刘义青,邹清华,张又中,等.紫外老化对微塑料吸附双氯芬酸的影响 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1398-1406.
Liu Y Q, Zou Q H, Zhang Y Z, et al. Effect of ultraviolet aging on the adsorption of diclofenac by microplastics [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1398-1406.

紫外老化对微塑料吸附双氯芬酸的影响

刘义青*,邹清华,张又中,胡 虹,陈传曾 (西南交通大学环境科学与工程学院,四川 成都 611756)

摘要：以在环境中被检出最多的聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)3 种微塑料(MPs)为研究对象,探究 3 种 MPs 的紫外老化以及老化 MPs 与双氯芬酸(DCF)的环境行为.结果表明,经紫外老化后 3 种 MPs 表面粗糙度增大,比表面积和平均孔径增大,接触角和零点电荷均减小.此外,紫外老化将使 MPs 的 O 元素含量上升,含氧官能团羰基、羟基含量显著增加.吸附实验结果表明,不同 MPs 对 DCF 的吸附能力略微不同,PS 表现出更强的吸附能力,吸附容量为 0.5626mg/g;紫外老化后的 PE、PVC 和 PS 对 DCF 的吸附容量分别为 0.4884, 0.6077, 0.6382mg/g,其吸附能力均比原始 MPs 更强.老化前后 MPs 对 DCF 的吸附量均随着 pH 值的升高和盐度、腐殖酸浓度的增大而减小.MPs 对 DCF 的吸附过程均分为液膜扩散、颗粒内扩散、吸附平衡 3 个阶段,吸附机理主要是疏水作用、范德华力、氢键、静电作用为主的物理吸附.

关键词：微塑料；双氯芬酸；紫外老化；吸附行为
中图分类号：X131 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1398-09

Effect of ultraviolet aging on the adsorption of diclofenac by microplastics. LIU Yi-qing*, ZOU Qing-hua, ZHANG You-zhong, HU Hong, CHEN Chuan-zeng (School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1398~1406

Abstract：Taking three types of the most frequently detected microplastics (MPs) in the environment, i.e., polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC), and polystyrene (PS), as the research objects, their ultraviolet (UV) aging and the environmental behavior of aged MPs to diclofenac (DCF) were explored in this study. The results indicate that after UV aging, the surface roughness, specific surface area and average pore size of the three MPs increased, while their contact angle and point of zero charge decreased. Moreover, UV aging caused an increase in the oxygen content of MPs, with a significant increase in the content of oxygen-containing functional groups such as carbonyl and hydroxyl. Adsorption experimental results show that different MPs had slightly different adsorption capacities for DCF, and PS exhibited stronger DCF adsorption ability with the adsorption capacity of 0.5626mg/g. The adsorption capacities of UV-aged PE, PVC and PS for DCF were 0.4884, 0.6077and 0.6382mg/g, respectively, which were stronger than that of the original MPs. The adsorption amount of DCF by MPs before and after aging both decreased with increasing pH or the increase in salinity and humic acid concentration. The adsorption process for DCF by MPs was divided into three stages, i.e., liquid film diffusion, particle internal diffusion, and adsorption equilibrium, and the adsorption mechanism mainly involved physical adsorption dominated by hydrophobic interactions, van der Waals forces, hydrogen bonding and electrostatic interactions.

Key words：microplastics；diclofenac；ultraviolet aging；adsorption behavior

微塑料(MPs)是小于 5mm 的塑料颗粒,按其来源可分为原生 MPs 和次生 MPs[1].原生 MPs 指在生产过程中直接使用的微小塑料,例如在护理品或清洁品中添加的聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)颗粒;次生 MPs 指塑料或含塑料物进入环境后,经过非生物或生物作用分解产生的微小塑料.随着检测技术的发展,MPs 在海洋生态系统、陆地生态系统中被频繁检出,例如,在韩国海岸生活的牡蛎、贻贝和马尼拉蛤体内发现了 MPs[2];在巴西戈亚纳河口,MPs 的浓度是幼鱼的一半,与鱼卵的密度大致相同[3].在我国,长江、黄河、珠江流域 MPs 污染问题同样严重,其中长江和珠江分别为世界上 MPs 污染最严重和第 3 严重的流域[4].人类生产和生活导致大量的 MPs 释放到自然环境中,这些 MPs 可以作为迁移其他污染物(包括重金属和有机污染物)的重要载体,进而对生态系统可能产生更严重的毒性作用[5].此外,由于机械磨损、紫外线(UV)辐射、高温、化学氧化和生物作用等因素可能会使 MPs 发生老化,导致 MPs 的表面形态和物理化学性质发生变化,进而影响 MPs 对污染物的吸附[6].

当前,关于 MPs 对药品和个人护理品(PPCPs)尤

收稿日期：2025-08-16
基金项目：国家重点研发计划青年科学家项目(2023YFB2390100)
* 责任作者, 副教授, liuyq@swjtu.edu.cn

其是抗生素的吸附已有较多研究报道.由于 MPs 具有比表面积大、疏水性强等特点,其能够吸附环境中的抗生素,吸附能力与 MPs 的性质(种类、粒径和老化程度)、抗生素的理化性质及环境因素(如温度、pH 值、盐度、溶解性有机物等)有关.双氯芬酸(DCF)是一种常见的 PPCPs,作为人类和动物的抗炎药被大量使用,其在全球不同地区的地下水和地表水中均被检出[7].目前,关于 MPs 对 DCF 的环境吸附行为研究还鲜有报道[8-9].因此,本研究以在环境中被检出最多的聚乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯为研究对象,探究 3 种 MPs 的紫外老化以及老化前后的 MPs 与 DCF 的环境行为,并考察 pH 值、盐度、腐殖酸对 MPs 吸附 DCF 的影响,为真实环境中 PE、PVC、PS 的紫外老化行为以及 MPs 对 DCF 的吸附行为提供依据.

1　材料与方法

1.1　实验材料

MPs 粒径在 100μm 左右,均购自广东东莞某公司,使用前先用甲醇浸泡 24h,再用纯水反复冲洗并过滤,40℃条件下干燥后避光保存备用.DCF 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度大于 99%.老化 MPs 采用紫外光照射 MPs 制得,将 MPs 置于直径为 10cm 的培养皿中,采用 30W 紫外灯(波长 365nm,距培养皿距离 15cm)照射 10d,期间每天翻动 MPs 一次,以使 MPs 照射均匀,MPs 老化完成后避光保存.

