

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022070301

姜晓旭, 封雪, 周笑白, 等. 土壤中微塑料污染现状与检测技术研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 163-175.

JIANG Xiaoxu, FENG Xue, ZHOU Xiaobai, et al. Research progress on pollution status and analysis method for microplastics in soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 163-175.

土壤中微塑料污染现状与检测技术研究进展*

姜晓旭¹ 封雪¹ 周笑白¹ 袁广旺² 李宗超¹ 郑明辉³ 李名升¹**

(1. 中国环境监测总站, 北京, 100012; 2. 江苏省环境监测中心, 南京, 210036;
3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 微塑料一般是指粒径小于5 mm的塑料碎片, 作为一种新污染物已经成为全球环境领域的研究热点. 土壤作为环境中微塑料的最大储库, 土壤中微塑料的污染逐渐引起重视并取得了一定的研究进展. 本文系统梳理了国内外土壤中微塑料的污染现状和污染特征, 介绍了土壤中微塑料检测技术研究进展, 重点探讨各类样品采集、前处理和定性定量方法的优缺点以及对土壤中微塑料检测的适用性, 分析了土壤中微塑料检测技术研究面临的主要挑战, 提出未来土壤中微塑料污染调查与检测技术的研究方向, 以期科学开展土壤中微塑料污染风险治理与管控提供技术支撑.

关键词 微塑料, 土壤, 污染特征, 检测技术, 方法标准, 技术规范.

Research progress on pollution status and analysis method for microplastics in soil

JIANG Xiaoxu¹ FENG Xue¹ ZHOU Xiaobai¹ YUAN Guangwang² LI Zongchao¹
ZHENG Minghui³ LI Mingsheng¹**

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, 210036, China; 3. Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract Microplastics are plastic particles with size less than 5 mm. As an emerging pollutant, microplastics become the research focus globally. Soil has been regarded as the largest reservoir of plastics and microplastics pollution in soil has arouse global concern and has achieved progress recently. In this study, research progress of pollution extent and pollution characteristics for microplastics in soil both at home and abroad had been systematically investigated. Current situation on analysis techniques of microplastics in soil were reviewed. Advantages, disadvantages as well as the applicability of separation, purification, identification and quantification methods of soil microplastics were discussed. Challenges in the analysis of microplastics in soil and suggestions on the research directions on soil microplastics were proposed, which could provide technical support for the risk management and control of soil microplastic pollution.

Keywords microplastics, soil, pollution characteristics, analysis techniques, method standard, technical specification.

2022年7月3日收稿(Received: July 3, 2022).

* 国家重点研发计划(2017YFF0108204, 2019YFC1804704)和国家自然科学基金(42077011)资助.

Supported by the National Key Research Progress (2017YFF0108204, 2019YFC1804704) and the National Natural Science Foundation of China (42077011).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 010 (84943149), E-mail: Lims@csemc.cn

塑料,因其轻质、耐用、高强度的性能和低廉的成本广泛应用于工农业生产和日常生活中^[1]。据统计,塑料垃圾仅有约 9% 的塑料得以回收,79% 的塑料被填埋或者遗弃在自然界中^[2-3]。由于人类对塑料垃圾的不当处理,导致塑料以颗粒或碎片形态在海洋、淡水和陆地环境中不断积累^[4-5]。残留在环境中的塑料碎片经紫外照射、化学分解和微生物降解等一系列过程后,形成尺寸较小的塑料碎片,其中粒径小于 5 mm 的塑料碎片一般被称为微塑料^[6-8]。

由于微塑料具有稳定性高、粒径小及迁移性强等特性,能长期存在于环境中,可通过动物摄食、植物富集等方式经食物链逐级传递^[9-10];此外还可向环境中释放增塑剂等助剂^[11-12];由于体积小,比表面积大,微塑料对污染物吸附能力很强,产生复合污染效应,对环境和人体健康造成严重危害^[13-14],进而可引发严重的环境和健康问题。目前已有研究在人类粪便^[15]、血液^[16]和肺部^[17]发现微塑料。近年来,塑料和微塑料环境污染问题已经得到国际社会的重视。在 2019 年《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》(简称“巴塞尔公约”)第十四次缔约方大会上通过了关于废塑料的修正案,为相关各国的禁塑令提供了充分支撑,并扩大了公约管控的塑料废物的范围。在第一届和第二届联合国环境大会上,海洋塑料垃圾污染和微塑料污染被接连列入重大全球环境问题。2022 年召开的第五届联合国环境大会,标志性地通过了《终止塑料污染治理全球协议》,治理环境微塑料污染迫在眉睫。

我国是全球塑料生产和消费的第一大国^[18],统计结果显示,1950—2015 年间我国塑料产量约占全球总产量的 30%^[2],我国每年塑料垃圾排放量居全球首位^[19]。当前我国政府十分重视微塑料的污染问题,2022 年国务院印发的《新污染物治理行动方案》中,将微塑料明确列为重点新污染物之一。研究表明陆地中存在的微塑料丰度可能是海洋的 4—23 倍^[20]。然而,作为环境中微塑料的最大储库,土壤中微塑料的研究尚处于起步阶段,对微塑料的来源、环境归趋、污染状况和生态风险知之甚少,我国土壤中微塑料治理面临污染状况不明、风险不清的现实问题。

本文梳理了国内外土壤环境中微塑料相关研究成果,系统介绍国内外土壤中微塑料赋存水平和污染特征,着重阐述国内外土壤中微塑料主要的检测技术研究现状和最新进展,分析土壤中微塑料的分离、杂质去除和定性定量分析主流方法的优缺点和适用范围,提出土壤中微塑料污染调查和检测技术研究方向,以期对土壤中微塑料风险管控提供技术支撑和科学依据。

1 土壤中微塑料污染现状(Pollution of microplastics in soil)

相较于海洋生态环境,土壤环境中微塑料的研究起步较晚,但近几年来土壤中微塑料污染受到全球广泛关注,相关领域的研究逐渐活跃,中国学者的贡献逐步提升。根据 Web of Science 数据库检索关键词“Microplastic”和“Soil”,2017 年 1 月至 2022 年 6 月国内外学者共发表科研成果 618 篇,其中 2020 年以后的科研成果 513 篇,占近 5 年来成果总数的 83%;其中中国学者发表的相关论文达 267 篇,占全球论文总数的 43%。

