

微塑料介导重金属在陆生植物中迁移及生物效应的影响

邸雪嫣 苏友波 蒋 明 张继来*

(云南农业大学资源与环境学院 云南省土壤培肥与污染修复工程实验室 昆明 650201)

摘 要 随着地膜在现代化农业中的广泛应用,微塑料在土壤中的残留问题日益严重。环境中释放的微塑料可能会与先前存在的重金属相互作用,导致生物效应(生物积累/毒性),并对人类健康和农产品安全构成威胁。目前,大多数研究集中于单一影响因素在土壤系统中的暴露和转化分析,有关微塑料和共存金属对环境联合影响的相当有限。本文综述了微塑料与重金属来源、相互作用机理与影响因素的研究现状,阐述了陆生植物对二者联合污染的生理响应。此外,未来的研究还应重点探讨微塑料与重金属共同在植物上暴露的具体分子机制、通过食物链对人类健康的影响、与其他混合污染物联合作用及微塑料老化过程对重金属迁移动态变化过程的影响。

关键词 微塑料 重金属 联合毒性 土壤污染 生物有效性

Effects of Microplastics on the Transport and Biological Effects of Heavy Metals in Terrestrial Plants

Di Xueyan, Su Youbo, Jiang Ming, Zhang Jilai*

(College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University; Yunnan Laboratory of Soil Fertilization and Pollution Remediation, Kunming, 650201)

Abstract With the plastic films widely used in modernization agriculture, the microplastic remain in soil is becoming increasingly serious. The released microplastic can potentially interact with pre-existing heavy metals, leading to biological effects (bioaccumulation and/or toxicity) and posing a dangerous to human health and agricultural products safety. Most studies on microplastics focus on single analyte exposure and transformation in the soil systems. The existing literature on joint environmental effects of microplastics and co-existing metals is rather limited. In this paper, the research status of the source, interaction mechanism and influence factors of microplastics and heavy metals is reviewed. The physiological response of terrestrial plants to complex pollution by microplastics and heavy metals is expounded. In addition, future studies should explore the specific molecular mechanisms of microplastic co-exposure to plants, the effects on human health through the food chain, or the effects of co-action with other mixed pollutants and microplastic aging processes on the dynamic processes of heavy metal transport.

Keywords Microplastics, Heavy metals, Joint toxicity, Soil pollution, Bioavailability

微塑料作为一种新型污染物,最早于 2004 年由 Thompson^[1] 提出,后被定义为直径小于 5mm 的塑料颗粒。塑料制品由于重量轻、耐用性高和成本低等特点被广泛应用于农业、建筑业和工业等行业^[2,3]。大量塑料制品的使用,会使微塑料颗粒(初级微塑料)进入环境中,这些初级微塑料

在环境中经机械磨损、光降解和生物降解等过程形成更加微小的颗粒(次级微塑料)^[4]。进入环境的微塑料会向周围释放卤化阻燃剂等污染物,改变环境的矿物组成或被动物摄食,为自然生态系统带来风险。目前,微塑料污染主要存在于海洋、大气和土壤环境中,海洋和大气中微塑料污染

* 联系人,张继来 男,博士,讲师,主要从事污染生态化学研究,E-mail: jilaizhang@ynau.edu.cn

国家自然科学基金联合项目(U2002210)、云南省重大科技专项计划(202002AE320005-01)、云南省基础研究专项(202101AU070100)和云南农业大学科研启动基金项目(KY2019-21)资助

2022-12-08 收稿,2023-01-31 接受

约占总量的 80.85% 和 0.8%, 与人类健康密切相关的土壤环境中约占 18.35%, 且土壤中的微塑

料除农膜残留外近乎 93.5% 来源于污水污泥的排放和返田 (见图 1) [5-12]。

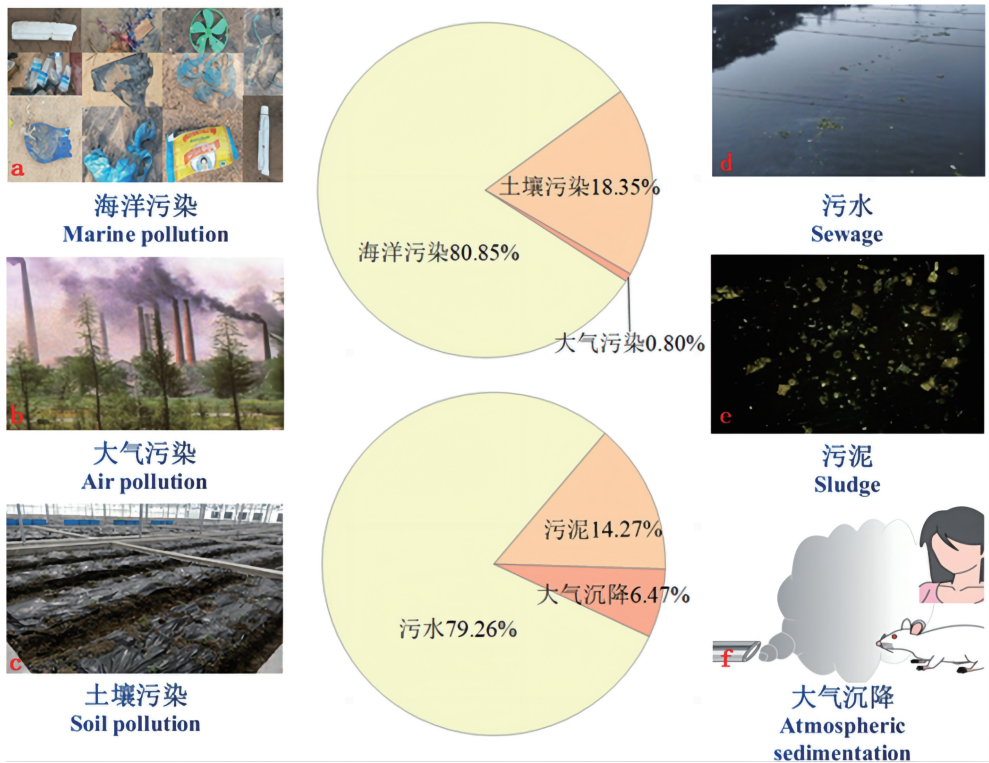


图 1 微塑料释放到环境中及其在不同环境介质中的比例 [6-11]

