

食品中微（纳米）塑料污染的研究进展

唐洁, 蔡小芳, 袁航, 王文娟, 封棣*

(北京工商大学轻工科学技术学院, 北京 100048)

摘要:近年来, 微(纳米)塑料成为一种备受人们关注的新兴环境污染物。微(纳米)塑料及其附着的有害物质可在生物体内累积并通过食物链富集于人体, 从而对食品安全和人类健康构成潜在威胁。目前, 已在多种食品中检出微(纳米)塑料。本文重点综述了近5年国内外食品中微(纳米)塑料污染现状和分析方法的最新研究进展, 并从微(纳米)塑料对细胞毒性及其在哺乳动物体内的转运吸收等方面论述了其对人体健康的潜在危害, 进而对后续的研究方向进行展望, 以期为我国食品中微(纳米)塑料污染的深入研究提供支持。

关键词:微(纳米)塑料; 食品; 污染; 分析; 危害

Recent Progress in Micro (Nano) Plastics Contamination in Foods

TANG Jie, CAI Xiaofang, YUAN Hang, WANG Wenjuan, FENG Di*

(School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Micro (nano) plastics are emerging environmental pollutants that have received much attention in recent years. Micro (nano) plastics and harmful substances attached to them can accumulate in living organisms and be enriched in the human body through the food chain, posing a potential threat to food safety and human health. At present, micro (nano) plastics have been detected in a variety of foods. In this paper, the latest progress made over the past five years in research on the status of micro (nano) plastics pollution in foods and the analytical methods used in this area are reviewed, and the potential harms of micro (nano) plastics to human health are discussed based on their toxicity of micro (nano) plastics to human cells and their transport and absorption in mammals. An outlook of future research directions is also presented. This review is expected to provide support for in-depth studies of micro (nano) plastics contamination in foods in China.

Keywords: micro (nano) plastics; foods; pollution; analysis; harms

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191107-090

中图分类号: TS207.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 21-0286-10

引文格式:

唐洁, 蔡小芳, 袁航, 等. 食品中微(纳米)塑料污染的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(21): 286-295. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191107-090. <http://www.spkx.net.cn>

TANG Jie, CAI Xiaofang, YUAN Hang, et al. Recent progress in micro (nano) plastics contamination in foods[J]. Food Science, 2020, 41(21): 286-295. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191107-090. <http://www.spkx.net.cn>

塑料制品被广泛应用, 全球每年使用量不少于2.4亿 t^[1], 由于其稳定的化学性质, 可存在数百甚至数千年。塑料碎片由于受到光、辐射或波浪等作用, 使其直径通常小于1 cm^[2], 且在长期的物理及化学作用下, 塑料还可以分解成更微小的碎片或颗粒^[3]。欧洲化学品管理局建议将直径小于5 mm的塑料定义为微塑料(micro-plastics, MPs), 若为纳米级则被称为纳米塑料。在过去的

几十年里, 塑料颗粒的平均尺寸明显下降, MPs碎片的分布范围和丰度持续增加^[4]。在2015年第二届联合国环境大会上, MPs作为一种新兴环境污染物被列入环境与生态科学研究领域的“第二大科学问题”。

微(纳米)塑料尺寸较小, 极易被各种生物吞食从而进入食物链^[5]。已有大量文献报道在可食用海产品中检出MPs^[6-19], 而在蔬菜种植模拟实验中也已观察到纳米塑料

收稿日期: 2019-11-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871722)

第一作者简介: 唐洁(1995—)(ORCID: 0000-0002-8230-9276), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。

E-mail: tangjie_1523@163.com

*通信作者简介: 封棣(1980—)(ORCID: 0000-0001-7770-790X), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全。

E-mail: fengdi0618@126.com

在生菜茎叶中的迁移^[20]。这表明,微(纳米)塑料可能对生物(动物和植物)产生毒害作用并随食物链发生迁移,从而会对生态系统甚至人类(顶级捕食者)健康产生不利影响^[21-22]。此外,近年来关于MPs在其他食品(如食盐、饮用水等)中被检出的报道也逐渐增多,并引起了高度关注^[23-35]。本文重点综述了近5年国内外食品中微(纳米)塑料的污染和分析方法的最新研究进展,并从微(纳米)塑料对人对源细胞的毒性及其在哺乳动物体内的转运吸收等方面论述了其对人体健康的潜在危害。

1 食品中微(纳米)塑料的污染

近年来食品中MPs的采样条件(时间、地点、数量/种类)以及暴露情况(丰度、尺寸、主要类型和形状)的

研究进展见表1。食品中MPs污染主要集中在海产品、食盐、饮用水3类,其他还有啤酒、蜂蜜(但尚有争议),此外,近期研究发现,纳米塑料在生菜茎叶中可以迁移,以塑料为材质的茶包可以释放极高水平的MPs^[35]。目前食品中微(纳米)塑料的尺寸分布较为广泛(20 nm~5 000 μm),主要类型有聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)等。

1.1 海产品

MPs广泛存在于海洋、河流、湖泊等环境中,较为发达的沿岸海域受旅游业、制造业等产业及人为活动的影响,其污染情况更加严重,水产养殖的水体和沉积物也普遍含有MPs,因此水中的MPs极易被海洋生物摄食并通过食物链的传递进入更多动物体消化道内而造成生物

表1 食品中MPs的暴露情况及分析方法
Table 1 MPs exposure from foods and analytical methods used to determine them