根据当前的研究结果,可以看出当前全球土壤都受到了不同程度的微塑料的污染。国外土壤中微塑料的污染状况的调查较少,主要停留在研究层面,尚未有组织开展国家或区域层面的大尺度调查。大多数研究以捕捉污染热点为目的,围绕污染较重的土壤中微塑料污染典型区域^[6,21-24]开展调查,主要包括长期施用污泥农田^[25-26]、河流、海岸带潮滩^[27-29]、长期覆膜农田和温室大棚^[30-31]、工业区^[32-33]等。此外,近年来有研究开始以掌握某一区域土壤环境中微塑料整体污染水平为目的,围绕无明显污染源的区域土壤开展研究,覆盖区域内主要土地利用类型和大部分区域面积,以获取区域土壤中微塑料环境基准值^[34-35],国外土壤中微塑料的污染调查结果情况详见表 1。与国外相比,国内开展的土壤中微塑料污染状况的调查相对较多,也更为系统和深入,尤其在近几年发展较快。目前,国内尚未有国家或地方政府组织开展的土壤中微塑料调查监测工作。研究区域主要包括覆膜农田^[37-40]、污灌区农田^[39]、设施农业^[41]、工业区^[42]以及人类活动密集、受塑料垃圾影响较重的城市周边土壤,包括郊区农田^[43,44]、菜地^[45-46]、道路周边^[45,47]和塑料防尘网使用地区^[48]等,也有部分研究针对区域土壤中微塑料的基准含量开展调查监测^[49-52],详见表 2。

表 1 国外土壤中微塑料污染状况汇总
Table 1 Microplastics in soil of foreign countries

国家 Country	研究区域 Region	土地利用类型 Land use type	形态 Shape	聚合物类型 Polymer composition	尺寸/mm Size	丰度 (个·kg ⁻¹) Abundance	点位个数与布点方法 Number of sites and method	样品保存条件 Storage condition	采样深度/cm Sampling depth	参考文献 Reference
西班牙	巴伦西亚	污泥施用农田普通农田	碎片>纤维>薄膜			930 ± 740 ^a , 1100 ± 570 ^b , 2130 ± 950 ^c , 3060 ± 1680 ^d	16个	PP密封袋	0—1010—30	[25]
智利	梅丽皮亚县	污泥施用农田	纤维		<2	1.1—3.5 ^e	简单随机	PP密封袋	25	[36]
西班牙	穆尔西亚	覆膜菜地	碎片>薄片>纤维	PE > PP	0.2—0.3	2116 ± 1024			10	[31]
		水稻田	纤维>薄片>纤维	PP > PE > PS > PET	1.0—2.0	160 ± 93				
		覆膜农田	碎片>薄片>纤维	PE > PET > PP	0.1—0.2	81 ± 77				
韩国	京畿道	温室内	碎片>纤维>薄片	PP > PE > PET	0.2—0.3	1880 ± 1563		不锈钢盒	5	[30]
		温室外	纤维>薄片>碎片	PE > PS > PP	0—5	1302 ± 2389				
瑞士	洪泛平原	湿地土壤	纤维>薄片>碎片	PE > PET > PP	0.3—5	84.45	29个	铝盒	5	[29]
印度	尼特雷迪河	河滨土壤	纤维>薄片>碎片			68—8832			5	[28]
西班牙	地中海	海草土壤								[27]
澳大利亚	悉尼	工业用地		PVC > PE > PS	0—1	300—67500	17个			[32]
伊朗	阿瓦士市	城市土壤工业土壤	纤维	PET > 尼龙		100—3135, 80—122	21个	密封玻璃罐		[33]
韩国	京畿道驪州市	林地城市用地农用地	碎片>薄膜>纤维	PE > PP	0—5	700	100个网格布点	不锈钢盒	0—5	[34]
智利	中央山谷	粮食产地草场牧场天然草地	纤维>薄片>碎片	丙烯酸树脂(ACR) >聚醚砜树脂(PES) >尼龙>PVC		306 ± 360, 184 ± 266	240个			[11]
德国	北部	农田	薄膜>碎片>薄片	PE > PP > 尼龙 > PA	1—5	0—217.8	15个	玻璃瓶	0—10 10—20 20—30	[35]

注: a, 未施用污泥农田中轻质微塑料($\rho < 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)丰度; b, 未施用污泥农田中重质微塑料丰度($\rho > 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); c, 单位是 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

Note: a, load of light density($\rho < 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) microplastics in soils without addition of sewage sludge; b, load of heavy density($\rho > 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) microplastics in soils without addition of sewage sludge. c, load of light density($\rho < 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) microplastics in soils with addition of sewage sludge; d, load of heavy density($\rho > 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) microplastics in soils with addition of sewage sludge. e, unit was $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 2 我国土壤中微塑料污染状况汇总
Table 2 Microplastics in soil of China

研究区域 Region	土地利用类型 Land use type	形态 Shape	聚合物类型 Polymer composition	尺寸/mm Size	丰度/(个·kg ⁻¹) Abundance	点位个数 与布点方法 Number of sites and method	样品采集方法 Sampling method	样品保存条件 Storage condition	采样深度/cm Sampling depth	参考文献 Reference
新疆石河子	覆膜农田	薄膜	PE	0.007—5 mm	80.3 ± 49.3 ^a 308 ± 138.1 ^b 1075.6 ± 346.8 ^c	15个 简单随机	混合样	铝箔袋	0—3 3—6	[40]
山东寿光	设施农业土壤 露天农业土壤	碎片>薄膜>纤维 >小球>泡沫	PP>乙烯丙烯酸共聚 物(EAA) >PE>PS>PET	0—5	310—5698	45个	混合样		0—5 5—10 10—25	[53]
西藏、云南、 四川、青海	温室农田 覆膜农田 耕地草地	薄膜>碎片>纤维	PE>PA>PS>PP	0—2	53.2 ± 29.7 43.9 ± 22.3		混合样	铝箔袋	0—3 3—6	[41]
陕西	农田	纤维	PS>PE>PP>高密度 聚乙烯(HDPE) >PVC>PET	0—5	1430—3410	9个分块随机	混合样	不锈钢瓶、冰箱冷藏		[54]
新疆阿拉尔市	覆膜棉花田	碎片>纤维>颗粒		0—5	161.50±5.2 ^d 11.20±1.10 ^d	100个	混合样	布袋	0—30(每层5 cm, 共6层)	[38]
湖北武汉	菜地	纤维>微珠	PA>PP	0—5	320—12560	20个	混合样	铝盒,冷藏(<4℃)	0—5	[45]
云南滇池流域	菜地	纤维碎片薄膜		0.05—10 mm	7100—42960	25个	混合样		0—5 5—10 0—10 10—20 20—30	[55]
内蒙古河套地区	灌区农田	纤维>碎片>薄膜>颗粒		0—5	678.00—2133.50	6个分块随机	单独样	采样袋	5—10 10—20 20—30	[39]
沈阳周边	农田	薄膜>碎片>纤维>颗粒	PE>PP>PS	0—5	217.30—2512.18 ^e	84个	混合样	自封袋	0—5 5—10 10—20 20—30	[43]
大辽河流域	居民区、农田	薄膜>碎片>泡沫	PE>PP>PS>PA	0—5	273.33±327.65			铝箱、PE自封袋,冷 藏(<4℃)		[44]
上海郊区	菜地	纤维>碎片>薄膜	PP>PE	0.02—5	78.00 ± 12.91 62.50 ± 12.97	20个		铝盒	0—3 3—6	[46]
广东贵屿	电子垃圾拆解区	颗粒>碎片>薄膜> 纤维>圆球>圆柱	PS>PP>聚乙烯 (PVAl)	0—5	9450±9520	11个简单随机	单独样	铝箔袋	20	[42]
北京市区	塑料防尘网覆盖区 废弃温室 常规温室 简易温室	纤维>颗粒>碎片>薄膜 碎片	PE PP>PE	0—2 0—5	272—13752 2215.56±1549.86 891.11 ± 316.71 632.50 ± 566.93	5个简单随机 14个	混合样	铝盒,冷藏(<4℃)	2 0—10 10—20	[48] [58]
青藏高原	温室	纤维>碎片>薄膜	PC>PE>PP>PS		5—340	85个带状抽样		铝盒(<4℃)	0—5	[59]

