doi：10.12452/j.fxcsxb.26043008

水环境pH驱动微塑料老化的机制、效应与分析表征技术瓶颈

洪月明[1]，黄　燕[2]，崔晓宇[3]，童银栋[3*]

（1. 福州市水资源与河务管理中心，福建　福州　350007；2. 福建省水利水电勘测设计研究院有限公司，福建　福州　350001；3. 天津大学　环境科学与工程学院，天津　300354）

摘　要：水环境中微塑料老化受pH显著调控，但其分子水平差异及调控效应尚不明确。该文系统综述了pH驱动微塑料老化的调控路径、不同pH条件下的差异化老化特征、老化对微塑料环境行为与生态效应的影响，以及现有分析表征技术的局限性。研究表明，pH可通过调节界面反应环境、聚合物结构稳定性和老化产物迁移释放过程，驱动微塑料发生表面化学演化、添加剂与降解产物释放及扩散传质变化。其中，酸性条件更有利于金属类添加剂浸出，碱性条件更易促进有机助剂和微塑料源溶解性有机质(MPs-DOM)释放，中性条件下则主要表现为矿物和生物介导的协同老化。上述过程进一步改变微塑料的迁移转化、污染物吸附及生物毒性，并可能影响水体碳循环。在系统梳理规律基础上，总结当前各类表征手段在分子解析、原位动态监测、多因子解耦等方面的适配短板，为后续靶向开展相关实验与技术研发提供参考。

关键词：微塑料；pH；老化机制；环境行为；分析表征技术瓶颈

中图分类号：O657；O631　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1004-4957(2026)07-1499-09

Mechanisms，Effects，and Analytical Characterization Bottlenecks of pH-Driven Microplastic Aging in Aquatic Environments

HONG Yue-ming[1]，HUANG Yan[2]，CUI Xiao-yu[3]，TONG Yin-dong[3*]

（1. Fuzhou Water Resources and River Affairs Management Center，Fuzhou　350007，China；2. Fujian Provincial Water Resources and Hydropower Survey，Design and Research Institute Co.，Ltd.，Fuzhou　350001，China；3. School of Environmental Science and Engineering，Tianjin University，Tianjin　300354，China）

Abstract：The aging of microplastics in aquatic environments is significantly regulated by pH，yet the molecular level differences and the corresponding regulatory effects remain unclear. This paper systematically reviews the regulatory pathways of pH-driven microplastic aging，the differential aging characteristics under various pH conditions，the impacts of aging on the environmental behavior and ecological effects of microplastics，and the limitations of current analytical characterization techniques. Research indicates that pH can drive surface chemical evolution，release of additives and degradation products，and changes in diffusion and mass transfer of microplastics by modulating the interfacial reaction environment，the stability of polymer structures，and the processes of aging product migration and release. Specifically，acidic conditions favor the leaching of metal based additives；alkaline conditions more readily promote the release of organic additives and microplastic derived dissolved organic matter；neutral conditions are characterized primarily by synergistic aging mediated by minerals and organisms. The above processes further alter the transport and transformation of microplastics，their pollutant adsorption capacity，and their biotoxicity，and may also affect the carbon cycle in water bodies. On the basis of systematically summarizing these patterns，this paper identifies the current limitations of various characterization methods in molecular resolution，in situ dynamic monitoring，and multi-factor decoupling，thereby providing a reference for targeted future experiments and technological development.

Key words：microplastics；pH；aging mechanisms；environmental behavior；analytical charac-

收稿日期：2026-04-30；**修回日期：**2026-06-05

基金项目：国家自然科学基金资助项目(U24A20640，42507629，42377399)；西藏自治区基地与人才计划(XZ202502JD0025)；西藏自治区重点研发计划(XZ202502ZY0047，XZ202601ZY0128，XZ202501ZY0138)

*通讯作者：童银栋，博士，教授，研究方向：流域物质循环与气候变化，E-mail：yindongtong@tju.edu.cn

网络首发日期：2026-06-15

terization bottlenecks

微塑料是当前全球水环境中广泛分布的新型污染物[1-2]。随着塑料制品生产和消费规模持续扩大，塑料碎片、纤维和颗粒不断通过污水排放、地表径流、船舶活动和大气沉降进入河流、湖泊、河口及海洋环境[3-4]。进入水环境后，微塑料在光照、pH、生物作用等环境因子驱动下发生老化，其物理形貌、化学结构与界面活性均发生显著变化[5]。老化过程不仅加剧微塑料的破碎化与污染物携带能力，还会持续释放微塑料源溶解有机质与塑料添加剂，是生态毒理效应的主要来源[6-7]。然而，当前微塑料的环境监测与风险评估大多基于原生或短期老化样品，对真实环境中长期老化微塑料的认知严重不足，导致监测结果与真实风险存在偏差[8]。

在众多驱动老化的环境因子中，pH作为天然水环境最核心的理化参数之一，其调控作用的重要性已获广泛认可，但现有研究尚未形成系统的理论框架。我国淡水水体pH多为6.5~8.5，近岸海水pH为7.8~8.3，而工业废水排放区、酸雨影响区的水体pH可波动于4.0~10.0[9]。pH不仅调控水环境酸碱条件，还通过改变界面电荷、自由基反应、化学键断裂与金属络合、生物膜发育等过程影响微塑料老化速率[10-11]。不同聚合物、添加剂对pH响应差异显著，该选择性调控直接决定各类水体中微塑料的老化规律与环境风险水平[12-14]。

