

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021031204

陈雅兰, 孙可, 高博. 微塑料吸附机制研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2271-2287.

CHEN Yalan, SUN Ke, GAO Bo. Sorption behavior, mechanisms, and models of organic pollutants and metals on microplastics: A review[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2271-2287.

《环境化学》创刊40周年纪念专题

微塑料吸附机制研究进展*

陈雅兰¹ 孙可^{1**} 高博²

(1. 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875; 2. 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京, 100038)

摘要 微塑料(MPs)广泛存在于土壤和水体环境中,可以充当载体影响污染物的二次释放和生物毒性,对生态环境造成巨大威胁.了解MPs的吸附机制有助于明确MPs对污染物的富集能力和潜在环境风险.本研究总结了MPs与亲水、疏水和重金属污染物之间相互作用机制,探讨了MPs性质、老化过程及环境因素对MPs吸附行为的影响,剖析了现阶段吸附模型及预测模型的发展现状,并针对现阶段研究的不足和未来的研究方向提出展望.本研究认为,MPs与污染物的相互作用机制主要包括疏水、静电、 π - π 和氢键相互作用;污染物和MPs性质、老化作用和环境因素会影响MPs的吸附行为;混合阶动力学模型、现象动力学模型以及预测模型的发展有助于明晰和快速预测MPs的吸附机制;今后的研究应更加关注复合污染物与MPs的相互作用机制、老化对MPs吸附的影响机制以及MPs吸附和预测模型的应用和开发.

关键词 微塑料, 吸附, 复合污染, 影响因素, 老化, 预测模型.

Sorption behavior, mechanisms, and models of organic pollutants and metals on microplastics: A review

CHEN Yalan¹ SUN Ke^{1**} GAO Bo²

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China; 2. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing, 100038, China)

Abstract Microplastics (MPs) are widely distributed in different environmental media and have raised extensive attention as good vectors for pollutants. MPs can either act as secondary sources of adsorbed pollutants to ambient environment or pose joint biological toxicity with carried contaminants. Investigations on sorption behavior and mechanisms of contaminants to MPs help to clarify MPs ability to enrich pollutants and their potential environmental risks. In this study, the interaction mechanisms between MPs and hydrophilic organic contaminants, hydrophobic organic contaminants and heavy metals were summarized. Besides, the effects of MPs properties, aging process and environmental factors on the adsorption behavior of MPs were discussed. Moreover, the development status of the current adsorption and prediction models were analyzed. Last but not least,

2021年3月12日收稿(Received: March 12, 2021).

* 国家自然科学基金(41977299),北京市自然科学基金(JQ19033)和流域水循环模拟与调控国家重点实验室自主研究课题(SK2020ZY02)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41977299), Beijing Natural Science Foundation (JQ19033) and Open Research Fund of State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin (SK2020ZY02).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-58807493, E-mail: sunke@bnu.edu.cn

future research directions were put forward based on the shortcomings of the current researches. The sorption mechanisms between MPs and pollutants mainly include hydrophobic, electrostatic, π - π and hydrogen bond interactions. The properties of MPs and pollutants, aging and environmental factors will affect the adsorption behavior of MPs. The development of mixed-order kinetics model, phenomenological kinetics model and predictive models is helpful to clarify and quickly predict the adsorption mechanism of MPs. Further efforts should be put into the interactions between combined pollutants and combined MPs, the effects of aging on MPs adsorption behaviors, and the application and development of relevant models.

Keywords microplastics, adsorption, combined contaminations, influence factors, aging, predictive models.

现阶段,塑料由于其耐用性和低成本而被广泛应用于日常生活中. PlasticEurope 的最新统计数据^[1]显示,2019 年全球塑料产量高达 3.59 亿 t^[1],其中仅有一小部分(约 6%—26%)会被回收利用^[2].据估计,环境中塑料废物的积累量超过 49 亿 t^[3].未经正确处理/处置的塑料会在自然条件下风化破碎成微塑料(MPs),造成更大的环境风险.

MPs 具有良好的疏水性和迁移性,是环境中污染物的优良载体^[4-6].大量环境监测结果揭示了吸附在 MPs 上的污染物的时空分布,是 MPs 作为污染物载体的直接证据^[6-7].一方面,MPs 可以作为二次污染源,源源不断地向周围环境释放已吸附的污染物;另一方面,MPs 易被水生生物误食,与吸附的污染物一起对摄食生物造成联合毒性,甚至沿食物链逐级传递,危害生态系统健康.为了有效评估和预防 MPs 的生态风险,有必要系统地了解其对污染物的吸附机制.

因此,本文系统总结了不同类型 MPs 与亲水、疏水性有机污染物及重金属的相互作用机制、影响因素及相关模型的研究进展,强调了复合污染物竞争吸附的相关研究的重要性,重点归纳了老化过程对微塑料吸附行为的影响机制,并提出了当前研究领域的关键挑战和对未来研究方向的展望,以期揭示 MPs 的环境化学行为和生态风险提供参考.

1 MPs 与不同类型污染物的相互作用机制 (Interaction mechanism between MPs and different pollutants)

目前,关于 MPs 与有机污染物的相互作用,研究者们提出了以下几种重要机制:(1)疏水相互作用:指有机化合物在水相和 MPs 之间的分配过程,通常表现为线性吸附;(2)静电相互作用:当 MPs 与污染物都带电荷时,会通过静电吸引或静电排斥相互作用,由溶液 pH 和污染物解离常数(pKa)共同决定;(3)氢键相互作用:指 MPs 的官能团(如羧基和酯基等含氧官能团或酰胺基团)作为质子供体或受体与污染物通过氢键相互作用而影响吸附;(4) π - π 相互作用:对于含有苯环结构的 MPs(如 PS),其能通过 π - π 相互作用结合含有双键或苯环的污染物分子;(5)范德华力:指分子间的作用力,可用于解释 SMX 在 PE 上的线性吸附^[8].表 1 总结了不同 MPs 吸附不同有机污染物时涉及的机制.

表 1 MPs 与有机污染物的相互作用机制

Table 1 Interaction mechanism between MPs and organic pollutants

污染物 Pollutants	MPs	疏水相互作用 Hydrophobic partitioning	静电相互作用 Electrostatic interaction	表面络合 Surface complexation	范德华力 Van der Waals force	氢键相 互作用 Hydrogen bond	π - π 相 互作用 π - π interaction	参考文献 Reference
(1) 疏水性污染物								
E2	原始/老化 PS, PVC, PE	√				√	√	[9]
NAP	PS	√	√				√	[10]
NIT, PHE	PS	√					√	[11]
PAHs	PT, PU, UF					√	√	[12]
PAHs	PS, PCL, PUR, PBS	√				√	√	[13]

续表 1

污染物 Pollutants	MPs	疏水相互作用 Hydrophobic partitioning	静电相互作用 Electrostatic interaction	表面络合 Surface complexation	范德华力 Van der Waals force	氢键相 相互作用 Hydrogen bond	π - π 相 相互作用 π - π interaction	参考文献 Reference
9-NAnt	PE, PP, PS	√	√					[14]
双酚类化学品	PVC	√	√			√		[15]
(2)亲水性污染物								
AML	PS	√					√	[16]
	老化PS		√					
ATV	PS	√					√	
	老化PS					√		
AMX, CIP, SDZ, TC, TMP	PA, PE, PS, PP, PVC				√	√	√	[17]
PPCPs	PP, LDPE, HDPE, PVC	√	√					[18]
SMT	PA, PE, PS, PET, PVC, PP		√		√			[19]
SMX	PA, PE, PS, PET, PVC, PP		√			√		[20]
TC	PE, PP, PS	√	√				√	[21]
TCS	PVC	√	√			√		[22]
TYL	PE, PP, PS, PVC	√	√	√				[23]
药物	PE	√	√					[24]
离子有机污染物	PVC, PE, PP, PS		√		√			[25]

1.1 疏水性有机污染物

一些疏水性有机污染物(如 PAHs、PCBs、农药和除草剂)是影响生态系统健康的重要因素。MPs 具有较沉积物和天然有机质更强的疏水性及良好的迁移性^[4-5], 容易通过疏水相互作用结合环境介质中已有的疏水性污染物, 进而影响其迁移, 对生态环境构成了高度威胁^[6]。

