

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

引用本文:

刘迪, 童非, 高岩, 等. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1017-1025.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1350>

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>

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>

环丙沙星在黑土及其组分中的吸附行为及铜和钙的影响

谭印月, 徐坚, 顾雪元, 王晓蓉, 童非, 谢锦宇, 姜洋

农业环境科学学报. 2015(12): 2287-2294 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.12.006>

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 859-865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

微塑料和镉及其复合对水稻种子萌发的影响

王泽正, 杨亮, 李婕, 付东东, 胡维薇, 范正权, 彭丽成

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 44-53 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0560>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘迪, 童非, 高岩, 等. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1017–1025.

LIU Di, TONG Fei, GAO Yan, et al. The characteristics and mechanisms of microplastic adsorption by ciprofloxacin in the presence of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5): 1017–1025.



开放科学 OSID

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^{1,2}, 童非², 高岩², 卢信², 樊广萍², 张娅香², 张振华^{2*}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室, 南京 210014)

摘要:为了揭示微塑料在重金属与抗生素共存体系中的吸附特征,以聚酰胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)为典型微塑料,以环丙沙星(CIP)作为目标抗生素,以Cu、Cd为重金属代表,通过批量吸附试验研究了重金属存在下微塑料对CIP的吸附行为及机理。结果表明:PA和PVC两种微塑料对CIP的吸附同时符合Langmuir方程和Freundlich方程,由Langmuir方程拟合得到的CIP对PA和PVC的最大吸附量分别为 $1.846 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.862 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同pH下两种微塑料对CIP的吸附呈现先增加再降低的趋势,pH为6时吸附量达到最大。重金属Cu、Cd存在下的吸附等温线更符合Langmuir方程,Cu的存在显著促进了微塑料对CIP的吸附,而Cd的存在抑制了微塑料对CIP的吸附,Cu、Cd没有改变吸附量随pH变化的趋势。PVC对CIP的吸附以物理吸附为主,PA吸附CIP的机制包括酰胺基与羧基间氢键的产生,此外静电相互作用、极性作用也是两种微塑料吸附CIP的重要机制。研究表明,重金属Cu、Cd存在下,可以改变微塑料对CIP的吸附量,但不会对PA、PVC吸附CIP的机制产生影响。

关键词:微塑料;抗生素;重金属;吸附

中图分类号:X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)05-1017-09 doi:10.11654/jaes.2020-1350

The characteristics and mechanisms of microplastic adsorption by ciprofloxacin in the presence of heavy metals

LIU Di^{1,2}, TONG Fei², GAO Yan², LU Xin², FAN Guang-ping², ZHANG Ya-xiang², ZHANG Zhen-hua^{2*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment in the Lower Yangtze Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China)

Abstract: To determine the characteristics of microplastic adsorption when these materials co-occurring with heavy metals and antibiotics, we studied the adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin (CIP) for polyamide (PA) and polyvinyl chloride (PVC) in the presence of the heavy metals Cu and Cd, based on batch adsorption experiments. The results showed that the adsorption of PA and PVC by CIP conformed to the Langmuir and Freundlich equations. The maximum adsorption capacities of CIP for PA and PVC based on the Langmuir equation were $1.846 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.862 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption of the two microplastics by CIP at different pH values revealed a trend of initial increase followed by a decrease, with the adsorptive capacity reaching a maximum value at pH 6. In the presence of Cu and Cd, the adsorption isotherms were more in line with predictions of the Langmuir equation. Whereas the presence of Cu inhibited

收稿日期:2020-11-21 录用日期:2021-01-27

作者简介:刘迪(1996—),女,山东济宁人,硕士研究生,主要研究方向为环境化学。E-mail:1102751524@qq.com

童非与刘迪同等贡献

*通信作者:张振华 E-mail:zhenhuaz70@hotmail.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41807140);国家重点研发计划项目(2018YFD0800306-5)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41807140); National Key R&D Program of China(2018YFD0800306-5)

microplastic adsorption by CIP, the presence of Cd promoted a significant increase in adsorption. At a given pH value, there was no significant change in the adsorptive capacity of CIP for microplastics in the presence of Cu or Cd. In addition, electrostatic and polar interactions were identified as important mechanisms underlying the adsorption of the two microplastics by CIP. The adsorption of PVC by CIP was found to be predominantly attributable to physical adsorption, whereas the adsorption of PA involves the formation of hydrogen bonds between amide and carbonyl groups. However, although the presence of heavy metals (Cu and Cd) can modify the adsorptive capacity of CIP for the two assessed microplastics, it does not affect the mechanisms whereby CIP adsorbs PA and PVC.

Keywords: microplastic; antibiotic; heavy metal; adsorption

塑料是有机分子以加聚或缩聚反应形成的高分子化合物,在19世纪50年代开始被广泛生产和使用,目前全球超过2.8亿t^[1]。微塑料是指尺寸小于5 mm的微小塑料颗粒,分为初级微塑料和次生微塑料,初级微塑料指生产之初即以微小颗粒存在的塑料,次级微塑料是塑料经物理、化学和生物过程破碎后,再暴露于紫外线下被催化光氧化而形成的^[2-3]。目前,微塑料作为新型污染物被持续检出,已成为全球性环境污染问题^[4]。微塑料具有的体积小、难降解等特点,使其可以长期稳定地存在于环境中,并且极易结合其他污染物质而形成复合污染,微塑料还可负载环境中的微生物,以影响微生物的迁移^[5-6]。环境中的微塑料还可通过地表径流进入水体,亦可通过塑料薄膜、污水污泥以及有机肥的使用进入土壤^[7]。微塑料可对水生生物以及土壤微生物产生毒害作用,并且会通过食物链进行生物蓄积和生物放大^[8]。

