

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26040805

基于稀土上转换纳米颗粒示踪的球形与纤维状微塑料在河口潮间带中的环境归趋与生物富集研究

陈浙宽¹, 韩易桐¹, 张宇航², 付立民², 张建平², 王颜昊¹, 于雅琪¹,
余希林¹, 李连祯^{1*}

(1. 青岛大学 环境与地理科学学院, 山东 青岛 266071; 2. 中国人民大学 化学与生命资源学院, 先进光转换材料与生物光子学重点实验室, 北京 100872)

摘要: 当前微塑料生态风险评估多以标准球形颗粒为模型, 对自然环境中广泛存在的纤维状等非球形微塑料关注不足, 可能低估其在底栖环境中的迁移累积风险。该研究采用稀土上转换纳米颗粒(UCNPs)示踪技术, 结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)定量与时间门控荧光成像(TGI), 在多营养级河口潮间带中宇宙系统中比较了球形聚苯乙烯(PS)与纤维状聚丙烯腈(PAN)在30 d暴露过程中的环境归趋与生物富集特征。结果表明, PAN快速沉降并富集于沉积物, 30 d后其浓度达 $(30.94 \pm 5.52) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 而PS在水体中悬浮时间更长。宽叶鳗草附着生物膜叶片对PS的富集浓度高达 $(511.69 \pm 108.16) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 生物富集系数(BCF)达到11 449。太平洋长牡蛎消化腺内PS浓度 $(15.26 \pm 1.12) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 亦显著高于PAN浓度。相比之下, 脉红螺和许氏平鲉对沉积相中的PAN表现出更高累积倾向, 且主要滞留于消化腺和肝脏等代谢器官。该研究表明, 微塑料的物理特征, 包括密度、形态及其衍生的有效流体力学尺寸, 是调控其环境归趋和生物暴露路径的重要因素, 可为河口微塑料污染的精准管控与风险预测提供科学依据。

关键词: 微塑料; 中宇宙; 河口潮间带; 环境归趋; 生物富集; 稀土上转换纳米颗粒(UCNPs)

中图分类号: O657.63; P736.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-0001-10

Tracing the Environmental Fate and Bioaccumulation of Spherical and Fibrous Microplastics in Estuarine Intertidal Zones Using Rare-earth Upconversion Nanoparticles

CHEN Zhe-kuan¹, HAN Yi-tong¹, ZHANG Yu-hang², FU Li-min², ZHANG Jian-ping²,
WANG Yan-hao¹, YU Ya-qi¹, SHE Xi-lin¹, LI Lian-zhen^{1*}

(1. School of Environment and Geography, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Key Laboratory of Advanced Light Conversion Materials and Biophotonics, School of Chemistry and Life Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Current ecological risk assessments of microplastics predominantly use spherical particles as models, paying insufficient attention to ubiquitous non-spherical microplastics, such as fibers. This oversight may lead to an underestimation of their migration and accumulation risks in benthic environments. This study employed rare-earth upconversion nanoparticles (UCNPs) tracer technology, combined with ICP-MS quantification and time-gated imaging (TGI), to compare the environmental fate and bioaccumulation characteristics of spherical PS and fibrous PAN during a 30-day exposure period within a multi-trophic estuarine intertidal mesocosm. The results indicate that PAN rapidly settles and accumulates in sediments, reaching a concentration of $(30.94 \pm 5.52) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ after 30 days; in contrast, PS remains suspended in the water column for a longer period. The accumulation concentration of PS in the biofilmed leaves of eelgrass (*Zostera asiatica*) reached as high as $(511.69 \pm 108.16) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, with a BCF of 11 449. The concentration of PS in the digestive gland of *Crassostrea gigas* $(15.26 \pm 1.12) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ was significantly higher than the PAN concentration. In contrast, *Rapana venosa* and *Sebastes schlegelii* exhibited a higher tendency to accumulate PAN in the sedimentary

收稿日期: 2026-04-08; 修回日期: 2026-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(42577461, 42530717); 山东省自然科学基金(ZR2024MD074)

* 通讯作者: 李连祯, 博士, 教授, 研究方向: 环境微塑料生态安全与健康风险, E-mail: lianzhen.li@gmail.com

phase, with the material primarily retained in metabolic organs such as the digestive gland and liver. This study demonstrates that the physical characteristics of microplastics, including density, morphology, and their derived effective hydrodynamic size, are critical factors regulating their environmental fate and biological exposure pathways, providing a scientific basis for the precise control and risk prediction of microplastic pollution in estuaries.

Key words: microplastics; mesocosm; estuarine intertidal zone; environmental fate; bioaccumulation; upconversion nanoparticles(UCNPs)

塑料污染已成为全球性的严峻环境挑战。据估算,2010年192个沿海国家产生了2.75亿公吨的塑料垃圾,并有480万吨~1270万吨进入到海洋^[1-2]。进入环境后的塑料废弃物在物理磨损、化学老化及生物作用下,不断发生破碎和降解,逐步形成粒径小于5 mm的微塑料(MPs)^[3]。近年来,实测的海洋表层漂浮微塑料丰度远低于基于陆源输入模型的理论预测值,表明海洋环境中存在大量向下迁移并沉积于底质的“失踪的塑料”^[4-6]。河口潮间带作为连接陆地与海洋的重要过渡带,其水动力条件相对较弱、沉积过程活跃,易引发微塑料的絮凝与沉降,常被视为微塑料的重要汇区^[7]。

尽管沉积物是微塑料的重要汇区,但微塑料在“水-沉积物”两相中的具体分配过程及其潜在的生态风险依赖于颗粒的物理特征。在真实海洋环境中,碎片状和纤维状微塑料是水体、沉积物及生物体内的主要赋存形态^[8]。但目前相关模拟研究仍主要依赖商业化标准球形微塑料,纤维状和碎片状微塑料风险未被充分认识^[9-10]。形态特征作为微塑料最直观的物理属性之一,是评估环境风险不可忽视的维度。微塑料形态差异会影响其在水环境中的沉降与分布。与球形颗粒相比,纤维状微塑料的比表面积更大、结构更复杂,更容易与悬浮颗粒物(SPM)和胞外聚合物(EPS)发生缠结和异质团聚,导致有效密度升高并加速沉降^[11-13]。现有基于球形颗粒建立的流体模型往往对非球形微塑料的行为预测存在系统偏差^[14-15]。

