

Doi :10.11840/j.issn.1001-6392.2019.06.001

海洋微塑料检测技术研究进展

王俊豪^{1,2}, 梁荣宁¹, 秦伟¹

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室
中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 海洋微塑料污染目前已成为全球性的环境问题, 近年来海洋微塑料检测技术越来越受到人们的关注。本文简要总结了微塑料样品采集及处理方法, 并从检测方法的角度系统综述了近几年来微塑料检测技术的研究进展, 涉及目视分析法、光谱法(如傅立叶变换红外光谱法和拉曼光谱法)、热分析法以及其他分析方法等(如质谱法以及扫描电子显微镜-能谱仪联用法)。本文简要评价了各类检测方法的优缺点, 以期海洋微塑料检测技术的发展提供参考, 并探讨了未来海洋微塑料检测技术的发展方向。

关键词: 海洋微塑料; 目视分析法; 光谱分析法; 热分析法

中图分类号: X502; X55 文献标识码: A 文章编号: 1001-6932(2019)06-0601-12

Review of analytical methods for detecting microplastics in the ocean

WANG Jun-hao^{1,2}, LIANG Rong-ning¹, QIN Wei¹

(1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences(CAS), Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The contamination of oceans caused by microplastics is becoming a serious world environmental problem. In recent years, analytical methods for detection of microplastics in the ocean have attracted considerable attention. In this review, methods for sampling and handling of microplastic samples are summarized. The research progress on the analytical methods for detection of microplastics in seawater samples are addressed. These methods include visual analysis, spectroscopic analysis (e.g., Fourier-transform infrared spectroscopy and Raman), thermal analysis and other methods (e.g., mass spectrometry and scanning electronic microscopy-energy distribution curve). The advantages and disadvantages of these techniques are compared. In addition, the further research directions for detection of microplastics are discussed.

Keywords: ocean microplastics; visual analysis; spectroscopic analysis; thermal analysis

一个多世纪以来, 合成塑料的出现极大地提高了人们的日常生活质量。截至 2016 年, 全球塑料年产量已超过 3.35 亿吨, 其中大部分用于一次性包装如塑料袋和软饮瓶 (Silva et al, 2018; Pan et al, 2019)。大块塑料经太阳辐射、机械力、生物

作用等多种途径降解后会形成尺寸较小、形状各异的微塑料 (Mason et al, 2016)。微塑料, 通常是指粒径小于 5 mm 的塑料颗粒 (Thompson et al, 2009), 目前已几乎存在于海洋的每一个角落, 不论从近岸河口区域到大洋, 还是从赤道海域到南北

收稿日期: 2019-04-21; 修订日期: 2019-07-31

基金项目: 国家自然科学基金 (21677172; 41576106); 中国科学院青年创新促进会人才项目 (2014190); 山东省泰山学者人才计划 (tspd20181215)。

作者简介: 王俊豪 (1995-), 硕士研究生, 主要从事海岸带环境监测研究。电子邮箱: junhaowang@yic.ac.cn

通讯作者: 梁荣宁, 博士, 研究员。电子邮箱: mliang@yic.ac.cn; 秦伟, 博士, 研究员。电子邮箱: wqin@yic.ac.cn

两极，抑或是从海洋的表层到海底，都能找到微塑料的身影。可以说，微塑料目前已遍及全球 (Obbard et al, 2014; Rezania et al, 2018)。

据估计，每年有 480~1270 万吨微塑料释放到全球范围内的海洋中 (Jambeck et al, 2015)，约有 5 万亿个微塑料漂浮在海面上 (Eriksen et al, 2014)。海洋微塑料极难被降解，海洋中微塑料的数量正以越来越快的速度积累。微塑料会被海洋生物当作食物摄入，科学家已在多种海洋哺乳动物、鱼类、贝类等海洋生物体内发现微塑料。当海洋动物摄入微塑料后，微塑料会通过循环系统进入不同的组织和细胞，进而引起机体的不良反应，甚至是疾病或死亡 (Digka et al, 2018; de Sá et al, 2018)。微塑料污染还会使得生物栖息地如珊瑚礁的发病率飙升，并进一步影响渔业的发展。此外，微塑料会经水产品向人类食物链传播，最后呈现在人类的餐桌上，对人类的生命健康构成威胁 (Barboza et al, 2018; Bouwmeester et al, 2015)。

环境中微塑料的识别和检测方兴未艾，准确可靠、简便高效的分析方法对微塑料的检测至关重要。目前，微塑料检测通常包括尺寸形貌表征及化学元素组成的分析。1~5 mm 范围内的微塑料可以通过肉眼进行筛选，尺寸为微米级的则需要借助显微镜进行观察。由于某些类似微塑料物体特征模糊，使得很难仅通过目视分析准确识别微塑料，因此需要借助其他手段，如光谱、质谱、热分析等方法进一步表征。尺寸、形状、颜色、聚合物类型等因素使得微塑料的准确识别阻力重重，难以得出一致通用的分析方法。为了向微塑料污染研究者提供更好的借鉴和参考，本文系统综述了目前应用较广泛的微塑料分析技术和手段，其中首先总结了微塑料样品采集及预处理方法，并进一步介绍了微塑料目前主流的检测技术，如直接目视分析法、光谱法（如傅立叶变换红外光谱法和拉曼光谱法）、热分析法以及其他分析方法（如质谱法以及扫描电子显微镜-能谱仪联用法）等（如图 1 所示），简要评价了目前这些检测方法的优点和局限性，以期对微塑料检测技术的发展做出一定的贡献。

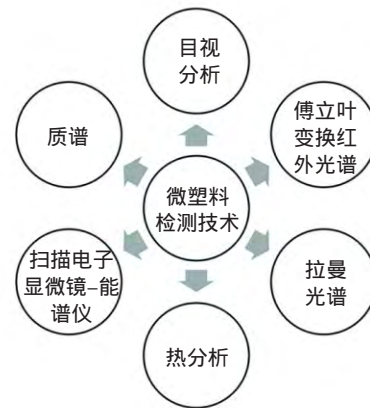


图 1 微塑料检测技术示意图

1 微塑料样品取样及样品处理

目前，海洋中微塑料的研究对象主要是海水水体、沉积物及海洋生物体，针对这三类样品微塑料样品的取样及样品处理步骤主要分为三步，包括取样、分离以及消解。

1.1 取样

微塑料在海水中的分布由多种条件决定，如密度、形状、尺寸、吸附的化学与生物物质以及风、浪的作用等。海水表面微塑料的丰度要比水深 1~2 m 时要高，取样时需考虑深度的影响。取水样可使用拖网、筛和泵等多种工具，就目前研究来看，多数使用拖网 (Stock et al, 2019)。拖网的优点在于能够收集大量体积的水，并将微塑料集中在一起。通常 Manta 漂浮生物网用于取表面水样，Neuston 漂浮生物网用于取约 0.5 m 深度处的水样，而 Bongo 浮游生物网可以取更深的水样 (Prata et al, 2019)。网孔尺寸越小，采集到的微塑料的粒径也就越小，但是考虑到小网孔易堵塞，在取水样时一般选取孔径为 300 μm 的拖网。美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 和欧盟海洋战略框架指令 (MSFD) 均推荐使用网孔径为 333 μm 的拖网采取水样。为了获取粒径更小的微塑料，有报道使用旋转滚筒取样器可以收集约 50 μm 的样品 (Song et al, 2014)。

