

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

王赛,张岚,陈永艳,等. 基于拉曼光谱检测饮用水中微塑料[J]. 净水技术,2022,41(3):160-166.

WANG S, ZHANG L, CHEN Y Y, et al. Detection of microplastics in drinking water based on raman spectroscopy[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3):160-166.



扫我试试?

基于拉曼光谱检测饮用水中微塑料

王 赛,张 岚*,陈永艳,邢方潇

(中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所,北京 100021)

摘 要 文中基于拉曼光谱,建立饮用水中微塑料的检测方法。饮用水经不锈钢膜一级过滤,使用 20% H_2O_2 对滤膜上的物质消解 24 h,经超声洗脱后使用氧化铝膜进行二级过滤,然后采用三点取样法对二级滤膜进行定性和定量分析。该方法的回收率为 75.64%~121.53%,低浓度组 RSD(相对标准偏差)为 22.65%,中浓度组 RSD 为 14.74%,高浓度组 RSD 为 11.21%。该方法操作便捷、回收率较高、时间成本适宜,可适用于检测生活饮用水中的微塑料。

关键词 饮用水 微塑料 拉曼光谱 检测方法 滤膜选择 定量方法

中图分类号: TU991.2;X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)03-0160-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.03.023

Detection of Microplastics in Drinking Water Based on Raman Spectroscopy

WANG Sai, ZHANG Lan*, CHEN Yongyan, XING Fangxiao

(National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China)

Abstract Detection method of microplastics in drinking water was established based on Raman spectroscopy. Drinking water was first filtered by stainless steel membrane, and substances on membrane were digested by 20% H_2O_2 for 24 h. After ultrasonic elution, alumina membrane was used for secondary filtration, and then three-point sampling method was used for qualitative and quantitative analysis of secondary membrane. Recovery rate of this method was 75.64%~121.53%, with RSD, relative standard deviation, of 22.65% in low concentration group, of 14.74% in medium concentration group and of 11.21% in high concentration group. Method has the advantages of convenient operation, high recovery rate and appropriate time and cost, and can be used to detect microplastics in drinking water.

Keywords drinking water microplastics Raman spectroscopy detection method membrane selection quantitative method

微塑料是指粒径小于 5 mm 的塑料颗粒、碎片、纤维等,可分为原生微塑料和次生微塑料。原生微塑料是指最初被制造为具有微观尺寸的微塑料,次

生微塑料是指大型塑料物品经碎裂和风化而形成的微塑料^[1]。微塑料在环境中来源广泛,包括陆地上人为活动(如日常使用的清洁产品中的洗涤灵、洗衣纤维、洗面奶)、基础设施(如道路上路标油漆脱落)、土地使用(如园艺生产过程中用以控制温度和湿度的塑料薄膜)和废水排放等^[2]。不同水体中微塑料的丰度存在较大差异,污水、湖泊、河流、水渠、地下水、处理前后的自来水以及瓶装水中微塑料的存在丰度可跨越 10 个数量级,为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^8$

[收稿日期] 2021-08-29

[基金项目] 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07502001-001)

