中国生态农业学报(中英文)
Chinese Journal of Eco-Agriculture
中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国精品科技期刊
百种中国杰出学术期刊
中国科学引文数据库源刊

微塑料对典型污染物吸附解吸的研究进展

徐笠，李海霞，韩丽花，邹国元，陈延华，刘东生，薛颖昊，陆安祥

引用本文:
徐笠, 李海霞, 韩丽花, 等. 微塑料对典型污染物吸附解吸的研究进展[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2021, 29(6): 961−969.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.200925

(向下翻页，阅读全文)

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤环境中微塑料的研究进展

A review of microplastics in the soil environment

中国生态农业学报(中英文). 2021, 29(6): 937−952 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.200915

分析技术在土壤微塑料研究中的应用现状

Analytical techniques for studying soil microplastics

中国生态农业学报(中英文). 2021, 29(6): 953−960 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.200921

聚乙烯微塑料对玉米根际土壤微生物群落结构的影响

Effects of polyethylene microplastics on the microbial community structure of maize rhizosphere soil

中国生态农业学报(中英文). 2021, 29(6): 970−978 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.200677

河北典型农田大气重金属干沉降通量及来源解析

Dry deposition flux of atmospheric heavy metals and its source apportionment in a typical farmland of Hebei Province

中国生态农业学报(中英文). 2019, 27(8): 1245−1254 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190092

酞酸酯在土壤中的环境行为与健康风险研究进展

Environmental fate and health risks of phthalate acid esters in soils: A review

中国生态农业学报. 2016, 24(6): 695−703 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.151193

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.200925

徐笠, 李海霞, 韩丽花, 邹国元, 陈延华, 刘东生, 薛颖昊, 陆安祥. 微塑料对典型污染物吸附解吸的研究进展[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2021, 29(6): 961−969
XU L, LI H X, HAN L H, ZOU G Y, CHEN Y H, LIU D S, XUE Y H, LU A X. Research progress on the adsorption and desorption of typical pollutants on microplastics[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2021, 29(6): 961−969

微塑料对典型污染物吸附解吸的研究进展*

徐 笠[1,2], 李海霞[1,2], 韩丽花[1,2], 邹国元[3], 陈延华[3], 刘东生[3], 薛颖昊[4], 陆安祥[1,2**]

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心/北京市农林科学院 北京 100097; 2. 农产品产地环境监测北京市重点实验室 北京 100097; 3. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所 北京 100097; 4. 农业农村部农业生态与资源保护总站 北京 100125)

摘 要: 近些年来, 环境中的微塑料污染引起了全世界的广泛关注。微塑料具有比表面积大、吸附力强等特点, 其易与环境中的典型污染物(如有机污染物和重金属)相互作用, 改变这些污染物的环境行为。明确微塑料对有机污染物和重金属的吸附解吸作用过程和机制, 对于明确有机污染物和重金属的环境行为及毒性效应的相应变化具有重要的意义。本文系统综述了微塑料对有机污染物和重金属吸附解吸作用的研究进展, 着重从微塑料性质(类型、形貌特征、表面官能团、极性、吸附位点、结晶度、老化程度)、污染物性质(表面官能团、疏水性、极性、浓度、形态等)以及环境因素(温度、pH、盐度、离子强度、表面活性剂、微生物膜)3 个方面, 系统分析了微塑料对典型污染物吸附解吸的作用过程和机理。微塑料对有机污染物和重金属的吸附解吸主要受表面吸附、孔隙填充、络合作用以及疏水作用等的影响。微塑料对污染物的吸附动力学绝大部分符合动力学(准)二级模型, 部分符合一级动力学; 吸附等温线基本符合 Frendlich 模型、Langmuir 模型和 Henry 模型, 部分符合线性模型和复合模型。未来应加强微塑料对一些新型污染物吸附解吸方面的研究工作, 进一步明确微塑料与典型污染物之间相互作用的过程和机理, 并建立相关的数据库和模型。希望为后续的微塑料吸附解吸典型污染物的相关研究提供借鉴与参考, 也为科学地认识微塑料的环境行为提供依据。

关键词: 微塑料; 有机污染物; 重金属; 吸附; 解吸

中图分类号: X503 开放科学码(资源服务)标识码(OSID):

Research progress on the adsorption and desorption of typical pollutants on microplastics*

XU Li[1,2], LI Haixia[1,2], HAN Lihua[1,2], ZOU Guoyuan[3], CHEN Yanhua[3], LIU Dongsheng[3], XUE Yinghao[4], LU Anxiang[1,2**]

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing / Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097, China; 3. Institute of Plant Nutrition and Resources, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 4. Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

* 北京市优秀人才青年骨干项目和北京市农林科学院创新能力建设专项(KJCX20180406, KJCX20210430, KJCX20200422)资助

** 通信作者: 陆安祥, 主要从事污染物环境行为研究。E-mail: axlu2010@163.com
徐笠, 主要从事微塑料环境行为和生物效应的研究工作。E-mail: xuliforever@163.com

收稿日期: 2020-11-17 接受日期: 2021-01-07

* This study was supported by the Beijing Youth Backbone Program for Outstanding Talents and the Innovation Capacity Building of Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences (KJCX20180406, KJCX20210430, KJCX20200422).

