

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2019.06.018

我国淡水中微塑料的污染现状及生物效应研究

包旭辉^{1,2},闫振华^{1,2},陆光华^{1,2}

(1. 河海大学环境学院,江苏南京 210098;

2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏南京 210098)

摘要:介绍了我国淡水环境中微塑料的污染现状和赋存特征,阐述了复杂环境介质中化学消解等前处理方法和光谱分析等定性技术在分析微塑料污染特征中的重要作用,进一步研究了微塑料污染对浮游生物、底栖动物和鱼类等水生生物的毒性效应。结果显示,我国淡水水体的微塑料污染形势严峻,需深入研究微塑料的分析方法和生物效应及作用机制,尽快加强淡水水体的防治和监管工作。

关键词:微塑料;淡水环境;赋存;前处理;生物效应

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2019)06-0115-09

Study on pollution status and biological effect of microplastics in fresh water of China // BAO Xuhui^{1,2}, YAN Zhenhua^{1,2}, LU Guanghua^{1,2} (1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This paper introduces the pollution status and occurrence characteristics of microplastics in freshwater environment in China, expounds the important role of pretreatment methods such as chemical digestion and qualitative techniques such as spectral analysis in analyzing the pollution characteristics of microplastics, and further studies the toxic effects of microplastics on plankton, benthos, fish and other aquatic organisms. The results show that the situation of microplastic pollution in freshwater of China is serious. It is necessary to study the analytical methods and biological effect and mechanism of microplastics, and strengthen the prevention and control of freshwater as soon as possible.

Key words: microplastics; freshwater environment; occurrence; pretreatment; biological effect

塑料制品由于重量轻、成本低、耐用易塑形、隔热绝缘等特性被广泛应用于日常生活,但随着塑料产量的增长,塑料废物的监管不善和随意填埋、丢弃引发的环境问题也愈发严重^[1-2]。其中,粒径小于5 mm的塑料微粒被称为微塑料,这类塑料通常由个人护理产品、喷砂介质、树脂颗粒、合成纤维或大型塑料制品破裂中产生^[3-4],且广泛分布在世界范围内的海洋、河流、湖泊、水库等水环境介质中。微塑料能通过摄食等多种路径对浮游生物、底栖生物和鱼类等水生生物的生长和繁殖产生不利影响^[5],被称为水体环境的PM2.5,已经成为一种新兴污染物并受到学者和公众的关注。《Nature》和《Science》等杂志多次发文关注海洋微塑料的研究进展,呼吁人们重视水体环境中的微塑料污染及其危害^[6-8]。海洋

作为微塑料污染的集中地,其中约80%来自内陆,河流汇集成为微塑料进入海洋的主要途径之一^[9]。淡水环境中的微塑料污染自2013年被首次报道后,相关研究已经开展起来^[10]。我国作为最大的塑料生产和使用国,内陆淡水环境中的微塑料污染研究刻不容缓。本文针对我国淡水环境中微塑料赋存情况、环境介质中微塑料的分析方法以及生物效应进行探讨,以期推进我国淡水环境中微塑料污染的研究。

1 微塑料研究的分析方法

微塑料研究的分析方法主要包括采样、前处理、定性分析和定量分析等步骤。其中水样采集一般采用拖网和现场大水量分离法,沉积物多用箱形抓斗或直接铲取,生物样则主要通过解剖分离肝、鳃、肠

基金项目:国家自然科学基金(51509071);中央高校基本科研业务费专项(2018B15114)

作者简介:包旭辉(1995—),男,硕士研究生,研究方向为水体复合污染。E-mail: bxh0707@hhu.edu.cn

通信作者:闫振华,副教授。E-mail: hwahuer@hhu.edu.cn

等组织部位获得。前处理方法主要包括分离和消解,其中分离一般采用密度分离法,消解一般采用生化消解法去除样品中的有机质。热解-气相色谱耦合质谱法、傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)和拉曼光谱法(RS)则是目前常用的微塑料定性分析技术^[11]。

1.1 微塑料的前处理方法

微塑料的密度是影响其在水体中分布和生物利用率的主要因素。饱和 NaCl 溶液(1.20 g/cm^3)通常是分离环境样本中微塑料的首选解决方案。为了得到密度大于 1.20 g/cm^3 的塑料颗粒,部分学者采用密度较高的 ZnCl_2 、 NaI 等溶液,但存在环境污染和经济成本问题。Li 等^[12]基于密度梯度开发了一种简单快速测量微塑料的方法,利用乙醇-水-碘化钠体系($0.8 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$)观察微塑料在密度梯度溶液中的浮沉情况,不仅可以测定微塑料的密度,还可以简单判别微塑料的类型。

为了消除生物有机质和无机粉尘对观察微塑料的干扰,需要对初步得到的微塑料样品消化提纯。

一般采用化学消解法提取环境中的微塑料,其关键在于消解试剂是否对各种微塑料聚合物类型造成破坏(表1、表2)。对于生物组织,Enders 等^[13]验证了国际海洋考察理事会提出的硝酸和高氯酸的消解方案,发现混合酸试剂对鱼体内几种常见的微塑料都造成了极强的破坏,特别是对聚酰胺(PA)和聚氨酯(PU),但 30% 稀释的 1:1 的 KOH:NaClO 碱性消解液却可以在保护微小塑料颗粒的同时去除有机组织。此外,NaOH 碱性消解体系对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、高密度聚乙烯(HDPE)等塑料材质的影响也很轻微^[14]。10% KOH 在 60°C 下消解 24 h 被认为是提取生物样品中微塑料的最佳方案,其一方面能有效消解生物组织,另一方面对除醋酸纤维素外的其他聚合物没有明显影响^[15];这一结论也得到丁金凤等^[16]的支持,他们发现 KOH 消解体系处理时间短,消解彻底且回收率高。而对于污泥和沉积物等复杂环境基质,Fenton 试剂法($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$)被认为是最优的消解方案,

