http://pmse.scu.edu.cn

污染阻隔高密度聚乙烯膜材料抗氧剂耗损研究现状与进展

吉栋梁[1]，徐 亚[2,3]，高 耀[2]，向 锐[2]，刘玉强[2]

（1. 江苏开放大学 环境生态学院，江苏 南京 210036；2. 中国环境科学研究院 环境基准标准与风险管控全国重点实验室 固体废物污染控制技术研究所，北京 100012；3. 甘肃省工业废弃物循环与调控重点实验室，甘肃 兰州 730022）

摘要：源头管控是“十四五”土壤和地下水污染防控的主阵地和关键战场，高密度聚乙烯（HDPE）膜是防止重点污染源污染的核心材料。抗氧剂（ATOs）是延缓HDPE膜氧化老化、保障其长效服役的主要组分。针对目前复杂填埋环境中HDPE膜ATOs耗损机制不明、精准预测方法缺失、耗损规律不清等不足，制约进一步开展服役性能演化预测和耐耗损优化调控的问题，文中在简要回顾HDPE膜劣化和抗氧剂抗氧机理的基础上，系统综述了ATOs耗损的预测方法和配套实验方法，梳理了不同条件下抗氧剂耗损规律和作用因子，探讨了抗氧剂耗损的主要机制，最后针对当前研究存在的不足，提出了将来需要重点关注并开展的研究。

关键词：源头管控；高密度聚乙烯膜老化；抗氧剂；耗损

中图分类号：TQ325.1+2　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）06-0171-10

源头防控是土壤和地下水污染治理的关键和趋势。随着“土十条”发布实施，近年来我国存量污染治理取得显著成效，防控新增污染成为土壤污染治理的关键。填埋场、污水池、地下污水管道等重点污染源防渗是源头防控的关键，污染源富集了大量的COD、氨氮等高浓度污染物[1]，及重金属[2,3]、POPs[4]等高毒持久性污染物。以高密度聚乙烯（HDPE）膜为核心的污染阻隔材料是防治重点污染源污染源头防控的核心工程措施。我国工业用地超过20万家，涉及的重点污染源数以百万计。污染阻隔HDPE膜长期服役性能退化导致的渗漏事故会造成区域、流域性的土壤和水体污染，严重掣肘净土保卫战。提升防渗材料长效服役能力既是促进HDPE膜等防渗行业绿色高质量发展的现实需求，又是源头防控土壤和地下水污染的内在要求，对协同推进高水平保护和高质量发展意义重大。

HDPE膜的长效性是污染阻隔系统长效服役的关键，抗氧剂（ATOs）是延缓土工膜老化、维持其长效性的核心组分。HDPE膜是重点污染源渗漏污染控制的核心，是以高聚物（聚乙烯树脂）为主要功能成分的高分子合成材料。未老化的HDPE膜对渗滤液及其组分，特别是重金属类和有机大分子等有毒有害组分具有趋零阻隔效果[5]，是理想的防渗和污染阻隔材料。然而，重点污染源服役环境下，废水废物中的氧、自由基和碱过氧化物等会与组成HDPE膜的高聚物发生化学氧化反应，使HDPE膜结构劣化，力学性能及防渗和污染阻隔性能不断降低，直至完全丧失[6,7]。为抑制化学氧化，商用HDPE膜中常添加ATOs吸收自由基，阻止高聚物与自由基的氧化反应（原理见Fig.1）。反之，如果ATOs消耗殆尽，HDPE膜高聚物将直接暴露于自由基分子攻击下，逐渐老化。

精准预测ATOs耗损规律是开展HDPE膜性能退化和风险演化预测需首先突破的关键技术；而阐

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0113
收稿日期：2024-06-17
基金项目：国家重点研发计划项目（2023YFC3708902）；黄河流域生态保护与高质量发展联合研究计划（2022YRUC010303）；甘肃省重点人才专项
通讯联系人：徐亚，主要从事固体废物处置技术研究，E-mail: xuya@craes.org.cn；
高耀，主要从事固体废物污染控制研究，E-mail: gy18317596391@163.com

明重点污染源服役环境下HDPE膜ATOs耗损机制，则是构建ATOs耗损精准预测模型，以及优化调控减缓ATOs耗损以延缓HDPE膜和污染阻隔系统性能退化，进而延长其服役寿命亟待解决的关键科学问题。因而，相关研究成为近年来相关领域国际研究前沿和热点[8~11]。近20余年来，以加速老化实验方法的建立为契机，不同因素对ATOs耗损规律的影响得到充分研究，探讨了ATOs耗损的机制。

现有研究仍然存在对ATOs耗损机制缺乏定量认识、“黑箱”预测模型精度和适用性较低，我国典型填埋环境和国产HDPE膜特性条件下抗氧剂耗损规律认识不明等问题，难以指导相关研究进一步开展。为此，本文在简要回顾HDPE膜劣化和ATOs抗氧剂抗氧机理的基础上，系统综述了ATOs耗损的预测方法和配套实验方法，梳理了不同条件下抗氧剂耗损规律和作用因子，探讨了抗氧剂耗损的主要机制，最后针对当前存在的不足，提出了将来需要重点关注并开展的研究。

1 HDPE膜氧化老化与ATOs作用机理

1.1 主要劣化机理

由于ATOs对延缓HDPE材料老化具有重要作用，在HDPE材料应用的各个领域，如食品药品包装、市政和工业供水排水管道、建筑用材料，及水利

Tab. 1 Degradation mechanism and consequences of HDPE GM under different environmental and stress conditions

