

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024032004 CSTR:32061.14.hjhx.2024032004

姜昊, 颜菲菲, 万继腾, 等. 水环境中生物可降解微塑料与有机污染物的相互作用研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(8): 2763-2773.

JIANG Hao, YAN Feifei, WAN Jiteng, et al. Research progress on interaction of biodegradable microplastics with organic pollutants in the aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (8): 2763-2773.

水环境中生物可降解微塑料与有机污染物的相互作用研究进展

姜昊¹ 颜菲菲¹ 万继腾¹ 薛雪¹ 张婧^{1,2 *}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛, 266100; 2. 海洋国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛, 266237)

摘要 传统塑料的使用带来了严重的全球塑料污染, 生物可降解塑料因其在自然环境条件下较快降解近年来备受关注。然而, 生物可降解塑料在环境中难以得到完全降解, 可能释放出更多的微塑料, 从而造成更为严重的微塑料污染。有机污染物会通过某些吸附机制被吸附到微塑料上, 进一步在生物体内解吸, 并随食物链转移, 最终对人类健康造成威胁。本文详细归纳目前生物可降解微塑料(biodegradable microplastics, BMPs)与有机污染物相互作用的研究进展现状, 并重点评述了BMPs的性质(种类、粒径、老化)和环境因素(pH、溶解有机物、离子强度、重金属离子共存)对BMPs对有机污染物的吸附行为及机理的影响。最后提出研究中存在的问题, 并对未来的研究方向进行了展望, 以期为相关研究提供参考。

关键词 生物可降解微塑料, 有机污染物, 吸附, 解吸, 相互作用机理。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress on interaction of biodegradable microplastics with organic pollutants in the aquatic environment

JIANG Hao¹ YAN Feifei¹ WAN Jiteng¹ XUE Xue¹ ZHANG Jing^{1,2 *}

(1. College of Chemistry Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, 266237, China)

Abstract The use of traditional plastics has caused serious global plastic pollution. Biodegradable plastics have attracted much attention in recent years due to their rapid degradation under natural environment conditions. However, biodegradable plastics are difficult to be completely degraded in the environment, which may release more microplastics and cause more serious microplastic pollution. Organic pollutants can be adsorbed onto microplastics through certain adsorption mechanisms, further desorbed in organisms and transferred along the food chain, ultimately posing a threat to human health. The current status of the interaction between biodegradable microplastics and organic pollutants were introduced in this study, especially the effects of the properties of microplastics (species, particle size, aging) and environmental factors (pH, dissolved organics, ionic strength, and coexistence of heavy metal ions) on the adsorption behaviors and mechanisms of organic pollutants by BMPs were discussed. Finally, the remaining problems and further research trends were prospected, with a view to providing references to the relevant studies.

2024年3月20日收稿(Received: March 20, 2024).

* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhangjouc@ouc.edu.cn

Keywords biodegradable microplastics, organic pollutants, adsorption, desorption, interaction mechanisms.

自1950年以来,全球塑料产量已从200万t增长到2020年的3.67亿t^[1],预计到2050年将增长到5.9亿t^[2]。塑料生产量、消费量的增加以及塑料废物处置不当已成为导致全球塑料污染的重要原因^[2]。塑料废弃物进入环境后,由于机械磨损、光降解、生物降解等作用,形成不同尺寸的塑料碎片^[3]。其中,直径小于5mm的塑料颗粒或碎片被称为“微塑料(microplastics, MPs)”^[4]。MPs广泛存在于淡水^[5]、海水^[6]、沉积物^[7]、大气^[8]中,甚至在高山冰川^[9]、深海海沟^[10]、北极地区^[11]均能检测到其存在。

作为传统不可降解塑料的替代品,生物可降解塑料的生产得到了前所未有的增长。据估计,全球生物塑料产量从2018年的211万t增加到2023年的约262万t^[12]。预计到2027年,全球生物可降解塑料的产量将增长到约630万t^[13]。以聚乳酸(polylactic acid, PLA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(polybutylene succinate, PBS)、聚己内酯(polycaprolactone, PCL)、聚羟基脂肪酸酯(polyhydroxyalkanoates, PHA)为主的生物可降解塑料已广泛应用于生物医疗、食品包装、农业等诸多领域^[14]。理想状态下,环境中的生物可降解塑料可被微生物完全降解,从而达到缓解“白色污染”的目的。但事实上,生物可降解塑料的降解率在很大程度上取决于它们最终进入的环境^[15]。在较高的湿度、温度条件下以及在微生物丰富的环境中其具有较高的降解率^[16],而实际环境不能及时提供其适宜降解的条件,导致环境中存在生物可降解塑料垃圾。现已有研究证明,环境中的生物可降解塑料不易在空气、水、土壤环境中完全降解^[16,17]。Bagheri等^[18]将5种生物可降解塑料放在人工海水和淡水中进行降解,其中PLA、PHB、PCL塑料在淡水和海水中的降解性能均较差,其一年的质量损失低于2%。同样地,Liao等^[16]也开展了PLA和PBAT塑料在空气和土壤环境中为期六个月的降解实验,发现其质量损失低于10%。在长时间尺度下,生物可降解塑料在环境中的降解也没有得到一个令人满意结果^[19]。可见,生物可降解塑料在自然环境中完全降解的可能性较低,其在完全降解前仍然会对环境造成潜在的不利影响。

与传统不可降解塑料相比,生物可降解塑料的可降解特性使得它们在环境中更快破碎,产生更多的MPs碎片^[20],这些碎片会在环境中持续积累,从而造成更严重的MPs污染。相较于传统的不可降解微塑料(non-biodegradable microplastics, NMPs),生物可降解微塑料(biodegradable microplastics, BMPs)的疏水性、流动性和稳定性更高,具有更优的载体效应和迁移能力,很容易成为环境中有机污染物的载体。MPs较小的尺寸使得它们易通过摄食等途径进入到生物体中^[21]。据统计,已有690种水生生物摄入了塑料或MPs^[22]。进入生物体后,一方面,MPs会沿着食物链积累,对各营养级生物造成一系列的负面影响,如物理损伤、神经损伤、免疫损伤和氧化应激等^[23]。另一方面,负载于MPs表面的有机污染物会在生物体中发生解吸,两者共同影响生物体的正常生命活动。BMPs与有机污染物的相互作用产生潜在的协同或拮抗作用,会加剧其对水生生物联合毒性的复杂性。例如,Gonzalez-Pleiter等^[24]研究发现PLA对蓝藻(*Anabaena* sp.)的生长没有任何负面影响,而负载抗生素阿奇霉素(AZI)和克拉霉素(CLA)的PLA对蓝藻的生长有显著的抑制作用,且叶绿素a含量显著降低。这是由于AZI和CLA在PLA表面发生解吸,导致PLA与有机污染物联合暴露,引起更大的生物毒性。由此可见,BMPs的环境和生物风险同样不容忽视。

