

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2023.261

## 微塑料对土壤磷吸附的影响

唐子超, 唐 晋, 梁伦套, 黎彦均, 蒋艳雪, 方 芳, 郭劲松  
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

**摘要:** 微塑料是一类土壤中广泛存在的新兴污染物, 其对土壤磷吸附的影响尚不明确。文中分析了 0.1%~10% 含量微塑料对土壤磷吸附特性的影响及机制。结果表明, 微塑料会使得吸附第一阶段液膜扩散阶段速率显著提升 ( $p<0.05$ )。与纯土壤 ( $q_e=6.456$  mg/g) 相比, 含量 1% 以下的微塑料显著降低了土壤磷吸附容量 ( $p<0.05$ ), 但 5% 以上的微塑料显著提升了土壤磷吸附容量 ( $p<0.05$ )。同等含量下, 微塑料粒径越小, 微塑料-土壤体系的磷吸附量越大。微塑料可与磷竞争吸附位点, 降低了微塑料-土壤体系对磷的吸附, 但微塑料也可直接吸附磷, 故当微塑料为 5% 及以上时, 微塑料-土壤体系对磷的吸附量升高。因此, 土壤微塑料污染可显著改变土壤对磷的吸附特性, 且与微塑料的含量和粒径等因素密切相关。

**关键词:** 微塑料; 土壤; 磷; 吸附

中图分类号: X505

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)04-012-10

## Effect of microplastics on soil phosphorus adsorption

TANG Zichao, TANG Jin, LIANG Luntao, LI Yanjun, JIANG Yanxue,  
FANG Fang, GUO Jingsong

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** Microplastics are emerging pollutants widely present in soil, and their effects on soil phosphorus (P) adsorption are still unclear. This paper examined the effects of 0.1% to 10% microplastics on soil P adsorption and the underlying mechanisms. The results showed that microplastics could significantly increase the rate of liquid film diffusion stage in the first stage of the adsorption process ( $p<0.05$ ). Compared with the pure soil ( $q_e=6.456$  mg/g), the soil P adsorption capacity was significantly reduced by microplastics with less than 1% concentration ( $p<0.05$ ). However, the soil P adsorption capacity was significantly increased by microplastic with concentrations higher than 5% ( $p<0.05$ ). Additionally, the smaller the particle size of microplastics, the greater the P adsorption capacity of soil with the same microplastic concentration. Microplastics could compete with P for adsorption sites, which reduced the adsorption of P in the microplastic-soil system. However, microplastics could also directly adsorb P, leading to an increase in the P adsorption capacity of microplastic-soil system when microplastic concentration were more than 5%. Therefore, microplastics pollution in soil could significantly change P adsorption characteristics, which closely related to the microplastics concentration and particle size.

**Keywords:** microplastics; soil; phosphorus; adsorption

收稿日期: 2023-03-13 网络出版日期: 2023-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32001195); 国家重点研发计划资助项目(2019YFD1100501)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(32001195), and the National Key Research and Development Program of China(2019YFD1100501).

作者简介: 唐子超(1998—), 男, 硕士, 主要从事水污染控制方向的研究, (E-mail) tang1214301012@163.com。

通信作者: 蒋艳雪, 女, 讲师, (E-mail) jiangyanxue@cqu.edu.cn。

微塑料指粒径小于5 mm的塑料颗粒,是一类新型污染物,土壤微塑料污染是目前全球重点关注的环境问题之一。微塑料主要通过地膜使用、污水灌溉和污泥施用等人为来源,以及水体运输、大气沉积等自然来源,进入到土壤中<sup>[1]</sup>。微塑料具有比表面积大、微孔丰富等特点,易于吸附环境中的氮磷、重金属、有机物等污染物<sup>[2]</sup>。磷对土壤质量和土壤养分循环极为重要,同时土壤中磷的流失也是造成周边水体富营养化的重要因素<sup>[3]</sup>。土壤的吸附是磷固持的重要过程,微塑料会对土壤磷吸附特性造成影响<sup>[4-5]</sup>。因此,微塑料进入土壤后形成的微塑料-土壤体系中磷吸附特性的变化值得关注。

微塑料对氮磷、重金属、有机物等污染物的吸附行为受到其自身性质及环境介质的影响,微塑料的表面形态、比表面积、孔容积、孔径、表面官能团等与其吸附性能密切相关<sup>[6]</sup>。研究表明,微塑料可以通过改变土壤液膜厚度、孔隙结构等方式影响土壤吸附污染物的速率<sup>[7]</sup>,且微塑料可被土壤颗粒吸附,对土壤吸附容量造成影响<sup>[8]</sup>。张金昕<sup>[9]</sup>的研究发现土壤中微塑料较易吸附磷,吸附过程为优惠吸附。李旺等<sup>[4]</sup>指出微塑料可以吸附磷,添加微塑料的土壤对磷的吸附量有所增加。但Li等<sup>[5]</sup>的研究发现,添加微塑料的土壤由于pH值升高以及团聚体结构遭到破坏,土壤对磷的吸附受到抑制。目前,微塑料对土壤磷吸附特性的影响尚未形成统一认识,不同微塑料含量和粒径如何影响土壤磷吸附特性尚不明确,微塑料-土壤体系的磷吸附机制还有待深入研究。

笔者开展了微塑料-土壤体系对磷的吸附实验,考察了磷在不同含量微塑料-土壤体系中的吸附动力学和吸附等温线,探讨了不同粒径的微塑料对土壤磷吸附量的影响,分析了微塑料对土壤磷吸附特性的影响机制,以为微塑料污染下土壤磷的迁移转化提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验用土采集自辽宁省某农田(123°55'54.10"E, 40°45'90.20"N)。土壤样品采回后避光自然风干,过2 mm筛。实验前加入1 mol/L KCl溶液清洗,180 r/min振荡24 h后离心,以去除本底杂质。土壤基本性质如表1所示。

