·综 述·

环境样品中塑料颗粒检测技术研究进展*

高洪影[1,2,3], 申河清[1,3]

【摘 要】本文对已有的环境和生物样品中微塑料颗粒的检测方法的原理、技术特征和应用进行综述。主要技术和方法包括基于显微和成像的形貌分析、基于光谱的分子结构和元素组成分析、基于热裂解的塑料反应特征和产物分析；不同样品基质中的不同塑料的检测方法多样化，且结果差异很大；对于复杂基质样品，缺乏能同时满足分析微米到纳米尺寸颗粒的形态、复合塑料成分、微量和痕量浓度等要求的技术方法。当样品制备过程限制颗粒尺寸后，基于热裂解与气相色谱－质谱（GC-MS）联用的技术有望发展成为通用方法，优化热裂解条件，并结合高通量的产物检测技术可能满足复杂环境样品中微量和痕量塑料的分析。

【关键词】微米塑料颗粒；纳米塑料颗粒；环境检测

中图分类号:R 12 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0580(2022)01-0122-07 **DOI:**10.11847/zgggws1128897

Detection of plastic particles in environmental samples: status and perspective

GAO Hong-ying*, SHEN He-qing (**Key Laboratory of Urban Environment and Health*, *Institute of Urban Environment*, *Chinese Academy of Sciences*, *Xiamen*, *Fujian Province* 361021, China)

【**Abstract**】 To summarize studies on detections of microplastic particles in environmental and biological samples. The reported methods′ theory, methodology, technical characteristics, and application were described and their main advantages/disadvantages and research directions were discussed. Major technologies for detections of microplastic particles in environmental and biological samples include microscope- and imaging-based particle morphological characterization, light spectrum-based plastic molecular and atomic analysis, pyrolysis-based reaction characteristics and products analysis and other analytical methods. There are great disparities in detection results of microplastic particles in various types samples using different methods; as yet there is no a method which could meet simultaneous analysis on morphology, composition, and trace concentration of micro- and nano-plastic particles in complex samples. While, pyrolysis-based gas chromatography-mass spectrometry could be employed as a general analysis on particles with specific size in prepared samples; combined with pyrolytic condition optimization and utilization of high-throughput mass spectrometry detector, the method could be applied to detections of trace plastic in various environmental and biological samples.

【**Key words**】 micro-plastic particle; nano-plastic particle; environmental detection

近年来，塑料污染问题日益严重，其颗粒态的污染问题正在被科学界广泛关注。对微塑料颗粒（一般长度 ≤ 5 mm）的潜在生态环境风险的报道正在快速增加；由于纳米级塑料颗粒（ ≤ 0.001 mm）可能直接产生血管沉积、细胞附着、穿越生物屏障、破坏神经和生殖等生物效应，其潜在的风险远远高于微米级颗粒，更值得关注。

微塑料大体分为两类，初级微塑料和次级微塑料。初级微塑料是在微米尺寸范围内专门制造的，例如工业研磨剂和化妆品中的微珠。次级微塑料则来源于较大的塑料制品，如塑料袋、塑料瓶、轮胎等经物理化学作用形成的颗粒[1]。常见的塑料有聚乙烯（polyethylene, PE）、聚氯乙烯（polyvinyl chloride, PVC）、聚碳酸酯（polycarbonate, PC）、聚苯乙烯（polystyrene, PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate, PMMA）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate, PET）等。塑料制品因其耐用、价廉等优势，在各类消费品（交通、建筑、医疗、包装等）中得到了广泛应用，直接导致全世界的塑料产量指数增长[2]。据世界卫生组织的饮用水指南统计，全球塑料产量不包括纤维，从 2015 年的 3.22 亿吨[3]，升到 2017 年约 3.48 亿吨；加入纤维后，2015 年全球产量预计为 3.81 亿吨，如果包括添加剂的产量，约为 4.07 亿吨[4]。

