

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2023.02.017

三类典型塑料农膜在水环境中的自然老化 与降解行为研究

王力和^{1,2}, 李继宁^{1,2}, 邱金丽^{1,2}, 王凤贺^{1,2}

(1.南京师范大学环境学院,江苏 南京 210023)

(2.江苏省环境风险防控与应急响应技术工程研究中心,江苏 南京 210023)

[摘要] 本文以聚乳酸(PLA)、碳酸钙改性聚乙烯(CCF-PE)和聚乙烯(PE)塑料农膜作为研究对象,通过户外自然暴露法进行老化与降解,利用傅里叶变换红外光谱、微机控制电子万能试验机、扫描电子显微镜等表征手段,对三类典型塑料农膜的结构和性能进行分析检测,研究其在水环境中 180 d 的自然老化与降解行为。研究结果表明:随着时间的延长,PLA 和 CCF-PE 农膜的质量损耗率在实验前两个月增幅较快,而后上升趋势有所减缓,但 PE 农膜则一直保持平缓上升状态;三类塑料农膜在降解过程中存在水质有机污染和微纳塑料污染风险上升的趋势;三类塑料农膜断裂伸长率和拉伸强度均呈下降趋势,经过 180 d 老化与降解后,力学性能依次为 PE 农膜>PLA 农膜>CCF-PE 农膜;三类塑料农膜原始表面平整光滑,无孔洞和裂纹,但经过 180 d 老化与降解后,PLA 和 PE 农膜表面出现裂纹,CCF-PE 农膜表面出现孔洞;三类塑料农膜特征峰的强度均有所降低,表明其分子链发生断裂,分子量下降;PLA 农膜主要发生的是光降解,CCF-PE 农膜的 CO_3^{2-} 特征峰大幅度减弱,PE 农膜中 $-\text{CH}_2$ 参与氧化反应。

[关键词] 塑料农膜,自然老化,降解,水环境

[中图分类号]X71 **[文献标志码]**A **[文章编号]**1001-4616(2023)02-0131-09

Natural Aging and Degradation Behaviors of the Three Kinds of Typical Plastic Agricultural Films in Water Environment

Wang Lihe^{1,2}, Li Jining^{1,2}, Qiu Jinli^{1,2}, Wang Fenghe^{1,2}

(1.School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2.Jiangsu Province Engineering Research Center of Environmental Risk Prevention and Emergency Response Technology, Nanjing 210023, China)

Abstract: In this paper, Poly lactic acid (PLA), Calcium carbonate filled polyethylene (CCF-PE) and Polyethylene (PE) plastic agricultural films were used as research materials, and the aging and degradation experiments were carried out by natural outdoor exposure, using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Electromechanical Universal Testing Machine, Scanning Electron Microscope (SEM) and other characterization methods to analyze the structure and properties of the three kinds of typical plastic agricultural films and study the aging and degradation behaviors of them in water environment for 180 days. The results showed that the mass loss rate of PLA and CCF-PE agricultural films increase rapidly in the first two months of the experiment, and then the increasing trend slowed down with the extension of time. However, PE agricultural films maintained a gentle rise. In the degradation process of three kinds of plastic agricultural films, the risk of water organic pollution and micro- and nano-plastic pollution was increasing. The breaking elongation rate and the tensile strength of three kinds of plastic agricultural films decreased and the mechanical properties followed the order of PE films > PLA films > CCF-PE films after 180 days of aging and degradation. The original surface of three kinds of plastic agricultural films was flat and smooth, without holes and cracks, but after 180 days of aging and degradation, cracks appeared on the surface of PLA and PE agricultural films and holes appeared on the surface of CCF-PE agricultural films. The intensity of all the specific peaks of three kinds of plastic agricultural films decreased, which indicated that the molecular chains were broken and the molecular weights were decreasing. PLA agricultural films were mainly photodegraded. The CO_3^{2-} characteristic peaks of CCF-PE agricultural films were greatly reduced, and $-\text{CH}_2$ in PE agricultural films were involved in the oxidation reaction.

Key words: plastic agricultural films, natural aging, degradation, water environment

收稿日期:2022-07-07.

基金项目:科技部高端外国专家引进计划项目(G2022014018).

通讯作者:王凤贺,博士,教授,博士生导师,研究方向:水土环境污染控制与修复. E-mail:wangfenghe@njnu.edu.cn

塑料农膜覆盖是一项重要的农业生产技术,可在低成本投入条件下提高农作物产量,改变农业生产方式^[1-2]. 中国已成为世界上塑料农膜使用量最大的国家^[3],从 1991 年至 2017 年,我国应用于农作物的塑料农膜数量已从大约 3×10^5 t 升至 14.7×10^5 t^[4],用量增长了 4.9 倍. 研究发现,我国每年约有使用量 18.6% 的塑料农膜残留在农田中,其中约有 4329 t 的塑料农膜进入河网并汇入江、河、湖、海等水环境中^[5]. 另有研究表明,老化与降解后的塑料会成为水环境中重金属污染物的载体^[6],增加对水中抗生素的吸附-解吸能力^[7],并向水环境中释放塑化剂等有机污染物,如邻苯二甲酸酯(PAEs)^[8-9],进一步污染环境并危害人体健康. 然而,关于塑料农膜在自然环境中的降解速率和降解性能的真实有效数据并不多见且存在较大争议^[10-11]. 由于塑料农膜对土壤环境的危害是直接的,目前国内外的研究更多聚焦于塑料农膜在土壤环境中的自然老化与降解行为,内容包括不同的塑料类型和不同的气候条件下的研究,以及进一步探究其对土壤质量与结构和农作物产量的影响^[12-15],但塑料农膜在水环境中的自然老化与降解行为却鲜有报道.

