

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20220816002

钟圳, 陈肇文, 王有基, 等. 微纳米塑料和有机磷阻燃剂的联合毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(6): 37-68

Zhong Z, Chen Z W, Wang Y J, et al. Research progress on joint toxicity of micro-nano plastics and organophosphorus flame retardants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(6): 37-68 (in Chinese)

微纳米塑料和有机磷阻燃剂的联合毒性效应研究进展

钟圳¹, 陈肇文¹, 王有基^{1,*}, 黄伟^{2,#}

1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306

2. 自然资源部第二海洋研究所自然资源部海洋生态系统动力学重点实验室, 杭州 310012

收稿日期: 2022-08-16 录用日期: 2022-12-20

摘要: 由于塑料制品的广泛使用和处置不当, 越来越多的微纳米塑料(micro-nano plastics, MNPs)颗粒被释放到环境中, 造成全球范围严重的 MNPs 污染问题。大气、水体和土壤等介质中都检出 MNPs, 其比表面积较大, 易吸附其他有毒污染物(如重金属离子以及有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)等有机污染物), 通过载体效应产生复合毒性效应, 引发更为复杂的生态风险。OPFRs 的大量应用使之成为另一个遍及全球的环境污染问题, 其与 MNPs 一样可汇入海洋生态系统, 二者的相互作用复合后造成的联合毒性引起了广泛关注。本文综述了近年来海洋水体、沉积物和生物中 MNPs 和 OPFRs 的污染调查研究结果, 分别总结了二者对海洋生物的毒性效应和机制, 包括急性毒性、氧化应激、基因和遗传毒性, 及其在生殖、生长发育、行为、器官、免疫、神经和内分泌等方面的毒性等; 并重点探讨了实际环境中 MNPs 和 OPFRs 相互作用构成复合体系后的联合毒性, 从 MNPs 特性以及受试生物的性别差异等方面分析归纳了二者加剧或缓解(与单独暴露比较)毒性效应的机制; 最后对 MNPs 和 OPFRs 联合毒性的研究方向进行了展望, 建议开展系统性研究, 着重探究 MNPs 和 OPFRs 的致毒机制和环境特征, 特别是二者沿食物链和食物网的生物累积和放大作用。本文为进一步研究和评价 MNPs 和 OPFRs 在海洋生态系统中的生态风险及其对人类构成的健康风险提供了新的视角和理论基础。

关键词: 微纳米塑料; 微塑料; 纳米塑料; 有机磷阻燃剂; OPFRs; 联合毒性

文章编号: 1673-5897(2022)6-037-32 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Research Progress on Joint Toxicity of Micro-nano Plastics and Organophosphorus Flame Retardants

Zhong Zhen¹, Chen Zhaowen¹, Wang Youji^{1,*}, Huang Wei^{2,#}

1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. Key Laboratory of Marine Ecosystem Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China

Received 16 August 2022 accepted 20 December 2022

Abstract: More and more micro-nano plastic particles (MNPs) are releasing into the environment due to improper use and treatment of plastic products, causing a serious environmental problem of MNPs pollution worldwide. The

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42176144); 上海市教育委员会自然科学基金重大项目(2023 科技-05-58); 浙江省自然科学基金杰出青年项目(LR21D060001)

第一作者: 钟圳(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水生动物生态毒理学, E-mail: Chaos997@163.com

* 通信作者(Corresponding author), E-mail: yj_wang@shou.edu.cn

共同通信作者(Co-corresponding author), E-mail: willhuang@sio.org.cn

presence of this emerging environmental pollutant has been found in the atmosphere, water bodies, soil, and other media. Its large specific surface area makes it easy to adsorb other toxic pollutants (such as heavy metal ions, and organophosphorus flame retardants (OPFRs), etc.), which pose complex toxic effects through carrier effects, and lead to more complex ecological risks. The massive use of OPFRs has made them another environmental pollution problem worldwide. OPFRs, like MNPs, can eventually sink into marine ecosystems, and the combined toxicity caused by their interactions has attracted widespread attention. This review summarizes the pollution investigations of MNPs and OPFRs in sea waters, sediments and organisms in recent years, and concludes the toxic effects and mechanisms of MNPs and OPFRs in marine organisms, respectively, including acute toxicity, oxidative stress, genotoxicity, and toxicity in reproduction, immunity, behavior, nervous and endocrine systems, growth and development. Then, we focus on the joint toxicity of MNPs and OPFRs in the real environment. The aggravating and alleviating toxic effects and mechanism of the two were analyzed and summarized from several aspects, such as MNPs characteristics, test organisms and gender differences, etc. Finally, the future research directions of the combined toxic effects of MNPs and OPFRs are prospected, and it is recommended to carry out comprehensive and systematic research, focusing on the toxicity mechanism and environmental characteristics of MNPs and OPFRs, especially the bioaccumulation and magnification through food chains and food webs. This review provides a new perspective and theoretical basis for further research and evaluation of the ecological risks of MNPs and OPFRs in marine ecosystems and their threats to human health.

Keywords: micro-nano plastics; microplastics; nanoplastics; organophosphorus flame retardants; OPFRs; joint toxicity

自塑料发明至今已有上百年的历史,因其轻便、热塑、气密、耐用和经济等特性以及其应用于广泛领域的新型材料的不断推出,塑料在各个行业和消费市场的生产规模和占有率越来越大。据统计,全球塑料产量从 1950 年的 170 万 t^[1],迅速增长到 2016 年的 3.35 亿 t,2020 年更是达到了 3.67 亿 t^[2]。中国作为塑料生产大国,2016 年塑料总产量超过 1.2 亿 t,稳居世界第一,全球总产量占比高达 32%^[2]。可以预见,随着未来我国经济建设及日常生活的需求,国内塑料产业仍将稳定增长^[3]。世界各国塑料垃圾处理的不完善导致塑料进入自然环境中,据估计每年有 480 ~ 1 270 万 t 的塑料垃圾最终进入海洋生态环境中^[4],有研究推测,2050 年全球塑料垃圾的累计数量将比当下增加一个数量级^[5]。由于微纳米塑料理化性质相对稳定,难以自然降解,因此会不断地在海洋中累积,使得塑料垃圾成为备受瞩目的环境热点问题之一。

自有机高分子材料被人类广泛应用以来,因其易燃的特性使得阻燃剂成了常见的功能性助剂,有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)作为其中一种,在燃烧时可产生磷酸聚合物炭化层从而达到阻燃效果,在纺织行业、电子行业、建筑材料行业和塑料行业等领域都有着广泛的应用,

并有着长达 150 多年的历史^[6]。近些年来,溴系阻燃剂如多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCD)等因其环境持久性、生物蓄积性和毒性等原因被禁用^[7],而人工合成的有机磷阻燃剂是一种磷酸酯类衍生物,其相较于溴化阻燃剂有更好的阻燃、增塑和润滑等效果,可作为较好的替代品,因此生产量逐年上升,据统计其消耗量在全球范围内从 2001 年的 18.6 万 t 增长到 2015 年的 68 万 t^[8],2019 年更是达到了 239 万 t,其中我国占比 27%^[9]。OPFRs 根据基团分为 3 类:烷基有机磷阻燃剂(alkyl-OPFRs)、卤代基有机磷阻燃剂(halogenated OPFRs)和芳香基有机磷阻燃剂(aryl-OPFRs),常见的用作阻燃剂的是卤代基 OPFRs,包括磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP, TCIPP)和磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCPP, TDCIPP)等,部分常用的 OPFRs(共 20 种)的理化性质如表 1 所示。OPFRs 的取代基不同,物化性质也有着较大的差异,导致其环境中的行为也不同,不同的 OPFRs 的辛醇/水分配系数(log K_{ow})可从 -0.60 到 9.49,溶解度也有着 5 倍 ~ 6 倍数量级的差距。蒸气压较高的挥发性 OPFRs,例如磷酸三乙酯(TEP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP),与较大/较重的 OPFRs 相比,往往更容易释放到空气中并沉积在灰尘上^[10]。而具有较高分子量的芳基和烷基 OP-

FRs,其疏水性更强,具有相似的生物富集能力和对沉积物和土壤的更大亲和力,氯代 OPFRs 已被证明具有更大的水溶性^[10],并对水生动物构成持续的潜在威胁。

1 微纳米塑料的来源 (Sources of micro-nano plastics)

塑料垃圾在流入海洋过程中经过雨浪冲刷、砂石磨损、紫外照射以及生物膜附着等物理、化学和生物降解过程后,逐渐破碎裂解变小,最终形成尺寸< 5 mm 的塑料碎片或颗粒,这些碎片或颗粒被称为微塑料^[11]。由大尺寸塑料破碎裂解而来的微塑料被称为次级微塑料,另一部分直接来自于人类活动产生的微塑料被称为初级微塑料,其主要来源于洗护产品^[12]、化妆品中的塑料微珠^[13]、合成面料中的纤维以及工业生产过程中的各种添加剂^[14]。微塑料粒径小、化学性质稳定、难以降解,且广泛存在于水体、土壤和大气中^[15],可以在自然环境中不断循环积累,在海洋环境中长久存在,并通过风、径流、海浪和洋流等途径扩散到全球水域中,据估计海面、海岸线和海床上漂浮、累积着约 3 亿 t 的塑料碎片^[16],它们极易被低等动物误食进入食物链,并逐渐富集在高等的捕食者体内,最终对生物健康和生态环境构成潜在威胁^[17]。

微塑料在自然环境下经过一系列物理化学过程而发生进一步的破碎裂解,形成尺寸达到纳米级别的塑料颗粒^[18]。相较于微塑料,纳米塑料体积更小,比表面积更大^[19],更容易吸附并携带其他污染物^[20],被其他生物摄食或吞入^[18]。此外,有研究报道纳米塑料可以抑制有机污染物的降解,使其在环境中积累^[21]。常见的微纳米塑料种类有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和尼龙(PA)等(表 2)。

海洋微塑料来源主要有与人类活动相关的陆地输入、大气沉降和海洋工业、渔业、旅游业、运输业等^[22],其中陆源输入是海洋微塑料的主要来源,占海洋中塑料垃圾来源的 80%^[23]。个人洗护用品如化妆品中的细小的初级微塑料,水产养殖和渔业捕捞中塑料材质的渔具磨损后的次级微塑料,以及处理不当的塑料垃圾碎片等,在生活用水、农业生产和工业排水中直接或者间接地进入到水环境中。即使大部分生活和工业污水在污水处理厂中进行集中处理后,99.9% 的塑料颗粒可以在废水处理中被去除(取决于处理工艺和技术条件),但还是有一定数量的塑

料颗粒可以渗过过滤系统,随达标废水排放到河流中再汇入海洋^[24]。

2 微纳米塑料的污染现状 (Pollution status of micro-nano plastics)

微纳米塑料广泛存在于世界各处,从极地到赤道,从潮间带到深海沉积物,从土壤到大气,从浮游生物到人体,都检测到了微塑料的存在。最早在 20 世纪 70 年代初期便有科学文献报道海洋中的塑料污染^[5],进入海洋的 MNPs 难以降解从而产生累积效应,据研究估计,超过 26 万 t 的塑料垃圾漂浮在全球的海面上^[30]。近年来 MNPs 的污染现状研究主要集中于水体环境,尤其是海洋,土壤环境次之,大气环境较少^[31]。其中海洋中微纳米塑料的污染分布受洋流作用影响大,微纳米塑料的密度部分小于海水密度 1.01 ~ 1.03 g·cm⁻³,进入海洋后漂浮于水体上层,随洋流漂流到世界各处。由于温室效应导致气候变化,冰川融化的雪与冰中也含有大量微塑料,随之变化的海水洋流也影响着全球的微塑料分布和丰度^[32]。

在野外实地水样、沉积物、生物采样和实验室分析验证研究后,发现微纳米塑料存在于全球各处的河海洋流、海岸沙滩沉积物以及水生生物中(表 3)。

2.1 水体中 MNPs 分布

Su 等^[33]调查了中国第三大淡水湖——太湖的表层水的微纳米塑料含量,浓度范围是 0.0034 ~ 0.0258 items·m⁻³,主要聚合物类型是 CP (cellophane)、PET、PE、PA 和 PP,该浓度可能是目前淡水中能检出的最低浓度。而在中国长江流域的三峡水库中,Di 和 Wang^[34]调查到表层水中的 MNPs 范围是 1 597 ~ 12 611 items·m⁻³,主要是 PE、PP 和 PS 等聚合物类型,该浓度可能是目前报道的自然水体淡水中最高的浓度范围。因此淡水中 MNPs 检出浓度大致为 0.0034 ~ 12 611 items·m⁻³。

Frias 等^[35]调查了葡萄牙阿威罗海域表层海水的 MNPs,丰度范围是 0.002 ~ 0.036 items·m⁻³,PE、PP 和 PA 为主要聚合物类型,此丰度为目前报道的检出的最低浓度。目前报道的最高 MNPs 浓度是在欧洲北海的斯卡格拉克海峡检出的,高达 100 000 items·m⁻³,主要是 10 ~ 500 μm 的圆形 PE 颗粒,深色系的蓝色和黑色占比较高^[36]。综上,目前调查研究显示,世界范围内表层海水中检出的微塑料丰度范围约在 0.002 ~ 100 000 items·m⁻³。Kashiwabara 等^[37]发现美国加利福尼亚州蒙特雷湾国家海洋保护

表 1 常用的有机磷阻燃剂 (OPFRs) 种类、名称和理化参数
Table 1 Types, names and physicochemical parameters of commonly used organophosphorus flame retardants (OPFRs)

类别 Types	中文名 Chinese name	英文名 ^a English name ^a	缩写 ^{a,b} Abbreviation ^{a,b}	CAS 号 ^a CAS number ^a	分子式 ^a Molecular formula ^a	分子量 Molecular weight (g·mol ⁻¹) ^a	logK _{ow} ^a	25 °C 水中溶解度 (mg·L ⁻¹) ^a Solubility at 25 °C	25 °C 蒸气压 /Pa ^a Vapor pressure at 25 °C	亨利常数 (kPa·m ³ ·mol ⁻¹) ^a Henry's law constants
卤代烷基取代的 有机磷阻燃剂 Halogenated alkyl substituted OPFRs	磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285.49	1.78	8.78×10 ²	5.20×10 ⁻²	2.58×10 ⁻⁶
	磷酸三(2-氯丙基)酯	Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	TCPP, TCIPP	13674-84-5, 6145-73-9	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	327.57	2.59	1.6×10 ³	1.23	6.03×10 ⁻⁶
	磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP,TDCIPP	13674-87-8	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	430.89	3.65	7.00	3.80×10 ⁻⁵	2.64×10 ⁻⁷
	磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	TDBPP	126-72-7	C ₉ H ₁₅ Br ₆ O ₄ P	697.61	4.29	8	2.99×10 ⁻²	2.6×10 ⁻³
	三(三溴新戊基)磷酸酯	Tris(tribromoneopentyl) phosphate	TTBNPP	19186-97-1	C ₁₅ H ₂₄ Br ₉ O ₄ P	1 018.46	—	—	7.20×10 ⁻⁸	—
芳香基取代的 有机磷阻燃剂 Aromatic substituted OPFRs	磷酸三苯酯	Tris(phenyl) phosphate	TPHP	115-86-6	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326.30	4.59	1.90	5.68×10 ⁻⁵	4.03×10 ⁻⁶
	磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCP	1330-78-5	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368.36	6.34	0.30	1.38×10 ⁻⁵	4.44×10 ⁻⁶
	三邻甲苯磷酸酯	Tri- <i>o</i> -cresyl phosphate	TOCP	78-30-8	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368.4	6.34	—	2.61×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁴
	三对甲苯基磷酸酯	Tris(methylphenyl) phosphate	TMPP	78-32-0	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368.4	6.34	0.1	6.5×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻⁶
	双酚 A 双(二苯基磷酸酯)	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	BADP	5945-33-5	C ₃₉ H ₃₄ O ₈ P ₂	692.63	4.5	0.42	1.20×10 ⁻³	—
烷基取代的 有机磷阻燃剂 Alkyl substituted OPFRs	间苯二酚双(二苯基磷酸酯)	Resorcinol bis(diphenyl phosphate)	RDP	57583-54-7	C ₃₀ H ₂₄ O ₈ P ₂	574.5	7.41	1.10104	2.79×10 ⁻⁶	2.94×10 ⁻¹¹
	磷酸三甲酯	Trimethyl phosphate	TMP	512-56-1	C ₃ H ₉ O ₄ P	140.07	-0.60	5.00×10 ⁵	1.1×10 ²	2.52×10 ⁻⁵
	磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182.15	0.87	5.00×10 ⁵	21.9	5.91×10 ⁻⁵
	磷酸三丙酯	Tripropyl phosphate	TPP	513-08-6	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	224.24	2.35	6.45103	3.07	1.38×10 ⁻⁴
	磷酸三异丙基酯	Triisopropyl phosphate	TIPP	513-02-0	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	224.23	2.12	—	—	—
	磷酸三丁酯	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	TnBP	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.31	4.00	7.35	4.64×10 ⁻¹	3.23×10 ⁻⁴
	磷酸三异丁酯	Tri- <i>iso</i> -butyl phosphate	TiBP	126-71-6	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.31	3.60	16.2	1.70	3.23×10 ⁻⁴
	磷酸三(2-乙基己基)酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	434.6	9.49	0.6	8.07×10 ⁻⁵	9.69×10 ⁻³
	磷酸三(丁氧基乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBEP	78-51-3	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	398.47	3.75	1.10×10 ³	1.64×10 ⁻⁴	1.22×10 ⁻⁹
	2-乙基己基二苯基磷酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDP	1241-94-7	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	362.4	5.73	1.90	4.44×10 ⁻³	2.51×10 ⁻⁵

注:表中数据来源于^aPubchem 和^bUS EPA。
Note: The data in the table are from ^aPubchem and ^bUS EPA.

