水环境中微塑料的光老化过程及影响因素研究进展

吴小伟¹, 黄何欣悦¹, 石妍琦¹, 刘鹏², 王晗钰¹, 高士祥^{1*}

1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 西北农林科技大学资源环境学院, 咸阳 712100

* 联系人, E-mail: ecsxg@nju.edu.cn

2021-04-15 收稿, 2021-06-17 修回, 2021-07-14 接受, 2021-10-09 网络版发表

国家自然科学基金(21876076)资助

摘要 微塑料作为一种新兴污染物, 由于粒径较小且性质稳定, 能够作为水环境中污染物的载体, 并对水生生物具有毒性危害。排放到水环境中的微塑料颗粒经过光照和机械破碎等风化过程后, 其表面形态和理化性质会发生改变, 并分解破碎成为粒径更小的微米级或纳米级塑料颗粒。本文系统地综述了微塑料在水环境中的光老化和破碎过程。这是由于光老化当前被认为是影响微塑料风化破碎最主要的途径, 研究微塑料的光老化机制对于评价水环境中微塑料的形成过程及潜在生态风险有重要意义。微塑料在水环境中的光老化过程本质上是自由基引发的链式反应过程, 通过改变微塑料表面基团的化学结构和组成影响其极性、亲疏水性和毒性, 并通过影响高分子链的排列改变微塑料的机械性能, 诱导微塑料进一步破碎形成粒径更小的塑料颗粒, 这也是水环境中形成微塑料的重要途径。此外, 微塑料在自然水体中的光老化过程会受到聚合物种类、塑料添加剂、生物膜、卤素离子和天然有机质等具有光化学活性物质的影响。通过实验室模拟微塑料在自然水环境中的长期老化行为过程中, 应更多考虑复合添加剂和水质条件的共同影响。期望本综述能为全面和系统地评估老化微塑料的环境行为、毒理学效应及水环境生态风险提供理论支持。

关键词 微塑料, 老化, 天然有机质, 塑料添加剂, 卤素离子

微塑料指的是粒径小于5 mm的塑料颗粒。由于广泛分布于水环境中且对水生生物存在毒性效应, 微塑料已成为与全球气候变化、臭氧层破坏等并列的全球环境问题^[1,2]。工业和生活污水中产生的微塑料颗粒粒径小且性质稳定, 通常难以被污水处理厂完全去除^[3], 因而在全球河流^[4]、湖泊^[5]、河口^[6]、海洋^[7]以及极地偏远地区被大量检出^[8]。水环境中微塑料的来源主要包括原生微塑料和次生微塑料^[9,10]。原生微塑料主要为化妆品及个人护理品的生产、使用和排放过程中产生的微米及纳米级塑料颗粒。次生微塑料主要由大颗粒塑料碎片破碎产生。排放到水环境中的塑料颗粒94%会

经过水解、光解、热降解、生物降解以及机械破碎等风化行为, 进一步破碎成小粒径微塑料颗粒及纳米塑料颗粒, 导致老化微塑料成为环境中微塑料的最终形态^[11,12]。由于微塑料性质相对稳定, 难以被分解转化, 可能在水环境中停留几十年甚至上百年, 探究水环境中微塑料长期老化过程中理化性质变化, 对于评估水环境中微塑料来源、形成过程和环境归趋有重要意义。

在众多的风化过程中, 光老化被认为是水环境中微塑料形成的重要途径。当前对于微塑料光老化的研究主要集中于气相光老化和水相光老化过程, 本质上来讲, 微塑料在大气中的光老化过程和水相中的光老

引用格式: 吴小伟, 黄何欣悦, 石妍琦, 等. 水环境中微塑料的光老化过程及影响因素研究进展. 科学通报, 2021, 66: 4619–4632

Wu X W, Huang H X Y, Shi Y Q, et al. Progress on the photo aging mechanism of microplastics and related impact factors in water environment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4619–4632, doi: [10.1360/TB-2021-0376](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0376)

化过程都是自由基引发的聚合物链式反应的过程, 包含链引发、链增长和链终止3个阶段^[13,14]. 与大气中微塑料光老化机制不同, 水环境中的微塑料颗粒在长期老化过程中通常容易与水中的有机或无机组分相接触, 如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、天然有机质(natural organic matter, NOM)、硝酸根(NO_3^-)和碳酸根(CO_3^{2-})等. 这些有机或无机组分通常具有光化学活性, 在光照条件下能够直接或间接地参与塑料老化降解的自由基过程, 导致微塑料在不同水环境介质中的老化速率和老化程度产生明显差异. 尤其是对于海水中卤素离子和天然有机质在微塑料老化过程中的重要作用, 目前的研究对这方面的关注还远远不够. 研究水环境中微塑料的光老化过程可以更好地评价河流、湖泊或海洋环境中微塑料的环境行为及生态风险.

为了考察自然水环境中微塑料的长期老化过程, 国内外已进行了大量的自然老化和实验室强化老化研究^[15~17]. 根据Web of Science数据库, 我们以微塑料(microplastic和microplastics)和老化或光氧化(weathering、aging和photo-degradation)为关键词, 检索到从1950~2020年报道的有关环境中微塑料老化特征的80篇文献. 其中2016~2020年发表的研究论文和综述文章占到了92.5%(74篇), 说明老化过程作为微塑料环境转化和归趋的重要环节近年来得到了越来越多的关注和研究^[18]. Liu等人^[18,19]、Sun等人^[12]、Arp等人^[20]和Duan等人^[21]综述了水环境中微塑料在长期老化过程中的表面形态和理化性质变化(结晶度、玻璃转化温度、表面形态、粒径、亲疏水性和极性)、对污染物环境归趋的影响, 以及老化微塑料潜在的生物毒性效应. 然而, 当前利用实验室强化老化的方式模拟的微塑料老化过程与微塑料在实际水环境中的老化过程仍存在较大的差异性, 主要体现在两个方面. (1) 当前对于微塑料在水环境中的老化过程及对应环境行为的模拟主要基于不含添加剂的微塑料原料进行, 而实际环境中排放的微塑料颗粒中通常含有不同种类和含量的添加剂(填充剂、增塑剂、阻燃剂、着色剂、抗氧剂、润滑剂和热/光稳定剂). 这些添加剂可能会直接或间接参与微塑料的光氧化过程, 并对微塑料老化产生重要影响^[22]. (2) 当前对于微塑料老化的模拟大多在超纯水^[23,24]或模拟海水^[25,26]中进行, 而对于微塑料在不同水质环境(河流、湖泊、河口和海水)中的老化差异以及水质条件对微塑料老化的影响研究较少. 因此, 探究复合添加剂以及水质条件对微塑料老化过程的共同影响可以更好

地模拟微塑料在水环境中的长期老化特征、揭示老化微塑料的水环境行为及潜在的生态风险. 本文综述了水环境中微塑料的光氧化机制、微塑料老化过程中理化性质变化, 及塑料添加剂和水质条件(卤素离子、天然有机质和生物膜)在微塑料老化过程中的重要作用, 旨在为揭示微塑料在自然水体中的来源、归趋行为及长期老化过程所产生的潜在生态风险提供理论依据.