注: a, 覆膜时间5年; b, 覆膜时间10年; c, 覆膜时间24年; d, 单位为一个·100g⁻¹; e, 单位为μg·g⁻¹。

Note: a, mulching time was 5 a; b, mulching time was 10 a; c, mulching time was 24 a; d, unit was ind·100g⁻¹; e, unit was μg·g⁻¹.

各国所报道土壤中微塑料丰度存在较大差异,从几个 kg^{-1} 到数万个 kg^{-1} 不等^[6,53-54],微塑料在空间上呈现分布不均的现象,这可能与国家或地区土地利用类型、自然地理特点、发展程度和人口密集程度等相关。现有研究表明,国内外均呈现工业园区土壤中微塑料污染水平显著高于农用地土壤的分布特征。在国外,澳大利亚悉尼工业园区的污染水平较高,在塑料制品生产工业区土壤中检出微塑料的丰度最高达 $67500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[32],与农用地土壤中微塑料的污染水平呈现数量级的差异。我国的工业园区周边土壤的微塑料污染同样不容忽视,广东贵屿某电子垃圾拆解工业区土壤中微塑料含量达 (9450 ± 9520) 个 $\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[42],北京市区塑料防尘网覆盖地区土壤中微塑料丰度最高可达 13752 个 $\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[47]。在我国调查的农田区域中,云南省^[55]和武汉市^[45]农田土壤中微塑料丰度显著高于西藏、青海等内陆干旱地区,这可能农业、旅游业发达带来的人为活动和污泥还田、污水灌溉等农业生产特点有关。研究发现污泥回用是土壤中微塑料的主要来源之一,长期施用污泥农田的点位微塑料丰度为未施用污泥农田微塑料含量的2倍以上^[25],施用次数越多土壤污染状况越严重^[36]。

除了定量分析土壤中微塑料的赋存水平,国内外学者也对土壤中微塑料的污染特征开展了定性分析和研究。研究表明,土壤中微塑料的形态类型主要包括纤维、薄膜、碎片、颗粒和发泡等,常见聚合物成分包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰胺(PA)等^[21,53]。

总体来看,土壤中微塑料聚合物组成大多以PE和PP为主,形态以碎片、纤维和薄膜为主。不同国家和地区之间土壤中微塑料的组成、形态和粒径分布存在一定差异,这些物理化学性质表征所提供的污染特征信息可为进一步开展污染溯源提供线索。但由于目前缺乏统一的方法标准,分析方法、目标物、目标粒径范围的不同带来了不同研究之间污染浓度数据可比性不足的问题;同时,当前污染特征的研究大多停留给出主导的聚合物类型和形态类型,很少有研究能够同时提供各类型微塑料颗粒的准确丰度或占比数据。因此,当前土壤中微塑料污染水平和污染特征的相关研究数据可比性不足,使得难以开展国内外和区域间的污染数据横向比较。根据当前有限数据的分析结果,从聚合物种类上看,国内外土壤中微塑料的污染特征存在明显区别,韩国、伊朗等国家土壤中的特征聚合物为PET和尼龙,我国土壤中的特征聚合物为PVC和PES;农业土壤与工业园区土壤中微塑料的污染特征存在明显差异,农业土壤中微塑料污染特征相对比较一致,形态以碎片和薄膜为主,聚合物组成以PE、PP为主,与农用地膜和农用薄膜的化学成分一致;而工业园区土壤中微塑料形态组成各异,主要与工业生产原辅材料类型和生产工艺密切相关。例如,建筑工地塑料防尘网覆盖土壤的微塑料颜色以绿色为主^[48],形态以纤维为主,聚合物组成主要以聚乙烯、聚丙烯为主,与防尘网的聚合物组成和颜色形态保持一致;电子垃圾拆解地区微塑料粒径较大,颜色多样,形态以颗粒为主^[42],体现了其主要形成于塑料制品拆解破碎过程的特征。

2 土壤中微塑料检测技术研究现状(Analysis techniques for microplastics in soil)

微塑料为固态有机聚合物,会与土壤颗粒发生团聚,且不溶于常规酸、碱和有机溶剂,无法被常规的化学分析方法检测。此外,由于受到土壤质地、有机质及团聚体结构的影响,从土壤中分离和净化微塑料要比水体和沉积物等其他环境介质更加困难。

国内外开展的土壤中微塑料检测一般需要经过物理或化学分离方法,将微塑料与土壤颗粒分开,再通过化学手段,去除附着在微塑料上的有机物等杂质,最后进行识别与定量。

2.1 样品采集技术

土壤样品中微塑料的采集,首先需要划分一定面积的采样区域,确定采样点的位置、采样深度和样方设计等,然后采用不同的采样方法进行采集。

土壤中微塑料污染状况调查的布点方法,以专家知识经验法、简单随机抽样、系统网格抽样、系统随机抽样、分块随机抽样、带状抽样方法为主^[57],一般根据研究目的和研究区域特点进行选择。(1)专家知识经验法。是一种目的性抽样方法,主要基于先验知识或信息(地块历史用途、现场踏勘结论等)。这种方法可以验证疑似污染地块的污染情况,易于实施,但仅适用于先验知识较为充分的特定条件下。(2)简单随机抽样法。此方法是从总体中随机抽取点位,每个点位都有相等被抽到的概率。适用于

