

环境中包装材料微塑料的检测及其研究进展

王强强^{1,2}, 宁保安², 梁俊¹

(1.天津科技大学, 天津 300222;

2.军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津 300050)

摘要: **目的** 近年来, 包装材料在生产和降解过程中广泛存在微塑料及相关污染物对环境和生物机体造成不良影响等问题, 其对微塑料的检测以及毒理学研究至关重要。为了给后续研究提供参考方法, 对微塑料的一些常规检测方法进行综述分析。**方法** 对现有的微塑料的检测方法, 如红外光谱、拉曼光谱、热解-气相色谱/质谱法、凝胶渗透色谱 (GPC) 结合荧光检测、高光谱成像、电镜成像等进行阐述, 并且对检测现状进行总结。**结论** 微塑料的检测方法已呈现从单一化到多样化的发展趋势, 但是检测方法的简便性、快捷性有待进一步提高。对后期包装材料中微塑料及相关有毒有害物质的监测和检测技术研发提供了参考。

关键词: 微塑料; 检测; 研究进展

中图分类号: TB807; TB482 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)13-0116-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.017

Progress in the Detection and Research of Microplastics in Packaging Materials in the Environment

WANG Qiang-qiang^{1,2}, NING Bao-an², LIANG Jun¹

(1.Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2.Institute of Environmental & Operational Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Academy of Military Science, Tianjin 300050, China)

ABSTRACT: In recent years, the widespread adverse influence of microplastics and related pollutants on the environment and biological organisms in the production and degradation of packaging materials is critical for the detection of microplastics and toxicology research. In order to provide reference methods for subsequent researches, the work aims to review and analyze some routine detection methods of microplastics. The present detection methods for microplastics, such as infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, gel permeation chromatography (GPC) combined with fluorescence detection, hyperspectral imaging, electron microscopy imaging, etc., were described, and the present situation of detection was summarized. The detection methods for microplastics have shown a development trend from simplification to diversification, but the simplicity and rapidity of detection methods need to be further improved. The proposed methods provide a reference for the research and development of monitoring and detection technology of microplastics and related toxic and harmful substances in packaging materials in later stage.

KEY WORDS: microplastics; detection; research progress

收稿日期: 2019-02-28

基金项目: 重大科学仪器设备开发专项 (2017YFF0108403); 天津市自然科学基金重点课题 (17JCZDJC34500)

作者简介: 王强强 (1995—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻食品包装材料的安全控制与评价。

通信作者: 梁俊 (1978—), 男, 博士, 天津科技大学教授, 主要研究方向为储运质量安全评价与控制。

随着人们生活和审美水平的不断提高,商品包装的美观性越来越受到广大消费者的关注,包装材料的质地直接影响着包装产品的售卖价格,塑料及其相关材料因其良好的可塑性、易生产性、廉价性,受到了厂商的青睐,被广泛应用到了各种产品的包装中。由于合成塑料生产的不断增加和塑料废物管理不善,因此人类向水环境中倾倒的塑料量急剧增加。塑料经过光照、微生物以及其他作用后,形成了尺寸小于 5 mm 的塑料颗粒,即微塑料^[1],因其尺度较小、比表面积大,成为了其他污染物的良好载体,作为一种新型污染物,已成为公众和政府部门关注的重大问题。

