

# 水消毒过程中微塑料理化性质演变的研究进展

张 硕<sup>1</sup>, 张 显<sup>2</sup>, 刘 航<sup>2</sup>, 田晨浩<sup>2</sup>, 王 淼<sup>1</sup>, 史国旗<sup>1</sup>, 刘 超<sup>2,3,\*</sup>

(1. 北京城市排水集团有限责任公司坝河流域分公司, 北京 100024; 2. 中国科学院生态环境研究中心  
饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 水环境中的微塑料污染问题引起了广泛关注。除了自身的毒性和生态风险, 微塑料还可以作为多种污染物的载体。在水消毒过程中, 消毒剂的作用会导致微塑料的理化性质改变, 并释放出添加剂等有毒物质。此外, 微塑料理化性质的变化也会影响其对有机污染物的吸附, 进而影响有机污染物的归趋转化。综述了微塑料在典型水消毒(如氯、臭氧和紫外消毒)过程中表面官能团、亲疏水性、形貌、粒径等性质的变化, 并探讨了消毒后微塑料吸附有机污染物的演变机制。臭氧消毒增加了微塑料的含氧官能团, 从而减弱了其表面疏水性。相反, 氯化消毒增加了含氯官能团, 增强了微塑料的疏水性。消毒过程可以增加微塑料的表面粗糙度, 并提高其与有机污染物的作用位点。微塑料对有机污染物的吸附机制包括疏水作用、氢键作用、静电引力和 $\pi-\pi$ 键堆积等。在此基础上, 对未来的研究方向进行了展望。

**关键词:** 微塑料; 水消毒; 理化性质; 有机污染物; 吸附

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Changes of physicochemical characteristics of microplastics during water disinfection processes: A review

ZHANG Shuo<sup>1</sup>, ZHANG Xian<sup>2</sup>, LIU Hang<sup>2</sup>, TIAN Chenhao<sup>2</sup>,  
WANG Miao<sup>1</sup>, SHI Guoqi<sup>1</sup>, LIU Chao<sup>2,3,\*</sup>

(1. Bahe River Basin Branch of Beijing Beipai Water Environment Co., Ltd., Beijing 100024, China;  
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental  
Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Microplastic pollution in aquatic environments has drawn widespread attention. In addition to the toxicity and ecological risks, microplastics can act as carriers of various pollutants. In water disinfection processes, disinfectants can induce changes in the physicochemical characteristics of microplastics and cause the release of toxic additives. The characteristic changes can affect the adsorption of organic pollutants by microplastics, thereby altering the fate and transformation of these pollutants. This review summarizes variations in the functional groups, hydrophobicity, morphology, and particle size of microplastics during representative water disinfection processes (e.g., chlorination, ozonation, and UV). The adsorption of organic pollutants onto microplastics after disinfection was discussed. It shows that the ozone disinfection process increases the abundances of oxygen-containing functional groups, resulting in decreased surface hydrophobicity. Conversely, chlorine disinfection

收稿日期: 2024-09-12

修回日期: 2024-10-31

DOI: 10.20078/j.eep.20241101

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC3203702); 国家自然科学基金资助项目(52370019, 52300019); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(中国科学院生态环境研究中心分室)专项经费(24Z02ESPCR)

作者简介: 张 硕(1987—), 男, 北京人, 工程师, 主要研究方向为城市排水系统运行管理。E-mail: ymhd711@sina.cn

通讯作者: 刘 超(1983—), 男, 安徽合肥人, 研究员, 主要研究方向为水质安全保障。E-mail: chaoliu@rcees.ac.cn

increases abundances of chlorine-containing functional groups, enhancing surface hydrophobicity. Disinfection increases the surface roughness and enhances the interaction sites between microplastics and organic pollutants. Adsorption mechanisms of organic pollutants onto microplastics include hydrophobic interactions, hydrogen bonding, electrostatic interactions, and  $\pi-\pi$  stacking. Lastly, future research needs are prospected.

**Keywords:** Microplastics; Water disinfection; Physicochemical characteristics; Organic pollutants; Adsorption

## 0 引言

塑料具有轻便、耐用等优良特性,被广泛应用于各类产品中<sup>[1]</sup>。常用的塑料包括聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等<sup>[2-3]</sup>。据推测,2025年全球塑料产量将达到6亿t<sup>[4]</sup>,然而被无害化处理或直接焚烧的塑料制品不到40%,其余大部分则未经处理进入环境<sup>[5-6]</sup>。目前,塑料普遍存在于海洋、河流、湖泊等水环境中<sup>[2,7-9]</sup>。

环境中的塑料经过物理、化学和生物等过程裂解、碎化形成直径小于5mm的颗粒或碎片,即

为微塑料<sup>[10]</sup>。此外,微塑料也可直接来源于生产生活<sup>[11]</sup>。微塑料一方面对环境 and 人类健康具有直接危害性,另一方面,由于微塑料疏水性强、比表面积大,可吸附水中有机污染物,进而形成复合污染物。

现有污水和饮用水工艺无法完全去除微塑料<sup>[12-14]</sup>。如图1所示,经污水一、二级工艺或饮用水混凝、砂滤等工艺处理后,水中残留的微塑料会与后续消毒过程中的消毒剂接触<sup>[15]</sup>。氯是水处理中应用最广泛的消毒剂<sup>[16]</sup>,但其在灭活病原微生物的同时,也会导致三卤甲烷和卤乙酸等消毒副产物的生成<sup>[17-23]</sup>。因此,臭氧(O<sub>3</sub>)和紫外(UV<sub>254</sub>)作为替代消毒方式,在水处理中应用愈加广泛<sup>[24-27]</sup>。

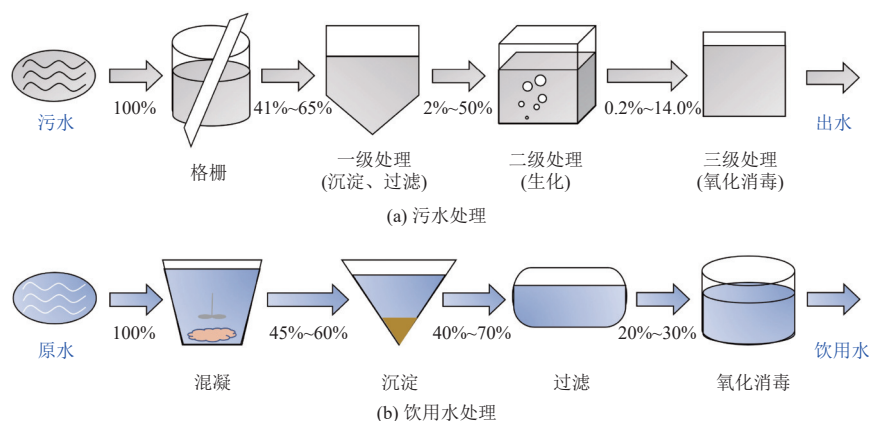


图1 污水处理及饮用水处理各工艺中微塑料的相对含量<sup>[28-29]</sup>

Fig. 1 Variations of relative abundances of microplastics during wastewater and drinking water treatment processes<sup>[28-29]</sup>

