

微塑料对 U(VI) 的吸附特性及机理研究

唐振平, 赵双岑, 朱飞羽, 姜天云, 高媛媛*

(南华大学资源环境与安全工程学院, 稀有金属矿产开发与废物地质处置技术
湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要:选取典型工业微塑料聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯的混合物(PMMA/PS)为研究对象,研究了溶液 pH、微塑料的投加量与粒径、盐度和共存离子对 PMMA/PS 微塑料吸附典型放射性重金属 U(VI) 的影响,并采用傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱等手段分析 PMMA/PS 与 U(VI) 的互作机理。结果表明,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附容量随溶液 pH 的升高呈先增大后减小的趋势,并于 pH 7 达到峰值(4.00 mg/g)。此外,高盐度和共存金属离子可以强化 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附作用。PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附由化学吸附控制,且是多层、自发进行的吸热过程。PMMA/PS 与 U(VI) 的作用机制主要包括静电作用、孔隙填充和表面络合作用。

关键词:微塑料;聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯;吸附;U(VI)

中图分类号:TD853

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0183-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.036

Adsorption behavior and mechanism of U(VI) by microplastics

TANG Zhen-ping, ZHAO Shuang-cen, ZHU Fei-yu, JIANG Tian-yun, GAO Yuan-yuan*

(Hunan Provincial Key Laboratory for Exploitation of Rare Metal Minerals and Geological Disposal Technology of Wastes, Resource Environment and Safety Engineering College, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: The mixture of polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS), a typical industrial microplastics, is selected as the research object to study the influences of solution pH, the dosage and particle size of micro plastics, salinity and coexisting ions on the adsorption of PMMA/PS microplastics to typical radioactive heavy metal (i. e., U(VI)). The action mechanism between PMMA/PS and U(VI) is analyzed by means of Fourier infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, etc. Results show that the adsorption capacity of PMMA/PS for U(VI) increases first and decreases then with the increase of pH value, and reaches the highest (4.00 mg·g⁻¹) at pH=7. In addition, both high salinity and co-existing metal ions enhance the adsorption of U(VI) by PMMA/PS. The adsorption of U(VI) by PMMA/PS is controlled by chemical adsorption, which is a multi-layer and spontaneous endothermic process. The adsorption mechanism between PMMA/PS and U(VI) includes electrostatic interaction, pore filling and surface complexation.

Key words: microplastics; polymethyl methacrylate/polystyrene; adsorption; U(VI); characterization

微塑料(粒径小于 5 mm 的塑料碎片^[1])广泛分布于海洋、河流和土壤等环境中^[2]。研究表明,微塑料容易被生物体误食,并能在生物体内长时间保留,严重威胁生态平衡和人类健康^[3-4]。此外,微塑料因其体积小、比表面积大等特性成为重金属污染物的理想载体^[5-6]。鉴于重金属的高毒性^[7],其与微塑料的复合污染日益成为全球研究热点之一。目前,已有研究报道了微塑料对 As、Cu、Zn、Cd、Cr、Pb、Co 和 Ni 等常规重金属的吸附特性。例如,聚乙烯对 Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的吸附容

量可达 0.2~7.2 mg/g^[5];而聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯和聚丙烯对 Pb²⁺ 的最高吸附量分别为 7.87、7.30 和 7.21 mg/g^[8]。

与常规重金属不同,放射性重金属具有化学和放射毒性,因而其环境毒理效应备受研究者关注^[9-10]。目前,仅有部分研究报道了 Sr 和 Cs 等放射性重金属与微塑料的相互作用。研究表明,聚酰胺、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二酯可通过静电相互作用吸附放射性核素 Sr^[11];聚乙烯和聚氯乙烯主要依靠外部和内部扩散机制吸附放射

收稿日期:2022-03-23;修回日期:2022-06-29

基金项目:湖南省教育厅重点项目(21A0288)

作者简介:唐振平(1962-),男,硕士,博士生导师,研究方向为环境勘探与污染控制、环境管理, zptang01@126.com;高媛媛(1987-),女,博士生,研究方向为环境勘探与污染控制,通讯联系人, yzhuyou@126.com。

性核素 $\text{Sr}^{[12]}$ 。然而,目前尚缺乏微塑料与放射性重金属 U(VI) 相互作用的研究报道。U(VI) 作为一种典型的放射性核素,广泛存在于核工业活动水体环境中。U(VI) 的化学毒性和放射毒性的结合会对人体造成不可逆转的危害。因此,了解 U(VI) 和微塑料之间的相互作用对于阐明 U(VI) 及其复合污染的环境行为至关重要。

本研究选取典型工业微塑料 PMMA 和 PS 的混合物(PMMA/PS)作为研究对象,研究 pH、投加量、粒径、盐度与共存离子对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的影响,通过动力学、吸附等温线、热力学、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法阐明 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附机理。

1 实验材料与方法

1.1 材料

尺寸分别为 100、10 和 0.1 μm 的 PMMA/PS 工业微塑料(PMMA 占 49%,PS 占 38%,分散剂和老化剂等占 13%)由东莞市樟木头特塑朗化工原料经营部提供。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由铀矿冶生物技术国防重点学科实验室提供。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 等标准溶液购自上海阿拉丁生物化学技术有限公司。 NaOH 和 HCl 由国药集团化学试剂有限公司提供。所有化学品和试剂均为分析纯。

