

单粒子拉曼光谱分析聚苯乙烯微球的老化机理

张秀娟^{1,2}, 李翠梅^{1,2}, 彭立新², 刘军贤^{1*}, 王桂文^{2*}¹广西师范大学物理科学与技术学院, 广西 桂林 541004;²广西科学院生物物理与环境科学研究中心, 广西 南宁 530007

摘要 微塑料是备受关注的新型环境污染物,在自然环境中发生老化,分解后体积更小,给生态环境带来更大的挑战。应用单粒子拉曼光谱技术监测经紫外线(UV)老化处理后的不同粒径聚苯乙烯(PS)微球,对比处理前后微塑料的形貌和大小,以了解微米级小粒径 PS 塑料在模拟紫外线照射下的老化动态和老化机理。结果显示,随着辐射时间的增加,PS 的拉曼信号强度显著降低,粒径减小,表面破损;粒径越小,受损越严重,而大粒径 PS 颗粒间的异质性明显增大。UV 辐射可能破坏了 PS 多聚物的稳定结构,造成光谱信号减弱,而且小尺寸的 PS 微塑料更易于受损,进而分解为更细小的微纳颗粒或碎片。研究结果揭示了 PS 微塑料在不同粒径与 UV 处理时间下的老化动态和特征,从单颗粒角度为微塑料在环境中的老化动态提供了新的认识。

关键词 光谱学;拉曼光谱;聚苯乙烯;紫外线;老化;单粒子分析

中图分类号 X122

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0411002

1 引言

塑料因可塑性强、成本低且易于加工等特点,被广泛应用于工业、建筑、电子、医疗等领域^[1-3]。据统计,2018 年全球就生产了 3.2 亿吨塑料,然而仅 6%~26% 的塑料可以被回收利用,其余的可能被焚烧、填埋或释放到环境中^[2-3],在短期内无法分解,不仅对环境造成严重污染,而且对人类健康和生物群体都具有潜在危害^[3-4]。同时,由于化学风化、机械侵蚀和生物降解的作用,大塑料碎片降解形成塑料碎片甚至微塑料,已经在环境中积累了几十年^[5],在世界各地的空气、水体和沉积物中都可检测到,对环境构成了严重威胁^[6]。

微塑料通常是指粒径小于 5 mm 的塑料碎片和颗粒。主要来源是人为制造的微小颗粒,如护理产品的生产、纺织品的制造等,以及工业泄漏或不正确处理造成的微塑料释放^[3]。次要来源是塑料由于水解、光氧化、生物等作用而发生降解,进而形成较小

的碎片^[7],以及轮胎、合成草坪、油漆、农业塑料等。微塑料一旦释放到自然界中,可能会受到紫外线(UV)辐射、生物降解和机械磨损等作用,表面出现微裂纹,甚至化学结构发生改变,进而微塑料的尺寸、表面形貌、组成结构等特性发生改变^[8-11]。

越来越多的研究关注微塑料的老化与分解问题^[12-14],UV 辐射是促成微塑料老化的一种基本方法,可引发碳碳主链聚合物降解,从而导致链断裂,形成的较小的聚合物片段^[13]。当微塑料表面暴露在紫外线下时,会发生脆化,表面产生裂纹、破损^[12-14];随着表面反应的进行,微塑料表面的裂缝和孔隙也会促进聚合物的进一步老化。研究表明,聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)薄膜暴露在太阳紫外线下,容易失去延伸性、机械完整性和强度,并且平均分子量降低^[15-16]。

微塑料经过多种自然因素的作用,其尺寸、形貌和组成可能已经发生了很大的改变,甚至混杂或吸附有其他杂质,难以准确辨识。目前,已有多种不同

收稿日期: 2021-05-18; 修回日期: 2021-07-15; 录用日期: 2021-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(32060777)、广西科技重大专项(桂科 AA17202032-8)、广西科学院科技发展基金(2018YFJ403)

通信作者: *wguiwen@gxas.cn; **jxliu@mailbox.gxnu.edu.cn

的分析技术被用来表征微塑料,非破坏性的有焦平面阵列傅里叶变换红外光谱法(FPA-FT-IR)^[17-18],拉曼显微光谱法(RM)^[19-20]和扫描电镜(SEM)^[5-6]等;破坏性的有热萃取解吸气相色谱质谱法(TED-GC-MS)^[21-22]、裂解气相色谱法(Pyro-GC-MS)^[23]等。其中,光镊拉曼光谱技术具有无损、灵敏度高、识别粒径小于 1 μm 的优点^[24-26],有利于粒径在 10 μm 以下的微塑料的快速识别和表征^[27-30]。

然而,关于粒径在 10 μm 以下的微塑料与紫外线之间相互作用的认识仍然缺乏,而且小尺寸的微塑料进一步分解为更小的微塑料,增加了比表面积,更易吸附大量有毒物质,也更易于被鱼类吸收,进而进入食物链的顶端,可能带来更大的潜在不利影响。聚苯乙烯(PS)是由苯乙烯单体经自由基加聚反应而合成的聚合物,在工业生产和日常生活中的应用非常广泛,遗弃在自然环境中的 PS 垃圾和碎片也很常见。因此,本文通过将 PS 微球暴露在紫外线下,分析了不同微米级粒径 PS 塑料的老化过程。采用光镊拉曼光谱技术检测了单个 PS 微粒老化处理前后的变化,并结合扫描电镜观察了相应颗粒的表面纹理和破损形态,分析了紫外辐射对 PS 微塑料的作用及 PS 塑料老化的行为。

2 材料与方法

2.1 材料

质量分数为 2.5% 的单分散聚苯乙烯微球来源于无锡瑞格生物科技有限责任公司,存放于 4 $^{\circ}\text{C}$ 备用。紫外灯功率为 11 W,波长为 254 nm,来源于中山市古镇新宇宙电器照明有限公司。

2.2 紫外照射处理

取粒径为 1, 2, 3, 5 μm 的 PS 微球各 100 μL , 分别加入到含有 900 μL 纯水的 4 个 1.5 mL 离心管中。振荡 3 min 使 PS 微珠悬浮均匀。然后,取出 20 μL PS 悬浮液并滴在无菌载玻片上,待涂层均匀,水分自然挥发完。每个样品准备 6 片,其中 1 片作为空白对照组,其余 5 片放置于超净台中,进行紫外线辐射处理。紫外灯距离样品的高度为 20 cm 并且光线均匀地照射到样品表面(经测算,紫外辐射强度约为 2.5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 波长为 254 nm)。紫外照射时间分别为 1, 2, 3, 4, 5 d。取出并用铝箔包裹,以防止空气中粉尘污染和光的影响。

2.3 实验装置

单粒子拉曼光谱实验系统如文献[31]所述。780 nm 二极管激光器发出的单束激光经滤波后被

导入到倒置的显微镜上,经 100 \times 物镜(数值孔径为 1.30)聚焦形成单光束势阱,功率约为 30 mW,具有足够强的作用力捕获 PS 颗粒。被捕获的粒子所激发的拉曼散射聚焦在光谱仪的入口狭缝处,并被电荷耦合器件图像传感器(CCD)探测。该系统在测样前先用粒径为 2 μm 的聚苯乙烯微球进行校正。