表 2 几种常见塑料的理化特性

Table 2 The physical and chemical properties of several common plastics

中文名 Chinese name	英文名 English name	缩写 Abbreviation	密度 $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})^{\text{a},[25]}$ Density $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})^{\text{a},[25]}$	接触角/ $(^{\circ})$ Contact angle/ $(^{\circ})$	结晶度/ $\%$ ^[25] Crystallinity/ $\%$ ^[25]	玻璃化转变温度/ $^{\circ}\text{C}$ ^[25] Glass transition temperature/ $^{\circ}\text{C}$ ^[25]	(N+O)/C 原子比 Atomic ratio	H/C 原子比 Atomic ratio
聚乙烯	Polyethylene	PE	0.88 ~ 0.96	—	—	-125	—	2.0
低密度聚乙烯	Low density polyethylene	LDPE	0.91 ~ 0.93	$(95.6\pm3.2)^{[26]}$	55 ~ 65	-125	—	2.0
高密度聚乙烯	High density polyethylene	HDPE	0.92 ~ 0.97	$(85.8\pm3.8)^{[26]}$	80 ~ 95	-125	—	2.0
聚丙烯	Polypropylene	PP	0.90 ~ 0.91	$(106.3\pm2.3)^{[26]}$	38.4	-10	—	2.0
聚氯乙烯	Polyvinyl chloride	PVC	1.35 ~ 1.45	$73.32^{[27]}$	5 ~ 10	75 ~ 85	—	1.50
聚苯乙烯	Polystyrene	PS	1.04 ~ 1.07	$(95.7\pm1.4)^{[26]}$	3.7	100	0.02	1.0
聚对苯二甲酸乙二醇酯	Polyethylene terephthalate	PET	1.37 ~ 1.38	$74.03^{[27]}$	0.5	80 ~ 120	0.40	0.80
聚碳酸酯	Polycarbonate	PC	1.20	$(74.4\pm2.0)^{[26]}$	16.2	145 ~ 150	0.13	1.1
聚酰胺(尼龙)	Polyamide (nylon)	PA	1.04 ~ 1.14	$(70.9\pm6.6)^{[26]}$	30 ~ 40	55	0.33	1.8
纤维素	Cellulose	CE	1.5	—	—	—	0.83	1.67
聚氨酯	Polyurethane	PU	1.045	$(96\pm2.2)^{[28]}$	—	-17.1	0.384	2.01
聚丙烯腈	Polyacrylonitrile	PAN	1.184	—	—	—	0.33	1.0
聚乳酸	Polylactic acid	PLA	1.21 ~ 1.43	—	—	—	0.667	1.33
聚丁二酸丁二醇酯	Poly(butylene succinate)	PBS	1.26	$119.4^{[29]}$	30 ~ 45	-33.8	0.444	1.75

注:表中数据来自“Pubchem 及标注的文献”。

Note: The data in the table are from “Pubchem and annotated literature.”

表 3 世界部分微纳塑料分布
Table 3 Distribution of micro-nano plastics in some regions of the world

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	微纳塑料类型 Types of micro-nano plastics	形状 Shapes	尺寸大小 Size	颜色 Color	丰度 Abundance	参考来源 References
中国太湖 Taihu Lake, China	淡水水样 Freshwater samples	CP、PET、PE、PA、PP	纤维状、薄膜状、 碎片状、药丸状 Fiber, film, fragment, pellet	< 5 mm	透明、黑色、白色、红色、 黄色、绿色、蓝色 Transparent, black, white, red, yellow, green, blue	0.0034 ~ 0.0258 items · m ⁻³	[33]
中国三峡水库 Three Gorges Reservoir, China	淡水水样 Freshwater samples	PE、PP、PS	纤维状、碎片状、颗粒状、 薄膜状、泡沫状 Fiber, fragment, granule, film, foam	< 5 mm	透明、蓝色、红色、白色 Transparent, blue, red, white	1 597 ~ 12 611 items · m ⁻³	[34]
葡萄牙阿威罗海域 Portuguese coastal waters Aveiro	海水水样 Seawater samples	PE、PP、PA	—	< 5 mm	—	0.002 ~ 0.036 items · m ⁻³	[35]
欧洲北海的斯卡 格拉克海峡 Skagerrak in the European North Sea	海水水样 Seawater samples	PE	圆形 Circular	10 ~ 500 μm	蓝色、黑色 Blue, black	100 000 items · m ⁻³	[36]
美国加利福尼亚州 蒙特雷湾国家海洋保护区 Monterey Bay National Marine Sanctuary, California, USA	海水水样 Seawater samples	PE、PP、PI、RY	非纤维状、纤维状 Non-fiber, fiber	< 5 mm	—	0.26 ~ 3.21 (average: 1.32 ± 0.70) items · m ⁻³	[37]
欧洲海岸至北大西洋 European Coast to the North Atlantic	海水水样 Seawater samples	PE、PP、PS、PA、PMMA、 PU、PVC、PES	颗粒状、纤维状 Granule, fiber	7 μm ~ 5 mm	—	15 ~ 501 items · m ⁻³	[38]
土耳其马尔马拉海、 库库切克梅杰湖及 库库切克梅杰泻湖 Marmara Sea, Küçükçekmece Lake, Küçükçekmece Lagoon, Turkey	水样(海水、淡水、咸水) Water samples (seawater, freshwater, brackish water)	—	碎片状、纤维状、薄膜状、线状 Fragment, fiber, film, line	< 5 mm	蓝色、红色、绿色 Blue, red, green	(32 620 ± 25 900) ~ (47 620 ± 35 140) items · m ⁻³ (海水 Seawater) (33 690 ± 30 350) items · m ⁻³ (淡水 Freshwater) (29 460 ± 27 760) items · m ⁻³ (咸水 Brackish water)	[39]

续表3

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	微纳米塑料类型 Types of micro-nano plastics	形状 Shapes	尺寸大小 Size	颜色 Color	丰度 Abundance	参考来源 References
中国渤海 Bohai Sea, China	海水水样 Seawater samples	PE、PP、PS、PET	碎片状、线状、薄膜状 Fragment, line, film	50 μm ~ 5 mm	白色、透明、绿色、黄色、 黑色、蓝色、红色 White, transparent, green, yellow, black, blue, red	(0.33 $\pm$ 0.34) items $\cdot\text{m}^{-3}$	[40]
中国宁波象山港 Xiangshan Bay, Ningbo, China	海水水样 Seawater samples	PS、PE、PP、PVC、RY	碎片状、颗粒状、薄膜状、 纤维状、线状、泡沫状 Fragment, granule, film, fiber, line, foam	0.21 ~ 4.94 mm	—	0.07 ~ 0.32 items $\cdot\text{m}^{-3}$	[41]
法国布列塔尼的 布雷斯特湾 Brest, Brittany, France	沉积物 Sediment samples	PE、PP、PS	碎片状 Fragment	< 5 mm	—	(0.97 $\pm$ 2.08) items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[42]
突尼斯北部的比塞特泻湖 Bizerte, Northern Tunisia	沉积物 Sediment samples	—	纤维状、碎片状 Fiber, fragment	—	透明、白色、蓝色、 绿色、红色、黑色 Transparent, white, blue, green, red, black	3 000 ~ 18 000 items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[43]
葡萄牙阿威罗巴拉海滩 Praia da Barra, Aveiro, Portugal	沉积物 Sediment samples	PE、PP、PS、PA、PES	纤维状 Fiber	< 1.0 mm	黑色、透明 Black, transparent	15 ~ 320 items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[45]
欧洲海滩 European beach	沉积物 Sediment samples	PES、PE、PP	—	< 5.0 mm	黑色、蓝色、红色 Black, blue, red	72 ~ 1 512 items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[46]
中国南海沿岸和 北部湾东北海岸 South China Sea coast and northeastern coast of Beibu Gulf, China	沉积物 Sediment samples	HDPE、PET、PE、PS	薄膜状、线状 Film, line	< 5 mm	—	5 020 ~ 8 720 items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[44]
中国宁波象山港 Xiangshan Bay, Ningbo, China	沉积物 Sediment samples	PS、PP、PE、RY、 PET、PVA、PA	碎片状、颗粒状、薄膜状、 纤维状、线状、泡沫状 Fragment, granule, film, fiber, line, foam	0.17 ~ 4.79 mm	—	33.3 ~ 240 items $\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干质量计 Based on dry mass)	[41]

续表3

采样地点	样品类型	微纳米塑料类型	形状	尺寸大小	颜色	丰度	参考来源
Sampling sites	Sample types	Types of micro-nano plastics	Shapes	Size	Color	Abundance	References
马来西亚丁加奴东海岸 和中国南海南部 Terengganu coastal waters, and southern South China Sea	毛颚类动物 Chaetognath	PA	碎片状、纤维状 Fragment, fiber	0.06 ~ 0.53 mm	—	0.003 items·ind. ⁻¹ (individual, 个体)	[48]
中国宁波象山港 Xiangshan Bay, Ningbo, China	浮游动物桡足类 中华哲水蚤 Zooplankton copepod <i>Calanus sinicus</i>	PS, PP, PE, RY, PET, PVA, PAN	—	(0.12±0.01) mm	—	0.04 items·ind. ⁻¹	[41]
波斯湾伊朗海岸 的沿海区域 The littoral zone of the Iranian coast of the Persian Gulf	海洋软体动物(软组织) Marine mollusks (soft tissue)	PE, PET, PA	碎片状、颗粒状、薄膜状、纤维状 Fragment, granule, film, fiber	10 ~ 5 000 μm	—	0.2 ~ 21.0 items·g ⁻¹ 3.7 ~ 17.7 items·ind. ⁻¹	[49]
印度尼西亚雅加达港 普拉穆卡岛 Pramuka Island, Jakarta Bay, Indonesia	海洋甲壳动物蟹类 Marine crustaceans <i>Metopograpsus quadridentata</i>	—	碎片状、颗粒状、薄膜状、纤维状 Fragment, granule, film, fiber	< 5 mm	—	33 items·g ⁻¹ 327.56 items·ind. ⁻¹	[50]
美国南卡罗来纳州 查尔斯顿港 Charleston Harbor, South Carolina, USA	海洋鱼类大西洋鲱(消化道) Marine fish <i>Brevoortia tyrannus</i> (the digestive tract)	—	纤维状、泡沫状、碎片状、颗粒状 Fiber, foam, fragment, granule	63 μm ~ 1 mm	白色、透明、红色、黑色 White, transparent, red, black	(0.2±0.03) ~ (24.8±12.5) items·g ⁻¹ (1.9±0.1) ~ (82.6±27.5) items·ind. ⁻¹	[51]
美国南卡罗 来纳州海岸 Coast of South Carolina, USA	瓶鼻海豚 (<i>Tursiops truncatus</i>) 胃肠道 The gastrointestinal tract of stranded bottlenose dolphins	LDPE, PP, PE, PET	纤维为主, 碎片、 薄膜、泡沫状 Fiber mainly, fragment, film, foam	125 μm ~ 5 mm	白色、透明、黑色、灰色、 蓝色、红色、粉红色、黄色、 橙色、棕色、褐色、绿色、紫色 White, transparent, black, gray, blue, red, pink, yellow, orange, brown, tan, green, purple	123 ~ 422 items·ind. ⁻¹	[52]

注: CP 表示玻璃纸, PE 表示聚乙烯, PP 表示聚丙烯, PI 表示聚异戊二烯, RY 表示人造丝, PS 表示聚苯乙烯, PA 表示尼龙, PMMA 表示聚甲基丙烯酸甲酯, PU 表示聚氨酯, PVC 表示聚氯乙烯, PES 表示涤纶, PET 表示聚对苯二甲酸乙二醇酯, HDPE 表示高密度聚乙烯, LDPE 表示低密度聚乙烯, PVA 表示聚乙烯醇, PAN 表示聚丙烯腈。

Note: CP denotes cellophane, PE denotes polyethylene, PP denotes polypropylene, PI denotes polyisoprene, RY denotes rayon, PS denotes polystyrene, PA denotes nylon, PMMA denotes polymethyl methacrylate, PU denotes polyurethane, PVC denotes polyvinyl chloride, PES denotes polyester, PET denotes polyethylene glycol terephthalate, HDPE denotes high density polyethylene, LDPE denotes low density polyethylene, PVA denotes polyvinyl acetate, and PAN denotes polyacrylonitrile.

