

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26041702

基于二维相关谱的聚氯乙烯微塑料与菲衍生物吸附相互作用机制解析

董桂梅¹, 贺纪元¹, 李 茜¹, 龙 佳¹, 张亚倩¹, 朱文碧², 杨仁杰^{1*}

(1. 天津农学院 工程技术学院, 天津 300384; 2. 天津农学院 实验室与平台基地管理处, 天津 300384)

摘要: 微塑料(MPs)对多环芳烃(PAHs)及其衍生物的吸附行为, 决定了二者在环境中的迁移归趋与复合生态毒性。针对 PAHs 取代基结构差异带来的吸附选择性与作用机制尚不明确的问题, 该文以聚氯乙烯(PVC)微塑料为研究对象, 采用宏观吸附实验, 结合傅里叶变换红外(FTIR)光谱与二维相关光谱(2D-COS)技术, 系统探究了PVC对菲及其衍生物的吸附特性与分子作用机理。宏观吸附实验结果表明, PAHs取代基结构对PVC的平衡吸附量具有显著影响, 吸附过程以化学吸附为主, 准二级动力学模型拟合效果最优; PVC对多数污染物的吸附行为符合Linear模型, 其中氯菲与甲醛菲的Langmuir亲和系数显著偏高, 表现出特异性相互作用特征。2D-COS光谱分析进一步揭示, PVC吸附菲的主导作用机制为PVC侧基与芳香环之间的Cl- π 相互作用; 取代基通过多种作用力动态调控PVC官能团的响应优先级: 甲基可微调脂肪链段的响应时序, 醛基通过形成C-H \cdots O=C氢键改变吸附路径, 氯原子借助诱导效应与空间位阻使C-H键优先响应, 硝基则通过强场效应驱动PVC主链构象调整。该研究为水环境中PAHs-MPs复合污染的生态风险评估提供了科学理论依据。

关键词: 聚氯乙烯微塑料; 菲及其衍生物; 吸附相互作用机理; 二维相关谱

中图分类号: O625.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-10

Analysis of Adsorption Interaction Mechanism between Polyvinyl Chloride Microplastics and Phenanthrene Derivatives Based on Two-dimensional Correlation Spectroscopy

DONG Gui-mei¹, HE Ji-yuan¹, LI Xi¹, LONG Jia¹, ZHANG Ya-qian¹,
ZHU Wen-bi², YANG Ren-jie^{1*}

(1. College of Engineering and Technology, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China;

2. Department of Laboratory, Platform and Base Administration, Tianjin Agricultural University,
Tianjin 300384, China)

Abstract: The adsorption behavior of microplastics (MPs) toward polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives determines the migration, fate, and combined ecotoxicity in the environment. Given that the adsorption selectivity and interaction mechanisms induced by structural differences in PAH substituents remain unclear, this study takes polyvinyl chloride (PVC) MPs as the research object. By combining macroscopic batch adsorption experiments with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), the adsorption characteristics and molecular interaction mechanisms of PVC toward phenanthrene and its derivatives were systematically investigated. The results of macroscopic adsorption experiments show that the substituent structures of PAHs exert a significant effect on the equilibrium adsorption capacity of PVC. The adsorption process is dominated by chemisorption, and the pseudo-second-order kinetic model yields the best fitting effect. The adsorption behavior of PVC toward most pollutants conforms to the Linear model, whereas the Langmuir affinity coefficients of chlorophenanthrene and formylphenanthrene are notably higher, indicating the presence of specific interaction characteristics. Further 2D-COS spectral analysis revealed that the dominant mechanism for PVC adsorption of phenan-

收稿日期: 2026-04-17; 修回日期: 2026-05-15

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(25JCZDJC00190); 国家自然科学基金资助项目(41771357, 31201359)

* 通讯作者: 杨仁杰, 博士, 教授, 研究方向: 农业环境检测, E-mail: yang1978@163.com

threne was Cl- π interactions between the side groups of PVC and aromatic rings. Substituents dynamically regulated the response priority of PVC functional groups through various interactions: methyl groups slightly adjusted the response sequence of aliphatic segments; aldehyde groups altered the adsorption pathway by forming C-H \cdots O=C hydrogen bonds; chlorine atoms prioritized the response of C-H bonds via inductive effects and steric hindrance; and nitro groups drove conformational changes in the PVC main chain through strong field effects. This study provides a scientific theoretical basis for the ecological risk assessment of combined PAHs-MPs pollution in aqueous environments.

Key words: polyvinyl chloride microplastics; phenanthrene and its derivatives; adsorption interaction mechanism; 2D-COS

塑料因其轻质、防水、耐用和成本低廉等特性,被广泛用于农业、建材、化工及电子等领域。研究表明,若不实施有效管控,2050年全球累计塑料废弃物量可能达到120亿吨^[1]。这些废弃物经风雨冲刷进入水体并最终汇入海洋,难降解性导致其在环境中持续累积,严重威胁生态安全^[2]。在环境作用下,塑料通过物理磨损、紫外辐射、化学氧化和生物降解等过程逐渐破碎成更小颗粒。当粒径小于5 mm时,即被定义为微塑料(MPs)^[3]。近年来,MPs在海洋、淡水、陆地环境和生物中被广泛检测到^[4],微塑料污染日益受到关注,并被列为环境与生态学领域的第二重要科学问题^[5]。在环境中的MPs,能够有效吸附污染物,尤其对多环芳烃(PAHs)、多氯联苯和多溴联苯醚等疏水性有机污染物的吸附能力显著^[6-7]。载带污染物的MPs可经食物链进入生物体,从而显著增加人体和生态系统的复合毒性风险^[8]。

PAHs是一类含有两个或两个以上苯环的持久性有机污染物,具有显著的致癌、致畸和致突变效应^[9]。其中,菲作为一种典型的三环PAHs,因其衍生物在水环境中广泛存在而备受关注^[10]。值得注意的是,菲及其衍生物在MPs表面的吸附-脱附行为会直接影响其生物可利用性,对成人和儿童均构成显著的致癌风险^[11]。因此,深入研究MPs与菲及其衍生物等典型PAHs之间的相互作用机制,对PAHs类污染物的迁移转化、生态风险评估及精准防控具有重要意义。