表 1 水生生物体内提取微塑料的化学消解法

消解试剂	消解步骤	消解效果	是否破坏粒子	是否温度超过 60°C	参考文献来源
4:1 的 69% HNO_3 和 70% HClO_4	每克样品加入 5 mL 混合酸试剂消解 5 h, 后在 80°C 下加热 10 min	PA、PU 和轮胎橡胶均完全溶解	是	Enders 等 ^[13]	
100% KOH(饱和)	每克样品加入 5 mL 试剂, 超声 15 min, 后 2 h 振荡	有棕色黏液, 无大块组织残留	轻微分解	否	Enders 等 ^[13]
30% NaClO	每克样品加入 5 mL 试剂, 超声 15 min, 后 2 h 振荡	乳状溶液, 组织未消解	无明显影响	否	Enders 等 ^[13]
30% 的 1:1 KOH: NaClO 混合液	每克样品加入 5 mL 试剂, 超声 15 min, 后 2 h 振荡	少量泡沫, 组织完全消解	无明显影响	否	Enders 等 ^[13]
1 mol/L NaOH 和 5 g/L SDS(十二烷基硫酸钠)	每克样品加入 10 mL NaOH 和 5 mL SDS, 50°C 下 24 h 再后振荡孵化 24 h	PET 质量发生轻微变化	否	Budimir 等 ^[14]	
10% KOH	在 60°C 下消解 24 h	组织消解良好, 无剩余颗粒	乙酸纤维素(CA)轻微降解	否	Dehaut 等 ^[15]
10 mol/L 的 KOH	在 60°C 下消解 24 h		PC 完全降解; CA 和 PET 部分降解	否	Dehaut 等 ^[15]
0.27 mol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0.24 mol/L 的 NaOH	在 65°C 下消解 24 h	存在小的碎片组织	CA 几乎完全降解	是	Dehaut 等 ^[15]
30% H_2O_2 (60°C)	超声 5 min, 在 60°C 的振荡培养箱中消解 24 h	存在少量白色固体有机质		否	丁金凤等 ^[16]

表 2 水和沉积物环境中提取微塑料的化学消解法

消解试剂	消解步骤	消解效果	是否破坏粒子	是否温度超过 60°C	参考文献
30% H_2O_2 (70°C)	超声 5 min, 在 70°C 的振荡培养箱中消解 24 h	聚酰胺(PA-6,6)和聚丙烯(PP)部分降解	是	Hurley 等 ^[17]	
Fenton 试剂(20 g/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 30\%$ 的 H_2O_2)	加入 20 mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 再加入 20 mL H_2O_2 , 反应稳定后(不沸腾或冷却)重复 4 次加入 20 mL H_2O_2	无明显影响	室温下进行, 但反应温度超过 60°C	Hurley 等 ^[17-19]	
1 mol/L NaOH(60°C)		PET 小部分降解, PC 轻微降解迹象	否	Hurley 等 ^[17]	
10 mol/L NaOH(60°C)	加入 30 mL KOH 在 60°C 下磁性搅拌 1 h, 冷却后加入 5 mL H_2O_2 , 搅拌 15 min 静置 2 h	PET, PC 严重降解	否	Hurley 等 ^[17]	
224 g/L KOH + 35% H_2O_2		球形微珠和泡沫聚乙烯(PSF)受到影响	否	Manno 等 ^[18]	

不会对塑料微粒产生降解,且对不同形态的微粒都具有极高的提取效率^[17,19]。因此,对于环境复杂基质,Fenton 消解体系代表了一种高效率、低成本、破坏性小的解决方法。

除消解试剂外,高温也会破坏高聚物结构,因此温度对消解过程也有明显影响。Munno 等^[18]认为,室温下或者低于 60 ℃ 的碱性消解可能更加适合生物组织的消化,而温度超过 70 ℃ 的 Fenton 试剂法可能会造成微塑料颗粒缺失。Li 等^[20]也发现 60 ℃ 的 KOH(10%) 消化方法会对荧光 PS 微球的荧光强度、形态和组成都没有显著影响。因此,在微塑料颗粒的提取过程中,任何在消化过程中加热或产生温度超过 60 ℃ 的消解法都应谨慎使用。

1.2 微塑料的定性定量分析

提纯后的微塑料需要进一步化学组分的鉴定和定量分析,定性分析一般采用光谱分析和热分析方法。基于热解-气相色谱/质谱法 (Pyr-GC/MS),Hendrickson 等^[21]对苏必利尔湖水体中的微塑料定性分析后发现,聚氯乙烯(PVC)是主要的聚合物类型,但基于 FT-IR 确定的则是聚乙烯(PE),分析鉴定结果的不一致表明微塑料在环境中可能包含共聚物,使得聚合物的测定区分更加困难。此外,FT-IR 和 Pyr-GC/MS 技术受限于粒子粒径,使得小于 20 μm 的塑料颗粒难以被检测,而且 FT-IR 对于非透明粒子很难做出分析^[1,22]。考虑到粒径干扰,Mintening 等^[23-24]借助一种基于焦平面阵列的 FT-IR 的透射红外成像技术识别出污水处理厂中 20 μm 大小的微塑料聚合物类型。