目前,关于MPs与有机污染物的吸附-解吸行为与机制的研究大多集中在NMPs,而对BMPs的研究有待进一步探讨。因此,本文综述了BMPs对有机污染物的吸附-解吸行为,讨论了影响吸附行为的因素并具体阐明了BMPs的吸附机理,深入理解BMPs与有机污染物相互作用的影响,以期为BMPs对水生环境和生物的风险评估提供理论依据。

1 BMPs对有机污染物的吸附(Adsorption of organic pollutants by BMPs)

MPs已在各种环境介质中被检测出来,与此同时,多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、抗生素等有机污染物也普遍存在于环境中,两者必然会相互吸附共存^[25~28]。表1对常见的MPs进行了分类。与NMPs相比,BMPs对有机污染物的吸附表现出相似的吸附机理^[29],甚至更强的吸附能力。例如,

Liang 等^[30]发现双氯芬酸(DCF)在 PBAT 和 PS 上的吸附容量相差不大,这表明 PBAT 与 PS 对 DCF 具有相似的吸附能力。Carteny 等^[31]研究了 PBS、PHA 与 PE 在自然海水中对多种有机污染物的吸附情况,发现两种 BMPs 对有机污染物的积累量更大,释放量更少。Gong 等^[32]发现 PBS、PLA 对氟虫腈具有更高的吸附容量,是 NMPs(PE、PS、PVC 和 PP)的 4—19 倍。Jiang 等^[33]研究发现 PBS 对三唑酮和苯醚甲环唑的吸附量最大,分别是 PE 的 1.8 倍和 1.3 倍,PVC 的 4.4 倍和 7.4 倍。此外,菲在 PBAT 上的吸附能力是 PE 的 3 倍,PS 的 40 倍^[34]。可见,BMPs 比 NMPs 对部分有机污染物具有更大的载体效应,这可能会导致更严重的复合污染。因此,研究 BMPs 与有机污染物的吸附行为至关重要。

表 1 MPs 的分类

Table 1 Classification of MPs

	不可降解微塑料 Non-biodegradable microplastics	生物可降解微塑料 Biodegradable microplastics
生物基 Bio-based	生物基聚乙烯(Bio-PE)、生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯(Bio-PET)、生物基聚丙烯(Bio-PP)、生物基聚酰胺(Bio-PA)	聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)、聚羟基丁酸-羟基己酸酯(PHBB)
石油基 Petroleum-based	聚乙烯(PE)、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲醛(POM)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氨酯(PUR)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)	聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸-己二酸丁二酯(PBSA)、聚对苯二甲酸己二酸-丁二醇酯(PBST)、聚己内酯(PCL)、二氧化碳共聚物(PPC)、聚乙醇酸(PGA)

2 BMPs 吸附有机污染物影响因素(Factors affecting the adsorption of organic pollutants by BMPs)

在实际环境中,BMPs 与有机污染物的相互作用受诸多因素影响,如 BMPs 的理化性质、复杂的环境因素等。

2.1 BMPs 的理化性质

2.1.1 类型

不同类型的 MPs 具有不同的分子结构,有其自身的官能团、结晶度等理化性质,这使得不同 MPs 对同一有机污染物的吸附能力与作用机理存在差异,从而表现出不同的吸附效果^[3,35,36]。极性是评估 MPs 能否成为有机污染物载体的重要特征^[37]。BMPs 表面富含极性官能团,使得有机污染物能够与其发生极性作用,从而增强 BMPs 对有机污染物的吸附能力^[38]。也有研究表明,MPs 中橡胶结构域的流动性和丰度能够提高有机污染物在 MPs 上的吸附亲和力,在有机污染物的吸附中发挥着重要作用^[39]。除此之外,MPs 的颜色和密度会影响其迁移与分布^[39,40],形状会影响其比表面积^[41],最终对有机污染物的吸附产生影响。

已有较多研究探讨了 BMPs 与 NMPs 的理化性质如何对其吸附行为产生影响。Zhao 等^[42]研究发现较高极性的 PBS、PCL 对菲、芘、1-硝基萘、1-萘胺和莠去津的吸附能力明显高于非极性的 PS,这与 BMPs 的橡胶态结构域所占比例较高有关。同样地,PBS 因其橡胶特性以及表面含氧官能团的存在,通过氢键作用强力吸附水中的三唑酮和苯醚甲环唑,其吸附能力明显高于玻璃状 PVC^[33]。Zhang 等^[43]探究了毒死蜱(CPF)在 PBAT、PLA 以及 PP 上的吸附行为,吸附动力学结果表明 CPF 在 PBAT 上的吸附容量最大,约为 PLA 和 PP 的 20 倍,而在 PLA 上的吸附量与 PP 基本相同。虽然 PBAT 与 PLA 都是 BMPs,但对 CPF 的吸附容量存在显著差异,这是由于两种 BMPs 的官能团、结晶度、粒径均不同。因此,BMPs 对有机污染物的吸附能力与其物理化学性质密切相关,而与其降解性无关。

2.1.2 粒径

MPs 粒径越小,比表面积越大,表面会提供更多的吸附位点,进而对有机污染物具有更强的吸附能力。MPs 的这种尺寸效应已在多项研究中得到证实^[44,45]。Zheng 等^[46]研究发现 CIP 在 45 μm PLA 上的吸附容量高于 550 μm 的,这是由于小粒径的 PLA 含有更大的比表面积和更多的孔隙结构。类似地,三氯生(TCS)在纳米级聚苯乙烯塑料(50—900 nm)上的吸附也表现出相同规律^[47]。然而,当粒径过低时,MPs 形态不稳定,容易发生团聚现象,导致可吸附的有效表面位点减少。例如,Zhu 等^[48]研究发现 5 种药物及个人护理产品(卡马西平、双酚 A、雌酮、三氯卡班和 4-叔辛基酚)在 50 nm PS 上的吸附容量低于在 100 nm PS 上的,其可能的原因是过低的粒径导致发生团聚现象,使得比表面积和孔径减小,吸附

