

DOI: 10.5846/stxb202004180932

陈蕾,高山雪,徐一卢.塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展.生态学报,2021,41(8):3315-3324.

Chen L, Gao S X, Xu Y L. Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(8): 3315-3324.

塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展

陈 蕾*,高山雪,徐一卢

南京林业大学土木工程学院, 南京 210037

摘要:塑料废弃物,尤其是粒径小于 5 mm 的微塑料造成的环境污染问题已引起全球的普遍关注。塑料制品在生产过程中常使用多种添加剂,以提高聚合物的性能并延长其使用寿命。然而,在废弃塑料制品的回收及自然老化过程中,这些添加剂会不断释放出来,对生态环境的安全与人类的健康产生威胁。综述了近年来国内外塑料添加剂的使用情况及其向生态环境释放与迁移等方面的研究进展,具体包括常用塑料添加剂的种类、废弃物塑料回收和塑料老化过程中添加剂向生态环境中的释放与迁移及机制等。未来需要更加关注绿色塑料添加剂的研发、废弃塑料回收工艺的改进以及关于塑料添加剂的释放、在各类环境介质中的迁移转化以及在生态系统各个圈层间的相互作用方面的系统性的研究,并构建相应的迁移模型评估塑料添加剂产生的生态风险。

关键词:塑料添加剂;释放;环境;污染

Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment

CHEN Lei*, GAO Shanxue, XU Yilu

School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

Abstract: The environmental issue caused by plastic waste, especially by micro-plastics with particle size less than 5 mm, has attracted the worldwide attention. During the production process of plastic products, many types of additives are often used to improve the performance of polymers and to extend the service life of plastic products. However, these additives may be released continuously during the usage, recycling and natural aging of plastic products, which will be a big threat to the ecological environment and human health. In this paper, research progress on the commonly used plastic additives and their release and migration to the ecological environment was reviewed, including the types and amount of additives commonly used in plastics, the release and migration of plastic additives to the environment media and organisms during the recycling process of plastic wastes and the aging of plastics, and the mechanisms involved. The functional additives commonly used in plastics include the antioxidants which are used to delay or inhibit the oxidative degradation of plastics due to light, heat, radiation and metal impurities, the flame retardants which are used to increase the flame resistance of polymers, the plasticizers which are used to improve the flexibility, durability and durability of polymer films, and to reduce crystallinity of polymer molecular chains, and the stabilizer which are used to slow or prevent thermal degradation and photodegradation of plastic polymer during processing or use. In the recycling process of waste plastics, a variety of organic and metal additives may be released to the atmospheric environment, soil and sediment and migrate to the organisms. During the process of plastic aging, additives will be released into the water and sediment, and migrate into organisms, causing toxicities. The migration mechanism of plastic additives proposed at present includes the following steps: diffusion of additives from the inside to the surface of plastics, desorption of additives from the surface of plastics, adsorption of additives on the surface of environmental media or organisms, and diffusion of additives in the environmental media or enrichment in organisms. In future, more attention should be paid to the development of green plastic additives, the

基金项目:国家自然科学基金项目(42077323)

收稿日期:2020-04-18; 网络出版日期:2021-02-24

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: chenlei_njfu@163.com

improvement of technologies for plastic waste recycling, and systematic research on the release, migration and transformation of plastic additives in various environmental media as well as the interaction between various layers of the ecosystem. Besides, migration models are required to be established to assess the ecological risks of plastic additives in the natural environment.

Key Words: plastic additive; migration; environment; pollution

鉴于塑料具有价格低廉、功能多样、轻便耐用等性能,自 20 世纪 50 年代以来,其产量一直持续增长,目前全球年产量已接近 4 亿 t^[1]。全球对塑料需求主要为热塑性聚丙烯、低密度和线性低密度聚乙烯、聚氯乙烯、高密度聚乙烯、聚苯乙烯、膨胀聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。这些塑料除用于生产各种日用品外,还用于泡沫、合成纤维、涂料、粘合剂和密封剂等产品的生产,并在包装、建筑、汽车、电子、电气、农业和医疗等领域发挥重要作用^[2]。

随着塑料制品的大量生产与消耗,塑料垃圾的处置与污染问题已成为全球面临的挑战。虽然部分塑料废物会被回收并再次加工利用,然而大部分的塑料垃圾最终进入环境,经磨损、物理撞击、光降解等作用碎裂为粒径更小的塑料颗粒^[3]。其中粒径小于 5 mm 的塑料颗粒被称为“微塑料”,已遍布全球各大海洋、淡水和土壤环境,并持久地存在,是目前关注度较高的一类新兴污染物^[4-5]。研究表明微塑料能对生物产生毒性,包括抑制生长、降低产卵量、改变相关酶活性以及增加死亡率等,还能在生物体内累积,甚至通过食物链逐级放大而威胁到人类的健康^[6-7]。微塑料的生态风险不仅源于其自身对生物体产生的物理性损伤,还源自微塑料吸附的各种有机污染物和重金属的毒害作用^[8-9]。此外,废弃塑料制品中的多种添加剂,在回收以及自然老化的过程中都可能释放出来,而大多数的添加剂都是有害的^[10-12]。