1.2　吸附实验

准确称取 100mg 的 PE、PVC、PS 和紫外老化后的 PE(UVPE)、PVC(UVPVC)、PS(UVPS)分别置于 40mL 棕色小瓶内,加入 pH=7(pH 值影响除外)的 30mL 质量浓度为 30mg/L(吸附等温实验除外)的 DCF 储备液,将棕色小瓶置于温度为 25℃(吸附热力学实验除外)、转速为 160r/min 的恒温振荡器中振荡,并开始计时.每个实验组设置 2 组平行和 3 个空白对照组(未添加 MPs).分别在时间为 1,3,6,12,18,24,36 和 48h 使用 5mL 针管取 1.5mL 上清液,用 0.45μm 滤头过滤后将滤液装入液相小瓶中,放入冰箱中低温避光保存待测.

1.3　分析方法

DCF 采用液相色谱仪(HPLC,岛津公司)测定;MPs 表征分别采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300,德国 ZEISS 公司)、全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP2460,美国麦克默瑞提克仪器有限公司)、接触角测量仪(LSA100,德国 LAUDA Scientific 公司)、傅立叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS20,美国赛默飞世尔公司)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔公司).

1.4　吸附模型

本研究分别利用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散 3 种吸附动力学模型探究微塑料吸附 DCF 过程中吸附量 Q_t 与时间的规律;采用 Langmuir 和 Freundlich 2 种吸附等温模型研究不同浓度压力下吸附平衡时吸附质在液相和固相中的浓度关系;吸附热力学使用 Van't Hoff 方程计算吸附反应的吉布斯自由能(ΔG, kJ/mol)与焓变(ΔH, kJ/mol).

2　结果与讨论

2.1　紫外老化对微塑料的影响

表 1　MPs 的比表面积和平均孔径

Table 1　Specific surface area and average pore size of MPs

MPs	比表面积(m^2/g)	平均孔径(nm)
PE	0.1877	5.962
UVPE	0.3025	8.295
PVC	0.6657	8.586
UVPVC	0.8628	10.290
PS	0.8139	7.216
UVPS	1.2805	8.872

2.1.1　紫外老化对微塑料物理性质的影响　紫外老化使 3 种 MPs 的比表面积均有所增大,平均孔径也有不同程度的增大,如表 1 所示.这可能是 MPs 颗粒表面碎裂促进了光和氧气进入颗粒内部,并导致内部氧化裂解,进一步致使 MPs 比表面积增大.如图 1 所示,SEM 扫描电镜结果表明,原始 MPs 表面较光滑和平整,有少量裂缝,整体裂缝较少且较浅;而紫外老化后的 MPs 颗粒表面更加粗糙,出现大量沟壑和孔洞结构,颗粒整体更加破碎.这些变化可能促使 MPs 颗粒在紫外光照下与空气进一步发生氧化反应,导致颗粒表面官能团被氧化,产生活性氧自由基,进而引发颗粒表面发生氧化、分解、聚合或交联反应,最终使 MPs 颗粒表面的含氧官能团增加[10].接触

角表征结果表明,经过紫外老化后 MPs 接触角明显减小,PE 由 149.2°降低至 146.5°;PVC 由 155.4°降低至 138.4°;PS 由 150.5°降低至 125.0°,见图 2.这可能是因为 MPs 颗粒表面在老化过程中含氧官能团增加,提高了 MPs 的润湿性[11].图 3 零点电荷结果表明,老化后 3 种 MPs 的零点电荷均减小,这将会影响 MPs 与污染物之间的静电作用,进而可能会影响对污染物的吸附行为.综上,表面粗糙度、亲疏水性、零点电荷和比表面积的变化可能会改变老化 MPs 对 DCF 的吸附行为.

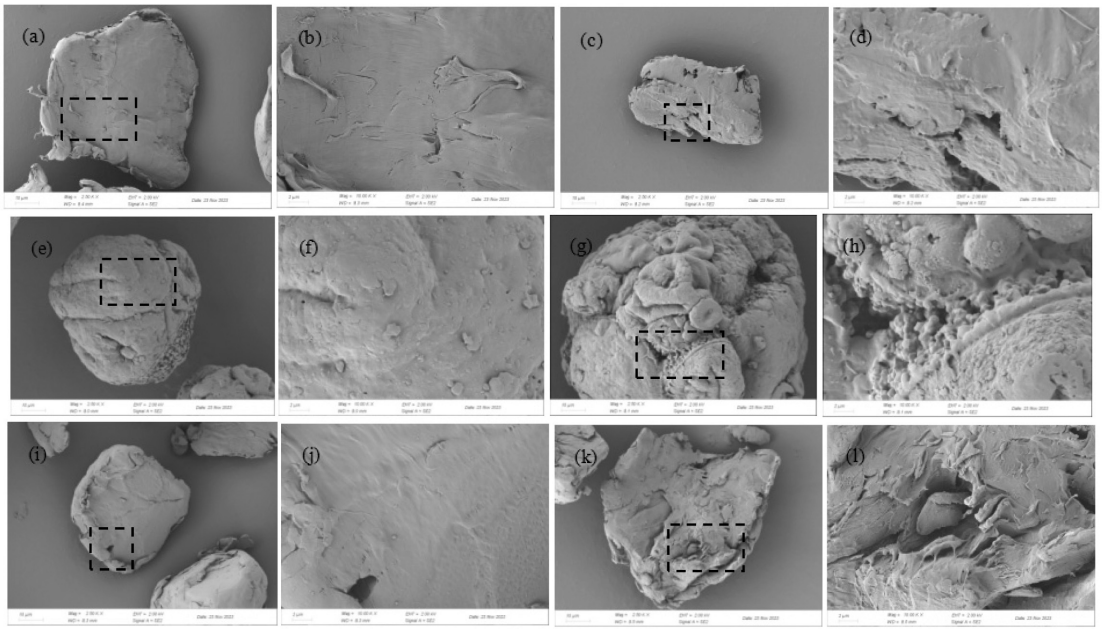


图 1 MPs 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of MPs

(a,b)2500、10000 倍 PE; (c,d)2500、10000 倍 UVPE; (e,f)2500、10000 倍 PVC; (g,h)2500、10000 倍 UVPVC; (i,j)2500、10000 倍 PS; (k,l)2500、10000 倍 UVPS

