

## 典型可降解微塑料与噻虫啉的复合污染研究\*

王康<sup>1, 2</sup>, 陈伟<sup>2</sup>, 田佳宇<sup>1, 3</sup>, 李芳<sup>1, 3</sup>, 耿东梅<sup>1, 3</sup>, 徐笠<sup>1, 3†</sup>

(1. 北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所, 北京 100097; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 3. 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

**摘要:** 微塑料 (Microplastics, MPs) 和新烟碱农药是农田土壤中普遍存在的污染物, 但它们之间的相互作用尚未得到充分研究。本研究主要关注可降解 MPs 聚丁二酸丁二醇酯 (Poly (butylene succinate), PBS) 和新烟碱类农药噻虫啉 (Thiacloprid, THI) 之间的相互作用。运用吸附动力学和等温线模型研究了 THI 在 PBS 上的吸附过程和机理, 通过改变溶液的 pH、盐度和溶解有机物浓度, 研究常见环境因素对吸附的影响, 以纯水和模拟肠液 (SIF) 为背景溶液, 研究 THI 在 PBS 上的解吸过程。此外, 利用薄膜扩散梯度 (DGT) 技术比较和分析了向红壤和黑土中添加不同比例的 PBS 后 THI 生物利用度的变化。结果显示, PBS 对 THI 的吸附过程更符合伪二级动力学模型, 表明化学吸附为主。吸附等温线分析表明, PBS 对 THI 的吸附为多层吸附, 亨利 (Henry) 模型和弗罗因德利希 (Freundlich) 模型均能很好地拟合吸附数据 ( $R^2 > 0.99$ ), 而朗缪尔 (Langmuir) 模型拟合效果不佳。环境因素对吸附的影响研究发现, pH 和盐度的增加促进了 THI 的吸附, 而溶解性有机质浓度对吸附影响不显著。解吸实验发现, 在模拟肠道液中 PBS 对 THI 的最大解吸量为  $39.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为纯水中的 1.157 倍, 表明 SIF 环境下 THI 更易解吸。梯度扩散薄膜技术的应用揭示了添加 PBS 对土壤中 THI 生物有效性的影响, 随着 PBS 添加比例的增加, 生物有效性进一步提高。总体而言, PBS 可吸附和解吸 THI, 土壤中的 PBS 会影响 THI 的生物利用度。上述发现为理解 MPs 在实际环境条件下对新烟碱农药环境行为的影响提供了重要信息, 并为农药的环境风险评估和管理提供了新的视角。

**关键词:** 微塑料; 新烟碱农药; 吸附-解吸; 生物有效性

中图分类号: X53 文献标志码: A

## Study on the Composite Pollution of Degradable Microplastics and Thiacloprid

WANG Kang<sup>1, 2</sup>, CHEN Wei<sup>2</sup>, TIAN Jiayu<sup>1, 3</sup>, LI Fang<sup>1, 3</sup>, GENG Dongmei<sup>1, 3</sup>, XU Li<sup>1, 3†</sup>

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China;  
2. School of Environment, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 3. Beijing Key Laboratory of Environmental  
Monitoring in Agricultural Product Production Areas, Beijing 100097, China)

**Abstract:** 【Objective】 Microplastics (MPs) and neonicotinoid pesticides are widespread pollutants in agricultural soils, however, their interactions have not been fully studied. Thus, this study aims to explore the interactive mechanisms between biodegradable MPs [poly(butylene succinate), PBS] and neonicotinoid pesticide (thiacloprid, THI). 【Method】 The interactive and adsorption mechanisms of THI on PBS were investigated through adsorption

\*国家自然科学基金项目 (42371079) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42371079)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xuli@baafs.net.cn

作者简介: 王康(1996—), 男, 河南南阳人, 博士研究生, 从事微塑料的环境行为及效应研究。E-mail: kangwang@cug.edu.cn  
收稿日期: 2024-09-15; 收到修改稿日期: 2024-12-13; 网络首发日期 (www.cnki.net):

