

李昆, 叶子栋, 陈张乐, 力唯依. 轮胎磨损颗粒对土壤肥力和理化性质的影响: 环境中典型老化模式的作用[J]. 土壤学报, 2025,

LI Kun, YE Zidong, CHEN Zhangle, LI Weiyi. Effects of Tire Wear Particles on Soil Fertility and Physicochemical Properties: The Role of Typical Aging Patterns in the Environment[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025,

轮胎磨损颗粒对土壤肥力和理化性质的影响: 环境中典型老化模式的作用*

李 昆, 叶子栋, 陈张乐, 力唯依

(南京信息工程大学环境科学与工程学院, 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)

摘 要: 轮胎磨损颗粒 (TWP) 作为微塑料污染的一个关键来源, 其对人类与环境的长远影响日益受到重视。研究了 TWP 在土壤中重金属和硫的释放及其对土壤理化性质和肥力的影响, 并探讨了不同老化模式 (光老化、湖水老化和雪水老化) 的作用。通过室内模拟实验, 制备了新鲜及老化 TWP, 并将其加入土壤中孵育不同时间。结果表明, 老化显著改变了 TWP 的理化性质, 涵盖表面形貌、官能团及比表面积等方面, 进而影响了其在土壤中重金属及硫的释放行为。TWP 加入土壤后, 致使土壤有机质 (OM) 含量降低, 但对阳离子交换量 (CEC) 和 pH 的影响较小。同时, TWP 显著提高了土壤有效磷和碱解氮含量, 对速效钾影响微弱。不同老化模式下的 TWP 对土壤理化性质和肥力的影响各有差异, 光老化和雪水老化的影响尤为突出。皮尔逊相关性分析显示, TWP 的理化性质与土壤响应存在显著内在联系。随着 TWP 在土壤中孵育时间延长, 其对土壤肥力指标 OM 的不利影响逐渐加剧。此外, TWP 可能通过影响 CEC 进而干扰土壤养分循环, 尤其对氮循环的影响更为显著。本研究为深入理解 TWP 对土壤生态的长期影响并开展准确风险评估提供了重要依据。

关键词: 轮胎磨损颗粒; 老化模式; 土壤污染; 土壤理化性质; 土壤肥力

中图分类号: X53; S154 **文献标志码:** A

Effects of Tire Wear Particles on Soil Fertility and Physicochemical Properties: The Role of Typical Aging Patterns in the Environment

LI Kun, YE Zidong, CHEN Zhangle, LI Weiyi

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: **【Objective】** Tire wear particles (TWP) are key sources of microplastic pollution, and their long-term impact on human health and the environment is receiving increasing attention. **【Method】** This study investigated the release of heavy metals and sulfur from TWP in soil, as well as their effects on soil physicochemical properties and fertility. It was also explored the role of different aging processes (photo-aging, lake water aging, and snowmelt water aging) on the properties of TWP and their effects on soil fertility. Through laboratory simulations, fresh and aged TWP were prepared and incubated in soil for various periods. **【Result】** The results

*国家自然科学基金项目 (42307488) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42307488)

作者简介: 李 昆 (1991—), 男, 博士, 副教授, 从事微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: 2024-10-30; 收到修改稿日期: 2025-05-30; 网络首发日期 (www.cnki.net):

indicated that aging significantly altered the physicochemical properties of TWPs, including surface morphology, functional groups, and specific surface area, which in turn affected their heavy metal and sulfur release behavior in soil. After the addition of TWPs to the soil, a decrease in soil organic matter (OM) content was observed, although the impacts on cation exchange capacity (CEC) and pH were minimal. At the same time, TWPs significantly increased the content of available phosphorus and alkali-hydrolyzable nitrogen in the soil, with a slight impact on available potassium. The effects of TWPs on soil physicochemical properties and fertility varied under different aging processes, with photo-aging and snowmelt aging showing the most pronounced effects. Pearson correlation analysis revealed a significant internal relationship between the physicochemical properties of TWPs and the soil response. As TWPs were incubated in soil for longer periods, their adverse effects on soil fertility indicators, especially OM, gradually intensified. Furthermore, TWPs may interfere with soil nutrient cycling, particularly nitrogen cycling, by affecting CEC. 【Conclusion】 This study provides important insights for understanding the long-term ecological impact of TWPs on soil and offers a basis for accurate risk assessment.

Key words: Tire wear particles; Aging processes; Soil contamination; Soil physicochemical properties; Soil fertility

轮胎磨损颗粒 (Tire wear particles, TWPs) 是机动车运行时胎面和路面界面摩擦产生的次生污染物, 它的组成有橡胶、有机添加剂、金属以及矿物质等复合成分。TWPs 尺寸分布范围广, 在 1 nm 至 500 μm 之间^[1], 其形成过程受载具规格、运行工况以及铺装路面属性等变量影响。最新研究关注这类颗粒物对生态环境和公共卫生的潜在风险, 这些含有有害物质的橡胶微粒能依靠自然过程或人为活动迁移至土壤中, 可能干扰土壤的理化特性以及肥力, 对土壤生态系统功能构成潜在威胁。

TWPs 借助大气扩散、地表径流、降雨淋溶以及水力输移等多种途径在土壤介质中富集, 具体而言, 降雨事件促使颗粒物借助城市排水管网迁移, 在过滤设施缺失时形成点源污染, 风力把颗粒带到空气中, 经过干湿沉降过程在道路毗邻区形成空间梯度分布, 土壤侵蚀与水体内部迁移过程也促进了 TWPs 向土壤的转移和滞留。2020 年的生命周期评估说明, 汽车轮胎在其服役周期内对多介质环境系统包括大气、土壤、水体、生物产生持续性负荷, 全球年排放量高达六百万吨, 其中乘用车每米行驶排放约 120 μg 橡胶^[2], 在中国, 年释放量约为 75.6 万 t, 其中 49% 至 90% 残存于土壤生态系统中^[3]。2023 年瑞士溯源研究证实, TWPs 构成环境微塑料也就是 MPs 的关键贡献源, 并且道路尘土中 TWPs 占比明显^[4], 尽管尾气和刹车尘埃排放有所减少, TWPs 排放量却呈上升趋势, 对周边土壤造成长达 100 m 的影响, 丰度范围在 155~15 898 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5]。

TWPs 具有其内在的物理化学性质, 先前研究也说明其拥有独特的表面结构特征, 如丰富的晶体缺陷、含氧官能团以及表面活性位点等^[6], 这些为 TWPs 与土壤胶体、黏土矿物以及团聚体之间的复杂交互作用奠定了基础, 在高城市化且交通密集的区域, TWPs 大量排放, 参与土壤物理化学过程, 还可能成为土壤结构的一部分, 对土壤系统整体功能产生深远影响。这种交互作用对土壤质量和生态肥力系统构成潜在威胁, 凸显了全面评估 TWPs 表面性质对土壤长期影响的意义。

TWPs 中渗出的有机物质和重金属在土壤中积累, 直接改变土壤组成、理化性质以及肥力, 渗出的有毒化学物质比如 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺 (6PPD) 及其衍生物 6PPD-醌, 对土壤生物和微生物活性产生不利作用, 间接改变土壤性质。类似研究已说明, 有机颗粒中的化学物质可直接影响土壤理化特性, 例如提高 pH、调整有机碳含量, 影响土壤生态系统功能和肥力^[7], 需要留意的是, TWPs 在迁移过程中可能经历不同类型的老化作用: 凭借大气沉降进入土壤的过程中可能发生光老化, 从淡水环境向土壤迁移时可能经历水老化, 在道路除雪场景中还可能因地表径流冲刷携带除雪剂成分进入土壤, 引发除雪剂老

化。这些不同机制的老化过程,可能改变其进入土壤后的环境行为与生态效应,进入土壤后,TWPs 继续经历孵育老化,而不同老化模式下 TWPs 在土壤中的孵育过程及其对土壤的具体影响尚需深入研究。

本研究将城市环境中轮胎与沥青路面摩擦产生的 TWPs 作为研究对象,研究目标如下:分析 TWPs 在土壤中重金属与硫元素的释放特征以及浓度动态变化规律,全面评估不同老化模式下轮胎磨损颗粒对土壤肥力指标及理化性质的潜在影响,运用皮尔逊相关性分析方法,探讨 TWPs 固有物理化学属性与土壤系统响应之间的内在关联机制。本研究结果将为深入理解 TWPs 对土壤生态系统的长期影响以及构建其环境风险评估体系提供关键科学依据。

1 材料与方法

1.1 TWPs 的制备方法

本研究依照前期研究方案^[8],选取规格为 235/45 R17 的米其林 PS3 炭黑基轮胎作为研究对象,实验运用 HSU500 室内道路模拟测试系统(详细信息见 www.tmsi-usa.com),该系统配备了可调外转鼓路面装置,可精确模拟真实道路环境,选用沥青混凝土鼓面,在标准胎压以及车辆承重力的条件下模拟家用轿车的行驶状态,以此重现户外轮胎的磨损过程。凭借设定车速为 60 km·h⁻¹,让轮胎与路面产生滑动摩擦,生成 TWPs,收集的 TWPs 经过初步筛选后,采用 0.15 mm 孔径的筛网进行过滤(基于文献[9]中 TWPs 尺寸分布 5~150 μm),有效排除杂质(如小石子等)后,把颗粒放置在干燥的玻璃容器中,密封、称重,并且避光存储,标记为新鲜未老化 TWPs (No-aged-TWPs, 简称 N-TWPs)。

