

环境相关浓度的烟头(Cigarette Butt)对自然水体重金属含量的影响

张振宇

云南师范大学地理学部, 云南 昆明

收稿日期: 2024年2月1日; 录用日期: 2024年3月23日; 发布日期: 2024年3月29日

摘要

烟头作为一种环境污染物, 随着社会发展和人口增加, 加之对烟头的不合理处置, 其进入环境特别是水体中的数量不断增加, 造成了烟头污染广泛存在。烟头进入水环境中, 其包含的上千种化合物和重金属等物质浸出到水体中, 对水体质量和水生生物产生影响。当前烟头污染的研究大多集中在对急性毒理试验和无脊椎生物危害方面, 但对环境水体中重金属含量的影响方面有待研究。实验选取了未受烟头污染的湖泊湖水进行实验, 设置空白组(空白)、低烟组($0.04 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)、高烟组($0.08 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)三个实验环境进行141天的控制实验, 以探究不同浓度烟头是否会对自然水体中重金属含量产生影响。结果表明: 使用ICP-MS (电感耦合等离子体-质谱仪)共检测并保留了Cu、Cr等10种金属元素结果。即使是在高烟处理($0.08 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)下, 水体中烟头浸出的重金属浓度仍然低于水体重金属危害标准, 该浓度未达到现实水体重金属污染的程度。6种金属元素(Cd、Pb、Co、Mo、As、Ni)浓度平均值低于 $1 \mu\text{g}/\text{L}$, 4种金属元素(Cu、Cr、Ba、Sr)浓度平均值高于 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 。根据单因素方差分析(ANOVA)结果, Cd、Co、Cu三种元素浓度对于烟头浓度的响应差异具有统计学意义($p < 0.05$)。

关键词

重金属, 烟头, 浸出率, 微塑料, pH

Effects of Environmentally Relevant Concentrations of Cigarette Butts on Heavy Metals Levels in Natural Water

Zhenyu Zhang

Faculty of Geography, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan

Received: Feb. 1st, 2024; accepted: Mar. 23rd, 2024; published: Mar. 29th, 2024

文章引用: 张振宇. 环境相关浓度的烟头(Cigarette Butt)对自然水体重金属含量的影响[J]. 可持续发展, 2024, 14(3): 776-787. DOI: 10.12677/sd.2024.143087

Abstract

Cigarette butts as an environmental pollutant, with the development of society and the increase in population, coupled with the unreasonable disposal of cigarette butts, the number of cigarette butts entering the environment, especially water bodies, has been increasing, resulting in widespread cigarette butts pollution. When cigarette butts enter the water environment, thousands of compounds and heavy metals contained in them leach into the water body, affecting the quality of the water body and aquatic organisms. At present, most of the studies on cigarette butt pollution focus on acute toxicological tests and invertebrate biohazards, but the effects on heavy metal content in environmental water remain to be studied. Lake water not polluted by cigarette butts was selected for the experiment, and three experimental environments were set up: blank group (no-cigarette), low smoke ($0.04 \text{ CBS}\cdot\text{L}^{-1}$), and high smoke ($0.08 \text{ CBS}\cdot\text{L}^{-1}$) for 141 days of a control experiment to explore whether different concentrations of cigarette butts would affect the heavy metal content in natural water. The results showed that 10 kinds of statistically significant metal elements such as Cu and Cr were detected and retained by ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometer). Even under high smoke treatment ($0.08 \text{ CBS}\cdot\text{L}^{-1}$), the concentration of heavy metals leached from cigarette butts in the water body was still lower than the hazard standard of heavy metals in the water body, and the concentration did not reach the actual level of heavy metal pollution in the water body. The average concentration of 6 metal elements (Cd, Pb, Co, Mo, As, Ni) was lower than $1 \mu\text{g}/\text{L}$, and the average concentration of 4 metal elements (Cu, Cr, Ba, Sr) was higher than $1 \mu\text{g}/\text{L}$. According to the results of one-way analysis of variance (ANOVA), there were significant differences in the response of Cd, Co and Cu to the concentration of cigarette butts ($p < 0.05$).

Keywords

Heavy Metals, Cigarette Butts, Leaching Rate, Microplastic, pH

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, 吸烟会对吸烟者和被动吸烟者的健康造成影响, 每年吸烟导致的死亡人数达 600 万, 这一数字到 2030 年将到达 800 万每年, 本世纪全球将有超过 10 亿死于吸烟[1]。据 The Tobacco Atlas (2018) 调查, 世界各地每年大约消费 5.7 万亿支香烟, 中国作为全球最大的卷烟生产国和消费国, 2018 年消费量占全球香烟总量的 41.9% [2]。随着人口增加等因素, 烟草消耗量也将增加。烟草制品消耗产生的烟头至少有三分之二得不到合理处置, 被随意丢弃在环境之中。除了会对生物健康安全造成危害, 卷烟的大量消耗所造成的环境问题也相当严重, 如水体污染、垃圾污染等, 而这一点却鲜有人研究。

烟草产品的大量消耗和不断增加, 加上对烟头的不合理处置, 使得烟头来成为近几年世界上最常见的垃圾之一。丢弃在环境中的烟头包含四个部分: 过滤嘴、燃烧产生的烟草灰烬、未燃烧的烟草和卷烟纸。烟头中包含了数千种化学物质, 包括有毒金属、类金属、尼古丁、BTEX、多环芳烃(PAHs)等和其他化合物, 其中对水生生物有害的超过 40 种[3], 这些化学物质保留在烟头这四个部分中, 向环境中释放, 它们可能成为环境的潜在污染源。经证实, 一根烟头中发现的尼古丁可污染 1000 升水[4]。进入水环境后,

其中的化学物质会浸出到水体中,可能对水生生物构成威胁。此外,用于吸收和过滤气相和液相香烟化学成分的过滤嘴,世界上 90% 以上的过滤嘴都是由醋酸纤维素制成,一根烟头的过滤嘴由上万根醋酸纤维素纤维挤压而成,这种聚合物分解缓慢,需要长达 14 年才能完全分解[3],这使得烟头在水环境的危害具有持久性。同样,即使是未点燃的烟头也会对醋酸纤维素滤嘴也会对水生生物产生有害影响[5]。烟头废物的这些特性使其对环境的影响尤为严重,人们对烟头污染也愈加关注。