[作者简介] 王赛(1995—),女,硕士,研究方向为饮用水与健康,E-mail:597695473@qq.com。

[通信作者] 张岚(1969—),女,研究员,研究方向为饮用水与健康,E-mail:zhanglan@nieh.chinacdc.cn。

个/ m^3 ^[3]。由于人类每天大量的需水量,饮用水被认为是微塑料进入人体的重要途径之一^[4]。

目前,国内外尚未建立饮用水中微塑料的标准化检验方法,相关文献中采用的前处理及检测方法也不尽相同。前处理是水中微塑料检测中的重要步骤,其主要目的是在消解和去除水样中天然有机物等干扰性物质的基础上完成富集和浓缩。文献中主要有化学反应和酶催化反应:化学反应主要分为4种,包括酸(HCl 、 HNO_3 、 HClO_4)法、碱(NaOH 、 KOH)法、氧化剂(H_2O_2)法^[5]和芬顿试剂法^[6-7];酶催化反应包括纤维素酶、蛋白酶、脂肪酶和淀粉酶^[8]。 H_2O_2 消解处理对微塑料表面形态和其对应的元素组成影响较小,因此,被认为是较佳的处理方式^[5]。虽然近年在饮用水的研究中使用 H_2O_2 消解水样中的天然有机物的应用较多,但使用条件和浓度各不相同^[9-13]。微塑料的检测方法也众多,包括光学显微镜法、电子扫描显微镜法、红外光谱法、拉曼光谱法以及热分析技术如差示扫描量热法(DSC)、热重量分析结合差示扫描量热法(TGA-DSC)及热分解气相色谱质谱(Py-GC-MS)等^[14]。饮用水中含有大量尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 的微塑料^[10,15-18],因此,显微红外光谱法和显微拉曼光谱法被认为是适用于饮用水中微塑料检测的首选方法。本团队在前期的研究中已建立了饮用水中微塑料显微红外光谱的检测方法^[19],本研究的主要目标是基于显微拉曼光谱技术探索建立饮用水中微塑料检测的定性定量分析方法,对样品的前处理过程,如抽滤方式、消解条件、适用滤膜类型以及显微拉曼光谱仪的仪器参数等进行了条件试验,力求对较小粒径的微塑料完成有效检测,且操作简单,消耗时间适宜,检测结果准确有效。

1 试验方法

1.1 仪器与材料

共聚焦显微拉曼成像系统(Nicolet DXR3,美国 Thermo Fisher 公司)、纯水机(Milli-Q Integral 5,美国 Millipore 公司)、ME104 电子天平(感量为 $0.0001\ \text{g}$,瑞士 Mettler 公司)、隔膜真空泵(GM-0.5 A,天津津腾设备有限公司)、超声波清洗器(宁波新芝生物科技股份有限公司)、生物显微镜(奥林巴斯工业有限公司)、玻璃抽滤装置。 H_2O_2 溶液(分析纯,30%)、无水乙醇(分析纯);硝酸纤维素滤膜($0.45\ \mu\text{m}$, Millipore, 美国)、玻璃纤维滤膜($0.7\ \mu\text{m}$,

Whatman, 美国)、不锈钢滤膜($2\ \mu\text{m}$, 北京芥微科技有限公司)、氧化铝膜($0.2\ \mu\text{m}$, Whatman, 美国);聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰胺/尼龙(Polyamide/Nylon 6)、纤维素(Cellulose)、聚苯乙烯(PS)微塑料标准品。

1.2 方法

试验方法包括水样的前处理以及使用显微拉曼仪进行定性定量检测和分析。前处理和检测流程如图1所示。(1)水样;(2)一级过滤:截留水样中 $\geq 2\ \mu\text{m}$ 的所有颗粒物;(3)消解:对一级过滤后滤膜上的截留物质进行消解,选择适宜的消解液和消解条件,去除截留物中天然有机物及其他会对后续微塑料检测产生干扰的物质;(4)洗脱:将滤膜上的待测物质经超声波振荡至消解液中,形成洗脱液;(5)二级过滤:将洗脱液用定制的抽滤装置进行二级过滤;(6)上机检测。

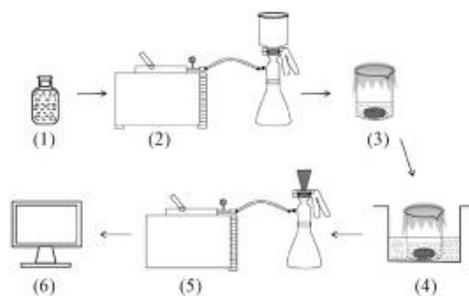


图1 前处理和检测过程示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Pre-Processing and Detection Process

1.2.1 二级过滤滤膜选择

结合拉曼光谱的使用要求和检测成本要求,本研究确定了二级过滤滤膜的3个选择条件:(1)滤膜表面平整光滑,滤膜材质在使用显微拉曼仪检测微塑料时不会对其产生干扰;(2)滤膜材质的拉曼光谱平稳,没有明显的可见基底峰,以保证样品中微塑料的特征峰不会被滤膜基底峰遮盖;(3)价格合适,便于获得。现有文献基于拉曼光谱对饮用水中微塑料检测的研究所使用的滤膜类型包括氧化铝膜^[16]、硝酸纤维素膜^[20]、玻璃纤维滤膜^[12]、聚碳酸酯膜^[21]、聚四氟乙烯滤膜^[22]、镀铝聚碳酸酯膜^[23]、镀金聚碳酸酯膜^[24]等。根据3个选择条件,本研究选择氧化铝膜、硝酸纤维素膜、玻璃纤维滤膜、不锈钢滤膜进行后续的研究测试。

