

《土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微
红外光谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》

标准编制组

二〇二五年七月

项目名称：土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

项目统一编号：2025-6

承担单位：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

编制组主要成员：姜晓旭，何书海，刘艳，李名升，吴思怡，安立会，汤庆峰，杜兵，涂晨，骆永明

生态环境部南京环境科学研究所技术管理负责人：盛峰

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	4
2.1 微塑料的环境危害.....	4
2.2 微塑料的污染现状.....	5
2.3 相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	10
3 国内外相关分析方法研究.....	10
3.1 国内外文献资料中微塑料的分析方法.....	10
3.2 国内外相关标准规范.....	20
3.3 与本标准的关系.....	28
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	31
4.1 标准制修订的基本原则.....	31
4.2 标准制修订的技术路线.....	31
5 研究内容.....	32
5.1 术语和定义.....	32
5.2 方法研究目标.....	33
5.3 方法原理.....	34
5.4 试剂和材料.....	34
5.5 仪器和设备.....	38
5.6 样品采集与保存.....	38
5.7 样品制备.....	41
5.8 试样制备.....	42
5.9 分析步骤.....	51
5.10 结果计算和表示.....	55
5.11 实验室内性能指标验证.....	56
5.12 典型实际样品验证.....	58
5.13 质量保证和质量控制.....	60
6 方法验证.....	62
6.1 方法验证方案.....	62
6.2 方法验证过程及结论.....	65
7 参考文献.....	72
附件一 方法验证报告.....	80

1 项目背景

1.1 任务来源

2022年7月，生态环境部生态环境监测司向中国环境监测总站（以下简称监测总站）下达《关于开展土壤微塑料监测标准预研究的函》，要求监测总站开展土壤微塑料监测标准预研究工作。2022年8月，生态环境部土壤生态环境司要求监测总站尽快建立土壤微塑料分析测试技术方法，为生态环境部土壤微塑料试点调查工作提供统一监测方法。2023年12月，本标准列入2023年国家生态环境监测标准预研究项目清单（第二批）。2025年6月，国家生态环境监测标准项目《土壤微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》立项，项目编号为2025-6。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组

2022年7月，监测总站接到工作任务后，立即组织海南省生态环境监测中心、中国环境科学研究院、国家环境分析测试中心、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）、中国科学院南京土壤研究所等单位成立编制组，集合各单位技术骨干，进行任务分配和责任分工。编制组由具有丰富土壤微塑料分析经验和标准制修订工作经验的技术人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料，编制工作方案，召开专家论证会

2022年7月~10月，编制组开展国内外相关标准和文献资料调研，分析我国土壤中微塑料的污染状况和污染特征，调研国内外土壤中微塑料检测技术方法进展及应用情况，梳理现有各类方法的优缺点和适用范围，多次召开专家咨询会和技术研讨会，编制形成《土壤微塑料监测标准预研究工作方案》（以下简称《工作方案》）。

2022年10月，编制组组织召开了《工作方案》**专家论证会**，会议邀请了微塑料领域5名知名专家，土壤司和监测司等管理部门参会。经过质询和讨论形成专家论证意见：《工作方案》内容科学全面，选取的分析方法满足我国当前土壤污染防治实际需要，技术路线合理可行，专家组同意通过方案的技术论证，修改完善后，可作为下一步工作依据。建议：（1）在样品的采集、制备、保存、前处理、数据量化及其质量控制等方面开展预研究；（2）加强重点区域、重点土地利用方式和重点微塑料类型土壤样品的方法验证；（3）进一步论证微塑料监测粒径范围，考虑以0.1-0.5 mm为重点。通过专家论证并进一步修改完善后，编制组正式报送《土壤微塑料监测标准预研究工作方案》（总站土字〔2022〕625号）。

1.2.3 开展实验研究工作，编写方法文本和编制说明草案，召开专家咨询会

2022年11月~2023年10月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，研究实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法检出限、精密度及正确度等试验，期间召开多次技术研讨会和线上/线下专家咨询会，深入研讨技术细节。

2023年11月，编制组研究编制了方法验证方案，组织召开**专家咨询会**，邀请土壤监测标准制修订领域的8名权威专家，对方法文本和验证方案进行研讨咨询。专家一致认为技术路线和方法验证方案总体可行。

2023年12月，本标准列入2023年国家生态环境监测标准预研究项目清单（第二批）。

2023年12月，编制组组织召开**专家咨询会**，针对土壤微塑料测试质量控制技术这一重点难点问题，邀请微塑料领域和标准制修订领域8名知名专家开展专题研讨，经充分交流探讨，与会专家一致建议：（1）建议用基质加标的方式确定样品的加标回收率；（2）建议提出检测人员的能力要求。会后，编制组认真研究专家意见，进一步完善实验研究工作，进一步修改完善验证方案。

2023年12月，编制组根据实验室内验证结果和不同区域实际样品验证结果，编制形成方法标准草案和编制说明，按土壤司要求报送《土壤微塑料分析测试技术方法》（总站土函〔2023〕755号）。

1.2.4 预研究开题论证，细化方法验证方案

2024年4月，预研究**开题论证**报告通过了由生态环境部监测司组织的专家论证，专家意见如下：明确采样要求；细化结果表示的内容；补充环境控制要求；细化验证方案。2024年4月~5月，编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，依据开题论证会的意见，进一步完善样品采集技术、结果表示、环境控制要求和方法验证方案等内容。

1.2.5 组织方法验证，编写标准征求意见稿文本和编制说明

2024年5月~9月，组织6家有能力的实验室进行了**方法验证**，2024年10月，标准编制组对所有验证数据进行了整理、汇总和统计，编写完成了方法验证报告。

2024年6月，经征求农业农村部和部分地方生态环境部门意见，本标准文本以《土壤微塑料污染试点调查工作方案》（环办土壤函〔2023〕28号）（以下简称工作方案）附件2《土壤微塑料分析测试技术方法》印发，**在试点调查省份进行推广应用**。

2024年10月~11月，根据方法研究结果、方法验证结果，在全面梳理国内外相关标准、全面分析实验结果和验证数据的基础上，编制了标准征求意见稿文本及编制说明。

2024年11月，组织召开征求意见稿**专家研讨会**，邀请监测系统标准制修订、农业部门微塑料监测和海洋微塑料监测技术专家对标准征求意见稿进行技术研讨。会后，编制组认真研究专家意见，进一步修改完善了标准征求意见稿文本及编制说明。

1.2.6 预研究结题，标准正式立项，完善标准征求意见稿文本和编制说明

2024年12月，监测总站组织召开标准预研究项目**结题预审会**，邀请5名监测系统标准制修订、新污染物监测、微塑料监测等方面知名专家对标准征求意见稿进行审议，土壤司等管理部门参会，专家组一致同意通过项目结题预验收。会后，编制组根据专家意见进一步修改完善了征求意见稿文本及编制说明。

2024年12月，生态环境部监测司组织召开标准**预研究项目结题暨制修订项目开题论证会**，形成如下审查意见：（1）项目编制单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；（2）项目编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组建议按照以下意见修改完善后提请立项：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）进一步完善文本和编制说明，提高方法的可操作性。会后，编制组根据专家意见进一步修改完善了征求意见稿文本及编制说明。

2025年6月，国家生态环境监测标准项目《土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》

立项，项目编号为 2025-6。

1.2.7 组织专家函审，完善标准征求意见稿文本和编制说明

2025 年 7 月-10 月，标准征求意见稿通过了标准技术单位审查和三位专家函审，主要修改意见和建议如下：

(1) 3.2 原文“单位土壤（干重）中含有微塑料的数量”，建议改为“单位质量土壤（干重）中含有微塑料的数量”；已采纳。

(2) 5.8 “冷却至室温后密封保存”，这里“密封保存”的操作可以多种多样，为了加强质量控制，减少潜在干扰，建议对“密封保存”加一些限定性描述；已采纳，已修改为“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”。

(3) 7.5 “不称取样品”，这些文字不仅多余而且还会干扰对条目的理解，建议删掉；已采纳，已按意见删除。

(4) 编制说明 5.2.2 “0.1 mm 是准确定量测定微塑料的极限粒径”这句话的提法不够严谨；已采纳，已修改为“0.1 mm~5mm 是指南推荐的准确定量测定微塑料的粒径范围”。

(5) 样品制备“干燥温度不高于 35℃”，改为“干燥温度不高于 55℃”；已按意见修改。

(6) 7.4.3 消解净化“若消解不完全，可补加 20 mL 过氧化氢（5.3）继续消解，直至溶液澄清”。修改为“若消解不完全，补加过氧化氢（5.3）继续消解，直至溶液澄清”；已按意见修改。

(7) 请核实 5.6 浮选液的浓度值：称取 1100 g 碘化钠（5.2）溶于水，定容至 1000 mL，得到 $\rho = 1.6 \text{ g/mL}$ ？经核实，已修改为“称取 1100 g 碘化钠（5.2），溶于 1000 mL 水中……”。

1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2025 年 10 月，生态环境部监测司组织召开了**征求意见稿技术审查会**，标准编制组提交了征求意见稿标准文本和编制说明。专家组听取了标准编制单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。（3）标准定位准确，技术路线合理可行、方法验证内容完善。专家组通过对该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）对二次浮选的全量转移操作步骤进行细化描述。（2）在编制说明中补充本标准不使用土壤微塑料质量浓度表示的原因。（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）和《环境保护标准 编制出版技术指南》（HJ565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步修改完善了相应内容：（1）在 7.4.4 中对全量转移操作进行了细化描述。将原表述“……，将烧杯中的截留物及冲洗液全量转移至二次浮选装置中……”修改为“……，将烧杯中的截留物及冲洗液转移至二次浮选装置中，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中，……”。（2）在编制说明“5.10 结果计算和表示”中，补充了本标准不使用土壤微塑料质量浓度表示的原因。具体表述为：“土壤中微塑料分析测试的结果表示方法主要包括两种：一种是丰度，即单位质量土壤中微塑料的数量；一种是质量浓度，即单位质量土壤中微塑料的质量。以丰度来表示微塑料在环境中的赋存含量使用最为广泛，具有较好的普适性和推广性，显微镜观察法、FTIR、Raman 等光谱法均一般选择丰度来进行测定结果的表示；使用质量浓度能够反映单位土壤中微塑料的浓度含量，对测定精度要求高，一般常见于海洋塑料垃圾测定、残膜测定以及热裂解质谱等热分析法或称量法测定微塑料的方法中。本标准所

采用的技术路线是基于傅立叶变换显微红外光谱的测定方法，一般采用丰度来进行结果表示。对于称量法测定微塑料质量浓度，由于微塑料粒径小、质量轻的特性，采用称量法测定其质量时存在操作繁琐、不确定度大、影响因素多，加之部分样品中微塑料含量极低（微克级），而滤膜上截留的杂质质量（如毫克级）远高于微塑料，两次称量的系统误差和随机误差（如天平精度、环境湿度变化、空气扰动等）可能远超过微塑料本身的质量，导致结果不可靠。基于土壤微塑料精准定量的标准制修订目标，本方法暂不纳入质量浓度表征方式，在后续相关土壤微塑料监测技术规范 and 热分析-质谱联用等标准制修订中可考虑纳入。”（3）对标准文本和编制说明全文文字进行编辑性修改。2025年11月，编制组提交了修改完善后的《土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》（征求意见稿），待公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 微塑料的环境危害

塑料的主要成分是合成树脂，合成树脂在塑料制品中的含量一般在40%~100%。在制造塑料的过程中，为便于加工和性能改善，常添加各种填料、增塑剂、稳定剂、润滑剂、色料等助剂，以增加塑料的硬度、弹性和强度，以及调制颜色等。一些塑料复合材料的性能甚至优于金属等其他传统材料，具有质量轻、耐磨耗、可塑性强等特点，塑料制品也因此被广泛应用。塑料制品可以由数百种聚合物和添加剂组成^[1-3]。研究显示，在2015年通过7种常见塑料碎片进入海洋的20种化学添加剂的质量估计为190吨^[4]。随着时间的推移，塑料表面会积累金属和持久性有机污染物^[5-9]，包括二噁英、滴滴涕、多环芳烃、多氯联苯、重金属和杀虫剂等^{[6],[10-14]}。污染物在微塑料上的浓度通常比海水中的浓度高几个数量级^[15]。塑料添加剂和吸附的污染物均可释放到环境中，塑料碎片因此成为有毒化学物质的源和汇^{[10],[16-17]}。

具有良好化学稳定性的塑料在自然条件下很难降解，不同环境介质中的塑料降解少则需要十几年，多则上百年^[18]，大量的塑料废弃物在环境中不断累积。研究表明，截至2015年人类已经生产了83亿吨塑料。其中仅有9%的塑料垃圾被回收利用，12%被焚烧，79%则进入了垃圾填埋场或自然环境中。按目前的产量和废弃物管理模式发展，到2050年会产生120亿吨塑料垃圾^[19]。Borrelle等^[20]估计，2016年全球产生的 $1.9 \times 10^7 \sim 2.3 \times 10^7$ 吨塑料垃圾中，有11%被排放到环境中。

大块塑料垃圾进入环境后，在日照、紫外线和生物降解等作用下会破碎和分解成尺寸更小的碎片^{[21],[22]}。2004年，Thompson^[23]提到“微塑料”这一术语，但没有给出确切的微塑料的尺寸定义。2008年，美国国家海洋与大气管理局在华盛顿举办了第一届国际微塑料研讨会，首次给出了“微塑料”的定义，即直径小于5 mm的塑料碎片^[24]。微塑料除了来源于大块塑料在环境中的破碎，还包括个人护理品中添加的塑料微珠，加工、生产或运输过程中泄漏或遗失的原料树脂颗粒等^[25]。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^{[26],[27]}。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，形成尺寸较小的微塑料^[28-30]。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^{[31],[32]}；此外还可向环境中释放增塑剂等助剂^{[33],[34]}。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潜在风险^{[35],[36]}。目前已有研究在人类粪便^[37]、血液^[38]和肺部组织^[39]中检出微塑料。

土壤是陆地生态系统最重要的构成部分，更是陆地生态系统存在和发展的基础。土壤微塑料对土壤生态系统、农产品质量安全及人类健康都存在潜在风险。土壤尤其农田普遍受到了来自农膜、农药包装、活性污泥土肥利用、污水灌溉以及大气沉降等微塑料的污染。有研究指出，每年进入农业土壤的微塑料通量明显高于海洋，陆地微塑料的丰度是海洋微塑料的 4~23 倍^[40]。微塑料及所含微塑料助剂进入土壤后，会影响土壤微生物和动植物的生长、发育，并通过改变土壤的理化性质影响土壤质量，进而影响农作物产量；另一方面，微塑料通过富集浓缩土壤中重金属和有机物等污染物影响土壤环境质量，通过迁移、传输等影响地下水、地表水、海洋等环境要素；此外，小粒径微塑料经农作物吸收，可通过食物链富集，从而威胁人类健康。因此，关注土壤微塑料污染，防范土壤微塑料污染生态风险，确保农产品安全，是世界各国共同面临的重大环境挑战之一。

2.2 微塑料的污染现状

相对于海洋生态环境，土壤环境中微塑料研究起步较晚，但近几年来土壤微塑料污染受到全球广泛关注，相关领域研究逐渐活跃，中国学者贡献逐步提升。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%；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，当前全球土壤都受到了不同程度的微塑料污染。国外土壤中微塑料的污染状况调查较少，主要停留在研究层面，尚未有国家或政府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^{[28],[39-44]}开展调查，主要包括长期施用污泥农田^{[45],[46]}，河流、海岸带潮滩^[47-49]、长期覆膜农田和温室大棚^{[50],[51]}、工业区^{[52],[53]} 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^{[54],[55]}（详见表 2.2-1）。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，研究区域主要包括覆膜农田^[56-59]、污灌区农田^[58]、设施农业^[60]、工业区^[61]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^{[62],[63]}、菜地^{[64],[65]}、道路周边^{[64],[66]}和塑料防尘网使用地区^[67]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^[68-71]（详见表 2.2-2）。

各国所报道土壤中微塑料丰度存在较大差异，从几个/kg 到数万个/kg 不等^{[28],[72],[73]}。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。现有研究结果表明，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，智利农田和牧场土壤中微塑料丰度分别为 306 ± 360 个/kg 和 184 ± 266 个/kg，悉尼工业区土壤中微塑料丰度从 300 个/kg 到 6900 个/kg。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 mg/kg^[52]，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/kg^[61]，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/kg^[67]，山东沿海土壤微塑料丰度从 1.3 个/kg 到 14712.5 个/kg，而新疆农田中 0.9 mm~2.0 mm 的微塑料含量就高达 40.35 mg/kg。我国农业土壤也普遍受到了微塑料污染。调查的农田区域中，云南省^[74]和武汉市^[64]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，这可能与农业、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是未施用污泥农田微塑料含量的 2 倍以上^[45]，施用次数越多土壤污染状况越严重^[75]。

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、颗粒和泡沫等，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^{[41],[72]}。

总体来看，全球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，土壤中微塑料聚合物组成大多以聚乙烯（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）等微塑料为主；形态以薄膜、碎片、纤维和颗粒状微塑料居多；粒径范围主要在 0~3.0 mm。

表 2.2-1 国外土壤中微塑料污染状况汇总

国家	研究区域	土地利用类型	形态	聚合物类型	尺寸/mm	丰度/(个/kg)	参考文献
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	[45]
						1100 ± 570 ^b	
						2130 ± 950 ^c	
						3060 ± 1680 ^d	
智利	梅丽皮亚县	污泥施用农田	纤维	/	<2	1.1~3.5 ^e	[75]
西班牙	穆尔西亚	覆膜菜地	/	/		2116± 1024	[51]
韩国	京畿道	水稻田	碎片>薄片 >纤维	PE > PP	0.2~0.3	160 ± 93	[50]
		覆膜农田	纤维 >碎片>薄片	PP > PE > PS > PET	1.0~2.0	81 ± 77	
		温室内	碎片 >纤维 >薄片	PE > PET > PP	0.1~0.2	1880 ± 1563	
		温室外	纤维 >薄片>碎片	PP > PE > PET	0.2~0.3	1302 ± 2389	
瑞士	洪泛平原	湿地土壤	/	PE > PS > PP	0~5	0~593	[49]
印度	尼特雷迪河	河滨土壤	纤维>薄膜>碎片	PE > PET > PP	0.3~5	84.45	[48]
西班牙	地中海	海草土壤	/			68~8832	[47]
澳大利亚	悉尼	工业用地	/	PVC > PE > PS	0~1	300~67500	[52]
伊朗	阿瓦士市	城市土壤、工业土壤	纤维	PET > 聚酰胺		100~3135、80~122	[53]
韩国	京畿道骊州市	林地、城市用地、农用地	碎片>薄膜>纤维	PE > PP	0~5	700	[54]
智利	中央山谷	粮食产地草场、牧场、天然草地	纤维>薄膜>碎片	丙烯酸树脂 (ACR) >	/	306 ± 360、184 ± 266	[33]
				聚醚砜树脂 (PES) >		/	
				聚酰胺 > PVC		/	
德国	北部	农田	薄膜>碎片>薄片	PE > PP > 聚酰胺 > PA	1~5	0~217.8	[55]

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

表 2.2-2 我国土壤中微塑料污染状况汇总

研究区域	土地利用类型	形态	聚合物类型	尺寸/mm	丰度/(个/kg)	参考文献
新疆石河子	覆膜农田	薄膜	PE	0.007~5	80.3 ± 49.3 ^a 308 ± 138.1 ^b 1075.6 ± 346.8 ^c	[59]
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	[76]
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	[60]
陕西	农田	纤维	PS>PE>PP>高密度聚乙烯(HDPE) >PVC>PET	0~5	1430~3410	[79]
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	[57]
湖北武汉	菜地	纤维>微珠	PA>PP	0~5	320~12560	[64]
云南滇池流域	菜地	纤维碎片薄膜	/	0.05~10	7100~42960	[74]
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	[58]
沈阳周边	农田	薄膜>碎片>纤维>颗粒	PE>PP>PS	0~5	217.30~2512.18 ^e	[62]
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	[63]
上海郊区	菜地	纤维>碎片>薄膜	PP>PE	0.02~5	78.00 ± 12.9、62.50 ± 12.97	[65]
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>聚乙烯醇(PVAL)	0~5	9450±9520	[61]
北京市区	塑料防尘网覆盖区	纤维>颗粒>碎片>薄膜	PE	0~2	272~13752	[67]

研究区域	土地利用类型	形态	聚合物类型	尺寸/mm	丰度/(个/kg)	参考文献
北京郊区	遗弃温室、常规温室、简易温室	碎片	PP>PE	0~5	2215.56±1549.86 891.11±316.71 632.50± 566.93	[78]
青藏高原	温室	纤维>碎片>薄膜	PC>PE>PP>PS		5~340	[79]

注：a，覆膜时间 5 年；b，覆膜时间 10 年；c，覆膜时间 24 年；d，单位为个/100 g；e，单位为μg/g。

2.3 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

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。《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”)赋予了缔约国禁止进口危险废物和其他废物的权利,在2019年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3月,第五届联合国环境大会(UNEA 5.2)续会通过了《终结塑料污染:迈向达成一项具有国际法律约束力的文书(草案)》历史性决议,明确提出到2024年达成一项具有法律约束力的终结塑料污染的国际协议以解决塑料污染这一全球重大环境问题。这被认为是自《巴黎协定》以来最重要的环境多边协议,意味着国际社会对塑料污染包括微塑料污染治理已达成共识,塑料公约谈判和全球治理进程正快速开展。

我国是全球塑料生产和消费的第一大国^[80]。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%^[81],我国每年塑料垃圾产生量居全球首位^[82],且由于缺乏有效的回收机制等原因,我国农用地膜的回收率不高,据农业农村部调查并在《2020年可降解塑料行业分析报告》提及,农膜残留量一般可达60 kg/hm²~90 kg/hm²。此外,近年来城市建设中大量使用的塑料防尘网,难以回收和降解,易进入土壤,带来潜在的土壤微塑料污染。大规模的塑料制品工业生产活动,以及大量的农用塑料地膜和城市塑料防尘网的使用和残留,使得我国土壤微塑料污染风险不容忽视。

我国政府十分重视塑料污染治理工作,出台多项塑料污染治理相关政策文件,提出塑料污染治理相关要求和行动方案。我国自2020年起相继印发《关于进一步加强塑料污染治理的意见》(发改环资〔2022〕80号)、《“十四五”塑料污染治理行动方案》(发改环资〔2022〕1298号)、《新污染物治理行动方案》(国办发〔2022〕15号)等政策文件,明确将微塑料纳入新污染物治理范围,要求初建立新污染物环境调查监测体系,从调查、筛选和评估等角度推进微塑料污染防治。

作为环境中微塑料的最大储库,相较于海洋等环境介质,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仍知之甚少,不同研究和调查数据由于采用的粒径下限不同、粒径分级统计方式不同、计量单位不同、前处理和检测方法不同,导致呈现数量级的差别,数据可比性较差。土壤微塑料治理面临污染状况不明、风险不清的现实问题,严重制约了微塑料污染治理进程。

2022年3月,中央领导对“有关土壤微塑料相关情况”作出重要批示指示;2022年6月,黄润秋部长对“尽快建立土壤微塑料标准方法和技术规范”作出重要批示。统一的监测方法是科学开展土壤微塑料污染风险调查和污染防控的前提和基础。综上,落实建立新污染物调查监测技术体系等相关要求,建立土壤中微塑料监测方法标准是当前环境管理工作的迫切需要。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国内外文献资料中微塑料的分析方法

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。

3.1.1 样品采集方法

结合文献资料调研结果，对国内外土壤中微塑料的采样和保存方法进行了梳理和总结（详见表 3.1-1~表 3.1-2）。一般来说，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、梅花法或蛇形法等方法设置分样点，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 cm~20 cm，深层样品采集深度可达 30 cm。样品采集量一般在 1 kg~2 kg，分层样采集量主要集中在 100 g~200 g。为避免对微塑料的干扰，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、铝盒、棕色广口瓶，分为常温和冷藏（<4℃）两种方式，一般为避光保存。总体来看，土壤中微塑料的采集方法与我国现行土壤环境监测相关技术规范如 HJ 166 基本一致。

3.1.2 样品前处理方法

土壤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。一般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、消解法、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（详见表 3.1-3）。

密度分离法是目前使用最普遍的分离方法^{[83]、[84]}，主要是利用样品中微塑料与土壤颗粒等的密度差异来实现提取分离，操作简单且分离效果较好。一般操作流程是首先向样品中加入高密度的饱和盐溶液，充分振荡、搅拌混合均匀，随后静置沉淀直至轻组分微塑料与重组分分层，最后收集上层溶液中的微塑料。

3.1-1 国外土壤微塑料样品采集与保存方法

国家	土地利用类型	样品采集方法	样品保存条件	采样深度 (cm)	参考文献
西班牙	污泥施用农田、普通农田	单独样	PP 密封袋	0~10、10~30	[45]
智利	污泥施用农田	单独样	PP 密封袋	25	[75]
西班牙	覆膜菜地	单独样		10	[51]
韩国	水稻田、覆膜农田、温室内、温室外	混合样	不锈钢盒	5	[50]
瑞士	湿地土壤	混合样	铝盒	5	[49]
印度	河滨土壤	单独样	/	5	[48]
西班牙	海草土壤	/	/	/	[47]
澳大利亚	工业用地	/	/	/	[52]
伊朗	城市土壤、工业土壤	混合样	密封玻璃罐	/	[53]
韩国	林地、城市用地、农用地	/	不锈钢盒	0~5	[54]
智利	粮食产地、草场、牧场、天然草地	/	/	/	[33]
德国	农田	/	玻璃瓶	0~10、10~20、20~30	[55]

表 3.1-2 国内土壤中微塑料样品采集与保存方法

国家	土地利用类型	样品采集方法	样品保存条件	采样深度 (cm)	参考文献
新疆石河子	覆膜农田	混合样	铝箔袋、常温	0~3、3~6	[59]
山东寿光	设施农业土壤、露天农业土壤	混合样	常温	0~5、5~10、10~25	[76]
西藏、云南、四川、青海	温室农田、覆膜农田、耕地、草地	混合样	铝箔袋、常温	0~3、3~6	[60]
陕西	农田	混合样	不锈钢瓶、冰箱冷藏	/	[79]
新疆阿拉尔市	覆膜棉花田	混合样	布袋、常温避光	0~30 (每层 5 cm, 共 6 层)	[57]
湖北武汉	菜地	混合样	铝盒、冷藏 (< 4°C)	0~5	[64]
云南滇池流域	菜地	混合样	/	0~5、5~10	[74]
内蒙古河套地区	灌区农田	单独样	采样袋、常温避光	0~10、10~20、20~30	[58]
沈阳周边	农田	混合样	自封袋、常温	0~5、5~10、10~20 20~30	[62]
大辽河流域	居民区、农田	/	铝箔、PE 自封袋, 冷藏 (< 4°C)	/	[63]
上海郊区	菜地	/	铝盒、常温避光	0~3、3~6	[65]
广东贵屿	电子垃圾拆解区	单独样	铝箔袋、常温避光	20	[61]
北京市区	塑料防尘网覆盖区	混合样	铝盒、冷藏 (< 4°C)	2	[67]
北京郊区	遗弃温室、常规温室、简易温室	混合样	铝箔、冷藏 (< 4°C)	0~10、10~20	[78]
青藏高原	温室	/	铝盒、冷藏 (< 4°C)	0~5	[79]

