

李府鹏, 黄尧皓, 何林峰, 肖进男, 杨秀源, 张珍明. 添加模拟自然老化的聚酰胺微塑料对贵州黄壤吸附重金属的影响[J]. 土壤学报, 2025,

LI Fupeng, HUANG Yaohao, HE Linfeng, XIAO Jinnan, YANG Xiuyuan, ZHANG Zhenming. Effect of Adding Polyamide Microplastics Simulating Natural Aging on Heavy Metal Adsorption in Guizhou Yellow Soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 2025,

添加模拟自然老化的聚酰胺微塑料对贵州黄壤吸附重金属的影响*

李府鹏¹, 黄尧皓², 何林峰², 肖进男², 杨秀源³, 张珍明^{1,2†}

(1. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 3. 贵州省生物研究所, 贵阳 550009)

摘要: 微塑料和重金属污染是全球性问题, 威胁生态系统和人类健康。微塑料在土壤中与土壤颗粒相互作用, 影响土壤的物理和化学性质, 进而影响土壤中重金属的行为。本研究以贵州黄壤为对象, 系统探究聚酰胺 (PA) 微塑料对镉 (Cd^{2+})、铬 (Cr^{3+})、铜 (Cu^{2+}) 的吸附解吸行为, 通过多次冻融、高温、氧化模拟 PA 在自然环境下的老化过程, 阐明其老化和吸附机理。结果表明, PA 对三种重金属的吸附过程可分为快速吸附 (0~90 min), 缓慢吸附 (90~150 min) 和平衡吸附 (150 min) 两阶段, 吸附量达饱和量的 99% 以上, 动力学行为符合伪二级模型 ($R^2 > 0.999$), 表明化学吸附为主导机制。朗格缪尔 (Langmuir) 模型较弗罗因德利希 (Freundlich) 模型更精准地描述吸附等温线 ($R^2 > 0.978$), 且 PA 显著增强土壤对 Cr^{3+} 的吸附能力 (平衡常数 K_L 提升 59.1%)。经 21 d 老化后, PA 表面粗糙度、比表面积 (+44.49%) 及负电荷密度 (-36.53 mV) 显著增加, 结晶度提高, 导致重金属吸附量上升 ($P < 0.05$) 且解吸率降低, 其中 Cd^{2+} 解吸率降幅最大 (18.7%), Cr^{3+} 最小 (4.2%)。老化过程中, PA 表面氧化生成的羧基 (-COOH) 和羟基 (-OH) 通过配位与静电作用强化重金属固定, 而结晶区比例增加, 进一步抑制解吸。本研究揭示了老化 PA 对土壤重金属的吸附增强机制, 为微塑料-重金属复合污染土壤的风险评估与治理提供了理论依据。

关键词: 聚酰胺微塑料; 重金属; 黄壤; 吸附解吸; 循环老化

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effects of Adding Polyamide Microplastics Simulating Natural Aging on Heavy Metal Adsorption in Guizhou Yellow Soil

LI Fupeng¹, HUANG Yaohao², HE Linfeng², XIAO Jinnan², YANG Xiuyuan³, ZHANG Zhenming^{1,2†}

(1. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Institute of Biology, Guizhou Academy of Science, Guiyang 550009, China)

Abstract: 【Objective】Microplastic and heavy metal pollution are global problems that threaten ecosystems and human health.

* 贵州省百层次人才项目 (黔科合平台人才-GCC[2023]062) 和贵州省重大成果转化项目 (黔科合成果[2024]重大 008) 资助 Supported by Hundred-Level Talent Project of Guizhou Province, China (Qiankehe Platform Talent-GCC[2023]062), and the Major Achievement Transformation Project of Guizhou Province, China (Qiankehe Achievement[2024]Major 008)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zhangzm@gzu.edu.cn

作者简介: 李府鹏 (1999—), 男, 贵州铜仁人, 硕士研究生 主要从事土壤环境微塑料污染研究。E-mail: lfp6260@163.com

收稿日期: 2025-01-11; 收到修改稿日期: 2025-04-21; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Microplastics in soil can interact with soil particles and affect the physicochemical properties of soil, which in turn affects the behavior of heavy metals in soil. 【Method】 This study systematically investigates the sorption-desorption behavior of polyamide (PA) microplastics toward cadmium (Cd^{2+}), chromium (Cr^{3+}), and copper (Cu^{2+}) using Guizhou yellow soil as the research object. By simulating PA's natural aging processes through multiple freeze-thaw cycles, high-temperature exposure, and oxidation, the aging mechanisms and adsorption mechanisms are elucidated. 【Result】 The results showed that the adsorption process of PA on the three heavy metals could be divided into two stages: rapid adsorption (0-90 min), slow adsorption (90-150 min) and equilibrium adsorption (150 min), and the adsorption amount reached more than 99% of the saturation amount. Also, the kinetic behaviors conformed to the pseudo-second-degree model ($R^2 > 0.999$), which indicated that chemisorption was the dominant mechanism. Moreover, the adsorption data fitted better the Langmuir model compared to the Freundlich model ($R^2 > 0.978$), and PA significantly enhanced the adsorption capacity of Cr^{3+} from the soil (K_L value increased by 59.1%). After 21 days of aging, PA surface roughness, crystallinity, specific surface area (+44.49%), and negative charge density (-36.53 mV) increased significantly, resulting in an increase in heavy metal adsorption ($P < 0.05$) and a decrease in desorption. The largest decrease in desorption was observed for Cd^{2+} (18.7%) and the smallest for Cr^{3+} (4.2%). Furthermore, carboxyl ($-\text{COOH}$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) groups generated by oxidizing the PA surface during aging strengthened heavy metal immobilization through coordination and electrostatic interactions, whereas the increase in the proportion of crystalline regions further inhibited desorption. 【Conclusion】 This study reveals the mechanism of adsorption enhancement of soil heavy metals by aged PA, which provides a theoretical basis for the risk assessment and management of microplastic-heavy metal composite pollution in karst areas.

Key words: Polyamide microplastics; Heavy metals; Yellow soil; Adsorption and desorption; Cyclic aging

土壤作为地球生态系统的关键组成部分,其物理结构、化学组成和生物活性对于维持生物多样性、保障农业生产以及促进生态平衡具有不可替代的重要意义^[1]。由于持续的磨损和老化,塑料制品的生产、使用和处置过程向环境中释放了大量微塑料^[2]。这些微塑料因其微小的粒径和较低的密度,能够通过大气环流、地表径流以及污水排放系统等途径广泛扩散,最终在土壤中大量积聚^[3-4]。微塑料在自然环境中会经历复杂的老化过程,包括光照、温度变化、水分作用等因素的影响。光照引发的光氧化作用可导致微塑料分子链断裂和官能团改变;温度波动产生的热应力加速微塑料结构的破坏;水分的冻融循环和浸润作用使微塑料表面产生裂纹和侵蚀,这些老化过程改变了微塑料的物理化学性质,使其在环境中的行为和效应更加复杂多样^[5-6]。这不会破坏土壤的物理结构,降低孔隙度和通气性,影响土壤水分传输,还会改变土壤的化学性质,干扰养分循环和微生物活性,进而威胁土壤生态系统的稳定性和功能^[7-9]。