表1 供试土壤基本性质  
Table 1 Basic properties of the tested soil

有机质/(g·kg <sup>-1</sup> )	pH	容重/ (g·cm <sup>-3</sup> )	总磷/ (g·kg <sup>-1</sup> )	颗粒组成/%		
				黏粒<2 μm	粉粒2~50 μm	砂粒>50 μm
40.33	5.80	1.40	0.93	8.20	65.97	25.83

据报道,土壤中很大一部分微塑料的粒径介于20~300 μm区间<sup>[10-12]</sup>。选用粒径为150 μm的聚苯乙烯微塑料(PS-MPs)开展吸附动力学及等温线实验,选用48、150、250 μm 3种不同粒径规格的PS-MPs考察粒径对吸附性能的影响。微塑料样品购自中国纳瑞新材料公司。所有微塑料样品用纯水超声清洗5 min,重复3次,以去除微塑料表面的杂质,在40 °C下烘干。

### 1.2 吸附实验

为研究磷在微塑料-土壤体系中的吸附动力学,称取不同微塑料-土壤体系。固定土壤添加量为1 g, PS-MPs含量分别为0%、0.1%、0.5%、1%、5%、10%,分别置于离心管中。在离心管中加入20 mL质量浓度为50 mg/L的正磷酸盐溶液,将反应液摇匀,所有样品在25 °C、180 r/min条件下恒温振荡。在振荡0、0.25、0.5、1、2、4、6、8、12、24 h后,取上清液过0.45 μm滤膜后置于离心管中待测。

为研究磷在微塑料-土壤体系中的等温吸附行为,称取如上不同微塑料-土壤体系于离心管中,配置10、20、50、100、200、500 mg/L的正磷酸盐溶液20 mL,加入离心管中,在25 °C、180 r/min条件下振荡24 h,取上清液过0.45 μm滤膜后置于离心管中待测。

为研究微塑料粒径对吸附性能的影响,固定土壤添加量为1 g,分别添加PS-MPs含量为0.5%和10%,粒径为48、150、250 μm的微塑料于离心管中。配置10、20、50、100、200、500 mg/L的正磷酸盐溶液20 mL,加入

离心管中,在25℃、180 r/min条件下振荡24 h,取上清液0.45 μm滤膜后置于离心管中待测。

以上实验每组设置3个平行。

### 1.3 分析测定方法

上清液中磷含量采用钼锑抗比色法测定,在700 nm处测定吸光度。采用紫外可见分光光度计(TU-1901,中国普析)进行检测。

采用X射线衍射仪(XRD-7000,SHIMADZU,日本)在 $2\theta$ 的 $5^\circ\sim 90^\circ$ 范围内对吸附前后的土壤样品进行扫描,以测定其晶体组成变化。采用傅里叶变换红外光谱仪(Vertex 70,Bruker,德国)在400~4 000的波数范围内对吸附前后的土壤样品进行扫描表征,以测定其官能团变化。

### 1.4 数据处理

磷的吸附量采用差值法计算,如式(1)所示。

$$q_{e,\text{exp}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中: $q_{e,\text{exp}}$ 是吸附量,mg/g; $C_0$ 是上清液初始时刻的磷质量浓度,mg/L; $C_e$ 是上清液在时间为 $t$ 时的磷质量浓度,mg/L; $V$ 是上清液体积,L; $m$ 是微塑料-土壤体系质量,g。

吸附动力学模型是用来表述吸附反应速率与反应物质量分数关系的曲线,包括准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型,分别如式(2)~(4)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

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

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + x_i, \quad (4)$$

式中: $q_e$ 是平衡后吸附质被单位质量吸附剂吸附的量,mg/g; $q_t$ 是时间为 $t$ 时,平衡时吸附质在单位质量吸附剂上的量,mg/g; $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_p$ 为速率常数; $x_i$ 是与颗粒界面厚度有关的常数。

吸附等温线模型是在固定温度下建立吸附平衡后吸附溶液质量浓度和吸附剂吸附量之间的数学经验关系,包括Linear模型、Freundlich吸附等温线模型、Langmuir吸附等温线模型,分别如式(5)~(7)所示。

$$q_e = K_d C_e, \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (7)$$

式中: $q_e$ 是平衡时吸附质被单位质量吸附剂吸附的量,mg/g; $q_m$ 是最大吸附量,mg/g; $C_e$ 是上清液中溶质的平衡质量浓度,mg/L; $K_d$ 、 $K_F$ 、 $k_L$ 是吸附常数; $n$ 是表征线性程度的参数。

实验数据使用Excel、SPSS软件进行处理和分析,使用Origin进行作图。分别使用Jade 6.5软件和Origin软件进行XRD和FT-IR分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷在微塑料-土壤体系中的吸附动力学

对磷在微塑料-土壤体系中的吸附数据进行准一级和准二级吸附动力学拟合,拟合曲线如图1所示,拟合参数如表2所示。磷在微塑料-土壤体系中的吸附动力学过程可概括为3个阶段:1)快速吸附阶段(0~1 h),该阶段磷在土壤的吸附量约占其总吸附量的80%。研究表明,在吸附起始阶段,吸附质的质量分数相对较高,由此产生了较强的驱动力,促进其向吸附剂表面移动<sup>[13]</sup>。2)缓慢吸附阶段(1~8 h),此阶段磷吸附速率逐渐减缓,这是由于吸附剂表面活性吸附位点数量的减少、扩散阻力增加所致<sup>[14-15]</sup>。3)平衡阶段(8 h后),此时磷在微塑料-土壤体系中的吸附趋于平衡。

