

滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化

周倩^{1,2}, 章海波^{1,3}, 周阳¹, 代振飞^{1,2}, 李远¹, 付传城^{1,2}, 涂晨¹, 王文海¹, 骆永明^{1,2*}

1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 烟台 264003;

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049;

3. 浙江农林大学环境与资源学院, 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 杭州 311300

* 联系人, E-mail: ymluo@yic.ac.cn

2017-08-28 收稿, 2017-10-12 修回, 2017-10-12 接受, 2017-12-20 网络版发表

中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC015)、科技部重点科技专项(2016YFC1402202)和国家自然科学基金(41771351)资助

摘要 微塑料作为新兴环境污染物日益受到关注, 但对真实环境中不同类型微塑料的表面形貌、成分及其变化了解甚少, 相应的方法学研究多处于探索阶段. 本研究以受人类活动强烈影响的黄渤海沿岸河口潮滩为对象, 运用多种显微技术和微分析方法, 研究了微塑料类型、表面形貌及其成分变化. 采用光学显微镜和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析表明, 潮滩环境中微塑料除了碎片、纤维、薄膜等形貌类型外, 还存在发泡类和树脂类颗粒. 表面呈现不同形状和大小的皱褶、微孔、裂纹或凸起等, 可能受到了机械摩擦、化学氧化或生物侵蚀等作用. 运用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FT-IR), 在分析微塑料聚合物成分的基础上, 鉴定出潮滩环境中微塑料表面具有羧酸、醛、酯或酮类等含氧官能团. 通过裂解气相色谱-质谱(pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, pyr-GC-MS)不仅鉴定出纤维类微塑料是聚乙烯与聚丙烯共混聚合物, 还观测到发泡类风化表层与剥离风化表层后的内部之间的成分差异, 其中, 油酸腈、芥酸酰胺、 α -N-去甲基美沙醇、1,1-二苯基-螺[2,3]-己烷-5-羧酸甲酯、棕榈酸十八酯和棕榈酸十六酯等含氧、含氮化合物为风化表层特有, 进一步证实了河口潮滩环境中微塑料表面含氧物质的存在. 由此可见, 环境中微塑料表面在风化的同时还发生了成分的变化. 未来应关注海岸和海洋中微塑料的表面变化过程和生态环境效应研究.

关键词 微塑料, 河口潮滩, 方法学, 表面风化, 成分变化

河口是海岸带陆海物质输送、交换和循环的重要纽带, 通常受到高强度人类活动的影响. 通过河流的输送, 工业、农业和旅游服务业等活动排放的污染物(包括微塑料)可进入河口及近岸海域, 而这些污染物又可能经潮汐、海流、波浪的作用带回到潮滩. 河口作为陆源微塑料输入海洋的主要通道已成为热点研究区域^[1].

河口潮滩成为微塑料的聚集点也已被报道^[2-4]. 目前, 国内外有关河口环境中微塑料的研究主要集

中在微塑料的类型、丰度和空间分布及其影响因子上. 例如, 在香港地区的潮滩沉积物(珠江口附近)中微塑料平均丰度可达5595个/m²^[1]; 在巴西戈亚纳河口微塑料的丰度与降水量有关等^[5]. 也有研究者观察和分析了河口微塑料表面的风化现象. 例如, Veerasingam等人^[2]在河口及其附近潮滩沉积物中发现树脂颗粒表面有侵蚀和破损现象, 伴有物质附着(焦油球和动植物残体等), 并还存在酯基和酮基, 认为可能与生物作用、光氧化作用有关. 至今, 国内外

引用格式: 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化. 科学通报, 2018, 63: 214–223

Zhou Q, Zhang H B, Zhou Y, et al. Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 214–223, doi: 10.1360/N972017-00911

对不同形貌类型微塑料的表面风化及其成分变化的系统性研究尚未见报道。

我们的前期研究表明,黄渤海的一些河口及其附近潮滩沉积物或土壤中存在大量的不同形貌类型的微塑料,且多数微塑料表面粗糙,有的还附着铁氧化物、黏土矿物等物质^[3]。据此,我们推测,海洋及海岸环境中微塑料的风化不仅会造成其表面形貌的变化,而且还可能导致其表面成分的变化。而这些变化有可能改变微塑料在自然环境中的结构、性状和功能。为证实这样的假设,我们选择中国山东省海岸带河口潮滩为研究对象,因为山东省拥有3000 km以上的海岸线,分布着众多的河口,也是高强度的人类活动地区(例如,海岸带养殖活动等)。据我们野外调查,在这些养殖区广泛分布着多种类型的微塑料,其中的一种是具有养殖区特色的发泡类微塑料,这类微塑料在潮滩及海水环境中易被生物附着、破损和变色(变黄变黑)等。这为研究环境中微塑料表层与内部成分变化提供了难得的材料。

本文以受人类活动强烈影响的黄渤海沿岸滨海河口沉积物为对象,运用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)、衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR)和裂解气相色谱-质谱(pyr-GC-MS)等多种显微技术和微分析方法,研究了微塑料类型、表面形貌及其成分变化,旨在为认识滨海河口潮滩环境条件下微塑料的风化特征及其结构、组成和性状变化提供科学依据。

1 材料与方法

(i) 样品采集。河口潮滩样品采自山东境内黄渤海沿岸的日照金沙岛(S1)、傅疃河口(S2)和渤海沿岸的烟台龙口黄水河口(S3)、烟台莱州沙河口(S4)、东营黄河口(S5)附近的潮滩(表1),采样时间为2015年5月。选择潮间带区域(50~100 m长的范围)的潮滩,使

用不锈钢采样铲随机多点采集表面约2 cm深的沉积物样品,放置采样袋中,同时收集每个采样点位存在的所有种类的大塑料碎块,一并运往实验室低温避光保存。

(ii) 微塑料获取。称取1 kg(湿重计)潮滩沉积物样本,采用微塑料连续流动-气浮分离装置^[6]将微塑料从沉积物中分离,得到的浓缩样品放入玻璃培养皿中,风干后,用镊子在放大镜或光学显微镜(Nikon, SMZ745T, 日本)下挑拣,按颜色和形貌进行分类。再将微塑料样品单层平铺拍照,存档。具体微塑料获取参照周倩等人^[7]的方法。

