

环境中微塑料的定量分析方法研究进展

邓延慧¹, 李旦², TANVEER M ADYEL², 万冰洲^{2*}

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036; 2. 东南大学-蒙纳士大学苏州联合研究生院, 江苏 苏州 215123)

摘要:从数量浓度和质量浓度2种不同的量化角度,对现有的微塑料定量分析方法(目检法、光谱法和热分析法)进行了系统梳理和综合阐述,其中,目检法操作简便但准确度低,光谱法准确度高但耗时过长,热分析法简便快速但不利于溯源分析。在系统综述的基础上,对未来需要深入研究的方向作了分析和展望。

关键词:微塑料;定性分析;定量分析

中图分类号:X830

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2020)05-0031-05

Research Progress of Analytical Methods for Microplastics in the Environment

DENG Yan-hui¹, LI Dan², TANVEER M ADYEL², WAN Bing-zhou^{2*}

(1. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Southeast University-Monash University Joint Graduate School (Suzhou), Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: In this paper, the existing quantitative analysis methods of microplastics (visual method, spectroscopic method and thermal analysis) are comprehensively explained from two different quantitative perspectives of quantity concentration and mass concentration. Among them, the visual method is simple to operate but has low accuracy, the spectroscopic method has high accuracy but takes long time, and the thermal analysis method is simple and fast but not conducive to traceability analysis. On the basis of the systematic review, the future research directions that need in-depth research are summarized and prospected.

Key words: Microplastics; Qualitative identification; Quantitative analysis

微塑料作为一种新型污染物,由于在环境中具有持久性和广泛性,成为近年来公众关注的热点。目前的研究主要围绕微塑料的来源追溯、环境分布、生态效应方面展开,而微塑料的准确鉴别和定量分析是人们深入认知微塑料污染情况的重要前提。微塑料(Microplastics)是指粒径 < 5 mm的塑料颗粒或纤维^[1],这一名词最早出现于2004年的Science杂志,由英国普利茅斯大学的Thompson等^[2]提出。微塑料对环境中的多氯联苯(PCBs)和多环芳烃(PAHs)等持久性有机污染物,以及重金属有很强的吸附能力^[3],且易被环境中不同营养级的生物误食,一旦进入食物链,将对人类健康构成威胁^[4]。部分欧美国家已颁布法令,禁止在个人护理品中使用微塑料^[5]。目前,微塑料污染已

成为各国政府、学者和公众共同关注的环境问题。

微塑料按其产生方式可分为初生微塑料和次生微塑料。初生微塑料是指人工制造的塑料微珠,其被广泛应用于个人护理用品、医疗用品以及其他工业制品;次生微塑料则是由大型塑料制品在环境中通过物理、化学、生物作用等方式不断破碎降解产生。由于大型塑料废弃物数量持续快速增长,因此,次生微塑料是环境中微塑料的主要来源。

微塑料具有颗粒尺寸小、疏水性强等特点,决定了其在水环境中的分布易受风力、水流等因素影响^[6]。微塑料在各种动力条件的水环境中均有广泛分布,如封闭的湖泊、流动的河流、动态的河口以及开阔的海洋,甚至在极地地区也有微塑料的踪迹^[7]。全球海洋表层海水中的塑料数量 $> 5.25 \times 10^{12}$ 个,

收稿日期:2020-05-22;修订日期:2020-06-27

基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作与交流基金资助项目(51950410589)

作者简介:邓延慧(1966—),女,高级工程师,本科,从事水污染防治技术研究、环境监测及危险废物鉴别等工作。

* 通讯作者:万冰洲 E-mail:bingzhouwan@seu.edu.cn

其中微塑料的质量高达 $3.5 \times 10^4 \text{ t}^{[8]}$ 。对比不同海域表层海水所受的微塑料污染,其数量浓度为 $1 \sim 10^5 \text{ 个}/\text{m}^3^{[9]}$ 。