微塑料在土壤中会与土壤颗粒相互作用,影响土壤团聚体的稳定性,进而改变土壤的物理性质^[10]。在与重金属相互作用的过程中,微塑料表面的官能团和电荷特性会因老化而发生变化,而影响其对重金属的吸附能力^[11]。微塑料对重金属的吸附是热门研究领域,Shirkhorshidi 等^[12]研究了高密度聚乙烯微塑料(HDPE)如何影响不同条件下田间土壤中铅(Pb)的吸附和解吸,并指出无论是否添加微塑料,Pb 吸附和解吸均在 120 min 内达到平衡,但微塑料的添加会降低 Pb 的吸附,增加 Pb 释放。Fan 等^[13]对聚丙烯(PP)微塑料对 Pb、铜(Cu)、镉(Cd)和锌(Zn)这四种重金属的吸附进行了分析和讨论,探究了微塑料对不同重金属的吸附行为、吸附过程的模型拟合以及在不同浓度混合体系下的吸附特点等诸多方面。聚酰胺(PA)是一种常见的微塑料,广泛应用于纺织纤维(如锦纶)、工程塑料和薄膜等领域,其具有较强的亲水性,这使土壤黏粒能附着在 PA 表面^[14-15]。研究表明,PA 通过静电作用、氢键作用以及配位作用与水体中的有机污染物结合^[16-17],同时会通过化学键作用对 Cr(VI)进行吸附^[18]。然而,老化前后的 PA 对土壤中多种重金属吸附解吸行为及机制尚未完全理解,尤其是在贵州地区不同土壤类型和复杂环境条件下的具体规律仍需深入探索。

黄壤是贵州地区的典型土壤类型,具有独特的物理结构和化学组成。它广泛分布于该地区的中山湿润地带,发育于各类母岩,尤其在第四纪红色黏土上发育的黄壤较为常见。该地区年降水量丰富,相对湿度高,干湿季不明显,导致黄壤的湿度较大,上述特性使其在研究微塑料对重金属吸附解吸行为及其老化影响时具有代表性。鉴于此,本研究

选取贵州典型土壤（黄壤）作为研究对象，系统研究在土壤中添加外源 PA 对重金属的吸附解吸行为，深入分析微塑料老化前后性质变化对重金属吸附能力的影响，以揭示土壤环境中微塑料与重金属内在的相互作用机制，为准确评估土壤环境中微塑料与重金属复合污染的生态风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本研究采用贵州典型黄壤进行实验，采集自贵州省龙里县沿山镇新安村的林下土壤，在实验室中自然风干并剔除杂物及砾石，研磨过 100 目孔径钢筛后测定理化性质（表 1），其余部分土壤保存在避光干燥环境备用。PA 微塑料购买自丰泰高分子材料公司（丰泰塑化，上海），该微塑料是粒径约为 150 μm 的粉末（使用 100 目钢筛进行筛选），密度为 $1.16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

土壤类 型 Soil type	pH	阳离子交换量 CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有机质 Soil organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全氮 Total nitrogen/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	全磷 Total phosphorus ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	全钾 Total potassium/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	铜 Cu/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	镉 Cd/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	铬 Cr/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
黄壤 Yellow soil	6.43	26.27	1.13	3.63	0.59	69.41	27.75	0.88	76.72

1.2 研究方法

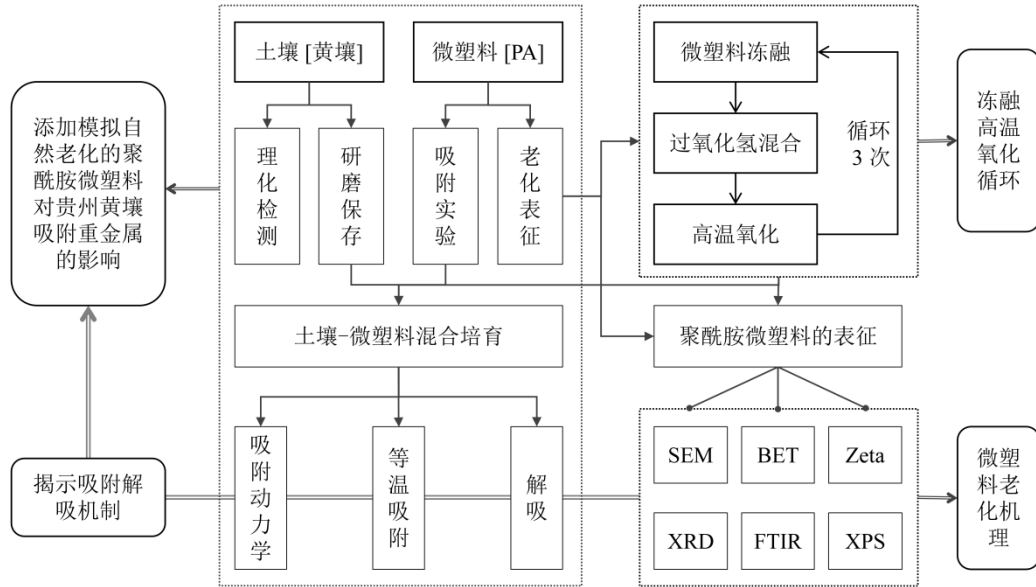
1.2.1 微塑料老化试验 本试验根据图 1 的技术路线图称取适量 PA 于气密性良好的棕色玻璃容器中，加入适量超纯水确保 PA 含水率为 $400\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，室温条件下避光培育 24 h 后置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱持续冷冻 72 h，冷冻结束后室温解冻并转移至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中去除水分；向棕色容器中加入体积比 1: 1 的超纯水和 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液，于恒温振荡器中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下连续振荡 72 h 以完成氧化处理，振荡结束后取出过滤、洗涤、烘干，按上述过程反复 3 次，获得 7 d、14 d、21 d 的老化微塑料^[7,19]。

1.2.2 吸附动力学试验 准确称取 0.8 g 土壤和 0.2 g PA（对照为 1.0 g 土样）于棕色玻璃离心管中，将土壤与 PA 混合^[20]，并在恒温培养箱中培养 7 d^[7]，加入 30 mL 浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重金属（ Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} ）溶液（该浓度参考贵州地区典型黄壤中重金属污染调查数据，同时兼顾实验条件下吸附饱和度的可观测性，避免因浓度过高导致溶液沉淀或浓度过低影响检测灵敏度），于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器上以 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率分别振荡 1、5、10、15、30、60、90、120、180、240、360、480、720 min，振荡结束后在离心机中以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 3 min，取上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜，滤液保存在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱待测。

1.2.3 等温吸附试验 准确称取 0.8 g 土壤和 0.2 g PA 于棕色玻璃离心管中，加入 30 mL 浓度梯度为 10、20、30、40、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重金属溶液于恒温振荡器上振荡至吸附平衡，结束后离心过滤，滤液保存待测。

1.2.4 解吸试验 取 1.2.2 振荡 720 min 样品，离心后去除上清液，于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥后加入 30 mL 体积分数为 1% 的硝酸溶液，振荡至平衡，离心过滤，滤液保存待测。

1.2.5 测定方法 本研究每个处理组设置 3 个平行样本，所有滤液样品中的重金属使用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS, NexION 2000, PerkinElmer, 美国）测定，使用重金属 Cd、Cr、Cu 的标准品校正标准曲线，标准曲线 R^2 大于 0.995，内标液回收率大于 80%。



注: SEM, 扫描电镜; BET, 比表面积; Zeta, 电动电位; XRD, X 射线衍射; FTIR, 傅里叶红外光谱; XPS, X 射线电子能谱。下同。Note: SEM, scanning electron microscope; BET, specific surface area; Zeta, electrokinetic potential; XRD, X-ray diffraction; FTIR, Fourier infrared spectroscopy; XPS, X-ray electron spectroscopy. The same below.

