

17 α -乙炔基雌二醇在微塑料上的吸附和解吸行为

蒋 晖^{1,2,3}, 刘 欣^{1,2,3}, 孙皎霞^{1,2,3*}, 胡 莺^{1,2,3}, 周金山^{1,2,3}, 刘秀丽^{1,2,3}, 阙思思^{1,2,3} (1.重庆交通大学河海学院,重庆 400074; 2.重庆交通大学内河航道整治技术交通行业重点实验室,重庆 400074; 3.重庆交通大学环境水利工程重庆市工程实验室,重庆 400074)

摘要: 以内分泌干扰物 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)作为目标污染物,系统研究了 5 种微塑料聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)、聚氨酯(TPU)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)对 EE2 的吸附动力学、吸附等温线及解吸作用。微塑料对 EE2 的吸附动力学和吸附等温线的结果表明,5 种微塑料对 EE2 的吸附能力为 PA>TPU>PE>PVC>PS;5 种微塑料中 TPU 和 PA 具有最大的吸附能力和吸附容量,主要归因于氢键产生的化学吸附;而 PE、PS、PVC 主要是依靠范德华力的相互作用。因 PA 和 TPU 对 EE2 的吸附能力更强,两者的解吸量均高于其他 3 种物质,采用解吸率来反映不同微塑料的解吸性能,发现 EE2 在 PS 中的解吸率最高,PA 和 TPU 上解吸率相对较低。采用单因素重复测量方差分析统计学方法对 EE2 在 5 种微塑料上的解吸特性进行分析,EE2 在 PS 与其他 4 种微塑料之间表现为显著性差异,其余微塑料两两之间无显著性差异;尽管肠胃胃液中解吸率高于去离子水,但两者并无显著性差异。

关键词: 内分泌干扰物; 17 α -乙炔基雌二醇; 微塑料; 吸附; 解吸

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)05-2258-10

Adsorption and desorption behavior of 17 α -ethinyl estradiol on microplastics. JIANG Hui^{1,2,3}, LIU Xin^{1,2,3}, SUN Jiao-xia^{1,2,3*}, HU Ying^{1,2,3}, ZHOU Jin-shan^{1,2,3}, LIU Xiu-li^{1,2,3}, QUE Si-si^{1,2,3} (1.Hehai College of Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2.Chongqing Jiaotong University Inland Waterway Regulation Technology Transportation Industry Key Laboratory, Chongqing 400074, China; 3.Chongqing Jiaotong University Environmental Water Conservancy Engineering Laboratory, Chongqing 400074, China). *China Environmental Science*, 2021,41(5): 2258~2267

Abstract: The endocrine disruptor 17 α -Ethinylestradiol (EE2) was used as the target pollutant to study the adsorption kinetics, adsorption isotherm and desorption of five kinds of microplastics: polyamide (PA), polyethylene (PE), polyurethane (TPU), polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS). The results of adsorption kinetics and adsorption isotherm showed that the adsorption capacity of five kinds of microplastics for EE2 was in the order of PA > TPU > PE > PVC > PS. TPU and PA had the largest adsorption capacity, which was mainly due to the chemical adsorption of hydrogen bonds; while PE, PS and PVC mainly depended on the interaction of van der Waals force. Because PA and TPU had stronger adsorption capacities for EE2, their desorption capacity was also higher than the other three substances. When the desorption rate was used to reflect the desorption performance of different microplastics, it was found that the desorption rate of EE2 in PS was the highest, while that in PA and TPU were relatively low. Single factor repeated measurement ANOVA was used to analyze the analytical characteristics of EE2 on five kinds of microplastics. There was significant difference between PS and the other four kinds of microplastics, but no significant difference was found in pairwise comparison among these four kinds of microplastics. Although the desorbing rate in gastrointestinal juice was higher than that of deionized water, there was no statistical significance between them.

Key words: endocrine disruptor; 17 α -ethinyl estradiol; microplastics; adsorption; desorption

塑料由于众多优点而被人们广泛使用,但同时也对环境生态造成了破坏。据统计,全球对塑料的使用每年不少于 4 亿 t,其中能到达海洋的塑料垃圾约有 800 万 t,预计到 2050 年塑料的总产量将会达到 330 亿 t^[1-2]。塑料在物理作用、化学作用以及光降解等因素下会分解成微塑料,即塑料颗粒<5mm^[3]。微塑料由于粒径小、比表面积大、疏水性强和迁移率高,可以从水环境中吸附和积累污染物,是疏水污染物的理想载体,如抗生素^[4-5]、重金属^[6-7]、农药^[8-9]和雌激素^[10]等污染物。由于微塑料是由塑料降解而来,因

此微塑料中存在常见的塑料添加剂包括增塑剂,阻燃剂,抗氧化剂和紫外线稳定剂,其中有害物质在微塑料迁徙过程中的释放会对环境造成严重的危害^[11],已有研究表明微塑料作为污染物的载体将会对水生生物造成一系列的毒害作用,微塑料通过摄入、积累等途径进入生物体,并在体内释放有害物质,对生物体的生长、发育以及后代都会造成影响^[12],

收稿日期: 2020-10-16

基金项目: 重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0322)

* 责任作者,副教授, sjx@cqu.edu.cn

还会随着食物链进入人体,威胁人体健康.

如今,水环境中的内干扰分泌物质作为一种新兴污染物,已经带来了严重的环境和健康问题.17 α -乙炔基雌二醇(EE2)是一种典型的内分泌干扰素,尽管在环境中的浓度还比较小,但是对环境的危害是十分严重的.EE2 是一种后天人工合成激素,能够充当一些医疗药物中的活性成分,常常用于口服缓释剂和激素疗法的配方中,它可以治疗一些前列腺癌、乳腺癌、骨质疏松等疾病,这些药物在人体或动物体内消化分解后以粪便、尿液等形式排进环境中,一些农作物在使用畜禽粪便过程中也会导致 EE2 在植物的根茎叶中富集,经食物链到达人体中.有研究表明全球约有 60%的 20~44 岁的女性会使用口服避孕药,并且约有 27%的避孕药剂会被排出体内^[13-15]. EE2 在水环境中的浓度在 0~34ng/L 不等.有研究发现 EE2 与一系列人体退化作用有关系,比如生殖行为的改变以及男性次生特征的发展,还会改变人体激素水平^[16].EE2 具有较高的水-辛醇分配系数,在水中几乎没有溶解度且能够吸附在溶液中的不溶性固体上,是疏水性有机化合物.已有大量的文献证明内分泌干扰物质存在于水环境中,当其暴露于水生物时会诱发应激反应,但在水生环境中,对微塑料和污染物之间的相互作用的认知还比较少.为了更好地了解微塑料的存在对环境和生态产生的影响,研究微塑料对污染物的吸附和解吸能力是评估微塑料最直接的方法.