1.2 分批吸附实验

1.2.1 吸附动力学

将 0.1 g 粒径为 100 μm 的 PMMA/PS 和 50 mL 10 mg/L^[13] 的 U(VI) 溶液放入锥形瓶中,然后以 160 r/min 的转速振荡 0.5~48 h。在 0.5、1、2、4、8、12、24、48 h 取样。

1.2.2 吸附等温线及热力学

在吸附等温线实验中,U(VI) 的初始浓度为 1、10、50 和 100 mg/L。吸附等温线实验时间设置为 24 h。其他实验参数与动力学实验相同。在不同温度(288、298、308 K)^[14] 下开展吸附等温线实验以获得与热力学有关的参数。

1.2.3 微塑料吸附 U(VI) 的影响因素

(1) pH 对 U(VI) 吸附的影响。使用 HCl (0.1 mol/L) 和 NaOH (0.1 mol/L) 溶液将 U(VI) 溶液的 pH 分别调节至 3、5、7 和 9^[15-16];将 50 mL 10 mg/L 的 U(VI) 溶液和 0.1 g 粒径为 100 μm 的 PMMA/PS 加入至各锥形瓶中;然后以 160 r/min 的转速振荡 0.5~48 h;在 0.5、1、2、4、8、12、24 和 48 h 取样。

(2) 投加量对 U(VI) 吸附的影响。将 50 mL 10 mg/L 的 U(VI) 溶液以及不同剂量(0.01、0.05、0.1 和 0.5 g) 的 PMMA/PS 加入至各锥形瓶中,后续反应条件和取样步骤同 pH 实验。

(3) 粒径对 U(VI) 吸附的影响。将 50 mL 10 mg/L 的 U(VI) 溶液以及不同粒径(100、10 和 0.1 μm) 的 PMMA/PS 加入至各锥形瓶中,后续反应条件和取样步骤同 pH 实验。

(4) 盐度对 U(VI) 吸附的影响。向 50 mL 10 mg/L U(VI) 溶液中添加 NaCl ,使 NaCl 最终浓度为 0、0.5、5、15、25 和 35 g/L^[17];将 50 mL 不同盐度的 U(VI) 溶液和 0.1 g 粒径为 100 μm 的 PMMA/PS 加入至各锥形瓶中,以 160 r/min 的转速振荡 24 h 后取样。

(5) 共存离子对 U(VI) 吸附的影响。将相同浓度(10 mg/L) 的干扰离子(Cu 、 Zn 、 Pb) 和 10 mg/L 的 U(VI) 溶液添加到锥形瓶中,以 160 r/min 的转速振荡 24 h 后取样。

1.3 微塑料的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA FEG 450, 美国)和扫描电镜能谱仪(EDS, X-Max, 英国)观察 PMMA/PS 的表面形态和元素分布。通过 FT-IR(Escalab 250Xi, 美国)确定 PMMA/PS 的表面官能团。使用 XPS(Thermo ESCALAB 250, 美国)确定 PMMA/PS 的表面元素。通过电位分析仪(Zetasizer Nano-ZS 90, Malvern Instruments Ltd, 英国)和 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, 德国)测定 PMMA/PS 的 Zeta 电位和结晶度。使用比表面积分析仪(N_2 -BET, Micro for TriStar II Plus 2.02, 美国)确定 PMMA/PS 的比表面积。

1.4 分析方法

在分析之前,将每个样品通过慢速定量滤纸(直径为 1~3 μm) 过滤以除去 PMMA/PS,将过滤后的样品放入高速离心机中离心 10 min,取上清液。用紫外分光光度计测定滤液中剩余的 U(VI) 浓度。U(VI) 吸附量通过式(1)计算:

$$q_e = [(c_0 - c_t)V]/m \quad (1)$$

其中: q_e 是吸附量,mg/L; c_0 是 U(VI) 的初始浓度,mg/L; c_t 是吸附时间 t 时 U(VI) 的浓度,mg/L; V 是溶液的体积,L; m 是 PMMA/PS 的质量,g。

1.5 数据分析

使用 Origin 2020 绘图。使用 SPSS Statistics 19 进行统计分析,并采用配对样本 t 检验评估不同样本之间的差异, $p < 0.05$ 视为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 微塑料的表面形态

如图 1 所示,平均粒径 100 和 10 μm 的 PMMA/PS 均为单分散的球形颗粒,且二者表面具有粒径不等的片状颗粒,平均粒径为 10 μm 的 PMMA/PS 表面粗糙,具有粒径约 200 nm~1 μm 的片状颗粒,且其内部可观察到孔隙、网状和分层结构。

