

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.047



开放科学(资源服务)标识码OSID:



微波消解法提取定量复杂土壤介质中微塑料的方法

何欢,殷婷,黄斌,刘坤乾,黄海游,潘学军
(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘要:随着塑料制品的大规模使用,土壤环境中微塑料含量不断增加,土壤中微塑料的污染问题已引起广泛关注。目前,缺乏标准化的检测和定量方法是阻碍评估其对土壤环境生态产生风险的主要因素。复杂土壤介质中微塑料的检测方法仍然没有同质化,这严重影响了研究结果的可比性和可靠性。采用微波消解法,通过优选微波消解最佳操作条件(酸体系、升温程序及加酸量),尝试从复杂土壤介质中一次性提取微塑料。结果表明:采用15 mL HCl+5 mL HNO₃+3 mL HF的酸体系可将0.1 g的土壤完全消解并从中提取出微塑料。在加标试验中发现,6种微塑料聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)提取效率分别为126%、146%、51%、85%、96%、162%。PS、PE、PP塑料消解后质量均变重,可能是因为酸与微塑料发生了物理化学反应,使其表面性质发生改变,从而导致消解后微塑料的孔隙度增大,对金属或有机物吸附能力增强;PMMA、PVC在该条件下的提取效率较好,可达到80%以上。通过对塑料表面形貌的分析发现,所有方法中塑料颗粒都有降解的迹象,但通过分析傅里叶红外光谱(FTIR)结果发现,消解过程不影响塑料种类的识别。目前的方法还只适用于定性和初步定量分析,标准化定量还需进一步探索。

关键词:微塑料;土壤污染;微波消解;提取定量

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2023)03-0134-11

Microwave digestion method for quantitative extraction of microplastics from complex soil media

HE Huan, YIN Ting, HUANG Bin, LIU Kunqian, HUANG Haiyou, PAN Xuejun

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China)

Abstract: The large-scale use of plastic products has caused the increasing content of microplastics (MPs) in soils, which has attracted extensive attention. At present, the main factor that obstructs the assessment of soil

收稿日期:2022-03-08

基金项目:国家自然科学基金(42067056);云南省杰出青年人才基金(202101AV70006);广东省环境污染控制与修复技术重点实验室研究基金(2020B1212060022)

作者简介:何欢(1992-),男,副教授,主要从事水体新污染物的环境迁移转化行为与防治技术研究,E-mail:huanhe08@kust.edu.cn。

黄斌(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:huangbin@kust.edu.cn。

Received:2022-03-08

Foundation items:National Natural Science Foundation of China (No. 42067056); Yunnan Outstanding Young Talents Fund (No. 202101AV70006); Research Fund Project of Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology (No. 2020B1212060022)

Author brief:HE Huan (1992-), professor, main research interests: environmental migration and transformation behavior of new pollutants in water and their control techniques, E-mail: huanhe08@kust.edu.cn.

HUANG Bin (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: huangbin@kust.edu.cn.

environmental ecological risk is the lack of standardized testing and quantitative methods. However, the detection methods of MPs in complex soil media were still not homogeneous, which seriously affected the comparability and reliability of the previous studies. In this study, the microwave digestion method was used to extract MPs at once from complex soil media by optimizing the microwave digestion conditions (acid system, the heating procedure and the amount of acid added). The results showed that 0.1 g soil could be completely microwave digested by 15 mL HCl + 5 mL HNO₃ + 3 mL HF, and MPs could be completely extracted from the soil. Besides, the extraction efficiencies of polystyrene (PS), polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVC), polymethyl methacrylate (PMMA) and polypropylene (PP) in the scaling experiment were 126%, 146%, 51%, 85%, 96% and 162%, respectively. The weight of plastics (PS, PE and PP) was increased after digestion, possibly because the physical and chemical reaction between acids and MPs could change the surface properties of MPs, resulting in the higher porosity of MPs. The adsorption capacity of metals and organic matters were increased. However, the extraction efficiency of PMMA and PVC was above 80% under the condition. All plastic particles showed the degradation in the microwave digestion through the analysis of plastic surface morphology, but the results of Fourier infrared conversion spectroscopy (FTIR) showed that microwave digestion did not affect the identification of plastic types. However, the current method is only be applicable to qualitative and preliminary quantitative analysis, standardized quantitative analysis needs to be further explored.

Keywords: microplastics; soil pollution; microwave digestion; extraction ration

塑料因其优异的性能和低成本而广泛应用于生产和日常生活中^[1]。据估计,到2050年将生产330亿t塑料^[2],其中,只有小部分微塑料(6%~26%)被回收,其余部分最终会进入环境中^[3]。然而,有关土壤中微塑料的研究占比却较小^[4-5],但大部分塑料废物都来源于陆地^[6-8]。到目前为止,在土壤中已经发现了高浓度的微塑料(microplastics, MPs)。土壤中微塑料主要来源包括:1)初级微塑料(如工业磨料、化妆品、皮具和洗发水等)^[9-11]通过污水灌溉、堆肥、风力作用等进入农田^[12];2)次生微塑料是由机械、氧化和光化学^[13-15]过程产生塑料碎片(如塑料膜、肥料袋、滴灌等)^[16-19]进入农田。这些塑料一旦进入农业土壤就会在土壤中累积,很难再循环。超过一定浓度的MPs会对土壤本身造成严重危害。另外,微塑料会吸附土壤中的持久性有机污染物,然后被生物摄食,在生物体内累积放大,进而危害人类健康^[20]。据估计,欧洲和北美的农田每年都会增加63 000~430 000 t、44 000~300 000 t的微塑料^[21]。部分研究已经检测了土壤^[8, 22-24]和污泥样品中的微塑料^[25-27]。土壤中有有机成分、固体基质的复杂性和其他污染物的存在使得小颗粒塑料的提取复杂化^[28]。土壤中微塑料的简便提取和准确定量是确定土壤污染程度的首要前提。

