塑料吸附能力的影响效果几乎相同。另外, $\text{pH}$ 的升高或降低会改变吸附剂的表面电荷,从而影响微塑料的吸附性能<sup>[25]</sup>。在本研究中,微塑料的Zeta电位随 $\text{pH}$ 的增加而降低,当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,微塑料颗粒带正电,此时静电引力的作用利于磷酸根的吸附,并且 $\text{pH}$ 越低,电正性越强,越有利于吸附。但是,随着 $\text{pH}$ 的进一步增大( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ),吸附量并没有因静

表1 吸附拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption

微塑料 Microplastics	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\beta/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	$R^2$
PP	0.175	0.618	0.981	0.062	0.410	0.884	0.132	0.230	0.972
PS	0.153	0.552	0.963	0.043	0.530	0.833	0.117	0.253	0.940

电排斥而降低,反而持续增大,这说明静电作用可能不是微塑料吸附磷的主导作用。

温度的改变也会影响微塑料对磷的单位吸附量。如图5所示,在15℃、初始磷浓度为1.0 mg·L<sup>-1</sup>和5.0 mg·L<sup>-1</sup>的条件下,PS对磷的单位吸附量分别为0.075 mg·g<sup>-1</sup>和0.102 mg·g<sup>-1</sup>,PP分别为0.082 mg·g<sup>-1</sup>和0.129 mg·g<sup>-1</sup>,而当温度升高到35℃时,PS对磷的单位吸附量分别降至0.069 mg·g<sup>-1</sup>和0.083 mg·g<sup>-1</sup>,PP分别为0.069 mg·g<sup>-1</sup>和0.087 mg·g<sup>-1</sup>。说明温度的升高不利于PP、PS这两种微塑料对磷的吸附。表2为两种微塑料对磷吸附的热力学参数,由表可知,吸附过程中的ΔG小于0,说明该吸附过程为自发反应,ΔH和ΔS均小于0,表明两种微塑料对磷的吸附是一个放热和熵减的反应。根据已有研究<sup>[26-27]</sup>,微塑料对多数污染物的吸附均伴有ΔG降低,ΔH和ΔS小于0的现象,污染物分子由无规则的热运动转为自发地吸附在微塑料表面是典型的放热反应。体系放热的本质属

表2 微塑料对磷吸附的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption by microplastics

热力学参数 Thermodynamic parameters	PP			PS		
	15℃	25℃	35℃	15℃	25℃	35℃
ΔG/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-1.342	-1.193	-1.033	-1.871	-1.473	-1.371
ΔH/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-5.961	-5.961	-5.961	-4.751	-4.751	-4.751
ΔS/(kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	-0.014	-0.014	-0.014	-0.010	-0.010	-0.010

性造成了随着温度升高,两种微塑料对磷的单位吸附量的降低。另外,有研究表明,化学吸附的ΔG较小,一般在-400~80 kJ·mol<sup>-1</sup>,而物理吸附的ΔG范围一般为-20~0 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[28]</sup>。由表2可以看出,两种微塑料对磷的吸附过程中ΔG的范围为-1.033~-1.871 kJ·mol<sup>-1</sup>,表明该吸附过程主要为物理吸附。

### 2.4 土壤-微塑料体系下磷的吸附

如图6所示,固定土壤添加量为10 g,按比例添加两种微塑料后,吸附前后磷浓度差值有小幅上升。无论是添加PP还是PS,磷浓度差值变化趋势未见明显差异。模拟微塑料持续累积污染情况下,即添加比为10%,磷浓度差值也仅比0.1%的添加比情况高0.076 mg·L<sup>-1</sup>。说明在土壤-微塑料体系中,PP、PS含量的增加对整个体系吸附磷的促进作用十分有限,并且这个促进作用不会因微塑料的种类不同而产生较大差异。当固定微塑料添加量为10 mg,按比例添加土壤后,吸附前后的磷浓度差值发生了较大变化。随着土壤含量的下降,磷浓度差值发生大幅下滑,在10%的添加比下,磷浓度差值从最高0.721 mg·L<sup>-1</sup>降低到0.066 mg·L<sup>-1</sup>,并且两种微塑料对于吸附前后磷浓度变化同样没有显现出明显差异。通过前后对比可以发现,微塑料可以作为磷在水体或土壤中的“汇”,但在土壤-微塑料共存的体系中,磷的吸附较大程度上是由土壤含量决定,微塑料的持续性积累及微塑料种类对其影响十分有限。但是,较多文献提出微塑料会通过改变土壤的理化性质<sup>[29]</sup>、生物多样性<sup>[30]</sup>及植物的氮磷利用率<sup>[31]</sup>,进而影响土壤对氮磷等物质的吸收。

