

· 专论与综述 ·

自然环境中微塑料样品的采集与分离方法

邓延慧^{1,2}, 万冰洲², Tanveer M. ADYEL², 李旦^{2*}

(1. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036;

2. 东南大学-蒙纳士大学未来城市联合研究中心, 江苏 苏州 215123)

摘要:综述了自然环境中微塑料样品采集与分离方法的研究进展,介绍了水环境、土壤与沉积物、环境空气、生物体等不同介质中微塑料的采集方法、技术原理和使用条件,以及密度分离、筛选分离、滤膜过滤等分离提取和预处理方法,提出了建立统一的微塑料采样指南,开展空气中微塑料富集、采样、分离和检测标准方法研究等建议。

关键词:微塑料;采集方法;分离方法;环境污染

中图分类号:X502 文献标志码:A 文章编号:1006-2009(2020)04-0001-04

Collection and Separation of Microplastic Samples in Natural Environment

DENG Yan-hui^{1,2}, WAN Bing-zhou², Tanveer M. ADYEL², LI Dan^{2*}

(1. *Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing, Jiangsu 210036, China*; 2. *Southeast University-Monash University Joint Research Center for Future Cities, Suzhou, Jiangsu 215123, China*)

Abstract: It was reviewed in this paper about the research progress of collection and separation of microplastics samples in natural environment. The collection method, technical principle and application conditions of microplastics in water, soil and sediment, ambient air and organism as well as the separation and extraction pre-treatment methods such as density separation, screening separation and membrane filtration were introduced. It suggested on establishing a unified microplastics sampling guideline and standard methods for the enrichment, sampling, separation and determination of microplastics in the air.

Key words: Microplastics; Collection method; Separation and extraction method; Environmental pollution

从20世纪中叶至今,塑料制品因其高性能而被应用于各行各业,医疗、航空、船舶、建筑、汽车等行业已将塑料制品变为其发展不可或缺的一部分^[1]。塑料产量迅速增大,至今人类已经累计生产83亿t塑料^[2],预估到2050年塑料的年产量将达到11.24亿t。虽然塑料难以被自然界完全降解,但是在经过风化、阳光照射、海浪冲刷等一系列物理作用后,大块塑料会被分解成塑料碎片分散到环境中。微塑料体积较小,极易被生物所捕食,由于生物体内缺少降解微塑料的酶,因而会在体内聚集,对其造成伤害。微塑料对生物体的毒性一般表现为慢性,并无急性的致命影响。微塑料对于生物的危害包括物理危害和化学危害两类。物理危害是由于微塑料体积小、尖端锋利,当其在体内聚集时会对生物体造成伤害,并且引起炎症。微塑料会

对生物的消化道和肠胃产生损害,长久摄入会降低生物的摄食率。化学危害分为两种,一种是构成微塑料的高分子材料本身所具有的毒性,如聚苯乙烯和聚氯乙烯高分子;另一种是为了改善塑料特性而加入的一些具有毒性的添加剂,如邻苯二甲酸盐和聚溴二苯醚是提高塑料塑性和阻燃性能的两种常用添加剂^[3]。此外,微塑料还会抑制植物生长,降低光合速率,并且使植物产生氧化应激反应。

1972年,Carpenter等^[4]首次在大西洋中发现

收稿日期:2019-11-28;修订日期:2020-06-08

基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作与交流基金资助项目(51950410589)

作者简介:邓延慧(1966—),女,江苏南京人,高级工程师,本科,主要从事水污染防治技术研究、环境监测与危险废物鉴别等工作。

*通信作者:李旦 E-mail: lidan0712@seu.edu.cn

了粒径 2.5 mm ~ 5 mm 的塑料颗粒。2004 年, Thompson 等^[5]首次提出微塑料的概念,通常认为粒径 1 μm ~ 5 mm 的塑料颗粒和碎片为微塑料。此后,微塑料被越来越多的研究者所关注。环境中微塑料的尺寸大小、形态表征和成分鉴定是研究的重要基石,而对不同环境中的微塑料进行准确的采样和提纯则是研究成果精确可靠的保障。微塑料的尺寸范围大、分布广、环境干扰影响大,采样和分离具有一定难度。加之目前尚无标准化的采样方法,导致不同的采样方法带来不同的结果偏差,不同研究机构的数据难以相互印证。微塑料采样方法的差异不仅限制了对科学问题的阐述和解释,还制约了微塑料的研究进程。为此,今综述目前国内外自然环境中微塑料样品的采集与分离方法,并提出未来研究的发展方向。