微塑料主要存在于海水和淡水环境中,甚至一些药物和个人护理产品(PPCPs)中也发现了微塑料^[2-3]。因其更大的比表面积可以吸附大量有机污染物^[4],包括多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)^[5]和二氯二苯三氯乙烷(DDTs)^[6],导致微塑料具备持久性、生物蓄积性和毒性,从而会对健康产生一定的影响,特别是能引起一系列生物效应,如能量代谢紊乱,氧化平衡、抗氧化能力受影响,DNA、免疫学、神经学和组织学损伤等,因此,人们对微塑料和生物体之间相互作用的关注正在上升。研究表明,吸附在聚乙烯(PE)微塑料上的化学污染物,通过摄食行为对鱼类具有生物蓄积和毒性,有机污染物和化学添加剂可以通过微塑料转移到沙蚕的肠道组织中,导致与健康 and 生物多样性相关的生态生理功能被破坏。微塑料被海洋生物误食,再被人类食用,最终通过食物链,对海洋生物甚至人类造成威胁^[7]。同时有研究指出,微塑料可以通过缠绕海洋生物和被海洋生物摄入等机制对人类和生物体造成一些物理损伤,如中华绒螯虾肝脏^[8]、海洋藻类小球藻等^[9]。更有研究表明,聚苯乙烯微粒可以在鱼的胃中积累^[10],并可通过血液循环易位^[11],还可以进入人胃腺癌细胞的细胞质中,从而改变细胞的生存活力以及基因表达。聚苯乙烯微球可以诱导小鼠肠道菌群失调和肝脂代谢紊乱^[12-13];壳聚糖纳米颗粒可以影响斑马鱼胚胎发育、代谢,造成肠道损伤等^[14-16]。因微塑料的毒害作用,实现对微塑料的检测显得尤为重要,目前主要的检测方法包括凝胶渗透色谱-荧光法、基于高光谱成像技术和化学计量学、微拉曼光谱法、传统活性污泥工艺和先进的 MBR 技术、近红外光谱法以及热解-气相色谱/质谱法和液相色谱法等。为了实现更加精准的检测,不同尺度的微塑料检测方法各异,如 FTIR 红外光谱、拉曼光谱法、高光谱成像法一般用于微米级微塑料及塑料碎片,热解-气相色谱/质谱法及凝胶渗透色谱法可以用于鉴定塑料降解产物,而电镜方法是检测塑料纳米颗粒最直观的方法。

1 检测方法

1.1 FTIR 红外光谱

傅里叶变换红外光谱是最常用的微塑料识别技术之一^[17-18],在测试过程中,对微塑性试样进行激振,通过激振可以检测结构的特定振动,所产生的特征光谱具有指纹范围,可以识别材料的性质(即塑料和非塑料),将得到的光谱与已知的参考光谱进行比较,可得到聚合物的识别结果。2012 年, Harrison J P 等人^[19]建立了真空过滤样品中微塑料的红外光谱分析的优化方法,通过研究典型材料 PE,获得均匀的塑料光谱数据,对研究微塑料成像具有重要意义。红外光谱技术是一种具有稳定聚合物数据库的无损检测技术,它有 3 种不同的工作模式,即透射^[20]、反射^[21]和衰减全反射率(ATR)模式^[22]。较大的塑料样品(如粒径大于 500 μm)可以用 ATR-FTIR 分析。对于小颗粒,微傅里叶光谱是同时显示、绘制和收集光谱的好工具。对于厚样品,也可以采用反射模式进行分析。同时,由于折射误差,形状不规则的微塑料会产生不可解释的光谱,因此只有一定厚度、形状规则的透明微塑料才能进行分析,否则光散射引起的反射误差会干扰/歪曲信号。这些缺点是无法避免的,此外微傅里叶光谱法需要花费大量的时间和精力来寻找适合分析工作的微塑料颗粒^[1]。为了解决这个问题, Fabio Corradini 等探索了在近红外范围(350~2500 nm),使用便携式光谱辐射计快速评估土壤中微塑性浓度而不需要提取的可能性,他们通过制备 4 种人工污染土壤样品,使用贝叶斯方法在仪器记录的 2150 个波长的反射率上对微塑料的浓度进行回归计算。该方法重复性好,表明近红外技术适用于识别和量化土壤中的 LDPE, PET, PVC 微塑料,并且其准确度达到 10 g/kg。检测限约为 15 g/kg,与其他方法不同的是,该方法避免了提取步骤,可以直接量化样品中塑料的含量,因此速度更快^[23]。Mintenig S M 等使用红外光谱成像法在原水和饮用水中发现了尺寸在 50~150 μm 的微塑料,这些微塑料包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺等,经过分析得出这些微塑料可能来源于饮用水在净化和运输过程中使用了塑料包装材料^[24]。傅里叶红外光谱的优势主要集中在灵敏度高、对样品不会造成损伤及特定模式下无需制样,但是其缺陷在于对检测目标物的尺寸大小具有一定限制及应用起来很烦琐,一般用于检测小量目标物。

1.2 拉曼光谱

拉曼光谱是一种散射光谱,它的原理基于拉曼散射效应,通过分析散射光谱来得到分子振动信息,因此可以作为一种研究粒子的分析方法。微拉曼方法是非常小的微塑料(< 20 μm)无损检测的首选方法。