消毒剂改变微塑料的微观结构(如官能团)和表观形貌(如表面粗糙度、粒径等),进而影响其对有机污染物的吸附<sup>[30-31]</sup>。因此,研究水消毒过程对微塑料理化性质及其对有机污染物吸附的影响机制,可为明确微塑料的环境行为及健康风险提供理论参考。本文综述了典型水处理消毒过程(包括氯、O<sub>3</sub>、UV)对微塑料表面官能团、形貌、粒径等性质的影响,在此基础上,揭示了理化性质介导的微塑料对有机污染物吸附的演变机制。

## 1 氯化消毒过程

### 1.1 表面官能团与亲疏水性

表1总结了消毒过程中微塑料表面官能团的变化。氯化过程中,聚合物与次氯酸(HOCl)发生取代或氧化反应,破坏原有官能团结构。与聚烯烃相比,聚酰胺与聚酯类微塑料的反应活性较高。LIU等<sup>[18]</sup>发现氯化后聚酰胺表面N—H、C—N和C=O以及聚酯表面C(O)—O—C、O—CH<sub>2</sub>的

丰度降低,而聚烯烃表面  $\text{CH}_2$ 、 $\text{C—H}$  的丰度则无明显变化。后续的研究中发现,由于酯的水解和胺基的氯化,消毒后 TPU 表面  $\text{N—H}$  和  $\text{C—O—C}$  的丰度降低<sup>[32]</sup>。同时,芳香族聚烯烃(如 PS)与氯

的反应活性高于脂肪族聚烯烃(如 PE、PVC 等)。例如,经  $CT=75 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $CT$ =消毒剂浓度  $C$ ×时间  $T$ )的氯化处理后,PS 表面官能团降解,而高密度 PE(HDPE)无明显变化<sup>[33]</sup>。

表 1 消毒过程对微塑料表面官能团的影响

Table 1 Effects of disinfection processes on surface functional groups of microplastics

微塑料	实验条件		表面官能团变化	文献
	消毒剂浓度/剂量	时间		
PE、PS、PVC、PET	$\text{Cl}_2$ : $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	400 h	微塑料与自由氯的卤代反应,导致微塑料表面含Cl结构生成, PE、PET、PS的Cl/C比从0分别升至0.25、0.57、0.14, PVC从0.43升至0.84	[34]
PE、PS	$\text{Cl}_2$ : $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	96 h	芳香类/脂肪类 $\text{C—H}$ 相对丰度下降, PE: 90%降至85%, PS: 49%/38%降至43%/40%; 除卤代反应外,当微塑料与自由氯的氧化反应途径占主导时,可导致微塑料表面O/C比升高, PE: 0.06升至0.13, PS: 0.08升至0.17	[35]
PA6、PBAT	$\text{Cl}_2$ : $1.5\sim 36.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	24 h	PA6表面 $\text{N—H}$ 、 $\text{C—N}$ 、 $\text{C=O}$ 以及PBAT表面 $\text{C(O)—O—C}$ 、 $\text{O—CH}_2$ 的丰度降低	[18]
PS	$\text{Cl}_2$ : $100.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	21 d	C含量下降(98.0%至81.0%); O(2.0%至8.0%)、Cl(10.3%)含量升高	[36]
HDPE	$\text{Cl}_2$ : $25.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	24 h	生成 $\text{C—Cl}$ 结构( $678 \text{ cm}^{-1}$ )	[33]
TPU	$\text{Cl}_2$ : $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	24 h	TPU表面 $\text{N—H}$ 和 $\text{C—O—C}$ 的丰度降低	[32]
PE、TPU	$\text{O}_3$ : $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	微塑料与 $\text{O}_3$ 的直接氧转移反应或 $\cdot\text{OH}$ 介导的间接氧化反应导致TPU含氧官能团升高	[37]
LDPE	$\text{O}_3$ : $0.21 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$	—	$—\text{CH}_3$ ( $2910 \text{ cm}^{-1}$ )、 $—\text{CH}_2$ ( $2847 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1465 \text{ cm}^{-1}$ )峰强度减弱	[38]
PE	$\text{O}_3$ : 恒定流速的 $\text{O}_3$ 发生器	1 h	O—H分别增加16%(30 min)、38%(60 min)	[39]
PE	$\text{O}_3$ : $4\sim 7 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$	3 h	C含量下降, 97%降至92%; O/C比从0.03升至0.04; CI从0.03升至0.16; HI从0.04升至0.15	[40]
LDPE	$\text{O}_3$ 流速: $16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (相当于 $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}$ )	6 h	$\text{C=O}$ ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ )增强, 并生成 $\text{C—O—C}$ ( $1181 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{C—OH}$ ( $1746 \text{ cm}^{-1}$ )和 $—\text{COOH}$ /酸酐基团( $1785 \text{ cm}^{-1}$ ); CI从 $0.05\pm 0.01$ 升至 $2.30\pm 0.05$ ; O/C比从0.02升至0.20	[41]
LDPE、HDPE、PP、PVC	$\text{O}_3$ : $16 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ( $\text{O}_3$ )/g (塑料颗粒)	20 h	CI: LDPE达到 $0.18\pm 0.02$ , HDPE从 $0.07$ 升至 $0.15\pm 0.01$ , PP增加1.5倍, PVC增加25%	[42]
PE	$\text{O}_3$ : $70 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$	36 h	CI由0升至0.2	[43]
PS、PE、PVC、PET	$\text{UV}_{254}$ : $180 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $3600 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	—	UV辐照下,微塑料或共存介质吸收光子引发自由基链式反应,导致微塑料表面含氧基团(如 $\text{C=O}$ 和 $\text{C—O}$ )生成; O/C比: PS从4%至62%, PE、PVC分别增加20%、40%, PET从140%降至110%	[44]
HDPE、PP	$\text{UV}_{254}$ : $19.39 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	4 h	O/C比升高, HDPE: 0.04至0.13, PP: 0.09至0.14; CI升高, HDPE: 0.02至0.11, PP: 0.05至0.3	[45]
PS、PVC	$\text{UV}_{254}$	96 h	$—\text{CH}_2$ 峰强度减弱	[46]
PS、PP、LDPE、HDPE	UV(荧光灯): $23.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$	18 周	PS、HDPE和LDPE的CI明显升高,其中HDPE升高最明显(由 $<0.1$ 升高至0.2~0.4)	[47]

注: PA6为聚酰胺6, PBAT为聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯, LDPE为低密度聚乙烯, CI为羰基指数, HI为羟基指数。

微塑料和自由氯的反应途径包括氧化和卤代<sup>[48]</sup>。当氧化反应途径主导时,微塑料表面官能

团被破坏,逐渐形成  $\text{C=O}$  和  $\text{C—O}$  等含氧官能团,可导致微塑料表面亲水性增强<sup>[36]</sup>。例如, LIN

和 SU<sup>[35]</sup> 发现氯化处理后 PE 和 PS 的亲水性增强。对于前者, 主要原因是表面 C=O 丰度提高; 而对于 PS, C—O 和 C=O 丰度提高、苯环丰度降低(疏水性  $\pi-\pi$  键丰度降低)共同导致其亲水性增强。与此相反, 在高剂量氯的作用下, 微塑料和自由氯的反应可导致卤代微塑料生成(C—Cl 键的形成)。例如, 当氯化 CT 为 9 600 mg·min·L<sup>-1</sup> 时, PE 和 PS 表面 Cl/C 摩尔比升高<sup>[34]</sup>。