目前微塑料吸附污染物的有效性和吸附量可能与微塑料自身的结构、官能团和结晶度等物理化学特性有关,有研究也曾表示它们之间具有相关性^[17-18];此外,生物摄入吸附污染物的微塑料可能与环境条件(温度、浓度等)有关,且在生物体内不同消化系统中解吸能力也可能会有所不同.因此,进行了以下试验:(1)EE2 在 5 种不同微塑料上的吸附行为;(2)在模拟肠道和胃液条件下 5 种不同微塑料的解吸行为.

1 材料及方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 采用高效液相色谱仪(SHIMADZ, LC-2010C),全自动比表面积及孔隙度分析仪(Micromeritics,ASAP2460),扫描电镜(SEM)(日本

Hitachi 公司,S-4800 型),傅里叶变换红外显微镜(PerkinElmer Spotlight 200),超纯水仪(Diect-Q5UV, Millipore,Billerica,MA,USA),气浴恒温振荡器,真空抽滤系统,烘箱.

1.1.2 试剂 17 α -乙炔基雌二醇(C₂₀H₂₄O₂)的标准品来自中国北京强生科技有限公司.热塑性聚氨酯(TPU)、聚酰胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)粉末是从兴旺塑胶有限公司(中国石化,80 目)购买,其物理化学性质、粒径详见表 1.胃蛋白酶 Pepsin A(CAS:9001-75-6,1:10000)和 hyclone (1:10000)是从广州赛果生物科技有限公司(中国广州)获得的.高效液相色谱级甲醇(MeOH)和乙腈购自 Fisher(Fisher Scientific Ltd.,Waltham,MA, USA).超纯水(电阻=18.2 Ω)由 Milli-Q 装置(Diect-Q5UV,Millipore,Billerica,MA,USA)生产.在 MeOH 中制备单个 EE2 的储备溶液(0.5g/L),并在-20℃的黑暗条件下保存.使用前用甲醇作溶剂来稀释储备液,得到不同浓度下测定的标准曲线.试验中所有的微塑料在称重前都经过真空干燥.

表 1 所选微塑料的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of selected microplastics

微塑料	分子式	粒径(μ m)	BET 比表 面积(m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
PE	(C ₂ H ₄) _n	2~200	0.8172	0.000546	5.0292
PS	(C ₈ H ₈) _n	2~200	0.7509	0.00369	20.5517
PVC	(C ₂ H ₃ Cl) _n	4~200	1.6957	0.002657	10.6226
PA	(C ₆ H ₁₁ NO) _n	5~200	0.3854	0.005214	17.8891
TPU	(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ · C ₆ H ₁₄ O ₃) _n	20~200	0.5773	0.000875	10.1555

1.2 试验方法

1.2.1 吸附等温试验 所有试验均设置了 2 组平行样.称取 0.1g 的 PVC、PE、PS、PA、TPU 与不同浓度梯度(0.5,1,2,4,6,8,10,12,14mg/L)的 EE2 溶液混合倒入玻璃锥形瓶中.黑暗条件下,样品在 200r/min,30℃空气浴恒温振荡器上密封和摇动 24h 以达到平衡,为了防止测量时微塑料堵塞色谱柱,所有样品测量前均通过 0.22 μ m 的滤膜过滤以去除微塑料.

1.2.2 吸附动力学试验 针对微塑料不同的物理化学性质对 EE2 吸附的相互作用的不同,进行了 2 个条件的吸附动力学试验,称取 0.1g 的 PVC、PE、

PS、PA、TPU 于锥形瓶中,并配制 4mg/L EE2 溶液,在 PVC、PE、PS 中加入 100mL EE2 溶液,PA、TPU 中加入 250mL EE2 溶液.样品在与上述条件相同的空气浴恒温振荡器上密封和摇动,并在时间间隔为 0,5,10,20,30min,1,2,3,4,6,12,18,24,36,48 和 72h 取出待测样品.

1.2.3 解吸试验 为了表征污染物 EE2 在微塑料中的吸附和释放,使反应后溶液中目标污染物的浓度满足检出限,减少试验误差,解吸前吸附试验中微塑料的用量以及目标污染物的体积都在吸附动力学试验用量基础上增加 2.5 倍.在吸附达到饱和后,在 3 种条件下立即进行解吸试验:1)去离子条件(pH=7,30℃);2)模拟消化条件(pH=1.5,24℃);3)模拟肠道条件(pH=8,24℃).然后,黑暗条件下在空气浴恒温振荡器上以 200r/min 及对应的温度摇动样品.考虑到鱼类肠道滞留时间,将小瓶摇动至 360h:食肉鱼类 10~158h,食草鱼类 310h^[19].微塑料的肠道保留时间通常在几分钟到几天之间.

模拟肠液:将 Hyclone 加入去离子水中,最终浓度为 1g/L^[20].通过滴加 0.1mol/L NaOH 和 HCl,将 pH 值调整为 8.

模拟消化液:将胃蛋白酶 A 加入去离子水中,最终浓度为 2g/L.国际上鱼类体温研究中表明动物消化样品的最佳温度为 24℃^[12,21].然后,基于官方分析化学家协会标准化的方法和胃蛋白酶活动的最优 pH 值^[12],通过滴加 1mol/L HCl,并在必要时加入 NaOH,并使用台式 pH 计确认 pH 值为 1.5.