微拉曼显微镜与拉曼光谱成像技术相结合,理论上可以对空间分辨率小于1 mm的整个滤波器进行光谱分析^[25]。然而,由于拉曼光谱是基于激光对荧光样品进行激发的方法,生物残留物等污染物会对光谱产生干扰,引起光谱失真,从而难以产生可解释的光谱^[26],同时由于测量时间长等缺点,它的应用还远远没有普及。Catarina F. Araujo 等人提出通过使用更好的检测器和频谱处理来提高信号质量。自动化粒子选择技术可以应用于拉曼映射,使得快速检测塑料颗粒的操作时间最短,通过简化粒子预选和粒子检测软件,以及最近的微塑料荧光标记,在不影响代表性的情况下,使要收集的数据点数量大大减少^[27],以及通过使用综合数据库^[26-27]来匹配光谱等方法,很好地克服了拉曼检测的这些问题。Darena Schymanski 等人从22个不同的可回收和一次性塑料瓶中测试了水的微塑料含量,成功地应用微拉曼光谱技术检测和分析了矿泉水中非常小的微塑性颗粒(<50 nm),研究结果表明,塑料包装也会经过迁移、降解等作用释放出微塑料。因为许多食品都是用塑料包装的,令人倍感担忧的是释放的微塑料颗粒可以直接被消费者摄入^[28]。Robin Lenz 等利用拉曼光谱技术对海洋微塑性物的视觉识别进行了评价,测试了拉曼光谱对微塑料识别的适用性^[29]。Frère L 等提出了一种半自动化的拉曼微光谱方法,该研究结合静态图像分析,允许以一种时间有效的方式筛选大量微塑料,而且机器操作员的干预最少,该方法对塑料的鉴别率为75%,且随粒度的增大而显著降低^[30]。

1.3 热解-气相色谱/质谱法

热解-气相色谱/质谱法等热分析方法是进行微塑性分析的方法之一。GC-MS 方法通常与热分析技术一起使用,热分析技术通过分析微塑料热降解产物的质谱来识别微塑料^[31-32],通过将收集到的数据与参考数据进行比较,得到样本的特征和浓度等信息。然而,这些技术对塑料的尺寸有限制,小于500 nm的样品很难处理。因为细小的样品无法放入管中,此外,该方法不适用于杂质浓度较高的混合物^[33]。Duemichen E 等人应用自动热萃取-解吸气相色谱-质谱联用技术(TED-GC-MS),通过2个主要参数(吹扫气体流量和加热速率)的变化,优化了萃取工艺,对聚乙烯分解产物进行测定,检测出了质量高达434 Da(1 Da=1 g/mol)的化合物。结果表明,自动热萃取-解吸气相色谱-质谱联用技术是一种新型的柔性多功能聚合物综合分析方法。对于最重要的微塑性前驱体,用TED-GC-MS校准曲线显示出良好的线性,即使是复杂的基体材料(悬浮微粒)也可以成功地进行分析^[34]。同时在TED-GC-MS污染的情况下,降解(老化)状态不会影响颗粒检测,使得该方法非常适合于环境样品的快速分析^[35]。Colleen A. Peters^[36]等探讨了

热解-气相色谱/质谱法对从墨西哥湾海鱼胃中提取的微塑料进行聚合物鉴定的适用性,对聚氯乙烯及其热解产物进行了分析,其色谱图见图1。通过将色谱结果与NIST聚合物文库和参考文本聚合物文库(包括163个标准聚合物样品)进行了比较,确定了PVC、PET、硅酮、环氧树脂和尼龙5个聚合物类。该研究证实了热解-气相色谱/质谱法是一种适用于微塑料聚合物识别的分析工具,其也是在鱼类摄入研究中最先利用pyr-GC/MS进行聚合物识别的研究之一。Jens H. Dekiff^[37]等研究了海滩沉积物中小势微塑料(SPM)(<1 mm)的空间分布,同时也用目镜和部分热解吸热解气相色谱/质谱法进行分析,检测了它们与可见塑料碎片(VPD)(>1 mm)的相关性,用这种方法可以分析的最小粒径估计是100 μm。Marie-Theres Nuelle^[38]等采用两步法从沉积物中提取微塑料,首先对样品经过硫化处理,其次经过浮选步骤对微塑料进行回收,最终采用热解气相色谱/质谱联用技术,对聚丙烯、聚氯乙烯和PET3种微塑料进行了鉴定。该方法环保、材料成本低、设备容易获得,可以有效监测沉积物中的微塑料。