早期的塑料农膜通常选用黑色聚乙烯(polyethylene, PE)薄膜^[16]. 但 PE 在自然条件下极难完全降解^[17]. 因此,研发可降解塑料农膜已成为降低其环境负面影响的有效途径^[18-19]. 可降解塑料主要分为可光降解塑料和可生物降解塑料^[20],分别以碳酸钙改性聚乙烯(calcium carbonate filled polyethylene, CCF-PE)塑料^[21]和聚乳酸(polylactic acid, PLA)塑料^[22]为主要代表. CCF-PE 塑料具有与 PE 塑料相同的使用功能,又具有防水、耐折、抗拉等优良特性,已被市场广泛认可^[23]. PLA 是一种可降解的生物基脂肪族聚酯,以乳酸为主要原料聚合而成^[24]. PLA 塑料具有优异的机械性能和环保性能,透光率高,但与 CCF-PE 农膜相比,PLA 农膜的生产成本较高^[25].

塑料农膜在水环境降解过程中可能发生的变化包括质量、力学性能、化学官能团、分子量以及表面形貌变化等^[26-28]. 本文选取 PLA、CCF-PE 和 PE 塑料农膜为研究对象,通过户外自然暴露法进行 180 d 的连续老化与降解实验,并在不同时间段进行塑料农膜取样、分析和表征,相关研究结果不仅可以全面了解三类塑料农膜在水环境中的自然老化与降解行为,进而掌握塑料农膜对环境的污染特性,同时也为可降解塑料农膜的可持续发展提供理论和试验依据.

1 材料与方法

1.1 主要材料

PLA 塑料农膜(分为黑色和白色)、CCF-PE 塑料农膜(分为黑色和白色)和 PE 塑料农膜(作为对照)^[29-30],厚度均为 0.02 mm,形态为固态薄膜;天然雨水,自 2021 年 7 月起采集并置于南京师范大学仙林校区行远楼顶实验平台.

1.2 实验场地概况

实验在南京师范大学仙林校区行远楼顶实验平台($32^{\circ}7'1''$ N, $118^{\circ}54'34''$ E, 海拔 31 m). 该场地隶属于江苏省南京市栖霞区,位于亚热带季风气候区,四季分明,春秋短、冬夏长,雨热同期,季风发达. 光照强度(365 nm)为 $0.1 \sim 2.8$ mW/cm²,平均值为 1.2 ± 0.6 mW/cm². 年平均气温约为 18 ℃,月平均高温约为 23 ℃(范围为 8~38 ℃),月平均低温约为 13 ℃(范围为 1~27 ℃),年平均降水量约为 1 090.4 mm,全年平均总降雨日约为 117 d,相对湿度约为 76%,无霜期约为 237 d^[31-32].

1.3 主要仪器与设备

电子天平,TP-214 型,中国丹佛仪器有限公司;总有机碳分析仪,TOC-L CPH 型,日本株式会社岛津制作所;微机控制电子万能试验机,CMT2103 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,Vertex 70 型,德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜,JSM-5610LV 型,日本电子株式会社.

1.4 户外自然老化与降解试验

将三类塑料农膜均裁成 10 cm×10 cm 的片状,分别称重并标记序号,放入 2 000 mL 的烧杯中,最后加入适量天然雨水. 样品放置于南京师范大学仙林校区行远楼顶实验平台,间隔一定时间采集样品,表面杂质经 KQ5200E 型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司)清洗后烘干称重,并测试相应理化指标. 每组实验均设置了 3 个平行样品. 2021 年 7 月将样品放置于户外,2022 年 1 月试验结束,为期 180 d.

1.5 测试与表征

(1)质量损耗率(m_L):质量损耗率直接用高精度天平测量^[33].

$$m_L = \frac{m_B - m_A}{m_B} \times 100\%$$

式中, m_L 为质量损耗率,%; m_B 为老化与降解前的塑料农膜质量; m_A 为老化与降解后的塑料农膜质量(取样时的质量).

(2)总有机碳含量(TOC)测试(质量损耗间接表征):采用《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501—2009)进行水中TOC值的测定.TOC值可以间接表征农膜的质量损耗,是因为塑料在自然水环境中主要通过发生矿化反应来降解,最终转化为有机物释放入水环境中^[34].TOC值越高,表示有机物含量越高,农膜的质量损耗率越大.

(3)力学性能测试:采用《塑料 拉伸性能的测定》(GB/T 1040—2006)进行断裂伸长率(ε_t)和拉伸强度(σ_t)测试,使用长条型试样,试样尺寸为10 mm×50 mm,拉伸速率为10 mm/min.

$$\varepsilon_t = \frac{G - G_0}{G_0} \times 100\%$$

式中, ε_t 为断裂伸长率,%; G_0 为试样原始标距,mm; G 为试样断裂时标线间距离,mm.

$$\sigma_t = \frac{P}{b \cdot d}$$

式中, σ_t 为拉伸强度,MPa; P 为最大负荷或断裂负荷,N; b 为试样宽度,mm; d 为试样厚度,mm.