1.2 TWPs 的老化实验

光老化实验:借助紫外加速老化试验箱(QUV/cw, Q-Lab Corporation,美国)实施光老化实验,将 TWPs 均匀铺展于玻璃培养皿表面,置于试验机内部,启动水冷系统,将温度调节至 25 °C,湿度控制在约 35%,利用多个 500 W 氙灯(波长范围 280~800 nm)模拟自然光环境,设定每日 12 h 的光照周期,光辐射强度为 4.6 mW·cm⁻²,该参数设置与自然环境下的太阳光辐射强度较为接近^[10]。

湖水老化实验:取 10 g TWPs 加入 5 000 mL 湖水中,先经 30 min 超声处理^[8]打破大团聚体,随后以 300 r·min⁻¹的速度通过电磁搅拌器搅拌均匀,在室内避光环境中进行老化实验。湖水样本采集自南京信息工程大学天鹅湖流动性较强区域,于不同深度采集水样后混合均匀,以保证水样一致性,随后立即转移至洁净容器中。水样基础参数如下:温度 19.00 °C ±3.50 °C、pH6.50±0.86、溶解氧 6.58±2.57 mg·L⁻¹、溶解有机碳 3.70±0.80 mg·L⁻¹、总氮 5.24±1.48 mg·L⁻¹、总磷 0.21±0.05 mg·L⁻¹。

雪水老化实验:为模拟降雪后高速公路融雪作业对 TWPs 的影响,选取南京龙王山山腰积雪均匀区域作为雪水采样点,以避免地形及交通污染干扰。使用雪铲从雪层不同深度均匀取样,迅速转移至密封容器中,以防外界污染。实验模拟 24 h 内 5~9.9 mm 降雪量的融雪过程,将 10 g TWPs 与 5 000 mL 雪水及 62.5 g 环保融雪盐(含 850 g·kg⁻¹氯化钠、100 g·kg⁻¹氯化钙、50 g·kg⁻¹氯化镁)混合,通过 30 min 超声处理以打破大团聚体后置于自制温控箱中(黑暗避光且上部开孔安装搅拌器以 300 r·min⁻¹搅拌),模拟雪天温度(0 °C±3 °C)。

各组 TWPs 完成 7 d 老化处理后,分别收集样本。含水溶液的老化组于不同深度部位多点取样,经振荡混匀(200 r·min⁻¹)后离心(8 000 r·min⁻¹, 10 min),样品均在 40 °C 条件下烘干后装入离心管,依次标记为光老化 TWPs (Photo-aged TWPs, P-TWPs)、湖水老化 TWPs (Lake water-aged TWPs, L-TWPs)、雪水老化 TWPs (Snowmelt water-aged TWPs, S-TWPs)。本研究通过足够次数的平行实验,制备了充足的老化样本用于后续表征分析及

土壤实验。

1.3 新鲜及老化 TWP 的表征方法

根据前期表征方案^[8]（对 TWP 的微观形貌、物理结构及部分理化性质的表征），本研究运用以下仪器分析 TWP 的理化性质：扫描电子显微镜（SEM，Hitachi SU8100，日本）和能谱仪（EDS，AZtecLiveOne Xplore 30，英国牛津）观察表面形态和元素分布；傅里叶红外光谱（Thermo Scientific Nicolet iS5，美国）检测老化前后官能团变化；接触角测定仪（鼎盛 JY-82C，河北承德）测接触角；比表面及孔隙度测定仪（Quantachrome Autosorb NOVA 2200e，美国）测比表面积及孔隙度；纳米粒度及 Zeta 电位分析仪（Malvern Zetasizer Nano ZS90，英国）初步分析 TWP 粒径分布和 Zeta 电位（配置液为超纯水： $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ （ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）），激光粒度仪（Malvern Mastersizer 2000，英国）分析 TWP 老化前后粒度变化。

1.4 土壤实验装置搭建

土壤样本采自江苏省淮安市洪泽区袁集村，于冬季（2023 年 12 月 23 日）采集。土壤类型为水稻土，该土壤未使用有机肥料，无塑料覆盖历史。采用多点混合采样法，对角线布设 8 个采样点，用不锈钢土钻采集 0~20 cm 耕作层土壤，将各点土样混合形成一个混合样，及时去除杂质，随后置于阴凉通风处自然风干，风干后木棒轻碾后通过 2 mm 孔径筛进行初次筛选，随后样品继续风干至完全干燥，风干后的样品用玛瑙研钵研磨过 0.106 mm 孔径筛，利用振荡器混匀，混匀后避光密封保存，以备后续实验使用。

实验于三个底部开孔的 5 L 扁平玻璃柱体中独立平行开展。每个柱体加入 3 kg 经预处理土壤与 30 g 目标 TWP，经振荡充分混匀后，加入 1.5 L 超纯水并搅拌。搅拌过程中大部分水分从柱体底部开孔渗出，共收集渗出水约 1.1 L。实验设置 0 d、7 d 和 14 d 的孵育期，全程避光进行。其中，新鲜组、光老化组、湖水老化组在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下孵育，雪水老化组在 $0\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下孵育。考虑到蒸发影响，每天对整个体系（包括土壤、TWP 和剩余水分）进行称重，采用差减法计算得出土壤含水量为 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ （以干土质量计），并利用预先收集的渗出水补充水分，维持体系质量稳定。

土壤孵育命名规则如下（下同土壤样品命名规则）：光老化 TWP 土壤孵育组记为 P-S（Photo-aged soil），湖水老化 TWP 土壤孵育组记为 L-S（Lake water-aged soil），雪水老化 TWP 土壤孵育组记为 S-S（snowmelt water-aged soil），新鲜未老化 TWP 土壤孵育组记为 N-S（Non-aged-soil），空白土壤孵育组（未添加 TWP）记为 Soil。后缀数字 0、7、14 分别代表在土壤中孵育的天数，例如 P-S-14 表示光老化土壤实验组孵育 14 d。

1.5 土壤样品的处理与土壤滤液的收集

土壤样品处理流程：孵育结束后，对各组样本进行水平与垂直方向均匀取样，随后将样品置于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 24 h。烘干后的样品经研磨处理并过 0.15 mm 筛，密封后置于振荡器中充分混匀。其中 N-S-7、P-S-7、L-S-7、S-S-7 组样品直接收集后密封保存。对于 N-S-0、P-S-0、L-S-0、S-S-0、N-S-14、P-S-14、L-S-14、S-S-14、Soil-0、Soil-14 组，分别称取 60 g 土壤置于 300 mL 玻璃管中，剩余土壤则密封避光保存。

土壤滤液收集步骤如下：在 300 mL 玻璃管中，按 2.5:1 的质量比（即每 60 g 土壤加入 150 mL 超纯水）混合超纯水与土壤样品，密封后避光振荡 2 h。使用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜抽滤机过滤混合液，将滤液收集至 200 mL 玻璃管中，并按预设命名规则标记。为评估抽滤过程中 TWP 的重金属和硫的释放情况，另设 0.6 g TWP 与 150 mL 超纯水混合，记为 TWP-pw 组，避光振荡 2 h 后抽滤收集滤液。同时，设置对照组（Soil-0、Soil-14 组），将 60 g 空白土壤与 150 mL 超纯水混合，避光振荡 2 h 后抽滤，滤液标记为 Soil-pw 组。

1.6 土壤与土壤滤液的测定

依据 NY/T 1121.6—2006《土壤有机质的测定》^[11]，采用重铬酸钾氧化—容量法，使用

过 0.25 mm 筛孔的 4 g 风干样品测定土壤有机质, 确保结果间绝对差异不超过 $1.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 同时, 利用燃烧氧化—非色散红外法 (佑科 T2600 分光光度计, 上海) 及过 0.097 mm 筛孔的 2 g 风干样品测定土壤有机碳。根据 HJ 889—2017《土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》^[12], 采用三氯化六氨合钴浸提—分光光度法, 使用过 1.7 mm 筛孔的 10 g 风干样品测定土壤阳离子交换量。土壤 pH 通过电位测定法测定, 将 10 g 土壤与 25 mL 去离子水混合, 经振荡、静置后测量。此外, 依据 LY/T 1232—2015《森林土壤磷的测定》^[13]、LY/T 1234—2015《森林土壤钾的测定》^[14]和 LY/T 1228—2015《森林土壤氮的测定》^[15], 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, Thermo Fisher iCAP PRO, 美国) 分别测定土壤有效磷 (2 mm 筛孔, 10 g 样品, 盐酸-硫酸或氟化铵-盐酸浸提)、速效钾 (1 mm 筛孔, 10 g 样品, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液浸提), 以及滴定法测碱解氮 (2 mm 筛孔, 5 g 样品, $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液处理, 硼酸溶液吸收后标准酸滴定)。

