



环境科学研究

Research of Environmental Sciences

活性氧介导的微纳塑料老化过程：机制、影响因素及环境健康风险

林华 黄子滔 俞果 于洪伟 毕家政 陈继焕 孙家君 刘杰

Reactive Oxygen Species-Mediated Aging Process of Micro- and Nanoplastics: Mechanisms, Influencing Factors, and Environmental Health Risks

LIN Hua, HUANG Zitao, YU Guo, YU Hongwei, BI Jiazheng, CHEN Jihuan, Sun Jiajun, LIU Jie

在线阅读 View online: <https://www.hjkxyj.org.cn/article/doi/10.13198/j.issn.1001-6929.2025.07.27>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微塑料老化对四环素吸附行为的影响

Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics

环境科学研究. 2021, 34(9): 2182-2190. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.05.04>

高级氧化体系中活性氧化物质的定性和半定量分析方法研究进展

Advances in Qualitative and Semi-Quantitative Analysis of Reactive Oxygen Species in Advanced Oxidation Processes

环境科学研究. 2023, 36(7): 1255-1264. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2023.02.14>

环境微纳塑料的分析方法进展

Research Progress of Microplastics and Nanoplastics in Environment

环境科学研究. 2021, 34(11): 2547-2555. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.08.21>

真空紫外协同 Co^{2+} 催化过硫酸氢钾降解罗丹明B

Degradation of Rhodamine B by Potassium Peroxymonosulfate Synergistically Catalyzed by Vacuum Ultraviolet and Co^{2+}

环境科学研究. 2024, 37(4): 822-834. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2023.10.05>

微塑料加速老化及分离过程的实验研究

Laboratory Accelerated Aging and Separation Process of Microplastics

环境科学研究. 2022, 35(3): 818-827. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.12.13>

数字技术-城市形态交互作用对城市 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响

Impact of Digital Technology-Urban Form Interaction on $\text{PM}_{2.5}$

环境科学研究. 2025, 38(6): 1217-1228. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2025.04.26>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

活性氧介导的微纳塑料老化过程：机制、影响因素及环境健康风险

林 华¹, 黄子滔¹, 俞 果^{1,2,5*}, 于洪伟³, 毕家政¹, 陈继焕¹, 孙家君⁴, 刘 杰^{1,5}

1. 桂林理工大学, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541006

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

4. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012

5. 桂林理工大学, 流域保护与绿色发展广西高校工程研究中心, 广西 桂林 541006

摘要: 微纳塑料因其广泛分布、难降解性及潜在毒性, 成为当前环境研究的热点。活性氧 (ROS) 可驱动微纳塑料老化并影响其环境行为与生态风险。本文系统综述了 ROS 的环境来源及其在微纳塑料表面的生成机制、多路径协同老化作用机制, 解析了光照波长、氧浓度、聚合物结构等因子对老化过程的调控效应, 重点探讨老化微纳塑料在污染物吸附、生物毒性等方面的生态效应, 梳理了典型表征技术的应用。结果表明: ①ROS 广泛来源于自然环境及微纳塑料自身反应过程, 能通过光化学反应、生物代谢和化学氧化等机制持续在其表面生成, 诱导官能团重构与结构破碎, 加速老化进程, 并增强其对污染物的吸附能力与生态风险。②ROS 通过链式反应引发聚合物分子断裂与官能团转化, 呈现多路径协同老化特征, 受聚合物结构、光热条件、自由基类型及氧浓度等多因素共同调控, 显著改变微纳塑料的理化性质。③微纳塑料老化过程中表面产生的 ROS 自由基可通过氧化降解、结构重组与能量转移等机制影响有机污染物、药物和重金属的环境行为, 并与污染物产生拮抗或协同效应, 进一步加剧其生态风险。鉴于此, 未来研究应聚焦 ROS 原位高分辨监测技术的开发与“ROS-微纳塑料-污染物”三元交互机制的深入解析, 拓展非光老化条件下 ROS 生成路径, 并构建多环境因子协同调控的老化动力学模型, 为微纳塑料环境行为与生态风险评估提供精准支撑。

关键词: 微纳塑料; 活性氧; 老化; 自由基; 交互作用

中图分类号: X50 文章编号: 1001-6929(2025)10-2322-10

文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2025.07.27

Reactive Oxygen Species-Mediated Aging Process of Micro- and Nanoplastics: Mechanisms, Influencing Factors, and Environmental Health Risks

LIN Hua¹, HUANG Zitao¹, YU Guo^{1,2,5*}, YU Hongwei³, BI Jiazheng¹, CHEN Jihuan¹, Sun Jiajun⁴, LIU Jie^{1,5}

1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

4. Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China

5. Engineering Research Center of Watershed Protection and Green Development, University of Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China

Abstract: Micro- and nanoplastics (MNPs), due to their widespread distribution, persistence, and potential toxicity, have become a

收稿日期: 2025-05-27 修订日期: 2025-07-21

作者简介: 林华(1984-), 男, 广西桂林人, 教授, 博士, 博导, 主要从事污染土壤生态修复研究, linhua5894@163.com

* 责任作者: 俞果(1991-), 男, 浙江宁波人, 副教授, 博士, 博导, 主要从事污染土壤生态修复研究, yuguo@glut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No.52230006); 广西自然科学基金项目 (No.2025GXNSFAA069282, 2021GXNSFBA220055)

Supported by National Natural Science Foundation Key Project of China (No.52230006); Guangxi Natural Science Foundation, China (No.2025GXNSFAA069282, 2021GXNSFBA220055)

prominent research focus in environmental science. Reactive oxygen species (ROS) play a crucial role in driving the aging of MNPs and modulating their environmental behavior and ecological risks. This review systematically summarizes the environmental sources of ROS, their surface generation mechanisms on MNPs, and the multipathway-coordinated aging mechanisms. It further elucidates the regulatory effects of factors such as light wavelength, oxygen concentration, and polymer structure on the aging process. The ecological impacts of aged MNPs on pollutant adsorption and biological toxicity are discussed in detail, along with recent advances in characterization techniques. The main findings are as follows: (1) ROS are widely derived from both natural environments and intrinsic MNP reactions, and can be continuously generated on MNP surfaces via photochemical reactions, biological metabolism, and chemical oxidation. This induces functional group reconstruction and structural breakdown, accelerating aging and enhancing pollutant adsorption and ecological risk. (2) ROS trigger polymer chain scission and functional group transformation through chain reactions, showing multipathway-synergistic aging behaviors regulated by multiple factors including polymer type, photo-thermal conditions, radical species, and oxygen concentration, which significantly alter the physicochemical properties of MNPs. (3) Surface-generated ROS during aging influence the environmental behavior of organic pollutants, pharmaceuticals, and heavy metals via oxidation, structural rearrangement, and energy transfer, and may lead to antagonistic or synergistic toxic effects when coexisting with other pollutants, exacerbating ecological risks. Accordingly, future studies should focus on developing high-resolution in situ ROS monitoring techniques, deepening the understanding of ROS-MNP-pollutant interactions, and elucidating ROS generation mechanisms under non-photolytic aging conditions. Establishing multi-factor aging kinetic models will provide scientific support for predicting the environmental behavior and risks of MNPs.