试验操作步骤如下。(1)分别称取 $0.001\sim$

0.005 g 聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺、纤维素、聚苯乙烯标准品,粒径为 10~50 μm 。(2) 将称取的标准品加至 5 L 超纯水中,充分混匀得到微塑料标准品溶液。(3) 盛取 100 mL 微塑料标准品溶液使用一级抽滤装置按照水样处理过程进行抽滤,得到一级滤膜后将其放入干净的烧杯中,加入消解液,消解处理后向烧杯中加入 200 mL 滤后超纯水。(4) 将烧杯放置于超声波清洗器中振荡 20 min^[19],形成洗脱液,将洗脱液均分 4 份,每份 50 mL,分别使用氧化铝膜、硝酸纤维素膜、玻璃纤维素膜和不锈钢滤膜进行二级过滤。(5) 使用共聚焦显微拉曼仪对 4 种滤膜上的截留物质进行定性定量分析。

1.2.2 消解条件测试

使用 H_2O_2 消解水样中存在的天然有机物和其他会对微塑料检测造成干扰的物质,是目前饮用水中微塑料检测时常用的处理方式,但时间、温度、浓度方面多不统一。本团队在前期研究中已经对浓度为 30% 的 H_2O_2 在不同加热时长下进行了消解测试^[19],结果显示在 40 $^\circ\text{C}$ 加热消解 24 h 时效果最佳,但未对 H_2O_2 的浓度进行测试。本研究以节约时间成本、简化试验步骤为目标,采集龙头水 6 份,每份 200 mL,经一级过滤后在室温下以不同浓度的 H_2O_2 进行 24 h 消解,探索最适的 H_2O_2 的消解浓度。消解液中 H_2O_2 浓度分别设定为 0%、10%、15%、20%、25%、30%。消解完成后继续 20 min 超声得到 6 份洗脱液,洗脱液经过二级过滤后,将二级滤膜上机检测。

1.2.3 拉曼检测模式和参数

本研究使用的共聚焦显微拉曼仪 (Nicolet DXR3) 检测模式包括点扫描、面扫描和自动化面扫描 (particle analysis 模式) 这 3 种模式。点扫描适用于数量较少的颗粒,扫描单个点。面扫描是扫描一个面,设置一个区域和步长,在这个区域内机械生成等距的样品点,对每个样品点进行逐一扫描。该模式下如果设置较小步长,则检测时间十分漫长可达数百小时;若设置较大步长,两点之间间隔较大,会造成样品点的遗漏。自动化面扫描 (particle analysis 模式) 是首先生成白光图,根据窗口显示的白光图像,可以设定软件自动确定背景强度或手动调节背景强度,调节合适的背景强度可以更好地突出空白

背景与样品的差异。另外,还可以设置粒径范围,程序会自动根据参数设定对样品区域进行布点和采集。相比而言,自动化面扫描更精确,可同时生成定性和定量分析报告,时间上也具有较大优势,因此,本研究在上机检测时采用自动化面扫描的方式。

共聚焦显微拉曼仪主要参数设置:532 nm 激光器,拉曼位移为 50~3 550 cm^{-1} ,50 \times 短距物镜,1 mW 能量,激光光斑尺寸为 0.7 μm ,光栅为 900 lines/mm,曝光时间为 2 s,累计次数为 5 次。