1.2.4 分析方法 采用配有紫外线检测器的高效液相色谱法(SHIMADZ,LC-2010C),用 C18 柱进行分离,对选定内分泌干扰素进行检测和定量.取样体积为 0.5mL.测量条件为:流动相甲醇/水 45/55(V/V),流速为 0.7mL/min,进样量为 10μL,烘箱温度 35℃,检测器波长 205nm.EE2 的保留时间约为 13.2min^[22].用扫描电镜(SEM)分析了聚合物的微观形貌特征.

在恒温恒压下,在微塑料表面利用表面及孔隙度分析仪(BET)进行氮气吸附,得到相应的吸附等温线;并将吸附达平衡的微塑料利用真空抽滤进行回收,在培养皿中进行真空干燥后,再与标准品 KBr 粉末以 1:50 混合研磨制片,利用傅里叶变换红外显微镜(检测器 DLaTGS KBr)得到吸附前后微塑料的 FTIR 图;通过分析微塑料的表面形貌和傅里叶变换

红外光谱特征,评估微塑料理化性质对吸附解吸的影响.

1.3 吸附模型

对于雌二醇在微塑料上不同时间的吸附量用方程式(1)和(2)进行计算:

$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (2)$$

其中: Q_t 为时间 t (h)时吸附 EE2 的量,mg/kg; Q_e 是在平衡条件下吸附 EE2 的量,mg/kg; C_0 和 C_e 分别是初始和平衡时浓度,mg/L; C_t 是 EE2 在 t 时刻液相浓度,mg/L; V 是溶液体积,mL; m 是瓶中微塑料的质量,g.

吸附动力学模型采用伪一阶模型、伪二阶模型和 Elovich 模型对 5 种微塑料上 EE2 的吸附过程进行拟合,模型表达式如下所示:

$$\text{伪一阶模型: } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\text{伪二阶模型: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

$$\text{Elovich 模型: } Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \times \beta \times t) \quad (5)$$

式中: k_1 和 k_2 分别为伪一阶平衡速率常数(min^{-1})和伪二阶平衡速率常数 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; Q_t 和 Q_e 分别为在 t 时刻吸附 EE2 的量和在吸附平衡时的吸附量,mg/g; α 为吸附初始速度相关常数; β 为吸附剂表面覆盖和化学吸附活化能参数的常数; t 为吸附时间,min.

吸附等温线模型采用线性模型、Freundlich 模型和 Langmuir 模型对吸附等温数据进行拟合;拟合方程如下所示:

$$\text{线性模型: } Q_e = K_d C_e \quad (6)$$

$$\text{Freundlich 模型: } Q_e = K_f C_e^n \quad (7)$$

$$\text{Langmuir 模型: } Q_e = Q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

式中: Q_e 是吸附 EE2 平衡时的吸附量,mg/g; C_e 为平衡时液相中的 EE2 的浓度,mg/L; K_d 是污染物在固相与液相中的线性分配系数,L/g; K_f 是表示 Freundlich 吸附分配系数, $(\text{L/g})^{1/n}$; n 为无量纲,可以表征吸附等温线的非线性程度; $Q_{\max}$ 表示饱和和吸附量,mg/g; K_L 是 Langmuir 模型吸附常数与塑料颗粒和雌激素之间亲和力成正比,L/mg.

2 结果与讨论

2.1 微塑料的表征及特性

微塑料对有机污染物的吸附机制与微塑料自身的理化性质息息相关.由表 1 可知,5 种微塑料的比表面积为 0.3854~1.6957m²/g,总孔容为 0.000546~0.005214cm³/g,平均孔径为 5.0292~20.5517nm,其整体差异不大,整体呈现比表面积小和少孔的特性.从图 1 可知,微塑料颗粒形态各异.PE 颗粒的表面相对光滑,但是出现许多小的褶皱;PS 颗粒表面形成网状结构伴有不规则的凸起;TPU 和 PA 表面粗糙,大量的皱纹和层状结构可以在吸附作用中提供更多的吸附位点;而 PVC 的表面光滑,有球状的突起.此外,微塑料的理化性质(如极性、结晶度以及分子链状结构)会对吸附行为产生影响.PE 没有特殊官能团,因此吸附作用只依靠范德华力,表现出单层吸附行为;PS 和 PVC 的分子结构存在苯环或氯原子,可能会使 PS 和 PVC 更具极性;PA 中存在特定官能团(酰胺基),TPU 微塑料分

子中含有氨基甲酸酯基团,而酰胺基与氨基甲酸酯基都可以与 EE2 中的质子受体基团形成氢键.微塑料的结晶度代表了微塑料分子是有序还是无序,试验中微塑料的结晶度 PE>PA $\approx$ PS>TPU>PVC^[23-25],被吸附污染物 EE2 属于极性化合物,微塑料 TPU 属于强极性,PA、PVC 属于极性,极性基团的存在会增加微塑料的可达性,PE、PS 属于非极性物质,吸附力大多为疏水作用力和范德华力,根据化合物的极性越相似相互之间的吸附性能就越强的理论,猜测在极性-极性作用下对极性微塑料具有强吸附能力^[23],但只有 PA 与 TPU 对 EE2 明显具有更高的吸附能力,而 PVC 表现出的吸附能力却很低,这就说明极性作用只是其中一部分的原因.在试验环境温度下,5 种塑料可分为两类:橡胶塑料(PA、TPU 和 PE)和玻璃塑料(PVC、PS),橡胶态的微塑料具柔性结构,分子间有自由体积,其吸附作用主要是通过溶解发生的,玻璃聚合物具有刚性机构以及致密结构,溶解机制和孔隙填充机制均可发生^[26-27],橡胶态的吸附能力一般高于玻璃聚合物.

