

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024053003

CSTR:32061.14.hjhx.2024053003

刘蕊, 贾贺雪, 苏长青, 等. 微塑料在我国典型湿地沉积物中的污染特征、分布及分离检测进展[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3590-3603.

LIU Rui, JIA Hexue, SU Changqing, et al. Research progress on the pollution characteristics, distribution, separation and detection of microplastics in the sediments of the typical wetlands in China[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3590-3603.

微塑料在我国典型湿地沉积物中的污染特征、 分布及分离检测进展*

刘 蕊^{1,2} 贾贺雪^{1,2} 苏长青^{1,2} 张文香^{2,3} 王 方^{4**}

(1. 衡水学院湿地保护与研究中心, 衡水, 053000; 2. 河北省湿地保护与绿色发展协同创新中心, 衡水, 053000;
3. 衡水学院生命科学学院, 衡水, 053000; 4. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津, 300387)

摘 要 中国是塑料使用大国. 微塑料作为其破碎后的产物, 因多类型、多形态、小体积、难降解的特点, 存在潜在生态风险, 进而成为国内外学者研究的热门问题. 沉积物是湿地污染的“源”和“汇”, 我国对湿地沉积物中微塑料的污染和分布了解十分有限. 同时, 完整、有效的分离和检测技术是开展环境介质微塑料研究的前提. 本文综述了微塑料在我国典型湿地沉积物中的污染特征、分布状况, 系统分析了当前沉积物中微塑料的分离与检测技术, 并对未来相关工作提出展望, 以期对深入认识微塑料对我国典型湿地环境的影响以及形成标准、统一的湿地沉积物中微塑料鉴别方法提供参考.

关键词 微塑料, 沉积物, 湿地, 污染特征, 分布状况, 分离与检测.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress on the pollution characteristics, distribution, separation and detection of microplastics in the sediments of the typical wetlands in China

LIU Rui^{1,2} JIA Hexue^{1,2} SU Changqing^{1,2} ZHANG Wenxiang^{2,3} WANG Fang^{4**}

(1. Center for Wetland Conservation and Research, Hengshui University, Hengshui, 053000, China; 2. Collaborative Innovation Center for Wetland Conservation and Green Development of Hebei Province, Hengshui University, Hengshui, 053000, China;
3. College of Life Science, Hengshui University, Hengshui, 053000, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin, 300387, China)

Abstract Plastics is widely used in China. More and more attentions have been paid to microplastics (MPs), a product of plastics' crushing, due to its potential ecological risks caused by the characteristics of multi-types and -forms, small volumes, and difficult degradation. Sediment is the source and sink of pollutants in the wetlands. However, study on the pollution and distribution of MPs in the sediments of wetlands in China is limited. Meanwhile, a complete and effective separation and detection technology is basic to develop the study on MPs in the environments. In this paper, the pollution characteristics and distribution of MPs in the sediments of the typical wetlands in

2024 年 5 月 30 日收稿(Received: May 30, 2024).

* 衡水学院高层次人才科研启动基金项目(2023GC25)和河北省湿地保护与绿色发展协同创新中心开放基金(2023hbxcxz2-1)资助.

Supported by the Research Start-Up Fund Project for High-Level Talent of Hengshui University (2023GC25) and the Open Foundation of Collaborative Innovation Center for Wetland Conservation and Green Development of Hebei Province (2023hbxcxz2-1).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 022(23766557), E-mail: wangfang_0907@163.com

China are summarized, and the technologies used to separate and detect MPs are systematically described. Additionally, a prospect on MPs in the sediments of wetlands in China in the future is presented to provide a reference for further understanding the effects of MPs on the typical wetlands in China, and developing a standard and unified method of identification for MPs in the sediments of wetlands.

Keywords microplastics, sediments, wetlands, pollution characteristics, distribution status, separation and detection.

塑料是一种人工合成的高分子聚合物,因具有高韧性、强可塑性和耐腐蚀性而被广泛用于人类生活的各个领域.报道指出,2021 年全球塑料产量已达 4.2 亿 t,塑料垃圾累积量高达 63 亿 t^[1].塑料垃圾除小部分被焚烧或回收利用外,大部分被填埋或直接进入环境,并经过环境中一系列理化生过程被破碎成更小尺寸.小尺寸塑料污染最早被发现于 20 世纪 70 年代的海洋中^[2-3],但直到 2004 年 Thompson 等在《Science》中提出“微塑料”这一概念后^[4],微塑料污染问题才受到广泛关注并成为研究热点.微塑料泛指存在于环境中粒径< 5 mm 且具有不同形态塑料的统称.因粒径小、重量轻、不易分解的特征,微塑料在环境中容易发生迁移.目前全球土壤、水、大气和生物中均检测出微塑料^[5-14].据统计^[15-17],截止到 2022 年环境中已检出 46 种聚合物,其中聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和尼龙(NY)等 15 种丰度较高,尺寸以< 1 mm 所占比例最高,形态上以颗粒、纤维、薄膜、碎片和球状等 5 种类型为主.微塑料多类型、多形态、小体积、难降解的特点,使其存在潜在的生态风险^[18-22],如微塑料自身毒性引发的生物毒性风险、微塑料与其他污染物复合毒性引发的生物毒性风险、微塑料引发的生态系统风险.人类由于无意的直接摄入或通过食物链低端向上传递也受到微塑料的威胁^[6].

作为一种新型污染物,微塑料污染的研究已涉及来源、丰度、分布、迁移转化、毒性、鉴别分析和去除等诸多方向^[23],并涵盖了所有环境介质.尽管我国关于微塑料污染研究较国外发达国家起步晚,但近年来已涉及上述研究方向和研究区域且获得了很多有价值的成果.湿地被誉为“地球之肾”,其生态状况与人类生活息息相关.《国际湿地公约》将湿地定义为天然/人工的,永久/临时的沼泽、河流、湖泊、河道等静止/流动的淡水/咸水水体或低潮时深度不超过 6 m 的水域.沉积物是湿地的主要组成,既是污染之“汇”,又是污染之“源”.研究表明,当前湿地环境中微塑料主要存在于沉积物中,占比高达 99% 以上^[24-25].通过调查和总结近十年我国沉积物中微塑料的研究结果可知,我国重要的河流、湖泊、海洋等典型湿地沉积物中均检测出微塑料,且其赋存特征与所处环境的时间、空间、气候、环境、人类活动等因素关系密切.完整、有效的分离和检测技术是开展环境介质微塑料研究的前提.当前围绕微塑料鉴别分析的研究均取得了突破,但其在不同介质中的分离和检测方法尚未形成标准体系,这将限制环境中微塑料的科学问题的阐述和解释.鉴于此,本综述梳理了微塑料在我国典型湿地沉积物中的污染特征、分布状况,系统分析了当前沉积物中微塑料的分离与检测技术,期望对深入认识微塑料对我国典型湿地环境(天然的河流、湖泊、滩涂及人工河道、水库)的影响以及形成标准、统一的湿地沉积物中微塑料鉴别方法具有指导意义.

1 微塑料在典型湿地沉积物中的污染特征 (Pollution characteristics of microplastics in the sediments of the typical wetlands)

2014 年以后,我国关于沉积物中微塑料的研究逐渐增多.表 1 对近年来我国典型湿地中微塑料的丰度和粒径进行了汇总.24 个研究区几乎涵盖了我国重要的典型湿地类型,特别是长江口下游湖泊、黄河、渤海潮滩、白洋淀流域等重点湿地.微塑料丰度从 0 到 6872 n·kg⁻¹ 跨越了 4 个数量级,粒径分布范围以< 1 mm 为主.无论是淡水还是海洋环境的沉积物中微塑料分布已十分普遍,且由于微塑料破碎程度高、沉积物流动性较低,其浓度明显高于对应水体环境,污染不容忽视.另外值得注意的是,我国典型湿地沉积物中微塑料丰度一般呈现人为活动频繁的海滩及途径城镇的河流、湖泊最高^[31, 42, 48],水库、沼泽、远离海岸线或扰动剧烈的海域及人口稀少、工业不发达地区的湖泊、河流相对较低的特点^[43, 47, 49].