Environmental/ Stress factors	Place phase	Source	Mechanism of aging	Aging consequences
Stress (instantaneous overstress)	Installation and operation process	Excessive instantaneous stress, such as tearing of construction machinery, piercing of sharp stones, roots, etc.	Overstress	Piercing and tearing
Light (+oxygen)	Installation procedure	Ultraviolet light, visible light	Photo-oxidation	Discoloration, surface cracks, embrittlement and deterioration of mechanical properties
High energy radiation	Operation phase	Radiation produced by low-level radioactive waste in hospitals and laboratories	Radiation cleavage	The polymer molecular chain is broken, the tensile strength is reduced, and the fission product is produced.
Water	Installation and operation process, after the closure	Rainfall, leachate	Swelling	The volume of HDPE film increases, and the process is reversible.
pH	Operational process	Peracid (pH<3) or peralkali (pH>12) leachate	Chemical degradation	
Microorganism	Operation phase	Bacteria and microorganisms in soil or solid waste	Microbiological degradation	The fracture of polymer molecular chain and the decrease of tensile strength
Stress (constant external force)	Installation and operation process	Construction machinery rolling, fold + pressure, thermal expansion and contraction of the tension, as well as the slope, anchorage ditch, leachate sump and other stress concentration parts	Creep, creep	Deformation, serious when lead to fracture
Chemical solution, leachate	Operational process	Ions or organic matter in leachate	Extraction degradation	Stabilizers and antioxidants lead to subsequent oxidative degradation more likely to occur.
Heat (+oxygen)	Installation and operation process, after the closure	Environmental temperature, solid waste hydration heat, organic matter fermentation heat	Thermal oxidation	Antioxidant consumption, polymer molecular chain rupture, molecular weight reduction, engineering properties decline

和重点污染源防渗等,ATOs耗损特性都是关注重点[8~15]。根据应用场景的不同,各领域研究重点也有所差异。市政供水管道和食/药品包装等领域重点关注HDPE材料中ATOs及其高毒降解产物的痕量释放[11,12]、高精度检测[16,17]及人体健康效应。由于HDPE膜长期暴露于光照条件下,渠道、大坝等水利领域会重点关注紫外线等辐照因素对ATOs失效和HDPE膜材料老化的影响[18,19]。由于HDPE膜固废填埋、废水贮存等服役环境恶劣、劣化快且劣化后环境风险大,相关领域重点关注ATOs耗损特性、精准预测和耐耗损优化调控方法等方向。

自20世纪90年代开始,随着HDPE膜在污染阻隔领域的广泛使用,国外学者开始关注HDPE 膜在重点污染源服役环境中的耐久性和老化问题。初期,学者依据其他领域HDPE材料的研究经验,推测该服役环境中HDPE膜可能存在应力破坏、光氧化、化学氧化和微生物降解等多种劣化机理[20~23]。

随后,学者们结合填埋场、废水池等污染阻隔应用场景及应力荷载、光照和微生物菌落条件分析,认识到应力破坏、光氧化等劣化模式可以忽略(或采取一定工程防护措施后可以忽略),自由基等与高聚物反应导致的化学氧化是该场景需要重点考虑的HDPE膜性能退化模式[24,25]。初期研究还通过现场检测证实,运行数年后HDPE膜ATOs会发生不同程度损耗,最大可达60%[26]。

1.2　氧化劣化过程与ATOs抗氧机理

HDPE膜中除聚乙烯外,还含有一定比例的炭黑和抗氧化剂,以减缓或抑制HDPE膜的氧化过程[27]。在HDPE膜中的抗氧化剂耗损前,HDPE膜本身的性能不会发生退化。抗氧化剂完全耗损前的这段时期称为抗氧化剂耗损期;在抗氧化剂完全耗损后,至HDPE膜性能开始退化,中间也需要经历一段时间,该时间段内,HDPE膜本身的结构、性能依然会保持稳定,这个时期称为氧化诱导期。从HDPE膜性能开始退化至完全退化的时期称为性能退化期,是聚合物本身性质、结构发生变化,导致性能退化的时期。因此,研究HDPE膜的氧化老化过程,通常将其概化成3个阶段(见Fig.1),分别是:阶段I-抗氧化剂耗损阶段;阶段II-聚合物的氧化诱导阶段;阶段III-老化失效阶段。老化失效一般用半衰期表示,即其性能退化至原有性能的一半所用的时间。

抗氧剂按其功能可分为主抗氧剂、辅助抗氧剂。主抗氧剂能捕捉聚合物老化生成的含氧自由基(•OH, RO•, ROO•)和碳自由基,从而终止或减缓热氧老化化合物的产生。辅助抗氧剂能够将热氧老化链反应中生成的聚合物氧化分解,使之生成失去活