目前大部分的研究关注微塑料的生物毒性及其对污染物的吸附作用,较少关注微塑料中有害添加剂的释放与迁移产生的风险。考虑到微塑料主要是由塑料制品经物理作用碎裂形成,两者在添加剂的成分和比例方面很接近,在塑料添加剂的释放速度和机制方面也存在一定的关联性和相似性,所以本文综述了塑料制品中常用的添加剂及近些年来关于塑料制品、塑料碎片和微塑料颗粒中添加剂的释放与迁移研究进展,为相关学者识别微塑料浸滤液及环境样品中的有害添加剂、深入研究微塑料中添加剂的释放与迁移机制,以及全面认识微塑料的生态风险等方面提供一定的帮助。

1 塑料中常用的添加剂

在塑料制品的生产与加工过程中,往往需要按一定的配方比添加一些化合物,以提高聚合物的性能与延长使用寿命。这些化合物包括功能性添加剂(如稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、增塑剂、润滑剂、滑脱剂、固化剂、发泡剂、杀菌剂等)、着色剂(颜料、可溶性偶氮着色剂等)、填料(云母、滑石粉、高岭土、粘土、碳酸钙、硫酸钡)及增强材料(如玻璃纤维、碳纤维)^[11-12]。添加剂的类型与添加比例通常由塑料聚合物的成分以及最终塑料产品的要求所决定。表 1 列出了几种常见塑料聚合物中使用的添加剂的种类与添加比例。

表 1 几种塑料聚合物中常使用的添加剂种类与比例^[10,12]

Table 1 Types and amount of additives most commonly used in several polymers

聚合物类型 Polymer	添加剂种类 Additive types	添加比例(重量比) Amount in polymers (w/w)
聚丙烯 Polypropylene	抗氧化剂、阻燃剂	0.05%—3%、12%—18%
低密度聚乙烯 Low density polyethylene	抗氧化剂、阻燃剂	0.05%—3%、12%—18%
高密度聚乙烯 High density polyethylene	抗氧化剂、阻燃剂	0.05%—3%、12%—18%
聚氯乙烯 Polyvinyl chloride	增塑剂、稳定剂	10%—70%、0.05%—3%

塑料中常用的功能性添加剂包括抗氧化剂、阻燃剂、增塑剂、稳定剂等,其具体功能及典型的代表性化合物如表 2 所示。

表 2 塑料中常用的添加剂种类及代表性化合物
Table 2 Types and representative compounds of plastic additives commonly used

添加剂种类 Additive types	作用 Function	代表性化合物 Representative compounds	参考文献 References
抗氧化剂 Antioxidants	延缓或抑制塑料因光、热、辐射以及金属杂质的作用发生的氧化降解	酚类化合物: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 壬基酚 双酚 A Irganox® 1010 Irganox® 1076; 有机亚磷酸酯: 亚磷酸三(壬基苯基)酯 Irgafos® 168	[13- 14]
阻燃剂 Flame retardants	增加高分子聚合物如塑料、橡胶、纤维等的耐燃性	溴化阻燃剂: 多溴联苯醚 六溴环十二烷 四溴双酚 A	[15- 16]
增塑剂 Plasticizers	减少剪切、提高最终塑料薄膜产品的抗冲击性,改善聚合物薄膜的柔韧性、耐久性和拉伸性,同时降低聚合物分子链的结晶度	邻苯二甲酸酯类: 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 邻苯二甲酸二正丁酯 邻苯二甲酸二辛酯 邻苯二甲酸二异壬酯 己二酸酯类: 己二酸二辛酯 己二酸二异壬酯 亚磷酸酯类: 亚磷酸三苯酯 亚磷酸二苯基异癸基酯	[17]
热稳定剂 Heat stabilizers	减缓或防止塑料聚合物在加工或使用过程中的热降解	混合金属盐混合物 有机锡化合物 铅化合物 烷基有机亚磷酸酯 环氧化合物 β-二酮 植物油的环氧衍生物	[18- 19]
光稳定剂 Photostabilizers	减缓或防止塑料聚合物在加工或使用过程中的光降解	苯并三唑类: UV 326 UV 327 UV 328 受阻胺类: Tinuvin 123 Tinuvin 234	[20]

很多人工合成的聚合物中都会添加抗氧化剂以增加使用寿命,塑料制品也不例外,尤其是聚乙烯和聚丙烯塑料。常用的抗氧化剂均有一定的毒性,因此塑料食品包装中常使用芳胺作为抗氧化剂,安全性较高,但是抗氧化效果稍差^[12]。在抗氧化剂中双酚 A 和壬基酚是公认的内分泌干扰物,也是学者经常关注的塑料添加剂化合物。双酚 A 是全球最常用的化学品之一,年产量超过 300 万吨,除用作抗氧化剂之外,还可用作聚碳酸酯塑料和环氧树脂的单体,或聚丙烯、聚乙烯和聚氯乙烯中的增塑剂^[21-22]。壬基酚常用作塑料的抗氧化剂和增塑剂,由于其对环境和人类健康的影响,目前已被欧盟禁止使用^[22]。

阻燃剂中溴化阻燃剂占据了绝对的优势,用于电子设备、绝缘泡沫等各种消费品。多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 是塑料工业中最主要的三类溴化阻燃剂,除了四溴双酚 A 与聚合物发生化学结合以外,其他的溴化阻燃剂都没有结合到聚合物分子上,因此很容易释放到环境中^[16, 23]。多溴联苯醚是一种疏水性物