表 1 我国典型湿地沉积物中微塑料的丰度和粒径

Table 1 Abundance and particle size of microplastics in the sediments of the typical wetlands in China

研究区域 Research region	丰度 Abundance	粒径/mm Particle size	参考文献 Reference
渤海	171.8 n·kg ⁻¹	0.066—5	[26]
南黄海	72 n·kg ⁻¹	0.066—5	[26]
北黄海	123.6 n·kg ⁻¹	0.066—5	[26]
东海	142 n·kg ⁻¹	0.02—5	[27]
三亚海滩	6872 n·kg ⁻¹	< 5	[28]
南海海滩	0—146 n·kg ⁻¹	< 5	[29]
舟山海滩	63.7—4292.2 n·kg ⁻¹	< 1	[30]
厦门湾海滩	28.1—312.7 n·kg ⁻¹	< 1	[31]
黄河三角洲	20—520 n·kg ⁻¹	> 1	[32]
鄱阳湖表层	215.9 n·m ⁻³	< 1	[33]
鄱阳湖湖口-长江段	356—1452 n·kg ⁻¹	< 1	[34]
鄱阳湖五河入湖段-汇入长江出湖段	460.0—1368.0 n·kg ⁻¹ (枯水期)	—	[35]
	533.3—1286.6 n·kg ⁻¹ (丰水期)		
长江中下游18个湖泊	90—580 n·kg ⁻¹	< 1	[36]
太湖	11.0—234.6 n·kg ⁻¹	0.1—1	[37]
赣江	247 n·kg ⁻¹ (枯水期)	< 1(枯水期)	[38]
	228 n·kg ⁻¹ (丰水期)	> 1(丰水期)	
白洋淀-府河入淀口段	558.4 n·kg ⁻¹	0.1—0.5	[39]
滇池表层	171.7—630.0 n·kg ⁻¹	< 1	[40]
滇池岸滩	317.9—723.2 n·kg ⁻¹	< 1	[41]
大辽河岸滩	106.7—406.7 n·kg ⁻¹	< 2	[42]
山东墨河	0—170 n·kg ⁻¹	> 0.5	[43]
三峡水库	25—300 n·kg ⁻¹	< 2	[44]
黄浦江潮滩	49.5 n·kg ⁻¹	< 1	[45]
上海城市河道	1575.5 n·kg ⁻¹	< 0.5	[46]
西藏色林错流域	8—563 n·kg ⁻¹	< 5	[47]

2 微塑料在典型湿地沉积物中的分布状况 (Distribution status of microplastics in the sediments of the typical wetlands)

当前,学者已从空间、时间、植被类型影响等方面对我国湿地沉积物中微塑料丰度、聚合物类型和形状的分布情况开展了广泛研究.王丽斯等^[50]通过东部沿海海滩微塑料研究,发现支流入海口附近海滩微塑料丰度大于主干入海口附近海滩.吴迪^[51]选取了我国 13 个典型潮间带的表层沉积物进行了微塑料丰度调查,结果显示研究区微塑料丰度分布存在空间差异.李文刚等^[35]调查了我国最大淡水湖——鄱阳湖五河水系入湖段和汇入长江出湖段表层沉积物中微塑料丰度,结果表明该调查区域微塑料丰度分布存在显著空间差异.此外,武帆^[25]、张浩^[40]和王璇^[52]还针对流经城镇的湖泊和河流的表层沉积物进行了微塑料研究,结果表明滇池表层沉积物中微塑料丰度空间分布特征为南少北多;汾河太原城区段微塑料丰度与城市中心距离存在正相关关系;马鞍山典型城市湖泊沉积物中微塑料的空间分布具有差异性,其中人口密度高和人类活动频繁的区域微塑料丰度较高.与此同时,龙籍艺等^[53]从垂向角度对长江口潮间带沉积物中微塑料的分布进行了研究,发现微塑料的垂向分布也存在空间差异.这些研究结果表明,我国海洋和淡水湿地沉积物中微塑料的丰度,无论表层还是垂向,其分布均存在显著差异,但垂向分布的规律性不明显.

除空间分布外,学者对我国典型湿地沉积物中微塑料丰度、聚合物类型、形状和粒径方面也进行

了时间分布情况的研究. 陈威名^[42]在秋季和冬季的大辽河岸滩沉积物中微塑料研究中发现, 该区域微塑料只有丰度分布存在季节性变化(秋季>冬季), 聚合物类型、形状和粒径无季节性差异. 微塑料这种丰度的季节性变化同样存在于长江口潮间带湿地沉积物中(春秋>夏季), 且该区域粒径也呈现出秋季大于夏季的变化规律^[54]. 此外, 王璇^[52]在进行城市湖泊沉积物中微塑料调查时发现, 研究区微塑料聚合物类型存在明显季节性(春夏季以 PE 为主, 秋冬季以 PP 为主), 但形状和粒径季节性差异不明显. 武帆^[25]在城市河道研究中发现, 河道沉积物中微塑料丰度和粒径分布呈现水期周期变化, 即丰度和粒径上枯水期大于丰水期, 但微塑料的聚合物类型和形状未表现出此类变化规律. 随着研究的深入, 我国学者还陆续从湿地覆盖植被类型角度对微塑料的分布开展了调查研究. 结果显示, 微塑料丰度、形状和粒径的分布呈现出植被类型差异. 如龙籍艺^[54]指出, 长江口潮间带光滩和植被区沉积物中微塑料丰度差异显著, 呈现出植被区大于光滩的特点. 岳俊杰等^[55]研究也发现, 由于芦苇相对盐地碱蓬对其覆盖沉积物中微塑料有更大的阻隔作用, 最终导致微塑料丰度呈现芦苇覆盖点大于盐地碱蓬覆盖点, 同时芦苇覆盖点的微塑料以< 0.05 mm 的小颗粒为主, 盐地碱蓬覆盖点则以 0.01—0.1 mm 的碎片和纤维为主.

综上, 微塑料在我国典型湿地沉积物中的分布只有丰度呈现空间、时间和覆盖植被类型的差异, 且相较于表层而言, 其垂向分布不具备规律性. 另外, 微塑料的聚合物类型、形状和粒径分布的不规律性, 说明除了湿地类型、地理位置和时间外, 我国典型湿地沉积物中微塑料丰度的垂直分布、聚合物类型、形状和粒径分布还与湿地条件、微塑料种类、暴露方式及时间因素关系密切^[56].

3 典型湿地沉积物中微塑料的分离与检测 (Separation and detection of microplastics in the sediments of the typical wetlands)

作为近年来备受关注的新型污染物, 微塑料在环境中的污染、分布、迁移、转化和归趋都是研究的焦点. 在上述研究中, 微塑料的聚合物类型、粒径和形状鉴定是研究的基础. 微塑料种类繁多, 且进入环境后会与环境介质发生不同程度融合, 甚至成为复杂有机质的一部分. 因此, 如何从不同环境中分离微塑料则是获得准确研究成果的保障. 与其他环境介质相比, 沉积物通常具有杂质种类和含量高、污染物分布不均匀的特点, 因此, 在进行沉积物中微塑料分离和鉴定研究时, 样品的差异决定了分离和检测技术的不同. 当前沉积物中微塑料的分离和鉴定仍处于实验探索阶段, 暂未形成统一的方法标准, 研究人员通常根据样品的特点及实验室条件, 选择分离和检测手段.

3.1 微塑料的分离

一般而言, 直接采回的沉积物样品中微塑料和杂质混合物较难分辨, 需要采取特定技术手段进行分离. 当前沉积物中微塑料分离可分为传统技术和新技术两种(表 2). 前者主要包括: 视觉分选、密度浮选、油分离、筛分和过滤法及消解法; 后者包括: 气浮(流化)分离.