2.4 拉曼光谱的采集

取 200 μL 的纯水清洗处理过的 PS 微粒,将其转移至石英样品槽中并放置到倒置显微镜上。在 100 \times 油浸物镜下随机捕获单个 PS 粒子,采集其拉曼信号,积分时间为 5 s。每个处理采集 40 个微粒的拉曼光谱和同等条件下的 5 个背景。利用 MATLAB 软件对样品光谱进行背景扣除和三点平滑处理,处理后导入 RamanBaseline 软件中进行基线校正,然后导入 Origin 软件和 MATLAB 软件中分别进行光谱成分分析和主成分分析。

2.5 塑料表面特征的扫描电镜观察

利用扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察。将经过不同处理后的 PS 小球表面镀金,置于 SEM 下。由于 UV 照射后的塑料微球的表面纹理可能存在差异,对不同处理天数和不同粒径颗粒进行观察,并比较了未处理和老化处理后的 PS 微球的表面结构。使用 ImagJ 软件测量 SEM 图像中颗粒的尺寸,每个处理测量 40 个 PS 微粒并进行统计分析。

3 结果

3.1 PS 颗粒的拉曼光谱分析

图 1 是 4 种粒径的 PS 微球经不同天数的 UV 辐射后的单个颗粒的平均光谱。光谱特征峰集中在 400~2000 cm^{-1} 的区域内,620, 794, 1001, 1030, 1155, 1183, 1198, 1450, 1583 cm^{-1} 等处的特征波段表现出较强的强度。其中,620, 794, 1155, 1183, 1583 cm^{-1} 特征峰对应 C—C 键的伸缩振动,1001 cm^{-1} 特征峰是苯环的呼吸振动引起的,1030 cm^{-1} 特征峰是苯环面内的对称伸缩振动引起的,1198 cm^{-1} 特征峰是苯环与碳链原子间的非对称伸缩振动引起的,1327 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 特征峰是 CH_2 键的弯曲振动引起的,1602 cm^{-1} 特征峰是苯环中 C—C 键的伸缩振动引起的。图 1 显示,经紫外照射后,PS 微球的拉曼光谱信号强度出现明显的变化,尤其是小粒径的微球。

与对照组相比,1, 2, 3 μm 粒径微球在 620, 794, 1602 cm^{-1} 波段处的光谱带都随老化处理时间的增加而逐渐变宽(图 1), 5 μm 粒径微球在

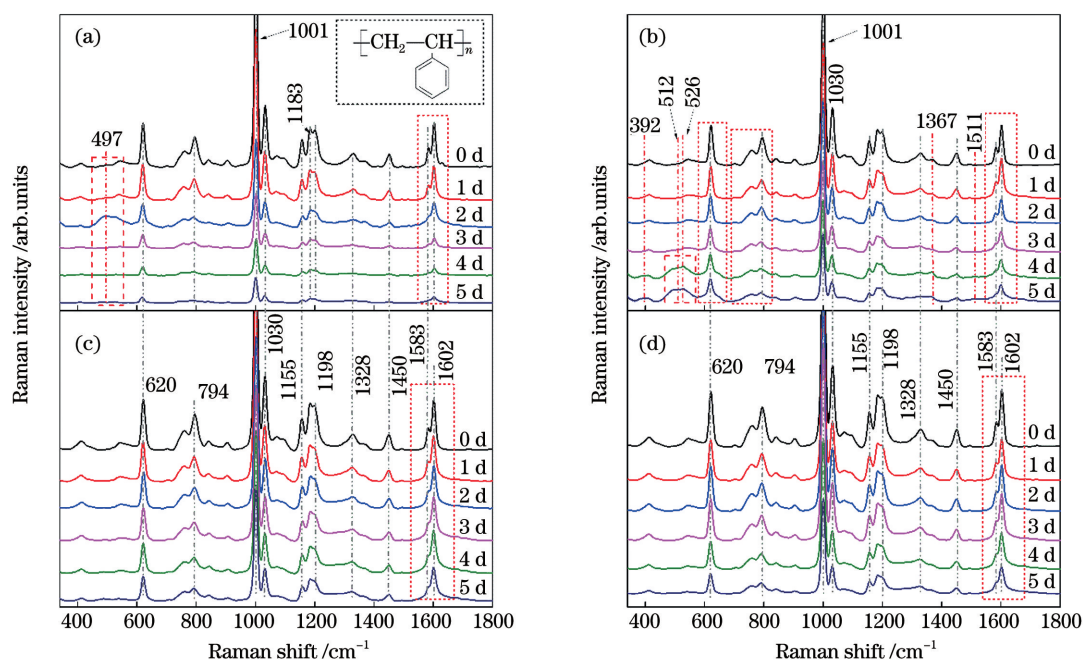


图 1 不同粒径的 PS 微球经不同天数的紫外辐射处理后的平均拉曼光谱。(a) $1\ \mu\text{m}$, 插图为 PS 的分子结构; (b) $2\ \mu\text{m}$; (c) $3\ \mu\text{m}$; (d) $5\ \mu\text{m}$

Fig. 1 Average Raman spectra of PS microspheres with different particle sizes treated by UV radiation after different days. (a) $1\ \mu\text{m}$, molecular structure of PS shown in inset; (b) $2\ \mu\text{m}$; (c) $3\ \mu\text{m}$; (d) $5\ \mu\text{m}$

$1602\ \text{cm}^{-1}$ 处有谱带变宽的现象。处理 2 d 后的 $1\ \mu\text{m}$ 粒径 PS 颗粒出现了宽大的 $497\ \text{cm}^{-1}$ 峰 [图 1(a)]。经 4~5 d 处理后的 $2\ \mu\text{m}$ 粒径微球在 $392, 512, 526\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的峰, 4 d 后 $1367\ \text{cm}^{-1}$ 处的强度比对照组的强度高 [图 1(b)]。而 $3\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 粒径的小球, 没有出上述新峰。大粒径微球的光谱变化比小粒径的低。

图 2 显示了 $620\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1001\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰信号强度的变化趋势, 对于不同粒径的 PS 微粒, 峰信号强度均随着处理时间的增加而明显下降。与对照组相比, $1, 2, 3, 5\ \mu\text{m}$ 四种粒径的小球的信号强度依次下降了 $85\% \sim 88\%$ 、 $44\% \sim 67\%$ 、 $33\% \sim 53\%$ 和 $53\% \sim 66\%$, $1\ \mu\text{m}$ 粒径微球的降低最显著。