(iii) 扫描电子显微镜分析(SEM)。所选用的微塑料类型及其大小分别是:树脂颗粒约4.5 mm,发泡颗粒约1.3 mm,纤维约1.4 mm,编织袋碎片约2.3 mm,薄膜为2.5 mm。将微塑料样品固定于双面胶带上,使用Hitachi E-1045型离子溅射仪作镀膜(Pt)处理,置于扫描电子显微镜(Hitachi S-4800型冷场发射扫描电子显微镜, SEM, 日本)中,观察各种类型微塑料样品的微观形貌。为了比较微塑料风化特征,将与微塑料相同的采样点环境中收集的大塑料碎块和新购买的商品塑料,经处理后一并用SEM进行观察分析。

(iv) 衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析(ATR-FT-IR)。采用配备智能全反射ZnSe晶体ATR附件的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10型, ATR-FT-IR, 美国),在波长范围650~4000 cm⁻¹和分辨率4.00 cm⁻¹条件下,扫描次数32次,对微塑料样品进行聚合物成分鉴定与官能团表征;同时将样品产生的谱图与软件自带谱库(PUTUZU; Hummel Polymer Sample Library)进行对比。

(v) 裂解气相色谱-质谱分析(pyr-GC-MS)。采用裂解气相色谱-质谱(裂解器: PY-3030D, Frontier Lab, 日本; GC/MS: Thermo GC ultra-DSQ, 美国)对不同类型微塑料聚合物成分进行鉴定。通过pyr-GC-MS

表1 采样点及其土地利用类型

Table 1 The sampling sites and their land use patterns

位点编号	地理位置	经纬度	土地利用类型
S1	日照金沙岛(临近傅疃河口)	119.4119666°E, 35.25393329°N	浴场
S2	日照傅疃河口	119.4431067°E, 35.30712644°N	光滩
S3	烟台黄水河口	120.5265163°E, 37.74986255°N	养殖
S4	烟台沙河口	119.7546772°E, 37.13336284°N	光滩
S5	东营黄河口	118.6146071°E, 38.03589022°N	养殖

谱库检索和人工解析,确定裂解产物.针对发泡类微塑料,对比分析了包含风化表层的微塑料样品和剥离风化表层后的微塑料内部样品的化合物成分.包含风化表层的微塑料样品是指采用镊子或刀片将发泡微塑料的风化表层剥落收集的部分(约0.5 mm),其余残留的部分则作为剥离风化表面后的微塑料内部样品.

选取约0.1 mg微塑料样品放入裂解柱中.实验条件为:裂解温度550℃,进样口温度300℃;UA-5不锈钢毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),初始柱温50℃,随后以5℃/min升到300℃,并在300℃保持20 min;柱流量:1 mL/min,传输线温度:280℃,EI离子源温度:230℃,电子轰击能量:70 eV,质量扫描范围: m/z 50~650 amu.

2 结果与讨论

2.1 河口潮滩中不同类型微塑料的风化特征

我们观测到滨海河口潮滩中存在颗粒类、发泡类、纤维类、碎片类、薄膜类5种不同形貌类型的微塑料.通过将这5种微塑料及其所在点位介质中对应的大塑料碎块,以及新购买的商品塑料,置于SEM下观察.可以看出,潮滩环境中各类微塑料表面呈现不同的风化形貌(图1).总体上,新的商品塑料表面最光滑,环境中大塑料碎块表面呈现一定的风化痕迹,出现轻微的划痕、破损和老化迹象,而对应的潮滩环境沉积物或土壤中微塑料表面风化现象最明显,出现更多更明显的皱褶、微孔、裂纹、裂缝、凹下或凸起等风化特征和老化现象,产生了新的商品塑料、环境中大塑料碎块和环境中微塑料之间表面风化程度的差异,这可能与受环境作用时间、方式和强度等有关.对于不同粒径大小的微塑料而言,可能因表面性状不同,其在环境中的表面风化程度也会有差异.微塑料风化程度与其粒径大小、大塑料碎块风化的关系有待深入研究.从微塑料类型上,来自环境中的树脂颗粒微塑料表面分布众多细密的划痕,且有少量零星凸起物(图1(a2)),进一步聚焦其局部表面则发现这些凸起物呈不规则形状,且伴有凹陷和小孔等(图1(a3)),而新的树脂颗粒表面则平坦和光滑(图1(a1)).环境中发泡类微塑料表面分布着孔洞(图1(b3)),这些孔洞直径约50 μm,孔洞边缘具有密集分布的小孔(直径约1 μm);通过与新的商品发泡颗粒

相比(图1(b1)),二者表面形貌类似,这些小孔可能与发泡颗粒的制作工艺有关,但环境中的发泡颗粒表面(包括孔洞内容物)更粗糙,具有更明显的凸状物等.环境中纤维类(图1(c3))和碎片类(图1(d3))的表面均有较大的裂纹甚至裂缝;通过局部放大纤维类微塑料(图1(c3')),发现其表面凹凸不平,分布有不同大小的裂纹,且在裂缝中密布着裂丝,而薄膜类微塑料表面存在凸起,且边缘粗糙,呈锯齿形(图1(e3')和(e3)).可以推测,这些来自环境中的微塑料表面复杂的形貌特征可能是经过物理、化学或生物学风化作用造成的,受到光照(紫外线)、物理(机械摩擦)、化学(氧气、水分、温度和盐度等)、生物(生物膜、微生物降解)等因素的影响.