类别	部位/样品	采样条件		暴露情况				分析方法			参考文献
		时间	地点	数量/种类	丰度	尺寸/μm	主要类型	主要形状	分离提取	分析鉴定	
鱼类/ (颗/条)	胃	2015	葡萄牙	263条/26种	0.27±0.63	217~4 810	PP/PE/UPR	纤维/碎片	胃部直接分离	显微镜法/μ-FTIR	[7]
	胃肠道	2015	印度尼西亚	76条/11种	5.03	长3 500±1 100、 宽100~4 500	—	碎片/薄膜	KOH溶解过滤	显微镜法	[11]
	胃肠道	2015	北海/波罗的海	290条	0.03±0.18/0.19±0.61	长150~3 000/长5~30	PE	纤维	过滤组织悬浮液	显微镜法/μ-FTIR	[10]
	胃	2016	西班牙	212条/3种	1.56±0.50	380~3 100	—	纤维/颗粒/薄膜	NaOH溶解过滤	显微镜法	[9]
	胃肠道	2017	中国	27种	1.1~7.2	40~5 000	聚酰胺/PET/聚酯	纤维/碎片/薄膜	H ₂ O ₂ 溶解、盐水浮选过滤	显微镜法/μ-FTIR	[12]
双壳类/ (颗/g)	胃肠道	2018	葡萄牙	120条/3种	1.67±0.27	—	聚酯/PP/PE	纤维/碎片	KOH溶解过滤	显微镜法/μ-FTIR	[8]
	贻贝	2014	比利时	—	0.26~0.51	200~1 500	—	纤维	混合酸溶解过滤	显微镜法	[13]
	贻贝	2014	北海	—	0.36±0.07	5~10	—	—	HNO ₃ 溶解过滤	μ-Raman	[15]
	牡蛎	2014	大西洋	—	0.47±0.16	11~20	—	—	HNO ₃ 溶解过滤	μ-Raman	[15]
	青蛤/贻贝	2015	中国	144只/9种	2.1~10.5	5~5 000	PE/PET/PR	纤维/碎片/微粒	H ₂ O ₂ 溶解过滤	μ-FTIR	[16]
甲壳类/ (颗/g)	牡蛎	2015	美国	12只/1种	2.03	—	—	纤维/碎片	KOH溶解过滤	显微镜法	[11]
	贻贝	2017	大西洋	3只	0.23±0.09	30~200	PP/PE/聚酯/树脂	碎片/纤维	KOH溶解过滤	μ-FTIR	[14]
	褐虾	2015	北海南部 海峡地区	165只	0.68	2 000~10 000	—	纤维	混合酸溶解过滤	显微镜法/热点测试	[17]
	中华绒螯蟹	2016	波兰/葡萄牙	302只	—	500~5 000	—	纤维/球形颗粒	胃部直接分离	显微镜法	[18]
	挪威龙虾	2016	苏格兰/北明奇海峡/北海	1 450只	—	—	PA/PP	纤维	肠道直接分离	显微镜法/μ-FTIR	[19]
食盐/ (颗/kg)		2015	中国	15种/3种	海盐550~680、湖盐43~360、井盐7~200	45~4 300	PET/PE	碎片/纤维	H ₂ O ₂ 溶解过滤	显微镜法/μ-FTIR	[23]
		2017	西班牙	21种/2种	海盐50~280、井盐115~185	—	PET/PE/PP	—	溶解离心过滤	显微镜法/μ-FTIR	[25]
		2017	8个国家	17种	1~10	515±171	PP/PE	碎片/纤维/薄膜	溶解过滤、NaI浮选离心	显微镜法/μ-Raman	[28]
		2018	土耳其	16个/3种	海盐16~84、湖盐8~102、井盐9~16	20~5 000, 平均2 320	PE/PU	—	H ₂ O ₂ 溶解过滤、NaI浮选离心	显微镜法/μ-Raman	[26]
		2018	美国	12种	海盐46.7~806, 平均212	100~5 000, 平均1 090	—	纤维/碎片	溶解过滤染色	显微镜法	[27]
其他		2018	16个国家	76个/39种	海盐0~1 674、井盐0~148、湖盐28~462	100~5 000	PE/PP/PET	碎片/纤维/薄膜	溶解	显微镜法	[24]
		2018	14个国家	159个	0~61, 平均5.45	100~5 000, 平均960	—	纤维/碎片/薄膜	过滤染色	显微镜法	[27]
		2018	德国	34个/4种	可回收塑料瓶118±88、一次性塑料瓶 14±14、饮料纸盒11±8、玻璃瓶50±52	1~500	PET/PP	—	过滤	显微镜法/μ-Raman	[30]
	饮用水/(颗/L)	2018	9个国家	259个/11种	10.4	>100	PP	碎片/纤维	染色过滤	显微镜法/μ-FTIR	[29]
		2018	德国	32个	一次性塑料瓶2 649±2 857、可回收塑料瓶 4 889±5 432、玻璃瓶3 074±2 531	—	PET/PE/PP	—	过滤	显微镜法/μ-Raman	[31]
啤酒/(颗/L)		2019	德国	24个	0~7, 平均0.7	50~150	聚酯/PVC/PA	颗粒	过滤溶解过滤	显微镜法/μ-FTIR	[32]
		2014	德国	24种	纤维2~79、片段12~109、颗粒2~66	—	—	纤维/片段/颗粒	过滤染色洗涤	显微镜法	[33]
		2018	美国	12种	0~14.3, 平均4.05	100~5 000, 平均980	—	纤维/碎片	过滤染色	显微镜法	[27]
	蜂蜜/(颗/kg)	2013	德国	19个	纤维40~660、片段0~38	—	—	纤维/片段	H ₂ O ₂ 溶解过滤	显微镜法	[34]
	茶包	2019	加拿大	4种	—	20~270	PA/PET	球形颗粒	浸泡过滤	SEM/FTIR	[35]
生菜		2018	中国	1种	—	200 nm	PS	微球	—	CLSM/SEM	[20]

注:—,未鉴定;“类别”栏中各类别后单位对应“丰度”栏中数据。UPR.聚酰胺树脂(unsaturated polyester resin);PR.聚酰胺(polyamide resin);PA.尼龙(polyamide);PVC.聚氯乙烯(polyvinyl chloride);PS.聚苯乙烯(polystyrene);PU.聚氨酯(polyurethane);SEM.扫描电子显微镜(scanning electron microscope);CLSM.激光扫描共聚焦显微镜(confocal laser scanning microscopy);FTIR.傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy);μ-FTIR.显微傅里叶变换红外光谱;Raman.拉曼光谱;μ-Raman.显微拉曼光谱。

积累。另外,鱼粉等饲料可能会受到MPs的污染进而将其传递至养殖动物体内。目前,市售海产品是MPs污染研究最多的食品,主要包括鱼类、双壳类、甲壳类等^[6]。

1.1.1 鱼类

在欧洲地区,Neves等^[7]在来自葡萄牙海岸的26种共263条商业鱼的胃中检出73颗MPs,平均丰度0.27颗/条,尺寸217~4 810 μm ,以PP、PE、UPR为主。Bessa等^[8]在46条鱼的胃肠道里检出了MPs,丰度最多为14颗/条,96%的MPs是纤维,鉴定为聚酯、PP、PE等。Bellas等^[9]收集了西班牙地区的212个鱼样本,发现MPs尺寸范围在380~3 100 μm 之间,主要由纤维组成。Rummel等^[10]调查了北海和波罗的海的远洋鱼(鲱鱼和鲭鱼)和底栖鱼(鳕鱼和比目鱼)中MPs污染情况,共检出17颗MPs,其中PE最多(40%),与底栖鱼类比,浮游鱼类的MPs摄取量显著增加,但尚不能确定是浮游鱼类直接消耗了MPs,还是营养转移的结果。

Rochman等^[11]在28%的印度尼西亚样本鱼中检出MPs,平均丰度5.03颗/条,主要为碎片。中国上海市售的21种海鱼和6种淡水鱼中,MPs的丰度范围为1.1~7.2颗/条,且海洋鱼高于淡水鱼,其中纤维及碎片居多,主要为赛璐玢、PET和聚酯^[12]。

1.1.2 双壳类

Witte等^[13]在来自比利时海岸的市售贻贝软组织中检测到200~1 500 μm 的MPs纤维,丰度为0.26~0.51颗/g。该研究认为MPs污染与渔业活动中被广泛使用的彩色纤维网有关。Phuong等^[14]在法国大西洋沿岸的蓝贻贝中发现,MPs丰度为(0.23 $\pm$ 0.09)颗/g,在所检出的14颗MPs中有12颗为PP和PE。在北海养殖的贻贝和大西洋养殖的牡蛎中,MPs的平均丰度分别为0.36、0.47颗/g,经过3 d净化后,MPs丰度分别降至0.24、0.35颗/g^[15]。该研究预测,每6只牡蛎(100 g)大约含有50个颗粒;而食用一份贻贝(250 g,湿质量),人体就会摄入大约90个颗粒^[15]。在摄食海产品较多的欧洲国家,MPs暴露量为每人每年1.1万颗,而摄食海产品较少的国家消费者的暴露量仍然很大,为每人每年1 800颗。在其他地区,Rochman等^[11]在美国加州市售的33%的牡蛎中检出MPs纤维。Li Jiana等^[16]在中国市售青蛤和贻贝软体组织等中检测到了较高含量的MPs($\geq 5 \mu\text{m}$),丰度范围为2.1~10.5颗/g,其中纤维最多($\geq 50\%$)。