目前,针对环境中MPs与PAHs衍生物的相互作用机制,国内外学者已开展了部分相关的工作。Hu等^[11]指出,未改性的聚苯乙烯(PS)主要通过疏水作用和 π - π 相互作用吸附非极性菲衍生物,而对含极性基团菲衍生物的吸附能力显著降低;经羧基改性后的PS因表面带负电荷,进一步抑制了对极性衍生物的吸附。Yu等^[12]在研究萘衍生物时也发现类似规律:极性基团(-NH₂、-OH、-COOH)虽可加快在PS上的吸附动力学过程,但显著降低了吸附容量;而非极性基团(-CH₃)则表现出更强的吸附能力,这种差异主要源于官能团所引起的极性与疏水性变化。Yang等^[13]比较了PS对芘及其衍生物的吸附行为,结果表明,-CH₃基团对吸附有轻微促进作用,而-OH、-NH₂和-COOH等极性基团则显著抑制其在PS上的吸附。Funari等^[14]研究了高密度聚乙烯MPs对萘及其衍生物的吸附机制,指出极性衍生物可通过氢键等作用与母体化合物竞争吸附位点,显著影响多种污染物共存条件下的吸附行为。

从上述文献可以看出,PAHs衍生物取代基对MPs的吸附行为具有显著影响。然而,现有研究多通过宏观吸附学实验,并结合其他表征手段来揭示吸附机理,缺乏从分子层面系统揭示PAHs衍生物取代基对吸附机制的影响。傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术因操作便捷,并提供丰富的分子结构信息,已被广泛用于该领域的研究^[6,15-16]。然而,传统一维FTIR光谱在解析非均相复杂体系时,难以有效区分重叠谱峰、识别动态吸附过程。二维相关光谱(2D-COS)技术通过引入外扰变量(如时间、温度、浓度等),分析光谱信号的动态响应与协同变化,可显著提高谱图分辨能力^[17-18],能够从分子层面揭示污染物与MPs间相互作用的时序机制与结合位点异质性^[19],为理解多组分复杂吸附行为提供了新的技术路径。

本文以环境中常见的聚氯乙烯(PVC)微塑料为研究对象,以菲及其4种衍生物为目标污染物,从宏观吸附学和微观分子光谱学角度深入探究了PVC与菲及其衍生物的吸附行为与相互作用机制。该研究为评估PAHs与MPs复合污染物在环境中的生态毒性效应提供了科学依据,并为环境中MPs与其它污染物的相互作用研究提供了新思路。

1 实验部分

1.1 样品制备

PVC微塑料(平均粒径120 μm , 东莞市鸿运塑胶有限公司)经乙醇、超纯水清洗后, 45 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥; 菲(PHE, 99%), 9-甲基菲(PHE- CH_3 , 97%)、9-甲醛菲(PHE-CHO, 98%)、9-硝基菲(PHE- NO_2 , 97%)和9-氯菲(PHE-Cl, 95%)均购自上海麦克林生化技术公司, 用无水乙醇配成0.5 g/L母液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 实验前用超纯水稀释至所需浓度。

1.2 实验仪器

采用LS-55荧光分光光度计(Perkin Elmer, 美国), 按特定激发/发射波长扫描PHE及其衍生物的荧光光谱, 以标准曲线法定量吸附实验溶液中剩余的PAHs浓度; FTIR光谱仪(Perkin Elmer, 美国)配置单点衰减全反射(ATR)附件, 在550~4 000 cm^{-1} 波段扫描吸附PHE及其衍生物后PVC的光谱(分辨率8 cm^{-1} , 累计扫描64次)。

1.3 吸附动力学实验

准确称取10.0 mg PHE及其衍生物标准品, 用无水乙醇溶解并定容至100 mL, 配制成质量浓度为0.1 g/L的PAHs储备液(乙醇体积分数 $\leq 0.1\%$), 于4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存备用。

使用移液枪分别移取1.00 mL PHE及其衍生物标准溶液至容量瓶中, 以超纯水定容至刻度, 配制得到PHE、PHE- CH_3 、PHE-CHO、PHE-Cl、PHE- NO_2 质量浓度分别为0.08、0.02、0.02、1、2 mg/L的目标溶液。将配制好的目标溶液分装至专用棕色玻璃瓶中, 每组实验加入(0.050 0 \pm 0.000 5) g PVC微塑料样品。

吸附实验在50 mL具塞棕色玻璃管中进行, 样品置于混匀仪(群安科学仪器有限公司)中, 避光条件下以80 r/min的转速振荡。根据预实验结果, 在设定吸附时间点(0.25、0.5、1、2、3、4、6、8、12、16、24 h)分别取样, 采用荧光光谱法测浓度。每组设置3个平行样, 并同步设置空白对照。

1.4 吸附等温线试验

分别配制一定浓度梯度的PHE(0.03~0.08 mg/L, 梯度0.01 mg/L)、PHE- CH_3 (0.1~0.2 mg/L, 梯度0.02 mg/L)、PHE-CHO(0.1~0.2 mg/L, 梯度0.02 mg/L)、PHE-Cl(0.5~1 mg/L, 梯度0.1 mg/L)和PHE- NO_2 (1~2 mg/L, 梯度0.2 mg/L)样品溶液各45 mL, 分装于50 mL棕色瓶中。向各体系中分别加入(0.050 0 \pm 0.000 5) g PVC微塑料, 置于混匀仪上以80 r/min转速振荡, 24 h后取样, 后续测定步骤与吸附动力学实验一致。

2 结果与讨论

2.1 PVC对PHE及其衍生物的吸附动力学特征

图1为PVC对PHE及其衍生物的吸附动力学曲线。可以发现, PVC对5种目标化合物的吸附能力呈现显著差异, 其吸附量大小依次为: PHE- NO_2 >PHE-CHO>PHE>PHE-Cl>PHE- CH_3 。结合“2.3”和“2.4”部分的分析可知, 吸附能力和速率的差异主要源于PVC的物理化学特性与不同取代基菲衍生物之间的复杂相互作用。