区沿岸处($3.21 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$)的海水中 MNPs 浓度高于远岸处($0.26 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$),且明显的是纤维状微塑料在沿岸海水中多,此现象可能与人类活动密切相关。这个结果与 Enders 等^[38]在欧洲沿岸至大西洋的水样调查结论相同,欧洲沿岸区域的海水由于人类活动频繁,检测出了 $501 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$ 的最高 MNPs 含量,大西洋中部海水中检测出了最低的 $15 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$,但大西洋西岸的副热带环流区域的浓度有所上升,说明洋流一定程度上影响了 MNPs 的分布和丰度。在高强度的人类活动(工业、渔业和滨海旅游航运业等)和污水处理厂(靠近马尔马拉海(Sea of Marmara))影响下,土耳其的马尔马拉海(海水)、库库切克梅杰(Küçükçekmece)湖(淡水)及库库切克梅杰泻湖(咸水)的微塑料调查中,Çullu 等^[39]发现 MNPs 丰度分布顺序为:海洋>湖泊>泻湖,且此3处的微塑料污染程度都较为严重($29\,460 \sim 47\,620 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$),深刻反映了塑料垃圾管制处理和污水处理中除去微塑料的重要性。相比之下我国的 MNPs 污染程度处于低水平,根据 Zhang 等^[40]和 Yu 等^[41]分别对我国渤海和宁波象山港的海水采样调查,发现在近乎封闭的内海渤海,其微塑料污染($(0.33 \pm 0.34) \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$)程度各处相差不大,而宁波象山港因其封闭且狭长,内湾($0.32 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$)污染程度显著高于中湾($0.09 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$)和外湾($0.07 \text{ items} \cdot \text{m}^{-3}$),虽2处都受到人类活动、滨海运输、渔业和河流汇入等影响,但污染程度相差不大且都处于中低水平。

2.2 沉积物中 MNPs 分布

Frère 等^[42]对法国布列塔尼的布雷斯特湾的沿海沉积物中 MNPs 进行了调查,浓度范围为(0.97 ± 2.08) $\text{items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计),主要是碎片状的 PE、PP 和 PS,该丰度是目前报道检出的最低值。而目前报道的沿海沉积物中微塑料丰度最高的出现在突尼斯北部的比塞特泻湖中,MNPs 的丰度在 $3\,000 \sim 18\,000 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)之间,主要是纤维和碎片状,颜色较为丰富,有透明、白色、蓝色、绿色、红色和黑色^[43]。据此目前海洋沉积物调查研究中检出的微塑料污染范围为 $0.97 \sim 18\,000 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)。中国部分地区沿海沉积物的微塑料污染受到人类活动(滨海旅游业、渔业等)影响,如南海沿岸和北部湾东北海岸沉积物 MNPs 浓度范围达 $5\,020 \sim 8\,720 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)^[44]。MNPs 浓度在中国宁波象山港的沉积物中为 $33.3 \sim 240 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)^[41],葡萄牙阿威罗巴拉沿岸海滩

沉积物中为 $15 \sim 320 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)^[45],欧洲沿岸海滩沉积物中为 $72 \sim 1\,512 \text{ items} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以干质量计)^[46],3处微塑料污染程度都处于中低水平。

2.3 生物体中 MNPs 分布

各种水生动物摄入微纳米塑料也得到了相应的证实,涵盖了浮游生物到哺乳动物等多个营养级^[47]。浮游动物中检出的最低浓度为 $0.003 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ (individual,个体),发现于马来西亚丁加奴东海岸和中国南海之间的毛颚类动物体内,多为 $0.06 \sim 0.53 \text{ mm}$ 的碎片和纤维状 PA^[48]。中国象山港的第二营养级的浮游动物桡足类中华哲水蚤(copepod, *Calanus sinicus*)体内检测到 MNPs 含量为 $0.04 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ ^[41];在波斯湾伊朗沿海区域的高一营养层级的软体动物贝类体内,检测到 $3.7 \sim 17.7 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ ^[49]的 MNPs;更高一级别的海洋甲壳动物蟹类(*Metopograpsus quadridentata*)和大西洋鲱(*Brevoortia tyrannus*)(仅消化道),分别位于印度尼西亚雅加达港普拉穆卡岛和美国南卡罗来纳州查尔斯顿港,其体内的 MNPs 浓度分别为 $327.56 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ ^[50]和 $1.9 \sim 82.6 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ ^[51]。高浓度的 MNPs 污染在体型较大的海洋哺乳动物中发现,美国南卡罗来纳州搁浅的瓶鼻海豚(*Tursiops truncatus*)胃肠道中检出大小为 $125 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ 的 MNPs,其浓度为 $123 \sim 422 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$,聚合物类型以 LDPE、PP、PE 和 PET 为主,形状则是纤维为主,碎片、薄膜和泡沫状也有一定占比,颜色种类较为丰富(包括白色、透明、黑色、灰色、蓝色、红色、粉红色、黄色、橙色、棕色、褐色、绿色和紫色)^[52]。综上,根据目前对海洋生物中的 MNPs 调查研究,污染范围大致为 $0.003 \sim 422 \text{ items} \cdot \text{ind.}^{-1}$ 。可明显发现,海洋中的 MNPs 通过食物链和食物网在各个营养层级的生物体内累积和放大,最后有可能传递到消费水产动物的人类体内,形成潜在的健康安全风险。

海洋微纳米塑料污染是全世界亟待解决的环境问题,但目前的微纳米塑料检测识别手段和技术目前发展尚不完善,还未形成标准体系流程,尤其是纳米级别的塑料颗粒因为检测技术等原因环境监测研究数据短缺,且关于微纳米塑料污染的调查和研究处于起步阶段,学界对微纳米塑料引起的生物毒性效应及生态风险的研究仍存在大量空白。

3 微纳米塑料的毒性效应 (Toxic effects of micro-nano plastics)

微纳米塑料被海洋生物摄入之后,其本身不仅

可以危害到海洋生物的生长发育繁殖,对消化、呼吸系统等组织造成损伤,其还可能会携带或吸附其他有害化学物质,如塑化剂、重金属、内分泌干扰物和持久性有机物等污染物,从而引起多种毒性效应,包括氧化应激^[53]、能量代谢毒性^[54]、生长发育毒性^[55]、行为毒性^[56]、器官毒性^[57]、免疫毒性^[58]、神经毒性^[59]、基因及遗传毒性^[60]和急性毒性^[61]。大量的研究和实验发现微纳米塑料的毒性作用和其材质类型、粒径大小、暴露浓度剂量和老化程度等密切相关。总体而言,对于 MNPs 的毒性效应研究仍处于初始阶段,对环境特征的微纳米塑料的毒性作用和机制机理等研究报道极为有限,并且 MNPs 的生物积累和富集效应很可能危及生态环境和人类的健康安全,因此继续开展 MNPs 的生物毒性效应研究有重要而深远的意义。

3.1 急性毒性

Mazurais 等^[61]对欧洲舌齿鲈(*Dicentrarchus labrax*)幼鱼从孵化后 7~43 d,喂食含有 PE 微珠(10~45 μm)的饲料,发现死亡率从 $10^4 \text{ items} \cdot \text{g}^{-1}$ (食物中)浓度组的 30% 增加到 $10^5 \text{ items} \cdot \text{g}^{-1}$ 组的 44%,推测可能是微塑料阻碍了幼鱼的排泄。Liu 等^[62]研究蚤状溞幼体急性暴露于 75 nm 的 PS 后,半致死浓度约为 $76.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而后 Liu 等^[63]又进一步验证发现,受试生物所处的龄期对于纳米塑料的敏感性也存在不同,该不同与机体能量分配和氧化应激状态有关。

3.2 氧化应激

Wang 等^[53]将厚壳贻贝(*Mytilus coruscus*)暴露于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS(70 nm、10 μm)微球 14 d,发现贻贝体内过氧化氢酶(CAT)水平在 10 μm 的 PS 暴露下而显著升高,而丙二醛(MDA)水平在 70 nm PS 和 10 μm PS 组均显著升高,这些氧化应激标志物的显著上升说明 PS 暴露显著诱导了贻贝的氧化应激。Lu 等^[64]将斑马鱼(*Danio rerio*)成鱼暴露于荧光纳米 PS(70 nm、2 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)微球 3 周后,发现受试鱼体内超氧化物歧化酶(SOD)与 CAT 活性有显著上升。Liu 等^[65]深入探究了微纳米塑料影响氧化应激的分子机制,将蚤状溞暴露于 $0.1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS 微球(75 nm)中,发现微纳米塑料会导致活性氧(ROS)的过度产生并激活下游丝裂原活化蛋白激酶(MAPK)通路,从而影响受试生物的正常生命活动。Li 等^[66]又通过荟萃分析,对比总结 MNPs 暴露海洋双壳类的研究,发现组织中谷胱甘肽水平和 CAT 活性在短

期或长期暴露中都显著增加,因此可作为 MNPs 亚致死效应的氧化应激生物标志物。

3.3 能量代谢毒性

斑马鱼成鱼暴露于 $2\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的荧光 PS 微球(5 μm , 70 nm) 3 周后,代谢组分析结果发现,随着暴露浓度的上升,鱼体肝脏脂肪酸含量显著增多,氨基酸水平显著减少,说明脂代谢与能量代谢受到一定程度的影响^[64]。海洋硅藻(*Chaetoceros neogracile*)暴露于 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PS 微珠(0.5 μm , 2 μm) 72 h,发现硅藻细胞的酯酶活性和中性脂质含量显著降低^[54],说明暴露于微塑料的细胞可能会调节其能量代谢以适当地适应污染条件。在 Wang 等^[53]开展的贻贝暴露于 PS 的实验中,贻贝的吸收率因 70 nm PS 暴露而显著降低,同时 PS(70 nm 和 5 μm)暴露使得受试贝的排泄率和呼吸率显著升高,并且拥有显著更低的生长净能,即证明了 PS 显著影响了贻贝的能量代谢。Huang 等^[67]又通过代谢组学研究了 PS 微球(2 μm)对贻贝的体内代谢影响,发现在 14 d 的环境相关浓度暴露后,贻贝的氨基酸代谢(特别是苯丙氨酸代谢)被严重影响,从而导致氧化应激、神经和免疫毒性,但这些影响在恢复 7 d 后又与对照组无显著差异,说明环境浓度 MNPs 对贻贝的毒性效应是可逆的。

3.4 生长发育毒性

在急性暴露于 $0 \sim 0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PET (1~2 mm) 1 周后,多刺棘光鳃鲷(*Acanthochromis polyacanthus*)稚鱼(3.5 cm)的生长率随着暴露于 PET 浓度的升高而显著降低^[55]。海胆(*Tripneustes gratilla*)幼虫在暴露于 $300 \text{ items} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PE 微珠(10~45 μm) 5 d 后,30% 的海胆体内检测到了微塑料,并且相较于对照组其体型较小,体质量较轻,生长发育明显滞后^[68]。

3.5 行为毒性

欧洲舌齿鲈幼鱼暴露在浓度为 $0.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光红聚合物微球(1~5 μm) 96 h 后,由于微纳米塑料对代谢、内分泌和神经系统造成了负面影响引起了行为发生改变,其中 64% 的幼鱼游泳速度明显降低,5%~28% 的幼鱼的抗拒时间明显减少^[56]。通过将产油栅藻(*Scenedesmus* sp.)暴露于纳米 PS (24 nm 和 27 nm) 61 d,使得黑鲫(*Carassius carassius*)通过“产油栅藻-大型溞(*Daphnia magna*)-黑鲫”的食物链摄入微纳米塑料,发现食物链中顶级消费者的活动能力、进食率都有所下降,进食时更加偏向集群等的

社会行为发生变化,这些行为学变化与微纳米塑料引起的肝脏和肌肉代谢的相关基因变化以及肌肉的形态学变化有一定的相关性^[69]。

3.6 器官毒性

日本青鳉鱼(*Oryzias latipes*)成鱼暴露于浓度为 $8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的原始塑料碎片 PE(3 mm)和海洋塑料碎片 PE(<5 mm)2 个月后,通过石蜡染色切片发现造成了肝脏毒性和病理学变化,包括糖原耗竭、脂肪空泡化和单细胞坏死^[57]。Zhou 等^[70]也观察到青鳉肝脏的充血和扩张的血窦,证明 PS(100 nm)暴露青鳉 3 个月会造成肝损伤。Gu 等^[71]将大黄鱼(*Larimichthys crocea*)幼鱼暴露于 100 nm 的 PS 共 14 d,其肠道脂肪酶、胰蛋白酶和溶菌酶活性显著降低,肠道中 3 个优势菌门比例发生了显著变化,同时潜在致病菌的比例显著增加,同时死亡率也显著提高,说明微塑料不仅引发肠道毒性,也有可能威胁大黄鱼种群数量。Pedà 等^[72]给挪威舌齿鲈成鱼喂食含有 0.1% 的 PVC 微粒(<0.3 mm)30 d 后,67% 受试鱼的肠道组织出现明显损伤,具体表现为绒毛缩短肿胀、固有层加厚、肠细胞空泡化和增多的杯状细胞;喂食 90 d 后,约 50% 的个体肠道发生严重损伤,表现为浆膜层和黏膜肌层水肿状、血管明显扩张、白细胞浸润,表明微纳米塑料引发了肠道组织病变和炎症反应。

3.7 免疫毒性

Huang 等^[58]通过环境相关浓度 $2.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS 暴露贻贝 21 d 后,发现贻贝由于严重的氧化应激而引起了血细胞浓度和活力的显著降低,并且随着能量收支的降低其血细胞的吞噬活性也被破坏,因此微塑料通过免疫毒性促使海洋生物更容易受到传染病的影响。泥蚶(*Tegillarca granosa*)暴露于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS (30 μm 和 500 nm)4 d 后造成了显著的免疫毒性,其总血细胞计数(THC)、红色粒细胞比例的减少和血细胞吞噬活性的降低,免疫相关基因(*IKK α* 、*NF κ B*、*TRAF6* 和 *TLR4*)的表达水平被显著抑制,且毒性随着 PS 浓度的升高而增加,随着粒径的增加而降低^[73]。虹鳟(*Oncorhynchus mykiss*)暴露于浓度为 $2 \times 10^5 \text{ items} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS(0.2、1、20、40 和 90 μm)2 h 后,发现其鳃中富集了 PS 颗粒,且较小的 PS 富集更多,其鳃上免疫相关基因 *IL-1 β* 、*S100A1* 和促炎因子 *IFN- γ* (促进淋巴细胞参与免疫反应)因此表达上调,*SAA* 的表达则明显减少^[74],说明 PS 引起了免疫毒性。

3.8 神经毒性

欧洲舌齿鲈幼鱼短期暴露在浓度为 $0.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光红聚合物微球(1 ~ 5 μm) 96 h 后,其脑部的乙酰胆碱酯酶(AChE)活性受到显著抑制,同时显著增加了其脑中过氧化脂(LPO)的水平,从而引起神经毒性^[59]。黑鲫通过“产油栅藻-大型蚤-黑鲫”的食物链间接摄入纳米 PS (24 nm 和 27 nm) 61 d 之后,发现其大脑相较于对照组更加肿胀,质量更大且含有更多的水^[69],与其活动能力和进食率的下降有一定的联系。Wang 等^[75]也通过“贝-蟹”食物链将日本蟳(*Charybdis japonica*)间接暴露于 $10^3 \text{ items} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PS(5 μm)1 周后,发现其体内的 AChE 显著降低,即神经活动发生了严重的损伤。

3.9 基因及遗传毒性

给日本青鳉鱼(*Oryzias latipes*)成鱼喂养含有的 $8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的原始塑料碎片 PE(3 mm)和海洋塑料碎片 PE(<5 mm)2 个月,其基因表达受到了一定的影响,在雄鱼的绒膜发生蛋白(Chg H)基因表达显著下调,而雌鱼中卵黄蛋白(Vtg I)、Chg H 和雌激素受体(ER α)基因表达均显著下调,且有生殖细胞异常增殖现象^[60]。PS 引起泥蚶^[73]和虹鳟^[74]的免疫毒性中,其中检测到的 DNA 损伤也都验证了微纳米塑料的基因毒性。

4 有机磷阻燃剂来源 (Sources of OPFRs)

随着 OPFRs 在工业生产和消费品中的不断生产和使用,其主要通过物理掺杂等形式添加到各种产品中,可在后续生产、使用和处理回收时因磨损、挥发和渗漏等方式进入到各种环境介质中^[76]。后续的废水处理不能完全去除,并在沉积、冲刷下进入自然环境中,导致水环境中的 OPFRs 污染越来越严重^[77]。部分 OPFRs 的亲脂性和半挥发性导致其很容易在环境中迁移扩散,进而危害到自然生态环境,又因其有生物富集性,OPFRs 已成为一类新型的有机污染物,对生态系统和人类健康有潜在的影响与危害。

5 有机磷阻燃剂的污染现状 (Pollution status of OPFRs)

目前,大量研究报告已经证明 OPFRs 广泛存在于水体、沉积物、土壤和大气,甚至是生物体中(表 4)。工业的快速发展和污染导致空气中 OPFRs 的污染情况不容小觑,在瑞典新建的低能耗幼儿园中,研究人员检测到灰尘、空气和擦窗纸中 TDCIPP 和

