

海洋微塑料监测技术培训模块

1 介绍

1.1 全球性海洋垃圾问题

轻质、高耐久性、耐化学性、可塑性、泡沫和树脂产品的高浮性以及塑料的成本效益(Thompson et al., 2009), 使塑料成为我们日常生活中所谓的“必需”材料。一个没有塑料、没有合成有机聚合物的世界, 今天看来是难以想象的,但它们的大规模生产和使用只能追溯到 1950 年。塑料产业的发展已超出大多数其他人造材料。1950 年世界塑料产量 1.7×10^6 吨, 2015 年增加 189 倍至 3.2×10^8 吨(Plastics Europe, 2013, 2016)。此外, 自 1950 年至 2012 年, 全球聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP) (最常见的海洋微塑料) 产量以每年 8.7% 的速度增长 (Andrady, 2017)。通过识别和合成聚合物树脂、合成纤维和添加剂的生产、使用和生命末期管理的离散数据, 有人给出了大量制造的所有塑料的全球分析。估计到目前为止, 已经生产了原生塑料 83 亿吨。截至 2015 年, 已产生约 63 亿吨塑料废物, 其中约 9% 被回收利用, 12% 被焚烧, 79% 进入垃圾填埋场或在自然环境中积累。如果按照目前的产量和废物管理模式发展下去, 到 2050 年会产生 120 亿吨塑料垃圾(Geyer et al., 2017)。

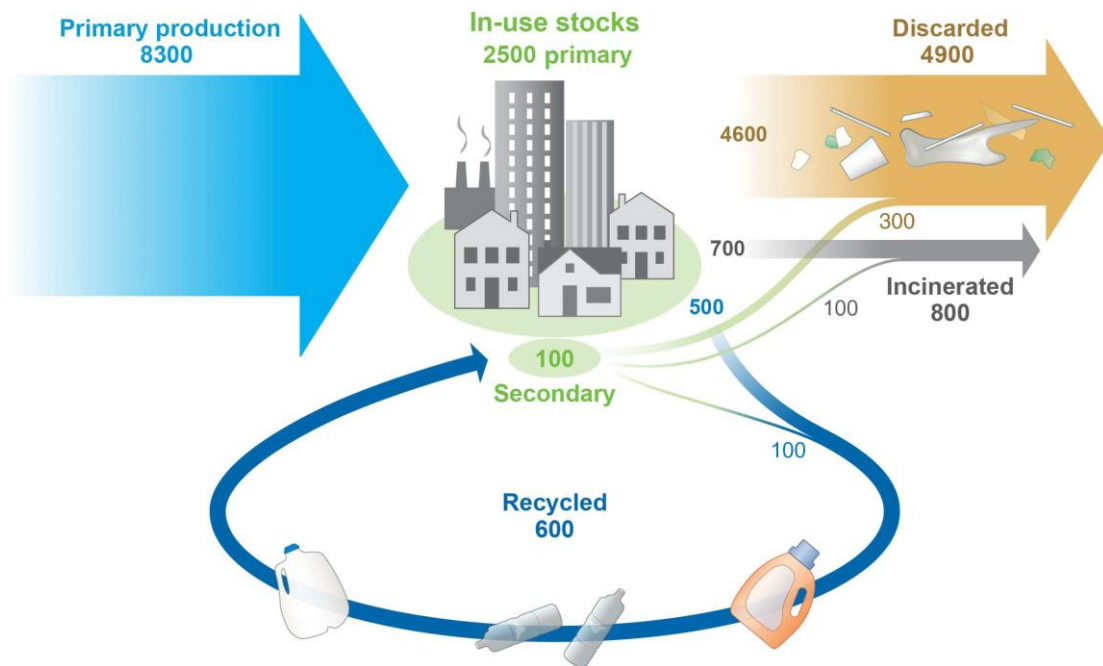


图 1.1 全球聚合树脂、合成纤维和添加剂的生产、使用和归趋（1950 年至 2015 年;百万公吨）（Geyer et al., 2017）

用于制造塑料（例如乙烯和丙烯）的绝大多数单体来自化石烃。常用的塑料都不可生物降解。因此，塑料在垃圾堆场或自然环境中积累而不是分解(Barnes et al., 2009)。永久消除塑料废物的唯一方法是通过破坏性热处理，如燃烧性或热解。因此，塑料废物对自然环境近乎为永久污染，引起越来越多的关注。在各个主要的海盆中已发现塑料垃圾(Barnes et al., 2009)。淡水系统和陆地生境的污染也日益报道(Wagner et al., 2014; Rillig, 2012; Zubris & Richards, 2005)，合成纤维的环境污染也是如此(Zubris & Richards, 2005, Dris et al., 2016)。塑料废物目前在环境中普遍存在，被认为是人类世代的地质指标(Zalasiewicz et al., 2016)。

自 20 世纪 50 年代开始大规模生产塑料以来，海洋中固体废物的比例越来越大。据估计，2010 年 192 个沿海国家有 $4.8-12.7 \times 10^6$ 吨塑料废物从陆源进入海洋(Jambeck et al., 2015)，占 2010 年全球塑料产量的 1.8-4.7%。塑料垃圾在海岸线上最为明显，其中垃圾由于流、波

浪和风力作用，河流流出以及海岸直接乱扔垃圾而积聚。然而，由于缠结或摄入，塑料垃圾出现在海洋表面，海床上以及与生物群有关(图 1.2)。

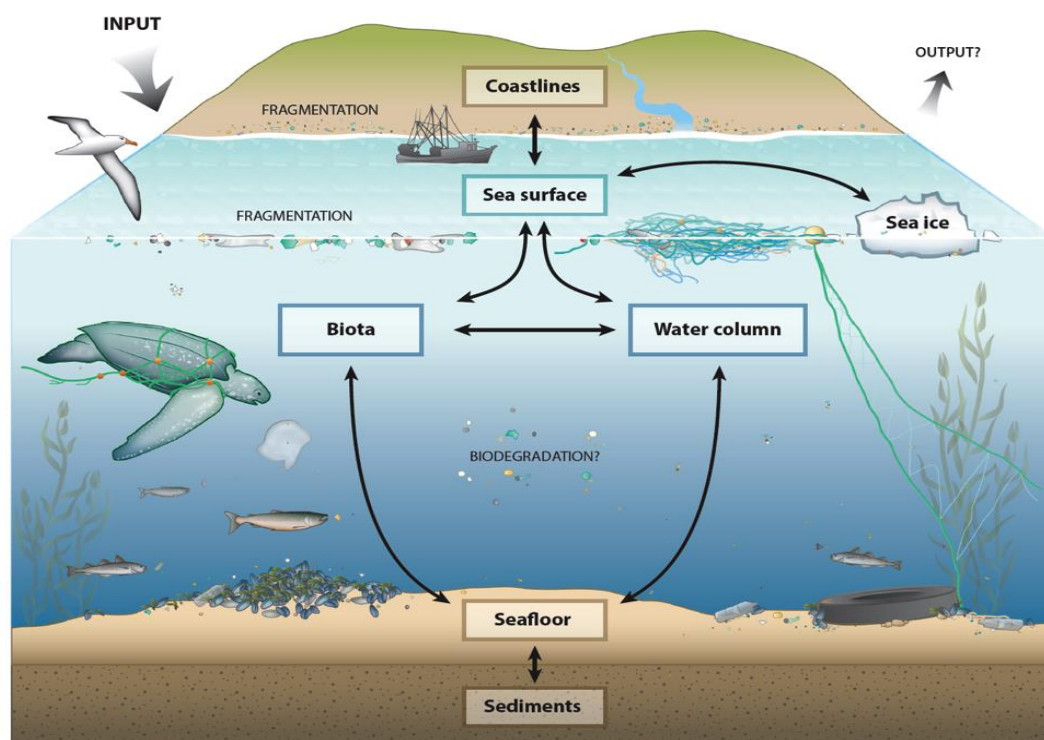


图1.2 微塑料不会永久地停留在开阔的水面上，而是受到隔间之间动态的输入和输出系统的影响（Geyer et al., 2017）

基于塑料本身的特点，一旦微塑料进入海洋，就会在水体中持续存在并聚积，并通过风和表层流的作用在全球海洋输移(Lusher et al., 2015)。包括北冰洋和南极海域在内的全球多个海域都报道了微塑料的检出，据 Co'zar et al. (2014)估算约有 7000-35,000 吨塑料（包括微塑料），漂浮在开阔大洋。Eriksen et al. (2014)的研究表明，海洋中聚积了超过 250,000 吨和超过 5 万亿的塑料，包括大西洋、北太平洋、南太平洋和印度洋环流区，同时塑料垃圾的量不断增加。海洋中微塑料的浓度是有差异的，高浓度的微塑料既出现在工业化程度高的区域或人口密度高的地区附近，在远离人类居住的偏远地区也检出了高浓