MPs 和污染物的疏水性是影响其吸附行为的关键因素之一。通常, 有机污染物的疏水性遵循 HCHs < PCBs < DDTs < PAHs^[26]。与之对应, 实验室研究中 PCBs 和 PAHs 的吸附量通常高于 DDT^[27-29]; 现场监测结果也表明, MPs 中 PAHs 和 PCBs 的浓度高于 DDT 和 HCHs^[30]。Lee 等^[31]发现吸附系数与疏水性之间具有良好的线性相关性, 进一步证明了疏水性是塑料碎片与 PAHs 吸附行为的主要相互作用机理。聚合物密度也是影响 MPs 吸附行为的因素之一。例如, Fries 和 Zarfl^[32]指出, LDPE 比 HDPE 具有更高的 PAHs 扩散系数, 吸附能力随 PAHs 分子量的增加而降低, 并且吸附速率与 MPs 和 PAHs 的密度有关。此外, PE 的吸附等温线是高度线性的, 这表明污染物倾向于吸附到聚合物内部而非聚合物表面^[32]。相比之下, PS 的吸附等温线是非线性的, π - π 共轭在吸附中起重要作用^[33]。除了 π - π 共轭以外, PAHs 和 MPs 的平面度也是影响其吸附行为的因素之一。例如, Liu 等^[34]发现, 较高的平面度导致了 PAHs 在 PS 上的强吸附, PAHs 可以轻松到达原始 PS 上的任意吸附位点。此外, Wu 等^[15]还考察了 5 种更复杂的双酚类化学品在 PVC 上的吸附行为, 深入研究其机理发现, 疏水相互作用、静电力和非共价键(氢键和卤素键)都可能对双酚类化学品在 PVC 上的吸附产生积极影响。总体而言, 关于 MPs 对疏水性污染物吸附机制的研究已取得一定进展, 但是相关研究缺乏系统性(如不同研究关注的 MPs 类型和污染物具有很大差异), 仍需进一步地探索以填补对 MPs 吸附机制理解的空白。

1.2 亲水性有机污染物

考虑到原始塑料碎片的疏水性, 研究者们通常采用疏水性有机污染物进行 MPs 上的吸附实验。然而, MPs 进入环境后, 其表面会发生氧化, 对亲水性污染物也吸附能力也有所增强。因此, 一些研究也开始关注亲水性有机污染物在 MPs 上的吸附行为。

抗生素是一类典型的持久性有机污染物, 包括许多亲水性污染物。Li 等^[17]和 Shen 等^[35]发现

MPs 可以吸附包括 SDZ、AMX、TC、CIP 及 TMPs 在内的亲水性抗生素。除抗生素外, PFAS 也是亲水性污染物的典型代表。Wang 等^[36]研究了 PFOS 和 FOSA(PFOS 的一种前体)在 3 种典型的 MPs(PE、PS 和 PVC)上的吸附行为。结果显示, PFOS 和 FOSA 在 3 种 MPs 上的吸附等温线是高度线性的, 这表明主要的相互作用过程可能是分配而不是疏水; 且由于污染物官能团的不同, FOSA 在 PE 上的吸附水平高于 PFOS。然而, Llorca 等^[37]报告称, PFAS 在 HDPE 上的吸附可以解释为疏水相互作用和范德华力共同作用的结果。该研究证明了在 PFAS 吸附中, 疏水力有重要影响, 尤其是在疏水吸附剂(例如 HDPE)存在的情况下^[38]。可见, 关于 PFAS 在 MPs 上的吸附机制仍待进一步研究。考虑到环境中的老化过程, Liu 等^[39]和 Hüffer 等^[27]研究发现老化 MPs 表面有更多的含氧官能团, 从而提高了其吸附能力。老化的 MPs 与亲水性污染物之间的吸附机制主要是含氧官能团之间的氢键相互作用。总体而言, 关于 MPs 吸附亲水性有机物的研究相对较少, 其吸附机理尚不明确; 同时, 老化 MPs 在环境中普遍存在, 其对亲水性污染物的吸附机制也是重要的研究方向。

1.3 重金属

除有机污染物外, 现场实验还发现海洋和淡水 MPs 表面重金属的累积^[40-41]。Hodson 等^[42]进一步强调塑料作为陆地环境中重金属载体的潜力。实际上, 由于不同聚合物的化学和物理特性(例如比表面积和分子极性), 金属在 MPs 上的吸附可能存在很大差异^[43]。例如, 塑料中 Cd 和 Pb 的比率分别为 6.9% 和 7.5%^[44]。大多数关于 MPs 吸附重金属的研究, 均采用吸附等温线和动力学模型来研究吸附过程中的机理。例如, Hodson 等^[42]发现金属在 MPs 上的吸附等温线可以用 Freundlich 等温线表示, 表明发生了多层吸附。而 Holmes 等^[45-46]发现, Freundlich 和 Langmuir 等温线都能很好描述金属在 MPs 上的吸附, 表明金属也可能在 MPs 活性部位上发生单层吸附。此外, 金属在 MPs 上的吸附动力学遵循 PFO 模型^[46]。但是, 这些吸附模型几乎是经验模型, 并且缺乏特定的物理意义。吸附过程包括 3 个步骤: ①金属在 MPs 周围薄膜中的扩散; ②金属在 MPs 孔内扩散; ③金属在活性部位上的吸附。吸附现象模型的参数(例如传质模型和孔膜扩散模型)具有明确的物理含义, 可以描述总体吸附步骤^[47-49]。直到最近, 才有很少文献研究金属在 MPs 上的吸附现象模型^[50]。可见, MPs 对重金属的吸附机制尚处于起步阶段, 相关工作(如吸附现象模型的应用等)有望进一步开展。

1.4 复合污染物

在真实环境中往往是多种污染物同时存在的。根据文献数据, 全球环境中 MPs 上积聚的污染物包括 PAHs、PCBs、HCHs 和 DDTs 等有机污染物^[30], 以及 Cd、Pb、Cu、Zn、As、Ti 和 Ni 等重金属^[51-52]。当它们被 MPs 吸附时, 可能会出现不同的吸附顺序, 并且可能发生竞争性吸附^[53-55]。如果某些污染物与一种 MPs 具有更好的亲和力, 它们将可能抑制其他化合物的吸附^[56]; 通过中性金属-有机络合物和塑料表面疏水特性的非特异性结合也可以产生吸附作用^[55]。例如, Bakir 等^[56]研究了 PE 和 PVC 对 PHE 和 DDT 的双溶质体系的吸附行为。结果显示, 在双溶质系统中, DDT 的吸附行为与单溶质系统中没有显著不同。但是, DDT 干扰了 PHE 在塑料上的吸附, 表明两者吸附行为的拮抗作用。Zhou 等^[57]发现, 低浓度的 PHE(0.1—1.2 mg·L⁻¹)几乎不影响 Cd(II)在 MPs 上的吸附, 这主要是因为 Cd(II)和 PHE 在 MPs 上的吸附位点不同^[53]。另一种可能的解释是, Cd(II)可以通过阳离子- π 相互作用形成新的 PHE 吸附位点^[53-54], 削弱 PHE 的抑制作用。Huang 等^[55]研究了 Cd(II)在不同共存体系中对 PS 吸附 TYL 的影响。当 Cd(II)和 TYL 共存时, 竞争性吸附占主导地位, 从而抑制了 PS 对 TYL 的吸附。当 PS 首先吸附 Cd(II), 然后再吸附 TYL 时, TYL 和 Cd(II)络合物的形成增强了 TYL 的吸附。

综上, 环境中往往是多种污染物同时存在, 复合污染带来的环境效应很大程度上区别于单一污染物, 但相关研究尚处于起步阶段。研究复合污染物在同种 MPs 上的竞争吸附和不同 MPs 间的分配差异, 可以为评估复合污染过程中 MPs 和复合污染物的环境行为和生态风险提供重要依据。

2 MPs 吸附行为的影响因素(Factors influencing the adsorption behavior of MPs)

2.1 MPs 类型和性质

2.1.1 官能团结构

本研究在 web of science 检索系统上以“microplastic*”、“sorption”为检索关键词, 统计 2016 至

2020 年共计 184 篇有关 MPs 吸附的文献得出, 研究涉及的 MPs 类型包括 PS、PE、PP、PVC、PA、PET 及其它(如 PMMA、PU、PLA 和 ABS 等), 其所占比例及分子结构如图 1 所示。

