

# 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯基生物可降解塑料在近海环境中的降解特征

陈 展，周 璇，王雨萌，胡玲玲

(浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**认识生物可降解塑料的真实降解行为对全面评价其环境安全性至关重要。本文结合野外环境挂样和室内模拟实验,探究了聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)基生物可降解塑料在近海环境中的降解特征。经过在东海水域一年的暴露,3种PBAT基塑料产品仅表面出现了破损、孔洞,表面含氧基团和羟基的红外信号增强,以及热稳定性下降等理化性质的改变。可能是由于海水的低温,塑料表面附着大量藻类和矿物等杂质,3种塑料整体降解性差。而室内海水模拟降解实验发现,强紫外光辐射加速了PBAT地膜的老化,地膜的失重率和释放的微塑料数量随光照时间增加而增加,光照84 h(相当于自然光下约340 d)的失重率为 $44.1\% \pm 3.68\%$ ,共释放 $(67.1 \pm 18.8)$ 个/mg微塑料。同时,老化过程还释放了溶解性有机物(DOM),其中荧光DOM主要为酪氨酸和类蛋白类以及芳香族蛋白类,这些物质具有光不稳定性,因而容易进一步光降解,导致PBAT释放的溶解性有机碳含量呈先上升后下降的趋势。

**关键词:**生物可降解塑料;海洋环境;微塑料;溶解性有机碳;光降解

中图分类号:X55 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2024)04-0581-10

## Degradation characteristics of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-based biodegradable plastics in offshore environment

CHEN Zhan, ZHOU Can, WANG Yumeng, HU Lingling  
(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Understanding the real degradation of biodegradable plastics is crucial for comprehensively evaluating their environmental safety. In this study, the degradation characteristics of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) in offshore environment through field and laboratory researches were investigated. After one year of exposure in the East China Sea, three types of PBAT-based products showed breakage and holes on the surface, and the infrared signals of the oxygen-containing functional groups and hydroxyl groups increased, but their thermal stability decreased. There was a poor degradation of plastics possibly due to low temperature of seawater and the attachment of lots of algae and minerals to the surface. However, a degradation experiment in laboratory found that strong ultraviolet irradiation accelerated the aging of PBAT mulching films. Both the weight loss rate of plastics and the number of released microplastics increased as the irradiation period, and reached  $44.1\% \pm 3.68\%$  and  $67.1 \pm 18.8$  items/mg after UV radiation for 84 h (equivalent to approximately 340 days in nature), respectively. Dissolved organic matters (DOM) were also released from the films during aging and main fluorescent organic compounds included tyrosine, protein-like substances, and aromatic proteins, but

收稿日期:2024-01-23, 修订日期:2024-03-18

基金项目:浙江省自然科学基金探索项目(LQ21D010010);广西北部湾海洋生物多样性养护重点实验室(北部湾大学)开放基金项目(2024KA02);国家自然科学基金青年科学基金项目(42107296)

作者简介:陈 展(2002—),男,浙江金华人,本科生,环境工程专业,E-mail:silencecz3223@163.com

通信作者:胡玲玲(1990—),女,讲师,博士,硕士生导师,主要研究方向为微塑料的生态效应,E-mail:llhu@zjut.edu.cn

photodegradation occurred due to their photo lability. Therefore, the content of dissolved organic carbon released from PBAT initially increased and then decreased.

**Key words:** biodegradable plastics; marine environment; microplastic; dissolved organic carbon; photodegradation

生物可降解塑料(biodegradable plastics, BPs)是指在自然条件下,由微生物作用引起降解,最终能够被完全分解为二氧化碳和(或)甲烷、水及其他矿化无机盐的塑料<sup>[1]</sup>。为了缓解传统塑料带来的环境污染和资源紧缺问题,近年来BPs逐渐被公众认识并得到广泛使用<sup>[2]</sup>。然而,陆续有研究表明,BPs的降解行为特别依赖于环境条件<sup>[3-4]</sup>。例如,在高温高湿且微生物丰富的堆肥环境中,BPs可在一个月内完全降解<sup>[5]</sup>,而在低温低丰度微生物的自然水体环境中,其降解速率会显著下降<sup>[6]</sup>。Nazareth等<sup>[7]</sup>发现,市场购买的聚乳酸(PLA)塑料杯在天然海水中浸泡180 d,完全没有化学和形态学上的降解迹象。暴露在空气中、浸泡于城市内河和杭州千岛湖水中一年后,PLA塑料杯的降解率同样非常低<sup>[6]</sup>。

然而,相较于传统难降解塑料,进入环境的BPs在光照、机械力、微生物等作用下,整体上又更容易老化、破碎并释放微纳塑料<sup>[8-10]</sup>。Chang等<sup>[11]</sup>发现,商用可降解塑料袋光老化后,不仅表面的裂纹和孔洞比聚乙烯(PE)塑料袋多,而且表面含氧基团也更多。郑涵月等<sup>[8]</sup>发现,不论在紫外光照还是机械磨损条件下,聚己二酸对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸(PBAT/PLA)塑料降解产生的微纳塑料的量都显著大于PE塑料。BPs进一步老化降解,还会释放低聚物和单体,或在紫外光照射下发生聚酯链间的交联,生成新的化学物质<sup>[12]</sup>。此外,为了增强使用性能,BPs产品同传统塑料一样也会加入各种添加剂<sup>[13]</sup>。例如,Cui等<sup>[14]</sup>在4种PBAT地膜中提取到了80多种塑料助剂,包括多种抗氧化剂、塑化剂、紫外线吸收剂等。由此可见,BPs进入环境同样会存在较长的降解周期,同样可能会带来微塑料、低聚物、单体、光转化产物和添加剂等污染问题,导致生态环境改变,对生物健康构成威胁<sup>[13, 15]</sup>。鉴于此,国家发展改革委和生态环境部在《“十四五”塑料污染防治行动方案》中提出,要研究不

