



## 海洋生物微塑料检测方法及污染现状研究进展

李娟, 季超, 张芹, 汪星宇, 伍志强, 解玉鑫, 李嘉晴, 张皓森, 臧桐宇, 郑文杰

### 引用本文:

李娟,季超,张芹,汪星宇,伍志强,解玉鑫,李嘉晴,张皓森,臧桐宇,郑文杰. 海洋生物微塑料检测方法及污染现状研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1242-1252.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0519>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 土壤微塑料污染研究进展与展望

徐湘博, 孙明星, 张林秀, 薛颖昊, 李畅, 马劭越

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 1-9 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0024>

#### 土壤微塑料与重金属、持久性有机污染物和抗生素作用影响因素综述

万红友, 王俊凯, 张伟

农业资源与环境学报. 2022, 39(4): 643-650 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0123>

#### 聚乳酸生物降解地膜对土壤温度及棉花产量的影响

张妮, 李琦, 侯振安, 冶军

农业资源与环境学报. 2016, 33(2): 114-119 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0200>

#### 内生菌-植物联合修复污染土壤研究进展

张玮川, 李剑, 王志宇, 杨航, 刘庆辉, 李艳, 严文浩

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 355-364 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0300>

#### 2010—2015年中国地级市地膜使用量的时空动态变化特征

王彦智, 冯兆忠

农业资源与环境学报. 2022, 39(1): 36-45 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0170>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李娟, 季超, 张芹, 等. 海洋生物微塑料检测方法 & 污染现状研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1242-1252.

LI J, JI C, ZHANG Q, et al. Research progress on detection methods and pollution status of microplastics in marine organisms[J]. *Journal of*

*Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(6): 1242-1252.



开放科学 OSID

## 海洋生物微塑料检测方法 & 污染现状研究进展

李娟<sup>1</sup>, 季超<sup>2</sup>, 张芹<sup>1</sup>, 汪星宇<sup>1</sup>, 伍志强<sup>1</sup>, 解玉鑫<sup>1</sup>, 李嘉晴<sup>1</sup>, 张皓森<sup>1</sup>, 臧桐宇<sup>1</sup>, 郑文杰<sup>1\*</sup>

(1. 天津师范大学生命科学学院, 天津 300387; 2. 云南农业大学云南生物资源保护与利用国家重点实验室, 昆明 650201)

**摘要:** 海洋微塑料污染问题是全球研究热点, 现有研究表明微塑料在海洋环境中无处不在, 对海洋生态的威胁逐渐加重, 伴随着海洋食品的兴起, 人们也越来越重视微塑料污染对人体健康的危害。本文通过对海洋生物体内微塑料污染情况的概述, 系统分析了微塑料对海洋生物造成的影响。主要针对微塑料检测的前处理方法以及组分的鉴定方法展开综述, 对不同方法的优缺点进行比较, 指出在微塑料检测研究中多种方法综合应用效果最佳。基于现阶段海洋微塑料的研究状况, 从科学研究和管控方面讨论了目前研究中存在的问题, 展望了未来的研究方向。

**关键词:** 海洋生物; 微塑料; 前处理; 组分鉴定

中图分类号: X834; X55

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)06-1242-11

doi: 10.13254/j.jare.2021.0519

### Research progress on detection methods and pollution status of microplastics in marine organisms

LI Juan<sup>1</sup>, JI Chao<sup>2</sup>, ZHANG Qin<sup>1</sup>, WANG Xingyu<sup>1</sup>, WU Zhiqiang<sup>1</sup>, XIE Yuxin<sup>1</sup>, LI Jiaqing<sup>1</sup>, ZHANG Haosen<sup>1</sup>, ZANG Tongyu<sup>1</sup>, ZHENG Wenjie<sup>1\*</sup>

(1. College of Life Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory for Conservation and Utilization of Biological Resources in Yunnan, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

**Abstract:** The problem of marine microplastics pollution has become a global research hotspot. Existing research indicates that microplastics are ubiquitous in the marine environment, and the threat of microplastics to marine ecology is increasing. With the rise in consumption of marine foods, people are increasingly paying attention towards the harmful effects of microplastics pollution to human health. In this paper, the microplastics pollution in marine organisms has been summarized, and the impact of microplastics pollution on marine organisms is systematically analyzed. This review is mainly focused on the microplastics pretreatment and identification methods of various components. Additionally, the advantages and disadvantages of different methods are compared, and as a result, the comprehensive utilization of multiple methods is identified as the best way to detect microplastics. Considering the current research status of marine microplastics, the problems existing in the current research are discussed from the perspectives of scientific research and management, and the future research directions are outlined.

**Keywords:** marine organisms; microplastics; pretreatment; composition identification

收稿日期: 2021-08-12 录用日期: 2021-10-14

作者简介: 李娟(1997—), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要从事农产品营养与检测技术研究。E-mail: lijuaandk0916@163.com

季超与李娟同等贡献

\*通信作者: 郑文杰 E-mail: skyzwj@tjnu.edu.cn

基金项目: 云南绿色食品国际合作研究中心项目(2019ZG00901-04); 青海省科技计划项目(2019-NK-A2); 生物技术与资源利用教育部重点实验室项目(KF2021006)

**Project supported:** Yunnan Green Food International Cooperative Research Center Project(2019ZG00901-04); Qinghai Province Science and Technology Plan Project(2019-NK-A2); Key Laboratory Project of Ministry of Education for Biotechnology and Resource Utilization(KF2021006)

海洋垃圾的60%~80%是由塑料组成<sup>[1]</sup>,这些塑料碎片经过海洋环境中的物理、化学及生物降解作用会分解成几毫米左右的微小塑料颗粒<sup>[2]</sup>,粒径小于5 mm的塑料微粒被定义为微塑料。微塑料的来源广泛多样,且与人类生活息息相关,微塑料主要来源于个人化妆品和家用百货中的小型塑料颗粒<sup>[3]</sup>,塑料加工业使用的原料颗粒<sup>[4]</sup>以及其他塑料垃圾破碎、分解形成的塑料微粒<sup>[5]</sup>。微塑料体积小、降解速度慢、吸附性强,易成为有机污染物和重金属污染物的良好载体在环境中流动,从而产生持续性的危害。微塑料广泛存在于各个领域,伴随着各种生态系统的变化不停地迁移,包括大气循环、水体流动、土壤迁移、食物链富集等。已有研究报道在海洋环境<sup>[6]</sup>、土壤环境<sup>[7]</sup>、生活用水<sup>[8]</sup>、食盐<sup>[8]</sup>,甚至母体胎盘<sup>[9]</sup>中发现了微塑料,其存在情况不容小觑。海洋是微塑料存在的最大载体,也是其迁移的重要途径,微塑料已经成为一种全球海洋生态环境中影响较大的新型污染物之一。1972年,CARPENTER等<sup>[10]</sup>第一次观测到了海洋生态系统中塑料垃圾污染的情况,之后,海洋微塑料的污染不断出现。微塑料进入海洋生物体后不仅影响海洋生物的正常生长,还影响物种的繁殖,MASO等<sup>[11]</sup>研究发现有害微生物会附着在塑料碎片上,增加了病原体转移和疾病发生的风险,并且由于食物链的传递及生物富集作用,海洋生物中的微塑料很容易通过食物链被人体摄入,对人体健康造成潜在风险,可能导致许多不良反应,如癌症、免疫力降低、细胞活动受损以及肠道微生物群落被破坏等<sup>[12]</sup>。WU等<sup>[13]</sup>研究发现不同粒径的聚苯乙烯对胃肠道细胞有不同程度的毒性效应。HWANG等<sup>[14]</sup>通过研究聚丙烯微塑料对人源性细胞的危害,发现微塑料颗粒与细胞直接接触可诱导免疫细胞产生细胞因子,引起一系列的健康问题,但目前还很难评估微塑料在人体中的存在情况及对人体的影响。近年来,随着海洋生物的捕捞量以及水产养殖供应的海产品数量逐年增大,在这些海洋生物及水产养殖产品中检测到的任何一个微塑料颗粒,最终都可能进入人类食物链,因此不得不考虑微塑料污染对人类食品安全的影响<sup>[15]</sup>。微塑料对海洋环境的污染状况对人类而言是一个潜在的健康问题,从食品安全的角度出发,研究海洋生物受到微塑料污染的情况至关重要。