1 水环境中微塑料老化过程引起的物理和化学性质变化

1.1 微塑料老化过程中物理性质的变化

为了探究微塑料在水环境中的长期老化特征, 大量的自然老化和实验室强化老化技术(化学氧化、热氧化和光氧化)被广泛用于模拟微塑料在水环境中的自然老化过程. 研究表明, 进入水环境中的微塑料在持续风化过程中表面形态和物理性质均发生一系列变化. 如表1所示, 微塑料在水环境中经过长期老化后表面粗糙度增加、比表面积逐渐增加、粒径逐渐降低、聚合物的分子量不断降低. 微塑料老化过程中粗糙度和比表面积的增加主要是由于光氧化引起的表面非均匀侵蚀过程使得微塑料表面有大量的孔隙和裂纹产生^[33]. Meides等人^[34]将微塑料的老化破碎过程分为光氧化和机械破碎两个阶段. (1) 在光氧化阶段, 微塑料表面吸收光能, 聚合物链发生断裂或交联并改变了分子排列方式^[35,36]. 此外, 微塑料表面光氧化也会导致聚合物结晶度降低, 分子排列的无序性增强, 材料结构区域松散, 表面机械性能(拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等)发生改变, 最终使微塑料表面逐渐脆化并产生孔隙和裂纹. (2) 在机械破碎阶段, 微塑料表面的孔隙和裂纹在老化过程中会逐渐加深并从表面向微塑料内部迁移^[37]. 这是由于溶解氧/氧气以及活性自由基在光照条件下容易通过微塑料表面的孔隙和裂纹进入微塑料内部并促进微塑料的老化, 老化深度的增加使微塑料表面产生大量的小粒径塑料碎片^[38]. 这些小粒径塑料碎片容易在水流的机械力作用(剪切和压缩)下从塑料母体上逐渐剥离, 导致微塑料颗粒粒径逐渐降低, 说明水动力因子在微塑料老化过程中起到了重要的作用. Wu等人^[25]发现聚丙烯(PP)微塑料原料在模拟海水中经过紫外强化老化12 d($\text{UV}_{365}=100 \text{ W/m}^2$)后, 粒径降低了92.2%(0 d: $443.65 \pm 23.25 \mu\text{m}$, 12 d: $34.18 \pm 7.70 \mu\text{m}$), 而暗反应处理12 d后, 微塑料粒径未发生明显变化. 这

表 1 微塑料老化过程中物理性质和化学性质的变化^{a)}

Table 1 Changes of physical and chemical properties of microplastics (MPs) during aging process

塑料种类	老化方式	老化时间	物理性质			化学性质			文献
			比表面积 (m ² /g)	粒径(μm)	结晶度(%)	羰基指数CI	接触角(°)	表面电势 (mV)	
PP	自然老化 (印度)	50 d	/	/	80→88	0→0.38	/	/	[14]
PVC	光老化 (500 W氙灯)	96 h	150 μm: 0.81→0.98; 2 μm: 67.7→70.2	/	/	/	145.8→102.9	/	[15]
PS	光老化 (1000 W氙灯)	150 d	/	150→52	/	0.02→0.12	/	-10→-26	[23]
PP	热活化过硫酸盐	40 d	/	62.6→11.2	56→49	氧碳比: 0.02→0.09	/	-10→-60	[24]
PP	光老化 (500 W汞灯)	12 d	/	443.65 →34.18	62→56	0.1→0.6	105→82.95	-1.3→-6.1	[25]
PS	光芬顿	108 h	0.32→2.03	50.4 ± 11.9→ 20.0 ± 7.3	/	0.03→0.32	140.1→118.5	-15→-40	[27]
PP	自然老化 (韩国)	360 d	/	破碎率: 99.8%	/	0→1.2	/	/	[28]
PP		540 d	/	114 ± 42→ 3.5 ± 1.3	98→90	0.02→0.26	140→109	/	
PE	自然老化 (中国)	540 d	/	45 ± 14→ 33 ± 10	60→85	0.00→0.04	135→126	/	[29]
PS		540 d	/	50 ± 13→ 33 ± 10	/	0.02→0.05	143→130	/	
PC	光老化 (500 W汞灯)	640 h	0→5.10	12.58→2.1	/	0.43→0.64	128→65	/	[30]
PS	光老化 (500 W汞灯)	180 h	0.3→1.9	33→12.5	/	0.07→0.61	/	/	[31]
PS	热活化过硫酸盐	30 d	0.24→5.0	50→15	/	0→0.70	143.3→105.6	/	
PE	热活化过硫酸盐	30 d	0.21→5.1	45→9	/	0→0.33	134.7→86.7	/	[32]
PS	光芬顿	30 d	/	50→20	/	0→0.23	143.3→116	/	
PE	光芬顿	30 d	/	45→19	/	0→0.03	134.7→105	/	

a) “/”表示文献数据未给出

说明光氧化和机械破碎(风浪、潮汐及水中颗粒物碰撞)的协同作用可能是引起水环境中微塑料破碎的重要因素,且微塑料的破碎过程是从微塑料表面向微塑料内部迁移的剥离过程^[39]。综上所述,微塑料老化能对其表面物理性质(表面粗糙度、比表面积、晶型、粒径和分子量)产生影响,并能进一步破碎成粒径更小的二次微塑料颗粒。该过程被认为是水环境中微塑料形成的重要途径。

1.2 微塑料老化过程中化学性质的变化

暴露于水环境中的微塑料颗粒经过太阳光或紫外光照射,微塑料表面会逐渐被氧化并产生大量的含氧官能团(羟基、羰基、羧基、醛基和酯基等),其中羰基的形成是塑料高分子链中碳氢键氧化的重要标志。随着氧化的进行,羰基指数(CI,聚合物在羰基区域的吸收峰强度与参比峰强度的比值)和氧碳比(O/C,聚合物中O元素含量与C元素含量的比值)不断增加^[24,40](表1),

说明微塑料的化学性质会随着老化过程发生改变. 微塑料老化过程中CI值和O/C值变化也常被作为评价微塑料在水环境中老化程度的重要指标. Brandon等人^[41]将PP、低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)微塑料在加利福尼亚海域水体中老化1080 d后, 发现微塑料表面的CI值随着老化时间的增加而不断增大. Tang等人^[42]将PP塑料在台湾海水中老化2411 h(辐照强度: 338~653 MJ/m²; 温度: 13.8~35.6°C)后发现, 微塑料表面有大量的羰基和羟基等官能团分布, 且CI值从未检出(N.D.)增加到了0.78. 这是由于光照条件下微塑料的表面氧化会在其表面产生一系列的含氧官能团, 主要包括羟基、羰基、羧基和酯类等, 这些含氧官能团能导致微塑料表面氧元素大量积累^[43]. 随着微塑料表面含氧官能团的逐渐累积, 微塑料表面负电荷含量逐渐增加, 表面亲水性也逐渐增强. 此外, 微塑料光氧化过程中也伴随着聚合物长链断裂, 导致微塑料分子量不断降低^[44], 大量的小分子产物被释放进入水体^[44,45]. 综上所述, 微塑料在长期风化过程中表面形态(粒径、比表面积、粗糙度)和理化性质(晶型、分子量、亲水性和表面电性)均会发生一系列变化, 这些性质变化能强化对有机物或重金属的吸附^[19], 并能通过破坏细胞膜、堵塞胃肠道等形式影响水生生物体健康^[18]. 因此, 环境微塑料在长期风化过程中的表面微形貌变化及其环境风险研究应受到关注.