1.2.4 定性定量方法

Pivokonsky 等的研究中均采用了以局部估计总体的方式对微塑料的丰度进行定量分析以降低检测时间成本,采集的局部区域有扇形区域、五点区域 (圆心及滤膜中部各方位四点)、三点区域 (滤膜圆心、边缘、圆心与边缘之间) 等^[10,15,25]。本研究在试验过程中发现,微塑料存在于过滤区域边缘聚集的现象,为避免因边缘聚集现象造成对微塑料数量估计的偏差,选择对三点取样法进行定量估计。三点分布如图 2 所示,每个矩形区域为一点,共 3 个点,面积之和约占整个待测面积的 9.8%。根据式 (1) 估算水样中微塑料的数量。

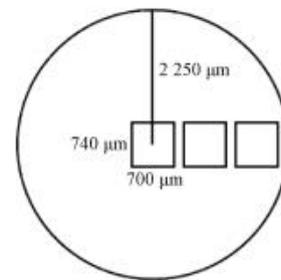


图 2 三点取样法示意图

Fig. 2 Schematic Diagram of Three-Points Sampling Method

$$N_{\text{总}} = \sum_{i=1}^3 N_i \frac{S_{\text{总}}}{3S_{\text{点}}} \quad (1)$$

其中: $N_{\text{总}}$ ——整个待测面积上的微塑料总数,个;

N_i ——每个点面积上的微塑料数量,个;

$S_{\text{总}}$ ——总的待测面积, $S_{\text{总}} = 15.9 \text{ mm}^2$;

$S_{\text{点}}$ ——每个点的面积, mm^2 。

对区域内每一颗粒进行定量分析的同时,也逐一进行定性分析。定性方法是将颗粒的拉曼谱图与 OMNIC 软件中 HR FT-Raman polymer library 谱库进

行匹配,根据样品的特征峰对聚合物的类型进行鉴别并生成相应的匹配度,本试验在当前仪器参数的设置下,当特征峰明显且匹配度>60%时即认为是该聚合物类型。

1.3 质量控制措施

微塑料存在广泛,为减少背景干扰,本研究采用了如下质控措施:试验人员穿棉质实验服,佩戴丁腈手套,整个试验在通风橱中进行,操作过程中避免使用塑料制品;试验器具在使用前用滤后超纯水(将超纯水用 2 μm 孔径不锈钢滤膜进行过滤)冲洗 3 次,接触过微塑料标准品的试验器具先使用 50% 乙醇溶液清洗,再使用滤后超纯水冲洗 3 次;样品抽滤过程中在抽滤间隙使用不锈钢盖对漏斗进行遮盖,避免空气中微塑料进入,抽滤完成后的待测样品存放于玻璃培养皿中;实际样品操作过程中,对每批次样品使用滤后超纯水设置全程序空白,在实际样品测定结果中进行扣除。

2 试验结果与讨论

2.1 抽滤方式和水样体积选择

本研究根据前期显微红外光谱法测定饮用水中微塑料的研究成果^[26],依然采用两级过滤的方式。一级过滤使用孔径为 2 μm 、直径为 47 mm 的不锈钢滤膜,目的是将水样中所有待测物质收集

至滤膜上,以备后续对水样中天然有机物和杂质进行消解去除。一级过滤的滤膜经过消解处理和 20 min 超声洗脱后得到洗脱液,将洗脱液进行二级过滤,二级过滤目的是将经消解得到的洗脱液中有效待测物质收集至滤膜上,以备上机检测。二级过滤过程中使用直径为 4.5 mm 的不锈钢漏斗,较小直径的漏斗使得水样中的待测物质截留于较小的面积上,可节约后续上机检测的时间成本,提高检测效率。抽滤过程中水样体积的选择十分重要,应确保待测物质尽量不发生重叠覆盖的现象。本研究以实验室龙头水为试验对象,对比不同水样体积(100~5 000 mL)的检测效果,推荐的一级过滤水样体积是 200 mL。

2.2 二级过滤滤膜测试结果

4 种滤膜显微镜下白光图成像如图 3 所示(物镜 50 \times ,目镜 10 \times)。氧化铝滤膜和硝酸纤维素滤膜表面平整光滑,与微塑料区分清晰,便于镜下观察和鉴别微塑料;玻璃纤维滤膜表面有纤维状突起,使用 50 \times 物镜进行观察时,无法对全部视野内所有物质进行统一聚焦,且较小粒径的微塑料易与纤维混合而难以辨认;不锈钢滤膜为编织制成,存在空隙,且白光图下视野较暗,难以完成对微塑料的准确辨认和识别。

