

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023081202

CSTR:32061.14.hjhx.2023081202

肖娜, 王艳华, 刘锐涵, 等. 可生物降解聚乳酸塑料产生二次微塑料的行为特征[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 309-321.

XIAO Na, WANG Yanhua, LIU Ruihan, et al. The behavior characteristics of secondary microplastics from biodegradable polylactic acid[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 309-321.

可生物降解聚乳酸塑料产生二次微塑料的行为特征*

肖娜¹ 王艳华^{1**} 刘锐涵¹ 邵天杰¹ 刘英楠¹ 王韶²

(1. 陕西师范大学地理科学与旅游学院, 西安, 710119; 2. 陕西恒信检测有限公司, 西安, 710119)

摘要 近年来, 塑料污染问题日趋严重. 丢弃于环境中的塑料, 在物理、化学、生物等作用下可释放微塑料 (microplastics, MPs), 对环境造成极大危害. 目前, 世界各地的多种环境介质中都检测到了 MPs 的存在, 包括水体、大气、土壤、沉积物、空气等, 且不同地区 MPs 污染差异较大. MPs 的相关研究已然成为当前研究的热点, 但目前的研究大多集中于探究不可降解 MPs. 因此, 本文以可生物降解塑料聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 为研究对象, 探究 PLA 塑料的主要纺织产品 (无纺布: 常用于纸尿裤、卫生巾的制作) 和包装产品 (塑料袋和吸管) 在环境中产生二次 MPs 的行为特征. 通过模拟环境中的机械应力和光老化, 明晰可生物降解塑料释放二次 MPs 的情况. 研究发现, 水环境中 PLA 商品静置 24 h 后可产生大量二次 MPs (154 颗粒/0.1 g—38801 颗粒/0.1 g). 机械应力、光照使 PLA 在环境中脱落更多的二次 MPs, 且随着光照的延长, 所有 PLA 商品脱落的二次 MPs 逐渐增加. 而机械应力和光照的共同作用, 为二次 MPs 的产生提供了更多的可能性. PLA 塑料商品虽在环境中可能有着更快的降解速率, 但其在环境中产生二次 MPs 的速度快、数量多, 可能有着更大的生态风险. 研究结果将为深入理解可生物降解塑料 PLA 在环境中的风险提供理论依据和数据基础.

关键词 可生物降解塑料, 聚乳酸, 二次微塑料, 机械应力, 光老化.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

The behavior characteristics of secondary microplastics from biodegradable polylactic acid

XIAO Na¹ WANG Yanhua^{1**} LIU Ruihan¹ SHAO Tianjie¹
LIU Yingnan¹ WANG Shao²

(1. School of Geography and Tourism, Shaanxi Normal University, Xi'an, 710119, China;
2. Shaanxi Hengxin Testing Co., Ltd., Xi'an, 710119, China)

Abstract In recent years, plastic pollution has become an increasingly serious problem. Plastics discarded in the environment released microplastics (MPs) under physical, chemical and biological effects, which caused great harm to the environment. MPs were detected in various environmental media around the world, including water, atmosphere, soil, sediment, air, etc., and the pollution of

2023年8月12日收稿(Received: August 12, 2023).

* 国家自然科学基金(42277207, 42342015), 国家重点研发计划(2020YFC1808304), 西安市科技局“科学家+工程师”团队建设项目(23KGDW0008-2023), 咸阳市重点研发计划(2022ZDYF046)和大学生创新创业项目创新计划(202310718088)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42277207,42342015), the National Key Research and Development Program of China (2020YFC1808304), "Scientist" + "Engineer" Team Construction Project of Science and Technology Bureau of Xi'an City, China (23KGDW0008-2023), Key R&D Program of Science and Technology Bureau of Xianyang City, China (2022ZDYF046) and the Innovation and Entrepreneurship Programs for University Students (202310718088).

* * 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: yhwang930@foxmail.com

MPs varied greatly from region to region. Research related to MPs became a hot topic, but most of the current studies focused on exploring non-degradable MPs. Therefore, this paper selected biodegradable plastic polylactic acid (PLA) as the research object to explore the behavioral characteristics of secondary MPs produced by the main textile products (non-woven fabrics: commonly used in the production of diapers and sanitary napkins) and packaging products (plastic bags and straws) of PLA plastic in the environment. By simulating mechanical stress and photoaging in the environment, the release of secondary MPs from biodegradable plastics was clarified. In aqueous environment, PLA commodities produced a large number of secondary MPs after 24 h of resting (154 n/0.1 g—38801 n/0.1 g), while mechanical stress and light made PLA shed more secondary MPs, and the secondary MPs shed by PLA commodities gradually increased with the extension of light time. The combined effect of mechanical stress and photoaging provided more possibilities for the generation of secondary MPs. Although PLA plastic commodities may have faster degradation rate in the environment, they may have greater ecological risk because of the rapid and large number of secondary MPs generated in the environment. The study would provide a theoretical foundation and data basis for further understanding of PLA risks in the environment.

Keywords biodegradable plastics, polylactic acid, secondary microplastics, mechanical stress, photoaging.

目前,大量塑料废物被丢弃到环境中,引起了人们对其命运的担忧^[1-5]。为了解决塑料引起的污染问题^[6-7],创造一个可持续发展的环境,寻找环境友好型替代品成为了近些年的目标。因此,以可生物降解塑料取代不可降解塑料成为了目前的发展趋势^[8-10]。可生物降解塑料指在自然界如土壤和/或沙土等条件下,和/或特定条件^[11]如堆肥化条件下或厌氧消化条件下或水性培养液中,由自然界存在的微生物作用引起降解,并最终完全降解变成二氧化碳或甲烷、水及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质的塑料^[12]。目前主要的可生物降解塑料包括聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基丁酸酯(PHB)和聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)等^[13-15]。近年来,可生物降解塑料被越来越多的市场所选择,包括包装、电子、汽车、农业、纺织品、组织工程和生物医学等行业^[16-17]。与其他生物降解塑料相比,PLA具有良好的机械强度^[17]、耐用性和透明度,在替代传统聚合物材料方面发挥着先锋作用,开创了许多应用领域^[17],如包装、纺织、医疗等行业^[18]。PLA纤维的良好生物相容性^[17]和降解性^[19]使之可以成为手术衣、手术覆盖布、口罩、纱布、各种吸液材料以及其他生理卫生用品的原材料^[20]。目前,市面上已经出现了由PLA制成的纸尿裤、卫生巾等产品,这些产品具有透气排汗^[21]、抑菌防螨^[22]、卓越的弹性^[22]等优点。在过去20年中PLA引起了极大的关注。2019,PLA全球产量估计约为19万吨^[17]。由于PLA在日常生活的多个领域具有广泛的适用性,预计其排放到环境中的废物在未来几年将呈增长趋势^[29]。

研究指出,降解过程中,可生物降解塑料会产生可降解微塑料(MPs)^[23]。如Sintim等^[24]发现经过18周堆肥处理后PLA/聚羟基脂肪酸酯和PBAT的降解率分别大于99%和97%,还观察到了MPs和纳米塑料的产生。更重要的是,在同一时间范围内,可降解塑料产生的MPs可能比来自传统塑料的更多,因为可降解塑料更容易被降解。Wei等^[25]的一项研究表明,在不同水生环境中,PBAT比低密度聚乙烯更容易产生MPs。由此可见,可生物降解塑料的应用并不能消除MPs,甚至比传统塑料有更大的MPs积累潜力,产生潜在的环境风险^[24,26]。本研究的文献来自于2023年2月15日搜索,通过Web of Science核心数据库进行,搜索关键词输入为“microplastics”和“polylactic acid”,共搜出159篇相关文献,表明此领域研究还较少。时间框架被设定为包括数据库中所有可用的出版年份。使用VOS viewer软件通过关键词对文献进行分析,得出关键词共现的网络映射(图1)。图1的节点代表关键词,关键词能够准确地反映出该领域内研究的热点。其中,圆圈的大小表示关键字出现的频次,圆圈越大,代表该关键词出现的频次越高。除“microplastics”和“polylactic acid”外,图中“degradation”所占圆圈最大,表明降解是该领域研究热点关键词。相同颜色的节点表示同一聚类,同一聚类中的关键字都具有相似的研究主

题.根据图中形成的6个聚类可以将“聚乳酸”和“微塑料”领域研究热点与主题概括为“PLA的生态风险”、“PLA/老化 PLA的吸附作用”、“PLA的降解”、“PLA与微生物的相互作用”、“PLA塑料”及“PLA对环境的影响”6个方面.

