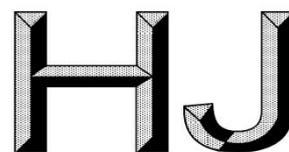


附件22



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□□-202□

土壤 微塑料的测定 傅立叶变换 显微红外光谱法

Soil-Determination of microplastics

-Fourier transform microscopic infrared spectroscopy

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部

发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算和表示	6
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处置	7
13 注意事项	7
附录 A（资料性附录） 方法准确度	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤中微塑料的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中微塑料的傅立叶变换显微红外光谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、海南省生态环境监测中心、北京市科学技术研究院分析测试研究所（北京市理化分析测试中心）、中国环境科学研究院、国家环境分析测试中心、中国科学院南京土壤研究所。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、广西海洋环境监测中心站、福建省厦门生态环境监测中心、西安交通大学大型仪器设备共享实验中心、北京市农林科学院。

本标准生态环境部 20 年 月 日批准。

本标准自 20 年 月 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

注意：全程避免塑料制品对样品测试带来的干扰。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中微塑料的傅立叶变换显微红外光谱法。

本标准适用于土壤中 0.1 mm~5 mm 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）等微塑料丰度的测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 15608 中国颜色体系

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

以下术语和定义仅限于本标准。

3.1 微塑料 microplastic

最大尺寸小于 5 mm 的塑料。

3.2 土壤微塑料丰度 microplastic abundance in soil

单位质量土壤（干重）中含有微塑料的数量，个/kg。

4 方法原理

土壤样品经浮选、净化、过滤收集后，在显微镜下挑拣待测微塑料试样，观测、记录粒径、形态、颜色等物理特征，使用傅立叶变换显微红外光谱仪获得待测试样的红外特征谱图并与标准谱图进行比对，对鉴定为塑料的试样进行计数，计算土壤样品中的微塑料丰度。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为不含目标物的超纯水。

5.1 七水合硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.2 碘化钠 (NaI)。

5.3 过氧化氢 (H₂O₂)：30% (m/m)。

5.4 浓硫酸 (H₂SO₄)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ， $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

5.5 硫酸亚铁溶液： $c=0.05\text{ mol/L}$ 。

取 3 mL 浓硫酸 (5.4) 加入到 500 mL 水中，再加入 7.5 g 七水合硫酸亚铁 (5.1)，用水定容至 1000 mL，混匀。保存在棕色试剂瓶中，临用现配，使用前应经孔径 0.01 mm 不锈钢滤膜 (6.6) 过滤。

5.6 浮选液： $\rho\approx 1.6\text{ g/mL}$ 。

称取 1100 g 碘化钠 (5.2)，溶于 1000 mL 水中、混匀，于棕色试剂瓶保存。溶液使用前应经孔径 0.01 mm 不锈钢滤膜 (6.6) 过滤，溶液密度以密度计的实测值为准。

注 1：在满足本方法原理和质量控制要求的前提下，经验证后可使用其他密度在 1.6 g/mL 及以上的浮选液，如氯化锌溶液 (1.6 g/mL) 等。

5.7 石英砂：270 μm ~830 μm (50 目~20 目)。

在马弗炉中 650°C 下灼烧 4 h，冷却至室温后于洁净的金属或玻璃材质容器中常温避光密封保存。

5.8 空白土壤。

任意土壤样品过 5 mm 筛 (6.5)，在马弗炉中 650°C 下灼烧 4 h，冷却至室温后于洁净的金属或玻璃材质容器中常温避光密封保存。

5.9 基质加标样品。

称取约 30 g 石英砂 (5.7) 或空白土壤 (5.8) 作为基质，每份样品添加适量已知成分微塑料，微塑料丰度控制在 1000~10000 个/kg。添加的微塑料可直接购买或自行制备，添加前应通过红外鉴定和过筛等方式确认微塑料成分和粒径范围。

6 仪器和设备

6.1 傅立叶变换显微红外光谱仪：波数范围应包括 4000 cm^{-1} ~700 cm^{-1} ，光谱分辨率不低于 4 cm^{-1} ，配有标准谱图库。

6.2 体视显微镜：最大放大倍数不低于 40 倍，配备成像分析软件。

6.3 分析天平：分度值为 0.01 g。

6.4 恒温干燥箱：控温精度不低于 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.5 不锈钢筛网：孔径分别为 5 mm 和 0.01 mm。