但目前该领域仍存在三个亟待系统梳理的核心问题：第一，不同pH场景下微塑料老化的差异化表现缺乏系统总结，酸性、中性、碱性条件下的主导反应路径、产物组成及老化速率差异零散分布于各类研究中，尚未形成统一的对比框架；第二，pH介导老化对微塑料环境行为与生态风险的调控规律尚未全面梳理，不同pH条件下老化微塑料的迁移转化、污染物载体效应及毒性特征的内在联系缺乏系统性阐释；第三，支撑上述研究的分析表征技术瓶颈缺乏针对性归纳，现有技术在pH驱动老化研究中的适用边界、核心局限及发展方向尚未形成共识，导致不同研究的技术方法与结论可比性较差。上述问题导致该领域研究进展难以形成合力，也制约了老化微塑料风险评估体系的完善。

基于此，本文围绕“pH驱动微塑料老化的机制-效应-技术瓶颈”这一主线，系统梳理水环境中pH介导微塑料老化的研究进展。首先阐明pH调控老化的三大调控路径；其次对比不同pH场景下老化行为的差异化特征；再次论述pH介导老化对微塑料环境行为与生态效应的调控规律；随后剖析现有分析表征技术在支撑上述科学问题研究中的应用及核心局限性；最后提出未来研究方向与技术突破路径，以期为水环境中老化微塑料的精准检测与风险评估提供理论支撑。

1 水环境中pH驱动微塑料老化的调控路径

pH对微塑料老化的调控并非单一因素驱动，而是通过改变颗粒-水界面的反应环境、聚合物内部结构稳定性以及老化产物的迁移释放行为，形成“界面反应—结构演化—物质释放与传质”的链式调控过程。从分子尺度看，pH不仅影响聚合物主链或侧链的断裂概率，还通过调节官能团离解、表面电荷、自由基稳定性以及金属配位状态，改变微塑料老化的起始位置、反应路径和终产物组成。现有研究表明，pH驱动微塑料老化主要可归纳为以下三类相互关联的路径(图1)。

1.1 表面化学与结构演化调控

水环境首先改变微塑料颗粒-水界面的反应活性，重塑光氧化、自氧化反应路径及聚合物主链或侧链的化学键断裂过程，进而调控表面含氧官能团的生成与积累[10]。在这一过程中，pH通过调控自由基生成/稳定、质子供受体平衡以及表面电荷分布，改变氧化反应能垒和反应位点暴露程度[15]。伴随着化学键断裂和氧化反应的发生，微塑料表面逐步富集羰基、羟基等含氧官能团，同步出现结晶度下降、表面粗糙、微孔发育等结构变化[16-17]。上述形貌演变扩大微塑料与水环境、光照及微生物的接触范围，形成“化学改性-形貌劣化”的正向反馈，其中聚合物化学键、结晶特性差异是其pH响应分化的根本原因。

1.2 降解产物与添加剂的释放调控

pH对微塑料物质释放的调控，是连接结构老化与环境效应的核心环节。其作用受颗粒表面改性与水相化学特征的双重驱动：一方面，表面氧化、主链断链与微裂隙发育降低了添加剂及低分子量降解产物与塑料基质的结合亲和力，同时为物质向水相迁移提供结构通道；另一方面，pH直接改变化合物

在水相中的溶解度、电离形态与油水分配系数，决定其从塑料相向水相的逸出能力与赋存稳定性[18]。该机制影响着微塑料老化过程中微塑料源溶解性有机质(MPs-DOM)与功能添加剂等物质的释放总量和释放速率[19-20]。此外，pH还会影响MPs-DOM的组成与分子特征[16]，调控溶解性有机质(DOM)的分子量、芳香性、疏水性等组成特征。

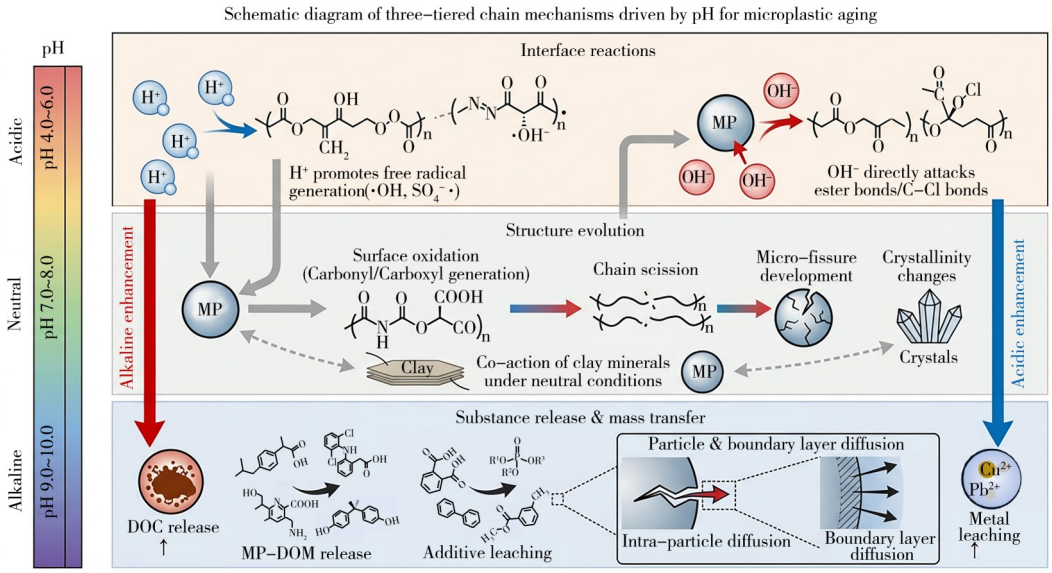

图1　pH驱动微塑料老化的路径示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the pH-driven aging pathway of microplastics

