张昊天,李沛钊,舒小华,等.弱动力水体中聚合物密度主导微塑料沉降行为:光老化程度与钙离子浓度的协同调控 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):440-449.
Zhang H T, Li P Z, Shu X H, et al. Polymer density dominates the sedimentation behavior of microplastics in weakly dynamic water bodies: Synergistic regulation by photoaging degree and concentration of calcium ion [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):440-449.

弱动力水体中聚合物密度主导微塑料沉降行为:光老化程度与钙离子浓度的协同调控

张昊天[1],李沛钊[1],舒小华[2],汝 旋[1],李宗宸[1],张 倩[1*] (1.桂林电子科技大学生命与环境科学学院,广西 桂林 541004;2.桂林理工大学环境科学与工程学院,广西 桂林 541006)

摘要：微塑料(MPs)在水体中的沉降行为受颗粒自身性质、光老化程度以及溶液化学条件的协同调控.现有研究忽视了不同类型老化 MPs 在喀斯特小水体中的沉降行为.通过模拟实验考察了聚苯乙烯(PS)、聚酰胺 6(PA6)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)3 种不同光老化程度的 MPs 在弱动力水体及不同 $CaCl_2$ 浓度环境中的沉降行为.结果表明,3 种 MPs 在纯水中的沉降比均随光老化程度的加深呈下降趋势,而在 $CaCl_2$ 环境中结果与之相反.相较于原始 MPs,老化 1000h 后的 MPs 在纯水中沉降比降低了 38.8%~56.0%,在 10mmol/L 和 100mmol/L$CaCl_2$ 环境中的沉降比分别提高了 23.8%~93.3%和 66.1%~357.1%.Ca^{2+}通过压缩 MPs 双电层降低颗粒间的静电斥力,还与老化后 MPs 表面含氧官能团桥接,这有利于颗粒间同质聚集从而促进其沉降.皮尔逊相关性分析与 DLVO 理论计算结果表明,Ca^{2+}桥接是调控老化前后 MPs 聚集沉降的重要外部因素.尽管光老化程度和盐离子会影响 MPs 沉降过程,但 3 种聚合物 MPs 的 Peclet 值小于 1 证明了材料密度是其沉降过程的主导因素.综上,聚合物密度主导 MPs 的沉降过程,光老化通过改变 MPs 表面含氧官能团和粒径分布调节颗粒间的相互作用,而 Ca^{2+}导致的双电层压缩和桥接效应则进一步影响 MPs 的聚集沉降行为.

关键词：微塑料；沉降行为；聚合物类型；光老化；多价阳离子
中图分类号：X524 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0440-10

Polymer density dominates the sedimentation behavior of microplastics in weakly dynamic water bodies: Synergistic regulation by photoaging degree and concentration of calcium ion.

ZHANG Hao-tian[1], LI Pei-zhao[1], SHU Xiao-hua[2], RU Xuan[1], LI Zong-chen[1], ZHANG Qian[1*] (1.School of Life and Environmental Science, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China；2.College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China).

China Environmental Science, 2026,46(1)：440~449

Abstract：The sedimentation behavior of microplastics (MPs) in water bodies is synergistically regulated by the intrinsic properties of the particles, the photoaging degree, and the chemical conditions of the solution. Existing studies have overlooked the sedimentation behavior for different types of aged MPs in karst small water bodies. Through simulation experiments, the sedimentation behavior of three types of MPs (polystyrene (PS), polyamide 6 (PA6), and polyethylene terephthalate (PET)) with different photoaging degrees wasinvestigated in weakly dynamic water bodies and environments with different concentrations of $CaCl_2$. The results showed that the sedimentation ratios of the three types of MPs exhibited a decreasing trend with the deepening of photoaging under pure water conditions,while the opposite result was observed in the $CaCl_2$ environment.Compared with pristine MPs, the sedimentation ratios of MPs aged for 1000h decreased by 38.8% to 56.0%in pure water. In contrast, the sedimentation ratios increased by 23.8% to 93.3% and 66.1% to 357.1% in 10mmol/L and 100mmol/L $CaCl_2$ solution, respectively. Ca^{2+} can compress the electrical double layer of MPs, reducing the electrostatic repulsion between particles. Simultaneously, It can also bridge with the oxygen-containing functional groups on the surface of aged MPs. These effects facilitate the homogeneous aggregation of particles, therebypromoting their sedimentation. The results of Pearson correlation analysis and DLVO theory calculations indicated that bridging of Ca^{2+} was an important external factor regulating the aggregation and sedimentation of MPs before and after aging. Although the photoaging degree and salt ions influenced the sedimentation process of MPs, the fact that Peclet values of the three polymer MPs were below 1demonstratedthat material densitywas the dominantfactor governing their sedimentation behavior. the sedimentation of MPs is primarily governed by polymer density. Photoaging regulates interparticle interactions by changing the oxygen-containing functional groups and size distribution of MPs. While the compression of the electrical double layer and bridging effects induced by Ca^{2+} further influence their aggregation and sedimentation behavior of MPs.

Key words：microplastics；sedimentation behavior；polymer type；photoaging；multivalent cations
收稿日期：2025-05-12
基金项目：广西八桂青年拔尖人才项目(桂人才办[2024]1);国家自然科学基金项目(52260030)

* 责任作者，教授, qzhang0613@guet.edu.cn

微塑料(MPs)经污水排放、地表径流、大气沉降等多种途径进入水环境[1-2].这类物质因化学性质稳定,难降解等特性,可在水体中长期滞留.同时,MPs的高比表面积与强吸附能力,使其极易成为环境污染物迁移的载体[3].这种复合污染不仅破坏水生生态系统平衡,更可能通过食物链富集威胁人类健康.因此,深入解析 MPs 在水体中的迁移规律和归趋过程,对保障生态安全具有重要意义.

沉降特性作为表征水环境中 MPs 颗粒迁移行为的重要特征之一,直接决定其在水体中的垂直分布[4].塑料颗粒的聚集沉降行为受其自身理化性质(如密度、官能团组成)和溶液化学条件(如离子强度)的协同调控[5-7].当 MPs 进入水动力平缓的水体(低流速、深水的河流或湖泊)时,MPs 的密度梯度呈现从水体表层向沉积物逐渐递增的分布特征[8].MPs颗粒间易相互聚集形成团聚体,这种形态变化通过改变颗粒的有效粒径,进而影响其沉降比[9-10].此外,自然环境中 MPs 的紫外光老化等过程会引发 MPs聚合物链断裂、表面官能团氧化及粗糙度增加.不仅如此,老化还会改变 MPs 的表面特性,影响其环境行为[11].光老化后的 PS-MPs 表面电负性增加,因此其在 NaCl 溶液中的稳定性提升[12].紫外辐照后PE-MPs 表面含氧官能团的增多,使其在一价电解质中的稳定性增强[13].无论是 MPs 电负性还是官能团变化都会通过影响水环境中颗粒稳定性而改变其沉降过程[14].值得注意的是,聚合物长链结构、官能团及活性氧生成能力的差异,都会导致不同聚合物的 MPs 在相同环境条件下呈现出老化异质性[15-17].然而,目前关于聚合物类型以及光老化对 MPs 聚集沉降行为影响的研究仍不充分.