1.3 微塑料光老化机制

1.3.1 直接光老化

由于晶体结构和理化性质的差异, 排放到水环境中的不同种类微塑料的光老化机制会存在差异. PlasticEurope 2019统计报告显示, 当前全球使用较多的塑料种类有PP、PE(HDPE和LDPE、中密度聚乙烯(PE-MD)和线性低密度聚乙烯(PE-LLD))、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PU)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等^[46]. 本文根据聚合物材料的结构特征将这些聚合物分为两大类: 以碳原子为主链的聚合物(PP、PE、PS和PVC)和主链上有其他原子(N和O)的聚合物(PC、PU、PET和PA)^[47]. 聚烯烃类(PE、PP、PVC和PS)塑料是水环境中塑料垃圾的主要组分, 其使用量占全球塑料总使用量的65.4%, 其中PP占19.3%、LDPE和PE-LLD占17.5%、HDPE和MDPE占12.2%、PVC占10%、PS占6.4%.

微塑料光老化机制主要包括直接光氧化和自由基引起的间接光氧化. 微塑料直接光氧化指的是当太阳紫外线(波长: 290~400 nm, 占比: < 5%)能量大于塑料表面化学键键能时, 引起的化学键断裂过程. 例如, 聚合物中C-H、C-C、C-O、C-Cl和C-N的键能分别为380~420、340~350、320~380、300~340和320~330 kJ/mol, 均小于290 nm处的光能量, 在吸收290 nm紫外光后会导致聚合物链断裂^[48]. 此外, 对于不同种类的聚烯烃塑料, 聚合物的光氧化速率和机制存在一定差异. PP的键解离能(77 kcal/mol, 370 nm)低于PE(96 kcal/mol, 300 nm)和PS(90 kcal/mol, 318 nm), 因而PP微塑料在水环境中更容易发生老化^[28,47]. 微塑料的光氧化降解反应也可以由塑料中杂质发色团和塑料添加剂的光吸收过程引发.

1.3.2 间接光老化

聚烯烃类塑料PE、PP和PS的自由基敏化光老化有相似的机制^[14,47,49]. 图1以PP微塑料为例介绍了聚烯烃微塑料在水环境中的光老化过程. 链引发阶段, 聚合物中发色团或塑料添加剂在光照条件下能吸收光子并诱导聚合物C-H键断裂形成烷基自由基(R•)^[49~51]. R•与水中氧气或溶解氧进一步反应生成烷基过氧自由基(RO₂•), RO₂•进一步与水中氢自由基反应形成氢过氧化物(ROOH). 由于ROOH中RO-OH的解离能(175.8 kJ/mol)低于R-OOH(293.0 kJ/mol)和ROO-H(376.7 kJ/mol)的解离能, 因而更容易断裂形成烷氧自由基(RO•)和羟基自由基(HO•)^[49,52]. HO•作为一种非选择性的自由基(氧化还原电位: 2.8 V)能在光照条件下直接进攻聚合物主链并引发新一轮的聚合物链式反应过程(HO• + R-H → R• + H₂O), 说明HO•可能是引起微塑料老化的重要因素. 除了HO•, 单线态氧(¹O₂)、超氧负离子(O₂^{•-})和过氧化氢(H₂O₂)也在微塑料老化过程中有不同程度的贡献(HO• > O₂^{•-} > ¹O₂)^[18]. RO•在光照条件下能进一步发生Norrish I型(α断裂)和Norrish II型(β断裂)反应, 生成含烯烃、酮、醛和羧酸官能团的单体或低聚物, 这些含特定官能团(羰基、羟基和乙烯基)的单体或聚合物的相对丰度被作为评价微塑料老化程度的指标^[32].

与主链为碳原子的聚烯烃类微塑料不同, 对于主链含非碳原子的聚合物, PU中含有酯基、氨基甲酸酯基和脲基, 进入水环境中首先会发生酯基的断裂, 形成末端为羧基和羟基的单体或低聚物(图2). PU的光氧化机制主要包括两个方面. (1) 当受波长大于340 nm的光

图1 水环境中聚烯烃类微塑料的光老化过程(以聚丙烯微塑料为例)^[25]

Figure 1 Scheme for the possible degradation pathway of polyolefin MPs in water under light irradiation (sampled as PP MPs)^[25]

图2 天然有机质、生物膜和塑料添加剂对水环境中微塑料光老化过程的复合影响

Figure 2 Multiple impact for NOM, biofilm and plastic additives on the photo aging and fragmentation of microplastics in water environment

照射时, 异氰酸酯的亚甲基发生氧化后生成醌-酰亚胺和二醌-酰亚胺, 并能引起材料发黄. (2) 当受波长330~340 nm的光照射时会发生光致重排, 生成伯芳胺; 当受波长200~320 nm的光照射时主要为氨基甲酸酯键的断裂, 并生成氨基自由基、烷基自由基 $\text{R}\cdot$ 和烷氧自由基 $\text{RO}\cdot$, 形成含醇、烯烃、醛和氨基等官能团的单体或低聚物, 最终导致材料的物理性能下降^[53-55].

在探索微塑料光老化机制的过程中, 一些新兴的技术被用于更深入地了解微塑料光老化机制. Wang等

人^[15]通过原位傅里叶红外和拉曼技术配合电子顺磁共振探究了PVC微塑料的光老化机制. 结果发现, 羟基自由基($\text{HO}\cdot$)是影响PVC微塑料老化的重要活性氧物种, 且能导致PVC微塑料表面 $\text{C}-\text{Cl}$ 键断裂并形成含羰基、羟基和烯烃等官能团的单体或低聚物, PVC的光老化路径通过密度泛函理论计算结果被进一步验证. 然而, 当前在实验室采用强化老化技术模拟微塑料在水环境中长期老化过程的研究中, 通常会使用较高的温度和较强的紫外线照射, 导致微塑料的老化特征与自然老

化过程存在差异^[56,57]. 微塑料在自然水环境中老化会受到微塑料种类、塑料添加剂、水质条件(卤素离子、天然有机质和小分子酸)和生物膜等多种因素的影响. 这些因素的影响程度和影响机制对于评价水环境中微塑料的长期老化过程有重要意义.

2 水环境中影响微塑料光老化过程的因素

2.1 微塑料性质影响

2.1.1 塑料添加剂对微塑料光老化的影响

塑料产品在生产和加工过程中通常会加入不同种类含量的添加剂, 以提高产品的性能并延长其使用寿命^[22,58,59]. 根据商品材料的用途, 加入商品材料中的添加剂主要有抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、光/热稳定剂、润滑剂和着色剂等^[60]. 其中, 抗氧化剂能够阻止自由基的产生而影响聚合物的老化并延长塑料产品的使用周期, 因而可能在微塑料的长期老化过程中起重要作用^[61,62]. 阻燃剂能够减弱塑料产品的可燃性, 常用于电子产品中. 增塑剂能够减弱树脂分子间的次价键, 即范德华力, 增加树脂分子间的移动性, 降低树脂分子的结晶度, 使其可塑性和柔韧性增强, 易于加工^[63]. 热稳定剂的功能是为了防止聚合物热降解, 主要应用于PVC等热稳定性较差的塑料^[64]. 润滑剂主要作用是提高润滑性、降低聚合物的表面摩擦并降低界面黏附. 这是由于熔融的塑料在加工过程中具有较高的黏度, 容易与加工机械表面产生摩擦, 从而使熔体流动性降低并进而导致薄膜表面粗糙^[65].

