

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022092201

谭诗慧, 陈海波, 谢东丽, 等. 微塑料的老化技术、特征及其毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1096-1106.

TAN Shihui, CHEN Haibo, XIE Dongli, et al. Research progress on aging technology, characteristics and toxic effects of microplastics[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1096-1106.

微塑料的老化技术、特征及其毒性效应研究进展*

谭诗慧^{1,2} 陈海波^{2,3} 谢东丽^{2,4} 李红艳² 向明灯² 于云江^{2**}

(1. 中国医科大学, 公共卫生学院, 沈阳, 110122; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州, 510655; 3. 上海大学, 环境与化学工程学院, 环境污染与健康研究所, 上海, 200444; 4. 重庆三峡学院, 环境与化学工程学院, 万州, 404100)

摘要 环境中的微塑料通常会受到紫外辐照、热辐射、化学氧化、生物降解等环境因素的影响, 进而经历光老化、热老化、化学老化、生物老化等过程, 并且其物理化学性质均发生一定程度的改变. 环境中微塑料的自然老化过程需要很长的时间, 极大限制了对老化微塑料的研究. 本文综述了微塑料的实验室加速老化技术, 包括紫外老化、化学老化和生物降解等技术, 阐述了老化后微塑料的表面形貌与官能团的变化及对吸附污染物的影响, 并总结了老化微塑料对生物的发育毒性、生殖毒性、神经毒性和氧化应激等效应. 本文旨在使人们更了解微塑料实验室加速老化技术及其对生物的潜在风险效应.

关键词 老化微塑料, 实验室加速老化, 表面特征, 毒性效应.

Research progress on aging technology, characteristics and toxic effects of microplastics

TAN Shihui^{1,2} CHEN Haibo^{2,3} XIE Dongli^{2,4} LI Hongyan²
XIANG Mingdeng² YU Yunjiang^{2**}

(1. China Medical University, Shenyang, 110122, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200444, China; 4. School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Wanzhou, 404100, China)

Abstract Microplastics (MPs) in the environment are usually affected by environmental factors such as ultraviolet radiation, thermal radiation, chemical oxidation, and biodegradation, and then undergo processes of photoaging, thermal aging, chemical aging, or biological aging. These processes potentially change the physicochemical properties of MPs to some extent. However, the natural aging process of MPs in the environment takes a long time, which greatly restricts the understanding of aging MPs. This paper reviewed the different laboratory- accelerated aging technologies of MPs, including UV aging, chemical aging, and biodegradation, and expounded on the changes in the surface characteristics, functional groups, and their effects on adsorbed pollutants of MPs after aging. We further summarized the effects of aging MPs on developmental toxicity, reproductive toxicity, neurotoxicity, and oxidative stress. This paper aims to provide a better

2022年9月22日收稿(Received: September 22, 2022).

* 国家重点研发计划(2019YFC1803403)和国家自然科学基金(21876059)资助.

Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1803403) and National Natural Science Foundation of China (21876059).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 020-29119807, E-mail: yuyunjiangteacher@163.com

understanding of MPs laboratory accelerated aging techniques and their potential risk effects on organisms.

Keywords aging microplastics, laboratory accelerated aging, surface characteristics, toxic effects.

塑料是一种合成的高分子化合物, 由于其具有耐用性和成本低廉等优点, 被广泛应用于各个行业. 塑料给我们带来极大便利的同时, 也产生了大量的塑料垃圾, 并对环境造成严重威胁^[1]. 进入环境中的塑料受到紫外辐照、机械磨损、生物降解等因素的影响逐步破碎分解成更小的颗粒, 当塑料碎片或颗粒的粒径 < 5 mm 时, 一般被称为微塑料(MPs)^[2]. 微塑料能够长期存在于环境中并经历光老化、热老化、化学老化与生物老化等作用, 其物理化学性质随之发生改变, 如表面形貌、官能团、结晶度等^[3]. 然而, 微塑料在自然过程中老化速率极低, 因为环境中的紫外辐射较弱且温度较低, 需要很长的时间才能观察到微塑料表面特征发生明显改变, 这极大限制了老化微塑料的研究. 因此, 研究者开发了实验室加速技术来替代自然老化过程. 目前常用的老化技术包括紫外老化、化学氧化和微生物降解来模拟和加速微塑料的老化过程, 以提供对老化微塑料环境行为的认识.

微塑料在淡水、海水、沉积物、土壤与大气等环境中无处不在, 并且存在于水生生物、土壤生物与哺乳动物等生物体中, 甚至在人体中也检测到微塑料的存在. 由于微塑料粒径较小, 更容易被生物所误食并在体内积累, 进而对生物体产生多种毒性效应, 甚至导致生物体的死亡^[4-5]. 目前, 关于微塑料的毒理学研究主要采用模式化微塑料, 但也有数研究报道了光老化 MPs 对微藻、秀丽线虫与斑马鱼等生物体造成更严重的毒性效应.

本文综述了微塑料的紫外、化学和微生物降解老化等实验室加速老化技术, 介绍了老化后微塑料的表面形貌与官能团等的变化及对吸附污染物的影响, 并总结了老化微塑料对微藻、线虫、斑马鱼等生物的发育、生殖与神经毒性等效应. 为加深人们对微塑料实验室加速老化技术、老化微塑料的特点及其对生物的毒性效应的理解提供了基础.

1 微塑料的实验室加速老化技术(Laboratory accelerated aging technology for microplastics)

当前关于老化微塑料研究的最大问题就是微塑料的自然老化速率极低, 极大限制了对微塑料老化行为的研究. 因此关于微塑料的实验室加速老化技术逐渐被展开和研究. 目前微塑料的实验室加速技术方法种类较多, 主要包括紫外老化、化学老化和微生物降解等. 紫外老化由于具有周期较短、操作简单等优点使用较为广泛; 化学老化周期短, 但氧化剂消耗量较大, 分离操作复杂; 微生物降解具有环境友好等优点, 但微生物需要分离和富集, 老化周期较长.

1.1 紫外老化

微塑料暴露于紫外光后, 聚合物中不饱和键或发色团吸收紫外光能量形成聚合物自由基, 然后通过加氧和夺取氢形成氢过氧化物(ROOH), 其进一步吸收光能形成烷氧基自由基(RO—)和羟基(OH—). 烷氧基上的自由基反应或经过复杂的光化学反应最终导致聚合物的断链和交联. 目前的光照实验研究大多数是在老化室或是生化反应器中完成的, 其光源主要包括紫外灯、汞灯、氙灯及金属卤化物灯, 其中紫外灯和氙灯使用最为广泛. 与自然老化过程相比, 实验室紫外老化技术可大大缩短时间^[6]. 自然界中紫外辐射较弱, 微塑料老化过程非常缓慢, 甚至可达几十或数百年^[7], 极大限制了对老化微塑料的研究, 因此实验室中常常采用紫外加速老化的方式.

