

DOI: 10.11766/trxb202206200329

李昆, 孔德跃, 陈星月, 彭永红, 修小嘉, 苏涵, 潘旻宇. 腐殖酸和 pH 对典型轮胎磨损颗粒迁移行为的影响机制[J]. 土壤学报, 2024, 61(2): 456–468.

LI Kun, KONG Deyue, CHEN Xingyue, PENG Yonghong, XIU Xiaojia, SU Han, PAN Minyu. Influencing Mechanisms of Humic Acid and pH on the Migration Behavior of Typical Tire Wear Particles [J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(2): 456–468.

腐殖酸和 pH 对典型轮胎磨损颗粒迁移行为的影响机制*

李 昆^{1, 2}, 孔德跃^{1, 2}, 陈星月^{1, 2}, 彭永红^{1, 2}, 修小嘉³, 苏 涵³,
潘旻宇⁴

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学长望学院, 南京 210044; 4. 南京信息工程大学应用技术学院, 南京 210044)

摘 要: 轮胎磨损颗粒 (Tire wear particles, TWPs) 作为微塑料 (Microplastics, MPs) 的重要种类之一, 当下其生态风险已受到生态学家的高度重视。通常, 颗粒型污染物的环境行为过程是其生态风险的重要影响因素。然而, TWPs 在土壤等多孔介质中的迁移过程及影响机制至今尚未见报道。选择冷冻破碎制备的冷冻破碎轮胎磨损颗粒 (C-TWPs) 以及道路磨损产生的滚动摩擦轮胎磨损颗粒 (R-TWPs) 和滑动摩擦轮胎磨损颗粒 (S-TWPs) 为典型研究对象, 以石英砂柱来模拟研究 TWPs 在土壤等环境多孔介质中的迁移行为, 并探究天然有机物腐殖酸 (HA) 及不同 pH (4、7 和 10) 环境对以上三种类型 TWPs 迁移行为的影响。结果显示: HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 能够显著增强三种类型 TWPs 的迁移性, 并且在 HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在下, 不同 pH (4、7 和 10) 对 TWPs 迁移行为影响不同, 中碱性环境 (pH=7/10) 更有利于 TWPs 的迁移。主要原因在于, HA 存在或 (和) 中碱性环境有利于 (同时) 增大 TWPs 和石英砂颗粒表面的 Zeta 电位值 (绝对值), 此时, 一方面 TWPs 的分散性得到改善, 有较小的粒径分布, 另一方面增加了 TWPs 和石英砂颗粒间的静电排斥力, 有助于 TWPs 的迁移。值得注意的是, HA 存在和不同 pH 环境条件下, 低温破碎制备的 C-TWPs 的迁移性较 R-TWPs 和 S-TWPs 强, 主要由于 C-TWPs 制备时携带有较多的负电荷、较小的等电点和较强的疏水性, 上述性质也可促使其吸附更多的 HA, 从而加强其电负性; 而 R-TWPs 和 S-TWPs 由于粘附了道路矿物、金属盐或灰尘而减弱以上性质, 表面具有较小的电负性。研究结果揭示了不同类型 TWPs 在自然界中地球化学迁移行为的差异性, 并暗示了研究源头性质 (排放方式) 以确定同种材质微塑料环境行为及生态风险内在差异的必要性。

关键词: 轮胎磨损颗粒; 石英砂柱; 腐殖酸; pH; 穿透曲线

中图分类号: X53; S154 文献标志码: A

Influencing Mechanisms of Humic Acid and pH on the Migration Behavior of Typical Tire Wear Particles

LI Kun^{1, 2}, KONG Deyue^{1, 2}, CHEN Xingyue^{1, 2}, PENG Yonghong^{1, 2}, XIU Xiaojia³, SU Han³, PAN Minyu⁴

* 江苏省自然科学基金项目 (BK20210654)、南京信息工程大学科研启动经费资助项目 (2021r049) 和上海同济高廷耀环保科技发展基金项目 (STGEF) 共同资助 Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (No. BK20210654), the Scientific Research Start-up Foundation of Nanjing University of Information Science and Technology, China (No. 2021r049) and the Gaotingyao Environmental Protection Science and Technology Development Fund Project of Shanghai Tongji University, China (No. STGEF)

作者简介: 李 昆 (1991—), 男, 博士, 副教授, 从事微颗粒型污染物的环境行为及生态风险相关研究。E-mail: 003405@nuist.edu.cn

收稿日期: 2022-06-20; 收到修改稿日期: 2022-10-08; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-12-07

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China; 3. Changwang School of Honors, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 4. School of Applied Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: 【Objective】 Tire wear particles (TWPs), as one of the important types of microplastics (MPs), have received a lot of attention from ecologists for their ecological risk in recent times. Usually, the environmental behavioral processes of particulate pollutants are important influencing factors of their ecological risk. However, the migration process and influencing mechanisms of TWPs in porous media such as soil have not been reported so far. 【Method】 In this paper, C-TWPs prepared by freezing crushing and R-TWPs (rolling friction) and S-TWPs (sliding friction) produced by road wear were selected as typical research objects, and quartz sand columns were used to simulate and study the migration behavior of TWPs in environmental porous media such as soil, and to investigate the effects of natural organic matter humic acid (HA) and different pH (4, 7 and 10) environments on the migration behavior of the above three types of TWPs. 【Result】 The results showed that HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) significantly enhanced the mobility of the three types of TWPs, and the migration behavior of TWPs was differently affected by different pH (4, 7 and 10) environmental conditions in the presence of HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), with the medium-alkaline environment (pH = 7/10) being more favorable for the migration of TWPs. This was mainly due to an increase in the negative zeta potentials of the surfaces of TWPs and quartz sand particles in the presence of HA and/or the medium alkaline environment (simultaneously). Also, the dispersion of TWPs was improved for smaller particle size distribution while the electrostatic repulsion between TWPs and quartz sand particles was increased, which contributed to the migration of TWPs. It is worth noting that the migration of C-TWPs prepared by low-temperature crushing was stronger than that of R-TWPs and S-TWPs in the presence of HA and under different environmental pH conditions. This was mainly attributed to the fact that C-TWPs carried a larger negative charge, smaller isoelectric point and stronger hydrophobicity, and these properties also contributed to the adsorption of more HA, thus enhancing their electronegativity. Nevertheless, R-TWPs and S-TWPs had less electronegativity on the surface due to the adhesion of road minerals, metal salts or dust that reduced the magnitude of the mentioned properties. 【Conclusion】 These results reveal the variability of the geochemical transport behavior of different types of TWPs in nature and suggest the necessity of studying the source properties (discharge mode) to determine the inherent differences in environmental behaviors and ecological risks of microplastics of the same material.

Key words: Tire wear particles; Quartz sand column; Humic acid; pH; Penetration curve

最近, 环境介质中微塑料 (Microplastics, MPs) 暴露的风险引起了人们的极大关注^[1]。生态学者普遍认为 MPs 及其添加剂可能对生物体造成有害影响^[2]。然而, 目前对 MPs 的研究大多与热塑性材料有关, 例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 或聚苯乙烯 (PS), 而很少关注弹性体^[3], 比如, 轮胎磨损颗粒 (tire wear particles, TWPs) 作为 MPs 的重要种类^[4], 对其产生后的环境迁移过程及其生态风险知之甚少。

据报道, 截至 2019 年, 全球每年约有 15 亿条轮胎因磨损而报废, TWPs 全球每年释放量高达 600 万 t, 而仅在欧洲和美国每年向环境中释放的 TWPs 量就分别高达 130 万和 100 万 t^[5-6], 其中小部分 (0.1%~10%) 释放至空气中, 绝大部分 (90%~