本研究运用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤溶液中的铜 (Cu)、锌 (Zn)、铁 (Fe)、硫 (S) 元素。

1.7 数据统计分析

借助 Origin(Pro)2022 软件绘制图表, 运用 SPSS 25.0 软件开展数据分析工作, 本研究针对每种条件均进行了重复测试 ($n=3\sim5$), 最终结果以平均值 \pm 标准差的形式呈现。首先开展莱文 (Levene) 检验以确认数据的特性, 然后运用单因素方差分析 (One-way ANOVA) 评估组间差异, 以图凯 (Tukey) 检验确定显著性 ($P<0.05$)。

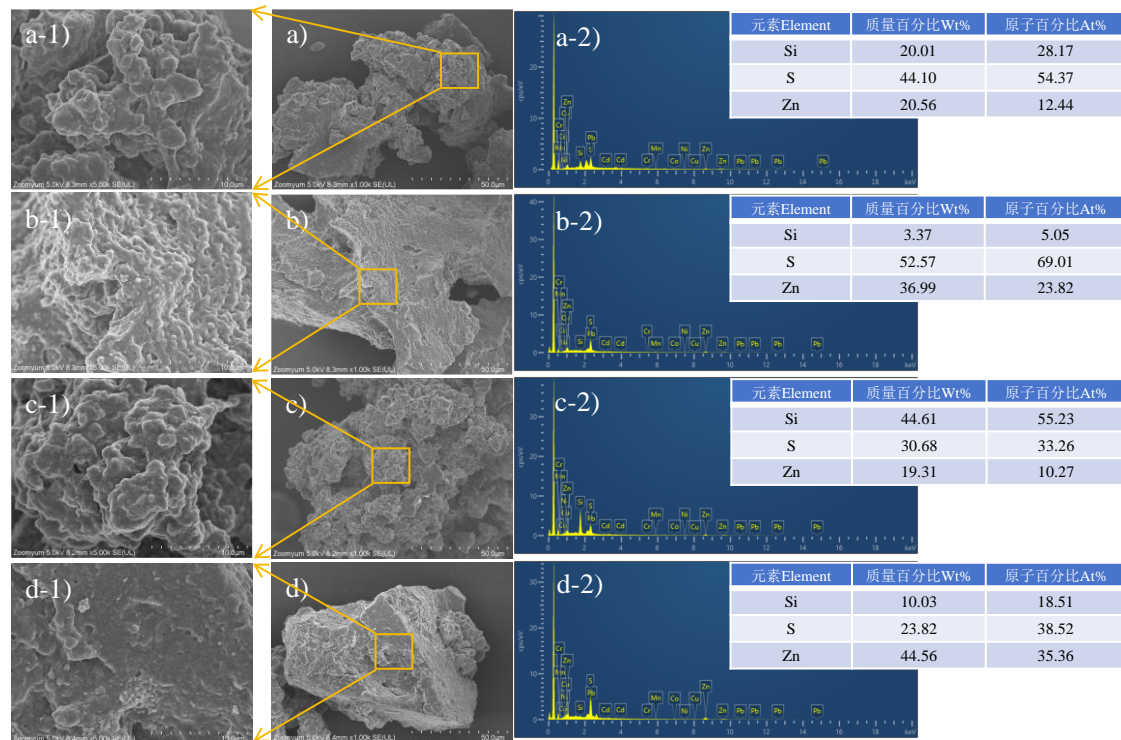
2 结果与讨论

2.1 TWP 在老化前后的关键理化特性变化

本研究借助图 1 系列图像, 对不同环境因素下的 TWP 表面形貌以及元素分布展开了系统分析, 图 1a 呈现出, 自然状态下的 N-TWP 表面较为平滑, 保持着原始结构特征, 并未受到十分突出的环境干扰, 元素分析显示, 硅主要来自于 SiO_2 填料或者路面矿物嵌入, 硫作为轮胎的核心成分, 借助硫化反应交联橡胶分子, 以此提高耐用性与弹性, 锌源自 ZnO 硫化促进剂。图 1b 中, 光老化处理的 P-TWP 表面呈现粗糙干裂特征。紫外线作用下, TWP 中的不饱和橡胶 (如天然橡胶、丁苯橡胶) 分子链双键 ($\text{C}=\text{C}$) 吸收 290~400 nm 紫外光, 引发链式氧化反应 (图 2b 中 $\text{C}=\text{O}$ 键峰位增强印证了该过程), 导致橡胶分子结构破坏^[16]。与 N-TWP 相比, P-TWP 表面硅含量下降, 表明光降解促使相关化合物溶出; 硫含量上升反映橡胶降解过程, 而表面聚合物降解后 ZnO 颗粒暴露, 进而导致锌含量升高。图 1c 呈现出, 湖水老化后的 L-TWP 表面较为粗糙且覆盖着不规则的物质, 这与湖水中溶解物质的吸附作用存在关联^[6], EDS 分析显示 (图 1c-2), 硅含量有十分突出的增加, 可能是因为湖水中的硅元素以及溶解性硅在颗粒表面进行扩散并富集^[17], 微生物活动以及沉积物中硅沉积过程也有可能对该现象起到促进作用^[18-19], 而硫和锌含量出现减少, 一方面可能是硫参与氧化还原反应后随着湖水流失, 锌发生溶出或者参与其他化学反应, 另一方面二者也可能与湖水中的有机物发生络合或者被有机物覆盖, 致使检测含量降低^[20]。在图 1d 中, 雪水老化的 S-TWP 表面借助化学沉积或者盐析作用形成了矿物晶体或者突起结构, 相较于 L-TWP, 硫含量减少或许是受到雪水特殊盐类环境的影响, 锌含量升高明显, 原因有两点: 其一, ZnO 在雪天低温以及特定化学条件下有较高稳定性, 不容易降解或者转化, 其二, 雪水中汽车尾气、工业排放的重金属颗粒物与 TWP 相互作用, 使得重金属在其表面吸附并富集。

光老化、湖水老化以及雪水老化等环境因素改变了 TWP 表面微结构与元素分布: 光老化借助紫外线引发橡胶分子链断裂造成成分分解, 湖水老化体现为硅酸盐在颗粒表面沉积且

随着部分重金属含量改变,雪水老化过程中除雪盐中的氯离子可能促使重金属析出与富集加剧,图1直观呈现了环境因素对TWP_s表面特征的“重塑”效应。



注: 图 a-1~图 d-1 取自图 a~图 d 黄色方框处。a: N-TWP_s 代表未经老化的 TWP_s, b: P-TWP_s 代表光老化的 TWP_s, c: L-TWP_s 代表湖水老化的 TWP_s, d: S-TWP_s 代表雪水老化的 TWP_s。下同。Note: SEM images (Fig. a-1-Fig. d-1) are taken from the yellow box regions in SEM images (Fig. a-Fig. d). a: N-TWP_s represent non-aged TWP_s; b: P-TWP_s represent photo-aged TWP_s; c: L-TWP_s represent lake water-aged TWP_s; d: S-TWP_s represent snowmelt water-aged TWP_s. The same below.

图1 老化前后的轮胎磨损颗粒(TWP_s)的扫描电子显微镜(SEM)图(a~d)、放大SEM图(a-1~d-1)及能谱(EDS)图(a-2~d-2)

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images (a-d), magnified SEM views (a-1-d-1), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental maps (a-2-d-2) of tire wear particles (TWP_s) before and after aging

图2借助傅里叶变换红外光谱法(FTIR)展开分析,系统呈现了不同老化条件下TWP_s官能团的变化特点。图2a显示,N-TWP_s的关键官能团峰位有:氢键伸缩振动($3\,239.88\text{ cm}^{-1}$)、C-H键伸缩振动($2\,914.3\text{ cm}^{-1}$)、C=O键伸缩振动($1\,643.98\text{ cm}^{-1}$)以及硝基官能团振动($1\,534.89\text{ cm}^{-1}$);图2b至图2d说明,不同老化处理后氢键伸缩振动峰位出现明显偏移(光老化: $3\,279.57\text{ cm}^{-1}$,湖水老化: $3\,251.15\text{ cm}^{-1}$,雪水老化: $3\,293.98\text{ cm}^{-1}$),这反映出光照、湿度等环境因素对氢键稳定性以及键合强度有明显影响,有可能改变TWP_s的物理化学性质,比如降解速率与结构稳定性。C-H键伸缩振动峰位在老化过程中有细微差别,这与烷基链结构的微观变化有关,包含氧化反应或结晶度改变,可能会对TWP_s的机械性能和耐久性产生影响,C=O键伸缩振动峰位的差异指出异戊二烯信号强度的变化,这种变化会影响TWP_s的光化学稳定性和化学反应活性,作用于其环境适应性及长期稳定性。N-O官能团振动峰位在不同老化组中有较大差异,其中S-TWP_s的N-O峰强度明显减弱,硝基官能团的存在在一定程度上表征TWP_s的抗氧化性能,而在雪水老化过程中,除雪盐的极性作用及氢键效应可能干扰硝基官能团的电子云分布^[21],致使其信号在光谱分析中弱化,推测这会降低TWP_s的抗氧化能力,使其更易发生氧化降解,在土壤孵育过程中释放更多污染物,影响其在土壤生态系统中的反应活性。