因此,本文从海洋生物体中微塑料的提取方法、组分鉴定方法以及污染情况3个方面整理了近13年来国内外不同海洋生物微塑料污染情况的研究进展,分析了微塑料对海洋生态系统造成的影响,明确

了目前研究中存在的不足,通过多种检测和鉴定方法的比较,为研究海洋生态系统中微塑料污染现状提供了线索。

## 1 海洋生物中微塑料的提取方法

### 1.1 海洋生物样品采集及取样

微塑料粒径较小,易被水生生物摄取,继而在其体内留存并引发一系列的病理效应<sup>[12]</sup>。水生生物摄入微塑料的研究在世界范围内已广泛开展,尤其是海洋生物。微塑料生物样品采集的种类一般包括浮游生物、底栖生物及鱼虾类,现有研究大多采用拖网的方法采集样本<sup>[16-18]</sup>,将采集的样本放入事先清洗过的玻璃罐中,用70%的乙醇溶液保存,在该过程中应尽量避免接触塑料制品,并对所采集的生物样品进行表面清洗以去除可能的表面污染物。

将采集的样本带回实验室,使用超纯水反复冲洗至表面洁净,鉴定种类、分析其食性,测定其体长及体质量后,将各鱼样解剖,取出消化道(包括肠、胃和食道)及鳃部并测定鲜质量,贝类、甲壳类则将其软组织全部取出用于微塑料的鉴定与分析<sup>[19-20]</sup>,所有样品于-20℃冰箱中冷冻保存待用,该过程中应避免接触塑料膜等塑料制品,以防二次污染,可选用玻璃、锡箔来代替<sup>[21]</sup>。

### 1.2 微塑料的分离提取

将微塑料颗粒从样品中分离是微塑料鉴定表征、定量定性分析中的一个重要环节,海洋生物样品中微塑料的分离方法主要有目视分离法和消解提取法。

#### 1.2.1 目视分离法

对于粒径较大的微塑料,一般通过目测或者在显微镜辅助下挑出,并且根据其颜色、形状和大小等特征进行分类,从而对提取出来的微塑料进行分析。该方法设备简单,但准确度不高,操作人员的视觉差异会使目检结果受到影响,同时,微塑料的颜色、形态和结构也会影响准确率。因此该方法在实际研究中很少使用。

#### 1.2.2 消解提取法

消解提取法是目前从生物样品中提取微塑料的常用方法,常见的消解方法有酸消解法、碱消解法、氧化剂消解法及酶解法(表1),分别是使用酸、碱、氧化剂或者酶等对样本进行组织消解,其优缺点见表2。

酸性消解液通常使用的是69% HNO<sub>3</sub>溶液,其他酸性溶液还有65% HClO<sub>4</sub>等。SANTANA等<sup>[47]</sup>使用69% HNO<sub>3</sub>溶液在室温下隔夜消解,煮沸15 min,可以



表1 海洋生物中微塑料的消解分离方法

Table 1 Separation and digestion methods of microplastics in marine organisms

| 提取方法<br>Method of extraction | 消解液<br>Digestion solution                                                                                    | 消解条件<br>Digestion condition                                                       | 分离方法<br>Separation method                                   | 参考文献<br>Reference |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|
| 混合酸消解法                       | $\text{HNO}_3(65\%):\text{HClO}_4(68\%)=4:1(V/V)$                                                            | 室温( $>12\text{ h}$ ),煮沸 10 min( $100\text{ }^\circ\text{C}$ )                     | 消解液过滤                                                       | [22]              |
| 酸消解法                         | $\text{HNO}_3(69\%)$                                                                                         | 室温消化过夜,煮沸 30 min( $100\text{ }^\circ\text{C}$ )                                   | 高盐氯化钠溶液( $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )中搅拌 10 min,真空过滤 | [23]              |
| 酸+氧化消解法                      | $\text{HNO}_3(69\%):\text{H}_2\text{O}_2(35\%)=4:1$ ;<br>$\text{HClO}_4(35%):\text{H}_2\text{O}_2(35\%)=4:1$ | 50 $^\circ\text{C}$ 加热                                                            | NaI 溶液( $2.8\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )搅拌,消解液过滤         | [24]              |
| 氧化消解法                        | 30% $\text{H}_2\text{O}_2$                                                                                   | 65 $^\circ\text{C}$ 、80 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,室温下放置 24~48 h      | NaCl 溶液搅拌,消解液过滤(硝酸纤维过滤膜)                                    | [25]              |
| 氧化消解法                        | 30% $\text{H}_2\text{O}_2$                                                                                   | 60 $^\circ\text{C}$ 加热 72 h                                                       | 玻璃纤维过滤器真空过滤                                                 | [26]              |
| 氧化消解法+碱消解法                   | 35% $\text{H}_2\text{O}_2+4\%\text{ KOH}$                                                                    | 60 $^\circ\text{C}$ 消解 72 h                                                       | NaI 溶液( $1.6\sim1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )搅拌,过滤     | [27~28]           |
| 氧化消解法+碱消解法                   | 30% $\text{H}_2\text{O}_2+10\%\text{ KOH}$                                                                   | 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱消解 24 h                                                     | 玻璃纤维过滤器真空过滤                                                 | [29]              |
| 碱消解法                         | 10% KOH                                                                                                      | 40 $^\circ\text{C}$ 加热 48 h                                                       | 玻璃纤维过滤器真空过滤                                                 | [26,30]           |
| 碱消解法                         | KOH(5%)                                                                                                      | 室温孵育 48 h                                                                         | 真空过滤(尼龙过滤器)                                                 | [31]              |
| 碱消解法                         | NaOH                                                                                                         | 60 $^\circ\text{C}$ 溶解,水浴浸泡 12 h                                                  | 真空过滤(硝化纤维膜)                                                 | [32]              |
| 酶消解法                         | 脂肪酶、蛋白酶和淀粉酶                                                                                                  | 室温孵化 48 h                                                                         | 真空过滤(尼龙过滤器)                                                 | [31]              |
| 酶消解法                         | 蛋白酶 K                                                                                                        | 50 $^\circ\text{C}$ 孵育,150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 20 min,65% 孵育 20 min | 真空过滤(尼龙过滤器)                                                 | [33]              |

表2 化学消解法及其优缺点

Table 2 Chemical digestion method and its advantages and disadvantages

| 预处理方法<br>Pretreatment method                    | 实验材料<br>Experimental material | 优点<br>Advantage            | 缺点<br>Disadvantage          | 参考文献<br>Reference |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 蒸馏水清洗                                           | 盐                             | 快速、成本低                     | 可能出现假阳性,结果不准确               | [34~35]           |
| 蒸馏水清洗+氧化剂( $\text{H}_2\text{O}_2$ )消解           | 鱼、贝类                          | 处理时间短、高效                   | 影响部分微塑料的降解(如聚氯乙烯、聚酰胺等)      | [36~38]           |
| 蒸馏水清洗+碱溶液( $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ )消解     | 鱼类、贻贝、浮游动物                    | 软组织完全消解,微塑料回收率高( $>97\%$ ) | 一些有机物质(如石蜡等)未被消化,而几种聚酯纤维被消解 | [39~41]           |
| 蒸馏水清洗+酸溶液( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$ )消解 | 鱼类、贻贝、虾                       | 降解强度大、所需时间短                | 对微塑料的破坏率高,使塑料完整性受损、样品泛黄     | [42~44]           |
| 蒸馏水清洗+酶(蛋白酶 K)消解                                | 海水、南极磷虾                       | 高效、无害、对微塑料无损伤              | 价格昂贵,不适合消化甲壳素               | [36,45~46]        |

