

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051704

王昆, 林坤德, 袁东星. 环境样品中微塑料的分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 27-36.

WANG Kun, LIN Kunde, YUAN Dongxing. Research progress on the analysis of microplastics in the environment[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 27-36.

环境样品中微塑料的分析方法研究进展*

王 昆 林坤德** 袁东星

(厦门大学环境与生态学院, 近海环境化学与毒理研究中心, 厦门, 361102)

摘 要 微塑料是尺寸介于 0.2—5.0 mm 不同形态塑料的统称. 微塑料随海流漂流无国界, 溯源追责困难. 近年来, 微塑料已成为全球海洋和海岸带环境中一种备受关注的新型污染物. 微塑料在环境中的迁移、转化、归趋和生态毒理效应值得深入研究, 因此建立准确、高效的微塑料分析方法十分必要. 本文系统地综述了国内外环境样品微塑料的采集、预处理、定性定量分析方法, 比较了各方法的优缺点及应用范围. 针对现阶段微塑料分析方法存在的问题和不足, 提出进一步研究的方向.

关键词 微塑料, 新型环境污染物, 环境分析, 持久性有毒物质, 海洋污染.

Research progress on the analysis of microplastics in the environment

WANG Kun LIN Kunde** YUAN Dongxing

(Center for Marine Environmental Chemistry and Toxicology, College of the Environment and Ecology,
Xiamen University, Xiamen, 361102, China)

Abstract: Microplastics are general description for plastics with sizes ranging from 0.2 mm to 5.0 mm. Microplastics can drift with ocean currents and it's hard to trace their sources. Recently, microplastics have become a class of emerging pollutants in the global ocean and costal environment. To investigate their transport, transformation, fate and ecotoxicological effects, it is necessary and imperative to establish accurate and efficient methods to analyze microplastics in the environment. In this review, we systematically summarized the sampling, preparation, qualitative and quantitative methods in the analysis of microplastics in environmental samples. The pros and cons of each method were compared. Based on the current research status, further research needs are also proposed.

Keywords: microplastics, emerging environmental pollutants, environmental analysis, persistent toxic substances, ocean pollution.

微塑料(Microplastics)一般定义为: 尺寸介于 0.2—5.0 mm 的塑料粒料、微纤维、塑料颗粒、泡沫塑料或者薄膜等. 微塑料主要包括污水排放、垃圾堆放、海上作业和船舶运输的设备破损与原料泄漏、海岸带地区人类活动等过程带入自然环境的塑料颗粒原料、大块塑料垃圾经物理作用形成的塑料碎屑、洗面奶等日用品中的颗粒添加剂和工业使用的抛光料等^[1]. 进入环境中的微塑料由于粒径小、密度低, 能够在风力、河流、洋流等外力下进行迁移^[2-3]. 微塑料性质相对稳定, 可长期存在于环境中, 但其表面理化性质会在阳光、风力、波浪等作用下发生变化^[4]. 1972 年, Carpenter 在美国 Florida 沿海首次发现了微塑料^[5].

2016 年 5 月 17 日收稿(Received: May 17, 2016).

* 国家自然科学基金(21277124, 21477115)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(21277124, 21477115).

** 通讯联系人, Tel: 0592-2184860, E-mail: link@xmu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0592-2184860, E-mail: link@xmu.edu.cn

随后,微塑料在全球各地的水^[6-12]、沉积物^[13-17]、生物体^[5,13,18-24]中不断被检出,尤其是在人类生产活动密集的港口及河流入海口、海岸带等地区.例如,我国长江入海口及闽江口水体的微塑料浓度分别达到 4127 particles·m⁻³和 1170 particles·m⁻³^[25-26].

微塑料尺寸较小、比表面积大、疏水性强,是众多疏水性有机污染物和重金属的理想载体^[27-28].微塑料易被浮游生物和鱼类等误食,能长时间滞留生物体内,并在食物网中发生转移和富集,对生态环境安全构成威胁^[14,29-31].2015 年 4 月 27 日,联合国海洋环境保护科学问题联合专家组发布的《海洋中微塑料的来源、去向和影响:全球评估》将微塑料对海洋生物的危害等同于大型海洋垃圾(如渔网、塑料袋等)^[32].

经 Web of Knowledge 检索显示,微塑料相关论文主要发表在环境领域顶级期刊 Environmental Science&Technology 与 Marine Pollution Bulletin^[1],发表量近 6 年一直呈指数增长,仅 2015 年一年就发表微塑料论文 140 余篇.近两年,Science 和 Nature 两大期刊均报道了微塑料的研究进展,并呼吁社会各界关注海洋环境的微塑料污染问题^[33-36].

作为近年来备受瞩目的新型环境污染物,微塑料在环境中的迁移、转化、归趋和生态毒理效应都值得深入研究,而建立准确、高效的微塑料分析方法则是进行上述研究的基础.环境样品中微塑料分析的典型过程如图 1 所示.本文对微塑料分析的样品采集、预处理和定性定量分析方法逐一详细介绍,讨论不同方法的优缺点,并对未来的研究发展方向作了展望.

