



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302066

中图分类号 X703

文献标识码 A

贲睿, 张峰, 崔佳丽, 等. 可降解聚乙醇酸微塑料老化前后对盐酸四环素的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(6): 1818-1827. [BEN Rui, ZHANG Feng, CUI Jiali, et al. Adsorption behavior of tetracycline hydrochloride on biodegradable poly glycolic acid microplastics before and after aging[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(6): 1818-1827.]

可降解聚乙醇酸微塑料老化前后对盐酸四环素的吸附性能

贲睿, 张峰[✉], 崔佳丽, 陈启斌, 崔建国

太原理工大学环境科学与工程学院, 晋中 030600

摘要 聚乙醇酸 (poly glycolic acid, PGA) 因其良好的降解性能会加快其老化过程, 可能比传统塑料具有更大的环境风险, 因此, 评估 PGA 在环境迁移中对污染物的载体效应尤为重要。选用 PGA 颗粒微塑料 (microplastics, MPs) 为研究对象, 盐酸四环素 (tetracycline hydrochloride, TCH) 为代表性污染物, 探究老化过程对 PGA 吸附 TCH 行为的影响。结果表明: PGA 在经过 15 d H₂O₂ 和 H₂SO₄ 老化后, 表面均变得粗糙, 比表面积由 0.017 m²·g⁻¹ 分别增至 0.327 m²·g⁻¹ 和 0.467 m²·g⁻¹, 官能团含量分别增加了 1.89% 和 3.49%, 接触角由 83.19° 分别降至 81.58° 和 50.07°。吸附动力学均符合伪二级动力学模型, 吸附等温线均符合 Langmuir 等温吸附模型。老化后 PGA 对 TCH 的吸附量均高于老化前, PGA-H₂O₂ 和 PGA-H₂SO₄ 最大表观吸附量分别为 0.617 mg·g⁻¹ 和 0.686 mg·g⁻¹, 是 PGA 老化前的 1.05 倍和 1.17 倍。

关键词 可降解微塑料; 聚乙醇酸; 吸附; 盐酸四环素

据报道, 2050 年全球塑料行业产量将达到 330×10⁹ t^[1], 而原生或次生的 MPs 早已被发现广泛存在于在地表水、地下水、土壤和生物体中^[2], 成为塑料生产和使用衍生的重要环境问题。这些具有粒径小、比表面积大等特点的 MPs^[3], 极易在环境中吸附和累积污染物^[4], 对生态环境及生物体健康产生威胁。有研究^[5-7]表明, MPs 在迁移过程中会受酸碱侵蚀、氧化作用等环境因素发生老化, 表面粗糙度和比表面积增大, 表面含氧官能团和吸附位点增加, 从而表现出对有机污染物更强的吸附能力, 间接引发更大的生态环境风险。

随着我国多轮“限塑令”的下达, 可降解塑料产业迎来了井喷式发展阶段。以 PGA 为代表, 一些原先可降解材料中的“贵族”, 已蜂拥成为各地产业转型布局中的备选^[8]。作为降解最快的脂肪族聚酯类高分子材料, PGA 主要应用于高端医学植入, 因其良好的生物相容性, 最终可以在人体中降解成无毒无害的乙醇酸^[9]。近年来, PGA 也开始以农用薄膜、包装材料等形式, 逐渐在民用领域有所应用。可降解塑料虽然最终会被完全降解, 但由于其自身易降解的特点, 环境迁移中的老化过程会有所加快, 一定程度可能会比传统塑料具有更大的环境风险。范秀磊等^[10]研究表明, 脂肪族聚酯类高分子材料聚乳酸 (poly lactic acid, PLA) 作为可降解塑料, 老化后对磺胺甲恶唑的最大吸附量 (14.7 mg·g⁻¹) 是老化前 (1.63 mg·g⁻¹) 的 9.02 倍, 而不可降解塑料聚乙烯 (poly ethylene, PE) 老

收稿日期: 2023-02-14; 录用日期: 2023-04-18

第一作者: 贲睿 (1999—), 女, 硕士研究生, benrui_1999@163.com; 通信作者: 张峰 (1981—), 男, 博士, 副教授, zhangfeng@tyut.edu.cn

化后对磺胺甲恶唑的最大吸附量 ($5.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 仅为老化前的 3.01 倍。因此, 对于 PGA 等产量即将攀升的新型可降解材料, 有必要进行相关的前期环境风险研究。

以 TCH 作为典型代表的四环素类抗生素是世界上生产和使用数量第二多的抗生素, 在临床医疗和畜牧业中被广泛使用^[1]。大量残留在水体、土壤等介质中的 TCH 可能被 MPs 吸附, 带来更大的生态毒性^[12], 目前关于环境中 MPs 对抗生素类污染物的吸附研究主要集中于典型的不可降解 MPs 上, 而对于正处于市场培育阶段的可降解 PGA 更为稀缺。

本研究采用微米级 PGA 颗粒作为目标 MPs, TCH 作为目标污染物, 通过 SEM、FT-IR、XPS、接触角表征以及吸附动力学、吸附等温线实验, 探究了老化对 PGA-MPs 吸附 TCH 性能的影响。研究结果可为进一步探究 PGA 作为污染物载体具有的环境风险提供参考, 同时有助于丰富和完善可降解 MPs 环境风险研究的基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