图 1 实验技术路线图

Fig. 1 Road map of experimental technology

1.3 吸附模型

不同吸附体系的吸附过程参照下面公式进行吸附量的计算:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (1)$$

式中, C_0 为初始时刻的重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻的重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为重金属溶液的使用体积, L ; m 为吸附体系的总质量, g ; Q_t 为 t 时刻吸附体系对重金属的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

使用伪一级 (式 (2)) 和伪二级动力学方程 (式 (3)) 模拟吸附体系对重金属的吸附动力学过程, 并根据方程系数 R^2 的大小判断拟合的效果优劣:

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

$$t / Q_t = t / Q_e + 1 / K_2 Q_e^2 \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附达到平衡时吸附体系对重金属的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为伪一级模型的拟合参数, min^{-1} ; K_2 为伪二级模型的拟合参数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

应用 Freundlich (式 (4)) 和 Langmuir 吸附等温线方程 (式 (5)) 模型来拟合吸附体系对重金属的吸附等温过程, 模型拟合方程分别为:

$$Q_e = K_F C_e^{-n} \quad (4)$$

$$Q_e = K_L Q_{\max} C_e / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

式中, C_e 为溶液中吸附平衡时的重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_F 、 K_L 分别是 Freundlich 常数和 Langmuir 常数; n 是吸附强度系数。

1.4 微塑料的形貌和理化性质表征

老化前后 PA 的表面形貌通过台式扫描电镜 (SEM, EM30, 库姆塞, 北京)、比表面积和孔径分析仪 (BET, ASAP 2460, 麦克默瑞提克, 上海) 表征, 使用 zeta 电位分析仪 (Zeta, Zetasizer Nano ZS9, 马尔文帕纳科, 荷兰) 分析 PA 表面电荷情况、X 射线多晶衍射仪 (XRD, Ultima IV, 理学、日本) 分析结晶状态, 傅里叶变换红外光谱 (FTIR,

Nicolet iS20, 赛默飞, 美国)、X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha, 赛默飞, 美国) 测定官能团及碳 (C)、氧 (O) 含量。

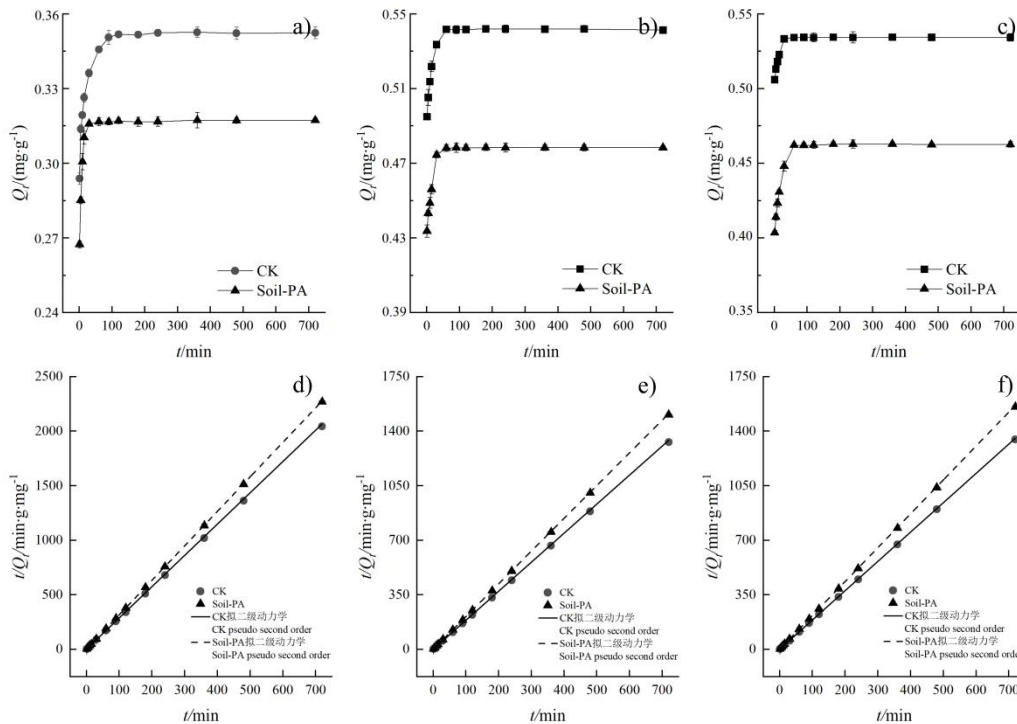
1.5 数据处理

实验数据使用 Excel 2021 软件进行处理, 所有数据为平均值±标准差 ($n = 3$), 不同处理之间 PA 的吸附差异采用 SPSS 25.0 软件中的单因素方差分析进行 (Oneway ANOVA, LSD, $P < 0.05$), 使用 Origin 2021 软件进行数据拟合及作图。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附体系对重金属的吸附动力学特性

图 2 为土壤、土壤-PA 混合体系中重金属的吸附动力学曲线, 表 2 为吸附动力学模型的拟合参数。由图 2a~图 2c 可知, 在 0~90 min 为快速吸附阶段, PA 在快速吸附阶段对重金属的吸附可达其饱和吸附量 95% 以上, 90 min 以后吸附速率降低, 至 150 min 时趋于平衡, 对重金属的吸附量可达其饱和吸附量的 99% 以上。在本研究中, 吸附介质以土壤为主体, 其对 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cu^{2+} 的饱和吸附量分别为 0.353、0.541 和 0.534 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 将部分土壤置换为 PA 后, 饱和吸附量分别降低了 0.055、0.089、0.099 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 因此外源微塑料 PA 的参与会影响土壤整体的吸附特性, 这与周悦等^[22]对聚乙烯 (PE) 的研究结果相同。从图 2d~图 2f 可以看出, 相比伪一级动力学模型, 伪二级动力学模型具有更好的拟合效果, 表 2 的决定系数 (R^2) 也证明了该结果, 表明 PA 对土壤中重金属的吸附过程是以化学吸附为主、多种吸附方式的共同作用。在工业生产过程中的初始微塑料, 其粒径分布较为均匀。相比之下, 过 100 目孔径筛的土壤与微塑料则表现出不同特性, 其中粒径小于 100 目微粒的比例较高, 这些微粒由于粒径小, 其比表面积更大。土壤和微塑料微粒对重金属的吸附多以化学吸附为主, 土壤中含有如富里酸等带有负电荷的溶解性有机质 (DOM), 其表面含有大量如羧基、酚羟基和氨基等官能团^[23], 这些官能团使得 DOM 对重金属有较高的亲和力^[24], 而微塑料表面的官能团种类和含量均相对更少, 使得蓄积能力低于单一土壤。



注: CK—不添加微塑料; Soil-PA—土壤-聚酰胺微塑料混合体系; Q_t —时间 t 时的吸附量; t —时间。下同。Note: CK—Microplastics

are not added; Soil-PA—Soil-Polyamide mixed systems; Q_t —Adsorption capacity at time t ; t —Time. The same below.