(4)傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:选用衰减全反射(ATR)附件,测试波数范围为4 000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} ,每个光谱连续进行32次重复扫描,分辨率为4 cm^{-1} ,检测样品表面.

(5)扫描电子显微镜(SEM)分析:对农膜样品表面进行溅射喷金处理,并在操作电压为8 kV下进行样品表面形貌观察.

2 结果与分析

2.1 质量损耗率和自然水体 TOC 分析

图1为三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解后质量损耗率和水中TOC随时间的变化情况.由图1(a)可知,经过60 d的自然老化与降解,PLA和CCF-PE农膜的质量损耗率达4.80%以上,而此后的60~120 d内,PLA农膜的平均质量损耗率仅有1.59%,CCF-PE农膜平均质量损耗率仅有1.24%,而0~180 d内PE农膜质量损耗率则一直保持平缓上升状态,并远远落后于前两类可降解塑料农膜.这表明,截至180 d,所有样品在自然水环境条件下,均发生有效降解,其中CCF-PE农膜质量损耗率为6.09%,PLA农膜的为7.19%,PE农膜的为1.39%.由图1(b)可知,通过水中TOC间接测试三类塑料农膜降解情

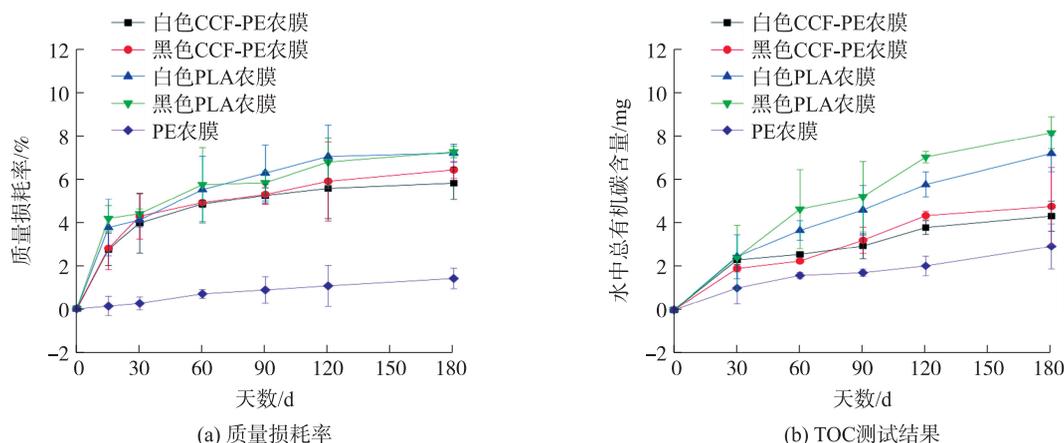


图1 三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解后质量损耗率和 TOC 测试结果

Fig. 1 Mass loss rate and TOC testing results of the three kinds of typical plastic agricultural films in outdoor water environment after natural aging and degradation

况,尽管降雨(雪)的强度、频率,季节变换^[35],大气酸沉降^[36]以及气温^[37]等因素导致 TOC 变化趋势与质量损耗率的略有不同,但三类塑料农膜的质量损耗变化趋势仍基本符合上述结论。

PLA 和 CCF-PE 农膜的质量损耗率在本实验进程的前 60 d 呈迅速上升的态势,而随后上升趋势有所减缓。主要是因为塑料的降解先从材料表面开始,易降解的成分先快速降解,留下材料内部的成分缓慢降解^[38];另一方面,本实验进程的前 60 d,即 2021 年 7~8 月为暑期,较其他月份温度更高、光照强度更大,而温度和光照强度是塑料农膜降解的主要影响因素之一^[39-40]。高温和强紫外线照射加速了材料表面易降解的成分降解,从而导致质量损耗率先快速上升,后逐渐减缓的趋势。PE 属于烷烃惰性聚合物,分子链完全由 C—C 单键构成,不易发生水解,又由于缺乏紫外可见发色团而不易发生光氧化降解^[41],因此其在自然水环境中降解最缓慢。

值得注意的是,塑料农膜自然老化与降解时的质量损耗,一部分是从塑料农膜中脱离下来形成的微塑料;另一部分则是塑料农膜和形成的微塑料通过矿化反应,由高分子聚合物逐步转化为有机物,最终形成的 H₂O 和 CO₂。TOC 不仅是反映水质中有机污染程度的综合性指标^[42],也是作为定量微纳塑料总量的通用指标^[43]。实验结果表明,在自然水环境条件下,自然水体中的总有机碳含量随着塑料质量损耗率(降解程度)的增加而逐渐增加。因此,塑料农膜在降解过程中存在水质有机污染和微纳塑料污染风险上升的趋势。