磷酸三苯酯(TPHP)的浓度分别为 $0.014 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.0069 \sim 79 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[78],我国广州一处电子垃圾场的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的总 OPFRs 浓度($3.852 \sim 57.695 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)高于城市($0.314 \sim 9.721 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)和自然保护区($0.667 \sim 109.599 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[79]。Li 等^[80]调查了人迹罕至的北大西洋和北极的大气,发现其中 8 种 OPFRs 总浓度范围为 $0.035 \sim 0.343 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,其主要组分是 TCEP($0.03 \sim 0.227 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、TCPP($0.008 \sim 0.082 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)和磷酸三丁酯(TnBP, $0.002 \sim 0.019 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。在德国莱茵河/美因河地区的室内空气中检测到了较高的总 OPFRs 浓度($3.30 \sim 751.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$),主要类型为 TCPP、TiBP 和 TnBP^[81]。因此目前报道的空气中总 OPFRs 检出浓度范围为 $0.035 \sim 751.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,室内空气中 OPFRs 污染较为严重。

在受到城市和工业活动严重影响的北京地区农田土壤采样调查中共检出 12 种 OPFRs,总浓度范围为 $0.543 \sim 54.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,TCIPP 为该土壤样品中 OPFRs 主要成分,浓度高达(3.36 ± 5.61) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,此外调查结果显示,该地区农田土壤中 OPFRs 的污染浓度呈增加趋势^[82]。青藏高原虽然受人类活动影响较低,但仍一定程度上受到了当地城市化发展的影响,其农田、沙漠古河道、湖泊旁草地和针叶林的土壤采样调查发现,OPFRs 总浓度范围为 $1.35 \sim 126 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,TnBP 和 TCEP 是主要成分,且生态风险达到了低至中等水平^[83]。土壤中目前为止报道的最高总 OPFRs 污染浓度应该是在尼泊尔的 4 个主要城市中发现的 $25 \sim 27\,900 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其中 41% 的 TMPP 和 16.5% 的 TCIPP 是主要类型^[84]。因此土壤中检出的总 OPFRs 大致范围是 $0.543 \sim 27\,900 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

5.1 淡水水体中 OPFRs 分布

在对北京的一个污水处理厂的 5 个不同季节的调查中,针对 10 种 OPFRs 进行了检测,发现进入污水处理厂的水样中总 OPFRs 浓度为 $600 \sim 838 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中以 TCPP($224 \sim 436 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 TCEP($80 \sim 237 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)为主^[85]。在对长江沿岸市政自来水厂和南京自来水的取样调查中,测定了饮用水中 13 种 OPFRs 的残留量,发现 OPFRs 浓度范围为 $0.7 \sim 5\,780.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,且雨季明显高于旱季,据估计当地居民在旱季和雨季通过饮用水摄入的总 OPFRs 每日量或可分别达到 $64.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以体质量计)和 $45.2 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以体质量计),与通过摄入空气中的灰尘携带的 OPFRs 摄入量相当^[86]。在西班牙的 3 条受到不同程度人类活动影响的河流中,调查的水样中检

测了 10 种 OPFRs,发现水体中总 OPFRs 浓度范围为 $0.0076 \sim 7.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,且 TCPP 和磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)是大多数样品中最丰富的污染物(二者总浓度范围为 $0.0083 \sim 4.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[87]。英国的亚尔河因受到城市化和污水处理厂的影响,发现其水体中 TCPP 的浓度范围为 $113 \sim 26\,050 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (平均 $6\,040 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),TCEP、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯(TDCP)和 TPHP 的浓度分别为 $119 \sim 316$ 、 $62 \sim 149$ 和 $6.3 \sim 22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[88]。目前报道检出最高的总 OPFRs 浓度是 $18.39 \sim 158.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,检出于日本大阪北港的一个污水处理厂的出水中,TCEP、TCIPP、TEP、磷酸三(2-丁氧基)乙酯(TBOEP)和 TDCPP 是占比较高的类型^[89]。因此,淡水水体中检出的总 OPFRs 的浓度范围大致为 $0.0076 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim 158.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

大气和污水中 OPFRs 经雨水沉降、地表径流最终汇入海洋导致海洋中 OPFRs 逐渐积累,使得海洋中的 OPFRs 污染也逐渐引起了广大学者的关注和研究。

5.2 海洋水体中 OPFRs 分布

美国加利福尼亚州的旧金山海湾表层海水中检出的总 OPFRs 为 $170 \sim 5\,100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[90],是目前报道的海水中检出的最高浓度。Bekele 等^[91]调查了中国半封闭内海渤海莱州湾的海水,在水样中共检出 17 种 OPFRs,海水中的 OPFRs 总浓度范围为 $0.2 \sim 28.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,该浓度为目前调查到的最低限度,其中 TCPP 和磷酸三丁酯(TBP)的比例相对较高,分别占 21% 和 17%。因此目前海水中检出的总 OPFRs 污染浓度为 $0.2 \sim 5\,100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。北大西洋的最北端和北极海域的海水中也检测出有 OPFRs 的污染存在,Li 等^[80]共检测了 8 种 OPFRs,其浓度范围为 $0.348 \sim 8.396 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,主要成分为 TCPP($0.279 \sim 5.773 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、TCEP(MDL(最低检出限) $\sim 2.401 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和磷酸三异丁酯(TiBP, $0.039 \sim 0.638 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。Schmidt 等^[92]调查了欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾,共检测了 9 种不同的 OPFRs,发现海水中 OPFRs 的总浓度为 $9 \sim 1\,013 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,TCPP($6 \sim 876 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)为其主要成分。Zhang 等^[93]调查了中国北部湾北部的钦州湾的海水中 OPFRs 含量,共检测了 11 种 OPFRs,发现 OPFRs 总浓度为 $150 \sim 885 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,污染水平相对中等,TCIPP、TCEP 和 TnBP 是主要成分,虽然当地的生态风险评估中个别 OPFRs 只表现出低至中等水平的生态风险,但 OPFRs 的整体生态风险仍需要更多的关注。

表 4 世界部分地区 OPFRs 分布

Table 4 Distribution of OPFRs in some regions of the world

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	OPFRs 类型 Types of OPFRs	丰度 Abundance	参考文献 References
瑞典新建的低能耗幼儿园 Newly built low-energy preschools in Sweden	灰尘、空气和擦窗纸巾 Dust, air, and window wipe samples	TDCIPP	0.014 ~ 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[78]
	电子垃圾场大气 $\text{PM}_{2.5}$	TPHP	0.0069 ~ 79 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	$\text{PM}_{2.5}$ in the e-waste air		3.852 ~ 57.695 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	
中国广州 Guangzhou, China	城市大气 $\text{PM}_{2.5}$	总 OPFRs Total OPFRs	0.314 ~ 9.721 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	[79]
	$\text{PM}_{2.5}$ in the urban air			
	自然保护区大气 $\text{PM}_{2.5}$		0.667 ~ 109 599 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	
北大西洋至北极地区 Regions in the North Atlantic and the Arctic	大气 Air	PM _{2.5} in the nature reserve air		
		总共 8 种 OPFRs		
		8 OPFRs in total	0.035 ~ 0.343 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	
		TCEP	0.03 ~ 0.227 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	[80]
		TCPP	0.008 ~ 0.082 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	
德国莱茵河/美国河地区 Rhine/Main area, Germany	室内空气 Indoor air	TnBP	0.002 ~ 0.019 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	
		总 OPFRs(TCPP, TiBP 和 TnBP) Total OPFRs (TCPP, TiBP and TnBP)	3.30 ~ 751.0 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	[81]
中国北京 Beijing, China	农田土壤 Farmland soils	总共 12 种 OPFRs 12 OPFRs in total	0.543 ~ 54.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	[82]
		TCIPP	(3.36±5.61) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
中国青藏高原 Tibetan Plateau, China	农田、沙漠古河道、湖泊旁草地和针叶林的土壤 Soil samples from a farmland, a paleochannel in a desert, a meadow near a lake and a coniferous forest	总 OPFRs (TnBP 和 TCEP 为主) Total OPFRs (Dominated by TnBP and TCEP)	1.35 ~ 126 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	[83]
尼泊尔的 4 个主要城市 4 major cities of Nepal	表层土壤 Surface soils	总 OPFRs (TMPP 和 TCIPP 为主) Total OPFRs (Dominated by TMPP and TCIPP)	25 ~ 27 900 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	[84]
中国北京污水处理厂 A wastewater treatment plant in Beijing, China	进 waters 样 Influent water samples	总共 10 种 OPFRs 10 OPFRs in total	600 ~ 838 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[85]
		TCPP	224 ~ 436 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
		TCEP	80 ~ 237 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
中国南京自来水厂 Municipal water plants in Nanjing, China	水样 Water samples	总共 13 种 OPFRs 13 OPFRs in total	0.7 ~ 5 780.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[86]

续表4

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	OPFRs 类型 Types of OPFRs	丰度 Abundance	参考文献 References
西班牙 3 条河流 3 Spanish rivers	淡水水样 Freshwater samples	总共 10 种 OPFRs 10 OPFRs in total	0.0076 ~ 7.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[87]
		TCPP 和 TBEP	0.0083 ~ 4.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
		TCPP and TBEP		
英国亚尔河 River Aire in the UK	淡水水样 Freshwater samples	TCPP	113 ~ 26 050 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (average: 6 040 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	[88]
		TCEP	119 ~ 316 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
		磷酸三(1,3-二氯丙基)酯(TDCP) Tris(1,3-dichloropropyl) phosphate (TDCP)	62 ~ 149 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
日本大阪北港污水处理厂 A wastewater treatment plant in North Port of Osaka, Japan	水样 Water samples	TPHP	6.3 ~ 22 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[89]
		总 OPFRs (磷酸三丁酯(TBP)、TCEP、 TCPP、TDCPP、TPP、TEHP、 磷酸三(2-正丁氧乙基)酯(TBXP)、TCP)	0.0076 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ~ 158.64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
		Total OPFRs (tributyl phosphate (TBP), TCEP, TCPP, TDCPP, TPP, TEHP, tris-2-butoxyethyl phosphate (TBXP), TCP)		
美国加利福尼亚州的旧金山海湾 San Francisco Bay, California, USA	海水水样 Seawater samples	总 OPFRs (TEP、TCEP、TCPP、TDCPP、 TPHP、TnBP、TEHP、TDBPP)	170 ~ 5 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[90]
		Total OPFRs (TEP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPHP, TnBP, TEHP, TDBPP)		
北大西洋和北极海域 Sea areas in the North Atlantic and the Arctic	海水水样 Seawater samples	总共 8 种 OPFRs 8 OPFRs in total	0.348 ~ 8 396 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[80]
		TCPP	0.279 ~ 5.773 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
		TCEP	MDL ~ 2 401 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾 Marseille Bay in the east of the Gulf of Lion of the northwest Mediterranean Sea	海水水样 Seawater samples	TiBP	0.039 ~ 0.638 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[92]
		总共 9 种 OPFRs 9 OPFRs in total	9 ~ 1 013 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
		TCPP	6 ~ 876 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	
中国渤海莱州湾 Laizhou Bay in Bohai Sea, China	海水水样 Seawater samples	总共 17 种 OPFRs(21% 的 TCPP, 17% 的 TBP) 17 OPFRs in total (TCPP was 21% and TBP was 17%)	0.2 ~ 28.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[91]

续表4

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	OPFRs 类型 Types of OPFRs	丰度 Abundance	参考文献 References
中国北部湾北部钦州湾 Qinzhou Bay in Northern Beibu Gulf, China	海水水样 Seawater samples	总共 11 种 OPFRs (主要为 TCIPP、TCEP 和 TnBP) 11 OPFRs in total (Dominated by TCIPP, TCEP and TnBP)	150 ~ 885 ng·L ⁻¹	[93]
欧洲鱼类、贝类养殖场 European fish and shellfish farms	沉积物样品 Sediment samples	总 OPFRs (TPHP、EHDP 和 TCIPP 为主) Total OPFRs (Dominated by TPHP, EHDP and TCIPP)	0.04 ~ 92.8 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass)	[94]
中国北部湾北部钦州湾 Qinzhou Bay in Northern Beibu Gulf, China	沉积物样品 Sediment samples	总共 11 种 OPFRs 11 OPFRs in total TCEP TCIPP TnBP	LOQ ~ 32.2 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 0 ~ 14.5 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 0 ~ 11.9 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 0 ~ 7.2 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass)	[93]
中国渤海莱州湾沿岸 Coasts of Laizhou Bay in Bohai Sea, China	沉积物样品 Sediment samples	总共 17 种 OPFRs(主要为 22% 的 TBEP, 11% 的 TBP) 17 OPFRs in total (Dominated by 22% TBEP and 11% TBP)	0.1 ~ 96.9 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass)	[91]
欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾沿岸 Coasts of Marseille Bay in the east of the Gulf of Lion of the northwest Mediterranean Sea	沉积物样品 Sediment samples	总共 9 种 OPFRs 9 OPFRs in total TnBP TCPP TEHP	13 ~ 49 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 2.2 ~ 32 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 1.0 ~ 20 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 0.3 ~ 9.5 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass)	[92]

续表4

采样地点 Sampling sites	样品类型 Sample types	OPFRs 类型 Types of OPFRs	丰度 Abundance	参考文献 References
在印度洋的西南沿岸 Southwestern Indian Ocean	3 种海豚的肌肉组织 Muscle tissue of three dolphin species	总 OPFRs (磷酸三(2-丁氧基)乙酯(TBOEP)、三苯基氧磷(TPPO)、TDCPP、TEHP、TnBP、磷酸三甲苯酯(TMCP)) Total OPFRs (tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBOEP), triphenylphosphine oxide (TPPO), TDCPP, TEHP, TnBP, tricresyl phosphate (TMCP))	1 630 ~ 31 861 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	[95]
加拿大大熊湖、草泽湖、冷湖、阿萨斯卡湖 Great Bear Lake, Kusawa Lake, Cold Lake, Lake Athabasca, Canada	湖红点鲑 (<i>Salvelinus namaycush</i>)	TCEP	0.03 ng·g ⁻¹ (以湿质量计 Based on wet mass)	[96]
欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾 Marseille Bay in the east of the Gulf of Lion of the northwest Mediterranean Sea	浮游动物样品 Zooplankton samples	总共 9 种 OPFRs 9 OPFRs in total TDCP	0.4 ~ 4.6 µg·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass) 2 610 ng·g ⁻¹ (以干质量计 Based on dry mass)	[92]
中国渤海莱州湾 Laizhou Bay in Bohai Sea, China	10 种鱼类和 9 种无脊椎动物的肌肉和软组织 Muscle and soft tissues of 10 fish and 9 invertebrate species		21.1 ~ 3 510 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	
	鱼类 Fish		296 ~ 3 510 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	
	无脊椎动物 Invertebrates	总共 17 种 OPFRs 17 OPFRs in total	21.1 ~ 2 840 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	[91]
	底栖鱼类 Benthic fish		833 ~ 3 510 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	
	远洋鱼类 Pelagic fish		296 ~ 2 120 ng·g ⁻¹ (以单位脂质质量计 Based on lipid mass)	

5.3 海洋沉积物中 OPFRs 分布

在欧洲的阿尔巴尼亚、希腊、意大利、挪威、葡萄牙、西班牙和英国的沿海养鱼场和贝类养殖场的沉积物中,检出的总 OPFRs 浓度为 $0.04 \sim 92.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)^[94],是目前报道检出的最低浓度。在 Bekele 等^[91]对中国半封闭海湾莱州湾沿岸沉积物的 17 种 OPFRs 的调查中,发现沿岸沉积物中 OPFRs 浓度范围为 $0.1 \sim 96.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计),该污染浓度是目前报道检出的最高浓度,其中 TBEP(22%)和 TBP(11%)分别占比为第一和第二。因此据目前世界范围的研究调查数据可知,海洋沉积物中总 OPFRs 污染范围为 $0.04 \sim 96.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)。Zhang 等^[93]采集了我国钦州湾的沉积物,共检测了 11 种 OPFRs,发现沉积物样品中 OPFRs 总浓度范围为 LOQ(最低检测限) $\sim 32.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计),其中主要成分为 TCEP($0 \sim 14.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)),TCIPP($0 \sim 11.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计))和 TnBP($0 \sim 7.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计))。而在欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾沿岸的沉积物中,发现 OPFRs(共检测了 9 种)含量为 $13 \sim 49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计),TnBP($2.2 \sim 32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计))是样品中检出最丰富的 OPFRs,其次是 TCIPP($1.0 \sim 20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计))和磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)($0.3 \sim 9.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)),其中 TnBP 通常添加在液压油和润滑油中,因为马赛湾作为港口受到了海上交通运输的严重影响,解释了沉积物样本中 TnBP 占比高的原因^[92]。

