

DOI: 10.11766/trxb201912250697

张晨捷, 涂晨, 周倩, 李连祯, 李远, 付传城, 潘响亮, 骆永明. 低密度聚乙烯薄膜微塑料在黄河口海岸带环境中的风化特征[J]. 土壤学报, 2021, 58 (2): 456–463.

ZHANG Chenjie, TU Chen, ZHOU Qian, LI Lianzhen, LI Yuan, FU Chuancheng, PAN Xiangliang, LUO Yongming. Weathering Characteristics of Microplastics of Low Density Polyethylene Film in the Coastal Environment of the Yellow River Estuary[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (2): 456–463.

低密度聚乙烯薄膜微塑料在黄河口海岸带环境中的风化特征*

张晨捷^{1, 2, 3}, 涂晨², 周倩^{2, 3}, 李连祯², 李远², 付传城⁵,
潘响亮^{1, 4†}, 骆永明^{2, 3, 5†}

(1. 新疆干旱区环境污染与生态修复重点实验室(中国科学院新疆生态与地理研究所), 乌鲁木齐 830011; 2. 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), 山东烟台 264003; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014; 5. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 海岸带是受气候变化和人类活动双重影响的陆海交互作用地带, 也是环境中微塑料的重要汇集区, 目前对这些微塑料在海岸环境中的长期风化特征关注较少。以低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE)薄膜为供试微塑料, 探究其在黄河口潮上带、潮间带和潮下带等不同海岸环境中的长期风化特征。结果表明, 经过长达 18 个月的野外暴露, 不同暴露点位的 LDPE 薄膜微塑料表面均有微生物的定殖, 并伴有显著的风化特征。暴露于潮上带地上部的薄膜微塑料表面裂化现象最为显著。所有野外暴露处理的薄膜微塑料表面均有羰基产生, 且羰基指数呈潮上带(0.28~0.81) > 潮间带(0.18~0.22) > 潮下带(0.16~0.20)的趋势。薄膜微塑料的密度随时间和空间的变化并不显著, 仅发现经超声清洗去除表面附着物后, 潮上带地上部暴露 18 个月的薄膜微塑料密度($0.85 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)与新鲜商品塑料($0.93 \pm 0.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)相比显著降低。综合 LDPE 薄膜微塑料的表面微形貌特征、化学官能团(羰基指数)以及密度的动态变化等指标表明, 黄河口潮上带地上部暴露的 LDPE 薄膜微塑料风化特征随时间变化最为显著。未来需加强海岸环境中微塑料在复杂环境因子影响下的潜在环境效应与归趋的研究。

关键词: 黄河口; 海岸带; LDPE 薄膜; 微塑料; 风化

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Weathering Characteristics of Microplastics of Low Density Polyethylene Film in the Coastal Environment of the Yellow River Estuary

* 国家重点研发计划项目(2016YFC1402202)、中国科学院国际合作局对外合作重点项目(133337KYSB20160003)和中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC015)资助 Supported by the National Key Research and Development Project (No. 2016YFC1402202), the External Cooperation Program of BIC, Chinese Academy of Sciences (No. 133337KYSB20160003) and the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (No. QYZDJ-SSW-DQC015)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: panxl@zjut.edu.cn; ymluo@issas.ac.cn

作者简介: 张晨捷(1992—), 男, 山西运城人, 硕士研究生, 主要从事海岸带微塑料污染研究。E-mail: cjzhang@yic.ac.cn

收稿日期: 2019-12-25; 收到修改稿日期: 2020-02-22; 网络首发日期(www.cnki.net): 2020-04-20

ZHANG Chenjie^{1,2,3}, TU Chen², ZHOU Qian^{2,3}, LI Lianzhen², LI Yuan², FU Chuancheng⁵, PAN Xiangliang^{1,4†}, LUO Yongming^{2,3,5†}