被丢弃在环境中的烟头随着暴露时间的增加和淋溶作用的影响,烟头中的金属元素释放到环境中,由于各金属元素的浸出率存在差异,各金属元素在环境中的浓度也各有不同。烟头成为环境中重金属污染的潜在来源之一。水体重金属污染成为全球性重点关注的环境问题[6]。Dobaradaran 等发现,乱丢的 CBs 是长期重金属污染(即沿海地区的汞和铅)的主要来源[7]。重金属包括铅、汞、镉、铬等金属元素以及类金属砷元素等。重金属具有污染持久性、难降解、生物毒害性大且不易迁移等特点[8],水体中的重金属污染物经食物链富集放大作用最终会对水生生物及人类健康产生危害[9]。例如,2008 年云南省阳宗海砷污染事件对阳宗海的生态系统造成严重危害,沉积物枝角类记录显示,其通量在砷污染发生后下降了 10 倍以上,其中大型枝角类溞属的通量在 2013 年降到极低值[10]。

因此,由于烟头污染的普遍性、持久性和毒性,开展烟头污染物对自然水体中重金属污染状况研究具有重要意义。本研究分析了较长时间尺度下烟头的重金属释放过程,以及 3 个浓度(0、0.04 CBs/L、0.08 CBs/L)烟头污染物对水体的影响,旨在揭示烟头对自然水体中重金属含量的潜在影响,为自然环境中烟头污染物防治和水体重金属污染造成的生态风险防控提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 试验对象

试验选取云南省烟草市场消费比例较高的硬盒紫云烟,试验所使用的烟头(Cigarette butt)由真空抽滤泵燃烧抽滤模拟人吸烟过程制备得到,烟头长度基本一致(保留至过滤嘴上方 1 cm 左右),并保留有燃烧产生的烟草灰烬、未燃烧的烟丝和滤嘴。烟头制备后使用密封袋保存,防止烟头中燃烧后产生的易挥发物质逸散。

2.2. 试验方法与试验设计

选取额定体积 200 L 的黑色牛筋桶作为一个实验单元,共 12 个。实验步骤见图 1。每个桶加入 150 L 左右自来水,曝晒 2~4 天去除 Cl_2 。从 4 个未受金属污染的云南师范大学校园湖水体中捞取湖水,湖水经 64 μm 的浮游生物生物网过滤。将混合后的 4 个湖的湖水按比例加入每个实验单元中,总计加入湖水 15 L 左右,最终水体体积大致为 175 L。实验共设置空白、低烟、高烟 3 个处理组,即空白组、低烟组、高烟组,每个处理组设 4 个重复,总计 12 个实验单元。其中空白组不加入制备的烟头,低烟组加入 7 个烟头,对应浓度为 0.04 CB/L,高烟组加入 14 个烟头,对应浓度为 0.08 CB/L。

2.3. 样品处理

实验样品通过柱状透明采样管(内径 2.5 cm,长度 60 cm)采集,采集后使用 0.45 μm 针头滤膜进行过滤。重金属测样前处理:加入浓度 2% 硝酸进行酸化,加入超纯水定容至 10 ml,并摇匀混合。

2.4. 数据处理

计算各实验单元的各金属浓度和标准差。使用 ICP-MS (电感耦合等离子体-质谱仪)共检测包括 Cr、Fe、Mn、Ni、Co、Cu、Zn 等在内的 15 种重金属、类金属等金属元素的浓度。考虑到仪器误差、检测限

问题和烟头所含主要金属元素，保留了 Cu、Cr、Ba、Sr、Cd、Pb、Co、Mo、As、Ni 等 10 种具有统计学意义的金属元素结果。

采用单因素方差(ANOVA)——Tukey HSD 检验，比较对照组(无烟)与高、低烟组间各金属元素浓度的差异，当 $p < 0.05$ 时，视为存在显著性差异。相关系数 r 代表相关性统计分析。ANOVA 分析采用软件 IBM SPSS Statistics 26 完成。通过 Microsoft Excel 2019 和 origin 2022 进行制图。

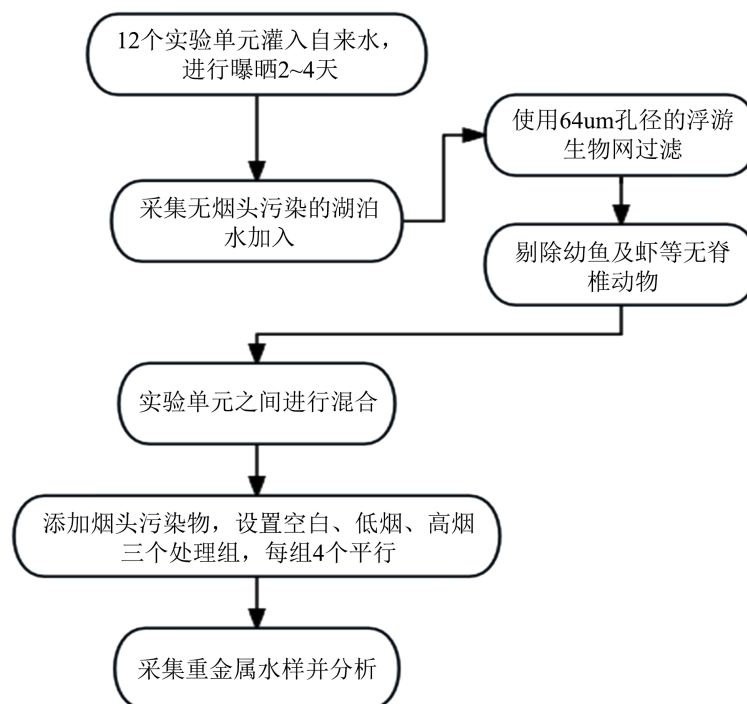


Figure 1. Experimental procedure flow chart
图 1. 实验步骤图

3. 结果与分析

3.1. 水体金属含量随暴露时间的变化趋势

不同暴露时间水体重金属的平均浓度如图 2 所示。样品共经历 8 次采样，历时 141 天。首次采样为加入污染物前(第 0 天)采样，随后加入污染物即烟头，而后每隔 7 天采一次样，而后间隔 16 天，最后一次为次年(第 141 天)。三个处理中的水体金属含量都比较低。水体中重金属平均浓度依次为： $Cd < Pb < Co < Mo < As < Ni < Cu < Cr < Ba < Sr$ 。6 种金属元素(Cd、Pb、Co、Mo、As、Ni)浓度平均值低于 $1 \mu\text{g/L}$ ，4 种金属元素(Cu、Cr、Ba、Sr)浓度平均值高于 $1 \mu\text{g/L}$ 。