** Corresponding author, E-mail: axlu2010@163.com

Received Nov. 17, 2020; accepted Jan. 7, 2021

Abstract: In recent years, microplastic pollution in the environment has attracted attention worldwide. The large specific surface area and strong adsorption capacity of microplastics lead to interactions with typical environmental contaminants (such as organic pollutants and heavy metals), thereby changing the environmental behavior of these pollutants. It is important to identify the adsorption and desorption processes and mechanisms of organic pollutants and heavy metals on microplastics to better understand the corresponding changes in the environmental behavior and toxic effects of these substances. This paper reviews the adsorption and desorption of organic pollutants and heavy metals by microplastics. The processes and mechanisms of adsorption and desorption of typical pollutants on microplastics are discussed from three aspects: microplastic properties (types, morphology, surface functional groups, polarity, adsorption sites, crystallinity, and aging degree), pollutants properties (surface functional groups, hydrophobicity, polarity, and concentration), and environmental factors (temperature, pH value, salinity, ionic strength, surfactant, and biofilm). The adsorption and desorption of organic pollutants and heavy metals by microplastics are mainly affected by surface adsorption, pore filling, complexation, and hydrophobicity. The adsorption kinetics of microplastics for pollutants mostly conformed to the kinetic (quasi) second-order model, but some conformed to the first-order model. The adsorption isotherms largely conformed to the Freundlich, Langmuir, and Henry models, and some conformed to the linear and composite models. In the future, research on the adsorption and desorption of new pollutants by microplastics should be expanded and the processes and mechanisms of interaction between microplastics and typical pollutants should be further clarified to establish relevant databases and models. This review provides a reference for follow-up research on the adsorption and desorption of typical pollutants by microplastics and a scientific basis for understanding the environmental behavior of microplastics.

Keywords: Microplastics; Organic pollutants; Heavy metals; Adsorption; Desorption

塑料是一种可塑性强、化学稳定性高且质量轻、多功能、耐用、廉价的高分子材料[1-2]，已被广泛作为各种商业和消费品的基本成分[3-6]。2018 年，全球的塑料产量高达 3.6 亿 t，其中中国产量占比高达 30%。塑料进入环境后，会在盐分、光热以及生物等的作用下，降解成较小的塑料碎片，成为微塑料。微塑料被定义为粒径小于 5 mm 的塑料颗粒。大到江河湖泊、极地、沉积物等环境介质，小到鱼类、贝类、食盐、瓶装水、啤酒、蜂蜜，微塑料广泛存在于自然环境中[7-9]。微塑料污染已成为全球性的环境问题，引起了人们的广泛关注。

微塑料除了本身具有一定的毒性以外[10]，还可以和环境中的污染物产生各种相互作用。微塑料对典型污染物的吸附解吸作用，可以改变其浓度分布、介质分配规律和环境行为，从而影响污染物的毒性效应[10-11]。因此，明确微塑料对典型污染物的吸附解吸规律具有重要的意义[12]。本文从微塑料特性、污染物特性以及环境因素等方面，系统综述现有关于微塑料对典型污染物(有机污染物和重金属)吸附解吸研究的现状，并尝试归纳了微塑料对典型污染物吸附解吸机理，希望为今后微塑料对环境污染物的吸附解吸行为研究提供理论依据。

1 微塑料对有机污染物的吸附解吸

有机污染物是指那些进入环境并且能导致生物体或者生态系统产生不良效应的有机化合物。由于微塑料表面的疏水性，加上其比表面积大、表面粗糙以及有定殖生物等特点，它对有机物污染物具有较强的吸附作用。微塑料对有机污染物的吸附解吸作用受多种因素影响，国内外学者已从多个方面开展了相关研究。

1.1 微塑料对有机污染物的吸附

1.1.1 不同性质微塑料吸附有机污染物的特征

1)微塑料的类型

微塑料的主要类型有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、尼龙(Rayon)、聚酰胺(PA)等。不同类型微塑料之间的官能团以及密度等都有所不同。Rochman 等[13]研究了 PS、PET、PE、PVC 和 PP 5 种微塑料对多环芳烃(PAHs)的吸附作用，其结果表明，PS 对 PAHs 的吸附速率最快，虽然 PE 的链段运动能力比 PS 的更强(PS 中苯环使得链段运动受阻)，但苯环的存在同时也使得相邻聚合物链之间的距离增大，使得化学物质更易扩散到聚合物中。此外，由于 π—π 键及强疏水性，环境中的芳香类物质如 PAHs 易与 PS 产生吸附作用，最终导致 PE 和 PS 吸附量相近。Wang 等[14]研究了 3 种类型微塑料(PVC、PE、PP)对全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛基磺酰胺(FOSA)的吸附效应，发现对这两种污染物的吸附能力为 PVC 大于 PE 和 PP，推测可能是 PVC 表面的极性基团能够与两种物质发生作用。孟令易等[15]研究了 PE、PP 和聚四氟乙烯(PTFE)3 种微塑料对不同浓度的 FOSA、PFOS 以及全氟辛基羧酸(PFOA)的吸附作用，发现 3 种微塑料对 PFOA 均存在吸附，吸附效果顺序为 PP≥PTFE>>PE。故不同微塑料界面对全氟化合物及前体物的吸附能力差异显著，其中 PE、

