

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017071002

杨婧婧, 徐笠, 陆安祥, 等. 环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 383-396.

YANG Jingjing, XU Li, LU Anxiang, et al. Research progress on the sources and toxicology of micro (nano) plastics in environment[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 383-396.

环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究进展*

杨婧婧^{1,2} 徐 笠^{1,2**} 陆安祥^{1,2} 罗 维³ 李君逸⁴ 陈 伟⁵

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京市农林科学院, 北京, 100097;

2. 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京, 100097; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085;

4. 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京, 100084; 5. 香港浸会大学生物与环境分析国家重点实验室, 中国香港特别行政区, 999077)

摘 要 微(纳米)塑料是环境中分布广泛的微小颗粒污染物, 不同环境介质中微(纳米)塑料的污染状况及其对生物体的毒害效应受到越来越多研究者的关注. 本文系统的综述了环境中微(纳米)塑料的来源和微(纳米)塑料对海洋生物的毒性效应, 从转运吸收和毒性评价两个方面重点论述了微(纳米)塑料对人体健康潜在的影响, 并介绍了由微(纳米)塑料带来的典型污染物毒性效应. 研究结果表明, 陆地环境中微纳米塑料的来源主要包括污泥的使用、农业上使用的塑料制品、被微纳米塑料污染的灌溉水以及大气沉降, 海洋环境中微纳米塑料的来源主要包括陆源的输入、滨海旅游业、船舶运输业、海上养殖捕捞业以及大气沉降; 微(纳米)塑料可被很多海洋生物摄取、并在生物体中积累, 且可通过食物链层层富集到更高等的生物体中, 从而对生物体正常的新陈代谢及繁殖造成影响; 微(纳米)塑料的对人体的毒性, 与其表面性质、尺寸大小息息相关, 通常情况下, 尺寸较小的纳米塑料颗粒更容易进入并积累到细胞和组织, 而表面带正面的纳米塑料颗粒对细胞生理活动有较为明显的影响; 微(纳米)塑料添加剂及表面吸附的污染物在生物体内的释放, 对生物体造成的伤害远远超过微(纳米)塑料本身的影响. 本研究结果将为系统地 and 进一步地开展微(纳米)塑料的风险评估及全面深入地研究其毒理学效应提供支持.

关键词 微(纳米)塑料, 海洋生物, 人体, 毒性评价, 复合效应.

Research progress on the sources and toxicology of micro (nano) plastics in environment

YANG Jingjing^{1,2} XU Li^{1,2**} LU Anxiang^{1,2} LUO Wei³ LI Junyi⁴ CHEN Wei⁵

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing, 100097, China; 2. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing, 100097, China;

3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

4. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 5. State Key Laboratory of Environmental and Biological Analysis, Hong Kong Baptist University, Hong Kong SAR, 999077, China)

Abstract: Micro- and nanoplastics are plastic particles which are widely distributed in the environment. The pollution status and toxicity of micro- and nanoplastics in various environment

2017 年 7 月 10 日收稿 (Received: July 10, 2017).

* 公益性行业 (农业) 科研专项 (201403014-04), 国家重点研发计划 (2017YFC0505803-01), 北京市农林科学院青年基金 (QNJJ201717) 和北京市农林科学院创新能力建设项目 (KJCX20180406) 资助.

Supported by the Special Scientific Research Fund of Agricultural Public Welfare of China (201403014-04), the National Key Research and Development Project (2017YFC0505803-01), Foundation for Young Scientists of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (QNJJ201717) and the Innovation and Capacity-Building Projects by the Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20180406).

** 通讯联系人, Tel: 010-51505502, E-mail: xuliforever@163.com

Corresponding author, Tel: 010-51505502, E-mail: xuliforever@163.com

matrices have attracted increcesing attention in recent years. In this review, we systematically assess the current literature on the sources and occurrences of micro- and nanoplastics in the environment and their potential impacts on marine organisms. We also discussed the potential human health effect of micro- and nanoplastics by uptake kinetics and toxicity assessment, and the toxic effects of the typical pollutants caused by micro- and nanoplastics. The results show that the sources of micro (nano) plastics in the terrestrial environment are mainly sewage sludge application, residues of plastic products used in agriculture, irrigation water contaminated by microplastics and/or aerial deposition. The micro (nano) plastics enter marine environment mainly by land input, seaside tourism, navigation shipping, marine farming and/or aerial deposition. In the marine environment, micro- and nanoplastics can be transported and accumulated through an aquatic food chain from lower trophic level to higher ones, and disturb the metabolism and propagation of the organisms. The toxicity of micro- and nanoplastics is dependent on the size and functional groups on the surface of plastic particles. In general, nanoplastics with smaller size might more easily penetrate and aggregate in cells and tissues and positively charged nanoplastics pose distinct effects on the physiological activity of the cells. Besides, the release of organic pollutants adsorbed on the plastic particles pose more serious toxic effects than the plastics themselves. We hope this review can provide effective support for systematic risk assessment and toxicology of micro- and nanoplastics in future research.

Keywords: micro (nano) plastic, marine organism, human, toxicity assessment, combined effects.

由于塑料制品的分布广、难降解等特点,环境中持续的塑料污染问题日益凸显.目前在海洋^[1-2],偏远的湖泊^[3-5]甚至是一些人迹罕见的地方(例如:北极)^[6-7],都发现高浓度的塑料垃圾的存在.微(纳)米级别塑料的直接排放,以及塑料垃圾的降解产生的越来越多的微小塑料粒子,成为环境中微(纳米)塑料的主要来源.通常情况下,微塑料是指尺寸在 0.1—5000 μm 之间^[8].在自然环境下,微米级别的塑料颗粒可进一步降解为纳米级,又称为纳米塑料^[9].由于微(纳米)塑料尺寸较小,极易被各种生物吞食从而进入食物网.近几年的文献报道显示微(纳米)塑料会随着食物链层层富集,最终在更高等的生物体(如:鱼类、贝类和海鸟等)内富集.甚至在海盐中也发现有微塑料的存在^[10].因此,微(纳米)塑料很有可能已经出现在人类的餐桌上,随着饮食进入到人体内.目前,由于对于食物链中微塑料的研究数据较为有限,目前对微(纳米)塑料的毒理研究多集中于以模式生物体为主的毒理学研究.本文综述了近年来微(纳米)塑料产生的主要原因,其生物吸收效应及毒性效应研究进展,旨在为微(纳米)塑料的生物安全性评价及其潜在毒性研究提供有价值的参考.

1 微(纳米)塑料的来源(Sources of micro (nano) plastics)

近年来,塑料制品在生活所占的比重越来越高,其生产量也逐年提升^[11].近年来,我国塑料制品的产值逐年增高,在全球塑料制品总产值中占有较大的比重(图 1 B).作为一种人造产品,微(纳米)塑料多来源于生活垃圾的降解和生活污水的排放,其主要组成成分为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚乳酸(PLA)及聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等聚合物(图 1 A).

1.1 陆地环境中微纳米塑料的来源

陆地环境中微纳米塑料的来源主要包括污泥的使用、农业上使用的塑料制品、被微纳米塑料污染的灌溉水以及大气沉降等^[12-14].日化制品中(面部清洁剂、磨砂膏、牙膏和洗涤剂)添加的微塑料颗粒、工业生产中(塑料制品的制备过程、空气爆破产生的塑料树脂粉末或颗粒)释放的塑料以及纤维纺织物在清洗的过程中脱落下来的微小塑料纤维是微纳米塑料的重要来源^[15-17].这些来源的塑料在污水处理厂处理的时候,会部分的进入污泥中,这些污泥被当作肥料或者修复材料使用时,将导致大量塑料进入陆地环境中.有研究报道表明,由于污泥的使用,一些欧洲的农业土壤中微塑料的量高达 1000—4000 个 $\cdot\text{kg}^{-1}$ 土^[18].农业上(特别是设施农业上)大量使用的塑料薄膜也是陆地环境塑料污染的一个重要来源^[19].Dris 等发现巴黎城市地区的大气降尘中含有人造纤维,这也证明了大气降尘也是陆地环境中塑料污染的一个来源^[20].