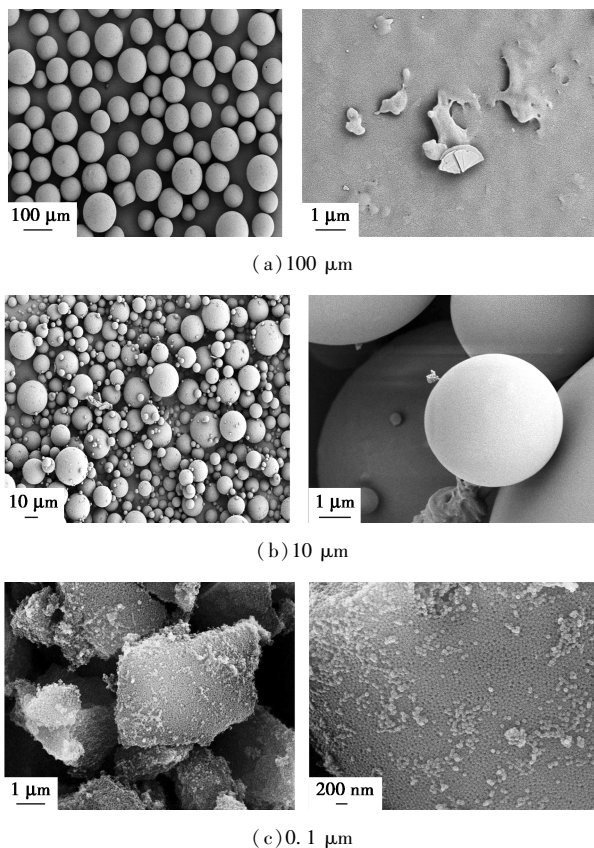
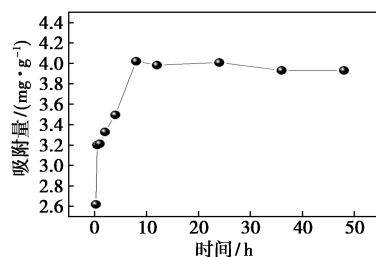


图 1 不同粒径 PMMA/PS 的 SEM 图

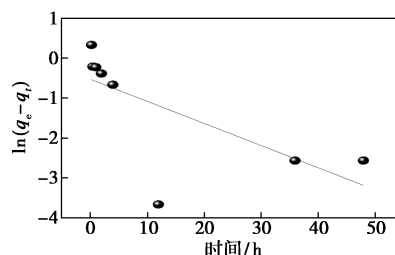
2.2 吸附动力学

应用批次吸附实验研究了 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附动力学。由图 2(a) 可知, U(VI) 吸附量在 8 h 内迅速增加, 随后增加缓慢, 24 h 达到吸附饱和。因此, PMMA/PS 的平衡反应时间为 24 h。PMMA/PS 在 8 h 内的高吸附速率是由于其表面上存在大量的自由吸附位点; 之后随着接触时间延长, 吸附位点被 U(VI) 占据, 吸附位点数量减少, 从而导致吸附率增速减慢^[18]。

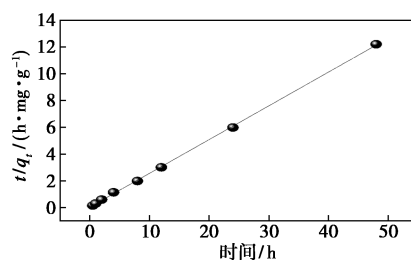
采用准一级动力学和准二级动力学模型^[19] 对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的动力学过程进行分析。由准一级动力学和准二级动力学模型的相关系数 (R^2) 得知(表 1), 准二级动力学模型的相关系数 R^2 (0.999) 比准一级动力学模型的相关系数 R^2 (0.49)



(a) 吸附量随时间的变化



(b) 准一级动力学模型



(c) 准二级动力学模型

图 2 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附动力学分析

表 1 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附动力学拟合参数

$c_0/$ ($\text{mg} \cdot$ L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	准一级动力学			准二级动力学		
		$k_1/$ (min^{-1})	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	R^2	$k_2/[g \cdot$ ($\text{mg} \cdot$ $\text{min})^{-1}]$	$q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	R^2
10	47.622	0.055	0.297	0.49	15.625	3.967	0.999

更高; 同时, 准二级动力学模型计算出的 $q_{e,\text{cal}}$ (3.967 mg/g) 与实验值 q_e (4.00 mg/g) 接近。这些结果表明, 准二级模型更适合描述该吸附过程, 表明 U(VI) 在 PMMA/PS 上的吸附由化学吸附控制^[20]。

2.3 吸附等温线

由图 3(a) 可知, PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附量随着温度的升高而逐渐增加。这可能与升高温度增加了分子的运动速率、传质速率和扩散系数有关^[21]。在相同温度下, PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附量与 U(VI) 离子初始浓度呈显著正相关 ($p < 0.05$)。这可能是由于随着 U(VI) 浓度增加, 竞争可用结合位点的 U(VI) 数量也逐渐增加^[22]。