然而,对于土壤中MPs的提取和定量,目前还没有一致的标准,亟需一种简便有效的方法来表征

复杂土壤介质中微塑料的含量。从固体基质中提取微塑料的大部分研究是关于水生沉积物的,最常见的是通过密度分离法来提取微塑料^[29-30]。然而,由于部分固体基质中有机物含量高达99%,以及复杂有机化合物和聚集物的存在,这种方法对样品中微塑料的分析并不奏效^[31]。迄今为止,对土壤样品中微塑料的分析主要集中在直接提取技术上,如加压液体萃取^[8]、热分解结合GC-MS^[22, 24]和快速热处理^[32]。这些方法省去了样品预处理的过程,但程序复杂且价格高昂^[8]。目前,土壤中MPs提取和鉴定过程较复杂,缺乏微塑料分析的标准化方法^[30]。

微波消解是一种适用于基体范围较宽的环境样品预处理方法,目前已用于大气颗粒物、地表水、废水、土壤、垃圾、煤飞灰、淤泥、沉积物、污水悬浮物等环境样品。微波消解法改进了传统消解方法的弊端,从整体上提高了环境分析的速度和质量。微波辅助提取法能更快预处理样品。事实上,在传统加热消解过程中,在将热量传递到溶液之前,需要一段特定的时间来加热容器,而微波消解法则可以直接加热溶液^[33]。目前,该方法已应用于从沙子、沉积物样品以及各种海鲜^[34](鲨鱼、金枪鱼和虾)的组织中提取微塑料。微波辅助提取法被视为一种绿色化学方法,因为它能显著减少溶剂使用量(减少废物产生)^[35],最大限度地减少提取时间,允许同时处理多个样品,并通过使用封闭的容器系统减

少污染风险^[33, 36]。

笔者通过应用微波消解法研究一次性提取和定量土壤中MPs的有效方法。通过优化微波消解条件,用聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)这6种具有代表性的微塑料进行试验,旨在开发更快、更便宜、更有效的在土壤中提取出微塑料的方法。

1 材料与方法

1.1 微波消解方法的优化

最终消解方案的确定从两个方面评估:1)优化选择去除或减少土壤矿物含量的有效消解方案;2)各消解方案对被测微塑料颗粒的影响。分别对消解前、后微塑料进行测试,同时进行程序空白,以识别基于化学处理的滤膜自身前后质量变化。微波消解方案的优化试验过程如图1所示。

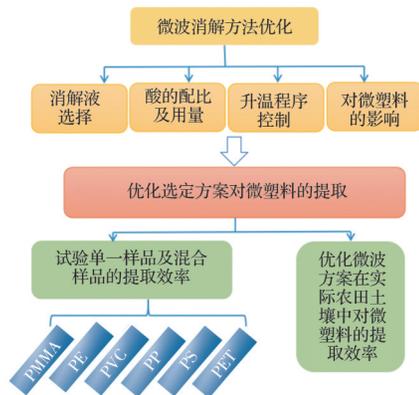


图1 微波消解方案优化路线

Fig. 1 Optimization route of microwave digestion scheme

1.1.1 土壤样品采集制备和基本性质测定 测试的土壤样品均采用微塑料较少或几乎没有的土壤,采样时间均处于当地的旱季,并且采样点所在地两周内没有降水。用五点取样法在采样点的地块上选取5个采样位置,在每个采样位置用铁铲由上而下铲取30 cm深度的耕作层土壤样品1.0 kg。剔除土壤样品中的植物根系、石块和杂草等,然后选取湿润的自然状态下的土壤测定含水率。将剩余的土壤用浮选分离的方法分离出农田土壤样品中原有的微塑料,试验选用1:1的氯化钠和碘化钠混合溶液作为悬浮溶液进行浮选,再用溢出-离心法进行分离。将处理后的土壤样品在室温下风干装入铝盒保存,对土壤的基本理化性质进行测量。土壤质地为壤质黏土,含水率为28.3%,沙粒含量为

32.6%,黏粒含量为40.9%,粉粒含量为26.5%,有机质含量为31.5 g/kg。

1.1.2 土壤样品微波消解 准确称取0.2 g风干、过筛土壤于消解罐中,用少量去离子水润湿,在防酸通风橱中向消解罐中分别加入方案a(6 HNO₃+3 HCl+2 HF)mL、方案b(6 HCl+2 HNO₃+2 HF)mL、方案c(6 HNO₃+2 H₂O₂+2 HF)mL、方案d(6 HCl+2 HNO₃)mL这4种混合酸溶液混匀,然后密封进行微波消解。设置程序升温(10 min上升至120 °C保持10 min,然后再一次升温10 min至180 °C保持30 min)进行消解,程序升温结束后冷却。待罐内温度降至室温后,打开消解罐,静置片刻,观察颜色及残渣情况,将消解罐中的溶液转移至聚四氟乙烯坩埚中,用纯水润洗消解罐,和盖子一并倒入坩埚中。用无油隔膜真空泵,通过0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤。过滤后,将滤膜用纯水进行洗涤,把滤膜放置在45 °C烘箱中烘干2 h,然后用精密天平称量。通过不断调整优化其加酸量、酸配比及升温程序等,选出最优的一次性消解土壤的方案。

1.1.3 土壤消解效率的评估 首先,通过视觉观察对消解方案进行评估。然后,通过式(1)定量评估各滤膜上残留的土壤含量,算出消解效率(DE)^[37]。

$$DE = 100\% - (F_a - F_b) \div BM \times 100\% \quad (1)$$

式中: F_a 为过滤后滤膜的干重; F_b 为过滤前干燥滤膜的重量; BM 为初始土壤样品质量。

1.1.4 消解方法对土壤微塑料的提取效率 准确称取0.1 g土壤(精确到0.01 mg,含有微塑料0.01 g)于消解罐中,向消解罐中加入酸溶液,密封进行微波消解,每种测试微塑料颗粒做3个平行样,首先从视觉上观察消解前、后微塑料的变化,待冷却后过滤分离。过滤后,将滤膜放置在45 °C烘箱中烘干2 h,然后用精密天平称量。通过计算得出消解后微塑料的提取效率。

