

多孔介质中微塑料的环境行为研究进展

李宵慧^{1,2}, 徐红霞^{1*}, 孙媛媛¹, 吴吉春^{1**} (1. 南京大学地球科学与工程学院, 南京大学表生地球化学教育部重点实验室, 江苏 南京 210023; 2. 南京师范大学海洋科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 微塑料的环境污染问题已成为当前国内外研究的前沿热点之一, 近年来土壤和地下水系统中微塑料的环境行为研究得到越来越多的关注。在论述多孔介质中微塑料来源和危害的基础上, 聚焦国内外学者在微塑料环境行为方面的研究, 综合评述了微塑料稳定性及其在多孔介质中运移行为的最新进展, 重点介绍了物理、化学和生物三方面因素的影响及作用机制。从微塑料对其他污染物之间的吸附/解吸作用以及共运移行为两个方面汇总分析了微塑料和其他污染物间相互作用的最新研究进展。今后需要在不同类型微塑料、多因素耦合效应以及微塑料与微生物之间的相互作用等方面进一步深入研究, 以期系统掌握多孔介质中微塑料的运移行为及作用机制。

关键词: 微塑料; 多孔介质; 环境行为; 复合污染

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)06-2798-14

Review on the environmental behaviors of microplastics in porous media. LI Xiao-hui^{1,2}, XU Hong-xia^{1*}, SUN Yuan-yuan¹, WU Ji-chun^{1**} (1. Key Laboratory of Surficial Geochemistry of Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. College of Marine Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China). *China Environmental Science*, 2021, 41(6): 2798-2811

Abstract: Microplastics (MPs) pollution is among the global environmental concerns and has become one of the frontier research. Increasing attention has been paid to the environmental behaviors of MPs in soil and groundwater system in recent years. Based on a brief summary of the sources and hazard of MPs, this paper mainly focused on the research progress in MPs environmental behaviors, and the latest progress in the stability and transport behaviors of MPs in porous media was reviewed, with emphasis on the influence and mechanism of physical, chemical and biological factors. Besides, adsorption/desorption of pollutants on/from MPs and their cotransport were also summarized to discuss the interaction between MPs and other pollutants. To systematically understand the transport behaviors and mechanisms of MPs in porous media, further research should address different MPs types, multi-factor coupling effect, and the interaction between MPs and microorganisms, etc.

Key words: microplastics; porous media; environmental behaviors; combined pollution

塑料制品由于成本低廉、延展性强和性质稳定等特点被广泛应用于人类生产和生活^[1-2]。塑料因回收率低及难以分解等特点导致了严重的环境污染问题。其中, 微塑料^[3]作为一种新型污染物引起了国内外的高度关注。微塑料难以降解, 对污染物有较强的荷载作用并可被动植物摄取, 严重威胁生态环境和人类健康^[4-5]。

微塑料按化学组成可分为聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚酰胺(PA)等, 按来源则可分为初生微塑料和次生微塑料^[3]。初生微塑料是指在生产中被制成的微米级塑料颗粒, 常用于工业制造、个人护理产品生产等^[6-8]; 次生微塑料一般由大块塑料垃圾经物理、化学和生物过程而造成分裂和体积减小而成, 来源于洗衣机废水中的合成纤维、农用地膜、塑料制品等^[9-11]。目前, 微塑料已在世界范围内的海洋环境^[12-15]、地表水系统

(湖泊、河流等)^[16-17]、陆地系统(土壤、污泥等)^[18-21]和空气粉尘中^[22-23]被广泛检出。

随着研究的不断深入, 科学家们逐渐认识到除海洋环境和地表水环境外, 包括土壤和地下水在内的地下环境亦是微塑料的重要储存库^[9,24], 甚至有研究指出陆地中的微塑料丰度可能是海洋的 2~23 倍^[25]。德国科学家 Rillig 等^[24]最早关注并强调了土壤微塑料污染这一科学问题。多领域科研工作者相继开展了相关研究, 并呼吁提高对地下环境中微塑料污染问题的重视程度^[11,20,26-27]。近年来, 地下环境中微塑料污染的来源与分布、分离与检测方法、生态毒性和环境行为等方面的研究不断推进, 并取得

收稿日期: 2020-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41730856, 41877182); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(020614380106)

* 责任作者, 副教授, hxxu@nju.edu.cn; ** 教授, jcwu@nju.edu.cn

了一定进展^[28-29].其中,微塑料在多孔介质中的运移等环境行为受到越来越多的关注,已成为相关研究领域的热点问题.掌握微塑料在多孔介质中的运移规律和影响机制,对于准确评价其环境风险和制定有效防治措施至关重要^[9,24].迄今为止,关于多孔介质中微塑料运移行为的研究虽明显增加,但总体上仍处于起步阶段,面临诸多挑战^[5,9,30].现有关于地下环境中微塑料污染的综述文章主要侧重于总结其来源与分布、分离与检测方法、生态毒性等方面的内容^[4,11,26,31-33],对多孔介质中微塑料的运移行为研究则有待进一步梳理和归纳.

本文在简要论述地下环境中微塑料来源与危害的基础上,聚焦国内外微塑料环境行为研究方面的最新进展,总结并评述了影响微塑料稳定性及其在多孔介质中运移行为的物理、化学和生物因素,以及微塑料和其他污染物之间的相互作用及共迁移行为,并对今后该领域需要进一步深入的研究方向进行了展望.

1 多孔介质中微塑料的来源与危害

1.1 多孔介质中微塑料的来源

地下环境中的微塑料污染主要由人类活动产生,按来源可分为面源污染和点源污染.点源污染主要包括污泥的使用、有机肥的施用、废水灌溉、污水排放等,面源污染则主要来自农业塑料薄膜的使用、垃圾焚烧、垃圾填埋及大气沉降等^[24,34-35](图1).来自各污染途径的微塑料数量巨大,有报道称2016年约有39t微塑料通过个人护理产品进入自然环境中^[36],澳大利亚每年污泥施用所产生的微塑料总量高达 $2.8 \times 10^3 \sim 1.9 \times 10^4$ t^[37].据估算,通过各种途径进入到地下环境中的微塑料可能超过40万t^[25].另外,当前全球新冠(COVID-19)大流行,造成口罩和手套等个人防护用品用量激增,很大程度上加剧了微塑料污染的环境风险.微塑料进入到地下环境之后,可通过不同途径在土壤-地下水系统中进行迁移与输送,亦可通过植物吸收、食物链传递等方式进入地上环境^[32,38].

1.2 多孔介质中微塑料的危害

地下环境中的微塑料污染对生态环境和人体健康造成巨大威胁^[38].首先,微塑料自身即对地下环境健康造成一定风险,已有研究表明微塑料颗粒会

影响土壤的结构、功能性及生物多样性^[21,39],但具体的影响程度及作用机制、对土壤物质循环是促进还是抑制尚不明确^[2,39].最新研究表明微塑料的存在会通过影响菌根真菌的形成及多样性进而影响植物-土壤系统^[40-41].研究表明微塑料颗粒可被土壤微生物、土壤动物及植物等摄取,继而可在细胞、组织、个体到生态环境等多个维度产生危害^[39,42].随着研究的深入,微塑料对人类健康的潜在风险被进一步揭示.最新研究发现亚微米级甚至微米级的微塑料均可被小麦和生菜吸收并进入相应可食用部位^[43],而在此之前科学家们认为微米级的塑料在日常食用的蔬菜和农作物中是不可能存在的.微塑料因性质稳定会在环境中长期存在,在其生产过程中添加的增塑剂、阻燃剂等有害物质会不断被释放并通过食物链累积^[39,44-45].除微塑料自身毒害效应外,微塑料与其他污染物形成的复合污染也引起了国内外学者的重点关注.微塑料具有比表面积大、疏水性强等特点,对有机物、重金属、致病菌等污染物有吸附富集作用,且可作为载体携带污染物迁移^[19,46-48],继而可能对生物和环境造成复合生态毒性效应^[44,49-54].Liu等^[55]研究发现PS微球能够显著促进有机污染物芘和4-壬基酚在饱和壤砂介质中的迁移能力.据此可推测,地下环境中有机物、重金属等污染区域中微塑料的存在可能会进一步加剧污染物的环境风险,甚至导致污染物伴随微塑料向深层地下水迁移.此外,全球范围应对新冠疫情的口罩和手套等个人防护用品在使用后可能携带细菌、病毒等病原体,这类塑料制品如果未经处理进入环境,将会对环境和人类造成双重威胁,加剧微塑料污染的同时还可能增加病原体的传播风险.

