



微塑料吸附水环境中重金属的研究进展

张 皓, 刘海成, 陈国栋, 孟无霜, 尤 雨, 曹梦茹

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009)

[摘要] 微塑料在水环境中能够吸附重金属污染物并作为重金属污染物的载体, 在全球淡水系统和海洋系统中广泛传播, 对全球水环境造成严重影响。因此, 了解微塑料对重金属的吸附行为、机理以及吸附后对环境中生物的毒性影响十分必要。微塑料对重金属的吸附性能取决于微塑料本身的物理化学性质, 如塑料类型、比表面积和结晶度等。此外, 环境因素如 pH、离子强度、溶解性有机质浓度和老化作用也会显著影响微塑料吸附重金属的能力, 使得微塑料对重金属的吸附过程十分复杂。基于此, 详细综述了微塑料对水环境中重金属吸附行为的最新研究进展, 归纳了微塑料对常见重金属的吸附行为, 分析了吸附过程的影响因素、重要机理及吸附后对生物的毒性影响。最后对微塑料与重金属污染物研究进行了展望, 以期两类污染物的理论研究和环境行为提供一定借鉴。

[关键词] 微塑料; 重金属; 吸附; 毒性

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0036-09

Recent advances on adsorption of heavy metals in water environment by microplastics

ZHANG Hao, LIU Haicheng, CHEN Guodong, MENG Wushuang, YOU Yu, CAO Mengru

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Microplastics are able to adsorb heavy metal pollutants in the water environment and act as carriers of heavy metal pollutants, which are widely spread in global freshwater and marine systems, causing serious impacts on the global water environment. Therefore, it is necessary to understand the adsorption behavior and mechanism of microplastics on heavy metals, as well as the toxic effects on organisms in the environment after adsorption. The adsorption performance of microplastics on heavy metals depends on the physical and chemical properties of the microplastics themselves, such as plastic type, specific surface area and crystallinity. In addition, environmental factors such as pH, ionic strength, dissolved organic matter concentration and aging effects also significantly affect the adsorption performance of microplastics to heavy metals, resulting in a complex adsorption of heavy metals by microplastics. Based on these, a detailed review of the recent research progress on the adsorption behavior of microplastics on heavy metals in water environment was presented. The adsorption behavior of microplastics on common heavy metals was summarized. The influencing factors, important mechanisms of the adsorption process, and toxic effects on organisms after adsorption were analyzed. Finally, the perspectives for microplastics and heavy metal pollutants were prospected, in order to provide some reference for the theoretical study, environmental behavior of these pollutants.

Key words: microplastics; heavy metal; adsorption; toxic

微塑料(直径<5 mm的塑料颗粒)因在水环境中分布广泛、具有潜在的生物毒性及难降解的特点引起广泛关注^[1]。常见的塑料种类有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚酰胺(PA)等。据报道,全球塑料产量在2018年达到3.59

亿t^[2],且每年有超过25万t的微塑料排放到海洋系统中^[3];与此同时,在淡水湖^[4]、河流^[5]和饮用水^[6]中也检测到微塑料的存在。微塑料具有比表面积大、迁移速度快和高疏水性等特点,能够积累丰富的污染物,并在水生生态系统中作为长期迁移的载体^[7]。

[基金项目] 苏州科技大学国家自然科学基金培育项目(XKZ2019007);江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX20_1095)

微塑料是当下全球关注的新兴污染物,但塑料制品的使用已有近70年的历史^[8],这意味着微塑料与其他污染物(重金属、有机污染物和致病菌等)在环境中已长期共存。在以微塑料为载体吸附的有毒污染物中,重金属是具有代表性的有毒无机污染物^[9]。微塑料在迁移过程中因体积小,极易被生物摄入并在生物体内累积;而吸附在微塑料上的重金属通过解吸作用在生物体内释放,造成位点特异性损伤^[10]。因此,研究微塑料与重金属污染物相互作

用的机理以及全面评估二者的环境风险与生物危害十分重要。笔者对此进行综述,以期微塑料与重金属的联合污染相关研究提供参考和借鉴。

1 微塑料对重金属的吸附行为

微塑料是水环境中重金属离子的运输载体,其对金属的吸附能力很大程度上取决于微塑料的物理化学性质^[11]。表1归纳总结了不同种类微塑料的基本特性及其对重金属的吸附能力。

表1 不同种类微塑料的基本物理性质及其对重金属的吸附能力

Table 1 Basic physical properties of different types of microplastics and their adsorption capacity for heavy metals