6.6 不锈钢滤膜：孔径为 0.01 mm。

6.7 二次浮选装置：将乳胶管连接至短颈玻璃漏斗底部，液体流速用止水夹控制，上覆铝箔或表面皿。二次浮选装置示意图见图 1。亦可选用其他等效装置。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。



图 1 二次浮选装置示意图

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 和其他相关规定采集 1 kg 左右具有代表性的样品，去除样品中大块塑料及异物（枝棒、叶片、石子等）。样品于洁净的金属或玻璃材质容器中常温避光保存。样品采集和保存过程应避免使用塑料材质的工具、容器。

7.2 样品的制备

样品可自然风干，也可置于非塑料材质的样品盘中使用恒温干燥箱（6.4）（应在无鼓风状态下进行，干燥温度不高于 55℃）干燥。干燥过程中应用铝箔纸覆盖样品，铝箔纸表面扎若干小孔便于水分蒸发。将干燥后的样品按照 HJ/T 166 和其他相关规定进行全量制备，用木槌轻轻压碎，过孔径 5 mm 不锈钢筛网（6.5），将过筛的样品混匀后于金属或玻璃材质容器中常温避光保存。样品制备过程应避免使用塑料材质的工具、容器。

7.3 干物质含量的测定

样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

7.4 试样制备

7.4.1 浮选

准确称取 30 g~50 g（精确到 0.01 g）试样，放入 500 mL 烧杯或三角瓶中，加入 400 mL 浮选液（5.6），充分搅拌 5 min，自然静置 24 h，使微塑料与土壤充分分离，收集上清液及漂浮物的混合液。视情况重复浮选 2~3 次，直至上清液中无明显漂浮物存在，合并收集上清液。

7.4.2 过滤

将孔径 0.01 mm 不锈钢筛网（6.5）置于烧杯口上，将浮选上清液全量转入筛网中。用超纯水冲洗筛网，使筛网缝隙中残留的杂质和砂石通过筛网，直至烧杯中的冲洗液澄清，无明显杂质。再用超纯水将筛网中截留物集中至筛网一侧，最后用少量过氧化氢（5.3）将截留物冲洗转移至 250 mL 烧杯中待消解净化。除不锈钢筛网外，也可选用同孔径的不锈钢滤膜（6.6）进行过滤。

注 2：为便于操作，不锈钢筛网直径应略大于收集冲洗液的烧杯直径。

7.4.3 消解净化

向装有待消解试样的烧杯中加入 20 mL 硫酸亚铁溶液(5.5),分 2 次缓慢加入 20 mL 过氧化氢(5.3),烧杯口加盖表面皿,常温下消解 24 h,若消解过程反应剧烈,可加入适量超纯水或将烧杯放入水浴降温。若消解不完全,补加过氧化氢(5.3)继续消解,直至溶液澄清。将消解后的试样过孔径 0.01 mm 不锈钢筛网(6.5),用超纯水反复冲洗截留物 2~3 次。再用浮选液(5.6)冲洗转移截留物于烧杯中,待二次浮选。

7.4.4 二次浮选

将烧杯中的截留物及冲洗液转移至二次浮选装置(6.7)中,用超纯水反复冲洗烧杯 2~3 次,冲洗液全部转移至二次浮选装置(6.7)中,再加入 100 mL 浮选液(5.6),静置 24 h,弃去下层沉降物,保留上清液。

7.4.5 过滤收集

将二次浮选装置(6.7)中的上清液全量转移至抽滤装置中,用超纯水冲洗抽滤装置至少 5 次,一并使用孔径 0.01 mm 不锈钢滤膜(6.6)抽滤,用镊子将带有待测试样的不锈钢滤膜小心转移至干净的玻璃培养皿中,贴好样品标签,再置于恒温干燥箱(6.4) 55℃烘干,待测。

7.5 空白试样制备

按照与试样制备(7.4)相同的步骤,制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 显微镜观测

8.1.1 粒径分析

采用目视法或在体视显微镜(6.2)下观察滤膜,将微塑料试样挑拣至培养皿中,按序编号,使用系统软件逐个测定样品尺寸。自然弯曲的线状试样沿线段测量最大尺寸;最大尺寸不明显的试样,应测量多个对角线,取最大值进行记录。试样尺寸测量的示意图见图 2。