由表2吸附动力学模型中相关系数 $R^2$ 值可知,微塑料-土壤体系中磷的吸附行为可以用准一级和准二级动力学模型较好地拟合,表明物理过程和化学过程在微塑料-土壤体系对磷的吸附过程中均起到重要作用<sup>[16]</sup>。相较于纯土壤,添加PS-MPs的土壤中吸附速率常数 $k$ 值略有增加,表明添加微塑料的土壤体系中磷的吸附速率增加。

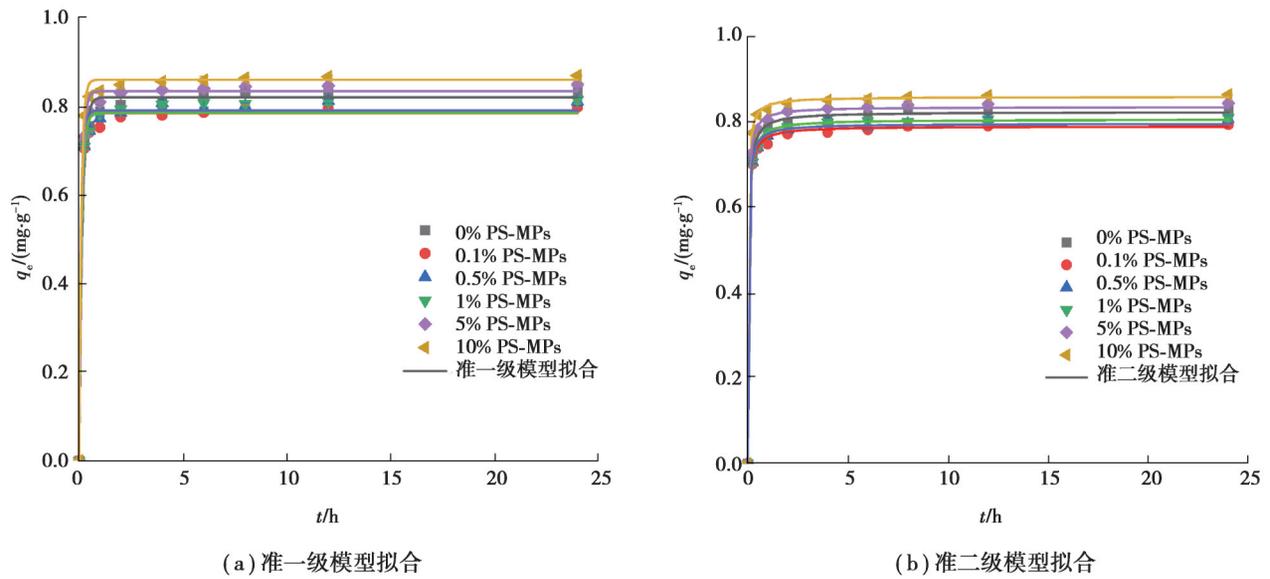


图1 磷在微塑料-土壤体系中的吸附动力学曲线

Fig.1 Fitting of adsorption kinetics curve of phosphorus in microplastics-soil system

表2 准一级和准二级吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models

组别	准一级模型			准二级模型		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1$	$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2$	$R^2$
0% PS-MPs	0.809	8.199	0.998	821.883	0.032	0.998
0.1% PS-MPs	0.778	8.887	0.999	788.043	0.037	0.999
0.5% PS-MPs	0.792	8.393	0.999	800.967	0.040	0.999
1% PS-MPs	0.798	8.216	0.999	808.211	0.034	0.999
5% PS-MPs	0.832	8.317	0.999	843.703	0.041	0.999
10% PS-MPs	0.848	9.343	0.998	856.140	0.047	0.999

对吸附数据进行颗粒内扩散模型拟合,拟合曲线如图2所示,拟合参数如表3所示。磷在微塑料-土壤体系中的吸附过程符合常用的三段曲线<sup>[15,17-18]</sup>。第一阶段代表液膜扩散过程,此阶段磷与吸附剂外表面的吸附位点结合。在液膜扩散阶段中磷在吸附剂表面的迁移和扩散是主要的限速步骤,由拟合参数可知,此阶段添加PS-MPs的土壤中吸附速率常数 $k_{p1}$ 均显著高于纯土壤( $p < 0.05$ )。磷在土壤中的吸附主要受表面吸附及化学沉淀作用的影响<sup>[19]</sup>,磷在土壤表面的扩散速率加快,体现在了第一阶段液膜扩散过程的吸附速率的显著提升( $p < 0.05$ )。这与李嘉等<sup>[7]</sup>的研究相似,可能是由于土壤中含有的微塑料会改变土壤颗粒表面的液膜厚度减小。

第二阶段为颗粒表面的磷进入颗粒内部孔道,在颗粒内部进行扩散。此阶段吸附速率常数 $k_{p2}$ 的大小可表征磷分子在吸附剂颗粒内部孔道扩散的阻力大小。随着吸附剂在溶液中的扩散,溶液进入吸附剂内部,内部的吸附位点逐渐暴露,主要的速率控制步骤转为内部扩散,吸附速率逐渐降低<sup>[20]</sup>。如表3所示,第二阶段中微塑料的存在对土壤 $k_{p2}$ 值影响不大。第三阶段主要体现的是磷到达吸附点表面并发生吸附反应的过程。这一阶段中,曲线拟合得到的吸附速率常数 $k_{p3}$ 值接近于0,明显小于前2个阶段。此时吸附逐渐达到饱和状态,反应已进入平衡,吸附量基本不随时间增加。

综合磷在微塑料-土壤体系中的吸附动力学结果可知,土壤中添加的PS-MPs使得微塑料-土壤体系对磷的吸附速率增强,而这一影响主要体现在初期快速吸附阶段,液膜扩散过程速率的显著提升( $p < 0.05$ )。