识别污染状况完全均匀、总体各组成部分不存在相关性和异质性的情况。(3)系统网格抽样法.此方法按一定的空间/时间间隔对调查对象进行抽样,网格一般有正方形或三角形,网格大小根据调查区域范围、调查目的而确定.此方法能够均匀覆盖整个调查区域,易于实施,可识别污染程度、刻画污染热点或区域污染空间梯度分布特征。(4)系统随机抽样法.此方法结合了系统网格抽样和简单随机抽样的优势.首先采用与系统网格抽样相同方法等间距划定网格,然后在网格内进行随机抽样.此方法既保证了调查区域的覆盖度又体现了一定的随机性,在识别调查区域总体的污染程度具有一定优势。(5)分块随机抽样法.这种方法是研究区域划分成几个单元,在每个单元内分别进行随机抽样,以识别总体中不同单元的污染程度,适用于单元内污染物较均匀,单元间差异较为明显的情况。(6)带状抽样法.此方法是沿着一条或多条样带、按一定的间距进行抽样.可识别线源污染区域(道路、河流、排水沟等)的污染空间梯度分布特征和污染程度,比系统网格抽样法更易于实施。

在选定采样点位后,大部分研究以选择的点位为中心划分一定面积的区域作为采样单元或样方,区域内以随机法^[37]、梅花法^[43]或蛇形法^[54]等方法设置分样点,再将分样点采集到的样品进行等量混合,以提高样品的代表性,尽可能代表更大的土壤面积.对于存在疑似污染源或污染较重的区域,研究微塑料在土壤中的垂直分布和迁移规律时,可以采集分层样品.样品采集深度一般在10—20 cm,深层样品采集深度可达30 cm.样品采集量一般在1—2 kg,分层样采集量主要集中在100—200 g左右.为防止对目标物的干扰,样品采集和保存器具一般为金属质地.表层采样一般使用不锈钢铲、不锈钢勺进行采集,深层采样一般使用土钻等工具,样品保存器具主要包括铝箔袋和铝盒.保存条件一般为常温或在不高于4℃的冰箱中保存。

2.2 样品前处理技术

土壤中微塑料检测前需要对样品进行前处理,主要包括分离与杂质去除等步骤.通过利用微塑料与土壤的物理化学性质差异实现微塑料与土壤颗粒的分离,并通过化学试剂进一步去除附着在微塑料表面的杂质。

微塑料与土壤颗粒的分离技术主要有筛分法、密度分离法、静电分选法、泡沫浮选法、磁性分离法、油提法和加压流体萃取法等.目前使用最普遍的分离方法为密度分离法,利用微塑料与土壤的密度差异使其快速分离,操作简单且分离效果较好.而新兴的加压流体萃取法自动化程度高、成本低、效率高,有较好的发展前景,但会对微塑料的结构造成一定破坏,从而影响后续物理形态的表征.磁性分离法、泡沫浮选法等其他替代方法的应用相对有限,其对土壤样品的适用性还有待研究.筛分法即将风干土壤样品通过1 mm或5 mm的不锈钢筛以获得不同粒径微塑料颗粒^[60],筛分法是土壤中微塑料分离的初始步骤,经过初步筛分分离,可以在一定程度上简化微塑料的分析检测.密度分离法利用微塑料与土壤的密度差异达到微塑料与土壤颗粒快速分离的目的^[61],操作简单且分离效果良好,是目前使用最为普遍的分离方法之一^[62].常用高密度饱和溶液作为分离液,常见的有氯化钠(NaCl , $\rho=1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、蒸馏水(H_2O , $\rho=1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、碘化钠(NaI , $\rho=1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、溴化钠(NaBr , $\rho=1.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和氯化锌(ZnCl_2 , $\rho=1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)等^[22, 31, 63-64].加压流体萃取法可提取土壤中粒径小于30 μm 的塑料颗粒,实现自动化分离检测,减少人力,降低成本,是当前最有潜力的微塑料分离方法之一.在亚临界温度和压力条件下,可从固体中分离半挥发性有机物^[32],其过程可能会改变微塑料的形态,从而影响后续的形态信息表征.静电分选法基于土壤矿物和微塑料的导电性差异实现对微塑料的分离^[65],但分选过程无法去除有机物质和粒径较小的颗粒,部分有机物质和粒径较小的土壤颗粒也会被静电吸附,适用于分离粒径大且分散性好的沉积物和砂质土壤中直径较大且老化程度低的微塑料.泡沫浮选法^[66]是利用气泡选择性附着并携带疏水性更高的轻质微塑料颗粒,将其与疏水性较小的基质分离,此法的浮选效果在受微塑料的物理特性影响较大,比如粒径、形状、表面粗糙度等.泡沫浮选法适用于低密度的轻质微塑料,不适用于高密度微塑料.磁性分离法先利用疏水性的纳米铁有机化合物对微塑料进行磁性化,再利用磁铁进一步提取出微塑料的方法^[67],对PE分离效率尤其高.但磁性分离法一定程度上破坏微塑料结构,且影响后续微塑料的进一步识别与鉴定.油提法利用微塑料的亲油性将微塑料萃取到油层,其他杂质保留于溶液中,实现微塑料的分离^[68].油提法适用于大多数有亲油性的微塑料提取和分离,亲油性差的部分高密度的塑料不易分离,同时油去除不干净会干扰后续检测。

分离富集后的微塑料样品中含有土壤颗粒、有机物等杂质,需要使用化学试剂进一步去除这些杂质,以保证微塑料纯度和测定结果的准确性。此过程所使用技术主要包括酸处理法、碱处理法、氧化法和酶消解法等,各类消解技术在消解过程中对微塑料的结构均会产生不同程度的破坏。氧化法是土壤样品最常用的杂质去除方法之一,使用最广泛的是氧化法中双氧水氧化法和芬顿试剂氧化法^[69-71],对微塑料的结构基本无影响,但存在无法去除无机杂质的问题,必要时需进行二次分离。酸消解指使用强无机酸氧化并破坏化合物,促进分子裂解的处理方法,处理条件相对激烈。目前多用硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)及硝酸-高氯酸(HNO₃-HClO₄)消化微塑料上附着的有机物^[29,72]。碱消解法比酸处理温和但效率一般,无法去除无机杂质,必要时需二次分离去除无机杂质,包括氢氧化钠(NaOH)和氢氧化钾(KOH)等^[60,73],适用样品中腐殖酸、藻类等生物样品的消解。