能力下降。

粒径可以影响吸附容量、吸附-解吸速率以及建立平衡所用的时间,但其发挥的作用较小^[41,49]。Lang 等^[50]研究了 3 种不同粒径($<75\text{ }\mu\text{m}$ 、 $75\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>150\text{ }\mu\text{m}$)的 PLA、PE、PVC 和 PS 对 TCS 的吸附行为,研究表明 PLA 在各粒径下的吸附能力均高于 3 种 NMPs,另外该研究也发现 3 种粒径的 PLA 吸附容量并没有明显变化。此外,Cao 等^[51]发现 PBAT 和 PBST 的吸附行为与粒径之间没有显著的相关。目前,探讨粒径影响 BMPs 吸附行为的研究较少。与 NMPs 相比,粒径对 BMPs 吸附行为的影响是否更加突出,未来的研究应多加关注。

2.1.3 老化过程

MPs 进入环境后,在光照、风化、雨水、高温等作用下会发生不同程度的老化,其表面形貌和微观结构会不同于原始 MPs。老化后的 MPs 表面颜色加深,且表面变得粗糙,出现凹陷、裂纹和孔隙结构。与原始 MPs 相比,老化后 MPs 的吸附能力更高^[52]。Fan 等^[52]研究发现紫外光老化后的 PLA 对四环素(TC)和环丙沙星(CIP)的吸附量均有所提高,这是由于老化后 PLA 比表面积增大,吸附位点增多。Shen 等^[53]研究发现化学老化和光老化均提高了 PLA 对磺胺甲恶唑(SMX)和磺胺甲基嘧啶(SMR)的吸附能力,这是由于老化后 PLA 表面含氧官能团增加,氢键作用得以提高。同时,光老化比化学老化对 PLA 吸附能力的提升更大,这表明不同老化方式对 BMPs 吸附有机污染物的影响不同。也有研究发现,老化后 BMPs 的吸附容量下降。例如,Cao 等^[50]发现由于受极性和结晶度的影响,紫外老化两个月的 PBAT 和 PBST 对阿特拉津(ATZ)的吸附能力降低。Sun 等^[54]研究发现微生物老化的 PLA 对 ATZ 吸附量增加而 PBAT 吸附量降低。这些研究表明老化对不同 BMPs 吸附行为的影响存在差异。与 NMPs 相比,BMPs 可能更容易在环境中老化^[52,55]。Li 等^[56]发现光老化 30 天后 PBAT 比 PE 的 O/C 比增加更多,表明 PBAT 比 PE 更容易老化。类似地,Fan 等^[52]发现老化后 PLA 比表面积和含氧官能团的增加明显高于 PVC,表明 PLA 比 PVC 更易受紫外线辐射的影响,这也暗示环境中 BMPs 引起的生态风险可能比 NMPs 更大。

上述讨论证实,不同污染物在老化 BMPs 上的吸附容量存在差异,老化不一定能提高 BMPs 对有机污染物的吸附能力,这与 BMPs 和有机污染物的理化性质有关^[41]。环境中的 BMPs 更容易被老化,且老化后 BMPs 比 NMPs 对有机污染物的吸附容量变化更大,可能具有更高的环境风险。因此,今后的研究应关注不同老化方式、程度以及在实际环境中的 BMPs 对有机污染物的吸附情况,以便更客观、准确评估其环境风险。

2.2 环境因素

2.2.1 pH 值

pH 值对 BMPs 与有机污染物相互作用的影响主要体现在改变 BMPs 表面电荷和有机污染物的主要存在形式。不同 pH 值下,BMPs 具有不同的零电荷点,且有机污染物的主要存在形式也不同。大多数 BMPs 的零电荷点 pH 值低于环境 pH 值,使得 BMPs 表面带负电荷^[36]。当有机污染物的解离常数(pKa)等于环境 pH 值时,有机污染物以分子形式存在;当 $\text{pKa}>\text{pH}$ 时,有机污染物带正电荷;当 $\text{pKa}<\text{pH}$ 时,有机污染物带负电荷^[36]。Sun 等^[57]研究发现,NOR 在 PBS 上的吸附量随 pH 值的增加呈现先增大后降低的趋势,这是由于 pH 通过改变 NOR 的主要存在形式来影响 PBS 与 NOR 之间的静电相互作用。同样地,Shi 等^[58]研究了 pH 值对 PLA 吸附 TCS 的影响,随着 pH 值的增加,吸附容量呈下降趋势。这是由于 TCS 发生解离,去质子化变为阴离子,与 PLA 之间的静电斥力增强,抑制其在 PLA 上的吸附。Liang 等^[30]研究发现 PBAT 对 DCF 的吸附能力在 pH 从 4 变成 5 时急剧降低,其原因是 PBAT 表面由正电荷转变为负电荷,与 DCF 的相互作用由静电引力转变为静电斥力,导致吸附容量急剧下降。此外,土霉素(OTC)在 PBAT 和 PLA 上的吸附量随 pH 的升高呈先上升后下降的趋势^[59,60],TCS 在 PLA 上的吸附量随 pH 升高逐渐降低^[50]。大多数天然水的 pH 值在 6—9 之间,但在部分地区的极端 pH 值可达到 1 和 13^[61]。因此,研究 pH 值对 BMPs 吸附有机污染物的影响很有必要。

2.2.2 盐度

盐度对有机污染物在 BMPs 上的吸附行为既有促进作用也有抑制作用,主要是通过改变 BMPs 和有机污染物之间的静电相互作用强度和离子交换程度来影响吸附过程^[36]。当前,大部分研究在

0%—35%盐度范围内模拟纯水、河水、海水等不同水介质中 BMPs 对有机污染物的吸附行为。有研究者研究了 PLA 在 0%—35% 盐度范围内吸附 SMX 的情况^[62]。研究表明随着盐度的增加, SMX 在 PLA 上的吸附量呈现先下降后上升的趋势。 Na^+ 占据吸附位点抑制了 SMX 在 PLA 表面吸附, 导致在盐度为 10% 时吸附量突然下降。而在较高盐度(20% 或 35%)下, 通过压缩双电层促进粒子的聚集, 降低粒子之间的排斥力, 促进了 SMX 在 PLA 上的吸附。Liang 等^[63]研究了 PBAT 在淡水和海水环境中对 DCF 的吸附过程及差异, 得到了相似的结果。其主要原因是溶液中的 Na^+ 与 DCF 竞争 PBAT 表面的吸附位点, 导致 PBAT 对 DCF 吸附量降低。同时, Na^+ 的存在也会中和 PBAT 表面的部分负电荷, 从而削弱 PBAT 与 DCF 之间的静电引力。此外, 盐析效应会降低有机污染物的溶解度, 促进其从水相到固相的转移, 从而增加其在 BMPs 上的吸附^[34]。也有研究表明, 高盐度会促进 BMPs 的团聚效应, 减少 BMPs 表面吸附位点, 对吸附起到抑制作用^[54]。可见, 盐度对吸附能力的影响与 BMPs 和有机污染物的种类以及溶液化学成分有关。