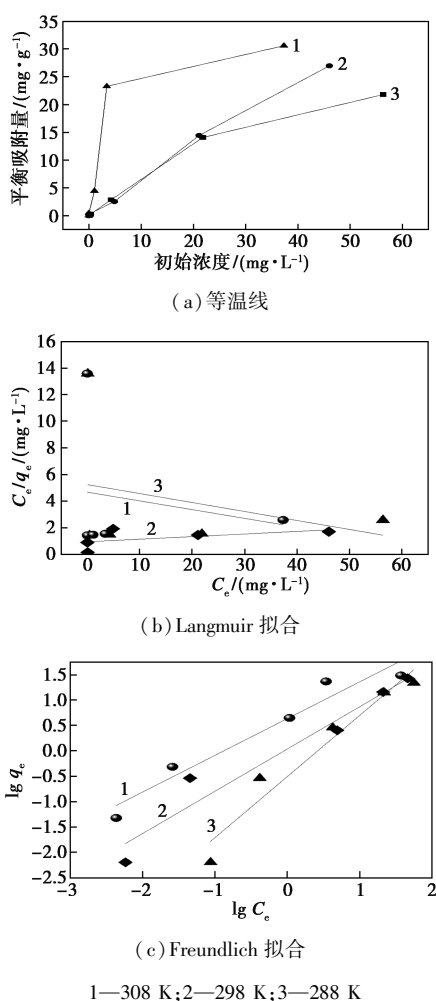


图 3 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附等温线

为了进一步阐明 U(VI) 的吸附特性,使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附等温数据进行拟合^[23]。从图 3 和表 2 可知, Freundlich 模型具有较好的拟合效果, PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附为多层吸附。这可能是由于微塑料表面不均匀,存在气孔或裂纹^[24]。从表 2 可知,当温度为 288 K 时, $1/n$ (1.203 5) 大于 1, 表明 U(VI) 和 PMMA/PS 之间发生了化学吸附; 当温度为 298 和 308 K 时, $1/n$ 小于 1, 表明 U(VI) 和 PMMA/PS 由物理吸附主导。 K_F 值随着温度的升高而增大, 表明高温促使

T/K	Langmuir			Freundlich			
	$q_{max}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$b/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$)	$1/n$	n	R^2
288	-14.8588	-0.0129	0.092	0.3122	1.2035	0.8309	0.9449
298	51.5463	0.0200	0.2894	1.0881	0.8317	1.2023	0.9448
308	-15.2671	-0.0142	0.0403	1.1575	0.7231	1.3829	0.9466

PMMA/PS 对 U(VI) 的亲合力增加, 有利于 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附作用。此外, $1/n$ 的值与 1 的偏差表明 U(VI) 被 PMMA/PS 非线性吸附, 孔隙填充机制可能发生在该非线性吸附过程中^[25]。

2.4 吸附热力学

采用焓变 (ΔH^0)、熵变 (ΔS^0)、吉布斯自由能变 (ΔG^0) 评估热力学过程。不同温度下 K_d 的计算方法如文献[26]所述。由图 4 拟合方程的直线斜率和截距以及 3 个热力学参数之间的关系式计算出 ΔH^0 、 ΔS^0 、 ΔG^0 ^[27]。结果显示, ΔH^0 为正值, 表明该吸附是吸热过程; ΔS^0 为正值, 表明 U(VI) 以无序的方式吸附在 PMMA/PS 的表面(表 3)。当温度为 288 K 时, ΔG^0 (2 771.088 J/mol) 为正值, 介于 -400~80 kJ/mol 范围内^[28], 表明 PMMA/PS 非自发地化学吸附 U(VI); 当温度为 298 和 308 K 时, ΔG^0 为负值, 介于 -20~0 kJ/mol 范围内^[28], 表明 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附属于自发物理吸附。此外, ΔG^0 值随着温度的升高而降低, 表明高温会导致更高的 U(VI) 吸附速率^[29]。

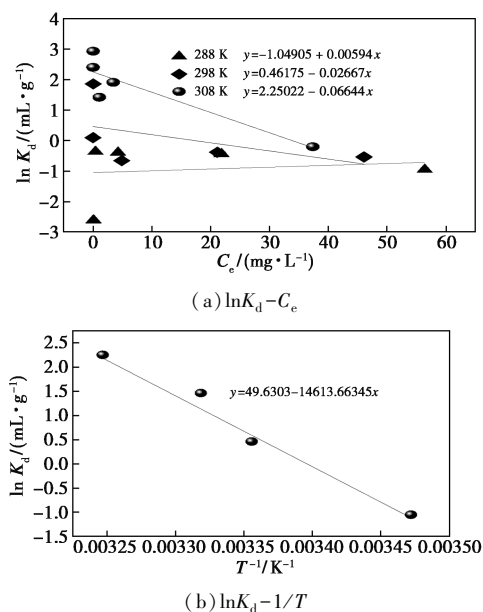


图 4 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的热力学分析

表 3 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的热力学参数

样品	吸附质 类型	$\Delta H^0/$ ($J \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S^0/$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta G^0/$ ($J \cdot mol^{-1}$)		
				288 K	298 K	308 K
PMMA/PS	U(VI)	121542	412.399	2771.088	-1352.902	-5476.892

2.5 微塑料吸附 U(VI) 的影响因素

2.5.1 pH

pH 对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的影响如图 5(a)

