

Doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2019.134

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



环境介质中微塑料的处理与检测方法研究进展

顾伟康, 杨国峰, 刘艺, 毛羽丰, 李宏, 艾海男, 何强

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:微塑料作为一种新兴污染物,由于尺寸小、使用量大、处置不当以及在环境中难以被彻底降解等特性而在生态系统中广泛分布,近年来,海洋和淡水环境中的微塑料污染成为日益关注的全球热点问题。研究这种新型污染物的首要问题是将微塑料从复杂的环境介质中分离鉴定出来。目前已有各种微塑料检测分析流程,但为使不同研究结果间具有可比性,亟需统一、标准的微塑料分离提取和鉴别定量方法。在系统综述常见且可靠的分离提取步骤(如密度分离、筛分、过滤、消解)、鉴别定性方法(如热分析和光谱分析)、统计定量方法(如目检统计、荧光分析和热分析)的基础上,提出对微塑料检测分析方法的研究展望。结合光谱分析的染色荧光法在快速、准确地评估环境中微塑料污染方面具有广阔的应用前景。

关键词:微塑料;检测方法;分离提取;鉴别定性;统计定量

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2020)01-0135-09

Treatment and detection methods of microplastics from environmental media: A review

Gu Weikang, Yang Guofeng, Liu Yi, Mao Yufeng, Li Hong, Ai Hainan, He Qiang

(Key Laboratory of Ecological Environment in the Three Gorges Reservoir Area of the Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: As one kind of emerging contaminants, high abundance of microplastics have been identified in ecosystems due to their small size, increasing plastic production, extensive usage, poor waste management, and minimal biological degradation. Therefore, microplastic pollution in the marine and freshwater environment has become a global hot issue in recent years. The most important problem while conducting research on microplastics is to distinguish pollutants from complex environmental media. At present, there are abundant strategies for detection and analysis of microplastics, however, in order to make results comparable, it is urgent to seek unified and standardized separation, extraction, identification and quantification methods for microplastics. Based on a systematic review of common and reliable separation and extraction procedures including density separation, screening, filtration and digestion, elaborating qualitative identification methods such as thermal analysis, spectral analysis and presenting statistical quantification methods such as visual inspection of statistical, fluorescence analysis and thermal

收稿日期:2019-01-14

基金项目:国家自然科学基金(51779020、51609024)

作者简介:顾伟康(1994-),男,主要从事山地城市水体污染控制与修复研究,E-mail:280677106@qq.com。

何强(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:hq0980@126.com。

Received:2019-01-14

Foundation items:National Natural Science Foundation of China (No. 51779020, 51609024)

Author brief:Gu Weikang (1994-), main research interests: water pollution control and restoration in mountainous cities, E-mail: 280677106@qq.com.

He Qiang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: hq0980@126.com.

analysis, the research prospects of microplastics detection and analysis methods are put forward. Staining fluorescence combined with spectral analysis has broad application prospects in quickly and accurately assessing microplastic contamination in the environment.

Keywords: microplastics; detection method; extraction and separation; qualitative identification; statistical quantification

微塑料通常是指粒径小于 5 mm、人工合成的一种新型污染物,其在缓慢降解过程中会逐渐释放人工添加剂^[1]。由于粒径小、疏水性强,微塑料易附着环境中有机污染物和微生物形成复合型污染物,在被水生生物摄食后,其毒性会在食物链中传递和富集^[2-5],从而对水生生态系统,甚至人类健康造成危害,所以,近年来愈发受到研究人员的关注。中国科研人员陆续对不同环境介质中的微塑料展开调查,其中,太湖表层水体样品中检测到的微塑料丰度最高达到 6.8×10^6 个/ km^2 ,是世界淡水湖泊中已发现的最高水平,沉积物中微塑料丰度最高达到 234.6 个/kg 干重^[6]。由此可见,中国作为塑料生产和消费大国,微塑料污染问题较为严峻。

微塑料按照来源通常分为原生微塑料和次生微塑料。不少西方发达国家已出台相关法规,禁止塑料微珠这一常见原生微塑料在个人护理用品中的使用。虽然,中国目前暂未出台专门管控微塑料污染的法律法规,但早在 1995 年颁布的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》就涉及了塑料垃圾污染问题。2001 年“禁塑令”和 2007 年“限塑令”分别对一次性发泡塑料餐具和塑料购物袋的生产使用作出规定。中国部分地区,如海南省,正分种类、分阶段逐步禁止塑料袋、塑料餐具、农用地膜、快递包装等领域的一次性不可降解塑料制品生产、销售和使用。目前,中国正大力推进城市垃圾分类管理,不断加强固体废弃物和垃圾处置,完善应对塑料垃圾污染的修法和立法工作,这些政策有助于减轻中国塑料垃圾污染现状,也为微塑料污染提供了管控思路。