99.9%) 暂留于路面或路边^[7], 而降雨可将滞留于路面和空气中的 TWPs 冲刷至土壤中。毫无疑问, 土壤作为环境中最典型的多孔介质, 研究 TWPs 在其中运动是非常复杂也是非常重要的。TWPs 在土壤中的运动可能涉及诸多的运动过程, 它们可能受土壤中颗粒的影响, 受孔隙水的影响, 受土壤中各种污染物和环境条件的影响; 而且进入土壤的 TWPs 还可能发生迁移转化行为, 如它们通过土壤渗流进入地下水, 也可通过基流进入河川径流, 或者直接被土壤生物吸附或吸收等^[8]。鉴于此, 研究 TWPs 在多孔介质中的运动情况及其影响因素是非常有意义的。遗憾的是, 至今 TWPs 在土壤等多孔介质中的迁移过程及影响机制尚未见报道。

以往研究表明, MPs 等颗粒型污染物在多孔介质中的运动受诸多环境因素的影响, 主要分为三类: 颗粒的性质、多孔介质的性质和流体的性质^[9-10]。目前, 对于 MPs 在多孔介质中运动的研究远远不足, 各个因素对 MPs 在多孔介质中运动的影响尚不清楚, 结论也存在不一致。例如, 自然界中 MPs 种类繁多, 形状各异, 性质复杂, 而已有研究多采用商业化生成的形状规则、表面平滑的 MPs (如聚苯乙烯 PS 微球) 为研究对象^[9-11], 故而得出的结论较为局限。此外, TWP 作为重要的 MPs 种类之一, 与 MPs 的原生或次生生产过程不同, TWP 的产生过程较为复杂, 受到轮胎的自身因素 (结构、材料和累积里程等)、车辆因素 (负荷、车速和驱动力等) 和环境因素 (路况、天气和驾驶习惯等) 等多重因素的共同影响^[12]。正是由于以上多种复杂因素控制着 TWP 的产生过程, 在环境风险评估中, 想要揭示 TWP 在环境中的迁移过程及其生态安全, 首先需要掌握不同工况下 TWP 产生时的形貌、粒径分布、表面性质和结构组成等, 而后探明其在环境介质或生物流体中的迁移转化行为, 才能更加系统地评估该污染物的生态风险^[13]。

因此, 本文以城市沥青路面与胎面典型摩擦 (滚动摩擦和滑动摩擦) 和低温破碎条件下产生的 TWP 为典型研究对象, 研究三种类型 TWP 在饱和石英砂柱中的迁移规律, 以模拟 TWP 在土壤中的迁移行为, 对比研究腐殖酸和不同 pH (4、7 和 10) 环境对三种类型 TWP 迁移行为的影响, 并探讨了相关作用机制。相关成果对深入理解轮胎不同运行工况条件下产生的 TWP 的地球化学行为及其潜在迁移风险具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 材料制备和表征

试验选取炭黑基轮胎 (235/45 R17 米其林 PS3) 为研究对象。本试验基于室内道路模拟测试设备 (外转鼓路面可定制: 轮胎高速匀速性测试设备——HSU500/www.tmsi-usa.com) 来制备 TWP。选择沥青混凝土鼓面以模仿真实道路, 并选择家用轿车标准胎压及承重力以模拟室外驾驶时胎面的磨损条件。对于匀速滚动摩擦下 R-TWP (TWP generated

by rolling friction) 的收集试验, 时速控制在 $60 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$; 而对于滑动摩擦下 S-TWP (TWP generated by sliding friction) 的收集试验, 为了保证试验数据的可比性, 保持其他试验条件相同, 速度在 $60 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 时控制轮胎与路面出现相对运动的打滑或滑动状态, 并记录试验时的气温和湿度等环境条件。收集的 TWP 倒入一个孔径为 $150 \mu\text{m}$ (环境中 TWP 尺寸分布通常在 $5\sim 150 \mu\text{m}$ ^[14]) 的筛子中, 以清除 TWP 可能夹带的杂物, 如小石头等, 之后放入干燥的玻璃器皿中封口称重, 避光保存。此外, 作为对照, 实验室条件下对轮胎胎面进行液氮低温破碎、研磨、并过筛 ($150 \mu\text{m}$) 得到 C-TWP (TWP generated by cryogenic grinding)。

扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM, Hitachi, 日本) 配有能谱仪 (Energy dispersive spectroscopy, EDS) 分别用于 TWP 的表面形态和元素分布的检测。此外, X-射线衍射仪 (XRD) (Model D8, Advanced X-ray diffractometer, 德国) 用以确定 TWP 表面相变。利用动态光散射技术 (Zetasizer Nano ZSP, 马尔文仪器有限公司, 英国) 测定 TWP 的 Zeta 电位 (配置液为去离子水)。利用接触角分析仪 (DSA 100, Kruss Ko., 德国) 测量 TWP 的接触角。并用全自动氮吸附比表面分析仪 (ASAP 2020 Plus HD88, 美国) 测定三种类型 TWP 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积。最后, 用橡胶密度计 (ET-320, Etnaln 仪特诺, 北京) 测定三种类型 TWP 的密度值。

石英砂 (SiO_2 纯度大于 99.9%, 颗粒尺寸均匀, 粒径约为 $500 \mu\text{m}$, 中国上海久升公司购得) 作为柱填充介质。试验之前, 需要对石英砂预处理去除其表面的金属氧化物和其他杂质。流程为: 先经 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 超声 30 min 后用去离子水洗净, 再经 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 超声 30 min 后用去离子水洗净, 105°C 下烘干后使用。然后用去离子水不断清洗, 再烘干, 通过反复清洗烘干直至石英砂 pH 达到 7 左右 (6.96)。最后, 室温 (约 25°C) 条件下, 进行其比表面积、表面电荷、等电点和接触角的测定。

1.2 TWP 悬液的制备

首先, 将 TWP 用去离子水配置为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液, 由于测定的三种类型 TWP 的密度分别

为 $1.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (C-TWPs)、 $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (R-TWPs) 和 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (S-TWPs), 均大于水的密度 ($1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 致使部分 TWPs 在去离子水中处于沉积状态 (包括颗粒间吸附聚集后的沉降)。为了使颗粒达到分散状态, 将悬浊液在 200 W、25℃ 条件下超声 30 min, 然后静置于阴暗处 24 h, 以去除悬液中的 TWPs 较大团聚体。对悬浊液进行上述预处理是为了去除不稳定的 TWPs, 防止 TWPs 在进入石英砂之前发生聚集, 影响颗粒在石英砂中的运动^[15]。每次试验之前, 均需将储备液在 200 W、25℃ 条件下再次超声。利用 Zetasizer Nano ZSP 分别测量在各种试验条件下 TWPs 悬浊液的 Zeta 电位。在研究腐殖酸 (HA) 和 pH 对 TWPs 在饱和石英砂中运动的影响试验中, TWPs 的浓度控制在 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

值得注意的是, 本试验用去离子制备的 TWPs 悬浮液, 在短期 (数小时内) 的迁移试验过程中并未检测到轮胎添加剂炭黑、金属及有机物等相关物质。所以在本研究中不考虑渗出物对于 TWPs 在石英砂中运动的影响。

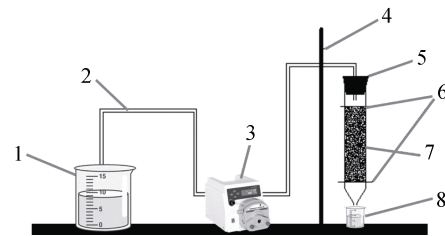
1.3 HA 溶液的准备

HA 是环境相关介质如水体和土壤中含有最多的天然有机物 (NOM) 之一^[16]。本研究选择 HA 作为环境中典型的 NOM 来研究 NOM 对 TWPs 在石英砂中迁移的影响。试验所选择的 HA 是一种复杂有机酸的混合, 分子量为 $1490 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[17]。首先, 配置了 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液, 具体步骤为: 将 0.2 g HA 加入 1 000 mL 的去离子水中, 搅拌 24 h, 并利用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜将配置溶液过滤。此外, 利用总有机碳 (TOC) 分析仪 (Liqui TOC II, Elementar, 德国) 测量配置 HA 溶液的 TOC 含量为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。据报道^[18], 地表水和地下水中天然有机物的含量范围通常在 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 至几十、几百 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。鉴于此, 本研究选择 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种 HA 浓度以研究不同浓度 NOM 对颗粒型污染物在多孔介质中运移情况的影响。此外, 利用 Zetasizer Nano ZSP 测量 HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Zeta 电位, 为 -40.6 mV 。此后, 避光保存并根据试验条件进行适当稀释后使用。