## 1.2 表面形貌与粒径

氯化过程中, 微塑料特征官能团的改变会进一步影响其表面形貌、粒径等物理性质(表 2)。

聚合物分子与氯反应造成主链断裂, 微塑料表面随之形成裂纹、孔洞、褶皱等, 导致粗糙度增加。与官能团的氯反应活性一致, 氯化过程中脂肪族聚烯烃类微塑料的表面形貌较其他种类微塑料更加稳定。例如, 经 CT 值为 75 mg·min·L<sup>-1</sup> 的氯化处理后, PS 出现裂纹, 而 PP 无明显变化<sup>[31]</sup>。随氯化反应的进行, 微塑料表面裂纹逐渐扩大, 进而发生脆化和破裂, 导致其粒径减小。LIN 等<sup>[49]</sup> 发现在 150 mg·min·L<sup>-1</sup> 氯化作用下, PS 颗粒粒径减小并不显著(由 (780±72)  $\mu\text{m}$  至 (770±54)  $\mu\text{m}$ , 当氯剂量提高至 48 g·min·L<sup>-1</sup>, 粒径减小至 (746±57)  $\mu\text{m}$ 。

表 2 消毒过程对微塑料表面形貌与粒径的影响

Table 2 Effects of disinfection processes on physical characteristics of microplastics

微塑料	实验条件		物理性质变化	文献
	消毒剂浓度/剂量	时间		
PE、PS	Cl <sub>2</sub> : 2 mg·L <sup>-1</sup>	96 h	SSA <sub>PE</sub> : (0.18±0.01) m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> 至0.60 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ; SSA <sub>PS</sub> : 0.12 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> 至(0.70±0.01) m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	[35]
PS	Cl <sub>2</sub> : 5、400 mg·L <sup>-1</sup>	30、120 min	颗粒粒径从(780±72) $\mu\text{m}$ 降至(770±54) $\mu\text{m}$ 、(746±57) $\mu\text{m}$ ; R <sub>a</sub> 从0.06 $\mu\text{m}$ 升至0.16 $\mu\text{m}$ 、0.22 $\mu\text{m}$	[49]
ABS	Cl <sub>2</sub> : 1、2、4 g·L <sup>-1</sup>	1 h	R <sub>a</sub> 从95 nm升至406 nm	[50]
PS	O <sub>3</sub> : 2 mg·L <sup>-1</sup>	10、200 min	颗粒粒径从(780±72) $\mu\text{m}$ 降至(767±67) $\mu\text{m}$ 、(744±62) $\mu\text{m}$ ; R <sub>a</sub> 从0.07 $\mu\text{m}$ 降至0.06 $\mu\text{m}$ 、0.04 $\mu\text{m}$	[49]
HDPE、PP	UV <sub>254</sub> : 19.39 mW·cm <sup>-2</sup>	4 h	SSA <sub>HDPE</sub> : 0.03 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> 升至 0.04 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ; SSA <sub>PP</sub> : 0.05 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> 升至0.06 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	[45]
PS	UV <sub>254</sub> : 75、3 720 mW·cm <sup>-2</sup>	—	颗粒粒径从(780±72) $\mu\text{m}$ 降至(765±65) $\mu\text{m}$ 、(734±42) $\mu\text{m}$ ; R <sub>a</sub> 从0.06 $\mu\text{m}$ 降至0.05 $\mu\text{m}$ 、0.03 $\mu\text{m}$	[49]
PS	UV(汞灯): 28 W·m <sup>-2</sup>	96 h	与单独UV辐照相比, 在共存有机物(腐殖酸、富里酸)存在条件下, PS表面粗糙度增加更加明显	[51]
PP、PA6、PET	UV <sub>254</sub> : 0.13 mW·cm <sup>-2</sup>	总辐照剂量: 800 mJ·cm <sup>-2</sup>	颗粒粒径分别从76.4 $\mu\text{m}$ 降至68.3 $\mu\text{m}$ (PP), 从78.5 $\mu\text{m}$ 降至56.5 $\mu\text{m}$ (PA6), 从62.1 $\mu\text{m}$ 降至47.7 $\mu\text{m}$ (PET)	[52]

注: ABS为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料, SSA为比表面积, R<sub>a</sub>为表面粗糙度。

## 1.3 吸附能力

疏水作用是微塑料吸附有机污染物的主要机制。此外, 还包括氢键和静电作用等。由表 3 可知, 氯化影响微塑料对有机污染物吸附的已有研究多关注于抗生素的富集, 吸附能力的变化取决于微塑料与抗生素间的作用力以及氯化对微塑料理化性质的影响。总体来说, 氯化后微塑料亲水性增强, 导致其对四环素、环丙沙星等较亲水物质的吸附作用增强<sup>[34, 53]</sup>。例如, 原始 TPU 和 PS 对四环素(logP=-2)无明显吸附, 经 1 mg·L<sup>-1</sup> 氯处理后, 最大吸附量(Q<sub>max</sub>)分别为 7.0 mg·g<sup>-1</sup> 和 9.7

mg·g<sup>-1</sup>。含氧官能团除增强微塑料表面亲水性外, 还可通过质子化增强氢键作用, 促进微塑料在低 pH 条件下对四环素的吸附<sup>[53]</sup>。氯化过程导致 PE 表面形成裂纹、孔洞等, 增加了比表面积, 使其对四环素的平衡吸附量由 1.64×10<sup>-2</sup> mmol·g<sup>-1</sup> 升高至 2.07×10<sup>-2</sup> mmol·g<sup>-1</sup><sup>[54]</sup>。此外, 氯化对微塑料吸附能力的影响趋势与其官能团性质有关。例如, LIU 等<sup>[34]</sup> 发现经氯化处理后, PET、PS 和 PVC 对环丙沙星(logP=-1.1)的吸附作用增强, 而 PE 的吸附能力减弱, 推测是由于 PE 中 C—Cl 键的形成增强了表面疏水性。