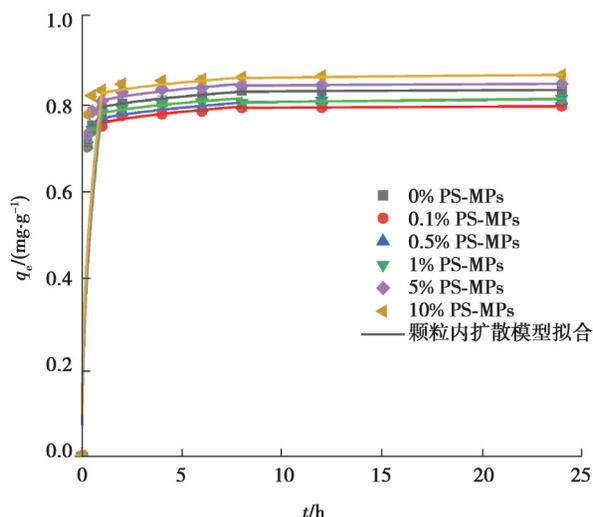


图 2 磷在微塑料-土壤体系中的颗粒内扩散模型三段拟合曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics curve of phosphorus in microplastics-soil system three-stage fitting of the intraparticle diffusion model

表 3 颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of intraparticle diffusion model

组别	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
	$k_{p1}$	$x_i$	$R^2$	$k_{p2}$	$x_i$	$R^2$	$k_{p3}$	$x_i$	$R^2$
0% PS-MPs	0.758	0.024	0.904	0.019	0.774	0.969	0.002	0.832	0.901
0.1% PS-MPs	0.778	0.041	0.871	0.020	0.737	0.943	0.002	0.786	0.911
0.5% PS-MPs	0.778	0.027	0.888	0.020	0.748	0.861	0.003	0.794	0.785
1% PS-MPs	0.771	0.020	0.979	0.019	0.761	0.843	0.004	0.790	0.937
5% PS-MPs	0.803	0.019	0.932	0.021	0.788	0.929	0.002	0.837	0.983
10% PS-MPs	0.779	0.087	0.845	0.019	0.806	0.796	0.004	0.849	0.719

## 2.2 磷在微塑料-土壤体系中的吸附等温线

磷在微塑料-土壤体系上的吸附等温线拟合曲线如图 3 所示,拟合参数如表 4 所示。磷质量分数较低时,微塑料-土壤体系几乎可以完全吸附外源磷;而随着磷质量分数的升高,体系中的吸附位点逐渐饱和,导致吸附率逐渐下降。表 4 中的拟合参数表明,Langmuir 模型和 Freundlich 模型均能够对磷的吸附过程较好地拟合,这表明体系中同时存在单层吸附与多层吸附的效应<sup>[21]</sup>,磷在微塑料-土壤体系中的吸附受物理、化学等多方面因素的影响。由于微塑料-土壤体系中磷的初期表面吸附过程十分迅速(见图 2),故单层表面吸附过程可能占主导地位。

表 4 中  $K_d$  为分配系数,其值取决于土壤体系与外源污染物表面之间的疏水作用,一般污染物的疏水性越高,其在土壤中的吸附亲和性越强<sup>[22]</sup>。可以看出,添加质量分数为 0.1%、0.5%、1% 的 PS-MPs 使得微塑料-土壤体系对磷吸附亲和性降低,但添加 5%、10% PS-MPs 的体系对磷吸附亲和性有所升高。 $q_e$  代表理论最大吸附量,结果表明质量分数为 0.1%、0.5%、1% 的 PS-MPs 显著降低了微塑料-土壤体系磷吸附容量 ( $p < 0.05$ ),5%、10% PS-MPs 的体系吸附容量显著升高 ( $p < 0.05$ )。最大缓冲容量(maximum buffer capacity, MBC)是  $q_e$  与  $K_d$  的乘积,是综合反映土壤吸磷强度和容量因素的参数,该值越大表示土壤固持磷而减少磷流失的能力越强<sup>[3]</sup>。结果表明,质量分数为 0.1%、0.5%、1% 的 PS-MPs 显著降低了微塑料-土壤体系的 MBC 值 ( $p < 0.05$ ),5%、10% PS-MPs 的体系的 MBC 值显著升高 ( $p < 0.05$ )。因此,微塑料含量对微塑料-土壤体系磷吸附量的影响上呈现出“低抑高促”的规律。

