

**编者按:** 微塑料因在环境中留存时间长、输移扩散广、治理难度大,成为全球广泛关注的热点环境问题,其污染分布及其环境行为是生态与环境科学研究的前沿.近年来,我国在微塑料监测技术方法、微塑料在我国不同环境介质中的分布特征、微塑料的生态环境效应等方面的研究取得积极进展,对科学认识微塑料问题和支撑我国微塑料的管理发挥了重要作用.为使读者了解近期我国环境中微塑料监测和生态风险评估领域的研究进展,现将部分成果予以发表,以期对相关研究提供参考.

## 环境微纳塑料的分析方法进展

蔡慧文<sup>1</sup>, 杜方旒<sup>1</sup>, 张微微<sup>2</sup>, 施华宏<sup>1\*</sup>

1.华东师范大学, 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241

2.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023

**摘要:** 为探究环境中微纳塑料的含量、归趋和生态风险,发展可靠的检测方法是重要前提.目前,对微纳塑料的分析方法多种多样,国内外已有多篇综述归纳了各方法的优缺点,甚至提出了“统一”或“标准化”的方法.然而,由于研究目标和技术方法本身的成熟度不同等原因,很难笼统地提出一套适用于所有监测或研究的方法.微纳塑料的研究是基于颗粒性和尺寸效应的研究,笔者将其划分为大粒级微塑料(0.02~5 mm)、小粒级微塑料(1~20  $\mu\text{m}$ )和纳米塑料(1~1 000 nm)3个类别,分别概述各粒级的分析方法进展和技术目标等.对于大粒级微塑料,已形成相对成熟的检测方案,适合开展常规监测和大规模基线数据的调查,但方法多样化,数据的质量不统一导致可比性差,提高方法的可行性和统一性是努力重点;对于20  $\mu\text{m}$ 以下的小粒级微塑料,检测的准确度有待提高,发展可靠的定性及定量方法是当前的目标;对于1 000 nm以下的塑料颗粒和可溶性聚合物,发展尚不成熟,需要研究更有效的前处理和分析方法.今后,应针对不同粒级微纳塑料所面临的问题开展方法学研究,加强对微纳塑料环境行为等的基础研究,并逐步发展微纳塑料的预测模型,在可靠数据的基础上进行全面的生态风险评估.

**关键词:** 微塑料; 小粒级微塑料; 纳米塑料; 分析方法; 环境监测

中图分类号: X830

文章编号: 1001-6929(2021)11-2547-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.08.21

## Research Progress of Microplastics and Nanoplastics in Environment

CAI Huiwen<sup>1</sup>, DU Fangni<sup>1</sup>, ZHANG Weiwei<sup>2</sup>, SHI Huahong<sup>1\*</sup>

1.State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China

2.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China

**Abstract:** Microplastics, an emerging pollutant, have been a topic of increasing concern in recent years. Establishing reliable detection methods is a key goal for studying the concentration, fate, and ecological risks of microplastics and nanoplastics in the environment. At present, many review papers have outlined various methods of sampling, separation/enrichment, qualitative and quantitative analysis of plastics in different environments, and even proposed ‘unified’ or ‘standardized’ methods. However, due to the different research objectives and the maturity of the detection techniques, it is difficult to generalize a set of methods applicable to all monitoring or research. Because of the particle shape and size effects of microplastics and nanoplastics, we define three size categories of microplastics and nanoplastics, namely large microplastics (0.02-5 mm), small microplastics (1-20  $\mu\text{m}$ ), and nanoplastics (1-1000 nm) in this review. This article summarizes the research progress of detection techniques and specifies the development goals for the three categories of microplastics and nanoplastics. For large microplastics above 20  $\mu\text{m}$ , there are various detection protocols for particle analysis, resulting in inconsistent quality of data and therefore less comparability among reports. Choosing a unified sampling and analysis method is the

收稿日期: 2021-05-25 修订日期: 2021-08-27

作者简介: 蔡慧文(1993-),女,江苏扬州人, vicky.chw@foxmail.com.

\* 责任作者,施华宏(1970-),男,湖北孝感人,教授,博士,博导,主要从事环境微纳塑料的分析方法、环境行为与生态健康效应研究, hhshi@des.ecnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41776123); 沪环科项目(No.202034)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.41776123); Pro-Environmental Research of Shanghai, China (No.202034)

paramount goal of environmental monitoring. For small microplastics below 20  $\mu\text{m}$ , the determination of concentration is not accurate. Therefore, it is important to develop more reliable, qualitative, and quantitative methods. For particles and water-soluble polymers below 1000 nm, the development of detection methodology is lagging, and efforts should be put on proposing more pretreatment and analysis methods, which will be potential alternative for future environmental monitoring protocol. In future research, we should vigorously develop reliable qualitative and quantitative methods, research on detection of water-soluble polymer and environmental behavior of micro- and nano-plastics, and their predictive models to conduct a comprehensive ecological risk assessment on the basis of more reliable data.

**Keywords:** microplastic; small-sized microplastic; nanoplastic; analysis methods; environmental monitoring

近年来,人类消耗的塑料产品导致了严重的环境污染,最初人们在北太平洋副热带高压环流(North Pacific subtropical gyre)发现了大量漂浮的塑料垃圾(eastern garbage patch),进而展开了对各种环境介质塑料污染的研究<sup>[1]</sup>.调查发现,废弃塑料制品会直接对海洋生物造成机械性伤害,并且塑料垃圾在光照、风力、水力、生物等作用下慢慢破碎成尺寸更小的微塑料,甚至纳米塑料,更容易进入浮游生物及动植物体内,对生态环境造成持续的影响<sup>[2-3]</sup>.