2.3 定性定量分析

土壤中微塑料的定性定量分析技术主要包括显微镜观察法、光谱分析法和热分析法,各类技术优缺点及适用范围详见表3。

表3 微塑料主要分析技术
Table 3 Analysis methods of microplastics

分析技术 Analytical technique	检测原理 Test principle	适用范围 Scope of application	获取信息 Information obtained	存在问题 Disadvantages
显微镜观察法	光学放大,人工挑拣	可用于100 μm以上微塑料检测	形态信息、丰度	简单方便,但耗人力,且在微塑料材质鉴别上准确度较低
傅里叶红外光谱法(FTIR)	利用不同塑料材质的特征红外干涉光谱进行样品识别。光谱范围400—4000 cm ⁻¹	可用于20 μm以上的微塑料检测。傅里叶红外光谱仪是市场占比最多的设备	形态信息、化学成分、丰度	需要用显微镜人工挑拣,再红外光谱逐一定性,检测周期长
拉曼光谱法(Raman)	利用不同塑料材质的特征拉曼散射光谱进行样品识别。光谱范围50—3000 cm ⁻¹	2 μm以上的微塑料。不受测量颗粒形状、大小或厚度等干扰	形态信息、化学成分、丰度	会受到具有荧光效应的有机物干扰。运行时间较长,不适用于批量检测
激光红外光谱法(LDIR)	利用不同塑料材质的特征红外激光光谱进行样品识别。光谱范围900—1800 cm ⁻¹	20—500 μm的微塑料检测,可以连续扫描。检测效率非常高,适用于批量样品测试	形态信息、化学成分、丰度	光谱范围相对较窄,仪器价格相对较高
热分析法	利用热裂解技术等使微塑料分解,然后利用质谱检测	适合单一组分的塑料检测,前处理简单,灵敏度高	质量含量、化学成分	难以分辨质量和降解温度数据相似的复合物,尤其是成分复杂、纯度不高的回收塑料
液相色谱(串联三重四级质谱)法(HPLC/LC-MS/MS)	选择性解聚或制备样品以供分离和定量	适合单一组分的微塑料解聚物的检测,前处理简单,灵敏度高	质量含量、化学成分	仅限于特定的聚合物,对土壤实际样品的适用性尚需验证。

目视观察法是一种简单快捷的微塑料定性定量分析方法^[60],具有操作简单、成本低等优点,一般用于分析1—5 mm的微塑料颗粒。为了实现对小颗粒(<1 mm)微塑料的识别和鉴定,通常采用配备专业图像软件的立体显微镜或解剖显微镜^[74]。但显微镜观察法仍然存在高误认率的问题,研究表明目视观察法应用于沉积物微塑料分析时错误率高达20%—70%,且无法鉴别微塑料的化学组成成分,需要进一步采用其他分析方法确定微塑料的化学组成成分并进一步验证观察结果。目前很少有研究将目视观察法作为微塑料检测中的独立识别方法^[75],一般将其作为初步鉴定步骤。

以傅里叶变换红外光谱法(FTIR)和拉曼光谱法(Raman)为代表的光谱分析法是目前应用最为广泛的一种微塑料的定性定量方法,可定性识别微塑料的形态信息和化学组成,并定量测定微塑料的丰度含量。FTIR^[32,46]可以识别化学物质的特定化学键,通过匹配目标聚合物的光谱与光谱库提供的标准数据,定性识别出微塑料的聚合物组成类型。可以检测20 μm以上尺寸的微塑料碎片,相比目视观察法大大扩展了将检测范围。但此法需要在显微镜下人工挑拣出每一个微塑料颗粒,再利用红外光谱逐个进行材质检定,材质鉴别准确度高,但耗时耗力,且易受测量颗粒的形状、大小和颜色等性质干扰,还收到微塑料表面有机质去除情况的影响^[56]。若样品中存在多种聚合物时,吸收光谱复杂,干扰微塑料的识别定量。

Raman是通过光子散射技术,根据化合物分子结构的差异,产生不同频率反向散射光,获得各类微塑料聚合物的特征光谱图像和准确的定性定量结果^[57]。该方法相较FTIR,可检测更小的微塑料颗粒

(>2 μm), 且所需样品制备量较少, 属非接触无损测量, 对于水和大气中的二氧化碳干扰不明显. 但此方法运行时间较长, 不适用于批量检测, 且易受基质或聚合物的背景荧光带来的强烈干扰, 一定程度上影响了微塑料的定性定量准确性^[22]. 另外, 实际土壤样品中光解老化后的微塑料, 其特征光谱会发生变化(如 PVC 的特征性 C-Cl 键的信号减弱), 需要在聚合物不同降解程度的光谱数据方面进一步丰富参考数据库^[75].

LDIR 是近几年新兴的一种分析方法^[76], 通过激光红外成像原理, 采用量子级联激光器作为光源, 能量比传统的 FTIR 高 4 个数量级以上, 可以快速、自动地扫描检测 20 μm 上的微塑料^[77], 1 h 内即可完成 800 个微塑料颗粒的检测^[78]. 该方法无需人工挑拣, 可以节省大量时间和人力, 检测效率和准确度高, 具有良好的应用前景. 但该方法光谱范围相对较窄(975—1800 cm^{-1})^[77]. 综上, 光谱分析法可以定性定量获取微塑料的形态信息、化学组分和丰度含量, 但存在检测周期长、适用范围窄或检测成本高的问题.

热分析法简单快速, 根据聚合物稳定性来测量其物理和化学性质的变化达到识别定量微塑料的目的^[77, 79], 可定量测定微塑料的质量含量, 无需复杂的前处理流程, 但测定过程中对微塑料的结构造成破坏, 是破坏性检测无法区分质量和降解温度数据相似的复合物且无法获得微塑料的形态信息. 热分析法主要包括热解气相色谱质谱法(PY-GC-MS)、热重分析法(TGA)及热萃取-热解气相色谱质谱法(TED-GC-MS)等.

PY-GC-MS 的分析原理是在微塑料聚合物的热降解后, 利用质谱(MS)分析特征降解产物从而定性定量分析微塑料聚合物类型和质量含量, 这是一种破坏性检测技术, 可用于表征和大规模量化多种聚合物类型及其有机添加剂, 灵敏度高, 无需进行样品预处理^[9, 79]. 但该方法收到降解温度存在一定局限, 其最高操作温度不高于 300 $^{\circ}\text{C}$ ^[80], 沸点高于此温度的聚合物热解产物会增加管路污染和堵塞的风险, 并带来传输损失. 较小的进样量也对样品均匀性和代表性提出了更高的要求. TGA 适用于大批量样品的检测, 通过在惰性气体环境下对样品进行程序热解和失重, 定量分析样品在加热过程中的质量损失来定量获取微塑料的质量含量, 适用于土壤中微塑料的检测^[6, 81]. 但该方法难以分辨质量和降解温度相似的聚合物, 并且由于气体直接注入质量分析器, 难以控制误差, 且不适用于有机质含量较高的土壤样品^[81]. TED-GC-MS 操作简单, 分析速度快, 对 PE 等可进行准确定量分析. 突破了 PY-GC-MS 进样量和操作温度的限制, 检测样品量可达 100 mg, 操作温度最高可达到 600 $^{\circ}\text{C}$ ^[77], 且分析时间相对较短. Majewsky^[82] 等用其检测 PE 和 PP, 与聚合物的标准图谱相比准确度高. 然而, 相似的转变温度导致聚合物的类型难以准确的识别, 且转变温度易受添加剂、杂质、支链和基质中有机物的影响, 使识别共聚物变得困难^[77, 83].