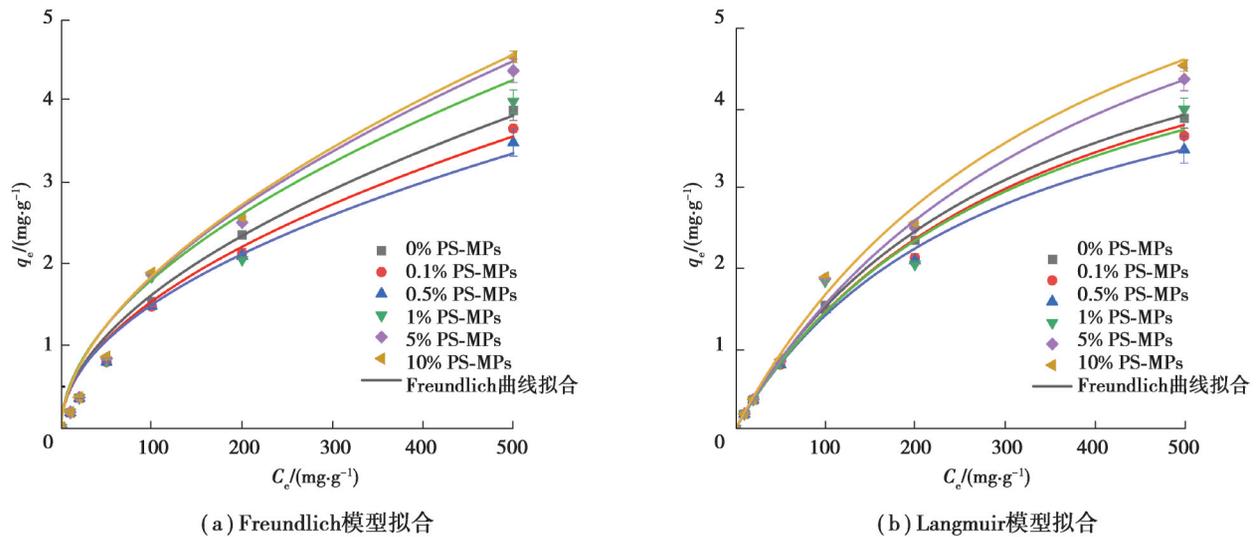


图3 磷在微塑料-土壤体系中的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm fitting of phosphorus in microplastics-soil system

表4 吸附等温线模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherm model

组别	Linear		Freundlich模型			Langmuir模型			
	$K_d$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L$	MBC/( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
0% PS-MPs	20.7	0.852	24.67	1.14	0.904	6.456	0.008	0.052	0.946
0.1% PS-MPs	19.6	0.839	24.35	1.13	0.903	6.235	0.008	0.050	0.939
0.5% PS-MPs	18.8	0.817	28.72	1.21	0.917	5.501	0.009	0.049	0.931
1% PS-MPs	19.2	0.856	25.68	1.16	0.871	6.156	0.008	0.049	0.967
5% PS-MPs	22.9	0.893	27.29	1.15	0.927	7.924	0.007	0.055	0.979
10% PS-MPs	23.8	0.902	21.62	1.04	0.949	8.220	0.007	0.058	0.962

### 2.3 微塑料粒径对微塑料-土壤体系磷吸附的影响

采用3种不同粒径微塑料构建了微塑料-土壤体系(PS-MPs含量分别为0.5%、10%),对磷吸附的结果如图4所示。在添加0.5%和10% PS-MPs的体系中,吸附量 $q_0$ 的规律均表现为 $48 \mu m > 150 \mu m > 250 \mu m$ ,即微塑料粒径越小,微塑料-土壤体系对磷的吸附量越大。这与现有的一些研究相似。Zhang等<sup>[23]</sup>的研究表明,粒径大小是影响土壤对重金属等污染物吸附的关键因素之一,通常粒径更小的微塑料或土壤颗粒拥有更强的吸附能力与更大的吸附容量。杜海玲等<sup>[24]</sup>的研究发现,粒径更小的微塑料对污染物具有更高的吸附亲和力,这是由于微塑料粒径减小,比表面积增大。因此,在同等PS-MPs含量下,微塑料-土壤体系中微塑料的粒径减小,会增大体系的总比表面积,从而增加对磷的吸附容量。

与不含微塑料的土壤相比,3种粒径0.5%PS-MPs的微塑料-土壤体系对磷的吸附量均降低,表明磷的吸附受到抑制(见表4)。此外,随着粒径减小,微塑料-土壤体系磷吸附量呈升高趋势,表明小粒径微塑料对体系磷吸附量的抑制作用较弱。类似地,3种粒径10%PS-MPs的微塑料-土壤体系中的磷吸附量均高于纯土壤,表明磷的吸附受到促进(见表4),且随着粒径减小磷吸附量增大。可见,土壤中含有的微塑料粒径越小,低含量PS-MPs对微塑料-土壤体系磷吸附的抑制作用越弱,高含量PS-MPs对磷吸附的促进作用越强。

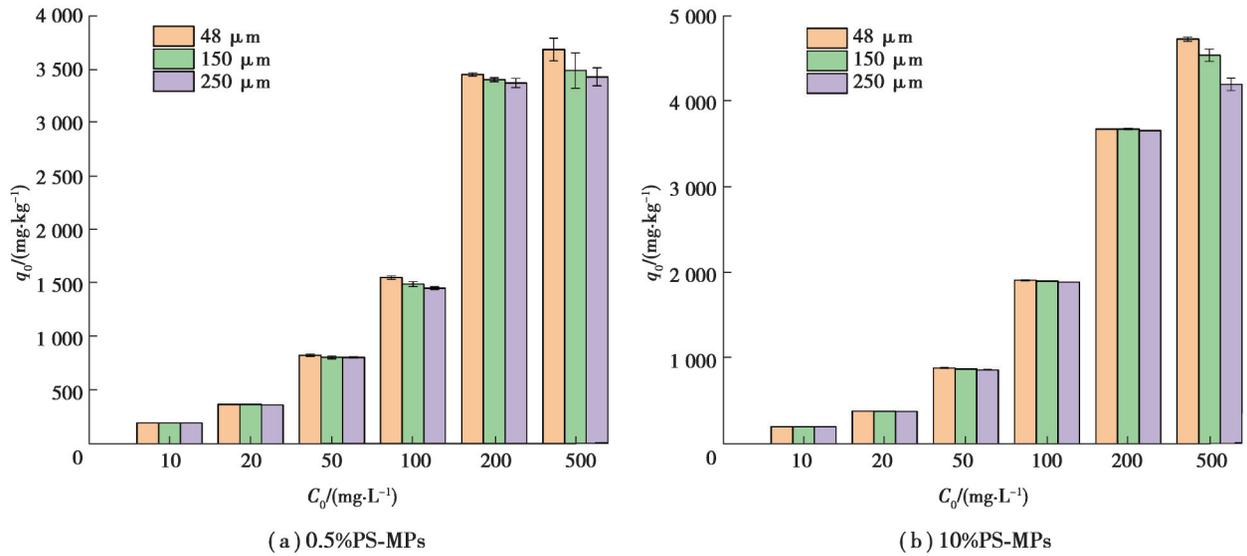


图4 3种不同粒径微塑料-土壤体系磷吸附量

Fig. 4 Phosphorus adsorption capacity of microplastics-soil system with three different microplastic particle sizes