在 Web of Science 网站中以“microplastics”为关键词检索,共得到 2 814 篇文献,其中与微塑料环境分布相关的文献有 617 篇,占总文献量的 22%,与微塑料检测技术相关的文献有 369 篇,占总文献量的 13%。考察文献逐年发表量发现,微塑料的环境分布研究和检测技术研究均呈逐年增长的趋势,且增幅逐年加快。当前,微塑料在环境中的污染情况(赋存量和分布情况)是主要研究方向之一,而对微塑料的准确鉴别和定量统计是了解微塑料在环境中污染情况的重要前提,但国际上对微塑料的量化分析还没有统一的方法。现基于已有文献,从微塑料的数量浓度和质量浓度 2 个方面,对定量分析方法进行归纳,提出了目前研究的不足,以期指出未来需要深入研究的方向。

1 微塑料的数量浓度测定

微塑料的数量浓度是指,通过人工计数的方式数出微塑料的具体数目,再换算成环境样品中的浓度。微塑料的数量浓度测定方法主要包括目视法和光谱法。

1.1 目视法

目视法是利用肉眼或显微镜来观察样品,将符合微塑料特征的颗粒物提取出来。对于粒径为 $1 \sim 5 \text{ mm}$ 的微塑料颗粒,可用肉眼进行直接判别;对于尺寸在微米级的微塑料颗粒,则需要在显微镜下进行鉴别。目视法操作简单,但由于样品中杂质多且表现相似,容易造成误判。Hidalgo-Ruz 等^[10]利用傅里叶红外光谱法 (FTIR) 对目视法检测得到的颗粒进行成分鉴别,结果仅 30% 为微塑料。此外,观测者本身的差异也是造成误判的原因。Dekiff 等^[11]报道了 3 位不同观测者在相同检测条件下对同一沉积物中的微塑料进行鉴别,得出了样品中的微塑料颗粒数为 $1 \sim 4$ 个的不同结果。因此,目视法只能作为微塑料的初步鉴别手段。

有学者认为荧光染色法可用来优化目视法^[12]。该法是指利用具有疏水性的荧光染色剂(如尼罗红)对微塑料进行染色,使染料吸附在其表面,然后进行密度提取和过滤,在荧光显微镜下用特定光束照射,使它们发出荧光,通过图像分析,对荧光粒子进行识别和计数^[13]。荧光染色法操作

简单、快速,可用于实验室控制样品中聚合物粒子的识别和定量。但由于部分生物有机质也会被染色剂染色或天然带有荧光属性,使结果出现假阳性^[14]。目前,没有任何方法可以从环境样品中完全去除有机物,因此,荧光染色法可作为定量分析的一种辅助方法^[15]。

1.2 光谱法

对于目视法挑选出的疑似微塑料颗粒,往往使用光谱法做进一步分析。在不破坏样本的条件下,对疑似微塑料颗粒的表面形貌、组成成分和结构进行分析,对微塑料进行定性分类和计数统计。常用的光谱分析法主要有 FTIR 和拉曼光谱法。

1.2.1 FTIR

FTIR 是当前鉴定微塑料普遍使用的技术之一,其通过红外辐射检测分子振动频率,以此来鉴别不同的官能团,从而判断微塑料的组分。FTIR 有透射、反射、衰减全反射 3 种模式。透射模式能够提供高分辨率图谱,但分析材料必须透明、轻薄,才能确保被红外线穿透;反射模式则可以完成厚且不透明材料的分析;衰减全反射模式可对粒径 $\geq 300 \mu\text{m}$ 的不规则颗粒进行检测^[16]。水分会干扰 FTIR 的检测结果,因而样品在受检前应充分干燥。

随着技术的发展,基于焦平面阵列 (FPA) 的显微 FTIR 法 (FPA-Micro-FTIR) 也开始应用于微塑料的鉴定。Loder 等^[17]首次使用此法成功地对海洋浮游生物和沉积物样本中粒径在 $20 \mu\text{m}$ 左右的微塑料进行了检测。相比于使用单个探测器对滤膜上的每个颗粒进行逐点检测的方法,FPA-Micro-FTIR 法将 FPA 探测器与 Micro-FTIR 的显微光谱联合使用,由于单个网格中存在多个探测器,在一次测量中可同时记录几千个光谱,有助于快速生成化学图像,从而对整个滤膜进行分析。该方法不仅具有高分辨率,并且可将环境样品中的微塑料粒径检出限降低到 $20 \mu\text{m}$ 。此外,该方法通过测量整个滤膜的表面,避免由于分析滤膜的部分区域而产生的数据偏差。该方法虽然提高了结果的可靠性和准确度,但具有一个缺点,即测量整个过滤器表面所需的时间较长 (10.75 h)。基于此,研究者提出一种优化方案,即采用自动识别颗粒的方法,仅在已识别出潜在颗粒的滤膜位置上对 FPA 场进行自动测量,有利于大大缩短分析时间。此外,该优化方案还具有更高的横向分辨率,从而可以检测粒径更小的微塑料。