表 3 消毒过程对微塑料吸附能力的影响

Table 3 Effects of disinfection processes on adsorption ability of microplastics

微塑料	污染物	实验条件		吸附能力变化	文献
		消毒剂浓度/剂量	时间		
TPU、PS	四环素(TC) logP=-2	Cl <sub>2</sub> : 10 mg·L <sup>-1</sup>	30 min	Q <sub>max</sub> : TPU从5.8 mg·g <sup>-1</sup> 升至23.2 mg·g <sup>-1</sup> , PS从13.4 mg·g <sup>-1</sup> 升至27.2 mg·g <sup>-1</sup>	[53]
PET、PVC	环丙沙星(CIP) logP=-1.1	Cl <sub>2</sub> : CT=75 mg·min·L <sup>-1</sup> 和 9 600 mg·min·L <sup>-1</sup>	30 min	K <sub>f</sub> : PET和PVC分别从(0.226±0.004)L·g <sup>-1</sup> 和(0.069±0.004)L·g <sup>-1</sup> 升至(0.228±0.005)L·g <sup>-1</sup> 和(0.072±0.005)L·g <sup>-1</sup> ; 氯剂量提高, K <sub>f</sub> 显著升至(0.24±0.01)L·g <sup>-1</sup> 和0.09 L·g <sup>-1</sup>	[34]
PE	四环素(TC) logP=-2	NaOCl: 10 mmol/L	7 d	吸附量由1.64×10 <sup>-2</sup> mmol·g <sup>-1</sup> 升高至2.07×10 <sup>-2</sup> mmol·g <sup>-1</sup>	[54]
PE、PP、PS	氯吡硫磷(CPF) logP= 5.3	O <sub>3</sub> : 88 mg·L <sup>-1</sup>	10 min	吸附量减少2.6~4.6 μg·g <sup>-1</sup> (原始PE、PP、PS分别为98、97、86 μg·g <sup>-1</sup> )	[55]
PET	五氯联苯(PCP) logP= 6.7	玻璃柱流速 150 N cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> , 50 g O <sub>3</sub> Nm <sup>-3</sup>	1 h	PET对PCP的吸附量从(0.99±0.34)μg·g <sup>-1</sup> 升至(7.01±0.21)μg·g <sup>-1</sup>	[56]
PS、PET、PVC	苯 logP=2.1 CIP logP=-1.1	UV <sub>254</sub> : 1 080 mJ·cm <sup>-2</sup>		K <sub>f</sub> (苯): PS、PET、PVC分别从0.65、0.59、0.27 L·g <sup>-1</sup> 降至0.46、0.34、0.17 L·g <sup>-1</sup> ; K <sub>f</sub> (CIP): PS、PET、PVC分别从0.21、0.22、0.07 L·g <sup>-1</sup> 降至0.12、0.11、0.05 L·g <sup>-1</sup>	[44]
PE	三氯生 logP=5	O <sub>3</sub> : 70 g/m <sup>3</sup>	24 h	PE对三氯生的吸附量比原始PE提高了3倍	[43]
PS、PVC	CIP	UV <sub>254</sub>	96 h	PS和PVC的吸附能力分别比原始微塑料高123%和20%	[57]
PS	2,2',4,4'-四溴二苯醚 (BDE-47) logP=6.2	UV <sub>254</sub> : 44 μW·cm <sup>-2</sup>	90 d	BDE-47的吸附量从6.2 ng·g <sup>-1</sup> 降至3.5 ng·g <sup>-1</sup>	[58]

注: Q<sub>max</sub>为最大吸附容量, K<sub>f</sub>为Freundlich分配系数。

## 2 臭氧消毒过程

### 2.1 表面官能团与亲疏水性

O<sub>3</sub>与微塑料反应后,含氧官能团的含量升高(表1和图2)。由于O<sub>3</sub>的强氧化性,较低剂量(2 mg·L<sup>-1</sup>、30~60 min)即可破坏PE表面的C—H和C—C结构<sup>[59]</sup>。随O<sub>3</sub>剂量提高,微塑料表面形成含氧官能团(如C=O、O—H等)。例如,采用2 mg·L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>氧化PS 200 min后,可观察到O含量增加及C=O的形成<sup>[49]</sup>。与氯化反应活性一致,PS聚合物分子中苯环比脂肪类碳氢主链更易与O<sub>3</sub>反应。PE、TPU等微塑料经O<sub>3</sub>氧化后,表面含氧官能团丰度的增加,亲水性随之增强<sup>[37,42]</sup>。

### 2.2 表面形貌与粒径

O<sub>3</sub>氧化后微塑料表面形貌的变化与微塑料种类、O<sub>3</sub>剂量等因素有关(表2)。例如,PULIDO REYES等<sup>[62]</sup>采用0.5~5.0 mg·L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>氧化聚丙烯(PAN)(粒径0.10~0.15 μm,浓度10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup>个/mL)

45 min后,其表面形貌无显著变化。LIN等<sup>[49]</sup>发现PS经2 mg·L<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>氧化20 min后,官能团降解导致PS表面粗糙度降低。然而,当采用更高剂量的O<sub>3</sub>氧化时,聚合物主链断裂、骨架结构被破坏,表现为裂纹形成、粗糙度增加<sup>[39,42]</sup>。随着表面裂纹扩大、碎化程度提高,微塑料粒径逐渐减小<sup>[42,49]</sup>。例如,PS微塑料经O<sub>3</sub>氧化(2 mg·L<sup>-1</sup>, 20 min)后,颗粒粒径由(780±72) μm减小到(767±67) μm,当氧化时间延长到200 min,粒径进一步减小至(744±62) μm<sup>[49]</sup>。

### 2.3 吸附能力

与氯化类似,O<sub>3</sub>氧化后,微塑料表面C=O和O—H等含氧官能团丰度升高,疏水性降低,从而削弱其与有机污染物间的疏水作用(表3)。例如,对于疏水性较强的有机污染物(如氯吡硫磷,logP=5.3),经O<sub>3</sub>氧化后,PE、PP和PS对其平衡吸附量均降低<sup>[55]</sup>。然而,对于疏水性较弱的杀虫剂-敌敌畏(logP=1.4),O<sub>3</sub>氧化对3种微塑料的影

