

生物老化微塑料对重金属铜的吸附特性研究

陈浩然¹, 李昊¹, 林雨男¹, 高峭¹, 阎波^{1,2,3}

(1.天津科技大学 海洋与环境学院, 天津 300457; 2.天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457;
3.天津市海洋环境保护与修复技术工程中心, 天津 300381)

摘要:微塑料在水生环境中会被细菌、浮游植物等微生物定殖,在表面形成一层生物膜,进而改变了微塑料的特性及其环境行为。本文探究了永定新河口区域的聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 微塑料在不同盐度下的生物老化行为及其对于铜离子吸附特性的影响,并对其老化过程、吸附动力学和等温吸附进行了讨论。结果表明,生物膜改变了微塑料在水中的存在状态;PS 原始微塑料对 Cu (II) 的吸附过程更加符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型, R^2 分别为 0.9978 和 0.9888。生物老化微塑料更加符合颗粒内扩散模型和 Freundlich 等温模型, R^2 分别为 0.9404 和 0.9918。生物老化导致吸附过程由主要发生在微塑料表面的单层吸附转变为在不均质表面发生的多层吸附和颗粒内扩散过程;生物老化微塑料在蒸馏水和人工海水介质中对 Cu (II) 的最大吸附量分别提高了 0.287 mg/g 和 0.158 mg/g,表明生物膜可以提供更多的吸附点位并增强吸附能力,在低盐度水体下培养的生物膜对于吸附的影响要强于高盐度水体。本文的研究结果为探究微塑料在环境中的赋存状态和环境行为提供了新的科学依据,对微塑料的生态风险评估具有一定意义。

关键词:永定新河口; 微塑料; 生物老化; Cu (II); 吸附

中图分类号:Q93; X52; X55 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-6336(2024)06-0963-10

Adsorption properties of heavy metal copper on bio-aging microplastics

CHEN Haoran¹, LI Hao¹, LIN Yunan¹, GAO Qiao¹, YAN Bo^{1,2,3}

(1.College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2.Tianjin Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, Tianjin 300457, China; 3.Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, Tianjin 300381, China)

Abstract: Microplastics in aquatic environments are colonised by microorganisms, such as bacteria and phytoplankton, forming a biofilm on their surface. This biofilm alters the properties of the microplastics, affecting their environmental behaviour. This paper investigates the bio-aging behaviour of polystyrene (PS) microplastics in the estuary area of Yongdingxin river under different salinities and their effects on the adsorption characteristics of copper ions. The aging process, adsorption kinetics and isothermal adsorption are discussed. The study found that the biofilm alters the state of microplastics in water. The adsorption process of Cu(II) on pristine PS microplastics followed the quasi-secondary kinetic model and Langmuir isothermal model, with R^2 values of 0.9978 and 0.9888, respectively. While the adsorption of Cu (II) on bio-aged microplastics followed the intra-particle diffusion model and Freundlich isothermal model, with R^2 values of 0.9404 and 0.9918, respectively. Bio-aging transformed the adsorption process of Cu (II) on microplastics

收稿日期:2024-01-02, 修订日期:2024-02-17

基金项目:天津市大学生创新创业训练计划项目(202110057167)

作者简介:陈浩然(2001—),男,安徽六安人,学士,研究方向为微塑料的环境行为, E-mail: hrchen_tust@163.com

通信作者:阎波(1973—),女,河南安阳人,副教授,博士,主要从事环境污染效应研究, E-mail: yanbo@tust.edu.cn

from monolayer adsorption, which mainly occurs on the surface of the microplastics, to multilayer adsorption and intra-particle diffusion, which occur on inhomogeneous surfaces. The bio-aged microplastics exhibited an increase in maximum Cu (II) adsorption of 0.287 mg/g and 0.158 mg/g in distilled water and artificial seawater, respectively. This suggests that biofilms provide more adsorption sites and enhance the adsorption capacity. Additionally, biofilms cultivated in low salinity water have a stronger effect on adsorption than those in high salinity water. This paper provides a new scientific basis for investigating microplastics in the environment and their behaviour, which is significant for the ecological risk assessment of microplastics.

Key words: Yongdingxin river estuary; microplastic; bio-aging; Cu (II); adsorption

微塑料被定义为尺寸小于 5 mm 的塑料碎片,具有比表面积大、孔隙率高、疏水性强等特性^[1-2]。水环境是其在环境中的主要归宿之一,微塑料的特性使其很容易成为水生环境中污染物和有害微生物的载体^[3]。由于水生环境中存在大量微生物群落,因此微塑料表面会形成生物膜^[4-5]。这个过程改变了微塑料的特性,并为微塑料增加了新的环境风险。生物膜中微生物分泌的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)具有良好的吸附特性,可提供多种功能结合位点,如羧基、羟基、乙酰基、磷酸基等^[6-7]。同时,生物膜增大了微塑料的表面积和阴离子电荷,为金属离子的吸附提供了理想条件^[8]。此外,金属离子与生物膜组分之间的络合作用比原有微塑料的静电亲和吸附更强,生物老化微塑料的配位离子稳定性更高,它不仅提高了微塑料对金属离子的吸附能力,还提高了金属离子在微塑料上的稳定性^[5]。

