

# 微塑料鉴定技术研究进展

王富强 马鑫山

成都理工大学生态环境学院 四川成都 610059

**摘要:** 微塑料 (MPs) 作为目前新型环境污染物, 具有粒径小、性质稳定、易吸附疏水性有机污染物和重金属等特点, 已经成为了一个研究热点。微塑料污染成为重大环境问题, 而目前大多关于微塑料的研究主要关注其来源及赋存特征, 提及完整的鉴定方法较少。本文系统地综述了环境中微塑料鉴定方法、影响因素以及优缺点, 旨在能对微塑料鉴定分析提供帮助, 便于更好地研究微塑料对人类、环境的毒理、生态效应。

**关键词:** 微塑料; 鉴定方法; 影响因素

## Research progress of microplastics identification technology

Fuqiang Wang, Xinshan Ma

School of ecological environment, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, 610059

**Abstract:** As a new type of environmental pollutants, microplastics (MPS) have the characteristics of small particle size, stable properties, easy adsorption of hydrophobic organic pollutants and heavy metals, and have become a research hotspot. Microplastic pollution has become a major environmental problem. At present, most of the research on microplastics mainly focuses on their source and occurrence characteristics, and there are few complete identification methods mentioned. This paper systematically summarizes the identification methods, influencing factors, advantages, and disadvantages of microplastics in the environment, it can provide help for the identification and analysis of microplastics better study the toxicological and ecological effects of microplastics on humans and the environment.

**Keywords:** microplastics; Identification method; influence factor

### 引言:

100年以来, 人造高分子聚合物塑料被广泛应用于各类行业中, 给人类生活提供了极大的便利。然而, 在大量使用塑料的过程中, 只有20%的塑料产品可以被回收利用或无害化处理, 其余残留在环境中, 造成了严重的环境污染<sup>[1]</sup>。

在日常生活中, 塑料制品在陆地、淡水和海洋环境中不断积累<sup>[2]</sup>, 然后通过太阳辐射、机械磨损、化学和生物降解等各种作用分解为微粒, 形成微塑料(微塑料)<sup>[3]</sup>。微塑料存在于水生生物体中时, 通过阻断和破坏消化系统对其造成巨大的伤害, 也能通过食物链富集有毒有机化合物和重金属进而对人体健康造成危害<sup>[4]</sup>。自2011年起, 联合国环境规划署(UNEP)对海洋存在的塑料污染问题逐渐关注, 尤其是微塑料污染。

本文通过整理国内外最新的有关微塑料鉴别分析的相关研究, 对微塑料鉴定量化技术进行了叙述并进行解

析、总结, 对今后的研究重点进行了展望, 以期对今后鉴定技术的完善、标准化以及相关研究的开展有所借鉴。

### 一、微塑料定量鉴定技术

#### 1.1 染色鉴定法

染色法是半自动的微塑料鉴定方法, 微塑料被染色剂处理一定时间后, 不同类型的微塑料显示出不同的荧光, 再用荧光显微镜肉眼计量或者荧光发射光谱计量, 常见的染色剂有孟加拉玫瑰<sup>[5]</sup>、尼罗河红<sup>[6]</sup>等。该方法不能揭示微塑料的化学成分, 但是可以根据其表面极性来进行分类鉴定。

目前常用的染色剂是尼罗河红。尼罗河红相对于其他的染色剂在吸附和荧光强度方面占据优势<sup>[7]</sup>。有实验证实, 微塑料表面极性是造成其显现不同颜色的原因<sup>[8]</sup>。值得注意的是, 在进行染色剂处理时, 微塑料颗粒中混杂的天然有机物或者其他化学物质也会被染色, 所以在染色前要进行消解进而避免微塑料数量计数误差。然而

这些预处理只能去除表面的有机污染物, 对于内部的增塑剂等化学物质很难去除<sup>[9]</sup>, 这点值得探索。

研究指出, 将密度分离和染色相结合, 可以快速筛选并鉴定海洋沉积物中常见的微塑料<sup>[8]</sup>; 还可以将染色和自动量化的软件相结合, 被染色的荧光微塑料可以通过技术软件拍摄并完成自动量化, 从而提高鉴定效率<sup>[7]</sup>; 后来对上述方法进行了改进, 包括改进了染色条件、设置以及样品分析周期, 能够选择性地鉴定红色荧光粒子, 改进后可以识别更小的微塑料<sup>[10]</sup>。

### 1.2 光谱法

通过微塑料结构的不同而产生独特的光谱, 再与光谱库里面的标准聚合物光谱图或者数据库比较, 从而完成鉴定。现在应用较多的是傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱。光谱法一般不会破坏样品, 能够对形态和化学成分进行很好的表征, 在鉴定微塑料的可靠程度上取决于去除干扰有机物的程度。

#### 1.2.1 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱分为透射、漫反射、衰减全反射和反射吸附, 主要用于分析含有羰基等极性官能团的聚合物。漫反射用来测量颗粒直径小于10 $\mu\text{m}$ 的样品, 而对于光谱图分析, 有研究进行了样品自动分析的数据库设计<sup>[11]</sup>, 采用衰减全反射光谱技术来建立通用数据库, 通过对不同样品的测试后证实, 此自动分析数据库大大提高红外光谱研究的可比性。如果应用自动分析数据库, 尤其是数据库把新旧数据整合在了一起, 可以进行快速并且可靠的分析。