表 3.1-3 分离提取方法对比

方法		步骤	优点	缺点	文献来源	
物理法	分离提取	过滤-筛分	将风干土壤样品通过不锈钢筛以获得不同粒径微塑料颗粒,利用微塑料与土壤的形状、粒径差进行人为分离。	适用于初筛阶段大颗粒物的去除。	不适用于小颗粒物的去除。	[85],[86]
		密度分离	利用环境介质中微塑料与土壤的密度差异及特定密度液体中的沉浮特性,达到微塑料与土壤颗粒快速分离的目的。	方便快捷,简单易行。	不能分离天然有机物。	
	静电分离	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。	操作简易快捷,对微塑料结构几乎无破坏,多用于分离粒径大且分散性好的沉积物和砂质土壤中直径>500 μm 且老化程度低的微塑料。	分选过程无法去除有机物质和粒径较小的颗粒,分选结果同样受土壤有机质、微塑料性质的影响,不适用于复杂土样。	[68]	
	泡沫浮选法	气泡将选择性地附着到疏水性更高的轻质微塑料颗粒上并向上携带,从而将它们与疏水性较小的基质分离。	适于分离密度低的微塑料。	不适用于高密度微塑料,受粒径、形状,表面粗糙度影响较大。	[87]	
	磁性分离法	通过疏水性碳氢化合物尾端对铁纳米颗粒进行功能化,将疏水性的铁纳米颗粒与微塑料表面结合,进而利用磁铁提取出微塑料颗粒。	对亚微米级别的微塑料具有良好的去除效果。	一定程度上改变了微塑料的粒子形态,从而影响后续的物理表征。	[88]	
化学法	加压萃取	将样品投入萃取池中,样品先通过溶剂混合阀,利用高效液相泵将溶剂抽进萃取池,当萃取池中的压力达到预先设定值时,液相泵关闭,待系统温度达到静萃取要求时,开始静萃取,静萃取结束之后,再用高压氮气将溶剂吹扫入收集瓶保存。	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	可能会改变微塑料的粒子形态,从而影响后续的物理表征。	[52],[89],[90]	
	水-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。	适用于大多数有亲油性的微塑料提取和分离。	残留的油会对傅立叶红外光谱法鉴定微塑料成分	[91],[92]	

方法	步骤	优点	缺点	文献来源
			有影响,使用无水乙醇清洗可减少油对影响,但PP和PE清洗后鉴定效果仍不佳。	

常用高密度溶液作为分离液,常见的有氯化钠 (NaCl , $\rho=1.2 \text{ g/mL}$)、碘化钠 (NaI , $\rho > 1.6 \text{ g/mL}$)、溴化钠 (NaBr , $\rho=1.55 \text{ g/mL}$)和氯化锌 (ZnCl_2 , $\rho=1.6 \text{ g/mL}$)等^{[42],[51],[93],[94]}。常见微塑料的密度见表 3.1-4。PP、PA 等密度较低的聚合物可通过 NaCl 达到分离的效果,但对高密度的微塑料包括 PET 和 PVC 的提取效率较低。 NaCl 具有价廉易得、无害等优点,但通过 NaCl 溶液进行样品前处理,可能会导致环境中 PET 和 PVC 等高密度微塑料的浓度被低估。 ZnCl_2 通常与密度分离装置相结合使用,微塑料的回收率很高,而且使用成本不高。但是,该物质具有很大的危害性和腐蚀性。因此,在使用氯化锌进行样品前处理时,需谨慎处置并回收利用。 NaI 是一种用于分离微塑料的高密度溶液。 NaI 能够有效分离高密度的聚合物,可重现性高。

表 3.1-4 常见聚合物的密度^[95]

聚合物类型	密度 (g/mL)
聚乙烯 (PE)	0.92-0.97
聚丙烯 (PP)	0.90-0.91
聚氯乙烯 (PVC)	1.16-1.58
聚苯乙烯 (PS)	1.04-1.10
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	1.37-1.45
聚酰胺 (PA)	1.02-1.05

此外,样品中的有机质可能会对微塑料的测定产生干扰,因此需要在前处理过程中尽可能去除有机质,以保证微塑料纯度和测定结果的准确性,同时不影响微塑料聚合物的结构及形貌。此过程所使用技术主要包括酸处理法、碱处理法、氧化消解和酶消解法等,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,详见表3.1-5。

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 (HNO_3)、盐酸 (HCl)及硝酸-高氯酸 ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$)消化微塑料上附着的有机物^{[49],[86]}。由于 HCl 不能破坏所有的有机质,因此消解效率不高。 HNO_3 被广泛用于酸性消解,然而, HNO_3 可能会留下油性残留物或组织碎片,导致聚合物的损失或变色。此外,一些聚合物(如PA、PET)容易在高温和高浓度下被酸腐蚀,因此需要选择合适的浓度和温度,从而在合理的反应时间内有效去除样品中的有机质。总的来说,酸消解法可能会破坏样品中的聚合物,导致环境样品中的微塑料含量被低估,因此需要首先优化实验中酸的浓度及温度,并谨慎使用。

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^{[95],[96]}。此方法可以水解化学键，使蛋白质变性从而消解水生生物组织，适用于样品中腐殖酸、藻类等生物样品的消解。

表 3.1-5 样品消解方法对比

消解方法	消解试剂	适用范围	存在问题
酸消解法	氢氟酸	适用于去除样品中的石英砂、硅酸盐	对破坏聚合物结构破坏较大
	盐酸	适合去除分离富集时附着的无机盐杂质	消解效率较低，通常不能用于有机物的消解
	硝酸	效率高，有机质去除效果好，同时可以去除绝大多数无机盐	消解时，会破坏某些聚合物结构，改变微塑料表面基团、降低筛分丰度
	硝酸-高氯酸	同硝酸，效率更高，可以彻底分解有机杂质	同硝酸，且具有更强腐蚀性，会严重破坏微塑料的聚合度和形态
碱消解法	氢氧化钾	适用样品中腐殖酸、藻类等生物样品的消解，比硝酸处理温和且对微塑料的结构影响较弱	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
氧化消解法	双氧水	适用样品中腐殖酸、藻类等生物样品的消解，对微塑料的结构基本无影响	效率一般，少数致密的纤维素无法完全消解，无法去除无机杂质，必要时需二次分离去除无机杂质
	芬顿试剂	氧化效率较双氧水高很多，适用样品中腐殖酸等生物样品的消解，对微塑料的结构基本无影响	无法去除无机杂质，必要时需二次分离去除无机杂质
酶消解法	蛋白酶 K、纤维素酶等	适用于废水和生物样品，不会影响微塑料结构及微塑料含量且处理效率较高	成本较高，无法去除无机杂质，必要时需二次分离去除无机杂质

氧化消解法是土壤样品最常用的杂质去除方法之一，其中，使用最广泛的是芬顿试剂氧化法^{[97],[98]}，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。过氧化氢（30%~35%）可有效消解有机质，并且对聚合物几乎没有降解作用，消解温度是过氧化氢消解效率的关键因素。NOAA推荐采用过氧化氢（30%）与0.05 mol/L的硫酸亚铁溶液（芬顿试剂）在75 °C下加热。Hurley等^[98]研究了不同消解方法对富含有机质的污泥和土壤样品中 8 种常见微塑料的提取效率差异，包括过氧化氢、芬顿试剂氧化消解法，以及NaOH、KOH碱消解法。结果表明，过氧化氢（80.2%~108%）和芬顿试剂（86.9%~106%）对土壤及污泥中有机质的去除效率均优于NaOH（60.9%~68.6%）和 KOH（34.5%~56.8%）。结合提取效率、对微塑料性质的影响以及对光谱信号的影响等多个因素的比较，最终发现芬顿试剂（40 °C 以下，pH值接近3）既能有效去除土壤和污泥中的有机组分，又不会破坏微塑料中的聚合物，具备高效、成本低以及消解快速等优点。

3.1.3 定性定量分析方法

微塑料的检测通过“形态和物理表征”和“定量和化学表征”展开。微塑料的形态和物理特征通常使用光学显微镜，如体视显微镜来进行观测。此外，扫描电子显微镜具有高空间分辨率的特征，可以用于小颗粒微塑料的观察。微塑料的定量和化学特征可以使用光谱、热分析和质谱等手段实现。目视分析法操作简单但耗费人力且定性准确度较低，一般仅用于微塑料的初步挑选工作。以傅立叶红外光谱、拉曼光谱为主的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、检测成本高的问题；热分析法可快速获取微塑料的质量含量，但无法定性识别微塑料形态，仅适用于单一成分的微塑料检测。热分析质谱法简单快速，无需复杂的前处理流程，但无法区分质量和降解温度数据相似的复合物且是破坏性检测，无法获得微塑料的形态信息。各类技术优缺点及适用范围详见表 3.1-6。

表 3.1-6 微塑料主要分析技术

分析技术	检测原理	适用范围	获取信息	优缺点
显微镜观察法	光学放大，人工挑选	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
扫描电镜能谱联用 (SEM-EDS)	二次电子和背散射电子成像，特征 X 射线元素分析	可用于 20 nm 以上的微塑料检测。	形态信息、丰度，基于元素组成的有机无机物判断	空间分辨率高（约 nm 级），但成本高，耗时
傅立叶变换红外光谱法 (FTIR)	利用不同塑料材料的特征红外干涉光谱进行样品识别。	理论上可用于 20 μm 以上的微塑料检测。傅立叶红外光谱仪是市场占比最多的设备	形态信息、丰度	不破坏样品、简便可靠；可获取形态信息；需要用显微镜人工挑选，用红外光谱逐一性
显微拉曼光谱法 (Raman)	利用不同塑料材料的特征拉曼散射光谱进行样品识别。	理论上可用于 2 μm 以上的微塑料检测。不受测量颗粒形状、大小或厚度等干扰	形态信息、丰度	不破坏样品；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
热裂解气相色谱质谱 (Pyr-GC/MS)	利用聚合物热稳定性	适合样品测量化学组成的分析	质量含量	同时鉴定聚合物、表面附加物；无法获取微塑料形态信息和颗粒属性；破坏性分析；实验条件要求高；误判风险较高；允许上机的样品量小，代表性差
热脱附气相色谱质谱 (TDS-GC/MS)	有机物萃取挥发，经色谱柱分离，使用质谱检测	适合样品测量化学组成的分析	质量含量	可多种成分定量分析；破坏性分析；实验条件要求高

3.1.3.1 目视分析法

目视分析法将截留了微塑料颗粒的滤膜置于裸眼或显微镜下观察，统计样本中微塑料的

丰度、形状、尺寸和颜色等信息。目视分析法具有操作简单、成本低和无化学危害等优点，适合尺寸大于500 μm 的微塑料检测。但是，肉眼和光学显微镜仅能通过外观形貌模糊地识别微塑料，无法得到样品的组成信息，难免会将其他物质错误识别为微塑料，特别是鉴别无色透明的微塑料。虽然目视分析准确度较低不适宜作为独立的鉴别方法，但可以为进一步的仪器化学分析提供基础，借助体视显微镜可将尺寸下限扩展至100 μm 左右。

3.1.3.2 扫描电镜分析法

扫描电子显微镜（SEM）识别微塑料可以得到超清晰和高倍率（分辨率可至约30 nm）的图像，有助于区分微塑料与其他细小的颗粒样品。在扫描电镜的基础上增加能量散射X射线光谱分析（SEM-EDS），可对可疑粒子进行元素成分分析，有助于区分以碳为主的微塑料与无机颗粒，用于在低真空模式下测定微塑料颗粒的化学和形态特征。SEM-EDS法的缺陷表现为：二次电子图像为灰度图像无法表现出样品的颜色；不能区分添加剂和吸附物质；样品制备费时费力，需对电镜下的粒子逐个分析，一定时间内可以分析的微塑料数量少，工作效率低；以及因SEM使用电子束轰击样品成像，持续的电子束轰击可能在成像过程中对样品产生不可逆的电荷破坏；老化的微塑料颗粒表面形状发生明显变化，对分析准确性造成一定的影响。

3.1.3.3 光谱分析法

光谱分析法利用未知微塑料样品的光谱与从光谱库中获得的已知聚合物的光谱进行比较，进而识别微塑料的聚合物组成。微塑料表征多位于中红外（波长 4000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} ）区域。光谱法通过与显微镜结合，红外和拉曼可以对微塑料进行化学成像，实现微塑料的快速、高通量检测、识别和定量，并具有一定的自动化程度。

傅立叶变换显微红外光谱（ μFTIR ）因其具有简便性和可靠性的特点，是环境样品中微塑料成分分析的最常用方法。因光谱信号依赖于化学键的永久偶极矩的变化，因此 μFTIR 可以灵敏的检测聚合物中的极性官能团，其空间分辨率最低可至 5 μm ，仪器的检测下限可以达到 10 μm ，但因为需要手动挑样，样品的实际检出尺寸同时受到视觉判断的影响，一般可达 100 μm 左右。 μFTIR 的透射、反射和全反射（ATR）三种模块均可用于微塑料分析。选择透射模块测试样品前，需要将样品压片，制样过程略繁琐，但是聚合物成分与谱图匹配度高，很容易排除非塑料成分。反射模块操作简单，而且对于不规则塑料 ATR 模块比反射模块产生的光谱更稳定。但是，最大长度小于 50 μm 的微塑料需要多次试验，否则可能很难获得清晰准确的光谱。ATR-FTIR 是表面接触分析的一种形式，由 ATR 探针产生的压力可能会损坏高风化或易碎的样品，探头尖端通过粘附力或静电作用也可能将微塑料从滤膜上剥离出来。进行分析测试时，铬制成的 ATR 探头在接触坚硬的或尖锐的无机颗粒残留物时很容易损坏。基于焦平面阵列（FPA）的 FTIR 可对微塑料逐粒分析，FPA-FTIR 能够对介质上的微塑料进行面扫，可在几分钟内获得数千个样品的红外光谱，快速生成化学成像和进行数据分析，极大地提高分析效率。但所使用的载样基质需在红外区没有吸收，效果较好的金膜或银膜又由于价格昂贵、很难重复使用，暂无法作为常规方法进行推广。此外，堆叠样品的计数、不规则形态的微塑料在反射模块下产生折射误差等，也影响到 FPA-FTIR 在微塑料分析中的应用。

拉曼光谱是一种以单色光（激发光）为光源的散射光谱，利用不同样品分子和原子结构的差异所导致的激发光照射到样品上产生不同频率的非弹性散射光，提供样品中分子振动的信息，从而获得各聚合物中的特征拉曼光谱，实现对微塑料的高通量检测。拉曼光谱取决于化学键极化率周期性变化，由此可以很灵敏检查微塑料中的芳香键、C-H和C=C双键。拉曼光谱与共聚焦光学显微镜的结合以及在可见光范围内应用激光激发能够实现至1 μm甚至更低（最低约300 nm）的空间分辨率，适合检测粒径较小的微塑料。但是，拉曼光谱容易受到环境中有机颗粒（例如藻类、浮游生物和天然碎屑）或无机颗粒（例如沙子和淤泥）发射的荧光光谱的干扰，使信号覆盖微塑料光谱，干扰分析结果，因此不能检测含有荧光物质的样品。

3.1.3.4热分析法

差示扫描量热法（DSC）是在程序升温的条件下，通过指定的加热速率对样品进行加热，比较样品与参考物之间的能量差随温度变化的分析方法，可以对特定聚合物的颗粒质量进行化学定性和定量。这项技术适用于含有结晶成分的聚合物（如PE、PP、PA和PET），而不能分析不含结晶成分的聚合物（如PS）。DSC具有操作简单、所需样品量少、分析速度快的优点，但聚合物的识别和质量定量易受到样品颗粒大小的强烈影响。

热重-差示扫描热联用（TGA-DSC）可测定塑料混合物中PE和PP的聚合物类型和浓度。但由于它们的重叠相转变信号，无法鉴定PVC、PA、PES和PET，且由于特征转变温度受聚合物支化程度的改变，鉴定结果易受杂质、添加剂以及颗粒大小的影响。而且，由于样品粒度对DSC测量有较大影响，因此在TGA-DSC分析之前，聚合物样品要经过研磨和过滤，以确保最小的颗粒尺寸在200 μm~500 μm的范围内，较高的预处理要求使得该方法在微塑料分析应用上受到一定的局限性。

热分析质谱法是在高温下将微塑料分解为小分子物质，再进入质谱检测，以获得结构信息的一种分析方法，主要包括热裂解气相色谱-质谱（Pyr-GC-MS）法和热脱附气相色谱质谱（TDS-GC-MS）法等。

Pyr-GC-MS是根据不同塑料的化学组成和结构差异，在350℃~700℃高温裂解条件下产生相应的特征热裂解产物，直接引入气相色谱-质谱进行分析。经鉴定或与标准图谱库中的特征热裂解产物对比，即可对微塑料样品中的成分进行定性分析。以不同微塑料的特征裂解碎片峰面积建立标准曲线，计算可得到样品中微塑料成分的含量，实现定量分析。Pyr-GC-MS法可以同时分析多种微塑料，但由于不同聚合物可能产生相同或相似的热裂解产物，因此存在误判风险。此外，Pyr-GC-MS法还存在样品处理量小（约0.5 mg），数据处理较繁杂，无法准确检测微塑料中的无机添加剂，不能确定微塑料的形态信息，难以分辨相同或相似质谱信号的热解产物，不能提供微塑料尺寸分布信息等问题。

热脱附气相色谱质谱（TDS-GC-MS）通过将样品置于热重天平上，加热到1000℃降解，降解产物吸附在固相上后进行热脱附，再升高温度对降解产物进行解吸，用色谱柱分离并进行质谱分析，从而实现微塑料样品的定量检测。TDS-GC-MS方法要求的样品微塑料含量在1%以上。且根据聚合物类型、吹扫气体流量和使用的样品质量的不同，结果存在很大偏差。

总体来看，热分析法与FTIR和Raman法相比，不能提供微塑料的尺寸、形态等丰富的颗

粒属性信息，难以分辨相同或相似质谱信号的热解产物，检测稳定性、重现性相对较差。

3.2 国内外相关标准规范

国内外正在积极开展有关微塑料监测标准方法，并陆续建立了水环境中微塑料的统一监测方法。

3.2.1 国外相关标准规范

3.2.1.1 欧盟

2013年欧盟发布《欧洲海域海洋垃圾监测指南》（《Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas》），提供了从采样、取样量、粒径区间、浮选剂的选择、滤膜孔径、检测仪器到结果判定的全面建议，涵盖多种塑料类型，尺寸范围为0.02 mm~5 mm。指南提出，通过化学分析（如FT-IR或Raman光谱）能够准确鉴定微塑料的种类，包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺（尼龙）、聚酯、丙烯酸、聚甲醛、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、醇酸树脂、聚氨基甲酸酯（聚氨酯）等，并指出获取聚合物类型信息有助于识别潜在来源和路径。该标准规定了海水、海滩（潮间带）、海底沉积物和海洋生物四类监测方法，本节重点介绍与本标准相关性相对较高的海滩（潮间带）、海底沉积物监测方法。

（1）采样方法

海滩（潮间带）采样。对1 mm~5 mm和20 μm~1 mm两种尺寸范围的微塑料进行取样。1 mm~5 mm微塑料：采集单独样，并应在小尺寸微塑料样品（20 μm~1 mm）采集后采集。采样方法是用金属勺或铲子从50 cm×50 cm的金属样方区域收集顶部5 cm的沙子，并通过1 mm的金属筛，然后保存在金属（例如箔）或玻璃容器（非塑料）中。20 μm~1 mm微塑料：使用金属勺采集，采样深度5 cm，采样量250 mL，保存在金属或玻璃容器中。

海底沉积物采样。可以采用抓斗、多芯、箱芯等方法采集。采样量约250 mL，采集深度5 cm。保存容器为金属或玻璃容器。

（2）分析方法

使用饱和氯化钠溶液（1.2 g cm⁻³）进行密度分离，使用前应过滤。使用金属勺将沉积物添加到分离漏斗中，并加入200 mL饱和氯化钠。用手搅拌混合物2 min，然后静置2 min。然后将上清液通过装有10 μm滤纸的布氏漏斗。对每个沉积物样品重复氯化钠浮选分离三次。

较大的碎片>500 μm使用目视法鉴定，一般应抽取一定比例（10%）样品使用FT-IR或拉曼光谱对试样进行鉴定，对于<100 μm的碎片，必须使用FT-IR或拉曼光谱对试样进行鉴定。

（3）结果判定方法

将环境中采集的未知样本的光谱与数据库中已知的标准聚合物光谱进行比较。匹配度超过70%直接认定为微塑料；对于60%~70%匹配度的试样需对照已知的标准聚合物特征峰进一步确认；不予认定匹配度低于60%光谱的样本。

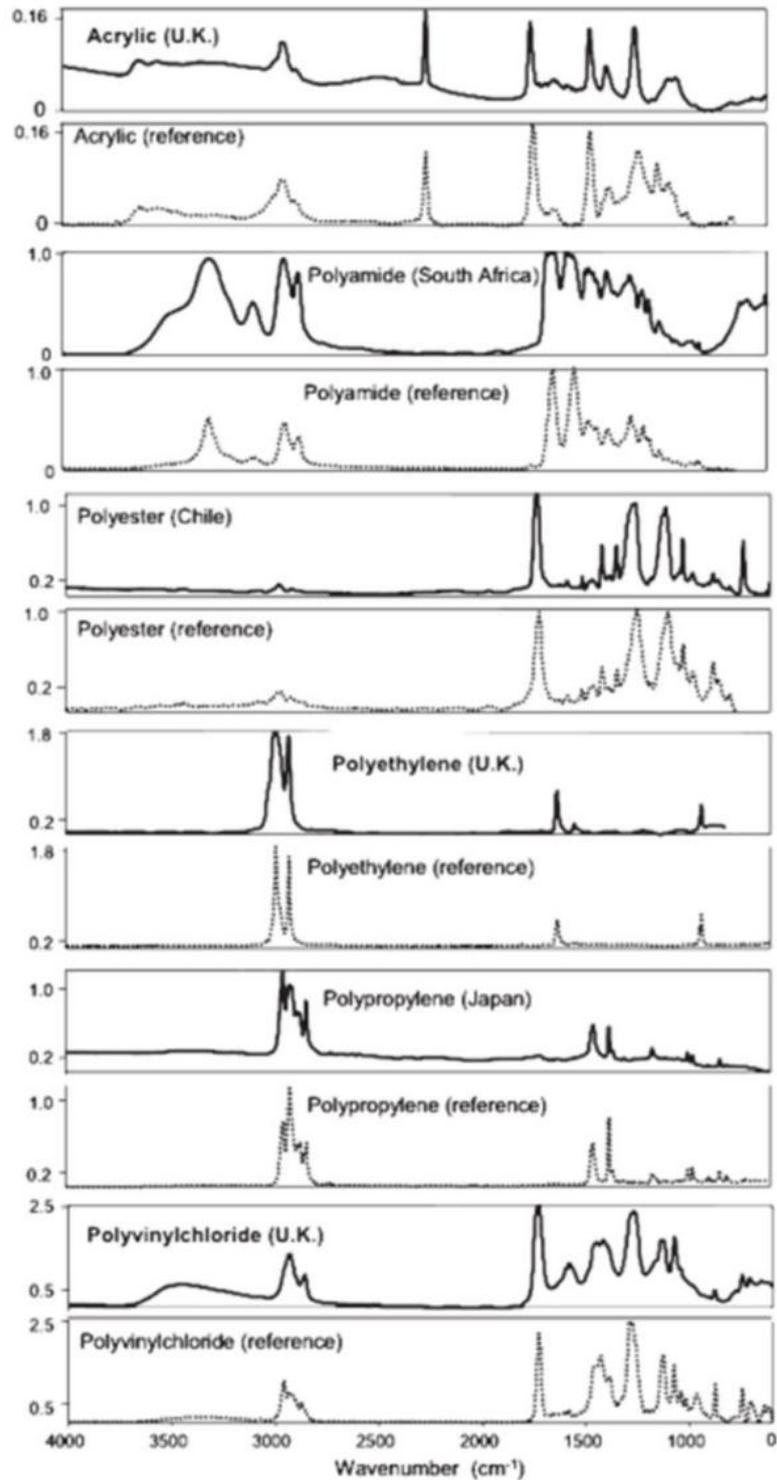


图 3.2-1 《欧洲海域海洋垃圾监测指南》中的参考物质红外谱图

(4) 质控方法

质控方式包括程序控制空白和实验室洁净度空白，其中针对沉积物的程序控制空白选择干净的氯化钠溶液作为对照物，通过仪器收集在滤纸上，作为程序控制（空白）以检查污染，直至空白中的污染为零或可忽略不计。实验室洁净度空白作为检查环境清洁度的程序控制，

将未使用的干净滤纸放在培养皿中，取下盖子并用干净的箔纸包好，将培养皿打开一段时间，该时间与样品在鉴定期间可能暴露在空气中的时间段相关。用盖子密封培养皿并计算沉淀在滤纸上的任何碎片，程序污染结果应小于由样品本身确定的平均值的 10%。

其他质量保证要求包括：1) 采样期间应注意避免使用塑料，应使用金属设备，并在采样前进行清洁和包装，将样品收集并存储在金属或玻璃容器中；2) 在采样期间，采样人员应位于采样设备的下风处。采样前，可用湿滤纸擦拭设备，并检查滤纸是否受到污染；3) 溶液通过玻璃器皿过滤，直到在低倍双目显微镜（×50）下检查过滤器时没有出现塑料微颗粒的残留；4) 确保加工区域洁净，特别是没有灰尘或颗粒。采样及实验人员应穿着棉质实验室外套，尽量减少合成衣物（例如合成羊毛），不要在铺有地毯的区域附近处理样品；5) 尽量减少加实验区域的空气流通（可能携带空气传播颗粒的窗户、门等）；6) 确保样品暴露在空气中的时间绝对最短，以便在容器之间转移。在其他所有时间，容器都应保持覆盖；7) 确保所有容器和取样设备在使用前都经过严格清洁的检查，没有干扰。