kinetics and isotherm models by considering the influence of common environmental factors like pH, salinity, and dissolved organic matter. Also, the desorption of pre-adsorbed THI from PBS using pure water and simulated intestinal fluid (SIF) as background solutions was evaluated. In addition, the bioavailability of THI in red and black soils treated with different proportions of PBS was compared and analyzed using thin film diffusion gradient (DGT) technology. **【Result】** The results revealed that the adsorption process of THI on PBS was consistent with the pseudo-second-order kinetic model, indicating that chemical adsorption was predominant. Also, the adsorption isotherm analysis indicated that the adsorption of THI by PBS was multi-layered, and the experimental data fitted both the Henry and the Freundlich models well ( $R^2 > 0.99$ ). The results also showed that an increase in pH and salinity promoted the adsorption of THI while changing the concentration of dissolved organic matter had little effect on the adsorption process. Furthermore, the desorption experiments found that using SIF, the maximum amount of THI desorbed was  $39.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , which was 1.16 times higher than that desorbed by pure water, suggesting that THI is more easily desorbed in the SIF environment. Using the DGT technology, it was observed that the bioavailability of THI in soil increased after the addition of PBS, and the increase became more significant as the ratio of PBS added was increased. **【Conclusion】** PBS can adsorb and desorb THI, and when added to soil, PBS can affect the bioavailability of THI. These findings provide important information for understanding the impact of MPs on the environmental behavior of neonicotinoid pesticides under actual environmental conditions and offer a new perspective on the environmental risk assessment and management of pesticides.

**Key words:** Microplastics; Neonicotinoid pesticides; Adsorption-desorption; Bioavailability

微塑料 (Microplastics, MPs) 污染已成为全球性的环境问题, 其在农田土壤中的积累尤为严重<sup>[1]</sup>。这些微小的塑料颗粒不仅广泛分布于农田土壤环境中<sup>[2]</sup>, 而且由于其难以降解的特性, 对土壤生态系统构成了长期威胁<sup>[3]</sup>。它们不仅能够改变土壤的物理化学性质, 还可能通过食物链对人类健康构成潜在风险<sup>[4]</sup>。MPs 因其高比表面积和疏水性, 具有吸附土壤中有有机污染物的能力, 这使得它们成为农药和其他有机污染物的潜在载体<sup>[5]</sup>。MPs 在土壤中的积累可能导致污染物环境行为的改变, 进而影响土壤生态系统健康和农作物安全。

与 MPs 污染同样令人担忧的是农田土壤中新烟碱类农药的残留问题。新烟碱类农药, 作为一类新型高效、低毒、环境友好的杀虫剂, 在农业生产中得到了广泛应用<sup>[6]</sup>。然而, 这些农药的过度使用和不当处理导致了其在土壤中的残留, 已有研究表明新烟碱农药广泛存在于中国农田土壤中<sup>[7]</sup>。这些农药残留不仅可对非靶标生物产生毒性, 还可通过食物链累积, 最终对人类健康造成威胁<sup>[8]</sup>。因此, 研究新烟碱农药在农田土壤中的行为和环境影响, 对于保障食品安全和生态平衡具有重要意义。

尽管已有研究关注了 MPs 和新烟碱农药的环境行为, 但目前的研究多集中于单一污染物的行为, MPs 和新烟碱农药共存于农业环境中, 他们之间很可能会发生一些相互作用, 对于这种复合污染体系的认识尚显不足。有限的研究揭示了 MPs 能够吸附新烟碱农药<sup>[9]</sup>, 但目前研究多局限于传统 MPs, 并且 MPs 对这些农药的解吸行为和生物有效性的影响尚未得到充分研究。这种相互作用可能对农药的环境归宿及生态风险评估产生深远影响, 是一个亟待解决的科学问题。因此, 深入研究 MPs 对新烟碱农药解吸和生物有效性的影响, 对于全面理解复合污染体系下的环境行为和制定相应的风险管理措施具有重要意义。

因此, 本研究选取了可降解塑料聚丁二酸丁二醇酯 (Poly (butylene succinate), PBS) 和噻虫啉 (Thiacloprid, THI) 作为研究对象, 因为 PBS 是可降解地膜中常用材料<sup>[10]</sup>, THI 是一种典型的新烟碱农药, 在很多研究中的检出率高达 100%<sup>[11]</sup>。探讨了 THI 在 PBS 上的吸附-解吸行为, 以及环境因素如 pH、盐度和溶解性有机质 (DOM) 浓度对吸附行为的影响。此外, 本研究还采用梯度扩散薄膜 (DGT) 技术, 评估了 MPs 对土壤中 THI 生物有效性的影响, 旨在揭示 MPs 对土壤中新烟碱农药环境行为的潜在影响。研究结果将为理解 MPs 与农药相互作用的机制提供科

学依据, 为农药的环境风险评估和管理提供新视角。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

THI (纯度大于 99%) 和内标物噻虫啉-d<sub>4</sub> (纯度大于 99%) 购自多伦多研究化学公司 (加拿大)。乙腈和甲醇购自 Fisher Scientific (美国)。盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化钠 (NaCl) 购自国药集团 (中国)。腐殖酸 (HA) (纯度大于 90%) 购自麦克林 (中国)。牛磺胆酸钠 (纯度为 98%) 购自上海源叶生物科技有限公司。PBS 颗粒购买自广州杰诚塑业有限公司, 粒径为 150~300 μm, 接触角为 55.3°, 比表面积为 0.419 3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。红壤和黑土 (表 1) 分别采集自江西省和黑龙江省, 这两种土壤类型因其在 中国的普遍性和理化特征的显著差异而被选为研究对象。