微塑料在沉积物中分布不均匀，易受环境因素的影响，在取样时应保证随机性，从而使得取样具有代表性。沉积物取样一般是在潮间带及潮下带，

使用不锈钢匙或铲、岩芯取样器以及抓斗式采泥器 (Stock et al, 2019)。取样量一般在 0.5 kg 以上, 有的研究取样也可达 10 kg, 取样深度一般是表面至 5 cm 深处。根据 MSFD 推荐, 进行潮间带取样时, 应在 100 m 范围内随机取体积为 4.5 L 的三个样, 即用金属铲收集长宽均为 30 cm, 深度为 5 cm 的样品, 随后将样品保存在玻璃容器中。该过程中应避免使用塑料容器, 以防止污染。潮下带沉积物取样时, 使用岩芯取样器或 van Veen 抓斗式采泥器, 对每个采样点应采取不同深度的 6 个样品, 取完后贮存于玻璃容器中, 如不立即分析可冷冻保存。

1.2 分离

将微塑料从样品中分离出来一般采用过滤、筛分及密度分离法 (Prata et al, 2019)。

过滤或筛分是从水样中分离微塑料最常用的方法, 过滤器的孔径与筛子的目数决定了检测微塑料的最低粒径。但如果孔径与目数过小, 会使得有机物等杂质堵塞装置。大多数研究使用的孔径与目数均不相同, 尺寸变化范围较大, 尚未有统一的标准方案。

从沉积物样品中分离微塑料时, 可先将沉积物样品进行筛分预处理, 然后进行密度分离法操作。聚合物的类型、添加剂的种类、制造工艺的差别以及自然风化等因素导致微塑料密度变化较大, 大多分布在 0.8~1.4 g/cm³ 范围内。沉积物的密度约为 2.7 g/cm³ 时, 可利用密度不同将微塑料从沉积物中分离出来, 具体操作为: 将沉积物加入饱和盐溶液 (NaCl 或 NaI) 中, 摇动混匀之后, 泥沙沉积到溶液底部, 而微塑料将悬浮或漂浮在溶液之中, 将上层液体过滤, 即可得到微塑料。在上述操作过程中, 密度小于或相近于饱和 NaCl 溶液 (1.2 g/cm³) 的微塑料如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚酰胺 (PA) 和聚苯乙烯 (PS) 经一次密度分离大多能提取出来。而密度较大的微塑料如聚氯乙烯 (PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚酯 (Polyester) 将会残留在沉积物中, 此时可将其加入饱和 NaI 溶液 (1.8 g/cm³) 中进行二次密度分离。如此, 沉积物中的微塑料几乎完全分离出来。MSFD 与 NOAA 均推荐使用便宜环保的 NaCl 用作密度分离。

需要指出的是, 分离过程中若仅使用 NaCl 容易低估沉积物中微塑料的含量, 所以 NaI 的使用必

不可少。考虑到使用 NaI 成本较高, Kedzierski 等 (2017) 对 NaI 溶液进行淘析, 使 NaI 循环使用达 10 次, 大大降低了成本。此外, ZnCl₂ 也经常用于密度分离。Coppock 等 (2017) 在成本和效率方面比较了 NaCl、NaI 和 ZnCl₂ 溶液, 得出使用 ZnCl₂ 是最有效和较经济的方法。然而 ZnCl₂ 属于危险物质具有腐蚀性, 因此需要小心操作, 且实验后需对其进行回收和处理。

1.3 消解

水样和沉积物样品中通常含有机物和生物物质, 影响分析结果, 须设法将其去除。常用方法有酸消解、碱消解以及氧化还原消解等。

在酸消解法中, HNO₃ 是使用最多的酸, 能够溶解绝大多数有机物及生物物质。但是, HNO₃ 可溶解 PE、PS、PET, 并且使微塑料颜色变黄, 此外由于 HCl 并不能溶解所有有机物, 其效率不高, 因而不推荐使用。

碱消解法中常选择的碱是 NaOH, Cole 等 (2011) 证明 1 mol/L NaOH 去除效率可达 90%。增加 NaOH 浓度以及升高温度, 去除效率也随之增加, 但是 NaOH 浓度不宜过高。Dehaut 等 (2016) 使用 10 mol/L NaOH 进行消解, 发现 PVC、PET 微塑料也会被溶解。

H₂O₂ 是一种有效去除有机物及生物物质的氧化剂, 15% 浓度 H₂O₂ 对微塑料的影响较小, 不会使其溶解, 但是 30% 浓度 H₂O₂ 能使微塑料变小变薄以及更透明。NOAA 推荐使用 Fenton 试剂 (H₂O₂/Fe²⁺), 必要时进行加热, 来消解样品中的杂质。

目前对于生物体中微塑料的研究主要集中在动物的消化道。常取样的动物有鱼、海龟及海鸟。MSFD 推荐生物取样需收集 50 个动物样本, 取样应具有代表性, 需考虑大小、年龄、空间分布等因素 (Stock et al, 2019)。取样后将其冷冻保存, 或者浸泡于福尔马林之中。处理样品时, 可借助立体显微镜将消化道中的微塑料提取出来, 经清水冲洗后再使用 H₂O₂ 将生物物质消解。样品处理过程应使用金属或玻璃所制备的器材, 避免使用塑料器材, 以减少因污染而产生的实验误差。此外, 由于空气中可能存在细纤维物质, 在操作过程中尽量选取空气流通干净的实验环境。需要指出的是, 目前缺乏统一的、标准化的微塑料取样与处理方案, 本