表 2 沉积物中微塑料分离常用方法
Table 2 Separation methods of microplastics in the sediments

方法 Methods	常用设备/试剂 Device/Reagent	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
视觉分选	肉眼/显微镜 辅助试剂: 亲脂类荧光染料	安全; 分离设备简单; 大粒径微塑料 (> 0.1 mm) 分离效果好	小粒径微塑料(< 0.1 mm)分离准确性易受颜色、形状和结构等特性影响; 直接分离回收率不高
密度浮选	低密度/高密度浮选剂	成本低; 分离设备简单	部分浮选剂存在环境风险、价格昂贵, 目前仅停留在实验阶段; 不能分离与微塑料密度相近的有机质物质
油分离	油性分离剂	操作简单; 分离剂安全、易获得; 用时短; 大粒径微塑料(> 0.1 mm)分离回收率高	不适合分离小粒径(< 0.1 mm)且成分复杂沉积物中微塑料
筛分法	不同粒径筛网	操作简单、施用范围广、设备成本低; 用时短; 0.05—5.00 mm粒径微塑料分离回收率高	受筛网孔径大小限制, 不适合小粒径微塑料分离
过滤法	远小于筛网粒径的滤膜 洗脱剂	操作简单、施用范围广、设备成本低; 用时短; 可有效分离微米及以下粒径微塑料	受滤膜孔径大小限制; 微塑料与滤膜难以洗脱, 需要洗脱液辅助
消解法 酸处理	酸溶液/酸混合溶液	操作简单; 试剂费用低; 适合成分复杂, 特别是有有机质含量高的沉积物中微塑料分离	时间长、有一定操作危险性; 可能溶解部分微塑料; 反应后存在沉淀物残留
消解法氧化处理	H ₂ O ₂	操作简单; 试剂费用低; 去除有机物效果好	可使微塑料褪色; 分解部分微塑料
气浮(流化)分离	淘析和漂浮装置	用时短; 分离回收效率高	装置较复杂, 分离费用较高, 目前仅限于实验阶段

3.1.1 视觉分选

视觉分选是直接通过肉眼观察或借助光学显微镜将微塑料分离, 然后根据其形状和结构等特点给予进一步分类的方法. 该方法是一种最简单、最快捷的沉积物中微塑料分离方法, 但由于受到微塑料粒径、形状、颜色等影响, 易发生误判、遗漏, 出错率较高. 研究发现, 普通显微镜可对粒径 $<1\text{ mm}$ 的微塑料进行分离^[57], 但当粒径 $<0.1\text{ mm}$ 时, 出错率高于20%^[58]. Horton等^[59]利用视觉分选沉积物中微塑料的回收率仅为37%. 为了提高视觉分选率, 尼罗红(NR)、孟加拉玫瑰红等亲脂类荧光染料被用于辅助识别^[60]. Shim等^[61]研究发现, NR处理的天然砂中 $0.1\text{--}0.3\text{ mm}$ PE的回收率高达98%.

3.1.2 密度浮选

沉积物密度通常为 $2.65\text{--}2.70\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而生产、生活中大量使用的微塑料密度为 $0.8\text{--}1.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[62-63], 利用密度介于微塑料和沉积物之间的浮选剂可实现轻组分微塑料和重组分沉积物的分离. 该方法的关键是选择适合的浮选剂. 理论上选择密度小于 $1.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的浮选剂即可将多数微塑料与沉积物分离. 学者研究发现, NaCl、CaCl₂、ZnCl₂等低密度饱和盐溶液适用于低密度微塑料分离^[64-65], NaI、H₄Na₂O₆W、CHKO₂等密度较高的盐溶液适用于高密度微塑料分离^[47, 65-66], 其中NaCl具有价格低廉和绿色无毒的特性, 是最常用的浮选剂, 并已被欧洲海洋框架战略指南推荐^[67]. 其他浮选剂因价格昂贵或存在腐蚀性、重金属毒性等环境风险, 目前仅在少数实验中采用. 此外, 有机质密度通常也介于 $1.0\text{--}1.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间, 该方法在进行沉积物中微塑料分离时, 因不能去除全部有机质而使分离结果受到干扰^[68].

3.1.3 油分离

一般而言, 微塑料具有疏水亲油特性. 通过相似相溶原理, 将油溶液进入沉积物中, 可实现微塑料与沉积物分离. Crichton等^[69]利用零售级菜籽油分离微塑料, 平均回收率为96.1%, 且比NaI/CaCl₂的密度浮选技术更有时间效率. 董明潭等^[70]也利用玉米油成功从沙土沉积物中分离出PVC、PP、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 且回收率为76.7%—96.7%. 同时, 与密度浮选法相比, 油分离法对高密度微塑料表现出更好的回收效果, 如PVC和PE的回收率均可超过90%. 然而, 该方法受样品中杂质干扰大, 且小粒径微塑料亲油性强, 使得该方法分离的微塑料不易与油溶液分离. 因此, 油分离方法通常被用于较为洁净沉积物中较大粒径($>0.1\text{ mm}$)微塑料的分离.

3.1.4 筛分和过滤法

筛分与过滤法是利用筛网或滤膜将微塑料从沉积物中分离的方法. 该方法操作简单, 可快速实现微塑料尺寸分级, 且分离前无需对样品进行预处理. 目前, 筛分沉积物一般需要通过2—4个筛网, 孔径范围在 $0.038\text{--}5.00\text{ mm}$ 内^[71]. 该方法受筛网孔径限制影响较大, 难以进一步对小粒径微塑料进行分离. 过滤法与筛分法工作原理相同, 但所用滤膜孔径范围在 $0.45\text{--}2.00\text{ }\mu\text{m}$ 之间^[72-73], 孔径远小于筛网, 更有利于置于显微镜下小尺寸分析. 由于孔径较小, 为了提高分离效率, 过滤法通常在减压条件下进行. 这可能会造成微塑料与滤膜结合过紧进而难以洗脱. 鉴于此, 过滤法通常需配合高效冲洗剂完成分离操作^[74].

3.1.5 消解法

为了进一步消除样品基底杂质的影响, 常会对分离的微塑料进行消解分离. 酸性消解和氧化消解通常用于沉积物中微塑料分离. 常用酸性试剂包括: HCl、HNO₃、HClO₄及混合酸^[73, 75], H₂O₂则是最常用的氧化试剂^[76]. 消解法受消解试剂、消解时间和温度等条件影响, 且不同类型微塑料的化学耐受性不同^[73, 76], 选择合适的消解试剂和条件对获得准确结果至关重要. H₂O₂成分简单, 对常见人工合成聚合物影响小, 去除有机质效果好, 应用最为广泛, 但消解过程可能引起微塑料褪色^[67, 77]. 强酸溶液可能损伤微塑料的稳定性或造成微塑料的二次破裂及样品丢失^[78-79]. 消解法有助于提高微塑料分析的准确性, 但由于该方法经过化学方式处理, 可能破坏微塑料表征结构进而影响后续研究结果. 因此, 消解法须结合研究对象和研究目标实施, 同时也需要有效消除干扰手段适时引入.

3.1.6 新技术方法

传统密度浮选技术虽然可以通过密度浮选剂提高微塑料的分离效果, 但存在经济成本高、易产生环境风险等问题. 鉴于此, 研究人员通过改进浮选参数、优化浮选温度和流态、增加气浮选择等方法, 开发出一系列基于密度原理的微塑料分离装置^[76, 80-83]. 其中, Claessens等^[83]设计的分离浮选装置和

Wessel 等^[84]设计的自动密度浮选分离器均在沉积物中微塑料分离研究中表现出高的分离效果. 二者设计均基于淘析原理, 前者通过进水和曝气形成的气泡和向上流动的水流可将轻组分的微塑料从沉积物中分离出来; 后者仅用时 26 min 即可达到回收率 97.25% 的微塑料分离效果. 此外, Noik 等^[85]在 Classens 装置的基础上改进出低成本流化床密度分离系统, 利用曝气系统产生的上升气体强化体系的搅动, 进而提高了微塑料的分离性能.