塑料污染研究是基于颗粒性和尺寸效应的研究,其检测技术、环境行为和生态风险等与其粒径息息相关,具有不同于传统可溶性污染物基于浓度研究的特点.然而对于这种颗粒性污染物,其尺寸定义仍存在争议.在较多研究中,微塑料是指尺寸小于5 mm的塑料颗粒;也有研究将其定义为小于1 mm的塑料颗粒<sup>[4]</sup>.而纳米塑料的争议主要是对其上限的定义,即将100 nm作为纳米塑料的尺寸上限,还是根据纳米塑料在分离、鉴定研究中的颗粒尺寸限制,将1 000 nm作为其尺寸上限<sup>[4]</sup>.由于对小尺寸塑料颗粒的日益关注,研究人员还根据显微红外光谱和显微拉曼光

谱鉴定法的尺寸下限,将1~20  $\mu\text{m}$ 的塑料颗粒称为小粒级微塑料<sup>[5]</sup>(见图1).

微纳塑料作为一种新污染物,其尺寸定义未有定论,塑料颗粒的检测分析方法也常借用其他领域的研究手段,如使用浮游生物研究中的拖网采样法来采集表层水中塑料颗粒.对于各粒级塑料颗粒的研究方法处于不同的发展阶段,呈现粒级分类多样化、分析方法多样化、浓度单位不统一的现象.近年来,虽有研究者对不同环境介质中各粒级的微纳塑料进行了研究,但由于环境介质的复杂性、颗粒分布的不均一性以及采样和分析方法的不统一性,使各研究结果本身偏差较大、不同研究之间的数据难以比较<sup>[6]</sup>.方法的不统一,阻碍了研究机构及决策部门对这一新污染物的深入研究和常规监测,进而阻碍了基于环境浓度、环境特征的颗粒物生物暴露试验,以及对其生态风险的评估.

该文概述了目前国内外微纳塑料的研究成果,对环境介质中各粒级微纳塑料的分离与鉴定方法进行了总结,以实现方法统一为目标,重点阐述了各方法的可行性和优缺点;提出了在不同粒径的分级下,建

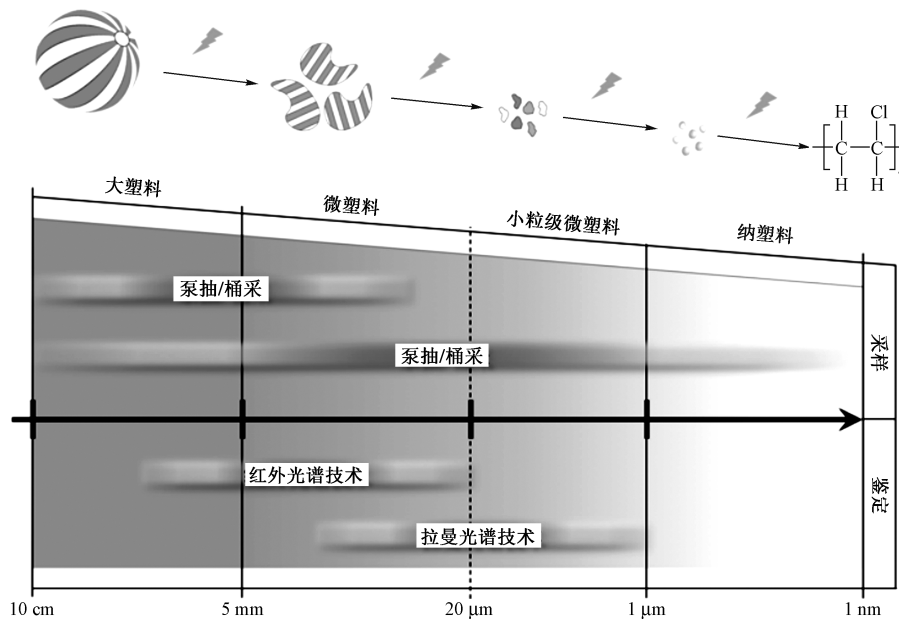


图1 塑料颗粒的尺寸分级及常见的采样和鉴定方法

Fig.1 Commonly-used sampling and identification methods for different size fractions of plastics

立在不同环境介质和不同研究目标情况下的环境监测方案或统一方法的观点;总结了微纳塑料分析过程中存在的问题及可能的解决方案,以及在未来研究工作中可能的环境微纳塑料检测和监测的发展方向,以期早日建立微纳塑料的环境监测方案。

## 1 大粒级微塑料分析方法进展:环境微塑料的常规监测方法

环境监测工作主要就是以人类周围的生产生活环境(包括土壤、水源、空气等)为监测对象,对环境成分进行定量定性的分析,从而制定环境保护措施,保障经济和社会可持续发展。对于微塑料而言,制定可靠的环境监测方案,能够为管理污染提供依据,为科学制定微塑料防治措施提供有效支撑。目前在各粒级微纳塑料的检测分析方法中,对于 20  $\mu\text{m}$  以上的大粒级微塑料的方法已相对成熟,应根据环境监测的要求选择高效并适当的方法形成监测方案。

### 1.1 方法的可行性

关于微塑料污染研究方案的报道繁多,国内外研究人员正致力于从这些方案中甄选、提取、优化出塑

料污染的环境监测与管控方案研究<sup>[7-8]</sup>。不同的环境介质,以及相应介质中的采样、分离、鉴定分析的方法,是林林总总、各不相同的。

大粒级微塑料在不同环境介质中的采样分析方法众多且相对成熟,在各种环境介质中均具有可行性和可重复性,已有众多综述对此进行了深入讨论。然而,各方案之间的不统一性导致所得结果之间具有不可比性。例如,采集大体积水样常用的拖网,孔径约 300  $\mu\text{m}$ ,所采样品代表性虽高,但会低估更具生物学意义的小尺寸塑料<sup>[9]</sup>;采用泵抽或桶采方式,样品代表性有所下降,但后续使用滤膜过滤的方法能保留小尺寸的微塑料颗粒,对数据完整性及生态评估具有一定意义<sup>[10]</sup>。在研究沉积物中的微塑料时,按质量或体积采集,所得的浓度结果则分别是质量浓度或是体积浓度,导致各研究间难以比较污染物的水平<sup>[11]</sup>。除采样方法各不相同外,采样后在实验室中对样品进行的预处理,如消解和浮选等分离手段,以及后续观察、鉴定所采用的方法也各不相同,且各有优缺点(见表 1)。