文仅对主流的、使用较多的方法进行了简要总结。

2 目视分析法

现阶段,研究人员大多采用目视分析法对样品中微塑料进行计数。使用该法量化微塑料时,首先将海水或沉积物通过滤膜过滤分离微塑料,将过滤后滤膜采用肉眼或显微镜观察,根据滤膜上微塑料的形状、尺寸和颜色对其进行分类并计数 (Dehaut et al, 2019; Gallagher et al, 2016),然后采用仪器分析方法(光谱分析、热分析、质谱分析等)对筛选出的微塑料进行进一步确认,以最终确定初始样

品中微塑料数量。对初始样品中微塑料数量进行计算时,通常采用视野目测单位面积中“疑似微塑料”数量减去经光谱、质谱分析法等确认的非微塑料数量,再根据初始样品体积回推计算,即可得出样品中微塑料总数量。通常,疑似物被认定为微塑料需符合以下标准:显微镜下无细胞或有机结构;纤维质地均匀无扭曲且不易被镊子夹断;有色颗粒需着色均匀 (Nor et al, 2014)。Nor 等 (2014) 依据此标准将样品中的微塑料筛选并分类,按照尺寸将其在 20~5 000 μm 范围内划分为 10 个等级,根据形状(纤维状、颗粒状、薄膜状等)和颜色(红、黄、蓝、绿等)将微塑料进一步进行分类。

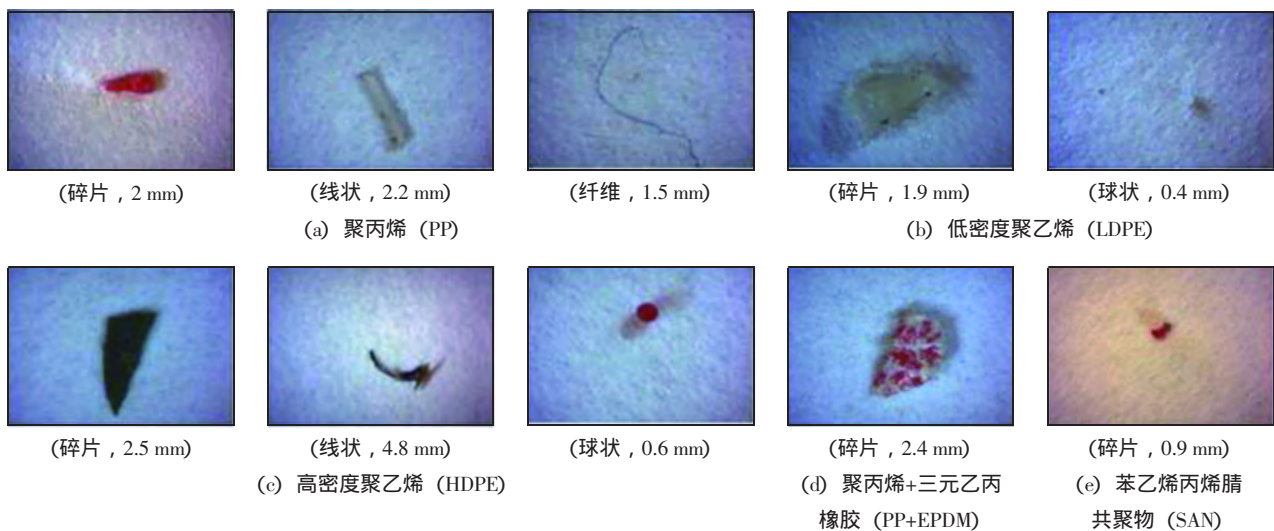


图2 不同形状微塑料的显微镜照片 (Tsang et al, 2017)

裸眼可以根据颜色、形状对尺寸较大的样品进行分类,但难以分析微米级的样品。光学显微镜(Optical microscope)除了能够得到样品的颜色和形状外还能够得到其表面纹理或结构信息,而且也能够分析微米级的样品 (Lares et al, 2018; Bagaev et al, 2018)。显微镜下不同形状的微塑料如图2所示。

目前最常用的检测微塑料的光学显微镜为立体显微镜 (Stereoscopic microscope),它一般包含两个独立的光学路径,这可使左眼和右眼从不同视角观察物体,从而给研究者提供细节更加丰富的三维图像,该显微镜技术多用于分析具有复杂表面形貌的固体样品 (Dris et al, 2016; Rodriguesa et al, 2018)。Sutton 等 (2016) 使用立体显微镜从收集到的样品中对微塑料进行分类,发现旧金山海湾中

的微塑料以纤维为主,尺寸分布为 0.1~0.3 mm。Zhao 等 (2014) 使用立体显微镜根据尺寸和形状对取自长江口和东海的样品中的微塑料进行计数和分类,发现纤维状微塑料居多,其次是颗粒和薄膜状,0.5~5 mm 的微塑料占 90%以上,最大的接近 13 mm。

虽然裸眼和显微镜能够简单直观地对样品进行分析,但是两者仅能通过外观形貌模糊地识别微塑料,无法得到样品的组成信息,这样难免会产生假阳性或假阴性信号,而且对于两种外观相似微塑料也难以辨别其类型 (Song et al, 2015)。例如,在显微镜下观察到的两种同样蓝色纤维状物体,经过傅立叶变换红外光谱测试后证明一种为靛蓝染色的棉花丝,另一种为聚丙烯酸纤维,然而如果不进

一步对它们化学组成加以表征在目视分析法中研究者会无法分辨 (Dyachenko et al, 2017)。目视分析法在尺寸和形貌表征方面有其独到的优点,但是无法准确地从样品中甄别出微塑料,目前显微鉴别类似微塑料样品的误判率通常超过 20%,所以需要与其他分析技术(如光谱)联用才能事半功倍。

3 光谱分析法

3.1 傅立叶变换红外光谱法

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 法具有不破坏样品、预处理简单等优点,被广泛用于微塑料的定性检测与成分分析,其优势是能够确定聚合物的类型 (Munari et al, 2017; Lusher et al, 2013; Gallagher et al, 2016)。FT-IR 法有反射和透射两种模式,两者均可用于微塑料的检测。透射模式能够提供高质量光谱,但需要红外滤光片 (Ojeda et al, 2009),而反射模式可以快速分析一定厚度和不透明的样品,较适合检测环境样品中的微塑料 (Wenning et al, 2002),因此可以根据不同的需求灵活地选取操作模式对特定的样品进行分析。

