

自然老化抑制聚苯乙烯微塑料吸附壬基酚的机理

康春莉, 丁伟恒, 何水源, 于舒弋, 杜蕊含, 陈薇薇

(吉林大学 新能源与环境学院, 长春 130012)

摘要: 基于自然老化对微塑料吸附行为的重要影响, 选取商用聚苯乙烯(PS)咖啡杯盖为微塑料的来源, 利用室外自然过程获取自然老化的微塑料, 选择壬基酚(NP)为目标污染物, 研究自然老化前后 PS 微塑料对 NP 的吸附动力学和热力学特征, 并结合扫描电子显微镜、比表面积分析仪、红外光谱和 X 射线光电子能谱等表征方式研究自然老化对微塑料吸附 NP 的影响机理。结果表明: 伪二级(PSO)动力学模型能较好地拟合 PS 微塑料吸附 NP 的动力学过程; Henry 模型和 Freundlich 模型均能较好地拟合 PS 微塑料对 NP 的吸附等温线。PS 微塑料对 NP 的吸附机理包括分配作用、范德华力、氢键作用、 π - π 相互作用和疏水相互作用, 老化后的 PS 和 NP 间的 π - π 相互作用和疏水相互作用减弱, 从而抑制了 NP 的吸附。研究结果为准确评估 PS 微塑料和 NP 的生态风险提供了理论依据。

关键词: 微塑料; 聚苯乙烯; 自然老化; 壬基酚; 吸附

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)01-0262-09

Mechanism of Natural Aging Inhibiting Adsorption of Nonylphenol by Polystyrene Microplastics

KANG Chunli, DING Weiheng, HE Shuiyuan, YU Shuyi, DU Ruihan, CHEN Weiwei

(College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Based on the significant impact of natural aging on the adsorption behavior of microplastics, we selected commercial polystyrene (PS) coffee cup lids as the microplastic source. Naturally aged microplastics were obtained through an outdoor natural process. Nonylphenol (NP) was chosen as the target pollutant. The adsorption kinetic and thermodynamic characteristics of NP by PS microplastics before and after natural aging were investigated. The influence mechanism of natural aging on the adsorption of NP by microplastics was studied by combining with various characterization methods, such as scanning electron microscopy, specific surface area analyzer, infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the pseudo second-order (PSO) kinetic model can well fit the kinetic process of NP adsorption by PS microplastics. Both the Henry model and the Freundlich model can well fit the adsorption isotherms of NP by PS microplastics. The adsorption mechanism of NP by PS microplastics includes partitioning, van der Waals forces, hydrogen bonding, π - π interactions and hydrophobic interactions. After aging, the π - π interactions and hydrophobic interactions between PS and NP are weakened, thereby inhibiting the adsorption of NP. The research results provide a theoretical basis for accurately assessing the ecological risks of PS microplastics and NP.

收稿日期: 2024-12-02.

第一作者简介: 康春莉(1963—), 女, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事环境化学的研究, E-mail: kangcl@jlu.edu.cn. 通信

作者简介: 陈薇薇(1982—), 女, 汉族, 博士, 高级工程师, 从事环境污染的研究, E-mail: chenvv@jlu.edu.cn.

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: 20230203017SF).

Keywords: microplastics; polystyrene; natural aging; nonylphenol; adsorption

由于塑料制品的使用量大且回收效率较低, 塑料垃圾不可避免地进入环境, 并在长期的物理、化学和生物作用下分解形成直径小于 5 mm 的微塑料, 这些微塑料会吸附环境中的污染物, 进而影响污染物的环境归趋, 对生态环境构成潜在威胁. 聚苯乙烯(PS)是一种常见的塑料材料, 由苯乙烯单体聚合而成, 因其性能优良而应用广泛. 目前, 在多种环境介质中均检出 PS 微塑料^[1], 有关 PS 微塑料吸附污染物的研究也有报道, 如 PS 微塑料吸附环丙沙星^[2]和三嗪类农药^[3]等. 由于自然老化对微塑料的性质具有重要影响^[4], 因此研究自然老化作用下微塑料的环境行为对准确评估微塑料和污染物的复合生态风险具有重要意义.

壬基酚(NP)是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚的原料和主要降解产物, 是一种典型的内分泌干扰物, 在环境中广泛存在. NP 具有显著的雌激素效应、生物毒性和强烈的生物累积效应, 已被列入我国重点管控新污染物清单(2023 年版)^[5], 是需要优先监控的重要污染物. 研究表明, NP 具有疏水性, 易在土壤和沉积物上发生吸附^[6-7]. 但目前关于环境中微塑料对 NP 的吸附行为研究较少^[8], 微塑料对 NP 的吸附行为、机制及其生态风险尚不清楚. 基于此, 本文选取商用 PS 咖啡杯盖为微塑料来源, 利用室外自然过程获取自然老化的微塑料, 选择 NP 为目标污染物, 研究 NP 在老化前后 PS 微塑料上的吸附行为. 老化通常会促进污染物的吸附^[9-10], 但本文研究表明, 自然老化抑制了 PS 微塑料对 NP 的吸附. 为解释该实验现象, 在研究该体系吸附特征的基础上, 结合扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析(BET)、Fourier 变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征技术, 分析自然老化对 PS 微塑料吸附 NP 的抑制机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