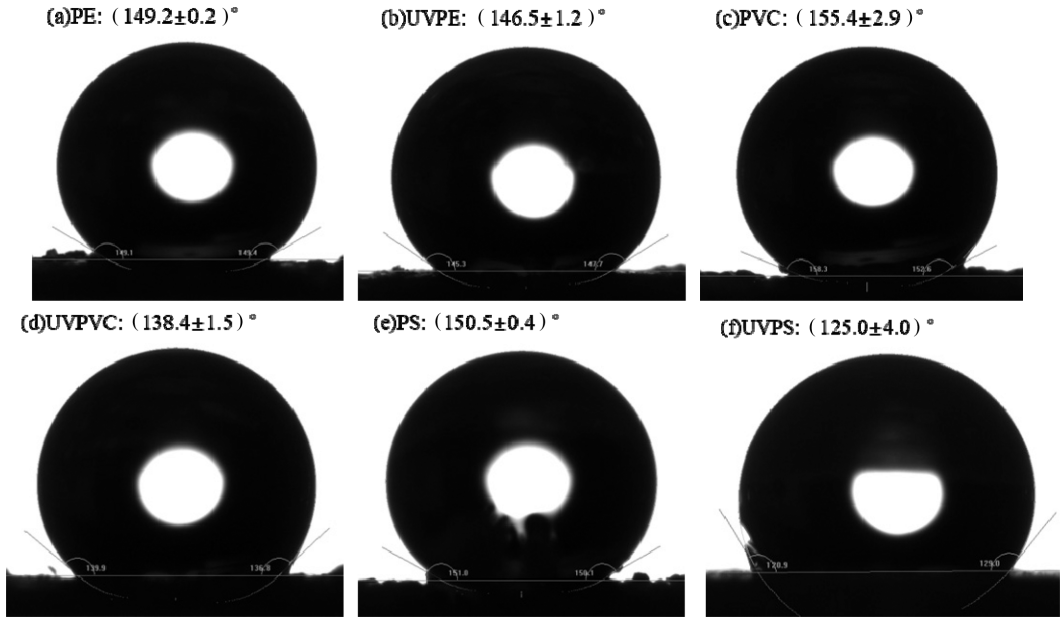


图 2 MPs 的接触角

Fig.2 Contact angle of MPs

(a)PE; (b)UVPE; (c)PVC; (d)UVPVC; (e)PS; (f)UVPS

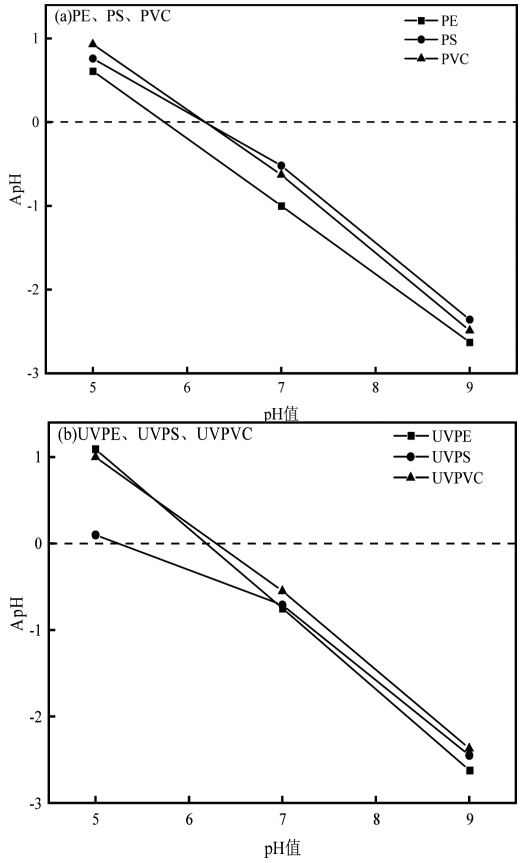


图 3　MPs 的零点电荷

Fig.3　Point of zero charge of MPs

(a)PE、PS、PVC; (b)UVPE、UVPS、UVPVC

2.1.2　紫外老化对微塑料化学性质的影响　由图 4 可见,与原始 PE 相比,UVPE 在 719cm^{-1}(C−H)面外弯曲振动、1467cm^{-1}(C−H)面内弯曲振动、2850cm^{-1} 烷烃(C−H)对称伸缩振动、2923cm^{-1} 烷烃(C−H)不对称伸缩振动处吸收强度有所下降;而在 1633cm^{-1} 处的(C=O)拉伸振动和 3446cm^{-1} 处的(O−H)拉伸振动吸收峰显著增强[12-13].该结果表明,紫外老化可使 PE 发生 C−H 键断裂,并使含氧官能团羰基(C=O)、羟基(O−H)显著增加.对比 PVC,UVPVC 在 609cm^{-1} 处的(C−Cl)伸缩振动强度略微减弱,这可能是由于 PVC 在老化过程中有轻微的脱氯,该结果与 Zhou 等[14]的研究结论一致.UVPVC 在 1631 和 3433cm^{-1} 处的(C=O)和(O−H)伸缩振动强度增强,说明 PVC 表面在紫外老化过程中被氧化并引入含氧官能团[15].对比 PS 和 UVPS 的 FTIR 图,UVPS 在 1623cm^{-1}(C=O 伸缩振动)和 3446cm^{-1}(O−H 伸缩振动)处吸收强度增强,表明 PS 颗粒表面在紫外老化过程中可能被氧化;在 2850 和 2923cm^{-1} 附近环状(C−H)和甲基/亚甲基(C−H)伸缩振动增强,这可能是因为 PS 颗粒在紫外老化过程中被氧化导致苯环开环[16].MPs 表面的羧基、羟基、羰基等官能团增多,提高了 MPs 的亲水性,这与接触角结果吻合,进而有助于 MPs 对水中有机化合物的吸附[15,17].