(5) 结果表示方法

数据结果以丰度表示。

形状分类方法为：塑料类型碎片、颗粒、细丝、薄膜和泡沫塑料；颗粒形状进一步细分为圆柱形、圆盘形、扁平形、卵形、球形；碎片形状进一步细分为圆形、亚圆形、亚棱角、有棱角。

尺寸分类方法为：以最小区间 100 μm 进行分级，如 20-100μm、101-200μm、201-300μm 等。

3.2.1.2 美国

美国国家海洋和大气管理局（National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA）在 2015 年发布《海洋微塑料实验室分析方法：水和沉积物中聚合物定量建议》（《Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments》）。这份报告规范了海洋环境中微塑料的实验室分析方法，为定量测定海水、沙滩、海床沉积物样品中的合成颗粒提供了建议，采用显微镜观察法进行分析。该方法适用于许多常见塑料的测定，包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯，尺寸范围为 0.33 mm~5 mm。该标准提供了规范化的实验室分析方法，有助于提高研究的准确性和可比性，为保护海洋环境和生态系统提供了重要的支持和指导。该标准规定了海水、海滩、海床沉积物三类监测方法，本节重点介绍与本标准相关性相对较高的海滩、海床沉积物监测方法。

(1) 采样方法

海滩样品：用金属铲或锹收集海滩沙中的塑料碎片，将干的海滩沙样筛分至 5 毫米以去除肉眼可见的大塑料碎屑。

海床沉积物样品：由取芯器或抓斗取样器（如 Ponar 取样器）采集床层沉积物中的塑料碎片。

(2) 分析方法

沙滩样品：称取 400 g 湿沉积物于烧杯中，90℃烘箱烘干。加入偏钨酸锂水溶液（ $d=1.6$

g/mL) 大力搅拌, 经 0.3 mm 筛过滤。使用 0.05M Fe (II) 水溶液、30% H_2O_2 , 75°C 加热进行消解, 按需重复加入 H_2O_2 。海床样品: 称取 400 g 湿沉积物于烧杯中, 90°C 烘箱中烘干。加入偏磷酸钾 (每升水 5.5 g), 搅拌棒高转速搅拌 1 小时, 过滤至 0.3 mm 筛上, 其余同沙滩样品。显微镜观察收集到的微塑料, 重量法计算微塑料的质量。

(3) 结果判定方法

显微镜观察法, 对微塑料的形态和成分进行人工判定。

(4) 质控方法

质量管理和质量控制措施主要为基质加标, 以基质加标的回收率来评价质控效果。针对底层沉积物, 添加一定质量的聚乙烯微塑料颗粒后进行测定, 回收率为 81%。

其他质量控制要求包括: 1) 处理样品时, 避免穿着聚酯类服装 (羊毛夹克、聚酯实验室外套等); 2) 使用前检查所有塑料制成的设备 (筛子、喷瓶等), 以确保这些材料不会污染环境样品; 3) 筛子在使用前后应进行清洗和超声处理。

(5) 结果表示方法

结果以质量表示, 保留至 0.1 mg。

形状分类为: 硬塑料、软塑料 (例如泡沫)、薄膜、线、纤维和薄片。

粒径区间为: 0.33mm~1mm, 1mm~5mm。

3.2.1.3 联合国环境署

联合国环境署 (UNEP) 发布的《海洋塑料垃圾监测评估指南》(《Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean》) 适用于海滩、海水、海底沉积物和动植物的塑料垃圾的监测, 包括从巨型到微纳级别的塑料。监测的塑料种类包括聚苯乙烯、聚丙烯、丁二烯、尼龙或聚酰胺、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、醋酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯树脂、聚四氟乙烯等。本节重点介绍与本标准相关性较高的沉积物微塑料监测方法。检测方法包括显微镜法、FTIR、Raman、焦平面阵列红外成像显微镜 (FTIR-FPA)、纳米红外 (nano-IR)、Pyr-GC/MS、SEM-EDS 等。

(1) 采样方法

沉积物样品采用箱式取样器、玻璃瓶、取芯装置, 在有条件时使用箱式取样器/取样器而不是抓斗进行采样。尽可能通过随机方式进行采样, 应尝试获取重复的沉积物样品 (如有可能, 至少三个), 并测量采样沉积物的面积和体积, 以计算丰度。

(2) 分析方法

指南在综述部分列举了主要的微塑料前处理方法。在推荐方法部分中提出了微塑料前处理的主要环节, 包括筛分过滤、密度分离和消解, 消解方法包括碱消解和氧化消解法, 但未对方法进行详细描述。文件中列举了多种浮选剂, 如 $NaCl$ ($1.2 g/cm^3$)、聚钨酸钠 (PST) ($1.4 g/cm^3$)、 NaI ($1.6 g/cm^3$)、 $ZnCl_2$ ($1.6 g/cm^3$)。

对于分析方法, 显微镜观察法推荐用于 1 mm~5 mm 塑料的检测。显微镜联用 FTIR 和 Raman 推荐用于 0.02 mm~5mm 微塑料的检测。焦平面阵列红外成像显微镜 (FTIR-FPA)、纳米红外 (nano-IR)、Pyr-GC/MS、SEM-EDS 适合于 0 mm~5mm 全尺寸微塑料检测。指南中提到 <0.1 mm 的微塑料很难被挑拣出来。

(3) 结果判定方法

指南在综述部分涉及不同检测方法优缺点的介绍,在推荐方法部分中无具体匹配度要求和特征峰范围规定。

(4) 质控方法

指南在综述部分介绍了质控方式包括现场空白或对照空白,在推荐方法部分中无具体质控要求。实验室空白的处理方式,为使用清洗玻璃器皿的去离子水或 Mill-Q 水,或者样品处理过程中使用的均质溶液作为实验室空白。空白实验中若有检出,可以按以下方式扣除:1) 总数;2) 针对每个已识别的类别单独减去;3) 作为不确定变量与数据结果一起报告。其他质量控制要求包括:1) 为防止或减少来自空气中纤维的影响,应经常擦拭实验室工作区;2) 在整个实验过程中,人员应穿着天然或棉质衣服和实验室外套,以及无粉手套;3) 所有玻璃器皿彻底清洗、烘干,并在不使用时盖上(即用表面皿盖上)。建议玻璃器皿高温烘烤,去除残留微小塑料。过滤器或筛网在使用前应在显微镜下检查没有微塑料干扰。

(5) 结果表示方法

数据结果以丰度或质量浓度表示,

形状建议分成 5 个类别:颗粒、片状、泡沫、纤维/长丝/线形、球状,颜色分为:有色、灰色、无色、发黄、白色。

3.2.1.4 联合国教科文组织政府间海洋学委员会西太平洋分委会

2018 年,联合国教科文组织政府间海洋学委员会西太平洋分委会(IOC/WESTPAC)发布了《海滩沉积物微塑料样品采集和分析指南》(《Guidelines for Sampling and Analysis of Microplastics in Beach Sediment》),该指南对海滩微塑料样品的现场采集、前处理和鉴定程序进行了规范,仔细比较了人类活动密集的城市化区域或人口稠密区(如港口、河口)、受人类活动中度影响的区域(如小渔村或小规模的水产养殖区);人类活动受限的区域(如偏远的岛屿或保护区)的三种类型海滩的微塑料的样品丰度与分布,规范了不同类型的海滩微塑料样品的监测海滩岸线长度(根据后滨线、高潮线、浸水边际线等进行调整)、采集深度、采样量及后期微塑料样品初步挑拣观测和傅立叶变换显微红外光谱仪或拉曼光谱仪红外光谱分析。该指南测定尺寸范围为 0.001 mm~5 mm 的微塑料。

(1) 采样方法

选择三个 100 米的参考段。近岸线(B线)、高搁浅线(S线)、水边(W线),每条参考线均分为四部分,每部分随机放置一个 0.5 m×0.5 m 的样方,共 12 个样方,用不锈钢刮刀将不平整的海滩表面压平,以保持每个样方的采样深度相等,从样方内表面顶部 2.5 cm 处采集砂样,依次通过 5 mm 筛和 1 mm 筛,用于大尺寸微塑料分析(L-MP;1 mm~5 mm),保存 1 mm 筛上固体,转移通过 1mm 筛的砂子 80 mL 于烧杯中,用于小尺寸微塑料分析(S-MP;<1 mm),湿砂使用蒸馏水或过滤海水(通过<1 mm 孔径的过滤器)以方便筛分;无法筛分沙子带回实验室,在 60℃的烤箱中干燥。

(2) 分析方法

a) 小微塑料(S-MP)(0.001 mm~1 mm)

采样瓶中取样后,于带盖烧杯称重,添加偏钨酸锂(LMT)溶液(d=1.6 g/mL),剧烈

摇晃初次消解，静置过夜，上清液过 20 μm 或 300 μm 筛，筛上颗粒转移到烧杯中，加入蒸馏水，60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥。向烧杯中加入 0.05 M Fe (II) 溶液和 35% H_2O_2 溶液，使用磁力搅拌器搅拌进行二次消解，若仍有有机质存在，重复加入 35%的 H_2O_2 溶液直到棕色消失。消解液经 20 μm 或 300 μm 筛过滤，使用 LMT 溶液将筛上的颗粒转移到装有聚碳酸酯滤纸 250 mL 玻璃漏斗中并充满玻璃漏斗，静置过夜，过滤上清液。重复冲洗玻璃漏斗尽可能转移固体颗粒，滤纸放入培养皿中烘干，称量。

在解剖显微镜下识别过滤器上的颗粒，测量颗粒的最长尺寸并记录颗粒的形状、最大长度和颜色，分类和计算塑料颗粒的类别（碎片、纤维、球体和其他）；如果配备 micro-FTIR 或 Raman，建议对塑料样品的一个子集（占总 S-MP 计数的 10%~20%或非常典型的主要塑料类型）进行光谱鉴定。如果没有 micro-FTIR 或 Raman，显微镜可以用于鉴定 0.3 mm~1 mm 尺寸范围的 S-MP。

b) 大微塑料 (L-MP) (粒径 1 mm~5 mm)

将自封袋中的沉积物样品倒入实验室的不锈钢托盘中，用镊子直观地选择疑似微塑料颗粒。将每个类别的颗粒保存在玻璃培养皿中，待测。

如果有 FTIR 可用，使用衰减总反射率(ATR)模式鉴定每个塑料样颗粒；如果没有 FTIR，请与另一位专家对每个塑料样颗粒进行交叉检查。按类别计算塑料颗粒，并分别称重。

(3) 结果判定方法

无具体匹配度及特征峰范围规定。

(4) 质控方法

质控方式为系统空白，按照与实际样品分析相同的方法，开展现场和或程序空白样品，空白检出的颗粒数必须明显低于实际样品。

其他质量控制要求包括：1) 采样时必须穿棉质衣服；2) 实验室工作期间必须穿着棉质实验服和戴乳胶手套；3) 所有液体试剂和培养基在使用前必须过滤；4) 样品必须盖上盖子或铝箔；5) 所有器具必须用自来水清洗，使用前用蒸馏水冲洗。

(5) 结果表示方法

结果表示：数据结果以丰度或质量浓度表示。L-MP 的结果表示方法为利用采样面积、采样深度、L-MP 的数量和重量来计算海滩沉积物中 L-MP 的丰度、密度、浓度。海滩上 L-MP 的丰度可以用以下单位来报告：个/ m^2 (n/m^2)、 n/m^3 、 gram/m^2 (g/m^2) 和 g/m^3 。S-MP 的结果表示方法为：根据取样面积、采样深度、砂样重量和体积以及 S-MP 数量，研究海滩上的 S-MP 丰度可按以下单位报告： n/m^2 、 n/m^3 和 n/kg (n/kg)

形状分类：L-MP 形状分类为颗粒、碎片、纤维/长丝、球体、薄片/薄膜、泡沫塑料等。S-MP 形状分类为碎片、纤维/纤维、球体和其他。

粒径区间：0.001 mm~0.02 mm、0.02 mm~0.3 mm、0.3 mm~1mm、1mm~5mm。

3.2.1.5 日本

日本环境省于 2019 年发布了《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》(《Guidelines for harmonizing ocean surface microplastic monitoring methods》)。该指南对比了 0.3 mm 和 0.1 mm 孔径网衣在收集不同尺寸微塑料方面的差异，为全球监测数据的可比性提供了建议。该指南

适用于海水中 0.3 mm~5 mm 的微塑料监测，采用光谱法（FTIR 和 Raman）和称重法进行检测，可检测氯乙烯、聚苯乙烯和聚氨酯等塑料。考虑到海水与土壤介质差异，本节主要介绍对本标准具有较高参考性的分析方法、质量控制和结果表示方法等相关内容。

（1）分析方法

列举了各种浮选剂，如 NaCl (1.2 g/cm³)、聚钨酸钠 (PST) (1.4 g/cm³)、NaI (1.6 g/cm³)、ZnCl₂ (1.6 g/cm³) 等。

（2）质控方法

质控方式包括采样空白、样品处理及分析空白和基质加标。指南建议开展至少一次现场空白实验，以验证实验方法和设备的准确性。如果多次拖网采样，则应定期开展现场空白实验，以确保实验的可靠性。样品处理及分析空白是预先将纯化水倒入分析用仪器中，按照与样品处理相同的分析过程，确认是否存在微塑料颗粒。质控指标包括空白测试、回收率及重复性。

其他质量控制要求有：1) 以确认清洗等取样程序是否正确进行且没有污染。2) 样品应尽量用铝箔或玻璃盖覆盖。3) 冲洗和检查处理和分析阶段使用的所有设备，在显微镜下观察是否有任何微塑颗粒附着其上。每次取样后，应使用过滤水冲洗真空过滤装置。4) 有试剂使用前均应通过 Whatman GF/D 滤纸进行真空过滤并在过滤后立即使用。5) 样品处理应在无菌柜内进行。6) 应通过以下方式进行几个程序空白作为阴性对照样品。7) 穿着非塑料制成的衣服，并在采样和分析之前用粘毛滚筒清除衣服上的任何松散纤维。例如，穿着具有独特且可见颜色的衣服，这样即使纤维污染了样品也可以区分。8) 使用洁净工作台和洁净室。在实验室实施空白试验。

（3）结果表示方法

海洋表面微塑料丰度通常以密度、单位面积（/平方米、/平方公里）或单位体积水中的颗粒数量或重量（/立方米）来报告。

形状分类：碎片、珠子、泡沫、颗粒和纤维。

粒径区间：0.3 mm~1mm、1mm~5mm。

3.2.1.6 国际标准化组织

2023 年国际标准化组织发布《环境微塑料分析原则》（《Principles for the analysis of microplastics present in the environment》）。该原则适用于水质（淡水和海水）、土（土壤和沉积物）、空气、污泥及其他类似物、矿物及其他无机材料和生物的监测，微塑料监测方面，本文提供了从采样、样品制备到数据处理的全方位建议，内容涉及多种塑料类型，尺寸范围介于 0.001 毫米至 5 毫米之间。通过运用多种分析仪器，例如光谱分析技术，包括傅立叶变换红外光谱（FTIR）、衰减全反射傅里叶变换红外光谱（ATR-FTIR）、焦平面阵列探测器傅里叶变换红外光谱（FPA-FTIR）、量子级联激光诱导红外光谱法（QCL-IR）、近红外或短波红外光谱（NIR、SWIR）、拉曼光谱；热分析技术，包括气相色谱-质谱（GC-MS）、差示扫描量热法（DSC）；化学分析技术，包括电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、液相色谱法（LC），能够精确地鉴别微塑料的种类。此外，通过使用显微镜或热针测试（目视分类）、荧光显微镜和光谱法（检测染色颗粒）等仪器，对微塑料的物理形态进行观察和

统计分析。包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺（尼龙）和聚氯乙烯。本节重点介绍与本标准相关性较高的土壤和沉积物监测方法。

（1）采样方法

土壤和沉积物采样，建议在现有的采样方法上，结合微塑料采样的实际情况开展。可参考 ISO18400-203、ISO18400-205、ISO O23611-2、ISO23611-3、ISO23611-4 和 ISO 23611-5、ISO5667-12（沉积物）等标准。

（2）分析方法

在不超过 40°C 的温度下进行干燥后，使用饱和盐溶液进行密度分离（如 NaCl、ZnCl₂、Wolframates、NaI、CaCl₂、KBr、HCOOK。选择合适的分离时间和分离容器，需检查溶液的 pH 值（防止碳酸盐沉淀或塑料颗粒降解）。再进行有机物的清除，建议使用氧化溶液（如 H₂O₂、芬顿试剂）处理样品，实验室温度不应超过 25°C，也可用稀酸或浓酸或碱处理样品，或是酶处理。

通过运用多种分析仪器，例如光谱分析、热分析和化学分析等技术，精确地鉴别微塑料的种类。此外，通过使用显微镜或热针测试（目视分类）、荧光显微镜和光谱法（检测染色颗粒）等仪器，对微塑料的物理形态进行观察和统计分析。

（3）结果判定方法

可采用人工判别特征峰，也可采用自动化、半自动化进行匹配，自动化可以加速识别过程，但专家审核结果（人工判别）仍是必要的，以确保分析结果的准确性。

（4）质控方法

质控方式包括空白、基质加标和实验室间比对。其中空白值的确定是必不可少的。**基质加标**的参考材料应尽可能涵盖与环境样本相关的各种聚合物（如 PE、PP、PS、PET、PA 和 PVC）。它们应覆盖微塑料的整个尺寸范围或该范围内特定的尺寸类别，如果可能，应包括不同形状的颗粒（包括球形颗粒、纤维、薄膜、碎片）。该原则详细阐明加标材料的来源与制备。**实验室间比对**可以有不同的目的，例如用于分析方法的验证、实验室适用性的测试或样表征，需要一个均匀一致的基质作为参考材料。

其他质量保证要求包括：所有分析步骤（取样、样品制备、检测）均应在无塑料或低塑料的工作条件下进行，避免使用标准塑料产品（例如试管、容器）、塑料设备，可使用金属、玻璃或陶瓷作为替代品。个人防护装备（如实验室外套、手套）也应由非合成材料或不会干扰分析的材料制成。每个分析步骤都应进行回收测试。应在实验室或洁净室（根据 ISO 14644-1 标准为 3 级）的层流箱中处理样品，特别是在样品制备过程和确定颗粒数期间。

（5）结果表示方法

数据结果可以质量或含量表示。

形状分类为：球形颗粒、纤维、薄膜、碎片。

粒径区间为：0.001 mm~0.005 mm，0.005 mm~0.01 mm，0.01 mm~0.05 mm，0.05 mm~0.1 mm，0.1 mm~0.5 mm，0.5 mm~1 mm，1 mm~5 mm。

3.2.2 国内相关标准规范

3.2.2.1 地方标准

我国辽宁省和山东省于 2017 年和 2021 年相继发布了地方标准《海水中微塑料的测定 傅

立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）。其中，《海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》（DB21/T 2751—2017）规定了海水中 0.05 mm~5 mm 微塑料的测定，并规定了采水样品和网采样品的相应采样方式及微塑料样品的分离提取和鉴定分析；《海水增养殖区环境微塑料监测技术规范》（DB37/T 4323—2021）则规定了海水增养殖区水体和沉积物中微塑料的测定，同时规定了水体和沉积物样品的不同采集方式及海水、沉积物中微塑料的分离提取和鉴定分析（详见表 3.2-1）。

3.2.2.2 团体标准

与此同时，各行业协会也陆续制定发布了相关的微塑料标准规范，如《土壤中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00885—2024）规定了土壤中微塑料测定，规定了土壤中 50 μm~5 mm 之间的微塑料测定，土壤样品的采样量，及后期土壤中微塑料的分离提取和鉴定分析。《景观水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00563—2022）规定了景观环境用水中 50 μm~5 mm 之间的微塑料测定，水体样品的采集和采样量，及后期景观水中微塑料的分离提取和鉴定分析。《地表水中微塑料的测定（征求意见稿）》规定了地表水中 0.05 mm~5 mm 的微塑料测定，地表水样品的采集方法（大体积采水器）、采样量（30 L）、收集过滤方式（0.048 mm 不锈钢筛网），后期地表水中微塑料的分离提取和鉴定分析（详见表 3.2-1）。

3.2.2.3 行业标准

生态环境监测标准《海洋微塑料监测技术规范（试行）》（海环字〔2016〕13号）规定了表层海水、海滩、沉积物、生物中微塑料采集、分析、结果表征等，尤其是海滩沉积物样品的采集方式和采样量，即采用 0.25 m×0.25 m 的不锈钢样框压入表层沉积物 5 cm 处，采用不锈钢铲垂直采集 5 cm 处的沉积物约 900 g 于玻璃瓶中；此外，还包括了土壤相关的标准规范，《农田地膜残留量限值及测定》（GB/T 25413—2010）规定了农田土壤中>2 cm 地膜残留量测定，及农田土壤的监测面积、采样方法和测定分析方法（称重法）。全国供销总社行业标准《农田地膜源微塑料残留量的测定》（GH/T 1378—2022）则规定了 0.5 mm~5.0 mm 地膜源微塑料残留量的测定（称重法）即聚乙烯类地膜源微塑料残留量测定，并对样品采集与分析、样品的预处理和分析测定的具体流程进行了规范（详见表 3.2-1）。

3.3 与本标准的关系

本标准在标准适用范围、术语定义、样品采集与制备、样品前处理、分析测试、结果计算与表示等方面借鉴了欧盟、美国国家海洋和大气管理局、联合国教科文组织政府间海洋学委员会西太平洋分委会、联合国环境署和日本环境省发布的相关技术文件，以及 HJ 166—2026、GH/T 1378—2022、DB21/T 2751—2017、DB37/T 4323—2021、GH/T 1378—2022、T/CSTM 00563—2022 等标准方法，在前处理技术、化合物鉴定等方面也借鉴了《海洋微塑料监测技术规范（试行）》（海环字〔2016〕13号），在此基础上研究制订本标准。

表 3.2-1 我国微塑料监测标准

环境介质	标准类型	监测标准	适用范围	检测方法		粒径范围
				前处理方法	测试方法	
土壤	国家标准	《农田地膜残留量限值及测定》 (GB/T25413—2010)	农田土壤中>2 cm 地膜残留量测定	/	目测挑拣	粒径>2 cm 地膜
	供销总社行业标准	《农田地膜源微塑料残留量的测定》 (GH/T1378—2022)	适用于聚乙烯类地膜源微塑料残留量的测定，不适用于生物降解农用地膜源微塑料残留量的测定。	浮选剂: 氯化钠 消解剂: 浓硝酸+过氧化氢	目测挑拣	尺寸范围为 0.5 mm~5.0 mm
	团体标准	《土壤中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》(T/CSTM 00885—2024)	土壤中微塑料测定	浮选剂: 氯化锌 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液(芬顿试剂)、纤维素酶	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
海洋	生态环境行业标准	《海洋微塑料监测技术规范(试行)》(海环字〔2016〕13号)	表层海水、海滩、沉积物、生物中微塑料采集、分析、结果表征	浮选剂: 海水-氯化钠; 沉积物、生物体-碘化钠 消解剂: 海水、沉积物-过氧化氢+二价铁溶液(芬顿试剂); 生物体-氢氧化钾	显微镜(物理特征)+傅立叶变换显微红外光谱仪	海水: 0.33mm~5 mm; 海滩、沉积物、生物: 0.1mm~5 mm; 以每间隔 1.0 mm 为测量点, 统计不同尺寸间隔的微塑料数量及其占微塑料总量的比例。
	地方标准	《海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》 (DB21/T 2751—2017)	海水中微塑料的测定	消解剂: 过氧化氢	显微镜+傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm

	地方标准	《海水增殖区环境微塑料监测技术规范》（DB37/T 4323—2021）	海水增殖区水体、沉积物中微塑料的测定	浮选剂: 海水-无; 沉积物-氯化钠、碘化钠、碘化钾 消解剂: 过氧化氢	显微镜+傅立叶变换显微红外光谱仪	尺寸≤5mm
地表水	团体标准	《地表水中微塑料的测定》（制定中）	地表水中微塑料测定	浮选剂: 氯化钠 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液（芬顿试剂）	1、显微镜+傅立叶变换红外光谱仪 2、傅立叶变换显微红外光谱仪 3、显微拉曼成像光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
景观水	团体标准	《景观水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM00563—2022）	景观环境用水中微塑料测定	浮选剂: 氯化锌 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液（芬顿试剂）	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
地下水	团体标准	《地下水中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00886—2024）	地下水中微塑料测定	浮选剂: 氯化锌 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液（芬顿试剂）	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
海产品	团体标准	《海产品中微塑料测试 傅立叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00887—2024）	海产品中微塑料测定	消解剂: 氢氧化钾	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
污水	团体标准	《污水中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00884—2024）	污水中微塑料测定	浮选剂: 氯化锌 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液（芬顿试剂）	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm
饮用水	团体标准	《饮用水中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00911—2024）	饮用水中微塑料测定	浮选剂: 氯化锌 消解剂: 过氧化氢+二价铁溶液（芬顿试剂）	显微镜和傅立叶变换显微红外光谱仪	0.05 mm~5.0 mm

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，以国内外相关研究和标准为基础进行编制。本标准制订过程中遵循以下原则。

（1）方法满足相关环境管理工作的要求。

（2）充分借鉴国内外先进监测技术，保证方法标准的科学性和先进性，与主要国际组织和国家推荐使用的技术方法具有一致性和可比性。

（3）方法准确可靠，满足相关方法特性指标的要求。

（4）方法具有普遍适用性，实用可达，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准技术路线为：基于国内外相关标准文献资料调研和样品前处理及分析测试方法条件试验研究结果，确定具体操作步骤和方法参数，获取最佳试验条件，建立标准化技术方法。其中，样品前处理主要包括样品采集和保存、样品制备、水分测定、试验制备等步骤，样品分析测试主要包括试样物理特征分析、化学成分鉴定和空白试样测定等步骤。针对我国地域辽阔、土壤类型多样、污染状况复杂的特点，选取重点区域、重点土地利用类型和重点微塑料类型土壤样品，开展相关实验研究，并通过实验室内性能指标验证，确定方法性能指标，确定质量保证和质量控制方式。在国内具备微塑料分析能力的实验室开展实验室间方法验证，编制方法验证报告，确定质量控制允许范围，形成方法文本和编制说明。

方法制定过程中，定期开展行业专家和标准专家技术研讨与咨询，广泛科研机构、高校、监测系统单位和第三方检测机构意见，确保本标准科学可行、实用可达。本标准技术路线图如图 4.2-1 所示。