荷兰 The Ocean Cleanup 的 System 001 清洁系统是国际上现有海洋塑料垃圾收集治理技术的代表之一,据称该被动漂移系统能利用水流和波浪自动捕获漂浮在海洋表面的塑料垃圾,但清洁效果仍待检验;对于河流而言,在河道中治理是目前国际公认的有效治理方式^[7]。中国一些学者考虑借鉴流域面源污染防控方法治理微塑料污染,对悬浮颗粒物有较好拦截作用的人工湿地、滞留塘、生态缓冲带可能同样适用于微塑料污染的防治^[8];筛选具有高效降解微塑料功能的生物酶与功能微生物也是科学家不断努力的方向之一^[9],有学者研究锚定肽与聚合物降解酶融合,直接在悬浮液中靶向特定的微塑料聚合物,以提升微塑料的降解去除速率^[10]。这些技术分别在实际应用和理论探究中做出了有益的尝

试,为今后微塑料的处理处置研究提供思路。

有关微塑料在水体中的丰度和分布的研究必须以完整、有效的分离、提取、鉴别、定量方法为基础,但目前仍缺少标准化的样品采集和处理程序以使微塑料调查结果的可比性最大化。笔者总结文献中微塑料的分离提取、鉴别定性和统计定量方法,旨在为形成标准、统一的微塑料检测分析流程提供思路。

1 微塑料的分离提取

1.1 密度分离

密度分离的本质目的是将轻质易漂浮的微塑料和重质、易沉降的杂质分离出来。对于工业中大量生产、生活中普遍使用的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等塑料,其密度均小于 1 g/cm^3 ,易漂浮或悬浮于水中,选择拖网法^[11-17]即可在采样阶段分离出表层水体中的微塑料。在实验室进行的密度分离主要针对沉积物样品和中下层水样品,这些样品中的微塑料密度一般大于 1.0 g/cm^3 ,如常见的聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等,其在水体无扰动的条件下会缓慢沉降,所以,需要借助密度较高的浮选液使砂等沉积物沉降到底部,密度较低的物质(含微塑料)悬浮在溶液或漂浮在溶液表面,随后,通过过滤上清液分离出微塑料。

浮选液选择是密度分离过程的核心因素。由于大多数微塑料密度在 $0.8 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 范围内^[18],理论上选择密度比 1.4 g/cm^3 略大的浮选液即可使绝大多数微塑料漂浮。目前,浮选液的种类有饱和 NaCl、NaI、 ZnCl_2 、 CaCl_2 和多钨酸钠(SPT, $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液,各溶液常用密度如表 1 所示。其中,NaCl 因为价廉易得且绿色无毒的特性^[19],在微塑料分离中被大量使用,并且已是欧洲海洋框架战略指南(MSFD)中推荐的浮选剂。其他浮选剂虽然分离效率更高,但因为价格昂贵(SPT、NaI 等)或者可能会造成环境风险(ZnCl_2 等)而只在少数研究中采用^[18]。一些研究从经济和环境角度出发,建议对密度分离后的浮选剂进行回收与重复利用^[20],这有助于微塑料密度分离方法的推广使用。

密度分离在不同研究中的具体操作过程也有一定差别。一些研究使用实验室常用的玻璃器皿进行搅拌/摇晃混匀、静置沉淀、分离上清液,另一些研究则采用专门设计的实验装置,通过优化流态^[21-23]、甚

至增加气浮选择^[20, 24]的方式提高微塑料的回收率。

表 1 常用分离溶液密度

Table1 Density of different kinds of solution commonly used

浮选剂种类	常用溶液密度/(g·cm ⁻³)
NaCl	1.2
CaCl ₂	1.3
SPT	1.4
ZnCl ₂	1.6
NaI	1.8

1.2 过滤和筛分

过滤和筛分本质上都是将微塑料从液相中分离出来。两种操作的对象可以是密度分离后带有微塑料的上清液,也可以是水样或者拖网采集后带有微塑料的冲洗液。两种操作的不同点主要在于,前者借助真空泵将微塑料抽滤到滤膜上^[6],后者直接重力过滤到不同孔径筛网上^[12]。与筛网相比,滤膜的孔径往往更小,更有利于置于显微镜下目检统计小尺寸的微塑料。目前,针对微塑料尺寸分布的研究大多采用筛网筛分,原因在于,与滤膜相比筛网的孔径分布范围更广,小至几十 μm,大至 5 mm,并且不同筛网可按孔径由大至小堆叠放置,可以针对大部分尺寸微塑料一次性进行粒径分级。