PTFE 的吸附效应明显。Wang 等[16]研究了 PE 纤维和 Rayon 纤维对疏水性(菲)和亲水性(苯酚)有机污染物的吸附效应, 结果表明 PE 的吸附能力比尼龙高 1~2 个数量级(由 Freund-lich 参数 logKF 评价)。Velzeboer 等[17]发现 PE 对多氯联苯(PCBs)的吸附与沉积物中有机质对其吸附作用相似(线性疏水分配), 而 PS 对 PCBs 的吸附是非线性的, 比 PE 的吸附作用强, 归因于 PS 有更高的芳香性以及比表面积, 其吸附机理为 π—π 键的相互作用。这些研究结果表明不同类型的微塑料对污染物的吸附能力差异很大。

2)微塑料的形貌

Wang 等[14]认为微塑料的理化性质对其吸附污染物的能力有很大影响。Velzeboer 等[17]研究了纳米级微塑料 PS (粒径为 70 nm)和微米级微塑料 PE (粒径为 10~180 μm)对 PCBs 同系物的吸附作用, 发现纳米级的 PS 对 PCBs 的吸附量要高出微米级的 PE 1~2 个数量级。Napper 等[18]通过 PE 对有机氯农药滴滴涕(DDT)和菲的双元混合体系的吸附试验发现, 粗糙的粒子比光滑的颗粒更容易吸附污染物。Guo 等[19]研究指出 PS 可以通过其内部的交联结构形成多孔特性, 通过表面的微孔填充机制吸附更多的污染物质。因此, 微塑料的粒径、比表面积、孔隙率等是决定其吸附能力的重要因素。同等条件下, 粒径越小, 比表面积越大, 孔隙率越高, 与污染物的接触面越大, 对污染物的吸附作用越强, 吸附越快。

3)微塑料的老化程度

Antunes 等[20]发现老化后的微塑料表面会吸附更多的持久性有机污染物(如 PCBs 和 DDT), 并认为与老化后微塑料表面发生的微观形貌变化有关。Frias 等[21]研究了沙滩中的微塑料对环境中 PCBs、PAHs、DDTs 的吸附效应, 发现黑色老化的微塑料对 PAHs 和 PCBs 的吸附量很高。Alimi 等[22]也发现了变色的微塑料比未变色的微塑料吸附更多的 PCBs。也有人认为老化使得聚合物玻璃化和表面结构发生改变, 使得聚乳酸(PLA)材质微塑料老化后对菲的吸附能力显著增加(12 倍)[23]。总之, 老化的塑料粒子对污染物的吸附效果强于未老化的塑料颗粒。但是微塑料老化机理的结论尚未达成统一, 如 Brennecke 等[24]和 Eriksson 等[25]认为, 老化的颗粒通过长期光氧化、海水腐蚀、摩擦等过程具有更大的降解状态, 进而增加微塑料的比表面积和表面粗糙度。Ocampo-Perez 等[26]认为, 微塑料的老化通过降低聚合物的分子量, 间接影响吸附性能。Liu 等[27]认为, 老化作用使得微塑料表面的极性官能团增加, 从而引起吸附增加。

1.1.2　微塑料对不同性质有机污染物的吸附

Liu 等[28]研究了聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs, 100 nm)对饱和土壤中 5 种不同极性的有机污染物的传输影响, 结果表明低浓度 PSNPs 的存在显著增强了非极性(芘)和弱极性(2,2′,4,4′-四溴二苯醚)化合物的转运, 但对 3 种极性化合物(双酚 A、双酚 F 和 4-壬基苯酚)的转运基本没有影响。并认为非极性化合物倾向于吸附在聚苯乙烯的玻璃状聚合物结构的内部基质中, 而极性化合物倾向于表面吸附。Guo 等[19]通过测定菲、萘、林丹、1-萘酚 4 种有机污染物在不同种类的微塑料颗粒(PE、PS、聚苯醚)上的附着情况, 发现有机污染物的分子结构是影响微塑料对其吸附的重要因素; 此外, 污染物表面特定的官能团与微塑料形成新的化学键, 进而产生吸附效应。如 PCBs 能够与 PS 表面的表面官能团发生 π—π 电子作用也能吸附一定量的 PCBs[13]。张凯娜等[29]发现在纯水体系中, PA 对阿莫西林(AMX)、四环素(TC)和环丙沙星(CIP)具有很高的吸附能力, 可能是由于氢键的形成, CIP 在纯水体系中的吸附量较高与它的阳离子形式有关。PE 和 PS 微塑料分子与土霉素分子间的范德华力和微孔填充机制是微塑料吸附土霉素过程的主要反应机制。而 Bakir 等[30]认为, DDT 在 PVC 和 PE 微塑料上的传输主要取决于浓度。微塑料可以通过表面疏水区与 DDT 的疏水作用力进行表面吸附和小孔填充的方式吸附, 而对于菲的吸附仅仅涉及到小孔填充的方式, 并认为环境中污染物并不是单一存在的, 化学物质间存在协同或者拮抗作用。总之, 有机污染物的性质如表面官能团、极性、疏水性、浓度、存在形式等也会影响吸附效应。

1.1.3　环境因素对微塑料吸附有机污染物的影响

1) pH 和离子强度

庞敬文等[31]研究了环境 pH 和离子强度对微塑料吸附有机污染物的影响, 结果表明 4 种微塑料(PVC, PP, PE, PS)对泰乐菌素(TYL)的吸附量会随溶液 pH 的升高而降低, 而 K^+浓度的升高会使吸附量先提高后降低。但微塑料在 Cd 和 TYL 的复合体系中, 对 TYL 的吸附量会随 pH 的增大而增大, 随 K^+强度的增大而减小。吸附过程受疏水性分配和静电引力的主导, 吸附热力学模型表明吸附是吸热过程, 并具有自发性, 且随着温度的升高自发趋势越大, 吸附伴随着静电引力和络合作用。Wang 等[14]发现, PFOS 在 PE 和 PS 上的吸附量随离子强度的增加而