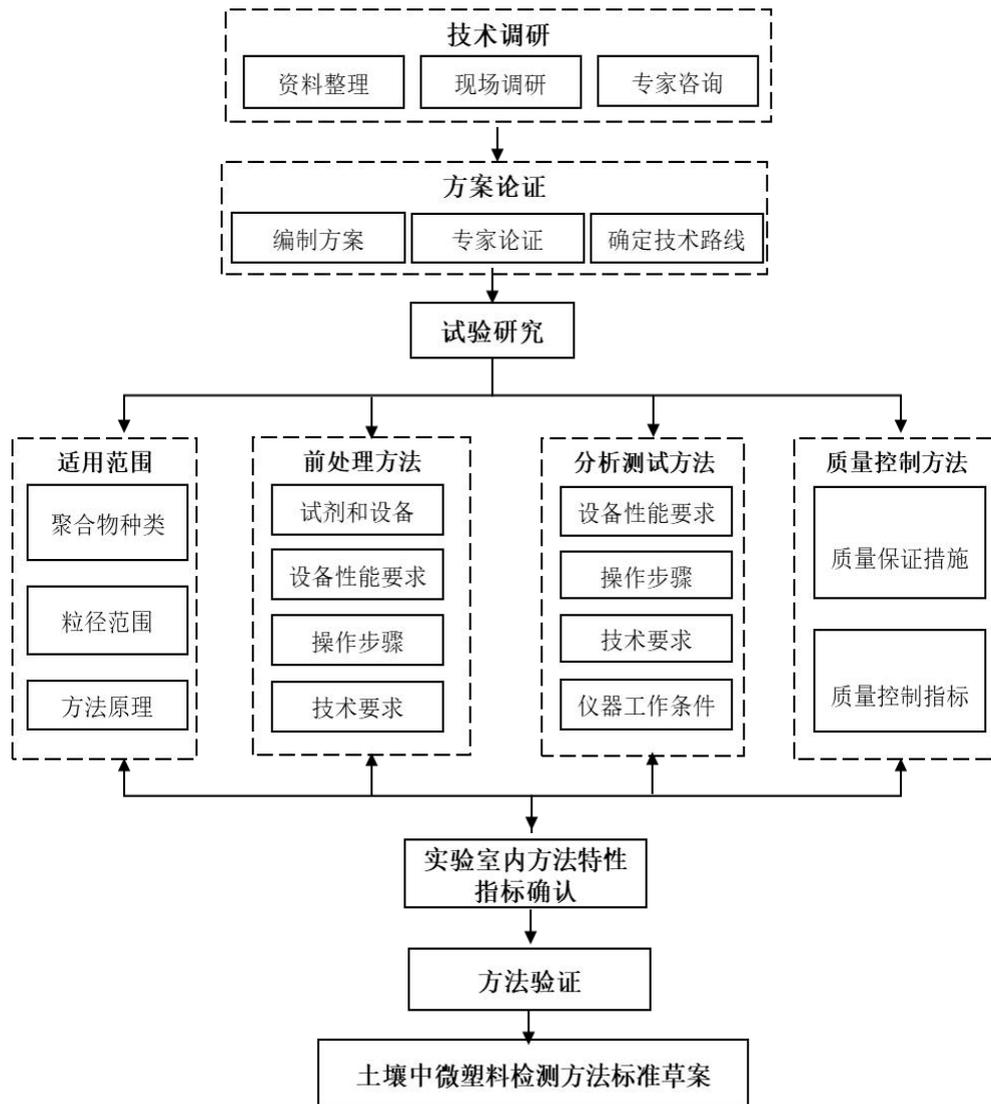


图 4.2-1 技术路线图

5 研究内容

5.1 术语和定义

5.1.1 微塑料

最大尺寸小于 5 mm 的塑料。

[来源：海洋微塑料监测技术规范（试行）]

研究表明，由于 5 mm 以下的塑料碎片具有稳定性高、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、植物富集等方式带来食物链逐级传递风险；此外还可向环境中释放增塑剂等助剂。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，带来环境风险和人体健康风险。目前已有研究在人类粪便、血液和肺部组织中检出微塑料。

根据当前的研究结果，当前全球土壤都受到了不同程度的微塑料污染。我国是全球塑料

生产和消费的第一大国，大规模的塑料制品工业生产活动，以及大量的农用塑料地膜和城市塑料防尘网的使用和残留，使得我国土壤微塑料污染风险不容忽视。大量研究数据表明，我国不同类型土壤也普遍受到了 5 mm 以下微塑料污染。

结合微塑料的危害、国内外微塑料的污染现状，参考多数国家、地区和国际组织推荐的定义，如欧盟、美国国家海洋与大气管理局、联合国教科文组织政府间海洋学委员会西太平洋分委会、联合国海洋污染科学问题联合专家组、日本环境省等相关标准规范，定义为环境中最大尺寸小于 5 mm 的塑料。

5.1.2 土壤微塑料丰度

指单位土壤（干重）中含有微塑料的数量，个/kg。

[来源：GH/T 1378—2022 农田地膜源微塑料残留量的测定]

5.2 方法研究目标

本标准以科学合理、实用可达为原则，标准制修订按照HJ 168—2020相关要求开展，标准满足普遍适用性，满足我国土壤污染防治和新污染物治理需求，能够满足我国不同土壤类型中微塑料的检测，能够测试土壤环境中主要的微塑料类型。

5.2.1 分析方法的确

基于国内外文献资料 and 标准方法调研结果（详见3.1.3和3.2），傅立叶变换显微红外光谱仪是当前微塑料化学成分鉴定中最常用的方法，方法成熟可靠，业内专家认可度较高，国内外已发布的微塑料检测相关方法标准大部分采用了此方法。生态环境部自2019年起每年开展的海洋环境微塑料调查以及当前正在开展的全国土壤微塑料试点调查等专项工作也采用此方法。经过多年例行监测工作实践检验，傅立叶变换显微红外光谱法干扰小、稳定性高，仪器操作简便可行、市场化程度高。经调研，目前市场上已有较为丰富的商品化仪器设备，比较知名的国外品牌有：赛默飞世尔、布鲁克、珀金埃尔默、安捷伦、岛津等；国产品牌主要有荧飒光学等。

5.2.2 粒径范围的确定

对基于傅立叶显微红外光谱法测定微塑料的相关方法标准，调研所测量的粒径范围（详见3.2.1.1~3.2.1.5），参考《欧洲海域海洋垃圾监测指南》《海洋微塑料实验室分析方法：水和沉积物中聚合物定量建议》《海滩沉积物微塑料样品采集和分析指南》《海洋塑料垃圾监测评估指南》《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》和《环境微塑料分析原则》，海水微塑料检测主要粒径范围为0.3 mm~5 mm，土壤和沉积物微塑料检测主要粒径范围为0.001 mm~5 mm，《海洋塑料垃圾监测评估指南》指南中提到<0.1 mm的微塑料很难被挑拣出来，0.1 mm~5mm是指南推荐的可准确定量测定微塑料的粒径范围。

为确认0.1 mm以上粒径范围的微塑料能够客观反映土壤微塑料的污染状况，调研了目前有提供土壤微塑料粒径分布特征的文献报道（见图5.2-1），0.1 mm~5 mm粒径范围的微塑料基本能够客观反映土壤微塑料污染状况。

综上，经现有标准方法调研、行业专家论证和污染特征分析，以客观、准确检测土壤中

微塑料污染水平为原则，确定本标准测定粒径范围为0.1 mm~5 mm。

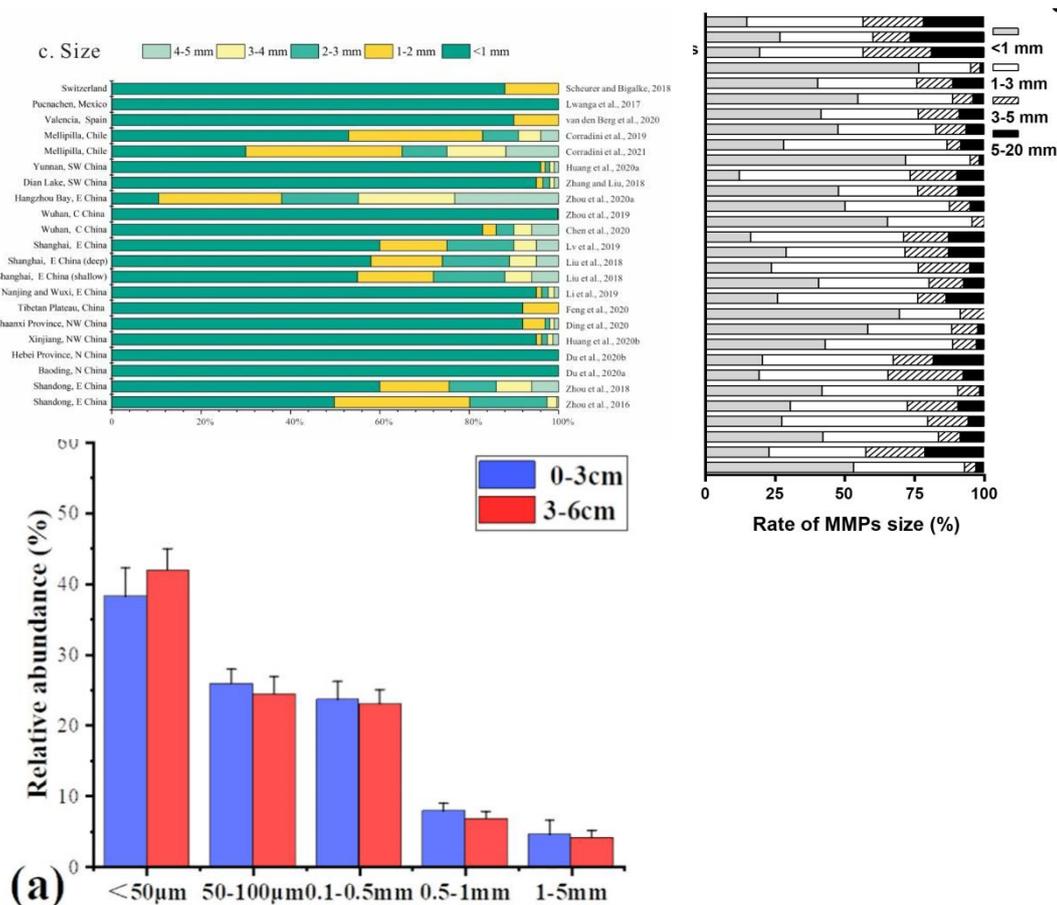


图 5.2-1 文献报道中不同粒径微塑料在土壤中的分布特征

5.2.2 目标化合物的确定

根据国内外相关文献报道中塑料制品的生产情况和土壤环境中微塑料污染状况，选取生产量较大且土壤中检出占比较高的聚乙烯（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）等作为重点关注的检测目标物。经调研，与国际和国外微塑料检测相关标准规范检测种类基本一致。

5.3 方法原理

本标准以准确、客观反映土壤中微塑料污染赋存含量和污染特征为目的，基于对国内外土壤微塑料样品采集与保存技术、样品前处理技术、样品分析测试技术和质量控制技术的系统梳理，结合我国实际，充分考虑方法的技术成熟度和可行性，确定了方法原理：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，将鉴定为微塑料的试样进行计数，计算土壤样品中微塑料丰度。

5.4 试剂和材料

5.4.1 浮选剂的选择

在微塑料提取分离过程中，浮选剂的选择至关重要。根据常见微塑料的密度范围，筛选最常用的3种浮选剂，即密度为1.6 g/mL的碘化钠溶液(NaI)、1.2 g/mL的氯化钠溶液(NaCl)和1.6 g/mL氯化锌溶液(ZnCl₂)作为本次优化实验的浮选剂，分别往空白土壤样品中添加20个材质为PE、PP、PVC、PET的微塑料样品，进行加标回收率实验，每组3个平行重复(详见表5.4-1)，分别选用碘化钠溶液、氯化钠溶液和氯化锌溶液进行浮选分离，每组3个平行。

表 5.4-1 3 mm 微塑料样品加标回收实验结果

编号	浮选剂	类型	颜色	加标量 (个)	提取量 (个)	回收率 (%)
1	氯化钠 (NaCl)	PP	黑色	20	19	95
				20	20	100
				20	18	90
		PE	白色	20	20	100
				20	19	95
				20	20	100
		PET	白色	20	1	5
				20	0	0
				20	2	10
		PVC	白色	20	3	15
				20	2	10
				20	6	30
2	碘化钠 (NaI)	PP	黑色	20	20	100
				20	20	100
				20	18	90
		PE	白色	20	20	100
				20	20	100
				20	20	100
		PET	白色	20	20	100
				20	19	95
				20	20	100
PVC	白色	20	18	90		
		20	16	80		
		20	20	100		
3	氯化锌 (ZnCl ₂)	PP	黑色	20	20	100
				20	20	100
				20	20	100
		PE	白色	20	20	100
				20	19	95
				20	20	100

编号	浮选剂	类型	颜色	加标量 (个)	提取量 (个)	回收率 (%)
		PET	白色	20	20	100
				20	20	100
				20	18	90
		PVC	白色	20	19	95
				20	17	85
				20	20	100

从表 5.4-2 实验结果可知, 3 种浮选剂在浮选过程中仅有氯化钠溶液未引入土壤杂质, 而碘化钠溶液和氯化锌溶液由于密度较高, 在浮选过程中均引入少量土壤杂质附着于微塑料表面, 但对成分鉴定影响不大。从浮选效果来看, 氯化钠溶液对密度偏大的微塑料标准样品浮选分离效果不理想。氯化锌溶液和碘化钠溶液的浮选效果相对较好。但考虑到氯化锌溶液浮选过程会水解生成氢氧化锌, 在浮选效果上会有影响, 过滤后膜上会形成一层白色絮凝物质而影响后期的挑拣, 且氯化锌本身具有一定毒性。碘化钠溶液对于大部分微塑料的浮选效果均比较理想, 包括低密度的微塑料 (PP、PE) 和高密度的 PVC 塑料。因此, 优先选择碘化钠 (NaI) 溶液作为浮选剂。

为了进一步验证浮选剂的浮选效果, 于空白土壤样品中添加 0.3 mm~0.5 mm 范围粒径的微塑料 (详见表 5.4-3), 每组 3 个平行, 选择碘化钠溶液作为浮选剂, 分析按试样制备、鉴定和计数流程进行。从表 5.4-4 实验结果可知。最终土壤中 0.3 mm~0.5 mm 微塑料的加标回收率均在 95.0%~100%内, 碘化钠溶液作为浮选剂对于微塑料的浮选效果较为理想。

综合从浮选效果、经济性、毒性等方面综合考虑, 本标准采用碘化钠溶液 ($\rho=1.6 \text{ g/mL}$) 作为浮选剂, 可对其进行回收和再利用以降低使用成本。

由于密度浮选法对于浮选剂选取的主要参考指标为浮选剂的密度, 根据常见 6 中塑料聚合物的密度 (0.90~1.58 g/mL) (详见 3.1.2), 参考联合国环境署《海洋塑料垃圾监测评估指南》和日本环境省《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》中的碘化钠溶液的配制密度 (详见 3.2.1.3 和 3.2.1.5), 本标准提出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 以上的浮选液, 如氯化锌溶液 (1.6 g/mL) 等, 以在满足浮选效果的前提下, 进一步提高本标准的适用性。

表 5.4-3 微塑料样品信息

种类	尺寸 (mm)	形状	颜色
PVC	0.3~0.5	颗粒	无色
PE	0.3~0.5	颗粒	无色
PP	0.3~0.5	颗粒	白色
PS	0.3~0.5	颗粒	白色
PET	0.3~0.5	颗粒	白色

表 5.4-4 碘化钠浮选剂微塑料样品加标回收验证实验结果

序号	类型	颜色	实验前数量 (个)	分析后数量 (个)	回收率 (%)
1	PVC	无色	60	60	100
			60	59	98.3
			60	60	100
2	PE	无色	60	58	96.7
			60	59	98.3
			60	60	100
3	PP	白色	60	60	100
			60	58	96.7
			60	60	100
4	PS	白色	60	57	95.0
			60	59	98.3
			60	60	100
5	PET	白色	60	60	100
			60	59	98.3
			60	59	98.3
6	PVC、PE、PP、 PS、PET	无色、 白色	300	288	96.0
			300	297	99.0
			300	298	99.3

5.4.2 空白基质制备方法

为了制备空白基质,采用马弗炉煅烧的制备方法以有效的去处土壤和石英砂等基质中的微塑料干扰。为确定煅烧温度,调研了常见6种聚合物的热分解温度范围为250°C-510°C(见表5.4-5),确定以650°C作为煅烧温度。

表 5.4-5 6种聚合物热分解温度范围

材料类型		热分解温度范围 (°C)	参考文献
PE	低密度聚乙烯 (LDPE)	约 400-500°C (单一步骤完全分解)	[99]
	高密度聚乙烯 (HDPE)	约 380-510°C (单一步骤完全分解)	[100]
PP	PP	250-475°C (单一步骤完全分解)	[101]
PVC	PVC	第一阶段: 约 280-370°C (脱 HCl) 第二阶段: 约 370-550°C	[102]

材料类型		热分解温度范围 (°C)	参考文献
		(主体分解)	
PS	PS	~350–480°C (单一步骤完全分解)	[103]
PET	PET	~400–500°C (单一步骤完全分解)	[104]
PA	PA6	~407–455°C (单一步骤完全分解)	[105]

5.5 仪器和设备

经过调研各类仪器厂商对微塑料检测的仪器性能指标,充分考虑通用性和普适性,研究提出了本标准推荐的傅立叶变换显微红外光谱仪器性能指标的基本要求。

5.6 样品采集与保存

结合国内外文献资料调研(详见 3.1 国内外文献资料中微塑料的分析方法中 3.1.1 样品采集方法)可知,土壤中微塑料采样方法为系统取样法、分块取样法和带状取样法,采样深度一般为 0~20 cm,一般采集混合样。样品保存一般为常温保存或 4°C 以下保存。以上调研结果与我国现行土壤环境监测行业标准 HJ 166 和农用地土壤污染状况详查、典型行业企业及周边土壤污染状况调查等技术体系(详见表 5.6-1)基本保持一致。借鉴 ISO《环境微塑料分析原则》(《Principles for the analysis of microplastics present in the environment》)中有关土壤微塑料样品采集方法中以参考土壤常规采样方法为主的做法,本标准以引用 HJ 166 相关表述为主。

因此本标准样品采集与保存方法主要参考并引用 HJ 166 中规定的土壤样品采集与保存方法,保持与生态环境监测标准体系的系统性和协调性,同时结合微塑料特点,借鉴农业部门《农田地膜残留量限值及测定》(GB/T 25413—2010)中有关规定,制定本标准样品采集与保存方法。具体如下:

为了避免土壤中大块塑料残留和二次破碎对微塑料测定的影响,本标准提出,要在样品采集阶段尽量去除样品中大于 1 cm 的大块塑料及异物。

参考 UNESCO《海滩沉积物微塑料样品采集和分析指南》、NOAA《海洋微塑料实验室分析方法:水和沉积物中聚合物定量建议》、欧盟《欧洲海域海洋垃圾监测指南》等国际和国外标准中相关要求(详见 3.2.1),为了避免样品采集和保存器具对微塑料测定带来干扰,规定了样品采集和保存过程中,避免使用塑料材质的工具、容器,以金属和玻璃材质为宜。

微塑料性质一般比较稳定,在土壤中一般不会快速分解,但紫外线高温作用易加速微塑料的老化和破碎,改变其理化性质。因此,本标准规定了微塑料样品采集后装入金属或玻璃容器中常温避光保存,防止样品变性。

表 5.6-1 样品采集与保存方法依据

标准规范	采样方法	采样量	采集深度
农田地膜残留量限值及测定(GB/T 25413—2010)	采样面积应不小于 100 m×50 m。 双对角线法 5 点采样，在测定区域的 4 个对角划定对角线，分别在 1/4~1/8 对角线长度范围内随机确定 4 个监测点位置，加上对角线的交点，共 5 个测定点。	/	25 cm~30 cm 耕作层深度
土壤环境监测技术规范 (HJ 166—2026)	混合样指以采样点为中心、在一定范围内开展多点（即分样点）取土，取土范围大小根据监测目的、样品代表性要求或采样操作可行性等确定。每个分样点的取土方法与单点样相同，各分样点应等量取样，混合成 1 份样品。……表层混合样采集方法包括对角线法、梅花点法、棋盘式法和蛇形法等 a) 对角线法：适用于面积小、地势平坦、土壤组成和受污染程度相对比较均匀的土壤，可分为单 对角线法和双对角线法；单对角线法是以单对角线等分点为分样点，一般设 5 个分样点；双对角线法是以正方形 4 个角和 2 条对角线的交点为分样点，一般设 5 个分样点；b) 梅花点法：适用于面积较小、地势平坦、土壤组成和受污染程度相对比较均匀的土壤，一般设 7 个分样点；c) 棋盘式法：适用于面积中等、地势平坦、土壤组成和受污染程度有所差异的土壤，一般设 10 个左右分样点；面积较大或污染程度差异较大时可增加分样点个数；d) 蛇形法：适用于面积较大、地势不平坦或地域狭长、土壤组成和受污染程度有所差异的土壤，一般设 15 个左右分样点。	检测理化特征和无机物的样品采样量一般不低于 500 g，用于长期保存的样品一般不低于 2000 g；检测半挥发性和难挥发性有机物的样品采样量一般为 250 g；检测挥发性有机物的样品采样量一般为 100 g；有特殊要求时可以适当增减采样量。分析方法有明确规定时，按分析方法执行。	土样采集深度采 0~20 cm，种植果林类农作物采 0~60 cm。
农田土壤环境质量监测技术规范 (NY/T 395—2012)	有代表性的采样区面积为 1-2 hm ² 。 放射状布点法、带状布点法、均匀布点法等。	1 kg 土壤样品	一般采集 0~20 cm（25 cm~30 cm 以内）耕作层的土样。种植果林类农作物区域采样深度为 0~60 cm。
海洋微塑料监测技术规程	100 m 海滩随机布设 4 条垂直于岸线的监测断面，监测断面	1/16(0.0625) m ²	采集表层 3 cm 深的泥沙或砾石。

标准规范	采样方法	采样量	采集深度
(试行)	宽度为 5 米，长度为从水边或湿泥滩的边缘至平均高潮线处或植被覆盖区域。		
农用地土壤污染状况详查点位布设技术规定、农用地土壤样品采集制备流转与保存技术规定	采样区域为以确定点位为中心划定采样区域，一般为 20 m×20 m；当地形地貌及土壤利用方式复杂，样点代表性差时，可视具体情况扩大至 100 m×100 m。采用双对角线法 5 点采样。	5 点采样量基本一致，共计采样量不少于 1500 g。需要采集无机密码平行样的样点，采样用量不少于 2500g。	表层点位采集 0~20 cm 土壤样品。
典型行业企业及周边土壤污染状况调查工作方案	同农用地土壤样品采集制备流转与保存技术规定。	同农用地土壤样品采集制备流转与保存技术规定。	同农用地土壤样品采集制备流转与保存技术规定。

5.7 样品制备

5.7.1 样品干燥

5.7.1.1 干燥方法选择

土壤微塑料样品采集完毕，应进行干燥处理，常用的干燥方法如下：

①自然风干法：参照 HJ 166 中样品干燥方法，该方法简单易行，操作简便，但样品在干燥过程中耗时较长。

②烘干法：参照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》（HJ 613—2011）和《海洋微塑料监测技术规范（试行）》（海环字〔2016〕13号）等标准中样品干燥方法，该方法较自然风干法耗时短且快速，但需要控制干燥温度，部分塑料会在高温条件下会发生形变或官能团改变，影响成分鉴定。

5.7.1.2 烘干温度选择

塑料对温度变化较为敏感，当处于高温环境时，其物理性能、状态会易受影响，如 PVC、PE、PET 塑料耐受温度较低，易产生形变。因此，在微塑料样品干燥处理过程中既要防止塑料发生高温变形，又要保证样品的干燥处理效果最佳，需对烘干温度进行优化实验。

烘干温度优化实验选择 PVC、PE、PET 等材质塑料作为研究对象，将塑料裁剪成厚度 3 mm 及以上，30 mm×40 mm 的塑料片和塑料薄膜，分别记录不同温度下塑料制品的形变状态。实验结果表明：烘干温度为 45℃~55℃时，PVC、PET 和 PE 塑料均无影响；温度达到 60℃时，PVC、PET 发生轻微形变，PE 无明显变化；温度达到 70℃时，PET 塑料发生较大形变，且塑料的化学性质已发生轻微改变（特征峰出现明显的偏移）。因此，土壤微塑料样品干燥温度设置为不超过 55℃，详见表 5.7-1。

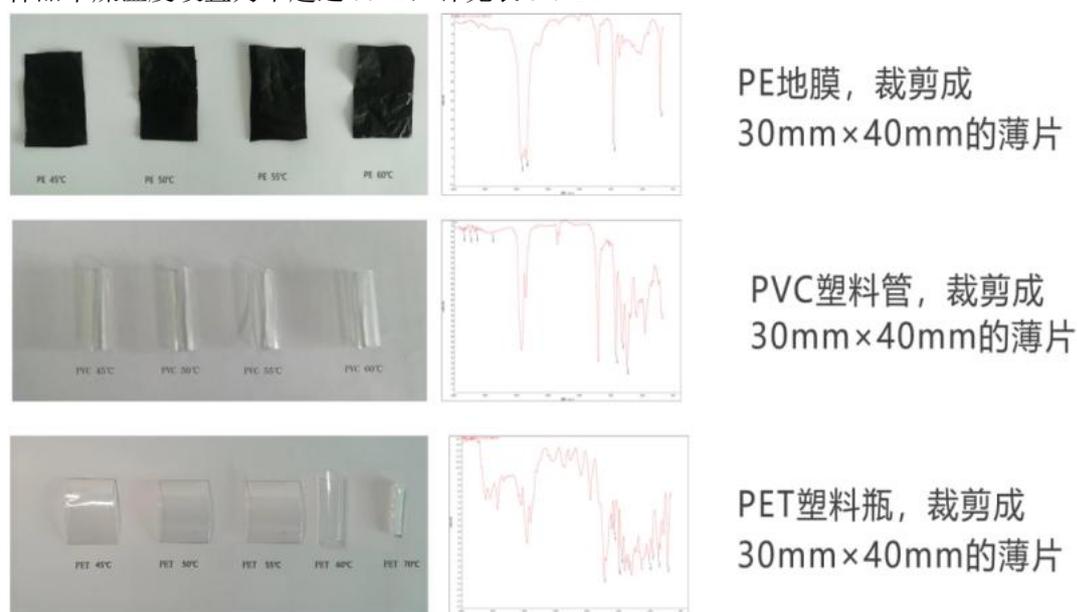


图 5.7-1 PVC、PE、PET 塑料在不同温度下的形变及成分

5.7.2 样品均匀性制备

干燥后的土壤样品进行制备，即研磨、过筛和混匀处理。参考 HJ 166 的样品制备方法，土壤研磨的方法主要包括手动研磨法和机器研磨两种方式。为了避免土壤微塑料在样品制备过程中的二次破碎，以致影响其丰度含量和物理形态特征，因此采取手动压碎的方式，并注意力度。将压碎的土壤样品过 5 mm 金属筛。将过筛的样品混匀后于洁净的金属或玻璃材质容器中常温避光保存。样品制备过程中，应避免使用塑料材质的工具、容器，防止器具带来的污染。