Cd 元素浓度在三个处理中差异显著($F_{2,88} = 25.303, p < 0.05$)。空白组、低烟组、高烟组平均浓度分别为 $20.6 \mu\text{g/L}$ 、 $29.7 \mu\text{g/L}$ 、 $41.8 \mu\text{g/L}$ 。三个处理的初始 Cd 浓度差异较小，空白组浓度在整个试验过程中变化很小，浓度始终在 $20 \mu\text{g/L}$ 的左右轻微变化。低烟组和高烟组 Cd 元素的平均浓度在加入污染物 7 天后迅速升高，显著高于空白组，随后下降。随着烟头暴露时间的增加，高烟组浓度不断升高，高烟组平均浓度最高为 $51.0 \mu\text{g/L}$ (第 51 天)。三个处理组初始采样和最终采样的平均浓度的差值分别为：空白组 $2.5 \mu\text{g/L}$ 、低烟组 $18.25 \mu\text{g/L}$ 、高烟组 $34.42 \mu\text{g/L}$ ，与空白组相比，低烟组、高烟组 Cd 元素初始和最终浓度随时间变化差异显著，Cd 元素的浓度随着暴露时间的增加而升高，烟头内金属元素释放并在水体累积。

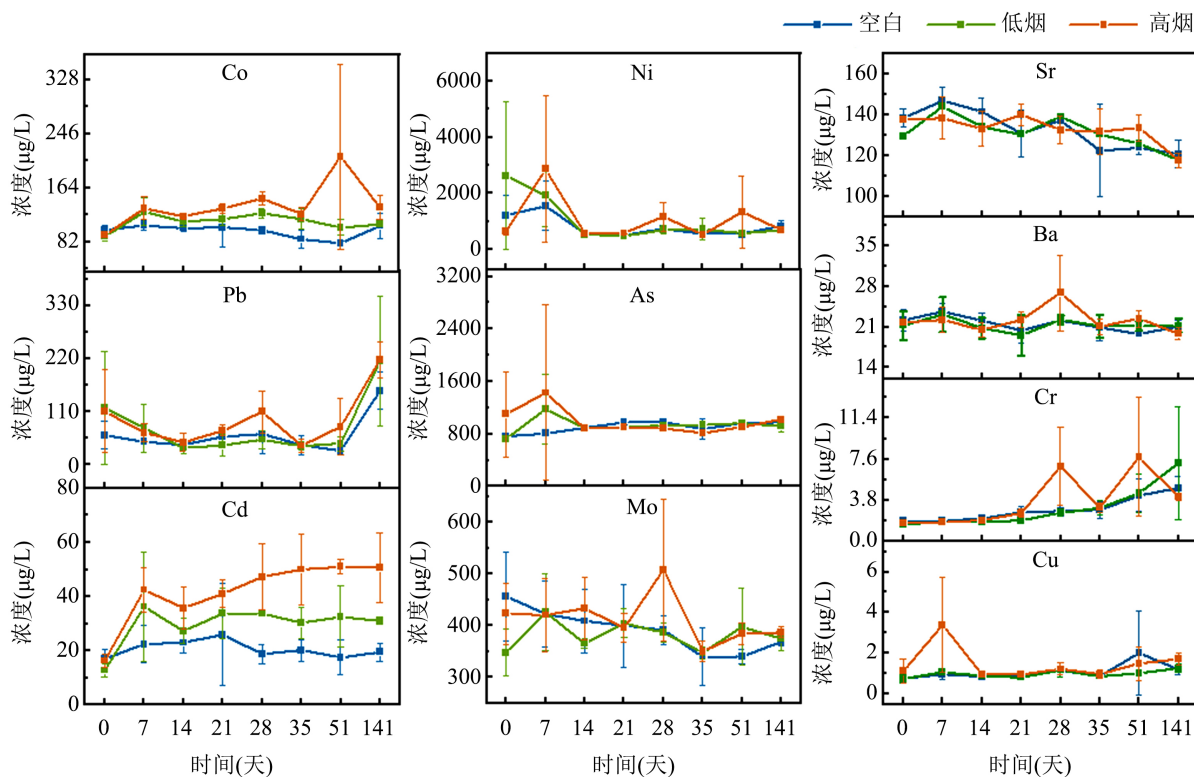


Figure 2. Change of heavy metal content in water with exposure time

图 2. 水体中重金属元素含量随暴露时间变化

Co 元素浓度在三个处理中差异显著($F_{2,88} = 10.419, p < 0.05$), 同时总体上随暴露时间的增加而升高。Co 元素在平均浓度上, 高烟组 > 低烟组 > 空白组。随着烟头暴露时间的增加, 三个处理中的 Co 浓度差异不断增大, 高烟组浓度波动上升, 低烟组在加入烟头之后 Co 浓度上升, 而后浓度保持在相对稳定的状态, 均高于空白组平均浓度。空白组 Co 浓度变化不大, 平均浓度总体保持在 $100 \mu\text{g/L}$ 左右。三个处理组初始采样和最终采样的平均浓度的差值分别为: 空白组 $6.0 \mu\text{g/L}$ 、低烟组 $18.5 \mu\text{g/L}$ 、高烟组 $41.5 \mu\text{g/L}$ 。

Cu 元素浓度同 Cd、Co 元素一样, 在三个处理中差异显著($F_{2,88} = 3.589, p < 0.05$)。加入烟头 7 天后, 测得高烟组出现极值 $6.585 \mu\text{g/L}$, 而后降低至与空白组、低烟组相近浓度。三个处理组初始采样和最终采样的平均浓度的差值分别为: 空白组 $0.45 \mu\text{g/L}$ 、低烟组 $0.53 \mu\text{g/L}$ 、高烟组 $0.61 \mu\text{g/L}$ 。

除了 Cd、Co、Cu 元素在三个处理间差异显著, 其他 7 种元素的差异并不显著, 变化趋势也各异。总体而言, Sr 元素在 10 种重金属元素中浓度最高, 平均值约为 $130 \mu\text{g/L}$ 。烟头的加入并没有使水体中 Sr 浓度产生明显的变化。可见, 加入烟头只能使水体中 Cd、Co、Cu 元素浓度升高并产生显著差异, Pb、As 等元素则不然甚至浓度随着暴露时间的增加而降低。

3.2. 不同处理下各重金属元素浓度的响应关系

10 种重金属元素浓度对高烟、低烟、无烟三个处理的响应关系如图 3 示。

根据单因素方差分析(ANOVA)结果, Cd、Co、Cu 三种元素浓度对于烟头浓度的响应具有显著性差异($p < 0.05$)。Pb、Mo 等在内的其他 7 种元素浓度与添加的烟头浓度的响应并无显著性差异($p > 0.05$)。

从平均浓度上看, 三个处理下的 Cd 元素浓度具有显著性差异($F_{2,88} = 25.303, p < 0.001$)。高烟组、低烟组、空白组平均浓度分别为 $41.8 \mu\text{g/L}$ 、 $29.7 \mu\text{g/L}$ 、 $20.6 \mu\text{g/L}$, 烟头的添加使得水体中 Cd 元素浓度发生