海水[5－6]、淡水[7]、地表水[8]、饮用水[9－10]、瓶装水[11]、茶包[12]、空气粉尘[13－14]、土壤[15－18]、沉积物[19－20]中均检测出微塑料。另外，鱼类[1, 7, 21]、贝类[22－24]、人体代谢物[25]、动物粪便[26] 中也检测出微塑料。推测纳米塑料更容易穿透肠壁进入体内肝脏和肾脏等器官[27]，对生物体造成的危害更大，见表 1。

研究微纳米尺寸塑料对生态和环境健康的影响，需要有效的检测和监测方法。从复杂的环境和生物样品中提取、分离和测定所有尺寸的塑料颗粒，尤其是纳米级颗粒，是当前研究的热点。虽然有许多种技术和方法，但是从不同样品基质中提取、定性和定量分析微塑料，还缺乏统一的标准[28]。因此，迫切需要发展高效和普适性强的提取、鉴定和量化方法，以获得跨领域的可比性数据[29]。

* **基金项目:**国家自然科学基金（91543113；21777157）

作者单位:1. 中国科学院城市环境研究所，城市环境与健康重点实验室，厦门 361021；2. 中国科学院大学；3. 厦门大学公共卫生学院，分子疫苗学和分子诊断学国家重点实验室

作者简介:高洪影（1992－）女，黑龙江绥化人，硕士在读，研究方向：环境与健康。

通信作者:申河清，E-mail：hqshen@xmu.edu.cn

表 1　各种环境基质中微纳米尺寸塑料的种类、尺寸范围、浓度以及适合的检测方法

环境基质	地点	MNP种类	尺寸	浓度	检测方法	参考文献
海水	欧洲, 北大西洋	PP PE	> 10 μm	—	MVO Raman	[6]
	亚得里亚海北部	PE	> 300 μm	4.06×10^5 p/km ^{2}	NIR（近红外）	[5]
饮用水	德国奥尔登堡	PE PA PC PVC	50 ~ 150 μm	1.00 ~ 7.00 p/m^{3}原水 0.00 ~ 1.00 p/m^{3}饮用水	FTIR	[9]
	捷克3个污水厂	PE PP PET	1 ~ 10 μm	（1 473.00 ± 34）~（3 605.00 ± 497）p/L原水 （338.00 ± 76）~（628.00 ± 28）p/L处理	FTIR RamanSEM-EDXSEM	[10]
地表水	美国劳伦特五大湖	碎片 颗粒	> 333 μm	4.66×10^5 p/km^2	SEMSEM-EDX	[8]
瓶装水	9国11个品牌	碎片 纤维 PP	6 ~ 100 μm	20.80 p/L 0 ~ 1.00×10^4 p/L	FTIR	[11]
粉尘	天津	PC PET	—	2.46×10^2 mg/kg PC4.30×10^2 mg/kg PET	LC-MS/MS	[14]
	中国39个城市室内外	PC PET	—	1.55×10^3 ~ 1.20×10^5 mg/kg内PET 2.12×10^2 ~ 9.02×10^3 mg/kg 外PET 1.70×10 ng/kg 儿童暴露 4.60 mg/kg 内PC 2.00 mg/kg 外PC	LC-MS/MS	[16]
农用土	上海郊区菜地	PP PE纤维 碎片 薄膜	20 μm ~ 5 mm 5 mm ~ 2 cm	（78.00 ± 12.91）p/kg 浅层土 （62.50 ± 12.97）p/kg 深层土	MVOu-FTIR SEM	[13]
	杭州湾	PE PP PA 人造丝 聚酯纤维	1 ~ 3 mm	5.71×10^2 p/kg 有地膜 2.63×10^2 p/kg 无地膜	MVO u-FTIR	[18]
	中国19个省	薄膜	> 5 mm	（1 075.60 ± 346.80）p/kg24年 （308.00 ± 138.10）p/kg15年 （80.30 ± 49.30）p/kg5年	u-FTIRSEM	[15]
沉积物底泥	北海北岛	PP PS PET PVC PS PA和各种 塑料添加剂	< 1 mm	1.80 p/kg	MVOPY-GC-MS	[19]
	诺德尼北海岛	PP PE PS PA PVC和添加剂	—	0.01 ~ 0.35 g	PY-GC-MSSEM-EDX	[20]
鱼	欧洲海域	PE PP PET	220 ~ 9 049 μm	0.31 p	Raman	[7]
	西班牙大西洋	碎片纤维	380 ~ 3 100 μm	（1.56 ± 0.5）p/f	MVO	[21]
	中国东海域	PET PE PP PS PA PVC	< 1 mm	（0.77 ± 1.25）p/f鳃 （0.52 ± 0.90）p/f肠胃	MVO透射模式FTIR	[1]
	中国上海9个大渔业市场	纤维碎片球团	< 250 μm	2.10 ~ 10.50 p/g	透射模式的u-FTIR	[23]
双壳类	中国海岸线	纤维 碎片	< 250 μm	3.30 p/g 0.90 ~ 4.60 p/g	MVO SEMSEM-EDX	[22]
	德国贻贝养殖厂	微珠	> 5 μm	（0.36 ± 0.07）p/g贻贝 （0.47 ± 0.16）p/g牡蛎	Micro-Raman	[24]
狗和猫	美国奥尔巴尼	PET PC	—	1.50 ~ 12.00 μg/g猫粮 2.30 ~ 300.00 μg/g粪便 1.50 ~ 4.60 μg/g狗粮 7.20 ~ 190.00 μg/g粪便	HPLC-MS/MS	[25]
茶包	加拿大蒙特利尔	Nylon PET	—	13.00 ~ 16.00 μg/L	SEM FTIR XPS	[12]