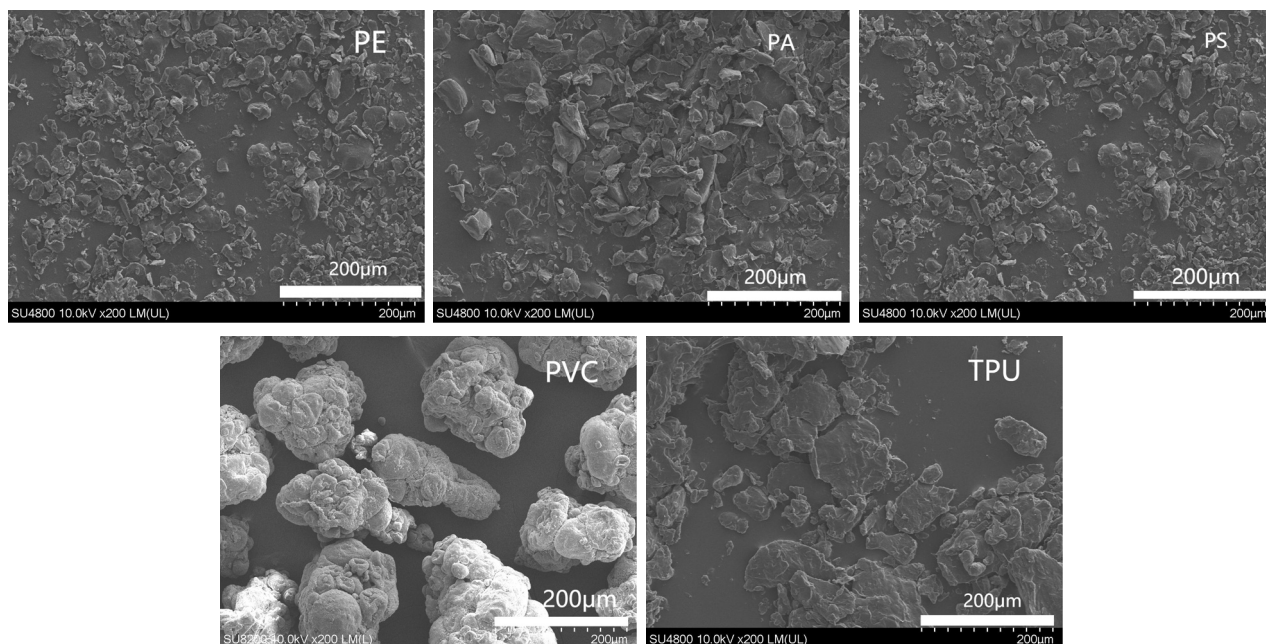


图 1 5 种微塑料扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscope of five kinds of microplastics

2.2 吸附动力学

在避光振荡 72h 后,5 种微塑料对浓度为 4mg/L 的 EE2 的吸附量随着时间变化的吸附动力学如图 2 所示,PS、PE、PVC 在微塑料与 EE2 混合振荡的吸

附过程主要分为 3 个阶段:3 种微塑料会在吸附开始的前 10min 内迅速吸附,累计吸附容量占最高吸附量的 121%~123%,在之后的 24h 内,是吸附缓慢阶段中伴随着脱附过程,吸附效率逐渐减小,在上下波动

中 24h 内达到吸附饱和;在 72h 之后,基本达到吸附动态平衡.PA 和 TPU 两种微塑料加入后,在前 2h 迅速吸附,吸附容量占最高吸附量的 96%和 93%;在之后 24h 内达到最高吸附(3.19±0.03)和(6.84±0.13) mg/g;之后达到吸附平衡.结合表中拟合数据可以得出,5 种微塑料对 EE2 的吸附速率依次为 TPU>PA>PE>PVC>PS.其中 PE、PVC、PS 三者的吸附速率相差不大.采用伪一阶模型、伪二阶模型和 Elovich 模型对 5 种微塑料上 EE2 的吸附过程进行拟合,拟合参数如表 2 所示,其中微塑料 PS、PE、PVC 的拟合效果较差.根据拟合参数可以看出 TPU 和 PA 分别通过伪二阶模型和 Elovich 模型拟合效果最好, R^2 的值分别为 0.99419 和 0.97919.

PS、PE、PVC 拟合效果差可能与微塑料自身的物理特性有关,已有研究表明,PS、PE 微塑料表面无孔隙,且 PVC 上表面孔隙极少,因此就缺少了 EE2 进入微塑料的通道^[23],内部扩散的缺少造成了吸附容量的减少,EE2 在微塑料上初期吸附速度取决于 EE2 通过粒子边界层的扩散作用,但在后期的内部扩散由于表面孔隙的约束,造成吸附速率的降低;分子间较弱作用力(范德华力、静电力)由于外界环境的影响,会造成微塑料的脱附和可逆吸附^[28];

因此,结果中微塑料在快速吸附后会上下波动,直至吸附平衡.

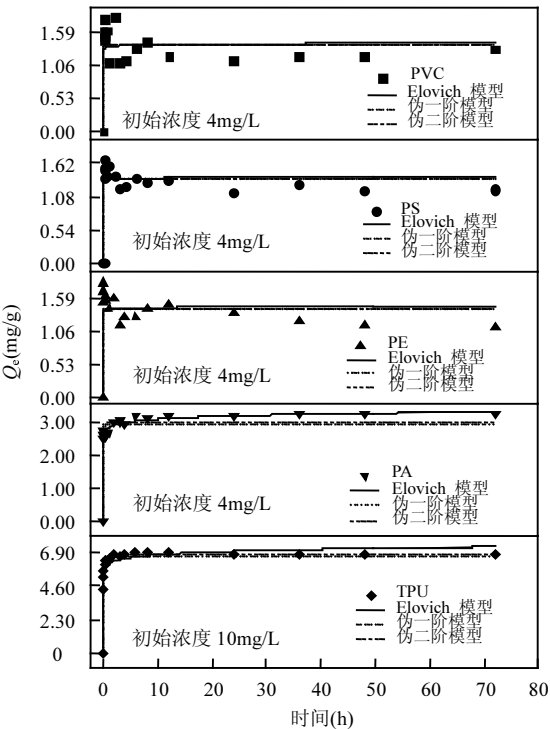


图 2 5 种微塑料吸附 EE2 动力学
Fig.2 Adsorption kinetics of EE2 on five kinds of microplastics

表 2 EE2 在 5 种微塑料上的吸附动力学模型参数
Table 2 Kinetic model parameters of EE2 adsorption on five kinds of microplastics