对于小尺寸的微塑料(纳米级、低微米级),显微拉曼光谱(RS)不失为一种合适的分析鉴定方法^[22]。Imhof 等^[25]使用显微 RS 观察到湖泊中存在的 130 μm 左右的塑料颗粒以及 50 μm 的染料颗粒,强调粒径更小的染料颗粒可能是淡水生态系统中被忽视的污染物。市场上塑料瓶装、饮料盒装和玻璃瓶装的水中微塑料含量也通过显微 RS 进行了探究,结果发现塑料瓶装水中大部分颗粒是聚酯(PET,84%)和聚丙烯(PP,7%),这与瓶子由 PET 制成,瓶盖由 PP 制成有关^[26]。受激拉曼散射(SRS)也被 Zada 等^[27]成功运用到莱茵河沉积物中微塑料的快速识别,与传统 RS 相比,SRS 没有费时的缺陷且映射速度更快。此外,扫描电镜-能量色散谱仪(SEM-EDS)和环境扫描电镜-能量色散谱仪(ESEM-EDS),也可以用于表征纳米级微塑料的表面形态以及元素组成(主要是 C、O 元素),增加微塑料定性分析的可信度^[28]。而多种分析技术的结合使用则可以为微塑料定性分析提供更合理、准确的

支持。

野外水体、沉积物和生物体中的微塑料通常采用目检法定量分析,但测量单位尚未有统一标准。一般情况下,水体中微塑料丰度单位是“个/L”或者“个/m³”,也有因利用拖网收集进而采用“个/km²”为单位;沉积物中微塑料丰度的单位为“个/kg”;生物体内赋存情况根据质量定为“个/g”,也有根据个体用“个/个”为单位的。但是,Simon 等^[24]指出用微塑料的质量取代粒子数,用质量浓度进行定量更可靠,可以较少受到分析方法和颗粒大小差异的影响。实验室则多用荧光法标记微塑料进行定量研究,探究生物体内微塑料的累积情况^[29-30]。

2 我国淡水环境中微塑料的污染现状

2.1 淡水环境中微塑料的赋存情况

我国淡水环境中微塑料污染情况研究主要集中在长江、珠江及东南沿海诸河流域,环境介质包括水体和沉积物等。在长江中上游流域,Di 等^[31]发现三峡水库中表层水的微塑料丰度达到了 12 611 个/m³,沉积物中也高达 300 个/kg,微塑料污染程度在城市地区的地表水以及农村地区的沉积物中显得最为严重。此外,Zhang 等^[32]认为微塑料在三峡大坝长江干流中的丰度要高于附近 4 个支流的丰度,支流的回水区域显示出最高的微塑料丰度^[33]。三峡大坝对水体的微塑料污染显示出明显的蓄积作用,越靠近三峡坝体,微塑料丰度越高,水库可能成为微塑料污染的热点之一。在长江中游的两个重要湖泊(洞庭湖和洪湖)中也发现了微塑料的广泛存在,其在洞庭湖和洪湖水体中的丰度分别为 900 ~ 2 800 个/m³ 和 1 250 ~ 4 650 个/m³,但远低于三峡库区^[34]。作为长江中游的特大城市,武汉的地表水中也存在广泛的微塑料污染,丰度范围为 1 660 ~ 8 925 个/m³,并与城市中心的距离成负相关性,人为活动因素对微塑料分布有着决定性作用^[35]。另外,我国最大的淡水湖——长江中游的鄱阳湖也存在不同程度的微塑料污染,简敏菲等^[36]发现饶河-鄱阳湖入湖段的底泥中的微塑料丰度为 938 个/kg。在长江下游流域的太湖水体中,微塑料丰度为 $3.4 \times 10^3 \sim 25.8 \times 10^3$ 个/m³,沉积物中的微塑料丰度为 11 ~ 234.6 个/kg^[37]。长江入海口作为河流与海洋交互的重要区域,也存在明显的微塑料污染,其中水体丰度为 231 个/m³^[38],沉积物丰度为 121 个/kg^[39],河口沉积物中的微塑料丰度相较于潮汐滩要高出 1 ~ 2 个数量级^[40]。尽管相关的微塑料采样和测量方法仍未有相关标准,采样工具的网孔尺寸也会直接影响检测到的丰度,但总体上,我国长

江流域的微塑料污染和世界其他地区相比处于中上水平(表3)。

与长江流域相比,我国珠江流域的微塑料污染较轻。Wang等^[46]在珠江支流——北江沿岸带的沉积物中发现微塑料的丰度为178~544个/kg;在量化对比珠江河口香港东西部水域中的微塑料污染后发现,受河流排放强烈影响的西部地区的微塑料平均丰度更高,且雨季微塑料丰度明显高于旱季,珠江可能是该区域微塑料污染的来源^[47]。此外,我国东南沿海诸河流域同样存在微塑料污染,温州的平原河网内沉积物的微塑料丰度高达32 947个/kg,远高于其他流域,被工业区包围的支流中沉积物的微塑料丰度普遍较高。微塑料在河流沉积物中的主导地位一定程度上解释了其在海洋中的缺失^[48]。另外,我国西部的一些水域中也发现了微塑料污染,Xiong等^[49]发现我国最大的内陆湖——青海湖水体中存在丰度范围 0.05×10^5 ~ 7.58×10^5 个/km²的微塑料污染,且湖心丰度高于湖岸;西藏北部色林错流域沉积物中也发现了丰度为8~563个/m²的微塑料污染^[50]。这表明即使在人类活动影响较低的偏远地区水体也存在微塑料污染,河流的输入可能是青藏内陆湖泊微塑料污染的主要来源。