注：表格中的“p”代表塑料粒子个数；“f”代表鱼的条数。

各种检测方法分别基于微塑料的形貌特征、理化性质、分子结构等性质来定性和定量测定颗粒物，见表 2。FTIR、Raman 等针对大颗粒微塑料的光谱检测技术已经得到了广泛应用；这些方法的局限性在于只能针对大颗粒，即微米级的微塑料进行识别和定性。一些研究指出 PY-GC-MS 只有在颗粒尺寸 > 100 μm 时适用[19]，但这个结论是片面的，因为 PY-GC-MS 依赖的是质量而不是大小[30]。

表 2　常见和潜在的微纳米尺寸塑料颗粒的检测原理、适用范围、优点和局限性

名称	原理和方法	表征指标	优点	局限	参考文献
MVO	显微镜放大，目视观察	微米形貌	简单、便宜、快速、易操作	不能定性	[1, 6, 13, 18 – 19, 21 – 22]
SEM	聚焦的高能电子束激发样品表面产生的电子信息成像，形貌观察	纳米形貌	可以形成微 – 纳尺度塑料颗粒的高倍清晰图像	不能定性；颗粒被导电层覆盖后不可进一步用于光谱分析	[8, 10, 12 – 13, 15, 22, 31]
SEM-EDX	SEM成像基础上进一步利用样品的X射线散射信息鉴定元素组成	纳米形貌定性和定量	SEM成像 + 元素组成信息，可以定性和定量	EDX测量时较高的电子束能量导致多数非导电性塑料颗粒表面存在电荷，干扰定量结果。	[8, 10, 22, 32]
FSM	利用微塑料的自发荧光和包埋荧光染料检测颗粒	> 20 nm形貌	操作简便，广泛用于毒理学实验	非共价结合染料从微塑料颗粒释放，容易产生假阳性结果	[33]
FTIR	利用干涉原理，将带有样品信息的干涉光经过傅里叶变换成光谱图	> 10 μm形貌	无损分析，快速信号采集和数据处理，良好的分辨率	只适用于有红外光谱特性且粒径 ≥ 20 μm的微塑料；要求样品基质中无水，背景干扰低	[1, 9 – 13, 15, 18, 23, 34]
Raman	用不同波长的激光照射样品，检测入射激光与样品官能基团相互作用产生的Raman散射光	1 ~ 20 μm形貌	无损分析，可用于定性和定量，分辨率高，最低检测线达1 μm	易受无机离子及荧光的干扰，入射激光波长的变化会增大数据解释的难度	[6 – 7, 10, 24, 32, 35]
TGA-FTIR	先将塑料热裂解，然后用红外光谱仪分析裂解气体	定性和定量	对于PA、PVC、PS可以很好地定性和定量	当环境样品中混有PP、PE和PET时则无法区分	[36]
TGA-DSC	根据不同温度下塑料的裂解和重量损失变化曲线来定性和定量分析	定性和定量	操作简单，对于PP、PE微塑料样品可以很好的定性和定量	2 ~ 5 mg的大样品需求量；要求颗粒细腻且均匀；杂质和添加剂容易影响微塑料的转变温度，普适性差	[37]