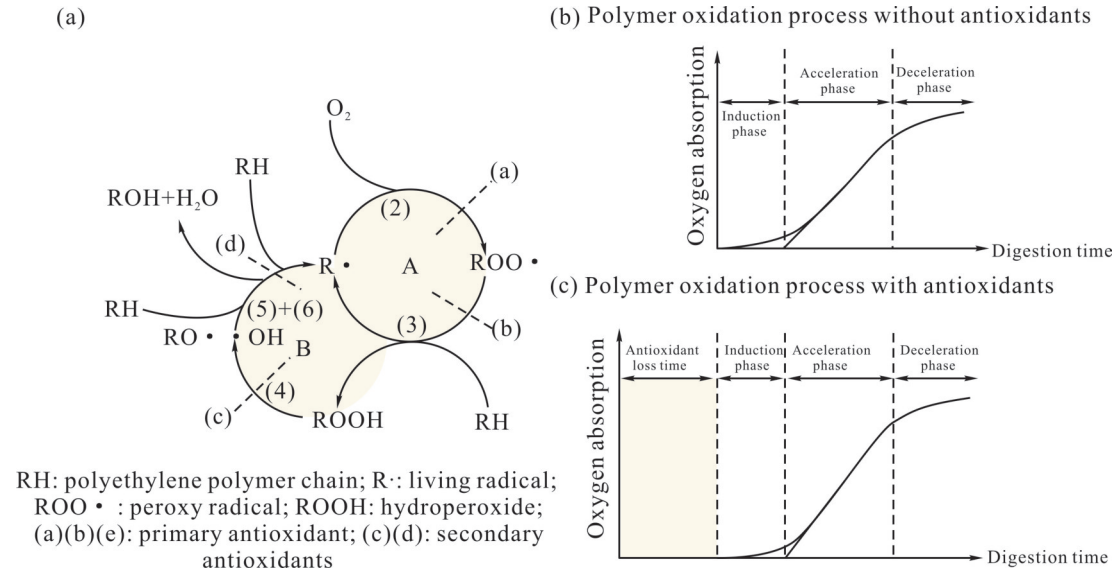


Fig. 1 Mechanism and effect diagram of ATOs 'anti-oxidation' in HDPE film: (a) polymer oxidation reaction of HDPE film and ' anti-oxidation ' mechanism of ATOs; (b) and (c): 'antioxidant' effect-comparison of the oxidation process of HDPE film polymer with or without ATOs

性的化合物而不是具有活性的自由基，从而终止或减缓热氧老化的产生。由于其与主抗氧剂有协同效应，并在与主抗氧剂并用时才能发挥最大效果，故称为辅助抗氧剂。

1.3 ATOs耗损预测方法

Hsuan等[28]通过研究不同温度条件下的ATOs耗损特征，发现了ATOs耗损速率与温度的定量关系，提出以温度为加速因子，通过高温段（通常在55~85 ℃）加速老化实验建立温度（T）与耗损速率（s）的定量关系模型 (阿伦尼乌斯方程，见式(1))，进而基于该关系模型预测低温段（实际服役温度，通常为15 ~ 45 ℃）的耗损速率。基于加速老化实验的抗氧剂耗损预测框架见Fig.2。

$$OIT_t = OIT_0\exp(-s_1 t) \quad (1)$$

式中：OIT_t——t时刻的抗氧化剂残留量，min；OIT_0——初始时刻的抗氧化剂残留量，min；s——抗氧化剂耗损速率，d^{-1}；t——时间，d。

2 ATOs耗损规律与机制

2000年以后，随着基于加速老化试验的耗损预测方法的提出，国内外学者利用该方法，研究了水化学、水动力、防渗膜本身特性等多个方面10余种因素影响下的HDPE膜抗氧化剂耗损规律。

水化学因素方面，Rowe等[29]对比了ATOs在水、空气和渗滤液等不同暴露条件下的耗损特性，发现液相环境中ATOs耗损快于气相中，渗滤液中快于纯水中，并推测，ATOs在固相（HDPE膜）和气/液相间的分配是决定其耗损速率的主要原因，液固分配系数大于气固分配系数，而由于表面活性剂增大了ATOs萃取，渗滤液具有比纯水更大的液固分配系数。Fady等[30]进一步研究了不同渗滤液组分条件下的ATOs耗损，指出不同渗滤液组分（反应组分、催化组分如过渡金属等）浓度下ATOs耗损无明显差异，推测由于HDPE膜的趋零渗透特性，渗滤液及其组分极难进入HDPE膜内，因此其对ATOs耗损的影响可以忽略。

水动力因素方面，Rowe[31]研究了应力条件对ATOs耗损的影响，指出应力荷载过大会对HDPE膜造成蠕变破坏，但固废填埋、废水贮存等服役环境中的应力水平（588 kPa及以下，等效于30 m厚的填埋堆体）不会加剧氧化老化进程；另外，Rowe还模拟了静水和动水条件下的耗损特性，发现模拟渗滤液流动条件下，耗损更快，推断是渗滤液循环改变了浓度梯度，加快了ATOs的扩散。