1.3　扩散传质与释放动力学调控

微塑料老化后，其内部传质过程通常由表面扩散逐渐转变为颗粒内扩散控制，而pH可通过改变聚合物的溶胀程度、孔隙结构和表面亲水性来影响这一过程。对于疏水性较强、分子量较大的添加剂而言，pH的直接影响有限，因为其释放仍主要受聚合物内部扩散路径控制；但对于极性较强、可离子化的转化产物，pH可显著改变其电离状态与扩散系数，从而改变释放动力学[21]。表面老化进一步加速这一过程。一方面，裂隙、孔洞和粗糙表面的形成缩短了扩散路径；另一方面，含氧官能团的增加提高了颗粒亲水性和溶胀能力，从而使添加剂和氧化产物更容易迁移至外部水相。已有研究表明，老化程度越高，释放动力学越可能由缓慢的基体扩散转向更快的表面控制过程[22]。两类物质扩散限速机制分化明显：疏水性添加剂受pH直接作用微弱，极性转化产物的颗粒内扩散系数则受pH调控显著。

上述三大机制构成完整的链式调控体系：表面化学与结构演化是起点，决定了微塑料的界面反应活性；物质释放与浸出是核心产出，直接决定了污染物的环境输入通量；扩散迁移与传质是长期过程，控制了物质释放的持续时间与动力学特征。三者的协同效应共同决定了pH介导老化的最终环境风险。

2　不同pH场景下微塑料老化的差异化特征

pH驱动微塑料老化的过程遵循“界面反应—结构演化—物质释放”的通用链式调控路径。不同pH条件并不改变这一基本框架，而是通过改变各环节的优势反应路径和反应速率，使微塑料的老化行为呈现出显著的场景特异性。天然水环境的pH梯度覆盖酸性、中性、碱性的宽幅范围，不同场景下的水化学组成及共存环境因子存在显著差异，以下将按三类典型场景展开论述，并进一步区分环境真实pH与极端实验pH的不同作用。

2.1　酸性环境下微塑料的老化特征

酸性水环境主要包括酸雨影响区淡水体系(pH 4.0~6.5)和矿山酸性废水排放区(pH 2.0~4.0)两类典型天然场景。相较于碱性环境，H^+难以直接进攻聚合物主链化学键，对聚合物本体水解的驱动作用偏弱，老化路径以自由基氧化与金属助剂溶出为核心。低pH环境能稳定次氯酸、硫酸根等氧化性自由基，借助自由基持续进攻聚合物非晶区域，诱发分子链断裂，导致微塑料结晶度下降、表面粗糙化、微孔裂隙大量发育，基质完整性被破坏，为内部内嵌添加剂向外扩散提供物理通道[15-16]。与此同时，

水环境中氢离子大量富集，促使微塑料表面羧基质子化，颗粒表面正电荷密度显著升高[2,23]。通过质子置换与金属配位破坏效应，原本固存于塑料基体中的铅、铬等金属添加剂大量溶出。例如，Luo等[20]研究发现，pH 5.0的酸性淡水中商用聚氯乙烯(PVC)微塑料中铅和铬的浸出量是中性条件下的6~8倍，且浸出浓度随老化时间持续升高。从释放产物组成上看，受酸性氧化路径调控，MPs-DOM多以高芳香度、强疏水性组分为主体，在分子结构与理化属性上，和碱性环境释放的组分存在明显区别[13,16]。此外，由于强酸消解级酸性环境会造成聚合物整体崩解破损，需对强酸环境加以区分，该现象仅出现在极端矿山废液中，不能等同于自然水体的缓慢老化规律[17,24]。

2.2 中性水环境中pH的协同老化特征

pH 6.5~8.5的中性水环境是天然淡水与近海海水的主流pH区间，该酸碱条件下H^+和OH^-浓度均处于低位，难以直接通过水解、强氧化破坏聚合物骨架，化学老化速率整体偏弱，微塑料老化高度依赖粘土矿物、水生微生物两类介质的协同调控作用。在粘土矿物共存体系中，中性pH可优化矿物表面带电状态，利于羟基自由基生成以及塑料活性阳离子中间体的吸附稳定，从而大幅提升PVC、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的光氧化效率[14]。Ding等[14]发现，在蒙脱石、高岭石等粘土矿物存在的淡水体系中，PVC和PET的光降解速率在恒定pH 7.0的中性条件下达到最大值，远高于恒定pH 5.0或pH 9.0的速率。本质上该类老化提升是pH与矿物催化耦合的结果，并非pH单独驱动所致。与此同时，中性pH也是多数微生物生长和生物膜形成的适宜范围。在这条件下，微塑料表面更容易被微生物定殖，生物膜可通过分泌胞外酶、改变局部氧化还原环境以及增强界面粗糙度而促进生物老化[25]。综合来看，中性环境形成“化学老化平缓、生物-矿物协同老化突出”的独有特征，若仅依托单一pH控制实验，极易忽略共存介质贡献，低估真实环境中微塑料老化潜力。

2.3 碱性环境下微塑料的老化特征

碱性水环境主要包括工业废水排放区(pH 9.0~12.0)和盐碱化湖泊(pH 8.5~10.0)两类典型天然场景[9]。在多数研究中，碱性条件更有利于微塑料表面水解、氧化和添加剂释放，因此常表现出较高的老化速率和更明显的结构劣化。尤其对于聚酯类、含酯键聚合物及某些含氯聚合物，OH^-作为强亲核试剂可直接攻击分子中的酯键、C—Cl键，引发主链水解断裂，例如PET在碱性条件下会逐步水解生成对苯二甲酸与乙二醇，PVC则会发生脱氯反应与主链氧化，两者均会加速表面羰基、羧基等含氧官能团的积累[11,26]。与酸性环境不同，碱性条件在黑暗与光照条件下均能体现促进效应：黑暗中可通过纯水解反应破坏聚合物结构，紫外辐照下则与光氧化形成协同效应[27-28]。与此同时，碱性条件可促进有机添加剂、增塑剂和MPs-DOM的释放，使水体中溶解性有机碳负荷升高。Yuan等[11]测得PVC在pH 9.0下7天内的溶解性有机碳释放量达10.7 mg/L，是pH 5.0酸性条件下的3.2倍；Yin等[13]针对聚苯乙烯的研究也证实，pH 10.0海水体系中微塑料源DOM的释放量较pH 7.0中性体系提升47%。从组成来看，原生微塑料在碱性条件下释放的DOM以类蛋白、类酚等添加剂相关组分为主，荧光信号强度较酸性条件提升2~3倍[19,29]，随着老化推进，聚合物氧化断链生成的低分子量氧化中间产物占比会逐步升高[30]。