增加, 而离子强度对 FOSA 的吸附量无影响。同时, 降低 pH 能提高 PE 和 PS 微塑料对 FOSA 的吸附能力。吸附研究中 pH 和离子强度通过影响微塑料的零点电位和吸附质的 pK_a 进而影响静电力, 最终影响吸附效果: 当 pH 高于微塑料的零点电位时, 微塑料带负电, 若此时的污染物为离子态且带负电荷, 则产生静电斥力, 使吸附水平下降; 而离子强度则会造成电解质和吸附质存在竞争吸附位点, 因而影响静电力。

2)盐度

Velzeboer 等[17]模拟了淡水、海水环境下, PS 和 PE 对 PCBs 同系物的吸附效应, 结果表明, 微塑料的吸附作用与盐度相关, 高盐条件能提高微塑料对 PCBs 等持久性有机污染物的吸附性。但 Bakir 等[32]发现, 在河口地区微塑料与 DDT 和菲的结合能力与水体中相应污染物浓度有关, 与盐度相关性较小; 同时也发现淡水、含盐水、海水条件下的 PE 和 PVC 两种微塑料对 DDT 和菲的吸附量遵循菲-PE>> DDT-PVC=DDT-PE>>菲-PVC 的规律。Hu 等[33]发现 PE、PS 对润滑油的吸附能力取决于 pH, 但会随温度及盐度增加而增加。总之, 目前盐度对吸附效果的影响尚不明确, 可能是因为盐度不仅可以通过影响微塑料的凝聚或聚集状态, 改变微塑料总体尺寸和表面积等性质, 而且可以影响非极性或者弱极性化合物在溶液中的溶解度[22], 因此, 盐度对吸附效应的影响有待深入研究。

3)温度

Crawford 等[34]的研究表明, 21 ℃条件下 PE 对 PAHs 的吸附能力高于 10 ℃条件。陈守益[35]发现两种微塑料对 TYL 的吸附量会随温度从 15 ℃升高到 35 ℃而升高, 表明较高的温度有利于微塑料对 TYL 的吸附。吸附的主要机理为表面吸附和颗粒扩散, TYL 在 PE 和 PVC 上的吸附存在明显的线性分配规律, 吸附热力学表明吸附过程自可发进行。相反地, Liu 等[36]的研究发现, PP 对 TBC、HBCDs 的吸附能力随温度的升高先增大后减小, 在 15 ℃时达最大值。屈沙沙[37]的研究表明, 两种 PE 微珠对 TCS 的吸附效果与温度的关系与之相同, 并认为低温有利于吸附反应进行。吸附过程中物理吸附和化学吸附共存且伴有溶质内扩散, 在试验浓度范围内吸附行为是分配作用和表面吸附的叠加且表面吸附为多分子层吸附。且 PE 微珠对 TCS 的吸附过程属于放热反应, 迟滞系数均大于 0, 吸附为不可逆。Zhan 等[38]发现 PP 对 PCB77 的吸附容量随温度的降低而升高。综上, 温度对微塑料吸附污染物的影响观点尚不一致, 甚至相互矛盾, 其可能的原因是温度的变化会同时带来微塑料和污染物的结构-性质上的变化。此外, 各研究中的温度范围互不相同, 也可能会产生不同的结论。

4)其他环境因素

有色添加剂(如颜料)以及从植物和动物中获取的有机物含量也可以促进吸附[32], 污染物之间的相互作用(拮抗或协同)也会影响吸附过程。Seidensticker 等[39]发现, 溶解有机物的浓度可以改变污染物在微塑料和水之间的分布。另外, 微塑料浓度的增加会增加化学物质的吸附量。微塑料表面生物膜的形成与微塑料的相互作用通过增加比表面积和吸附平衡时间来影响微塑料的吸附能力[40]。

1.2 微塑料对有机污染物的解吸

解吸是控制疏水性污染物在陆地和水生系统中的分布、持久性和生态影响的基本过程之一[41]。同吸附一样, 解吸过程也受多种因素影响。Bakir 等[30,32]探究 PE 和 PVC 对 DDT、菲以及 PFOA 和邻苯二甲酸乙基己酯(DEHP)的解吸试验表明, 当有表面活性剂存在时能够加快颗粒内物质从微孔向溶液扩散的速率。并认为温度和 pH 是影响解吸速率的重要因素, 降低 pH、升高温度可增加污染物从微塑料表面的脱附作用。Liu 等[28]研究聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs, 100 nm)对 5 种不同极性的有机污染物的解吸时, 将非极性/弱极性污染物的解吸滞后归因于非极性化合物倾向于吸附在聚苯乙烯的玻璃状聚合物结构的内部基质中, 导致了吸附物的物理截留, 而极性化合物倾向于表面吸附。Xu 等[41]的吸附研究结果发现, 相比于玻璃状塑料, 苯更容易从橡胶状塑料上解吸。Teuten 等[42]对玻璃和橡胶聚合物的烷基苯和四氯乙烯(PCE)脱附动力学测试结果表明, 吸附剂和吸附质的性质都对吸附和脱附动力学有很强的影响。与橡胶聚合物相比, 玻璃聚合物具有更大的吸附能力和更慢的释放速度。此外, 塑料颗粒的大小与先前吸附到塑料上的疏水性有机污染物的解吸速率呈反比[43]。