总之,我国淡水环境自西向东经青海、西藏、重庆、湖北、湖南、安徽、江苏、上海,延伸至广东、浙江、福建等地均有微塑料赋存,其中长江三峡库区和城市区域的微塑料污染尤为突出。已有的研究数据中,我国的微塑料粒径主要集中在μm级别,形态以纤维状为主,类型以聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)最高,其次是聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PE和PP是食品包装袋、餐具餐盒的主要成分,这说明环境中微塑料污染与人类生活、工业生产密切相关。此外,微塑料的时空分布情况还有可能和动物行为、季节和水动力条件以及城区情况密切相关^[45]。河流流量的改变也有可能导致沉积物中微塑料的丰度的改变而呈现时间差异性^[51]。我

国淡水微塑料污染研究仍主要集中在中东部地区,淮河、黄河、松花江等水系以及洪泽湖等渔业养殖场的相关研究比较匮乏,应尽快开展调查与防治工作。

2.2 淡水生物体内微塑料的赋存情况

除水体和沉积物外,微塑料也在水生生物体内有不同程度的检出。其中,青海湖采集的鱼样中微塑料丰度为2~15个/条鱼^[48],三峡库区香溪河流域也有25.7%的鱼样发现了PE和尼龙(PA)等微塑料^[33]。除鱼类外,珠江河口的野生牡蛎体内也发现了丰度是1.5~2.7个/g的微塑料,且与周围水域的微塑料分布情况呈正相关^[52]。长江中下游的21个水域内,Su等^[41]检测到蛤蜊体内存在0.4~5个/个蛤蜊的微塑料,其丰度、大小和颜色与沉积物中微塑料的赋存情况十分相似,因此建议将蛤蜊作为淡水沉积物中微塑料污染的指示生物。当前,我国淡水生物体中发现的微塑料主要存在消化系统中,但皮肤、肌肉、鳃和肝以及骨骼等生物组织中也可能有微塑料的赋存^[53],相关研究目前在我国尚处在空白阶段。此外,微塑料是否同药物一样易在水生生物体内产生富集,乃至通过食物链进行逐级传递等特性仍需要进一步探索^[54-55]。

3 微塑料对淡水生物的生物效应

3.1 浮游生物

浮游生物对于水体环境污染十分敏感,在毒理试验中常被用来作为指示生物,以便评价污染物的生态风险。以浮游植物为例,暴露在PE微珠中的月牙藻浓度明显高于空白对照组,微塑料可以作为月牙藻生长的基质刺激其生长^[56]。而暴露在PS溶液中的斜生栅藻则出现种群生长抑制的现象,藻内叶绿素浓度也同时降低,显示出光合作用抑制效果^[57]。Mao等^[58]发现PS可以通过减弱光合作用显著抑制小球藻在停滞期到对数增长期早期阶段的生长;但从对数增长期到稳定期结束,小球藻则可以通过细胞壁增生、藻类同聚和藻类-微塑料的杂聚等

表3 世界各地淡水水体中微塑料丰度比较

研究区域	平均丰度/(个·m ⁻³)	丰度范围/(个·m ⁻³)	筛网孔径/μm	参考文献
三峡水库(中国)	4 702.6	1 597~12 611	48	Di等 ^[31]
洞庭湖(中国)	1 191.7	900~2 800	330	Wang等 ^[34]
洪湖(中国)	2 282.5	1 250~4 650	330	Wang等 ^[34]
长江中下游(中国)		500~3 100	20	Su等 ^[41]
太湖(中国)		3 400~25 800	330	Su等 ^[37]
塞纳河(法国)	0.35	0.28~0.47	330	Dris等 ^[42]
丘西湖(意大利)	3.02	2.68~3.36	300	Fischer等 ^[43]
博尔塞纳湖(意大利)	2.51	0.82~4.42	300	Fischer等 ^[43]
29个大湖支流(美国)	1.9	32(最高)	333	Baldwin等 ^[44]
安图斯河(葡萄牙)		58~193(3月) 71~1265(10月)	55	Rodrigues等 ^[45]

作用来共同减少微塑料对其的不利影响,从而引发藻类光合作用的增加和生长,细胞结构也因此趋于正常。

对于浮游动物,如溞类,其在粒径为 1 μm 的 PE 中无法活动^[59];但在 70 μm 的 PE 溶液中则没有出现生存和繁殖上的显著改变^[56]。借助毒物动力学模型,Jaikumar 等^[60]发现大型溞和蚤状溞对原始 PE 和二次风化 PE 的急性敏感性随温度的升高而急剧升高,网纹溞则在整个温度梯度下保持相对稳定。此外,纳米级微塑料被大型溞摄食后也会影响其正常的生理活动^[57, 61]。如大型溞摄食微塑料后会产生一种生态蛋白质电晕,从而对纳米级 PS 的吸收量增加,导致肠道内的清除效率降低^[62]。Martins 等^[63]的大型溞传代实验更是证明长期接触微塑料带来的毒性影响需要几代才能恢复,而且连续几代的接触则可能导致种群灭绝。腔肠动物水螅同样具备摄取微塑料的能力,且易在胃腔中积聚而造成水螅摄食率下降^[64]。