质,在多种塑料中用作阻燃剂,最常用的包括五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚^[16]。六溴环十二烷有 α 、 β 和 γ 三种主要的异构体,常添加于膨胀聚苯乙烯塑料和挤塑聚苯乙烯塑料中,重量百分比高达4%—7%^[24]。四溴双酚A多用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料中,约占溴化阻燃剂总消费量的60%^[25]。已有的毒理学研究表明,这些溴化阻燃剂会对生物体造成神经毒性、遗传毒性、发育毒性及内分泌干扰效应等,并在生物体内累积,对人类的健康产生巨大的威胁^[23,26]。在斯德哥尔摩公约中,这些溴化阻燃剂被列为持久性有机污染物^[27]。

邻苯二甲酸酯类是全球消耗量最大的增塑剂,主要用于聚氯乙烯塑料制品的生产,且添加比例较高,按重量计可达10%—60%^[28],其中邻苯二甲酸二(2-乙基)酯的消耗量最大,占全球塑化剂市场的37.1%^[29]。邻苯二甲酸酯是典型的内分泌干扰物,即使浓度很低时也能对生物产生显著的生殖毒性^[30]。

此外,塑料聚合物中还可加入脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、金属硬脂酸盐和蜡等润滑剂,降低聚合物的表面摩擦系数、增强聚合物的抗静电和防粘性能、降低熔体粘度等;加入无机或有机颜料、染料等着色剂可以使塑料制品呈现丰富多彩的颜色和光泽;添加三氯生可以抑制细菌的生长等^[12]。

塑料制品中的添加剂种类繁多,通常好几种添加剂同时使用,具体的配方只有生产商清楚。常用的添加剂绝大多数具有生物毒性,因此深入研究塑料添加剂的释放与迁移对综合评价微塑料的生态风险有着重要的意义。

2 塑料添加剂的释放与迁移

除了反应性有机添加剂(如四溴双酚A阻燃剂)以外,其他绝大部分的塑料添加剂都没有与聚合物链以化学键相连^[10,12,16],因此在塑料制品的使用、回收以及自然老化的过程中,这些添加剂可能会缓慢释放到环境中,并向生物体内迁移,对生态安全和人体健康均产生极大的威胁。已有的实验室研究和野外调查都证实了这些添加剂的释放与迁移,涉及的化学添加剂包括邻苯二甲酸酯类化合物、溴化阻燃剂、双酚A、4-壬基酚、甲基叔丁基醚、有机锡化合物、二甲基丙烯酸酯、铅、镉和其他挥发性有机化合物^[16,31-39]。塑料添加剂的释放量与释放速率跟很多因素有关,如塑料制品的种类、添加剂的化学结构及特性、自然环境因素及人为因素等。

2.1 废弃塑料回收过程中添加剂的释放与迁移

为了回收和利用塑料废料,目前各国都不同程度地实施四级塑料回收工艺:一级和二级机械回收、化学解聚和热回收^[40]。然而一些发展中国家采用粗放的回收方式,不仅使再生的塑料制品存在风险,如研究者在一些采用回收塑料生产的儿童玩具中检测到了溴化阻燃剂、磷阻燃剂和邻苯二甲酸酯^[31],同时不科学的回收方式也对周边环境造成了严重的污染。

2.1.1 塑料添加剂向大气环境中的释放

塑料废料通常在200—300℃下进行成型与挤压,而在这个温度范围内,很多有害物质会释放出来,包括有毒金属、挥发性有机化合物、邻苯二甲酸酯、多环芳烃、多溴联苯醚及多溴联苯并对二噁英和呋喃等。Huang等^[32]研究了塑料垃圾回收与造粒过程中排放的废气对大气环境造成的影响,发现在工厂内外的空气中均检测到高浓度的多环芳烃,厂内空气粉尘中检测到高浓度的邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)酯,分别是该地区背景浓度的30倍、20倍和5倍。中国北方某塑料回收工厂附近道路的空气粉尘样本中多溴联苯醚的含量比其他地区的道路粉尘中的浓度高1—2个数量级^[33]。

大多数电子产品内部的线路板和外部包装都含有塑料,为了保证电子产品安全,使用的塑料中会添加大量的含金属的稳定剂和阻燃剂^[15-16]。电子废弃物如废旧电脑、废旧电路板等的回收过程也会引起有害物质的释放与健康风险。经调查发现,中国的几个主要电子垃圾回收点的回收车间内空气粉尘中的重金属和有机污染物的浓度通常远高于户外^[34]。Tue等^[35-36]对越南某电子垃圾回收处理场的调查研究也发现回收点的大气样品中存在高浓度的多环芳烃、多溴联苯醚及二噁英类化合物,并与当地电缆及其他电子塑料垃圾的露天焚烧有关。

2.1.2 塑料添加剂向土壤和沉积物中的释放

中国北方某塑料回收工厂周边的表层土壤和沉积物均受了较严重的镉和汞污染,土壤中镉和汞的平均浓度分别为 0.355 mg/kg 和 0.408 mg/kg,沉积物中镉和汞的平均浓度分别达到 1.53 mg/kg 和 2.10 mg/kg^[33]。广州贵屿地区电子废物回收处理场、浙江台州路桥电子垃圾回收场等中国几个主要电子垃圾回收点附近的土壤和沉积物样本中都检测出高水平的重金属、多环芳烃、多氯联苯及溴代联苯醚等持久性有机污染物的污染,且样品呈现高的生物毒性^[34,37]。