1.2.2 拉曼光谱法

拉曼光谱法的检测原理是,利用激光与样品分子和原子的相互作用(振动、转动和其他低频作用)产生拉曼位移,从而产生了物质的特征拉曼光谱^[12]。FTIR和拉曼光谱法在鉴别粒径 $>20\ \mu\text{m}$ 的微塑料颗粒时准确率相似,FTIR的优点是能够准确识别塑料类型,不受荧光干扰,还可对滤膜进行自动分析。目前FTIR能识别的最小粒径为 $20\ \mu\text{m}$,对于粒径为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 的微塑料,拉曼光谱法唯一的检测手段。由于样品中的无机和有机成分也会产生荧光,从而干扰拉曼光谱的检测结果,因此将FTIR和拉曼光谱法结合使用,可提高微塑料的鉴定准确率^[17]。

1.2.3 光谱法存在的问题

(1)光谱分析的准确度受到样品本身和样品处理方法的影响。塑料在环境中长时间暴露会导致其发生磨损老化^[18-19]。此外,微塑料分析前的预处理方法,有丢失样品信息甚至破坏微塑料颗粒的风险。例如,预处理中采用的碱性消解液会对部分聚合物如聚酰胺(PA)造成腐蚀^[12]。然而许多研究在将样品与参考光谱库进行比较或匹配时,忽略了由塑料磨损老化和预处理方法引起的光谱变化。因此,在微塑料鉴定之前,研究磨损老化和样品预处理方法对微塑料的准确鉴定至关重要^[19]。(2)单一的光谱检测方法会增加微塑料检出的假阴性或假阳性概率,从而降低准确度。所以在鉴别过程中,需要将FTIR和拉曼光谱法结合使用,对疑似微塑料的样品进行检查。(3)已有的聚合物光谱图数据库并不完备,限制了对微塑料种类的鉴别。

2 微塑料的质量浓度测定

2.1 质量浓度测定的意义

由于微塑料在环境中具有易老化的脆性特性,颗粒的偶然破碎会改变粒子的数量,影响对其数量浓度的计算^[20]。微塑料在环境中不断碎片化,这一事实意味着粒子数不能被视为一个守恒的基本量。相对于粒子数,质量则不会受到微塑料暴露在环境中发生的物理化学过程的影响。因此,对微塑料进行质量浓度测定,可以对微塑料的环境负载进行量化,并直接比较不同来源的贡献^[21]。

对于以数量浓度为单位的微塑料,若要将其转换为以质量浓度为单位,则需要对微塑料进行称

重。但由于单个微塑料的密度和体积都很小,且类型多样,为称重测量带来困难。基于此,Simon等^[22]提出了一种使用FPA-FTIR成像技术对微塑料质量进行量化的方法。他们在红外图像上测量微塑料粒子的尺寸,模拟计算样品的体积,然后乘以其对应种类的密度,得到所检测微塑料的质量。研究者发现,质量浓度是一种更可靠的微塑料表征方法,受分析方法和目标尺寸的影响较小。然而,该法只能对微塑料质量进行粗略估计,定量分析方法则以热分析法为主。

2.2 质量浓度测定的方法

热分析法是定量分析环境样品中微塑料质量浓度的常用方法,它是在程序设定温度条件下,测量微塑料的物理性质与温度的关系,利用聚合物特征热谱图对微塑料组分及种类进行鉴别的一种分析技术。此法不需要对样品进行复杂的预处理,可直接进样分析。目前,可用于微塑料质量浓度测定的热分析方法主要有热重差示扫描量热法(TGA-DSC)、裂解气相色谱-质谱联用法(Py-GC-MS)、热萃取解吸气相色谱-质谱联用法(TED-GC-MS)等。