2.2 力学性能测试

图 2 为三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解过程中力学性能随时间的变化情况。

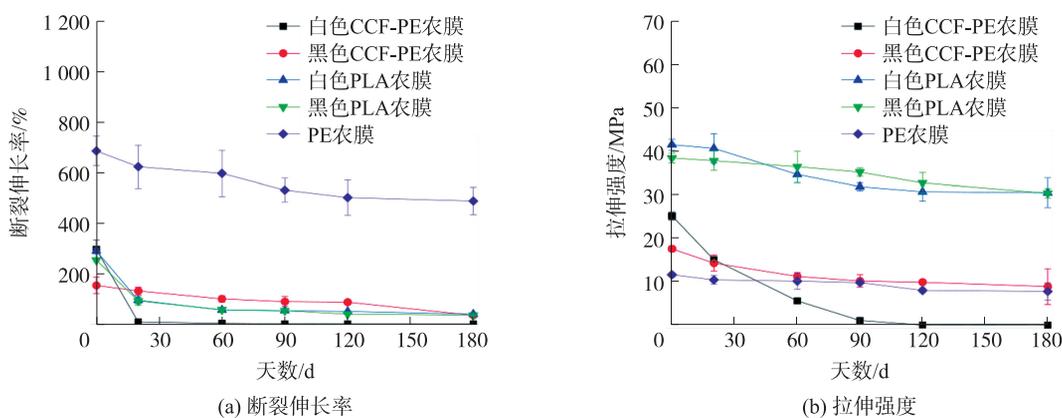


图 2 三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解后的断裂伸长率和拉伸强度
 Fig. 2 Breaking elongation rate and tensile strength of the three kinds of typical plastic agricultural films in outdoor water environment after natural aging and degradation

断裂伸长率可以表征塑料农膜的柔韧性。由图 2(a)可知,PE 农膜的断裂伸长率在老化与降解前后远远高于其它塑料农膜。白色 CCF-PE 农膜在实验进行 20 d 后,平均断裂伸长率下降 97.05%,表明此时该农膜已经严重劣化。截止至 180 d,白色 CCF-PE 农膜断裂伸长率下降 99.82%,其次分别是白色和黑色 PLA 农膜,分别下降 86.27%和 86.01%,黑色 CCF-PE 农膜下降 77.11%,而 PE 农膜仅下降 28.77%。

拉伸强度可以表征塑料农膜的刚性。由图 2(b)可知,截止至 180 d,白色 CCF-PE 农膜平均拉伸强度下降 100.00%,其次是黑色 CCF-PE 农膜,下降 49.42%,而白色 PLA、黑色 PLA 和 PE 农膜分别下降 26.47%、21.00%和 33.12%。

经过在水环境中自然老化与降解后,所有农膜的力学性能均发生一定程度的下降。白色 CCF-PE 农膜力学性能劣化最严重,完全丧失力学性能,这可能是由于紫外光照彻底改变了聚乙烯包覆 CaCO₃ 的状态,使其内部结构变得异常疏松^[44-45]。PLA 和黑色 CCF-PE 农膜在实验初期,力学性能下降比较平缓,随着时间的延长,力学性能下降速度有所增加,这主要是因为自然水环境中受光照影响,初期只有小部分光降解剂敏化,而后期越来越多自由基生成进而引发高分子链断裂,PLA 农膜的化学结构改变导致其力学性能下降呈现先缓后急的趋势^[46-48]。PE 农膜由于内部结构稳定和较难触发降解反应,因此其力学性能在老化与降解过程中一直保持平缓下降趋势。总体而言,经过 180 d 老化与降解后,力学性能表现从优到劣依次为 PE 农膜、PLA 农膜、CCF-PE 农膜。

2.3 微观形貌变化

在水环境中自然老化与降解前和 180 d 后三类典型塑料农膜的微观形貌如图 3 所示. 未老化与降解时所有塑料农膜的表面平整光滑,而之后其变化各异.