同类型可降解塑料的机理和影响,科学评估其环境安全性和可控性。

PBAT基高分子材料是我国当前主流的生物可降解塑料之一,已被广泛应用于包装材料、农用地膜等领域<sup>[16]</sup>。作为一种脂肪族-芳香族共聚酯,理论上PBAT在环境中易于水解,但实际研究发现,现有产品的环境降解效果其实并不理想。例如,Han等<sup>[17]</sup>发现PBAT地膜在我国4种不同性质的土壤中降解缓慢,在120 d内最大的降解率仅有16%。近海环境与人类生产、生活紧密相连,特别容易受到塑料污染。因此,本文选择3种市售的一次性PBAT基塑料产品作为研究材料,首先探究了它们在自然海水中的真实降解性;然后开展室内紫外光加速老化的模拟实验,研究PBAT地膜在海水中老化降解释放的微塑料和溶解性有机物的特征;最后综合分析PBAT基塑料产品在近海环境中的降解影响。预期结果可为准确预测近海环境PBAT基塑料的降解行为提供理论基础,为BPs的海洋生态风险评估提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 PBAT基塑料的制备与东海挂样实验

本研究选择了3种不同类型的一次性PBAT基塑料产品作为实验材料:(1)黑色地膜(PBAT);(2)75% PBAT+5% PLA+25% 碳酸钙矿物的绿色混合垃圾袋(MD\_blend);(3)75% PBAT+5% PLA+25% 淀粉的棕色混合垃圾袋(ST\_blend)。地膜购自国内某能源公司,垃圾袋购自国内某超市,3种塑料薄膜厚度在10~12 μm。避开标签处,塑料薄膜被切成2 cm×3 cm的条状,称重后放入60目尼龙网袋中固定<sup>[6]</sup>。每种塑料各设置3个网袋,每个网袋中放置3片切割的条状薄膜。制备好后立即悬挂于东海近岸海域(121.92°E, 30.85°N)中,通过浮球使得样品保持在水面下约1 m处。对照组保存在实验室

黑暗干燥的抽屉中(温度: 25 °C 左右, 湿度: 50% 左右)。样品于 2020 年 12 月布置, 1 年后收集带回实验室分析。

挂样时采集海水样品, 经过滤、浓缩后, 送至生工生物工程(上海)股份有限公司进行微生物群落多样性检测, 海水中变形菌门(87.4%)最丰富, 其次是拟杆菌门(10.6%)。在属水平上, 海水中弓形菌属最多(35.8%), 其次是洛克氏菌属(12.2%)、红杆菌属(10.8%)和黄杆菌属(9.86%)。国家海洋环境监测中心数据显示, 挂样位点海水平均 pH 为 7.99, 平均溶解氧为 7.86 mg/L。上海市气象局数据显示, 挂样位点的日平均气温为 -4 °C ~ 31 °C, 日平均光照时间为 5.08 h, 日平均相对湿度为 79.4%。

## 1.2 PBAT 基塑料的表面理化性质检测

实验样品从尼龙网袋中取出后, 用蒸馏水反复清洗, 去除浮在表面的泥沙和生物膜, 自然风干后称重。目视观察样品整体变化, 再通过扫描电子显微镜(SEM, TM4000Plus, 日本日立)观察洁净区域的表面微结构变化。使用衰减全反射(ATR)傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS5N, Thermo)对样品进行表面基团表征: 光谱采集范围为 4000—500 cm<sup>-1</sup>, 每次测量的分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描时间为 32 s。选择 C-H 拉伸振动峰(~2955 cm<sup>-1</sup>)对不同处理组进行归一化处理, 以便比较红外光谱的变化。通过热重分析仪(TGA 4000, PerkinElmer)评估样品的热稳定性: 将约 10 mg 样品置于坩埚中, 氮气流速为 50 mL/min, 加热速度为 20 °C/min, 加热至 700 °C 后停止。

## 1.3 室内降解模拟实验

为了探究 PBAT 基塑料降解对水环境的影响, 选择与野外实验相同的 PBAT 地膜作为实验材料。采集野外挂样位点的海水带至实验室, 经 0.22 μm 孔径的玻璃纤维滤膜过滤, 去除杂质和微生物, 测得 pH 为 8.21。PBAT 地膜被剪成 1 cm×1 cm 的正方形后, 将 4 片(约 15 mg)置于 100 mL 石英烧杯中, 加入 75 mL 过滤海水, 并盖上石英盖子, 塑料浓度约为 0.2 g/L。光水解实验: 将石英烧杯置于紫外光(UV365)下, 放入磁力转子进行搅拌, 转速约 360 rpm, 光强约 550 W/m<sup>2</sup>, 光暗循环 12 h/12 h, 温度控制在

< 40 °C。薄膜在紫外光老化时间为 6 h、12 h、36 h、84 h 时收样, 分别相当于长三角地区自然光辐射约 24 d、49 d、146 d、340 d<sup>[18]</sup>。每个时间处理组 3 个平行, 并设置对照组。加速老化实验结束后, 将大塑料样品取出, 晾干后称重并计算失重率, 用傅立叶变换红外光谱仪检测表面基团变化。烧杯中的水溶液用过滤海水定容至 75 mL 后, 检测溶液 pH, 再过 5 μm 孔径的聚碳酸酯滤膜, 滤膜晾干后置于体视显微镜下镜检拍照, 计算释放的微塑料数量, 使用 image J2x 软件测量微塑料的尺寸。取 10 mL 滤过的水溶液再次过 0.45 μm 孔径水系滤膜, 取其中 5 mL 用稀硫酸酸化(pH < 2)后稀释 5 倍, 经总有机碳分析仪(TOC-L, 日本岛津)测水溶液中的溶解性有机碳(DOC)含量, 光照组减去对照组即为来源于 PBAT 塑料释放的 DOC; 另 5 mL 溶液通过三维荧光分析仪(EEM, RF-6000, 日本岛津)检测薄膜降解所释放的荧光有机物, 并根据 DOC 含量对发射波长在 330 nm 和 430 nm 处的荧光光强进行归一化分析。三维荧光分析仪参数设置: 扫描的发射波长(Em)和激发波长(Ex)均为 200~500 nm, 扫描间隔均为 5 nm, 扫描速率为 12000 nm/min, 激发和发射狭缝带宽度为 5 nm。