抗生素在全球范围内被广泛使用,且用量极大,世界抗生素年使用总量可高达20万t,近年来抗生素使用量持续增加,我国2009年到2013年的抗生素使用量增加了1.5万t^[9]。环境中的抗生素污染较为严重,并且由于抗生素半衰期较长,不易被降解,不仅会直接对生物体产生危害,还可能引发抗性基因扩散的风险^[10]。由于氟喹诺酮类抗生素含有一NH₂、一COOH,其会随pH变化而呈现出阳离子、两性离子和阴离子的形态,因此其吸附行为的研究比较复杂^[11]。

重金属既可以单一污染物形式存在,亦可与环境中的抗生素结合形成重金属-抗生素复合污染物,从而对环境乃至生态系统造成有害影响^[12]。微塑料的比表面积较大且含有一些疏水性成分,这使其对环境中的重金属、抗生素等污染物具有一定的吸附作用^[13]。微塑料、抗生素和重金属三者共存既可对土壤生物产生联合毒性,又可影响抗生素、重金属在土壤中的分配,从而对土壤生态系统产生危害^[14]。此外,微塑料可作为载体影响抗生素和重金属的迁移,从而影响其在全球范围内的分布,抗生素和重金属亦可影

响微塑料的降解过程^[15]。

微塑料对抗生素、重金属均有一定的吸附作用,抗生素和重金属之间也可以相互作用,因此研究三者之间的作用机制对评价微塑料的环境风险有着重要意义。微塑料环境行为的研究尚处于前期阶段,当前研究集中在微塑料对环境中的单一抗生素或单一重金属的吸附作用方面。Xu等^[16]研究了海水中聚乙烯对磺胺甲恶唑的吸附行为,发现二者相互作用的机理主要是范德华力,pH、可溶性有机质等对吸附的影响较小。Zhou等^[17]研究了微塑料在不同pH下对Cd的吸附-解吸机理,发现吸附-解吸过程主要受 π - π 作用、静电作用等影响,腐植酸存在促进了Cd在微塑料上的解吸。但在重金属与抗生素的共存体系中,对于微塑料吸附行为的研究比较少。

因此,本文选取聚酰胺(PA)和聚氯乙烯(PVC)两种微塑料,选取环丙沙星(CIP)为目标抗生素,研究重金属(Cu、Cd)存在下,微塑料对抗生素的吸附行为及pH对吸附的影响,从而分析微塑料的吸附特征,并通过扫描电镜、傅里叶红外光谱分析、Zeta电位测定等进一步阐述吸附机制。

1 材料与方法

1.1 试验材料

PA购买于麦克林公司,PVC购买于阿拉丁公司。CIP(麦克林)纯度98%,2℃保存。试验中所使用的氯化钠为分析纯,乙腈为色谱纯,其他化学试剂都为优级纯,且所有溶液均使用超纯水配制。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附等温线

称取0.01 g CIP于100 mL烧杯中,用超纯水溶解,并定容至100 mL,于超声清洗仪中超声15 min,得到100 mg·L⁻¹ CIP储备液。将0.02 g PA或PVC加入到25 mL玻璃瓶中,加入CIP储备液和NaCl背景溶液,使最终的体积为10 mL,调节pH到6,试验设置7个CIP浓度,分别为0.4、0.8、1.6、2.4、4、8、16 mg·L⁻¹。

将玻璃瓶放入振荡箱中,在 25 ℃、180 r·min⁻¹ 的条件下振荡 48 h,振荡过程中调节 pH 2~3 次,以避免吸附过程中 pH 变化造成试验误差。振荡后离心,用 0.22 μm 滤膜过滤,待测。为避免除微塑料吸附 CIP 外因其他因素造成的 CIP 减少而带来的试验误差,本试验设计了无微塑料的空白样品和标准曲线,并且每个处理设置了 3 个重复。

1.2.2 pH 对微塑料吸附 CIP 的影响

设置的 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9。溶液分别用 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH, CIP 浓度为 4 mg·L⁻¹,其他操作同 1.2.1。

1.2.3 重金属对微塑料吸附 CIP 的影响

(1) 重金属存在下的吸附等温线

称取 0.017 0 g CuCl₂、0.022 8 g CdCl₂ 于不同的烧杯中,用超纯水溶解,并定容至 100 mL,得到 1 mmol·L⁻¹ CuCl₂、CdCl₂ 储备液,将 0.1 mL CuCl₂、CdCl₂ 储备液分别加入不同的玻璃瓶中,使重金属浓度为 0.01 mmol·L⁻¹,其他操作同 1.2.1。

(2) pH-重金属对微塑料吸附 CIP 的影响

将 0.1 mL CuCl₂、CdCl₂ 储备液分别加入到不同玻璃瓶中,其他操作同 1.2.2。

1.3 分析方法

使用扫描电镜(SEM, ZEISS EVOL S10, 30~77, 德国)表征 PA、PVC 的微观形态;使用纳米粒度电位分析仪(NICOMP, Z3000, 美国)测定 pH 为 3~9 时微塑料的表面电位;采用激光粒度仪(Mastersizer 2000, 英国)测定微塑料的粒径,采用全自动比表面积分析仪(Micromeritics Instrument Corporation TriStar II 3020 3.02, 美国)测定微塑料的比表面积。采用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific, Nicolet iS-50, 美国)测量不同条件下微塑料吸附 CIP 前后的红外吸收光谱,光谱范围 525~4 000 cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 4.000。