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils

土壤类型 Soil type	pH	有机质 Organic matter / (g·kg <sup>-1</sup> )	颗粒机械组成 Particle mechanical composition / (g·kg <sup>-1</sup> )			
			黏粒 Clay	粉粒 Silt	细砂 Fine sand	粗砂 Coarse sand
红壤 <sup>①</sup>	5.01	45.6	293.6	183.2	475.9	47.30
黑土 <sup>②</sup>	6.59	317.8	388.1	378.4	233.5	0

①Red soil, ②Black soil.

### 1.2 吸附动力学和吸附等温线实验

称取 100.0 mg MPs 加入棕色玻璃瓶中, 随后加入 10.0 mL (5.0 mg·L<sup>-1</sup>) THI 溶液, 在 25 °C, 180 r·min<sup>-1</sup> 条件下充分混合。分别在 5、10、20、30、45、60、80、100、120、180、360、720、1 440、2 160 min 时, 取出对应的样品瓶, 用注射器取 1.0 mL 溶液, 使用 0.22 μm 疏水聚四氟乙烯 (PTFE) 针头式过滤器 (已验证对 THI 的吸附可忽略) 过滤后采用高效液相色谱法 (HPLC) 检测 THI 浓度。同时设置不加 THI 的空白和不加 MPs 的对照实验, 每个取样时间设置三个重复。在吸附等温线实验中, 将 THI 的初始浓度设置为 0.5、1.0、2.0、5.0、8.0 和 10.0 mg·L<sup>-1</sup>, 根据吸附动力学的结果确定取样时间为 24 h (吸附达到平衡), 剩余操作与吸附动力学实验一致。

### 1.3 吸附影响因素实验

使用 HCl、NaOH、NaCl、HA 调整 THI 工作液的 pH (3.0、5.0、7.0、9.0、11)、盐度 (0.5、20、35 g·kg<sup>-1</sup>) 和 DOM 浓度 (1.0、10.0、20.0、30.0、50.0 mg·L<sup>-1</sup>) 来研究影响吸附的环境因素。以上实验中 THI 的初始浓度均设置为 5.0 mg·L<sup>-1</sup>, 取样时间固定为 24 h, 剩余操作与吸附动力学实验一致。

### 1.4 解吸动力学和解吸等温线实验

研究了吸附 THI 的 PBS 在纯水和模拟肠道液 (SIF) 环境下的解吸情况。SIF 的配制参考之前的研究<sup>[12]</sup>。在吸附动力学相同的实验条件达到吸附平衡后, 用注射器小心取出 5 mL 溶液 (尽量避免吸出 MPs), 随后添加等量的超纯水或 SIF。再将玻璃瓶放回恒温摇床上进行解吸, 分别在 5、10、20、30、45、60、80、100、120、180、360、720、1 440、2 160 min 时取样, 剩余操作与吸附动力学实验一致。

### 1.5 生物有效性实验

本研究采用 DGT 技术研究 PBS 对 THI 生物有效性的影响。DGT 技术是以动力学原理为基础的原位被动采样技术, 能准确测量土壤溶液及固相释放的有效态浓度, 模拟植物根系吸收, 具有操作简便、高效、经济、准确性高等优势。DGT 的制备和提取参考之前的研究<sup>[13]</sup>。在实验中, 向土壤中加入 THI 和 PBS, 使土壤 THI 浓度达到 0.5 mg·kg<sup>-1</sup>, PBS 在土壤中的质量占比分别为

1%、5%。然后,用超纯水将土壤湿润至 60% 最大持水量 (MWHC),在恒温培养箱中放置 5 d。再将土壤润湿至 100% MWHC,在恒温培养箱中放置 24 h。然后称取  $30.0 \pm 0.1$  g 在玻璃培养皿中,放置 DGT 采样器,24 h 后取出 DGT,立即对 DGT 吸附膜进行提取。同时设置不加 MPs 的对照,每个实验做三个重复。

### 1.6 高效液相色谱分析方法

吸附-解吸动力学、等温线和环境因素对吸附的影响实验中的样品通过 HPLC(安捷伦 1260,美国)分析 THI 的浓度,DGT 提取液采用超高效液相色谱串联质谱技术测定 THI 含量,具体分析参数参考之前的研究<sup>[14]</sup>。