根据各种形貌特征,我们推测树脂颗粒类表面众多的划痕主要是受颗粒间的物理碰撞和机械摩擦作用造成的.薄膜类微塑料表面有较多的凸起物,且其对应的来自潮滩环境中大塑料碎块的局部表面有裂纹,但无明显的划痕,可能受光、氧等化学作用影响较大.发泡类微塑料表面粗糙、多孔,可能与机械磨损、光化学氧化和生物造孔等作用有关.而纤维和碎片类微塑料表面既有明显的裂纹又有粗糙的凸起物或小孔,可能主要受到物理、化学的共同作用.不同硬软质、韧性及脆性的微塑料对物理、化学、生物学作用的响应不同,因而其表面出现不同的风化形貌特征.换言之,不同环境过程对不同类型微塑料的作用既有共性又有各自差异性,这些微塑料表面受风化作用的程度可能与其进入环境的途径、条件、时间长短及自身属性等有密切关系.

2.2 河口潮滩中风化微塑料的成分及其变化

(i) 潮滩中微塑料的主要成分及表面氧化基团产生.通过ATR-FT-IR和标准谱库匹配(图2)分析,各类微塑料的主要成分分别为聚乙烯(树脂颗粒)(图2(a))、聚苯乙烯(发泡塑料)(图2(b))、聚乙烯(渔线)(图2(c))和聚丙烯(碎片和薄膜)(图2(d), (e)).但由图2(c)谱图可知,来自潮滩的渔线红外谱图与聚乙烯标准红外谱图有差异.渔线的红外谱图,除了具有聚乙烯在 2915 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 2848 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), 1462 cm^{-1} (δ_{CH_2})以及在 729 和 718 cm^{-1} (ν_{CH_2})处的双振动峰等特征谱外,还有 2949 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)和 1376 cm^{-1} (δ_{CH_3})等非特征振动峰,其成分有待进一步分析确定.此外,通过红外谱图发现,微塑料表面存在氧化基团.本研究以发

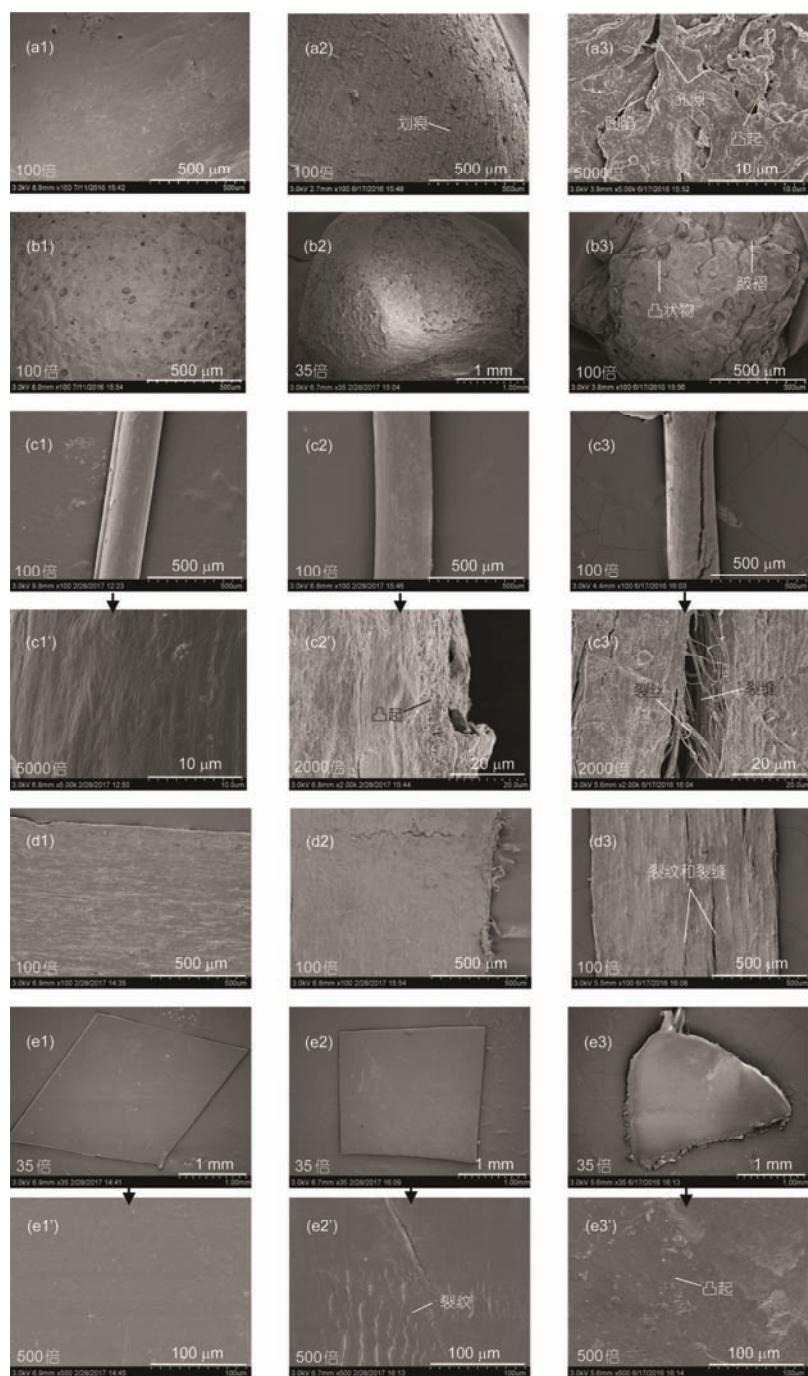


图 1 不同来源和类型的(微)塑料表面形貌的SEM照片. (a1) 新的树脂颗粒类微塑料表面形貌; (a2), (a3) 潮滩中树脂颗粒类微塑料及其局部表面形貌; (b1) 新的发泡颗粒表面形貌; (b2) 潮滩中发泡板碎片上的发泡颗粒表面形貌; (b3) 潮滩中发泡颗粒类微塑料表面形貌; (c1), (c1') 新的渔线纤维及其局部表面形貌; (c2), (c2') 潮滩中较大的渔线纤维及其局部表面形貌; (c3), (c3') 潮滩中渔线纤维类微塑料及其局部表面形貌; (d1) 新的塑料编织袋碎片表面形貌; (d2) 潮滩中较大的塑料编织袋碎片表面形貌; (d3) 潮滩中碎片类微塑料(塑料编织袋)表面形貌; (e1), (e1') 新的薄膜及其局部表面形貌; (e2), (e2') 潮滩中较大的薄膜碎片及其局部表面形貌; (e3), (e3') 潮滩中薄膜类微塑料及其局部表面形貌

