

微塑料与其他环境污染物的相互作用及复合效应

程媛¹, 迟元彤², 张伯雷³, 刘昔媛³, 宋磊³,
张镭浩³, 赵建^{1,2,4}, 包木太^{1,3,5}

(1.中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 3.中国海洋大学 化学与化工学院, 山东 青岛 266100; 4.中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 5.中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室/中国海洋大学海洋高等研究院, 山东 青岛 266100)

摘要:微塑料广泛存在于环境中, 其具有吸附重金属和有机污染物等环境污染物的能力, 同时也会与这些污染物发生各种复杂的相互作用, 从而改变它们的环境归趋及毒性效应。本文在对微塑料与有机污染物、重金属以及二元复合污染物的相互作用机制进行综述的基础上, 分析了相关影响因素及复合污染物带来的正反两方面效应。微塑料与污染物的相互作用机制主要是分配作用、表面吸附作用, 其中表面吸附作用又可细分为疏水作用、静电作用、氢键作用、范德华力作用、络合作用及 π - π 作用等。这些相互作用主要受到微塑料及污染物自身物化性质及环境因素的影响。微塑料的载体效应使得其自身和其他环境污染物可以进入生物体内从而引发生物效应。但基于目前研究来看, 复合污染物除了会引起生物毒性效应外, 还具有正面积极作用, 有待深入探索。最后, 本文指出了现有研究的不足, 并对今后的相关研究发展趋势进行了展望, 以期对未来微塑料的相关研究提供参考和帮助。

关键词:微塑料; 环境污染物; 复合污染物; 互作机制; 环境毒性效应

中图分类号: X131; X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2024)02-0201-13

Interaction between microplastics and other environmental pollutants and the combined effects of the combined pollutants

CHENG Yuan¹, CHI Yuantong², ZHANG Bolei³, LIU Xiyuan³, SONG Lei³,
ZHANG Ronghao³, ZHAO Jian^{1,2,4}, BAO Mutai^{1,3,5}

(1.Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 4.Key Lab of Marine Environmental and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 5.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education/Institute for Advanced Ocean Study, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Microplastics are ubiquitous in the environment, possessing the ability to adsorb environmental pollutants such as heavy metals and organic pollutants, while also engaging in a variety of complex interactions with these pollutants. These interactions alter the environmental tendencies and toxic effects of these pollutants. Based on a review of the interaction mechanisms between microplastics and organic pollutants, heavy metals,

收稿日期: 2023-10-31, 修订日期: 2024-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(42277261); 自然资源部渤海生态预警与保护修复重点实验室开放基金项目(2022103)

作者简介: 程媛(1991-), 女, 山东青岛人, 博士后, 研究方向为新污染物, E-mail: chengyuan@ouc.edu.cn

通信作者: 包木太(1971-), 男, 山东临沂人, 教授, 博士, 研究方向为新污染物及海洋溢油修复, E-mail: mtbao@ouc.edu.cn

and binary composite pollutants, this article analyzes the influencing factors and the dual effects brought about by composite pollutants. The interaction mechanisms between microplastics and pollutants mainly include distribution and surface adsorption, with the latter further subdivided into hydrophobic effects, electrostatic effects, hydrogen bonding, Van der Waals forces, chelation, and π - π interactions. The interactions are mainly influenced by physicochemical properties of microplastics and pollutants themselves and environmental factors. The carrier effect of microplastics can enable both itself and other environmental pollutants to infiltrate organisms, thereby inducing biological effects. However, according to current research, besides instigating toxic effects in organisms, composite pollutants also have positive aspects that need further exploration. Lastly, this article points out deficiencies in existing research and looks forward to future research trends, with the aim of providing references and assistance for future research on microplastics.

Key words: microplastics; environmental pollution; combined pollutant; interaction mechanism; environmental toxicity effects

自 1909 年第一款全人工合成塑料酚醛树脂发明以来,这种聚合物以复杂多变的形式和形态不断满足着人类日常生产、生活的各种需要。作为世界上仅次于水泥和钢铁的第三大制造材料,塑料不断渗透并逐渐控制和改变了整个世界^[1]。塑料的广泛生产和使用不断重新定义“人类世”的概念,鉴于塑料与人类和环境之间的相互作用方式,“塑料世”这一新的地质阶段便应运而生^[1-2]。

根据欧洲塑料工业协会(Plastics Europe)统计,全球塑料产量在过去的 70 年中持续攀升,由 20 世纪 50 年代的 150 万吨上升至 2019 年的 3.75 亿吨,尽管 2020 年因新冠病毒全球大流行而短暂停滞,但在 2021 年就表现出稳健的复苏趋势,总产量增至 3.91 亿吨^[3]。预计到 2060 年,全球塑料年产量将达到 12.31 亿吨^[4]。由此可见,塑料已经成为人类生产、生活中不可或缺的一部分。然而,塑料垃圾的数量也随之显著增加,从 2000 年的 156 万吨增加至 2019 年的 353 万吨^[4],这一趋势不容忽视。

目前,市面上的塑料商品并非由单一种类的高分子聚合物构成,它们的组成复杂多变,根据应用需求和工艺条件的差异,每种商品可能包含多种聚合物以及各种添加剂。在这些塑料制品的整个生命周期内,从生产、使用到废弃和环境损害阶段,均存在微纳米塑料释放的风险,且在被丢弃并最终进入环境后相当长一段时间内,这些塑料制品仍会成为微纳米塑料的潜在来源^[5]。需要强调的是,无论是沉积物中的微塑料还是海

洋中漂浮的微塑料,都被全球科学界认为是致病微生物以及其他环境污染物的远距离传播载体^[6],兼具运输和分散双重作用。同时,也存在一个广泛的共识,即塑料中的添加剂可以从聚合物本体迁移到周围环境中,成为其他环境污染物以及重金属的潜在来源^[7]。增塑剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、填料、金属、染料及抗菌剂等均是常见的塑料添加剂^[8-11]。有研究已对微塑料释放重金属的环境影响进行了评估,结果显示,海洋漂浮微塑料中 Pb^{2+} 的最大检出量为 5100 $\mu g/g$,然而预计只有极少量(0.1%)会被释放到水体中^[6]。即只有当微塑料降解程度很高时,其中的添加剂才会被释放^[12]。

基于以上分析,废弃微塑料自身就应归于复合污染物范畴。考虑到现实环境的多元性和复杂性,废弃的微塑料还可能与环境其他存在的污染物发生相互作用,生成新型的复合污染物。因此,对于微塑料复合污染物的研究,不仅在学术上具有重要价值,同时也对环境治理和保护工作具有实质性的指导意义。