材料与试剂: 实验所需 PGA-MPs 购买于广东省东莞旺达塑胶原料有限公司, 平均粒径 0.5 mm。实验所用试剂均为 AR 级, 其中 TCH 购自麦克林生化有限公司, H_2O_2 (质量分数为 30%) 购自天津欧博凯化工有限公司, H_2SO_4 购自天津大茂试剂。实验所用溶液均由超纯水 (电阻率 $\geq 18.2 \Omega$) 配制。PGA 与 TCH 的理化性质见表 1。

表 1 PGA 及 TCH 的理化性质
Table 1 The physico-chemical properties of PGA and TCH

化合物	简写	化学式	相对分子质量/Da	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	玻璃转化温度/ $^{\circ}\text{C}$	logP	水溶性	结晶度
聚乙醇酸	PGA	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3)_n$	$1\times 10^4\sim 100\times 10^4$	1.30	220~240	35~40	—	82.79°	40~80
盐酸四环素	TCH	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}$	480.9	1.13~1.35	220~223	—	1.288	50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—

仪器: DZF 真空干燥箱 (上海坤天实验仪器有限公司) 用于 PGA 的预处理。BS-2F 数显振荡培养箱 (常州国宇仪器制造有限公司) 用于 PGA 的老化及吸附实验。采用 UV-5200 紫外-分光光度计 (上海元析仪器有限公司) 在 357 nm 波长下测定 TCH 浓度。采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, ZEISS Sigma 300, 德国) 观察 PGA 老化前后表面形态的变化。采用傅里叶红外光谱仪 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, 美国) 分析 PGA 老化前后表面官能团的变化。采用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 美国) 分析 PGA 老化前后表面元素的组成变化。采用接触角测量仪 (contact angle measuring, 承德鼎盛 JY-82C 视频接触角测定仪) 对 PGA 表面进行接触角测量。采用全自动比表面积及孔隙度分析仪 BET (automated surface area and porosity analyz, Micromeritics ASAP 2460, 美国) 对 PGA 的比表面积进行测量。

1.2 PGA 的老化

老化实验。分别将 3 g PGA 与 100 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液在 250 mL 锥形瓶中混合, 置于恒温振荡器中, 在 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡老化 15 d, 所得 PGA 即为酸处理 (PGA- H_2SO_4)、碱处理 (PGA- H_2O_2) 和氧化处理的 PGA。

1.3 吸附动力学实验

吸附动力学实验。分别称取老化前后 PGA 各 0.5 g 与 100 mL 初始质量浓度 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCH 溶液放置于 100 mL 玻璃瓶中, 并置于恒温振荡器中在 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下进行吸附实验。预实验发现 PGA 在 12 h 内可达到吸附平衡。因此, 分别在 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 h 避光吸附后取样, 经过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机系滤膜过滤后, 测定 TCH 质量浓度。所有吸附实验均进行一组平行

实验, 以未加 PGA 的 TCH 溶液进行空白实验。

吸附等温线实验。在初始质量浓度为 6、9、12、15、18 mg·L⁻¹ 的 TCH 溶液中进行, 恒温振荡 12 h 后取样, 其余步骤均与吸附动力学实验相同。实验均在 25 °C 条件下进行。

1.4 吸附模型

PGA 对 TCH 的吸附量根据式 (1) 进行计算。对 PGA 吸附 TCH 的过程进行伪一级动力学 (式 (2))、伪二级动力学 (式 (3))、Weber-Morris 模型 (式 (4)) 拟合。采用 Herry (式 (5))、Freundlich (式 (6)) 和 Langmuir (式 (7)) 等温吸附模型模拟拟合吸附等温线实验数据。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为初始时刻和 t 时刻 TCH 的质量浓度, mg·L⁻¹; V 为 TCH 体积, L; m 是 PGA 质量, g; Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (3)$$

$$Q_t = K_t t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: Q_e 为平衡时单位质量 PGA 对 TCH 的吸附量, mg·g⁻¹; K_1 为伪一级动力学速率常数, h⁻¹; K_2 为伪二级动力学速率常数, g·(mg·h)⁻¹; K_p 为 W-M 模型速率常数, mg·(g·h^{0.5})⁻¹; C 为常数。

$$Q_e = K_h C_e \quad (5)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (7)$$

式中: Q_m 为单位质量 PGA 对 TCH 的最大吸附量, mg·g⁻¹; C_e 为平衡时 TCH 的质量浓度, mg·L⁻¹; K_h 为 Herry 方程分配系数; K_f 为 Freundlich 吸附速率常数, L·mg⁻¹; K_1 为 Langmuir 吸附速率常数, (mg·g⁻¹)·(L·mg⁻¹)^{1/n}; n 无量纲。

2 结果与讨论

2.1 PGA 老化前后表征

1)PGA 老化前后表面形态。老化前后 PGA 的表面形态如图 1 所示。可以看出, 老化前 PGA 表面较为光滑, 而经过两种老化方式后表面变得异常粗糙, 皆出现了大量的褶皱、裂纹, 但表面形态略有不同, 经 H₂O₂ 老化后 PGA 表面出现高低不平的凸起, 而经 H₂SO₄ 老化后, 在 10 000 倍率下可清晰观察到表面有许多孔状结构。孔凡星等^[13]发现可降解 PLA 经硫酸钾热活化老化之后, 比表面积从 2.556 m²·g⁻¹ 增加至 15.806 m²·g⁻¹。对老化前后 PGA 的比表面积进行测量, 结果表明, 经 H₂O₂ 与 H₂SO₄ 老化后, PGA 比表面积由 0.017 m²·g⁻¹ 分别增至 0.327 m²·g⁻¹ 和 0.467 m²·g⁻¹。老