1.2 微波消解方案对塑料颗粒的影响

1.2.1 塑料颗粒的称重分析 从一系列塑料产品中选择试验所用的6种微塑料PP、PS、PET、PVC、PE、PMMA。PP取自塑料焊条,PS取自一次性塑料甜品叉子,PET取自普通塑料果汁瓶,PMMA取自普通彩色亚克力板材,PE取自塑料藤条,测试的塑料颗粒均用高通量的球磨仪进行研磨。所有颗粒都经过金属筛进行筛分,以确保微塑料颗粒小于500 μm。并准确称重0.1 g于消解罐中,加入酸溶液进行消解,每个不同塑料颗粒进行3次重复试验,消解完成后,用超纯水过滤清洗微塑料,放入烘箱

中,在45°C烘箱中烘干2 h,在分析天平上进行称重。

1.2.2 扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱分析
为了分析测试颗粒的形貌,在10 kV加速电压下,通过扫描电镜(日本JSM-IT 300)捕捉未经处理和消解后的塑料颗粒图像。为了成像,双面胶带上,粒子被涂上一层蒸发金薄膜在,以防止电子束给粒子充电。采用傅里叶变换红外光谱(Thermo Scientific Nicolet iS20)定性识别塑料颗粒的类型。将未处理粒子的光谱与合成聚合物的光谱数据库(Common Materials Library)进行比较,可以识别聚合物的类型,并将微波消解处理后的光谱与其进行对比分析。

1.3 优化微波消解方案在农田土壤微塑料提取中的应用

以农业用地土壤为样品,采用优化的微波消解方案提取农业土壤中的微塑料,准确称取10份土壤样品,(每份0.1 g)于消解罐中,设置选定的升温程序(10 min上升至120°C保持5 min,10 min继续上升至160°C保持5 min,再一次升温至180°C保持10 min)进行微波消解,消解完成后将10份样品过滤到同一张滤膜上,称取过滤后干燥滤膜的质量,即1 g农田土壤中所含微塑料的含量。

1.4 质量保证

试验中所用到的酸试剂都是优级纯,所有测试都在玻璃瓶中进行。在操作过程中,所有实验人员都穿戴棉质实验室外套和丁腈手套,容器在使用前用超纯水彻底冲洗。在消化过程中,所有玻璃容器都用铝箔纸盖上,所有样品都被保存在封闭的容器中,过滤过程中使用聚四氟乙烯滤膜以防止酸液腐蚀带来污染。

2 结果与讨论

2.1 微波消解方案的优化

通过优化微波消解条件,分别对土壤和聚合物塑料颗粒进行消解,通过两阶段的消解结果选择消解方案。根据程序空白扣除化学处理引起的滤膜称重变化。

2.1.1 选定4种酸体系的消解效率 首先,初始选定的酸消解体系分别来源于国家标准以及文献^[38-40]等,根据预试验得到的4个易于实施且可行的酸消解方案如表1所示。称取土壤0.2 g置于4种酸消解体系中,前3种消化液中均未见明显残渣。方案b和方案c消解后的溶液无色澄清,方案a溶液呈透明

淡黄色,方案d溶液呈黄色,且有残渣。4种酸消解方案中土壤都未消解完全(土壤消解完全即消解液透亮且经0.45 μm滤膜过滤后烘干称重后滤膜质量稳定),土壤微波消解效率由消解前、后土壤样品质量进行评估。微波消解土壤的效率如图2所示,方案a土壤消解效率为67.74%±0.90%,方案b消解效率为81.95%±0.65%,方案c消解效率为65.73%±3.10%,方案d消解效率为51.00%±2.74%。通过观察结果和定量结果分析,方案d并不适用,比较4种方案的标准差可知,方案b的标准差最小,说明该平均值代表性较好。根据消解效率及其标准差分析,方案b的消解效果更好。

表1 4种酸消解方案

Table 1 Four acid digestion schemes

方案	酸配比/mL	升温程序	引用
a	6 HNO ₃ +3 HCl+2 HF	20 min 上升到 120 °C 保持 5 min, 10 min 上 升至 180 °C 保 持 20 min。	HJ 803-2017
b	6 HCl+2 HNO ₃ +2 HF		HJ 832-2017
c	6 HNO ₃ +2 H ₂ O ₂ +2 HF		HJ 803-2016
d	6 HCl+2 HNO ₃		HJ 680-2013

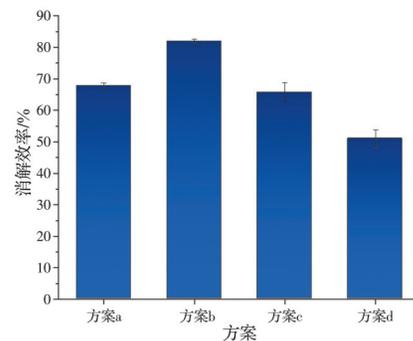


图2 4种酸消解体系的消解效率

Fig. 2 The digestion rate of four acid digestion systems

2.1.2 升温程序优化 程序温度的优化:根据第1步微波消解的结果,选取方案a和方案b进行优化,调节升温程序进行试验。图3为两种酸体系方案分别将温度升至160、180、190、200°C时的土壤微波消解效率。方案a的4种升温程序土壤消解效率分别为69.27%±0.50%、67.74%±0.90%、68.30%±1.50%、67.79%±1.80%。方案b在4种温度下的土壤消解效率分别为79.19%±0.68%、81.95%±0.67%、75.91%±1.50%、81.60%±1.68%。比较两种方案的土壤消解效率可知,方案b的消解效率更高,但还无法达到一次性消解土壤的目标。这两种优化方案消解后的消解液肉眼观察是澄清的,

但通过滤膜过滤干燥后,滤膜上会出现一层未知的白色粉末,EDS能谱分析如表2所示。由表2可以看出,铝和氟元素的占比较大,且换算成原子个数比F:Al为3:1,所以猜测剩余物质可能是 AlF_3 ,还有少量的碳和氧,以及微量的镁、钾和钙元素,可能是一些盐类物质。