1.1.3 甲壳类

Devriese等^[17]在褐虾软体组织中检测到丰度为0.68颗/g的MPs,多为2 000~10 000 μm 的纤维,该研究表明,10月份捕捞的褐虾中MPs含量比3月份的更高,且通过食用虾而达到的暴露量每人每年为15~175颗MPs。波兰和葡萄牙的302只中华绒螯蟹中有13%的个体含有MPs,尺寸为500~5 000 μm ,多为纤维和球形颗粒^[18]。Welden等^[19]

对苏格兰等地捕获的1 450只挪威龙虾进行了实验,在975只龙虾的肠道内检出MPs,主要为PA和PP。

1.2 食盐

2015年,食盐中检出MPs被首次报道。Yang Dongqi等^[23]在中国15种品牌的食盐中均检出MPs,在海盐中丰度达到550~680颗/kg,此外,其在海盐、湖盐及井盐中的丰度依次降低。Kim等^[24]调查了来自六大洲的食盐样品也得到相同结论。推测原因是井盐是由地表浅部或井深达数十米乃至数百米的地下天然卤水加工制成,其受到污染的概率小,因此井盐所含MPs较少,相反,海洋环境受自然因素及人类活动影响较大,更易受到MPs的污染,从而导致MPs含量更高。

一些研究评估了食盐中MPs的暴露量。Maria等^[25]在西班牙21种食盐样品中发现,海盐中MPs丰度高于井盐,分别为50~280、115~185颗/kg。此外,该研究根据世界卫生组织(World Health Organization, WHO)对健康成年人食盐摄入量不超过5 g/d的建议^[36],评估了西班牙人通过摄入食盐导致的MPs的暴露量最多每人每年为510颗。Gündoğdu^[26]在土耳其的市售食盐中发现,海盐、湖盐、井盐中MPs丰度分别为16~84、8~102、9~16颗/kg。据报道,欧洲以及全球的人均摄入盐量分别为8~11 g/d和10 g/d^[37],而土耳其为14.8~18.01 g/d,显著高于欧洲、全球以及WHO的推荐水平^[38-39],这种高消耗量自然增加了MPs的暴露风险。Mary等^[27]在美国12种品牌的海盐中都发现了MPs,丰度为46.7~806颗/kg,明显高于西班牙及土耳其海盐。Karami等^[28]对8个国家共17种品牌食盐中尺寸大于149 μm 的MPs进行了分析,16种品牌MPs丰度为1~10颗/kg。该研究认为,通过食用盐摄入MPs的水平较低(最多每人每年37颗),对健康的影响微乎其微,但同时该研究也提出为了更好地了解与食盐消耗相关的健康风险,需要检测小于149 μm 的颗粒^[28]。

1.3 饮用水

Mason等^[29]在259个瓶装水中发现,93%的样品含有MPs,说明瓶装饮用水普遍受到MPs污染。Schymanski等^[30]对德国饮用水(10个可回收塑料瓶、12个一次性塑料瓶、3个饮料纸盒、9个玻璃瓶)中的MPs进行了研究,结果发现,每种类型的饮用水中都有尺寸小的(50~500 μm)和非常小的(1~50 μm)MPs碎片。可回收塑料瓶饮用水中MPs丰度最高,为(118 $\pm$ 88)颗/L。Obmann等^[31]在德国32个矿泉水样品(12个可回收塑料瓶、10个一次性PET塑料瓶、10个玻璃瓶)中发现,MPs在可回收塑料瓶、一次性塑料瓶、玻璃瓶中的丰度分别为(4 889 $\pm$ 5 432)、(2 649 $\pm$ 2 857)、(3 074 $\pm$ 2 531)颗/L。比较两次实验结果后发现,相同类型瓶装水中MPs丰度差异较大,但是可回收塑料瓶装饮用水中MPs丰度均高于其他类型。

自来水中MPs的污染也已被研究。Mary等^[27]调查了159个自来水样品,发现81%的样品中含有颗粒,丰度范围为0~61颗/L,该研究指出每人每年从自来水、啤酒、食盐共摄入5 800多颗,且多数来源于自来水(88%)。Mintenig等^[32]在饮用水供应链的不同位置(原水、净化后、饮用供应)采集了24个样本,其中有10个检测出含有MPs,推测在饮用水的取样、净化、或运输过程中所使用的塑料设备的磨损可能是水样中检测到MPs颗粒的原因之一,此外,水源也是重要的影响因素。

1.4 啤酒

Mary等^[27]在12种美国品牌的啤酒中检测到MPs的存在,平均4.05颗/L。而在24种德国品牌的啤酒中也均检出MPs,不同生产日期的样品检测结果差异较大^[33]。该研究推测这些外来物质的可能来源是空气中的大气颗粒物、啤酒生产过程中使用的物质、瓶面杂质和啤酒生产原料的MPs污染等。

1.5 蜂蜜

Liebezeit等^[34]在德国不同产地的19个蜂蜜样品中发现彩色纤维和碎片,另外,研究人员在5种商品糖中均发现透明及彩色纤维(平均为 (217 ± 123) 颗/kg)和碎片((32 ± 7) 颗/kg)。该研究推测是蜜蜂将MPs颗粒运进蜂房,或蜂蜜在加工过程中受到了MPs的污染。但是,在一些蜂蜜、啤酒中MPs的相关研究中,有学者猜测实验操作过程中可能引入空气及实验器具等其他途径的MPs污染^[40-41]。

1.6 蔬菜

李连祯等^[20]通过模拟种植实验将生菜幼苗移栽于含有200 nm PS微球的营养液中,结果发现其可被生菜根部大量吸收和富集,并从根部迁移至地面上部,继而积累和分布在可被直接食用的茎叶中。这提示了可能通过植物类食物(粮食、蔬菜、水果等)而摄入更多的MPs。无土栽培的营养液可能会受塑料薄膜等装置以及空气污染等因素影响,另外,与土壤介质相比,MPs在液体中移动性更强,在蒸腾拉力作用下更易在植物体内积累,同时由于其较强的黏附性和可形变性,容易被植物黏附并吸收到体内。因此,植物类食物在实际生长过程中,当土壤或用于无土栽培的营养液受到MPs污染时,其导致的农产品安全风险还需进一步研究。

1.7 袋泡茶

Hernandez等^[35]发现用95℃水浸泡一个塑料茶包,从茶包包装中释放出颗粒的含量分别高达116亿颗微米塑料和31亿颗纳米塑料,颗粒鉴定为PA和PET。与未加热茶包相比,用95℃水浸泡的茶包颗粒明显增加,说明高温可以促进塑料茶包中MPs的释放,提示了食品包装使用条件对MPs暴露风险的影响。当饮用塑料材质的袋泡茶时,潜在摄入的MPs水平远远高于其他食品,如MPs污染

最严重的食盐中暴露量约为0.005 μg/g,而每一杯茶(一个茶包)中的MPs达到16 μg。

2 食品中MPs的分析方法

2.1 样品处理方法

样品处理旨在去除如生物有机质等非塑料物质的同时留存MPs,并避免人为产生次生MPs。避免外源MPs污染的一些措施包括:1)尽量减少样品与空气的接触、使用过滤之后的水和溶液、使用空气流动柜等^[42-43];2)通过空白实验消除外源污染的干扰,减小测定误差^[23,25];3)避免使用超声清洗(超声处理能够加速老化 and 变脆的塑料发生断裂,容易生成次生MPs^[44])。