#### 2.4 微塑料对土壤磷吸附量的影响机制

选取 PS-MPs 含量分别为 0%、0.5%、10% 的微塑料-土壤体系,采用 XRD 图谱探讨吸附前后的晶体组成及变化。如图 5(a) 所示,土壤主要含有  $\text{SiO}_2$  及含有  $\text{Ca}(\text{CaCO}_3, \text{Ca}(\text{OH})_2)$ 、 $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlSi}_2\text{O}_5)$  等矿物成分,在添加微塑料的土壤中还检测出了体系中的 PS-MPs ( $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ )。已有研究表明,土壤中的矿物成分是潜在的磷吸附位点<sup>[25-27]</sup>。如图 5(b) 所示,吸附后相对强度较大的峰主要有  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{SiH}_2(\text{PO}_4)_2$  等,  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  等,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  等,即微塑料-土壤体系中磷主要与含有 Si、Al、Ca 的矿物发生了吸附。上述结果表明,磷与土壤形成矿物质沉淀是微塑料-土壤体系吸附磷的机理之一。

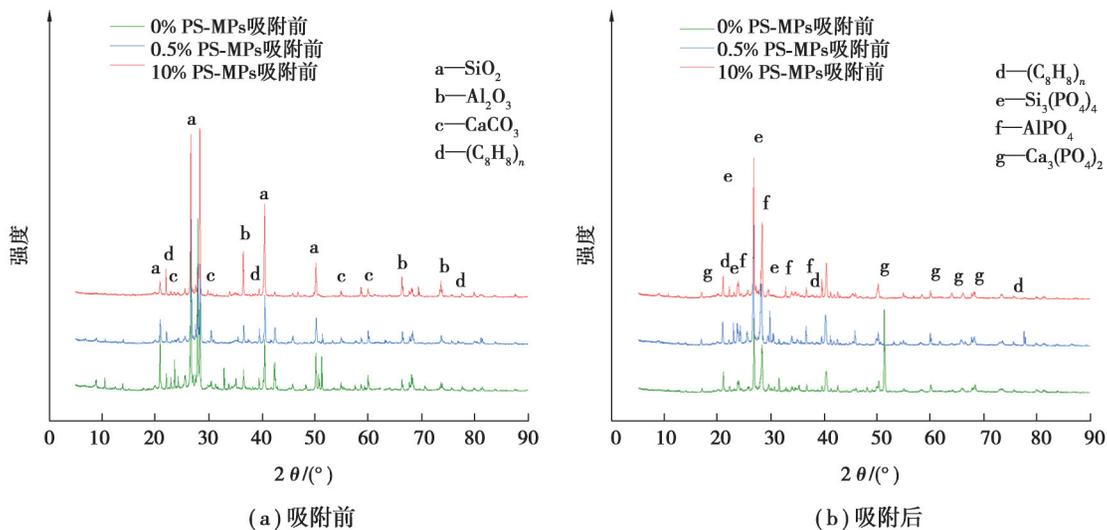


图5 各组微塑料-土壤体系的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectra of microplastics-soil system

在含有 0%、0.5% 和 10% PS-MPs 的微塑料-土壤体系中,与含 Si、Al、Ca 矿物结合的磷形态特征峰相对强度 ( $I\%$ ) 之和分别为 84%、78%、67%,呈现出随 PS-MPs 含量升高,特征峰强度降低的趋势。这表明随着微塑料含量升高,与土壤结合的磷减少,是由于土壤中矿物成分的吸附位点被微塑料占据所致。进一步采用 FT-IR 光谱表征吸附前后微塑料-土壤体系的官能团及变化,结果如图 6 所示。