2 微塑料的稳定性

掌握微塑料的稳定性及影响机制是阐明其在多孔介质中运移行为的基础.有关微塑料的稳定性研究一般采用团聚动力学实验法,即通过动态光散射等技术对目标条件下微塑料的水合粒径随时间的变化速率进行测定和表征,依据获得的团聚动力学曲线计算附着系数(α)和临界聚沉浓度(CCC),进而定量和定性分析微塑料在不同条件下的稳定性^[56-58].此外,多种现代分析技术如粒径分析仪、Zeta电位仪、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)、原子力显微

镜(AFM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等被广泛应用于微塑料的检测和相关形态、官能团等的表征分析^[6,59-60].鉴于检测分析在微塑料污染研究中的重要性,已有多篇中文文献

专门综述了微塑料检测与分析方法的最新进展^[10,61-62].总体上,目前关于微塑料在水环境中稳定性的研究以实验为主,相关的模拟计算和理论研究还非常缺乏.

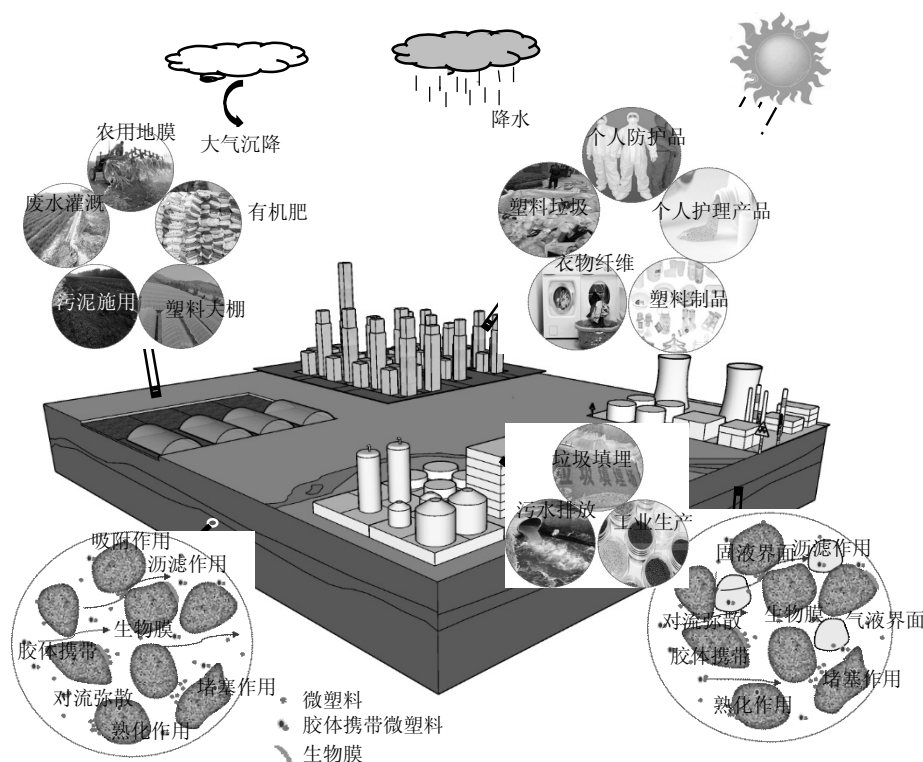


图1 地下环境中微塑料污染来源及其在多孔介质中运移行为示意

Fig.1 Schematic diagram of the source of microplastics into the subsurface environment and their transport behaviors in porous media

微塑料的稳定性与其自身物理化学性质以及所处环境体系的水化学条件密切相关^[56,59-60,63-65].此外,微塑料的稳定性很大程度上也决定了其生态毒理效应、对污染物的吸附能力和载体作用等.

2.1 微塑料理化性质对微塑料稳定性的影响

微塑料自身的大小、形状、表面形貌、密度等物理特性直接决定其稳定性.不同粒径的微塑料可能会呈现出不同的表面电荷密度以及扩散动力学过程,进而表现出稳定性上的差异^[63,66-67],但已有研究尚难以明确微塑料稳定性与其粒径大小之间的规律.自然环境中微塑料形状多样,包括球状、纤维状、线状等^[9],但是已有研究多采用商业生产的圆球状微塑料,关于不同形状微塑料的稳定性研究还有待进一步拓展^[68].除了形态和大小等物理性质上的差异,微塑料表面官能团种类的不同在造成表面电荷差异的同时^[69],还影响其对有机物和金属阳离子的吸附能力,是影响微塑料稳定性的重要化学因

素^[15,69].例如,Song 等^[70]发现 PS 微球表面的氨基利于溶解态有机物的吸附,却抑制了 Ca^{2+} 和悬浮有机质的吸附,而羧基则对以上吸附反应均起促进作用.此外,PS 微球的临界聚沉浓度随颗粒表面羧酸根离子浓度的增加或羧基中和程度的增加而显著增大,这意味着微塑料表面官能团的数量对其稳定性的影响同样不可忽视.最新研究表明,微塑料进入自然环境后所经历的机械摩擦、化学氧化等老化过程可能导致其表面粗糙度、电负性及官能团组成等理化性质发生变化,进而影响其稳定性^[59,63].Liu 等^[64]利用紫外光照射来模拟研究老化对纳米聚苯乙烯微球(PSNPs)稳定性的影响,发现老化使得 PSNPs 的表面电负性增强,在 NaCl 溶液中的稳定性增加,而紫外照射老化后 PSNPs 表面所形成的羧基则通过增强其与 Ca^{2+} 之间的相互作用而加剧了微塑料在 CaCl_2 溶液中的团聚现象.Mao 等^[60]发现经过 UV- H_2O_2 老化处理之后,纳米 PS 表面形成的羧基增强了塑料微

粒的极性并降低了疏水性,因而增强了纳米 PS 的稳定性.有学者注意到微塑料表面生物膜对其稳定性的关键作用,Michels 等^[71]发现 PS 微球表面形成生物膜之后粘度增强,导致稳定性降低.Liu 等^[72]研究了生物膜的重要组成成分-细胞胞外聚合物对微塑料稳定性的影响及作用机制,研究发现细胞胞外聚合物通过空间位阻效应抑制了 PSNPs 在 NaCl 溶液中的凝聚现象,而在 CaCl_2 溶液中则通过双电层压缩和分子桥连作用促进了 PSNPs 的团聚,使其稳定性降低.截至目前,关于老化过程及生物膜等因素对微塑料稳定性影响的研究还比较缺乏,有待进一步加强和深入以全面揭示相关影响机理.

2.2 水化学条件对微塑料稳定性的影响

除自身理化性质外,微塑料的稳定性还取决于所处环境体系的水化学条件,受到水溶液中的离子类型、离子强度和离子的水化能力等不同因素的综合控制.目前这方面的研究多考虑金属阳离子对微塑料稳定性的影响.在达到 CCC 之前,体系中金属离子浓度增大一般会导致微塑料颗粒表面电负性的降低而使其团聚增强、稳定性下降;超过 CCC 进入扩散控制区之后,金属离子浓度的继续增大则不会对其稳定性造成进一步的改变^[60,73-74].离子价态对微塑料稳定性的影响机制符合 Schulze-Hardy 定律,即离子价态越高,对微塑料稳定性的抑制作用越显著,这主要是因为高价态离子具有更强的电荷中和能力,且可以通过连接颗粒间的官能团起到架桥作用^[59-60,66,73].根据 Hofmeister 序列,对于同种价态的离子,其水化半径越小则越利于微塑料颗粒发生聚沉.然而相关研究表明该因素的影响并不是决定性的,具体的影响趋势和作用机制由微塑料自身性质及其所处体系其他水化学条件等多因素共同控制^[59-60,67].作为水化学条件的关键因子,pH 值直接影响微塑料的表面电荷、官能团的质子化和去质子化过程^[74-75],因而 pH 值的影响程度与微塑料本身的性质密切相关.例如,Mao 等^[60]指出随着水溶液的 pH 值从 3.5 增至 9.5,粒径为 100nm 的 PS 微球表面电负性相应增大,进而使得稳定性增强;而 Lu 等^[59]研究发现由于颗粒间静电斥力较强,平均粒径为 300~400nm PS 微球的稳定性在 pH 值为 3.0~8.0 的范围内均未发生明显变化.水环境中的可溶性有机物(腐殖酸、富里酸、蛋白质、多糖等)广泛存在,也被证

明是影响胶体稳定性的重要因素^[46,53-54,56,60,76],且具体的影响程度及作用机制与可溶性有机物的种类及存在状态、胶体的自身性质、体系的离子组成等条件密切相关^[58,63,77].目前关于可溶性有机物对微塑料稳定性的报道中考虑的条件较为单一,有待进一步加强研究深度和广度,以阐明可溶性有机物对微塑料稳定性的影响及作用机制.