度微塑料。在著名的马利亚纳海沟发现的 10,898 米的塑料袋的图像令人难以忘怀,这表明我们已经很久没有完全或甚至部分恢复现存的塑料碎片是可行的(尽管在荷兰、亚得里亚海和其他地方有一些著名的尝试)(Joanna & Peter, 2018)。

海洋环境中微塑料的污染被认为是海洋生物健康的主要风险。大量研究表明,许多物种遭受塑料摄入或缠绕(Gregory, 2009; Lusher, 2015; Auta et al., 2017)。海洋生物,包括鱼类(Lusher et al., 2016)、海鸟(Amelineau et al., 2016)、海龟(Tourinho et al., 2010)、无脊椎动物(Davidson & Dudas, 2016),以及海洋哺乳动物(Besseling et al., 2015)直接和间接易受微塑料摄入的影响。更重要的是,微塑料可以吸附周围海水中的疏水性污染物或重金属,并可能作为这些污染物进入食物网的载体(Reisser et al., 2014)。因此,有必要了解海洋微塑料的分布和潜在的热点区域。

海洋垃圾,包括微塑料,现在是全球挑战。特别是,在过去十年中,微塑料对海洋环境的污染已被认为是一个严重的国际问题,因为微塑料可能会影响海洋生态系统且极难恢复。为了在更具体的科学知识基础上促进政策规划,同时开始对海洋中的塑料垃圾采取预防措施,确定海洋中微塑料的分布和数量的当前状态是一项紧迫的任务。

1.2 报告编制目的

为了回应全世界对海洋中微塑料日益增长的兴趣,世界上许多机构使用各种方法对微塑料(采样和室内分析)进行了监测,研究结果逐渐积累。自 2004 年以来,当汤普森(Thompson et al., 2009)及其同事指出海洋微塑料成为我们全球生态系统高度关注的新问题时,超过 2100 名研究人员发表了大约 600 篇关于该主题的科学文章。在此背景下,微塑料识别,在各种各样的环境介质,如水生系统、沉积物或

生物体，是一个重要研究领域(Käppler et al. 2015)。然而，研究人员批评缺乏标准化分析技术和方案，导致结果可比性不足，甚至更糟结果不确定(Gerrit et al., 2018)。

预计未来将进行更多的监测，但由于每个国家和研究机构基于不同的调查目使用不同的采样和分析方法，现在全球关注的是数据缺乏可比性。还有人假设在有限的资源、技术能力和体制安排下开展研究，或采用尚未在全球普遍使用的最新设备进行监测。无法比较通过不同监测方法获得的数据可能对确定海洋中微塑料的全球分布和归趋的研究构成障碍。因此，人们认识到海洋垃圾，包括微塑料监测方法的标准化和同化是一项重要的工作。

本报告的主要目的是提供建议和实用指导，以制定监测和评估海洋中微塑料垃圾或塑料碎片分布和丰度的计划。它是 YSLMEII RWG-P 组关于海洋微塑料的产品。主要受众旨在成为国家、政府间和国际组织、非政府组织，负责管理基于陆地和海洋的人类活动对海洋环境的社会，经济和生态后果。制定这些准则的决定反映出缺乏国际商定的方法来报告海洋（和淡水）污染的关键方面，即微塑料，这引起了越来越多的关注。虽然重点是海洋环境，但人们认识到许多采样和材料表征方法同样适用于淡水系统。

目的是促进采用更加统一的方法来设计抽样方案，选择适当的指标（即样本类型），收集样本或观察结果、抽样材料的特征、处理不确定性、数据分析和报告结果。该指南涵盖了海洋环境、海岸线、漂浮在海面上、悬浮在水柱中、沉积在海床上或与生物群相关的<5mm 的塑料垃圾。

1.3 报告结构

模块文档分为 7 个部分：

第 1 章-介绍，解决模块的背景、目的、目标和结构

第 2 章-定义和术语，提供现有微塑料监测中常用术语的定义

第 3 章-介绍水体中微塑料的样品的采样和实验室分析处理方法

第 4 章-介绍海底沉积物、海滩和潮下带沉积物中微塑料采集方法和实验室分离提取方法

第 5 章 - 介绍生物体中微塑料实验室检测技术

第 6 章 - 介绍微塑料识别技术

第 7 章 - 提供必要的质量控制和质量保证

2. 相关术语和定义

2.1 海洋垃圾和微塑料的定义

1995年，联合国环境署将海洋垃圾定义为“在海洋和沿海环境中丢弃、处置或弃置的任何具有持久性、人造制的或加工的固体材料。海洋垃圾包括人们故意丢弃在海洋，河流或海滩上的人造的或使用过的物品；通过河流、污水、雨水或风间接地带到海洋里的物品；意外丢失的物品，包括恶劣天气在海上丢失的物品（渔具，货物）；或故意留在海滩和海岸上的废弃物。海洋垃圾可分为几个不同的类别，包括塑料、金属、玻璃、木材、纸、橡胶、纺织品等。

一旦塑料进入海洋环境，由于其抗生物降解性能，很难完全降解。因此，大的塑料碎片通过不同的机制降解成较小的碎片，例如风化、光降解和生物降解 (Andrady, 2011; Koelman et al., 2015)。微塑料的定义2004年报道的微塑料术语用于描述直径约20 μm 的塑料碎片，虽然这些早期的报告提到真正的微观颗粒，但他们没有给出微型塑料的具体定义。2008年，美国的国家海洋和大气局 (NOAA) 在华盛顿主办了第一个国际微塑料研讨会，作为这次会议的一部分，制定了一个更广泛的工作定义，包括直径小于5毫米的颗粒 (Arthur等人2009)。这种尺寸 (即 $<5\text{mm}$) 的颗粒已被广泛报道，包括大大早于使用术语“微塑料”的出版物 (Carpenter等人1972; Colton等人1974)。

也有一些科学家认为微塑料应定义为小于1000 μm ($<1\text{mm}$)。微塑料尺寸定义仍然是一个有争议的话题。GESAMP发布的全球评估报告 (GESAMP 2015,2016) 提到缺乏国际认可的微塑料颗粒尺寸定义。在2019年出版的最新报告中，GESAMP建议将直径小于5mm作为用于监测目的的微塑料颗粒的尺寸边界上限的“通用定义”。

微塑料可以按使用和来源细分为出生来源和次生来源（Wright et al., 2013）。初生微塑料通常被定义为生产的微塑料，例如通过废水进入水道的个人护理产品中的塑料微珠，加工生产和运输过程中泄露或遗失的原料树脂颗粒；次生微塑料是由较大塑料材料的碎裂造成的。

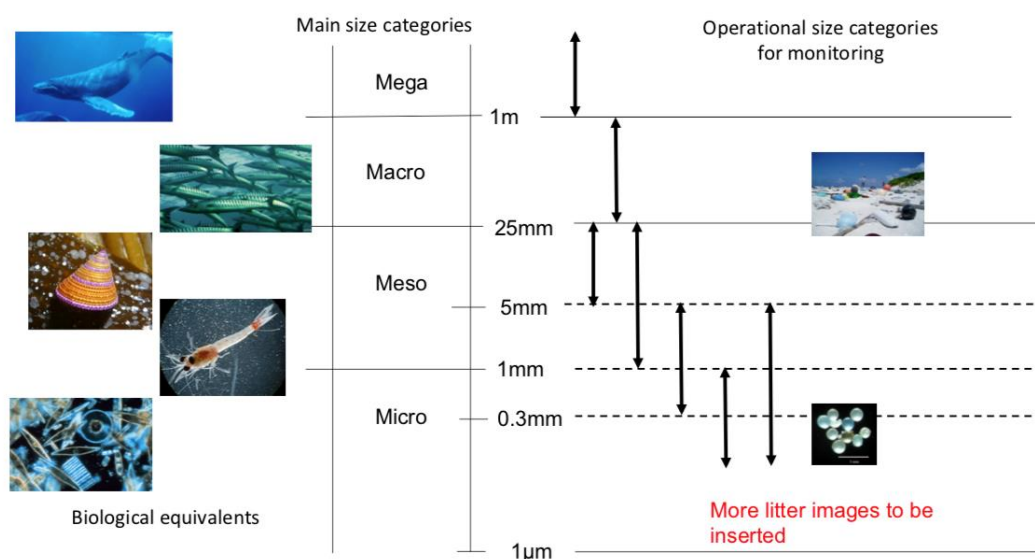


图 2.1 示意图显示了该字段描述符，大小类别中的典型水生生物，海洋垃圾和常见尺寸划分的例子（GESAMP，2019）

2.2 塑料的类型

在商业生产中有数百种不同类型的聚合物和聚合物混合物，但市场主要由：聚乙烯（高密度聚乙烯 HDPE 和低密度聚乙烯 LDPE），聚丙烯（PP），聚氯乙烯（PVC），聚氨酯（PUR），聚苯乙烯（PS）和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）（图 2.1）。这六种聚合物占塑料产量的约 80%，并且可能占大多数海洋垃圾的很大比例。表 2.1 提供了常见产品及其相关聚合物树脂的示例。