Keywords: micro- and nanoplastics; reactive oxygen species; aging; free radicals; interaction

近年来,塑料制品的使用越来越广泛。据统计,2024 年全球塑料产量及塑料垃圾产生总量已达 7.2 亿吨,大量难降解的塑料废弃物持续释放至环境中,造成土壤、水体和大气系统的广泛污染^[1]。在自然环境中,塑料会因外力作用破碎成尺寸更小的颗粒或碎片,形成微塑料 (MPs) 和纳米塑料 (NPs)。这些微纳塑料 (NPs/MPs) 含有多种添加剂 (如邻苯二甲酸酯、溴化阻燃剂、抗氧化剂等),还可能具有内分泌干扰作用和致癌毒性,并会缓慢释放到环境介质中,对人体健康和生态安全构成潜在风险^[2]。紫外线照射、风化、热降解和氧化反应等因素会诱导 NPs/MPs 老化,这一过程不仅改变其物理性质 (如表面结构、机械强度和大小),还会使老化后的 NPs/MPs 表面形成大量裂纹、孔隙及含氧官能团,致使比表面积提升 2~3 倍,这种结构变化不仅强化了 NPs/MPs 对有机污染物的富集能力 (通过疏水分配、孔隙捕获等机制累积污染物),还可能增强其对持久性污染物和重金属的吸附能力 (通过物理引力或化学作用附着于表面),进而加剧其对环境和生物健康的负面影响^[3]。

活性氧 (ROS) 是导致 NPs/MPs 老化的关键因素之一^[4]。ROS 是一类具有高反应活性的含氧分子,包括超氧化物 (O_2^-)、过氧化氢 (H_2O_2)、羟基自由基 ($\cdot OH$) 和单线态氧 (1O_2) 等。它们不仅是细胞正常代谢的副产物,也是氧的部分还原产物,具有比氧气 (O_2) 更活泼的特性^[5]。在不同环境条件下,ROS 对重金属和有机污染物的迁移转化起关键作用^[6]。当 NPs/MPs 与 ROS 相互作用时,会促进官能团的形成,

引发氧化老化,进而改变其化学性质,尤其是显著增强其亲水性。随着 NPs/MPs 的老化,其表面变得更加粗糙,活性官能团的数量随之增加。这些变化使得老化 NPs/MPs 在吸附和运输污染物方面的能力得到显著增强,进而对生态系统中污染物的分布和归宿产生重要影响。这种吸附能力的增强不仅改变了环境中的污染物分布,还增加了生物体接触和吸收这些污染物的风险。因此,ROS 及其氧化和老化也会对接触 NPs/MPs 的生物体产生严重的环境毒理学影响,诱导氧化应激和细胞损伤^[7]。

然而,当前研究在 ROS 与 NPs/MPs 协同作用机制、污染物吸附行为演变及生物毒性效应之间仍存在诸多尚未明晰之处,有待进一步深入研究。针对上述问题,本文以“ROS 的来源—反应—效应”为主线,系统梳理 ROS 在自然界及 NPs/MPs 表面生成的环境路径,构建 ROS 诱导的 NPs/MPs 分子裂解与官能团演变机制模型;重点探讨光照波长、氧浓度、聚合物结构等环境因子对老化过程的调控作用;进一步分析老化 NPs/MPs 在污染物迁移与生物氧化应激中的级联效应;展望 ROS 原位检测、多因子交互及跨尺度过程表征等关键技术的发展趋势。研究旨在突破以往单一因素研究的局限,建立“多源—多机制—多效应”耦合的 NPs/MPs 老化理论框架,为新污染物生态风险评价与 ROS 调控型污染治理策略提供理论基础和技术支撑,具有重要的科学价值与实践意义。

1 微纳塑料的老化过程

NPs/MPs 具有难降解的特性,但在自然环境中,

它们会受到光老化、热老化、机械老化和生物老化等多种外界作用的影响^[8],导致其表面特性、微观结构以及颜色、大小、形态、结晶度等理化性质发生变化,增加塑料添加剂释放风险。

NPs/MPs 在环境中的老化过程会显著改变其物理和化学特性,包括表面形态和比表面积(见表1)^[9-17]。研究^[10,14-17]表明,紫外照射使聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等 NPs/MPs 表面出现裂纹、褶皱、薄片剥落或孔隙增多等现象。此外,多项研究^[10-13,18]表明,高温、化学试剂(如硝酸)和生物作用等因素,可协同加剧 NPs/MPs 表面形态劣化[如 PS、PVC、PE 等多种 NPs/MPs 经上述因素作用后,表面均呈现粗糙化特征(裂纹、褶皱、碎屑生成等)],并伴随氧化现象。这类变化主要由机械力破坏与氧化降解共同驱动,且无结晶区域的 NPs/MPs 因结构稳定性更差,比结晶区域更易发生降解。

官能团是决定有机化合物化学特性的关键原子或原子团,它们是有机分子化学反应的主要活性位点(见表2)^[19-25]。研究表明,在 NPs/MPs 老化过程中,其表面官能团会发生显著改变,这将进一步影响其化学特性^[23]。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析^[10,22,24]证实,老化 NPs/MPs 的 FT-IR 光谱中亚甲基($-\text{CH}_2-$)

基团峰的强度显著降低,同时 PS 及 PP 等表面羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)等含氧官能团显著增加且整体氧含量上升,这一现象可能是由于 NPs/MPs 在光老化过程中,碳氢键($\text{C}-\text{H}$)裂解形成过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)。这些自由基随后与周围环境中的氧分子反应,形成氢过氧基团(ROOH),最终分解为 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 等含氧官能团。此外,通过 FT-IR 分析进一步发现,不同类型 NPs/MPs 经不同老化处理方式后均呈现含氧官能团显著增加的共性特征,如苯乙烯-丁二烯-橡胶(SBR)、聚乳酸(PLA)、PS 等材料在光 Fenton 反应、高温等老化条件下,其表面 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等含氧官能团的含量及对应红外吸收峰强度均随老化时间延长而显著上升^[19-21,25-26]。这些都共同印证了老化过程中含氧官能团生成的普遍性。综合以上研究,NPs/MPs 的老化过程主要表现为化学氧化反应。在此过程中,NPs/MPs 经历了氧化和无规则断链,逐步由高分子向低分子转变,并生成一系列饱和及不饱和含氧官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$)。不同老化方式通过差异化的氧化路径导致官能团类型、含量及分布的显著差异,其中光老化^[20-21]和热老化^[22,25]以含氧官能团为主,化学试剂老化侧重羧基引入^[11],生物老化则伴随羟基、羰基等生成^[8]。