## 1.4 数据分析

使用 SPSS 22.0 和 Origin 2021 软件进行数据分析和作图。对 PBAT 基塑料的失重率、微塑料数量和 DOC 含量进行正态分布检验。当数据呈正态分布时, 采用单因素方差分析(ANOVA)法进行显著性分析, 当方差齐性时使用 Tukey's HSD 检验, 反之使用 Dunnett T3 检验。实验数据使用平均值±标准偏差表示, *p* < 0.05 代表具有显著性差异。

## 2 结果与讨论

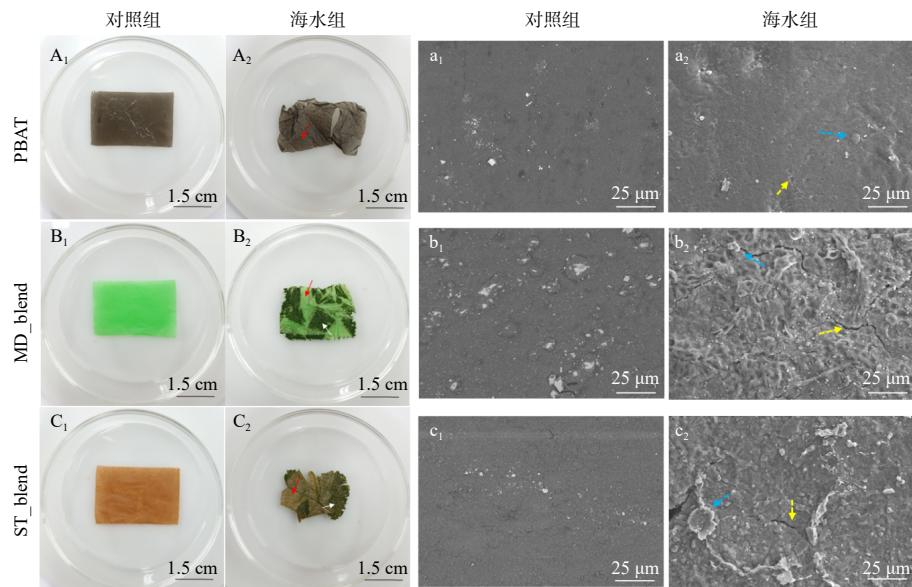
### 2.1 不同种类 PBAT 基塑料在近海环境中的降解特征

#### 2.1.1 塑料表面形貌变化

PBAT 基塑料在东海水域挂样一年后, 经过反复清洗, 表面依然附着许多藻类。3 种实验材料中尤以 2 种混合 PBAT 塑料藻类附着最明显(图 1B<sub>2</sub>, 图 1C<sub>2</sub>), 它们的平均干重分别增加了

139% 和 54.9%，PBAT 地膜上的藻类附着较少(图 1A<sub>2</sub>)，质量无显著变化。目视下，近海暴露一年后 3 种塑料表面也仅出现不同程度的脱色、褶皱和破损(图 1A<sub>2</sub>—图 1C<sub>2</sub>)。相似地，De Monte 等<sup>[19]</sup>将 PBAT 颗粒悬挂在意大利圣特蕾莎湾中半年后，除了颜色变黄外，表面没有其他变化。Delacuvellerie 等<sup>[20]</sup>发现 PBAT 颗粒在水族馆的水族箱中浸泡 260 d 后，失重率仅有 3.0%±0.5%。洁净区域的 SEM 图像显示(图 1a<sub>2</sub>—图 1c<sub>2</sub>)，塑料表面出现了孔洞和裂缝并附着微塑料或矿

物等物质，说明 PBAT 基塑料发生了一定程度的老化。然而，同样是这 3 种塑料样品，我们发现在空气和淡水环境中暴露一年，不仅表面老化严重，形成许多微纳塑料，而且降解速率较快，尤其是在微生物丰度高的富营养化河流中<sup>[6]</sup>。导致差异的原因，一方面可能是表层海水的微生物丰度和水温较低，且塑料表面海洋藻类和矿物附着产生物理阻隔作用；另一方面可能与海水的化学条件有关，如 Wu 等<sup>[21]</sup>发现海水中的氯离子会抑制微塑料的光老化。



白色箭头指示塑料上的藻类，红色箭头指示 SEM 检测位置，黄色箭头指示孔洞和裂缝处，蓝色箭头指示微塑料等物质；A<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>: 目视；

a<sub>1</sub>-c<sub>2</sub>: SEM

图 1 PBAT 基生物可降解塑料海洋环境挂样一年后的表面形貌变化

Fig. 1 Surface morphology of PBAT-based biodegradable plastics in marine environment for one year

### 2.1.2 塑料表面基团和热稳定性变化

在海洋环境中暴露一年后，PBAT 基塑料的表面基团和热稳定性均发生了改变(图 2—图 3，表 1)。红外光谱图显示，海水组塑料表面均出现羟基拉伸振动峰和游离的羟基吸收峰( $\sim 3450\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ )(图 2B)。此外，C=O 基团( $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ )、C-O-C 基团( $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1165\text{ cm}^{-1}$ )及 C-OH 基团( $\sim 1102\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1018\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 725\text{ cm}^{-1}$ )等峰强相较于对照组也有所增强，尤其是 PBAT 和 MD\_blend 塑料组(图 2A)。同时，3 种塑料在 $\sim 1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ 还出现了 C=C 基团的肩峰(图 2A)。这些基团