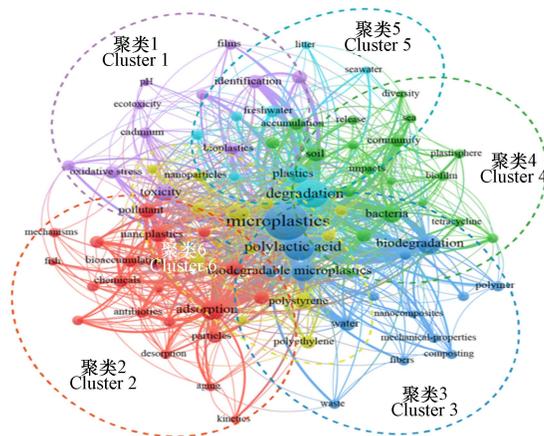


图1 关键词聚类视图

Fig.1 Network mapping between keyword co-occurrence and total link strength

环境中的塑料,在各种生物或非生物的作用下,可降解成MPs^[30-31],可能会对生态系统造成危害^[32].因此,研究塑料,特别是可生物降解塑料在环境中释放二次MPs的情况具有重要意义.故本文以PLA材质的纺织产品(无纺布:常用于纸尿裤、卫生巾的制作)和包装产品(塑料袋和吸管)为研究对象,通过4组实验,即PLA商品在静置、光老化、机械应力老化、光老化和机械应力共同作用下产生二次MPs的过程,记录PLA商品释放二次MPs的情况,包括数量、形状、尺寸等.分别讨论机械应力和光老化在产生二次MPs过程中的关键作用,对于理解可生物降解塑料PLA在环境中的风险具有重要意义.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

实验使用的PLA塑料商品共6种,分别为PLA无纺布、PLA/PBAT塑料袋、PLA吸管和PLA/PBS吸管,其中无纺布分别为由PLA(99%)制成的亲水、疏水无纺布(薄和厚两种).将PLA无纺布和塑料袋手工切割成50 mm×20 mm条带.将塑料吸管手工切割成10 mm×10 mm的塑料块.所有塑料在使用前均用超纯水清洗并干燥.

1.2 实验方法

为了比较环境中不同的老化因素对二次MPs形成的影响.本文进行了4种环境条件(即静置、光老化、机械应力老化及机械应力和光老化共同作用)下PLA商品释放二次MPs的影响.整个实验过程中,始终穿纯棉实验服,戴丁腈手套,在超净台操作完成.

(1)静置:将无纺布、塑料袋和塑料管(约0.1 g)加入到含有100 mL超纯水的锥形瓶中,静置1 d后收集样本.将锥形瓶中的超纯水通过孔径0.22 μm混合纤维素滤膜,并冲洗样品上可能脱落并附着在塑料上的MPs颗粒,后将滤膜在自然条件下风干.实验全程在室内避光处进行操作,室内温度为25 ℃.混合纤维素滤膜孔径均匀、表面光滑、孔隙率高、无介质脱落,具有质地薄、阻力小和流速快等特点.在本研究中,在检测样品前进行了质量控制,滤膜中未产生MPs.

(2)光老化:将无纺布、塑料袋和塑料吸管(约0.1 g)加入到含有100 mL超纯水的石英管中,放在光化学反应仪(上海比朗仪器制造有限公司, GHX-V)中进行照射.光化学反应仪中光源为1000 W汞灯,冷却水循环系统的温度保持在25 ℃.经过预实验发现,照射0.5 h后,无纺布裂解成大量的纤维,如在此条件下进行实验,就会掩盖大量的小颗粒MPs,实验误差较大.因此选择在照射5、10、20 min后收集无纺布样本,步骤与(1)一致.而塑料袋和塑料吸管在照射72 h后,几乎裂解成小块塑料,因此在照射12、24、48 h后收集塑料袋和塑料吸管样品,步骤与(1)一致.

(3) 机械应力老化: 将无纺布、塑料袋和塑料吸管(约 0.1 g)加入到含有 100 mL 超纯水的锥形瓶中, 在室温条件下将锥形瓶置于转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的气浴恒温振荡器(上海一恒科学仪器有限公司, THZ-98A)中, 模拟初级塑料的机械应力老化. 振荡 24 h 后收集样品, 步骤与(1)一致.

(4) 光老化和机械应力老化共同作用: 先将样品进行光老化, 步骤与(2)一致, 选择的无纺布照射时间为 10 min, 塑料吸管、塑料袋照射时间为 24 h. 后进行机械应力老化, 步骤与(3)一致, 选择的振荡时间均为 24 h, 后收集样品, 与步骤(1)一致.

对照组在相同的实验条件下进行, 但没有塑料样品. 所有实验组准备 3 个平行样品.

1.3 二次微塑料的定量分析

为了表征不同初级可降解塑料材料降解过程中二次 MPs 的形成, 使用全自动正置荧光显微镜(德国 Carl Zeiss 公司, Axio Imager. M2)表征粒径大于 $2 \mu\text{m}$ 的二次 MPs. 滤膜在室温干燥后, 使用全自动正置荧光显微镜观察其表面的 MPs, 并采用五点法进行拍照, 这意味着整个膜过滤区域选择 5 个相同大小的区域: 上、中、下、左、右(图 2), 每个区域选择两个代表性区域放大 10 倍后, 然后放大到 20 倍, 分成 4 个象限拍摄一张照片, 所以每个样本最终在 20 倍下得到 40 张照片. 后续使用 Image J 图形分析软件进一步分析 MPs 的数量、形状(纤维状、碎片状、颗粒状)和粒径.

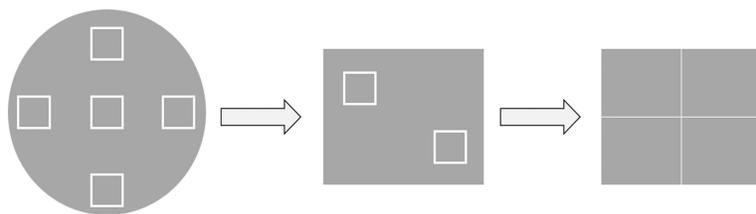


图 2 显微镜拍照区域选择流程图

Fig.2 Flow chart of selection of microscope photo area

1.4 数据处理

使用 Image J(V1.8.0.112)软件分别对 40 张照片进行计数. 一张 20 倍镜显微镜下的照片大小为 $0.66204 \text{ mm} \times 0.55512 \text{ mm}$, 40 张照片的总面积为 14.70 mm^2 , 膜过滤面积为 177 mm^2 , 计算照片面积为过滤面积的 8.3%. 因此, 总的二次 MPs 数量即为 Image J 统计 40 张照片二次 MPs 数量的总和再除以 8.3%. 实验结果舍弃偏离较大的数据, 统计剩余样品的平均值. 根据结果中的 Feret 直径对试剂中的颗粒进行粒径分析. 二次 MPs 的类型通过圆度进行分类, 即纤维($0.0-0.3 \text{ mm}$)、碎片($0.3-0.6 \text{ mm}$)和颗粒($0.6-1.0 \text{ mm}$).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 聚乳酸材料释放二次微塑料的行为研究