1 微塑料与其他环境污染物之间的相互作用机制

1.1 微塑料与有机污染物之间的相互作用机制

从宏观来看,有机污染物在微塑料上的吸附机制通常包括分配作用、表面吸附作用、交互作用和其他微观机制,分配和表面吸附是两种最主要的作用机制^[13]。分配作用主要指有机物在亲、疏水两相之间的分配平衡,该过程主要受疏

水相含量的影响,与塑料表面吸附位点数目无关,平衡分配系数(K_d)的大小常用来衡量微塑料对有机污染物的吸附能力^[14-16]。当塑料结晶度比较低或水中有机污染物浓度较低时,会发生非竞争性分配吸附,当微塑料与有机污染物两者之间极性较为匹配时,分配吸附占绝对优势^[13,17]。分配吸附机制一般与塑料的极性相关,极性指数(polarity index, PI)通常用 $(O+N)/C$ 来表示, PI 值与分配平衡系数 K_d 呈负相关关系, PI 值越小代表极性越小,越容易吸附疏水性有机污染物(hydrophobic organic contaminants, HOCs)等非极性物质^[18-20]。有研究证实,吸附剂的极性是HOCs吸附量的主要调节因素,而不是仅仅依赖其结构,芳香族和脂肪族吸附剂的高吸附容量可以归因于它们的低极性;另外,吸附质和吸附剂之间基于构象的可及性是影响吸附过程的另一个重要因素^[18]。

表面吸附作用是物质在塑料表面的聚集现象,产生的原因是物质本身的原子或分子处于不稳定的状态,倾向于吸附其他物质的原子或分子以降低自身的能量。表面吸附通常包括化学吸附和物理吸附两种,表面吸附作用机制主要包括疏水作用、静电作用、氢键作用以及 π - π 作用等^[13]。以持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)为例,其与微塑料的吸附机制可以分为物理和化学吸附两种,具体的吸附方式取决于具体的 POPs 种类和微塑料类型。对于多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)这两种 POPs,它们主要通过物理作用吸附于微塑料表面,由于微塑料和这两种 POPs 都是疏水性的,所以疏水效应和范德华力是它们之间主要的物理吸附机制。当微塑料表面含有某些可以与 POPs 表面官能团形成氢键或者其他类型化学键的官能团的时候, POPs 与微塑料之间的吸附机制就变为化学吸附。由于物理吸附是可逆的,所以在环境中和生物体内解吸下来的 POPs 通常与载体微塑料之间是物理吸附作用;而化学吸附是基于共价键实现的,通常是不可逆的^[21]。

另外,对于亲水性有机污染物,也可以在微塑料表面发生吸附。目前,已有报道证实磺胺嘧

啉(sulfadiazine, SD)、阿莫西林(amoxicillin, AM)、四环素(tetracycline, TC)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)及甲氧西林(methicillin, MET)等多种抗生素均可以被微塑料所吸附, K_d 由 7.36 L/kg 到 756 L/kg 不等^[14,22]。其中抗生素 CIP 在微塑料表面吸附的机制主要有静电相互作用和氢键作用^[23]。类似于重金属与微塑料之间的静电吸附作用,阳离子形式的 CIP 在微塑料表面发生吸附时亦具备天然的优势。

1.2 微塑料与重金属之间的相互作用机制

研究者们早期对塑料吸附水中金属类化合物持怀疑的态度,因为聚合物呈电荷中性,相对于水中金属离子而言,塑料颗粒被认为具有生物化学惰性^[24]。但近年来随着研究的不断深入,研究者们发现,悬浮在水中的塑料颗粒可以获得电荷^[25],并且金属吸附的机制可能与阳离子或者络合物直接吸附在塑料表面的带电位点或者中性区域有关^[26],塑料-金属(类)之间的相互作用会随着塑料表面性质的改变而得到增强^[27],同时还受到微塑料的种类、大小以及金属离子的类别和浓度等多重因素影响^[28-29]。值得注意的是,一些铂族金属元素对塑料有很高的亲和力^[30]。

目前普遍认可的吸附机制主要是静电相互作用和络合作用^[31]。老化的微塑料通常都携带负电荷,因此可以直接吸附带有正电荷的金属离子,但却对带有负电的金属阴离子没有明显的吸附作用^[32]。另外,老化后的微塑料,其表面的含氧官能团增加,会使络合作用增强,有利于对重金属的吸附^[32]。

1.3 微塑料与二元复合污染物之间的相互作用机制

真实环境中通常存在多种污染物,当它们同时被微塑料吸附时,就会产生不同的吸附顺序,同时还可能发生竞争吸附和吸附抑制^[33]。有研究证实,农药滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)的存在会干扰菲(phenanthrene, PHE)在微塑料表面的吸附,且两者的吸附行为存在拮抗作用;另外, Cd^{2+} 的存在会抑制聚苯乙烯(polystyrene, PS)对广谱抗生素泰乐菌素(tylosin, TYL)的吸附,但当 Cd^{2+} 先吸附于 PS 表面时,形成的络合物又会增强 TYL 的吸附^[34]。二元复合污染物的主

要吸附机理包括静电作用、氢键作用、表面络合作用和 π - π 作用等^[32]。深入研究复合污染物在同种微塑料上的竞争吸附以及在不同微塑料之间的分配差异,可以为复合污染物的环境行为和生态风险评估提供重要依据。

对于农药或者抗生素等亲水性(极性)有机污染物分子来说,其上的含氧官能团(羧基、羟基等)以及胺基等,可以作为电子供体与土壤中的重金属(尤其是络合能力较强的 Hg、Cu、Ni 或 Cd 等)通过配位键形成重金属-有机络合物,继而通过非特异性相互作用吸附在微塑料表面^[35]。例如,针对抗生素-重金属二元污染物与老化微塑料相互作用的研究发现,Cu(II)对 CIP 具有很高的亲和力,在酸性和中性条件下,部分 Cu(II)会形成 $\text{Cu}(\text{CIP}^+)^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{CIP}^+)_2^{2+}$ 络合物,继而 Cu 就可以以 Cu(II)、 $\text{Cu}(\text{CIP}^+)^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{CIP}^+)_2^{2+}$ 3 种形式吸附在老化的微塑料表面^[36-37],但是两种络合物的存在带来的高空间位阻会影响 Cu(II)的吸附,Cu-CIP-MPs 三元复合物可以减轻 CIP^+ 竞争吸附的负面影响,由此可以看出微塑料对于复合污染物的吸附机理格外复杂,需要进行深入研究。另外,不同重金属对于抗生素在微塑料表面吸附的影响效果也不同,CIP 分别对 Cu(II) 和 Cr(VI) 在老化微塑料上的吸附产生负面影响和正面影响,对 Cu(II) 的负面影响主要可以归咎于竞争吸附和高空间位阻,对 Cr(VI) 的正面影响则主要是由于抗生素与重金属之间形成的配合物可以与老化微塑料疏水表面产生非特异性相互作用,并且抗生素可以作为老化微塑料及重金属之间的桥梁^[32]。