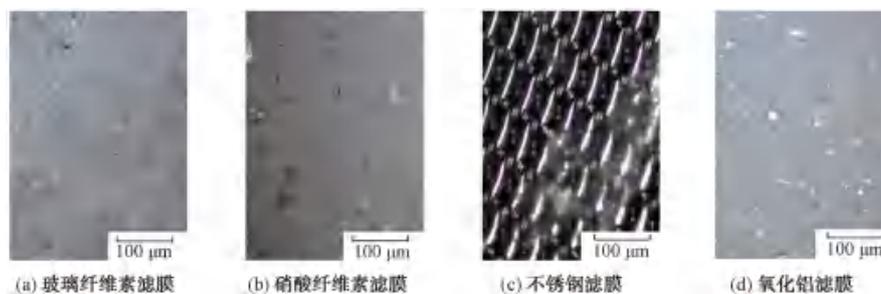


图 3 4 种滤膜白光图

Fig. 3 White Light Diagram of Four Kinds of Filters

本研究分别对 4 种滤膜基底成分进行拉曼光谱扫描,谱图如图 4 所示。氧化铝滤膜拉曼光谱平稳,无明显基底峰,不会对微塑料鉴别带来干扰,经标准品检测测试,所有标准品均可检出且特征峰清晰可认。玻璃纤维滤膜和不锈钢滤膜拉曼光谱较平稳,有较小干扰峰,对标准品的检测影响较小,基本可准确鉴别微塑料标准品的类型。硝酸纤维素滤膜的拉曼光谱存在较大基底峰,微

塑料标准品检测过程中,这些基底峰对微塑料种类的鉴别产生干扰,影响微塑料类型的辨认,当微塑料粒径较小时这种干扰尤为明显,甚至导致种类辨认错误或无法鉴别。

综上,选择氧化铝滤膜作为二级滤膜,图 5 为氧化铝滤膜上各微塑料标准品拉曼谱图。氧化铝滤膜上的微塑料可以清晰辨认,且其基底的拉曼光谱十分平稳,不会对微塑料的特征峰造成任何干扰。