变化, 并与其加入的烟头浓度条件相对应。同样, Co 元素在平均浓度上差异较大, 即高烟组(137.0 $\mu\text{g/L}$) > 低烟组(112.6 $\mu\text{g/L}$) > 空白组(98.1 $\mu\text{g/L}$), 差异显著。Cu 元素浓度对于三个处理组的烟头浓度的响应具有显著性差异($F_{2,88} = 3.589, p < 0.001$)。但有所不同的是, 低烟组平均浓度 0.98 $\mu\text{g/L}$ 低于空白组的浓度 1.088 $\mu\text{g/L}$, 数值离散程度也大于低烟组。可见, 空白组、高烟组 Cu 浓度平均值也明显高于中位值。

Pb、As、Ni 元素在平均浓度上, 高烟组 > 低烟组 > 空白组。Mo、Ba、Sr 元素在平均浓度上, 高烟组 > 空白组 > 低烟组。这些元素在组间浓度上不存在显著差异。烟头污染物的添加并不能使水体内 Mo、Ba、Sr 等元素产生有效响应。

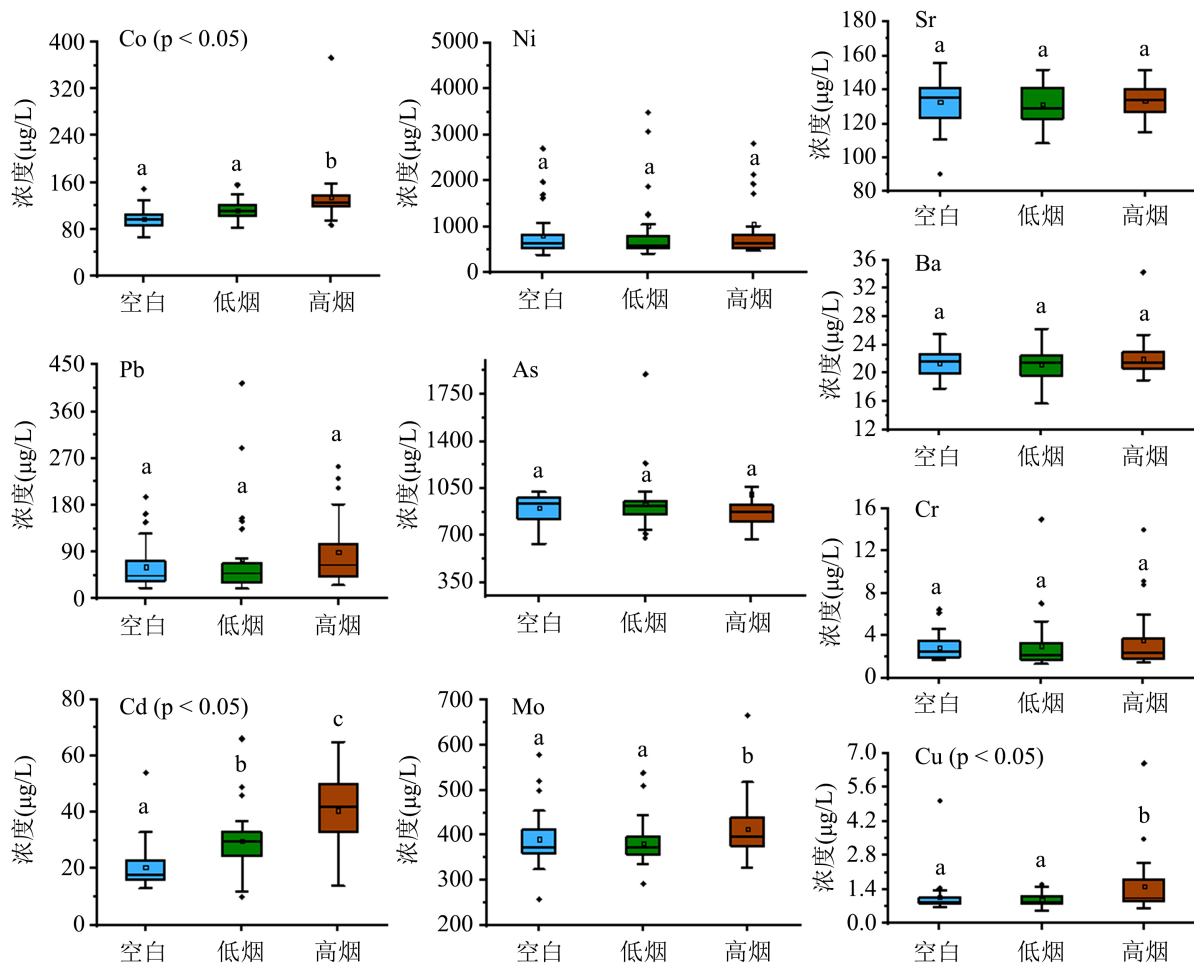


Figure 3. Box plot of the concentration of various heavy metals under different treatments
图 3. 不同处理下各种重金属元素浓度箱线图

4. 讨论

4.1. 烟草本身和环境条件等影响烟头中释放到水体重金属的浓度

烟头中释放到水体中的重金属浓度受多种因素影响。一方面是烟草制品本身含有的重金属含量。烟草中的金属元素存在于烟草植物本身, 存在于烟草在烘烤、发酵、加工和老化过程中形成的化学物质中, 也存在于卷烟和被丢弃的烟蒂中。这些金属元素在烟草植株中的积累受土壤金属含量的影响[11]。此外, 空气中的污染物和生长环境内污染水体也是烟草植物金属获取来源[12]。因此, 不同环境条件下生产的烟

草制品中的重金属元素含量也不相同,本研究结果与之前相关研究的重金属含量也有所差异。另一方面,烟头进入水体之后,重金属浸出受环境条件影响(如混合状态、温度、暴露时间、pH [13]等)。烟头进入水体后搅动混合可能促进金属元素从烟头中渗漏出来,暴露时间也可能引起其金属元素浓度的变化。此外,各种金属元素其自身的浸出率也是一个重要因素。

就烟头而言,含有香烟滤嘴和残留烟草的烟头(SCBs)其毒性高于不含烟草的烟头滤嘴(SFs)和未燃烧的香烟(USFs) [14] [15],部分重金属数据详见表 1。SCBs、SFs 和 USFs 三种类型浸出液中的 Cd、Hg、Pb、Ni 等重金属浓度存在显著性差异($p < 0.05$)。本实验选取带有残留烟草、烟草灰烬和过滤嘴的烟头,保留至滤嘴上方 1 cm 左右,目的是更合理地模拟吸烟的过程,也能更准确地反映丢弃的烟头对环境的影响,而不仅仅是过滤嘴的影响。