5.4 海洋生物中 OPFRs 分布

与微纳米塑料的污染分布类似,总 OPFRs 的最高污染浓度也是在海洋哺乳类动物中检出,在印度洋的夸祖鲁-纳塔尔省沿岸(南非东海岸)中捕获的海豚,其肌肉中总 OPFRs 高达 $1\,630 \sim 31\,861 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计),主要类型是三苯基氧磷(triphenylphosphine oxide, TPPO)和 TDCPP^[95]。OPFRs 的最低检出限度报道于加拿大的大熊湖、草泽湖、冷湖、阿萨巴斯卡湖中湖红点鲑(*Salvelinus namaycush*)体内 TCEP 的 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以湿质量计)^[96]。因此 OPFRs 污染浓度大致范围为 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以湿质量计) $\sim 31\,861 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计)。欧洲地中海西北部利翁湾东部的马赛湾中捕获的浮游动物中,共检测了 9 种 OPFRs,发现 OPFRs 总浓度范围为 $0.4 \sim 4.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计),其中 TDCP(浓度最高达 $2\,610 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计))是主要检出成分,同时发现更小型的浮游生物($150 \sim 500 \mu\text{m}$)更容易累

积 OPFRs 的污染,可能是由于其表面积与体积比例大,这导致其可从周围介质中快速吸收污染物,由于浮游动物是海洋食物网的基础,不能排除 OPFRs 对较高营养层级生物的负面影响^[92]。在 Bekele 等^[91]对莱州湾的调查中,检测了海洋中 10 种鱼类和 9 种无脊椎动物的肌肉和软组织的 OPFRs,OPFRs 的总浓度范围分别为 $21.1 \sim 3\,510 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计),其中高营养级的鱼类($296 \sim 3\,510 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计))的 OPFRs 污染程度略高于无脊椎动物($21.1 \sim 2\,840 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计)),底栖鱼类($833 \sim 3\,510 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计))和远洋鱼类($296 \sim 2\,120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以单位脂质质量计))相比较,发现底栖鱼类比中上层鱼类在体内更容易累积 OPFRs;通过数据统计分析发现,随着 OPFRs 亲脂性、疏水性的增加,其生物积累因子也会显著地线性增加,表明脂质含量是影响 OPFRs 生物蓄积潜力的一个重要因素;又通过计算 OPFRs 的营养级放大因子(TMF),发现其范围从 1.06 到 2.52,均大于 1,说明 OPFRs 在海洋食物网中具有生物放大潜力。

以上研究证明了 OPFRs 在海洋环境中的污染现状和生态风险潜力,但因为检测技术限制,很多研究能够检测到的 OPFRs 种类不尽相同,且未有明确的标准来衡量检测的污染丰度和程度。此外,这些化学物质在生物体内的分配、转化和环境中的累积、转化和降解等作用机制以及相关生态风险评估研究,食用海产品对人类健康的潜在风险等问题还需要进一步关注和探究。

6 有机磷阻燃剂毒性效应 (Toxic effects of OPFRs)

Saeger 等^[97]在 1979 年首次报道了 OPFRs 可以在不同水生生物中积累,在鳃、肾、肝、大脑和肌肉组织中都可能发生生物蓄积,不仅会影响到正常的生命活动,而且会通过生物富集、吸附其他污染物等方式对生物造成多种不良影响,例如急性和慢性毒性^[98]、发育毒性^[99]、生殖毒性^[100]、内分泌干扰^[98]、器官毒性^[101]、神经毒性^[102]、氧化应激^[103]、免疫毒性^[100]、呼吸代谢毒性^[104]、行为毒性^[105]、抑制光合作用和基因毒性^[99]等。同时广泛分布且多种多样的 OPFRs 在不同营养层级的生物中积累,通过食物网和食物链产生生物放大效应,进而危害到人类自身的安全。因此了解 OPFRs 在海洋环境中的生物累积以及短期和长期毒性效应对于评估其对人类的风

险至关重要。

6.1 急性和慢性毒性

皮天星等^[98]使用 TCPP 对斑马鱼进行暴露,发现斑马鱼成鱼和胚胎在 96 h 的半致死浓度(LC₅₀)分别为 47.06 mg·L⁻¹和 26.01 mg·L⁻¹,且成鱼对 TCPP 的耐受性要远高于胚胎;在浓度为 5 mg·L⁻¹的 TCPP 的暴露 12 d 后,斑马鱼成鱼出现了部分死亡的现象,而在 TCPP 浓度为 1 mg·L⁻¹暴露组别中,虽未出现死亡现象,但出现了明显的中毒症状如游泳速度减缓、沉底和呼吸减缓等。海洋青鳉鱼(*Oryzias melastigma*)从胚胎到成鱼阶段都暴露于 50 μg·L⁻¹的 TPHP,其存活率显著下降了约 10%^[99]。

6.2 发育毒性

斑马鱼胚胎暴露在 TCPP 中 96 h 后,其胚胎的正常发育受到影响,部分出现畸形,且随着浓度升高(31.1 → 46.7 mg·L⁻¹),畸形率(10.0% → 80.0%)也随之升高,同时部分仔鱼脊柱发生弯曲,轻度弯曲的仔鱼虽能够游动但无法保持身体平衡,重度弯曲的虽有心跳但基本失去了游泳能力,推测是因为 TCPP 干扰了成纤维细胞生长因子家族从而影响了脊柱的正常发育^[98]。海洋青鳉鱼 F0 代及其后代 F1 分别都从胚胎受精后 2 h 至 140 d 暴露于 TDCIPP (200 g·L⁻¹)和 TPHP (50 g·L⁻¹)中,发现 TDCIPP 和 TPHP 均显著引起青鳉鱼幼鱼的胸鳍异常,畸形表现为胸鳍的弯曲和扭转,且 F1 代表现得更为敏感,成鱼阶段均出现显著的脊柱弯曲;受试鱼的胸鳍长度和体长在 TDCIPP、TPHP 影响下均减少,且 TDCIPP 影响更显著;又检测了骨发育相关基因的表达,发现 TDCIPP 处理的 F0 和 F1 代中 *bmp2*、*bmp4* 和 *runx2* 的表达均显著上调,而在 TPHP 处理组, F1 代中这些基因的表达显著下调,但对 F0 代无明显影响,这些结果也都验证了 TDCIPP 和 TPHP 的骨发育毒性^[99]。

6.3 生殖毒性

性成熟的斑马鱼暴露于 0 ~ 5 mg·L⁻¹的 TCPP 中 14 d 后,观察到雌鱼卵巢的芳香化酶活性显著升高,雌、雄鱼肝脏的卵黄蛋白原(VTG)含量都显著升高且高于正常水平,从而会影响其体内卵母细胞正常发育,造成精子发育异常、第二性征的退化、性行为频率降低和性反转等负面影响^[98]。在紫贻贝暴露于 TCPP(100 nmol·L⁻¹)42 d 后,雌雄贻贝中的用于维持鞭毛和精子活力的不溶性弹性结构蛋白表达均上调,影响精子发生的类鱼精蛋白 PHI-3 也显著上调;而雌性贻贝中调节精子运动的大部分相关蛋白均上

调;雌性贻贝中的 ADP、ATP 载体蛋白及 3-磷酸甘油脱氢酶的表达也受到 TCPP 暴露的影响,从而影响生殖细胞的能量代谢,紫贻贝的正常生殖活动因此受到显著影响^[100]。

6.4 内分泌干扰

斑马鱼胚胎暴露在 TCPP(0 ~ 1.0 mg·L⁻¹)中 14 d 后,发现其下丘脑中促性腺激素释放激素的调控基因如 GnRH 等表达量与对照组相比均表现为负调控(雌鱼)和无变化(雄鱼),而脑垂体促性腺激素受体 ER 和 ER2 则主要表现为正调控,从而导致内分泌系统的紊乱^[98]。钟鸣宇^[100]发现雄性紫贻贝暴露于 TCPP(100 nmol·L⁻¹)42 d 后,其精巢内卵黄膜透明带结构域蛋白及卵黄层溶素受体蛋白表达上调,然而这 2 种蛋白应只在雌性的卵细胞上表达,证明了 TCPP 对雄性紫贻贝生殖系统的内分泌干扰作用。

6.5 器官毒性

成年的雄性斑马鱼暴露于 1 mg·L⁻¹的 TDCIPP 共 4 d,通过 RT-qPCR 分析 3 个肝脏毒性的生物标志物基因 *gclc*、*gsr* 和 *nqo1* 的表达情况,发现其表达均因 TDCIPP 暴露而被诱导上调出现肝脏毒性,且组织学观察到肝细胞凋亡和空泡化; *Tg(fabp10a:DsRed)*转基因斑马鱼被用来进一步评估 TDCIPP 对肝脏大小的影响,发现肝脏大小在 1 mg·L⁻¹的 TDCIPP 的处理下显著增大,且其肝脏的中性粒细胞显著增加,进一步证明了肝脏炎症的发生^[101]。斑马鱼 2 ~ 72 hpf(hours post fertilization)胚胎暴露于 0.1 mg·L⁻¹的 TPHP 和甲苯基二苯基磷酸酯(cresyl diphenyl phosphate, CDP)中,出现了显著的心动过缓、心肌减少和心脏循环阻滞,同时心肌细胞的发育也受到显著影响,在 0.5 mg·L⁻¹的 TPHP 和 CDP 暴露下又对心脏发生中关键转录调节因子的表达进行了测定对比,结果表明 *BMP4*、*NKX2-5* 和 *TBX5* 表达受到显著抑制,进一步验证了 OPFRs 的心脏毒性^[106]。

6.6 神经毒性

将 5 月龄的许氏平鲈(*Sebastes schlegeli*)暴露于 100 nmol·L⁻¹ TCPP 中 15 d,采用基于 iTRAQ 的蛋白质组学研究后,发现受试鱼涉及神经递质分泌、水平调节、信号释放、突触信号传导和胆碱能突触的几种蛋白质均受到显著影响,突触蛋白-I 显著下调,而 α-氨基-3-羟基-5-甲基-4-异唑受体(AMPA)、神经细胞黏附分子(NCAM)和神经钙蛋白(ND)则显著上调,导致神经传递失调,而与神经发育相关的几种蛋白质如磷脂酰肌醇结合网格蛋白组装蛋白(PB-

CAP)和二氢嘧啶酶样 9(DPYSL9)显著受到抑制,而引起神经毒性及发育障碍^[102]。紫贻贝 (*Mytilus galloprovincialis*)暴露于 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TDCPP 中 28 d,发现在 7 d 和 28 d 2 次取样时其体内的神经传导关键性酶 AChE 活性均显著下调,而与神经递质分析有关的受体型酪氨酸蛋白磷酸酶 N2(PTPRN2)在暴露 7 d 时出现显著下调,都反映了 TDCPP 对紫贻贝的神经毒性^[107]。

6.7 氧化应激

Arukwe 等^[103]采用半静态毒性试验的方法将大西洋鲑幼鱼 (*Salmo salar*)暴露于 3 种不同浓度(0.04 、 0.2 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 TBOEP 和 TCEP 中 7 d,通过实时荧光定量 PCR(qPCR)测定氧化应激(谷胱甘肽过氧化物酶(GPx)、谷胱甘肽还原酶(GR)和谷胱甘肽 S-转移酶(GST))和脂质过氧化(过氧化物酶体增殖物激活受体(PPAR))的相关基因的表达,发现肝脏中 GR 显著降低,但 GPx、GST 表达和硫代巴比妥酸反应物(thiobarbituric acid-reactive substances, TBARS)水平显著增加,脂质过氧化量度的 TBARS 持续升高,说明 TBOEP 和 TCEP 诱导了大西洋鲑幼鱼的氧化应激,从而产生 ROS,并调节生物体内的脂质过氧化过程。紫贻贝暴露于 TDCPP($100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)42 d 后,其血细胞凋亡水平、ROS、SOD 和 MDA 含量都显著升高,证明高浓度 TDCPP 暴露引发了紫贻贝的氧化应激^[100]。三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*)暴露于($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)TDCPP 中 24 h,发现相较于对照组,细胞中的 ROS、MDA 水平、GPx 和 GR 活性都显著增加,还原型谷胱甘肽/氧化型谷胱甘肽(GSH/GSSG)值显著下降,说明 TDCPP 显著引诱了藻细胞的氧化应激^[105]。

6.8 免疫毒性

钟鸣宇^[100]对紫贻贝进行了 42 d 的 TDCPP 暴露(10 、 $100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)实验,检测了贻贝血细胞的免疫相关基因 C-type lysozyme(CLYZ)及 G-type lysozyme(GLYZ),这 2 个溶菌酶基因均因为 TDCPP 的暴露而表达量下调,表明 TDCPP 抑制了免疫反应;其他有间接或直接联系的免疫相关基因(*Caspase 2*、*Caspase 8*、*BD6*、*Mytimacin*、*Galectin*、*PGRP*、*MyD88*、*TLR2*、*LITAF* 和 *Jun-like*)在长期的暴露后,均受到显著影响,即 TDCPP(尤其是高浓度)可以调控紫贻贝的免疫应激反应;而后在 $100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TDCPP 处理 42 d 后的雄贻贝中,整体组织内的 MgClq 蛋白及类 apextrin 蛋白 1 表达均呈下降趋势,进一步验证了

TDCPP 对紫贻贝的免疫系统的抑制作用。

6.9 呼吸代谢毒性

Deng 等^[104]将厚壳贻贝暴露于 TDCPP($100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)共 14 d,测量对比了鳃组织中丙酮酸激酶(PK)、己糖激酶(HK)、乳酸脱氢酶(LDH)、琥珀酸脱氢酶(SDH)活性和肌肉组织中的乳酸(LD)含量,发现均出现了显著差异,说明高环境污染浓度的 TDCPP 可以严重影响海洋双壳类的呼吸代谢。

6.10 行为毒性

雄性紫贻贝暴露于 TDCPP($100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)42 d 后,其整体组织内的主要作用于闭壳肌和壳连接的类转凝蛋白 4、富丝氨酸介壳肌蛋白 1、类胶原蛋白 1 及 7 表达均出现下降,但线粒体磷酸载体蛋白作为物质运输关键蛋白的表达则上调,说明 TDCPP 损害了贻贝的能量供应和物理连接,进而影响到壳的正常开合^[100]。

6.11 抑制光合作用

三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum*)在暴露于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TDCPP 中 24 h 后,发现其叶绿体中的叶绿素 a、叶绿素 c、光系统 II 最大光化学量子产量(F_v/F_m)和光合电子传递速率(ETR)的含量均显著下降,并且观察到叶绿体明显膨胀、层状结构明显扭曲,说明 TDCPP 可以破坏叶绿体结构,抑制光合作用反应的发生^[105]。

6.12 基因毒性

OPFRs 在海洋青鳉鱼^[99]的发育毒性、斑马鱼^[101, 106]的器官毒性和紫贻贝^[100]的免疫毒性中均表现出对基因或 DNA 及其表达的损伤和影响。

OPFRs 种类繁多且物化特性不一致,全世界学者们对单个甚至多个 OPFRs 的生物毒性及其毒性机制研究可以提供理论支持和预警作用,但针对 OPFRs 的生物积累、生物放大行为、代谢机制、食物链及子代传递的研究仍然较少。因此,需要更多的研究来阐明 OPFRs 的相关生态环境风险及评估。

7 微纳米塑料和有机磷阻燃剂的联合毒性效应 (Joint toxicity of micro-nano plastics and OPFRs)