由于塑料添加剂通常是通过物理填充的形式糅合在聚合物分子内部, 因而环境中微塑料颗粒在长期老化过程中聚合物本体与添加剂之间可能存在一系列的相互作用过程, 并进一步影响微塑料的光老化进程. 关于添加剂对微塑料老化的影响, Wu等人^[25]将不含添加剂的PP微塑料原料和含添加剂的商品微塑料(一次性餐盒和茶杯)在模拟海水中进行紫外老化12 d, 结果发现含添加剂的商品微塑料老化速率明显低于不含添加剂的微塑料原料, 说明海洋环境中的微塑料颗粒可能存在更长的老化周期. 进一步通过气质联用(GC-MS)分析发现, 抗氧剂168(3(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯)是餐盒和茶杯中主要的添加剂(餐盒: 4450 $\mu\text{g/g}$, 茶杯: 2387 $\mu\text{g/g}$), 其抑制机制主要为光照条件下抗氧剂168能与PP微塑料光照产生的ROOH反应, 抑制体系中HO•的生成, 从而抑制了聚合物的链式反应(图1). Liu

等人^[45]探究了铁红颜料(Fe_2O_3)对PP微塑料在模拟海水中老化的影响, 结果发现铁红颜料能明显抑制微塑料的老化, 且抑制机制主要是光屏蔽效应以及铁红颜料竞争PP微塑料老化过程中产生的电子和活性氧物种. 除了抗氧剂和着色剂, 水环境中的微塑料颗粒通常还含有不同种类和含量的其他添加剂(阻燃剂、增塑剂、着色剂、润滑剂和紫外稳定剂等), 探究多种添加剂复合对微塑料老化的影响可以更好地了解实际水环境中微塑料的老化特征.

微塑料光老化过程也会导致大量的塑料添加剂向水环境中释放. Chen等人^[66]发现紫外光照24 h条件下PVC微塑料中二甲基锡(DMT)、甲基锡(MMT)、二丁基锡(DBT)、一丁基锡(MBT)等有机锡热稳定剂向水中的释放速率明显增加. Khaled等人^[44]发现PS微塑料($\sim 100\ \mu\text{m}$)在光照过程中能促进溴代阻燃剂十溴联苯醚(BDE-209)、四溴双酚A(TBBPA)和四溴双酚A-二(2,3-二溴丙基醚)(TBBPA-DBPE)向水体和大气释放. 此外, Paluselli等人^[67]也发现PE塑料袋和PVC管在模拟海水中老化90 d后会释放大量的邻苯二甲酸酯类(PAEs)添加剂, 其中PE塑料袋主要释放邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP, 释放量 $83.4 \pm 12.5\ \text{ng/g}$)和邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP, 释放量 $120.1 \pm 18.0\ \text{ng/g}$), 而PVC管中释放的主要是邻苯二甲酸二甲酯(DMP, 释放量 $9.5 \pm 1.4\ \text{ng/g}$)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP, $68.9 \pm 10.3\ \text{ng/g}$). 微塑料在光老化过程中所释放的添加剂普遍具有毒性和内分泌干扰效应, 例如双酚A^[30,68]、PAEs^[69]、多溴联苯醚(PBDEs)^[70]以及重金属(Fe、Mn、Ni和Zn)^[35]等. 此外, 水环境中的塑料添加剂也能通过影响氧化应激反应(AREc32)、雌激素介导受体效应、激活代谢酶等形式对生物体的细胞或组织产生相应的毒性效应^[71]. Shi等人^[30]利用杂交酵母试剂盒对光老化PC微塑料渗滤液的雌激素活性进行了评价, 结果发现老化PC微塑料渗滤液的雌激素活性远高于原始微塑料, 产生雌激素活性的主要是双酚A和PC微塑料光老化产生的小分子化合物, 包括4,4'-二羟基二苯甲酮(DHB)、对羟基苯甲酸(*p*-HBA)和尼泊金甲酯(MeP)等. 综上所述, 水环境中微塑料在长期老化与分解过程中, 通常伴随着添加剂的释放, 在生物的摄食作用下不断累积, 随着食物链传递向高营养级生物迁移, 并对水生生物体产生毒害作用.

2.1.2 塑料粒径对微塑料老化的影响

除了塑料添加剂, 微塑料尺寸也是影响微塑料老化过程的重要因素. 本文主要探讨了水环境中微塑料

颗粒的光老化过程及影响因素,其本质上与大颗粒塑料碎片的光氧化机制相似,包括自由基引发的间接光氧化和塑料表面吸收光子引发的直接光氧化。此外,大粒径塑料老化和小粒径微塑料老化过程也存在一定的差异性。漂浮在水体表面的塑料垃圾在光老化过程中通常只有一个平面暴露在太阳光下,而小粒径的微塑料颗粒容易在水流的机械力作用下不断翻滚,导致多个平面均受到光照影响,进一步验证了粒径在微塑料老化过程中的重要作用^[35]。此外,微塑料颗粒在水中的翻滚过程也一定程度上阻止了生物膜的形成。综上所述,微塑料颗粒在老化过程中可能比大颗粒塑料碎片具有更高的老化速率^[37]。Song等人^[28]发现PE和PP微塑料在光氧化作用(无机械力作用)下未发生明显破碎,而在光氧化+机械破碎过程产生了大量的小粒径碎片。由于微塑料在老化过程中会受到水流的剪切、压缩以及悬浮颗粒物碰撞等机械力的作用,在探究水环境中微塑料的光老化过程中也应当更多关注潮汐、洋流和风速等水动力因子在微塑料老化过程中的作用^[37]。

2.2 水质条件对微塑料光老化的影响

排放到水环境中的微塑料颗粒在长期光老化过程中通常容易与水中的有机和无机成分接触,如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、天然有机质(NOM)、硝酸根(NO_3^-)和碳酸根(CO_3^{2-})等。这些有机或无机组分通常具有光化学活性,能够直接或间接地参与塑料老化降解的自由基过程,导致微塑料在淡水和海水环境中的老化周期可能存在差异^[72]。例如,Cai等人^[73]将PE、PP和PS微塑料颗粒分别在超纯水和模拟海水中暴露90 d后发现微塑料在超纯水中的老化速率大于海水。如图2所示,由于卤素离子和天然有机质在光照条件下能直接或间接参与水环境中有机物降解转化的自由基过程,从而影响有机污染物在水环境中的光转化,因此,水环境中普遍存在的卤素离子和天然有机质可能会对微塑料的老化有重要影响^[74,75]。NOM一般由中等分子量的疏水性芳香聚电解质组成,包括多糖、多肽、氨基酸、蛋白质和腐殖质等^[76,77],且NOM对水环境中有机物光降解的影响既有促进作用也有抑制作用^[78~80]。NOM作为光敏化剂促进水中有机污染物光降解的机制主要是由于其吸收光能后发生电子跃迁形成激发单线态NOM($^1\text{DOM}^*$)^[81,82],并发生系间窜跃形成激发三线态NOM($^3\text{NOM}^*$)。 $^3\text{NOM}^*$ 是水环境 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 H_2O_2 等活性氧物种的引发剂,这些活性氧物种能够