香烟中包含有数千种化学物质,点燃后会产生颗粒和烟雾,烟雾中包含挥发性物质等在内的大量化学物质,如水分、氮气、二氧化碳、氮氧化物和挥发性硫化物[16]。颗粒物被由醋酸纤维素组成的过滤嘴截留下来。一般来说,一根香烟的重量约为 1 克,根据香烟类型的不同,其烟草含量可能在 0.65 至 1 克之间变化。香烟点燃后内含的大部分化学物质转化为烟雾逸散到空气中,只有部分以颗粒或者焦油等形式留存在滤嘴中,因而对香烟内污染物质的毒性评估不太准确,实际危害程度应该更高。本研究中所测的重金属浓度都比较低,可能与仅分析了滤嘴中存留的重金属有关。

Table 1. Average concentrations of heavy metals in leachate of SCBs^a, SFs^b and USFs^c (\pm SD) [15]

表 1. SCBs^a、SFs^b 和 USFs^c 渗滤液中重金属浓度均值(\pm SD) [15]

重金属元素	SCBs (μ g/L)	SFs (μ g/L)	USFs (μ g/L)	p-value (between groups)
Cd	3 \pm 0.05	0.3 \pm 0.001	0.1 \pm 0.008	<0.001
Hg	3 \pm 0.01	3 \pm 0.02	2 \pm 0.01	0.002
Pb	2.5 \pm 0.009	1 \pm 0.04	2 \pm 0.01	<0.001
Ni	629 \pm 5.15	615 \pm 4.32	575 \pm 4.55	<0.001
Fe	758 \pm 6.10	742 \pm 5.11	722 \pm 5.14	0.001
Co	734 \pm 6.22	729 \pm 4.12	725 \pm 5.11	0.179
Cu	36 \pm 0.45	32 \pm 0.6	34 \pm 0.31	0.218
Cr	89 \pm 0.21	87 \pm 0.05	83 \pm 0.40	0.325
Mn	126 \pm 0.25	52 \pm 0.04	53 \pm 0.11	<0.001
Zn	79 \pm 0.35	59 \pm 0.04	53 \pm 0.10	<0.001

^aSCBs: Smoked cigarette butts with tobacco (含有残留烟草和过滤嘴); ^bSFs: Smoked filters without tobacco (不含残留烟草的过滤嘴); ^cUSFs: Unsmoked filters (未燃烧使用的过滤嘴)。

4.2. 水体重金属浓度与金属元素浸出率、浸出时间的关系

当烟头与液体接触时,就会产生浸出行为。pH 值、浸出过程、接触时间、络合剂等理化因素都会影响烟头内金属元素释放[11]。Moerman 等指出,各金属的浸出率不同。例如,超过 50%的 Fe 和 Sr 从 CBs 浸出,而 Ti 的浸出率低于 1% [17]。部分重金属浸出率见图 4。Ba 的浸出率虽仅 21%,但是可能其本身浓度高,仍然是浓度最高的元素之一,同时, Cd 和 Pb 的浓度最低,这些与 Koutela [18]的结果一致。

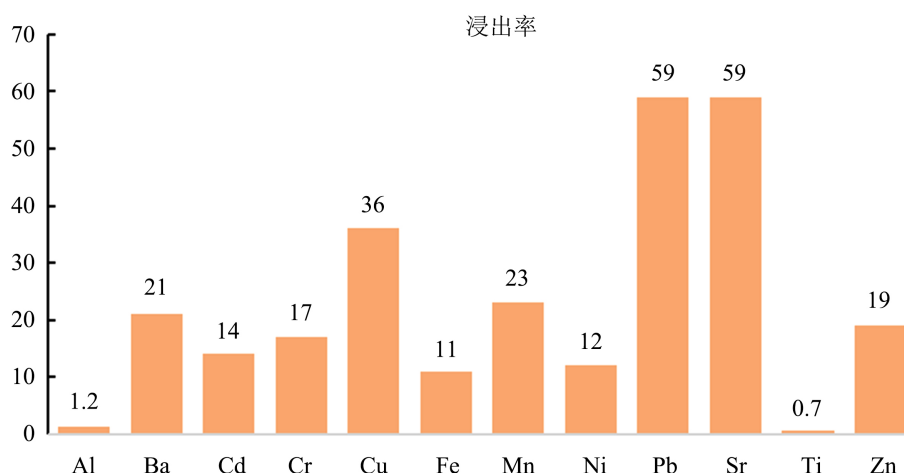


Figure 4. Leaching rate of some heavy metals in CB (%) [17]

图 4. CB 中部分重金属的浸出率(%) [17]

在不同的环境化学条件下，还需考虑从重金属元素从 CBs 中释放速率的差异。水体 pH 值的变化会影响重金属的浸出行为，在中性或更低的 pH 情况下，重金属更容易溶解浸出[19]。Moerman 等人对于 pH 对 CBs 中浸出的速率的影响研究发现，在 pH4、5 和 6 时，从 CBs 向溶液中浸出的重金属浓度并没有显著差异[20]，而另一项研究报告称，烟头的重金属渗滤液的 pH 值在 2.9~9.2 之间存在显著差异[21]。此实验 pH 值范围在 7~9.28 范围内。pH 在此实验中对烟头中重金属元素浸出的影响尚需进一步探讨。