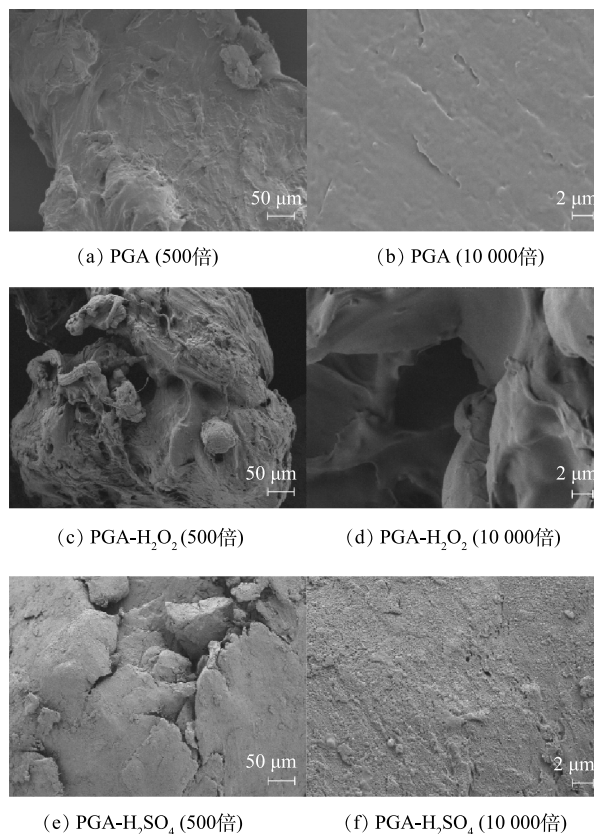


图 1 PGA 老化前后的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PGA before and after aging

化后 PGA 粗糙的颗粒表面可能产生更大的比表面积和更多的污染物吸附位点^[14]。

2) PGA 老化前后表面官能团及元素表征。如图 2 所示,根据 PGA 分子结构判断,在 3 458、3 003、1 762、1 188~1 094 cm^{-1} 处的振动分别是由—OH、—CH₂、C=O、C—O 引起的吸收峰。2 种老化后的 PGA 均未出现新的吸收峰或发生峰位偏移,但 3 458、3 003、1 762、1 188~1 094 cm^{-1} 处的特征峰强度均明显增强,这表明 PGA 在老化过程中未产生新的基团,分子链由长变短^[15]。进一步用羰基指数^[16]来量化 PGA 的老化程度(式(8))。

$$R = \frac{A_0}{A} \quad (8)$$

式中: R 为羰基指数; A_0 为以 1 762 cm^{-1} 为中心的峰区面积; A 为波长在 600~2 000 cm^{-1} 的峰区面积。

根据式(8)计算出 PGA、PGA-H₂O₂、PGA-H₂SO₄ 的羰基指数分别为 0.128、0.180、0.199,老化后 PGA 的羰基指数值均大于老化前 PGA。

利用 XPS 定量比较老化前后 PGA 的组成。如图 3 所示,老化前后的 XPS 图谱中均有 3 个明显的峰,分别对应—C—C、—C—O、C=O。可以看出老化后 PGA 的含氧官能团含量较老化前均有一定程度增加,且 PGA-H₂SO₄ 含氧官能团的总增量(3.49%)大于 PGA-H₂O₂(1.89%)。

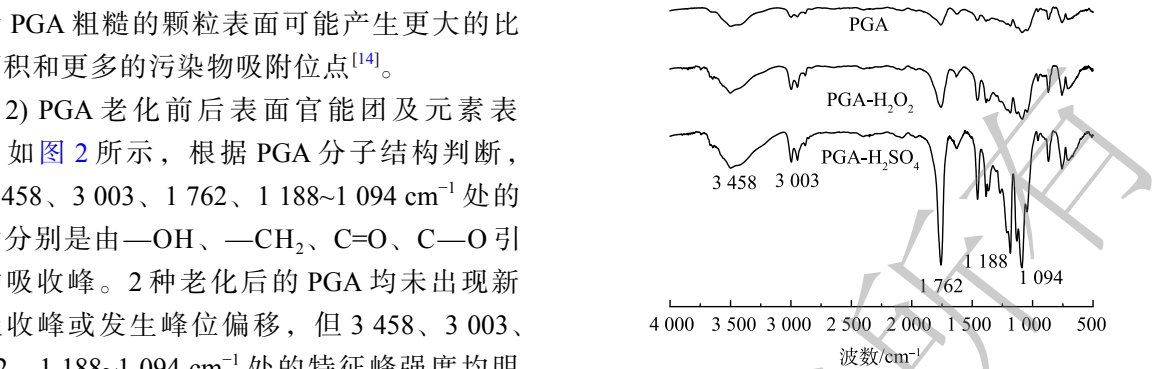


图 2 PGA 老化前后的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of PGA before and after aging