CIP 含量使用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1260, 美国)进行测定,采用紫外检测器和 5 μm 4.6×250 mm XBridge-C18 色谱柱。CIP 的 HPLC 测定条件为:进样量 20 μL,柱温 30 ℃,流速 1 mL·min⁻¹,检测波长 280 nm。流动相:乙腈:0.025 mol·L⁻¹ 磷酸(pH 2.4)=20:80(V:V),在此条件下 CIP 的保留时间为 4.10 min, HPLC 的检测限为 0.2 mg·L⁻¹。

1.4 吸附模型

Langmuir 等温吸附模型:

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

Freundlich 等温吸附模型:

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

式中: Q_e 为单位质量吸附剂表面吸附 CIP 的量, mg·g⁻¹; Q_m 为吸附剂表面的最大吸附量, mg·g⁻¹; C_e 为平衡溶液中 CIP 的浓度, mg·L⁻¹; K_L 为 Langmuir 常数, L·g⁻¹; K_F 为 Freundlich 分配系数; n 为无量纲。

1.5 数据处理和分析

使用 Excel 2010 (Microsoft, 美国) 进行数据处理和分析, Origin 2018 (OriginLab, 美国) 作图。

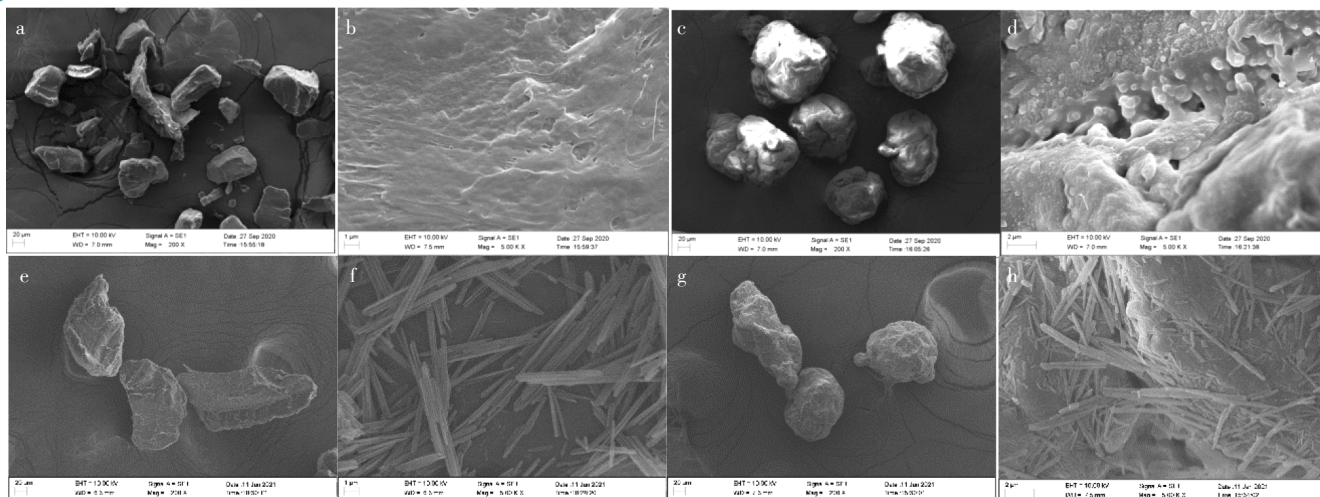
2 结果与讨论

2.1 微塑料形貌及表征

两种微塑料吸附 CIP 前后的 SEM 图像如图 1 所示, PA 呈不规则柱状结构, 表面较为平坦, PVC 为球形结构, 表面存在明显褶皱, 且有不规则突起, 孔隙较多。观察图 1e 和图 1g 发现, 吸附后的 PA 及 PVC 表面有绒毛, 与 CIP 吸附前明显不同。图 1f 和图 1h 显示, CIP 呈细条状, 大量密集地附着在 PA 和 PVC 表面。由表 1 可以看出, PA 含有一个酰胺基, PVC 含有 1 个氯原子。PA、PVC 的比表面积分别为 13.7 m²·g⁻¹ 和 9.3 m²·g⁻¹, 粒径分别为 164.7 μm 和 135.9 μm。图 2 为不同 pH 下 PA、PVC 的 Zeta 电位图, 可以看出 PA、PVC 的电位均随 pH 增加而降低, pH 为 3~9 时, PA 的电位变化范围为 3.5~-40.0 mV, PA 带正电荷和负电荷, PVC 在 pH 为 3~9 时均带负电荷, 电位变化范围为 -3.47~-21.3 mV。微塑料的结构及表面特性是影响其吸附能力的重要因素, PA 与 PVC 表面差异较大, 从而影响了其对环丙沙星的吸附^[18]。

2.2 吸附等温线

pH 为 6 的情况下, 使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型拟合了 PA、PVC 对 CIP 的吸附等温线, 如图 3 所示, 拟合参数见表 2。从表 2 可以看出, 通过两种吸附模型拟合出的 R^2 均在 0.9 以上, 说明 PA、PVC 对 CIP 的吸附均同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 说明吸附既包含单层吸附, 又存在多层吸附。两种微塑料对 CIP 的吸附均符合非线性模型, 说明微塑料对 CIP 的吸附不是简单的分配作用, 除疏水作用外, 还受其他作用的影响。由 Langmuir 方程拟合出的 PA、PVC 对 CIP 的 Q_m 分别为 1.846、1.862 mg·g⁻¹, Freundlich 吸附方程拟合出的 K_F 分别为 0.477、0.484, PVC 的 Q_m 和 K_F 均略大于 PA, 说明 PVC 对 CIP 的吸附能力略强于 PA。此外, 吸附剂的吸附性能也可以通过 Langmuir 吸附方程的 K_L 值和 Freundlich 吸附方程