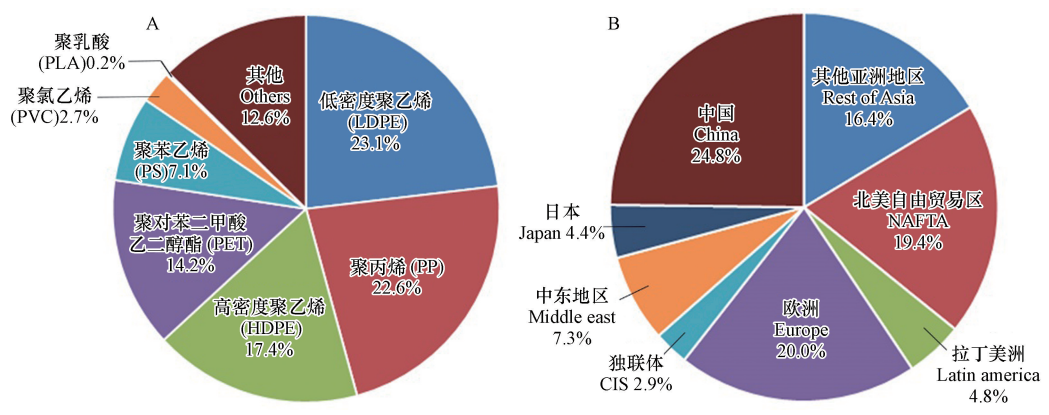


图 1 塑料制品的主要组成分布(A)及 2014 年各地区塑料制品产值比重(B)

Fig.1 Major constituent distribution of plastic products and output value of plastic products from different region in 2014

1.2 海洋环境中微纳米塑料的来源

海洋环境中微纳米塑料的来源主要包括陆源的输入、滨海旅游业、船舶运输业、海上养殖捕捞业以及大气沉降等^[21-23].陆源的输入是海洋环境中微纳米塑料的最主要的来源,目前对全球海洋中塑料垃圾的来源进行估计,普遍认为陆源大约占 80%^[24].由于微(纳米)塑料颗粒尺寸较小,进入污水处理系统的不同来源的微纳米塑料(日化制品、工业生产以及纺织纤维脱落)很难有效将其过滤去除,最终导致大量的微塑料颗粒被排放到海洋环境中^[25].另外一个陆源的输入途径就是含有微纳米塑料的土壤通过侵蚀或流失进入海洋环境之中^[26].滨海旅游业和船舶运输业导致大量的塑料产品和废弃物进入海滩或海洋中,这也是海洋塑料污染增加的另一主要原因.根据联合国环境规划署(UNEP)2005 年估算,全球船舶运输中输入到海洋的塑料垃圾在 500 万吨左右^[27].

相对于陆地环境而言,高分子聚合物在海洋环境中高盐分、光热及微生物的作用下,非常容易降解成较小的塑料碎片,成为了微(纳米)塑料重要来源^[28].一般来说,从降解的作用机制上可分为非生物降解和生物降解两种方式.非生物降解主要包括热降解、光降解、化学降解和机械降解^[29].这类降解模式会导致高分子材料结构和机械性能的降低,增加材料与微生物作用及发生物理化学反应的有效面积,在塑料降解的初始阶段扮演者重要的角色^[30].通常情况下,光降解被认为是环境中塑料最有效的非生物降解方式.在海洋环境中,生物降解是使塑料碎片进一步降解成微(纳米)塑料的另一个重要因素.通常情况下,塑料的降解反应常发生于细菌的外部,细菌分泌的胞外酶可通过水解作用使高分子链断开,最终导致塑料碎片降解成更小的颗粒^[31].

2 微(纳米)塑料对海洋生物的毒性效应 (Toxic effects of micro (nano) plastics on marine organisms)

2.1 微塑料对海洋生物的毒性效应

微塑料广泛存在于海洋、河流、淤泥及污水当中,由于尺寸较小、不易降解等特点,容易被生物体摄取并进一步积累在体内^[32].已有研究表明,多种藻类、贝类、鱼类、海鸟及海洋哺乳动物均可通过直接或间接的方式摄取微塑料.由于目前对海洋生物微塑料毒性效应的研究大多以短期暴露实验为主,因此评价微塑料毒性效应的指标主要集中在摄食率、生长速率、氧化损伤、产卵量、生物酶活性和行为异常等亚致死水平上.

贝类作为一类常见的海洋生态毒理学模式生物,被广泛的应用于各种海洋污染物的毒理研究及生物效应评价.研究发现,微塑料颗粒可被贝类吞食并滞留在消化道内,其摄取效率及体内滞留情况与颗粒尺寸、浓度及组成成分密切相关.Von Moos 等^[33]以紫贻贝 (*Mytilus edulis* L.) 为研究对象,分别从细胞及组织层面研究了不同浓度的塑料颗粒(0—80 μm) 对该模式生物的影响.通过分析聚乙烯颗粒在紫贻贝的腮及消化腺部位的内吞情况,发现聚乙烯颗粒比较容易被紫贻贝消化腺的上皮细胞所摄取,且在细胞及组织层面均对生物体造成较大的影响.Riisg rd^[34]研究了不同尺寸的微塑料(2—10 μm) 在多种贝类生物中的摄取及滞留情况,发现尺寸大于 4 μm 的微塑料会完全的滞留在生物体内,而较小的塑料

颗粒的保留效率也高达 35%—70%。同样的, Browne 等^[35]把紫贻贝暴露于不同尺寸的 PS 微球(3—10 μm), 研究结果显示塑料微球均会在生物体的消化道内聚集并转运到循环系统, 其中较小的颗粒更易进入并滞留在循环系统中。Van 和 Janssen^[36]把紫贻贝暴露于一系列更大尺寸(10、30、90 μm)的微塑料颗粒, 实验结果显示只有尺寸为 10 μm 的微塑料颗粒可以转运到循环系统当中。由此可见, 微塑料在紫贻贝内的转运与其尺寸大小息息相关, 10 μm 可能是微塑料能进入紫贻贝循环系统的最小尺寸。同时, 研究发现双壳类软体动物还可以有选择的摄取不同种类的塑料颗粒。但对于这种现象是基于塑料颗粒的物理性质或是化学性质, 是主动选择抑或被动摄取, 目前还尚未完全明确^[37]。

Brillant 和 MacDonald^[38]以扇贝(*Placopecten magallanicus*)为模式生物体, 研究了其对不同尺寸(5—20 μm)和密度(1.05—2.5 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)微塑料颗粒的吸收情况, 研究结果表明尺寸较大、密度较小的微塑料颗粒更易于保留在生物体内。扇贝这种对尺寸较小、密度较高的微塑料颗粒的排斥行为可能类似于对淤泥等非营养类物质的排斥。然而, 扇贝的这种选择性吸收功能更易于导致较大的微塑料颗粒滞留于体内。Jeong 等^[39]研究了 3 种尺寸的微(纳米)塑料对海洋桡足动物(*Paracyclops nana*), 并分别从个体水平和分子水平评价了塑料颗粒暴露对海洋桡足动物造成氧化损伤的程度。Cole 等^[40]研究了微塑料颗粒对浮游生物粪便性质和下沉率的影响, 发现微塑料的暴露会明显降低海洋桡足动物(*Calanus helgolandicus*)的粪便的密度和下降速率。同时包封在粪便内的微塑料在随着粪便下降的同时, 还会被其他的食粪性动物摄取。Jeong 等^[41]通过监测几种氧化应激酶的活性研究了不同尺寸的微塑料在轮虫(*Brachionus koreanus*)的聚集效应以及不良影响, 研究发现较小的微塑料颗粒更容易被生物摄取并积累在生物体内, 降低生物生长速度、减弱生殖力及减少寿命。Kettner 等^[42]研究了不同生态系统下两种材质的微塑料颗粒(PE 和 PS)对水生真菌群落的影响, 研究发现不同环境中微塑料的存在对水生真菌群落组成和多样性均有一定的影响, 但这种现象可能会造成的生态后果还需要进一步的深入研究。Sussarellu 等^[43]以牡蛎为研究生物, 发现相比较于 2 μm 的微塑料, 牡蛎更倾向以摄取 6 μm 的 PS 微塑料颗粒, 且微塑料暴露可以明显的降低卵细胞的数量, 以及精子的运动速度, 证实了 PS 微塑料颗粒的喂食可显著影响牡蛎的繁殖。Chen 等^[44]通过观测微(纳米)塑料对斑马鱼(*Danio rerio*)幼虫运动活动的影响来评价微(纳米)塑料的影响, 研究发现微(纳米)塑料颗粒均能改变鱼的幼虫的游动行为, 但纳米塑料对斑马鱼幼虫的运动有明显的改变。Lonnstedt 和 Eklov^[45]研究发现, 微塑料会导致海洋中河鲈(*Perca fluviatilis*)的孵化、生长速度降低。对河鲈幼体来说, 微塑料甚至比食物更有吸引力。Mizraji 等^[46]指出, 由于各种海洋生物摄取食物的途径和偏好不同, 在考虑微塑料的致毒机理及毒性大小的时候也应该把研究对象的摄食习惯纳入研究的范畴。