这种由形态驱动的沉降与分配差异,会进一步改变不同营养级生物的暴露途径。浮游植物和滤食性生物更易接触悬浮于水体中的球形微塑料^[16],而底栖生物则更多暴露于沉积物中的纤维状微塑料^[17]。此外,形态特征本身也是影响生物富集与生态毒性的重要因素之一。例如与球形颗粒相比,碎片状微塑料在大型溞(*Daphnia magna*)体内的排泄过程受到更强的抑制,且对大型溞的活动能力表现出更强的抑制作用^[18]。在斑马鱼(*Danio rerio*)的肠道富集研究中,纤维状微塑料相较于球状颗粒会在鱼类肠道内产生更高的积累,并引发更严重的肠道损伤与代谢紊乱^[19]。因此,揭示颗粒形态对微塑料在“水体-沉积物-食物网”连续体中环境归趋和营养级传递的影响,是完善河口潮间带微塑料风险评估的重要前提。

然而,复杂环境基质中的微塑料行为研究长期受限于缺乏长效示踪和精确定量手段。传统的重量法、颗粒计数法和光谱分析技术易受背景干扰,难以实现特定微塑料的动态追踪与长期监测。近年来,稀土元素标记技术因灵敏度高、背景低和无损检测等优势,为微塑料示踪研究提供了新突破^[20-21]。基于此,本研究利用兼具高灵敏定量与可视化成像功能的稀土上转换纳米颗粒(UCNPs)示踪技术,在多营养级河口潮间带中宇宙系统中,对纤维状聚丙烯腈与球状聚苯乙烯在30 d暴露过程中的环境归趋和生物累积特征进行对比分析,以揭示形态对微塑料时空分配和营养级累积的影响。

1 实验部分

1.1 中宇宙系统搭建与运行

为了更好地模拟河口潮间带的真实环境条件,本实验在中国科学院牟平海岸带环境研究站的室内模拟实验室进行。参照前期研究方法^[22],本研究构建了多营养级河口潮间带中宇宙系统(图1)。每个实验单元由两个60 cm×40 cm×40 cm的有机玻璃水箱组成,上方为潮汐储水箱,下方为生物观测箱,有效容积为96 L。系统使用自动控制模块模拟潮汐周期,每日高潮发生在10:00和22:00,低潮发生在04:00和16:00。造浪器用于产生轻柔水流,以模拟潮汐波动。光周期设定为16 h光照和8 h黑暗。采集并使用天然海水和表层沉积物(2~5 cm)。沉积物风干后过5 mm筛去除杂物,每个生物观测箱铺设约5 cm厚(约5 kg)的沉积物。为避免对系统造成扰动,海水需缓慢注入。系统稳定运行两周后,引入

实验生物。每个生物观测箱植入50株宽叶鳆草(*Zostera asiatica*)作为初级生产者,投放4只太平洋长牡蛎(*Crassostrea gigas*)作为滤食性双壳贝类,并加入2只肉食性软体动物脉红螺(*Rapana venosa*)和2尾捕食性鱼类许氏平鲉(*Sebastes schlegelii*)。所有生物在系统中适应14 d后开始微塑料暴露实验。实验期间关闭底部水净化装置,以防止颗粒物被截留。使用增氧机维持水中溶解氧水平。每两天更换10 L表层海水,以保持水质。使用多参数水质分析仪(YSI ProQuatro)每天测量水温、溶解氧、盐度和pH值。使用连续流动分析仪(QuAatro)测量营养盐(NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、P、Si)浓度。

1.2 上转换纳米颗粒标记微塑料的制备与表征

为了精确追踪微塑料在河口潮间带的归趋,本研究采用UCNPs标记法对微塑料进行标记。UCNPs(NaLuF_4 :20%Yb, 2%Er@ NaLuF_4)通过溶剂热法合成^[23]。纤维状聚丙烯腈(PAN)和球状聚苯乙烯(PS)微塑料均通过嵌入含镧(Lu)的UCNPs进行标记。UCNPs-PS用原位光聚合法制备^[24],将2 mL UCNPs的环己烷分散液以 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min,收集沉淀后分散于2 mL四氢呋喃(THF)中。将该分散液倒入20 mL玻璃瓶中,依次加入苯乙烯(2.1 g, 20 mmol)、链引发剂曙红Y(1.94 mg, $3\text{ }\mu\text{mol}$)和三乙醇胺(35.8 mg, 0.24 mmol)。密封玻璃瓶,匀速搅拌,并在980 nm近红外激发光($0.7\text{ W}/\text{cm}^2$)照射下反应12 h。

反应结束后, $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min,沉淀用1 mL无水乙醇重悬,并滴加5滴盐酸-乙醇溶液脱色。待分散液变为无色透明后,再次离心($10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min),所得产物用无水乙醇洗涤两次,最终将PS包覆的核壳结构UCNPs分散于2 mL蒸馏水中备用。UCNPs-PAN纤维制备过程参考相关研究^[25]。将制备的UCNPs与PAN粉末以质量比7:100混合,分散于N,N-二甲基甲酰胺中,经超声处理30 min,得到11%(w/v)的稀土标记静电纺丝液。将纺丝液注入配有23 G金属针头的5 mL注射器,以 $1\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 流速,在20 kV电压下进行静电纺丝,并由直径15 cm、转速 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的圆柱形收集器收集纳米纤维膜。整个纺丝过程于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度50%条件下完成。收集后的纤维膜在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥1 h,随后裁剪成长宽均一的条状,小块包埋于OCT包埋剂中并于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻。使用冷冻切片机以 $1\text{ }\mu\text{m}$ 步长精确切片,获得稀土标记的纤维段。将纤维段置于去离子水中常温磁力搅拌24 h去除包埋剂,之后依次通过 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜并用乙醇反复冲洗3次,确保样品洁净。用扫描电子显微镜(SEM, Regulus8100)观察颗粒形貌后用ImageJ软件统计粒径分布。用透射电镜(TEM, JEM-2100 Plus)确认UCNPs在塑料基体中的分布。用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet is50)验证聚合物化学结构。颗粒的表面电荷使用Zeta电位仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90)进行测定。基于UCNPs掺杂量、聚合物本征密度及 NaLuF_4 理论密度,采用质量分数混合模型 $\frac{1}{\rho_{\text{composite}}} = \frac{W_{\text{polymer}}}{\rho_{\text{polymer}}} + \frac{W_{\text{UCNPs}}}{\rho_{\text{UCNPs}}}$ (ρ 为密度, W 为质量分数),计算得到标记后UCNPs-PS和UCNPs-PAN的密度分别约为 $1.09\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。此外,标记微塑料的有效水合动力学直径采用动态光散射仪(DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS90)进行测定。

