

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20170508002

徐擎擎, 张弢, 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 Q Q, Zhang G, Zou Y D, 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)

微塑料与有机污染物的相互作用研究进展

徐擎擎, 张弢, 邹亚丹, 刘成, 王宇擎, 郑浩, 李锋民*

中国海洋大学, 近海环境污染控制研究所, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

收稿日期: 2017-05-08 录用日期: 2017-08-09

摘要: 微塑料(粒径小于 5 mm 的塑料)作为海洋中一种新型的污染物正受到越来越多的关注。微塑料在全球多个海域均有检出, 根据其来源分为原生微塑料和次生微塑料。原生微塑料由人工直接制造所得, 常见于日常生活用品中; 次生微塑料由大块塑料制品长期风化、磨损和光解形成。塑料自身含有多种有机添加剂, 不断向环境中释放, 污染海洋环境; 微塑料表面还可吸附有机污染物, 此吸附作用受两者的物理化学性质和环境条件影响, 吸附污染物后的微塑料生物毒性增强。另外, 聚合物复合光催化材料可加快有机污染物如染料的光降解反应速率, 因而微塑料可能会促进有机污染物的光解。针对目前微塑料对有机物光降解的贡献、机理鲜见研究的问题, 未来应加强以下 3 方面的研究: (1)微塑料对不同有机污染物光降解是否存在影响? (2)微塑料类型、尺寸以及反应条件对有机污染物光降解如何影响? (3)微塑料对有机污染物光降解影响的内在机制是什么?

关键词: 微塑料; 有机污染物; 吸附; 聚合物; 光降解反应

文章编号: 1673-5897(2018)1-040-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Interactions between Microplastics and Organic Pollutants: Current Status and Knowledge Gaps

Xu Qingqing, Zhang Ge, Zou Yadan, Liu Cheng, Wang Yuqing, Zheng Hao, Li Fengmin*

Institute of Coastal Environmental Pollution Control, Key Laboratory of Marine Environment and Ecology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Received 8 May 2017 accepted 9 August 2017

Abstract: As a new emerging of contaminant in ocean, microplastics (particles < 5 mm) are gaining more and more attention. Microplastics are detected in the oceans around the world. Microplastics can occur in the environment either as primary or secondary microplastics. Primary microplastics are derived from a number of artificially manufactured products such as industrial abrasives and cosmetics products. Secondary microplastics are formed from long-term weathering, abrasion and photodegradation of large pieces of plastic products. Plastic itself contains a variety of organic additives, which can release into the environment continuously and pollute the marine environment. The surface of microplastics can adsorb organic pollutants that existed in environment, which is influenced

基金项目: 国家自然科学基金(51378480); 国家自然科学基金委员会—山东省人民政府联合资助海洋科学研究中心项目(U1406403); 973 课题(2015CB453301)

作者简介: 徐擎擎(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为微塑料的环境行为, E-mail: xuqingqing@stu.ouc.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: lifengmin@ouc.edu.cn

by the physical and chemical properties of microplastics and pollutants, as well as the environmental conditions. The biological toxicity of microplastics can significantly increase after organic pollutants sorbed on them. Studies showed that polymeric photocatalysts could accelerate photodegradation rate of organic pollutants like dyes, and thus it is reasonable to hypothesize that microplastics may stimulate photodegradation of contaminants. However, the influence and mechanism of microplastics on photodegradation of organic pollutants is not well understood. Therefore, more studies in future should be focused on the following questions: (1) can microplastics affect photodegradation of organic pollutants? (2) how can the microplastic type, size and environmental conditions affect the photodegradation of organic pollutants? (3) what are the underlying mechanisms responsible for photodegradation of organic pollutants induced by microplastics?

Keywords: microplastic; organic pollutants; sorption; polymer; photodegradation

塑料垃圾是海洋垃圾的主要组成成分,据报道在过去60年里,全球塑料生产量增加了近200倍,塑料垃圾约占海洋垃圾的四分之三^[1]。塑料垃圾在物理作用、生物降解、光降解等过程影响下逐渐分解为微小颗粒,通常将直径小于5 mm的塑料颗粒称为微塑料。在过去几年中,微塑料在环境中越来越受关注,并成为—个新兴的研究领域^[2-3]。一些洗涤剂、护肤品、牙膏等生活用品中都含有微塑料,塑料制品在生活中随处可见,其中聚乙烯(PE)使用最广,超过聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),这些垃圾会随陆源输入进入海洋。全球生产的聚乙烯和聚丙烯以每年8.7%的速度增长(1950—2012)^[4],增加了最终可能成为海洋垃圾的比例。塑料垃圾可通过风力、洋流等外力作用进行长距离迁移,在此过程中风化、破碎形成的微塑料部分漂浮在表面,海洋表层的微塑料最终会沉到深海,有研究表明深海是微塑料的主要汇集区^[5]。越来越多的证据表明,海水中微塑料的数量正在增加,并将产生未知的生态毒性。