Fig. 1 Microplastics released into the environment and its proportion in different environmental mediums [6-11]

一般情况下, 重金属的生物有效性受到土壤吸附和解吸特性影响 [13]。当微塑料进入土壤系统后, 能够促进土壤对重金属的解吸, 同时由于微塑料具有良好的疏水性和迁移性, 能够成为环境中重金属迁移的优良载体 [14]。已有研究发现, 微塑料可以在拟南芥 (*Arabidopsis thaliana*) 和生菜茎 (*Lactuca sativa* L. *Rosa*) 中累积, 并能通过特洛伊木马效应, 携带大量的砷进入水稻 (*Oryza sativa* L.)。二者协同降低水稻生物量并增加重金属对水稻的毒性, 从而影响植株正常发育 [13, 15-17]。为此, 环境中的重金属很可能受微塑料的载附作用随食物链迁移, 最终威胁人类健康 [15]。

微塑料与重金属在土壤系统中的相互作用除受 pH、氧化还原电位、铁和锰氧化物的含量等因素的影响外 [18], 还会受微塑料本身的物理性质及环境因素的影响, 且土壤环境中的重金属种类繁多, 导致两者之间的界面作用机理复杂。本文通过综述国内外有关微塑料与重金属吸附机制的相关研究, 总结微塑料与重金属对植株的联合效应及其影响因素, 并针对今后研究中亟需解决的问题和未来的研究方向进行了展望。

1 植物中联合污染的来源

1.1 土壤中微塑料来源

植物中的微塑料主要源于农田地膜覆盖的残留、污水灌溉、大气沉降及有机肥施用。地膜由于成本低且保温效果优异的特点被广泛使用, 但在使用过程中受日照及磨损等影响致使回收率极低, 从而易形成大规模污染 [19]。经调查发现亚洲的地膜覆盖率占世界的 80% [17], 其中中国占约 94% [20]。污泥利用 [21] 及污水灌溉 [22] 也是导致微塑料在植物中蓄积的主要原因之一, 污水处理后约 90% 的微塑料会被保留在污泥中, 而后被重新施入土壤, 导致土壤中微塑料的累积 [23]。在欧洲和北美, 每年通过污泥、污水利用进入农田的微塑料最高可达 43 万吨和 30 万吨 [24]。此外, 微塑料还会通过大气沉降及有机肥施入的方式进入植物当中。例如, 在中国烟台大气环境中的微塑料, 通过风力作用, 沉降进入研究区域附近土壤 [25], 在 Liu 等 [26] 的研究中发现, 植物叶片能够从环境空气中吸收微塑料, 并认为陆地植物是大气中微塑料的临时聚集地。此外, 我国每年的有机肥生产

量达 2500 万吨,于耕作土壤的施用过程中能够产生 0.08~6.3 kg/hm² 可见塑料^[27],其中带来的微塑料污染同样不容小觑。

1.2 土壤中重金属来源

重金属指密度大于 5g/cm³ 的金属,广泛分布于不同的土壤结构和地下水中。土壤重金属污染的主要来源广泛,包括自然因素(如地形、气候等)和人为因素(如交通排放、化肥施用、工业活动等)^[28],例如,在南京某工厂周围,土壤中重金属铬(Cr)的含量约为当地土壤背景值的 167 倍^[29]。研究表明,污水灌溉和大气沉降也是土壤重金属的主要来源,在全国 140 万公顷的污水灌溉区域中,重金属严重污染的农田占 8.4%,总污染面积占 64.8%^[30];汽车尾气的排放、工业生产及化石燃料的燃烧等活动所产生的废气中含有大量重金属污染物,这些污染排放至大气后,通过降雨淋洗或自然沉降的方式进入到土壤环境中^[31],不仅破坏土壤质量,降低作物产量,甚至威胁人类健康。

除此之外,世界上许多地方的矿质肥料中被发现有金属污染物。德国学者研究表明,市场上许多磷肥中的镉含量超过了 50mg/kg P₂O₅ 的限制^[32,33],导致镉在土壤和植物中累积。土壤中的重金属通过植物交换金属的方式,大多以碳酸盐

结合态形式赋存并从土壤中释放,具有高移动性^[34],由植物进入食物链,从而对人类健康造成威胁。

2 不同材质微塑料对重金属的作用机理

土壤中的微塑料污染最早由 Rillig 在 2012 年提出^[18],与水环境相比,土壤被认为是微塑料最大的蓄水池。进入土壤环境中的微塑料能够与土壤中的难溶颗粒结合形成土壤团聚体,从而长时间的被保存在土壤中^[35]。一般来说,土壤环境系统中的微塑料作为重金属的运输介质发挥着重要作用,它能够与砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)、锌(Zn)和锰(Mn)等金属相互作用,由于微塑料的类型结构各异(见表 1),其对重金属的吸附机制也有所不同^[36](见图 2)。微塑料被长期保存于土壤环境中,表面磨损产生大量极性官能团,亲水性增强,比表面积增大,这些变化均能够增强微塑料对重金属的吸附作用^[37]。同时,微塑料通过改变土壤组分,诱导土壤对重金属的解吸能力增强,大量重金属被释放到环境中,增强了其生物有效性,使重金属更易被植物富集最终导致人体代谢障碍、贫血和致癌等不良影响^[38]。