1.3 标记微塑料的Lu含量与稳定性

为了建立微塑料质量与Lu含量的定量关系,取不同质量(0、0.1、0.5、1、2 mg)的两种标记微塑料,经硝酸-硫酸(8:1,体积比,4.5 mL)混合酸消解后测定Lu含量,计算微塑料中Lu的平均含量。为了评估UCNPs标记微塑料的稳定性,将UCNPs-PAN和UCNPs-PS分别置于天然海水和模拟胃肠液中振荡30 d^[26-27]。在此期间,定期取样,转移至超滤管(Amicon Ultra-15,截留分子量10 kDa, Millipore,

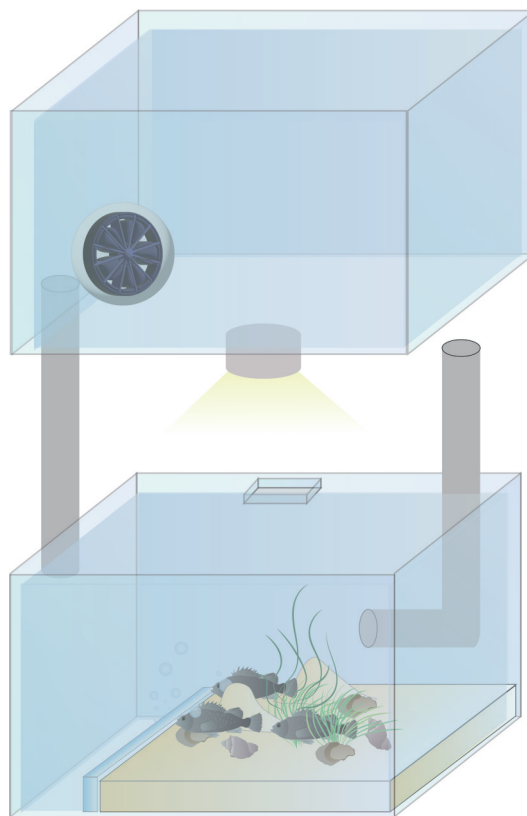


图1 模拟河口潮间带多营养级生态系统的中宇宙系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a mesocosm system simulating a multi-trophic estuarine intertidal ecosystem

爱尔兰)中,以 $5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min 。收集超滤液并加入 1% 优级纯硝酸(HNO_3)酸化后,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 5000, PerkinElmer)测定Lu含量,以计算泄漏率。

1.4 暴露实验设计

所有的中宇宙系统装置被随机分为3组,每组设置3个平行重复。第一组暴露 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UCNPs-PAN微塑料;第二组暴露 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UCNPs-PS微塑料,该浓度并非用于代表一般河口水体的平均污染水平,而是用于模拟重度污染河口或沉积环境中可能出现的高负荷暴露^[28];同时,该浓度也兼顾了UCNPs示踪体系在复杂基质中的检出限、背景干扰和质量平衡核算需求;第三组设为不添加微塑料的空白对照组。为了确保微塑料溶液的良好分散并避免团聚,在施加前将 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的UCNPs-PAN和UCNPs-PS分散液超声水浴 30 min 。随后将微塑料储备液分批次加入 10 L 玻璃烧杯中,每批次定容后充分搅拌混匀,重复操作直至配制得到总体积 60 L 的混合悬浊液;待全部悬浊液混合均匀后,缓慢转入各中宇宙系统并多次搅拌,以达到均匀分散的效果。本实验周期为 30 d ,在第 14 d 和第 30 d 采集海水和沉积物样品,其中海水分为表层海水和底层海水。在第 30 d 实验结束时,取出所有生物样品,清水冲洗后立即解剖分离目标组织:宽叶鳎草分为未附着生物膜叶片、附着生物膜叶片、根;太平洋长牡蛎取鳃、消化腺、性腺、闭壳肌、外套膜;脉红螺取鳃、食道腺、消化腺、腹足;许氏平鲷取鳃、肝脏、消化道、肌肉。分离后的组织样品于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。所有样品均在不扰动中宇宙系统的情况下采集。海水样品通过 25 mL 移液管浸入中宇宙系统中收集。在每个生物观察缸中的不同水层(表层水和底层水)的不同区域采集 15 mL 海水。在沉积物表面的不同区域采取5点取样法采集 $2\sim 3\text{ g}$ 底沙。采集后的水样和沉积物样品封装在 15 mL 聚丙烯离心管中,并于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻保存。生物样品使用不锈钢抄网从生物观察缸中收集,为避免中宇宙系统的交叉污染,在进入不同处理的中宇宙系统之前,要更换手套并彻底冲洗抄网、移液管和手。

1.5 样品消解与微塑料的定量分析

生物组织样品经冷冻干燥后称重,精准取样约 0.1 g ,置于消解罐中,加入 4.5 mL 硝酸-硫酸($8:1$,体积比)混合酸, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 后,升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续消解,直至溶液澄清(约剩 1 mL)。水样经 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤膜消解方法同生物组织。沉积物样品研磨过筛后,精确称取 0.1 g ,置于聚四氟乙烯消解罐中,加入 8 mL 硝酸-氢氟酸($5:3$,体积比)混合酸,按相同程序消解。消解液用 $1\%\text{ HNO}_3$ 定容至 10 mL ,采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定Lu浓度。鉴于本研究暴露周期为 30 d ,且微塑料主要沉降并富集于沉积物表层,本研究在质量平衡核算中以表层 0.5 cm 沉积物作为主要沉积汇进行计算。为保证定量分析结果的可靠性,每次测试均设置方法空白,结果显示空白基质中未检出目标元素。在仪器分析过程中,采用内标法实时校正仪器漂移与复杂环境基质带来的基体效应,内标元素为Rh或Re。采用Lu元素标准溶液建立ICP-MS定量曲线($r^2 > 0.999$),且连续测定的相对标准偏差(RSD)均小于 5.0% ,并结合预先计算的微塑料中的Lu含量进行换算。