但需要注意，碱性条件的促进作用并非对所有聚合物都一致。不同聚合物的化学键类型、结晶度、玻璃化转变温度和添加剂组成不同，其对碱性环境的响应也存在显著差异。例如，聚苯乙烯(PS)对碱性水解几乎不敏感，而聚丙烯(PP)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)则对弱碱性海洋酸化环境表现出明显的加速老化效应；聚烯烃类材料虽不含可水解的酯键，但其表面氧化和光老化过程可能在碱性背景下被间接放大。这一结论在海洋酸化研究中尤为明显：工业革命以来海水pH由8.2降至现今的8.1，预估至2100年可达7.8[31]；该小幅酸化可使PP、EVA共聚物的光氧化速率提升12%~18%、表面破损密度增至对照组的2.3倍[32]，该促老化作用仅在光照下生效，对PVC、PET等聚合物无明显作用[27,33]。因此，碱性促进老化的结论更适合描述“总体趋势”，而不宜简单概括为所有微塑料均会在高pH下快速降解。

2.4 pH独立效应识别的核心挑战与极端pH条件的局限性

天然水环境中，pH几乎从不作为独立变量发挥作用，而是与光照、盐度、黏土矿物、生物膜等环境因子存在强耦合，导致pH对微塑料老化的独立调控效应难以精准分离，这是当前该领域面临的核心

方法学挑战。其难点主要体现在四个方面：一是pH与光照强耦合，pH通过改变DOM、铁离子等光敏物种的形态与活性，调控光氧化速率，多数研究中观察到的“pH效应”本质上是两者的协同效应；二是pH与盐度/离子强度耦合，高离子强度会压缩双电层，屏蔽pH对微塑料表面电荷与界面反应的影响，导致海水与淡水体系中的pH响应规律存在显著差异；三是pH与矿物/天然有机质耦合，黏土矿物与DOM的表面催化活性随pH动态变化，可显著加速或抑制微塑料老化过程；四是pH与生物膜耦合，微生物活性与群落结构受pH直接调控，生物膜的形成会彻底改变微塑料的界面性质与老化路径，使纯化学老化条件下的实验结论难以外推至真实环境。

除了多因子耦合导致的独立效应难以分离，实验室研究中广泛采用的极端pH条件进一步加剧了研究结论与真实环境之间的脱节[34]。值得特别指出的是，实验室常用的极端酸碱条件与天然水环境的pH波动并不等价：pH 1.0~2.0的强酸体系或pH 11.0以上的强碱体系虽能显著加速微塑料降解，但这类条件仅对应样品前处理或极端工业废水场景，并非自然水体常态。若将这类条件下观察到的质量损失、孔洞形成或结构崩解直接外推至环境风险评估，会严重高估真实环境中pH的作用强度。因此，未来研究应逐步减少极端pH条件下的模拟实验，更多关注天然水体中pH 4.0~10.0范围内的连续梯度变化，尤其是pH 6.5~8.5的主流水环境区间。

综上，不同pH条件下微塑料老化行为呈现明确的差异化特征：酸性条件更易促进金属添加剂浸出及表面电荷重塑，中性条件更强调矿物与微生物介导的协同老化，而碱性条件则更容易促进聚合物水解、氧化及有机物释放。pH调控规律受聚合物种类、添加剂组分与水环境介质共同制约，也是现有研究结论不一致的主要原因。多数实测pH效应为多因子耦合与实验偏差叠加的结果，定量剥离pH独立作用仍是方法学难点。

3　pH介导微塑料老化的环境行为与生态效应调控

pH介导的微塑料老化不仅能改变颗粒理化性状，更是衔接微塑料固有属性与环境风险输出的关键纽带，pH通过调控老化程度与产物组成，间接改变微塑料环境行为。同时，水体本底酸碱环境会与老化带来的理化变化形成叠加作用，影响微塑料迁移转化、污染物吸附、生物富集及生物地球化学循环。

3.1　对微塑料迁移转化与污染物吸附行为的影响

酸碱环境驱动的老化会同步改变微塑料的迁移能力与吸附性能，从而放大微塑料的环境风险。微塑料经酸碱环境老化后，易发生脆化、碎裂和表面粗糙化，导致粒径减小、沉降速率降低以及水体悬浮时间延长，从而扩大其空间迁移范围。与此同时，含氧官能团的增加会提高颗粒亲水性和胶体稳定性，使其更易在水体中稳定分散[35]。这表明，pH通过促进老化，不仅影响微塑料的碎裂程度，还决定其在水体中的迁移方式。

增强迁移能力的同时，老化带来的比表面积与表面活性位点增多，也从物理层面提升了微塑料对各类污染物的吸附能力[36]，而水体pH通过调控官能团质子化状态，进一步实现吸附选择性分化[37]：酸性条件下质子化增强对阴离子污染物(如磷酸根、硝酸根)的静电吸引；碱性条件下去质子化增强对重金属阳离子(如Cu^{2+}、Pb^{2+})的络合能力[38]。此外，老化导致的非晶区占比升高会提升微塑料对疏水性有机污染物的吸附容量，pH对此的调控主要通过加速老化实现间接影响[39]。