### 1.7 数据处理

吸附动力学实验采用伪一级动力学<sup>[15]</sup>、伪二级动力学<sup>[16]</sup>模型对吸附动力学结果进行分析。采用亨利(Henry)模型<sup>[17]</sup>、朗缪尔(Langmuir)模型<sup>[18]</sup>和弗罗因德利希(Freundlich)模型<sup>[19]</sup>对吸附等温线实验结果进行分析。THI 的生物有效性浓度采用式(1)计算<sup>[13]</sup>:

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{D_e A t} \quad (1)$$

式中,  $C_{DGT}$  为 THI 的生物有效性浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $M$  为 DGT 中累积的 THI 的质量, ng;  $\Delta g$  为扩散膜和滤膜的厚度, cm;  $A$  为 DGT 装置的开口面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为 DGT 装置的放置时间, s;  $D_e$  为待测物在扩散膜里的扩散系数,  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。使用 Origin 2021 绘图,使用 SPSS 25.0 分析实验数据,使用单因素方差分析分析组间差异性,显著性水平设定为  $P < 0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)对噻虫啉(THI)的吸附动力学和吸附等温线

PBS 对 THI 的吸附量在吸附开始 2 h 内迅速增加,随后吸附速度变缓,在 24 h 时吸附基本达到平衡(图 1a)。这可能是由于初始固液浓度差异大,促进了 THI 从溶液向 PBS 的迁移。此外,PBS 表面的大量吸附位点提供了传质驱动力,这在吸附过程中也起到了重要作用。随着时间的推移,PBS 和溶液中的 THI 达到平衡,形成固定的比例,PBS 表面的吸附位点趋于饱和<sup>[20]</sup>,并导致 THI 和 PBS 之间的相互作用减弱。因此,吸附量的增长逐渐减速,最终达到平衡。

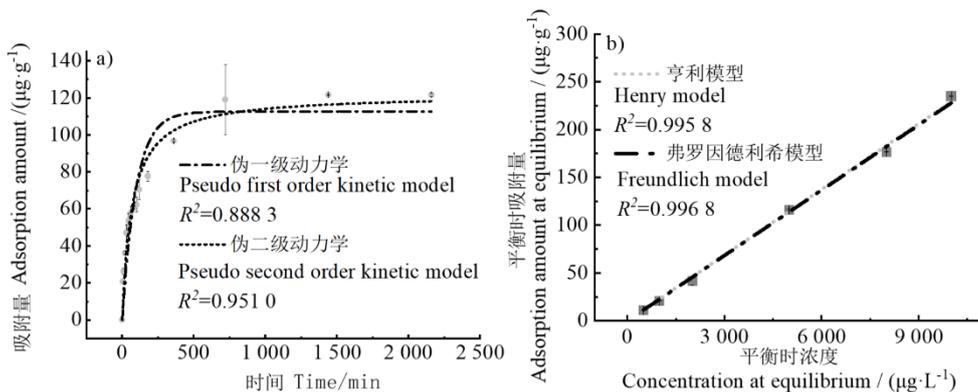


图 1 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)对噻虫啉(THI)的吸附动力学(a)和吸附等温线(b)

Fig. 1 Adsorption kinetics (a) and adsorption isotherm (b) of thiacloprid (THI) by poly (butylene succinate) (PBS)

从吸附动力学的拟合结果(图 1a)可以看出伪二级动力学模型拟合结果可更好地拟合 THI 在 PBS 上的吸附,也说明 PBS 对于 THI 的吸附以化学吸附为主。化学吸附不仅包括静电相互作用和氢键,还包括  $\pi-\pi$  相互作用等多种机制。例如,含有芳香环的有机污染物可通过  $\pi-\pi$  相互作用与微塑料表面发生强烈的化学吸附<sup>[21]</sup>。

Henry 模型和 Freundlich 模型均能很好地拟合 ( $R^2 > 0.99$ ) PBS 对于 THI 的吸附过程, 但是不能用 Langmuir 模型拟合 (图 1 b, 表 2)。这表明 PBS 对于 THI 的吸附是多层吸附, 吸附主要受分配作用影响。此外, PBS 对于 THI 的吸附是高度线性的, 说明分布在 PBS 和相邻水层之间的 THI 通过范德华力和氢键吸附至 MPs 上<sup>[21]</sup>。

表 2 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 对噻虫啉 (THI) 的吸附动力学和吸附等温线拟合参数

Table 2 Adsorption kinetics and isotherm fitting parameters of poly (butylene succinate) (PBS) for thiacloprid (THI)