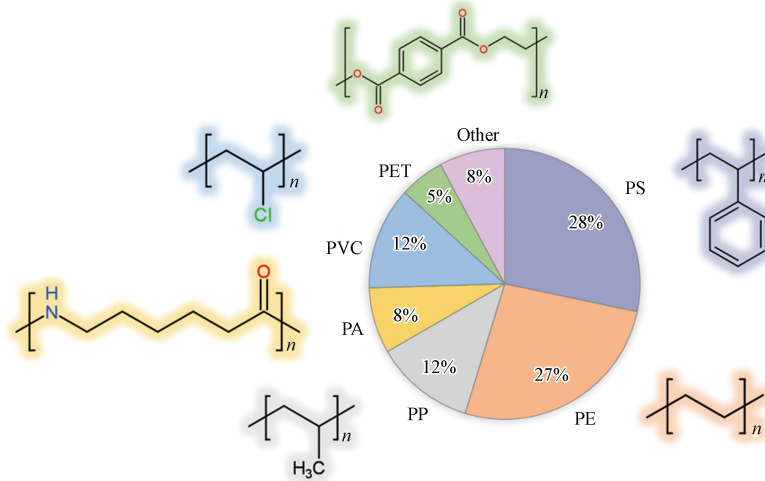


图 1 MPs 的类型和分子结构(楔形的大小代表相关文献所占比例)

Fig.1 Types and molecular structures of MPs (the size of the wedge represents the proportion of relevant literatures)

由图 1 可见, 关于 PS 和 PE 吸附的研究最多, 分别占 28% 和 27%, 其次是 PP、PVC、PA 和 PET. 由于不同类型 MPs 的官能团结构不同, 其吸附机制存在差异. PS 具有苯环结构, 能够通过 π - π 共轭吸附含有双键或苯环的污染物分子. 例如, 由于疏水性和 π - π 相互作用, PS 对 PCBs 表现出较 PE 更强的吸附亲和力^[58], 其对 PAHs 的吸附能力也强于 PE、PP 和 PVC 等非芳香族聚合物^[59]. PA 中酰胺官能团的存在使得氢键相互作用成为其与污染物相互作用的重要机制. Li 等^[17] 研究表明, 由于酰胺基团的存在, PA 对 4 种抗生素(TMP、CIP、AMX 和 TC)的吸附能力高于 PE 和 PVC. Liu 等^[60] 也证实, 在 10 种不同的 MPs 中, PA 对 E2 的吸附能力最高. Wu 等^[15] 报道, 卤素键也可能会促进双酚类物质在 PVC 微塑料上的吸附. Wang 等^[36] 报道由于 MPs 取代基原子或基团的不同, FOSA 在 PE 上的吸附亲和力高于 PVC 和 PS.

2.1.2 尺寸或比表面积

MPs 的尺寸会通过改变其比表面积(SSA)大小和吸附位点多少影响其对污染物的吸附行为. 通常, 随着粒径的减小, SSA 和吸附位点的数量都会增加, 从而提高吸附能力. 例如, 纳塑料(NPs)的吸附能力较 MPs 高 1—2 个数量级^[61]. 根据 MPs 的 SSA 和吸附数据(附表 1), 可以得出 MPs 对疏水性和亲水性污染物的吸附能力均与 SSA 呈现正相关(图 2), 表明 SSA 是影响有机污染物吸附的重要因素之一. 然而, 亲水性污染物吸附数据的相关性较差, 主要是由于原始 MPs 对亲水性污染物的吸附能力太弱, 造成了低 SSA 附近离群点较多.

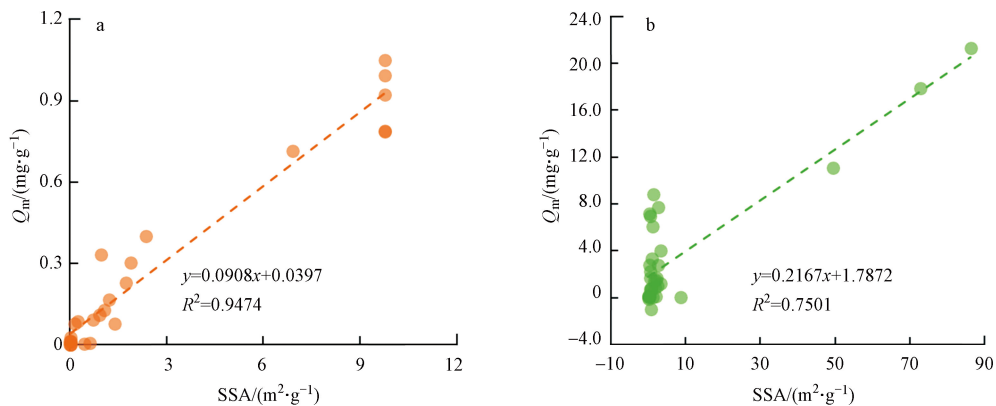


图 2 MPs 对 (a) 疏水性和 (b) 亲水性有机污染物的最大吸附容量 Q_m 与 SSA 的相关关系

Fig.2 Correlations between the maximum adsorption capacity (Q_m) for (a) hydrophobic and (b) hydrophilic organic contaminants and SSA of MPs

2.1.3 结晶度或玻璃转化温度

聚合物中包含结晶区域和无定形区域,其划分与主链碳的排列有关.结晶区域由有序和固定的聚合物链紧密堆叠而成,而无定形区域的聚合物链相对无序和松散,具有一定的自由体积^[62].在结晶区域,吸收化学物质需要较高的能量,而在无定形区域,原子可以更自由地移动,有利于化学吸收,因而对污染物具有更强的亲和力.结晶度是指聚合物中结晶区域所占的比例,能够侧面反应无定形区域的占比情况,是影响 MPs 吸附行为的重要特征.其中,PS 是一种高结晶聚合物,吸附效率很低;PP 和 PE 属于低结晶聚合物,被视作污染物的有效载体^[63].由于 MPs 极性和结晶度的影响,原始 PVC 对 PCBs 和 PFOSs 吸附能力高于 PS^[36, 64].Müller 等^[65] 也发现,PP 比 PS 具有更高的积累 BTEX 和燃料醚的能力.随着聚合物结晶度的增加,其对污染物的吸附能力和速率降低^[5, 66].例如, PHE、林丹和 NAP 在 PE 上的有机碳含量归一化吸附系数随结晶度的降低而增加^[67].

根据玻璃化转变温度的不同,可以将 MPs 的无定形区域进一步划分为玻璃态和橡胶态.玻璃态聚合物的典型代表包括 PET、PVC 和 PS,橡胶态聚合物的典型代表包括 PP 和 PE.玻璃态聚合物更易缩合和交联,由于内部孔隙(纳米孔)的存在,疏水性污染物的释放速率较低,可以为疏水性污染物提供强吸附位点^[63, 68];橡胶态聚合物的玻璃化转化温度较低,常温下处于橡胶状态,具有较高的迁移率,对疏水性污染物具有较高的亲和力^[69].大量研究也证明,橡胶态的 PP 和 PE 比玻璃态的 PET 和 PVC 对污染物有更高的亲和力^[67, 70-71].一些研究还发现,尺寸和形状效应对玻璃态聚合物吸附的影响大于橡胶态聚合物^[65, 72].

2.2 MPs 老化

塑料进入环境后必将经历不同程度的老化过程,包括物理老化(如机械磨损)、化学老化(如光老化)和生物老化^[73].老化过程可以改变 MPs 的物理和化学性质(如比表面积、结晶度和官能团等),从而影响其吸附行为,其主要机制如图 3 所示.