通过ICP-MS测量海水、沉积物和生物体中Lu元素的含量后,基于两种微塑料中的Lu元素含量,精确计算各组分中微塑料的浓度。具体公式如下:

$$C_2 = C_1 - C_0 \quad (1)$$

$$C_3 = \frac{C_2 \times m_1}{m_2 \times 1\,000} \quad (2)$$

$$C_4 = aC_3 \quad (3)$$

其中, C_0 表示空白样品中稀土元素的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); C_1 表示样品中稀土元素的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); C_2 表示样品中扣除背景后稀土元素的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); C_3 表示各组分中扣除背景后稀土元素的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); a 表示微塑料中Lu的质量百分比; C_4 表示各组分中扣除背景后微塑料的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); m_1 表示样品定容质量(g); m_2 表示样品称量质量(g)。

$$\text{BCF} = \frac{C_e}{C_w} \quad (4)$$

其中, C_e 表示生物体中微塑料的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); C_w 表示水体中微塑料的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。该指数在实际操作中被定义为在特定时间点生物体中微塑料的浓度与测量时水体中微塑料浓度的比值^[29]。

由于海水密度接近 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，本文在计算 BCF 时将水相浓度近似换算为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，因此 BCF 作为无量纲指标进行比较。BCF 可以反映生物体对微塑料的富集能力。BCF 值越高，表明生物体对微塑料的富集能力越强。

1.6 时间门控荧光成像(TGI)

为直观示踪微塑料在组织中的原位分布，本研究采用 980 nm 近红外脉冲激光器作为激发光源。在每次激发-采集过程中，ICMOS 相机快门开启时间为 1 ms，并设置 1 μs 的时间延时，使其在激发散射光和生物样品自发荧光衰减后再开始采集发射信号，通过这种时间门控技术，可以有效滤除背景散射光和生物自发荧光，确保所采集的信号仅来源于稀土标记微塑料的特异性发射荧光。所有 TGI 成像实验均在 20 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下进行。所得 TGI 图像均采用 Fiji(ImageJ) 软件进行后续处理与伪彩色优化。

1.7 数据处理与统计分析

采用 Microsoft Excel 和 IBM SPSS Statistics 27.0.1 对数据进行记录和单因素方差分析，结果均以平均值 $\pm$ 标准差($n=3$)表示。采用邓肯检验评价不同样品之间的差异显著性，检验水平为 $p<0.05$ 。通过主效应检验分析生物组织和微塑料类型对浓度的影响。使用 Origin 2024 对所有图片进行绘制。

2 结果与讨论

2.1 河口潮间带中宇宙系统的稳定性与示踪剂可靠性评价

在 30 d 的暴露周期内，各中宇宙系统的理化参数与营养盐指标均维持在稳定状态，表明引入目标生物及微塑料暴露未对水体基础生境造成显著的胁迫扰动。水体溶解氧(DO)范围维持在 $6.95\sim7.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，磷酸盐、氨氮和硅酸盐质量浓度分别稳定在 $0.016\sim0.018 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.390\sim0.412 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.546\sim0.634 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。上述水质指标均处于典型河口区初级生产者与底栖动物生长的适宜区间，为后续生物累积数据的生态学代表性提供了保障^[30]。

粒径分析显示，合成的球形 UCNP_s-PS 直径约 195 nm，纤维状 UCNP_s-PAN 直径约 190 nm、长度约 3.5 μm ，长径比约 18.4。TEM 图像(图 2B、F)证实了稀土示踪元素 Lu 在两种聚合物基体中的有效掺杂。计算得出两种微塑料中 Lu 含量分别为 $22.5 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $52.3 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。Zeta 电位测量结果中，UCNP_s-PS 和 UCNP_s-PAN 的表面电位分别为 -32.83 mV 和 -10.87 mV 。DLS 测试表明，球形 UCNP_s-PS 的等效水合动力学直径为 272.3 nm，具有较好的分散性；纤维状 UCNP_s-PAN 的表观流体力学尺度约为 952.2 nm，说明高长径比纤维在液相中易受取向、缠结或异质团聚影响，形成较大的有效流体力学体积。需要指出的是，DLS 对非球形颗粒给出的是基于等效球模型的表观尺度，主要用于反映其在液相中的有效流体力学体积^[31]，而非真实几何直径。泄漏实验显示，两种标记微塑料在海水和模拟胃液中浸泡 30 d 后的 Lu 溶出率均 $<1\%$ (图 2D、H)，充分证实了 UCNP_s 标记微塑料在复杂介质中具有良好的化学稳定性，为基于 Lu 元素定量的微塑料物质平衡计算提供了可靠验证性。

2.2 颗粒形态对微塑料在环境介质中分配与归趋的影响

在水体-沉积物体系中，纤维状 PAN 和球形 PS 均表现出随时间向沉积物分配的趋势，沉积相含量($24.62\sim37.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)较水相高出近 3 个数量级，证实沉积物是河口微塑料最终的关键汇。然而，两者在迁移演化动力学上表现出显著的形态分化。PAN 在水体中未出现显著的垂直浓度梯度，且第 14 d 与第 30 d 的底层海水浓度无显著差异，稳定在约 $0.039 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。同时，其沉积物浓度在第 30 d 时达到 $(30.94\pm5.52 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ ，较第 14 d 显著增加 39.7%。这表明纤维状颗粒进入系统后迅速沉降到底部，并在沉积物中快速积累。球形 PS 则表现出在水体中逐渐衰减、向沉积物缓慢积累的特征。第 30 d 表层和底层海水中的 PS 浓度较第 14 d 分别显著下降了 32.7% 和 45.3%，其在沉积物中的富集增幅为 40.85%。值得注意的是，水体中 PS 的垂直分布随时间发生了显著改变，即第 14 d 时底层浓度高于表层，而第 30 d 时则演变为表层浓度高于底层浓度。这种由初期底层富集到后期表层聚集的转变，可能与 PS 颗粒表面生物膜的逐渐生长、颗粒密度(浮力)的微小变化、以及水体垂直混合程度的动态调节等因素协同作用有关^[32]。尽管 PS 较低的沉积通量限制了其向沉积物的迁移，但其悬浮能力延长了在水柱中的停留时间，增加了水生生物，尤其是悬浮滤食动物，对其接触和摄入的可能性。对理想球形颗粒而言，Stokes 定律表明沉降速度与颗粒有效半径平方及颗粒-流体密度差呈正相关；对于纤维状非球形颗粒，