壬基酚($C_{15}H_{24}O$, NP)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 叠氮化钠(NaN_3)和氯化钙($CaCl_2$)购于国药集团化学试剂有限公司, 乙腈(C_2H_5N)购于美国 Sigma 公司. 除乙腈为色谱纯试剂外, 其余试剂均为分析纯试剂. 所用的去离子水($\geq 18.2 M\Omega \cdot cm$)由实验室净水系统(Basic-Q15 型, 韩国 Hitech 公司)制备.

1.2 原始和老化 PS 微塑料样品的制备

实验所用 PS 塑料制品为咖啡杯盖, 购自长春市某超市. 将原始塑料制品悬挂在室外无障碍物遮挡处进行 90 d 的自然老化. 老化结束后, 将原始塑料和老化塑料用去离子水冲洗, 在室温下自然干燥, 用不锈钢剪刀切成块, 在液氮中($-196\text{ }^\circ\text{C}$)冷却后, 使用粉碎机研磨, 将得到的塑料粉末分别通过 115 目和 250 目不锈钢筛, 得到 63~125 μm 粒度的级分, 于干燥处避光保存.

1.3 吸附动力学和热力学实验

预实验结果表明, 在不含微塑料的背景溶液中, NP 浓度随时间的变化可忽略. 此外, 在只含有微塑料的体系内, 从微塑料中浸出 NP 的含量低于检出限. 因此, 本文中 NP 的浓度变化均被认为由微塑料吸附导致.

动力学实验方法. 将 40 mg 微塑料和 20 mL 1 mg/L 的 NP 溶液加入 20 mL 棕色小玻璃瓶中, 背景溶液由 0.01 mol/L $CaCl_2$ 和 200 mg/L NaN_3 组成. 将玻璃瓶放入全温振荡培养箱中, 在 25 $^\circ\text{C}$ 和 160 r/min 的条件下避光振荡. 间隔一定时间取样, 过 0.22 μm 玻璃纤维滤膜, 利用配备 C18 反相柱和荧光检测器的高效液相色谱分析 NP 的质量浓度. 高效液相色谱条件为: 柱温 40 $^\circ\text{C}$, 激发波长 228 nm, 发射波长 305 nm. 流动相比例为 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 80 : 20$, 流动相的流速为 1 mL/min, NP 的保留时间约为 6 min.

吸附热力学实验方法. NP 溶液的初始质量浓度分别为 0, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0 mg/L, 其他步骤与动力学实验相同. 所有实验样品均设置 3 份平行样.

在动力学吸附实验结束后, 将吸附混合液用 0.30 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤, 将载有微塑料的滤膜

置于室温干燥 2 d 后,从膜上刮取吸附有 NP 的 PS 微塑料,于干燥处避光保存。

1.4 数据分析方法

吸附量 Q_t ($\mu\text{g/g}$) 由

$$Q_t = \frac{V}{m}(\rho_0 - \rho_t) \quad (1)$$

计算,其中 m 为微塑料的质量(g), V 为 NP 溶液的体积(L), ρ_0 和 ρ_t 分别为 0 和 t 时刻溶液中 NP 的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

吸附动力学数据用伪一级(Pseudo-first-order, PFO)和伪二级(Pseudo-second-order, PSO)动力学模型拟合,数学表达式为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t. \quad (3)$$

使用 PFO 和 PSO 模型对解吸动力学数据进行拟合。采用 Henry 模型、Freundlich 模型和 Langmuir 模型拟合吸附热力学实验数据,数学表达式为

$$Q_e = K_d \rho_e, \quad (4)$$

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n}, \quad (5)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L \rho_e}{1 + K_L C_e}, \quad (6)$$

式中 Q_e 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻的 NP 吸附量($\mu\text{g/g}$), ρ_e 为溶液中 NP 的平衡浓度($\mu\text{g/L}$), K_1 为 PFO 和 PSO 模型的速率常数(h^{-1}), K_2 为 PSO 模型的速率常数($\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{h})$), K_d 为 Henry 模型常数(L/g), K_F 为与吸附剂吸附量有关的 Freundlich 常数($(\text{L}^{1/n} \cdot \mu\text{g}^{1-1/n})/\text{g}$), n 为与吸附强度有关的经验参数, K_L 为 Langmuir 模型的吸附常数($\text{L}/\mu\text{g}$), Q_{\max} 为饱和吸附量($\mu\text{g/g}$)。

1.5 表征方法

使用扫描电子显微镜(JSM-6510 型,日本 JEOL 公司)观察样品形貌和元素组成。使用比表面积分析仪(ASAP 2460 型,美国 Micromeritics 公司)分析微塑料的比表面积和孔径分布。用 Fourier 变换红外光谱(Nicolet IS50 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品的成键以及官能团进行分析。用 X 射线光电子能谱仪(X'Pert PRO MPD 型,荷兰 PANalytical 公司)测定样品的元素组成以及相对含量。使用视频光学接触角测量仪(OSA 100 型,德国 Dataphysics 公司)测定微塑料的静态接触角。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学特征