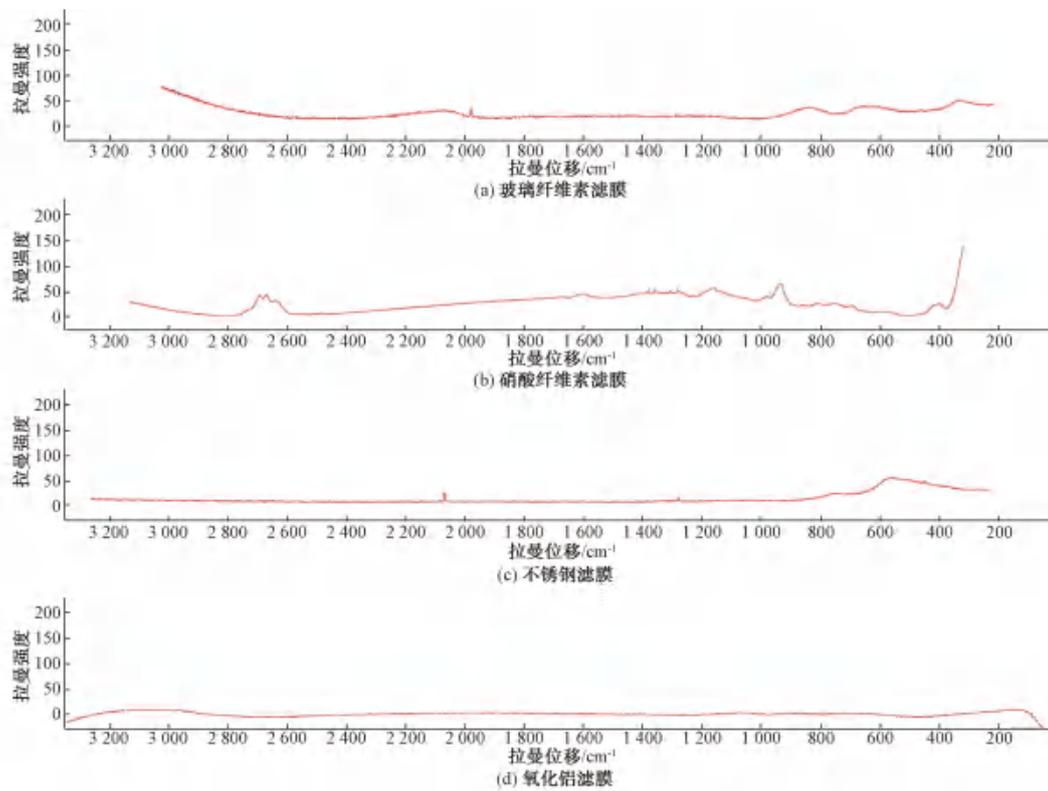


图 4 4种滤膜基底拉曼光谱
Fig. 4 Raman Spectra of Four Filters Membrane Substrates

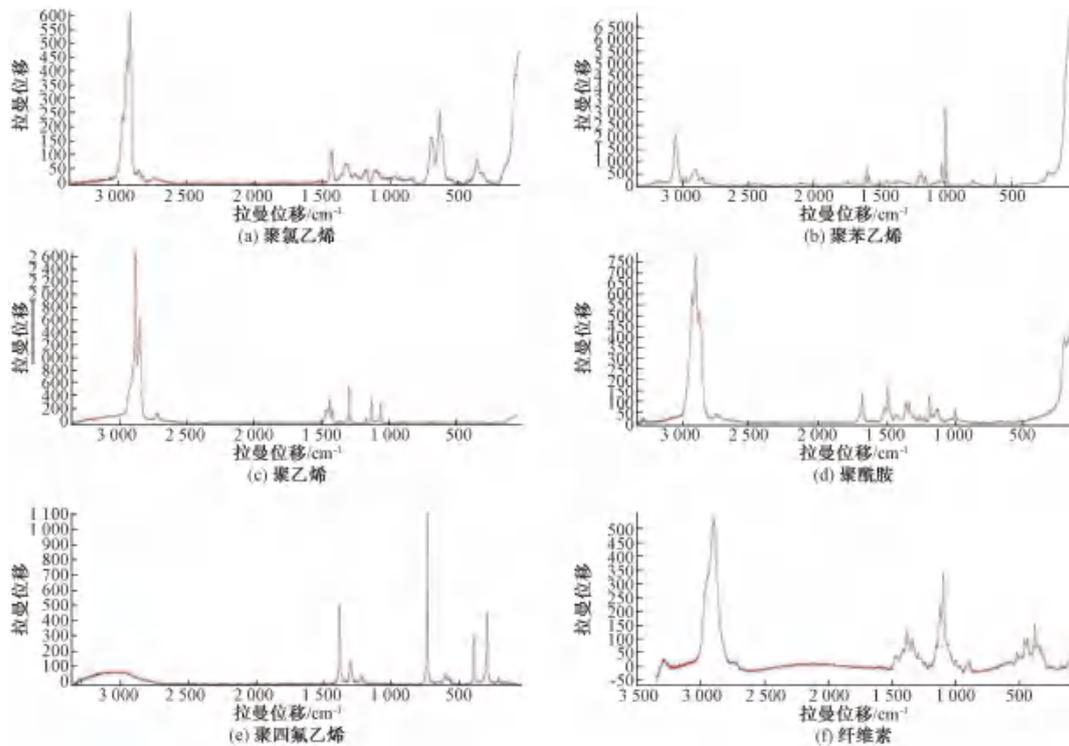


图 5 微塑料标准品拉曼谱图
Fig. 5 Raman Spectra of Microplastics Standards

2.3 消解结果

每张滤膜采集尺寸为 400 μm ×400 μm , 位于滤膜中心。按匹配度为 60%, 计算消解液中不同 H_2O_2 浓度(0%、10%、15%、20%、25%、30%) 下微塑料检出数量占所有检测颗粒数量的比例。比例越高说明有效检测越多, 消解效果越好, 水样中存在的微塑料被准确检出的可能性越大。不同消解条件下微塑料检测结果如图 6 所示。 H_2O_2 浓度为 20% 时, 检出微塑料占全部检测物质的 0.31%, 比例最高, 说明在该浓度下消解充分且适宜。 H_2O_2 浓度为 0 时, 占比 < 0.01%, 由于存在大量的天然有机质, 其会遮盖在待测微塑料上, 造成微塑料难以检出。10%、15% 浓度下, 微塑料检出比较低, 说明消解不彻底, 微塑料表面仍可残留杂质覆盖而影响鉴别。25%、30% 浓度下, 占比 < 0.01%, 由于水样中存在的微塑料经消解后其谱图与标准谱库相比匹配度较低, 当设定匹配度最低限为 60% 时难以将其辨认为微塑料, 说明过量的 H_2O_2 会使微塑料消解过度而增加鉴别难度。

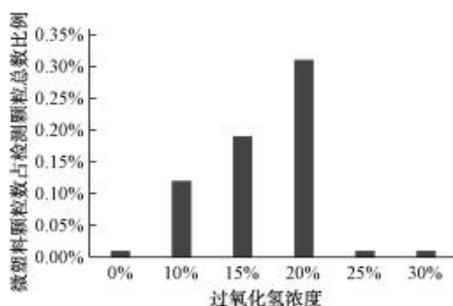


图 6 不同消解条件下微塑料检测结果

Fig. 6 Microplastics Detection Results under Different Digestion Conditions

2.4 方法的准确度和精确度