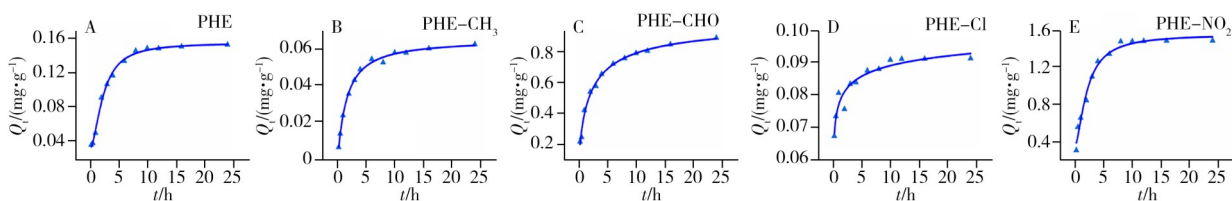


图1 PVC对PHE及其衍生物的吸附趋势图

Fig. 1 Adsorption trend plots of PVC for PHE and its derivatives

对PHE及其衍生物在PVC上的吸附动力学数据分别进行准一级、准二级动力学模型拟合(图2和表1)。结果表明, PVC对PHE及其衍生物的吸附机理较为一致; PVC对5种目标物的准二级动力学拟合相关系数(R^2)均高于准一级模型, 说明PVC对其吸附过程均以化学吸附为主。

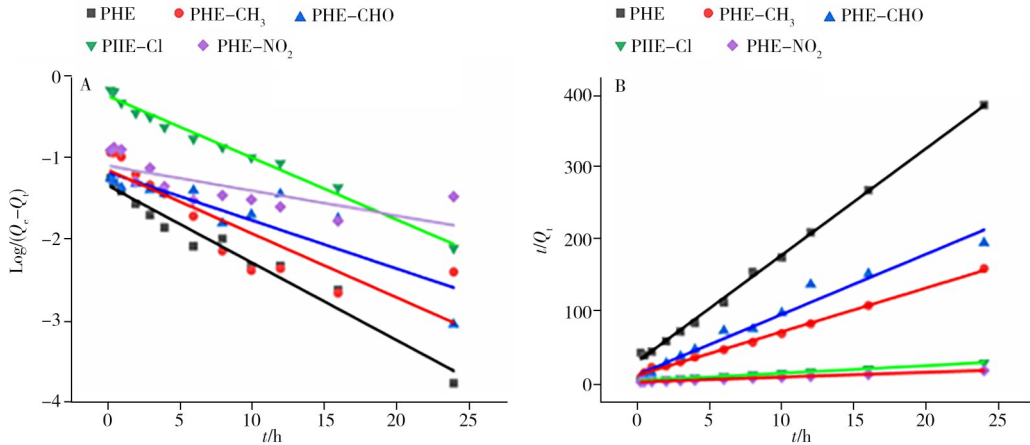


图2 PVC 吸附 PHE 及其衍生物的准一级(A)与准二级(B)动力学模型线性拟合图

Fig. 2 Linear fitting plots of pseudo-first-order(A) and pseudo-second-order(B) adsorption kinetic models of PVC for PHE and its derivatives

表1 吸附动力学拟合参数

Table 1 Adsorption kinetic fitting parameters

PAHs	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/(mg \cdot (g \cdot h)^{-1})$	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(mg \cdot (g \cdot h)^{-1})$	R^2
PHE	0.582 2	0.076 3	0.983	0.066 8	7.86	0.998
PHE-CH ₃	0.079 3	0.0306	0.497	0.118 2	6.97	0.966
PHE-CHO	0.071 4	0.078 7	0.745	0.902 9	4.06	0.996
PHE-Cl	0.066 5	0.059 4	0.744	0.911 6	0.69	0.997
PHE-NO ₂	0.046 0	0.095 5	0.964	1.491 5	19.51	0.999

2.2 PVC对PHE及其衍生物的吸附等温线模型

图3为PVC对PHE及其衍生物的吸附等温线拟合图,表2汇总了等温线模型的拟合参数。结合图3与表2参数可知,基于Langmuir模型,PVC对目标污染物的最大吸附量 Q_m 顺序为:PHE-Cl(1.80 mg/g) > PHE-CHO(1.64 mg/g) > PHE(1.47 mg/g) > PHE-CH₃(1.33 mg/g) > PHE-NO₂(0.76 mg/g),表明PVC的吸附行为与其表面性质及孔径结构密切相关。PHE-Cl吸附容量最高,主要源于-Cl与PVC分子链中氯原子间的强卤键作用,且其分子尺寸适中,更易在PVC内部扩散和吸附。

