

海滩环境中微纤维的老化特征研究

王昌伟^{1,2}, 褚晓婷², 张守锋², 何洁¹, 李陵云²

(1.大连海洋大学 海洋科技与环境学院 辽宁省高校近岸海洋环境科学与技术重点实验室, 辽宁 大连 116023; 2.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:微塑料在海洋环境中广泛分布,其作为新污染物受到世界关注。微纤维是微塑料的主要类别,然而目前对微纤维老化行为的研究相对较少,紫外光照和机械磨损老化对微纤维的影响尚不明晰。本文根据海滩环境常见的微塑料纤维类型,选取聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚乙烯 (polyethylene, PE) 开展为期 8 周的紫外光照和机械磨损老化实验,结合红外光谱和扫描电镜分析,探究微纤维在老化降解过程中的特征变化。结果显示,PP 口罩在紫外光照和机械磨损下可以破碎释放小尺寸 (<0.8 mm) 微纤维。紫外光照促进 PP 微纤维氧化生成新官能团,PET 和 PE 微纤维官能团无明显变化。在粗沙和砾石机械磨损下微纤维表面逐渐粗糙,且随着老化时间增加出现明显断裂,经粗沙磨损老化生成的 PP 微纤维 (6.2 个/mm²) 显著高于砾石磨损 (3.4 个/mm²)。该实验结果有助于弥补现有海洋微纤维老化行为研究和数据的不足,为微纤维来源归趋、环境行为及其风险评估等提供基础数据。

关键词:微纤维; 海滩; 紫外光照; 机械磨损; 老化

中图分类号:X13; X55 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2024)04-0601-11

Aging characterization of microfiber in beach environment

WANG Changwei^{1,2}, CHU Xiaoting², ZHANG Shoufeng², HE Jie¹, LI Lingyun²

(1.Key Lab of Nearshore Marine Environmental Science and Technology in Liaoning Province, School of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: As a new pollutant of global concern, microplastics are widely found in marine environments. Microfiber is the main type of microplastics. However, there are relatively few studies on the aging behavior of microfibers, the effects of ultraviolet light and mechanical abrasion aging on microfibers are not clear. In this paper, based on the common polymers of microfibers found in the beach, polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), and polyethylene (PE) were selected to carry out ultraviolet light and mechanical abrasion aging experiments for a period of 8 weeks. The aging characteristics of the microfibers were analyzed combined with infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that PP masks could be broken to release small-sized (<0.8 mm) microfibers. PP microfibers were oxidized to generate new functional groups by ultraviolet light, while PET and PE microfibers had no obvious changes in functional groups. The mechanical abrasion aging accelerated the shedding of microfibers, the surface of microfibers showed obvious

收稿日期:2024-03-05, 修订日期:2024-04-03

基金项目:国家重点研发专项项目(2022YFC3105900); 国家海洋环境监测中心博士科研启动基金(2022-Z-304)

作者简介:王昌伟(1999—),男,辽宁大连人,硕士,主要研究方向为海洋微塑料环境行为等,E-mail: 1761114225@qq.com

通信作者:李陵云(1992—),女,山东德州人,博士,主要研究方向为海洋垃圾和微塑料政策法规、监测调查和环境行为等,E-mail: lyli@nmemc.org.cn

cracks and the fragmentation getting serious with the increase of aging time. The released number of microfibers generated by coarse sand ($6.2 \text{ microfibers/mm}^2$) was significantly higher than that of gravel abrasion ($3.4 \text{ microfibers/mm}^2$) after 8 weeks of mechanical abrasion aging. The results of this experiment can help to make up for the lack of existing research and data on the aging behavior of marine microfibers, provide basic data for the sources and fate, environmental behavior and risk assessment of microfibers.

Key words: microfiber; beach; ultraviolet light; mechanical abrasion; aging

塑料,已成为人类生产、生活必不可少的材料。由于具有轻便耐用、性能稳定、价格低廉等特性,塑料于 20 世纪 50 年代被大规模生产与使用。1950 年,全球塑料产量仅为 200 万吨,到 2015 年,全球塑料产量扩增至 3.8 亿吨^[1]。塑料废弃物由于不规范化管控进入海洋,在长期的紫外线照射和风浪冲击等作用下,海洋塑料垃圾逐渐破碎形成微米级塑料碎片,造成了严重的海洋环境污染^[2]。其中,尺寸小于 5 mm 的塑料碎片被定义为微塑料^[3]。由于微塑料尺寸小、比表面积大、疏水性强,可被海洋生物摄食,且极易吸附环境中有毒有害物质,对海洋环境健康造成严重影响^[4]。

海滩作为陆地和海洋交汇处,一方面受沿岸人类活动和河流输入影响,另一方面在风力、洋流等作用下,极易堆积大量微塑料^[5-6]。纤维是微塑料的一种主要存在形态,在海滩环境中广泛分布。Lots 等^[7]发现,欧洲海滩沉积物中 98.7% 的微塑料为纤维状,主要类型是聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚丙烯(polypropylene, PP)和聚乙烯(polyethylene, PE)。在迪拜海滩沉积物中,64% 的微塑料为纤维状,主要聚合物类型为 PP 和 PE^[8]。在我国胶州湾和泰国普吉岛沉积物的微塑料中 PET 纤维的占比分别达 56% 和 33%^[9-10]。PET 纤维主要来自人类衣物洗涤,据统计,一件衣服在洗涤过程中可以释放数百万根纤维,随着生活污水的排放汇入海洋^[11]。PE 纤维主要由海水养殖、渔业捕捞等活动使用的渔线、渔网等被遗弃后破碎老化生成^[12]。一次性口罩的成分是 PP,被认为是海洋微纤维的一个重要潜在来源^[13]。据估计,2020 年约有 15.6 亿个口罩(约 5.66 吨)进入海洋环境^[14]。

老化是塑料在海洋环境中普遍存在的过程,

塑料进入环境后,经机械磨损、紫外线、高温、化学和生物等作用发生老化,其表面形貌、颜色、尺寸、官能团及疏水性等理化性质发生改变,从而影响其环境行为^[15]。海滩环境中的微塑料在紫外照射和沙砾磨损下,发生光降解和机械裂解,逐步碎裂成尺寸更小的微塑料颗粒或纤维。尽管微塑料纤维在海滩环境中广泛分布,但目前微塑料老化研究对纤维类关注较少。本研究根据海滩环境常见的微纤维(PET、PE、PP)类型,在市场购买了丝线、渔线、一次性口罩等产品,将其制成微纤维后开展紫外老化和机械磨损老化模拟实验,探究微纤维的老化降解特征变化,研究结果可为海洋微塑料污染防治和生态环境风险管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