3.2 微塑料的检测

定性和定量分析是环境微塑料检测方法的主要手段. 定性分析可分为物理形态表征(形状、颜色、粒径、表面形貌)分析和化学组分分析, 定量分析一般是对已检测出的微塑料进一步进行数量丰度或质量浓度的分析, 进而明确其在环境中的污染状况. 表 3 汇总了微塑料检测的常用技术.

表 3 微塑料检测常用技术
Table 3 Detection methods of microplastics in the sediments

检测方法 Detective methods	样品制备 Sample pretreatment	鉴别尺寸 Size	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
目视法	无需特殊处理	> 1.00 mm	操作简单; 成本低; 定性定量分析均可应用	受主观意愿影响大; 随尺寸减小误差增加; 不适合鉴别杂质过多或特征相似样品中的微塑料
普通放大/光学 显微镜法	无需特殊处理	> 0.01 mm	操作简单; 设备成本低; 省时; 定性、定量均可应用	随尺寸减小误差增加; 不适合鉴别杂质过多或特征相似样品中的微塑料
SEM法	需干燥剂真空 处理	> 20 nm	可用于纳米级微塑料鉴定; 分辨率高; 可表征表面形貌	设备成本高; 样品用量少; 耗时长
偏光显微镜法	需对厚度进行 处理		看识别微塑料颗粒化学组分	易受微塑料内部其他晶体结构影响; 不能用于检测不透光微塑料
FTIR法	常规清洁, 需 烘干	> 0.02 mm	无损分析; 样品用量少; 检测速度快; 透射、反射、衰减全反射模式均可使用; 用于微塑料聚合物类型的定性分析, 特别适合含有强极性基团的微塑料检测	需对样品逐一分析, 无法实现大面积检测; 谱图解析时间长; 结果易受水分和CO ₂ 干扰; 需无尘环境
Raman-IR法	常规清洁	纳米级	无损分析; 样品用量少; 检测速度快; 用于微塑料聚合物的识别和分类, 特别适合含有非极性/弱极性基团的微塑料检测; 可鉴定组分复杂的样品; 不受水分干扰; 检测可达纳米级	检测时间长; 环境基地影响严重, 荧光干扰大
热分析DSC法和 TGA法	无需特殊处理	无具体尺寸要求, 但过小可能引起误判	操作简单; 样品用量少; 易与其他分析设备联用; 分析准确度高	破坏性分析, 不能鉴定微塑料颜色、形状等物理形态表征; 能耗高; 设备成本高; 不能多样品同时分析
SEM-EDX法	低真空处理 时, 无需喷镀 薄层金膜	> 20 nm	在保留单一SEM检测优点外, 可表征表面元素分布	成本高; 存在电荷效应; 高真空处理时, 会破坏样品
Micro-FTIR法	常规清洁, 需 烘干	> 0.02 mm	在保留单一FTIR检测优点外, 可表征微塑料局部微观形貌	同FTIR法
Micro- Raman法	常规清洁	纳米级	在保留单一Raman-IR检测优点外, 可表征微塑料局部微观形貌; 获取微塑料尺寸	同Raman-IR法
Pyr-GC-MS法	无需特殊处理	无具体尺寸要求, 但过小可能引起误判	用量少; 无需参比物; 可同时完成定性和定量分析; 可鉴定表面含氧物质	破坏性分析, 不能鉴定微塑料颜色、形状等物理形态表征; 不适合对热稳定性相似微塑料聚合物类型进行鉴别; 能耗高; 设备成本高; 不能多样品同时分析

3.2.1 定性分析

粒径大于 1 mm、破碎程度低且颜色显著的微塑料, 可直接利用目视完成颜色、形状、粒径的物理表征鉴别. 当微塑料粒径小于 1 mm 或破碎严重、颜色不清晰时, 则需借助放大/显微镜、光谱、热分析及多技术联用手段获取准确数据.

1) 放大/显微镜法

放大镜或显微镜通过放大微塑料的细节特征, 可将微塑料从其他类似物中鉴别出来. 普通高倍放大镜、光学显微镜和扫描电镜已广泛用于微塑料的定性研究. Yu 等^[86]利用数显显微镜在 70×倍放大条件下清晰鉴别出 0.01 mm 微塑料碎片. Martins 等^[87]在显微镜的辅助下利用测微尺完成了微塑料尺寸测定. 扫描电镜(SEM)是介于光学显微镜和透射电镜之间的一种微观表面形貌观察技术. 与普通放大镜和光学显微镜相比, 无论微塑料透明与否 SEM 都能提供表面纹理和形貌特征信息, 同时可有效区分

微塑料和有机颗粒及观察其表面生物膜。然而,该技术对样品前处理要求高,并且样品表面易因电子束轰击受损^[88]。单独运用该技术只能获得表面形态图像,如对微塑料聚合物类型、表面特性的进行检测,还需联合其他分析手段^[71]。此外,由于微塑料中晶体结构会影响偏振光的透射率,所以利用偏光显微镜可以对微塑料化学组分进行定量分析,但该方法要求微塑料厚度小且为透明材质^[89]。

2) 光谱分析

光谱分析技术是微塑料化学组分鉴定常用手段之一。该技术通过将微塑料的光谱图与谱库中已知聚合物谱图对比,进而检测其化学组分。傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman-IR)由于能自动采集数据并生产图像、可实现样品可视化、无需投加试剂等优点,是最常用的微塑料光谱分析技术。FTIR 是以化学键、官能团振动吸收来确定微塑料的聚合物类型^[48]。它的衰减全放射(ATR)、透射和反射 3 种模式在微塑料检测领域均被应用,其中 ATR 用于不规则微塑料检测;透射模式用于透明、轻薄样品分析;发射模式用于厚、不透明样品分析。FTIR 是一种非破坏性检测方法,检测精度高,但分析结果易受环境介质影响,对小粒径($< 0.02 \mu\text{m}$)微塑料检测困难,需与显微技术联合分析。Raman-IR 是以激发分子与样品的辐射相互作用鉴定微塑料的聚合物类型^[90]。该技术不仅能获取表面官能团的结构信息,还可以得到微塑料的表面形貌信息,同时 Raman-IR 所用激光束更小,可用于检测纳米级微塑料,因此可与 FTIR 形成有效互补。Lenz 等^[91]通过 Raman-IR 对样品进行表征,鉴别出大西洋北部海域微塑料的聚合物主要成分为 PE 和 PP。Allen 等^[92]利用 Raman-IR 技术实现了 PET、PS、PP 等六种微塑料的分类,表明该技术用于微塑料分类的可行性。Raman-IR 作为一种无损分析手段,样品常规清洁后即可开展分析,保持了样品的完整性,便于后续快速可重复分析。然而,研究发现微塑料中添加剂和化学色素对拉曼散射的敏感程度高于聚合物,检测时会掩盖聚合物的拉曼信号,进而干扰判定结果^[93]。另外,当有荧光干扰时不能生成可解析的光谱,因此 Raman-IR 不能单独用于检测带有荧光的微塑料^[93]。

3) 热分析

热分析是在程控温度条件下测量微塑料的性质与温度/时间关系,利用聚合物特征热谱图对微塑料组分进行检测的一种分析技术。该分析过程中,可获得微塑料结构信息和变化情况^[90, 94]。差示扫描量热法(DSC)是在程控温度条件下,通过测量微塑料和参比物的功率差,给出不同类型聚合物熔融特性随温度变化的关系曲线进行微塑料定性分析。通过与参比物对比,DSC 可用于检测特定初级微塑料^[95]。热量分析法(TGA)是在特定气氛下对温度进行编程的同时,监视样品质量对时间/温度变化情况进行样品组分鉴定的方法。TGA 常与 DSC 联用鉴定聚合物成分,目前可实现 PE 和 PP 的识别,但无法检测聚苯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)和聚对苯二甲酸聚酯(PET)等微塑料^[96]。热分析法是一种破坏性分析手段,高温条件使得该方法无法获得微塑料尺寸、形状、颜色等物理形态表征,且对热稳定性差异小的聚合物难以准确检测。