### 1.2 方法的统一性

表 1 大粒级微塑料研究中常用的分离及鉴定方法对比

Table 1 Comparison of commonly-used separation and identification methods for large microplastics

项目	种类	优点	缺点	数据来源		
分离方法	消解	硝酸、高氯酸	较高的回收率	降解某些塑料	文献[12]	
		氢氧化钾	反应较快且价廉,回收率高	不能消解纤维素和几丁质,降解某些塑料		
		过氧化氢	回收率较高	降解过程中产生大量泡沫且使塑料褪色		
		胰蛋白酶	反应温和,不降解塑料	价格昂贵且不宜处理大体积样品		
	浮选	氯化钠	性价比高	样品需冲洗 3 遍		文献[13-15]
		碘化钠	回收率较高	与纤维素发生反应使其变黑,影响观察鉴定		
		溴化锌	回收率较高	价格昂贵,具毒性,不宜处理大体积样品		
		氯化锌	回收率较高	价格昂贵,不宜处理大体积样品		
鉴定方法	目检法	光学显微镜	快速、简便	误判率高	文献[6]	
	光谱法	显微红外光谱	信号较强,操作简便	空间分辨率较低,对环境样品下限为 20 $\mu\text{m}$	文献[16]	
		显微拉曼光谱	空间分辨率较高	信号较弱,操作较复杂,检测环境样品时常有荧光干扰		
	热分析法	热裂解气相色谱质谱技术	样品无需复杂前处理	存在误判风险,且破坏样品	文献[17]	
萃取-热脱附气相色谱质谱技术		一次进样可对多种成分进行定量分析	进样量少,不适合处理大体积样品			

由于目前微塑料采样及检测方法的多样性和不统一性,导致微塑料研究仍然缺乏可靠的、可比较的定性及定量数据,难以形成有效的统一研究方法和常规监测方案<sup>[18-19]</sup>。尽管存在一些标准分析方案的研究,如欧盟海洋垃圾技术小组(TSG-ML)对欧洲海洋垃圾及河流垃圾管控的建议方案<sup>[20-21]</sup>,但实际操作

时采样地区地形地貌的差异(如潮上带或潮下带)<sup>[22]</sup>、水文气象条件的差异(如是否为汛期)<sup>[23]</sup>、采样工具的差异(如拖网或是桶采、泵抽)<sup>[24]</sup>、样品前处理方式的差异(如采用何种消解剂)<sup>[25]</sup>、分离手段的差异(如滤膜的孔径)<sup>[26]</sup>、分析仪器的差异(如光谱法或质谱法)<sup>[27]</sup>(见图 2),导致微塑料数据之间不具

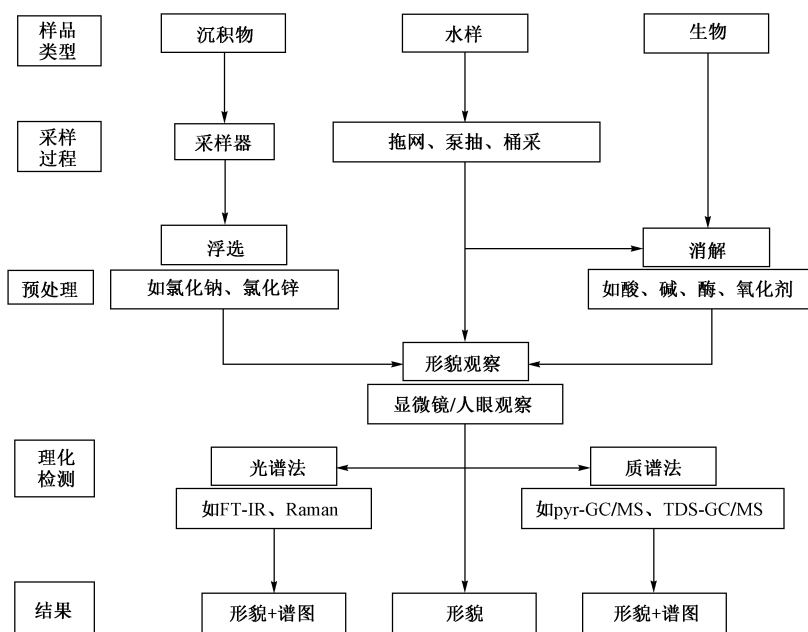


图2 微塑料研究常用的各种采样及分析方法

Fig.2 Some commonly-used sampling and analysis methods for microplastic studies

有可比性。

除了研究方法的不统一,实验室中的分析检测细节也需要标准化操作流程(standard operating procedure, SOP)的统一指导以控制程序性污染。在采样及分析过程中样品本身很容易受到环境中的衣服或空气中的颗粒物的影响,这些外源塑料污染将导致微塑料浓度的高估<sup>[28]</sup>。在SOP中使用非塑料材质的试验用具进行样品处理,在层流柜或洁净实验室中进行样品处理,实验室保持干净的环境等以减少外源微塑料的潜在污染风险,并严格使用对照样品以辅助识别程序污染<sup>[29]</sup>。

目前的污染物数据是基于非标准化的方案和操作流程所得,许多研究之间的结果不可相互比较,这些方法也难以运用于污染监测或生态风险评估。考虑到环境介质的多样性以及微塑料研究的复杂性,应当分情况讨论,平衡各方法之间的优缺点,发展不同环境介质、不同粒径微塑料各自的统一采样及分析方法,这样才能基于各自统一的方法得到可靠的污染水平结果进行微塑料的摄入研究,为生态评估积累基础数据。