Figure 1 The morphological photos on surfaces of different types of microplastics from the estuarine beaches, plastic debris and commercial plastic products. (a1) Commercial pellet surface; (a2), (a3) pellet surface from the estuarine beaches; (b1) commercial foam surface; (b2) large debris surface of foam plastic in the estuarine beaches; (b3) foam surface in the estuarine beaches; (c1), (c1') commercial fiber surface; (c2), (c2') large debris surface from fishing line in the estuarine beaches; (c3), (c3') fiber surface in the estuarine beaches; (d1) commercial fragment (soft plastic woven bags) surface; (d2) large debris surface from soft plastic woven bags in the estuarine beaches; (d3) fragment surface in the estuarine beaches; (e1), (e1') commercial film surface; (e2), (e2') large debris surface from film in the estuarine beaches; (e3), (e3') film surface in the estuarine beaches

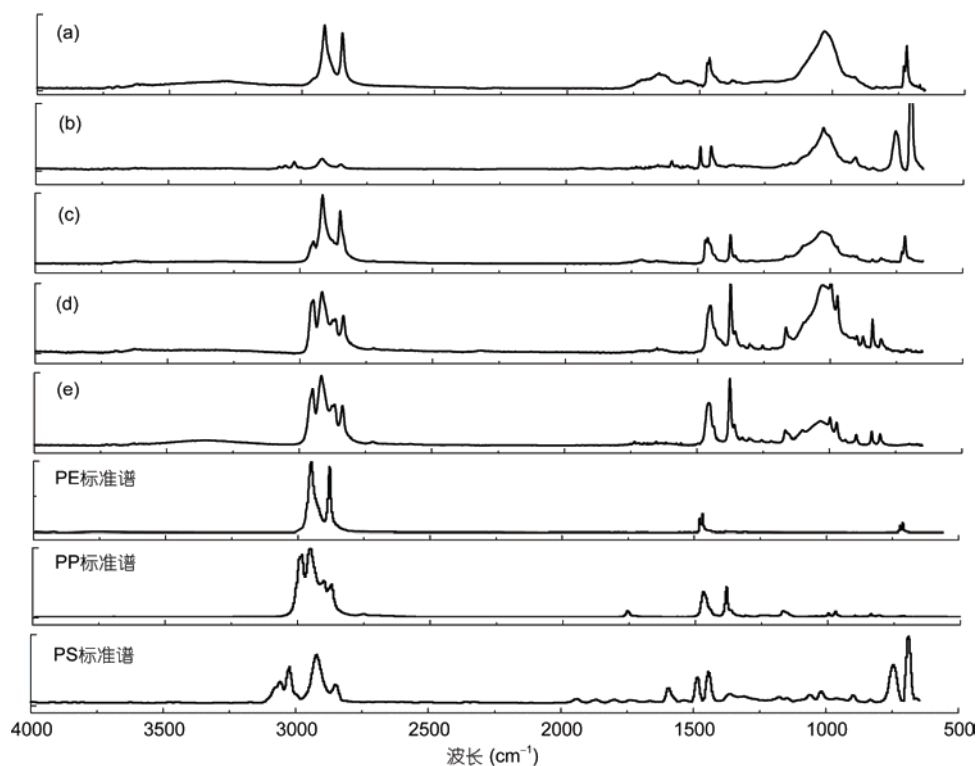


图2 河口潮滩中不同类型微塑料的红外光谱图及其与标准谱图的对比。(a) 颗粒类(树脂颗粒); (b) 发泡类(白色泡沫塑料); (c) 纤维类(蓝色渔线); (d) 碎片类(塑料编织袋碎片); (e) 薄膜类

Figure 2 ATR-FT-IR spectra of microplastics from the estuarine beaches and their comparison with the standard spectra. (a) Granules (pellet); (b) foams (white styrofoam plastic); (c) fibers (green fishing line); (d) fragments (fragments from soft plastic woven bags); (e) films

泡和碎片为例(图3), 将潮滩环境中发泡类和碎片类微塑料与对应的大塑料碎块和商品塑料产品的红外谱图对比, 环境中微塑料和大塑料碎块在 1700 cm^{-1} 附近出现峰, 指明存在羰基官能团(羧酸、醛、酯或酮类)。这些基团的出现可能与太阳辐射、热氧化、湿度等环境条件有关^[2,8,9]。在 1000 cm^{-1} 附近出现了更多的杂峰, 存在 C-O 键 ($1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$), 可能为脂肪族、芳香族等物质。由此推测, 环境中微塑料或塑料表面存在氧化过程或吸附了外来物质。通过对比环境中的微塑料(图3(a1)和(b1))和相应大塑料碎块的红外谱图(图3(a2)和(b2)), 可见微塑料表面风化程度更高。这些说明, 环境中大塑料碎块的老化可能是产生微塑料的重要过程。海岸带河口潮滩是咸淡水体交汇和陆海物质交换的过渡地带, 具有不同于内陆和海洋的温度、盐度、泥沙、生物及水动力等环境条件, 会对塑料及微塑料的风化、形貌及成分变化产生深刻的影响。