为使得水样中微塑料浓度可准确区分为低、中、高浓度组, 且保证组内加标量均一, 粒径为 10 μm 的微塑料颗粒是具有代表性且可准确计数和添加的最佳选择。因此, 本研究以直径为 10 μm 的球形聚苯乙烯(PS)为试验对象, 将其加至 200 mL 饮用水中, 模拟实际水样按照研究中确定的试验条件进行分析检测。试验条件: 采用一级过滤、消解、洗脱、二级过滤的前处理方式; 使用 20% H_2O_2 进行消解; 二级过滤使用氧化铝滤膜; 最后经三点取样法进行定性定量分析。检测结果只计入 10 μm 的聚苯乙烯微球, 不计入饮用水本底中存在的聚苯乙烯, 以避免影响结果准确性。按照低、中、高浓度分为 3 组, 每

一组中 6 个样品的加标量为显微镜下准确计数后添加, 计数 6 次, 误差范围为 10 个以内, 最终以 6 个样品均数计为该组的加标量, 结果如表 1 所示。本方法回收率为 75.64%~121.53%, 低浓度组相对标准偏差(RSD)为 22.65%, 中浓度组 RSD 为 14.74%, 高浓度组 RSD 为 11.21%。

表 1 准确度和精密度分析结果
Tab. 1 Accuracy and Precision Analysis Results

浓度分组	序号	加标量 / 个	检出量 / 个	回收率	RSD (n=6)
低浓度组	1	118	92	78.19%	22.65%
	2		89	75.64%	
	3		92	78.19%	
	4		92	78.19%	
	5		132	112.18%	
	6		143	121.53%	
中浓度组	1	306	247	80.76%	14.74%
	2		260	85.01%	
	3		276	90.25%	
	4		272	88.94%	
	5		327	106.92%	
	6		357	116.73%	
高浓度组	1	462	460	99.57%	11.21%
	2		418	90.48%	
	3		480	103.90%	
	4		552	119.48%	
	5		419	90.69%	
	6		429	92.86%	

3 小结与展望

本研究探索建立了基于拉曼光谱检测饮用水中微塑料的方法, 采用一级过滤、消解、洗脱、二级过滤的前处理方式, 浓度为 20% 的 H_2O_2 消解效果最佳, 氧化铝滤膜作为二级过滤滤膜上机最适宜。经三点取样法定量分析, 方法的回收率为 75.64%~121.53%, 低浓度组 RSD 为 22.65%, 中浓度组 RSD 为 14.74%, 高浓度组 RSD 为 11.21%。本方法操作便捷、回收率较高、时间成本适宜, 可适用于检测生活饮用水中的微塑料。