对于疏水性有机污染物来说,由于其本身是非极性的,分子中没有明显分离的正负电荷,因此其与重金属之间的相互作用有别于亲水性有机污染物。例如,具有苯环结构的污染物 PAHs,在其苯环的 π 键周围会形成负电势区,从而会对带有正电的重金属阳离子产生吸引,且这种吸引力的大小会随着阳离子半径的增加而减小^[38]。疏水性有机污染物与重金属离子之间的吸引基于阳离子- π 相互作用机制^[39],而重金属与微塑料之间的吸引通常也是基于静电作用^[29],因此,当体系中同时存在重金属、疏水性有机污染物

及微塑料时,相互作用机制就会受到影响。有研究发现,低浓度的 PHE 对 Cd(II) 在微塑料表面的吸附影响可以忽略,原因可能是两者在微塑料表面的吸附位点不同^[33],但也有另一种解释: Cd(II) 可以通过阳离子- π 相互作用机制形成新的吸附位点供 PHE 使用^[28, 33],从而使得 PHE 的抑制作用被削弱。

2 微塑料与其他环境污染物相互作用的影响因素

2.1 微塑料及污染物自身物化性质的影响

从官能团角度来看。首先,不同类型的聚合物对应着不同的化学组成以及不同的特征官能团,继而会造成吸附机制的差异。具有芳香结构的 PS,因具有独特的 π - π 共轭作用,对含有双键或者苯环的污染物有更高的亲和力^[40-41]。聚酰胺(polyamide, PA)和聚酰亚胺(polyimide, PI)中含有的酰胺基团也可以通过氢键与污染物发生独特相互作用^[34]。此外,极性基团(Cl)使得聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)材料整体具有较高的极性,通过对比 Cu 在不同类型塑料表面的分配系数(K_{pw})发现,Cu 在极性较高的 PVC 表面的富集度高于 PS^[42]。

微塑料的分子结构在决定其表面积和表面化学性质方面起到至关重要的作用,而这些性质反过来又会影响其吸附能力^[43]。从结晶特性角度来看,塑料作为高聚物主要由结晶区和无定形区两部分组成,结晶区一般是在晶格中规则排列的分子或分子片段,在该区域内吸收化学物质需要的能量较高,而无定形区分子一般随机排列,呈现出一种松散而灵活的结构,原子可以自由移动^[34],结合位点更易被污染物触及,往往具有更高的吸附能力^[44],因此,HOCS 的吸附通常发生在无定形区内^[45]。通常情况下,随着聚合物结晶度的提高,其对污染物的吸附效率会呈现降低的趋势^[46-47]。

根据无定形区内部的结构特点,可以进一步将其划分为玻璃态和橡胶态,玻璃态的聚合物链段具有更高的内聚力,而橡胶态的聚合物链段则表现出更大的流动性和柔韧性^[48]。当冷却到玻璃化转变温度(T_g)以下时,聚合物会由橡胶态转

变为玻璃态,玻璃态会表现出更大的 HOCs 吸附容量和更慢的解吸速度^[45]。热塑性生物降解塑料己二酸丁二醇酯 (polybutylene adipate terephthalate, PBA) 和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物 (polybutylene terephthalate, PBAT) 对于 PHE 的吸附能力是传统聚乙烯 (polyethylene, PE) 塑料的 3 倍, 是 PS 塑料的 40 倍, 其解吸能力也高于 PE 颗粒、PS 颗粒和碳质吸附剂。造成这些塑料颗粒对污染物吸附能力差异巨大的最根本原因正是橡胶态所占比例的不同^[49]。

从亲、疏水性角度来看。众所周知, 微塑料表面通常是疏水性的, 这也就决定了其表面容易吸附疏水性的有机污染物^[50]。常有文献报道, 包括 1,1-双(对氯苯基)-2,2-二氯乙烯 [1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene]、DDE、DDT、PCBs 和 PAHs 在内的多种 POPs 可吸附于微塑料表面^[46]。另外, 疏水性通常也是材料极性的体现。聚丙烯 (polypropylene, PP) 颗粒是由饱和烃单体聚合而成的, 其表面的极性与碳氢化合物溶剂十分相似^[50], 呈现极强的非极性, 因此可以通过疏水性吸附作用吸附包括 PCBs 和 DDE 在内的多种疏水性有机物, 但 PE 颗粒对 HOCs 的吸附却远不及 PP 颗粒, 其对 PCBs 的吸附量仅为 PP 颗粒的四分之一^[46]。微塑料表面的疏水性可以通过添加表面活性剂得到提高, 进而增强微塑料对更多疏水性有机污染物的吸附^[51]。而电荷分布不均匀的极性微塑料往往对极性污染物有很高的亲和力, 亲水性的抗生素就是极性污染物的典型代表^[44]。此外, 由于吸附是一个相互作用的过程, 污染物类型也会对最终吸附量产生影响, 疏水性较强的污染物会优先被分配到非极性的微塑料表面^[46]。

微塑料的形状、粒径和颜色会对其吸附能力产生影响。当塑料颗粒为球形时, 其表面积和体积的比值较小, 但当其呈现不规则形状时, 则可以提供更大的吸附面积。通常情况下, 材料的比表面积越大, 其与周围环境进行物质和能量交换所能提供的表面积就越大, 当与周围环境接触频繁时, 扩散率也就会越高。当塑料粒径小到微纳米尺度时会出现尺寸效应, 巨大的比表面积会为其其他污染物在其表面的吸附和累积提供适宜的

条件。当尺寸达到纳米级时, 量子效应会使其在宏观尺度上产生与其他污染物明显的差异^[52], 塑料颗粒的一些基本物理、化学特性将会随之发生改变^[53]。针对 1~500 μm 不同粒径聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 微塑料对抗生素左氧氟沙星 (levofloxacin, LEV) 吸附行为的研究发现, PMMA 粒径越小, 其对 LEV 的富集能力越强^[54]。在 PE 微塑料吸附 Zn^{2+} 的实验中得到了相同的结论^[55]。不仅如此, 还有研究者提到塑料颗粒的颜色也可以作为其吸附能力强弱的指征, 因为颜色通常与塑料颗粒的老化程度有关, 颜色越深表示其老化程度越严重, 则对其他有毒有害污染物的吸附量也会相应增加^[56]。

2.2 环境因素的影响

微塑料与其他环境污染物的相互作用过程并不是由单一因素决定的, 而是微塑料 (如聚合物组成、形状、比表面积、空隙率)、污染物 (如种类) 以及外界环境因素 (通过影响微塑料来影响它们之间的相互作用) 等多重要素相互作用的结果。微塑料会从其所处的任何环境中吸附污染物, 如水环境、土壤环境、空气等。不同环境条件下微塑料对污染物的吸附效果存在差异。因此, 除了复合污染物自身的性质外, 环境参数也会对微塑料-其他污染物的吸附与解吸过程产生影响。