研究人员开发了基于高效液相色谱法(HPLC)的微塑料分析技术^[84-85], 这种方法适用于可溶于常规溶剂的微塑料聚合物(例如 PA 和 PET)的定性定量分析. 研究表明, PA(尼龙-6 和尼龙-6,6)在经过解聚-酸性水解和衍生化处理之后, 其衍生物经过 HPLC 分离后可通过荧光检测器获得高灵敏度的检测效果, 需要进行一定的衍生化等前处理步骤, 但检测灵敏度高, 适合对成分单一的特定微塑料降解产物的定性定量, 但难以区分结构和极性相似的复合物, 尤其是成分复杂、纯度不高的回收塑料. 随着技术的发展, 液相色谱串联三重四级质谱(LC-MS/MS)也被成功应用于定性定量测定微塑料解聚产物, 例如 PET 的解聚产物对苯二甲酸(TPA)和 PC 的解聚产物双酚 A(BPA)^[79, 86-87]. LC-MS/MS 方法样品可无需经过过筛、消解、分离和过滤等复杂的前处理过程, 提升了分析效率, 并且避免了前处理过程可能带来的对目标物的干扰, PET 和 PC 的定量限(LOQ)最低可达 178.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 27.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[86-87].

3 微塑料检测方法标准现状(Method standards for microplastics)

国际上还未建立土壤中微塑料检测方法标准, EPA、ISO 等也未建立相关方法标准. 我国已开展国家和地方层面海水、地表水等环境介质中微塑料的方法标准的制修订工作. 海洋中微塑料的监测方法研究起步较早. 国家海洋环境监测中心研发了《海洋微塑料监测技术规程(试行)》, 于 2021 年通过国家生态环境标准绿色通道立项开展标准制订. 辽宁和山东已发布海水中微塑料监测的地方标准, 包括《海

水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》(DB21/T 2751-2017)和《海水增养殖区环境微塑料监测技术规范》(DB37/T 4323-2021), 详见表 4.

表 4 我国环境介质中微塑料监测标准

Table 4 Method standards of China for microplastics in environmental matrix

环境介质 Environment matrix	标准类型 Standard category	监测标准 Method standard
	生态环境行业标准	《海洋微塑料监测技术规程(试行)》(制定中)
海洋	地方标准	《海水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》(DB21/T 2751—2017)
	地方标准	《海水增养殖区环境微塑料监测技术规范》(DB37/T 4323—2021)
地表水	团体标准	《地表水中微塑料的测定》(制定中)
景观水	团体标准	《景观水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》(T/CSTM00563—2022)

我国也开展了一些水体中微塑料测定方法团体标准的制修订工作, 如中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会归口制订发布了《景观水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》团体标准, 中国水利企业协会正在制订《地表水中微塑料的测定》团体标准(表 4).

水中的微塑料的分析检测方法, 一般需经过过滤、杂质去除和识别定量等过程, 一定程度上适用于土壤中微塑料的分析检测, 但从土壤中分离和鉴定微塑料的难度更大. 因为土壤质地及团聚体结构一定程度上会影响浮选和分离的效果, 而且土壤中含有有机质、难熔态化合物以及不完全燃烧产生的黑炭等, 对微塑料的识别定量产生严重干扰, 为其定量和定性带来不便. 因此, 为了有效分离和去除杂质, 土壤中微塑料的检测前处理环节更多、操作更为复杂, 识别鉴定更为耗时耗力, 对仪器设备灵敏度和准确度的要求更高.

4 展望(Prospects)

近年来, 土壤中微塑料的污染问题得到国际社会的重视, 国内外对土壤中微塑料的污染状况开展了大量调查研究工作. 当前, 各国土壤中微塑料的污染水平和污染特征存在一定差异, 主要与不同土地利用方式和污染来源有关, 也与所使用的不同的分析方法和结果表征方式有关, 不同研究之间调查数据的可比性不足; 各类分析方法在更广泛的适用性和有效性方面均存在一定局限, 对微塑料存在不同程度的破坏, 存在人力成本高、检测周期长、适用范围窄等问题.

基于目前微塑料污染状况和检测技术现状, 提出以下几个重点研究方向: (1)加强我国农田中微塑料污染水平和污染特征研究, 摸清污染底数底数, 开展污染溯源, 评估土壤中微塑料污染对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的污染风险, 为土壤中微塑料污染防治和风险管控提供科学依据. (2)加快研究土壤中微塑料的标准样品, 研究粒径可控、形态可控、高度匀质化的土壤中微塑料标准样品制备方法, 破解土壤中微塑料分析方法标准化的技术瓶颈. (3)针对当前检测技术局限, 重点向简单快速、自动化、满足大批量测试需求的方向发展微塑料分析检测技术, 研究适合于微塑料检测特点的质量控制方法, 加快新方法对土壤检测适用性的验证, 尽快建立土壤中微塑料检测方法标准. (4)加强微塑料与增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、光热稳定剂等化学添加剂以及土壤中重金属和有机污染物的复合污染效应研究, 为土壤复合污染风险管控提供科学依据. (5)进一步落实控制塑料垃圾和微塑料污染相关法律法规及标准规范. 加强废弃农用地膜回收和塑料垃圾的控制和处理, 通过制定科学、合理的管理措施, 从源头上控制微塑料污染的产生.

参考文献 (References)

- [1] FRED-AHMADU O H, BHAGWAT G, OLUYOYE I, et al. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135978.
- [2] 朱永官, 朱冬, 许通, 等. (微)塑料污染对土壤生态系统的影响: 进展与思考 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(1): 1-6.
- ZHU Y G, ZHU D, XU T, et al. Impacts of(micro)plastics on soil ecosystem: Progress and perspective [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 1-6(in Chinese).