模型参数 Model parameter	伪一级动力学模型 Pseudo first order kinetic model			伪二级动力学模型 Pseudo second order kinetic model			亨利模型 Henry model		弗罗因德利希模型 Freundlich model		
	$Q_e$	$k_1$	$R^2$	$Q_e$	$k_2$	$R^2$	$K_H$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
	拟合值 <sup>①</sup>	112.5	$1.028 \times 10^{-2}$	0.888 3	121.9	$1.192 \times 10^{-4}$	0.951 0	0.029 7	0.995 8	0.017 8	0.945 6

注:  $Q_e$ : 吸附容量,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ : 一级动力学速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R^2$ : 决定系数;  $k_2$ : 二级动力学速率常数,  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $K_H$ : 亨利常数,  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_F$ : 平衡常数,  $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) / (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ ;  $n$ , 非线性程度。Note:  $Q_e$ : adsorption capacity,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ : first-order kinetic rate constant,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R^2$ : coefficient of determination;  $k_2$ : second-order kinetic rate constant,  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $K_H$ : Henry's constant,  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_F$ : Equilibrium constant,  $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ ;  $n$ : Nonlinear degree. ① Fitted value.

## 2.2 影响 PBS 吸附 THI 的因素

**2.2.1 pH 对吸附的影响** 溶液 pH 对吸附的影响主要表现在两个方面: 一方面是污染物的存在形式或溶解度的变化; 另一方面是 MPs 表面电荷的变化, 从而影响 MPs 对污染物的吸附行为。

如图 2a 所示, 随着溶液 pH 的增加, PBS 对于 THI 的平衡吸附量呈上升趋势。

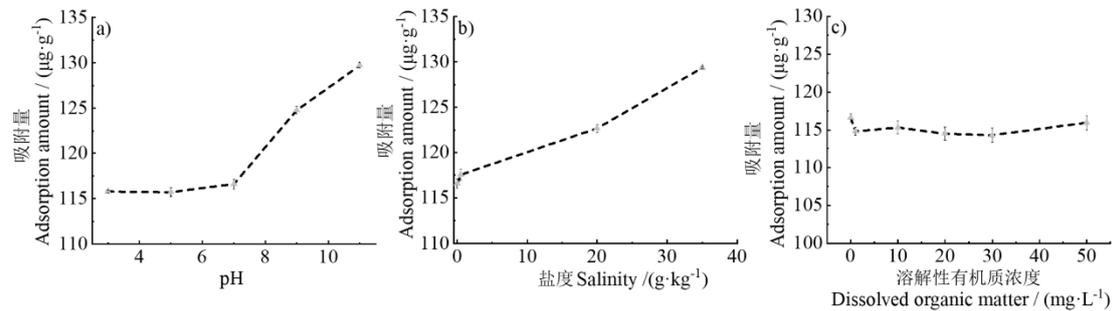
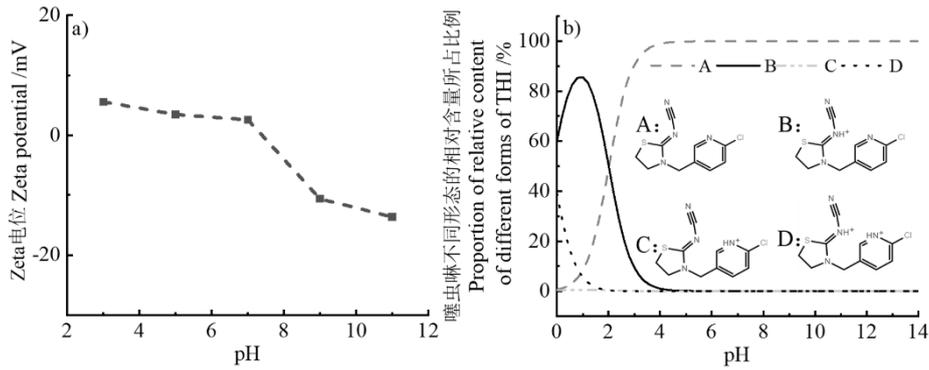


图 2 环境因素 (a. pH, b. 盐度, c. 溶解性有机质浓度) 对吸附的影响

Fig. 2 The Influence of environmental factors (a. pH, b. Salinity, c. Dissolved organic matter concentration) on adsorption

