

团 体 标 准

T/FJEMIA 9—2023

海水和沉积物中微塑料测定

Determination of microplastics in seawater and sediment

2023-11-3 发布

2023-11-3 实施

目 次

目 次.....	1
前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂及配制.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品采集与保存.....	3
8 样品分析.....	4
9 数据分析与计算.....	5
10 测定范围、精密度和准确度.....	7
11 质量控制.....	7
附 录 A	8

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由福建拓普检测技术有限公司提出。

本标准由福建省环境监测行业协会归口。

本标准起草单位：福建拓普检测技术有限公司、福建拓普特种设备有限公司、福建师范大学、福建农林大学资源与环境学院、闽江学院、厦门市华测检测技术有限公司、福建中科环境检测技术有限公司、福州市红庙岭垃圾综合处理中心、福建创投环境检测有限公司。

本标准主要起草人：陈金爱、林锦、俞晓民、林玉满、苏玉萍、陈凤斌、陈克华、曹海雷、陈强、王盛志、彭映先、林仞、黄武进、谢海琳、艾松。

海水和沉积物中微塑料测定

1 范围

本标准规定了利用傅立叶变换显微红外光谱法测定海洋环境中微塑料的术语和定义、方法原理、试剂及配制、仪器和设备、样品采集与保存、测定步骤、结果分析与计算、测定范围、精密度和准确度及质量控制等。

本标准适用于海水和沉积物中微塑料的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件，

GB17378.2 海洋监测规范 第2部分：数据处理与分析质量控制

GB17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB12763.6 海洋调查规范 第6部分：海洋生物调查

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

微塑料 microplastics

长度或等容粒径 $\leq 5\text{mm}$ 的塑料颗粒。

3.2

微塑料丰度 abundance of microplastics

单位体积水体或者单位质量沉积物中微塑料的个数。

3.3

海洋沉积物 marine sediments

海洋沉积物（marine sediments）是指各种海洋沉积作用所形成的海底沉积物的总称。以海水为介质沉积在海底的物质。

4 方法原理

微塑料样品经筛选、消解、浮选等过程去除干扰后，目标物被抽滤至微孔滤膜上。首先使用体视显微镜观察滤膜上目标物，记录目标物的颜色、大小及形状。随后使用傅立叶变换显微红外光谱仪对微塑

料进行化学成分鉴定。反射吸收光谱(reflection)在 $4000\text{cm}^{-1}\sim 750\text{cm}^{-1}$ 波数范围内,采用配有半导体碲化镉和半金属化合物碲化汞混合制成的 MCT(mercury cadmium telluride)检测器,对滤膜上目标物进行检测。通过将采集到的目标物红外光谱图与标准谱图对比对目标物进行定性分析。最后,确定成分为塑料的目标物的数量。

5 试剂及配制

本标准所用试剂,除非另有规定,均使用分析纯试剂,水为去离子水或等效纯水。

- 5.1 微塑料颗粒:市售已知成分微塑料颗粒,直径为 $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ 。
- 5.2 氯化钠(NaCl)
- 5.3 饱和氯化钠溶液: $c(\text{NaCl})=1.2\text{ g/ml}$ 。每 20 ml 纯水中加入 6 g 氯化钠(5.2)。
- 5.4 碘化钠(NaI)。
- 5.5 碘化钾(KI)。
- 5.6 双氧水($30\%\text{H}_2\text{O}_2$)。
- 5.7 七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.8 二价铁溶液(Fe^{2+} 溶液):将 3 mL 浓硫酸沿搅拌棒缓慢的加入到 500 mL 水中,将 7.5g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($278.02\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)加入硫酸溶液中,搅匀,保存在棕色试剂瓶中,需用现配。
- 5.9 高纯水:电阻率应 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

注:分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为不含目标物的纯水。

6 仪器和设备

- 6.1 全球卫星导航仪。
- 6.2 绞车和吊杆。
- 6.3 钢丝绳。
- 6.4 网口流量计:流量计使用前必须经过标定,每航次标定一次。
- 6.5 双船体采样网:网口宽 ($0.5\sim 1.0$) m,高 0.5 m。网衣长度为 ($3\sim 4$) m,网衣孔径为 0.33 mm,网衣材质为蚕丝或尼龙丝,网衣末端连接网底管,网底管外直径 9 cm,内置筛绢套孔径为 0.33 mm;网口中央装有网口流量计;根据实际情况配备重锤。
- 6.6 采水器:有机玻璃材质、玻璃材质或不锈钢材质。
- 6.7 具塞广口玻璃样品瓶:5000mL。
- 6.8 采泥器:不锈钢材质,能采沉积物的抓斗采泥器、箱式采泥器或重力柱状采样器。
- 6.9 体视显微镜:最大放大倍数不低于 40 倍,配备成像分析软件。