微塑料具有粒径小、比表面积大、疏水性强的特性,易吸附并富集水体中的污染物,包括多环芳烃(PAH)、多氯联苯(PCBs)、药物和个人护理品(PPCPs)等^[6-7]。微塑料吸附有机物受多种因素影响,环境因素有盐度、温度、pH等,微塑料自身的结构特征和被吸附有机物的疏水性等特征对该过程有很大影响,因此微塑料可以作为运输这些污染物的载体^[8]。当微塑料被水生生物摄食后,由微塑料携带的污染物可被释放对生物体产生毒性效应^[9-10];此外,塑料自身含有多种添加剂,且大多不具有生物降解性,大块塑料在环境中形成微塑料的过程中可释放这些添加剂^[11-12],对水体造成有害影响。已有研究表明,在葡萄牙沿岸和北太平洋环流系统的微塑料颗粒中均发

现有有机物的存在^[13-14]。农药、多氯联苯类、多环芳烃类等持久性有机污染物毒性、难降解、存留时间长,在全球水体范围内分布广泛。我国的长江口、珠江三角洲、闽江口、九龙江口和太湖等水体中,多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)经常超过国际和中国指标^[15]。微塑料与有机污染物作为海洋两大污染,对有机污染物的光降解研究较多,但在微塑料影响有机污染物光降解的研究方面较少。

光催化有机污染物降解是一种理想的环境改善技术。最近研究表明,塑料作为纳米材料的载体构成复合光催化材料,可大幅度提高对染料的降解速率^[16-17]。在现有的光降解研究基础上,探讨微塑料这一比表面积较大的污染物对有机污染物的吸附与富集作用,进而研究对光催化降解产生的影响是微塑料研究领域需继续深入探讨的问题。

1 微塑料的来源与性质 (Sources and properties of microplastics)

1.1 微塑料的来源

微型塑料的来源包括化妆品中的塑料微珠和服装纤维通过废水处理直接进入环境中,这类塑料称为原生塑料;此外还包括由河流、径流、潮汐、风和灾难性事件排入的较大物质碎片,以及丢失货物、渔业和水产养殖设备等海上来源,这类称为次生塑料。较大的塑料碎片在太阳紫外线辐射、波浪物理磨损、湍流、氧气作用下产生光降解,随时间增长,塑料碎片变脆变黄,产生裂缝破碎成更小尺寸的微塑料^[18]。塑料制品分解成微塑料,会使其在海洋中的丰度大大增加。微塑料几乎存在于全球所有海洋中,不同水环境中微塑料的丰度、尺寸、形状、化学成分等各不相同^[19-20]。

1.2 微塑料的性质

塑料是一种聚合物,具有由重复的化学结构单元组成的长链单分子结构,聚乙烯、聚丙烯等的结构

式如图1所示。

微塑料的形状、密度等物理性质对其自身的迁移沉降起重要作用。对于波罗的海理想外部条件下,发泡聚苯乙烯颗粒穿过海(约250 km)仅需1 d;聚乙烯纤维由于生物污染而在沉降之前大约花费6~8个月,而球形颗粒可以保留在表面长达10~15年;重型微塑料颗粒通过中部哥德兰盆地(约250 m)的水柱沉降时间少于18 h^[21]。结晶度是对聚合物结构的描述。越有序越固定,结晶度越高;结晶度的变化将影响环境微塑料的物理特性(如表面积、颗粒形状、粒度和密度)和化学特性(如添加剂的浸出、污染物的吸附)。微塑料的尺寸、表面积也存在很大差异,当考虑颗粒物与生物体之间的相互作用时,颗粒大小是一个重要特性;表面积会随粒度的减小而增

加,因此纳米级颗粒可能会对污染物产生更强的吸附作用^[22]。

2 微塑料与有机污染物的相互作用 (Interactions between microplastics and organic pollutants)