(ii) 风化微塑料的裂解产物及共混聚合物鉴定。为了进一步确定微塑料聚合物的成分, 在 ATR-FT-

IR 鉴定的基础上, 进一步采用 pyr-GC-MS 分析了来自潮滩环境的 5 类微塑料的成分及裂解产物, 各种微塑料的总离子流如图 4 所示。从图可见, 树脂颗粒的聚合物类型为聚乙烯(图 4(a)); 发泡颗粒为聚苯乙烯(图 4(b)); 塑料编织袋碎片和薄膜的特征聚合物为聚丙烯, 但存在含氯裂解产物三氯乙酸十六烷基酯(trichloroacetic acid, hexadecyl ester), 实为含氯聚丙烯(图 4(d)和(e)); 渔线的总离子流色谱图与碎片和薄膜的相似, 并存在典型的聚丙烯裂解产物 2,4-二甲基-1-庚烯(2,4-dimethyl-1-heptene)^[10], 因而其聚合物应为聚丙烯; 但渔线的裂解产物要多于碎片和薄膜, 多出的裂解产物与图 4(a)中聚乙烯的相一致, 即产生了聚乙烯的裂解产物。据此, 可以认为渔线的成分是聚乙烯与聚丙烯的共混物, 且具有含氯物质。

(iii) 风化微塑料(发泡类)表层与内部的成分差异。正如前面 ATR-FT-IR 分析结果所示, 微塑料被风化后表面形貌结构发生变化, 出现了一些含氧的有机化合物。前期的研究已表明, 潮滩中微塑料风化后表面附着黏土矿物^[7], 发泡类微塑料风化后能增大

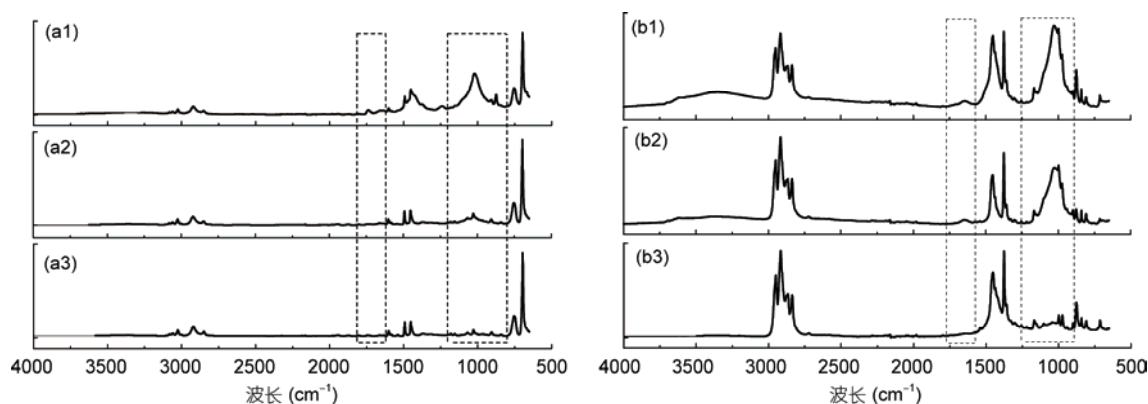


图3 海滩中微塑料、对应的较大塑料碎块和商品塑料的红外光谱图对比。(a1) 海滩中发泡类微塑料(白色泡沫塑料); (a2) 海滩中较大的发泡塑料碎块; (a3) 商品发泡颗粒; (b1) 海滩中碎片类微塑料(塑料编织袋碎片); (b2) 海滩中较大的塑料编织袋碎块; (b3) 商品塑料编织袋

Figure 3 ATR-FT-IR spectra of the microplastics and larger debris from the estuarine beaches and of the commercial plastic products. (a1) Foam (white styrofoam plastic) in the estuarine beaches; (a2) larger foam debris in the estuarine beaches; (a3) commercial plastic products of foam; (b1) fragment of soft plastic woven bags in the estuarine beaches; (b2) larger debris of soft plastic woven bags in the estuarine beaches; (b3) commercial plastic product of soft plastic woven bags

比表面积、微孔率和增加对抗生素(四环素)的吸附能力^[11]。即风化后的微塑料表层与内部在化学成分上可能有差异。本研究选取海岸带养殖区常见的发泡颗粒,继续采用pyr-GC-MS,分析了微塑料风化表面的剥离样品和剥离风化表层后的内部样品中的裂解产物,结果如表2所示。从表2可以看出,剥离了风化表层(约0.5 mm)的微塑料内部样品中裂解产物主要是含苯环化合物,来自于苯乙烯聚合物本身的裂解,未出现含氮或含氧化合物。而包含风化表层的微塑料样品,除了苯乙烯本身裂解的产物外,还出现了油酸类、醇类和酯类等含氧或含氮有机化合物,包括油酸腈、芥酸酰胺、 α -N-去甲基美沙醇、1,1-二苯基-螺[2,3]-己烷-5-羧酸甲酯、棕榈酸十八酯和棕榈酸十六酯等。油酸腈是表面活性剂的中间体,芥酸酰胺是一种广泛应用的精细化工产品,多用作各种塑料、树脂等的爽滑剂、抗黏剂、抗静电剂^[12]以及着色剂^[13]等。可见,海滩环境中发泡类微塑料风化的表面成分比其内部成分更多、更复杂,风化可以改变微塑料表面的成分。这些风化表面新出现的物质可能是在光热作用下塑料氧化新生成的和从海滩或海洋环境中吸附产生的^[14,15],此外,也可能是生物膜形成过程中胞外聚合物的物质组分,或者可能与光热作用下微塑料的一些内部物质释放至表层的聚集作用有关。这些推测有待于进一步研究证实。

由此可见,微塑料聚合物的成分鉴定关键在于分析技术方法的选用或联用。ART-FT-IR在鉴定不同

类型微塑料的聚合物成分上具有高效、便捷等优势,但就环境样品而言,通过单一的红外鉴定手段不易获得更精细的聚合物成分信息,尤其对于共混物或共聚物之类的微塑料。pyr-GC-MS对有机化合物检测具有高灵敏度,可以鉴定微塑料中大部分的有机化合物^[10,16],可获得比ATR-FT-IR更为丰富的化合物信息。因而,更适合自然环境中微塑料共混聚合物成分的有效而准确的鉴定。另一方面,在微塑料表面风化研究上,红外可作为识别微塑料是否发生风化的辅助手段^[9],而pyr-GC-MS可进一步获得并鉴定具体的风化产物,二者具有互补性。因此,在微塑料聚合物鉴定和风化及变化研究过程中,ART-FT-IR和pyr-GC-MS的联用能更好地解决微塑料成分及其变化的科学问题和技术难点。