如上所述, 微塑料可被甲壳纲、双壳纲(如贻贝)及各种各样的鱼(包括海洋鱼及人类可食用的河鱼)所摄取并滞留在消化道内。此外, 有研究表明, 微塑料会随着食物链在营养等级较高的生物体内富集。例如, Farrell 和 Nelson 等^[47]以青蟹(*Carcinus maenas* (L.))为模式生物, 研究了微塑料随食物链的传递效应。把含有 0.5 mm PS 微球的贻贝喂食给青蟹, 24 h 之后即在青蟹的血淋巴中发现微塑料颗粒的存在, 但在暴露 21 d 之后可被完全清除。在另一个类似的实验中, 把微塑料(8—10 μm)暴露后的贻贝喂食给螃蟹。随后的消化实验显示, 该塑料微球在螃蟹的前食道中最长可保留 14 d, 但作者并未考察微塑料在螃蟹可食用组织中的滞留情况^[48]。Setälä 等^[49]研究了微塑料在浮游生物食物链中的转移情况, 发现微塑料会随着食物链从较低的营养等级(中型浮游生物)向较高等级的大型浮游动物传递。微塑料在海洋生物食物链中的无所不在的现象得到越来越多的验证, 但对于微塑料颗粒随着食物网在更高等生物体内的生物放大效应及积累效应, 以及能否沿着食物链进入人体还需要进一步的深入研究^[50]。

2.2 纳米塑料对海洋生物的毒性效应

对纳米塑料在海洋生物体中的生物效应研究表明, 纳米塑料可被多种海洋生物吞食、并积累在生物体内, 且排出缓慢, 并可以穿过进入肠道组织进入循环系统等, 产生细胞和分子层面上的毒性效应。纳米塑料对海洋生物的毒性效应, 与颗粒的尺寸、形貌、组成成分及表面性质均有很大关系。Bhattacharya 等^[51]以海洋内重要的初级生产力—单细胞生物绿藻为研究对象, 发现带电的 PS 微球(20 nm)可以吸附聚集在绿藻(2—10 μm)的表面, 影响藻类的光合作用。同时, 由于这种吸附作用的存在, 导致扇贝类对这些藻类表面的纳米塑料的吸收能力大大增强。Della Torre 等^[52]研究发现表面带负电的 40 nm 的 PS 微

球容易聚集在海胆胚胎(*Paracentrotus lividus*)的消化道内,而表面带正电的 PS 微球表现出更为明显的毒性。同时,由于纳米塑料尺寸较小,研究发现贻贝等可通过肠道摄取 30 nm 和 100 nm 的 PS 纳米颗粒^[53-54]。此外 Cedervall 等^[55]研究了纳米塑料延食物链的转运情况,发现纳米塑料可以沿着斜生栅藻—大型蚤—鲫鱼的水生食物链发生迁移,并影响鲫鱼的脂质代谢和行为活动。

目前,由于纳米塑料的颗粒较小,生物组织中的纳米塑料的检测方法较少,在纳米塑料的材料组成、分布及对环境和生物的影响等方面研究相对较少,对纳米塑料在海洋生物中的许多结论和现象亟待进一步的探究。

3 微(纳米)塑料对人体健康潜在的影响(The potential impact of micro (nano) plastics on human health)

如上所述,微(纳米)塑料可以进入海藻、贝类及各种各样的鱼类(海鱼及河鱼)等生物的体内。研究表明,这些微小的塑料颗粒会随着食物链传递到更高等的生物体内,或以其他途径进入人类食物链(如通过食盐或动物饲料的方式)^[10]。因此,对微(纳米)塑料在人体内的转运吸收及毒性效应进行研究和评价,具有重要的价值和意义。目前,对微(纳米)塑料毒性效应研究,主要集中于微(纳米)塑料在各种动物模型肠道内的转运吸收效率及在组织中的积累情况。在本文中,简要综述了微(纳米)塑料在各种动物及体外模型中的内吞机制以及毒性评价。

3.1 微塑料的转运吸收

微塑料被生物体摄取以后,其是否会穿过肠道屏障转运到其他部位,是研究微塑料是否会在生物体内积累的重要根据。多项微塑料暴露实验结果表明,由于微塑料的尺寸较大,多数微塑料会积累到动物的肠道阶段,但也有少量的微塑料可通过肠道内丰富的淋巴集结进入到循环系统当中。然而,对于较大尺寸的微塑料,较难深入渗透到器官当中。例如,通过对狗(3—100 μm)、兔子(0.1—10 μm)、啮齿动物(30—40 μm)及人类肠道组织体外模型(0.2—150 μm)等一系列实验表明,不同尺寸和类型的微塑料颗粒均会不同程度的穿过哺乳动物肠道组织进入到淋巴循环系统内^[56]。例如,Volkheimer^[57]把尺寸为 5—110 μm 的聚氯乙烯(PVC)颗粒喂食给狗,后在其肝门静脉中发现塑料颗粒的存在。Collard 等^[58]研究了微塑料(124—438 μm)在商业化欧洲凤尾鱼肝脏中的聚集情况(*Engraulis encrasicolus* L.),研究发现微塑料颗粒可以通过肠道屏障进入并聚集在鱼的肝脏内。以上研究表明微塑料可以穿过肠道组织进入循环系统当中。但是,由于微塑料尺寸加大,其在肠道阶段的转运效率也较低。例如,Carr 等^[59]把 2 μm 的 PS 颗粒暴露给各种各样的啮齿类动物,发现其肠道吸收率大概在 0.04%—0.3%之间。人类结肠粘膜组织模型对 3 μm 的微塑料颗粒也同样表现出较低的膜转运效率(<0.1%)。然而,对于患有肠道疾病的病人来说,由于炎症感染造成的组织通透性的改变,对微塑料的转运效率会明显增高^[60]。由于目前的研究数据有限,同时考虑到个体差异、饮食结构等各种各样的因素对肠道阶段的吸收情况的影响,对于肠道组织是否会选择性的吸收不同尺寸和化学组成的塑料颗粒还很难进一步验证^[56]。

鉴于微塑料较大的尺寸,他们很难通过旁细胞途径被摄取。因此,吞噬作用及内吞作用很可能是微塑料被摄取和转运的主要途径。当颗粒的尺寸小于 0.5 μm 时,可能被巨噬细胞通过吞噬作用摄取,而大于 0.5 μm 的颗粒通常情况下很难通过该内吞途径被摄取^[56]。由于微塑料较低的吸收及转运效率,目前对于微塑料被生物体吸收后在体内的分布情况还没有太多的研究。研究表明淋巴液中尺寸大于 0.2 μm 的微塑料颗粒可通过脾过滤系统被清除到体外^[61],但对于尺寸大于 1.5 μm 的微塑料颗粒是否能够被脾过滤系统清除还不是十分明确。

综上,尺寸较大的微塑料容易滞留在肠道部位,但较难进入循环系统。随着微塑料尺寸的降低,可能会通过淋巴集结进入周边组织和循环系统、引起全身暴露,但多数研究结果显示其吸收效率较低($\leq 0.3\%$),易于被摄入也易于被排出;只有很少的一部分(尺寸小于 1.5 μm)能够深入渗透进组织器官当中。因此,大多数微塑料颗粒进入人体后,倾向于积累及作用于肠道部位,引起肠道发炎。

3.2 微塑料的毒性评价

在目前的文献报道中,对微塑料的体内及体外毒性评价均较少。由上述体外模型结果显示,由于微塑料尺寸较大,只有很小一部分微塑料可以通过肠道淋巴系统进入血液循环。因此,微塑料最可能会积

累在肠道阶段,影响肠道部位的免疫系统、引起局部炎症反应^[62].而炎症反应会反过来增加微塑料在肠道阶段的积累情况及转运效率^[63].而由于微塑料较大表面积以及可能带有电荷,可能会引起蛋白质或者糖蛋白的吸附,进一步加重肠道炎症反应.同时,研究表明,尺寸的大小对塑料颗粒在生物体内的积累及作用位置有很大的影响(表1).例如,南京大学任洪强课题组^[64]以斑马鱼(*Danio rerio*)为模式生物,分别研究了70 nm、5 μm 及20 μm 的PS塑料微球被斑马鱼摄取后在各个组织中的聚集状态.研究表明,在经过7 d的暴露之后,尺寸为5 μm 的塑料微球会在斑马鱼的鳃、肝脏和肠道等部位聚集,而尺寸为20 μm 的塑料微球只聚集在斑马鱼的腮和肠道部位,说明5 μm 的塑料微球可穿透斑马鱼的肠道组织进入循环系统当中.