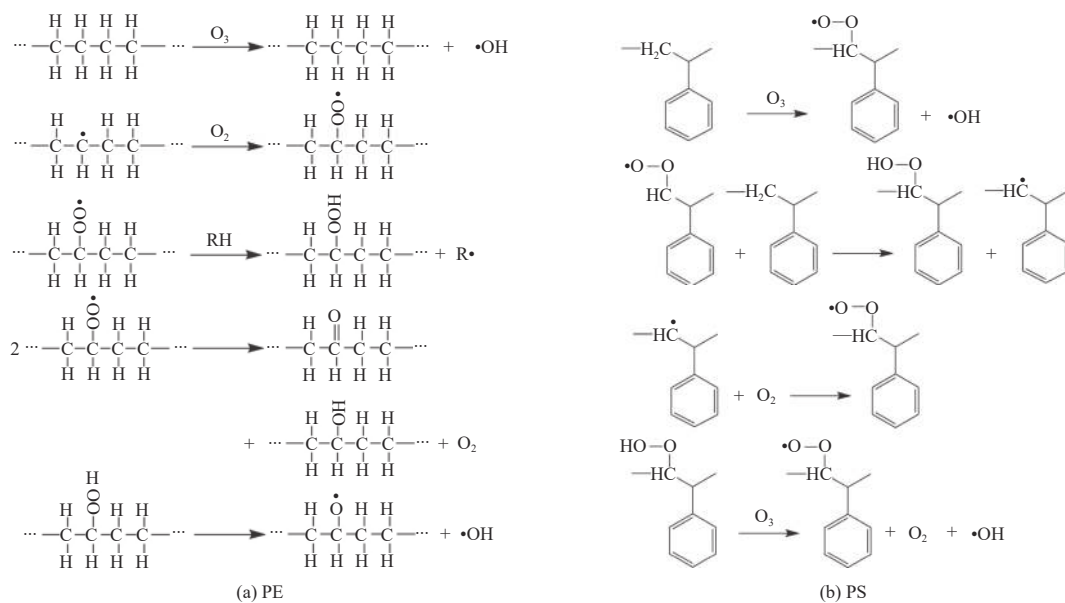


图 2 PE、PS 和  $O_3$  的反应机理<sup>[60-61]</sup>

Fig. 2 Reaction mechanisms of PE and PS during ozonation<sup>[60-61]</sup>

响趋势不同, PE 吸附量无显著差异, PP 吸附量升高, 而 PS 吸附量下降, 造成差异的原因是敌敌畏与微塑料的结合是疏水、氢键与静电 3 种作用平衡的结果。含氧官能团的形成可增强微塑料与敌敌畏间的氢键与静电作用( $O^{\delta-}-P^{\delta+}$ ), 但对于 PS, 疏水作用仍是其吸附敌敌畏的主要机制<sup>[55]</sup>。一方面, 虽然含氧官能团的形成削弱了微塑料与有机污染物间的疏水作用, 但另一方面, 微塑料比表面积增大, 可增加其与有机物的疏水作用位点。例如, SHAO 等<sup>[59]</sup>发现  $O_3$  氧化后 PE 比表面积由  $0.01$  升高至  $1.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 使其对卡马西平 ( $\log P=2.5$ ) 的平衡吸附量升高 1.9 倍。HU 等<sup>[43]</sup>发现  $O_3$  氧化使 PE 比表面积由  $1.45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  升高至  $2.50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ , Zeta 电位由  $-37.68 \text{ mV}$  降低至  $-55.46 \text{ mV}$ , 使其对三氯生 ( $\log P=5$ ) 的平衡吸附量提高 3 倍。

### 3 紫外消毒过程

#### 3.1 表面官能团与亲疏水性

UV 辐照下, 微塑料吸收光子引发自由基链式反应, 主要包括 3 个阶段: 链引发、传递和终止阶段<sup>[63]</sup>。如图 3 所示, 基于微塑料聚合物分子中是否含有  $C=C$ 、 $C=O$  等生色基团, 其链引发机制存在差异。PS 等含生色基团的微塑料可直接吸收光辐照, 引发链反应。对于 PE 等不含生色基团的微塑料, 其首先在  $O_2$  或共存基质作用下形成含氧官能团, 含氧官能团进一步在 UV 作用下形成自由基<sup>[64]</sup>。

UV 辐照作用下, 微塑料官能团的变化受官能团结构、比表面积等影响。例如, PS 的苯环与 PET 的  $C=O$  在 UV 辐照下活性较高。由表 1 可知, LIN 等<sup>[44]</sup>发现  $0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  UV 作用  $0.5 \text{ h}$  ( $180 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), PS 表面形成  $C=O$  键, PET 表面原有的  $C=O$  键降解, 而 PE 和 PVC 官能团无明显变化 (粒径  $150\sim 300 \mu\text{m}$ ); 随着 UV 作用时间延长至  $1 \text{ h}$ , PVC 表面羰基指数由  $0.1$  升高至  $0.3$ ; 但当辐照时间进一步延长时, 表面  $C=O$  键降解, PS、PE 和 PVC 表面羰基指数均降低。当 UV 辐照较小粒径的微塑料时, 较大的比表面积增加了 UV 的作用位点, 从而产生更明显的降解效果。例如, 在  $180 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  的 UV 作用下, PS、PP 和 PVC ( $6.5 \mu\text{m}$ ) 表面羰基指数由  $< 0.05$  升至  $> 0.20$ <sup>[31]</sup>。除  $C=O$  外, UV 辐照也会导致微塑料表面  $O-H$  和  $C-O$  等含氧官能团丰度升高<sup>[46]</sup>。随着 UV 剂量的提高, 其介导的微塑料官能团变化更加明显。例如, 虽然 PVC ( $230 \mu\text{m}$ ) 在  $180 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  的 UV 作用下, 表面官能团结构无明显变化, 当 UV 剂量升高至  $1080 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 可观察到  $C=O$  的生成<sup>[44]</sup>。水中有机物等共存基质会影响 UV 作用下微塑料官能团的变化程度, 例如, 经  $48 \text{ h}$  UV 辐照, 在腐殖酸、富里酸存在条件下 PS 表面羰基指数分别为  $0.21$  和  $0.15$ , 明显高于单独 UV 辐照 ( $0.03$ )。腐殖酸等有机物在 UV 作用下产生活性氧物种 (ROS), ROS 与微塑料表面官能团反应, 导致羰基指数增加更加明显<sup>[66]</sup>。与富里酸相比, 由于腐殖

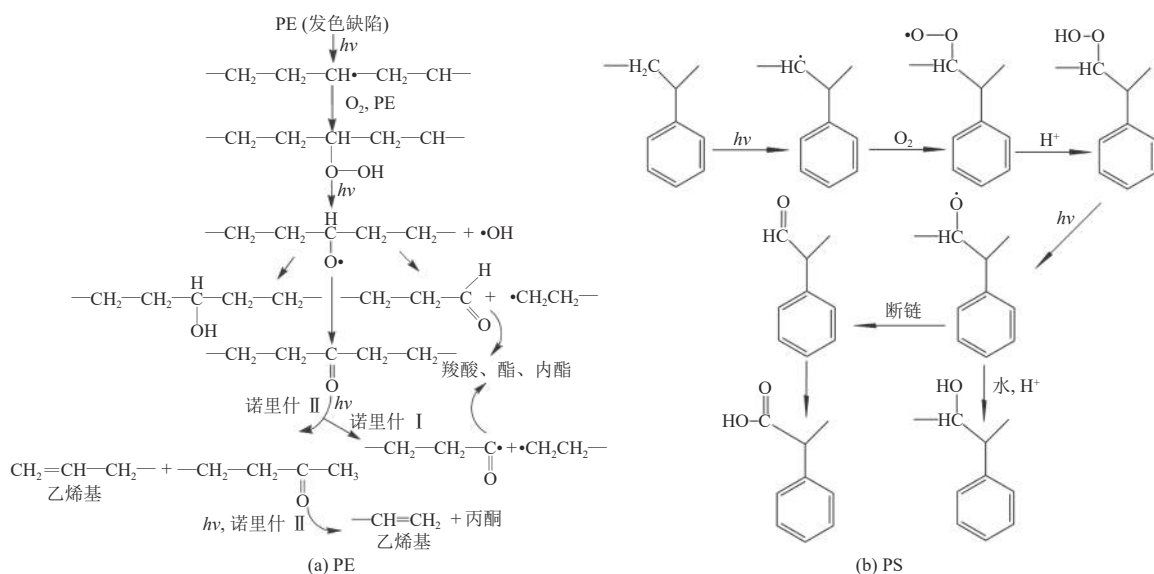


图3 UV消毒过程中PE和PS的反应机理<sup>[64-65]</sup>

Fig. 3 Reaction mechanisms of PE and PS during UV disinfection<sup>[64-65]</sup>

酸中含有更高比例的醌和酚类基团,促进了ROS的生成,其影响更加显著<sup>[51]</sup>。

UV消毒过程中,由于微塑料表面形成含氧官能团,其亲水性增强。相同UV剂量下,亲水性增强的程度受官能团影响。与UV对PS、PE、PVC与PET官能团的影响一致,经 $180\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的UV作用后,4种微塑料接触角的降低程度依次为 $\text{PS}>\text{PET}\approx\text{PVC}>\text{PE}$ ,其中PVC和PE的接触角变化小于 $10^\circ$ ,表明在水处理工艺常用剂量的UV辐照下,微塑料表面亲疏水性改变。当UV剂量提高至 $1\ 080\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,PVC接触角减小超过 $30^\circ$ <sup>[44]</sup>。