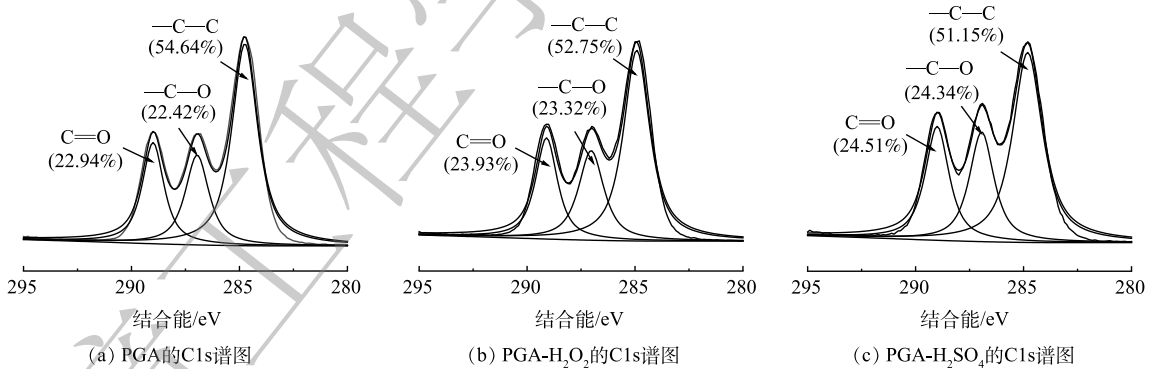


图 3 老化前后 PGA 的 XPS C1s 谱图

Fig. 3 XPS C1s spectra of virgin and aged PGA

一般来说,高分子塑料在老化过程中会发生链断裂、氧化和重排^[17]。含氧官能团的变化被认为与聚合物表面部分 C—H 键和 C—C 键受到氧化导致链断裂有关^[18-19]。H₂O₂ 可通过直接氧化或者吸收光子产生过氧自由基^[20],因为水环境中 H⁺ 较多,过氧自由基会与 H⁺ 生成—OH^[21],导致 C—H 键摩尔比减少,C—O 键摩尔比增加。在酸性环境中,PGA 中的 COO 键首先发生水解断裂^[22],形成羧基端与羟基端,通过自由基进行进一步的断链反应^[2]。因此,H₂O₂ 与 H₂SO₄ 对 PGA 老化机理可能不同。如图 4 所示,PGA-H₂SO₄ 老化水解主要破坏 C—H 键产生乙醇酸(a)以及羟基端短链(b),PGA-H₂O₂ 在水环境中不仅产生 c,还可通过断链作用产生 d 与 e,主要破坏 C—H 键与 C—O 键,致使 PGA-H₂O₂ 中羰基相对含量多于 PGA-H₂SO₄,这与 XPS 谱图里相对应。由于反应所需键能不

同, PGA 可能更易与 H_2SO_4 反应, 这可能导致 $\text{PGA-H}_2\text{SO}_4$ 的比表面积与含氧官能团含量大于 $\text{PGA-H}_2\text{O}_2$ 。

3) PGA 老化前后接触角。接触角的大小常用来表征材料的亲疏水性。如图 5 所示, 老化前 PGA 接触角为 83.19° 。由于 PGA 分子链中含有可与水反应的酯基, 因此, 具有一定的亲水性。经 H_2O_2 和 H_2SO_4 老化后接触角下降为 81.58° 和 50.07° , 表明 H_2O_2} 和 H_2SO_4 老化均可以增加 PGA 表面的亲水性^[23], 且 $\text{PGA-H}_2\text{SO}_4$ 的老化程度大于 $\text{PGA-H}_2\text{O}_2$ 。这与红外光谱和 XPS 分析结果一致。此外, 有研究^[10]表明, 老化过程中 MPs 亲水性增强有利于吸