的变化表明，PBAT 基塑料经海水暴露后，可能发生水解和 Norrish I / II 反应，聚酯链间发生交联且产生羧酸和醇基等小分子物质<sup>[10, 22]</sup>。这些小分子物质发生热解，可能是导致海水暴露后 3 种塑料热重曲线的起始失重低于对照组的原因(图 3A<sub>1</sub>—图 3C<sub>1</sub>)。3 种塑料不同阶段的热解起始温度和最大失重温度也都有不同程度的降低(图 3，表 1)，同样表明 PBAT 基塑料发生了一定程度的降解。此外，海水组塑料表面 $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 峰信号增强(图 2A)，700 °C 整体热失重率降低(图 3A<sub>1</sub>—图 3C<sub>1</sub>)，表明塑料表面可能吸附了海水中的无机矿物。

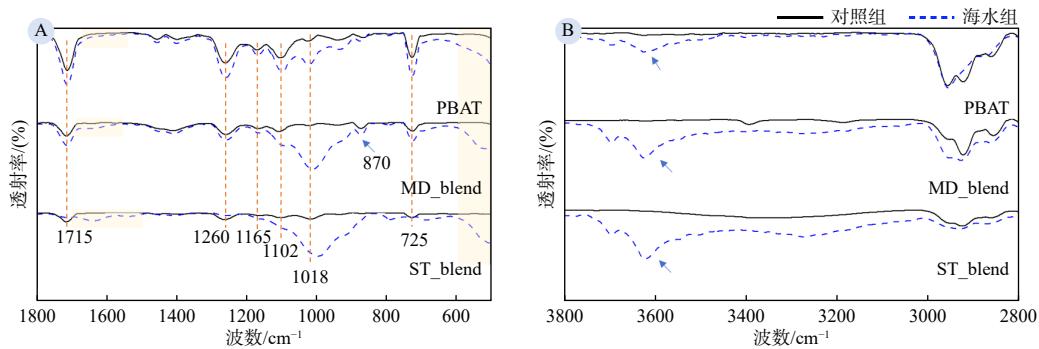


图2 PBAT基生物可降解塑料海洋环境挂样一年后的表面红外基团变化

Fig. 2 Infrared group changes of PBAT-based biodegradable plastics in marine environment for one year

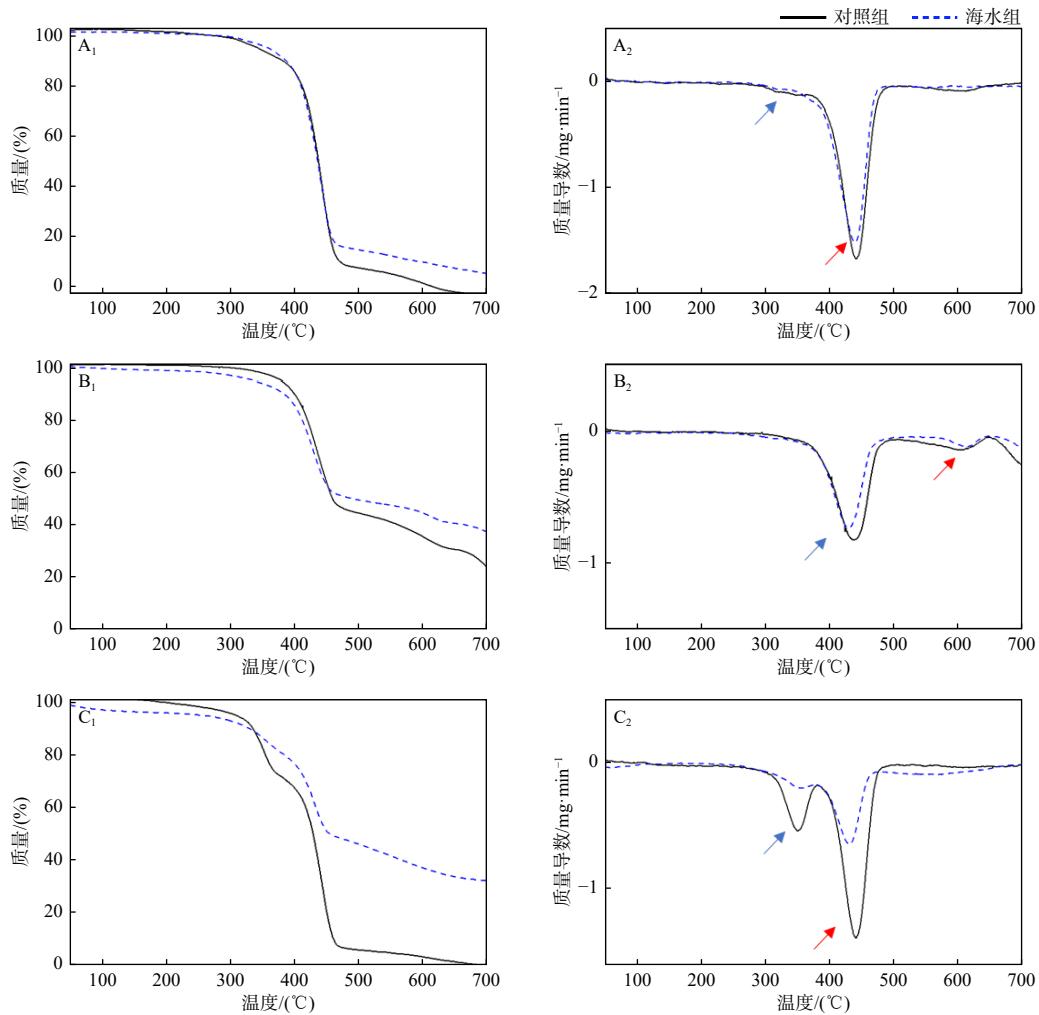
A<sub>1-2</sub>, PBAT; B<sub>1-2</sub>, MD\_blend; C<sub>1-2</sub>, ST\_blend. 蓝色和红色箭头分别表示热解第一和第二阶段

图3 PBAT基生物可降解塑料海洋环境挂样一年后的热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetry analysis of PBAT-based biodegradable plastics in marine environment for one year