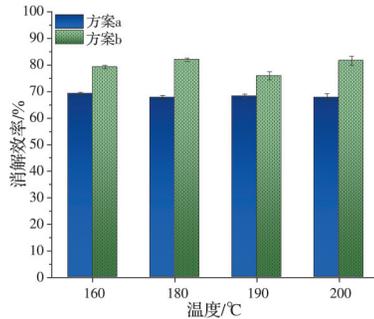


图3 升温温度对土壤消解效率的影响
Fig. 3 Effect of temperature on soil digestion efficiency

表2 残留物EDS能谱分析

元素	线类型	质量分数/%	质量分数误差/%	原子个数百分比/%
O	K线系	3.29	0.13	4.05
F	K线系	57.31	0.45	59.41
Mg	K线系	1.25	0.06	1.01
Al	K线系	27.14	0.24	19.81
K	K线系	1.17	0.06	0.59
Ca	K线系	0.87	0.06	0.43
C	K线系	8.97	0.65	14.70
总量		100.00		100.00

升温程序时长的优化:由图3综合方案a和方案b可知,最高温度升到180℃时土壤消解效率最好,所以,在此基础上继续优化延长消解时间,将表1中的工作时间延至30 min和1 h,图4为不同升温时长下土壤的消解效率。方案a在3种反应时长下的消解效率分别为67.74%±0.90%、67.98%±1.37%、69.13%±0.29%。方案b的消解效率分别为81.95%±0.67%、82.06%±1.16%、82.20%±1.01%。方案b的消解效率更高,但是,随着反应时间的增长,土壤消解效率并未明显增长。

整体优化升温程序:不断优化升温程序,在升温程序的时间和温度上整体进行优化,结果发现,0.2 g的土壤在最优升温程序下土壤的消解效率达到了89.45%,显然0.2 g的土壤在最优升温程序下

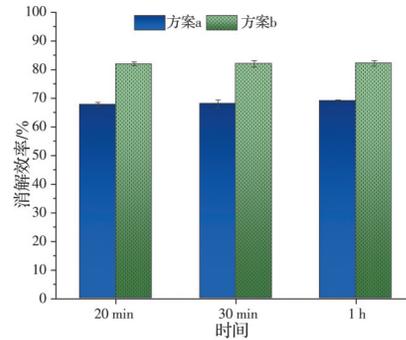


图4 消解时长对土壤消解效率影响
Fig. 4 Effect of digestion time on soil digestion efficiency

消解效率仍未达到100%。称取0.1 g土壤样品,进行程序升温优化,当升温程序为表3时,土壤消解效率为100%,且相对经济。

表3 0.1 g土壤最优升温程序

操作步骤	工作时间/min	工作温度/°C	功率/W
1	10	25~120	1 000
2	5	120	1 000
3	10	120~160	1 000
4	5	160	1 000
5	10	160~180	1 000
6	10	180	1 000

2.1.3 消解液的优化 增加方案a和方案b的HF酸含量:由试验现象和EDS能谱分析猜测,消解过滤后的剩余物质可能是一些盐类物质,所以,加大HF酸量来进行优化,图5为在方案a和方案b的基础上加大HF酸时土壤消解效率。由图5可知,当加入3 mL HF酸时,方案a和方案b的土壤消解效率都是最好的,分别为74.52%±1.41%、82.57%±0.53%。方案b的标准差较小,也进一步说明其消解效率更好。

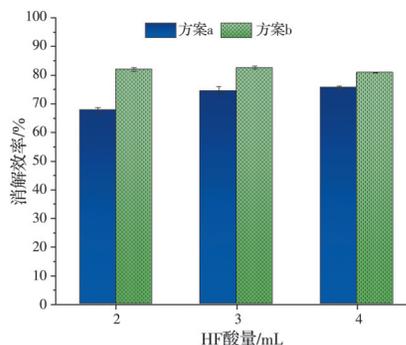
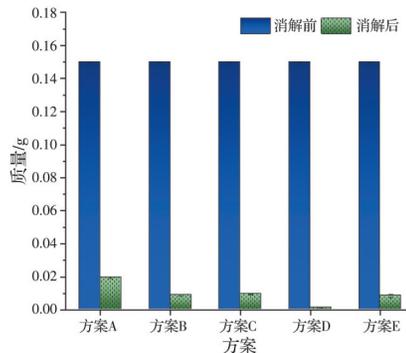
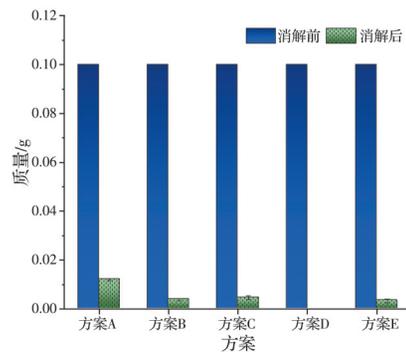


图5 HF酸量对土壤消解效率的影响
Fig. 5 Effect of HF acid content on soil digestion efficiency

优化整体酸量:根据升温程序的优化方案对消解效率的影响进行比较,表 4 为改变酸量的方案。可见,在方案 c 的基础上改变酸配比的一系列方案对土壤消解效率改变不大,且消解效率均小于 75%,在消解方案 a 的基础上改变酸配比的一系列方案效果也欠佳。酸配比为 $12\text{HNO}_3+6\text{HCl}+4\text{HF}$ 时微波消解效率最高为 79%。当消解液配比为 $15\text{HCl}+5\text{HNO}_3+3\text{HF}$ 时,土壤消解效率最好,为 94%。但经过一系列的优化,土壤仍未一次性消解。所以,考虑优化酸溶液与土壤含量比,多次优化后,综合考虑选取方案 b 和表 4 中 24、25、26 和 27 这 5 种酸体系,即方案 A、B、C、D 和 E,减少土壤样品的初始重量,称取 0.15 g 土壤样品进行消解。土壤消解前、后重量变化如图 6(a) 所示,图 6(b) 土壤初始重量为 0.1 g。如图 6(a) 所示,方案 D 消解后质量几乎为 0,但土壤仍未完全消解,所以将消解土壤重量减至 0.1 g,当初重为 0.1 g 时,方案 D 的土壤消解完全,选定该消解方案。



(a) 0.15 g



(b) 0.1 g

图 6 不同初始重量土壤消解前、后质量的变化

Fig. 6 Changes of soil mass before and after digestion with different initial weight