- [3] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [4] CARPENTER E J, ANDERSON S J, HARVEY G R, et al. Polystyrene spherules in coastal waters [J]. *Science*, 1972, 178(4062): 749-750.
- [5] IVLEVA N P, WIESHEU A C, NIESSNER R. Microplastic in aquatic ecosystems [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(7): 1720-1739.
- [6] ZHANG Z Q, ZHAO S L, CHEN L, et al. A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2022, 306: 119374.
- [7] WALDSCHLÄGER K, LECHTHALER S, STAUCH G, et al. The way of microplastic through the environment - Application of the source-pathway-receptor model (review) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136584.
- [8] ROCHMAN C M. Microplastics research-from sink to source [J]. *Science*, 2018, 360(6384): 28-29.
- [9] 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.
- [10] QU X Y, SU L, LI H X, et al. Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 679-686.
- [11] 陈蕾, 高山雪, 徐一卢. 塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展 [J]. *生态学报*, 2021, 41(8): 3315-3324.
CHEN L, GAO S X, XU Y L. Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(8): 3315-3324(in Chinese).
- [12] 蓝敏怡, 李会茹, 胡立新, 等. 塑料食品包装材料的环境污染综述 [J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(5): 186-210.
LAN M Y, LI H R, HU L X, et al. A review of the environmental pollution of food plastic packaging materials [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(5): 186-210(in Chinese).
- [13] AVIO C G, GORBI S, REGOLI F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat [J]. *Marine Environmental Research*, 2017, 128: 2-11.
- [14] DUSAUCY J, GATEUILLE D, PERRETTE Y, et al. Microplastic pollution of worldwide lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117075.
- [15] ZHANG J J, WANG L, TRASANDE L, et al. Occurrence of polyethylene terephthalate and polycarbonate microplastics in infant and adult feces [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(11): 989-994.
- [16] LESLIE H A, van VELZEN M J M, BRANDSMA S H, et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood [J]. *Environment International*, 2022, 163: 107199.
- [17] JENNER L C, ROTCHELL J M, BENNETT R T, et al. Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154907.
- [18] 董志尚. 塑料制品行业发展趋势与市场分析 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(2): 141-144.
DONG Z S. Development trend and market analysis of plastic products industry in the world [J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(2): 141-144(in Chinese).
- [19] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771.
- [20] CHEN H P, WANG Y H, SUN X, et al. Mixing effect of polylactic acid microplastic and straw residue on soil property and ecological function [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125271.
- [21] YANG L, ZHANG Y L, KANG S C, et al. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146546.
- [22] ZHOU Y J, WANG J X, ZOU M M, et al. Microplastics in soils: A review of methods, occurrence, fate, transport, ecological and environmental risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 141368.
- [23] 张瑾, 李丹. 环境中微/纳米塑料的污染现状、分析方法、毒性评价及健康效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(1): 28-40.
ZHANG J, LI D. Review on the occurrence, analysis methods, toxicity and health effects of micro-and nano-plastics in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(1): 28-40(in Chinese).
- [24] 郝爱红, 赵保卫, 张建, 等. 土壤中微塑料污染现状及其生态风险研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1100-1111.
HAO A H, ZHAO B W, ZHANG J, et al. Research progress on pollution status and ecological risk of microplastics in soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1100-1111(in Chinese).
- [25] van den BERG P, HUERTA-LWANGA E, CORRADINI F, et al. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114198.
- [26] CORRADINI F, CASADO F, LEIVA V, et al. Microplastics occurrence and frequency in soils under different land uses on a regional scale [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141917.
- [27] DAHL M, BERGMAN S, BJÖRK M, et al. A temporal record of microplastic pollution in Mediterranean seagrass soils [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2021, 273: 116451.

- [28] AMRUTHA K, WARRIER A K. The first report on the source-to-sink characterization of microplastic pollution from a riverine environment in tropical India [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 739: 140377.
- [29] SCHEURER M, BIGALKE M. Microplastics in Swiss floodplain soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3591-3598.
- [30] KIM S K, KIM J S, LEE H, et al. Abundance and characteristics of microplastics in soils with different agricultural practices: Importance of sources with internal origin and environmental fate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123997.
- [31] BERIOT N, PEEK J, ZORNOZA R, et al. Low density-microplastics detected in sheep faeces and soil: A case study from the intensive vegetable farming in Southeast Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755(Pt 1): 142653.
- [32] FULLER S, GAUTAM A. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5774-5780.
- [33] NEMATOLLAHI M J, KESHAVARZI B, MOHIT F, et al. Microplastic occurrence in urban and industrial soils of Ahvaz metropolis: A city with a sustained record of air pollution [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 819: 152051.
- [34] CHOI Y R, KIM Y N, YOON J H, et al. Plastic contamination of forest, urban, and agricultural soils: A case study of Yeosu City in the Republic of Korea [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(5): 1962-1973.
- [35] HARMS I K, DIEKÖTTER T, TROEGEL S, et al. Amount, distribution and composition of large microplastics in typical agricultural soils in Northern Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143615.
- [36] CORRADINI F, MEZA P, EGUILUZ R, et al. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 411-420.
- [37] HUANG Y, LIU Q, JIA W Q, et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2020, 260: 114096.
- [38] HU C, LU B, GUO W S, et al. Distribution of microplastics in mulched soil in Xinjiang, China [J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2021, 14(2): 196-204.
- [39] 王志超, 孟青, 于玲红, 等. 内蒙古河套灌区农田土壤中微塑料的赋存特征 [J]. *农业工程学报*, 2020, 36(3): 204-209.
WANG Z C, MENG Q, YU L H, et al. Occurrence characteristics of microplastics in farmland soil of Hetao Irrigation District, Inner Mongolia [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(3): 204-209 (in Chinese).
- [40] LI W F, WUFUER R, DUO J, et al. Microplastics in agricultural soils: Extraction and characterization after different periods of polythene film mulching in an arid region [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141420.
- [41] FENG S S, LU H W, LIU Y L. The occurrence of microplastics in farmland and grassland soils in the Qinghai-Tibet plateau: Different land use and mulching time in facility agriculture [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2021, 279: 116939.
- [42] CHAI B W, WEI Q, SHE Y Z, et al. Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China [J]. *Waste Management (New York, N. Y.)*, 2020, 118: 291-301.
- [43] 时馨竹, 孙丽娜, 李珍, 等. 沈阳周边农田土壤中微塑料组成与分布 [J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(7): 1498-1508.
SHI X Z, SUN L N, LI Z, et al. Composition and distribution of microplastics in farmland soil around Shenyang [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(7): 1498-1508 (in Chinese).
- [44] 韩丽花, 李巧玲, 徐笠, 等. 大辽河流域土壤中微塑料的丰度与分布研究 [J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 174-185.
HAN L H, LI Q L, XU L, et al. Abundance and distribution of microplastics of soils in daliao river basin [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1): 174-185 (in Chinese).
- [45] CHEN Y L, LENG Y F, LIU X N, et al. Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2020, 257: 113449.
- [46] LIU M T, LU S B, SONG Y, et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 2018, 242(Pt A): 855-862.
- [47] ZHANG M, LIU L, XU D, et al. Small-sized microplastics (< 500 μm) in roadside soils of Beijing, China: Accumulation, stability, and human exposure risk [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 304: 119121.
- [48] CHEN Y X, WU Y H, MA J, et al. Microplastics pollution in the soil mulched by dust-proof nets: A case study in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116600.
- [49] 李鹏飞, 侯德义, 王刘炜, 等. 农田中的(微)塑料污染: 来源、迁移、环境生态效应及防治措施 [J]. *土壤学报*, 2021, 58(2): 314-330.
LI P F, HOU D Y, WANG L W, et al. (micro)plastics pollution in agricultural soils: Sources, transportation, ecological effects and preventive strategies [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(2): 314-330 (in Chinese).
- [50] 骆永明, 周倩, 章海波, 等. 重视土壤中微塑料污染研究 防范生态与食物链风险 [J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(10): 1021-1030.
LUO Y M, ZHOU Q, ZHANG H B, et al. Pay attention to research on microplastic pollution in soil for prevention of ecological and food chain risks [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(10): 1021-1030 (in Chinese).