TED-GC-MS	用GC-MS分析被固相吸附器捕获的塑料热裂解气来间接测定塑料颗粒	定性和定量	简单，快速，对样品前处理要求较低	无形貌信息	[38 – 39]
PY-GC-MS	先将塑料在热裂解炉中高温裂解，然后用GC-MS直接分析	定性和定量	样品需求量少、分析时间短，对于单一样品均可准确定性和定量，可同时分析塑料添加剂	无形貌信息；灵敏度和特异性取决于GC-MS	[19 – 20, 30, 40 – 41]
LC-MS/MS	液相色谱根据物质保留时间不同进行分离，串联质谱进行检测	定性和定量	适用于聚酯类的微纳米尺寸塑料纤维或颗粒	不能用于不易溶解的塑料，普适性差	[13 – 14, 25]
MALDI-TOF-MS	基于离子碎片的电荷/质量比与碎片离子的飞行时间成正比鉴定目标物	—	常用于生物大分子领域	没有潜在的适用性	[42]
AFM-IR	根据红外光的吸收情况对材料进行定性	—	薄膜材料分析	没有潜在的适用性	[43]

1　显微成像技术和微纳米尺寸塑料颗粒的形貌表征

环境样品中，纳米与微米塑料颗粒不同于普通塑料污染物的显著特征是尺寸很小。细小的颗粒有许多不同寻常的理化特性，增加了分析检测的难度，同时可能对生态和环境造成更大的危害，尤其是相比微塑料尺寸更小的纳米塑料，可能侵入血管沉积、附着在细胞膜上、穿越生物屏障、破坏神经和生殖等。形貌表征常用技术和方法包括：显微镜目视检测（microscope visual observation, MVO）、扫

描电镜（scanning electron microscope, SEM）、扫描电镜－能量色散 X 射线联用（scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer, SEM-EDX）、荧光显微镜（fluorescent microscope, FSM）和原子力显微镜红外光谱成像（atomicforce microscope-infrared spectroscopy, AFM-IR）等技术。SEM-EDX 和 AFM-IR 技术因为联用了光谱检测技术，可获取形貌之外的材料理化和分子信息。

1.1　显微镜目视检测（MVO）　显微镜目视检测法是指人眼通过借助显微镜将环境基质中形貌疑似微塑料的颗粒物找出并计数的方法。该方法只能对微米级以上的塑料和类似颗粒进行计数；虽然该方法操作简单，但是只能粗略估计且具有很大的不确定性，对颗粒物的粒径有一定要求。传统的大颗粒微塑料定量通常用目视检测法，先将微塑料颗粒从环境基质中挑选出来，然后进行计数和称重。目视检测法是费时费力的定量分析方法，操作过程中很容易将疑似微塑料的颗粒误判为塑料，造成假阳性结果[6]；因为较小的颗粒被忽略，所以该方法只适用于初步研究[18－19, 21－22]。