研究人员根据形状和尺寸对取自渤海和黄海的 72 个不同地点的沉积物样品在显微镜下分类后,利用 FT-IR 对微塑料的组成进行分析,他们发现上述沉积物样品中微塑料主要类型为人造丝 (RY)、PE 和 PET (Zhao et al, 2018)。此外,研究发现长江口处沉积物样品中的微塑料含量较高,平均数目达每千克 (干重) 130 项,研究者进一步通过 FT-IR 分析法对微塑料的聚合物类型进行了测定,发现该区域微塑料类型主要为 RY、PET 以及聚丙烯酸,且其主要来源为生活塑料制品 (Peng et al, 2017)。

研究表明,微塑料在环境中的老化以及表面遭受污染会导致其难以被检测识别。此种情况下,如果对其进行处理再检测则耗时费力,极不方便,因此开发高效检测老化严重微塑料的方法至关重要。Renner 等 (2017) 使用 FT-IR 的衰减全反射 (ATR) 模式对 300 个自然风化严重的微塑料进行测试,准确度为 76%。将所得光谱进行数学拟合后与标准聚合物红外光谱进行对照,微塑料识别度高达 96%。ATR-FT-IR 与反射 FT-IR 对比分析近海沉积物中

的 PE,后者由于折射的存在而产生较高的误差,而在 ATR 模式下折射误差较小,检测准确度较高 (Harrison et al, 2012)。

近年来,基于焦平面阵列 (FPA) 的 FT-IR 在微塑料检测领域越来越受到关注 (Löder et al, 2015; Mintenig et al, 2017)。相比 FT-IR 只能对微塑料碎片或颗粒逐一分析,FPA-FT-IR 能够大面积的检测微塑料,效率极大提高。FPA 探测器包含 $n \times n$ 个区域,阵列中的每个区域均能提供独立的红外光谱,所以每次检测可以同时获得数千个谱图。FPA 探测器空间分辨率高,能够在更大的表面上识别更小的微塑料碎片,而且无须预先筛选样品,更加节省时间。Tagg 等 (2015) 应用 FPA-FT-IR 检测废水中的微塑料,识别出聚丙烯 (PP) 等 6 种类型聚合物,与之前报道的单一样品检测方法相比检测时间由数天缩短到 9 h,检测准确率高达 98.33%。Primpke 等 (2017) 使用 FPA-FT-IR 法实现了“自动化”识别微塑料并能对其定量,大大缩短了检测时间,该法基于 Python 等编程软件以及简易的图像处理模型,对谱图进行后处理。该法能够给出微塑料的数目、尺寸以及聚合物种类等信息,但需要注意的是,由于环境样品中的微塑料具有形状不规则性,这可能会导致微塑料产生反射率误差而使得光谱匹配难度增加,从而增加误判率 (Zarfl et al, 2019)。Simon 等 (2018) 提出了一种使用 FPA-FT-IR 法对微塑料质量量化的方法,该法另辟蹊径,可以根据 FPA 探测器模拟计算样品的体积,然后乘以其密度即得所检测微塑料的质量,但是该法却易受微塑料形状、尺寸不规范的影响而引起检测误差,若要提高检测准确度还需借助其他分析手段,此外,该法中为避免水的红外吸收峰,测试前还需要将样品完全干燥。FT-IR 法检测微塑料的准确度是基于待测样品与标准聚合物谱图的匹配程度,反射模式下的匹配程度一般在 70% 左右,当应用 ATR 模式且对谱图进行数学拟合时,识别度可以提高到 96%,此外 FPA 模式下光谱匹配程度可高达 98%。由于 FT-IR 的空间分辨率为 10~20 μm ,所以其最适合检测的粒径范围在 20 μm 以上。

3.2 拉曼光谱法

拉曼光谱 (Raman) 法是一种基于光的非弹性

散射的振动光谱技术, 由于在检测微塑料方面具有如无破坏性、低样品量测试、高通量筛选和环境友好性等显著优势, 因此迅速受到研究者青睐 (Imhof et al, 2016; Lenz et al, 2015; Zhao et al, 2015)。当激发光照射到样品上时, 由于分子的振动而使激发光发生非弹性散射并产生拉曼位移, 从而得到物质的特征拉曼光谱。激发波长越短, 拉曼光谱的空间分辨率越高, 所以在检测微塑料时激发光的波长选择紫外-可见波段可使分辨率提高到微米级别 (Ermi-Cassola et al, 2017), 但是这样会使荧光干扰加强, 致使荧光信号峰与拉曼峰重叠。如果微塑料表面老化或者受到生物污损, 拉曼测试时容易产生荧光干扰 (Huppertsberg et al, 2018)。此外, 由于部分物质红外活性和拉曼活性互斥, 即有红外活性则无拉曼活性, 反之亦然, 故红外光谱和拉曼光谱在检测微塑料时或许可以相互补充。

与 FT-IR 法相比, Raman 法显示出更好的空间分辨率 (低至 $1\ \mu\text{m}$, 而 FT-IR 为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$), K ppler 等 (2016) 将 FT-IR 法与 Raman 法进行对比, 发现 Raman 法在检测尺寸较小的微塑料方面更胜一筹, 可以检测到 $5\ \mu\text{m}$ 左右。虽然两者在检测 $20\ \mu\text{m}$ 以上的微塑料时性能相近, 但是 FT-IR 检测 $11\sim 20\ \mu\text{m}$ 范围内的微塑料时却有 40% 的误差, $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内的微塑料几乎检测不到。而且, Raman 法具有更宽的光谱覆盖范围, 对非极性官能团具有更好的响应性, 不受水分子的干扰以及具有更窄的光谱带 (Schymanski et al, 2018)。然而, Raman 法测量技术也具有一定的不足, 如测量时间相对较长、易产生荧光干扰以及信噪比低等, 此外由于该方法使用激光作为光源会导致背景发射并伴随聚合物降解 (Huppertsberg et al, 2018)。

需要指出的是, 目前在识别检测微塑料方面, Raman 法远不如 FT-IR 法使用普遍, 鉴于此, 诸多研究者提出了新的改进措施以提高 Raman 法的利用率。Araujo 等 (2018) 提出以下改进措施使其能更加便捷地识别检测微塑料: 增强信号质量, 用于更好的探测和频谱处理; 通过自动粒子选择提高检测效率; 发展用于光谱匹配的数据库等。此外, 其他非常规拉曼技术 (非线性拉曼、拉曼高光谱成