- [51] 杨杰, 李连祯, 周倩, 等. 土壤环境中微塑料污染: 来源、过程及风险 [J]. 土壤学报, 2021, 58(2): 281-298.
YANG J, LI L Z, ZHOU Q, et al. Microplastics contamination of soil environment: Sources, processes and risks [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(2): 281-298(in Chinese).
- [52] 杨扬, 何文清. 农田土壤微塑料污染现状与进展 [J]. 环境工程, 2021, 39(5): 156-164,15.
YANG Y, HE W Q. Research status and progress of microplastic pollution in farmland soil [J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(5): 156-164,15(in Chinese).
- [53] YU L, ZHANG J D, LIU Y, et al. Distribution characteristics of microplastics in agricultural soils from the largest vegetable production base in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 143860.
- [54] DING L, ZHANG S Y, WANG X Y, et al. The occurrence and distribution characteristics of microplastics in the agricultural soils of Shaanxi Province, in north-western China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137525.
- [55] ZHANG G S, LIU Y F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 12-20.
- [56] MBACHU O, JENKINS G, KAPARAJU P, et al. The rise of artificial soil carbon inputs: Reviewing microplastic pollution effects in the soil environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146569.
- [57] MÖLLER J N, LÖDER M G J, LAFORSCH C. Finding microplastics in soils: A review of analytical methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2078-2090.
- [58] WANG K, CHEN W, TIAN J Y, et al. Accumulation of microplastics in greenhouse soil after long-term plastic film mulching in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154544.
- [59] YANG L, KANG S, WANG Z, et al. Microplastic characteristic in the soil across the Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154518.
- [60] ROCHA-SANTOS T, DUARTE A C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 65: 47-53.
- [61] HE D F, ZHANG X T, HU J N. Methods for separating microplastics from complex solid matrices: Comparative analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124640.
- [62] LI J, SONG Y, CAI Y B. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2020, 257: 113570.
- [63] RADFORD F, ZAPATA-RESTREPO L M, HORTON A A, et al. Developing a systematic method for extraction of microplastics in soils [J]. *Analytical Methods:Advancing Methods and Applications*, 2021, 13(14): 1695-1705.
- [64] LIU M T, SONG Y, LU S B, et al. A method for extracting soil microplastics through circulation of sodium bromide solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691: 341-347.
- [65] FELSING S, KOCHLEUS C, BUCHINGER S, et al. A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 20-28.
- [66] IMHOF H K, SCHMID J, NIESSNER R, et al. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments [J]. *Limnology and Oceanography:Methods*, 2012, 10(7): 524-537.
- [67] GRBIC J, NGUYEN B, GUO E D, et al. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2): 68-72.
- [68] SCOPETANI C, CHELAZZI D, MIKOLA J, et al. Olive oil-based method for the extraction, quantification and identification of microplastics in soil and compost samples [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139338.
- [69] DU C, LIANG H D, LI Z P, et al. Pollution characteristics of microplastics in soils in southeastern suburbs of Baoding City, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 845.
- [70] ROWE L, KUBALEWSKI M, CLARK R, et al. Detecting microplastics in soil and sediment in an undergraduate environmental chemistry laboratory experiment that promotes skill building and encourages environmental awareness [J]. *Journal of Chemical Education*, 2019, 96(2): 323-328.
- [71] HURLEY R R, LUSHER A L, OLSEN M, et al. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7409-7417.
- [72] CLAESSENS M, van CAUWENBERGHE L, VANDEGEHUCHTE M B, et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70(1/2): 227-233.
- [73] ZHOU Y F, LIU X N, WANG J. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133798.
- [74] WANG W F, WANG J. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 195-202.
- [75] 陈雅兰, 孙可, 韩兰芳, 等. 土壤中微塑料的分离及检测方法研究进展 [J]. 土壤学报, 2022, 59(2): 364-380.
CHEN Y L, SUN K, HAN L F, et al. Separation, identification, and quantification methods in soil microplastics analysis: A review [J].

- Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(2): 364-380(in Chinese).
- [76] PRIMPKE S, GODEJOHANN M, GERDTS G. Rapid identification and quantification of microplastics in the environment by quantum cascade laser-based hyperspectral infrared chemical imaging [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15893-15903.
- [77] IVLEVA N P. Chemical analysis of microplastics and nanoplastics: Challenges, advanced methods, and perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(19): 11886-11936.
- [78] HILDEBRANDT L, EL GAREB F, ZIMMERMANN T, et al. Fast, Automated microplastics analysis using laser direct chemical imaging : Characterizing and quantifying microplastics in water samples from marine environments [R], Agilent Application Note, 2020.
- [79] LUO X, WANG Z Q, YANG L, et al. A review of analytical methods and models used in atmospheric microplastic research [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154487.
- [80] 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.
- [81] DAVID J, STEINMETZ Z, KUČERÍK J, et al. Quantitative analysis of poly(ethylene terephthalate) microplastics in soil via thermogravimetry-mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(15): 8793-8799.
- [82] 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.
- [83] HE D F, LUO Y M, LU S B, et al. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 109: 163-172.
- [84] CASTELVETRO V, CORTI A, CECCARINI A, et al. Nylon 6 and nylon 6, 6 micro- and nanoplastics: A first example of their accurate quantification, along with polyester (PET), in wastewater treatment plant sludges [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124364.
- [85] CASTELVETRO V, CORTI A, BIANCHI S, et al. Quantification of poly(ethylene terephthalate) micro- and nanoparticle contaminants in marine sediments and other environmental matrices [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121517.
- [86] LIU C G, LI J, ZHANG Y L, 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.
- [87] ZHANG J J, WANG L, KANNAN K. Microplastics in house dust from 12 countries and associated human exposure [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105314.