2.2.3 溶解有机物

溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)广泛存在于天然水体中, 浓度范围约为 2—14 mg·L⁻¹^[64], 因含有丰富的官能团, 易与环境中的 BMPs 或有机污染物发生相互作用, 从而显著影响 BMPs 对有机污染物的吸附。DOM 对 MPs 吸附有机污染物的影响与其浓度和组成有关^[65]。腐殖酸(HA)和富里酸(FA)是水生环境中主要存在的两种腐殖酸组分, 常被选作代表研究 DOM 对 MPs 吸附有机污染物的影响^[66]。

Liang 等^[30]研究了不同浓度的 HA(0—20 mg·L⁻¹)对 PBAT 吸附 DCF 的影响, 随着 HA 浓度的增加, PBAT 对 DCF 的吸附能力逐渐降低。许多研究也得出了相似的结论, 菲、土霉素、双氯芬酸钠在 PBAT 以及诺氟沙星在 PBS 上的吸附都随 DOM 浓度增加呈现下降趋势^[30,34,57,59]。这是由于 HA 分子中大量的官能团使其可能通过疏水相互作用与 BMPs 结合, 占据 BMPs 表面有限的吸附位点, 导致 BMPs 对有机污染物吸附能力降低。也有研究者发现, 在一定浓度范围内 HA 分子促进了 BMPs 对有机污染物的吸附能力。例如, Kong 等^[62]研究发现 PLA 对 SMX 的吸附容量随 HA 浓度增加呈上升的趋势, 这是由于 PLA 对 SMX 具有更高的亲和力, 去质子化的 HA 分子更有利于 SMX 的吸附。综上所述, DOM 成分复杂, 对 BMPs 吸附有机污染物起到促进或抑制作用。目前, 关于 DOM 对有机污染物在 BMPs 上的吸附机理研究不够全面, 仍需进一步探讨。

2.2.4 重金属离子共存

重金属离子是负载于 MPs 表面最常见的无机污染物^[67], 易通过静电作用与 MPs 结合, 其存在也会影响 BMPs 对有机污染物的吸附情况。有研究者研究了三种重金属离子(Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+})对 PBS 吸附 NOR 的影响^[54]。研究表明随着重金属离子浓度增加, 吸附量呈先减少后增加的趋势。较低浓度的重金属离子通过静电作用和离子交换占据 BMPs 表面的吸附位点, 抑制了 PBS 对 NOR 的吸附。随着重金属离子浓度增加, 由于吸附的金属离子通过羟基和羧基官能团与 NOR 络合, 这种抑制作用逐渐减弱^[68]。同时, 该研究也发现三种重金属离子对 PBS 吸附能力的影响也存在差异, 这与其他研究者的结论一致^[69]。例如, Zhao 等^[70]研究发现由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有较大的水合半径, 能够压缩双电层的厚度, 削弱了 PBT 与 TC 的静电作用, 从而对吸附有显著抑制作用, 而 Na^+ 和 K^+ 对 PBT 吸附 TC 无显著影响。此外, Zuo 等^[33]研究发现, Cu^{2+} 的存在对 PBAT 吸附菲没有显著影响。可见, 重金属离子在 MPs 表面上的竞争吸附存在差异, 这与重金属离子种类、浓度和 MPs 种类有关。

目前, 有关重金属离子对 BMPs 吸附有机污染物影响的研究极其有限, 且未见多种重金属离子同时存在对 BMPs 吸附有机污染物影响的研究, 而在实际环境中三者常常同时存在。因此, 有必要加强相关方面的研究, 以便更加贴近实际环境地评估 BMPs 的生态风险。

3 吸附机理(Mechanism of adsorption)

有机污染物在 MPs 上的吸附行为取决于多种相互作用机制(疏水相互作用、静电相互作用、 π - π 共轭、氢键、范德华力、孔隙填充)共同作用。其中, 疏水相互作用和静电相互作用是最主要的吸附机理。(生物可降解)微塑料与有机污染物的吸附性能如表 2 所示。

表 2 (生物可降解)微塑料与有机污染物的吸附性能

Table 2 Adsorption properties of (biodegradable) microplastics with organic pollutants

污染物 Pollutants	微塑料 Microplastics	粒径/ μm Particle size	吸附能力 Adsorption capacity	吸附机理 Mechanism of adsorption	参考文献 Reference
磺胺甲恶唑	原始和老化PLA、PET、PP	100—150	老化PLA>原始PLA>老化PP>老化PET>原始PP>原始PET	疏水相互作用、静电相互作用	[62]
磺胺甲基嘧啶	原始和老化PLA	75—150	KPLA>APLA>PLA	疏水相互作用、静电相互作用、氢键	[53]
四环素	原始和老化PLA	75	老化PLA>原始PLA	氢键	[71]
土霉素	原始、生物膜和降解PLA	75—150	降解PLA>生物膜PLA>原始PLA	疏水相互作用、静电相互作用、氢键	[60]
三氯生	原始和老化PLA、PE、PP	250	老化PE>老化PP>老化PLA>原始PLA>原始PE>原始PP	疏水相互作用、静电相互作用、孔隙填充、氢键	[58]
诺氟沙星	PBS、PS和PE	25	PS>PBS>PE	π - π 共轭、氢键、离子交换和静电相互作用	[57]
双氯芬酸	PBAT、PS	75—150	PBAT>PS	静电相互作用、氢键、卤键	[30]
环丙沙星	原始和老化的PLA和PVC	PLA:250—550 PVC:75—150	老化PLA>原始PLA>老化PVC>原始PVC	静电相互作用、氢键、孔隙填充	[52]
阿特拉津	原始和老化PLA和PBAT	$<150 \times 10^3$	老化PLA>原始PLA>老化PBAT>原始PBAT	PLA: 氢键 PBAT: 孔隙填充、疏水相互作用	[54]
1-硝基萘	PCL、PBS、PU、PS	150—200	PU>PLA>PBS>PS	疏水相互作用、氢键	[42]
毒死蜱	原始和老化PBAT、PLA和PP	105—140	老化PBAT>原始PBAT>原始PLA>原始PP>老化PP>老化PLA	PBAT: π - π 共轭、氢键 PLA、PP: 氢键	[43]
石油烃	PLA、PE、PS、PET、PVC、PA	50—200	PA>PE>PS>PET>PLA>PVC	π - π 共轭、氢键	[29]

注: KPLA 和 APLA 分别为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 化学方法和光辐射得到的老化 PLA。

Note: KPLA and APLA are aged PLA obtained by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ chemistry and optical radiation, respectively.