由于滤膜孔径一般小至微米级,因此,选择滤膜的孔径一般决定研究的微塑料尺寸下限,通常选择孔径 1 μm 左右的滤膜。滤膜材质对于微塑料的分离提取过程亦有重要影响,材质不同、膜的制作方式有差别,对微塑料颗粒的截留方式和效率也会不同,研究中通常使用的有醋酸纤维滤膜、硝酸纤维滤膜^[25]、玻璃纤维滤膜^[26]等水系膜。滤膜直径一般为 47、25 μm 以方便后续目检观察。为了使液相中微塑料完全过滤到滤膜上,需要在转移过程中尽量润洗容器壁以减少残留。筛分使用的筛网孔径决定了研究中的粒径分布范围。大多数研究中,通过使用 5、1、0.5 mm 孔径的筛网确定微塑料尺寸上限,并分离出易肉眼观测的微塑料。

1.3 消解

消解的目的是去除干扰微塑料鉴别的有机杂质。因此,如果研究生物组织、污水处理厂污水、污泥样品中的微塑料,就需要消解样品。消解主要采用两种方法:化学消解和酶消解。由于 H₂O₂ 成分简单,对常见人工合成聚合物的影响很小,所以,化学消解通常使用 30% H₂O₂ 溶液。也有研究将双氧水与强酸如 H₂SO₄^[26-27]、HNO₃ 等溶液混合,与 Fe²⁺^[11-12, 28-29] 等催化剂混合以增强氧化消解的效果,但有些聚合物如聚苯乙烯和尼龙对 pH 敏感,在 HNO₃ 溶液中会发生溶化消失的现象。为避免无机

强酸高温消解过程对微塑料物理化学特性的改变,Steve 等^[30] 建议使用 8.25% NaClO 溶液氧化消解,同时兼有对样品消毒的作用。中国学者^[31] 研究也发现 KOH 消解法是一种合适的生物样品中微塑料的提取方法。在利用荧光强度对微塑料定量时,H₂O₂ 消解和碱消解对微塑料荧光强度影响较小,其中,KOH 消解法(100 g/L,60 ℃)对聚苯乙烯微球的荧光强度和表面形态影响最小。酶消解^[15] 大多使用脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、壳聚糖酶、纤维素酶等来降解附着在微塑料上的生物有机质。酶消解法一般用于提取生物组织或生物质含量较高样品中的微塑料。

最近,有关微塑料的荧光鉴别法逐渐引发关注。例如,由于塑料和脂类、甲壳素或木质素等生物质被尼罗红染色后都会散发荧光,所以,染色前有机杂质消解直接影响微塑料的荧光成像效果^[32]。但是,如果研究对象不仅是微塑料本身,还有微塑料表面的有机性附着物质就不可消解,以免破坏微塑料和附着物之间的关系。一般消解时间越长、消解温度越高,消解的效果越好,但消解的温度过高会破坏微塑料的官能团结构,影响后续仪器鉴别。所以,一定要结合研究目的、研究对象,在合适的实验条件下审慎使用消解法处理微塑料。

1.4 干燥

作为微塑料实验室内分离提取的辅助步骤,干燥的对象主要是沉积物和过滤后的滤膜。因为不同环境样品中沉积物的含水率不一,若以沉积物湿重为单位计算微塑料丰度,结果会失去可比性,所以,宜低温干燥沉积物至恒重。烘干滤膜主要为减少水分对检测的干扰,例如,在进行红外测定前,需要对样品进行干燥。

2 微塑料的鉴别

分离提取的微塑料通常被截留在滤膜或者筛网上,肉眼或者借助体式显微镜观察颗粒颜色、形态、尺寸等物理特征可人为初步判定其是否为微塑料,但如果要提出科学、可靠、直接的鉴别结果,必须通过热分析法或者光谱分析法判定高聚物的化学组分,以判断颗粒性质。

2.1 热分析法

热分析法是在程控温度条件下测量微塑料的物理性质与温度关系,利用聚合物特征热谱图对微塑料组分种类进行鉴别的一种分析技术,在聚合物材料研究领域有着广泛应用,也是对聚合物进行剖析鉴定的一种有效辅助方法。由于分析时间相对较短,热分析法一般可用于样品的初步筛选、快速搜索污染物质类型、评估微塑料污染程度等方面。但高温条件会破坏样品而无法获取尺寸、形态、颜色等其他信息,给微塑料源分析带来困难,所以,在微塑料

鉴别定性研究中应用较少。

热分析方法常采用裂解气相色谱/质谱联用(Pyr-GC/MS)^[33]、结合热重分析/固相萃取联用(TGA-SPE)和热解吸气相色谱/质谱联用(TDS-GC/MS)的热萃取解吸气相色谱/质谱联用(TED-GC/MS)^[34-36]、热成像差示扫描量热法(TGA-DSC)等。周倩等^[37]使用Pyr-GC/MS技术不仅鉴定出微塑料聚合物类型,还证实了微塑料表面含氧物质的存在。另一些研究通过燃烧样品或者有机溶剂溶解后的信息来判别微塑料的组分。加压液体提取法(Pressurized Fluid Extraction, PFE)通过使用在亚临界温度和一定压力条件下的溶剂,将从固体材料中释放的半挥发性有机物重新溶解,以此对微塑料中的组分进行鉴别^[38]。