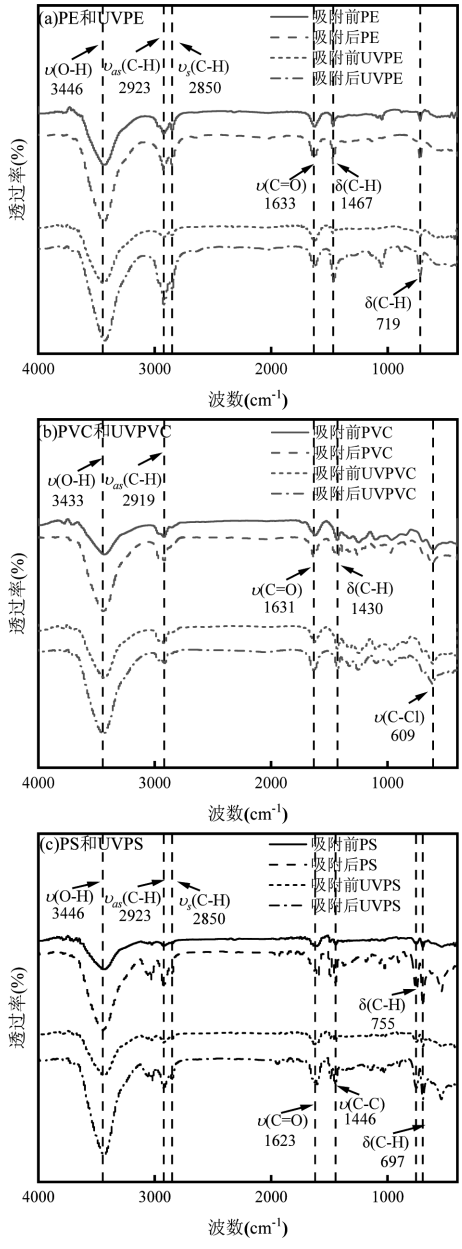


图 4　MPs 的傅立叶红外光谱图

Fig.4　Fourier transform infrared spectroscopy of MPs

(a)PE 和 UVPE; (b)PVC 和 UVPVC; (c)PS 和 UVPS

原始 MPs 主要元素组成包括 C 和 O,只有 PVC 含有 Cl 元素,检测出的 O 元素可能和其添加剂有关[18],如表 2 所示.经过紫外老化后 MPs 中的 O 元素相对含量均有所增加,C 元素相对含量有所降低,这可能是紫外辐射造成 MPs 的碳链断裂,导致碳含量

下降,同时,氧化作用导致其烷基氧和羰基快速断裂[19].氧碳原子比(O/C)经常被用来指示老化程度,以表示氧元素在老化过程中被引入到 MPs 中的程度.本研究中,3 种 MPs 的 O/C 均增加,其中 PE 的 O/C 增加 1.17 倍、PVC 的 O/C 增加 0.17 倍、PS 的 O/C 增加 1.62 倍,表明 3 种 MPs 均发生了老化,其中 PS 的老化程度最高.

表 2 MPs 的 XPS 元素组成

Table 2 XPS element composition of MPs

原始				老化			
MPs	元素	Wt(%)	O/C	MPs	元素	Wt(%)	O/C
PE	C	99.00	0.0076	UVPE	C	98.10	0.0165
	N	0.23			N	0.24	
	O	0.75			O	1.62	
	Cl	0.02			Cl	0.04	
PVC	C	72.09	0.1946	UVPVC	C	69.17	0.2268
	N	0.48			N	0.34	
	O	14.03			O	15.69	
	Cl	13.41			Cl	14.79	
PS	C	97.32	0.0235	UVPS	C	93.84	0.0615
	N	0.35			N	0.34	
	O	2.29			O	5.77	
	Cl	0.03			Cl	0.05	

综上,紫外老化显著增强了 3 种 MPs 的亲水性和表面氧化程度,提高了 MPs 的比表面积和平均孔径,其中,PS 受紫外辐照影响最大,其老化程度最高.

2.2 微塑料对双氯芬酸的吸附

2.2.1 吸附动力学 老化前后 3 种 MPs 吸附 DCF 的动力学结果见图 5,拟合参数见表 3 和表 4.DCF 的辛醇-水分配系数 log k_{ow}=4.51[20],这种疏水特性可能促使 DCF 从水中转移到 MPs 表面,但由于疏水性有机物和微塑料分子间相互作用力较弱,可能对不同类型的 MPs 表现出不同的吸附亲和力.从吸附动力学拟合结果可以看出,MPs 的吸附容量依次为 UVPS(0.6382mg/g)>UVPVC(0.6077mg/g)>PS(0.5626mg/g)>PVC(0.5240mg/g)>UVPE(0.4884mg/g)>PE(0.4570mg/g).因此,无论是原始 MPs 还是老化 MPs,3 种 MPs 对 DCF 的吸附能力依次为 PS>PVC>PE.经过紫外老化后 MPs 与原始 MPs 相比,UVMPs 对 DCF 的吸附容量有所提高,这可能和 UVMPs 比表面积以及疏水性改变有关.所有 MPs 的快速吸附阶段为 0~6h,这是因为初始阶段 MPs 与 DCF 的初始浓度差异大,传质驱动力强[21];此后吸附速率变缓,最后缓慢接近吸附平衡,这是由于随着吸附反应的进行,MPs 表面吸附活性位点逐渐被 DCF 分子占据,此后 DCF 分子将逐渐向 MPs 内部孔洞迁移,但扩散阻力逐渐增大[22],最终导致吸附速率逐渐降低.从拟合系数来看,准一级动力学模型能更好地描述 PE 和 PS 的吸附过程,而准二级动力学模型能更好地描述 PVC、UVPE、UVPVC 和 UVPS 的吸附过程.