静置 24 h 后, 6 种 PLA 商品产生的二次 MPs 的类型和数量如图 3 所示. 在 6 种不同类型的 PLA 商品产生的二次 MPs 中均检测到了纤维、碎片和颗粒, 其中, 纤维占比最少. 疏水(薄)无纺布中脱落的纤维占比最高, 亲水无纺布中仅能观察到少量的纤维, 这是因为无纺布由纤维构成, 而疏水(薄)无纺布中纤维比较稀疏, 导致纤维脱落最多. 3 种不同类型的无纺布均脱落了大量的二次 MPs, 从高到低依次为: 疏水(厚)无纺布(38801 颗粒/0.1 g)、疏水(薄)无纺布(38159 颗粒/0.1 g)、亲水无纺布(34869 颗粒/0.1 g), 其数值之间无显著的差异. 3 种塑料袋/塑料吸管释放的二次 MPs 的数量差异显著, 从高到低依次为: PLA/PBAT 塑料袋(24918 颗粒/0.1 g)、PLA/PBS 吸管(6496 颗粒/0.1 g)、PLA 吸管(154 颗粒/0.1 g). 结果表明, 被丢弃到环境中的可降解塑料产品, 特别是由纤维制成的, 在无任何自然因素作用下就可产生大量二次 MPs. 以二次 MPs 污染最少的 PLA 吸管为例, 年生产约为 535 亿支(2021 年)的 PLA 吸管排放到水环境 24 h 后将平均释放约 1.81×10^{15} 颗二次 MPs. 而在实际生活中, 释放的二次 MPs 数量可能更高, 因为在塑料商品丢弃之前不可避免地会经历机械磨损、热老化等过程, 使塑料产品变的更加脆弱. 此外, PLA/PBAT 塑料袋和 PLA/PBS 吸管在完全静置下也可释放极高数量的 MPs,

尤其是 PLA/PBAT 塑料袋. 这表明单一可生物降解材料制成的日用品被释放到环境后, 要比混合的可生物降解材料制成的日用品对环境的生态风险低.

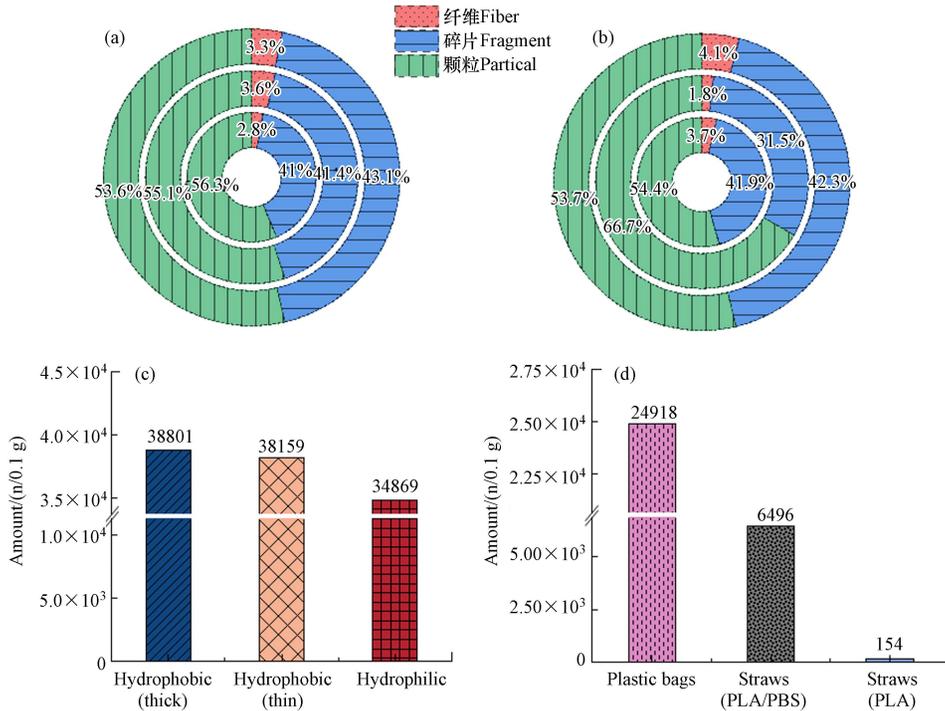


图3 静置 24 h 后(a)(c)无纺布、(b)(d)塑料袋/塑料吸管中产生二次 MPs 的类型(由外到内:疏水(厚)、疏水(薄)、亲水无纺布; PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管)及数量

Fig.3 Type (from outside to inside: hydrophobic thick, hydrophobic thin, hydrophilic; PLA/PBAT plastic bag, PLA/PBS straw, PLA straw) and number of secondary MPs shed in (a) (c) non-woven fabric, (b) (d) plastic bag/plastic straw after 24 h of resting

无纺布产生的二次 MPs 粒径大多小于 $50 \mu\text{m}$, 尤其是粒径处于 $0-10 \mu\text{m}$ 之间的分别占疏水(厚)、疏水(薄)、亲水无纺布的 80.80%、79.67% 和 78.81%(图 4a). 此外, 有少数二次 MPs 粒径处于 $50-375 \mu\text{m}$ 之间. 从图 4 可观察到粒径的分布情况, 疏水(薄)无纺布在 $>60 \mu\text{m}$ 的区域内有较为密集的线, 表明疏水(薄)无纺布在静置过程中脱落了较大粒径的二次 MPs, 可能是由于产生了较多的纤维. 通过计算得到 3 种不同类型 PLA 无纺布释放二次 MPs 的粒径, 从小到大依次为: 疏水(厚)无纺布 ($7.72 \mu\text{m}$) < 亲水无纺布 ($8.26 \mu\text{m}$) < 疏水(薄)无纺布 ($8.61 \mu\text{m}$). 静置 24 h 后, 3 种塑料袋/塑料吸管释放的大多数 MPs 的粒径范围在 $0-50 \mu\text{m}$ (图 4b), 尤其是粒径在 $0-10 \mu\text{m}$ 区间的分别占 PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管和 PLA 吸管释放 MPs 的 80.70%、78.53%、82.77%. 3 种材料粒径占比均在 $5-10 \mu\text{m}$ 范围内达到峰值, 只有少数二次 MPs 的粒径在 $50-160 \mu\text{m}$ 之间. 3 种材料释放二次 MPs 的平均粒径, 从小到大依次为: PLA 吸管 ($7.45 \mu\text{m}$) < PLA/PBAT 塑料袋 ($7.98 \mu\text{m}$) < PLA/PBS 吸管 ($8.52 \mu\text{m}$). 相较于无纺布, 塑料袋/吸管在大粒径范围内几乎无 MPs 产生, 表明塑料袋/吸管可以直接分解成非常小的 MPs, 而很少经历中间的大粒径 MPs 过程, 这可能与塑料商品的材质相关. 无纺布主要由纤维组成, 可脱落较大粒径的二次 MPs 纤维, 而塑料袋/吸管脱落的二次 MPs 粒径偏小.