1 微塑料的采集

1.1 海水与淡水

微塑料在水环境中分布广泛,丰度较低,需要对样品进行富集和浓缩之后再检测分析。当研究某水体中微塑料的分布情况时,通常采用大样本法,通过具有不同孔径网目的拖网采集样品。在水环境中采样时,需要考虑水体深度的影响,通常海水表面的微塑料丰度比 1 m ~ 2 m 水深处高^[6]。根据不同的采样深度选择不同的拖网,表层水样一般选择 Manta 网或 Neuston 网,中层水样选择 Bongo 网,靠近水体底部的深层水域选择底栖拖网。上述几种类型的浮游生物网均可根据环境自行配置不同规格的网衣。Manta 网和 Neuston 网均为方形开口,且配有轻而坚固的框架,以保证其可漂浮在水面之上,因而可用于表层微塑料的收集。Bongo 网是圆形开口,配有深度抑制器,可使其悬浮于水环境中,因而可用于中层水样采集。底栖拖网起重吊杆装置较重,常用于水体底部样品采集。在采样过程中,在拖网开口处使用流量计测量通过网络过滤的实时水量,以此确定水的总体积,减小误差^[7]。由于美国国家海洋和大气管理局建议使用孔径为 333 μm 的拖网,因而研究人员通常使用 330 μm 网格的拖网采集顶部水样。

拖网的优点是可以覆盖较大的采样区域,将大量体积水中的微塑料集中起来,减少了采样体积。网孔的尺寸越小,所采集的微塑料粒径就越小,而水体中悬浮的大量泥沙、藻类及其他浮游生物极易

堵塞小网孔,放大网格尺寸又可能忽略小颗粒,而小颗粒在淡水环境中的影响可能更为重要。此外,当选择不同尺寸的网格时,观察到的微塑料丰度有着较大差异。Dris 等^[8]分别使用 80 μm 的浮游生物网和 330 μm 的 Manta 网在巴黎塞纳河中采样,发现前者采集的微塑料浓度为 3 个/ m^3 ~ 108 个/ m^3 ,后者为 0.28 个/ m^3 ~ 0.47 个/ m^3 ,两种网目尺寸的拖网采样结果相差巨大。

1.2 土壤与沉积物

与水体不同,微塑料在土壤或沉积物中的分布更加具有模块性和不均匀性。如曾用过塑料薄膜的农耕区、塑料垃圾填埋区和堆积海岸等地相比于研究区域的其他地块,微塑料在土壤或沉积物中的含量更大。因此,代表性采样是土壤和沉积环境分析中最重要的步骤之一,非代表性采样将导致数据不可靠。每个采样设计必须适应各自研究的问题,特别是在处理土壤等非均匀基质时,结合微塑料等固体分析物,采样设计必须非常周密,才能得到可靠的结果,这意味着研究目标、采样区域及采样深度必须事先准确定义。根据实际情况,采样方案一般包括简单随机采样、样方采样、横断面采样和分层随机采样^[9]。如当研究海滩沉积物中微塑料含量时,通常会平行或垂直于海岸线布设多个样带,在这些样方之中随机选取数个样品合并,最终评估海岸带沉积物中微塑料的污染情况^[10]。简单随机采样的目的在于探索某个小地块内微塑料的分布;样方采样的目的在于探索大地块内微塑料的分布;横断面采样沿着线性特征(如道路、排水沟)确定污染程度,定义浓度梯度,确定区域污染程度;分层随机采样主要用来确定整个采样区域内子区域的污染程度。

土壤与沉积物的采样工具根据不同的研究目的而不同,包括不锈钢勺、不锈钢铲、箱式采样器、环刀、铁铲、取土钻等。研究微塑料的空间分布时常选用箱式采样器,研究微塑料沿海岸线带状分布表面特征时选用不锈钢勺或不锈钢铲^[11]。若目的是分析较深的地层,则可以使用岩心取样器。采样量可以任意选择,50 g ~ 4 kg 不等。沉积物的采样深度一般为表层 2 cm、3 cm、5 cm^[10],土壤的采样深度根据实际耕地深度一般为 0 cm ~ 20 cm,主要是对土壤表层 10 cm 的样品进行分析。

目前,用于沉积物中微塑料定量的采样技术缺乏一致性,导致不同研究报道的微塑料浓度难以用

来相互比较,或者需要基于假设(如沉积物密度)再进行额外计算。此类方法的不一致性主要与采样技术的敏感性,以及采样技术差异导致报告单位的多样性有关^[12]。若有足够的采样深度和沉积物密度信息,则丰度之间的转换或有可能,而目前的研究并未详细记录相关信息。