微塑料既是海洋污染物的来源,也是有毒物质的传播载体(图2)。一方面,许多塑料自身含有有毒物质,能够随着微塑料的摄食进入生物体内,同时微塑料还可以作为有毒物质的载体^[23],迁移至海洋各处,给海洋生物造成间接影响。由于有机污染物和塑料碎片的全球污染性,在全球海洋中回收的塑料碎片中检测到含有持久性有机污染物(PCBs、PAHs、PBDEs)、其他持久生物积累和有毒物质(卤化阻燃剂、农药、壬基苯酚)以及金属^[14, 24-25]。

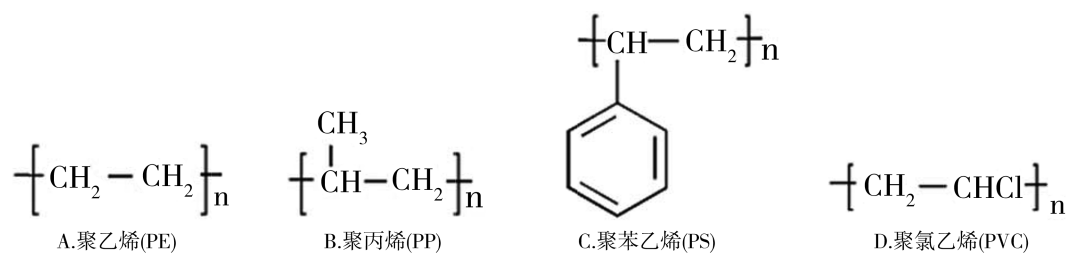


图1 不同类型塑料的结构式图

Fig. 1 Structure of plastics in different polymer type

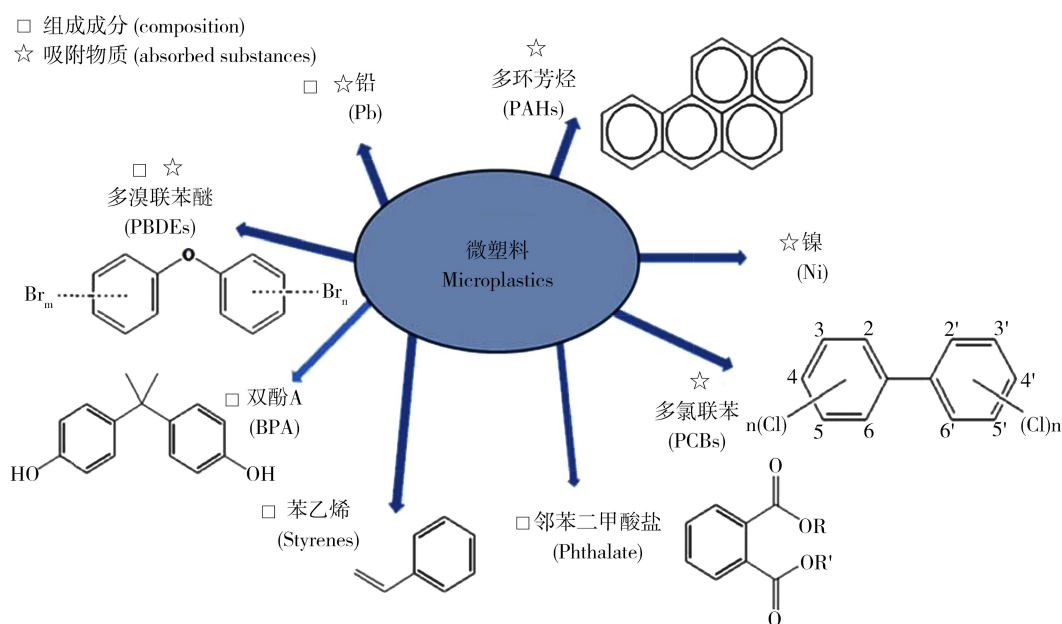


图2 微塑料的复合污染

Fig. 2 Multiple contamination of microplastics

2.1 塑料中存在的有机污染物

塑料由危险单体(如苯乙烯、双酚 A)和化学添加剂(如邻苯二甲酸酯、壬基酚)组成。在海洋微塑料中,聚乙烯和聚丙烯没有任何残留单体,但是聚苯乙烯可含有 0.1 wt% ~ 0.6 wt% 的苯乙烯单体和低聚物^[26]。化学添加剂包括稳定剂、增塑剂、填料和抗氧化剂等,各类添加剂常用的化合物类型以及它们的介绍如表 1 所示,它们并不能牢固地结合在有机物

载体上,且大多不具有生物降解性,若使用相对较高的浓度(10% ~ 50%)加入到塑料制品中以确保产品的功能性,会对摄入生物体具有生物利用性^[27]。添加剂的使用改变了聚合物的某些物理化学性能,也改善了塑料对光、热、辐射等外界因素的耐受性。来自复合塑料的微塑料中会含有这些添加剂,同时在复合塑料在形成微塑料的过程中会释放这些添加剂。