湖泊因其低流速,弱湍流的水动力特征,显著延长了 MPs 的水力停留时间,从而成为 MPs 的重要储存库[18].相关研究表明,湖泊中的 MPs 赋存丰度明显高于河流和海洋[19].喀斯特地貌以碳酸盐岩为主.碳酸盐岩的风化和溶解作用使得喀斯特湖泊水体通常具有较高的 Ca^{2+}浓度[20-21].Ca^{2+}可能通过影响溶液水化条件来调控 MPs 聚集沉降.溶液化学条件对MPs 沉降的影响比颗粒本身的理化性质更为复杂.研究发现,溶液中较高的阳离子浓度有利于颗粒均匀聚集.与一价电解质(NaCl)相比,高价电解质($CaCl_2$,$MgCl_2$)显著降低了 PE-MPs 的稳定性,使其更容易发生聚集和沉降[13].然而,在相同的高价电解质条件下,$CaCl_2$ 仍然比 $MgCl_2$ 更有利于 MPs 聚集.这主要归因于 Ca^{2+}和 Mg^{2+}水合性质的差异[22].综上,前人对 MPs 聚集沉降已经开展了诸多研究,但在典型喀斯特弱动力水体中,聚合物类型和光老化程度对 MPs 沉降的影响研究仍存在不足.因此,系统阐明存在多价阳离子及弱水动力学条件下聚合物类型、光老化程度与聚集沉降行为的关系,对于理解光老化与水化因子交互下水体 MPs 的环境行为以及完善其归趋预测模型具有重要意义.

研究选择地表水中广泛存在的 3 种不同聚合物类型的 MPs(聚苯乙烯(PS)、聚酰胺 6(PA6)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))作为研究对象.PS、PA6 和PET 分别代表了不同污染场景(生活污染、纺织业污染、包装废弃物污染)中的 MPs,且它们在密度、结晶性和表面性质上均有差异.通过沉降实验考察了光老化、聚合物类型和二价钙离子对 MPs 沉降行为的影响机制.研究旨在解析光老化对不同类型 MPs 沉降过程的影响,阐明二价阳离子对光老化 MPs 聚集沉降过程中的作用机理,揭示弱动力水体中 MPs 的迁移归趋及关键驱动因子.研究结果将为理解 MPs 在水体环境中的复杂行为提供理论支撑,并为弱动力水体的 MPs 污染防控提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

3 种 MPs 颗粒(PS、PA6 和 PET)购买于东莞市特塑朗化工原料经营部,厂家提供的 3 种 MPs 密度分别为 1.05,1.15 和 1.37g/cm^3.MPs 经 150 目筛筛分后,通过粒度分析仪测定其粒径分布范围为 0.55~100μm,其中占比约 80%的颗粒集中分布在 10~30μm 区间.使用无水乙醇对 MPs 洗涤 3 次,随后用超纯水洗涤 3 次,在 40℃的条件下干燥后保存.$CaCl_2$(分析纯)购自上海易恩化学技术有限公司.参考相关文献,二价阳离子电解质储备液浓度范围通常在 2~200mmol/L 间[12].将 $CaCl_2$ 溶解,并通过 0.22μm 的滤膜过滤,得到浓度分别为 10mmol/L 和 100mmol/L 的电解质储备液,分别模拟富钙湖泊和极端高钙污染的封闭水体中的钙离子浓度.

MPs 老化实验在自制光老化箱中进行.使用辐射计(SM206-SOLAR,欣宝科技有限公司,中国上海)

测量老化实验使用的紫外灯(Philips TL-K40W10R, λ=365nm)照射到材料表面的光强度为 2.34mW/cm^2.该光强与中国广西壮族自治区桂林市晴朗夏日(25°19'16"N,110°25'7"E)地表测量的 UVA 相当.将 MPs 颗粒平铺在直径为 100mm 去盖培养皿中,然后置于紫外老化箱,每 6h 搅拌混匀再平铺以确保曝光均匀.根据前人研究的不同光老化时间对 MPs 形貌影响差异结果及老化阶段的考量[23-25],实验于选定光照时间点(200,400,600,800,1000h)取出样品,并于 4~6℃避光条件下保存.MPs 老化样品按老化时间命名.例如,原始 PS 记为 PS-0,老化 1000h 的 PA6 记为 PA6-1000,以此类推.

1.2 微塑料悬液的制备以及老化表征

称量 10mg MPs 分散于 100mL 不同 $CaCl_2$ 浓度电解质储备液中,制备浓度为 100mg/L 的 MPs 原悬浮液,将悬浮液在 5W、100Hz 的条件下超声 30min,使得 MPs 均匀分散在液体环境中.使用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-7610F, JEOL, Japan)观察老化前后 MPs 的表面形貌变化.采用傅里叶红外光谱(FT-IR)(Nicolet 6700, Thermo, US)分析 MPs 官能团变化.通过纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90, Malvern, UK)测量 MPs 流体力学粒径分布和电位.使用光学接触角测量仪(SDC-100S,晟鼎精密仪器有限公司,中国东莞)测量 MPs 的接触角.

1.3 原始与老化微塑料在不同溶液环境中的沉降动力学

沉降实验在室温 25℃下进行,通过两个独立沉降实验来评估紫外光老化和电解质对不同聚合物类型 MPs 沉降的影响:(1)为研究老化 MPs 的沉降动力学,设置不同老化时间的 MPs 分别分散至去离子水中,进行沉降实验;(2)水环境中的高价电解质会影响 MPs 的聚集沉降过程,将不同老化时间的 MPs 分散至 10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 电解质浓度环境中进行沉降实验,进一步探究 MPs 的沉降动力学.

在自然水域中 MPs 的浓度一般小于 1mg/L,为便于实验观察和仪器分析,实验使用了相对高浓度的 MPs(100mg/L)进行[14].沉降实验中,MPs 悬液在 100mL 比色管中超声处理均匀分散 30min 后,立即取 4mL 悬浮液置于比色皿中,将比色皿放置于紫外-可见分光光度计中进行不受干扰的自然沉降.对悬浮液进行全波长扫描,在特定波长处可得到最大吸光度值.在最大吸光度波长下动态监测 MPs 悬液吸光度变化,设置紫外-可见分光光度计每 5min 自动监测 MPs 悬液浓度一次,监测总时长为 1h[13-14].

MPs 的沉降比(R)作为时间 t(min)的函数,由式(1)计算得到,以表示 MPs 在沉降过程中的浓度变化.

$$R=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中:C_0 是初始 MPs 浓度(mg/L);C_t 是 MPs 浓度(mg/L)在 t 时悬液上清液 MPs 浓度,C_t 根据 MPs 浓度和吸光度之间的校准曲线计算得出.

1.4 DLVO 理论的相互作用能计算

DLVO 理论用于评估塑料颗粒之间的表面相互作用能.采用球-球碰撞模型,用于辅助分析不同水环境因素影响下 MPs 的沉降机制.DLVO 理论由两部分组成(式 2),一部分是由具有吸引力的范德华相互作用 E_{vdw},另一部分是具有斥力的静电双电层相互作用 E_{edl}.两颗粒间的范德华引力通过式(3)进行计算,真空中 MPs 的 Hammack 常数通过式(4)进行计算.

$$E_{DLVO}(h)=E_{vdw}(h)+E_{edl}(h) \tag{2}$$

$$E_{vdw}(h)=-\frac{A_{132}d_p}{6h}(1+\frac{14h}{\lambda})^{-1} \tag{3}$$

$$A_{132}=(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}}-\sqrt{A_{33}}) \tag{4}$$

式中:d_p 为颗粒的流体动力学直径(nm);h 为两个相互作用颗粒间的距离(nm);λ 为反应的特征波长(100nm);A_{132} 为胶体-水-MPs 颗粒表面体系的 Hamaker 常数;A_{11} 和 A_{22} 为微塑料的 Hamaker 常数,当两种颗粒为同类物质时,$A_{11}=A_{22}$;A_{33} 为水的 Hamaker 常数(3.7×10^{-20}J).