2.2 光谱分析法

光谱分析法可以鉴别聚合物的组分种类,并且可反映微塑料尺寸分布、观察微塑料表面降解老化程度。光谱分析法不会对样品产生损坏,但分析过程耗时费力。

常见的光谱分析法如傅里叶变换红外光谱

(FT-IR)、拉曼光谱法和扫描电子显微镜-X射线能量色散光谱分析法(SEM-EDS)等,由于无需破坏样品,可在使用较少样品量的条件下实现微塑料的多参数分析^[39],因而在现有研究中被广泛采用。前两种光谱分析法,可以通过检测分子振动频率鉴别分子官能团或骨架的方式判断微塑料的组分,扫描电镜-能谱仪则可以观测微塑料表面形貌、鉴定微塑料表面成分^[40-41]。要注意的是这些检测方法一般用于较为清洁的样品,所以,很有必要对环境中微塑料样品进行预处理。

由于很多研究需要鉴别定性小尺寸微塑料,所以,联用显微镜的光谱分析如显微傅里叶红外光谱(micro-FT-IR)和显微拉曼光谱(micro-Raman)在微塑料检测中最为常用,这两种光谱分析法互为补充^[42],其比较汇总于表2中。傅里叶红外光谱有3种操作模式:透射模式、反射模式和衰减全反射模式^[43-44],其中,衰减全反射模式(ATR)能提供最稳定的表面光谱信息,透射模式和反射模式可以与显微镜联用。不同模式应根据具体研究目的和实验要求择优选取。

表 2 常用光谱分析法比较

Table 2 Comparison of common spectral analyses

检测方法	简介	优点	缺点	适用范围
显微-傅里叶变换红外光谱	检测光的吸收。通过检测化学键、官能团的振动吸收,分析样品类型	已可以实现激光自动对焦 ^[45-46] ;不受荧光的强干扰;颜料/色素微粒不会干扰;红外光谱的标准数据库更丰富。	空间分辨率不够高(约 20 μm);对水敏感,检测前须 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干;透射模式不易检测暗/不透明颗粒;虽然可以实现自动对焦,但仍耗时费力。	适合鉴别较大的微塑料($\geq 20 \mu\text{m}$);适合鉴别含有强极性基团的微塑料
显微-拉曼光谱	检测光的散射。通过激光激活分子振动,测量分子结构	空间分辨率高(约 1 μm);对水不敏感,可直接检测,无需干燥;易分析暗/不透明颗粒;无须投加试剂且不破坏样品。	激光自动对焦实现困难;拉曼信号弱,难测量低浓度物质;荧光背景干扰,信号易被荧光掩盖;颜料/色素微粒会干扰,掩盖聚合物基底的拉曼信号;对背底平整度要求较高。	适合鉴别纤维等较小的微塑料($\geq 1 \mu\text{m}$)以及微量添加剂;适合鉴别含有非极性或弱极性基团的微塑料

通过光谱分析法得出的光谱图因物质分子结构存在差异,会呈现不同特征峰的位置、数目、强度和峰宽等信息,通过这些信息推断样品中存在的基团,继而进行光谱定性和结构分析。更为精确、快速的组分分析方式是在设定一定匹配因子阈值的条件下,将样品光谱与标准的聚合物光谱数据库进行比较^[13, 25-26, 47-50],大于阈值的样品即被确认为参考匹配种类的微塑料。

目前,高光谱成像技术由于其高效性开始被一些研究人员应用于微塑料检测^[51-52]。高光谱成像包含了从可见光到红外的数以百计的窄光谱带以及数以万计的空间像素,因此,可根据每个空间像素的光谱信息来识别微塑料的化学成分,亦可获得大小、形状和丰度等其他信息。这种鉴别定性方法为微塑料

污染监测提供了一条新的途径。

3 微塑料的统计定量

微塑料丰度是判断微塑料污染程度的一项重要指标。微塑料尺寸小、质量小,所以,若从质量角度定量丰度,现有方法中只能采用热分析法确定微塑料质量分数,即单位质量样品中微塑料的含量;若从数量角度定量丰度,则需采用联合显微镜的技术分类统计。

3.1 目检统计

单纯的肉眼观察主要针对粒径较大的微塑料颗粒($> 1 \text{ mm}$),用镊子挑拣微塑料时,通过微塑料色泽、形状、硬度等物理特征人为鉴别并分类计数。对于小尺寸微塑料,通常需要借助体式显微镜(解剖显