1.3 环境空气

微塑料体积小,密度相对较低,容易被风输送,并能在大气中存留很长一段时间^[13]。目前国内外对大气中微塑料的研究报道较少,采集方法主要为被动采样法。采样装置由收集柱、承接管和终端收集瓶 3 部分组成,通过顶部的收集柱收集大气中的沉降物质,包括降水、微塑料和其他悬浮物,这些物质通过承接管最后沉降到底部的收集瓶中。周倩等^[14]采用被动采样法研究了中国滨海城市大气中微塑料的类型、颗粒大小及其沉降的季节性特点。Dris 等^[8]通过被动采样法首次在巴黎城区和郊区大气沉降物中发现了微塑料颗粒的存在。

由于被动采样法是间接、被动地采集空气中的微塑料,因而实际样品密度可能被低估。如上述研究只报道了残留在采样装置中的微塑料,却不能排除观测到的微塑料来自邻近地区或被风吹入收集容器的可能性。因此,Liu 等^[15-16]采用 KB-120F 型智能中间流全悬浮颗粒物采样器(带动力装置)采集样品,主动抽吸、过滤空气中的悬浮物,并利用该装置采集了建筑物上方的空气样本,探讨了样品丰度与过滤空气采样体积的关系。

在空气采样过程中,影响微塑料浓度准确性的因素很多。被动采样难以获取微小的微塑料颗粒,且受天气影响较大,不能主动吸取空气中的悬浮微塑料颗粒。利用悬浮颗粒物采样器主动取样需要控制好滤膜孔径,孔径较小易被堵塞,而且为了保证数据的可靠性,对采样体积也有要求。

1.4 生物体

微塑料体积小,易被水生生物误食,在体内积累后会对其消化道和肠胃造成损害。生物体内微塑料的采集方法有两种,分别为浮游类采样法和大型生物采样法。前者利用垂直拖网拦截浮游生物,后续再进行生物提取和微塑料分离;后者是对生物体直接解剖,得到组织切片,主要用于贝类、鱼类、水鸟等生物^[17]。

2 微塑料的分离提取和预处理

微塑料体积小,分布广,大多和环境介质混合在一起,研究前需要将其与混合介质分离提取。由于混合介质不同,微塑料的分离技术也各不相同。

2.1 密度分离

密度分离利用微塑料颗粒和环境杂质的密度差进行分离,是目前研究中最常用的方法。微塑料密度较小,易漂浮在液体表面,而环境介质易沉淀在溶液底部,由此达到分离的目的^[18]。一般工业生产的微塑料如聚乙烯、聚丙烯等密度均 $< 1 \text{ g/cm}^3$,极易漂浮在水体表面,在对表层水体中的微塑料取样时可以直接采用拖网法。水体沉积物或土壤中的微塑料需要在实验室进行密度分离,一般步骤为先加入浮选液搅拌振荡,再用离心机将微塑料离心分离,静置后分离上层清液。由于环境中还存在如聚苯乙烯、聚氯乙烯等密度 $> 1 \text{ g/cm}^3$ 的微塑料,因而分离所用的浮选液密度应较大,能使泥沙等杂质沉淀至底部,而微塑料和其他密度较小的物质漂浮在表面。NaCl 因价格低廉、无毒有效而成为实验室主要选取的浮选剂,其他浮选剂如 NaI 价格昂贵,ZnCl₂ 对环境有危害,仅在少数实验研究中采用。

2.2 筛选分离和滤膜过滤

当研究水环境中的微塑料时,通常用拖网法对大面积的海水或淡水采样,使样品更具代表性,采样结束后用纯水冲洗拖网,使微塑料从拖网上脱离。将微塑料颗粒从液相中分离的方法有筛子筛选和滤膜过滤两种。筛子筛选一般用于分离拖网上微塑料颗粒的冲洗液,冲洗液数量大,不宜用滤纸分离,可借助水的自身重力将微塑料直接过滤到不同孔径的筛网上,以达到快速分离的目的。筛网可以过滤数量庞大的清洗液,将筛网依次叠加放置,可以对微塑料进行一次大致的粒径分选^[18]。该方法还可以用于分离土壤中的微塑料,对于土壤样品可先用孔径 5 mm 的筛子初筛,再将其通过不同孔径的筛网,达到筛分微塑料粒径的目的^[19]。对于密度分离法分离出的含有微塑料的上层清液多采用滤膜过滤,滤膜孔径通常为 $1 \mu\text{m}$ 。滤膜材质对过滤的截留方式和效率有较大影响,目前实验室多选用醋酸纤维滤膜、硝酸纤维滤膜^[20]、玻璃纤维滤膜等水系滤膜,其相对于筛网而言孔径更小,有利于对粒径更小的微粒观察计数。