不同老化机制对TWP_s官能团的峰位及强度影响各不相同:光老化主要凭借紫外辐射致使化学键断裂与重组,湖水老化受溶解氧、微生物及水中化学物质的共同作用,雪水老化则因除雪盐的极性环境和化学反应性,对硝基官能团产生特殊影响,这些老化过程改变了

TWPs 的表面反应性、亲疏水性、降解速率及毒性释放特征, 明显影响其与环境介质的交互作用及对土壤化学性质的潜在效应。相关研究说明, 类似生物质炭与微塑料的老化降解过程, 会对土壤理化特性及生物活性产生长期影响^[22], 作用于土壤健康与生态平衡。

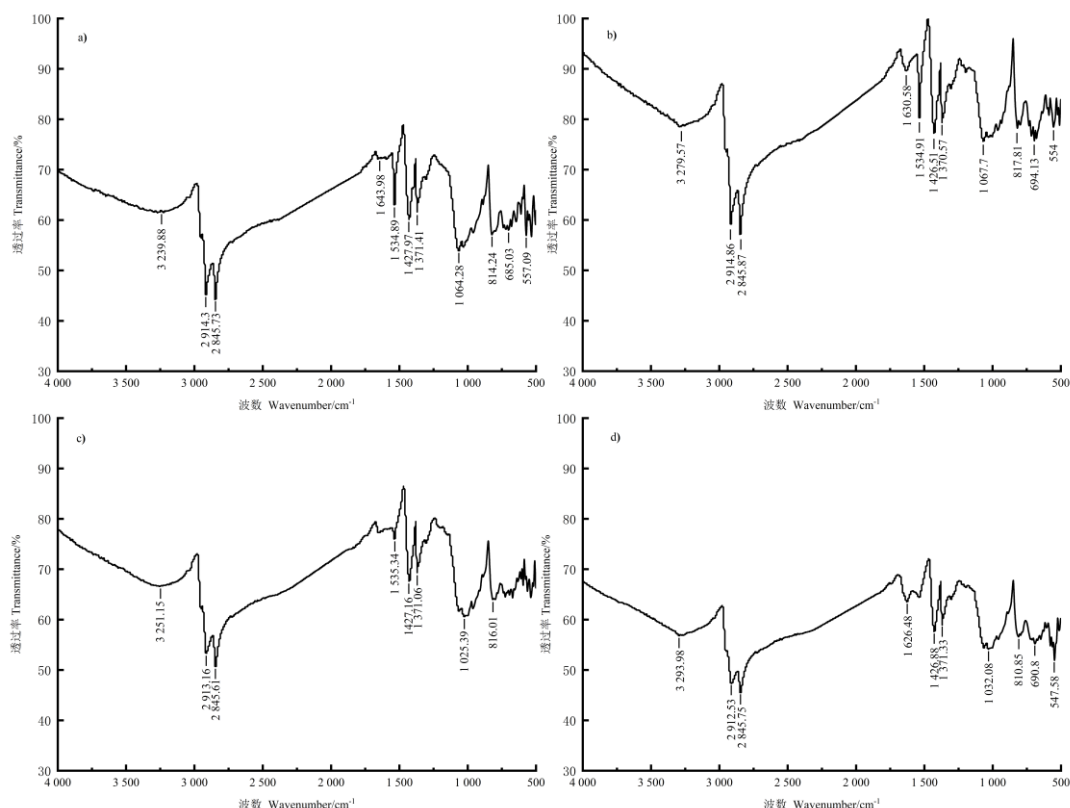


图2 老化前后 TWPs 的傅里叶变换红外光谱图 (a. N-TWPs, b. P-TWPs, c. L-TWPs, d. S-TWPs)
Fig. 2 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of TWPs before and after aging (a. N-TWPs, b. P-TWPs, c. L-TWPs, d. S-TWPs)

表 1 显示, N-TWPs 体积平均直径最小 ($50.75 \pm 3.6 \mu\text{m}$), L-TWPs 最大 ($326.43 \pm 2.5 \mu\text{m}$, $P < 0.05$)。该显著差异表明, 环境老化促进了颗粒聚集或表面改性, 与图 1 的 SEM 观测结果一致, 也符合水环境老化导致颗粒团聚、直径增大的研究结论^[23]。比表面积分析表明, 除 P-TWPs 外, 老化样品比表面积均有增加, 其中 S-TWPs 最高 ($0.416 \pm 0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 可能与融雪剂引发的表面蚀刻、孔隙发育及冻融循环加速微裂纹形成有关。表面电位测试显示, N-TWPs 呈现最强负电位 ($-28.7 \pm 1.4 \text{ mV}$), 光老化后的 P-TWPs 显著降至 $-22.07 \pm 2.2 \text{ mV}$ ($P < 0.05$), 这可能与光老化引发的有机物降解及表面负电荷减少相关^[24]。接触角测定表明, N-TWPs 接触角最小 ($95.2^\circ \pm 4.8^\circ$), 老化样品接触角均增大, P-TWPs 最高 ($118.07^\circ \pm 5.4^\circ$)。疏水性增强推测与颗粒表面极性官能团降解或疏水性有机物积累有关, 图 2 的官能团分析结果为此提供了佐证。

总之环境老化对 TWPs 的物理化学性质产生了改变: 除 P-TWPs 外, 颗粒尺寸、比表面积以及疏水性均呈现出上升的态势, 这些变化有可能提高 TWPs 与土壤颗粒之间的相互作用, 对土壤的理化性质和肥力造成影响, 参照老化微塑料的研究, 微塑料对疏水性污染物有更强的吸附能力, 并且可改变土壤的骨架结构^[25], 据此推测老化 TWPs 可能会借助加剧污染物富集、影响颗粒团聚状态等方式, 对土壤化学行为以及生态系统健康产生长期的作用。

表 1 老化前后 TWP 的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of TWP before and after aging ($n=3$)

样品 Samples	体积平均直径 Volume mean diameter (D [4, 3]) / μm	比表面积 Specific surface area (S_{BET}) / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	表面电位 Surface potential (SP) /mV	接触角 Contact angle (CA) / ($^{\circ}$)
N-TWPs	50.8 \pm 3.6d	0.222 \pm 0.003c	-28.7 \pm 1.4a	95.2 \pm 4.8c
P-TWPs	105.7 \pm 2.1c	0.158 \pm 0.002d	-22.1 \pm 2.2b	118.1 \pm 5.4a
L-TWPs	326.4 \pm 2.5a	0.312 \pm 0.004b	-20.7 \pm 1.7c	113.2 \pm 3.7b
S-TWPs	220.2 \pm 1.7b	0.416 \pm 0.001a	-23.7 \pm 1.6b	114.1 \pm 6.5b

注：同列不同字母表示不同样品间差异显著($P<0.05$)。Note: Different lowercase letters within the same column indicate statistically significant differences ($P<0.05$) among samples.