2.2 机械应力对聚乳酸塑料产品释放二次微塑料的影响

机械振荡 24 h 后, 与静置样品一致, 6 种 PLA 商品产生的二次 MPs 中均检测到了纤维、碎片和颗粒的存在, 且纤维的占比最少(图 5a、5b). 相较于静置样品, 无纺布经机械振荡后纤维占比减少而颗粒增多, 推测在机械振荡过程中, 样品受到了较大的机械应力, 脱落下来的纤维逐渐被分解成颗粒. 6 种 PLA 商品脱落的二次 MPs 数量顺序与静置样品是一致的, 但在数值上大于静置样品. 振荡 24 h 后, 疏水(厚)无纺布、疏水(薄)无纺布、亲水无纺布、PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管释放的二次 MPs 为静态条件下的 150.00%、150.78%、128.08%、189.19%、264.21%、705.65%, 这表明机械应力是推动二次 MPs 产生的一个重要途径, 尤其对于吸管来说. 使用后的塑料产品往往会不可避免地进入水

生环境,受到水流的机械作用,这可能会给环境带来更大的危害.更重要的是,无纺布可用来制作卫生用品,如纸尿裤、尿不湿等产品,产生的二次 MPs 将与人体直接接触,塑料袋通常用来存放食品,产生的 MPs 可能通过食物链进入人体,而吸管产生的 MPs 可通过口腔直接进入人体.因此,在使用这些产品的过程中,减少使用时间和磨损频率将有助于减少 MPs 和人体接触的可能性.而实际生活中,塑料袋和吸管更可能在加热的环境下被人类使用. Liu 等^[27]的研究表明,热水(100 °C)浸泡并搅拌 60 min 后,分别从塑料包装、杯子、透明盒和膨胀盒中释放出 $(1.07 \pm 0.507) \times 10^6$ 、 $(1.44 \pm 0.147) \times 10^6$ 、 $(2.24 \pm 0.719) \times 10^6$ 、 $(1.57 \pm 59.900) \times 10^6$ 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 亚微米级微粒.热老化后释放出更多的二次 MPs,可能会对人体健康产生更大的威胁.

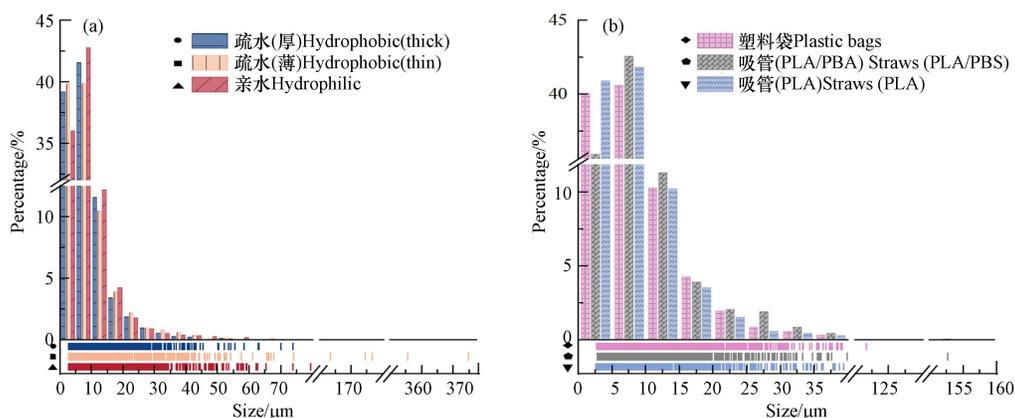


图 4 静置 24 h 后(a)无纺布和(b)塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 的粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of secondary MPs from (a) non-woven fabric and (b) plastic bags/plastic straws after 24 h resting

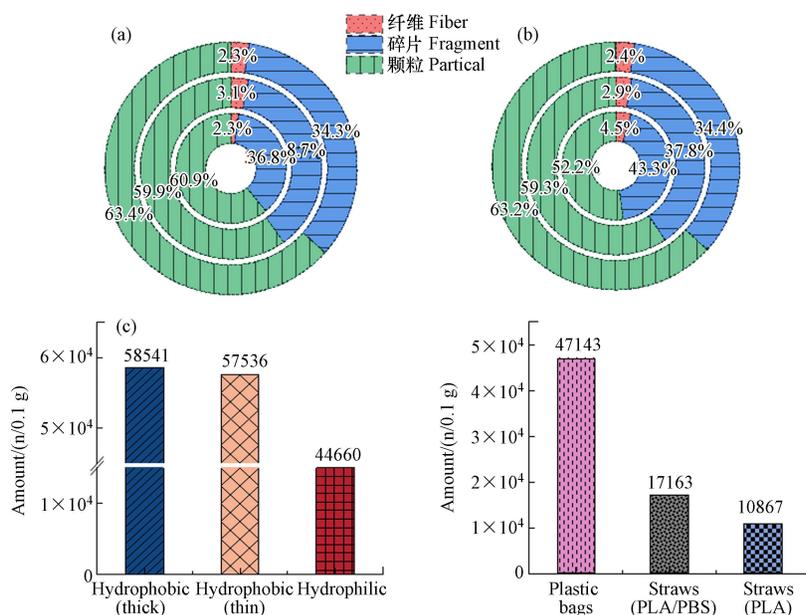


图 5 振荡 24 h 后(a)(c)无纺布、(b)(d)塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 的类型(由外到内:疏水厚、疏水薄、亲水; PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管)及数量

Fig.5 Type (from outside to inside: hydrophobic thick, hydrophobic thin, hydrophilic; PLA/PBAT plastic bag, PLA/PBS straw, PLA straw) and number of secondary MPs produced by (a)(c) non-woven fabric, (b)(d) plastic bag/plastic straw after 24 h of oscillation

与静置样品一致,无纺布在受到机械应力后产生的二次 MPs 大多数粒径在 0—50 μm 之间(图 6a),少部分二次 MPs 粒径在 50—610 μm 之间.粒径在 0—10 μm 之间的二次 MPs 分别占疏水(厚)、疏水(薄)、亲水无纺布的 78.87%、75.82% 和 83.56%. 3 种不同类型的 PLA 无纺布产生二次 MPs 的平均粒径,从小到大依次为:亲水无纺布(8.19 μm)<疏水(厚)无纺布(9.10 μm)<疏水(薄)无纺

布(9.39 μm). 3种塑料袋/塑料吸管释放的MPs的粒径范围大都在1—50 μm (图6b), 尤其是粒径在0—10 μm 的分别占PLA/PBAT塑料袋、PLA/PBS吸管和PLA吸管释放二次MPs的78.94%, 87.21%及87.65%. 此外, 只有少数次生MPs的粒径在50—480 μm 之间. 3种材料释放二次MPs的粒径, 从小到大依次为: PLA/PBAT 塑料袋(6.72 μm)<PLA 吸管(7.30 μm)<PLA/PBS 吸管(9.05 μm).

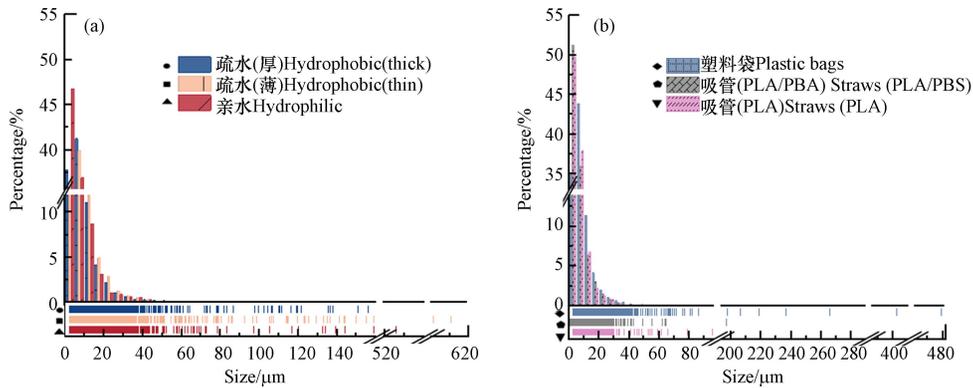


图6 振荡24 h后(a)无纺布和(b)塑料袋/塑料吸管产生二次MPs的粒径分布

Fig.6 Particle size distribution of secondary MPs produced by (a) non-woven fabric and (b) plastic bag/plastic straw after 24 h of oscillation

2.3 光老化对聚乳酸产生二次微塑料的影响

光照不同时间后, 3种不同类型的PLA无纺布释放的次生MPs的类型如图7所示. 所有的二次MPs均由纤维、碎片和颗粒组成, 且占比情况均为颗粒>碎片>纤维. 随着光照时间的增长, 疏水无纺布产生的二次MPs中纤维的占比逐渐增加, 而亲水无纺布在光照20 min后纤维的占比减少. 其他两种类型的MPs变化无明显规律.