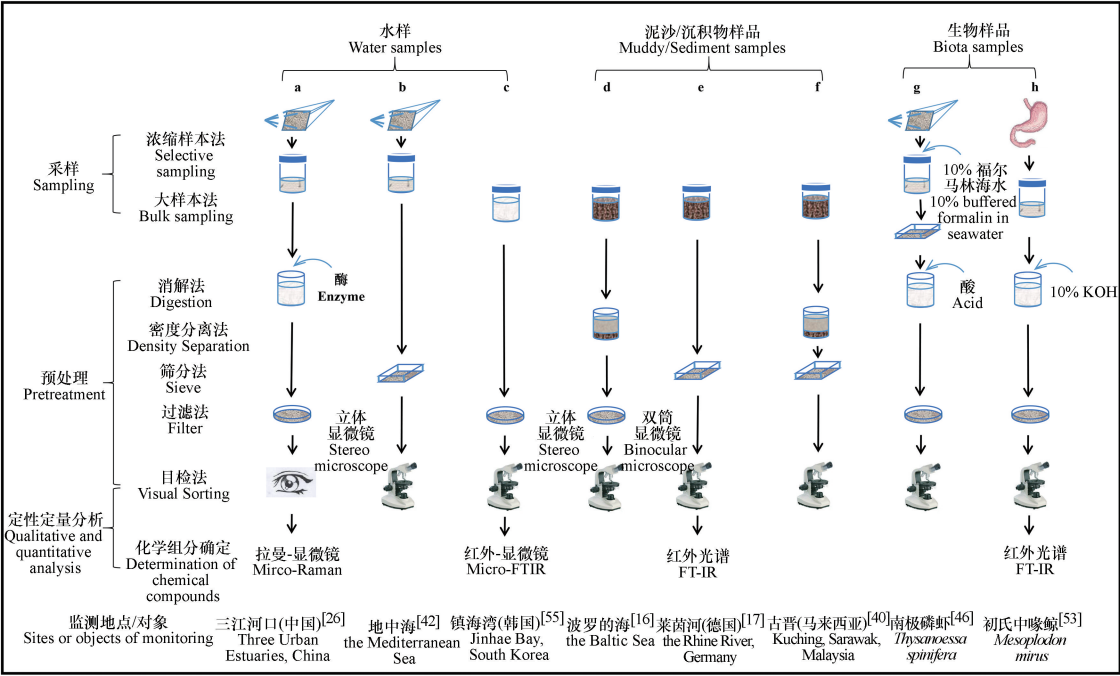


图 1 环境样品中微塑料分析的典型过程

Fig.1 Typical procedures for the analysis of microplastics in the environment

1 样品采集

环境样品中微塑料的采样方法一般可分为 3 种^[37]:直接挑选法(Selective sampling),大样本法(Bulk sampling)和浓缩样本法(Volume-reduced sampling).直接挑选法是通过肉眼识别从环境样品中直接挑取微塑料的方法.尤其是粒径在 1—6 mm 的塑料粒料,在样品中较易辨认.直接挑选法适用于沉积物特别是表层沉积物样品中塑料粒料的采集.当微塑料不具备特定形态结构且与其他杂质混合时,直接挑选法就难以挑取微塑料^[38].大样本法是指不在现场分离组分而保留全部样品的采样方法,常用于微塑料难以被肉眼识别的情况.例如,微塑料被沉积物颗粒覆盖;环境样品中微塑料丰度低,需经过浓缩、富集等预处理方法才能被检出;粒径过小,无法被肉眼观测等.浓缩样本法是指在采样现场立即对大量样品进行过滤、筛分等提取操作,保留目标组分以便进一步分析的方法.沉积物样品的筛分操作可在采样现场直接完成,而海水样品的过滤操作通常在科考船上进行.

目前沉积物和水样中微塑料采集的装置及方法尚未标准化.沉积物样品常见的采样工具有不锈钢

勺、不锈钢铲、箱式采样器等^[37]。研究目的不同,选择的工具及方法也有所差异^[37]。研究微塑料在沿海的带状分布可采用不锈钢勺、铲;研究微塑料的区域性分布需选择样方调查法;研究微塑料的空间分布需选择箱式采样器。采样后可在现场直接进行初筛,随后将过筛组分储存在聚乙烯袋^[39]或干净的玻璃瓶^[40]中,以便实验室的后续分析。评价某区域沉积物介质中微塑料的丰度,采样位点通常应选择在海岸带的高潮线附近或大陆架区域^[37]。

水体中微塑料的采样装置根据水样深度不同可大致分为4类^[41]:(1)表层水通常选用拖网式采样装置,例如 Manta 拖网^[42]、Neuston 网^[43]等。采样时需沿海水横截面推拽采样装置,同时将拖网放置在船体的迎风方向,避免船体对采样的影响^[42];(2)中层水常选择 Bongo 网;(3)底部深层水采用底栖拖网;(4)选择大样本法采集表、中层水时,一般使用水桶等容器。采样筛网孔径不同,获得的微塑料质量差异较大。目前最常见的采样筛网孔径在 333—335 μm ^[42]。为减少误差,可在拖网的开口处设置流量计,测定流经筛网的实时水量^[44-45]。

微塑料的粒径较小,容易被浮游生物、滤食性生物、鱼类等所误食,继而在生物体内引发一系列毒理效应^[29],因此研究微塑料在生物样品中的分布十分必要。目前生物样品的采集可分为浮游类采样法和大型生物采样法。浮游类采样法又可分为两种^[46]:一是直接采用垂直拖网,例如 Bongo 网、捕虾网拦截浮游类生物,再选择合适的淋洗液(常用 10% 福尔马林溶液)冲洗拖网获得样品;另一种方法是用洁净容器采集一定体积水柱,再提取水柱中的生物体进行后续分析。利用浮游类采样法采集的生物主要包括浮游生物^[46-47]、磷虾^[48]和底栖类生物等^[24,49-50]。大型生物采样法则是通过解剖、组织切片等手段研究微塑料在生物体消化系统(消化管、胃部、腔肠道等部位)中的分布情况^[4]。采用大型生物采样法分析鱼类^[23]、水鸟类^[51]、鲸类^[52-53]等大型生物中的微塑料均有相关报道。