1.4 试验装置搭建

试验装置如图 1 所示, 装置分为两个部分, 上面部分为柱体, 里面装有预处理的石英砂, 内径

2.6 cm, 长 20.0 cm, 其连接的下面部分为倒锥体, 并在倒锥体下方留有出口, 方便液体流出。两部分连接处垫有网眼为 $63 \mu\text{m}$ 的筛网, 主要作用是阻挡石英砂流出, 并且分离渗出液。圆柱体上方的筛网 ($63 \mu\text{m}$) 是为了均匀分散来自蠕动泵的 TWPs 悬浊液。整个装置用蠕动泵专用硅胶管连接。将石英砂投入圆柱装置达 10 cm 高的具体过程如下: 首先堵住锥体下面的出口, 加入适量去离子水, 然后投加石英砂, 直至石英砂在柱体中达 10 cm 高, 这个时候要保证去离子水面是超过石英砂界面的, 最后打开锥体下面出口, 使多余的去离子水滤出, 这个时候得到了饱和石英砂柱体装置。



注: 1. 大烧杯; 2. 橡胶管; 3. 蠕动泵; 4. 铁架; 5. 橡胶塞; 6. 筛网; 7. 石英砂; 8. 小烧杯。Note: 1. a large beaker; 2. a rubber tube; 3. a peristaltic pump; 4. an iron frame; 5. a rubber plug; 6. a screen; 7. quartz sand; 8. a small beaker.

图 1 试验装置的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the construction of the experimental device

1.5 TWPs 对 HA 的吸附及其粒径分布变化试验

将制备好的三种类型 TWPs 分别与 HA 混合在 50 mL 离心管中 (配置液为去离子水, 并用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 分别调节 pH 为 4、7 和 10), 混合液中 TWPs 的浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, HA 的浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。室温条件下, 将混合液在振荡器中以 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h, 然后在 $10\,000 \text{ g}$ 条件下离心 30 min, 收集上清液, 并将上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。利用 TOC 分析仪 (Liqui TOC II, Elementar, 德国) 测定上清液中 HA 的含量, 记为 C 。通过式 (1) 计算 TWPs 对 HA 的吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (1)$$

式中, q 为 HA 吸附在 TWPs 的吸附量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 为

HA 的起始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为混合液的体积, mL; M 为混合液中 TWP 的质量, g。

吸附试验结束后,利用 Zetasizer Nano ZSP 测定了 TWP 的粒径分布状态,以探究 HA 对 TWP 粒径分布状态的影响。

1.6 HA 对 TWP 在饱和石英砂中迁移的影响试验

在研究 HA 对 TWP 在石英砂柱中迁移的影响试验中,石英砂的颗粒大小约为 $325\ \mu\text{m}$,砂柱中的石英砂密度为 $1.43\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,石英砂的孔隙率为 0.41 mL。选择 C-TWP、R-TWP 和 S-TWP 这三种典型轮胎颗粒研究 NOM 对 TWP 在饱和石英砂中迁移的影响。C-TWP、R-TWP 和 S-TWP 悬浊液浓度均控制在 $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,HA 的浓度控制在 $0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。具体迁移试验步骤为:室温条件下,通过蠕动泵(BT100-2J)分别注入 3PV(空隙体积, $\text{PV}=\text{孔隙率}\times\text{砂柱体积}/1\text{PV}=44\ \text{mL}$)含有 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 的不同类型 TWP 悬浊液($15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),以 $1.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量导入砂柱中,研究 NOM 对 TWP 在饱和石英砂中迁移的影响。上述试验环境中溶液 pH 可通过少量 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 进行调节,以研究 pH 为 4、7 和 10 时 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 对 TWP 在饱和石英砂中迁移的影响。

TWP 悬浊液从砂柱的上方注入砂柱中,然后从下方收集滤出液,每隔 0.5 PV 收集砂柱流出液。在 3PV 的 TWP 悬浊液注入之后,再向砂柱注入 3PV 不含有 TWP 悬浊液背景液,收集滤出液。TWP 的注入液和滤出液浓度分别记为 C_0 和 C 。通过绘制穿透曲线即 C/C_0 与 PV 的关系图来表征 TWP 的迁移情况。同一时间,四个砂柱同时进行,每次试验之后均更换砂柱中的石英砂,每个试验重复 3 次。

当柱迁移实验结束时(即砂柱滤出液收集完成后),随即将柱中石英砂按照其高度等分为 10 份(每份 1cm 高度),分别取出放入 50 mL 的离心管中,并分别加入 20 mL 去离子水振荡 2 h,以释放滞留于石英砂颗粒上的 TWP,获取 TWP 在砂柱上的垂直分布特征,用以绘制空间滞留曲线。

TWP 浓度的测定:以上 TWP 滤液经过滤($0.22\ \mu\text{m}$)于坩埚中,试样经高温灰化后,用 HF:HNO₃(V:V=2:8)溶解于消解管中,微波消解 6 h,然后用蒸馏水冲洗消解管于烧杯中,经过滤($0.22\ \mu\text{m}$)转移至 100 mL 的容量瓶中,用水定容至

刻度,摇匀,用电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS, PerkinElmer, ELAN DRC-e, 美国)测定 ZnO (Zn^{2+}) 浓度。如图 2 所示,由 TWP 质量和其中 ZnO 质量的线性相关性($R^2=0.9865$)可得,胎面中 ZnO 的质量百分比稳定在 3.2%左右。并且本文证实,在不同的溶液条件下(pH 和/或 HA),短期的(大约 3 h)砂柱迁移行为并不会促使 TWP 中 Zn^{2+} 的释放(低于 ICP-MS 检测限)。以上分析可知,测定 ZnO (Zn^{2+}) 浓度间接得知 TWP 浓度的方法是可行的。

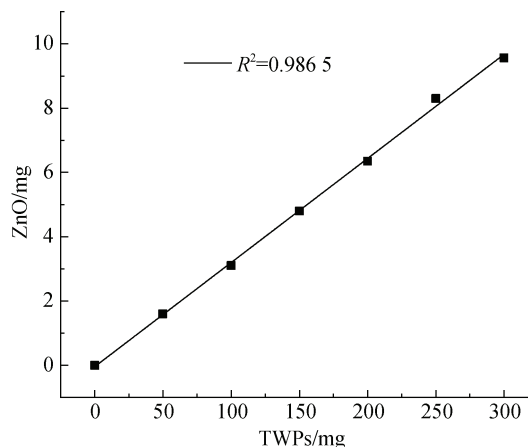


图 2 轮胎磨损颗粒(TWP)与其含有的 ZnO 分布曲线拟合图

Fig. 2 Distribution curve fitting diagram of tire wear particles (TWP) and ZnO contained in TWP

1.7 数据统计分析

所有检验均重复进行($n=3\sim 5$),数值以平均数±标准差表示。用 SPASS 17 采用单因素方差分析确定对照组与暴露组之间或暴露组之间的统计学意义($P<0.05$ 表示差异显著)。