值得指出的是,已有关于微塑料稳定性的研究绝大多数都针对微塑料颗粒之间的均质团聚,然而自然环境中广泛存在的金属氧化物、高岭土、蒙脱土等自然胶体与微塑料颗粒形成异质团聚的可能性更大^[5,78].PS 微球与 Fe_2O_3 、二氧化钛等纳米颗粒形成异质团聚后稳定性下降的现象已经见诸报道^[79-80].但由于检测方法等技术限制,目前关于微塑料与其他胶体之间异质团聚行为的研究严重缺乏^[5],使得准确预测微塑料的环境行为面临困难.

总体而言,关于微塑料稳定性的研究还很不充分,存在研究对象和考虑因素单一等局限性,相关影响因素和作用机制尚不完全明确,为更好的阐明微塑料在地下环境中的运移等环境行为,有必要进一步深入开展不同种类微塑料在自然条件下的稳定性研究.

3 微塑料在多孔介质中的运移行为

微塑料在多孔介质中的运移行为是其环境归趋中的重要环节(图 1).开展实验室内一维运移模拟实验是研究微塑料在多孔介质中运移行为的常用方法,一般采用玻璃珠、石英砂、土壤等填充砂柱作为多孔介质,通过运移模拟实验获取不同情形下微塑料的穿透曲线以及在砂柱中的滞留分布来分析其在多孔介质中的运移过程和影响机制^[5,9,81].针对不同种类及性质的微塑料,可采用可见-紫外分光光度计、荧光分光光度计、流式细胞仪等仪器进行浓度测定^[55,81-82].

研究表明微塑料的运移行为受微塑料自身性质、介质性质、水流等多方面因素的影响.在检索国内外相关研究进展的基础上,本文对微塑料在多孔介质中迁移行为的主要研究进展进行了总结和梳理,从物理、化学和生物三方面因素予以分述.

3.1 物理因素的影响

3.1.1 微塑料物理性质 微塑料颗粒的自身物理

特性首先决定其在多孔介质中的运移能力^[35,83].真实自然环境中存在的微塑料在大小、形状、表面形态(粗糙度、开裂、凹凸)等方面差异显著,然而已有研究选择对象非常局限.微塑料粒径大小是决定其迁移范围的基本要素,已有研究中选用微塑料颗粒大小为纳米到微米尺寸,不同粒径微塑料可通过影响沥滤作用、堵塞作用等机制控制而表现出不同的迁移能力.一般地,粒径小的微塑料更容易向下迁移,从表层土壤进入到地下水中.例如,Dong 等^[84]发现随着 PS 微塑料粒径由 2.0mm 减至 0.8mm,其在饱和石英砂介质中的穿透率由 13.6%增至 41.3%,这主要是因为沥滤作用随微塑料粒径的减小而逐渐减弱.从形状上看,已有研究对象多局限于表面平滑的规则球状微塑料颗粒,对纤维状、碎片状等微塑料迁移行为的报道甚少.微塑料的形状已被证实会影响土壤团聚体形成和土壤系统中有机物分解反应^[85],而对其运移行为的影响及作用机制尚不明确.另外,除微塑料原有性质外,自然环境中化学氧化、机械摩擦、微生物作用等通过改变微塑料的理化性质对其运移行为的影响不容忽视,有研究发现 UV 和 O₃ 老化处理可使 PS 微球表面电负性增强、疏水性降低,从而显著提高微塑料在饱和壤砂土介质中的运移能力^[55],而其他老化因素对微塑料运移行为影响亟需进一步探究^[86].从材料类型角度来看,已有研究多针对聚苯乙烯类微塑料,虽然不同种类微塑料具有相似的特性,但在塑性、密度等方面的差异也会影响其在地下环境中的垂向迁移^[4].目前对其他种类微塑料在多孔介质中的运移行为的研究还非常有限,因此要全面掌握微塑料的运移等环境行为,必须对其他种类和来源的微塑料展开进一步研究^[5,87].

3.1.2 介质物理因素 多孔介质的介质粒径、非均质性、饱和度等物理性质是决定微塑料在其中运移行为的重要因素.一般认为,介质粒径越大越利于胶体在其中的运移,粒径越小的多孔介质具有更小的孔喉和渗透率,且可提供更多的吸附位点^[88-89].地下环境中广泛存在的介质非均质性被认为是导致胶体运移行为理论预测与实际实验结果之间不相符的重要原因.宏观的非均质性会导致优势流,Rillig 等^[35]研究发现介质的孔隙(孔径>0.08mm)中液体流动性较强,进而微塑料的运移能力随之提高.Majdalani 等^[90]发现由于土壤干燥出现的裂缝有助

于微塑料向更深处运移.介质表面粗糙度等微观非均质性被证明会通过影响介质表面与胶体之间的作用力、削弱水动力剪切力等机制控制胶体的运移行为^[91],然而目前关于微塑料运移行为的已有研究多选用形状规则、表面光滑的石英砂或玻璃珠等作为砂柱填充介质^[5],介质粗糙度对微塑料运移行为的影响程度及作用机制研究有待加强.尤其当微塑料颗粒与多孔介质同时具有较强的非均质性时,目前已有结论和规律是否适用还需进一步探索和验证.相较于饱和多孔介质,非饱和介质中胶体运移行为及作用机制更加复杂,Sirivithayapakorn 等^[92]研究发现水-汽界面的存在利于促进塑料微球在多孔介质中的沉积,当水汽界面消失,该部分微塑料便会释放到水相中.20 世纪 90 年代即有学者开展了塑料微球在非饱和多孔介质中的运移行为^[93],但是相关作用机制至今尚不十分明确^[94-95],微塑料粒径大小、表面电荷、亲疏水性等自身特性与饱和度的耦合作用亟需进一步探究.另外,多孔介质中孔隙水流速也是影响微塑料在介质表面的沉积与释放的重要因素^[96].一般情况下,水流剪切力随流速增大而增大,不利于胶体在介质中的滞留^[88].

3.2 化学因素的影响

3.2.1 微塑料化学因素 除微塑料自身物理性质外,其化学成分、表面官能团、亲疏水性等化学性质同样决定其运移行为^[63].微塑料种类繁多,但现有研究大多以 PS 微塑料为研究对象,对其他种类微塑料运移行为的掌握还很有限.对于同种微塑料,表面官能团组成上的差异可能会使其呈现出不同的运移能力.例如,Dong 等^[97]发现表面被羧基(NPC)、磺酸基(NPS)、低密度氨基(NPA)、高密度氨基(NPA)官能团修饰过的 PS 微球在海水饱和石英砂介质中的回收率分别为 19.69%、16.37%、13.33%、9.78%,这主要是因为微塑料颗粒表面电荷的差异导致的.微塑料进入环境之后,自身化学性质经历过生物、化学等老化过程会发生变化,运移行为也会随之改变.Liu 等^[55]发现 PS 微球在 UV 和 O₃ 下暴露氧化之后颗粒表面电负性和亲水性增强,在壤土介质中的运移能力显著增强.目前老化作用对微塑料运移行为的影响研究还很缺乏,要准确预测真实环境中微塑料的环境行为,必须加强这一方面的研究.