综上所述, 微塑料对有机污染物吸附的影响因素主要有: 微塑料的理化性质, 包括微塑料的类型、形貌特征(颜色、尺寸、比表面积、孔隙率等)、表面官能团、极性、吸附位点、结晶度、老化程度等; 有机物的性质包括表面官能团(表现为分配系数)、疏水性、极性、浓度、存在状态等; 环境因素(温度、pH、盐度、离子强度、表面活性剂、微生物膜)等。这些

因素不是绝对独立的, 而是相互协同、相互制约的。微塑料对有机物污染物的吸附机理大体上可归纳为表面吸附(由比表面积和范德华力决定)、高分子聚合物结构的孔隙填充和分配作用等。表面吸附可以是物理吸附(由范德华力决定)也可以是化学吸附(生成化学键/表面络合物)。物理吸附主要受吸附剂上细孔的分布和比表面积影响, 而化学吸附主要受疏水性影响, 包括微塑料的表面特性。微塑料对有机污染物的吸附动力学绝大部分符合动力学(准)二级模型, 部分符合一级动力学; 吸附等温线基本符合 Frendlich 模型、Langmuir 模型和 Henry 模型, 部分符合线性模型和复合模型。总结前人的研究发现, 所用材料来源不同可能是出现不一致甚至矛盾的结论的重要原因(见表 1)。相对于微塑料对有机物污染

表 1　用于吸附污染物的微塑料种类、尺寸及文献来源

Table 1　Types, sizes and sources of microplastics used to adsorb pollutants in the literatures

微塑料类型 Microplastic type	微塑料尺寸 Microplastic size (μm)	模拟污染物 Simulated pollutant	微塑料来源 Source of microplastics	参考文献 Reference
聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯 Polystyrene, polyethylene, polyvinyl chloride	200~250, 5.8	三氯生、三氯卡班、甲基三氯生 Triclosan, triclocarban, methyl triclosan	古德费罗剑桥有限公司、倍思乐色谱技术研发中心、上海冠步机电科技有限公司 Goodfellow Cambridge Ltd, BaseLine Chrom-Tech Research Centre, Shanghai Guanbu Electromechanical Technology Co., Ltd	[44]
聚氯乙烯、聚乙烯 Polyvinyl chloride, polyethylene	200~250	菲、滴滴涕 Phenanthrene, DDT	古德费罗剑桥有限公司 Goodfellow Cambridge Ltd	[32]
聚丙烯 Polypropylene	180~5000	多氯联苯 Polychlorinated biphenyl	沙特基础工业公司 Saudi Basic Industry Corporation	[38]
聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯 Polypropylene, polyethylene, polystyrene	250	多环芳烃、多氯联苯、六六六 Polycyclic aromatic hydrocarbon, polychlorinated biphenyl, HCHs	自制 Homemade	[45]
聚酰胺、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯 Polyamide, polyethylene, polyvinyl chloride, polystyrene	<250	苯、甲苯、氯苯、苯甲酸乙酯 Benzene, methylbenzene, chlorobenzene, ethyl benzoate	古德费罗剑桥有限公司 Goodfellow Cambridge Ltd	[46]
聚苯乙烯 Polystyrene	125~250	萘酚 1-Naphthol	古德费罗剑桥有限公司 Goodfellow Cambridge Ltd	[47]
聚丙烯 Polypropylene	450~850	麝香 Musk	国药化学试剂有限公司 Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.	[48]
聚氯乙烯、聚乙烯 Polyvinyl chloride, polyethylene	<75	泰乐菌素 Tylosin	环境中收集 Collected from environment	[35]
聚氯乙烯、聚丙烯 Polyvinyl chloride, polypropylene	200~250	菲 Phenanthrene	古德费罗剑桥有限公司 Goodfellow Cambridge Ltd	[49]
聚丙烯 Polypropylene	<48	泰乐菌素 Tylosin	自制 Homemade	[31]
聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯 Polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene	<180	镉、泰乐菌素 Cadmium, tylosin		
聚乙烯、聚苯乙烯 Polyethylene, polystyrene	180~250, 250~550	抗生素 Antibiotics	自制 Homemade	[29]
聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚甲醛 Polypropylene, polyethylene, polyamide, polyvinyl chloride, polyformaldehyde	2000~5000	锌 Zinc	上虞市亿欣球业有限公司 Shangyu Yixin Ball Industry Co., Ltd	[50]
聚苯乙烯、聚氯乙烯 Polystyrene, polyvinyl chloride	700~900, 800~1600	铜、锌 Copper, zinc	德国巴斯夫公司 Badische Anilin Soda Fabrik Ga	[24]
高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯 High density polyethylene, low-density Polyethylene, polyvinyl chloride, polypropylene	3000	铝、铬、钼、铁、锰、镍、锌、镉、铅 Aluminum, chromium, molybdenum, iron, manganese, nickel, zinc, cadmium, lead	飞世尔科技 Fisher Scientific	[51]
聚对苯二甲酸乙二醇酯 Polyethylene glycol terephthalate	2000~3000			