本实验使用的材料如下:Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜(孔径 $0.7 \mu\text{m}$, 直径 47 mm),购自北京默迪克生物科技有限公司;不锈钢筛网(网孔径 $500 \mu\text{m}$ 、 $1000 \mu\text{m}$),购自上虞市五星冲压筛具厂;碘化钠(分析纯),购自天津市科密欧化学试剂有限公司;PP 一次性口罩,购自湖北美顺和医学科技有限公司;PET 丝线,购自奇亚居家日用;PE 渔线,购自河南华洋绳网有限公司;沙砾和海水,采自大连市凌水湾。

本实验使用的仪器如下:超纯水机(Synergy-UV, Millipore);紫外老化箱(LX-2130, 广东艾斯瑞仪器科技有限公司);调速振荡箱(HY-2B, 金坛区西城新瑞仪器厂);显微-傅里叶变换红外光谱仪($\mu\text{-FT-IR}$, Nicolet iN10 MX, Thermo Fisher);扫描电子显微镜(SEM, SU3500, Thermo Fisher);体视光学显微镜(S9D, Leica),电热鼓风干燥箱(HWL-70, 上海一恒科学仪器有限公司);多参数

水质检测仪(Multi 3630 IDS, WTW);便携式密度计(MDA35, Anton Paar)。

1.2 微塑料纤维

本研究所使用的3种微塑料分别为:红色PET纤维,原材料是丝线,主要用于衣物床单、窗帘、地毯等织物纺织;绿色PE纤维,原材料是渔线,主要用于海水养殖、渔业捕捞等活动;黑色PP纤维,原材料是一次性口罩。对于PET和PE纤维,用剪刀裁剪后挑选尺寸相近的微纤维,在光学显微镜下测量尺寸范围。对于PP纤维,由于其制作工艺为熔喷纤维,使得纤维直径极细且紧密连接^[16],用剪刀裁剪无法获得分散单根纤维,因此其制备方法是用剪刀将其裁剪为3 mm×3 mm方片状。通过 μ -FT-IR对微纤维聚合物类型进行鉴定,通过SEM观察微纤维表面结构特征^[17]。

1.3 海滩沙砾

在大连市凌水湾海滩(38°51'54"N, 121°32'42"E)采集海水和沙砾。将海水使用0.7 μ m孔径滤膜抽滤后保存,使用多参数水质检测仪测定海水盐度为28,使用便携式密度计测定海水密度为1.02 g/cm³。使用不锈钢铲采集海滩表层0~2 cm处的粗沙(尺寸大于500 μ m的细小沙粒)和砾石(尺寸范围为2~60 mm的光滑颗粒),分别采集800 g置于烧杯中,带回实验室进行后续处理。在实验室中,使用Milli-Q水将粗沙和砾石冲洗干净并烘干。将粗沙通过500 μ m和1000 μ m筛网分级过筛后获得实验用目标尺寸粗沙,采用目视法挑选尺寸和形状相近的实验用目标尺寸砾石。在光学显微镜下分别随机挑选100颗粗沙和砾石,拍照并测量其尺寸。

1.4 老化实验

1.4.1 紫外光照老化实验

将3种微纤维分别置于培养皿中,放入紫外老化箱中开展紫外光照老化实验。实验于室温下展开,紫外灯管规格为253 nm、40 W。老化周期共8周,每种微纤维共设置6个实验组(老化第0、1、2、4、6、8周),每个实验组3个平行。各实验平行放入100片PP微纤维、0.02 g PE或PET微纤维。每个实验组在老化周期结束后取出微纤维,进行后续分析。

1.4.2 机械磨损老化实验

将3种微纤维分别置于50 mL烧杯中,在烧杯中分别加入5 mL海水和10 g粗沙,或加入5 mL海水和10 g砾石,将烧杯放入振荡箱中开展机械磨损老化实验。实验于室温下开展,振荡箱转速为180 rpm。老化周期共8周,每种微纤维共设置12个实验组(老化第0、1、2、4、6、8周;粗沙或砾石磨损),每个实验组3个平行。各实验平行放入100片PP微纤维、0.02 g PE或PET微纤维。每个实验组在老化周期结束后,使用0.7 μ m孔径滤膜对海水进行抽滤,将微纤维保留在滤膜上,进行后续分析。

1.4.3 样品物理化学性能测试

(1)微纤维的释放。每个实验组在老化周期结束后,取出该实验组烧杯或培养皿,用镊子夹取老化样品,用Milli-Q水轻轻冲洗表面,将脱落后附着在样品表面的微纤维冲洗到实验烧杯或培养皿中,将老化样品置于干净的培养皿中进行后续分析。对于紫外光照老化实验组,用Milli-Q水多次冲洗实验培养皿,使用0.7 μ m孔径滤膜进行过滤,将微纤维保留在滤膜上;对于砾石磨损实验组,用镊子夹取砾石,用Milli-Q水冲洗表面,将砾石表面附着的微纤维冲洗到烧杯中,使用0.7 μ m孔径滤膜进行过滤,将微纤维保留在滤膜上;对于粗沙磨损实验组,向烧杯中加入1.8 g/mL碘化钠溶液,使用玻璃棒进行充分搅动,使微纤维漂浮于溶液表面,静置至澄清后收集上清液,向烧杯中多次加入碘化钠溶液,重复此过程直至液面无疑似微塑料样品漂浮,使用0.7 μ m孔径滤膜过滤上清液,将微纤维保留在滤膜上。在显微镜下对滤膜上的全部微纤维进行拍照计数和尺寸分布表征。

(2)红外光谱表征。使用 μ -FT-IR对微纤维进行测定,设置红外光谱扫描范围为4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为16次,对谱图进行自动平滑与自动基线校正处理。计算微纤维在不同老化时间的羰基指数(CI),每个时间点的样品平行测定5次,以“平均值±标准偏差”表示。

CI是测定化学氧化程度的最常用指标,CI的定义为1870~1650 cm⁻¹的羰基(C=O)吸收

强度与内部常数带的比率^[18], 本文的羰基指数计算公式如下:

$$\text{PP: } CI = A_{1720}/A_{2722}$$

$$\text{PE: } CI = A_{1714}/A_{715}$$

$$\text{PET: } CI = A_{1715}/A_{1508}$$

式中: A_{1720} 、 A_{1714} 、 A_{1715} 分别是波数为 1720 cm^{-1} 、 1714 cm^{-1} 、 1715 cm^{-1} 羰基处的峰值; A_{2722} 、 A_{715} 、 A_{1508} 分别是波数为 2722 cm^{-1} 、 715 cm^{-1} 、 1508 cm^{-1} 处的峰值。