在此种技术下, 微塑料的形态对光谱分析有影响, 一组研究用红外光谱反射模式和微拉曼光谱鉴定北海表层水中的微塑料, 发现在微塑料小于500 $\mu\text{m}$ 时, 傅里叶变换红外光谱测得的数量明显少于拉曼光谱<sup>[12]</sup>, 推测可能是由于没有考虑到微塑料的形状尺寸导致的。另外微塑料不能使用潮湿的样品, 样品必须以薄膜或粉末的形式制备, 才能进行分析。

#### 1.2.2 拉曼光谱

基于拉曼效应的非弹性散射光的频移来获得振动模式, 进行微塑料的鉴定<sup>[9]</sup>。它可以识别成像, 并且显微拉曼光谱的检测分辨率可以达到1 $\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>, 相对于傅里叶变换红外光谱, 拉曼光谱具有更好的光谱覆盖范围, 是鉴定微塑料<20 $\mu\text{m}$ 时的最佳选择。

拉曼分析可能受到颜色、荧光、添加剂的影响, 通过使用基线去除算法和使用更有效的检测器, 可以克服一部分的荧光干扰。有人将拉曼光谱和otsu算法相结合,

该方案鉴定的微塑料的精确度达到了几乎100%, 为表征不同的粒子特征 (大小、形状、颜色、透明度) 和光照类型提供了合理的检测方案<sup>[13]</sup>, 但缺点是检测比较费时<sup>[14]</sup>。SRS是两束不同的激光束, 当与样品分子振动能级相互作用, 其鉴定速度比一般拉曼技术提高了1000倍<sup>[15]</sup>, 在不到5个小时的时间内, 鉴定了88种微塑料。

因此, 可视化和算法的结合可以加快微塑料的识别, 使用更有效地检测器可以减缓信号弱的缺点, 而受激拉曼散射显微术可以更加提高微塑料的鉴别速度, 为微塑料的定量鉴别提供了可靠依据和研究思路。

### 1.3 热分析

该技术是在惰性气氛下对样品进行热分解, 通过分析降解产物来判断化学组成, 分解后得到的热谱图和已知聚合物的参考图进行对比分析, 从而得到微塑料的组成<sup>[6]</sup>。目前的热分析方法包括差示扫描量热法 (DSC)、热萃取-解吸-气相色谱-质谱联用 (TED-GC-MS)、分解-气相色谱-质谱法 (Py-GC-MS)<sup>[16-18]</sup>等方法。

#### 1.3.1 DSC

DSC用差示扫描量热仪器记录DSC曲线, 广泛用于测量基本热力学性质 (焓、热容和相变温度)。有研究将其和光学显微镜与图像分析结合起来, 研究了粒度、多组分、质量分数对DSC分析性能的影响。实验表明, 颗粒大小在DSC信号的定性和定量性能方面有一定的影响<sup>[19]</sup>。所以, 这种分析方法需要适当的样品处理才可以很好地进行识别。

#### 1.3.2 TED-GC-MS

TED-GC-MS技术, 是一种两步分析的方法, 首先是在热重分析仪 (TGA) 中分解, 然后气体分解产物集中在固相吸附器中<sup>[16, 17]</sup>。用TDS-GC-MS作为固相吸附装置<sup>[16]</sup>, 将温度提高到600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 实现了在2~3h内快速分析微塑料<sup>[17]</sup>。有研究对几种不同的热分析方法进行了比较, 由于实验条件及时间等的影响, TED-GC-MS这一种技术, 实现了微塑料大样本量检测, 并且定量的优点也凸显了出来<sup>[18]</sup>。

#### 1.3.3 Py-GC-MS

Py-GC-MS方法成熟, 但是费时费力, 只能单个粒子来依次放置在热解管里面, 不适用于样本量多的情况。在优化之后, 处理的样本质量可以大大提高, 由之前的0.5mg达到现在的约20mg, 提高了分析的效率, 同时保证了准确性<sup>[20]</sup>。

对于该方法的数据处理, 有团队提出了基于

F-Search软件的数据处理新算法, 加上采用四甲基氢氧化铵(TMAH)热辅助水解和甲基化(THM)技术, 改进了水解缩合聚合物的热解过程, 为微塑料混合物样品分析提供了一个标准化的程序。在实验中, 一次性识别了11种不同的微塑料种类, 是这个方法的首创<sup>[21]</sup>。

在热分析中, 还有一种比较有前途的微塑料鉴定方法, 热解-气相色谱法-常压化学电离-高分辨飞行时间质谱法(Py-GC-APCI-TOFMS), 该方案利用独特的APCI电离和碎裂过程, 加上TOFMS的高质量分辨率, 确定了聚合物物种。通过分析APCI过程中形成离子, 即热解产物的特定碎片离子, 在混合样品中成功鉴定了PE和PP两种微塑料, 同样的, 也鉴定了其他PVC、PST和PET等几种微塑料, 都有不错的鉴定结果<sup>[22]</sup>。这是第一次以此技术来鉴定微塑料, 前期鉴定取得了不错的结果, 后续研究正在进行当中, 是一具有前途的技术。