3.2.2 介质化学性质 介质的矿物组成、表面电

荷、化学非均质性等性质均是影响胶体运移的重要因素,对微塑料来讲同样如此。自然环境介质复杂多样,然而目前对微塑料运移行为的柱实验研究多选用性质比较单一的石英砂和玻璃珠作填充多孔介质^[11,98-100]。研究表明微塑料在自然介质中的滞留量一般高于其在纯净石英砂介质中的滞留量。Bouchard 等^[101]认为粗糙介质表面可为微塑料提供更多的沉积位点,介质表面的氢氧化铝可提供正电荷,与带负电的微塑料颗粒之间形成静电引力。Quevedo 等^[89]则将壤土中较高的微塑料滞留量归因于壤土与沙土粒径分布的差别以及壤土表面的非均质性。Wu 等^[98]研究发现 PS 微塑料在不同类型土壤(沙土、黑土、红土)中的运移行为与土壤的铁铝化合物含量及 pH 值密切相关,具体表现为滞留量与土壤的铁铝化合物含量成正比,与土壤 pH 值成反比,这主要取决于土壤介质与微塑料颗粒之间的静电作用。要进一步掌握微塑料在真实环境中的迁移行为,则需要进一步探索和完善不同种类自然介质中微塑料的运移与分布情况。

3.2.3 水化学因素 相较于其他因素,关于多孔介质体系中水化学因素对微塑料运移行为的影响研究数量较多,但总体来看考虑的因素单一。水流的电解质组成对微塑料运移行为的影响研究得到了较多关注。研究发现离子强度增大一般会压缩介质和微塑料颗粒双电层,减小其表面电负性,从而降低两者之间的静电斥力,抑制微塑料的运移能力^[77,99]。相同离子强度条件下,高价态离子对微塑料运移能力的抑制程度更强,这是因为高价离子具有更强的电荷中和能力,且可以在介质与微塑料颗粒之间起架桥作用^[98]。另外,离子强度的影响与微塑料粒径相关,Dong 等^[84]发现海水盐度的变化(35~3.5PSU)并没有显著影响较大粒径微塑料颗粒(2.0~0.8mm)的迁移,而当海水盐度从 35PSU 下降到 17.5 或 3.5PSU 时,小粒径微塑料(0.6~0.1mm)的聚集被显著或完全抑制。作为水化学条件的关键因子,pH 值对微塑料的运移行为的影响研究还很缺乏。Cai 等^[79]研究了 PS 微球与 TiO₂ 在不同 pH 值条件下在饱和石英砂介质中的共迁移行为,发现不同 pH 值条件下涉及的作用机制不同。在 pH=5 的情况下,PS-TiO₂ 异质团聚体的形成以及介质表面预先沉积的 TiO₂ 提供额外吸附位点是导致微塑料沉积增多的主要机制;pH=7 时,

除上述原因外,由于 TiO₂ 在石英砂表面沉积造成石英砂表面粗糙度的增加也被认为是促进微塑料滞留的重要机制之一。腐殖酸等可溶性有机物被证明可通过改变微塑料及多孔介质的表面电荷、形成空间位阻效应等作用机制改变微塑料在多孔介质中的运移行为,不同种类可溶性有机物对不同种类微塑料的影响程度及作用机制研究亟需进一步开展^[102]。

3.3 生物因素的影响

多孔介质中的蚯蚓、跳虫、螨虫等土壤生物被证明是影响微塑料迁移与分布行为的重要生物因素。一方面,蚯蚓等生物在地下活动会形成土壤空隙、毛细管、洞穴等,助于微塑料向土壤深层迁移^[26,103]。另一方面,土壤生物可通过摄食、排泄、表面附着、抓、推等生物活动成为微塑料的重要运输媒介,加速微塑料在地下环境中的扩散和迁移,亦可能进一步污染地下水资源^[2,24]。

作为陆地生态系统的重要组成,植物在地下环境污染物的迁移转化中承担重要角色^[21,104]。植物会通过吸收将微塑料传输至地上环境中,有学者揭示了作物吸收微塑料的通道与机制,发现塑料颗粒可以穿透小麦和生菜根系进入植物体,并能在蒸腾拉力的作用下通过导管系统随水流和营养流进入作物可食用部位^[43,105]。植物对微塑料的吸收富集可以改变微塑料的环境行为,同时也意味着微塑料可能通过食物链传递而威胁人类健康及农业环境的可持续发展。此外,植物分泌的有机物质也可能会影响微塑料在土壤中的稳定性和运移行为,目前此类研究几乎为空白。

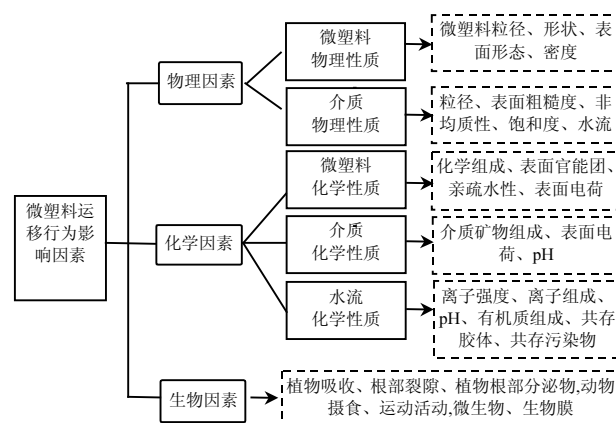


图2 多孔介质中微塑料运移行为的影响因素

Fig.2 The factors influencing MPs transport in porous media

要准确预测微塑料的迁移行为,自然环境中广泛存在的生物膜的影响不可忽略.生物膜可以改变介质的比表面积、表面电荷、粗糙度、亲疏水性等性质,可通过影响静电作用、空间位阻效应等对不同性质胶体的运移能力产生抑制或促进作用^[106-108],目前关于生物膜对微塑料运移行为及作用机制的影响研究还较为薄弱^[37,109].Mitzel 等^[109]发现生物膜的存在促进了 PS 微球在石英砂介质中的滞留,且具体的影响效应与生物膜亲疏水性相关,PS 在疏水性更强的 *P. aeruginosa* PAO1 生物膜附着的石英砂介质中更加稳定.由于微生物自身种类繁多、以及附着介质性质丰富多样,导致生物膜本身具有很强的物理化学非均质性^[110],因此要真正揭示自然环境中生物膜对微塑料运移行为的影响及作用机制,目前的研究还远远不足^[37].

4 微塑料与污染物之间相互作用

微塑料与污染物之间相互作用形成的复合污染是导致微塑料污染问题备受关注的重要原因之一^[5,26,111].研究表明由于微塑料比表面积大、疏水性强等特性,对多种污染物表现出吸附和富集能力^[9,45,48,50,112],然而这方面的研究多侧重于探究微塑料对污染物的吸附能力及影响因素,对微塑料吸附污染物前后发生的性质、生态毒性、以及环境行为等方面变化的关注和掌握还远远不足,因此目前国内学者对微塑料与污染物复合效应的观点存在一定争议.近年来,针对微塑料与污染物在多孔介质中的共迁移行为研究逐渐增多,为微塑料与其他污染物的复合风险评估提供了一定参考价值^[5,9].本文在梳理微塑料对污染物吸附、解吸行为研究进展的基础上,总结了微塑料与其他类型污染物在多孔介质中的共迁移行为(表 1).

4.1 微塑料对污染物的吸附作用

微塑料对重金属、有机物、微生物等污染物的吸附作用受微塑料自身理化性质、污染物种类及浓度、所处反应体系的水化学条件等多种因素的共同影响^[50,113-114].

微塑料可通过直接吸附作用、疏水分配作用、阴阳离子之间的化学键作用等对重金属进行吸附^[115].付东东等^[116]研究了不同粒径 PS 微球对 Cu^{2+} 的吸附情况,发现粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 PS 微球因比表面

积更大、微孔隙更多,比粒径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 的 PS 微球吸附能力更大.另外,吸附量随 Cu^{2+} 浓度增加及微塑料浓度减小而增大,而吸附速率却随 Cu^{2+} 浓度增加及微塑料浓度降低而降低.微塑料老化之后表面物理结构及化学性质的变化是导致其吸附能力差异的重要因素^[117].Turner 等^[118]发现聚乙烯颗粒经过老化之后表面电负性增强,对铜、银等重金属吸附速率加快.Lang 等^[119]使用 H_2O_2 老化和芬顿老化两种方式对 PS 微球进行处理,发现老化之后塑料微球表面发生氧化并形成微裂纹,对 Cd^{2+} 的吸附能力显著提高,而且芬顿老化处理使微球表面吸附位点增多,进而表现出更大的吸附能力提升.张瑞昌等^[120]发现酸处理、碱处理、氧化处理($30\%\ \text{H}_2\text{O}_2$)和高温-冻融处理四种老化方式使 PE 微塑料表面出现大量的粗糙褶皱结构,导致 PE 对 Zn 的吸附量增加.