### 3 结论

(1)比表面积、总孔体积以及表面形态会对微塑料的吸附能力及吸附容量造成较大影响。PP、PS两种微塑料的Zeta电位随pH的增加而降低,并且PS和PP的零电荷点(pH<sub>PZC</sub>)分别在pH为5.92和6.45时达到。

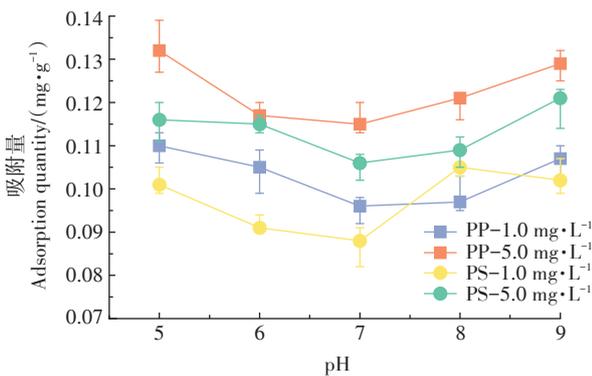


图4 不同pH条件下微塑料对磷的单位吸附量

Figure 4 The unit adsorption capacity of phosphorus on microplastics under different pH

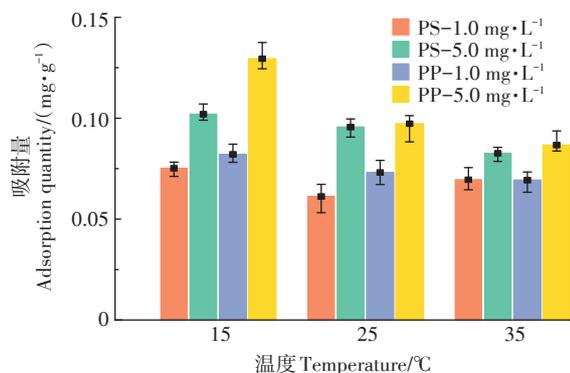


图5 不同温度条件下微塑料对磷的单位吸附量

Figure 5 The unit adsorption capacity of phosphorus on microplastics under different temperatures

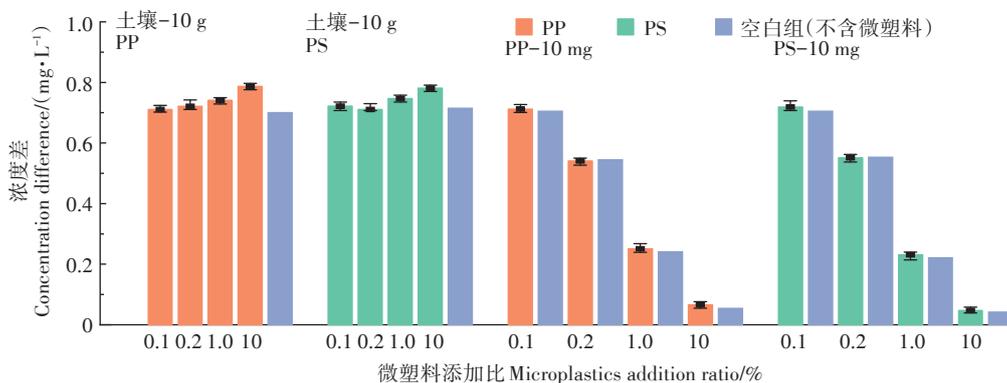


图6 土壤-微塑料体系下磷吸附前后浓度变化

Figure 6 Changes in the concentration of phosphorus before and after adsorption in the soil-microplastic system

(2)从吸附等温过程的拟合结果看,PP、PS对磷的吸附以单层饱和吸附为主,吸附方式主要为物理吸附,吸附过程为放热和熵减的自发反应。

(3)微塑料PP、PS对磷的单位吸附量随pH的增大呈现出先降低后升高的“U型”趋势,在pH 6~7时,微塑料对磷的单位吸附量最小。两种微塑料Zeta电位的改变对其吸附磷的影响效果有限,静电作用不是微塑料吸附磷的主导作用。

(4)在土壤、微塑料共存的体系中,微塑料的持续性积累对整个体系吸附磷的促进作用十分有限,并且这个促进作用也不会因微塑料的种类不同而产生较大差异。

#### 参考文献:

- [1] ATEIA M, ZHENG T, CALACE S, et al. Sorption behavior of real microplastics (MPs): Insights for organic micropollutants adsorption on a large set of well-characterized MPs[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137634.
- [2] 杨杰, 仓龙, 邱炜, 等. 不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(11): 2503-2510. YANG J, CANG L, QIU W, et al. Effects of different soil environmental factors on tetracycline adsorption of microplastics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11): 2503-2510.
- [3] NANDIYANTO A B D, GIRSANG G C S, MARYANTI R, et al. Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste[J]. *Communications in Science and Technology*, 2020, 5(1): 31-39.
- [4] LEE Y K, HUR J. Adsorption of microplastic-derived organic matter onto minerals[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116426.
- [5] BESSON M, JACOB H, OBERHAENSLI F, et al. Preferential adsorption of Cd, Cs and Zn onto virgin polyethylene microplastic versus sediment particles[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 156: 111223.
- [6] 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, 28(5): 7-19. LIU S S, FU J P,

GUO C L, et al. Research progress on environmental behavior and ecological toxicity of microplastics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 28(5): 7-19.