通常关注较多的单一环境因素包括暴露时间、温度、盐度、电导率和有机质等。以温度为为例, 其对于物理吸附和化学吸附的影响是不同的。对于物理吸附过程来说, 温度上升, 范德华力变弱, 从而会导致吸附量下降; 而化学吸附过程对于温度的敏感程度较小, 在某些情况下提高温度有利于化学吸附, 但温度过高同样也会影响吸附效果。另外, 温度的改变还会影响微塑料自身的晶体结构以及污染物的溶解度和流动性^[13]。在实际情况下, 污染物在微塑料表面的吸附通常都是自发的、吸热的, 在一定范围内升高温度可以促进吸附^[20, 57]。但也有例外, 有研究发现三氯生 (triclosan, TCS) 在 PS 上的分配系数与温度没有显著关系^[58]。另外, 还有研究发现, 较小尺寸 (10 μm) 的 PE 和 PS 微塑料, 在较低温度海水中 (10 $^{\circ}\text{C}$) 才会发生对蒽 (anthracene, ANT) 和 PHE

的吸附,而较大尺寸(100 μm)的微塑料在较宽温度范围的海水中均会发生吸附过程^[51]。因此,在考察温度对吸附过程的影响时,除了要考察不同的温度区间,还需要关注不同条件对吸附过程产生的协同作用^[44]。

但在现实条件下,环境转变带来的并不是单一因素的变化。基于宏观环境条件开展的实验研究往往更贴近现实。以垃圾填埋场为例,当环境 pH 较低和离子强度较高时,增塑剂从微塑料向外界的释放就会受到阻碍,如果在中性且含有腐殖质的环境下,溶解性有机碳(DOC)的吸附会促进不溶性增塑剂的浸出和转移^[59]。当聚合物内部达到玻璃态时,增塑剂由内向外的迁移会减慢或停止^[60]。此外,还有研究者对塑料中荧光剂在不同水环境中的浸出行为进行了研究,结果表明,水环境的改变会引起温度、pH、离子强度及水动力等多重因素的同时改变,并且荧光在碱水、盐水、海水、西湖、河流和湿地中的检出量依次降低。该结论更加具有现实指导意义。另一项研究对比了真实海水环境和模拟淡水环境中 PMMA 对 LEV 的吸附能力,结果发现,海水环境对吸附过程产生明显抑制,吸附量仅为淡水环境的 14.5%,其中盐度、离子强度和腐殖酸等环境因素的改变均对吸附过程造成了影响^[54]。

消费后的塑料制品、塑料垃圾以及微纳米塑料在环境中经过一段时间的老化后,通常会伴随着一定程度的降解发生,而老化过程也涉及多重环境因素的改变。微塑料表面特性和孔隙率对其吸附金属的行为起着关键作用。在经历光氧化和水解后,微塑料的性质会发生改变。一方面,其表面形貌会发生改变,表面粗糙度和比表面积增加,当产生更多空穴时,空隙率也随之增加。另一方面,随着塑料表面氧化程度不断加深,其表面的官能团也会发生改变^[61]。环境条件影响下微塑料自身物化性质的改变均为其与环境污染物之间的相互作用提供了条件。有研究证实,微塑料颗粒表面的重金属含量可高出周围海水 800 倍,由此可见,微塑料具有很强的污染物吸附能力,随着老化程度加深,表面阴离子和活性中心不断增加,其上的重金属积累量也会因此持续增加^[42, 62]。这是因为老化的微塑料颗粒

降解程度相对较高,表面反应性能较高,表面附着的一定量有机物会使其吸附能力得到进一步增强^[63-64]。虽然老化会增加微塑料表面的静电作用,但是也会削弱表面的疏水性 π - π 相互作用^[51]。老化导致的塑料表面亲水性的增加,可能会增强微塑料的毒性^[65]。

除了以上提及的环境因素会对微塑料与其他污染物的相互作用产生影响外,还有一些容易被忽略的因素需要引起重视。例如,微塑料表面如果有水团的形成会影响其表面的亲、疏水性,从而减少其对污染物的吸附^[32]。如果所处环境中存在水交换,会对吸附量产生影响。有研究证实,在有水交换的条件下,PVC 对于 Cu 和 Zn 的吸附量相较于无水交换条件时急剧增加,但 PS 颗粒中的 Zn 浓度,没有因环境条件的改变而产生明显差异,这就使得 Cu 和 Zn 在 PVC 中的最大浓度均高于在 PS 颗粒中的浓度^[25]。此外,在环境中存在一定时间的微塑料,表面通常会被微生物所定殖,随着定殖的微生物越来越多,表面就会形成一层生物膜,被称为“塑料际”(plastisphere)^[66]。生物膜的存在会令微塑料对环境其他污染物的吸附作用增强,主要是因为被微生物定殖的基质具有更多的氧化官能团和更大的比表面积^[67]。另外,矿物性质的凝聚体(如塑料表面的淤泥或者粘土等物质)可以增强其他环境污染物在微塑料表面的吸附。有研究发现,粘土颗粒更适宜微生物定殖,定殖的微生物会进一步加强其对 Pb^{2+} 的吸附,所以,微塑料表面附着粘土会进一步增强其对污染物的吸附能力^[67]。

3 复合污染物的生物效应

3.1 微塑料的载体效应

塑料一直被认为是生化惰性材料,因为分子尺寸较大,无法穿过细胞膜,因此无法与内分泌系统发生相互作用,但其携带的小分子化学物质($\text{MW}<1000$)可以渗透到细胞中,与具有重要生物学功能的分子发生化学作用,继而破坏内分泌系统^[45]。因此,微塑料充当了将环境中的污染物转移到生物体内的重要载体,同时,生物的摄食行为是微塑料复合污染物进入生物体的主要途径之一^[68-70]。目前,估计约有 1500 个物种会摄食