表面吸附、静电作用、分子间作用力、疏水性作用等是影响微塑料吸附有机污染物的重要机制^[45].杨杰等^[121]研究了 PE、PS、PVC 在不同条件下对四环素的吸附情况,发现不同种类微塑料因亲疏水性、表面电荷、极性等性质不同对四环素的吸附存在显著差异,吸附能力强弱顺序为 $\text{PE} > \text{PVC} > \text{PS}$,且 pH 值、有机物、阳离子组成等土壤环境条件明显影响吸附效果.Velzeboer 等^[112]研究了微米/纳米尺度 PE 和 PS 微球对多氯联苯的吸附作用,结果表明纳米 PS 的吸附能力比微米尺度 PE 强 1~2 个数量级,这是由于纳米 PS 具有更高的芳香度和比表面积.Bakir 等^[113]研究了微塑料颗粒对不同种类有机污染物的竞争吸附,发现微塑料对有机物的吸附取决于微塑料、有机物质的疏水作用,以及微塑料孔隙的密集程度.另外,老化作用同样影响微塑料对有机污染物的吸附能力.徐鹏程等^[122]研究发现 PS 经过紫外光照射发生老化之后,表面结晶度和官能团数量增加,导致其对多溴联苯醚的吸附量降低 42.38%,而老化前后 PE 对污染物的吸附量没有发生变化.

相比于微塑料对重金属和有机污染物的吸附研究,针对微塑料对致病菌等微生物吸附的研究还较为缺乏.塑料碎片疏水表面可为各种微生物群落提供稳定的栖息场所,利于微生物的聚集,并加速生物膜的形成^[123].Harrison 等^[53]研究也发现海洋沉积物中的细菌可以迅速定植于微塑料中.值得注意的是,微塑

料表面生物膜的形成可能会改变其对其他污染物的吸附能力,Wang 等^[124]对比了 PE 微球加载生物膜前后对重金属 Cu²⁺和四环素的吸附性能及吸附机制,发现生物膜的存在显著增强了对污染物的吸附能力以及污染物在微塑料表面的稳定性,原始微塑料和加载生物膜的微塑料对污染物的主导吸附机制分别为颗粒内扩散和膜扩散,另外,表面加载生物膜的 PE 微球还受络合作用和竞争作用的影响.

4.2 微塑料与污染物之间的解吸作用

微塑料对污染物的解吸作用是微塑料与污染物之间相互作用的重要组成部分.污染物从微塑料解吸的过程中,微塑料便成为了污染物的“源”,因此阐明微塑料与污染物之间的解吸作用及其机理对于准确评估微塑料的环境风险同样重要^[125].相比于微塑料与污染物之间吸附作用的研究,聚焦微塑料与污染物之间解吸作用的报道还较少.已有研究表明,该解吸过程同样受微塑料自身性质、污染物性质、反应体系的水化学条件等多因素共同作用^[125-127].作为微塑料的重要组成部分,荧光物质、颜

料和双酚 A 等各类添加剂均可从微塑料释放进入环境中,对环境和生物产生二次污染,具体释放程度与速率取决于与微塑料本身性质及其所处的环境条件^[128-131].

除微塑料添加剂外,微塑料表面吸附的其他环境污染物也可能通过解吸作用重新释放到环境或生物体内.Zhou 等^[126]研究了不同条件下微塑料表面 Cd 的解吸过程,发现人工蚯蚓肠环境相比于沉积环境更加利于 Cd 的解吸,且腐殖酸的存在对解吸过程呈促进作用.Zuo 等^[127]研究了可生物降解塑料聚己二酸丁二醇酯(PBAT)对有机物菲的吸附和解吸行为,发现解吸过程主要取决于 PBAT 中橡胶亚组分的丰度.与吸附作用相同,老化作用同样是影响微塑料对污染物解吸过程的重要因素.刘学敏^[132]研究发现 UV/H₂O₂/Chlorine 等老化过程显著影响不同种类微塑料内部双酚 A 的释放,低密度聚乙烯经老化后不再释放双酚 A,而老化聚碳酸酯微塑料上的单体双酚 A 则会源源不断的泄露.

4.3 微塑料与污染物在多孔介质中的共迁移

表 1 微塑料与污染物之间的相互作用
Table 1 The interaction between MPs and contaminations

作用形式	微塑料	污染物	影响因素
吸附作用	聚乙烯(PE),聚苯乙烯(PS), 聚氯乙烯(PVC),聚氨酯微塑料 (TPU),聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),尼龙微塑料等	重金属:Pb ²⁺ ,Cu ²⁺ ,Cd ²⁺ ,Zn ²⁺ ,Cr ⁶⁺ ,Ag,As,等 传统有机污染物:邻苯二甲酸酯,农药,氯苯,多氯联苯,多溴联 苯醚,氯酚,菲,单羟基衍生物,孔雀绿等 新型有机污染物:四环素,环丙沙星,土霉素,磺胺甲噁唑,内分 泌干扰物,全氟化合物等 微生物:细菌,病毒等	微塑料性质:微塑料种类,粒径,浓度, 疏水性,表面电荷,微塑料及污染物 极性,微塑料老化方式及程度等
		微塑料添加剂:荧光物质,邻苯二甲酸酯,颜料,双酚 A 等 传统有机污染物:三氯生,DDT,菲,三嗪类化合物,石油烃,多 氯联苯等 新型有机污染物:全氟辛酸(PFOA),普萘洛尔,舍曲林,磺胺甲 噁唑,土霉素,类固醇激素等 重金属: Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ 等	
解吸作用	聚己二酸丁二醇酯(PBS),聚羟基丁 酸酯(PHB),聚酰胺(PA),聚乳酸 (PLA),PET,PVC,PE,PS 等		污染物性质:种类,浓度等 环境条件:pH 值,可溶性有机物,阳离 子组成,温度等
共迁移	PET, PS, PVC 等	重金属: Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ 等 传统有机污染物: 芘, 4-壬基酚等 新型有机污染物: 四环素, 富勒烯(C ₆₀), 二氧化钛 微生物: 大肠杆菌, 细菌性鱼类病原体鲑鱼气单胞菌等	微塑料性质:微塑料种类,粒径,疏水 性,表面电荷,微塑料及污染物极性, 微塑料老化方式及程度等 污染物性质:种类,浓度 水流条件:pH 值,可溶性有机物,阳离 子组成,流速等 介质性质:矿物组成,表面性质等

微塑料与其他污染物在多孔介质中的共迁移行为,是微塑料的重要环境行为之一,也是直接决定微塑料-污染物复合效应的重要过程.Liu 等^[55]研究发现 PS 微球可作为载体促进芘在饱和壤土中的迁

移能力,而且微塑料经过 UV 和 O₃ 老化处理之后,对芘和 4-壬基酚的吸附能力显著增强,进而显著提高对两者迁移能力的促进程度.Zhao 等^[81]研究了 PS 微球和四环素在饱和多孔介质中的共迁移行为,发现

两者共存时运移行为变得更加复杂,PS 微球的存在一定程度上抑制了四环素的迁移能力,具体的迁移行为与体系的离子强度和阳离子组成有关.Li 等^[114]的研究指出,不同粒径的微塑料颗粒对铁氧化物在石英砂中的迁移和沉积行为具有不同的影响,这主要是微塑料和铁氧化物形成的共聚物以及微塑料提供吸附点差异所导致的.微塑料与污染物浓度比值同样影响共迁移过程,Dong 等^[100]研究了富勒烯(C₆₀)与纳米塑料(NPs)在海砂多孔介质中的协同迁移,发现随 NPs/C₆₀ 浓度比不断下降(1~1/3),由于较大次生团聚体的形成,NPs 的运移能力逐渐受到抑制;当比值继续下降到 1/10 时,两者的运移过程主要由 C₆₀ 决定.值得注意的是,目前关于微塑料与污染物之间协同运移研究多侧重关注微塑料对污染物运移的影响,污染物对微塑料在多孔介质中运移与分布行为的影响及作用机制有待进一步扩展和深入.微生物作为一种生物胶体,与微塑料之间可能发生共迁移现象.He 等^[82]重点关注了微塑料对细菌 *E.coli* BL21 在饱和石英砂介质中迁移行为的影响,发现在较高离子强度条件下(50mM NaCl,5mM CaCl₂),不同粒径(0.02~2 μ m)的塑料颗粒通过影响塑料-细菌-石英砂之间的吸附情况促进了细菌的运移.微塑料表面生物膜的存在可通过其表面官能团组成、亲疏水性、粘性等进而影响其运移等环境行为^[129].附着在微塑料上的微生物会伴随着微塑料一起迁移,导致微生物进入到其他生态系统中,可能会对原有生态系统的群落和功能产生影响.另外,致病细菌随微塑料迁移的过程中产生的环境风险可能会被放大,此外,新冠(COVID-19)爆发和流行背景下,阐明微塑料与细菌、病毒等病原体在地下环境中的共迁移行为及作用机制对于保护生态安全和人类健康的重要意义更加凸显.