表 2.1 常见聚合物类型及缩写代码

Polymer	聚合物	Abbreviation
Acrylonitrile-butadiene-styrene	丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯	ABS
Acrylate-styrene-acrylonitrile	丙烯酸酯 - 苯乙烯 - 丙烯腈	ASA
Butadiene rubber	丁二烯橡胶	BR
Cellulose acetate	醋酸纤维素	CA
Cellulose acetate-butyrate	醋酸纤维素 - 丁酸酯	CAB
Cellulose acetate propionate	醋酸纤维素丙酸酯	CAP
Cellulose	纤维素	CE
Carboxymethyl cellulose	羧甲基纤维素	CMC
Cellulose nitrate	硝酸纤维素	CN
Cellulose propionate	丙酸纤维素	CP
Polychloroprene (neoprene)	聚氯丁二烯 (氯丁橡胶)	CR
Chlorosulfonated polyethylene	氯磺化聚乙烯	CSM
Ethylene chlorotrifluoroethylene	乙烯三氟氯乙烯	ECTFE
Ethylene-propylene rubber	乙丙橡胶	EPR
Expanded polystyrene	膨胀聚苯乙烯	EPS
Ethylene vinyl acetate	乙烯醋酸乙烯酯	EVA
Ethylene vinyl alcohol	乙烯乙醇	EVOH
Fluorinated ethylene propylene	氟化乙烯丙烯	FEP
High-density polyethylene	高密度聚乙烯	HDPE
Hydroxyethyl methacrylate	甲基丙烯酸羟乙酯	HEMA
High-impact polystyrene	高抗冲聚苯乙烯	HIPS
Low-density polyethylene	低密度聚乙烯	LDPE
Linear low-density polyethylene	线性低密度聚乙烯	LLDPE
Methacrylate butadiene styrene	甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙	MBS
Medium-density polyethylene	中密度聚乙烯	MDPE
Melamine formaldehyde	三聚氰胺甲醛	MF
Acrylonitrile butadiene rubber	丙烯腈丁二烯橡胶	NBR
Natural rubber	天然橡胶	NR

Polymer	聚合物	Abbreviation
Polyamide (nylon)	聚酰胺 (尼龙)	PA
Nylon 4,6	尼龙 4,6	PA 46
Nylon 6	尼龙 6	PA 6
Nylon 6,10	尼龙 6,10	PA 610
Nylon 6,6	尼龙 6,6	PA 66
Nylon 6,6/6,10 copolymer	尼龙 6,6 / 6,10 共聚物	PA 66/610
Nylon 11	尼龙 11	PA 11
Nylon 12	尼龙 12	PA 12
Polyarylamide	聚芳香酰胺	PAA
Polyamide imide	聚酰胺酰亚胺	PAI
Polyacrylonitrile	聚丙烯腈	PAN
Polybutylene	聚丁烯	PB
Polybutylene terephthalate	聚对苯二甲酸丁二醇酯	PBT
Polycarbonate	聚碳酸酯	PC
Polycaprolatone	Polycaprolatone	PCL
Polyethylene	聚乙烯	PE
Polyether block amide	聚醚嵌段酰胺	PEBA
Polyetheretherketone	聚醚醚酮	PEEK
Polyester elastomer	聚酯弹性体	PEEL
Polyester imide	聚酯酰亚胺	PEI
Polyetherketone	聚醚	PEK
Polyether sulfone	聚醚砜	PES
Polyethylene terephthalate	聚对苯二甲酸	PET
Polyethylene terephthalate glycol modified	聚对苯二甲酸乙二醇酯改性	PETG
Phenol formaldehyde	苯酚甲醛	PF
Perfluoroalkoxy alkane	全氟烷氧基烷烃	PFA
Polyhydroxybutyrate	聚羟基丁酸酯	PHB
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)	聚(3-羟基丁酸酯 - 共-3-羟基戊酸酯)	PHBV
Polyhydroxyvalerate	聚羟基戊酸	PHV

Polymer	聚合物	Abbreviation
Polyimide	聚酰亚胺	PI
Polyisocyanurate	聚异氰脲	PIR
Poly(lactic acid)	聚乳酸	PLA
Poly(methyl methacrylate)	聚(甲基丙烯酸甲酯)	PMA
Polymethylpentene	聚甲基戊烯	PMP
Polyoxymethylene	聚甲醛	POM
Polypropylene	聚丙烯	PP
Poly(p-phenylene ether)	聚(对亚苯基醚)	PPE
Poly(p-phenylene oxide)	聚(对苯醚)	PPO
Polyphenylene sulphide	聚苯硫醚	PPS
Polyphenylene sulphide sulfone	聚亚苯基硫醚砜	PPSS
Polyphenylenesulfone	聚亚苯基砜	PPSU
Polypropylene terephthalate	聚对苯二甲酸丙二醇酯	PPT
Polystyrene	聚苯乙烯	PS
Polysulfone	聚砜	PSU
Polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯	PTFE
Polytrimethylene terephthalate	聚对苯二甲酸丙二醇酯	PTT
Polyurethane	聚氨酯	PUR
Polyvinyl acetate	聚乙酸乙烯酯	PVA
Polyvinyl butyral	聚乙烯醇缩丁醛	PVB
Polyvinyl chloride	聚氯乙烯	PVC
Chlorinated polyvinyl chloride	氯化聚氯乙烯	PVCC
Polyvinylidene chloride	聚偏二氯乙烯	PVDC

2.3 微塑料的形态

通常根据观察到的形态将微塑料样品分成不同的形状。GESAMP 推荐五大类推荐，包括片段，泡沫，薄膜，线条和颗粒 (GESAMP, 2019)。建议在这些更精细的细分中使用原始数据，并

认识到可以组合细分以便于协调和比较数据。例如，将“Line”类别分为“Filaments”（来自钓鱼）和“Fibers”（来自纺织品）。本报告中建议引用 GESAMP 推荐的分类方法。