HDPE膜本身特性方面，Rowe和Ewais[32]研究了不同HDPE膜（厚度、生产厂家）的耗损特性，发现品

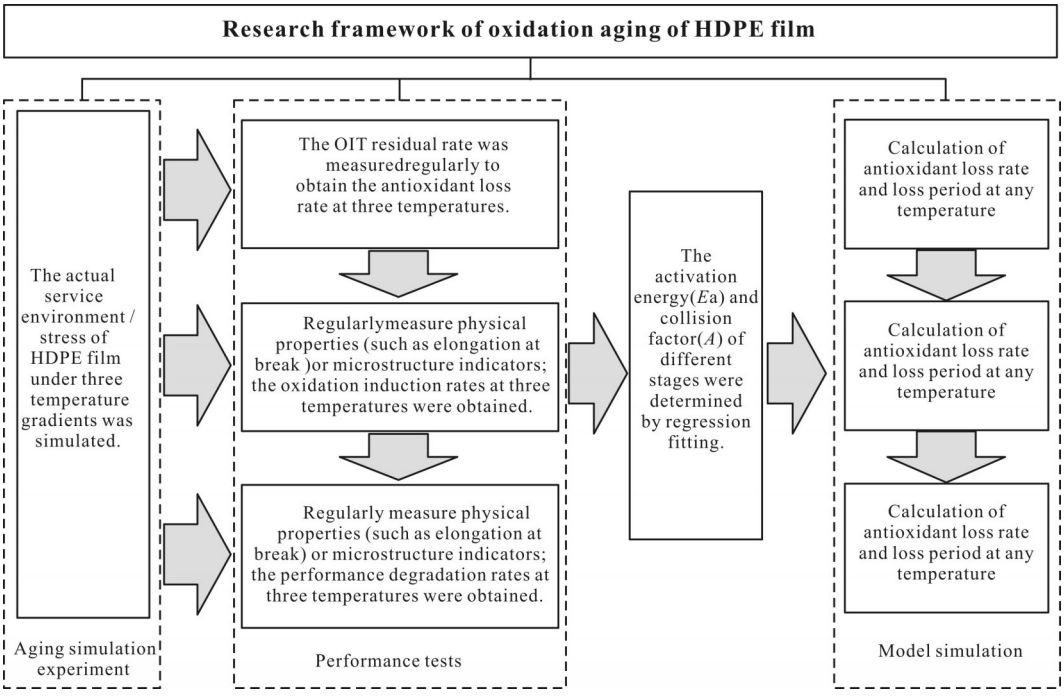


Fig. 2 Research framework for the prediction of antioxidant loss and oxidation process of HDPE film

Tab. 2 Main leachate components and concentrations affecting the consumption of antioxidants

Leachate components	Concentration reported in the literature /(mg·L^{-1})	Representative concentration pathway /(mg·L^{-1})	Leachate components	Concentration reported in the literature /(mg·L^{-1})	Representative concentration pathway /(mg·L^{-1})
1.Volatile fatty acid			3. Trace metal solution composition		
Acetic acid	325~4000	4000	$FeSO_4·7H_2O$	14~2000	2000
Propionic acid	22.9 ~ 3000	3000	H_3BO_3	50	50
Butyric acid	48.8 ~ 500	500	$ZnSO_4·7H_2O$	20~50	50
2. Inorganic ions			$CuSO_4·5H_2O$	3.5~40	40
Na^+	1615	1615	$MnSO_4·H_2O$	13~500	500
K^+	276 ~ 551	551	$(NH_4)_6Mo_7O_2·4H_2O$	50	50
NH_4^+	6.1 ~ 3500	3500	$Al_2(SO_4)_3·16H_2O$	13.95~30	30
Ca^{2+}	23.6 ~ 1224	1224	$CoSO_4·7H_2O$	2~150	150
Mg^{2+}	7.89 ~ 473	473	$NiSO_4·6H_2O$	8.06~500	500
Cl^-	476.4 ~ 9425.0	9425	4.Surfactant		
HCO_3^-	110 ~ 4876	4876	Igepal® CA-720	5000	5000
NO_3^{2-}	40	40	5.Others		
SO_4^{2-}	137	137	E_h (Regulating reagent: $Na_2S·9H_2O$)	-358.2 ~ -200.8	-358.2 ~ -200.8
HPO_4^{2-}	18	18			
CO_3^{2-}	~ 156	156	pH (Regulating reagent: NaOH)	4.82 ~ 8.75	4.82 ~ 8.75
$CO(NH_2)_2$	772	772			

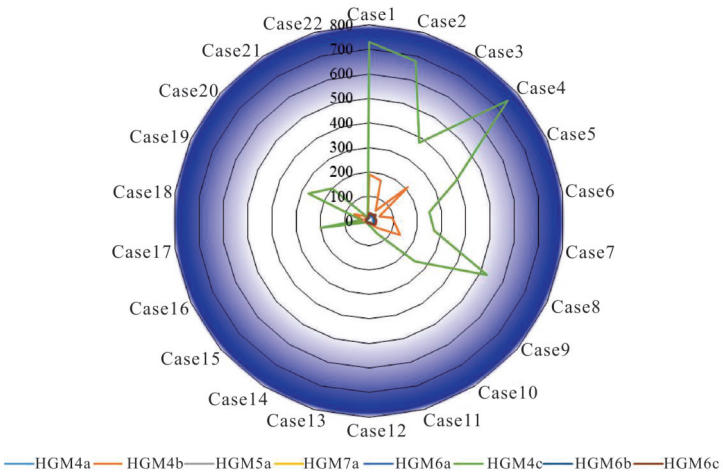


Fig. 3 Complete loss time of ATOs for different HDPE membranes under different temperature evolution conditions
The radius *R* represents the ATOs loss period, and Case1-22 represents different service temperature evolution processes, HGMi represents different HDPE films and exposure conditions

牌和厚度差异都会导致HDPE膜耗损特性的不同，推测不同品牌耗损特性的差异主要是由于采用的高聚物和ATOs存在差异，而厚度因素导致的耗损差异，主要是因为扩散机制主导了ATOs耗损，相同水位条件下厚度较大的HDPE膜扩散性更弱。

综合考虑上述因素，Huang等[33]基于广泛收集的不同条件下的ATOs耗损实验数据，通过多元统计分析和Arrhenius模型综合评估了多因素综合作用下HDPE膜ATOs耗损期[34~36]（见Fig.3），结果表明，国外主要品牌HDPE膜及其典型的渗滤液服役条件下，

ATOs耗损期最短仅7年(HDPE膜存在破损,导致双面浸泡于渗滤液中,且服役峰值温度超过50 ℃),最长可达750年(HDPE膜完整,且服役峰值温度在30 ℃左右)。