Moerman 研究发现，随着 CB 暴露时间的增加，Ba、Fe、Mn、Sr 等浸出金属的浓度升高，而 Ni、Pb、Ti、Zn 等金属的浓度变化微乎其微。此外，随着暴露时间的延长，浸出的 Al、Cr、Cd、Cd 的浓度降低[17]。本研究的暴露时间最长为 141 天，计划采样至 51 天。根据 Moerman 和 Potts 的结果[17]，从 CBs 中浸出的金属(Al、Ba、Cd、Fe、Mn、Pb、Sr 和 Ti 进入去离子水的最大水平发生在暴露 34 天后。而浸出的 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的最大浓度出现在暴露第 1 天和第 7 天。在本研究中，水体中的所有重金属都以不同的速率变化。低烟组和高烟组 Sr、As 元素最大浓度出现在暴露第 7 天后，而后 As 浓度在处理间差异变得很小，而 Sr 浓度波动下降。Cd 浓度在暴露第 7 天后大幅度上升，低烟组于此达到最大浓度，高烟组在第 51 天后达到最大浓度并基本稳定。高烟组 Cu、Ni 元素也在暴露第 7 天后达到最大浓度。高烟组 Co 元素在暴露 51 天达到最大浓度与之不同的是，Pb 元素在添加烟头之后下降。两项研究存在较大差异，其原因可能与烟头初始元素浓度、盐度、DOC、烟头数量等有关。此外，烟头在水体内不仅仅是重金属元素的源，也是重金属元素的汇。烟头中的微塑料也是影响水体重金属浓度的重要因素之一。微塑料(MPs)表面的重金属含量与周围环境中的重金属浓度有直接关系[22]。微塑料已被观察到对重金属具有很高的亲和力，MPs 颗粒中重金属的浓度要高出 10~100 倍[23]。烟头投入水体中发生分解，破碎成更小的颗粒，其中陈旧微塑料颗粒对重金属的吸附率有显著提高[24]，颗粒变小，表面积增大[25] [26] [27]，表面粗糙度升高，结晶度降低，孔隙度升高，携带金属阳离子的能力增强，提升了微塑料吸附的能力。Pb、As、Sr 等金属浓度在加入烟头后降低或浸出后降低，可能与微塑料吸附重金属相关。水体内本身存在微塑料，烟头浸入水体后也会分解出微塑料，烟头中金属在加入后发生快速释放，而后缓慢释放，在整个暴露过程中，微塑料的吸附作用发生或重金属与其他物质形成不溶性金属化合物，导致水体内重金属浓度下降。浸泡水中不溶性金属化合物的形成可能会降低暴露时间中溶解金属的水平[17]。微塑料对各种重金属元素的吸附作用可能各有差异，对金属浓度的影响也不尽相同。当前微塑料对各种金属元素的吸附影响尚无明确结论。

暴露期内, 重金属元素浓度升降趋势产生的原因也可能是由于沉淀和吸附过程等[18]。浮游植物和浮游动物与水体重金属也存在着一定关系, 重金属在进入水体后, 会被浮游生物吸收, 同时又很难被代谢出体内, 重金属会与金属结合蛋白结合(如金属硫蛋白) [28], 导致在体内富集。部分浮游植物外部结构的官能团能够吸附重金属[29], 浮游植物吸收后重金属浓度升高。摄入重金属的浮游植物被浮游动物摄食, 加上通过水流进入浮游动物体内, 重金属在浮游动物体内不断累积并持久存在, 以及在食物链中传递。一般情况下, 浮游植物更能从水中直接富集重金属[30], 浮游植物的重金属含量高于浮游动物[31] [32]。当生物死亡后, 生物体内的重金属元素随之进入沉积物中, 使水体内重金属浓度降低。

4.3. 重金属元素 Cd、Co 分析

在进一步的相关研究中, 有研究指出, 从 CBs 浸出到溶液中的重金属量, 在很大程度上取决于重金属的种类[17]。此外, 各种重金属的化学性质也会影响其在烟头中的释放。Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 等部分重金属是机体生理代谢所必需的生物元素。然而, 必需金属和其他非必需金属的过量仍可能影响生物的健康影响生态系统[33]。重金属产生毒性效应的浓度范围低, 一般在 1~10 mg/L, 毒性较强的重金属则在 1~10 $\mu\text{g/L}$ 左右[34]。

Cd 在此前众多研究中, 基本都是浓度最低的重金属元素, 也是研究最多的有毒重金属元素之一。Cd 是环境中最常见的有毒金属污染物之一[35], 暴露在 7.5 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd 就会使鲤科鱼 minnows 的骨骼发生变形[36]。

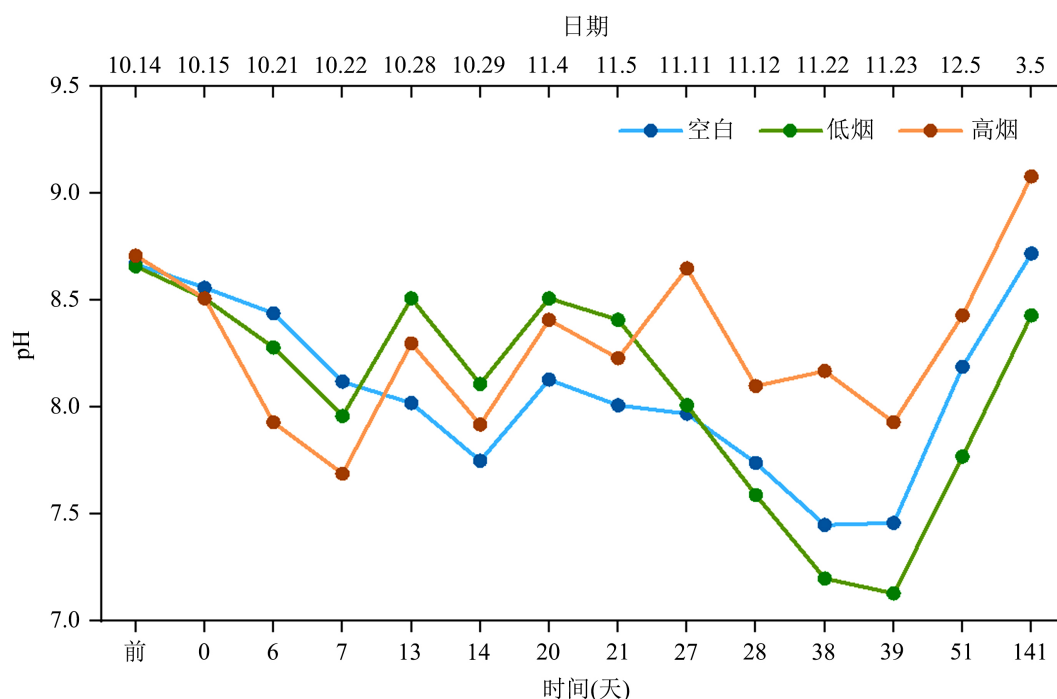


Figure 5. Trend chart of pH changes during exposure period
图 5. 暴露期间 pH 变化趋势图

该实验中 Cd、Co 浓度最高值为 66 $\mu\text{g/L}$ 和 373 $\mu\text{g/L}$, 远低于国家污水综合排放标准的 0.1 mg/L 和 1 mg/L。以 Cd、Pb、Cu 进行吸附试验发现, 在 pH 值为中弱酸性时, 三种元素都以自由粒子的状态存在于吸附液中[37], 在 pH 值为弱碱性时, 三者的存在状态存在显著差异, Cd 的状态为离子, 铅为离子与