表 1 微塑料与重金属的物理化学效应				
Tab. 1 A summary of the physical and chemical effect between microplastics and heavy metals				
塑料类型	作用金属	主要用途	研究结果	参考文献
聚乙烯	Cu、Mn、Pb、Zn、Cd、Ni、Ca	农膜、工业用包装膜、药品与食品包装薄膜、机械零件、日用品、建筑材料、电线、涂层和合成纸	提高了土壤对重金属的解吸能力及重金属的生物有效性	[37]、[39]、[40]、[41]
聚丙烯	Pb、Cu、Cr、Cd	汽车、电器的零部件、容器、家具、包装材料和医疗器材、薄膜、纺织制品	2%~10%的微塑料能改变土壤组分含量并促进重金属生物的有效性增加	[43]、[44]、[45]、[46]
聚苯乙烯	Pb、Cu、Cr、Zn、Cd、As、Ni	一次性塑料餐具、仪器零件、透明薄膜、粉类和乳液类化妆品	提高了植物中叶绿素含量,增强植物光合作用,降低了重金属毒性	[44]、[45]、[48]、[49]、[50]
聚氯乙烯	Pb、Cu、Cr、Cd	鞋、饰物、包装袋、窗帘、玩具、招牌与广告牌、辅助医疗用品、温室、大棚及地膜	通过影响 DOM 的组成导致环境中重金属甲基态占比下降,同时限制了多糖及蛋白质的合成	[49]、[51]、[52]

2.1 聚乙烯(PE)

聚乙烯(Polyethylene)是一种由高分子量烃链组成,通过乙烯加成聚合得到的热塑性树脂^[39]。PE 表面具有较高的金属载荷,在长时间吸附重金属(Cu、Mn、Pb、Zn)的过程中,受磨损作用和紫外线照射发生老化,表面积增加 2.1 倍,致使其物理吸附位点增加,并引起表面的极性官能

团(—OH、C—O—C、C=O)数量增涨,使 PE 对重金属的吸附量增长了 3.8~4.8 倍^[37]。但也有研究表明,在 PE 吸附过程中没有出现羟基化,而是醛、酮、醚、酯等氧化产物导致其亲水性增强,从而增加了对重金属的吸附量^[39]。在 PE 进入土壤后,会使土壤对金属(Zn、Pb、Cd、Cu、Ni)的吸附能力下降,解吸能力增强^[40],且这种能力随土

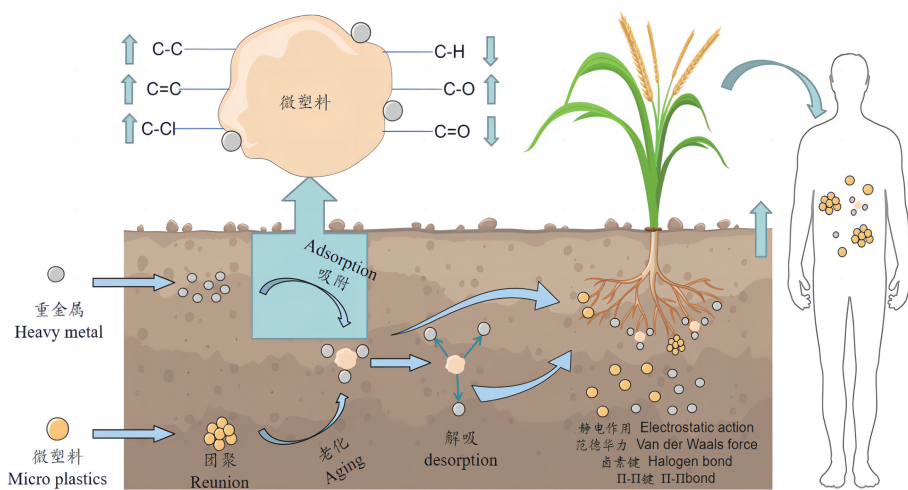


图 2 微塑料与土壤系统中重金属的相互作用及其潜在的健康风险

Fig. 2 Microplastics interaction with heavy metals in soil systems and its potential health risk

壤中 PE 浓度的升高而增强,在微塑料浓度上升的同时,土壤中的 Cu 和 Ni 离子交换态及碳酸盐结合态含量增加,意味着土壤中的重金属生物有效性提高^[41]。PE 也会导致周围环境 pH 上升, Ca 和 Mn 的离子交换态及 Ca 的碳酸盐结合态吸附量增加,对周围环境中的 Cu、Pb 和 Zn 的氢氧化物吸附量分别达到 53.1%、96% 和 90.3%^[37]。

2.2 聚丙烯 (PP)

聚丙烯 (polypropylene) 是以丙烯为原料,乙烯为共聚单体通过聚合反应生产制得的一种热塑性合成树脂^[42]。在相同粒径的情况下,微塑料中 PP 的表面积较小,但平均孔径却最大,结晶度也较高,故此在对重金属的吸附过程中吸附量的变化也最大^[43]。首先是表面磨损导致表面积的增大,光滑度下降,其次是静电作用及 $\pi-\pi$ 相互作用的影响^[43]。在 PP 微塑料对重金属 (Pb、Cu、Cr、Cd) 的吸附过程中并没有形成新的化学键,而是增加了 C—O 键的比例,这表明聚合物分子结构中的 C—H 基团与氧发生了反应并促进重金属的吸附^[44]。在土壤中添加微塑料的情况下,土壤中的重金属 Cd 的水溶性和粒子交换态部分有明显升高,其他形态含量显著降低;但随着微塑料比例的增加,碳酸盐结合态、铁锰氧化物、强有机结合态及残渣态的 Cd 含量增加, Cd 的生物有效性逐渐降低^[45]。与此同时,周围环境 pH 上升,导致微塑料表面净电荷为负,这更加有利于金属阳离子的吸附,而土壤中有有机质含量的增加,则进一步阻止了重金属向植株的迁移^[46]。

2.3 聚苯乙烯 (PS)