MPs 颗粒胶体间的静电斥力通过式(5)进行计算.

$$E_{edl}(h)=0.5\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d_p\left\{2\psi_1\psi_2\ln\frac{1+e^{-\kappa h}}{1-e^{-\kappa h}}+(\psi_1^2+\psi_2^2)\ln\left(1-e^{-2\kappa h}\right)\right\} \tag{5}$$

式中:ε_0 为真空介电常数,8.854×10^{-12}C/(V·m);ε_r 为水的介电常数,78.5;ψ_1 和 ψ_2 是颗粒 1 和颗粒 2 的表面电位.使用测定的 zeta 电位代替 MPs 颗粒表面电位.κ 是 Debye 长度的倒数(m^{-1}),由式(6)计算.

$$\kappa=\sqrt{\frac{1000e^2\sum n_{j0}z_j^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}} \tag{6}$$

式中:z_j 为离子价;e 是电子的电荷,1.602×10^{-19}C;n_{j0} 为溶液中离子数;k_B 是玻尔兹曼常数 1.38×10^{-23}J/K;其中 T 为绝对温度,取 298.15K.

2　结果与讨论

2.1　原始和老化微塑料的表征

光老化前后 PS、PA6 和 PET 3 种 MPs 的表面形貌见图 1(a~f).3 种 MPs 呈现出明显的不规则颗粒状.在经历 1000h 的光老化后,3 种 MPs 表面都出现不同程度的褶皱和裂痕.与此同时,光老化使得 MPs 粒径产生变化.随着老化时间的增加,MPs 尺寸分布逐渐趋向于较小粒径(图 1(g~h)).图 2 为不同光老化时间后,MPs 在去离子水以及不同浓度 $CaCl_2$ 溶液中的 zeta 电位.结果表明,随着光老化时间的递增,不同溶液环境中 PS、PA6 和 PET 的电负性都呈增加趋势,产生该现象的原因可能是由于老化 MPs 表面产生了含氧官能团所导致的[12].

原始及光老化后 MPs 表面官能团的变化结果见图 3.PS 在 2920 和 1446cm^{-1} 位置的吸收峰为亚甲基反对称和对称拉伸震动;在 1604 和 1492cm^{-1} 处的吸收峰表示苯环上 C=C 键的拉伸振动;695 和 756cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上氢原子的拉伸振动[26];1724cm^{-1} 处新出现的吸收峰是羰基(C=O).PA6 在 2866 和 2936cm^{-1} 出现 C−H 拉伸振动以及在 1458 和 1370cm^{-1} 位置弯曲振动的吸收峰;而酰胺基团三组主要的特征峰[27-28]分别是:(1)NH 在 3303cm^{-1} 的 H 键拉伸以及 3083cm^{-1} 处 NH 的弯曲震动;(2)在 1644cm^{-1} 附近出现与羰基(C=O)拉伸震动的吸收峰;(3)在 1543cm^{-1} 的吸收峰与 NH 单取代酰胺弯曲以及 C−N 弯曲有关.PET 的典型特征峰位于 722,869,1101 和 1722cm^{-1},分别与酯键的 C−O、芳环基团的 CH、羰基或酮基团有关;2952cm^{-1} 是甲基特征峰,3304cm^{-1} 产生−OH 的特征峰[29].经历紫外光照后,3 种 MPs 表面与羰基相关的吸收峰均随老化时间的延长发生变化,表明光照使得 MPs 产生明显的氧化.羰基指数(CI)作为定量评估 MPs 老化程度的指标,能有效反映老化过程中 MPs 的性质变化[30].表 1 显示,MPs 的 CI 值(PS(1642cm^{-1}/1448cm^{-1})、PA6(1644cm^{-1}/2936cm^{-1})、PET(1722cm^{-1}/721cm^{-1}))均随着光照时间的增加而逐渐升高.相较于原始 MPs,老化 1000h 后 PS、PA6、PET 的 CI 值分别从 0.24,1.82,1.83 增加至 1.52,1.98,2.67,其中 PS 受光老化的 CI 值变化更剧烈.综合来看,MPs 在老化过程中产生更多的含氧官能团,而紫外照射后其接触角减小(表 2)的现象进一步佐证了这一结论[31].

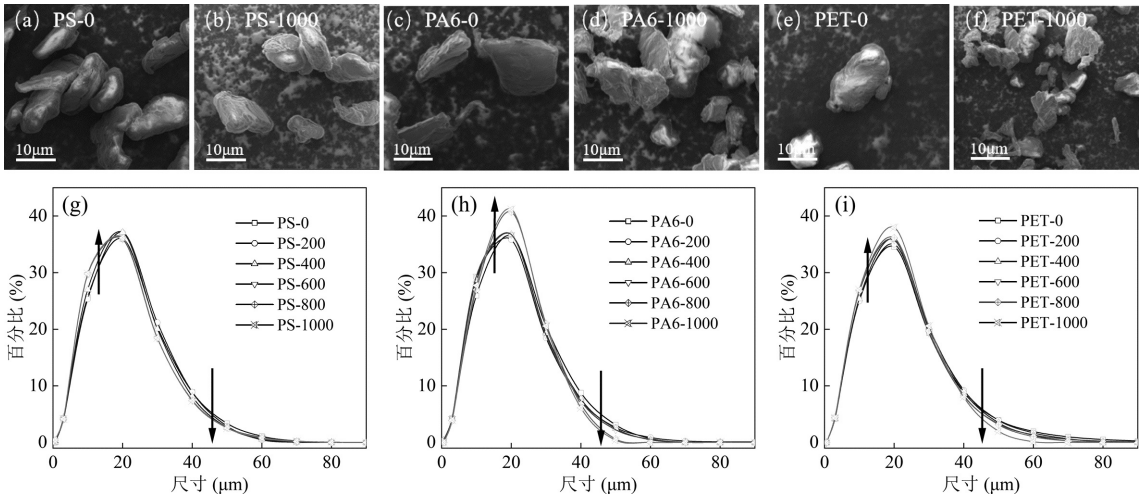


图 1　3 种微塑料光老化前后的 SEM 和粒径分布

Fig.1　SEM and particle size distribution for three types of microplastics before and after photoaging

表 1　微塑料老化前后的羰基指数(CI)

Table 1　The CI of MPs before and after aging

聚合物类型	老化时间(h)					
	0	200	400	600	800	1000
PS	0.24	0.33	0.73	0.87	1.30	1.52
PA6	1.82	1.93	1.96	1.96	1.96	1.98
PET	1.83	2.34	2.33	2.55	2.63	2.67

表 2　微塑料老化前后的接触角(°)

Table 2　Contact angles of MPs before and after aging

聚合物类型	老化时间(h)					
	0	200	400	600	800	1000
PS	140.18	136.70	127.04	122.01	118.89	113.83
PA6	128.23	123.39	118.76	95.93	92.17	85.20
PET	131.98	125.02	119.72	113.89	111.66	99.79