病理组织学分析显示,5 μm 及70 nm的塑料微球均会引起鱼类肝部的局部感染及脂质积聚,代谢组学分析显示,塑料微球会引起鱼类肝部代谢产物的变化并扰乱肝脏部分机制和能量的代谢.该课题组研究了两种尺寸的微塑料(5 μm 及20 μm)在小鼠各个器官和组织中的聚集和分布情况.研究显示微塑料颗粒可以聚集在小鼠的肝脏、肾脏及肠道部位,且其组织累积动力学和分布规律与微塑料颗粒尺寸大小息息相关.另外,代谢组学及多个生化标志物分析显示微塑料的暴露会引起小鼠能量和脂代谢紊乱以及氧化应激反应,进一步阐明了微塑料暴露可能造成的潜在影响^[65].此外,Peda等^[66]利用组织病理学分析研究了聚氯乙烯(PVC)碎片暴露对欧洲鲈鱼(*Dicentrarchus labrax*)肠道部位的影响,研究结果表明,聚氯乙烯颗粒的暴露会引起肠道末端明显的炎症反应,且随着暴露时间的延长,肠道末端的病理学变化更加明显.

3.3 纳米塑料的转运吸收

由于纳米塑料尺寸较小,其在肠道部位的转运吸收机制,是分析和评价纳米塑料毒性效应的重要出发点.体外模拟及体内实验是研究纳米塑料的内吞及吸收机制的重要的方法.对一系列不同类型的纳米塑料颗粒的研究显示,由于纳米颗粒尺寸较小,他们可以穿越肠道屏障进入体循环系统^[67],最终引起全身性暴露.纳米塑料的吸收及其在体内的转运情况,与其本身的结构组成及物理化学性质(尺寸、表面修饰及化学成分等)息息相关.研究表明,50 nm的PS纳米颗粒的口服生物有效性在0.2%—7%之间^[68-69].而有研究称60 nm的PS纳米颗粒的生物有效效应相对较高(1.5%—10%)^[70],这可能与PS纳米颗粒的表面修饰情况有关.体外肠道模型显示,对于50—500 μm 的PS纳米颗粒,由于尺寸及其表面修饰情况的差异,其摄取率表现出较大的浮动(1.5%—10%)^[71-74].

同时,由于纳米颗粒具有较大的比表面积及复杂的表面结构,他们可以与多种分子(如胃肠道中的蛋白质、脂类、碳水化合物、核酸、离子和水等)产生相互作用.纳米颗粒与蛋白质相互作用,会在纳米材料表面形成冠状的蛋白环^[75],蛋白环对纳米颗粒的内吞有显著的影响.有研究证明,在体外消化模型中,消化过程中纳米颗粒表面形成的蛋白环会增大50 nmPS纳米颗粒的转运效率^[76].此外,有研究报道,口服50 nm的PS纳米颗粒会增加铁的摄取量^[76],说明纳米塑料颗粒的暴露对于肠道上皮细胞的阻隔功能也有一定的影响.

综上,纳米尺寸的微塑料,一旦进入生物体内,排出缓慢,并可以穿过细胞膜进入周边组织及循环系统等,产生细胞和分子层面上的毒性效应.

3.4 纳米塑料的毒性评价

近年来,大量的体外模型用于纳米塑料的毒性效应评价,研究表明,纳米塑料的毒性,与其表面性质、尺寸大小息息相关(表1).通常情况下,尺寸较小的纳米塑料颗粒更容易进入并积累到细胞和组织,而表面带正面的纳米塑料颗粒对细胞生理活动有较为明显的影响.Rossi等^[77]利用粗粒度分子模型,模拟纳米级别的PS颗粒与磷脂膜的相互作用.研究发现,PS纳米颗粒可渗入到磷脂双分子层膜中,扰乱磷脂双分子层膜的结构、削弱分子扩散速率,并进一步影响细胞的功能.Salvati等^[78]研究发现,40—50 nm的PS纳米颗粒会不可逆的进入人肺癌细胞(A549),且细胞内纳米颗粒的浓度随着孵育时间的延长而增大.除此之外,Xia等^[79]发现,60 nm的阳离子PS颗粒对巨噬细胞(RAW 264.7)及上皮细胞(BEAS2B)表现出较大的毒性.Shosaku^[80]研究了PS纳米颗粒在青鳉鱼(*Oryzias latipes*)中的摄取及聚集情况.研究发现PS纳米颗粒主要分布在青鳉鱼的鳃和内脏当中,但在其睾丸,肝脏和血液中亦有分布.更为严重的是,这些塑料纳米颗粒可以穿透血脑屏障这一具有高度选择性的屏障,进入到动物的脑组织当中,这可能会对生物体产生更加深远的潜在影响.

表 1 微(纳米)塑料的毒性评价

Table 1 Toxicity evaluation of micro(nano) plastics

受试对象 Test subjects	材质 Polymer	剂量 Concentration	暴露时间 Time	尺寸范围 Size	毒性效应 Toxicity effect	文献 Ref.
斑马鱼 (<i>Danio rerio</i>)	PS	20 mg·L ⁻¹	7 d	70 nm 5 μm 20 μm	5 μm 的 MPs 主要聚集在鱼的鳃、肝脏及消化道部位,20 μm 的 MPs 只聚集在斑马鱼的腮及 肠道部位,5 μm 及 70 nm 的塑料微粒均会引起鱼类肝部的局部感染及脂质积累,微塑料的 暴露会引起鱼类肝部代谢产物的变化、扰乱肝脏部分机制和能量的代谢	[64]
老鼠 (Mice)	PS	0.1 mg·天 ⁻¹	1—28 d	5 μm 20 μm	微塑料颗粒可以聚集在小鼠的肝脏、肾脏及肠道部位,且其组织累积动力学和分布规律与 微塑料颗粒尺寸大小密切相关,另外,代谢组学及多个生化标志物分析显示微塑料的暴露 会引起小鼠能量和脂代谢紊乱以及氧化应激反应	[65]
模型生物膜	PS	质量比:0—12%	0—270 μs	7 nm	PS-NPs 可以渗透入磷脂膜,改变膜结构、降低分子扩散速率、削弱膜的刚性,并最终可能会 对膜蛋白活性剂细胞的功能造成影响	[77]
肺癌细胞(A549)	PS	25 μg·mL ⁻¹	0—4 h	40—50 nm	PS-NPs 不可逆的进入人肺癌细胞(A549),且细胞内 NPs 的浓度随着孵育时间的延长而增 大,并聚集在溶酶体内	[78]
巨噬细胞(RAW 264.7) 上皮细胞(BEAS2B) 人肺微血管内皮(HMEC) 肝癌 细胞(HEPA-1) 嗜铬细胞瘤(PC-12)	NH ₂ -PS	0—100 μg·mL ⁻¹	0—16 h	60 nm 200 nm	阳离子纳米颗粒对 RAW 264.7、BEAS2B 表现出较大的毒性,而对其余三种细胞(HMEC, HEPA-1, and PC-12)损伤较小	[79]
青鳉鱼卵 青鳉鱼 (<i>Oryzias latipes</i>)	PS	1 mg·L ⁻¹ 10 mg·L ⁻¹	24 h 3 d	39.4 nm 474 nm 932 nm 16800 nm 42000 nm	纳米级别的塑料颗粒可以穿透血脑屏障,最终到达鱼的脑部,微(纳米)塑料颗粒的生物相 容性和毒性与颗粒的多个物理化学性质相关	[80]
胃癌细胞(AGS)	PS	0—10 μg·mL ⁻¹	0—24 h	44 nm 100 nm	PS-NPs 会影响细胞的存活率,炎症因子的表达以及细胞形态,同时,PS-NPs 对细胞的毒性 与其作用时间、尺寸大小及浓度密切相关	[81]
人宫颈癌细胞 (Hela) 小鼠胚胎成纤维细胞 (NIH 3T3)	COOH-PS NH ₂ -PS	0—100 μg·mL ⁻¹	0—72 h	50 nm 100 nm 500 nm	NH ₂ -PS NPs 表现出更高的毒性,此外,50 nm 的 NH ₂ -PS NPs 会破坏细胞膜的完整性、导致 G1 期的推迟及引起周期蛋白(D, E)表达量的降低	[82]
巨噬细胞(NR8383)	PS-NH ₃ ⁺ PS-COO ⁻	1—100 μg·mL ⁻¹	0—24 h	50 nm 100 nm	表面带正电和负电的 PS-NPs 均会增加细胞膜的表面粗糙度,尺寸较小、表面带正电的 PS- NPs 可引起细胞内 ROS 及钙离子含量的升高,吞噬指数、线粒体膜电位及 ATP 含量的降 低,从而导致细胞的活性与增殖造成影响	[83]

注:PS,聚苯乙烯;MPs,微米颗粒;NPs,纳米颗粒;h,小时;d,天;μs,微秒;ROS,活性氧;DJ_m,线粒体膜电位;ATP,三磷酸腺苷。
Notes: PS, polystyrene; MPs, microparticles; NPs, nanoparticles; h, hour; d, day; μs, microsecond; ROS, reactive oxygen species; DJ_m, mitochondrial membrane potential; ATP, adenosine triphosphate.