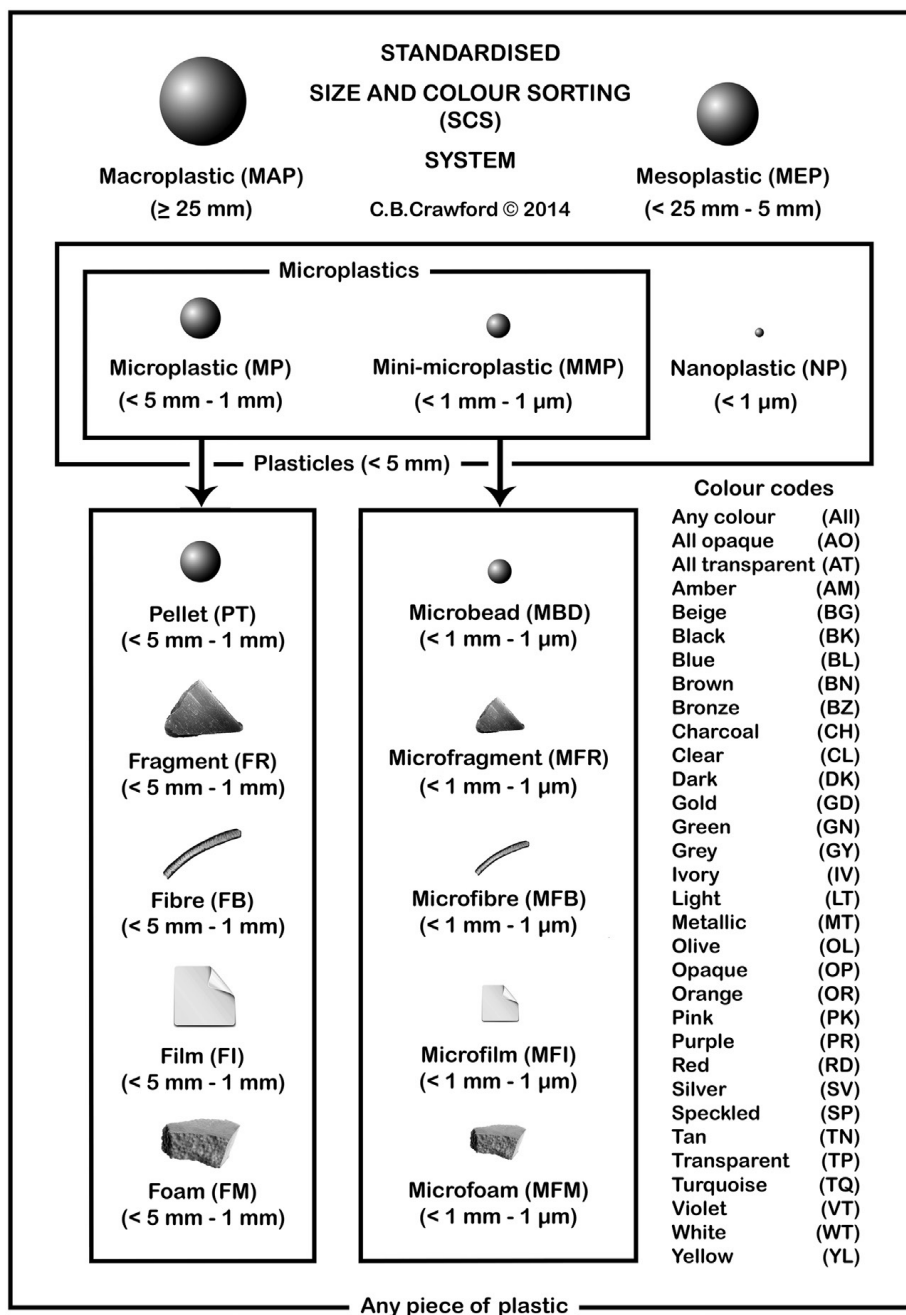


图 2.2 微塑料尺寸、形态和颜色标准分类

3. 海水中微塑料的采样和分析

3.1 现场采样技术

3.1.1 表层海水

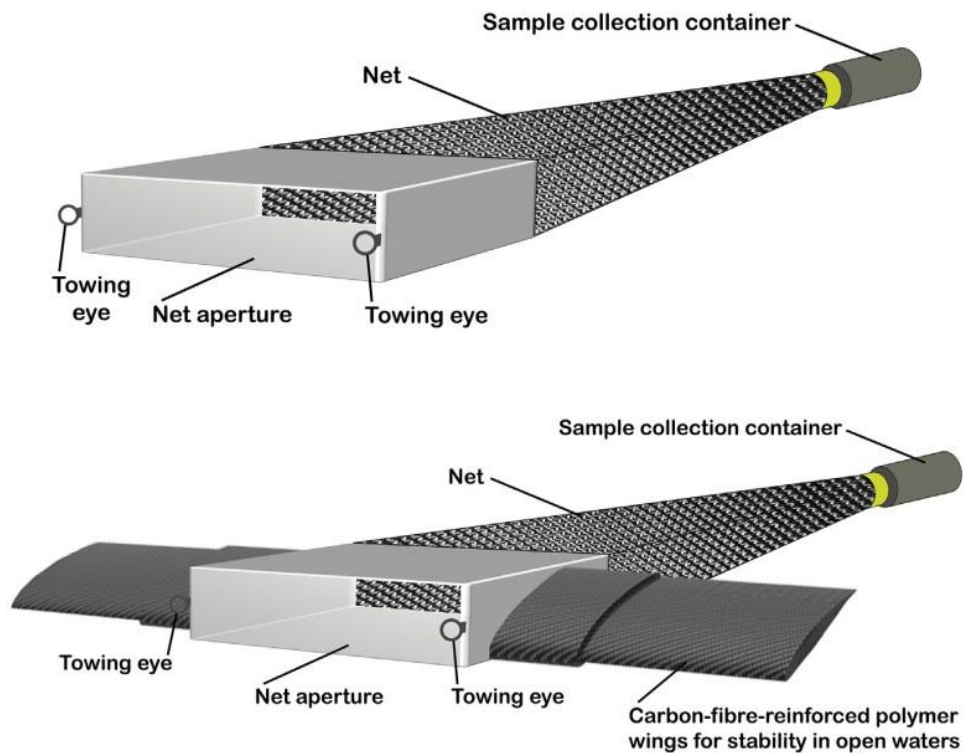
采集表层海水微塑料最常用方法是使用浮游生物网的采样方法，其优点是可以快速过滤海水。现有研究网衣的网眼尺寸在 0.05~3mm 之间（Hidalgo-Ruz et al., 2012），最常用网眼尺寸是 330 μm ，并有逐渐成为标准化收集方法的趋势（Lusher, 2015）。

对于表层水体微塑料的采样深度并没有明确的定义。有研究认为表层 15cm 水深是 95% 的小塑料碎片集中的地方（Carson HS, 2011）。但是，在大多数研究中对表层水体的深度没有明确的规定。从文献中可以获取标准操作程序（SOP），例如，国家海洋和大气管理局的微塑料采样方法。本手册给出了通常使用的水体表层微塑料的采样方法程序。

- 设计和使用 manta net 或 nuston 网采样，网孔 330 μm ，网衣 3-4m 长将流量计设备固定在拖网框架的中间。
- 清洁网并在使用前检查是否有污染。应采取措施避免微塑料污染，例如避免穿合成服装，特别是人造织物。
- 记录网的孔径、长度和网格尺寸。记录采样日期、时间、地点、天气条件、船只航向和速度。
- 将网降入水中至适合的深度。在可能的情况下，使用吊臂从船侧收集样品，采样设备距离船体大约 2-4m，与舢之间的角度约 20°，以避免船迹线对采样造成干扰。
- 以恒定速度（2-3 节）拖网一段时间，例如每个样品 20 分钟。

- 应注意确保网不会堵塞。如果发生这种情况，减少拖网时间或降低拖网速度。
- 在拖网结束时，将网具收回，从网的外部将样品冲洗至网底的样品收集器。
- 将收集的样品转移到适当的容器中进行储存，并在必要时保存，例如使用 4% 甲醛，135% 70% 乙醇或冷冻。
- 然后清洁网并检查是否有污染，之后可以重复使用。

使用流量计中的数据，净孔径的测量值和样品中微塑料的丰度，计算结果。



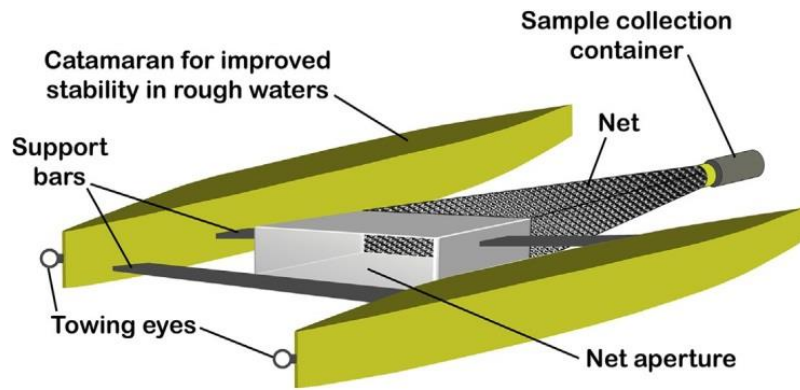


图3.1 常用的海表微塑料拖网 (A) Neuston双体船拖网; (B) Manta拖网; (C) Neuston拖网

在采集环境样本时，应考虑并记录天气状况。在采样当天需注意风向，因为可能会影响采样人员的操作并存在风带来的潜在污染。天气状况不好或者海况较差通常导致采样网具在水体表面难以保持平衡。

船舶甲板或船体的油漆碎屑可在采样过程中进入网(GESAMP, 2019)。如果可能的话，建议研究人员收集船体油漆碎屑样本，以作为背景与采集的水体中的塑料进行比较。通常可以获取小部分用于取样的材料样品，如网和绳索，因为这些材料通常由塑料材料组成，可用于排除取样引起的污染。此外，应采集现场空白样品，即收集设备中样品，而非网具实际接触水面。