(3) 表面形貌分析。将待测样品固定在样品台表面的导电双面胶带上, 对微纤维进行固定并喷金处理, 设置检测器的工作距离为 2 mm , 加速电压为 3 kv , 观察老化前后微纤维表面的微观形

貌变化。

1.5 统计分析

使用 SPSS 22.0 软件对数据进行分析, $P < 0.05$ 表示具有显著性差异, 使用 Origin 2019 进行作图。

2 结果与讨论

2.1 微塑料纤维表征

3 种微纤维的原产品相机拍照、微纤维光学显微镜表征、 μ -FT-IR 红外光谱表征和 SEM 表面特征表征如图 1 所示。通过 μ -FT-IR 对 3 种微纤维进行鉴定, 匹配度均高于 95%。

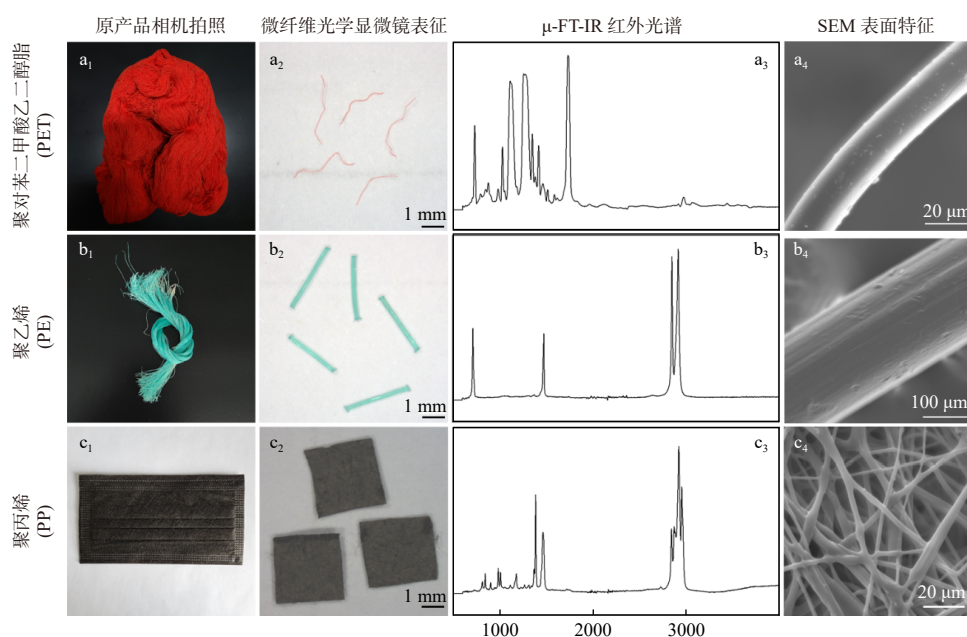


图 1 3 种微纤维表征图

Fig. 1 Characterization of three types of microfibers

微纤维尺寸分布如图 2 所示。PET 微纤维尺寸范围为 $(3.08 \pm 0.31)\text{ mm}$, PE 微纤维尺寸范围为 $(2.97 \pm 0.19)\text{ mm}$ 。

2.2 沙砾表征

海滩沙砾形貌和尺寸分布范围如图 3。粗沙表面粗糙, 形状不规则, 平均尺寸为 $(1.04 \pm 0.14)\text{ mm}$ 。砾石表面光滑, 形状较为圆润, 平均尺寸为 $(10.82 \pm 0.86)\text{ mm}$ 。

2.3 微纤维的释放

对紫外光照和机械磨损老化前后的 PET 和 PE 微纤维进行观察, 均未检测到更小尺寸微纤

维的脱落。对未经紫外光照和机械磨损老化的 PP 口罩进行观察, 未检测到微纤维的脱落。紫外光照和机械磨损均可以使口罩破碎释放微纤维(图 4)。在紫外老化实验中, 老化 1~8 周脱落的微纤维数量无显著性差异, 平均生成微塑料 $5.6 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ 个/ mm^2 。在机械磨损老化实验中, 随着老化时间的增加, 脱落的微纤维数量随之增加, 且显著高于紫外老化微纤维的释放数量。当老化 1、2、4 周时, 粗沙磨损老化和砾石磨损老化生成的微纤维数量无显著性差异, 粗沙磨损老化 1、2、4 周平均生成微纤维 5.9×10^{-3} 个/ mm^2 、