3 研究趋势

3.1 存在的主要问题

纵观目前研究,以加速老化实验方法的建立为契机,经过近20年研究,不同因素对ATOs耗损规律的影响得到充分研究,并探讨了ATOs耗损的机制。存在的主要问题和不足包括。

(1)ATOs耗损机制及协同效应缺乏系统研究。现有ATOs耗损机制相关研究一是主要基于实验现象的猜测,缺乏直接证据。需要通过进一步实验,如定量测定HDPE膜及渗滤液中ATOs及其降解产物,验证迁移或降解机制的发生及反应途径(迁移进入渗滤液中后降解,或降解后迁移进入渗滤液)。二是主导机制及其边界条件的认识不足。ATOs耗损可能存在迁移、萃取、反应等多种机制,不同水化学和水动力条件下的主导机制不同,当前相关研究极少,何种机制在何种边界条件下对耗损起主导作用缺乏定量认识。三是不同机制之间的协同效应未深入认识。不同耗损机制之间存在相互协同作用,如水或有机小分子的跨介质(渗滤液→HDPE膜)对流在冲刷消耗ATOs组分的同时,会导致液固浓度梯度的改变,促进萃取、吸附-解吸等过程。当渗滤液超过一定水位,水力压头将使得渗滤液及其溶质分子向聚合物的渗透从“近零”到指数型增大[37],不同机制之间的协同效应更为明显。我国填埋场、废水池等污染阻隔屏障的建设及运行管理水平普遍偏低,渗滤液控制不足,产生量较大,渗滤液高水位情况普遍,部分场地可高达20 m[38,39],该条件下不同耗损机制的协同效应及由此导致的ATOs快速耗损需要引起重视。

(2)精准、高效的耗损预测方法有待开发。现行预测方法的模型基础是Arrhenius公式,该模型结构及参数通过对加速老化实验获得的历史输入(温度)和输出(耗损速率)拟合确定,不能反映ATOs耗损过程的实际扩散、分配等物理迁移及化学反应等规律。因此,该模型实质上是黑箱模型,存在以下缺陷:一是适用性差。模型参数是基于特定条件实验模拟后拟合确定,因此相关参数不适用于目标模拟场地以外的其他场地。对于不同场地,需要“一场地一模拟”,预测方法效能较低。二是准确性不足,同一场地,渗滤液组分浓度和水位等暴露条件呈动态变化,而模拟实验只能考虑某一特定静态场景。因此,对于目标场地预测准确性较差。三是可解释性差,由于是黑箱模型,难以定量解释暴露参数对耗损

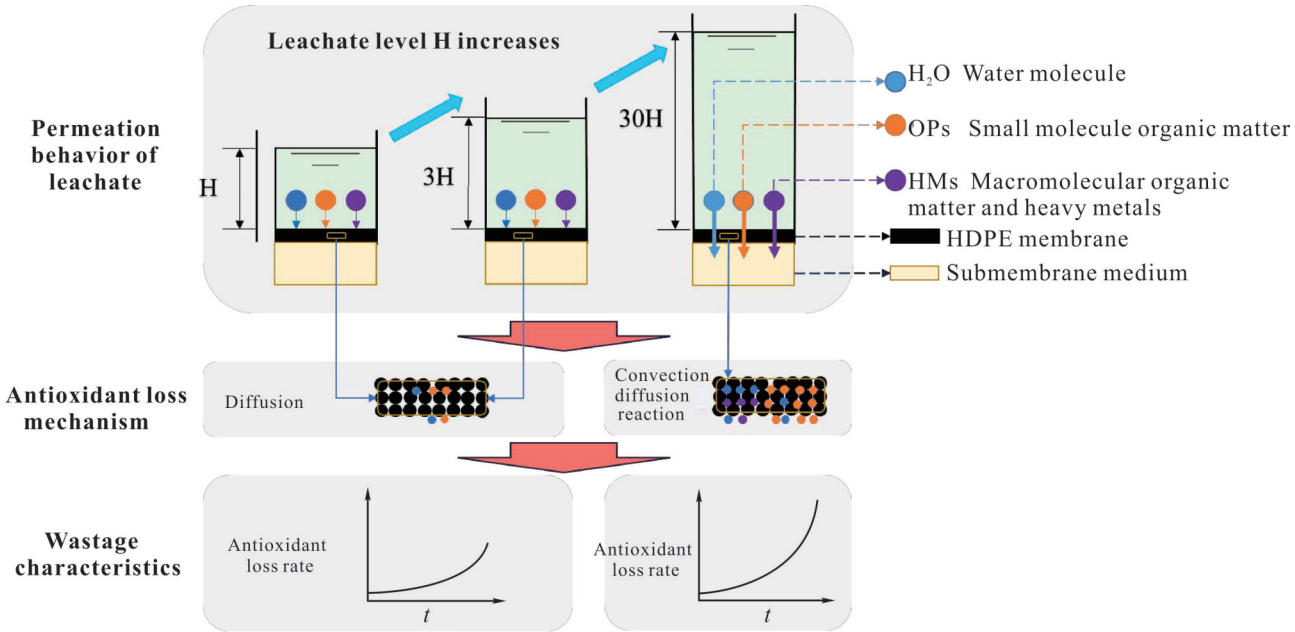


Fig. 4 Change of leachate infiltration behavior caused by high water level and its effect on the loss of ATOs

规律的影响，识别实际服役场景下导致ATOs耗损的主要因子及其贡献，进而指导优化调控延长耗损期。需要突破抗氧剂耗损的精准、高效预测技术，开发考虑迁移、反应等物理化学过程的“白箱”模型，提升抗氧剂耗损预测的适用性、准确性和可解释性。