图 2 重金属在土壤和土壤-聚酰胺微塑料混合体系中的吸附动力学 (a, d: Cd^{2+} 的伪一、二级方程; b, e: Cr^{3+} 的伪一、二级方程; c, f: Cu^{2+} 的伪一、二级方程)

Fig. 2 Adsorption kinetics of heavy metals on soil and soil-PA mixed systems (a, d: Pseudo first order and pseudo second order equations for Cd^{2+} ; b, e: Pseudo first order and pseudo second order equations for Cr^{3+} ; c, f: Pseudo first order and pseudo second order equations for Cu^{2+})

表 2 吸附动力学模型拟合参数

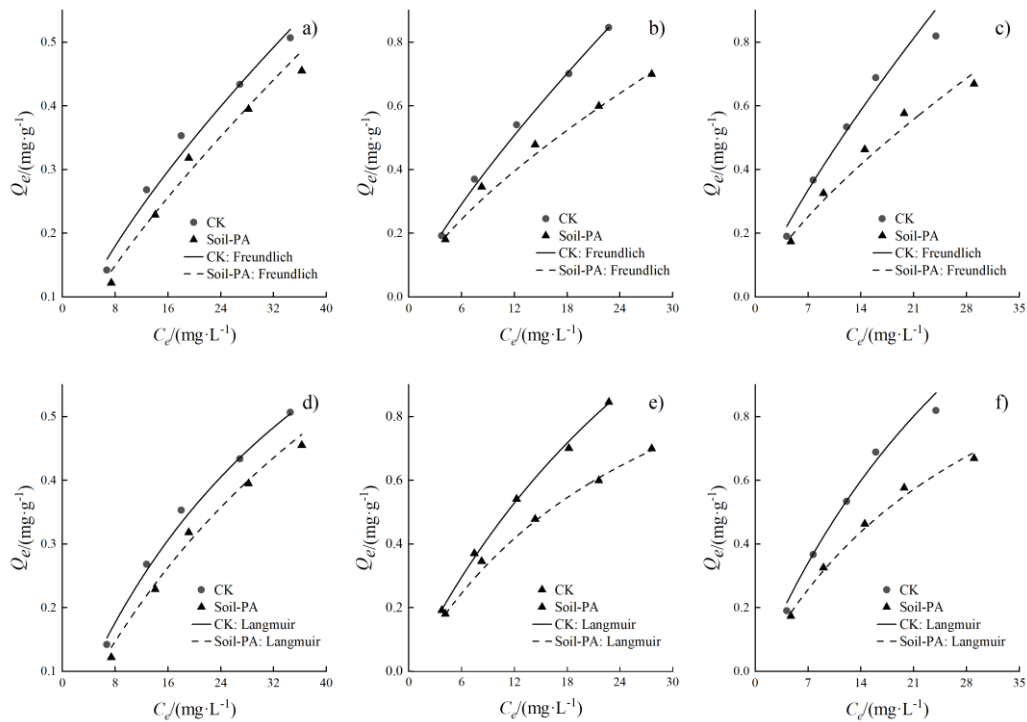
Table 2 Fitting parameters of the adsorption kinetic model

重金属 Heavy metal	处理 Treatment	伪一级 Pseudo first order model			伪二级 Pseudo second order model		
		K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
Cd^{2+}	CK	0.019	0.353	0.810	10.11	0.349	0.999
	Soil-PA	0.017	0.318	0.840	15.73	0.316	0.999
Cr^{3+}	CK	0.022	0.542	0.773	21.36	0.537	0.999
	Soil-PA	0.021	0.478	0.787	13.98	0.476	0.999
Cu^{2+}	CK	0.023	0.534	0.685	31.12	0.532	0.999
	Soil-PA	0.025	0.463	0.724	14.25	0.460	0.999

注: K_1 , 伪一级速率常数; K_2 , 伪二级速率常数; Q_e , 平衡吸附量; R^2 , 相关系数。下同。Note: K_1 , Pseudo first order rate constant; K_2 , Pseudo second order rate constant; Q_e , Equilibrium adsorption capacity; R^2 , Correlation coefficient. The same below.

2.2 不同吸附体系中重金属的吸附等温线

为进一步探究微塑料对土壤中重金属 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 的吸附机理,应用 Freundlich、Langmuir 模型拟合了 PA 对土壤重金属的吸附等温线,以体现 PA 对土壤重金属吸附量与反应完全时溶液浓度之间的关系,图 3 为两种模型拟合结果,表 3 为模型的拟合参数。Langmuir 模型基于吸附剂表面同质,且为单分子层吸附;Freundlich 模型是基于吸附剂表面存在不同能量吸附位点的假设而提出的经验性吸附等温模型^[25]。有研究认为 Freundlich 模型的参数 n 可作为吸附介质对重金属吸附作用的强度指标,其数值越大表明吸附介质对重金属的作用力越强^[26]。Langmuir 模型的参数 K_L 是强度因子,数值越大表明吸附介质对重金属的吸附能力越强。从图 3 和表 3 可以看出, Freundlich、Langmuir 模型对土壤中重金属在微塑料上的吸附等温线拟合效果较好,决定系数 R^2 均大于 0.940,但各处理的 Langmuir 模型 R^2 均大于 Freundlich 模型,该结果与单一水体环境微塑料对重金属的吸附结果^[27-28]一致,表明 PA 对土壤中重金属的吸附主要是基于自身吸附介质的吸附点位进行的,该结论与是否添加微塑料无关^[29]。分析拟合参数结果可知,PA 导致 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的 K_L 下降,这表明 PA 降低了土壤对这两种重金属的吸附能力,使 Cr^{3+} 的 K_L 增加,表明了 PA 显著增强了土壤对 Cr^{3+} 的吸附固定能力,这种差异可能与 PA 的表面性质和官能团的变化有关,使得 PA 对不同重金属的吸附行为产生了不同的影响。



注: C_e —吸附平衡时的重金属浓度。Note: C_e —Equilibrium concentration of heavy metals after adsorption.