显微镜)在 40 倍放大倍数下进行观测统计。目检统计需要明确微塑料的判断标准,否则不同检测人员之间、同一检测人员前后的统计结果会出现较大偏差。一些研究中提出了判断标准:没有可见的细胞和有机结构(没有表明生物存在的重复性结构);纤维状微塑料在整个长度上应该一样厚,不应在末端变细,应三维弯曲;有色颗粒需呈现清晰、均匀的颜色,如果是透明或者白色,则要求在高倍镜和荧光显微镜下观察;球状相比于碎片状更规则、更光滑、无棱角^[53];颗粒不发出亮光^[54]。这几点主要从颜色和形状角度规范目检操作,但主观性仍较强,不少研究表明,目检识别和仪器鉴别结果间存在很大的差异性。所以,无论是对于样品中微塑料污染情况进行快速、有效的检测,还是针对特殊样品进行具体特征分析,都必须将初步判断为微塑料的颗粒进一步通过上述仪器鉴别定性。值得关注的是,大多数样品中微塑料数量较多,若一一验证会耗时费力,所以,现阶段的研究大多是对挑选出的子样品进行仪器鉴别^[55],仪器鉴别的结果可以只反映子样品特征,也可以通过乘以“校正比率^[56]”的方式放大到总体样本范围。子样品的选取方式关乎最终微塑料的统计结果,目前的研究大多是从疑似微塑料中随机选择进行验证,但这样验证会低估样品中微塑料数量,仍会遗失未通过目检初步判断出的微塑料^[18]。Xiong 等^[57]随机选取丰度较高样品(大于 100 个)中疑似微塑料的 10%~15%进行鉴定,而对丰度较小的样品则鉴别所有疑似颗粒。仪器鉴定确认后的数据再除以采样时获取的采样面积、体积或重量即可完成对样品中微塑料丰度的定量。

3.2 荧光法

荧光法可以标记肉眼难以察觉的微塑料,以增强识别的客观性。Qiu 等^[58]在通过密度分离法提取出中国北部湾沉积物中的微塑料后,使用 100 倍放大倍数的荧光显微镜观察紫外光照射下的颗粒。该研究利用了常用微塑料中添加的荧光增白剂的荧光性质,从而实现了荧光法鉴别定量。但这种依赖于微塑料中人工添加剂的鉴别不具有普遍性,因为并非所有微塑料都含有能在紫外光下呈现荧光的添加剂。荧光法更多使用染色剂使目标物质染色,所以,染色剂的染色效果须具有特异性,可以使用的染色剂有尼罗红溶液、孟加拉玫瑰红溶液(4、5、6、7—四氯—2',4',5',7'—四碘荧光素)。Gabriel 等^[32]使用浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲醇的尼罗红溶液。作为一种亲脂染料,尼罗红染色后可采用绿色荧光(460 nm 激发波长、522 nm 发射波长)对微塑料进行荧光显微;Shima 等^[59]使用浓度为 0.2 mg/mL 的孟加拉玫瑰红溶液。在解剖显微镜下可观察到天然有机物呈粉红色,而未被染色的即为微塑料。

但也有学者^[18]认为采用孟加拉玫瑰红染色的荧光法尚未能明确证明非染色颗粒的人工合成性质,因此,认为此方法实际上仅是针对目检法的优化。而采用尼罗红染色的荧光法不仅可利用荧光显微镜进行明场观察、荧光观察,还可使用仪器配置的图像分析软件统计视野中所有微塑料尺寸大小(尺寸大小可以选取最大直径,也可以选择长和宽的几何平均数),甚至可以实现样品中微塑料的自动检测,既增强了分析结果的准确性,也可以省去筛分的步骤,使微塑料粒径分布研究更为科学合理。研究人员通过拉曼光谱分析进一步验证发现,所有荧光颗粒都是人工合成的微塑料,而所有非荧光颗粒都不具有塑料性质^[32],并且散发荧光的颜色^[60]和强度^[32]可能也与微塑料组分种类相关,由此可以看出,尼罗红染色荧光法在快速有效鉴别微塑料方面具有广阔前景,既可以独立分析,也可以与其他鉴别定性方法联用^[60]。但荧光分析法仅能帮助分辨出微塑料,若需要对样品中微塑料的种类组分进行具体分析,评估不同种类微塑料的来源和环境风险,目前还需辅助热分析法或光谱分析法。

3.3 热分析法

热分析法是计算微塑料质量丰度的最常用方法。TED-GC/MS 是第一个可以在一步之内对环境样品中的聚乙烯微塑料进行定量的工具^[35]。张玉佩等^[61]探究通过联合傅里叶变换红外光谱的热重分析(TGA-FTIR),建立特征吸收峰面积与微塑料质量的标准曲线,以定量海水中的聚酰胺微塑料丰度。该方法利用高校和科研检测机构中广泛使用的热重分析仪和傅里叶变换红外光谱仪,有利于定量分析方法的普及与统一。虽然,其有效性已被初步验证,但不同种类微塑料特征峰的选取以及标准曲线制作还需要不断完善。大多数热分析法由于要对微塑料颗粒逐个分析,所以,一般不适用于大量样品的定量。