有效消解贻贝组织。但酸消解会导致部分微塑料熔断,萃取率较低<sup>[23]</sup>。常用的碱性消解液是 NaOH 溶液和 KOH 溶液, MUNNO 等<sup>[48]</sup>使用 10% KOH 消解液对鱼组织进行了提取,提取效率在 95% 以上。使用 10% KOH 消解液进行消解具有消解效率高、试剂易获取并且对环境无害等优点,然而 KOH 消解法也存在一些问题,如消解时间长且仅适用于小样品生物组织。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 是一种有效去除有机物及生物物质的氧化剂,15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  对微塑料的影响较小,不会使其溶解,且消解过程所需时间长、效率低;30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液对生物的消解能力强,但会使微塑料变小变薄,影响微塑料的提取结果。近年来出现一种新兴的有机物消解方式,即酶消解,在消解过程中,将待分离的微塑料样品与脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶、几丁质酶和纤维素等混合<sup>[49]</sup>,使蛋白质、脂肪和碳水化合物等有机物被去除,随即微塑料被提取出来。COLE 等<sup>[49]</sup>报道了蛋白水解

酶(蛋白酶 K)在海洋样品处理中的应用,蛋白酶 K 处理样品对微塑料的损害较小,提取率高,但是由于酶制剂价格昂贵,酶消解过程中需要更多的程序步骤,且消化液较为黏稠以致过滤时间长<sup>[31]</sup>,故该方法还需优化考量。近几年学者们在提取海洋微塑料的研究中揭示出一个现象:越来越多的研究者开始选择多种消解方法综合利用的方式进行微塑料提取,其中氧化剂和碱综合使用的提取率更高、适用范围更广,得到越来越多研究者的青睐。

### 1.3 微塑料萃取与过滤

待检测微塑料样品的形态在经过消解后会发生极大变化,此时对消解后的软组织溶液进行浮选处理,可将微塑料萃取出来。这是因为微塑料的密度小,可以与溶液中的其他高密度物质分离,故密度分离是从沉积物中提取微塑料最广泛使用的方法。将分离后的液体进行过滤即可得到微塑料颗粒。

### 1.3.1 微塑料萃取

将样品与一定密度的液体(通常为饱和盐溶液)混合,然后搅拌一段时间后,静置沉淀混合物。这一过程可以使微塑料等低密度颗粒漂浮到水面上层,使高密度颗粒下沉到底部,而后从上清液中回收微塑料。微塑料的萃取效果主要与萃取溶液性质及浓度、提取次数、搅拌时间和提取剂体积有关。

多种浓度的萃取溶液均可达到分离的效果,常见的萃取溶液有  $\text{NaCl}$ <sup>[50]</sup>、 $\text{NaBr}$ <sup>[51]</sup>、 $\text{ZnBr}_2$ <sup>[51]</sup>、 $\text{ZnCl}_2$ <sup>[21]</sup>、 $\text{CaCl}_2$ <sup>[52]</sup>、多钨酸钠<sup>[53]</sup>等。其中, $\text{NaCl}$ 的使用范围最广,因为它价格低廉且对环境友好,在实验室操作过程中不需要采取特殊的预防措施<sup>[54]</sup>,但其对低密度微塑料的提取效率高,故可能会低估高密度微塑料的丰度<sup>[55]</sup>。为了提高微塑料的分离率,可以采用两步分离法。ABBASI等<sup>[27]</sup>采用了两步密度分离的方法,首先使用  $\text{NaCl}$  溶液( $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )进行预萃取,再使用  $\text{NaBr}$  溶液( $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )进行进一步浮选,两步分离法对微塑料的提取效率高于一步分离的方法。

提取次数也会影响微塑料分离的结果,BESLEY等<sup>[56]</sup>观察到在实验过程中进行多次提取会提高微塑料的回收率,第一次提取后的回收率为12.5%~45%,三次提取后的回收率为70.6%~94.1%,五次提取后的回收率为88.7%~100%。研究者们常用的提取周期为2<sup>[57-58]</sup>至5次<sup>[56,59]</sup>不等,最常见的是3次提取<sup>[60-62]</sup>。

搅拌时间也是分离萃取的主要变量之一,它与样品的体积直接相关<sup>[63]</sup>。搅拌的时间长短不等,一般是从几秒<sup>[64]</sup>到几分钟<sup>[65]</sup>,其中最常见的是2 min<sup>[55]</sup>。搅拌后静置一段时间,密度较大的颗粒沉淀下来,而密度较小的微塑料仍处于悬浮状态。静置时间从几分钟到几小时不等<sup>[55]</sup>,其中最常见的是1 h<sup>[66-67]</sup>。

提取剂的体积也是变量之一,微塑料提取的常见用量为100~1 000 mL,这与样品的体积量相关,提取剂体积与样本量体积的比率从0.7<sup>[68]</sup>至33.3<sup>[57]</sup>不等,其中,最常见的体积比是3:4<sup>[55]</sup>。

### 1.3.2 微塑料过滤

微塑料经消解萃取处理后得到的液体需过滤才能进行检测鉴定。过滤方法分为自然过滤和真空抽滤两种。自然过滤的过滤速度慢,耗时长,易受到环境以及操作手法的影响,故在实际操作中很少选用自然过滤的方法。真空抽滤是实验室常用的一种减压过滤方法,是微塑料提取过滤实验中的关键步骤,真空抽滤的过滤方法可以有效减少空气及操作环境对滤膜的影响,并且具有用时少、效率高的优点。

过滤是影响到整个实验结果的关键步骤,在选取滤膜时不仅要考虑滤膜的孔径(常用的滤膜孔径有0.45、1、2  $\mu\text{m}$ 等),还要考虑滤膜的类型(常见的滤膜有PVDF膜、Nylon膜、玻璃纤维膜和石英膜等)。

## 2 微塑料的鉴定方法

为了表征微塑料的形状、颜色和大小,并鉴定其成分(表3),传统的方式是使用目视鉴别法,常借助的仪器是体视显微镜和电子显微镜。随着显微光谱成像技术的发展和普及,傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱逐渐受到研究者的欢迎,光谱技术对小粒径的塑料颗粒具有高检出率、高准确度等优点,但成像过程耗时长,且仪器昂贵。此外,热分析技术检测速度快、适用范围广,也可以作为微塑料表征及鉴定的有力工具。

### 2.1 目视鉴别法

目视鉴别法是识别微塑料的常用方法,利用体视显微镜可对观察到的微塑料形态及大小进行记录(图1)。但是目视鉴别法不仅耗时费力,而且易受个人主观因素、显微镜质量和样品基质的影响,并且随着微塑料尺寸的减小,误差率会上升<sup>[79]</sup>,因此该方法适用于杂质少、粒径较大的样品。LI等<sup>[79]</sup>通过显微观察计数后,又采用傅里叶变换红外光谱进行分析,对比两种方法的结果发现,肉眼观察到的粒子中只有1.4%是合成聚合物,其他颗粒物大都是有机物、灰尘等非塑料物质。

目视鉴别将天然颗粒识别为微塑料的错误率极高(从20%至75%不等<sup>[67,80]</sup>)。因此,仅靠目视分选还不足以确认所有的微塑料,必须使用分析技术来确定其来源,常用的光谱鉴定方法有傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、热分析方法。