对于有机杂质少的食品如饮用水和啤酒,其中的MPs可以直接利用滤膜过滤进行分离鉴定,还可利用染色法来区分MPs和其他物质^[27,29,33]。食盐中的有机组织较少(相较于海产品),因此一些研究者直接对其进行溶解、离心和过滤^[25]。此外,Gündoğdu^[26]和Karami^[28]等用NaI浮选法对过滤后的滤膜进行处理,然后离心以确保MPs被完全分离。在处理海产品时,一些研究人员将从消化器官中取出的MPs直接进行分离鉴定^[7,18-19]。此外,应用最多的样品处理方法就是消解有机组织后进行过滤以得到MPs,其中主要的消解方法包括H₂O₂、酸、碱、酶消解(表1)。

2.1.1 H₂O₂消解

H₂O₂消解法应用较为广泛。Mathalon等^[45]使用30%(体积分数,下同)H₂O₂消解贻贝,加热至H₂O₂全部蒸发后发现有些样品中仍然存在有机物,消解效果不理想。Li Jiana等^[16,46]将贻贝软体组织置于振荡培养箱中,65℃、80 r/min消解24 h,在室温下静置24~48 h,MPs的回收率达到95%。在食盐样品的处理中,主要的操作流程为30% H₂O₂消解、静置或离心、过滤。多数食盐以及蜂蜜样品中均用30% H₂O₂进行样品处理^[23,26,40]。

2.1.2 酸消解

酸消解中常用的酸包括HNO₃、HCl、混合酸。HNO₃具有强氧化性、强腐蚀性,可高效消解有机物^[43]。研究表明,与H₂O₂、HCl及NaOH相比,HNO₃对贻贝组织的消解率最高(93.6%~97.9%),但尼龙纤维经酸浸后完全降解^[47]。已有较多研究采用HNO₃对贻贝等双壳类进行前处理^[47-50]。有研究表明,HNO₃消解后残留的油脂组织碎片会影响MPs检测,而HClO₄有助于减少残留含油物。Witte等^[13]将65% HNO₃与68% HClO₄(V/V=4:1)混合,室温下消解过夜,最终达到双壳贝类样品更为理想的消解效果。Devriese等^[17]在处理褐虾时利用HNO₃和HClO₄的混合物(V/V=4:1)加热至80℃以上,10 min后加水稀释再次煮沸,有机物得到较好的消解。

2.1.3 碱消解

碱消解最常用10%（质量分数，下同）KOH。Dehaut等^[51]通过10% KOH（60℃、24 h）、NaOH和K₂S₂O₈混合液（65℃、24 h）两种方法对贻贝类进行消解，结果表明，前者在滤膜上可清晰观测到MPs，效果更好。Foekema等^[52]在对鱼类研究时也使用10%的KOH对其消化道进行消解。Phuong等^[14]使用碱（10% KOH、30% NaOH）、酸（65% HNO₃）、混合物（HNO₃与H₂O₂、HCl或HClO₄混合）分别对贻贝进行消化，发现在相同的条件下，KOH是最有效的消化试剂，可以去除超过99.9%的贻贝软组织。但也有研究表明，强酸或强碱会对一些聚合物如PR、聚甲醛、聚碳酸酯（polycarbonate, PC）等产生影响^[47,53]，从而一定程度上限制了二者的适用性。

2.1.4 酶消解

有研究采用多种工业酶（脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、几丁质酶、纤维素酶）消解生物组织，可减少MPs的损坏，提高回收率，酶解法是对MPs进行分离及鉴定时干扰较小的方法^[54]，同时该方法操作简便，成本低，对实验人员和环境无害。Cole等^[55]用一系列MPs标准品比较了蛋白酶k、HCl、NaOH对富含浮游生物的海水样品的处理，结果表明，HCl处理效果最差，NaOH会造成部分颗粒损失，1 mol/L HCl和2 mol/L HCl的消化率分别为（82.6±3.7）%和（72.1±9.2）%。相比之下，1 mol/L NaOH和2 mol/L NaOH对样品的消化率较高，分别为（90.0±2.9）%和（85.0±5.0）%，优化后的碱性消化方案（10 mol/L NaOH、60℃）的消化率为（91.3±0.4）%，而酶法的消化率可由（88.6±1.5）%提高到97%以上。von Friesen等^[56]使用胰酶和缓冲液（Tris）对双壳类组织进行消解，并与KOH消化方案进行比较发现，酶解的效率高达（97.7±0.2）%，KOH消解效率为（59.7±5.3）%。通过红外光谱仪鉴定发现酶解法对MPs的可识别性没有损伤。

2.2 鉴定方法

MPs的分析鉴定主要包括物理表征（计数、尺寸、形状、颜色等）和化学表征。食品中MPs的物理表征最常用的是显微镜法，少量文献报道用色谱法对MPs进行定量。化学表征最常用的是FTIR法和Raman法。

2.2.1 显微镜法

光学显微镜检法操作简便、测试成本低，主要用于几百微米MPs的物理表征。上述研究表明，食品中MPs的分析鉴定多采用光学显微镜法，但当MPs尺寸小于100 μm时，目视法难以对其进行辨别及鉴定，并且出错率较高，甚至超过20%^[57]，尽管如此，它仍是应用最多的初步鉴定MPs的方法。此外，高分辨的显微镜可以得到纳米级MPs的形态数据。如SEM能够提供较小尺寸MPs（20~0.8 nm）的更清晰的表面纹理图像，Hernandez等^[35]

研究袋泡茶的MPs时利用SEM图像估计渗滤液中微纳米塑料的数量和尺寸。但SEM只能获得MPs表面形态数据，无法看到MPs的颜色^[58]。此外，CLSM可用于观测尺寸在150 nm以上的MPs，提供细胞或组织内部荧光标记MPs的荧光图像。李连祯等^[20]在生菜模拟种植实验中，利用CLSM和SEM观察荧光标记200 nm的PS颗粒从根部至叶茎中的转运过程。

2.2.2 光谱法

MPs的分析鉴定中广泛应用的光谱法为FTIR法和Raman法，二者既相似也互补。Raman非活性的分子振动是红外的活性状态，反之亦然，因此，这两种光谱法可提供关于MPs样品的互补信息^[59]。FTIR法不仅能提供MPs成分特定的化学键信息，从而将MPs和其他有机物、无机物区分开，还能提供MPs风化或氧化的一些信息^[60]，有助于判断MPs的来源和输入途径^[57]。FTR法具有透射、反射以及衰减全反射（attenuated total reflection, ATR）3种模式，其中ATR可用于检测表面不规则的样品，有效避免产生不稳定的图谱。尺寸较小的样品需要使用μ-FTIR进行鉴定，通过在同一平台上切换物镜和红外探针得以实现对微小类塑料颗粒在光谱分析前的显微观察^[61]。但对于尺寸小于50 μm的颗粒，为获得较为理想的谱图需要对其进行多次测量。该方法的主要缺点是每一个MPs微粒都要逐一在探针下进行分析，耗时长、成本高。Raman配备激光光源，对于MPs尺寸要求较为宽泛，μ-Raman可以检测非常小甚至在1 μm以下的MPs。Raman法的不足在于其不能检测含有荧光的样品，而MPs中添加剂、颜料或污染物可能会产生荧光从而干扰对聚合物类型的鉴定^[62]。