3.2 底栖动物

微塑料对于底栖动物的相关毒理研究也有报道。不同粒径大小的 PS 混合溶液对贻贝产生了神经毒性,致使贻贝体内多巴胺浓度显著增加,表明神经递质在消除微塑料的累积过程中极有可能被激活^[65]。暴露于微塑料的中华绒螯蟹肝脏中也引发了一系列的氧化应激反应和物理损伤,体重增加率、特定生长率和肝指数都有所下降^[66]。同时,PE 对摇蚊幼虫的生长、生存和出现带来了不利影响,且与塑料粒径密切相关,特别是 10 ~ 27 μm 的微粒^[67]。在 PS 混合沉积物的生长环境下,微塑料对钩虾、端足虫、栉水虱、球蚬和水丝蚓的存活没有明显影响,但对钩虾的生长产生了显著抑制,且体内累积情况与微塑料浓度成正比^[68]。Weber 等^[69]也发现钩虾摄取 PET 的量和暴露剂量及钩虾年龄相关,幼年钩虾体内累积的 PET 明显多于成年个体。秀丽隐杆线虫接触微塑料后除肠道损伤外,其肠内钙含量水平也明显降低^[70]。显然,底栖动物会摄食环境中的微塑料并累积在其消化系统中,从而产生物理损伤和氧化应激等危害,进而影响其正常的生理活动。

3.3 鱼类

鱼类作为最典型的水生生物,微塑料对其生物效应研究也开展得最早。Kashiwada 等^[71]发现 PS 可以吸附在青鳉鱼受精卵的绒毛膜上,而成年青鳉鱼在微塑料暴露下也在多个组织器官累积了 PS,血液和大脑中的赋存表明纳米颗粒能够穿透血脑屏障进入脑组织。Ding 等^[72]发现罗非鱼对 PS 的富集情况为肠 > 鳃 > 肝 \approx 脑,且脑中乙酰胆碱酯酶

(AChE)活性受到抑制,表明微塑料存在神经毒性;而肝内超氧化物歧化酶(SOD)的活性降低则表明鱼体的抗氧化系统在微塑料作用下失效,有可能产生严重的氧化损伤。在 PS 溶液中发育的斑马鱼幼鱼肠道、胆囊、肝脏、胰腺和大脑都存在 PS 赋存,并呈现较低的心率和游泳活动^[73];而接触 PS 的成年斑马鱼肝脏更是发生了代谢组学改变,脂质和能量代谢活动受到扰乱^[55]。低密度 PE 碎片短期内对斑马鱼幼体的氧化应激反应影响较小^[74],但食物与 PE 微粒共存时会导致其捕食时间有所增加;同时斑马鱼能够识别出食物中的 PE,并通过吞吐行为排出微塑料^[75]。除了 PE 和 PS 以外,Lei 等^[70]还发现 PA、PP 和聚氯乙烯(PVC)的存在没有对斑马鱼产生致死效应,但使其肠道产生明显的绒毛破裂和肠细胞分裂。同样的现象也发生在接触乙烯醋酸乙烯酯(EVA)纤维、PS 碎片和 PA 球团的金鱼肠道中;纤维状 EVA 的摄入可以导致肝脏和肠道炎症的发生,且末端肠比近端肠更严重;而碎片状 PS 和球团 PA 没有被摄入而是被咀嚼和排出,其上下颚有明显磨损^[76]。因此,微塑料对鱼类最直接的影响可能是使其捕食行为紊乱和消化系统(如肠道)损伤,其次还有可能影响其氧化应激、脂质代谢以及神经等功能。

可见,塑料微粒能对不同营养级的水生生物产生影响,示意图见图 1。而不同的暴露方式(如暴露时间、颗粒浓度),微塑料特性(如类型、大小、形状)以及物种形态、生理特征和行为特征等都有可能导致不同的影响结果^[77-78]。此外,除微塑料本身外,一些水体共存的污染物也可能因为微塑料比表面积大、疏水性强的特征而吸附在其表面,形成复合污染^[79]。重金属^[80]、药物及个人护肤品^[54, 81]、持久性有机污染物^[82-83]等污染物都已经证实可以吸附于微塑料表面而共存,但由此引发的生物效应研究仍处于起步阶段。因此,有必要加强微塑料与污染物共存下的生物效应研究。

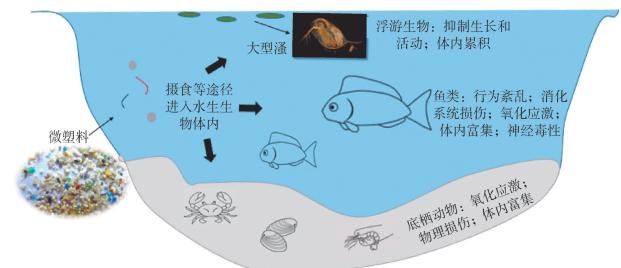


图 1 淡水环境中微塑料的水生生物效应示意图

4 结语

我国淡水环境中微塑料的污染研究已经开展起来,但研究内容和成果都比较局限,今后还需要重点

关注以下几个方面：

a. 国内外对环境介质中的微塑料提纯和分析方法仍没有达成共识,应尽快建立基于不同环境介质的提纯标准以及高效便捷的组分方法和定量规范,尤其是环境中较难分析且生物危害性较大的纳米级塑料颗粒,为深入研究微塑料污染提供技术支持。

b. 微塑料对淡水生物的毒理效应研究目前仍处于起步阶段,应更加注重其作用机制研究,结合组学手段展开深层次的遗传毒性研究。

c. 微塑料自身的化学添加剂如增塑剂、稳定剂、着色剂等是否会对水生生物产生影响尚未有定论,其与其他污染物的复合污染是否会在食物链(网)上产生迁移转化也尚不清楚。因此,微塑料与共存污染物的相互作用将是今后需要研究的重点问题之一,其对水体生态风险评估有重要意义。