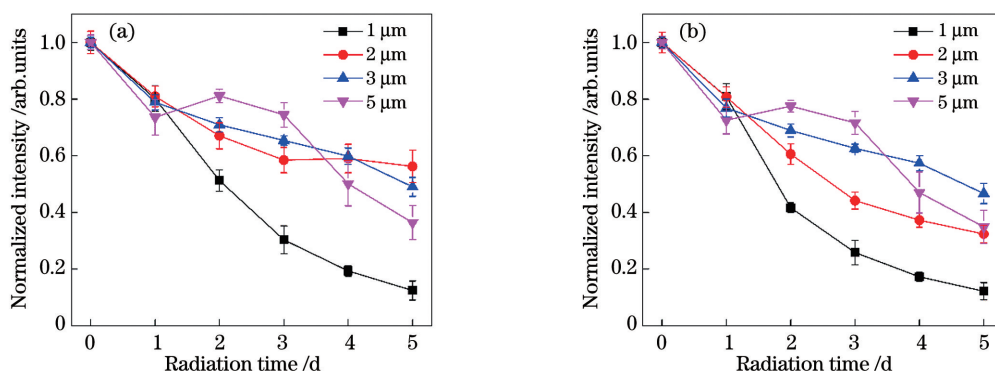


图 2 不同粒径 PS 小球的峰信号强度随 UV 辐射时间的变化。(a) $620\ \text{cm}^{-1}$ 峰; (b) $1001\ \text{cm}^{-1}$ 峰

Fig. 2 Peak signal intensities of PS microspheres with different particle sizes versus UV radiation time. (a) $620\ \text{cm}^{-1}$ peak; (b) $1001\ \text{cm}^{-1}$ peak

为了进一步了解 UV 老化处理前后 PS 颗粒组成的变化细节, 将 4 种不同粒径的 PS 颗粒的拉曼光谱进行主成分分析 (PCA), 结果如图 3 所示, 其中第一主成分 (PC1) 是主成分累计贡献最大的, 且包

含的物质主要信息最多, 第二、三主成分 (PC2 和 PC3) 累计贡献逐渐减少, 包含的物质信息也较少。

图 3 显示: 1) 4 种微球的 PC1 分值都随老化处理时间的增加而显著减小, PC1 分值呈正向分布,

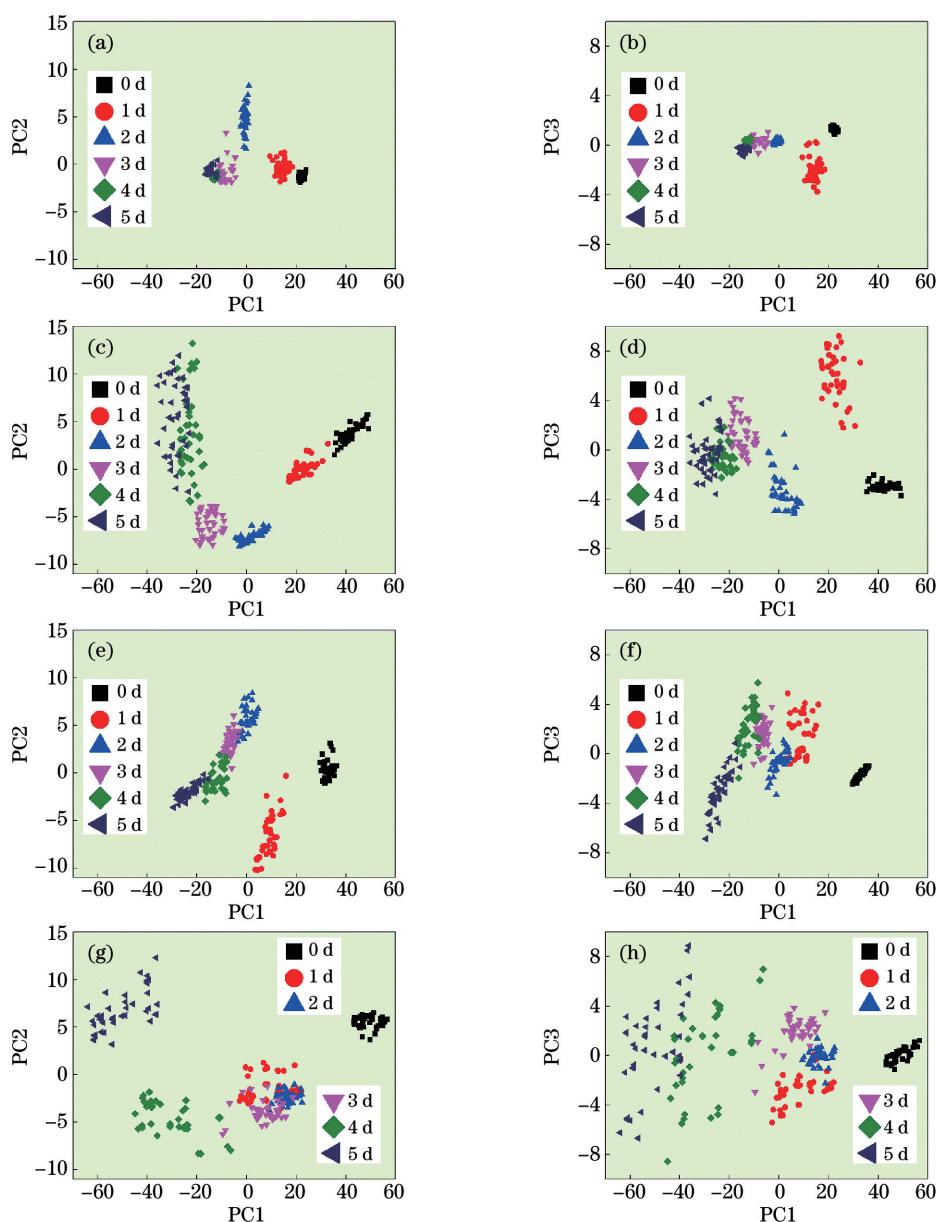


图 3 不同粒径 PS 颗粒经 0~5 d 老化处理后的单粒子拉曼光谱的主成分分析。(a)(b) $1 \mu\text{m}$; (c)(d) $2 \mu\text{m}$; (e)(f) $3 \mu\text{m}$; (g)(h) $5 \mu\text{m}$

Fig. 3 Main component analysis of single particle Raman spectra for PS microspheres with different particle sizes after 0-5 d aging. (a)(b) $1 \mu\text{m}$; (c)(d) $2 \mu\text{m}$; (e)(f) $3 \mu\text{m}$; (g)(h) $5 \mu\text{m}$

且随着处理时间的延长, PC1 分值逐渐减少并向负分值方向移动; 2) PC2 和 PC3 的绝对分值以 $1 \mu\text{m}$ 粒径微球最小, 其他粒径微球的显著较大; 3) 随着粒径的增大, PS 微粒间的异质性增大。

载荷分析显示, 对于不同粒径 PS 微球, 影响 PC1 分值的主要因素几乎相同, 分别是 $620, 794, 1001, 1030, 1155, 1183, 1198, 1602 \text{ cm}^{-1}$ 等处的特征峰, 它们反映了 PS 微球的拉曼光谱信号强度; 随着 UV 处理时间的增加, 拉曼信号强度减弱, PC1 分值逐渐降低。因此, 后续重点关注 PC2 和 PC3 的