聚苯乙烯 (Polystyrene) 是指由苯乙烯单体经

自由基加聚反应合成的一种无色透明的热塑性塑料^[47]。由于 PS 本身是一种疏水性聚合物材料,对重金属的吸附能力不高,但在与重金属反应的过程中,其表面粗糙度发生的变化,导致极性增强,积累重金属的能力提高^[48]。在 PS 微塑料对重金属 (Pb、Cu、Cr、Cd) 吸附的过程中,微塑料表面的 C=O 键占比下降,这表明含氧官能团对重金属的吸附起着较为关键的作用, C=C/C—C 键比例上升,也证实了芳香环产生了 $\pi-\pi$ 堆积,除对 Pb 的吸附外,在其他重金属的吸附过程中 C-H 占比均有不同程度的下降^[44,49]。在长达 12 个月的 PS 与重金属 (Cu、Zn、Cd、As、Pb、Ni) 暴露实验中,环境中各金属的酸性可溶性部分均随暴露时间的增长而增加,还原性部分及可氧化部分变化趋势相近;其中, Cd 和 Pb 残留部分有所减少,其他重金属的生物有效性均有所上升^[48]。同时,进入环境中的微塑料还通过与矿物组分发生作用,使土壤中的矿物组分极性和亲水性增强,对重金属的吸附能力下降^[45,50]。

2.4 聚氯乙烯 (PVC)

聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride) 是氯乙烯单体在光、热作用下按自由基聚合反应机理聚合而成的产物,其表面粗糙,有一定的狭长气孔,这为重金属等物质的附着提供了位点^[51]。在 PVC 微塑料对酸性土壤中重金属汞 (Hg) 的吸附过程中,土壤中汞的离子交换态含量减少,考虑到微塑料与 Hg 之间的吸附作用较小,可能是微塑料通过影响土壤 pH 和微生物间接影响了土壤中甲基汞的含量^[52]。在与其他重金属 (Pb、Cu、Cr、Cd) 的暴露

过程中可以观察到,除 Pb 处理组外,PVC 的 C=O 键均有不同比例的上升,这会增加微塑料的芳香性,进而增强其对环境中污染物的亲和性,而 C—Cl 键比例的增加,说明卤素原子提供了较多的电子供体,促进了金属在微塑料上的吸附^[49]。

3 微塑料对金属生物有效性的影响

目前,已有学者对微塑料与重金属的毒性效应展开了广泛的研究,主要集中在对水生生物及植物的影响,而对土壤及植株中二者相互作用的联合效应研究较少。在 Kawecki 等^[53]建立的模型对比中可以得知,土壤环境中的微塑料丰度约是水环境中的 40 倍。土壤中微塑料和重金属的存在具有持久性,在不同物理、化学的环境因素作用下,可以直接或间接地通过微塑料影响重金属的生物有效性。

3.1 微塑料的物理、化学性质对金属的生物有效性的影响

3.1.1 粒径

微塑料在环境中扮演着污染物载体的角色,其降解过程不会在微米级停止,而会继续分解形成纳米塑料(1~100 nm)^[54]。植物的细胞壁孔径一般只能通过 5~20 nm 的微小颗粒,但微塑料(纳米级)的粒径大小不一,在土壤环境中容易发生团聚,致使部分粒径较大的塑料颗粒通过机械堵塞的方式阻碍了植物根系对环境中重金属的吸收^[55]。Dong 等^[56]研究水稻富集重金属 As 的过程中发现,根部微塑料的存在有效抑制了水稻中 As 的累积,但这一过程也阻碍了植物的正常生长发育。环境中的微塑料由于磨损等原因导致粒径减小、比表面积增大,表面的吸附位点增多,对土壤中重金属的吸附量随之升高,二者协同通过细胞壁孔径进入植物根际,加重了植物对重金属的累积^[17,57,58]。有研究表明,在吸附金属的过程中,粒径越小的颗粒吸附 Pb 的速率越高,这是由于粒径较小的微塑料内部孔道变短,重金属离子能够更快达到吸附位点^[59],而较大粒径的颗粒会阻断细胞间的连接和破坏细胞壁孔径,导致蚕豆(*Vicia faba*L.)的机械损伤^[60]。但在王一飞等^[61]的研究中指出,当微塑料的粒径小于 50nm 时,团聚效应的明显增强造成比表面积减小,从而降低对污染物的吸附作用。

3.1.2 浓度

不同浓度的微塑料能够影响重金属的化学形态及其生物可利用性。文晓凤^[62]研究发现,添加不同比例的微塑料会使土壤重金属的生物可利用系数发生改变,在微塑料占比由 0.5% 升至 4% 的过程中,土壤中 Cd、Pd、Cu 和 Zn 的生物可利用系数先上升后降低。这是由于不同浓度的微塑料对土壤中重金属的化学形态影响不同,在微塑料浓度较高时,土壤中重金属不可利用的残渣态增加,在一定程度上缓解了对土壤及植株的污染^[63]。根据吸附等温模型可知,PS 微塑料在同等粒径条件下,浓度从 0.1 mg/L 到 10mg/L 的增长过程中,对土壤中 Cu²⁺ 的最大吸附率从 46.26% 增长到 56.49%,但浓度过高时,会发生团聚作用从而降低对金属的吸附量^[64]。

3.1.3 老化程度

微塑料长时间暴露在环境中,容易在紫外线照射和机械磨损作用下发生老化,导致其表面含氧官能团形成、粒径变小、比表面积增加及表面电荷发生改变^[65]。已有研究表明,无论微塑料是否老化对重金属的吸附能力都呈现一个倒“U”型,不同类型的微塑料在同等条件下受光照影响的老化程度有所不同,PP 的老化程度要大于 PS,老化后的微塑料表面羰基指数增加,提高了与金属之间的作用力、增大了对金属离子的吸附量,PP 对 Cu²⁺ 的吸附量由 52.26 μg/g 提升到了 100.06 μg/g^[65]。但在部分研究中,这种增强效果并不显著,可能是由于老化程度不高所致^[66]。