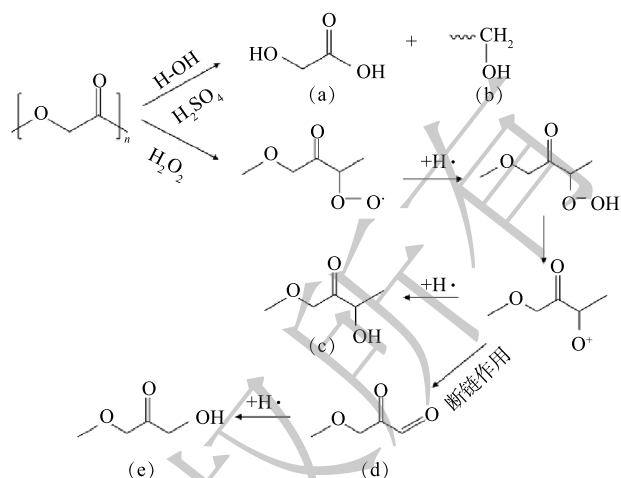


图 4 PGA 老化机理图

Fig. 4 Aging mechanism of PGA

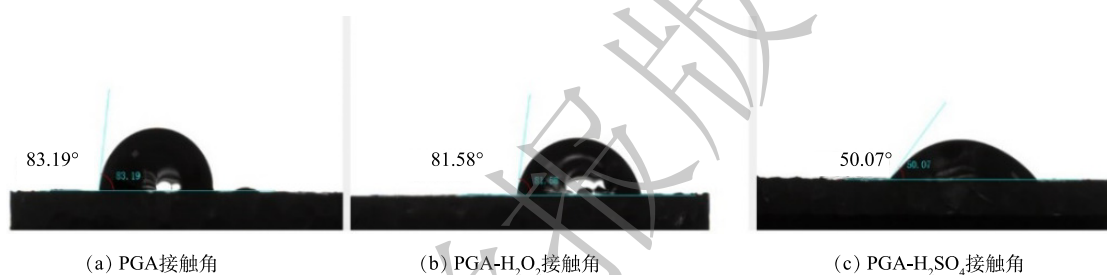


图 5 PGA 老化前后的表面水接触角

Fig. 5 Surface water contact angle test of virgin and aged PGA

附亲水性有机物。

2.2 PGA 老化前后吸附动力学模型拟合

伪一级动力学和伪二级动力学吸附模型拟合结果如图 6(a)~6(c) 所示。可以看出, 伪二级动力学模型 ($R^2=0.985\sim 0.994$) 较伪一级动力学模型 ($R^2=0.971\sim 0.976$) 可更好地描述老化前后 PGA 对 TCH 的吸附过程。这表明 PGA 对 TCH 的吸附过程可能存在物理吸附与化学吸附的共同作用, 包含 PGA 颗粒周围的液膜扩散、颗粒内部的内扩散以及在颗粒表面吸附位点的物理或化学吸附等作用^[24]。2 种老化方式对 TCH 的平衡吸附量均有所增加, $\text{PGA-H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{PGA-H}_2\text{SO}_4$ 的 Q_e 分别为 $0.351\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $0.376\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 较未老化的 $Q_e(0.337\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 分别提高了 4.15% 与 11.57%。

W-M 模型模拟结果如图 6(d) 所示。可以看出, PGA 与 $\text{PGA-H}_2\text{O}_2$ 呈现 3 个阶段的吸附过程, 第 1 阶段为快速吸附阶段, TCH 分子从溶液扩散到 PGA 表面, 占据外部活化位点, 扩散速率增大^[25]; 第 2 阶段为内部扩散阶段, 这一阶段在老化后 PGA 上有明显体现, 因为老化前 PGA 表面较光滑, 而老化后 PGA 比表面积增加, 为 TCH 向 PGA 内部扩散增加位点。第 3 阶段为扩散平衡阶段, TCH 在 PGA 上的吸附逐渐达到平衡。而 $\text{PGA-H}_2\text{SO}_4$ 对 TCH 的吸附过程分为 2 个阶段, 第 1 阶段和第 2 阶段间没有明显间隔, 说明液膜扩散过程较短, 拟合直线也不通过原点, 仍表明 TCH 在 $\text{PGA-H}_2\text{SO}_4$ 上的吸附过程仍以颗粒内扩散和表面吸附为主^[26]。

2.3 PGA 老化前后吸附等温线模型拟合

Herry、Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型拟合结果见表 2 与图 7。可以看出 Langmuir 模型 ($R^2=0.941\sim 0.974$) 较 Herry 模型 ($R^2=0.807\sim 0.848$) 和 Freundlich 模型 ($R^2=0.905\sim 0.954$) 能更好地描述老化前后 PGA 对 TCH 的吸附。这表明老化前后 PGA 对 TCH 的吸附是单分子层吸附, 且均匀吸附于