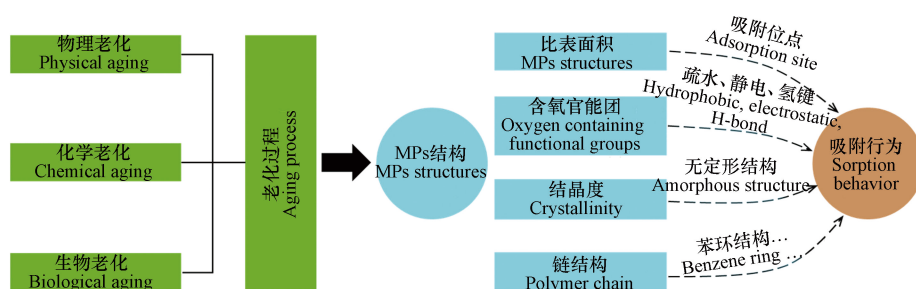


图 3 老化对 MPs 吸附的影响机制

Fig.3 Effects of aging on MPs adsorption behaviors

第一,如前所述,MPs 的 SSA 与吸附容量呈现正相关,老化过程能够使 MPs 产生裂纹或破碎为更小的碎片,使得其粒径减小、SSA 增加,从而具有更多的吸附位点和更强的吸附能力^[9, 74].例如, Liu 等^[75] 采用 O/C 比作为羰基指数的替代参数,评估了 MPs 的老化程度及其物理化学特性,发现 MPs 对 CIP 的最大吸附容量是老化程度(O/C 比)和粒径大小的二元一次函数. Zhang 等^[76] 发现采用滩涂塑料废弃物制备的老化 PSMPs 具有丰富的微孔结构,其 SSA 约为原始 PSMPs 的 4 倍,其对 OTC 的最大吸附容量(Q_m , Langmiur 拟合得出)约为原始 PSMPs 的 18 倍, K_d 与壤土质砂壤或海洋和淡水沉积物相当,可见其潜在环境风险有待进一步研究. Liu 等^[16] 发现随着光芬顿老化时间的增加, PSMPs 的 SSA 及其对 AML 的吸附能力逐渐增加,但对 ATV 的吸附能力先减小后增大,表明还存在其他因素影响 ATV 的吸附.然而,现阶段关于老化 MPs 的 SSA 与吸附容量相关关系的研究还很匮乏.

第二,老化 MPs 表面含氧官能团(如羧基、醛基、酮基和羟基)的生成会增加 MPs 的表面极性、亲水性和电荷,进而影响其与污染物的相互作用.(1)老化过程可以通过降低 MPs 疏水性分别增强和减弱其与亲水性和疏水性分子间的相互作用,导致亲水性污染物吸附量的增加(如 CIP^[75]、OTC^[76] 和 TCS^[77])以及疏水性污染物吸附量的降低(如燃料芳烃^[65]).(2)老化可以增加 MPs 表面的负电荷,从而影响 MPs 与污染物之间的静电相互作用.部分研究发现,由于老化 MPs 表面极性和电荷的增加,老化

MPs 对重金属(如 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Cs 和 Sr 等)的吸附容量增加^[46, 78-79]. Liu 等^[16] 采用 ζ 电位分析证明老化过程向 PS 表面引入了负电荷, 且在测试 pH 下, 带负电荷的老化 PS 与带正电的 AML 之间的静电吸引增强了 AML 在老化 PS 上的吸附. 此外, 多项研究已经证实静电相互作用在老化 MPs 吸附抗生素中起到重要作用^[16], 可以预见老化对静电相互作用的贡献程度需要进一步研究. (3) 含氧官能团的生成会增强氢键相互作用在 MPs 与亲水性和极性有机污染物之间的重要性^[39]. 氢键相互作用已被广泛接受为老化 MPs 的重要吸附机制之一^[39, 76, 80]. 然而, Ding 等^[80] 发现老化 PS 几乎不吸收 PAHs, 这是由于 MPs 表面的含氧官能团和水分子间可能会形成氢键簇, 掩盖了氢键相互作用对有机污染物吸附的贡献.

第三, 老化过程中 MPs 结晶度的改变会影响其与污染物的相互作用. 对于无定形聚合物, 疏水性污染物的吸附受水和聚合物之间的分配控制; 而对于结晶聚合物, 表面吸附则是疏水性污染物的吸附过程^[5, 66]. 老化过程中, MPs 会发生链断裂, 导致其分子量下降, 释放出更灵活的链段, 其结晶度(即无定形部分含量)发生改变, 从而影响其对疏水性污染物的吸附^[81-82]. Liu 等^[16] 表明结晶度可能与高度老化的 PS 的吸附有关. Wu 等^[77] 观察到老化前后 PPMPs 对 TCS 的平衡吸附容量与结晶度和玻璃转化温度 (T_g) 之间存在显著相关性, 这表明老化增加了 PPMPs 中的非晶体结构域和不完整的分子结构, 证实了随机排列的非晶体域是老化 PPMPs 对有机污染物吸附能力增强的原因之一.

第四, 老化过程还会影响含有苯环的 MPs 与含有 C=C 键或苯环的有机分子之间的相互作用. 随着老化 PSMPs 聚合物链的断裂, 含苯环的分子逐渐剥落, 其与污染物的 π - π 相互作用从而减弱^[16].

此外, 有以下几点值得说明:

(1) 老化对 MPs 不同特性的影响可能对其吸附能力起到协同或拮抗效应. 例如, 老化既能通过形成裂纹增加 MPs 上的吸附位点, 又能降低 MPs 的疏水性, 分别对疏水性污染物的吸附起到促进和抑制作用. 由此可见, 吸附能力的增加或减小取决于 MPs 何种特性起主导作用.

(2) 在不同的老化条件下, MPs 的老化机理不同, 其吸附效果也具有较大差异. 例如, 光老化导致 MPs 表面含氧官能团的增加^[27], 热氧化导致 MPs 结晶度的增加^[83], 被微生物定殖形成生物膜会导致 MPs 密度的增加^[84], 海水、淡水和空气中 MPs 老化具有差异^[80], 不同氧化剂造成的 MPs 老化程度不同(如 $K_2S_2O_8 > Fenton$ ^[75]), 且 MPs 的老化程度是随老化时间变化的. 然而, 现阶段很少有研究系统性地研究 MPs 老化程度与其结构特性及环境效应之间的关系, 相关研究有助于理解复杂环境过程中 MPs 的老化机制及环境风险.

(3) MPs 类型也会影响老化效果, 不同 MPs 适合的老化方式和需要的老化时长不同, 因此单一的老化方式可能无法模拟其在环境中的老化过程, 造成对其吸附行为的误判. 例如, 具有苯环结构的 PS 更倾向于光老化而非生物老化; 高级氧化能够使 PS 在最初的 0—20 d 内即会发生破碎, 而 PE 需要一段初始感应时间, 其破碎主要发生在 5—30 d 内^[75]. 然而, 现阶段吸附实验中统一的、较短的老化时长无法反映环境中老化 MPs 的环境风险.

2.3 环境因素

目前, 关于环境影响因子的研究主要集中在有机质、pH 和盐度等 3 个方面, 其他因素还包括温度. 表 2 总结了有关 MPs 吸附影响因子的相关研究.

表 2 MPs 吸附行为的影响因素

Table 2 Factors influencing the adsorption behavior of MPs

污染物 Pollutants	MPs	盐度 Salinity	pH	有机质 Organic matter	温度 Temperature	参考文献 Reference
(1) 疏水性污染物						
E2	原始/老化 PS, PVC, PE		↓		↓	[9]
E2	PVC, PMMA, PC, PS, PE, PA	↑		*		[60]
PAEs	PVC, PE, PS	↑	*	*		[85]
PAHs	PT, PU, UF	↑				[12]
PAHs	PE, PS				↑	[86]

续表 2

污染物 Pollutants	MPs	盐度 Salinity	pH	有机质 Organic matter	温度 Temperature	参考文献 Reference
PAHs	PE, PS, PVC			↓		[87]
PBDEs	PE, PP, PA, PS	*	*	↓		[88]
PBDEs	PS	*	*			[89]
	老化PS	↓	*			
PBDEs	原始/老化PE, PS	*		↓		[90]
PCBs	PP	↑			↓	[91]
PHCs	PP, PE, PVC	↓			先↑后↓	[92]
9-NAnt	PE	*	*			[14]
	PP, PS	↓	↓			
胺微污染物	PE	↑				[93]
(2) 亲水性污染物						
CBZ, TC	PE	*	*	↓	*	[35]
CIP	原始/老化PS, PVC	↓	先↑后↓			[39]
OTC	原始/老化PS	↓	pH=5最大	↑		[76]
PFASs	HDPE, PS, PS-COOH	↓	↓			[37]
PPCPs	PP	*				[94]
PPCPs	PP, LDPE, HDPE, PVC	↓	复杂			[18]
SMT	PA, PE, PS, PET, PVC, PP	↓	↓			[19]
SMX	PE	*	*	*		[8]
SMX	PA, PE, PS, PET, PVC, PP	↓	↓			[20]
TC	PE, PP, PS	*	pH=6最大	↑		[21]
TC	PA	↓	↑	先↑后↓		[95]
	PE	↓	↑	↓		
	PS	↓	↓	先↑后↓		
TCS	PS	*	↓		*	[96]
TCS	老化PP	↑				[77]
TCS	PVC	↑	↓			[22]
TYL	PE, PP, PS, PVC	先↑后↓	↓			[23]

“↑”促进作用;“↓”抑制作用;“*”无明显影响。“↑” promotion;“↓” inhibition;“*” no obvious effect.