总体来讲,常见的分离提取环境样品中微塑料的步骤有密度分离、筛分、过滤、消解、干燥等,使用仪器对微塑料进行科学鉴别定量的方法有目检统计、荧光分析法、热分析法、光谱分析法等。基于密度差的浮选分离仍是主流的微塑料分离提取方法,使用红外光谱和拉曼光谱鉴别定性微塑料的研究仍占绝大多数。由于目前相关研究愈发关注更小尺寸如纳米级的微塑料^[62],因此,使用显微红外光谱和显微拉曼光谱可能逐渐成为标配,X 射线衍射、能量色散光谱等技术亦可用于小颗粒鉴别^[63]。染色荧光法经证明是检验目视挑拣微塑料成功率的一种高效方法,在快速评估环境中微塑料污染情况方面具有广阔前景。由此,总结了两种主要的微塑料处理分析流程(见图 1)。

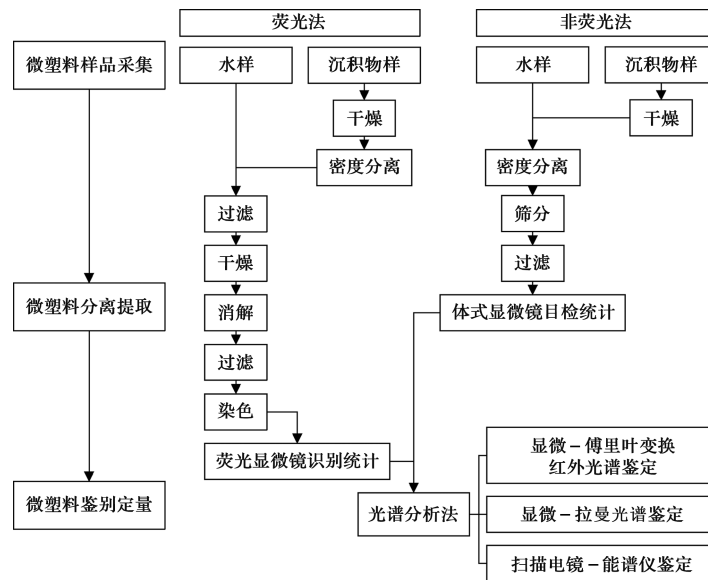


图 1 微塑料处理分析流程

Fig.1 Treatment & analysis process of microplastics

目前,微塑料在淡水、海水环境、沉积物、生物体内均有检出。针对不同赋存介质中微塑料的分析常有不同的方法,针对同一环境介质中的微塑料检测方法也呈现特异性。虽然,所有的分离提取和鉴别定量方法都需要根据研究目的和实际条件择优组合、扬长避短并在实践中不断优化,但为便于不同研究结果间的比较应考虑形成标准、统一的微塑料检测分析流程。

4 研究展望

总结现有微塑料分离提取和鉴别定量的研究,建议未来的研究应重点关注以下内容:

1)建立针对不同环境介质中微塑料的统一、标准的检测方法。有关微塑料的研究正蓬勃发展,针对方法学的探索也在不断进行,但为便于结果相互比较,有必要采取标准统一的流程。在实验室预处理阶段采用准确、客观、标准的操作流程以最大限度地保留样品中的微塑料,排除其他干扰杂质,系统上减少主观因素引入的误差,为海洋和淡水环境中微塑料的常规监测打牢基础。

2)提升不同环境介质中微塑料监测结果的可比性。目前描述水体中微塑料丰度的单位主要有:个/ km^2 、个/ m^3 ,描述沉积物中微塑料丰度的单位主要有:个/ m^2 、个/ kg 干重、个/ kg 湿重。确定可以转换单位的参数,例如,固定采样的水深可以使单位面积和单位体积内数量的数据相互转换,沉积物分析前,先进行干燥处理可便于比较含水率不同的沉积物中微塑料丰度,类似方式都可以确保结论的可比较性。

3)建立快速、便捷的微塑料检测方法。可以一次性、高通量地鉴别统计出环境样品中全部微塑料,使得分析数据结果尽量直接反映样本总体的微塑料

丰度和分布特征。随着人工智能技术的蓬勃发展,基于图像识别的自动分类、计数和测量方法有望推动微塑料监测方法的变革。便捷的检测方法可减少人力成本,提升时间效率,促进方法的推广应用。

4)推进纳米级微塑料分析方法的研究。目前,微塑料研究愈发关注小尺寸颗粒对生态环境的不利影响,但由于仪器检测灵敏度限制、缺少合适鉴定方法而阻碍对小尺寸微塑料的探索。

5)建立针对微塑料及其复合污染物的定性、定量检测方法。微塑料易富集环境中痕量污染物和微生物形成复合污染物,但目前研究的关注点主要在微塑料本身,新型污染物的复合污染研究开展尚少,开发微塑料结合其他痕量污染物后的检测方法会成为微塑料分析方法的研究方向之一。