在光照条件下进攻微塑料颗粒并能影响水环境中微塑料老化的自由基过程。此外,由于NOM表面含有大量含氧官能团,能通过疏水或静电作用与微塑料相结合并通过光屏蔽作用进一步影响微塑料的水环境行为^[80,83]。Wammer等人^[84]报道了6 mg C/L的NOM对抗生素氟喹诺酮的光降解抑制效率达20%~40%。因此,研究NOM介导下微塑料的光老化过程对于评价微塑料在自然水体中的环境行为有重要意义。

除了天然有机质,卤素离子也是淡水和海水环境中大量存在的光化学活性物质,并对有机污染物的光降解过程有重要影响^[85]。Parker等人^[75]指出海水中的卤素离子能够通过形成活性卤代自由基(RHS,包括氯自由基($\text{Cl}\cdot$)、溴自由基($\text{Br}\cdot$)、双氯自由基($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)、双溴自由基($\text{Br}_2^{\cdot-}$)和氯溴自由基($\text{ClBr}^{\cdot-}$))促进海水中软骨藻酸和微囊藻的光降解。然而当前卤素离子对于微塑料的光老化研究仍然较少。Wu等人^[86]将PP微塑料在河口和近岸海水中进行了12 d的实验室强化老化(光老化, $\text{UV}_{365}=100\text{ W/m}^2$),结果发现微塑料在超纯水中的老化速率明显大于河口水和近岸海水,且 Cl^- 是抑制海水中微塑料老化速率的主要因素。海水中 Cl^- 对微塑料光老化的抑制机制为, Cl^- 光照条件下产生的双氯自由基($\text{Cl}_2^{\cdot-}$)能抑制PP微塑料产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$,从而抑制了微塑料的光老化进程,研究结果也进一步验证了微塑料在不同水环境介质中存在差异性的老化周期^[86]。光照条件下, Cl^- 、 Br^- 和NOM之间也会发生相互作用(式(3)~(5))形成 $\text{ClBr}^{\cdot-}$ 、 $^1\text{NOM}^*$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Br}\cdot$,共同影响微塑料的老化过程^[66]。

除了卤素离子(Cl^- 和 Br^-)和天然有机质外,淡水和海水环境中也大量存在其他具有光化学效应的有机和无机组分,如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 等。这些有机或无机组分通常能参与水中活性氧物种的形成和转化过程,并对有机物的光化学转化过程有重要影响,而当前对于微塑料老化影响的研究仍然较少^[85,87,88]。关于水质因子种类对微塑料光老化过程的影响,Wu等人^[86]将聚丙烯微塑料分别暴露在含0.6 mol/L Cl^- 、10 mg/L NO_3^- 、10 mg/L NDNOM(商品天然有机质)、

500 mg/L CO_3^{2-} 和超纯水中, 并进行12 d的紫外老化. 结果表明, 老化12 d后微塑料的粒径分别降低了9.51%、38.58%、80.37%、84.18%和70.75%, 说明微塑料在水环境中的光老化过程受多重水质因子共同影响. 此外, 淡水和海水中水质因子的浓度差异也可能导致微塑料的老化速率发生变化. 以 Cl^- 为例, Wang等人^[88]报道了太湖水体中 Cl^- 浓度范围为1.68~3.03 mmol/L. 而陈金鹏等人^[89]报道了东营(中国山东)入海口区域 Cl^- 浓度均大于3000 mg/L(85 mmol/L), 说明河口和近岸海水中 Cl^- 浓度远高于淡水环境中 Cl^- 浓度. Grebel等人^[85]发现 Cl^- 能明显抑制17 β -雌二醇的降解, 且抑制量随着离子浓度的升高而不断降低, 说明水质因子的浓度也是影响水环境中污染物降解的重要因素. 这是由于水质因子的浓度能影响污染物光降解过程中自由基的含量, 从而影响污染物的光化学转化和环境归趋^[85]. 由于水质因子对微塑料光老化的影响主要是通过与水发生相互作用干扰微塑料的直接和间接光氧化过程, 对于不同种类微塑料可能具有不同的光老化机制, 水质因子的作用效应和作用机制也可能

存在差异.

2.3 生物膜对微塑料光老化的影响

由于微塑料在水环境中停留时间长, 其表面会出现各种微生物的定殖, 包括藻类、细菌、真菌和原生动物等^[90], 并能通过生物降解的形式影响塑料的理化性质, 说明水环境中漂浮的塑料垃圾可以作为微生物的新栖息地, 并对海洋生物的迁移产生重要影响^[91]. 探究微生物与微塑料之间的相互作用有助于更好地评估水环境中微塑料的环境行为及光老化特征. 微塑料表面生物膜的形成过程通常包括3个阶段^[92,93](图3). (1) 塑料表面吸附有机和无机物质, 并为微生物生长提供栖息地^[94]. (2) 水中细菌和藻类等微生物通过分泌胞外聚合物并定殖在微塑料表面, 形成初始的生物膜, 并改变微塑料的表面性质(粗糙度、亲水性、表面电势和比表面积). Dang等人^[95]将玻璃、有机玻璃和聚氯乙烯(PVC)在西太平洋海域水体中暴露24和72 h并分析微生物群落的分布情况, 结果表明红细菌是微塑料表面最早定殖的微生物, 尤其是玫瑰杆菌^[96]. (3) 随着微塑

图3 微塑料的生物降解过程

Figure 3 Biodegradation process of microorganisms to MPs

料表面微生物种类和数量增加, 微塑料表面生物群落结构逐渐完善, 包含异养生物、自养生物、捕食者和共生生物, 并最终形成成熟的生物膜体系^[96-98]。

定殖在微塑料表面的微生物以聚合物为食物来源, 通过生物降解的形式破坏高分子材料的结构, 最终将聚合物矿化成 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 和小分子单体及寡聚物^[99,100]。例如, Chen等人^[101]发现PS微塑料在70和40℃环境下进行微生物降解(降解时间56 d)的过程中, 微塑料的质量分别损失了7.3%和1.1%。Auta等人^[102]从红树林沉积物中分离出芽孢杆菌(*Bacillus* sp. strain 27)和红球菌(*Rhodococcus* sp. strain 36), 并对PP微塑料进行40 d的生物降解后发现PP微塑料的质量分别降低了4.0%和6.4%。微塑料生物降解过程主要包括4个步骤(图3): (1) 微生物分泌胞外聚合物; (2) 微生物分解酶将大颗粒的塑料分解形成小分子单体和聚合物; (3) 小分子单体和聚合物作为微生物的碳源被进一步矿化^[21]。此外, 包覆在微塑料表面的生物膜也可以通过光屏蔽作用, 间接抑制微塑料的光老化过程^[103,104]。综上所述, 水体中大量存在的微生物能在微塑料表面定殖形成生物膜, 并以生物降解和光屏蔽的形式影响微塑料老化^[96,105]。

3 结论与展望

塑料制品的无限制使用和排放导致大量的微塑料释放进入水环境中, 并对水生生物健康造成严重威胁,

尤其是老化后的微塑料甚至纳米塑料颗粒。在水环境中微塑料老化过程和老化机制方面, 虽然已有大量自然老化和实验室强化老化的研究, 但对添加剂和水质成分在微塑料老化过程中的影响研究较少。实验室强化老化与自然水环境中微塑料的长期老化仍存在一定差距, 导致评估水环境中微塑料长期老化特征和老化微塑料生态风险方面仍有较大难度。为了系统和全面地认识与评价水环境中老化微塑料的环境行为和潜在生态风险, 建议在研究水环境微塑料长期老化过程中应更多考虑塑料添加剂、水质条件和生物膜等因素的共同影响。