目前的研究大多集中在微塑料的污染现状、污染物吸附和毒理学方面,很少有研究关于生物膜对微塑料环境行为的影响,然而微塑料在水环境中发生生物老化是不可避免的^[9]。同时考虑到微塑料在水生环境中的迁移过程,本文在永定新河河口区域就生物老化后微塑料对重金属铜的吸附特性影响展开了研究,选用聚苯乙烯(PS)微塑料和铜 [Cu (II)] 为研究对象,探讨了水环境中微塑料表面生物膜的形成过程,讨论了生物膜的形成对微塑料吸附重金属铜的影响。微塑料生物膜的研究可能为未来研究提供更多新的方向,为微塑料的生态风险评价提供科学依据,有助于微塑料污染的防治。

1 材料与方法

1.1 水样采集

永定新河是海河流域永定河下游入海河道,位于天津市区的北部。本实验在永定新河河口选择具有空间连续性的低盐度和高盐度水体,针对河口环境的微塑料污染问题展开研究,在低盐度采样点(39°11'49"N, 117°73'59"E)和高盐度采样点(39°06'90"N, 117°81'98"E)各采集 5L 天然水体,用于在实验室进行 PS 微塑料生物老化研究。采集完成后立刻用盐度计(PAL-SALTES421, ATAGO, Japan)测定水体盐度,并参考《水质 叶绿素 *a* 的测定 分光光度法》(HJ 897—2017)测定叶绿素 *a* 含量。低盐度地区水体盐度为 2.0,叶绿素 *a* 含量为 45.22 mg/m³;高盐度地区水体盐度为 24.0,叶绿素 *a* 含量为 11.16 mg/m³。

1.2 实验材料

PS 微塑料购自中国东莞华创塑料化工原料有限公司,平均粒径为 180 μm(80 目)。PS 微塑料在使用前用无水乙醇和蒸馏水洗涤,然后自然干燥。采用从中国盐业工程技术研究院有限公司购买的海水晶制备人工海水溶液,用于模拟吸附实验中的高盐度介质溶液,根据实测的高盐度水体盐度结果,将 24 g 海水晶溶解在 1 L 蒸馏水中,得到盐度为 24 的人工海水溶液。铜粉(固体粉末,纯度>99.9%)购自中国上海迈耶有限公司。称取一定量的铜完全溶解于硝酸中,并进一步用蒸馏水稀释,获得铜离子 Cu (II) 储备溶液(200 mg/L)。其他试剂(均为分析纯)购自中国天津文川试剂有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 生物膜培养

在实验室使用 1 L 的烧杯作为培养装置,设

计4个培养组,其中包括2个低盐度培养组 F_{14} 、 F_{28} 和2个高盐度培养组 S_{14} 、 S_{28} ,每个培养组里添加5 g原始的PS微塑料和500 mL采集的天然水体,低盐度培养组使用采集自永定新河河口低盐度区域的水体,高盐度培养组使用采集自永定新河河口高盐度区域的水体。 F_{14} 和 S_{14} 的培养周期为14 d, F_{28} 、 S_{28} 的培养周期为28 d,所有培养组在实验室接受自然光照,环境温度为25℃,每隔7 d使用0.45 μm 的滤膜进行抽滤,更换新鲜的培养水体。培养完成后,抽滤得到附有生物膜的微塑料颗粒,自然干燥保存。

1.3.2 微塑料表面特征测定

利用普通光学显微镜(OM, BX53M, OLYMPUS, Japan)和扫描电镜(SEM, JSM-IT300, Japan)观察微塑料表面生物膜的附着情况及形成过程,采用傅立叶变换红外光谱(FTIR, TENSOR 27, Bruker, Germany)分析微塑料样品的特征官能团以及生物膜形成前后官能团的变化情况。

1.3.3 吸附动力学实验

将25 mg生物老化微塑料与25 mL 0.5 mg/L Cu(II)溶液在150 mL锥形瓶中混合。0.5 mg/L Cu(II)溶液分别使用蒸馏水和盐度为24的人工海水配制,在低盐度组 F_{14} 和 F_{28} 中添加使用蒸馏水配制的Cu(II)溶液,在高盐度组 S_{14} 和 S_{28} 中添加使用盐度为24的人工海水配制的Cu(II)溶液。

将锥形瓶放置于恒温震动摇床(ZWYR-2102C, China)中以180 r/min、298 K的条件震荡,分别在不同时间(0、10 min、20 min、40 min、60 min、120 min、240 min、360 min、480 min、600 min、720 min、960 min、1440 min)取样,用0.45 μm 滤膜抽滤得到上清液。

参考HJ486—2009标准,采用二甲基邻菲罗啉分光光度法,使用紫外可见分光光度计(UV755B, Youke, China)测定上清液中Cu(II)浓度。过滤过程对Cu(II)浓度的影响可忽略不计(Cu回收率为96%~99%)。设置1组空白对照(未进行生物老化),每个实验组设置3个平行。

1.3.4 吸附等温实验

在288 K、298 K、308 K的条件下,分别将25 mg微塑料加入25 mL不同浓度Cu(II)溶液

中进行吸附等温实验,使用的Cu(II)溶液浓度梯度分别为0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L,溶液介质同吸附动力学保持一致。将上述150 mL锥形瓶放置于恒温震动摇床中以180 r/min的转速震荡24 h,以达到吸附平衡,然后用0.45 μm 滤膜过滤,测定溶液中Cu(II)浓度。

1.4 数据分析方法

1.4.1 吸附量计算

微塑料对Cu(II)的吸附量由以下公式进行计算和分析:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{M} \quad (1)$$