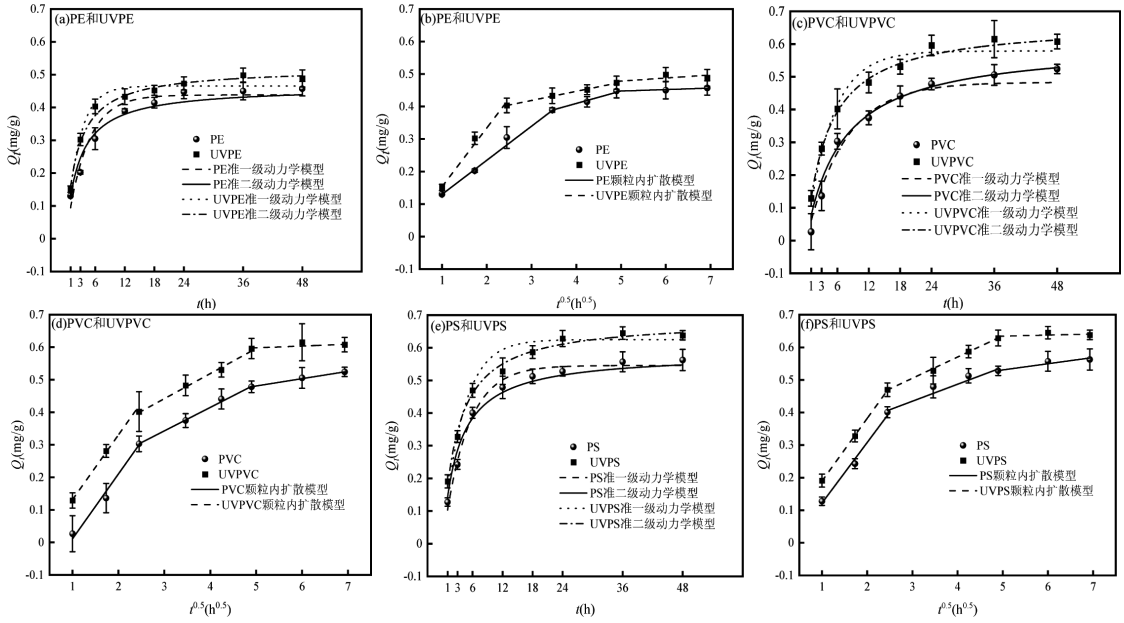


图 5 MPs 吸附 DCF 的动力学拟合

Fig.5 Dynamic fitting of DCF adsorption by MPs

(a,c,e)准一级、准二级动力学拟合; (b,d,f)颗粒内扩散拟合

表 3　MPs 吸附 DCF 的准一级、准二级动力学拟合参数

Table 3　Quasi first and quasi second order kinetic fitting parameters for DCF adsorption by MPs

MPs	准一级动力学			准二级动力学		
	$K_1(h^{-1})$	Q_e(mg/g)	R_1^2	$K_2(h^{-1})$	Q_e(mg/g)	R_2^2
PE	0.2432	0.4381	0.9794	0.8147	0.4894	0.8813
UVPE	0.3709	0.4655	0.9377	0.8285	0.5204	0.9945
PVC	0.1352	0.4831	0.8943	0.2443	0.6025	0.9825
UVPVC	0.2086	0.5787	0.8564	0.3618	0.6654	0.9954
PS	0.2224	0.5459	0.9893	0.5527	0.5829	0.9536
UVPS	0.2507	0.6252	0.9675	0.4915	0.6864	0.9935

颗粒内扩散拟合结果表明,MPs 与 DCF 的吸附过程分为 3 个阶段,分别为液膜扩散阶段、颗粒内扩散阶段、吸附平衡阶段.在液膜扩散阶段,DCF 通过疏水分配、共价键和范德华力与 MPs 外表面的活性位点结合;在颗粒内扩散阶段,DCF 克服外部液膜施加的阻力并向 MPs 的内表面渗透;在吸附平衡阶段,吸附速率缓慢直到吸附平衡[23].

2.2.2　吸附等温线　由图 6 和表 5 可知,随着 DCF 浓度的上升,MPs 的吸附容量随之上升;UVMPs 对不同浓度 DCF 吸附量均大于原始 MPs.3 种 MPs 对 DCF 的吸附曲线均表现出非线性,表明 MPs 的吸附能力取决于 DCF 的浓度和分布效应[24].Freundlich 与 Langmuir 吸附模型相比,Freundlich 等温吸附模型更适合 MPs 对 DCF 的吸附,表明 MPs 对 DCF 具有多层吸附倾向[25],主要原因可能是 MPs 表面粗糙且存在孔隙或皱纹,导致活性吸附位点分布不均匀.此外,Freundlich 拟合结果 n 值在 1.926~4.194 之间,表明 DCF 很容易吸附在 MPs 上[26].

表 4　MPs 吸附 DCF 的颗粒内扩散拟合参数

Table 4　Fitting parameters of intra particle diffusion for DCF adsorption by MPs

MPs	阶段 I			阶段 II			阶段III		
	K_1	C_1	R_1^2	K_2	C_2	R_2^2	K_3	C_3	R_3^2
PE	0.1048	0.0250	0.9989	0.0382	0.2567	0.9751	0.0046	0.4247	0.8552
UVPE	0.1808	−0.0275	0.9836	0.0280	0.3347	0.9954	0.0094	0.4312	0.9465
PVC	0.1992	−0.1878	0.9772	0.0721	0.1266	0.9966	0.0225	0.36818	0.9969
UVPVC	0.1988	−0.0671	0.9918	0.0771	0.2105	0.9752	0.0055	0.57045	0.9551
PS	0.1858	−0.0637	0.9818	0.0522	0.2779	0.9597	0.0190	−0.0027	0.8848
UVPS	0.1922	−0.0027	0.9993	0.0189	0.0652	0.9983	0.0032	0.6182	0.9673