所示。当 pH 从 3 增至 7 时,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附容量持续增加。当 pH 进一步升高至 9 时,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附能力反而降低。当 pH 为 3 时,PMMA/PS 表面携带微弱正电荷,U(VI) 主要以带正电荷的 UO_2^{2+} 形式存在,由于静电斥力,PMMA/PS 与 UO_2^{2+} 相互排斥,导致 U(VI) 吸附容量较低。当 pH 为 5 时,PMMA/PS 表面带负电,U(VI) 主要的存在形式为 UO_2^{2+} 、 $[UO_2OH]^+$ 、 $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ 和 $[(UO_2)_3(OH)_3]^+$ [图 5(c)],因此,静电吸引促使 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的能力有所增加。随着溶液 pH 从 5 增加到 7 时,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附能力也显著增强 ($p < 0.05$),这是由于此时 U(VI) 以 $[(UO_2)_4(OH)_7]^+$ 和 $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ 形式存在,而 PMMA/PS 表面的负电荷增加,PMMA/PS 和 U(VI) 之间的静电吸引力增强,因此,当 pH 为 7 时,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附量显著高于 pH 5 ($p < 0.05$)。当 pH 继续增至 9,U(VI) 主要以带负电荷的 $[UO_2(OH)_3]^-$ 和 $[(UO_2)_4(OH)_7]^-$

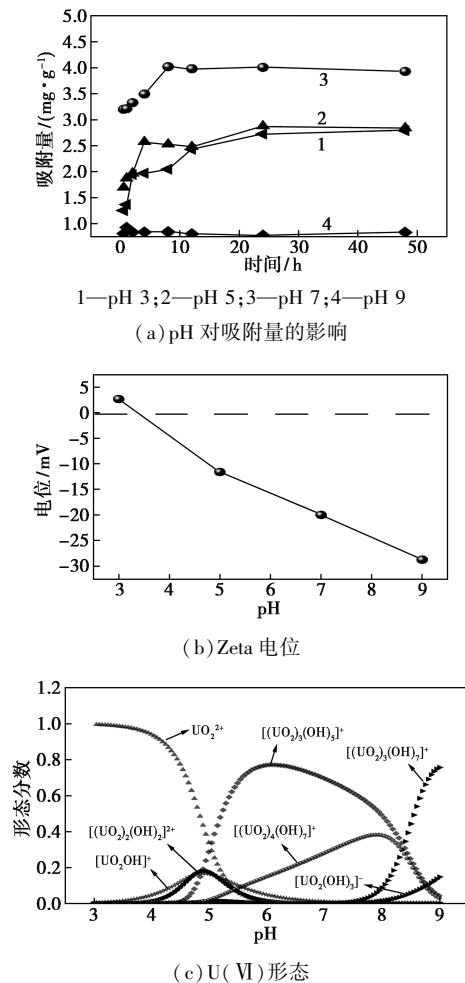


图 5 pH 对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 性能、Zeta 电位和 U(VI) 形态的影响

形式存在 [图 5(c)], 由于静电斥力,带强负电的 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附量显著降低,最终,pH 9 条件下 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附容量 (0.77 mg/g) 显著低于 pH 3 (2.73 mg/g)、pH 5 (2.88 mg/g) 和 pH 7 (4.00 mg/g)。

2.5.2 投加量和粒径

如图 6(a) 所示,随着 PMMA/PS 投加量的增加,U(VI) 的吸附容量逐渐减少,可能的原因是 PMMA/PS 在溶液中发生了聚集,导致 PMMA/PS 的有效吸附面积减少。PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附能力随粒径的减小而增加 [图 6(b)],这可能是因为 PMMA/PS 微塑料的比表面积随粒径减小而增加 [$S_{0.1\mu m} (63.2663 \text{ m}^2/\text{g}) > S_{10\mu m} (4.7862 \text{ m}^2/\text{g}) > S_{100\mu m} (3.0852 \text{ m}^2/\text{g})$] [30],从而增强了其对 U(VI) 的吸附能力。由图 6(c) 可知,PMMA/PS 的结晶度随粒

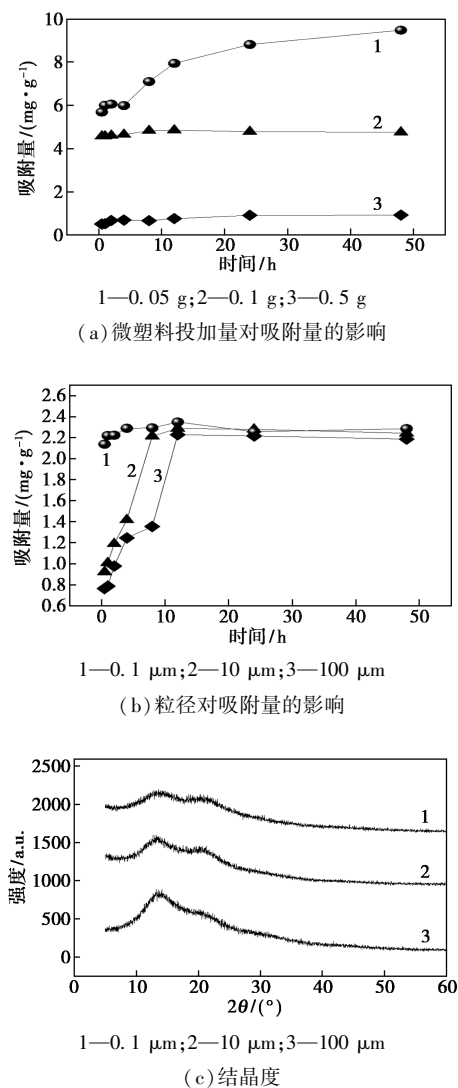


图 6 投加量和粒径对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的影响

径的减小而减小,表明低结晶度的 PMMA/PS 更有利于对 U(VI) 的吸附。此外,小粒径 PMMA/PS 具有粗糙的表面,表面具有裂纹和分层结构,使其拥有更多的吸附位点[图 1(c)]。因此,PMMA/PS 的粒径越小越有利于吸附 U(VI)。