- [7] XU B, LIU F, CRYDER Z, et al. Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 50(8): 1-48.
- [8] MINOR E C, LIN R, BURROWS A, et al. An analysis of microlitter and microplastics from Lake superior beach sand and surface-water[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140824.
- [9] DONG Y, GAO M, QIU W, et al. Adsorption of arsenite to polystyrene microplastics in the presence of humus[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 22-29.
- [10] GAO F, LI J, SUN C, et al. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 144(7): 61-67.
- [11] PAN Z, GUO H, CHEN H, et al. Microplastics in the northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 650(9): 1913-1922.
- [12] WANG Q, ZHANG Y, WANG J X, et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87(1): 37-42.
- [13] AHECHTI M, BENOMAR M, ALAMI M E, et al. Metal adsorption by microplastics in aquatic environments under controlled conditions: Exposure time, pH and salinity[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 52(8): 1-8.
- [14] HE B, DUODU G O, RINTOUL L, et al. Influence of microplastics on nutrients and metal concentrations in river sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114490.
- [15] YAN F Z, YU Y Y, GUI H L, 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(10): 116-209.
- [16] 王玉洁, 唐运平, 顾修君, 等. 不同人工湿地基质对甲苯的比较吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(1): 170-175. WANG Y J, TANG Y P, GU X J, et al. Adsorption of Toluene on different substrates for constructed wetland[J]. *Journal of Agro-Environment Sci-*

- ence, 2015, 34(1):170-175.
- [17] 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.
- [18] NAQASH N, PRAKASH S, KAPOOR D, et al. Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(8):55-61.
- [19] LIU G, ZHU Z, YANG Y, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246(5):26-33.
- [20] LIU F F, ZHOU G Z, ZHU Z L, et al. Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry[J]. *Chemosphere*, 2018, 214(1):688-694.
- [21] 朱志林. 典型微塑料与水环境中PPCPs的复合毒性及吸附行为研究[D]. 山东:山东大学, 2019:44-47. ZHU Z L. The joint toxicity and adsorption behavior between typical microplastics and PPCPs in aquatic environment[D]. Shandong: Shandong University, 2019:44-47.
- [22] DEHAUT A, CASSONE A L, FRERE L, et al. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215(8):223-233.
- [23] HURLEY R R, LUSHER A L, OLSEN M, et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(13):7409-7417.
- [24] 赵楚云, 李小伟, 张鸿元, 等. 化学预处理对微塑料Pb吸附潜力的影响及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(10):3387-3394. ZHAO C Y, LI X W, ZHANG H Y, et al. Effect of chemical pretreatment on adsorption of microplastics to Pb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(10):3387-3394.
- [25] BAI L X, FEI L, PHILIP C, et al. Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240(4):87-94.
- [26] DONG Y, GAO M, QIU W, et al. Adsorption of arsenite to polystyrene microplastics in the presence of humus[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22(3):112-122.
- [27] YUAN F, YUE L, ZHAO H, et al. Study on the adsorption of polystyrene microplastics by three-dimensional reduced graphene oxide[J]. *Water Science & Technology*, 2020, 81(10):59-72.
- [28] YANG G P, DING H Y, CAO X Y, et al. Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: Effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant[J]. *Mar Pollut Bull*, 2011, 62(7):2362-2369.
- [29] 朱永官, 朱冬, 许通, 等. (微)塑料污染对土壤生态系统的影响: 进展与思考[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(1):1-6. ZHU Y G, ZHU D, XU T, et al. Impacts of (micro) plastics on soil ecosystem: Progress and perspective[J]. *Journal of Agro-Environment Sciences*, 2019, 38(1):1-6.
- [30] 张祯明, 罗学刚, 樊有国, 等. 地膜降解物对土壤微生物群落结构和多样性的影响[J]. *水土保持通报*, 2016, 36(2):181-184. ZHANG Z M, LUO X G, FAN Y G, et al. Effects of membrane degradation production on community structure and diversity of soil microorganisms [J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2016, 36(2):181-184.
- [31] 陈熹, 马琼, 陶宗娅, 等. 微塑料对小麦农艺性状及氮素利用效率的影响[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(5):100-106. CHEN X, MA Q, TAO Z Y, et al. Effects of microplastics on agronomic characters and nitrogen utilization efficiency of wheat[J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 43(5):100-106.