表 4 不同消解体系的土壤消解效率

Table 4 Soil digestion efficiency of different digestion systems

方案	酸体系/mL	土壤初重/g	溶解液颜色	消解效率/%
1	4 HNO ₃ +5 HF+1 H ₂ O ₂	0.2	白色	56.00
2	5 HNO ₃ +3 HF+2 H ₂ O ₂	0.2	白色	59.00
3	6 HNO ₃ +2 HF+2 H ₂ O ₂	0.2	白色	61.00
4	6 HNO ₃ +4 HF+2 H ₂ O ₂	0.2	白色	66.66
5	8HNO ₃ +2 HF +2 H ₂ O ₂	0.2	白色	64.95
6	10 HNO ₃ +5 HF+2 H ₂ O ₂	0.2	白色	70.34
7	5 HNO ₃ +5 HF+2 H ₂ O ₂	0.2	淡黄色	73.00
8	5 HNO ₃ +2.5 HF+2.5 HCl	0.2	黄色	68.07
9	5 HNO ₃ +3 HCl+2 HF	0.2	淡黄色	70.05
10	5 HNO ₃ +2 HCl+3 HF	0.2	黄色	63.08
11	6 HNO ₃ +2 HCl+2 HF	0.2	黄色	65.00
12	6 HNO ₃ +3 HCl+3 HF	0.2	白色	69.40
13	6 HNO ₃ +4 HCl+2 HF	0.2	黄色	68.70
14	8 HNO ₃ +3 HCl+1 HF	0.2	黄色	66.80
15	9 HNO ₃ +2 HCl+3 HF	0.2	黄色	67.57
16	10 HNO ₃ +5 HCl+5 HF	0.2	白色	70.34
17	12 HNO ₃ +6 HCl+4 HF	0.2	黄色	79.40
18	15 HNO ₃ +5 HCl+3 HF	0.2	白色	74.50
19	6 HCl+2 HNO ₃ +2 HF	0.2	白色	76.00
20	9 HCl+3 HNO ₃ +2 HF	0.2	白色	77.14
21	9 HCl+3 HNO ₃ +3 HF	0.2	淡黄色	80.51
22	12 HCl+4 HNO ₃ +3 HF	0.2	白色	90.52
23	12 HCl+4 HNO ₃ +4 HF	0.2	黄色	91.33
24	12 HCl+4 HNO ₃ +7 HF	0.2	白色	92.10
25	15 HCl+5 HNO ₃ +3 HF	0.2	白色	94.50
26	15 HCl+5 HNO ₃ +4 HF	0.2	白色	91.08

2.2 消解方案对微塑料的提取效率和影响

2.2.1 微塑料提取效率分析 图 7 为初始 4 种酸消解体系处理前、后微塑料的质量变化,塑料 PP、PE、PS 消解后质量明显增加,提取效率分别为 111%~143%、122%~133% 和 142%~167%。反应后微塑料质量增加,将消解后的微塑料 PS 进行有机元素 CHNS 模式分析,测得聚苯乙烯微塑料含有 2.99%~3.25% 的 N 元素,且 C、H 两种元素之和远远小于 1,一方面可能是由于塑料中加入了塑料助剂,虽然助用量所占比例较小,但对塑料制品的质量却有很大影响^[41];另一方面,可能是因为某些酸与微塑料发生了物理化学反应,使其表面性质发

生改变,从而导致消解后微塑料的孔隙度增大,对金属或有机物吸附能力增强。PVC、PET、PMMA的提取效率分别为 82.85%~94.05%、56.5%~87%、93.5%~102.5%。

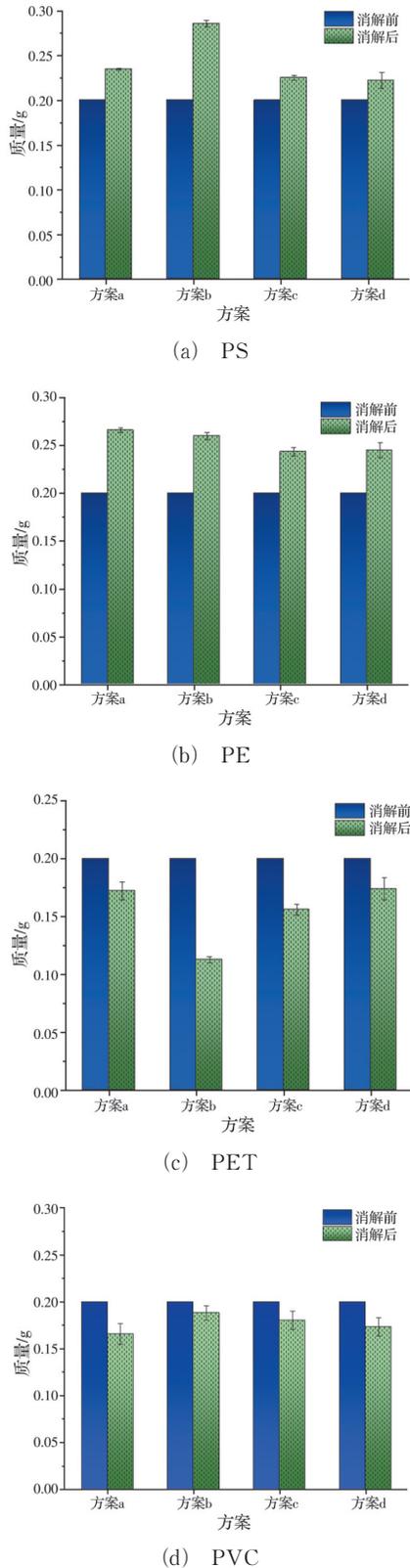
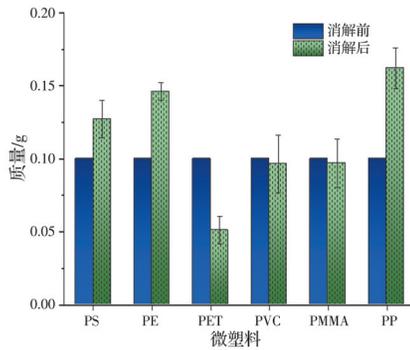