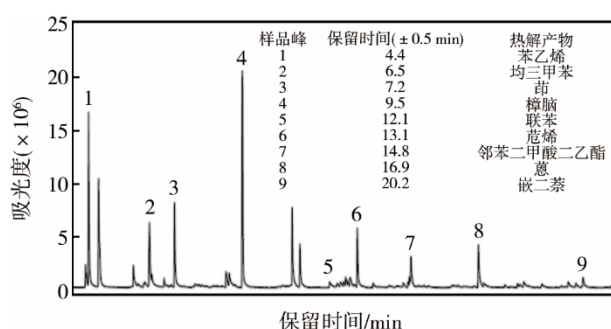


图1 聚氯乙烯颗粒与热解产物的总色谱
Fig.1 Total chromatogram of PVC particle with pyrolytic products

1.4 基于凝胶渗透色谱(GPC)结合荧光检测

凝胶渗透色谱(GPC)被用于小分子物质的分离和鉴定,以及分析化学性质相同分子体积不同的高分子同系物。其优点主要是组分分离时间短,可以预测洗脱时间和连续进样,凝胶色谱的分离过程不依靠分子间作用力。凝胶渗透色谱法常用于检测环境内分泌干扰物以及食品中的农药残留^[39-40]。Tarita Biver 等提出了一种基于凝胶渗透色谱(GPC)结合荧光检测的方法,对海洋岸线沉积物中最常见的微塑料聚苯乙烯(PS)进行准确测定,对部分降解聚烯烃(LDPEox)进行半定量选择性测定。通过在260/280 nm或370/420 nm激发/发射波长下操作检测器,可以在GPC分离时将PS与LDPEox区分开来^[41]。刘程程^[42]通过采用原子转移自由基聚合方法合成了PS-b-P4VP薄膜,并用凝胶渗透色谱仪测试了合成薄膜的

相对分子质量，得到了相应的 GPC 曲线（见图 2），通过联合其他表征手段如 FEIR 及在 27 min 左右的出峰时间，确认合成的产物为二嵌段共聚物。尽管如此，凝胶渗透色谱技术还没有广泛用于微塑料的研究，需要结合其他技术以实现更加精准、快速的检测。

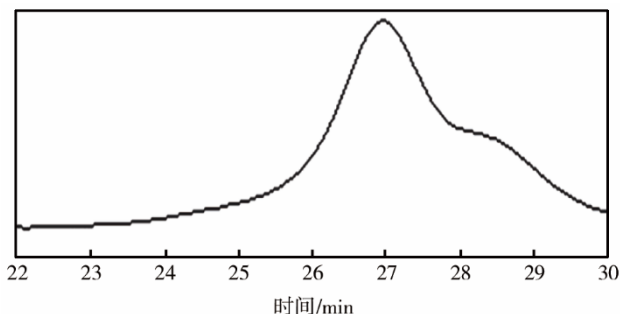


图 2 嵌段共聚物 PS-b-P4VP 的 GPC 曲线
Fig.2 GPC curve of block copolymer PS-b-P4vp

1.5 高光谱成像

高光谱成像技术已成为一种简单、快速的海水多磷酸粘多糖表征方法。高光谱图像分辨率低，包含多个光谱波段，会导致数据冗余，导致发生休斯现象。Shan 等利用支持向量机（SVM）算法从高光谱图像中识别微粒，该算法对非线性和高维数据具有良好的分析性能，且对休斯效应不敏感。结果表明，高光谱成像技术结合支持向量机方法对 MPs 检测，具有较高的鉴别率^[43]。同时，Silvia Serranti 等提出了一种基于高光谱成像的海洋微塑料垃圾分析方法，采用表面拖网法收集来自世界若干地区的浮游生物样本。从单个高光谱图像中检索到每个样品中塑料颗粒整体的丰度、尺寸、形状和聚合物类型的可靠信息。该方法可以同步检测塑料碎片，并且可以验证小碎片的碎料性质。结果表明，高光谱成像是一种快速、无创、无损、可靠的微塑料废弃物表征技术，为提高塑料污染监测开辟了一条有前景的途径^[44]。