### 2.2 光谱分析法

微塑料从环境或生物样本中分离出来,通常使用显微镜对其进行计数统计并确定其颜色、形状和大小,此方法易出现计数和识别错误。在鉴别方面,傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)技术越来越多地被使用。

#### 2.2.1 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱仪是在20世纪60年代末发展起来的一种干涉调频光谱仪,它具有极高的分辨率和极快的扫描速度,并具有很高的波数准确性。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种非破坏性技术,拥有完善的聚合物数据库。AVIO等<sup>[23]</sup>采用FTIR对聚乙烯和聚苯乙烯颗粒进行了分析,结果表明聚合物光谱只

表3 样品中微塑料的鉴定方法

Table 3 Identification methods of microplastics in samples

| 样品<br>Sample               | 分离方法<br>Separation method | 鉴定方法<br>Identification method | 被识别的微塑料类型<br>Type of microplastics recognized                                          | 参考文献<br>Reference |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 土壤                         | 化学消解+过滤                   | 体视显微镜+傅里叶变换红外光谱               | 聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、<br>聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)                                                    | [69]              |
| 双壳类生物(青蛤、白蛤、<br>文蛤、花甲和青口贝) | 化学消解+过滤                   | 傅里叶变换红外光谱<br>(显微红外全反射)、拉曼光谱   | 聚丙烯(PP)、聚己内酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇<br>酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)                               | [70]              |
| 表层水                        | 筛分+过滤                     | 傅里叶变换红外光谱                     | 聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酯(PL)、聚四氟乙烯<br>(PTFE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚己内酰胺(PA)                        | [71]              |
| 沉积物                        | 化学消解+过滤                   | 傅里叶变换红外光谱                     | 人造丝(RY)、聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸<br>乙二醇酯(PET)                                                    | [72]              |
| 沉积物、水样                     | 化学消解+过滤                   | 目测+傅里叶变换红外光谱+<br>拉曼光谱         | 聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚己内酰胺(PA)、<br>聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PUR)、<br>聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚氯乙烯(PVC) | [73]              |
| 土壤/沙子                      | 筛分+过滤                     | 拉曼光谱                          | 聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、<br>聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)和聚丙烯(PP)                                 | [74]              |
| 贻贝、螃蟹                      | 化学消解+过滤                   | 拉曼光谱                          | 聚乙烯(PE)、聚己内酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、<br>聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、<br>聚苯乙烯(PS)、和聚氨酯(PUR)          | [75]              |
| 贻贝、浮游动物                    | 冷冻球磨均质                    | 热解吸气相色谱质谱(TDS-GC-MS)          | 聚乙烯(PE)                                                                                | [76]              |
| 海水                         | 过滤                        | 傅里叶变换红外光谱+热解吸<br>气相色谱仪        | 聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和<br>聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)                                         | [77]              |
| 贻贝                         | 研磨+过滤                     | 热重法+傅里叶变换红外光谱                 | 聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚己内酰胺<br>(PA)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)                       | [78]              |

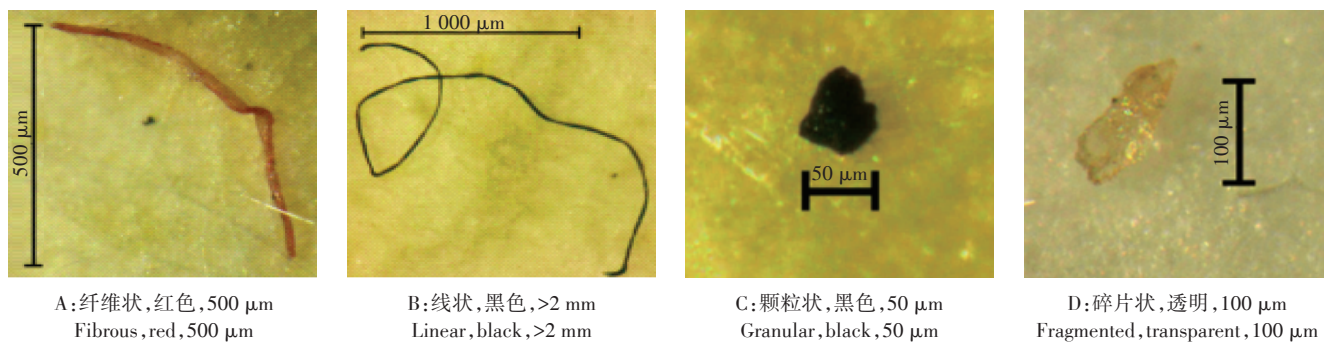


图1 海洋生物体内不同形态微塑料的显微镜图片

Figure 1 Microscopic image of different forms of microplastics in marine organisms

发生了微弱的变化,证实了该技术可以有效地提取微塑料,并且不会对聚合物造成任何损害。对于较小的颗粒,可以选择显微傅里叶变换红外光谱(Micro-FTIR)进行分析, Micro-FTIR 的薄膜滤光片可以直接用于可视化研究,同时还具备收集光谱和绘制图谱的功能。此方法也有几个限制条件, Micro-FTIR 的横向分辨率通常在一定的衍射范围内(如  $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ )<sup>[81]</sup>,使用红外光谱进行鉴定的样品一般要求样品纯度在98%以上,样品不纯会在谱图中产生较强的假谱带,即由杂质产生的谱带,这会给谱图的解析带来困难,因此,在使用红外光谱对未知物质进行测定之前,必须先将样品提纯。此外,还有一种基于焦平面阵列(FPA)的FTIR成像模式可对微塑料进行分析<sup>[82]</sup>,该方

法可以对整个滤纸上全部微塑料进行详细且无偏倚的高通量筛选,可在一次测量的过程中同时记录目标区域的数千个光谱,并生成整个滤纸的微塑料光谱图像,这一技术使得针对整个滤纸样品的筛选和分析成为可能。

### 2.2.2 拉曼光谱

拉曼光谱是基于拉曼散射效应的分子振动光谱,能够反映待测物分子的振动和转动信息,识别多组物质的组成<sup>[83]</sup>。拉曼光谱技术也是一种非破坏性的技术,与FTIR光谱不同的是拉曼光谱具有更高的空间分辨率,可以分析  $10\ \mu\text{m}$  以下的颗粒,拓宽了微塑料研究中可实现的尺寸研究范围。KAPPLER等<sup>[84]</sup>使用拉曼光谱和FTIR光谱对同一沉积物样品进行扫



描,拉曼光谱发现了9个粒径为5~10  $\mu\text{m}$ 的颗粒,而红外光谱中并没有检出此粒径范围内的微塑料颗粒。拉曼光谱检测在理论上可对1  $\mu\text{m}$ 的微塑料颗粒进行分析,但在实际操作过程中所能检出的尺寸下限会受到其他参数的影响,如所检样品的复杂程度、样品的基质类型等。拉曼光谱作为一种表面分析技术,可以用来研究不同类型的样品颗粒<sup>[85]</sup>,在微塑料研究中,能够得到所检测微塑料的化学成分、形状组成、粒径大小、聚合物类型及其丰度等重要信息,这些都是研究微塑料需要参考的重要指标<sup>[26]</sup>。拉曼光谱是基于激光激发荧光样品的方法,样品中的生物残留物等污染物会对光谱造成干扰<sup>[86]</sup>,从而产生无法解释的光谱,故进行拉曼处理的样品必须进行提纯。另外,拉曼光谱检测样品所需的时间较长,这在一定程度上会影响实验的进度和效率。