5.8 试样制备

5.8.1 土壤取样量选择

5.8.1.1 土壤取样量选择实验

经文献资料查询，微塑料项目土壤取样量基本为 10 g~50 g，本次试验通过对 5 种不同类型的实际土壤样品进行取样量优化，每个样品分别称取 10 g、30 g 和 50 g，每组取 3 次平行，前处理、分析按试样制备、鉴定和计数流程进行。统计结果（详见图 5.8-1~图 5.8-4）表明：5 份不同类型的土壤样品取样量为 10 g 时，土壤中微塑料丰度明显高于取样量 30 g 和 50 g，随着取样量的增加，30 g 和 50 g 样品中微塑料的丰度整体趋向于均匀化。从微塑料的成分、粒径和形状组成（详见图 5.8-2~5.8-4）均明显多于 10 g 的取样量，尤其是黑色农膜塑料（PE）的检出数量和丰度随着取样量增加呈上升趋势。以上结果表明，取样量为 30 g~50 g 时，样品结果更有代表性。因此，建议土壤微塑料的取样量为 30 g~50 g。

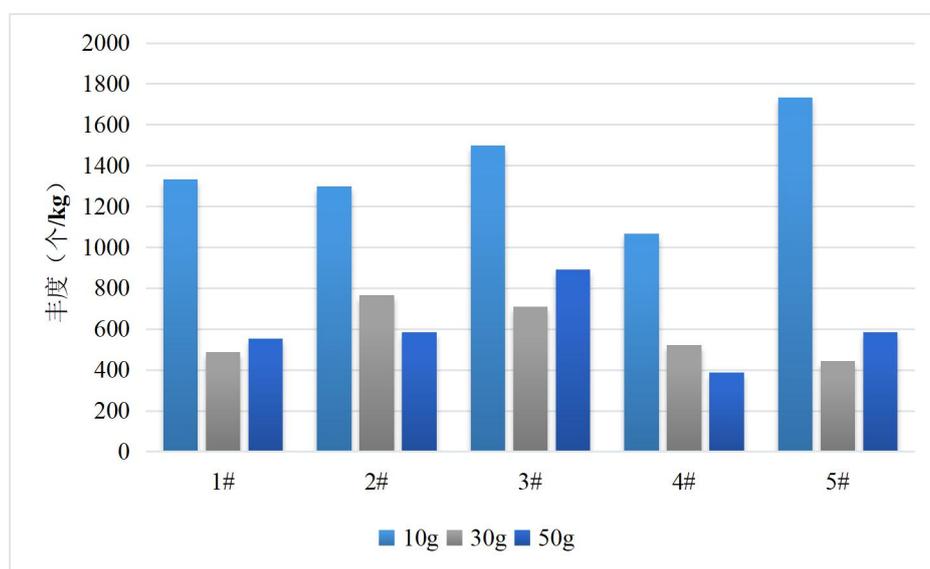


图 5.8-1 土壤样品中微塑料丰度

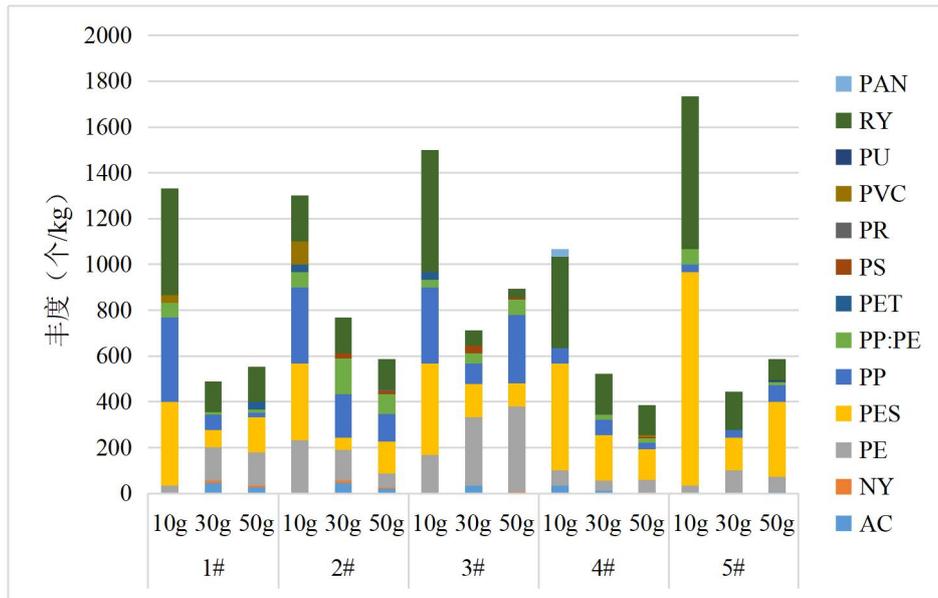


图 5.8-2 土壤样品中微塑料成分组成

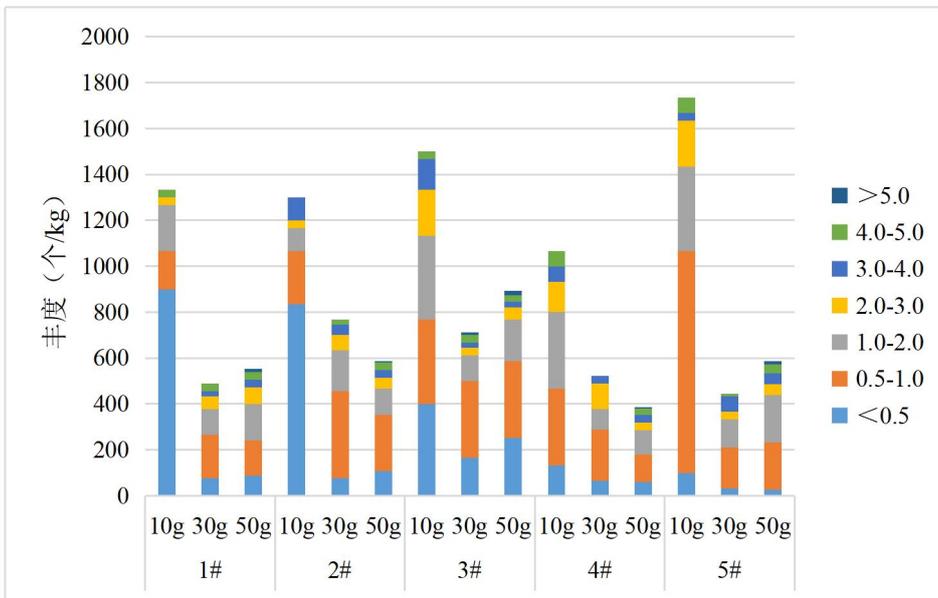


图 5.8-3 土壤样品中微塑料粒径组成

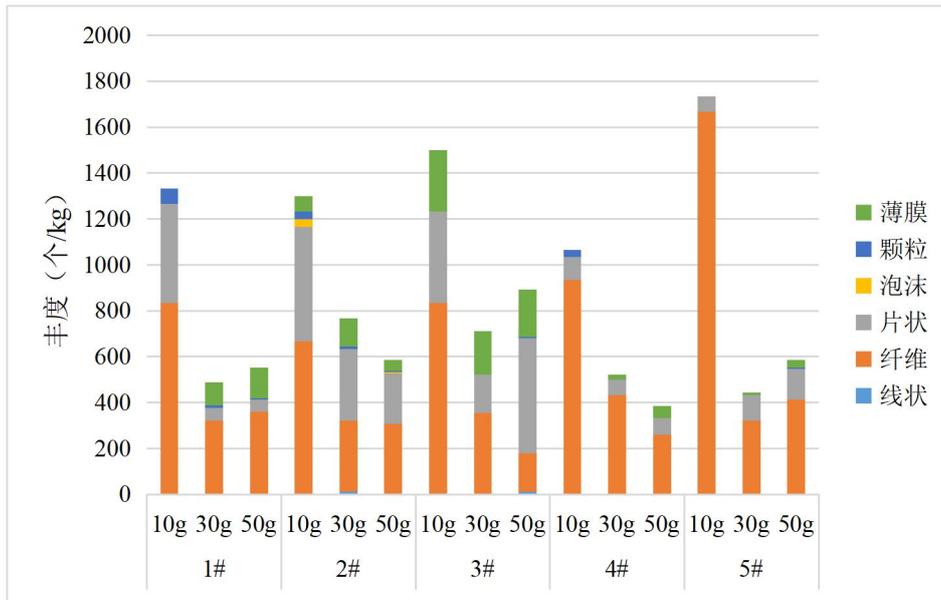


图 5.8-4 土壤样品中微塑料形状组成

为进一步验证取样量结果的合理性，分别称取 10 g、30 g、50 g、60 g、80 g、100 g 的 3 种不同类型高丰度含量实际土壤样品进行取样量优化验证试验，每组取 3 次平行，前处理、分析按试样制备、鉴定和计数流程进行。统计结果（详见图 5.8-5~5.8-9）表明，取样量为 10 g 的微塑料丰度明显高于 30 g~100 g，但随着土壤取样量的增加，30 g~100 g 的样品的微塑料的成分类型、粒径结构和形状组成均明显多于 10 g 样品，尤其是黑色、蓝色农膜塑料（PE）的检出数量和丰度占比明显提升，3 种高丰度的实际样品从 30 g 取样量开始出现丰度拐点，丰度随取样量的增加整体趋向于均匀化，样品更有代表性。综合考虑，规定土壤微塑料的取样量为 30 g~50 g。

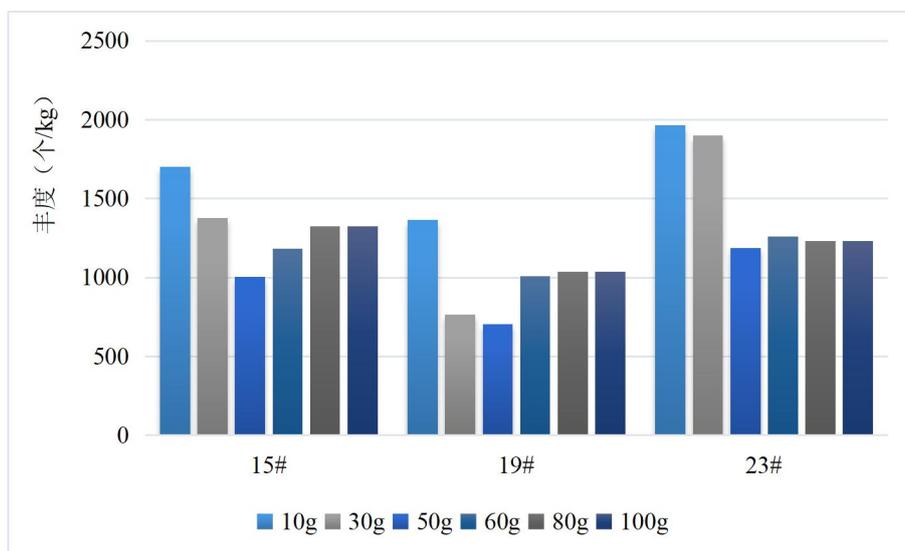


图 5.8-5 土壤样品中微塑料丰度

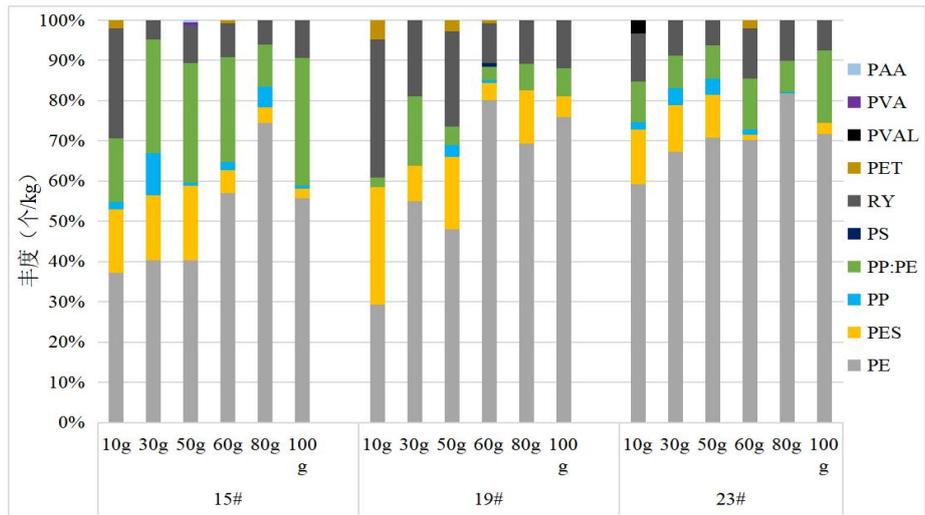


图 5.8-6 土壤样品中微塑料成分组成

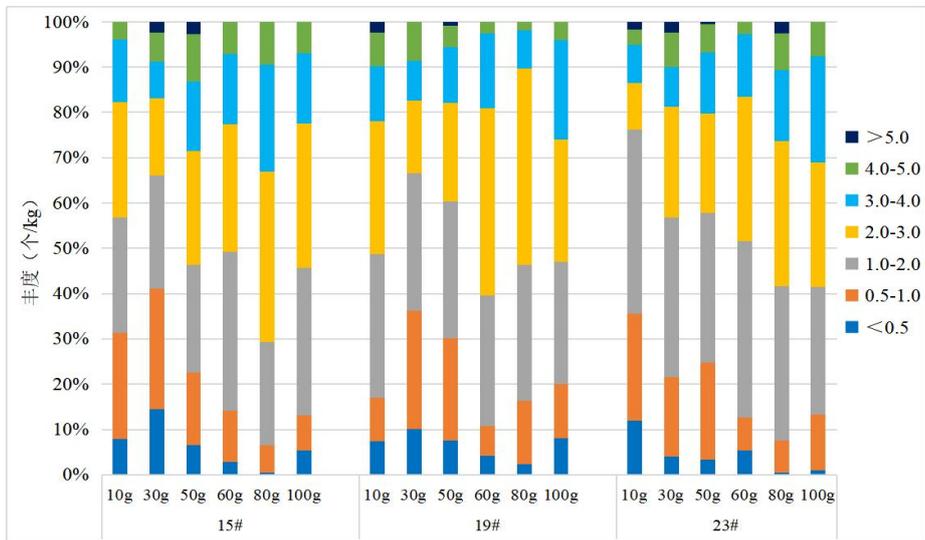


图 5.8-7 土壤样品中微塑料粒径组成

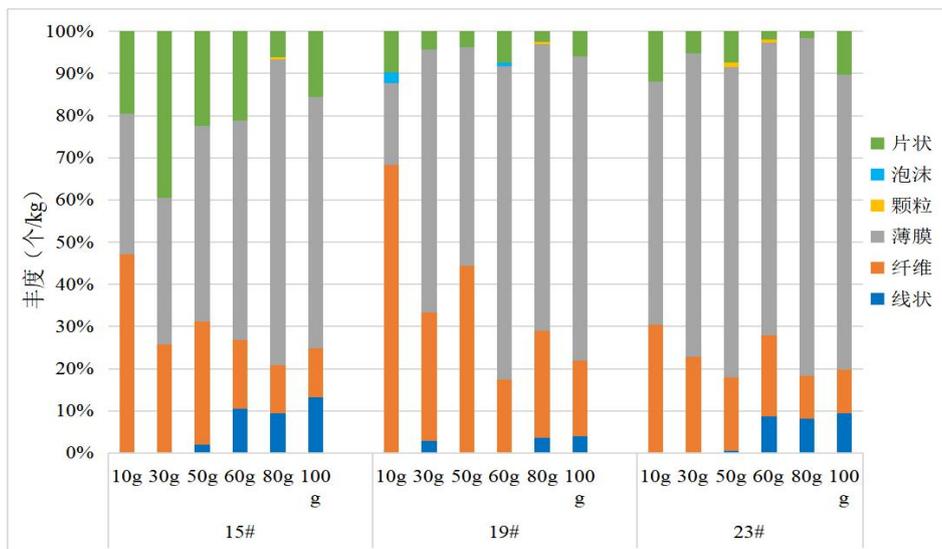


图 5.8-8 土壤样品中微塑料形状组成

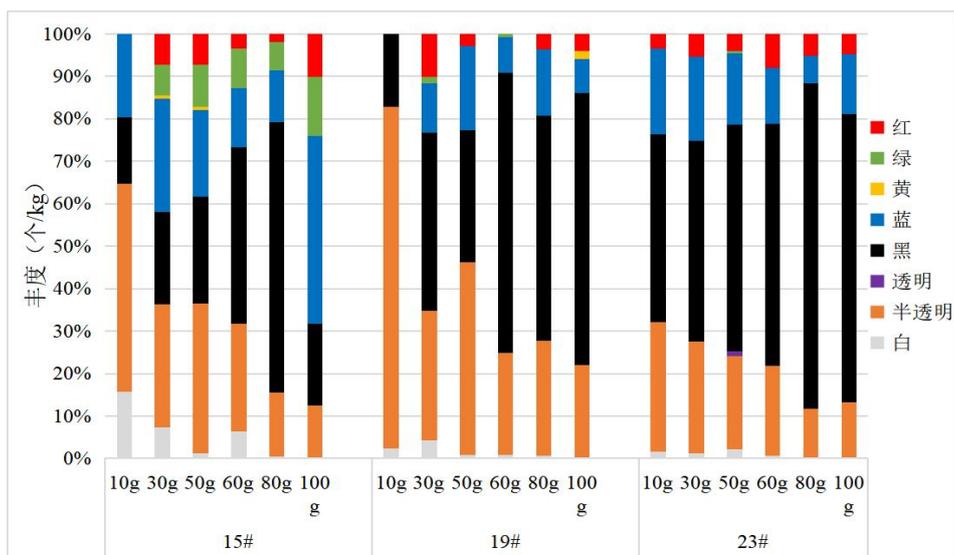


图 5.8-9 土壤样品中微塑料颜色组成

5.8.1.2 土壤取样量选择适用性验证

针对选择的 30 g~50 g 土壤进行适用性验证，分别称取 30 g 和 50 g 样品，每组 6 个平行样。分别对 2 种取样量进行测定分析，分别进行结果统计。由表 5.8-1 实验结果可知，30 g 土壤取样量的微塑料个数平均值为 72 个，标准偏差为 3.8 个，相对标准偏差为 5.3%。50 g 土壤取样量的微塑料个数平均值为 85 个，标准偏差为 4.2 个，相对标准偏差为 5.0%。总体而言，该方法取样精密度较好，稳定性和重现性较高，能较好反映土壤中微塑料丰度水平。

表 5.8-1 土壤取样量适用性验证

微塑料个数（取样量 30 g）		微塑料个数（取样量 50 g）	
1	72	1	90
2	68	2	83
3	70	3	87
4	78	4	81
5	68	5	80
6	73	6	89
平均值（个）	72	平均值（个）	85
标准偏差（个）	3.8	标准偏差（个）	4.2
相对标准偏差（%）	5.3	相对标准偏差（%）	5.0

5.8.2 浮选搅拌条件选择

参考国内外相关标准的技术内容，土壤微塑料样品的搅拌方式主要有手动搅拌、电磁搅拌和机械搅拌 3 种：①手动搅拌方式耗时较长，样品量较多时，存在搅拌过程繁琐，需要消耗较多的人力和物力，技术人员压力较大，但搅拌完全；②电磁搅拌的方式目前主要存在样品搅拌不完全，样品中的微塑料难以与土壤有效分离，浮选效果不理想，会造成分离提取的微

塑料丰度偏低的问题出现，但无需消耗较多的人力，简单便捷，如选择磁力搅拌需视情况延长搅拌的时间；③而机械搅拌的方式可以节省人力成本，且搅拌完全。以上3中方法在国内外标准中均有采用，本标准不具体限定搅拌方式，达到充分搅拌效果即可。

为验证浮选过程搅拌时长对测定的影响，选碘化钠（NaI）溶液作为浮选剂，加入粒径为300 μm~500 μm微塑料样品，选择了低密度和高密度两种微塑料颗粒PE、PVC各60个，搅拌时间分别为1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min的搅拌时间，以手动搅拌为例，开展浮选搅拌时长的优化实验。由表5.8-2实验结果可知，PE和PVC两种微塑料搅拌时长范围介于3 min~6 min之间时，回收率在96.7%~100%之间，因此，初步实验结果表明，以碘化钠溶液作为浮选剂时，浮选搅拌时长应不少于3 min。

表 5.8-2 不同搅拌时间的回收率结果

序号	标样类型	颜色	搅拌时长 (min)	实验前数量 (个)	分析后数量 (个)	回收率 (%)
1	PE	无色	1	60	55	91.7
			2	60	59	98.3
			3	60	60	100
			4	60	59	98.3
			5	60	60	100
			6	60	60	100
2	PVC	无色	1	60	47	78.3
			2	60	51	85.0
			3	60	58	96.7
			4	60	57	95.0
			5	60	60	100
			6	60	60	100

为进一步验证搅拌时长对不同类型土壤浮选过程的影响，选择粘土、壤土、砂土3种类型的土壤进行验证实验。以碘化钠溶液作为浮选剂，分别往粘土、壤土、砂土等不同质地的3种空白土壤样中分别添加粒径为300 μm~500 μm的微塑料样品PVC各60个，设置1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min六组搅拌时间。从表5.8-3的实验结果可知，3种不同土壤类型的微塑料的搅拌时长介于4~6 min之间时，加标回收率在96.7%~100%范围，综合考虑，以碘化钠溶液作为浮选剂浮选试剂土壤样品时，浮选搅拌时长应不少于5 min。

表 5.8-3 不同土壤类型的不同搅拌时间回收率结果

序号	土壤类型	标样类型	搅拌时长 (min)	实验前数量 (个)	分析后数量 (个)	回收率 (%)
1	砂土	PVC	1	60	45	75.0

序号	土壤类型	标样类型	搅拌时长 (min)	实验前数量 (个)	分析后数量 (个)	回收率 (%)
			2		53	88.3
			3		54	90.0
			4		58	96.7
			5		58	96.7
			6		57	95.0
			1		47	78.3
2	壤土		2		51	85.0
			3		55	91.7
			4		60	100
			5		60	100
			6		59	98.3
			1		49	81.7
3	粘土		2		58	96.7
			3		59	98.3
			4		59	98.3
			5		59	98.3
			6		59	98.3
			1		49	81.7

5.8.3 分离条件选择

样品经浮选后需将微塑料与土壤充分分离，相关标准和文献报道，主要有自然沉降及离心两种分离方式。使用离心分离耗时相对较短，但需多次转移，易造成微塑料的损失。自然沉降虽耗时较长，但方便易操作，不易造成损失。因此，本标准选择自然沉降的方式进行分离。

由于我国土壤类型众多、质地差异很大，为提高标准适用性，应验证不同类型土壤的浮选搅拌后自然沉降所需时间。一般来说，上清液越澄清，沉降效果越好，因此为了更好的判断沉降效果，选取浊度作为表征沉降效果的参数。实验设计如下：

分别选择粘土、壤土、砂土 3 种不同类型的土壤进行自然沉降优化实验，往土壤中加入碘化钠溶液进行搅拌后，静置自然沉降，每隔 1 h 采用针筒取液面下 3 cm 悬浮液，通过分光光度法测定悬浮液的浊度，以碘化钠溶液作为空白对照，将不同时间段的浮选液与空白对照进行比较，筛选出最适宜的自然沉降时间。实验结果（详见表 5.8-4）表明，粘土、壤土和砂土 3 种类型的土壤沉降时间在 24 h 时，浊度达到拐点，土壤浮选效果较为理想。因此，本标准规定沉降时间不少于 24 h。

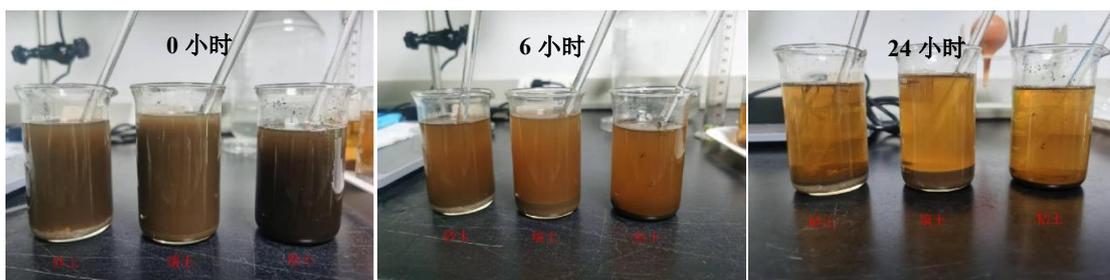


图 5.8-10 不同类型土壤自然沉降比对

表 5.8-4 不同土壤类型沉降时间的浊度变化

时间 (h)	浊度 (NTU)		
	砂土	壤土	粘土
1	377.0	524.0	424.0
2	209.0	288.0	299.0
3	183.0	256.0	273.0
6	72.0	132.0	127.0
12	38.5	83.3	70.8
24	10.6	29.0	22.0
36	7.2	18.3	10.5
48	5.1	15.2	7.3

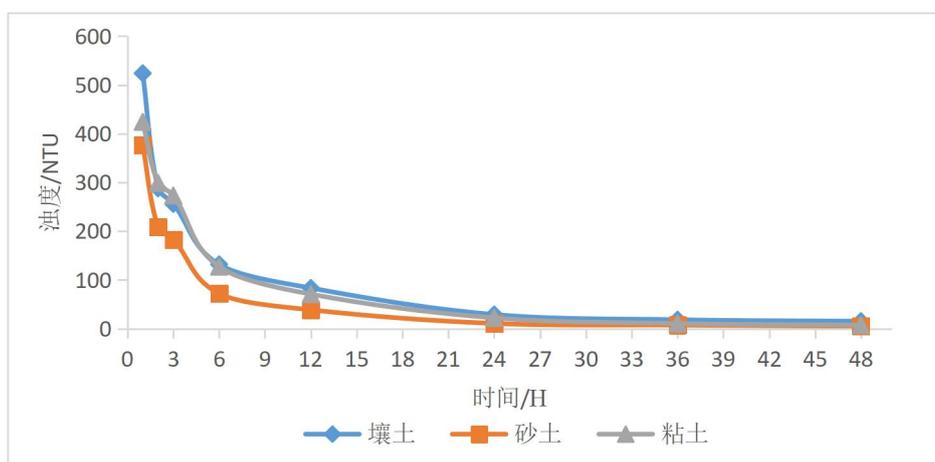


图 5.8-11 不同土壤类型沉降时间的浊度变化

5.8.4 消解方法选择

结合“3 国内外相关分析方法研究”中对国内外文献资料和相关标准方法中的消解方法调研结果，当前国内外的环境微塑料样品消解方法主要有化学消解与酶消解 2 种。其中，酶消解法适用于生物样品的消解，但并不适用于土壤中稳定有机物的消解，且工业酶价格昂贵、消解周期长。化学消解法包括酸消解法、碱消解法和氧化消解法。酸消解法和碱消解法均会破坏微塑料的结构，对生态环境均有影响，而氧化消解法能有效消化有机成分和无机化合物，