由图 3 可以看出, 在 pH 为 3.0 和 5.0 时, PBS 的 Zeta 电位均为正电位, 而在酸性条件下, 部分 THI 会以阳离子态存在于溶液中。在酸性条件下 PBS 表面的正电位会和阳离子态的 THI 产生静电排斥, 从而抑制 THI 在 PBS 表面的吸附; 而当溶液的 pH 增加时, PBS 表面的 Zeta 电位逐渐减小甚至变为负电位, THI 在溶液中的存在形式也全部变为分子态, PBS 与 THI 之间的静电斥力会减弱, 因此 PBS 对于 THI 的吸附量也会增加, 这也表明静电相互作用是影响 THI 在 PBS 上吸附的关键因素。之前的研究表明, 对于可电离物质, pH 的变化对于吸附量的影响比较大, 例如, 几项研究表明了 pH 对四环素<sup>[22]</sup>在 MPs 上的吸附有较大的影响; 而对于不可电离的物质, pH 对其吸附量的影响通常是可忽略的, 例如, 许佰乐<sup>[23]</sup>的研究表明 pH 对聚乙烯 (PE) 吸附磺胺甲恶唑几乎无影响。



注: A: 中性形态; B: 单质子化形态; C: 双质子化形态; D: 三质子化形态。Note: A: neutral form; B: monomeric form; C: biprotonated form; D: triple protonated form.

图3 不同 pH 下 PBS 的 Zeta 电位 (a) 和 THI 的不同形态的相对含量所占比例 (b)

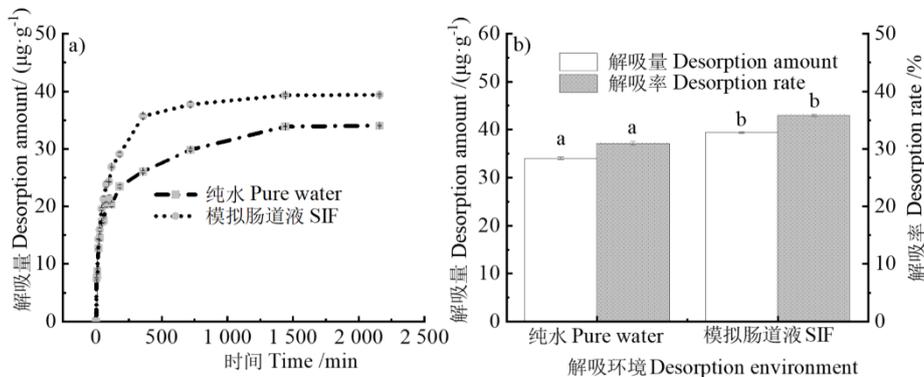
Fig. 3 Zeta potential of PBS (a) and the proportion of relative content of different forms of THI (b) at different pH

**2.2.2 盐度对吸附的影响** 由图 2b 可看出, 随着盐度的增加, THI 在 PBS 上的吸附量略有增加。随着盐度从  $0.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  增至  $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , PBS 对于 THI 的吸附量增加了 10.93%。一方面可能是盐析作用, NaCl 的加入可能会产生电解质离子的强烈水合作用, 减少溶剂中的有效水体积, 并使农药盐析, 从而更容易被 MPs 吸附<sup>[9]</sup>。还有一些研究表明, NaCl 会中和污染物和 MPs 表面的负电荷, 减缓了静电排斥从而促进吸附<sup>[24]</sup>。此外, 盐度增加时, MPs 的双电层可能被压缩以具有更高的堆积密度, 并且水合层的厚度可能减小, 从而促进吸附<sup>[24]</sup>。

**2.2.3 DOM 对吸附的影响** 随着 DOM 浓度的增加, THI 在 PBS 上的吸附量变化不明显 (图 2c)。之前也有研究表明, MPs 和 DOM 之间的相互作用可忽略不计。例如, 许佰乐<sup>[23]</sup>发现 DOM 对 PE 吸附磺胺甲恶唑的行为几乎无影响, DOM 对 PE 的亲和力低于磺胺甲恶唑。

### 2.3 PBS 对 THI 的解吸

PBS 上 THI 的解吸量随时间变化如图 4a 所示, 纯水和 SIF 条件下解吸达到平衡所需的时间相同。PBS 上 THI 在 SIF 中的最大解吸量为  $39.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为纯水中的 1.157 倍 (图 4b)。Xu 等<sup>[12]</sup>的研究表明, SIF 中 MPs 上菲的解吸率 (34.6%~60.4%) 也显著高于背景溶液中 (12.63%~22.21%)。这些现象可解释为由于肠道表面活性剂的存在, 其主要通过增加颗粒内孔的扩散速率来提高聚合物的解吸率<sup>[25]</sup>。另一个可能的原因是在低 pH 下 MPs 表面的负电位降低, 此外, 部分 THI 可能会以阳离子态存在于溶液中, 由于静电排斥导致 THI 更易发生解吸。因此, 当吸附了污染物的 MPs 被动物摄取后, 被 MPs 吸附了的污染物会在肠道液的条件下进行解吸, 而且相对于水环境而言, MPs 被动物摄取后将会有更大的潜在风险。