(1. Xinjiang Key Laboratory of Environmental Pollution and Bioremediation, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 5. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: 【Objective】 Microplastic pollution has become a global environmental issue that has caused widespread concern. Coastal zone is a region of land-ocean interaction under the dual impacts of global climate change and human activities. It is also an important sink for microplastics in the environment. However, by far little attention has been paid to long-term weathering characteristics of microplastics in coastal environments. In this study, microplastics of low density polyethylene(LDPE)film, which were commonly found in the coastal environments of the Yellow Sea and the Bohai Sea, were selected as the object for test in exploring long-term weathering characteristics of the microplastics in different coastal environments, including supratidal, intertidal and subtidal zones at the Yellow River Estuary. The aim of this study is to lay down a scientific basis for clarifying fates and effects of microplastics in the coastal environments. 【Method】 Microplastics of LDPE film were left in the tidal zones for exposure to the coastal environment for 12 and 18 months. At the end of the each exposure period, they were retrieved for analysis of surface morphology, chemical functional groups(carbonyl index)and density with scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometry, and pycnometry. Weathering degree of the microplastics was characterized. 【Result】 Results show that after 18 months of exposure in the field, colonies of microorganisms were observed on the surface of the microplastics in all the zones and so were significant weathering characteristics. The microplastics in the supratidal zone exhibited the highest degree of cracking. Carbonyl groups were also observed on the surface of the microplastics regardless of where they were in, and in terms of carbonyl index of the microplastics, the three zones displayed an order of supratidal zone (0.28-0.81) > intertidal zone (0.18-0.22) > subtidal zone (0.16-0.20). The microplastics did not show much spatio-temporal variation in density. However, having been subjected to ultrasonic cleaning for removal of surface attachments, the microplastics exposed aboveground at the supratidal zone for 18 months were by (0.85±0.02 g·cm⁻³) significantly lower than the untreated ones (0.93±0.03 g·cm⁻³) in density. 【Conclusion】 The dynamic changes in morphological characteristics, chemical functional groups (carbonyl index) and density of the microplastics of LDPE film indicate that weathering degree of the microplastics varying with the tidal zone shows a declining order of supratidal zone > intertidal zone > subtidal zone, and the microplastics in the supratidal zone varied sharply with time in weathering characteristics. The microplastics in the coastal environment are subjected to physical, chemical and biological weathering, such as light, friction, chemical oxidation, and biodegradation. Among them, light-triggered photochemical oxidation may contribute the most to the weathering of microplastics. In the future, more attention should be paid to the research on potential environmental effects and fate of microplastics as affected by the complex environmental factors in the coastal environment.

Key words: Yellow River Estuary; Coastal zone; LDPE film; Microplastics; Weathering

近年来,微塑料污染已演变为全球性环境问题,并被第二届联合国环境大会列为环境与生态科学研究领域的第二大科学问题。据估计,全球环境中共累积约 49 亿吨塑料废弃物^[1]。进入环境中的塑料会在光照、生物降解等物化和生物共同作用下碎化为更小的颗粒或碎片,其中粒径 < 5 mm 的微塑料可能是数量最多的塑料碎片^[2]。

光氧化会引起微塑料的非生物降解^[3],也是导

致微塑料在降解初期 C-C 骨架断裂的主要因素^[4]。此外,环境中的微塑料表面会被微生物定殖并形成生物膜,生物膜中的部分微生物对微塑料也具有一定的生物降解作用^[5]。环境中的微塑料在生物与非生物因素的长期作用下会发生理化性质(包括形貌、化学组成、密度、粗糙度等)变化^[6-7],导致微塑料发生风化。风化可引起微塑料表面特性的改变,使其产生裂缝及破碎^[8-9]、颜色加深^[9]、

拉伸强度下降^[10]、结晶度改变^[11]等。此外,风化增加了微塑料上包括羟基、羰基等在内的含氧官能团的量^[2],诱导聚合物链断裂和氧化,密度(摩尔质量)降低^[8, 12],并通过含氧官能团和产生粗糙的表面来降低微塑料的疏水性^[2]。总之,风化可引起环境中微塑料的理化性质改变,使其与原始塑料的性质相比发生极大变化,但由此引起的微塑料环境归趋和潜在环境效应尚不清楚。目前,已有一些学者在实验室内开展了塑料老化的模拟试验研究,如 Paluselli 等^[13]在实验室中使用天然海水对聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)进行孵育研究,发现有光照和细菌暴露的 PVC 释放的邻苯二甲酸酯(Phthalate, PAE)总量增加了多达 5 倍。此外,也有部分学者研究了真实环境微塑料样品的风化特征, Veerasingam 等^[14]发现在河口及附近潮滩沉积物中的树脂颗粒表面受到侵蚀和磨损,且表面存在焦油和动植物残体等附着物,并出现了酯基和酮基,认为这可能是生物和光氧化作用共同导致。周倩等^[15]采用质谱鉴定了黄渤海沿岸河口潮滩中多种微塑料风化后所产生的特有含氧、含氮化学物质,认为环境微塑料在风化的过程中除了发生形貌的变化,还发生了成分的变化。海岸带是陆海交界地带,受到人类活动和洋流、潮汐的交互作用,容易成为塑料垃圾的汇集区^[16]。国内外已有许多针对海岸带区域的微塑料污染研究^[17-19]。但目前尚缺乏真实河口海岸环境中微塑料的长期风化特征研究,对于海岸环境中不同潮带微塑料的长期风化特征及其潜在环境效应更是鲜有报道。