NP 在原始和老化 PS 微塑料上吸附量随时间的变化关系如图 1 所示。由图 1 可见,PS 微塑料在实验前 4 h 吸附速率增长较快,之后吸附速率逐渐下降,并在 24 h 内达到吸附平衡。

将动力学数据分别用 PFO 和 PSO 动力学模型进行拟合,具体参数列于表 1。PFO 模型通常描述由物理吸附主导的吸附过程^[11],PSO 动力学模型常用于描述化学吸附占主导地位的吸附过程^[12]。对比二者的拟合系数(R^2)可知,无论是否老化,PSO 动力学模型均可更好地拟合 PS 微塑料对 NP 的吸附过程($R^2 > 0.96$),说明化学吸附可能是吸附过程的限速步骤。这涉及价电子之间的作用力,可通过共享或交换电子($\pi\pi$ 相互作用或氢键)实现^[13]。由 PSO 模型的速率常数 K_2 可知,与原始 PS

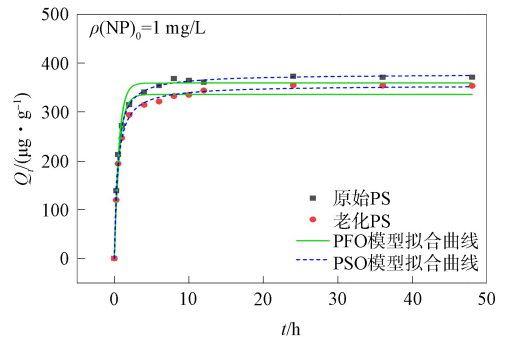


图 1 NP 在原始和老化 PS 微塑料上的吸附动力学曲线
Fig. 1 Adsorption kinetics curves of NP on pristine and aged PS microplastics

微塑料相比, 老化 PS 的 K_2 值减小了 15.38%, 说明自然老化过程降低了 PS 微塑料对 NP 的吸附速率.

表 1 NP 在原始和老化 PS 微塑料上吸附 PFO 和 PSO 的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of PFO and PSO kinetic models of NP adsorption on pristine and aged PS microplastics

塑料类型	PFO 动力学模型			PSO 动力学模型		
	K_1/h^{-1}	$Q_c/(\mu g \cdot g^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot (\mu g \cdot h)^{-1})$	$Q_c/(\mu g \cdot g^{-1})$	R^2
原始 PS	1.639	358.213	0.961 6	0.013	358.932	0.963 0
老化 PS	1.514	335.729	0.976 7	0.011	337.860	0.978 3

2.2 吸附热力学特征

NP 在原始和老化 PS 微塑料上的吸附等温线如图 2 所示. 将图 2 中的等温吸附数据分别采用 Henry, Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行拟合, 拟合参数列于表 2. 若符合 Henry 线性模型, 则表明存在分配吸附机制^[14]; Langmuir 模型可用于描述均匀表面上的单层吸附^[15], 所有吸附位点具有相同的吸附亲和力; Freundlich 模型更适于描述吸附剂具有非均质表面的吸附, 包括单层吸附和多层吸附^[16]. 由表 2 可见, 3 种模型均可较好地拟合 PS 对 NP 的吸附过程($R^2 > 0.98$). 与 Henry 模型和 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型对微塑料吸附 NP 的拟合效果较差, 原因可能是 PS 微塑料的表面不均匀. 此外, 对老化的 PS 微塑料, Henry 模型比 Freundlich 模型的拟合效果更好, 表明此时分配机制对 NP 吸附的影响可能更重要, Freundlich 模型中参数 $1/n$ 的值接近 1 也证明了该结论. 这是由 NP 的强疏水性($\log K_{ow} = 4.48$)所致. PS 微塑料对 NP 的吸附既符合线性模型也符合非线性模型, 表明除分配机制外, 其他作用如范德华力、氢键和疏水相互作用等也会影响吸附过程. 通过比较 Henry 模型和 Freundlich 模型的 K_d 和 K_F 值可见, 与原始 PS 微塑料相比, 老化 PS 微塑料的 K_d 和 K_F 值分别下降了 6.18% 和 23.42%, 因此自然老化过程降低了 PS 微塑料对 NP 的吸附能力.