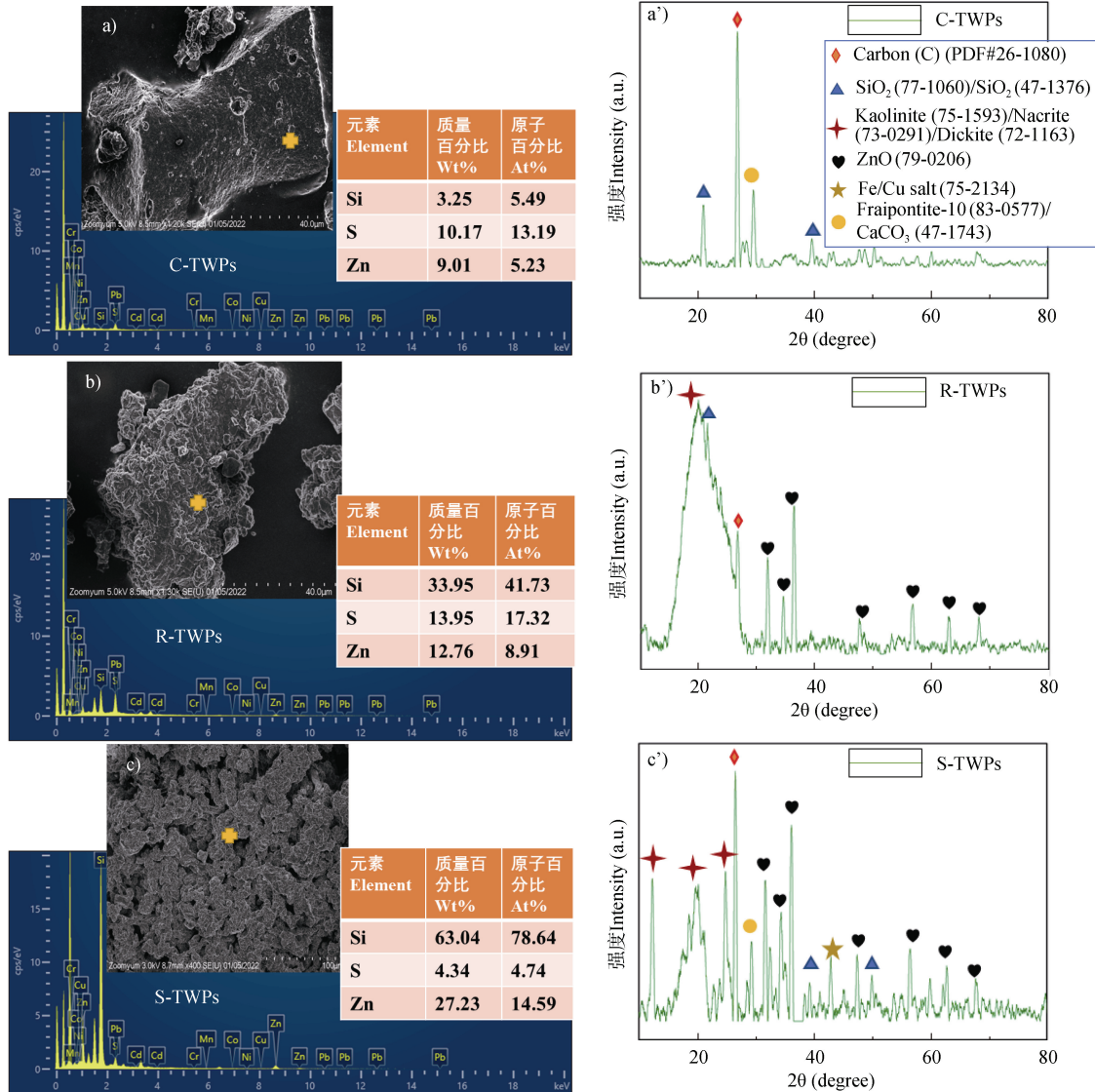
2 结果与讨论

2.1 TWP 的理化特性

利用 SEM 和 EDS 对三种不同类型 TWP 的表面结构及表面元素分布进行了表征,结果(图 3)显示,C-TWP 的表面相对光滑,表现出由低温脆性导致的断裂痕迹(图 3a);而 R-TWP 和 S-TWP 的表面相对粗糙,表现出高温黏滞引起的褶皱现象(图 3b 和图 3c)。此外,EDS 显示,与 C-TWP(图 3a)

相比, R-TWPs (图 3b) 和 S-TWPs (图 3c) 携带了更多的硅、硫、锌等胎面指示元素, 特别是在 S-TWPs (图 3c) 表面, 指示元素携带更多, 这可能是由于制备过程中胎面和路面磨损造成的。而 XRD 图谱证实了本研究的猜想, 即胎面受到路面磨损, 其添加剂成分如补强剂氧化锌和交联剂硫化物逐渐暴露

(图 3a'~图 3c')。此外, XRD 图谱(图 3a'~图 3c')也证实 R-TWPs 和 S-TWPs 表面携带了一些金属(Fe/Cu)盐, 黏土矿物(高岭石 kaolinite /珍珠岩 nacrite/地开石 dickite)或路面矿物质(锌铝蛇纹石/碳酸钙), 这是由于轮胎对路面的磨损, 携带了路面颗粒物导致。



注: a)、b) 和 c) 分别为 C-TWPs (冷冻破碎轮胎磨损颗粒)、R-TWPs (滚动摩擦轮胎磨损颗粒) 和 S-TWPs (滑动摩擦轮胎磨损颗粒) 的扫描电镜 (SEM) 图, 并且包含三种 TWPs 的能量色散谱 (EDS) 图 (扫描范围为黄色十字部位) 和特定元素分布表 (包括质量百分比 (Wt%) 和原子百分比 (At%)), 式中 a')、b') 和 c') 分别为 C-TWPs、R-TWPs 和 S-TWPs 的 X 射线衍射图 (XRD)。Note: Where a), b) and c) are the scanning electron microscopy (SEM) images of C-TWPs (prepared by freezing crushing), R-TWPs (prepared by rolling friction) and S-TWPs (prepared by sliding friction), respectively, and contain the energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra (the scanning range is the yellow cross) of the three TWPs and the specific element distribution table (including mass percentage (Wt%) and atomic percentage (At%)), where a'), b') and c') are the X-ray diffraction (XRD) patterns of C-TWPs, R-TWPs and S-TWPs, respectively.

图 3 三种类型 TWPs 的表面微结构及表面元素和物质分布特征表征

Fig. 3 Characterization of surface structure and element and material distribution of three types of TWPs

此外, 如表 1 所示, 相比于石英砂, 三种类型 TWP 的 BET 比表面积 (S_{BET}) 相对较大, 范围在 $19.54 \sim 49.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而且表现出更大的等电点和疏水性质 (接触角大于 90°)。有趣的是, 相比于低温破碎产生的 C-TWPs, 道路磨损产生的 R-TWPs 和

S-TWPs, 由于表面结构的改变或道路粉尘或矿物的包裹, 二者表面有较低的表面电位、较高的等电点和较小的接触角。需要注意的是, 以上理化特性的不同极有可能对三种不同类型 TWP 的环境过程产生重大影响。

表 1 去离子水中 ($\text{pH}=7$) 条件下三种类型 TWP 及石英砂的理化特性 ($n=3$)

Table 1 Physical and chemical properties of three types of TWP and quartz sand in deionized water ($\text{pH}=7$) ($n=3$)

| 样品 Samples | 比表面积 (S_{BET}) Specific surface area (S_{BET}) / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 表面电位 Surface potential/mV | 零点电荷 Zero point charge/ pH_{zpc} | 接触角 Contact angle/ $^\circ$ |
|-----------------|---|------------------------------|---|--------------------------------|
| C-TWPs | $19.5 \pm 0.6\text{b}$ | $-10.4 \pm 0.6\text{c}$ | $3.2 \pm 0.2\text{a}$ | $129.8 \pm 5.4\text{d}$ |
| R-TWPs | $49.5 \pm 2.5\text{d}$ | $-3.54 \pm 0.4\text{b}$ | $4.3 \pm 0.4\text{b}$ | $105.4 \pm 6.5\text{c}$ |
| S-TWPs | $32.2 \pm 3.7\text{c}$ | $-1.75 \pm 0.1\text{a}$ | $4.7 \pm 0.7\text{b}$ | $95.2 \pm 4.8\text{b}$ |
| 石英砂 Quartz sand | $8.5 \pm 0.8\text{a}$ | $-19.2 \pm 0.8\text{d}$ | $2.8 \pm 0.5\text{a}$ | $23.6 \pm 3.7\text{a}$ |

注: 同列不同字母表示样品间物化特征量度差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: Different letters in the same column indicate significant differences ($P < 0.05$) in physical and chemical characteristics measurements between samples. The same as below.