表1 不同类型微纳塑料老化前后表面形态变化描述

Table 1 Surface morphology of different types of micro- and nanoplastics before and after aging

微纳塑料类型	扫描电子显微镜(SEM)图像		比表面积变化特征	数据来源
	初始	老化		
聚氯乙烯(PVC)	均匀、光滑、圆润	出现裂纹、凹痕、粗糙	增大	文献[9-10,13]
聚乙烯(PE)	均匀、光滑	出现粗糙、褶皱、颗粒氧化	增大	文献[9,11,14]
聚丙烯(PP)	均匀、光滑	出现粗糙、裂纹、薄片脱落	增大	文献[9,14-15]
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	相对均匀、光滑	出现粗糙、裂纹、褶皱、片状脱落	增大	文献[9,16]
聚苯乙烯(PS)	均与、光滑、圆润	出现粗糙、裂纹、片状剥落	增大	文献[9-10,12,14,17]

表2 不同类型微纳塑料老化后官能团的变化

Table 2 Changes in functional groups of various micro- and nano plastics induced by aging

微纳塑料类型	傅里叶变换红外光谱(FT-IR)	数据来源
聚苯乙烯(PS)	有羟基和羰基的吸收峰出现,聚苯乙烯表面出现新的含氧官能团	文献[21-25]
聚丙烯(PP)	老化后的聚丙烯羰基和氧含量增加	文献[22-23]
聚乳酸(PLA)	老化PLA在1 700~1 800 cm^{-1} 附近羰基官能团的吸收峰强度随老化时间的延长而明显增加	文献[20]
苯乙烯-丁二烯(SBR)	老化的SBR产生了含氧官能团,形成了强亲水性的羧基	文献[19,23]

2 活性氧介导的来源

2.1 自然来源

ROS 是驱动微纳塑料老化(如表面氧化、结构破碎与添加剂释放)的关键因素。为深入揭示其在老

化过程中引发表面形貌演变与官能团重构的作用机制,有必要系统梳理 ROS 的生成路径及其与 NPs/MPs 的相互作用过程。自然来源的 ROS 广泛存在于环境介质中,其主要生成机制包括大气光化学反应、土壤

氧化还原过程、生物代谢活动以及水体中金属催化反应等。这些 ROS 可通过诱导 NPs/MPs 分子链的断裂反应, 在其表面引入—OH、—COOH 等极性含氧官能团, 进而导致颗粒表面粗糙度增加、孔隙结构发育和比表面积扩大。这些理化性质的改变显著增

强了 NPs/MPs 对环境污染物 (如有机污染物、重金属等) 的富集与吸附能力, 放大了其生态风险。ROS 的生产途径多样, 包括大气反应、光敏化过程、紫外线 (UV) 辐射以及空气、土壤和水环境中的氧化还原反应 (见图 1)。

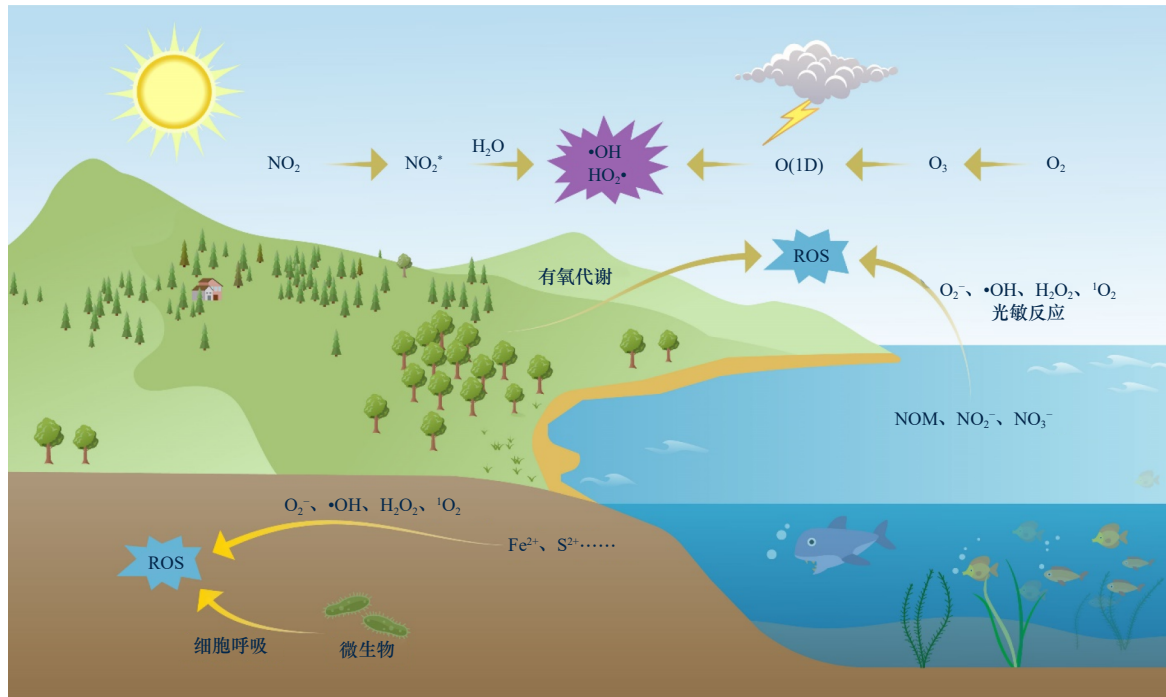


图 1 ROS 的环境来源示意

Fig.1 Environmental sources of ROS

ROS, 尤其是 $\cdot\text{OH}$, 主要来源于自然环境。 $\cdot\text{OH}$ 可以通过光化学过程 (如光 Fenton 反应和溶解有机物的光解) 产生。在土壤和沉积物中, 还原物如亚铁 [Fe(II)] 和硫离子 (S^{2-}) 与氧的反应也能产生 $\cdot\text{OH}$ ^[6]。Liu 等^[27] 通过研究黑麦草根际 ROS, 发现根分泌物中的水溶性酚类有氧化还原亚稳态性质, 能够促进 O_2^- 的生成; 生成的 O_2^- 易通过水解裂解产生 H_2O_2 , 进而通过光 Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$; 此外, 植物光合作用中叶绿体产生的 O_2^- 、水体中的微生物和植物活动, 以及溶解有机物的光解, 都是 ROS 的自然来源。

2.2 微纳塑料表面生成 ROS

NPs/MPs 在环境中会历经复杂的老化进程, 该进程受多种环境因素协同作用 (见图 2)。ROS 在 NPs/MPs 表面的生成是推动其老化的关键因素之一, 其产生机制包括化学、光化学和生物途径^[28]。紫外线辐射, 尤其是 UV 光, 能够通过光化学反应在 NPs/MPs 表面诱导高活性 ROS 形成, 如 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。这些高活性 ROS 能够引发链式反应, 导致聚合物的氧化和降解。此外, 在高温条件下, 无论是人为热处理还是环境温