拉曼光谱与FTIR光谱技术均无破坏性,在微塑料的检测工作中发挥重要作用。BRANDT等<sup>[87]</sup>结合FTIR光谱和拉曼光谱分析方法,开发了一种新的软件GEPARD(Gepard enabled particle detection)。GEPARD可获取光学图像,然后检测粒子并使用该信息来指导光谱测量,从而实现了拉曼光谱和FTIR光谱的粒子分析,进一步提高其实用性,实现了GEPARD与拉曼光谱和Micro-FTIR光谱的结合应用,并且给出了微塑料粒子分析领域的第一个结果。

### 2.3 热分析法

光谱成像技术虽具备非破坏性的特点,但成像过程耗时且仪器设备昂贵,因而一种更快、更广泛使用的补充技术——热分析技术逐渐被应用。

热分析(Thermal analysis, TA)是利用热学原理对物质的物理性能和成分进行分析的总称。热分析法是在程序控制温度下,测量物质的物理性质及成分随温度变化的一类技术。热分析方法主要有热重法(TGA)、差热分析法(DTA)等,在微塑料定性研究中常采用的热分析方法有热解气相色谱-质谱法(Py-GC-MS)和热吸附解吸气相色谱-质谱法(TED-GC-MS)等,这些技术对样品要求较低,所测样品无需特殊处理,检测效率比较高,适用于广泛的环境监测<sup>[87]</sup>。但与上述两种光谱分析方法不同,热分析方法是一种破坏性的方法,实验中样品首先会被热降解,然后将生成的产物送到质谱仪上进行分析,最后将收集到的数据与参考数据进行比较以获得样品浓度等信息<sup>[24]</sup>。虽然热分析方法比光谱分析方法的速度快,但不能提供微塑料颗粒大小、数量、形状及聚合物类型等具体

信息,若要通过该方法获得粒子的表征信息,就必须与其他表征技术相结合。例如,热重-傅里叶变换红外光谱(TGA-FTIR)不仅被用来区分材料类型,而且还被用来确定热降解机制<sup>[88]</sup>。YU等<sup>[89]</sup>将热分析与傅里叶变换红外光谱相结合来表征贻贝和海水中的微塑料。虽然该方法可以定量测定样品中的聚氯乙烯和聚苯乙烯,但聚乙烯与聚丙烯的分解产物和吸收光谱相似,一般很难区分,而当TGA-FTIR与GC/MS联用时,可以对任意温度下的热解产物进行质谱分析<sup>[89]</sup>,因此TGA-FTIR-GC/MS可以作为一种检测、鉴定和定量分析生物样品中微塑料的新方法。

### 3 海洋生物中微塑料的污染情况

自2013年起,全球塑料产品的年产量逐年增加,产生的塑料垃圾不可避免地会进入水环境,在水环境中,塑料垃圾可通过物理及生物降解作用分解成微塑料。虽然环境中微塑料的存在情况通常与人口密度有关,但目前已有研究表明微塑料也存在于远离工业和无常住人口的地区,包括深海栖息地<sup>[90]</sup>、北极和南极<sup>[16,91]</sup>,海洋环境中微塑料的存在已成为一个全球性问题。图2为近5年在不同种类的海洋生物中提取到微塑料的研究情况。常被检测的生物包括鱼类<sup>[92-94]</sup>、双壳类<sup>[24,95-97]</sup>、甲壳类<sup>[98-100]</sup>、浮游动物<sup>[101-102]</sup>、棘皮动物<sup>[20,103]</sup>和其他海洋脊椎动物<sup>[66]</sup>等。

微塑料在海洋环境中的广泛分布,意味着其极易被海洋生物摄取,并在海洋生物中积累,海洋生物的生长状况很有可能会受其影响(表4)。贝类常被用来监测沿海地区的环境污染情况<sup>[109-110]</sup>,被公认为是微塑料污染的模式指示生物。微塑料由于体积较小,在生物体内很容易发生转移,微塑料的转移主要取决

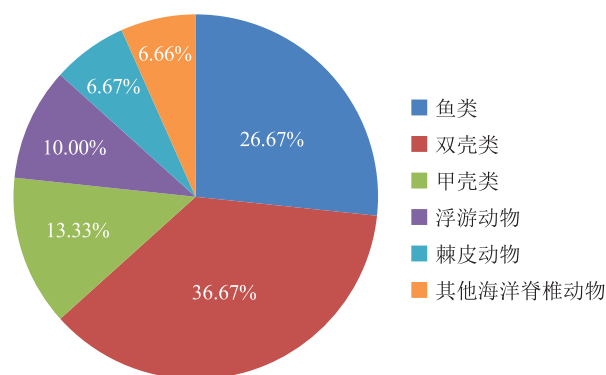


图2 近5年来全球部分海洋生物微塑料研究的物种分布  
Figure 2 Species distribution of some marine organisms microplastics researched in the world in the past 5 years

于其颗粒大小、组成成分等参数<sup>[60]</sup>,但转移的过程及机制尚不清楚。从表4中可以看出,微塑料多存在于海洋生物的消化道内,但近几年也有多项研究发现其他组织(如肌肉<sup>[111]</sup>、肝组织<sup>[23]</sup>、血淋巴<sup>[24]</sup>)中也有少量微塑料,这可能是微塑料从动物消化道向其他组织转移的结果。然而 WALKINSHAW 等<sup>[112]</sup>的研究表明微塑料是一种较短暂的污染物,在生物体内的停留时间有限,大多数情况下不会从消化系统转移到其他组织或循环液中。但 ARYANI 等<sup>[28]</sup>在罗非鱼的血液、性腺中提取出微塑料颗粒, RIBEIRO 等<sup>[113]</sup>在海洋脊椎动物的大脑中也发现了微塑料。因此微塑料对生物体的伤害以及转移途径还有待进一步研究。

#### 4 结论与展望

微塑料已经成为全球海洋环境中的新兴污染物之一,获取海洋环境中微塑料丰度等信息的标准程序方案对于确定微塑料对海洋环境的污染情况和潜在影响至关重要。本文总结了海洋微塑料污染的现状,详细阐述了对样品进行消解和分离的常用方法,认为对于海洋生物体内微塑料的提取分离而言,碱液(KOH、NaOH等)提取相较于其他提取液的回收效果更好。针对微塑料的鉴定分析方法,本文重点介绍了

显微观察法、傅里叶变换红外光谱法、拉曼光谱法和热分析法,并讨论了多种分析方法的优缺点及各自的适用特点。目前而言,单一的分析方法很难对复杂的环境样品中的微塑料进行准确定性和定量研究,尤其对于尺寸小于1 mm的微塑料,建议采用显微观察和光谱分析相结合的方法;而对于截距小于10 μm的微塑料,拉曼光谱是更好的选择。

微塑料的来源与人类活动息息相关,人类产生的塑料垃圾会通过排水系统、河流以及风的作用进入海洋生态系统,在其中产生累积效应,已有相关研究表明,微塑料可能是海洋生物多样性降低的重要因素之一<sup>[114-115]</sup>。这一方面由于微塑料体积相对较小,易被海洋生物摄取并在其体内富集,对海洋生物的组织、循环系统造成有害影响;另一方面由于微塑料自身的物理和化学性质特殊,其表面易吸附污染物,成为污染物进入海洋生物体的载体,并可通过食物链进入人体,对人类产生潜在危害,但其作为载体的具体机制和转移途径鲜见报道。

未来,微塑料相关研究可从以下几个方面进行:

(1)目前塑料颗粒检测技术多样且发展迅速,但随着新产业新科技的发展,一些新的材料会产生微米级、纳米级等更小的塑料颗粒,因此,针对这些新材料

表4 全球部分海洋生物中微塑料的检出情况  
Table 4 Microplastics detection in some marine organisms in the world

| 物种<br>Species               | 生物体部位<br>Part of organism | 样本数量/个<br>Number of samples/pieces | 微塑料丰度<br>Microplastic abundance | 微塑料特征<br>Characteristics of microplastics                                   | 参考文献<br>Reference |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 鱼类、双壳类                      | 鱼类:胃和肠<br>双壳类:软组织         | 468                                | 1.1~7.2个·生物体 <sup>-1</sup>      | 形状:纤维、碎片、颗粒;<br>类型:赛璐珞、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、<br>聚酯(PES)                          | [62]              |
| 鱼类                          | 胃内容物                      | 1 381                              | 0.82个·生物体 <sup>-1</sup>         | 形状:纤维、碎片和微粒                                                                 | [104]             |
| 鱼类                          | 胃内容物                      | 64                                 | (2.3±2.5)个·生物体 <sup>-1</sup>    | 类型:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)                                                          | [105]             |
| 双壳类                         | 软组织                       | 54                                 | 0.07~5.47个·g <sup>-1</sup>      | 形状:纤维、碎片和薄膜                                                                 | [106]             |
| 双壳类                         | 软组织                       | 162                                | 0.7~2.9个·g <sup>-1</sup>        | 形状:纤维、碎片;<br>类型:聚酯(PES)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)                                     | [19]              |
| 双壳类                         | 软组织                       | 20                                 | (1.7±0.2)个·生物体 <sup>-1</sup>    | 形状:纤维(66%)、碎片、发泡、薄膜                                                         | [20]              |
| 双壳类                         | 血淋巴和消化腺<br>组织             | 100                                | 0.16~1.17 mg·kg <sup>-1</sup>   | 类型:聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、<br>聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)                                   | [24]              |
| 棘皮动物                        | 软组织                       | 10                                 | (1.6±0.4)个·生物体 <sup>-1</sup>    | 形状:纤维(80%)、薄膜、碎片                                                            | [20]              |
| 甲壳类                         | 软组织                       | 165                                | (0.68±0.55)个·g <sup>-1</sup>    | 形状:纤维                                                                       | [107]             |
| 甲壳类                         | 软组织                       | 40                                 | 3.4~3.9个·生物体 <sup>-1</sup>      | 形状:纤维状<br>类型:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和纤维素                                            | [100]             |
| 海豚、座头鲸、海<br>豹、海龟等海洋<br>哺乳动物 | 消化道                       | 50                                 | (5.5±2.7)个·生物体 <sup>-1</sup>    | 形状:纤维(84%)、碎片(16%);<br>类型:尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、<br>聚酯(PES)                    | [66]              |
| 浮游动物                        | 软组织                       | —                                  | (0.8±0.07)个·g <sup>-1</sup>     | 类型:聚乙烯(PE)、聚乙烯醋酸乙烯酯<br>(PEVA)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯<br>(HDPE)、聚丙烯(PP)和聚酰胺(PA) | [108]             |



的检测需要探索新的检测方法来实现。

(2)现阶段微塑料的检测方法良莠不齐,各种方法检测结果的准确性有待进一步验证。为了更加全面准确地监测微塑料污染情况,应建立检测微塑料、评估微塑料污染风险的标准体系,标准化、规范化的微塑料检测流程,可保证微塑料污染风险评估的准确性,为维护海洋环境和生态安全提供理论支撑。

(3)人们普遍认为粒径小于 100  $\mu\text{m}$  的微塑料对海洋生物和人体的影响最大,但是微塑料不同的形态、大小及聚合物类型对海洋生物的风险仍缺少具体的参考标准,故建立评估微塑料污染风险的标准体系非常必要。微塑料危害并不仅限于微塑料本身,其表面富集的各类污染物的风险更大。通过微塑料摄入将有毒化学物质转移到生物群是一个值得重视的问题,然而现有的研究鲜少使用微塑料载体进行毒性研究。为进一步明确微塑料的物理性质和污染物的连锁效应,应加强对微塑料的吸附作用和污染物(如放射性重金属和抗生素)之间相互作用的研究。

(4)目前全球不同区域的食物种类繁多,而大多数微塑料研究是针对鱼类、贝类等水生生物体内微塑料浓度、形态、大小和聚合物类型所开展,对加工食品中微塑料的研究不多,这使得人类通过食物摄入的微塑料总体数量很难估计。因此,今后的研究应加强对各类食品中微塑料提取鉴定方法以及定量分析方法的研究,为食品安全检测提供途径。

#### 参考文献:

- [1] BARNES D K A, GALGANI F, THOMPSON R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. *Philos T R Soc B*, 2009, 364(1526):1985–1998.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] GREGORY M R. Environmental implications of plastic debris in marine settings: Entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions[J]. *Philos T R Soc B*, 2009, 364(1526):2013–2025.
- [5] LECHNER A, KECKEIS H, LUMESBERGER-LOISL F, et al. The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river[J]. *Environ Pollut*, 2014, 188:177–181.
- [6] MISHRA S, RATH C C, DAS A P. Marine microfiber pollution: A review on present status and future challenges[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 140:188–197.
- [7] LOZANO Y M, RILLIG M C. Effects of microplastic fibers and drought on plant communities[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(10):6166–6173.
- [8] ZHANG Q, XU E G, LI J, et al. A review of microplastics in table salt, drinking water, and air: Direct human exposure[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(7):3740–3751.
- [9] RAGUSA A, SVELATO A, SANTACROCE C, et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta[J]. *Environ Int*, 2021, 146:106274.
- [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] MASO M, GARCES E, PAGES F, et al. Drifting plastic debris as a potential vector for harmful algal bloom (HAB) species[J]. *Sci Mar*, 2003, 67(1):107–111.
- [12] BUCOL L A, ROMANO E F, CABABAN S M, et al. Microplastics in marine sediments and rabbitfish (*Siganus fuscus*) from selected coastal areas of Negros Oriental, Philippines[J]. *Mar Pollut Bull*, 2020, 150:110685.
- [13] WU B, WU X M, LIU S, et al. Size-dependent effects of polystyrene microplastics on cytotoxicity and efflux pump inhibition in human Caco-2 cells[J]. *Chemosphere*, 2019, 221:333–341.
- [14] HWANG J, CHOI D, HAN S, et al. An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 684:657–669.
- [15] VAN CAUWENBERGHE L, JANSSEN C R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption[J]. *Environ Pollut*, 2014, 193:65–70.
- [16] BESSA F, RATCLIFFE N, OTERO V, et al. Microplastics in gentoo penguins from the Antarctic region[J]. *Sci Rep*, 2019, 9:1–7.
- [17] CARBERY M, O'CONNOR W, PALANISAMI T. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health[J]. *Environ Int*, 2018, 115:400–409.
- [18] COVERNTON G A, COLLICUTT B, GURNEY-SMITH H J, et al. Microplastics in bivalves and their habitat in relation to shellfish aquaculture proximity in coastal British Columbia, Canada[J]. *Aquacult Env Interac*, 2019, 11:357–374.
- [19] LI J N, GREEN C, REYNOLDS A, et al. Microplastics in mussels sampled from coastal waters and supermarkets in the United Kingdom [J]. *Environ Pollut*, 2018, 241:35–44.
- [20] 王洪燕. 舟山养殖海域沉积物和海产品体内微塑料污染特征[D]. 舟山:浙江海洋大学, 2019. WANG H Y. Microplastics pollution of marine sediments and seafood in Zhoushan aquaculture sea area[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2019.
- [21] LIEBEZEIT G, DUBAISH F. Microplastics in beaches of the east Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate[J]. *B Environ Contam Tox*, 2012, 89(1):213–217.
- [22] DE WITTE B, DEVRIESE L, BEKAERT K, et al. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85(1):146–155.
- [23] AVIO C G, GORBI S, REGOLI F. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in

- fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic sea[J]. *Mar Environ Res*, 2015, 111: 18–26.
- [24] LIU Y, LI R J, YU J P, et al. Separation and identification of microplastics in marine organisms by TGA-FTIR-GC/MS: A case study of mussels from coastal China[J]. *Environ Pollut*, 2021, 272 (1526): 115946.
- [25] LI J N, YANG D Q, LI L, et al. Microplastics in commercial bivalves from China[J]. *Environ Pollut*, 2015, 207: 190–195.
- [26] SEVERINI M D F, BUZZI N S, LOPEZ A D F, et al. Chemical composition and abundance of microplastics in the muscle of commercial shrimp *Pleoticus muelleri* at an impacted coastal environment (south-western Atlantic)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 161 (Part A): 111700.
- [27] ABBASI S, SOLTANI N, KESHAVARZI B, et al. Microplastics in different tissues of fish and prawn from the Musa Estuary, Persian Gulf [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 80–87.
- [28] ARYANI D, KHALIFA M A, HERJAYANTO M, et al. Penetration of microplastics (polyethylene) to several organs of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 715(1): 012061.
- [29] 冉文. 黄渤海沉积物和牡蛎体内微塑料污染现状研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2018. RAN W. Research on the status of microplastic pollution in sediments and oysters in the Yellow Sea and Bohai Sea[D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [30] MOORE R C, LOSETO L, NOEL M, et al. Microplastics in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the eastern Beaufort Sea[J]. *Mar Pollut Bull*, 2020, 150: 110723.
- [31] PIARULLI S, SCAPINELLO S, COMANDINI P, et al. Microplastic in wild populations of the omnivorous crab *Carcinus aestuarii*: A review and a regional-scale test of extraction methods, including microfibres [J]. *Environ Pollut*, 2019, 251: 117–127.
- [32] NAN B X, SU L, KELLAR C, et al. Identification of microplastics in surface water and Australian freshwater shrimp *Paratya australiensis* in Victoria, Australia[J]. *Environ Pollut*, 2020, 259: 113865.
- [33] LINDEQUE P K, COLE M, COPPOCK R L, et al. Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size[J]. *Environ Pollut*, 2020, 265: 114721.
- [34] KOSUTH M, MASON S A, WATTENBERG E V. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt[J]. *PLoS ONE*, 2018, 13 (4): e0194970.
- [35] RENZI M, BLASKOVIC A. Litter & microplastics features in table salts from marine origin: Italian versus Croatian brands[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 62–68.
- [36] SEVERINI M D F, VILLAGRAN D M, BUZZI N S, et al. Microplastics in oysters (*Crassostrea gigas*) and water at the Bahia Blanca Estuary (southwestern Atlantic): An emerging issue of global concern[J]. *Reg Stud Mar Sci*, 2019, 32: 100829.
- [37] SUJATHAN S, KNIGGENDORF A K, KUMAR A, et al. Heat and bleach: A cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2017, 73(4): 641–648.
- [38] PAZOS R S, MAIZTEGUI T, COLAUTTI D C, et al. Microplastics in gut contents of coastal freshwater fish from Río de la Plata estuary[J]. *Mar Pollut Bull*, 2017, 122(1/2): 85–90.
- [39] KUHN S, VAN FRANEKER J A, O'DONOGHUE A M, et al. Details of plastic ingestion and fibre contamination in North Sea fishes[J]. *Environ Pollut*, 2020, 257: 113569.
- [40] HERMSEN E, POMPE R, BESSELING E, et al. Detection of low numbers of microplastics in North Sea fish using strict quality assurance criteria[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1/2): 253–258.
- [41] MAGHSODIAN Z, SANATI A M, RAMAVANDI B, et al. Microplastics accumulation in sediments and *Periophthalmus waltoni* fish, mangrove forests in southern Iran[J]. *Chemosphere*, 2021, 264 (Part 2): 128543.
- [42] KARAMI A, GOLIESKARDI A, KEONG CHOO C, et al. The presence of microplastics in commercial salts from different countries[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 46173.
- [43] NAIDOO T, GOORDIYAL K, GLASSOM D. Are nitric acid (HNO<sub>3</sub>) digestions efficient in isolating microplastics from juvenile fish? [J]. *Water Air Soil Poll*, 2017, 228: 470.
- [44] ZHAO Y F, SUN X X, LI Q J, et al. Data on microplastics in the digestive tracts of 19 fish species from the Yellow Sea, China[J]. *Data Brief*, 2019, 25: 103989.
- [45] DAWSON A L, KAWAGUCHI S, KING C K, et al. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 1001.
- [46] CAPO X, COMPANY J J, ALOMAR C, et al. Long-term exposure to virgin and seawater exposed microplastic enriched-diet causes liver oxidative stress and inflammation in gilthead seabream *Sparus aurata*, Linnaeus 1758[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 767: 144976.
- [47] SANTANA M F M, ASCER L G, CUSTODIO M R, et al. Microplastic contamination in natural mussel beds from a Brazilian urbanized coastal region: Rapid evaluation through bioassessment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 106(1/2): 183–189.
- [48] MUNNO K, HELM P A, JACKSON D A, et al. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2018, 37(1): 91–98.
- [49] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 4528.
- [50] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic?[J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [51] QUINN B, MURPHY F, EWINS C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9): 1491–1498.
- [52] 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.
- [53] ZHAO S Y, ZHU L X, LI D J. Microplastic in three urban estuaries, China[J]. *Environ Pollut*, 2015, 206: 597–604.
- [54] GALGANI F, HANKE G, WERNER S, et al. Guidance on monitoring of marine litter in European seas[M]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013: 94–110.
- [55] FILGUEIRAS A V, GAGO J, GARCIA I, et al. Plackett Burman de-