- 6.10 傅立叶变换显微红外光谱仪：波数范围 $4000\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$ ，分辨率达 1cm^{-1} ，配有 MCT 检测器、金镜背景和标准谱图库。
- 6.11 分析天平：感量为 0.1mg 。
- 6.12 电热干燥箱：精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- 6.13 不锈钢筛网：孔径为 5.0mm 。
- 6.14 浮选装置：短颈玻璃漏斗，底部接硅胶管，液体流速用止水夹控制，上覆铝箔或表面皿。
- 6.15 抽滤装置：包括滤器、支架、抽滤瓶和真空泵。
- 6.16 聚碳酸酯或玻璃纤维或不锈钢滤膜：孔径小于 $10\mu\text{m}$ ，直径与滤器内径相等。
- 6.17 量筒： 1000mL ， 100mL 。
- 6.18 烧杯： 500mL ， 1L 。
- 6.19 加热磁力搅拌器：配玻璃搅拌子。
- 6.20 玻璃培养皿： 60mm 。
- 6.21 不锈钢刮片。
- 6.22 无齿不锈钢镊子。
- 6.23 塑料洗瓶： 500mL 。
- 6.24 铝箔。

7 样品采集与保存

7.1 站位布设

7.1.1 采样站位布设原则

采样站位的布设按照 GB17378.3 的规定进行。采样的主要站点应合理地布设在环境质量发生明显变化或有重要功能用途的海域，如近岸河口区或重大污染源附近。监测断面的布设应遵循近岸较密、远岸较疏，重点区（如主要河口、排污口、渔场或养殖场、风景区、游览区、港口码头等）较密，对照区较疏的原则。断面设置应根据掌握水环境质量状况的实际需要，考虑对污染物时空分布和变化规律的控制，力求以较少的断面和测点取得代表性最好的样点。

7.1.2 采样站位布设方法

面积 $\leq 50\text{km}^2$ 的海水监测区至少设置 2 个断面，面积 $> 50\text{km}^2$ 的海水监测区至少设置 3 个断面，断面垂直于岸线布设，每个断面布设 3 个水体和沉积物微塑料监测点。若监测附近海域存在旅游区、河口区、排污区等，需在此区域增设 1 个监测断面。

7.2 使用采水器采水时，需采集不受船尾螺旋桨搅动或船体排水口影响区域的水体样品，采集表层海水于 5000mL 于广口玻璃样品瓶中（采水样品），同时采集平行样。

7.3 使用海洋微塑料双船体采样网水平拖曳采集表层海水样品前，先采现场空白样，方法如下：打开网底管活门，用绞车将表层海水采样网具吊出船舷外，抽取现场海水，从网衣外侧由上及下冲洗网衣（操作过程中注意切勿使海水进入网口），冲洗（2~3）分钟后，回收网具。关闭网底管活门，重复上述冲洗操作后，回收网具，开启网底管活门，将空白样品通过网底管装入玻璃样品瓶。空白样品带回实验室进行分析。

7.4 将网具固定悬挂于采样船的左（或右）舷，调整拖缆长度以保证网口位于不受船尾螺旋桨搅动或船体排水口影响的区域。拖网时采样船船速1~3节，拖网持续时间为10 min~15 min。拖网结束后，将网具以<0.5 m/s的速度缓慢收放至调查船内。拖网采样结束后，将网中收集的样品全量转移至1000mL具塞广口玻璃样品瓶中（网采样品）。样品转移辅助工具须为非塑料制品。

7.5 沉积物微塑料监测使用采泥器进行，采样方法按照GB 17378.3的规定进行，采集表面至5 cm的沉积物样品，重量不少于500 g。不采柱状样。

7.6 平行样品采集数量应不少于总监测站位的10%。采水样要做全程序空白。

7.7 采样人员需对样品的接收、贮存、标识、运输及流转等过程进行质量控制，按照GB 17378.3的规定进行。采样人员采样过程中应穿着棉质衣服，佩戴棉质手套等，减少人为污染。