2.3.1 有机质

有机质广泛存在于土壤和水生环境中,将与 MPs 产生不同程度的融合(包括生物膜与 MPs 表面的结合),从而影响其吸附行为。(1)有机质可以直接与污染物竞争 MPs 上的吸附位点,从而降低 MPs 对污染物的吸附^[35]。Abdurahman 等^[97]研究了 HA 和 FA 在 PS 上的非线性吸附,发现芳香性更高的 HA 对 MPs 具有更强的亲和力。(2)具有丰富官能团结构的有机质可以覆盖 MPs 表面并改变其疏水性、极性和表面电荷,从而改变 MPs 对污染物的吸附亲和力。例如,在 pH>6 时,HA 带负电荷,具有多个可电离官能团的两性分子 TC 的主要形式是阴离子,这可能导致 HA 与 TC 之间发生静电排斥从而降低 TC 在 MPs 上的吸附^[35]。(3)有机质本身可以通过络合和氢键与亲水性和极性有机污染物发生相互作用,从而影响污染物在 MPs 上的吸附。目前,HA 与四环素类抗生素的络合机制已在众多研究中提出,即阳离子或两性离子的四环素类物质通过氢键和阳离子交换与 HA 上的去质子化位点复合,这种复合作用可以起到桥梁作用,促进抗生素在 MPs 上的吸附^[76]。例如,Zhang 等^[76]指出,HA 的桥梁作用促进了 OTC 在老化 PS 上的吸附。然而,Wu 等^[98]却发现 HA 降低了 4MBC、EE2 和 TCS 在 PE 的吸附。造成 HA 影

响效果差异的原因主要是由于目标 MPs 的结构差异及其与 HA 分子的亲和力不同. PS 中大量的缩合结构域可以增强对 HA 的非线性吸附^[67], 同时其苯环结构能够通过 π - π 共轭与 DOM 的芳族结构相互作用^[99]. 而 PE 在结构上与 PS 大不相同, 由于 HA 的亲水性, 其与 PE 的结合作用可忽略不计^[98, 100]. (4) 有机质还可以通过与 MPs 和重金属形成三元络合物影响重金属在 MPs 上的吸附. Guo 等^[101] 发现, 由于 HA 与 Cd^{2+} 的亲和力, 可以促进 MPs 对 Cd^{2+} 的吸附. 首先, 溶解的 HA 与 Cd^{2+} 的结合可能导致溶液中保留额外的 Cd^{2+} . 其次, HA 可以被吸附在 MPs 的表面, 将 HA 结合的金属带到 MPs 表面. 此外, 由于静电协同作用, 吸附在 MPs 上的 HA 负电荷将促进金属离子的吸附. 因此, 形成的 MPs-金属-HA 离子的三元络合物可以促进 Cd^{2+} 的吸附.

2.3.2 盐度

盐度对 MPs 吸附行为的影响与吸附过程涉及的主要机制有关. 如果 MPs 与污染物的主要相互作用机理为静电相互作用, 盐离子可以通过阳离子交换或压缩双电层^[102] 降低 MPs 的吸附能力. 在溶液环境中, MPs 带负电^[17], 带正电的盐离子倾向于通过静电吸引与 MPs 相互作用, 与污染物离子竞争 MPs 上的吸附位点, 从而降低污染物离子在 MPs 上的吸附^[37, 45]. 例如, Na^+ 可以竞争 OTC 在原始和老化 PS 上的阳离子交换位点(即-COOH), 降低其吸附^[76]. Li 等^[17] 和 Liu 等^[39] 也指出, 盐度抑制了 CIP 在各类型 MPs 上的吸附, 且由于阳离子竞争, MPs 吸附效率降低约 70%. 该现象也可以解释为盐析作用, 即 NaCl 可以通过增加溶液的粘度和密度抑制从水相到固相的传质^[103]. 相反, 如果静电相互作用不是主要机理, 则盐度的抑制作用较小. 例如, 盐度的变化对 TC^[21] 和 SMX^[8] 的吸附没有明显影响. 盐度对老化 PS 吸附 OTC 的抑制作用远远弱于原始 PS, 这是由于 OTC 在老化 MPs 上的吸附是由阳离子交换以外的其他替代机制(氢键或疏水相互作用)控制^[76].

关于阴离子对 MPs 吸附影响的研究相对较少. Pascall 等^[64] 的研究指出, PCBs 在原始 PVC 上的吸附随着 Cl 浓度的增加而降低. Liu 等^[39] 也发现随着 NaCl 浓度的增加, 原生 PVC 和老化 PVC 对 CIP 的吸附能力下降. 这是因为 Cl 能够增加 PVC 的内聚力, 增强 PVC 链之间的吸引力, 从而降低 PVC 的自由体积. 自由体积的减小可以增加 PCBs 在 PVC 材料中的扩散难度, 使得其吸附容量下降.

盐度也可能增强 MPs 的吸附能力, 这可能是由于盐析作用或外球表面络合对离子强度的敏感性. Liu 等^[60] 发现盐度的增加将降低 E2 的溶解度(即盐析效应), 从而间接增强 E2 与某些类型的 MPs 之间的疏水相互作用. Hu 等^[104] 研究表明, 随着盐度的增加, PE 和 PS 对润滑油的吸附能力显著提高. Wang 等^[36] 也发现, 盐度的增加会增强 PE 对 PFOS 的亲和力. 此外, Zhang 等^[76] 发现在 Ca^{2+} 溶液中, OTC 在 MPs 上的吸附强于 Na^+ , 表明 Ca^{2+} 能够和 OTC 与表面官能团之间形成三元络合物, 增强 OTC 的吸附.

2.3.3 pH

pH 值可以决定 MPs 的电负性. 在酸性环境下, MPs 表面被质子化或带正电; 在碱性环境下, MPs 带负电荷, 从而通过静电相互作用影响 MPs 的吸附行为. 以重金属为例, Holmes 等^[45] 发现随着 pH 的增加, PE 带负电荷, 由于静电吸引, 其对 Cd、Co、Ni 和 Pb 的吸附增加.

对于离子化合物, pH 值还会影响有机污染物的带电状态, 对吸附质和吸附剂造成双重影响. Liu 等^[39] 发现, 当 $\text{pH} < 5$ 时, PS 带负电, CIP 带正电; 在此范围内, 随着 pH 的增加, H^+ 浓度减小, 其对 CIP^+ 的抑制作用减弱, 因而 PS 对 CIP 的吸附增加. 当 pH 进一步增加时, 由于 CIP^+ 变为 CIP^0 , 吸附效率迅速下降, 且 CIP 与 MPs 之间的静电斥力抑制了吸附. Zhang 等^[76] 研究表明, OTC 在 $\text{pH} < 3.27$ 时主要以阳离子形式存在, 在 $\text{pH} = 3.27 - 7.32$ 时主要以两性离子形式存在, 在 $\text{pH} > 7.32$ 时以阴离子(OTC^- 和 OTC^{2-}) 为主; 在 $\text{pH} \approx 5$ 处, OTC 两性离子比例最高(97.7%), 老化 PS 接近其零电荷点(PZC4.96), 对 OTC 的静电排斥最低, 因此具有最高的吸附容量. Xu 等^[21] 发现, 在 $\text{pH} = 6$ 时, PS、PP 和 PE 对 TC 两性离子的吸附水平达到最大值, 当 pH 降低时, TC 主要以阳离子形式存在, 且 MPs 带正电; 当 pH 升高时, TC 主要以阴离子形式存在, 且 MPs 带负电. 因此, 静电排斥作用决定了在酸性或碱性环境中的吸附过程, 抑制了吸附. Wang 等^[36] 研究指出, 在 $\text{pH} = 3 - 7$ 范围中, PFOS 主要以阴离子形式存在, 当 pH 降低时, PE 和 PS 表面可以被质子化, 导致更多的阴离子 PFOS 分子吸附在 PE 和 PS 表面. 对于非离子化合物, pH 值的变化对吸附的影响很小. 例如, Hu 等^[104] 的实验证据表明, 润滑油在 PSMPs 上的吸附对 pH 没有明显的依赖性.