Forte 等^[81]研究发现,PS 纳米颗粒的毒性与其尺寸大小密切相关.相比于 100 nm 的 PS 纳米颗粒,44 nm 的 PS 颗粒能够更快速高效的进入到胃癌细胞(AGS)中,并通过诱导 IL-6 及 IL-8 基因表达水平上调,进一步对细胞的增殖能力、炎症基因的表达及细胞形态产生影响.Liu 等^[82]分别研究了不同粒径、不同表面修饰的 PS 纳米颗粒对宫颈癌细胞(Hela)及小鼠胚胎成纤维细胞的分裂及增殖情况的影响.研究发现,50 nm 的 NH₂-PS 颗粒的会显著的破坏细胞的完整性及增殖能力.但不同尺寸、不同修饰的 PS 纳米颗粒均对细胞有丝分裂中染色体及细胞骨架的重组造成直接的影响.然而,50 nm 的表面氨基化 PS 纳米颗粒(NH₂-PS)会延长分裂周期中 G1 期的时间,并引起细胞周期蛋白(D, E)表达量的下调.Bhattacharjee 等^[83]考察了不同修饰的 PS 纳米颗粒对细胞氧化应激反应及细胞膜的影响.研究发现,相对于表面带负电的 PS 纳米颗粒,阳离子型 PS 纳米颗粒会显著的引起细胞内活性氧含量、游离钙离子浓度的升高,同时引起线粒体膜电位、细胞内 ATP 含量的降低,进而对细胞增殖及其活性造成影响.

综上,由于微(纳米)塑料的性质稳定、难以降解,易于在生物体和细胞内积累、引起生物体代谢紊乱和局部发炎,造成细胞核分子层面的毒性.值得注意的是,目前对微(纳米)塑料对人体健康的潜在影响的研究才刚刚起步,主要研究对象局限于模式生物及细胞,且使用微(纳米)塑料的形状组成较为单一、剂量普遍较高.因此,后续对于全面和准确的评价环境中微(纳米)塑料对人体健康的影响,应结合食物链中微(纳米)塑料污染现状进一步的开展.

4 由微(纳米)塑料带来的典型污染物的毒性效应(Toxic effects of typical pollutants caused by micro(nano) plastics)

4.1 微(纳米)塑料负载污染物

塑料在其生产及加工过程中往往会添加许多有毒单体、添加剂,这些添加剂会在塑料降解的过程当中逐渐的释放出来.同时,由于微塑料较小的颗粒、较大的比表面积及本身具有疏水性等特点,海水及沉淀物中的持续性有机污染物(POPs,如多氯联苯、滴滴涕、壬基酚)和重金属等极易吸附在微塑料的表面.Mato 等研究发现,塑料颗粒中的多氯联苯和滴滴涕浓度明显高于海水中,说明塑料颗粒对二者具有很强的吸附能力(吸附系数为 10^5-10^6)^[84].同时,而微塑料类型、成分、粒径大小以及表面结构以及有机物类型等都是影响其表面结合污染物的重要因素.Guo 等^[85]研究了 4 种有机污染物(菲、萘、林丹、1-萘酚)在聚乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚等 3 种微塑料颗粒上的吸附系数均不同,发现塑料材料的分子结构对有机物吸附起着关键作用.此外,微塑料粒径大小和环境条件(如 pH、盐度等)也会影响到其结合污染物的能力.

虽然微塑料对污染物有良好的吸附性能,但大量的模拟型实验显示微塑料表面吸附污染物的迁移能力并不是很强.Gouin 等^[86]利用单仓模型 OMEGA(生态毒理学最佳模型)研究了不同 pH、不同温度和肠道表面活性剂对微塑料表面有机污染物在生物体聚集的影响.模拟结果显示,有机污染物吸附的微塑料对生物体通过肠道摄取污染物的影响较小.同时,基于热力学食物网模型研究发现微塑料表面吸附的 POPs 对于生物体内 POPs 总的转移和积累量的贡献也较小.对于海蚯蚓(*Arenicola marina*)和北海鳕鱼(*Gadus morhua*)的模型模拟研究显示,微塑料对于 POPs 在生物体内的积聚聚集效应影响较小^[87].然而,模型实验将生物体视为固定的常数且分类较为单一,而没有考虑到现实情况的复杂性(例如:POPs 聚集在脂肪部位、以及吸收和分布动力学的存在,会导致 POPs 不断的从微塑料表面解离,被生物体的肠道部位摄取并积累等),与实际的生物富集状况存在差.在未来的研究中,划分更加明确合理的模型(例如传统生理药代动力学模型)应该被应用于微塑料负载的有机污染物在生物体内的释放及积累情况的模拟^[88].

相反的,实验室研究通常认为吸附在微(纳米)塑料表面的有机污染物可随着生物体摄食微塑料而转运和积累到生物体内,但对于微塑料浓度与污染物滞留浓度是否存在线性关系还没有明确的结论.例如,研究发现在海鸟、地中海中须鲸(*Balaenoptera physalus*)及鲨鱼(*Cetorhinus maximus*)中多氯联苯(PCB)的含量与微塑料的暴露正相关^[89].而 Browne 等^[90]把预吸附污染物的微塑料颗粒和砂砾分别喂食给海蚯蚓(*Arenicola marina*),分析发现海蚯蚓的肠道及腹壁位置的污染物含量明显升高,但并不能判定污染物吸附于微塑料或是砂砾上.Besseling 等^[91]把海蚯蚓暴露于有 19 种多氯联苯(PCBs)污染物和

微塑料的土壤中,研究发现,当微塑料的浓度较低时(0.0074%),PCBs 在生物体内的聚集量升高 1.1—3.6 倍.而当微塑料的浓度升到较高的程度时,PCBs 的聚集量反而会有轻微的下降,这也说明了微塑料的浓度与污染物的摄取量之间的关系是复杂的.此外,相关研究人员把蚯蚓(*Eisenia fetida*)分别暴露于含有多溴联苯醚的土壤和添加微塑料和多溴联苯醚污染土壤中,实验结果显示添加的微塑料对蚯蚓体内多溴联苯醚浓度没有明显的影响^[92].Devriese 等^[93]分别把预吸附有 10 种 PCBs 的两种材质的微塑料(PE 和 PS)暴露给野生的挪威海螯虾(*Nephrops norvegicus*),实验结果显示,微塑料表面 PCBs 的吸附并没有引起实验生物体内有机污染物生物积累量的明显增加.Chua 等^[94]把端足类动物(*Allorchestes compressa*)分别暴露于被有机物(溴二苯醚同系物)污染的海水和含有微塑料的污染海水中,研究结果显示,微塑料可以作为持久性污染物进入海洋生物体的载体,但其转运效率与污染物本身性质有一定的关系.南京大学 Ma 等^[95]利用同位素标记法研究了 5 种不同尺寸的微(纳米)塑料与菲的联合毒性效应,发现微(纳米)塑料与菲的联合毒性与塑料颗粒本身的尺寸有较大的联系,这可能跟微(纳米)塑料的比表面积相关.

上述研究表面,微(纳米)塑料可作为一种载体把吸附在表面的有机污染物转移到生物体内,且其转运效率受到微塑料大小、有机物类型及外界环境等多种条件的影响.但是,目前对于微塑料及其附着的污染物在海洋生物体内的转运、分布与毒理学机制还缺乏系统认识,对污染物是否会随着微(纳米)塑料在食物网中传递、转化或富集还存在诸多疑问.因此,未来更需要关注微(纳米)塑料在食物网中的转移富集对其表面负载污染物的生物富集作用及其对人体健康的风险.