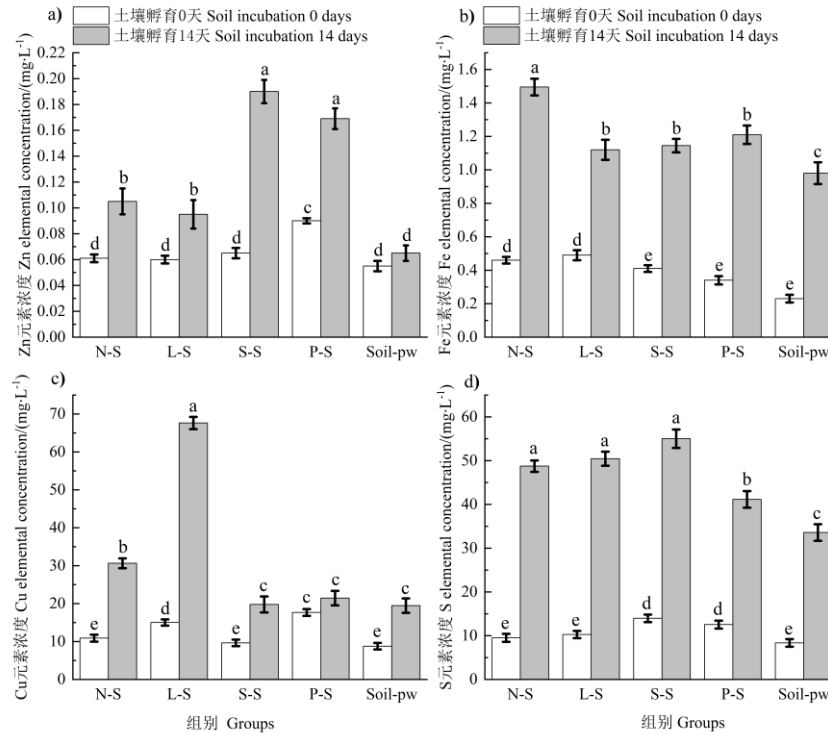
2.2 TWP 中重金属及硫在土壤中释放行为的时效变化

由图 3a 可以看出, 在为期 14 d 的土壤孵育期间, 从第 0 天到第 14 天, N-S 组、L-S 组、S-S 组以及 P-S 组的 Zn 浓度以及增长幅度, 在第 14 天的时候, 均较 Soil-pw 对照组要高, P-S 组和 S-S 组的 Zn 释放量以及增加幅度更大, P-TWPs 和 S-TWPs 向土壤溶液中释放 Zn 更加容易。相比而言, N-S 组和 L-S 组的 Zn 释放水平较低, 这体现出光老化与除雪剂老化对 TWP 中 Zn 释放有促进作用, 组间比较结果说明, S-S 组的 Zn 释放最为明显, 接下来依次是 P-S 组、N-S 组和 L-S 组, 所有 TWP 孵育组在第 14 天的 Zn 浓度均较高, 高于空白对照, 这证明了 TWP 土壤孵育会使 Zn 释放加剧。此外单独孵育的 TWP-pw 组在 14 d 内 Zn 释放量达到了 $0.285\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TWP 中的 Zn 添加剂容易溶出, 也反映出土壤对其释放可能存在截留或者迁移影响。

图 3b 说明, 当土壤孵育 14 d 之后, 各个实验组的 Fe 浓度均出现了升高的情况, 其中 N-S 组和 P-S 组的增幅比较明显, N-S 组的 Fe 释放量从 $0.46\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到了 $1.495\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 增幅最大, L-S 组的 Fe 释放量虽然较其他老化组要低, 但仍高于 Soil-pw 对照组, 综合图 3a 和图 3b 可以看出, L-S 组的 Zn 和 Fe 释放量较其余老化组都低, 但却高于对照组, 这可能与湖水老化的特性有关系, 湖水中的悬浮颗粒物吸附并包裹了 TWP, 对重金属的释放起到了抑制作用。光老化使得 TWP 的表面结构遭到破坏, 让重金属暴露增加, 而雪水老化时除雪盐的腐蚀作用则推动了表面重金属的释放。

在图 3c 中可以看出, L-S 组的 Cu 浓度变化呈现出最为突出的态势, 在经过 14 d 的孵育之后, 其浓度急剧上升至大约 $65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该数值远远超过了其他组别, N-S 组和 S-S 组的 Cu 释放量呈现出上升的趋势, 但其增幅相较于 L-S 组而言要低得多, P-S 组的 Cu 释放量维持在稳定状态, 光老化 TWP 在 Cu 释放过程中的活性较低。L-S 组的 Cu 释放明显增加, 推测可能是因为 TWP 在湖水老化的进程中吸附了湖水中 Cu ($0.01\sim 0.015\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 并且在土壤孵育阶段释放出来, 湖水中有有机矿物胶体的吸附作用以及水溶性有机物与 Cu 发生的络合、螯合反应, 提升了 Cu 的活性与迁移性^[26]。

图 3d 的 S 元素浓度动态显示, S-S 组 14 d 后 S 浓度最高, 达 $55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。组间对比表明, S-S 组 S 浓度始终领先, 尤其在 14 d 后优势显著, 说明雪水老化条件更利于 S 释放。所有组别 S 释放均呈现增加趋势, 这与以往研究^[27]一致, 即不同老化环境均会增强 TWP 中溶解性 S 的释放。



注：不同小写字母表示差异显著（单因素方差分析， $P < 0.05$ ；图基事后检验，多重比较），新鲜未老化 TWP 土壤孵育组记为 N-S，光老化 TWP 土壤孵育组记为 P-S，湖水老化 TWP 土壤孵育组记为 L-S，雪水老化 TWP 土壤孵育组记为 S-S，TWP 纯水孵育组记为 TWP-pw。下同。Note: Different lowercase letters denote statistically significant differences (One-way ANOVA, $P < 0.05$; Tukey's HSD post-hoc test). Treatment groups are labeled as follows: N-S (soil incubated with fresh non-aged TWP), P-S (soil incubated with photo-aged TWP), L-S (soil incubated with lake water-aged TWP), S-S (soil incubated with snowmelt water-aged TWP), and TWP-pw (TWP incubated in pure water). The same below.

图 3 TWP 土壤中孵育 0 d、14 d 后土壤渗滤液中 Zn (a)、Fe (b)、Cu (c)、S (d) 元素浓度变化
Fig. 3 Changes in the concentrations of Zn (a), Fe (b), Cu (c), and S (d) in soil leachates after 0 d and 14 d of incubation with TWP

2.3 TWP 对土壤肥力指标的影响

表 2 中的数据显示，土壤背景有机质 (OM) 含量为 $30.8 \pm 2.24 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在引入不同老化条件的 TWP 并经过 7 d 以及 14 d 的孵育之后，OM 水平均呈现出不同程度的下降态势，这种情况可能与 TWP 带入的难降解非生物源有机化合物在土壤中不断累积并且影响 OM 稳定性有关^[28]。TWP 富含的 Si、Fe、Zn 以及 Pb 等元素可能经由多种途径对 OM 的分解转化造成干扰：比如，活性矿物 Fe (II) 可依靠诱导芬顿反应生成活性氧，影响胞外酶活性，最终改变 OM 代谢过程，TWP 掺入对土壤物理结构以及孔隙度产生了影响（图 4，图 5），孔隙度降低可能会削弱土壤持水能力以及养分有效性，其十分突出的疏水性（表 1）也可能会干扰土壤水分的流动与分布，间接影响 OM 丰度。

土壤背景阳离子交换量 (CEC) 为 $9.5 \pm 0.67 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在加入不同老化 TWP 之后，孵育 7 d 时 CEC 呈上升趋势，孵育 14 d 之后虽稍有下降，但仍高于初始水平（表 2）。研究表明，富含 OM 的土壤一般具有较高的 CEC，OM 中的负离子借助与阳离子形成络合物对土壤离子交换起着关键作用^[29]，而 TWP 引入致使的 CEC 反常增加，可能是因为它改变了土壤物理结构并带入了大量外源阳离子，这些阳离子依靠极化吸附水分子提升了土壤储水能力^[30]。

所有孵育组的土壤 pH 维持在 7.2~7.7， $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TWP 的加入对土壤酸碱度影响较小（表 2）。孵育 7 d 时，各 TWP 处理组的 AK 含量总体较为稳定或者出现轻微下降，老化对 AK 的影响较小（表 2），然而 14 d 之后 AP 含量高于初始水平（表 2），TWP 的加入促进了

磷的释放或者转化。此外,大多数 TWP_s 处理组的 AN 含量相较于对照组增加了大约 7%,在 N-TWP_s 孵育组中,AN 增幅高达 42% (表 2),TWP_s 的加入可能借助促进氮的矿化或者转化,加速了土壤养分循环,氮作为关键元素,与碳循环联系紧密,其变化会借助影响微生物活性以及土壤理化性质,作用于颗粒有机碳 (POC) 和矿物相关有机碳 (MOC)。

表 2 土壤孵育组的理化性质和肥力数据

Table 2. The physical and chemical properties and fertility data of the soil incubation group ($n=3$)

组号 Samples	OM /(g·kg ⁻¹)	OC /(g·kg ⁻¹)	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	pH	AN /(mg·kg ⁻¹)	AP /(mg·kg ⁻¹)	AK /(mg·kg ⁻¹)
N-S-7	23.9±1.2d	13.8±0.7d	11.0±0.9a	7.56±0.7a	49.2±2.2c	34.5±1.2a	186.5±4.3a
N-S-14	26.8±0.7b	15.5±0.3b	9.8±0.7c	7.24±0.4a	65.3±3.5a	35.2±1.3a	190.1±5.3a
P-S-7	25.5±1.7c	14.8±0.9c	10.5±0.8b	7.41±0.1a	51.1±1.7b	34.3±2.3a	188.0±7.8a
P-S-14	24.8±1.9c	14.4±0.8c	10.6±0.8b	7.25±0.2a	50.4±4.3b	34.4±2.7a	192.2±9.7a
L-S-7	23.0±1.2d	13.4±0.6d	11.7±0.8a	7.48±0.4a	49.0±5.6c	34.1±3.6a	186.1±7.6a
L-S-14	22.0±2.5e	12.7±0.8e	11.1±0.4a	7.23±0.1a	49.8±5.9c	32.7±4.5b	192.7±8.1a
S-S-7	21.0±0.7e	12.1±0.7e	11.2±0.3a	7.74±0.3a	48.7±3.5c	35.3±4.1a	181.3±6.4b
S-S-14	23.0±1.3d	13.4±1.0d	11.1±0.6a	7.47±0.5a	49.5±4.3c	35.5±2.1a	189.6±7.3a
Soil-7	30.8±2.2a	17.9±0.5a	9.5±0.7c	7.37±0.4a	46.8±3.2d	28.7±1.7c	195.6±6.5a
Soil-14	29.7±1.0a	17.2±0.6a	9.2±0.6c	7.31±0.3a	45.9±3.8d	27.7±3.5c	196.5±5.6a

注: OM: 有机质; OC: 有机碳; CEC: 阳离子交换量; AN: 碱解氮; AP: 有效磷; AK: 速效钾。组号命名规则同图 3 后缀数字 7、14 分别代表在土壤中孵育的天数。下同。Note: OM: organic matter; OC: organic carbon; CEC: cation exchange capacity; AN: alkali hydrolysis nitrogen; AP: available phosphorus; AK: available potassium. Nomenclature follows Figure 3 conventions, where the suffixes "7" and "14" denote incubation durations (in days) in soil. The same below.