2.1.3 塑料添加剂向生物体内的迁移

在塑料垃圾回收车间内的长期暴露可能对工人的职业健康造成严重的影响。越南某电子废物回收点从事电子废物回收工作的妇女的母乳中溴化和氯化二噁英的含量高于限定值^[35]。全球第二大的电子垃圾场加纳阿博布罗西的回收工人的血液、尿液中含有高浓度的砷、铁、铅及溴化、氯化化和混合卤化二苯并对二噁英/二苯并呋喃、多环芳烃和其他有机污染物都显著高于对照样本^[38]。Leung 等^[39]对中国南方某电子垃圾回收处理场的调查研究发现,当地妇女母乳中存在高浓度的多溴联苯醚。

为了减少含塑料垃圾的回收过程中有害物质的释放,中国政府已加强管理,建设大型回收处理厂进行集中回收与环保监督,禁止作坊式的露天焚烧。《斯德哥尔摩公约》也规定,含有多溴联苯醚的塑料需要在严格控制的条件下进行回收^[12]。然而,很多已经被污染的土壤、河流沉积物可能会成为重金属、持久性有机污染物的潜在的污染源,这些污染场地的修复也是今后关注的重点方向。

2.2 塑料老化过程中添加剂的释放与迁移

2.2.1 塑料添加剂向水体环境中的释放

大量的塑料垃圾最终进入海洋环境,在其自然老化与分解的过程中,往往伴随着添加剂的释放。目前用作塑料添加剂的多种化合物在全球各大河口和海水中的都被检测出,浓度从 pg/L 到 mg/L 不等,其中多溴联苯醚、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯的检出频率最高,浓度分别在 0.1—23.2 ng/L、2.2—23.4 μg/L 的范围内;双酚 A 和 4-壬基酚在海水中也经常被发现,污染水平分别为 1—2.47 μg/L、0.2×10⁻⁵—4.6 μg/L^[10, 41-42]。虽然从海水中采集的塑料碎片中也检测到了多种添加剂,如研究者从海滩和开阔海域采集的聚乙烯和聚丙烯碎片表面测出了高浓度的多溴联苯醚、双酚 A 和 4-壬基酚^[43];从大西洋采集的塑料碎片样品表面中检测出了双酚 A、多溴联苯醚和 4-壬基酚^[44]等,但是目前还没有直接的证据证明海水中的这些添加剂化合物来自塑料垃圾中添加剂的释放。

然而,一些实验室的模拟研究可以间接地说明两者存在一定的关联性。塑料添加剂向水中释放的浓度在 ng/L 到 mg/L 的范围内,并且低的 pH 值有利于无机添加剂的释放^[45]。高温可显著促进有机和无机添加剂的释放^[46]。模拟太阳光照会显著加速聚苯乙烯薄膜微塑料中溴化阻燃剂向水中的释放^[47-48]。塑料添加剂的释放还与塑料的老化程度有关,老化的废弃电脑塑料外壳碎片中溴化阻燃剂向纯水中的释放速率远高于原始塑料^[49]。此外,微生物的作用也能一定程度地促进塑料添加剂的释放,如 Paluselli 等^[50]研究了微生物的作用对聚氯乙烯电缆外壳和聚乙烯塑料袋中增塑剂的释放的影响,发现其显著促进了聚氯乙烯塑料电缆中邻苯二甲酸酯向海水中的释放,但对聚乙烯袋中增塑剂的释放没有影响,说明聚合物的类型会影响添加剂的释放。塑料添加剂向水中的释放速率除了与外界环境要素有关,一般还与添加剂化合物的分子结构密切相关,其释放速率常与添加剂化合物的正辛醇-水分配系数(logK_{ow})成反比^[51]。

2.2.2 塑料添加剂向沉积物中的释放

除了海水,在海洋的沉积物中也发现了多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 等溴化阻燃剂^[41]。Klamer 等^[42]在北海沉积物中还发现了多种邻苯二甲酸酯,其中邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯的浓度最高,高达 3390 μg/kg。东京湾沉积物中 4-壬基酚的浓度高达 20700 mg/kg,一些地区的海洋沉积物中双酚 A 浓度变化范围从几到几百 μg/kg^[10]。但是同样还没有直接的证据表明这些添加剂化合物是来自塑料的释放还是从环境中进行的富集。

以上实验室的研究表明塑料中的添加剂能向环境介质进行迁移,也间接说明塑料垃圾碎片添加剂的释放很可能是海洋环境中所发现的各种添加剂化合物的重要来源。未来仍然需要寻找两者直接关联的证据。虽然已有一些研究考虑光照、微生物等环境因素对塑料添加剂的影响,然而影响机理还需要进一步阐明。此外,环境中的共存物质(如海水的成分、淡水中的天然有机质等)以及塑料的老化程度、塑料碎片的尺寸等因素可能对塑料添加剂的释放产生的影响,这些都需要今后开展深入的研究。

与塑料添加剂的释放与迁移相比,研究者对添加剂转化方面的关注较少,原因可能是大多数的研究是在实验室内用纯水或模拟的海水、淡水对塑料碎片中的添加剂进行浸提,浸提时间通常较短(大多数 24 h 至一周,少数 1—3 个月),而很多添加剂在纯水或模拟的海水、淡水环境中转化与降解速率较慢。仅少数的研究考虑到自然环境中的微生物、光照等因素对塑料添加剂转化的促进作用^[48,50]。塑料在自然老化过程中,光照、微生物及环境因素(如天然水体成分等)不仅会加速添加剂的释放,也可能会促进添加剂的进一步转化,进而影响微塑料的生态风险。然而目前大部分的研究只考虑塑料添加剂的释放量,添加剂释放后在环境中的进一步转化与归宿在今后的研究中则需要更加关注。