4.2 微(纳米)塑料自身携带的添加剂

微(纳米)塑料中添加剂的释放多取决于包括高分子类型(亲水、疏水)、孔径大小、浸出液离子强度等多方面的因素^[96].如表 2,总结了近期不同材质的微塑料浸出液对生物体的影响的研究结果.由表 2 可以看出,基于微塑料浸出液的暴露实验显示,由于微塑料自身携带添加剂的多样性,微塑料颗粒的浸出液对多种生物表现出较为广泛的毒性.其中,微塑料的颗粒大小(比表面积大小)、材质组成、制造过程、损坏程度等均对微塑料浸出液的毒性有较大的影响.然而,关于微塑料中添加剂的释放数据较少^[91],还需要进一步开展微塑料中添加剂的释放相关研究.

5 结论与展望(Results and prospects)

由于塑料制品使用范围广、难降解等特点,塑料污染在未来的几百年内会持续对生态环境的健康造成影响.塑料制品持续大幅度增长,导致塑料碎片数量的持续增加,并由此导致微(纳米)塑料在环境中的积累,微(纳米)塑料对各种生物的不利影响必将对生态系统造成破坏,甚至将对人类健康造成威胁.目前已有的研究表明:微(纳米)塑料很容易被海洋生物所摄取并积累在体内,微(纳米)塑料对海洋生物的毒性效应,与颗粒的尺寸、形貌、组成成分及表面性质均有很大关系;从活体实验和体外模型研究结果来看,微(纳米)塑料对人体健康存在潜在的影响,尺寸较小的纳米塑料颗粒更容易进入并积累到细胞和组织,而表面带正面的纳米塑料颗粒对细胞生理活动有较为明显的影响;微(纳米)塑料添加剂及表面吸附的污染物在生物体内的释放,将对生物体造成较大的伤害,其伤害程度远超过微(纳米)塑料本身的影响.

关于环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究展望主要有以下几点:

(1)海洋典型生态系统不同营养层生物间微塑料传递及毒理学效应.首先,要加强微(纳米)塑料在食物链传递的规律的研究.目前,关于微(纳米)塑料生物毒性的研究大多数都只停留在生物个体水平上.而对微塑料在食物链中的传递效应研究相对较少,而微塑料在食物链中的传递与放大能力与海洋生物甚至整个人类都息息相关.因此,在清楚掌握微塑料的生物毒性过程和机理的基础上,结合同位素等方法,进一步重点研究微塑料在食物链中的传递效应,从而为预防和缓解微塑料对生态环境及人类健康的影响提供依据.其次,加强和完善对微(纳米)塑料在海洋生物体中的毒性效应研究方法.目前有关微塑料毒性效应的研究还没有统一的评判标准,研究对象较为单一、暴露时间较短且暴露剂量较环境浓度要高,缺乏对自然状态下微塑料暴露造成的毒性效应准确评判.应将更多的新方法新技术运用于微纳米塑料的毒性效应研究中,如基因组、蛋白组以及代谢组学的技术和方法.

表 2 不同微塑料浸出液的毒性评价

受试对象 Test subjects	材质 Polymer	含量 Concentration	暴露时间 Time	生态效应 评估方法	毒性效应 Toxicity effect	文献 Ref.
大型蚤 (<i>Daphnia magna</i>)	PC, PVC, PU, PE, LDPE, PMMA, PET, HDPE, PTFE, ABS, PP, MDPE	70—100 g·L ⁻¹	24 h 48 h	死亡率 Mortality	各种材料的浸出液均对大型蚤表现出急性毒性,半抑制有效浓度在 5—80 g·L ⁻¹ 之间	[97]
海洋挠足动物 (<i>Nitocra spinipes</i>)	PP, PVC, PS, PET, PUR, LDPE, HDPE, ABS, PLA, Unknown	100 g·L ⁻¹	96 h	死亡率 Mortality	38%的塑料颗粒浸出液对生物体表现出急性毒性,而其毒性大小主要取决于塑料颗粒的制造过程及阳光照射时间	[98]
藤壶 (<i>Amphibalanus amphitrite</i>)	PET, HDPE, PVC, LDPE, PP, PS, PC	0.1—0.5 m ² ·L ⁻¹	24 h, 48 h 72 h, 96 h	沉降率 Settlement	所有类型塑料的浸出液在高渗透滤液浓度下,均会显著降低生物体的存活率,其中尤以 PVC 毒性最大	[99]
褐贻贝 (<i>Perna perna</i>)	PP、废弃 PP 塑料颗粒	25% of pellets (V/V)	48 h	胚胎发育 Embryo development	原始 PP 塑料颗粒和废弃 PP 塑料颗粒分别会对褐贻贝造成 23.5% 和 100% 的胚胎死亡率,说明塑料微珠浸出液的毒性很大一部分取决于塑料颗粒所负载的化合物	[100]
鱼类 (<i>Pseudochromis fridmani</i>)	两种 PE(不同来源)	—	48 h	致死率 Mortality	由于塑料的制造加工过程不同,不同来源的同种塑料颗粒的添加剂含量差别也很大,因此他们的浸出液毒性效应也相差甚大	[101]
大型蚤 (<i>Daphnia magna</i>)	PP, HDPE, PVC, ABS, Epoxy resin	250 g·L ⁻¹	24 h 48 h	致死率 Mortality	PVC 表现出急性毒性,而环氧树脂所观察到的急性毒性并不明显	[102]

注:ABS,ABS 树脂;PC,聚碳酸酯;PE,聚乙烯;LDPE,低密度聚乙烯;MDPE,中密度聚乙烯;HDPE,高密度聚乙烯;PET,聚对苯二甲酸乙二醇酯;PVC,聚氯乙烯;PP,聚丙烯;PTFE,聚四氟乙烯;PU,聚亚安酯;PVC,聚氯乙烯

Notes: ABS, Acrylonitrile butadiene styrene; PC, polycarbonate; PE, polyethylene; LDPE, low-density polyethylene; MDPE, medium-density polyethylene; HDPE, high-density polyethylene; PET, polyethylene terephthalate; PLA, poly lactic acid; PMMA, polymethyl methacrylate; PP, polypropylene; PTFE, polytetrafluoroethylene; PU, polyurethane; PVC: polyvinyl chloride

(2)微(纳米)塑料对人体健康的潜在毒性效应研究.目前有关微(纳米)塑料对人体健康影响的研究才刚刚起步,研究对象局限于模式生物及细胞,且使用微(纳米)塑料的形状成分较为单一、剂量普遍较高.因此,后续对于全面和准确的评价环境中微(纳米)塑料对人体健康的影响,应结合食物链中微(纳米)塑料污染现状进一步的开展.

(3)海洋微塑料与污染物的复合污染机制及影响因素.目前,POPs、全氟类化合物、多环芳烃、农药、重金属等污染物易富集在微塑料表面,而对于微(纳米)塑料及其附着的污染物在海洋生物体内的转运、分布及复合毒理学机制还缺乏系统认识,对污染物是否会随着微(纳米)塑料在食物网中传递、转化或富集还存在诸多疑问.因此,未来更需要关注微(纳米)塑料在食物网中的转移富集对其表面负载污染物的生物富集作用及其对人体健康的风险,建立从种群、个体、组织器官、细胞到基因等不同水平的生态学指标体系,服务于微塑料污染的生态与健康风险评估和基准制定.

(4)微纳米塑料污染管理与控制.针对陆地环境以及海洋环境中的来源,需要从政府决策、地方实施、科技支撑和群众参与等4个层面进行联合行动,来控制微纳米塑料的污染.在政府决策层面,需建立微纳米塑料的管理、政策和法规,制定微纳米塑料在不同环境介质中的残留标准,推动地方政府对微纳米塑料环境危害的宣传以及与媒体结合加强微纳米塑料的公众认识;在地方实施层面,严格监管相关企业微纳米塑料废水的排放,升级污水处理厂微纳米塑料的去除设备,培养微塑料污染管理的相关技术人员以及加强典型区域微纳米塑料污染的生态恢复措施;在科技支撑层面,需明确我国陆地及海洋微纳米塑料污染状况,明确微纳米塑料在不同介质中迁移转化规律,明确微纳米塑料的生态和人体毒性效应以及研制和筛选微纳米塑料的处置技术和修复技术;在群众参与层面,提高对微纳米塑料污染的认识并积极宣传,积极主动减少塑料制品的使用,积极配合地方政府的相关政策减少塑料垃圾的排放.