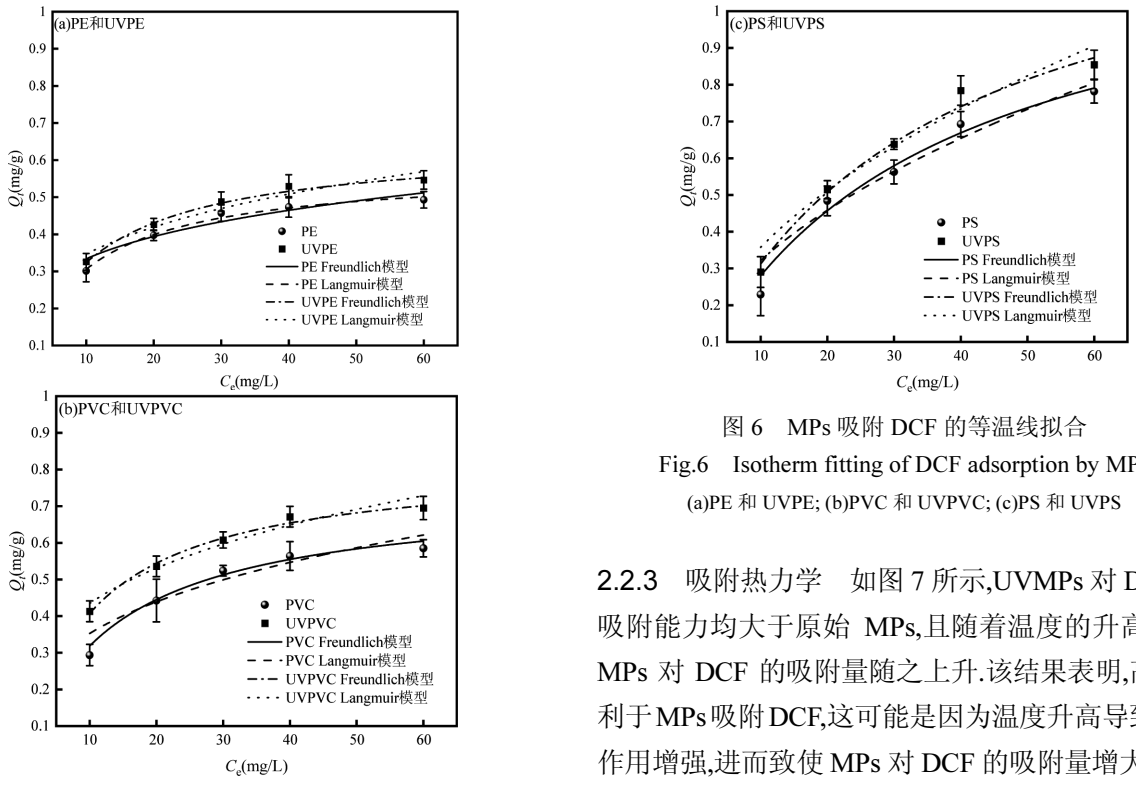


图 6　MPs 吸附 DCF 的等温线拟合

Fig.6　Isotherm fitting of DCF adsorption by MPs

(a)PE 和 UVPE; (b)PVC 和 UVPVC; (c)PS 和 UVPS

2.2.3　吸附热力学　如图 7 所示,UVMPs 对 DCF 的吸附能力均大于原始 MPs,且随着温度的升高,所有 MPs 对 DCF 的吸附量随之上升.该结果表明,高温有利于 MPs 吸附 DCF,这可能是因为温度升高导致疏水作用增强,进而致使 MPs 对 DCF 的吸附量增大[27].在

热力学理论中,Δ*H* 表示在一个等压可逆反应体系中所吸收的热量大小,Δ*S* 反映体系中的混乱度.热力学参数结果如表 6 所示,所有 MPs 的 Δ*H* 均大于零,说明 MPs 吸附 DCF 后系统热量增加,吸附过程为吸热反应.根据 Δ*H* 值的大小可以将吸附反应分为化学吸附和物理吸附两类,一般认为,焓变的绝对值<40kJ/mol 时为物理吸附,当焓变的绝对值>40kJ/mol 时为化学吸附[28].本研究中的 Δ*H* 在 9~24kJ/mol 范围,表明 MPs 与 DCF 的吸附过程以物理吸附为主.吸附后 MPs 的 FTIR 表征结果也证明了该结论,如图 4 所示,所有 MPs 在吸附 DCF 后 FTIR 吸收峰的位置没有移动,也没有新的吸收峰生成,表明 MPs 吸附 DCF 过程中未形成化学键,故不涉及化学吸附.

所有 MPs 的 Δ*S*>0,表明随着温度的升高,DCF 的吸附破坏了 MPs 周围的水化膜,导致 DCF−水−MPs 体系的混乱增加[12],有利于吸附的进行.从吉布斯自由能来看,所有的 Δ*G* 均为负值,表明该吸附过程是自发反应,无需借助任何外部能量就可自发进行.进一步分析可知,所有 MPs 的 Δ*G* 随着温度升高而减小,说明升温使得 MPs 对 DCF 的吸附反应自发性增强,更易自发进行.这可能是因为温度升高促进了 DCF 分子的热运动,使其与 MPs 表面活性位点的碰撞频率增加,同时可能增强了 MPs 表面与 DCF 分子间的相互作用力(如范德华力、氢键等),从而提升了吸附反应的热力学驱动力,有利于吸附过程自发进行.无论在 298K、308K 还是 318K 温度下,Δ*G* 值的顺序均为 PE>PVC>PS,表明 PS 与 PVC 对 DCF 的吸附潜力优于 PE,这与动力学模型拟合结果一致.综上所述,较高的温度对老化前后 MPs 吸附 DCF 均有促进作用,因此夏季的高温及较强的紫外线均可能会加剧 MPs 对 DCF 的迁移扩散作用.

表 5 MPs 吸附 DCF 的等温线拟合参数

Table 5 Isotherm fitting parameters for DCF adsorption by MPs

MPs	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R_1^2	K_F [(mg/g)·(L/mg)$^{1/n}$]	n	R_2^2
PE	0.1139	0.5741	0.9809	0.1928	4.194	0.9103
UVPE	0.1011	0.6434	0.9501	0.18273	3.605	0.9914
PVC	0.0762	0.7369	0.9598	0.17028	3.163	0.9749
UVPVC	0.0988	0.8198	0.9437	0.22349	3.464	0.9874
PS	0.0290	1.2463	0.9475	0.09862	1.950	0.9698
UVPS	0.0296	1.3659	0.9551	0.10812	1.926	0.9815