研究显示聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)在韩国巨济自然老化需要 4.2 a 才能达到与金属卤化物灯(主要是 UVA 波段)暴露一年相同的老化程度^[8]. Wu 等使用紫外辐照仪对 PS 微塑料进行加速老化, 老化室中顶部安装两个 UVA 灯(65 cm, 40 W, 365 nm), 经计算这些紫外灯连续曝光 24 h 的总辐照度相当于 2021 年广州的 0.64 日照时数^[9]. 室内和室外老化实验表明, 相对于酸度、风等因素的影响, 紫外线照射是最重要的因素. 有研究表明 PE 地膜在实验室紫外线照射下产生了与自然老化的 PE 膜相似的特征^[10]. 在不同的环境介质条件使用紫外线照射聚酰胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)、PS 等 3 个月后发现 MPs 的表面形态和化学性质发生了不同程度的变化^[11], 证实了紫外老化的发生. PP-MPs

的实验室加速老化证实了光氧化结合机械磨损可以在海洋环境中产生更多的微米或纳米尺寸的塑料颗粒^[12]。PE 老化处理后的红外光谱在 1650—1800 cm^{-1} 范围内出现羰基吸收带,证实了官能团的氧化^[13]。以上数研究均表明了实验室紫外光加速微塑料老化的可行性。

1.2 化学老化

由于化学技术具有很强的氧化能力,因此化学方法广泛应用于微塑料的老化与降解。化学氧化可以将聚合物转化为二氧化碳、水和其他物质^[14]。已有研究表明了氧化剂(如臭氧、过氧化氢等)以及一些高级氧化技术 AOPs(如 Fenton 法、光-Fenton 法、过硫酸盐处理等)模拟实验室加速老化技术的可行性^[15-18]。化学氧化通过产生活性氧(ROS)加速微塑料的老化,尽管化学老化和自然老化过程的引发剂不同(化学老化为自由基引发聚合物氧化反应,自然老化过程主要由紫外辐射或热引发微塑料老化),但微塑料的自然老化过程最终是自由基链式反应,两种过程中总的氧化途径和老化产物是相似的^[19-20]。

已有研究结果表明,臭氧对聚合物的降解有良好的效果,处理 30 min 后,降解率可达 90% 以上^[15]。Tian 等有证据表明,臭氧化可以提高微生物矿化和 MPs 的去除效率。在基于实验室臭氧老化 PS 膜的研究中,发现变异青霉对 β -14C PS 膜的矿化作用从 0.01% \pm 0.003% 显著增加到 0.15% \pm 0.03%^[16]。这些例子可以证明臭氧能够作为氧化剂进行实验室加速 PS 的老化。此外,过硫酸盐也被应用于实验室加速微塑料老化,根据氧碳比与变化时间的指数模型,长江和太湖水样中的 PS 分别需要 8.1 a 和 18.5 a, PE 分别需要 10.7 a 和 4.3 a 才能获得与热活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理 30 d 相同的氧碳比^[17],这表明过硫酸盐可以模拟和加速 MPs 的自然老化。并且过硫酸盐体系的氧化能力强于臭氧和 Fenton 体系,纳米红外光谱和图像显示— CH_3 和— CH_2 键发生氧化,过硫酸盐体系比臭氧和 Fenton 体系氧化程度更严重^[21]。Luo 等证实紫外激活的过硫酸盐诱导的加速也可导致 PVC 表面形态和化学特征的显著变化,氧化反应硫酸根和 ROS 是主要的加速因素,促进了老化过程^[21]。

芬顿反应是指使用 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的混合物将有机物质氧化成无机状态,它可以将大分子氧化成小分子,并将小分子氧化成简单的无机物,如 CO_2 和 H_2O ^[22]。研究表明,老化不仅增加了 PS 的比表面积,而且氧化了 PS 表面的官能团,导致羰基和羧基含量显著增加^[23]。但仅仅用 Fenton 试剂处理 MPs 氧化效果并不明显,有研究用芬顿试剂处理对 PE、PP 和 PVC 微塑料的表面积没有显著影响,且几种塑料类型的傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FT-IR)曲线在每个测试的催化剂浓度下对芬顿试剂不敏感^[24]。为了克服传统 Fenton 方法的局限性,在某些情况下不同来源的辐射(如紫外可见辐射、太阳能)、电流和超声波被用于提高这些氧化过程的效率^[25]。Liu 等的研究表明,经光-Fenton 处理的 PS-MPs 释放的老化产物与直接光照过程中释放的产物相似,并且与单独的 Fenton 过程相比,光芬顿处理可以更有效地氧化 MPs(在 Fenton 和光-Fenton 处理 4.5 d 后,碳基指数 CI 值分别为 0.05 和 0.32)^[26]。在使用光-Fenton 氧化来模拟 PS-MPs 自然风化过程中的阳光照射的研究中,傅里叶变换红外光谱(FTIR)表明表明在放大的羟基区域,3446 cm^{-1} 和 3541 cm^{-1} 处的峰分别属于分子间键合的羟基和游离羟基,这些官能团类似于仅 PS 的紫外线照射和先前关于 PS 光降解的研究,表明光-Fenton 氧化可以模拟 PS-MPs 自然风化过程中的阳光照射^[26]。这些研究结果为加速 MPs 的老化过程提供了有前途的策略,并有助于更好地理解老化对 MPs 环境行为的影响。

1.3 微生物降解

微生物具有将复杂聚合物转化为简单单体的能力,因此也可用于微塑料的降解老化。据报道,高分子聚合物的生物降解的主要机制是酶将这些聚合物链解聚成具有改性特性的中间体,从而增加它们对细胞同化的可及性^[24]。塑料生物降解中涉及的不同生化降解途径可以分为生物降解、生物分解、同化和矿化,所有这些过程都是通过各种酶活性和键断裂来执行的^[27]。聚合物生物降解的过程起始于微生物的初始附着和在塑料表面形成微生物生物膜,通常需要在塑料表面引入亲水官能团来促进微生物的附着,因为塑料天然是疏水的^[28]。塑料聚合物可以被微生物降解,主要是通过它们分泌的内切酶和外切酶。微生物分泌的胞外多糖为塑料表面提供了更强的生物膜粘附力^[29]。生物降解过程包括两个主要反应,即聚合物分子量的降低和低分子量分子的氧化。降解过程中产生的低分子量化合物在同化阶段被转移到微生物的细胞质中^[30]。一旦这些塑料衍生物被成功转运到细胞中,它们就会经历一系列的酶促反应,导致它们完全降解成氧化代谢物,包括 CO_2 、 N_2 、 CH_4 和 H_2O ^[31]。