表 1 塑料添加剂性质简介^[12, 28]

Table 1 Review of properties of plastic additives in the published papers^[12, 28]

添加剂种类 Additive type	作用 Function	化合物类型 Compound type	辛醇-水分配系数 对数值 $\text{Log } K_{\text{ow}}$ Octanol-water partition coefficient logarithm	水溶性/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Water solubility/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	可生物降解性 Biodegradability
增塑剂 Plasticizers	削弱聚合物分子间的作用力 (范德华力),从而增加聚合物 分子的移动性,降低聚合物分子链 的结晶性 Weaken the force (van der Waals force) between the polymer molecules, thereby increase the mobility of polymer molecules, and reduce the crystallinity of polymer molecular chains	邻苯二甲酸酯类 Phthalates			
		邻苯二甲酸二辛酯 Diethylhexyl phthalate	4.88	0.023 ~ 0.34	是 YES
		邻苯二甲酸二异壬酯 Diisononyl phthalate	9.37	2.3×10^{-5}	否 NO
		邻苯二甲酸二异癸酯 Di-iso-decyl phthalate	10.36	2.2×10^{-6}	否 NO
		己二酸酯类 Adipates			
		己二酸二辛酯 Di-2-ethylhexyl adipate	8.12	5.4×10^{-4}	是 YES
		己二酸二异壬酯 Di-isononyl adipate	9.24	4.0×10^{-5}	是 YES
		亚磷酸酯类 Phosphites			
		亚磷酸三苯酯 Triphenyl phosphate	6.62	0.024	否 NO
		亚磷酸二苯基异癸基酯 Iisodecyl diphenyl phosphite	8.52	2.3×10^{-4}	否 NO
稳定剂 Stabilizers	减缓或阻止塑料在加工 和使用过程中分解变质 Slow down or prevent the decomposition and deterioration of plastic during processing and use	光稳定剂 Photostabilizers			
		苯并三唑类 Benzotriazoles			
		UV326	5.55	0.68	否 NO
		UV327	6.91	0.026	否 NO
		UV328	7.25	0.015	否 NO
		热稳定剂 Heat stabilizers 金属皂类、有机锡化合物、 盐基铅盐热稳定剂 Metallic soaps, organotin compounds, lead salt stabilizers			

续表1

添加剂种类 Additive type	作用 Function	化合物类型 Compound type	辛醇-水分配系数 对数值 Log K_{ow} Octanol-water partition coefficient logarithm	水溶性/(mg·L ⁻¹) Water solubility/ (mg·L ⁻¹)	可生物降解性 Biodegradability
填料 Fillers	改善塑料的某些物理性能; 减少树脂用量,降低成本 Improve some physical properties of plastic; reduce the use of resin and reduce costs	玻璃纤维、碳酸钙、滑石粉等 Fiberglass, calcium carbonate, talc			
		酚类 Phenols			
		2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 2,6-di- <i>t</i> -butyl-4- methylphenol	5.03	5.7	否 NO
	延缓或抑制塑料因受热、光、辐射 及重金属离子等因素所引起的 外观和内在性能的劣化	抗氧化剂 1010 IRGANOX 1010	19.60	5.2×10 ⁻³	否 NO
抗氧化剂 Antioxidants	Delay or inhibit the deteriorationof appearance and inherent performance caused by heat, light, radiation, heavy metal ions and other factors	胺类 Amines			
		2-丙酮二苯胺反应产物 Acetone diphenylamine	7.20	2.9×10 ⁻³	否 NO
		含磷化合物;含硫化合物; 有机金属盐 Phosphorus-containing compounds, sulfur containing compounds, metal organic salt			
润滑剂 Lubricant	改进高聚物的流动性、 减少摩擦、降低界面黏附力 Improve the flow of polymers, reduce friction, reduce the interface adhesion	脂肪酸及其脂类; 脂肪酸酰胺类;烃类; 金属皂类;硅有机化合物 Fatty acids and their lipids, fatty acid alkandamide, hydrocarbons, metallic soaps, organosilicon compounds			
着色剂 Colorant	使塑件具有各种颜色,还可改善塑件的 耐候性、力学性能、光学性能等 Make plastic products have a variety of colors, improve their weather resistance, mechanical properties, optical properties and so on	无机颜料; 有机颜料; 染料 Inorganic pigments, organic pigments, dyes			