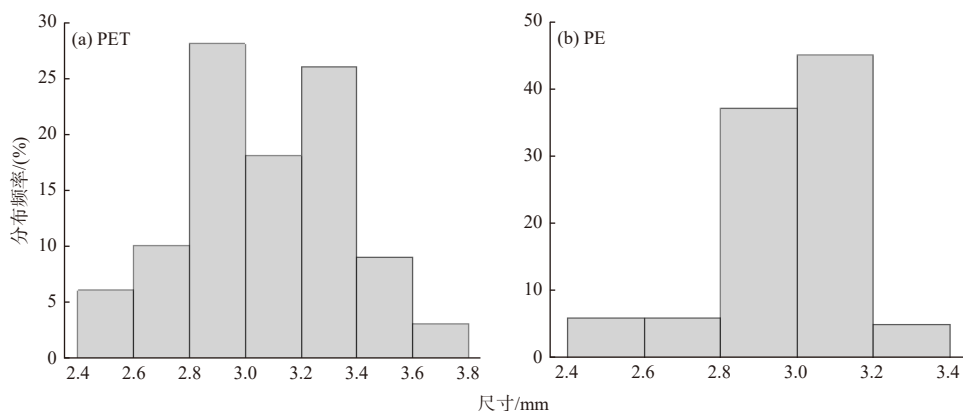


图2 微纤维的尺寸分布

Fig. 2 Size distributions of microfibers

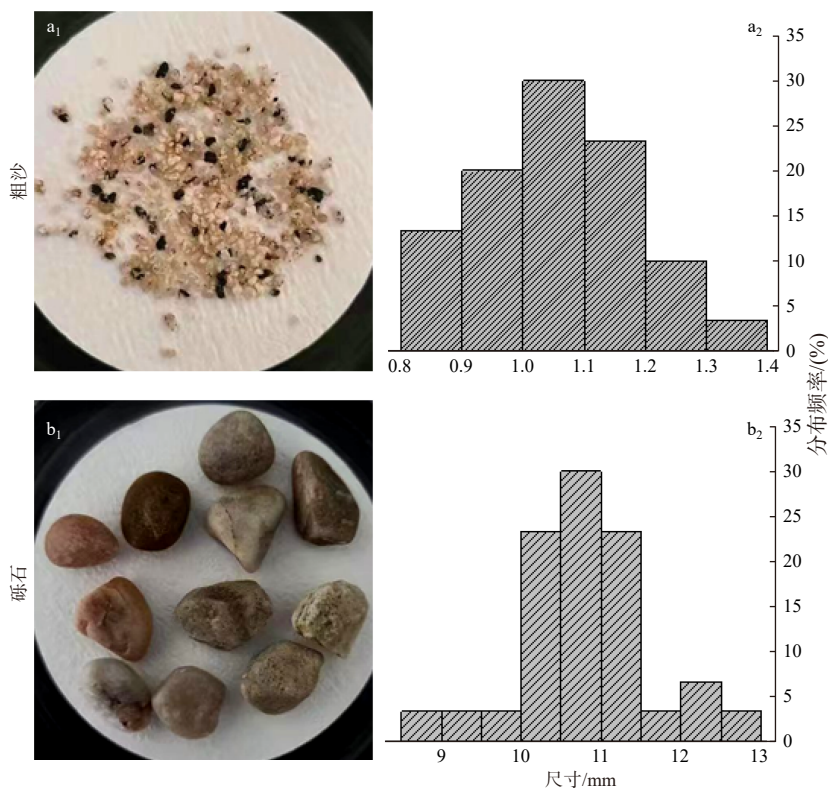


图3 粗沙和砾石的形貌表征和尺寸分布

Fig. 3 Morphological characterization and size distribution of sands and gravels

2.2×10^{-2} 个/ mm^2 、 1.0 个/ mm^2 , 砾石磨损老化 1、2、4 周平均生成微纤维 6.7×10^{-3} 个/ mm^2 、 1.4×10^{-2} 个/ mm^2 、 6.7×10^{-1} 个/ mm^2 。当老化 6、8 周时,粗沙磨损老化生成的微纤维数量显著高于砾石磨损 ($P < 0.05$),粗沙磨损老化 6、8 周平均生成微纤维 2.9 个/ mm^2 、 6.2 个/ mm^2 ,砾石磨损老化 6、8 周平均生成微纤维 1.7 个/ mm^2 、 3.4 个/ mm^2 。

紫外光照老化释放的微纤维尺寸范围为

$0.12 \sim 0.80$ mm,粗沙和砾石磨损老化释放的微纤维尺寸范围分别为 $0.01 \sim 0.70$ mm、 $0.04 \sim 0.66$ mm。将微纤维尺寸分为 $0 \sim 0.2$ mm、 $0.2 \sim 0.4$ mm、 $0.4 \sim 0.6$ mm、 $0.6 \sim 0.8$ mm 4 类, < 0.4 mm 的微纤维占比最高(图 5)。随着老化时间的增加, $0 \sim 0.2$ mm 微纤维的占比逐渐增加,其中紫外光照老化处理的 $0 \sim 0.2$ mm 微纤维占比由 0 增至 75%,粗沙和砾石磨损老化的 $0 \sim 0.2$ mm

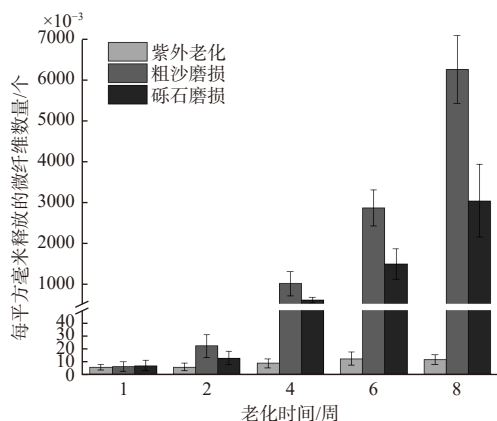


图 4 不同老化方式、不同老化时间下微纤维的释放数量
Fig. 4 Numbers of microfibers released under different aging methods and aging times

微纤维分别由 67% 增至 90%、由 50% 增至 94%。

本实验结果表明, PP 口罩在紫外光照和机械磨损下可以破碎释放小尺寸(<0.8 mm)微纤

维, 机械磨损下释放的微纤维数量显著高于紫外光照老化, 与尺寸较大、形状圆润的砾石相比, 尺寸较小、形状不规则的粗沙磨损会导致释放更多的微纤维。紫外光照为口罩 C-H 键和 C-C 键的断裂提供了足够的能量, 生成含氧官能团的同时也发生了链的断裂或交联。机械磨损可以导致结晶度的改变和机械性能的降低, 使得口罩容易破碎断裂, 释放微纤维进入环境中。有研究证明, 一个 PP 口罩经过 180 h 紫外光照和剧烈搅拌后, 每天最多可释放 17 万个微纤维^[19]。据估计, 完全老化的 PP 口罩可释放数十亿个微纤维^[20]。PET 口罩在紫外光照下老化 15 d 后, 释放了 4 千多根微纤维^[21]。通过对比室内模拟老化和海滩采集的野外微塑料样品, 发现口罩微纤维表面具有老化特征, 这也证实了海滩环境中的废弃口罩可以在老化作用下释放大量微纤维。