嗜热性高温放线菌已经从不同的生态区中分离出来,并被证明具有显著的塑料生物降解潜力^[30]。垃圾填埋场土壤中分离的棒曲霉被证实了能够降解 PE^[32]。Denaro 等的研究表明,海洋烃降解菌具有降解聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的潜力^[33]。大多数 PE 降解微生物的实验都进行了较长时间,通常为 3—9 个月。然而, Huterta 的研究结果显示,从蚯蚓肠道分离的细菌聚生体能够在 4 周内显著降低低密度聚乙烯(LDPE-MP)的大小^[32]。Yoshida 等从暴露于 PET 的天然微生物群落中分离出一种新型细菌,能够使用 PET 作为其主要能量和碳源,有效地将 PET 降解为两种对环境无害的单体^[34]。Auta 等从暴露于微塑料的红树林土壤中分离出八种细菌,对其降解能力进行筛选,研究表明,经过 90 d 的降解后,在 PET 和 PS 微塑料的表面观察到裂缝和表面侵蚀,证实了两种微塑料表面结构的破坏^[35]。同样的,Skariyachan 等从牛粪中分离出 23 种不同的细菌,配制出 10 种不同的菌群来降解 PP,在细菌处理之后,通过原子力显微镜评估其形貌变化显示微生物处理后产生了凹坑和裂纹^[36]。但总的来说,生物对微塑料的降解作用有限^[33]。通常生物降解一定程度上依赖非生物降解作为前提条件。微生物仅对低聚物有较强的降解能力,非生物降解可以破坏聚合物的主链分解成低聚物,为后续生物降解提供先决条件。

根据目前的研究,微塑料样品材料的选择较为广泛,基于样品材料使用的广泛性和环境相关性,多集中在 PS、PP、PA、PET、PVC、PE 上(不同老化方式对多种 MPs 表征的影响见表 1)。

表 1 不同老化方式对 MPs 表征的影响

Table 1 Effects of different aging methods on the characterization of various MPs

MPs种类 Types of microplastics	老化技术 Aging technology	老化表征 Characterization of aging	参考文献 Reference
PA	紫外线灯、UVA、340 nm、20 W	裂缝、凸起、和孔隙,海水和土壤中羰基拉伸	[11]
	汞灯 500 W	形成了更多的C—O	[37]
	氙灯(1500 W)300—400 nm、 65 W·m ⁻²	孔隙、表面变得粗糙	[36]
	UV-C 254 nm、75 W	白色变为浅褐色,增加了较小尺寸范围颗粒数量	[38]
PET	紫外线灯 UVA 340 nm、20 W	氧化颗粒、裂缝、凸起、褶皱和孔隙,特征羰基拉伸频率区域的峰值强度增加	[11]
	500 W 水银灯	大孔和裂纹,重量减少,出现与酯键C—O、芳环基团C—H和羰基或酮有关的典型峰	[39]
	氙灯(1500 W) 300—400 nm、 65 W·m ⁻²	碎裂、孔隙	[36]
	周生生物膜降解	出现各种沟槽、孔隙和裂纹,所有峰的强度明显降低。	[40]
PS	紫外线灯 UVA 340 nm、20 W	氧化颗粒、裂缝、凸起、褶皱和孔隙, 海水和土壤C—H 平面内弯曲,C—O 拉伸	[11]
	500 W 汞灯	表面生成了更多的含氧官能团	[41]
	500 W 氙灯	变得粗糙、断裂,形成了羰基,CI值分别从原始PS-MPs的0.030增加到0.034	[42]
	UVA灯40 W、365 nm、 120 W·m ⁻²	生成含氧官能团,—OH伸缩振动,氧-碳原子比(O/C)比0.186略微增加到 0.198	[9]
	汞灯 150 W、297—579 nm	C—H键的芳香族和脂肪族伸缩振动,碎裂成更小粒径	[43]
	H ₂ O ₂ 和Fenton试剂	形成表面微裂纹,变得粗糙,观察到C—O、C—O与O—C=O新的吸收峰	[23]
	芬顿和过硫酸盐	观察到苯乙酮、苯甲醛、乙酸、甲酸CH ₂ COOH、CH ₂ C(O)CH ₂ 、σ-内酯/苯甲酸和苯甲酸酐基团吸收峰	[17]
	光-芬顿	表面变得粗糙,产生羰基和羟基吸收峰	[26]
过氧单硫酸盐和Fenton试剂	存在C—O、C—O和O—C—O含氧化学基团	[39]	
PVC	紫外线灯 UVA 340 nm、20 W	氧化颗粒、裂缝、凸起、褶皱和孔隙,空气和沙子中C—H拉伸,海水和土壤中 C—H和C—O拉伸	[11]
	500 W 水银灯	裂缝、粗糙,重量减少,CH—Cl的C—H弯曲和弯曲振动	[39]
	紫外激活的过硫酸盐	结晶度增加,出现大孔和粗糙表面,产生了许多更小尺寸的颗粒,在1736和 3456 cm ⁻¹ 的谱带中发现了C—O和—OH两个新的基团	[44]
PE	汞灯 150 W、297—579 nm	CH ₂ 在2915 cm ⁻¹ 和2846 cm ⁻¹ 的拉伸振动,碎裂成更小粒径	[13]
	汞灯100 W	表面产生裂缝、碎片和气泡,含氧官能团的生成随时间而增加	[10]
	氙灯	产生碎片和裂纹,颜色由鲜红色到暗红色红外光谱在1650—1800 cm ⁻¹ 范围内 出现羰基吸收带,羰基含量增加	[46]