其取向、长径比、缠结及异质团聚会进一步改变有效水合尺寸和阻力系数。综上,UCNPs-PAN 表现出的快速沉降并非单一形态因素造成,而是其较高实际密度(约 $1.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)与纤维形态衍生的有效流体力学尺度增大共同作用的结果。相比之下,UCNPs-PS 实际密度约 $1.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,较接近海水,且颗粒形态规则、分散性较好,因此更容易在水柱中保持悬浮。纤维状 PAN 比表面积更大、结构更复杂,更容易与 SPM 和 EPS 发生缠结和异质团聚,提高有效密度并加快沉降,最终在底栖环境中累积^[33]。

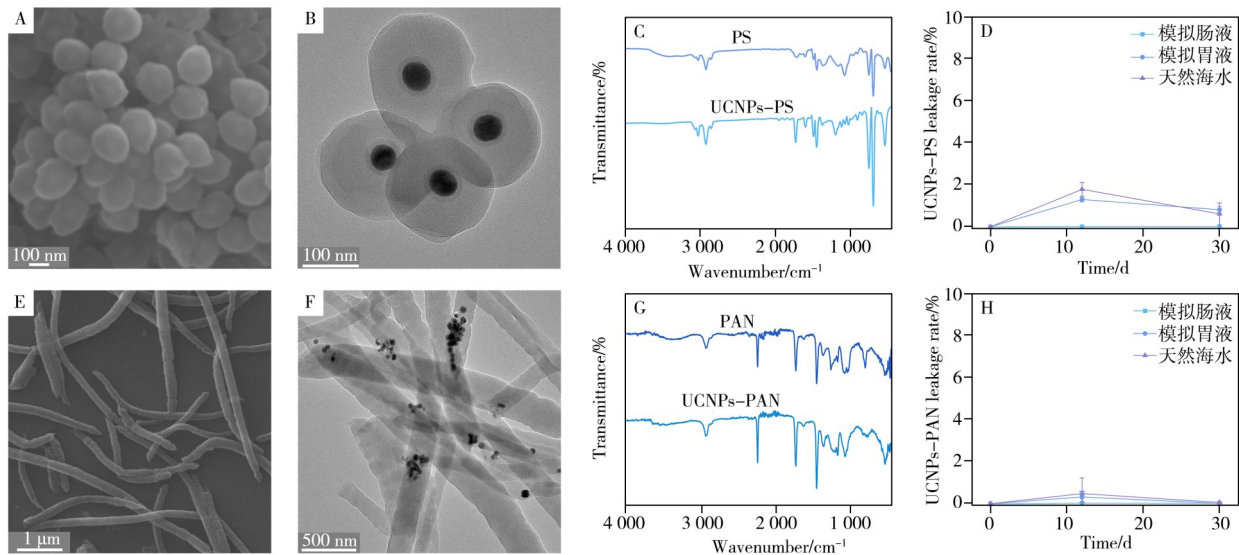


图 2 UCNPs 标记微塑料的形态表征与化学稳定性评价

Fig. 2 Morphological characterization and chemical stability evaluation of UCNPs-labeled microplastics

A. scanning electron microscopy (SEM) image of spherical UCNPs-PS, B. transmission electron microscopy (TEM) image of spherical UCNPs-PS, C. FTIR spectra of UCNPs-PS and unlabeled PS microplastics, D. leakage rates of lutetium (Lu) from UCNPs-PS in natural seawater, simulated gastric fluid, and simulated intestinal fluid over 30 days, E. SEM image of fibrous UCNPs-PAN, F. TEM image of fibrous UCNPs-PAN, G. FTIR spectra of UCNPs-PAN and unlabeled PAN microplastics, H. leakage rates of Lu from UCNPs-PAN in natural seawater, simulated gastric fluid, and simulated intestinal fluid over 30 days (A. 球形 UCNPs-PS 的扫描电子显微镜图像, B. 球形 UCNPs-PS 的透射电子显微镜图像, C. UCNPs-PS 与未标记 PS 微塑料的傅里叶变换红外光谱图, D. UCNPs-PS 在天然海水、模拟胃液和模拟肠液中 30 d 内 Lu 元素的泄漏率, E. 纤维状 UCNPs-PAN 的扫描电子显微镜图像, F. 纤维状 UCNPs-PAN 的透射电子显微镜图像, G. UCNPs-PAN 与未标记 PAN 微塑料的傅里叶变换红外光谱图, H. UCNPs-PAN 在天然海水、模拟胃液和模拟肠液中 30 d 内 Lu 元素的泄漏率)

2.3 典型潮间带生物对微塑料的富集与组织特异性响应

环境相分配的差异直接决定了不同生态位生物的微塑料暴露途径。主效应检验分析结果显示,微塑料的类型对生物组织内的积累浓度有显著影响 ($p < 0.01$)。在 30 d 的暴露期末,系统内 4 种典型底栖或潮间带生物的微塑料组织累积量呈现出显著的形态偏好与生理特异性(图 3)。

2.3.1 初级生产者: 宽叶鳗草对球形颗粒的超强捕集 宽叶鳗草作为潮间带重要的初级生产者,对球状 PS 展现出极高的捕集与固持效率,其各组织的累积浓度依次为:附着生物膜叶片>未附着生物膜叶片>根部。值得注意的是,附着生物膜的叶片中球状 PS 的富集含量高达 $(511.69 \pm 108.16) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (生物富集系数 BCF 达 11 449),是未附着生物膜叶片的 2.26 倍,且远高于纤维状 PAN ($(123.04 \pm 16.82) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。这主要归因于附生生物膜分泌的大量 EPS 构建的三维网状微环境,相较于容易在表面滑落或因流体剪切力脱落的纤维,尺寸适中的球形 PS 更容易嵌合进生物膜的孔隙中,并通过静电吸引与疏水作用实现稳定驻留^[34-35]。

2.3.2 滤食性贝类: 长牡蛎鳃丝对形态的选择性截留 太平洋长牡蛎作为典型的悬浮滤食者,其各组织(除闭壳肌外)均表现出对球状 PS 的显著富集偏好 ($p < 0.05$)。以消化腺为例,球状 PS 浓度 ($(15.26 \pm 1.12) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 是纤维状 PAN ($(7.28 \pm 0.70) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 2 倍以上。作为典型的悬浮滤食者,长牡蛎主要从水体中摄食。由于球形 PS 在水柱中的悬浮时间较长,其被滤食摄入的概率高于快速沉降的 PAN。与此同时,球形颗粒因形态规则,易通过贝类鳃丝纤毛的分选进入口部和消化系统;而纤维状颗粒则易被阻留于鳃部,难以被进一步摄入。