TGA-DSC结合了热重法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)2种方法的不同优点。TGA是在程序设定的温度下,监测样品在惰性气氛中的质量随时间或温度的变化来进行定量分析。DSC则用于了解相变的焓、热容和温度等热力学性质。当样品有吸热或放热现象时,会引起温度变化,此时在DSC系统中会观察到一个峰值,该峰值下的面积可用于微塑料质量的定量分析^[23]。Majewsky等^[24]用TGA-DSC研究了几种塑料(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二酯和聚氨酯),成功地对聚乙烯和聚丙烯进行了定量分析,但对其余几种微塑料,由于相变重叠问题而未能成功分析。TGA和DSC也可与其他仪器联合用于定量检测,例如,将DSC与Py-GC-MS联用,可在裂解聚合物的同时,根据DSC中样品质量的变化,实现定量分析^[25]。

Py-GC-MS的原理是,使微塑料在惰性气氛下被热分解,形成的气体在色谱柱上进行分离,再利用质谱鉴定。每种聚合物具有特定的降解产物和指示离子,可用于定性和定量判断。这种方法的优点是不仅能分析微塑料自身的化学性质,还能分析其他添加剂的化学性质,而光谱法无法对添加

剂进行有效识别^[26]。但对于合成纤维,由于它们的质量非常小,而且特征指示离子的敏感性很差,该方法无法识别它们,需要借助 FTIR 光谱进行识别^[27]。此外,由于单次进样量少(0.1~0.5 mg),所以该方法不适用于含有杂质的大量样本检测。

基于此,有学者利用 TED-GC-MS,结合 TGA 和固相萃取法,对微塑料降解产物进行热降解(100~600 °C),在 GC-MS 中进行热解吸分析^[27]。相对于 Pyr-GC-MS,该方法处理的样品质量可达 100 mg,能够分析复杂的非均质基质,且不需要预先筛选出样品中的微塑料。该方法可在 2~3 h 内快速分析和定量 5 种常见聚合物(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯和聚酰胺)^[28]。张玉佩等^[29]通过 TGA-FTIR,建立特征吸收峰面积与微塑料质量的标准曲线,用以确定海

水中的聚酰胺微塑料的质量浓度。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。

热分析法的优点在于,在样品分析前无须对样品进行复杂的前处理,可直接进样分析,且不受微塑料形状尺寸和表面形貌的影响,并能提供其颗粒化学组成和添加剂的信息,实现以质量浓度为计量单位的定量分析要求。与光谱法相比,热分析法的缺点在于,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,给微塑料的溯源分析带来困难,所以其应用不如光谱法普遍。

3 方法汇总与比较

对现有的微塑料定量分析方法进行了汇总和比较,见表 1。

表 1 微塑料定量分析方法

定量方式	分析方法	优点	缺点	样品尺寸
数量浓度	目视法	操作简便,分析快速,成本低廉	无法对微塑料的化学成分进行分析,且分析结果的误判率高	1~5 mm,裸眼观察;<1 mm,显微镜观察
	FTIR	无损分析,准确度高,可获得微塑料的化学结构和表面形貌等信息,便于分类	须对样品逐个分析,耗时长,效率低,易受水分干扰	≥20 μm
	拉曼光谱法	同 FTIR	耗时长,效率低,易受样品基质和荧光干扰	≥1 μm
质量浓度	TGA-DSC	操作简便,无须提前筛选样品,准确度高	破坏性分析,无法获得样品的表面形貌信息,易产生相变重叠	无具体要求
	Pyr-GC-MS	无须提前筛选样品,可获得微塑料的化学组成及添加剂信息	破坏性分析,无法获得样品的表面形貌信息,进样量低,无法对复杂的样品基质进行检测	无具体要求,但样品尺寸过小容易产生误判
	TED-GC-MS	无须复杂的样品预处理,分析简便快速,能检测复杂的非均质基质	破坏性分析,无法获得样品的表面形貌等信息	无具体要求

4 结语

微塑料的定量分析主要采用数量浓度和质量浓度 2 个单位,基于数量浓度的定量分析方法主要是目检法和光谱法,其中的光谱法使用最多。光谱法可在样品无损的情况下提供微塑料的形状尺寸、表面形貌特征、老化程度和化学结构组成等细节信息,但在样品分析前需要进行适当的预处理。目检法虽操作简便,但准确度低于光谱法,可作为光谱分析的辅助方法。