式中: q_t (mg/g)为 t (min)时刻微塑料颗粒吸附的Cu(II)的容量; C_0 (mg/L)为吸附前Cu(II)的初始浓度; C_t (mg/L)为吸附后溶液中Cu(II)的浓度; V (mL)和 M (g)分别为吸附溶液的体积和微塑料的质量。

1.4.2 吸附动力学实验模型拟合

本文采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散3种吸附动力学实验模型,拟合了微塑料对Cu(II)的吸附过程。模型表达式如下:

准一级模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级模型:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_w t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_t (mg/g)为 t (min)时刻微塑料颗粒吸附的Cu(II)的容量; q_e (mg/g)为达到吸附平衡时单位质量微塑料对Cu(II)的吸附量; k_1 (min^{-1})和 k_2 (g/mg/min)分别为准一级和准二级平衡速率常数; k_w (g/mg/ $\text{min}^{1/2}$)表示颗粒内扩散模型的速率常数; C (mg/g)是与界面厚度、边界层相关的常数。

1.4.3 吸附等温实验模型拟合

采用两种吸附等温线模型,即Freundlich模型和Langmuir模型来拟合吸附等温线实验数据:

Freundlich模型:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Langmuir 模型:

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

式中: k_F ($\text{mg}^{1-n}/\text{L}^{-n}/\text{g}$) 和 k_L (g/mg) 分别为 Freundlich 和 Langmuir 方程的吸附平衡常数; $1/n$ 为表面不均一性参数; q_m (mg/g) 是由 Langmuir 模型估算的 $\text{Cu}(\text{II})$ 在微塑料上的理论最大吸附量; C_e (mg/L) 是溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的平衡质量浓度。

1.4.4 数据处理软件

使用软件 Origin2018C 对实验数据进行模型拟合。

2 结果与讨论

2.1 生物老化微塑料表征分析

本实验中微塑料上生物膜的培养周期为 28 d, 在培养 14 d 时各取出 1 组 (F_{14} 、 S_{14}) 观察生物膜的附着情况, 并探究生物膜厚度对结果的影响。从表观上观察, 低盐度和高盐度水体中微塑

料的生物老化过程相似, 开始一周内, 因密度小于水且表面疏水性强, PS 微塑料整体漂浮在水体表面。与此同时, 水体中的微生物迅速定殖在微塑料表面, 大量繁殖, 在培养第 2 周时可以观察到微塑料表面生物膜的形成。以低盐度培养组为例, 在光学显微镜下观察(图 1), 可以看到微塑料表面有颜色偏浅的棕绿色生物膜出现, 导致微塑料颗粒开始下沉, 分布在整个培养水体中, 说明生物膜导致微塑料的密度增大、表面疏水性减小^[10]。在培养第 3 周时, 可以观察到几乎所有颗粒表面都有生物膜形成, 进一步增大了微塑料颗粒的密度和尺寸, 表面亲水性进一步增大, 显著改变了微塑料在水中的状态, 由最初的漂浮于水面变成悬浮分布在溶液中, 少部分颗粒沉降在烧杯底部。在培养 28 d 后, 所有微塑料都沉降在烧杯底部, 并出现颗粒聚集的现象。这与 Lobelle 等关于微塑料表面亲水性变化与生物膜形成的研究发现是一致的^[10]。

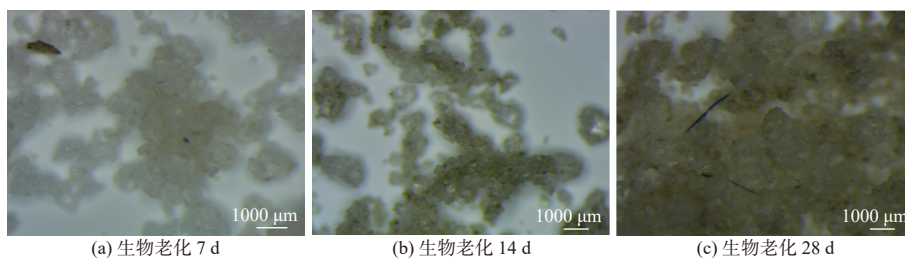


图 1 光学显微镜下生物膜附着情况(低盐度培养组)

Fig. 1 Biofilm attachment under optical microscope (low salinity culture group)

结合扫描电镜观察发现(图 2), 原始微塑料表面有少量褶皱和裂缝, 大部分表面光滑, 生物膜形成后, 微塑料表面附着有破碎的层状薄膜, 并且随着培养时间的延长, 表面层状薄膜厚度增加, 相互黏结, 结构变复杂。生物膜的形成是一

个涉及微生物附着和微生物增殖的动态过程。生物膜的形成包括 3 个阶段:

(1) 水环境中微生物附着在微塑料表面。微生物首先通过运动(布朗运动、范德华力、疏水相互作用等)到达微塑料表面, 然后在体外分泌

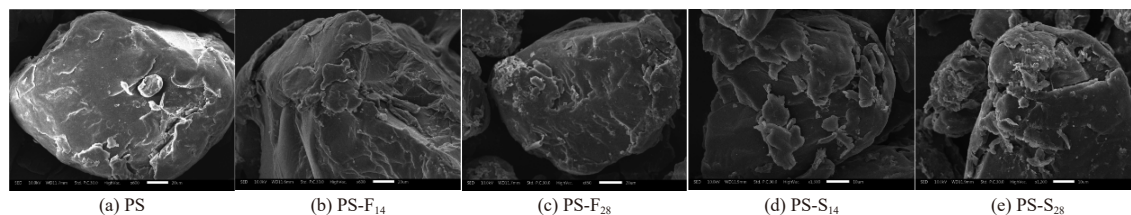


图 2 扫描电镜下微塑料的表面形态

Fig. 2 Surface morphology of microplastics under SEM

高分子聚合物,形成 EPS 基质,其可以连接到微塑料表面,以完成微生物的附着^[11]。

(2)微生物在基质表面增殖。EPS 基质使微塑料表面更具黏性,从而使更多的细菌、藻类和无脊椎动物附着在微塑料表面,微生物在此阶段大量增殖,并实现牢固的定殖^[12]。

(3)在基质表面形成生物膜。吸附在塑料表面的微生物繁殖形成群落,再经过持续的细胞复制和 EPS 基质积累,形成生物膜^[11]。

原始微塑料以及在低盐度和高盐度两种水环境下老化不同时间的微塑料的 FTIR 光谱如图 3 所示。参考之前的研究结果^[13-14],原始及形成生物膜之后的微塑料位于 3437 cm^{-1} 处的峰可归属于自由羟基和分子间氢键 O-H 的伸缩振动($3662\sim 3248\text{ cm}^{-1}$)。 3025 cm^{-1} 处的峰为苯环 C-H 的伸缩振动, 2921 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处的峰分别与 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动有关。 1601 cm^{-1} 和 1452 cm^{-1} 处的峰与苯环 $-\text{C}=\text{C}-$ 的弯曲振动有关。 1028 cm^{-1} 、 755 cm^{-1} 、 695 cm^{-1} 处的峰与单取代苯环 $=\text{CH}$ 面内弯曲有关。通过对比老化前后的红外光谱图发现,原始和老化微塑料的红外光谱基本相似,只有吸收峰强度有所不同,可能是生物膜的形成导致峰强度发生变化。而在生物膜附着过程中没有新吸收峰的生成,可能是由于 PS 微塑料中的官能团与附着组分的含氧官能团($-\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}-$ 和 $-\text{OH}$)重叠^[15]。观察图 3 可以看出,与原始微塑料相比,生物老化后的 PS 的红外谱图中 2921 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 处的吸收峰整体呈减小趋势,表明聚合物在老化作用下发生 C-H 的断裂。两种盐度下培养后的微塑料伸缩振动频率均由 3437 cm^{-1} 向低波数发生小幅度偏移,波谱随着老化时间增加变宽,在 28 d 后的红外光谱上可以看到峰强增大,表明生物膜的附着过程有氢键生成。与原始 PS 相比,生物附着后 $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强变化显著,碳氧键的吸收峰强度增加,可能是生物膜在其细胞外基质中产生的胞外多糖在这段区域之间具有较强的 C-O 和 C-C 吸收峰,隐藏了 PS 氧化产生的较弱的 C-O 峰,所以这些区域主要与 EPS 的形成有关。因此,碳氧键吸收峰强度的增加通常被用作生物膜形成的指标^[16-17]。总体来看,两

种培养环境下生物膜的附着并没有使微塑料产生新的官能团,但吸收峰峰强的增减和部分特征峰的偏移,表明生物膜的形成改变了微塑料的化学结构^[18]。

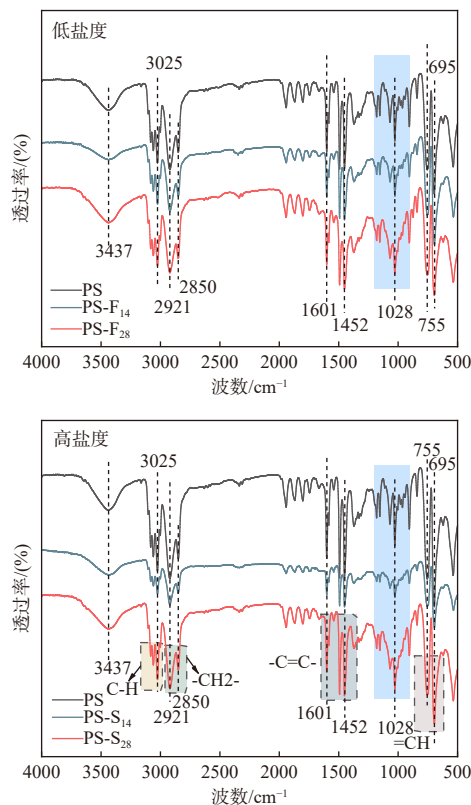


图3 生物膜形成前后 PS 的红外光谱

Fig. 3 FTIR of PS before and after biofilm formation

2.2 吸附动力学实验结果分析

本实验主要通过对比原始微塑料与生物老化微塑料对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附动力学实验结果来判断生物老化对吸附产生的影响。图 4 是原始微塑料分别在蒸馏水和盐度为 24 的人工海水中对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附动力学实验结果,由图可见,原始微塑料对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量在吸附前 120 min 内迅速增加,然后随着吸附时间的增加,吸附速率逐渐降低,吸附增量在约 200 min 时开始变小。300 min 后,吸附量几乎没有增加,并趋于吸附动态平衡。使用准一级和准二级动力学模型拟合实验数据,模型参数值列于表 1。数据表明,对于原始微塑料来说,在两种环境介质中,准二级动力学模型的相关系数 R^2 分别为 0.9973 到 0.9978,高于准一级动力学模型的值。因此, $\text{Cu}(\text{II})$ 在原始微塑料上的吸附过程适用于准二级动力学