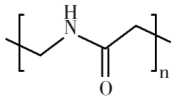
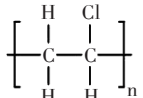
a,b:PA吸附前;c,d:PVC吸附前;e,f:PA吸附后;g,h:PVC吸附后
a,b:PA before adsorption;c,d:PVC before adsorption;e,f:PA after adsorption;g,h:PVC after adsorption

图1 微塑料吸附环丙沙星前后的扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron micrographs of microplastics

表1 微塑料的结构与性质

Table 1 Structure and properties of microplastics

微塑料 Microplastic	结构 Chemical construction	粒径 Particle size/ μm	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
聚酰胺 PA		164.7	13.7
聚氯乙烯 PVC		135.9	9.3

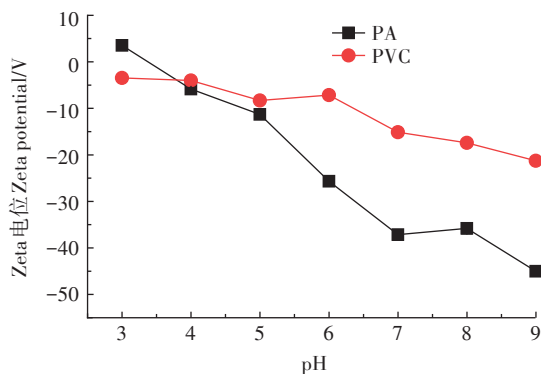


图2 不同pH下两种微塑料的Zeta电位

Figure 2 Zeta potential of two microplastics at different pH

的 $1/n$ 来反映, K_L 值小于1, $1/n$ 值在0.5左右,说明PA、PVC对CIP的吸附比较容易进行。PA和PVC的 K_L 值相差较小,PVC的 $1/n$ 值小于PA,也进一步说明PVC

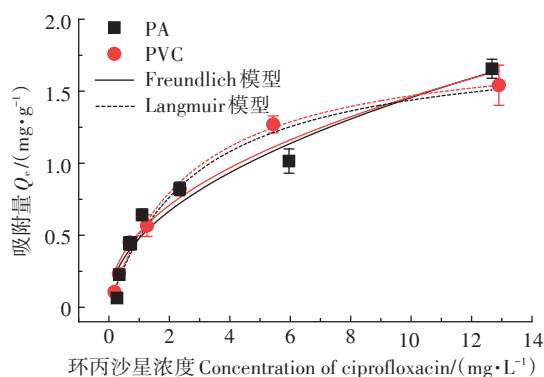


图3 环丙沙星在两种微塑料上的吸附等温线
(pH=6,温度 25℃)

Figure 3 The adsorption isotherms of two microplastics on ciprofloxacin (pH=6,temperature 25℃)

表2 吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the adsorption model

微塑料 Microplastic	Langmuir吸附方程			Freundlich吸附方程		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
PA	1.846	0.352	0.937	0.477	0.518	0.950
PVC	1.862	0.372	0.994	0.484	0.451	0.962

对CIP的吸附能力强于PA。Li等^[19]研究了淡水和海水系统中5种微塑料(聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、PA和PVC)对磺胺嘧啶、阿莫西林、四环素、CIP、甲氧苄啶的吸附行为,发现PA和PVC对CIP的吸附行为更符合非线性模型,这与本研究结果一致,但其研究表明PA对CIP的最大吸附量大于PVC,这与本研究不

同,可能是由于试验条件(pH)不同,也可能与所用微塑料存在差异有关。

微塑料吸附抗生素的行为受到很多因素影响,由于微塑料具有疏水性,所以疏水相互作用是其吸附疏水性 CIP 的关键机制^[20],另外微塑料的比表面积、极性、结晶程度等性质也会对其吸附行为产生影响。由于两种微塑料 PA、PVC 均有极性,CIP 具有氨基、羧基、苯环等极性官能团,故两种微塑料可能通过极性-极性与 CIP 相互作用。PVC 极性较强,其对 CIP 的吸附量高于 PA,可能是由于极性作用在微塑料吸附 CIP 的过程中起了一定作用。PVC 的粒径较 PA 小,小粒径微塑料吸附能力强,说明物理吸附在两种微塑料吸附 CIP 的过程中起着重要作用。PA 的比表面积大于 PVC,但其吸附能力弱于 PVC,说明比表面积在微塑料吸附 CIP 的过程中作用较小。此外,氢键相互作用在微塑料对抗生素的吸附中也起着重要作用。PA 具有酰胺基,可通过氢键与 CIP 相互作用,从而在一定程度上增强 PA 对 CIP 的吸附强度^[21],但 PA 对 CIP 的吸附量小于 PVC,说明氢键相互作用不是影响两种微塑料吸附 CIP 的最关键机制。静电相互作用也是微塑料吸附抗生素的重要机制。Liu 等^[22]研究了原始和老化微塑料 PS 和 PVC 对 CIP 的吸附行为,发现带负电的微塑料和两性离子 CIP 之间可以产生静电相互作用,从而对吸附量产生影响。微塑料的性质影响其对 CIP 的吸附行为,此外静电相互作用、氢键作用等亦会对吸附过程造成影响。

2.3 不同 pH 条件下微塑料对 CIP 的吸附

图4显示了 pH 对 PA、PVC 吸附 CIP 的影响。pH 为 3~6 时,PA 和 PVC 对 CIP 的吸附量随 pH 的增加而增加,pH 为 6~9 时,二者对 CIP 的吸附量随 pH 的增加