4) 多技术联用

微塑料检测是一项复杂的工作,使用单一分析手段通常难以满足研究需要,且结果可靠性也可能存在一定不确定性。因此,在实际操作中,根据研究目的和样品组分特点,选择多技术联用进行微塑料检测已成为趋势。扫描电镜-能量色散 X 射线(SEM-EDX)、显微-傅里叶红外光谱(Micro-FTIR)、显微拉曼光谱(Micro-Raman)、裂解-气相色谱-质谱联用(Pyr-GC-MS)已在诸多微塑料定性分析中被应用。

单独使用 SEM 只能获得微塑料表面形态图像,联用 EDX 不仅可以更真实表征微塑料的表面形态,而且能够分析微塑料的元素组成及利用元素指纹排除采用过程中引入的微塑料。Eriksen 等^[97]通过 SEM-EDX 检测方法分析了微塑料的成分及其污染来源。Micro-FTIR 和 Micro-Raman 充分结合了显微镜与光谱分析的优点,可用于定性极小尺寸微塑料。将显微镜引入 FTIR 形成基于焦平面陈列(FPA)的 Micro-FTIR 技术可短时间内对每一种出现在视场内的微塑料像元给出红外谱图,且 FPA 和显微镜的引入可满足小粒径微塑料检测及区域范围检测的要求,而且可以保存场内真实图像^[98-99]。作为互补分析技术, Micro-Raman 技术在获得表面官能团信息的同时还可以观察到微塑料的表面形貌及获取微塑料尺寸。

除上述非破坏技术联用外,基于热分析的破坏方法联用技术也被诸多研究人员用于微塑料的定性分析。Pyr-GC-MS 是通过不断升高样品池温度,使得微塑料在特定温度发生裂解,释放短链小分子单体

后进入 GC-MS 测定质荷比,进而获得微塑料聚合物类型的方法^[76]。该技术具有用量小、无需投加额外试剂、可同时完成定性定量分析等优点,但由于不同聚合物可能产生相似分解产物,故该技术在用于分析微塑料结构和聚合物类型时可能存在误判风险。此外,分析需在惰性条件下开展,因此对实验要求高^[71, 100]。Fabbri^[101]利用该技术对沉积物中微塑料进行了定性分析,结果样品中检测出 PE、PP、PVC、PA、PET 和氯化聚乙烯(CPE)。周倩等^[102]借用该技术不仅鉴定出微塑料聚合物类型,还证实了表面含氧物质的存在。

3.2.2 定量分析

定量是判断微塑料污染程度的重要指标。从数量角度定量常采用目视法和显微镜法;从质量角度定量目前主要以热分析-逸出气体分析联用法为主。微塑料尺寸大于 1 mm 且有机/无机干扰小的情况下,可利用目视法进行定量检测,借助显微镜法则可将分辨尺寸降至微米级。然而,上述方法即使已具有评判标准,但仍受主观影响较大。荧光法和显微-光谱联用技术可大大改善检测的准确性。Qiu 等^[28]利用微塑料含有的荧光增白剂具有的荧光特性,在紫外光照射下实现了荧光法的定量分析。向微塑料中添加 NR、孟加拉玫瑰红等荧光染色剂也被用于多种微塑料的定量分析^[103-104],但该方法仅适用于微塑料数量的鉴别。显微-光谱联用技术在定量方式上与目视法一致,但光谱技术的引入,如 FTIR 和 Raman 等,取代了肉眼识别,不仅可以提高微塑料在数量分析时有效性,还可同时获得其对应化学组分的定性信息。

热分析-逸出气体分析联用是计算微塑料质量浓度最常用的手段。热重分析-傅里叶红外光谱联用(TGA-FTIR)、热脱附-气相色谱-质谱联用(TDS-GC-MS)和 Pyr-GC-MS 已在微塑料研究中用于其质量浓度检测。TDS-GC-MS 是第一个实现不同环境介质中聚乙烯微塑料同步定量分析的技术^[105]。张玉佩等^[106]基于 TGA-FTIR 技术通过建立特征吸收峰面积和微塑料质量的标准曲线,快速对聚酰胺微塑料质量浓度进行了定量。Pyr-GC-MS 技术是在升温裂解高聚物同时,利用 DSC 对微塑料进行定量的一种分析方法。该技术可有效区分不同化学组分的微塑料,尤其适合混合物的同时鉴定^[105]。

3.2.3 新技术

随着检测分析技术的不断发展,很多新技术已逐渐用于探索微塑料的定性和定量分析。目前常用的检测手段在小尺寸,尤其是纳米级微塑料,检测中存在不足,原子力显微镜(AFM)则在该方面研究中表现出应用潜力。AFM 技术是利用微小针尖(典型末端直径 5—10 nm)接近样品表面时,尖端与样品之间的相互作用产生的力会导致悬臂偏转来获取表面形貌信息^[107]。AFM 与 Raman 和红外(IR)联用还可进行化学信息检测。Cho 等^[108]借助 AFM-IR 鉴别出混合样品中聚苯乙烯(PS)颗粒及其在混合物中的分布。Yeo 等^[109]利用 AFM-Raman 获得混合异戊二烯(PI)—PS 薄膜表面成分并统计了 PI 和 PS 的分布情况。

稳定同位素分析技术也具有检测环境中微塑料的潜力。该方法利用离子光学和电磁原理,按照质荷比进行分离从而测定同位素质量和相对含量。为了使微塑料转化为可引入分析仪器的高纯气体,该方法常与元素分析仪(EA)联用。Suzuki 等^[110]已证实,利用同位素-EA 法通过碳稳定同位素可将 C₄ 植物和石油衍生的塑料进行有效区分。

综上,AFM 可获得小尺寸微塑料高分辨率图像,但其存在设备成本高、扫描速度慢、引入伪影等缺点。稳定同位素分析法可进行多形态样品分析,且样品用量少、灵敏度高,但设备复杂、昂贵且目前仅可通过碳同位素检测石油和植物衍生的微塑料。因此,上述新技术虽然在微塑料检测中具有应用潜力,但其存在的局限性使得这些方法仍处于研究阶段。

4 展望(Prospects)

微塑料作为新型污染物已成为全球环境科学的研究热点。我国该方面研究起步晚,但已涉及不同环境介质,尤其是我国典型湿地沉积物中微塑料污染特征和分布研究已取得很多有价值研究成果。此外,国内外学者针对沉积物中微塑料分离和检测也进行了广泛研究。这些成果对未来深入探索微塑料之间及其结合其他污染物在生态系统中的迁移转化、归趋、风险评估等工作具有重要参考与指导作用。然而,由于微塑料本身的多样性,加之其来源介质的异质性和复杂性,未来微塑料在我国典型湿地

沉积物污染特征和分布、沉积物中微塑料分离和检测工作仍需从以下几方面加强与完善:

(1)随着环境中微塑料污染越来越严重,沉积物作为污染的“源”和“汇”,开展沉积物中微塑料污染和分布研究是掌握其在湿地环境系统中对应情况的关键.尽管从大尺度上已有的研究几乎覆盖了我国典型湿地,但研究多集中在沉积物表层,且相同研究区不同代表性时间段和植被类型影响的相关研究报道较少.因此,未来有必要根据湿地所处环境特征进行更具针对性的沉积物中微塑料污染特征和分布情况研究.

(2)沉积物中微塑料的分离及分离后的检测虽然方法多样,但缺少统一标准,特别是在进行量化计算时,单位描述的不统一,导致结果可比性差.因此,沉积物中微塑料分离标准方法的建立、检测体系和表达方式的完善仍需深入探究.