参考文献:

- [1] LI J, LIU H, CHEN J P. Microplastics in freshwater systems; a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection [J]. Water Research, 2018, 137:362-374.
- [2] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. Science Advances, 2017, 3(7):e1700782.
- [3] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304: 838.
- [4] ZHANG K, SHI H, PENG J, et al. Microplastic pollution in China's inland water systems: a review of findings, methods, characteristics, effects, and management [J]. Science of the Total Environment, 2018, 630:1641-1653.
- [5] GALLOWAY T S, COLE M, LEWIS C. Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem [J]. Nature Ecology & Evolution, 2017, 1(5):0116.
- [6] ROCHMAN C M, BROWNE M A, HALPERN B S, et al. Policy: classify plastic waste as hazardous [J]. Nature, 2013, 494:169-171.
- [7] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. Science, 2015, 347:768-771.
- [8] LAMB J B, WILLIS B L, FIORENZA E A, et al. Plastic waste associated with disease on coral reefs [J]. Science, 2018, 359:460-462.
- [9] ROCHMAN C M. Microplastics research: from sink to source [J]. Science, 2018, 360:28-29.
- [10] 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.
- [11] MAI L, BAO L J, SHI L, et al. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25 (12):11319-11332.
- [12] LI L, LI M, DENG H, et al. A straightforward method for measuring the range of apparent density of microplastics [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 367-373.
- [13] ENDERS K, LENZ R, BEER S, et al. Extraction of microplastic from biota: recommended acidic digestion destroys common plastic polymers [J]. ICES Journal of Marine Science, 2016, 74(1):173.
- [14] BUDIMIR S, SETALA O, LEHTINIEMI M. Effective and easy to use extraction method shows low numbers of microplastics in offshore planktivorous fish from the northern Baltic Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127:586-592.
- [15] DEHAUT A, CASSONE A L, FRERE L, et al. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization [J]. Environmental Pollution, 2016, 215:223-233.
- [16] 丁金凤,李景喜,何昌飞,等. 双壳贝类消化系统中微塑料的分离鉴定及应用研究 [J]. 分析化学, 2018, 46 (5):690-697. (DING Jinfeng, LI Jingxi, HE Changfei, et al. Separation and identification of microplastics in digestive system of bivalves [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46 (5): 690-697. (in Chinese))
- [17] HURLEY R R, LUSHER A L, OLSEN M, et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13):7409-7417.
- [18] MUNNO K, HELM P A, JACKSON D A, et al. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, 37(1):91-98.
- [19] TAGG A S, HARRISON J P, JUNAM Y, et al. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater [J]. Chemical Communications, 2016, 53 (2):372-375.
- [20] LI F, LI F, HOU X, et al. Comparison of six digestion methods on fluorescent intensity and morphology of the fluorescent polystyrene beads [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 131:515-524.
- [21] HENDRICKSON E, MINOR E C, SCHREINER K. Microplastic abundance and composition in western lake superior as determined via microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52

- (4):1787-1796.
- [22] ARAUJO C F, NOLASCO M M, RIBEIRO A M P, et al. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects [J]. Water Research, 2018, 142.
- [23] MINTENIG S M, INTVEEN I, LODER M G J, et al. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging [J]. Water Research, 2017, 108:365-372.
- [24] SIMON M, VAN ALST N, VOLLERTSEN J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging [J]. Water Research, 2018, 142:1-9.
- [25] IMHOF H K, LAFORSCH C, WIESHEU A C, et al. Pigments and plastic in limnetic ecosystems: a qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes [J]. Water Research, 2016, 98:64-74.
- [26] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPF H U, et al. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water [J]. Water Research, 2018, 129:154-162.
- [27] ZADA L, LESLIE H A, VETHAAK A D, et al. Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(7):1136-1144.
- [28] SCHWAFERTS C, NIESSNER R, ELSNER M, et al. Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 112:52-56.
- [29] ZHANG S, DING J, RAZANAJATOVO R M, et al. Interactive effects of polystyrene microplastics and roxithromycin on bioaccumulation and biochemical status in the freshwater fish red tilapia (*Oreochromis niloticus*) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648:1431-1439.
- [30] LU Yifeng, ZHANG Yan, DENG Yongfeng, et al. Uptake and accumulation of polystyrene microplastic in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7):4054-4060.
- [31] DI M, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616/617:1620-1627.
- [32] ZHANG K, GONG W, LYU J, et al. Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam [J]. Environmental Pollution, 2015, 204:117-123.
- [33] ZHANG K, XIONG X, HU H, et al. Occurrence and characteristics of microplastic pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(7):3794-3801.
- [34] WANG W, YUAN W, CHEN Y, et al. Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633:539-545.
- [35] WANG W, NDUNGU A W, LI Z, et al. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuhan, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 575:1369-1374.
- [36] 简敏菲,周隆胤,余厚平,等.鄱阳湖-饶河入湖段湿地底泥中微塑料的分离及其表面形貌特征[J].环境科学学报, 2018, 38 (2): 579-586. (JIAN Minfei, ZHOU Longyin, YU Houping, et al. Separation and microscopic study of micplastic from the sediments of the wetland in the estuary of Raohe River of Poyang Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38 (2): 579-586. (in Chinese))
- [37] SU L, XUE Y, LI L, et al. Microplastics in Taihu Lake, China [J]. Environmental Pollution, 2016, 216:711-719.
- [38] XU P, PENG G, SU L, et al. Microplastic risk assessment in surface waters: a case study in the Changjiang Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 133:647-654.
- [39] PENG G, ZHU B, YANG D, et al. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China [J]. Environmental Pollution, 2017, 225:283-290.
- [40] PENG G, XU P, ZHU B, et al. Microplastics in freshwater river sediments in Shanghai, China: a case study of risk assessment in mega-cities [J]. Environmental Pollution, 2018, 234:448-456.
- [41] SU L, CAI H, KOLANDHASAMY P, et al. Using the Asian clam as an indicator of microplastic pollution in freshwater ecosystems [J]. Environmental Pollution, 2018, 234:347-355.
- [42] DRIS R, GASPERI J, ROCHER V, et al. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris [J]. Environmental Chemistry, 2015, 12 (5): 592-599.
- [43] FISCHER E K, PAGLIALONGA L, CZECH E, et al. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments: a case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy) [J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 648-657.
- [44] BALDWIN A K, CORSI S R, MASON S A. Plastic debris in 29 great lakes tributaries: relations to watershed attributes and hydrology [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(19):10377-10385.
- [45] RODRIGUES M O, ABRANTES N, GONCALVES F J M, et al. Spatial and temporal distribution of microplastics in