采样全过程中,实验操作人员都需穿着棉质而非人工纺织布材质服装,减少对塑料纤维测定的影响^[43,54]。为防止大气中微塑料的影响,宜采用聚乙烯袋、铝箔纸^[40]等对样品进行密封保存,尽量避免直接暴露于大气。

2 样品预处理

由于微塑料颗粒尺寸小、不易观测,一定程度上限制了直接挑选法的应用。因此,微塑料采样方法越来越多地选择大样本法和浓缩样本法。如何从采集的样品中分离识别微塑料组分是样品预处理的关键。现阶段较常见的预处理方法主要有目检法、密度分离、过滤、筛分等^[25,37,45-46,54-70]。

2.1 目检法

目检法是微塑料分析必不可少的预处理过程。目检法是利用肉眼直接观察或在显微镜的协助下,将微塑料从自然源及非塑料的人为源(动植物残骸、玻璃碎片等)中挑取,并根据微塑料形态结构等特点予以分类,能够分析各种环境介质中的微塑料。Faure 和 Norén 等^[42,71]在双筒显微镜等仪器的协助下,将被认定为微塑料的颗粒用镊子挑出,再以颗粒的最大内径作为颗粒尺寸,利用测微尺确定微塑料尺寸,最后进行分级。通常目检法选用的显微镜放大倍数在 10 倍—16 倍范围内^[44,72],但若颗粒过小则需要采用放大倍数更高的解剖显微镜或荧光显微镜。目检法设备简便,但准确度不高。Dekiff 等^[68]随机挑选 3 位实验员,让他们以目检法挑选沉积物样品中的微塑料,发现操作人员的视觉差异会严重影响目检结果。此外,目检法的准确性也受到微塑料颜色、形态和结构等特性的影响。为此,也有科研人员利用亲脂类着色剂(尼罗红等)对微塑料染色来辅助识别^[73]。

由于误判、遗漏等现象在目检法中时有发生,目检法操作时需注意以下事项^[44]:(1)排除所有生物、有机组分存在的可能;(2)若观察到的纤维为线状,并未发生弯曲、缠绕,则可能是生物源纤维,应予以剔除;(3)测量纤维长度时,须确保各纤维厚度均一;(4)颗粒边界必须清晰,整体色泽均匀,若颗粒为白色或透明则需利用更大的放大倍数或选用荧光标记显微镜。由于环境中绿色素广泛存在,在鉴定时需更加谨慎小心,需反复判断再下结论。

2.2 密度分离法

密度分离法是利用沉积物样品中目标组分与杂质的密度差异实现轻组分微塑料与重组分杂质的分离。密度分离法的具体操作是:向沉积物样品中加入饱和盐水(溶质一般为 NaCl 或 NaI),充分振荡、搅拌使之

混合均匀,随后静置沉淀直至重组分脱离水相体系重新沉降,而微塑料继续保持悬浮状态或漂浮于溶液表面,最后收集上层溶液中的微塑料.不考虑表面附着物的情况下,微塑料密度一般在 $0.8\text{—}1.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[37],而沉积物密度通常为 $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,因此利用密度分离法能有效提取沉积物样品中的微塑料.

NaCl 价廉易得,常选择饱和 NaCl 溶液(密度为 $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)作为密度分离法的浮选液^[64,74].饱和 NaCl 溶液不能使高聚物全部脱离沉积物,在分离聚氯乙烯等高密度微塑料时会导致分析结果严重偏小^[37].与饱和 NaCl 溶液相比,NaI 与 ZnCl_2 溶液的密度更大,分别为 $1.6\text{—}1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.5\text{—}1.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,能提高对高密度塑料组分的提取效率,因此有研究采用 NaI 或 ZnCl_2 溶液对沉积物样品进行浸泡分离^[60,75].

近年来,研究人员开发出一些基于密度分离原理的微塑料分离装置.Claessens 等^[67]设计了一套分离浮选装置,利用上升气体或液体使微塑料上浮,使微塑料从沉积物样品中分离.Zhu 等^[76]针对上述装置的相关设备、运行等参数进一步优化,在一定程度上提高微塑料的回收率,但和理想的分离效率仍有一定差距.Imhof 等^[75]也提出一种从水相、沉积相中分离微塑料的方法,其主要原理是采用连续、多次塑料浮选装置来强化密度分离过程,以分离效果更佳的 ZnCl_2 溶液作为浮选液,对 $1\text{—}5\text{ mm}$ 和 $<1\text{ mm}$ 粒径范围的颗粒回收率分别达到 100% 和 95.5%.另外,Naik 等^[40]在 Claessens 和 Imhof 装置的基础上进一步改进制作出一套低成本流化床密度分离系统,由供水系统、曝气系统、淘洗管等组成,利用曝气系统产生的上升气体强化体系的搅动,静置后由供水系统推动浮选液从上口溢出,提高了微塑料分离性能.

2.3 筛分和过滤法

筛分法和过滤法都是利用尺寸较小的细孔截留微塑料.采集的微塑料粒径取决于采样、分离过程使用的筛网、滤膜孔径.若串联使用系列不同孔径的筛网,就可对微塑料的粒径进行分类.通常情况下,筛分法的截留材料为不锈钢^[25]或铜材料^[45]制成的筛网.筛分法是将水样、沉积物样品通过孔径为 5 mm 的筛网,去除粒径较大的颗粒和其他杂质,随后再通过一系列不同孔径的筛网而实现微塑料按粒径大小的分级,最后用滤膜或筛网过滤过的海水将截留在筛网上的目标颗粒冲洗下来,保存于玻璃试管中^[45].