3.1.4 暴露时间

暴露时间的长短在一定程度上决定了重金属和微塑料联合的环境效应大小^[67]。根据 PP 和 PE 两种不同的微塑料对 Zn、Cd、Pb 和 Cu 四种重金属的吸附研究中可以得知,在最初的 4h 里,Zn、Pb 和 Cu 的吸收速率增长最快,且在 24~48 h 内不断增高,在 48h 后吸收速率才有所下降^[49]。但在对于 Cd 的吸附观察中发现,前十几个小时并没有明显的吸附,长时间暴露后 Cd 含量才有较为明显的增长^[68];在长达 12 个月的暴露时间中,所研究的重金属浓度都随着时间的推移而增加,并在达到一定吸附量时保持稳定状态^[69]。

3.1.5 温度

环境温度会对微塑料吸附重金属的过程产生影响进而改变其毒性^[12]。在温度从 15℃~35℃ 不断升高的过程中,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、

PVC、PS、PP 和 PE, 5 种不同的微塑料对 Cd 离子的吸附量增长了 26.9% ~ 44.64% 不等^[70], 并在达到一定值时, 吸附容量保持不变。这可能是由于较低温度(15℃)下的微塑料具有较高稳定性, 这种稳定性在 pH 为 6 的环境中随温度的升高而降低, 同时由于布朗运动增加了粒子间的碰撞频率增强了离子附着, 对离子的吸收速率也随之升高^[71]。但在 Dong 等^[72]的研究中却发现在温度升高的过程中, 微塑料表面的氢键被破坏, 从而导致微塑料对三价 As 的吸附能力降低, 增大了吸附量, 增加了对植物的毒性。

3.1.6 种类及官能团

不同材质的微塑料对重金属吸附效果会产生很大差异。PP 和 PE 是半结晶态聚合物, 其有规律排列的结晶区占 40% ~ 60%, 具有较大的自由体积, 而 PS 为典型的玻璃态聚合物, 其聚合分子链为无序排列, 均为无定形区域, 结构紧密, 结晶度为零^[73]。通常结晶度越高, 可用于发生吸附反应的自由体积和有效位点就越少, 对重金属的吸附能力就越低, 但在 PP、PE 和 PS 颗粒同时对 Pb 进行吸附时, PS 对 Pb 的吸附容量却为最大, 其次为 PP 与 PE^[59]。这可能是由于不同种类微塑料表面伴随不同种类的官能团(如: 羧基、羟基、氨基和磺酸基等)及其数量差异导致的。根系的细胞壁结构能够捕捉金属离子并吸附到细胞壁的结合位点上, 在重金属富集到植株的过程中, 部分官能团如氨基, 容易被细胞壁吸附, 并由于其带有正电荷而占据重金属在细胞壁的结合位点, 阻碍根对周围重金属离子的富集作用^[74], 并降低其对重金属的吸附作用。

3.2 微塑料由于环境因子变化对重金属生物有效性的影响

3.2.1 pH

pH 被认为是影响微塑料吸附性能和金属离子存在形态的重要因素之一。微塑料和重金属单独存在时均会降低土壤周围 pH, 而当两者同时存在时, 土壤 pH 由低升高, 土壤中的重金属的有效性显著降低^[75~77]。研究发现, 不同种类微塑料在 pH 由酸到碱不断升高的过程中, 微塑料对 Cd²⁺ 的吸附量呈先增加后减少的趋势, 并在 pH 为 6 ~ 7.7 时达到吸附最大量^[78,79]。不断上升的 pH 可能导致微塑料表面负电荷强度增加^[80], 羟基或羧基等容易失电子的官能团引入, 使微塑料表面 Zeta 电位增大, 静电引力作用不断提高, 对重金属

离子的吸附作用增强^[81]。

3.2.2 多金属间的相互作用

环境中的重金属污染物并不是单独存在的, 当多种重金属同时被微塑料吸附时, 会产生不同的吸附量, 在此过程中可能会出现拮抗或协同作用^[82], 例如: 当 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 同时在小麦(*Triticum aestivum* L.) 中转运时, PS 对 Cu²⁺ 的抑制量要比 Cd²⁺ 高出 5.47%^[83]; 水稻各器官在 Cd²⁺ 浓度增加的同时, Ca²⁺ 含量减少^[84]; 在 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 同时存在时, 微塑料对 Cu²⁺ 的吸附能力要明显大于对 Zn²⁺^[65], 因此, 在土壤这个复杂的环境中, 其他离子在微塑料上结合位点的相互竞争, 也可能成为影响植物重金属累积的原因之一。

3.2.3 溶解性有机质(DOM)

在植物生长的土壤环境中存在大量的 DOM, 其中所包含的腐殖酸是一种复杂的大分子有机质, 内含大量羧基、羟基等含氧官能团和含硫官能团等^[85], 当土壤中的 DOM 与重金属接触时, 能够发生静电作用或络合作用, 或与含硫官能团形成沉淀硫化物^[86]。DOM 在浓度较低时, 通过抑制微塑料的负电性来抑制微塑料对重金属离子的富集; 在浓度较高时, 由于其含有的大量胡敏酸(HA)自身带有负电性, 易吸附到微塑料上从而改变表面的电荷状况^[86], 并增加微塑料表面的结合位点促进对金属离子的吸收, 起到保护植物的作用^[88]。

4 植物中联合污染的作用机制

4.1 富集

植物对重金属的富集是一个复杂的过程, 其中绝大部分的重金属通过静电和范德华力作用吸附在根系表面^[89]。Dong 等^[89]研究发现, 微塑料通过范德华力与根系分泌物相互作用, 聚集在水稻根系周围, 降低水稻根系的铁锰斑块, 抑制根系活力, 从而影响植株对金属离子的吸收。

微塑料能降低土壤对重金属的吸附能力, 提高土壤中金属的交换形态^[90], 在不同种类微塑料的暴露过程中, 降低了根的平均直径, 增加了细长根的生物量, 提高了根的总面积^[91], 这使植物能够更大范围地接触土壤中的可利用态重金属, 并缩短了向地上部的运输距离, 加速了植物对重金属的吸收。在一般情况下, 低浓度的重金属与微塑料共存对植物本身吸收重金属离子并未有较大影响, 但有研究表明, 在高浓度 As 污染的情况下, 微塑料促进了油菜(*Brassia campestris* L.) 中 As 的累积^[92]。