2.2.3 塑料添加剂向生物体的迁移及生物效应

许多海洋生物的组织中都检测到了溴联苯醚、增塑剂等,如双壳类动物体内 13 种多溴联苯醚的总浓度范围达到 6.6—440 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂肪含量,鱼类体内 7 种多溴联苯醚的总浓度在 30.6—281 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂肪含量^[52]。邻苯二甲酸酯、壬基酚等也广泛存在于各种水生生物体中,包括浮游生物、大型藻类、牡蛎、贻贝和各种鱼类^[53]。紫外线稳定剂、溴化阻燃剂和苯乙烯齐聚物在野生海鸟体内的检出频率达到了 4.6%、2.1%和 2.1%^[54]。这些塑料添加剂化合物很可能是通过海水吸入、捕食或摄入塑料碎片而进入生物体内的。

实验室内的模拟研究表明微塑料颗粒被生物摄食后,塑料添加剂能释放到生物体的消化液中。如聚氯乙烯和聚乙烯塑料中的增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯能够迁移到肠道表面活性剂中,且在 38℃(即温血动物)的肠道表面活性剂中的迁移速率高于在 18℃时(即冷血动物)的肠道表面活性剂和 18℃的海水中的迁移率^[55]。微塑料中的溴化阻燃剂也能向模拟鸟类消化液中迁移,迁移量一般与塑料颗粒的粒径和溴化阻燃剂化合物的正辛醇-水分分配系数成正比^[56-57]。同时,微塑料中的添加剂能随着生物的摄食作用而在生物体内积累。将海洋片脚类生物、虹鱼等海洋生物暴露于含有溴化阻燃剂的塑料微珠中,溴化阻燃剂能通过生物摄食微珠而转移到生物体内,并且低溴化同系物比高溴化同系物更易转移到生物体的组织内^[58-59]。Browne 等^[60]的研究发现微塑料中的壬基酚、三氯生和多溴联苯醚可以通过褐飞虱的吞食作用而转移到其体内,并对其行为产生影响。在一项半野外的海鸟活体塑料饲养试验中,研究者发现塑料碎片中的一种阻燃剂和四种光稳定剂在海鸟体内的肝脏和脂肪中的累积量是天然饲料的 91 至 12 万倍^[61]。此外,野外的调查研究也证实了塑料中的添加剂能通过摄食转移到生物体内。Tanaka 等^[62]调查发现,短尾鹱因经常在海面吞食塑料,其体内检测出了溴代联苯醚,部分单体直接来自塑料。生活在聚苯乙烯泡沫塑料碎片上的贻贝体内六溴环十二烷的积累量比生活在其他塑料碎片或岩石上的贻贝明显更高,六溴环十二烷的异构体的源解析证实了这些阻燃剂是通过贻贝摄食泡沫塑料颗粒而转移到贻贝体内的^[63]。这些研究结果都为塑料添加剂通过摄食作用向生物体内迁移提供了直接的证据。

塑料添加剂迁移到生物体内后可能对生物的生长和行为产生负面的影响。Li 等^[64]研究发现由 7 种可回收塑料制备的浸提液对藤壶幼虫暴露 24 小时后对其产生毒性与沉降抑制。聚苯乙烯泡沫和聚氨酯泡沫颗粒的浸出液能对藻类的生长产生显著的影响^[65-66]。从北太平洋环流区域采集的塑料样品中提取的化学物质检测到雌激素效应与芳香烃受体效应^[67]。某些聚氯乙烯、高密度聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯等塑料聚合物中可能会添加铅化合物,这些塑料碎片的浸提液中检测到了一定浓度的铅,并对斑马鱼幼鱼体内多种生物标志物的表达产生了显著的影响^[68]。Schrank 等^[69]的研究则表明添加了增塑剂邻苯二甲酸二异壬酯的聚氯乙烯塑料颗粒的浸提液比未添加增塑剂的聚氯乙烯塑料颗粒的浸提液对大型水蚤的生命周期和形态产生的负面影响更显著,并且在含有增塑剂的聚氯乙烯塑料颗粒的浸提液中检测出了较高浓度的邻苯二甲酸二异

壬酯。

微塑料体积小,在海洋环境中普遍存在,易被不同营养级的生物摄食,然后在生物体消化液中释放出添加剂,对生物产生毒害作用。由于塑料制品中常同时使用多种添加剂,且种类取决于塑料制造商,确切成分未知,因此滤出液的生物毒性可能来自好几种化合物的联合毒性,而目前很难准确鉴定出这些有害物质的种类。未来仍需要研发先进的筛查分析手段,对释放出的添加剂进行鉴定,阐明毒性机制。同时需要建立迁移模型,评估塑料中添加剂对生物体产生的风险。

2.3 塑料添加剂的迁移过程与机制

通常,一维扩散模型可以较好地描述塑料中添加剂的释放。如 Sun 等^[49]研究表明废弃电脑塑料外壳中溴化阻燃剂向空气中的释放涉及两个重要的步骤:添加剂在塑料内部的扩散过程和塑料表面的挥发过程,其中溴化阻燃剂在塑料内部的扩散过程是速度限制步骤,该扩散过程遵循菲克定律,扩散系数与塑料聚合物的种类及溴化阻燃剂的分子大小有关。而在水相中,溴化阻燃剂在塑料内部的扩散也是限制步骤,塑料聚合物的玻璃化转变温度、塑料的老化程度及塑料颗粒的粒径都会对添加剂在塑料内部的扩散过程产生显著的影响;同时环境中对溴化阻燃剂有明显吸附作用的物质或脂肪含量较高的生物体,则会加速溴化阻燃剂从塑料表面的解吸及向环境介质和生物体的迁移^[70]。光照等老化作用使得微塑料表面形成极性基团,降低了添加剂在塑料表面的吸附,加速了其向环境中的释放^[50,70-71]。此外,微生物对水中添加剂的降解作用可进一步促进添加剂从塑料表面的解吸^[50]。