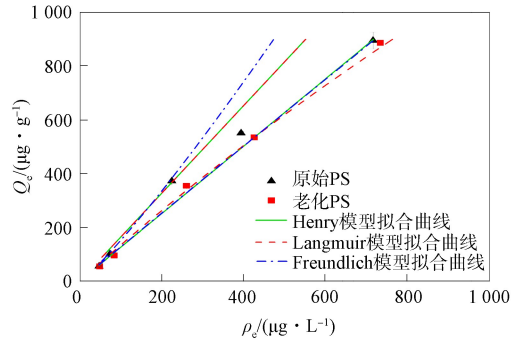


图 2 NP 在原始和老化 PS 微塑料上的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherms of NP on pristine and aged PS microplastics

表 2 NP 在原始和老化 PS 微塑料上的吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms of NP on pristine and aged PS microplastics

塑料类型	Henry		Langmuir			Freundlich		
	$K_d/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$10^{-3} \times Q_{max}/(\mu g \cdot g^{-1})$	$10^4 \times K_L/(L \cdot \mu g^{-1})$	R^2	$K_F/((L^{1/n} \cdot \mu g^{1-1/n}) \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
原始 PS	1.310	0.990 9	3.150	5.510	0.981 4	2.237	0.915	0.990 5
老化 PS	1.229	0.998 3	3.107	5.143	0.992 3	1.713	0.948	0.998 0

2.3 吸附机理分析

2.3.1 老化前后 PS 微塑料的表面性质

图 3 为原始和老化 PS 的照片以及放大不同倍数的 SEM 照片. 由图 3(A), (E) 可见, 原始 PS 咖啡杯盖为白色, 老化后塑料变黄, 但塑料本体仍较完整, 并未观察到明显破碎. 老化后 PS 塑料变黄的原因是因为聚合物氧化产生了发色产物(如过氧化物和羰基化合物)^[17]. 用 SEM 进一步对老化前后 PS 咖啡杯盖研磨制备的微塑料表面形貌进行观察, 由图 3(B)~(D), (F)~(H) 可见, 原始 PS 微塑料的形状不规则, 呈颗粒状; 老化后 PS 微塑料的表面较粗糙, 形成了磨损、划痕和孔洞.

由 PS 微塑料的 N_2 吸附解吸曲线(图 4(A)) 可见, 原始和老化 PS 微塑料的吸附解吸曲线符合 IV 型吸附等温线的特征, 具有 H3 型回滞环, 表明 PS 微塑料中有片状颗粒堆积形成的狭缝孔. 与原始 PS 微塑料的回滞环相比, 老化 PS 微塑料的回滞环较明显, 表明老化 PS 可能有更多的孔隙. 由 PS 微塑料的孔径分布(图 4(B)) 可见, 老化后 PS 微塑料产生了大量的微孔、介孔和大孔. 老化后 PS 微塑料的

总孔体积由 $4.03 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $2.47 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, BET 比表面积由 $0.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $0.48 \text{ m}^2/\text{g}$, 分别是原始 PS 微塑料的 6.1 倍和 3.4 倍. 通常微塑料的比表面积增加, 其吸附能力也会增强^[9], 但老化后 PS 对 NP 的吸附能力却降低, 说明 PS 微塑料对 NP 的吸附过程除受比表面积影响外, 还有其他因素影响吸附过程.

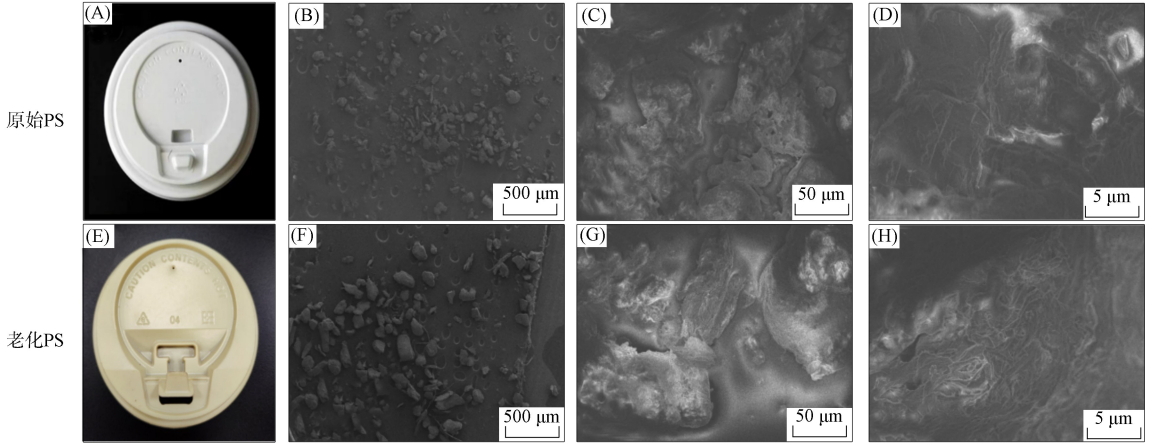


图 3 原始和老化 PS 咖啡杯盖的照片以及不同放大倍数下原始和老化 PS 微塑料的表面形貌
 Fig. 3 Photographs of pristine and aged PS coffee cup lids and surface morphologies of pristine and aged PS microplastics at different magnifications