塑料可释放多种有害物质,包括邻苯二甲酸酯、溴代阻燃剂、双酚 A、甲醛、4-壬基酚和许多挥发性有机化合物^[29],老化和脆性塑料更易释放塑料添加剂^[31],这些物质能够干扰神经系统,影响动物的繁殖,诱发遗传畸变,甚至对人体的内分泌功能、生殖

发育产生不良影响。

2.2 微塑料对有机污染物的吸附

微塑料对有机污染物的吸附是两者相互作用涉及的主要过程之一,它可以影响有机污染物在水相、沉积物和生物体中的分布。微塑料对有机污染物的

吸附作用受多种因素影响^[31]。

(1)同种塑料对不同有机污染物的吸附能力存在差异,主要是吸附物的疏水性起作用,4种药物和个人护理品卡马西平、17 α -乙炔雌二醇、三氯生、4-甲基亚苄基樟脑的辛醇/水分配系数依次增大,疏水性逐渐增强,聚乙烯碎片(250~280 μm)对卡马西平、17 α -乙炔雌二醇、三氯生、4-甲基亚苄基樟脑的线性吸附系数分别为191.4、311.5、5140、53225 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,吸附量依次增多^[32]。

(2)聚合物的吸附过程与其结构特征紧密相关。结晶度增加会导致污染物进入聚合物基质的能力和吸收速率降低。决定聚合物吸附的另一个重要因素是聚合物链之间的距离。距离越大,化学物质扩散到基质中或通过基质越容易,吸附能力越强,因此PE预期与PP相比具有更大的吸收能力^[33]。此外,添加剂可以改变聚合物的结构,从而改变其吸附能力。最近有7种不同HOC和4种聚合物的试验表明吸附过程主要取决于聚合物类型^[35]。

Napper等^[35]从化妆品中提取出塑料微珠,与光滑微珠相比,粗糙微珠对持久性有机污染物的吸附效率更强,这可能是微塑料比表面积的影响。Lee等^[36]研究了多种疏水性有机化合物在聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯上的吸附行为,结果显示不同的塑料碎片对同种有机物的吸附能力不同,说明塑料的分子结构对其吸附有影响。聚氯乙烯型和聚对苯二甲酸乙酯型对多环芳烃和多氯联苯的吸附能力要低于聚乙烯型和聚丙烯型^[33,37]。此外,微塑料粒径大小和污染物间的相互作用也会影响到其结合污染物的能力。纳米聚苯乙烯颗粒对多氯联苯的吸附能力比微米级聚乙烯塑料高1~2个数量级^[38]。Bakir等^[39]研究表明,DDT与菲存在拮抗作用,对菲在塑料上的吸附有干扰。

(3)环境条件,如pH、盐度、温度、溶解有机质等因素的变化可以调节塑料与污染物间的相互作用,使微塑料的吸附作用也存在很大差异。较低的pH值和较高的温度可增加污染物从微塑料表面的脱附作用^[40]。此外,盐度影响微塑料的凝聚或聚集状态,从而改变总体尺寸和表面积等性质^[38]。盐度从0.05%增加到3.5%增强了聚乙烯碎片对三氯生的吸附,可能是盐析作用的结果;以腐殖酸作为溶解有机质,其含量的增加减少了聚乙烯碎片对4-甲基亚苄基樟脑、17 α -乙炔雌二醇和三氯生的吸附^[32]。这些因素可能会导致在淡水和海水中污染物吸附在微

塑料上存在差异,并且也导致有机体内吸附和解吸的差异。

2.3 微塑料对有机污染物的迁移

微塑料是疏水性有机物进入生物体的载体和来源。微塑料自身可释放疏水性有机物,其表面可从海水和生物体内积累疏水性有机物;此外,疏水性有机物从塑料表面解吸后可被天然颗粒物吸收,然后由海洋生物摄食,海洋生物摄食带有疏水性有机物的微塑料或天然颗粒物会增加对疏水性有机物的生物积累^[41]。Koelmans等^[30]模型计算发现聚苯乙烯、聚乙烯可作为多氯联苯的载体传入海沙蠋(*Arenicola marina*)体内,塑料自身的添加剂壬基酚和双酚A释放进入生物体内^[42],提出了微塑料作为疏水性有机物载体并转移到水生生物体中的概念框架,该框架描述了疏水性有机物从微塑料内部或外部(在水相、天然食物或猎物中)释放的不同情况下,被生物摄入体内^[41]。