度波动, 都可能通过部分聚合物的热氧化作用产生 ROS。NPs/MPs 在高温环境下的老化过程中, NPs/MPs 聚合物链断裂, 通过自由基链式氧化反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[23]。环境中的化学污染物, 如多环芳烃 (PAHs)、重金属和农药, 能够作为促氧化剂, 促进 NPs/MPs 表面 ROS 的生成。Yu 等^[29] 将 PS 分别置于含铅离子 (Pb^{2+})、铜离子 (Cu^{2+}) 的溶液中, 通过电子顺磁共振 (EPR) 光谱检测 ROS 种类及含量, 发现重金属离子通过光催化或电子转移反应, 促进水分子或溶解氧转化为 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。环境微生物, 包括细菌和藻类, 通过其细胞外酶 (过氧化氢酶) 的作用也能在 NPs/MPs 表面产生 ROS。这些 ROS 作为副产物, 进一步促进 NPs/MPs 的氧化和老化^[30]。微生物作用还包括对 NPs/MPs 的摄食消化和生物膜覆盖。在这一过程中, 微生物通过分泌酶类物质分解聚合物链, 同时在 NPs/MPs 表面形成生物膜, 从而影响其化学性质和生物效应。综上所述, 多种机制共同作用于 NPs/MPs 表面, 促进 ROS 产生, 加速其老化和降解过程。这些 ROS 不仅改变了 NPs/MPs 的物理化学性质 (如表面粗糙度和官能

团增加),还增强了其对污染物的吸附能力,进而对环境

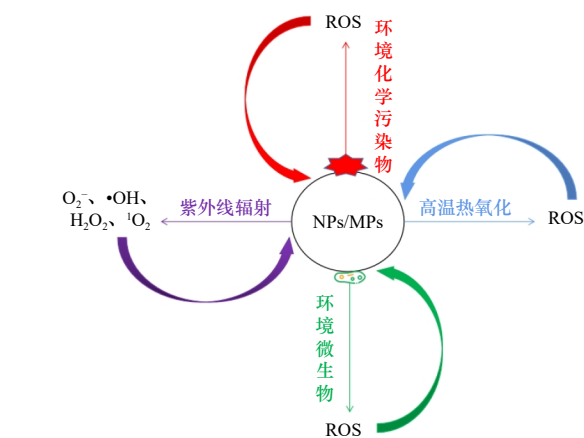


图2 NPs/MPs 表面 ROS 生成机制

Fig.2 ROS generation on the surface of NPs/MPs

3 活性氧介导微纳塑料老化机制

NPs/MPs 在自然环境中的老化现状已如上述,而 ROS 在这一老化过程中发挥着关键作用,ROS 介导的 NPs/MPs 老化以链式反应驱动的氧化降解为核心,其机制呈现多路径协同特征,受 ROS 反应活性和环境因子的共同调控^[31]。高反应活性的 ROS 通过引发“聚合物自由基生成-碳链断裂-低分子碎片化”的链式反应,直接破坏 NPs/MPs 分子骨架。首先,研究发现,聚合物自由基与 ROS 反应导致聚合物链断裂,形成更短的片段^[32]。这一过程削弱了聚合物结构,使 NPs/MPs 更易受到物理力(如机械应力或紫外线辐射)的影响,最终导致其破碎和尺寸减小。该过程本质是 ROS 通过氧化作用瓦解聚合物的共价键网络,为 NPs/MPs 的物理老化提供化学基础。其次,光和热会影响 ROS 理化性质,显著影响老化的方向与效率,其中·OH 在热的作用下会攻击 PS 等聚合物的 C—H 键,引发氧化反应形成叔烷基自由基,进而与氧反应生成 ROO· 和—COOH。同时·OH 还能分解叔烷基自由基,形成酚类物质,这些物质随时间进一步氧化成酮类物质。在特定波长光照下,聚醚砜(PES)和聚苯砜(PPSU)及其他含硫 NPs/MPs 会与·OH 反应生成双酚类硫等特征产物^[33]。此外,在特定波长光照还能激发·OH 和¹O₂ 活性,促使其攻击聚合物,引发表面开环与官能化反应^[34]。

上述研究揭示了 ROS 介导的 NPs/MPs 老化机制呈现多路径协同特征,其核心过程通过链式反应驱动聚合物化学结构改变,ROS 通过链式反应引发 NPs/MPs 分子链断裂,而光热条件通过调控 ROS 活性影响官能团生成路径。该多因素协同作用最终导致 NPs/MPs

表面粗糙度增加、含氧官能团富集,进而强化其环境行为与生物毒性。

4 活性氧自由基介导微纳塑料老化的影响因素

ROS 是一个包含多种高反应性分子的总称,其中 ROS 自由基作为 ROS 的一个子集,以其未配对电子和高反应性在化学转化中尤为关键。NPs/MPs 以前体形式依赖不同 ROS 自由基,存在多种反应机制。PS 是老化研究中常用的 NPs/MPs 之一,因其支链中含有苯环,苯环可以作为光敏基团被光直接激发。Liu 等^[35] 通过 PS 光老化研究发现,这种激发能力不仅促进 ROS 自由基产生,从而引起 MP 表面氧化,还能通过光敏反应增加其他惰性塑料周围 ROS 自由基含量,实现共氧化。不同官能团修饰的 NPs/MPs 在 ROS 调控方面表现出截然不同的能力。例如,氨基酸及结合氨基酸的¹O₂ 反应速率研究表明,氨基官能团猝灭¹O₂ 的速率为 10⁷ mol/(L·S),羧基官能团猝灭¹O₂ 的速率为 10⁶ mol/(L·S)^[36]。NPs/MPs 的形状和大小也在调节自由基方面起重要作用。尺寸越小的 NPs/MPs 可以为 ROS 自由基的生成提供更多的活性位点,导致其对生物体产生更高的氧化毒性,尤其是 NPs,在无辐射的环境条件下也能产生 ROS 自由基^[37]。

不同光照条件对 NPs/MPs 的老化效率和转化过程有不同影响。在水环境中,当 UV 波长小于 290 nm 时,光能大于 NPs/MPs 的键能,导致化学键通过直接光老化过程断裂^[38]。当光能等于键能时,光能被 NPs/MPs 的发色团吸收,并通过间接光老化将能量转移到聚合物分子链上生成聚合物自由基(R)^[39]。不同波长、不同能级的 UV 光会控制 NPs/MPs 表面受光激发的 ROS 产率,ROS 浓度随光照时间和光照强度的增加而增加,Lin 等^[40] 在紫外诱导 NPs/MPs 表面降解中,发现真空紫外线的·OH 激发能力远超长波紫外线(UVA)、中波紫外线(UVB)和短波紫外线(UVC)等常规 UV。与 UVA 和 UVB 相比,UVC 促进 ROS 自由基生成的能力更强,NPs/MPs 老化效率更高。在对 PS 进行为期 2 年的紫外线照射老化实验中发现,UVA 和 UVB 在 ROS 自由基生成能力方面没有明显差异^[41]。这些现象表明,受到波长越短的 UV 光照射时,NPs/MPs 表面 ROS 自由基生成效率越高,NPs/MPs 光老化过程越快。