像以及受激拉曼), 也有望于实现实时检测微塑料。Zada 等 (2018) 使用受激拉曼散射显微成像的方法, 成功测定了海水沉积物样品中的聚苯乙烯等 6 种微塑料。该法检测速度比传统拉曼光谱快, 在不到 5 h 的时间内扫描了 $1\ \text{cm}^2$ 的过滤器表面, 并识别出 88 个微塑料, 相当于每千克干重含有 12000 个微塑料。Raman 法的深入研究将对微塑料检测领域产生巨大的影响, 结合空间分辨率更高的显微镜可以绘制整个样品区域从而快速确定微塑料的尺寸, 结合先进的计算机算法对微塑料进行准确的计数以及聚合物类型的识别。另外, 微型拉曼光谱仪的发展也是未来重要的研究方向。

4 热分析法

目前, 检测微塑料常用的技术除光谱分析法之外还有热分析法, 如热重分析-差示扫描量热 (TGA-DSC) 法、热解气相色谱-质谱 (Py-GC-MS) 法和热萃取解吸气相色谱-质谱 (TED-GC-MS) 法。不同聚合物在热稳定性方面存在差异, TGA-DSC 基于测定聚合物在固-液相转变过程中的热量差与温度的关系来判断聚合物的类型 (Huppertsberg et al, 2018), 而 Py-GC-MS 法与 TED-GC-MS 法通过对微塑料的热降解产物进行分析从而判断其种类, 将峰面积与同位素标记的内标进行比较来实现微塑料的定量 (Silva et al, 2018)。

目前, 应用 TGA-DSC 法检测环境中的微塑料的报道仍屈指可数。此方法操作简单, 检测样品量仅需 $1\sim 20\ \text{mg}$ 。Majewsky 等 (2016) 用其检测废水中的聚乙烯和聚丙烯, 与聚合物的标准图谱相比准确度高。然而, 相似的转变温度导致聚合物的类型难以准确的识别, 且转变温度易受添加剂、杂质、支链的影响, 使识别共聚物变得困难。另外, 过滤、与沉淀物分离及氧化处理等烦琐的样品处理步骤也限制了该方法的发展。

Py-GC-MS 法在一次测试中仅需要少量样品 ($5\sim 200\ \mu\text{g}$), 且不需要对其进行预处理, 因而可以直接检测固体聚合物样品, 同时该法也能同时识别聚合物类型和相关的有机塑料添加剂 (Nuelle et al, 2014)。Py-GC-MS 法一般的测试步骤是首先在无氧环境中将聚合物热解后, GC-MS 分析其

热解产物 (Dekiff et al, 2014)。Fries 等(2013) 从海洋沉积物样品中检测到聚乙烯、聚苯乙烯等 6 种微塑料以及 2, 4-二叔丁基苯酚、邻苯二甲酸二乙酯等 7 中塑料添加剂。McCormick 等 (2016) 从废水中收集微塑料样品, 在立体显微镜下回收并计数, 并通过 Py-GC-MS 法测定相应的聚合物类型。在此项工作中, Py-GC-MS 作为互补技术来表征目视分析检测出的疑似微塑料的样品。样品中颗粒、纤维和碎片检出最多, 其中包含聚丙烯、橡胶等 4 种类型。Py-GC-MS 法本身不能够用来确定微塑料的数目及形态, 但它能够提供样品中的聚合物质量和类型 (Hanvey et al, 2017), 在应用其检测时需要通过目视分析预先选择微塑料, 故 Py-GC-MS 法不失为一种验证疑似微塑料的有效方法。此外, 虽然在某些情况下所需样品量少是有利的, 但是当分析复杂的环境样品时, 这种有限的量可能不具备代表性。有鉴于此, 研究人员在 Py-GC-MS 法基础上开发出 TED-GC-MS 法, 此法不需要预先筛选出样品中的微塑料并能够确保样品量的组成具有代表性, 该法可快速分析和量化 5 种常见聚合物 (PE、PP、PS、PET 和尼龙-6) (Dümichen et al, 2015; 2017)。Fischer 等 (2017) 开发了一种基于居里点 (Curie-Point) 的 Py-GC-MS 方法, 可以同时识别和量化环境样品中的 8 种常见聚合物 (PE、PP、PS、PET、PVC、PMMA、PC 以及尼龙-6), 同样不需要机械或目视预筛选, 仅需在加入已知聚合物的样品中进行测试, 其回收率证明该方法可成功检测环境中的微塑料。

与光谱方法相比, 热分析方法对样品具有破坏性, 且仅能够进行化学表征, 无法得到微塑料的形貌、尺寸及数量统计。Hermabessiere 等 (2018) 对 Py-GC-MS 法检测微塑料进行了优化, 并与 Raman 进行对比, 对其性能进行了评估。Py-GC-MS 法相比 Raman 法能更快更准确地识别出有颜色的微塑料, 重复性和精度较高, 而且 Py-GC-MS 法能够识别共聚物如 PE-PVC-PS 或者 PVC-PET 等, 但是 Raman 法需要与其他手段结合才能做到。另外, Py-GC-MS 法对尺寸较小的微塑料识别度较高, 通过对约 50 μm 的微塑料进行测试, 分析结果良好。因此, 需要对热分析方法不断完善和优化, 使其成为高效并广泛应用检测微塑料的技术。

5 其他分析法

5.1 质谱法

质谱法 (MS) 检测聚合物的优势在于能够给出结构、分子量、聚合度、官能团以及端基结构等信息, 通常结合其他技术联用来检测环境中的微塑料。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是基于离子碎片的质量电荷之比与离子碎片的飞行时间成正比的原理来检测目标分析物。近年来 MALDI-TOF MS 在测定生物大分子领域应用广泛, 而检测环境中的微塑料则报道较少。Kirstein 等 (2016) 和 Weidner 等 (2010) 探究了 MALDI-TOF MS 对检测多种不同聚合物的适用性, 由于不同的聚合物采取的样品制备方法不同, 需要选用合适的阳离子化试剂来电离, 因此该法不具备普适性。以高选择性检测不同聚合物, 甚至能够直接检测微塑料中的添加剂以及吸附的污染物是 MALDI-TOF MS 在微塑料检测领域未来的一个重要研究方向。MALDI-TOF 可以通过成像技术提供微塑料的形貌特征, 包括尺寸大小和形状等 (Huppertsberg et al, 2018)。Rivas 等 (2018) 使用 MALDI-TOF 质谱成像检测微塑料降解期间聚合物表面的性质的改变, 他们将样品置于氧化锡锡载玻片上, 使基质升华并通过特殊的涂覆装置沉积到目标物上, 通过分析光谱记录的质量电荷之比来研究聚合物表面性质的改变, 并且能够得到二维形状的变化。