- sign for microplastics quantification in marine sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 162:111841.
- [56] BESLEY A, VIJVER M G, BEHRENS P, et al. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 114(1):77–83.
- [57] LAGLBAUER B J L, FRANCO-SANTOS R M, ANDREU-CAZENAVE M, et al. Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 89(1/2):356–366.
- [58] MATHALON A, HILL P. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 81(1):69–79.
- [59] NEL H A, FRONEMAN P W. A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1):274–279.
- [60] COLLARD F, GILBERT B, COMPERE P, et al. Microplastics in livers of European anchovies (*Engraulis encrasicolus*, L.)[J]. *Environ Pollut*, 2017, 229:1000–1005.
- [61] HENDRICKSON E, MINOR E C, SCHREINER K. Microplastic abundance and composition in western lake superior as determined via microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4):1787–1796.
- [62] JABEEN K, SU L, LI J N, et al. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China[J]. *Environ Pollut*, 2017, 221:141–149.
- [63] ZOBKOV M B, ESIUKOVA E E. Microplastics in a marine environment: Review of methods for sampling, processing, and analyzing microplastics in water, bottom sediments, and coastal deposits[J]. *Oceanology*, 2018, 58(1):137–143.
- [64] NEL H A, HEAN J W, NOUNDOU X S, et al. Do microplastic loads reflect the population demographics along the southern African coastline?[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 115(1/2):115–119.
- [65] NAIDOO T, GLASSOM D, SMIT A J. Plastic pollution in five urban estuaries of KwaZulu-Natal, South Africa[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1):473–480.
- [66] NELMS S E, BARNETT J, BROWNLOW A, et al. Microplastics in marine mammals stranded around the British coast: Ubiquitous but transitory?[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1):1075.
- [67] IMHOF H K, SIGL R, BRAUER E, et al. Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 116(1/2):340–347.
- [68] 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.
- [69] ZHANG G S, LIU Y F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642:12–20.
- [70] 贺雨田, 杨颀, 隋海霞, 等. 基于显微光谱法的双壳类海洋生物中微塑料的检测方法研究[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(7):1055–1061. HE Y T, YANG J, SUI H X, et al. Research on the detection method of microplastics in bivalve marine organisms based on micro-spectroscopy[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(7):1055–1061.
- [71] CINCINELLI A, SCOPETANI C, CHELAZZI D, et al. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR[J]. *Chemosphere*, 2017, 175:391–400.
- [72] ZHAO J M, RAN W, TENG J, et al. Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 640/641:637–645.
- [73] PRATA J C, DA COSTA J P, DUARTE A C, et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review[J]. *Trend Anal Chem*, 2019, 110:150–159.
- [74] SOBHANI Z, AL AMIN M, NAIDU R, et al. Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping[J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1077:191–199.
- [75] DEHAUT A, CASSONE A L, FRERE L, et al. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization[J]. *Environ Pollut*, 2016, 215:223–233.
- [76] DUMICHEN E, BARTHEL A K, BRAUN U, et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method[J]. *Water Res*, 2015, 85:451–457.
- [77] PETERS C A, HENDRICKSON E, MINOR E C, et al. Pyr-GC/MS analysis of microplastics extracted from the stomach content of benthivore fish from the Texas Gulf coast[J]. *Mar Pollut Bull*, 2018, 137:91–95.
- [78] YU J P, WANG P Y, NI F L, et al. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Mar Pollut Bull*, 2019, 145:153–160.
- [79] LI J Y, LIU H H, CHEN J P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection[J]. *Water Res*, 2018, 137:362–374.
- [80] 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.
- [81] NELMS S E, COOMBES C, FOSTER L C, et al. Marine anthropogenic litter on British beaches: A 10-year nationwide assessment using citizen science data[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:1399–1409.
- [82] 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]. *Anal Chem*, 2015, 87(12):6032–6040.
- [83] BRADSHAW D K. Applied spectroscopy news[J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59(4):93A.
- [84] KAPPLER A, FISCHER D, OBERBECKMANN S, et al. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(29):8377–8391.
- [85] 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 Res*, 2016, 98:64–74.
- [86] 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 Res*, 2018, 129: 154–162.
- [87] BRANDT J, BITTRICH L, FISCHER F, et al. High-throughput analyses of microplastic samples using Fourier transform infrared and raman spectrometry[J]. *Appl Spectrosc*, 2020, 74(9): 1185–1197.
- [88] ODOCHIAN L, MOLDOVEANU C, CARJA G. Contributions to the thermal degradation mechanism under air atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis: Influence of the additive nature[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 558: 22–28.
- [89] YU J P, WANG P Y, NI F L, 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.
- [90] KANHAI L K, JOHANSSON C, FRIAS J P G L, et al. Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: A potential sink for microplastics [J]. *Deep-Sea Res (Part I)*, 2019, 145: 137–142.
- [91] KANHAI L K, GARDFELDT K, LYASHEVSKA O, et al. Microplastics in sub-surface waters of the Arctic Central Basin[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 130: 8–18.
- [92] BOWLEY J, BAKER-AUSTIN C, PORTER A, et al. Oceanic hitchhikers: Assessing pathogen risks from marine microplastic[J]. *Trends Microbiol*, 2021, 29(2): 107–116.
- [93] LE BIHANIC F, CLERANDEAU C, CORMIER B, et al. Organic contaminants sorbed to microplastics affect marine medaka fish early life stages development[J]. *Mar Pollut Bull*, 2020, 154: 111059.
- [94] ANDREAS, HADIBARATA T, SATHISHKUMAR P, et al. Microplastic contamination in the Skipjack Tuna (*Euthynnus affinis*) collected from southern coast of Java, Indonesia[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130185.
- [95] BIRNSTIEL S, SOARES-GOMES A, DA GAMA B A P. Depuration reduces microplastic content in wild and farmed mussels[J]. *Mar Pollut Bull*, 2019, 140: 241–247.
- [96] ZHU X T, QIANG L Y, SHI H H, et al. Bioaccumulation of microplastics and its in vivo interactions with trace metals in edible oysters[J]. *Mar Pollut Bull*, 2020, 154: 111079.
- [97] BERGLUND E, FOGELBERG V, NILSSON P A, et al. Microplastics in a freshwater mussel (*Anodonta anatina*) in northern Europe[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 697: 134192.
- [98] ZHANG F, WANG X H, XU J Y, et al. Food-web transfer of microplastics between wild caught fish and crustaceans in East China Sea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2019, 146: 173–182.
- [99] CAU A, AVIO C G, DESSI C, et al. Microplastics in the crustaceans *Nephrops norvegicus* and *Aristeus antennatus*: Flagship species for deep-sea environments? [J]. *Environ Pollut*, 2019, 255 (Part 1): 113107.
- [100] FERNANDEZ SEVERINI M D, BUZZI N S, FORERO LOPEZ A D, et al. Chemical composition and abundance of microplastics in the muscle of commercial shrimp *Pleoticus muelleri* at an impacted coastal environment (southwestern Atlantic) [J]. *Mar Pollut Bull*, 2020, 161(Part A): 111700.
- [101] ZHANG C, JEONG C B, LEE J S, et al. Transgenerational proteome plasticity in resilience of a marine copepod in response to environmentally relevant concentrations of microplastics[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(14): 8426–8436.
- [102] XUE Y H, SUN Z X, FENG L S, et al. Algal density affects the influences of polyethylene microplastics on the freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus*[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128613.
- [103] BULLERI F, RAVAGLIOLI C, ANSELMIS S, et al. The sea cucumber *Holothuria tubulosa* does not reduce the size of microplastics but enhances their resuspension in the water column[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 781: 146650.
- [104] PETERS C A, THOMAS P A, RIEPER K B, et al. Foraging preferences influence microplastic ingestion by six marine fish species from the Texas Gulf coast[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(1): 82–88.
- [105] TANAKA K, TAKADA H, YAMASHITA R, et al. Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 69(1/2): 219–222.
- [106] DAVIDSON K, DUDAS S E. Microplastic ingestion by wild and cultured manila clams (*Venerupis philippinarum*) from Baynes Sound, British Columbia[J]. *Arch Environ Con Tox*, 2016, 71(2): 147–156.
- [107] 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.
- [108] MISSAWI O, BOUSSERRHINE N, ZITOUNI N, et al. Uptake, accumulation and associated cellular alterations of environmental samples of microplastics in the seaworm *Hediste diversicolor*[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124287.
- [109] FARRINGTON J W, GOLDBERG E D, RISEBROUGH R W, et al. U. S. “Mussel Watch” 1976–1978: An overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data[J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17(8): 490–496.
- [110] MONIRITH I, UENO D, TAKAHASHI S, et al. Asia-Pacific mussel watch: Monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries[J]. *Mar Pollut Bull*, 2003, 46(3): 281–300.
- [111] AKHBARIZADEH R, MOORE F, KESHAVARZI B. Investigating a probable relationship between microplastics and potentially toxic elements in fish muscles from northeast of Persian Gulf[J]. *Environ Pollut*, 2018, 232: 154–163.
- [112] WALKINSHAW C, LINDEQUE P K, THOMPSON R, et al. Microplastics and seafood: Lower trophic organisms at highest risk of contamination[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2020, 190: 110066.
- [113] RIBEIRO F, O’ BRIEN J W, GALLOWAY T, et al. Accumulation and fate of nano- and micro-plastics and associated contaminants in organisms[J]. *Trends Analy Chem*, 2019, 111: 139–147.
- [114] GALL S C, THOMPSON R C. The impact of debris on marine life [J]. *Mar Pollut Bull*, 2015, 92(1/2): 170–179.
- [115] CRITCHELL K, HAMANN M, WILDERMANN N, et al. Predicting the exposure of coastal species to plastic pollution in a complex island archipelago[J]. *Environ Pollut*, 2019, 252: 982–991.