过滤法与筛分法的提取过程大同小异,但过滤法截留材料为滤膜,其孔径远远小于筛网,一般在 $0.45\text{—}2\text{ }\mu\text{m}$ 左右^[39,46,77].由于孔径较小,过滤法一般在减压条件下进行.减压操作虽然提高微塑料的分离效率,但会使微塑料与滤膜结合过于紧密而难以洗脱.为解决这个问题,Hoffman 等^[78]尝试了多种冲洗溶剂,发现异丙醇溶液(50%, V/V)具有良好的洗脱效率.

2.4 消解法

为了减少环境样品基底干扰,通常采用酸性消解、碱性消解或酶消解等对样品进行预处理.消解法主要应用于生物样品的预处理.

酸性消解是利用酸溶液对样品进行消解处理,常用的酸包括 HCl ^[46]、 HNO_3 ^[46]、 HClO_4 及混合酸^[48]等.Deforges 等^[46]用 $12.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 、 $15.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 、 $0.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl}:\text{HNO}_3(1:1\text{ V/V})$ 、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2(1:1\text{ V/V})$ 对磷虾样品进行消解,结果表明, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下消解 30 min , HNO_3 能够完全消解生物样品,而 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 消解样品中仍存在部分有机颗粒.不同类型微塑料的化学耐受性有所差异.Deforges 的研究^[46]表明,采用酸性消解处理聚苯乙烯及尼龙钓鱼线等回收率在 90%—98% 之间,而尼龙纤维的回收率则几乎为零.不仅如此,消解程度也受温度、时间及消解液组成等因素影响.目前采用消解预处理生物样品,温度不超过 $90\text{ }^\circ\text{C}$,消解时间较短,在消解样品基质的基础上尽可能减少微塑料的损失.

Nuelle 等^[64]利用 35% H_2O_2 溶液对沉积物样品连续消解 7 d,结果显示大部分生物有机组分被消解殆尽,为后续研究分析提供了便利.此外,Cole 等^[79]比较了 3 种消解方法对海洋生物的消解效果. HCl 消解时,在滤液中发现大量目标物质,表明酸性消解在消解生物样品的同时也会消解部分类型的微塑料,因此酸性消解不适用于海洋生物样品的预处理. $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液在室温条件下对样品杂质的消解率可达到 90%,而且随着温度和消解液浓度的提高消解率还会进一步提高,但当 NaOH 浓度达到 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,会损坏部分微塑料.最后,他们利用蛋白酶(K 酶)消解相同生物样品,结果表明酶消解技术在不破坏任何微塑料碎片的情况下,能够消解海水样品中超过 97% 的浮游生物.

3 微塑料的定性、定量分析

微塑料不仅在形状、颜色和组成等方面与环境介质中其他组分都有所不同,而且由于其来源广泛,

不同微塑料也存在显著差异.因此,微塑料的定性、定量分析难度较大.现行分析方法大致可分为 3 个方面:物理形态表征、化学组分鉴定和定量分析.

3.1 微塑料物理形态表征

物理形态如种类、形状、颜色和被腐蚀程度等是微塑料分析的重要参数.微塑料的物理形态表征主要参数见表 1.

表 1 描述微塑料的常用参数
Table 1 Categories used to describe microplastics

参 数 Categories	检测方法 Detection methods	常见描述 Common descriptions
颗粒粒径	筛分、过滤法、目检法	见图 2
腐蚀程度	目检法、SEM 等	全新的、未被风化、被风化、轻微腐蚀、严重腐蚀、贝壳状裂痕、锯齿状碎片
形 状	目检法	不规则外形、细长形、棱角磨损、片状、小球状、圆柱形
颜 色	目检法	透明、半透明、白色、黑色、红色、橘黄色、蓝色、紫色、黑色、棕色、绿色、粉色等
类 型	目检法	微型塑料碎片、微纤维、塑料颗粒、泡沫塑料、薄膜、塑料小球
高聚物组分	见表 2	聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺(尼龙)、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚四氟乙烯

颗粒粒径与微塑料在环境中的迁移行为有密切关系.微塑料粒径一方面直接决定其进入生物体内的难易程度,另一方面对采样筛网的孔径提出要求.颗粒粒径分级主要通过样品预处理阶段的筛分、过滤等方法实现.利用筛分法进行粒径分级时,沉积物样品一般通过 2—4 个筛网,而水样则须通过 4—9 个筛网,但孔径范围均控制在 0.038—5.000 mm 范围内^[37],如图 2 所示.