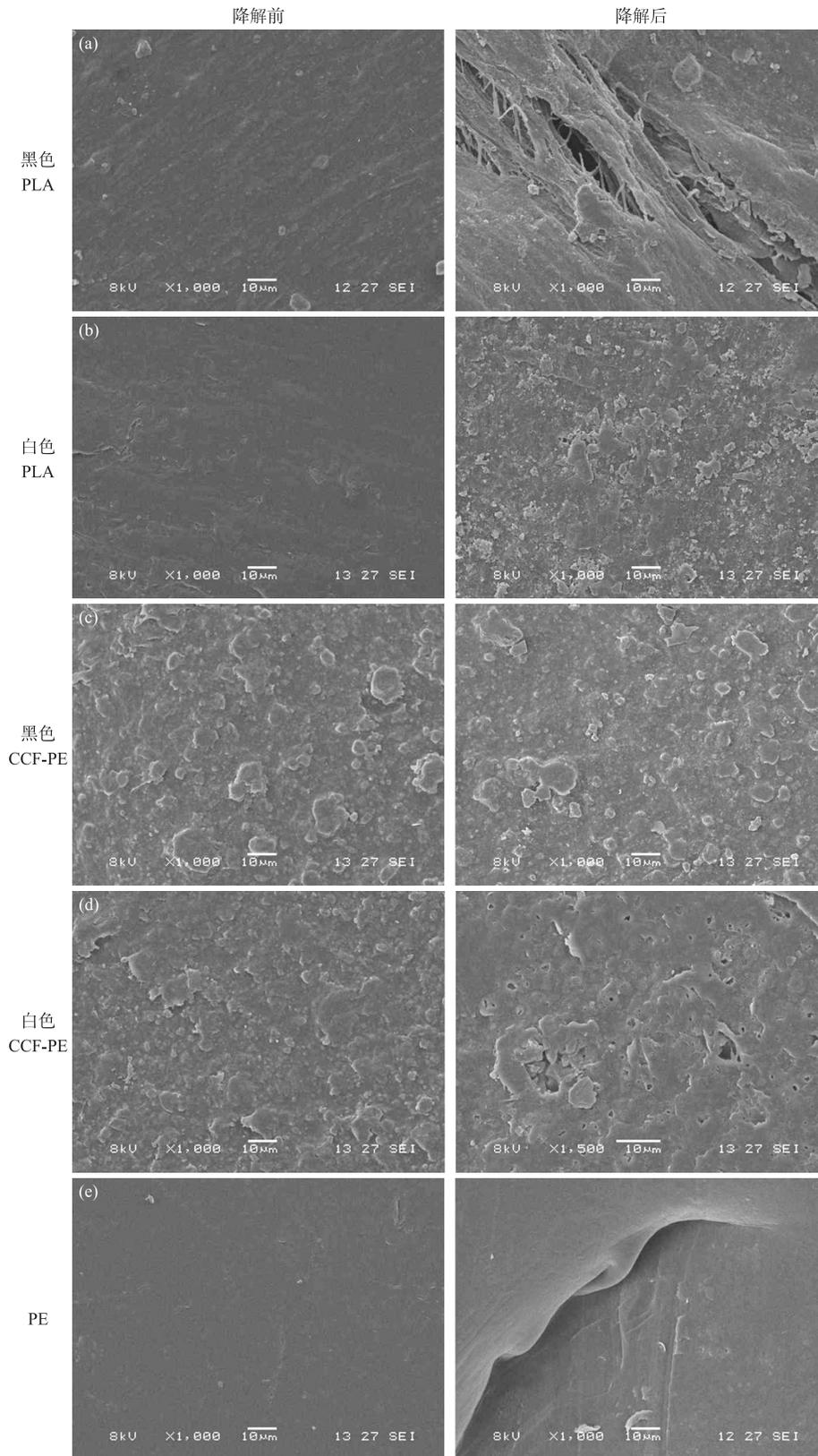


图 3 三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解前后 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the three kinds of typical plastic agricultural films in outdoor water environment before and after natural aging and degradation

由图 3(a)和图 3(b)可知,PLA 农膜的表面不再平整光滑,粗糙度有所增加.黑色 PLA 农膜经过 180 d 自然老化与降解后,一些位置出现了与伸展方向相同的裂纹,并且裂纹长度可达 250 μm .较大较长的裂纹产生后,样品内部物质也开始触发降解反应,出现脱落痕迹.白色 PLA 农膜表面有明显颗粒状物质分布.这些是在发生老化与降解后,PLA 主链的酯基裂解导致可溶性低聚物和单体的释放^[49],并暂时附着在农膜表面导致的.以上现象均表明 PLA 的结构在经历老化与降解后发生明显的变化.

由图 3(c)和图 3(d)可知,CCF-PE 农膜中碳酸钙被聚乙烯材料很好地包覆,相比于 PE 农膜,其内部结构更加疏松.白色 CCF-PE 农膜经老化与降解 180 d 后,其表面全域出现大量孔洞,并且孔洞的分布非常密集,说明老化与降解对其表面结构有很大改变.这些孔洞可能是尺寸较大的填料颗粒脱落形成的,也可能是老化与降解后样品表面形成的小分子物质脱落形成.这一结果与“2.2 力学性能测试”中“白色 CCF-PE 农膜完全丧失力学性能”相吻合,因为这些分布于表面的孔洞会导致农膜拉伸时不能均匀受力.而黑色 CCF-PE 农膜暂未发现表面结构有明显的变化.

由图 3(e)可知,PE 农膜在 180 d 自然老化与降解前后,表面总体平整光滑,未发现表面结构有明显的变化,但其中个别位置的表面在老化与降解后出现较大的裂痕和较集中分布的划痕,这表明 PE 农膜虽然在自然水环境中没有出现明显的化学降解现象,但仍受到物理磨损.

一般地,物理机械作用多会导致塑料表面出现划痕、裂缝和破碎等,光热等化学作用会导致塑料表面粉化和粗糙度增加,而生物降解作用多会导致塑料表面出现凹陷或孔洞等,但真实环境中塑料的形貌变化是多种环境因素共同作用的结果,现场实验结果与理论结果并不完全一致^[50].无论是孔洞、裂痕还是凹陷的产生,均会导致塑料农膜的比表面积增加,而这与塑料本身存在的疏水性质结合,能够促进水体中有机污染物的吸附^[51-52],从而加剧水体有机污染风险.总之,上述塑料农膜的微观形貌变化都是由于降解后的样品表面遭到破坏所致.此外,图 3 显示的结果与前人^[53-55]在研究塑料薄膜降解过程中表面出现的结果相似.