7.8 使用非塑料制采样勺将样品转移至玻璃样品瓶或铝箔袋内密闭送至实验室并于48h内进行分析。若不能及时测定，将样品置于4℃的条件下冷藏保存，7d内测定。

8 样品分析

8.1 样品前处理

8.1.1 水体微塑料样品处理

先将水体样品经孔径为5.0mm不锈钢筛过滤，5.0 mm筛网上的截留物根据监测目的确定是否保留。然后将过滤后的水体样品抽滤在滤膜上，滤膜上物质反冲转移至1 L烧杯中。加入25 mL Fe^{2+} 溶液，再加入25 mL H_2O_2 （30%）溶液，使用玻璃棒或摇床充分混合后使用电热板或水浴锅加热至60℃，消解6h，视杂质消解情况，重复以上步骤，至有机质完全消解。消解后的溶液每20 ml加入6 g氯化钠，氯化钠完全溶解后将溶液转移到浮选装置中。用密度为1.2 g/ml氯化钠溶液冲洗烧杯，冲洗液一并转移至浮选装置中，静置沉降6h后，打开浮选装置的止水夹，控制流速，使沉降物缓慢流出，流出的疑似塑料样品用镊子挑出保留，弃置其他非塑料成分沉降物。随后，上清液利用真空抽滤泵进行抽滤，过滤负压不得超过40kPa。用无齿不锈钢镊子将滤膜放入玻璃培养皿，避光自然风干。

8.1.2 沉积物微塑料样品处理

称取50 g沉积物样品，置于干燥箱60℃烘干至恒重，通过计算重量差的方法测定沉积物样品含水率。

称取200 g沉积物样品放入1 L玻璃烧杯中，缓慢加入饱和氯化钠溶液，用玻璃棒流搅拌，然后经孔径为5.0mm不锈钢筛过滤，5.0 mm筛网上的截留物根据监测目的确定是否保留。过滤后的样品溶液使用搅拌器或转子搅拌4h，使其充分混合，然后转入浮选装置，静置沉降6h后，打开浮选装置的止水夹，控制流速，使沉降物缓慢流出，流出的疑似塑料样品用镊子挑出保留，弃置其他非塑料成分沉降物。将浮选上清液转移至另一玻璃烧杯中。可重复上述浮选步骤以提高微塑料的回收率。随后，在上清液中加入25 mL Fe^{2+} 溶液，再加入25 mL H_2O_2 （30%）溶液，使用玻璃棒或摇床充分混合后使用电热板或水浴锅

加热至60℃，消解6h，视杂质消解情况，重复以上步骤，至有机质完全消解。利用真空抽滤泵进行抽滤，过滤负压不得超过40kPa。用无齿不锈钢镊子将滤膜放入玻璃培养皿，避光自然风干。

浮选试剂也可采用饱和碘化钠溶液或饱和碘化钾溶液。

8.2 傅立叶变换显微红外光谱工作参考条件

傅立叶变换显微红外光谱采用反射模式，MCT检测器，波数范围取 $4000\text{cm}^{-1}\sim 750\text{cm}^{-1}$ ，分辨率为 4cm^{-1} ，光栅大小与累加次数随目标物大小变化。累加次数随光栅增大而减少。

8.3 样品测定

8.3.1 根据样品大小选择采用目视方法或使用体视显微镜观测样品的尺寸、形状和颜色并记录。

8.3.2 使用体视显微镜对滤膜上的微塑料样品进行识别、拍照和计数。滤膜在显微镜下以从左到右的Z字形进行镜检。利用显微镜CCD镜头进行拍照，并使用相关图像软件对微塑料的粒径进行测量，按其最长边计算长度。自然弯曲的线状应沿线段测量最大尺寸，最大长度不是很明显的样品，应测量多个对角线，取最大值进行记录。也可根据监测目的的不同，在记录最大尺寸的同时，记录样品的多维尺寸信息。

8.3.3 使用显微傅里叶变换红外光谱仪对镜检挑出的疑似微塑料颗粒进行化学成分鉴定。将滤膜从培养皿中取出，固定于傅立叶变换显微红外光谱仪样品架上，使滤膜与金镜位于同一平面。将样品架置于载物台上。

8.3.4 使用傅立叶变换显微红外光谱仪显微镜找到疑似微塑料颗粒，根据疑似微塑料颗粒尺寸调整光栅显微区域。移动载物台，使光束对准金镜，按照设置好的仪器条件(8.2)运行仪器程序扫描金镜背景。

8.3.5 移动载物台，使疑似微塑料颗粒正对光束位置，调节亮度，使光栅视窗内疑似微塑料颗粒视野达到最清晰效果，运行仪器程序扫描目标物，采集目标物红外特征光谱。

8.3.6 将采集到的红外特征光谱扣除金镜背景，并进行Kramers-Kronig校正，即为疑似微塑料颗粒红外光谱图。

8.3.7 疑似微塑料颗粒红外光谱图与标准谱有70%以上的匹配度可认定为相应的物质。匹配度在60%~70%之间的，选取样品不同部位重新采集谱图或重新制样，或根据谱图特征峰进行判断，小于70%应予以拒绝。最后根据鉴定结果统计微塑料丰度。