2.3 预处理

当微塑料被提取出来后,需要对其进行消解。

消解是为了去除后期对微塑料鉴别有干扰的有机质,从而提高研究的准确性。目前实验室消解样品主要采取酶消解和化学消解两种方法。酶消解一般用于消解生物组织中的微塑料,主要使用脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶等消解附着在微塑料表面的有机质^[21]。化学消解一般使用30%的H₂O₂溶液,其价格低廉,成分简单,对微塑料颗粒影响小,并能有效去除有机质。王志超等^[22]研究了7种不同的消解方法,其中在室温条件下经过30%的H₂O₂溶液消解后的微塑料减少了2%~5%,对于微塑料表面形态和内部结构的破坏轻微,不会对后续识别产生影响,而其他消解方法则会在微塑料表面产生裂痕,得出结论30%的H₂O₂溶液对微塑料的破坏性最小。然而,H₂O₂溶液不适用于大批量处理含微塑料的冲洗液。Tagg等^[23-24]提出使用芬顿试剂处理来自海洋的微塑料,该试剂可以在很短的时间内消解完有机质,并且对微塑料没有损坏。此外,也有学者提出使用酸或碱来消解,而使用此类方法需要注意,因为有些种类微塑料对pH值较为敏感,如聚苯乙烯和尼龙在低pH值的环境中会被破坏^[25]。

2.4 目检挑选

微塑料经过上述方法提纯分离和预处理后,可以去除大部分杂质,后续可通过目检法对分离出来的颗粒进一步挑选,将一部分自然纤维和细小颗粒分离。由于立体显微镜的放大倍数相对较低,尺寸有限,导致微塑料的视觉识别容易产生偏差。据估计,视觉识别的误差高达70%,并且误差会随着颗粒尺寸的减小而加大。为了更好地区别微塑料和其他颗粒,研究者会选择使用荧光染料染色,在荧光显微镜下镜检。如尼罗红溶液会对微塑料染色,在荧光显微镜下发出绿色荧光^[26];孟加拉玫瑰红溶液会对天然有机物染色,在荧光显微镜下呈粉红色^[27]。

3 展望

虽然目前对于自然环境中微塑料样品采集与分离方法的研究已较为成熟,但仍有一些问题有待解决:一是建立统一的微塑料采样指南,特别是对于土壤与沉积物介质中的微塑料,由于采样方法不一致,导致不同文献的研究成果难以相互比较;二是空气中也漂浮着微塑料,其与浮尘、碎屑混杂在一起,对人体健康具有潜在危害,有必要针对空气

中微塑料的富集、采样、分离和检测标准方法开展更深层次的研究。

[参考文献]

- [1] 朱永茂,杨小云,王文浩,等. 2017—2018年世界塑料工业进展(Ⅲ)[J]. 塑料工业,2019,47(5):1-13.
- [2] HE K H, TAN Q Y, ZHENG L X, et al. Adapting to new policy environment-past pattern and future trend in us-sino waste plastic trade flow[J]. International Journal of Sustainable Development and World Ecology, 2018, 25: 703-712.
- [3] GREGORY M R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2009, 364(1526): 2013-2025.
- [4] CARPENTER E J, SMITH K L. Plastics on the Sargasso sea surface[J]. Science (New York, N. Y.), 1972, 175(4027): 1240-1241.
- [5] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304(5672): 838.
- [6] 王俊豪,梁荣宁,秦伟. 海洋微塑料检测技术研究进展[J]. 海洋通报, 2019, 38(6): 601-612.
- [7] FREE C M, JENSEN O P, MASON S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake[J]. Mar. Pollut. Bull., 2014, 85(1): 156-163.
- [8] 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.
- [9] MOLLER J N, LODER M G J, LAFORSCH C. Finding microplastics in soils: A review of analytical methods[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(4): 2078-2090.
- [10] 汤庆峰,李琴梅,魏晓晓,等. 环境样品中微塑料分析技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2019(8): 1009-1019.
- [11] 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.
- [12] VAN CAUWENBERGHE L, DEVRIESE L, GALGANI F, et al. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects [J]. Marine Environmental Research, 2015, 111: 5-17.
- [13] DRIS R, GASPERI J, SAAD M, et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment? [J]. Mar. Pollut. Bull., 2016, 104(1/2): 290-293.
- [14] 周倩,田崇国,骆永明. 滨海城市大气环境中发现多种微塑料及其沉降通量差异[J]. 科学通报, 2017, 62(33): 3902-3909.
- [15] LIU K, XIAO H, WANG T, et al. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai [J]. Science of the Total Environment, 2019, 675: 462-471.

(下转第9页)