续表 1

MPs种类 Types of microplastics	老化技术 Aging technology	老化表征 Characterization of aging	参考文献 Reference
	臭氧、芬顿和热活化过硫酸盐	碎裂和裂纹, 变得更加粗糙, 纳米红外光谱显示—CH ₃ 和—CH ₂ 键发生氧化	[21]
	芬顿和过硫酸盐	产生裂纹和凹坑, 发生碎裂, 观察到羧酸、酮、酯和内酯吸收峰	[17]
	臭氧	观察到羰基物质吸收峰的形成	[40]
	周生生物膜降解	出现各种沟槽、孔隙和裂纹, 形成了新的双键结构、叔醇、O—H基团	[47]
	真菌降解	出现C—O键的振动	[47]
	微生物群落降解	出现裂纹和凹坑, 光谱峰增加	[43]
PP	汞灯 150 W、297—579 nm	CH ₂ 和CH ₃ 的拉伸振动, 碎裂成更小粒径	[43]
	氙灯	新形成C=O羰基键吸收峰	[48]
	钨-卤素灯 120 W	表面有裂纹和孔隙, 且体积减小, 光谱分析确认有羰基和羟基的存在	[49]
	1000 W 氙弧灯	表面都变得粗糙, 产生了缺陷和裂纹, 有明显的碎片, O/C由0.009升高至0.081	[50]
	500 W 汞灯	观察到羰基和羟基的拉伸振动, O/C原子比从0.02±0.014增加到0.14±0.021	[51]
	细菌处理	形成了凹坑和裂纹, 观察到官能团的拉伸	[50]
	周生生物膜降解	出现各种沟槽、孔隙和裂纹, 形成叔醇官能团、羰基化合物	[40]

2 微塑料的老化特性(Aging properties of microplastics)

在自然环境或实验室加速老化的作用下, 微塑料的表面形态和理化性质会发生一系列的变化, 表现出与原始微塑料不同的特点, 进而影响微塑料对污染物的吸附能力, 带来潜在的环境风险.

2.1 物理特征的变化

微塑料的形貌改变是微塑料老化过程中的一项重要检测指标, 为鉴定微塑料的老化程度提供重要依据. 从宏观来看, LUO 等研究发现老化后的 PE 的颜色从鲜红色变到暗红色^[13]. 此外, 观察到老化后 PS 表面由白色变为不同程度的微黄色. 表面颜色的变化表明在老化的 PS 颗粒表面上存在含氧部分, 也称为发色团^[52]. 一般来说随着老化时间的变长, 微塑料的颜色会变深.

从微观来看, 通常利用扫描式电子显微镜(SEM)观察 MPs 颗粒表面的形貌特征. 研究发现与原始 MPs 相比, 紫外辐射老化的 MPs 的表面更粗糙, 在老化 MPs 的表面上出现缺陷、裂纹和孔隙结构, 表明紫外老化可以改变微塑料的表面形态^[53]. 生物降解 PS 的 SEM 图像的分析显示, 在与变异假单胞菌孵育后, β-14C PS 膜的表面变得粗糙, 而非生物对照(在没有真菌的培养基中培养)具有光滑的表面^[16]. Ouyang 等通过 SEM 图像分析 PVC 塑料在过硫酸盐处理前是光滑和致密的, 但随着过硫酸盐处理时间的增加, 化学老化 PVC 上出现大孔和粗糙表面^[44].

老化过程会明显改变微塑料的表面形貌, 导致微塑料表面粗糙、裂缝和空隙的产生, 并且当缺陷积累到一定程度时可导致微塑料的碎裂成更小的颗粒. 这些老化变化在一定程度上增加了微塑料的孔隙结构, 导致比表面积增大. Liu 等用高压汞紫外灯照射 PS 96 h 后发现老化 PS-MPs 的表面出现裂纹和脆化, 经过 BET 分析表明老化后 PS 的比表面积增加^[26]. Wang 等考察了原始 PVC MPs 的特性以及紫外辐射处理后的老化粒子, 发现老化过程引起塑料的化学结构和形态的明显变化, 平均尺寸的 UV 老化 PVC 的比表面积增加到 1.02 m²·g⁻¹, 是原始 PVC (0.49 m²·g⁻¹) 的两倍多^[54]. Luo 等将 PE 经过 6 周的氙灯紫外老化, 比表面积从 (3.43±0.09)m²·g⁻¹ 增加到 (5.78±0.25)m²·g⁻¹^[13].

同时, 老化过程会改变微塑料的结晶度, 有两种竞争效应: 首先, 非晶区聚合物分子的断裂释放出较短的链段并促进化学结晶从而导致结晶度增加; 随后, 由于老化过程产生含氧官能团抑制聚合物结晶能力占主导地位, 并降低结晶度^[44]. Ouyang 等在原始 PVC 的 10°和 30°之间观察到两个峰. 经过 35 h 的紫外线照射或紫外线激活的 PS 处理后, 两个峰变得更加尖锐, 尤其是在 UV/PS 系统中, 因此, 老化 PVC 的结晶度增加. 基于 SEM 分析推测 UV 活化 PS 处理引发的 PVC 结构和 C—Cl 键的破坏导致结晶度的提高^[44].

2.2 化学特征变化

老化不仅能改变 MPs 的物理特征,而且会导致含氧官能团的产生.聚合物的老化程度通常用 CI 来表示,其主要是通过羰基吸收峰强度和基准峰强度的比值来计算. FTIR 是分析塑料颗粒表面化学成分或特定化学键的最常见方法,在老化微塑料的研究中,常被用来检测官能团的变化.为了揭示紫外活化过硫酸盐处理后 PVC 官能团的变化, Ouyang 等进行了 FTIR 分析,结果表明无论是 UV 辐照处理 PVC 还是 UV 活化 PS 处理,与原始 PVC 相比,在 1736 cm^{-1} 和 3456 cm^{-1} 的波段中新增了两个新的基团,分别是 C=O(对应至—COOH 基团)和—OH 基团^[44]. Zhang 等从蜡螟幼虫肠道中分离出一株潜在的 PE 降解菌,经过 FTIR 分析表明形成了新的官能团,如羟基($3500\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$)、醚基(1113 cm^{-1})和羰基($1647\text{—}1716\text{ cm}^{-1}$),表明了生物氧化效应^[45].当暴露于紫外线辐射和氧气时,聚烯烃会发生光氧化反应,该反应始于形成 O^2 聚合物电荷转移复合物^[13].降解过程导致形成多种含氧化合物,包括羧酸、酯、内酯和醇等^[43].多项研究结果显示经过老化处理后,MPs 的红外光谱均出现羰基吸收带^[13].