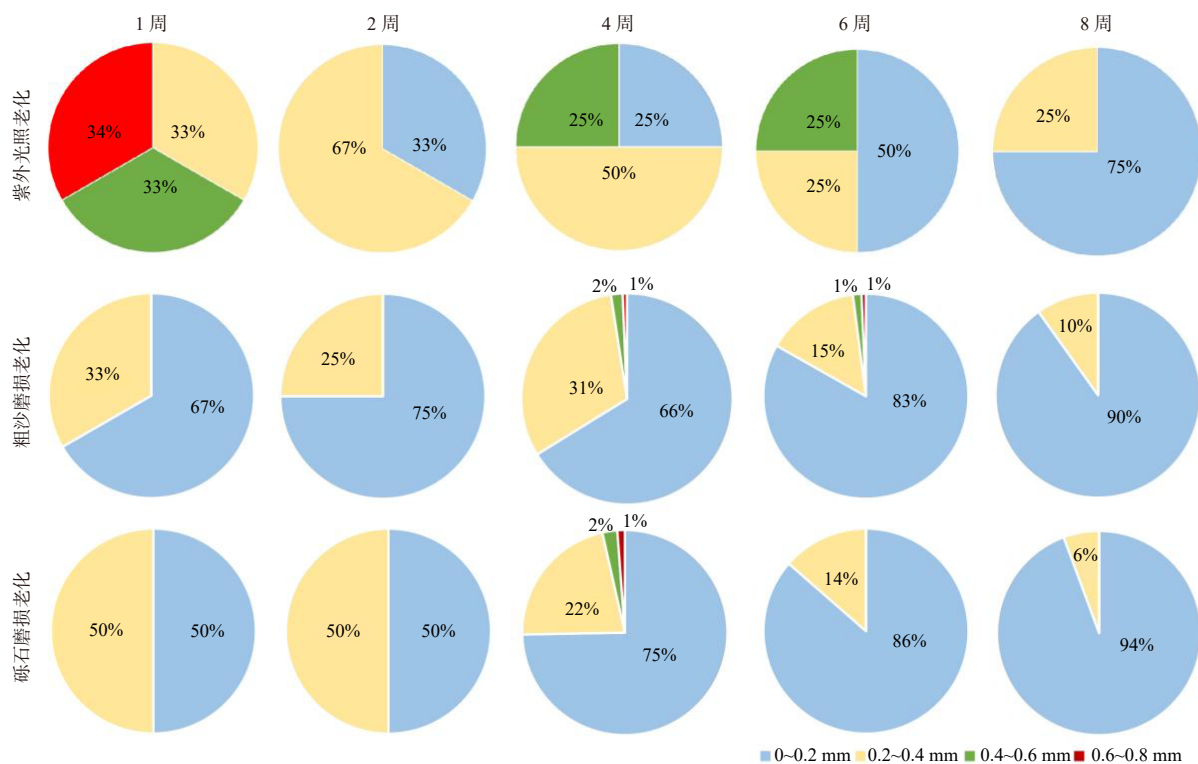


图 5 不同老化方式、不同老化时间下释放的微纤维的尺寸分布

Fig. 5 Size distributions of microfibers released under different aging methods and aging times

2.4 微塑料纤维红外光谱图变化

图 6 为微纤维紫外光照老化前后的 μ -FT-IR 红外光谱和羰基指数图。与原始红外光谱相

比, PP 微纤维紫外光照老化 2 周后, 在 1720 cm^{-1} 处出现羰基峰, 这是醛、酮和羧酸常见的基团, 且羰基峰强度随着老化时间的增长而增加。随

着紫外老化时间的增加, PP 微纤维羰基指数呈现不断上升的趋势, 说明 PP 微纤维在紫外光照下发生了氧化反应。PET 微纤维在紫外老化后, 1096 cm^{-1} 、 1243 cm^{-1} 、 1715 cm^{-1} 处的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 伸缩振动峰、酯基 ($-\text{COO}-$) 伸缩振动峰、羰基伸缩振动峰均没有明显变化, 羰基指数随老化时间增长也没有明显变化。PE 微纤维在经过紫外老化后, 2917 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的亚甲基伸缩振动峰、 1471 cm^{-1} 处的亚甲基弯曲振

动峰、 715 cm^{-1} 处的亚甲基摇摆振动峰等特征峰均没有明显变化, 羰基指数随老化时间增长也没有明显变化。3 种微纤维在机械磨损老化前后的 $\mu\text{-FT-IR}$ 红外光谱和羰基指数均无明显变化。本实验结果表明, 与 PET 和 PE 微纤维相比, PP 微纤维更易受到紫外光照影响, 发生氧化反应, 生成新官能团, 羰基指数随着老化时间的增加而升高。机械磨损对 3 种微纤维官能团无显著影响。