3 模型模拟(Adsorption and predictive models)

3.1 吸附模型

现阶段,各种动力学模型已经被应用于描述 MPs 的吸附过程,例如,准一阶(pseudo-first order, PFO)、准二阶(pseudo-second order, PSO)、Elovich 和混合阶(mixed-order, MO)动力学模型,其表达式及特征如表 3 所示.

表 3 常见吸附模型表达式及特征

Table 3 Expressions and features of adsorption models

模型 Model	表达式 Expression	特点 Feature
PFO	(1) $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	可用于描述非平衡条件下高初始吸附物浓度的动力学过程
PSO	(2) $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	①吸附速率由吸附空位数的平方决定,该空位未被吸附剂表面占据,并且吸附过程涉及电子共享或电子在吸附剂和被吸附物之间转移; ②可用于描述低初始吸附物浓度的动力学过程和化学吸附过程,但不能描述在短时间内吸附能力的急剧上升
Elovich	(3) $\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q}$	适用于描述材料在异质表面上的吸附过程
MO	(4) $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) + k_2(q_e - q_t)^2$	适用于描述整个吸附过程
Henry	(5) $q_e = k_d C_e$	表明存在明显的分配过程
Langmiur	(6) $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	表明吸附剂在均质吸附剂表面上被单层覆盖
Freundlich	(7) $q_e = k_f C_e^n$	表明吸附剂表面的非均质性以及吸附位点及其能量的指数分布,适用于单层和多层吸附
Tempkin	(8) $q_e = \frac{RT}{bT} \ln(A_T C_e)$	考虑了吸附剂与吸附剂相互作用的影响,并假设吸附能随表面覆盖率线性降低
Dubinin-Radushkevich	(9) $q_e = q_s \exp(-B\epsilon^2)$	经验模型,其吸附遵循孔隙填充机制
Redlich-Petersen	(10) $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	兼具 Freundlich 和 Langmuir 模型的特征,并将 3 个参数合并到方程中

* q_t 和 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)分别是在时间 t 和平衡时固相中吸附质的浓度; k_1 和 k_2 (min^{-1})分别是PFO和PSO速率常数; α ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)是初始吸附速率, β ($\text{g} \cdot \text{ng}^{-1}$)是解吸常数.吸附等温线模型的参数含义参见原文^[19, 105].

q_t and q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) are the concentration of adsorbed substance in the solid phase at time t and equilibrium, respectively. k_1 and k_2 (min^{-1}) are PFO and PSO rate constants, respectively. α ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) is the initial adsorption rate and β ($\text{g} \cdot \text{ng}^{-1}$) is the desorption constant. The parameters of the adsorption isotherm model are given in the original articles^[19, 105].

大量关于 MPs 吸附的研究常采用 PFO 和 PSO 动力学模型^[8, 19, 23, 58, 105],并通过分析相关系数(R^2)或其他统计参数得出其是否能准确描述动力学实验数据的结论.例如, Costa 等^[106]比较得出,相较于 PSO 和 Elovich, PFO 模型更适合描述 OA 在 EPS($R^2=0.956$)、PS($R^2=0.943$)和 PET($R^2=0.992$)上的吸附过程.然而, PFO 和 PSO 的应用局限于特定的吸附条件和某一阶段,无法反映整个吸附过程.实际的吸附过程可能包括 PFO 和 PSO,所以采用 MO 能更好地描述 MPs 整个吸附过程的动力学^[107]. Guo 等^[107]采用 MO 模型很好地拟合抗生素在老化的微塑料上的吸附动力学.其中, SMT 的 $k_1=0$,表明吸附受 PSO 动力学控制,即 SMT 吸附在 MPs 的活性位点上;而 SMX 和 CEP-C 的 k_1 和 k_2 均不为零,表明在 MPs 上的吸附过程可能同时包括外/内扩散和活性位点上的吸附.

常见的吸附等温线模型包括 Henry、Langmuir 和 Freundlich 等,其表达式如表 3 所示.大量研究比较了不同吸附等温线在 MPs 吸附中的应用效果.对于 TYL 在 PE、PP、PS 和 PVC 上的吸附,其拟合程度按照 Henry>Freundlich>Langmuir 递减^[23].对于 PYR 在 PE、PS 和 PVC 上的吸附, Wang 等^[105]比较 Freundlich、Langmuir、Tempkin、Dubinin-Radushkevich 和 Redlich-Petersen 后得出, Langmuir 是最佳拟合模型.此外, Henry 还适合描述抗生素在老化 PS 和 PE 上的吸附^[19]; Langmuir 对三(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯和六溴环十二烷在 PP 上的吸附具有良好的拟合效果^[108];非线性 Tempkin 可以很好地描述 Sr^{2+} 在 PA、PS 和 PP 上的吸附^[109].

3.2 预测模型

目前,关于 MPs 对不同污染物吸附机制的研究尚处于初级阶段,所报道的吸附数据不能满足进

一步研究的需求. 传统的实验方法需要较长的平衡时间和严格的实验控制以获得吸附实验参数, 具有成本高、耗时长等劣势. 近年来, 一些研究基于定量结构-性质关系模型(QSPR)的机理, 将多参数线性自由能关系模型(pp-LFER)应用于预测 MPs 吸附行为, 能够有效解决上述瓶颈^[27, 110-112]. pp-LFER 模型的表达式如下^[111]:

$$\lg K_{i,p/w} = e_{p/w}E_i + s_{p/w}S_i + a_{p/w}A_i + b_{p/w}B_i + v_{p/w}V_i + c_{p/w} \quad (1)$$

其中, $\lg K_{i,p/w}$ 表示给定的 MPs(i)在有机相(p)和水相(w)之间的对数分布系数. 相位描述符 E 代表过量的摩尔折射; S , 双极性/极化率; A , 溶质氢键酸度; B , 溶质氢键碱度; V , McGowan 特征体积.

pp-LFER 不仅可以提供预测得到的 K_d 值, 也能促进对吸附机理的分析^[113-115]. Wei 等^[110]指出, pp-LFER 能够有效预测 PCBs、氯苯、PAHs、抗生素、芳烃、脂肪烃、六氯环己烷和 PFASs 在 PE、PP、PS 和海水、淡水、纯水中的分配. 通过对描述符的进一步分析发现, 疏水相互作用是主要的吸附机理, π - π 相互作用对含苯环微塑料(PS)的吸附也起着至关重要的作用; 氢键碱度和空腔形成能够决定化合物的分配趋势; MPs 的结晶度、芳香性和水环境的盐度都会影响其吸附能力. Hüffer 等^[27]采用各种内部和外部验证方法测试了 pp-LFER 模型的稳健性, 得出该模型可以有效预测老化 PS 与有机化合物分子之间的相互作用. Uber 等^[111]采用 pp-LFER 预测了非离子有机化合物在原始和老化 PS 上的吸附, 发现 PS 的非线性吸附受摩尔体积和相位描述符 S 控制, 且 PS 的相位描述符与其他 MPs 存在明显不同(即描述符 E 和 S). Li 等^[112]进一步开发了 pp-LFER 并应用于不同水环境 pH 值条件下的 MPs 吸附行为的预测, 成功得到了各种 pH 值下可电离化合物的 $\lg K_d$ 值.

现阶段, 预测模型在 MPs 吸附中的应用尚处于起步阶段. 预测模型能够快速估计不同水环境中有机污染物在 MPs 上的吸附能力, 为 MPs 进一步的生态风险研究提供必要的机理信息, 有待进一步开发.

4 结论和展望(Conclusions and Prospects)

现阶段, MPs 由于其作为污染物载体的能力及潜在的生态风险而广受关注. 野外监测和实验室尺度上关于微塑料吸附机理的研究已逐步开展. 然而, 由于 MPs、污染物和环境因子的复杂性, 关于不同 MPs 对单一污染物的吸附机理的认知十分欠缺. 其次, 环境中往往是多种污染物或多种 MPs 同时存在, 势必会导致其在同种 MPs 上的竞争吸附和不同 MPs 间的分配差异. 再次, MPs 在进入土壤环境前、后势必会经历各种老化过程, 其吸附行为也会发生不同程度改变, 相关研究尚处于起步阶段. 最后, 现象动力学和预测模型的应用较少, 对吸附机理的解释和广泛预测相对有限.