水解产物共存状态, Cu 则大部分产生沉淀。可见, pH 值对不同重金属元素吸附能力具有影响。此外, 酸度增强会增加水体内 Cd 离子的释放量[38] [39] [40] [41] [42]。图 5 为暴露期内三个处理组的 pH 变化趋势图。由图可见, 在 10.15~10.29 (第 0~14 天) 期间, Cd 和 Co 的浓度呈极显著相关($r = 0.922, p < 0.001$), Cd 与 Co 和 pH 呈现显著负相关($r = -0.609, p < 0.001$)和($r = -0.592, p < 0.001$)。在加入烟头后的一周内, 低烟组、高烟组的 pH 值降低, 与此同时 Cd 与 Co 的浓度迅速上升后降低。pH 值降低, Cd 与 Co 的释放随之增大。

此外, pH 值的降低也会降低微塑料对金属 Cd 的吸附。Cd 的解吸率($92.9\% \pm 3.5\%$) [25] 很高, 很容易被吸附, 也很容易解吸回到水体中。当 pH 值为酸性或降低, 微塑料表面吸附的 Cd 会分离重新进入水中。实验开始前期浸出作用明显, pH 值降低(如图 5 所示), 特别是高烟组, pH 的变化加速了重金属 Cd 的浸出, 也降低了微塑料对 Cd 的吸附能力, 此时烟头暴露时间较短微塑料较少, 浸出大于吸附, 高、低烟组的 Cd 浓度明显上升。

5. 结论

1) 测得三个处理组中 Ag、Zn 等金属浓度低于检测限。保留的 10 种重金属浓度结果中, 除了 Sr 元素外, 其他元素浓度都较低, 仅 Cu、Cr、Ba、Sr 4 种元素浓度高于 $1 \mu\text{g/L}$, Cd 元素浓度最低($<50 \mu\text{g/L}$)。随着暴露时间的增加, 大部分重金属元素浓度也没有发生明显变化。

2) 三个处理空白组($0 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)、低烟组($0.04 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)、高烟组($0.08 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 大部分重金属浓度差异不显著, Cu、Cd、Co 三种重金属的浓度差异存在显著性($p < 0.05$), Cd、Co 元素浓度与加入的污染物响应, Cd 浓度: 高烟组($41.8 \mu\text{g/L}$) > 低烟组($29.7 \mu\text{g/L}$) > 空白组($20.6 \mu\text{g/L}$), Co 浓度: 高烟组($137.0 \mu\text{g/L}$) > 低烟组($112.6 \mu\text{g/L}$) > 空白组($98.1 \mu\text{g/L}$)。

3) 即使是在高烟处理($0.08 \text{ CBs}\cdot\text{L}^{-1}$)下, 水体中烟头浸出的重金属浓度仍然低于水体重金属危害标准, 该浓度未达到现实水体重金属污染的程度。

该实验初步分析了烟头这一常见污染物对水环境中金属浓度的影响, 相较于室内实验的控制实验而言其观测周期也较长, 探讨了较长时间尺度上烟头内重金属元素的释放过程, 但香烟制品燃烧产生的重金属只有部分残留在烟头中, 因此需进一步探讨香烟烟雾存在的影响。

参考文献

- [1] Mathers, C.D. and Loncar, D. (2006) Projections of Global Mortality and Burden of Disease from 2002 to 2030. *PLOS Medicine*, **3**, e442. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.0030442>
- [2] Kurmus, H. and Mohajerani, A. (2020) The Toxicity and Valorization Options of Cigarette Butts. *Waste Management*, **104**, 104-118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.011>
- [3] Venugopal, P.D., Hanna, S.K. and Gagliano, G.G. (2021) No Butts on the Beach: Aquatic Toxicity of Cigarette Butt Leachate Chemicals. *Tobacco Regulatory Science*, **7**, 17-30. <https://doi.org/10.18001/TRS.7.1.2>
- [4] Roder Green, A.L., Putschew, A. and Nehls, T. (2014) Littered Cigarette Butts as a Source of Nicotine in Urban Waters. *Journal of Hydrology*, **519**, 3466-3474. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.046>
- [5] Green, D.S., Boots, B. and Da Silva Carvalho, J. (2019) Cigarette Butts Have Adverse Effects on Initial Growth of Perennial Ryegrass (Gramineae: *Lolium perenne* L.) and White Clover (Leguminosae: *Trifolium repens* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **182**, Article ID: 109418. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109418>
- [6] Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., et al. (2020) Total Concentrations and Sources of Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water Bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, **22**, e00925. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00925>
- [7] Dobaradaran, S., Schmidt, T.C. and Nabipour, I. (2018) Cigarette Butts Abundance and Association of Mercury and Lead along the Persian Gulf Beach: An Initial Investigation. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 5465-5473. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0676-9>