(3)微塑料除自身是污染物外,由于具有吸附性能,因此极易富集重金属、持久性有机污染物(POPs)、多环芳烃、农药等其他污染物,进而形成复合污染物.目前针对微塑料-其他污染物的分离(特别是从沉积物中分离)和检测的方法报道不多,有必要根据沉积物中微塑料-其他污染物的特性,建立优化的分离方法和定性、定量检测方法,进而提高结果的准确性和可比性.

(4)当前沉积物中微塑料分离和检测手段都需在实验室完成,不利于突发事件及偏远研究区数据的及时获取.随着人工智能技术的发展,基于图像识别的自动分类、计数和测定技术有望推进微塑料分离和检测技术向快速、便捷方向发展.

参考文献 (References)

- [1] CHEN J L, WU J, SHERRELL P C, et al. How to build a microplastics-free environment: strategies for microplastics degradation and plastics recycling[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(6): 2103764.
- [2] COLTON J B, KNAPP F D, BURNS B R. Plastic particles in surface waters of the northwestern Atlantic[J]. *Science*, 1974, 185(4150): 491-497.
- [3] WONG C S, GREEN D R, CRETNEY W J. Quantitative tar and plastic waste distributions in the Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1974, 247: 30-32.
- [4] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [5] MÖLLER J N, LÖDER M G J, LAFORSCH C. Finding microplastics in soils: a review of analytical methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2078-2090.
- [6] YANG L, ZHANG Y L, KANG S C, et al. Microplastics in freshwater sediment: a review on methods, occurrence, and sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141948.
- [7] PEEKEN I, PRIMPKE S, BEYER B, et al. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1505-1512.
- [8] ALLEN S, ALLEN D, PHOENIX V R, et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(5): 339-344.
- [9] WALLER C L, GRIFFITHS H J, WALUDA C M, et al. Microplastics in the Antarctic marine system: an emerging area of research[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 220-227.
- [10] NEELAVANNAN K, SEN I S, LONE A M, et al. Microplastics in the high-altitude Himalayas: assessment of microplastic contamination in freshwater lake sediments, Northwest Himalaya[J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133354.
- [11] KANE I A, CLARE M A, MIRAMONTES E, et al. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation[J]. *Science*, 2020, 368(6495): 1140-1145.
- [12] RODRÍGUEZ-TORRES R, ALMEDA R, KRISTIANSEN M, et al. Ingestion and impact of microplastics on arctic Calanus copepods[J]. *Aquatic Toxicology*, 2020, 228: 105631.
- [13] NELMS S E, GALLOWAY T S, GODLEY B J, et al. Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 999-1007.
- [14] STEER M, COLE M, THOMPSON R C, et al. Microplastic ingestion in fish larvae in the western English Channel[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 250-259.
- [15] 耿凤. 微塑料在全球水体及沉积物中的分布及污染 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 5.
GENG F. Distribution and characteristics of microplastics in global water and sediments [D]. Harbin: Harbin Institution of Technology, 2020: 5 (in Chinese).
- [16] SU L, NAN B X, HASSELL K L, et al. Microplastics biomonitoring in Australian urban wetlands using a common noxious fish

- (*Gambusia holbrooki*)[J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 65-74.
- [17] GIL-DELGADO J A, GUIJARRO D, GOSÁLVEZ R U, et al. Presence of plastic particles in waterbirds faeces collected in Spanish lakes[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 732-736.
- [18] 刘沙沙, 梁绮彤, 陈诺, 等. 纳米塑料对生物的毒性效应及作用机制研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 281-290.
LIU S S, LIANG Q T, CHEN N, et al. Research progress on toxic effects and mechanisms of nanoplastics on organisms[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(4): 281-290 (in Chinese).
- [19] 黄雪刚, 刘洋, 李博文, 等. 三种热点工程颗粒材料的性质与环境行为和细胞毒性的关系 [J]. 材料导报, 2023, 37(6): 57-64.
HUANG X G, LIU Y, LI B W, et al. Relationships between the properties of three hot engineering granular materials and their environmental behaviors or cytotoxicity[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(6): 57-64 (in Chinese).
- [20] 陈蕾, 高山雪, 徐一卢. 塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展 [J]. 生态学报, 2021, 41(8): 3315-3324.
CHEN L, GAO S X, XU Y L. Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(8): 3315-3324 (in Chinese).
- [21] 赵美静, 夏斌, 朱琳, 等. 微塑料与有毒污染物相互作用及联合毒性作用研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5): 168-185.
ZHAO M J, XIA B, ZHU L, et al. Research progress on interaction and joint toxicity of microplastics with toxic pollutants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(5): 168-185 (in Chinese).
- [22] ZHANG C N, WANG S D, SUN D, et al. Microplastic pollution in surface water from east coastal areas of Guangdong, South China and preliminary study on microplastics biomonitoring using two marine fish[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 12720.
- [23] 周隆胤. 鄱阳湖典型湿地沉积物中微塑料的赋存特征 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2019: 2-8.
ZHOU L Y. Occurrence characteristics of microplastics in the sediments of typical wetlands of Poyang Lake [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2019: 2-8 (in Chinese).
- [24] 翟俊, 晏记侠, 饶逸飞, 等. 湿地环境中微塑料分布及检测方法研究进展 [J]. 土木与环境工程学报 (中英文), 2021, 43(2): 158-167.
ZHAI J, YAN J X, RAO Y F, et al. Microplastic in wetlands: A review on distribution and detection methods[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(2): 158-167 (in Chinese).
- [25] 武帆. 城市河道水体和沉积物中微塑料的时空污染特征研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021: 5.
WU F. Research on temporal and spatial pollution characteristics of microplastics in urban river water body and sediment after comprehensive treatment [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021: 5 (in Chinese).
- [26] ZHAO J M, RAN W, TENG J, et al. Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640-641: 637-645.
- [27] ZHANG C F, ZHOU H H, CUI Y Z, et al. Microplastics in offshore sediment in the Yellow Sea and East China Sea, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 827-833.
- [28] QIU Q, PENG J, YU X, et al. Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: first observation on sediment of China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1-2): 274-280.
- [29] ZHAO S Y, ZHU L X, LI D J. Characterization of small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2015, 1: 55-62.
- [30] 赵泓睿. 舟山近海微塑料与内分泌干扰物分布特征研究 [D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2019: 36-40.
ZHAO H R. Study on distribution characteristics of microplastics and endocrine-disrupting compounds in Zhoushan Coastal Area [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2019: 36-40 (in Chinese).
- [31] 刘启明, 梁海涛, 锡桂莉, 等. 厦门湾海滩微塑料污染特征 [J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1217-1221.
LIU Q M, LIANG H T, XI G L, et al. Microplastic pollution of the beaches in Xiamen Bay, China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3): 1217-1221 (in Chinese).
- [32] 耿娜, 赵广明, 张大海, 等. 黄河三角洲湿地表层沉积物中微塑料的分布、来源和风险评价 [J]. 环境科学, 2023, 144(9): 5046-5054.
GENG N, ZHAO G M, ZHANG D H, et al. Distribution, sources, and risk assessment of microplastics in surface sediments of Yellow River Delta wetland[J]. *Environmental Science*, 2023, 144(9): 5046-5054 (in Chinese).
- [33] 刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 等. 鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2639-2646.
LIU S L, JIAN M F, ZHOU L Y, et al. Pollution characteristics of microplastics in migratory bird habitats located within Poyang Lake wetlands[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2639-2646 (in Chinese).
- [34] 李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 等. 鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系 [J]. 环境科学, 2020, 41(1): 242-252.
LI W H, JIAN M F, LIU S L, et al. Occurrence relationship between microplastics and heavy metals pollutants in the estuarine sediments of Poyang Lake and the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 242-252 (in Chinese).
- [35] 李文刚, 简敏菲, 聂佳敏, 等. 鄱阳湖湿地水土环境中微塑料的时空分布及多源性 [J]. 应用生态学报, 2022, 33(10): 2862-

2870.