黄河三角洲的河口区是受气候变化和人类活动交互作用强烈影响的区域^[20],也是盐度、水分、有机碳等环境因子在海岸带陆海梯度条件下显著变化的区域^[21-22]。研究微塑料在河口不同海岸环境中的长期风化特征对于揭示微塑料的环境效应与归趋具有重要意义。本研究以黄渤海海岸环境中常见的低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE)薄膜^[23]为目标微塑料,通过长达 18 个月的野外暴露试验,研究其在河口海岸带潮上带、潮间带以及潮下带等不同海岸环境中的长期风化特征,以期阐明海岸带环境中微塑料的环境归趋与环境效应提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

将 0.2 g 供试微塑料(LDPE 薄膜, 5 mm×5 mm)放入尼龙网兜(孔径: 0.15 mm, 尺寸: 11 cm×10 cm)中,并固定于不锈钢框内,分别暴露于黄河口的潮上带、潮间带及潮下带等不同区域。潮上带位于中国科学院黄河三角洲滨海湿地生态试验站内(37°45'44"N, 118°58'47"E),潮间带(37°47'36"N, 119°9'38"E)和潮下带(37°48'21"N, 119°9'47"E)位于山东省黄河三角洲国家级自然保护区内。潮上带样品分为地上部空气暴露和地下部土壤掩埋两种暴露方式,潮间带和潮下带样品均掩埋于沉积物中,即共有潮上带地上部(On the surface of the supratidal zone, OSS)、潮上带地下部(In the soil of the supratidal zone, ISS)、潮间带(In the intertidal zone, ITZ)和潮下带(In the subtidal zone, ISZ)等 4 个暴露位置。LDPE 薄膜微塑料的野外暴露试验开始于 2017 年 6 月,并分别在暴露 12 个月和 18 个月后进行采集,将原位采集的微塑料样品置于冰盒中,快速送回实验室进行微观形貌、化学官能团和密度等理化性质的分析。

1.2 LDPE 薄膜微塑料及表面附着物的微观形貌观测

扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)是研究微塑料及其表面生物膜微观形貌的重要技术之一。参考陈涛^[24]的方法,分别用灭菌海水(潮间带和潮下带样品)和灭菌超纯水(18.2 M Ω) (潮上带样品)清洗薄膜微塑料表面 3 次,然后将微塑料置于 2.5% 戊二醛固定液中室温固定 2 h,再使用 0.1 mol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液清洗 2 次,并在 10%、30%、50%、70%、90% 的乙醇溶液中梯度脱水 10 min,最后于 100% 乙醇中脱水两次,每次 15 min,脱水后的微塑料于室温风干,表面喷金处理后放入 SEM(S-4800, Hitachi, 日本)真空腔内,对微塑料及表面附着物的微观形貌进行观察和拍照,并根据微生物的形貌进行形态学分类。

1.3 LDPE 薄膜微塑料红外光谱定量分析

塑料的老化(风化)可引起塑料表面官能团的变化,并可通过红外光谱进行定性与定量分析。本研究使用超纯水(18.2 M Ω)将薄膜微塑料超声清洗

30 min 并室温风干,参考 Zhou 等^[23]的方法,通过衰减全反射傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5, Thermo Fisher, 美国)收集薄膜微塑料红外吸收光谱,红外光谱波数范围为 650~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,每次分析扫描 32 次。使用 Omnic 32 (Thermo Nicolet, 美国)软件进行数据定量分析。羰基指数是常见的塑料老化定量分析指标之一,其计算方法为塑料表面官能团的红外吸收图谱中羰基峰(波数 1 715 cm^{-1})与亚甲基峰(波数 1 465 cm^{-1})的峰面积比值^[25-26]。

1.4 LDPE 薄膜微塑料密度测定

LDPE 薄膜微塑料的密度测定采用比重瓶法^[27]。

$$\text{溶液浓度} = \frac{(\text{装满待测溶液的比重瓶质量} - \text{空比重瓶质量}) \times \text{去离子水密度}}{\text{装满去离子水的比重瓶质量} - \text{空比重瓶质量}}$$

1.5 数据处理

使用 OriginPro 2017 和 SPSS 19 进行数据处理与显著性差异分析。处理间差异采用 Duncan 多重比较法^[28],图表中误差值为标准差($n = 3$)。