载荷(图 4)。

在 $1 \mu\text{m}$ 粒径微球中[图 4(a)], 影响 PC2 分值的载荷主要来自 $497, 1243, 1286, 1345, 1367 \text{ cm}^{-1}$ 等肩峰, 这些肩峰主要出现在辐射 2 d 后的小球上, 并且肩峰振动对其他微球的影响较小, 但颗粒间的异质性明显大于对照组[图 3(a)]。影响 PC2 分值的载荷还有 $825, 1568, 1596, 1611 \text{ cm}^{-1}$ 峰, 它们处于 794 cm^{-1} 和 1602 cm^{-1} 峰的光谱带附近, 可归因于 PS 塑料的 C—C 键的伸缩振动。影响 PC3 分值的载荷主要来自 $799, 1176, 1207, 995, 1007 \text{ cm}^{-1}$

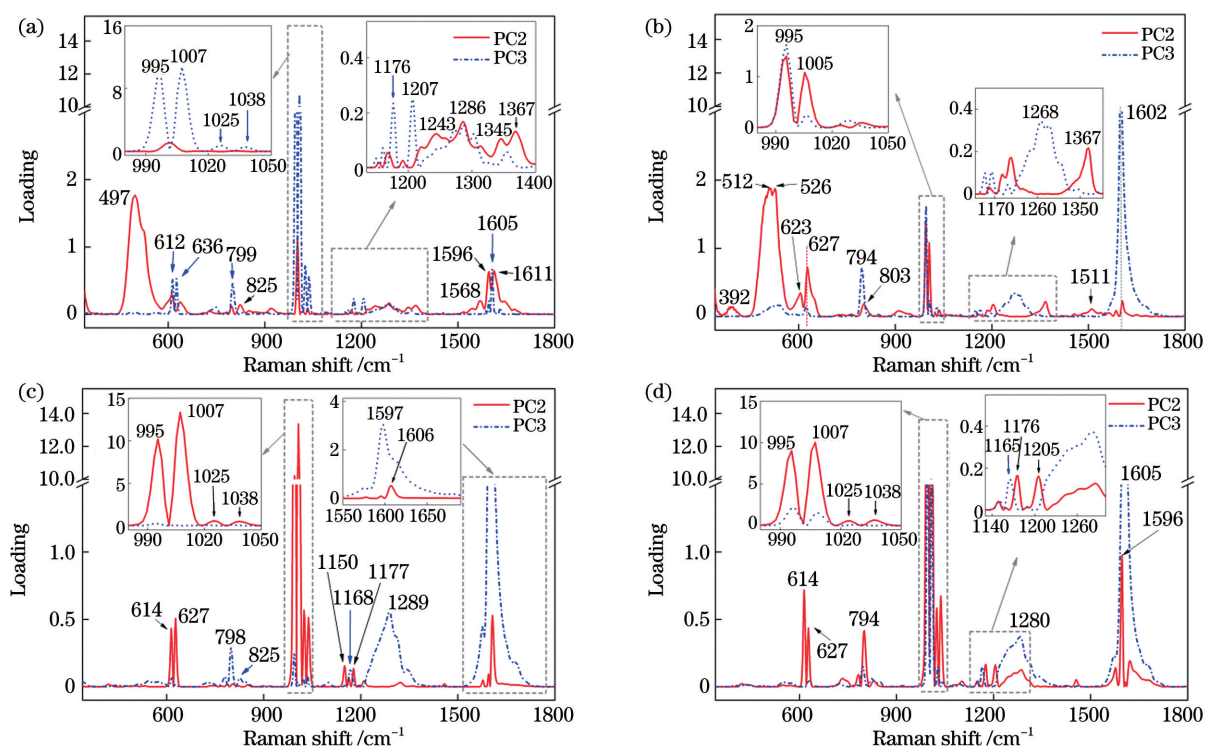


图 4 不同粒径 PS 微球经 0~5 d 老化处理后的 PC2 和 PC3 载荷分析。(a) 1 μm ;(b) 2 μm ;(c) 3 μm ;(d) 5 μm

Fig. 4 PC2 and PC3 load analysis for PS microspheres with different particle sizes after 0-5 d aging. (a) 1 μm ;

(b) 2 μm ; (c) 3 μm ; (d) 5 μm

峰,它们与 PS 拉曼光谱中的 794, 1183, 1198, 1001 cm^{-1} 峰相关,其中 799 cm^{-1} 和 1176 cm^{-1} 是由 C—C 键伸缩振动引起的,1207 cm^{-1} 峰是由苯环与碳链原子间的非对称伸缩振动引起的,995 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 峰是由苯环呼吸振动引起的。影响 PC3 分值的 799, 1176, 1207, 995, 1007 cm^{-1} 峰主要出现在辐射 1 d 的微球上。

在 2 μm 粒径 PS 颗粒中[图 4(b)],影响 PC2 分值的主要拉曼峰有 392 cm^{-1} , 450~570 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} 等,而对照组并没出现这几个峰。此外,623, 627, 803, 995, 1005 cm^{-1} 等峰也比较明显,它们处于 620, 794, 1001 cm^{-1} 峰附近,同时 620, 794, 1001 cm^{-1} 峰的谱带宽度随着老化时间的增加而逐渐变宽。由 C—C 键伸缩振动引起的 620 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} 峰及由苯环呼吸振动引起的 1001 cm^{-1} 峰促成了 623, 627, 803, 995, 1005 cm^{-1} 这些峰的生成。而 794 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 1220~1320 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} 等峰是 PC3 载荷的主要影响峰,794 cm^{-1} 峰是由 C—C 键的振动引起的;1220~1320 cm^{-1} 峰是一个宽大的峰。1602 cm^{-1} 峰是非常突出的,由 PS 苯环内的 C—C 伸缩振动引起。

而在 3 μm 和 5 μm 粒径的微球中[图 4(c)、

(d)],除了 392 cm^{-1} 和 450~570 cm^{-1} 两个较宽的峰,影响 PC2 分值的因子和 2 μm 微球基本相同,主要的峰有 614, 627, 995, 1007, 1025, 1038, 1605 cm^{-1} 等,其中 614 cm^{-1} 和 627 cm^{-1} 峰是由 620 cm^{-1} 处的 C—C 振动引起的,1025 cm^{-1} 和 1038 cm^{-1} 峰是由 1030 cm^{-1} 处的苯环面内弯曲振动引起的,1605 cm^{-1} 峰是由苯环内 C—C 伸缩振动引起的,995 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 峰对应于 1001 cm^{-1} 处苯环的呼吸振动。对于 3 μm 粒径的微球,影响 PC3 分值的载荷主要有 798, 825, 1168, 1289, 1597 cm^{-1} 峰,同样对于 5 μm 粒径的微球,影响 PC3 分值的载荷有 1165, 1280, 1605 cm^{-1} 峰。其中 798 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 峰是在 794 cm^{-1} 特征峰附近,由 C—C 键振动引起;1597 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 峰是由 1602 cm^{-1} 峰对应的环内 C—C 键的剧烈振动引起的,而且 1596 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 峰在图 1(c)、(d)中表现为 1602 cm^{-1} 光谱带的明显变宽。