2.5.3 盐度和共存离子

由图 7(a)可知,随着盐度从 0 增加到 35 g/L,吸附量从 1.92 mg/g 增加到 4.45 mg/g,表明高盐度促进了 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附。这可能是因为 NaCl 的存在会中和微塑料表面上的部分负电荷,从而降低了 PMMA/PS 和 U(VI) 之间的静电斥力。由图 7(b)可知,共存离子强化了 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附作用,其中 Cu²⁺ 与 U(VI) 共存时,PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附容量最高,这可能与微塑料和 U(VI) 之间的内层配位有关^[31]。

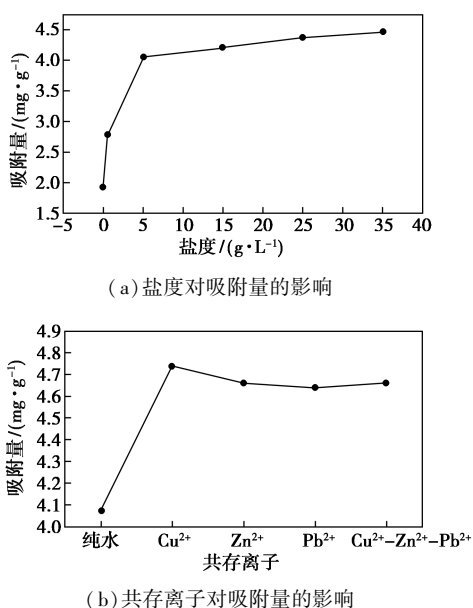


图 7 盐度和金属离子对 PMMA/PS 吸附 U(VI) 的影响

2.6 机理分析

由 PMMA/PS 吸附前后的 EDS 图谱(图 8)可知,PMMA/PS 成功吸附了 U(VI)。此外,FT-IR 分析(图 9)显示,U(VI) 吸附前,PMMA/PS 的主峰光谱主要集中在 3 000 ~ 1 000 cm⁻¹ 的区域,在 2 950.77、1 435.39、1 721.62 和 1 140.70 cm⁻¹ 分别是 C—CH₃、C—CH₂、C=O 和 C—O 的伸缩振动吸收峰;吸附 U(VI) 后,光谱强度几乎没有变化,但 C—H、C=O 和 C—O 官能团的红外吸收峰发生轻微偏移,说明上述官能团可能参与了 U(VI) 的吸附过程。