1.2　扫描电镜（SEM）　扫描电镜的原理是用聚焦的高能电子束扫描样品，激发出样品的特定物理信息，通过对这些信息的放大成像来得到样品的表面形态和结构特征。与目视检测法所用的光学显微镜相比，SEM 可提供被研究粒子表面的高分辨率的灰度图像；但是要求微塑料样品必须干燥，且均匀粘贴或涂抹在导电胶上，随后进行表面喷金。如果样品湿润或有粘性，喷金后样品台上的样品呈现黑色板块；这样的样品放入真空室中观察，很容易散射电子束，降低分辨率。另外，样品制备过程要避开铁、钴、镍等磁性成分，以防止样品颗粒被电镜内部的磁透镜吸附而污染镜筒。该方法优点是可以初步对已知的微塑料进行放大观察[22, 31]，甚至能观察纳米尺度的颗粒；但是 SEM 方法不能识别微塑料的类别，对于疑似微塑料的颗粒也无法进行定性。

1.3　扫描电镜－能量色散 X 射线联用技术（SEM-EDX）　虽然扫描电镜可以将纳米级别的塑料颗粒放大成像，但是仅限于对已知样品的形貌特征的表征。电子显微镜阴极发射的电子束，撞击样品表面时会产生各种各样的信号，SEM 只采集了其中的背散射电子（backscattered electron, BSE）和二次电子（secondary electron, SE）信息；当 SEM 的技术联用能量色散 X 射线技术时，X 射线信号也会被解析，这时 SEM 提供的形貌特征和 X 射线的能谱特征结合，可以给出颗粒物的局域表面元素信息，从而可以判断颗粒的元素组成和无机添加成分及其含量[10]，明显增加了对微塑料的定性和定量能力；另外，该方法可以特异性地从无机颗粒中分辨出塑料颗粒。因此，SEM-EDX 技术可以提供更完整的颗粒信息[22, 32]，用于纳米塑料的表征。

1.4　荧光显微镜（FSM）　毒理学实验中，荧光显微镜通常用来研究微塑料颗粒在组织间的迁移和转位，例如观察颗粒在血液中的分布及肝－肠循环中的转运。含有荧光染料的微纳米塑料常常用来染毒动物，并通过组织的切片观察来研究颗粒物进入体内后是否发生转位[33]。通常荧光染料只是包埋在微塑料颗粒表面，而非共价结合。酸碱试剂处理后，荧光染料往往会从包埋处释放出来，导致检测到的荧光物质可能只是分子态的荧光染料，并非微纳米尺度的塑料本身[33]。

2　光谱技术和微纳米尺度塑料颗粒的分子结构特征分析

微纳米尺度的塑料颗粒的第二个特征是其高度的合成单体的聚合形态。用于表征合成材料的光谱检测方法一般也可用于微塑料分析，但是材料表征一般面对的是纯物质或成分相对固定的物质，也不存在样品量问题。所以，一般的材料表征可以在相对优化的条件下完成分析，但是环境样品分析可能会遇到不同的挑战。目前最常用的技术和方法包括：傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared, FTIR）、拉曼光谱（Raman spectra）、X－射线谱和其它相关的联用技术。

2.1　傅里叶变换红外光谱（FTIR）　FTIR 分析包括 3 种模式：分别是适合厚度不均匀样品的衰减全反射模式，适合不透明微塑料的漫反射模式，以及适合薄膜的透射模式。FTIR 利用干涉原理，把光源发出的光经过干涉仪变成干涉光；干涉光照射样品后，接收器接收到的是带有样品信息的干涉光，再经傅里叶变换转变成样品的光谱图。该方法在各种环境基质中均得到了广泛应用，但是只能鉴定 10 μm 以上的颗粒[23, 34]，且只适用于有红外光谱特性的微塑料。

2.2　拉曼光谱（Raman spectra）　一般来说，红外光谱和拉曼光谱被认为是互补的方法，因为一种方法中的强光谱带在另一种方法中是弱光谱带，甚至检测不到[32]。Raman 方法通过使用不同波长的激光照射样品。当激光与样品的官能基团相互作用时，向外发出与激发光频率不同的非弹性散射光，这种现象被称为拉曼偏移。通过比较样品的拉曼光图谱与标准图谱，可以快速而准确地鉴定样品的组分。该方法的优点是可以定性和定量分析 1～20 μm 的微塑料[35]，不足之处是杂质颗粒很容易干扰鉴定。