3.1 疏水相互作用

大多数 MPs 都具有很强的疏水性, 因而容易通过疏水相互作用吸附疏水性有机污染物。疏水相互作用的大小与 MPs 的表面结构和有机污染物的化学性质密切相关。MPs 对有机污染物的吸附强度可以用有机污染物在 MPs 与水之间的平衡分配系数 K_d 表示。研究表明, K_d 值的大小与 MPs 的尺寸关联不大^[72], 而与 MPs 的浓度有明显相关性^[73]。随着 MPs 浓度增加, K_d 值也随之增加, 后趋于稳定。这表明疏水相互作用的主要控制因素是 MPs 的浓度, 而非表面吸附位点的数量^[74]。正辛醇-水分配系数(K_{ow})通常用来表示有机污染物的疏水性^[65]。具有较高 K_{ow} 值的有机污染物对水的亲和力低, 更容易被 MPs 吸附。这在 Yu 等^[44]的一项研究中得到证实, 通过探究八种苯并三唑和苯并噻唑类物质在 PVC 上的吸附行为, 发现 $\lg K_{\text{ow}}$ 与吸附容量有明显的相关性($R^2=0.982$)。相比于较低 $\lg K_{\text{ow}}$ 值的物质, 具有高 $\lg K_{\text{ow}}$ 值的物质在 PVC 上的吸附容量更高。此外, 当有机碳归一化分配系数(K_{OC})与 K_{ow} 的比值为 1 时, 表明疏水相互作用占主导地位^[37]。例如, Zhao 等^[42]研究表明, 五种有机污染物(芘、菲、1-硝基萘、1-萘胺以及阿特拉津)在 PBS、PCL 等 4 种 MPs 上吸附的 $\lg K_d$ 与 $\lg K_{\text{ow}}$ 值呈正相关, 表明疏水相互作用在吸附过程中发挥了重要作用。芘、菲和 1-萘胺在 PBS、PCL 上吸附的 $K_{\text{OC}}/K_{\text{ow}}$ 值大于 1, 这表明除了疏水相互作用, 其他吸附机制也发挥了作用。

3.2 静电相互作用

因 MPs 和有机污染物表面带有电荷, 静电相互作用也是常见的吸附机理。静电相互作用受溶液 pH 值、MPs 的零电荷点和有机污染物的解离常数共同影响^[75]。当 MPs 与有机污染物带同种电荷时, 表现为静电斥力; 当 MPs 与有机污染物带相反电荷时, 表现为静电引力。通常, MPs 的电负性随溶液 pH 值的增加而增加^[76]。Sun 等^[60]通过研究 OTC($\text{pKa}=7.32$)在 PLA 上的吸附行为证实了这一观点。PLA 的零电荷点在所研究的 pH 值范围内小于 0, 表明 PLA 表面带负电荷。在碱性环境中, OTC 解离成带负电荷的物质, 静电斥力抑制了 OTC 在 PLA 表面上的吸附。此外, Kong 等^[62]研究发现 SMX($\text{pKa}_1=1.7$, $\text{pKa}_2=5.7$)在 PLA 上的吸附机理以静电相互作用为主。当 pH 低于 1.7 时, SMX 主要以正离子形式存在, 与带负电的 PLA 通过静电引力结合; 当 pH 高于 5.7 时, SMX 主要以负离子形式存在, 静电斥力抑制了 SMX 在 PLA 表面上的吸附。

3.3 分子间作用力和孔隙填充

分子间作用力(范德华力、 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键)和孔隙填充也在 MPs 吸附有机污染物过程中发挥着重要作用。范德华力作为最普遍的分子间相互作用力^[65],是 ATZ 在 PBAT、PBST 上吸附的主要机理^[51]。 $\pi-\pi$ 相互作用常发生在两个含有 π -共轭结构的物质之间^[77],PBAT 对 CPF 具有较高的吸附能力与 $\pi-\pi$ 相互作用有关^[43]。氢键作为一种特殊的弱静电作用^[78],是 CIP 在 PLA、SMX 在 PHA 上吸附的主要机制^[46,79]。孔隙填充是指有机污染物进入 MPs 的孔隙并留在其内部的现象^[39],容易在具有较大比表面积的 MPs 上发生^[52]。

一般来说,老化 MPs 表面含氧官能团增加,亲水性增加,使得对亲水性有机污染物(如抗生素)的吸附能力增加,对疏水性有机污染物的吸附能力降低。然而,Liang 等^[63]发现老化后 PBAT 对疏水性有机污染物 DCF 的吸附能力显著增加,这是由于除了疏水相互作用,静电相互作用和氢键也在吸附过程中发挥作用。此外,有研究发现 NOR 在 PBS 上的吸附以及 CIP 在原始和老化 PLA 上的吸附机理包括氢键、 $\pi-\pi$ 共轭、离子交换和静电相互作用^[57,80]。综上所述,在 BMPs 对有机污染物的吸附过程中,多种吸附机制常常共同发挥作用。上述总结如图 1 所示。