## 2 小粒径微塑料分析方法进展

有研究将20 μm作为微塑料常规检测的瓶颈,认为20 μm以下的小粒径微塑料的分析方法还亟待完善<sup>[5]</sup>。目前对于小粒径的微塑料研究较多围绕在食品安全上,如饮用水和经济鱼类中小粒径微塑料的分析<sup>[30-31]</sup>。此外,研究多报道沉积物样品和实验室内

标样品,涉及的环境介质范围及相应的可行方案数量较少且相对不成熟,难以形成环境监测方案。

### 2.1 分离方法

采集水体中小粒径微塑料时常用泵抽的方法以保留小尺寸的颗粒。水样经过泵抽连续采样过滤后,可使用十二烷基硫酸钠溶液(SDS)去除过滤后水样中有机质<sup>[32]</sup>。在处理小体积样品时,可研究使用疏水性纳米铁颗粒分离海水中的内标聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE)颗粒(10~20 μm),回收率可达92%<sup>[33]</sup>;或者使用乙二胺四乙酸(EDTA)去除水样中的碳酸钙和碳酸镁颗粒<sup>[34]</sup>。采集沉积物及生物的方法与大粒径微塑料相同,但浮选液多选用悬浮能力好、回收率高、但具环境毒性的氯化锌溶液<sup>[35]</sup>。对于生物样品如鱼类,可选用10%氢氧化钾消解组织并搭配碘化钾浮选微塑料<sup>[31]</sup>。

样品进行预处理后,使用的分离手段主要为滤膜过滤,多用孔径为0.45~3 μm的硝酸纤维素滤膜<sup>[35]</sup>。但由于小粒径微塑料颗粒本身粒径较小,而后续鉴定常使用的拉曼技术的散射信号较弱,研究人员考虑到鉴定时滤膜产生的基底效应,在过滤样品时改用表面为无机材质的滤膜。这种滤膜主要有两种,即石英纤维滤膜<sup>[36]</sup>和表面镀金属的聚碳酸酯滤膜<sup>[30,34]</sup>。石英纤维滤膜的厚度通常在400 μm左右,过滤时颗粒物易陷入滤膜中而非停留在表面,必须使用单点检测法一一检测,而不能使用面扫法提高空间分辨率和检测速度,容易造成颗粒的漏检,从而造成对尺寸和浓度

的低估<sup>[24]</sup>. 而使用表面镀金属的聚碳酸酯滤膜虽能够避免拉曼检测时基底效应, 但价格昂贵, 难以获取及运用到大规模样品中小粒级微塑料的分离及检测.

小粒级微塑料的报道较少, 还未发展出相对成熟的分离手段, 主要沿用大粒级微塑料的处理方法. 目前报道的样品体积小、代表性不高, 且部分试剂对环境有害. 在生态风险评估中, 小粒级微塑料较大粒级微塑料毒性风险更高, 但发展高效、经济的分离方法的进度却较缓慢, 影响对微纳塑料污染物的全面风险评估. 在今后的研究中, 应重点开发针对小粒级微塑料的高效分离方法, 为后续的定性与定量步骤打好基础, 以获得更具代表性的可靠数据.

## 2.2 定性方法

在大粒径微塑料的研究中, 常使用显微镜目检法对颗粒进行观察拍照、记录颜色及尺寸、标记并归类疑似微塑料颗粒等, 再使用分子光谱法对相应颗粒进行成分确认<sup>[37]</sup>. 然而当颗粒粒径减小时, 显微镜/体式镜目检法以及显微红外光谱法不再适用于小粒级微塑料的检测, 显微拉曼光谱法成为主要的检测手段.

显微拉曼单点法或是面扫法都被运用于检测沉积物和生物样品中小粒级微塑料的赋存水平<sup>[31,35]</sup>, 但使用显微拉曼技术检测环境小粒级微塑料还存在很多问题(见图 3). 若是使用优化的拉曼光谱, 如共聚焦拉曼光谱、光镊耦合拉曼光谱、扫描电子显微镜耦合拉曼光谱<sup>[27,38]</sup>, 或是具表面增强效应的拉曼基底<sup>[39]</sup>, 可以提高拉曼光谱仪的空间分辨率或增强拉曼散射的信号值. 除了信号弱的弊端外, 拉曼技术对荧光信号也十分敏感, 如生物有机质、塑料着色剂或

是老化产物等杂质引起的荧光干扰<sup>[40]</sup>. 由于信号弱, 常需要延长检测的曝光时间, 增加了分析的时间成本. 然而若激光能量过高或是颗粒颜色较深, 检测过程中可能会灼烧颗粒, 引起样品分解. 荧光信号则导致基线升高, 甚至完全盖过拉曼散射信号<sup>[41]</sup>. 另外, 拉曼谱图的分析也是一个难题. 一些塑料制品常常添加很多助剂使其性质稳定, 或是添加色素增添颜色, 颗粒本身是一个混合物, 而许多研究检测中仅依靠商业谱库分析物质的成分, 这将导致塑料颗粒成分的误判.

## 2.3 定量方法

目前, 小粒级微塑料的定量主要依靠拉曼光谱仪搭载的显微镜和图像分析软件<sup>[34]</sup>, 这种即时获取物理特征和化学信息的方法有利于研究者收集小粒级微塑料颗粒的全方位信息. 但样品代表性较差, 因为拉曼分析的时间较长, 除非是较干净的样品, 通常不会检测滤膜上的所有颗粒, 而是在基底上选择几个微区进行面扫或单点逐个检测, 面积仅在 20 mm<sup>2</sup> 左右<sup>[34]</sup>. 要提高样品代表性就意味着延长检测时间; 而要提高检测效率, 则意味着牺牲分辨率和数据质量<sup>[42]</sup>.