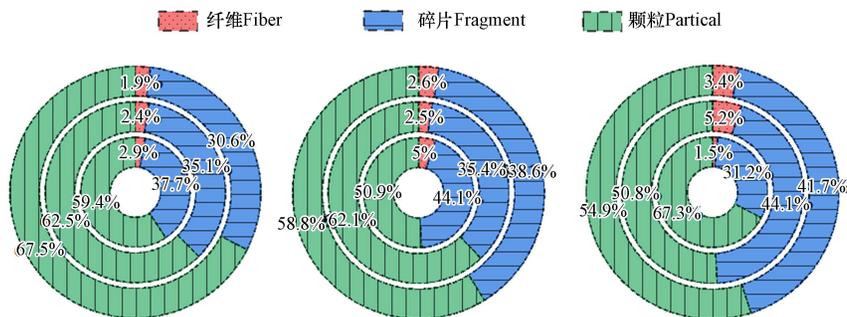


图7 光照5 min、10 min、20 min后无纺布脱落二次MPs的类型
(由外到内: 疏水(厚)、疏水(薄)、亲水无纺布)

Fig.7 Type of secondary MPs shed by the nonwoven fabric after 5, 10, and 20 min of light exposure
(from outside to inside: hydrophobic (thick), hydrophobic (thin), hydrophilic nonwoven)

光照不同时间后, 无纺布产生的二次MPs数量的顺序与静置、振荡样品均一致(图8), 即疏水(厚)无纺布>疏水(薄)无纺布>亲水无纺布. 二次MPs数量随着光照时间的延长而增加, 说明老化程度随光照时间的延长而增加, 这与之前的研究是一致的^[28]. 从图8中可以看出, 随着光照时间的延长, 疏水(厚)和亲水无纺布释放二次MPs的速度都较为平缓, 其二次MPs数量随着光照时间的延长大致呈线性增长. 当光照时长为10 min时, 疏水(厚)和亲水无纺布的二次MPs释放量分别为光照5 min时的1.16、1.29倍, 随着光照延长到20 min, 其释放的二次MPs数量为10 min时的1.11倍、1.16倍, 每个阶段增长速度较为平缓. 而对疏水(薄)无纺布来说, 在光照10 min后产生的二次MPs数量显著增加, 二次MPs释放量为光照5 min时的1.48倍, 光照延长到20 min, 其释放的二次MPs数值稍增, 仅为10 min时的1.09倍, 表明亲水无纺布受光照的影响更为敏感, 在老化前期就会产生大量的二次MPs. 结果表明, 当可生物降解无纺布进入环境后, 光照后不可避免地会产生大量的二次MPs, 且MPs释放量随着光照时间的延长而增大, 表明释放到环境中的PLA无纺布在光照作用下可能产生更大的危害.

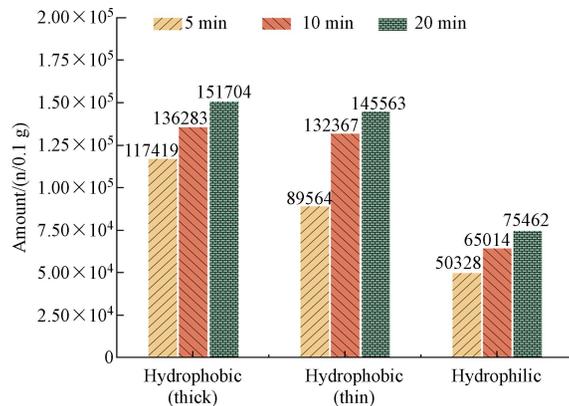


图 8 光照不同时间后无纺布脱落二次 MPs 的数量

Fig.8 Number of secondary MPs shed by the nonwoven fabric after different times of light exposure

光照不同时间后,无纺布释放的二次 MPs 的粒径分布情况如图 9 所示.整体看来,光照不同时间后无纺布产生的二次 MPs 粒径大多集中在 0—60 μm ,少数二次 MPs 的粒径大于 60 μm .光照 5、10、20 min 后,疏水(厚)无纺布释放的二次 MPs 粒径在 0—10 μm 区间的分别占 74.05%、75.88% 和 70.30%,产生的二次 MPs 平均粒径分别为 9.65、8.61、12.39 μm .先前的研究表明,随光照时间的延长,塑料产品产生的二次 MPs 粒径会逐渐减小.但本研究中,却未遵循此规律,分析原因可能是无纺布与其他塑料产品的结构不一样.无纺布由粒径较大的纤维组成,而光照后,纤维的脱落的速度无明显规律.对于疏水(厚)无纺布来说,光照 5 min 后仅能脱落一些黏结较弱的纤维,随着光照延长到 10 min,老化程度加深,前一阶段产生的部分纤维裂解成为小颗粒,造成平均粒径的减小.随着光照时间进一步增加到 20 min,无纺布结构裂解,脱落大量的纤维导致粒径的增加.

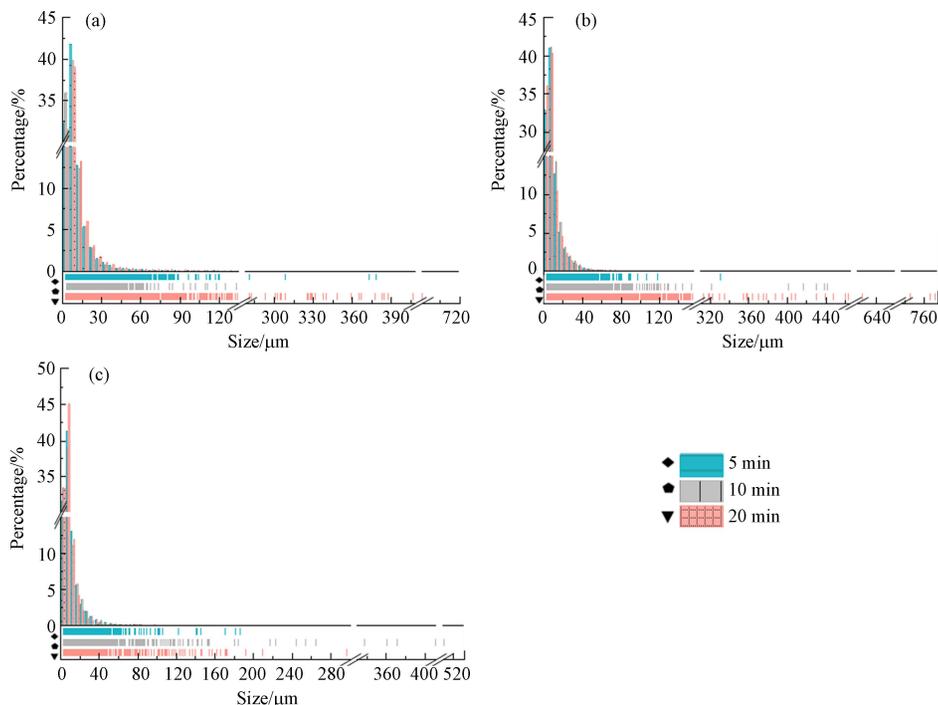


图 9 光照不同时间后(a)疏水(厚)、(b)疏水(薄)和(c)亲水无纺布产生二次 MPs 的粒径分布

Fig.9 Particle size distribution of (a) hydrophobic (thick), (b) hydrophobic (thin) and (c) hydrophilic nonwoven fabrics producing secondary MPs after different times of light exposure

疏水(薄)、亲水无纺布光照不同时间后产生的二次 MPs 的情况与疏水(厚)无纺布结果类似,即其平均粒径的变化与光照时长并无关系.光照 5、10、20 min 后,疏水(薄)无纺布释放的二次 MPs 平均粒径不断增加,分别为 9.30、10.78、12.58 μm .这是因为疏水(薄)无纺布由许多松散的纤维组成,在光照条件下结构裂解导致纤维不断脱落,造成平均粒径的不断增加.