需要指出的是，微塑料在迁移过程中会持续吸附水体中的污染物，而吸附的污染物又会反过来改变其密度与表面性质，进一步影响迁移路径。现阶段相关研究多聚焦宏观吸附容量变化，从表面官能团演变、污染物吸附构型到液相解吸的全链条分子机制仍缺乏系统性证据。

3.2　对微塑料生物富集与生态效应的影响

pH介导的老化过程还会显著影响微塑料在生物体内的富集水平及毒性效应。老化使粒径减小、表面粗糙化和官能团增多，通常会增强微塑料与生物膜、细胞膜及消化道黏液层的相互作用，从而提高其被摄入和滞留的概率。纳米级或更小粒径的老化微塑料甚至可能穿过生物屏障，在肠道、肝脏、性腺等组织中富集，并诱导氧化应激、炎症反应和生殖毒性[7]。

pH在其中起到“放大器”作用：一方面，pH通过加速老化提升颗粒的生物可利用性；另一方面，环境pH还可调控微塑料吸附污染物后的解吸过程。例如，老化微塑料在进入生物体后，常暴露于溶酶

体等弱酸性微环境中，吸附的金属或有机污染物可能在局部酸性条件下发生解吸，从而产生复合毒性[40]。这说明，环境pH不仅影响微塑料在外部水体中的行为，也会通过生物体内局部pH环境改变其毒性释放模式[12]。

此外，pH驱动的老化还会通过释放微塑料源溶解性有机质和添加剂，间接放大生态毒性。碱性条件下更易释放增塑剂、阻燃剂及微塑料源DOM中的有机组分，这些物质可对藻类、浮游动物及底栖无脊椎动物产生抑制光合作用、扰乱内分泌和诱导氧化损伤等效应；而酸性条件下则更易促进金属添加剂浸出，从而增强重金属毒性风险[7,41]。已有研究证实，老化PVC释放的邻苯二甲酸酯类物质可显著干扰底栖无脊椎动物的生理代谢，且光老化会进一步放大其毒理作用[21]。因此，碱性环境更偏向有机污染与内分泌干扰风险，酸性环境则更易表现为金属毒性和复合毒性增强。

3.3 对水体生物地球化学循环的潜在影响

pH介导的老化过程还可能通过改变微塑料源溶解性有机质的释放量和化学组成，影响水体碳循环、金属迁移和微生物代谢过程。微塑料老化释放的DOM并非惰性背景物质，而是可能作为新兴可溶性有机碳输入水体碳库，并参与微生物利用、光化学反应及金属络合等过程。特别是在碱性条件下，释放的DOM中类蛋白、低分子氧化产物等易降解组分比例可能更高，可更快被微生物利用，进而改变局部微生物的群落结构和代谢速率[42-43]；而老化后期释放的类腐殖质组分更难降解，可在水体中长期赋存，参与长周期碳循环[43-44]。另一方面，老化释放的DOM富含含氧官能团，可与铁、锰等金属离子络合，进而改变其形态、生物有效性与沉积/再悬浮行为。同时，这些有机组分还可能作为光敏剂参与活性氧生成，影响水体氧化还原过程与污染物降解路径[45]。pH通过改变微塑料源溶解性有机质的官能团组成与电离形态，调控其络合能力与光敏活性。然而，目前关于pH如何进一步调控这些生物地球化学效应的研究仍十分有限，尤其缺乏对DOM分子组成变化、环境归趋与生态功能之间联系的系统研究。

综上，pH介导的微塑料老化对环境行为与生态效应的影响可概括为三个层面(表1)：①老化改变微塑料迁移、悬浮和吸附能力，从而影响其环境归趋；②老化与pH共同决定污染物解吸、富集与复合毒性强度；③老化释放的DOM和添加剂可进一步参与碳循环、金属迁移及生态过程。这表明，pH不仅是微塑料老化的驱动因子，也是连接老化与生态风险的关键调节变量，在微塑料的生态风险评估中必须充分考虑。

表1 pH介导微塑料老化的环境行为与生态效应调控总结

Table 1 Summary of the regulation of environmental behavior and ecological effects of pH-mediated microplastic aging

Influence dimension (影响维度)	Core driving mechanism(核心驱动机制)	Evolution of key physicochemical property (关键理化性质演变)	Differentiated responses and patterns under different pH scenarios (不同pH场景下的差异化响应与规律)
环境行为	物理迁移行为	粒径减小、亲水性与胶体稳定性提升	碱性与酸性条件：均促进破碎与氧化，但碱性条件下更显著(驱动水解与光氧化双路径)
	污染物吸附行为	比表面积增大，表面含氧官能团(羧基、羟基等)积累	协同调控与pH依赖性：1. 酸性：官能团质子化，增强对阴离子(如PO_4^{3-}、NO_3^-)的静电吸引；2. 碱性：去质子化，增强对重金属(如Cu^{2+}、Pb^{2+})的络合；3. 非晶区升高：间接提升对疏水性有机物的吸附
生态效应	颗粒自身生物富集与毒性	纳米级尺寸可穿过细胞膜，表面粗糙度与结合位点增加	酸性/碱性条件与中性条件对比：进食后在生物体内弱酸性微环境(溶酶体pH 4.5~5.0)中易发生污染物解吸，引发复合毒性(氧化应激、生殖毒性)
	释放物(DOM与添加剂)毒性	MPs源溶解性有机质及塑料增塑剂/助剂的溶出	双向pH响应机制：1. 碱性：促进有机添加剂与MPs-DOM释放，对藻类的生长抑制毒性更强；2. 酸性：促进金属添加剂浸出，产生显著重金属毒性；光老化进一步放大内分泌干扰毒性
全球变化	生物地球化学循环潜在影响	类蛋白、类腐殖质等新兴可溶性有机碳的输入	生物地球化学效应的pH依赖性：1. 碱性：易降解组分(类蛋白)占比高，显著促进微生物代谢与短期碳循环；2. 老化后期/酸性：难降解组分(类腐殖质)可在水体中长期赋存，参与长周期碳循环