由此可见, 目前显微拉曼技术定性、定量小粒级微塑料仍存在许多不足, 需要不断发展完善. 或彻底改用非线性拉曼技术解决荧光干扰并提高信噪比<sup>[40]</sup>, 但是需要昂贵的设备和专业的知识储备, 对于研究人员和环境监测人员有相对较高的技能要求. 此外, 对于小粒级微塑料的检测还需要发展可靠的定量技术, 提高样品的检测率和代表性, 以获得可靠的浓度数据. 与大粒级微塑料的检测相比, 同样是分析大量环境样品, 目前对小粒级微塑料发展的分离方法、样品基底以及检测参数需要付出更高昂的金钱成本和时间成本, 且数据质量相对较低. 在未来的研究工作中, 应致力于发展成本更低的检测基底, 减少拉曼光谱检测的荧光干扰, 以及更符合真实塑料产品的定制谱库, 以形成更多成熟、可靠的分析检测方法和工作流程.

## 3 纳米塑料的分析方法面临的挑战

塑料颗粒在环境介质中不断破碎, 当破碎至纳米塑料(<1 000 nm)时, 其较微塑料更容易进入细胞, 生物毒性也越强<sup>[43]</sup>. 不同于微米级塑料所面临的挑战, 纳米塑料的研究还处于起步阶段, 最重要的目标是发展更多可行的检测方法. 目前, 已有研究借用纳米材料领域的分离分析方法报道了环境介质中纳米塑料的浓度<sup>[11]</sup>, 但纳米塑料与工程纳米材料的性质

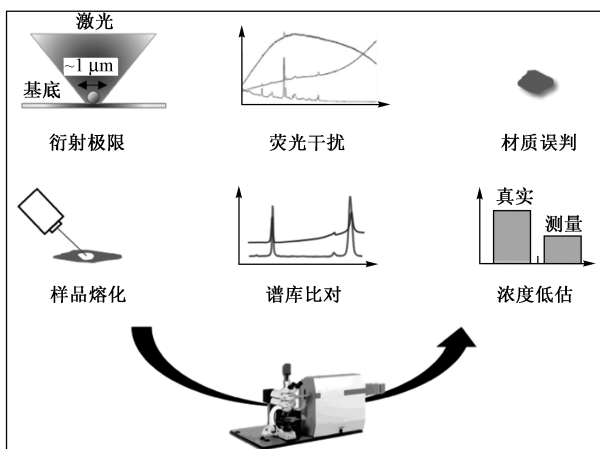


图 3 显微拉曼技术鉴定小粒级微塑料的检测过程及存在的问题

Fig.3 Micro-Raman spectroscopy operating process and potential issues in microplastic studies

并不完全相同,套用纳米材料领域的检测方法并不能完全适应纳米塑料的检测要求.因此,纳米塑料的分析检测还十分具有挑战性<sup>[44]</sup>.

### 3.1 分离方法

环境中的纳米塑料比工程纳米塑料更容易与天然有机质或是其他非塑料颗粒团聚在一起,形成团聚物而非单一颗粒<sup>[45]</sup>.对于相对干净的样品,如海水、饮用水和雪水,可以免除消解步骤以减少对纳米塑料的影响.对于生物和沉积物样品,可使用酸、碱、氧化剂、酶消解法去除样品中的非塑料有机质.纳米塑料的分析相较于微塑料更注重分离方法和后续鉴定手段的匹配<sup>[46]</sup>.

联用技术能够分离并在线定性/定量分析颗粒的物化性质,如非对称场流分离串联紫外可见光谱(AF4-UV)或多角度光散射/静态光散射技术(AF4-UV-MALS/SLS)、光镊技术与拉曼光谱联用等<sup>[47]</sup>.但由于目前研究中样品容量普遍较小,样品中纳米塑料的总量较低,定性或定量分析前需要浓缩或富集样品以达到检测仪器的检测限和定量限.超滤、离心、萃取等技术被运用在环境样品中纳米塑料的富集分离,并获得了较高的回收率<sup>[46,48-50]</sup>.

然而目前发展的分离手段对纳米塑料不具有特异性,只能得到与纳米塑料性质相似的颗粒合集,仍需要对成分进行确认.此外,目前发展的分离方法主要是基于规则、光滑的球形内标,而环境中纳米塑料的形态和表面特征与商业内标不同,相应地,在环境介质或是在分离过程中,颗粒的行为也不完全相同.因此在内标基础上建立的分离方法不一定适用于真实环境样品的分离.为了建立适用、高效的分离方法,应该使用更具环境特征的纳米塑料内标,并进行严格的回收试验和空白试验以确保方法的可靠性,这些是目前研究中所缺乏的重要内容.

### 3.2 定性与定量方法

由于分离方法的非特异性,仍需要可靠的鉴定方法进行成分确认,在确认后对纳米塑料进行相应的定量分析,获得浓度和尺寸信息.衰减全反射模式下的傅里叶变换红外光谱法(ATR-FT-IR)可检测颗粒成分,使用扫描电子显微镜/透射电子显微镜(SEM/TEM)对表面进行表征,并使用动态光散射技术(DLS)、纳米颗粒追踪技术(NTA)进行颗粒尺寸和浓度的定量<sup>[51-52]</sup>.一些性能更优异的拉曼光谱在纳米塑料研究中被大量运用,如共聚焦显微拉曼成像技术<sup>[53]</sup>、共聚焦拉曼成像-扫描电镜集成系统<sup>[54]</sup>和表面增强拉曼技术<sup>[55]</sup>.

质谱法也是常用的分析方法.除py-GC-MS外,热解-气相色谱-飞行时间质谱(py-GC-ToF)、热脱附-质子转移反应质谱(TD-PTR-MS)、基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)等都被用于各种环境介质的内标和真实纳米塑料检测<sup>[56]</sup>.然而质谱定量法需要依靠内标样品建立浓度的工作曲线来实现对未知样品的浓度定量,且容易出现成分误判<sup>[57]</sup>.另外,MALDI-TOF MS质谱法需要蒸发、升华并电离塑料颗粒进行检测,一些塑料产品如聚四氟乙烯(PTFE)和聚苯硫醚(PPS)具有强稳定性,所含添加剂能够阻止塑料颗粒的降解,因而难以运用此法检测<sup>[58]</sup>.