由此可见,影响 PC1 分值的主要因子是 PS 的主要特征峰及其强度的变化;影响 PC2 分值的主要因子是 1001 cm^{-1} 峰在紫外线照射过程中分裂出来的 995 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 峰以及 620 cm^{-1} 峰分裂出来的 614 cm^{-1} 和 627 cm^{-1} 峰。但在 1~2 μm

粒径的微球中,出现一个 $460\sim 560\text{ cm}^{-1}$ 宽峰。影响 PC3 分值的主要因子是 794 cm^{-1} 峰向左偏移到 798 cm^{-1} 及 $1220\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ 间的宽峰;更明显的是, $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 粒径的微球中, 1602 cm^{-1} 峰变宽大 ($1550\sim 1700\text{ cm}^{-1}$)。

上述结果表明,PS 微粒的拉曼光谱受老化时间的影响显著。峰值强度随老化时间的增加而减弱,特别是 $620, 1001, 1030, 1183, 1602\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值强度在不同条件下都有所降低。主成分分析表明,经老化处理后,这些主峰发生了偏移或者分裂为两个相邻的峰,预示着分子结构发生了变化。

3.2 扫描电镜表征 PS 颗粒形貌与大小

图 5~7 展示了不同处理时间下的 PS 颗粒形貌。未经处理的 PS 粒子表面相对光滑且呈球形。

处理 1 d 后,PS 颗粒表面出现轻微的裂纹现象。处理 2 d 后,表面形貌呈缺口状,裂纹逐渐加深。处理 3 d 后,PS 颗粒表面变得更加粗糙,并出现多条裂纹,形成粗糙的纹理。处理 4 d 后,粒子表面有明显的破损痕迹,颗粒由圆形变为椭圆状,这可能归因于材料的脆化和碎片化。处理 5 d 后,颗粒表面结构的变化更加明显,颗粒表面形成非常粗糙的纹理,周围出现了碎片。随着老化时间的延长,微塑料表面逐渐出现裂纹和凹坑,处理 5 d 后出现严重破碎,表面裂纹显著,尤其是 $2\text{ }\mu\text{m}$ 粒径粒子。而 $5\text{ }\mu\text{m}$ 粒径粒子产生的粗糙纹理没有 $2\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3\text{ }\mu\text{m}$ 粒径颗粒的明显,可能是在同等条件下,体积大的颗粒的老化过程较为缓慢,表明粒径小的 PS 颗粒的表面结构受到的影响相对更大。

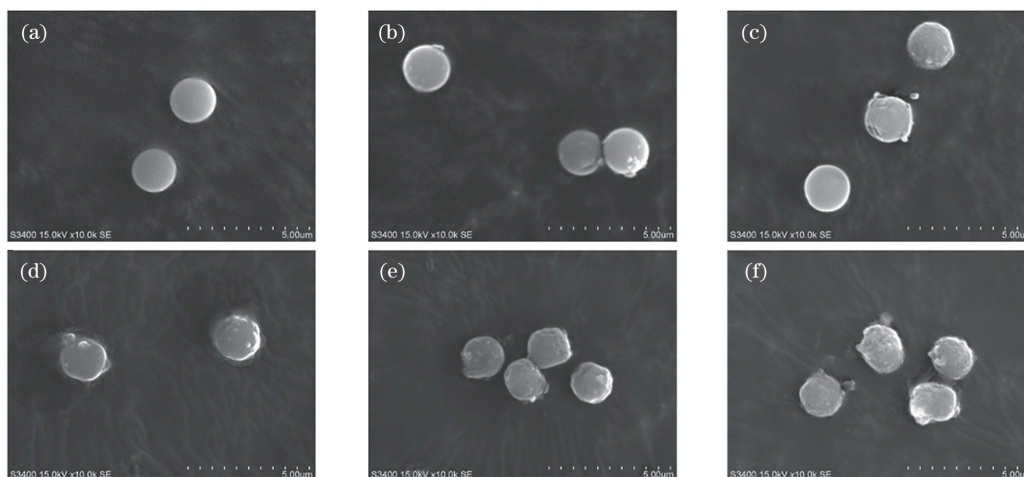


图 5 $2\text{ }\mu\text{m}$ 粒径 PS 颗粒经不同天数的紫外处理后的表面形貌(标尺为 $5\text{ }\mu\text{m}$)。(a)0;(b)1;(c)2;(d)3;(e)4;(f)5
Fig. 5 Surface morphologies of $2\text{ }\mu\text{m}$ PS particles after UV treatment for different processing days (scale is $5\text{ }\mu\text{m}$).

(a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5

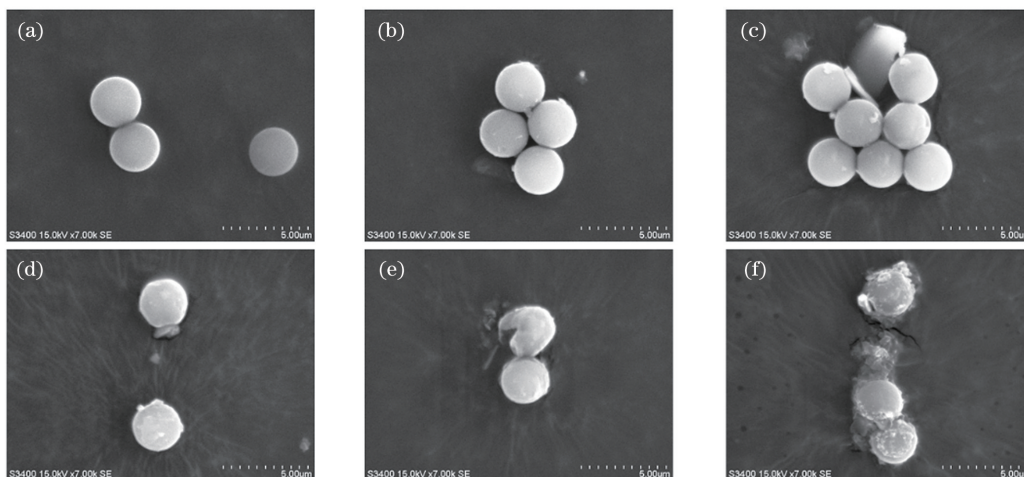


图 6 $3\text{ }\mu\text{m}$ 粒径 PS 颗粒经不同天数的紫外处理后的表面形貌(标尺为 $5\text{ }\mu\text{m}$)。(a)0;(b)1;(c)2;(d)3;(e)4;(f)5
Fig. 6 Surface morphologies of $3\text{ }\mu\text{m}$ PS particles after UV treatment for different processing days (scale is $5\text{ }\mu\text{m}$).