（3）我国重点污染源污染阻隔HDPE膜ATOs耗损特性亟待阐明。近期研究发现[40~42]，国内填埋场HDPE膜存在ATOs快速耗损的现象，最短在2年内完全耗损，与国外ATOs预期耗损周期（7~750年）差异巨大。这提示我国填埋场等重点污染源HDPE膜的ATOs耗损特性与国外报道的存在较大差异。分析原因：首先，国内外使用的HDPE膜品牌及其特性存在差异，申请人前期研究表明，国内填埋场85%以上采用国产HDPE膜，其成膜工艺、高聚物特性、ATOs类型及固载/封装工艺与国外广泛应用的GSE、Solmax International等国外HDPE膜存在差异；其次，HDPE膜服役的渗滤液水位和水化学等条件差异显著，众所周知，由于生活习惯、产生工艺等差异，我国生活垃圾、工业固废等均与国外存在差异，这必将导致渗滤液组分的显著差异，而这是影响ATOs耗损特性的重要因素。最后，国外研究均模拟低渗滤液水位（0.3 m）条件，而如上文所示，我国部分填埋场渗滤液水位雍高，这可能也会导致ATOs耗损特性的显著差异。

3.2　重点研究方向

综上所述，ATOs作为HDPE膜的主要组分，对延缓HDPE膜老化、保障填埋长期环境安全具有重要作用。开展ATOs耗损特性和机制研究，是进一步开展HDPE膜长效服役性能和污染阻隔屏障长期环境安全预测和评估的前提，也是优化调控延长HDPE膜和污染阻隔系统服役寿命需解决的关键科学问题，极具重要性、必要性和迫切性。现有研究对ATOs耗损机制缺乏定量认识，“黑箱”预测模型精度和适用性较低，我国典型填埋环境和国产HDPE膜特性条件下抗氧剂耗损规律认识不明。

为弥补以上不足，建议重点开展以下方面研究。

（1）研究揭示重点污染源服役环境中HDPE膜ATOs的迁移扩散特性。研究典型渗滤液中的萃取剂组分（如丙酸、丁酸等挥发性脂肪酸类有机物，表面活性剂等）和不同渗滤液水位作用下，ATOs（包括主ATOs和辅助ATOs）跨介质（渗滤液、HDPE膜及膜下介质）赋存和归趋，从宏观尺度阐明萃取、分子扩散、对流弥散等物理机制的发生及贡献，揭示不同体系温度、pH、萃取组分及其浓度等条件下ATOs主导物理过程（扩散、迁移、分配等）、主导因子及边界条件。

研究HDPE膜聚合物内部自由体积尺寸和分布，结合HDPE膜扩散系数的量化表征，从微观层面揭示HDPE膜ATOs迁移扩散的途径（通道），量化HDPE膜特性（结晶度、聚合物与ATOs的固载/封装工艺、支链结构）-聚合物内部分子输送能力-扩散系数的内在关系。

（2）研究揭示重点污染源服役环境中HPDE膜ATOs的反应降解特性。

研究典型渗滤液中不同过渡金属组分（镍、锰、铜、铁等过渡金属离子）和不同渗滤液水位作用下，ATOs（包括主ATOs和辅助ATOs）的降解产物的跨介质赋存及归趋，从宏观层面阐明主要反应类型、主要作用组分及过渡金属的作用，揭示ATOs的主要反应途径（先从聚合物基体中释放后发生反应，或先发生反应后从聚合物基体释放）。

分析体系温度、pH、主要作用组分及其浓度等对ATOs降解的影响，耦合统计学分析方法，明确影响ATOs降解的关键因子。

（3）开展ATOs耗损的精准表征模型及方法研究。根据ATOs迁移、反应等机理，研究构建抗氧剂耗损的迁移、反应数学物理模型，分析并确定模型的水头（水头、流量或混合边界）、浓度（浓度、通量或混合边界）等边界条件。通过加速老化实验和参数反演，解析不同反应、催化、萃取等组分条件下，模型关键参数(反应常数、扩散系数、吸附-解吸常数等）与温度的量化关系。

根据模型构建和参数情况，筛选确定合适的模型求解方法：解析解或数值计算（有限差分、有限元）等方法；对典型条件下的ATOs耗损特性进行预测，并与经典模型方法（Arrhenius公式）对比验证方法的准确性。

（4）研究阐明我国重点污染源服役HDPE膜ATOs耗损规律，提出抗氧剂耗损调控措施。研究揭示不同气候、不同规模和运行状况条件下重点污染

源服役条件下HDPE膜服役温度演进过程。结合温度演进特征和抗氧剂耗损预测模型和模型参数，预测代表性HDPE膜的抗氧剂耗损期特征，以及不同抗氧剂耗损期条件下，HDPE膜服役寿命特征。

识别影响我国重点污染源服役HDPE膜ATOs耗损期和HDPE膜服役寿命的主控因子，提出ATOs耐耗损和HDPE膜长效服役调控措施和对策。

参考文献：

[1] 李金惠, 梁扬扬, 刘丽丽, 等. 以技术创新提高固体废物资源化利用水平助力“无废城市”建设[J]. 环境保护, 2023, 51(24): 21-26.
Li J H, Liang Y Y, Liu L L, *et al*. Improving the level of solid waste utilization with technological innovation and contributing to the construction of "zero- waste city"[J]. Environmental Protection, 2023, 51(24): 21-26.