9 数据分析与计算

9.1 目标物的定性分析

将目标物的红外光谱图与标准谱图联机检索对照，根据拟合度进行定性分析。若样品组分复杂，需进一步进行人工谱图比对，确认定性结果。

9.2 目标物的定量分析

计算经定性分析确认为塑料成分的目标物的数量并记录。

9.3 海水中微塑料丰度计算

9.3.1 采水样品

使用采水器采样时，按公式（1）计算采水样品微塑料丰度：

$$A = \frac{N - N_0}{V_1} \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

A —海水中微塑料的丰度，单位为个/每升（items/L）；

N —微塑料的个数，单位为个（items）；

N_0 ——全程序空白中检出的与实际样品中相同颜色、形状和成分的微塑料数量，单位为个（items）；

V_1 —过滤海水的总体积，单位为毫升（mL）。

9.3.2 网采样品

使用水平拖网采样时，按公式（2）计算水体微塑料丰度：

$$D = \frac{N - N_0}{W \times H \times L} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

D ——微塑料丰度，单位为个/立方米（items/m³）；

N ——样品中微塑料数量，单位为个（items）；

N_0 ——现场空白和全程序空白中检出的与实际样品中相同颜色、形状和成分的微塑料数量，单位为个（items）；

W ——采样网具的网口宽度，单位为米（m）；

H ——采样网具的水下部分网口高度，单位为米（m）；

L ——调查船拖网时行驶的距离，单位为米（m）。

如拖网网口增设有流量计，按公式（3）计算水体微塑料丰度：

$$D = \frac{N - N_0}{(r_1 - r_0) \times k \times W \times H} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

D ——微塑料丰度，单位为个/立方米（items/m³）；

N ——样品中微塑料数量，单位为个（items）；

N_0 ——现场空白和全程序空白中检出的与实际样品中相同颜色、形状和成分的微塑料数量，单位为个（items）；

W ——采样网具的网口宽度，单位为米（m）；

H ——采样网具的水下部分网口高度，单位为米（m）；

r_1 ——流量计的结束值，单位为转（r）；

r_0 ——流量计的初始值，单位为转（r）；

k ——流量计的标定值，单位为米/转（m/r）。

9.3.3 沉积物微塑料丰度计算

进行沉积物微塑料采样时，按公式（3）计算沉积物微塑料丰度（干重）：

$$D = \frac{N - N_0}{Q \times (1 - w_0)} \dots \dots \dots (4)$$

式中：

D —微塑料丰度，单位为个/千克（items/kg）；

N —样品中微塑料数量，单位为个（items）；

N_0 ——全程序空白中检出的与实际样品中相同颜色、形状和成分的微塑料数量，单位为个（items）；

Q —沉积物样品的重量（湿重），单位千克（kg）；

w_0 —沉积物样品的含水率，单位%。

10 测定范围、精密度和准确度

本标准微塑料大小的测定范围为0.01mm~5mm。精密度和准确度的验证根据GB17378.2实验室加标空白法进行测定。加标空白样品的制备方法是将适量已知成分的微塑料颗粒加入1000mL高纯水中。制备和分析5~7个实验室加标空白的平行样，其微塑料丰度大概在5个·L⁻¹~15个·L⁻¹范围内。按规定的操作步骤进行定量与定性分析。计算不同微塑料组分的回收率和精密度（相对标准偏差），每种组分的回收率应80%~100%之间，相对标准偏差应小于10%。

11 质量控制

11.1 实验室质量控制要求采水样进行全程序空白分析。全程序空白要求采样前在实验室将高纯水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品从采集到分析全过程是否受到污染。每批样品应至少测定一个全程序空白。如果测定结果表明过程有不可忽略的沾污，应查明污染源来源并进行消除。

11.2 应特别注意实验室污染对实验结果的影响，实验前使用酒精擦拭实验台，实验器具使用前应用超纯水冲洗3遍以上，烘干后备用；实验所用玻璃纤维滤膜孔径应≤10 μm；实验所用溶剂均使用玻璃纤维滤膜过滤备用；抽滤完成后使用超纯水洗净烧杯内壁和抽滤装置；实验用敞口器皿需使用铝箔覆盖，药品或试剂使用完毕后应及时封口；实验进行时关闭门窗并避免随意走动；操作人员操作实验过程中应全程穿着纯棉实验服。若中途停止实验，需将容器用铝箔封口。每次实验应设置3个空白对照。