(a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5

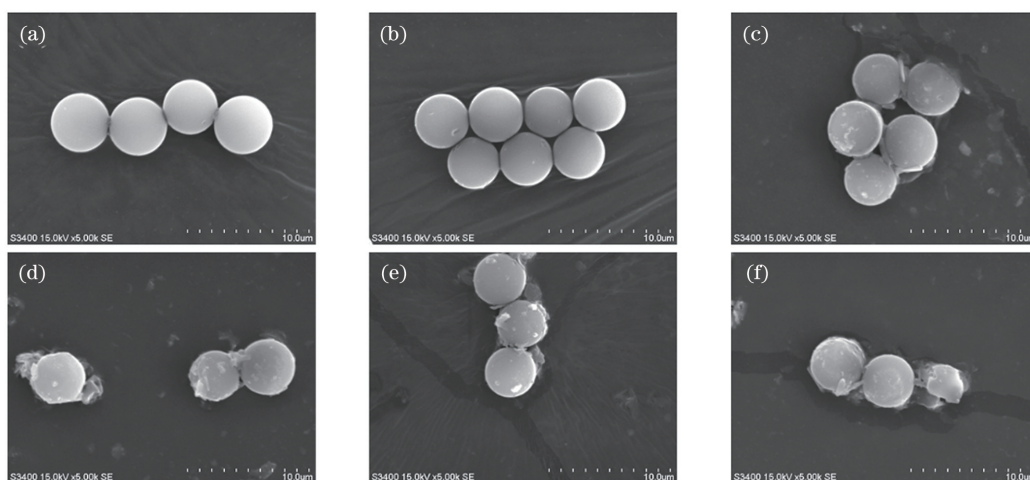


图 7 5 μm 粒径 PS 颗粒经紫外处理后的表面形貌(标尺为 10 μm)。(a)0;(b)1;(c)2;(d)3;(e)4;(f)5

Fig. 7 Surface morphologies of 5 μm PS particles after UV treatment for different processing days (scale is 10 μm).

(a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5

另外,进一步统计了 PS 颗粒在不同照射时间下的大小(图 8)。由于 UV 辐射后 PS 微粒的形状有所改变,分别从颗粒的长度和宽度两个方面进行测量,以对比老化前后 PS 颗粒的粒径变化。1, 2, 3, 5 μm 粒径 PS 颗粒在处理 5 d 后,颗粒的长度分别由 1.01, 1.99, 3.02, 5.01 μm 变为 0.78, 1.67, 2.75, 4.77 μm , 依次减少了 22.63%、16.08%、

8.94%和 4.79%;宽度由 1.00, 1.98, 2.95, 4.93 μm 分别变为 0.69, 1.57, 2.67, 4.61 μm , 减少了 30.73%、20.70%、9.49%和 6.49%。此外,采用单因素方差分析(ANOVA)对对照组与处理组之间的差异显著性进行分析。与对照组(0 d)相比,处理 1~2 d 后颗粒的大小差异极其显著,尤其是粒径较小的颗粒。图 8 表明,经较长时间紫外线老化处理

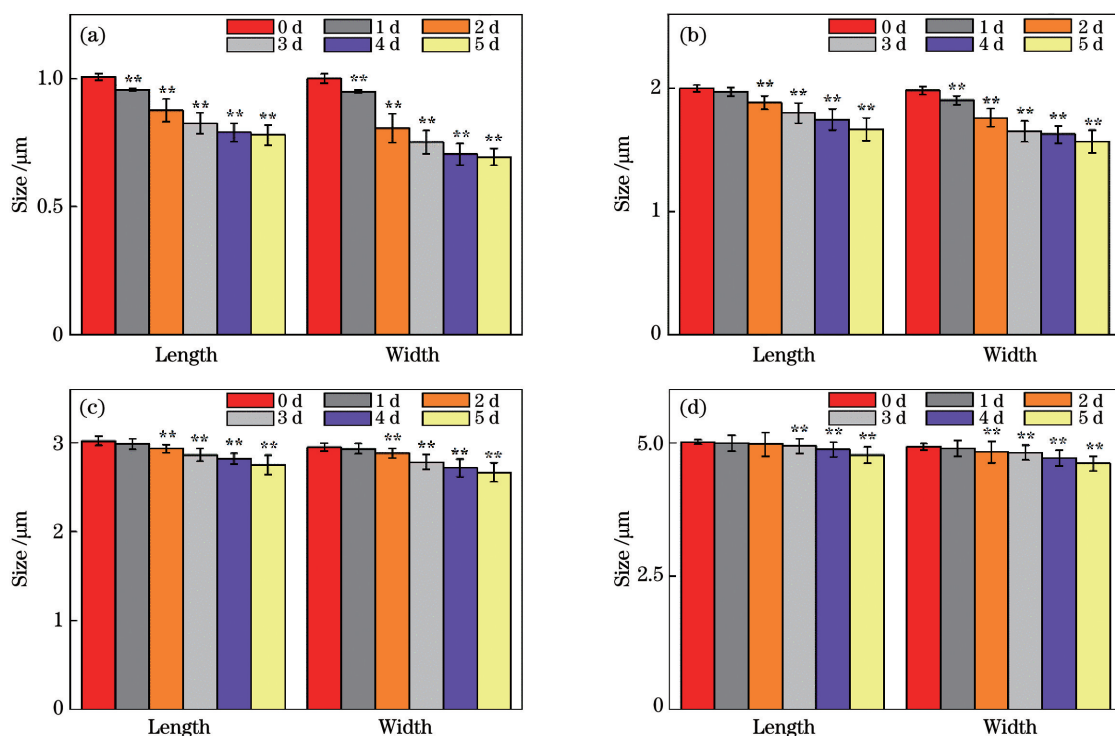


图 8 经 UV 处理后不同粒径 PS 颗粒的粒径变化图(* * 表示对照组与处理组之间的差异极其显著)。(a)1 μm ; (b)2 μm ; (c)3 μm ; (d)5 μm

Fig. 8 Particle size evolution of PS particles with different particle sizes after UV treatment (* * indicates extremely significant difference between contrast and treatment groups. (a) 1 μm ; (b) 2 μm ; (c) 3 μm ; (d) 5 μm

后,PS 颗粒发生了变形,而且随着老化时间的增加,PS 颗粒的尺寸逐渐减小,尤其是粒径越小的颗粒,损坏越严重。

4 分析与讨论

PS 是现代塑料工业中使用最广泛的合成聚合物之一,也是实验研究中最常用的聚合物。PS 塑料在紫外线照射下,会快速变黄并逐渐脆化。老化作用对 PS 的化学和机械性能有很强的破坏作用。物理特征如粒径、形状、表面纹理等可以通过扫描电镜从视觉上区分,而化学特征如结构成分等可以通过拉曼光谱进行识别和表征。