2.3　热重分析–傅里叶变换红外光谱（thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared, TGA-FTIR） TGA-FTIR 方法是一种联用技术，其原理是先用热重分析仪将微塑料裂解，然后用傅里叶变换红外光谱仪分析裂解气的红外谱图。研究表明[36]，该方法可以很好地定性和定量分析 PA、PVC 和 PS；虽然热重分析可以很好地区分 PP、PE 和 PET，但是他们的裂解气红外谱图有光谱重叠，无法准确地对这 3 种物质进行定性和定量。所以，当环境样品中同时存在 PP、PE 和 PET 时，该方法不适合定性分析。

2.4　X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）　SEM-EDX 中的能量色散 X 射线谱也是一种光谱技术，采用的是电子束去轰击塑料表面，产生 X 射线散射；XPS 技术则直接采用 X 射线去照射微塑料，使其内层电子或价电子发射出来，根据激发出来的光电子能量来获得待测物组成信息，表征元素组成和电子排布；XPS 和 FTIR 的定性结果联用，能进一步增加定性的可靠性[12]。

3　基于热裂解的反应特征和产物的塑料检测技术

3.1　热重分析法（thermogravimetry-differential scanning calorimetry, TGA-DSC）　TGA-DSC 分析是一种基本的塑料分析方法，又叫热失重法。塑料的种类不同，裂解温度也不同；随着温度的升高，塑料会被分解并以小分子形式气化和逸出。TGA-DSC 是基于高温条件下材料的质量随温度的变化特征来表征微塑料的技术，可得到该材料特异性的热失重曲线。因此，热重曲线是微塑料定性和定量识别的依据。热失重分析法一般要求试样的质量在 2 ~ 5 mg 之间，试样量越大，传质阻力也会越大。同时，颗粒要求越细腻越好，颗粒过大，微塑料的分解温度会移向更高的温度。另外，杂质和添加剂的存在会影响聚合物的转变温度。该方法可以明确识别 PP 和 PE，可用于检测 PP、PE 塑料污染较严重的环境样品。该方法的不足之处是样本量要求较大，且普适性不如光谱法，因此常作为 FTIR 等光谱测定 PP 和 PE 的补充和替代方案[37]。

3.2　热萃取–解吸–气相色谱–质谱联用技术（thermol extraction and dessorption-gas chromatography-mass spectrometry, TED-GC-MS）　TED-GC-MS 是联用了 GC-MS 的热裂解方法。聚合物分析分 2 步：首先样品在热失重分析仪中被分解，通过温度依赖的反应产生聚合物的特征分解产物[38]；然后气态的分解产物被固相吸附器捕获，再进一步用热脱附气相色谱质谱法（thermal desorption unit-gas chromatography-mass spectrometry, TDU-GC-MS）分析。该方法对聚乙烯分解产物的检测限可达 434 道尔顿（Da），通过与参考物质的比较，可确定未知聚烯烃共混物的重量浓度，属于一种快速定量方法[39]。该方法不需要对样品进行特殊预处理，可快速获得环境样品中聚合物质量分布和特征的数据，不足之处是无法得到微塑料的形貌信息。

3.3　热裂解–气相色谱–质谱联用技术（pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, PY-GC-MS） PY-GC-MS 技术也利用了塑料的热裂解，反应在高温裂解炉内快速完成。高温条件下塑料颗粒的瞬间裂解会生成不同长度的聚合物碎片，然后通过载气将这些碎片吹扫进气相色谱仪，在耐高温的不锈钢色谱柱内进行分离，最后通过质谱仪将分开的碳链依次打碎成不同质量数的离子进行检测。因每种微塑料均有其特定的分子离子峰，可以根据标准品的出峰时间，对环境样品中的微塑料进行准确定性，再根据总离子流图的峰面积对微塑料进行定量。因为热裂解技术对微塑料的破坏性，材料分析中该方法常用作 FTIR 和 Raman 等光谱分析的辅助定量手段[40]。作为一种成熟的聚合材料分析技术，PY-GC-MS 联用技术在识别和鉴定不同基质中的痕量微塑料上，具有着较大潜力[19 – 20, 30, 40 – 41]。