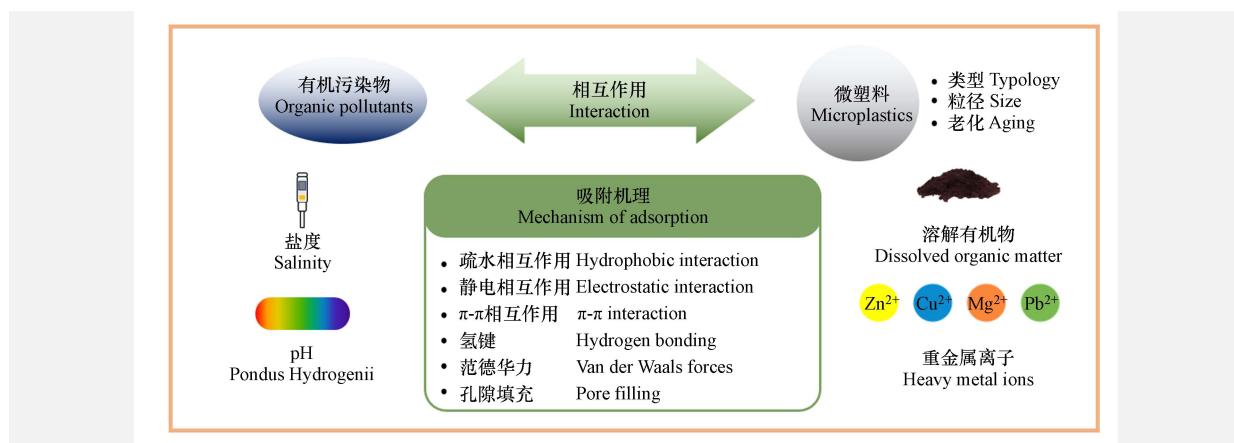


图 1 BMPs 与有机污染物相互作用的主要机制及影响因素

Fig.1 The primary mechanisms and influencing factors of the interactions between BMPs and organic pollutants

4 有机污染物从 BMPs 上解吸(Desorption of organic pollutants from BMPs)

MPs 不仅是有机污染物的汇,同时也是有机污染物的潜在来源。吸附在 MPs 上的有机污染物会发生不同程度的解吸^[81],其解吸能力与 MPs 种类、污染物类型以及介质性质有关。Wang 等^[82]研究了 PA 在不同介质(纯水、海水、模拟胃肠液)中对 SMX 的解吸行为,发现四种介质中 SMX 的解吸容量由高到低分别为海水、肠液、胃液、纯水。这表明不同介质中,同一有机污染物在 MPs 上的解吸行为存在差异。此外,环境因素也会影响 MPs 的解吸能力。温度的升高和 pH 值的增加均促进了 SMX 在胃肠液中的解吸,盐度的影响则相反。Fan 等^[83]研究发现 PBS 对 SMZ 的解吸能力强于 PP,SMZ 在模拟肠液中的解吸量大约是纯水中的 10 倍。TC 和 CIP 在 PLA 上的解吸也得到了相同的结论^[52]。在 Li 等^[78]的研究中,模拟哺乳动物胃液中 SMX 在 PHA 上的解吸率高于模拟鱼肠液的,这是因为胃液中较高的温度和表面活性剂的存在对解吸起到促进作用。可见,解吸行为受介质性质的影响十分显著。

一般来说,具有较高疏水性的有机污染物易通过强的疏水相互作用吸附到 BMPs 上,导致其解吸能力相对较低,而不易被吸附的有机物更容易从 BMPs 上解吸。有研究者研究了 OTC 在原始和老化 PLA 上的解吸情况^[84]。结果表明,肠液中表面活性剂增加了 OTC 在 PLA 内部孔隙中的扩散速率,使得 PLA 在模拟肠液中的解吸率和解吸量均高于纯水。值得注意的是,老化虽然提高了 PLA 对 OTC 的吸附能力,但却导致解吸能力降低,具体原因和机理有待进一步研究。在 Li 等^[78]的研究中,原始和老化 PHA、PE 在模拟鱼肠液和哺乳动物胃液中对 SMX 的解吸量和吸附量显著相关。在两种体液中 PHA 对 SMX 的解吸量大于 PE,老化 MPs 的解吸量大于原始 MPs,这是由于较高的吸附量导致解吸量较高。此外,有机污染物的初始浓度也会影响其在 BMPs 上的解吸。Zheng 等^[46]研究表明,CIP 在

PLA 上的解吸率随初始浓度的增加显著降低。这是由于在高浓度下, CIP 易于形成共价键, 从 PLA 表面解吸困难, 因此解吸率较低。

综上所述, 有机污染物在 BMPs 上的解吸行为受诸多因素的影响, 如 BMPs 和有机污染物的理化性质, 介质环境等。目前, 关于负载于 BMPs 上的有机污染物在胃肠液中解吸的研究相对匮乏, 存在一定的不足, 如无法模拟胃肠道的蠕动、消化液对解吸行为的影响尚不可知, 未来的研究应加以重视。

5 结论与展望(Conclusion and prospects)

本文综述了 BMPs 对有机污染物的吸附-解吸行为及作用机理。与 NMPs 相比, BMPs 一般具有更强的吸附能力。吸附机理表现为以疏水相互作用及静电作用为主, 多种作用力共同发挥作用。同时, BMPs 的理化性质、污染物种类、环境因素会改变 BMPs 对有机污染物的吸附行为。有机污染物吸附在 BMPs 上后, 可在生物体中进一步解吸, 并沿着食物链在更高营养级生物体内富集, 造成复杂的毒性效应。

目前, 有关 MPs 与有机污染物的相互作用的研究越来越多, 但对 BMPs 的研究有待提高, 未来的研究应聚焦以下几点:

(1) 有关 BMPs 对有机污染物吸附-解吸行为及机理的研究相对较少, 且缺乏与 NMPs 之间的比较。今后的研究应多加关注 BMPs 吸附-解吸有机污染物, 并与 NMPs 吸附-解吸能力进行比较, 了解用 BMPs 取代 NMPs 对环境的风险和益处。同时, 对于 BMPs 的研究多集中在 PLA, 而对其他种类的 BMPs 研究较少。此外, 还应加强对纳米尺寸塑料的研究。

(2) 大多数吸附-解吸实验是在实验室中进行的, 与真实复杂的环境存在较大差异。因此, 需关注多种环境因素对吸附行为的联合影响, 开展多种有机污染物在 BMPs 上的竞争吸附实验, 甚至是在真实环境中进行, 以进行更加准确、全面的分析。此外, 关于 BMPs 在生物体内的解吸行为及解吸机制仍需进一步探讨, 以评估 BMPs 负载污染物的生态风险。

参考文献 (References)