2.2 HA 对 TWP 表面电荷及粒径分布的影响

据报道^[19], 颗粒型污染物在环境迁移过程中不可避免地会受到环境介质如 NOM 的影响, 发生吸附团聚等行为, 影响颗粒的表面电荷及粒径分布, 从而进一步影响颗粒的环境过程和生态效应。因此, 本试验研究了三种不同类型 TWP 和 HA 相互作用后, 其表面电荷及粒径分布的情况, 如表 2 所示: 在 $\text{pH}=4$ 到 $\text{pH}=10$ 的范围内, 三种类型 TWP 对 HA 的吸附量为 $0.205 \sim 0.546 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且导致了 TWP 的表面电荷及粒径分布有较大的波动范围, 分别为 $-32.4 \sim -9.2 \text{ mV}$ 和 $218 \sim 402 \mu\text{m}$ 。相对于中性环境 ($\text{pH}=7$), 在酸性环境时 ($\text{pH}=4$), pH 接近三种类型 TWP 的等电点, 由于较强的双电层压缩, 导致 TWP 发生了团聚效应^[20-21], 以至于 TWP 有较大的粒径分布、较少的 HA 吸附量和较小的表面电荷; 而在碱性环境时 ($\text{pH}=10$), 由于此时的 pH 远离三种类型 TWP 的等电点, 双电层压缩效应减弱, 加之 HA 黏附, 致使 TWP 的表面携带更多的负电荷 ($-32.4 \sim -27.8 \text{ mV}$), 可使 TWP 的悬液高度分散 ($162 \sim 218 \mu\text{m}$)。以往研究发现, 由于 HA 等 NOMs 中含有大量的羧基 (COOH)、羟基 (OH)、芳香 $\text{C}=\text{C}$ 及羧酸根离子、脂肪 $\text{C}-\text{H}$ 及羰基 $\text{C}=\text{O}$ 等官能团, 吸附 NOMs 的颗粒污染物, 其表面电荷极易发生改变, 并且很大程度上携带有负电荷^[22]。之前的研究

已经证实, 随着吸附 HA 量的增加, TWP 的表面电位降低, 这主要是由于 TWP 吸附了带有负电的 HA ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zeta 为: -40.6 mV) 从而使其 Zeta 电位降低^[17-23]。

值得注意的是, 不论 pH 如何, 相对于低温破碎制备的 C-TWPs, 道路磨损产生的 TWP (包括 R-TWPs 和 S-TWPs) 虽然有较大的 S_{BET} (表 1), 但 R-TWPs 和 S-TWPs 对 HA 的吸附量相对较少, 从而致使二者表面电位相对较大以及有较大的粒径分布范围, 这可能是由于 R-TWPs 和 S-TWPs 产生过程中提前有粉尘以及有机物或矿物质包裹 (图 3), 已经占据了较多的吸附位点, 而 HA 在一定条件下的竞争吸附较弱所致^[24]。

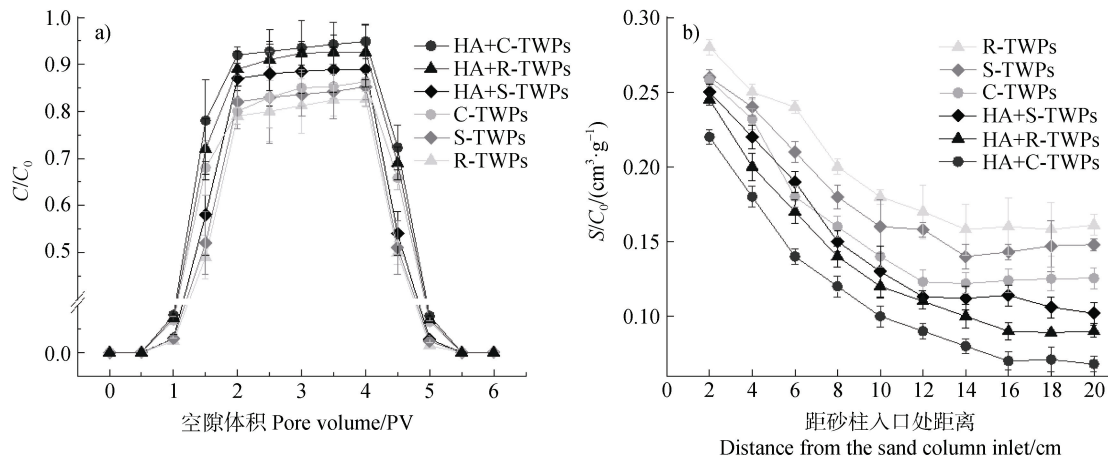
此外, 本研究表明, 随着 pH 的增加, TWP 对 HA 吸附量也随之增加, HA 的表面吸附量增加可增大 TWP 的表面携带电荷, 也降低 TWP 的粒径分布范围。上述结果证实了 HA 的存在使 TWP 间静电排斥力增加, 团聚程度降低, 从而增强了 TWP 的分散稳定性, 之前也有类似的报道^[25]。

2.3 HA 对 TWP 迁移行为的影响

在中性 ($\text{pH}=7$) 环境条件下, 研究了 HA 对不同类型 TWP 的迁移行为的影响 (图 4)。穿透曲线 (图 4a) 显示在无 HA 的条件下三种类型 TWP 相对稳定的出流比范围为 $0.76 \sim 0.85$, HA ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 2 三种类型 TWP 对 HA 的吸附及其表面 Zeta 电位和粒径分布变化 ($n=3$)Table 2 Adsorption of HA by three types of TWP and their changes in surface zeta potential and particle size distribution ($n=3$)

| pH | 样品 Samples | 对 HA 的吸附量 | 吸附 HA 后 TWP 的表面电位 | 平均粒径 |
|----|---------------|---|---|--------------------------------------|
| | | Adsorption amount of HA / ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | The surface potential of TWP after adsorption of HA/mV | Average particle size/ μm |
| 4 | C-TWPs | 0.298±0.05c | -15.2±0.3b | 310±9g |
| | R-TWPs | 0.254±0.06b | -9.5±0.4a | 358±8h |
| | S-TWPs | 0.205±0.12a | -9.2±0.6a | 402±6i |
| 7 | C-TWPs | 0.524±0.09h | -25.2±1.2d | 259±1d |
| | R-TWPs | 0.485±0.10f | -18.5±0.6c | 278±3e |
| | S-TWPs | 0.415±0.14d | -15.6±0.8b | 294±5f |
| 10 | C-TWPs | 0.546±0.16i | -32.4±1.5f | 162±3a |
| | R-TWPs | 0.510±0.06g | -29.4±1.7e | 198±4b |
| | S-TWPs | 0.457±0.12e | -27.8±1.5e | 218±5c |



注： C/C_0 表示出口浓度 C 与入口浓度 C_0 的比值。 S/C_0 为填充柱等间距（2 cm）石英砂中滞留的 TWP 含量； S 为单位质量石英砂上滞留的 TWP 量； C_0 为初始浓度。下同。Note: C/C_0 is the ratio of outlet concentration C to inlet concentration C_0 . S/C_0 is the amount of TWP retained in the quartz sand at equal spacing (2 cm) of the filled column; S is the amount of TWP retained on the quartz sand per unit mass; C_0 is the initial concentration. The same below.