微塑料种类	预处理方法	结晶度/%	粒径/ μm	目标污染物	污染物初始质量浓度	pH	最大吸附量	文献
PS	球磨8 h	3.7	10~100	As(Ⅲ)	50 mg/L	<7	1.12 mg/g	[12]
PE	均匀混合并放入紫外消毒过滤后的海水中吸附	—	32~75	^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{65}Zn	10 kBq/L	—	^{109}Cd : (17.8±8.5) Bq/L, ^{134}Cs : (2.5±0.47) Bq/L, ^{65}Zn : (41.16±4.09) Bq/L	[13]
PE	清洗干燥后加入表面活性剂SDBS	80	177~250	Cr(Ⅵ)	100 mg/L	—	0.39~1.36 mg/g	[14]
PE, PP, PS, PVC和PLA	10%盐酸清洗并风干	—	150	Cd	100 $\mu\text{g/L}$	7.0	PE: 1.79 mg/g, PP: 1.38 mg/g, PS: 1.66 mg/g, PVC: 0.92 mg/g, PLA: 2.41 mg/g	[15]
PLA	生物膜附着	45~60	75~150	Cu	8 mg/L	5.5	1 045.670 $\mu\text{g/g}$	[16]
PVC	紫外老化	5~10	75	Cu, Cr	10 mg/L	—	Cu: 2.89 mg/g Cr: 0.01 mg/g	[17]
PS	紫外老化	3.7	75	Cu, Cr	10 mg/L	—	Cu: 3.49 mg/g Cr: 0.013 mg/g	[17]
PVC	清洗干燥	5~10	75~100	Pb	25 mg/L	6.0	483.1 $\mu\text{g/g}$	[18]
PE	清洗干燥	70	75~100	Pb	25 mg/L	6.0	416.7 $\mu\text{g/g}$	[18]
PS	清洗干燥	3.7	75~100	Pb	25 mg/L	6.0	128.5 $\mu\text{g/g}$	[18]
PS	清洗干燥并投入人工海水模拟吸附	3.7	25	Cu	0.5 mg/L	7	0.137 mg/g	[19]
PET	清洗干燥并投入人工海水模拟吸附	0.5	25	Cu	0.5 mg/L	7	0.144 mg/g	[19]
PA	超声清洗	30~40	2 000	Pb	8 mg/L	5	1.038 9 mg/g	[20]

注: PLA为聚乳酸, PET为聚对苯二甲酸乙二醇酯, SDBS为十二烷基苯磺酸钠, Bq为放射性活度单位, Bq/L指每升样品中每秒发生衰变的原子个数。

影响微塑料吸附性能的因素主要有:(1)清洗干燥预处理。目的是排除微塑料表面杂质及表面活性剂对实验的影响,也有研究者采取球磨、紫外线照射和生物膜附着等特殊预处理方式研究微塑料老化对吸附的影响。(2)结晶度。结晶度能够影响微塑料对重金属的吸附能力,微塑料的结晶度在0.5%(PET)~80%(PE)之间。(3)粒径。粒径也是影响吸附性能的重要因素,通常微塑料粒径越小,其比表面积越大,吸附能力越强。(4)重金属在水环境中通常以阳离子形式存在,因此研究吸附行为通常在pH<7的弱酸性条件下进行,避免金属离子水解。

1.1 微塑料类型对吸附的影响

不同类型的微塑料成分差异显著,导致了微塑料

官能团、带电性及结构特征的异质性。不同成分的聚合物因制备方法不同,导致分子链排列紧密程度不同,从而影响微塑料的亲疏水性质,最终影响微塑料对重金属污染物的吸附能力^[21]。Yanfei ZHOU等^[22]研究了不同微塑料(PA、PS、PVC和PET)对 Cd^{2+} 的吸附机制,发现PA相较于其他微塑料对 Cd^{2+} 的吸附能力更强,这是由于PA表面的C—O和N—H官能团会优先与金属离子发生作用。Jie YANG等^[23]的研究也证实极性官能团(如—NHCO—和—COO—)的存在提高了微塑料的亲水性,可吸引更多重金属阳离子污染物,使得PA和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对 Cu^{2+} 的吸附能力更强。类似地,C—Cl的存在使得PVC更易吸附金属离子,PVC对 Pb^{2+} 的吸附能力强于PS和PE^[18]。总之,微塑料表面

官能团是造成不同类型微塑料对金属吸附性能产生差异的关键因素。

1.2 结晶度对吸附的影响

微塑料的吸附能力与其结晶度、规则排列区域和无序排列区域的比例有关^[24]。其中,结晶度是指聚合物中结晶区域所占的比重,无序排列区域对重金属的亲合力较强,因此是微塑料吸附重金属的重要区域。直链和密集排列的塑料聚合物往往表现出较高的结晶度(如橡胶状),而具有较高结晶度的微塑料无序排列区域较少,表面活性较低^[25],因此对重金属的吸附能力也较弱;分子链随机排列的聚合物处于非晶态(如玻璃状),对重金属的吸附能力相对较强^[26]。王俊杰等^[27]的研究发现原始微塑料的结晶度与其对 Cd^{2+} 的吸附能力存在高度的负相关性,证实了结晶度影响微塑料对重金属的吸附行为。而老化后的微塑料的吸附能力显著提高,可能是由于老化过程降低了微塑料的结晶度,增加了无序排列区域的比例^[28],且在老化后期产生新的含氧官能团促进了对 Cd^{2+} 的吸附^[29]。与之不同的是,Jiying ZOU等^[30]对比了两种结晶度不同的PE微塑料对金属离子的吸附能力,发现高结晶度的PE吸附能力强于低结晶度PE。可见,结晶度并不能单独影响微塑料对金属的吸附行为,往往需要结合其他因素(如官能团变化和比表面积等)多方面综合考虑。

1.3 比表面积对吸附的影响

比表面积是衡量微塑料吸附能力的重要参数之一,通常微塑料粒径越小,比表面积越大,可供吸附的位点越多,吸附能力也越强^[31]。由于生产方式的不同以及在自然环境中老化方式的不同,不同微塑料的比表面积往往各不相同。Z. LIN等^[18]对比了PVC、PE和PS微塑料对 Pb^{2+} 的吸附能力,发现PVC的比表面积($1.73 \text{ m}^2/\text{g}$)大于PE($0.90 \text{ m}^2/\text{g}$)和PS($0.59 \text{ m}^2/\text{g}$),其对 Pb^{2+} 的吸附能力也强于这两种微塑料。Chen WU等^[32]的研究表明,75 μm 的PS因具有更大的表面积和更多的吸附点位,对 Cu^{2+} 和 Cr(VI) 的吸附能力强于4 mm的PS。然而,这种微塑料粒径与吸附能力的关系仅局限于一定范围内,如果微塑料尺寸过小,在水环境中会因团聚作用而导致比表面积减少,继而降低微塑料的吸附性能^[33]。