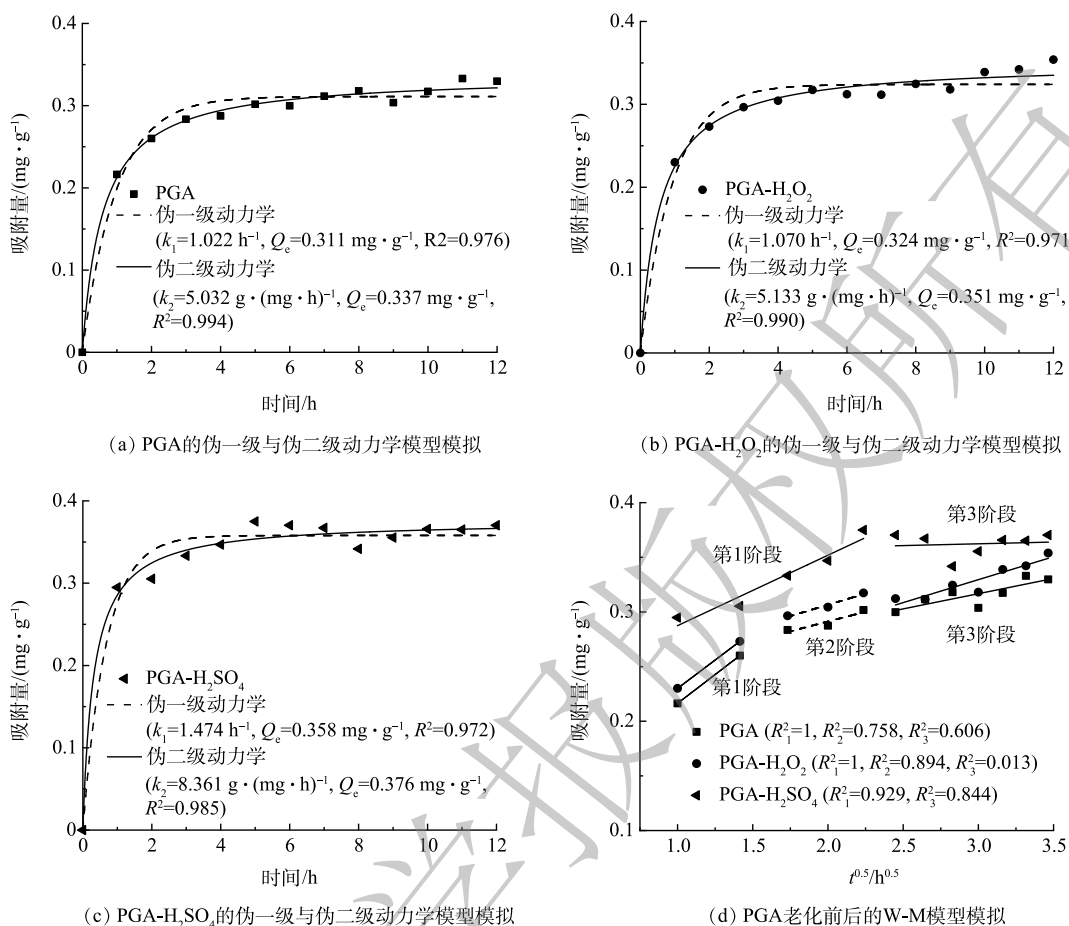


图 6 老化前后 PGA 对 TCH 的吸附动力学模拟

Fig. 6 The adsorption kinetics simulation of TCH on PGA before and after aging

表 2 PGA 老化前后对 TCH 的吸附等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of TCH on microplastics before and after aging

吸附剂	Herry模型		Freundlich模型			Langmuir模型		
	$K_H/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$K_f/(L \cdot mg^{-1})$	$1/n$	R^2	$K_2/((mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$	$Q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
PGA	0.026	0.807	0.108	0.431	0.916	0.128	0.585	0.952
PGA-H ₂ O ₂	0.028	0.844	0.115	0.473	0.954	0.106	0.617	0.974
PGA-H ₂ SO ₄	0.029	0.848	0.120	0.493	0.905	0.099	0.686	0.941

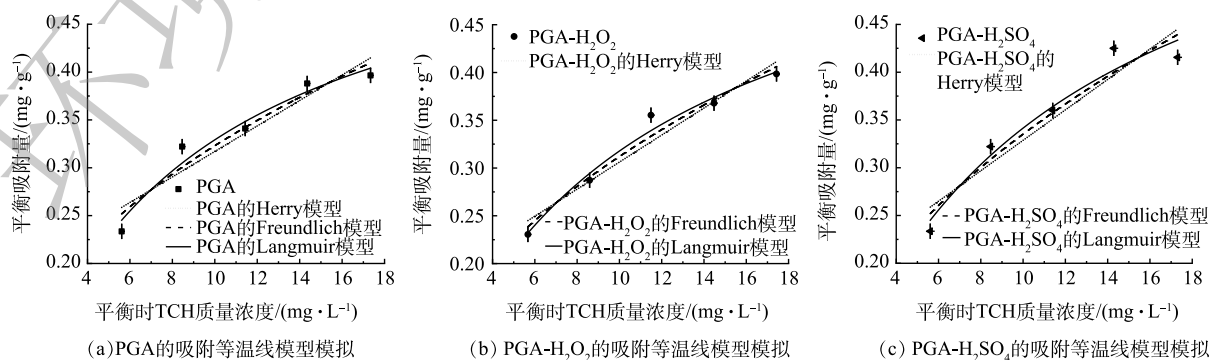


图 7 老化前后 PGA 对 TCH 的吸附等温线模拟

Fig. 7 Adsorption isotherm parameters of TCH on PGA before and after aging

MPs的表面。从Langmuir等温吸附模型拟合结果来看,PGA-H₂O₂、PGA-H₂SO₄的最大吸附量 Q_{\max} 分别是老化前PGA的1.05倍(0.617 mg·g⁻¹)和1.17倍(0.686 mg·g⁻¹),老化过程在一定程度上增强了PGA对TCH的吸附能力。

考虑到Herry模型与Freundlich模型的可决系数也较高,利用2个模型对吸附过程进行扩展分析。Herry模型中的 K_h 与Freundlich模型中的 K_f 均可以描述PGA对TCH的吸附能力,老化后的 K_h 与 K_f 均大于老化前,说明2种老化方式均增强了PGA对TCH的吸附能力,且吸附能力大小为PGA-H₂SO₄>PGA-H₂O₂>PGA。

2.4 PGA吸附能力影响条件分析

一般来说,实际环境中MPs对污染物的吸附能力与塑料自身特性(粒径、结晶度、亲疏水性、老化方式等)与污染物性质密切相关^[27]。有研究表明,纳米级聚苯乙烯(polystyrene, PS)的70 nm对多氯联苯的吸附量是微米级PE(10~180 μm)的1~2倍^[28],粒径越小,吸附能力越强。MPs和有机污染物的亲疏水性对其吸附能力也有一定影响,表面具有亲水性的聚酰胺(polyamide, PA)相对于环丙沙星更容易吸附盐酸环丙沙星这种亲水性污染物(表3)。一定程度上结晶度越低的MPs对污染物表现出更强的吸附能力。老化会使MPs部分分子链发生氧化损伤,结晶度降低,无定形态区域增加,导致表面吸附活性增加^[29]。

除了MPs与污染物自身性质之外,环境因素(pH、盐度、温度、共存物质等)也会对吸附产生影响。GUO等^[30]研究pH对MPs吸附泰乐菌素的影响,发现pH的升高会导致MPs表面的电负性