图3 重金属在土壤和土壤-PA 混合体系上的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of heavy metals on soil and soil-PA mixed systems

表3 等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the isothermal adsorption model

重金属 Heavy metal	处理 Treatment	Freundlich			Langmuir		
		n	K_F	R^2	$Q_{\max}$	K_L	R^2
Cd^{2+}	CK	0.726	0.040	0.986	1.247	0.023	0.994
	Soil-PA	0.782	0.029	0.956	1.262	0.016	0.978
Cr^{3+}	CK	0.800	0.070	0.998	2.498	0.022	0.999
	Soil-PA	0.696	0.070	0.996	1.414	0.035	0.998
Cu^{2+}	CK	0.805	0.070	0.967	2.479	0.023	0.983
	Soil-PA	0.723	0.062	0.975	1.470	0.020	0.992

注: n , 吸附强度常数; K_F , 吸附容量常数; $Q_{\max}$ 理论最大吸附容量; K_L , 吸附剂与吸附质的亲和力。Note: n , Adsorption intensity constant; K_F , Adsorption capacity constant; $Q_{\max}$, Theoretical maximum adsorption capacity; K_L , Affinity between adsorbent and adsorbate.

2.3 冻融、高温和氧化循环对微塑料老化的影响机制

图4为PA在不同老化阶段的表征结果。老化前的PA表面较为光滑,裂纹、凹坑较少;经实验室人工老化后,PA颗粒微观表面发生明显变化。老化7d后,颗粒表面出现了裂纹,这可能是由于水分渗入微塑料表面裂隙后结冰体积膨胀引起的内应力所致^[30],PA分子链的内聚力减小,裂纹进一步扩展和连接,形成网状裂纹结构,随着老化时间增加,裂纹数量逐渐增多,表面皱起,形成的颗粒开始脱落,进而增加了表面粗糙度。在图4b中,比表面积与老化时间呈正相关,而平均吸附孔径与老化时间呈负相关($P < 0.05$),老化21d后,PA的比表面积增加了44.49%,平均吸附孔径降低了32.84%。Sun等^[7]研究指出老化后微塑料的平均吸附孔径和比表面积有相同的变化趋势,这与本研究的结果相反,这可能是PA经 H_2O_2 氧化后引入了极性官能团,与表面分子发生二次键合(如氢键或静电作用),使微塑料表面收缩,孔径变小。同时,冻融、高温和氧化共同作用加速了PA分子链中酰胺键($-\text{CONH}-$)的断裂。

断裂分子链上的自由基会与过氧化氢受热分解产生 $O\cdot$ 自由基重新结合^[31], 生成羧基 ($-COOH$)、羟基 ($-OH$) 和羰基 ($C=O$) 等含氧官能团, 这些官能团特别是羧基在水环境中容易解离生成负电荷 ($-COO^-$), 随着老化的进行, 氧化产物的累积进一步增强了 PA 表面的负电荷密度^[32]。Zeta 电位分析结果 (图 4c) 显示, PA 表面的负电荷随老化时间呈单调增加的趋势, 经 21 d 老化后达到最大值 (-36.53 mV), 增加幅度为 140.33%。XRD 表征结果 (图 4d) 显示, 在 $12^\circ\sim 30^\circ$ 以及 $35^\circ\sim 48^\circ$ 范围内, PA 衍射强度随老化时间的延长而增强, 这表明经老化后 PA 的结晶区域比例增加, 并在老化 21 d 后达到了最高水平。老化过程中, PA 无定形区 (非结晶区) 分子链会发生降解或者断裂, 较高的温度为分子链的运动提供了能量, 进而使其运动性增强, 这些分子链经重新排列后形成规则有序、稳定性更强的晶体结构。分析图 4e 的 FTIR 可知, 酰胺 I 带、酰胺 II 带和酰胺 II 带的 N-H 伸缩振动分别出现在 687 cm^{-1} 、 3073 cm^{-1} 、 957 cm^{-1} 处, 伯胺-NH₂ 伸缩振动的吸收峰在 3304 cm^{-1} 处, 1639 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 分别是 CO-NH 中的 C=O 伸缩振动和 N-H 弯曲振动引起的, 以上均为 PA 的特征峰。由 PA 的 XPS 表征结果 (图 4f) 可知, PA 出现 C、N、O 三种元素峰, C1s 结合能的最大峰出现 284.4 eV 处, N1s 和 O1s 分别出现在 399.46 eV 和 530.93 eV 处, 老化后 PA 的 N1s 和 O1s 的结合能均有增加的趋势, 最大增加量分别为 0.60 eV 和 0.09 eV 。羰基指数 (CI) 可用以衡量聚合物材料在受到氧化、光照、热等作用后的老化程度, 主要由羰基吸收峰强度与基准峰强度的比值计算得到^[33]。表 4 是根据 FTIR 和 XPS 计算的结果, PA 中 O 原子的比例从 12.41% 增加至 16.54%, O/C 从 0.16 增至 0.23。在 PA 中, 含有不稳定的酰胺 ($-CONH$), 酰胺的结合力极弱, 会因氧化而断裂^[34], 氧原子进入化合物后与碳原子形成结合能更强的碳氧化学键。另一方面, 老化过程中, C-H 或 C-C 会断裂氧化生成 C=O, 使得老化后的氧原子比例增加^[35], 以上结果证实了 PA 老化过程发生了氧化反应, 这与众多的研究结果^[7,34,36-37]相同。

2.4 添加模拟自然老化微塑料的黄壤对重金属吸附的影响

图 5 显示了不同老化程度 PA 对土壤中重金属的吸附解吸特性变化。老化 7 d、老化 14 d 后, PA 对 Cr^{3+} 的吸附量出现两次显著增加, 老化 14 d 以内, PA 对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量均有增加趋势, 但不显著, 老化 21 d 后, PA 吸附三种重金属的增量均达到了显著水平 ($P < 0.05$)。随着老化时间的延长, 三种重金属在 PA 表面的解吸量呈现逐渐降低的趋势, 但这种降低幅度并不显著。具体地, PA 表面可能对重金属存在一定的物理吸附作用, 而物理吸附的吸附力相对较弱, 导致重金属离子在 PA 表面的结合不够牢固。在土壤溶液中, 重金属离子可能受到多种因素的影响, 例如其他离子的竞争吸附作用、水流的冲刷作用, 以及重金属离子自身的热运动等。这些因素可能促使重金属离子从 PA 表面逐渐脱离。从图 5 中还可以看出, 随老化时间延长, PA 对重金属的解吸率均不断降低, 在老化各阶段, PA 对重金属解吸率的表现均为: $Cd^{2+} < Cr^{3+} < Cu^{2+}$, 老化 21 d 时, PA 对 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 分别具有最高、最低的解吸降低变化率, 这意味着老化前后 PA 对 Cd^{2+} 的解吸特性影响较大, 而对 Cr^{2+} 的影响较小。