2.2.3 色谱法

除了显微镜法和光谱法外，有研究者采用色谱法鉴别MPs，其中较为常见的是热裂解气相色谱/质谱（pyrolysis-gas chromatography-mass spectroscopy, py-GC/MS）法，MPs热裂解生成降解产物，利用产物的热解质谱图来判断MPs化学组成。Dehaut等^[51]采用py-GC/MS对PE、PP、PS、PA、PVC、有机玻璃进行分析，但由于不同聚合物可能产生相似的热解产物，因此可能会误判塑料类型^[63]。该方法一次只能分析一个MPs颗粒，不能应用于大批量样品的分析^[64]。

此外，Wang Lei等^[65]应用液相色谱串联质谱（liquid chromatography-tandem MS, LC-MS/MS）法对海产品等食品中PC和PET进行定量分析。在戊醇或丁醇溶液中，通过碱辅助热水解（KOH、加热至135℃）使含有酯基团的PC和PET解聚，通过测定解聚的结构单元化合物双酚A和对苯二甲酸的浓度来对其进行定量。结果在一只蛤蜊的消化残渣中检测到含量为63.7 mg/kg的PC和127 mg/kg的PET。

3 微(纳米)塑料对人体健康的潜在危害

微(纳米)塑料具有颗粒比表面积大、疏水性强等特点,其产生的危害主要包括在生物体中积累并在食物链内传递、添加剂的释放、其表面吸附的有毒、有害物质的迁移扩散等^[66-67]。其中,生物体积累和生物放大作用更增加了其对顶级捕食者——人类的健康风险,所以,微(纳米)塑料对人类的健康影响引起了全球的高度关注。微(纳米)塑料对人体的3种暴露途径包括经口摄入(胃肠道)、呼吸(肺)和皮肤接触^[68]。通过摄入食物,微(纳米)塑料经口进入人体内,因此,研究和评价其对人体的生物效应(运转、吸收、积累、毒性等)具有重要的意义。目前,相关研究主要集中在细胞和生物个体两个层面,而对人源细胞毒性及对哺乳动物体内的运转吸收等效应的研究更能反映经口摄入MPs后对人体健康的潜在影响。

MPs的细胞毒性及其在体内的吸收及转运情况与颗粒的尺寸、组成成分及表面性质均有很大关系^[67]。有研究人员预测,尺寸较大的MPs(大于150 μm)易积累在肠道部位,较难渗入至器官中,不易被吸收;小于150 μm 的MPs可以通过胃肠道进入淋巴,再进入周边组织和循环系统,引起全身暴露;更小的MPs(0.1~10 μm)可能进入全身所有器官,穿过细胞膜,引起生物体代谢紊乱,并产生细胞和分子层面上的毒性效应^[69]。

3.1 微(纳米)塑料在哺乳动物体内的转运吸收

研究人员进行了不同尺寸微(纳米)塑料对多种哺乳动物的经口摄入实验。Volkheimer^[70]把尺寸为5~110 μm 的PVC颗粒喂食给狗后,在其肝门静脉中检出PVC。Hussain等^[71]通过对多种哺乳动物以及不同尺寸颗粒(啮齿动物30~40 μm 、兔0.1~10 μm 、狗3~100 μm 和人类肠道组织体外模型0.16~150 μm)的一系列实验,证明不同类型的MPs均会发生不同程度的移位,穿过动物肠道组织进入到淋巴循环系统。Carr等^[72]将2 μm 的PS颗粒分别饲喂正常和免疫缺陷小鼠30 min后,发现各个年龄阶段的小鼠均可吸收MPs,肠道吸收量占饲喂剂量的0.04%~0.30%。Lu Liang等^[73]将雄性小鼠暴露于两种不同大小的PS中,喂养5周后观察到暴露于1 000 $\mu\text{g/L}$ 的0.5 μm 和50 μm PS的小鼠体质量以及肝脏和脂质的质量均有所下降,肠道黏液分泌均减少,此外,PS可以改变小鼠肠道菌群的组成并诱发小鼠肝脂质紊乱。

研究人员还利用体外人胎盘灌注模型,探索纳米塑料在胎盘屏障中的转运机制。Wick等^[74]利用该模型,选择不同直径荧光标记的PS微球(50、80、240 nm和500 nm)来研究纳米颗粒是否能通过胎盘屏障影响胎儿,结果显示,小于240 nm的PS颗粒可透过胎盘屏障,具有

母体经胎盘转移至胎儿的潜力。Grafmueller等^[75]的研究表明,在相同的模型中,羧酸改性的PS颗粒可通过胎盘屏障,将其从胎儿输送至母体血液循环中,且运转效率明显高于由母体向胎儿方向。

此外,一项人体粪便中MPs的研究发现,在8名年龄33~65岁之间健康志愿者的所有粪便样本中都检出MPs,平均含量为20颗/10 g粪便,尺寸为50~500 μm ,9种MPs中PP和PET含量最高^[76]。

综上所述,较大尺寸的MPs难以进入循环系统,易在肠道组织积累,并可能被排出体外;随着尺寸的降低,纳米颗粒可能会穿过肠道屏障进入体循环系统和周边组织,从而引起全身暴露,甚至进入胎盘从而参与由亲代到子代的代际转移。

3.2 微(纳米)塑料对人源细胞的毒性效应

研究人员通过微(纳米)塑料对人源细胞的毒性效应研究发现,MPs($\leq 10 \mu\text{m}$)可以穿透细胞膜,在细胞质累积,产生细胞毒性。

Salvati等^[77]发现人肺腺癌A549细胞可以摄入40~50 nm的PS颗粒,且该过程不可逆,培育时间越长细胞内累积的纳米颗粒越多。Santos等^[78]的研究表明羧化纳米PS颗粒(40 nm和200 nm)均能进入HeLa细胞、人胶质星形细胞瘤1321N1和A549细胞,由于没有一种转运抑制剂可以完全抑制PS的吸收,因此,一个细胞系可能同时通过多个吸收途径摄取纳米颗粒。Xia Lin等^[79]研究了30 nm PS颗粒对A549细胞、人肝癌细胞HePG-2和人结肠癌细胞HCT116内吞途径的影响,发现纳米颗粒能够诱导形成大的囊泡结构,阻碍囊泡在内吞系统中的运输和胞质分裂所需的规则蛋白的分布,导致双核细胞的形成。Schirinzi等^[80]将人宫颈癌HeLa细胞和人脑胶质瘤细胞T98G暴露于PE、PS及多种纳米塑料中培养24~48 h,结果发现10 μm 和40~250 nm的塑料都具有细胞毒性,能引起氧化应激。而将人卵巢癌细胞NIH:OVCA-3和SKOV-3置于含有50 nm PS颗粒的培养基中,可在溶酶体内发现纳米颗粒的积累,最终导致细胞死亡^[81]。

此外,不同尺寸和表面修饰的纳米塑料颗粒对细胞毒性的影响不同。Forte等^[82]的研究表明,相比于100 nm的PS颗粒,44 nm的颗粒在人胃癌细胞的细胞质中积累得更快,并且与胃病病理有关的白细胞介素(interleukin, IL)-6及IL-8基因表达水平上调,人胃癌细胞的细胞活力及形态等发生变化。Liu Yuexian等^[83]发现,与100、500 nm的PS颗粒相比,50 nm的NH₂-PS颗粒会显著破坏HeLa细胞的完整性及增殖能力。Iwona等^[84]将人结肠细胞LS174T、HT-29和Caco-2分别用20、50、100 g/mL质量浓度的纳米PS颗粒处理72 h,结果发现在100 g/mL质量浓度下,NH₂-PS颗粒对所有细胞系的细胞活力和凋亡均有影响,可导致上述3种肠上皮细胞凋亡。