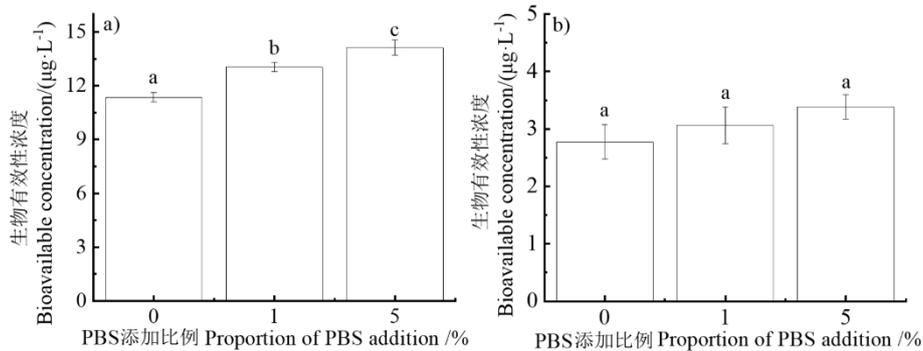
注: SIF, 模拟肠道液。不同小写字母表示不同解吸条件下的差异,  $P < 0.01$ 。Note: SIF, Simulated intestinal fluid. Lowercase letters indicate differences under different desorption conditions,  $P < 0.01$ .

图 4 PBS 对 THI 的解吸动力学曲线 (a) 以及解吸量和解吸率 (b)

Fig. 4 Desorption kinetics curve (a), and desorption amount and rate (b) of THI by PBS

#### 2.4 PBS 对 THI 生物有效性的影响

$C_{DGT}$  的变化反映了土壤中 THI 生物有效性的变化, 土壤中  $C_{DGT}$  的变化如图 5 所示。可以看出红壤和黑土中, 添加 PBS 后  $C_{DGT}$  均要高于未添加土壤, 并且随着 PBS 添加比例的增加这种差异继续增大, 说明添加 PBS 后土壤中 THI 生物有效性增加。目前关于 MPs 对于土壤中污染物生物有效性的研究还较少, Wang 等<sup>[26]</sup>的研究表明, PE 的添加增加了土壤中镉的生物有效性, 并且增加的程度随着 PE 的添加量而增加。Yang 等<sup>[27]</sup>的研究表明, 在红壤中添加聚氯乙烯 (PVC) 21 d 后生物有效性  $Hg^{2+}$  浓度增加, 生物有效性甲基汞减少; 而在碱性土中生物有效性  $Hg^{2+}$  和甲基汞浓度均减小。MPs 改变污染物生物有效性一个原因可能是, MPs 可能通过一系列吸附和解吸过程影响污染物在土壤中的迁移和转化, 从而导致土壤中污染物有效性变化<sup>[26]</sup>。另一个原因可能是, MPs 会改变土壤自身的理化性质并占据土壤中的吸附位置使土壤中的污染物变得更加不稳定, 从而使污染物更易被动植物摄取<sup>[28-29]</sup>。



注: PBS 添加比例为在土壤中的质量百分比。不同小写字母表示不同 PBS 添加量间的差异,  $P < 0.01$ 。 Note: The PBS addition ratio is the mass percentage in the soil. Lowercase letters indicate differences in the amount of PBS added,  $P < 0.01$ .

图 5 土壤 (a. 红壤, b. 黑土) 中不同 PBS 添加量下 THI 的生物有效性浓度

Fig. 5 Bioavailable concentrations of THI in soils (a. red soil and b. black soil) with different amounts of PBS added

### 3 结论

本研究深入探讨了 MPs 与新烟碱类农药在农田土壤中的复合污染问题, 对于理解土壤生态系统的健康和农作物安全性具有重要意义。通过一系列实验, 发现 PBS MPs 对 THI 的吸附主要为化学吸附和多层吸附。pH、盐度会影响 PBS 对 THI 的吸附行为。在模拟肠道液条件下 PBS 对 THI 的解吸要高于超纯水环境。此外, DGT 技术的应用进一步证实了 MPs 能够增加土壤中 THI 的生物有效性, 这可能对土壤生态系统和农作物安全性构成潜在风险。本研究结论不仅丰富了对 MPs 与农药相互作用机制的认识, 而且为评估农药的环境风险和管理提供了新的视角。然而, 本研究也存在一些局限性, 例如对多种 MPs 和农药共存条件下发生的相互作用的探索不足。此外, 研究 MPs 对土壤微生物群落结构和功能的影响, 以及它们如何影响农药的环境归宿和生态毒性, 也是未来研究的重要方向。

#### 参考文献 (References)

- [1] Zhang Y, Wang K, Chen W Z, et al. Effects of land use and landscape on the occurrence and distribution of microplastics in soil, China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 847: 157598.
- [2] Xue Y H, Li J, Jin T, et al. Meso- and microplastic contamination in mulching cultivated soil at a national scale, China[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 418: 138215.