老化过程中, 微塑料表面产生裂纹、凹坑和裂隙, 比表面积显著增加, 为重金属的物理吸附提供了更多位点^[38]。另一方面, PA 分子链断裂, 酰胺键部分转化为伯胺 ($-NH_2$) 或其他含氮基团, 这些基团对 Cr^{2+} 表现出较高的选择性配位能力, 而氧化反应引入含氧官能团, 这些官能团通过化学键 (如配位键或氢键) 与重金属离子结合, 形成更稳定的吸附复合物^[11,39]。在水环境下, 羧基解离为 $-COO^-$, 表面负电荷显著增加, 这些负电荷与重金属阳离子之间的静电吸引力和配位键相互作用增强, 大幅降低了解吸的可能性^[8,40]。此外, 高结晶区域减少了分子链的柔性, 使得吸附的重金属离子无法通过简单的扩散或脱附过程轻易从表面解吸^[41]。但在解吸过程中, 这些增强的作用力不足以完全阻止重金属离子的释放^[42], 尤其是在动态水体环境条件下, 可能为重金属解吸提供了更多的路径或界面, 伴随着离子竞争过程, 未被牢固结合的部分仍然可以较容易解吸, 这可能导致了解吸量虽然降低但并不显著^[43]。

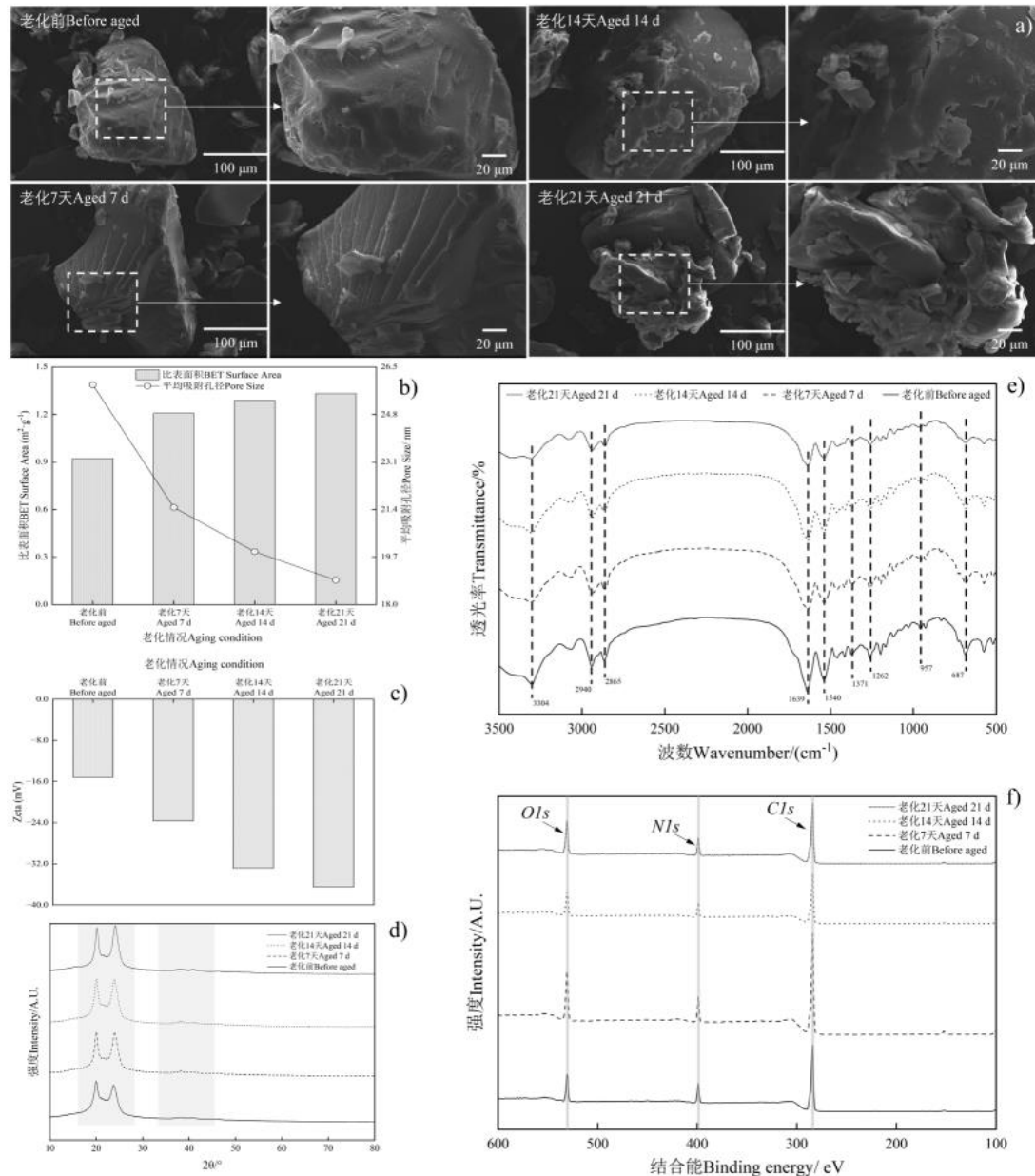


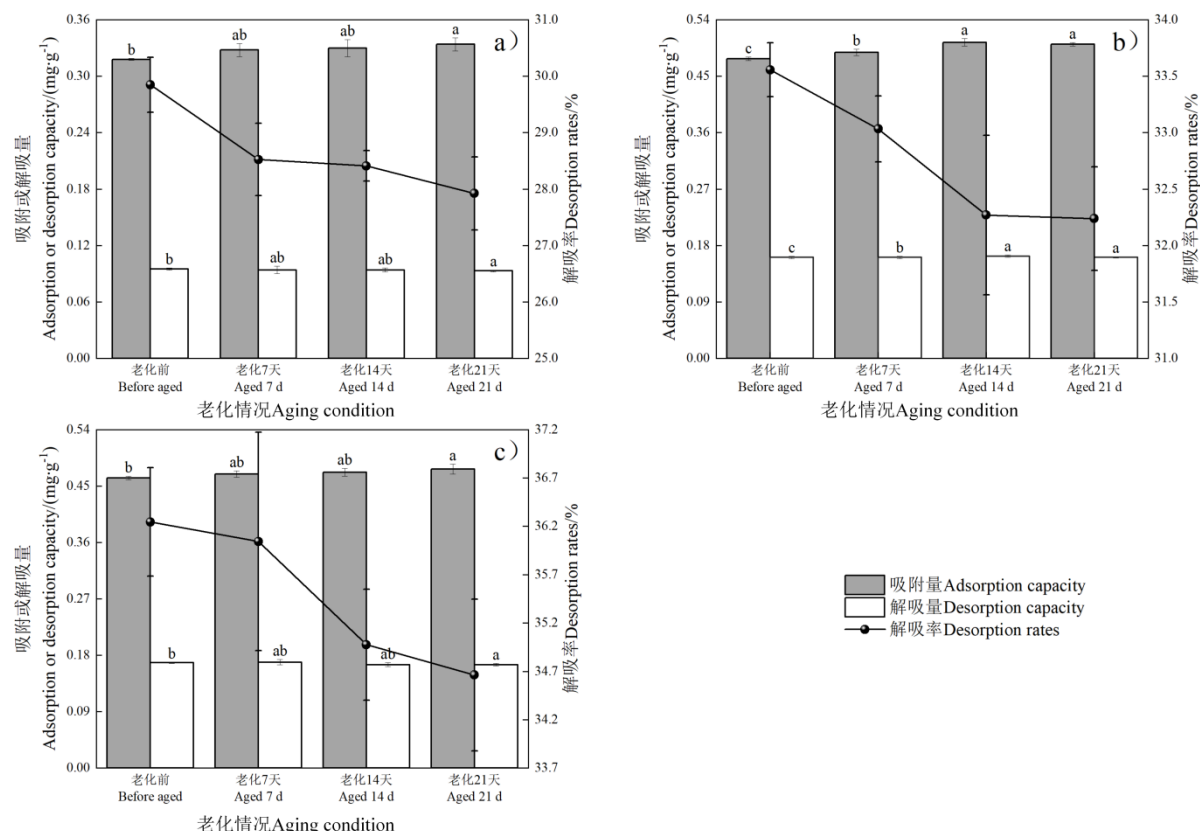
图4 不同老化程度聚酰胺 (PA) 微塑料的表征分析 (a. SEM, b. BET, c.zeta 电位, d. XRD, e. FTIR, f. XPS)