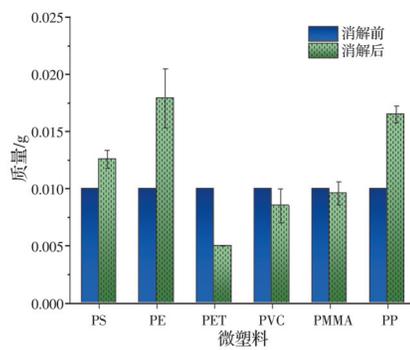
图 7 4种酸体系消解对微塑料质量的影响
 Fig. 7 Effects of digestion of four acid systems on quality of MPs

图 8 为最优微波消解条件下微塑料的提取效率。图 8(a)为测试 4 种酸消解方案对微塑料质量的影响,图 8(b)为测试土壤中微塑料消解前、后的质量变化。单独测试微塑料时,PS、PE、PET、PVC、PMMA、PP 消解后的质量分别为(0.127 0±0.012 7)g、(0.146 0±0.006 0)g、(0.051 0±0.000 9)g、(0.096 6±0.019 7)g、(0.097 0±0.016 5)g、(0.162 0±0.014 0)g。消解前质量均为 0.1 g。土壤中微塑料(0.1 g 混合物,含 0.01 g 微塑料)提取出的 6 种塑料的质量分别为(0.012 6±0.000 8)g、(0.017 9±0.002 6)g、(0.005 0±0.000 1)g、(0.008 5±0.001 5)g、(0.009 6±0.001 0)g、(0.016 5±0.000 8)g,质量变化趋势与图 7 相同,PS、PE、PP 塑料消解后质量均变重,而 PET、PVC 的消解效率较好,单独测试和土壤中微塑料的提取结果趋势一致,单独酸消解微塑料和在土壤中消解提取微塑料对微塑料质量的影响结果相同,说明土壤的存在不影响酸消解对微塑料质量的影响,结果具有普遍性。之前有研究报道,69%的硝酸可以降解 PET^[42]。这一发现与 Avio 等^[43]的研究结果一致,即硝酸会导致 PET 和 HDPE 的轻微降解。其他 4 种微塑料在消解后质量均变

重,可能是这3种微塑料具有碳碳双键,会与酸发生加成反应使得消解后微塑料颗粒变重。



(a) 单独微塑料



(b) 0.1 g 土壤(0.01 g 微塑料)

图8 微塑料提取效率

Fig. 8 Extraction efficiency of MPs

2.2.2 微波消解前、后微塑料形貌组成分析 图9为6种塑料微波消解前、后的SEM图,未经微波消解的微塑料表面较平整且光滑度较高,孔隙度较小。经过消解处理后的6种微塑料颗粒都遭到一定程度的破坏,其中包括微塑料表面裂纹的增加、粗糙、产生孔径和凹凸不平等现象^[37, 44-45]。由于测试微塑料是从消费塑料产品中选择的,机械磨损是未处理样品表面纹理产生的主要原因,PET产生线性裂缝,PP处理前、后都观察到凹槽,可能是在制备过程中形成的,而不是消解过程中产生的,在PE图上发现的洞坑表明消解后微塑料有一定的溶解。PVC和PMMA外表变得更光亮并出现熔融现象。PS塑料消解后出现大量线性裂缝并产生凹槽和凹坑,说明PS受到了侵蚀,PS的化学稳定性较好,能耐各种碱、一般的酸及各种有机酸的腐蚀,但它能被氧化性酸腐蚀,如硝酸。PS塑料消解后,可能与硝酸发生氧化反应,微塑料含有的填料、颜料、染料等可能在高温下与酸反应,使得微塑料表面形成更大孔径的孔洞,使其镶嵌或附着一些环境物质,如

金属物质、有机物等。由于研究的6种塑料都是球磨法制得的,表面新鲜,其中的添加剂容易暴露,因此容易被氧化,使得塑料颗粒易于降解。

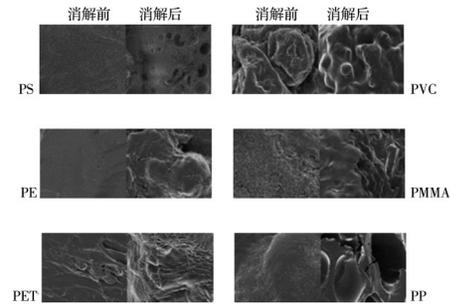


图9 消解前后6种聚合物的SEM图

Fig. 9 SEM images of the six polymers before and after digestion

图10为消解前、后6种微塑料的FTIR图。该百分比表示测试样品与标准光谱库(Hummel聚合物样品库和HRNicolet样品库)之间的匹配程度。与未处理的样品相比,6种微塑料光谱峰都发生了变化。通常,每种聚合物类型的红外光谱主要峰的变化被认为是光谱分析的主观标准,有研究已经证明,由结构重排或化学分解进行的聚合物降解会引起峰值强度的变化^[46]。化学处理前后粒子的形态、粗糙度、取向和运动的异质性导致了FTIR光谱的强度波动^[47]。PS、PE、PET、PVC、PMMA和PP消解前、后的匹配程度分别为72.96%/58.1%、71.33%/36.01%、56.04%/43.76%、55.91%/55.71%、81.89%/58.66%、84.97%/80.22%。PE塑料颗粒的峰强度在一定程度上有所减弱,但其特征峰还存在。同样,PMMA塑料颗粒在消解后峰强度也有所下降,PET微塑料在反应后峰值明显加强,PET、PP和PVC等3种类型的微塑料颗粒消解前、后的光谱特征变化较小,由此可知,该微波消解程序对这3种塑料的红外光谱影响较小。结果也显示,消解前、后微塑料光谱强度均发生了改变,激光的冲击点在聚合物表面的位置发生了变化,可能是红外光谱强度变化的原因,也可能是由于消解处理导致聚合物分子结构的变化^[47-48]。作为新型合成有机物,消解前、后微塑料的红外图谱均发生改变,还可能是由于微塑料颗粒中含有填料、颜料和染料等添加剂产生的。尽管消解后微塑料的红外光谱强度发生了改变,但各波段峰值的变化均不明显,并未改变各类型微塑料原有红外光谱的分布特征,故消解方案对微塑料颗粒的识别无显著影响。所以,塑料经过微波消解提取后,通过FTIR识别微塑料的种类是可行的。