- [3] Liu X B, Dong X H, Xie Z H, et al. Ecological effects and biodegradation of microplastics in soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(2): 349-363. [刘鑫蓓, 董旭晟, 解志红, 等. 土壤中微塑料的生态效应与生物降解[J]. 土壤学报, 2022, 59(2): 349-363.]
- [4] Feng X Y, Sun Y H, Zhang S W, et al. Ecological effects of microplastics on soil-plant systems[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(2): 299-313. [冯雪莹, 孙玉焕, 张书武, 等. 微塑料对土壤-植物系统的生态效应[J]. 土壤学报, 2021, 58(2): 299-313.]
- [5] Kou S Q, Guan Z, Lu X Y, et al. Migration of microplastics in soil and its effect on organic pollutants: A review[J]. Soils, 2024, 56(3): 457-470. [寇诗棋, 关卓, 鲁旭阳, 等. 土壤中微塑料迁移及其对有机污染物的影响研究进展[J]. 土壤, 2024, 56(3):457-470.]
- [6] Ge L, Wang X, Zhang Y N. Research progress on degradation characteristics of neonicotinoid insecticides[J]. Soils, 2022, 54(6): 1093-1100. [葛玲, 王新, 张亚楠. 新烟碱类杀虫剂降解特性研究进展[J]. 土壤, 2022, 54(6): 1093-1100.]
- [7] Hou J, Wang L X, Wang J Z, et al. A comprehensive evaluation of influencing factors of neonicotinoid insecticides (NEOs) in farmland soils across China: First focus on film mulching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 470: 134284.
- [8] Zhang J, Wang Y Y, Wurjiu S, et al. Comprehensive analysis of neonicotinoids in Chinese commercial honey and pollen: A corresponding health risk assessment for non-targeted organisms[J]. Science of the Total Environment, 2024, 919: 170937.
- [9] Li H, Wang F H, Li J N, et al. Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation[J]. Chemosphere, 2021, 264: 128556.
- [10] Rajgond V, Mohite A, More N, et al. Biodegradable polyester-polybutylene succinate (PBS): A review[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(7): 5703-5752.
- [11] Mahai G G, Wan Y J, Xia W, et al. Neonicotinoid insecticides in surface water from the central Yangtze River, China[J]. Chemosphere, 2019, 229: 452-460.
- [12] Xu J P, Zhang K, Wang L, et al. Strong but reversible sorption on polar microplastics enhanced earthworm bioaccumulation of associated organic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127079.
- [13] Xiong J W, Pu C, Qian Z, et al. Diffusive gradients in thin-films (DGT) for *in situ* measurement of neonicotinoid insecticides (NNIs) in waters[J]. Water Research, 2025, 269: 122772.
- [14] Wang K, Li C, Li H F, et al. Interactions of traditional and biodegradable microplastics with neonicotinoid pesticides[J]. Science of the Total Environment, 2024, 947: 174512.
- [15] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.
- [16] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood[J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, 76(2): 183-191.
- [17] Jiang M Y, Hu L Y, Lu A X, et al. Strong sorption of two fungicides onto biodegradable microplastics with emphasis on the negligible role of environmental factors[J]. Environmental Pollution, 2020, 267: 115496.
- [18] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9):1361-1403.
- [19] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1907, 57(1): 385-470.
- [20] Moog D, Schmitt J, Senger J, et al. Using a marine microalga as a chassis for polyethylene terephthalate (PET) degradation[J]. Scientific Reports, 2019, 18(1): 171.
- [21] Lončarski M, Gvoić V, Prica M, et al. Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons on biodegradable polylactic acid and various nondegradable microplastics: Model fitting and mechanism analysis[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147289.
- [22] 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.
- [23] Xu B L. Adsorption behavior and mechanism of microplastics on organic pollutants in soil water environment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. [许佰乐. 土壤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.]

- [24] Ma J, Zhao J H, Zhu Z L, et al. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride[J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 113104.
- [25] Kang K H, Kim H U, Lim K H. Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 189(1/2/3): 113-121.
- [26] Wang F L, Wang X X, Song N N. Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147133.
- [27] Yang X, Li Z H, Ma C, et al. Microplastics influence on Hg methylation in diverse paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 126895.
- [28] Zhang S W, Han B, Sun Y H, et al. Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121775.
- [29] de Souza Machado A A, Lau C W, Kloas W, et al. Microplastics can change soil properties and affect plant performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 6044-6052.

(责任编辑: 陈荣府)