2.4 傅立叶变换红外光谱 (FTIR)

由图 4 可知,在自然老化与降解过程中,所有塑料农膜各重要特征峰的强度均有所降低.如图 4(a)和图 4(b)所示,1 710 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩振动峰,1 300~1 000 cm^{-1} 处多个明显的峰是 C—O 的伸缩振动造成的,2 950 cm^{-1} 处是 C—H 伸展振动峰,1 453 cm^{-1} 处是 C—H 弯曲振动峰.经过图谱对比,PLA 农膜在

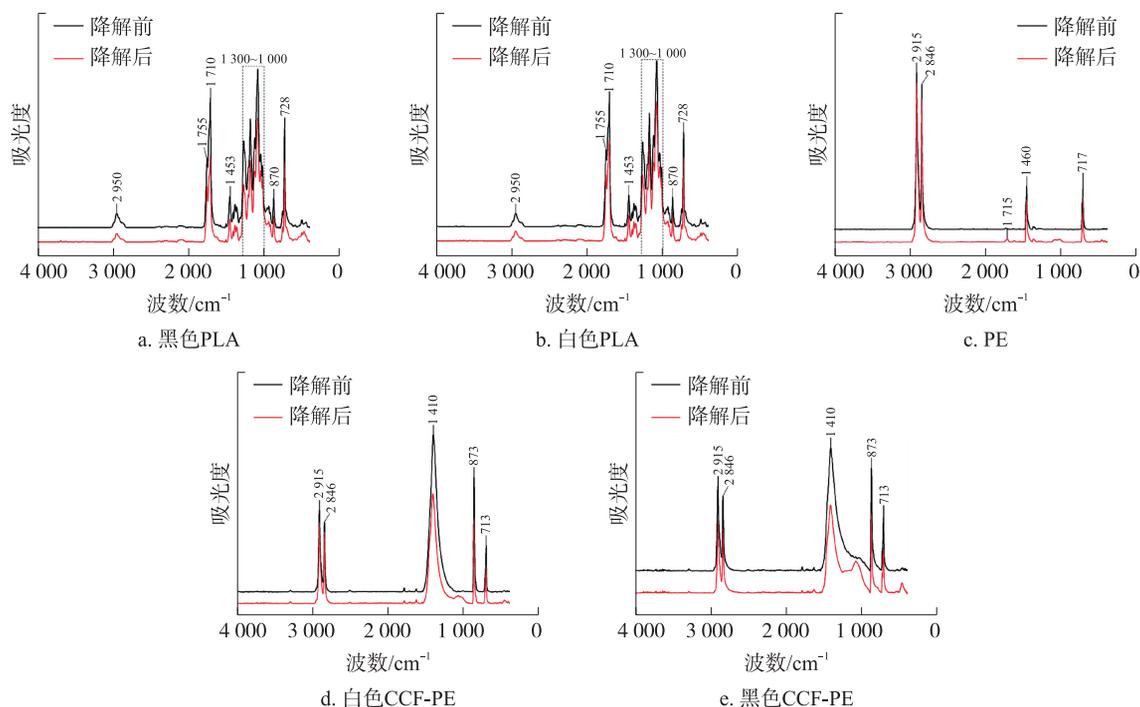


图 4 三类典型塑料农膜在水环境中自然老化与降解前后 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectral patterns of the three kinds of typical plastic agricultural films in outdoor water environment before and after natural aging and degradation

自然水环境中老化与降解后,其 FTIR 光谱图没有出现新的红外吸收峰,但各特征峰强度均有大幅下降,说明 PLA 存在分子链断裂,分子量下降的情况. 尤其是 1710 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 峰的衰减,说明在降解过程中有许多 $-\text{COO}$ 析出. 另外,根据 Norrish 反应,PLA 光降解中 $\text{C}=\text{O}$ 会夺氢生成自由基,随后酯基上 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂而生成羧酸和饱和聚酯^[41]. 而水解时 PLA 在水分子攻击下发生断裂,生成羧酸与 $-\text{OH}$ ^[56]. 但图 4(a)和图 4(b)并未发现 $-\text{OH}$ 的特征峰,因此判定 PLA 农膜在户外自然水环境中的老化与降解过程中,主要发生的是光降解而未发生水解反应.

如图 4(c)所示,由于 PE 只含 $-\text{CH}_2$,所以 2915 、 2846 、 1460 和 717 cm^{-1} 处分别代表 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、弯曲振动和摇摆振动. 这 4 个主要的 $-\text{CH}_2$ 峰没有明显减弱,说明 PE 的分子链没有明显的断裂迹象,但在 PE 农膜降解后的光谱图上观察到 1715 cm^{-1} 处出现了新的 $\text{C}=\text{O}$ 峰,说明 PE 农膜在自然老化与降解 180 d 的过程中 $-\text{CH}_2$ 有参与氧化反应.

如图 4(d)和图 4(e)所示, 1410 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动, 873 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的面外弯曲振动,其余各峰如上段所述,为 PE 中 $-\text{CH}_2$ 的特征峰. CCF-PE 农膜的降解反应与 PE 农膜的基本一致,其中 $-\text{CH}_2$ 各特征峰有所减弱,并且 CO_3^{2-} 特征峰大幅度减弱,表明在降解过程中 CCF-PE 农膜的主分子链有断裂迹象,并且包覆其中的 CaCO_3 有析出. CCF-PE 农膜的 $-\text{CH}_2$ 各特征峰相比于 PE 农膜的在老化与降解后大幅减弱的原因是 CaCO_3 的填充增大了 CCF-PE 农膜分子之间的距离,削弱了高分子链段之间的作用力,导致光降解引发的自由基断链反应加快^[57].