2.4 TWP_s 对土壤孔隙与表面形态及微结构的影响

据图 4 以及图 5 可对不同老化条件下 TWP_s 与土壤混合之后的差异展开深入剖析,再结合相关研究成果明确微塑料的物理化学特性,包括尺寸、形状、颜色、化学组成等方面,这些特性会对其与土壤的相互作用产生影响^[31],图 5 说明,所有土壤组的吸附-解吸等温线均呈现出典型的 IV 型特征,在高相对压力 (P/P_0) 时曲线陡然上升,样品有微孔和介孔结构,并且孔径分布图显示,孔径主要集中在较小的范围,意味着土壤孔结构相对均匀且规整,而且所有样品的吸附等温线均呈 H3 型回滞环,缺少突出的饱和吸附平台,说明在 $10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ TWP_s 浓度下,土壤孔隙结构以裂缝或片状孔为主,而非圆形或规则孔道。同时据图 5 计算得出的数据显示,如图 5a 基础土样 Soil 呈现出典型的土壤物理特性,与添加组相比具体体现为最大的比表面积 $10.83\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,最大的孔容 $0.030\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,最小的平均孔径 11.16 nm ,N-TWP_s 与土壤混合 14 d 后,比表面积和孔容出现下降,这可能是因为 N-TWP_s 粒径较小,虽然其本身可能带有微孔结构,但大量填充了土壤颗粒的小孔隙,致使上述参数减少,平均孔径因小孔隙的填充而稍有增大 (11.50 nm ,图 4b)。相较于 N-TWP_s 组,P-TWP_s 与土壤混合 14 d 后,比表面积略微提升至 $9.39\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容 ($0.028\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 也有所增加,且平均孔径扩大为 11.86 nm ,这可能是由于老化可促进 P-TWP_s 表面缺陷和微孔结构的生成^[32],且其较小的表面电荷可能导致发生 P-TWP_s 颗粒间自团聚或与土壤胶体间的异团聚,相互作用堆积形成新孔,重塑了土壤的结构特征。L-TWP_s 与土壤混合 14 d 后,比表面积为 $9.73\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,高于 N-S 和 P-S 组,但仍小于基础土样,就图 4d 而言,存在 L-TWP_s 向土壤中释放其自湖水中吸附的有机物与矿物质等物质的可能性,这些物质的释放有一定几率对土壤理化条件产生影响,可能促使土壤空间结构发生相应改变。或者 L-TWP_s 与土壤胶体发生反应后,形成了更多微孔结构,尽管孔容和平均孔径变化不大,但仍体现了湖水老化对 L-TWP_s 影响土壤结构特性的作用。当 S-TWP_s 与土壤混合 14 d 之后,比表面积下降至 $9.17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,如图 4e 所示,这种情况可能与低温以及雪水中化学物质蚀刻 TWP_s 表面形成微颗粒有关,例如

S-TWPs 在土壤孕育期间,其表面释放的微颗粒会填充土壤孔隙,使得孔径降低,同时因为自身颗粒间或者与土壤颗粒间的团聚作用,平均孔径增大至 12.10 nm,在低温环境下 S-TWPs 有可能对土壤结构产生物理影响。

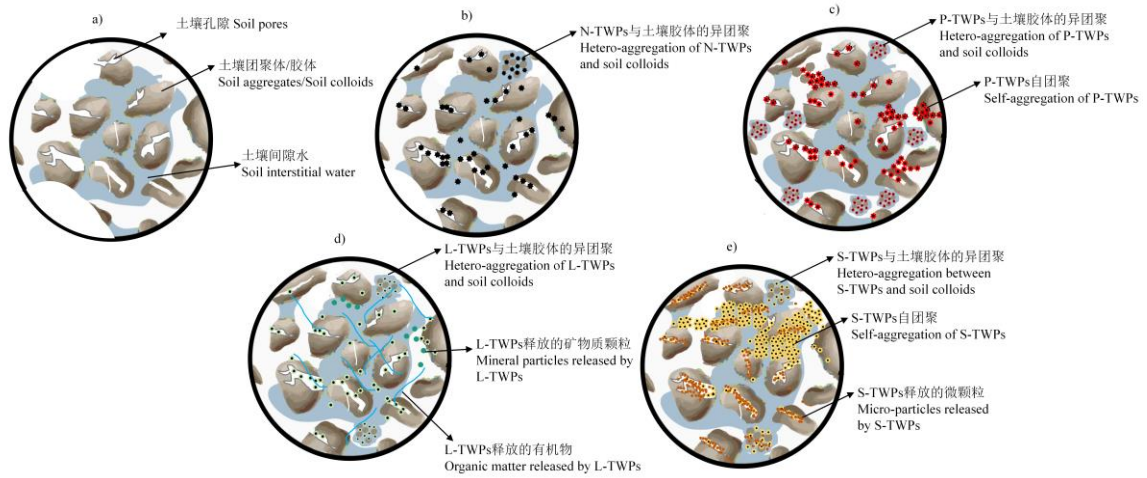
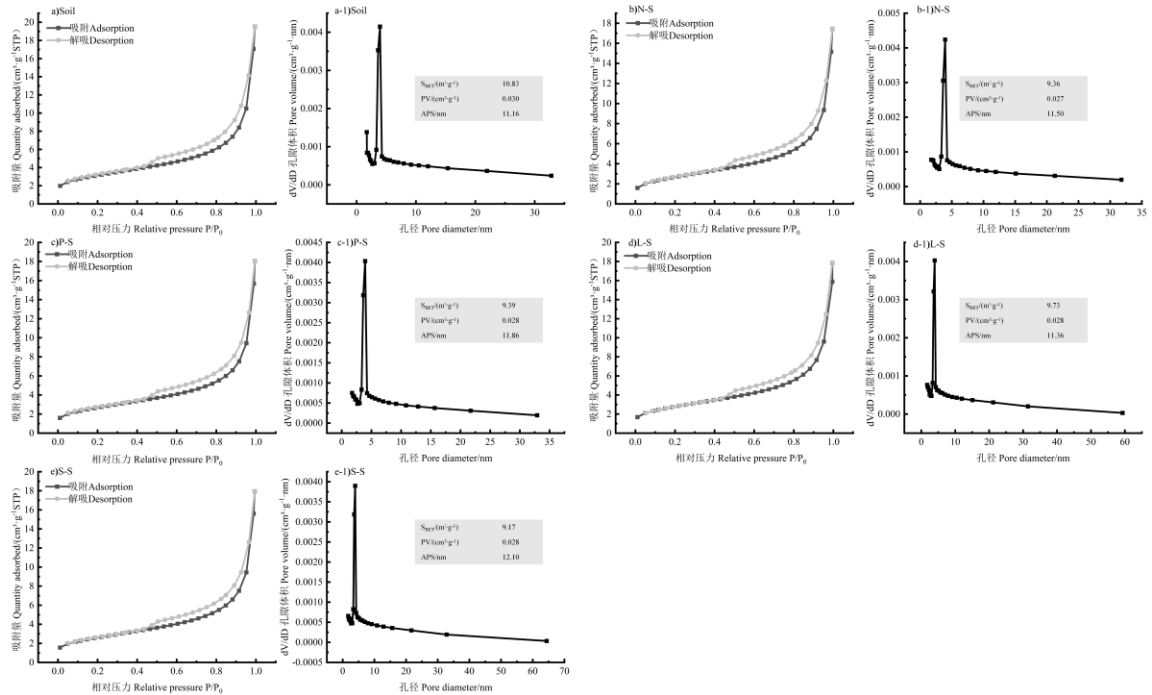


图 4 不同类型 TWPs 与土壤系统相互作用示意图 (a. Soil, b. N-S, c. P-S, d. L-S, e. S-S)

Fig. 4 Schematic analysis of the interaction between different types of TWPs and the soil system (a. Soil, b. N-S, c. P-S, d. L-S, e. S-S)



注: 图中灰色图表为计算所得的 5 组土壤样品的比表面积 (S_{BET})、孔容 (PV)、平均孔径 (APS) 数据。下同。Note:

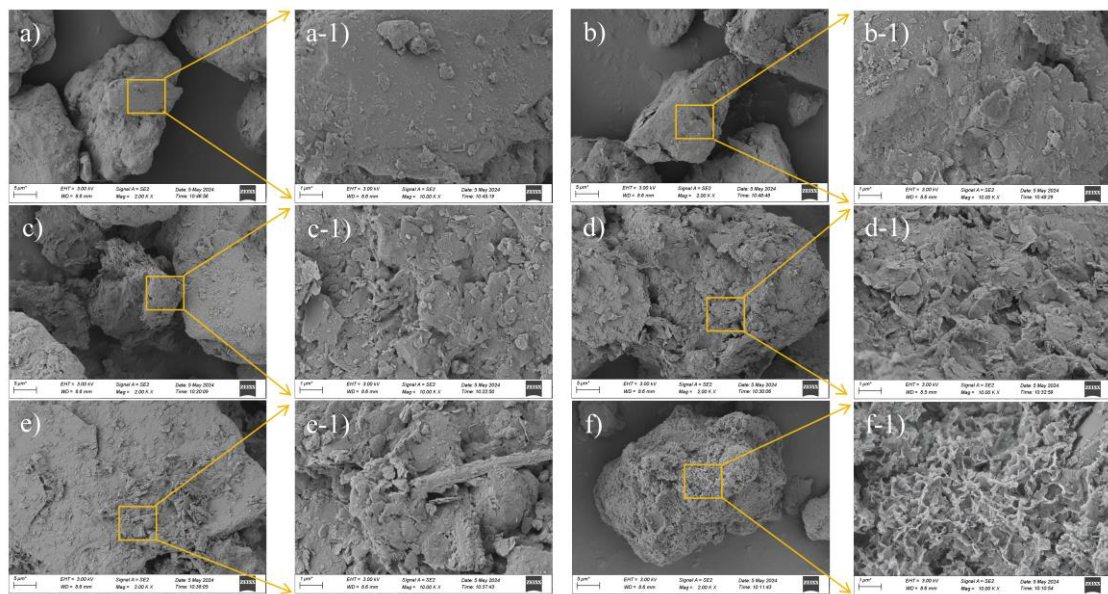
The gray-shaded charts in the figure present the calculated specific surface area (S_{BET}), pore volume (PV), and average pore size (APS) data for the five soil sample groups. The same below.

图 5 5 组土壤样品吸附-解吸等温曲线 (a. Soil, b. N-S, c. P-S, d. L-S, e. S-S) 和孔径分布 (a-1~e-1)

Fig. 5 Adsorption-desorption isotherms of five soil sample groups (a. Soil, b. N-S, c. P-S, d. L-S, e. S-S) and their corresponding pore size distributions (a-1-e-1)

依据表 2 土壤基础数据以及图 4, 借助形貌扫描电镜 (图 6) 剖析了土壤表面形态以及微结构特征, 图 6a 和图 6b 均源自原始土样, 其表面未发现明显颗粒或者杂质, 呈现出自然土壤典型的平整微观结构, 这与未扰动土壤的研究描述相符, 结合图 4 相互作用示意图可知,

图 6c 中 N-TWPs 处理组土壤表面嵌入了粗糙不规则颗粒, 表面粗糙度以及结构复杂度有所增加, 这种差异与 N-TWPs 自身物理化学特性直接相关联。图 6d 说明 P-TWPs 与土壤混合后, 表面呈现片状起伏且粗糙度提高, 这意味着光老化改变了 TWPs 表面性质, 使其与土壤结合得更为紧密。图 6e 中 L-TWPs 处理组的土壤微观结构变化明显, 推测与湖水中吸附的外源物质释放有关, 这些物质可能凭借改变土壤理化条件影响表面形貌。分析图 6f、图 4 以及图 5e 中 S-S 组数据可发现, 雪水老化过程中, 低温环境下的冻结-解冻循环致使土壤颗粒松散, 表面裂纹和孔洞增多, 孔隙分布密度有所提升, 这证实雪水老化 TWPs 借助自身物理化学性质改变以及土壤环境物理状态变化, 对微观结构产生特异性影响。借助扫描电镜观察结果从微观尺度指出不同老化 TWPs 与土壤相互作用的差异, 为理解老化条件对 TWPs 对土壤界面过程的影响机制提供了直观依据。



注: 1 μm SEM 图 (a-1~f-1) 取自 5 μm SEM 图 (a~f) 黄色方框处。Note: Representative SEM images at different magnifications (a-1 to f-1) 1 μm -scale views extracted from the yellow-boxed regions in corresponding (a to f) 5 μm -scale images.

图 6 不同类型 TWPs 下土壤微结构的形貌差异 (a、b 均为 Soil, c. N-S, d. P-S, e. L-S, f. S-S)

Fig. 6 Morphological differences in soil microstructure under different types of TWPs (a and b. Soil, c. N-S, d. P-S, e. L-S, and f. S-S)

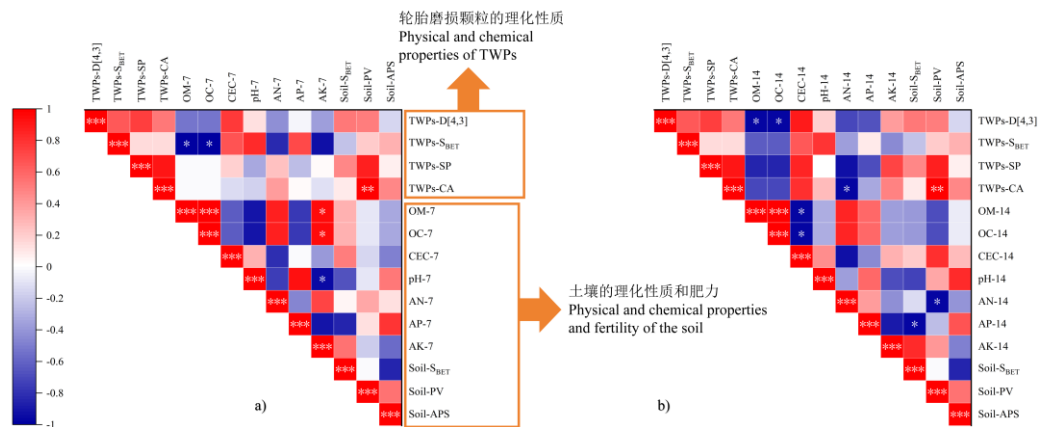
本研究针对土壤孔隙以及表面微结构展开分析, 揭示出环境老化对 TWPs 金属元素以及次生颗粒释放的促进作用 (图 4)。Kreider 等^[33]研究说明, TWPs 于水体环境或者光照条件下的老化进程, 对其内部金属元素的释放特性有着明显影响, 不同的老化机制致使 TWPs 在土壤中污染物释放总量与速率出现差异: 光老化以及雪水老化借助加剧 TWPs 表面裂痕以及腐蚀程度, 增大其与土壤水分的接触面积, 加快污染物渗出, 与之相比, 湖水老化引发的表面变化较为平缓, 颗粒污染物释放量相对较少。上述研究结果突显了环境因素在调控 TWPs 污染物释放过程中的关键作用, 为相关环境风险的评估和管理提供了关键的科学依据。

2.5 TWPs 对土壤结构与肥力影响机制的相关性

在为期 7 d 和 14 d 的孵育周期里, 研究发现土壤孔隙体积与 TWPs 接触角呈现出极显著的正相关关系 ($P < 0.01$, 图 7), 即当 TWPs 接触角增大时, 孔隙体积会相应地有所扩张, 这种现象呈现出 TWPs 接触角对土壤孔隙结构有正向调节的作用, 接触角作为表面润湿性的直接衡量指标, 它的变化和 TWPs 表面官能团、氧化状态等特性相关, 这些共同对与土壤水

分的作用机制产生影响。孔隙体积增大（尤其是大孔隙增多）可有利液体在土壤中的流动扩散，TWP_s 在该过程中推动了液相与土壤颗粒的充分接触，对自身在土壤中的沉积行为以及和液相的交互作用产生影响，此外土壤平均孔隙尺寸与比表面积呈现负相关，比表面积增加时平均孔隙尺寸会减小，这可能与土壤颗粒细化以及小孔隙填充效应有关，较大的比表面积可提供更多活性位点，促使颗粒有效地填充微小孔隙。

如图 7 所示，OM 与 AN 呈现出的关联和前期研究^[29]相符，7 d 孵育数据（图 7a）说明，TWP_s 体积平均直径以及比表面积均与 OM 呈现负相关关系，其中比表面积的负相关性达到显著水平（ $P<0.05$ ），结合表 3 中老化后 TWP_s 粒径与比表面积增大的结果，可以看出老化过程可能会对土壤基础 OM 产生不利影响。14 d 数据（图 7b）显示，TWP_s 体积平均直径与 OM 的负相关性显著（ $P<0.05$ ），随着孵育时间变长，TWP_s 对土壤 OM 的负面作用加剧，对土壤肥力构成威胁。本研究中 OM 与 CEC 的关系与常规认知不同，虽然富含 OM 的土壤一般有较高 CEC^[30]，但 7 d 与 14 d 孵育均观察到二者呈负相关，并且 14 d 时达到显著水平（ $P<0.05$ ），这暗示 TWP_s 的引入是造成该异常现象的主要因素。CEC 与 AN 的负相关性从 7 d 的 $r=-0.81$ 加深至 14 d 的 $r=-0.92$ ，TWP_s 长期存在可能会同时干扰土壤碳循环以及氮循环过程。



注：显著性水平通过星号标注（*、**、***分别代表 $P<0.05$ 、 $P<0.01$ 和 $P<0.001$ ），前缀 TWP_s，表示的是 TWP_s 的理化性质，前缀 Soil 表示的是土壤的理化性质，后缀 7、14 表示其土壤孵育 7、14 天数下的土壤理化性质。Note: Significance levels are marked by asterisks (*, **, and *** represent $P<0.05$, $P<0.01$, and $P<0.001$, respectively), and the prefix TWP_s indicates the physicochemical properties of the TWP_s, the prefix Soil indicates the physicochemical properties of the soils, and the suffixes 7, and 14 indicate the physicochemical properties of the soils under their soil incubation for 7 and 14 days.