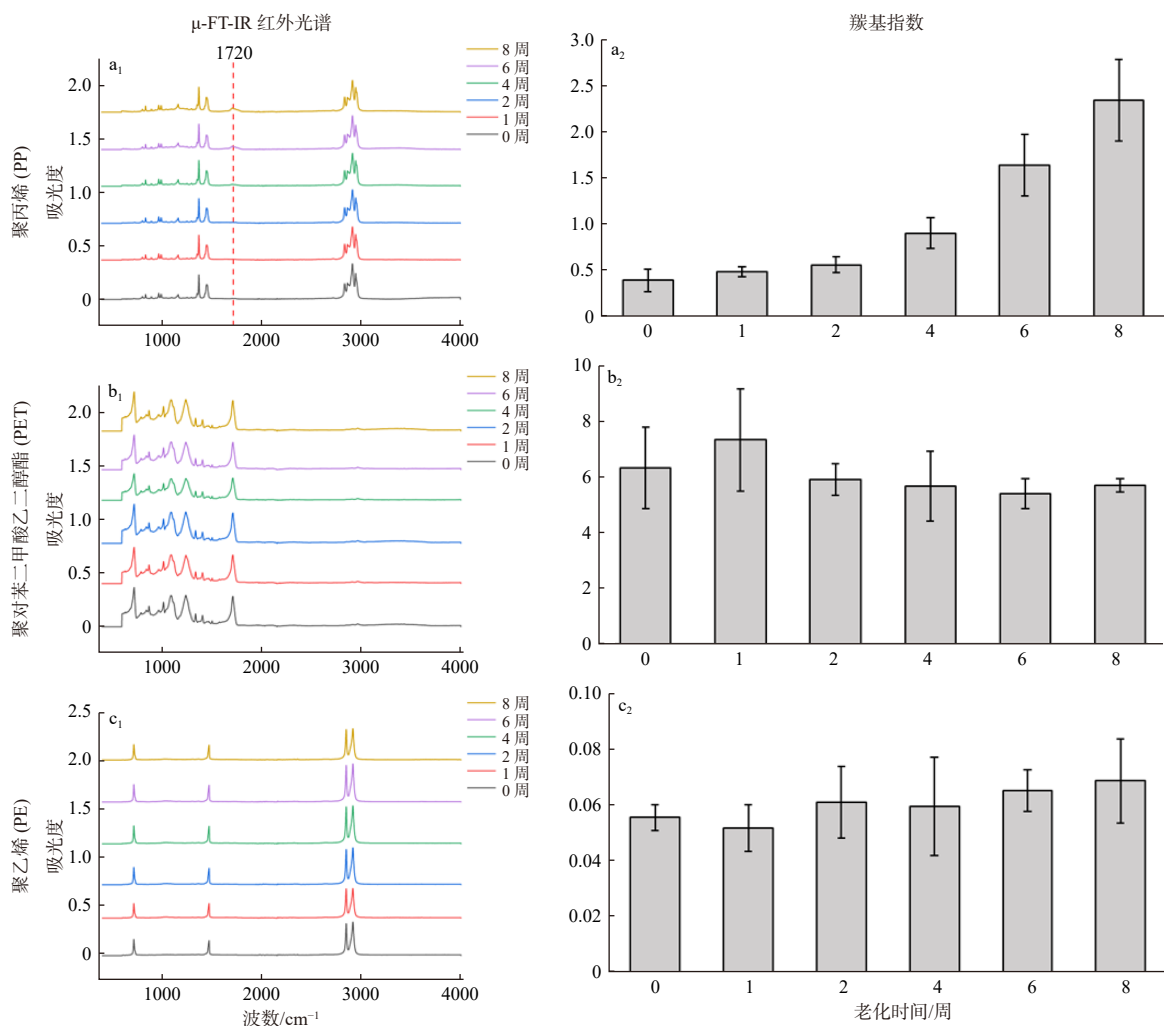


图6 紫外光照老化下微纤维的 $\mu\text{-FT-IR}$ 红外光谱和羰基指数

Fig. 6 The $\mu\text{-FT-IR}$ infrared spectra and carbonyl index plots of microfibers under ultraviolet light aging

光照是微塑料环境老化最重要的影响因素^[2]。光老化主要作用于微塑料表面, 微塑料表面吸收紫外线后, 聚合物碳链中的 C-C、C-H 等化学键吸收光能, 导致链断裂和烷基自由基的形成, 随后表面化学官能团解构和重组, 诱导微

塑料进一步破碎^[22]。不同类型微塑料的光老化机制受聚合物组成和性质的影响, PE、PP 主链由碳原子构成, 光照下会发生无规则断裂, 形成烯烃、醛和酮。而 PET 主链中含有杂原子 N 和 O, 光照老化时形成羧酸端基和乙烯端基, 通过

自由基诱导反应发生链的断裂^[23]。与本实验结论一致, Wang 等^[24]研究表明, 随着紫外光照老化时间的增加, PP 口罩纤维表面出现羰基峰, 且峰值逐渐增强。Cai 等^[25]将 PE、PP 微塑料颗粒放入紫外老化箱中, 老化 3 个月后, 发现微塑料在 3300 cm^{-1} 羟基($-\text{OH}$)和 1712 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)处均产生了吸收峰, PE 颗粒表面出现片状氧化, PP 颗粒表面出现裂纹状氧化。有研究发现, PET 塑料薄膜暴露在紫外光照下老化 16 h, 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)处峰强度随老化时间增加而升高^[26]。本实验中 PET 微纤维官能团未发生变

化, 可能与微塑料形状有关, 与纤维状微塑料相比, 薄膜状的微塑料大大增加了光照面积, 这也说明了不同形状的微塑料其老化机制和老化行为存在一定差异。

2.5 微塑料纤维微观形貌变化

PP 微纤维老化后的 SEM 形貌表征如图 7 所示。紫外光照 8 周后纤维未发生断裂。PP 微纤维在机械老化后表面会发生不同程度的断裂, 且粗沙对 PP 微纤维的磨损影响强于砾石磨损。粗沙磨损老化 4 周后, PP 微纤维出现明显断裂, 第 6 周和第 8 周断裂程度增加。

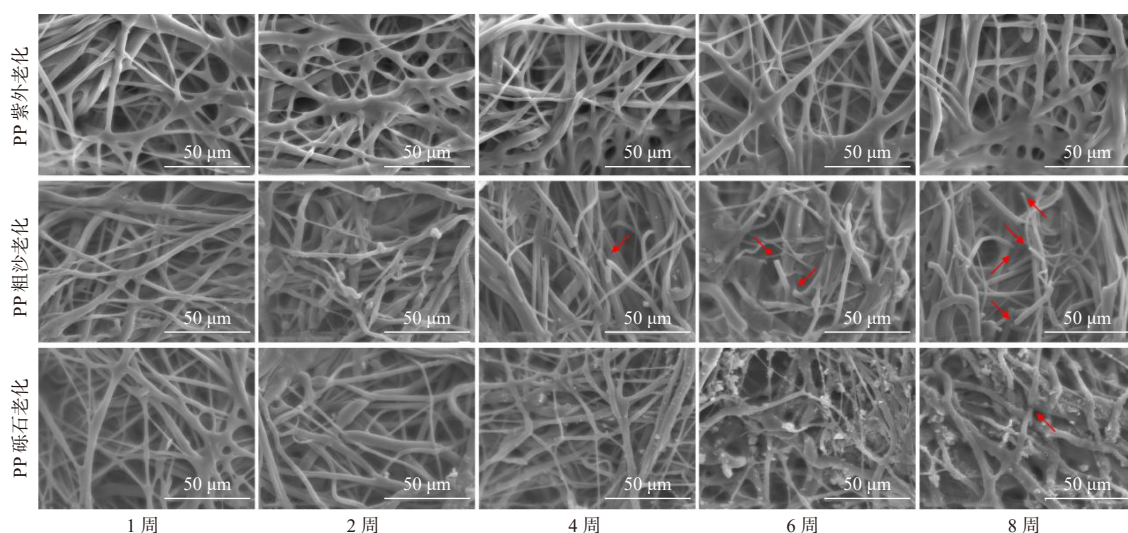


图7 不同老化方式、不同老化时间下 PP 微纤维表面形貌表征

Fig. 7 Morphological characterization of PP microfibers under different aging methods and aging times

PET 微纤维老化后的 SEM 形貌表征如图 8 所示。紫外光照 8 周后, PET 微纤维表面光滑, 未出现明显裂纹或划痕。机械磨损老化 8 周后, PET 微纤维表面逐渐粗糙, 未出现明显裂纹或划痕。

PE 微纤维老化后的 SEM 形貌表征如图 9 所示。PE 微纤维在紫外光照老化 4 周后, 表面出现明显裂纹, 老化 6 周和 8 周后, 表面裂纹明显增多且更长、更深。机械磨损老化使 PE 微纤维表面变得粗糙, 尤其是在老化 8 周后, 表面出现明显凹陷和断痕。