由此, 本文提出以下展望: ①开展更广泛且系统的研究, 厘清 MPs 与不同类型污染物的相互作用机制及各影响因子的贡献; ②探索复合污染物与 MPs 的相互作用机制, 客观反映 MPs 的生态风险; ③系统开展 MPs 老化机理及其对吸附行为的影响研究, 建立老化程度-MPs 特性-吸附能力的关系曲线, 逐步解译 MPs 的长期环境行为; ④进一步应用和开发吸附相关的混合阶动力学模型、传质/现象动力学模型及预测模型, 实现对 MPs 生态风险的快速预测评估.

附录 (Supporting information)

附表 1 MPs 的比表面积(SSA)及其对污染物的最大吸附容量(Q_m)

Table S1 MPs specific surface area and maximum adsorption capacity for pollutants

污染物 Pollutants	MPs	SSA /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Q_m /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献 Reference
(1)疏水性污染物				
PYR	PVC	1.3800	0.0787	[105]
	PS	1.0500	0.1270	
	PE	0.9600	0.3330	
BPA	PVC	9.7700	0.9230	[15]
BPAF	PVC	9.7700	1.0500	
BPB	PVC	9.7700	0.9930	

续附表 1

污染物 Pollutants	MPs	SSA / (m ² ·g ⁻¹)	Q _m / (mg·g ⁻¹)	参考文献 Reference
BPF	PVC	9.7700	0.7890	
BPS	PVC	9.7700	0.7870	
PHE	PVC	1.8700	0.3030	[29]
	PS	2.3500	0.4000	
	PE	6.9100	0.7143	
PBDEs	PP	0.0004	0.0002	[88]
	PA	0.0017	0.0002	
	PS	0.0054	0.0001	
E2	PS	0.7183	0.0924	[9]
	PE	0.2367	0.0863	
	PVC	0.1339	0.0760	
	老化PS	1.7407	0.2290	
	老化PE	1.2041	0.1670	
	老化PVC	0.9041	0.1090	
FIP	PLA	0.4440	0.0040	[116]
	PBS	0.6010	0.0060	
	PE	0.0011	0.0110	
	PVC	0.0005	0.0120	
	PS	0.0037	0.0130	
	PP	0.0013	0.0260	
(2)亲水性污染物				
TYL	PE	0.7506	0.6667	[23]
	PP	1.1961	0.0833	
	PS	1.5392	1.4285	
	PVC	2.1454	1.6667	
TYL	PE	0.5080	1.6667	[117]
	PVC	0.8360	3.3333	
TC	PE	0.2341	0.1090	[21]
	PP	0.0365	0.1130	
	PS	0.0596	0.1670	
TC	PS-SO ₃ H	72.9200	17.8700	[118]
	PS	49.5200	11.1100	
	PS-NH ₂	86.3630	21.2700	
TC	PA	8.7100	0.0750	[95]
	PS	0.0010	0.0860	
	PE	2.1100	0.1540	
TCS	PS	0.7300	-0.9800	[119]
	PE	1.1900	6.1100	
TCS	PS	2.5300	1.0000	[96]
	PS	1.8800	0.8900	
	PS	0.6700	0.7800	
	PS	0.5800	0.7200	

续附表 1

污染物 Pollutants	MPs	SSA /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Q_m /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献 Reference
AMX	PE	1.4444	8.7980	[120]
	PET	0.3429	7.1790	
	PS	2.6363	7.6960	
	PP	3.2222	4.0280	
	PVC	0.5929	6.9830	
SMX	PE	0.2341	0.1080	[8]
苯酚	PE	0.1290	-0.1087	[28]
苯酚	PET	0.3429	2.8020	[120]
	PS	2.6363	2.7660	
	PP	3.2222	1.2490	
	PVC	0.5929	2.2430	
OTC	PS	2.0300	1.5200	[76]

*最大吸附容量 Q_m 基于Langmiur吸附等温线得出。

The maximum adsorption capacity (Q_m) was obtained based on Langmiur adsorption isotherm.

参考文献 (References)

- [1] PlasticEurope. Plastics—The Facts 2020, An analysis of European plastics production, demand and waste data, 2020 [EB/OL]. <https://www.endseurope.com/>
- [2] 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.
- [3] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [4] 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.
- [5] MATO Y, ISOBE T, TAKADA H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 318-324.
- [6] 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.
- [7] 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 (in Chinese).
- [8] XU B L, LIU F, BROOKES P C, et al. The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 131(Pt A): 191-196.
- [9] HU B Y, LI Y X, JIANG L S, et al. Influence of microplastics occurrence on the adsorption of 17 β -estradiol in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123325.
- [10] YU H D, YANG B, WAIGI M G, et al. The effects of functional groups on the sorption of naphthalene on microplastics [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127592.
- [11] WANG J, LIU X H, LIU G N, et al. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 173: 331-338.
- [12] ZHANG P, HUANG P, SUN H W, et al. The structure of agricultural microplastics (PT, PU and UF) and their sorption capacities for PAHs and PHE derivatives under various salinity and oxidation treatments [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113525.
- [13] 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.
- [14] ZHANG J H, CHEN H B, HE H, et al. Adsorption behavior and mechanism of 9-Nitroanthracene on typical microplastics in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125628.
- [15] WU P F, CAI Z W, JIN H B, et al. Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 650(Pt 1): 671-678.
- [16] LIU P, LU K, LI J L, et al. Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: Adsorption

- mechanism and role of aging intermediates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121193.
- [17] LI J, ZHANG K N, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 460-467.
- [18] PUCKOWSKI A, CWIĘK W, MIODUSZEWSKA K, et al. Sorption of pharmaceuticals on the surface of microplastics [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127976.
- [19] GUO X, LIU Y, WANG J L. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: A combined experimental and molecular dynamics simulation study [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 547-554.
- [20] GUO X, CHEN C, WANG J L. Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 300-308.
- [21] XU B L, LIU F, BROOKES P C, et al. Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 87-94.
- [22] Ma Jie, Zhao Jinghua, Zhu Zhilin, 等. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254(PtA2): 113104.1-113104.
- [23] GUO X, PANG J, CHEN S, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 240-245.
- [24] 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.
- [25] XIA Y, ZHOU J J, GONG Y Y, et al. Strong influence of surfactants on virgin hydrophobic microplastics adsorbing ionic organic pollutants [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265(Pt B): 115061.
- [26] 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.
- [27] HÜFFER T, WENIGER A K, HOFMANN T. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 218-225.
- [28] WANG Z, CHEN M, ZHANG L, 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.
- [29] 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.
- [30] GUO X, WANG J L. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 1-14.
- [31] LEE H, SHIM W J, KWON J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals [J]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 1545-1552.
- [32] FRIES E, ZARFL C. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(4): 1296-1304.
- [33] 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.
- [34] LIU P, BAI F Q, LIN D W, et al. One-pot green synthesis of mussel-inspired myoglobin-gold nanoparticles-polydopamine-graphene polymeric bionanocomposite for biosensor application [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 764: 104-109.
- [35] SHEN X C, LI D C, SIMA X F, et al. The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column [J]. *Environmental Research*, 2018, 166: 377-383.
- [36] 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.
- [37] LLORCA M, SCHIRINZI G, MARTÍNEZ M, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 680-691.
- [38] DU Z, DENG S, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 443-454.
- [39] 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.
- [40] MARŠIĆ-LUČIĆ J, LUŠIĆ J, TUTMAN P, et al. Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 137: 231-236.
- [41] NAQASH N, PRAKASH S, KAPOOR D, et al. Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(6): 1813-1824.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] MASSOS A, TURNER A. Cadmium, lead and bromine in beached microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 139-145.