在微塑料进入根系后,能够明显导致细胞萎缩,促进根部木质化,增加导管数量,虽然增大了微塑料和重金属的运输量,但也导致细胞壁增厚和硬化,阻止二者从木质部流出,保护植物免受重金属的进一步毒害^[93]。部分植物可以依靠根部细胞的膜上转运蛋白来对重金属进行主动吸收^[94],大部分重金属会随着水分沿着质外体途径移动,最终到达内皮层;微塑料则是由于其特殊的疏水性不易与磷脂双分子层结合,从而不被细胞壁吸附和截留进入细胞内部,其具体运输途径尚未得知^[95]。有研究表明,纳米级别的微塑料能够通过质外体途径到达内皮层,在进入内皮层时会被凯氏带阻拦进一步向地上部迁移,而李连祯等^[15]的研究则发现,微塑料能够到达中柱,且随着蒸腾拉力和营养运输通过木质部向地上部迁移。

4.2 微塑料存在条件下重金属对植株的氧化损伤

已有研究表明微塑料的存在会改变重金属对植物的固有氧化损伤效应^[56]。植物受到外源污染胁迫引起氧化应激时会通过调节如超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)等抗氧化酶类而缓解危害^[97]。当遭受重金属胁迫时,植物体内的核酮糖二磷酸缩化酶(RuBisCO)活性受到抑制,叶绿体功能紊乱,并不断增强SOD和CAT的活性,最终超过细胞耐受性,造成植物的生物量累积急剧下降,甚至死亡^[97]。Wang等^[56]检测到,在微塑料与重金属共存的情况下,植物根系活性受到抑制,同时,其体内的净光合速率和叶绿素(Chl a)含量有所下降,活性氧(ROS)含量增加,抗氧化酶的三级结构遭到破坏,引起脂质过氧化,破坏细胞膜,最终造成植物细胞损伤。在正常情况下,由于抗氧化酶的存在,生物体中的氧自由基水平很低,外源污染引起细胞内ROS积累,会破坏叶绿体阻止叶绿素合成。但在油菜(*Brassica napus* L.)中微塑料占比从0.01%到0.1%的增加过程中,这种影响却有所降低^[98]。

微塑料与重金属的共同存在会影响植物的气孔导度,并同时通过气孔因子和非气孔因子抑制光合作用,改变植物的代谢途径,减少了植物的生物量^[56]。例如,莴苣(*Lactuca sativa*.)在微塑料与重金属的共同作用下氨基酸和糖醇相对丰度降低,表明其氮和碳水化合物相关代谢途径发生了改变^[99]。植株面对二者联合作用下,会减少体内的多糖聚合物(如果胶)的含量,致使植物细胞失

去了连接通道,紧密贴合在一起,阻止了重金属离子向内皮层的运输^[100]。

5 多金属联合污染对植物的影响

微塑料和重金属作为植物的逆境胁迫因子,具有协同效应。研究表明,PE与重金属Cd共存提高了Cd的生物有效性,同时也导致土壤磷酸酶活性降低,草莓(*Fragaria x ananassa* Duch.)根表面积、体积、花序数量也随有效性的提高而减小^[101]。与微塑料共存于油菜(*Brassica napus* L.)中的Cu和Cd,均比单独存在时含量要高出0.7~3.6 mg/kg^[102],并会造成植物叶绿素浓度下降,可溶性糖及抗氧化酶总量增加^[103]。同时,联合污染还会产生拮抗作用。王泽正等^[104]研究发现,100mg/L的微塑料与2mg/L的Cd对水稻种子的生长根长和芽长上总体表现为促进作用,并在一定程度上降低了单一污染物的毒害作用。微塑料的存在能够提高小麦的生物量及叶片中碳和氮的含量,并且显著降低小麦幼苗根茎的Mn、Zn含量及叶片中Cd的含量^[105]。此外,苦草(*Vallisneria spiralis* L.)在PVC与Cd的同时暴露下,降低了鲜重,但对植物吸收Cd的含量并无太大影响^[106]。Davarpanah等^[107]探究了微塑料和Cu联合暴露对微藻(*Chlorella vulgaris*.)的生长影响,实验结果同样显示,未观测到微塑料与Cu毒性的相互作用,且整个过程对微藻的生长速率并无影响。

6 结论与展望

本文介绍了微塑料和重金属两种联合污染的研究进展,总结了两种污染的环境来源及其潜在环境行为,阐述了二者的相互作用机理及在植株中的联合效应,并对其影响因素进行分析。微塑料与重金属同时存在时会出现协同或拮抗作用。通常情况下,低浓度的微塑料对植物吸收重金属无较大影响,但高浓度微塑料多数会对吸收过程产生抑制作用。除浓度外,微塑料对金属的生物有效性还受塑料的种类、粒径,环境因素及重金属含量的影响。此外,植物自身的调控机制也从代谢等方面缓解或加重污染物毒性。

目前,对于微塑料及重金属是如何协同进入植株体内,以及微塑料如何改变植物富集金属的情况等问题还不清楚,未来的研究应重点关注以下几个方面:(1)从微塑料与重金属的联合污染效应出发,研究其在植物中的具体分子作用机制

及迁移规律;(2)通过不同暴露途径手段,检测微塑料是否对植物生理造成影响,从而改变金属的富集方式,以此来判断对人体健康是否造成不利影响,并根据环境条件(如 pH 和 DOM 等)对不同来源的污染进行管控;(3)探究微塑料和重金属二者同时存在的情况下对作物产量是否造成影响;(4)明确多种微塑料混合与环境中的其他污染物是否对重金属的迁移造成影响的复杂情况;(5)考虑微塑料在土壤环境中的老化过程对重金属的迁移的影响,进行深一步的动态监测,为后续该领域的研究提供理论依据。

参 考 文 献

[1] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. *Science*, 2004, 304(5672): 838~840.