2 环境条件对微塑料吸附重金属污染物的影响

2.1 pH

外界环境pH对微塑料的吸附能力也有一定程度的影响。pH对微塑料吸附能力的影响与微塑料的零电荷点(pH_{zpc})有关,通常水环境 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 使得微塑料表面带负电,从而与金属阳离子产生静电吸引作用^[34]。pH主要通过两种方式影响吸附过程:(1)pH降低时, H^+ 可与重金属阳离子竞争微塑料的吸附位点,导致微塑料对金属的吸附能力降低;(2)随着溶液pH的增加,与金属离子竞争的 H^+ 减少,微塑料表面的官能团发生去质子化,从而导致微塑料表面电负性和吸附位点增加。先前的研究发现,在酸性范围内随着pH的增大,微塑料对金属的吸附能力不断提高,而 $\text{pH} > 7$ 时,金属离子容易产生氢氧化物沉淀对吸附产生负面影响。Xingxing WANG等^[19]研究发现在酸性条件下,随着pH的增大,PS与PET对 Cu^{2+} 的吸附性能均增强; $\text{pH} > 7$ 后,两者的吸附性能显著降低。Anqi YU等^[35]研究了含六溴环十二烷的聚苯乙烯(PS-HBCD)微塑料对 Cd^{2+} 吸附机理,发现PS-HBCD的 pH_{zpc} 为3.8,溶液pH在3.8~7.0之间时,PS-HBCD对 Cd^{2+} 的吸附能力随溶液pH的升高而上升。可见pH是影响微塑料对重金属吸附能力的重要因素之一。

2.2 离子强度

通常离子强度会对微塑料吸附重金属产生负面影响。离子强度(盐度)影响微塑料吸附重金属污染物主要有3种方式:(1)水溶液中 Na^+ 与金属阳离子竞争微塑料上的吸附点位,从而减少微塑料对重金属的吸附;(2)随着离子强度的升高,大量阴离子如 Cl^- 会与金属阳离子形成阴离子配合物(如 CuCl_3^- 和 CdCl_3^- 等),从而降低微塑料对重金属的吸附能力;(3)离子浓度升高压缩了微塑料双电层,降低了微塑料之间的排斥力,造成微塑料的聚集效应,同时减少微塑料比表面积,从而降低微塑料的吸附性能。Xingxing WANG等^[19]用0.5%~4.5%梯度的人工海水评估离子强度对微塑料吸附 Cu^{2+} 的影响,结果表明随着离子强度的提高, Cu^{2+} 在微塑料上的吸附量逐步降低,4.5%时微塑料对 Cu^{2+} 的吸附量显著降低;这是因为 Na^+ 与 Cu^{2+} 竞争微塑料上的吸附点位, Cl^- 与 Cu^{2+} 形成 CuCl_3^- ,从而降低了微塑料的吸附性能。此

外, Shuai TANG 等^[36]发现离子强度升高会使微塑料与金属离子之间产生静电屏蔽效应, 从而降低微塑料对金属的吸附量, 这也是离子强度阻碍微塑料吸附重金属的原因之一。

2.3 溶解性有机质(DOM)

DOM 广泛存在于天然水体中, 目前 DOM 对微塑料吸附重金属影响的相关研究中以富里酸(FA)居多。溶解态 FA 通常从 3 个方面影响微塑料对重金属的吸附: (1) 大量 FA 分子聚集在微塑料表面, 使其表面带有更多的负电荷, 提高对金属离子的吸附能力; (2) 由于 FA 分子的竞争, 微塑料上可供金属离子吸附的点位减少, 继而导致吸附量减少; (3) FA 因含有羧基、酚羟基和酰胺基等多种活性官能团, 易与重金属离子形成络合物^[37], 从而影响金属离子在微塑料上的吸附。Shuai TANG 等^[36]发现高浓度的 FA 与 Cu(II)、Zn(II) 之间能够形成双齿络合物, 使部分金属无法通过表面络合作用吸附到尼龙微塑料表面, 导致微塑料对两种金属离子的吸附能力下降。而 Ni(II) 在 FA 溶液中以 Ni²⁺ 和 FANi⁺ 两种形式存在, 通常情况下一个游离态 Ni²⁺ 占据两个羧基点位, 而一个 FANi⁺ 只与尼龙微塑料表面一个羧基络合, 这变相增加了吸附点位。因此 FA 的存在增强了尼龙微塑料对 Ni(II) 的吸附。类似地, 有研究发现由于静电协同作用, 黏附在微塑料表面的 FA 带有大量负电荷, 促进了微塑料对 Pb²⁺ 的吸附^[38]。基于此, DOM 对微塑料吸附重金属的影响非常复杂, 一般取决于微塑料的类型、DOM 的性质和重金属的种类。

2.4 老化作用

老化作用主要通过改变微塑料的理化性质(比表面积和零电荷点等)与吸附机制, 从而显著影响微塑料对重金属的吸附能力。老化作用通常有利于微塑料对重金属污染物的吸附。老化过程可分为非生物老化和生物老化。非生物老化主要有紫外线辐射、机械磨损和自然风化等。王琼杰等^[39]对比了紫外老化前后 PE 和 PP 对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附性能, 结果表明紫外老化后两种微塑料的比表面积增大, 同时在老化过程中发生氧化反应, 微塑料表面形成了羰基官能团, 提高了 PP 和 PE 对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附能力。Youming DONG 等^[40]采取球磨的方式以模拟微塑料在自然环境中受到的机械磨损, 球磨后的微塑