2 结果与讨论

2.1 LDPE 薄膜微塑料与表面附着物的微观形貌

通过 SEM 对不同空间和时间的薄膜微塑料样品及购买的商品塑料进行微形貌观察。可以看出,所有野外暴露的薄膜微塑料表面均呈现一定程度的风化痕迹(图 1)。在空间尺度上,潮上带地上部暴露的微塑料表面裂化程度高于其他暴露位置的微塑料,并在整体上呈现出从潮上带至潮下带递减的趋势。其中,潮上带地上部暴露的微塑料表面裂缝最明显,宽度可达 0.2 μm (图 1e)。从时间尺度来看,与暴露 12 个月(图 1i)相比,潮上带地上部微塑料在 18 个月时出现了更严重的破碎现象,在其边缘产生了亚毫米级的不规则碎屑,并有从薄膜主体上剥落的趋势(图 1j),而其余暴露位置微塑料的微观形貌在 18 个月时未观察到显著变化。从局部形貌来看,商品塑料(图 1l)表面较为光滑,野外暴露的微塑料表面则出现边缘粗糙、凹陷、凸起、孔洞、裂缝(图 1e、图 1f、图 1i、图 1k)等风化或老化特征,微塑料表面还普遍有物质附着(图 1i)。LDPE 薄膜微塑料表面复杂的形貌特征可能是由光照、机械摩擦、化学氧化、生物降解

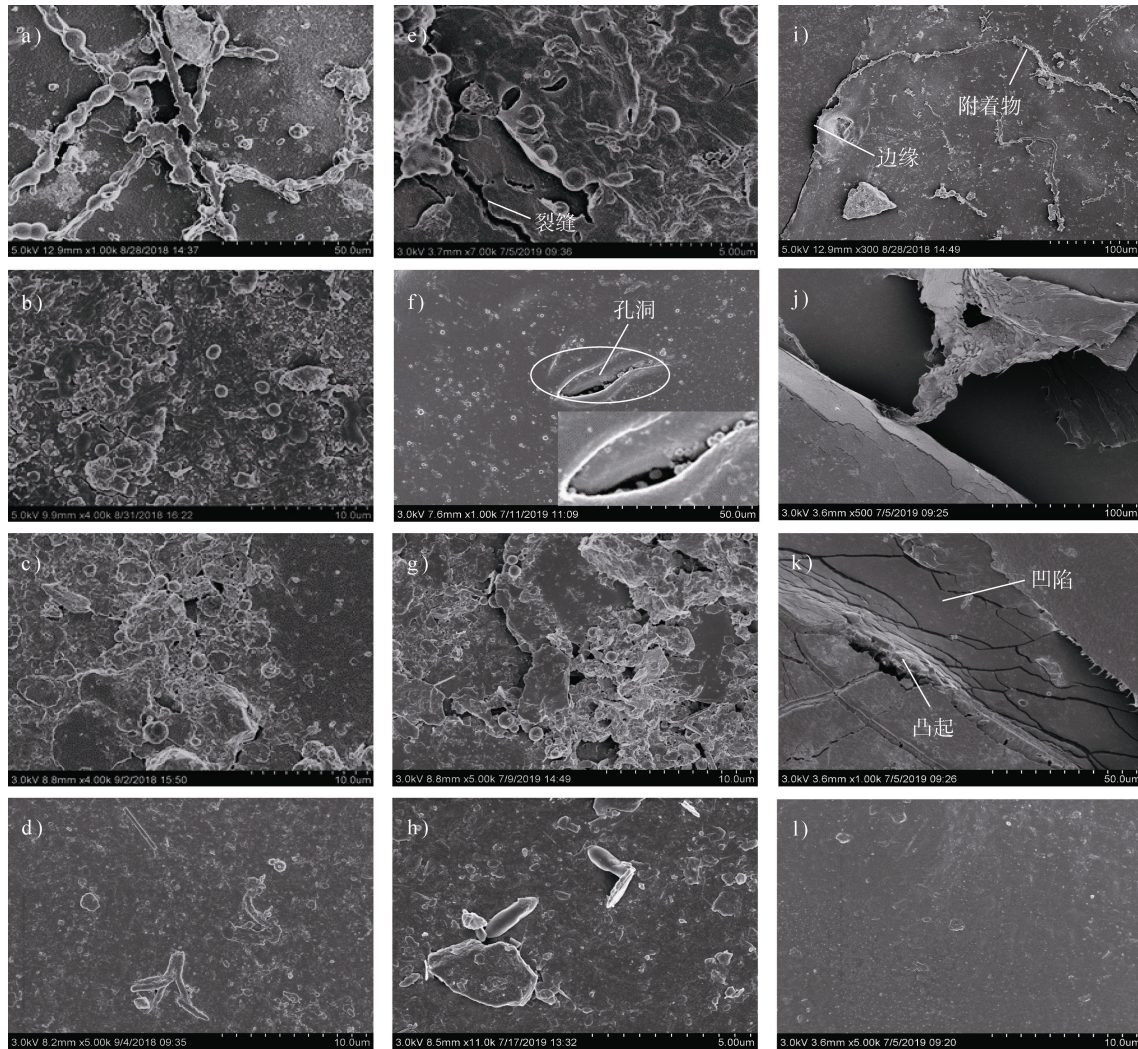
用超纯水(18.2 M Ω)分别对微塑料进行表面清洗(3 次)和超声清洗(30 min),以分别去除微塑料表面松散附着物和生物膜,将微塑料室温风干。然后配制体积比为 160:40、120:80、100:100、80:120、40:160 的酒精-水溶液,将微塑料依次放入上述溶液中,同时以购买的新鲜塑料作为空白处理(Control),观察微塑料在梯度溶液中的沉降状态。配制微塑料沉降状态发生变化的相邻梯度溶液中的一种,向溶液中加入水或酒精,直至微塑料在溶液中呈悬浮状态。取出微塑料,使用比重瓶测定溶液密度,即为微塑料的密度:

等物理、化学或生物作用造成的^[15]。潮上带地上部微塑料表面形貌出现显著变化,可能是因为受到更多的光照与机械摩擦作用。这些表面形貌特征会增加微塑料比表面积,提高微塑料对重金属等污染物的吸附能力^[29]。

野外暴露的 LDPE 薄膜微塑料除了表面形貌发生变化,还有微生物在其表面附着定殖(图 1a—图 1h)。从薄膜微塑料表面主要微生物形态(表 1)看,球菌出现在所有野外暴露处理的薄膜表面,大多数薄膜表面还有杆菌和弧菌存在。这些物种可能是海岸带环境中稳定存在的微生物,并容易在 LDPE 薄膜表面定殖。薄膜微塑料表面微生物形态在暴露位置和暴露时间上还存在着一定程度的变化。总之,掩埋在海岸带不同区域的薄膜微塑料样品表面的微生物物种与掩埋点的位置密切相关,可能受到盐度和营养条件等环境因素的影响^[30]。

2.2 LDPE 薄膜微塑料的羰基指数变化

由图 2 可知,在暴露 12 个月和 18 个月后,潮上带地上部处理的羰基指数最高。对于掩埋暴露的 LDPE 薄膜微塑料而言,羰基指数呈潮上带、潮间带、潮下带依次递减的规律。从暴露时间看,薄膜微塑料的羰基指数在暴露 18 个月时均较 12 个月时有所增加,其中潮下带薄膜微塑料的增加最为显著。潮上带地上部薄膜微塑料的羰基指数最高,这可能是由于充足的光照和紫外辐射作用引发薄膜微塑料的光氧化降解。Andrady^[3]发现塑料的降解主要是通过太阳紫外辐射引起的光氧化反应发生的,且



注: a)、b)、c)、d) 分别为暴露 12 个月的潮上带地上部、地下部、潮间带及潮下带处理 LDPE 薄膜微塑料及其表面部分微生物形貌, e)、f)、g)、h) 分别为暴露 18 个月的潮上带地上部、地下部、潮间带及潮下带处理 LDPE 薄膜微塑料及其表面部分微生物形貌, i)、j)、k) 为野外暴露的 LDPE 薄膜微塑料局部表面形貌, l) 为商品 LDPE 薄膜表面形貌。Note: a), b), c) and d) image of microbes on the surface of the microplastics of LDPE film exposed for 12 months on the surface of the supratidal zone, in the soil of the supratidal zone, in the intertidal zone and in the subtidal zone, respectively; e), f), g) and h) image of microbes on the surface of the microplastics of LDPE film exposed for 18 months on the surface of the supratidal zone, in the soil of the supratidal zone, in the intertidal zone and in the subtidal zone, respectively; i), j) and k) images of the surfaces of parts of the microplastics exposed in the coastal environment; l) image of the surface of the commercial LDPE film.

图 1 LDPE 薄膜微塑料及其表面附着物微观形貌

Fig. 1 Morphologies of the microplastics of LDPE film and attachment on its surface

在海洋表面和海滩的光环境中降解最严重, 在水柱的光照区以下, 尤其是在海底, 塑料降解则非常缓慢。本研究中野外回收的潮上带地上部薄膜微塑料已变硬变脆, 有明显的老化迹象。在暴露 18 个月后, 回收的地上部薄膜微塑料已开始粉碎破裂, 由此产生粒径更小的塑料碎屑。这将导致微塑料的比表面积增加, 进而提高其作为载体吸附环境中毒害污染物的能力, 增加对土壤生态系统的环境风险^[31]。

另一方面, 细小的微塑料可沿着土壤孔隙进行垂直迁移^[32], 与土壤颗粒缠结形成团块进而造成土壤板结^[33]; 甚至还可与其所携带的污染物发生垂向共迁移, 进而引起土壤和地下水环境的污染。

