

姚情璐, 杨超, 翟宇辉, 等. 环境水体中微塑料分析方法研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(10):23-28, 75.

YAO Q L, YANG C, ZHAI Y H, et al. Research progress on analytical methods of microplastics in environmental water body[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10): 23-28, 75.



扫我试试?

环境水体中微塑料分析方法研究进展

姚情璐¹, 杨超^{1,2,*}, 翟宇辉¹, 马瑜¹, 陈玲^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 在环境水体中, 微塑料的吸附能力、迁移能力强, 具有生物富集性, 是一种具潜在风险的新型污染物。由于水体环境复杂而微塑料颗粒通常极小, 分析鉴定是目前开展研究工作的瓶颈。通过文献收集和归纳, 文中介绍了近年来水中微塑料的样品采集、分级分类提取以及成分鉴定分析等方法, 系统地阐述了显微傅里叶变换红外光谱(micro-FTIR)在微塑料分析中的应用性与可瞻性。通过分析各类方法适用性、局限性, 总结得出适用于水环境微塑料分析的全流程分析方法, 为今后开展环境水体中微塑料赋存特征、迁移转化规律以及潜在环境风险等研究工作提供基础。

关键词 微塑料 水体 提取方法 定量分析 显微傅里叶变换红外光谱

中图分类号: X824 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)10-0023-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.10.004

Research Progress on Analytical Methods of Microplastics in Environmental Water Body

YAO Qinglu¹, YANG Chao^{1,2,*}, ZHAI Yuhui¹, MA Yu¹, CHEN Ling^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The microplastics in environmental water body has strong adsorption, migration and bioaccumulation capabilities, and have become a class of emerging pollutants with potential risks. However, the complex environmental water body and the extremely small size of microplastics particles represent the great obstacles to comprehensively assess the loads of microplastics. Through literature collection and summarization, the paper reviews the methodologies used for collection, classification, extraction, component identification and quantification of microplastics in environmental water body, and systematically describes the application and prospect of micro-FTIR in the analysis of microplastics. Besides, in this paper, the applicability and limitations of various methods are evaluated. The whole process of analyzing microplastics in environmental water body is summarized, which contributes to the future researches on the characteristic, migration and transformation regularity, and potential environmental risk of microplastics in environmental water body.

Keywords microplastics water body extraction method quantitative analysis micro-FTIR

[收稿日期] 2021-07-15

[基金项目] 国家重点研发计划重点项目(2021YFC3201000); 国家水体污染控制与治理科技重大专项: 常州市太湖流域水源饮用水安全保障技术与应用示范(2017ZX07201002)

[作者简介] 姚情璐(1998—), 女, 硕士, 研究方向为环境监测, E-mail: 2032822@tongji.edu.cn.

[通信作者] 杨超, 男, 博士, 研究方向为环境监测、持久性污染物环境行为分析、厌氧微生物降解, E-mail: yangchao_env@tongji.edu.cn.

塑料是一种高分子聚合物, 具有耐用、防水、抗腐蚀能力强等优良的物理化学特征。自 20 世纪 50 年代起, 塑料被大量生产、使用及丢弃。水体中的废弃塑料在物理、化学、生物等作用下, 逐步被降解为粒径小于 5 mm 的微颗粒, 成为一种有机污染物和金属污染物的主要载体。早在 20 世纪 70 年代, 微塑料颗粒就已经在海面上被首次发现^[1], 2011 年, 联合国环境规划署(UNEP)正式将海洋微塑料引起

的环境问题列为重要议题,微塑料也逐步得到了人们更多的关注。

微塑料作为一种新型的环境污染物,因塑料其本身的化学性质,通常具有很强的疏水性和持久性,进入环境水体中的大部分微塑料很难在短时间内被自然降解。尤其在海洋环境中,微塑料可通过风力、河流及洋流等作用进行远距离的迁移,目前已普遍存在于全球的生态系统中。由于微塑料比表面积高、亲脂性强,在水体运动过程中,其表面极易吸附有毒污染物。水生生物误食携带污染物的微塑料后无法消化,从而微塑料就进入了海洋生物链,并且在各生物体内富集,释放有毒副产物,最后对人类健康也构成风险。