微塑料	Elovich 模型			伪一阶模型			伪二阶模型		
	α	β	R^2	Q_e	k	R^2	Q_e	k	R^2
TPU	2.39×10^9	3.73904	0.95086	6.6311	21.0945	0.96166	6.78105	5.68333	0.99419
PA	1.71×10^{10}	9.04085	0.97919	2.9768	53.6118	0.88234	3.03929	31.5900	0.91302
PS	7.53×10^{43}	77.8981	0.77297	1.3672	4203.11	0.82922	1.36713	2.5×10^{45}	0.82922
PE	5.85×10^{45}	78.6859	0.67756	1.4118	1.96×10^7	0.74317	1.41182	-1.33×10^{45}	0.74317
PVC	7.71×10^{43}	76.9831	0.61594	1.3872	338625	0.67139	1.38719	-7.46×10^{44}	0.67139

相比之下,TPU 和 PA 的伪一阶方程曲线均符合吸附初期的数据,略低于吸附中间以及最后阶段的数据点,伪二阶方程曲线具有相似的趋势,但更加贴近数据点,TPU 和 PA 在伪二阶模型和 Elovich 模型拟合效果更好,伪二阶模型是在假定吸附速率受化学机理影响条件下,吸附量与吸附剂活性位点的量成正比关系^[29].TPU 在伪二阶模型下相关性好,说明其吸附过程符合准二级动力学模型,即在吸附 EE2 过程中化学吸附起主要作用.Elovich 模型应用于非均相表面的化学吸附,这表明 PA 表面吸附能是非均

匀分布的,且吸附过程是微塑料表面以功能活性位点为主导,包括外部液膜扩散、颗粒内扩散以及表面吸附和分配作用等混合机制的复杂过程^[30-31],同时也能说明 PA 吸附过程以化学吸附为主;还可以解释 PA 和 TPU 吸附 EE2 由快速吸附到缓慢吸附最后趋于平衡的现象.结果表明,化学吸附在 TPU 和 PA 对 EE2 的吸附过程中起主要作用,可能与微塑料自身具有的官能团(即 PA—酰胺基有关,TPU—氨基甲酸酯基团)与 EE2 分子形成氢键有关.

2.3 吸附等温线

吸附等温线是评价吸附质与吸附剂吸附容量关系的重要指标,可以进一步明确吸附机制的发生,微塑料吸附 EE2 的吸附等温数据用线性模型、Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行拟合,拟合结果如下图 3 所示,5 种微塑料的吸附量随着 EE2 浓度的增加呈递增趋势,但吸附速率呈递减趋势, $Q_{\max}$ 按以下顺序排序:PA>TPU>PE>PVC>PS,通过表 3 中拟合参数 R^2 值可以表明,PVC、PA 和 TPU 更适合在 Freundlich 模型和 Langmuir 模型中的拟合;而 PS、PE 相对于其他 2 种模型,更适合于线性模型。

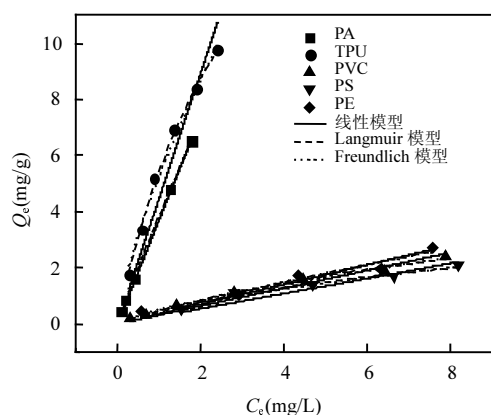


图 3 5 种微塑料吸附 EE2 等温线
Fig.3 Adsorption isotherm of EE2 on five kinds of microplastics

线性模型适用于在极稀溶液中或吸附量小、吸附剂表面覆盖率低的情况下,表明固液相之间的吸附是一个分配函数.结果表明 PE 在 EE2 中的吸附机理为水溶液中的疏水作用,在吸附过程中分配作用明显,分配机理主要是疏水作用和静电作用.PE 和 PS 的分配系数值 K_d 分别为 0.35071 和 0.2699,PE 对雌激素表现出一定的亲和力,然而 EE2 是一种高疏水性化合物,疏水性微塑料对疏水性污染物表现出高亲和力^[32],然而 PE 结构简单,没有特殊官能团,因此在吸附过程中只存在范德华力的作用,对 EE2 的吸附表现出单层吸附作用^[33].但 PE 是一种典型的半结晶聚合物,属于橡胶态塑料,相对于玻璃态塑料具有更高的迁移率和自由体积,因此 PE 相对于 PS、PVC 表现出高亲和力,而 PE 相对于 PA 和 TPU 并没有表现出高的吸附能力,这可能与特定官能团有关。

Freundlich 模型是用来解释固体表面的吸附位点及相关能量的一个经验模型^[34],可用于模拟单层

吸附(化学吸附)和多层吸附(范德华力吸附)^[35],5 种微塑料的 n 值均大于 1,这就表明微塑料吸附 EE2 时其高能位点首先被占据,然后是低能位点^[36],高 K_f 值说明吸附能力越高,因此 PA 和 TPU 相对于其他微塑料具有更高的吸附能力,而 PS 的 K_f 值相对较低的原因可能是在高浓度情况下疏水性的增加会导致微塑料内发生分子聚集,导致胶体和沉淀物的形成^[37],降低了微塑料的比表面积和吸附量.Langmuir 模型拟合条件是吸附剂的表面是绝对均匀的,是属于在吸附剂上呈线性且每个吸附位点只有一个分子的单层吸附.微塑料的极性会影响极性污染物的吸附^[38],极性 PA 对 EE2 的吸附能力更高,但极性 PVC 的吸附能力却很低,这就表明微塑料的极性不是导致吸附能力差异的唯一影响因素;PA 具有酰胺基以及 TPU 具有的氨基甲酸酯基团,均有可能通过与 EE2 分子形成氢键发生吸附行为^[37],单层覆盖是 EE2 在 PA 和 TPU 吸附过程中的主要机制^[33].而 PS 可以在芳香族表面发生 π - π 作用及范德华作用,其与 EE2 的吸附主要为异质表面上的多层吸附。