### 3.2 表面形貌与粒径

与氯化、 $\text{O}_3$ 氧化相同,UV消毒过程通过改变表面官能团结构进而影响其表面形貌(表2)。LIN等<sup>[49]</sup>发现UV辐照( $75\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )破坏PS( $780\ \mu\text{m}$ )中C—C键和苯环结构,断链产物与水中 $\text{O}_2$ 等反应,形成新的化学键,从而使表面粗糙度降低。然而,另一项研究发现UV辐照( $3\ 600\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )导致PS( $250\ \mu\text{m}$ )表面粗糙度增加<sup>[44]</sup>。表面粗糙度变化趋势相反的原因是,后一项研究中使用的PS粗糙度较高,原有裂纹、褶皱在UV作用下更易进一步扩大,同时较小的粒径可增加UV的作用位点。PE和PVC等脂肪族聚烯烃微塑料在较高的UV剂量下表面形貌发生变化。例如, $3\ 600\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的UV作用下,PE表面形貌无明显变化,而PVC表面逐渐出现裂纹与凸起结构<sup>[46,58]</sup>。同时,UV辐照使聚合物中的氧化敏感结

构降解,结晶度增加会降低微塑料的稳定性,使其碎化形成尺寸更小的塑料颗粒<sup>[49]</sup>。

### 3.3 吸附能力

与其他消毒过程类似,UV消毒可通过改变微塑料表面官能团分布与丰度、亲疏水性、比表面积等性质,影响微塑料与有机污染物间的疏水、氢键与静电作用等。由表3可知,LIN等<sup>[44]</sup>发现UV辐照后,PS、PET、PVC对苯( $\log P=2.1$ )和环丙沙星( $\log P=-1.1$ )的吸附能力均降低,微塑料表面疏水性减弱是主要原因。此外,对于PS和PET,其原有芳香结构被破坏,与苯之间的 $\pi-\pi$ 堆积减弱。虽然C—O和C=O的生成可增强环丙沙星与微塑料间的氢键作用,但其对吸附的贡献程度较小<sup>[44]</sup>。

在高剂量UV作用下,微塑料比表面积增大,作用位点的增多可一定程度上削弱疏水作用减弱的影响。BHAGAT等<sup>[45]</sup>发现,UV辐照后( $CT\approx 2.8\times 10^5\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )HDPE与PP对亚甲基蓝( $\log P=0.7$ )和菲( $\log P=4.5$ )的吸附均增强,其中HDPE吸附亚甲基蓝的增强最为明显,微塑料比表面积增大与表面亲水性官能团增多是主要原因。与疏水性较强的有机物不同,UV消毒可增强微塑料对亲水性较强的有机物的吸附。HAO等<sup>[67]</sup>发现随UV辐照时间由15 d延长至30 d和45 d,PP对结晶紫的平衡吸附量由 $3.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $4.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 而后降低至 $4.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,推测是PP表面C=O含量在UV辐照下先增加后降低导致的。

#### 4 氯、臭氧、紫外消毒过程对比

经水消毒过程处理后,微塑料原有官能团结构被破坏,形成含氧官能团。对于氯化过程,微塑料与氯的反应途径主要包括氧化和亲电取代。氯先与聚合物中活性较高的官能团(如苯环、酰胺、酯等)反应,随着氯剂量的提高,微塑料表面形成氧化产物(如 C=O、C—O)。在较高剂量的氯化作用下,可观察到 C—Cl 键的形成。在氯化过程中,卤素离子与次氯酸反应生成次生消毒剂(次溴酸、次碘酸)<sup>[68-69]</sup>,可进一步促进微塑料的转化。O<sub>3</sub> 氧化通过 O<sub>3</sub> 直接作用以及自由基介导的间接途径与聚合物官能团反应,由于 O<sub>3</sub> 的强氧化性,微塑料表面更易形成 C=O 等含氧官能团。此外,·OH 与聚合物分子反应导致 O—H 的生成。UV 可通过直接光解或诱导自由基生成破坏微塑料表面原有官能团结构,含生色基团的 PS 等微塑料可在 UV 作用下直接引发链式反应,而 PE 等不含生色基团的微塑料需先与共存基质反应生成氧化产物。由于极性含氧官能团的形成,消毒过程削弱微塑料表面疏水性。此外,有机质在 UV 辐照作用下产生 ROS<sup>[70-71]</sup>,ROS 与微塑料反应加速其转化。

在较低剂量的 O<sub>3</sub> 和 UV 作用下,微塑料聚合物分子与消毒剂发生反应,形成新的化学键,微塑料表面粗糙度降低。然而,目前已有大多数研究结果表明,消毒过程导致微塑料表面形成裂纹、孔隙等结构,粗糙度增加。随着消毒剂剂量提高,裂纹与孔隙扩大,微塑料碎裂、粒径减小。

如图 4 所示,消毒过程促发微塑料理化性质的改变,进而影响其对有机污染物的吸附。微塑料与有机污染物间的作用机制包括疏水作用、氢键作用、静电作用、 $\pi-\pi$  键堆积等。消毒过程中形成的含氧官能团导致微塑料表面疏水性减弱,但粗糙度的升高增加了微塑料与有机污染物间的作用位点。此外,微塑料(如 PS 和 PET)中原有苯环被破坏,削弱其与含芳香结构的有机污染物间的  $\pi-\pi$  键堆积作用。消毒过程对微塑料吸附有机污染物的影响趋势由二者作用机制与理化性质共同决定。总体来说,对于疏水性较强的有机污染物,疏水作用是其与微塑料间的主要结合力,消毒处理后微塑料对其吸附能力降低,可能导致微塑料负载有机污染物的释放。

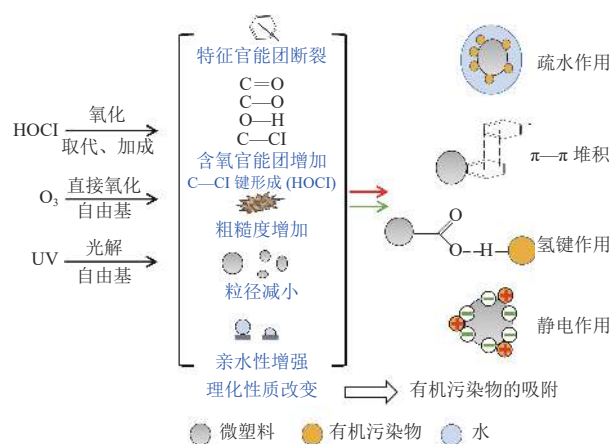


图 4 水消毒过程中微塑料理化性质演变机制示意图  
Fig. 4 Schematic diagram of changes of physicochemical characteristics of microplastics during water disinfection processes