模型, 吸附过程主要通过微塑料表面与 Cu (II) 的不同结合位点进行^[19]。原始微塑料对 Cu (II) 的最大吸附量, 在蒸馏水介质中为 0.228 mg/g, 在人工海水介质中为 0.126 mg/g, 蒸馏水环境相比人工海水环境, 更有利于微塑料对 Cu (II) 的吸附。

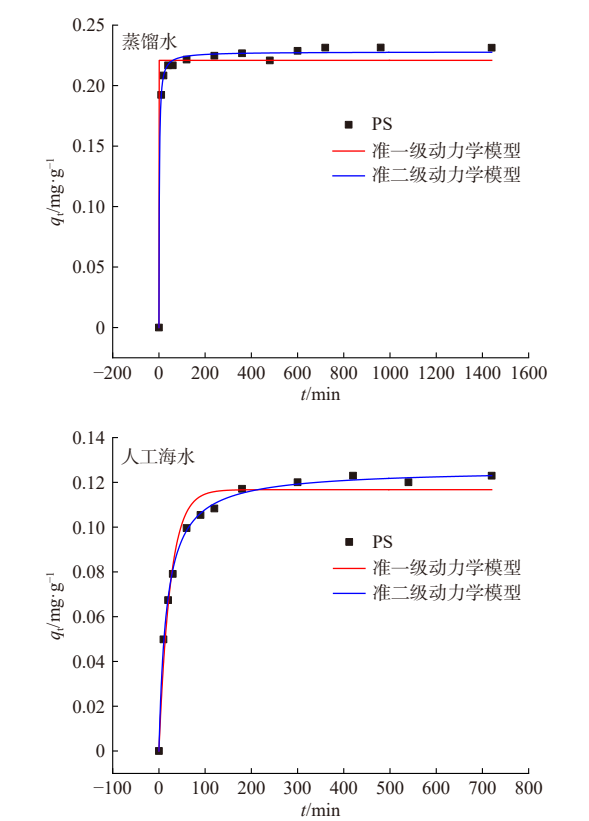


图 4 PS 吸附 Cu (II) 的准一级、准二级动力学模型拟合
Fig. 4 Fitting of quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models for adsorption of Cu (II) by PS

表 1 原始微塑料吸附 Cu (II) 的准一级、准二级动力学模型参数
Tab.1 Quasi-first and quasi-second order kinetic model parameters of Cu (II) adsorption by primitive microplastics

吸附模型	模型参数	蒸馏水	人工海水
准一级	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.221	0.117
	$k_1/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	1.450	0.041
	R^2	0.9660	0.9713
准二级	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.228	0.126
	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	2.277	0.476
	R^2	0.9973	0.9978

对于生物老化的实验组, 其吸附动力学数据变化趋势与原始微塑料不同(图 5)。生物老化

微塑料在蒸馏水和人工海水介质中对 Cu (II) 的吸附量最初并未迅速达到接近最大吸附量的值, 而是在快速吸附一定量的 Cu (II) 之后, 吸附速率减缓, 经过一段时间的慢速吸附过程, 进而达到对 Cu (II) 的最大吸附量, 之后吸附量几乎不再增加, 趋于吸附平衡状态。生物膜的形成让微塑料吸附 Cu (II) 的过程变得复杂, 故采用颗粒内扩散模型来探究生物老化微塑料吸附过程中的控制步骤, 分析结果见表 2。

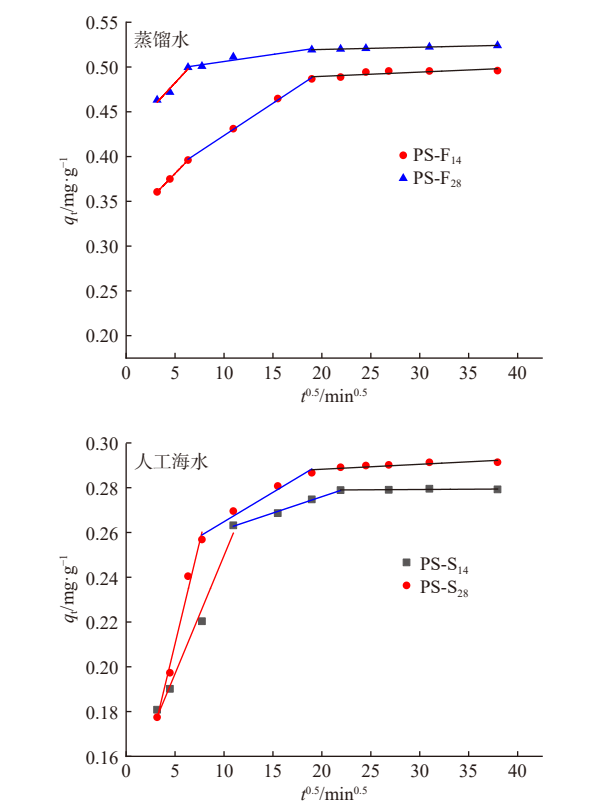


图 5 生物老化微塑料吸附 Cu (II) 的颗粒内扩散模型拟合
Fig. 5 Model fitting of Cu (II) adsorption by bio-aging microplastics