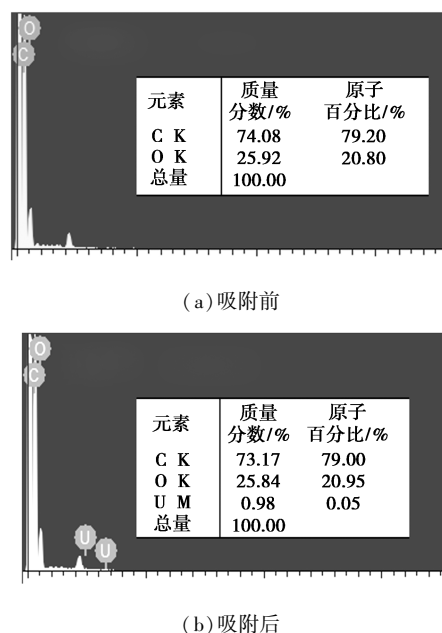


图 8 PMMA/PS 吸附 U(VI) 前后的 EDS 分析

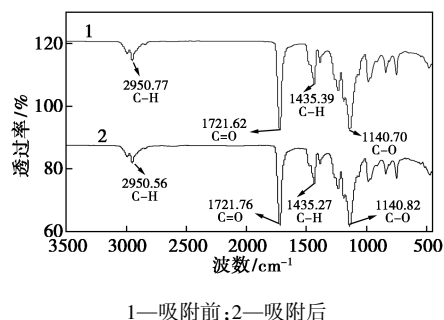


图 9 PMMA/PS 吸附 U(VI) 前后的 FT-IR 分析

进一步采用 XPS 分析了 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附机理。由图 10(a)可知,PMMA/PS 的 XPS 全谱图中检测到 C 1s 和 O 1s 峰,表明其表面元素组成相对简单,主要由 C(284.8 eV) 和 O(532.3 eV) 元素组成。吸附 U(VI) 后,在 PMMA/PS 表面检测到 U 4f, 位于 381.9 eV (U 4f_{7/2}) 和 392.23 eV (U 4f_{5/2})^[32],表明 U(VI) 成功吸附至 PMMA/PS,这与 EDS 分析结果一致。值得注意的是,在 U(VI) 吸附前,C 1s 主要包括 3 种化学状态[图 10(c)],结合能 284.79、285.99 和 288.59 eV 分别对应于 PMMA/PS 上的 C—H、C—O 和 C=O,与文献[33-34]中报道的结合能相近。O 1s 有两种化学形态,C=O(531.83 eV) 和 C—O(533.33 eV) [图 10(d)],与 Wang 等^[30]报道的结合能相近。吸附 U(VI) 后,C 1s 中 C—O 的结合能从 285.99 eV 偏移至 286.29 eV[图 10(d)],O 1s 中 C—O 和 C=O 的结合能分别偏移至 533.28 和 531.86 eV [图 10(f)]。上述结果表明,U(VI) 可能通过与含氧基团

的表面络合作用吸附到 PMMA/PS 的表面。

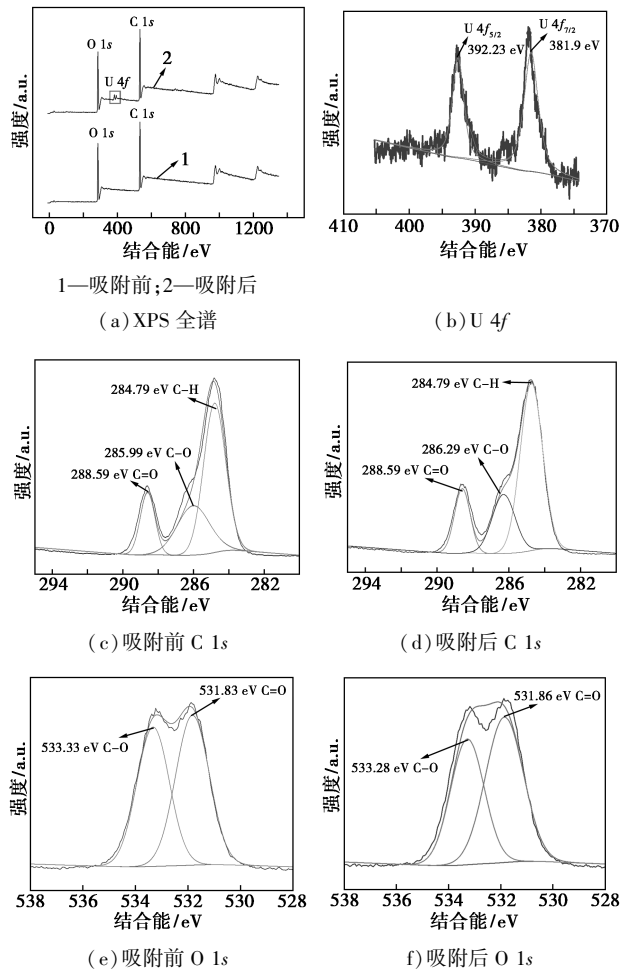


图 10 PMMA/PS 吸附 U(VI) 前后的 XPS 分析

3 结论

本研究首次阐明了 PMMA/PS 与放射性重金属 U(VI) 的相互作用特征和机制。PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附容量随 pH 的升高先增大后减小;盐度增加和共存金属离子会强化 PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附作用;PMMA/PS 对 U(VI) 的吸附作用由化学吸附控制,且为多层、自发进行的吸热过程;PMMA/PS 与 U(VI) 的作用机理主要包括静电作用、孔隙填充和络合作用;本研究初步证实了 U(VI) 可以富集在 PMMA/PS 表面。后续研究将进一步探究二者复合污染的环境归趋及其毒性效应。

参考文献

- [1] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, *et al.* Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838–838.
- [2] Law K L, Thompson R C. Microplastics in the seas [J]. *Science*, 2014, 345(6193): 144–145.
- [3] Vethaak A D, Legler J. Microplastics and human health [J].

Science, 2021, 371(6530): 672–674.

- [4] Wright S L, Kelly F J. Plastic and human health: A micro issue? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6634–6647.
- [5] 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.
- [6] 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(7): 3315–3326.
- [7] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, *et al.* Heavy metal toxicity and the environment [J]. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 2012, 3: 133–164.
- [8] Shen M, Song B, Zeng G, *et al.* Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126989.
- [9] Ma M, Wang R, Xu L, *et al.* Emerging health risks and underlying toxicological mechanisms of uranium contamination: Lessons from the past two decades [J]. *Environment International*, 2020, 145: 106107.
- [10] Sun Q, Aguila B, Perman J, *et al.* Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1–9.
- [11] Guo X, Liu Y, Wang J. Equilibrium, kinetics and molecular dynamic modeling of Sr^{2+} sorption onto microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123324.
- [12] Guo X, Wang J. The phenomenological mass transfer kinetics model for Sr^{2+} sorption onto spheroids primary microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 737–745.
- [13] Shukla S K, Hariharan S, Rao T S. Uranium bioremediation by acid phosphatase activity of *Staphylococcus aureus* biofilms: Can a foe turn a friend? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121316.
- [14] Wang Q, Zhang Y, Wang J X, *et al.* The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87: 272–280.
- [15] Zeng H, Singh A, Basak S, *et al.* Nanoscale size effects on uranium (VI) adsorption to hematite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1373–1378.
- [16] Ahmad M, Yang K, Li L, *et al.* Modified tubular carbon nanofibers for adsorption of uranium(VI) from water [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(7): 6394–6405.
- [17] Almeida C M R, Manjate E, Ramos S. Adsorption of Cd and Cu to different types of microplastics in estuarine salt marsh medium [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110797.
- [18] Wang F, Yang W, Cheng P, *et al.* Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 1073–1080.
- [19] 邓玉唤, 黄祖强, 张燕娟, 等. 甲壳素/海藻酸钙凝胶球的制备及