氧在 NPs/MPs 表面扩散会加速老化过程。可使用氮气(N₂)吹扫溶液去除溶解氧,同时降低·OH 的浓度,以减缓 NPs/MPs 表面的氧化老化进程。Li 等^[42] 采用上述方法对乙酰氨基酚的光敏降解进行研究,结果表明,激发态三重态聚苯乙烯(³PS*)浓度增加,而

O₂ 浓度大幅降低。此外, 研究发现, 在缺氧-好氧交替条件下对 PS 在沉积物中进行老化时, 与 0、180 μmol/L 氧化条件相比, >0~130 μmol/L 氧化条件下沉积环境中 NPs/MPs 的 ·OH 产率和 NPs/MPs 的老化程度均较高^[43]。

综上所述, ROS 介导的 NPs/MPs 老化过程受多因素协同调控, 其作用机制呈现显著的层级化特征。从化学结构看, NPs/MPs 中苯环类光敏基团通过光激发促进 ROS 生成, 而氨基(—NH₂—)、—COOH 等官能团对¹O₂ 的猝灭速率存在数量级差异, 这种分子层面的反应活性差异直接影响自由基的稳态平衡。在此基础上, 物理特性的尺度效应进一步强化了这种调控——纳米级 NPs/MPs 因比表面积优势提供更多活性位点, 使其氧化毒性较常规颗粒显著提升。当聚焦环境驱动因素时, 光照条件表现出波长依赖性: 波长小于 290 nm 的紫外光可直接引发化学键断裂, 其中 UVC 等短波紫外因更强的 ·OH 激发能力, 显著加速自由基生成与老化进程。值得注意的是, 氧浓度通过调控自由基链式反应速率形成独特的阈值效应——在缺氧-好氧交替环境中, 0~130 μmol/L 氧化条件下的 ·OH 产率及 NPs/MPs 老化程度显著高于极端氧浓度环境, 揭示了氧化还原电位对老化动力学的非线性

性调控机制。

5 老化微纳塑料中活性氧自由基对环境污染物的作用

5.1 有机污染物

NPs/MPs 在与有机污染物相关的化学反应方面起到重要作用。在光化学反应过程中, NPs/MPs 表面成为许多 ROS 自由基相关反应的高反应性位点, 对环境污染物的降解产生显著影响(见表 3)^[33,44-48]。NPs/MPs 表面产生的 ROS 自由基具有高氧化电位, 会对有机污染物产生强烈降解作用。2022 年的研究^[44]发现, 老化 PS 产生的 ROS 自由基可调节蒽和芘的光化学反应途径, PS 通过调节 ROS 自由基攻击光降解产物, 从而促进蒽光降解, 同时抑制芘光降解。Li 等^[33]对婴儿奶瓶衍生 NPs/MPs 光老化的研究中发现, ROS 自由基可引发婴儿奶瓶衍生 NPs/MPs 渗滤液分子的重组反应, 硫醚键和芳香环在 ROS 作用下, 硫醚键首先被氧化为亚砷(—SO—)或砷(—SO₂—), 引发芳香环断裂并释放硫自由基中间体, 该中间体进一步驱动相邻苯环偶联重组产生更多具有更高毒性的生物毒性双酚类硫。可以得出, NPs/MPs 相关自由基影响有机污染物环境行为的关键因素是污染物和 NPs/MPs 的类型和结构。

表 3 老化微纳塑料相关活性氧自由基对环境污染物的影响

Table 3 The impact of ROS associated with aged micro-nano plastics on environmental pollutants.

污染物类型	作用机制	影响因素	备注	数据来源
有机污染物	NPs/MPs 表面自由基凭借高氧化电位, 直接矿化或通过能量转移降解有机污染物	污染物和 NPs/MPs 的类型和结构	NPs/MPs 表面 ROS 自由基自身及污染物类型结构差异, 对有机污染物光化学反应及毒性有显著影响	文献[33,44]
药物	NPs/MPs 作为光敏剂, 通过产生氧化自由基或 EPFRs 能量转移, 直接矿化药物污染物	药物污染物的分子量和结构	含光敏结构的 NPs/MPs 可影响药物污染物和惰性 NPs/MPs 光化学反应	文献[45-46]
重金属	一是 NPs/MPs 相关自由基通过氧化还原反应改变重金属离子的价态; 二是自由基反应改变有机金属的分子结构	NPs/MPs 的还原性或氧化潜力, 添加剂的存在	原始 NPs/MPs 呈还原性, 老化 NPs/MPs 氧化潜力更高	文献[47-48]

5.2 药物

目前关于 NPs/MPs 产生的 ROS 自由基的研究主要集中在药物污染物上(见表 3)^[33,44-48]。此类污染物通常是大分子量有机物, 含有发色团的 NPs/MPs 可以作为光敏剂, 通过产生氧化 ROS 自由基直接矿化这些物质, 或通过环境持久性自由基(EPFRs)进行能量转移, 从而促进药物降解。Liu 等^[45]研究发现, 老化 PS 通过产生 EPFRs 诱导 ROS 产生, 进而促进了磺胺甲基噻的降解。然而, 后续研究发现, 老化 PS 并不能促进所有药物污染物的降解; 溶解的发色团也可能通过屏蔽光和竞争光子的机制, 抑制磺胺甲恶唑向³PS^{*}转化^[46]。此外, 具有光敏基团的 NPs/MPs 还可

以通过促进 ROS 自由基的产生, 加速其他相对光惰性 NPs/MPs 的降解。上述研究表明, 药物污染物和惰性 NPs/MPs 可能受到部分具有的光敏结构的 NPs/MPs 在光化学反应中的影响。

5.3 重金属

NPs/MPs 表面 ROS 自由基对重金属的影响具有重要意义, 这些 ROS 自由基主要通过两种方式影响重金属理化性质(见表 3)^[33,44-48]: ①通过氧化还原反应改变重金属离子价态。例如, Zhu 等^[47]对光老化酚醛树脂 NPs/MPs 和细胞毒性的研究发现, 由于共轭羰基、EPFRs 和 ROS 水平增强, 老化 NPs/MPs 往往具有更高的氧化电位。②通过 ROS 自由基的反应改变

有机金属的分子结构。例如, Zhang 等^[48]在模拟阳光下 PS 的水生毒性研究中, 发现在天然水中原始 NPs/MPs 在阳光照射下能够促进 O_2^- 生成, 同时由于 1O_2 、 $\cdot OH$ 和 $3ps^*$ 的抑制作用, 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 而老化 NPs/MPs 由于形成 1O_2 和 $\cdot OH$, 对 Cr 的还原能力有限。