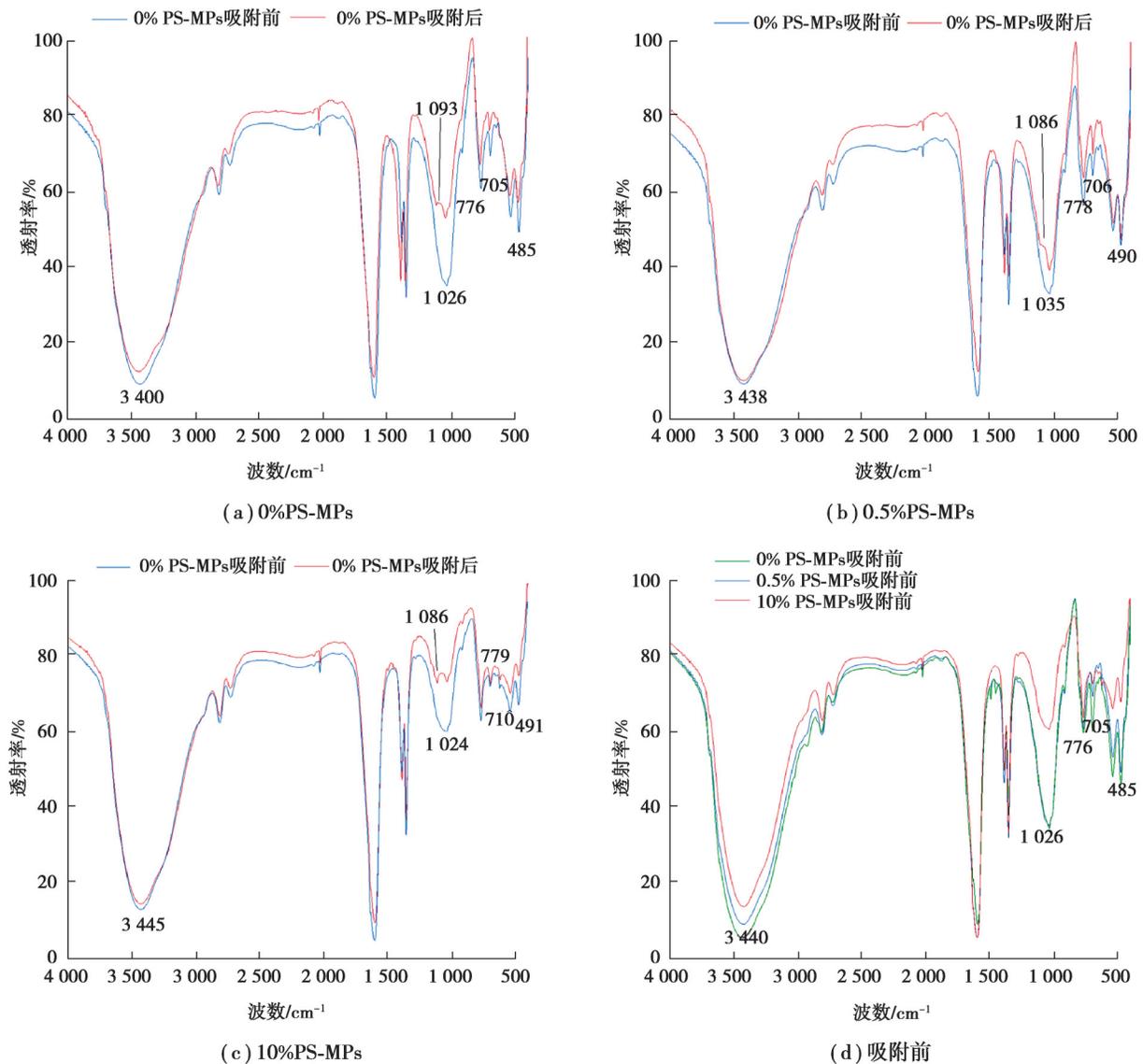


图6 各组微塑料-土壤体系的FT-IR图谱

Fig.6 FT-IR spectra of microplastics-soil system

与吸附前相比,吸附后微塑料-土壤体系的特征峰保持在相同的波数上,说明吸附前后体系中的官能团组成整体上未发生明显变化。吸附后的微塑料-土壤体系在 $1080\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了新的峰,即磷酸根中的P—O伸缩振动特征峰<sup>[28]</sup>,直接证明了微塑料-土壤体系对磷酸根的吸附。

吸附前后,在 $1000\text{ cm}^{-1}$ 附近、 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间以及 $500\text{ cm}^{-1}$ 附近,特征峰的峰高明显降低。其中, $1000\text{ cm}^{-1}$ 附近最强烈的特征峰归因于四面体薄片的Si—O—Si拉伸振动, $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的双峰特征波段分别是土壤中晶体石英和无定形二氧化硅的O—Si—O对称拉伸振动, $500\text{ cm}^{-1}$ 附近区域出现的峰归因于Si—O—Al的弯曲振动带<sup>[29]</sup>。吸附前后这几个位置的吸收峰变弱,表明相应的官能团参与了磷吸附过程,即土壤中含Si、Al等矿物的官能团是磷在微塑料-土壤体系中的吸附位点,这与XRD结果相符。

如图6(d)所示,在吸附前,随着PS-MPs含量升高,微塑料-土壤体系中磷吸附位点官能团的峰高明显降低,表明这些吸附位点已经被占据。已有研究发现微塑料可通过静电引力和疏水性作用与土壤颗粒结合<sup>[8]</sup>,且易通过静电吸附或氢键吸附等机制被吸附在含有Si、Al、Ca等的矿物成分表面<sup>[30-32]</sup>。因此,微塑料可以通过与磷酸根竞争土壤中的吸附位点,降低微塑料-土壤体系磷吸附量。

尽管土壤中的微塑料占据吸附位点会对土壤磷吸附造成抑制,但吸附等温线结果表明,当土壤中PS-

MPs含量增加到5%以上时,微塑料-土壤体系对磷的吸附容量高于纯土壤。FT-IR图谱也得到这一结果,10%PS-MPs的微塑料-土壤体系吸附磷酸盐后,在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处磷酸根特征峰的峰高明显高于不含微塑料的土壤(见图6(b)),表明微塑料对土壤中部分磷吸附位点存在占据作用,但整个微塑料-土壤体系的磷吸附量增加。

这是由于微塑料本身对磷存在吸附能力,且以物理吸附为主,微塑料的表面在范德华力的作用下可以作为磷的吸附位点<sup>[4]</sup>。因此,微塑料-土壤体系中微塑料含量增加时,提供给磷的吸附容量也在增加。当微塑料含量增加到一定程度后,占据土壤吸附位点所产生的对磷吸附的抑制作用会弱于微塑料本身的磷吸附作用,使得微塑料-土壤体系中对磷的吸附量升高。

在48、150、250  $\mu\text{m}$  3种粒径组成的不同PS-MPs的微塑料-土壤体系中,48  $\mu\text{m}$ 组的吸附能力最强,250  $\mu\text{m}$ 组最弱。当微塑料粒径减小,微塑料的比表面积增大,从而能提供更多的吸附位点,具有更高的吸附容量<sup>[33]</sup>。因此,在同等PS-MPs含量下,微塑料-土壤体系中微塑料的粒径减小,会增大体系的总比表面积,从而增加对磷的吸附容量。

### 3 结 论

1)吸附动力学表明,土壤中含有的PS-MPs提升了土壤对磷的吸附速率,这主要是由于微塑料进入土壤后,显著提升了吸附过程第一阶段的液膜扩散速率( $p<0.05$ )。