#### 5 结论与展望

微塑料在消毒剂作用下发生化学转化。氯化 and 臭氧消毒过程均可导致微塑料表面形成含氧官能团(如 C—O、C=O 等),由于臭氧的强氧化性,其影响更加显著。随着氯化剂量的升高,可观察到 C—Cl 键的形成。在紫外消毒过程中,低剂量紫外作用下微塑料表面含氧官能团增加,而高剂量紫外可导致 C=O 降解。总体来说,表面含氧官能团的形成减弱微塑料疏水性,而 C—Cl 键形成增强其疏水性,同时,消毒过程可增加微塑料表面粗糙度进而影响微塑料对有机污染物的吸附。然而,目前有关微塑料在实际水消毒过程中理化性质变化的研究较少。实际水处理过程中,水中有机质、卤素离子和颗粒物等多种共存介质可能会影响消毒剂与微塑料间的作用。一方面,共存介质可与消毒剂反应,可能促进微塑料在消毒过程中的化学转化;另一方面,微塑料作为载体吸附水中疏水性有机污染物,可在一定程度上增强传统工艺(如混凝、砂滤)对有机质的去除,但负载有机物的微塑料被截留在砂滤中是否会影响砂滤工艺的稳定性需进一步研究。同时,已有研究多以 PS、PE 等聚合物为研究对象,实际塑料制品含多种添加剂。在消毒过程中微塑料和消毒剂的反应可释放塑料单体或低聚物及各种添加剂,添加剂和消毒剂反应可导致高毒性转化产物的生成,大大增加了生态环境风险。此外,污水或地表水中的微塑料均存在不同程度的老化,污水和饮用水消毒工艺前的物理、生物处理等工艺也会引起微



塑料老化,进而导致微塑料在消毒过程中理化性质的差异。因此,在未来的研究中,有必要开展不同老化程度的塑料制品在实际污水与饮用水消毒过程中的研究,同时考虑水中其他共存物质的影响,以更加准确地评估水消毒过程对微塑料理化性质及其环境行为的影响。

#### 参考文献 (References) :

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] XU Shen, MA Jie, JI Rong, et al. Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134699.
- [3] WANG Zhaoqing, ZHANG Yulan, KANG Shichang, et al. Research progresses of microplastic pollution in freshwater systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148888.
- [4] TONG Huiyan, ZHONG Xiaocong, DUAN Zhenghang, 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.
- [5] ALIMI O S, FARNER BUDARZ J, HERNANDEZ L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1704-1724.
- [6] CECCARINI A, CORTI A, ERBA F, et al. The hidden microplastics: New insights and figures from the thorough separation and characterization of microplastics and of their degradation byproducts in coastal sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5634-5643.
- [7] WOODWARD J, LI Jiawei, ROTHWELL J, et al. Acute riverine microplastic contamination due to avoidable releases of untreated wastewater[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4: 793-802.
- [8] KUMAR V, UMESH M, CHAKRABORTY P, et al. Origin, ecotoxicity, and analytical methods for microplastic detection in aquatic systems[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 170: 117392.
- [9] KHAN M T, RASHID S, YAMAN U, et al. Microplastic pollution in aquatic ecosystem: A review of existing policies and regulations[J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143221.
- [10] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [11] HU Kunsheng, TIAN Wenjie, YANG Yangyang, et al. Microplastics remediation in aqueous systems: Strategies and technologies[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117144.
- [12] NEGRETE VELASCO A, RAMSEIER GENTILE S, ZIMMERMANN S, et al. Contamination and removal efficiency of microplastics and synthetic fibres in a conventional drinking water treatment plant in Geneva, Switzerland[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 880: 163270.
- [13] HAN Ziwei, JIANG Jiali, XIA Jing, et al. Occurrence and fate of microplastics from a water source to two different drinking water treatment plants in a megacity in Eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 346: 123546.
- [14] SUN Jing, DAI Xiaohu, WANG Qilin, et al. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal[J]. *Water Research*, 2019, 152: 21-37.
- [15] GHANADI M, KAH M, KOOKANA R S, et al. Formation of disinfection by-products from microplastics, tire wear particles, and other polymer-based materials[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119528.
- [16] SEDLAK D L, VON GUNTEN U. Chemistry. the chlorine dilemma[J]. *Science*, 2011, 331(6013): 42-43.
- [17] LIU Chao, CROUÉ J P. Formation of bromate and halogenated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters in the presence of dissolved organic matter and CuO[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 135-144.
- [18] LIU Hang, ZHANG Xian, JI Bin, et al. UV aging of microplastic polymers promotes their chemical transformation and byproduct formation upon chlorination[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159842.
- [19] LIU Chao, ERSAN M S, PLEWA M J, et al. Formation of iodinated trihalomethanes and noniodinated disinfection byproducts during chloramination of algal organic matter extracted from *Microcystis aeruginosa*[J]. *Water Research*, 2019, 162: 115-126.
- [20] LIU Chao, SHIN Y H, WEI Xiao, et al. Preferential halogenation of algal organic matter by iodine over chlorine and bromine: Formation of disinfection byproducts and correlation with toxicity of disinfected waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 1244-1256.
- [21] LIU Yunsi, LIU Keqiang, PLEWA M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination and chloramination: Roles of dissolved organic matter type, bromide, and iodide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 117: 151-160.
- [22] LIU Chao, ERSAN M S, WAGNER E, et al. Toxicity of chlorinated algal-impacted waters: Formation of disinfection byproducts vs. reduction of cyanotoxins[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116145.
- [23] YE Tao, XU Bin, WANG Zhen, et al. Comparison of iodinated trihalomethanes formation during aqueous chlor(am)ination of different iodinated X-ray contrast media compounds in the presence of natural organic matter[J]. *Water Research*, 2014, 66: 390-398.
- [24] 郑毅豪, 李梦凯, 张军, 等. 市政污水紫外线消毒运行效