显微拉曼仪进行检测时, 在保证检测到较小粒径微塑料的情况下, 需要较大的时间成本, 因此, 采用三点取样法进行定量分析。这在一定程度上会对

微塑料的数量造成高估或低估,更精确更优化的方法还亟待研究。

参考文献

- [1] EERKES-MEDRANO D, THOMPSON R C, ALDRIDGE D C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs[J]. *Water research (Oxford)*, 2015, 75: 63–82. DOI:10.1016/j.watres.2015.02.012.
- [2] WHO. Microplastics in drinking-water [M]. 2019. [M]. Geneva, 2019.
- [3] KOELMANS A A, NOR N H M, HERMSEN E, et al. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality[J]. *Water Research*, 2019, 155: 410–422. DOI:10.1016/j.watres.2019.02.054.
- [4] COX K D, COVERNTON G A, DAVIES H L, et al. Human consumption of microplastics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 7068–7074.
- [5] 王志超, 孟青, 李卫平, 等. 不同消解方法对微塑料质量及其表面特征的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1385–1393.
- [6] HURLEY R R, LUSHER A L, OLSEN M, et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7409–7417.
- [7] BALDWIN A K, CORSI S R, MASON S A. Plastic debris in 29 great lakes tributaries: Relations to watershed attributes and hydrology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10377–10385.
- [8] PICO Y, ALFARHAN A, BARCELO D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 409 – 425. DOI: 10.1016/j. trac. 2018. 08. 022.
- [9] MINTENIG S M, LÖDER M G J, PRIMPKE S, et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 631–635. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.08.178.
- [10] WANG Z, LIN T, CHEN W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134520. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134520.
- [11] LI C, BUSQUETS R, CAMPOS L C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 135578. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135578.
- [12] DI M, 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. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.10.150.
- [13] YUAN W, LIU X, WANG W, et al. Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 180 – 187. DOI: 10.1016/j. ecoenv. 2018. 11. 126.
- [14] 李珊, 张岚, 陈永艳, 等. 饮用水中微塑料检测技术研究进展[J]. *净水技术*, 2019, 38(4): 1–8.
- [15] PIVOKONSKY M, CERMAKOVA L, NOVOTNA K, et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1644–1651. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.
- [16] 许龙, 王志峰. 某水厂中微塑料的赋存及去除特性[J]. *净水技术*, 2020, 39(7): 109–113, 120.
- [17] PIVOKONSKY M, PIVOKONSKA L, NOVOTNA K, et al. Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment [J]. *Science of the Total Environmental*, 2020, 741: 140236. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.140236.
- [18] SCHYMANSKI D, OSSMANN B E, BENISMAIL N, et al. Analysis of microplastics in drinking water and other clean water samples with micro-Raman and micro-infrared spectroscopy: Minimum requirements and best practice guidelines [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021. DOI: 10.1007/s00216-021-03498-y.
- [19] 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.
- [20] SHRUTI V C, PÉREZ-GUEVARA F, KUTRALAM-MUNIASAMY G. Metro station free drinking water fountain—A potential “microplastics hotspot” for human consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114227. DOI:10.1016/j.envpol.2020.114227.
- [21] FORTIN S, SONG B, BURBAGE C. Quantifying and identifying microplastics in the effluent of advanced wastewater treatment systems using Raman microspectroscopy [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110579. DOI: 10.1016/j. marpolbul. 2019. 110579.
- [22] 杨璐, 许超, 张智力, 等. 拉曼光谱在检测饮用水中微塑料的应用[J]. *塑料科技*, 2019, 47(8): 90–94.
- [23] 刘丹童, 宋洋, 李菲菲, 等. 基于显微拉曼面扫的小尺寸微塑料检测方法[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4429–4438.
- [24] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPF H, 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. DOI:10.1016/j.watres.2017.11.011.
- [25] OSSMANN B E, SARAU G, HOLTSMANNPOETTER H, et al. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water [J]. *Water Research*, 2018, 141: 307–316. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.027.
- [26] 李珊, 邢方潇, 王瑜, 等. 饮用水微塑料检测中滤膜的适用性[J]. *净水技术*, 2020, 39(5): 14–20.