3.1.2 水柱

除了常见的浮游生物网采集微塑料的技术方法，其他方法偶尔也用于采集水体中微塑料浓度，包括采集大体积海水后过滤 (Ng and Obbard 2006; Dubaish and Liebezeit 2013)，连续浮游生物记录仪采样 (CPR) (Thompson et al. 2004) 或使用直接原位过滤 (Norén and Naustvoll 2010)。与浮游生物网采样相比，泵过滤有一些优点，例如，小体积滤器使用起来灵活方面，可以较精确测量采集海水的体积，适用于在固定位置的采样。但其也有一些局限性，过滤的水

体体积太小通常太小而无法达到可靠的统计学结果，由于其无法对表层海水进行采样影响结果的有效性（Karlsson et al.,2018）

3.2 样品前处理

由于环境样品中通常含有有机质、藻类、木制品等各种干扰杂质一般无法对微塑料样品直接进行分析，需要对样品进行分离提取，即密度分离和生物化学分离（消化）。对于不同环境介质中的微塑料，采用的预处理方法有所不同。值得推荐的是美国海洋与大气管理局推荐的“微塑料实验室分析方法”（NOAA，2015）和欧盟制定的“欧洲海域海洋垃圾监测指南”中的预处理步骤(European Commission, 2013)。

根据对文献的回顾，建议采用筛选分离、消化处理和密度分离三个步骤对水体样品进行全处理。实验室处理步骤如下：

筛选分离：将样品依次通过 5.0 mm 和 0.3 mm 的不锈钢分层网筛，5.0 mm 筛网上的截留物根据研究目的确定是否保存。用纯水冲洗玻璃样品瓶，使所有样品全部转移至筛网上，同时去除盐分和杂质，重复三次上述操作。用适量纯水润洗筛网，将 0.3 mm 筛网上的截留物质全部转移至烧杯中。将烧杯置于 60℃ 下烘干。

消化处理：样品烘干后，向烧杯中加入 20 mL 浓度为 0.05 M 的二价铁溶液，再加入 20 mL 30%过氧化氢溶液。常温放置 5 min 后，用表面皿覆盖烧杯口。在通风橱中，用电热板或水浴锅加热至 60℃。当有气泡产生时取下烧杯，放至反应停止，如果反应过于剧烈，可加入适量纯水减缓反应速率。为保证有机质完全溶解，反应停止后，继续加热 30 min。如果仍可观察到有机物，加入 20 mL 30%过氧化氢溶液继续消化，重复上述操作。

密度分离：每 20 mL 上述混合溶液加入 6 g 氯化钠，以增加溶液

密度。氯化钠完全溶解后将上述混合溶液转移到浮选装置中。用纯水润洗烧杯，使所有固体物质全部转移至玻璃漏斗中。用铝箔松散地盖于表面，隔夜放置。肉眼观察漏斗底部是否有固体物质沉降。打开弹簧夹，控制流速，使沉降物缓慢流出。用镊子挑出固体沉降物，保存可能为塑料的物质，其他非固体沉降物丢弃。上清液使用烘干至恒重的玻璃纤维滤膜过滤。用去离子水多次冲洗漏斗，使样品全部转移至滤膜上。取下滤膜置于洁净的玻璃皿中，贴好标签，60℃烘干至恒重。

4. 沉积物中微塑料的采集和分析

4.1 沉积物样品采集

4.1.1 海底沉积物

20 年前科学文献中开始分析沉积物样品中微塑料，并且在过去 10 年中频率更高。调查的沉积物类型包括深海（柱样）沙、沙滩、河砂、潮间带红树林泥和城市土壤，因此采样方法差别很大(Besley et al., 2017)采集的最大深度从 2 厘米到 5 cm，以及未知深度的沉积物柱样(Miller et al. 2017)。目前，沉积物或海滩中的微塑料比水柱中的微塑料更频繁地进行分析。取样方法取决于取样位置，即直接在海滩上取样沉积物或从船上取样潮下沉积物。

4.1.2 海滩

在采集微塑料样品相对简单，只需要非塑料取样工具（汤匙、抹子或小铲子），特定取样框架或柱样采集器和容器（如果可能的话非塑料）来存放样品。文献中报道的样品量在小于 500 克至 10 千克之间变化。虽然在海滩上采样本身没有任何问题，采样位置的确定目前尚无定论，因为微塑料的分布与海滩的高低潮线一样是动态的，废弃物聚集的高潮线是主要的采集区域（Browne et al. 2010）。海滩微塑料监测通常布设数个点位随机采样，垂直或平行于海岸线的样带，或布

设正方形样方，通常将数个样品合并，综合评估海滩的微塑料污染。然后如上所述定义合并样品的每个单个采样位置。另一个值得关注的问题是采样深度。一般采样深度为表层 5cm，但也有文献报道可深达 0.3 米的。若使用柱状采样器，可实现不同深度的采样，并确定不同年代的微塑料浓度。不同的采样方式给出的微塑料浓度单位也是不同的，包括：单位采样面积、单位沉积物重量或体积的微塑料浓度。目前还没有海滩微塑料采样标准方案，所产生的数据可比性也不高。因此，迫切需要开发标准化的取样方法。由于海滩上的微塑料分布不均匀，标准化的，空间整合的采样设计似乎是合理的，并且有助于产生可比的数据。TSG-ML 已经迈出了欧盟海滩采样微塑料标准化的第一步(Hanke et al. 2013)，建议在海岸线的沙滩上监测微塑料，至少五个重复样品间隔至少 5 米，并区分两种尺寸类别：大型微塑料(1-5 mm)和小型微塑料(20 μ m-1 mm)。小的微塑料应该用金属勺从顶部五厘米取样，在绞合线的弧形区域中组合几个臂长的勺子以收集约 250 克沉积物；应从顶部五厘米处采样大型微塑料，并通过直接在海滩上的 1 毫米筛子筛分几公斤沉积物样品(Löder & Gerdts, 2015)。



图 4.1 海滩沉积物采样参考线(IOC-WESPAC, 2018)

4.1.3 潮下带

潮下带沉积物用抓斗取样器或柱状采样器（包括多管柱状采样器）采集，抓斗采样器会扰乱沉积物，适用于表层（5cm）沉积物或大体积采样，而柱状采样器不会对样品产生干扰，可同时采集表面和不同层次的样品，但采样量少。使用的仪器尺寸以及采样所需的时间在很大程度上取决于取样位置的水深。使用柱状采样器可以对水深超过 5,000 米进行采样(Van Cauwenberghe et al. 2013)。沉积物样品一般冷冻或干燥后置于暗处储存，待进一步分析 (Löder & Gerdts, 2015)。

4.2 沉积物样品份前处理

无论沉积物类型或取样深度如何，使用氯化钠（NaCl，最常见的是 140g L^{-1} ）或碘化钠（NaI）的密度浮选方法被广泛使用。大多数研究将沉积物悬浮在高盐的 NaCl 溶液中，之后使它们沉降（10 min 至过夜），而其他人员进行了多次（详尽的）沉降，以确保所有塑料都得到回收(Claessens et al., 2011; Miller & Motti, 2017)。Horton 等(2017)实施了三步法，包括目视检查整个样品，在 ZnCl_2 中密度浮选，然后进一步目视检查未浮选的样品。该三步法发现的目视分选沉积物样品效率低（回收率为 37%），但 ZnCl_2 密度分离的有效性高（75%回收率）。虽然回收率不是通过样品加标确定的，但结果的差异表明了在处理沉积物样品时密度浮选分离的重要性。Maes et al. (2017)的研究同样表明 ZnCl_2 密度分离的有效性，发现密度为 1.37g mL^{-1} 的溶液能将 PA, PS, PVC, PET, PE 和 PP 浮选。此外，Maes et al. (2017)提出了一种替代方法，用尼罗红（NR）丙酮溶液染色样品来鉴定沉积物中的塑料颗粒。虽然这种方法证明在稍快速的视觉检查中一般粒子分类中是有效的，但是不确定额外的步骤（约 60 分钟）是否会加速样品的分析。