6 活性氧自由基介导老化微纳塑料的生物毒性效应

6.1 单个微纳塑料

ROS 自由基能够诱导 NPs/MPs 发生化学变化, 从而影响其毒性。NPs/MPs 表面产生的 EPFRs 和 ROS 可引起机体氧化应激, 是影响生物活性的主要因素。EPFRs 可随环境介质进行长距离迁移, 这增加了生物体暴露于 EPFRs 的可能性和时长, 导致更多细胞受损。例如, 光老化轮胎磨损颗粒相关的 EPFRs 可导致细胞活力降低和氧化应激反应增强^[49]。Wang 等^[50]通过研究 PS 光降解对石斑鱼的毒性发现, 原始光氧化后的 PS 产生更多以氧为中心的 ROS 自由基, 对石斑鱼具有更高的肝毒性。Guimaraes 等^[51]在研究 NPs/MPs 对斑马鱼毒性的影响时发现, 淡水中自然老化 8 年的 NPs/MPs 能够加剧斑马鱼的细胞凋亡和增加坏死红细胞数量。Saborowski 等^[52]在对虾和 NPs/MPs 的研究中发现, 具有复杂系统的动物对 NPs/MPs 引起的 ROS 自由基氧化比单个细胞有更强的适应性, 它们都可以通过胃过滤 NPs/MPs 减少其进入中肠的数量, 并通过产生 ROS 自由基猝灭剂减少氧化应激。由此可见, NPs/MPs 的老化程度与其表面产生的 ROS 自由基活性、EPFRs 含量及毒性效应呈正相关, 且生物体对 NPs/MPs 诱导的氧化应激响应存在物种差异。

6.2 微纳塑料与污染物共存时的联合毒性效应

NPs/MPs 与污染物共存时对生物体产生的综合性毒性效应十分复杂, 它们之间可能表现为拮抗或协同作用, 这取决于具体的塑料和污染物类型。在拮抗作用方面, NPs/MPs 可清除污染物产生的 ROS 自由基, 间接降低对生物体的氧化作用, 或通过其表面产生的 ROS 自由基直接氧化降解有机污染物, 从而降低毒性。例如, Trevisan 等^[53]在 NPs/MPs 和斑马鱼线粒体能量的研究中, PS 和老化的 PP 可以与细胞内蛋白结合, 作为污染物产生的 ROS 的猝灭剂, 降低对斑马鱼的氧化毒性。Wang 等^[54]发现光老化 PS 作为光敏剂, 可增强西咪替丁和阿托伐他汀的光解作用, 降低毒性, 提高斜斑蝇的生长速度。在协同作用方面, NPs/MPs 产生的 ROS 自由基可以与污染物发生反应,

形成毒性更高的新污染物。例如, 在 PS 对淡水和人工海水中蒽、芘挥发、光降解和光致毒性的影响研究中, NPs/MPs 可以利用 $\cdot OH$ 攻击光降解副产物, 显著增加蒽和芘对山羊角硒和三角褐指藻的光致毒性^[44]。这种协同 ROS 自由基氧化作用也见于使用环丙沙星治疗大肠杆菌的老年 PS^[55]。上述研究表明, NPs/MPs 与污染物共存的毒性并非由单一因素调控, 污染物还可以诱导 NPs/MPs 表面产生 ROS 自由基而改变其生物毒性。

7 表征微纳塑料老化的技术

要深入解析 ROS 介导 NPs/MPs 老化的分子机制、环境调控规律及其生态效应, 关键在于发展多尺度、多维度的 NPs/MPs 老化表征技术体系, 需要多种表征技术综合分析 (见图 3)。光谱技术, 如 FT-IR 和拉曼光谱, 提供了对 NPs/MPs 化学成分变化的见解。这些技术能够识别和监测 NPs/MPs 在降解与老化过程中的表面变化、官能团变化、氧化反应以及其他化学性质。SEM 可对 NPs/MPs 表面进行高倍检查, 观察到降解引起的物理变化, 如表面侵蚀、裂纹和形态改变等^[56]。Saemi-Komsari 等^[57]通过 SEM 结合能量色散 X 射线能谱 (EDS) 对湿地特有底栖鱼类和入侵底栖鱼类摄食的 NPs/MPs 进行元素分析, 成功识别了 MPs 内元素的潜在化学变化。与 SEM 相比, 透射电子显微镜 (TEM) 提供了更高分辨率的成像, 有助于研究可视化聚合物晶体的变化^[58]。热重分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 等技术可以评估 NPs/MPs 的热特性^[59], 有助于监测失重、降解温度和熔化行为的变化, 提供降解和老化程度的指示。粒径分布分析通常通过纳米颗粒跟踪分析 (NTA) 技术进行, 有助于评估 NPs/MPs 粒径随时间的变化^[60]。化学分析方法,

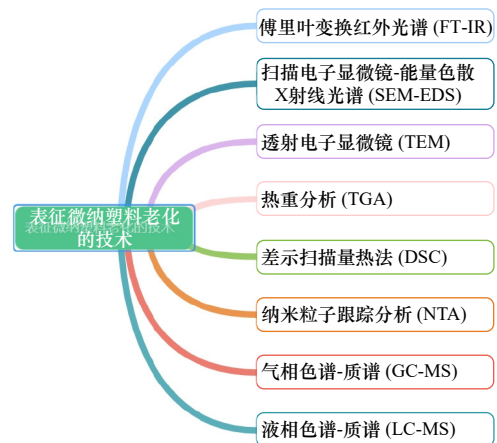


图 3 表征 NPs/MPs 老化的技术

Fig.3 Techniques for characterizing the aging of Nps/MPs

如气相色谱-质谱 (GC-MS) 和液相色谱-质谱 (LC-MS), 可以识别和量化与 NPs/MPs 老化相关的化学添加剂、降解产物和分解中间体^[61]。这些分析可用于评估 NPs/MPs 对生物体的不利影响。

8 结论与展望

a) ROS 在驱动微纳塑料老化及其环境行为转变中发挥着关键作用, 其可通过多种环境路径持续在微纳塑料表面生成, 诱导官能团重构与结构破碎, 增强其对污染物的吸附能力与生态风险, 展现出明显的多路径协同老化特征。

b) 微纳塑料老化过程中产生的 ROS 与环境中污染物之间存在复杂的相互作用, 可能导致污染物迁移行为改变及生物毒性增强。针对自然环境中 ROS 存在半衰期短、浓度低、易被淬灭等检测挑战, 建议基于电子顺磁共振 (EPR) 技术, 融合新型纳米传感器和荧光探针, 构建具备原位、实时、高灵敏特征的多类型 ROS 监测体系。

c) 当前研究对光老化路径依赖性较强, 需拓展风化、热氧化及生物老化等非光途径中 ROS 的生成机制与作用规律。建议结合分子动力学模拟与原位野外试验, 系统评估温度波动、微生物代谢等非光因素对 NPs/MPs 表面 ROS 产率的影响, 厘清复杂环境中 NPs/MPs 演化过程。

d) 针对 ROS 生成与降解的高度环境依赖性, 应量化 pH、温度、光强、氧浓度等多因子对 ROS 稳态的影响机制, 结合自由基链式反应理论, 构建涵盖分子—界面—环境尺度的老化速率预测模型。应特别关注极端环境 (如高盐、酸碱胁迫) 条件下 ROS 响应的非线性特征, 为 NPs/MPs 污染的区域化评估与风险管理提供理论支持与模型工具。