因此,根据已有的研究可以将塑料添加剂向生态环境中迁移的主要步骤概括为:(1)添加剂从塑料内部向表面扩散;(2)添加剂从塑料表面解吸;(3)添加剂在环境介质或生物体的表面吸附;(4)添加剂在环境介质中扩散或在生物体内进行富集。然而,为了更准确地评估微塑料中添加剂产生的生态风险,将来有必要构建添加剂从微塑料向环境介质或生物体迁移的模型。

3 结语

微塑料的污染与潜在风险是当前的研究热点,除了微塑料自身的物理性毒性及微塑料表面吸附的重金属和有机污染物产生的生物毒性之外,塑料中有害添加剂的释放也是微塑料产生风险的重要方面。然而,与前两者相比,塑料中添加剂的释放与生物毒性方面得到的关注较少,尤其是真实环境中添加剂的释放与进一步转化方面的研究比较缺乏。为了更加全面地认识与评价微塑料的生态风险,并尽可能降低塑料添加剂带来的危害,建议今后在以下几个方面开展研究工作:

(1)以植物油为原料研发绿色、安全的塑料添加剂或改进塑料制品的加工技术,既满足塑料制品的基本功能需求,又要尽可能地减少有害添加剂的释放。

(2)废弃塑料的回收利用是减少塑料污染的重要措施,为了减少废弃塑料回收过程中的污染与风险,未来需要不断改进废弃塑料回收与再加工的技术,完善塑料制品中添加剂的相关规范与监管体制,并对已经受到污染的土壤、沉积物等进行修复,防止二次污染。

(3)深入研究自然环境因素(如天然水体成分、光照、微生物等)、塑料老化程度等对添加剂的释放动力学的影响与机制,系统地研究塑料添加剂的释放、在各类环境介质中的迁移转化以及在生态系统各个圈层间的相互作用,有助于我们更深刻地认识真实环境中塑料添加剂的最终归宿与风险。

(4)建立塑料滤出液中添加剂的非目标筛查分析技术,鉴定所释放出的添加剂化合物,阐明毒性机制。同时,由于塑料中添加剂的量较高,有必要构建添加剂从微塑料向生物体内迁移的模型,更准确地评估微塑料中的添加剂产生的生态风险。

参考文献 (References):

[1] 刘朝艳. 2016—2017 年世界塑料工业进展(I). 塑料工业, 2018, 46(3): 1-12, 32-32.