3.3 微(纳米)塑料及其附着污染物对人体的潜在联合毒性

塑料本身对人体健康的危害主要来源于其在生产过程中加入的结构单体(如双酚A)、添加剂(如增塑剂、着色剂、含卤阻燃剂)等^[85],这些化学物质对动物及人体均有一定的毒性,当MPs进入体内,有毒物质能够渗透进入细胞并产生细胞毒性。同时,由于MPs具有颗粒小、比表面积大及疏水性强等特点,极易从环境中吸附持久性有机污染物,如多氯联苯、多环芳香烃、有机氯农药等物质,成为一个富含多种毒物的聚集体^[67],转移至食品并随着食物网传递到达动物及人体,在生物体内释放化学物,从而引起生物分子学、组织学、细胞学以及行为学等的改变^[86]。

Kuhn等^[87]研究表明,A549细胞通过小窝蛋白和网格蛋白介导的内吞作用可摄取40 nm羧基化PS颗粒,通过膜的无泡运输可能使纳米颗粒直接与细胞内分子相互作用,或将吸附的污染物直接释放到细胞质中,对人体产生潜在的毒理效应。Lo等^[88]收集了香港不同水域的MPs样品并测定其附着的疏水性有机化合物(hydrophobic organic contaminants, HOCs),发现所有样品均含HOCs,其中多环芳香烃的含量为70.8~1 509 ng/g,多氯联苯含量为13~1 083 ng/g,有机氯农药主要包括双对氯苯基三氯乙烷及其代谢产物、六氯酚等,含量分别为48.10~770、1.96~626 ng/g和5.02~63.50 ng/g,表明了污染物的普遍存在性。Liao Yuliang等^[89]用5种MPs(PE、PP、PVC、PS和聚乳酸)对铬进行人模拟消化系统(口腔、胃、小肠和大肠)污染行为研究,发现在5种MPs中,PS对铬的吸收率最高,聚乳酸最弱,但在胃、小肠和大肠阶段,聚乳酸中铬的吸收率高。根据测量的生物可达性,估计不同人群(儿童和成年人)通过MPs消费的每日最大铬摄入量为0.50~1.18 $\mu\text{g}/\text{d}$,由于PS作为一次性餐具应用较为普遍,可能会对人体健康造成更严重的危害。

总的来说,化学物质等污染物可通过吸附或其他表面反应作用结合到MPs颗粒上,并随之进入生物组织和器官,造成混合暴露的风险,此时MPs与化学污染物会对生物机体产生复合毒性效应^[90]。

4 结 语

塑料制品生产使用量持续增长,造成环境中MPs的持续增加,其污染已经引发全球的高度关注。而MPs的生物体积累及在食物链中的传递更增加了其通过食物对人体造成的健康风险,因此,食品中微(纳米)塑料的相关研究极为重要。本文对食品中微(纳米)塑料的污染、分析方法及生物效应的最新研究进展进行了综述,

但相关领域还存在许多认识的不足和研究的空白。首先,从分析方法来说,目前尚无食品中MPs的标准检测方法。食品中MPs鉴别和定量的方法有限且各有缺点,需要统一标准以便于分析并比较它们在食品中的数量及特性;从食品污染方面来说,现有研究主要集中于海产品、食盐、饮用水等,其他食品中MPs污染数据欠缺;有关食品加工原料(如食盐、饮用水等)中MPs对加工类食品污染情况的研究欠缺;食品生产及运输等过程对MPs的影响也属于未知;此外,应该加强毒性研究,对人们经口摄入的MPs的风险进行评估,包括摄入后的MPs在人体内的运转、吸收、累积、毒性情况,并分析MPs附着污染物的联合毒性机制以及对人体的生物效应。

针对以上问题,为了更好地应对MPs广泛暴露于食品的健康风险,还需在后续的研究中加强关注以下几个方面:1)应当进一步进行方法学研究并使其标准化,开发合理的评估体系以便评价MPs的存在、特征,并进行科学量化;2)应补充不同食物中微(纳米)塑料污染的分析数据,特别是较小颗粒($<150\text{ }\mu\text{m}$),研究食品加工方式对其影响,探索在生产过程中去除MPs的可能性;3)未来的研究需要集中在MPs的生物效应方面,如MPs以及其附着污染物在体内的降解、吸收、分布、运转等,探索其慢性暴露的影响;4)综合食品中MPs暴露数据以及MPs的生物效应进一步科学严谨地评价其对人类健康的影响。

参考文献:

- [1] 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. DOI:10.1021/es201811s.
- [2] ANDRÉS C, FIDEL E, IGNACIO G J, et al. Plastic debris in the open ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(28): 10239-10244. DOI:10.1073/pnas.1314705111.
- [3] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304: 838. DOI:10.1126/science.1094559.
- [4] BARNES D K A, GALGANI F, THOMPSON R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 2009, 364: 1985-1998. DOI:10.1098/rstb.2008.0205.
- [5] GALLOWAY T S. Micro- and nano-plastics and human health[M]// MELANIE B, LARS G, MICHAEL K. *Marine anthropogenic litter*. Berlin: Springer, 2015: 343-366. DOI:10.1007/978-3-319-16510-3_13.
- [6] LUSHER A L, HOLLMAN P C H, MENDOZA-HILL J J. Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety[M]. Rome: Food and Agriculture Organization, 2017: 38-64.
- [7] NEVES D, SOBRAL P, FERREIRA J L, et al. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1): 119-126. DOI:10.1016/j.marpolbul.2015.11.008.