PS 塑料的芳环对紫外线有很强的吸收能力,并把能量转移到 C—H 基团,加速了 PS 的降解,经过照射后会形成更稳定的叔碳自由基^[32]。拉曼光谱分析显示,PS 微粒的总体信号强度随着辐射时间的增加而显著下降,可能原因是辐射作用破坏了聚合物的结构,由致密有序向松散状态改变,至少在颗粒的表面上是如此的,扫描电镜的结果也证明了这一点(图 5~7)。另一方面,由于 UV 的破坏作用,微球的表面有碎片脱落,小球粒径减小,聚焦在激光焦点中心的 PS 减少,拉曼信号减弱。然而,对比图 2 的拉曼信号下降的大趋势与图 8 的微球大小的变化,发现 PS 微球的拉曼信号显著变弱的主要原因是 UV 对 PS 结构的破坏。

UV 辐射破坏 PS 微球结构的证据还显示在拉曼光谱的细节中。结合 PCA,发现 1 μm 粒径颗粒在 497 cm^{-1} 和 1286 cm^{-1} 处,2 μm 粒径粒子在 392,512,526,1367,1511 cm^{-1} 等处形成了新谱带;在 620,794,1602 cm^{-1} 这些波段,随着紫外照射时间的延长,峰变宽大(如 1602 cm^{-1} 峰变为 1550~1700 cm^{-1} 峰),苯环呼吸峰 1001 cm^{-1} 等发生了偏移或者分裂为两个相邻的峰,出现 460~560 cm^{-1} 和 1220~1320 cm^{-1} 宽峰。这些细节也表明,在紫外光照射下,聚苯乙烯微球的结构发生了明显的变化。

SEM 形貌特征也显示,UV 辐射后的 PS 颗粒大小和形貌也发生了改变。首先是辐射令球体表面出现轻微的裂纹,后发展为缺口,裂纹加深,明显破损,出现脆化和碎片化,最后严重破碎,甚至脱落损坏。因为表面破损和碎片脱落,颗粒由圆球体变为不规则的形状,尺寸变小。然而,在这种损伤过程中,粒径较小的 PS 颗粒的表面结构受到的影响较大。

实验结果表明,暴露在外界环境下的微塑料会在环境因素的影响下发生老化。其老化行为主要发生在微塑料表面,导致微塑料的组成结构和表面形貌发生变化,微塑料颗粒降解产生更微小的碎片,进一步给环境造成更严重的影响。因为更小的微纳米塑料具有更高的比表面积和更强的疏水性,极易吸附海洋中的重金属和持久性有机污染物,如农药、多氯联苯、双对氯苯基三氯乙烷(DDT)等,对生态环境造成严重的化学危害^[33]。更小的塑料颗粒或碎片容易被生物吞食,在生物体内蓄积,危害生物安全;或作为载体,携带病毒、细菌以及危害微生物等,一旦进入人类的生物链,将对人类的健康带来潜在的威胁^[34-35]。

5 结 论

为了进一步理解微塑料在自然环境中受环境因素的影响而发生的老化行为,通过模拟紫外线对微塑料的照射,从单粒子角度对微米级粒径的 PS 颗粒的老化机理展开了研究。利用拉曼光谱表征了不同粒径和老化时间下的 PS 微粒的光谱特征,利用主成分分析进一步揭示了紫外线辐射下 PS 颗粒的化学结构的变化。发现 UV 辐射对 PS 多聚物的结构和 PS 分子的结构都产生了破坏,而且小粒径颗粒受到的破坏更明显,被降解的程度更高。这些结果表明,不同大小的微塑料在同样的环境下表现出不同的老化行为,而小粒径微塑料更容易受 UV 的影响而分解为潜在威胁更大的小颗粒或小碎片。

参 考 文 献

- [1] Li J, Song Y, Cai Y B. Focus topics on microplastics in soil: analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113570.
- [2] Thompson R C, Moore C J, vom Saal F S, et al. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 2009, 364 (1526): 2153-2166.
- [3] 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.
- [4] Anderson J C, Park B J, Palace V P. Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian

- ecosystems[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 269-280.
- [5] van Cauwenberghe L, Vanreusel A, Mees J, et al. Microplastic pollution in deep-sea sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 182: 495-499.
- [6] Zbyszewski M, Corcoran P L. Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of lake Huron, Canada[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 220(1/2/3/4): 365-372.
- [7] Galafassi S, Nizzetto L, Volta P. Plastic sources: a survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133499.
- [8] ter Halle A, Ladirat L, Martignac M, et al. To what extent are microplastics from the open ocean weathered?[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 167-174.
- [9] Zhu K C, Jia H Z, Sun Y J, et al. Long-term phototransformation of microplastics under simulated sunlight irradiation in aquatic environments: roles of reactive oxygen species [J]. *Water Research*, 2020, 173: 115564.
- [10] Corcoran P L, Biesinger M C, Grifi M. Plastics and beaches: a degrading relationship[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(1): 80-84.
- [11] 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, 628/629: 740-747.
- [12] Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(3): 561-584.
- [13] Gewert B, Plassmann M M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1513-1521.
- [14] Andrady A L. Microplastics in the marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1596-1605.
- [15] Obadal M, Čermák R, Raab M, et al. Study on photodegradation of injection-moulded β -polypropylenes [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(3): 459-463.
- [16] Hamid S H, Prichard W H. Mathematical modeling of weather-induced degradation of polymer properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(4): 651-678.
- [17] Löder M G J, Kuczera M, Mintenig S, et al. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(5): 563-581.
- [18] Ivleva N P, Wiesheu A C, Niessner R. Microplastic in aquatic ecosystems[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1720-1739.
- [19] Liu R, Taylor D S, Matthews D L, et al. Parallel analysis of individual biological cells using multifocal laser tweezers Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(11): 1308-1310.
- [20] Redding B, Schwab M, Pan Y L. Raman spectroscopy of optically trapped single biological micro-particles[J]. *Sensors*, 2015, 15(8): 19021-19046.
- [21] Eisentraut P, Dümichen E, Ruhl A S, et al. Two birds with one stone: fast and simultaneous analysis of microplastics: microparticles derived from thermoplastics and tire wear[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(10): 608-613.
- [22] Duemichen E, Braun U, Senz R, et al. Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1354: 117-128.
- [23] Fischer M, Scholz-Böttcher B M. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5052-5060.
- [24] Cao X Y, Jin S Z, Hou B, et al. Pollen detection and classification method via Raman spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(13): 133001.
曹馨艺, 金尚忠, 侯彬, 等. 基于拉曼光谱的花粉检测及分类方法 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(13): 133001.
- [25] He S S, Cao P, Tan H L, et al. Comparative study on spectral characteristics of natural and flame-melting synthetic spinels [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(5): 0530001.
何珊珊, 曹盼, 谭红琳, 等. 天然尖晶石和焰熔法合成尖晶石的光谱特征对比研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(5): 0530001.
- [26] Jin W, Bao H H, Qi Y, et al. Micro/nano-structured optical fiber laser spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0130002.
靳伟, 鲍海泓, 齐云, 等. 微纳结构光纤光谱学 [J].