Fig. 4 Characterization of PA with different degrees of aging (a. SEM, b. BET, c.zeta potential, d. XRD, e. FTIR, f. XPS)

表4 基于傅里叶变换红外和X射线光电子能谱技术表征的计算结果

Table 4 Calculations based on FTIR and XRD characterization

老化情况 Aging condition	FTIR	XPS				
	羰基指数 CI	碳含量 C content/%	氧含量 O content/%	氮含量 N content/%	O/C	N/C
老化前 Before aged	1.004	75.520	12.410	12.070	0.164	0.973
老化 7 天 Aged 7 d	1.021	74.690	15.310	10.000	0.205	0.653
老化 14 天 Aged 14 d	1.030	73.320	14.710	11.970	0.201	0.814
老化 21 天 Aged 21 d	1.031	72.160	16.540	11.300	0.229	0.683



注：图中小写字母不同表示不同老化程度间吸附量或解吸量差异显著 ($P < 0.05$)。Note: Different letters indicate significant difference between different degrees of aging at 0.05 level.

图 5 不同老化程度 PA 与土壤混合体系对土壤重金属的吸附解吸特性 (a. Cd²⁺, b. Cr³⁺, c. Cu²⁺)

Fig. 5 Adsorption and desorption characteristics of soil heavy metals by mixed systems of soil and PA with different degrees of aging (a. Cd²⁺, b. Cr³⁺, c. Cu²⁺)

3 结论

本研究深入探讨了微塑料 PA 在土壤中对重金属的吸附解吸行为及其老化影响。结果显示, PA 的参与不会影响土壤对重金属的吸附动力学特性。PA 对重金属的吸附在 0~90 min 内是快速吸附阶段, 90 min 吸附量可达饱和吸附量的 95%以上, 并在 150 min 后达到吸附平衡。伪二级动力学模型拟合效果较好, 表明吸附是以化学吸附为主、多种吸附方式的共同作用。Freundlich 和 Langmuir 模型均能较好地拟合吸附等温线, 但 Langmuir 模型的拟合度更高, 且 PA 的加入增强了土壤对 Cr³⁺的吸附能力。经过 21 d 的模拟自然老化 (冻融、高温和氧化循环老化), PA 的表面粗糙度、比表面积、负电荷密度和结晶度显著增加, 导致其对三种重金属的吸附量显著上升, 解吸率降低, 其中对 Cd²⁺的解吸特性影响最大, 对 Cr³⁺的影响最小。老化过程中, PA 表面产生裂纹和裂隙, 比表面积增加, 提供了更多的物理吸附位点; 同时, 氧化反应引入了含氧官能团, 增强了化学吸附作用; 高结晶区域的形成减少了分子链的柔性, 进一步降低了重金属的解吸率。本研究为理解微塑料在土壤中对重金属的吸附解吸行为及其老化影响提供了重要的科学依据, 为土壤中微塑料与重金属复合污染的生态风险评估和防治提供了基础数据和理论支持。

参考文献 (References)

- [1] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security[J]. Science, 2004, 304(5677): 1623-1627.

- [2] Xiao J N, Zhang Z M, Zhang J C. Research progress on source, pollution status and ecological effects of microplastics in soil[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2022, 53(11): 86-96. [肖进男, 张珍明, 张家春. 土壤中微塑料来源、污染现状及生态效应研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2022, 53(11): 86-96.]
- [3] Andrady A L. Microplastics in the marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(8): 1596-1605.
- [4] Horton A A, Walton A, Spurgeon D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities[J]. Science of the Total Environment, 2017, 586: 127-141.
- [5] Miao L Z, Deng X Y, Yang Z, et al. Research progress on the aging process, leachates of microplastics and their environmental effects[J]. China Environmental Science, 2023, 43(11): 6156-6171. [苗令占, 邓肖雅, 杨铮, 等. 微塑料的老化过程、产物及其环境效应研究进展[J]. 中国环境科学, 2023, 43(11): 6156-6171.]
- [6] Gao J, Wang L W, Wu W M, et al. Microplastic generation from field-collected plastic gauze: Unveiling the aging processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 467: 133615.
- [7] Sun S, Sui H, Xu L, et al. Effect of freeze-thaw cycle aging and high-temperature oxidation aging on the sorption of atrazine by microplastics[J]. Environmental Pollution, 2022, 307: 119434.
- [8] Hu M, Ma H Z, Xing B S. Identification of the degree of aging and adsorption behaviors of the naturally aged microplastics[J]. Chemosphere, 2024, 367: 143585.
- [9] Shi Y Q, Shi L P, Huang H, et al. Analysis of aged microplastics: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2024, 22(4): 1861-1888.
- [10] Li S J, Zuo Z J, Hao W L, et al. Effects of microplastics on soil aggregate stability and soil organic carbon mineralization[J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2023, 51(6): 91-100. [李淑洁, 左振江, 郝旺林, 等. 微塑料对土壤团聚体稳定性及有机碳矿化的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(6): 91-100.]
- [11] Wang C, Liu X, Wang M, et al. Occurrence, adsorption and transport mechanism of microplastics in soil[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, 54(12): 2463-2479. [王储, 刘霞, 王萌, 等. 微塑料在土壤中的赋存特征、吸附和迁移机制[J]. 中国科学:化学, 2024, 54(12): 2463-2479.]
- [12] Shirkhorshidi B, Ghanatghesani M D, Moeinpour F, et al. Exploring the interaction between microplastics and heavy metals: Unveiling the impact of microplastics on lead sorption and desorption in soil[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2023, 195(9): 1017.
- [13] Fan T Y, Zhao J, Chen Y X, et al. Coexistence and adsorption properties of heavy metals by polypropylene microplastics[J]. Adsorption Science & Technology, 2021(1): 4938749.
- [14] Xu B L, Huang D, Liu F, et al. Contrasting effects of microplastics on sorption of diazepam and phenanthrene in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124312.
- [15] Du Y Z, Sun J X, Fu J, et al. Effect of polyamide microplastics on the adsorption of sulfonic acid perfluoroalkyl compounds at the water-soil interface[J]. China Environmental Science, 2025, 45(3): 1754-1764. [杜钰赞, 孙皎霞, 付江, 等. 聚酰胺微塑料对磺酸类全氟烷基化合物在水-土界面吸附的影响研究[J]. 中国环境科学, 2025, 45(3): 1754-1764.]
- [16] Jiang Z S, Huang X F, Wu Q F, et al. Adsorption of sulfonamides on polyamide microplastics in an aqueous solution: Behavior, structural effects, and its mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140452.
- [17] Chen J L, Zhang Y C, Chen Y T, et al. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate on polyamide microplastics[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(1): 60-67. [陈金垒, 章雨晨, 陈雅婷, 等. 聚酰胺微塑料对十二烷基苯磺酸钠的吸附[J]. 化工环保, 2024, 44(1): 60-67.]
- [18] Ma L L, Liu T, Li J X, et al. Interaction characteristics and mechanism of Cr(VI)/Cr(III) with microplastics: Influence factor experiment and DFT calculation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 476: 134957.
- [19] Li D R. Study on aging behaviors and chlorination risks of microplastics in aquatic and soil environments under freeze-thaw conditions[D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2024. [李东睿. 基于冻融作用的水土环境中微塑料老化行为和氯化风险研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2024.]
- [20] Wang J Q, Yu B, Ma S F, et al. Desorption of sulfamethoxazole from a soil-microplastics mixture system[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(4): 1048-1056. [王佳青, 俞奔, 马绍峰, 等. 土壤-微塑料混合体系中磺胺甲恶唑的解吸行为研究[J]. 土壤学报, 2022, 59(4): 1048-1056.]