颗粒内扩散模型拟合结果显示, 模型拟合曲线具有正截距, 且不穿过原点, 说明在蒸馏水和人工海水介质中, 生物老化微塑料对 Cu (II) 的整个实际吸附过程包括外部吸附和内部扩散两个过程, 而不是单独由颗粒内扩散控制^[20]。同时, 拟合结果呈多线性, 进一步表明吸附可能受到两个或更多关键步骤的影响^[21]。对本研究中模型参数的分析结果显示, 两种介质中的颗粒内扩散模型拟合图像均可分为三段, 第一段扩散速

表 2 生物老化微塑料吸附 Cu (II) 的颗粒内扩散模型数据
Tab.2 In-particle diffusion model data of Cu (II) adsorption by bio-aging microplastics

吸附介质	微塑料种类	第一段扩散速率 /mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	第二段扩散速率 /mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	第三段扩散速率 /mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	第三段截距 /mg·g ⁻¹
蒸馏水	PS-F ₁₄	0.0112	0.00721	≈0	0.480
	PS-F ₂₈	0.0118	0.00158	≈0	0.514
人工海水	PS-S ₁₄	0.0106	0.00146	≈0	0.278
	PS-S ₂₈	0.0181	0.00262	≈0	0.284

率为 0.0106~0.0181,第二段扩散速率为 0.00146~0.00721,第三段扩散速率约等于 0,表明 Cu (II) 在生物老化微塑料上的吸附主要遵循 3 个阶段^[22-23]:第一阶段,Cu (II) 迅速结合到表面生物膜上暴露的大量外部活性位点,吸附以膜扩散为主,吸附速率快;第二阶段,Cu (II) 从生物膜缓慢扩散到生物膜下的微塑料表面,颗粒内扩散在这一阶段起关键作用;第三阶段,Cu (II) 在微塑料内部进行颗粒内扩散,逐渐达到吸附-解吸动态平衡状态。基于拟合结果,第三段的截距代表最大吸附量,低盐度水体老化 14 d 和 28 d 的微塑料在蒸馏水介质中的最大吸附量分别为 0.480 mg/g 和 0.514 mg/g,高盐度水体老化 14 d 和 28 d 的微塑料在人工海水介质中的最大吸附量分别为 0.278 mg/g 和 0.284 mg/g。微塑料在低盐度、高盐度水体中老化 28 d 后,在蒸馏水和人工海水介质中对 Cu (II) 的最大吸附量与原始微塑料相比分别提高了 0.287 mg/g 和 0.158 mg/g。在同一培养介质中,随着生物老化时间的延长,

最大吸附量呈增大趋势,结合表征分析结果可知,这是因为生物膜厚度和成熟度随培养时间延长而逐渐增加,为 Cu (II) 提供了更多的吸附位点,并且增强了与 Cu (II) 的结合能力。在不同的吸附介质中,低盐度水体培养的生物膜在蒸馏水介质中对于 PS 微塑料吸附 Cu (II) 的影响要大于高盐度水体中形成的生物膜在人工海水介质中的吸附作用。

因此,吸附动力学实验结果表明,生物膜的存在显著提高了微塑料对 Cu (II) 的最大吸附量,其中低盐度水体老化的影响程度要高于高盐度水体,并且随生物膜厚度的增加而增大。

2.3 吸附等温实验结果分析

本研究通过吸附等温实验对平衡吸附行为进行了研究。为了研究原始微塑料和生物老化微塑料与 Cu (II) 的相互作用机理,采用 Langmuir 与 Freundlich 两种等温吸附模型对不同温度下的吸附数据进行拟合。拟合得到的相应模型参数列于表 3,吸附等温线如图 6 所示。

表 3 288 K、298 K、308 K 下 Cu (II) 在微塑料上的吸附等温线数据(PS 用量 1 g/L,吸附平衡时间 1440 min)
Tab.3 Adsorption isotherm data of Cu (II) on microplastics at 288 K, 298 K, 308 K (PS dosage 1 g/L, adsorption equilibrium time 1440 min)

T/K	吸附介质	微塑料种类	Langmuir		Freundlich		
			$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
288	蒸馏水	PS	0.280	0.9928	0.200	0.182	0.8059
		PS-F ₁₄	0.635	0.9126	0.406	0.247	0.8309
		PS-F ₂₈	0.901	0.8719	0.559	0.260	0.9010
	人工海水	PS	0.632	0.9987	0.417	0.212	0.8074
		PS-S ₁₄	0.787	0.9580	0.475	0.261	0.9436
		PS-S ₂₈	1.018	0.8794	0.499	0.350	0.9509
298	蒸馏水	PS	0.298	0.9888	0.200	0.158	0.7810
		PS-F ₁₄	0.682	0.9354	0.554	0.202	0.8910
		PS-F ₂₈	2.090	0.8361	1.427	0.275	0.9404
	人工海水	PS	0.643	0.9993	0.420	0.215	0.8162
		PS-S ₁₄	0.812	0.9795	0.540	0.218	0.8383
		PS-S ₂₈	1.804	0.9785	0.561	0.456	0.9918

续表

T/K	吸附介质	微塑料种类	Langmuir		Freundlich		
			$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
308	蒸馏水	PS	0.759	0.9966	0.514	0.214	0.8701
		PS-F ₁₄	1.090	0.8326	0.788	0.164	0.8695
		PS-F ₂₈	1.897	0.9198	1.250	0.278	0.9723
	人工海水	PS	0.298	0.9860	0.200	0.202	0.7262
		PS-S ₁₄	0.996	0.9686	0.584	0.275	0.9186
		PS-S ₂₈	2.090	0.7814	1.427	0.284	0.9404