4 pH驱动微塑料老化研究的分析表征技术及其适配性瓶颈

pH介导的微塑料老化研究当前面临分子水平机制不清、pH独立效应难以厘清、生态风险评估不准三大核心科学瓶颈，其本质根源在于现有分析表征技术与该领域科学问题的适配性不足。pH驱动老化具有动态性、微区异质性和多因子耦合特征，要求技术体系能够同时实现分子水平识别、动态过程追踪和多因子独立效应解析三大功能。本文围绕上述三大科学瓶颈，系统梳理现有技术的适用边界与

核心局限性，明确技术短板对科学认知的制约作用。

4.1　形貌与结构表征：离线静态证据难以解释机制

扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)等，是当前微塑料老化研究中最常用的结构表征手段[46]。SEM、AFM能直观表征表面破损特征，已有研究测得pH 7.8酸化海水环境中PP裂纹数量较常规海水升高2.3倍[33]。FTIR、XPS依托羰基指数实现氧化程度半定量，碱性PVC羰基指数显著高于酸性组别，XRD与DSC可表征结晶参数变化，粘土共存的中性体系中PVC氧化改性最为突出[14]。

但需明确的是，这些技术提供的主要是结果性证据，而非过程性证据。它们通常依赖离线取样，难以捕捉微塑料在不同pH条件下随时间变化的连续反应过程，也无法直接揭示断链发生的位置、顺序以及是否存在过渡中间体等分子层面信息。同时，化学与空间分辨率的不足(如FTIR的空间分辨率仅约10 μm)，导致无法表征微纳米级局部老化区域，对低丰度氧化中间体和断链末端基团的检测灵敏度低，从而难以捕捉反应初期的分子变化。此外，许多研究在使用这些技术时，将强酸/强碱处理导致的结构破坏与真实环境中pH诱导的缓慢老化混为一谈，从而导致对pH作用强度的高估，也降低了不同研究之间结论的可比性。因此，结构表征虽是基础，但其解释必须限定在实验条件和环境语境之内，不能直接外推至自然水体中的真实老化机制。

4.2　释放产物分析：宏观总量有余而分子水平不足

在pH驱动微塑料老化过程中，释放产物包括DOM、低聚物、单体、增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂及金属离子等。针对这些物质，研究中常用总有机碳/溶解性有机碳(TOC/DOC)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以及傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)等方法进行分析。这些方法在特定目标物检测方面具有较强优势，但在微塑料复杂老化体系监测应用中仍存在挑战。其中，TOC/DOC能反映总释放量，例如明确了碱性条件下PVC和PS的溶解有机碳释放量是酸性条件的2.5~3.2倍[11,13]。但其不能区分释放物究竟来自微塑料本体、添加剂，还是外源背景有机质，难以支撑对微塑料源DOM分子来源的判断。GC-MS和LC-MS可识别部分有机添加剂和降解产物，例如酸性条件(pH 5.0)下商用PVC微塑料中铅和铬的浸出量是中性条件的6~8倍[20]。但它们依赖标准品和目标筛查，对未知产物、痕量中间体和高复杂度混合物的覆盖能力有限，尤其是在不同pH条件下，释放产物的电离状态、溶解度和稳定性均会发生改变，单一方法往往难以兼顾不同极性、不同分子量和不同化学类别的组分。FT-ICR MS虽具有超高分辨率，可解析复杂DOM的分子式组成，但其结果解释高度依赖谱图注释，且对低丰度、挥发性强或瞬时生成的中间产物仍不够敏感。因此，现阶段老化释放产物分析的关键并不是目标物质的检出能力，而是能否建立从释放量到分子组成再到环境行为的连续证据链。在pH驱动老化研究中，这一证据链目前仍不完整。尤其是对于不同pH条件下释放产物的组成差异，形成机制等问题，现有技术仍缺乏统一可靠的判定框架。

4.3　原位与多因子耦合表征：无法分离pH的独立调控效应

与静态终点表征相比，pH驱动微塑料老化是一个贯穿反应全程的动态过程，通过持续调控界面反应速率、局部电荷分布、扩散行为和产物释放路径影响老化进程。因此，原位、连续、多尺度的动态监测是分离pH独立调控效应的核心前提。原位红外/拉曼光谱是少数可实时追踪pH动态变化下微塑料官能团演化的技术，已用于测定碱性条件下PET酯键水解的反应动力学常数，但水环境中水的强吸收会严重干扰光谱信号，在高盐度、高有机质的真实水体中信噪比急剧下降，目前仅能应用于实验室简化纯水体系[47]。对于反应过程及中间体的捕获，电子自旋共振波谱(ESR)可定性定量检测不同pH条件下自由基的种类与相对含量。Ding等[14]利用该技术证实，中性条件下黏土矿物-微塑料体系中羟基自由基生成量是酸性条件下的3.2倍；Nakatani等[16]发现弱酸性海水(pH 7.8)中次氯酸介导的自由基生成路径是PP老化加速的关键。但该技术无法区分自由基的来源与空间分布，难以实现微塑料-水界面的原位监测，也无法排除其他因子对自由基生成的干扰。

为弥补物理实验手段在复杂界面原位解析上的不足，理论计算与数据驱动模拟成为重要互补手段。分子动力学模拟可从原子水平计算不同pH下微塑料与水分子的相互作用能及添加剂的扩散系数。Yin等[13]通过分子动力学模拟证实，pH升高会降低聚苯乙烯与溶解有机质组分之间的相互作用能，从分子