[2] Kiser B. Circular economy: getting the circulation going[J]. Nature, 2016, 531: 443.

[3] 中华人民共和国生态环境部. 2022年中国生态环境统计年报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2023.

[4] 中华人民共和国国家统计局, 环境保护部. 中国环境统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2007-2019.

[5] Powell J T, Jain P, Smith J, *et al*. Does disposing of construction and demolition debris in unlined landfills impact groundwater quality? Evidence from 91 landfill sites in Florida[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 9029-9036.

[6] 向锐, 雷国元, 徐亚, 等. 填埋场环境下HDPE膜老化特性及其对周边地下水污染风险的影响[J]. 环境科学研究, 2020, 33(4): 978-986.
Xiang R, Lei G Y, Xu Y, *et al*. Aging behaviors of HDPE geomembrane in landfill environment and its impact on pollution risk of surrounding groundwater[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(4): 978-986.

[7] 郭智, 刘玉强, 齐长青, 等. 加筋保土柔性污染阻隔管控技术在历史遗留废渣堆治理中的应用[J]. 有色金属工程, 2024, 14(8): 174-184.
Guo Z, Liu Y Q, Qi C Q, *et al*. Application of reinforcement and soil protection flexible pollution barrier and control technology in the treatment of historical legacy waste dumps[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(8): 174-184.

[8] Gallagher E M, Tonks D M, Shevelan J, *et al*. Investigations of geomembrane integrity within a 25-year old landfill capping[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2016, 44: 770-780.

[9] 梁森荣, 张澄博, 张永定, 等. HDPE土工膜长期性能稳定性的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(9): 77-81.
Liang S R, Zhang C B, Zhang Y D, *et al*. Review on long-term stability of HDPE geomembrane[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(9): 77-81.

[10] 杨姮, 吕亚栋, 赵锦灿, 等. 高密度聚乙烯在中国湿热和寒冷气候中的自然老化行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 69-74.
Yang H, Lü Y D, Zhao J C, *et al*. Outdoor weathering aging behavior of high density polyethylene in warm damp and cold climates in China[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 69-74.

[11] 代军, 晏华, 郭骏骏, 等. 结晶度对高密度聚乙烯热氧老化特性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(9): 65-71.
Dai J, Yan H, Guo J J, *et al*. Degradation properties of high density polyethylene by thermo-oxidation aging as a function of crystallinity[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(9): 65-71.

[12] 刘生彩, 刘柏龙, 夏巧红, 等. 顶空气相色谱-质谱联用法测定高密度聚乙烯瓶垫及瓶身中的溶剂残留[J]. 中国药品标准, 2021, 22(4): 302-308.
Liu S C, Liu B L, Xia Q H, *et al*. Determination of residual solvents in HDPE bottle cushion and bottle body by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Drug Standards of China, 2021, 22(4): 302-308.

[13] Gallagher E M, Tonks D M, Shevelan J, *et al*. Investigations of geomembrane integrity within a 25-year old landfill capping[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2016, 44: 770-780.

[14] Clinton M, Rowe R. Long-term durability of two HDPE geomembranes formulated with polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT) [J]. Geotextiles and Geomembranes, 2024, 52: 304-318.

[15] 吕晓敏, 蔡翔宇, 陈璐, 等. PET/LDPE复合膜中三种抗氧剂向脂性食品模拟物的迁移研究及扩散系数估算[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(18): 46-53.
Lü X M, Cai X Y, Chen L, *et al*. Migration of three antioxidants from PET/LDPE composite film to fattyfood simulant and estimation of their diffusion coefficient[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(18): 46-53.

[16] 靳贵英, 王彩媚, 莫湫萍, 等. HPLC法同时测定药品塑料包装

材料中五种抗氧剂的含量[J]. 中国医药科学, 2018, 8(17): 62-65.

Jin G Y, Wang C M, Mo Q P, *et al*. Simultaneous determination of 5 kinds of antioxygens in drug plastic packaging materials by HPLC[J]. China Medicine and Pharmacy, 2018, 8(17): 62-65.

[17] 王继才, 李少飞, 熊小婷, 等. 气相色谱-质谱联用法测定食品包装材料中4种苯酚类抗氧剂迁移量[J]. 分析测试学报, 2018, 37(7): 815-819.

Wang J C, Li S F, Xiong X T, *et al*. Determination on migration quantity of four phenolic antioxidants in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(7): 815-819.

[18] József H, Márk S, Enikő F, *et al*. Long term stabilization of PE by the controlled release of a natural antioxidant from halloysite nanotubes[J]. Polymer Degradation & Stability, 2018, 147: 229-236.

[19] Tian K, Craig H. B, Yang Y M, *et al*. Radiation dose and antioxidant depletion in a HDPE geomembrane[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2018, 46: 426-435.

[20] Lavoie F L, Kobelnik M, Valentin C A, *et al*. Study of exhumed HDPE geomembrane applied in an industrial water pond: physical and thermos analytical characterizations[J]. Results in Materials, 2020, 100131.

[21] 徐亚, 孙淑娜, 王琪, 等. 固废填埋长期环境安全和寿命预测研究综述[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1954-1962.

Xu Y, Sun S N, Wang Q, *et al*. Research status and prospect of long-term environmental safety and life prediction of solid waste landfill[J]. China Environmental Science, 2022, 42(4): 1954-1962.

[22] 朱铭珠, 姚光远, 刘玉强, 等. 填埋场HDPE膜漏洞靶向电动修补技术影响因素[J]. 中国环境科学, 2022, 42(10): 4696-4703.