- water and sediments of a freshwater system (Antua River, Portugal) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633:1549-1559.
- [46] WANG J, PENG J, TAN Z, et al. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2017, 171:248-258.
- [47] CHEUNG P K, FOK L, HUNG P L, et al. Spatio-temporal comparison of neustonic microplastic density in Hong Kong waters under the influence of the Pearl River Estuary[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629:731-739.
- [48] WANG Z, SU B, XU X, et al. Preferential accumulation of small (< 300μm) microplastics in the sediments of a coastal plain river network in eastern China [J]. *Water Research*, 2018, 144:393-401.
- [49] XIONG X, ZHANG K, CHEN X, et al. Sources and distribution of microplastics in China's largest inland lake: Qinghai Lake [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 899-906.
- [50] ZHANG K, SU J, XIONG X, et al. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219:450-455.
- [51] NEL H A, DALU T, WASSERMAN R J. Sinks and sources: assessing microplastic abundance in river sediment and deposit feeders in an Austral temperate urban river system[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612:950-956.
- [52] LI H X, MA L S, LIN L, et al. Microplastics in oysters *Saccostrea cucullata* along the Pearl River Estuary, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236:619-625.
- [53] ABBASI S, SOLTANI N, KESHAVARZI B, et al. Microplastics in different tissues of fish and prawn from the Musa Estuary, Persian Gulf[J]. *Chemosphere*, 2018, 205:80-87.
- [54] 丁剑楠, 张闪闪, 邹华, 等. 淡水环境中微塑料的赋存、来源和生态毒理效应研究进展[J]. *生态环境学报*, 2017, 26 (9): 1619-1626. (DING Jiannan, ZHANG Shanshan, ZOU Hua, et al. Occurrence, source and ecotoxicological effect of microplastic in freshwater environment [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(9):1619-1626. (in Chinese))
- [55] 闫振华, 孙红伟, 陆光华. 水体中氟西汀的赋存、累积和生物效应研究进展[J]. *水资源保护*, 2017, 33(6):151-158. (YAN Zhenhua, SUN Hongwei, LU Guanghua. Advances in studies on occurrence, accumulation and biological effects of Fluoxetine in water [J]. *Water Resources Protection*, 2017, 33 (6): 151-158. (in Chinese))
- [56] CANNIFF P M, HOANG T C. Microplastic ingestion by *Daphnia magna* and its enhancement on algal growth[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633:500-507.
- [57] BESSELING E, WANG B, LURLING M, et al. Nanoplastics affects growth of *S. obliquus* and reproduction of *D. magna* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (23):12336-12343.
- [58] MAO Y, AI H, CHEN Y, et al. Phytoplankton response to polystyrene microplastics: Perspective from an entire growth period[J]. *Chemosphere*, 2018, 208:59-68.
- [59] REHSE S, KLOAS W, ZARFL C. Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 2016, 153:91-99.
- [60] JAIKUMAR G, BAAS J, BRUN N R, et al. Acute sensitivity of three Cladoceran species to different types of microplastics in combination with thermal stress [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239:733-740.
- [61] RIST S, BAUN A, HARTMANN N B. Ingestion of micro- and nanoplastics in *Daphnia magna*: quantification of body burdens and assessment of feeding rates and reproduction [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 228:398-407.
- [62] NASSER F, LYNCH I. Secreted protein eco-corona mediates uptake and impacts of polystyrene nanoparticles on *Daphnia magna*[J]. *Journal of Proteomics*, 2016, 137: 45-51.
- [63] MARTINS A, GUILHERMINO L. Transgenerational effects and recovery of microplastics exposure in model populations of the freshwater cladoceran *Daphnia magna* Straus[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/ 632:421-428.
- [64] MURPHY F, QUINN B. The effects of microplastic on freshwater *Hydra attenuata* feeding, morphology & reproduction[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234:487-494.
- [65] MAGNI S, GAGNE F, ANDRE C, et al. Evaluation of uptake and chronic toxicity of virgin polystyrene microbeads in freshwater zebra mussel *Dreissena polymorpha* (Mollusca:Bivalvia)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632:778-788.
- [66] YU P, LIU Z, WU D, et al. Accumulation of polystyrene microplastics in juvenile *Eriocheir sinensis* and oxidative stress effects in the liver[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 200:28-36.
- [67] ZIAJAHROMI S, KUMAR A, NEALE P A, et al. Environmentally relevant concentrations of polyethylene microplastics negatively impact the survival, growth and emergence of sediment-dwelling invertebrates [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236:425-431.
- [68] REDONDO-HASSELERHARM P E, FALAHUDIN D, PEETERS E, et al. Microplastic effect thresholds for freshwater benthic macroinvertebrates [J]. *Environmental*