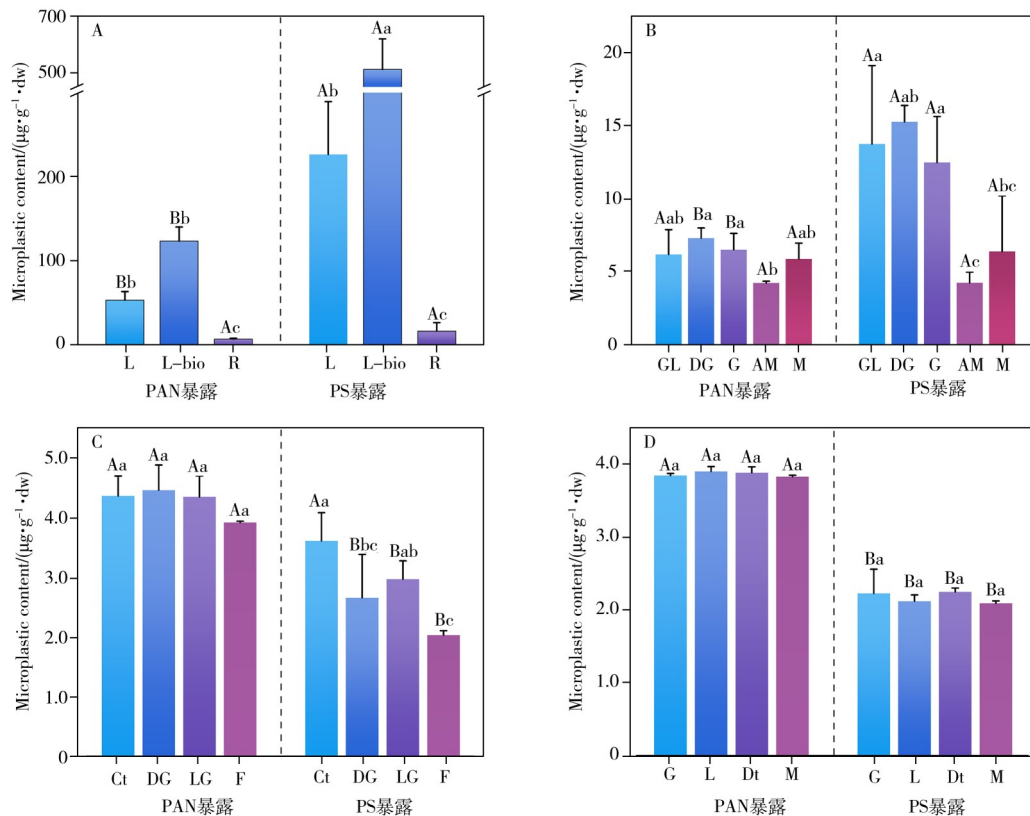


图3 暴露30 d后, 两种形态微塑料在不同营养级生物组织的特异性积累分布

Fig. 3 Tissue-specific accumulation burdens of PAN and PS microplastics in organisms of different trophic levels after 30 days of exposure

A. primary producer *Zostera asiatica* (L, biofilm-free leaves; L-bio, biofilmed leaves; R, root); B. filter-feeding bivalve *Crassostrea gigas* (GL, gill; DG, digestive gland; G, gonad; AM, adductor muscle; M, mantle); C. benthic carnivorous gastropod *Rapana venosa* (Ct, ctenidium; DG, digestive gland; LG, leiblein gland; F, foot); D. demersal fish *Sebastes schlegelii* (G, gill; L, liver; Dt, digestive tract; M, muscle); data are presented as mean $\pm$ SD ($n=3$); different uppercase letters indicate statistically significant differences between microplastic treatments ($p<0.05$); different lowercase letters indicate statistically significant differences among different tissues ($p<0.05$) (A. 初级生产者宽叶鳃草 (L, 未附着生物膜叶片; L-bio, 附着生物膜叶片; R, 根); B. 滤食性双壳类太平洋长牡蛎 (GL, 鳃; DG, 消化腺; G, 性腺; AM, 闭壳肌; M, 外套膜); C. 底栖肉食性腹足类脉红螺 (Ct, 鳃; DG, 消化腺; LG, 食道腺; F, 足); D. 底层鱼类许氏平鲈 (G, 鳃; L, 肝脏; Dt, 消化道; M, 肌肉); 数据表示为平均值 $\pm$ 标准差 ($n=3$); 不同大写字母表示微塑料处理的统计学显著性差异 ($p<0.05$); 不同小写字母表示不同组织之间的统计学显著性差异 ($p<0.05$))

2.3.3 底栖捕食者：脉红螺与许氏平鲈对纤维颗粒的滞留 与初级生产者和滤食性生物不同，肉食性底栖脉红螺和底层鱼类许氏平鲈均对纤维状PAN表现出更高的富集倾向。脉红螺体内微塑料在消化腺等代谢相关组织中的含量高于腹足等运动组织，其消化腺内PAN的含量为 $(4.47\pm0.42) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这与其底栖生态位所对应的环境暴露特征密切相关，即沉积物中PAN浓度较高，同时也与脉红螺通过齿舌刮食摄取食物的方式有关。高长径比的纤维极易缠绕并附着在齿舌表面随猎物残骸进入消化道；其在消化系统中的通过速度缓慢且滞留时间较长，可能表现出明显的积累效应而非随排泄过程快速排出^[36]。类似地，底层的许氏平鲈同样在肝脏中累积了较高浓度的纤维PAN ($(3.90\pm0.07) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。TGI结果(图4)进一步直观证实了纤维状PAN在脉红螺消化腺中的特异性富集与空间分布。明场图像(图4A)清晰展示了消化盲管及周围间质的微观组织结构；暗场图像(图4B)在980 nm近红外激光激发下，于消化腺组织间隙区域呈现显著的荧光信号，表明UCNPs标记的纤维状微塑料在这些部位特异性聚集；叠加场图像(图4C)将明场与暗场信号融合，进一步确认了纤维状微塑料在代谢组织中的微观分布与滞留位置。该成像结果与ICP-MS定量数据保持一致，表明高长径比纤维微塑料在底栖捕食者代谢器官中具有更强的滞留潜力，突显了其在生物体内的长期生态风险。