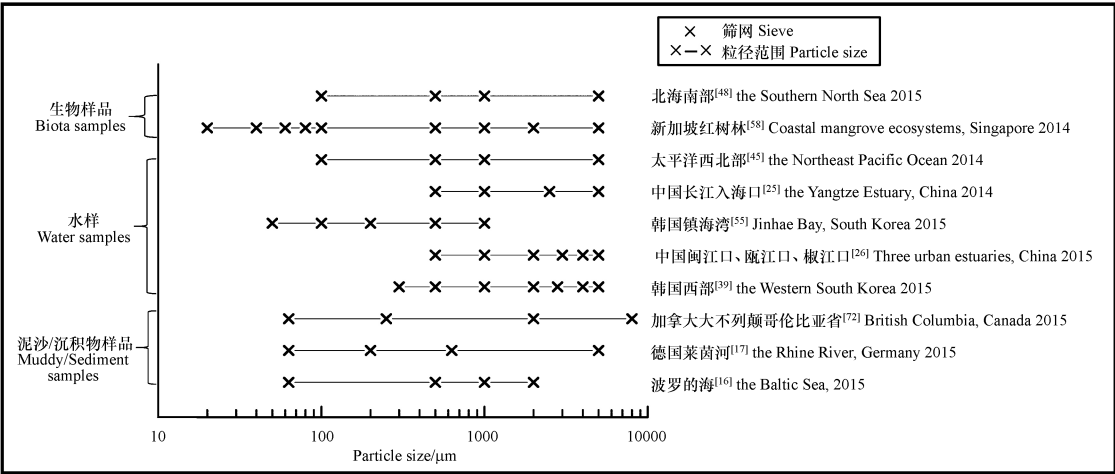


图 2 典型的微塑料粒径分布及采样筛网孔径
Fig.2 Typical size ranges for microplastics and mesh size of sieves

微塑料的腐蚀主要是由生物降解、光降解、化学风化等环境外力造成的.腐蚀作用会在塑料表面产生裂缝,导致塑料断裂成更细小的碎片^[80].对微塑料表面形态的表征需要在较高的放大倍数下进行,因此现行方法多以扫描电镜(SEM)辅助,如扫描电镜-能量色散 X 射线联用分析技术(SEM-EDS),环境扫描电子显微镜-能量色散 X 射线联用分析技术(ESEM-EDS)等^[59-60,65,81].SEM-EDS 与 ESEM-EDS 对表面形态进行表征的同时,能够分析微塑料的元素组成,还能利用元素指纹排除采样过程引入的微塑料^[81].

除了上述参数,颜色、形状等大部分参数尚需要依靠目检法完成.随着人们对分析表征结果要求的提高,立体显微镜等高分辨率仪器也开始被用来确定微塑料的形态特征^[45,56-57,59,65,69,81],在微塑料与环境基底难以区分的情况下可采用荧光标记^[82-83]或偏振光^[49]等方法来强化区分度.

3.2 高聚物化学组分鉴定

微塑料组分鉴定的常用方法列于表 2.红外光谱分析具有不破坏样品,未知样品的红外谱图可与标准谱图比对鉴定等优点,因此傅里叶变换-红外光谱分析法(FT-IR)是目前最常用的化学组分鉴定方法.

FT-IR 的衰减全反射 (ATR)、透射与反射等 3 种模式在微塑料分析领域均有所应用^[84],但应用范围有所差异.ATR 模式适用于不规则微塑料的鉴定;透射模式能够提供高分辨图谱,但分析材料需足够透明、轻薄,确保能被红外线穿透;而发射模式则可以完成厚、不透明材料的分析.FT-IR 法仅需通过过滤等简单的预处理操作即可直接分析样品中的微塑料,但该方法的鉴定结果受被测微塑料不均匀性、材料老化等严重干扰^[29],需要进一步完善以更好地适应环境样品分析.以 FT-IR 光谱为基础的分析方法能够完成所有高聚物的类型鉴定.Song 等^[55]利用 FT-IR 法的 ATR 模式鉴定表层海水中的微塑料,发现韩国镇国湾海域微塑料的主要成分是醇酸树脂、聚乙酸酯等.

随着定性研究的不断深入,基于焦平面阵列 (FPA) 的显微 FT-IR 法 (Micro-FT-IR)^[84] 也开始应用于微塑料的鉴定.Micro-FT-IR 法充分结合了显微镜与 FT-IR 的优点,即在采集视场内的景物图像^[41] 的同时也能获得视场内每一个像元对应的红外谱图.Micro-FT-IR 法分析迅速,仅数分钟即可完成一次全面测试,再结合 FPA 就能满足小粒径微塑料检测及区域范围检测的要求.

表 2 微塑料表面形态、组成与浓度的分析技术

Table 2 Analytical techniques applied in assessing surface morphology, composition, and concentration of microplastics				
分析方法 Analytical techniques	样品制备 (包括样品分离) Sample pretreatment (including sample separation)	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	尺寸要求 Size requirement
扫描电镜-能量色散 X 射线联用 ^[65,81]	低真空度操作; 无须喷镀薄层金膜	能表征样品的化学、形态特性; 空间分辨率高; 能进行元素的平面分布分析	成本高	>20 nm
环境扫描电子显微镜-能量色散 X 射线联用 ^[59]	无须特殊处理	实现分析元素分布分析并表征样品的表面形态; 不必对样品进行脱水、临界点干燥等预处理	成本高	>20 nm
傅里叶变换-红外光谱 ^[14,57,62,68,85-86]	无须特殊处理 (复杂样品需除杂)	Mirco-FT-IR 光谱分析实现样品可视化;能自动采集数据并生成图像	结果受 H ₂ O 和 CO ₂ 干扰;需要无尘环境	>10 μm
拉曼光谱 ^[60,87]	无须特殊处理 (复杂样品需除杂)	采用 Mirco-Raman 光谱时,无须投加试剂且不破坏样品,满足复杂样品的分析要求	受环境基底影响严重	>10 μm, Mirco-Raman 可低至 1 μm
热解吸-气相-质谱 ^[64-65,68]	采样器配热解吸系统	同时鉴定聚合物、表面附加物; 无须投加其他溶剂; 样品用量小; 可直接进样	破坏性分析; 实验条件要求高	无具体要求,但过小可能引起误判

其他非破坏型的分析方法如拉曼光谱 (Raman) 法、扫描电镜-能量色散 X 射线联用 (SEM-EDS)、环境扫描电子显微镜-能量色散 X 射线联用 (ESEM-EDS) 等也被应用于微塑料的化学组分鉴定.拉曼光谱-显微镜联用技术 (Micro-Raman) 不仅能够获得表面官能团的信息,还可以观测到局部的微观形貌^[87].Lenz 等^[88]采用拉曼光谱对大西洋北部地区样品进行表征,发现该海域微塑料的高聚物组成为聚乙烯、聚丙烯等,同时依据拉曼位移变化判断受紫外线辐射影响情况.