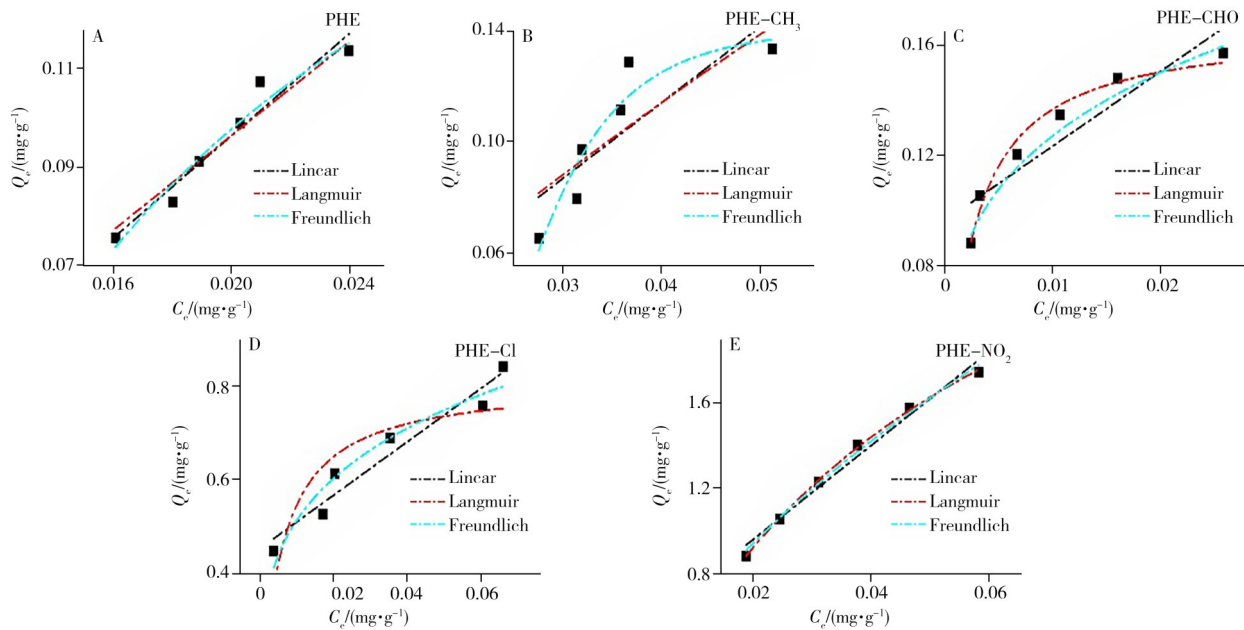


图3 PVC对PHE及其衍生物的等温线吸附模型图

Fig. 3 Isothermal adsorption model diagram of PVC for PHE and its derivatives

除 PHE-CH₃外, 其余4种菲衍生物吸附均较好符合 Linear 模型, 说明疏水分配是 PVC 吸附的主要机制, 同时也受其他作用干扰。其中, PHE-NO₂在 Linear 模型中的 K_d 值最高(22.24), 表明其在 PVC 与水相间的分配能力最强。Freundlich 模型进一步揭示了 PVC 的吸附机制: PHE-CHO 和 PHE-Cl 的 $1/n$ 值均为 0.24, 表现出显著的表面非均质性与化学吸附特征; 二者在 Langmuir 模型中的 K_L 值极高(分别为 400、200), 表明它们与 PVC 表面存在极强的亲和力, 这可能源于醛基、氯取代基与 PVC 分子链中氯原子之间的特异性卤键作用。PHE-NO₂的吸附行为较为特殊, 其 Freundlich 的 K_F 值最高(9.99)、 $1/n$ 值为 0.60, 化学吸附特征明显, 但 Langmuir 的 Q_m 值最低(0.76 mg/g), 可能是一 NO₂ 基团与 PVC 表面之间作用过强导致吸附位点快速饱和, 且较大的分子尺寸限制了其在孔隙内的扩散所致。相比之下, PHE-CH₃ 的 Freundlich 参数 $1/n \approx 1$ (0.92), 且 Linear 拟合效果不佳, 表明甲基与 PVC 基团间的疏水、弱偶极作用干扰了传统的分配过程。

表2 PVC对PHE及其衍生物的吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm model parameters of PVC for PHE and its derivatives

PAHs	Linear		Langmuir			Freundlich			
	K_d	R^2	Q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	
PHE	5.19	0.93	1.47	0.20	0.92	6.30	1.06	0.93	
PHE-CH ₃	2.74	0.61	1.33	3.09	0.62	2.21	0.92	0.61	
PVC	PHE-CHO	2.75	0.81	1.64	400	0.96	0.38	0.24	0.95
	PHE-Cl	5.77	0.92	1.80	200	0.68	1.53	0.24	0.92
	PHE-NO ₂	22.24	0.97	0.76	17.82	0.99	9.99	0.60	0.99

2.3 PVC对PHE及其衍生物吸附后的FTIR光谱特性

图4为PVC吸附PHE及其衍生物不同时间的动态一维光谱图。PVC在610、692、838 cm⁻¹处的强吸收峰为骨架特征峰, 均归属于C—Cl键伸缩振动; 964、1424 cm⁻¹处吸收峰源于—CH₂—弯曲振动; 1096 cm⁻¹处对应主链C—C键伸缩振动; 1246、1324 cm⁻¹处为—CHCl—中C—H的弯曲振动; 2912、2968 cm⁻¹处的特征峰则对应于—CHCl—中C—H的伸缩振动^[6, 20]。

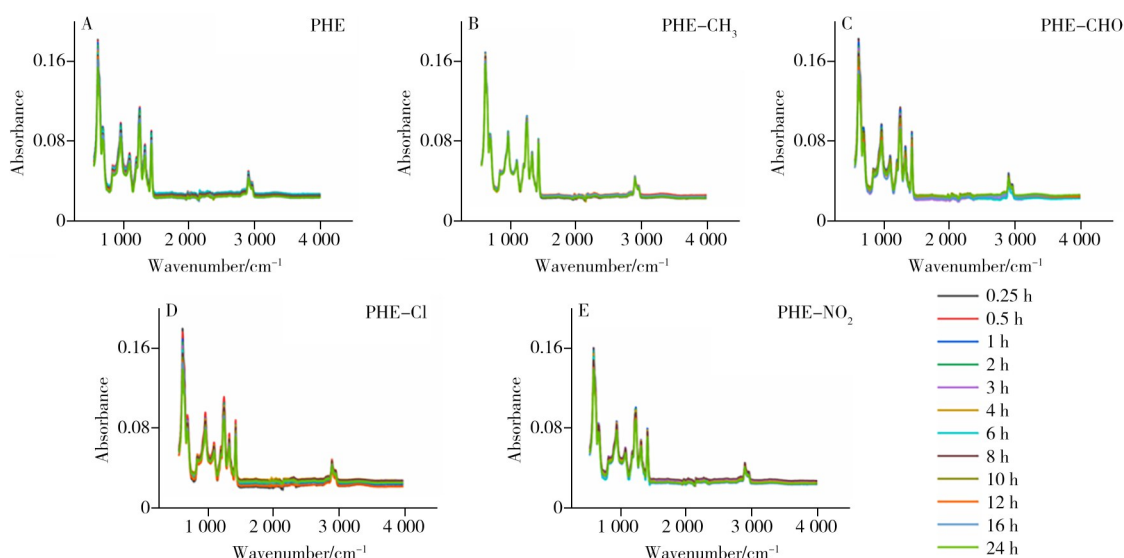


图4 PVC对PHE及其衍生物吸附后的FTIR光谱

Fig. 4 FTIR spectra of PVC after adsorption of PHE and its derivatives

2.3.1 PVC对PHE相互作用的2D-COS分析 以吸附时间为外扰, 对PVC吸附PHE的动态光谱图(图4A)进行二维相关谱计算, 图5和图6是其2D-COS放大图。根据Noda规则^[17-18], 可推断PVC吸附PHE过程中各特征峰的变化顺序为: C—Cl伸缩振动>—CHCl—中C—H的弯曲振动>—CH₂—弯曲振动>—CHCl—中C—H的伸缩振动>C—C伸缩振动。吸附初期, 强极性C—Cl键率先发生变化, 这是由于PVC侧基氯原子的孤对电子可与PHE芳香环的 π 电子体系之间形成Cl- π 相互作用, 且空间位阻小、动力学势垒低, 成为吸附的核心驱动力^[21]。由于氯原子附近链段发生构象重排, 在C—Cl键与PHE发生作用后, 邻近的—CHCl—基团中的C—H弯曲振动迅速响应。随后, —CH₂—弯曲振动出现变化, 说明