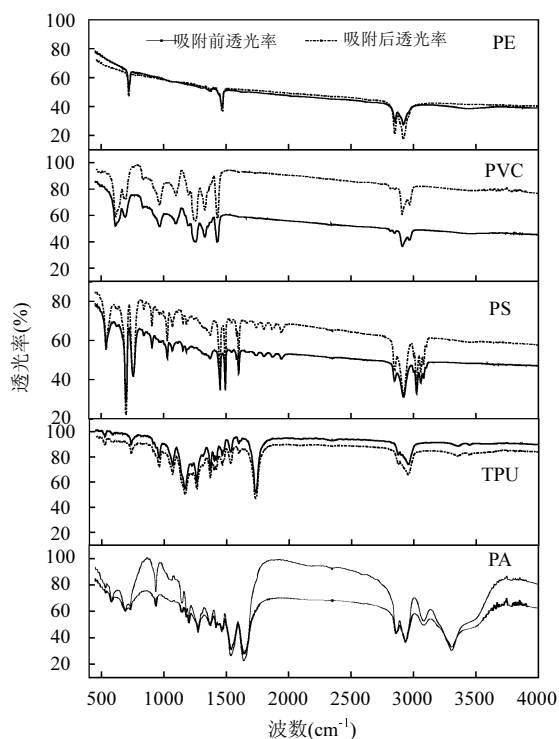


图 4 吸附前后 5 种微塑料红外光谱图
Fig.4 Infrared spectra of five microplastics before and after adsorption

从图 4 可以得出:PA 在吸附前后酰胺基($-\text{CO}-$

NH-)的 C=O 伸缩振动频率由 1640.25cm⁻¹ 向 1639.75cm⁻¹ 低波数方向位移,而且出现多个微小的谱带;同时,在吸附后的 N-H 变形振动波位处增加了多个谱带.可以得出,PA 与 EE2 的吸附存在氢键作用.对于 TPU 谱,3400cm⁻¹ 处的特征峰是氨基甲酸酯中的-NH 伸缩振动峰及形成的氢键(N-H)吸

收峰,可以和 EE2 中的-OH 形成分子间氢键.PS 吸附前后,在 1639cm⁻¹ 处存在 C=C 双键的伸缩振动,表明 PS 苯环上的共轭分子与 EE2 中的苯环可以产生 π - π 共轭作用.PE 和 PVC 在吸附前后的傅里叶变换红外光谱图未发生明显变化,说明其吸附机制主要为物理吸附.

表 3 EE2 在 5 种微塑料上吸附等温模型参数
Table 3 EE2 adsorption isotherm model parameters on five microplastics

微塑料	线性模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K_d	R^2	K_L	Q_{max}	R^2	K_f	n	R^2
PA	3.70974	0.99896	0.08137	51.33413	0.99911	3.82215	1.08205	0.9994
TPU	4.48506	0.98485	0.32112	22.39198	0.99715	5.27563	1.38004	0.99099
PVC	0.31766	0.98669	0.0885	5.59119	0.99249	0.49833	1.33345	0.99329
PS	0.2699	0.98157	0.10564	4.32272	0.96743	0.47939	1.4515	0.96595
PE	0.35071	0.98986	0.02361	17.05712	0.95346	0.45782	1.17367	0.95881

2.4 模拟肠胃条件下的解吸试验

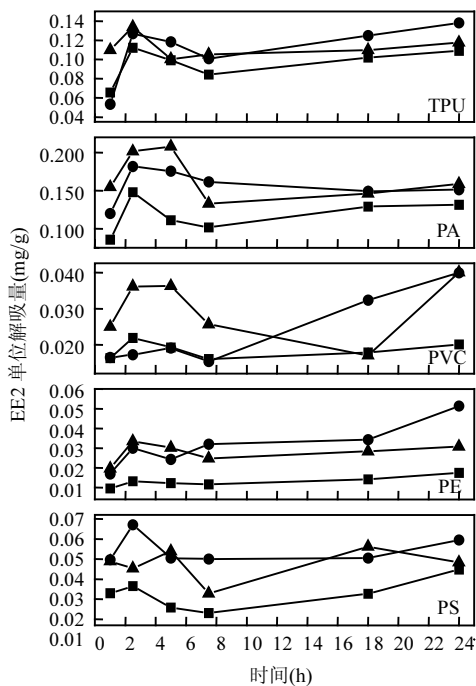


图 5 EE2 在 5 种微塑料上的解吸
Fig.5 Desorption kinetics of EE2 on five kinds of microplastics
—■— 纯水 —●— 肠液 —▲— 胃液

从上述动力学试验可以看出,5 种微塑料对 EE2 的吸附存在可逆吸附.在吸附试验后,TPU、PA、PVC、PE、PS 在 EE2 上的最终吸附浓度分别为 3.82,3.07,0.93,1.04,0.87mg/g.分别在去离子水、模拟

肠液和胃液的条件下进行 EE2 的解吸试验,解吸过程如图 5 所示.其解吸规律可分为 2 种情况.PE、PS、PVC 3 种微塑料上的解吸量随时间的增加呈现递增趋势,最终的解吸量分别占吸附量的 4.20%~12.33%、12.94%~17.20%、5.37%~10.72%,由此可见解吸波动幅度较大.TPU 和 PA 在前 2.5h 内快速解吸,之后随着时间解吸速率开始下降,从 5h 开始波动变小,逐渐趋于平衡,溶液最终解吸量占吸附量的比值分别是 1.14%~1.45%和 1.71%~2.06%,可以看出,波动幅度比之前 3 种微塑料幅度更小.不同微塑料中 EE2 的解吸率采用了单因素重复检验方差法进行了分析比较,结果如图 6 所示,在 $P<0.05$ 的置信水平下,EE2 在 PS 与其它 4 种微塑料(TPU、PA、PE 和 PVC)之间的解吸率表现为显著性差异,其余两两微塑料之间均无显著性差异.EE2 在去离子水、肠液、胃液中的平均解吸量为:肠液>胃液>去离子水,三者之间无显著性差异.