表3 不同类型的微塑料对抗生素的吸附

Table 3 Adsorption of antibiotics by different types of microplastics

微塑料种类	有机污染物	微塑料粒径/μm	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	吸附速率/ $(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1})$	参考文献
聚氯乙烯(PVC)(疏水)	泰乐菌素(疏水)	74	3.33	0.010	[30]
	土霉素(疏水)	450~1000	27.5	—	[7]
	环丙沙星(疏水)	135.9	1.86	—	[31]
聚乙烯(PE)(疏水)	磺胺甲恶唑(疏水)	160.37	5.20	2.352	[11]
	阿莫西林(亲水)	160.37	4.98	0.918	[11]
	泰乐菌素(疏水)	74	1.67	0.010	[30]
聚丙烯(PP)(疏水)	头孢菌素C(亲水)	500~1000	0.72	1.000	[32]
	盐酸环丙沙星(亲水)	74	5.46	1.720	[23]
	泰乐菌素(疏水)	74	3.33	0.010	[30]
聚苯乙烯(PS)(疏水)	盐酸环丙沙星(亲水)	74	6.19	1.220	[23]
	泰乐菌素(疏水)	74	3.33	0.010	[30]
	头孢菌素C(亲水)	500~1000	0.71	0.100	[32]
聚对苯二甲酸乙二酯(PET)(疏水)	四环素(疏水)	100~150	3.62	0.437	[14]
聚酰胺(PA)(亲水)	盐酸环丙沙星(亲水)	74	7.46	1.350	[23]
	环丙沙星(疏水)	164.7	1.85	—	[31]
	四环素(疏水)	100~150	2.29	0.178	[14]
聚乳酸(PLA)(疏水)	磺胺甲恶唑(疏水)	613.55	14.70	0.540	[11]
	阿莫西林(亲水)	613.55	10.40	0.348	[11]
聚乙醇酸(PGA)(亲水)	500	0.617	5.133	—	
	盐酸四环素(亲水)	500	0.686	8.361	—

增加,与泰乐菌素之间的静电引力减小,导致MPs对泰乐菌素的吸附量随着pH的升高而减少。一般来说MPs对抗生素的吸附是自吸热过程^[27],温度升高会增加有机污染物的流动性和溶解度,使得MPs的吸附量也逐渐增加^[33]。重金属的共存也会对MPs吸附有机污染物产生复杂的影响。刘迪等^[31]发现 Cu^{2+} 起到连接MPs和抗生素的作用,促进了MPs对CIP的吸附。但 Cd^{2+} 因半径大而占据MPs表面吸附点位多,且有较弱的阳离子架桥作用,与CIP表现为竞争吸附, Cd^{2+} 抑制了MPs对CIP的吸附。

与现有MPs对抗生素类污染物吸附性能相比(表3),与聚氯乙烯(poly vinyl chloride, PVC)、聚苯乙烯(poly styrene, PS)、聚丙烯(poly propylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly ethyleneglycol terephthalate, PET)等相比,PGA对TCH的吸附量与其他可降解与不可降解塑料相比普遍偏低。本研究中PGA的粒径为500 μm ,较以往研究中MPs的粒径偏大,可能是相应吸附量较小的原因之一。一般来说,可生物降解塑料均具有亲水基团,在一定条件下对亲水性有机污染物的吸附能力大于疏水性有机污染物。在环境迁移过程中,可生物降解塑料因其良好的降解性能,故更容易在短时间内粒径变小,结晶度降低,对污染物的吸附能力增加。因此,需要进一步研究在真实环境条件下,PGA等可生物降解塑料对污染物的吸附和解吸,防范其环境风险。

3 结论

1) 经15 d H_2O_2 和 H_2SO_4 老化后产生裂纹、凹坑,其中 H_2SO_4 老化后产生孔状结构,PGA经 H_2O_2 和 H_2SO_4 老化后比表面积从 $0.017 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.327 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,表面含氧官能团分别增加了1.89%和3.49%,接触角从 83.19° 降至 81.58° 和 50.07° ,亲水性增强。这些变化会增强PGA对TCH的吸附能力。

2) 伪二级动力学模型可以更好地描述老化前后PGA对TCH的吸附,说明在该吸附过程中可能存在物理吸附与化学吸附的共同作用。Langmuir等温吸附模型能更好地拟合PGA老化前后对TCH的吸附,说明PGA对TCH的吸附以单分子层吸附为主。

3) 老化后PGA对TCH的吸附量均高于老化前。不同老化方式下TCH能力依次为:PGA- H_2SO_4 ($0.686 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>PGA- H_2O_2 ($0.617 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)>PGA($0.585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),表明不同老化方式PGA对TCH的吸附量主要与其理化性质有关,如比表面积、表面官能团、接触角。

4) 在复杂的实际环境下,除自身特性外,污染物的亲疏水性、水环境的pH、共存离子等因素都可能会对PGA的吸附能力产生影响,影响规律有待进一步研究。

参考文献

- [1] SHARMA M D, ELANJICKAL A I, MANKAR J S, et al. Assessment of cancer risk of microplastics enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122994.
- [2] 马思睿,李舒行,郭学涛,等.微塑料的老化特性、机制及其对污染物吸附影响的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(9): 3992-4003.
- [3] DONG Y, GAO M, SONG Z, et al. Adsorption mechanism of As(III) on polytetrafluoroethylene particles of different size[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112950.
- [4] LIU S, HUANG J, ZHANG W, et al. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 113995.
- [5] LI X, MEI Q, CHEN L, et al. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process[J]. *Water Research*, 2019, 157: 228-237.
- [6] WIJESEKARA H, BOLAN N S, BRADNEY L, et al. Trace element dynamics of biosolids-derived microbeads[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 331-339.
- [7] ZHANG H, WANG J, ZHOU B, et al. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1550-1557.
- [8] 夏之学. 2021-2025年中国聚乙醇酸(PGA)发展前景浅析[J]. *中国化工贸易*, 2020, 28: 2-3.