料表面变得粗糙, 内部孔隙增多; 随着球磨时间的延长, PS 的比表面积增加, 促进了 PS 微塑料对 As(III) 的吸附。

微塑料表面附着生物膜是最常见的生物老化方式, 微塑料高疏水性的特点导致有机物较易覆盖其表面, 降低表面疏水性并促进微生物的定殖^[41]。生物膜在微塑料表面的形成过程主要包括微生物黏附、胞外聚合物(EPS)分泌和微生物增殖^[42]。微塑料表面附着的生物膜改变了微塑料表面的理化性质, 同时影响了微塑料对金属的吸附机制, 先前的研究表明生物膜的附着增强了微塑料对金属的吸附能力。Yuan WANG 等^[43]认为微塑料表面附着的生物膜增强了 PE 对 Cu(II) 和四环素(TC)的吸附; 生物膜的形成改变了 PE 微塑料表面的理化性质, 使 Cu(II) 和 TC 在 PE 中的扩散机制由颗粒内扩散转变为膜扩散^[44]; 其次, Cu(II)、TC 与 PE 表面生物膜之间产生了更强的络合作用。Qiongjie WANG 等^[45]比较了生物膜附着 PS 微塑料、未经处理 PS 和紫外老化 PS 对 Cu 和 Pb 的吸附行为, 发现生物膜附着的微塑料表现出更强的吸附能力; 生物膜的附着使得 PS 对金属离子产生包括物理吸附、化学吸附和生物吸附等多种吸附作用, 且傅里叶红外光谱在 1 540、1 663 cm⁻¹ 处出现峰值, 表明生物膜的附着使 PS 表面产生新的含氮官能团和 C=O 官能团, 进而提高了 PS 对金属的吸附能力。

3 微塑料对重金属的吸附动力学、吸附等温线及吸附机制

3.1 吸附动力学

动力学实验可用于探究吸附速率和传质机理。常用的动力学模型有拟一级(PFO)模型和拟二级(PSO)模型。PFO 模型用于描述非平衡条件下的动力学过程, 通常表现为吸附质初始浓度高及吸附质几乎不存在活性点位^[46]; PSO 模型则代表吸附质初始浓度低及吸附质具有丰富的活性点位^[46]。除 PFO 与 PSO 模型外, 膜孔传质(FMT)模型也可用于研究重金属在微塑料上的传质行为。FMT 模型包括外部传质(EMT)和内部传质(IMT)^[47]。其中 EMT 模型是指吸附质通过吸附剂周围液膜向吸附剂发生转移; 而 IMT 模型是指吸附质通过吸附剂内部孔隙向吸附剂发生转移^[48], 因此 FMT 模型可用于确定整个吸附过程中的吸附质转移路径。表 2

列出了部分微塑料对大多数重金属的吸附遵循拟二级动力学模型和 FMT 模型,因此化学吸附是微塑料与重金属之间的主要作用机制。Xuan GUO 等^[47]发现 IMT 模型适用于 PS 吸附 Sr^{2+} ,颗粒内扩散是主要控制传质的机制;而 IMT 和 EMT 模型均适用

于 PA 和 PP 对 Sr^{2+} 的吸附,周围液膜扩散和颗粒内扩散是起主导作用的传质机制。这是由于 PA 和 PP 的表面性质与 PS 不同,PA 和 PP 是由非晶态畴和晶态畴组成的半晶态聚合物,而 PS 是具有丰富非晶态链的非晶态聚合物^[51]。

表 2 微塑料对常见重金属的吸附动力学、等温线和吸附机理

Table 2 Adsorption kinetics, isotherms and adsorption mechanism of microplastics for common heavy metals

微塑料种类	目标污染物	最佳拟合动力学模型	最佳拟合等温线	吸附机制	文献
PVC、PS	Cu	拟二级动力学模型	PS:Langmuir, PVC:Freundlich	静电作用与表面络合	[17]
PET	Cd	FMT 模型	Freundlich	物理吸附	[19]
PVC	Cd	EMT 模型	Freundlich	内、外部扩散	[22]
PS	Cd	拟二级动力学模型	Langmuir	静电作用	[35]
PLA	Pb	拟二级动力学模型	Freundlich	内、外部扩散	[38]
PE	Cu、Zn	拟二级动力学模型	Langmuir	静电作用	[39]
PS	Cu、Pb	IMT 模型	Freundlich	静电作用与内部扩散	[45]
PP	Sr	EMT 模型	Temkin	静电作用	[47]
PMMA	Pb	拟二级动力学模型	Langmuir	静电作用	[49]
PVC	Sr	EMT 模型	Freundlich	内、外部扩散	[50]
PET	Sr	IMT 模型	Freundlich	外部扩散	[50]