## 2.2 PBAT基塑料室内模拟实验的降解特征

### 2.2.1 PBAT基塑料的表面理化性质变化

野外真实环境条件复杂,难以收集释放到海

水中的BPs降解产物。为了探究PBAT基塑料在海水中的降解产物特征及影响,我们选择了PBAT塑料地膜开展室内模拟降解实验。结果

表1 PBAT基生物可降解塑料海洋环境挂样一年后的热稳定性参数

Tab.1 Thermal stability parameters of PBAT-based biodegradable plastics in marine environment for one year

| 塑料样品     | 组别  | $T_1/^\circ\text{C}$ | $T_2/^\circ\text{C}$ | $T_{\max\_1}/^\circ\text{C}$ | $T_{\max\_2}/^\circ\text{C}$ | $W_1/(\%)$ | $W_2/(\%)$ |
|----------|-----|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------------|
| PBAT     | 对照组 | 292.6                | 366.0                | 346.5                        | 441.3                        | 7.3        | 84.2       |
|          | 实验组 | 293.3                | 338.4                | 319.6                        | 439.8                        | 2.8        | 81.5       |
| MD_blend | 对照组 | 294.1                | 522.4                | 438.0                        | 604.0                        | 55.3       | 12.5       |
|          | 实验组 | 258.1                | 567.0                | 428.3                        | 611.3                        | 48.6       | 5.9        |
| ST_blend | 对照组 | 265.2                | 382.6                | 350.0                        | 441.9                        | 26.7       | 65.1       |
|          | 实验组 | 261.3                | 380.9                | 353.3                        | 431.2                        | 14.4       | 32.5       |

注:  $T_n$  表示第  $n$  阶段初始温度;  $T_{\max\_n}$  表示第  $n$  阶段最大失重温度;  $W_n$  表示第  $n$  阶段失重率

发现, 地膜随着光照时间的增加逐渐破碎, 失重率随时间延长而增大, 至光照 84 h 后失重率达到  $44.1\% \pm 3.68\%$ , 显著高于其他时间节点(图 4)。与野外实验相似, 光照后 PBAT 塑料表面同样发生光老化, 表面 C-O-C、C-OH 基团和 C=C 结构( $\sim 1550 - \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ )的信号峰逐渐增强(图 5A), 表面羟基峰也有所增强(图 5B)。表明 PBAT 塑料在紫外光照射下发生了光水解, 导致碳链断裂并产生新的化学键<sup>[10, 22]</sup>。

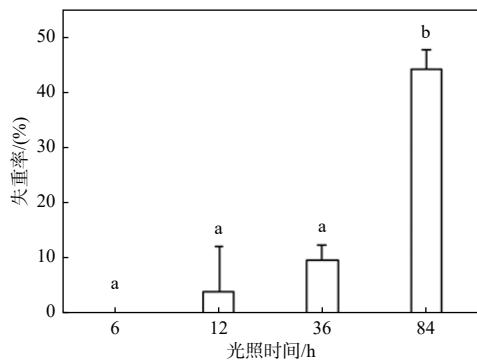


图4 不同光照时间暴露后 PBAT 塑料的失重率

Fig. 4 Weight loss rate of PBAT plastics after exposure for different illumination time

### 2.2.2 PBAT 微塑料和溶解性有机物的释放

PBAT 塑料地膜光水解破碎产生微塑料碎片(图 6), 微塑料的数量随光照时间延长而增加, 在光照 6 h、12 h、36 h 和 84 h 后产生微塑料的数量分别为( $11.1 \pm 3.65$ )个/mg, ( $24.6 \pm 14.0$ )个/mg, ( $37.3 \pm 15.1$ )个/mg 和 ( $67.1 \pm 18.8$ )个/mg(图 7A)。Bao 等<sup>[23]</sup>将 PBAT 共混塑料薄膜置于海水中在  $0.68 \text{ W/m}^2$  紫外光下暴露 15 ~ 90 d, 同样发现释放的微塑料随时间逐渐增多, 数量达到( $9.74 \pm 4.86$ ) ~ ( $15.9 \pm 3.33$ )个/mg。本实验使用了

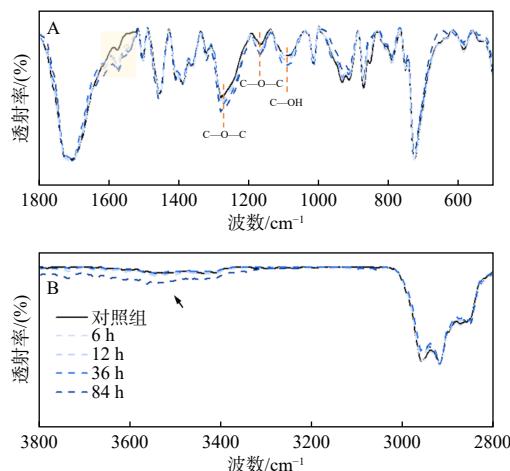


图5 不同光照时间暴露后 PBAT 塑料的红外基团变化

Fig. 5 Infrared group changes of PBAT plastics after exposure for different illumination time

更高的光照强度, 短期内可能导致了塑料薄膜的快速老化, 加之磁力搅拌的机械破碎作用容易形成更多的微塑料。但有趣的是, 我们发现微塑料尺寸随着光照时间增加而增大(图 7B), 如光照 6 h 时产生的 $<0.1 \text{ mm}$  和  $1 \sim 2 \text{ mm}$  的微塑料分别占微塑料总数的 81.3% 和 0.86%, 而在光照 84 h 时比例变为 21.3% 和 6.88%。这与聚苯乙烯传统塑料随光照时间增加大尺寸微塑料的占比逐渐变少的特点不同<sup>[24]</sup>。这可能是因为紫外线辐射产生的苯基或酰基自由基的重组引起的 PBAT 塑料交联, 塑料结构反而变得相对稳定而不容易进一步破碎成更小尺寸。De Hoe 等<sup>[12]</sup>已证实 PBAT 的聚酯链广泛交联后, 会抑制链的柔韧性导致其酶促水解速率降低。