拉曼光谱是一种非破坏性散射方法,用于识别环境样品中的微塑料颗粒,并提供有关颗粒化学结构的详细信息.拉曼光谱中激光束的较小直径允许识别大范围的尺寸等级,小到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的微小塑料颗粒^[37].Liu 等使用活化的过硫酸盐和芬顿试剂降解微塑料的研究中,FTIR 和拉曼光谱都表明在第二个反应周期后出现了新的 C—O 特征峰(FTIR 中的特征峰在约 1730 cm^{-1} 处,拉曼光谱中的特征峰在 $1671\text{—}2050\text{ cm}^{-1}$ 处). FTIR 数据表明存在由 MPs 氧化和断链导致的含氧化学基团的产生,如 C=O、C—O 和 O—C=O.拉曼光谱表明存在暴露的芳香基团,与 MPs 氧化和断链相关的 C—H 相对强度减弱.所有分析方法均表明含氧官能团的数量随着持续氧化而增加,最终形式为羧酸和酯,并从表面脱落^[55].

由于 FTIR 技术更容易操作且成本更低,这使得 CI 能够广泛应用于表征聚合物老化.然而 CI 值可能无法完全反映表面蚀变特性的变化,这一点可从 PE 的 CI 和 O/C 之间的差异中得到证明.因此, X 射线光电子能谱(XPS)测量可用作探测微塑料表面变化特性的补充工具. O/C 比可以涵盖 CI 值中可能不包含的氧官能团(例如 C—O 和 H—O)^[17]. Wang 等使用汞灯照射后 XPS 结果表明,在光照过程中,高度老化的 MPs 表面生成了更多的含氧官能团^[41].同样, XPS 光谱也显示在光照照射的含氮微塑料上产生了更多的含氧官能团^[37].紫外辐照 PET 后 XPS 结果表明 O/C 随着辐照时间的增加而增加,表明含氧基团的产生.

2.3 对吸附污染物的影响

由于微塑料的老化过程会改变其物理化学性质,进而会影响微塑料对污染物的吸附作用. MPs 的物理化学性质如微塑料种类、表面结构和表面官能团是影响其吸附污染物的主要因素^[56].例如,风化可以增加颗粒的比表面积、极性和结晶度,这使得它们能吸附更多的污染物^[57].吸附动力学表明,老化的 MPs 对重金属的吸附能力高于未老化的 MPs.这可能是由于老化的 MPs 的表面结构变得粗糙,这将导致比表面积的增加,进一步为重金属离子创造更多的吸附位点^[11].

此外,老化微塑料表面产生含氧基团会改变其理化性质也会影响其吸附行为.对于老化的 PS 颗粒,其吸附能力随着老化程度的增加而显著增强. PS 的老化程度与比表面积的增加和含氧表面基团的增加密切相关.与多环芳烃污染物相比,老化 PS 对抗生素污染物的吸附亲和力显著增强.老化 PS 的高吸附容量表明疏水性是影响其吸附的重要因素^[58],由于微塑料的疏水性,它对有机污染物有很强的吸附亲和力^[59-62].老化对 PET 微塑料的影响主要贡献于吸附过程.氧官能团的增加可能会影响 PET 微塑料的吸附行为,因为其极性和表面电荷发生了很大的变化.观察到随着老化时间的增加,吸附系数与羰基指数值的比值也增加.吸附系数与羰基指数值的比值的增加证实了 PET 微塑料特性在老化过程中的变化,进一步提高了对污染物 4-硝基苯酚的吸附^[63].与原始微塑料相比,老化后的 PE 会表现出不同的性质,如孔隙率、结晶度和 zeta 电位,因此产生更高的稳定性和对污染物的吸附能力.有研究表明环境老化的 PE 微塑料表现出比原始微塑料更高的 Cu^{2+} 吸附能力^[64].同样的, PVC 微塑料在模拟日光环境下老化后,对环丙沙星的吸附能力显著增强,这是由于光老化后 PVC 表面氧化程度的增加有助于提高其亲水性,进一步影响了其对极性污染物的吸附能力^[65]. Wang 等的研究也表明,老化 PVC 通过与头孢菌素类抗生素形成分子间氢键,增强了对头孢唑啉和头孢氨苄的吸附能力^[66]. Kong 等使用化学方法老化三种微塑料(聚乳酸 PLA、PET、PP)的吸附等温线结果证明老化增加了微塑料表面的吸附位点,

且老化过程会提高微塑料对磺胺甲恶唑吸附能力和吸附强度,老化后 PLA、PET 和 PP 的吸附能力分别提高了 64.6%、187.8% 和 198%^[67]。随着老化时间的增加,微塑料的吸附能力也显著增加。

3 老化微塑料对生物的毒性效应(Toxic effects of aging microplastics on organisms)

塑料由于其广泛的使用性,在淡水、海水、土壤和空气等环境介质中广泛存在。已有研究表明微塑料会对线虫、斑马鱼等多种生物造成发育毒性、生殖毒性、神经毒性和氧化应激等多种效应。

3.1 发育毒性

目前,已有研究证实老化后微塑料将产生比原始微塑料更严重的发育毒性作用,并且毒性大小随老化程度变大而增强。Fu 等在紫外老化 PVC 对微藻细胞的影响实验中,发现浓度为 10—1000 mg·L⁻¹ 老化 PVC 暴露较原始 PVC 会对普通小球藻的生长发育产生更强的抑制作用,并且抑制率随着 PVC 的浓度的增加到而降低,原因可能是微塑料的聚集和沉淀^[68]。Wang 等研究发现原始和老化的微塑料对微藻生长的干细胞重量均有显著的抑制作用,并且微塑料的毒性大小随老化程度而增强^[69]。Zhang 等在紫外光老化 PLA 对斑马鱼的毒性效应研究中,发现暴露在紫外光老化 PLA 中的 11 日龄斑马鱼幼虫的钙化脊椎节段减少,这表明老化 PLA 对斑马鱼幼虫的骨骼发育具有抑制作用^[70]。有研究显示暴露于原始 PA 明显抑制斑马鱼幼体的肌肉骨骼发育,但黑暗或光照条件下 H₂O₂ 老化的 PA 缓解了其对斑马鱼肌肉骨骼发育的抑制作用^[71]。Wang 等的研究证实与对照组石斑鱼相比,高剂量光老化 PS 暴露组的石斑鱼体指数和鲜肝重量显著增加,进一步证明了光降解增加了 PS 对石斑鱼的肝脏毒性,并且 PS 光降解后具有较高的肝脏生物累积性可能是由于鱼类胃肠道吸收和转移的效率较高^[72]。Jiang 等在对蚕豆根尖进行 PS 急性暴露的研究中发现,5 mm PS 处理会显著降低根长,造成发育毒性^[73]。