污染物在微塑料中的解吸与吸附行为互为逆反应,吸附与解吸的平衡决定了污染物在微塑料表面的吸附量多少.在解吸试验中的吸附过程显示,TPU 和 PA 的吸附量数值在同一数量级,并且是 5 种微塑料中吸附量最大的,在相同的环境介质中,吸附能力越强的微塑料越不容易发生解吸行为^[39].PA 和 TPU 对 EE2 是受化学和物理吸附过程影响的异质表面上的单层吸附,化学吸附是不可逆的,从吸附试验可以知道两者吸附率的大小为:TPU>PA,

而解吸率为:PA>TPU,说明 TPU 在 EE2 中的吸附力强于 PA,且主要的吸附机理为化学吸附.PS、PE、PVC 三者的吸附率大小顺序为:PE>PVC>PS,解吸率的大小为:PS>PE>PVC,这可能是因为玻璃态塑料在吸附过程分配作用和孔隙填充均存在^[26],孔隙填充会导致解吸滞后的现象,因此橡胶态塑料解吸

率会比玻璃态塑料高;然而 PS 的吸附位点在表面以及聚集作用使得 PS 更容易发生解吸作用;之前描述 EE2 的吸附是先占据高能位点,再占据低能位点,因此在发生解吸过程中可能是低能位点上的 EE2 率先从微塑料中释放出来,因此 PS 的解吸比 PE 和 PVC 的解吸量大.

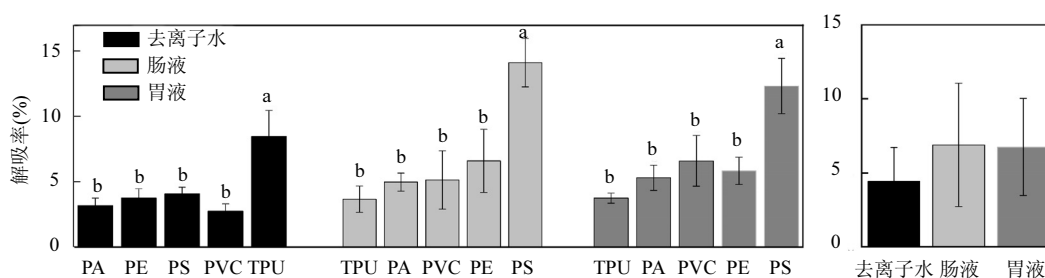


图 6 解吸显著性分析

Fig.6 Desorption significance analysis

图中字母标记差异显著性,a 表示最大平均数,b 表示与 a 差异显著

3 种模拟条件下的解吸率为:肠液>胃液>去离子水,Sun 等^[40-42]在研究中认为 π - π 相互作用是 EE2 吸附的主要机理,在胃蛋白酶等蛋白质的作用下会降低 π - π 作用的强度,因为蛋白质的芳香烃会与 EE2 竞争吸附位点,这样的竞争会降低微塑料对 EE2 的吸附作用,再加上 EE2 本身 π - π 作用较弱,因此,在胃液中的解吸率是很高的;有关 EE2 吸附在海洋沉积物中并在模拟胃肠液中解吸行为的研究,结果证明大多数的解吸都是发生在胃液中,而肠液中存在胆汁盐也会有增强溶解与沉积物结合的化学物质^[43];Bakir 等^[26]在模拟肠道条件下对微塑料吸附的持久性有机污染物进行了解吸试验,结果证明,在存在表面活性剂的肠道环境中以及温度、pH 的影响下,微塑料中污染物的解吸速率能提高 31 倍以上.此外,由于胃蛋白酶和肠蛋白酶成分在水溶液形成胶束,胶束的形成增加了吸附的疏水性化合物的溶解度,从而促进了它们从塑料中迁移.因此肠胃液对 EE2 在微塑料中的解吸效果明显高于去离子水.Fei 等^[43]选定内分泌干扰物质 EE2 和 BPA 在模拟肠胃液中进吸附和解吸试验时发现 EE2 在去离子水和胃液中解吸存在迟滞现象,而在模拟肠道中 EE2 可以完全的吸附与解吸,解吸试验结果:肠液(进食)>肠液(禁食)>胃液>盐水,与本次试验结果一致.该试验已经证实微塑料对 EE2 具有吸附和运输作用的,在肠胃液中的解吸试验表明,微塑料的一系列解吸、增溶行

为将会增加其在水生系统中的生物利用度和健康风险.

综上所述:在水生态系统中存在微塑料吸附污染物然后通过水生动物的误食从而进入人体的风险,尽管进入体内的微塑料大多数会排出体外,但是依旧会有少数微塑料残留并在人体的肠胃消化系统中污染物发生解吸,并造成有害物质在体内的积累,对人体健康造成风险.因此,未来的研究应该致力于全方面了解微塑料的吸附和解吸机理,以及微塑料的来源与去向,以便更加准确的评估微塑料带来的环境效应,制定相应的防治措施.

3 结论

3.1 5 种微塑料都对 EE2 有一定的吸附能力,伪二阶动力学模型和 Elovich 模型能够更好地拟合吸附动力学的数据;吸附等温线用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型可以较好地拟合.TPU 和 PA 具有最大的吸附能力和吸附容量.

3.2 微塑料对 EE2 的吸附机理研究表明,吸附能力较强的 PA 和 TPU 存在氢键作用下的化学吸附,而 PE、PS、PVC 主要依靠范德华力相互作用的物理吸附.

3.3 微塑料的解吸在肠液中发生得更多,解吸率呈:肠液>胃液>去离子水的结果.EE2 在微塑料中的吸附量大于解吸量.

参考文献:

- [1] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223):768–771.
- [2] Olympic E. Classify plastic waste as hazardous [J]. *Nature*, 2013, 494(2):169–171.
- [3] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672):838.
- [4] Yu F, Yang C, Huang G, et al. Interfacial interaction between diverse microplastics and tetracycline by adsorption in an aqueous solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 721:137729.
- [5] Guo X, Wang J. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110511.
- [6] Liao Y, Yang J. Microplastic serves as a potential vector for Cr in an in-vitro human digestive model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703:134805.
- [7] Godoy V, Blazquez G, Calero M, et al. The potential of microplastics as carriers of metals [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255(3): 113363.1–113363.12.
- [8] Fang S, Yu W, Li C, et al. Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 691(11):1119–1126.
- [9] Wang T, Yu C, Chu Q, et al. Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films [J]. *Chemosphere*, 2020, 244:125491.
- [10] Zhang P, Huang P, Sun H, et al. The structure of agricultural microplastics (PT, PU and UF) and their sorption capacities for PAHs and PHE derivatives under various salinity and oxidation treatments [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257:113525.
- [11] Liu W, Zhao Y, Shi Z, et al. Ecotoxicoproteomic assessment of microplastics and plastic additives in aquatic organisms: A review [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics*, 2020, 36:100713.
- [12] Coffin S, Huang G, Lee I, et al. Fish and seabird gut conditions enhance desorption of estrogenic chemicals from commonly-ingested plastic items. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8): 4588–4599.
- [13] Johnson A C, Williams R J. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works. [J]. *Environmental science & technology*, 2004, 38(13):3649–3658.
- [14] Muller M, Combalbert R, Delgenès R, et al. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(1):65–71.
- [15] Aris A Z, Shamsuddin A S, Praveena S M. Occurrence of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. [J]. *Environment international*, 2014, 69(4):104–119.
- [16] Salierno J D, Kane A S. 17 α -Ethinylestradiol alters reproductive behaviors, circulating hormones, and sexual morphology in male fathead minnows (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(5):953–961.
- [17] Zhao L, Rong L, Xu J, et al. Sorption of five organic compounds by polar and nonpolar microplastics [J]. *Chemosphere*, 2020, 257:127206.
- [18] Albanese A, Tang P S, Chan W C W. The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems. [J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2012, 14(1):1.
- [19] Clements K D. Fermentation and gastrointestinal microorganisms in fishes [M]. Springer US, 1997.
- [20] Mokarram R R, Mortazavi S A, Najafi M, et al. The influence of multi stage alginate coating on survivability of potential probiotic bacteria in simulated gastric and intestinal juice [J]. *Food Research International*, 2009, 42(8):1040–1045.
- [21] Gelman A, Kuz'Mina V, Drabkin V, et al. Temperature adaptation of digestive enzymes in fish [M]. 2008.
- [22] Hu Y, Yang Q, Sun J, et al. Adsorption and desorption behaviors of four endocrine disrupting chemicals in soils from the water-level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Sustainability*, 2018, 10(7):2531.
- [23] Li J, Zhang K, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237(6):460–467.
- [24] 赵刘明. 改性氧化石墨烯及其在聚氨酯包覆层中的应用探索 [D]. 南京:南京理工大学, 2019.
- Zhao L. Modified graphene oxide and its application exploration in polyurethane coating layer [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2019.
- [25] 李建波. PA6/TPU/MMT 复合材料叶片挤出机制备及其结构性能研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- Li J. Study on structure and performance of PA6/TPU/MMT composites processed by vane extruder [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [26] Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185:16–23.
- [27] Chen S, Tan Z, Qi Y, et al. Sorption of tri-n-butyl phosphate and tris (2-chloroethyl) phosphate on polyethylene and polyvinyl chloride microplastics in seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149(12): 110490.1–110490.7.
- [28] 近藤精一, 吸附科学. 第 2 版 [M]. 李国希. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- 近藤精一, Adsorption science: 2nd Edition [M]. Li G. Beijing, Chemical Industry Press, 2006.
- [29] Plazinski W, Rudzinski W, Plazinska A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2009, 152(1/2):2–13.
- [30] Inyang M I, Gao B, Ying Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2016, 46(4):406–433.
- [31] 李 桥, 高屿涛. 生物质炭对水中重金属吸附研究进展 [J]. *低碳世界*, 2016, 8(22):13–15.
- Li Q, Gao Y T, Research progress on heavy metal adsorption by biomass charcoal in water [J]. *Low Carbon World*, 2016, 8(22):13–15.
- [32] Takada H. Call for pellets! International pellet watch global monitoring of POPs using beached plastic resin pellets [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(12):1547–1548.
- [33] Kerstin I, Marie E, Magnus N. Removal of lignin from wastewater

- generated by mechanical pulping using activated charcoal and fly ash: Adsorption kinetics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011,50(13):7733–7739.
- [34] Freundlich H M F. Uber die adsorption in Losungen. [J]. Journal of Physical Chemistry, 1906,57:385–470.
- [35] Yang Chung-hai. Statistical mechanical study on the freundlich isotherm equation [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 1998,208(2):379–387.
- [36] Guo X, Pang J, Chen S, et al. Sorption properties of tylosin on four different Microplastics [J]. Chemosphere, 2018,209(10):240–245.
- [37] Li Shuocong, Liu Hong, Gao Rui ,et al. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter [J]. Environmental Pollution, 2018, 237(2):126–132.
- [38] Wang F, Shih K M, Li X Y. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics [J]. Chemosphere, 2015,119(8):841–847.
- [39] Leon V M, Garcia-Aguera I, Molto V, et al. PAHs, pesticides, personal care products and plastic additives in plastic debris from Spanish Mediterranean beaches [J]. Science of the Total Environment, 2019, 670(6):672–684.
- [40] Sun K, Ro K, Guo M, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars [J]. Bioresource Technology, 2011,102(10):5757–5763.
- [41] Chefetz B, Xing B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review. [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(6):1680–1688.
- [42] Matsuura K, Saito T, Okazaki T, et al. Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions [J]. Chemical Physics Letters, 2006,429(4):497–502.
- [43] Fei Y H, Leung K, Li X Y. Adsorption and desorption behaviors of selected endocrine disrupting chemicals in simulated gastrointestinal fluids [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014,85(2):363–369.

作者简介: 蒋 晖(1986-),女,湖南邵阳人.讲师,博士,主要从事资源与水环境研究.发表论文 10 余篇.

《中国环境科学》喜获

中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助

《中国环境科学》2015 年 6 月获得中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助.中国科协精品科技期刊 TOP50 项目按照“以奖促建”的原则,通过以奖代补方式,遴选支持一批高端精品科技期刊,形成学科导航期刊集群.推动其加快成长为促进科技知识生产传播的重要渠道、促进学术交流的重要平台和促进学术生态建设的苗圃花坛,为我国科技期刊的发展发挥示范引领作用.经过专家评审和公示,最终确定入选的期刊均为学术影响力强、引证指标好、在学术交流与学科建设中起到重要作用、服务科技工作者成效显著、学术出版道德规范的优秀中文科技期刊.