BPs 在海洋中长期暴露, 除了会破碎成微塑料外, 还会释放添加剂、低聚物和单体等有机



图 6 产生的 PBAT 微塑料照片

Fig. 6 Photographs of formed PBAT microplastics

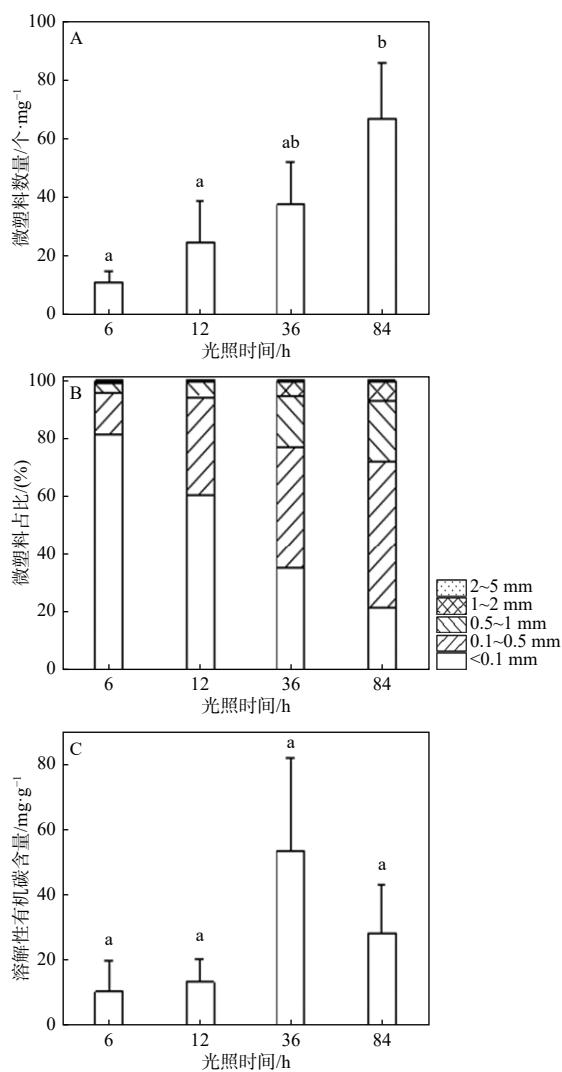


图 7 不同光照时间下释放微塑料的数量(A)、尺寸分布(B)和产生的溶解性有机碳含量(C)

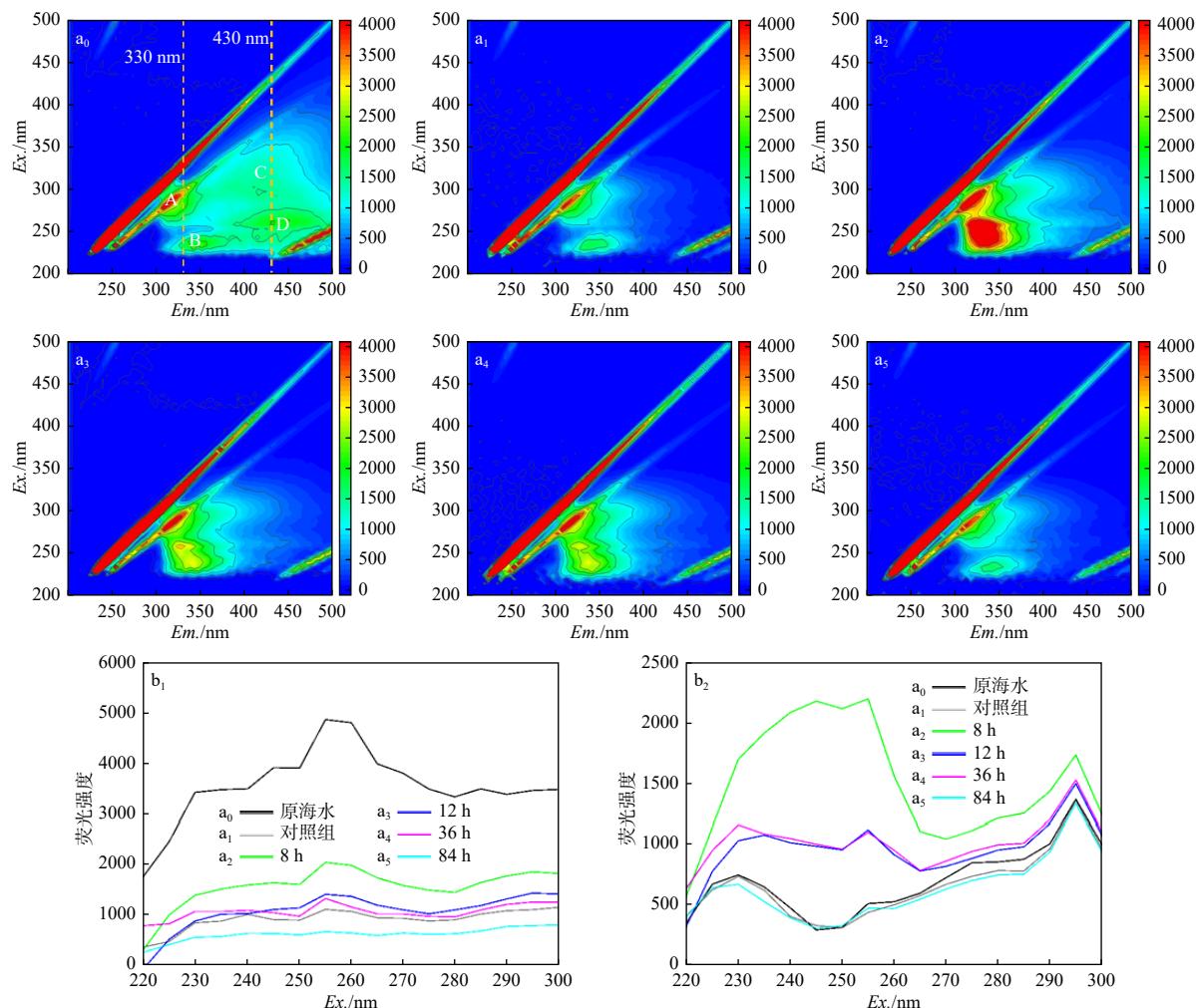
Fig. 7 The number (A) and size distribution (B) of microplastics and the content of dissolved organic carbon (C) released at different illumination time