本实验结果表明, 紫外光照老化后, PP 和 PET 微纤维表面形貌无明显变化, PE 微纤维表面出现明显裂纹。在机械磨损老化实验中, 粗沙

对 3 种微纤维的磨损影响强于砾石磨损, 随着老化时间的增加, PET 微纤维表面形貌逐渐粗糙, 但无明显裂痕; PP 和 PE 微纤维表面粗糙, 出现多处断裂或凹陷。紫外光照老化会导致微塑料结晶度增加, 有研究表明微塑料经紫外老化后表面形成裂纹、凹坑, 可能与结晶度的变化有关, 晶型结构的破坏会导致微塑料在无定形区域发生断裂, 将降低聚合物性能, 从而导致其逐步破碎变成更小尺寸的微塑料^[27]。通过实验室紫外光照和自然光照两种方式对 PE 塑料薄膜进行老化, 研究结果表明, 两种老化方式下的塑料薄膜出现了相似的老化特征, 在 PE 表面产生裂缝和含氧官能团, 裂纹的形成导致了微塑料的释放^[28]。

海滩环境中的微塑料在波浪、沙砾或岩石碰

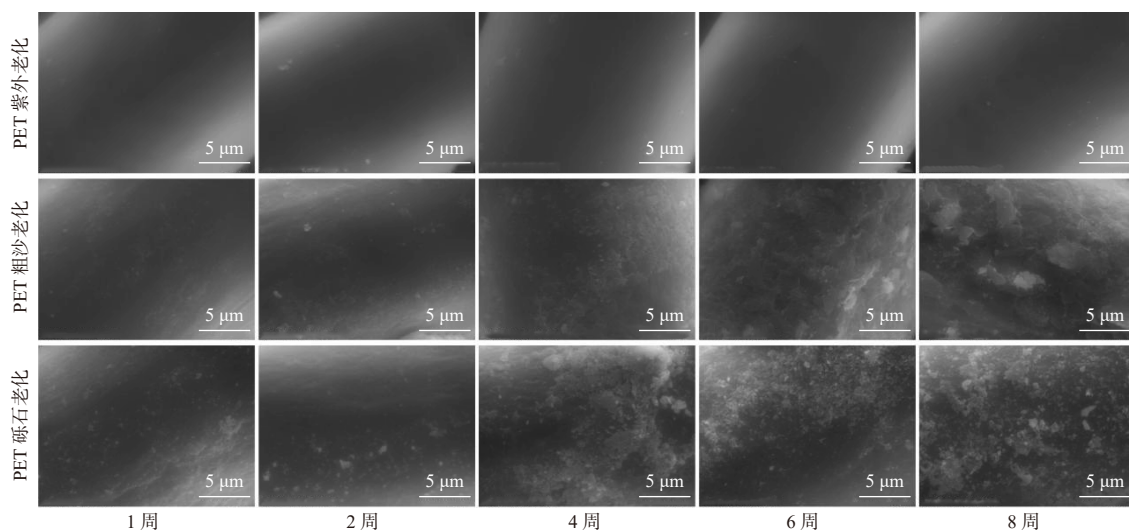


图8 不同老化方式、不同老化时间下 PET 微纤维表面形貌表征

Fig. 8 Morphological characterization of PET microfibers under different aging methods and aging times

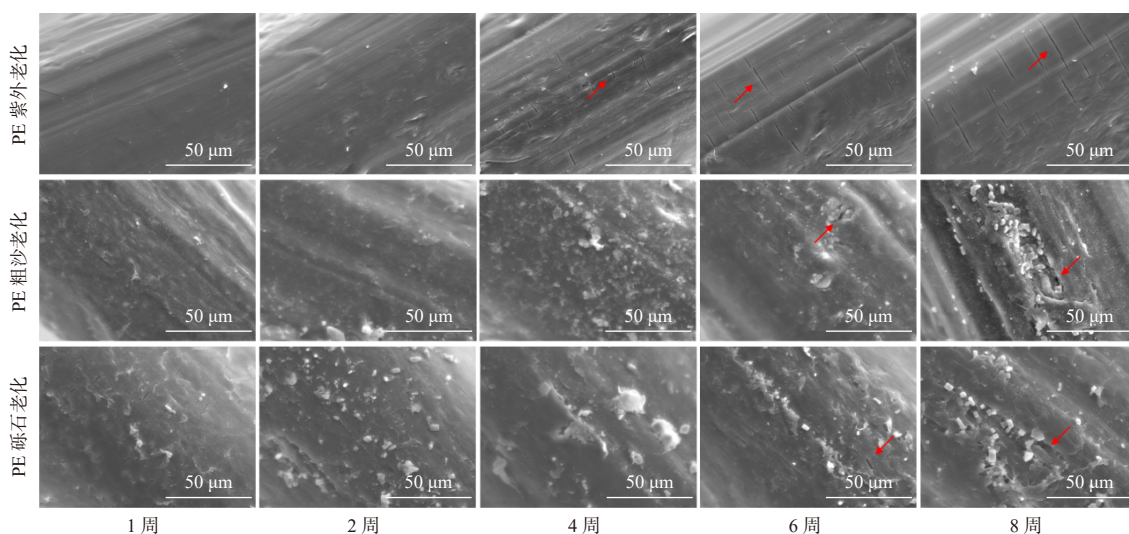


图9 不同老化方式、不同老化时间下 PE 微纤维表面形貌表征

Fig. 9 Morphological characterization of PE microfibers under different aging methods and aging times

撞等作用下表面产生裂纹,进而导致微塑料颗粒破碎形成更多小尺寸的微塑料^[29]。Deng 等^[30]在海滩上采集塑料碎片,并对其表面形貌特征进行分析发现,机械磨损是塑料表面裂纹形成的主要原因,且更易受到沙砾磨损等机械作用而破碎。微塑料的机械磨损老化受塑料类型的影响,Song 等^[18]将 PP 和 PE 微球(直径分别为 1.8 mm、2 mm)和海滩收集的沙子混合,放置在滚筒搅拌机中旋转,机械磨损 2 个月后,平均每个 PP 微球破碎生成 10.7 个微塑料,平均每个 PE 微球破碎生成 8.7 个微塑料。微塑料的机械磨损老化受

沙砾尺寸的影响,Chubarenko 等^[31]采集了 4 类尺寸范围的沙砾(粗沙,1 ~ 1.5 mm;砾石,3 ~ 4 mm;小鹅卵石,10 ~ 18 mm;大鹅卵石,40 ~ 64 mm),将 PP 和低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)样品制备成 2 cm×2 cm 的薄膜,在 30 rpm 的速度下老化 24 h,实验结果表明,尺寸越大的沙砾对塑料薄膜的老化破碎程度越高,PP 和 LDPE 在大鹅卵石磨损老化下释放的微塑料质量分别是粗沙的 25 倍和 145 倍。该结论与本次实验结果相反,本实验中尺寸越小的粗沙对微纤维的老化破碎程度越高,这也说明了