此外,也有破坏性的分析方法如热解吸-气相-质谱联用技术 (Pyr-GC-MS) 用来鉴定微塑料类型.Pyr-GC-MS 技术^[64]是不断升高样品池温度,使得高聚物在特定温度发生裂解,释放短链小分子单体,再进入 GC-MS 测定质荷比,从而推断高聚物类型的一种方法.虽然该方法对实验条件要求较高,但具有样品用量小、可定性定量分析、无需额外投加试剂等优点^[68].Dekiff 等^[68]采用该技术对采自 Norderney 北部海岛沙滩的样品进行检测,该地区样品中微塑料的高聚物组分主要为聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯等.

目检法也是微塑料成分鉴定的一种常用方法^[89],但该方法往往易造成误判.Hidalgo-Ruz 等^[37]利用 FT-IR 方法分析目检方法鉴定获得的微塑料,结果表明所谓的“微塑料”仅 30%为微塑料.Eriksen 等^[81]利用 SEM-EDS 方法分析也得出类似结论,27%目检确定的“微塑料”实际上是硅酸铝,而剩余样品中的 20%夹带一定量的煤炭、飞灰.

高聚物及其单体并不是微塑料的唯一化学组成.目前也有部分研究针对吸附于微塑料表面的污染物及多溴联苯醚、四溴双酚 A 等改性剂展开.Mato 等^[90]利用索氏提取获得含有目标物的有机溶剂,再经硅胶柱层析法提纯,最后采用 GC-MS 分析微塑料表面的附着有机物.Dekiff 等^[68]利用 Pyr-GC-MS 在分析高聚物组分的同时也检出了如苯甲酮、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、酚类和 2,4-二叔丁基苯酚等吸附于微塑料表面的有机污染物.Fries 等^[65]采用 SEM-EDS 方法,在微塑料表面检出 Al、Ba、Zn 等元素的同时,也检测到纳米级 TiO₂颗粒.

3.3 微塑料的定量分析

传统的微塑料定量分析都通过目检法实现^[37,68,74,91],即采用人工计数的方法数出微塑料颗粒数目,再换算成样品中的浓度.若以质量浓度作为单位,则需用镊子将所有微塑料颗粒挑出称重.目检法进行定量分析不仅耗时、费力,而且实际操作过程中易出现失误.

近年来发展的高效定量分析方法如 Micro-FT-IR、Micro-Raman、Pyr-GC-MS 大大提高了微塑料定量分析的准确性.Micro-FT-IR 与 Micro-Raman 虽然在定量方式上与目检法基本一致,但采用红外光谱、拉曼光谱代替肉眼识别颗粒,大大提高了分析的准确性.Pyr-GC-MS 技术^[68]在升温裂解高聚物的同时,利用差示扫描量热法检测样品池重量随温度的变化情况,对微塑料进行定量分析.该方法能够有效区分不同组分的塑料,特别适合共混物的同时定量分析.Duemichen 等^[92]通过在 Pyr-GC-MS 预处理阶段引入固相萃取技术,不仅提高了目标组分的检出灵敏度,而且使该方法能够适应复杂基底环境样品的分析.

4 展望

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点.微塑料随海流漂流无国界,溯源追责非常困难.因此,建立快速高效的微塑料分析监测方法不仅能为我国的微塑料污染研究提供技术支持,也有助于我国在今后相关国际法规的制定处于有利地位.虽然已有学者在微塑料的样品采集、预处理、定性和定量分析方面做了广泛研究,但仍有很多问题需要解决.总体而言,环境样品中微塑料分析在以下 4 个方面亟待加强与完善:

(1) 建立微塑料的样品采集和预处理标准方法.由于采样方法不同,很多研究结果浓度单位表示截然不同,难以横向比较不同地区的微塑料污染程度.另外,不同分析方法在样品预处理过程的回收率亦有所差异,导致同样样品以不同方法分析获得的结果偏差较大.出台不同环境介质中的微塑料采集、预处理标准方法,加强分析方法全过程的质量保证与质量控制,以提高监测数据的准确性、可靠性与可比性.

(2) 目前微塑料分析技术包括 SEM、Pyr-GC-MS、FI-IR 等,但这些方法只能分析一种或几种参数.针对上述方法多具有破坏性,环境样品中微塑料含量有限的现状,开发复杂基底的低样品量、多参数分析方法会具有更广阔的应用前景.

(3) POPs、全氟类化合物、多环芳烃、农药等有机污染物易富集在微塑料表面,而其复合毒理效应尚未可知.同时微塑料类型、成分、粒径大小以及表面结构的复杂性等都是影响其表面结合痕量污染物的影响因素,研发微塑料结合其他痕量污染物后的测定方法未来会成为微塑料分析方法的研究方向.

(4) 推进纳米级微塑料监测、分析方法的研究.微塑料在环境外力作用下持续破碎,最终会形成纳米级塑料.由于尺寸的差异,现行微塑料分析方法并不完全适用于纳米级微塑料,亟待根据纳米级微塑料特性建立与之匹配的监测分析方法.