- [8] 张杰, 陈熙, 刘倩纯. 鄱阳湖主要入湖口重金属的分布及潜在风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(1): 6.
- [9] Zhang, R., Zhou, L., Zhang, F., *et al.* (2013) Heavy Metal Pollution and Assessment in the Tidal Flat Sediments of Haizhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, **74**, 403-412. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.019>
- [10] Chen, G., Shi, H., Tao, J., *et al.* (2015) Industrial Arsenic Contamination Causes Catastrophic Changes in Freshwater Ecosystems. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 17419. <https://doi.org/10.1038/srep17419>
- [11] Roselli, C., Fagiolino, I., Desideri, D., *et al.* (2021) Assessment of the Release of Metals from Cigarette Butts into the Environment. *PLOS ONE*, **16**, e0260111. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0260111>
- [12] Galażyn-Sidorczuk, M., Brzóska, M.M. and Moniuszko-Jakoniuk, J. (2008) Estimation of Polish Cigarettes Contamination with Cadmium and Lead, and Exposure to These Metals via Smoking. *Environmental Monitoring and Assessment*, **137**, 481-493. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9783-2>
- [13] Saikia, N., Borah, R.R., Konwar, K. and Vandecasteele, C. (2018) PH Dependent Leachings of Some Trace Metals and Metalloid Species from Lead Smelter Slag and Their Fate in Natural Geochemical Environment. *Groundwater for Sustainable Development*, **7**, 348-358. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.01.009>
- [14] Dobaradaran, S., Nabipour, I., Saeedi, R., *et al.* (2017) Association of Metals (Cd, Fe, As, Ni, Cu, Zn and Mn) with Cigarette Butts in Northern Part of the Persian Gulf. *Tobacco Control*, **26**, 461-463. <https://doi.org/10.1136/tobaccocontrol-2016-052931>
- [15] Soleimani, F., Dobaradaran, S., Vazirizadeh, A., *et al.* (2023) Chemical Contents and Toxicity of Cigarette Butts Leachates in Aquatic Environment: A Case Study from the Persian Gulf Region. *Chemosphere*, **311**, Article ID: 137049. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137049>
- [16] Hoffmann, D. and Hoffmann I., (1997) The Changing Cigarette, 1950-1995. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, **50**, 307-364. <https://doi.org/10.1080/009841097160393>
- [17] Moerman, J.W. and Potts, G.E. (2011) Analysis of Metals Leached from Smoked Cigarette Litter. *Tobacco Control*, **20**, i30-i35. <https://doi.org/10.1136/tc.2010.040196>
- [18] Koutela, N., Fernández, E., Saru, M.L. and Psillakis, E. (2020) A Comprehensive Study on the Leaching of Metals from Heated Tobacco Sticks and Cigarettes in Water and Natural Waters. *Science of the Total Environment*, **714**, Article ID: 136700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136700>
- [19] Taşar, Ş., Kaya, F. and Özer, A. (2014) Biosorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution by Peanut Shells: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>
- [20] Lee, W. and Lee, C.C. (2015) Developmental Toxicity of Cigarette Butts—An Underdeveloped Issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **113**, 362-368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.018>
- [21] Kurmus, H. and Mohajerani, A. (2020) Leachate Analysis of Heavy Metals in Cigarette Butts and Bricks Incorporated with Cigarette Butts. *Materials*, **13**, Article 2843. <https://doi.org/10.3390/ma13122843>
- [22] Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., *et al.* (2021) Interactions and Effects of Microplastics with Heavy Metals in Aquatic and Terrestrial Environments. *Environmental Pollution*, **290**, Article ID: 118104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118104>
- [23] Acosta-Coley, I., Mendez-Cuadro, D., Rodriguez-Cavallo, E., *et al.* (2019) Trace Elements in Microplastics in Cartagena: A Hotspot for Plastic Pollution at the Caribbean. *Marine Pollution Bulletin*, **139**, 402-411. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.016>
- [24] Dobaradaran, S., Schmidt, T.C., Nabipour, I., *et al.* (2018) Characterization of Plastic Debris and Association of Metals with Microplastics in Coastline Sediment along the Persian Gulf. *Waste Management*, **78**, 649-658. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.037>
- [25] Wang, F., Yang, W., Cheng, P., *et al.* (2019) Adsorption Characteristics of Cadmium onto Microplastics from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, **235**, 1073-1080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.196>
- [26] Wang, J., Liu, X., Liu, G., *et al.* (2019) Size Effect of Polystyrene Microplastics on Sorption of Phenanthrene and Nitrobenzene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **173**, 331-338. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.037>
- [27] Wang, Z., Qin, Y., Li, W., *et al.* (2019) Microplastic Contamination in Freshwater: First Observation in Lake Ulansu-hai, Yellow River Basin, China. *Environmental Chemistry Letters*, **17**, 1821-1830. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00888-8>
- [28] Gaete Olivares, H., Moyano Lagos, N., Jara Gutierrez, C., *et al.* (2016) Assessment Oxidative Stress Biomarkers and Metal Bioaccumulation in Macroalgae from Coastal Areas with Mining Activities in Chile. *Environmental Monitoring and Assessment*, **188**, Article No. 25. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5021-5>
- [29] Albarico, F.P.J.B., Chen, C.W., Lim, Y.C., *et al.* (2022) Non-Proportional Distribution and Bioaccumulation of Metals between Phytoplankton and Zooplankton in Coastal Waters. *Marine Pollution Bulletin*, **184**, Article ID: 114168.

- <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114168>
- [30] Chojnacka, K., Chojnacki, A. and Górecka, H. (2005) Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} Ions by Blue-Green Algae *Spirulina* Sp.: Kinetics, Equilibrium and the Mechanism of the Process. *Chemosphere*, **59**, 75-84. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.005>
- [31] Tao, Y., Yuan, Z., Xiaona, H. and Wei, M. (2012) Distribution and Bioaccumulation of Heavy Metals in Aquatic Organisms of Different Trophic Levels and Potential Health Risk Assessment from Taihu Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **81**, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.014>
- [32] Achary, M.S., Satpathy, K.K., Panigrahi, S., *et al.* (2017) Concentration of Heavy Metals in the Food Chain Components of the Nearshore Coastal Waters of Kalpakkam, Southeast Coast of India. *Food Control*, **72**, 232-243. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.04.028>
- [33] Rainbow, P.S. (2002) Trace Metal Concentrations in Aquatic Invertebrates: Why and So What? *Environmental Pollution*, **120**, 497-507. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00238-5)
- [34] Trivedi, P. and Axe, L. (2000) Modeling Cd and Zn Sorption to Hydrous Metal Oxides. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2215-2223. <https://doi.org/10.1021/es991110c>
- [35] Cabrera, C., Ortega, E., Lorenzo, M.L. and López, M.C. (1998) Cadmium Contamination of Vegetable Crops, Farmlands, and Irrigation Waters. In: Ware, G.W., Ed., *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, New York, 55-81. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2208-8_2
- [36] Benseddik, E., Makhlouki, M., Bernede, J.C., *et al.* (1995) XPS Studies of Environmental Stability of Polypyrrole-Poly(Vinyl Alcohol) Composites. *Synthetic Metals*, **72**, 237-242. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)03285-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03285-1)
- [37] 陈静生, 陶澍, 邓宝山. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [38] Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P. and Dixon, D.G. (2005) Toxicity of Sixty-Three Metals and Metalloids to *Hyalella azteca* at Two Levels of Water Hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24**, 641-652. <https://doi.org/10.1897/04-177R.1>
- [39] Rosenberg, R. and Costlow, J.D. (1976) Synergistic Effects of Cadmium and Salinity Combined with Constant and Cycling Temperatures on the Larval Development of Two Estuarine Crab Species. *Marine Biology*, **38**, 291-303. <https://doi.org/10.1007/BF00391369>
- [40] Kuz'Mina, V.V., Golovanova, I.L. and Kovalenko, E. (2002) Separate and Combined Effects of Cadmium, Temperature, and PH on Digestive Enzymes in Three Freshwater Teleosts. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **69**, 302-308. <https://doi.org/10.1007/s00128-002-0061-2>
- [41] Hallare, A.V., Schirling, M., Luckenbach, T., *et al.* (2005) Combined Effects of Temperature and Cadmium on Developmental Parameters and Biomarker Responses in Zebrafish (*Danio Rerio*) Embryos. *Journal of Thermal Biology*, **30**, 7-17. <https://doi.org/10.1016/j.jtherbio.2004.06.002>
- [42] Pagenkopf, G.K. (1983) Gill Surface Interaction Model for Trace-Metal Toxicity to Fishes: Role of Complexation, PH, and Water Hardness. *Environmental Science & Technology*, **17**, 342-347. <https://doi.org/10.1021/es00112a007>