- [8] BESSA F, BARRÍA P, NETO J M, et al. Occurrence of microplastics in commercial fish from a natural estuarine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 128: 575-584. DOI:10.1016/j.marpolbul.2018.01.044.
- [9] BELLAS J, MARTÍNEZ-ARMENTAL J, MARTÍNEZ-CÁMARA A, et al. Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 109(1): 55-60. DOI:10.1016/j.marpolbul.2016.06.026.
- [10] RUMMEL C D, LÖDER M G J, FRICKE N F, et al. Plastic ingestion by pelagic and demersal fish from the North Sea and Baltic Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 102(1): 134-141. DOI:10.1016/j.marpolbul.2015.11.043.
- [11] ROCHMAN C M, TAHIR A, WILLIAMS S L, et al. Anthropogenic debris in seafood: plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 14340. DOI:10.1038/srep14340.
- [12] JABEEN K, SU L, LI J N, et al. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China[J]. Environmental Pollution, 2017, 221: 141-149. DOI:10.1016/j.envpol.2016.11.055.
- [13] WITTE B D, DEVRIESE L, BEKAERT K, et al. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): comparison between commercial and wild types[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 85(1): 146-155. DOI:10.1016/j.marpolbul.2014.06.006.
- [14] PHUONG N N, ZALOUK-VERGNOUX A, KAMARI A, et al. Quantification and characterization of microplastics in blue mussels (*Mytilus edulis*): protocol setup and preliminary data on the contamination of the French Atlantic coast[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 25: 6135-6144. DOI:10.1007/s11356-017-8862-3.
- [15] VAN CAUWENBERGHE L, JANSSEN C R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption[J]. Environmental Pollution, 2014, 193: 65-70. DOI:10.1016/j.envpol.2014.06.010.
- [16] LI Jiana, YANG Dongqi, LI Lan, et al. Microplastics in commercial bivalves from China[J]. Environmental Pollution, 2015, 207: 190-195. DOI:10.1016/j.envpol.2015.09.018.
- [17] DEVRIESE L I, MEULEN M D, MAES T, et al. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 98: 179-187. DOI:10.1016/j.marpolbul.2015.06.051.
- [18] WÓJCIK-FUDALEWSKA D, NORMANT-SAREMBA M, PEDRO A. Occurrence of plastic debris in the stomach of the invasive crab *Eriocheir sinensis*[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 113(1/2): 306-311. DOI:10.1016/j.marpolbul.2016.09.059.
- [19] WELDEN N A C, COWIE P R. Environment and gut morphology influence microplastic retention in langoustine, *Nephrops norvegicus*[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 859-865. DOI:10.1016/j.envpol.2016.03.067.
- [20] 李连祯, 周倩, 尹娜, 等. 食用蔬菜能吸收和积累微塑料[J]. 科学通报, 2019, 64(9): 928-934. DOI:10.1360/N972018-00845.
- [21] MATTSSON K, JOHNSON E V, MALMENDAL A, et al. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 11452. DOI:10.1038/s41598-017-10813-0.
- [22] NELMS S E, GALLOWAY T S, GODLEY B J, et al. Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators[J]. Environmental Pollution, 2018, 238: 999-1007. DOI:10.1016/j.envpol.2018.02.016.
- [23] YANG Dongqi, SHI Huahong, LI Lan, et al. Microplastic pollution in table salts from China[J]. Environmental Science Technology, 2015, 49: 13622-13627. DOI:10.1021/acs.est.5b03163.
- [24] KIM J S, LEE H J, KIM S K, et al. Global pattern of microplastics (MPs) in commercial food-grade salts: sea salt as an indicator of seawater MP pollution[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 12819-12828. DOI:10.1021/acs.est.8b04180.
- [25] MARIA E, JUAN A, CONESA J A. Microplastics in Spanish table salt[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 8620. DOI:10.1038/s41598-017-09128-x.
- [26] GÜNDOĞDU S. Contamination of table salts from Turkey with microplastics[J]. Food Additives & Contaminants Part A, 2018, 35(5): 1006-1014. DOI:10.1080/19440049.2018.1447694.
- [27] MARY K, MASON S A, WATTENBERG E V, et al. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt[J]. PLoS ONE, 2018, 13(4): e0194970. DOI:10.1371/journal.pone.0194970.
- [28] KARAMI A, GOLIESKARDI A, KEONG C C, et al. The presence of microplastics in commercial salts from different countries[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46173. DOI:10.1038/srep46173.
- [29] MASON S A, WELCH V G, NERATKO J. Synthetic polymer contamination in bottled water[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 407. DOI:10.3389/fchem.2018.00407.
- [30] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPF H U, et al. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water[J]. Water Research, 2017, 129: 154-162. DOI:10.1016/j.watres.2017.11.011.
- [31] OSSMANN B E, SARAU G, HOLTMANNSPOTTER H, et al. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water[J]. Water Research, 2018, 141(15): 307-316. DOI:10.1016/j.watres.2018.05.027.
- [32] MINTENIG S M, LÖDER M G J, PRIMPKE S, et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources[J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 631-635. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.08.178.
- [33] LIEBEZEIT G, LIEBEZEIT E. Synthetic particles as contaminants in German beers[J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2014, 31(9): 1574-1578. DOI:10.1080/19440049.2014.945099.
- [34] LIEBEZEIT G, LIEBEZEIT E. Non-pollen particulates in honey and sugar[J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2013, 30(12): 2136-2140. DOI:10.1080/19440049.2013.843025.
- [35] HERNANDEZ L M, XU E G, LARSSON H C E, et al. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12300-12310. DOI:10.1021/acs.est.9b02540.
- [36] World Health Organization. Guideline: sodium intake for adults and children[M]. Geneva: World Health Organization, 2012: 1-56.
- [37] MOZAFFARIAN D, FAHIMI S, SINGH G M. Global sodium consumption and death from cardiovascular causes[J]. New England Journal of Medicine, 2015, 61(2): 567-567. DOI:10.1016/j.jvs.2014.12.031.
- [38] ERDEM Y, ARICI M, ALTUN B, et al. The relationship between hypertension and salt intake in Turkish population: SALTURK study[J]. Blood Pressure, 2010, 19(5): 313-318. DOI:10.3109/08037051003802541.
- [39] ERKOYUN E, SÖZMEN K, BENNETT K, et al. Predicting the health impact of lowering salt consumption in Turkey using the DYNAMO health impact assessment tool[J]. Public Health, 2016, 140: 228-234. DOI:10.1016/j.puhe.2016.04.014.
- [40] MÜHLSCHLEGEL P, HAUKE A, WALTER U, et al. Lack of evidence for microplastic contamination in honey[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2017, 34(11): 1982-1989. DOI:10.1080/19440049.2017.1347281.