LI W G, JIAN M F, NIE J M, et al. Spatiotemporal distribution and multi-source characteristics of microplastics in the soil and water environment of Poyang Lake Wetland, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2022, 33(10): 2862-2870 (in Chinese).

- [36] 耿世雄. 长江中下游典型湖泊微塑料污染与水体富营养化相关性研究 [J]. 合肥: 安徽建筑大学, 2020: 20.

GENG S X. Study on the correlation between microplastic pollution and eutrophication in typical lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River [D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2020: 20 (in Chinese).

- [37] SU L, XUE Y G, LI L Y, et al. Microplastics in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 711-719.

- [38] 吕雅宁. 赣江水和沉积物体系中微塑料的污染研究 [D]. 济宁: 曲阜师范大学, 2020: 26.

LV Y N. Study on microplastics pollution in water and sediment of Ganjiang, China [D]. Jinjing: Qufu Normal University, 2020: 26 (in Chinese).

- [39] 周洋妍, 王思琦, 张盼月, 等. 白洋淀-府河入淀口段沉积物中微塑料的丰度及分布特征 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(1): 360-367.

ZHOU Z Y, WANG S Q, ZHANG P Y, et al. Microplastic abundance and distribution in sediments of Fuhe River estuary into the Baiyangdian Lake[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(1): 360-367 (in Chinese).

- [40] 张浩. 滇池表层沉积物微塑料赋存特征及影响因素 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2022, 15-19.

ZHANG H. Occurrence characteristics and influencing factors of microplastics in surface sediments of Dianchi Lake [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2022, 15-19 (in Chinese).

- [41] 张权. 滇池岸滩、水体及沉积物微塑料污染赋存规律 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2021: 53-55.

ZHANG Q. The occurrence regularity of plastic pollution in Dianchi Lake beach, water body and sediment [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2021: 53-55 (in Chinese).

- [42] 陈威名. 大辽河岸滩微塑料分布及迁移调查研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020: 6-7.

CHEN W M. Investigation on distribution and migration of microplastics in tidal flat of Daliao River [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020: 6-7 (in Chinese).

- [43] 亓会英, 王元元, 张大海, 等. 墨水河沉积物中微塑料的丰度、形态及其空间分布 [J]. *海洋湖沼通报*, 2019, 3: 69-77.

QI H Y, WANG Y Y, ZHANG D H, et al. Microplastics in Moshui River sediment: abundance, morphology and spatial distribution[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2019, 3: 69-77 (in Chinese).

- [44] DI M X, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the three Gorges Reservoir, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 1620-1627.

- [45] 张宇恺, 樊丽, 李竹珩, 等. 黄浦江潮滩沉积物中微塑料的分布 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2020, 37(3): 193-199.

ZHANG Y K, FAN L, LI Z J, et al. Distribution of microplastics in the tidal flat sediments of the Huangpu River[J]. *Journal of Shanghai Polytechnic University*, 2020, 37(3): 193-199 (in Chinese).

- [46] 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 等. 城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 [J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3612-3620.

ZHAO X, CHEN H, JIA Q L, et al. Pollution status and pollution behavior of microplastic in surface water and sediment of urban rivers[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3612-3620 (in Chinese).

- [47] ZHANG K, SU J, XIONG X, et al. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 450-455.

- [48] PENG G Y, XU P, ZHU B S, et al. Microplastics in freshwater river sediments in Shanghai, China: a case study of risk assessment in mega-cities[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 448-456.

- [49] 邓加聪, 陈晓凤, 张志鹏, 等. 福建漳浦近岸海域表层土壤中微塑料的赋存特征 [J]. *福建师范大学福清分校学报*, 2019, 2: 75-83.

DENG J C, CHEN X F, ZHANG Z P, et al. On the accumulation characteristics of microplastics from the surface soil offshore of Zhangpu in Fujian Province[J]. *Journal of Fuqing Branch of Fujian Normal University*, 2019, 2: 75-83 (in Chinese).

- [50] 王丽斯, 吴应林, 刘文华, 等. 榕江入海口自然沙滩微型塑料污染调查研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 582-589.

WANG L S, WU Y L, LIU W H, et al. Microplastic pollution of unspoiled beaches around Rongjiang River estuary[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 582-589 (in Chinese).

- [51] 吴迪. 我国典型潮间带和海湾表层沉积物微塑料污染现状研究 [D]. 成都: 西华大学, 2019: 12-27.

WU D. Research on the status of microplastic pollution in surface sediments collected from typical intertidal zones and bay in China [D]. Chengdu: Xihua University, 2019: 12-27 (in Chinese).

- [52] 王璇. 城市湖泊沉积物微塑料污染特征研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020, 40-46.

WANG X. Pollution characteristics of microplastics in sediments of urban lakes [D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2020, 40-46 (in Chinese).

- [53] 龙籍艺, 童春富, 王涛, 等. 长江口潮间带沉积物微塑料分布特征及其影响因素 [J]. *生态学杂志*, 2021, 40(9): 2860-2871.

LONG J Y, TONG C F, WANG T, et al. Distribution characteristics and influencing factors of microplastics in intertidal zone sediments of the Yangtze Estuary[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, 40(9): 2860-2871 (in Chinese).

- [54] 龙籍艺. 长江口潮间带湿地底栖亚系统微塑料赋存特征 [D]. 上海: 华东师范大学, 2021: 45-51.
LONG J Y. Occurrence characteristics of microplastics in the benthic subsystem of the intertidal wetlands of the Yangtze Estuary [D]. Shanghai: East China Normal University, 2021: 45-51 (in Chinese).
- [55] 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 等. 不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 [J]. 环境科学, 2021, 42(1): 204-210.
YUE J J, ZHAO S, CHENG H D, et al. Distribution of microplastics in the soil covered by different vegetation in Yellow River Delta wetland[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 204-210 (in Chinese).
- [56] 周倩, 涂晨, 张晨捷, 等. 滨海湿地环境中微塑料表面性质及形貌变化 [J]. 科学通报, 2021, 66(13): 1580-1591.
ZHOU Q, TU C, ZHANG C J, et al. Surface properties and changes in morphology of microplastics exposed in situ to Chinese coastal wetlands[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(13): 1580-1591 (in Chinese).
- [57] NEL H A, FRONEMAN P W. A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 101(1): 274-279.
- [58] 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海潮滩土壤中微塑料的分离及其表面微观特征 [J]. 科学通报, 2016, 61(14): 1604-1611.
ZHOU Q, ZHANG H B, ZHOU Y, et al. Separation of microplastics from a coastal soil and their surface microscopic features[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(14): 1604-1611 (in Chinese).
- [59] HORTON A A, SVENDSEN C, WILLIAMS R J, et al. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK-Abundance, sources and methods for effective quantification[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1): 218-226.
- [60] 姑力米然·吐尔地, 艾尔肯·吐尔逊, 阿曼古丽·图尔贡, 等. 四苯基卟啉锌薄膜/K⁺交换玻璃光波导传感器检测挥发性有机化合物气体 [J]. 应用化学, 2015, 32(2): 232-238.
TURDI G, TURSUN A, TURGUN A, et al. Zinc tetraphenylporphyrin film optical waveguide sensor for detection of volatile organic compound gases[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(2): 232-238 (in Chinese).
- [61] SHIM W J, HONG S H, EO S E. Identification methods in microplastic analysis: a review[J]. Analytical Methods, 2017, 9(9): 1384-1391.
- [62] 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.
- [63] 任欣伟, 唐景春, 于宸, 等. 土壤微塑料污染及生态效应研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1045-1058.
REN X W, TANG J C, YU C, et al. Advances in research on the ecological effects of microplastic pollution on soil ecosystems[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(6): 1045-1058 (in Chinese).
- [64] ZHANG K, SHI H H, PENG J P, et al. Microplastic pollution in China's inland water systems: a review of findings, methods, characteristics, effects, and management[J]. Science of the Total Environment, 2018, 630: 1641-1653.
- [65] MASURA J, BAKER J, FOSTER G, et al. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in water sand sediments: technical memorandum NOSOR&R-48 [R]. Boulder: National Oceanic and Atmospheric Administration U. S. , 2015.
- [66] QI Y L, YANG X M, PELAEZ A M, et al. Macro- and micro- plastics in soil-plant system effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth[J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 1048-1056.
- [67] 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): 135-143.
GU W K, YANG G F, LIU Y, et al. Treatment and detection methods of microplastics from environmental media: a review[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2020, 42(1): 135-143 (in Chinese).
- [68] BLASING M, AMELUNG W. Plastics in soil: analytical methods and possible sources[J]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 422-435.
- [69] 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.
- [70] 董明潭, 罗泽娇, 邢新丽, 等. 基于油提取的土壤与沉积物中微塑料的分离方法 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(6): 1522-1529.
DONG M T, LUO Z J, XING X L, et al. Separation of microplastics in soils and sediments with oil extraction protocol[J]. Research of Environmental Science, 2020, 33(6): 1522-1529 (in Chinese).
- [71] 汤庆峰, 李琴梅, 魏晓晓, 等. 环境样品中微塑料分析技术研究进展 [J]. 分析测试学报, 2019, 38(8): 1009-1019.
TANG Q F, LI Q M, WEI X X, et al. Progress on research of analysis techniques for microplastics in environmental samples[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(8): 1009-1019 (in Chinese).
- [72] KIM I S, CHAE D H, KIM S K, et al. Factors Influencing the Spatial Variation of Microplastics on High-Tidal Coastal Beaches in Korea[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 69(3): 299-309.
- [73] DESFORGES J P W, GALBRAITH M, ROSS P S. Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 69(3): 320-330.
- [74] HOFFMAN A, TURNER K. Microbeads and engineering design in chemistry: no small educational investigation[J]. Journal of