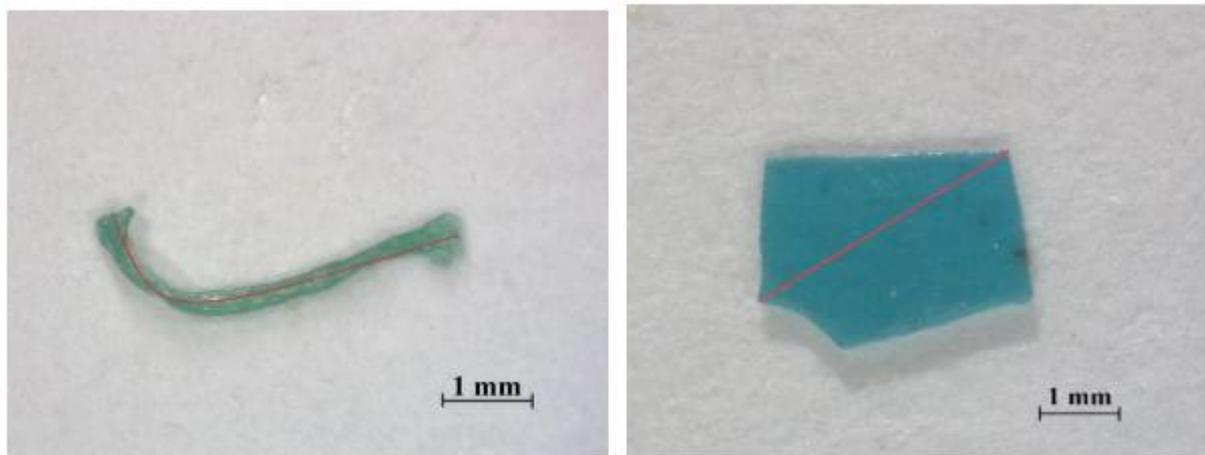


图 2 试样尺寸的测量示意图

8.1.2 形态分析

采用目视法或在体视显微镜（6.2）下观测试样的形态。可根据需要记录微塑料形态，微塑料的形态分类见表1，示意图见图3。

表1 微塑料形态分类

分类	形态特征
线状	单丝线、线绳、股线等
纤维状	长丝状，直径通常为几微米到几十微米
颗粒状	球形和不规则形状的硬颗粒
片状	表面相对平滑，边缘有棱角
薄膜状	薄且质地较软，通常呈透明、半透明状
泡沫状	压力作用下易变形、具有一定弹性的不规则碎屑、球或颗粒状

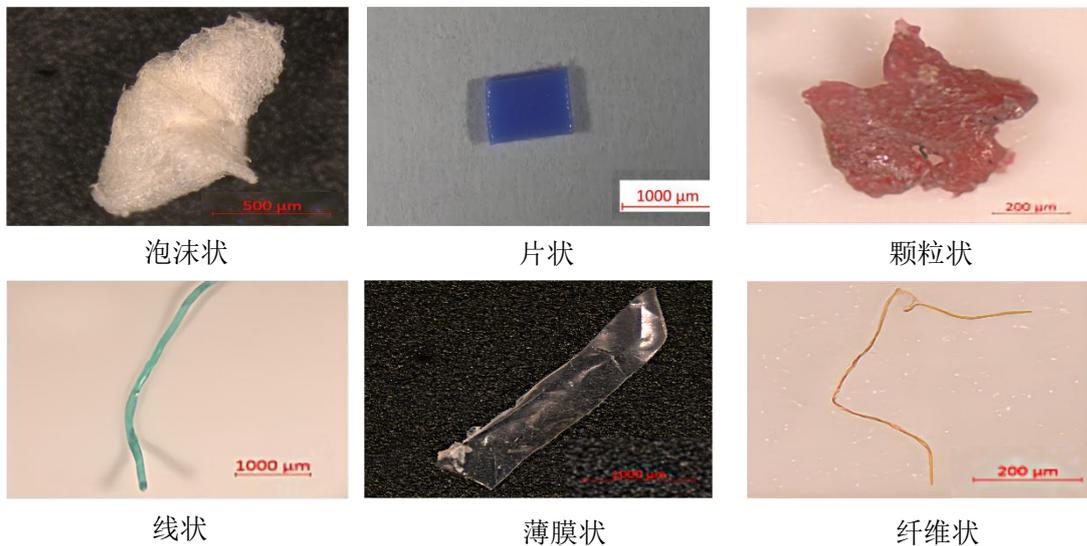


图3 试样形状的示意图

8.1.3 颜色分析

采用目视法或在体视显微镜（6.2）下观察微塑料的颜色。可根据需要按照 GB/T 15608 中规定记录试样的颜色，即：红、黄、绿、蓝、紫、黑、白、灰和无色。宜保留样品图像电子文件。