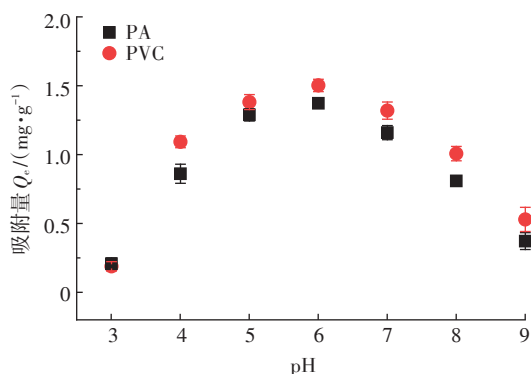


图4 不同 pH 下微塑料对环丙沙星的吸附

Figure 4 Adsorption of microplastics to ciprofloxacin at different pH values

而降低。pH 为 6 时,PA、PVC 对 CIP 的吸附量均达到最大,分别为 $1.470 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.504 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CIP 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,任一 pH(3~9)下 PVC 对 CIP 的吸附量均大于 PA,可能是因为 PVC 的粒径小,表面的微孔数量多。此外,由于 PVC 具有含氯官能团,极性强于 PA,可能也在一定程度上提高了它的吸附能力。Gao 等^[23]研究了 PVC、聚丙烯、PA、聚乙烯、聚甲醛 5 种微塑料对重金属的吸附行为,发现 PVC 的吸附能力显著高于其他 4 种,这是由于 PVC 含有氯的官能团。微塑料的带电状态在不同 pH 下表现不同,不同 pH 下 CIP 也呈现不同的离子形态,这影响了微塑料对 CIP 的吸附行为,pH<6 时,CIP 在溶液中以阳离子形式存在,pH 为 6~8 时,CIP 主要以两性离子存在,pH>8 时,CIP 以阴离子形式存在^[24]。Zeta 电位图显示,除 pH 为 3 时 PA 带少量正电荷外,其余 pH 下 PA 均带负电,PVC 在 pH 为 3~9 时带负电荷,且随着 pH 增大负电荷增多。低 pH 下,CIP 以 CIP^+ 的形式存在,此时溶液中较多的 H^+ 会和 CIP^+ 竞争 PA、PVC 表面的吸附位点,从而使得低 pH 下两种微塑料对 CIP 的吸附量较低。PA 在低 pH 下吸附量低的另一个原因是低 pH 下 PA 带有少量正电荷,会和带正电的 CIP 之间产生静电斥力。随 pH 升高,溶液中 H^+ 减少,两种微塑料均带负电荷且负电荷呈增加的趋势,会与 CIP^+ 产生静电引力,从而使吸附量增加。pH>6 时,CIP 以两性离子和阴离子的形式存在,PA、PVC 均带负电荷,微塑料与以阴离子形式存在的 CIP 之间产生静电斥力,使得 PA、PVC 对 CIP 的吸附量下降。这说明静电作用在 PA、PVC 吸附 CIP 的过程中起关键作用。Xu 等^[25]研究发现聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯对四环素的吸附量随 pH 的增加呈现先增加再降低的趋势,pH 为 6 时,吸附达到峰值,pH 较高或较低时,静电斥力抑制了 3 种微塑料对四环素的吸附。

2.4 重金属离子对微塑料吸附 CIP 的影响

2.4.1 Cu 和 Cd 存在下微塑料对 CIP 的吸附等温线

图5为重金属 Cu、Cd 存在下,使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合出的 PA、PVC 对 CIP 的吸附等温线,拟合参数如表3所示。由表3可知,不同体系中由 Langmuir 拟合出的 R^2 均在 0.9 以上,说明重金属 Cu、Cd 存在下,PA、PVC 对 CIP 的吸附更符合 Langmuir 方程,重金属共存体系中微塑料吸附 CIP 的主要方式为单层吸附。重金属 Cu 存在下,PA、PVC 对 CIP 的最大吸附量由 1.846 、 $1.862 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 3.373 、 $2.862 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;重金属 Cd 存在下,PA 和 PVC 对 CIP 的

最大吸附量分别降低至 1.493、1.242 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

重金属对微塑料吸附抗生素的影响比较复杂,一方面重金属可以通过离子交换作用和静电作用等吸附到微塑料上,占据微塑料表面的吸附位点,从而削弱微塑料对抗生素的吸附^[26-27]。另一方面,重金属可通过阳离子架桥作用、与抗生素形成表面配合物等途径增强微塑料对抗生素的吸附^[28-29]。 Cu^{2+} 通过离子交换作用向溶液中释放弱键合离子,使其容易被微塑料

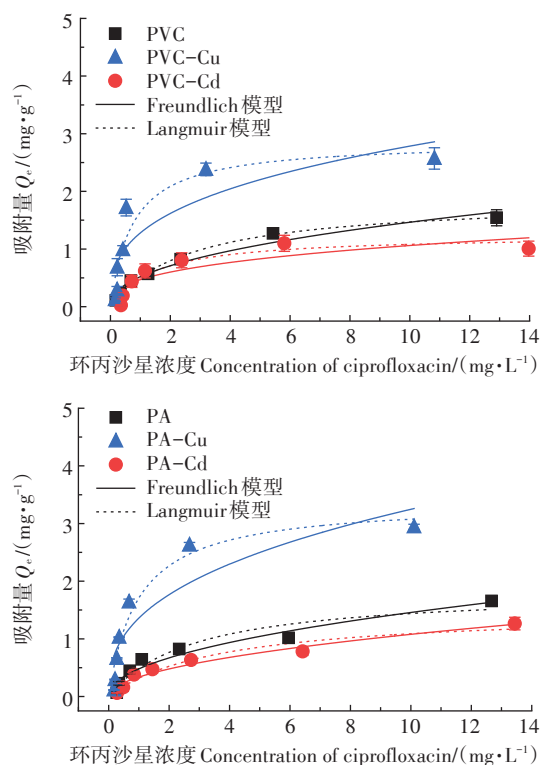


图5 Cu、Cd存在下环丙沙星在微塑料上的吸附等温线 (pH=6, 温度 25 $^{\circ}\text{C}$)