- [2] 方胜杰. 中国塑料再生行业发展现状及未来展望. 中国石油和化工经济分析, 2019, (4): 30-34.
- [3] 王佳佳, 赵娜娜, 李金惠. 中国海洋微塑料污染现状与防治建议. 中国环境科学, 2019, 39(7): 3056-3063.
- [4] Wu P F, Huang J S, Zheng Y L, Yang Y C, Zhang Y, He F, Chen H, Quan G X, Yan J L, Li T T, Gao B. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109612.
- [5] 李道季, 朱礼鑫, 常思远, 张峰, 王璐. 海洋微塑料污染研究发展态势及存在问题. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2019, 2019(3): 174-185.
- [6] Sharma S, Chatterjee S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(27): 21530-21547.
- [7] 刘沙沙, 付建平, 郭楚玲, 党志. 微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 957-969.
- [8] 王一飞, 李森, 于海瀛, 马广才, 尉小旋. 微塑料对环境有机污染物吸附解吸的研究进展. 生态毒理学报, 2019, 14(4): 23-30.
- [9] 张哥, 邹亚丹, 徐擎擎, 王宇擎, 刘成, 李锋民. 微塑料与水中污染物的联合作用研究进展. 海洋湖沼通报, 2019, (2): 59-69.
- [10] Hermabessiere L, Dehaut A, Paul-Pont I, Lacroix C, Jezequel R, Soudant P, Duflos G. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. *Chemosphere*, 2017, 182: 781-793.
- [11] 徐擎擎, 张哥, 邹亚丹, 刘成, 王宇擎, 郑浩, 李锋民. 微塑料与有机污染物的相互作用研究进展. 生态毒理学报, 2018, 13(1): 40-49.
- [12] Hahladakis J N, Velis C A, Weber R, Iacovidou E, Purnell P. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 179-199.
- [13] 陆园, 战力英, 宫青海, 蔡智奇, 程江, 文秀芳. 抗氧化剂的分类、作用机理及研究进展. 塑料助剂, 2016, (2): 43-50.
- [14] Bhunia K, Sablani S S, Tang J, Rasco, B A. Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Comprehensive Reviews Food Science in Food Science and Food Safety*, 2013, 12(5): 523-545.
- [15] 李玉芳, 伍小明. 阻燃剂在聚丙烯阻燃中的应用研究进展. 塑料助剂, 2019, (3): 6-9, 37-37.
- [16] Talsness C E, Andrade A J M, Kuriyama S N, Taylor J A, Vom Saal F S. Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1256): 2079-2096.
- [17] 高静, 李红玉, 马瑾玮, 范彦如. 国内外增塑剂的研究与发展趋势. 化工技术与开发, 2019, 48(12): 49-52, 57-57.
- [18] 宋海硕, 魏涛, 慈书亭, 郭建兵. 聚氯乙烯材料老化性能研究进展. 塑料工业, 2015, 43(9): 1-4, 27-27.
- [19] 陈旻, 刘杰, 童敏伟, 俞凯. 新型植物油基 PVC 热稳定剂的研究进展. 塑料助剂, 2014, (6): 1-6, 19-19.
- [20] 赵莉, 安晶晶, 刘罡. 受阻胺光稳定剂在农膜中的应用. 塑料工业, 2019, 47(11): 126-129, 133-133.
- [21] Laing L V, Viana J, Dempster E L, Trznadel M, Trunkfield L A, Webster T M U, Van Aerle R, Paull G C, Wilson R J, Mill J, Santos E M. Bisphenol A causes reproductive toxicity, decreases *dnmt1* transcription, and reduces global DNA methylation in breeding zebrafish (*Danio rerio*). *Epigenetics*, 2016, 11(7): 526-538.
- [22] Koelmans A A, Besseling E, Foekema E M. Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environmental Pollution*, 2014, 187: 49-54.
- [23] 葛澜数. 卤代阻燃剂环境毒效应和机理研究进展. 环境保护前沿, 2018, 8(6): 457-465.
- [24] Al-Odaini N A, Shim W J, Han G M, Jang M, Hong S H. Enrichment of hexabromocyclododecanes in coastal sediments near aquaculture areas and a wastewater treatment plant in a semi-enclosed bay in South Korea. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 290-298.
- [25] Cruz R, Cunha S C, Casal S. Brominated flame retardants and seafood safety: a review. *Environment International*, 2015, 77: 116-131.
- [26] 李斐, 王晓晴, 刘佳琳, 孟祥敬, 吉成龙, 吴惠丰. 溴系阻燃剂毒理效应的计算模拟预测与环境风险评估进展. 生态毒理学报, 2019, 14(4): 2-13.
- [27] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 99-123.
- [28] Net S, Sempéré R, Delmont A, Paluselli A, Ouddane B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4019-4035.
- [29] Campanale C, Massarelli C, Savino I, Locaputo V, Uricchio V F. A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(4): 1212.
- [30] 张悦, 袁骥, 蒋玫, 郑亮, 隋延鸣, 王云龙, 王翠华. 邻苯二甲酸酯类毒性及检测方法研究进展. 环境化学, 2019, 38(5): 1035-1046.
- [31] Ionas A C, Dirtu A C, Anthonissen T, Neels H M, Covaci A. Downsides of the recycling process: harmful organic chemicals in children's toys. *Environment International*, 2014, 65: 54-62.
- [32] Huang D Y, Zhou S G, Hong W, Feng W, Tao L. Pollution characteristics of volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters emitted from plastic wastes recycling granulation plants in Xingtian Town, South China. *Atmospheric Environment*, 2013, 71: 327-334.
- [33] Tang Z W, Huang Q F, Yang Y F, Nie Z Q, Cheng J L, Yang J, Wang Y W, Chai M. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and heavy metals in road dusts from a plastic waste recycling area in north China: implications for human health. *Environmental Science and Pollution*

- Research, 2016, 23(1): 625-637.
- [34] Song Q B, Li J H. Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in China: a systematic review. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2587-2594.
- [35] Tue N M, Katsura K, Suzuki G, Tuyen L H, Takasuga T, Takahashi S, Viet P H, Tanabe S. Dioxin-related compounds in breast milk of women from Vietnamese e-waste recycling sites: levels, toxic equivalents and relevance of non-dietary exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106: 220-225.
- [36] Tue N M, Goto A, Takahashi S, Itai T, Asante K A, Kunisue T, Tanabe S. Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra, Ghana). *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 151-157.
- [37] Labunska I, Harrad S, Santillo D, Johnston P, Brigden K. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu town, southern China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(2): 503-511.
- [38] Asante K A, Agusa T, Biney C A, Agyekum W A, Bello M, Otsuka M, Itai T, Takahashi S, Tanabe S. Multi-trace element levels and arsenic speciation in urine of e-waste recycling workers from Agbogbloshie, Accra in Ghana. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 63-73.
- [39] Leung A O W, Chan J K Y, Xing G H, Xu Y, Wu S C, Wong C K C, Leung C K M, Wong M H. Body burdens of polybrominated diphenyl ethers in childbearing-aged women at an intensive electronic-waste recycling site in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(7): 1300-1313.
- [40] Hahladakis J N, Iacovidou E. An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): focus on recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120887.
- [41] Verslycke T A, Vethaak A D, Arijs K, Janssen C R. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environmental Pollution*, 2005, 136(1): 19-31.
- [42] Klamer H J C, Leonards P E G, Lamoree M H, Villerius L A, Åkerman J E, Bakker J F. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere*, 2005, 58(11): 1579-1587.
- [43] Hirai H, Takada H, Ogata Y, Yamashita R, Mizukawa K, Saha M, Kwan C, Moore C, Gray H, Laursen D, Zettler E R, Farrington J W, Reddy C M, Peacock E E, Ward M W. Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1683-1692.
- [44] Rochman C M, Tahir A, Williams S L, Baxa D V, Lam R, Miller J T, Teh F C, Werilangi S, Teh S J. Anthropogenic debris in seafood: plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14340.
- [45] Al-Malack M H. Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82(3): 263-274.
- [46] Rani M, Shim W J, Han G M, Jang M, Al-Odaini N A, Song Y K, Hong S H. Qualitative analysis of additives in plastic marine debris and its new products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 69(3): 352-366.
- [47] Gewert B, Plassmann M M, Macleod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1513-1521.
- [48] Khaled A, Rivaton A, Richard C, Jaber F, Sleiman M. Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11123-11131.
- [49] Sun B B, Hu Y N, Cheng H F, Tao S. Kinetics of Brominated Flame Retardant (BFR) releases from granules of waste plastics. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13419-13427.
- [50] Paluselli A, Fauvelle V, Galgani F, Sempéré R. Phthalate release from plastic fragments and degradation in seawater. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 166-175.
- [51] Saini A, Thaysen C, Jantunen L, McQueen R H, Diamond M L. From clothing to laundry water: investigating the fate of phthalates, brominated flame retardants, and organophosphate esters. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9289-9297.
- [52] Bellas J, Albentosa M, Vidal-Liñón L, Besada V, Franco M Á, Fumega J, González-Quijano A, Viñas L, Beiras R. Combined use of chemical, biochemical and physiological variables in mussels for the assessment of marine pollution along the N-NW Spanish coast. *Marine Environmental Research*, 2014, 96: 105-117.
- [53] Cheng Z, Nie X P, Wang H S, Wong M H. Risk assessments of human exposure to bioaccessible phthalate esters through market fish consumption. *Environment International*, 2013, 57-58: 75-80.
- [54] Tanaka K, Van Franeker J A, Deguchi T, Takada H. Piece-by-piece analysis of additives and manufacturing byproducts in plastics ingested by seabirds: Implication for risk of exposure to seabirds. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 36-41.
- [55] Bakir A, Rowland S J, Thompson R C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 16-23.