水平揭示了碱性条件促进溶解有机质释放的核心机制；Henkel等[21]模拟了不同pH下增塑剂在聚合物基质中的扩散过程，证实碱性条件下聚合物溶胀导致的扩散系数提升是添加剂释放加速的原因。但模拟体系与真实环境差距较大，结果需实验验证，尚不能独立作为机制结论。为打破单因子模型外推的局限，现有研究利用多目标回归机器学习定量解耦微塑料特征与环境因子的非线性驱动机制[3]。然而，此类模型普遍缺乏化学机理约束，无法还原动态pH下分子断链与自由基演变的微观过程，难以实现非线性变化的精准预测。因此，现有原位监测技术环境适应性差，理论模拟与真实体系脱节，导致无法同步解析多因子耦合下pH的动态调控过程，这是pH独立效应难以厘清的核心技术根源。

5 结论与展望

本文围绕水环境中pH驱动微塑料老化的作用机制、差异化特征、环境效应及表征技术瓶颈进行了系统综述。总体来看，pH并非微塑料老化的背景变量，而是通过调控界面反应环境、聚合物结构稳定性、添加剂浸出及老化产物释放过程，影响微塑料在水环境中的老化路径和风险输出。从机制上看，pH介导的老化主要表现为表面化学与结构演化、物质释放与浸出行为，以及扩散迁移与传质过程三个方面的耦合调控。环境响应方面：高碱水体(pH 9.0~10.0)加速有机助剂与DOM溶出，海水小幅酸化(pH 7.8)选择性加快PP、EVA光老化，弱酸优先溶出铅、铬类金属助剂，中性环境依靠矿物、生物实现间接老化。与此同时，目前研究仍存在分子水平机制不清、pH独立效应难以厘清、分析表征技术适配性不足的挑战。其中，前两者直接制约了对pH作用路径的机制识别，后者则限制了老化过程的动态解析和产物识别能力。因此，未来研究的重点不应局限于pH是否会促进老化这一层面，而应进一步明确在何种pH范围内、通过何种分子路径、对哪些聚合物和添加剂、以何种速率和产物谱系发生作用。

基于此，后续研究可重点从以下三个方向推进：①构建覆盖真实环境pH梯度的长期动态实验体系，重点关注弱酸、近中性和弱碱条件下的连续响应，而非仅依赖极端酸碱模拟；②发展原位、多模态、可联用的表征技术，实现微塑料结构变化、产物释放和界面反应的同步监测；③建立不同聚合物、不同添加剂和不同环境介质条件下的标准化比较框架，以提高研究结果的可比性和外推性。总体而言，只有将pH作用、老化机制和环境风险置于统一框架中加以研究，才能真正推动微塑料老化研究从现象描述转向机制阐明，并为水环境微塑料污染防控与风险评估提供更加可靠的科学依据。

参考文献：

[1] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, Davis A, Rowland S J, John A W G, McGonigle D, Russell A E. *Science*, **2004**, 304(5672): 838.

[2] Thompson R C, Courtene-Jones W, Boucher J, Pahl S, Raubenheimer K, Koelmans A A. *Science*, **2024**, 386(6720): eadl2746.

[3] Jiang T Q, Chai G S, Guo Q, Peng H R, Guo Y X, Zhang X H, Lin Y, Cui H Y, Cui X Y, Tong Y D. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(6): 120037.

[4] Peng H R, Wan X Z, Guo Y X, Jiang T Q, Li L, Yuan D D, Tong Y D, Cui X Y. *J. Instrum. Anal.*(彭浩然，万希哲，郭乐霞，姜天琪，李梁，员东丹，童银栋，崔晓宇. 分析测试学报), **2025**, 44(6): 1219-1226.

[5] Li Y L, Wang X, Zhang H, Wang Q, Cao X, Gong R Y, Guo J L, Shan J J. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(41): 18335-18344.

[6] He Y H, Xu M X, Zhao Z H, Hui X Y, Liu Y N, Cui X Y, Tong Y D. *Water Res.*, **2026**, 297: 125761.

[7] Song K X, Gao S H, Pan Y S, Gao R, Li T Y, Xiao F, Zhang W Y, Fan L, Guo J H, Wang A J. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(12): 5878-5896.

[8] Liu Y J, Chen Z L, Zhang Z K, Yi Y B, Cai R H, Ye M, Liu M Y, Yan M, Leung K M Y, Adyel T M, University R, He D. Environ. Sci. Technol., **2025**, 59(35): 18846-18856.

[9] Cai W J, Feely R A, Testa J M, Li M, Evans W, Alin S R, Xu Y Y, Pelletier G, Ahmed A, Greeley D J, Newton J A, Bednaršek N. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **2021**, 13: 23-55.

[10] Zhang D R, Luo J W, Li X, Wu D M, Xie Y H, Zeng H, Deng H, Chen Q M, Ge C J, Zhang Y. *Water Res.*, **2026**, 290: 125139.

[11] Yuan M N, Xiang H Q, Tong Y, Zhou K G, Peng C H, Chen W. *Separations*, **2023**, 10(2): 101.

[12] Liu S S, Qiu Y, He Z Q, Shi C H, Xing B S, Wu F C. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 54(11): 865-882.

[13] Yin Y, Li Z, Li R T, Yang B C, Huang T L, Tang H. *Sci. Total Environ.*, **2025**, 975: 179307.

[14] Ding L, Yu X Q, Guo X T, Zhang Y P, Ouyang Z Z, Liu P, Zhang C, Wang T C, Jia H Z, Zhu L Y. *Water Res.*, **2022**, 208: 117879.