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] HOANG T C. Plastic pollution: Where are we regarding research and risk assessment in support of management and regulation?[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2022, 18(4): 851-852.
- [3] LUO H W, LIU C Y, HE D Q, et al. Environmental behaviors of microplastics in aquatic systems: A systematic review on degradation, adsorption, toxicity and biofilm under aging conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423(Pt A): 126915.
- [4] HALE R C, SEELEY M E, LA GUARDIA M J, et al. A global perspective on microplastics[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2020, 125(1): e2018JC014719.
- [5] ZHANG Z Q, DENG C N, DONG L, et al. Microplastic pollution in the Yangtze River Basin: Heterogeneity of abundances and characteristics in different environments[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 287: 117580.
- [6] LAW K L, MORÉT-FERGUSON S E, GOODWIN D S, et al. Distribution of surface plastic debris in the Eastern Pacific Ocean from an 11-year data set[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4732-4738.
- [7] CUNNINGHAM E M, EHLLERS S M, DICK J T A, et al. High abundances of microplastic pollution in deep-sea sediments: Evidence from Antarctica and the southern ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 13661-13671.
- [8] ALLEN S, ALLEN D, BALADIMA F, et al. Evidence of free tropospheric and long-range transport of microplastic at Pic du Midi Observatory[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 7242.
- [9] AMBROSINI R, AZZONI R S, PITTINO F, et al. First evidence of microplastic contamination in the supraglacial debris of an alpine glacier[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 297-301.
- [10] JAMIESON A J, BROOKS L S R, REID W D K, et al. Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(2): 180667.
- [11] KIM S K, KIM J S, KIM S Y, et al. Arctic Ocean sediments as important current and future sinks for marine microplastics missing in the global microplastic budget[J]. *Science Advances*, 2023, 9(27): eadd2348.
- [12] SHRUTI V C, KUTRALAM-MUNIASAMY G. Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134139.

- [13] EUBIO_Admin. Market [EB/OL]//European Bioplastics e. V. [2023-12-12].
- [14] HU L L, ZHOU Y H, CHEN Z, et al. Oligomers and monomers from biodegradable plastics: An important but neglected threat to ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(27): 9895-9897.
- [15] HAIDER T P, VÖLKER C, KRAMM J, et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2019, 58(1): 50-62.
- [16] LIAO J, CHEN Q Q. Biodegradable plastics in the air and soil environment: Low degradation rate and high microplastics formation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126329.
- [17] MASTROLIA C, GIAQUINTO D, GATZ C, et al. Plastic pollution: Are bioplastics the right solution?[J]. *Water*, 2022, 14(22): 3596.
- [18] BAGHERI A R, LAFORSCH C, GREINER A, et al. Fate of so-called biodegradable polymers in seawater and freshwater[J]. *Global Challenges*, 2017, 1(4): 1700048.
- [19] NAPPER I E, THOMPSON R C. Environmental deterioration of biodegradable, oxo-biodegradable, compostable, and conventional plastic carrier bags in the sea, soil, and open-air over a 3-year period[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4775-4783.
- [20] WEI X F, BOHLÉN M, LINDBLAD C, et al. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117123.
- [21] HUANG L, LI Q P, LI H X, et al. Microplastic contamination in coral reef fishes and its potential risks in the remote Xisha areas of the South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 186: 114399.
- [22] PROVENCHER J F, BOND A L, AVERY-GOMM S, et al. Quantifying ingested debris in marine megafauna: A review and recommendations for standardization[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9): 1454-1469.
- [23] MA H, PU S Y, LIU S B, et al. Microplastics in aquatic environments: Toxicity to trigger ecological consequences[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114089.
- [24] GONZÁLEZ-PLEITER M, PEDROZO-RODRÍGUEZ A, VERDÚ I, et al. Microplastics as vectors of the antibiotics azithromycin and clarithromycin: Effects towards freshwater microalgae[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 128824.
- [25] BOUHROUM R, BOULKAMH A, ASIA L, et al. Concentrations and fingerprints of PAHs and PCBs adsorbed onto marine plastic debris from the Indonesian Cilacap coast and the North Atlantic gyre[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2019, 29: 100611.
- [26] LI J, ZHANG K N, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 460-467.
- [27] WANG W F, WANG J. Different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: Microplastics in comparison to natural sediment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 648-655.
- [28] CONCHA-GRAÑA E, MOSCOSO-PÉREZ C M, LÓPEZ-MAHÍA P, et al. Adsorption of pesticides and personal care products on pristine and weathered microplastics in the marine environment. Comparison between bio-based and conventional plastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 848: 157703.
- [29] SONG X W, WU X F, SONG X P, et al. Sorption and desorption of petroleum hydrocarbons on biodegradable and nondegradable microplastics[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 128553.
- [30] LIANG S Q, WANG K K, WANG K F, et al. Adsorption behavior of diclofenac on polystyrene and poly(butylene adipate-co-terephthalate) microplastics: Influencing factors and adsorption mechanism[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2023, 39(34): 12216-12225.
- [31] CATARCI CARTENY C, AMATO E D, PFEIFFER F, et al. Accumulation and release of organic pollutants by conventional and biodegradable microplastics in the marine environment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(31): 77819-77829.
- [32] GONG W W, JIANG M Y, HAN P, et al. Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254(Pt A): 112927.
- [33] JIANG M Y, HU L Y, LU A X, et al. Strong sorption of two fungicides onto biodegradable microplastics with emphasis on the negligible role of environmental factors[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115496.
- [34] ZUO L Z, LI H X, LIN L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly(butylene adipate co-terephthalate) microplastics[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 25-32.
- [35] LIU F F, LIU G Z, ZHU Z L, et al. Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 688-694.
- [36] XIA Y R, NIU S P, YU J H. Microplastics as vectors of organic pollutants in aquatic environment: A review on mechanisms, numerical models, and influencing factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 887: 164008.
- [37] WANG X L, COOK R, TAO S, et al. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1476-1484.
- [38] 张凯, 孙红文. (可降解)微塑料颗粒吸附有机污染物及对其生物有效性的影响 [J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 375-382.
ZHANG K, SUN H W. Adsorption of organic pollutants on (degradable) microplastics and the influences on their bioavailability[J].

Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 375-382 (in Chinese).