5.2 扫描电子显微镜-能谱仪联用法

扫描电子显微镜 (SEM) 比光学显微镜的分辨率高, 能使物体的成像更加清晰, 但是 SEM 法无法分辨出样品的颜色, 且使用 SEM 仅能得到被测样品的形貌特征而无法得知其元素组成, 故在检测微塑料时多与能谱仪 (EDS) 联用 (Cooper et al, 2010)。使用 SEM 识别微塑料可以得到其超清晰和高倍率的图像, 有助于区分微塑料与其他细小的颗粒样品, 当与 EDS 联用时, 能够得到微塑料的形貌和元素组成, 从而将碳元素为主体的微塑料从无机颗粒中辨别出来。然而, SEM-EDS 法也有一定的局限性, 如样品制备步骤费力且较昂贵, 对于所有样品的充分检查相当耗时, 限制了一定时间

内可以分析的微塑料的数量,从而导致工作效率较低(Ding et al, 2019)。此外,样品的颜色不能用作SEM-EDS法分析中的标识,故此技术多用于分析特定的微塑料。Dehghani等(2017)使用SEM-EDS法将不同尺寸和形状(如纤维状、球状、六角形及不规则多面体等)的微塑料从痕量的Al、Na、Ca、Mg及Si微粒中分辨出来,并检测到微塑料表面存在塑料添加剂和其他吸附的碎片。Li等(2016)在野生和养殖贻贝中观察到疑似微塑料的颗粒,在立体显微镜下根据它们的物理特性对这些颗粒进行目视分析,其中目视筛选出的可疑微塑料颗粒中约8.5%由FT-IR法鉴定为乙二醇胺和亚硒酸,部分疑似微塑料的颗粒经SEM-EDS法鉴定为硅藻和CaCO₃,而约有7.0%的颗粒未能检测出其成分。最近,Wang等(2017)将SEM-EDS与光学显微镜相结合,用于分析从海洋拖网中回收的微塑料,测定其尺寸、形态和化学组成。光学图像显示微塑料的尺寸范围为70~600 μm,经SEM-EDS法鉴定该微塑料大多为氯化塑料,如PVC。当与光谱技术如Raman法和FT-IR法同时使用时,SEM-EDS法能够提供更完整的关于所研究微塑料的信息。Napper等(2016)研究了在不同实验条件下洗涤不同纺织品对合成纤维(如尼龙)在水中的释放。通过FT-IR法确认每种纺织材料的类型,然后通过SEM法分析回收纤维的尺寸和形态,结果表明:释放到水中的纤维数量较多,尺寸小于5 mm,且组成以丙烯酸为基体的纤维为主。目前,需要指出的是,单用一种方法检测微塑料容易受假阳性或假阴性信号的干扰从而使检测准确度较低,所以在鉴别过程中需要应用不同的和互补的方法来对疑似微塑料的样品进行分类检查。

6 结论与展望

微塑料的检测分析有两个关键因素,一是物理特性即尺寸、形状和颜色,另一个为化学特性即聚合物类型。理论上可用于测量两者的方法均适用于微塑料分析,但是由于疑似微塑料样品的干扰,使得仅用一种分析方法难以准确的识别微塑料,为了提高准确度以及检测效率,多组合采用几种分析方法来对其进行检测。光学显微镜在微塑料的形貌表

征过程中是不可或缺的工具,尤其是立体显微镜更是发挥着显著的作用。但是当分析样品的尺寸为微纳米级时,仅凭借光学显微镜来分析难免会产生误差,这就需要借助其他仪器分析。仪器分析的主要目的是对微塑料进行进一步验证,以及判断其聚合物的种类,检测准确率以及谱图匹配程度决定了聚合物种类的准确率。就目前已报道的研究来看,光谱分析法(FT-IR、Raman)和热分析法(Py-GC-MS、TED-GC-MS)应用于微塑料的检测频率最高。

FT-IR法操作简便,是聚合物类型分析的不二之选,但是微塑料在环境中风化侵蚀严重以及大部分合成塑料的成分并不单一,所以仅分析谱图对聚合物归类会有一定的困难。若能够建立聚合物的标准红外谱图数据库,利用计算机软件将测量结果与标准谱图相比对,则会提高检测准确度以及效率。Raman法作为一种无损、灵敏的分析技术在微塑料的识别中应用颇多,其对非极性官能团具有更高灵敏度,且不易受水分子干扰,对微米尺寸的微塑料也有很高的识别度。但是,Raman法信噪比较低,易受荧光干扰,不如FT-IR法应用广泛,目前Raman法需要经过不断地研究改进才能在微塑料检测领域发挥其巨大的潜力。由于不同聚合物在热稳定性方面存在差异,热分析法根据其在固-液相转变过程中的热量差与温度的关系或加热过程中的降解产物来判断聚合物的类型。虽说热分析法具有破坏性且无法对微塑料的形貌进行表征,但是该法能够很好地判断聚合物的类型,准确度也较高。质谱法在微塑料检测领域也有应用,但是样品处理过程较麻烦,限制了其快速高效的利用。SEM-EDS法能够同时得到微塑料的形貌以及化学组成,且对于尺寸更小的样品也能给出超清晰的图像,但是该法的样品制备成本较高,不适于大批量的检测。

为了更加清晰地展现目前已发展微塑料检测方法的优缺点,以便于研究者更加方便的选择与使用不同的检测方法,本文就已经用于微塑料检测的分析方法的优缺点进行了汇总与比较,详见表1。

可以看出,目前已有的微塑料检测方法各有利弊,很难选择单一方法对微塑料形态、尺寸、种类等多个参数进行准确测定,比较可行的准确鉴定微塑料方法是多种分析方法的有机组合,其目的是为了准确测定微塑料的物理化学特性。其中,最常用