构象重排由局部向周围脂肪链段逐步传递,进一步拉近PVC与PHE分子间距离^[22-23]。构象调整基本完成后,—CHCl—中的C—H伸缩振动发生改变,一方面C—H键的空间取向趋于稳定并与 π 电子云定向作用,另一方面C—H作为氢供体与芳香环形成弱C—H $\cdots\pi$ 作用,通过电荷转移影响其电子分布,最终导致伸缩振动特征改变^[24-25]。主链C—C骨架伸缩振动最后响应,主要与PVC主链柔韧性及侧基氯原子空间位阻有关:主链柔性为构象调整提供基础,而氯原子位阻阻碍了结构扰动的快速传递,仅在局部链段稳定后才逐步传导至主链骨架^[26]。

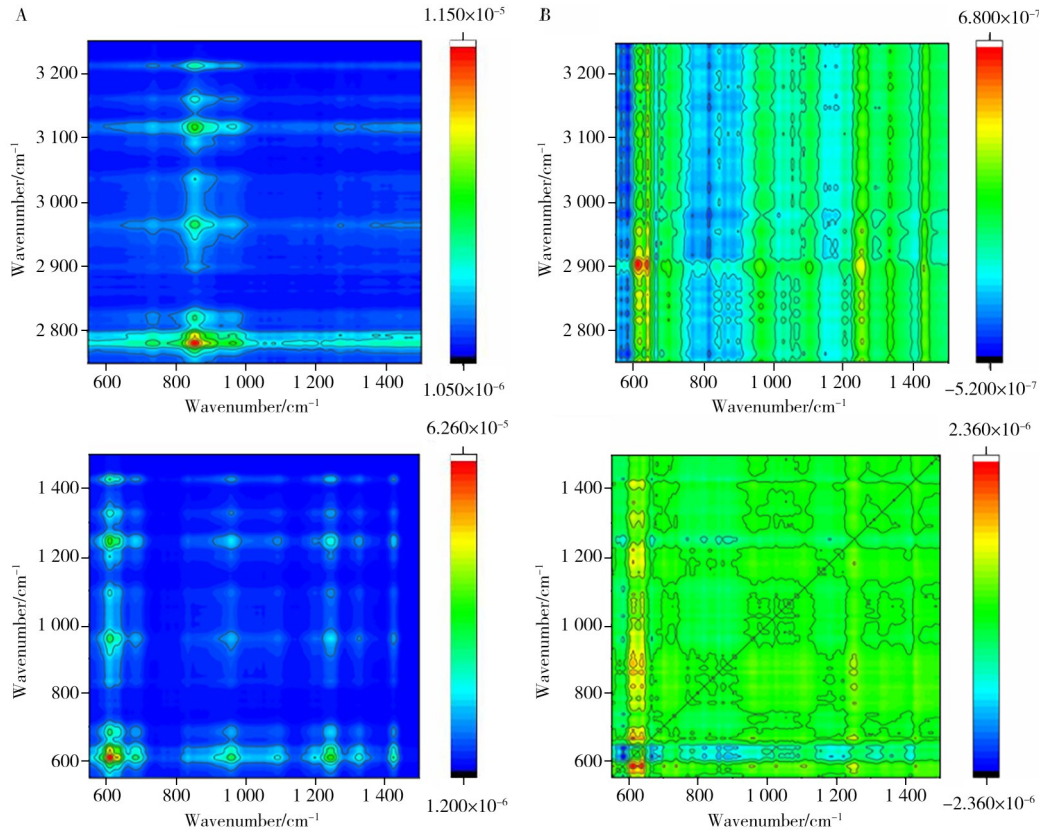


图5 PVC吸附PHE的同步(A)和异步(B)2D-COS局部放大图(550~1 500 cm^{-1} vs. 550~3 250 cm^{-1})
Fig. 5 Synchronous(A) and asynchronous(B) 2D-COS local amplified spectra of PVC adsorbing PHE (550~1 500 cm^{-1} vs. 550~3 250 cm^{-1})

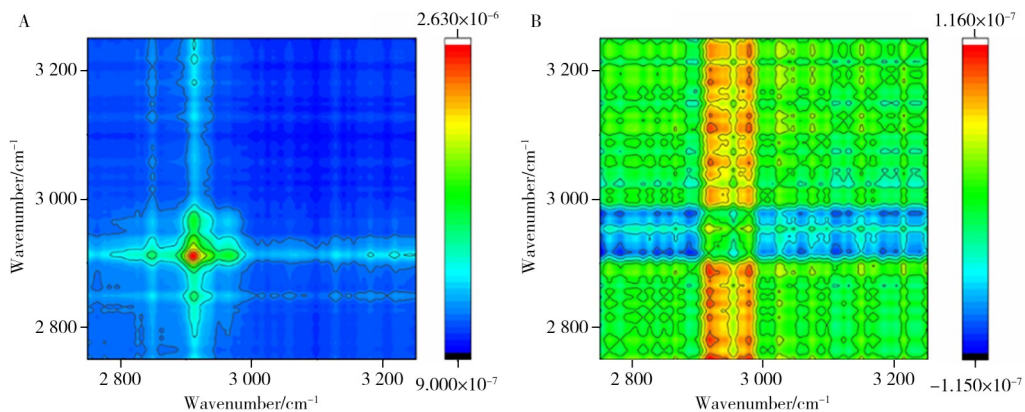


图6 PVC吸附PHE的同步(A)和异步(B)2D-COS局部放大图
Fig. 6 Synchronous(A) and asynchronous(B) 2D-COS local amplified spectra of PVC adsorbing PHE (2 750~3 250 cm^{-1} vs. 2 750~3 250 cm^{-1}) (2 750~3 250 cm^{-1} vs. 2 750~3 250 cm^{-1})

2.3.2 PVC对PHE-CH₃相互作用的2D-COS分析 对PVC吸附PHE-CH₃的过程进行二维相关谱分析。结果表明,PVC吸附PHE-CH₃过程中特征峰的变化顺序为:C—Cl伸缩振动>—CHCl—中C—H的弯曲振动>—CH₂—弯曲振动>C—C伸缩振动>—CHCl—中C—H的伸缩振动。首先,极性较强的C—Cl