除颗粒态的纳米塑料外,微纳塑料在降解过程中可能被转化为较小的分子单元,甚至是低聚物或单体,从而形成可溶性的聚合物小分子<sup>[59-60]</sup>.近年来,对微塑料的研究表明合成聚合物对生态系统影响的评估是极其复杂的,低聚体和单体也可能对生物造成毒害作用<sup>[61-62]</sup>.因此,研究可溶性聚合物以及塑料颗粒所释放的单体、低聚体也是生态风险评估的重要部分.使用质谱法能够了解可溶性聚合物的环境赋存水平,如使用纳米结构激光解吸/电离飞行时间质谱(NALDI-TOF-MS)检测雪水中的PEG,检测限约5 pg<sup>[58]</sup>.但对于环境样品而言,可溶性聚合物含量较低,还含有复杂的环境基质干扰,需要发展更高效的分离富集方法以适应高分辨率质谱分离色谱法的检测要求.

虽然目前已有一些纳米塑料在不同环境介质赋存的报道,但由于缺乏可靠、有效的回收率和空白试验,样品中纳米塑料的定性定量分析结果并不十分可信、可靠.因此,发展纳米塑料研究方法目前的主要任务是在严格的回收率和空白试验基础之上,建立一个全面且同时分析各种物化特征的定性、定量方法,再将所建立的方法推广至不同的环境介质中进行验证,获取可靠的纳米塑料的环境赋存数据.

## 4 问题与展望

### 4.1 问题

微纳塑料污染因尺寸微小、毒害风险高而备受关注,目前已有生物暴露试验证实微纳塑料及其添加剂的毒害作用,为建立微纳塑料接触相关的生态风险评估方案提供了基础数据.成熟的评估方案依赖环境调查数据的毒物浓度和颗粒表面性质等特征,然而事实是对于环境中微纳塑料颗粒的认知并不全面,对其环境浓度、表面特征、成分分布和粒径分布等数据是否准确、可靠仍然存疑.

目前在检测环境微纳塑料时还存在许多问题和矛盾之处,主要分为四点:①检测分析方法多样化、不统一。因为存在不同的环境介质、消解剂以及不同的鉴定仪器和定量方法,选择不同的分析方法将导致不同的定性定量结果。研究目标不同,使用的方法和技术不同,导致数据的质量和分辨率不同,影响了数据的可靠性,各研究之间更不具备可比性。②由于专业知识的缺乏或仪器本身的缺陷导致对聚合物成分的误判。分子光谱对于聚合物的检测是灵敏可靠的,然而由于环境样品的复杂性,通常需要进行额外的谱图处理,如扣除背景、基线调平和减小噪声等。这些操作需要研究人员具备一定的专业知识和经验,在此过程中容易出现不同实验室、不同人员在处理同一种样品后结果不同的情况。此外,商业谱库的广泛运用对微塑料定性定量有一定的负面作用,因为环境微塑料成分相对复杂,在谱库匹配时容易出现误检。③对小粒级微塑料及纳米塑料的低估。目前小粒级微塑料和纳米塑料的研究也存在各种各样的问题,特别是样品的代表性以及试验污染控制(QA/QC)。小粒级微塑料和纳米塑料在环境介质中难以检出,可能是因为没有高效的富集及分离方法,不能搭配较灵敏的仪器进行检测。因此,没有统一的、系统的检测分析方法,可能会严重低估环境中中小粒级微塑料及纳米塑料的浓度和危害。④监测分析与风险评估的矛盾。与大粒径微塑料相比,小粒级微塑料和纳米塑料更容易进入生物体内产生毒害作用。目前,大粒径微塑料的采样、处理及分析方法相对成熟,而小粒级微塑料和纳米塑料尚无可靠的检测分析方法。小粒级微塑料和纳米塑料是塑料颗粒生态评估中的重要一环,然而这些具有更高生态风险的小颗粒却没有成熟的统一方法或是监测方案,更难以评估其生态风险。

## 4.2 展望

在今后的研究工作中,发展成熟的环境监测方案和生态风险评估方案是微纳塑料研究的主要目标。应继续开发表征和量化微纳塑料颗粒环境赋存水平和潜在风险的统一方法,并在环境监测和科学研究中推广使用。随着对微纳塑料的认知提升以及检测技术的进步,将得到基于不同环境介质、不同研究目标情况下的统一监测方案。

首先,应继续发展可靠的定性定量方法。由于微纳塑料是一种新污染物,其定性定量方法还未成熟,需要从其他领域借用成熟的检测技术,如 NTA、AF4-UV-MALS、超速离心等。但因为环境微纳塑料样品的复杂性,需要研究者们对这些技术进行研究改

进,使之更适用于环境微纳塑料的检测,推动环境科学学科的进步。其次,应该加强对微纳塑料环境行为等内容的基础研究,对影响微纳塑料环境归趋及运输行为的因素进行更深入的了解。颗粒尺寸会影响塑料颗粒的迁移行为,因此大颗粒塑料、微塑料和纳米塑料的环境行为各不相同,也可能影响其在生物体内的转运机制。此外,研究塑料在环境中的降解过程和各阶段的降解产物以探究各粒级微纳塑料,甚至是可溶性降解产物和其他可溶性聚合物的检测方法及其毒性效应,开发共享数据库以获取微纳塑料的基础数据,帮助建立生态风险评估模型。最后,应逐步开始研究微纳塑料的预测模型。建立微纳塑料的环境监测和生态风险评估方案还需要更多的努力,发展微纳塑料分析检测技术需要高昂的时间和金钱成本,并存在一定的技术难度。应同时发展模型预测的方法,基于目前微纳塑料报道的可靠数据,建立预测环境中微纳塑料颗粒的模型,协同发展检测分析技术和模型预测技术,以获取更多环境数据以支撑生态风险评估的研究。