海洋中的微纳米塑料都是高分子聚合物,具有较高的疏水性,由于生产原料、密度($0.9 \sim 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)不同,破碎过程和老化作用等导致其形状、比表面积和有效吸附位点各异,因此吸附有机污染物的能力不同^[25]。纳米塑料相较于微塑料粒径更小,比表面积更大,有效吸附位点更多,通常吸附有机污

染物的能力更强^[108]。例如 Wang 和 Wang^[109]对比研究了3种比表面积不同的微塑料(HDPE > PS > PVC)对有机污染物多环芳烃芘(Pyr)的吸附,发现吸附能力随着比表面积减少而降低。但 Wang 等^[110]在研究中发现纳米级微塑料的聚集性降低了其比表面积和吸附能力,即有效吸附位点减少导致纳米级 PS 对菲的吸附量显著低于微米级 PS。

微纳米塑料上吸附着各类有机污染物,其吸附往往受到分配作用、表面吸附、交互作用和其他微观机制的共同驱动,其中分配作用和表面吸附是2种最主要的作用机制^[25]。分配作用是有机物在亲水相和疏水相之间的一种分配过程,主要取决于固体颗粒中疏水相的含量^[111],对于微纳米塑料,非离子型的有机污染物可通过溶解作用分配到微纳米塑料中,达到分配平衡之后,其吸附等温线为直线^[25]。表面吸附作用指的是固体表面有吸附水相中溶解性有机污染物或胶体物质的能力,可分为通过分子间相互作用力吸附的物理吸附和通过化学作用生成化学键而引起吸附的化学吸附。环境有机污染物分子在微塑料上的表面吸附以物理吸附为主,其中疏水作用和静电相互作用是主要的作用机制,氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用影响次之^[25]。

微塑料对有机污染物的吸附作用受到多种吸附机理的共同影响,微纳米塑料本身的疏水性、表面电负性和含氧官能团,有机污染物的极性强弱,以及环境中溶液的酸碱性都可以影响微塑料与有机污染物的表面相互作用,同时也随着环境因素(pH、温度、盐度、溶解性有机物(POM)和塑料老化程度)的变化而改变^[25]。

海洋环境中的微纳米塑料和有机污染物 OPFRs 普遍存在,各种相互作用后 OPFRs 吸附到微纳米塑料表面,形成复杂的污染物混合体系。例如 Zhang 等^[112]模拟了 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PA 对 TDCIPP ($200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 吸附过程,发现 TDCIPP 在老化 PA 上的平衡吸附能力($0.789 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)远远高于原始 PA 上的吸附能力($0.363 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),通过 FTIR 表征研究吸收峰差别,发现 TDCIPP 主要通过氢键的形成结合在原始和老化的 PA 上。而在解吸方面,TDCIPP 相较于原始 PA 更难释放,污染物与 PA 的疏水作用在海洋生物体内很容易被肠道成分(如消化酶)破坏,而自然老化后 PA 上亲水配体的富集抑制了疏水结合,加强了与 TDCIPP 的极性相互作用,阻止了 TDCIPP 的解吸^[112]。微纳米塑料与 OPFRs 的复合污染

物与实际环境中的多种污染共存的现象相契合,并通过海洋食物网和食物链传递和迁移,对整个海洋生态系统乃至人类造成潜在的生态污染风险。微纳米塑料和 OPFRs 的二者吸附效果程度和复合毒性效应受到多种因素影响,且联合毒性为加剧还是缓解仍有待进一步的研究论证(表5)。

7.1 加剧效应

Wang 等^[113]将牟氏角毛藻(*Chaetoceros muelleri*)暴露于 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的约 $4 \text{ } \mu\text{m}$ PS 微球和 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TPHP 中 96 h,发现复合暴露显著增加了 ROS 水平,并且 ROS 水平显著大于 PS、TPHP 单独暴露组,引起了更严重的氧化应激;但 24 h 的 PS+TPHP 组 ROS 水平远低于 TPHP 组、PS 组,推测是由于 TPHP 吸附到 PS 上,在短时间内减少了它们与藻类细胞的直接接触。

Zhao 等^[114]将斑马鱼成鱼 F0 暴露于 PS(约 40 nm , $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和 TDCIPP(2.64 、 $12.78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)120 d,后代 F1 由受试鱼 F0 代交配得到,在吸附实验中发现 24 h 时, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PS 可以吸附约 35.74% 的 $12.78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ TDCIPP,检测结果表明纳米 PS 可显著加剧 TDCIPP 在 F1 代中的生物转移积累而引起跨代毒性,推测是由于 PS 吸附 TDCIPP,并成为其载体,且这种复合污染物在生物体内代谢困难,同时观察到 F1 的死亡率、孵化率、畸形率和体长在联合暴露之后相较于单独暴露组显著降低,说明发育受到了显著的抑制;在 F1 代幼鱼中的母体来源的甲状腺激素(THs)显著降低,说明 PS 的存在增强了 TDCIPP 诱导 F1 代甲状腺功能退化,可能归因于经联合暴露的 F0 代中转甲状腺素蛋白基因(*ttt*)转录显著下降导致 THs 水平降低;同时联合暴露组的 F1 和 F0 代中甲状腺球蛋白(*tg*)和尿苷二磷酸葡萄糖醛酸转移酶基因(*ugt1a*)的转录和翻译均显著上调,说明受试鱼通过负反馈循环的启动以补偿血浆中低水平的 THs,且在 F1 中 THs 结合蛋白转甲状腺素蛋白(TTR)表达因联合暴露而进一步下降,进一步验证了联合暴露诱导 THs 的合成、运输的跨代毒性和对甲状腺的跨代干扰毒性;值得注意的是,雌鱼相较于雄鱼的 TDCIPP 总生物累积量显著更高,这可能与其体内更高的脂质含量有关,复合暴露显著下调雌鱼肝脏中 I 型脱碘酶基因(*dio1*)的表达,但上调了 II 型脱碘酶基因(*dio2*)的表达,而对雄鱼中 *dio1* 和 *dio2* 的转录无显著影响,说明 PS 和 TDCIPP 的共同暴露引起了性别特异性基因转录反应。

表 5 微纳米塑料和 OPFRs 的联合毒性效应
Table 5 Joint toxicity of micro-nano plastics and OPFRs

受试对象 Subjects	微纳米塑料 Micro-nano plastics				OPFRs			联合效应 Joint effects	参考文献 References		
	类型 Types	形状 Shapes	粒径 Particle sizes	浓度 Concentrations	理化性质变化 Changes in physicochemical properties	加剂效应					
						类型 Types	浓度 Concentrations				
加剧效应 Aggravating effects											
牟氏角毛藻 <i>Chaetoceros muelleri</i>	PS	球形 Sphere	4 μm	40 mg·L ⁻¹	—	TPHP	3.2 mg·L ⁻¹	发生吸附 Absorption occurred	96 h	氧化应激 Oxidative stress	[113]
	斑马鱼 (<i>Danio rerio</i>) 成鱼 Adult zebrafish	PS	球形 Sphere	40 nm	10 mg·L ⁻¹	—	TDCIPP	2.64、12.78 μg·L ⁻¹	24 h PS 吸附 35.74% TDCIPP PS could absorb 35.74% TDCIPP in 24 h	120 d	跨代毒性,发育毒性,甲状腺 毒性,基因(性别差异)毒性 Transgenerational toxicity, developmental toxicity, thyroid toxicity, genotoxicity (sex differences)
斑马鱼胚胎 Zebrafish embryo				1 mg·L ⁻¹			700、900 μg·L ⁻¹		4 d	胚胎发育毒性 Embryo developmental toxicity	
斑马鱼幼鱼 Zebrafish larvae							100 μg·L ⁻¹		7 d	甲状腺毒性,生殖毒性 Thyroid toxicity, reproductive toxicity	
斑马鱼成鱼 Adult zebrafish	PS	球形 Sphere	46 nm、 5.8 μm	2 mg·L ⁻¹	—	TPP		—		氧化应激,发育毒性,繁殖毒性 (微米级 PS 毒性更强,雄鱼更敏感), 内分泌干扰 Oxidative stress, developmental toxicity, reproductive toxicity (micron-scale PS is more toxic than nano-scale PS and male fish are more sensitive), endocrine disruption	[115]

续表5

受试对象 Subjects	微纳米塑料 Micro-nano plastics				OPFRs			参考文献 References
	类型 Types	形状 Shapes	粒径 Particle sizes	浓度 Concentrations	理化性质变化 Changes in physicochemical properties	类型 Types	浓度 Concentrations	
							吸附 Absorption	
褶皱臂尾轮虫 (<i>Brachionus plicatilis</i>) Rotifer	PS	球形 Sphere	1 μm	20, 2 000 μg·L ⁻¹	—	TCEP	100 μg·L ⁻¹ , 65 mg·L ⁻¹	逆转低种群增长率至正常水平, 缓解氧化应激和 DNA 损伤 Reversed the low population growth rate to the normal level, relieve oxidative stress and DNA damages [119]
							—	
海洋青鳉 (<i>Oryzias melastigma</i>) 幼鱼 Marine medaka larvae	PS	方形 Square	1 μm	20 μg·L ⁻¹ (1.9×10 ⁷ items·L ⁻¹)	羧化、胺化 Carboxylation, amination	TPHP	20, 100 μg·L ⁻¹	缓解炎症反应、氧化应激, 发育毒性,恢复运动活力 Alleviate the inflammatory response, oxidative stress and developmental toxicity, recover locomotor activities [120]
							—	
斑马鱼成鱼 Adult zebrafish	PA	不规则 Irregularity	9.2 μm	100 μg·L ⁻¹	光老化 Photoaged	TDCIPP	0.4, 2, 10 μg·L ⁻¹	减轻了污染物生物累积的载体效应和跨代转移,缓解了氧化应激、肠道损伤和跨代毒性 Relieve carrier effects and parental transfer of bioaccumulated contaminants, alleviate the oxidative stress, intestinal damage, and transgenerational toxicity [116]
							平衡吸附容量 0.789 mg·g ⁻¹ The equilibrium adsorption capacity was 0.789 mg·g ⁻¹	

何君仪^[115]也选取了斑马鱼来探究微纳米 PS 微球(46 nm, 5.8 μm)和 TPP 的联合毒性,发现斑马鱼胚胎在复合暴露于(1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)PS+(700、900 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)TPP 中 4 d 后,与单独暴露相比其致死率、致畸率和孵化抑制率都显著升高;而后受试鱼暴露于 PS(1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)+TPP(100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中 7 d 后,甲状腺激素和卵黄蛋白原(VTG)水平都显著升高,即复合暴露显著增强了甲状腺和生殖毒性,且纳米 PS 和 TPP 混合体系毒性更强;又通过(2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)PS+(80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)TPP 的混合来暴露成鱼 21 d,发现联合暴露相较于单独暴露,加剧了氧化损伤,使得卵巢和精巢发育受到显著抑制,其繁殖相关指标累积产卵量、平均产卵量、产卵次数、受精率和孵化率也都显著下降,且 VTG 水平、性激素(雌二醇(E2)浓度、睾酮(T)浓度、E2/T 值)都受到了显著影响,即 PS 和 TPP 的联合毒性显著影响了内分泌系统并造成生殖毒性。相较于纳米 PS,微米级 PS 和 TPP 的复合体系造成的生殖毒性更强,其造成了更差质量的胚胎,各指标下降更加明显;同样发现在面对复合污染时,雄鱼对卵黄蛋白原和性激素变化的响应比雌鱼更灵敏。

Zhang 等^[116]选用了模式生物斑马鱼,探究 PA (17.4 μm)和 TDCIPP(0.4、2 和 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)复合污染体系的毒性效应,在吸附实验中发现 TDCIPP 和 PA 主要通过氢键形式结合,其平衡吸附容量为 0.0363 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;斑马鱼成鱼 F0 在 PA(100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 TDCIPP 的共 9 个组合中暴露 4 个月并交配得到 F1,发现 PA+TDCIPP 组在受试鱼体内的总累积量显著高于 TDCIPP 组,说明 PA 对 TDCIPP 在斑马鱼体内产生了生物积累的载体效应,且 F1 代体内中联合暴露组的 TDCIPP 累积量最高,也证明了 PA 介导了 TDCIPP 的跨代转移;PA+TDCIPP 的共同暴露在肠道中引起明显的氧化损伤和功能损伤,包括增加 SOD 活性和 MDA 含量,同时降低 GSH、D-乳酸、肿瘤坏死因子 α (TNF- α)、白细胞介素-6(IL-6)含量,又通过切片病理学观察验证了联合暴露加剧肠道损伤,如绒毛变性、上皮细胞脱落、肌层变薄、杯状细胞增殖和紊乱,透射电子显微镜(TEM)观察也显示共同暴露会导致显著的肠道超微结构损伤,包括肠道微绒毛的短小和稀疏、线粒体收缩和内质网的松散。相较于对照和 TDCIPP 组,PA+TDCIPP 组 F1 代中观察到显著更高的孵化抑制率、畸形率、死亡率、卵黄中的总甘油三酯和总胆固醇含量,卵黄合胞体层(YSL)的中性脂质的不良沉积(主要是甘油三酯)明

显加剧,且幼鱼中肠下静脉丛(SIVP)血管明显较少, SIVP 长度明显更短,体质量、体长度显著降低,共同说明 PA 增强了 TDCIPP 的跨代毒性;qPCR 分析结果显示在 PA+TDCIPP 联合暴露组,与 TCA 循环和不饱和脂肪酸生物合成相关的途径被显著抑制,且代谢组学研究表明有 9 个代谢标志物(长链不饱和脂肪酸(LCPUFAs)等)显著下调,ATP 含量也最低,卵黄中与脂质包装和运输相关的基因 *cel.2*、*apoal a*、*apoba*、*mttp* 和 *soat2* 表达均受到显著抑制,都验证了 PA 加剧了 TDCIPP 暴露亲代后引起幼鱼的能量短缺、生长减缓、代谢紊乱和抑制卵黄营养物质吸收^[116]。

Deng 等^[117]将 5 周大的雄性小鼠(*Mus musculus*)暴露于 TCEP(10、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、TDCPP(10、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 PE(0.5 ~ 1 μm 、2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 即 3.7×10^8 items $\cdot\text{L}^{-1}$)微球、PS(0.5 ~ 1 μm 、2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 即 3.7×10^8 items $\cdot\text{L}^{-1}$)微球的 4 个复合体系中 90 d,发现与 TDCPP 组相比,TDCPP+PE 组的 SOD 和 CAT 活性显著增加,TDCPP+PS/PE 组乳酸脱氢酶(LDH)表达水平也都显著上调,证明了联合暴露更显著影响了氧化应激和能量代谢;而与 TCEP 组相比,TCEP+PE 组 AChE 表达显著下调,说明 PE 加剧了 TCEP 的神经毒性;最后通过代谢组学分析证明了微纳米塑料 PE、PS 显著增强了 OPFRs(TDCPP、TCEP)对氨基酸代谢、脂质代谢和能量代谢的影响。

杨苑钰^[118]则使用了人体肝癌细胞(HepG2)探究 PS 微球(50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)和 TPHP(10、50、100、200 $\text{nmol}\cdot\text{mL}^{-1}$)的联合毒性,HepG2 细胞暴露于 TPHP+PS (70 nm、1 μm)3 种组合中 24 h,发现 PS 介导了 TPHP 的毒性效应,加剧了 ROS 产生、线粒体膜电位下降和 LDH 释放率增加,从而引起氧化应激和线粒体功能紊乱,造成更严重的细胞凋亡;同时发现纳米级塑料颗粒和 TPHP 的细胞复合毒性明显高于微米级塑料颗粒和 TPHP。