且不会改变原始的微塑料结构。综合考虑方法的消解效果、经济成本 and 环境影响，本标准选择氧化消解法（芬顿试剂）消解土壤样品中有机质。

为了验证氧化消解法对不同类型土壤的消解效果，编制组对粘土、壤土、砂土等不同类型的土壤进行消解。从图 5.8-12 可知，不同类型的土壤经完全消解后，静置 24 h 后气泡明显减少，消解液的颜色不再发生变化，基本达到完全消解的作用。具体按下述步骤进行消解：

①向装有待测试样的烧杯中加入 20 mL 硫酸亚铁溶液，分 2 次缓慢加入 20 mL 过氧化氢，用表面皿或铝箔纸密封烧杯口，常温放置 10 min 左右，若反应剧烈，根据具体情况选择加入适量纯水或将烧杯放入冷水浴，一般静置不少于 24 h。

②待测样品反应结束后，若有机物消解不完全，可再次向烧杯中添加 20 mL 过氧化氢继续消解，直至不再产生明显的气泡。将消解后的样品过孔径 0.01 mm 不锈钢筛网，用水反复冲洗，除去消解液，用碘化钠溶液冲洗筛网上截留物于干净烧杯中。

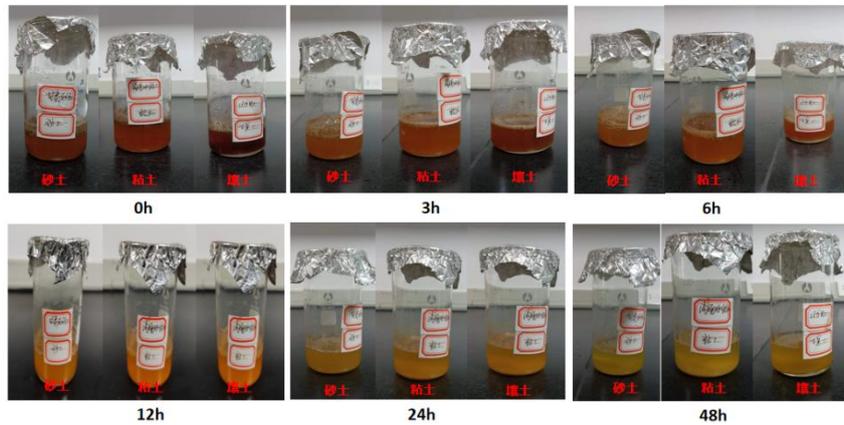


图 5.8-12 不同类型土壤消解时间条件实验

5.8.5 滤膜选择

为了提高目标微塑料的回收率，保证过滤环节能够有效截留目标物，设计了滤膜孔径试验以验证不同孔径滤膜对 0.1 mm~5 mm 粒径微塑料的截留效果。往 250 mL 烧杯中分别添加 0.106 mm~0.125 mm、0.3 mm~0.38 mm、0.88 mm 的 PE 与 PVC 标准样品各 30 个，再加入 100 mL 超纯水，盖上表面皿，每个粒径范围做三个平行样。将烧杯置于水浴超声波清洗机中超声 30 min 以充分分散。分散后分别过 100 μm 、50 μm 和 10 μm 不锈钢滤膜后，抽滤并烘干。将不锈钢滤膜置于显微镜下逐一计数，计算微塑料的回收率。

表 5.8-5 滤膜孔径对不同粒径微塑料的回收率 (%)

滤膜孔径		100 μm		50 μm		10 μm	
聚合物		PE	PVC	PE	PVC	PE	PVC
微塑料 粒径 (μm)	800	100	100	100	100	100	100
	300	98.88 \pm 1.92	96.67 \pm 3.33	97.78 \pm 3.85	95.56 \pm 1.92	97.78 \pm 3.85	97.78 \pm 1.92
	100	84.44 \pm 3.85	74.44 \pm 6.94	93.33 \pm 5.78	92.22 \pm 5.09	96.67 \pm 3.33	95.56 \pm 1.92

为了进一步确认滤网对纤维状微塑料截留效果的影响，往 250 ml 烧杯中添加 100 μm ~1000 μm 粒径的 PET 纤维状微塑料 50 个，再加入 100 ml 超纯水，盖上表面皿，将烧杯

置于水浴超声波清洗机中超声 30 min 以充分分散。分散后分别过 100 μm 、50 μm 和 10 μm 不锈钢筛网后，抽滤并烘干。将不锈钢滤膜置于显微镜下逐一计数，计算微塑料的回收率。每个孔径滤膜做两个平行样。

表 5.8-6 滤膜孔径对纤维状微塑料的回收率 (%)

滤膜孔径	100 μm	50 μm	10 μm
回收率	54.0 \pm 34.0	81.5 \pm 12.8	83.0 \pm 8.4

从表 5.8-5 的实验结果可知，3 种孔径不锈钢滤膜对较大粒径微塑料（0.88 mm）均具有很好的截留效果，回收率均达 100%；对 0.3 mm~0.38 mm 粒径的微塑料也显示出很好的截留效果，回收率均达到了 95%以上；对于 0.106 mm~0.125 mm 小粒径微塑料，较前两种粒径微塑料处理结果，100 μm 孔径的不锈钢滤膜加标回收率相对偏低，回收率在 74.4%~84.4% 之间，而 50 μm 和 10 μm 滤膜回收率则均达到了 90%以上。从表 5.8-6 的实验结果可知，纤维状微塑料用 10 μm 和 50 μm 不锈钢筛网过滤后回收率分别为 83.0%和 81.5%，较前两种粒径微塑料处理结果，100 μm 孔径不锈钢筛网回收率相对偏低，回收率为 54.0%。

综合从回收效果和便于操作等方面考虑，规定使用孔径不大于 10 μm 的不锈钢滤膜或不锈钢筛网进行过滤收集。

5.9 分析步骤

5.9.1 显微镜观测

5.9.1.1 粒径分析

在显微镜下使用系统软件测定样品尺寸。此部分主要参考《海洋微塑料监测技术规范(试行)》（海环字〔2016〕13 号）相关技术内容，在此基础上进一步完善。

自然弯曲的线状样品沿线段测量最大尺寸，最大尺寸不是很明显的样品，应测量多个对角线，取最大值进行记录。

5.9.1.2 形态分析

采用目视法或在显微镜下观测样品的形态。主要参考《海洋微塑料监测技术规范(试行)》（海环字〔2016〕13 号）中形态分类的方法，将微塑料形态按线、纤维、颗粒、片、薄膜和泡沫记录，在文本中进一步细化了不同形态微塑料的分类描述，给出了不同形态分类的示例。该形状分类方式与欧盟《欧洲海域海洋垃圾监测指南》联合国环境署《海洋塑料垃圾监测评估指南》日本环境省《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》、美国国家海洋和大气管理局《海洋微塑料实验室分析方法：水和沉积物中聚合物定量建议》和《环境微塑料分析原则》等基本一致。

5.9.1.3 颜色分析

采用目视法或在显微镜下观测样品的颜色。微塑料的颜色按照 GB/T 15608 中规定记录，即：红、黄、绿、蓝、紫、黑、白、灰和无色。

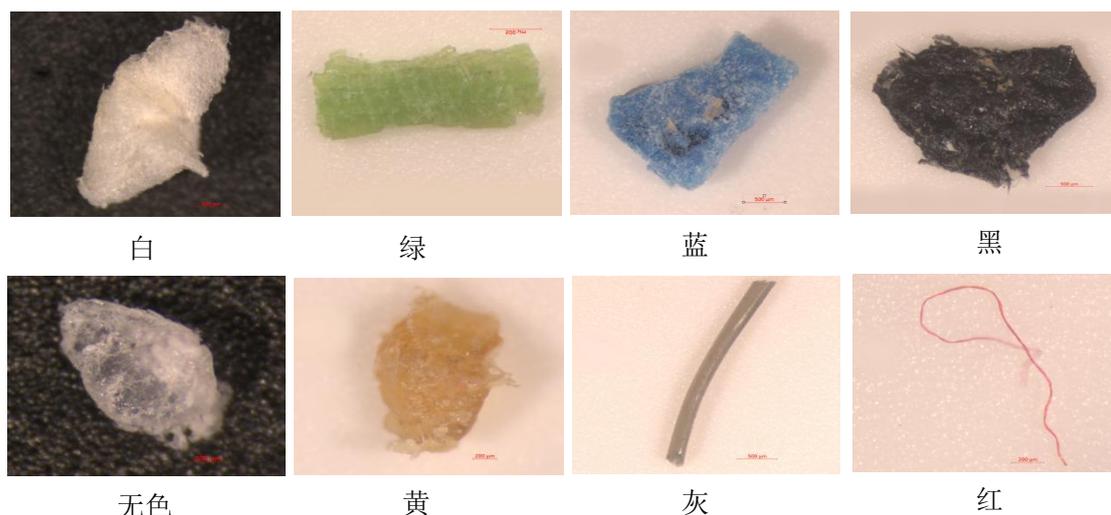


图 5.9-1 不同颜色的微塑料

5.9.2 红外鉴定

5.9.2.1 仪器参考条件

经过调研各类仪器厂商对微塑料检测的仪器性能指标及参考条件,充分考虑通用性和普适性,研究提出了本标准推荐的傅立叶变换显微红外光谱仪器参考条件: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。

5.9.2.2 分析鉴定

目前,微塑料的定性分析主要有两种,一是通过与标准谱图的特征峰的比对,二是通过匹配度分析结果得出结论。相关文献报道详见表 5.9-2。

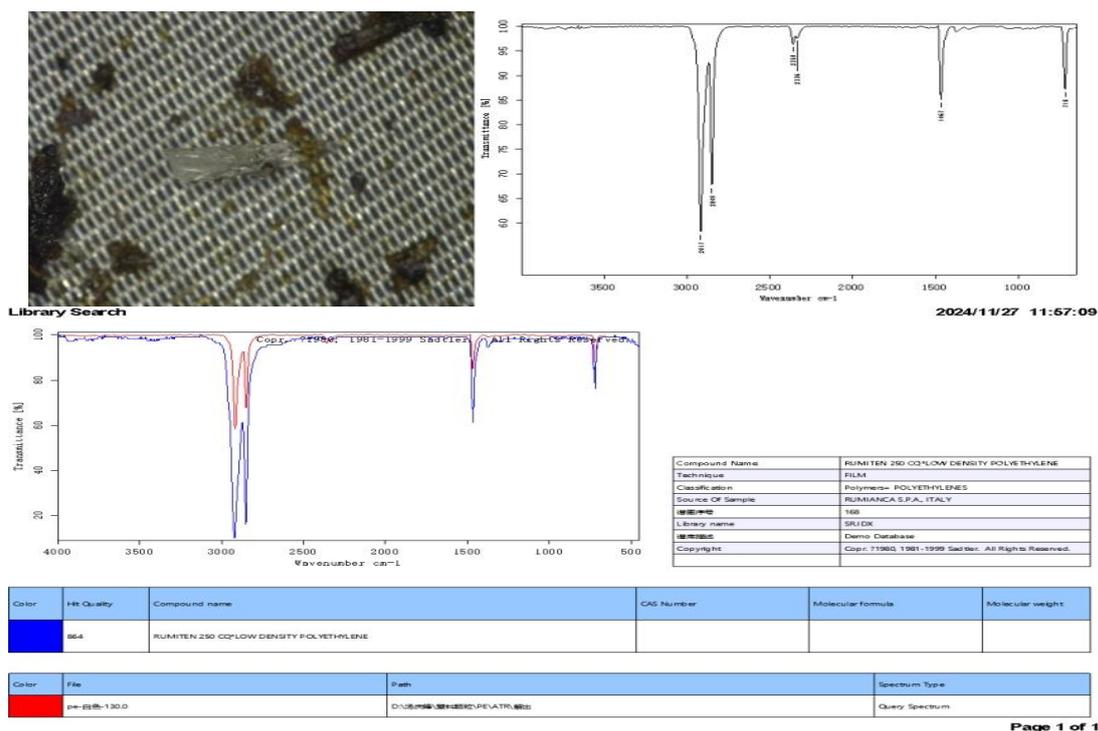
表 5.9-2 国内外文献资料和相关标准中分析鉴定方法

标准、规范、文献	结果判定
《欧洲海域海洋垃圾监测指南》	将环境中采集的未知样本的光谱与数据库中已知的标准聚合物光谱进行比较来实现的。仅当获得良好匹配时,此方法才具有决定性。自动接受任何相似度超过 70%的匹配;单独检查 60%~70%相似度的匹配,并拒绝任何未显示出与已知合成材料对应峰值的明显证据的样本,以及常规拒绝任何产生相似度低于 60%光谱的样本。给出了 ATR 光谱数据库中相应参考物质的傅里叶变换红外光谱。
《环境微塑料分析原则》	可采用人工判别特征峰,也可采用自动化、半自动化进行匹配(建议),自动化可以加速识别过程,但专家审核结果(人工判别)仍是必要的,以确保分析结果的准确性。

标准、规范、文献	结果判定
《海洋微塑料监测技术规范（试行）》 （海环字〔2016〕13号）》	进行谱图检索，根据检索结果判断样品成分，塑料聚合物图谱匹配度应大于 70%；若匹配度小于 70%，重新制样，或选取样品其他位置重新采集谱图，匹配度仍小于 70%不予认定为塑料。
《海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》（DB21/T 2751—2017）	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。
《海水增殖区环境微塑料监测技术规范》（DB37/T 4323—2021）	使用显微傅立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。所获图谱与标准谱有 70%以上的匹配度可认定为相应的物质。最后根据鉴定结果统计微塑料丰度。
《塑料包装材质快速鉴定 红外光谱法》（DB 32/T 4009—2021）	根据待测样品的红外光谱与标准物质或参比物质的红外光谱进行比较，判断塑料样品的种类，且采用资料性附录列出了对应的参比光谱图和特征吸收峰。
《塑料种类鉴定 红外光谱法》 （DB32/T3159—2016）	用参比物质做一套参比光谱，且采用资料性附录列出了各种塑料参比光谱图和特征吸收表。
《珠宝玉石鉴定 红外光谱法》（GB/T 42433—2023）	采用资料性附录描述了珠宝玉石常见红外光谱图及扼要说明，要求将测得的红外光谱图与附录中的谱图或经过方法确认的其他文献资料中已知珠宝玉石的红外光谱进行比较分析。
《城市河道中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/LNEMA 002—2023）	规定若匹配度 $\geq 80\%$ ，则认为匹配一致；若匹配度 $< 80\%$ 且 $\geq 50\%$ ，则需要进一步分析红外光谱图中特征峰的位置、数量、形状及其相对强度，与不同种类聚合物的红外光谱特征谱带进行比对，对聚合物进行鉴定，若鉴定结果与匹配结果一致，则匹配结果可信，若不一致，以鉴定结果为准。
《景观环境用水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》（T/CSTM 00563—2022）	
《The deep sea is a major sink for microplastic debris》 ^[106]	采用布鲁克的红外光谱仪，谱库检索的匹配度 ≥ 70 认为是可接受的有效数据， ≥ 60 且 < 70 则需要根据谱图的出峰情况进行逐一核查和判断， < 60 认为是无效数据。

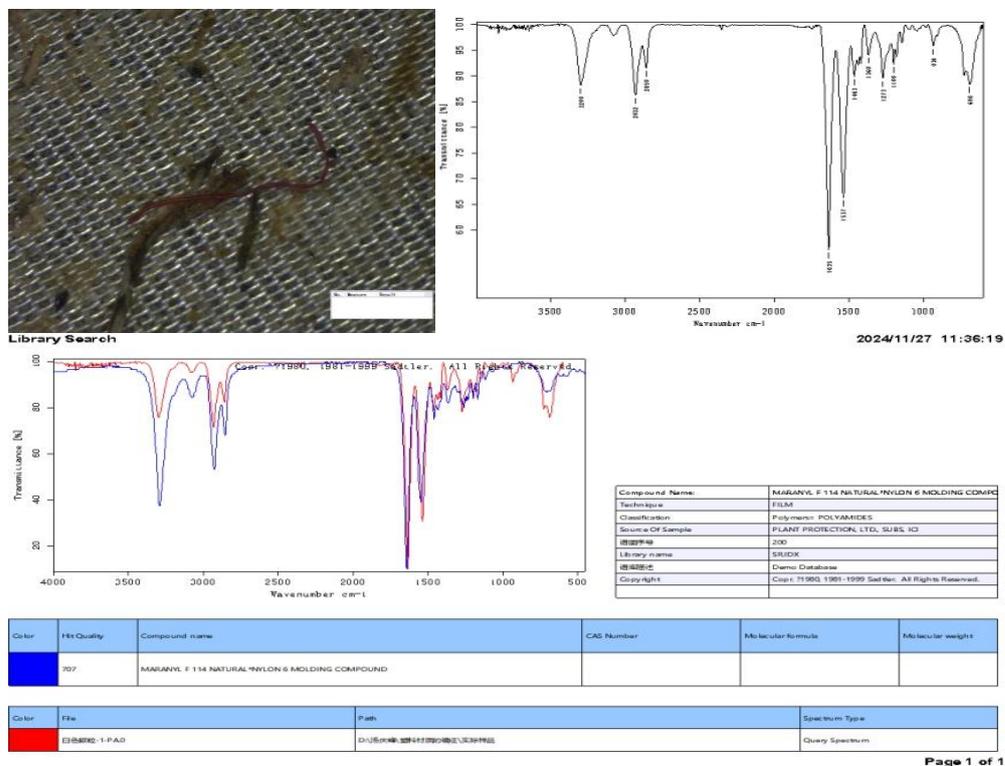
参考国内外文献资料和相关标准中微塑料种类的判定方法，主要以目标物谱图与谱库中标准谱图的匹配度为主要判定依据，并同时结合特征峰型综合进行结果判定，因此，为了保证标准的科学性和可操作性，本标准采用匹配度结合特征峰分析进行微塑料种类的鉴定。国内外相关标准匹配度要求主要在 50%~80%，参考《海洋微塑料监测技术规范（试行）》（海环字〔2016〕13号）和《欧洲海域海洋垃圾监测指南》，最终规定塑料谱图匹配度应大于或等于 70%；若匹配度小于 70%时，需结合谱库中目标物特征峰的峰位、峰形和峰强进行

鉴定。



注：将白色膜状物的红外光谱图在仪器自带谱库中进行检索，匹配度为 86.4%，结果为聚乙烯。样品谱图与谱库标准谱图匹配度>70%，判定此白色膜状物材质为聚乙烯塑料。

图 5.9-2 实际微塑料样品红外光谱图示例之一



注：将红色纤维的红外光谱图在仪器自带谱库中进行检索，匹配度为 70.7%，结果为尼龙 6。样品谱图与谱库标准谱图匹配度>70%，判定此红色纤维材质为尼龙 6 塑料。

图 5.9-3 实际微塑料样品红外光谱图示例之二

5.10 结果计算和表示

除 3.2.1 中国外微塑料相关标准文件中的有关要求外，对国内相关微塑料分析测试方法标准中结果计算和表示的方法总结归纳如下。

表 5.10-1 国内相关微塑料分析测试标准中的结果计算和结果表示

方法名称	结果计算	结果表示	测定范围 (mm)	备注	参考文献
海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法 (DB21/T 2751—2017)	$A = \frac{N}{V_1} \times 1000$	个/L	0.05~5	采水器采集样品	[107]
	$A = \frac{N \cdot a}{V_L}$	个/m ³	0.05~5	网采样品	
海水增殖区环境微塑料监测技术规范 (DB37/T 4323—2021)	$D = \frac{N}{W \times H \times L}$	个/m ³	/	水体微塑料丰度	[108]
	$D = \frac{N}{Q \times (1 - w_0)}$	个/kg	/	沉积物微塑料丰度	
《农田地膜源微塑料残留量的测定》 (GH/T 1378—2022)	$M = \frac{M_2 - M_1}{M_0 \times W_{dm}} \times 10^6$	mg/kg	0.5~5	/	[109]
《土壤中微塑料的测试傅里叶变换显微红外光谱法》 (T/CSTM 00885—2024)	$A = \frac{N}{M_0 \times W_{dm}} \times 1000$	个 · kg ⁻¹	0.05~5	/	[110]
地表水中微塑料的测定 (征求意见稿)	$A = \frac{N}{V}$	个/L 或个/m ³	0.5~5	/	[111]
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)	$A = \frac{N}{V} \times 1000$	个/L	0.05~5	/	[112]

土壤中微塑料分析测试的结果表示方法主要包括两种：一种是丰度，即单位质量土壤中微塑料的数量；一种是质量浓度，即单位质量土壤中微塑料的质量。以丰度来表示微塑料在环境中的赋存含量使用最为广泛，具有较好的普适性和推广性，显微镜观察法、FTIR、Raman 等光谱法均一般选择丰度来进行测定结果的表示；使用质量浓度能够反映单位土壤中微塑料的浓度含量，对测定精度要求高，一般常见于海洋塑料垃圾测定、残膜测定以及热裂解质谱等热分析法或称量法测定微塑料的方法中。本标准所采用的技术路线是基于傅立叶变换显微红外光谱的测定方法，采用丰度来进行结果表示。

对于称量法测定微塑料质量浓度，由于微塑料粒径小、质量轻的特性，采用称量法测定其质量时存在操作繁琐、不确定度大、影响因素多，加之部分样品中微塑料含量极低（微克级），而滤膜上截留的杂质质量（如毫克级）远高于微塑料，两次称量的系统误差和随机误差（如天平精度、环境湿度变化、空气扰动等）可能远超过微塑料本身的质量，导致结果不可靠。基于土壤微塑料精准定量的标准制修订目标，本方法暂不纳入质量浓度表征方式，在后续相关土壤微塑料监测技术规范等标准制修订中可考虑纳入。

为了增加标准的实用性,本标准提出统计不同形态、颜色、成分及不同尺寸区间的微塑料数量,除前述颜色和形状的划分要求之外,还给出了粒径分级的区间范围。此范围主要参考《欧洲海域海洋垃圾监测指南》(以最小区间 100 μm 进行分级,如 20-100 μm 、101-200 μm 、201-300 μm 等)、《海洋微塑料实验室分析方法:水和沉积物中聚合物定量建议》(0.33 mm~1 mm 和 1 mm~5 mm)、《海滩沉积物微塑料样品采集和分析指南》(0 mm~0.02 mm, 0.02 mm~0.3 mm, 0.3 mm~1 mm, 1 mm~5 mm)和《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》(0.3 mm~1 mm 和 1 mm~5 mm)中的分级方式,主要以 0.3 mm 和 1 mm 进行划分,综合考虑,本标准规定粒径区间范围为 0.1 mm~0.2 mm, 0.2 mm~0.3 mm, 0.3 mm~1 mm, 1 mm~5 mm。

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,可以为总量或某一类别丰度,个/kg;

N ——土壤试样中微塑料数量,可以为总量或某一类别数量,个;

M_0 ——土壤样品重量, g;

W_{dm} ——土壤样品干物质含量, %。

5.11 实验室内性能指标验证

5.11.1 指标选择

根据 3.2.1 中国际和国外微塑料相关标准文件中的有关要求,日本的《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》和 ISO 的《环境微塑料分析原则》中提到以加标回收率作为质控指标,其余并未建立标准性能指标及评价方法。

国内已开展了相关研究,总结现有标准和文献中的性能指标验证做法列举如下:

《海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》(DB 21/T 2751—2017)中对精密度和正确度的描述为:根据 GB17378.2 实验室加标空白法进行测定,计算不同微塑料组分的回收率和精密度,每种组分的回收率应在 80%~100%之间,相对标准偏差应小于 10%;

《农田地膜源微塑料残留量的测定》(GH/T 1378—2022)对精密度和正确度计算和控制要求:精密度和准确度的验证根据实验室基质加标法进行测定。3 家实验室分别对 30 个/kg、100 个/kg、10 mg/kg、200 mg/kg 四种不同含量的基质加标样品进行了 7 次重复测定,相对标准偏差为 2.5%~18.0%,加标回收率在 80%~100%;

团体标准《地表水中微塑料的测定(征求意见稿)》^[111]采用 3 种方式对不同粒径的微塑料进行测定,其中显微拉曼成像光谱法和傅立叶变换显微红外光谱法测定的范围均为 0.05 mm~5 mm,傅立叶变换红外光谱法测定的范围为 0.30 mm~5 mm,验证精密度和准确度,计算不同微塑料组分的回收率和精密度。分别根据 5 家、5 家和 3 家实验室对地表水样品进行的实验室加标实验的方法验证,地表水中微塑料的加标回收率分别为 80%~102%、80%~94%和 101%~102%;

杜涛等^[113]将采集的农田土样在 800℃煅烧 4 h,去除干扰物质后作为空白样品,进行不同浓度水平和数量的 7 次平行微塑料添加,考察 0.5 mm~5 mm 农田地膜微塑料残留量的测

定的精密度和正确度，分别采用了质量浓度和丰度两种方式进行评估。结果显示，当以微塑料丰度表示地膜微塑料残留量时，相对标准偏差小于 20%，加标回收率大于 90%。

综合以上调研结果可知，基于土壤中微塑料分析测试原理与传统污染物相比所具有的特殊性，经国内外文献资料 and 标准规范的系统调研，当前微塑料测试实验室内性能指标主要为基质加标回收率和相对标准偏差。经专家会专题论证（详见 1.2.3），本标准统一采用基质加标的方式评价方法的性能，选取基质加标回收率和基质加标实验相对标准偏差作为验证指标。