## 参考文献(References):

- [1] LATTIN G L, MOORE C J, ZELLERS A F, *et al.* A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49 (4): 291-294.
- [2] 吴磊石, 洪鸣, 彭梦微, 等. 北部湾海域表层水体中微塑料分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2021. doi: 10.13198/j.issn.1001-6929. 2021.08.13.  
WU Leishi, HONG Ming, PENG Mengwei, *et al.* Distribution characteristics of microplastics in surface waters of Beibu Gulf [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021. doi: 10.13198/j.issn.1001-6929. 2021.08.13.
- [3] 高嘉蔚, 赵莎莎, 李富云, 等. 微塑料对大型溞摄食和抗氧化防御系统的影响 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 1205-1212.  
GAO Jiawei, ZHAO Shasha, LI Fuyun, *et al.* Effects of microplastics on feeding behavior and antioxidant system of *Daphnia magna* [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(5): 1205-1212.
- [4] HARTMANN N B, HÜFFER T, THOMPSON R C, *et al.* Are we speaking the same language? recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1039-1047.
- [5] VELIMIROVIC M, TIREZ K, VOORSPOELS S, *et al.* Recent developments in mass spectrometry for the characterization of micro- and nanoscale plastic debris in the environment [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(1): 7-15.
- [6] 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.
- [7] 邓义祥, 雷坤, 安立会, 等. 我国塑料垃圾和微塑料污染源头控

- 制对策[J].中国科学院院刊,2018,33(10):1042-1051.
- DENG Yixiang, LEI Kun, AN Lihui, *et al.* Countermeasures on control of plastic litter and microplastic pollution[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(10):1042-1051.
- [8] LÖDER M G J, GERDTS G. Methodology used for the detection and identification of microplastics: a critical appraisal [C]// BERGMANN M, GUTOW L, KLAGES M. Marine Anthropogenic Litter. Cham: Springer International Publishing, 2015:201-227.
- [9] SETÄLÄ O, MAGNUSSON K, LEHTINIEMI M, *et al.* Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea; a comparison of two sampling methods[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 110(1):177-183.
- [10] TALVITIE J, HEINONEN M, PÄÄKKÖNEN J P, *et al.* Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? preliminary study in the coastal gulf of finland, Baltic Sea[J]. Water Science and Technology, 2015, 72(9):1495-1504.
- [11] PRATA J C, DA-COSTA J P, DUARTE A C, *et al.* Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment; a critical review [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 110:150-159.
- [12] MUNNO K, HELM P A, JACKSON D A, *et al.* Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, 37(1):91-98.
- [13] CRICHTON E M, NOËL M, GIES E A, *et al.* A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments[J]. Analytical Methods, 2017, 9(9):1419-1428.
- [14] QUINN B, MURPHY F, EWINS C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment[J]. Analytical Methods, 2017, 9(9):1491-1498.
- [15] 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; novel plastic particle separation method [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2012, 10(7):524-537.
- [16] MINTENIG S M, INT-VEEN I, LÖDER M G J, *et al.* Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging [J]. Water Research, 2017, 108:365-372.
- [17] SHIM W J, HONG S H, EO S E. Identification methods in microplastic analysis; a review [J]. Analytical Methods, 2017, 9(9):1384-1391.
- [18] 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.
- [19] STOCK F, KOCHLEUS C, BÄNSCH-BALTRUSCHAT B, *et al.* Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment; a review[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 113:84-92.
- [20] GALGANI F, HANKE G, WERNER S, *et al.* Guidance on monitoring of marine litter in European seas [M]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.
- [21] European Commission, Joint Research Centre. Riverine litter monitoring; options and recommendations? MSFD GES TG marine litter thematic report [M]. Brussels: Publications Office of the European Union, 2016.
- [22] CLAESSENS M, MEESTER S D, LANDUYT L V, *et al.* Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian Coast[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(10):2199-2204.
- [23] SCIRCLE A, CIZDZIEL J V, MISSLING K, *et al.* Single-pot method for the collection and preparation of natural water for microplastic analyses; microplastics in the Mississippi River system during and after historic flooding[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2020, 39(5):986-995.
- [24] CAI H, CHEN M, CHEN Q, *et al.* Microplastic quantification affected by structure and pore size of filters [J]. Chemosphere, 2020, 257:127198.
- [25] LÖDER M G J, IMHOF H K, LADEHOFF M, *et al.* Enzymatic purification of microplastics in environmental samples [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24):14283-14292.
- [26] COVERNTON G A, PEARCE C M, GURNEY-SMITH H J, *et al.* Size and shape matter: a preliminary analysis of microplastic sampling technique in seawater studies with implications for ecological risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2019, 667:124-132.
- [27] CABERNARD L, ROSCHER L, LORENZ C, *et al.* Comparison of raman and fourier transform infrared spectroscopy for the quantification of microplastics in the aquatic environment [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22):13279-13288.
- [28] ZHANG Q, ZHAO Y, DU F, *et al.* Microplastic fallout in different indoor environments [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(11):6530-6539.
- [29] HERMSEN E, MINTENIG S M, BESSELING E, *et al.* Quality criteria for the analysis of microplastic in biota samples; a critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(18):10230-10240.
- [30] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPF H U, *et al.* Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy; release of plastic particles from different packaging into mineral water [J]. Water Research, 2018, 129:154-162.
- [31] ZITOUNI N, BOUSSERRHINE N, BELBEKHOUCHE S, *et al.* First report on the presence of small microplastics ( $\leq 3 \mu\text{m}$ ) in tissue of the commercial fish *Serranus scriba* (Linnaeus, 1758) from Tunisian coasts and associated cellular alterations [J]. Environmental Pollution, 2020, 263:114576.
- [32] 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.
- [33] GRBIC J, NGUYEN B, GUO E, *et al.* Magnetic extraction of