2)等温吸附实验结果表明,质量分数为0.1%、0.5%、1%的PS-MPs的微塑料-土壤体系中,磷吸附容量显著降低( $p<0.05$ ),但PS-MPs 5%以上的微塑料-土壤体系中,磷吸附容量显著升高( $p<0.05$ ),总体呈现出“低抑高促”的规律。因此,1%以下含量的微塑料很可能导致土壤体系对磷吸附容量的降低,加速磷的流失。

3)土壤中含有的微塑料粒径越小,低含量PS-MPs对微塑料-土壤体系磷吸附的抑制作用越弱,高含量PS-MPs对微塑料-土壤体系磷吸附的促进作用越强。微塑料在土壤中会发生磨损或降解使得粒径减小,微塑料-土壤体系对磷的吸附容量会逐渐增大。

4)XRD与FT-IR图谱证实了土壤中含Si、Al、Ca矿物是磷和微塑料的共同吸附位点,微塑料通过与磷竞争吸附位点,降低了微塑料-土壤体系对磷的吸附。由于微塑料也可直接吸附磷,因此当PS-MPs含量累积到5%以上时,微塑料-土壤体系对磷的吸附量升高。

### 参考文献

- [ 1 ] Okoffo E D, O'Brien S, Ribeiro F, et al. Plastic particles in soil: state of the knowledge on sources, occurrence and distribution, analytical methods and ecological impacts[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2021, 23(2): 240-274.
- [ 2 ] Dong Y M, Gao M L, Qiu W W, et al. Adsorption of arsenite to polystyrene microplastics in the presence of humus[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 2388-2397.
- [ 3 ] 俞映惊, 王逸之, 杨根, 等. 太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响[J]. *环境科学*, 2023, 44(7): 3902-3911.  
Yu Y L, Wang Y Z, Yang B, et al. Effects of fertilizer application strategy adjustments on nitrogen and phosphorus loss from typical crop systems in Taihu Lake region[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(7): 3902-3911.(in Chinese)
- [ 4 ] 李旺, 祖波, 冉典容, 等. 水环境中微塑料对磷的吸附行为[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(8): 1758-1764.  
Li W, Zu B, Ran D R, et al. The adsorption behavior of phosphorus in microplastics in water and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1758-1764.(in Chinese)
- [ 5 ] Li H X, Liu L. Short-term effects of polyethylene and polypropylene microplastics on soil phosphorus and nitrogen availability[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132984.
- [ 6 ] Wang Q J, Zhang Y, Wangjin X X, et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87: 272-280.

- [7] 李嘉,余松国,沈林恩,等.微塑料对土壤吸附土霉素的影响初探[J].环境化学,2021,40(10):3133-3143.  
Li J, Yu S G, Shen L E, et al. Influence of microplastics on sorption behaviors of oxytetracycline onto soils: a preliminary study[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3133-3143.(in Chinese)
- [8] Luo Y Y, Zhang Y Y, Xu Y B, et al. Distribution characteristics and mechanism of microplastics mediated by soil physicochemical properties[J]. Science of the Total Environment, 2020, 726: 138389.
- [9] 张金昕.淮河流域王蚌区间微塑料分布特征及其对氮、磷吸附机制研究[D].淮南:安徽理工大学,2022.  
Zhang J X. Distribution characteristics of microplastics in Wangbang section of Huaihe River Basin and its adsorption mechanism for nitrogen and phosphorus[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2022. (in Chinese)
- [10] 李鹏飞,侯德义,王刘炜,等.农田中的(微)塑料污染:来源、迁移、环境生态效应及防治措施[J].土壤学报,2021,58(2):314-330.  
Li P F, Hou D Y, Wang L W, et al. (Micro)plastics pollution in agricultural soils: sources, transportation, ecological effects and preventive strategies[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(2): 314-330.(in Chinese)
- [11] Zhang S L, Liu X, Hao X H, et al. Distribution of low-density microplastics in the mollisol farmlands of northeast China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 708: 135091.
- [12] Xu B L, Liu F, Cryder Z, et al. Microplastics in the soil environment: occurrence, risks, interactions and fate: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, 50(21): 2175-2222.
- [13] Sun Y Y, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 521-527.
- [14] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar[J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 24-31.
- [15] Harja M, Ciobanu G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629: 36-43.
- [16] Guo X, Liu Y, Wang J L. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: a combined experimental and molecular dynamics simulation study[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 145: 547-554.
- [17] 王静,朱晓丽,韩自玉,等.3种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性[J].环境科学,2020,41(3):1319-1328.  
Wang J, Zhu X L, Han Z Y, et al. Adsorption characteristics of sulfamethazine on three typical porous high-temperature modified solid waste materials[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1319-1328.(in Chinese)
- [18] Lu J B, Xu K, Li W L, et al. Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solutions using easily regenerable pumice: batch and column study[J]. Water Quality Research Journal, 2018, 53(3): 143-155.
- [19] Yang W, Cheng H, Hao F, et al. Phosphorus sorption and its relation to soil physicochemical properties in the albic black soil of Northeastern China[J]. Journal of Food Agriculture & Environment, 2013, 11(2): 1093-1097.
- [20] 曲今垚,林艳,孙强,等.壳聚糖聚多巴胺改性水凝胶对双氯芬酸钠的吸附实验研究[J].土木与环境工程学报(中英文),2022,44(1):177-187.  
Qu J Y, Lin Y, Sun Q, et al. Experimental study on adsorption of diclofenac sodium by polydopamine modified chitosan hydrogel[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(1): 177-187.(in Chinese)
- [21] Lou K Y, Rajapaksha A U, Ok Y S, et al. Sorption of copper(II) from synthetic oil sands process-affected water (OSPW) by pine sawdust biochars: effects of pyrolysis temperature and steam activation[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(8): 2081-2089.
- [22] 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.