综合热分析技术, 热分析法虽然具有破坏性, 且没办法表征微塑料的形状, 但是能够很好地判断聚合物的类型, 准确度高, 我们认为使用加压液体萃取(PLE)和Py-GC/MS联用的技术更为方便快捷, 加压液体萃取, 能够减少分离的时间, 微塑料的不均匀性是定量分析中的一个阻碍, 加大样品的重量可以得到代表性的样品, 减小样品少而带来的不均匀性在定量分析时, 样品重量也更加具有探索空间。两种技术联用是快速、有效地鉴定和定量固体样品中微塑料的方法, 为微塑料的定量鉴别提供了一种改进的替代方案。

## 二、总结及展望

未来需要制定统一的标准。目前微塑料的定量方法各种各样, 不同文献的单位也不统一, 导致分析结果可比性差。如今各方法单一, 工作费时费力且效率不高。未来应加强各技术方法的联合研究, 取长补短, 开发出一套格式化、规范化、稳定化方法对微塑料污染状况进行统一的量化研究。

在今后的研究中, 应迭代数据库, 确保分析全过程中的质量保证与质量控制, 用以提高数据的准确性和可信度。比如光谱分析和热分析中, 通过对比色谱图或热谱图来识别微塑料, 因此完善的数据库更利于鉴定日趋复杂的微塑料样品。

## 参考文献:

[1]高文杰, 卫新来, 吴克. 环境中微塑料的研究进展[J]. 合肥学院生物食品与环境学院; 安徽省环境污染防治与生态修复协同创新中心, 2021, 第49卷(第2期): 111-6.

[2]张佳佳, 陈延华, 王学霞, 倪小会, 刘东生, 李丽霞, 邹国元. 土壤环境中微塑料的研究进展[J]. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 2021, 第29卷(第6期): 937-52.

[3]郝爱红, 赵保卫, 张建. 土壤样品中微塑料的分析方法研究进展[J]. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 2021, 第84卷(第6期): 535-42.

[4]BROWNE M A, GALLOWAY T S, THOMPSON R C. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, Vol.44(No.9): 3404-9.

[5]KOSUTH M, MASON S A, WATTENBERG E V. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt [J]. *PLoS One*, 2018, 13(4): e0194970.

[6]LV L QU, JUNHAO YU, ZIHUA CHEN. A simple method for detecting and quantifying microplastics utilizing fluorescent dyes - Safranin T, fluorescein isophosphate, Nile red based on thermal expansion and contraction property [J]. *Environmental Pollution*, 2019, Vol.255(Part 2): 113283.

[7]PRATA J C, REIS V, MATOS J T V, et al. A new approach for routine quantification of microplastics using Nile Red and automated software [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 690(1277-83).

[8]MAES T, JESSOP R, WELLNER N, et al. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(44501).

[9]FU W, MIN J, JIANG W, et al. Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 721(137561).

[10]PRATA J C, ALVES J R, DA COSTA J P, et al. Major factors influencing the quantification of Nile Red stained microplastics and improved automatic quantification (MP-VAT 2.0) [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 719(137498).

[11]PRIMPKE S, WIRTH M, LORENZ C, et al. Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(21): 5131-41.

[12]LIVIA CABERNARD, L R, C L, et al. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the

Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment [J]. *Environmental science & technology*, 2018, Vol.52(No.22): 13279-88.

[13]ANGER P M, PRECHTL L, ELSNER M, et al. Implementation of an open source algorithm for particle recognition and morphological characterisation for microplastic analysis by means of Raman microspectroscopy [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(27): 3483-9.

[14]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, Vol.142(426-40).

[15]ZADA L, LESLIE H A, VETHAAK A D, et al. Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(7): 1136-44.

[16]DUMICHEN E, BARTHEL A K, BRAUN U, et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method [J]. *Water Res*, 2015, 85(451-7).

[17]DUEMICHEN E, EISENTRAUT P, CELINA M, et al. Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1592(133-42).

[18]BECKER R, ALTMANN K, SOMMERFELD T, et al. Quantification of microplastics in a freshwater suspended organic matter using different thermoanalytical methods - outcome of an interlaboratory comparison [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020,

[19]RODRIGUEZ CHIALANZA M, SIERRA I, PEREZ PARADA A, et al. Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25(17): 16767-75.

[20]DUMICHEN 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(572-84).

[21]MATSUI K, ISHIMURA T, MATTONAI M, et al. Identification algorithm for polymer mixtures based on Py-GC/MS and its application for microplastic analysis in environmental samples [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 149.

[22]HARATA K, KITAGAWA S, IIGUNI Y, et al. Identification of polymer species in a complex mixture by pyrolysis-gas chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-high resolution time-of-flight mass spectrometry as a basis for environmental microplastic analysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020.