1.6 电镜成像

利用扫描电镜（SEM）对塑料微粒进行识别，提供了极为清晰的塑料微粒图像，放大倍数极高，便于对塑料微粒与有机微粒进行鉴别^[45]，但也有一定的局限性。当与 EDS（EDS 能谱）耦合时，可获得塑料颗粒的元素组成，从而从无机颗粒中识别出碳优势塑料^[46-47]。能谱分析比较昂贵，样品制备步骤烦琐，而且需要花费大量的时间对所有样品进行充分的筛选，在给定的时间范围内无法准确分析粒子数量。在 SEM 分析中颗粒的颜色不能识别，该技术仅用于特定条件下的塑料颗粒检测^[46]。这些限制可能导致测定的微塑料丰度不准确^[47]。近年来，利用半导体能谱仪结合光学显微镜分析了海洋拖网和鱼内脏中回收的微塑料，以测定其大小、形态和化学成分^[48]。从能谱

光学图像显示，塑料粒子范围从 70~600 nm，氯化塑料、PVC 等由于其独特的基本特征（包括氯）很容易被识别，但是矿物物种通过光学显微镜可能会被错误地认定为微塑料^[48]，这也是此方法不能被广泛推广的因素之一。另一方面，Wang 等通过光学显微镜和扫描电镜测定的颗粒形态表明，鱼摄入的颗粒既含有较大塑料片的降解碎片，也含有人造微塑料^[48]。

2 研究现状

虽然对地球环境中的微塑料越来越了解，但对于微塑料污染及其对环境的影响的认识还存在很大的差距^[49-50]。采用 TED-GC-MS 或 SEM 等方法快速识别样品中的塑料，不直接提供颗粒大小和数量的信息，然而，这有助于人类评估塑料颗粒对所研究生态系统的污染，从而加快后续研究进程。目前，国内外学者对于微塑料的研究主要针对水体^[51-53]、沉积物^[54]、生物体^[55]等不同环境介质中微塑料的数量和分布情况，从而正确评估微塑料对环境的影响。

使用单一鉴定方法可研究的样品数量少，测量时间长，且样品中有机基质污染频繁，这些都是应用这些方法快速评价环境污染物阶段的显著缺陷。为了建立可靠、标准化的检测方法，需要考虑几种并行检测方法的结合。当需要评估降解状态或颗粒数量时，应采用光学方法；当需要快速搜索样本中的污染物时，可以采用提取的方法。每种方法及不同鉴定方法的结合都具有各自的优势及局限性。

3 结语

不同尺度的微塑料检测方法各异，如微米级塑料及塑料碎片可用 FTIR 红外光谱、高光谱成像、拉曼光谱法等，塑料降解产物可用热解气相色谱/质谱法及凝胶渗透色谱法确定，塑料纳米颗粒可用电镜成像进行鉴别。然而，SEM 等方法只能简单鉴别颗粒大小及形态等，在确定颗粒结构时具有显著缺陷。FTIR 红外光谱法、热解气相色谱/质谱法等由于检测目标物的尺寸限制，只能用于部分检测，以后如果不考虑几种检测方法并行，可能会被逐渐淘汰。拉曼光谱法检测时易受生物残留物干扰，检测不稳定。目前，高光谱成像法前景较好，该方法具有快速、无创、无损及检测结果可靠的优点，在单一方法检测中具有显著优势。

包装材料中的微塑料对人体及环境具有显著危害，亟待建立一种标准化的分析方法和检测技术，同时弥补在分析方法、毒性研究、监测数据等方面的差距，以评估这一新出现的污染物，为后续管理研究提供基础信息，从而为人体安全提供保障。此外，还应

该加强宣传、引导公众,从而在源头上减少塑料的使用和排放,如改变生产商和消费者的行为,尽快形成绿色生活方式。

参考文献:

- [1] LI Jing-yi, LIU Hui-hui, CHEN J P. Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection[J]. *Water Research*, 2017, 137: 362—374.
- [2] WANG Jun, CHEN Bao-liang. Adsorption and Co-adsorption of Organic Pollutants and a Heavy Metal by Graphene Oxide and Reduced Graphene Materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 379—388.
- [3] WU Chen-xi, ZHANG Kai, HUANG Xiao-long, et al. Sorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products to Polyethylene Debris[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016: 1—8.
- [4] ENGLER, RICHARD E. The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12302—12315.
- [5] VELZEBOER I, KWADIJK C J A F, KOELMANS A A. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4869—4876.
- [6] RIOS L M, JONES P R, MOORE C, et al. Quantitation of Persistent Organic Pollutants Adsorbed on Plastic Debris from the Northern Pacific Gyre's "Eastern Garbage Patch"[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(12): 2226.
- [7] XU Bai-le, LIU Fei, BROOKES P C, et al. The Sorption Kinetics and Isotherms of Sulfamethoxazole with Polyethylene Microplastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 131: 191—196.
- [8] YU Ping, LIU Zhi-quan, WU Dong-lei, et al. Accumulation of Polystyrene Microplastics in Juvenile Eriocher Sinensis and Oxidative Stress Effects in the Liver[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 200: 28—36.
- [9] VIGNESH T, ISWARYA V, ABRAHAM J P, et al. Influence of Differently Functionalized Polystyrene Microplastics on the Toxic Effects of P25 TiO₂ NPs towards Marine Algae *Chlorella* sp[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019(207): 208—216.
- [10] CARPENTER E J, ANDERSON S J, HARVEY G R, et al. Polystyrene Spherules in Coastal Waters[J]. *Science*, 1972, 178(4062): 749—750.
- [11] CHEN Jian-min, TAN Ming-guang, NEMMAR A, et al. Quantification of Extrapulmonary Translocation of Intratracheal-instilled Particles in Vivo in Rats: Effect of Lipopolysaccharide[J]. *Toxicology*, 2006, 222(3): 195—201.
- [12] MAURIZIO F, GIUSEPPINA L, MARGHERITA T, et al. Polystyrene Nanoparticles Internalization in Human Gastric Adenocarcinoma Cells[J]. *Toxicology in Vitro*, 2016, 31: 126—136.
- [13] LIANG Lu, WAN Zhi-qin, LUO Ting, et al. Polystyrene Microplastics induce Gut Microbiota Dysbiosis and Hepatic Lipid Metabolism Disorder in Mice[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 631/632: 449—458.
- [14] WANG Yan-bo, ZHOU Jin-ru, LIU Lin, et al. Characterization and Toxicology Evaluation of Chitosan Nanoparticles on the Embryonic Development of Zebrafish, *Danio Rerio*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 141: 204—210.
- [15] WAN Zhi-qin, WANG Cai-yun, ZHOU Jia-jie, et al. Effects of Polystyrene Microplastics on the Composition of the Microbiome and Metabolism in Larval Zebrafish[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 646—658.
- [16] LEI Li-li, WU Si-yu, LU Shi-bo, et al. Microplastic Particles Cause Intestinal Damage and Other Adverse Effects In Zebrafish *Danio Rerio* and Nematode *Caenorhabditis Elegans*[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 619/620: 1—8.
- [17] BESSELING E, FOEKEMA E M, VAN FRANKEKER J A, et al. Microplastic in a Macro Filter Feeder: Humpback Whale Megaptera Novaeangliae[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 95(1): 248—252.
- [18] ZHAO S Y, DANLEY M, WARD J E, et al. An Approach for Extraction, Characterization and Quantitation of Microplastic in Natural Marine Snow Using Raman Microscopy[J]. *Analytical Methods*, 2016: 10.1039. C6AY02302A.
- [19] HARRISON J P, OJEDA J J, ROMERO-GONZLEZ 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.
- [20] UGOLINI A, UNGHERESE G, CIOFINI M, et al. Microplastic Debris in Sandhoppers[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2013, 129(3): 19—22.
- [21] NG K L, OBBARD J P. Prevalence of Microplastics in Singapore, s Coastal Marine Environment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(7): 761—767.
- [22] SONG Y K, HONG S H, JANG M, et al. A Comparison of Microscopic and Spectroscopic Identification Methods for Analysis of Microplastics in Environmental Samples[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 93(1/2): 202—209.
- [23] FABIO C, HARM B, ESPERANZA H L, et al. Predicting Soil Microplastic Concentration Using Vis-NIR Spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 922—932.
- [24] 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*, 648: 631—635.