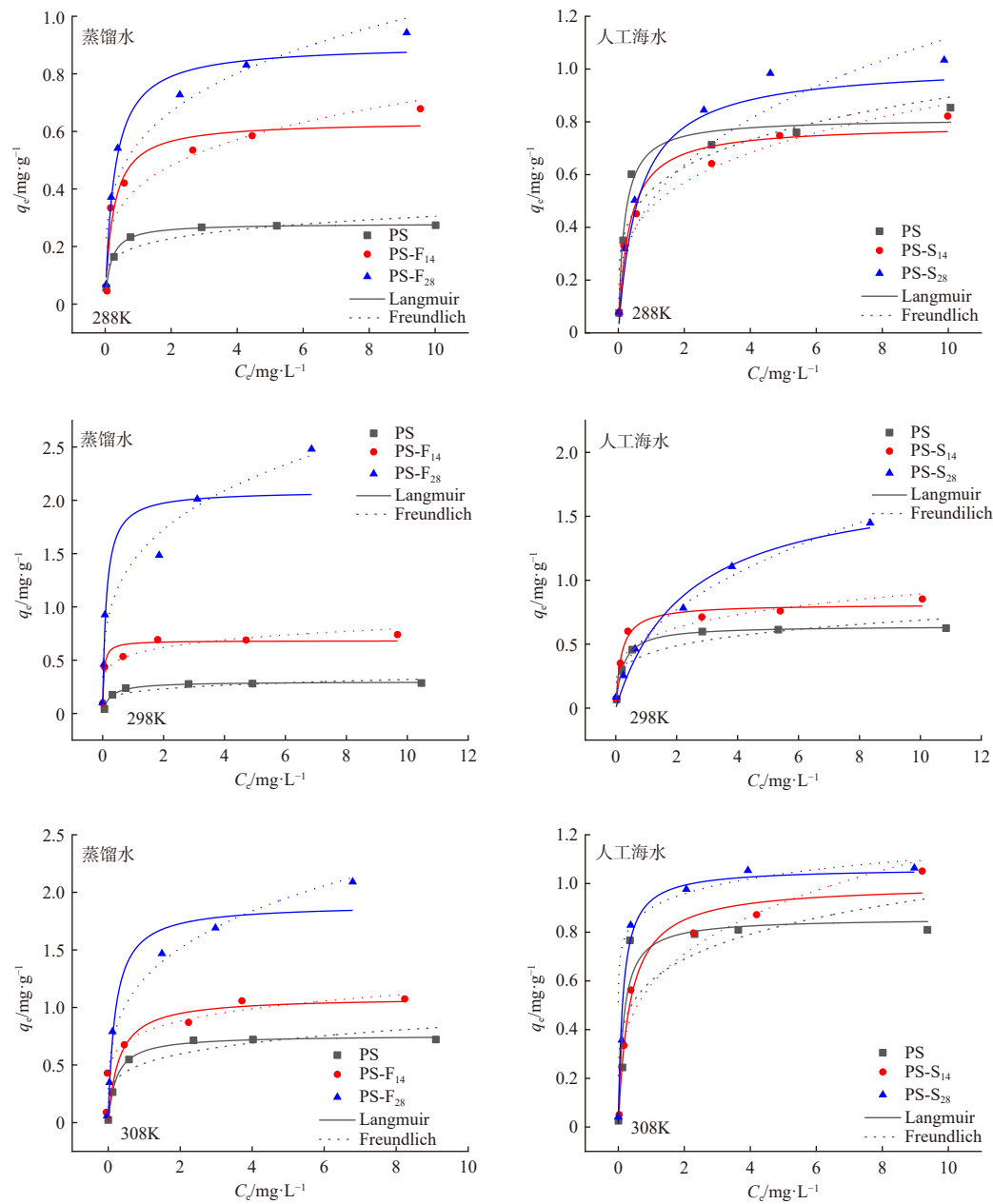


图 6 PS 对 Cu (II) 的吸附等温数据拟合图像

Fig. 6 Adsorption isotherm of Cu (II) on PS

对于原始微塑料以及在两个盐度水体中生物老化的微塑料,两个模型均能较好地拟合吸附等温线,3个温度下的变化趋势大体相同,原始微塑料对铜的吸附过程更符合 Langmuir 模型,其相关系数 R^2 为 0.9860 ~ 0.9993,这表明对于原始微塑料来说,吸附过程更倾向于发生在表面的单层吸附,但随着微塑料表面生物膜的形成,吸附过程更倾向于用 Freundlich 模型来描述,其相关系数 R^2 随着培养天数的增加(生物膜厚度的增加)而增大,最终能达到 0.9010 ~ 0.9918。这表明生物膜形成之后,吸附过程发生在微塑料的非均匀表面(包含生物膜和微生物分泌形成的 EPS 基质),包括单层和多层吸附,而不是简单的单层吸附^[24-25]。在 Freundlich 吸附等温线中, $1/n$ 表示吸附剂和吸附质之间的吸附强度,也用于判断吸附过程的类型。当 $1/n$ 大于 1 时,为化学吸附;当 $1/n$ 小于 1 时,为物理吸附;当 $1/n$ 等于 1 时,为线性吸附^[26]。如表 3 所示,在 288 K、298 K 和 308 K 条件下, $1/n$ 均小于 1,并随着生物膜的形成在 0.1 至 0.5 的范围内显著增大,表明生物膜的形成有利于微塑料对 Cu(II) 的吸附。此外,结果表明,原始微塑料对 Cu(II) 吸附为物理吸附过程,而生物膜形成后有向化学吸附转变的趋势。Freundlich 吸附模型里的 k_F 可以反映吸附剂的吸附能力。较高的 k_F 表明吸附质对吸附剂的亲和力较高^[27]。本研究发现 k_F 随生物老化时间的增加而增加,这表明 PS 微塑料对 Cu(II) 的亲和力在生物老化后有增强趋势。另外,Langmuir 模型的 q_m 数据表明,生物膜的形成可以明显增大相同吸附条件下微塑料对 Cu(II) 的最大吸附量,并且随着生物膜厚度的增加而适当增加,且在蒸馏水环境中的最大吸附量大于人工海水环境,这与吸附动力学实验结果一致。