2.3 LDPE 薄膜微塑料的密度变化

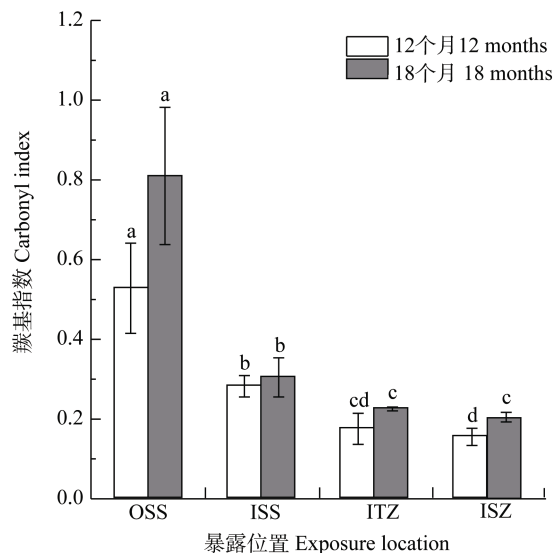
微塑料密度变化会改变其在水体中的环境行为与归趋^[7, 34], 对海岸环境中微塑料密度变化的研究具有重要的环境意义。与新鲜塑料相比, 环境中的

表 1 LDPE 薄膜微塑料表面主要微生物形态

Table 1 Morphology of the dominating microbes attached on the surface of the LDPE microplastics

暴露位置 Exposure location	暴露 12 个月 Exposed for 12 months		暴露 18 个月 Exposed for 18 months	
	微生物形态	微生物尺寸	微生物形态	微生物尺寸
	Microbial morphology	Microbial size/ μm	Microbial morphology	Microbial size/ μm
OSS	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、链球菌 ^③ 、丝状菌 ^④	2~7	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、藻类 ^⑦ 、短杆菌 ^⑧	0.5~2
ISS	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、椭圆形菌 ^⑤ 、细胞分裂 ^⑥	1~5	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、椭圆形菌 ^⑤ 、细胞分裂 ^⑥	1~2
ITZ	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、藻类 ^⑦	1~8	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、螺旋菌 ^⑨	1~3
ISZ	球菌 ^① 、杆菌 ^② 、藻类 ^⑦	1~6	球菌 ^① 、杆菌 ^②	0.5~2

注：OSS，潮上带地上部；ISS，潮上带地下部；ITZ，潮间带；ISZ，潮下带。Note: OSS, On the surface of the supratidal zone; ISS, In the soil of the supratidal zone; ITZ, In the intertidal zone; ISZ, In the subtidal zone. ①Coccus, ②Bacilli, ③Streptococcal bacteria, ④Filamentous bacteria, ⑤Oval bacteria, ⑥Binary fission, ⑦Alga, ⑧Short rod-shaped bacilli, ⑨Spiral-shaped bacteria.



注：OSS，潮上带地上部；ISS，潮上带地下部；ITZ，潮间带；ISZ，潮下带。同一暴露时间无相同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: OSS, On the surface of the supratidal zone; ISS, In the soil of the supratidal zone; ITZ, In the intertidal zone; ISZ, In the subtidal zone. Absence of the same letter means significant difference between treatments the same in duration of exposure ($P < 0.05$). The same below.

图 2 LDPE 薄膜微塑料表面红外光谱的羰基指数
Fig. 2 Carbonyl index of the LDPE microplastics obtained via infrared spectrum

LDPE 薄膜微塑料在暴露 12 个月后，各位置的微塑料密度均出现增长，在暴露 18 个月后，微塑料密度相比 12 个月时有所下降（图 3a）。12 个月的微塑料密度大，可能是因为在野外暴露初期，表面生物膜的形成而引起微塑料的复合密度增加。但随着暴露时间增加，在生物和非生物因素的共同作

用下，微塑料发生风化，出现聚合物链断裂^[10]，从而导致密度降低，这也与薄膜微塑料羰基指数在暴露 18 个月时出现增加的趋势一致。

对 LDPE 薄膜微塑料进行超声清洗去除生物膜后再次测定其密度（图 3b），发现与商品塑料相比，潮上带地上部暴露的微塑料密度出现下降，并总体低于掩埋暴露的微塑料。Liu 等^[2]认为光化学降解是烃类聚合物老化的重要过程。相比于潮上带地下部、潮间带和潮下带等掩埋暴露的微塑料，潮上带地上部暴露的微塑料除了受到微生物作用，还受到光热氧化作用，可能导致其发生更严重的风化，因此其密度低于掩埋暴露的微塑料。

关于微塑料密度变化所带来的环境行为，有研究认为生物膜的形成会增加微塑料复合密度，继而引起微塑料在水中沉降^[35]。但本研究未观察到潮下带处理中薄膜微塑料表面生物膜对其密度有显著影响，没有足够证据支持微塑料表面生物膜影响其在水体中垂向迁移的环境效应。Besseling 等^[36]通过生物膜建模方法研究了微塑料河川运输模型，同样认为生物膜不会对颗粒行为的总体定性趋势和模式产生影响。