参考文献 (References):

- [1] WANG H L,GAO Z M,ZHU Q Z,et al.Overview of the environmental risks of microplastics and their controlled degradation from the perspective of free radicals[J]. *Environmental Pollution*,2024,355:124227.
- [2] LUO H W,LIU C Y,HE D Q,et al.Effects of aging on environmental behavior of plastic additives:migration,leaching, and ecotoxicity[J]. *Science of the Total Environment*,2022,849: 157951.
- [3] TU C,CHEN T,ZHOU Q,et al.Biofilm formation and its influences on the properties of microplastics as affected by exposure time and depth in the seawater[J]. *Science of the Total Environment*,2020,734:139237.
- [4] LIU S C,LI L Z,LIU S Z,et al.Reactive oxygen species-induced microplastics aging:implications for environmental fate and ecological impact[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*,2024, 173:117648.
- [5] LIU S C,WANG D X,ZHU C Y,et al.Effect of straw return on hydroxyl radical formation in paddy soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*,2021,106(1):211-217.
- [6] LIU S C,TAN M X,GE L Q,et al.Photooxidation mechanism of As(III) by straw-derived dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*,2021,757:144049.
- [7] CHEN Z,ZHANG Y L,XING R Z,et al.Reactive oxygen species triggered oxidative degradation of polystyrene in the gut of superworms (*Zophobas atratus* Larvae)[J]. *Environmental Science & Technology*,2023,57(20):7867-7874.
- [8] 苗令占,邓肖雅,杨铮,等.微塑料的老化过程、产物及其环境效应研究进展 [J]. *中国环境科学*,2023,43(11):6156-6171.
- MIAO L Z,DENG X Y,YANG Z,et al.Research progress on the aging process,leachates of microplastics and their environmental effects[J]. *China Environmental Science*,2023,43(11):6156-6171.
- [9] 马思睿,李舒行,郭学涛.微塑料的老化特性、机制及其对污染物吸附影响的研究进展 [J]. *中国环境科学*,2020,40(9):3992-4003.
- MA S R,LI S X,GUO X T.A review on aging characteristics, mechanism of microplastics and their effects on the adsorption behaviors of pollutants[J]. *China Environmental Science*,2020, 40(9):3992-4003.
- [10] ZHOU Z Q,SUN Y R,WANG Y Y,et al.Adsorption behavior of Cu(II) and Cr(VI) on aged microplastics in antibiotics-heavy metals coexisting system[J]. *Chemosphere*,2022,291:132794.
- [11] 薛日昕,张海祥,李廷杭,等.不同粒径农膜及老化方式对 Cd²⁺吸附的影响 [J]. *热带生物学报*,2020,11(3):301-309.
- XUE R X,ZHANG H X,LI T H,et al.Adsorption of cadmium by agricultural films with different particle sizes and aging methods [J]. *Journal of Tropical Biology*,2020,11(3):301-309.
- [12] GUAN J N,QI K,WANG J Y,et al.Microplastics as an emerging anthropogenic vector of trace metals in freshwater:significance of biofilms and comparison with natural substrates[J]. *Water Research*,2020,184:116205.
- [13] TANG C C,CHEN H I,BRIMBLECOMBE P,et al.Textural, surface and chemical properties of polyvinyl chloride particles degraded in a simulated environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018,133:392-401.
- [14] 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*,2018,628:740-747.
- [15] 范秀磊,常卓恒,邹晔锋,等.可降解微塑料对铜和锌离子的吸附解吸特性 [J]. *中国环境科学*,2021,41(5):2141-2150.
- FAN X L,CHANG Z H,ZOU Y F,et al.Adsorption and desorption properties of degradable microplastic for Cu²⁺ and Zn²⁺ [J]. *China Environmental Science*,2021,41(5):2141-2150.
- [16] WANG Q J,ZHANG Y,WANGJIN X X,et al.The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected

- by UV radiation[J].*Journal of Environmental Sciences*,2020,87: 272-280.
- [17] MAO R F,LANG M F,YU X Q,et al.Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals[J].*Journal of Hazardous Materials*,2020,393: 122515.
- [18] 曾祥英,王妹歆,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.
- [19] ZHAO C R,XU T,HE M,et al.Exploring the toxicity of the aged styrene-butadiene rubber microplastics to petroleum hydrocarbon-degrading bacteria under compound pollution system[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*,2021,227:112903.
- [20] FAN X L,ZOU Y F,GENG N,et al.Investigation on the adsorption and desorption behaviors of antibiotics by degradable MPs with or without UV ageing process[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2021,401:123363.
- [21] 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.
- [22] MÜLLER A,BECKER R,DORGERLOH U,et al.The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics[J].*Environmental Pollution*,2018,240:639-646.
- [23] 陈苏,刘颖,张晓莹,等.微塑料老化行为及其对重金属吸附影响的研究进展[J].*生态与农村环境学报*,2023,39(1):12-19.
CHEN S,LIU Y,ZHANG X Y,et al.Progress in the study on ageing behavior of microplastics and its effect on heavy metal adsorption[J].*Journal of Ecology and Rural Environment*,2023, 39(1):12-19.
- [24] 徐鹏程,郭健,马东,等.新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附[J].*环境科学*,2020,41(3):1329-1337.
XU P C,GUO J,MA D,et al.Sorption of polybrominated diphenyl ethers by virgin and aged microplastics[J].*Environmental Science*, 2020,41(3):1329-1337.
- [25] 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.
- [26] 李桂芳,王晓虹,张孟雨,等.典型水处理氧化过程中微塑料老化及有机物释放特征研究[J].*环境科学研究*,2024,37(2):308-315.
LI G F,WANG X H,ZHANG M Y,et al.Characterization of microplastic ageing and organic release in typical water treatment oxidation processes[J].*Research of Environmental Sciences*,2024, 37(2):308-315.
- [27] LIU J B,ZHU K C,ZHANG C,et al.Microscale spatiotemporal variation and generation mechanisms of reactive oxygen species in the rhizosphere of ryegrass:coupled biotic-abiotic processes[J].*Environmental Science & Technology*,2022,56(22):16483-16493.
- [28] XING R Z,CHEN Z W,SUN H Y,et al.Free radicals accelerate *in situ* ageing of microplastics during sludge composting[J].*Journal of Hazardous Materials*,2022,429:128405.
- [29] 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.
- [30] PROKIĆ M D,RADOVANOVIĆ T B,GAVRIĆ J P,et al. Ecotoxicological effects of microplastics:examination of biomarkers,current state and future perspectives[J].*TrAC Trends in Analytical Chemistry*,2019,111:37-46.
- [31] 李惠,杨林峰,刘佳佳,等.活化分子氧降解水中典型新污染物研究进展[J].*环境科学研究*,2021,34(12):2798-2810.
LI H,YANG L F,LIU J J,et al.Research progress of molecular oxygen activation for degradation of typical emerging contaminants in water[J].*Research of Environmental Sciences*, 2021,34(12):2798-2810.
- [32] ZHU K C,JIA H Z,ZHAO S,et al.Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation[J].*Environmental Science and Technology*,2019,53(14):8177-8186.
- [33] LI Y,LIU Y,LIU S D,et al.Photoaging of baby bottle-derived polyethersulfone and polyphenylsulfone microplastics and the resulting bisphenol S release[J].*Environmental Science & Technology*,2022,56(5):3033-3044.
- [34] YANG P,YANG W T.Surface chemoselective phototransformation of C-H bonds on organic polymeric materials and related high-tech applications[J].*Chemical Reviews*,2013, 113(7):5547-5594.
- [35] LIU P,LI H,WU J J,et al.Polystyrene microplastics accelerated photodegradation of co-existed polypropylene via photosensitization of polymer itself and released organic compounds[J].*Water Research*,2022,214:118209.
- [36] LUNDEEN R A,MCNEILL K.Reactivity differences of combined and free amino acids:quantifying the relationship between three-dimensional protein structure and singlet oxygen reaction rates[J].*Environmental Science & Technology*,2013,47(24):14215-14223.
- [37] TER HALLE A,LADIRAT L,GENDRE X,et al.Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris[J].*Environmental Science & Technology*,2016,50(11):5668-5675.
- [38] 吴霞,黄浩,石毅,等.水环境中微塑料光老化机制及影响因素研究进展[J].*科学通报*,2021,66(36):4619-4632.
WU X,HUANG H,SHI Y,et al.Progress on the photo aging mechanism of microplastics and related impact factors in water environment[J].*Chinese Science Bulletin*,2021,66(36):4619-4632.
- [39] QIU Y,ZHANG T,ZHANG P.Fate and environmental behaviors of microplastics through the lens of free radical[J].*Journal of Hazardous Materials*,2023,453:131401.
- [40] LIN J L,YAN D Y,FU J W,et al.Ultraviolet-C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics[J].*Water Research*,2020,186:116360.