键最先响应，主要依靠氯原子与PHE芳环 π 体系间的电子匹配性，二者形成的Cl- π 相互作用主导了初始吸附阶段^[27]。随后，—CHCl—中的C—H弯曲振动快速响应，并与—CH₂—弯曲振动表现出明显协同性。这是由于PHE-CH₃嵌入PVC链间隙时产生空间挤压，直接影响邻近氯原子的—CHCl—基团，使其通过键角调整释放位阻；同时脂肪链—CH₂—为避免与甲基空间碰撞也同步发生构象变化，因此二者均优先响应^[28]。与PHE相比，PVC吸附PHE-CH₃时主链C—C骨架振动响应提前，主要是甲基增强了对分子链的挤压作用，使链段拉伸加剧、体系能量上升，分子链通过优先弛豫快速调控能量，故而优先于C—H伸缩振动响应。—CHCl—中的C—H伸缩振动最后响应，原因可能是吸附初期分子空间取向持续变化，对该基团产生空间位阻，削弱了静电相互作用。

2.3.3 PVC对PHE-CHO相互作用的2D-COS分析 对PVC吸附PHE-CHO过程进行二维相关谱分析。结果表明，PVC在吸附PHE-CHO过程中特征峰的变化顺序为：—CHCl—中C—H的伸缩振动>C—C伸缩振动>—CH₂—弯曲振动>—CHCl—中C—H的弯曲振动>C—Cl伸缩振动。吸附初期，—CHCl—中的C—H伸缩振动率先响应，原因是醛基的羰基氧(O=C)可与邻近C—H键形成C—H \cdots O=C氢键，直接改变C—H键电子云分布，使其伸缩振动优先变化^[29]。主链C—C骨架振动紧随其后，主要由于醛基的空间构型与PVC主链C—C键匹配度较高，可驱动主链发生构象伸展以优化与PHE-CHO分子的空间适配^[30]。随后，—CH₂—弯曲振动出现响应，源于PVC分子中的脂肪链段与醛基之间通过范德华作用力发生相互作用，链段微调构象进而引发—CH₂—弯曲振动改变。与之相比，—CHCl—中C—H弯曲振动明显滞后，主要是前期形成的C—H \cdots O=C氢键增强了C—H键的刚性，抑制了C—H键角的调整，导致弯曲振动难以快速响应。C—Cl伸缩振动最后响应，是因为醛基的强吸电子效应降低了PHE芳香环电子云密度，使原本存在的Cl- π 相互作用显著削弱。

2.3.4 PVC对PHE-Cl相互作用的2D-COS分析 对PVC吸附PHE-Cl过程进行二维相关谱分析。结果表明，吸附过程中PVC特征峰的变化顺序为：—CHCl—中C—H的伸缩振动>—CH₂—弯曲振动>C—C伸缩振动>—CHCl—中C—H的弯曲振动>C—Cl伸缩振动。—CHCl—中C—H伸缩振动最先响应，这是由于PHE-Cl分子中的Cl原子电负性较强，可通过空间诱导效应吸引PVC中—CHCl—基团C—H键的电子云，使其极性与键能发生改变。随后是—CH₂—弯曲振动响应：PHE-Cl的苯环骨架具有平面共轭结构，与PVC脂肪链段间存在范德华引力与疏水相互作用；同时氯取代基的空间位阻促使PVC的—CH₂—链段发生构象微调，以减小分子间的空间位阻。主链C—C伸缩振动响应明显滞后，可能原因是PHE-Cl分子的平面结构与氯取代基的位阻效应共同限制了PVC主链的自由伸展与旋转，仅在—CH₂—链段完成初步构象适配、空间排斥减弱后，主链骨架才能逐步伸缩以优化与PHE-Cl分子的空间匹配。—CHCl—中C—H弯曲振动的响应更晚，是因为前期C—H键受诱导效应影响而刚性增强、键角可调性降低，加之主链C—C运动产生的空间约束，进一步抑制了其弯曲振动。C—Cl伸缩振动最后响应，主要是前期分子构象调整与电子云重排受限，且Cl原子自身空间位阻不利于快速形成吸附位点；仅在其他官能团完成响应、分子构型趋于稳定后，才因整体环境变化产生微弱振动，成为吸附过程中响应最晚的官能团。

2.3.5 PVC对PHE-NO₂相互作用的2D-COS分析 对PVC吸附PHE-NO₂过程进行二维相关谱分析。结果表明，吸附过程中PVC各特征峰的变化顺序为：C—C伸缩振动>C—Cl伸缩振动>—CHCl—中C—H的弯曲振动>—CHCl—中C—H的伸缩振动>—CH₂—弯曲振动。主链C—C伸缩振动最先响应，原因是硝基为强吸电子基团，高偶极矩通过空间场效应直接作用于PVC主链，引发电子云重构；同时硝基的平面三角形构型与PVC主链的锯齿形结构存在特定的空间适配性，驱动主链率先发生伸缩构象调整以降低分子间势能。紧随其后的是C—Cl伸缩振动。硝基强吸电子效应使PHE芳香环电子云密度显著降低，形成缺电子 π 体系，PVC分子中Cl原子易与缺电子芳香环形成Cl- π 相互作用，进而导致C—Cl键振动改变。随后为—CHCl—中C—H弯曲振动，这是主链构象调整与Cl- π 相互作用共同形成空间约束所致：主链C—C的伸缩运动改变了—CHCl—的局部环境，Cl- π 作用也间接影响C—H键电子云分布，使其刚性增强并产生弯曲振动响应。—CHCl—中C—H伸缩振动响应滞后于弯曲振动，这一异常源于硝基对该C—H键的作用需经主链与Cl原子次级传递才能实现。—CH₂—弯曲振动最后响应，可能因硝基的空间位阻效应与前期构象调整已基本完成，仅在体系趋于稳定后，通过小幅键角调整以适配