Zhu M Z, Yao G Y, Liu Y Q, *et al*. The influencing factors of targeted electric repair technology for HDPE membrane leakage in landfill[J]. China Environmental Science, 2022, 42(10): 4696-4703.

[23] Ainali N M, Bikiaris D N, Lambropoulou D A, *et al*. Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: an insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 158: 105207.

[24] U.S. Environmental Protection Agency. Requirements for hazardous waste landfill design, construction, and closure[R]. Cincinnati, OH: Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, 1989.

[25] Islam M Z. Long-term performance of HDPE geomembranes as landfill liners[D]. Ontario: Queen's University, 2009.

[26] Gulec S B, Edil T B, Benson C H. Effect of acidic mine drainage on the polymer properties of an HDPE geomembrane[J]. Geosynthetics International, 2004, 11: 60-72.

[27] 雷振凯, 黄河, 王陲, 等. 聚乙烯土工膜中碳黑,氧化诱导时间及灰分之间的影响研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(3): 107-110.

Lei Z K, Huang H, Wang C, *et al*. Influence of carbon black, oxidation induction time and ash in polyethylene geomembrane [J]. China Plastics Industry, 2015, 43(3): 107-110.

[28] Hsuan Y G, Koerner R M. Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1998, 124: 552-541.

[29] Rowe R K, Rimal S, Sangam H. Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2009, 27: 137-151.

[30] Abdelaal F B, Rowe R K, Islam M Z. Effect of leachate composition on the long- term performance of a HDPE geomembrane[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2014, 42: 348-362.

[31] Rowe R K. Aging of HDPE geomembrane in three composite landfill liner configurations[J]. Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering, 2008, 134: 906-916.

[32] Rowe R K, Ewais A M R. Antioxidant depletion from five geomembranes of same resin but of different thicknesses immersed in leachate[J]. Geotextiles & Geomembranes, 2014, 42: 540-554.

[33] Li W F, Xu Y, Huang Q F, *et al*. Antioxidant depletion patterns of high- density polyethylene geomembranes in landfills under different exposure conditions[J]. Waste Management, 2021, 121: 365-372.

[34] Needham A, Knox K. Long- term basal temperatures at Beddington farmlands landfill and temperature influences on HDPE liner service life[C]. Edinburgh: EuroGeo, Fourth European Geosynthetics Conference, 2008.

[35] Koerner G R, Koerner R M. Long-term temperature monitoring of geomembranes at dry and wet landfills[J]. Geotextiles & Geomembranes, 2006, 24: 72-77.

[36] Forget B, L Rollin A, Jacquelin T. Lessons learned from 10 years

of leak detection surveys on geomembranes[C]. Cagliari: Proceedings of the 10th International Waste Management and Landfill Symposium, 2005.

[37] Rowe R K, Sangam H P. Durability of HDPE geomembranes[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2002, 20: 77-95.

[38] Sun X C, Xu Y, Liu Y Q, *et al*. Evolution of geomembrane degradation and defects in a landfill: impacts on long- term leachate leakage and groundwater quality[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 224: 335-345.

[39] Rowe R K, Islam M Z. Impact of landfill liner time-temperature history on the service life of HDPE geomembranes[J]. Waste Management, 2009, 29: 2689-2699.

[40] Li W F, Xu Y, Huang Q F, *et al*. Antioxidant depletion patterns of high- density polyethylene geomembranes in landfills under different exposure conditions[J]. Waste Management, 2021, 121: 365-372.

[41] 徐亚, 刘玉强, 胡立堂, 等. 填埋场井筒效应及其对污染监测井监测效果的影响[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8): 3113-3120.
Xu Y, Liu Y Q, Hu L T, *et al*. Wellbore effect and its influence on contamination monitor well- a case study on groundwater monitor well around landfill[J]. China Environmental Science, 2018, 38(8): 3113-3120.

[42] Xu Y, Xue X S, Dong L, *et al*. Long-term dynamics of leachate production, leakage from hazardous waste landfill sites and the impact on groundwater quality and human health[J]. Waste Management, 2018, 82: 156-166.

Progress on Research Status of Antioxidant Depletion in Pollution Barrier High-Density Polyethylene Membrane Materials

Dongliang Ji[1], Ya Xu[2,3], Yao Gao[2], Rui Xiang[2], Yuqiang Liu[2]

(*1. College of Environmental Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210036, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China; 3. Key Laboratory of Industrial Waste Recycling and Regulation, Gansu Province, Lanzhou 730022, China*)

ABSTRACT: Source control is the main position and key battlefield of soil and groundwater pollution prevention and control in the 14th Five-Year Plan, and high-density polyethylene (HDPE) membrane is the core material to prevent pollution from key pollution sources. Antioxidants (ATOs) are the main components to delay the oxidative aging of HDPE film and ensure its long-term service. In view of the current deficiencies in the complex landfill environment, such as the unclear ATOs wear mechanism of HDPE films, the lack of precise prediction methods, and the unclear wear patterns, restricting the further development of service performance evolution prediction and wear resistance optimization regulation, based on a brief review of the HDPE membrane deterioration and ATOs antioxidant mechanism, this paper systematically reviewed the prediction methods and supporting experimental methods of ATOs depletion, sorted out the rules and action factors of antioxidant depletion under different conditions, and discussed the main mechanism of antioxidant depletion. Finally, in view of the current shortcomings, the future research that needs to be focused on and carried out was proposed.

Keywords: source control; high-density polyethylene film deterioration; antioxidant; detrition