7.2 缓解效应

在 Wang 等^[113]的 PS 和 TPHP 的复合暴露实验中,发现复合暴露对藻细胞生长产生明显的抑制作用,但其抑制作用介于 2 组单独暴露之间(TPHP>PS+TPHP>PS),而在吸附实验中发现 PS 与 TPHP 明显发生了吸附作用,培养基中 TPHP 的浓度显著降低,并且吸附之后可能会增强 PS(zeta 电位负值变得更大)和藻类细胞之间的静电排斥而减少它们之间的直接接触,说明了 PS 的加入可降低 TPHP 对藻细胞

生长的毒性;藻细胞中叶绿素 *a* 含量检测的结果与细胞密度结果一致,推测是 PS 在短时间暴露时因其遮蔽效应不仅增加了叶绿素 *a* 含量和 F_v/F_m 值,而且有利于藻类在短时间内更适应强光以维持光合作用,但高浓度的 TPHP 暴露显著减少了叶绿素 *a* 含量和 F_v/F_m 值,从而抑制了细胞的光合作用,而两者的联合暴露中 PS 可以缓解 TPHP 对光合作用的抑制作用;又通过荧光偏振测量了细胞膜的流动性,发现暴露处理后细胞畸形的影响结果也与细胞密度结果一样,即 TPHP 比 PS 引起的细胞膜损伤更严重,但 PS 可以减少 TPHP 引起的细胞膜损伤。

Ma 等^[119]选取海洋轮虫褶皱臂尾轮虫(*Brachionus plicatilis*)来探究 PS 微球(1 μm)和 TCEP 的联合毒性,在环境浓度(20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCEP)和高浓度(2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS、65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TCEP)暴露 15~22 d,发现(100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)TCEP 组的轮虫种群增长率均显著降低,但 PS 的加入均使得环境和高浓度的复合暴露组的种群增长率逆转回正常水平;相同的结果也出现在高浓度复合暴露的 MDA 水平上,65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TCEP 使得轮虫的 MDA 水平显著上调,但 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS 的加入使得 MDA 水平恢复正常,即缓解了氧化应激;推测是因为 PS 和 TCEP 复合污染物的尺寸较大,其团块无法迅速穿过轮虫表皮表面,团块不能以明显的速度穿过轮虫的表皮表面,无法提高 TCEP 的生物利用度从而降低生物积累并降低毒性。而后又通过转录组学测序发现参与 DNA 错配修复和减数分裂重组的 MutS Homolog 5 (*MSH5*)的同源基因“TRINITY_DN2622_c0_g1_i1_1”在 TCEP 和 PS+TCEP 中均被显著下调,而复合暴露组则上调了 *MSH5* 另一个同源基因“TRINITY_DN4098_c0_g1_i1_2”的表达来缓解 DNA 损伤;另外 2 个直接或间接参与跨膜蛋白家族合成的基因 *Cyp* 和 *GST* 的表达在复合暴露组被显著上调,以此来促使跨膜蛋白主动排除异源物质来降低毒性^[119]。

Zhang 等^[120]将海洋青鳉幼鱼(14 dph(days post hatching))暴露于方形 PS(1 μm , 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 即 1.9×10^7 items $\cdot\text{L}^{-1}$; PS、PS-COOH(羧化)、PS-NH₂(胺化)3 种形态)和 TPHP(20、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的复合体系 7 d,轮虫在暗环境面对 3 种微塑料单独暴露,运动并未发生显著改变,但在 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TPHP 的影响下运动持续时间和距离均显著减少,但 PS 加入后其运动持续时间和距离即运动活力恢复到与对照组相同水

平;通过 qPCR 分析发现暴露于 TPHP+PS 后,轮虫中 5 个基因(*cox2*、*ATPase*、*six3*、*pax6* 和 *sws2*)的转录表达水平和 TPHP 组相比被逆转至正常水平(相较于对照组),表明 TPHP 在 PS 存在下引起轮虫的炎症反应(*cox2*)、眼睛发育(*six3*、*pax6*)和感光视蛋白发育(*sws2*)抑制得到了一定程度的缓解;在 TPHP+PS-COOH 暴露期间, *lws* 的转录表达水平显著提高(相较于 TPHP 组),升高的 *lws* 水平可在一定程度上弥补低水平的 *sws2* 转录物(TPHP 和 TPHP+PS-COOH 组均较低),以此来补偿视网膜光敏感性的损失,有助于轮虫恢复正常运动;相似地,发现所有暴露组的 SOD 水平均被显著提高,但仅 TPHP+PS-NH₂ 组的 CAT 转录表达水平显著降低,可一定程度上拮抗高水平的 SOD 以维持 ROS 的稳态,缓解氧化应激引起的活力降低。这说明 PS 和 TPHP 的复合暴露减轻了对轮虫的毒性,推测是由于二者复合物体积较大,不易渗透到组织中,导致 TPHP 的生物利用度显著降低;同时强调了微纳米塑料物化性质(zeta 电位)、团聚行为等对其与 OPFRs 的团聚形成以及复合毒性有显著影响^[120]。

Zhang 等^[116]在 PA 和 TDCIPP 实验的另一部分加入了光老化的 PA(9.2 μm , 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),检测了相同指标,老化 PA 对 TDCIPP 的平衡吸附容量(0.789 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于 PA(0.363 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),并且极性相互作用增强,复合污染物体系解吸更加困难;老化 PA+TDCIPP 组的 TDCIPP 在受试鱼体内的总累积量显著低于 PA+TDCIPP 组,并与 TDCIPP 组无显著差异,说明老化明显减轻了 PA 对 TDCIPP 载体效应和生物利用度,且联合暴露组 F1 代体内的 TDCIPP 累积量最低,也证明了 PA 缓解了 TDCIPP 的跨代转移;在肠道的氧化损伤和功能损伤方面,老化 PA+TDCIPP 组相较于 PA+TDCIPP 引起的负面影响明显减弱,大部分影响与对照组无显著差别,同样的减弱损伤影响也在病理学切片和 TEM 观察中得到验证,因此老化 PA 和 TDCIPP 对肠道联合毒性的减弱,可进一步减少性腺和 F1 代中 TDCIPP 的生物累积。相较于 TDCIPP+PA 组,老化 PA 的加入使得对 F1 代的生长抑制和卵黄肿胀的发生率、YSL 的不良沉淀显著减低,孵化抑制率、畸形率、死亡率、SIVP 血管减少、SIVP 长度变短、体质量、体长降低、总甘油三酯和总胆固醇的上调均得到了一定程度的缓解,说明老化 PA 减弱了 TDCIPP 的跨代毒性;qPCR 分析 F1 代结果显示,老化 PA+TDCIPP 组中与 TCA

循环和不饱和脂肪酸生物合成相关的途径抑制作用相对于 TDCIPP 组和 PA+TDCIPP 组均有显著缓解,代谢组学研究也发现仅有 4 个 LCPUFAs 下调,ATP 含量并未有明显变化,卵黄营养物质吸收的相关基因表达水平显著恢复,共同验证了老化 PA 的加入缓解了 TDCIPP 对生长能量代谢的跨代影响^[116]。

8 总结展望 (Conclusion and prospect)

微纳米塑料和 OPFRs 现如今都广泛分布于海洋环境中,易被各种海洋生物误食摄入,通过生物累积引发的毒性效应不仅源于其本身,还源于二者吸附结合后和对周围环境中其他污染物的吸收富集后构成的复杂污染物体系,并且后续可能通过食物链和食物网传递、生物累积和生物放大后造成生态风险。目前对于微纳米塑料吸附 OPFRs 并造成复合毒性的毒理学研究尚处于起步阶段,相关研究文献和参考数据相对较少,本文通过总结现有的关于微纳米塑料和 OPFRs 复合后造成的联合毒性的文献,阐明了二者复合后可加剧或缓解毒性效应,未来应进一步加强具有环境特征和浓度的微纳米塑料和 OPFRs 的吸附结合以及其对海洋渔业生物等的影响研究,以此来诠释二者结合的潜在风险和毒性机制,评价其对海洋生态环境系统乃至人类健康的潜在风险。

未来研究应该着重考察以下几个方面:

(1)微纳米塑料和 OPFRs 的相互作用和联合毒性作用机制十分复杂,受到微纳米塑料自身(如尺寸大小、类型、浓度、老化程度和表面官能团等)及 OPFRs 的理化特性、受试生物和暴露环境等多重因素的共同影响。过往的相关研究因条件和技术限制往往只关注一个方面或某几个环节(例如仅关注吸附行为或联合暴露的毒性影响),对于二者复合污染体系的系统性研究较少。二者间的吸附作用机制机理方面的深入研究仍存在较大空白,应进一步关注两者的环境行为(两者在暴露环境的稳定性、物化性质和形态转换、进入生物体内的吸附和解吸等),从而揭示微纳米塑料载体作用和二者复合后加剧或缓解毒性作用的机制机理。

(2)目前关于微纳米塑料的生态毒理研究基本上采用的是初级微纳米塑料,但在实际海洋环境中,初级微塑料在总的微塑料中占比较低,在海浪、紫外线和微生物等分解、破碎和降解作用下产生的次生微纳米塑料才是自然环境中微塑料主要组分,其表面官能团、亲疏水性和比表面积等都会发生显著改

变,此外,其表面长期形成的生物膜会使得微塑料本身理化性质发生巨大变化,这些现有工作中被忽略的条件可能会很大程度上改变其和 OPFRs 的相互作用进而加强或减弱二者的联合毒性。因此建议未来研究可以更多采用模拟次生微纳米塑料或环境中老化降解的微纳米塑料(尤其是被生物膜附着),尽量避免集中使用 PS 或球形标准品,以提供更科学全面的环境相关的微纳米塑料污染的理论支撑。同样地,关于 OPFRs 的催化降解方面的理化性质变化也应得到一定的关注。

(3)目前大多数关于微塑料和 OPFRs 的毒理实验,多使用高浓度的污染物来进行短期急性暴露,高浓度的污染物浓度与自然海域环境中的污染程度相差了几个数量级,这对当下乃至 22 世纪的微塑料现实污染问题而言意义并不大;而大多数实验的暴露时间设置区间为 96 h ~ 120 d,这与自然海域中贝类、鱼类和棘皮类等经济品种的养殖生长周期的 1 ~ 2 a(甚至更长)的时间尺度相比明显较短。因此目前的室内高浓度、短时间的暴露实验不能够准确反映出自然状态下海洋中的微纳米塑料和 OPFRs 污染造成的生物毒性效应,未来的实验研究能够模拟还原自然海域状态下的污染情况。

(4)联合毒性研究目前所选用的受试生物相对集中和单一,以模式生物斑马鱼、贻贝、青鳉和藻类为主,且大多数实验研究了污染物对受试生物的生理毒性效应(如消化、免疫和神经毒性等),一定程度上忽略了性别差异带来的毒性差别,也未能诠释微纳米塑料和 OPFRs 污染物复合体在食物网和食物链中的传递以及在不同营养层级上的生物累积和生物放大作用。同时因研究视角相对狭窄,忽略了这一类环境污染物是一个全球问题,与现如今我们关心的粮食和食品安全问题联系较少,从而无法全面、系统、科学地评估二者联合毒性以及其对人类健康和海洋环境的潜在风险。

综上,未来对于微纳米塑料、OPFRs 等新兴污染物的环境毒性学研究方向,应在致毒机制与机理、材料制备与选择、实验时空尺度、受试生物和实验视角等方面进行更加深入、细化的研究。

通信作者简介:王有基(1981—),男,博士,教授,主要研究方向为海洋生理生态与贝类水产养殖。

共同通信作者简介:黄伟(1981—),男,博士,研究员,主要研究方向为新兴污染物和海洋生态学。

参考文献 (References):

- [1] 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
- [2] Plastics Europe. *Plastics—The Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data* [R]. Brussels: Plastics Europe, 2022
- [3] 高春雨. 生产消费持续稳定增长, 应用领域不断拓宽——中国塑料产业发展现状及趋势[J]. *中国石油和化工经济分析*, 2018(2): 48-52
Gao C Y. Production and consumption continue to grow steadily, and application fields continue to expand—Development status and trend of plastics industry in China [J]. *Economic Analysis of China Petroleum and Chemical Industry*, 2018(2): 48-52 (in Chinese)
- [4] Barrows A P W, Neumann C A, Berger M L, et al. Grab vs. neuston tow net: A microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9): 1446-1453
- [5] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771
- [6] Andrae N J. Durable and environmentally friendly flame retardants for synthetics [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2007: 24-25
- [7] United States Environmental Protection Agency (US EPA). *Environmental profiles of chemical flame-retardant alternatives for low-density polyurethane foam* [R]. Washington DC: US EPA, 2005
- [8] 张丽, 张少峰, 于硕. 水环境中的有机磷阻燃剂及其生物富集和生物转化研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(3): 78-94
Zhang L, Zhang S F, Yu S. Organophosphorus flame retardants in aquatic environment: A review on occurrence, bioaccumulation and metabolism [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(3): 78-94 (in Chinese)
- [9] 徐莹莹, 赵秋雨, 常志森, 等. 有机磷阻燃剂水体污染处理技术的研究进展[J/OL]. *工业水处理*. (2022-07-06) [2022-08-16]. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0308>
Xu Y Y, Zhao Q Y, Chang Z M, et al. Research progress on treatment technologies of organophosphorus flame retardants derived water pollution [J/OL]. *Industrial Water Treatment*. (2022-07-06) [2022-08-16]. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0308> (in Chinese)
- [10] Yang J W, Zhao Y Y, Li M H, et al. A review of a class of emerging contaminants: The classification, distribution, intensity of consumption, synthesis routes, environmental effects and expectation of pollution abatement to organophosphate flame retardants (OPFRs) [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(12): 2874
- [11] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838
- [12] 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
- [13] Lei K, Qiao F, Liu Q, et al. Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 123(1-2): 122-126
- [14] 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
- [15] 刘伟, 任梦雨, 段慧芳, 等. 环境中微塑料的研究进展[J]. *东莞理工学院学报*, 2022, 29(3): 99-107
Liu W, Ren M Y, Duan H F, et al. Research progress of microplastics in the environment [J]. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2022, 29(3): 99-107 (in Chinese)
- [16] Avio C G, Gorbi S, Regoli F. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea [J]. *Marine Environmental Research*, 2015, 111: 18-26
- [17] 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 J N, Zhang S S, Zou H, et al. Occurrence, source and ecotoxicological effect of microplastics in freshwater environment [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(9): 1619-1626 (in Chinese)
- [18] 张晓菲, 汪磊. 环境中纳米塑料的分离与检测[J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 8-11
Zhang X F, Wang L. The separation and detection methods of nanoplastics in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 8-11 (in Chinese)
- [19] Xu M K, Halimu G, Zhang Q R, et al. Internalization and toxicity: A preliminary study of effects of nanoplastic particles on human lung epithelial cell [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133794
- [20] Shen M C, Zhang Y X, Zhu Y, et al. Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(Pt A): 511-521