参考文献:

- [1] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2588-2597.
- [2] 丁剑楠, 张闪闪, 邹华, 等. 淡水环境中微塑料的赋存、来源和生态毒理效应研究进展[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(9): 1619-1626.
DING J N, ZHANG S S, ZOU H, et al. Occurrence, source and ecotoxicological effect of microplastics in freshwater environment [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(9): 1619-1626. (in Chinese)
- [3] 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.
LIU Q, XU X D, HUANG W, et al. Research advances on the ecological effects of microplastic pollution in the marine environment [J]. *Acta Ecologica*

- Sinica, 2017, 37(22): 7397-7409.(in Chinese)
- [4] ROCHMAN C M, HOH E, HENTSCHEL B T, et al. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013; 130109073312009.
- [5] JIANG P L, ZHAO S Y, ZHU L X, et al. Microplastic-associated bacterial assemblages in the intertidal zone of the Yangtze Estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 48-54.
- [6] SU L, XUE Y G, LI L Y, et al. Microplastics in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 711-719.
- [7] 李道季. 海洋微塑料污染研究现状及其应对措施建议 [J]. *环境科学研究*, 2018, 32(2): 197-202.
LI D J. Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 32(2): 197-202. (in Chinese)
- [8] 吴辰熙, 潘响亮, 施华宏, 等. 我国淡水环境微塑料污染与流域管控策略 [J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(10): 1012-1020.
WU C X, PAN X L, SHI H H, et al. Microplastic pollution in freshwater environment in China and watershed management strategy [J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(10): 1012-1020.(in Chinese)
- [9] 章海波, 周倩, 周阳, 等. 重视海岸及海洋微塑料污染加强防治科技监管研究工作 [J]. *中国科学院院刊*, 2016, 31(10): 1182-1189.
ZHANG H B, ZHOU Q, ZHOU Y, et al. Raising concern about microplastic pollution in coastal and marine environment and strengthening scientific researches on pollution prevention and management [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2016, 31(10): 1182-1189.(in Chinese)
- [10] ISLAM S, APITIUS L, JAKOB F, et al. Targeting microplastic particles in the void of diluted suspensions [J]. *Environment International*, 2019, 123: 428-435.
- [11] YONKOS L T, FRIEDEL E A, PEREZ-REYESA C, et al. Microplastics in four estuarine rivers in the Chesapeake Bay, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14195-14202.
- [12] BALDWIN A K, CORSI S R, MASON S A. Plastic debris in 29 great lakes tributaries: Relations to watershed attributes and hydrology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10377-10385.
- [13] ZHANG K, GONG W, LV J, et al. Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204: 117-123.
- [14] ZHANG K, XIONG X, HU H J, et al. Occurrence and characteristics of microplastic pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3794-3801.
- [15] ZHAO S Y, ZHU L X, LI D J. Microplastic in three urban estuaries, China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 597-604.
- [16] ZHAO S Y, ZHU L X, WANG T, et al. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 86(1/2): 562-568.
- [17] FISCHER E K, PAGLIALONGA L, CZECH E, et al. Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments - A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy) [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 648-657.
- [18] IVLEVA N P, WIESHEU A C, NIESSNER R. Microplastic in aquatic ecosystems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1720-1739.
- [19] EERKES-MEDRANO D, THOMPSON R C, ALDRIDGE D C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs [J]. *Water Research*, 2015, 75: 63-82.
- [20] 周倩. 典型滨海潮滩及近海环境中微塑料污染特征与生态风险 [D]. 山东烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.
ZHOU Q. Occurrences and ecological risks of microplastics in the typical coastal beaches and seas [D]. Yantai, Shandong: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016.(in Chinese)
- [21] IMHOF H K, SCHMID J, NIESSNER R, et al. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(7): 524-537.
- [22] NUELLE M T, DEKIFF J H, REMY D, et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 161-169.
- [23] KARLSSON T M, VETHAAK A D, ALMROTH B C, et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1/2): 403-408.
- [24] 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.
- [25] YANG D Q, SHI H H, LI L, et al. Microplastic pollution in table salts from China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13622-13627.
- [26] KLEIN S, WORCH E, KNEPPER T P. Occurrence