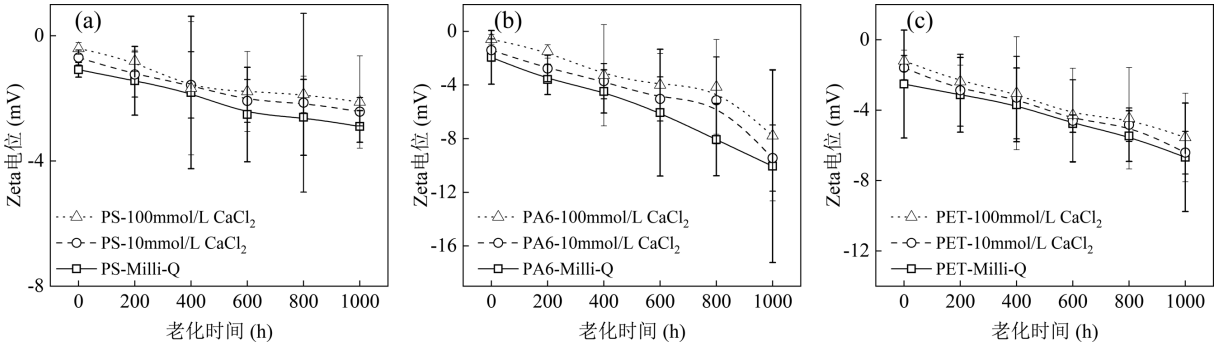


图 2 纯水、10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 条件下不同光老化时间微塑料的 zeta 电位

Fig.2 Zeta potential of microplastics with different photoaging times in pure water, 10mmol/L and 100mmol/L $CaCl_2$

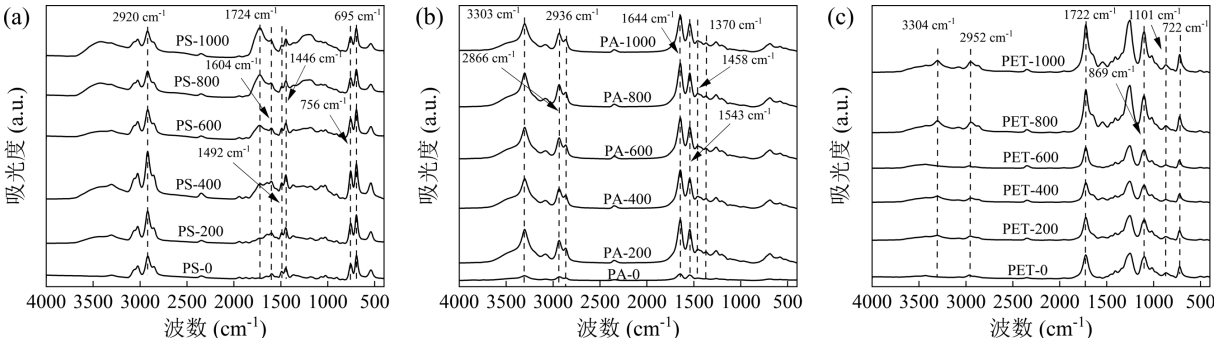


图 3 不同光老化时间微塑料的 FT-IR 表征

Fig.3 FT-IR characterization of microplastics with different photoaging times

2.2 微塑料的沉降行为

2.2.1 光老化对微塑料沉降行为的影响 为探究光老化对 MPs 沉降行为的影响,采用不同老化程度的 MPs 于去离子水中进行沉降实验.图 4 为 PS、PA6 和 PET 在不同老化时间后的沉降结果.在去离子水中,原始 PS-0、PA6-0 和 PET-0 的沉降比分别为 0.25,0.49 和 0.60,而随光老化时间的延长沉降比逐渐降低.老化 1000h 后 PS-1000、PA6-1000 和 PET-1000 的沉降比分别降低至 0.11,0.30 和 0.33,该趋势与 Xu 等[32]的研究结果类似.MPs 在光老化过程中生成羟基、羧基等含氧官能团,导致 MPs 的 zeta 负电位增加(与图 3 结果一致)[12],从而增强 MPs 颗粒间静电斥力,减小 MPs 同质聚集,降低 MPs 沉降比[32].此外,老化 MPs 表面因官能团衍生形成的分子空间位阻效应也提升了颗粒分散稳定性,含氧官能团在水溶液中的去质子化作用进一步加剧静电排斥[12,33].老化过程中 MPs 的接触角减小,亲水性增强(表 2).因此 MPs 水合层厚度增加,水合排斥力增强进一步抑制颗粒团聚,从而导致 MPs 沉降比降低[34-35].

沉降比曲线结果表明 MPs 在去离子水中的沉降动力学特征依赖于 MPs 类型.例如,PA6-0 和 PET-0 在沉降开始后的 600s 内分别完成总沉降量的 50%、67.85%,至 1200s 时累计沉降比进一步提升至 51.22%、73.17%.然而,PS-0 在相同时间节点的沉降比仅为 35.29%、47.06%,表现出滞后的沉降速率.这一现象与 3 种 MPs 自身的密度相关($\rho_{PS}<\rho_{PA6}<\rho_{PET}$),密度越低的 MPs 沉降速率越滞后.低密度 MPs 在进入水环境以后,难以在水体中快速沉降并在水层长期滞留,这可能会延长 MPs 的环境暴露周期,进而放大 MPs 的生态风险.

2.2.2 老化过程与 $CaCl_2$ 浓度对微塑料沉降行为的综合影响 图 5 对比了 MPs 在 10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 电解质溶液中随光老化时间变化的沉降行为.总体而言,MPs 在 $CaCl_2$ 溶液中的沉降速率随光老化时间的增加呈上升趋势.当沉降时间达到 3600s 时,光老化前后的 PS、PA6 和 PET 在 10mmol/L $CaCl_2$ 溶液中的沉降比分别从 0.15,0.35 和 0.42 提升至 0.29,0.55 和 0.52.而在 100mmol/L $CaCl_2$ 溶液中,当沉降时间达到 3600s 时其沉降比分别从 0.07,0.33 和 0.31 提升至 0.32,0.55 和 0.60.通过对比不同浓度 $CaCl_2$ 溶液中 MPs 老化前后的沉降比,发现高浓度 $CaCl_2$ 条件能促进老化 MPs 的沉降行为.相关

研究报道 Ca^{2+}可以压缩 MPs 表面双电层,使得颗粒间静电斥力减少,导致其同质聚集率显著增加,从而提高 MPs 沉降比[14].而紫外光老化诱导 MPs 表面生成的含氧官能团与 Ca^{2+}桥接进一步促进 MPs 的聚集沉降[12].本研究中,老化后 MPs 的红外光谱结果已证明,光老化后 PS、PA6 和 PET 表面的羧基、羟基等含氧官能团均增加(图 3),且老化使得 MPs 的 zeta 电位更负(图 2).因此溶液中的 Ca^{2+}可通过静电吸引和配位作用吸附至负电位点,中和 MPs 表面负电荷,从而削弱了 MPs 颗粒间的静电排斥.且 Ca^{2+}可同时桥接两个 MPs 颗粒表面含氧基团,形成“MPs−Ca^{2+}−MPs”结构,促进颗粒间的聚集沉降.之前研究表明,多种离子共存的自然水生环境中,Ca^{2+}诱导 MPs 聚集效率优于一价阳离子 K^{+}[36].即使同为二价阳离子,Ca^{2+}诱导 MPs 聚集效率也强于 Mg^{2+}[37],这与离子电荷密度和水合半径特性密切相关.