- 光学学报, 2021, 41(1): 0130002.
- [27] Anger P M, von der Esch E, Baumann T, et al. Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 109: 214-226.
- [28] Liu M H, Dong Z R, Xin G F, et al. Raman spectrum library matching method based on integrated features [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(1): 0111002.
刘铭晖, 董作人, 辛国锋, 等. 基于集成特征的拉曼光谱谱库匹配方法 [J]. *中国激光*, 2019, 46(1): 0111002.
- [29] Ji M Q, Zhu Q B, Huang M, et al. Method for improving identification accuracy of components in mixtures using Raman spectra of known mixtures [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(11): 1111001.
季明强, 朱启兵, 黄敏, 等. 利用已知混合物拉曼光谱改善混合物成分识别精度的方法 [J]. *中国激光*, 2020, 47(11): 1111001.
- [30] Wang Q, Zeng W D, Xia Z P, et al. Recognition of food-borne pathogenic bacteria by Raman spectroscopy based on random forest algorithm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(3): 0311002.
王其, 曾万聃, 夏志平, 等. 基于随机森林算法的食源性致病菌拉曼光谱识别 [J]. *中国激光*, 2021, 48(3): 0311002.
- [31] Zhang P F, Kong L B, Setlow P, et al. Multiple-trap laser tweezers Raman spectroscopy for simultaneous monitoring of the biological dynamics of multiple individual cells [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(20): 3321-3323.
- [32] Fernández-González V, Andrade-Garda J M, López-Mahía P, et al. Impact of weathering on the chemical identification of microplastics from usual packaging polymers in the marine environment [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1142: 179-188.
- [33] Mato Y, Isobe T, Takada H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 318-324.
- [34] Viršek M K, Lovšin M N, Koren Š, et al. Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida* [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 125(1/2): 301-309.
- [35] Revel M, Châtel A, Mouneyrac C. Micro (nano) plastics: a threat to human health? [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018, 1: 17-23.

Analysis of Aging Mechanism of Polystyrene Microspheres by Using Single Particle Raman Spectroscopy

Zhang Xiujuan^{1,2}, Li Cuimei^{1,2}, Peng Lixin², Liu Junxian^{1*}, Wang Guiwen^{2*}

¹ College of Physics Science and Technology, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China;

² Biophysical and Environmental Sciences Research Center, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi 530007, China

Abstract

Objective Microplastics are new environmental pollutants of great concern. Due to ultraviolet (UV) radiation, biodegradation or mechanical abrasion in the natural environment, the properties such as size, surface morphology, and composition structure change, and microplastics decompose into smaller micro-plastics. However, up to date, the knowledge of the interaction between micron-sized microplastics and UV is still lacking, and the further decomposition of microplastics into smaller debris increases the surface area and makes it easier to adsorb toxic substances. Smaller microplastics are also more easily absorbed by fish and further into the top of the food chain, with a greater potential impact on humans. Polystyrene (PS) is a polymer synthesized from styrene monomers and used in a wide range of applications in industrial production and daily life. Abandoned PS waste and debris in the environment are common. In this paper, the aging process of micron-sized PS plastics is monitored by simulating the UV irradiation of PS microspheres. Single-particle Raman spectroscopy is used to detect the molecular changes after UV treatments, and scanning electron microscopy (SEM) is used to observe the changes in the surfaces and sizes of the particles in order to understand the effect of natural factors on small PS particles and gain the knowledge of the interaction between tiny microplastics and UV irradiation.

Methods The aging process of micron-sized PS is simulated by exposing the particles to UV irradiation. 1, 2, 3 and 5 μm PS beads are evenly spread on sterile slides and air-dried naturally. The slides are then placed under a UV lamp at a distance of 20 cm from the UV lamp (the intensity is measured to be $\sim 2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). After 1, 2, 3, 4 or 5 d of irradiation, the slides are removed and PS particles are re-suspended in deionized water. The slides without radiation (i. e. 0 d) are used as controls.

Single-particle Raman spectroscopy is used to monitor the changes of individual PS particles before and after the aging treatment. A 780 nm laser beam with a power of about 30 mW is introduced into an inverted microscope and focused with a $100\times$ oil-immersed objective (numerical aperture of 1.30) to form an optical trap for particle capture. The trapping laser also serves as the Raman excitation source, and the Raman scattering from the trapped particle is collected and focused onto a spectrometer, in which the Raman spectrum is recorded via a charge coupled device (CCD). Raman spectra are saved in an ASCII file. The spectra of individual particles are corrected using the calibration function. The background is first subtracted followed by 3-point adjacent smoothing, and then the spectra are imported into Origin and Matlab for the spectral component analysis and the principal component analysis, respectively. Scanning electron microscope is used to observe the surface textures and morphologies of the PS particles. The size is measured using the ImageJ software, and the 40 PS particles per treatment are measured and statistically analyzed.

Results and Discussions The Raman signal intensity of PS decreases significantly with the increase of radiation time, especially for small size PS beads (Fig. 1). New bands form at 497 cm^{-1} and 1286 cm^{-1} for $1 \mu\text{m}$ PS and 392 , 512 , 526 , 1367 , 1511 cm^{-1} for $2 \mu\text{m}$ PS. With the extension of UV irradiation, the peaks at 620 , 794 , 1602 cm^{-1} are broadened (e. g. 1602 cm^{-1} peak became $1550\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ peak). The main peaks such as the benzene ring breathing peak at 1001 cm^{-1} are shifted or split into two adjacent peaks. Broad peaks between 460 cm^{-1} and 560 cm^{-1} or between 1220 cm^{-1} and 1320 cm^{-1} appear (Fig. 3). These changes indicate that the molecular structure of PS is significantly altered by UV irradiation.

SEM shows that the sizes and morphologies of PS particles also change after UV radiation (Figs. 5–8). Surface breakage and fragmentation are observed, and the particles change from round sphere shapes to less regular shapes. After a longer UV aging treatment, PS particles are deformed and the sizes of PS particles gradually decrease with increasing aging time. Especially, the smaller the particle size, the more serious the damage.

Conclusions To further understand the aging behavior of microplastics in nature influenced by environmental factors, we investigate the aging mechanism of micron-sized PS particles at a single-particle level by simulating UV radiation. The spectral characteristics of PS particles under particle size and aging time are characterized using the single-particle Raman spectroscopy, and the principal component analysis further reveals the changes in the chemical structures of PS particles under UV exposure. UV radiation is found to damage the structures of PS polymers and PS molecules, and the small particle size, which is more significantly damaged, is degraded to a higher extent. These results suggest that the microplastics with different sizes exhibit different behavioral processes when facing with the same environmental factors, and that small size microplastics are more likely to be decomposed into small particles or small fragments that are potentially more threatening after UV radiation. This study provides new insights into the aging dynamics of microplastics in the environment from the single particle level.

Key words spectroscopy; Raman spectroscopy; polystyrene; ultraviolet light; aging; single-particle analysis