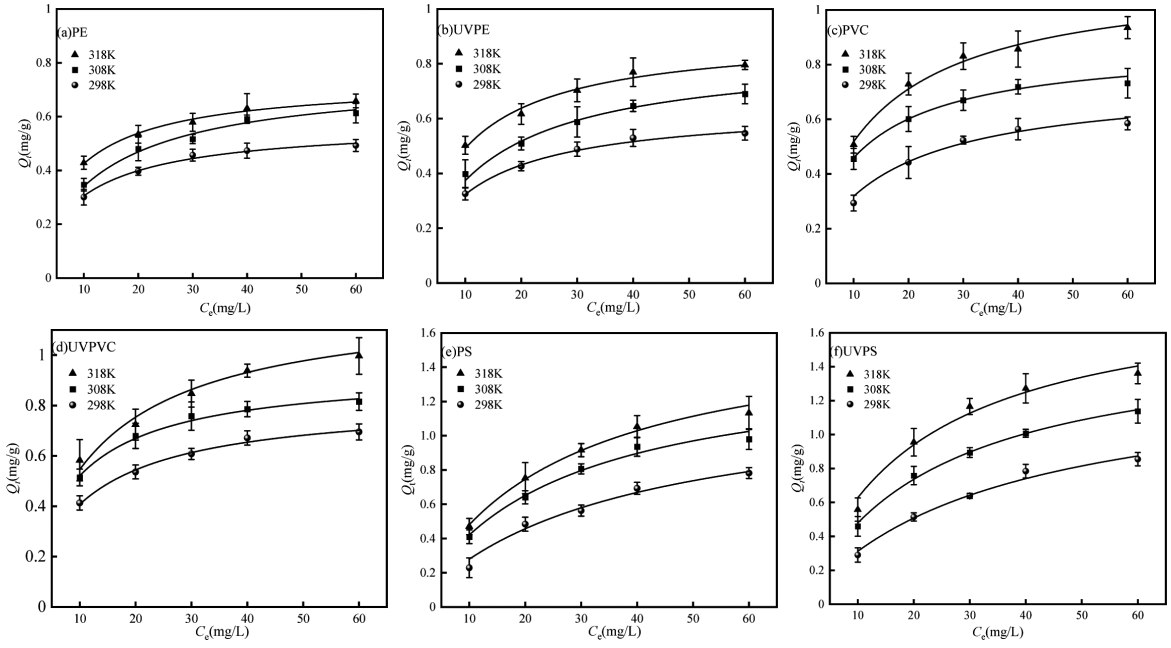


图 7 温度对 MPs 吸附 DCF 的影响

Fig.7 Effect of temperature on DCF adsorption by MPs

(a)PE; (b)UVPE; (c)PVC; (d)UVPVC; (e)PS; (f)UVPS

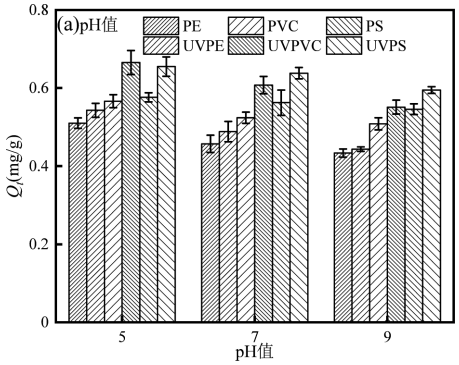
2.2.4 环境因素的影响 MPs 与 DCF 的吸附作用不仅受 MPs 本身性质的影响,还受周围环境因素(如

pH 值、离子强度、溶解性有机物等)的影响.如图 8 所示,老化前后 3 种 MPs 对 DCF 的吸附量均随着 pH 值、NaCl 浓度和腐殖酸(HA)浓度的上升而下降.结合图 3 可知,pH 值大于 MPs 自身 pH_{pzc} 时,它们的表面带负电;pH 值小于其自身 pH_{pzc} 时,MPs 表面带正电.因此,当 pH 值为 5 时,MPs 表面带正电荷,此时 DCF(pK_a=4.15)主要以阴离子形式存在[29],静电作用力增加了 MPs 对 DCF 的吸附;当 pH 值从 5 增加至 9 时,MPs 对 DCF 的吸附急剧下降,这可能是由于此时 MPs 表面也带负电,导致其与 DCF 阴离子之间的静电斥力增加,从而抑制 DCF 的吸附.当 NaCl 浓度增大时,Na^+、Cl^-产生静电效应,与 MPs 颗粒形成双电层结构,从而阻止 DCF 扩散到 MPs 颗粒表面,导致吸附量下降[30].NaCl 浓度的增加还会增加溶液的粘度和密度,从而阻碍 DCF 从水相到固相的传质过程.此外,离子强度的增加会加剧 Na^+与 DCF 之间对 MPs 颗粒表面吸附活性位点的竞争[31].水溶液中大量的 HA 分子可能会占据 MPs 表面的吸附活性位点,从而减小 MPs 对 DCF 的吸附容量.或者,它们可能通过复杂的疏水作用与 DCF 分子结合,最终削弱 MPs 对 DCF 的吸附能力[31].

表 6　MPs 吸附 DCF 热力学参数

Table 6　Thermodynamic parameters of DCF adsorption by MPs

MPs	Δ*S*	Δ*H*	Δ*G*(kJ/mol)		
	[J/(mol·K)]	(kJ/mol)	298K	308K	318K
PE	53.87	9.31	−6.75	−7.29	−7.83
UVPE	71.26	14.33	−6.91	−7.62	−8.34
PVC	84.79	18.17	−7.09	−7.94	−8.79
UVPVC	69.19	13.12	−7.49	−8.19	−8.88
PS	89.39	19.29	−7.35	−8.24	−9.14
UVPS	105.14	23.73	−7.60	−8.65	−9.70



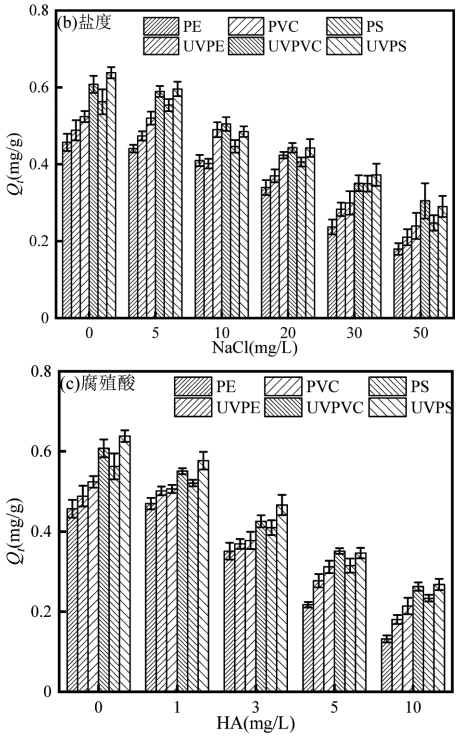


图 8　环境因素对 MPs 吸附 DCF 的影响

Fig.8　Effects of environmental factors on DCF adsorption by MPs

3　结论

3.1　紫外老化改变了 PE、PVC 和 PS 3 种 MPs 的物理化学性质,使 MPs 颗粒表面变粗糙、比表面积增大、接触角和零点电荷减小;老化后的 MPs 中 O 元素含量上升,表面的羧基、羟基、羰基等含氧官能团增多,PE、PVC 和 PS 的 O/C 分别增加 1.17 倍、0.17 倍和 1.62 倍,PS 的老化程度最高.

3.2　与原始 MPs 相比,UVMPs 对 DCF 的吸附能力均有所提高,紫外老化后的 PE、PVC 和 PS 对 DCF 的吸附容量分别为 0.4884, 0.6077, 0.6382mg/g;所有 MPs 对 DCF 的吸附量均随着 pH 值、NaCl 浓度和 HA 浓度的上升而下降.