- [21] Ma Y N, Huang A N, Cao S Q, 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
- [22] 孙承君, 蒋凤华, 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
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)
- [23] 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
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)
- [24] Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, et al. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5800-5808
- [25] 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
Li M Y, Chen Q Q, Liu X M, et al. Research progress on sorption of organic pollutants by microplastics [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(4): 1101-1113 (in Chinese)
- [26] Liu X M, Xu J, Zhao Y P, et al. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -estradiol on environmental microplastics [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 726-735
- [27] 彭盼盼, 杨建军, 吴庆云, 等. 硅基和氨基基协同改性水性丙烯酸树脂的制备与性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(8): 1710-1715
Peng P P, Yang J J, Wu Q Y, et al. Preparation and properties of waterborne acrylic resin synergistic modification by silicon and polyurethane groups [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(8): 1710-1715 (in Chinese)
- [28] Razanajatovo R M, Ding J N, Zhang S S, et al. Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136: 516-523
- [29] 王晖, 顾帼华, 邱冠周. 接触角法测量高分子材料的表面能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(5): 942-947
Wang H, Gu G H, Qiu G Z. Evaluation of surface free energy of polymers by contact angle goniometry [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2006, 37(5): 942-947 (in Chinese)
- [30] Eriksen M, Lebreton L C, Carson H S, et al. Plastic pollution in the world's oceans: More than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea [J]. *PLoS One*, 2014, 9(12): e111913
- [31] 熊飞, 黄庆辰, 何玉虹, 等. 微塑料污染现状及其毒性效应和机制研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(5): 211-220
Xiong F, Huang Q C, He Y H, et al. Research progress on current status of microplastics pollution and its toxic effects and mechanisms [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(5): 211-220 (in Chinese)
- [32] Peeken I, Primpke S, Beyer B, et al. Arctic Sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1505
- [33] Su L, Xue Y G, Li L Y, et al. Microplastics in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 711-719
- [34] Di M X, Wang J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 1620-1627
- [35] Frias J P G L, Otero V, Sobral P. Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters [J]. *Marine Environmental Research*, 2014, 95: 89-95
- [36] Norén F, Naustvoll L. Survey of microscopic anthropogenic particles in Skagerrak [R]. Oslo, Norway: Klimaog Forurensningsdirektoratet, 2011: 1-20
- [37] Kashiwabara L M, Kahane-Rapport S R, King C, et al. Microplastics and microfibers in surface waters of Monterey Bay National Marine Sanctuary, California [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 165: 112148
- [38] Enders K, Lenz R, Stedmon C A, et al. Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10\mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 70-81
- [39] Çullu A F, Sönmez V Z, Sivri N. Microplastic contamination in surface waters of the Küçükçekmece Lagoon, Marmara Sea (Turkey): Sources and areal distribution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268(Pt B): 115801
- [40] Zhang W W, Zhang S F, Wang J Y, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231(Pt 1): 541-548
- [41] Yu X, Huang W, Wang Y J, et al. Microplastic pollution in the environment and organisms of Xiangshan Bay, East China Sea: An area of intensive mariculture [J]. *Water Research*, 2022, 212: 118117

- [42] Frère L, Paul-Pont I, Rinnert E, et al. Influence of environmental and anthropogenic factors on the composition, concentration and spatial distribution of microplastics: A case study of the Bay of Brest (Brittany, France) [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 211-222
- [43] Abidli S, Toumi H L, Lahbib Y, et al. The first evaluation of microplastics in sediments from the complex lagoon-channel of Bizerte (northern Tunisia) [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(7): 262
- [44] Qiu Q X, Peng J P, Yu X B, et al. Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1-2): 274-280
- [45] Chouchene K, Prata J C, da Costa J, et al. Microplastics on Barra beach sediments in Aveiro, Portugal [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 167: 112264
- [46] Lots F A E, Behrens P, Vijver M G, et al. A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 123(1-2): 219-226
- [47] Wright S L, Thompson R C, Galloway T S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 483-492
- [48] Md Amin R, Sohaimi E S, Anuar S T, et al. Microplastic ingestion by zooplankton in Terengganu coastal waters, southern South China Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110616
- [49] Naji A, Nuri M, Vethaak A D. Microplastics contamination in molluscs from the northern part of the Persian Gulf [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 113-120
- [50] Patria M P, Alverina Santoso C, Tsabita N. Microplastic ingestion by periwinkle snail *Littoraria scabra* and mangrove crab *Metopograpsus quadridentata* in Pramuka Island, Jakarta Bay, Indonesia [J]. *Sains Malaysiana*, 2020, 49(9): 2151-2158
- [51] Parker B W, Beckingham B A, Ingram B C, et al. Microplastic and tire wear particle occurrence in fishes from an urban estuary: Influence of feeding characteristics on exposure risk [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111539
- [52] Battaglia F M, Beckingham B A, McFee W E. First report from North America of microplastics in the gastrointestinal tract of stranded bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111677
- [53] Wang S X, Zhong Z, Li Z Q, et al. Physiological effects of plastic particles on mussels are mediated by food presence [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404(Pt A): 124136
- [54] Seoane M, González-Fernández C, Soudant P, et al. Polystyrene microbeads modulate the energy metabolism of the marine diatom *Chaetoceros neogracile* [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 363-371
- [55] Critchell K, Hoogenboom M O. Effects of microplastic exposure on the body condition and behaviour of planktivorous reef fish (*Acanthochromis polyacanthus*) [J]. *PLoS One*, 2018, 13(3): e0193308
- [56] Barboza L G A, Vieira L R, Guilhermino L. Single and combined effects of microplastics and mercury on juveniles of the European seabass (*Dicentrarchus labrax*): Changes in behavioural responses and reduction of swimming velocity and resistance time [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 1014-1019
- [57] Rochman C M, Hoh E, Kurobe T, et al. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3263
- [58] Huang X Z, Leung J Y S, Hu M H, et al. Microplastics can aggravate the impact of ocean acidification on the health of mussels: Insights from physiological performance, immunity and byssus properties [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 308: 119701
- [59] Barboza L G A, Vieira L R, Branco V, et al. Microplastics cause neurotoxicity, oxidative damage and energy-related changes and interact with the bioaccumulation of mercury in the European seabass, *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 195: 49-57
- [60] 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]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 493: 656-661
- [61] Mazurais D, Ernande B, Quazuguel P, et al. Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European Sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae [J]. *Marine Environmental Research*, 2015, 112: 78-85
- [62] Liu Z Q, Yu P, Cai M Q, et al. Polystyrene nanoplastic exposure induces immobilization, reproduction, and stress defense in the freshwater cladoceran *Daphnia pulex* [J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 74-81
- [63] Liu Z Q, Cai M Q, Yu P, et al. Age-dependent survival, stress defense, and AMPK in *Daphnia pulex* after short-term exposure to a polystyrene nanoplastic [J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 204: 1-8
- [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] Liu Z Q, Huang Y H, Jiao Y, et al. Polystyrene nanoplastic induces ROS production and affects the MAPK-HIF-1/NFkB-mediated antioxidant system in *Daphnia pulex* [J]. Aquatic Toxicology, 2020, 220: 105420
- [66] Li Z Q, Chang X Q, Hu M H, et al. Is microplastic an oxidative stressor? Evidence from a meta-analysis on bivalves [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423 (Pt B): 127211
- [67] Huang W, Wang X H, Chen D Y, et al. Toxicity mechanisms of polystyrene microplastics in marine mussels revealed by high-coverage quantitative metabolomics using chemical isotope labeling liquid chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126003
- [68] Kaposi K L, Mos B, Kelaher B P, et al. Ingestion of microplastic has limited impact on a marine larva [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1638-1645
- [69] Mattsson K, Ekvall M T, Hansson L A, et al. Altered behavior, physiology, and metabolism in fish exposed to polystyrene nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1): 553-561
- [70] Zhou Y F, Zhao L, Xu H J, et al. Long-term exposure to polystyrene nanoplastics impairs the liver health of medaka [J]. Water, 2022, 14(17): 2767
- [71] Gu H X, Wang S X, Wang X H, et al. Nanoplastics impair the intestinal health of the juvenile large yellow croaker *Larimichthys crocea* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397: 122773
- [72] Pedà 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
- [73] Tang Y, Rong J H, Guan X F, et al. Immunotoxicity of microplastics and two persistent organic pollutants alone or in combination to a bivalve species [J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113845
- [74] 曹露, 李永, 梁瑞峰, 等. 微塑料颗粒对虹鳟免疫基因表达的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8): 3347-3352
- Cao L, Li Y, Liang R F, et al. Effects of microplastic particles on immune gene expression of rainbow trout [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38 (8): 3347-3352 (in Chinese)
- [75] Wang T, Hu M H, Xu G G, et al. Microplastic accumulation via trophic transfer: Can a predatory crab counter the adverse effects of microplastics by body defence? [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 754: 142099
- [76] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(4): 943-951
- [77] Cristale J, Ramos D D, Dantas R F, et al. Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorus flame retardants? [J]. Environmental Research, 2016, 144(Pt A): 11-18
- [78] Persson J, Wang T, Hagberg J. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 628-629: 159-168
- [79] Zeng Y, Ding N, Wang T, et al. Organophosphate esters (OPEs) in fine particulate matter (PM_{2.5}) in urban, e-waste, and background regions of South China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121583
- [80] Li J, Xie Z Y, Mi W Y, et al. Organophosphate esters in air, snow, and seawater in the north Atlantic and the Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (12): 6887-6896
- [81] Zhou L L, Hiltcher M, Gruber D, et al. Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: Comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(12): 10992-11005
- [82] Ji Y, Wang Y, Yao Y M, et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in farmland soils from Northern China: Primary source analysis and risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 832-838
- [83] Zhang Z H, Xu Y, Wang Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants in the typical soil profiles of the Tibetan Plateau, China [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 807(Pt 2): 150519
- [84] Yadav I C, Devi N L, Li J, et al. Organophosphate ester flame retardants in Nepalese soil: Spatial distribution, source apportionment and air-soil exchange assessment [J]. Chemosphere, 2018, 190: 114-123
- [85] Li S H, Zhu F F, Zhang D R, et al. Seasonal concentration variation and potential influencing factors of organophosphorus flame retardants in a wastewater treatment plant [J]. Environmental Research, 2021, 199: 111318
- [86] Liu X P, Xiong L L, Li D K, et al. Monitoring and exposure assessment of organophosphorus flame retardants in source and drinking water, Nanjing, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(2): 119
- [87] Cristale J, García Vázquez A, Barata C, et al. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assess-

- ment [J]. *Environment International*, 2013, 59: 232-243
- [88] Cristale J, Katsoyiannis A, Sweetman A J, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179: 194-200
- [89] Kawagoshi Y, Nakamura S, Fukunaga I. Degradation of organophosphoric esters in leachate from a sea-based solid waste disposal site [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(2): 219-225
- [90] Sutton R, Chen D, Sun J, et al. Characterization of brominated, chlorinated, and phosphate flame retardants in San Francisco Bay, an urban estuary [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 652: 212-223
- [91] Bekele T G, Zhao H X, Wang Q Z, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of emerging organophosphate flame retardants in the marine food webs of Laizhou Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13417-13426
- [92] Schmidt N, Castro-Jiménez J, Oursel B, et al. Phthalates and organophosphate esters in surface water, sediments and zooplankton of the NW Mediterranean Sea: Exploring links with microplastic abundance and accumulation in the marine food web [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 115970
- [93] Zhang L, Lu L, Zhu W J, et al. Organophosphorus flame retardants (OPFRs) in the seawater and sediments of the Qinzhou Bay, Northern Beibu Gulf: Occurrence, distribution, and ecological risks [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 168: 112368
- [94] Aznar-Alemany Ò, Aminot Y, Vilà-Cano J, et al. Halogenated and organophosphorus flame retardants in European aquaculture samples [J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 612: 492-500
- [95] Aznar-Alemany Ò, Sala B, Plön S, et al. Halogenated and organophosphorus flame retardants in cetaceans from the southwestern Indian Ocean [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 791-799
- [96] McGoldrick D J, Letcher R J, Barresi E, et al. Organophosphate flame retardants and organosiloxanes in predatory freshwater fish from locations across Canada [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 254-261
- [97] Saeger V W, Hicks O, Kaley R G, et al. Environmental fate of selected phosphate esters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(7): 840-844
- [98] 皮天星, 蔡磊明, 蒋金花, 等. 新型阻燃剂 TCPP 对斑马鱼的毒性研究[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 247-256
- Pi T X, Cai L M, Jiang J H, et al. Toxicity effects of a new flame retardant tris(2-chloroisopropyl) phosphate to zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 247-256 (in Chinese)
- [99] Hong H Z, Zhao Y C, Huang L M, et al. Bone developmental toxicity of organophosphorus flame retardants TD-CIPP and TPhP in marine medaka *Oryzias melastigma* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 223: 112605
- [100] 钟鸣宇. 有机磷酸酯在黄渤海的环境分布及磷酸三(氯丙基)酯对紫贻贝 (*Mytilus galloprovincialis*) 的毒理效应[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018: 53-80
- Zhong M Y. Environmental distribution of organophosphate esters in the Bohai and Yellow Seas and the toxicological effects of tris-(chloropropyl) phosphate on mussel (*Mytilus galloprovincialis*) [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018: 53-80 (in Chinese)
- [101] Liu C S, Su G Y, Giesy J P, et al. Acute exposure to tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) causes hepatic inflammation and leads to hepatotoxicity in zebrafish [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19045
- [102] Ji C L, Lu Z, Xu L L, et al. Global responses to tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) in rockfish *Sebastes schlegelii* using integrated proteomic and metabolomic approach [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138307
- [103] Arukwe A, Carteny C C, Eggen T. Lipid peroxidation and oxidative stress responses in juvenile salmon exposed to waterborne levels of the organophosphate compounds tris (2-butoxyethyl)- and tris (2-chloroethyl) phosphates [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 2016, 79(13-15): 515-525
- [104] Deng F J, Liu J N, Xie Z, et al. nTiO₂ alleviates the toxic effects of TCPP on mussels by adjusting respiratory metabolism and gut microbiota [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 851(Pt 1): 158176
- [105] Liu Q, Tang X X, Jian X Y, et al. Toxic effect and mechanism of tris (1,3-dichloro-2-propyl)phosphate (TDCPP) on the marine alga *Phaeodactylum tricornutum* [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126467
- [106] Du Z K, Wang G W, Gao S X, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161: 25-32
- [107] Sánchez-Marín P, Vidal-Liñán L, Fernández-González L E, et al. Proteomic analysis and biochemical alterations in marine mussel gills after exposure to the organophosphate flame retardant TDCPP [J]. *Aquatic Toxicology*, 2021, 230: 105688

- [108] Mattsson K, Hansson L A, Cedervall T. Nano-plastics in the aquatic environment [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2015, 17(10): 1712-1721
- [109] Wang W F, Wang J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics [J]. Chemosphere, 2018, 193: 567-573
- [110] Wang J, Liu X H, Liu G N, et al. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 173: 331-338
- [111] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 460-467
- [112] Zhang X L, Zhao J Y, Gan T T, et al. Aging relieves the promotion effects of polyamide microplastics on parental transfer and developmental toxicity of TDCIPP to zebrafish offspring [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 437: 129409
- [113] Wang S C, Gao Z Y, Liu F F, et al. Effects of polystyrene and triphenyl phosphate on growth, photosynthesis and oxidative stress of *Chaetoceros muelleri* [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 797: 149180
- [114] Zhao X S, Liu Z B, Ren X, et al. Parental transfer of nanopolystyrene-enhanced tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate induces transgenerational thyroid disruption in zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2021, 236: 105871
- [115] 何君仪. 微塑料与磷酸三苯酯对斑马鱼的联合毒性效应研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019: 13-57
- He J Y. The combined toxic effects of microplastic and triphenyl phosphate on zebrafish (*Danio rerio*) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019: 13-57 (in Chinese)
- [116] Zhang X L, Zhao J Y, Gan T T, et al. Aging relieves the promotion effects of polyamide microplastics on parental transfer and developmental toxicity of TDCIPP to zebrafish offspring [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 437: 129409
- [117] Deng Y F, Zhang Y, Qiao R X, et al. Evidence that microplastics aggravate the toxicity of organophosphorus flame retardants in mice (*Mus musculus*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 348-354
- [118] 杨苑钰. 混合菌群 GYY 对磷酸三苯酯的降解机制及其与微塑料对 HepG2 细胞联合毒性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 45-59
- Yang Y Y. Biodegradation mechanism of triphenyl phosphate by microbial consortium and it's combined toxicity with microplastics in HepG2 cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 45-59 (in Chinese)
- [119] Ma W Q, Sun Z J, Zhang X, et al. Alleviation of tris(2-chloroethyl) phosphate toxicity on the marine rotifer *Brachionus plicatilis* by polystyrene microplastics: Features and molecular evidence [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(9): 4934
- [120] Zhang Y T, Chen M Y, He S Q, et al. Microplastics decrease the toxicity of triphenyl phosphate (TPHP) in the marine medaka (*Oryzias melastigma*) larvae [J]. The Science of the Total Environment, 2021, 763: 143040 ◆