[15] Liu L，Yin H Y，Xu Y N，Liu B，Ma Y Q，Feng J X，Cao Z H，Jung J，Li P，Li Z H. *Environ. Res.*，**2024**，263：120267.
[16] Nakatani H，Ohshima Y，Uchiyama T，Motokucho S，Dao A T N，Kim H J，Yagi M，Kyozuka Y. *Sci. Rep.*，**2023**，13：4247.
[17] Adedapo O，Boros N，Dúlnoki A B，Gulyás M，Sebők A，Túry R，Takács A. *Discover Sustain.*，**2024**，5：16.
[18] Wang Q J，Gu W Q，Chen H J，Wang S R，Hao Z J. *J. Hazard. Mater.*，**2024**，480：136154.
[19] Lee Y K，He W，Guo H M，Karanfil T，Hur J. *Water Res.*，**2023**，242：120272.
[20] Luo H W，Li Y，Zhao Y Y，Xiang Y H，He D Q，Pan X L. *Environ. Pollut.*，**2020**，257：113475.
[21] Henkel C，Hüffer T，Peng R T，Gao X Y，Ghoshal S，Hofmann T. *Commun. Chem.*，**2024**，7(1)：218.
[22] Henkel C，Hüffer T，Hofmann T. *Environ. Sci. Technol.*，**2022**，56(20)：14507-14516.
[23] Zhang G Z，Yang Q W，Jian H L，Zhou H B. *Applied Chem. Ind.*（张桂芝，杨清伟，蹇徽龙，周海波. 应用化工），**2022**，51(1)：246-250，255.
[24] Chowdhury T，Wang Q Y，Enyoh C E. *J. Polym. Environ.*，**2022**，30(12)：5211-5227.
[25] Liu Y，Li S H，Song X Y，Bartlam M，Wang Y Y. *J. Hazard. Mater.*，**2025**，496：139327.
[26] Li C，Tang K H D. *Biointerface Res. Appl. Chem.*，**2022**，13(3)：269.
[27] Zhang J，Hou X F，Zhang K N，Deng Y W，Xiao Q Z，Gao Y，Zhou X X，Yan B. *Water Res.*，**2024**，250：121047.
[28] Wang C，Xian Z Y，Jin X，Liang S J，Chen Z H，Pan B，Wu B，Ok Y S，Gu C. *Water Res.*，**2020**，183：116082.
[29] Lee Y K，Murphy K R，Hur J. *Environ. Sci. Technol.*，**2020**，54(19)：11905-11914.
[30] Song F H，Li T T，Hur J，Shi Q，Wu F C，He W，Shi D，He C，Zhou L F，Ruan M Q，Cao Y H. *Water Res.*，**2023**，242：120114.
[31] Gruber N，Bakker D C E，DeVries T，Gregor L，Hauck J，Landschützer P，McKinley G A，Müller J D. *Nat. Rev. Earth Environ.*，**2023**，4(2)：119-134.
[32] Wang Z X，He H K，Zhai Y B，Chen Y X，Xu Z X，Wang W J. *J. Clean. Prod.*，**2024**，464：142783.
[33] Balbela C C，Soroldoni S，Fernandes A N，de Camargo M G，Kessler F，Pinho G L L. *Mar. Pollut. Bull.*，**2024**，207：116854.
[34] Reineccius J，Schönke M，Waniek J J. *Environ. Sci. Technol.*，**2023**，57(2)：963-975.
[35] Chen Y F，Xia B，Zhu L，Sun X M，Xu X M，Xue L，Zhu X S. *Sci. Sin. Chim.*（陈昱霏，夏斌，朱琳，孙雪梅，徐雪梅，薛亮，朱小山. 中国科学：化学），**2024**，54(7)：1027-1037.
[36] Chen S，Liu Y，Zhang X Y，Feng T Z，Chao L. *Rural Eco-Environ.*（陈苏，刘颖，张晓莹，冯天朕，晁雷. 生态与农村环境学报），**2023**，39(1)：12-19.
[37] Xu B，Fu C，He F，Zhang X H，Liu J H. *Rural Eco-Environ.*（徐斌，付超，何斐，张栩涵，刘剑辉. 生态与农村环境学报），**2022**，38(6)：714-721.
[38] Binda G，Costa M，Supraha L，Spanu D，Vogelsang C，Leu E，Nizzetto L. *Sci. Total Environ.*，**2023**，893：164807.
[39] Roebroek C T J，Harrigan S，van Emmerik T H M，Baugh C，Eilander D，Prudhomme C，Pappenberger F. *Environ. Res. Lett.*，**2021**，16(2)：025003.
[40] Shaoyong W K，Sun L，Gan Y J，Jin H L，Wang W S，Yin L，Wang Y Z，Jin M L. *ACS Nano*，**2024**，18(42)：28849-28865.
[41] Wang H T，Zhao C，Huo T B. *Biology*，**2025**，14(2)：201.
[42] Zhu Z C，Cao X，Wang K Z，Guan Y J，Ma Y Q，Li Z Y，Guan J N. *Sci. Total Environ.*，**2024**，933：173163.
[43] Sheridan E A，Fonvielle J A，Cottingham S，Zhang Y，Dittmar T，Aldridge D C，Tanentzap A J. *Nat. Commun.*，**2022**，13(1)：4175.
[44] Romera-Castillo C，Pinto M，Langer T M，Álvarez-Salgado X A，Herndl G J. *Nat. Commun.*，**2018**，9(1)：1430.
[45] Lee Y K，Hong S，Hur J. *Water Res.*，**2021**，190：116775.
[46] Xu M X，Mu G L，He Y H，Zhao Z H，Cui P P，Cui H Y，Cui X Y，Tong Y D. *TrAC，Trends Anal. Chem.*，**2026**，200：118838.
[47] Wei T，Song M G，Ji H，Sun N，Zhang Y，Zhang Y M. *Polyest. Ind.*（卫婷，宋明根，姬洪，孙娜，张玥，张玉梅. 聚酯工业），**2023**，36(3)：1-7.

（责任编辑：胡雪玉，龙秀芬）