参考文献 (Reference)

- [1] DO SUL J A I, COSTA M F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment [J]. Environmental Pollution, 2014, 185: 352-364.
- [2] COZAR A, ECHEVARRIA F, IGNACIO GONZALEZ-GORDILLO J, et al. Plastic debris in the open ocean [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(28): 10239-10244.
- [3] MOORE C J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat [J]. Environmental Research, 2008, 108(2): 131-139.
- [4] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(12): 2588-2597.

- [5] CARPENTER E J, ANDERSON S J, HARVEY G R, et al. Polystyrene spherules in coastal waters [J]. Science (New York, NY), 1972, 178(4062): 749-750.
- [6] BINGEL F, AVSAR D, UNSAL M. A note on plastic materials in trawl catches in the Northeastern Mediterranean [J]. Meeresforschung, 1987, 31(3-4): 227-233.
- [7] LENIHAN H S, OLIVER J S, OAKDEN J M, et al. Intense and localized benthic marine pollution around Mcmurdo-Station, Antarctica [J]. Marine Pollution Bulletin, 1990, 21(9): 422-430.
- [8] HESS N A, RIBIC C A, VINING I. Benthic marine debris, with an emphasis on fishery-related items, surrounding Kodiak Island, Alaska, 1994-1996 [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(10): 885-890.
- [9] STEFATOS A, CHARALAMPAKIS M, PAPATHEODOROU G, et al. Marine debris on the seafloor of the Mediterranean Sea: Examples from two enclosed gulfs in western Greece [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(5): 389-393.
- [10] MOORE S L, ALLEN M J. Distribution of anthropogenic and natural debris on the mainland shelf of the Southern California Bight [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(1): 83-88.
- [11] KELLER A A, FRUH E L, JOHNSON M M, et al. Distribution and abundance of anthropogenic marine debris along the shelf and slope of the US West Coast [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(5): 692-700.
- [12] LEE J, HONG S, SONG Y K, et al. Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 77(1-2): 349-354.
- [13] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304(5672): 838-838.
- [14] BROWNE M A, DISSANAYAKE A, GALLOWAY T S, et al. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 5026-5031.
- [15] CASTANEDA R A, AVLJAS 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.
- [16] STOLTE A, FORSTER S, GERDTS G, et al. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 99(1-2): 216-229.
- [17] KLEIN S, WORCH E, KNEPPER T P. Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main Area in Germany [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 6070-6076.
- [18] FRY D M, FEFER S I, SILEO L. Ingestion of plastic debris by Laysan Albatrosses and Wedge-Tailed Shearwaters in the Hawaiian-Islands [J]. Marine Pollution Bulletin, 1987, 18(6b): 339-343.
- [19] VANFRANEKER J A, BELL P J. Plastic ingestion by petrels breeding in Antarctica [J]. Marine Pollution Bulletin, 1988, 19(12): 672-674.
- [20] GRAHAM E R, THOMPSON J T. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (*Echinodermata*) ingest plastic fragments [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2009, 368(1): 22-29.
- [21] FOSSI M C, PANTI C, GUERRANTI C, et al. Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(11): 2374-2379.
- [22] GRAY H, LATTIN G L, MOORE C J. Incidence, mass and variety of plastics ingested by Laysan (*Phoebastria immutabilis*) and Black-footed Albatrosses (*P. nigripes*) recovered as by-catch in the North Pacific Ocean [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(10): 2190-2192.
- [23] ROMEO T, PIETRO B, PEDA C, et al. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 95(1): 358-361.
- [24] VAN CAUWENBERGHE L, CLAESSENS M, VANDEGEHUCHTE M B, et al. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 10-17.
- [25] ZHAO S, ZHU L, WANG T, et al. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 86(1-2): 562-568.
- [26] ZHAO S, ZHU L, LI D. Microplastic in three urban estuaries, China [J]. Environmental pollution (Barking, Essex: 1987), 2015, 206: 597-604.
- [27] SHIM W J, THOMPSON R C. Microplastics in the Ocean [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 69(3): 265-268.
- [28] BOOK U Y. Emerging issues in our global environment [M]. United Nations Environment Programme, Nairobi, 2011.
- [29] 周倩, 章海波, 李远, 等. 海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展 [J]. 科学通报, 2015, 60(33): 3210-3220.
ZHOU Q, ZHANG H B, LI Y, et al. Progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment [J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(33): 3210-3220 (in Chinese).
- [30] HAMER J, GUTOW L, KOHLER A, et al. Fate of Microplastics in the marine Isopod *Idotea emarginata* [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(22): 13451-13458.
- [31] FARRELL P, NELSON K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) [J]. Environmental Pollution, 2013, 177: 1-3.
- [32] KERSHAW P. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment [J]. Reports and Studies GESAMP, 2015, 90: 96.
- [33] MARRIS E. Fate of ocean plastic remains a mystery [J]. Nature News, 2014, doi:10.1038/nature.2014.16508.
- [34] PERKINS S. Plastic waste taints the ocean floors [J]. Nature News, 2014, doi:2014/nature.2014.16581.