物<sup>[25]</sup>。塑料衍生的溶解性有机物(DOM)会影响微生物生长以及与其他污染物的相互作用,对生态系统产生不利影响<sup>[26]</sup>。本研究发现,PBAT基塑料光水解过程中,也会向海水中释放溶解性有机碳(DOC),释放量随光照时间增加呈现先增加后下降的趋势,光照36 h DOC含量达到最高值,为(53.7±28.2) mg/g(图7C)。光照84 h的DOC含量下降,可能是由于进一步光照导致产生的DOM发生光降解所导致。

三维荧光光谱图显示,光照后原海水中的腐殖酸类([C]Ex/Em, 325/430 nm)和黄腐酸类([D]Ex/Em, 260/430 nm)荧光有机物发生降解(图8a<sub>0</sub>,图8a<sub>1</sub>)。实验组PBAT塑料向海水中释放出更多的酪氨酸和类蛋白类([A]Ex/Em, 275/310 nm)以及芳香族蛋白类([B]Ex/Em, 240/330 nm)荧光有机物(图8a<sub>2</sub>—图8a<sub>5</sub>),其中6 h的荧光强度最强,之后会随光照时间增加逐渐光解。发射波长在330 nm和430 nm处的荧光强度数据图进一步说明,PBAT降解会释放有机物,且这类有机物具有光不稳定性(图8b<sub>1</sub>,图8b<sub>2</sub>)。12 h和36 h在发射波长330 nm处的荧光强度相近(图8b<sub>1</sub>),可能是因为光照36 h塑料降解释放了大量的荧光有机物,但大部分发生光降解,而光照12 h释放的有机物少,但降解程度也相对较低,最终导致两个时间点荧光有机物的释放和降解达到了平衡。光照84 h水溶液中的荧光溶解性有机物信号强度与对照组相近,进一步说明了紫外辐射会影响塑料释放的有机物的稳定性(图8b<sub>1</sub>)。

### 2.3 PBAT降解对海水环境的影响

许多BPs的合成单体为有机酸,例如,PLA是由酸度系数为3.87的乳酸合成,PBAT塑料是由酸度系数为4.44的己二酸和酸度系数为3.54的对苯二甲酸以及丁二醇合成。BPs老化降解还会释放带有羧基(-COOH)或酚羟基(-OH)的低聚物。它们随BPs降解释放进入环境中,会解离出氢离子导致周围环境pH下降。例如,Li等<sup>[27]</sup>和Liu等<sup>[28]</sup>发现,当土壤中加入PLA塑料后,会显著降低土壤的pH。本研究同样发现,PBAT塑料在海水中紫外辐射暴露36 h后,海水的pH由8.21降低至8.07。除此之



$a_0$  为原海水样品;  $a_1$  为光照 84 h 的对照组;  $a_2-a_5$  为光照 6 h 到 84 h 的实验组;  $b_1$  和  $b_2$  分别为不同三维荧光光谱 ( $a_0-a_5$ ) 发射波长 330 nm 和 430 nm 处的荧光光强

图 8 不同光照时间下 PBAT 塑料降解溶液的三维荧光光谱

Fig. 8 Three-dimensional EEM fluorescence spectra of PBAT plastic degradation solutions at different illumination time

外, BPs 降解产生的微纳塑料, 进入海洋环境后容易被海洋生物摄食。一方面, 微纳塑料的摄入会影响生物的生长发育; 另一方面, 微纳塑料会被生物的肠道消化酶进一步降解, 导致肠道内 pH 下降<sup>[29]</sup>。由此可见, BPs 降解引起的环境酸化和海洋生态环境危害需要引起进一步的关注。

### 3 结论

(1) 在野外近海环境挂样一年后, 3 种 PBAT 基塑料表面破裂、含氧基团( $C=O/C-O-C$ )和羟基红外信号增强, 热稳定性下降, 但由于表面被藻类等微生物和矿物吸附, 塑料整体降解性较差。

(2) 室内紫外光模拟实验发现, PBAT 塑料地膜易发生光老化。随着光照时间增加, 地膜的失重率和释放的微塑料数量逐渐增加, 至光照 84 h(即相当于自然光照 340 d)时, 失重率达到  $44.1\% \pm 3.68\%$ , 释放微塑料数量为  $(67.1 \pm 18.8)$  个/mg。可能是由于碳链发生交联, 大尺寸微塑料的比例随辐照时间增加而增大。PBAT 还会释放塑料源的溶解性有机物, 其含量随光照时间增加呈现先上升后下降的趋势。其中, 荧光溶解性有机物主要为酪氨酸和类蛋白类以及芳香族蛋白类, 同样会随光照延长发生降解。PBAT 基塑料降解会释放有机酸类物质, 导致海水的 pH 略有下降。