此外，后续的 FTIR 分析要求“非常少量”的使用 NR 染色，即最终浓度为 1,10 或 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 悬浮液，并且需要调整 FTIR 成像光学器件。Masura et al. (2015) 建议使用商业分离的偏钨酸铯溶液作为替代，因为与 NaCl 相比其具有更高的密度 (1.62g cm^{-3})，更易回收密度更高的颗粒（即 PVC，PET）(Quinn et al., 2017)。

使用淘洗的方法，其中气流将较低密度的颗粒提升到表面，然后倾析和筛分。建议使用淘洗法处理现场样品时，彻底清洁样品并加入分析空白，因为在提取过程中可能存在污染。Wessel et al. (2016) 使用 > 35 PSU 过滤水在定制的自动密度浮选分离器中浮选，仅 26 分钟平均回收率达 97.25% (± 2.5)。Crichton et al. (2017) 提出了一种创新且具有成本低的浮选方法，利用微塑料的亲油性能，采用零售级菜籽油浮选平均回收率为 96.1%，并证明比 NaI 或 CaCl_2 方法更节时和高效，但这种方法会影响后续的化学分析，特别是 FTIR。最近，Fuller and Gautam (2016) 研究了使用甲醇 (CH_3OH) 和二氯甲烷作为化学萃取剂的微塑料加压流体萃取方法，该提取过程溶解塑料，产生塑料残相渣，破坏微塑料颗粒的形态，不能表征物理形态。只有三项研究报告了使用碱、酸性或氧化消解沉积物 (Miller et al., 2017)。

与海水样品类似，只有少数沉积物研究进行了回收率试验，以确定其方法的稳健性。Claessens et al. (2011) 使用已知微塑料加标至未污染的沉积物样品中，不同的沉积物和聚合物类型的回收率范围为 68.8%-97.5%。在另一个使用淘洗的实验中，将清洁的沉积物加标至从环境样品中收集的已知 PVC 或 PE，和纤维中，分离效率分别为 100% 和 98%。Claessens et al. (2013) 获得了与上述研究相似的回收率，对照海滩样品的回收率为 69-98%。Quinn et al. (2017) 发现随着溶液密度的增加，从饱和 NaCl (1.17g cm^{-3}) 的回收率为 55%-90%，到饱和 NaI

(1.57 g cm^{-3}) 的 91%，和饱和 25% ZnBr_2 (溴化锌, 1.71 g cm^{-3}) 的 99%。Nor and Obbard (2014)在用研磨样品后，使用 NaCl 进行两次密度浮选分离，加标红树林沉积物样品的球形 PE 珠粒的回收率为 55-72%。对于环境样品，不建议实施研磨步骤，因为它会对塑料颗粒造成物理损坏和破坏，特别是在已经风化的情况下。Fuller and Gautam (2016)用已知的塑料聚合物加标至堆肥的城市废弃沉积物中，并在研磨后使用加压流体（二氯甲烷）萃取分离微塑料，微塑平均回收率 > 80%。

根据我们对应用于沉积物的密度浮选技术的回收率的回顾，建议使用 ZnBr_2 (Quinn et al., 2017)，但是，该方法尚未对所有聚合物类型进行验证。为确保从沉积物样品中回收所有塑料颗粒(碎片和纤维)，也推荐采用类似于 Claessens et al. (2013)报道的淘洗方法。需要建立一种可靠、标准化和有效的方法来分离和表征沉积物中的微塑料，重点是确定收率。

5. 生物样品微塑料的分析

虽然视觉检测和分离是识别塑料碎片和天然存机碎片的必须性步骤，但在许多情况下，完全依靠视觉检测无法分离出生物体中全部微塑料。通过消化可以有效去除有机质，分离塑料样品，对塑料材料以进行定量。这种消解过程通常是通过使用酸、碱和酶来完成的。该方法特别适用于可以消化小型生物体整体、内脏团或鱼肠胃，并确保收集所有塑料材料。尽管如此，使用这种方法时必须谨慎，因为尽管试剂可以成功地消化掉有机质，但它也可能对微塑料本身产生化学影响，特别是对于小尺寸样品的影响，如纤维 (Rocha-Santos T. et al., 2015)。

5.1 酸消解

研究中使用最广泛的方法是采用酸湿法消化生物组织。这种方法最初由国际海洋考察理事会 (ICES, 2015) 推荐, 是监测鱼肠胃和贝类软组织塑料的一种技术方法。酸破坏方法 (也称为酸混合方法) 使用 65% 硝酸 (HNO_3) 和 68% 高氯酸 (HClO_4) 混合, 其体积比为 4: 1 ($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 4:1 v:v), 可完全消化软组织并去除其他有机物质, 只留下二氧化硅和塑料。该方法的另一个优点是还可以去除人造丝纤维, 人造丝纤维是由再生纤维素组成的普通纤维, 一些研究中认为人造纤维并不是微塑料, 人造纤维的计数会导致结果偏差。然而, 酸消解技术仍需探讨, 例需要对酸浓度进行调整, 因为有一些研究报道酸会对尼龙纤维产生不利影响, 尼龙纤维对酸和碱敏感。

其他方法还包括使用硝酸和过氧化氢消解有机质, 且有较高的消化率 (特别是对贻贝的消化), 样品中添加的聚苯乙烯微珠的回收率达到 94-98%, 但尼龙纤维的回收率为 0-98%(Claessens M, et al., 2013)。此外, 根据对回收的微塑料的分析发现, 其大小和类型均有较大的变化。很多研究中使用 H_2O_2 处理样品, 但其缺点是对组织消化不完全, 或对微塑料样品有损失影响(Foekema EM et al., 2103; Mathalon A, 2014; Wesch C et al., 2014)。

5.2 碱消解

相对于任何酸消化, 研究发现利用强碱的水解 (使蛋白质变性并水解化学键) 更有效, 并且通常对固有塑料的损害更小, 特别是对于鱼类和无脊椎动物 (Claessens et al. 2013, Cole et al. 2014, Lusher et al. 2017)。这种方法对聚合物材料的影响取决于塑料, 对某些聚合物有一些相互矛盾的报道。据报道, 聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺都

具有抗氧化性，而聚碳酸酯和聚酯似乎会被降解（Lusher 等，2017），这也限制了碱溶液的适应。优化的碱溶液消化方案建议将每 mL 0.2 g 干重 40 mL 的 10 M KOH 维持在 60°C 下 24 小时。

5.3 酶消解

为了避免微塑料本身消融的可能性，有研究推荐使用酶作为酸和碱的替代物，例如蛋白酶、脂肪酶、纤维素酶和几丁质酶。有研究研究了浮游动物中微塑料的摄入，使用酶蛋白酶-K 处理样品，可以去除大量有机质（97%重量），并且不破坏样品中的任何微塑料。例如，Cole et al. (2014)优化了酶消化技术方法，将均化匀溶液（400mM Tris-HCl 缓冲液，60mM EDTA 105mM NaCl，1%SDS）加入到干燥的样品中。将混合物在 50°C 温育 15 分钟，然后每 0.2g 干重的样品加入 500 μ g/ mL 的蛋白酶-K。然后将该混合物在 50°C 下进一步温育 2 小时。加入高氯酸钠（5M）并将样品在室温下摇动至少 20 分钟。在 60°C 下进一步温育 20 分钟。使用超声探针在冰上超声处理（以防止过热）后，对样品进行真空过滤，用 Milli-Q 水冲洗过滤器，取出，覆盖并在 60°C 下干燥。然后使用光学显微镜目视检查塑料颗粒。

6. 微塑料的鉴别

6.1 目视鉴别

在样品收集和分离之后，最后阶段是分析鉴定疑似微塑料样品的成分。鉴定微塑料最简单的方法是视觉识别。尽管该技术比较费时，但通常是最合适的方法，特别是对于大量样品而言。一般通过视觉检查对塑料微粒进行有效识别，Noren F.推荐使用下述严格标准确定尺寸范围在 0.5-5 mm 的微塑料物理特征(Noren F., 2007)。

- 颗粒或纤维表面没有可观察到的有机物。

- 对于纤维，直径应测量直线长度，三维空间中没有逐渐变细或弯曲的迹象。如果纤维不是直的，则怀疑是天然物质。

- 红色纤维需要通过高倍放大显微镜检查，使用荧光显微镜检查派出藻类叶绿体对观测的干扰。

- 颗粒应清晰且不变色。

- 对于透明、不透明或白色颗粒，应进一步在高倍显微镜和荧光显微镜下检查，以排除天然物质的干扰。

视觉识别产生的数据质量取决于（1）计数人员；（2）显微镜质量和放大倍数；（3）样品基质（例如浮游生物、沉积物、肠道内容物）。视觉分类的另一个缺点是受尺寸限制，即颗粒低于某一尺寸时在视觉上不能与其他材料区分开来；此外，视觉分拣非常耗时。总体来说，即使有经验的人员也不能很明确地从砂粒、甲壳质碎片、硅藻细胞碎片等区分所有潜在的微塑料颗粒。因此文献报道的视觉分类误差率范围从 20%（Eriksen et al., 2013）到 70%（Hidalgo-Ruz et al., 2012）不等，并随着粒径的减小而有所增加。