8.2 红外鉴定

8.2.1 仪器参考条件

分辨率不低于 4 cm^{-1} ，扫描计数不小于16次，扫描波长范围一般推荐 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ，谱图采集方法可选用衰减全反射法（ATR）、透射或反射模式。

8.2.2 分析鉴定

在体视显微镜（6.2）下，使用显微取样针或镊子将样品放于载体上，置于傅立叶变换显微红外光

谱仪（6.1）的载物台，按照仪器操作程序采集目标物光谱图。对谱图进行检索，根据检索结果判断目标物成分。若谱图匹配度大于或等于 70%，直接确定为微塑料；若匹配度小于 70% 时，需结合谱库中目标物特征峰的峰位、峰形和峰强进行鉴定。

8.3 计数

将鉴定为微塑料的试样进行计数，得到土壤试样中微塑料总量。可根据需要分别统计不同粒径范围（如 0.1 mm~0.2 mm，0.2 mm~0.3 mm，0.3 mm~1 mm，1 mm~5 mm）、形态（8.1.2）、颜色（8.1.3）、成分（8.2）的微塑料数量。

8.4 空白试样测定

按照与 8.1、8.2 相同的操作步骤和仪器条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算和表示

9.1 结果计算

按公式（1）计算土壤样品中微塑料丰度：

$$A = \frac{N}{M_0 \times W_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

A ——土壤样品中微塑料丰度，可以为总丰度或某一类形态、颜色、塑料种类、粒径范围丰度，个/kg；

N ——土壤试样中微塑料数量，可以为总量或某一类形态、颜色、塑料种类、粒径范围数量，个；

M_0 ——土壤样品重量，g；

W_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

可参照附录 A 中表 A.1 和表 A.2 记录测定结果。

9.2 结果表示

微塑料结果宜保留至小数点后 1 位，最多保留三位有效数字，当测试结果 ≥ 1000 个/kg 时，以科学计数法表示。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对空白土壤加标样品和石英砂加标样品重复测定 6 次：

空白土壤加标样品 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~13%、0%~8.4%、7.9%~27%、0%~28%、0%~14%、0%~16%，实验室间相对标准偏差分别为 3.1%、1.9%、7.2%、14%、5.4%、5.8%，重复性限分别为 63.4 个/kg、41.3 个/kg、135.4 个/kg、129.6 个/kg、70.3 个

/kg、71.3 个/kg，再现性限分别为 63.8 个/kg、41.4 个/kg、135.4 个/kg、160.2 个/kg、80.0 个/kg、82.4 个/kg；

石英砂加标样品 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~13%、0%~5.3%、6.7%~30%、5.5%~14%、4.3%~17%、4.3%~17%，实验室间相对标准偏差分别为 1.9%、1.5%、10%、9.6%、2.8%、3.8%，重复性限分别为 49.5 个/kg、35.6 个/kg、122.1 个/kg、84.1 个/kg、80.9 个/kg、2.7 个/kg，再现性限分别为 49.5 个/kg、35.6 个/kg、136.5 个/kg、108.9 个/kg、80.9 个/kg、82.7 个/kg。

精密度结果参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对空白土壤加标样品和石英砂加标样品重复测定 6 次：

空白土壤加标样品 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 加标回收率均值范围为 79.2%~98.3%，实验室间加标回收率标准偏差范围为 1.8%~12%，加标回收率最终值为 96.4%±5.8%、98.3%±3.6%、79.2%±11.4%、86.4%±24.0%、94.4%±10.2%、93.6%±10.8%；

石英砂加标样品 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 加标回收率均值范围为 81.7%~98.9%，实验室间加标回收率标准偏差范围为 1.5%~8.4%，加标回收率最终值为 98.9%±4.0%、98.3%±3.0%、81.7%±16.8%、87.5%±16.4%、95.8%±5.4%、95.0%±7.0%。

正确度结果参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批次（50 个）分析 1 个空白试样（7.5），测定结果应低于同批次样品检出均值的 10%。