- [41] LACHENMEIER D W, KOCAREVA J, NOACK D. Microplastic identification in German beer: an artefact of laboratory contamination[J]. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 2015, 111: 437-440. DOI:10.5281/zenodo.1250715.
- [42] ROCH S, BRINKER A. Rapid and efficient method for the detection of microplastic in the gastrointestinal tract of fishes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4522-4530. DOI:10.1021/acs.est.7b00364.
- [43] 杜静, 于明曦, 宋广军, 等. 基于双壳贝类指示的海洋微塑料污染监测与毒理学研究进展[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(7): 292-299. DOI:10.13292/j.1000-4890.201807.038.
- [44] COOPER D A, CORCORAN P L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(5): 650-654. DOI:10.1016/j.marpolbul.2009.12.026.
- [45] MATHALON A, HILL P. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1): 69-79. DOI:10.1016/j.marpolbul.2014.02.018.
- [46] LI Jiana, QU Xiaoyun, SU Lei, et al. Microplastics in mussels along the coastal waters of China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 177-184. DOI:10.1016/j.envpol.2016.04.012.
- [47] CLAESSENS M, VAN CAUWENBERGHE L, VANDEGEHUCHTE M B, et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70(1/2): 227-233. DOI:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009.
- [48] VAN CAUWENBERGHE L, CLAESSENS M, VANDEGEHUCHTE M B, et al. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 10-17. DOI:10.1016/j.envpol.2015.01.008.
- [49] DAVIDSON K, DUDAS S E. Microplastic ingestion by wild and cultured manila clams (*Venerupis philippinarum*) from Baynes Sound, British Columbia[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 71(2): 147-156. DOI:10.1007/s00244-016-0286-4.
- [50] SANTANA M F M, ASCER L G, CUSTÓDIO M R, et al. Microplastic contamination in natural mussel beds from a Brazilian urbanized coastal region: rapid evaluation through bioassessment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 106: 183-189. DOI:10.1016/j.marpolbul.2016.02.074.
- [51] DEHAUT A, CASSONE A L, FRÈRE L, et al. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 223-233. DOI:10.1016/j.envpol.2016.05.018.
- [52] FOEKEMA E M, DE GRUIJTER C, MERGIA M T, et al. Plastic in North Sea fish[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 8818-8824. DOI:10.1021/es400931b.
- [53] LIEBEZEIT G, DUBAISH F. Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2012, 89(1): 213-217. DOI:10.1007/s00128-012-0642-7.
- [54] LÖDER M G J, GERDTS G. Methodology used for the detection and identification of microplastics: a critical appraisal[M]// MELANIE B, LARS G, MICHAEL K. *Marine anthropogenic litter*. Berlin: Springer, 2015: 201-227. DOI:10.1007/978-3-319-16510-3_8.
- [55] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4528. DOI:10.1038/srep04528.
- [56] VON FRIESEN L W, GRANBERGA M E, HASSELLÖV M, et al. An efficient and gentle enzymatic digestion protocol for the extraction of microplastics from bivalve tissue[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 129-134. DOI:10.1016/j.marpolbul.2019.03.016.
- [57] SONG Y K, HONG S H, JANG M, et al. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 93(1/2): 202-209. DOI:10.1016/j.marpolbul.2015.01.015.
- [58] ANDERSON P J, WARRACK S, LANGEN V, et al. Microplastic contamination in lake Winnipeg, Canada[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 223-231. DOI:10.1016/j.envpol.2017.02.072.
- [59] 王菊英, 张微微, 穆景利, 等. 海洋环境中微塑料的分析方法: 认知和挑战[J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(10): 35-45. DOI:10.16418/j.issn.1000-3045.2018.10.004.
- [60] CORCORAN P L, BIESINGER M C, GRIFI M. Plastics and beaches: a degrading relationship[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(1): 80-84. DOI:10.1016/j.marpolbul.2008.08.022.
- [61] SONG Y K, SANG H H, MI J, et al. Occurrence and distribution of microplastics in the sea surface microlayer in Jinhae bay, South Korea[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2015, 69(3): 279-287. DOI:10.1007/s00244-015-0209-9.
- [62] TAGG A S, SAPP M, HARRISON J P, et al. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(12): 6032-6040. DOI:10.1021/acs.analchem.5b00495.
- [63] FISCHER M, SCHOLZ-BOTTCHER B M. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5052-5060. DOI:10.1021/acs.est.6b06362.
- [64] LÖDER M G J, KUCZERA M, MINTENIG S, et al. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12: 563-581. DOI:10.1071/EN14205.
- [65] WANG Lei, ZHANG Junjie, HOU Shaogang, et al. A simple method to quantify PC and PET microplastics in the environmental samples by LC-MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(12): 530-534. DOI:10.1021/acs.estlett.7b00454.
- [66] BOUWMEESTER H, HOLLMAN P C H, PETERS R J B. Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 8932-8947. DOI:10.1021/acs.est.5b01090.
- [67] 杨婧婧, 徐笠, 陆安祥, 等. 环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 13-26. DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017071002.
- [68] LEHNER R, WEDER C, PETRI-FINK A, et al. Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(4): 1748-1765. DOI:10.1021/acs.est.8b05512.
- [69] 张士春, 庞美霞, 赵洪雅, 等. 海产食品微纳塑料污染现状与危害[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(9): 257-264. DOI:10.16418/j.issn.1000-3045.2018.10.004.
- [70] VOLKHEIMER G. Hematogenous dissemination of ingested polyvinyl-chloride particles[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1975, 246(1): 164-171. DOI:10.1111/j.1749-6632.1975.tb51092.x.
- [71] HUSSAIN N, JAITLEY V, FLORENCE A T. Recent advances in the understanding of uptake of microparticulates across the gastrointestinal lymphatics[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 50(1/2): 107-142. DOI:10.1016/s0169-409x(01)00152-1.

- [72] CARR K E, SMYTH S H, MCCULLOUGH M T, et al. Morphological aspects of interactions between microparticles and mammalian cells: intestinal uptake and onward movement[J]. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*, 2012, 46(4): 185-252. DOI:10.1016/j.proghi.2011.11.001.
- [73] LU Liang, WAN Zhiqin, LUO Ting, et al. Polystyrene microplastics induce gut microbiota dysbiosis and hepatic lipid metabolism disorder in mice[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631: 449-458. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.03.051.
- [74] WICK P, MALEK A, MANSER P, et al. Barrier capacity of human placenta for nanosized materials[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 432-436. DOI:10.1289/ehp.0901200.
- [75] GRAFMUELLER S, MANSER P, DIENER L, et al. Bidirectional transfer study of polystyrene nanoparticles across the placental barrier in an *ex vivo* human placental perfusion model[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2015, 123(12): 1280-1286. DOI:10.1289/ehp.1409271.
- [76] SCHWABL P, KOPPEL S, KNIGSHOFER P, et al. Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series[J]. *Annals of Internal Medicine*, 2019, 171(7): 453-457. DOI:10.7326/M19-0618.
- [77] SALVATI A, BERG C, SANTOS T D, et al. Experimental and theoretical comparison of intracellular import of polymeric nanoparticles and small molecules: toward models of uptake kinetics[J]. *Nanomedicine*, 2011, 7(6): 818-826. DOI:10.1016/j.nano.2011.03.005.
- [78] SANTOS T D, VARELA J, LYNCH I, et al. Effects of transport inhibitors on the cellular uptake of carboxylated polystyrene nanoparticles in different cell lines[J]. *PLoS ONE*, 2011, 6(9): e24438. DOI:10.1371/journal.pone.0024438.
- [79] XIA Lin, GU Weihong, ZHANG Mingyi, et al. Endocytosed nanoparticles hold endosomes and stimulate binucleated cells formation[J]. *Particle and Fiber Toxicology*, 2016, 13(1): 1-12. DOI:10.1186/s12989-016-0173-1.
- [80] SCHIRINZI G F, PÉREZ-POMEDA I, SANCHÍS J, et al. Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells[J]. *Environmental Research*, 2017, 159: 579-587. DOI:10.1016/j.envres.2017.08.043.
- [81] ISIDORO C, MANEERAT E, GIOVIA A, et al. Biocompatibility, endocytosis, and intracellular trafficking of mesoporous silica and polystyrene nanoparticles in ovarian cancer cells: effects of size and surface charge groups[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7: 4147-4158. DOI:10.2147/IJN.S33803.
- [82] FORTE M, IACHETTA G, TUSSELLINO M, et al. Polystyrene nanoparticles internalization in human gastric adenocarcinoma cells[J]. *Toxicology in Vitro*, 2016, 31: 126-136. DOI:10.1016/j.tiv.2015.11.006.
- [83] LIU Yuexian, LI We, LAO Fang, et al. Intracellular dynamics of cationic and anionic polystyrene nanoparticles without direct interaction with mitotic spindle and chromosomes[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(32): 8291-8303. DOI:10.1016/j.biomaterials.2011.07.037.
- [84] IWONA I S, LIDIA T, GAVIN B, et al. The role of mucin in the toxicological impact of polystyrene nanoparticles[J]. *Materials*, 2018, 11(5): 724. DOI:10.3390/ma11050724.
- [85] 张思梦, 查金, 孟伟, 等. 环境中的微塑料及其对人体健康的影响[J]. *中国塑料*, 2019, 33(4): 85-92. DOI:10.19491/j.issn.1001-9278.2019.04.015.
- [86] 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): 81-84. DOI:10.13421/j.cnki.hjwsxzz.2017.01.017.
- [87] KUHN D A, DIMITRI V, BENJAMIN M, et al. Different endocytotic uptake mechanisms for nanoparticles in epithelial cells and macrophages[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5: 1625-1636. DOI:10.3762/bjnano.5.174.
- [88] LO H S, WONG C Y, TAM N F Y, et al. Spatial distribution and source identification of hydrophobic organic compounds (HOCs) on sedimentary microplastic in Hong Kong[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 418-426. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.12.032.
- [89] LIAO Yuliang, YANG Jinyan. Microplastic serves as a potential vector for Cr in an *in-vitro* human digestive model[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134805. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134805.
- [90] 刘强, 徐旭丹, 黄伟, 等. 海洋微塑料污染的生态效应研究进展[J]. *生态学报*, 2017, 37(22): 7397-7409. DOI:10.5846/stxb201609141857.