6.2 傅立叶变换红外光谱

傅里叶变换红外（FTIR）光谱仪是环境样品中微塑料类型鉴定的最常用的技术方法，该技术普及的部分原因是其简便性和可靠性。FTIR 通过产生含有不同带型的高度特异性红外（IR）光谱来识别塑料，进而可以区分塑料材料和天然材料。通过 FTIR 表面技术-“衰减全反射”- 很容易分析大尺寸样品，不到一分钟且精度高。较小颗粒表征则可应用显微 FTIR 鉴定。虽然显微红外技术已成功应用于微塑料的识别，但由于该技术使用单一的检测器元件，在高空间分辨率下对整个样品滤膜表面进行定位时仍然非常耗时(Harrison et al.,2012)。基于焦平面阵列(FPA)的 FTIR 成像(Levin & Bhargava 2005)，允许对样品过滤器

上的总微塑料进行详细和无偏见的高通量分析。这种技术能够同时记录一个区域内的数千个光谱,从而产生化学图像。通过 FPA 红外成像,可以分析整个样品膜。需要注意得是,由于水对红外辐射有很强的吸收能力,因此在进行红外光谱测量之前,样品必须干燥。

6.3 拉曼光谱

拉曼光谱也可以耦合到显微镜(拉曼显微光谱)识别小至 $1\mu\text{m}$ 的微塑料(Cole M et al., 2014)。拉曼光谱是一种简单、有效和可靠的技术,并已成功用于识别与环境样品分离的微塑料。与 FTIR 光谱学一样,拉曼光谱一种不会影响是样品的非破坏性技术。因此,在鉴定微塑料之后可以进行进一步分析,例如通过气相色谱 - 质谱(GC-MS)提取任何吸附的持久性有机污染物(POP)以进行鉴定和定量。然而,与红外光谱中使用的透射和反射方法不同,拉曼是一种散射技术,可以分析更厚和强吸收的微塑料。此外,与 FTIR 相比,可以通过拉曼光谱分析非常小尺寸的微塑料,并且可以使用更宽范围的红外波长来分析样品。尽管如此,拉曼光谱仍然是排在 FTIR 后的聚合物鉴定第二选择。这主要是样品荧光问题大多数塑料材料很少是纯聚合物,并且由于在制造过程中加入了各种各样的添加剂和着色颜料(Lenz R et al., 2015)。所以通常是不纯的组合物。这些杂质吸收激发激光的光线,从而在此过程中产生热量。

6.4 热解-气相色谱-质谱

热解 - 气相色谱 - 质谱(Pyro-GC-MS)是一种在惰性气体或真空条件下通过热导裂解分解样品的大分子量分子的技术。通过质谱法(MS)确定材料的组成,并提供关于样品的高分子结构组成的特征信息,进而鉴定样品组合物。热分解样品是一种破坏性技术,无法对微塑料开展进一步分析。因此,在某些情况下限制了技术的应用。

但是，Pyr-GC-MS 的优势在于该技术直接利用样品，同时预处理工作少。该技术可用于识别环境样品中的微塑料，同时识别塑料添加剂。但是，由于样品必须手动放置在仪器中并单独分析，因此对大量微塑料的分析是有限的，此外其处理的样品的尺寸范围有限（LöderM et al., 2015）。

7. 实验室质量控制

由于微塑料在各种环境介质中均有存在，在采样和分析过程中微塑料污染是影响结果的主要问题之一。实际上，涉及微塑料样品的收集、分离和鉴定的过程经常导致无意中引入样品中不会发现的微塑料。微塑料（特别是微纤维）可以从环境空气中引入，也可以通过使用取样或实验室设备、不适当地存储样品或甚至从研究人员自己的衣服中引入。在许多情况下，这种污染会影响分析结果。

微塑料分析质量控制要求：

步骤 1：准备

- 应始终穿着干净的白色棉质实验外套，佩戴丁腈手套。
- 只能穿着由天然纤维制成的衣服，即使在实验外套下面穿着，也应避免使用合成服装。
- 关闭所有窗户和门，应尽量减少实验室内的空气流动。

步骤 2：清洁

确保实验室保持清洁并且没有灰尘。避免在可能积聚沉淀灰尘的顶部固定装置下工作。

- 用 70% 乙醇清洁所有设备，然后用蒸馏水冲洗 3 次。
- 清洁后，用铝箔覆盖所有设备。
- 在开始工作之前，用 70% 乙醇擦拭所有工作表面 3 次。

- 使用前用解剖显微镜检查所有培养皿，滤纸和镊子。

步骤 3：固体颗粒表面监测

- 该过程在样品中所有微塑料分析之前和之后进行。
- 在确保手套始终佩戴的同时，将新鲜的 5 cm² 透明高粘性胶带的粘合面按压 3 次到工作表面上，然后抬起。存在的任何固体颗粒应粘附在胶带上的粘合剂上。
- 然后将每个 5 平方厘米的胶带部分粘附在干净的醋酸纤维素薄膜上。
- 使用永久性记号笔在醋酸纤维素薄膜上写下每个 5 cm² 粘合带部分的日期和时间。
- 然后在显微镜下检查醋酸纤维素薄膜上的 5cm² 粘合带部分是否存在微型微塑料，例如微纤维和微碎片。
- 发现粘附在 5 cm² 胶带上的任何微型微塑料的进一步分析和肯定识别可以通过红外光谱进行，然后从感兴趣的样品中排除。

步骤 4：固体空气微粒监测

- 工作开始前，将干净的滤纸片置于 9 厘米标准玻璃培养皿中，确保滤纸覆盖培养皿的整个内部区域。
- 然后将培养皿放置在工作表面周围，在实验室工作期间保留培养皿。
- 完成工作后，然后使用显微镜检查滤纸是否存在微型塑料，或者将玻璃盖置于培养皿上并标记日期和时间，以便日后进行显微镜分析。
- 对滤纸上发现的任何微型微塑料的进一步分析和肯定识别可以通过红外光谱进行，然后从感兴趣的样品中排除。

Reference

- Amelineau, F., Bonnet, D., Heitz, O., Mortreux, V., Harding, A.M.A., Karnovsky, N., Walkusz, W., Fort, J., Gremillet, D., 2016. Microplastic pollution in the Greenland Sea: background levels and selective contamination of planktivorous diving seabirds. *Environ. Pollut.* 219, 1131–1139.
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605.
- Arthur, C., Baker, J., Bamford, H., 2009. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 65–176.
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* 364, 1985–1998.
- Besley, A., Vijver, M.G., Behrens, P., Bosker, T., 2017. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 77–83.
- Besseling, E., Foekema, E.M., Van Franeker, J.A., Leopold, M.F., K€uhn, S., Bravo Rebolledo, E.L., Heße Mielke, L., Ijzer, J., Kamminga, P., Koelmans, A.A., 2015. Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae*. *Mar. Pollut. Bull.* 95, 248–252.
- Browne, M. A., Galloway, T. S., & Thompson, R. C., 2010. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environ. Sci. Technol.* 44(9), 3404–3409.
- Carson HS, Colbert SL, Kaylor MJ, Mcdermid KJ. 2011. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Marine Pollution Bulletin.* 62, 1708–13.
- Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2199–2204.
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 227–233.
- Cole, M., Webb, H., Lindeque, PK., Fileman, ES., Halsband, C., Galloway, TS., 2014. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports* .4(4528), 1–8.
- Co’zar, A., Echevarria, F., Gonzalez-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez-Leon, S., 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111, 10239–10244.
- Crichton, E.M., Noël, M., Gies, E.A., Ross, P.S., 2017. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. *Anal. Methods* 9, 1419–1428.
- Davidson, K., Dudas, S.E., 2016. Microplastic ingestion by wild and cultured Manila