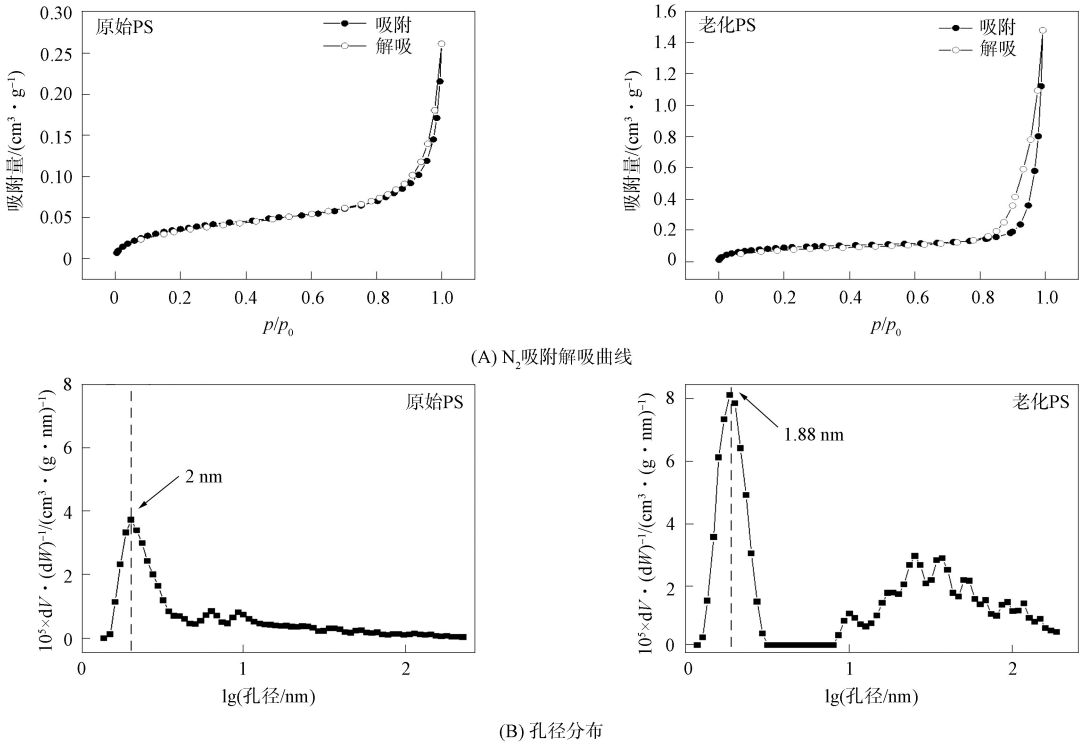


图 4 原始和老化 PS 微塑料的 N_2 吸附解吸曲线(A)和孔径分布(B)

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption curves (A) and pore size distribution (B) of pristine and aged PS microplastics

2.3.2 PS 微塑料吸附 NP 前后的 FT-IR

图 5 为原始和老化后 PS 微塑料的 FT-IR. 由图 5 可见: 原始 PS 微塑料的红外光谱在 $3082, 3059, 3026, 1942, 1869, 1800, 756, 696 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1601, 1493, 1452 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于苯环 C—H 键和 C=C 键的伸缩振动^[18-20]; 在 $2920, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰分别对应—CH₂—的反对称和对称伸缩振动. 以上官能团与 PS 含有的官能团一致. 此外, 原始 PS 微塑料在 $3445, 1744 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了一OH 和 C=O 的吸收峰, 并在 $1153, 1028 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C—O 的伸缩振

动峰^[21], 这些含氧官能团可能来自合成过程中塑料的氧化或加入的添加剂. PS 老化后, —OH 的吸收峰明显增强, $1\ 744\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰也略增强, 表明老化过程中 PS 塑料表面被氧化. 同时, 老化过程中苯环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架的吸收峰强度减弱, 这可能是由于光氧化使苯环开环所致^[22].

图 6 为原始和老化 PS 微塑料吸附 NP 前后的 FT-IR. 由图 6 可见, 原始和老化 PS 微塑料在吸附 NP 后并未出现新的吸收峰, 但两种 PS 微塑料 —OH 特征峰的强度显著增加, 表明 NP 被吸附到 PS 微塑料上. 原始 PS 微塑料吸附 NP 后, 其 —OH 峰位置未移动, 而老化 PS 微塑料吸附 NP 后的 —OH 峰从 $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 移动到了 $3\ 441\ \text{cm}^{-1}$, 蓝移了 $4\ \text{cm}^{-1}$, 表明老化 PS 微塑料的 —OH 基和 NP 之间可能产生了氢键^[23]. 此外, 老化 PS 微塑料吸附 NP 后, $\text{C}=\text{O}$ 峰由 $1\ 744\ \text{cm}^{-1}$ 移动到 $1\ 747\ \text{cm}^{-1}$, 且峰强度明显减弱, 表明 $\text{C}=\text{O}$ 键参与了吸附反应, 并且可能由氢键作用介导^[10].