[2] 杨婧婧,徐笠,陆安祥,等. *环境化学*, 2018, 37(03): 383~396.

[3] 吴佳妮,杨天志,连加攀,等. *环境科学学报*, 2020, 40(12): 4581~4589.

[4] Zhang Y Y, Cai C, Gu Y F, et al. *Environ. Pollut.*, 2022, 308: 119718.

[5] Evangeliou N, Grythe H, Klimont Z, et al. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3381.

[6] Kesari K M, Kumar B A, Krushna S G, et al. *Mar. Pollut. Bull.*, 2022, 182: 113970.

[7] 陈美瑾. *皮革制作与环保科技*, 2022, 3(16): 98~99.

[8] Zhou B, Zheng X Q, Zhu Z Y, et al. *Chemosphere*, 2022, 308: 136315.

[9] Nayon H M, Mostafizur R M, Sadia A, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 858: 160118.

[10] Van den Berg P, Huerta-Lwanga E, Corradini F, et al. *Environ. Pollut.*, 2020, 261: 114198.

[11] Umezawa M, Takeda K. *Encyclopedia Environ. Health*, 2011: 247~252.

[12] 李明媛,陈启晴,刘学敏,等. *环境化学*, 2022, 41(04): 1101~1113.

[13] 王林江,刘廷吉,林则鑫,等. *安徽农学通报*, 2021, 27(22): 147~154.

[14] Sun X D, Yuan X Z, Jia Y B, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(9): 755~760.

[15] 李连祯,周倩,尹娜,等. *科学通报*, 2019, 64(09): 928~934.

[16] Zhang Y, Goss G G. *Environ. Sci. : Nano*, 2020, 7(6): 1730~1741.

[17] 罗仁杰,李发永. *环境生态学*, 2021, 3(02): 62~68.

[18] Xu B L, Liu F, Cryder Z, et al. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2020, 50(21): 2175~2222.

[19] 马兆嵘,刘有胜,张芊芊,等. *生态毒理学报*, 2020, 15(04): 21~32.

[20] Gao F L, Li J X, Cheng J, et al. *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, 144: 61~67.

[21] Nizzetto L, Bussi G, Futter M N. *Environ. Sci. Proc. Impacts*, 2016, 18: 1050~1059.

[22] Ziajahromi S, P, Neale A, et al. *Water Sci. Technol.*, 2016, 74(10): 2253~2269.

[23] de Souza Machado A A, Kloas W, Zarfl C, et al. *Global Change Biol.*, 2018, 24(4): 1405~1416.

[24] Falco F D, Pace E D, Cocca M. *Sci. Rep.*, 2019, 9(1): 6633.

[25] 邵媛媛,陈霏儒,刘兵,等. *山东建筑大学学报*, 2021, 36(06): 75~82.

[26] Liu K, Wang X H, Song Z Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2020, 742(10): 140523.

[27] Rillig M C. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46(12): 6453~6454.

[28] Ugbede F O, Osahon O D, Akpolile A F, et al. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2021(1): 100503.

[29] 胡永兴,宿虎,张斌,等. *江苏农业科学*, 2020, 48(17): 33~39.

[30] 冉烈,李会合. *重庆文理学院学报(自然科学版)*, 2011, 30(04): 69~73.

[31] 聂长剑. *农村实用技术*, 2021(02): 184~185.

[32] Kratz S, Schick J, Schnug E. *Sci. Total Environ.*, 2016, 542(1): 1013~1019.

[33] Jalali M, Meyari A. *J. Food Compost. Anal.*, 2022, 106(1): 104316.

[34] Huang C S, Zhang L J, Meng J L, et al. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2022, 236(1): 113490.

[35] Allouzi M M A, Tang D Y Y, Chew K W, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 788(1): 147815.

[36] Wang B L, Wang C F, Hu Y W. *Sci. Total Environ.*, 2022, 832(1): 155026.

[37] Huang X N, Dmitry Y Z, Susana Diaz-Amaya, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 385: 121585.

[38] Luo Y, Wu Y, Shu J, et al. *Environ. Pollut.*, 2019, 253: 330~341.

[39] 李婉逸,刘智临,苗令占,等. *环境科学*, 2021, 42(08): 3829~3836.

[40] Li M, Jia H, Gao Q C, et al. *Chemosphere*, 2022, 311(1): 136833.

[41] Li M, Liu Y, Xu G H, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 760(1): 144037.

[42] 李峰,张超,栾国华,等. *河北工业大学学报*, 2015, 44(01): 45~49.

[43] 陈雨露,许皓伟,郭为军,等. *环境科学与技术*, 2021, 44(01): 1~6.

[44] Liu Q, Wu H W, Chen J J, et al. *Environ. Res.*, 2022, 214: 113777.

[45] Cao Y X, Ma X Y, Chen N, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 443: 130079.

[46] Selvam S, Jesuraja K, Venkatramanan S, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 402(1): 123786.

[47] 聂建,张一烽,江黎明,等. *高分子学报*, 2002, (02): 203~207.

[48] Xie Q, Li H X, Li Z L, et al. *Gondwana Res.*, 2022, 108(1): 181~192.

[49] Gao L, Fu D D, Zhao J J, et al. *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, 169: 112480.

[50] Wang L Y, Lin B G, Wu L, et al. *Chemosphere*, 2022,

307: 135714.

[51] 包振宗, 陈智锋, 祁增华, 等. 色谱, 2021, 39(08): 870~877.

[52] Yang X, Li Z H, Ma C, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 423: 126895.

[53] Kawecki D, Nowack B. Environ. Sci. Technol., 2019, 53(16): 9664~9676.

[54] Gigault J, Ter Halle A, Baudrimont M, et al. Environ. Pollut., 2018, 235: 1030~1034.

[55] Sander V W, Paula E R, Noël J D, et al. Sci. Total Environ., 2019, 654: 1040~1047.