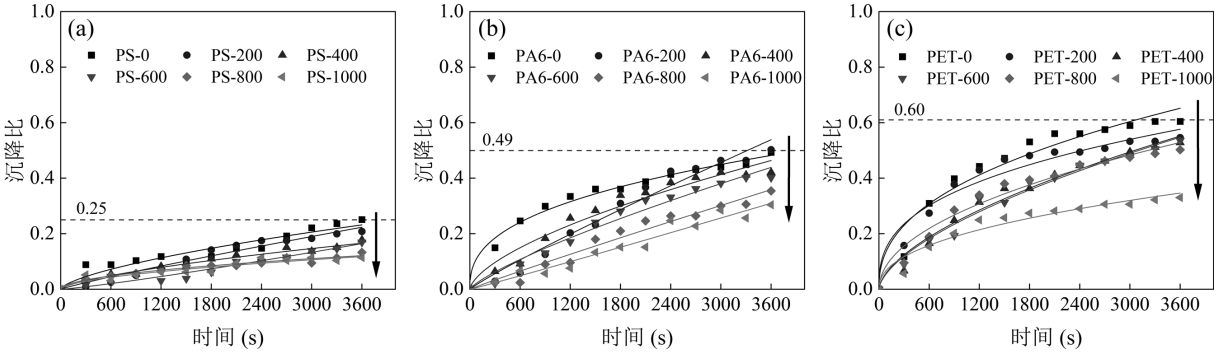


图 4　不同光老化时间微塑料在纯水中的沉降比

Fig.4　Sedimentation ratios of microplastics in pure water with different photoaging times

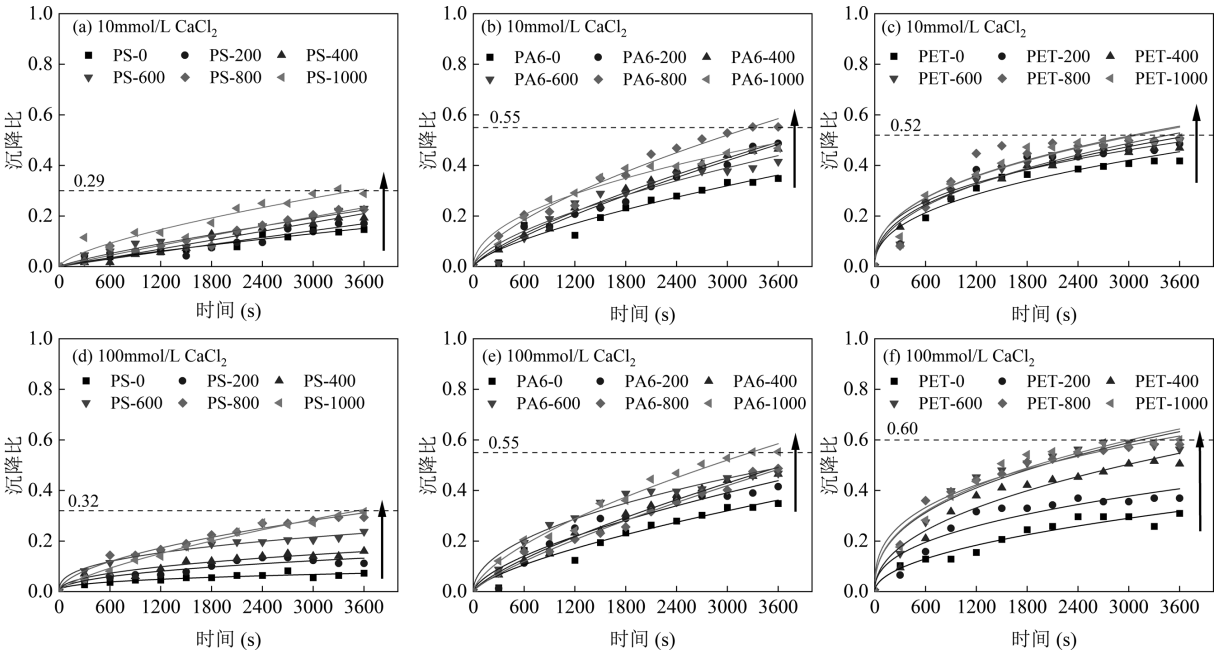


图 5　不同光老化时间微塑料在 10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 中的沉降比

Fig.5　Sedimentation ratios of microplastics in 10mmol/L and 100mmol/L $CaCl_2$ with different photoaging times

结合图 5 和表 1 的结果发现,表面氧化更剧烈的 PS 在 $CaCl_2$ 溶液中的沉降比变化幅度更大.相较于原始 PS,老化 1000h 后的 PS−1000 在 100mmol/L $CaCl_2$ 溶液中沉降比增加了 357.1%,而 PA6−1000 仅增加 66.7%.尽管老化时间增加使得 PS 沉降能力提升,但其最终沉降比仍低于密度较高的 PA6 和 PET.表明,材料本身物理性质是影响其沉降过程的主导因素.因此,应该特别关注由 MPs 聚合物类型引起的

对环境的差异性影响.

2.3 聚合物类型对微塑料沉降过程的影响

由于晶体结构与理化性质的内在区别,自然环境中不同类型 MPs 的光老化进程会存在差异,这种差异可能会影响水环境中 MPs 的沉降行为.通过皮尔逊相关性分析,实验系统评估了光老化相关变量与沉降比之间的统计学关联(图 6).结果表明,PS 的 CI 值和接触角与光照时间的相关性显著高于 PA6 和 PET,说明 PS 在光照过程中更容易产生理化性质的变化.从聚合物结构特征分析,无定形聚合物 PS 的沉降行为对光老化响应敏感性高于半结晶聚合物 PA6 和 PET.这可能因为无定形区域促进了氧气的扩散和渗透,从而降低了氧化降解的难度[38].此外,PS 主链的碳原子骨架含有不饱和双键和苯环结构,使其在光照条件下易通过苯环三重激发态产生自由基[39],引发支链断裂与含氧官能团的生成[38].结构特征变化使得老化 PS 通过双电层压缩和 Ca^{2+}桥接作用表现出更剧烈的沉降过程变化,这与沉降实验结果一致.同时,皮尔逊相关性分析结果表明老化 PS 沉降比与光照时间的相关程度更高.

聚合物类型对紫外老化响应的复杂性还体现在其他方面.PET 分子链含有的苯环与酯基等显色基团,其对紫外光吸收能力更强,可加速光氧化进程,从而导致 PET 比 PA6 的 CI 值增加更快.PA6 因分子链中存在酰胺键,既可通过氨基作为氢键供体,又能通过羰基作为氢键受体.但其分子内形成的氢键环结构会减少参与分子间作用的氢键供体数量[40].尽管 PA6 在紫外老化过程中表面含氧官能团增加、疏水性降低,但分子间氢键驱动的颗粒聚集作用未同步增强可能是其沉降比未发生明显增加的原因.

综上,由于聚合物晶体结构和理化性质对光老化程度调控的差异,从而影响水生环境中不同类型 MPs 的沉降动力学.然而,单一聚合物的多重性质(空间结构、官能团和主链元素等)与沉降过程间的相关性可能呈现非线性关系.未来需深入解析聚合物结构−老化−沉降的多维影响.这对评估环境中不同聚合物类型 MPs 的归趋及其造成的生态风险意义重大.