- [21] Cui M Y, Liu X L, He T B, et al. Accumulation characteristics of heavy metals in Guizhou Province[J]. Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition), 2017, 30(4): 567-572. [崔明阳, 柳晓兰, 何腾兵, 等. 贵州典型土壤对重金属的蓄积特性[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2017, 30(4): 567-572.]
- [22] Zhou Y, Ma G, Liao C Y, et al. Study on the effect and mechanism of PE microplastics on cadmium adsorption in soil[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 46(11): 123-129. [周悦, 马贵, 廖彩云, 等. PE 微塑料对土壤吸附镉的影响及机理研究[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(11): 123-129.]
- [23] Nebbioso A, Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(1): 109-124.
- [24] Huang Y, Fu C, Li Z, et al. Effect of dissolved organic matters on adsorption and desorption behavior of heavy metals in a water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 185: 109695.
- [25] Feng T L. Influence of microplastics on cadmium adsorption and desorption characteristics and ecological effects in soil environment[D]. Shenyang: Shenyang University, 2021. [冯天朕. 土壤环境中微塑料对镉吸附解吸特性及生态效应的影响[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2022.]
- [26] Chen S, Sun L N, Sun T H, et al. Sorption-desorption behaviors of Cd^{2+} and Pb^{2+} in different pollution load soils[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(8): 1819-1826. [陈苏, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 不同污染负荷土壤中镉和铅的吸附-解吸行为[J]. 应用生态学报, 2007, 18(8): 1819-1826.]
- [27] Yu D Y, Wang Y J, Wu M H, et al. Surface functionalization of cellulose with hyperbranched polyamide for efficient adsorption of organic dyes and heavy metals[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 774-783.
- [28] Li B H, Zhao Y H, Sun H J, et al. Adsorption of typical microplastics towards Cd^{2+} and Pb^{2+} in water: Adsorption capacity and mechanism[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(2): 356-365. [李博昊, 赵永豪, 孙洪杰, 等. 常见微塑料对水中镉离子和铅离子的吸附: 吸附能力和吸附机制[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(2): 356-365.]
- [29] Wu Y B, Liu X M, Li R, et al. Hofmeister effect in ion adsorption kinetics on surface of yellow earth particles[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(6): 1450-1459. [吴英博, 刘新敏, 李睿, 等. 黄壤颗粒表面离子吸附动力学中的离子特异性效应[J]. 土壤学报, 2018, 55(6): 1450-1459.]
- [30] Wang Y R, Hou J F, Guo J H, et al. Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(3): 566-573. [汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 566-573.]
- [31] 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.
- [32] Zhao M T, Qin Y Y, Qiu Y, et al. Environmental aging of microplastic: Processes, mechanisms and implications[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2465-2477. [赵梦婷, 秦艺源, 邱野, 等. 微塑料的环境老化机制及效应研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2465-2477.]
- [33] Zeng X Y, Wang S X, Cheng J, et al. Laboratory accelerated aging and separation process of microplastics[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(3): 818-827. [曾祥英, 王姝歆, 程军, 等. 微塑料加速老化及分离过程的实验研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(3): 818-827.]
- [34] Zhu K C, Jia H Z, Zhao S, et al. Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(14): 8177-8186.
- [35] 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.
- [36] Liu H. The aging of polyamide microplastics and its effect mechanism on the degradation behavior of carbamazepine[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024. [刘航. 聚酰胺微塑料的老化及其对卡马西平降解行为的影响机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.]
- [37] Bhagat K, Barrios A C, Rajwade K, et al. Aging of microplastics increases their adsorption affinity towards organic contaminants[J]. Chemosphere, 2022, 298: 134238.

- [38] Shi Q H, Lin Z Z. Research progress on the aging mechanism of microplastics and its environmental behavior[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(7): 2084-2089, 2095. [施庆还, 林子增. 微塑料老化机理及其环境行为影响研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(7): 2084-2089, 2095.]
- [39] 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.
- [40] Illesinghe S D, Sundaresan V. Electrochemical detection of heavy metal ions adsorbed on microplastics with varying surface charges[J]. Sensors and Actuators Reports, 2024, 8: 100241.
- [41] Zhang J H. Study on adsorption efficiencies and mechanisms of typical heavy metals on microplastics in water[D]. Changsha: Hunan University, 2020. [张佳欢. 微塑料对水中典型重金属的吸附效能及其机制研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020.]
- [42] Xu L, Li H X, Han L H, et al. Research progress on the adsorption and desorption of typical pollutants on microplastics[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2021, 29(6): 961-969. [徐笠, 李海霞, 韩丽花, 等. 微塑料对典型污染物吸附解吸的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2021, 29(6): 961-969.]
- [43] Zhang H, Liu H C, Chen G D, et al. Recent advances on adsorption of heavy metals in water environment by microplastics[J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(4): 36-44. [张皓, 刘海成, 陈国栋, 等. 微塑料吸附水环境中重金属的研究进展[J]. 工业水处理, 2023, 43(4): 36-44.]

(责任编辑: 陈荣府)