- 其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(4): 145-150.
- [20] Cheung C, Porter J, McKay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char[J]. Water Research, 2001, 35(3): 605-612.
- [21] He Y, Lin X, Yan T, *et al.* Selective adsorption of uranium from salt lake-simulated solution by phenolic-functionalized hollow sponge-like adsorbent [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(2): 455-467.
- [22] Radhakrishnan A, Nahi J, Beena B. Synthesis and characterization of multi-carboxyl functionalized nanocellulose/graphene oxide-zinc oxide composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions; Kinetic and equilibrium profiles [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 41: 557-563.
- [23] Guo X, Hu G, Fan X, *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.
- [24] Liu G, Zhu Z, Yang Y, *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.
- [25] Ahn S, Werner D, Karapanagioti H K, *et al.* Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6516-6526.
- [26] Al-Othman Z A, Naushad M. Adsorption thermodynamics of trichloroacetic acid herbicide on polypyrrole Th(IV) phosphate composite cation-exchanger [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1-3): 38-42.
- [27] 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.
- [28] Lin J, Zhan Y, Zhu Z, *et al.* Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 102-111.
- [29] Ali R M, Hamad H A, Hussein M M, *et al.* Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis [J]. Ecological Engineering, 2016, 91: 317-332.
- [30] Wang Y, Li Y, Zhang Y, *et al.* Nanocellulose aerogel for highly efficient adsorption of uranium(VI) from aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118233.
- [31] Feng Q, Zhang Z, Chen Y, *et al.* Adsorption and desorption characteristics of arsenic on soils: Kinetics, equilibrium, and effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid, H_2SiO_3 colloid and phosphate [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 26-36.
- [32] Yu S, Yin L, Pang H, *et al.* Constructing sphere-like cobalt-molybdenum-nickel ternary hydroxide and calcined ternary oxide nanocomposites for efficient removal of $\text{U}(\text{VI})$ from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 360-370.
- [33] Tang S, Lin L, Wang X, *et al.* Interfacial interactions between collected nylon microplastics and three divalent metal ions [Cu(II), Ni(II), Zn(II)] in aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123548.
- [34] Ye S, Cheng M, Zeng G, *et al.* Insights into catalytic removal and separation of attached metals from natural-aged microplastics by magnetic biochar activating oxidation process [J]. Water Research, 2020, 179: 115876. ■
-
- (上接第 182 页)
- [19] Elsayed E, Wang H, Anderson P A, *et al.* Development of MIL-101(Cr)/GrO composites for adsorption heat pump applications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 244: 180-191.
- [20] Cao Y, Zhang H, Song F, *et al.* UiO-66- NH_2 /GO composite: Synthesis, characterization and CO_2 adsorption performance [J]. Materials, 2018, 11(4): 1-15.
- [21] Han B, Zhang E, Cheng G. Facile preparation of graphene oxide-MIL-101(Fe) composite for the efficient capture of uranium [J]. Applied Sciences, 2018, 8(11): 1-5.
- [22] Vo T K, Trinh T P, Nguyen V C, *et al.* Facile synthesis of graphite oxide/MIL-101(Cr) hybrid composites for enhanced adsorption performance towards industrial toxic dyes [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 95: 224-234.
- [23] Maksimchuk N V, Timofeeva M N, Melgunov M S, *et al.* Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates [J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(2): 315-323.
- [24] Zhao Y, Zhang J, Han B, *et al.* Metal-organic framework nanospheres with well-ordered mesopores synthesized in an ionic liquid/ CO_2 /surfactant system [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(3): 636-639.
- [25] Soderlind F, Pedersen H, Petoral R M, *et al.* Synthesis and characterisation of Gd_2O_3 nanocrystals functionalised by organic acids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(1): 140-148.
- [26] Ng E P, Mintova S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1/2/3): 1-26.
- [27] Zu D D, Lu L, Liu X Q, *et al.* Improving hydrothermal stability and catalytic activity of metal-organic frameworks by graphite oxide incorporation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(34): 19910-19917.
- [28] Mao J, Ge M, Huang J, *et al.* Constructing multifunctional MOF@rGO hydro-aerogels by the self-assembly process for customized water remediation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11873-11881.
- [29] Ma X, Wang W, Sun C, *et al.* Adsorption performance and kinetic study of hierarchical porous Fe-based MOFs for toluene removal [J]. Science of The Total Environment, 2021, 793: 148622.
- [30] Petit C, Bandoz T J. Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal-organic framework/graphite oxide composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 447: 139-151. ■