微塑料大多密度较低,漂浮在水体表面,受风力、波浪等外力影响进行长距离迁移,几乎在全球所有海洋环境中都检测到有微塑料的存在。一方面,吸附在微塑料表面的有机污染物随微塑料受外力作用进行水平迁移;另一方面,微塑料吸附有机物或微生物后比重增大,或有机物吸附到密度较大的微塑料表面时,微塑料携带其表面的有机污染物在重力作用下沉降至海底^[43]。深海作为微塑料的主要汇集区,微塑料含量丰富,表面富集有机污染物增大了微塑料的毒性,这些微塑料及其吸附的有机物易被深海海洋生物摄食,对深海生态系统构成威胁。

2.4 微塑料的生态毒性

微塑料中许多含有长烷基链的添加剂具有非常高的 $\text{Log}K_{\text{ow}}$ 值和非常低的水溶性,这些超疏水添加剂由于其高分子量和低水溶性而很难发生生物累积,这将导致极长的生物浓缩半衰期^[44]。然而,许多添加剂如苯并三唑UV稳定剂和酚类抗氧化剂的 $\text{Log}K_{\text{ow}}$ 值较低,具有生物累积的潜力。未来的研究应加强针对那些可能具有持久性、生物累积潜力和毒性的塑料添加剂。

微塑料表面吸附有机污染物后,两者联合作用对海洋生物产生毒性。Avio等^[7]研究表明微塑料可将贻贝暴露于多环芳烃,贻贝的血淋巴、腮和消化道组织出现明显的多环芳烃积累,并通过分子和细胞途径对微塑料产生毒性响应。Rochman等^[10]研究发现,鱼类摄食富集有机污染物的微塑料能够改变鱼

类的基因表达,从遗传水平上对海洋生物产生影响。另外,Batel 等^[45]使用 2 种微塑料(未知组成的 1~5 μm 聚合物和 10~20 μm PE 颗粒)和一种多环芳烃(PAH)—苯并[a]芘(BaP),发现微塑料和吸附在微塑料上的 BaP 可通过人工食物链产生营养转移。而在模型分析中显示,鳕鱼摄食塑料后添加剂壬基酚和双酚 A 的影响可忽略不计^[43],塑料对有机污染物传输到生物体内以及在生物体内的累积影响可能很小,这是由于塑料和生物体脂质中的有机污染物间缺乏梯度,并且清洁机制可能控制在在较高的 $\text{Log } K_{\text{ow}}$ 值^[30,42]。

3 聚合物表面的有机污染物光降解 (Photodegradation of organic pollutants on the surface of polymers)

紫外光具有足够的能量产生初始自由基作为主要的光化学产物,并可导致 C-C 键和 C-H 键从聚合物主链解离^[46],这随后可能会引起化学反应的进行。海水中天然存在着烷烃、稠环芳烃、腐殖质等有机物,同时还有石油、农药、表面活性剂等有机污染物由陆源输入海洋。这些有机物在海水中部分可以在自然光照射下发生光降解,形成小分子物质,但一些有毒难降解有机污染物在海水天然条件下光降解效率低,存留时间长,需要有光催化剂的存在来提高光降解效率,从而降低这类污染物的毒性。

在实验室研究中,多种有机污染物可在固体光敏剂/光催化剂作用下加速光降解。塑料在紫外光辐射作用下,可分解生成羟基、羰基、醛基自由基以及有机自由基^[47],而在有机物光降解过程中,这些物质具有较高的反应活性,可促进化学反应的进行。同时微塑料具有粒径小、比表面积大、易吸附疏水性有机物的性质,这与光催化反应中需要的光催化剂性质有相似之处^[48]。Chae 和 An^[49]近期提出未来对微塑料的研究重点之一为微塑料表面与环境间的相互作用。Baruah 等^[16]研究发现 ZnO 纳米线覆盖的聚乙烯纤维的非织造网可用于光催化降解污染物,测试结果表明生长了 ZnO 纳米线的聚乙烯纤维可以将亚甲基蓝的光催化降解过程加速 3 倍。Li 等^[50]研究发现将用于涂料、塑胶、树脂等方面的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为纤维模板制作催化剂, CeO_2 和 ZnO 纳米纤维在催化作用下对罗丹明 B 的降解率分别为 17.4% 和 82.3%,而 CeO_2 -ZnO 复合纳米纤维几乎可在 3 h 内将罗丹明 B 完全分解。Ariffin 等^[17]通过使用聚丙烯多孔过滤器合成还原性