- [25] IMHOF H K, LAFORSCH C, WIESHEU A C, et al. Pigments and Plastic in Limnetic Ecosystems: A Qualitative and Quantitative Study on Microparticles of Different Size Classes[J]. *Water Research*, 2016, 98: 64—74.
- [26] ARAUJO C F, NOLASCO M M, RIBEIRO A M P, et al. Identification of Microplastics Using Raman Spectroscopy: Latest Developments and Future Prospects[J]. *Water Research*, 2018(142): 426—440.
- [27] PHILIPP M A, ELISABETH E, THOMAS B, et al. Raman Microspectroscopy as a Tool for Microplastic Particle Analysis[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018(109): 214—226.
- [28] SCHYMANSKI D, GOLDBECK C, HUMPF H U, et al. Analysis of Microplastics in Water by Micro-Raman Spectroscopy: Release of Plastic Particles from Different Packaging into Mineral Water[J]. *Water Research*, 2017, 129: 154—162.
- [29] LENA R, ENDERS K, STEDMON C, 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.
- [30] FRÈRE L, PAUL-PONT I, MOREAU J, et al. A Semi-automated Raman Micro-spectroscopy Method for Morphological and Chemical Characterizations of Microplastic Litter[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1/2): 461—468.
- [31] ERIK Dümichen, 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.
- [32] 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.
- [33] IVLEVA N P, WIESHEU A C, NIESSNER R. Microplastic in Aquatic Ecosystems[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56 (7): 1720—1739.
- [34] 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.
- [35] ELERT A M, 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.
- [36] COLLEEN A P, ERIK H, ELIZABETH C M, et al. Pyro-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.
- [37] DEKIFF J H, REMY D, JÖRG KLASMEIER, et al. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in Sediments from Norderney[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186(96): 248—256.
- [38] 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.
- [39] ZHU Bing-qi, XU Xiao-ying, LUO Jin-wen, et al. Simultaneous Determination of 131 Pesticides in Tea by on-line GPC-GC-MS/MS Using Graphitized Multi-walled Carbon Nanotubes as Dispersive Solid Phase Extraction Sorbent[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 202—208.
- [40] KAMAL K, NAZIRA S, GASSAN S, et al. Formation study of Bisphenol A resole by HPLC, GPC and Curing Kinetics by DSC[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S1225—S1232.
- [41] BIVER T, BIANCHI S, CAROSI M R, et al. Selective Determination of Poly(styrene) and Polyolefin Microplastics in Sandy Beach Sediments by Gel Permeation Chromatography Coupled with Fluorescence Detection[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136: 269—275.
- [42] 刘程程. 嵌段共聚物 PS-b-P4VP 薄膜的微相结构研究[J]. *生物化工*, 2017, 3(5): 63—66.
- LIU Cheng-cheng. Microphase Structure of Block Copolymer PS-b-P4VP Film [J]. *Biochemical Engineering*, 2017, 3(5): 63—66.
- [43] SHAN Jia-jia, ZHAO Jun-bo, ZHANG Yi-tuo, et al. Simple and Rapid Detection of Microplastics in Seawater Using Hyperspectral Imaging Technology[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1050: 161—168.
- [44] SERRANTI S, PALMIERI R, BONIFAZI G, et al. Characterization of Microplastic Litter from Oceans by an Innovative Approach Based on Hyperspectral Imaging[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 117—125.
- [45] COOPER D A, CORCORAN P L. Effects of Mechanical and Chemical Processes on the Degradation of Plastic Beach Debris on the Island of Kauai, Hawaii[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(5): 650—654.
- [46] SHIM W J, HONG S H, EO S. Identification Methods in Microplastic Analysis: a Review[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9): 1384—1391.
- [47] DEHGhani S, MOORE F, AKHBARIZADEH R. Microplastic Pollution in Deposited Urban Dust, Tehran Metropolis, Iran[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(8): 1—12.
- [48] WANG Z M, WAGNER J, GHOSAL S, et al. SEM/EDS and Optical Microscopy Analyses of Microplastics in Ocean Trawl and Fish Guts[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603/604: 616—626.
- [49] HORTON A A, WALTON A, SPURGEON D J, et al.

- Microplastics in Freshwater and Terrestrial Environments: Evaluating the Current Understanding to Identify the Knowledge Gaps and Future Research Priorities[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 127—141.
- [50] CHAE Y, AN Y J. Current Research Trends on Plastic Pollution and Ecological Impacts on the Soil Ecosystem: a Review[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 387—395.
- [51] SADRI S S, THOMPSON R C. On the Quantity and Composition of Floating Plastic Debris Entering and Leaving the Tamar Estuary, Southwest England[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1): 55—60.
- [52] ZHAO Shi-ye, ZHU Li-xin, WANG Teng, 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.
- [53] 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.
- [54] QIU Qiong-xuan, PENG Jin-ping, YU Xu-biao, et al. Occurrence of Microplastics in the Coastal Marine Environment: First Observation on Sediment of China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98: 274—280.
- [55] LI Jia-na, YANG Dong-qi, LI Lan, et al. Microplastics in Commercial Bivalves from China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207: 190—195.