- microplastics from environmental samples [ J ]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2) : 68-72.
- [ 34 ] OSSMANN B E, SARAU G, HOLTSMANNSPÖTTER H, *et al.* Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water [ J ]. *Water Research*, 2018, 141 : 307-316.
- [ 35 ] MISSAWI O, BOUSSERRHINE N, BELBEKHOUCHE S, *et al.* Abundance and distribution of small microplastics ( $\leq 3 \mu\text{m}$ ) in sediments and seaworms from the southern Mediterranean coasts and characterisation of their potential harmful effects [ J ]. *Environmental Pollution*, 2020, 263 : 114634.
- [ 36 ] IMHOF H K, WIESHEU A C, ANGER P M, *et al.* Variation in plastic abundance at different lake beach zones: a case study [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614 : 530-537.
- [ 37 ] 徐舟影, 陈奥飞, 赵胤祺, 等. 武汉城市污水中微塑料的分离、鉴定及其微观特征分析 [ J ]. *环境科学研究*, 2021, 34(3) : 637-645.
- XU Zhouying, CHEN Aofei, ZHAO Yinqi, *et al.* Separation, identification and microscopic characteristics analysis of microplastics in Wuhan municipal sewage [ J ]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(3) : 637-645.
- [ 38 ] SOBHANI Z, AL-AMIN M, NAIDU R, *et al.* Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1077 : 191-199.
- [ 39 ] ZHOU X X, LIU R, HAO L T, *et al.* Identification of polystyrene nanoplastics using surface enhanced Raman spectroscopy [ J ]. *Talanta*, 2021, 221 : 121552.
- [ 40 ] BORMAN S A. Nonlinear Raman spectroscopy [ J ]. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(9) : 1021-1026.
- [ 41 ] ARAUJO C F, NOLASCO M M, RIBEIRO A M P, *et al.* Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects [ J ]. *Water Research*, 2018, 142 : 426-440.
- [ 42 ] ANGER P M, VON-DER-ESCH E, BAUMANN T, *et al.* Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis [ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 109 : 214-226.
- [ 43 ] COLE M, GALLOWAY T S. Ingestion of nanoplastics and microplastics by pacific oyster larvae [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24) : 14625-14632.
- [ 44 ] GIGAULT J, EL-HADRI H, NGUYEN B, *et al.* Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles [ J ]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16 : 501-507.
- [ 45 ] MITRANO D M, WICK P, NOWACK B. Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution [ J ]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16 : 491-500.
- [ 46 ] HILDEBRANDT L, MITRANO D M, ZIMMERMANN T, *et al.* A nanoplastic sampling and enrichment approach by continuous flow centrifugation [ J ]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, 8 : 89.
- [ 47 ] GILLIBERT R, BALAKRISHNAN G, DESHOULES Q, *et al.* Raman tweezers as a tool for small microplastics and nanoplastics identification in sea water [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15) : 9003-9013.
- [ 48 ] TER-HALLE A, JEANNEAU L, MARTIGNAC M, *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic subtropical gyre [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23) : 13689-13697.
- [ 49 ] CAI H, CHEN M, DU F, *et al.* Separation and enrichment of nanoplastics in environmental water samples via ultracentrifugation [ J ]. *Water Research*, 2021, 203 : 117509.
- [ 50 ] ZHOU X, HAO L, WANG H, *et al.* Cloud-point extraction combined with thermal degradation for nanoplastic analysis using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [ J ]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(3) : 1785-1790.
- [ 51 ] HERNANDEZ L M, YOUSEFI N, TUFENKJI N. Are there nanoplastics in your personal care products? [ J ]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(7) : 280-285.
- [ 52 ] HERNANDEZ L M, XU E G, LARSSON H C E, *et al.* Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21) : 12300-12310.
- [ 53 ] SOBHANI Z, ZHANG X, GIBSON C, *et al.* Identification and visualisation of microplastics/nanoplastics by Raman imaging: down to 100 nm [ J ]. *Water Research*, 2020, 174 : 115658.
- [ 54 ] ZHANG W, DONG Z, ZHU L, *et al.* Direct observation of the release of nanoplastics from commercially recycled plastics with correlative Raman imaging and scanning electron microscopy [ J ]. *ACS Nano*, 2020, 14(7) : 7920-7926.
- [ 55 ] XU G, CHENG H, JONES R, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy facilitates the detection of microplastics  $< 1 \mu\text{m}$  in the environment [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24) : 15594-15603.
- [ 56 ] CAI H, XU E G, DU F, *et al.* Analysis of environmental nanoplastics: progress and challenges [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410 : 128208.
- [ 57 ] MATERIC D, KASPER-GIEBL A, KAU D, *et al.* Micro- and nanoplastics in alpine snow: a new method for chemical identification and (semi) quantification in the nanogram range [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4) : 2353-2359.
- [ 58 ] WANG Z, SAADÉ N K, ARIYA P A. Advances in ultra-trace analytical capability for micro/nanoplastics and water-soluble polymers in the environment: fresh falling urban snow [ J ]. *Environmental Pollution*, 2021, 276 : 116698.
- [ 59 ] EUBELER J P, ZOK S, BERNHARD M, *et al.* Environmental biodegradation of synthetic polymers I. test methodologies and procedures [ J ]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(9) : 1057-1072.
- [ 60 ] KLEIN S, DIMZON I K, EUBELER J, *et al.* Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment [ C ] // WAGNER M, LAMBERT S. *Freshwater Microplastics*. Berlin: Springer International Publishing, 2018, 58 : 51-67.
- [ 61 ] LIU P, ZHAN X, WU X, *et al.* Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: properties, sorption and potential risks [ J ]. *Chemosphere*, 2020, 242 : 125193.
- [ 62 ] SCHRANK I, TROTTER B, DUMMERT J, *et al.* Effects of microplastic particles and leaching additive on the life history and morphology of *Daphnia magna* [ J ]. *Environmental Pollution*, 2019, 255 : 113233.