(1) 在微塑料老化机制方面, 由于排放到水环境中的微塑料颗粒种类较为复杂, 且不同种类微塑料有不同的老化机制和老化速率。因此, 需要针对不同种类微塑料分别建立老化时间和老化程度的相关关系模型, 并根据自然环境中微塑料的老化程度鉴定其当前的老化状态并预测老化过程中理化性质的变化。

(2) 在塑料添加剂方面, 水环境中的微塑料颗粒通常含有不同种类和含量的添加剂, 考察水环境中微塑料长期老化过程时应考虑多种添加剂复合作用对微塑料老化程度的影响和添加剂释放产生的复合毒性效应。

(3) 在水质条件方面, 针对微塑料在淡水和海水中的老化差异, 需要进一步分析淡水和海水中具体水质条件(如NOM、卤素离子、生物膜、小分子酸和无机离子)对微塑料老化的影响机制和贡献。

参考文献

- 1 Thompson R, Olsen Y, Mitchell R, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? *Science*, 2004, 38: 838
- 2 Luo Y M, Shi H H, Tu C, et al. Research progresses and prospects of microplastics in the environment (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 66: 1547-1562 [骆永明, 施华宏, 涂晨, 等. 环境中微塑料研究进展与展望. *科学通报*, 2020, 66: 1547-1562]
- 3 Yang Z, Li S, Ma S, et al. Characteristics and removal efficiency of microplastics in sewage treatment plant of Xi'an city, northwest China. *Sci Total Environ*, 2021, 771: 145377
- 4 Kapp K J, Yeatman E. Microplastic hotspots in the Snake and Lower Columbia rivers: A journey from the Greater Yellowstone Ecosystem to the Pacific Ocean. *Environ Pollut*, 2018, 241: 1082-1090
- 5 Su L, Xue Y, Li L, et al. Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ Pollut*, 2016, 216: 711-719
- 6 Kessarkar P M, Purnachandra Rao V, Shynu R, et al. The nature and distribution of particulate matter in the Mandovi estuary, central west coast of India. *Estuaries Coasts*, 2010, 33: 30-44
- 7 Jiang Y, Zhao Y, Wang X, et al. Characterization of microplastics in the surface seawater of the South Yellow Sea as affected by season. *Sci Total Environ*, 2020, 724: 138375
- 8 Bergmann M, Wirzberger V, Krumpfen T, et al. High quantities of microplastic in arctic deep-sea sediments from the HAUSGARTEN observatory. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 11000-11010
- 9 Cole M, Lindeque P, Halsband C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar Pollut Bull*, 2011, 62: 2588-2597
- 10 Zhang K, Xiong X, Hu H, et al. Occurrence and characteristics of microplastic pollution in Xiangxi Bay of three Gorges Reservoir, China.

- [Environ Sci Technol](#), 2017, 51: 3794–3801
- 11 Alimi O S, Budariz J F, Hernandez L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. [Environ Sci Technol](#), 2018, 52: 1704–1724
- 12 Sun Y, Yuan J, Zhou T, et al. Laboratory simulation of microplastics weathering and its adsorption behaviors in an aqueous environment: A systematic review. [Environ Pollut](#), 2020, 265: 114864
- 13 Lü Y, Huang Y, Yang J, et al. Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. [Polym Degrad Stabil](#), 2015, 112: 145–159
- 14 Rajakumar K, Sarasvathy V, Thamarai Chelvan A, et al. Natural weathering studies of polypropylene. [J Polym Environ](#), 2009, 17: 191–202
- 15 Wang C, Xian Z, Jin X, et al. Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids. [Water Res](#), 2020, 183: 116082
- 16 Oelschlagel K, Pfeiffer J, Potthoff A, et al. Imitating the weathering of micro-plastics in the marine environment. In: Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea, 2018. 171–179
- 17 Kedzierski M, D’Almeida M, Magueresse A, et al. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. [Mar Pollut Bull](#), 2018, 127: 684–694
- 18 Liu P, Shi Y, Wu X, et al. Review of the artificially-accelerated aging technology and ecological risk of microplastics. [Sci Total Environ](#), 2021, 768: 144969
- 19 Liu P, Zhan X, Wu X, et al. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. [Chemosphere](#), 2020, 242: 125193
- 20 Arp H P H, Kühnel D, Rummel C, et al. Weathering plastics as a planetary boundary threat: Exposure, fate, and hazards. [Environ Sci Technol](#), 2021, 55: 7246–7255
- 21 Duan J, Bolan N, Li Y, et al. Weathering of microplastics and interaction with other coexisting constituents in terrestrial and aquatic environments. [Water Res](#), 2021, 196: 117011
- 22 Hahladakis J N, Velis C A, Weber R, et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. [J Hazard Mater](#), 2018, 344: 179–199
- 23 Zhu K, Jia H, Sun Y, et al. Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: Roles of reactive oxygen species. [Water Res](#), 2020, 173: 115564
- 24 Wu X, Liu P, Huang H, et al. Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: Critical effect of cations. [Sci Total Environ](#), 2020, 717: 137033
- 25 Wu X, Liu P, Shi H, et al. Photo aging and fragmentation of polypropylene food packaging materials in artificial seawater. [Water Res](#), 2021, 188: 116456
- 26 Naik R A, Rowles Lewis Stetson I, Hossain A I, et al. Microplastic particle versus fiber generation during photo-transformation in simulated seawater. [Sci Total Environ](#), 2020, 736: 139690
- 27 Liu P, Lu K, Li J, et al. Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: Adsorption mechanism and role of aging intermediates. [J Hazard Mater](#), 2020, 384: 121193
- 28 Song Y K, Hong S H, Jang M, et al. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. [Environ Sci Technol](#), 2017, 51: 4368–4376
- 29 Liu P, Wu X, Huang H, et al. Simulation of natural aging property of microplastics in Yangtze River water samples via a rooftop exposure protocol. [Sci Total Environ](#), 2021, 785: 147265
- 30 Shi Y, Liu P, Wu X, et al. Insight into chain scission and release profiles from photodegradation of polycarbonate microplastics. [Water Res](#), 2021, 195: 116980
- 31 Wang H, Liu P, Wang M, et al. Enhanced phototransformation of atorvastatin by polystyrene microplastics: Critical role of aging. [J Hazard Mater](#), 2021, 408: 124756
- 32 Liu P, Qian L, Wang H, et al. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. [Environ Sci Technol](#), 2019, 53: 3579–3588
- 33 Halle A T, Ladirat L, Martignac M, et al. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? [Environ Pollut](#), 2017, 227: 167–174
- 34 Meides N, Menzel T, Poetzschner B, et al. Reconstructing the environmental degradation of polystyrene by accelerated weathering. [Environ Sci Technol](#), 2021, 55: 7930–7938
- 35 Roweczyk L, Dazzi A, Deniset-Besseau A, et al. Microstructure characterization of oceanic polyethylene debris. [Environ Sci Technol](#), 2020, 54: 4102–4109
- 36 Khaled A, Richard C, Rivaton A, et al. Photodegradation of brominated flame retardants in polystyrene: Quantum yields, products and influencing factors. [Chemosphere](#), 2018, 211: 943–951