通过本研究,还需要强调的是海岸环境中塑料垃圾碎片可向微塑料转化,而微塑料自身的风化作用又可使其表面结构、官能团和物质组成发生变化,从而可增加比表面积,增强反应性,可提高对共存环境中微量污染物和微生物的吸附性。已有研究报道,微塑料表面结构使其具有携带污染物(例如有机污染物和重金属等)、生物或其他环境物质在环境中传输的功能^[14,15,17,18],使污染物通过微塑料的漂移在海洋环境中扩散,并可能被生物体摄食并在食物链中传递^[19,20],从而对海洋及海岸带生物体的生命和代谢活动造成影响或危害^[21,22]。未来,人们应更加关注微塑料在自然环境中的结构、组成和性状之间变化关系

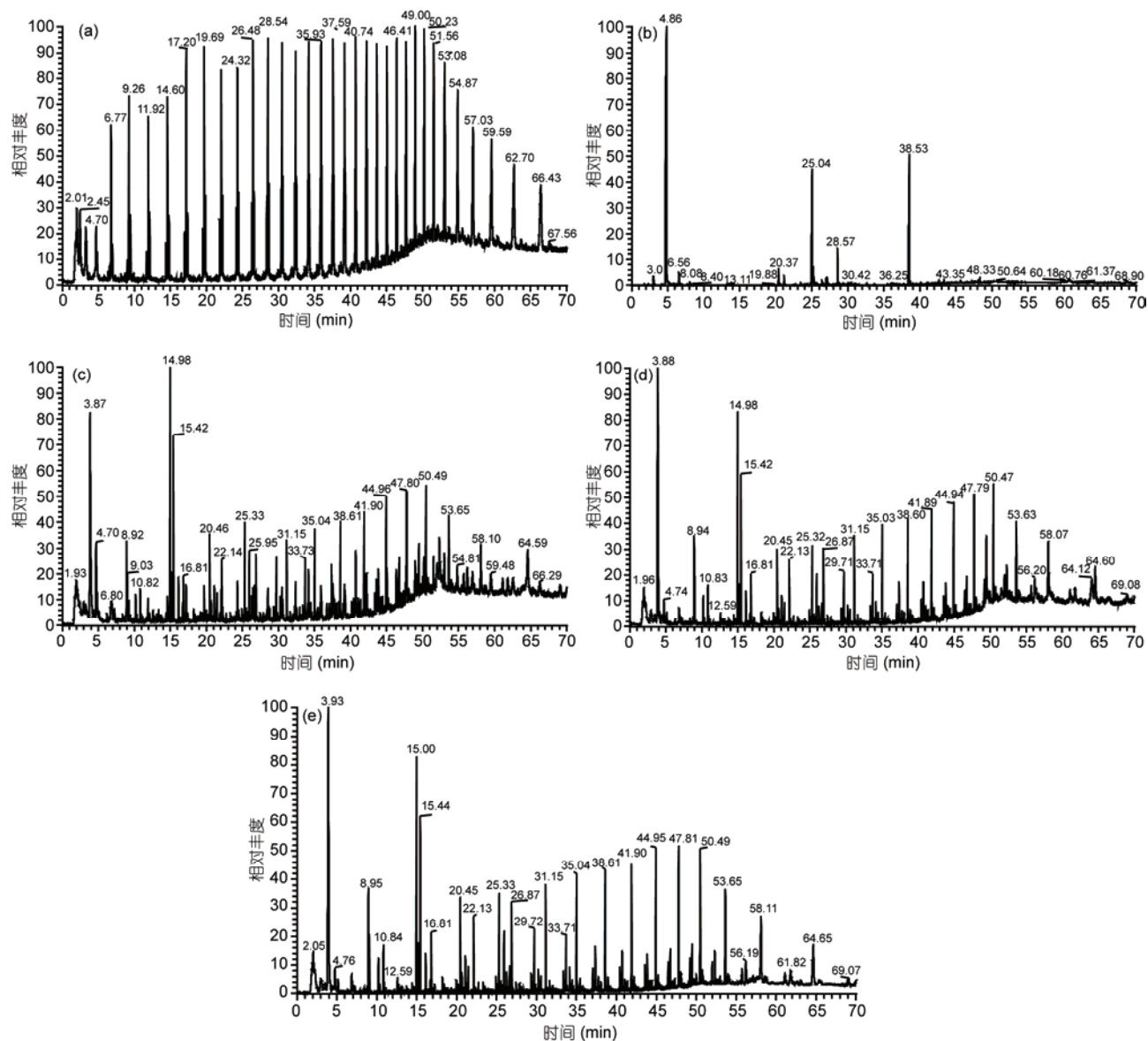


图4 不同类型微塑料的pyr-GC-MS总离子流色谱图。(a) 颗粒类(树脂颗粒); (b) 发泡类(白色泡沫塑料); (c) 纤维类(渔线); (d) 碎片类(塑料编织袋碎片); (e) 薄膜类

Figure 4 Total ion chromatogram from pyr-GC-MS for different types of microplastics. (a) Granules (pellet); (b) foams (white styrofoam plastic); (c) fibers (fishing line); (d) fragments (fragments from soft plastic woven bags); (e) films

的研究。

3 结论

本文通过综合运用扫描电子显微镜、衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪和裂解气相色谱-质谱仪等多种先进设备和技术方法,探明了黄渤海沿岸河口潮滩沉积物或土壤中微塑料类型、表面形貌及其成分变化。联合运用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪和

裂解气相色谱-质谱仪,证实了纤维类微塑料为聚乙烯与聚丙烯的共混聚合物。察明了河口潮滩环境中的微塑料表面,在机械摩擦、化学氧化或生物侵蚀的共同作用下,在微观形貌上出现了划痕、皱褶、微孔、裂纹等风化特征,同时产生了羧酸、醛、酯或酮类等含氧官能团;发泡类微塑料的风化表层还存在油酸腈、芥酸酰胺、 α -N-去甲基美沙醇、1,1-二苯基-螺[2,3]-己烷-5-羧酸甲酯、棕榈酸十八酯和棕榈酸十