## 参考文献:

- [1] SHEN M, SONG B, ZENG G, et al. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? [J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114469.
- [2] ATIWESH G, MIKHAEL A, PARRISH C C, et al. Environmental impact of bioplastic use: a review[J]. Heliyon, 2021, 7(9): e07918.
- [3] HAIDER T P, VOLKER C, KRAMM J, et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(1): 50-62.
- [4] 金琰, 蔡凡凡, 王立功, 等. 生物可降解塑料在不同环境条件下的降解研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(5): 1784-1808.
- [5] EMADIAN S M, ONAY T T, DEMIREL B. Biodegradation of bioplastics in natural environments[J]. Waste Management, 2017, 59: 526-536.
- [6] HU L L, HE L L, CAI L, et al. Deterioration of single-use biodegradable plastics in high-humidity air and freshwaters over one year: Significant disparities in surface physicochemical characteristics and degradation rates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133170.
- [7] NAZARETH M, MARQUES M R C, LEITE M C A, et al. Commercial plastics claiming biodegradable status: Is this also accurate for marine environments? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 714-722.
- [8] 郑涵月, 孙姣霞, 红向, 等. 生物可降解塑料PBAT/PLA在典型非生物降解环境下的降解[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4247-4254.
- [9] TONG H Y, ZHONG X C, DUAN Z H, et al. Micro- and nanoplastics released from biodegradable and conventional plastics during degradation: formation, aging factors, and toxicity[J]. Science of the Total Environment, 2022, 833: 155275.
- [10] WEI X F, BOHLEN M, LINDBLAD C, et al. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater[J]. Water Research, 2021, 198: 117123.
- [11] CHANG Q, ZHU D H, HU L L, et al. Rapid photo aging of commercial conventional and biodegradable plastic bags[J]. Science of the Total Environment, 2022, 822: 153235.
- [12] DE HOE G X, ZUMSTEIN M T, GETZINGER G J, et al. Photochemical transformation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its effects on enzymatic hydrolyzability[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(5): 2472-2481.
- [13] ZIMMERMANN L, DOMBROWSKI A, VOLKER C, et al. Are bioplastics and plant-based materials safer than conventional plastics? *In vitro* toxicity and chemical composition[J]. Environment International, 2020, 145: 106066.
- [14] CUI H, GAO W C, LIN Y C, et al. Development of microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organic additives in biodegradable mulch films[J]. Microchemical Journal, 2021, 160: 105722.
- [15] HU L L, ZHOU Y H, CHEN Z, et al. Oligomers and monomers from biodegradable plastics: An important but neglected threat to ecosystems[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(27): 9895-9897.
- [16] JIAO J, ZENG X B, HUANG X B. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1): 19-26.
- [17] HAN Y J, TENG Y, WANG X, et al. Soil type driven change in microbial community affects poly(butylene adipate-co-terephthalate) degradation potential[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8): 4648-4657.
- [18] LIU H, HU B, ZHANG L, et al. Ultraviolet radiation over China: spatial distribution and trends[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 1371-1383.
- [19] DE MONTE C, LOCRTANI M, MERLINO S, et al. An *in situ* experiment to evaluate the aging and degradation phenomena induced by marine environment conditions on commercial plastic granules[J]. Polymers, 2022, 14(6): 1111.
- [20] DELACUVELLERIE A, BRUSSELMAN A, CYRIAQUE V, et al. Long-term immersion of compostable plastics in marine aquarium: microbial biofilm evolution and polymer degradation[J]. Marine Pollution Bulletin, 2023, 189: 114711.
- [21] WU X W, LIU P, WANG H Y, et al. Photo aging of polypropylene microplastics in estuary water and coastal seawater: Important role of chlorine ion[J]. Water Research, 2021, 202: 117396.
- [22] FU Y, WU G, BIAN X C, et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend in freshwater with sediment[J]. Molecules, 2020, 25(17): 3946.
- [23] BAO R Q, PU J R, XIE C L, et al. Aging of biodegradable blended plastic generates microplastics and attached bacterial

- communities in air and aqueous environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 434: 128891.
- [24] LIU Z Y, ZHU Y J, LV S S, et al. Quantifying the dynamics of polystyrene microplastics UV-aging process[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(1): 50-56.
- [25] LEE Y K, MURPHY K R, HUR J. Fluorescence signatures of dissolved organic matter leached from microplastics: Polymers and additives[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 11905-11914.
- [26] SUN Y Z, JI J H, TAO J G, et al. Current advances in interactions between microplastics and dissolved organic matters in aquatic and terrestrial ecosystems[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2023, 158: 116882.
- [27] LI G Q, CAI L, LIU Y N. Different effects of conventional and biodegradable microplastics on the amelioration process of cadmium-contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 2023, 892: 164589.
- [28] LIU R, LIANG J W, YANG Y H, et al. Effect of polylactic acid microplastics on soil properties, soil microbials and plant growth[J]. Chemosphere, 2023, 329: 138504.
- [29] DUAN Z H, CHENG H D, DUAN X Y, et al. Diet preference of zebrafish (*Danio rerio*) for bio-based polylactic acid microplastics and induced intestinal damage and microbiota dysbiosis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 429: 128332.

(本文编辑:胡莹莹)

(上接第 580 页)

- [22] BIDLEMAN T F, MCCONNELL L L. A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants[J]. Science of the Total Environment, 1995, 159(2/3): 101-117.
- [23] FU J, ZHANG H B, LI R J, et al. Spatial distribution, source, and ecological risk of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Jiaozhou Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2023, 192: 114978.
- [24] 刘成, 孙翠竹, 张哿, 等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1726-1733.
- [25] LIU L, ZHEN X M, WANG X M, et al. Spatio-temporal variations and input patterns on the legacy and novel brominated flame retardants (BFRs) in coastal rivers of North China[J]. Environmental Pollution, 2021, 283: 117093.
- [26] KE Z X, CHEN D T, LIU J X, et al. The effects of anthropogenic nutrient inputs on stable carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate organic matter in Jiaozhou Bay, China[J]. Continental Shelf Research, 2020, 208: 104244.
- [27] DING X K, SHI J, GUO X Y, et al. Interannual variations in the nutrient cycle in the central Bohai Sea in response to anthropogenic inputs[J]. Chemosphere, 2023, 313: 137620.
- [28] LI P, CHEN S L, KE Y H, et al. Spatiotemporal dynamics of suspended particulate matter in the Bohai Sea, China over the past decade from the space perspective[J]. Science of the Total Environment, 2022, 851: 158210.
- [29] 李姗姗, 于晓霞, 张鹏, 等. 胶州湾入海源区氮磷超载状况分析[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(10): 11-18.

(本文编辑:胡莹莹)