氧化石墨烯/二氧化钛过滤器(RGO/ TiO_2),该过滤器表现出优异的亚甲基蓝光催化降解性能,20 min 内可吸附超过 70% 的罗丹明 B,120 min 后降解 99%。这些研究中均为降解染料类污染物,应扩大研究范围,如杂化光催化材料对光降解难降解有毒污染物的催化作用及机理研究;这些光催化材料中使用的微塑料均不是主要作用物质,可将未来研究重点放在微塑料单独作用于有机污染物光降解上。

4 研究展望 (Research prospect)

微塑料和有机污染物作为海洋中的两大污染,一直受到科研工作者的关注。微塑料自身可释放有机污染物,海水中的有机污染物也可吸附到微塑料表面,目前对两者在海水中相互作用的研究主要为以上两点。水体中的有毒难降解有机污染物分布范围广,具有生态毒性,而微塑料粒径小、比表面积大的特性可能使其有多种方式与环境相互作用,因此可加强对以下几方面的研究:

(1)现阶段对各海域中微塑料分布、浓度研究较多,但研究过程中微塑料的采样、加工以及分析技术之间各不相同,微塑料在水体中的垂直分层、采样网格尺寸大小都会影响微塑料的丰度,所以为增加不同研究之间的可比性,应使各水体中微塑料的采样和鉴别方法标准化;

(2)近几年微塑料对海洋生物毒性的研究虽然不断增加,但微塑料在海洋生物体内的分布、吸附有机物后在生物体内的释放、多级食物链传递等研究仍较少,对塑料添加剂的释放、各类塑料添加剂的毒性效应研究不足,可将此作为未来对微塑料生态毒理学效应的研究重点;

(3)目前光降解研究多侧重于新型光催化剂的制备及其光催化降解研究,Colmenares 和 Kuna^[51]提出天然和合成聚合物可以用作污染物降解的异质光催化杂化创新材料,有机-无机杂化材料显示出比单组分材料更好的光催化性能;预计聚合物作为光催化材料具有以下 2 个关键优点:(a)比表面积的增加允许吸附较高量的目标污染物,(b)通过促进电荷载流子重组的还原和光电子寿命的延长来改善光催化性能。目前,科学界表明,聚合物材料是下一代水和空气处理工艺的光催化杂化材料的关键前景,因此可在微塑料对有机污染物光降解影响方面展开研究;

(4)微塑料在紫外条件下还可以进一步降解成纳米级塑料,因而未来研究应考虑微塑料的进一步

降解反应以及纳米级塑料研究。

通讯作者简介:李锋民(1975-),男,教授,研究方向为海洋生态学。

参考文献 (References):

- [1] Dias B F S. Marine debris: Understanding, preventing and mitigating the significant adverse impacts on marine and coastal biodiversity [M]. Montreal: Secretariat of the Convention on Biological Diversity, 2016(83): 78
- [2] Andrady A L. Microplastics in the marine environment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(8): 1596-1605
- [3] Law K L, Thompson R C. Microplastics in the seas [J]. Science, 2014, 345(6193): 144-145
- [4] Gourmelon G. Global plastic production rises, recycling lags [R]. Worldwatch Institute, 2015. http://vitalsigns.worldwatch.org/sites/default/files/vital_signs_trend_plastic_full_pdf.pdf
- [5] Woodall L C, Sanchez-Vidal A, Canals M, et al. The deep sea is a major sink for microplastic debris [J]. Royal Society Open Science, 2014, 1(4): 140317
- [6] Zhan Z, Wang J, Peng J, et al. Sorption of 3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl by microplastics: A case study of polypropylene [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 110(1): 559-563
- [7] Hartmann N B, Rist S, Bodin J, et al. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2017, 13(3): 488-493
- [8] Heskett M, Takada H, Yamashita R, et al. Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(2): 445-448
- [9] Avio C G, Gorbi S, Milan M, et al. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels [J]. Environmental Pollution, 2015, 198: 211-222
- [10] Rochman C M, Kurobe T, Flores I, et al. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment [J]. Science of the Total Environment, 2014, 493: 656-661
- [11] Flint S, Markle T, Thompson S, et al. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 104: 19-34
- [12] Kwon J H, Chang S, Hong S H, et al. Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2017, 13(3): 494-499
- [13] Mizukawa K, Takada H, Ito M, et al. Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 70(1): 296-302
- [14] Mendoza L M R, Jones P R. Characterisation of microplastics and toxic chemicals extracted from microplastic samples from the North Pacific Gyre [J]. Environmental Chemistry, 2015, 12(5): 611-617
- [15] Han D, Currell M J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems [J]. Science of The Total Environment, 2017, 480: 602-625
- [16] Baruah S, Thanachayanont C, Dutta J. Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, 9(2): 1-8
- [17] Ariffin S N, Lim H N, Jumeri F A, et al. Modification of polypropylene filter with metal oxide and reduced graphene oxide for water treatment [J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 6927-6936
- [18] Song Y K, Hong S H, Jang M, et al. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type [J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(8): 4368-4376
- [19] Duis K, Coors A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: Sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects [J]. Environmental Sciences Europe, 2016, 28(1): 1-25
- [20] 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(4): 449-461
- 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(4): 449-461 (in Chinese)
- [21] Chubarenko I, Bagaev A, Zobkov M, et al. On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 108(1): 105-112
- [22] Lambert S, Scherer C, Wagner M. Ecotoxicity testing of microplastics: Considering the heterogeneity of physicochemical properties [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2017, 13(3): 470-475
- [23] Jabeen K, Su L, Li J, et al. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China [J]. Environmental Pollution, 2017, 221: 141-149
- [24] Rochman C M, Manzano C, Hentschel B T, et al. Polysty-