3.2 吸附等温线

等温线是指在一定温度下,吸附达到平衡时吸附质浓度与吸附量之间的关系。用于拟合微塑料吸附重金属污染物的等温线模型通常有 Langmuir 模型、Freundlich 模型及 Temkin 模型。Langmuir 模型模拟了吸附质在均质吸附剂表面的单层化学吸附^[52];Freundlich 模型表示多层非均相物理吸附或化学吸附^[53];Temkin 模型则表示吸附焓随吸附质覆盖率的增加而线性降低的多层吸附^[47]。Langmuir 模型和 Freundlich 模型是最适合微塑料对重金属吸附的等温线模型(见表 2)。然而,吸附等温线的拟合结果因微塑料和目标污染物的特性不同而有所差异。其中 Freundlich 模型适合高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附^[30],而 Langmuir 模型更适于 PP、PE、PS、PET 和 PVC 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附^[54]。与吸附动力学不同,微塑料对重金属污染物的吸附可以同时存在多种模型匹配度高的拟合吸附等温线(不同模型的 $R^2>0.95$)。Shuai TANG 等^[20]研究了尼龙微塑料吸附 Pb,采用 Langmuir 与 Freundlich 模型对等温吸附试验结果进行拟合,结果表明两种模型都能很好地拟合吸附过程($R^2>0.98$),表明尼龙微塑料吸附 Pb 同时包含单层的化学吸附和多层的物理吸附。

3.3 微塑料对重金属的吸附机制

水中微塑料对重金属的吸附涉及多种机制,总体上可分为物理吸附与化学吸附(见表 2)。物理吸附主要包括静电相互作用和内外扩散,化学吸附则主要是络合及阳离子- π 键相互作用。微塑料对重金属的吸附机制可同时存在物理吸附和化学吸附,并因微塑料理化性质的不同而具有特异性。

物理吸附在微塑料吸附重金属的过程中具有重要作用。物理吸附是指金属离子从水中简单扩散到吸附剂表面或内部的过程,这一过程中既没有新物质的形成,也没有化学键的变化^[55]。由于大部分水溶液呈弱酸性,且水溶液 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{zpc}}$,导致微塑料表面带负电,从而与带正电的金属阳离子产生静电吸引,因此金属阳离子污染物和微塑料之间的相互作用以静电吸引为主。Yuan WANG 等^[43]的研究表明 Cu^{2+} 在 $\text{pH}>5$ 的弱酸性条件下与 PE 的静电吸引最紧密,吸附量达到峰值(0.91 mg/g)。除物理吸附外,化学吸附(包括表面络合和 π - π 键相互作用等)也是微塑料对重金属吸附的主要机制。目前的研究主要通过多种表征手段从不同角度确定吸附机理。Yanfei ZHOU 等^[22]研究了 Cd^{2+} 在多种微塑料上的吸附,发现吸附 Cd^{2+} 后除与物理吸附有关 C—O 增加外,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的 C=C/C—C 比例增加,而 C=C/C—C 代表 π - π 键相互作用,因此 π -

π 键相互作用是ABS吸附 Cd^{2+} 的主要机制。而PA微塑料吸附 Pb^{2+} 时C—O键的吸收峰发生偏移,表明羧酸阴离子($-\text{COO}^-$)与 Pb^{2+} 发生了相互作用,因此表面络合是 Pb^{2+} 在PA微塑料上的主要吸附机制^[36]。此外,特殊情况下非特定力也可能主导微塑料对重金属的吸附。PE和PP具有非特异性官能团,使得它们吸附 Cd^{2+} 的主要机制是范德华力,而PS的苯结构特征导致极性相互作用了PS吸附 Cd^{2+} 的过程^[56]。

4 微塑料对重金属生物毒性的影响

重金属污染物具有低降解性、高毒性和广泛传播的特点^[57],且微塑料可作为载体将重金属运送到生物体内,在生物体消化系统内解吸,对生物体造成伤害。微塑料和重金属的联合污染对人类健康和环境生态系统构成严重威胁。近年来,许多学者开始着重研究微塑料对环境中重金属生物毒性的影响。Fan ZHANG等^[58]研究了PS与 Cu^{2+} 对尼罗罗非鱼抗氧化能力、免疫反应和肠道菌群的影响,发现PS可以促进 Cu^{2+} 在尼罗罗非鱼肝脏中的积累,使其内脏器官出现严重的病理变化,且暴露于高浓度的 Cu^{2+} 和PS中增加了尼罗罗非鱼肠道中有害细菌的数量,降低了尼罗罗非鱼的免疫力。F. H. JANG等^[59]的研究表明,可生物降解的PLA微塑料可向鲶鱼体内转移更多的微量金属Cu与Pb,两种微量金属在鲶鱼不同组织中的积累存在差异,Cu与Pb在鳃中的浓度最高,其次是肝脏和肠道,而在可食用性肌肉中的浓度最低;连续摄入微塑料和重金属后,鲶鱼肠道内的微生物群失调(弧菌数量增加),从而降低鲶鱼自身的免疫力,引发潜在的致病性弧菌感染。此外,暴露于微塑料和金属Hg环境影响了欧洲鲈鱼的行为反应,提高Hg在鳃中的生物浓度以及在肝脏中的生物累积^[60]。目前有关微塑料和重金属对水环境中鱼类影响的研究仍有限,鉴于鱼类的可食用性与人类密切相关,未来应深入研究对鱼类的联合毒性影响,从而进一步评估对人类的潜在健康危害。

微塑料与重金属的复合污染往往通过植物光合作用、破坏植物体内蛋白质、降低植物体内各项酶活性以及造成活性氧(ROS)激增等方式影响植物生长。研究表明PE微塑料加快了 Cu^{2+} 与 Pb^{2+} 向油菜植株体内的转移,并提高两种重金属在油菜中的生物累积量,严重危害油菜生长^[61]。Youming DONG