物吸附的研究工作而言，微塑料上的有机物解吸的研究工作较少。微塑料上有机物污染物解吸的影响因素包括微塑料的类型、污染物的类型以及一些环境因素。

2 微塑料对重金属的吸附解吸

微塑料除了从环境中吸附一些疏水性、持久性有机污染物外，还会吸附一些重金属如 Pb、Zn、Cu、Cr、Cd 等[39]。当微塑料颗粒与重金属通过吸附或其他表面反应作用结合到一起时，会成为其进入生物组织和器官的载体，进而对生物机体产生复合毒性效应，最终沿着食物链进入人体导致各种疾病的发生[52]。但微塑料和重金属之间的相互作用研究相对较少，总结如下。

2.1 影响微塑料对重金属吸附的因素

2.1.1 微塑料的性质

1)微塑料的种类

高丰蕾[53]用 PVC、PP、PE、PA 和聚甲醛(POM)在模拟溶液中吸附 3 种重金属(Pb、Cu 和 Cd)，发现与 PA、PE、POM 相比, PVC 和 PP 颗粒对重金属的吸附更高。Rochman 等[51]以直径为 3 mm 的高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、PVC、PP 为载体，对 Al、Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Zn、Cd、Pb 进行吸附，结果表明 HDPE 在几个地点和采样期间累积的金属含量低于其他 4 种微塑料类型，说明微塑料的类型对吸附重金属的效果有影响。

2)微塑料的老化程度

Turner 等[54]研究了 PE 微塑料(纯净 PE 颗粒和河水中老化的 PE 颗粒)对 Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 离子的吸附性，发现在环境中的存留时长(老化程度)是影响微塑料对金属离子吸附能力的重要因素。Holmes 等[55]分别研究了普利姆河河水和英吉利海峡表层海水中 PE 微塑料(纯净 PE 颗粒和沙滩老化塑料颗粒)对 Cd、Co、Ni、Cr、Cu 和 Pb 的吸附情况，发现未老化及老化塑料对重金属元素的吸附均可快速达到平衡状态；在河水和海水条件下，老化塑料对金属离子的吸附能力都强于纯净塑料。自然条件下受到磨损的老化微塑料颗粒更易于吸附金属，老化的塑料由于其本身结构的变化，如光氧化、风化作用可以使其表面产生含氧基团，从而提高聚合物的极性，以及表面生物膜和化学物质沉积，如含有氢沉积物的积累可以增加表面电荷、表面粗糙度、孔隙度以及亲水性，均对其吸附作用有一定影响[56]。

3)微塑料的表面形貌

Hodson 等[57]研究了耕地和林地土壤中微塑料颗粒 HDPE 对 Zn^{2+}的吸附作用，发现微塑料颗粒对 Zn^{2+}的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 方程。在蚯蚓体内，微塑料颗粒负载的 Zn^{2+}更易于解吸，说明微塑料颗粒可以提高 Zn^{2+}的生物可利用性。颗粒大小、比表面积、表面特性影响微塑料颗粒与金属离子的吸附作用。Liu 等[58]发现在吸附试验中，微塑料的表面形貌经历了粗糙-光滑-粗糙的变化过程，材料不同，微塑料表面变化有很大的差异，这可能是微塑料颗粒对不同重金属元素吸附不同的原因。Brennecke 等[24]用 0.7~0.9 mm 的 PS 吸附从防污涂层中释放的 Cu、Zn，发现 PVC 不规则碎片对 Cu 的吸附明显大于 PS(球形)。同时，通过测量 Cu 在 PVC 和 PS 上的分配系数，发现 PVC 碎片对 Cu 的吸附高于 PS，归因于 PVC 的高比表面积和极性。

2.1.2 重金属的性质(种类、存在状态、浓度)

高丰蕾[53]发现 PP 颗粒对 Cu^{2+}的吸附容量随吸附时间的增加呈现先增加后下降的趋势，并认为这可能是由于溶液中 Cu^{2+}因发生氧化还原反应而导致的状态变化，影响了其与 PP 的结合；而 PVC 对 Pb 的富集量较其他塑料颗粒高的原因是 PVC 内含有 Cl^-, Cl^-会与 Pb^{2+}存在络合作用。在双金属溶质体系中，微塑料对 Cu^{2+}、Pb^{2+}的吸附表现出选择性，认为 Cu^{2+}是过渡区金属元素，具有非惰性气体结构，在水溶液中易形成水合离子，同时产生的强酸弱碱盐极易水解，影响了微塑料对 Cu^{2+}的吸附。Ashton 等[59]研究 PE 对 14 种金属的吸附，认为其吸附机理可能为金属阳离子的直接吸附作用，金属离子与塑料表面的带电区或中性区域发生络合作用，与铁锰氧化物产生吸附或共沉淀作用等。

2.1.3 环境因素

Holmes 等[55]发现河水中，随 pH 升高, Cd、Co、Ni、Pb 的吸附量增大, Cr 的吸附降低，而 Cu 几乎不受影响。随盐度的增加, Cd、Co、Ni 的吸附降低, Cr 的吸附升高, Cu 和 Pb 的吸附在淡水条件下最低。他们认为 pH 以及盐度是影响微塑料对金属离子吸附能力的重要因素。

综合以上分析，可将微塑料对重金属吸附机理大致分为疏水分配作用以及阴阳离子之间的化学键合作用。影响吸附量的因素主要有金属阳离子的浓度及种类、微塑料自身特性(材质、比表面积、疏水性和表面的吸附位点的量、存在年限)、环境因素(pH、盐度、生物膜、表面沉积物)等。常用于做吸