塑料^[71],而这一数字在未来的几十年可能还会增加^[72-73]。微塑料和有机污染物引起的综合生态效应不容忽视^[74]。

尽管有研究证明微塑料的摄入量与动物组织中的污染物浓度水平呈正相关关系,但微塑料携带有毒有害物质进入生物体后,这些污染物是否很快地解吸并转移到生物体内才是应该关注的重点^[75]。有研究发现,暴露在含有浓度为5%(w/w)的菲、四溴联苯醚、三氯生污染的塑料的沉积物中10 d后,沙蚕组织中的污染物浓度显著高于沉积物中的浓度,这为污染物从塑料向生物体转移提供了证据。另外,这一现象也有可能如分配平衡机制所描述的那样,由于生物体中污染物的浓度与其周围环境(如水、沉积物、土壤)达到平衡,所以污染物在生物组织中积聚^[45]。像沙蚕这些无脊椎动物(低营养层级动物)具有被动吸收污染物的潜力,吸收可能通过皮肤和肠道发生,但最终生物体中的污染物浓度都会与其所处环境达到平衡。在另外的沙蚕暴露实验中,用分配平衡模型获得的PHE在塑料上的分配系数(K_d)比沉积物高出3个数量级,当在沙质沉积物(含PHE)中添加干净的PE时,PE充当了吸附材料,降低了其他相(包括有机体)的平衡浓度,预估可以使沙蚕组织中PHE的含量减少13%,但如果生物摄食了这些塑料,污染物最终也会转移到生物体内^[74]。根据计算,只向沙质沉积物中添加 1 mg/cm^3 PHE污染的PE时,沙蚕组织中PHE的浓度大约会增加80%。对于其他可溶性有机污染物如PCBs,也已有研究证明其在大海鸥体内脂肪层中的浓度与摄食微塑料的总量呈显著正相关关系,这种相关性支持了微塑料介导的污染物向生物体内转移^[76-77]。值得注意的是,纳米塑料对污染物向生物体内迁移过程的强化作用受到解吸滞后和化合物极性的影响,即非极性和弱极性化合物有影响,极性化合物无显著影响^[78]。

3.2 复合污染物的生物毒性效应

生物毒性效应通常用来描述一种或者多种有毒有害物质对生物体的负面效应或者影响。在一般情况下,这种效应具体表现为生理功能的损害、生长发育的阻碍,甚至是死亡。生物毒性

效应的强弱通常与污染物的类型、剂量和暴露时间等因素有关。不同种类的生物,对同一类型污染物的敏感程度和反应可能有所不同,这也是生物毒性效应的一个重要特点。微塑料复合污染物包含微塑料在内的多种污染物,其对生物体产生的联合毒性效应较一般常规污染物的毒性效应更复杂,而这种毒性效应的复杂性主要源于不同污染物之间相互作用的结果^[79]。

与其他环境污染物相比,微塑料被认为是相对惰性的,单纯微塑料带来的影响大多与其造成的物理损害有关。曾有研究证实,无添加剂的塑料颗粒不会产生毒性效应,而塑料中可浸出的化学物质,尤其是重金属,在生物体内的解吸会影响幼虫原肠胚的形成,在模拟的蚯蚓肠道中,PE微塑料上 Zn^{2+} 的解吸率高达59.9%^[80]。值得注意的是,重金属在微塑料表面的吸附属于一种界面过程,具有可逆性,也就是说,微塑料不仅可以从环境中吸附重金属,同时还会向环境中或生物体内释放重金属,当处于胃部的酸性环境中,金属从塑料上的解吸会大大增强^[45]。在模拟生物肠道的环境下,污染物的解吸速度可以达到海水环境下的30倍^[81],且复合污染物的肠毒性与微塑料的尺寸、形态、聚合物类型以及吸附的污染物类型等因素均具有相关性^[82-83]。

更重要的是,当这些污染物与微塑料共同暴露后会增强其生物利用度和生物负面影响,引发更加严重的生物分子、组织学、细胞学和行为变化,故而被研究者们形象地称为“特洛伊木马效应”^[84-85]。共同暴露对生物个体产生的具体影响取决于复合污染物的组成以及单个污染物的毒性作用机制^[86],但由于生物富集效应,复合污染物最终也可能对整个食物链产生影响^[53, 81]。吸附在微塑料颗粒上的重金属具有很高的生物可利用性^[87],虽然微塑料-重金属复合污染物的摄入不会引起生物急性中毒,但经过生物放大效应和经年累月的接触,可能会引发慢性中毒效应^[87-88]。

已有一些研究者针对复合污染物在不同生物体内的共同暴露进行了相关实验,结果表明,共同暴露会引起相较单独暴露更加严重的物理损伤、氧化损伤、炎症、肠道微生物群落改变(如

有益菌减少、潜在致病微生物增加、菌群紊乱)以及更高的有毒物质积累量,甚至会影响基因表达^[82, 89-92]。但是也有研究得出了相反的结论^[93-95],即共同暴露后生物组织中的有毒有害物质浓度显著低于单独暴露,或者缓解了其对生物的不利影响。在斑马鱼暴露实验中,研究人员发现,经PE微塑料(PE-MPs)与9-硝基蒽(9-Nitroanthracene, 9-NAnt)共同暴露后,9-NAnt在斑马鱼体内的积累程度显著降低,但是在实验的第7d表现出较强的毒性^[96]。因此,我们需要注意,共同暴露对生物的毒害低于单独暴露也可能是延迟作用造成的假象。鉴于实验所采用的受试动物模型、暴露时间以及所使用材料等因素的不同,共同暴露实验所获得的结果不应一概而论。

总而言之,污染物从塑料到生物的转移是一个复杂的现象,依赖于各种过程。对于许多营养水平较低的生物来说,从塑料中吸收污染物的程度取决于与周围环境的平衡分配。此外,该过程还可以通过污染物在生物体内的主动解吸得到促进。对于高营养级生物来说,“生物放大”效应的存在使得污染物从塑料转移到生物体内的过程更为复杂。

4 复合污染物的正面效应

微塑料与其他环境污染物的相互作用产生的并不都是负面影响。即使是普遍被认为有害的微塑料,在特定环境和条件下,也可能对其他形式的环境污染产生一定的“缓解”作用^[97]。从另一个角度看,如果环境中的微塑料能够被及时回收,吸附于其上的其他环境污染物则可以被一同带离环境,此时微塑料就充当了“吸附材料”的角色。在土壤吸附实验中,微塑料和重金属砷(As)被添加到我国12个省份不同理化性质的农田土壤中,结果显示,微塑料在吸附As的过程中,伴随着含氧官能团的电子损失,并且这一过程受到土壤阳离子交换能力(CEC)的影响^[98]。因为As在微塑料表面的吸附是化学过程(不可逆吸附),所以已经被吸附到微塑料表面的As很难发生解吸。

同时,已有研究发现微塑料可以在一定程度上促进其他环境污染物的降解。在微生物电场

的影响下,土壤中聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)和PVC微塑料(PVC-MPs)的存在会改变TC分子轨道分布,进而促进TC的水解反应和降解^[99]。此外,微塑料还有助于减轻其他污染物对环境的负面影响。PS微塑料(PS-MPs)已被证实能够缓解抗生素磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SMZ)对土壤微生物群落多样性、组成和结构的不利影响。就生物毒性而言,尽管纳米铜和PVC-MPs均会被骨条藻(*Skeletonema Costatum*)吸附并抑制其生长,但当PVC-MPs和纳米铜共同暴露时,PVC-MPs可吸附一定量的铜离子形成聚集体,从而降低纳米铜对骨条藻的毒性^[100]。总的来说,这些研究为我们系统评价微塑料与有机污染物之间的环境行为关系提供了全新的视角。