等^[62]研究了PS和聚四氟乙烯(PTFE)两种微塑料与重金属As对水稻的联合污染,证明在联合毒性影响下水稻的生物量和产量下降;PS和PTFE通过直接破坏血红蛋白的三级结构及通过范德华力与水稻根系分泌物相互作用两种方式,使血红蛋白含量减少并抑制根系活动,从而危害水稻生长。与前面两项研究相反,H. ABDURO OGO等^[63]探究微塑料和Pb单独及联合作用对菹草和密刺苦草的毒性效应时发现,光合色素、叶绿素荧光、可溶性糖、蛋白质和丙二醛均随Pb浓度的增加而下降,而超氧化物歧化酶(SOD)与Pb在生物体内的累积量随Pb浓度的增加而上升;然而,微塑料的加入并不能增强Pb对两种植物的毒性影响。Xueying ZONG等^[64]发现PS微塑料的存在减少了小麦幼苗中Cu和Cd的积累,且由于PS对Cu和Cd的吸附提高了小麦体内叶绿素的含量,减少了小麦体内活性氧的积累,从而缓解了Cu与Cd对小麦生长的毒性。因此,与单一污染物对植物的毒性相比,重金属与微塑料的复合污染对植物的毒性影响并不明确,复合污染下可能增强了重金属对植物的毒性,也可能缓解了毒性。

5 结论与展望

水环境中微塑料对重金属离子的吸附会导致重金属离子污染特性发生变化。影响微塑料吸附重金属的因素主要有微塑料类型、结晶度和比表面积等,同时环境因素如pH、离子强度、DOM和老化程度也会影响微塑料对重金属的吸附。微塑料对重金属的吸附机制主要为静电相互作用、络合和阳离子- π 键相互作用。重金属以微塑料为载体进入环境,对生物造成不同程度的影响。

目前的研究主要着重于微塑料吸附重金属的影响因素和吸附机理,仍存在许多不足,值得深入研究:(1)不同环境介质中控制微塑料对重金属吸附行为的机制尚不清晰。目前研究主要基于短期实验室结果,而微塑料和重金属污染物在环境中长期共存的影响仍有待揭示。(2)目前研究仅限于单一成分构成的微塑料,塑料添加剂对其吸附重金属及吸附后对生物毒性的影响不明。(3)鉴于真实水环境中污染物的复杂性,未来的研究可以关注多种污染物(有机污染物和微生物等)与重金属共存的环境中,微塑料对重金属吸附行为的变化。

参考文献

- [1] ROCHA-SANTOS T A P. Editorial overview: Micro and nano-plastics[J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, 1:52-54.
- [2] SHEN Maocai, ZENG Guangming, ZHANG Yaxin, et al. Can biotechnology strategies effectively manage environmental(micro)plastics?[J]. Science of the Total Environment, 2019, 697: 134200.
- [3] ERIKSEN M, LEBRETON L C M, CARSON H S, et al. Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250000 tons afloat at sea[J]. PLoS One, 2014, 9(12):e111913.
- [4] GONZÁLEZ-PLEITER M, VELÁZQUEZ D, CASERO M C, et al. Microbial colonizers of microplastics in an Arctic freshwater lake[J]. Science of the Total Environment, 2021, 795: 148640.
- [5] 薛婷婷, 刘海成, ACQUAH J, 等. 水环境中微塑料的去除研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 1-6.
XUE Tingting, LIU Haicheng, ACQUAH J, et al. Research status on the removal of microplastics in water environment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 1-6.
- [6] SHEN Maocai, SONG Biao, ZHU Yuan, et al. Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions[J]. Chemosphere, 2020, 251: 126612.
- [7] WANG Fayuan, YANG Weiwei, CHENG Peng, et al. Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2019, 235: 1073-1080.
- [8] CAO Yanxiao, ZHAO Mengjie, MA Xianying, et al. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans[J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147620.
- [9] SARKAR D J, DAS SARKAR S, DAS B K, et al. Occurrence, fate and removal of microplastics as heavy metal vector in natural wastewater treatment wetland system[J]. Water Research, 2021, 192: 116853.
- [10] LANG Mengfan, YU Xiaoqin, LIU Jiaheng, et al. Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics[J]. Science of the Total Environment, 2020, 722: 137762.
- [11] KUTRALAM-MUNIASAMY G, PÉREZ-GUEVARA F, MARTÍNEZ I E, et al. Overview of microplastics pollution with heavy metals: Analytical methods, occurrence, transfer risks and call for standardization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125755.
- [12] DONG Youming, GAO Minling, SONG Zhengguo, et al. As(Ⅲ) adsorption onto different-sized polystyrene microplastic particles and its mechanism[J]. Chemosphere, 2020, 239: 124792.
- [13] BESSON M, JACOB H, OBERHAENSLI F, et al. Preferential adsorption of Cd, Cs and Zn onto virgin polyethylene microplastic versus sediment particles[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 156: 111223.
- [14] ZHANG Wei, ZHANG Liying, HUA Tian, et al. The mechanism for adsorption of Cr(VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113440.
- [15] LIAO Yuliang, YANG Jinyan. The release process of Cd on microplastics in a ruminant digestion in-vitro method[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 157: 266-272.
- [16] SUN Ying, WANG Xuejiang, XIA Siqing, et al. Cu(Ⅱ) adsorption on poly(lactic acid) microplastics: Significance of microbial colonization and degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132306.
- [17] ZHOU Ziqing, SUN Yiran, WANG Yayi, et al. Adsorption behavior of Cu(Ⅱ) and Cr(VI) on aged microplastics in antibiotics-heavy metals coexisting system[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132794.
- [18] LIN Z, HU Yiwei, YUAN Yijun, et al. Comparative analysis of kinetics and mechanisms for Pb(Ⅱ) sorption onto three kinds of microplastics[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111451.
- [19] WANG Xingxing, ZHANG Ruixin, LI Zhaoying, et al. Adsorption properties and influencing factors of Cu(Ⅱ) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater[J]. Science of the Total Environment, 2022, 812: 152573.
- [20] TANG Shuai, LIN Lujian, WANG Xuesong, et al. Pb(Ⅱ) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121960.
- [21] 褚献献, 郑波, 何楠, 等. 微塑料与污染物相互作用的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 427-435.
CHU Xianxian, ZHENG Bo, HE Nan, et al. Progress on the interaction between microplastics and contaminants[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 427-435.
- [22] ZHOU Yanfei, YANG Yuyi, LIU Guihua, 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.
- [23] YANG Jie, CANG Long, SUN Qian, et al. Effects of soil environmental factors and UV aging on Cu²⁺ adsorption on microplastics[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(22): 23027-23036.
- [24] 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 Pengcheng, GUO Jian, MA Dong, et al. Sorption of polybrominated diphenyl ethers by virgin and aged microplastics[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1329-1337.
- [25] 许伯乐. 土水环境中微塑料对有机污染物的吸附行为及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
XU Baile. Sorption of organic contaminants by microplastic in water and soil: Behavior and mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [26] FRED-AHMADU O H, BHAGWAT G, OLUYOYE I, et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and

- perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135978.
- [27] 王俊杰,陈晓晨,李权达,等. 老化作用对微塑料吸附铜的影响及其机制[J]. *环境科学*, 2022, 43(4): 2030-2038.
- WANG Junjie, CHEN Xiaochen, LI Quanda, et al. Effects of aging on the Cd adsorption by microplastics and the relevant mechanisms[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(4): 2030-2038.
- [28] LIU Jin, MA Yini, ZHU Dongqiang, et al. Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: Role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2677-2685.
- [29] GAO Liu, FU Dongdong, ZHAO Jinjin, et al. Microplastics aged in various environmental media exhibited strong sorption to heavy metals in seawater [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 169: 112480.
- [30] ZOU Jiying, LIU Xiuping, ZHANG Dongmei, et al. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics [J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126064.
- [31] HIDAYAT D, PURWANTO A, WANG Weining, et al. Preparation of size-controlled tungsten oxide nanoparticles and evaluation of their adsorption performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(2): 165-173.
- [32] WU Chen, TANAKA K, TANI Y, et al. Effect of particle size on the colonization of biofilms and the potential of biofilm-covered microplastics as metal carriers[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153265.
- [33] 宋欢,罗锡明,张莉,等. 微塑料对水中甲基橙的吸附特征分析[J]. *地学前缘*, 2019, 26(6): 19-27.
- SONG Huan, LUO Ximing, ZHANG Li, et al. Characteristic analysis of methyl orange adsorption on microplastics in water[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(6): 19-27.
- [34] 李殿鑫,张鹏,阳亦青,等. mGO纳米复合材料吸附水中重金属的应用研究现状[J]. *工业水处理*, 2020, 40(10): 20-26.
- LI Dianxin, ZHANG Peng, YANG Yiqing, et al. Research status of magnetic graphene oxide nanocomposites application in heavy metals adsorption in water [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(10): 20-26.
- [35] YU Anqi, SUN Xuan, TANG Shuai, et al. Adsorption mechanism of cadmium on polystyrene microplastics containing hexabromocyclododecane [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 102036.
- [36] TANG Shuai, LIN Lujian, WANG Xuesong, 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.
- [37] LI Lei, QI Guangxia, WANG Bangda, et al. Fulvic acid anchored layered double hydroxides: A multifunctional composite adsorbent for the removal of anionic dye and toxic metal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 19-28.
- [38] GUAN Yin, GONG Jilai, SONG Biao, et al. The effect of UV exposure on conventional and degradable microplastics adsorption for Pb(II) in sediment[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131777.
- [39] 王琼杰,张勇,张阳阳,等. 老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2712-2726.
- WANG Qiongjie, ZHANG Yong, ZHANG Yangyang, et al. Adsorption of heavy metal ions Cu²⁺ and Zn²⁺ onto UV-aged microplastics in aquatic system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7): 2712-2726.
- [40] DONG Youming, GAO Minling, SONG Zhengguo, et al. Adsorption mechanism of As(III) on polytetrafluoroethylene particles of different size[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112950.
- [41] HE Siying, JIA Meiyang, XIANG Yinping, et al. Biofilm on microplastics in aqueous environment: Physicochemical properties and environmental implications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424(Pt B): 127286.
- [42] TU Chen, CHEN Tao, ZHOU Qian, et al. Biofilm formation and its influences on the properties of microplastics as affected by exposure time and depth in the seawater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139237.
- [43] WANG Yuan, WANG Xuejiang, LI Yuan, et al. Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123808.
- [44] KALAVATHY M H, KARTHIKEYAN T, RAJGOPAL S, et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(2): 354-362.
- [45] WANG Qiongjie, ZHANG Yong, ZHANG Yangyang, et al. Effects of biofilm on metal adsorption behavior and microbial community of microplastics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127340.
- [46] GUO Xuan, WANG Jianlong. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288: 111100.
- [47] GUO Xuan, LIU Yong, WANG Jianlong. Equilibrium, kinetics and molecular dynamic modeling of Sr²⁺ sorption onto microplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123324.
- [48] GAO Xing, HASSAN I, PENG Yutao, et al. Behaviors and influencing factors of the heavy metals adsorption onto microplastics: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128777.
- [49] SHEN Maocai, SONG Biao, ZENG Guangming, et al. Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126989.
- [50] GUO Xuan, WANG Jianlong. The phenomenological mass transfer kinetics model for Sr²⁺ sorption onto spheroids primary microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 737-745.
- [51] GUO Xiaoying, WANG Xilong, ZHOU Xinze, 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.
- [52] GUO Xuan, WANG Jianlong. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 296: 111850.