分子间弱相互作用, 因此成为吸附过程中最晚响应的官能团。

2.4 机理分析

PVC的吸附微观机理如图7所示。以PVC-PHE体系为基准, 通过对比菲及其衍生物体系官能团的响应顺序(表3)可见, 取代基类型对吸附机制具有显著调控作用。PHE-CH₃体系中, C—Cl键与—CHCl—中的C—H弯曲响应仍分别位居第1、2位, 说明甲基并未改变Cl- π 相互作用的主导地位; 但—C—C—骨架伸缩振动从第5位提前至第4位, 同时—CHCl—中C—H伸缩振动的响应顺序较基准滞后。表明甲基的空间位阻效应不影响初始吸附位点, 却降低了邻近C—H键的响应。PHE-CHO体系的响应规律发生明显转变: —CHCl—中C—H伸缩振动由第4位跃升至第1位, 而C—Cl伸缩振动由第1位降至第5位。说明醛基的羰基氧(C=O)作为强氢键受体, 通过与—CHCl—基团形成C—H \cdots O=C氢键取代了Cl- π 作用; 同时醛基的强吸电子效应降低了芳香环电子云密度, 使Cl- π 相互作用显著减弱。对于PHE-Cl体系, —CHCl—中C—H伸缩振动同样跃居首位, —CH₂—弯曲振动由第3位提前至第2位, C—Cl伸缩振动则滞后至第5位。表明取代基Cl的强电负性通过空间诱导效应优先激活PVC中C—H键; 其空间位阻促使脂肪链段(—CH₂—)进行构象调整; 而双氯原子间的空间与电子排斥, 显著抑制了PVC自身C—Cl键的早期响应。对于PHE-NO₂体系, 主链C—C骨架伸缩振动由第5位跃升至首位, C—Cl伸缩振动则相应调整为第2位; —CHCl—中C—H伸缩振动的响应顺序(第4位)与基准体系一致, 而—CHCl—中的C—H弯曲振动和—CH₂—弯曲振动分别滞后至第3、第5位。说明硝基的强吸电子性与高偶极矩通过空间场效应, 优先驱动PVC主链发生整体构象重构; 随后, 硝基导致的芳香环缺电子环境, 会激发Cl- π 弱相互作用, 参与吸附过程的后续调控。

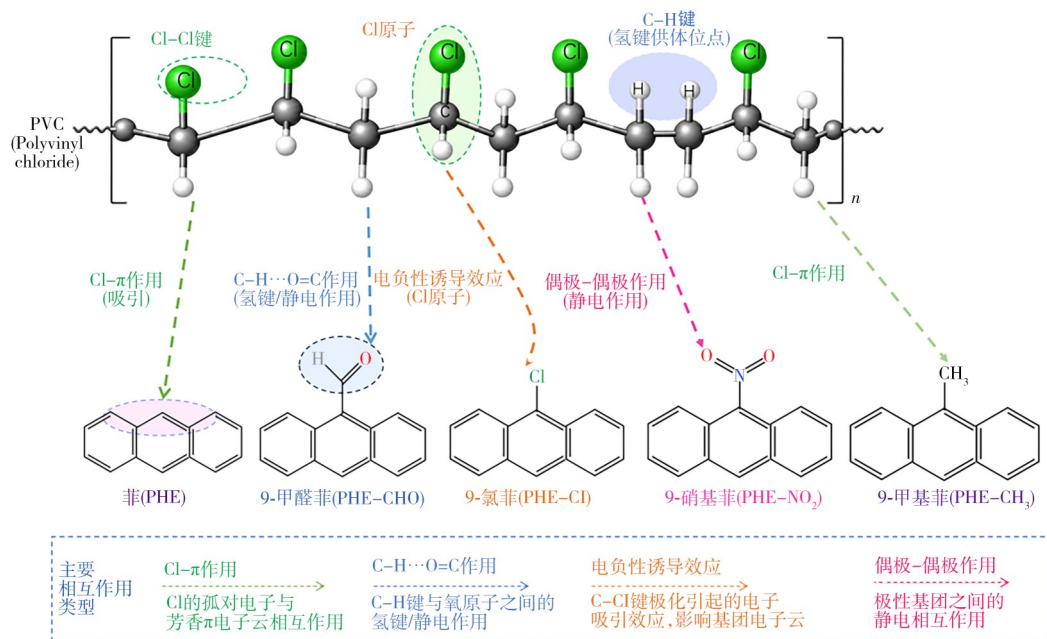


图7 PVC的吸附微观机理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the microscopic adsorption mechanism of PVC

表3 PVC吸附PHE衍生物时官能团的响应顺序

Table 3 Response sequence of functional groups during PVC adsorption of PHE derivatives

Position/cm ⁻¹	Functional group	PHE	PHE-CH ₃	PHE-CHO	PHE-Cl	PHE-NO ₂
610	C—Cl 伸缩振动	1	1	5	5	2
1090	C—C 伸缩振动	5	4	2	3	1
1246	—CHCl—中C—H的弯曲振动	2	2	4	4	3
1424	—CH ₂ —弯曲振动	3	3	3	2	5
2912	—CHCl—中C—H的伸缩振动	4	5	1	1	4

the numbers in Table 3 represent the sequential response order of the corresponding functional groups during the adsorption process (表3中的数字代表该官能团在吸附过程中的响应顺序)

上述结果表明,取代基通过氢键、诱导效应、空间场效应及空间位阻等,动态调控PVC链上极性位点(C—Cl、C—H)与主链骨架在吸附过程中的响应优先级:甲基以空间位阻微调脂肪链段响应;醛基通过C—H \cdots O=C氢键重构吸附路径并削弱Cl- π 作用;氯取代基借助诱导效应与空间位阻使C—H键与脂肪链段提前响应,同时抑制Cl- π 作用;而强极性的硝基则通过场效应主导主链构象重构,脂肪链段的响应则被显著延后。

3 结 论

本研究从宏观和微观角度系统探讨了PVC对菲及其衍生物的吸附行为与作用机制。宏观吸附实验表明,PVC对5种目标物的平衡吸附量顺序为:PHE-NO₂>PHE-CHO>PHE>PHE-Cl>PHE-CH₃;动力学拟合显示准二级动力学拟合效果最优,以化学吸附为主;等温线拟合中,除PHE-CH₃外,Linear模型对其余4种PAHs拟合效果良好,且PHE-Cl和PHE-CHO对PVC表现极高吸附亲和力,存在特异性相互作用。2D-COS结果进一步揭示,PVC对目标物的吸附主要依赖侧基C—Cl键与芳香环的Cl- π 相互作用,不同取代基可通过氢键、诱导效应、空间场效应等对吸附机制进行调控。研究表明,PVC对含—NO₂、—Cl、—CHO等吸电子取代基的PAHs衍生物具有更强的吸附选择性,此类污染物更易随MPs在环境中发生富集和迁移,进而改变其环境暴露路径与生物可利用性;同时,以化学特异性键合为主导的吸附相互作用,相对于单纯疏水分配作用,结合作用更强、解吸过程更缓慢,会延长PAHs环境滞留时长,提升复合体系潜在生态风险。对深入理解PAH环境迁移归趋、明确PAHs-MPs复合污染生态风险评估具有重要意义。