5 未来研究展望

综上所述,目前对于微塑料在多孔介质中的迁移行为研究尚存不足,需要进行更加系统和深入的研究,阐明不同因素的影响程度及作用机制,揭示微塑料与其他污染物之前的共迁移行为及其复合效应,进而为准确预测微塑料在地下环境中的归趋提供理论指导和科学依据.进一步研究应重点关注以下几点:

5.1 自然环境中微塑料种类繁多、理化性质迥异,而已有研究多以商业生产的形状规则、表面平滑的 PS 微球为研究对象,故而研究结论存在明显的局限性.要想对微塑料的环境行为进行全面准确评估,今后应加强对不同来源、不同种类的初生和次生微塑料的研究.

5.2 自然环境中胶体广泛存在,且对污染物环境归趋的影响不可忽视.厘清胶体与微塑料之间的异质团聚行为以及两者在多孔介质中的共迁移机制,对于准确预测微塑料的环境行为及环境风险至关重要.

5.3 微塑料对污染物的吸附富集和运移载体功能是评价其环境风险的重要内容,关于微塑料与其他污染物协同运移行为及作用机制的研究亟需进一步完善.此外,新冠(COVID-19)疫情爆发和流行背景下,针对微塑料与细菌、病毒等病原体在地下环境中的共迁移行为研究面临新的挑战.

5.4 多孔介质是集多种因素为一体的复杂系统,而目前已有研究大多考虑各因素的单一影响,且对诸如介质非均质性、饱和度、生物膜等重要因素的影响研究严重缺乏.今后在丰富这方面研究的同时,可深入研究多因素耦合作用下微塑料在多孔介质中的运移行为,为微塑料污染的有效防控及精准治理提供理论依据.

5.5 重视多孔介质中的微塑料污染对生物多样性、群落结构等方面的影响,并加强塑料生物降解方面的研究.

参考文献:

- [1] Cressey, D. Bottles, bags, ropes and toothbrushes: the struggle to track ocean plastics [J]. *Nature*, 2016,536:263-265.
- [2] 朱永官,朱 东,许 通,等.(微)塑料污染对土壤生态系统的影响:进展与思考 [J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(1):1-6.
Zhu Y G, Zhu D, Xu T, et al. Impacts of (micro) plastics on soil ecosystem: Progress and perspective [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019,38(1):1-6.
- [3] Alimi O S, Budarz J F, Hernandez L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52:1704-1724.
- [4] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at Sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004,304:838.
- [5] 蒲生彦,张 颖,吕 雪.微塑料在土壤-地下水中的环境行为及其生态毒性研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2020,15(1):44-55.
Pu S Y, Zhang Y, Lv X. Review on the environmental behavior and

- ecotoxicity of microplastics in soil-groundwater [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020,15(1):44-55.
- [6] Napper I E, Bakir A, Rowland S J, et al. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015,99:178-185.
- [7] Carr S A, Liu J, Tesoro A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2016, 91(15):174-182.
- [8] Duis K, Coors A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2016,28(2):1-25.
- [9] Wu P F, Huang J S, Zheng Y L, et al. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019,184:109612.
- [10] 范玉梅,石佳颖,高李璟.土壤中微塑料的来源及检测 [J]. *化工时刊*, 2019,33(6):28-31.
- Fan Y M, Shi J Y, Gao L J. The source and detection of microplastics in soil systems [J]. *Chemical Industry Times*, 2019,33(6):28-31.
- [11] 任欣伟,唐景春,于 宸,等.土壤微塑料污染及生态效应研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2018,37(6):1045-1058.
- Ren X W, Tang J C, Yu C, et al. Advances in research on the ecological effects of microplastic pollution on soil ecosystems [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018,37(6):1045-1058.
- [12] Avio C G, Gorb S, Regoli F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat [J]. *Marine Environmental Research*, 2017,128:2-11.
- [13] Desforges J P W, Galbraith M, Ross P S. Ingestion of microplastics by zooplankton in the Northeast Pacific Ocean [J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2015,69:320-330.
- [14] Botterell Z L R, Beaumont N, Dorrington T, et al. Bioavailability and effects of microplastics on marine zooplankton: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2019,245:98-110.
- [15] Torre C D, Bergami E, Salvati A, et al. Accumulation and embryotoxicity of polystyrene nanoparticles at early stage of development of sea urchin embryos *Paracentrotus lividus* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48:12302-12311.
- [16] Schirizzi G F, Llorca M, Sero R, et al. Trace analysis of polystyrene microplastics in natural waters [J]. *Chemosphere*, 2019,124321:1-10.
- [17] Besseling E, Quik J T K, Sun M Z, et al. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study [J]. *Environmental Pollution*, 2017,220:540-548.
- [18] Dekiff J H, Remy D, Klasmeier J, et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney [J]. *Environmental Pollution*, 2014,186:248-256.
- [19] Huffer T, Metzelder F, Sigmund G, et al. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,657:242-247.
- [20] Li J, Song Y, Cai Y B. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks [J]. *Environmental Pollution*, 2020,257:113570.
- [21] Machado A A D S, Lau C W, Kloas W, et al. Microplastics can change soil properties and affect plant performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53:6044-6052.
- [22] Dris R, Gasperi J, Mirande C, et al. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments [J]. *Environmental Pollution*, 2017,221:453-458.
- [23] Gasperi J, Wright S L, Dris R, et al. Microplastics in air: Are we breathing it in? [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018,1:1-5.
- [24] Rillig M C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46:6453-6454.
- [25] Nizzetto L, Futter M, Langaas S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(20):10777-10779.
- [26] 侯军华,檀文炳,余 红,等.土壤环境中微塑料的污染现状及其影响研究进展 [J]. *环境工程*, 2020,38(2):16-27.
- Hou J H, Tan W B, Yu H, et al. Microplastics in soil ecosystem: a review on sources, fate and ecological impact [J]. *Environmental Engineering*, 2020,38(2):16-27.
- [27] 杨光蓉,陈历睿,林敦梅.土壤微塑料污染现状、来源、环境命运及生态效应 [J]. *中国环境科学*, 2021,4(1):353-365.
- Yang G R, Chen L R, Lin D M. Status, sources, environmental fate and ecological consequences of microplastic pollution in soil [J]. *China Environmental Science*, 2021,4(1):353-365.
- [28] Zhang B, Yang X, Chen L, et al. Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020,95(8):1-10.
- [29] 张晓菲,汪 磊.环境中纳米塑料的分离与检测 [J]. *环境化学*, 2019,39(1):1-4.
- Zhang X F, Wang L. The separation and detection methods of nanoplastics in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 39(1):1-4.
- [30] 董妹楠,夏继红,王为木,等.土壤-地下水中微塑料迁移的影响因素及机制研究进展 [J]. *农业工程学报*, 2020,36(14):1-8.
- Dong S N, Xia J H, Wang W M, et al. Review on impact factors and mechanisms of microplastic transport in soil and groundwater [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(14):1-8.
- [31] 徐湘博,孙明星,张林秀,等.土壤微塑料污染研究进展与展望 [J]. *农业资源与环境学报*, 2020,38(1):1-9.
- Xu X B, Sun M X, Zhang L X, et al. Research progress and prospect of soil microplastic pollution [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020,38(1):1-9.
- [32] 刘沙沙,付建平,郭楚玲,等.微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(5):957-969.
- Liu S S, Fu J P, Guo C L, et al. Research progress on environmental behavior and ecological toxicity of microplastics [J]. *Journal of Agro Environment Science*, 2019,38(5):957-969.
- [33] 朱 莹,曹 淼,罗景阳,等.微塑料的环境影响行为及其在我国分布状况 [J]. *环境科学研究*, 2019,32(9):1437-1447.
- Zhu Y, Cao M, Luo J Y, et al. Distribution and potential risks of microplastics in China: A review [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019,32(9):1437-1447.
- [34] Zhang G S, Liu Y F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,642:12-20.