- [9] 陈群, 许平, 崔爱军, 等. 煤基聚乙醇酸技术进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 172-180.
- [10] 范秀磊, 甘容, 谢雅, 等. 老化前后聚乳酸和聚乙烯微塑料对抗生素的吸附解吸行为[J]. 环境科学研究, 2021, 34(7): 1747-1756.
- [11] JI Y, SHI Y, DONG W, et al. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 225-233.
- [12] RAZANAJATOVO R M, DING J, ZHANG S, et al. Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136: 516-523.
- [13] 孔凡星, 许霞, 薛银刚, 等. 微塑料老化对四环素吸附行为的影响[J]. 环境科学研究, 2021, 34(9): 2182-2190.
- [14] 张瑞昌, 李泽林, 魏学锋, 等. 模拟环境老化对PE微塑料吸附Zn(II)的影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(7): 3135-3142.
- [15] 唐四叶, 张瑞, 刘丰, 等. 一步合成的聚乙醇酸在不同介质中的熔融水解[J]. 河南大学学报:自然科学版, 2016, 44(2): 71-76.
- [16] 范秀磊, 常卓恒, 邹晔峰, 等. 可降解微塑料对铜和锌离子的吸附解吸特性[J]. 中国环境科学, 2021, 41(5): 2141-2150.
- [17] MAO R, LANG M, YU X, et al. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2020, 393: 122515.
- [18] KEDZIERSKI M, D'ALMEIDA M, MAGUERESSE A, et al. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 684-694.
- [19] WANG Q, ZHANG Y, WANGJIN X, et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 101: 440-440.
- [20] KACZMAREK H, KAMINÅ SKA A, ŚA WIATEK M, et al. Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 1167-1173.
- [21] ZHOU Z, HUANG G, XIONG Y, et al. Unveiling the susceptibility of functional groups of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes to NaOCl: A Two-dimensional correlation spectroscopic study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14342-14351.
- [22] 吴迪, 陈亚苟. 微波辐射法合成聚乙醇酸及其性能研究[J]. 西北大学学报:自然科学版, 2010, 40(4): 641-645.
- [23] JIANG Z, HUANG L, FAN Y, et al. Contrasting effects of microplastic aging upon the adsorption of sulfonamides and its mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132939.
- [24] 王小玲, 马杰, 顾明华, 等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 694-699.
- [25] YOU H, HUANG B, CAO C, et al. Adsorption-desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 167: 112287.
- [26] 杨晨, 金舜铂, 李鹏飞, 等. 老化方式对聚苯乙烯与阿米替林吸附性能的影响[J]. 中南民族大学学报:自然科学版, 2022, 41(3): 305-311.
- [27] 刘沙沙, 陈诺, 杨晓茵, 等. 微塑料对有机污染物的吸附-解吸特性及其复合毒性效应研究进展[J]. 生态环境学报, 2022, 31(3): 610-620.
- [28] VELZEBOER I, KWADIJK C J, KOELMANS A A. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 69-76.
- [29] LIU J, MA Y, ZHU D, et al. Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: Role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2677-2685.
- [30] GUO X, PANG J, CHEN S, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 240-245.
- [31] 刘迪, 童非, 高岩, 等. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1017-1025.
- [32] XUAN G, WANG J, et al. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110511.
- [33] XU P, GE W, CHAI C, et al. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 260-269.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption behavior of tetracycline hydrochloride on biodegradable poly glycolic acid microplastics before and after aging

BEN Rui, ZHANG Feng*, CUI Jiali, CHEN Qibin, CUI Jianguo

College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China

*Corresponding author, E-mail: zhangfeng@tyut.edu.cn

Abstract The good degradation performance of Poly glycolic acid (PGA) can accelerate its aging process, which poses greater environmental risks than traditional plastics. Therefore, it is particularly important to evaluate the carrier effect of PGA on pollutants during its environmental migration. In this study, MP (Microplastic, MP) of PGA particles was selected as the research object, and Tetracycline hydrochloride (TCH) was selected as the representative pollutant to explore the influence of aging process on the adsorption behavior of PGA. The results showed that the surface of PGA became rough after 15 d H₂O₂ or H₂SO₄ aging treatment, and the specific surface areas increased from 0.017 m²·g⁻¹ to 0.327 with 0.467 m²·g⁻¹, the function groups increased by 1.89% and 3.49%, the contact angles decreased from 83.19° to 81.58° and 50.07°, respectively. The adsorption kinetics all fitted the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherms all fitted the Langmuir isotherm model. The adsorption capacity of PGA to TCH after aging was higher than before. The maximum apparent adsorption capacities of PGA-H₂O₂ and PGA-H₂SO₄ could reach 0.617 and 0.686 mg·g⁻¹, which was 1.05 and 1.17 times that of PGA before aging, respectively.

Keywords biodegradable microplastics; polyglycolic acid; adsorption; tetracycline hydrochloride