3.2 生殖毒性

此外,暴露于微塑料会对亲代甚至子代产生生殖毒性效应,老化后毒性效应更为严重。Chen 等的研究发现急性暴露于 100 μg·L⁻¹ 的原始 PS 会显著影响线虫的产卵量和排卵速率,但暴露于 100 μg·L⁻¹ 老化 PS 降低了其生殖能力,这表明老化 PS 对线虫会产生比原始 PS 更严重的生殖毒性^[74]。Khosrovyan 等发现,浓度为 1000 mg·kg⁻¹ 原始 PA 颗粒对摇蚊的整个生命周期和连续三代中未观察到不利影响,然而暴露于紫外风化 PA 颗粒 28d 后观察到摇蚊幼虫数量的显著减少^[38]。同样有研究报道相比于原始 PS,在废水处理下老化的 PS 对大型水蚤子代数量会产生更严重的影响^[75]。Klalcikova 等观察到,在暴露于老化微塑料混合物(28% 的 PE、40% 的 PP 和 32% 的 PVC)后观察到成熟牡蛎的配子质量下降,而且与对照组相比,暴露组后代幼虫的生长较慢。此外,暴露 2 个月后也会显著影响成年牡蛎的存活率^[76]。Wang 等的研究表明,老化 PE 颗粒暴露 21d 可能会对单殖吸虫产生慢性毒性效应,不仅会影响其繁殖,甚至导致后代死亡和营养不良的情况发生^[77]。

3.3 神经毒性

同时,已有研究表明微塑料暴露会导致乙酰胆碱酯酶活性抑制和神经递质水平改变进而引起神经毒性。Chen 等证实慢性暴露于低浓度(1 μg·L⁻¹)的紫外老化的 PS 微塑料会比原始 PS 微塑料引起更严重的神经毒性。数据表明长期暴露于老化的 PS(100 μg·L⁻¹)显著改变了谷氨酸、多巴胺等神经递质的含量,且损害线虫的神经递质系统^[29]。同样的,斑马鱼暴露于自然条件下老化 5 年的微塑料后,研究发现其体内的乙酰胆碱酯酶活性增加,通过荧光显微镜进一步观察到斑马鱼头部的神经元母细胞较多,而尾部的神经元母细胞数量较少,推测头部神经元母细胞的增加是维持斑马鱼游泳能力的一种适应机制^[78]。Murail 等一项早期研究表明 PS 颗粒暴露对五种鼠神经元细胞的线粒体活性产生显著影响,且相比于原始 PS 颗粒,老化的 PS 毒性效应更加明显^[79]。Huang 等发现暴露于紫外老化 PS 微塑料 14 d 后的红罗非鱼脑中乙酰胆碱酯酶活性显著降低,并导致乙酰胆碱酯酶在脑中过量积累,过度刺激胆碱能神经,进而导致胆碱能神经传递和神经肌肉功能受损^[80]。

3.4 氧化应激

超氧化物歧化酶(SOD)在体内氧化和抗氧化活性的平衡中发挥重要作用,因为它可以清除超氧阴离子自由基,保护细胞免受损伤,SOD 值升高导致活性氧种类增加,毒性作用增强。Wang 等的研究发现当微藻暴露于单一类型的原始微塑料时,检测到较强到 SOD 活性,并且在老化的同种微塑料中检测

到比原始微塑料更高的 SOD 含量, 表明老化微塑料对微藻产生更显著的氧化应激, 这与老化微塑料对细胞的抑制作用强于原始微塑料的结论一致^[69]. Zhang 等发现斑马鱼暴露于紫外辐照 90 d 的 PLA 后, 幼鱼肝脏和肠胃道中 ROS 相比于对照组有所增加, 表明 PLA 暴露对斑马鱼产生氧化应激^[70]. Wang 等的研究检测到暴露于老化 PS 后处理组 ROS 的量比对照组高得多, 证实了老化微塑料引起 ROS 增加进而导致线粒体损伤^[72]. 有研究表明将蚕豆急性暴露于的 PS 微塑料时, 显著提高了蚕豆根尖的 SOD 活性, 表明引起了氧化应激, 且 100 nm 比 5 μm PS 微塑料蚕豆根尖造成更高的氧化损伤^[73]. 微藻在暴露于老化 PVC 96 h 后对其进行丙二醛 (MDA) 与 SOD 的测定, 发现原始 PVC 和老化 PVC 的 MDA 含量都比对照组高. 此外, MDA 的含量随着 MPs 添加量的增加而增加, 这可以解释为 ROS 产生导致氧化应激. 同时当 MPs 在 50 mg·L⁻¹ 至 200 mg·L⁻¹ 的范围内时, 老化 PVC 对藻类细胞的生长抑制作用显著大于原始 PVC 的作用, 这一点由 SOD 检测结果进一步证实. 藻类体内的 MDA 与 SOD 的酶活性也证实了老化 PVC 随着颗粒浓度的增加, 对藻类具有更强的氧化损伤和诱导毒性作用^[53].

4 总结与展望 (Summary and outlook)

本文综述旨在总结常见微塑料加速老化技术、微塑料的老化特征及其对生物的毒性效应. 作为自然老化的替代技术, 尽管其不能完全模拟真实环境, 但实验室加速技术具有方便、节省时间和人力等优点仍然可以用来模拟和加速微塑料的老化, 为老化微塑料的表征及对生物的毒性效应提供更多便利. 环境中的微塑料受到紫外线、热降解、生物降解等其他环境因素的影响, 可能改变微塑料的物理化学性质, 使得微塑料的表面形貌、比表面积、结晶度、表面官能团以及对污染物的吸附能力发生改变. 此外, 老化微塑料也会对生物造成不同程度的发育毒性、生殖毒性、神经毒性及氧化应激等危害. 然而现有国内外关于老化微塑料的科学研究还较少, 老化微塑料的健康风险应得到越来越多的关注, 未来关于老化微塑料的研究应集中在以下几方面:

(1) 由于真实环境中的微塑料含有其他化学添加剂及污染物吸附, 而实验室中研究的微塑料为商业标准化塑料, 与真实环境有一定差异, 无法真正模拟真实环境, 未来研究应开发能够模拟多种环境因素的实验室老化技术以增强环境相关性.

(2) 微塑料光老化过程中可能会释放内源污染物等. 因此, 有必要对微塑料老化过程中释放的污染物开展非靶向筛查, 探讨微塑料光老化过程与添加剂释放、降解的耦合机制, 并结合模式生物探索老化微塑料的毒性效应.

(3) 目前关于微塑料的研究多集中在单一的微塑料毒性上, 吸附污染物的毒性研究较少, 尤其是老化后微塑料吸附污染物的毒性效应. 未来应对老化微塑料与污染物的联合作用机制开展更为深入的研究.