5.11.2 方法参数

为了验证方法性能指标，编制组采用不同粒径的微塑料进行加标测定，分别称取 6 份 30.0g 的空白土壤和石英砂（土壤和石英砂中微塑料均未检出），向土壤/石英砂中添加的微塑料数量为 60 个，其中 10 个 PE（黑色薄膜状、1000-4000 μm ）、10 个 PP（蓝色片状、500~3000 μm ）、10 个 PET（无色片状、500~2000 μm ）、10 个 PA（红色线状、500-3000 μm ）、10 个 PVC（白色颗粒状、100~300 μm ）、10 个 PS（无色颗粒状、300~500 μm ），重复 6 次测定，分别计算加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差，以及加标回收率。

实验室对空白土壤/石英砂加标样品重复测定 6 次结果（详见表 5.11-1 和 5.11-2）显示，空白土壤加标 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 实验室内相对标准偏差分别为 0%、0%、19%、13%、8.5%、10%，加标回收率分别为 100%、100%、88.3%、95.0%、88.3%、85.0%；石英砂加标 PE、PP、PVC、PS、PET、PA 实验室内相对标准偏差分别为 4.2%、0%、13%、14%、4.2%、5.5%，加标回收率分别为 98.3%、100%、93.3%、96.7%、98.3%、93.3%，均满足分析方法性能指标要求。

表 5.11-1 空白土壤加标精密度测试数据

样品编号	PE(加标量: 10 个)	PP(加标量: 10 个)	PVC (加标 量: 10 个)	PS(加标量: 10 个)	PET (加标 量: 10 个)	PA (加标 量: 10 个)
测定结果 (个)	1	10	10	8	7	8
	2	10	10	10	10	10
	3	10	10	7	10	9
	4	10	10	11	10	9
	5	10	10	7	10	9
	6	10	10	10	10	8
平均值 (个)	10	10	9	10	9	9
标准偏差 S_i (个)	0	0	1.7	1.2	0.75	0.84
相对标准偏差 RSD_i (%)	0	0	19	13	8.5	10
添加回收率 (%)	100	100	88.3	95.0	88.3	85.0
注：所有空白均未检出						

表 5.11-2 石英砂加标精密度测试数据

样品编号	PE(加标量: 10个)	PP(加标量: 10个)	PVC(加标 量: 10个)	PS(加标量: 10个)	PET(加标 量: 10个)	PA(加标量: 10个)
测定结果 (个)	1	10	10	10	10	9
	2	10	10	9	10	9
	3	9	10	10	7	10
	4	10	10	7	11	10
	5	10	10	10	10	10
	6	10	10	10	10	10
平均值(个)	10	10	9	10	10	9
标准偏差 S_i (个)	0.41	0	1.2	1.4	0.41	0.52
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.2	0	13	14	4.2	5.5
添加回收率(%)	98.3	100	93.3	96.7	98.3	93.3
注: 石英砂和空白土壤均未检出						

5.12 典型实际样品验证

选取海南的未种植区、哈密瓜覆膜地、秋葵覆膜地和新疆玛纳斯棉田覆膜地等典型土壤样品进行验证,从图 5.13-1~图 5.13-4 的结果显示,三个地块的土壤丰度在 366.7 个/kg~3366.7 个/kg 之间,成分主要包括 PE、PP、PP:PE 和 PET、PA 等微塑料;每个粒径范围都有微塑料检出,主要集中在 0.1 mm~2.0 mm 粒径范围内;形状主要以片状、纤维状和薄膜状为主。综上所述,通过选取不同丰度的土壤样品进行验证,不同类型、粒径的微塑料均有广泛检出,且与文献资料中覆膜农田土壤中微塑料污染特征基本一致,表明该方法具有较好的适用性。

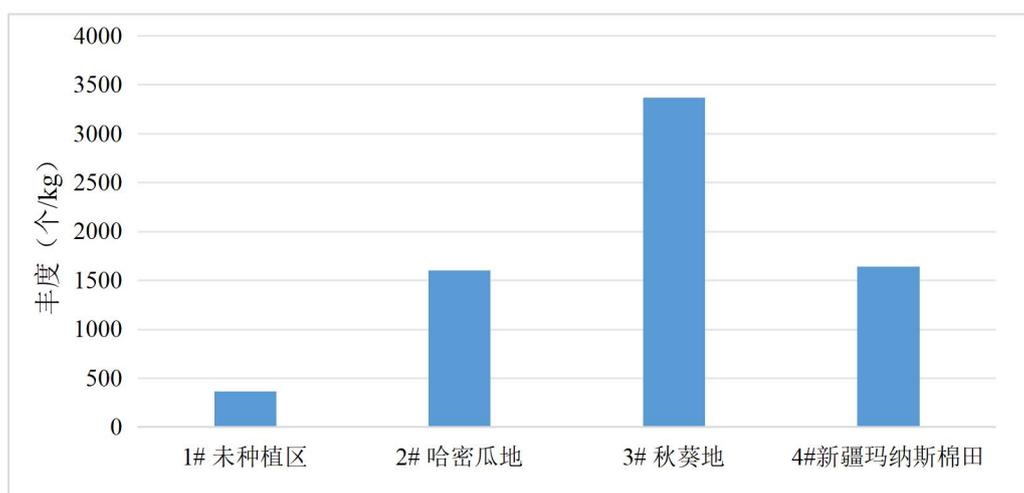


图 5.12-1 实际土壤中微塑料的丰度

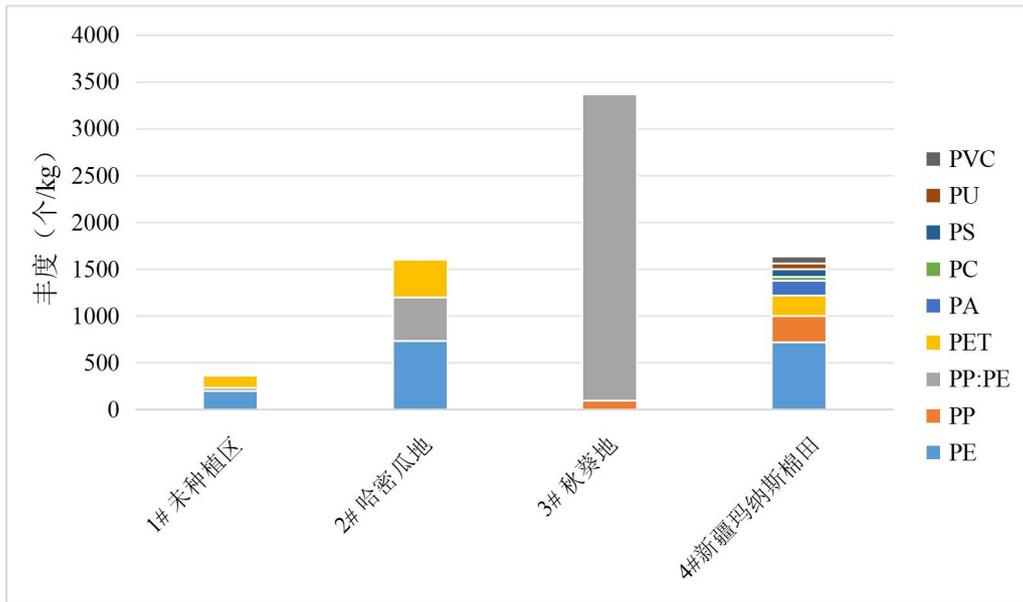


图 5.12-2 实际土壤中微塑料的成分组成

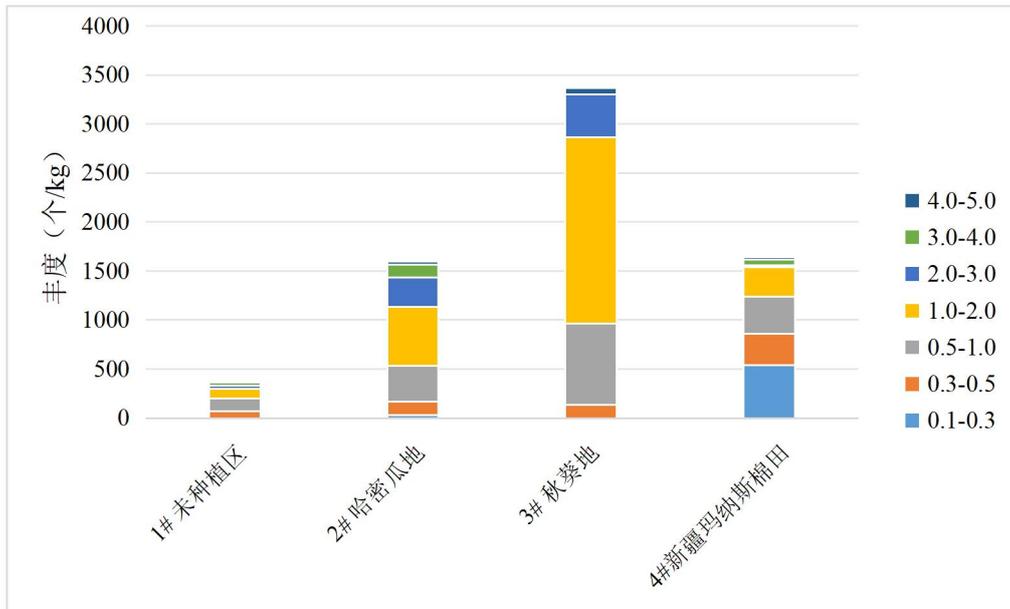


图 5.12-3 实际土壤中微塑料的粒径组成

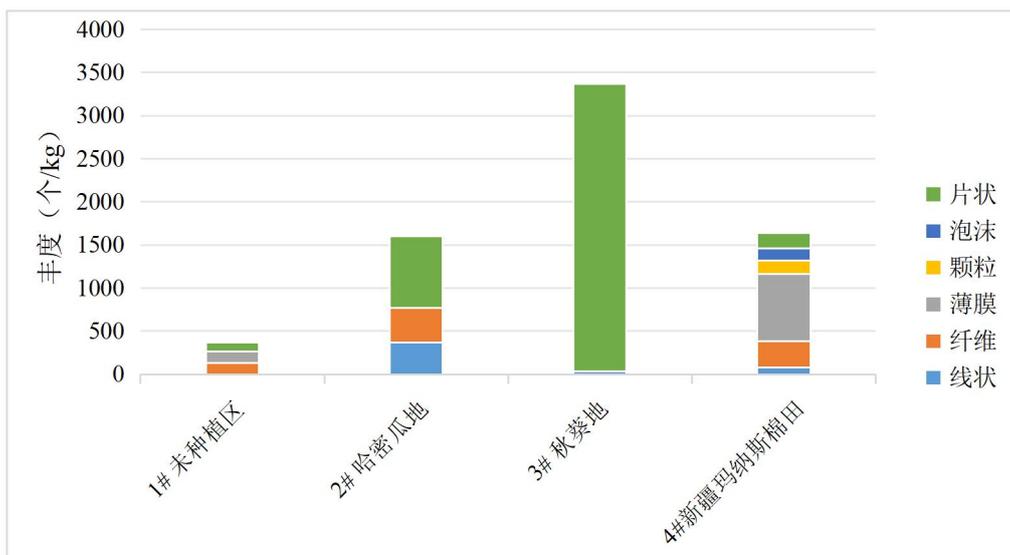


图 5.12-4 实际土壤中微塑料的形状组成

5.13 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制是关乎数据真实性和有效性的重要保证。微塑料是合成聚合物，在环境中无处不在，样品处理和分析过程中均可能存在环境样品污染。通过系统调研国内外标准和文献中质量保证和质量控制相关内容，充分考虑现阶段实用性和可操作性，经专家咨询会专题咨询、研讨，确定本标准的质量保证和质量控制方式主要为空白试验和基质加标，并结合本标准验证数据结果规定相应的质控允许范围。

5.13.1 空白试验

根据国内外标准和文献调研结果，要求每批次开展实验室空白。目前所报道的分析方法中大多未将空白结果进行扣除或参与结果的计算，参考欧盟《欧洲海域海洋垃圾监测指南》中“程序污染应小于由样品本身确定的平均值的 10%”相关要求，本标准要求每批次至少分析 1 个空白试样，不得超过同批次样品检出均值的 10%。

5.13.2 基质加标

根据标准文献调研结果，国际标准中日本《统一化海面漂浮微塑料监测技术指南》和国际标准化组织《环境微塑料分析原则》中提到加标回收率作为质控方法，但未有详细说明。国内团体标准《土壤中微塑料的测试 傅里叶变换显微红外光谱法》(T/CSTM 00885—2024)和地方标准《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)等均提到了基质加标作为主要的质控方法。

因此，为了确保监测数据的准确性，确保实验室掌握标准方法的分析流程，每批次(50个)开展 1 次基质加标试验。根据 6 家实验室的验证结果，基质加标的回收率在 77.5%~98.6% 范围，基质加标的相对标准偏差在 0~30%之间。参考现行 DB21/T 2751—2017 和 DB37/T 4323—2021 等标准规范、方法建立和 6 家实验室验证过程中基质加标回收率的数据范围，

本标准适当放宽，规定回收率在 70%~110%之间，相对标准偏差应在 35%内。在标准文本试剂和材料部分给出了基质加标样品的制备方法。

5.13.3 人员能力、环境条件及试剂耗材的要求

为了保证分析人员能力达到方法要求，避免因分析人员操作不当或对环境、试剂等的控制不当引入微塑料的污染，在人员能力、环境条件、试剂耗材等方面予以规定，保证监测数据质量。相关内容置于方法文本“注意事项”中。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室和验证人员

选择6家有土壤微塑料分析能力的实验室进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-天津市生态环境监测中心、2-广西壮族自治区海洋环境监测中心站、3-浙江省生态环境监测中心、4-北京市农林科学院、5-福建省厦门生态环境监测中心、6-西安交通大学大型仪器设备共享实验中心。在区域分布、单位类型和能力水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验（见表6.1-1），长期从事环境监测工作，实验设备符合方法要求并按规定校准。各实验室均具备本标准测定的仪器设备，仪器设备包含应用较为广泛的各种厂家生产的仪器品牌，实验室配备的仪器设备情况见表6.1-2~表6.1-3。

表 6.1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
天津市生态环境监测中心	赵修青	女	34	工程师	化学工程	9
	齐麟	男	30	工程师	水产动物医学	4
	薛从瑶	女	33	工程师	环境科学	9
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	吴磊石	男	42	高级工程师	环境科学	17
	龙慧琴	女	30	工程师	环境工程	7
浙江省生态环境监测中心	谢益东	男	39	高级工程师	化学	14
	方婷轩	女	33	工程师	化学生物学	8
	常荆柯	女	25	/	环境工程	2
北京市农林科学院	徐笠	男	40	研究员	环境科学	10
	田佳宇	女	27	研究实习员	生物技术	5
福建省厦门生态环境监测中心	田永强	男	47	高级工程师	环境科学	11
	肖伟剑	男	34	工程师	核技术	9
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	孟令杰	男	48	教授	分析化学	19
	刘佳	女	33	中级工程师	物理化学	7
	谭福春	女	39	工程师	分析化学	10

表 6.1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	显微红外光谱仪	布鲁克, LUMOS II	173	良好	
	显微镜	S9I	4420150006	良好	
	干燥箱	THG-9078A	ZT21040892-1378	良好	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	显微红外光谱仪	PE, Spotlight400	L1860090	良好	
	显微镜	S6D	5702090	良好	
	干燥箱	101A-3E	00805	良好	
浙江省生态环境监测中心	显微红外光谱仪	赛默飞, Nicolet iN10 Mx +Nicolet iZ10	ALK2210175	良好	
	显微镜	上海戈翔, SC-III	20221107	良好	
	干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司, WGL-85B	2209350	良好	
北京市农林科学院	显微红外光谱仪	PE, Spotlight 400	86322-86314	良好	
	显微镜	奥林巴斯, SZ61	/	良好	
	干燥箱	/	/	良好	
福建省厦门生态环境监测中心	显微红外光谱仪	赛默飞, Nicolet iN10	ALJ2210238	良好	
	显微镜	SC-III	20221106	良好	
	干燥箱	DHG-9241A	1605803	良好	
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	傅里叶显微红外光谱仪	布鲁克, LUMOS II	EN12776095	良好	
	显微镜	SC-III 视频显微镜	SN 220630015	良好	
	干燥箱	DZF-6020		良好	

表 6.1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
天津市生态环境监测中心	无水碘化钠	天津市光复精细化工研究所, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯	/	
	七水合硫酸亚铁	天津市风船化学试剂科技有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯	/	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	无水碘化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	广东光华科技股份有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司, CMOS	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
浙江省生态环境监测中心	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	/	
	30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
北京市农林科学院	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	/	
	30%过氧化氢	北京市通广精细化工公司委托制造	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 98%, 分析纯	/	
福建省厦门生态环境监测中心	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	西陇化工股份有限公司, 优级纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	/	
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	无水碘化钠	上海源叶生物科技有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	天津化学试剂有限公司, 30%, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 98%, 分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	

6.1.2 方法验证方案

方法验证方案与实验室内性能指标验证方案保持一致。均添加形状、粒径范围一致的PE、PP、PET、PA、PVC、PS等6种成分微塑料。

6.1.2.1 实验室空白

6家验证实验室各提供2个实验室空白检出结果，考察各实验室使用试剂、器皿等微塑料空白污染情况，并据此提出本标准对于实验室空白的相关要求。

6.1.2.2 方法准确度验证

分别称取6份30.0g的空白土壤和石英砂，土壤和石英砂中均未检出目标微塑料，添加数量为60个的微塑料样品，包括10个PE（黑色薄膜状、1000~4000 μm ）、10个PP（蓝色片状、500~3000 μm ）、10个PET（无色片状、500~2000 μm ）、10个PA（红色线状、500~3000 μm ）、10个PVC（白色颗粒状、100~300 μm ）、10个PS（无色颗粒状、300~500 μm ），进行6次测定。分别计算加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差，以及加标回收率。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限，以及加标回收率的均值及偏差。

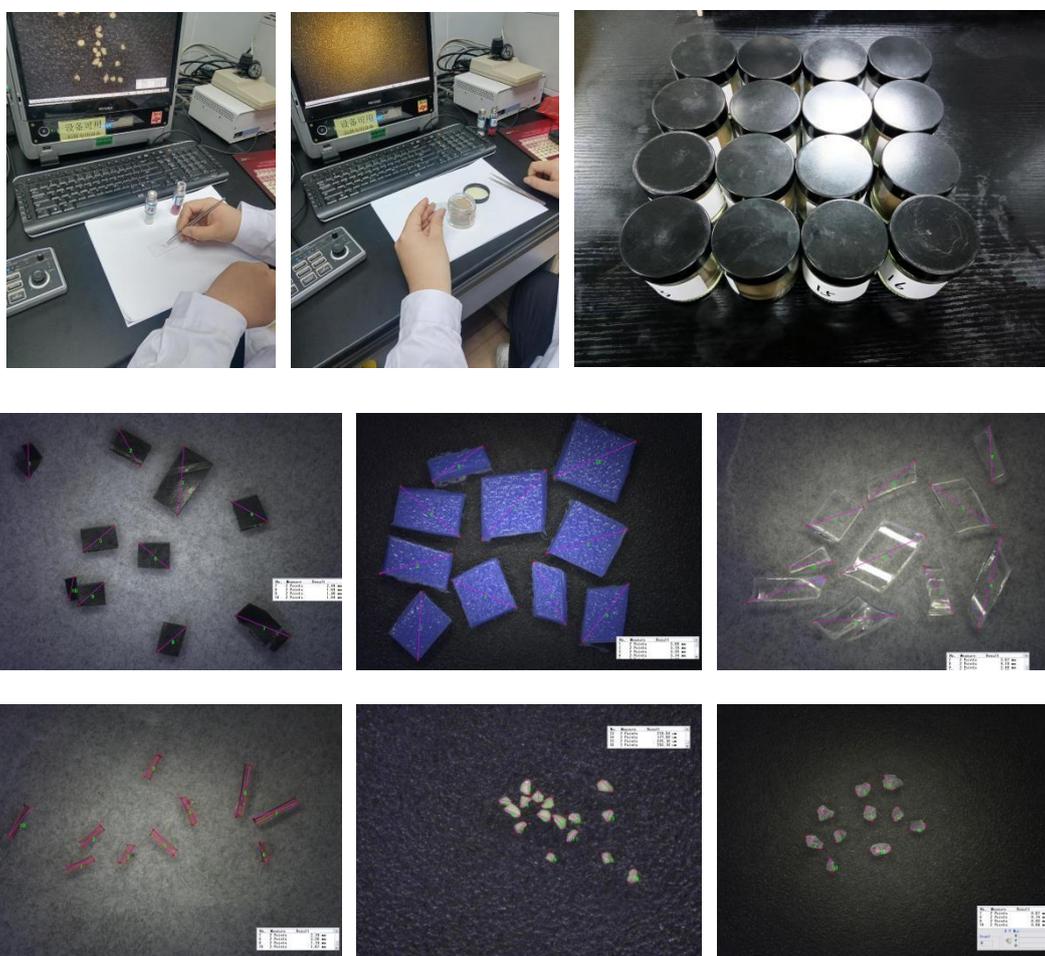


图 6.1-1 验证样品制备过程及部分微塑料样品图片

6.2 方法验证过程及结论

筛选有能力的验证单位，向验证单位提供方法验证方案、方法验证作业指导书、标准草案和验证报告格式，对参加验证的技术人员进行培训，讲解操作要点，保证方法验证工作进行顺利。

6.2.1 方法验证数据的取舍

(1) 异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6—2009 标准进行。编制组在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

6.2.2 方法验证结论

6.2.2.1 实验室空白

6 家实验室测定实验室空白的结果表明，除了 1 家实验室检出 1 个纤维状微塑料外，其他微塑料均未检出，空白实验结果均满足方法预期设定要求。

6.2.2.2 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。精密度验证数据汇总表见表 6.2-1~表 6.2-2。

6 家实验室对空白土壤加标样品和石英砂加标样品的测定结果均满足方法预期设定要求。

6.2.2.3 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%。正确度验证数据汇总表见表 6.2-3~表 6.2-4。

6 家实验室对空白土壤加标样品和石英砂加标样品的测定结果均满足方法预期设定要求。

表 6.2-1 实验室间方法精密度验证数据汇总表（空白土壤加标样品）

实验室编号	PE			PP			PVC			PS			PET			PA		
	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)
1	333.3	0	0	333.3	0	0	288.9	34	12	288.9	58	20	333.3	0	0	327.8	14	4.3
2	305.5	39	13	333.3	0	0	266.7	71	27	311.1	27	8.7	316.7	18	5.7	305.6	25	8.2
3	327.8	14	4.3	333.3	0	0	277.8	62	22	333.3	0	0	327.8	14	4.3	333.3	0	0
4	322.2	17	5.3	322.2	17	5.3	244.5	27	11	311.1	17	5.5	322.2	17	5.3	316.7	18	5.7
5	316.7	28	8.8	322.2	27	8.4	238.9	53	22	238.9	61	26	288.9	40	14	283.3	46	16
6	322.2	17	5.3	322.2	17	5.3	266.7	21	7.9	244.5	69	28	300.0	37	12	305.6	25	8.2
平均值 $\bar{\bar{x}}$ (个/kg)	321.3			327.8			263.9			288.0			314.8			312.1		
S' (个/kg)	10			6.1			19			39			17			18		
RSD' (%)	3.1			1.9			7.2			14			5.4			5.8		
重复性限 r (个/kg)	63.4			41.3			135.4			129.6			70.3			71.3		
再现性限 R (个/kg)	63.8			41.4			135.4			160.2			80.0			82.4		

表 6.2-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表（石英砂加标样品）

实验室编号	PE			PP			PVC			PS			PET			PA		
	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD_i (%)
1	317	41	13	333	0	0	289	34	12	272	39	14	311	27	9	322	17	5.3
2	333	0	0	333	0	0	256	17	6.7	306	33	11	328	14	4.3	300	52	17
3	333	0	0	322	17	5.3	294	53	18	311	27	8.7	328	14	4.3	328	14	4.3
4	328	14	4.3	328	14	4.3	256	34	13	306	25	8.2	322	17	5.3	317	18	5.7
5	333	0	0	322	17	5.3	306	33	11	311	17	5.5	317	28	8.8	328	14	4.3
6	333	0	0	328	14	4.3	233	70	30	244	34	14	306	53	17	306	39	13
平均值 \bar{X} (个/kg)	329.5			327.7			272.3			291.7			318.7			316.8		
S' (个/kg)	6.4			4.9			28			28			9.0			12		
RSD' (%)	1.9			1.5			10			9.6			2.8			3.8		
重复性限 r (个/kg)	49.5			35.6			122.1			84.1			80.9			82.7		
再现性限 R (个/kg)	49.5			35.6			136.5			108.9			80.9			82.7		

表 6.2-3 实验室间加标样品测定正确度验证数据汇总表（空白土壤加标样品）

实验室编号	PE	PP	PVC	PS	PET	PA
	P_i (%)					
1	100	100	86.7	86.7	100	98
2	91.7	100	80.0	93.3	95.0	91.7
3	98.3	100	83.3	100	98.3	100
4	96.7	96.7	73.3	93.3	96.7	95.0
5	95.0	96.7	71.7	71.7	86.7	85.0
6	96.7	96.7	80.0	73.3	90.0	91.7
\bar{P} (%)	96.4	98.3	79.2	86.4	94.4	93.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	2.9	1.8	5.7	12	5.1	5.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	96.4±5.8	98.3±3.6	79.2±11.4	86.4±24.0	94.4±10.2	93.6±10.8

表 6.2-4 实验室间加标样品测定正确度验证数据汇总表（石英砂加标样品）

实验室编号	PE	PP	PVC	PS	PET	PA
	P_i (%)					
1	95.0	100	86.7	81.7	93.3	96.7
2	100	100	76.7	91.7	98.3	90.0
3	100	96.7	88.3	93.3	98.3	98.3
4	98.3	98.3	76.7	91.7	96.7	95.0
5	100	96.7	91.7	93.3	95.0	98.3
6	100	98.3	70.0	73.3	91.7	91.7
\bar{P} (%)	98.9	98.3	81.7	87.5	95.6	95.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	2.0	1.5	8.4	8.2	2.7	3.5
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	98.9±4.0	98.3±3.0	81.7±16.8	87.5±16.4	95.6±5.4	95.0±7.0

7 参考文献

- [1] ANDRADY A L, RAJAPAKSE N. Additives and chemicals in plastics. The handbook of environmental chemistry [M]. Berlin: Springer, 2016.
- [2] KUTZ M. Applied plastics engineering handbook: Processing and materials [M]. Toronto: Elsevier, 2011.
- [3] WYPYCH G. Handbook of polymers [M]. Toronto: Elsevier, 2022.
- [4] FROND H L, SEBILLE E, PARNIS J M, et al. Estimating the mass of chemicals associated with ocean plastic pollution to inform mitigation efforts [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2019, 15 (4):596-606.
- [5] ASHTON K, HOLMES L, TURNER A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60 (11):2050-2055.
- [6] HOLMES L A, TURNER A, THOMPSON R C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 160 (1):42-48.
- [7] LEE H, SHIM W J, KWON J H. Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470:1545-1552.
- [8] MATO Y, ISOBE T, TAKADA H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (2):318-324.
- [9] ROCHMAN C M, HENTSCHEL B T, TEH S J. Long-term sorption of metals is similar among plastic types: Implications for plastic debris in aquatic environments [J]. *Plos One*, 2014, 9 (1):e85433.
- [10] ENGLER R E. The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (22):12302-12315.
- [11] RIOS L M, MOORE C, JONES P R. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54 (8):1230-1237.
- [12] ROCHMAN C M, MANZANO C, HENTSCHEL B T, et al. Polystyrene plastic: A source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (24):13976-13984.
- [13] GABRYS J, HAWKINS G, MICHAEL M. Accumulation: The material politics of plastic [M]. New York: Routledge, 2013.
- [14] TEUTEN E L, SAQUING J M, KNAPPE D R, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364:2027-2045.
- [15] OGATA Y, TAKADA H, MIZUKAWA K, et al. International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58 (10): 1437-1446.