光照一定时间后,塑料袋/塑料吸管产生的二次 MPs 的类型如图 10 所示. 在二次 MPs 中均检测到了纤维、碎片和颗粒,光照 12 h 后,纤维占比最少(1.2%—2.6%),碎片次之(28.6%—41.1%),颗粒最多(56.3%—70.2%). 随着光照时间延长到 48 h,纤维占比增加,特别是 PLA/PBS 和 PLA 吸管分别从 1.6%、2.6% 显著增加到 8.8%、7.0%. 碎片占比也大幅度增加,而颗粒的占比明显减小.

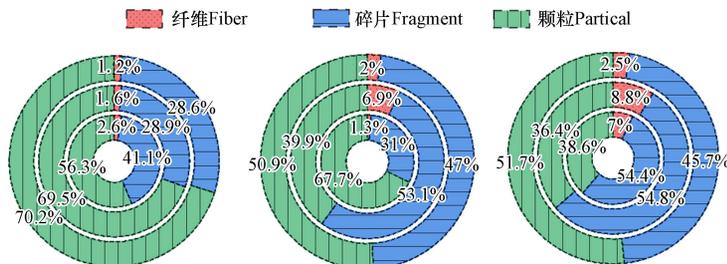


图 10 光照 12 h、24 h、48 h 后塑料袋/塑料吸管脱落二次 MPs 的类型
(由外到内: PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管)

Fig.10 Types of secondary MPs of plastic bag/plastic straw shedding after 12 h, 24 h, 48 h illumination
(from outside to inside: PLA/PBAT plastic bag, PLA/PBS straw, PLA straw)

光照一定时间后,无论是塑料袋还是塑料吸管,产生的二次 MPs 颗粒数量均随时间的延长而增加(图 11),且光照后混合塑料制品可释放出更多的二次 MPs^[30]. 从二次 MPs 产生的增长速率来看,PLA/PBAT 塑料袋和 PLA/PBS 吸管产生的二次 MPs 数量随光照时间的延长,每一阶段增加的 MPs 数量都较多,PLA/PBAT 塑料袋在光照 12 h 后产生的二次 MPs 颗粒数量为 171743 颗/0.1 g,24 h 后增加到了 1.65 倍,随着光照时间进一步延长到 48 h,最终产生的二次 MPs 颗粒可以达到 526487 颗/0.1 g,为 12 h 后的 3.07 倍. PLA/PBS 吸管在光照 24、48 h 后产生的二次 MPs 数量分别为 12 h 后的 2.51、4.03 倍. 表明 PLA/PBAT 塑料袋和 PLA/PBS 吸管在三个光老化阶段中老化速度较为平缓,每个阶段都能产生大量的二次 MPs 颗粒. 而对 PLA 吸管来说,在光照 12 h 后产生的二次 MPs 数量为 147367 颗粒/0.1g,光照 24、48h 后产生的二次 MPs 数量仅为 12 h 后的 1.02、1.18 倍,表明 PLA 吸管在光照的第一个阶段产生了大量的二次 MPs,初期 PLA 吸管的老化程度较大,可能接近峰值,后两个老化阶段仅能脱落小部分的二次 MPs. Tong 等^[28]的研究表明可生物降解塑料的降解速度并不比传统塑料快. 而 Wei 等^[25]的研究发现在不同水生环境中, PBAT 比低密度 PE 更容易产生 MPs. 由此可见,关于可降解塑料释放二次 MPs 的研究至今还未得到一致的结果. 但很容易发现,无论是 Tong 或 Wei 等的研究还是本研究,几乎都很难统一塑料的规格,其在形状、厚度等方面均有差别,因此得出的结论也不尽相同. 但仅从数值上看,本研究的结果表明可降解塑料在环境中产生的二次 MPs 数量不容忽视.

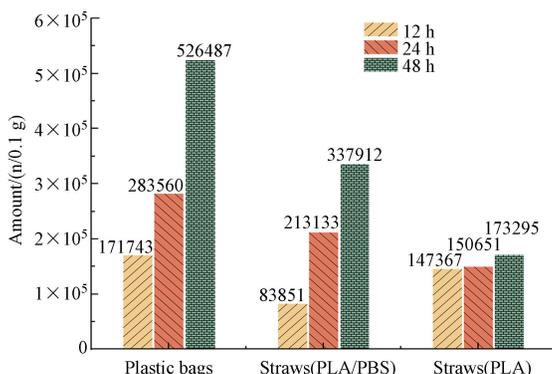


图 11 光照不同时间后塑料袋/塑料吸管脱落二次 MPs 的数量

Fig.11 Number of secondary MPs that fall off the plastic bag/plastic straw after different illumination time

光照 12 h、24 h 和 48 h 后,塑料袋/塑料吸管产生的二次 MPs 粒径分布如图 12 所示. 可以发现,无论光照时间多长,大多数次生 MPs 的粒径都小于 50 μm ,尤其是粒径小于 10 μm 的占比最多. 且随着光照时间的延长,小粒径的 MPs 占比逐渐增加. 相较于光照 12 h,PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管和 PLA 吸管在光照 48 h 后产生的粒径小于 10 μm 的二次 MPs 颗粒分别增长了 2.59%、17.87% 和 13.96%.

总体看来,延长光照时间增加了塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 小颗粒的比例,通过观察 MPs 的平均尺寸,可以进一步验证这一结果.表 1 列出了光照不同时间后塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 的平均粒径.随着光照时间的增长,塑料袋/塑料吸管产生的二次 MPs 粒径不断减小,表明随着光照时间的延长,塑料不断发生裂解,大颗粒 MPs 向小颗粒转变,导致平均粒径的不断减小.而本研究中无纺布产生的二次 MPs 颗粒的平均粒径并未随着光照时间的延长而减小,这是由 PLA/PBAT 塑料袋和无纺布不同的结构导致的.无纺布由许多纤维组成,老化后导致长纤维的脱落,使得其平均粒径的变化没有显著规律.而 PLA/PBAT 塑料袋在老化过程中无较长的纤维脱落,因此塑料随着老化程度的不断增大,释放的大颗粒二次 MPs 逐渐裂解成小颗粒,导致粒径减小.

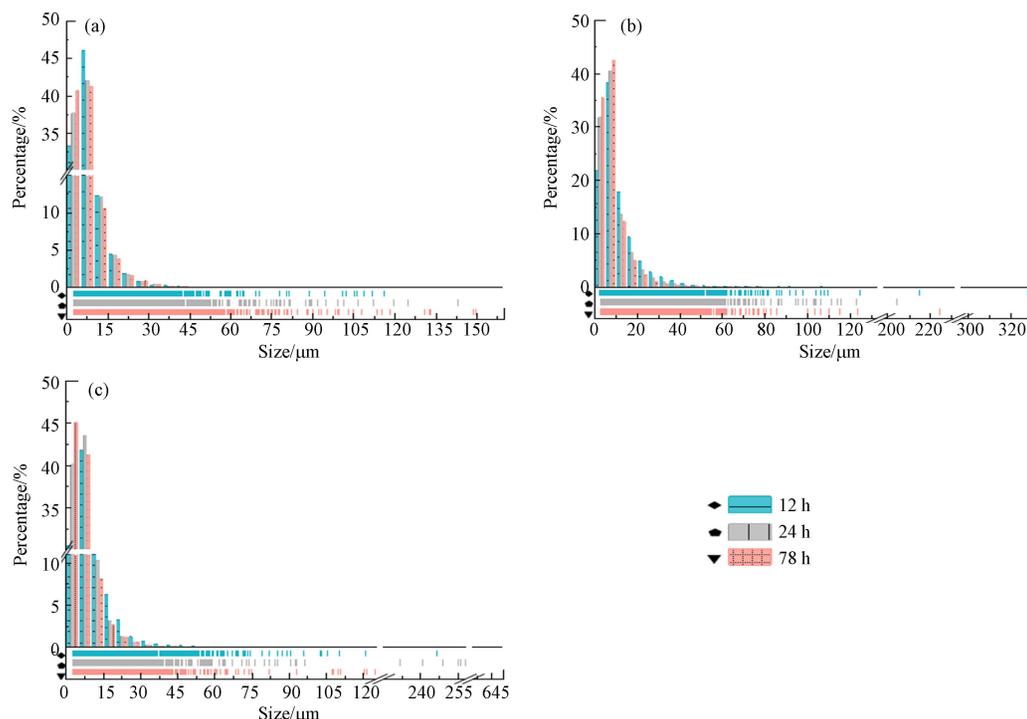


图 12 光照不同时间后(a)PLA/PBAT 塑料袋、(b)PLA/PBS 吸管和(c)PLA 吸管产生二次 MPs 的粒径分布
Fig.12 Particle size distribution of secondary MPs produced by (a) PLA/PBAT plastic bags, (b) PLA/PBS straws and (c) PLA straws after different times of light exposure