图 4 腐殖酸 (HA) 对不同类型 TWP 迁移性质的影响 (a. 穿透曲线; b. 空间滞留曲线)

Fig. 4 Effect of humic acid (HA) on the migration properties of different types of TWP (a. Penetration curve; b. Spatial retention curve)

存在时,明显地增加了 TWP 在饱和石英砂中的出流比,即三种类型 TWP 相对稳定的出流比范围增至 0.86~0.94。表明无论 TWP 何种类型,HA 均能增强 TWP 的环境介质迁移能力。以往研究也有类似的报道^[26],HA ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在时,纳米生物炭出流比增加,直至稳态 0.94,无 HA 条件下出流比为 0.81。此外,也有研究报道在较低 ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 离子强

度下, $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 可增强银纳米颗粒在饱和石英砂中的迁移行为,而在较高 ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 离子强度下, $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 则能抑制银纳米颗粒在饱和石英砂中的迁移行为,这可能是由于有机包裹物与接触面的作用对离子强度变化更加敏感^[27-28]。

就不同类型 TWP 而言,相对于磨损产生的 R-TWP 和 S-TWP, C-TWP 在饱和石英砂中有较

强的流出率，这可能是由于 C-TWPs 具有较小的颗粒粒径和较强的疏水性（表 1），并且较小的等电点在中性环境中不易团聚；在添加 HA 后（表 2），C-TWPs 对 HA 的吸附量较多，由于 HA 的包裹作用，增大了其表面的电负性，增强了与石英砂颗粒之间的排斥性，上述条件均有利于 C-TWPs 在 HA 存在条件下的流出。

空间滞留曲线（图 4b）表明三种类型 TWPs 均在柱入口 0~14 cm 处滞留明显，随柱深颗粒滞留逐渐减少，并趋于稳定。滞留曲线也证实了 HA 存在条件下，TWPs 在砂柱中的滞留明显减少，而且相比于 R-TWPs 和 S-TWPs，低温破碎产生的 C-TWPs 在有无 HA 条件下均有更低的滞留率。

2.4 不同 pH 对 TWPs 迁移行为的影响

HA (50 mg·L⁻¹) 存在时，不同 pH (pH = 4、7、10) 条件下，TWPs 在饱和石英砂柱的迁移实验中，穿透曲线和空间滞留曲线如图 5 所示，整体上

三种类型的 TWPs 均具有较强的迁移能力，出流比较高，这与 TWPs 表面具有较大电负性（表 2）有关，HA 的存在直接形成了 TWPs 颗粒间及与石英砂颗粒之间的排斥力或者 HA 兼具了不同颗粒间的“润滑”功效。TWPs 的迁移行为同样受到 pH 环境的明显影响，pH 较低时 (pH = 4)，三种类型 TWPs 在饱和石英砂中的迁移能力均受到显著 ($P < 0.01$) 抑制，具有较低の出流比，空间滞留曲线也显示它们更容易滞留在砂柱内。然而，在碱性环境条件下 (pH = 10)，三种类型 TWPs 在饱和石英砂中的迁移能力均受到明显 ($P < 0.05$) 促进。

就 TWPs 的类型而言，相比于中性环境，碱性条件对道路磨损产生的 TWPs (R-TWPs 和 S-TWPs) 迁移能力的提升较强，砂柱中 (0~12 cm 处) 滞留的 TWPs 有所减少；而酸性环境对低温破碎制备的 C-TWPs 迁移能力的抑制作用更加明显，石英砂柱中 (0~16 cm 处) 滞留了较多的 C-TWPs。

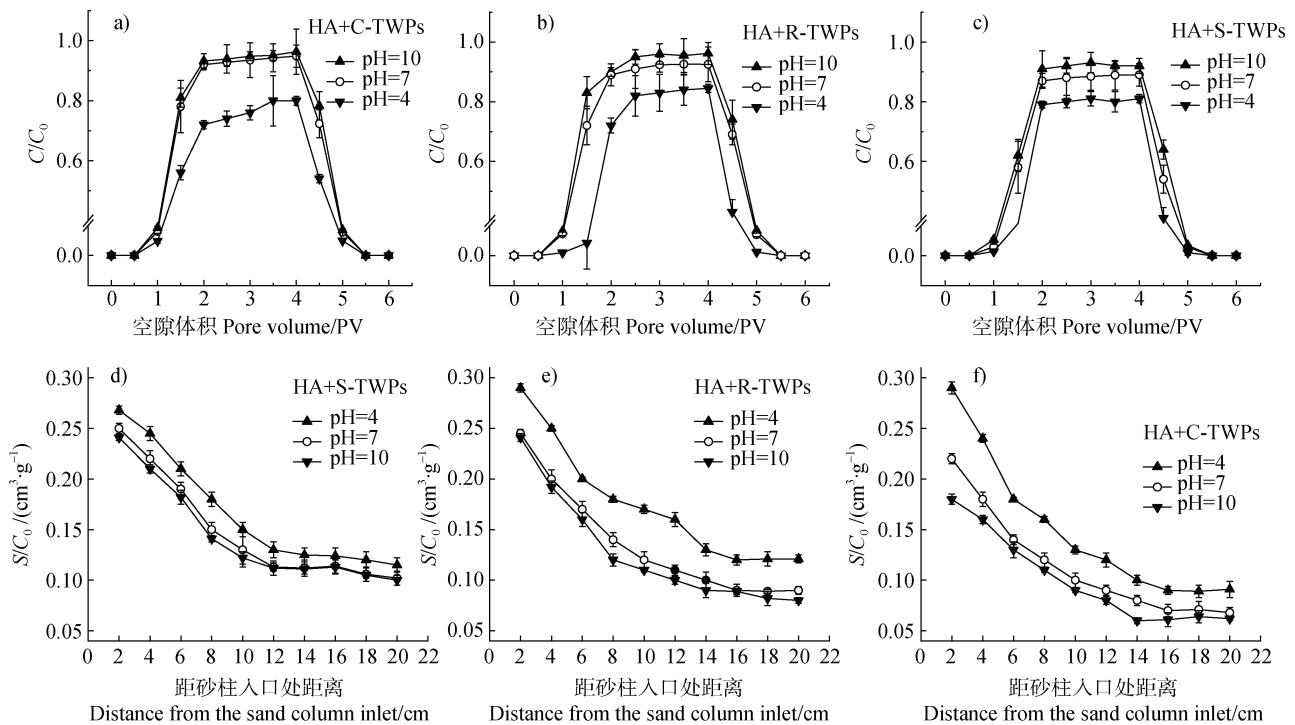


图 5 不同 pH 环境对 TWPs 迁移行为的影响 (a~c 为穿透曲线；d~f 为空间滞留曲线)

Fig. 5 Effect of different pH environments on the migration behavior of TWPs (a-c. Penetration curve; d-f. Spatial retention curve)

2.5 HA 及 pH 环境对 TWPs 迁移行为的影响机制

为了阐释 HA 和 pH 对三种类型 TWPs 迁移行为的影响机制，本文也对砂柱填充物石英砂颗粒在有无 HA (50 mg·L⁻¹) 及不同 pH 条件下进行了 Zeta

电位性质的表征，测试结果如图 6。

首先，图 6 显示了 HA 对石英砂表面电荷的影响 (中性环境 (pH=7))，当 HA (50 mg·L⁻¹) 不存在时，石英砂表面 Zeta 为 -19.2 mV，表现出电负性，

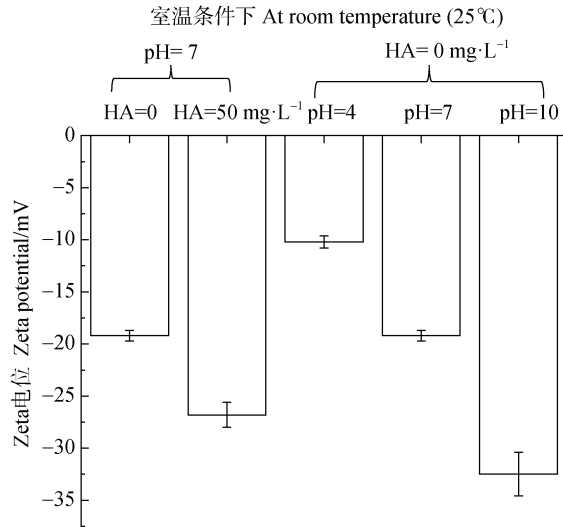


图 6 HA 和不同 pH 环境对石英砂 Zeta 电位的影响
Fig. 6 Effect of HA and different pH environments on the Zeta potential of quartz sand