- 37 Ter Halle A, Ladirat L, Gendre X, et al. Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 5668–5675
- 38 Lü Y, Huang Y, Kong M, et al. Multivariate correlation analysis of outdoor weathering behavior of polypropylene under diverse climate scenarios. *Polym Test*, 2017, 64: 65–76
- 39 Feldman D. Polymer weathering: Photooxidation. *J Polym Sci Polym Environ*, 2002, 10: 163–173
- 40 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. *Environ Pollut*, 2019, 246: 26–33
- 41 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
- 42 Tang C C, Chen H I, Brimblecombe P, et al. Morphology and chemical properties of polypropylene pellets degraded in simulated terrestrial and marine environments. *Mar Pollut Bull*, 2019, 149: 110626
- 43 Gardette M, Perthue A, Gardette J L, et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98: 2383–2390
- 44 Khaled A, Rivaton A, Richard C, et al. Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: Enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 11123–11131
- 45 Liu P, Wu X, Peng J, et al. Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater. *J Hazard Mater*, 2021, 404: 124209
- 46 PlasticsEurope. Plastics-the Facts 2019: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. 2019
- 47 Gewert B, Plassmann M M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci-Process Impacts*, 2015, 17: 1513–1521
- 48 Wu M Y. Plastic degradation and stabilization (IV): Light degradation and light stabilization (Part 1) (in Chinese). *Plast Addit*, 2010, 6: 51–55 [吴茂英. 塑料降解与稳定化IV: 光降解与光稳定(上). 塑料助剂, 2010, 6: 51–55]
- 49 Zhu K, Jia H, Zhao S, et al. Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 8177–8186
- 50 Kaczmarek H. Photodegradation of polystyrene and poly(vinyl acetate) blends—II. Irradiation of PS/PVAc blends by fluorescent lamp. *Eur Polym J*, 1995, 31: 1175–1184
- 51 Kaczmarek H, Kamińska A, Świątek M, et al. Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds. *Eur Polym J*, 2000, 36: 1167–1173
- 52 Ranby B, Rabek J. Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications. New York: Wiley, 1975. 28–43
- 53 Shanxi Chemical Industry Research Institute. Handbook of Polyurethane Elastomers (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 119 [山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册. 北京: 化学工业出版社, 2001. 119]
- 54 Shen G L, Sun S Y, Chen Z L. Progress in polyurethane aging mechanism and research methods (in Chinese). *Synth Mater Aging Appl*, 2014, 43: 57–64 [沈光来, 孙世彧, 陈宗良. 聚氨酯老化机理与研究方法进展. 合成材料老化与应用, 2014, 43: 57–64]
- 55 He C L, Deng J G, Zhang Y S. Aging and degradation of polyurethane materials (in Chinese). *Polyureth Ind*, 2002, 17: 1–5 [贺传兰, 邓建国, 张银生. 聚氨酯材料的老化降解. 聚氨酯工业, 2002, 17: 1–5]
- 56 Stark N M, Matuana L M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym Degrad Stabil*, 2004, 86: 1–9
- 57 Lacoste J, Carlsson D J. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *J Polym Sci Polym Chem*, 1992, 30: 493–500
- 58 Lithner D, Larsson A, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci Total Environ*, 2011, 409: 3309–3324
- 59 Akoueson F, Chbib C, Monchy S, et al. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review. *Sci Total Environ*, 2021, 773: 145073
- 60 Hermabessiere L, Dehaut A, Paul-Pont I, et al. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere*, 2017, 182: 781–793
- 61 Fouyer K, Lavastre O, Rondeau D. Direct monitoring of the role played by a stabilizer in a solid sample of polymer using direct analysis in real time mass spectrometry: The case of Irgafos 168 in polyethylene. *Anal Chem*, 2012, 84: 8642–8649
- 62 Li B, Wang Z W, Lin Q B, et al. Determination of polymer additives-antioxidants, ultraviolet stabilizers, plasticizers and photoinitiators in plastic food package by accelerated solvent extraction coupled with high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr Sci*, 2015, 53: 1026–1035
- 63 Zhang P, Yuan S, Liao P. Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions. *Geochim*

- Cosmochim Acta, 2016, 172: 446–457
- 64 Kattas L, Gastrock F, Cacciatore A. Plastic additives. In: Harper C A, ed. Modern Plastics. New York: McGraw-Hill, 2000. 4.1–4.66
- 65 Markarian J. Slip and antiblock additives: Surface medication for film and sheet. *Plast Addit Compd*, 2007, 9: 32–35
- 66 Chen C, Chen L, Yao Y, et al. Organotin release from polyvinyl chloride microplastics and concurrent photodegradation in water: Impacts from salinity, dissolved organic matter, and light exposure. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 10741–10752
- 67 Paluselli A, Fauvelle V, Galgani F, et al. Phthalate release from plastic fragments and degradation in seawater. *Environ Sci Technol*, 2018, 53: 166–175
- 68 Wei W, Huang Q S, Sun J, et al. Polyvinyl chloride microplastics affect methane production from the anaerobic digestion of waste activated sludge through leaching toxic Bisphenol-A. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 2509–2517
- 69 Wang Y, Zhang G, Wang L. Potential toxicity of phthalic acid esters plasticizer: Interaction of dimethyl phthalate with trypsin *in vitro*. *J Agric Food Chem*, 2014, 63: 75–84
- 70 Ji K, Choi K, Giesy J P, et al. Genotoxicity of several polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated PBDEs, and their mechanisms of toxicity. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5003–5008
- 71 Rummel C D, Escher B I, Sandblom O, et al. Effects of leachates from UV-weathered microplastic in cell-based bioassays. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 9214–9223
- 72 Mao R, Lang M, Yu X, et al. Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122515
- 73 Cai L, Wang J, Peng J, et al. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments. *Sci Total Environ*, 2018, 628–629: 740–747
- 74 Yang Y, Pignatello J J, Ma J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2344–2351
- 75 Parker K M, Reichwaldt E S, Ghadouani A, et al. Halogen radicals promote the photodegradation of microcystins in estuarine systems. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8505–8513
- 76 Sharpless C M, Aeschbacher M, Page S E, et al. Photooxidation-induced changes in optical, electrochemical, and photochemical properties of humic substances. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2688–2696
- 77 Thurman E M. Organic Geochemistry of Natural Waters. Netherlands: Springer, 1985
- 78 Canonica S, Schönenberger U. Inhibitory effect of dissolved organic matter on the transformation of selected anilines and sulfonamide antibiotics induced by the sulfate radical. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 11783–11791
- 79 Guerard J J, Miller P L, Trouts T D, et al. The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. *Aquat Sci*, 2009, 71: 160–169
- 80 Wenk J, von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 1334–1340
- 81 Leresche F, McKay G, Kurtz T, et al. Effects of ozone on the photochemical and photophysical properties of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5622–5632
- 82 Boyle E S, Guerriero N, Thiallet A, et al. Optical properties of humic substances and CDOM: Relation to structure. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2262–2268
- 83 Abdurahman A, Cui K, Wu J, et al. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) on polystyrene microplastics in aquatic environments: Kinetic, isotherm and site energy distribution analysis. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2020, 198: 110658
- 84 Wammer K H, Korte A R, Lundeen R A, et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin. *Water Res*, 2013, 47: 439–448
- 85 Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6822–6828
- 86 Wu X, Liu P, Wang H, et al. Photo aging of polypropylene microplastics in estuary water and coastal seawater: Important role of chlorine ion. *Water Res*, 2021, 202: 117396
- 87 Bu L, Zhu N, Li C, et al. Susceptibility of atrazine photo-degradation in the presence of nitrate: Impact of wavelengths and significant role of reactive nitrogen species. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121760
- 88 Wang M, Li J, Shi H, et al. Photolysis of atorvastatin in aquatic environment: Influencing factors, products, and pathways. *Chemosphere*, 2018, 212: 467–475
- 89 Chen J P, Sun N, Liu C Q, et al. Chloride ion concentration characteristics in rivers and its effect on water quality monitoring in Dongying (in Chinese). *Shandong Sci*, 2020, 33: 113–120 [陈金鹏, 孙娜, 刘传秋, 等. 东营市河流中氯离子浓度特征及其对水质监测质量的影响. *山东科学*, 2020, 33: 113–120]