参考文献 (References)

- [1] COZAR A, ECHEVARRIA F, GONZALEZ-GORDILLO J I, et al. Plastic debris in the open ocean[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(28): 10239-10244.
- [2] United nations environment programme[R]. Emerging Issues in our Global Environment, 2012.
- [3] IMHOF H K, IVLEVA N P, SCHMID J, et al. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles[J]. Current Biology, 2013, 23(19): 867-868.
- [4] ERIKSSON C, BURTON H. Origins and biological accumulation of small plastic particles in fur seals from macquarie island[J]. Ambio, 2003, 32(6): 380-384.
- [5] FREE C M, JENSEN O P, MASON S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 85(1): 156-163.
- [6] BARNES D K, GALGANI F, THOMPSON R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. Biological Sciences, 2009, 364(1526): 1985-1998.
- [7] BARNES D K, WALTERS A, GONCALVES L. Macroplastics at sea around antarctica[J]. Marine Environmental Research, 2010, 70(2): 250-252.
- [8] KLAINE S J, KOELMANS A A, HORNE N, et al. Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(1): 3-14.
- [9] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768-771.
- [10] YANG D, SHI H, LI L, et al. Microplastic pollution in table salts from china[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(22): 13622-13627.
- [11] Plastics Europe. Environment for european plastics industry remains competitive[EB/OL]. [2016-12-29]. <http://www.chemanager-online.com>.
- [12] ESPERANZA H L, HENNIE G, HARM G, et al. Microplastics in the terrestrial ecosystem: Implications for lumbricus terrestris (Oligochaeta, Lumbricidae)[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5): 2685-2691.
- [13] RODRIGUEZ-SEIJO A, LOURENCO J, ROCHA-SANTOS, et al. Histopathological and molecular effects of microplastics in Eisenia andrei Bouche'[J]. Environmental Pollution, 2016, 220: 495-503.
- [14] STEINMETZ Z, WOLLMANN C, SCHAEFER M, et al. Plastic mulching in agriculture Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? [J]. Science of the Total Environment, 2016, 550: 690-705.
- [15] FENDALL L S, SEWELL M A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(8): 1225-1228.
- [16] ERIKSEN M, MASON S, WILSON S, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the laurentian great lakes[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 77(1-2): 177-182.
- [17] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304(5672): 836-838.
- [18] ZUBRIS K A V, RICHARDS B K. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge[J]. Environmental Pollution, 2005, 138

(2): 201-211.

- [19] RAMOS L, BERENSTEIN G, HUGHES E A, et al. Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 523: 74-81.
- [20] DRIS R, GASPERI J, SAAD M, et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? [J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2016, 104(1-2): 290-293.
- [21] BROWNE M A, CRUMP P, NIVEN S J, et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9175-9179.
- [22] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(16): 2588-2597.
- [23] 孙承君, 蒋风华, 李景喜, 等. 海洋中微塑料的来源、分布及生态环境影响研究进展[J]. *海洋科学进展*, 2016, 34(4): 449-461.
- [23] SUN C J, JIANG F H, LI J X, et al. The research progress in source, distribution, ecological and environmental effects of marine microplastics[J]. *Advances in Marine Science*, 2016, 34(4): 449-461 (in Chinese).
- [24] 章海波, 周倩, 周阳, 等. 重视海岸及海洋微塑料污染加强防治科技监管研究工作[J]. *中国科学院院刊*, 2016, 31(10): 1182-1189.
- [24] ZHANG H B, ZHOU Q, ZHOU Y, et al. Raising concern about microplastic pollution in coastal and marine environment and strengthening scientific researches on pollution prevention and management[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2016, 31(10): 1182-1189 (in Chinese).
- [25] VANCE M E, KUIKEN T, VEJERANO E P, et al. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 1769-1780.
- [26] HORTON A A, WALTON A, SPURGEON D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 127-141.
- [27] UNEP. Marine litter: An analytical review[R]. United Nations Environment Programme, 2005.
- [28] LAMBERT S, SINCLAIR C, BOXALL A. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment [M]. Springer International Publishing, 2014: 1-53.
- [29] IOVINO R, ZULLO R, RAO M A, et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1): 147-157.
- [30] LUCAS N, BIENAIME C, BELLOY C, et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 429-442.
- [31] ARTHAM T, DOBLE M. Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8(1): 14-24.
- [32] IVAR DO SUL J A, COSTA M F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185(4): 352-364.
- [33] VON MOOS N, BURKHARDT-HOLM P, KÖHLER A. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. After an experimental exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20): 11327-11335.
- [34] RIISGÅRD H U. Efficiency of particle retention and filtration rate in 6 species of northeast american bivalves[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1988, 45(3): 217-223.
- [35] BROWNE M A, DISSANAYAKE A, GALLOWAY T S, et al. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 5026-5031.
- [36] VAN CAUWENBERGHE L, JANSSEN C R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 65-70.
- [37] EVAN WARD J, SHUMWAY S E. Separating the grain from the chaff: Particle selection in suspension- and deposit-feeding bivalves[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2004, 300(1-2): 83-130.
- [38] BRILLANT B, MACDONALD B. Postingestive selection in the sea scallop (*Placopecten magellanicus*) on the basis of chemical properties of particles[J]. *Marine Biology*, 2002, 141(3): 457-465.
- [39] JEONG C B, KANG H M, LEE M C, et al. Adverse effects of microplastics and oxidative stress-induced MAPK/Nrf2 pathway-mediated defense mechanisms in the marine copepod *Paracyclops nana* [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41323.
- [40] COLE M, LINDEQUE P K, FILEMAN E, et al. Microplastics alter the properties and sinking Rates of zooplankton faecal pellets[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3239-3246.
- [41] JEONG C B, WON E J, KANG H M, et al. Microplastic size-dependent toxicity, oxidative stress induction, and P-JNK and P-P38 activation in the monogonont rotifer (*Brachionus koreanus*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8849-8857.
- [42] KETTNER M T, ROJAS-JIMENEZ K, OBERBECKMANN S, et al. Microplastics alter composition of fungal communities in aquatic ecosystems[J]. *Environmental Microbiology*, 2017, 19(11): 4447-4459.
- [43] SUSSARELLU R, SUQUET M, THOMAS Y, et al. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(9): 2430-2435.
- [44] CHEN Q Q, GUNDLACH M, YANG S Y, et al. Quantitative investigation of the mechanisms of microplastics and nanoplastics toward zebrafish larvae locomotor activity[J]. *The Science of the total Environment*, 2017, 584: 1022-1031.
- [45] LONNSTEDT O M, EKLOV P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology [J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1213-1216.
- [46] MIZRAJI R, AHRENDT C, PEREZ-VEGAS D, et al. Is the feeding type related with the content of microplastics in intertidal fish gut? [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 116(1-2): 498-500.
- [47] FARRELL P, NELSON K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) [J]. *Environmental*