参考文献:

- [1] Camacho M, Herrera A, Gómez M, Acosta-Dacal A, Martínez I, Henríquez-Hernández L A, Luzardo O P. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 662: 22–31.
- [2] Zhou Q, Tu C, Fu C C, Li Y, Zhang H B, Xiong K X, Zhao X Y, Li L Z, Wanek J J, Luo Y M. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 703: 134807.
- [3] Luo Y M, Shi H H, Tu C, Zhou Q, Ji R, Pan X L, Xu X R, Wu C X, An L H, Sun X X, He D F, Li Y F, Ma Y N, Li L Z. *Chin. Sci. Bull.* (骆永明, 施华宏, 涂晨, 周倩, 季荣, 潘响亮, 徐向荣, 吴辰熙, 安立会, 孙晓霞, 何德富, 李艳芳, 马旖旎, 李连祯. 科学通报), **2021**, 66(13): 311–322.
- [4] Luo Y M, Tu C, Yang J, Han T Y, Li L Z, Li Y F, Zhang H B, Pan X L, Sun X X, Xu X R, Wu C X, Wang J, Tu C C, Meng X Z, Wang J D. *Occurrence Characteristics, Surface Alterations and Bioaccumulation of Environmental Microplastics*. Beijing: Science Press(骆永明, 涂晨, 杨杰, 韩婷婷, 李连祯, 李艳芳, 章海波, 潘响亮, 孙晓霞, 徐向荣, 吴辰熙, 王建, 涂晨晨, 孟祥周, 王俊丹. 环境微塑料赋存特征、表面变化和生物积累. 北京: 科学出版社), **2025**.
- [5] He D, Luo Y, Lu S, Liu M, Song Y, Lei L. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2018**, 109: 163–172.
- [6] He J, Zhang H, Yang R, Dong G, Jiang C, Wu Y, Chen L. *Appl. Spectrosc.*, **2025**, 79(1): 206–219.
- [7] Chen Y L, Sun K, Gao B. *Environ. Chem.* (陈雅兰, 孙可, 高博. 环境化学), **2021**, 40(8): 2271–2287.
- [8] Retnam A, Zakaria M P, Juahir H, Aris A Z, Zali M A, Kasim M F. *Mar. Pollut. Bull.*, **2013**, 69(1/2): 55–66.
- [9] Tang G, Liu M, Zhou Q, He H, Chen K, Zhang H, Hu J, Huang Q H, Luo Y M, Ke H W, Chen B, Xu X R, Cai M. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 634: 811–820.
- [10] Yan Y, Shen K W, Fan W, Liu Y Y, Gao J P, Li P, Han X, Li L N. *Langmuir*, **2024**, 40(6): 2957–2968.
- [11] Hu X, Yu Q, Waigi M G, Ling W, Qin C, Wang J, Gao Y. *Environ. Int.*, **2022**, 168: 107459.
- [12] Yu H, Yang B, Waigi M G, Li H, Wang J, Gao Y. *Chemosphere*, **2020**, 261: 127592.
- [13] Yang C, Wu W, Zhou X, Liu S, Pan X, Zhang Y. *Mar. Pollut. Bull.*, **2021**, 173: 113086.
- [14] Funari Jr R A, Frescura L M, de Menezes B B, Zanella R, Prestes O D, Adaime M B. *Environ. Pollut.*, **2023**, 318: 120919.
- [15] Xu C, Liang Y, Zhu X Y, Dong B, Su Q Z, Wang X H, Li D, Zhong H N. *J. Instrum. Anal.* (徐灿, 梁约, 朱晓艳, 董犇, 苏启枝, 王小慧, 李丹, 钟怀宁. 分析测试学报), **2025**, 44(12): 2649–2656.
- [16] Wang J M, Gao X. *J. Instrum. Anal.* (王佳敏, 高峡. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 936–946.
- [17] Yang R J, Liu H X, Shan H Y. *Two-dimensional Correlation Spectroscopy and Its Applications*. Beijing: Science Press (杨仁杰, 刘海学, 单慧勇. 二维相关谱技术及其应用. 北京: 科学出版社), **2022**.
- [18] I. *Appl. Spectrosc. Noda*, **2025**, 79(1): 69–76.
- [19] He J, Fu X, Ni F, Chen L, Yang R, Wu Y. *Water Res.*, **2022**, 224: 119024.
- [20] He J, Long J, Yang R, Dong G, Jiang C, Li X, Wu Y. *Spectrochim. Acta A*, **2026**, 352: 127563.
- [21] Tan S L, Lee S M, Lo K M, Roza A O, Tiekink E R T. *CrystEngComm*, **2021**, 23(1): 119–130.

- [22] Zhang M Z, Wang G H. *J. Beijing Univ. Chem. Technol.: Nat. Sci. Ed.* (张美珍, 王桂花. 北京化工大学学报: 自然科学版), **2000**, 27(2): 29-31.
- [23] Theodorou M, Jasse B. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1983**, 21: 2263-2274.
- [24] Bao Z Z, Chen Z F, Qi Z H. *Chin. J. Chromatogr.* (包振宗, 陈智锋, 祁增华. 色谱), **2021**, 39(8): 870-877.
- [25] Zhou Y, Ji S, Zhu Y, Liu H, Wang J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(49): 33378-33385.
- [26] Ye T. *Study on Crystallization Behavior of PVC and Its Related Application Mechanisms*. Hangzhou: Hangzhou Normal University(叶挺. PVC的结晶行为及其应用相关机理研究. 杭州: 杭州师范大学), **2011**.
- [27] Wagner J P, Schreiner P R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(42): 12274-12296.
- [28] Zhu J A, Lin Q S. *Chin. J. Mater. Res.* (朱静安, 林青松. 材料研究学报), **1996**, 10(6): 651-659.
- [29] Liu S, Wang H, Fang W, Li A, Men Z. *Opt. Lett.*, **2025**, 50(23): 7275-7278.
- [30] Yang L, Zhou X, Jia Z, Lv H, Zhu Y, Liu J, Yang Z. *Carbon*, **2020**, 167: 843-851.

(责任编辑: 盛文彦)