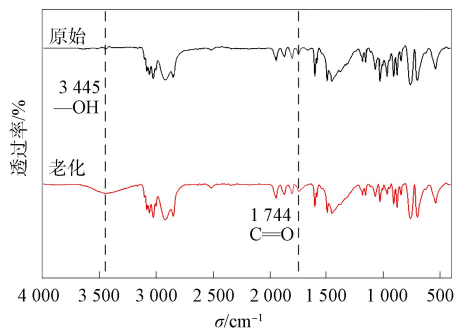


图 5 原始和老化后 PS 微塑料的 FT-IR

Fig. 5 FT-IR of pristine and aged PS microplastics

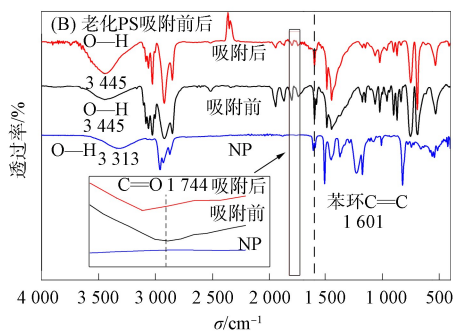
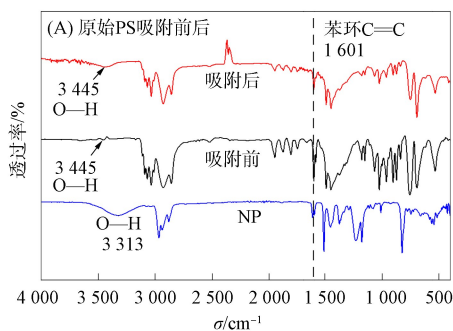


图 6 原始(A)和老化(B)PS 微塑料吸附 NP 前后的 FT-IR

Fig. 6 FT-IR of pristine (A) and aged (B) PS microplastics before and after NP adsorption

FT-IR 分析的结果表明, 自然老化过程中 PS 微塑料被氧化形成了更多的含氧官能团, 同时也发生了苯环的开环反应. 老化微塑料由于形成了更多的含氧官能团, 导致吸附过程中氢键作用增强, 因此 PS 微塑料吸附 NP 的过程中包括氢键作用.

2.3.3 PS 微塑料吸附 NP 前后的 XPS

为进一步分析吸附 NP 前后微塑料的表面元素、化学成分和官能团变化, 测定吸附 NP 前后 PS 微塑料的 XPS, 结果表明, PS 微塑料主要含有 C 和 O 两种元素, 原始 PS 中 C 和 O 的占比分别为 94.94% 和 5.06%, 老化后 C 的占比减少(87.70%), O 的占比增加(12.30%), 表明老化过程中 PS 被氧化, 与 FT-IR 的表征结果一致. 由 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的高分辨率 XPS 进一步得到元素 C 和 O 的化学形态, 以及特定化学形态的元素在总样品中的百分比, 结果列于表 3.

由于原始 PS 中氧含量较低, 因此在 $\text{C}1\text{s}$ 单谱中未分出 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰. 老化 PS 中 O 元素原子占比增大, $\text{C}1\text{s}$ 单谱中出现 $\text{C}-\text{O}$ (286.27 eV) 和 $\text{C}=\text{O}$ (289.34 eV) 的特征峰, 二者的比例分别为 6.41% 和 2.42%. 此外, 在原始 PS 的 $\text{O}1\text{s}$ 单谱中, 位于 532.42 eV 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}-\text{C}/\text{H}$, 位于 533.47 eV 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ ^[24-25], 两种形式的 O 占比分别为 57.75%, 42.25%. 老化后二者占比变为 61.53%, 38.47%. 可见, 老化过程生成了更多的 $\text{C}=\text{O}$ 官能团. 此外, 在原始 PS 的 $\text{C}1\text{s}$ 单谱中, 位于 284.80, 285.57 eV 处的峰分别归属于芳香族和脂肪族的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动^[26], 二者占比分别为 69.54%, 28.63%. 老化 PS 中芳香族 $\text{C}-\text{H}$ 的比例降为 53.58%, 脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 的比例略上升. 位于 291.57 eV 处的峰归属于苯环的 $\pi-\pi^*$ 震激跃迁^[26], $\pi-\pi^*$ 占比为 1.83%; 老化后, $\pi-\pi^*$ 比例下降至 1.30%. 与老化 PS 中苯环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架红外吸收峰强度减弱的结果(图 5)一致, 进一步证明了自然

老化作用使 PS 微塑料中苯环的数量减少。

表 3 原始和老化 PS 微塑料吸附 NP 前后 XPS 中各官能团的结合能和原子比

Table 3 Binding energies and atomic percents of various functional groups in XPS of pristine and aged PS microplastics before and after NP adsorption

体系	元素类型	官能团	原始		老化	
			结合能/eV	原子比/%	结合能/eV	原子比/%
PS	C	芳香族 C—H	284.80	69.54	284.80	53.58
		脂肪族 C—H	285.57	28.63	285.40	31.31
		C—O	—	—	286.27	11.31
		C=O	—	—	289.34	2.50
		$\pi\text{-}\pi^*$	291.57	1.83	291.75	1.30
PS-NP	O	C—O—C/H	532.42	57.75	532.32	61.53
		C=O	533.47	42.25	533.70	38.47
PS-NP	C	芳香族 C—H	284.80	53.18	284.80	50.89
		脂肪族 C—H	285.19	45.34	285.35	39.19
		C—O	—	—	286.69	6.41
		C=O	—	—	289.41	2.42
		$\pi\text{-}\pi^*$	291.48	1.48	291.44	1.09
	O	C—O—C/H	532.25	61.76	532.57	77.63
		C=O	533.22	38.24	533.76	22.37