- [35] Rillig M C, Ingraffia R, Machado A A D S. Microplastic incorporation into soil in agroecosystems [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017,8:1805.
- [36] Hartline N L, Bruce N J, Karba S N, et al. Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50:11532–11538.
- [37] Ng E L, Huerta Lwanga E, Eldridge S M, et al. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,627:1377–1388.
- [38] Wang J, Liu X H, Li Y, et al. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,691:848–857.
- [39] Machado A A D S, Lau C W, Till J, et al. Impacts of microplastics on the soil biophysical environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52:9656–9665.
- [40] Lehmann A, Leifheit E F, Feng L, et al. Microplastic fiber and drought effects on plants and soil are only slightly modified by arbuscular mycorrhizal fungi [J]. *Soil Ecology Letters*, 2020:1–13.
- [41] Wang F Y, Zhang X Q, Zhang S Q, et al. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil [J]. *Chemosphere*, 2020,254:126791.
- [42] Lwanga E H, Gertsen H, Gooren H, et al. Microplastics in the terrestrial ecosystem: Implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(5):2685–2691.
- [43] Li L Z, Luo Y M, Li R J, et al. Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants via a crack-entry mode [J]. *Nature Sustainability*, 2020,3(11):929–937.
- [44] Ribeiro F, O'Brien J W, Galloway T, et al. Accumulation and fate of nano- and micro-plastics and associated contaminants in organisms [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019,111:139–147.
- [45] Lee H, Shim W J, Kwon J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,470–471:1545–1552.
- [46] Virsek M K, Lovsin M N, Koren S, et al. Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida* [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017,125:301–309.
- [47] Hartmann N B, Rist S, Bodin J, et al. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota [J]. *Integrated Environmental Assessment & Management*, 2017,13:488–493.
- [48] Koelmans A A, Bakir A, Burton G A, et al. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50:3315–3326.
- [49] 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.
- [50] Wang F Y, Yang W W, Cheng P, et al. Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2019,235:1073–1080.
- [51] 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.
- [52] Liu X M, Xu J, Zhao Y P, et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019,226:726–735.
- [53] Harrison J P, Sapp M, Schratzberger M, et al. Interactions between microorganisms and marine microplastics: A call for research [J]. *Marine Technology Society Journal*, 2011,45(2):12–20.
- [54] Lu L, Luo T, Zhao Y, et al. Interaction between microplastics and microorganism as well as gut microbiota: A consideration on environmental animal and human health [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,667:94–100.
- [55] Liu J, Zhang T, Tian L L, et al. Aging significantly affects mobility and contaminant-mobilizing ability of nanoplastics in saturated loamy sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53:5805–5815.
- [56] Li S C, Liu H, Gao R, et al. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter [J]. *Environmental Pollution*, 2018,237:126–132.
- [57] Wang X J, Bolan N, Tsang D C W, et al. A review of microplastics aggregation in aquatic environment: Influence factors, analytical methods, and environmental implications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,402:123496.
- [58] Cai L, Hu L L, Shi H H, et al. Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics [J]. *Chemosphere*, 2018,197:142–151.
- [59] Lu S H, Zhu K R, Song W C, et al. Impact of water chemistry on surface charge and aggregation of polystyrene microspheres suspensions [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,630:951–959.
- [60] Mao Y F, Li H, Huangfu X L, et al. Nanoplastics display strong stability in aqueous environments: Insights from aggregation behaviour and theoretical calculations [J]. *Environmental Pollution*, 2019,258:113760.
- [61] 张 瑾,李 丹.环境中微/纳米塑料的污染现状、分析方法、毒性评价及健康效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2021,40(1):1–13.
- Zhang J, Li D. Review on the occurrence, analysis methods, toxicity and health effects of micro- and nano-plastics in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2021,40(1):1–13.
- [62] 李昇昇,李良忠,李 敏,等.环境样品中微塑料及其结合污染物鉴别分析研究进展 [J]. *环境化学*, 2020,39(4):960–974.
- Li S S, Li L Z, Li M, et al. Study on identification of microplastics and the combined pollutants in environmental samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2020,39(4):960–974.
- [63] Song Z F, Yang X Y, Chen F M, et al. Fate and transport of nanoplastics in complex natural aquifer media: Effect of particle size and surface functionalization [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,669:120–128.
- [64] Liu Y J, Hu Y B, Yang C, et al. Aggregation kinetics of UV irradiated nanoplastics in aquatic environments [J]. *Water Research*, 2019,163:114870.
- [65] 董姝楠,夏继红,王为木,等.典型水环境因素对聚酯微塑料沉降的影响机制研究 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(2):735–742.

- Dong S N, Xia J H, Wang W M, et al. Effect mechanism of aquatic environmental factor on the sedimentation of polyethylene terephthalate microplastic [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(2):735–742.
- [66] Oncsik T, Trefalt G, Csendes Z, et al. Aggregation of negatively charged colloidal particles in the presence of multivalent cations [J]. *Langmuir*, 2014,30:733–741.
- [67] Montes Ruiz-Cabello F J, Trefalt G, Oncsik T, et al. Interaction forces and aggregation rates of colloidal latex particles in the presence of monovalent counterions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119:8184–8193.
- [68] Engdahl N B. Simulating the mobility of micro-plastics and other fiber-like objects in saturated porous media using constrained random walks [J]. *Advances in Water Resources*, 2018,121:277–284.
- [69] Hierrezuelo J, Sadeghpour A, Szilagyi I, et al. Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of oppositecharge [J]. *Langmuir*, 2010,26:15109–15111.
- [70] Song Z, Yang X, Chen F, et al. Fate and transport of nanoplastics in complex natural aquifer media: Effect of particle size and surface functionalization [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,669: 120–128.
- [71] Michels J, Stippkugel A, Lenz M, et al. Rapid aggregation of biofilm-covered microplastics with marine biogenic particles [J]. *Proceedings Biological Sciences*, 2018,285:1–9.
- [72] Liu Y J, Huang Z Q, Zhou J N, et al. Influence of environmental and biological macromolecules on aggregation kinetics of nanoplastics in aquatic systems [J]. *Water Research*, 2020,186:116316.
- [73] Oncsik T, Desert A, Trefalt G, et al. Charging and aggregation of latex particles in aqueous solutions of ionic liquids: towards an extended Hofmeister series [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(10):7511–7520.
- [74] Wu L, Liu L, Gao B, et al. Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: experiments, mechanisms, and modeling [J]. *Langmuir*, 2013,29:15174–15181.
- [75] Dong S N, Cai W W, Xia J H, et al. Aggregation kinetics of fragmental PET nanoplastics in aqueous environment: Complex roles of electrolytes, pH and humic acid [J]. *Environmental Pollution*, 2020,268:115828.
- [76] Fernando I, Lu D, Zhou Y. Interactive influence of extracellular polymeric substances (EPS) and electrolytes on the colloidal stability of silver nanoparticles [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020,7:186–197.
- [77] Wu J, Jiang R, Lin W, et al. Effect of salinity and humic acid on the aggregation and toxicity of polystyrene nanoplastics with different functional groups and charges [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245:836–843.
- [78] Lowry G V, Gregory K B, Apte S C, et al. Transformations of nanomaterials in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46:6893–6899.
- [79] Cai L, He L, Peng S N, et al. Influence of titanium dioxide nanoparticles on the transport and deposition of microplastics in quartz sand [J]. *Environmental Pollution*, 2019,253:351–357.
- [80] Oriekhova O, Stoll S. Heteroaggregation of nanoplastic particles in the presence of inorganic colloids and natural organic matter [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018,5:792–799.
- [81] Zhao P, Cui L M, Zhao W G, et al. Cotransport and deposition of colloidal polystyrene microplastic particles and tetracycline in porous media: The impact of ionic strength and cationic types [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,753:142064.
- [82] He L, Wu D, Rong H F, et al. Influence of nano- and microplastic particles on the transport and deposition behaviors of bacteria in quartz sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52:11555–11563.
- [83] Seymour M B, Chen G, Su C, et al. Transport and retention of colloids in porous media: does shape really matter? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47:8391–8398.
- [84] Dong Z Q, Qiu Y P, Zhang W, et al. Size-dependent transport and retention of micron-sized plastic spheres in natural sand saturated with seawater [J]. *Water Research*, 2018,143:518–526.
- [85] Lehmann A, Leifheit E F, Gerdawischke M, et al. Microplastics have shape- and polymer-dependent effects on soil processes [J]. *Ecology, Environment & Conservation*, 2020,530.
- [86] Galloway T S, Cole M, Lewis C. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem [J]. *Nature Ecology & Evolution*, 2017,1(5):116.
- [87] Balakrishnan G, Dénier M, Nicolai T, et al. Towards more realistic reference microplastics and nanoplastics: preparation of polyethylene micro/nanoparticles with a biosurfactant [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019,6:315–324.
- [88] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media [J]. *Water Resources Research*, 2002,38(12):1–12.
- [89] Quevedo I R, Tufenkji N. Mobility of functionalized quantum dots and a model polystyrene nanoparticle in saturated quartz sand and loamy sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46:4449–4457.
- [90] Majdalani S, Michel E, Pietro L D, et al. Effects of wetting and drying cycles on in situ soil particle mobilization [J]. *European Journal of Soil Science*, 2007,59:147–155.
- [91] Li X H, Xu H X, Gao B, et al. Transport of a PAH-degrading bacterium in saturated limestone media under various physicochemical conditions: Common and unexpected retention and remobilization behaviors [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2019,380:120858.
- [92] Sirivithayapakorn S, Keller A. Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore-scale observation of processes during the dissolution of air–water interface [J]. *Water Resources Research*, 2003, 39(12):95–7.
- [93] Wan J M, Wilson J L. Colloid transport in unsaturated porous media [J]. *Water Resources Research*, 1994,30:857–864.
- [94] Bradford S A, Torkzaban S. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models [J]. *Vadose Zone Journal*, 2008, 7:667.
- [95] Mitropoulou P N, Syngouna V I, Chrysikopoulos C V. Transport of colloids in unsaturated packed columns: Role of ionic strength and sand grain size [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,232:237–248.