- clams (*Venerupis philippinarum*) from Baynes Sound, British Columbia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 71 (2), 147–156.
- Dekiff, J. H., Remy, D., Klasmeier, J., & Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* 186, 248–256.
- Dris R, Gasperi J, Mirande C, Mandin C, Guerrouache M, Langlois V, Tassin B., 2016. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.* 221, 453–458.
- Dubaish, F., Liebezeit, G., 2013. Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, Southern North Sea. *Water, Air, & Soil Pollution* 224:1–8.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77(1-2), 177–182.
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., 2014. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS One* 9, e111913.
- European Commission. 1995. Global Programme of Action for the Protection of the Marine Environment from Land-based Activities, adopted in Washington DC.
- European Commission. 2013. Guidance on monitoring of marine litter in European Seas. A guidance document within the common implementation strategy for the Marine Strategy Framework Directive. Ispra: European Commission, Joint Research Centre, MSFD Technical Subgroup on Marine Litter
- Foekema EM, De Gruijter C, Mergia MT, Van Franeker JA, Murk AJ, Koelmans AA., 2013. Plastic in North Sea fish. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8818–24.
- Fuller, S., Gautam, A., 2016. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5774–5780.
- GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. (P. J. Kershaw, ed.). IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/ IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection.
- GESAMP (2016). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment (P. J. Kershaw and C. M. Rochman, eds). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/ UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection).
- GESAMP (2019). GUIDELINES FOR THE MONITORING AND ASSESSMENT OF PLASTIC LITTER IN THE OCEAN , (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/ UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection).
- Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. 2017. *Sci. Adv.* 3(7), e1700782. doi:10.1126/sciadv.1700782.
- Gerrit Renner, Torsten C. Schmidt and Jürgen Schram. 2018. Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose? *Current Opinion in Environmental Science & Health.* 1, 55–61.
- Gregory, M.R., 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings

- entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.* 364 (1526), 2013–2025.
- Harrison, J. P., Ojeda, J. J., & Romero-Gonzalez, M. E., 2012. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *SCI. TOTAL. ENVIRON.* 416, 455–463.
- Hanke, G., Galgani, F., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., 2013. MSFD GES technical subgroup on marine litter. Guidance on monitoring of marine litter in European Seas. Luxembourg: Joint Research Centre–Institute for Environment and Sustainability, Publications Office of the European Union.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M., 2012. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46(6), 3060–3075.
- ICES. 2015. OSPAR request on development of a common monitoring protocol for plastic particles in fish stomachs and selected shellfish on the basis of existing fish disease surveys. ICES Special Request Advice.
- Claessens M, Cauwenberghe LV, Vandegehuchte MB, Janssen CR., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 227–33.
- Horton, A.A., Svendsen, C., Williams, R.J., Spurgeon, D.J., Lahive, E., 2017. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK - abundance, sources and methods for effective quantification. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 218–226.
- IOC-WESTPAC, 2018. Guidelines for sampling and analysis of microplastics in beach sediment.
- Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771.
- Joanna, V., & Peter, S., 2018. From problem to crisis to interdisciplinary solutions: plastic marine debris. *Marine Policy*, S0308597X18303294.
- Käppler A, Windrich F, Löder MG, Malanin M, Fischer D, Labrenz M, Eichhorn K-J, Voit B., 2015. Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm⁻¹ for FTIR transmission measurements. *Anal Bioanal Chem*, 407(22):6791–6801.
- Karlsson, T. M., A. Kärrman, A. Rotander and M. Hassellöv, 2018. Sampling methods for microplastics over 300 micrometer in surface waters – A comparison between pump filtration and trawl. Report to the Swedish Agency for Marine and Water Management (In Swedish with English Summary, 22 pp.
- Koelman, A.A., Besseling, E., Shim, W.J., 2015. Nanoplastics in the aquatic environment: critical review. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, New York, pp. 245–307.
- Levin, I. W., & Bhargava, R., 2005. Fourier transforms infrared vibrational spectroscopic imaging: Integrating microscopy and molecular recognition. *Annual Review of Physical Chemistry*, 56(1), 429–474.

- Lenz R, Enders K, Stedmon CA, Mackenzie DMA, Nielsen TG., 2015. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Mar. Pollut. Bull.* 100:82–91.
- Löder M, Gerdts G., 2015. Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M, editors. *Marine anthropogenic litter*. Berlin: Springer.
- Lippiatt, S., Opfer, S., and Arthur, C., 2013. *Marine Debris Monitoring and Assessment*. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-46.
- Lusher, A., 2015. Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Berlin, 245–308.
- Lusher, A.L., O'Donnell, C., Officer, R., O'Connor, I., 2016. Microplastic interactions with North Atlantic mesopelagic fish. *ICES J. Mar. Sci.* 73, 1214–1225.
- Lusher, A. L., N. A. Welden, Sobral, P., Cole, M., 2017. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods*, 9(9): 1346-1360.
- Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes, A.G., 2017. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile red. *Sci Rep* 7, 44501. <http://dx.doi.org/10.1038/srep44501>.
- Mathalon A, Hill P., 2014. Microplastic fibres in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbour, Nova Scotia. *Mar. Pollut. Bull.* 81:69–79.
- Maes, T., R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt a, Mayes A. G., 2017. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, 7(1): 44501.
- Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying the Synthetic Particles in Water and Sediments*. NOAA Marine Debris Division, Silver Spring, USA.
- Miller, M. E., Kroon, F. J., & Motti, C, 2017. Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. *Mar. Pollut. Bull.* 123(1-2), 6–18.
- Ng KL, Obbard JP. 2006. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 761–7.
- Nor, N.H., Obbard, J.P., 2014. Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.* 79, 278–283.
- Noren F. Small plastic particles in Coastal Swedish waters. 2007. N-Research report, commissioned by KIMO, Sweden.
- Noren F, Naustvoll F. 2010. Survey of microscopic anthropogenic particles in Skagerrak. Commissioned by Klima-og Forurensningsdirektoratet, Norway.
- Nuelle M, Dekiff JH, Remy D, Fries E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* 184, 161–9.
- Quinn, B., Murphy, F., Ewins, C., 2017. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Anal. Methods* 9, 1491–1498.
- Reisser, J., J. Shaw, G. Hallegraeff, M. Proietti, D. K. A. Barnes, M. Thums, C. Wilcox, B. D. Hardesty and C. Pattiaratchi, 2014. Millimeter-sized marine plastics: a new

- pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. *Plos One*, 9(6): e100289.
- Rillig M. C., Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? *Environ. Sci. Technol.* 46, 6453–6454 (2012).
- Rocha-Santos T, Duarte AC. 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behaviour of microplastics in the environment. *Trends in Analytical Chemistry.* 65, 47–53.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. Royal Soc. B Biol. Sci.* 364, 2153–2166.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A, Rowland, S.J., John, A.W., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004.: Lost at sea: where is all the plastic? *Science.* 304(5672). 838–838.
- Tourinho, P.S., Ivar do Sul, J.A., Fillmann, G., 2010. Is marine debris ingestion still a problem for the coastal marine biota of southern Brazil? *Mar. Pollut. Bull.* 60 (3), 396–401.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* 182, 495–499.
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeier, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A. D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, G. Geifferscheid, 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know. *Environ. Sci. Eur.* 26, 12.
- Wesch, C., Barthel, A.K., Braun, U., Klein, R., Paulus, M., 2016. No microplastics in benthic eelpout (*Zoarces viviparus*): an urgent need for spectroscopic analyses in microplastic detection. *Environ. Res.* 148, 36–8.
- Wessel, C.C., Lockridge, G.R., Battiste, D., Cebrian, J., 2016. Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 109, 178–183.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.* 178, 483–92.
- Yonkos, L.T., Friedel, E.A., Perez-Reyes, A.C., Ghosal, S., Arthur C.D., 2014. Microplastics in four estuarine rivers in the Chesapeake Bay, U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14195–202.
- Zalasiewicz J., Colin N. Waters, Juliana Ivar do Sul, Patricia L. Corcoran, Anthony D. Barnosky, Alejandro Cearreta, Matt Edgeworth, Agnieszka Gąłuszka, Catherine Jeandel, Reinhold Leinfelder, J.R. McNeill, Will Steffen, Colin Summerhayes, Michael Wagemich, Mark Williams, Alexander P. Wolfe, Yasmin Yonan, 2016. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene.* 13, 4–17.
- Zubris K. A. V., Richards B. K., 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environ. Pollut.* 138, 201–211.
- Carson HS, Colbert SL, Kaylor MJ, Mcdermid KJ. 2011. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 62,

1708-13.