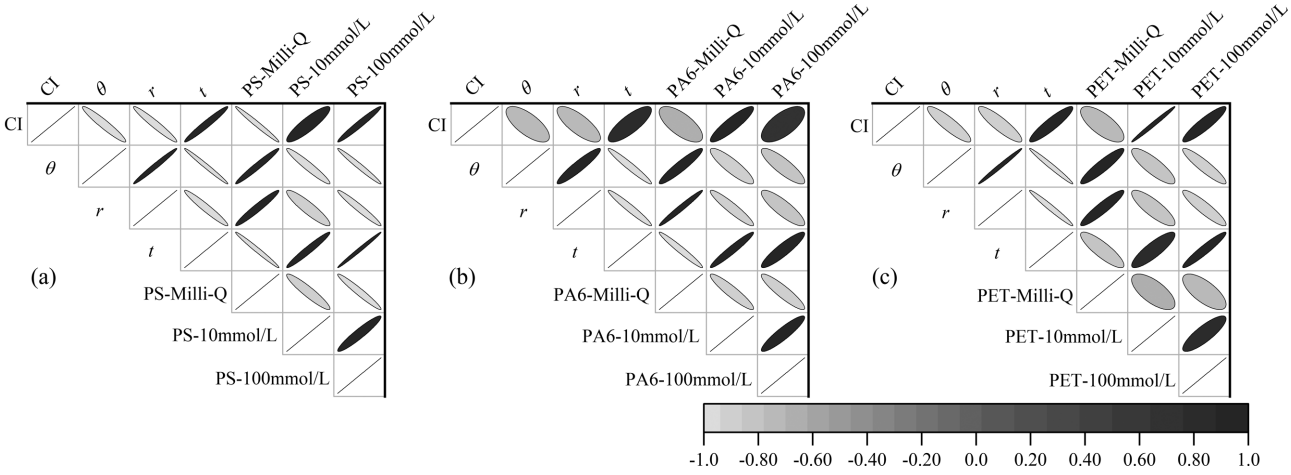


图 6 微塑料沉降实验皮尔逊相关矩阵

Fig.6 Pearson correlation matrix of microplastic sedimentation experiments

CI:羰基指数;θ:接触角;r:颗粒粒径;t:老化时间

2.4 DLVO 理论计算

为深入分析 MPs 的沉降过程,基于 DLVO 理论,对同聚体系中原始及老化 MPs 颗粒间相互作用能进行评估.DLVO 理论指出,分散介质、颗粒性质、颗粒携带电荷以及电解质性质和浓度是决定分散体系稳定性的主要因素[41].为简化计算,将 MPs 颗粒近似视为理想球体[42].其范德华引力势能与两个粒子之间的静电斥力可以通过式(2)进行计算,正负相互作用能分别代表 DLVO 理论的排斥势能和引力势能[43].粒子表面势能通常近似为 zeta 电位[44],其与分散介质的 pH 值和阳离子浓度等因素相关[45].

选取典型无定形聚合物 PS 和半结晶聚合物 PET 计算其表面能.阻止颗粒聚集的相互作用能称为势垒(Φ_{max1}),势垒大小称为势垒高度(Φ_h).在势能

曲线相对分离处存在一个势阱(Φ_{min2}),势阱处势能的绝对值称为势阱深度(Φ_d).图 7 显示在不同浓度 $CaCl_2$ 环境中紫外老化 MPs 之间的 DLVO 作用能.当电解质浓度增加到 100mmol/L 后,高价阳离子通过压缩双电层显著削弱颗粒间静电排斥,导致 Φ_h 降低,颗粒发生聚集.然而,随着光老化时间延长,含氧官能团生成引起 zeta 负电位增加,导致颗粒间静电排斥增大,相同离子强度条件下,可能会抑制颗粒间的聚集沉降,但仍不足以抵消 Ca^{2+}的桥接效应.结合在 $CaCl_2$ 条件下老化时间越长 MPs 沉降比越高的实验结果,说明在 Ca^{2+}环境中,高价阳离子成为老化 MPs 聚集沉降的主导因素.图 6 结果同样显示,在存在 Ca^{2+}的环境下,MPs 沉降比和 CI 值呈现出与去离子水环境下截然相反的相关性.这一差异进一步佐证了电解质浓度对 MPs 聚集机制的决定性影响.在去离子水条件下,MPs 表面氧化产生的含氧官能团通过增强静电排斥抑制聚集;而在高价离子强度条件下,氧化程度较高的 MPs 也可通过阳离子桥接作用发生沉降.

2.5　微塑料的沉降行为

为确定布朗运动和浮力对 MPs 沉降的潜在影响,通过 Peclet 数(Pe)[46]来评估,Pe 值由式(7)计算得到.

$$Pe = \frac{2\pi\Delta\rho g r_{particle}^4}{3k_B T} \tag{7}$$

式中:$\Delta\rho$ 为介质液体(ρ_{medium})与 PS、PA6 和 PET 之间的密度差($\rho_{particle}$);PS、PA6 和 PET 的密度分别为 1.05,1.15 和 1.37g/cm^3;介质液体为水、10mmol/L 和 100mmol/L 的 $CaCl_2$ 溶液,它们的密度分别为 1,1.0081,和 1.016g/cm^3;g 是重力常数(9.81m/s^2);$r_{particle}$ 为塑料颗粒的平均半径;k_B 玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23}J/K);T 是绝对温度(298.15K).

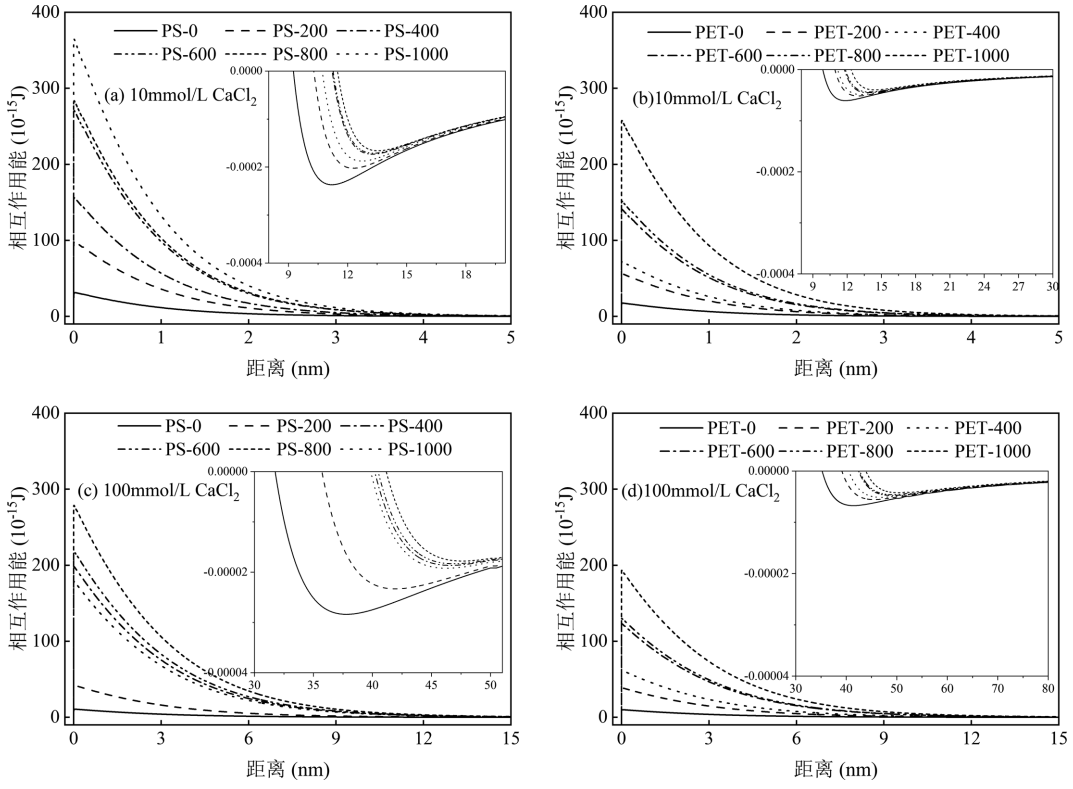


图 7　不同光老化时间微塑料在 10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 溶液中的相互作用能量分布