表 1 光照不同时间后塑料袋/塑料吸管脱落二次 MPs 的平均粒径(μm)

Table 1 Average particle sizes of secondary MPs after plastic bag/plastic straw shedding under different lighting times (μm)

类型 Type	12 h	24 h	48 h
塑料袋	7.94	7.79	7.53
PLA/PBS吸管	11.43	9.21	8.12
PLA吸管	9.14	7.51	6.97

2.4 机械应力和光老化对聚乳酸产生二次微塑料的影响

图 13 揭示了光照和机械力的共同作用对二次 MPs 脱落的影响.两种因素协同作用下,释放的二次 MPs 由纤维、碎片和颗粒组成,纤维占比最少,颗粒占比最多.图 13c 显示了光照和振荡共同作用后,3 种不同类型无纺布产生二次 MPs 的数量,从高到低依次为:疏水(厚)无纺布>疏水(薄)无纺布>亲水无纺布.光照和振荡共同作用产生的二次 MPs 数量顺序与静置或光照条件下是一致的,但在数量上显著大于机械应力作用下产生二次 MPs 的数量,稍大于光照产生二次 MPs 数量,这说明光照后塑料制品可能变得脆弱,后在机械力的作用下更容易分解成 MPs 颗粒.图 13d 显示了光照和振荡共同作用后,塑料袋/塑料吸管产生的二次 MPs 的数量,从高到低依次为:塑料袋>PLA/PBS 吸管>PLA 吸管.与无纺布一致,光照和振荡共同作用产生的二次 MPs 数量顺序与静置或光照条件下是一致的,但在数量上显著大于振荡 24 h 后产生的二次 MPs 数量. PLA/PBAT 塑料袋光照 24 h 产生的二次 MPs 数量为

283560 颗/0.1 g, 而光照 24 h 再振荡 24 h 后, 生产的二次 MPs 颗粒显著增加到了原来的 2.12 倍, 而对塑料吸管来说, 其增加幅度并不大, 这说明机械力对 PLA/PBAT 塑料袋的分解有着重要的推动作用. 丢弃于环境中的无纺布, 不可避免的会受到光照及机械力的共同作用, 这可能会给环境带来更大的生态健康风险.

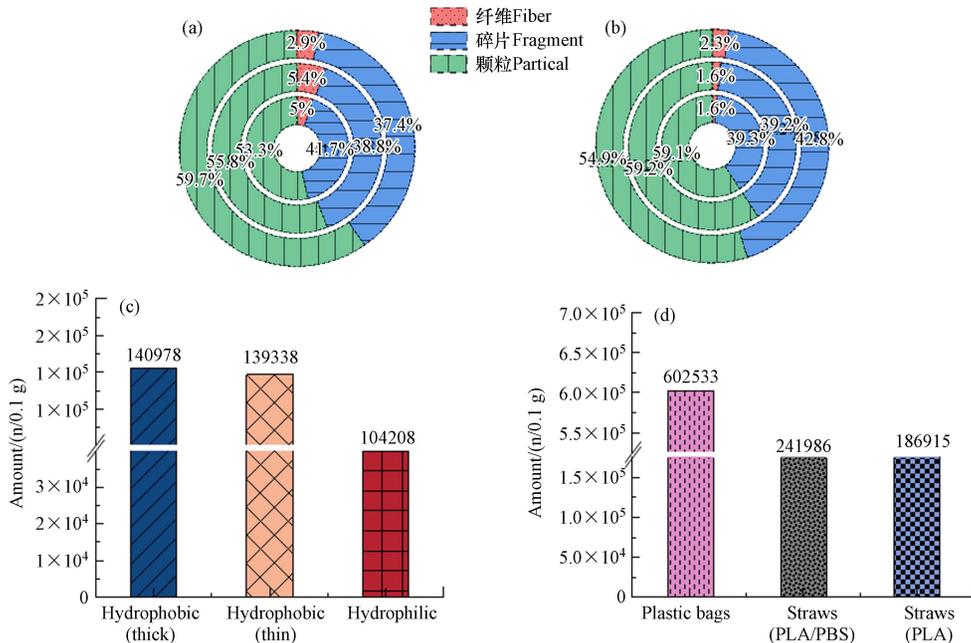


图 13 光照再振荡后(a)(c)无纺布、(b)(d)塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 的类型(由外到内: 疏水厚、疏水薄、亲水; PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管)及数量

Fig.13 Type (from outside to inside: hydrophobic thick, hydrophobic thin, hydrophilic; PLA/PBAT plastic bag, PLA/PBS straw, PLA straw) and number of secondary MPs produced by (a) (c) non-woven fabric, (b) (d) plastic bag/plastic straw after light re-shaking

图 14 显示了 6 种不同类型 PLA 商品在光照和振荡共同作用后产生二次 MPs 的粒径分布情况. 可以发现, 无纺布产生的二次 MPs 粒径大多都小于 $50 \mu\text{m}$ (图 14a), 其中, 粒径处于 $0-10 \mu\text{m}$ 之间的分别占疏水(厚)、疏水(薄)、亲水无纺布的 79.64%、71.23% 和 65.90%. 此外, 有少数二次 MPs 粒径处于 $50-590 \mu\text{m}$ 之间. 光照和机械力的共同作用后, 3 种不同类型的 PLA 无纺布产生二次 MPs 的粒径, 从小到大依次为: 疏水(厚) ($8.34 \mu\text{m}$) < 疏水(薄) ($11.63 \mu\text{m}$) < 亲水 ($14.10 \mu\text{m}$). 塑料袋/塑料吸管在光照和振荡共同作用后产生的二次 MPs 粒径大多都小于 $40 \mu\text{m}$ (图 14a), 其中, 粒径处于 $0-10 \mu\text{m}$ 之间的分别占 PLA/PBAT 塑料袋、PLA/PBS 吸管、PLA 吸管所产生的二次 MPs 的 74.89%、77.61% 和 86.83%. 此外, 有少数二次 MPs 粒径处于 $50-370 \mu\text{m}$ 之间.