3 结论

LDPE 薄膜微塑料在海岸带环境中经过长期（18 个月）暴露出现风化迹象，风化程度从潮上带至潮下带总体呈递减趋势。潮上带地上部空气暴露的 LDPE 薄膜微塑料随暴露时间增加而呈现严重的破碎和老化迹象，光氧化等物理化学作用可能是造成 LDPE

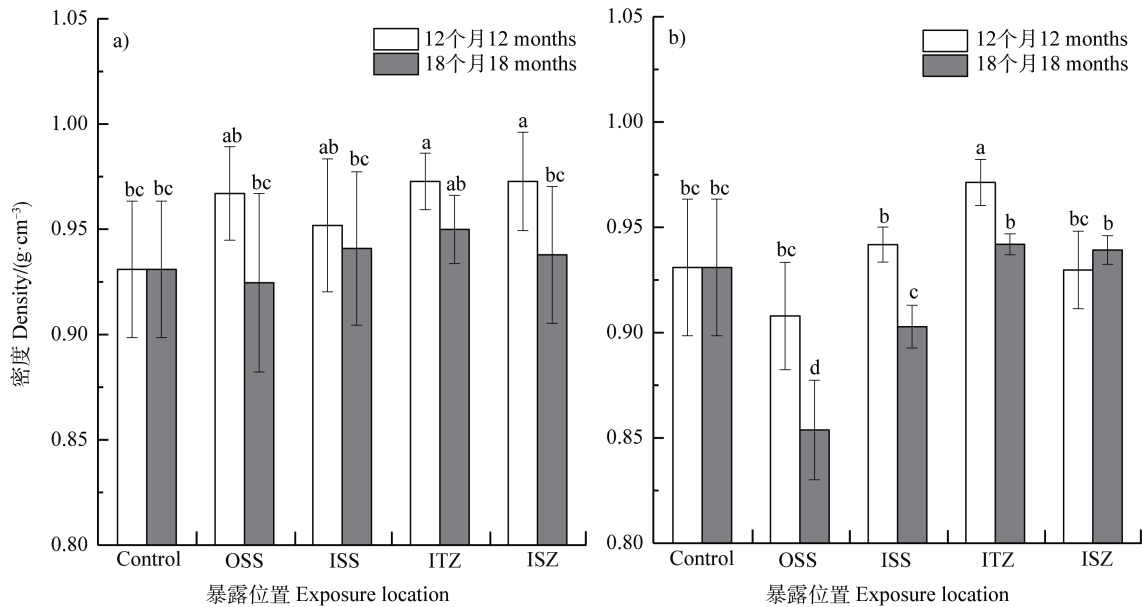


图 3 超声清洗前 (a)、后 (b) 的 LDPE 薄膜微塑料密度

Fig. 3 Density of the LDPE microplastics before (a) and after (b) ultrasonic cleaning

薄膜微塑料风化的最主要因素。掩埋暴露的 LDPE 薄膜微塑料风化程度随时间变化不明显, 表明以生物降解为主的掩埋暴露 LDPE 薄膜微塑料受到的风化作用极为有限。未来需要关注海岸带中微塑料在降水、风流、海流等各类环境因子作用下的长期环境归趋和潜在环境效应。

参考文献 (References)

- [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] Liu P, Qian L, Wang H Y, et al. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (7): 3579—3588.
- [3] Andrady A L. Persistence of plastic litter in the oceans[M]//*Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer International Publishing, 2015: 57—72.
- [4] Gewert B, Plassmann M M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17 (9): 1513—1521.
- [5] Xu X Y, Wang S, Gao F L, et al. Marine microplastic-associated bacterial community succession in response to geography, exposure time, and plastic type in China's coastal seawaters[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 278—286.
- [6] Luo Y M. Pollution and management of microplastics in marine and coastal environments[M]. Beijing: Science Press, 2019: 125—128. [骆永明. 海洋和海岸环境微塑料污染与治理[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 125—128.]
- [7] 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[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4 (7): 258—267.
- [8] ter Halle A, Ladirat L, Martignac M, et al. To what extent are microplastics from the open ocean weathered?[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 167—174.
- [9] 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.
- [10] Lv Y, Huang Y J, Kong M Q, et al. Multivariate correlation analysis of outdoor weathering behavior of polypropylene under diverse climate scenarios[J]. *Polymer Testing*, 2017, 64: 65—76.
- [11] Guo X, Wang J L. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 1—14.
- [12] Liu P, Zhan X, Wu X W, et al. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125193.
- [13] Paluselli A, Fauvelle V, Galgani F, et al. Phthalate release from plastic fragments and degradation in seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (1): 166—175.
- [14] Veerasingam S, Saha M H, Suneel V, et al. Characteristics, seasonal distribution and surface degradation features of microplastic pellets along the Goa Coast, India[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 496—505.