- [41] OUYANG Z Z,ZHANG Z P,JING Y,et al.The photo-aging of polyvinyl chloride microplastics under different UV irradiations [J].*Gondwana Research*,2022,108:72-80.
- [42] LI Y Y,PAN Y H,LIAN L S,et al.Photosensitized degradation of acetaminophen in natural organic matter solutions:The role of triplet states and oxygen [J].*Water Research*,2017,109:266-273.
- [43] CHEN S S,YANG Y T,JING X Y,et al.Enhanced aging of polystyrene microplastics in sediments under alternating anoxic-oxic conditions [J].*Water Research*,2021,207:117782.
- [44] HUANG J L,DUAN P,TONG L,et al.Influence of polystyrene microplastics on the volatilization,photodegradation and photoinduced toxicity of anthracene and *Pyrene* in freshwater and artificial seawater [J].*Science of the Total Environment*,2022,819: 152049.
- [45] LIU S J,HUANG Z Q,YANG C,et al.Effect of polystyrene microplastics on the degradation of sulfamethazine:the role of persistent free radicals [J].*Science of the Total Environment*,2022, 833:155024.
- [46] ZHANG X S,SU H,GAO P,et al.Effects and mechanisms of aged polystyrene microplastics on the photodegradation of sulfamethoxazole in water under simulated sunlight [J].*Journal of Hazardous Materials*,2022,433:128813.
- [47] ZHU K C,JIA H Z,SUN Y J,et al.Enhanced cytotoxicity of photoaged phenol-formaldehyde resins microplastics:combined effects of environmentally persistent free radicals,reactive oxygen species,and conjugated carbonyls [J].*Environment International*, 2020,145:106137.
- [48] ZHANG J,WEI J T,HU T,et al.Polystyrene microplastics reduce Cr(VI) and decrease its aquatic toxicity under simulated sunlight [J].*Journal of Hazardous Materials*,2023,445:130483.
- [49] LIU Z,SUN Y J,WANG J Q,et al.*In vitro* assessment reveals the effects of environmentally persistent free radicals on the toxicity of photoaged tire wear particles [J].*Environmental Science & Technology*,2022,56(3):1664-1674.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] SABOROWSKI R,KOREZ Š,RIESBECK S,et al.Shrimp and microplastics:a case study with the Atlantic ditch shrimp *Palaemon varians* [J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022,234:113394.
- [53] TREVISAN R,VOY C,CHEN S X,et al.Nanoplastics decrease the toxicity of a complex PAH mixture but impair mitochondrial energy production in developing zebrafish [J].*Environmental Science & Technology*,2019,53(14):8405-8415.
- [54] WANG H J,LIN H H,HSIEH M C,et al.Photoaged polystyrene microplastics serve as photosensitizers that enhance cimetidine photolysis in an aqueous environment [J].*Chemosphere*,2022,290: 133352.
- [55] YIN L N,WU N N,QU R J,et al.Insight into the photodegradation and universal interactive products of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether on three microplastics [J].*Journal of Hazardous Materials*, 2023,445:130475.
- [56] HU X F,FENG X,JIANG C J,et al.Photoaging and release profile of acrylonitrile butadiene styrene microplastics under simulated solar radiation in water [J].*Journal of Environmental Management*, 2022,321:115997.
- [57] SAEMI-KOMSARI M,ESMAEILI H R,KESHAVARZI B,et al. Characterization of ingested MPs and their relation with growth parameters of endemic and invasive fish from a coastal wetland [J].*Science of the Total Environment*,2023,860:160495.
- [58] ALEMAN M M,GARDINER C,HARRISON P,et al.Differential contributions of monocyte - and platelet - derived microparticles towards thrombin generation and fibrin formation and stability [J].*Journal of Thrombosis and Haemostasis*,2011,9(11):2251-2261.
- [59] WU X W,LIU P,WANG H Y,et al.Photo aging of polypropylene microplastics in estuary water and coastal seawater:important role of chlorine ion [J].*Water Research*,2021,202:117396.
- [60] KIENDREBEOGO M,KARIMI-ESTAHBANATI M R, KHOSRAVANIPOUR-MOSTAFAZADEH A,et al.Treatment of microplastics in water by anodic oxidation:a case study for polystyrene [J].*Environmental Pollution*,2021,269:116168.
- [61] BRIDSON J H,GAUGLER E C,SMITH D A,et al.Leaching and extraction of additives from plastic pollution to inform environmental risk:a multidisciplinary review of analytical approaches [J].*Journal of Hazardous Materials*,2021,414:125571.

(责任编辑:周巧富)