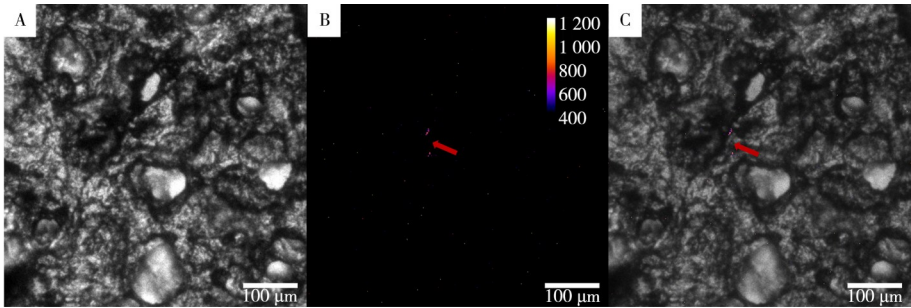


图 4 暴露 30 d 后, 脉红螺(*Rapana venosa*)消化腺组织中纤维状 PAN 微塑料的 TGI 荧光成像及空间分布
Fig. 4 TGI fluorescence imaging and spatial distribution of fibrous PAN microplastics in the digestive gland of *Rapana venosa* after 30 days of exposure

A. bright-field image showing the microstructural organization of digestive tubules and surrounding interstitium; B. dark-field image showing the fluorescence signal(pseudo-color) of UCNPs-labeled fibrous PAN microplastics under 980 nm near-infrared laser excitation; C. merged image of bright-field and dark-field, confirming the predominant distribution of fibrous microplastics within the interstitial spaces of the digestive gland; scale bar=100 μm (A. 明场图像, 显示消化盲管及周围间质的微观组织结构; B. 暗场图像, 在 980 nm 近红外激光激发下显示 UCNPs 标记的纤维状 PAN 微塑料的荧光信号(伪彩色); C. 明场与暗场图像叠加, 确认纤维状微塑料在消化腺组织间隙中的主要分布; 标尺=100 μm)

2. 4 物质平衡与生态风险启示

为评估河口生态系统的源汇特征, 本研究对 30 d 暴露后的中宇宙系统进行微塑料的全面质量平衡核算(表 1、表 2)。结果显示, 纤维状 PAN 和球状 PS 的系统回收率分别约为 81. 6% 和 85. 0%(未回收部分主要归因于水箱器壁的物理吸附、生物体表面黏液及采样损耗)。

物质平衡核算结果明确指出, 超过 75% 的系统内微塑料被封存于沉积物中, 证实环境沉积物是河口微塑料的首要风险区。但在生物体内, 微塑料的形态显著影响暴露风险路径: 宽叶鳎草对系统内球形 PS 的分配比例达 3. 93%(是 PAN 的 10. 3 倍), 这表明海草床对球形微塑料具有明显的拦截作用, 能够改变其在水体中的分配格局, 降低滤食性生物对水相球形微塑料的直接暴露。相较之下, 纤维状微塑料在底栖动物体内更易富集且更难清除。考虑到脉红螺和许氏平鲉处于潮间带食物网较高营养级, 纤维微塑料在其消化和代谢器官中的积累, 表明其可能具有更高的食物链传递风险。现有基于球形标准微塑料的暴露模型, 可能低估了纤维状微塑料在底栖环境中的迁移与累积效应, 因此未来风险评估应充分纳入形态因素。最后, 需指出本研究的局限性。封闭的中宇宙系统限制了水体的平流运输。在真实的开放河口, 强烈的潮汐与海流可能会加速水相中 PS 向远海的扩散, 降低本地水体负荷。但对于具有高实际密度和易缠结特性的 PAN 纤维, 受重力和絮凝沉降的主导, 潮间带底质依旧是其最核心的汇区。本模拟实验采用原始微塑料以控制基准变量, 未纳入野外自然老化过程。自然老化引起的微塑料比表面积和表面电荷的变化, 可能进一步调控其环境行为与毒性效应。

表 1 暴露 30 d 后, 球形 PS 和纤维状 PAN 微塑料在中宇宙系统各相的分配比例

	PAN content/mg	Percentage in PAN/%	PS content/mg	Percentage in PS/%
表层海水	1. 15±0. 00	1. 92±0. 01	1. 38±0. 40	2. 30±0. 67
底层海水	1. 16±0. 00	1. 94±0. 00	1. 30±0. 30	2. 17±0. 50
水体小计	2. 31±0. 01	3. 86±0. 01	2. 68±0. 70	4. 47±1. 17
沉积物	46. 42±8. 28	77. 36±13. 81	45. 93±9. 06	76. 54±15. 09
宽叶鳎草	0. 23±0. 16	0. 38±0. 26	2. 36±0. 68	3. 93±1. 14
太平洋长牡蛎	0. 01±0. 00	0. 01±0. 00	0. 03±0. 03	0. 04±0. 05
脉红螺	0. 01±0. 00	0. 01±0. 00	0. 00±0. 00	0. 01±0. 00
许氏平鲉	0. 01±0. 00	0. 02±0. 00	0. 01±0. 00	0. 01±0. 00
动物体小计	0. 03±0. 00	0. 04±0. 00	0. 04±0. 03	0. 06±0. 05

表 2 暴露 30 d 后, 球形 PS 和纤维状 PAN 微塑料在不同生物组织中的 BCF

Specie	Tissue	PAN-BCF	PS-BCF
宽叶鳎草	未附着生物膜叶片	1 365±267	5 063±1 408
	附着生物膜叶片	3 190±436	11 449±2 420

(续表 2)

Specie	Tissue	PAN-BCF	PS-BCF
太平洋长牡蛎	根	162±28	355±225
	鳃	160±44	307±120
	消化腺	189±18	341±25
	性腺	168±29	279±71
	闭壳肌	109±3	94±17
	外套膜	152±28	142±85
脉红螺	鳃	113±9	81±11
	消化腺	116±11	60±16
	食道腺	113±9	67±7
	腹足	102±1	46±2
许氏平鲉	鳃	100±1	50±7
	肝脏	101±2	48±2
	消化道	101±2	50±1
	肌肉	99±1	47±1

3 结 论

本研究利用 UCNP_s 示踪技术，在多营养级河口潮间带中宇宙系统中揭示了微塑料多重物理特性对其环境归趋和生物富集的影响。结果表明，微塑料的物理特征(密度、形态)协同驱动了其在河口生态系统中的分配格局和暴露途径。纤维状微塑料更易通过异质团聚和快速沉降进入沉积物并在底质中累积，而球形微塑料则因悬浮时间较长，更多滞留于水体中。形态差异进一步导致不同营养级生物表现出不同的富集偏好：宽叶鳆草和太平洋长牡蛎对球形微塑料富集较高，而脉红螺和许氏平鲉更易摄入沉积相中的纤维状微塑料。现有基于标准球形颗粒的暴露模型，可能低估了纤维状微塑料在底栖环境中的迁移和生态风险。未来河口微塑料风险评估应充分考虑形态因素，以提升对非球形微塑料环境行为和毒理效应的预测能力。此外，本研究作为基础模拟探讨，未纳入自然老化过程对微塑料表面理化性质的影响，老化微塑料的环境行为演变有待未来进一步深化。本研究为推动微塑料污染的科学评估和精准管理提供了关键的理论依据和数据支持。

参考文献：

[1] Walker T R, Fequet L. *Trends Anal. Chem.*, **2023**, 160: 116984.