- [Chemical Education](#), 2015, 92(4): 742-746.
- [75] DEVRIESE L I, VAN DER MEULEN M D, MAES T, et al. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, *Linnaeus 1758*) from coastal waters of the southern north sea and channel area[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2015, 98(1-2): 179-187.
- [76] NUELLE M T, DEKIFF J H, REMY D, et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments[J]. [Environmental Pollution](#), 2014, 184: 161-169.
- [77] 周飞. 微塑料在人工湿地中的去除效果及其对人工湿地的影响 [D]. 苏州: 苏州科技大学, 2022: 6.
ZHOU F. Removal of efficiency of microplastics in constructed wetlands and its impact on constructed wetlands [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2022: 6 (in Chinese).
- [78] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms[J]. [Scientific Reports](#), 2014, 4: 4528.
- [79] KLEIN S, DIMZON I K, EUBELER J, et al. Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment [J]. [Handbook of Environmental Chemistry](#), 2018, 51-67.
- [80] 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.
- [81] IMHOF H K, SCHMID J, NIESSNER R, et al. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments[J]. [Limnology and Oceanography: methods](#), 2012, 10(7): 524-537.
- [82] KARLSSON T M, VETHAAK A D, ALMROTH B C, et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: method development and microplastic accumulation[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2017, 122(1-2): 403-408.
- [83] CLAESSENS M, VAN CAUWENBERGHE L, VANDEGEHUCHTE M B, et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2013, 70(1-2): 227-233.
- [84] WESSEL C C, LOCKRIDGE G R, BATTISTE D, et al. Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2016, 109(1): 178-183.
- [85] NOIK V J, TUAH P M. A first survey on the abundance of plastics fragments and particles on two sandy beaches in Kuching, Sarawak, Malaysia[J]. [Materials Science and Engineering](#), 2015, 78: 12035.
- [86] YU X B, PENG J P, WANG J D, et al. Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai Sea[J]. [Environmental Pollution](#), 2016, 214: 722-730.
- [87] MARTINS J, SOBRAL P. Plastic marine debris on the Portuguese coastline: a matter of size?[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2011, 62(12): 2649-2653.
- [88] 刘靖. 共聚焦显微拉曼光谱技术在海洋沉积物微塑料检测中的探索应用 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2020: 4.
LIU J. Exploration and application of confocal micro-Raman spectroscopy in detection of marine sediment microplastics [D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, 2020: 4 (in Chinese).
- [89] VONMOOS N, BURKHARDT-HOLM P, KÖHLER A. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *mytilus edulis* L. after an experimental exposure[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2012, 46(20): 11327-11335.
- [90] 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.
- [91] LENZ R, LABRENZ M. Small microplastic sampling in water: development of an encapsulated filtration device[J]. [Water](#), 2018, 10(8): 1055.
- [92] ALLEN S, ALLEN D, MOSS K, et al. Examination of the ocean as a source for atmospheric microplastics[J]. [PLOS ONE](#), 2020, 15(5): e0232746.
- [93] VAN CAUWENBERGHE L, VANREUSEL A, MEES J, et al. Microplastic pollution in deep-sea sediments[J]. [Environmental Pollution](#), 2013, 182: 495-499.
- [94] RODRIGUES M O, ABRANTES N, GONÇALVES F J M, et al. Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal)[J]. [Science of the Total Environment](#), 2018, 633: 1549-1559.
- [95] CASTAÑEDA R A, AVLIJAS S, SIMARD M A, et al. Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments[J]. [Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences](#), 2014, 71(12): 1767-1771.
- [96] 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.
- [97] ERIKSEN M, MASON S, WILSON S, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes[J]. [Marine Pollution Bulletin](#), 2013, 77(1-2): 177-182.
- [98] TAGG A S, SAPP M, HARRISON J P, et al. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging[J]. [Analytical Chemistry](#), 2015, 87(12): 6032-6040.
- [99] 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.

- [100] 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.
- [101] FABBRI D. Use of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to study environmental pollution caused by synthetic polymers: a case study: the Ravenna Lagoon[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58-59: 361-370.
- [102] 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海河口潮滩中微塑料的表面风化和成分变化 [J]. *科学通报*, 2018, 63(2): 214-223.
ZHOU Q, ZHANG H B, ZHOU Y, et al. Surface weathering and changes in components of microplastics from estuarine beaches[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(2): 214-223 (in Chinese).
- [103] ERNI-CASSOLA G, GIBSON M I, THOMPSON R C, et al. Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μ m) in environmental samples[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13641-13648.
- [104] ZIAJAHROMI S, NEALE P A, RINTOUL L, et al. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics[J]. *Water Research*, 2017, 112: 93-99.
- [105] DÜMICHEN E, BARTHEL A K, BRAUN U, et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method[J]. *Water Research*, 2015, 85: 451-457.
- [106] 张玉佩, 吴东旭, 余建平, 等. TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料 [J]. *环境化学*, 2018, 37(10): 2332-2334.
ZHANG Y P, WU D X, YU J P, et al. Quantification of microplastic polyamide (PA) in seawater by TGA-FTIR[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(10): 2332-2334 (in Chinese).
- [107] WEBB H K, TRUONG V K, HASAN J, et al. Physico-mechanical characterisation of cells using atomic force microscopy-current research and methodologies[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2011, 86(2): 131-139.
- [108] CHO H, FELTS J R, YU M F, et al. Improved atomic force microscope infrared spectroscopy for rapid nanometer-scale chemical identification[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(44): 444007.
- [109] YEO B S, AMSTAD E, SCHMID T, et al. Nanoscale probing of a polymer-blend thin film with tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2009, 5(8): 952-960.
- [110] SUZUKI Y, AKAMATSU F, NAKASHITA R, et al. A novel method to discriminate between plant-and petroleum-derived plastics by stable carbon isotope analysis[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(9): 998-999.