- [56] Guo H Y, Zheng X B, Ru S L, Luo X J, Mai B X. The leaching of additive-derived flame retardants (FRs) from plastics in avian digestive fluids: the significant risk of highly lipophilic FRs. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 85: 200-207.
- [57] Guo H Y, Zheng X B, Luo X J, Mai B X. Leaching of brominated flame retardants (BFRs) from BFRs-incorporated plastics in digestive fluids and the influence of bird diets. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122397.
- [58] Chua E M, Shimeta J, Nugegoda D, Morrison P D, Clarke B O. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes compressa*. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8127-8134.
- [59] Wardrop P, Shimeta J, Nugegoda D, Morrison P D, Miranda A, Tang M, Clarke B O. Chemical pollutants sorbed to ingested microbeads from personal care products accumulate in fish. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 4037-4044.
- [60] Browne M A, Niven S J, Galloway T S, Rowland S J, Thompson R C. Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Current Biology*, 2013, 23(23): 2388-2392.
- [61] Tanaka K, Watanuki Y, Takada H, Ishizuka M, Yamashita R, Kazama M, Hiki N, Kashiwada F, Mizukawa K, Mizukawa H, Hyrenbach D, Hester M, Ikenaka Y, Nakayama S M M. *In vivo* accumulation of plastic-derived chemicals into seabird tissues. *Current Biology*, 2020, 30(4): 723-728.e3.
- [62] Tanaka K, Takada H, Yamashita R, Mizukawa K, Fukuwaka M A, Watanuki Y. Facilitated leaching of additive-derived PBDEs from Plastic by Seabirds' stomach oil and accumulation in tissues. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11799-11807.
- [63] Jang M, Shim W J, Han G M, Rani M, Song Y K, Hong S H. Styrofoam debris as a source of hazardous additives for marine organisms. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 4951-4960.
- [64] Li H X, Getzinger G J, Ferguson P L, Orihuela B, Zhu M, Rittschof D. Effects of toxic leachate from commercial plastics on larval survival and settlement of the barnacle *Amphibalanus Amphitrite*. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 924-931.
- [65] Luo H W, Xiang Y H, He D Q, Li Y, Zhao Y Y, Wang S, Pan X L. Leaching behavior of fluorescent additives from microplastics and the toxicity of leachate to *Chlorella vulgaris*. *Science of the Total Environment*, 2019, 678: 1-9.
- [66] Chae Y, Hong S H, An Y J. Photosynthesis enhancement in four marine microalgal species exposed to expanded polystyrene leachate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189: 109936.
- [67] Coffin S, Dudley S, Taylor A, Wolf D, Wang J, Lee I, Schlenk D. Comparisons of analytical chemistry and biological activities of extracts from north pacific gyre plastics with UV-treated and untreated plastics using *in vitro* and *in vivo* models. *Environment International*, 2018, 121: 942-954.
- [68] Boyle D, Catarino A I, Clark N J, Henry T B. Polyvinyl chloride (PVC) plastic fragments release Pb additives that are bioavailable in zebrafish. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114422.
- [69] Schrank I, Trotter B, Dummert J, Scholz-Böttcher B M, Löder M G J, Laforsch C. Effects of microplastic particles and leaching additive on the life history and morphology of *Daphnia magna*. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113233.
- [70] Sun B B, Hu Y A, Cheng H F, Tao S. Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: kinetics and molecular-size dependence of diffusion. *Water Research*, 2019, 151: 215-225.
- [71] Chen Q Q, Allgeier A, Yin D Q, Hollert H. Leaching of endocrine disrupting chemicals from marine microplastics and mesoplastics under common life stress conditions. *Environment International*, 2019, 130: 104938.