- [39] GUO X Y, WANG X L, ZHOU X Z, et al. Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7252-7259.
- [40] SADRI S S, THOMPSON R C. On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1): 55-60.
- [41] STAPLETON M J, ANSARI A J, HAI F I. Antibiotic sorption onto microplastics in water: A critical review of the factors, mechanisms and implications[J]. *Water Research*, 2023, 233: 119790.
- [42] ZHAO L F, RONG L L, XU J P, et al. Sorption of five organic compounds by polar and nonpolar microplastics[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127206.
- [43] ZHANG M G, LIU N, HOU L, et al. Adsorption behaviors of chlorpyrifos on UV aged microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 190: 114852.
- [44] YU Y B, LI H C, CHEN J F, et al. Exploring the adsorption behavior of benzotriazoles and benzothiazoles on polyvinyl chloride microplastics in the water environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153471.
- [45] LENG Y F, WANG W P, CAI H P, et al. Sorption kinetics, isotherms and molecular dynamics simulation of 17 β -estradiol onto microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858(Pt 3): 159803.
- [46] ZHENG M H, WU P W, LI L Q, et al. Adsorption/desorption behavior of ciprofloxacin on aged biodegradable plastic PLA under different exposure conditions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109256.
- [47] CHEN C Z, SUN C X, WANG B, et al. Adsorption behavior of triclosan on polystyrene nanoplastics: The roles of particle size, surface functionalization, and environmental factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 906: 167430.
- [48] ZHU S H, QIN L X, LI Z W, et al. Effects of nanoplastics and microplastics on the availability of pharmaceuticals and personal care products in aqueous environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131999.
- [49] ATUGODA T, VITHANAGE M, WIJESEKARA H, et al. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport[J]. *Environment International*, 2021, 149: 106367.
- [50] LANG Z H, XUE L D. Can polylactic acid (PLA) act as an important vector for triclosan?[J]. *Sustainability*, 2022, 14(19): 12872.
- [51] CAO H H, YAO S, XU L, et al. Aging of biodegradable-mulch-derived microplastics reduces their sorption capacity of atrazine[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 331(Pt 2): 121877.
- [52] FAN X L, ZOU Y F, GENG N, et al. Investigation on the adsorption and desorption behaviors of antibiotics by degradable MPs with or without UV ageing process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123363.
- [53] SHEN L Z, WANG Y H, LIU R H, et al. Aging characteristics of degradable and non-biodegradable microplastics and their adsorption mechanism for sulfonamides[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 901: 166452.
- [54] SUN S, YANG X, XU L, et al. Atrazine sorption on biodegradable microplastics: Significance of microbial aging[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862: 160904.
- [55] CHANG Q, ZHU D H, HU L L, et al. Rapid photo aging of commercial conventional and biodegradable plastic bags[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153235.
- [56] LI Y Y, ZHEN D W, LIU F M, et al. Adsorption of azoxystrobin and pyraclostrobin onto degradable and non-degradable microplastics: Performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 169453.
- [57] SUN M, YANG Y K, HUANG M L, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807(Pt 3): 151042.
- [58] SHI K, ZHANG H, XU H M, et al. Adsorption behaviors of triclosan by non-biodegradable and biodegradable microplastics: Kinetics and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156832.
- [59] SUN Y, PENG B Y, WANG X J, et al. Adsorption and desorption mechanisms of oxytetracycline on poly(butylene adipate-co-terephthalate) microplastics after degradation: The effects of biofilms, Cu(II), water pH, and dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 863: 160866.
- [60] SUN Y, WANG X J, XIA S Q, et al. New insights into oxytetracycline (OTC) adsorption behavior on polylactic acid microplastics undergoing microbial adhesion and degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129085.
- [61] BOYD C E. pH, carbon dioxide, and alkalinity[M]// Water Quality. Boston, MA: Springer, 2000: 105-122.
- [62] KONG F X, XU X, XUE Y G, et al. Investigation of the adsorption of sulfamethoxazole by degradable microplastics artificially aged by chemical oxidation[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 81(1): 155-165.
- [63] LIANG S Q, WANG K K, WANG K F, et al. Adsorption of diclofenac sodium by aged degradable and non-degradable microplastics: Environmental effects, adsorption mechanisms[J]. *Toxics*, 2022, 11(1): 24.
- [64] MACOUSTRA G K, JOLLEY D F, STAUBER J, et al. Amelioration of copper toxicity to a tropical freshwater microalga: Effect of natural DOM source and season[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266(Pt 2): 115141.
- [65] 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.
- [66] ZHOU Y F, YANG Y Y, LIU G H, et al. Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116209.
- [67] RAFA N, AHMED B, ZOHORA F, et al. Microplastics as carriers of toxic pollutants: Source, transport, and toxicological effects[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 343: 123190.
- [68] SONG M, WEI Y X, YU L, et al. The application of prepared porous carbon materials: Effect of different components on the heavy metal adsorption[J]. *Waste Management & Research: the Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2016, 34(6): 534-541.
- [69] YU F, LI Y, HUANG G Q, et al. Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127650.
- [70] ZHAO H H, LI P Y, SU F M, et al. Adsorption behavior of aged polybutylece terephthalate microplastics coexisting with Cd(II)-tetracycline[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134789.
- [71] QIN Q Y, YANG Y D, YANG C F, et al. Degradation and adsorption behavior of biodegradable plastic PLA under conventional weathering conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156775.
- [72] MA J, ZHAO J H, ZHU Z L, et al. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254(Pt B): 113104.
- [73] WANG W F, WANG J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 567-573.
- [74] WANG T, YU C C, CHU Q, et al. Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125491.
- [75] RAZANAJATOVO R M, DING J N, ZHANG S S, et al. Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136: 516-523.
- [76] FU L N, LI J, WANG G Y, et al. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 217: 112207.
- [77] ZHANG Q, CHEN J, GAO X, et al. Understanding the mechanism of interfacial interaction enhancing photodegradation rate of pollutants at molecular level: Intermolecular π - π interactions favor electrons delivery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128386.
- [78] TOURINHO P S, KOČÍ V, LOUREIRO S, et al. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(Pt B): 1246-1256.
- [79] LI J X, LI Y X, MARYAM B, et al. Microplastic aging alters the adsorption-desorption behaviors of sulfamethoxazole in marine animals: A study in simulated biological liquids[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 195: 115473.
- [80] LIANG J N, WU J H, ZENG Z, et al. Behavior and mechanisms of ciprofloxacin adsorption on aged polylactic acid and polyethylene microplastics[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(22): 62938-62950.
- [81] LIU X M, SHI H H, XIE B, et al. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17): 10188-10196.
- [82] WANG K F, WANG K K, CHEN Y Y, et al. Desorption of sulfamethoxazole from polyamide 6 microplastics: Environmental factors, simulated gastrointestinal fluids, and desorption mechanisms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 264: 115400.
- [83] FAN X L, LI W Y, ALAM E, et al. Investigation of the adsorption-desorption behavior of antibiotics by polybutylene succinate and polypropylene aged in different water conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(13): 36619-36630.
- [84] FAN X L, SHI S, XIANG Y, et al. Insights into the characteristics, adsorption, and desorption behaviors of polylactic acid aged with or without salinities[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2023, 30: 10484-10494.