3 结论

(1)随着自然老化与降解时间的延长,PLA 和 CCF-PE 农膜的质量损耗率在实验前两个月增幅较快,而后上升趋势有所减缓,PE 农膜则一直保持平缓上升状态;水体 TOC 测试结果表明,所有塑料农膜在降解过程中都存在致使水质有机污染和微纳塑料污染风险上升的趋势;

(2)三类塑料农膜断裂伸长率和拉伸强度均逐渐降低,断裂伸长率的下降幅度为 $28.77\% \sim 99.82\%$,拉伸强度的为 $21.00\% \sim 100.00\%$. 总体而言,经过 180 d 老化与降解后,力学性能表现依次为 PE 农膜 > PLA 农膜 > CCF-PE 农膜;

(3)三类塑料农膜原始表面平整光滑,无孔洞和裂纹,但经过 180 d 的老化与降解后,PLA 和 PE 农膜表面出现裂纹,CCF-PE 农膜表面出现孔洞. 无论是孔洞、裂痕还是凹陷的产生,均会导致塑料农膜的比表面积增加,从而加剧水体有机污染风险;

(4)经过 180 d 老化与降解后,三类塑料农膜特征峰强度均有所降低,表明其分子链发生断裂,分子量下降. PLA 农膜主要发生的是光降解反应,CCF-PE 农膜的 CO_3^{2-} 特征峰强度大幅度减弱,PE 农膜中 $-\text{CH}_2$ 参与氧化反应.

[参考文献]

- [1] KASIRAJAN S,NGOUAJIO M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications;a review[J]. Agronomy for sustainable development,2012,32:501-529.
- [2] LOBELL D B,FIELD C B. Global scale climate-Crop yield relationships and the impacts of recent warming[J]. Environmental research letters,2007,2(1):014002.
- [3] DARYANTO S,WANG L,JACINTE P A. Can ridge-furrow plastic mulching replace irrigation in dryland wheat and maize cropping systems[J]. Agricultural water management,2017,190:1-5.
- [4] GAO H,YAN C,LIU Q,et al. Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production;a meta-analysis[J]. Science of the total environment,2019,651:484-492.
- [5] ZHANG Q Q,MA Z R,CAI Y Y,et al. Agricultural plastic pollution in China:generation of plastic debris and emission of phthalic acid esters from agricultural films[J]. Environmental science & technology,2021,55(18):12459-12470.
- [6] LIU S,HUANG J,ZHANG W,et al. Investigation of the adsorption behavior of Pb(II) onto natural-aged microplastics as affected by salt ions[J]. Journal of hazardous materials,2022,431:128643.
- [7] FAN X,ZOU Y,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.
- [8] NET S, SEMPÉRÉ R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices[J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(7):4019–4035.
- [9] WANG Y, WANG F, XIANG L, et al. Risk assessment of agricultural plastic films based on release kinetics of phthalate acid esters[J]. *Environmental science & technology*, 2021, 55(6):3676–3685.
- [10] HAIDER T P, VOLKER C, KRAMM J, et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2019, 58(1):50–62.
- [11] BAGHERI A R, LAFORSCH C, GREINER A, et al. Fate of so-called biodegradable polymers in seawater and freshwater[J]. *Global challenges*, 2017, 1(4):1700048.
- [12] 杨晓庭, 吴景贵, 李建明, 等. 半干旱地区土壤中 PPC 地膜与普通地膜的降解特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(11):45–53.
- [13] ZHAO Z, WANG P, WANG Y, et al. Fate of plastic film residues in agro-ecosystem and its effects on aggregate-associated soil carbon and nitrogen stocks[J]. *Journal of hazardous materials*, 2021, 416:125954.
- [14] LIN Y, XIE J, XIANG Q, et al. Effect of propiconazole on plastic film microplastic degradation: Focusing on the change in microplastic morphology and heavy metal distribution[J]. *Science of the total environment*, 2022, 822:153609.
- [15] 冯晨, 冯良山, 刘琪, 等. 辽西半干旱区不同类型地膜降解特性及其对玉米产量的影响[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(9):1869–1880.
- [16] HUANG Y, LIU Q, JIA W, et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment[J]. *Environmental pollution*, 2020, 260:114096.
- [17] SINTIM H Y, BANDOPADHYAY S, ENGLISH M E, et al. Impacts of biodegradable plastic mulches on soil health[J]. *Agriculture, ecosystems & environment*, 2019, 273:36–49.
- [18] HONG X, TENG C, MAO Z, et al. Study on the preparation and properties of lactic acid based copolymer[J]. *Journal of polymer research*, 2012, 19:9960.
- [19] REN X, CHEN X, CAI T, et al. Effects of ridge-furrow system combined with different degradable mulching materials on soil water conservation and crop production in semi-humid areas of China[J]. *Frontiers in plant science*, 2017, 8:1877–1887.
- [20] 唐赛珍, 陶欣, 李小明, 等. 降解塑料研究开发的进展[J]. *石油化工*, 2004, 33(11):1009–1015.
- [21] 沈经纬, 刘跃建. 碳酸钙填充聚乙烯的光老化性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(7):1146–1148.
- [22] SÁNCHEZ M, ERAZO S, CASTILLO H, et al. Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2019, 129:442–447.
- [23] PENCZEK S, KALUZYŃSKI K, PRETULA J. Polyethylene-CaCO₃ hybrid via CaCO₃-controlled crystallization in emulsion[J]. *Journal of polymer science part A—polymer chemistry*, 2011, 49(5):1289–1292.
- [24] 魏泽昌, 蔡晨阳, 王兴, 等. 生物可降解高分子增韧聚乳酸的研究进展[J]. *材料工程*, 2019, 47(5):34–42.
- [25] FARAH S, ANDERSON D G, LANGER R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review[J]. *Advanced drug delivery reviews*, 2016, 107:367–392.
- [26] 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.
- [27] 李真, 何文清, 刘恩科, 等. 聚乙烯地膜降解过程与机理研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2):268–275.
- [28] LIU Z, ZHU Y, LV S, et al. Quantifying the dynamics of polystyrene microplastics UV-aging process[J]. *Environmental science & technology letters*, 2022, 9:50–56.
- [29] RUDNIK E, BRIASSOULIS D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing[J]. *Industrial crops and products*, 2011, 33(3):648–658.
- [30] SINTIM H Y, BARY A I, HAYES D G, et al. In situ degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils[J]. *Science of the total environment*, 2020, 727:138668.
- [31] 符海月, 张祎婷. 时间尺度重构 EEMD-GRNN 改进模型预测 PM_{2.5} 的研究[J]. *地球信息科学学报*, 2019, 21(7):1132–1142.
- [32] 周崇胜, 范铭煜, 丁云浩, 等. 常见微塑料的自然光解老化[J]. *环境化学*, 2021, 40(6):1741–1748.
- [33] SRIDHARAN R, KRISHNASWAMY V G, KUMAR P S. Analysis and microbial degradation of low-Density polyethylene (LDPE) in winogradsky column[J]. *Environmental research*, 2021, 201:111646.
- [34] ZHANG K, HAMIDIAN A H, TUBIC A, et al. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review[J]. *Environmental pollution*, 2021, 274:116554.