- rene plastic: A source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(24): 13976-13984
- [25] Rochman C M, Hentschel B T, Teh S J. Long-term sorption of metals is similar among plastic types: Implications for plastic debris in aquatic environments [J]. *PLoS One*, 2014, 9(1): e85433
- [26] Andrady A L, Law K L, Giora P, et al. Solar radiation induced degradation of common plastics under marine exposure conditions [C]. *Micro 2016: Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems*, 2016
- [27] Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Kloas W, et al. A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2047-2062
- [28] 邱丹力. 塑料成型工艺[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 1-3
- [29] 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*, 2012, 19(5): 1763-1772
- [30] Koelmans A A, Besseling E, Wegner A, et al. Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: A model analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(14): 7812-7820
- [31] 屈沙沙, 朱会卷, 刘锋平, 等. 微塑料吸附行为及对生物影响的研究进展[J]. *环境卫生学杂志*, 2017, 7(1): 75-78.
- Qu S S, Zhu H J, Liu F P, et al. Adsorption behavior and effect on biont of microplastic [J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2017, 7(1): 75-78 (in Chinese)
- [32] Wu C, Zhang K, Huang X, et al. Sorption of pharmaceuticals and personal care products to polyethylene debris [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8819-8826
- [33] Rochman C M, Hoh E, Hentschel B T, et al. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for plastic marine debris [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(3): 1646-1654
- [34] Hüffer T, Hofmann T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 194-201
- [35] Napper I E, Bakir A, Rowland S J, et al. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 99(1): 178-185
- [36] 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: 1545-1552
- [37] 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
- [38] Velzeboer I, Kwadijk C, Koelmans A A. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(9): 4869-4876
- [39] Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(12): 2782-2789
- [40] 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
- [41] Koelmans A A, Bakir A, Burton G A, et al. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(7): 3315-3326
- [42] Koelmans A A, Besseling E, Foekema E M. Leaching of plastic additives to marine organisms [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 187: 49-54
- [43] Cózar A, Echevarría F, González-Gordillo J I, et al. Plastic debris in the open ocean [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(28): 10239-10244
- [44] Kwon J H, Lee S Y, Kang H J, et al. Including bioconcentration kinetics for the prioritization and interpretation of regulatory aquatic toxicity tests of highly hydrophobic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 12004-12011
- [45] Batel A, Linti F, Scherer M, et al. The transfer of benzo[a]pyrene from microplastics to *Artemia nauplii* and further to zebrafish via a trophic food web experiment-CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(7): 1656-1666
- [46] Feldman D. Polymer weathering: Photo-oxidation [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10(4): 163-173
- [47] Randy B, Rabek J F(瑞典). 孟元译. 聚合物的光降解, 光氧化和光稳定[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 103-108
- [48] Li W, Zhang Y, Tian G, et al. Fabrication of graphene-modified nano-sized red phosphorus for enhanced photo-

- catalytic performance [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 356-364
- [49] Chae Y, An Y J. Effects of micro- and nanoplastics on aquatic ecosystems: Current research trends and perspectives [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 124(2): 624-632
- [50] Li C, Chen R, Zhang X, et al. Electrospinning of CeO₂-ZnO composite nanofibers and their photocatalytic property [J]. Materials Letters, 2011, 65(9): 1327-1330
- [51] Colmenares J C, Kuna E. Photoactive hybrid catalysts based on natural and synthetic polymers: A comparative overview [J]. Molecules, 2017, 22(5): 790-806 ◆