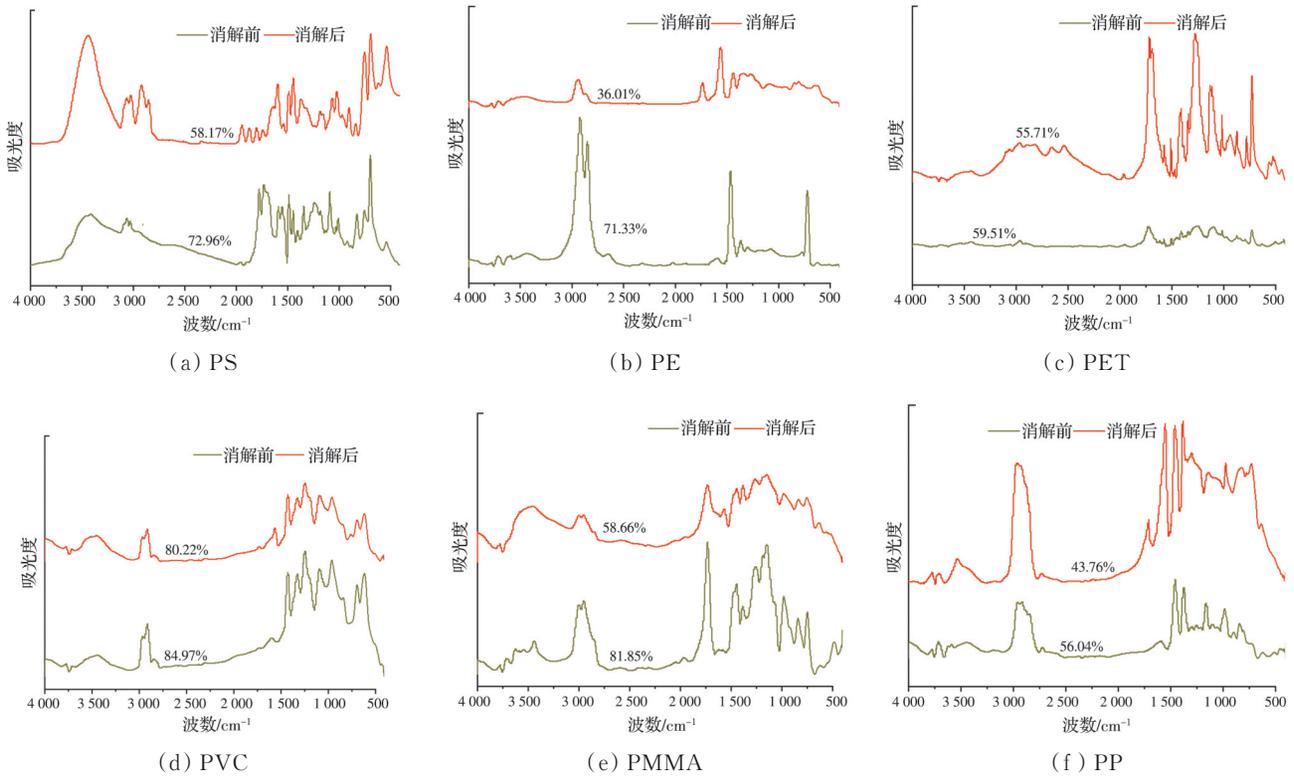


图 10 消解前、后 6 种聚合物的 FTIR 图

Fig. 10 FTIR images of six polymers before and after digestion

2.3 优化方案在农田土壤中的应用

图 11 为用倒置显微镜观察到的消解后微塑料的状态,通过观察发现,农业土壤中的微塑料大多呈碎片薄膜状和细长条状,可以通过显微镜观察计算得到农业土壤中微塑料的丰度。模拟实际薄膜覆盖土壤中微塑料的种类和占比,混合塑料(PE 占 80%,PVC 占 10%,其他 4 种各占 2.5%)的提取效率为 130%。同时,称量了薄膜覆盖土壤中的微塑料质量,为 101~145 mg/kg,证明该方法可用于一次性有效提取复杂土壤介质中的微塑料。



图 11 农业土壤消解后的微塑料电子显微镜图

Fig. 11 Electron microscopy of MPs after digestion in agricultural soil

3 结论

随着微塑料在土壤中的不断累积,大量存在于土壤中的微塑料会对人类健康造成威胁。基于一种微波消解方法,证明 0.1 g 的土壤用 15 mL HCl+5 mL HNO₃+3 mL HF 的酸体系可以完全消解并一次性有效提取出复杂土壤介质中的微塑料。同时,通过 SEM 和 FTIR 初步评估了微波消解方案对塑料的影响。结果表明,在消解前、后,微塑料峰强度在一定程度上有所减弱,但其特征峰还存在,不影响微塑料的识别。由此可见,微波消解法能用于对土壤微塑料的定性和初步定量分析,但标准化定量还需进一步探索。

参考文献

[1] FRED-AHMADU O H, BHAGWAT G, OLUYOYE I, et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives [J]. Science of the Total Environment, 2020, 706: 135978.
 [2] SHARMA M D, ELANJICKAL A I, MANKAR J S, et al. Assessment of cancer risk of microplastics enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122994.
 [3] CAO J H, ZHAO X N, GAO X D, et al. Extraction