- 果的影响因素分析 [J]. 中国给水排水, 2022, 38(20): 14-19.
- ZHENG Yihao, LI Mengkai, ZHANG Jun, et al. Analysis of impact factors on the operation effect of UV disinfection in municipal wastewater treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(20): 14-19.
- [25] LIU Chao, QIANG Zhimin, TIAN Fang, et al. Photodegradation of etridiazole by UV radiation during drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(5): 609-615.
- [26] LIM S, SHI J L, VON GUNTEN U, et al. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review[J]. *Water Research*, 2022, 213: 118053.
- [27] 张显, 英浩, 刘航, 等. 臭氧预氧化对微塑料消毒副产物生成势的影响 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(10): 108-115.
- ZHANG Xian, YING Hao, LIU Hang, et al. Effect of pre-ozonation on disinfection byproduct formation from microplastics upon subsequent chlorination[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(10): 108-115.
- [28] CHENG Y L, KIM J G, KIM H B, et al. Occurrence and removal of microplastics in wastewater treatment plants and drinking water purification facilities: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128381.
- [29] PIVOKONSKY M, CERMAKOVA L, NOVOTNA K, et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1644-1651.
- [30] XIANG Yujia, JIANG Li, ZHOU Yaoyu, et al. Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126843.
- [31] LIU Ruijuan, WU Xinni, ZHANG Wanhui, et al. Volatile organic compounds generation pathways and mechanisms from microplastics in water: Ultraviolet, chlorine and ultraviolet/chlorine disinfection[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129813.
- [32] LIU Hang, ZHANG Xian, KARANFIL T, et al. Insight into the chemical transformation and organic release of polyurethane microplastics during chlorination[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122976.
- [33] KELKAR V P, ROLSKY C B, PANT A, et al. Chemical and physical changes of microplastics during sterilization by chlorination[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114871.
- [34] LIU Yuan, WU Xinni, LIU Ruijuan, et al. Modifications of ultraviolet irradiation and chlorination on microplastics: Effect of sterilization pattern[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 152541.
- [35] LIN Tao, SU Jinmin. The fate of microplastics and organic matter leaching behavior during chlorination[J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134892.
- [36] QIN Jing, XIA Pengfei, YUAN Xianzheng, et al. Chlorine disinfection elevates the toxicity of polystyrene microplastics to human cells by inducing mitochondria-dependent apoptosis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127842.
- [37] HAO Tianwei, MIAO Manhong, WANG Tong, et al. Physicochemical changes in microplastics and formation of DBPs under ozonation[J]. *Chemosphere*, 2023, 327: 138488.
- [38] LUO Hongwei, ZENG Yifeng, ZHAO Yaoyao, et al. Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125342.
- [39] LU Zeyu, YIN Ran, YAO Jie, et al. Surface modification of polyethylene fiber by ozonation and its influence on the mechanical properties of Strain-Hardening Cementitious Composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107446.
- [40] ZAFAR R, PARK S Y, KIM C G. Surface modification of polyethylene microplastic particles during the aqueous-phase ozonation process[J]. *Environmental Engineering Research*, 2021, 26(5): 200412-0.
- [41] WANG Chunyan, HE Guangjian, HUANG Weitao, et al. Controlled functionalisation of PE in molten state using ozone at the gas-fluid interface[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 202: 110025.
- [42] ZHANG Xinyue, LIN Tao, WANG Xiaoxiang. Investigation of microplastics release behavior from ozone-exposed plastic pipe materials[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 296: 118758.
- [43] HU Jinyuan, LIM F Y, HU Jiangyong. Ozonation facilitates the aging and mineralization of polyethylene microplastics from water: Behavior, mechanisms, and pathways[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161290.
- [44] LIN Jialing, YAN Deyi, FU Jianwei, et al. Ultraviolet-C and vacuum ultraviolet inducing surface degradation of microplastics[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116360.
- [45] BHAGAT K, BARRIOS A C, RAJWADE K, et al. Aging of microplastics increases their adsorption affinity towards organic contaminants[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134238.
- [46] ZHOU Ziqing, SUN Yiran, WANG Yayi, et al. Adsorption behavior of Cu(II) and Cr(VI) on aged microplastics in antibiotics-heavy metals coexisting system[J]. *Chemosphere*, 2022, 291(Pt 1): 132794.
- [47] HERNANDEZ L M, GRANT J, FARD P S, et al. Analysis of ultraviolet and thermal degradations of four common microplastics and evidence of nanoparticle release[J]. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2023, 4: 100078.
- [48] LIU Yunsi, LIU Hang, CROUE J P, et al. CuO promotes the formation of halogenated disinfection byproducts during chlorination *via* an enhanced oxidation pathway[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 19043-

- 19053.
- [49] LIN Jialing, WU Xinni, LIU Yuan, et al. Sinking behavior of polystyrene microplastics after disinfection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130908.
- [50] WANG Jianchao, WANG Hui, YUE Dongbei. Insights into mechanism of hypochlorite-induced functionalization of polymers toward separating BFR-containing components from microplastics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36755-36767.
- [51] PAN Jianrui, ZHANG Shilong, QIU Xinran, et al. Molecular weights of dissolved organic matter significantly affect photoaging of microplastics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(31): 13973-13985.
- [52] DU Zhenqi, LI Guifang, DING Shunke, et al. Effects of UV-based oxidation processes on the degradation of microplastic: Fragmentation, organic matter release, toxicity and disinfection byproduct formation[J]. *Water Research*, 2023, 237: 119983.
- [53] DOU Yuanyuan, CHENG Xuhua, MIAO Manhong, et al. The impact of chlorination on the tetracycline sorption behavior of microplastics in aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 849: 157800.
- [54] HO T B C, NGUYEN T B, CHEN C W, et al. Influence of aging processes on PE microplastics with various oxidants: Morphology, chemical structure, and adsorption behavior toward tetracycline[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 31: 103173.
- [55] GOMES DE ARAGÃO BELÉ T, NEVES T F, CRISTALE J, et al. Oxidation of microplastics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Surface modification and adsorption capacity[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 41: 102072.
- [56] MIRANDA M N, LADO RIBEIRO A R, SILVA A M T, et al. Can aged microplastics be transport vectors for organic micropollutants? –Sorption and phytotoxicity tests[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 850: 158073.
- [57] LIU Guangzhou, ZHU Zhilin, YANG Yuxin, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 26-33.
- [58] WU Juan, XU Pengcheng, CHEN Qinghua, et al. Effects of polymer aging on sorption of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether by polystyrene microplastics[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126706.
- [59] SHAO Yu, ZHOU Xinhong, LIU Xiaowei, et al. Pre-oxidation-induced change of physicochemical characteristics and removal behaviours in conventional drinking water treatment processes for polyethylene microplastics[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(68): 41488-41494.
- [60] YAMAUCHI J, YAMAOKA A, IKEMOTO K, et al. Reaction mechanism for ozone oxidation of polyethylene as studied by ESR and IR spectroscopies[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1991, 64(4): 1173-1177.
- [61] YANG Rui, HE Qinghua, WANG Chuhui, et al. Surface modification of polystyrene microsphere using ozone treatment[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 530(1): 130-135.
- [62] PULIDO REYES G, MITRANO D M, KÄGI R, et al. The effect of drinking water ozonation on different types of submicron plastic particles[M]//Springer Water. Cham: Springer International Publishing, 2020: 152-157.
- [63] RUMMEL C D, JAHNKE A, GOROKHOVA E, et al. Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(7): 258-267.
- [64] GARDETTE M, PERTHUE A, GARDETTE J L, et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(11): 2383-2390.
- [65] MAO Ruofan, LANG Mengfan, YU Xiaojin, 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.
- [66] QIU Xinran, MA Sirui, ZHANG Jianxiang, et al. Dissolved organic matter promotes the aging process of polystyrene microplastics under dark and ultraviolet light conditions: The crucial role of reactive oxygen species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10149-10160.
- [67] HAO Lin, MA Hongzhu, XING Baoshan. Surface characteristics and adsorption properties of polypropylene microplastics by ultraviolet irradiation and natural aging[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 944: 173962.
- [68] LIU Chao, SALHI E, CROUÉ J P, et al. Chlorination of iodide-containing waters in the presence of CuO: Formation of periodate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13173-13180.
- [69] LIU Chao, VON GUNTEN U, CROUÉ J P. Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: Catalytic disproportionation of hypobromous acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11054-11061.
- [70] NIU Xizhi, LIU Chao, GUTIERREZ L, et al. Photo-bleaching-induced changes in photosensitizing properties of dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2014, 66: 140-148.
- [71] LEI Xin, LEI Yu, FU Qinglong, et al. One-electron oxidant-induced transformation of dissolved organic matter: Optical and antioxidation properties and molecules[J]. *Water Research*, 2024, 249: 121011.