而此时三种类型 TWP 表面也呈现出电负性 (Zeta 电位范围为 $-10.4 \sim -1.75$) (表 1); 而在中性环境条件下, 当 HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在时, 石英砂和 TWP 表面呈现出更大的 Zeta 电位绝对值 (负值), 即石英砂 Zeta 电位由 -19.2 mV 转变为 -26.8 mV (图 6), 而此时三种类型 TWP 表面 Zeta 电位绝对值 (负值) 也变得更大, 变化分别为: C-TWP 由 -10.4 mV 转变为 -25.2 mV , R-TWP 由 -3.52 mV 转变为 -18.5 mV , S-TWP 由 -1.75 mV 到 -15.6 mV (表 1 和表 2)。由于同种颗粒或不同颗粒间一致性的 Zeta 电位绝对值 (负值) 增大, 可导致颗粒间的静电排斥性增强, 从而导致 TWP 在石英砂中易于分散, 增加迁移性。相比于 R-TWP 和 S-TWP, C-TWP 表面 Zeta 电位绝对值更大 (负值), 因此其表现出更强的迁移性, 更大的流出比, 较低的滞留率 (图 4)。以往研究也有类似的研究结果: 杨美红等^[26]、Wang 等^[29]和 Chen 等^[30]分别研究了 HA 存在下对不同类型生物质炭颗粒在不同介质如石英砂、饱和砂土及水稻土中迁移行为的影响, 结果显示 HA 的添加增强了生物质炭和介质表面的电负性, 增强了生物质炭在环境相关介质中的分散性和迁移性。此外, Calero 等^[31]也报道了 HA 添加对土壤胶体团聚性质的影响: HA 增大了土壤胶体 Zeta 电位绝对值 (负值), 而且使得胶体表面的排斥力增大, 且颗粒间的分散性变得更强。

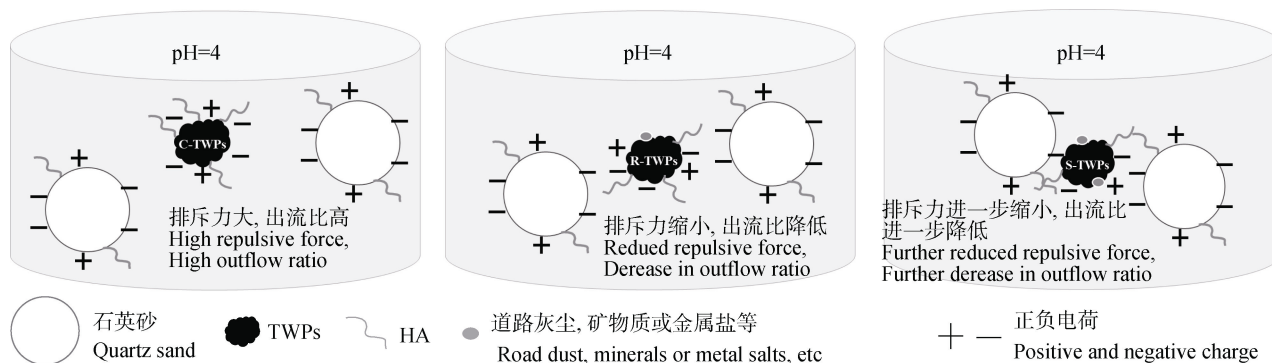
其次, 在 HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在下, 当砂柱中

的中性溶液环境 ($\text{pH}=7$) 变为碱性环境时 ($\text{pH}=10$), TWP 可吸附更多的 HA, 使 TWP 表面的 Zeta 电位绝对值变得更大 (负值), 而且颗粒的粒径分散得较好, 粒径相对较小 (表 2), 有利于 TWP 的迁移和流出。此外, 在 HA ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在下, 当砂柱中的中性溶液环境 ($\text{pH}=7$) 变为酸性环境时 ($\text{pH}=4$), 相对于中碱性环境, 在酸性环境 TWP 对 HA 的吸附量变少, 但 TWP 表面吸附的 HA 仍能显著改变其 Zeta 电位 (表 2), 并且 HA 也在迁移实验时被石英砂吸附, 或多或少也可增大其表面负电荷携带量。再者, 如图 6 所示, 即使在 HA ($0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在下, 相对于酸性环境, 中碱性环境也可以明显增大石英砂颗粒表面负电荷携带量, 并且由三种 TWP 的零点电荷可知 (表 1), 中碱性环境也能同时增大 TWP 表面负电荷量的携带量。这样相同颗粒或不同颗粒间的静电排斥力就会改变, 从而影响 TWP 的迁移。以往研究碳纳米颗粒的迁移性质时发现, 无论是碳纳米管亦或是碳纳米颗粒, 当迁移溶液的 pH 升高时, 均会导致碳纳米颗粒表面的电负性增大, 直接增大颗粒间的排斥力, 增强迁移能力并增大流出比^[32]。

就不同类型 TWP 迁移行为的差异性而言, 如图 6 所示, 无论 HA 亦或是 pH 环境均可改变石英砂表面的 Zeta 电位, 且能改变 TWP 的表面电荷。然而, 由于三种 TWP 产生性质 (初始性质) 不同, HA 或 pH 环境对不同类型的 TWP 表面电荷的塑造能力不同, 对于冷冻破碎的 C-TWP, 表面较为干净, 不携带有路面与道路磨损的杂质如矿物质、金属盐或灰尘等, C-TWP 的初始电负性较大, 比表面积较小, 且有较小的等电点和较大的疏水性 (表 1), 在酸性环境时 ($\text{pH}=4$), 相比于 R-TWP 和 S-TWP, C-TWP 可吸附更多的 HA (表 2), 导致其表面电负性更强 (负值), 因此与石英砂颗粒有较大的排斥力, 最终导致 C-TWP 的迁移性较强, 有较大的流出比和较小的滞留率 (图 4, 图 5 和图 7)。

2.6 不同类型 TWP 迁移行为差异性的环境启示

本文证实冷冻破碎制备的轮胎颗粒与真实道路磨损产生的轮胎颗粒之间的初始性质差异显著 (在表面结构和携带物质 (图 3), 表面电荷及尺寸分布 (表 1 和表 2) 等方面), 这对其环境迁移过程产生了决定性作用 (图 4, 图 5 和图 7)。现实中, TWP 真实路面产生过程十分复杂、多变, 而想要揭示



注: pH=4 时, 三种类型 TWP 在饱和石英砂柱中的迁移原理图; 当 pH=7 或 pH=10 时, TWP 的迁移原理图与此图相似。Note: The migration principle diagram of the three types of TWP in saturated quartz sand column at pH=4; when pH=7 or pH=10, the migration principle diagram of TWP is similar to this diagram.

图 7 HA 和 pH 环境影响不同类型 TWP 迁移行为的作用机制

Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism of action of HA and pH environment affecting the migration behavior of different types of TWP

TWP 的环境过程及其生态风险, 首先需要掌握真实路况条件下 TWP 产生时的形貌、粒径分布、表面特征和化学组成等初始性质, 而后探明其在环境介质或生物流体中的迁移转化过程, 才能更加系统地评估该污染物的生态毒理学效应。然而, 当前, MP 研究大多采用实验室“粗犷制备”(如在本实验中: 冷冻破碎制备的对照组 C-TWP) 或直接购买的商业微珠等产品进行实验, 脱离实际 MP 的产生过程, 对 MP 的环境风险精准评估产生影响。正如生态学者所担忧的: MP 等颗粒型污染物的初始特性信息如密度和尺寸分布的缺失, 将妨碍对其在环境中命运与效应的评估^[13]。因此, 在今后的研究中区分轮胎不同运行工况时 TWP 的源头性质和环境行为是评价其生态风险的重要前提和亟需解决的关键科学问题之一, 具有重要的科学价值。