- and identification methods of microplastics and nanoplastics in agricultural soil: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 294: 112997.
- [4] ROCHMAN C M. Microplastics research-from sink to source [J]. *Science*, 2018, 360(6384): 28-29.
- [5] HE D F, LUO Y M, LU S B, et al. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 109: 163-172.
- [6] BERG PVAN DEN, HUERTA-LWANGA E, CORRADINI F, et al. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114198.
- [7] RADFORD F, ZAPATA-RESTREPO L M, HORTON A A, et al. Developing a systematic method for extraction of microplastics in soils [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(14): 1695-1705.
- [8] FULLER S, GAUTAM A. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5774-5780.
- [9] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1596-1605.
- [10] ALFONSO M B, ARIAS A H, RONDA A C, et al. Continental microplastics: Presence, features, and environmental transport pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 799: 149447.
- [11] BROWNE M A, CRUMP P, NIVEN S J, et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9175-9179.
- [12] QADEER A, AJMAL Z, USMAN M, et al. Agricultural plastic mulching as a potential key source of microplastic pollution in the terrestrial ecosystem and consequences [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2021, 175: 105855.
- [13] COSTA J PDA, SANTOS P S M, DUARTE A C, et al. (Nano)plastics in the environment - Sources, fates and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566/567: 15-26.
- [14] IVAR DO SUL J A, COSTA M F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 352-364.
- [15] BANSAL M, SANTHIYA D, SHARMA J G. Behavioural mechanisms of microplastic pollutants in marine ecosystem: Challenges and remediation measurements [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2021, 232(9): 1-22.
- [16] 李鹏飞, 侯德义, 王刘炜, 等. 农田中的(微)塑料污染: 来源、迁移、环境生态效应及防治措施[J]. *土壤学报*, 2021, 58(2): 314-330.
- LI P F, HOU D Y, WANG L W, et al. (Micro)plastics pollution in agricultural soils: Sources, transportation, ecological effects and preventive strategies [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(2): 314-330. (in Chinese)
- [17] WANG L, GAO Y X, JIANG W, et al. Microplastics with cadmium inhibit the growth of *Vallisneria spiralis* (Lour.) Hara rather than reduce cadmium toxicity [J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128979.
- [18] ZHANG B, YANG X, CHEN L, et al. Microplastics in soils: A review of possible sources, analytical methods and ecological impacts [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(8): 2052-2068.
- [19] WANG F Y, ZHANG X Q, ZHANG S Q, et al. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil [J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126791.
- [20] HORTON A A, WALTON A, SPURGEON D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 127-141.
- [21] NIZZETTO L, FUTTER M, LANGAAS S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 10777-10779.
- [22] DÜMICHEN E, EISENTRAUT P, BANNICK C G, et al. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 572-584.
- [23] ZUBRIS K A V, RICHARDS B K. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2): 201-211.
- [24] 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.
- [25] BAYO J, OLMOS S, LÓPEZ-CASTELLANOS J. Assessment of microplastics in a municipal wastewater treatment plant with tertiary treatment: Removal efficiencies and loading per day into the environment [J]. *Water*, 2021, 13(10): 1339.
- [26] ALVIM C B, BES-PIÁ M A, MENDOZA-ROCA J A. Separation and identification of microplastics from primary and secondary effluents and activated sludge from wastewater treatment plants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126293.
- [27] RUGGERO F, PORTER A E, VOULVOULIS N, et

- al. A highly efficient multi-step methodology for the quantification of micro-(bio)plastics in sludge [J]. *Waste Management & Research*, 2021, 39(7): 956-965.
- [28] BLÄSING M, AMELUNG W. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 422-435.
- [29] 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.
- [30] ROCHA-SANTOS T, DUARTE A C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 65: 47-53.
- [31] CAUWENBERGHE L VAN, DEVRIESE L, GALGANI F, et al. Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects [J]. *Marine Environmental Research*, 2015, 111: 5-17.
- [32] ZHANG S L, YANG X M, GERTSEN H, et al. A simple method for the extraction and identification of light density microplastics from soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 1056-1065.
- [33] SANCHEZ-PRADO L, GARCIA-JARES C, LLOMPART M. Microwave-assisted extraction: application to the determination of emerging pollutants in solid samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2390-2414.
- [34] NASAJL A, BIALE G, MATTONAI M, et al. Microwave-assisted solvent extraction and double-shot analytical pyrolysis for the quali-quantitation of plasticizers and microplastics in beach sand samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123287.
- [35] BITENCOURT G R, MELLO P A, FLORES E M M, et al. Determination of microplastic content in seafood: An integrated approach combined with the determination of elemental contaminants [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142301.
- [36] BESER M I, BELTRÁN J, YUSÀ V. Design of experiment approach for the optimization of polybrominated diphenyl ethers determination in fine airborne particulate matter by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1323: 1-10.
- [37] ZHANG X, YAN B, WANG X X. Selection and optimization of a protocol for extraction of microplastics from *Mactra veneriformis* [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141250.
- [38] 周勇义, 谷学新, 范国强, 等. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. *冶金分析*, 2004, 24(2): 30-36.
- ZHOU Y Y, GU X X, FAN G Q, et al. Application of microwave digestion in analytical chemistry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2004, 24(2): 30-36. (in Chinese)
- [39] 朱锋, 胡星云, 郭照冰, 等. 快速消解测定土壤中金属元素[J]. *分析试验室*, 2019, 38(8): 906-911.
- ZHU F, HU X Y, GUO Z B, et al. Determination of heavy metals in soil by rapid digestion [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(8): 906-911. (in Chinese)
- [40] WANG N, XU T, WEI S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 68-76.
- [41] 王志超, 孟青, 李卫平, 等. 不同消解方法对微塑料质量及其表面特征的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1385-1393.
- WANG Z C, MENG Q, LI W P, et al. Effect of different digestion methods on microplastic quality and surface characteristics [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(5): 1385-1393. (in Chinese)
- [42] CLAESSENS M, CAUWENBERGHE L VAN, 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.
- [43] AVIO C G, GORBI S, REGOLI F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat [J]. *Marine Environmental Research*, 2017, 128: 2-11.
- [44] KARAMI A, GOLIESKARDI A, CHOO C K, et al. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 578: 485-494.
- [45] CORCORAN P L, BIESINGER M C, GRIFI M. Plastics and beaches: A degrading relationship [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(1): 80-84.
- [46] MAŽEIKIENĖ R, STATINO A, KUODIS Z, et al. In situ Raman spectroelectrochemical study of self-doped polyaniline degradation kinetics [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(7): 1082-1086.
- [47] LENZ R, ENDERS K, STEDMON C A, et al. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 82-91.
- [48] COLLARD F, GILBERT B, EPPE G, et al. Detection of anthropogenic particles in fish stomachs: An isolation method adapted to identification by Raman spectroscopy [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 69(3): 331-339.