- [35] LAW K L, THOMPSON R C. Microplastics in the seas [J]. Science, 2014, 345(6193): 144-145.
- [36] ANONYMOUS. Microplastics hurt oyster reproduction [J]. Science, 2016, 351(6273): 542.
- [37] 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.
- [38] ZURCHER N A. Small plastic debris on beaches in Hong Kong: An initial investigation [D]. Hongkong China: University of Hongkong, 2009.
- [39] 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.
- [40] 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]. 2015, doi:10.1088/1757-899X/78/1/012035.
- [41] 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.
- [42] FAURE F, SAINI C, POTTER G, et al. An evaluation of surface micro- and mesoplastic pollution in pelagic ecosystems of the Western Mediterranean Sea [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(16): 12190-12197.
- [43] COZAR A, SANZ-MARTIN M, MARTI E, et al. Plastic accumulation in the Mediterranean Sea [J]. 2015, doi:10.1371/journal.pone.0121762.
- [44] DRIS R, GASPERI J, ROCHER V, et al. Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris [J]. Environmental Chemistry, 2015, 12(5): 592-599.
- [45] DESFORGES J-P W, GALBRAITH M, DANGERFIELD N, et al. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79(1-2): 94-99.
- [46] 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.
- [47] KANG J H, KWON O Y, LEE K W, et al. Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96(1-2): 304-312.
- [48] 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.
- [49] VON MOOS N, BURKHARDT-HOLM P, KOEHLER 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.
- [50] MATHALON A, HILL P. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(1): 69-79.
- [51] ENGLISH M D, ROBERTSON G J, AVERY-GOMM S, et al. Plastic and metal ingestion in three species of coastal waterfowl wintering in Atlantic Canada [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 98(1-2): 349-353.
- [52] BESSELING E, FOEKEMA E M, VAN FRANEKER J A, et al. Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae* [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 95(1): 248-252.
- [53] LUSHER A L, HERNANDEZ-MILIAN G, O'BRIEN J, et al. Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The true's beaked whale *Mesoplodon mirus* [J]. Environmental Pollution, 2015, 199: 185-191.
- [54] BROWNE M A, CRUMP P, NIVEN S J, et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9175-9179.
- [55] SONG Y K, HONG S H, JANG M, et al. Occurrence and distribution of microplastics in the sea surface microlayer in Jinhae Bay, South Korea [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 69(3): 279-287.
- [56] FENDALL L S, SEWELL M A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(8): 1225-1228.
- [57] CLAESSENS M, DE MEESTER S, VAN LANDUYT L, et al. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(10): 2199-2204.
- [58] NOR N H M, OBBARD J P. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79(1-2): 278-283.
- [59] VIANELLO A, BOLDRIN A, GUERRIERO P, et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2013, 130: 54-61.
- [60] VAN CAUWENBERGHE L, VANREUSEL A, MEES J, et al. Microplastic pollution in deep-sea sediments [J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 495-499.
- [61] VAN CAUWENBERGHE L, CLAESSENS M, VANDEGEHUCHTE M B, et al. Assessment of marine debris on the Belgian continental shelf [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 73(1): 161-169.
- [62] LEE K W, SHIM W J, KWON O Y, et al. Size-dependent effects of micro polystyrene particles in the marine copepod *Tigriopus japonicus* [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 11278-11283.
- [63] MARTINS J, SOBRAL P. Plastic marine debris on the Portuguese coastline: A matter of size? [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(12): 2649-2653.
- [64] 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.

- [65] FRIES E, DEKIFF J H, WILLMEYER J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2013, 15(10): 1949-1956.
- [66] COLLIGNON A, HECQ J-H, GALGANI F, et al. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(4): 861-864.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] DO SUL J A I, COSTA M F, BARLETTA M, et al. Pelagic microplastics around an archipelago of the Equatorial Atlantic [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 75(1-2): 305-309.
- [70] HARRISON J P, OJEDA J J, ROMERO-GONZ LEZ M E. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416: 455-463.
- [71] NOR N F. Small plastic particles in coastal Swedish waters [M]. KIMO Sweden, 2007.
- [72] CLUZARD M, KAZMIRUK T N, KAZMIRUK V D, et al. Intertidal concentrations of microplastics and their influence on ammonium cycling as related to the shellfish industry [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 69(3): 310-319.
- [73] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1596-1605.
- [74] MSFD G. Technical Subgroup on Marine Litter, 2011 [J]. *Marine Litter-Technical recommendations for the implementation of MSFD requirements Joint Research Centre-Institute for Environment and Sustainability Report EU* [R]. European Commission, Brussels, 2011.
- [75] 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: 524-537.
- [76] ZHU X. Optimization of elutriation device for filtration of microplastic particles from sediment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 92(1-2): 69-72.
- [77] FOK L, CHEUNG P K. Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 99(1-2): 112-118.
- [78] HOFFMAN A, TURNER K. Microbeads and engineering design in chemistry: No small educational investigation [J]. *Journal of Chemical Education*, 2015, 92(4): 742-746.
- [79] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms [J]. 2014, doi:10.1038/srep04528.
- [80] BOUWMEESTER H, HOLLMAN P C H, PETERS R J B. Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: Experiences from nanotoxicology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 8932-8947.
- [81] 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.
- [82] L DER M G, GERDTS G. Methodology used for the detection and identification of microplastics—A critical appraisal [M]. *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, 2015: 201-227.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] BROWNE M A, GALLOWAY T S, THOMPSON R C. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3404-3409.
- [86] FRIAS J, SOBRAL P, FERREIRA A. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(11): 1988-1992.
- [87] COLLARD F, GILBERT B, EPPE G, et al. Detection of anthropogenic particles in fish stomachs: an isolation method adapted to identification by raman spectroscopy [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 69(3): 331-339.
- [88] LENZ R, ENDERS K, STEDMON C A, et al. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 82-91.
- [89] LEE H, SHIM W J, KWON J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470: 1545-1552.
- [90] MATO Y, ISOBE T, TAKADA H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 318-324.
- [91] LIEBEZEIT G, DUBAISH F. Microplastics in beaches of the east Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 89(1): 213-217.
- [92] DUEMICHEN 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.