- and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-main area in Germany [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6070-6076.
- [27] IMHOF H K, LAFORSCH C, WIESHEU A C, et al. Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes [J]. *Water Research*, 2016, 98: 64-74.
- [28] FREE C M, JENSEN O P, MASON S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85(1): 156-163.
- [29] MCCORMICK A, HOELLEIN T J, MASON S A, et al. Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 11863-11871.
- [30] CARR S A, LIU J, TESORO A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2016, 91: 174-182.
- [31] 邹亚丹, 徐擎擎, 张胥, 等. 6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 496-503.
- ZOU Y D, XU Q Q, ZHANG G, et al. Influence of six digestion methods on the determination of polystyrene microplastics in organisms using the fluorescence intensity [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2019, 40(1): 496-503.(in Chinese)
- [32] ERNI-CASSOLA G, GIBSON M I, THOMPSON R C, et al. Lost, but found with Nile Red: A novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μm) in environmental samples [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13641-13648.
- [33] HENDRICKSON E, MINOR E C, SCHREINER K. Microplastic abundance and composition in western Lake superior as determined via microscopy, PYR-GC/MS, and FTIR [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1787-1796.
- [34] ELERT A M, BECKER R, DUEMICHEN E, et al. Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1256-1264.
- [35] DÜMICHEN E, BARTHEL A K, BRAUN U, et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method [J]. *Water Research*, 2015, 85: 451-457.
- [36] DÜMICHEN E, EISENTRAUT P, BANNICK C G, et al. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by athermal degradation method [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 572-584.
- [37] 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化[J]. *科学通报*, 2018, 63(2): 214-224.
- ZHOU Q, ZHANG H B, ZHOU Y, et al. Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(2): 214-224.(in Chinese)
- [37] 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化[J]. *科学通报*, 2018, 63(2): 214-223.
- ZHOU Q, ZHANG H B, ZHOU Y, et al. Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(2): 214-223.(in Chinese)
- [38] FULLER S, GAUTAM A. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5774-5780.
- [39] 周倩, 章海波, 李远, 等. 海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展[J]. *科学通报*, 2015, 60(33): 3210-3220.
- ZHOU Q, ZHANG H B, LI Y. Progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(33): 3210-3220.(in Chinese)
- [40] ERIKSEN M, MASON S, WILSON S, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1/2): 177-182.
- [41] WANG W F, NDUNGU A W, LI Z, et al. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1369-1374.
- [42] LI J Y, LIU H H, PAUL CHEN J. Microplastics in fresh water systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection [J]. *Water Research*, 2018, 137: 362-374.
- [43] 王昆, 林坤德, 袁东星. 环境样品中微塑料的分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 27-36.
- WANG K, LIN K D, YUAN D X. Research progress on the analysis of microplastics in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 27-36.(in Chinese)
- [44] 杨东琪. 环境样品中微塑料理化特征的检测和表征方法[D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- YANG D Q. Methods for detecting and representing physical and chemical features of microplastics in environmental samples [D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.(in Chinese)
- [45] 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.
- [46] VIANELLO A, BOLDRIN A, GUERRIERO P, et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2013, 130: 54-61.
- [47] DI M X, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1620-1627.
- [48] LO H S, XU X Y, WONG C Y, et al. Comparisons of microplastic pollution between mudflats and sandy beaches in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 208-217.
- [49] SIGHICELLI M, PIETRELLI L, LECCE F, et al. Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 645-651.
- [50] KROON F, MOTTI C, TALBOT S, et al. A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 26-38.
- [51] SHAN JJ, ZHAO J B, LIU L F, et al. A novel way to rapidly monitor microplastics in soil by hyperspectral imaging technology and chemometrics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 121-129.
- [52] SERRANTI S, PALMIERI R, BONIFAZI G, et al. Characterization of microplastic litter from oceans by an innovative approach based on hyperspectral imaging [J]. *Waste Management*, 2018, 76: 117-125.
- [53] HIDALGO-RUZ V, GUTOW L, THOMPSON R C, et al. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3060-3075.
- [54] MOHAMED NOR N H, OBBARD J P. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 79(1/2): 278-283.
- [55] MURPHY F, EWINS C, CARBONNIER F, et al. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5800-5808.
- [56] ENDERS K, LENZ R, STEDMON C A, et al. Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10 \mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 70-81.
- [57] XIONG X, ZHANG K, CHEN X C, et al. Sources and distribution of microplastics in China's largest inland lake - Qinghai Lake [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 899-906.
- [58] QIU Q X, PENG J P, YU X B, et al. Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1/2): 274-280.
- [59] ZIAJAHROMI S, NEALE P A, RINTOUL L, et al. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics [J]. *Water Research*, 2017, 112: 93-99.
- [60] MAES T, JESSOP R, WELLNER N, et al. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44501.
- [61] 张玉佩, 吴东旭, 余建平, 等. TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料 [J]. *环境化学*, 2018, 37(10): 2332-2334.
- ZHANG Y P, WU D X, YU J P et al. Quantification of microplastic polyamide (PA) in seawater by TGA-FTIR [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(10): 2332-2334. (in Chinese)
- [62] GIGAULT J, HALLE A T, BAUDRIMONT M, et al. Current opinion: What is a nanoplastic? [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 1030-1034.
- [63] MAI L, BAO L J, SHI L, et al. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11319-11332.

(编辑 王秀玲)