3.3　MPs 与 DCF 的吸附为多层吸附,吸附过程分为 3 个阶段,分别为液膜扩散阶段、颗粒内扩散阶段、吸附平衡阶段,吸附机理主要是疏水作用、范德华力、氢键、静电作用为主的物理吸附.

参考文献:

[1]　Li J, Liu H, Chen J P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection [J]. Water Research, 2018,137:362−374.

[2] Cho Y, Shim W J, Jang M, et al. Nationwide monitoring of microplastics in bivalves from the coastal environment of Korea [J]. Environmental Pollution, 2021,270:116175.

[3] Lima A, Costa M, Barletta M. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary [J]. Environmental Research, 2014,132:146−155.

[4] 彭子淇,李佳岭,邱丽婷,等.我国三大水系环境微塑料污染现状及其表面微生物群落特征的研究进展 [J]. 微生物学报, 2023,63(6):2261−2275.
Peng Z Q, Li J L, Qiu L T, et al. Research progress in microplastic pollution status and microorganisms on microplastics in three major rivers in China [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2023,63(6):2261−2275.

[5] Wang C, Zhao J, Xing B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,407:124357.

[6] 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.
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.

[7] Zhao Y, Liu F, Qin X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH [J]. Chemosphere, 2017,180:373−378.

[8] Munoz M, Oritz D, Nieto−Sandoval J, et al. Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling [J]. Chemosphere, 2021,283:131085.

[9] Liang S, Wang K, Wang K, et al. Adsorption of diclofenac sodium by aged degradable and non−degradable microplastics: Environmental effects, adsorption mechanisms [J]. Toxics, 2023,11:24.

[10] Liu P, Shi Y, Wu X, et al. Review of the artificially−accelerated aging technology and ecological risk of microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2021,768:144969.

[11] Ho W K, Law J C F, Zhang T, et al. Effects of weathering on the sorption behavior and toxicity of polystyrene microplastics in multi−solute systems [J]. Water Research, 2020,187:116419.

[12] 李 哲.微塑料的老化及其对水中抗生素的吸附行为 [D]. 沈阳:辽宁大学, 2023.
Li Z. Aging of microplastics and their adsorption behavior of antibiotics in water [D]. Shenyang: Liaoning University, 2023.

[13] 王晓庆.老化作用对微塑料吸附三氯生和诺氟沙星的影响机制研究 [D]. 郑州:郑州大学, 2022.
Wang X Q. The study on influence mechanism of aging on the adsorption of triclosan and norfloxacin by microplastics [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.

[14] Zhou L, Wang T, Qu G, et al. Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,398:122956.

[15] 程新峰,留芳芳,潘 玲,等.微塑料老化对其理化性质和盐酸四环素吸附行为的影响研究 [J]. 环境科学学报, 2023,43(3):150−161.
Cheng X F, Liu F F, Pan L, et al. Study on the effect of aging of microplastics on their physicochemical properties and adsorption behavior of tetracycline hydrochloride [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(3):150−161.

[16] Fa W, Guo L, Wang J, et al. Solid−phase photocatalytic degradation of polystyrene with TiO_2/$Fe(St)_3$ as catalyst [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,128(5):2618−2622.

[17] 王 林,王姝歆,曾祥英,等.老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制 [J]. 环境科学, 2022,43(10):4511−4521.
Wang L, Wang S X, Zeng X Y, et al. Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics and the mechanisms [J]. Environmental Science, 2022,43(10):4511−4521.

[18] 王琼杰,张 勇,张阳阳,等.老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究 [J]. 环境科学学报, 2021,41(7):2712−2726.
Wang Q J, Zhang Y, Zhang Y Y, et al. Adsorption of heavy metal ions Cu^{2+} and Zn^{2+} onto UV−aged microplastics in aquatic system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(7):2712−2726.

[19] Lin J, Yan D, Fu J, et al. Ultraviolet−C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics [J]. Water Research, 2020,186:116360.

[20] Memmert U, Peither A, Burri R, et al. Diclofenac: New data on chronic toxicity and bioconcentration in fish [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013,32(2):442−452.

[21] Guo X, Pang J, Chen S, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics [J]. Chemosphere, 2018,209:240−245.

[22] 张继欢,张晋玮,武文龙,等.碳酸氢钠改性生物炭的制备及其吸附水中卡马西平的机理分析 [J]. 过程工程学报, 2024,24(9):1106−1119.
Zhang J H, Zhang J W, Wu W L, et al. Preparation of sodium bicarbonate modified biochar and analysis of its adsorption mechanism for carbamazepine in water [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2024,24(9):1106−1119.

[23] Liang S, Wang K, Wang K, et al. Adsorption behavior of diclofenac on polystyrene and poly(butylene adipate−co−terephthalate) microplastics: Influencing factors and adsorption mechanism [J]. Langmuir, 2023,39(34):12216−12225.

[24] Sun M, Yang Y, Huang M, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2022,807:151042.

[25] Wang J, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. Chemosphere, 2020,258:127279.

[26] Al−Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,393:122383.

[27] Kundu S, Gupta A K. Arsenic adsorption onto iron oxide−coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization [J]. Chemical Engineering Journal, 2006,122:93−106.

[28] 王伟涛,陈香李,杨百勤.固体在液相中吸附热力学参数计算介绍 [J]. 大学化学, 2021,36(2):233−240.
Wang W T, Chen X L, Yang B Q. Calculation of adsorption thermodynamics parameters for adsorption on the solid−liquid interface [J]. University Chemistry, 2021,36(2):233−240.

[29] 史鸿乐,汪诗翔,刘义青,等.亚铁改性沸石活化过氧乙酸降解水中双氯芬酸的研究 [J]. 中国环境科学, 2020,40(5):2116−2123.
Shi H L, Wang S X, Liu Y Q, et al. Enhanced degradation of diclofenac by catalytic peracetic acid using Fe^{2+} modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2020,40(5):2116−2123.

[30] Zhao Y, Gu X, Li S, et al. Insights into tetracycline adsorption onto kaolinite and montmorillonite: experiments and modeling [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015,22:17031−17040.

[31] Zhao M, Huang L, Arulmani S R B, et al. Adsorption of different pollutants by using microplastic with different influencing factors and mechanisms in wastewater: A review [J]. Nanomaterials, 2022,12(13):2256.

作者简介：刘义青(1989−),男,江苏盐城人,副教授,博士,主要从事水污染防治研究.发表论文 90 余篇.liuyq@swjtu.edu.cn.