4　其他技术及其潜在的应用

4.1　液相色谱–串联质谱法（liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS）　LC-MS/MS 只适合分析熔点较低，可在液相色谱可承受的温度范围内溶解的微塑料。Wang 等[14] 用碱辅助热水解制备了不同基质的环境样品，用 LC-MS/MS 测定其中的 PC 和 PET；Liu 等[13] 用类似的方法检测中国 39 个城市室内、外空气中粉尘里的 PC 和 PET 含量，并评估了儿童的室内暴露量；2 个研究表明，该方法可以很好地检测环境中的聚酯纤维和聚碳酸酯微塑料。

4.2　基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, MALDI-TOF-MS）　MALDI-TOF-MS 方法是一种软电离质谱，需要将塑料颗粒离子化，进而基于离子碎片的质量电荷比和碎片离子的飞行时间成正比的原理来检测目标物。该方法常用于与塑料颗粒粒径相当的生物大分子检测[42]，目前较少应用在环境微塑料的检测中。

4.3　原子力显微镜红外光谱成像（atomicforce microscope-infrared spectroscopy, AFM-IR）　AFM-IR 的原理是利用原子力显微镜（AFM）探针来检测针尖处样品的表面因吸收特定波长的红外光（IR）而导致的热膨胀。因为是根据红外光的吸收情况对材料进行定性，它提供的化学分析和成分映射的空间分辨率

明显低于传统的光学衍射极限[43]。AFM-IR 方法综合了电子能级、振动能级等与化学结构密切相关的参数作为分析数据，主要用于高分子薄膜材料的测量。该方法可在大气或液体环境中对纳米级别的样品进行检测，已应用于聚合物、纳米材料和生命分析领域。

5 展　望

截至目前，在各种环境基质中对 MP 粒子的可靠识别尚有限。更高效地检测环境样品中的微纳米尺度塑料，主要面临以下挑战：(1)环境样品中的微纳米尺度塑料颗粒常常是微量和痕量水平；(2)环境样品中一般不会只存在单一种类和粒径的塑料颗粒；(3)环境样品基质复杂，一般需要对样品做净化和浓缩等预处理。采用单一的分析技术和方法难以满足灵敏度和分辨率的要求；同时要突破粒径分布、浓度水平和成分复杂性的限制，基于热裂解反应的联用技术则显示出很好的应用前景。在适当的样品前处理技术支持下，基于热裂解反应与 GC-MS 联用的分析技术最可能发展成为一种既满足检测灵敏度，又特异的方法。未来需要改善联用的 GC-MS 检测平台，同时考虑对裂解反应本身的优化。

利益冲突　所有作者声明不存在利益冲突

出版授权　作者同意以纸质版和网络版的形式同时出版

参考文献

[1] Zhang F, Wang XH, Xu JY, et al. Food-web transfer of microplastics between wild caught fish and crustaceans in East China Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 146: 173 – 182.

[2] World Health Organization. Microplastics in drinking water[R]. Geneva: World Health Organization, 2019.

[3] PlasticsEurope. Plastics – the facts 2016: an analysis of European plastics production, demand and waste data[S]. Brussels Belgium, 2016.

[4] Geyer R, Jambeck JR, Law KL, et al. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.

[5] Gajšt T, Bizjak T, Palatinus A, et al. Sea surface microplastics in Slovenian part of the Northern Adriatic[J]. Marine Pollution-Bulletin, 2016, 113(1/2): 392 – 399.

[6] Lenz R, Enders K, Stedmon CA, 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.

[7] Collard F, Gasperi J, Gabrielsen GW, et al. Plastic particle ingestion by wild freshwater fish: a critical review[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(22): 12974 – 12988.

[8] 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.

[9] Mintenig SM, Löder MGJ, 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.

[10] 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.