Fig.7　Interaction energy distribution of microplastics in 10mmol/L and 100mmol/L $CaCl_2$ solutions with different photoaging times

3 种 MPs 在不同浓度 Ca^{2+}环境中的 Pe 值都远小于 1,表明布朗运动主导 MPs 的运动行为,浮力效应影响较小.这使得 MPs 在环境中呈现出相对随机的扩散和分布状态,显著延长其在水环境中的滞留时间.其中,PS、PA6 和 PET 的 Pe 值区间分别为−40~−60,−110~−170,−399~−600(图 8),Pe 值大小与 MPs 密度显负相关.高密度 PET 的 Pe 值区间相对越低.结果进一步说明,尽管较高密度 MPs 在相同环境中

布朗运动仍然占主导地位,但其运动的相对强度与低密度 MPs 相比更弱.可见,颗粒密度对布朗运动强度具有调节作用.*Pe* 值区间与图 4 和图 5 的实验结果一致.低密度 PS 因布朗运动主导在水体中表现出更强的扩散能力,导致其沉降速率滞后于密度较高的 PA6 和 PET.而 PET 密度最高、*Pe* 值最低,因而其沉降速率最快.结果表明颗粒运动特性与沉降动力学之间存在关联.

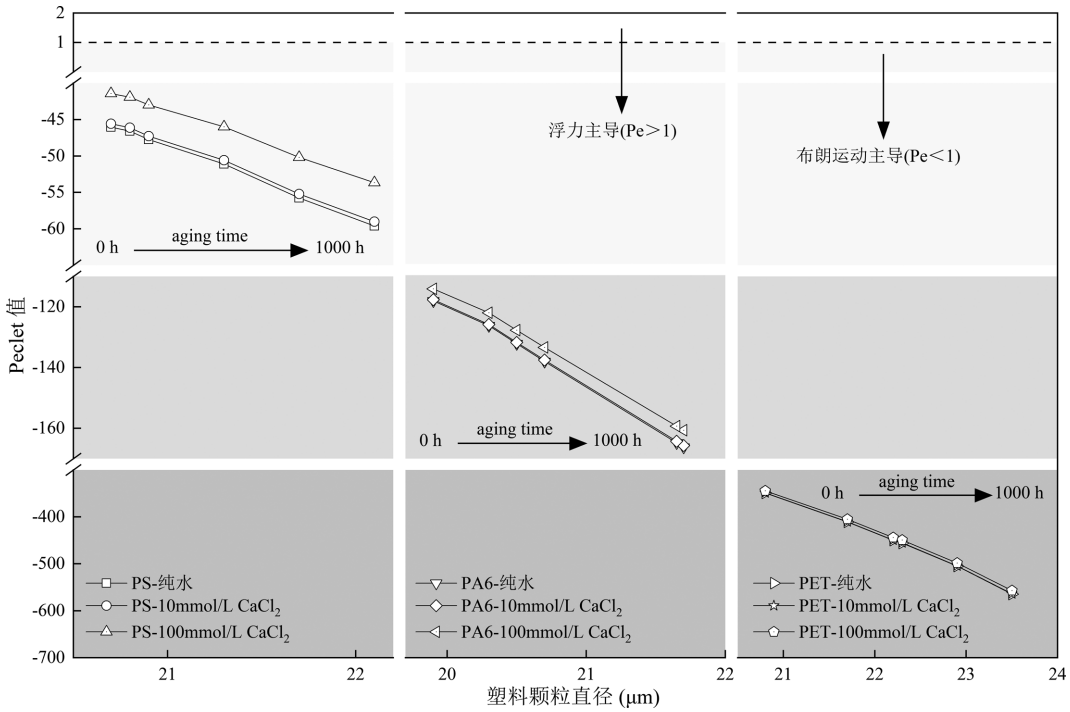


图 8 3 种微塑料在纯水、10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 条件下的 *Pe* 值

Fig.8 *Pe* values of three microplastics in pure water, 10mmol/L and 100mmol/L $CaCl_2$

综上,*Pe* 值表明 MPs 运动特性与密度相关.而在 $CaCl_2$ 条件下,电解质浓度对 MPs 颗粒运动的影响并未改变布朗运动的主导地位,但其与紫外老化过程共同调节颗粒表面电荷可能会间接影响 MPs 颗粒的相对扩散.

3 结论

3.1 聚合物的理化性质和空间结构调控 MPs 的光老化进程.老化 1000h 后,PS、PA6、PET 的 CI 值从 0.24,1.82,1.83 增加至 1.52,1.98,2.67.无定形聚合物 PS 的老化程度高于半结晶聚合物 PA6 和 PET.

3.2 MPs 的沉降行为与其材料密度、老化程度和电解质环境的共同作用有关.纯水中 MPs 沉降比随老化程度加深逐渐减小.与原始 MPs 相比,老化 1000h 的 MPs 在纯水中的沉降比降低了 38.8%~56.0%.这与光老化诱导 MPs 表面含氧官能团增加、zeta 电位变负导致的静电斥力增强相关.而在 $CaCl_2$ 环境中,MPs 沉降比随老化程度加深而增大.相较于原始 MPs,老化 1000h 的 MPs 在 10mmol/L 和 100mmol/L $CaCl_2$ 环境中的沉降比分别提高了 23.8%~93.3%和 66.1%~357.1%.Ca^{2+}通过压缩双电层削弱静电排斥,并与老化 MPs 表面含氧官能团桥接从而影响 MPs 聚集沉降行为.皮尔逊相关性分析及 DLVO 理论计算结果证明了 Ca^{2+}的桥接作用.

3.3 尽管光老化程度和 Ca^{2+}会影响 MPs 的沉降过程,但 3 种 MPs 的 Peclet 值小于 1 表明材料密度主导了 MPs 的沉降行为.

参考文献:

[1] Strokal M, Vriend P, Bak M P, et al. River export of macro–and microplastics to seas by sources worldwide [J]. Nature Communications, 2023,14(1):4842.

[2] Wang C, O'Connor D, Wang L, et al. Microplastics in urban runoff: Global occurrence and fate [J]. Water Research, 2022,225:119129.

[3] An X, Wang Y, Adnan M, et al. Natural factors of microplastics distribution and migration in water: A review [J]. Water, 2024, 16(11):1595.

[4] Dittmar S, Ruhl A S, Altmann K, et al. Settling velocities of small microplastic fragments and fibers [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(14):6359−6369.