Figure 5 The adsorption isotherm of microplastics on ciprofloxacin in the presence of Cu and Cd (pH=6, temperature 25 $^{\circ}\text{C}$)

表3 Cu、Cd存在下吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the adsorption model in the presence of Cu and Cd

类别 Category	Langmuir吸附方程			Freundlich吸附方程		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
PA	1.846	0.352	0.937	0.477	0.518	0.950
PA-Cd	1.493	0.268	0.949	0.334	0.507	0.960
PA-Cu	3.373	1.018	0.949	1.357	0.379	0.820
PVC	1.862	0.372	0.994	0.484	0.451	0.962
PVC-Cd	1.242	0.661	0.911	0.467	0.355	0.752
PVC-Cu	2.862	1.337	0.900	1.277	0.338	0.767

吸附,另外 Cu^{2+} 也易与CIP结合,起到连接微塑料和抗生素的作用,因此 Cu^{2+} 的存在促进了PA、PVC对CIP的吸附。但 Cd^{2+} 的半径较大,可多占据微塑料表面的吸附点位,且其阳离子架桥作用弱,与CIP主要表现为竞争吸附,所以 Cd^{2+} 的存在阻碍了两种微塑料对CIP的吸附。Yu等^[30]研究了不同浓度下5种重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pb^{2+})对PVC吸附左氧氟沙星(OFL)的影响,发现 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{2+} 3种重金属离子的存在显著促进了PVC对OFL的吸附,而 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的存在削弱了PVC对OFL的吸附,这一结论与本研究相似。但同一重金属对微塑料吸附不同抗生素的作用效果也可能存在差异。Yu等^[14]研究发现, Cd^{2+} 促进了聚乙烯、PA、PVC对四环素(TC)的吸附,而 Cu^{2+} 对3种微塑料吸附TC起抑制作用,这一结论与本研究不同,可能是因所用重金属浓度不同造成的。重金属对微塑料吸附抗生素的作用可随抗生素与重金属的比值而变化,二者既可协同作用,亦可出现相互间的竞争性吸附^[31]。

2.4.2 不同pH下,重金属Cu、Cd对微塑料吸附CIP的影响

不同pH下,重金属Cu、Cd对PA、PVC吸附CIP的影响如图6所示。重金属Cu、Cd存在下,PA、PVC对CIP的吸附量随pH增大均呈现先增加再降低的趋势。pH为6时,吸附量最大,Cu存在下PA、PVC对CIP的吸附量分别为 (1.875 ± 0.089) 、 (1.853 ± 0.087) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,Cd存在下PA、PVC对CIP的吸附量分别为 (1.291 ± 0.073) 、 (1.182 ± 0.049) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。重金属Cu促进了PA、PVC对CIP的吸附,Cd减弱了PA、PVC对CIP的吸附。微塑料可以通过带电荷的位点直接吸附金属离子,或者通过塑料表面的中性区域与金属离子形成复合物以达成吸附目的^[32]。由于两种微塑料带负电,它们可以与重金属离子产生静电作用,另外CIP具有羧基和羰基官能团,使其可以与金属发生络合作用^[33]。以往的研究表明Cu与CIP的络合作用强于Cd,Cu的存在促进了PA、PVC对CIP的吸附,说明重金属与CIP之间的络合作用对于促进微塑料吸附CIP有一定作用。

重金属Cu、Cd存在与否,PA、PVC对CIP的吸附量随pH变化的趋势基本一致,与无重金属存在相比,Cu使两种微塑料对CIP的吸附量在任一pH下均明显升高,Cd则减弱了两种微塑料对CIP的吸附,且对PVC吸附CIP的减弱作用较强。重金属Cu、Cd对PA、PVC吸附CIP的作用受pH影响较小。酸性条件下,

微塑料表面的重金属与CIP的羧基络合,重金属-CIP络合体系带正电荷,微塑料表现出负电荷增加的趋势,由于静电引力,使吸附量上升;pH>6时,以阴离子形式存在的CIP与带负电的微塑料之间产生静电斥力,使吸附量下降,所以重金属存在下,微塑料的吸附峰仍在pH为6时出现。

2.5 红外分析

图7为不同pH、不同重金属存在下PA和PVC吸附CIP前后的红外谱图。图7a显示,1705 cm^{-1} 处是—COOH产生的峰,1620 cm^{-1} 处是CIP的C=O产生的峰。PA的红外谱图中3293 cm^{-1} 处的峰是缔合态

N—H伸缩振动产生的,PA吸附CIP后此峰强度增加,可能是由PA的C=O与CIP的N—H结合造成的。1629 cm^{-1} 处为酰胺I带,此处的峰由C=O伸缩振动产生,PA吸附CIP后此峰变强,可能是由于PA的酰胺基与CIP的羰基形成了分子间氢键。1542 cm^{-1} 处为酰胺II带,此峰主要是由N—H弯曲振动产生,吸附CIP后此峰变强。1246 cm^{-1} 为酰胺III带,此峰主要由C—N伸缩振动产生。677、600 cm^{-1} 处的峰是由O=C—N弯曲振动产生,吸附后此峰强度增加,这进一步证实了PA的酰胺基与CIP的羰基结合,使O=C—N结构增加。以上说明PA吸附CIP的过程为化