3 结论

(1)微塑料表面生物膜的形成是一个连续的动态过程,生物膜的形成对其密度和表面疏水性产生了明显的影响,改变了其在水中的存在状态。

(2)生物老化使 PS 微塑料对 Cu(II) 的吸附过程变得复杂,生物膜形成之后,由原始状态下微塑料表面单层吸附过程为主导转变为在生物

膜上的扩散和吸附、穿过 EPS 基质在微塑料表面的吸附以及进入微塑料内部的颗粒内扩散 3 个过程。

(3)生物老化增大了微塑料对 Cu(II) 的最大吸附量和吸附能力。由于环境介质和生物膜种类的不同,低盐度水体中生物老化的 PS 微塑料对铜的吸附作用比高盐度水体中生物老化的 PS 微塑料更强。

参考文献:

- [1] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [2] DONG Y M, GAO M L, SONG Z G, et al. Microplastic particles increase arsenic toxicity to rice seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113892.
- [3] ARIAS-ANDRES M, ROJAS-JIMENEZ K, GROSSART H P. Collateral effects of microplastic pollution on aquatic microorganisms: An ecological perspective[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 112: 234-240.
- [4] DI PIPPO F, VENEZIA C, SIGHICELLI M, et al. Microplastic-associated biofilms in lentic Italian ecosystems[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116429.
- [5] GUAN J N, QI K, WANG J Y, et al. Microplastics as an emerging anthropogenic vector of trace metals in freshwater: Significance of biofilms and comparison with natural substrates[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116205.
- [6] FLEMMING H C, WINGENDER J. The biofilm matrix[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(9): 623-633.
- [7] LANG M F, YU X Q, LIU J H, et al. Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137762.
- [8] ANCION P Y, LEAR G, DOPHEIDE A, et al. Metal concentrations in stream biofilm and sediments and their potential to explain biofilm microbial community structure[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173: 117-124.
- [9] TURNER A, HOLMES L A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(5): 600-610.
- [10] LOBELLE D, CUNLIFFE M. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(1): 197-200.
- [11] RENNER L D, WEIBEL D B. Physicochemical regulation of biofilm formation[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(5): 347-355.
- [12] HORI K, MATSUMOTO S. Bacterial adhesion: From mechanism to control[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010,

- 48(3): 424-434.
- [13] 尉念伦, 赵莱含, 陈丽云, 等. 聚苯乙烯变温红外光谱研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(01): 129-133.
- [14] WANG X, ZHANG R, LI Z, et al. Adsorption properties and influencing factors of Cu(II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater[J]. Science of The Total Environment, 2022, 812: 152573.
- [15] SUN Y, WANG X, XIA S, et al. Cu(II) adsorption on Poly(Lactic Acid) Microplastics: Significance of microbial colonization and degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132306.
- [16] SANDT C, WAEYTENS J, DENISET-BESSEAU A, et al. Use and misuse of FTIR spectroscopy for studying the bio-oxidation of plastics[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 258: 119841.
- [17] WU Z, GUO Z, DONG D, et al. Distinguishable adsorption interaction of virgin and biofilm covered polyethylene and polylactic acid for antibiotics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111143.
- [18] HE S, TONG J, XIONG W, et al. Microplastics influence the fate of antibiotics in freshwater environments: Biofilm formation and its effect on adsorption behavior[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442: 130078.
- [19] YU F, YANG C F, HUANG G Q, et al. Interfacial interaction between diverse microplastics and tetracycline by adsorption in an aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2020, 721: 137729.
- [20] GUO X T, PANG J W, CHEN S Y, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics[J]. Chemosphere, 2018, 209: 240-245.
- [21] QI K, LU N, ZHANG S Q, et al. Uptake of Pb(II) onto microplastic-associated biofilms in freshwater: Adsorption and combined toxicity in comparison to natural solid substrates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125115.
- [22] HO Y S, NG J C Y, MCKAY G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review[J]. Separation and Purification Methods, 2000, 29(2): 189-232.
- [23] KALAVATHY M H, KARTHIKEYAN T, RAJGOPAL S, et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292(2): 354-362.
- [24] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2-10.
- [25] XU X R, LI X Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments[J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 430-436.
- [26] MARTINS A C, PEZOTI O, CAZETTA, et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 291-299.
- [27] FANG S, YU W S, LI C L, et al. Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics[J]. Science of the Total Environment, 2019, 691: 1119-1126.

(本文编辑: 胡莹莹)