- [69] WEBER A, SCHERER C, BRENNHOLT N, et al. PET microplastics do not negatively affect the survival, development, metabolism and feeding activity of the freshwater invertebrate *Gammarus pulex* [J]. Environmental Pollution, 2018, 234:181-189.
- [70] LEI L, WU S, LU S, et al. Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans* [J]. Science of the Total Environment, 2018, 619:620:1-8.
- [71] KASHIWADA S. Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (*Oryzias latipes*) [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114(11):1697-1702.
- [72] DING J, ZHANG S, RAZANAJATOVO R M, et al. Accumulation, tissue distribution, and biochemical effects of polystyrene microplastics in the freshwater fish red tilapia (*Oreochromis niloticus*) [J]. Environmental Pollution, 2018, 238:1-9.
- [73] PITT J A, KOZAL J S, JAYASUNDARA N, et al. Uptake, tissue distribution, and toxicity of polystyrene nanoparticles in developing zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Aquatic Toxicology, 2018, 194:185-194.
- [74] KARAMI A, GROMAN D B, WILSON S P, et al. Biomarker responses in zebrafish (*Danio rerio*) larvae exposed to pristine low-density polyethylene fragments [J]. Environmental Pollution, 2017, 223:466-475.
- [75] KIM S W, CHAE Y, KIM D, et al. Zebrafish can recognize microplastics as inedible materials: quantitative evidence of ingestion behavior [J]. Science of the Total Environment, 2019, 649:156-162.
- [76] JABEEN K, LI B, CHEN Q, et al. Effects of virgin microplastics on goldfish (*Carassius auratus*) [J]. Chemosphere, 2018, 213:323-332.
- [77] 陈启晴, 杨守业, HENNER H, 等. 微塑料污染的水生生
态毒性与载体作用 [J]. 生态毒理学报, 2018, 13(1): 16-30. (CHEN Qiqing, YANG Shouye, HENNER H, et al. The ecotoxicity and carrier function of microplastics in the aquatic environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(1):16-30. (in Chinese))
- [78] 周倩, 章海波, 李远, 等. 海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展 [J]. 科学通报, 2015, 60(33):3210-3220. (ZHOU Qian, ZHANG Haibo, LI Yuan, et al. Progress on microplastic pollution and its ecological effects in the coastal environment [J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(33):3210-3220. (in Chinese))
- [79] 徐擎擎, 张哿, 邹亚丹, 等. 微塑料与有机污染物的相互作用研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2018, 13(1):40-49. (XU Qingqing, ZHANG Ge, ZOU Yadan, et al. Interactions between microplastics and organic pollutants: current status and knowledge gaps [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(1):40-49. (in Chinese))
- [80] LU K, QIAO R, 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.
- [81] LI J, ZHANG K, ZHANG H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 460-467.
- [82] LLORCA M, SCHIRINZI G, MARTINEZ M, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions [J]. Environmental Pollution, 2018, 235:680-691.
- [83] BATEL A, BORCHERT F, REINWALD H, et al. Microplastic accumulation patterns and transfer of benzo[a]pyrene to adult zebrafish (*Danio rerio*) gills and zebrafish embryos [J]. Environmental Pollution, 2018, 235:918-930.

(收稿日期:2018-12-15 编辑:王芳)

(上接第 108 页)

- [13] 郭恢财, 李琴, 胡斌华, 等. 鄱阳湖水利枢纽工程建设对自然保护区候鸟栖息地的影响 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39 (1): 181-186. (GUO Huicai, LI Qin, HU Binhu, et al. Influence of hydro-junction project on migratory birds habitat in natural reserves of Poyang Lake [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(1): 181-186. (in Chinese))
- [14] 李海辉, 段明, 钟正. 关于鄱阳湖水利枢纽生态环境影响评价的一些思考 [J]. 江西水利科技, 2014, 40(3): 175-177. (LI Haihui, DUAN Ming, ZHONG Zheng. Thought of ecological environment influence evaluation on Poyang Lake Water Control Project [J]. Jiangxi Hydraulic Science & Technology, 2014, 40 (3): 175-177. (in Chinese))

- [15] 万金保, 蒋胜韬. 鄱阳湖水环境分析及综合治理 [J]. 水资源保护, 2006, 22 (3): 24-27. (WAN Jinbao, JIANG Shengtao. Analysis and comprehensive treatment of aquatic environment in Poyang Lake [J]. Water Resources Protection, 2006, 22(3):24-27. (in Chinese))
- [16] 水利部长江水利委员会. 鄱阳湖水情变化及水利枢纽有关影响研究 [R]. 武汉: 长江勘测规划设计研究有限责任公司, 2013.
- [17] 长江勘测规划设计研究有限责任公司. 鄱阳湖水利枢纽工程项目建议书补充研究报告 [R]. 武汉: 长江勘测规划设计研究有限责任公司, 2015.

(收稿日期:2019-01-16 编辑:彭桃英)