5 展望

环境中的塑料尤其是微塑料扮演着运输媒介和环境污染物的潜在来源的双重角色。微塑料复合污染物产生危害的时间之长、波及范围之广及影响程度之深值得研究者们格外关注,其现实意义远大于微塑料及其他污染物本身。目前,研究者们对微塑料和上述提及的其他环境污染物已经分别有了比较深入的了解,但却对真实环境中老化微塑料同其他污染物的相互作用以及复合污染物的联合毒性效应知之甚少。现实情况下,复合污染物对生物和环境的影响极为复杂,微塑料和其他环境污染物的类型、物化性质以及环境因素均会对两者的相互作用产生影响,复合污染的毒性研究也会随着受试物种的不同而在以上影响因素的基础上产生更多其他的可能。结合上述分析,提出如下展望:

(1)微塑料与其他环境污染物的相互作用有待深入探索,未来的研究应着重关注微塑料对其他环境污染物的吸附机制,并以此为基础对各类吸附作用的贡献率进行深入探究。

(2)目前对微塑料与其他环境污染物的相互作用研究主要聚焦于淡水和海水环境,而对陆地土壤及海洋沉积物的研究较少。未来的研究应该首先明确复合污染物的环境归趋,以复合污染的“汇”为主要研究区域,不断增加污染物种

类,同时开展更加具有针对性的联合毒性研究(如底栖海洋生物),以填补目前研究存在的空白。

(2)目前实验研究中使用的污染物浓度水平普遍高于真实环境,为了更好地反映现实条件下不同复合物污染物的毒性阈值,规避延迟作用的影响,还应开展微塑料复合污染物的低剂量、长期暴露实验;在研究复合污染物的生物有效性以及对生物生长、繁殖影响的基础上,还应深入研究其分子和细胞效应,以便更加科学地对复合污染物的生态效应进行评价。

(3)微生物作为环境中关键元素生物地球化学循环的驱动力,在污染物降解方面扮演重要角色。因此,未来的研究十分有必要深入探究环境微生物与微塑料复合污染物的相互作用,为复合污染物的原位降解提供理论依据及数据支撑。

(4)利用大数据、元分析及机器学习等先进数据分析手段,整合目前现有的与微塑料复合污染物毒理学数据相关的研究,全面分析、探讨微塑料与其他环境污染物的相互作用,同时合理预测复合污染物对生物体及环境等可能造成的潜在影响。

参考文献:

- [1] RANGEL-BUITRAGO N, NEAL W, WILLIAMS A. The plasticene: time and rocks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 185: 114358.
- [2] WANG L W, BANK M S, RINKLEBE J, et al. Plastic-rock complexes as hotspots for microplastic generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(17): 7009-7017.
- [3] Plastics Europe. Plastics - the facts 2022[R]. Belgium: Plastics Europe, 2022.
- [4] OECD. Global plastics outlook: economic drivers, environmental impacts and policy options[M]. OECD, 2022.
- [5] 宋天文,陈曲,段杉杉,等.中国近岸区域微塑料污染的研究进展[J].*中国环境科学*, 2023: 1-17.
- [6] NAKASHIMA E, ISOBE A, KAKO S, et al. The potential of oceanic transport and onshore leaching of additive-derived lead by marine macro-plastic debris[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 107(1): 333-339.
- [7] TANG Y, FAN K Q, HERATH I, et al. Contribution of free hydroxyl radical to the formation of micro(nano)plastics and release of additives during polyethylene degradation in water[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 337: 122590.
- [8] KEDZIERSKI M, D'ALMEIDA M, MAGUERESSE A, et al. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 684-694.
- [9] MAES T, PRESTON-WHYTE F, LAVELLE S, et al. A recipe for plastic: expert insights on plastic additives in the marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 196: 115633.
- [10] LUO H W, LIU C Y, HE D Q, et al. Effects of aging on environmental behavior of plastic additives: migration, leaching, and ecotoxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 849: 157951.
- [11] COSTA J P D, AVELLAN A, MOUNEYRAC C, et al. Plastic additives and microplastics as emerging contaminants: mechanisms and analytical assessment[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 158: 116898.
- [12] TOWN R M, VAN LEEUWEN H P, BLUST R. Biochemical features of metal ions bound by micro- and nano-plastics in aquatic media[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 627.
- [13] 李明媛,陈启晴,刘学敏,等.微塑料吸附有机污染物的研究进展[J].*环境化学*, 2022, 41(4): 1101-1113.
- [14] LI J, ZHANG K N, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 460-467.
- [15] CHIOU C T, FREED V H, SCHMEDDING D W, et al. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(5): 475-478.
- [16] LEE H, SHIM W J, KWON J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 1545-1552.
- [17] HUANG W H, CHEN B L. Interaction mechanisms of organic contaminants with burned straw ash charcoal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(10): 1586-1594.
- [18] CHEN B L, JOHNSON E J, CHEFETZ B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6138-6146.
- [19] AUTA H S, EMENIKE C U, FAUZIAH S H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions[J]. *Environment International*, 2017, 102: 165-176.
- [20] DONG X F, ZHENG M G, QU L Y, et al. Sorption of tonalide, musk xylene, galaxolide, and musk ketone by microplastics of polyethylene and polyvinyl chloride[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 144: 129-133.
- [21] YU Y M, MO W Y, LUUKKONEN T. Adsorption be-

- haviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics - a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 797: 149140.
- [22] SHEN X C, LI D C, SIMA X F, et al. The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column[J]. *Environmental Research*, 2018, 166: 377-383.
- [23] LIU G Z, ZHU Z L, YANG Y X, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 26-33.
- [24] European Commission, Directorate-General for Research and Innovation. Environmental and health risks of microplastic pollution[M]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019.
- [25] RODRIGUES J P, DUARTE A C, SANTOS-ECHEANDIA J. Interaction of microplastics with metal(oid)s in aquatic environments: what is done so far?[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 6: 100072.
- [26] ASHTON K, HOLMES L, TURNER A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(11): 2050-2055.
- [27] SANTOS-ECHEANDÍA J, RIVERA-HERNÁNDEZ J R, RODRIGUES J P, et al. Interaction of mercury with beached plastics with special attention to zonation, degradation status and polymer type[J]. *Marine Chemistry*, 2020, 222: 103788.
- [28] GAO F L, LI J X, SUN C J, et al. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 144: 61-67.
- [29] ZOU J Y, LIU X P, ZHANG D M, et al. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126064.
- [30] COBELO-GARCIA A, TURNER A, MILLWARD G E, et al. Behaviour of palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) in artificial and natural waters: influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 585(2): 202-210.
- [31] FU Q M, TAN X F, YE S J, et al. Mechanism analysis of heavy metal lead captured by natural-aged microplastics[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128624.
- [32] ZHOU Z Q, SUN Y R, WANG Y Y, et al. Adsorption behavior of Cu(II) and Cr(VI) on aged microplastics in antibiotics-heavy metals coexisting system[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132794.
- [33] SUN B B, HU Y A, CHENG H F, et al. Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: kinetics and molecular-size dependence of diffusion[J]. *Water Research*, 2019, 151: 215-225.
- [34] 陈雅兰, 孙可, 高博. 微塑料吸附机制研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2271-2287.
- [35] 李婉怡, 於维维, 余琼阳, 等. 土壤重金属-有机物复合污染环境效应与修复技术研究进展[J]. *土壤*, 2023, 55(3): 453-463.
- [36] XU X M, LIU Y X, WANG T, et al. Co-adsorption of ciprofloxacin and Cu(II) onto titanate nanotubes: speciation variation and metal-organic complexation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 292: 111375.
- [37] MA J, XIONG Y C, DAI X H, et al. Coadsorption behavior and mechanism of ciprofloxacin and Cu(II) on graphene hydrogel wetted surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122387.
- [38] DOUGHERTY D A. The cation- π interaction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(4): 885-893.
- [39] TAO Y Q, XUE B, YANG Z, et al. Effects of metals on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 719-726.
- [40] WANG X L, LU J L, XU M G, et al. Sorption of pyrene by regular and nanoscaled metal oxide particles: influence of adsorbed organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7267-7272.
- [41] ZHANG X J, ZHENG M G, YIN X C, et al. Sorption of 3, 6-dibromocarbazole and 1, 3, 6, 8-tetrabromocarbazole by microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 138: 458-463.
- [42] BRENNECKE D, DUARTE B, PAIVA F, et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, 178: 189-195.
- [43] YU F, LI Y, HUANG G Q, et al. Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127650.
- [44] KUANG B, CHEN X H, ZHAN J N, et al. Interaction behaviors of sulfamethoxazole and microplastics in marine condition: focusing on the synergistic effects of salinity and temperature[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 259: 115009.
- [45] TEUTEN E L, SAQUING J M, KNAPPE D R U, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2027-2045.
- [46] MATO Y, ISOBE T, TAKADA H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine envi-

- ronment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 318-324.
- [47] KARAPANAGIOTI H K, KLONTZA I. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece)[J]. *Marine Environmental Research*, 2008, 65(4): 283-290.
- [48] BILLMEYER JR F W. *Polymer science and materials*, A. V. Tobolsky and H. F. Mark, Eds., Wiley-Interscience, a division of John Wiley & Sons, New York, 1971.404 pp. \$21.50[J]. *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Letters*, 1972, 10(6): 485-486.
- [49] ZUO L Z, LI H X, LIN L, et al. Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly(butylene adipate co-terephthalate) microplastics[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 25-32.
- [50] RICE M R, GOLD H S. Polypropylene as an adsorbent for trace organics in water[J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(8): 1436-1440.
- [51] SØRENSEN L, ROGERS E, ALTIN D, et al. Sorption of PAHs to microplastic and their bioavailability and toxicity to marine copepods under co-exposure conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113844.
- [52] FARRÉ M, BARCELÓ D. Chapter 1 - Introduction to the analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2012, 59: 1-32.
- [53] HU L H, ZHAO Y, XU H Y. Trojan horse in the intestine: a review on the biotoxicity of microplastics combined environmental contaminants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129652.
- [54] 陈经纶, 李 焯, 黄国琼, 等. 不同粒径海洋微塑料对左氧氟沙星的吸附行为研究[J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(3): 331-340.
- [55] 鲁栋梁, 段 克, 谢铭梅, 等. 海水环境因子对聚乙烯微塑料吸附锌离子行为的影响研究[J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(3): 348-355, 364.
- [56] FISNER M, MAJER A, TANIGUCHI S, et al. Colour spectrum and resin-type determine the concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1/2): 323-330.
- [57] TANG S, LIN L J, WANG X S, et al. Interfacial interactions between collected nylon microplastics and three divalent metal ions (Cu(II), Ni(II), Zn(II)) in aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123548.
- [58] LI Y D, LI M, LI Z, et al. Effects of particle size and solution chemistry on triclosan sorption on polystyrene microplastic[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 308-314.
- [59] BAUER M J, HERRMANN R, MARTIN A, et al. Chemo-dynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates[J]. *Water Science & Technology*, 1998, 38(2): 185-192.
- [60] EJLERTSSON J, KARLSSON A, LAGERKVIST A, et al. Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste - a landfill simulation reactor study[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(4): 949-960.
- [61] 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.
- [62] WANG F, WONG C S, CHEN D, et al. Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review[J]. *Water Research*, 2018, 139: 208-219.
- [63] OGATA Y, TAKADA H, MIZUKAWA K, et al. International pellet watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(10): 1437-1446.
- [64] ENDO S, TAKIZAWA R, OKUDA K, et al. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(10): 1103-1114.
- [65] 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.
- [66] ZETTLER E R, MINCER T J, AMARAL-ZETTLER L A. Life in the "plastisphere": microbial communities on plastic marine debris[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7137-7146.
- [67] LIU P, DAI J M, LIU J X, et al. Microplastics exhibit lower carrying effects on the bioaccessibility and cytotoxicity of lead than montmorillonite clay particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132350.
- [68] ZHAO J, LAN R Y, WANG Z Y, et al. Microplastic fragmentation by rotifers in aquatic ecosystems contributes to global nanoplastic pollution[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023.
- [69] LI B W, LIANG W W H, LIU Q X, et al. Fish ingest microplastics unintentionally[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(15): 10471-10479.
- [70] MA C Z, CHEN Q Q, GAO Z, et al. Diel pattern of microplastic residues in zebrafish[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(44): 16779-16787.