目前,各国学者对水体中的微塑料污染进行了诸多研究,但处理方法、鉴定方法等分析方法仍存在较大差异,导致研究结果无法相互印证。微塑料的采集、预处理过程是分析微塑料的重要过程,但大部分过程易丢失、损伤微塑料或受到微塑料污染,直接影响微塑料定量分析的可靠性。大量学者同样对微塑料的定量与定性方法进行研究,但主要关注在各方法的差异性,缺乏对主流推荐技术的描述。如 Lee 等^[2]综合分析了各常见定量、定性分析方法的适用性与局限性; Xu 等^[3]介绍了拉曼光谱(Raman spectra)与傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)在微塑料鉴定上的应用对比;

Peñalver 等^[4]对基于热裂解-气相色谱质谱联用技术(Py-GC-MS)、热重分析(TGA)等技术的微塑料鉴定方法进行了综述,但均未提出一套适合检测水环境微塑料的全流程分析方法,并且对新兴主流方法 micro-FTIR 的介绍欠详实。本文在国内外研究的基础上,对水体中微塑料的采集、提取和鉴定等方法进行归纳与总结,并集中介绍 micro-FTIR 在微塑料定性、定量分析上的应用,以期对开展环境水体中微塑料研究提供技术保障。

1 微塑料采集与提取方法

1.1 水体样品采集方法

在水体中,目前使用较多的采集方法是样品浓缩法、大样品法。样品浓缩法即在采样现场结合采样点的位置选择 Manta 拖网、Neuston 拖网等不同的浮游生物网对微塑料进行收集^[5]。选择合适孔径的浮游生物网是该法的关键,孔径过小将导致各类悬浮物质堵塞网孔,孔径过大将丢失小粒径、纤维状的微塑料^[6]。为解决由于孔径限制无法捕捉小颗粒微塑料的问题,可选择大样品法,即利用水泵^[7]或不锈钢桶^[8]直接对水样进行收集,水样冷冻保存后运回实验室,过滤富集后进而获得微塑料^[9]。

表 1 列举了部分研究对微塑料的采集过程、浓度范围及粒径分布情况。水体中微塑料丰度较小,粒径较小,无法通过目检进行分离。Liu 等^[10]对比了在同一地点使用样品浓缩法和大样品法所检测到

表 1 环境样品中微塑料的主要采集方法

Tab. 1 Main Collection Methods of Microplastics in Environmental Samples

采集方法	采样区域	拖网孔径/ μm	微塑料含量	粒径分布率	参考文献
样品浓缩法	中国,洞庭湖	333	0.62~4.30 个/ m^3	<0.9 mm; 37.03%~95.34%	[12]
	巴西, Guaiba 湖	60	11.9~61.2 个/ m^3	100~250 μm ; 43%	[13]
	中国,珠江	300	丰水期: 0.12~2.12 个/ m^3 枯水期: 0.08~2.17 个/ m^3	/	[14]
	中国,海河	333	0.69~4.95 个/ m^3	100~500 μm ; 13.6% 500~1 000 μm ; 31.2% 1 000~2 000 μm ; 35.9%	[10]
大样品法	中国,海河	/	2.64~18.45 个/L	/	[10]
	中国,黄河	/	623.2~1 392.0 个/ m^3	50~100 μm ; 47.83% 100~200 μm ; 45.12% 200~500 μm ; 9.52% 500~5 000 μm ; 3.63%	[15]
	中国,浙江入海河流	/	1 000~13 100 个/ m^3	16.9~3 931.8 μm	[16]
	中国,龙角湾	/	250~5 150 个/ m^3	0.30~5.00 mm; 92.03%	[17]

的微塑料浓度差异,采用大样品法所测得的浓度高于样品浓缩法约3个数量级。通过粒径分布可以看出,使用样品浓缩法时其粒径分布极易受拖网孔径影响,且小粒径占比明显低于大样品法,使用大样品法得到的粒径分布较样品浓缩法而言更加完整。因此,认为大样品法更加适合于水体样品^[11]。