此外, 现阶段众多学者在探究污染物在土壤和地下水系统中的迁移过程, 通常是通过研究污染物在多孔介质(常常是石英砂)中的运移情况来模拟实现^[33], 本研究所采用的方法也是如此。然而, 由于土壤和地下水系统的组成和结构十分复杂, 如土壤中包括大量的天然有机质, 酸碱缓冲物质和微生物(膜)等活的有机体, 与现有砂柱系统存在显著差异, 导致了现有研究结果难免存在一定的局限性。因此, 今后用石英砂等多孔介质模拟污染物在土壤环境中的运移情况时, 有必要明确土壤环境中其他组分对迁移实验的影响, 或者尽可能采用真实的土壤介质(如水稻土等)进行实验研究, 尽可能缩小

与土壤环境的差异性, 使实验结果更能反映污染物在土壤环境中的运动规律和转化过程, 有利于污染物的防治和修复, 降低其土壤环境风险。

3 结论

TWP 作为 MP 环境分布的重要组成部分之一, 其在饱和石英砂柱中的迁移行为受到天然有机物和 pH 的显著影响。表现为: 天然有机质(HA)能显著增强 TWP 的迁移性, 中碱性 pH 环境也有助于其迁移。主要机制是 HA 和 pH 能够影响 TWP 的分散性质, 同时可影响环境介质石英砂的表面电荷, 进而可影响 TWP 砂柱中的迁移性。值得注意的是, 无论在相同或不同的环境因素下, 不同模式制备的不同类型 TWP 表面性质不同, 这就注定了不同类型 TWP 在特定环境介质中迁移行为的差异性。综上, 研究结果揭示弹性橡胶类 MP 源头性质(排放方式)对其在自然界中地球化学迁移行为具有显著影响, 并且迁移过程受土壤有机质及酸碱条件的控制。

参考文献 (References)

- [1] Liu Q, Xu X D, Huang W, et al. Research advances on the ecological effects of microplastic pollution in the marine environment[J]. Acta Ecologica Sinica, 2017, 37 (22): 7397—7409. [刘强, 徐旭丹, 黄伟, 等. 海洋微塑料污染的生态效应研究进展[J]. 生态学报, 2017, 37 (22): 7397—7409.]

- [2] Chen L, Gao S X, Xu Y L. Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41 (8): 3315—3324. [陈蕾, 高山雪, 徐一卢. 塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展[J]. *生态学报*, 2021, 41 (8): 3315—3324.]
- [3] Sommer F, Dietze V, Baum A, et al. Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18: 2014—2028.
- [4] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27 (9): 1892—1904.
- [5] Baensch-Baltruschat B, Kocher B, Stock F, et al. Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 137823.
- [6] Kole P J, Löhr A J, van Belleghem F G A J, et al. Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14 (10): 1265.
- [7] Panko J M, Chu J, Kreider M L, et al. Measurement of airborne concentrations of tire and road wear particles in urban and rural areas of France, Japan, and the United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 72: 192—199.
- [8] Lin D H, Ji J, Tian X L, et al. Environmental behavior and toxicity of engineered nanomaterials[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54 (23): 3590—3604. [林道辉, 冀静, 田小利, 等. 纳米材料的环境行为与生物毒性[J]. *科学通报*, 2009, 54 (23): 3590—3604.]
- [9] Li X H, Xu H X, Sun Y Y, et al. Review on the environmental behaviors of microplastics in porous media[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41 (6): 2798—2811. [李宵慧, 徐红霞, 孙媛媛, 等. 多孔介质中微塑料的环境行为研究进展[J]. *中国环境科学*, 2021, 41 (6): 2798—2811.]
- [10] Wang X T. Study on the effect of different environmental factors on the adsorption and migration behavior of TiO₂ nanoparticles in saturated porous media[D]. Beijing: Peking University, 2013. [王雪婷. 不同环境因子对纳米 TiO₂ 在饱和多孔介质中吸附迁移行为的影响研究[D]. 北京: 北京大学, 2013.]
- [11] Zhao P, Cui L M, Zhao W G, et al. Cotransport and deposition of colloidal polystyrene microplastic particles and tetracycline in porous media: The impact of ionic strength and cationic types[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 142064.
- [12] Zhang Z P, Zhang X F, Liu Z G. Review of tires wear particles emission research status[J]. *Auto Time*, 2020 (12): 145—148. [张子鹏, 张新峰, 刘振国. 轮胎磨损颗粒物排放特性研究现状综述[J]. *时代汽车*, 2020 (12): 145—148.]
- [13] Wagner S, H ü effer T, Klöeckner P, et al. Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects[J]. *Water Research*, 2018, 139: 83—100.
- [14] Liu Z, Sun Y J, Wang J Q, et al. *In vitro* assessment reveals the effects of environmentally persistent free radicals on the toxicity of photoaged tire wear particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (3): 1664—1674.
- [15] Sun Y Y, Gao B, Bradford S A, et al. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2015, 68: 24—33.
- [16] Franchi A, O'Melia C R. Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (6): 1122—1129.
- [17] Yang X Y, Lin S, Wiesner M R. Influence of natural organic matter on transport and retention of polymer coated silver nanoparticles in porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 161—168.
- [18] Wall N A, Choppin G R. Humic acids coagulation: Influence of divalent cations[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18 (10): 1573—1582.
- [19] Li P F, Hou D Y, Wang L W, et al. (Micro) plastics pollution in agricultural soils: Sources, transportation, ecological effects and preventive strategies [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (2): 314—330. [李鹏飞, 侯德义, 王刘炜, 等. 农田中的 (微) 塑料污染: 来源、迁移、环境生态效应及防治措施[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (2): 314—330.]
- [20] Li K, Wang P F, Qian J, et al. Effects of sediment components and TiO₂ nanoparticles on perfluorooctane sulfonate adsorption properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19 (4): 2034—2047.
- [21] Qian J, Li K, Wang P F, et al. Unraveling adsorption behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on aging aquatic sediments contaminated with engineered nano-TiO₂[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25 (18): 17878—17889.
- [22] Hu J D, Zevi Y, Kou X M, et al. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408 (16): 3477—3489.
- [23] Yin Y G, Shen M H, Tan Z Q, et al. Particle coating-dependent interaction of molecular weight fractionated natural organic matter: Impacts on the aggregation of silver nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (11): 6581—6589.
- [24] Chen H F. Selective and quantitative adsorption

- mechanisms of soil humic substance on multi-component minerals[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018. [陈红凤. 土壤腐殖酸在多组分矿物上的选择吸附特性及作用机制量化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.]
- [25] Han B, Liu W, Zhao X, et al. Transport of multi-walled carbon nanotubes stabilized by carboxymethyl cellulose and starch in saturated porous media: Influences of electrolyte, clay and humic acid[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 188—197.
- [26] Yang M H, Li Z X, Liu Y Y, et al. Impacts and mechanisms of natural organic matter and pH on the transport of nanobiochar[J]. *Geoscience*, 2018, 32 (1): 113—120. [杨美红, 李志雄, 刘雨嫣, 等. 天然有机质和不同 pH 环境对纳米黑炭的迁移行为影响及作用机制[J]. *现代地质*, 2018, 32 (1): 113—120.]
- [27] Hou J, Zhang M Z, Wang P F, et al. Transport, retention, and long-term release behavior of polymer-coated silver nanoparticles in saturated quartz sand: The impact of natural organic matters and electrolyte[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 49—59.
- [28] Lin S, Wiesner M R. Theoretical investigation on the interaction between a soft particle and a rigid surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 297—305.
- [29] Wang D J, Zhang W, Zhou D M. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (10): 5154—5161.
- [30] Chen M, Wang D J, Yang F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 540—549.
- [31] Calero J, Ontiveros-Ortega A, Aranda V, et al. Humic acid adsorption and its role in colloidal-scale aggregation determined with the zeta potential, surface free energy and the extended-dlvo theory[J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68 (4): 491—503.
- [32] Yang J, Bitter J L, Smith B A, et al. Transport of oxidized multi-walled carbon nanotubes through silica based porous media: Influences of aquatic chemistry, surface chemistry, and natural organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (24): 14034—14043.
- [33] Jiang X J, Wang X E, Tong M P, et al. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174 (5): 38—49.

(责任编辑: 陈荣府)