表 2 包含风化表层样品和剥离风化表层后内部样品的发泡类微塑料裂解产物^{a)}

Table 2 The pyrolysis products of foam microplastics with or without aged surface

包含外表面的样品的裂解产物				未包含外表面的样品的裂解产物			
化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	相似度 (%)	化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	相似度 (%)
Toluene	甲苯	C ₇ H ₈	94.3	Toluene	甲苯	C ₇ H ₈	94.3
Styrene	苯乙烯	C ₈ H ₈	92.7	Styrene	苯乙烯	C ₈ H ₈	92.7
α-methyl styrene	α-甲基苯乙烯	C ₉ H ₁₀	91.2	α-Methyl styrene	α-甲基苯乙烯	C ₉ H ₁₀	91.2
1,1'-bis-Benzene-(1-methyl-1,2-ethanediyl)	1,1'-二苯基-(1-甲基-1,2-乙醇)	C ₁₅ H ₁₆	91.8	1,1'-bis-Benzene-(1-methyl-1,2-ethanediyl)	1,1'-二苯基-(1-甲基-1,2-乙醇)	C ₁₅ H ₁₆	91.8
[(3Z)-4-Phenyl-3-butenyl]benzene	[(3Z)-4-苯基-3-丁烯基]苯	C ₁₆ H ₁₆	85.9	[(3Z)-4-Phenyl-3-butenyl]benzene	[(3Z)-4-苯基-3-丁烯基]苯	C ₁₆ H ₁₆	85.9
2,5-diphenyl-1,5-hexadiene	2,5-二苯基-1,5-己二烯	C ₁₈ H ₁₈	90.9	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	2,5-二苯基-1,5-己二烯	C ₁₈ H ₁₈	90.9
3-butane-1,3-diylidibenzen	1,3-二苯基-3-丁烯	C ₁₆ H ₁₆	*	3-butane-1,3-diylidibenzen	1,3-二苯基-3-丁烯	C ₁₆ H ₁₆	*
1-pentene-2,4-diylidibenzen	2,4-二苯基-1-戊烯	C ₁₁ H ₁₈	*	1-pentene-2,4-diylidibenzen	2,4-二苯基-1-戊烯	C ₁₁ H ₁₈	*
5-hexene-1,3,5-triyltribenzene	1,3,5-三苯基-5-己烯	C ₁₈ H ₂₅	*	5-hexene-1,3,5-triyltribenzene	1,3,5-三苯基-5-己烯	C ₁₈ H ₂₅	*
Bibenzyl	二苯基乙烷	C ₁₄ H ₁₄	93.4	Bibenzyl	二苯基乙烷	C ₁₄ H ₁₄	93.4
1,1'-(1,3-butadienylidene) bis-benzene	1,1'-二苯基-(1,3-丁二烯)	C ₁₆ H ₁₄	86.4				
1,1'-(1-heptenylidene) bis-benzene	1,1'-二苯基-(1-庚烯)	C ₁₉ H ₂₂	63.1				
α-N-normethadol	α-N-去甲基美沙酮	C ₂₀ H ₂₅ NO	68.3				
1,1-diphenyl-Spiro[2,3]hexane-5-carboxylic acid, methyl ester	1,1-二苯基-螺[2,3]-己烷-5-羧酸甲酯	C ₂₀ H ₂₀ O ₂	62.4				
Hexadecanoic acid, octadecyl ester	十六酸十八酯; 棕榈酸十八酯	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	69.5				
Hexadecanoic acid, hexadecyl ester	十六酸十六酯; 棕榈酸十六酯	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	73.3				
Oleanitrile	油酸腈	C ₁₈ H ₃₃ N	78.1				
trans-13-docosenamide	芥酸酰胺; 反式-13-二十二烯酰胺	C ₂₂ H ₄₃ NO	71.3				

a) *, 指参考 Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers-Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates一书所得的匹配结果^[23]