1.2 水体中微塑料提取方法

水体环境复杂,微塑料颗粒较小,在水中易互相黏连,呈团聚状,往往需要通过预处理对微塑料样品进行提取。下文重点介绍消解净化、密度浮选和过滤处理3种提取方法。

1.2.1 消解净化

由于微塑料具有比表面积大的特征,其表面易吸附有机物、生物物质等杂质,会严重影响微塑料成分分析的准确度,因此,需要使用化学法、生物法对微塑料进行净化。目前,常用的消解净化液为30% H₂O₂^[18-19]、芬顿试剂(H₂O₂ + Fe²⁺)^[1,20]、强酸强碱^[21]、生物酶等。不同的消解净化液对有机物、生物物质的消解效果不同,微塑料的回收率也不同。研究表明,在室温下强酸强碱难以完全消解表面附

着物,并会损害微塑料表面,而35% H₂O₂溶液能溶解生物物质,并且在催化剂Fe²⁺的作用下,H₂O₂能够更高效地消解难以消解的有机物,该方法具有回收率高、对微塑料形状改变较小的优点^[22]。生物酶作为消解液,具有与H₂O₂相同的优点,但保持生物酶的活性比较困难,并且消解耗时较长,限制了该方法的应用。

1.2.2 密度浮选

当水样中存在大量沉淀物或进行消解净化后,使用过滤处理无法对微塑料进行有效分离时,密度浮选可以作为过滤处理的辅助方法。表2列举常用浮选液与对应可浮选塑料类型。微塑料的密度一般为0.8~1.4 g/cm³,约46%的微塑料会漂浮在水面上,而剩余密度相对较高的微塑料可利用高密度的饱和盐溶液进行浮选分离。由于NaCl便宜、无毒、易获取,饱和NaCl溶液($\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3$)是研究中最常用到的盐溶液^[12,23]。对于更高密度的微塑料,常结合饱和ZnCl₂溶液($\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$)、饱和甲酸钾溶液($\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$)、饱和NaI溶液($\rho = 1.8 \text{ g/cm}^3$)进行进一步分离。

表2 浮选液与可分离微塑料类型^[11]
Tab. 2 Flotation Fluids and Separable Microplastics Types^[11]

浮选液	塑料类型	密度/(g·cm ⁻³)
水	聚丙烯 (polypropylene, PP)	0.89~0.91
	高压低密度聚乙烯 (high pressure-low density polyethylene, LDPE)	0.89~0.93
	聚乙烯 (polyethylene, PE)	0.91~0.96
	线性低密度聚乙烯 (linear low density polyethylene, LLDPE)	0.92~0.93
	高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE)	0.94~0.97
饱和 NaCl 溶液	聚苯乙烯 (polystyrene, PS)	1.04~1.1
	聚酰胺 (polyamide, PA)	1.15
	聚甲基丙烯酸甲酯 [poly (methyl methacrylate), PMMA]	1.15~1.2
	聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC)	1.16~1.41
高密度浮选液 (饱和甲酸钾溶液、饱和 NaI 溶液、饱和 ZnCl ₂ 溶液)	聚对苯二甲酸丁二醇酯 (polybutylene terephthalate, PBT)	1.29~1.39
	聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)	1.38~1.41

1.2.3 过滤处理

过滤处理是从水体中提取微塑料的必需过程。根据目标微塑料的尺寸来选择合适的筛网或膜过滤器,将目标微塑料颗粒分级存留在滤膜上,从而获取水体中微塑料粒径分布特征。不少研究使用不同孔径堆叠筛进行粒径筛分^[15,20]。筛分过滤处理操作

简单,不会对微塑料的表面结构或其他物理特性造成影响。但主要的缺点是微塑料易卡在滤膜孔隙中,导致所测得微塑料浓度偏小;并且各学者选择的孔径并不一致,致使各地区微塑料浓度数据不具有可比性,亟需统一的粒径划分来规范化滤膜孔径的选择。

消解净化能够去除最多杂质,但同时消解液的选择、用量、温度均会影响微塑料表面的完整性;密度浮选操作较为简单,浮选液的腐蚀性较小;过滤处理操作过程简单,但是对微塑料的定量分析的准确性会产生影响。目前大部分研究均使用了以上3种

方法,表3列举了部分研究的提取方法及回收率。使用多种提取方法能够获得较为洁净的微塑料,为定性分析提供良好基础,但无法避免在转移过程中产生的损失,因此,需根据水样的水质和微塑料赋存情况来选择预处理的步骤^[24]。