未来的研究重点在以下几个方面:

(1)开发效率更高的分析方法。目前的定量分析方法已经达到了较高的准确度,但检测过程耗时过长,应考虑不同方法的优化组合,利用不同仪

器的检测优势,开发结合粒子识别和自动测量、自动评价的方法,实现对微塑料高效全面的分析。(2)构建微塑料结构特征图谱数据库。由于光谱分析和热分析法都依赖于微塑料的结构特征图谱数据库,因此,建立完备的聚合物标准图谱数据库十分有必要,这有利于微塑料的准确鉴别,减少遗漏。(3)建立数量浓度和质量浓度之间统一标准的换算方法。单一使用数量浓度或质量浓度作为单位,不能全面描述微塑料污染的轻重情况。数量浓度反映了微塑料的个数多少,但由于环境中微塑料的种类、尺寸、密度、形态各不相同,无法对其一一进行质量换算,致使对不同报道中微塑料的检出量无法进行平行比较。所以,应当提升环境中微塑

料不同检测结果的可比性,确定统一的量化标准和换算关系,实现数量浓度和质量浓度的相互转化,有助于深入认识微塑料污染的严重程度和生态影响。

[参考文献]

- [1] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [2] THOMPSON R C, LAW K L. Microplastics in the seas [J]. *Science*, 2014, 345(6193): 144–145.
- [3] SUN J, DAI X, WANG Q, et al. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal [J]. *Water Research*, 2019, 152: 21–37.
- [4] 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.
- [5] AUTA H S, EMENIKE C U, FAUZIAH S H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions [J]. *Environment International*, 2017, 102: 165–176.
- [6] BESSELING E, REDONDO-HASSELERHARM P, FOEKEMA E M, et al. Quantifying ecological risks of aquatic micro- and nano-plastic [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, 49(1): 32–80.
- [7] THOMPSON R C, ALDRIDGE D C, EERKES – MEDRANO D. 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.
- [8] KOELMANS A A, MOHAMED NOR N H, HERMSEN E, et al. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality [J]. *Water Research*, 2019, 155: 410–422.
- [9] MINTENIG S M, LODER M G J, PRIMPKE S, et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 631–635.
- [10] 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.
- [11] DEKIFF J H, REMY D, KLASMEIER J, et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from norderney [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 248–256.
- [12] 顾伟康, 杨国峰, 刘艺, 等. 环境介质中微塑料的处理与检测方法研究进展 [J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(1): 1–11.
- [13] 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(1): 1–10.
- [14] SHIM W J, SONG Y K, HONG S H. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1–2): 469–476.
- [15] JEE A Y, PARK S, KWON H. Excited state dynamics of Nile Red in polymers [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 477: 112–115.
- [16] 王菊英, 张微微, 穆景利, 等. 海洋环境中微塑料的分析方法: 认知和挑战 [J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(10): 1031–1041.
- [17] LODER M G J, KUCZERA M, MINTNIG S, et al. Focal plane array detector-based micro-fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 12(5): 563–581.
- [18] 王俊豪, 梁荣宁, 秦伟. 海洋微塑料检测技术研究进展 [J]. *海洋通报*, 2019, 38(6): 601–612.
- [19] 张润, 吴玲玲, 王萌. 水体中微塑料的分布与丰度 [J]. *应用化工*, 2020, 49(2): 1–6.
- [20] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62: 1596–1605.
- [21] 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 (Reference Ed.)*, 2015, 65: 47–53.
- [22] SIMON M, ALST N V, VOLLERTSEN J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging [J]. *Water Research*, 2018, 142: 1–9.
- [23] 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(2): 1256–1264.
- [24] MAJEWSKY M, BITTER H, EICHE E, et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC) [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 507–511.
- [25] DUEMICHEN 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.
- [26] FRIES E, DEKIFF J H, WILLMEYER J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(10): 1949–1956.
- [27] STANTON T, JOHNSON M, NATHANAIL P, et al. Exploring the efficacy of Nile Red in microplastic quantification: A costaining approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 6(10): 606–611.
- [28] NUELLE M T, DEKIFF J H, REMY D. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 161–169.
- [29] 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.