[11] Mason SA, Welch VG, Neratko J. Synthetic polymer contamination in bottled water[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 407.

[12] Hernandez LM, Xu EG, Larsson HCE, et al. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(21): 12300 – 12310.

[13] Liu CG, Li J, Zhang YL, et al. Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure[J]. Environment International, 2019, 128: 116 – 124.

[14] Wang L, Zhang JJ, Hou SG, et al. A simple method for quantifying polycarbonate and polyethylene terephthalate microplastics in environmental samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Environmental Science and Technology Letters, 2017, 4(12): 530 – 534.

[15] Huang Y, Liu Q, Jia WQ, et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114096.

[16] Liu MT, Lu SB, Song Y, et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 855 – 862.

[17] Qi RM, Jones DL, Li Z, et al. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: a critical review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 134722.

[18] Zhou BY, Wang JQ, Zhang HB, et al. Microplastics in agricultural soils on the coastal plain of Hangzhou Bay, east China: multiple sources other than plastic mulching film[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121814.

[19] Dekiff JH, Remy D, Klasmeier J, et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney[J]. Environmental Pollution, 2014, 186: 248 – 256.

[20] Fries E, Dekiff JH, Willmeyer J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy[J]. Environ Sci-Process Impacts, 2013, 15(10): 1949 – 1956.

[21] Bellas J, Martínez-Armental J, Martínez-Cámara A, et al. Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 109(1): 55 – 60.

[22] Li JN, Qu XY, Su L, et al. Microplastics in mussels along the coastal waters of China[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 177 – 184.

[23] Li JN, Yang DQ, Li L, et al. Microplastics in commercial bivalves from China[J]. Environmental Pollution, 2015, 207: 190 – 195.

[24] Van Cauwenberghe L, Janssen CR. Microplastics in bivalves cultured for human consumption[J]. Environmental Pollution, 2014, 193: 65 – 70.

[25] Zhang JJ, Peng YW, Wang L. Occurrence of microplastics in human faeces of children in Tianjin, China[J]. Abstr Pap Am Chem Soc, 2018, 256: 1.

[26] Zhang JJ, Wang L, Kannan K. Polyethylene terephthalate and polycarbonate microplastics in pet food and feces from the united states[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(20): 12035 – 12042.

[27] Deng YF, Zhang Y, Lemos B, et al. Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46687.

[28] Ivleva NP, Wiesheu AC, Niessner R. Microplastic in aquatic ecosystems[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(7): 1720 – 1739.

[29] Vandermeersch G, Van Cauwenberghe L, Janssen CR, et al. A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms[J]. Environmental Research, 2015, 143: 46 – 55.

[30] Fischer M, Scholz-Bottcher BM. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(9): 5052 – 5060.

[31] Karami A, Golieskardi A, Choo CK, et al. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish[J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 485 – 494.

[32] Gniadek M, Dąbrowska A. The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: the potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 148: 210 – 216.

[33] Triebskorn R, Braunbeck T, Grummt T, et al. Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: a critical review[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2019, 110: 375 – 392.

[34] Xu JL, Thomas KV, Luo ZS, 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.

[35] 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.

[36] Yu JP, Wang PY, Ni FL, et al. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 145: 153 – 160.

[37] 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.

[38] Elert AM, Becker R, Duemichen E, et al. Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters?[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 1256 – 1264.

[39] 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]. Journal of Chromatography A, 2019, 1592: 133 – 142.

[40] Hermabessiere L, Himber C, Boricaud B, et al. Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(25): 6663 – 6676.

[41] Peters CA, Hendrickson E, Minor EC, et al. Pyr-GC/MS analysis of microplastics extracted from the stomach content of benthivore fish from the Texas Gulf Coast[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 137: 91 – 95.

[42] Kirstein IV, Kirmizi S, Wichels A, et al. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles[J]. Marine Environmental Research, 2016, 120: 1 – 8.

[43] Dazzi A, Prater CB. AFM-IR: technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5146 – 5173.

收稿日期: 2020 - 03 - 11 （解学魁编校）