- [71] SANTOS R G, MACHOVSKY-CAPUSKA G E, ANDRADES R. Plastic ingestion as an evolutionary trap: toward a holistic understanding[J]. *Science*, 2021, 373(6550): 56-60.
- [72] BORRELLE S B, RINGMA J, LAW K L, et al. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution[J]. *Science*, 2020, 369(6510): 1515-1518.
- [73] SAVOCA M S, MCINTURF A G, HAZEN E L. Plastic ingestion by marine fish is widespread and increasing[J]. *Global Change Biology*, 2021, 27(10): 2188-2199.
- [74] TEUTEN E L, ROWLAND S J, GALLOWAY T S, et al. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7759-7764.
- [75] 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.
- [76] LIANG B X, ZHONG Y Z, HUANG Y J, et al. Underestimated health risks: polystyrene micro- and nanoplastics jointly induce intestinal barrier dysfunction by ROS-mediated epithelial cell apoptosis[J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2021, 18(1): 20.
- [77] 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.
- [78] LIU J, MA Y N, ZHU D Q, et al. Polystyrene nanoplastics-enhanced contaminant transport: role of irreversible adsorption in glassy polymeric domain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2677-2685.
- [79] SØFTELAND L, EIDE I, OLSVIK P A. Factorial design applied for multiple endpoint toxicity evaluation in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) hepatocytes[J]. *Toxicology in Vitro*, 2009, 23(8): 1455-1464.
- [80] HODSON M E, DUFFUS-HODSON C A, CLARK A, et al. Plastic bag derived-microplastics as a vector for metal exposure in terrestrial invertebrates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4714-4721.
- [81] BAKIR A, ROWLAND S J, THOMPSON R C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 16-23.
- [82] YAN W, HAMID N, DENG S, et al. Individual and combined toxicogenetic effects of microplastics and heavy metals (Cd, Pb, and Zn) perturb gut microbiota homeostasis and gonadal development in marine medaka (*Oryzias melastigma*)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122795.
- [83] QIN J, XIA P F, YUAN X Z, et al. Chlorine disinfection elevates the toxicity of polystyrene microplastics to human cells by inducing mitochondria-dependent apoptosis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127842.
- [84] ZHANG Y Y, GOSS G G. The "Trojan Horse" effect of nanoplastics: potentiation of polycyclic aromatic hydrocarbon uptake in rainbow trout and the mitigating effects of natural organic matter[J]. *Environmental Science:Nano*, 2021, 8(12): 3685-3698.
- [85] MENÉNDEZ-PEDRIZA A, JAUMOT J, BEDIA C. Lipidomic analysis of single and combined effects of polyethylene microplastics and polychlorinated biphenyls on human hepatoma cells[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126777.
- [86] BHAGAT J, NISHIMURA N, SHIMADA Y. Toxicological interactions of microplastics/nanoplastics and environmental contaminants: current knowledge and future perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 123913.
- [87] HOLMES L A. Interactions of trace metals with plastic production pellets in the marine environment[D]. Plymouth: University of Plymouth, 2013.
- [88] VAN FRANEKER J A, BLAIZE C, DANIELSEN J, et al. Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar *Fulmarus glacialis* in the North Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2609-2615.
- [89] LU K, QIAO R X, AN H, et al. Influence of microplastics on the accumulation and chronic toxic effects of cadmium in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 514-520.
- [90] ZHANG Y, WOLOSKER M B, ZHAO Y P, et al. Exposure to microplastics cause gut damage, locomotor dysfunction, epigenetic silencing, and aggravate cadmium (Cd) toxicity in *Drosophila*[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140979.
- [91] MONTERO D, RIMOLDI S, TORRECILLAS S, et al. Impact of polypropylene microplastics and chemical pollutants on European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) gut microbiota and health[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 805: 150402.
- [92] HUANG W T, YIN H, YANG Y Y, et al. Influence of the co-exposure of microplastics and tetrabromobisphenol A on human gut: Simulation in vitro with human cell Caco-2 and gut microbiota[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146264.
- [93] YANG Y, XU G H, YU Y. Microplastics impact the accumulation of metals in earthworms by changing the gut bacterial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154848.
- [94] WANG H T, MA L, ZHU D, et al. Responses of earthworm *Metaphire vulgaris* gut microbiota to arsenic and nanoplas-

- tics contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150279.
- [95] WANG H T, DING J, XIONG C, et al. Exposure to microplastics lowers arsenic accumulation and alters gut bacterial communities of earthworm *Metaphire californica*[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 110-116.
- [96] ZHANG J H, MENG H, KONG X C, et al. Combined effects of polyethylene and organic contaminant on zebrafish (*Danio rerio*): accumulation of 9-nitroanthracene, biomarkers and intestinal microbiota[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 277: 116767.
- [97] ZHANG H Y, PAP S, TAGGART M A, et al. A review of the potential utilisation of plastic waste as adsorbent for removal of hazardous priority contaminants from aqueous environments[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113698.
- [98] CHEN H W, ZHANG X, JI C N, et al. Physicochemical properties of environmental media can affect the adsorption of arsenic (As) by microplastics[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 338: 122592.
- [99] WANG K, YANG S D, YU X, et al. Effect of microplastics on the degradation of tetracycline in a soil microbial electric field[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132313.
- [100] XU M L, DU W C, AI F X, et al. Polystyrene microplastics alleviate the effects of sulfamethazine on soil microbial communities at different CO₂ concentrations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125286.
- (本文编辑: 胡莹莹)

~~~~~

(上接第 185 页)

- [180] LI X, LUO J W, HAN C L, et al. Nanoplastics enhance the intestinal damage and genotoxicity of sulfamethoxazole to medaka juveniles (*Oryzias melastigma*) in coastal environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 894: 164943.
- [181] LIU M J, YU X W, YANG M Y, et al. The co-presence of polystyrene nanoplastics and ofloxacin demonstrates combined effects on the structure, assembly, and metabolic activities of marine microbial community[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132315.
- [182] ROWLANDS E, GALLOWAY T, COLE M, et al. The effects of combined ocean acidification and nanoplastic exposures on the embryonic development of Antarctic krill[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8: 709763.
- [183] MANNO C, PECK L V, CORSI I, et al. Under pressure: Nanoplastics as a further stressor for sub-Antarctic pteropods already tackling ocean acidification[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 174: 113176.
- [184] REN Y D, JIA Z H, LIU Y J, et al. Elevated pCO<sub>2</sub> alleviates the toxic effects of polystyrene nanoparticles on the marine microalga *Nannochloropsis oceanica*[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 895: 164985.
- [185] LEE Y H, KIM M S, LEE Y, et al. Nanoplastics induce epigenetic signatures of transgenerational impairments associated with reproduction in copepods under ocean acidification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 449: 131037.
- [186] WANG X, ZHANG T Y, ZHANG Q Q, et al. Different patterns of hypoxia aggravate the toxicity of polystyrene nanoplastics in the mussels *Mytilus galloprovincialis*: environmental risk assessment of plastics under global climate change[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151818.
- [187] WANG X, ZHANG Q Q, ZHANG T Y, et al. Evaluation of antioxidant capacity and digestive enzyme activities in *Mytilus galloprovincialis* exposed to nanoplastics under different patterns of hypoxia[J]. *Marine Environmental Research*, 2023, 183: 105849.
- ( 本文编辑: 胡莹莹 )