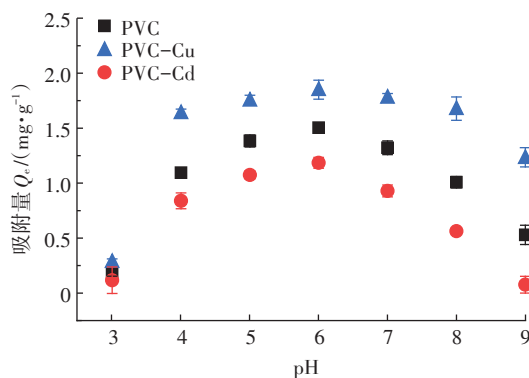
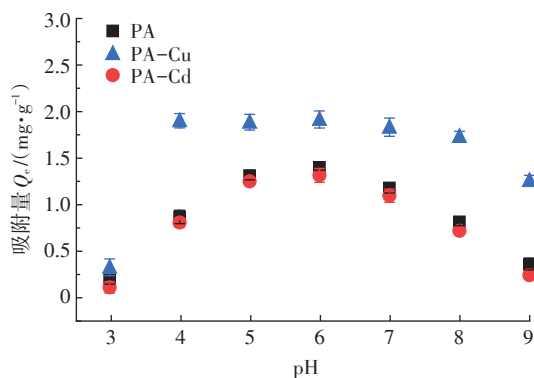


图6 Cu、Cd存在下pH对微塑料吸附环丙沙星的影响

Figure 6 The effect of pH on the adsorption of microplastics to ciprofloxacin in the presence of Cu and Cd

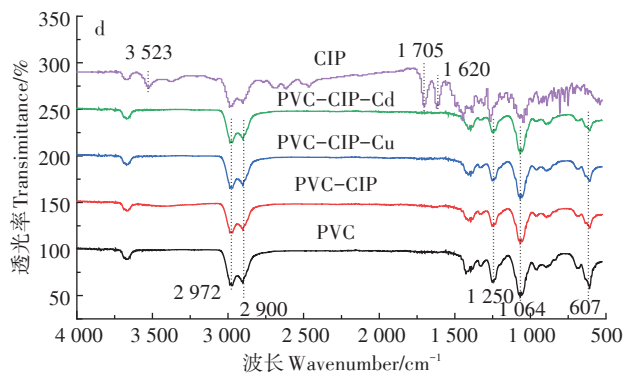
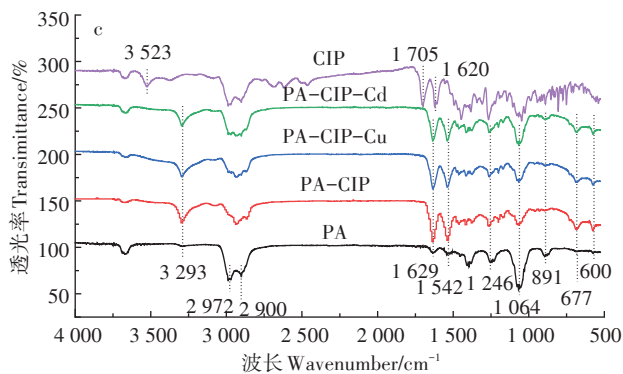
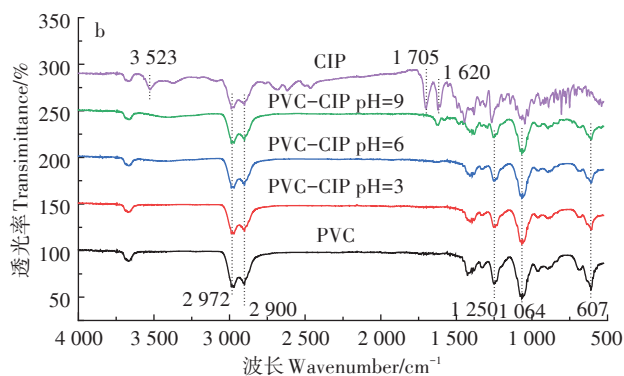
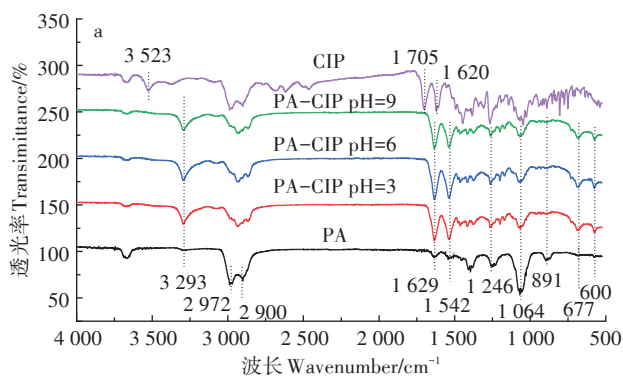


图7 微塑料吸附环丙沙星前后的红外光谱图

Figure 7 Infrared spectra before and after adsorption of microplastics to ciprofloxacin

学吸附,主要吸附机制是PA的酰胺基与CIP的羰基间形成氢键。图7b显示,607 cm^{-1} 处的峰是由C—Cl拉伸振动产生,此处峰强变弱,说明吸附可能发生在这个位置。2 972、2 900 cm^{-1} 处分别是C—H、CH₂的峰,1 064 cm^{-1} 处是C—C伸缩振动产生的峰,PVC吸附CIP前后的红外谱图相差较小,这说明PVC吸附CIP的主要机制为物理吸附,这一结论与Liu等^[22]研究一致。综合图7a和图7b可看出,pH为3、6、9时PA、PVC吸附CIP后的红外谱图基本无变化,图7c和图7d显示,重金属Cu、Cd存在未使PA、PVC吸附CIP的红外谱图产生变化,说明pH、重金属并未对PA、PVC吸附CIP的机制产生影响。

3 结论

(1)pH为6时,PA和PVC对CIP的吸附均可用Langmuir方程和Freundlich方程来拟合,说明PA和PVC对CIP的吸附过程中同时存在单层吸附和多层吸附,PVC对CIP的吸附能力强于PA。