附材料的微塑料主要有 PE、PS、PVC、PP, 吸附动力学模型基本符合一级、二级动力学模型, 吸附等温线大部分符合 Freundlich 模型和 Langmuir 模型。

3　讨论与展望

目前, 微塑料的环境行为及其与有机污染物的联合毒性作用已有了较多的研究, 但环境中抗生素等新型污染物、重金属潜在的危害也不容忽视。重金属、有机物、微塑料的联合毒性作用对生物的影响研究鲜有报道, 今后应进一步加强以下几个方面的研究:

1)塑料微粒对环境中新型污染物和重金属的吸附行为的研究。目前的研究工作集中于微米级塑料颗粒对传统有机污染物(PAHs、DDTs、HCHs、PCBs)的吸附解吸, 而对新型有机污染物(药品和个人护理品、表面活性物质、新烟碱农药)等的研究则相对较少。因此, 今后应加强微(纳米)塑料对新型有机污染物吸附解吸行为研究。

2)明确塑料微粒与重金属、有机污染物或微塑料与重金属及有机污染物的复合污染物之间的联合毒性作用机制。目前微塑料与有机污染物的吸附解吸的研究主要集中在对受试生物产生的毒性作用, 而微塑料和污染物的联合机制尚不明确, 甚至存在互相矛盾的结果。因此应加强与其他学科如环境、物理、化学、生物等的联系, 促进该领域对污染物的吸附机理方面更全面、准确地理解。

3)现有的微塑料对有机污染物和重金属的吸附研究大多集中在室内受控试验, 而环境中污染物和微塑料颗粒的相互作用十分复杂, 且处于动态变化之中。因此, 建议结合污染物分布区域的环境特征, 建立微塑料及其附着污染物的综合吸附实验模型, 进行全方位、多层次的研究。

参考文献 References

[1] RILLIG M C, LEHMANN A. Microplastic in terrestrial ecosystems[J]. Science, 2020, 368(6498): 1430–1431

[2] ROCHMAN C M, HOELLEIN T. The global odyssey of plastic pollution[J]. Science, 2020, 368(6496): 1184–1185

[3] BRAHNEY J, HALLERUD M, HEIM E, et al. Plastic rain in protected areas of the United States[J]. Science, 2020, 368(6496): 1257–1260

[4] KANE I A, CLARE M A, MIRAMONTES E, et al. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation[J]. Science, 2020, 368(6495): 1140–1145

[5] SUN X D, YUAN X Z, JIA Y B, et al. Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana*[J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(9): 755–760

[6] 杨婧婧, 徐笠, 陆安祥, 等. 环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 383–396
YANG J J, XU L, LU A X, et al. Research progress on the sources and toxicology of micro (nano) plastics in environment[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 383–396

[7] MOHRIG D. Deep-ocean seafloor Islands of plastics[J]. Science, 2020, 368(6495): 1055

[8] SEELEY M E, SONG B, PASSIE R, et al. Microplastics affect sedimentary microbial communities and nitrogen cycling[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1–10

[9] 韩丽花, 李巧玲, 徐笠, 等. 大辽河沉积物中微塑料的污染特征[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1649–1658
HAN L H, LI Q L, XU L, et al. The pollution characteristics of microplastics in Daliao River sediments[J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1649–1658

[10] MIN K, CUIFFI J D, MATHERS R T. Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure[J]. Nature Communications, 2020, 11: 727

[11] ALLEN S, ALLEN D, PHOENIX V R, et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment[J]. Nature Geoscience, 2019, 12(5): 339–344

[12] EVANGELIOU N, GRYTHE H, KLIMONT Z, et al. Atmospheric transport is a major pathway of microplastics to remote regions[J]. Nature Communications, 2020, 11: 3381

[13] ROCHMAN C M, HOH E, HENTSCHEL B T, et al. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3): 1646–1654

[14] WANG F, SHIH K M, LI X Y. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics[J]. Chemosphere, 2015, 119: 841–847

[15] 孟令易, 田浩廷, 吕鲲, 等. 全氟化合物在微塑料界面的吸附行为研究[C]//第二次全国计算毒理学学术会议暨中国毒理学会第一届计算毒理专业委员会第二次会议论文集. 兰州. 2018: 98–99
MENG L Y, TIAN H T, LYU K, et al. Adsorption behavior of perfluorinated compounds on the interface of microplastics[C]. Proceedings of the 2nd National Conference on Computational Toxicology & The 2nd Meeting of the 1st Computational Toxicology Committee of Chinese Society of Toxicology. Lanzhou. 2018: 98–99

[16] WANG Z, CHEN M L, ZHANG L W, et al. Sorption behaviors of phenanthrene on the microplastics identified in a mariculture farm in Xiangshan Bay, southeastern China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629: 1617–1626

[17] VELZEBOER I, KWADIJK C J A F, KOELMANS A A. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9): 4869–4876

[18] NAPPER I E, BAKIR A, ROWLAND S J, et al. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015,

99(1/2): 178–185

[19] GUO X T, PANG J W, CHEN S Y, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics[J]. Chemosphere, 2018, 209: 240–245

[20] ANTUNES J C, FRIAS J G L, MICAELO A C, et al. Resin pellets from beaches of the Portuguese Coast and adsorbed persistent organic pollutants[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2013, 130: 62–69