- 90 Lobelle D, Cunliffe M. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. [Mar Pollut Bull](#), 2011, 62: 197–200
- 91 Zettler E R, Mincer T J, Amaral-Zettler L A. Life in the “plastisphere”: Microbial communities on plastic marine debris. [Environ Sci Technol](#), 2013, 47: 7137–7146
- 92 Guo X P, Sun X L, Chen Y R, et al. Antibiotic resistance genes in biofilms on plastic wastes in an estuarine environment. [Sci Total Environ](#), 2020, 745: 140916
- 93 He L, Rong H, Wu D, et al. Influence of biofilm on the transport and deposition behaviors of nano- and micro-plastic particles in quartz sand. [Water Res](#), 2020, 178: 115808
- 94 Lorite G S, Rodrigues C M, de Souza A A, et al. The role of conditioning film formation and surface chemical changes on *Xylella fastidiosa* adhesion and biofilm evolution. [J Colloid Interface Sci](#), 2011, 359: 289–295
- 95 Dang H, Li T, Chen M, et al. Cross-ocean distribution of *Rhodobacterales* bacteria as primary surface colonizers in temperate coastal marine waters. [Appl Environ Microbiol](#), 2008, 74: 52–60
- 96 Rummel C D, Jahnke A, Gorokhova E, et al. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. [Environ Sci Technol Lett](#), 2017, 4: 258–267
- 97 Cooper D A, Corcoran P L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. [Mar Pollut Bull](#), 2010, 60: 650–654
- 98 Jahnke A, Arp H P H, Escher B I, et al. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. [Environ Sci Technol Lett](#), 2017, 4: 85–90
- 99 Shah A A, Hasan F, Hameed A, et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. [Biotechnol Adv](#), 2008, 26: 246–265
- 100 Vossage A T L, Neu T R, Gabel F. Plastic alters biofilm quality as food resource of the freshwater gastropod *Radix balthica*. [Environ Sci Technol](#), 2018, 52: 11387–11393
- 101 Chen Z, Zhao W, Xing R, et al. Enhanced *in situ* biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. [J Hazard Mater](#), 2020, 384: 121271
- 102 Auta H S, Emenike C U, Jayanthi B, et al. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. [Mar Pollut Bull](#), 2018, 127: 15–21
- 103 Long M, Moriceau B, Gallinari M, et al. Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates. [Mar Chem](#), 2015, 175: 39–46
- 104 Barnes D K A, Galgani F, Thompson R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. [Phil Trans R Soc B](#), 2009, 364: 1985–1998
- 105 De Tender C, Devriese L I, Haegeman A, et al. Temporal dynamics of bacterial and fungal colonization on plastic debris in the North Sea. [Environ Sci Technol](#), 2017, 51: 7350–7360

Summary for “水环境中微塑料的光老化过程及影响因素研究进展”

Progress on the photo aging mechanism of microplastics and related impact factors in water environment

Xiaowei Wu¹, Hexinyue Huang¹, Yanqi Shi¹, Peng Liu², Hanyu Wang¹ & Shixiang Gao^{1*}¹ State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China;² College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Xianyang 712100, China* Corresponding author, E-mail: ecsxg@nju.edu.cn

As an emerging pollutant, microplastics (MPs, plastic particles with size < 5 mm) pollution in water has acquired extensive attention in recent years due to their small particle size and stable properties, which can act as a carrier for pollutants in water environment and have toxic hazards to aquatic organisms. After entering into water environment, MPs are readily undergone varied types of weathering processes (i.e., hydrolysis, photo oxidation, mechanical abrasion, and biodegradation), leading to shifted surface morphology (i.e., surface roughness, specific surface area, and size) and physicochemical properties (i.e., melting temperature, surface charge, molecular weight, crystallinity, and hydrophobicity). Among different weathering processes of MPs in water, sunlight induced photo aging process has been considered as primary contributor, which will further impact the MPs behaviors, such as aggregation and deposition in water column, adsorption to organic and inorganic pollutants, leaching of additives, as well as toxicity to organisms in water. From the perspective of MPs aging mechanism, photo aging process of MPs in water environment is a free radical associated chain reaction process and readily to be affected by polymer types, plastic additives, halogen ions, and natural organic matters. These components are generally photochemical activated and prone to involved in the direct or free radical associated indirect photo aging process processed. However, limited information has referred the impact of plastic additives and water constitutes on the long term weathering process for MPs in water, which will pose a great difference between laboratory-accelerated weathering and long-term natural weathering. Studying the photo aging mechanism of MPs in water environment is of great significance for evaluating their formation process and potential ecological risks. Based on the above considerations, we systematically reviewed the photo aging and fragmentation processes of MPs in water environment. The content of this work contains: (1) Photo aging mechanism and changes of MPs physicochemical properties during aging process in water. Research results revealed that photo aging process could affect the molecular arrangement and mechanical properties of MPs, and further fragment into smaller size secondary MPs even in nano-scale particles, which is important to explain the formation of MPs in current water environment. (2) Critical effect of plastic properties, such as polymer type, size, and plastic additives on the aging of MPs in water; for the impact of plastic additives on the aging process of MPs, results in this work suggested that photo aging mechanism of MPs could be modified due to the presence of plastic additive (i.e., antioxidant and colorant). (3) Role of water constitutes (i.e., Cl⁻, Br, and NOM) on the photo aging process of MPs in water. The results emphasized the multiple impacts of water constitutes (halogen ions and natural organic matter) in the photo aging process of MPs in the water environment, illustrating that MPs may have different aging time and mechanisms in different water matrices. Moreover, impact of microorganism induced biodegradation for MPs in water is also proposed. In further study, more concentration should be concerned on the combined effects of plastic additives and water quality conditions on the aging process of MPs, which is helpful to shorten the distance between laboratory accelerated weathering and long-term aging process of MPs in natural waters. Besides, results of this paper can also provide theoretical support for comprehensively and systematically assessing the environmental behavior, toxicological effects and ecological risks of aged MPs in natural water environment.

microplastics, aging, natural organic matters, plastic additives, halide ionsdoi: [10.1360/TB-2021-0376](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0376)