- [15] Zhou Q, Zhang H B, Zhou Y, et al. Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63 (2): 214—224. [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[J]. 科学通报, 2018, 63 (2): 214—224.]
- [16] Zhou Q, Zhang H B, Li Y, et al. Progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60 (33): 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[J]. 科学通报, 2015, 60 (33): 3210—3220.]
- [17] Naidoo T, Glassom D. Sea-surface microplastic concentrations along the coastal shelf of KwaZulu-Natal, South Africa[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 149: 110514.
- [18] Piehl S, Mitterwallner V, Atwood E C, et al. Abundance and distribution of large microplastics (1–5 mm) within beach sediments at the Po River Delta, northeast Italy[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 149: 110515.
- [19] Zhou Q, Tu C, Fu C C, et al. Characteristics and distribution of microplastics in the coastal mangrove sediments of China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 134807.
- [20] Li Y. The geochemical characteristics of the soils and red clay layers in the Yellow River Delta and their environmental implications[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016. [李远. 黄河三角洲土壤及其红粘层的地球化学特征与环境意义[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.]
- [21] Chen L, Zhang L W, Liu S T, et al. Physiological and ecological responses of hetan and chaotan *Phragmites australis* to salt stress[J]. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40 (6): 1—9. [陈琳, 张佃文, 刘子亭, 等. 黄河三角洲河滩与潮滩芦苇对盐胁迫的生理生态响应[J]. 生态学报, 2020, 40 (6): 1—9.]
- [22] Zhang W X, Fan X L, Wang Q, et al. Relationship between plant diversity and ecosystem multifunctionality in the Yellow River Delta[J]. Journal of Shandong University: Natural Science, 2020, 55 (1): 110—116. [张文馨, 范小莉, 王强, 等. 黄河三角洲植物多样性与生态系统多功能性间的关系[J]. 山东大学学报: 理学版, 2020, 55 (1): 110—116.]
- [23] Zhou Q, Zhang H B, Fu C C, et al. The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai sea and the Yellow sea[J]. Geoderma, 2018, 322: 201—208.
- [24] Chen T. Formation of biofilm on microplastics and its influences on physicochemical properties of microplastics in the coastal sea[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018. [陈涛. 近海微塑料表面生物膜的形成及其对微塑料理化性质的影响[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.]
- [25] Yang J, Cang L, Sun Q, et al. Effects of soil environmental factors and UV aging on Cu²⁺ adsorption on microplastics[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (22): 23027—23036.
- [26] Zenteno A, Lieberwirth I, Catalina F, et al. Study of the effect of the incorporation of TiO₂ nanotubes on the mechanical and photodegradation properties of polyethylenes[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 112: 66—73.
- [27] Dai Z F. The distribution of microplastics in the bohai sea and its influencing factors[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018. [代振飞. 渤海微塑料分布及其影响因素研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.]
- [28] Zhao Y, Bao Z W, Wan Z Q, et al. Polystyrene microplastic exposure disturbs hepatic glycolipid metabolism at the physiological, biochemical, and transcriptomic levels in adult zebrafish[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 136279.
- [29] Li W H, Jian M F, Liu S L, et al. Occurrence relationship between microplastics and heavy metals pollutants in the estuarine sediments of Poyang lake and the Yangtze River[J]. Environmental Science, 2020, 41 (1): 242—252. [李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 等. 鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系[J]. 环境科学, 2020, 41 (1): 242—252.]
- [30] Li W J, Zhang Y, Wu N, et al. Colonization characteristics of bacterial communities on plastic debris influenced by environmental factors and polymer types in the Haihe Estuary of Bohai Bay, China[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 10763—10773.
- [31] Fendall L S, Sewell M A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58 (8): 1225—1228.
- [32] Li J, Song Y, Cai Y B. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113570.
- [33] Zhang G S, Zhang F X, Li X T. Effects of polyester microfibers on soil physical properties: Perception from a field and a pot experiment[J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.149>.
- [34] Lagarde F, Olivier O, Zanella M, et al. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type[J]. Environmental Pollution, 2016, 215: 331—339.
- [35] Chen X C, Xiong, Jiang X M, et al. Sinking of floating plastic debris caused by biofilm development in a freshwater lake[J]. Chemosphere, 2019, 222: 856—864.
- [36] Besseling E, Quik J T K, Sun M Z, et al. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 540—548.

(责任编辑: 卢萍)