[56] Dong Y M, Gao M L, Song Z G, et al. Environ. Pollut., 2020, 259: 113892.

[57] 刘伟婷, 宋豆豆, 汪怡, 等. 吉林农业大学学报, 2022, DOI:10.13327/j.jilau.2022.1675.

[58] 董朔瑜, 马伟芳. 水处理技术, 2021, 47(10): 18~23.

[59] Guo X, Hu G, Fan X, et al. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2020, 190: 110118.

[60] Jiang X F, Chen H, Liao Y C, et al. Environ. Pollut., 2019, 250: 831~838.

[61] 王一飞, 李森, 于海瀛, 等. 生态毒理学报, 2019, 14(04): 23~30.

[62] 文晓凤. 微塑料对不同类型土壤及其中重金属迁移转化的影响研究. 湖南大学博士学位论文, 2020.

[63] Yu H, Zhang Z, Zhang Y, et al. Sci. Total Environ., 2021, 752: 141956.

[64] 付东东, 张琼洁, 范正权, 等. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4769~4775.

[65] 王琼杰, 张勇, 张阳阳, 等. 环境科学学报, 2021, 41(07): 2712~2726.

[66] 郑阳, 王娟, 查旭琼, 等. 广州化工, 2021, 49(20): 13~15.

[67] 王伟, 王亚军, 李立杰, 等. 淡水渔业, 2022, 52(04): 106~112.

[68] Ahechti M, Benomar M, El A M, et al. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2020, 102(5): 1118~1128.

[69] Rochman C M, Hentschel B T, Teh S J. PLoS One, 2014, 9(1): e85433.

[70] 陈春乐, 刘雅慧, 田甜. 安全与环境学报, 2022, 23(6): 2081~2089.

[71] Singh N, Tiwari E, Khandelwal N, et al. Environ. Sci. Nano, 2019, 6(10): 2968~2976.

[72] Dong Y, Gao M, Qiu W, et al. Environ. Sci. Proc. Impacts, 2020, 22(12): 2388~2397.

[73] 张胥, 邹亚丹, 徐擎擎, 等. 海洋湖沼通报, 2019(02): 59~69.

[74] Li L Z, Luo Y M, Ruijie Li, et al. Nat. Sustain., 2020, 3(11): 927~937.

[75] Wang F Y, Zhang X Q, Zhang S Q, et al. Chemosphere, 2020, 254: 126791.

[76] Euan S, Ivan K, Albert L J, et al. Chemosphere, 2009, 76(4): 529~535.

[77] Wang F, Zhang X, Zhang S, et al. Toxics, 2020, 8(2): 36~47.

[78] 马兴娟, 费发源. 塑料科技, 2022, 50(04): 73~76.

[79] Li X W, Mei Q Q, Chen L B, et al. Water Res., 2019, 157(15): 228~237.

[80] 刘鹏, 王熔钰, 吴小伟, 等. 环境化学, 2020, 39(11): 3153~3160.

[81] 江娜, 宁增平, 郭圆, 等. 地球与环境, 2021, 49(02): 216~226.

[82] Yang H R, Dong H, Huang Y R, et al. Sci. Total Environ., 2022, 821: 153511.

[83] Zong X Y, Zhang J J, Zhu J W, et al. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2021, 217: 112217.

[84] Xue W J, Zhang C B, Wang P P, et al. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2019, 184: 109406.

[85] 王成贤. 广州化工, 2015, 43(08): 38~40.

[86] 刘思谦, 刘洋, 赵婧, 等. 环境化学, 2018, 37(07): 1638~1646.

[87] Hu J D, Yuniati Z, Kou X M, et al. Sci. Total Environ., 2010, 408(16): 3477~3489.

[88] 邹继颖. 微塑料对典型有机污染物和重金属离子的吸附及机理研究. 东北师范大学, 2021.

[89] Dong Y M, Bao Q L, Gao M L, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 421(5): 126694.

[90] Wang F, Wang X, Song N. Sci. Total Environ., 2021, 784: 147133.

[91] de Souza M A A, Lau C W, Kloas W, et al. Environ. Sci. Technol., 2019, 53(10): 6044~6053.

[92] Dong R Y, Liu R L, Xu Y M, et al. Chemosphere, 2021, 291: 133066.

[93] Xu Z M, Zhang Y X, Lin L P, et al. Sci. Total Environ., 2022, 833: 155097.

[94] 薛欢, 刘志祥, 严明理. 生物资源, 2019, 41(04): 289~297.

[95] Feng L J, Li J W, Elvis G X, et al. Environ. Sci. Nano, 2019, 6(10): 3072~3079.

[96] Larue C, Laurette J, Herlin-Boime N, et al. Sci. Total Environ., 2012, 431: 197~208.

[97] Wang S F, Zhao Y, Guo J H, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2018, 25(32): 32747~32755.

[98] Hao J A, Di W B, Yong Y C, et al. Chemosphere, 2021, 288: 132576.

[99] Zeb A, Liu W, Meng L, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 424: 127405.

[100] Kopittke P M, Blamey F P C, Menzies N W, et al. Environ. Pollut., 2007, 150(2): 280~287.

[101] Pintopoblete A, Retamalsalgado J, López M D, et al. Plants, 2022, 11(4): 536~550.

[102] Kim D, An S, Kim L, et al. J. Hazard. Mater., 2022, 436(15): 129194.

[103] Abduro O H, Tang N, Li X, et al. Chemosphere, 2022, 295: 133956.

[104] 王泽正, 杨亮, 李婕, 等. 农业环境科学学报, 2021, 40(01): 44~53.

[105] 刘沙沙, 杨越, 吴静华. 肇庆学院学报, 2022, 43(02): 61~65.

[106] Wang L, Gao Y, Jiang W, et al. Chemosphere, 2021, 266: 128979.

[107] Tunal M, Uzoefuna E N, Tunali M M, et al. Sci. Total Environ., 2020, 743: 140479.