表3 环境样品中微塑料的主要提取方法
 Tab. 3 Main Extraction Methods of Microplastics in Environmental Samples

消解液	浮选液	筛网孔径	滤膜孔径	回收率	参考文献
40 mL 30% H ₂ O ₂ 溶液	饱和 NaCl 溶液	500、200、100、50 μm	0.45 μm	92%	[15]
5~15 mL 10 mol/L KOH 溶液、 5~15 mL 30% H ₂ O ₂	3.61 g 甲酸钾粉末	150 μm	0.2 μm	87.2%	[21]
35% H ₂ O ₂ 溶液	先后使用饱和 NaCl 溶液、饱和 NaI 溶液	25 mm	0.45 μm	91%	[25]
25 mL 30% H ₂ O ₂ +25 mL Fe ²⁺ 催化剂溶液、 25 mL 4.5% HCl 溶液	饱和 ZnCl ₂ 溶液	500 mm	174 μm	92%	[22]

2 微塑料的分析方法

环境水体中微塑料的成分、粒径和表面结构将决定其环境行为。分析微塑料的粒径分布、表面结构可获得水中塑料的降解速率,且不同粒径的微塑料对水生生态系统有不同的反应机制和毒性影响;不同极性的微塑料易携带的污染物也不同,微塑料的成分分析可为溯源工作、降解转化提供有效信息。因此,现阶段应对微塑料成分、粒径和表面结构等方面展开研究。

2.1 物理形态表征分析

微塑料的粒度特征、结构表征均可使用显微镜进行判定,但由于分辨率的限制,光学显微镜仅适合识别粒径大于1 mm的微塑料颗粒。为了实现微塑料的高效检测,扫描电子显微镜-能量分散光谱联用仪(SEM-EDS)既能够获取微塑料的表面特征、粒径大小,也能够获取样品的化学成分,可对微塑料进行鉴定^[18]。

2.2 定量分析

2.2.1 计数法

目前,微塑料的丰度常采用个数计量表示方式,现阶段最常用的定量方法是传统的人工计数,即在显微镜下对微塑料颗粒进行分组,主观计数,计算微塑料丰度。人工计数法操作简单、成本低,但该方法易受肉眼识别、背景干扰等因素影响,人为误差随微塑料粒径减小而显著提升。显微镜与 FTIR 的结合能

够有效提高识别微塑料的准确性,李珊等^[26]使用衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)成像模式下的 micro-FTIR 对饮用水中的微塑料进行定量检测。基于焦平面阵列(focal plane array, FPA)探测器的 ATR-micro-FTIR 能够同时扫描多个区域内的目标微塑料,自主分析红外成像并计数,有效减少人为误差及检测时间,高效获取微塑料丰度^[27]。

2.2.2 质量浓度法

近年来,常使用热分析法对微塑料的质量浓度进行定量,表4给出了文献^[2-4]的研究结果。Py-GC-MS 利用热分析仪在无氧条件下将微塑料化学键断裂,生成低分子量的挥发性物质,利用气相色谱/质谱进行定量分析,检出限(LOD)在 pg~mg^[2,4],还可避免有机添加物的干扰。Scherer 等^[21]采用 Py-GC-MS 对水体中的微塑料进行了定量分析,通过将特征热解产物的峰值强度与校准标准曲线的结果进行比较来计算聚合物丰度。热重分析-差示扫描量热法联用技术(TGA-DSC)结合这两种热技术的优点,当样品进行吸热或放热时,在 DSC 系统中产生的峰是定量分析的依据,对于具有较高的吸热吸收率的 PE,其 LOD 可达 1 mg^[28]。相较于计数法,使用热分析法能够规避主观计数的高误差率;同时热分析仪器对样品适应性高,微塑料表面的附着物对结果影响较小,可减少样品预处理步骤;主要缺点为该法具有破坏性,无法实现微塑料的预富集,且每次检测量很小,不适合批量检测。