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] SMITH M, LOVE D C, ROCHMAN C M, et al. Microplastics in seafood and the implications for human health[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2018, 5(3): 375-386.
- [3] DONG M T, ZHANG Q Q, XING X L, et al. Raman spectra and surface changes of microplastics weathered under natural environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139990.
- [4] LI J Y, LIU H H, CHEN J P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection[J]. *Water Research*, 2018, 137: 362-374.
- [5] CHEN Y J, LI J N, WANG F H, et al. Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129133.
- [6] 曾祥英, 王姝歆, 程军, 等. 微塑料加速老化及分离过程的实验研究 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 818-827.
ZENG X Y, WANG S X, CHENG J, et al. Laboratory accelerated aging and separation process of microplastics[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 818-827 (in Chinese).
- [7] WARD C P, ARMSTRONG C J, WALSH A N, et al. Sunlight converts polystyrene to carbon dioxide and dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(11): 669-674.
- [8] 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.
- [9] WU X Y, CHEN X L, JIANG R F, et al. New insights into the photo-degraded polystyrene microplastic: Effect on the release of volatile organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128523.
- [10] 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.
- [11] GAO L, FU D D, ZHAO J J, et al. Microplastics aged in various environmental media exhibited strong sorption to heavy metals in seawater[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 169: 112480.
- [12] WU X W, LIU P, SHI H H, et al. Photo aging and fragmentation of polypropylene food packaging materials in artificial seawater[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116456.
- [13] LUO H W, ZHAO Y Y, LI Y, et al. Aging of microplastics affects their surface properties, thermal decomposition, additives leaching and interactions in simulated fluids[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136862.
- [14] AHMED M B, RAHMAN M S, ALOM J, et al. Microplastic particles in the aquatic environment: A systematic review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145793.
- [15] CHEN R, QI M, ZHANG G H, et al. Comparative experiments on polymer degradation technique of produced water of polymer flooding oilfield[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 113: 012208.
- [16] TIAN L L, KOLVENBACH B, CORVINI N, et al. Mineralisation of ¹⁴C-labelled polystyrene plastics by *Penicillium variable* after ozonation pre-treatment[J]. *New Biotechnology*, 2017, 38: 101-105.
- [17] 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.
- [18] DU H, XIE Y Q, WANG J. Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126377.
- [19] ZHU K C, JIA H Z, SUN Y J, et al. Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: Roles of reactive oxygen species[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115564.
- [20] SHANG J, CHAI M, ZHU Y F. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 174(1): 104-110.
- [21] LUO H W, ZENG Y F, ZHAO Y Y, et al. Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125342.
- [22] FARINELLI G, MINELLA M, PAZZI M, et al. Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122413.
- [23] LANG M F, YU X Q, LIU J H, et al. Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137762.
- [24] TAGG A S, HARRISON J P, JU-NAM Y, et al. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2016, 53(2): 372-375.
- [25] MIAO F, LIU Y F, GAO M M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123023.
- [26] LIU P, LU K, LI J L, et al. Effect of aging on adsorption behavior of polystyrene microplastics for pharmaceuticals: Adsorption mechanism and role of aging intermediates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121193.
- [27] PADERVAND M, LICHTFOUSE E, ROBERT D, et al. Removal of microplastics from the environment. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(3): 807-828.
- [28] NAUENDORF A, KRAUSE S, BIGALKE N K, et al. Microbial colonization and degradation of polyethylene and biodegradable plastic bags in temperate fine-grained organic-rich marine sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 103(1/2): 168-178.
- [29] CHEN H B, HUA X, YANG Y, et al. Chronic exposure to UV-aged microplastics induces neurotoxicity by affecting dopamine, glutamate, and serotonin neurotransmission in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126482.
- [30] NG E L, HUERTA LWANGA E, ELDRIDGE S M, et al. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1377-1388.
- [31] JABLOUNE R, KHALIL M, BEN MOUSSA I E, et al. Enzymatic degradation of p-nitrophenyl esters, polyethylene terephthalate, cutin, and suberin by Sub1, a suberinase encoded by the plant pathogen *Streptomyces scabies*[J]. *Microbes and Environments*, 2020, 35(1): 19086.
- [32] HUERTA LWANGA E, THAPA B, YANG X M, et al. Decay of low-density polyethylene by bacteria extracted from earthworm's guts: A potential for soil restoration[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 753-757.
- [33] DENARO R, AULENTA F, CRISAFI F, et al. Marine hydrocarbon-degrading bacteria breakdown poly(ethylene terephthalate) (PET)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141608.
- [34] YOSHIDA S, HIRAGA K, TAKEHANA T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)[J]. *Science*,

2016, 351(6278): 1196-1199.