[2] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, Siegler T R, Perryman M, Andrady A, Narayan R, Law K L. *Science*, **2015**, 347 (6223): 768–771.

[3] Auta H S, Emenike C U, Fauziah S H. *Environ. Int.*, **2017**, 102: 165–176.

[4] Cózar A, Echevarría F, González-Gordillo J I, Irigoien X, Úbeda B, Hernández-León S, Palma A T, Navarro S, García-de-Lomas J, Ruiz A, Fernández-de-Puelles M L, Duarte C M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, 111(28): 10239–10244.

[5] Karkanorachaki K, Syranidou E, Kalogerakis N. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 793: 148526.

[6] Kim S K, Kim J S, Kim S Y, Song N S, La H S, Yang E J. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(27): eadd2348.

[7] Di X X, Sun T, Hu M, Wang D W, Zhang H. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 487: 137134.

[8] Xu L L, Cao L, Huang W, Liu J H, Dou S Z. *Environ. Pollut.*, **2021**, 278: 116874.

[9] Johnson W P. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2025**, 12(10): 1287–1293.

[10] Rozman U, Kalčíková G. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 424: 127529.

[11] Liu J, Zhang Z C, Li X, Zhu L F, Jiang H. *J. Lake Sci.* (刘洁, 张智超, 李霞, 朱丽帆, 蒋晖. 湖泊科学), **2025**, 37(1): 149–158.

[12] Ji Y F, Cao L, Gao Y, Huo Z Y, Leng Z Q, Chen Q, Ding Z T, Xiong Y. *J. Contam. Hydrol.*, **2026**, 277: 104854.

[13] Choi C E, Zhang J Q, Liang Z Y. *Water Res.*, **2022**, 218: 118476.

[14] Dittmar S, Ruhl A S, Altmann K, Jekel M. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(14): 6359–6369.

[15] Qian S T, Qiao X Y, Zhang W M, Yu Z J, Dong S N, Feng J G. *Water Res.*, **2024**, 249: 121001.

[16] Langenfeld D, Bucci K, Veneruzzo C, McNamee R, Gao G, Rochman C M, Rennie M D, Hoffman M J, Orihel D M, Provencher J F, Higgins S N, Paterson M J. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58: 19419–19428.

[17] Estrada-Stabilito A Y, Morales-Duarte K Y, Rodríguez-Amaranto C D, Ramírez-Orozco D L, Gómez-Lemos L A. *Hydrobiologia*, **2026**, <https://doi.org/10.1007/s10750-026-06155-6>.

[18] Frydkjær C K, Iversen N, Roslev P. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2017**, 99(6): 655–661.

[19] Qiao R X, Deng Y F, Zhang S H, Wolosker M B, Zhu Q D, Ren H Q, Zhang Y. *Chemosphere*, **2019**, 236: 124334.

- [20] Luo Y M, Li L Z, Feng Y D, Li R J, Yang J, Peijnenburg W J G M, Tu C. *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, 17(4): 424–431.
- [21] Liu Z J, Tu C, Feng K, Yang J, Ma S Q, Zhang J, Liu Y, Ma Y N, Luo Y M. *Acta Pedol. Sin.* (刘子健, 涂晨, 丰凯, 杨杰, 马世琦, 张杰, 刘颖, 马旖旎, 骆永明. 土壤学报), **2025**, 63(2): 351–366.
- [22] Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Qingdao University. China Patent(中国科学院烟台海岸带研究所, 青岛大学. 中国专利), 202323328828.3. [2024–07–02].
- [23] Zhu X J, Li J C, Qiu X C, Liu Y, Feng W, Li F Y. *Nat. Commun.*, **2018**, 9: 2176.
- [24] Kamimura M, Yano Y, Kuraoka S, Suyari S, Ube T, Wortmann L, Soga K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2017**, 30(3): 265–270.
- [25] Logan M K, Irvin S D, Enfrin M, Arafat H, Dumée L F, Gibert Y. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(5): 110727.
- [26] Mohamed Nor N H, Koelmans A A. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(4): 1874–1883.
- [27] Shao Z W, Su J N, Dong J W, Liang M T, Xiao J, Liu J D, Zeng Q Y, Li Y T, Huang W L, Chen C Y. *Environ. Int.*, **2022**, 170: 107628.
- [28] Das B C, Ramanan P A, Gorakh S S, Pillai D, Vattiringal Jayadrathan R K V. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 458: 131916.
- [29] Liu Y Q, Qiu X C, Xu X N, Takai Y, Ogawa H, Shimasaki Y, Oshima Y. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2021**, 212: 112007.
- [30] Bianchini A, Fukushima L M, Grillo A C, Inagaki K Y, Souza J A, Bechara L S, Destri G, Picolotto V A P, Vidal T J, Araújo A L, Fonseca J S, Calderon E N, Salvi K P, Lacerda C H F, Costa P G, Mies M. *MethodsX*, **2024**, 13: 102949.
- [31] Wang X J, Bolan N, Tsang D C W, Sarkar B, Bradney L, Li Y. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 402: 123496.
- [32] Semcesen P O, Wells M G. *Mar. Pollut. Bull.*, **2021**, 170: 112573.
- [33] Parrella F, Brizzolara S, Holzner M, Mitrano D M. *Nat. Water*, **2024**, 2(6): 541–552.
- [34] Xiao Y, Wiesner M R. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(5): 2246–2253.
- [35] Ge Z M, Lu X X. *Environ. Pollut.*, **2023**, 338: 122691.
- [36] Ciucă A M, Barbeș L, Pantea E D, Harcotă G E, Danilov C S, Filimon A, Stoica E. *Sustainability*, **2025**, 17(24): 11006.

(责任编辑: 盛文彦)