表 4 微塑料的分析仪器对比
Tab. 4 Comparison of Analytical Instruments for Microplastics

项目	显微镜	FTIR	Raman spectra	Py-GC-MS	TGA-DSC
原理	/	分子偶极矩的变化	化学键极化率的变化	聚合物的热降解	聚合物热降解后导致的质量损失
用途	观察微塑料表面特征(如颜色、形状、粒径等); 主观计数	确定微塑料成分; 基于 FPA 的 FTIR 成像 能够进行计数; 获取空间特征信息	确定微塑料成分; 确定样品质量浓度; 获取空间特征信息; 获取晶体结构信息	确定微塑料成分; 确定微塑料质量浓度; 确定有机添加剂成分	确定微塑料成分; 确定微塑料质量浓度
尺寸要求	/	20 μm	1 μm	50 mm	200~500 μm
LOD	/	/	/	pg~mg	1 mg
适用性	为微塑料溯源提供有效信息	非破坏性; 可获取粒径信息	分辨率高,能够对小颗粒微塑料进行检出; 受水的干扰较小	不需要预处理; 自动化系统	不需要预处理; 操作简单; 所需样品量少(1~20 mg)
局限性	主观计数误差大;误判率高	结果易受表面损害影响; 无法对较厚的微塑料进行检测; 极易受水的干扰	耗时较长; 结果易受背景荧光影响	破坏微塑料; 无法获取粒径信息; 无法识别合成纤维; 受表面无机添加剂影响	破坏微塑料; 与微塑料的大小和形状有关

综上,在定量分析上更加推荐具有自主分析能力、表述单位直观的 micro-FTIR,在有条件的情况下,可使用 Py-GC-MS 对微塑料的质量浓度进行补充检测。

2.3 成分鉴定分析

构成微塑料的有机物具有不同的官能团,常通过分析样品产生的特征光谱来识别微塑料的化学组成,最常使用的为 FTIR^[8]和 Raman spectra 法^[23],如表 4 所示。

塑料聚合物具有高度特异性的红外光谱和独特的波段模式,使 FTIR 成为不少学者首选技术之一。在 FTIR 中,样品吸收不同频率的红外光后,根据分子不同的偶极矩变化而产生红外光谱对微塑料进行成分的鉴定,更适用于具有极性官能团的微塑料的检出,如 PVC、PA 等。为满足小粒径微塑料的检测要求,micro-FTIR 逐步得到发展。micro-FTIR 具有透射、反射、ATR 这 3 种测试模式。透射模式适用于透光性较好的微塑料,无法对较厚的微塑料样品进行检测;反射模式的谱图质量主要取决于样品表面粗糙度,检测表面粗糙且不规则形状的水体微塑料样品时,可能会由于折射误差而影响分析结果^[29];ATR 模式的信息均直接采集于样品表面,不受样品厚度、表面粗糙程度、背景噪音等干扰,但耗时较长,时间效益低^[27]。基于 FPA 的 micro-FTIR 则可以对载物台上的微塑料样品进行高通量分析,缩

短检测时间,同时降低粒径检出下限,可检测 10 μm 以上的颗粒。Xu 等^[3]指出 FPA 探测器可以收集非均质微塑料粒子的空间和光谱信息,克服了 FTIR 无法对较厚微塑料检测的弊端。micro-FTIR 将 FTIR 的定性分析技术与显微镜的微观可视化技术进行结合^[30],可在获取微塑料的空间结构的基础上获得特征化学成分,避免样品在各仪器间转运所产生的损失。Löeder 等^[29]使用基于 FPA 的 micro-FTIR 对样品中的微塑料进行分析,通过谱图比对应,仅有 1.4%的颗粒属于塑料颗粒。由此可见,净化处理仍无法避免形貌相似的杂质混入样品中,表面特征观察和成分鉴定同时进行能够减少重复劳动,为微塑料鉴定节约大量时间。同时由于其具有操作简单、成本较低、对样品无损害、检测结果更直观、准确、效率高等优点,基于 FPA 的 micro-FTIR 被认为是当前检测微塑料的理想方法。

Raman spectra 法根据分子在振动模式下极化率变化来获取样品分子结构的信息,因此,能更准确地识别具有非极性官能团的分子,如 PP、PE、PS 等。由于 Raman 光谱法具有相较于红外光谱更宽的光谱范围以及更高的分辨率,有效地扩大了可检测的成分种类以及粒径范围,可对粒径小于 1 μm ,甚至粒径更小的微塑料颗粒进行鉴定。Xu 等^[31]研究发现,表面增强 Raman spectra 可以对(单个)微纳米塑料检测和识别,检测尺寸低至 360 nm。然而样品表