11.2 基质加标

每批次（50 个）开展 1 次基质加标试验，准备至少 3 份基质加标样品（5.9），回收率在 70%~110% 之间，相对标准偏差应在 35% 内。

12 废物处置

实验中产生的废液和废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

13 注意事项

13.1 初次开展微塑料分析工作前，应开展空白试验（11.1）和基质加标试验（11.2）。

13.2 实验前使用蘸取无水乙醇的脱脂棉球或纯棉纱布擦拭试验台。所有与试样直接接触的实验室器皿应避免使用塑料材质或含塑料材质成分。所有器皿使用前应用超纯水冲洗 3 遍以上，烘干后备用，并用表面皿或铝箔纸覆盖。所有滤膜、镊子和玻璃器皿等在使用前应用显微镜检查，以确认无微塑料沾污。

13.3 实验过程中尽量避免穿戴含有合成纤维成分的实验服。实验过程中应关闭实验室门窗，减少实验室内的空气流动。

表 A.2 为土壤微塑料结果统计记录。

表 A.2 土壤微塑料结果统计记录

任务名称 _____ 样品编号 _____ 采样日期 _____ 前处理日期 _____ 分析日期 _____

仪器名称 _____ 仪器型号 _____ 共 _____ 页 第 _____ 页

1、丰度计算															
数量 (个)				取样量 (g)				干物质含量 (%)				丰度 (个/kg)			
2、结果统计															
最大尺寸范围	数量 (个)	丰度 (个/kg)	占比 (%)	形态	数量 (个)	丰度 (个/kg)	占比 (%)	颜色	数量 (个)	丰度 (个/kg)	占比 (%)	成分	数量 (个)	丰度 (个/kg)	占比 (%)
0.1-0.2 mm				线状				红				PE			
0.2-0.3 mm				纤维状				黄				PP			
0.3-1.0 mm				颗粒状				绿				PVC			
1.0-5.0 mm				片状				蓝				PS			
				薄膜状				紫				PET			
				泡沫状				黑				PA			
								白						
								灰							
								无色							

填表人 _____ 校对入 _____ 审核人 _____

附录 B
(资料性附录)

方法准确度

表 B.1 方法的精密度

样品类型		基质检出量 (个/kg)	加标量 (个)	测定均值 (个/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重现性限 (个/kg)	再现性限 (个/kg)
空白土壤 加标	PE	ND	10	321.3	0~13	3.1	63.4	63.8
	PP	ND	10	327.8	0~8.4	1.9	41.3	41.4
	PVC	ND	10	263.9	7.9~27	7.2	135.4	135.4
	PS	ND	10	288.0	0~28	14	129.6	160.2
	PET	ND	10	314.8	0~14	5.4	70.3	80.0
	PA	ND	10	312.1	0~16	5.8	71.3	82.4
石英砂 加标	PE	ND	10	329.5	0~13	1.9	49.5	49.5
	PP	ND	10	327.7	0~5.3	1.5	35.6	35.6
	PVC	ND	10	272.3	6.7~30	10	122.1	136.5
	PS	ND	10	291.7	5.5~14	9.6	84.1	108.9
	PET	ND	10	318.7	4.3~17	2.8	80.9	80.9
	PA	ND	10	316.8	4.3~17	3.8	82.7	82.7

注：ND 表示未检出；加标量表示每 30 g 基质中添加的微塑料数量。

表 B.2 方法的正确度

样品类型	基质检出量 (个/kg)	加标量 (个)	P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白土壤 加标	PE	ND	91.7~100	96.4	2.9	96.4±5.8
	PP	ND	96.7~100	98.3	1.8	98.3±3.6
	PVC	ND	71.7~86.7	79.2	5.7	79.2±11.4
	PS	ND	71.7~100	86.4	12.0	86.4±24.0
	PET	ND	86.7~100	94.4	5.1	94.4±10.2
	PA	ND	10	85.0~100	93.6	5.4
石英砂 加标	PE	ND	95.0~100	98.9	2.0	98.9±4.0
	PP	ND	96.7~100	98.3	1.5	98.3±3.0
	PVC	ND	70.0~91.7	81.7	8.4	81.7±16.8
	PS	ND	73.3~93.3	87.5	8.2	87.5±16.4
	PET	ND	91.7~98.3	95.6	2.7	95.6±5.4
	PA	ND	10	90.0~98.3	95.0	3.5

注：ND 表示未检出；加标量表示每 30 g 基质中添加的微塑料数量。