- [45] 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.
- [46] HOLMES L A, TURNER A, THOMPSON R C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 160(1): 42-48.
- [47] MARIN P, BORBA C E, MÓDENES A N, et al. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models [J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(18): 2356-2364.
- [48] SUZAKI P Y R, MUNARO M T, TRIQUES C C, et al. Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 364-373.
- [49] OCAMPO-PEREZ R, AGUILAR-MADERA C G, DÍAZ-BLANCAS V. 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 510-520.
- [50] GUO X, WANG J L. The phenomenological mass transfer kinetics model for Sr^{2+} sorption onto spheroids primary microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 737-745.
- [51] WANG J D, PENG J P, TAN Z, et al. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 248-258.
- [52] PRUNIER J, MAURICE L, PEREZ E, et al. Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 371-379.
- [53] SUN B, HU Y, CHENG H, et al. Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: Kinetics and molecular-size dependence of diffusion [J]. *Water Research*, 2019, 151: 215-225.
- [54] 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.
- [55] HUANG D F, XU Y B, YU X Q, et al. Effect of cadmium on the sorption of tylosin by polystyrene microplastics [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111255.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] ZHANG X, ZHENG M, YIN X, et al. Sorption of 3, 6-dibromocarbazole and 1, 3, 6, 8-tetrabromocarbazole by microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 138: 458-463.
- [59] WANG X L, LU J L, XU M G, et al. Sorption of *Pyrene* by regular and nanoscaled metal oxide particles: Influence of adsorbed organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7267-7272.
- [60] LIU X, XU J, ZHAO Y, et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 726-735.
- [61] 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.
- [62] TOURINHO P S, KOČI 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(2): 1246-1256.
- [63] RODRIGUES J P, DUARTE A C, SANTOS-ECHEANDÍA J, et al. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 111: 252-260.
- [64] PASCALL M A, ZABIK M E, ZABIK M J, et al. Uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) from an aqueous medium by polyethylene, polyvinyl chloride, and polystyrene films [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(1): 164-169.
- [65] MÜLLER A, BECKER R, DORGERLOH U, et al. The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 639-646.
- [66] KARAPANAGIOTI H K, KLONTZA I. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesbos island beaches (Greece) [J]. *Marine Environmental Research*, 2008, 65(4): 283-290.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] WANG F, ZHANG M, SHA W, et al. Sorption behavior and mechanisms of organic contaminants to nano and microplastics [J]. *Molecules*, 2020, 25(8): 1827.
- [70] 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.

- [71] WU B Y, TAYLOR C M, KNAPPE D R U, et al. Factors controlling alkylbenzene sorption to municipal solid waste [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(22): 4569-4576.
- [72] GEORGE S C, THOMAS S. Transport phenomena through polymeric systems [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(6): 985-1017.
- [73] JAHNKE A, ARP H P H, ESCHER B I, et al. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(3): 85-90.
- [74] LI Z W, HU X L, QIN L X, et al. Evaluating the effect of different modified microplastics on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Water Research*, 2020, 170: 115290.
- [75] 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.
- [76] ZHANG H B, WANG J Q, ZHOU B Y, et al. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Pt B): 1550-1557.
- [77] WU X, LIU P, HUANG H, et al. Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: Critical effect of cations [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 717(May15): 137033.1-137033.
- [78] JOHANSEN M P, CRESSWELL T, DAVIS J, et al. Biofilm-enhanced adsorption of strong and weak cations onto different microplastic sample types: Use of spectroscopy, microscopy and radiotracer methods [J]. *Water Research*, 2019, 158: 392-400.
- [79] WANG Q J, ZHANG Y, WANGJIN X X, et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2020, 87: 272-280.
- [80] DING L, MAO R F, MA S R, et al. High temperature depended on the ageing mechanism of microplastics under different environmental conditions and its effect on the distribution of organic pollutants [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115634.
- [81] FAYOLLE B, RICHAUD E, COLIN X, et al. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(22): 6999-7012.
- [82] ANDRADY A L. The plastic in microplastics: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 119(1): 12-22.
- [83] de la ORDEN M U, MONTES J M, MARTÍNEZ URREAGA J, et al. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 78-88.
- [84] Johansen Mathew P., Prentice Emily, Cresswell Tom, 等. Initial data on adsorption of Cs and Sr to the surfaces of microplastics with biofilm [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 190/191(octa): 130-133.
- [85] 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(JANa): 688-694.
- [86] Sørensen L, ROGERS E, ALTIN D, et al. Sorption of PAHs to microplastic and their bioavailability and toxicity to marine copepods under co-exposure conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113844.
- [87] LI R L, TAN H D, ZHANG L L, et al. The implications of water extractable organic matter (WEOM) on the sorption of typical parent, alkyl and N/O/S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microplastics [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 176-182.
- [88] XU P C, GE W, CHAI C, et al. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 260-269.
- [89] WU J, XU P C, CHEN Q H, et al. Effects of polymer aging on sorption of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether by polystyrene microplastics [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126706.
- [90] 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(in Chinese).
- [91] 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.
- [92] QIU Y, ZHENG M G, WANG L, et al. Sorption of polyhalogenated carbazoles (PHCs) to microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 718-728.
- [93] VOCKENBERG T, WICHARD T, UEBERSCHAAR N, et al. The sorption behaviour of amine micropollutants on polyethylene microplastics - impact of aging and interactions with green seaweed [J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2020, 22(8): 1678-1687.
- [94] 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.
- [95] 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(in Chinese).

- [96] LI Y D, LI M, LI Z, et al. Effects of particle size and solution chemistry on Triclosan sorption on polystyrene microplastic [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 308-314.
- [97] ABDURAHMAN A, CUI K Y, WU J, et al. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) on polystyrene microplastics in aquatic environments: Kinetic, isotherm and site energy distribution analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 198: 110658.
- [98] WU C X, ZHANG K, HUANG X L, et al. Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8819-8826.
- [99] CHEN W, OUYANG Z Y, QIAN C, et al. Induced structural changes of humic acid by exposure of polystyrene microplastics: A spectroscopic insight [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 1-7.
- [100] 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.
- [101] GUO X T, HU G L, FAN X Y, et al. Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 190: 110118.
- [102] 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.
- [103] WU G, MA J, LI S, et al. Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 360-371.
- [104] 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.
- [105] WANG W F, WANG J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of *Pyrene* onto microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 567-573.
- [106] COSTA S T, RUDNITSKAYA A, VALE C, et al. Sorption of okadaic acid lipophilic toxin onto plastics in seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 157: 111322.
- [107] GUO X, WANG J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288: 111100.
- [108] 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.
- [109] GUO X, LIU Y, WANG J. Equilibrium, kinetics and molecular dynamic modeling of Sr²⁺ sorption onto microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123324.
- [110] WEI X, LI M, WANG Y, et al. Developing predictive models for carrying ability of micro-plastics towards organic pollutants [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 13.
- [111] UBER T H, HÜFFER T, PLANITZ S, et al. Characterization of sorption properties of high-density polyethylene using the poly-parameter linearfree-energy relationships [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 312-319.
- [112] LI M, YU H, WANG Y, et al. QSPR models for predicting the adsorption capacity for microplastics of polyethylene, polypropylene and polystyrene [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 14597.
- [113] WANG Y, CHEN J W, WEI X X, et al. Unveiling adsorption mechanisms of organic pollutants onto carbon nanomaterials by density functional theory computations and linear free energy relationship modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11820-11828.
- [114] WEI X X, YUAN Q, SERGE B, et al. In silico investigation of gas/particle partitioning equilibrium of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 110-118.
- [115] BAKIRE S, YANG X Y, MA G C, et al. Developing predictive models for toxicity of organic chemicals to green algae based on mode of action [J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 463-470.
- [116] 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.
- [117] 陈守益, 郭学涛, 庞敬文. 微塑料对泰乐菌素的吸附动力学与热力学 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(5): 1905-1912.
CHEN S Y, GUO X T, PANG J W. Sorption kinetics and thermodynamics study of tylosin by microplastics [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(5): 1905-1912(in Chinese).
- [118] FENG L J, SHI Y, LI X Y, et al. Behavior of tetracycline and polystyrene nanoparticles in estuaries and their joint toxicity on marine microalgae *Skeletonema costatum* [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263(Pt A): 114453.
- [119] CHEN X, GU X, BAO L, et al. Comparison of adsorption and desorption of triclosan between microplastics and soil particles [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127947.
- [120] GODOY V, MARTÍN-LARA M A, CALERO M, et al. The relevance of interaction of chemicals/pollutants and microplastic samples as route for transporting contaminants [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 138: 312-323.