- [35] AUTA H S, ABIOYE O P, ARANSIOLA S A, et al. Enhanced microbial degradation of PET and PS microplastics under natural conditions in mangrove environment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 304: 114273.
- [36] SKARIYACHAN S, TASKEEN N, KISHORE A P, et al. Novel consortia of *Enterobacter* and *Pseudomonas* formulated from cow dung exhibited enhanced biodegradation of polyethylene and polypropylene[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112030.
- [37] ZHU K C, JIA H Z, JIANG W J, et al. The first observation of the formation of persistent aminoxy radicals and reactive nitrogen species on photoirradiated nitrogen-containing microplastics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 779-789.
- [38] KHOSROVYAN A, KAHRU A. Evaluation of the potential toxicity of UV-weathered virgin polyamide microplastics to non-biting midge *Chironomus riparius*[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 287: 117334.
- [39] DING L, YU X Q, GUO X T, et al. The photodegradation processes and mechanisms of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate microplastic in aquatic environments: Important role of clay minerals[J]. *Water Research*, 2022, 208: 117879.
- [40] SHABBIR S, FAHEEM M, ALI N, et al. Periphytic biofilm: An innovative approach for biodegradation of microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137064.
- [41] WANG H Y, LIU P, WANG M J, et al. Enhanced phototransformation of atorvastatin by polystyrene microplastics: Critical role of aging[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124756.
- [42] YU X Q, XU Y B, LANG M F, et al. New insights on metal ions accelerating the aging behavior of polystyrene microplastics: Effects of different excess reactive oxygen species[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153457.
- [43] SORASAN C, EDO C, GONZÁLEZ-PLEITER M, et al. Ageing and fragmentation of marine microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154438.
- [44] OUYANG Z Z, LI S X, ZHAO M Y, et al. The aging behavior of polyvinyl chloride microplastics promoted by UV-activated persulfate process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127461.
- [45] ZHANG J Q, GAO D L, LI Q H, et al. Biodegradation of polyethylene microplastic particles by the fungus *Aspergillus flavus* from the guts of wax moth *Galleria mellonella*[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135931.
- [46] MIRANDA M N, SAMPAIO M J, TAVARES P B, et al. Aging assessment of microplastics (LDPE, PET and uPVC) under urban environment stressors[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 148914.
- [47] PAÇO A, DUARTE K, da COSTA J P, et al. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 10-15.
- [48] LUO H W, XIANG Y H, LI Y, et al. Photocatalytic aging process of Nano-TiO₂ coated polypropylene microplastics: Combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy (AFM-IR) for nanoscale chemical characterization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124159.
- [49] UHEIDA A, MEJÍA H G, ABDEL-REHIM M, et al. Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124299.
- [50] RANA A K, THAKUR M K, SAINI A K, et al. Recent developments in microbial degradation of polypropylene: Integrated approaches towards a sustainable environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 826: 154056.
- [51] LIU P, WU X W, PENG J B, et al. Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124209.
- [52] LIU X M, SUN P P, QU G J, et al. Insight into the characteristics and sorption behaviors of aged polystyrene microplastics through three type of accelerated oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124836.
- [53] FAN X L, MA Z X, ZOU Y F, et al. Investigation on the adsorption and desorption behaviors of heavy metals by tire wear particles with or without UV ageing processes[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110858.
- [54] WANG Q J, WANGJIN X X, ZHANG Y, et al. The toxicity of virgin and UV-aged PVC microplastics on the growth of freshwater algae *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141603.
- [55] LIU B, JIANG Q X, QIU Z H, et al. Process analysis of microplastic degradation using activated PMS and Fenton reagents[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134220.
- [56] TURNER A, HOLMES L A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(5): 600.
- [57] GALLOWAY T S, LEWIS C N. Marine microplastics spell big problems for future generations[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(9): 2331-2333.
- [58] DING L, MAO R F, MA S R, et al. High temperature depended on the ageing mechanism of microplastics under different environmental conditions and its effect on the distribution of organic pollutants[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115634.
- [59] MO Q M, YANG X J, WANG J J, et al. Adsorption mechanism of two pesticides on polyethylene and polypropylene microplastics: DFT calculations and particle size effects[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118120.

- [60] FAN T Y, ZHAO J, CHEN Y X, et al. Coexistence and adsorption properties of heavy metals by polypropylene microplastics[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2021(2): 1-12.
- [61] WANG T, YU C C, CHU Q, et al. Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125491.
- [62] LIANG S J, XU S X, WANG C, et al. Enhanced alteration of poly(vinyl chloride) microplastics by hydrated electrons derived from indole-3-acetic acid assisted by a common cationic surfactant[J]. *Water Research*, 2021, 191: 116797.
- [63] PRIYANKA M, SARAVANAKUMAR M P. New insights on aging mechanism of microplastics using PARAFAC analysis: Impact on 4-nitrophenol removal via Statistical Physics Interpretation[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150819.
- [64] WANG Y, WANG X J, LI Y, et al. Effects of exposure of polyethylene microplastics to air, water and soil on their adsorption behaviors for copper and tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126412.
- [65] WANG C, XIAN Z Y, JIN X, et al. Photo-aging of polyvinyl chloride microplastic in the presence of natural organic acids[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116082.
- [66] WANG C, LIANG S J, BAI L H, et al. Structure-dependent surface catalytic degradation of cephalosporin antibiotics on the aged polyvinyl chloride microplastics[J]. *Water Research*, 2021, 206: 117732.
- [67] KONG F X, XU X, XUE Y G, et al. Investigation of the adsorption of sulfamethoxazole by degradable microplastics artificially aged by chemical oxidation[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 81(1): 155-165.
- [68] FU D D, ZHANG Q J, FAN Z Q, et al. Aged microplastics polyvinyl chloride interact with copper and cause oxidative stress towards microalgae *Chlorella vulgaris*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 216: 105319.
- [69] WANG Z Z, FU D D, GAO L, et al. Aged microplastics decrease the bioavailability of coexisting heavy metals to microalga *Chlorella vulgaris*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 217: 112199.
- [70] ZHANG X L, XIA M L, SU X J, et al. Photolytic degradation elevated the toxicity of polylactic acid microplastics to developing zebrafish by triggering mitochondrial dysfunction and apoptosis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125321.
- [71] ZOU W, XIA M L, JIANG K, et al. Photo-oxidative degradation mitigated the developmental toxicity of polyamide microplastics to zebrafish larvae by modulating macrophage-triggered proinflammatory responses and apoptosis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 13888-13898.
- [72] WANG X, ZHENG H, ZHAO J, et al. Photodegradation elevated the toxicity of polystyrene microplastics to grouper (*Epinephelus moara*) through disrupting hepatic lipid homeostasis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6202-6212.
- [73] JIANG X F, CHEN H, LIAO Y C, et al. Ecotoxicity and genotoxicity of polystyrene microplastics on higher plant *Vicia faba*[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 831-838.
- [74] CHEN H B, YANG Y, WANG C, et al. Reproductive toxicity of UV-photodegraded polystyrene microplastics induced by DNA damage-dependent cell apoptosis in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 811: 152350.
- [75] SCHÜR C, WEIL C, BAUM M, et al. Incubation in wastewater reduces the multigenerational effects of microplastics in *Daphnia magna*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2491-2499.
- [76] KALČÍKOVÁ G, SKALAR T, MAROLT G, et al. An environmental concentration of aged microplastics with adsorbed silver significantly affects aquatic organisms[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115644.
- [77] WANG Z S, DONG H, WANG Y, et al. Effects of microplastics and their adsorption of cadmium as vectors on the cladoceran *Moina monogolica* Daday: Implications for plastic-ingesting organisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123239.
- [78] GUIMARÃES A T B, CHARLIE-SILVA I, MALAFAIA G. Toxic effects of naturally-aged microplastics on zebrafish juveniles: A more realistic approach to plastic pollution in freshwater ecosystems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124833.
- [79] MURALI K, KENESEI K, LI Y, et al. Uptake and bio-reactivity of polystyrene nanoparticles is affected by surface modifications, ageing and LPS adsorption: *in vitro* studies on neural tissue cells[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(9): 4199-4210.
- [80] HUANG Y J, DING J N, ZHANG G S, et al. Interactive effects of microplastics and selected pharmaceuticals on red tilapia: Role of microplastic aging[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 142256.