面的微生物、污染物会产生荧光干扰,对样品预处理提出了更高的要求。

热分析法是一种基于聚合物结构在 500 °C 以上的温度下进行分解的技术,通过对热分解气体进行表征,获得微塑料化学成分信息。Py-GC-MS、TGA-DSC 等方法可在测定质量浓度的同时对微塑料组成成分进行鉴定,但该方法具有破坏性,且结果易受表面无机污染物影响。

综上,各分析方法间呈现互补性,现阶段仍推荐使用 micro-FTIR 与 Raman spectra 对微塑料进行成分鉴定。水环境中微塑料样品分析推荐流程如图 1 所示。

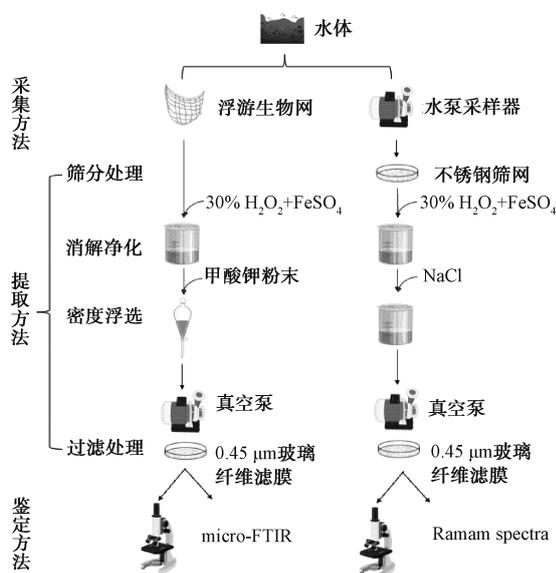


图 1 水环境中微塑料样品推荐分析方法
Fig. 1 Recommended Analysis Methods for Microplastics Samples in Water Environment

3 结论

(1) 不合适的微塑料采样方法易丢失微塑料或引入微塑料污染,不同的微塑料提取方法会对微塑料造成不同程度的不可逆损伤。使用大样品法采集水体中的微塑料能够更好地保留水体中的粒径分布;在提取水体中微塑料的过程中,推荐根据水样水质和微塑料浓度选择使用筛分过滤、消解净化和浮选的预处理方法,并优化调整以满足不同分析仪器的要求。但在分析过程中,仍需制定统一的微塑料的粒径划分标准,并建立与粒径相关的浓度单位,实现全球各地的微塑料浓度的可比性。

(2) 微塑料的定量分析中人工计数误差大;Py-GC-MS 准确度高,但表述单位不统一;基于 FPA

的 ATR-micro-FTIR 能够实现多区域扫描计数,快速、准确获取微塑料丰度,是微塑料定量分析的理想手段。定性分析中推荐使用电子显微镜、micro-FTIR 及 Raman spectra 法。电子显微镜可直观地获得样品颗粒物理特征,进行初判;micro-FTIR 所受干扰因素少,谱图质量良好,Raman spectra 法与之互补,检测更小粒径的微塑料,对目标微塑料进行进一步鉴定。

(3) 目前的分析技术仍停留在对单成分、μm 级微塑料鉴定,对多成分、nm 级微塑料进行鉴定仍较为困难。nm 级微塑料具有较大的比表面积,在水体交互作用中更易携带更多的污染物。应发展 nm 技术在检测 nm 级微塑料上的应用,拓宽检测粒径范围;将形态学与人工智能算法融合,实现准确、高效的微塑料形态识别和计数。

参考文献

[1] PAN Z, SUN Y, LIU Q, et al. Riverine microplastic pollution matters: A case study in the Zhangjiang River of southeastern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 159: 111516. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111516.

[2] LEE J, CHAE K J. A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 124049. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124049.

[3] XU J L, THOMAS K V, LUO Z S, et al. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2019, 119: 115629. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115629.

[4] PEÑALVER R, ARROYO-MANZANARES N, LÓPEZ-GARCÍA I, et al. An overview of microplastics characterization by thermal analysis[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125170. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125170.

[5] 李昇昇, 李良忠, 李敏, 等. 环境样品中微塑料及其结合污染物鉴别分析研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 960-974.