- [35] ERLANDSSON M, BUFFAM I, FOLSTER J, et al. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate[J]. *Global change biology*, 2008, 14(5) :1191-1198.
- [36] MONTEITH D T, STODDARD J L, EVANS C D, et al. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry[J]. *Nature*, 2007, 450(7169) :537-540.
- [37] PRESTON M D, EIMERS M C, WATMOUGH S A. Effect of moisture and temperature variation on DOC release from a peatland; Conflicting results from laboratory, field and historical data analysis[J]. *Science of the total environment*, 2011, 409(7) :1235-1242.
- [38] MANZOOR S, NAQASH N, RASHID G, et al. Plastic material degradation and formation of microplastic in the environment: A review[J]. *Materials today: proceedings*, 2022, 56:3254-3260.
- [39] KAI-LAI G H, ANTHONY L P, Paul N H. Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation[J]. *Journal of environmental polymer degradation*, 1999, 7(2) :83-92.
- [40] 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.
- [41] CHAMAS A, MOON H, ZHENG J, et al. Degradation rates of plastics in the environment[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2020, 8-9:3494-3511.
- [42] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:103-114.
- [43] LI P, LAI Y, LI Q, et al. Total Organic Carbon as a quantitative index of micro- and nano-plastic pollution[J]. *Analytical chemistry*, 2022, 94(2) :740-747.
- [44] SIVARAO, SALLEH M R, KAMELY A, et al. Mechanical properties modification of polyethylene(PE) for CaCO₃ particulated composites[J]. *Advanced materials research*, 2011, 264-265:880-887.
- [45] FOLTYNOWICZ Z, YAMAGUCHI K, CZAJKA B, et al. Modification of low-density polyethylene film using polymerizable surfactants[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(7) :1394-1401.
- [46] 周艺峰, 聂王焰, 沙鸿飞. 降解性聚乙烯地膜降解过程中力学性能和化学结构的变化[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(4) :79-81.
- [47] ANDRADY A L, THOMPSON R C. Degradation of plastic carrier bags in the marine environment[J]. *Marine pollution bulletin*, 2017, 119(1) :12-22.
- [48] ROY P K, TITUS S, SUREKHA P, et al. Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium[J]. *Polymer degradation & stability*, 2008, 93(10) :1917-1922.
- [49] LITAUSZKI K, KOVÁCS Z, MÉSZÁROS L, et al. Accelerated photodegradation of poly(lactic acid) with weathering test chamber and laser exposure—A comparative study[J]. *Polymer testing*, 2019, 76:411-419.
- [50] 骆永明, 施华宏, 涂晨, 等. 环境中微塑料研究进展与展望[J]. *科学通报*, 2021, 66(13) :1547-1562.
- [51] 刘璐, 孙启智, 刘章华, 等. 水环境中微塑料的迁移及其与有机污染物的复合毒性效应研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(5) :1504-1514.
- [52] MAI L, HE H, BAO L J, et al. Plastics are an insignificant carrier of riverine organic pollutants to the coastal oceans[J]. *Environmental science & technology*, 2020, 54(24) :15852-15860.
- [53] WINKLER A, SANTO N, ORTENZI M A, et al. Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles[J]. *Water research*, 2019, 166:115082.
- [54] ZETTLER E R, MINCER T J, AMARAL-ZETTLER L A. Life in the “plasticsphere”: microbial communities on plastic marine debris[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(13) :7137-7146.
- [55] 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.
- [56] DEROINE M, DUIGOU A L, CORRE Y M, et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater[J]. *Polymer degradation and stability*, 2014, 108:319-329.
- [57] SAHEBIAN S, MOSAVIAN M T H. Thermal stability of CaCO₃/polyethylene(PE) nanocomposites[J]. *Polymers and polymer composites*, 2019, 27(7) :371-382.

[责任编辑: 杜忆忱]