- [96] Tong M P, Johnson W P. Excess colloid retention in porous media as a function of colloid size, fluid velocity, and grain angularity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006,40:7725–7731.
- [97] Dong Z Q, Zhu L, Zhang W, et al. Role of surface functionalities of nanoplastics on their transport in seawater-saturated sea sand [J]. *Environmental Pollution*, 2019,255:113177.
- [98] Wu X L, Lyu X Y, Li Z Y, et al. Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: Effect of soil properties, ionic strength and cation type [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,707:136065.
- [99] Chu X X, Li T T, Li Z, et al. Transport of microplastic particles in saturated porous media [J]. *Water*, 2019,11(12):2474.
- [100] Dong Z Q, Zhang W, Qiu Y P, et al. Cotransport of nanoplastics (NPs) with fullerene (C_{60}) in saturated sand: Effect of NPs/ C_{60} ratio and seawater salinity [J]. *Water Resources*, 2019,148:469–478.
- [101] Bouchard D, Zhang W, Chang X J, et al. A rapid screening technique for estimating nanoparticle transport in porous media [J]. *Water Resources*, 2013,47:4086–4094.
- [102] Pelley A J, Tufenkji N. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008,321:74–83.
- [103] Lwanga E H, Thapa B, Yang X, et al. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted from earthworm's guts: A potential for soil restoration [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,624:753–757.
- [104] Taylor S E, Pearce C I, Sanguinet K A, et al. Polystyrene nano- and microplastic accumulation at Arabidopsis and wheat root cap cells, but no evidence for uptake into roots [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020,7:1942–1953.
- [105] Li L Z, Yang J, Zhou Q, et al. Uptake of microplastics and their effects on plants [J]. 2020, DOI: 10.1007/698_2020_465.
- [106] Tong M P, Ding J L, Shen Y, et al. Influence of biofilm on the transport of fullerene (C_{60}) nanoparticles in porous media [J]. *Water Research*, 2010,44:1094–1103.
- [107] Xiao Y, Wiesner M R. Transport and retention of selected engineered nanoparticles by porous media in the presence of a biofilm [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47:2246–2253.
- [108] Mitzel M R, Tufenkji N. Transport of industrial PVP-stabilized silver nanoparticles in saturated quartz sand coated with *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 biofilm of variable age [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48:2715–2723.
- [109] Mitzel M R, Sand S, Whalen J K, et al. Hydrophobicity of biofilm coatings influences the transport dynamics of polystyrene nanoparticles in biofilm-coated sand [J]. *Water Resources*, 2016,92:113–120.
- [110] Leon Morales C F, Strathmann M, Flemming H C. Influence of biofilms on the movement of colloids in porous media. Implications for colloid facilitated transport in subsurface environments [J]. *Water Research*, 2007,41:2059–2068.
- [111] Koelmans A A, Bakir A, Burton G A, et al. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50:3315–3326.
- [112] 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*, 2014,48:4869–4876.
- [113] Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012,64:2782–2789.
- [114] Wang F, Wong C S, Chen D, et al. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review [J]. *Water Research*, 2018,139:208–219.
- [115] 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.
- [116] 付东东, 张琼洁, 范正权, 等. 微米级聚苯乙烯对铜的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(11):4769–4775.
- Fu D D, Zhang Q J, Fan Z Q, et al. Adsorption characteristics of copper ions on polystyrene microplastics [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(11):4769–4775.
- [117] 马思睿, 李舒行, 郭学涛. 微塑料的老化特性、机制及其对污染物吸附影响的研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(9):3992–4003.
- Ma S R, Li S X, Guo X T. A review on aging characteristics, mechanism of microplastics and their effects on the adsorption behaviors of pollutants [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(9):3992–4003.
- [118] Turner A, Holmes L A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water [J]. *Environmental Chemistry*, 2015,12(5):600–610.
- [119] Lang M F, Yu X Q, Liu J H, et al. Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,722:137762.
- [120] 张瑞昌, 李泽林, 魏学锋, 等. 模拟环境老化对 PE 微塑料吸附 Zn(II) 的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(7):3135–3142.
- Zhang R C, Li Z L, Wei X F, et al. Effects of simulated environmental aging on the adsorption of Zn(II) onto PE microplastics [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(7):3135–3142.
- [121] 杨杰, 仓龙, 邱炜, 等. 不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(11):2503–2510.
- Yang J, Cang L, Qiu W, et al. Effects of different soil environmental factors on tetracycline adsorption of microplastics [J]. *Journal of Agro Environment Science*, 2019,38(11):2503–2510.
- [122] 徐鹏程, 郭健, 马东, 等. 新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附 [J]. *环境科学*, 2020,41(3):1329–1337.
- Xu P C, Guo J, Ma D, et al. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by virgin and aged microplastics [J]. *Environmental Science*, 2020,41(3):1329–1337.
- [123] Ashar M, Fraser M A, Li J, et al. Interaction between microbial communities and various plastic types under different aquatic systems [J]. *Marine Environmental Research*, 2020,162:105151.
- [124] Wang Y, Wang X J, Li Y, et al. Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,392:123808.
- [125] 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.
- [126] 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.
- [127] Zuo L Z, Li H X, Lang L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly(butylene adipate co-terephthalate) microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018,215:25–32.
- [128] Bandow N, Will V, Wachtendorf V, et al. Contaminant release from aged microplastic [J]. *Environmental Chemistry*, 2017,14(6):394.
- [129] Luo H W, Xiang Y H, He D Q, et al. Leaching behavior of fluorescent additives from microplastics and the toxicity of leachate to *Chlorella vulgaris* [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,678:1–9.
- [130] Boyle D, Catarino A I, Clark N J, et al. Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish [J]. *Environmental Pollution*, 2020,263:114422.
- [131] 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: Biological Sciences*, 2009,364(1526): 2027–2045.
- [132] 刘学敏. 微塑料与典型环境内分泌干扰物的界面行为和作用机制研究 [D]. 华东师范大学, 2020.
- Liu X M. Interaction and Mechanism between microplastics and typical environment endocrine disrupting compounds [D]. East China Normal University, 2020.
- [133] 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*, 2017,4:258–267.

作者简介：李宵慧(1991–),女,山东济宁人,讲师,博士,主要从事污染物迁移、转化及修复研究.发表论文 8 篇.