[5] Cai Y, Li C, Zhao Y. A review of the migration and transformation of

microplastics in inland water systems [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021,19(1):148.
[6] Arienzo M, Ferrara L, Trifuoggi M. Research progress in transfer, accumulation and effects of microplastics in the oceans [J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2021,9(4):433.
[7] 李煜瑄,窦　明,李桂秋,等.水体中微塑料迁移行为的水力学实验与数值模拟 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1765−1776.
Li Y X, Dou M, Li G Q, et al. Hydraulic experiments and numerical simulation of microplastics migration in aquatic environments [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1765−1776.
[8] Lenaker P L, Baldwin A K, Corsi S R, et al. Vertical distribution of microplastics in the water column and surficial sediment from the Milwaukee River Basin to Lake Michigan [J]. Environmental Science &Technology, 2019,53(21):12227−12237.
[9] Möhlenkamp P, Purser A, Thomsen L. Plastic microbeads from cosmetic products: An experimental study of their hydrodynamic behavior, vertical transport and resuspension in phytoplankton and sediment aggregates [J]. Elementa: Science of the Anthropocene, 2018,6:61.
[10] Peng L, Fu D, Qi H, et al. Micro−and nano−plastics in marine environment: Source, distribution and threats—A review [J]. Science of the Total Environment, 2020,698:134254.
[11] Luo H, Liu C, He D, et al. Environmental behaviors of microplastics in aquatic systems: A systematic review on degradation, adsorption, toxicity and biofilm under aging conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,423:126915.
[12] Liu Y, Hu Y, Yang C, et al. Aggregation kinetics of UV irradiated nanoplastics in aquatic environments [J]. Water Research, 2019,163:114870.
[13] Wang Y, Chen X, Wang F, et al. Influence of typical clay minerals on aggregation and settling of pristine and aged polyethylene microplastics [J]. Environmental Pollution, 2023,316:120649.
[14] Li Y, Wang X, Fu W, et al. Interactions between nano/micro plastics and suspended sediment in water: Implications on aggregation and settling [J]. Water Research, 2019,161:486−495.
[15] Huang Z, Wang H. Study on the impact of photoaging on the generation of very small microplastics (MPs) and nanoplastics (NPs) and the wettability of plastic surface [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(40):92963−92982.
[16] Dai J, Liu P, Wang C, et al. Which factors mainly drive the photoaging of microplastics in freshwater? [J]. Science of the Total Environment, 2023,858:159845.
[17] Lu Q, Zhou Y, Sui Q, et al. Mechanism and characterization of microplastic aging process: A review [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2023,17(8):100.
[18] Dusaucy J, Gateuille D, Perrette Y, et al. Microplastic pollution of worldwide lakes [J]. Environmental Pollution, 2021,284:117075.
[19] Tanentzap A J, Cottingham S, Fonvielle J, et al. Microplastics and anthropogenic fibre concentrations in lakes reflect surrounding land use [J]. Public Library of Science Biology, 2021,19(9):e3001389.
[20] Wu P, Tang C, Zhu L, et al. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southwest China [J]. Hydrological Processes, 2009,23(14):2012−2022.
[21] Wu X, Li C, Sun B, et al. Groundwater hydrogeochemical formation and evolution in a karst aquifer system affected by anthropogenic impacts [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020,42(9):2609−2626.
[22] Sun H, Jiao R, Wang D. The difference of aggregation mechanism between microplastics and nanoplastics: Role of brownian motion and structural layer force [J]. Environmental Pollution, 2021,268:115942.
[23] Li Z, Hu X, Qin L, et al. Evaluating the effect of different modified microplastics on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Water Research, 2020,170:115290.
[24] You H, Cao C, Sun X, et al. Microplastics as an emerging vector of Cr (VI) in water: correlation of aging properties and adsorption behavior [J]. Science of the Total Environment, 2023,904:166480.
[25] Li C, Bai X, Krause S, et al. Prediction of vertical transport of microplastics: Shape− and aging−dependent drag models [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,480:136412.
[26] Chen C, Wei F, Ye L, et al. Adsorption of Cu^{2+} by UV aged polystyrene in aqueous solution [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022,232:113292.
[27] Fernández−González V, Andrade J M, Ferreiro B, et al. Monitorization of polyamide microplastics weathering using attenuated total reflectance and microreflectance infrared spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021,263:120162.
[28] Ksouri I, Haddar N. Long term ageing of polyamide 6and polyamide 6reinforced with 30% of glass fibers: Temperature effect [J]. Journal of Polymer Research, 2018,25:1−12.
[29] Ding L, Yu X, Guo X, 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.
[30] Acuña−Bedoya J D, Luévano−Hipólito E, Cedillo−González E I, et al. Boosting visible−light photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics with immobilized Cu_xO obtained by anodization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(5):106208.
[31] Liu Y, Hu Y, Yang C, et al. Aggregation kinetics of UV irradiated nanoplastics in aquatic environments [J]. Water Research, 2019,163:114870.
[32] Xu Y, Ou Q, He Q, et al. Influence of dissolved black carbon on the aggregation and deposition of polystyrene nanoplastics: Comparison with dissolved humic acid [J]. Water Research, 2021,196:117054.
[33] Yu Y, Astner A F, Zahid T M, et al. Aggregation kinetics and stability of biodegradable nanoplastics in aquatic environments: Effects of UV−weathering and proteins [J]. Water Research, 2023,239:120018.
[34] Xu F, Wei C, Zeng Q, et al. Aggregation behavior of dissolved black carbon: implications for vertical mass flux and fractionation in aquatic systems [J]. Environmental Science &Technology, 2017,51(23):13723−13732.
[35] Xu Y, Ou Q, Liu C, et al. Aggregation and deposition behaviors of dissolved black carbon with coexisting heavy metals in aquatic solution [J]. Environmental Science: Nano, 2020,7(9):2773−2784.
[36] Hakim A, Kobayashi M. Aggregation and aggregate strength of microscale plastic particles in the presence of natural organic matter: Effects of ionic valence [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021,29:1921−1929.
[37] Hakim A, Suzuki T, Kobayashi M. Strength of humic acid aggregates: Effects of divalent cations and solution pH [J]. ACS Omega, 2019, 4(5):8559−8567.
[38] da Silva L F, Soroldoni S, Kessler F, et al. Influence of UV exposure time and simulated marine environment on different microplastic degradation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(58):121450−121464.
[39] Mao R, Lang M, Yu X, 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.
[40] Ramalho J P P, Dordio A V, Carvalho A J P. The fate of three common plastic nanoparticles in water: A molecular dynamics study [J]. Journal of Molecular Structure, 2022,1249:131520.
[41] Wang Y, Wang F, Xiang L, et al. Attachment of positively and negatively charged submicron polystyrene plastics on nine typical soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,431:128566.
[42] Yu Y, Ma L, Xu H, et al. DLVO theoretical analyses between montmorillonite and fine coal under different pH and divalent cations [J]. Powder Technology, 2018,330:147−151.
[43] Wu H, Fang H, Xu C, et al. Transport and retention of copper oxide nanoparticles under unfavorable deposition conditions caused by repulsive van der Waals force in saturated porous media [J]. Environmental Pollution, 2020,256:113400.
[44] Arroyo F J, Carrique F, Jiménez−Olivares M L, et al. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions: II. Low−frequency dielectric dispersion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000,229(1):118−122.
[45] Engwayu J, Pawlik M. Adsorption of anionic polymers on hematite–a study of zeta potential distributions [J]. Minerals Engineering, 2020, 148:106225.
[46] Bain A. Buoyancy and Brownian motion of plastics in aqueous media: Predictions and implications for density separation and aerosol internal mixing state [J]. Environmental Science: Nano, 2022,9(11):4249−4254.

作者简介：张昊天(2001−),男,陕西西安人,桂林电子科技大学硕士研究生,主要从事新型污染物的环境行为研究.cheung0105@foxmail.com.