沙砾尺寸是影响微塑料老化机制和老化行为的关键因素。

3 结论

(1) PP 口罩在紫外光照和机械磨损下可以破碎释放小尺寸($<0.8\text{ mm}$)微纤维。紫外光照下平均释放微纤维 $5.6\times 10^{-3} \sim 1.2\times 10^{-2}$ 个/ mm^2 。机械磨损老化加速了微纤维的脱落,机械磨损老化 8 周后,粗沙磨损老化生成的微纤维 (6.2 个/ mm^2)显著高于砾石磨损 (3.4 个/ mm^2)。

(2)在紫外光照下,PP 微纤维氧化生成新官能团,羰基指数随着老化时间的增加而升高,微纤维表面无变化;PET 和 PE 微纤维官能团和羰基指数无明显变化,PET 微纤维表面形貌光滑无裂痕,PE 微纤维表面出现明显裂纹,且碎裂程度随老化时间增加而加剧。

(3)机械老化后,PP 微纤维表面发生不同程度的断裂,粗沙的磨损影响强于砾石磨损,粗沙磨损老化 4 周后即出现明显断裂,随着老化时间增加断裂程度加剧;PET 和 PE 微纤维表面随着机械磨损老化逐渐粗糙,PE 微纤维在老化 8 周后表面出现明显的凹陷和断痕。

参考文献:

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] ANDRADY A L. The plastic in microplastics: a review[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 119(1): 12-22.
- [3] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic?[J]. Science, 2004, 304(5672): 838.
- [4] MA H, PU S Y, LIU S B, et al. Microplastics in aquatic environments: toxicity to trigger ecological consequences[J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114089.
- [5] HO N H E, NOT C. Selective accumulation of plastic debris at the breaking wave area of coastal waters[J]. Environmental Pollution, 2019, 245: 702-710.
- [6] CHENILLAT F, HUCK T, MAES C, et al. Fate of floating plastic debris released along the coasts in a global ocean model[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 165: 112116.
- [7] LOTS F A E, BEHRENS P, VIJVER M G, et al. A large-scale investigation of microplastic contamination: abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 123(1/2): 219-226.
- [8] ASLAM H, ALI T, MORTULA M, et al. Evaluation of microplastics in beach sediments along the coast of Dubai, UAE[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 150: 110739.
- [9] AKKAJIT P, TIPMANEE D, CHERDSUKJAI P, et al. Occurrence and distribution of microplastics in beach sediments along Phuket coastline[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 169: 112496.
- [10] ZHENG Y F, LI J X, CAO W, et al. Distribution characteristics of microplastics in the seawater and sediment: a case study in Jiaozhou Bay, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 674: 27-35.
- [11] BROWNE M A, CRUMP P, NIVEN S J, et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9175-9179.
- [12] 孙承君, 蒋风华, 李景喜, 等. 海洋中微塑料的来源、分布及生态环境影响研究进展[J]. 海洋科学进展, 2016, 34(4): 449-461.
- [13] CHOWDHURY H, CHOWDHURY T, SAIT S M. Estimating marine plastic pollution from COVID-19 face masks in coastal regions[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 168: 112419.
- [14] YUAN X Z, WANG X N, SARKAR B, et al. The COVID-19 pandemic necessitates a shift to a plastic circular economy[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2021, 2(10): 659-660.
- [15] 郭威, 罗雅丹, 李晨光, 等. 海洋中微塑料的老化机理及老化后环境行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 33-46.
- [16] 颜菲菲. 口罩紫外老化降解及其对口罩载体效应的影响[D]. 济南: 山东师范大学, 2022: 21.
- [17] LI L Y, SU L, CAI H W, et al. The uptake of microfibers by freshwater Asian clams (*Corbicula fluminea*) varies based upon physicochemical properties[J]. Chemosphere, 2019, 221: 107-114.
- [18] 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[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(8): 4368-4376.
- [19] SALIU F, VERONELLI M, RAGUSO C, et al. The release process of microfibers: from surgical face masks into the marine environment[J]. Environmental Advances, 2021, 4: 100042.
- [20] FENG S, SHEN C, XIA N, et al. Rational use of face masks in the COVID-19 pandemic[J]. The Lancet Respiratory Medicine, 2020, 8(5): 434-436.
- [21] MA M L, XU D Y, ZHAO J, et al. Disposable face masks release micro particles to the aqueous environment after simulating sunlight aging: microplastics or non-microplastics?[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130146.

- [22] 赵梦婷, 秦艺源, 邱野, 等. 微塑料的环境老化机制及效应研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2465-2477.
- [23] GEWERT B, PLASSMANN M, SANDBLOM O, et al. Identification of chain scission products released to water by plastic exposed to ultraviolet light[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(5): 272-276.
- [24] WANG Z, AN C J, CHEN X J, et al. Disposable masks release microplastics to the aqueous environment with exacerbation by natural weathering[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126036.
- [25] CAI L Q, WANG J D, PENG J P, et al. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629: 740-747.
- [26] WATANABE R, SUGAHARA A, SHINZAWA H, et al. Photodegradation behavior of polyethylene terephthalate analyzed by MALDI-TOFMS and ATR-FTIR microscopic analysis in combination with two-trace two-dimensional (2T2D) correlation mapping[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 208: 110246.
- [27] WANG X, ZHENG H, ZHAO J, et al. Photodegradation evaluated the toxicity of polystyrene microplastics to grouper (*Epinephelus moara*) through disrupting hepatic lipid homeostasis[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6202-6212.
- [28] WANG T, MA Y N, JI R. Aging processes of polyethylene mulch films and preparation of microplastics with environmental characteristics[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 107(4): 736-740.
- [29] JULIENNE F, DELORME N, LAGARDE F. From macroplastics to microplastics: role of water in the fragmentation of polyethylene[J]. Chemosphere, 2019, 236: 124409.
- [30] DENG H, SU L, ZHENG Y F, et al. Crack patterns of environmental plastic fragments[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(10): 6399-6414.
- [31] CHUBARENKO I, EFIMOVA I, BAGAEVA M, et al. On mechanical fragmentation of single-use plastics in the sea swash zone with different types of bottom sediments: insights from laboratory experiments[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 150: 110726.

(本文编辑: 胡莹莹)