表 1 常用微塑料检测方法的优缺点

检测方法	优点	不足	参考文献
目视法	简单、易操作、能够快速分析尺寸较大的微塑料	无法对微塑料的化学成分进行分析，不能确定其聚合物类型；容易产生假阳性或假阴性信号	(Bagaev et al, 2018; Dris et al, 2016; Lares et al, 2018; Rodriguesa et al, 2018; Shim et al, 2017; Song et al, 2015; Sutton et al, 2016; Zhao et al, 2014)
红外光谱法	无损分析；通过化学成分确认可以极大减少假阳性或假阴性信号的可能性；透射、反射、衰减全反射模式均可使用；最低检测尺寸可大 10 μm	需对样品逐一分析，无法大面积检测，效率较低；谱图解析耗时长；容易受水分的干扰	(Gallagher et al, 2016; Harrison et al, 2012; Löder et al, 2015; Lusher et al, 2013; Mintenig et al, 2017; Munaria et al, 2017; Ojeda et al, 2009; Rocha-Santos et al, 2015; Shim et al, 2017; Wenning et al, 2002)
拉曼光谱法	无损、非接触分析；通过化学成分确认可以极大减少假阳性或假阴性信号的可能性；分辨率高，最低检测尺寸可达 1 μm ；不受水分的干扰	测量时间长，信噪比低，存在荧光干扰；易受颜料干扰	(Araujo et al, 2018; Erni-Cassola et al, 2017; Huppertsberg et al, 2018; Imhof et al, 2016; Lenz et al, 2015; Rocha-Santos et al, 2015; Schymanski et al, 2018; Shim et al, 2017; Silva et al, 2018; Zhao et al, 2015)
热重分析-差示扫描量热法	操作简单，检测所需样品量低，分析准确度高	聚合物支链、杂质、添加剂易影响聚合物的转变温度，且转变温度相似会导致难以识别共聚物	(Huppertsberg et al, 2018; Majewsky et al, 2016; Rocha-Santos et al, 2015; Shim et al, 2017; Silva et al, 2018)
热萃取解吸气相色谱-质谱法	简单、快速分析；不需要预先筛选出样品中的微塑料，简化了样品处理过程	对分析样品具有破坏性，仅能够进行化学表征，无法得到微塑料的形貌特征；数据复杂，解析有一定难度	(Dümichen et al, 2015, 2017; Huppertsberg et al, 2018; Rocha-Santos et al, 2015; Silva et al, 2018)
热解气相色谱-质谱法	检测所需样品量低，准确度高，可同时识别聚合物类型以及添加剂的种类，亦能够识别共聚物		(Dekiff et al, 2014; Hanvey et al, 2017; Nuelle et al, 2014; Rocha-Santos et al, 2015; Shim et al, 2017; Silva et al, 2018)
质谱法	能给出聚合物的结构、分子量、聚合度、官能团以及端基结构等信息	不同样品需要不同的离子化试剂，因此该法不具备普适性	(Huppertsberg et al, 2018; Kirstein et al, 2016; Weidner et al, 2010)
扫描电子显微镜-能谱仪联用法	可分析纳米尺寸微塑料，能够同时给出超清晰和高倍率的图像，以及微塑料的元素组成等信息	样品制备过程费力且昂贵，不能大面积检测，工作效率较低	(Cooper et al, 2010; Ding et al, 2019; Huppertsberg et al, 2018; Rocha-Santos et al, 2015; Silva et al, 2018)

的组合是先镜检然后光谱测定，如目视法和 FT-IR 法组合，即利用肉眼或显微镜根据形状、颜色将微塑料进行分类，然后利用 FT-IR 确定聚合物的类型；或者是目视分析与 Raman 的组合。上述两种组合是目前检测微塑料的主流方法。

现阶段，尺寸较大的微塑料检测相对较易，然而，随着其尺寸的减小，识别变得越来越耗时。在评估微塑料对生态环境和人类健康的风险时，越来越需要对微米甚至纳米尺寸微塑料进行快速准确的分析，这就需要不断改进现有的方法以及开发新的技术来检测和量化环境样品中的微塑料，以不断优化检测时间和效率。微塑料的全自动或半自动的仪器分析结合图像分析能够同时获得微塑料的物理和化学特性，这可能是未来微塑料快速准确检测的一个重要研究方向。

参 考 文 献

- Araujo C F, Nolasco M M, Ribeiro A M P, et al, 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Research*, 142: 426-440.
- Bagaev A, Khatmullina L, Chubarenko I, 2018. Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. *Marine Pollution Bulletin*, 129: 918-923.
- Barboza L G A, Vethaak A D, Lavorante B R O, et al, 2018. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. *Marine Pollution Bulletin*, 133: 336-348.
- Bouwmeester H, Hollman P C H, Peters R J B, 2015. Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology. *Environmental Science & Technology*, 49(15): 8932-8947.
- Cole M, Lindeque P, Halsband C, et al, 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12): 2588-2597.

- Cooper D A, Corcoran P L, 2010. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*, 60(5): 650–654.
- Coppock R L, Cole M, Lindeque P K, et al, 2017. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution*, 230: 829–837.
- de Su L C, Oliveira M, Ribeiro F, et al, 2018. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of the Total Environment*, 645: 1029–1039.
- Dehaut A, Cassone A, Frere L, et al, 2016. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215: 223–233.
- Dehaut A, Hermabessiere L, Duflos G, 2019. Current frontiers and recommendations for the study of microplastics in seafood. *Trends in Analytical Chemistry*, 116: 346–359.
- Dehghani S, Moore F, Akhbarzadeh R, 2017. Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25): 20360–20371.
- Dekiff J H, Remy D, Klasmeier J, et al, 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environmental Pollution*, 186: 248–256.
- Digka N, Tsangaris C, Torre M, et al, 2018. Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 30–40.
- Ding J F, Li J X, Sun C J, et al, 2019. Detection of microplastics in local marine organisms using a multi-technology system. *Analytical Methods*, 11: 78–87.
- Dris R, Gasperi J, Saad M, et al, 2016. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, 104(1–2): 290–293.
- Dümichen E, Barthel A, Braun U, et al, 2015. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*, 85: 451–457.
- Dümichen E, Eisentraut P, Bannick C G, et al, 2017. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere*, 174: 572–584.
- Dyachenko A, Mitchella J, Arsen N, 2017. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP)effluent. *Analytical Methods*, 9(9): 1412–1418.
- Eriksen, M, Lebreton, L C M, Carson, H S, et al, 2014. Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250, 000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One*, 9(12): e111913.
- Erni–Cassola G, Gibson M I, Thompson R C, et al, 2017. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics(1 mm to 20 μ m)in Environmental Samples. *Environmental Science &Technology*, 51(23): 13641–13648.
- Fischer M, Scholz–Böttcher B M, 2017. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 51(9): 5052–5060.
- Fries E, Dekiff J H, Willmeyer J, et al, 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis–GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science–Processes & Impacts*, 15(10): 1949–1956.
- Gallagher A, Rees A, Rowe R, et al, 2016. Microplastics in the Solent estuarine complex, UK: An initial assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 102(2): 243–249.
- Hanvey J S, Lewis P J, Lavers J L, et al, 2017. A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9(9): 1369–1383.
- Harrison J P, Ojeda J J, Romero–González M E, 2012. The applicability of reflectance micro–Fourier–transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 416: 455–463.
- Hermabessiere L, Himber C, Boricaud B, et al, 2018. Optimization, performance, and application of a pyrolysis–GC/MS method for the identification of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(25): 6663–6676.
- Huppertsberg S, Knepper T P, 2018. Instrumental analysis of microplastics–benefits and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(25): 6343–6352.
- Imhof H K, Laforsch C, Wiesheu A C, et al, 2016. Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *Water Research*, 98: 64–74.
- Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al, 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223): 768–771.
- Kappler A, Fischer D, Oberbeckmann S, et al, 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408 (29): 8377–8391.
- Kedzierski M, Tilly V L, Bourseau P, et al, 2017. Microplastics elutriation system. Part A: numerical modeling. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2): 151–161.
- Kirstein I V, Kirmizi S, Wichels A, et al, 2016. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine Environmental Research*, 120: 1–8.
- Lares M, Neibi M C, Sillanpaa M, et al, 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133: 236–246.
- Lenz R, Enders K, Stedmon C A, et al, 2015. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1): 82–91.
- Li J N, Qu X Y, Su L, et al, 2016. Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environmental Pollution*, 214: 177–184.
- Löder M G J, Kuczera M, Mintenig S, et al, 2015. Focal plane array detector–based micro–Fourier–transform infrared imaging for the

- analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12(5): 563–581.
- Lusher A L, McHugh M, Thompson R C, 2013. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 67(1–2): 94–99.
- Majewsky M, Bitter H, Eiche E, et al, 2016. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA–DSC). *Science of the Total Environment*, 568: 507–511.
- Mason S A, Gameau D, Sutton R, et al, 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, 218: 1045–1054.
- McCormick A R, Hoellein T J, London M G, et al, 2016. Microplastic in surface waters of urban rivers: Concentration, sources, and associated bacterial assemblages. *Ecosphere*, 7(11): 01556.
- Mintemig S M, Int-Veen I, Löder M G J, et al, 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, 108: 365–372.
- Munari C, Infantinia V, Scoconi M, et al, 2017. Microplastics in the sediments of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2): 161–165.
- Napper I E, Thompson R C, 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1–2): 39–45.
- Nor N H M, Obbard J P, 2014. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, 79: 278–283.
- Nuelle M, Dekiff J H, Remy D, et al, 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184: 161–169.
- Obbard R W, Sadri S, Wong Y Q, et al, 2014. Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earth's Future*, 2(6): 315–320.
- Ojeda J J, Romero-González M E, Banwart S A, 2009. Analysis of bacteria on steel surfaces using reflectance micro-Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 81(15): 6467–6473.
- Pan Z, Guo H G, Chen H Z, et al, 2019. Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment*, 650: 1913–1922.
- Peng G Y, Zhu B S, Yang D Q, et al, 2017. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution*, 225: 283–290.
- Prata J C, da Costa J P, Duarte A C, et al, 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry*, 110: 150–159.
- Primpke S, Lorenz C, Rascher-Friesehausen R, et al, 2017. An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods*, 9: 1499–1511.
- Renner G, Schmidt T C, Schram J, 2017. A new chemometric approach for automatic identification of microplastics from environmental compartments based on FT–IR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 89(22): 12045–12053.
- Rezania S, Parka J, Din M F M, et al, 2018. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. *Marine Pollution Bulletin*, 133: 191–208.
- Rivas D, Ginebreda A, Pérez S, et al, 2016. MALDI–TOF MS imaging evidences spatial differences in the degradation of solid polycaprolactone diol in water under aerobic and denitrifying conditions. *Science of the Total Environment*, 566–567: 27–33.
- Rocha-Santos T, Duarte A C, 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 65: 47–53.
- Rodriguesa M O, Gonçalves A M M, Gonçalves F J M, et al, 2018. Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems. *Ecological Indicators*, 89: 488–495.
- Schymanski D, Goldbeck C, Humpf H, et al, 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research*, 129: 154–162.
- Shim W J, Hong S H, Eo S E, 2017. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical Methods*, 9(9): 1384–1391.
- Silva A B, Bastos A S, Justino C I L, et al, 2018. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017: 1–19.
- Simon M, Alst N V, Vollertsen J, 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT–IR) imaging. *Water Research*, 142: 1–9.
- Song Y K, Hong S H, Jang M, et al, 2014. Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. *Environmental Science & Technology*, 48(16): 9014–9021.
- Song Y K, Hong S H, Jang M, et al, 2015. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1–2): 202–209.
- Stock F, Kochleus C, Bansch-Baltruschat B, et al, 2019. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 113: 84–92.
- Sutton R, Mason S A, Stanek S K, et al, 2016. Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1): 230–235.
- Tagg A S, Sapp M, Harrison J P, et al, 2015. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array – based reflectance micro-FT–IR imaging. *Analytical Chemistry*, 87(12): 6032–6040.

- Thompson R C, Moore C J, vom Saal F S, et al, 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364 (1526): 2153–2166.
- Tsang Y Y, Mak C W, Liebich C, et al, 2017. Microplastic pollution in the marine waters and sediments of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 115(1–2): 20–28.
- Wang Z M, Wagner J, Ghosal S, et al, 2017. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of the Total Environment*, 603–604: 616–626.
- Weidner S M, Trimpin S, 2010. Mass spectrometry of synthetic polymers. *Analytical Chemistry*, 82(12): 4811–4829.
- Wenning M, Seiler H, Scherer S, 2002. Fourier–transform infrared microspectroscopy, a novel and rapid tool for identification of yeasts. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(10): 4717–4721.
- Zada L, Leslie H A, Vethaak A D, et al, 2018. Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(7): 1136–1144.
- Zarfl C, 2019. Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411: 3743–3756.
- Zhao J M, Ran W, Teng J, et al, 2018. Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China. *Science of the Total Environment*, 640–641: 637–645.
- Zhao S Y, Zhu L X, Li D J, et al, 2015. Microplastic in three urban estuaries, China. *Environmental Pollution*, 206: 597–604.
- Zhao S Y, Zhu L X, Wang T, et al, 2014. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 86: 562–568.

(本文编辑：袁泽轶)