- Pollution, 2013, 177:1-3.
- [48] WATTS A J R, LEWIS C, GOODHEAD R M, et al. Uptake and retention of microplastics by the shore crab *Carcinus maenas* [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8823-8830.
- [49] SETALA O, FLEMING-LEHTINEN V, LEHTINIEMI M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web [J]. Environmental Pollution, 2014, 185:77-83.
- [50] LUSHER A L, MCHUGH M, THOMPSON R C. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 67(1-2): 94-99.
- [51] BHATTACHARYA P, LIN S J, TURNER J P, et al. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal photosynthesis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39):16556-16561.
- [52] DELLA TORRE C, BERGAMI E, SALVATI A, et al. Accumulation and embryotoxicity of polystyrene nanoparticles at early stage of development of sea urchin embryos *paracentrotus lividus*[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20):12302-12311.
- [53] WARD J E, KACH D J. Marine aggregates facilitate ingestion of nanoparticles by suspension-feeding bivalves[J]. Marine Environmental Research, 2009, 68(3): 137-142.
- [54] WEGNER A, BESSELING E, FOEKEMA E M, et al. Effects of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel (*Mytilus edulis* L.)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 33(11): 2490-2497.
- [55] CEDERVALL T, HANSSON L A, LARD M, et al. Food chain transport of nanoparticles affects behaviour and fat metabolism in fish[J]. PloS one, 2012, 7(2): e32254.
- [56] HUSSAIN N, JAITLEY V, FLORENCE A T. Recent advances in the understanding of uptake of microparticulates across the gastrointestinal lymphatics[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, 50(1-2): 107-142.
- [57] VOLKHEIMER G. Hematogenous dissemination of ingested polyvinyl-chloride particles[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1975, 246(1): 164-171.
- [58] COLLARD F, GILBERT B, COMPERE P, et al. Microplastics in livers of European anchovies (*Engraulis encrasicolus* L.) [J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 1000-1005.
- [59] CARR K E, SMYTH S H, MCCULLOUGH M T, et al. Morphological aspects of interactions between microparticles and mammalian cells: intestinal uptake and onward movement[J]. Progress in Histochemistry and Cytochemistry 2012, 46(4): 185-252.
- [60] SCHMIDT C, LAUTENSCHLAEGER C, COLLNOT E M, et al. Nano- and microscaled particles for drug targeting to inflamed intestinal mucosa: A first in vivo study in human patients[J]. Journal of the Controlled Release Society, 2013, 165(2): 139-145.
- [61] YOO J W, DOSHI N, MITRAGOTRI S. Adaptive micro and nanoparticles: Temporal control over carrier properties to facilitate drug delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2011, 63:(14-15):1247-56.
- [62] POWELL J J, THOREE V, PELE L C. Dietary microparticles and their impact on tolerance and immune responsiveness of the gastrointestinal tract[J]. The British Journal of Nutrition, 2007, 98(1): 59-63.
- [63] HANDY R D, HENRY T B, SCOWN T M, et al. Manufactured nanoparticles: Their uptake and effects on fish—a mechanistic analysis [J]. Ecotoxicology, 2008, 17(5): 396-409.
- [64] LU Y F, ZHANG Y, DENG Y F, et al. Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*danio rerio*) and toxic effects in liver[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7): 4054-4060.
- [65] DENG Y F, ZHANG Y, LEMOS B, et al. Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46687.
- [66] PEDA C, CACCAMO L, FOSSI M C, et al. Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results[J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 251-256.
- [67] BOUWMEESTER H, DEKKERS S, NOORDAM M Y, et al. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(1): 52-62.
- [68] WALCZAK A P. Development of an integrated *in vitro* model for the prediction of oral bioavailability of nanoparticles [D]. Wageningen: Wageningen University, 2014.
- [69] JANI P, HALBERT G W, LANGRIDGE J, et al. Nanoparticle uptake by the rat gastrointestinal mucosa: Quantitation and particle size dependency[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1990, 42(12): 821-826.
- [70] HILLERY A, JANI P, FLORENCE A. Comparative, quantitative study of lymphoid and non-lymphoid uptake of 60 nm polystyrene particles[J]. Journal of Drug Targeting, 1994, 2(2): 151-156.
- [71] KULKARNI S A, FENG S S. Effects of particle size and surface modification on cellular uptake and biodistribution of polymeric nanoparticles for drug delivery[J]. Pharmaceutical Research, 2013, 30(10): 2512-2522.
- [72] DES RIEUX A, FIEVEZ V, THÉATE I, et al. An improved in vitro model of human intestinal follicle-associated epithelium to study nanoparticle transport by cells[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2007, 30(5): 380-391.
- [73] WALCZAK A P, KRAMER E, HENDRIKSEN P J M, et al. Translocation of differently sized and charged polystyrene nanoparticles in *in vitro* intestinal cell models of increasing complexity[J]. Nanotoxicology, 2015, 9(4): 453-461.
- [74] WALCZAK A P, KRAMER E H M, HENDRIKSEN P J M, et al. In vitro gastrointestinal digestion increases the translocation of polystyrene nanoparticles in an in vitro intestinal co-culture model[J]. Nanotoxicology, 2015, 9(7): 886-894.
- [75] LUNDQVIST M, STIGLER J, ELIA G, et al. Nanoparticle size and surface properties determine the protein corona with possible implications for biological impacts[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of American, 2008, 105(38): 14265-14270.
- [76] MAHLER G J, ESCH M B, TAKO E, et al. Oral exposure to polystyrene nanoparticles affects iron absorption[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(4): 264-271.

- [77] ROSSI G, BARNOUD J, MONTICELLI L. Polystyrene nanoparticles perturb lipid membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(1): 241-246.
- [78] SALVATI A, ABERG C, DOS SANTOS T, et al. Experimental and theoretical comparison of intracellular import of polymeric nanoparticles and small molecules: Toward models of uptake kinetics[J]. Nanomedicine, 2011, 7, (6): 818-826.
- [79] XIA T, KOVOCHICH M, LIONG M, et al. Cationic polystyrene nanosphere toxicity depends on cell-specific endocytic and mitochondrial injury pathways[J]. ACS Nano, 2008, 2 (1): 85-96.
- [80] SHOSAKU K. Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (*oryzias latipes*) [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114 (11): 1697-1702.
- [81] FORTE M, IACHETTA G, TUSSELLINO M, et al. Polystyrene nanoparticles internalization in human gastric adenocarcinoma cells[J]. Toxicology *in vitro*: An international journal published in association with BIBRA, 2016, 31:126-136.
- [82] LIU Y X, LI W, LAO F, et al. Intracellular dynamics of cationic and anionic polystyrene nanoparticles without direct interaction with mitotic spindle and chromosomes[J]. Biomaterials, 2011, 32(32): 8291-8303.
- [83] BHATTACHARJEE S, ERSHOV D, ISLAM M A, et al. Role of membrane disturbance and oxidative stress in the mode of action underlying the toxicity of differently charged polystyrene nanoparticles[J]. Rsc Advance, 2014, 4 (37): 19321-19330.
- [84] 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.
- [85] GUO X Y, WANG X L, ZHOU X Z, et al. Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(13): 7252-7259.
- [86] GOUIN T, ROCHE N, LOHMANN R, et al. A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1466-1472.
- [87] KOELMANS A A, BESSELING E, WEGNER A, et al. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(14): 7812-7820.
- [88] RIETJENS I M C M, LOUISSE J, PUNT A. Tutorial on physiologically based kinetic modeling in molecular nutrition and food research[J]. Molecular Nutrition Food Research, 2011, 55(6): 941-956.
- [89] FOSSI M C, COPPOLA D, BAINI M, et al. Large filter feeding marine organisms as indicators of microplastic in the pelagic environment: the case studies of the Mediterranean basking shark (*Cetorhinus maximus*) and fin whale (*Balaenoptera physalus*) [J]. Marine Environmental Research, 2014, 100: 17-24.
- [90] BROWNE M A, NIVEN S J, GALLOWAY T S, et al. Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity[J]. Current Biology, 2013, 23(23): 2388-2392.
- [91] BESSELING E, WEGNER A, FOEKEMA E M, et al. Effects of microplastic on fitness and pcb bioaccumulation by the *Lugworm arenicola marina* (L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(1): 593-600.
- [92] MICHAEL O G, ELLEN H, ROBERT C H. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) accumulation by earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to biosolids-, polyurethane foam microparticle-, and penta-BDE-amended Soils [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (23): 13831-13839.
- [93] DEVRIESE L I, DE WITTE B, VETHAAK A D, et al. Bioaccumulation of PCBs from microplastics in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*): An experimental study[J]. Chemosphere, 2017, 186:10-16.
- [94] CHUA E M, SHIMETA J, NUGEGODA D, et al. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes compressa* [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 48(14): 8127-8134.
- [95] MA Y, HUANG A, CAO S, et al. Effects of nanoplastics and microplastics on toxicity, bioaccumulation, and environmental fate of phenanthrene in fresh water[J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 166-173.
- [96] TEUTEN E L, SAQUING J M, KNAPPE D R, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife [J]. Philosophical transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological sciences, 2009, 364 (1526): 2027-2045.
- [97] LITHNER D, DAMBERG J, DAVE G, et al. Leachates from plastic consumer products-Screening for toxicity with *Daphnia magna* [J]. Chemosphere, 2009, 74(9):1195-1200.
- [98] BEJGARN S, MACLEOD M, BOGDAL C, et al. Toxicity of leachate from weathering plastics: An exploratory screening study with *Nitocra spinipes* [J]. Chemosphere, 2015, 132: 114-119.
- [99] LI H X, GETZINGER G J, FERGUSON P L, et al. Effects of toxic leachate from commercial plastics on larval survival and settlement of the barnacle *amphibalanus amphitrite* [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (2): 924-931.
- [100] GANDARA E S P P, NOBRE C R, RESAFFE P, et al. Leachate from microplastics impairs larval development in brown mussels [J]. Water Research, 2016, 106: 364-370.
- [101] HAMLIN H J, MARCIANO K, DOWNS C A. Migration of nonylphenol from food-grade plastic is toxic to the coral reef fish species *Pseudochromis fridmani* [J]. Chemosphere, 2015, 139: 223-228.
- [102] LITHNER D, NORDENSVAN I, DAVE G. Comparative acute toxicity of leachates from plastic products made of polypropylene, polyethylene, PVC, acrylonitrile-butadiene-styrene, and epoxy to *Daphnia magna* [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2012, 19(5):1763-1772.