六酯等含氧、含氮化学物质。这表明, 潮滩环境条件下, 在塑料垃圾碎片风化成微塑料或微塑料自身风化过程中, 其表面的结构、组成及性质会发生显著变

化, 由此可能改变微塑料对共存环境中毒害污染物及生物体的结合, 以及其在海岸和海洋中的环境归趋和生态效应。

参考文献

- 1 Fok L, Cheung P K. Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Mar Pollut Bull*, 2015, 99: 112–118
- 2 Veerasingam S, Saha M, Suneel V, et al. Characteristics, seasonal distribution and surface degradation features of microplastic pellets along the Goa coast, India. *Chemosphere*, 2016, 159: 496–505
- 3 Zhou Q. Occurrences and ecological risks of microplastics in the typical coastal beaches and seas (in Chinese). Master Dissertation. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016 [周倩. 典型滨海潮滩及近海环境中微塑料污染特征与生态风险. 硕士学位论文. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016]
- 4 Lee J, Hong S, Song Y K, et al. Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. *Mar Pollut Bull*, 2013, 77: 349–354
- 5 Lima A R A, Costa M F, Barletta M. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. *Environ Res*, 2014, 132: 146–155
- 6 Zhang H B, Zhou Q, Luo Y M, et al. A method and apparatus of continuous flow and floating separation for microplastics (in Chinese). China Patent, 201510227085.1, 2016-12-07 [章海波, 周倩, 骆永明, 等. 一种微颗粒塑料的连续流动分离浮选装置及方法. 中国专利, 201510227085.1, 2016-12-07]
- 7 Zhou Q, Zhang H B, Zhou Y, et al. Separation of microplastics from a coastal soil and their surface microscopic features (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 1604–1611 [周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海潮滩土壤中微塑料的分离及其表面微观特征. 科学通报, 2016, 61: 1604–1611]
- 8 Corcoran P L, Biesinger M C, Grifi M. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar Pollut Bull*, 2009, 58: 80–84
- 9 Brandon J, Goldstein M, Ohman M D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing *in situ* oceanic and experimental weathering patterns. *Mar Pollut Bull*, 2016, 110: 299–308
- 10 Fries E, Dekiff J H, Willmeyer J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ Sci Process Impact*, 2013, 15: 1949–1956
- 11 Zhou Y. Adsorption and partition characteristics of oxytetracycline by the microplastics in coastal environments (in Chinese). Master Dissertation. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2017 [周阳. 海岸环境中微塑料对土霉素的吸附分配特征研究. 硕士学位论文. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2017]
- 12 Liao C C. Method of preparation and application of erucylamide. *Cereals Oils*, 1993, (3): 47–50 [廖常聪. 芥酸酰胺制法及其应用. 粮食与油脂, 1993, (3): 47–50]
- 13 Rani M, Shim W J, Han G M, et al. Qualitative analysis of additives in plastic marine debris and its new products. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2015, 69: 352–366
- 14 Ashton K, Holmes L, Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar Pollut Bull*, 2010, 60: 2050–2055
- 15 Ogata Y, Takada H, Mizukawa K, et al. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar Pollut Bull*, 2009, 58: 1437–1446
- 16 Fischer M, Scholz-Böttcher B M. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5052–5060
- 17 Reisser J, Shaw J, Hallegraeff G, et al. Millimeter-sized marine plastics: A new pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. *PLoS One*, 2014, 9: e100289
- 18 Fotopoulou K N, Vakros J, Karapanagioti H K. Surface properties of marine microplastics that affect their interaction with pollutants and microbes. In: CIESM Workshop Monographs No. 46. Albania, 2014. 55–60
- 19 Setälä O, Fleming-Lehtinen V, Lehtiniemi M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environ Pollut*, 2014, 185: 77–83
- 20 Farrell P, Nelson K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). *Environ Pollut*, 2013, 177: 1–3
- 21 Rochman C M, Kurobe T, Flores I, et al. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment. *Sci Total Environ*, 2014, 493: 656–661
- 22 Zhou Q, Zhang H B, Li Y, et al. Research progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3210–3220 [周倩, 章海波, 李远, 等. 海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展. 科学通报, 2015, 60: 3210–3220]
- 23 Tsuge S, Ohtani H, Watanabe C. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates. Amsterdam: Elsevier, 2011

Summary for “滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化”

Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches

Qian Zhou^{1,2}, Haibo Zhang^{1,3}, Yang Zhou¹, Zhenfei Dai^{1,2}, Yuan Li¹, Chuancheng Fu^{1,2}, Chen Tu¹, Wenhai Wang¹ & Yongming Luo^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

² College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, School of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China

* Corresponding author, E-mail: ymluo@yic.ac.cn

Microplastics are a type of emerging environmental pollutant that has been the subject of increasing concern worldwide. The surface morphology, composition and changes in the distribution of microplastics in the environment are poorly understood. The corresponding research methodology is also at the exploratory stage. Here, we examine typical estuarine sediments from Shandong Province, east China, that are influenced by intensive human activity. The microplastics are separated from the sediments using an apparatus of continuous flow and floating separation. The microplastics samples are processed to determine the types, morphology and changing composition of microplastics present using a range of advanced microscopic and micro-analytical methods. The aim is to understand the weathering and subsequent surface changes in the microplastics under the environmental conditions of estuarine sediments.

Optical microscope and scanning electron microscope-energy spectrum (SEM-EDS) analysis shows that foams and pellets, together with fragments, fibers and films, are present in the estuarine sediments. The five shape types of microplastics had different weathering surface morphologies compared to the corresponding large plastic debris from the same sampling sites and to the corresponding commercial plastic products. The surfaces of the commercial products are smooth. The surfaces of plastic debris appear to be slightly broken and aged while the surface of microplastics from the same sites show many more micro-holes, cracks or protuberances. This indicates that the surfaces of microplastics on the estuarine beaches have been strongly weathered. Scratches, creases, microholes, cracks, either concave or convex and of various shapes and sizes were found on the surfaces of microplastics from the coastal environment, possibly due to mechanical friction, chemical oxidation and/or biological attack.

Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FT-IR) was used to find oxygen-containing functional groups such as carboxylic acids, aldehydes and esters or ketones on the microplastic surfaces from the tidal flats on the basis of polymer component analysis. The two selected shape types, namely foams and fragments from soft plastic woven bags, had different infrared spectra than their corresponding large plastic debris from the same sampling sites and to the original commercial plastic products. The surfaces of these two microplastics had more complicated infrared spectra near the fingerprint area. This implies that the aging process of large plastic debris may be an important source of microplastics in the environment. A polymer blend of both polyethylene and polypropylene was identified in the fibers using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (pyr-GC-MS). The pyr-GC-MS analysis also indicates that the pyrolysis products were much common on the aged surfaces of foams from the beach than on the inner part of foams after removal of the aged surfaces, including mainly compounds containing oxygen or nitrogen such as oleonitrile, trans-13-docosenamide, α -n-normethadol; 1,1-diphenyl-spiro[2,3] hexane-5-carboxylic acid, methyl ester, hexadecanoic acid, octadecyl ester and hexadecanoic acid, hexadecyl ester. The surficial morphology, composition and possible properties of microplastics from the estuarine beaches were clearly different from those of the original commercial plastic products. We suggest that surface weathering can cause changes in the surface components of microplastics under the actual conditions prevailing on coastal beaches. By observation of the weathering of microplastic surfaces it is difficult, using a single identification method, to distinguish between finer polymer components, particularly in samples of blends or copolymers. This study shows that pyr-GC-MS can be used directly to obtain and verify the specific weathering products of microplastics and the ATR-FT-IR may be used as an ancillary tool for recognition of microplastics in the environment. Much effort needs to be devoted in the future to understanding the changes in surface processes, ecological and environmental effects, and methods of identification of microplastic particles in coastal and oceanic environments.

microplastics, estuarine beaches, methodology, surface weathering, component change

doi: 10.1360/N972017-00911