[21] FRIAS J P G L, SOBRAL P, FERREIRA A M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese Coast[J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(11): 1988–1992

[22] ALIMI O S, FARNER BUDARZ J, HERNANDEZ L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 1704–1724

[23] ZUO L Z, LI H X, LIN L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly (butylene adipate co-terephtalate) microplastics[J]. Chemosphere, 2019, 215: 25–32

[24] BRENNECKE D, DUARTE B, PAIVA F, et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2016, 178: 189–195

[25] ERIKSSON C, BURTON H. Origins and biological accumulation of small plastic particles in fur seals from Macquarie Island[J]. Ambio, 2003, 32(6): 380–384

[26] OCAMPO-PEREZ R, LEYVA-RAMOS R, ALONSO-DAVILA P, et al. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 133–141

[27] LIU P, QIAN L, WANG H Y, et al. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3579–3588

[28] LIU X W, ZHENG M G, WANG L, et al. Sorption behaviors of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes on polypropylene microplastics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 135: 581–586

[29] 张凯娜, 李嘉, 李晓强, 等. 微塑料表面土霉素的吸附-解吸机制与动力学过程[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2531–2540
ZHANG K N, LI J, LI X Q, et al. Mechanisms and kinetics of oxytetracycline adsorption-desorption onto microplastics[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2531–2540

[30] 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

[31] 庞敬文, 陈守益, 宋晓梅, 等. 聚丙烯对泰乐菌素的吸附特性研究[J]. 广州化工, 2018, 46(3): 59–61
PANG J W, CHEN S Y, SONG X M, et al. Adsorption performance of tylosin to polypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(3): 59–61

[32] BAKIR A, ROWLAND S J, THOMPSON R C. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2014, 140: 14–21

[33] HU J Q, YANG S Z, GUO L, et al. Microscopic investigation on the adsorption of lubrication oil on microplastics[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 227: 351–355

[34] CRAWFORD C B, QUINN B. Microplastic collection techniques[M]//Microplastic Pollutants. Amsterdam: Elsevier, 2017: 179–202

[35] 陈守益. 微塑料的老化过程及其对污染物吸附的影响机制[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019
CHEN S Y. The aging process of microplastics and its influence on the sorption of pollutants[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2019

[36] LIU G Z, ZHU Z L, YANG Y X, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 26–33

[37] 屈沙沙. 聚乙烯微珠对三氯生的吸附/解吸行为机制研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2018
QU S S. Study on adsorption/desorption behavior of polyethylene microbeads for tricloson[D]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Provention, 2018

[38] ZHAN Z W, WANG J D, PENG J P, et al. Sorption of 3,3′,4,4′-tetrachlorobiphenyl by microplastics: a case study of polypropylene[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 110(1): 559–563

[39] SEIDENSTICKER S, ZARFL C, CIRPKA O A, et al. Shift in mass transfer of wastewater contaminants from microplastics in the presence of dissolved substances[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12254–12263

[40] RUMMEL C D, JAHNKE A, GOROKHOVA E, et al. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(7): 258–267

[41] 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

[42] TEUTEN E L, SAQUING J M, KNAPPE D R U, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences, 2009, 364(1526): 2027–2045

[43] TEUTEN E L, ROWLAND S J, GALLOWAY T S, et al. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7759–7764

[44] BHAGAT J, NISHIMURA N, SHIMADA Y. Toxicological interactions of microplastics/nanoplastics and environmental contaminants: Current knowledge and future perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 123913

[45] LEE H, SHIM W J, KWON J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470/471: 1545–1552

[46] HÜFFER T, HOFMANN T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 194–201
[47] HÜFFER T, WENIGER A K, HOFMANN T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles[J]. Environmental Pollution, 2018, 236: 218–225
[48] ZHANG X J, ZHENG M G, WANG L, et al. Sorption of three synthetic musks by microplastics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 126: 606–609
[49] BAKIR A, ROWLAND S J, THOMPSON R C. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(12): 2782–2789
[50] GAO F L, LI J X, SUN C J, et al. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 144: 61–67
[51] ROCHMAN C M, HENTSCHEL B T, TEH S J. Long-term sorption of metals is similar among plastic types: implications for plastic debris in aquatic environments[J]. PLoS One, 2014, 9(1): e85433 DOI:10.1371/journal.pone.0085433
[52] YU F, YANG C F, ZHU Z L, et al. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133643
[53] 高丰蕾. 海洋微塑料的分离方法建立及对重金属吸附特征研究[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2018
GAO F L. Study on isolation method of microplastics in marine environment and adsorption of heavy metals[D]. Qingdao: First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, 2018
[54] TURNER A, HOLMES L A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water[J]. Environmental Chemistry, 2015, 12(5): 600
[55] HOLMES L A, TURNER A, THOMPSON R C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions[J]. Marine Chemistry, 2014, 167: 25–32
[56] MEI W P, CHEN G E, BAO J Q, et al. Interactions between microplastics and organic compounds in aquatic environments: a mini review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 736: 139472
[57] HODSON M E, DUFFUS-HODSON C A, CLARK A, et al. Plastic bag derived-microplastics as a vector for metal exposure in terrestrial invertebrates[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(8): 4714–4721
[58] LIU P, ZHAN X, WU X W, et al. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125193
[59] ASHTON K, HOLMES L, TURNER A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(11): 2050–2055