图 7 TWP_s 理化性质和土壤肥力数据及土壤结构特征之间的皮尔逊相关性热图（a. 7 d, b. 14 d）

Fig. 7 Pearson correlation heat map of physicochemical properties of TWP_s, soil fertility data and soil structural characteristics (a. 7 d, b. 14 d)

3 结论

本研究验证了环境老化进程经由改变轮胎磨损颗粒（TWP_s）的表面特质与化学构成，对其重金属及硫元素的释放方式产生影响，TWP_s 在土壤体系里持续存在，使得有机质（OM）含量随时间呈现明显下降态势，阳离子交换量（CEC）与 pH 未出现明显变化，TWP_s 对土壤养分呈现出不同的调控作用：有效磷和碱解氮出现累积，速效钾含量保持稳定。不同老化模式的对比显示，光老化与雪水老化凭借影响硫元素释放通量和磷素活化效率，呈现出有别于湖水老化的环境行为特点。研究发现，TWP_s 在土壤中的滞留时长与其对 OM 的消减程度

呈正相关, 并且可依靠调控 CEC 介导的离子交换过程, 对氮素循环关键环节产生特定的干扰。上述发现为构建 TWPs 多环境因子暴露的风险评估框架提供了关键的理论支撑。

参考文献 (References)

- [1] Zhong C Z, Sun J X, Zhang J, et al. Characteristics of vehicle tire and road wear particles' size distribution and influencing factors examined via laboratory test[J]. *Atmosphere*, 2024, 15(4): 423.
- [2] Piotrowska K, Kruszelnicka W, Baldowska-Witos P, et al. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method[J]. *Materials*, 2019, 12(24): E4177.
- [3] Ding J, Lv M, Zhu D, et al. Tire wear particles: An emerging threat to soil health[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(2): 239-257.
- [4] Bukowiecki N, Lienemann P, Hill M, et al. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(19): 2330-2340.
- [5] Müller A, Kocher B, Altmann K, et al. Determination of tire wear markers in soil samples and their distribution in a roadside soil[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133653.
- [6] Li K, Su H, Xiu X, et al. Tire wear particles in different water environments: Occurrence, behavior, and biological effects-a review and perspectives[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(39): 90574-90594.
- [7] Ma Y, Yang K, Yu H, et al. Effects and mechanism of microplastics on organic carbon and nitrogen cycling in agricultural soil: A review[J]. *Soil Use and Management*, 2024, 40(1): e12971.
- [8] Li K, Kong D Y, Chen X Y, et al. 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. [李昆, 孔德跃, 陈星月, 等. 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.]
- [9] 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.
- [10] Bayana D, İçier F. Drying of tomato pomace in daylight simulated photovoltaic-assisted drying system: Effects of daylight intensity and application mode[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2022, 45(3): e13990.
- [11] Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 1121.6—2006 Methods for determination of soil organic matter[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2006. [中华人民共和国农业部. NY/T 1121.6—2006 土壤有机质的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.]
- [12] Ministry of Environment Protection of the People's Republic of China. Soil quality—Determination of cation exchange capacity (CEC)—Hexaminecobalt trichloride solution-Spectrophotometric method: HJ 889—2017[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017. [中华人民共和国环境保护部. 土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法: HJ 889—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.]
- [13] National Forestry Administration. Phosphorus determination methods of forest soils: LY/T 1232—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015. [国家林业局. 森林土壤磷的测定: LY/T 1232—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.]
- [14] National Forestry Administration. Potassium determination methods of forest soils: LY/T 1234—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015. [国家林业局. 森林土壤钾的测定: LY/T 1234—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.]
- [15] National Forestry Administration. Nitrogen determination methods of forest soils: LY/T 1228—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015. [国家林业局. 森林土壤氮的测定: LY/T 1228—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.]
- [16] Duan J J, Li Y, Gao J N, et al. ROS-mediated photoaging pathways of nano- and micro-plastic particles under UV irradiation[J]. *Water Research*, 2022, 216: 118320.
- [17] Wu B, Lü W X, Lu C, et al. Study on the dissolution behavior of biogenic silica in the Changjiang Estuary adjacent sea[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 908-914. [吴彬, 吕伟香, 鲁超, 等. 长江口邻近海域沉积物中生物硅溶解行为研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 908-914.]
- [18] Li X, Di B P, Liu D Y, et al. Biogenic silica in the surface sediment of Sishili Bay, Yantai[J]. *Marine Sciences*, 2012, 36(12):

- 32-38.[李欣, 邸宝平, 刘东艳, 等. 烟台四十里湾表层沉积物中生物硅的研究[J]. 海洋科学, 2012, 36(12): 32-38.]
- [19] Shi T H, Wu G, Li R. Structures of siliceous hot spring deposits and mechanism of microbial mineralization and diagenesis[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(1): 113-123. [石太衡, 吴耿, 李荣. 硅质热泉沉积物的结构和微生物成矿成岩机制[J]. 沉积学报, 2020, 38(1): 113-123.]
- [20] Tong F, Gu X Y. Study on complexation effect between heavy metal cations and typical ionic organic pollutants[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7): 1776-1784. [童非, 顾雪元. 重金属离子与典型离子型有机污染物的络合效应研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1776-1784.]
- [21] Lyu Y J, Dang B, Zhang Z W, et al. Performance of chlorine salt snow-melting agent based on improved SHRP ice-melting test[J]. *Chinese and Foreign Highways*, 2024, 44(3): 262-269. [吕悦晶, 党博, 张志伟, 等. 基于改进 SHRP 融冰试验的氯盐融雪剂性能研究[J]. 中外公路, 2024, 44(3): 262-269.]
- [22] Dai Y H, Zheng H, Jiang Z X, et al. Combined effects of biochar properties and soil conditions on plant growth: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136635.
- [23] Taghizadeh Rahmat Abadi Z, Abtahi B, Fathi M B, et al. Size, shape, and elemental composition as predictors of microplastic surface erosion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 476: 134961.
- [24] Missana T, Almendros-Ginestà O, Colmenero F, et al. Investigation of the surface charge behaviour of ettringite: Influence of pH, calcium, and sulphate ions[J]. *Heliyon*, 2024, 10(16): e36117.
- [25] Chen L, Mao C K, Yuan S N, et al. Comparison of aging behavior and adsorption processes of biodegradable and conventional microplastics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157915.
- [26] Yan C X, Wang W Y, Nie M H, et al. Characterization of copper binding to biochar-derived dissolved organic matter: Effects of pyrolysis temperature and natural wetland plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130076.
- [27] Alimi O S, Budarz J F, Hernandez L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1704-1724.
- [28] Wang J K, Xu Y D, Ding F, et al. Process of plant residue transforming into soil organic matter and mechanism of its stabilization: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(3): 528-540. [汪景宽, 徐英德, 丁凡, 等. 植物残体向土壤有机质转化过程及其稳定机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 528-540.]
- [29] Bi X Q, Chu H, Fu M M, et al. Distribution characteristics of organic carbon (nitrogen) content, cation exchange capacity, and specific surface area in different soil particle sizes[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 12242.
- [30] Youn Y, Yoon S, Kim T W, et al. Significant improvement of adsorption thermal energy storage of zeolite by simple cation exchange, inducing strong polarization of water[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 89: 111805.
- [31] Zhang J J, Chen Y H, Wang X X, et al. A review of microplastics in the soil environment[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2021, 29(6): 937-952.[张佳佳, 陈延华, 王学霞, 等. 土壤环境中微塑料的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2021, 29(6): 937 - 952.]
- [32] Aldini G, Altomare A, Baron G, et al. N-Acetylcysteine as an antioxidant and disulphide breaking agent: The reasons why[J]. *Free Radical Research*, 2018, 52(7): 751-762.
- [33] Kreider M L, Panko J M, McAtee B L, et al. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(3): 652-659.

(责任编辑: 陈荣府)