(2)pH3~9时,PA和PVC对CIP的吸附呈现先增加再降低的趋势,吸附量在pH为6时达到最大,任一pH下,PVC对CIP的吸附量均大于PA。

(3)重金属Cu、Cd存在下,PA和PVC的吸附等温线更加符合Langmuir方程,Cu的存在显著促进了两种微塑料对CIP的吸附,Cd的存在减弱了两种微塑料对CIP的吸附。重金属Cu、Cd存在下微塑料吸附对CIP的吸附量呈先增加再降低的趋势,当pH为6时,吸附量达到最大。

(4)PVC对CIP的吸附以物理吸附为主导,PA吸附CIP的过程中有氢键的产生,此外两种微塑料吸附CIP的过程受极性作用、静电作用等影响。pH、重金属并未对PA和PVC吸附CIP的机制产生影响。

参考文献:

- [1] Waeger P A, Hischer R. Life cycle assessment of post-consumer plastics production from waste electrical and electronic equipment (WEEE) treatment residues in a Central European plastics recycling plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 529: 158–167.
- [2] Wang T, Li B J, Zou X Q, et al. Emission of primary microplastics in mainland China: Invisible but not negligible[J]. *Water Research*, 2019, 162: 214–224.
- [3] Silva A B, Bastos A S, Justino C I L, et al. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1017: 1–19.
- [4] Tang S Y, Gao L, Gao H Z, et al. Microplastics pollution in China water ecosystems: A review of the abundance, characteristics, fate, risk and removal[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(8): 1495–1508.
- [5] Gong J, Xie P. Research progress in sources, analytical methods, eco-environmental effects, and control measures of microplastics[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126790.
- [6] Hirai H, Takada H, Ogata Y, et al. Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1683–1692.
- [7] Paletta A, Leal Filho W, Balogun A L, et al. Barriers and challenges to plastics valorisation in the context of a circular economy: Case studies from Italy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118149.
- [8] Su L, Nan B, Craig N J, et al. Temporal and spatial variations of microplastics in roadside dust from rural and urban Victoria, Australia: Implications for diffuse pollution[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126567.
- [9] An J, Chen H, Wei S, et al. Antibiotic contamination in animal manure, soil, and sewage sludge in Shenyang, northeast China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(6): 5077–5086.
- [10] Andriamalala A, Vieuble-Gonod L, Dumeny V, et al. Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 607–615.
- [11] 郭丽, 王淑平, 周志强, 等. 环丙沙星在深浅两层潮土层中吸附-解吸特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(12): 2359–2367.
- [12] GUO Li, WANG Shu-ping, ZHOU Zhi-qiang, et al. Adsorption and desorption of ciprofloxacin by surface and subsurface soils of ustic cambosols in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12): 2359–2367.
- [13] Yao N, Li C, Yu J Y, et al. Insight into adsorption of combined antibiotic-heavy metal contaminants on graphene oxide in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116278.
- [14] Wang J, Peng J, Tan Z, et al. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 248–258.
- [15] Yu F, Yang C F, Huang G Q, et al. Interfacial interaction between diverse microplastics and tetracycline by adsorption in an aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 721: 137729.
- [16] Chen G, Zhao L, Dong Y H. Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193(20): 128–138.
- [17] Xu B, Liu F, Brookes P C, et al. The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 131: 191–196.
- [18] Zhou Y, Yang Y, Liu G, 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: 116209.
- [19] 王一飞, 李森, 于海瀛, 等. 微塑料对环境中有机污染物吸附解吸的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(4): 23–30.
- [20] WANG Yi-fei, LI Miao, YU Hai-ying, et al. Research progress on the adsorption and desorption between microplastics and environmental organic pollutants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(4): 23–30.

- [19] Li J, Zhang K, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:460–467.
- [20] Rochman C M, Hoh E, Hentschel B T, et al. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for Plastic Marine Debris[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3):1646–1654.
- [21] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(1):133–140. HUANG Xiang-feng, XIONG Yong-jiao, PENG Kai-ming, et al. The progress of antibiotics removal performance under the complexation effect of metal ions[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1):133–140.
- [22] 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, 246:26–33.
- [23] 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, 144:61–67.
- [24] Li H, Zhang D, Han X, et al. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics[J]. *Chemosphere*, 2014, 95:150–155.
- [25] Xu B, Liu F, Brookes P C, et al. Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240:87–94.
- [26] Lin L C, Thirumavalavan M, Wang Y T, et al. Effect of preparation conditions on the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by mesoporous silica materials prepared using organic template (HDTMAB)[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(9):3667–3673.
- [27] Hu Y, Wang L, Shen J, et al. Preparation and characterization of porous cationic poly [styrene-co-(N, N'-dimethylaminoethyl methacrylate)] nanoparticles and their adsorption of heavy metal ions in water[J]. *Polymer International*, 2018, 67(5):535–543.
- [28] 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 等. 微塑料对水中Cu离子和四环素的吸附行为[J]. 环境科学, 2020, 41(8):3675–3683. XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, et al. Sorption behaviors of copper ions and tetracycline on microplastics in aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8):3675–3683.
- [29] 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 Jie, CANG Long, QIU Wei, et al. Effects of different soil environmental factors on tetracycline adsorption of microplastics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11):2503–2510.
- [30] Yu F, Li Y, Huang G, et al. Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 260:127650.
- [31] Ma X Y, Yang C, Jiang Y, et al. Desorption of heavy metals and tetracycline from goethite-coated sands: The role of complexation[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 573:88–94.
- [32] Guo X, Wang J. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142:1–14.
- [33] Song M, Wei Y, Yu L, et al. The application of prepared porous carbon materials: Effect of different components on the heavy metal adsorption[J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(6):534–541.