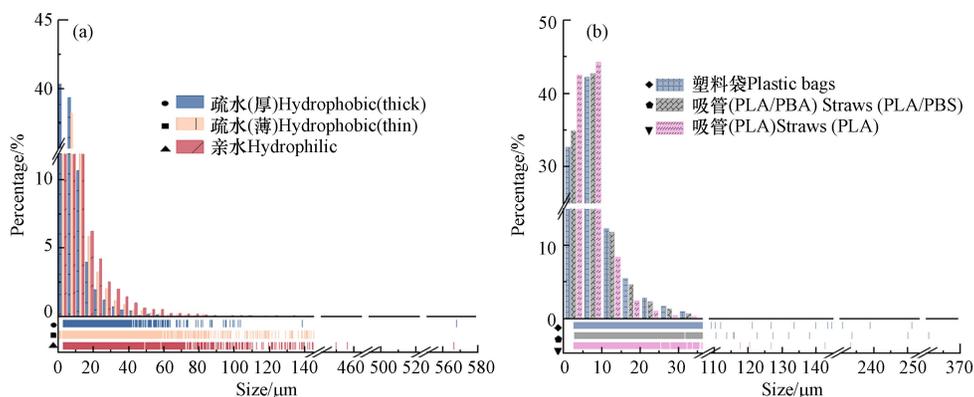


图 14 光照再振荡后(a)无纺布和(b)塑料袋/塑料吸管产生二次 MPs 的粒径分布

Fig.14 Particle size distribution of secondary MPs produced by (a) non-woven fabric and (b) plastic bags/plastic straws after light re-shaking

光照和机械力的共同作用后,3种不同类型的塑料袋/塑料吸管产生二次MPs的粒径,从小到大依次为:PLA吸管($6.92\ \mu\text{m}$)<PLA/PBS吸管($8.62\ \mu\text{m}$)<PLA/PBAT塑料袋($9.05\ \mu\text{m}$)。相比于光照24h后的样品,在光照和机械力的共同作用下,3种塑料袋/塑料吸管的平均粒径均减小,表明光照后脱落的二次MPs颗粒,在机械力的作用下可以进一步分解为小粒径的MPs颗粒。因此,释放到环境中的塑料受到的机械力不容忽视,该作用力可能进一步推动塑料颗粒裂解成更小粒径的MPs甚至纳米塑料。

3 结论(Conclusion)

(1)水环境中,PLA商品静置24h后就可产生大量二次MPs碎片或颗粒,且无纺布样品脱落的MPs数量远高于塑料袋/塑料管,这可能是因为无纺布由纤维组成,易脱落。PLA/PBAT塑料袋、PLA/PBS吸管产生的二次MPs数量远大于PLA吸管,表明PLA中添加的其他物质可能会加剧二次MPs的释放。

(2)在机械应力的作用下,所有PLA商品产生的二次MPs数量均高于静置条件下,表明机械应力降解有可能是产生二次MPs的重要降解途径。

(3)光老化后,所有塑料产生的二次MPs数量都随着时间的推移而增加,疏水(厚)无纺布和PLA/PBAT塑料袋产生二次MPs的数量最多。随着光照时间的延长,塑料袋/塑料吸管产生的二次MPs粒径逐渐减小,且颗粒状二次MPs占比逐渐下降。

(4)光照和机械应力的共同作用,更加推动了PLA商品产生二次MPs的可能性,表明光照后塑料制品可能变得脆弱,后在机械力的作用下更容易分解成MPs颗粒。

参考文献(References)

- [1] SHEN M C, SONG B, ZENG G M, et al. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution?[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114469.
- [2] BHAGWAT G, CARBERY M, ANH TRAN T K, et al. Fingerprinting plastic-associated inorganic and organic matter on plastic aged in the marine environment for a decade[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7407-7417.
- [3] WANG Y H, YANG Y N, LIU X, et al. Interaction of microplastics with antibiotics in aquatic environment: Distribution, adsorption, and toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 15579-15595.
- [4] LIU R H, WANG Y H, YANG Y N, et al. New insights into adsorption mechanism of pristine and weathered polyamide microplastics towards hydrophilic organic compounds[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 317: 120818.
- [5] BI D, WANG B B, LI Z, et al. Occurrence and distribution of microplastics in coastal plain soils under three land-use types[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 855: 159023.
- [6] LIM B K H, THIAN E S. Biodegradation of polymers in managing plastic waste—a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 151880.
- [7] QIN Q Y, YANG Y D, YANG C F, et al. Degradation and adsorption behavior of biodegradable plastic PLA under conventional weathering conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156775.
- [8] SHRUTI V C, KUTRALAM-MUNIASAMY G. Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134139.
- [9] TORRES F G, DIOSES-SALINAS D C, PIZARRO-ORTEGA C I, et al. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143875.
- [10] 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.
- [11] 张宏博, 刘焦萍, 赵苏杭, 等. 生物可降解塑料发展现状及展望[J]. *现代化工*, 2023, 43(4): 9-12,17.
ZHANG H B, LIU J P, ZHAO S H, et al. Development status and prospect of biodegradable plastics[J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(4): 9-12,17 (in Chinese).
- [12] 俞学如, 陈森, 梁思嘉, 等. 可降解塑料的使用现状及其潜在环境风险[J]. *环境化学*, 2023, 42(1): 29-40.
YU X R, CHEN S, LIANG S J, et al. Current use of biodegradable plastics and their potential environmental risks[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(1): 29-40 (in Chinese).
- [13] GREEN D S, BOOTS B, SIGWART J, et al. Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208: 426-434.

- [14] 谢鸿洲, 卢文新, 商宽祥. 几种可生物降解塑料的性能与应用比较研究 [J]. 化肥设计, 2020, 58(4): 1-3,7.
XIE H Z, LU W X, SHANG K X. Comparative study on the properties and application of several biodegradable plastics [J]. Chemical Fertilizer Design, 2020, 58(4): 1-3,7 (in Chinese).
- [15] WONGPHAN P, NAMPANYA P, CHAKPHA W, et al. Lesser galangal (*Alpinia officinarum* Hance) essential oil incorporated biodegradable PLA/PBS films as shelf-life extension packaging of cooked rice [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 37: 101077.
- [16] AINALI N M, KALARONIS D, EVGENIDOU E, et al. Do poly(lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception for their dynamic towards environmental pollution and toxicity [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 832: 155014.
- [17] TRIVEDI A K, GUPTA M K, SINGH H. PLA based biocomposites for sustainable products: A review [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2023
- [18] BALART J F, FOMBUENA V, FENOLLAR O, et al. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO) [J]. *Composites Part B:Engineering*, 2016, 86: 168-177.
- [19] SWETHA T A, BORA A, MOHANRASU K, et al. A comprehensive review on polylactic acid (PLA) - Synthesis, processing and application in food packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 234: 123715.
- [20] MEHMOOD A, RAINA N, PHAKEENUYA V, et al. The current status and market trend of polylactic acid as biopolymer: Awareness and needs for sustainable development [J]. *Materials Today:Proceedings*, 2023, 72: 3049-3055.
- [21] ANDRADE M A, BARBOSA C H, CERQUEIRA M A, et al. PLA films loaded with green tea and rosemary polyphenolic extracts as an active packaging for almond and beef [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 36: 101041.
- [22] CHRYSAFI I, PAVLIDOU E, CHRISTODOULOU E, et al. Effects of poly(hexylene succinate) amount on the crystallization and molecular mobility of poly(lactic acid) copolymers [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 698: 178883.
- [23] 高小山. 环保型纺织新材料: 聚乳酸纤维 [J]. *新材料产业*, 2011(4): 65-67.
GAO X S. A new textile material of environmental protection—Polylactic acid fiber [J]. *Advanced Materials Industry*, 2011(4): 65-67 (in Chinese).
- [24] SINTIM H Y, BARY A I, HAYES D G, et al. Release of micro- and nanoparticles from biodegradable plastic during *in situ* composting [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 675: 686-693.
- [25] WEI X F, BOHLÉN M, LINDBLAD C, et al. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater [J]. *Water Research*, 2021, 198: 117123.
- [26] FADARE O O, WAN B, GUO L H, et al. Microplastics from consumer plastic food containers: Are we consuming it? [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126787.
- [27] LIU G Q, WANG J, WANG M J, et al. Disposable plastic materials release microplastics and harmful substances in hot water [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151685.
- [28] 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.
- [29] JEM K J, TAN B W. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid) [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(2): 60-70.
- [30] 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.
- [31] WEI X F, NILSSON F, YIN H Y, et al. Microplastics originating from polymer blends: An emerging threat? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4190-4193.
- [32] LIU X M, AHMAD S, MA J K, et al. Comparative study on the toxic effects of secondary nanoplastics from biodegradable and conventional plastics on *Streptomyces coelicolor* M145 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132343.