[6] 郝双玲, 刘海成, 薛婷婷, 等. 水环境中微塑料的样品采集与分析进展[J]. 化学通报, 2020, 83(5): 427-433.

[7] 秦一鸣. 乌梁素海微塑料污染特征及风险评价[D]. 内蒙古:内蒙古科技大学, 2020.

[8] WANG C, XING R, SUN M, et al. Microplastics profile in a typical urban river in Beijing [J]. Science of the Total Environment, 2020, 743: 140708. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140708.

(下转第 75 页)

- [19] LI S, NAN J, GAO F. Hydraulic characteristics and performance modeling of a modified anaerobic baffled reactor (MABR) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 85–92. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.129.
- [20] SOLIMAN M, ELDYASTI A. Long-term dynamic and pseudo-state modeling of complete partial nitrification process at high nitrogen loading rates in a sequential batch reactor (SBR) [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 382–390. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.108.
- [21] HU L, XIE L, SHIM H, et al. Biological nutrient removal in a full scale anoxic/anaerobic/aerobic/pre-anoxic-MBR plant for low C/N ratio municipal wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(4): 447–454. DOI: 10.1016/S1004-9541(14)60064-1.
- [22] XU R, FAN Y B, WEI Y S, et al. Influence of carbon source on nutrient removal in A²/O-MBRs: Availability assessment of internal carbon source [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 48: 59–68. DOI: 10.1016/j.jes.2015.12.031.

(上接第 28 页)

- [9] 姜双城, 林培梅, 吴立锋, 等. 海洋微塑料分析方法研究现状及应对措施 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 117–124.
- [10] LIU Y, ZHANG J, CAI C, et al. Occurrence and characteristics of microplastics in the Haihe River: An investigation of a seagoing river flowing through a megacity in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114261. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114261.
- [11] 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.
- [12] HU D, ZHANG Y, SHEN M. Investigation on microplastic pollution of Dongting Lake and its affiliated rivers [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111555. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111555.
- [13] BERTOLDI C, LARA L Z, MIZUSHIMA F A D L, et al. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143503. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143503.
- [14] JIA Y, HUANG Z, HU L, et al. Occurrence and mass loads of biocides in plastic debris from the Pearl River system, south China [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125771. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125771.
- [15] 牛学锐. 黄河口表层水微塑料赋存特征研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2020.
- [16] 徐慧韬. 浙江省主要入海河流微塑料和重金属研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- [17] CHEN B, FAN Y, HUANG W, et al. Observation of microplastics in mariculture water of Longjiao Bay, southeast China: Influence by human activities [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111655. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111655.
- [18] SU L, XUE Y, LI L, et al. Microplastics in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 711–719. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.036.
- [19] 张胜, 潘雄, 林莉, 等. 长江源区水体中微塑料组成及分布特征初探 [J]. *长江科学院院报*, 2021, 38(4): 12–18.
- [20] LI C J, WANG X H, LIU K, et al. Pelagic microplastics in surface water of the Eastern Indian Ocean during monsoon transition period: Abundance, distribution, and characteristics [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142629. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142629.
- [21] SCHERER C, WEBER A, STOCK F, et al. Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 738: 139866. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139866.
- [22] ZOBKOV M, ESIUKOVA E. Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 114(2): 724–732. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.060.
- [23] 潘雄, 林莉, 张胜, 等. 丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征 [J]. *环境科学*, 2020, 42(3): 1372–1379.
- [24] 曾永平. 环境微塑料概论 [M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [25] 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. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- [26] 李珊, 张岚, 邢方潇, 等. 红外显微光谱法测定生活饮用水中微塑料 [J]. *净水技术*, 2021, 40(1): 44–48, 95.
- [27] 汤庆峰, 李琴梅, 王佳敏, 等. 显微-傅里叶变换红外光谱鉴别分析微塑料 [J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 172–180.
- [28] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.017.
- [29] LÖEDER M G J, GERDTS G. Methodology used for the detection and identification of microplastics—A critical appraisal [J]. *Marine Anthropogenic Litter*, 2015: 201–227. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_8.
- [30] 徐也茗, 张韞宏. 显微红外光谱峰形的变异性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(s1): 55–56.
- [31] XU G, CHENG H, JONES R, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy facilitates the detection of microplastics <1 μm in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15594–15603.