原始和老化 PS 微塑料在吸附 NP 后, $\text{C}1\text{s}$ 单谱中 $\pi\text{-}\pi^*$ 官能团的结合能均出现不同程度下降, 这可能是由于 PS 和 NP 结构中均含有苯环, 富含 π 电子, 二者间发生了 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用^[27], 导致苯环周围的电子云密度升高, 使苯环的 $\pi\text{-}\pi^*$ 结合能下降。同时, 与老化 PS 微塑料相比, 原始 PS 微塑料吸附 NP 后 $\pi\text{-}\pi^*$ 峰值降低的程度更大, 表明其与 NP 之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用更显著。这是因为原始 PS 微塑料中含有大量苯环, 而老化 PS 中苯环的数量减少, 与 NP 之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用减弱所致。

XPS 的结果表明, 自然老化过程中 PS 微塑料的苯环发生了化学键断裂, 此外, PS 被氧化形成了更多的含氧官能团。PS 微塑料吸附 NP 的过程中包括 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用和氢键相互作用。原始 PS 微塑料有大量苯环, $\pi\text{-}\pi$ 相互作用对吸附的影响较大; 老化 PS 微塑料由于苯环被破坏, 因此吸附过程中 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用减弱。且其表面形成了更多的含氧官能团, 吸附过程中氢键作用增强。

2.3.4 老化前后 PS 微塑料的接触角

测量水接触角可直接评估颗粒表面的疏水性。微塑料的疏水性可通过影响微塑料和污染物间的疏水相互作用影响吸附过程。原始 PS 微塑料粉末的接触角为 140.01° , 表现出较强的疏水性。老化后 PS 微塑料的接触角变为 135.22° , 降低了 3.42% , 表明自然老化后 PS 微塑料疏水性降低。这是由于老化过程中微塑料表面被氧化, 生成了含氧官能团, 这些含氧官能团降低了微塑料的疏水性, 疏水性降低会减弱老化 PS 微塑料和 NP 间的疏水相互作用, 从而降低其吸附能力。

综上所述, PS 微塑料对 NP 吸附是一个包括物理吸附和化学吸附的多重过程。吸附机理包括分配作用、范德华力、氢键、疏水相互作用以及 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用; 其中化学吸附($\pi\text{-}\pi$ 相互作用)在吸附过程中占主导地位。自然老化抑制了 PS 微塑料对 NP 的吸附, 与原始微塑料相比, 其吸附能力和吸附速率均降低, 原因主要为: 1) 老化过程破坏了 PS 微塑料中的苯环, 使其与 NP 的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用减弱; 2) 老化 PS 微塑料形成更多的含氧官能团, 亲水性增加, 与 NP 间的疏水相互作用减弱。上述两点原因共同作用抵消了吸附过程中氢键和物理吸附作用的增强, 使老化 PS 微塑料小于原始 PS 微塑料对 NP 的吸附能力。

综上所述, 本文研究了原始和自然老化 PS 微塑料吸附 NP 的动力学特征和热力学特征, 并结合 SEM, BET, IR 和 XPS 等表征技术, 研究了老化 PS 微塑料吸附 NP 的机理。结果表明: 原始和自然老化 PS 微塑料吸附 NP 的动力学过程符合 PSO 动力学模型, 吸附等温线符合 Henry 模型和 Freundlich 模型; 原始和自然老化 PS 微塑料吸附 NP 的机理包括分配作用、范德华力、氢键作用、 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用

和疏水相互作用, 既有物理吸附, 也有化学吸附; 自然老化导致 PS 微塑料表面粗糙, 比表面增大, 含氧官能团增加, 氢键作用增强, 但疏水性降低; 自然老化破坏了 PS 微塑料中的苯环, 使 PS 和 NP 间的 π - π 相互作用减弱。由于 PS 和 NP 间的 π - π 相互作用减弱及疏水相互作用减弱占主导地位, 因此自然老化抑制了 PS 微塑料对 NP 的吸附。