- [53] WANG Jianlong, GUO Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279.
- [54] GODOY V, BLÁZQUEZ G, CALERO M, et al. The potential of microplastics as carriers of metals [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113363.
- [55] 何佳康, 王保明, 吴冰玉, 等. 凹凸棒土吸附 Pb(II) 的研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(8): 11-16.
HE Jiakang, WANG Baoming, WU Bingyu, et al. Research progress of Pb(II) adsorption by attapulgite [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(8): 11-16.
- [56] GUO Xuetao, HU Guilin, FAN Xiaoyun, 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.
- [57] VAREDA J P, VALENTE A J M, DURÃES L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118.
- [58] ZHANG Fan, LI Depeng, YANG Yiwen, et al. Combined effects of polystyrene microplastics and copper on antioxidant capacity, immune response and intestinal microbiota of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 808: 152099.
- [59] JANG F H, WONG C, CHOO J, et al. Increased transfer of trace metals and *Vibrio* sp. from biodegradable microplastics to catfish *Clarias gariepinus* [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118850.
- [60] BARBOZA L G A, VIEIRA L R, GUILHERMINO L. Single and combined effects of microplastics and mercury on juveniles of the European seabass (*Dicentrarchus labrax*): Changes in behavioural responses and reduction of swimming velocity and resistance time [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 1014-1019.
- [61] JIA Hao, WU Di, YU Yong, et al. Impact of microplastics on bioaccumulation of heavy metals in rape (*Brassica napus* L.) [J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132576.
- [62] DONG Youming, BAO Qiongli, GAO Minling, et al. A novel mechanism study of microplastic and As co-contamination on indica rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126694.
- [63] ABDURO OGO H, TANG Na, LI Xiaowei, et al. Combined toxicity of microplastic and lead on submerged macrophytes [J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133956.
- [64] ZONG Xueying, ZHANG Juanjuan, ZHU Jinwei, et al. Effects of polystyrene microplastic on uptake and toxicity of copper and cadmium in hydroponic wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 217: 112217.
-
- [作者简介] 张皓(1999—), 硕士。E-mail: 1628347348@qq.com。通讯作者: 刘海成, 博士, 副教授。E-mail: hhua306@sohu.com。
[收稿日期] 2023-03-02(修改稿)

(上接第 27 页)

- [33] MAUGUIN G, CORSIN P. Concentrate and other waste disposals from SWRO plants: Characterization and reduction of their environmental impact [J]. *Desalination*, 2005, 182(1/2/3): 355-364.
- [34] 张拂坤, 刘淑静, 阮国岭. 基于 MIKE21 的渤海湾海水淡化浓盐水排海盐度场分布研究 [J]. *海洋通报*, 2014, 33(4): 461-468.
ZHANG Fukun, LIU Shujing, RUAN Guoling. Study on the salinity distribution of brine discharge from seawater desalination plant in the Bohai Bay based on MIKE21 [J]. *Marine Science Bulletin*, 2014, 33(4): 461-468.
- [35] 曹莉. 海水淡化的浓盐水处理新方法 [J]. *中国科技产业*, 2022(4): 31.
CAO Li. New method of concentrated brine treatment for seawater desalination [J]. *Science & Technology Industry of China*, 2022(4): 31.
- [36] 郭浩, 靳亚鹏, 赵达维, 等. 脱硫废水再生回用于海水循环冷却系统的试验研究 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(2): 43-47.
GUO Hao, JIN Yapeng, ZHAO Dawei, et al. Reuse of desulphurization wastewater after regeneration for the recirculating cooling seawater system [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(2): 43-47.
- [37] 于金旗, 胡永健, 王子健, 等. 浅析热法海水淡化浓盐水对环境的影响及综合利用 [J]. *广东化工*, 2017, 44(15): 193-194.
- YU Jinqi, HU Yongjian, WANG Zijian, et al. Brief analysis on environmental influence and comprehensive utilization of brine from thermal desalination [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(15): 193-194.
- [38] 闫佳伟, 王红瑞, 朱中凡, 等. 我国海水淡化若干问题及对策 [J]. *南水北调与水利科技*, 2020, 18(2): 199-210.
YAN Jiawei, WANG Hongrui, ZHU Zhongfan, et al. Relevant issues and countermeasures of seawater desalination in China [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2020, 18(2): 199-210.
- [39] 山东省海洋局. 山东滨州: 海洋产业提质增效驶入“快车道” [N]. *中国自然资源报*, 2021-11-25(5).
- [40] 王琳, 王欣婷, 孔飞飞. 海水淡化副产物浓盐水处理技术研究进展 [J]. *水处理技术*, 2021, 47(6): 1-5.
WANG Lin, WANG Xinting, KONG Feifei. Research progress on concentrated brine treatment technology of seawater desalination by-product [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(6): 1-5.
-
- [作者简介] 齐延民(1987—), 助理研究员。E-mail: qiyanmin@shandong.cn。通讯作者: 王立明, 助理研究员。E-mail: wangliming1059@163.com。
[收稿日期] 2023-03-05(修改稿)