参 考 文 献

- [1] XU Y H, OU Q, JIAO M, et al. Identification and Quantification of Nanoplastics in Surface Water and Groundwater by Pyrolysis Gas Chromatography: Mass Spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 4988-4997.
- [2] GAO X, CHANG S L, LIU F X, et al. Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin Hydrochloride on Polystyrene Microplastics in Freshwater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(16): 24139-24152.
- [3] ZENG Z H, JIA B N, LIU X F, et al. Adsorption Behavior of Triazine Pesticides on Polystyrene Microplastics Aging with Different Processes in Natural Environment [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 356: 124319-1-124319-9.
- [4] HE W J, LIU S, ZHANG W, et al. Recent Advances on Microplastic Aging: Identification, Mechanism, Influence Factors, and Additives Release [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 889: 164035-1-164035-18.
- [5] 李芊, 张建, 陈信含, 等. 新污染物水生态环境风险及其防控形势 [J]. *当代化工研究*, 2024(19): 107-109. (LI Q, ZHANG J, CHEN X H, et al. Ecological Risks of Emerging Contaminants in Aquatic Environments and Their Control Strategies [J]. *Modern Chemical Research*, 2024(19): 107-109.)
- [6] XU D C, HU S J, XIONG Y Q, et al. Importance of the Structure and Micropores of Sedimentary Organic Matter in the Sorption of Phenanthrene and Nonylphenol [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114034-1-114034-11.
- [7] CHENG G H, LIU H, DONG T L, et al. Assessment and Prediction of the Effect of Ageing on the Adsorption of Nonylphenol in Black Carbon-Sediment Systems [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 102: 216-225.
- [8] PHUONG N N, ZALOUK-VERGNOUX A, DUONG T T, et al. Sorption of Alkylphenols and Estrogens on Microplastics in Marine Conditions [J]. *Open Chemistry*, 2023, 21(1): 20220315-1-20220315-10.
- [9] BHAGAT K, BARRIOS A C, RAJWADE K, et al. Aging of Microplastics Increases Their Adsorption Affinity towards Organic Contaminants [J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134238-1-134238-9.
- [10] ZHANG L, QIN Z, BAI H, et al. Photochemically Induced Aging of Polystyrene Nanoplastics and Its Impact on Norfloxacin Adsorption Behavior [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 930: 172511-1-172511-12.
- [11] JIANG H T, DAI Y J. Vitamin C Modified Crayfish Shells Biochar Efficiently Remove Tetracycline from Water: A Good Medicine for Water Restoration [J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 136884-1-136884-11.
- [12] WAGSTAFF A, LAWTON L A, PETRIE B. Polyamide Microplastics in Wastewater as Vectors of Cationic Pharmaceutical Drugs [J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132578-1-132578-8.
- [13] TONG X, LI Y X, ZHANG F S, et al. Adsorption of 17 β -Estradiol onto Humic-Mineral Complexes and Effects of Temperature, pH, and Bisphenol A on the Adsorption Process [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112924-1-112924-9.
- [14] HUANG J J, LI Z Q, WANG Z, et al. Aging, Characterization and Sorption Behavior Evaluation of Tire Wear Particles for Tetracycline in Aquatic Environment [J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139116-1-139116-11.
- [15] LIU X, SHAO Z Y, WANG Y X, et al. New Use for Lentinus Edodes Bran Biochar for Tetracycline Removal [J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114651-1-114651-10.
- [16] SAAFI R, SAAFI Z, FAZALI R, et al. Monolayer and Multilayer Adsorption Isotherm Models for Sorption from Aqueous Media [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(5): 787-799.
- [17] LÜ 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.
- [18] CHANG J N, LIANG J S, FANG W, et al. Adsorption Behaviors and Bioavailability of Tetrabromobisphenol A in the Presence of Polystyrene Microplastic in Soil: Effect of Microplastics Aging* [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 334: 122156-1-122156-9.

- [19] CHEN C, WEI F, YE L, et al. Adsorption of Cu^{2+} by UV Aged Polystyrene in Aqueous Solution [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 232: 113292-1-113292-7.
- [20] 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 等. 老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制 [J]. *环境科学*, 2022, 43(4): 2030-2038. (WANG J J, CHEN X C, LI Q D, et al. Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(4): 2030-2038.)
- [21] 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: 122515-1-122515-10.
- [22] LIU P, QIAN L, WANG H Y, et al. New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3579-3588.
- [23] JIN Z X, WANG X X, SUN Y B, et al. Adsorption of 4-*n*-Nonylphenol and Bisphenol-A on Magnetic Reduced Graphene Oxides: A Combined Experimental and Theoretical Studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 9168-9175.
- [24] DONG S Y, YAN X X, YUE Y Y, et al. H_2O_2 Concentration Influenced the Photoaging Mechanism and Kinetics of Polystyrene Microplastic under UV Irradiation: Direct and Indirect Photolysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 135046-1-135046-9.
- [25] LI Z, LI M, WANG Z Y, et al. Coadsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and Tylosin/Sulfamethoxazole on Biochar Stabilized by Nano-hydroxyapatite in Aqueous Environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122785-1-122785-11.
- [26] ZHANG J, ZHAN S Y, ZHONG L B, et al. Adsorption of Typical Natural Organic Matter on Microplastics in Aqueous Solution: Kinetics, Isotherm, Influence Factors and Mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130130-1-130130-14.
- [27] YU F, YANG C F, ZHU Z L, et al. Adsorption Behavior of Organic Pollutants and Metals on Micro-nanoplastics in the Aquatic Environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133643-1-133643-11.

(责任编辑: 单 凝)