- [16] WANG F, WANG F, ZENG E Y. Microplastic contamination in aquatic environments: An emerging matter of environmental urgency [M]. Toronto: Elsevier, 2018.
- [17] WANG F, WONG C S, CHEN D, et al. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review [J]. *Water Research*, 2018, 139:208-219.
- [18] HARSHVARDHAN K, JHA B. Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(2):100-106.
- [19] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, 2017, 3(7):e1700782.
- [20] BORRELLE S B, RINGMA J, LAW K L, et al. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution [J]. *Science*, 2020, 369:1515-1518.
- [21] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8):1596-1605.
- [22] ANDRADY A L, HAMID H S, TORIKAI. Effects of climate change and UV-B on materials [J]. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2003, 2:68-72.
- [23] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304:838.
- [24] ARTHUR C, BAKER J, BAMFORD H, et al. Summary of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris [C]. National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum, 2009.
- [25] KERSHAW P J, ROCHMAN C M. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment [M]. France: Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection GESAMP, 2016.
- [26] CARPENTER E J, ANDERSON S J, HARVEY G R, et al. Polystyrene spherules in coastal waters [J]. *Science*, 1972, 178:749-750.
- [27] IVLEV N P, WIESHE A C, NIESSNE R. Microplastic in aquatic ecosystems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 56:1720-1739.
- [28] ZHANG Z, ZHAO S, CHEN L, et al. A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 306:119374.
- [29] WALDSCHLÄGER K, LECHTHALER S, STAUCH G, et al. The way of microplastic through the environment-Application of the source-pathway-receptor model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713:136584.
- [30] ROCHMAN C M. Microplastics research-from sink to source [J]. *Science*, 2018, 360:28-29.
- [31] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12):848-857.

- [32] QU X, LEI S, LI H, et al. Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 621:679-686.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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(1):266-271.
- [36] DUSAUCY J, GATEUILLE D, PERRETTE Y, et al. Microplastic pollution of worldwide lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284:117075.
- [37] ZHANG 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] NIZZETTO L, FUTTER M, LANGAAS S. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20):10777-10779.
- [41] YANG L, ZHANG Y, KANG S, et al. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780:146546.
- [42] ZHOU Y, WANG J, ZOU 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.
- [43] 刘雅倩, 马菁, 牟键坤, 等. 土壤环境中微塑料污染研究进展及展望[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(4):45-53.
- [44] 桑文静, 王晓霞, 王夏妹, 等. 土壤中微塑料的来源、赋存特征及迁移行为[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(11):1361-1367.
- [45] 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]. *Environment Pollution*, 2020, 261:114198.
- [46] 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.

- [47] DAHL M, BERGMAN S, BJORK M, et al. A temporal record of microplastic pollution in Mediterranean seagrass soils [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273:116451.
- [48] 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]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739:140377.
- [49] SCHEURER M, BIGALKE M. Microplastics in Swiss floodplain soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6):3591-3598.
- [50] 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.
- [51] 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, 755:142653.
- [52] FULLER S, GAUTAM A. A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11):5774-5780.
- [53] 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.
- [54] 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 Sediments*, 2021, 21(8):1-12.
- [55] HARMS I K, DIEKOTTER 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.
- [56] HUANG Y, LIU Q, JIA W, et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:114096.
- [57] HU C, LU B, GUO W, et al. Distribution of microplastics in mulched soil in Xinjiang, China [J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2021, 14:196-204.
- [58] 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.
- [59] LI W, 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.
- [60] FENG S, LU H, LIU Y. 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*, 2021, 279:116939.
- [61] CHAI B, WEI Q, SHE Y, et al. Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China [J]. *Waste Management*, 2020, 118:291-301.

- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] CHEN Y, LENG Y, LIU X, et al. Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 257:113449.
- [65] LIU M, LU S, SONG Y, et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242:855-862.
- [66] 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.
- [67] CHEN Y, WU Y, 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.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] YU L, ZHANG J, 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.
- [77] DING L, ZHANG S, WANG X, 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.

- [78] WANG K, CHEN W, TIAN J, 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347:768-771.
- [83] HE D, ZHANG X, HU J. Methods for separating microplastics from complex solid matrices: Comparative analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409:124640.
- [84] LI J, SONG Y, CAI Y. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257:113570.
- [85] 国家海洋环境监测中心. 海环监(2022)13号 海洋微塑料监测技术规范(试行)[S]. 2022.
- [86] 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(2):227-233.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 卢琦园, 马艳, 陈思帆, 等. 环境中微塑料检测方法的研究进展[J]. *环境化学*, 2024, 43(7):2166-2180.
- [90] 荣飒爽, 程昕煜, 陈卓妮, 等. 土壤中微塑料检测技术及生态效应研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(9):1217-1229.
- [91] CRICHTON E M, NOËL M, GIES E A, et al. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(9):1419-1428.
- [92] LARES M, NCIBI M C, SILLANPÄÄ M, et al. Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(12):12109-12122.
- [93] RADFORD F, ZAPATA-RESTREPO L M, HORTON A A, et al. Developing a systematic method for extraction of microplastics in soils [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(14):1695-1704.
- [94] LIU M, SONG Y, LU S, et al. A method for extracting soil microplastics through circulation of sodium bromide solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691:341-347.

- [95] 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(3):47-53.
- [96] ZHOU Y, LIU X, 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.
- [97] DU C, LIANG H, LI Z, et al. Pollution characteristics of microplastics in soils in southeastern suburbs of Baoding city, China [J]. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 2020, 17(3):845-853.
- [98] 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.
- [99] DUBDUB I., AL-YAARI M., Pyrolysis of mixed plastic waste: I. Kinetic study, *Materials*, 2020, 13, 4912.
- [100] KUMAR & SINGH, Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products, *Journal of Petroleum Engineering*, 2013, 1-7
- [101] ESMIZADEH, TZOGANAKIS, MEKONNEN, Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics, *Polymers* 2020, 12, 1627
- [102] AL-YAARI M., DUBDUB I., Pyrolytic behavior of polyvinyl chloride: Kinetics, mechanisms, thermodynamics, and artificial neural network application, *Polymers*, 2021, 13, 4359.
- [103] ŞENOCAK A., ALKAN C., KARADAĞ A., Thermal decomposition and a kinetic study of poly(para-substitutedstyrene)s, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 7, 246-253.
- [104] ALHULAYBI Z., DUBDUB I., Comprehensive kinetic study of pet pyrolysis using tga, *Polymers*, 2023, 15, 3010.
- [105] YUHUA ZHONG, LUCHONG ZHANG, ANDREAS FISCHER, LIANG WANG, DIETMAR, DRUMMER & WEI WU, The effect of hBN on the flame retardancy and thermal stability of P-N flame retardant PA6, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2018, 55:1, 17-23 DOI:10.1080/10601325.2017.1387484
- [106] WOODALL L C, SANCHEZ-VIDAL A, CANALS M, et al. The deep sea is a major sink for microplastic debris [J]. *Royal Society Open Science*, 2014, 1(4):140317.
- [107] 辽宁省质量技术监督局. DB21/T 2751-2017 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法[S]. 2017.
- [108] 山东省市场监督管理局. DB37/T 4323-2021 海水增养殖区环境微塑料监测技术规范[S]. 2021.
- [109] 中华全国供销合作总社. GH/T1378-2022 农田地膜源微塑料残留量的测定[S]. 2022.

- [110] 中关村材料试验技术联盟. T/CSTM 00885—2024 土壤中微塑料的测试傅里叶变换显微红外光谱法[S]. 2024.
- [111] 中国水利企业协会. T/CWEC-018-2020 地表水中微塑料的测定（征求意见稿）[S]. 2020.
- [112] 中关村材料试验技术联盟. T/CSTM00563-2022 景观水中微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法[S]. 2022.
- [113] 杜涛, 罗思, 田浩, 等. 农田地膜微塑料残留量的测定方法研究[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(9):28-31.

附件一

方法验证报告

方法名称：土壤 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、浙江省生态环境监测中心、北京市农林科学院、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

项目负责人及职称：姜晓旭 正高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙

电话：010-89656830

报告编写人及职称：姜晓旭 正高级工程师

何书海 正高级工程师

报告日期：2024 年 11 月 5 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择6家有能力的实验室对《土壤 微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-天津市生态环境监测中心、2-广西壮族自治区海洋环境监测中心站、3-浙江省生态环境监测中心、4-北京市农林科学院、5-福建省厦门生态环境监测中心、6-西安交通大学大型仪器设备共享实验中心。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
天津市生态环境监测中心	赵修青	女	34	工程师	化学工程	9
	齐麟	男	30	工程师	水产动物医学	4
	薛从瑶	女	33	工程师	环境科学	9
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	吴磊石	男	42	高级工程师	环境科学	17
	龙慧琴	女	30	工程师	环境工程	7
浙江省生态环境监测中心	谢益东	男	39	高级工程师	化学	14
	方婷轩	女	33	工程师	化学生物学	8
	常荆柯	女	25	/	环境工程	2
北京市农林科学院	徐笠	男	40	副研究员	环境科学	10
	田佳宇	女	27	研究实习员	生物技术	5
福建省厦门生态环境监测中心	田永强	男	47	高级工程师	环境科学	11
	肖伟剑	男	34	工程师	核技术	9
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	孟令杰	男	48	教授	分析化学	19
	刘佳	女	33	中级工程师	物理化学	7
	谭福春	女	39	工程师	分析化学	10

附表 1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	显微红外光谱仪	布鲁克, LUMOS II	173	良好	
	显微镜	S9I	4420150006	良好	
	干燥箱	THG-9078A	ZT21040892-1378	良好	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	显微红外光谱仪	PE, Spotlight400	L1860090	良好	
	显微镜	S6D	5702090	良好	
	干燥箱	101A-3E	00805	良好	
浙江省生态环境监测中心	显微红外光谱仪	赛默飞, Nicolet iN10 Mx +Nicolet iZ10	ALK2210175	良好	
	显微镜	上海戈翔, SC-III	20221107	良好	
	干燥箱	天津市泰斯特仪器有限公司, WGL-85B	2209350	良好	
北京市农林科学院	显微红外光谱仪	PE, Spotlight 400	86322-86314	良好	
	显微镜	奥林巴斯, SZ61	/	良好	
	干燥箱	/	/	良好	
福建省厦门生态环境监测中心	显微红外光谱仪	赛默飞, Nicolet iN10	ALJ2210238	良好	
	显微镜	SC-III	20221106	良好	
	干燥箱	DHG-9241A	1605803	良好	
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	显微红外光谱仪	布鲁克, LUMOS II	EN12776095	良好	
	显微镜	SC-III 视频显微镜	SN 220630015	良好	
	干燥箱	DZF-6020	/	良好	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家及规格	纯化处理方法	备注
天津市生态环境监测中心	无水碘化钠	天津市光复精细化工研究所, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯	/	
	七水合硫酸亚铁	天津市风船化学试剂科技有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯	/	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	无水碘化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	广东光华科技股份有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司, CMOS	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
浙江省生态环境监测中心	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
北京市农林科学院	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	北京市通广精细化工公司委托制造	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 98%, 分析纯	/	
福建省厦门生态环境监测中心	无水碘化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	西陇化工股份有限公司, 优级纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	/	
西安交通大学大型仪器设备共享实验中心	无水碘化钠	上海源叶生物科技有限公司, 分析纯	/	
	30%过氧化氢	天津化学试剂有限公司, 30%, 分析纯	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 98%, 分析纯	/	
	七水合硫酸亚铁	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	

1.2 实验室空白测试数据

本标准对实验室空白检出情况作出要求，6家验证实验室空白其结果见表1-4。

附表1-4 实验室空白数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日-6月24日

实验室编号	最大尺寸 (mm)	形态						颜色	数量	成分
		线	纤维	颗粒	片	泡沫	薄膜			
测定结果	1	/						/	/	/
	2	0.8		√				蓝	1	CE
	3	/						/	/	/
	4	/						/	/	/
	5	/						/	/	/
	6	/						/	/	/

1.3 方法精密度测试数据

称取6份30.0g的空白土壤和石英砂，土壤和石英砂中均未检出目标微塑料，添加数量为60个的微塑料样品，包括10个PE（黑色薄膜状、1000-4000 μm ）、10个PP（蓝色片状、500~3000 μm ）、10个PET（无色片状、500~2000 μm ）、10个PA（红色线状、500-3000 μm ）、10个PVC（白色颗粒状、100~300 μm ）、10个PS（无色颗粒状、300~500 μm ），进行6次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。6家实验室空白土壤加标样品和石英砂加标样品测试原始数据分别见附表1-5-1~附表1-5-6和附表1-6-1~附表1-6-6。

表1-5-1 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日-6月24日

样品编号	PE(加标量: 10个)	PP(加标量: 10个)	PVC(加标 量: 10个)	PS(加标量: 10个)	PET(加标 量: 10个)	PA(加标 量: 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	233.3	200.0	333.3	333.3
	2	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	300.0
	3	333.3	333.3	300.0	300.0	333.3	333.3
	4	333.3	333.3	300.0	333.3	333.3	333.3
	5	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	333.3
	6	333.3	333.3	300.0	233.3	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_1 (个/kg)	333.3	333.3	288.9	288.9	333.3	327.8	
标准偏差 S_1 (个/kg)	0	0	34	58	0	14	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	0	0	12	20	0	4.3	

表 1-5-2 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：2024年5月17日-6月4日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	/	300.0	333.3	300
	2	300.0	333.3	266.7	333.3	300.0	300
	3	333.3	333.3	166.7	266.7	333.3	266.7
	4	233.3	333.3	333.3	333.3	300.0	300
	5	300.0	333.3	333.3	300.0	300.0	333.3
	6	333.3	333.3	233.3	333.3	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_2 (个/kg)	305.5	333.3	266.7	311.1	316.7	305.6	
标准偏差 S_2 (个/kg)	39	0	71	27	18	25	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	13	0	27	8.7	5.7	8.2	

表 1-5-3 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	300.0	333.3	300.0	333.3	333.3	333.3
	2	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	333.3
	3	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	333.3
	4	333.3	333.3	166.7	333.3	333.3	333.3
	5	333.3	333.3	333.3	333.3	300.0	333.3
	6	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_3 (个/kg)	327.8	333.3	277.8	333.3	327.8	333.3	
标准偏差 S_3 (个/kg)	14	0	62	0	14	0	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	4.3	0	22	0.0	4.3	0	

表 1-5-4 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：北京市农林科学研究院

测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号		PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标 量：10个)
测定结果 (个/kg)	1	300.0	333.3	266.7	300.0	300.0	300.0
	2	333.3	333.3	266.7	300.0	333.3	300.0
	3	300.0	333.3	200.0	300.0	333.3	333.3
	4	333.3	300.0	266.7	333.3	333.3	333.3
	5	333.3	300.0	233.3	333.3	300.0	300.0
	6	333.3	333.3	233.3	300.0	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_4 (个/kg)		322.2	322.2	244.5	311.1	322.2	316.7
标准偏差 S_4 (个/kg)		17	17	27	17	17	18
相对标准偏差 RSD_4 (%)		5.3	5.3	11	5.5	5.3	5.7

表 1-5-5 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：福建省厦门生态环境监测中心

测试日期：2024年7月1日-7月14日

样品编号		PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标 量：10个)
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	233.3	233.3	266.7	200.0
	2	333.3	333.3	166.7	133.3	300.0	300.0
	3	300.0	333.3	233.3	300.0	233.3	266.7
	4	333.3	266.7	300.0	233.3	333.3	333.3
	5	333.3	333.3	300.0	300.0	266.7	300.0
	6	266.7	333.3	200.0	233.3	333.3	300.0
平均值 \bar{x}_5 (个/kg)		316.7	322.2	238.9	238.9	288.9	283.3
标准偏差 S_5 (个/kg)		333.3	333.3	233.3	233.3	266.7	200.0
相对标准偏差 RSD_5 (%)		333.3	333.3	166.7	133.3	300.0	300.0

表 1-5-6 空白土壤加标样品精密度测试数据

验证单位：西安交通大学大型仪器设备共享实验中心

测试日期：2024年6月5日-6月25日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标量： 10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标量： 10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	266.7	333.3	300.0	266.7
	2	333.3	333.3	233.3	166.7	233.3	300.0
	3	300.0	300.0	266.7	166.7	333.3	300.0
	4	300.0	333.3	266.7	300.0	333.3	300.0
	5	333.3	333.3	300.0	266.7	300.0	333.3
	6	333.3	300.0	266.7	233.3	300.0	333.3
平均值 \bar{x}_6 (个/kg)	322.2	322.2	266.7	244.5	300.0	305.6	
标准偏差 S_6 (个/kg)	17	17	21	69	37	25	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	5.3	5.3	7.9	28	12	8.2	

表 1-6-1 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日-6月24日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标量： 10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标量： 10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	233.3	333.3	266.7	300.0	266.7	333.3
	2	333.3	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3
	3	333.3	333.3	266.7	300.0	333.3	300.0
	4	333.3	333.3	266.7	266.7	300.0	333.3
	5	333.3	333.3	333.3	300.0	300.0	333.3
	6	333.3	333.3	266.7	200.0	333.3	300.0
平均值 \bar{x}_1 (个/kg)	316.6	333.3	288.9	272.2	311.1	322.2	
标准偏差 S_1 (个/kg)	41	0	34	39	27	17	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	13	0	12	14	9	5.3	

表 1-6-2 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：2024年5月17日-6月4日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	266.7	266.7	333.3	200.0
	2	333.3	333.3	233.3	333.3	333.3	300.0
	3	333.3	333.3	233.3	300.0	300.0	333.3
	4	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	300.0
	5	333.3	333.3	266.7	266.7	333.3	333.3
	6	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_2 (个/kg)	333.3	333.3	255.6	305.6	327.8	300.0	
标准偏差 S_2 (个/kg)	0	0	17	33	14	52	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	0	0	6.7	11	4.3	17	

表 1-6-3 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3	333.3
	2	333.3	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0
	3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3
	4	333.3	333.3	333.3	300.0	333.3	333.3
	5	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3
	6	333.3	300.0	200.0	266.7	333.3	333.3
平均值 \bar{x}_3 (个/kg)	333.3	322.2	294.4	311.1	327.8	327.8	
标准偏差 S_3 (个/kg)	0	17	53	27	14	14	
相对标准偏差 RSD_3 (%)	0	5.3	18	8.7	4.3	4.3	

测试日期：2024年5月15日-5月28日

表 1-6-4 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：北京市农林科学研究院

测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3
	2	333.3	333.3	233.3	300.0	333.3
	3	300.0	333.3	200.0	300.0	333.3
	4	333.3	333.3	266.7	333.3	333.3
	5	333.3	300.0	266.7	300.0	300.0
	6	333.3	333.3	300.0	266.7	300.0
平均值 \bar{x}_4 (个/kg)	327.8	327.8	255.6	305.6	322.2	316.7
标准偏差 S_4 (个/kg)	14	14	34	25	17	18
相对标准偏差 RSD_4 (%)	4.3	4.3	13	8.2	5.3	5.7

表 1-6-5 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：福建省厦门生态环境监测中心

测试日期：2024年7月1日-7月14日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)
测定结果 (个/kg)	1	333.3	333.3	300.0	300.0	333.3
	2	333.3	333.3	266.7	300.0	333.3
	3	333.3	300.0	333.3	300.0	333.3
	4	333.3	333.3	266.7	300.0	266.7
	5	333.3	300.0	333.3	333.3	333.3
	6	333.3	333.3	333.3	333.3	300.0
平均值 \bar{x}_5 (个/kg)	333.3	322.2	305.6	311.1	316.7	327.8
标准偏差 S_5 (个/kg)	0	17	33	17	28	14
相对标准偏差 RSD_5 (%)	0	5.3	11	5.5	8.8	4.3

表 1-6-6 石英砂加标样品精密度测试数据

验证单位：西安交通大学大型仪器设备共享实验中心

测试日期：2024年6月5日-6月25日

样品编号	PE(加标量： 10个)	PP(加标量： 10个)	PVC(加标 量：10个)	PS(加标量： 10个)	PET(加标 量：10个)	PA(加标量： 10个)	
测定结果 (个/kg)	1	333.3	300.0	166.7	300.0	333.3	300.0
	2	333.3	333.3	233.3	200.0	300.0	333.3
	3	333.3	333.3	200.0	233.3	200.0	233.3
	4	333.3	333.3	166.7	233.3	333.3	333.3
	5	333.3	333.3	333.3	233.3	333.3	333.3
	6	333.3	333.3	300.0	266.7	333.3	300.0
平均值 \bar{x}_6 (个/kg)	333.3	327.8	233.3	244.4	305.5	305.5	
标准偏差 S_6 (个/kg)	0	14	70	34	53	39	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	0	4.3	30	14	17	13	

1.4 方法正确度测试数据

称取 6 份 30.0g 的空白土壤/石英砂，土壤/石英砂中均未检出目标微塑料，添加数量为 60 个的微塑料样品，包括 10 个 PE（黑色薄膜状、1000-4000 μm ）、10 个 PP（蓝色片状、500~3000 μm ）、10 个 PET（无色片状、500~2000 μm ）、10 个 PA（红色线状、500-3000 μm ）、10 个 PVC（白色颗粒状、100~300 μm ）、10 个 PS（无色颗粒状、300~500 μm ，进行 6 次测定，计算加标回收率。6 家实验室空白土壤加标样品和石英砂加标样品测试原始数据分别见附表 1-7-1~附表 1-7-6 和附表 1-8-1~附表 1-8-6。

表 1-7-1 空白土壤加标正确度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
 测试日期：2024年5月15日-6月24日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	200.0	ND	333.3	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	300.0								
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3
平均值 \bar{x}_1 (个/kg)		/	333.3	/	333.3	/	288.9	/	288.9	/	333.3	/	327.8
加标量 μ_1 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_1 (%)		100		100		86.7		86.7		100		98.3	
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-2 空白土壤加标样品正确度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 17 日-6 月 4 日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	/	/	ND	300.0	ND	333.3	ND	300
	2	ND	300.0	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	300.0	ND	300
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	166.7	ND	266.7	ND	333.3	ND	266.7
	4	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300
	5	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
平均值 \bar{x}_2 (个/kg)		/	305.5	/	333.3	/	266.7	/	311.1	/	316.7	/	305.6
加标量 μ_2 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_2 (%)		91.7		100		80.0		93.3		95.0		91.7	
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-3 空白土壤加标样品正确度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心
 测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	166.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3
	6	ND	333.3										
平均值 \bar{x}_3 (个/kg)		/	327.8	/	333.3	/	277.8	/	333.3	/	327.8	/	333.3
加标量 μ_3 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_3 (%)		98.3		100		83.3		100		98.3		100	
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-4 空白土壤加标样品正确度测试数据

验证单位：北京市农林科学研究院
 测试日期：2024 年 5 月 15 日-5 月 28 日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	300.0	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	300.0	ND	300.0
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0
	3	ND	300.0	ND	333.3	ND	200.0	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	300.0	ND	233.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
平均值 \bar{x}_4 (个/kg)		/	322.2	/	322.2	/	244.5	/	311.1	/	322.2	/	316.7
加标量 μ_4 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_4 (%)		96.7		96.7		73.3		93.3		96.7		95.0	
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-5 空白土壤加标样品正确度测试数据

验证单位：福建省厦门生态环境监测中心

测试日期：2024 年 7 月 1 日-7 月 14 日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	233.3	ND	266.7	ND	200.0
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	166.7	ND	133.3	ND	300.0	ND	300.0
	3	ND	300.0	ND	333.3	ND	233.3	ND	300.0	ND	233.3	ND	266.7
	4	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	266.7	ND	300.0
	6	ND	266.7	ND	333.3	ND	200.0	ND	233.3	ND	333.3	ND	300.0
平均值 \bar{x}_5 (个/kg)		/	316.7	/	322.2	/	238.9	/	238.9	/	288.9	/	283.3
加标量 μ_5 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_5 (%)		95.0		96.7		71.7		71.7		86.7		85.0	
注：ND 表示未检出。													

表 1-7-6 空白土壤加标样品正确度测试数据

验证单位：西安交通大学大型仪器设备共享实验中心

测试日期：2024年6月5日-6月25日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	166.7	ND	233.3	ND	300.0
	3	ND	300.0	ND	300.0	ND	266.7	ND	166.7	ND	333.3	ND	300.0
	4	ND	300.0	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	233.3	ND	300.0	ND	333.3
平均值 \bar{x}_6 (个/kg)		/	322.2	/	322.2	/	266.7	/	244.5	/	300.0	/	305.6
加标量 μ_6 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_6 (%)		96.7		96.7		80.0		73.3		90.0		91.7	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-1 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024年5月15日-6月24日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	233.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	266.7	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	200.0	ND	333.3	ND	300.0
平均值 \bar{x}_1 (个/kg)		/	316.6	/	333.3	/	288.9	/	272.2	/	311.1	/	322.2
加标量 μ (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_1 (%)		95.0		100		86.7		81.7		93.3		96.7	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-2 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心

测试日期：2024 年 5 月 17 日-6 月 4 日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	266.7	ND	333.3	ND	200.0
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
平均值 \bar{x}_2 (个/kg)		/	333.3	/	333.3	/	255.6	/	305.6	/	327.8	/	300.0
加标量 μ_2 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_2 (%)		100		100		76.7		91.7		98.3		90.0	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-3 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心
 测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	300.0								
	3	ND	333.3										
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3										
	6	ND	333.3	ND	300.0	ND	200.0	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3
平均值 \bar{x}_3 (个/kg)		/	333.3	/	322.2	/	294.4	/	311.1	/	327.8	/	327.8
加标量 μ_3 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_3 (%)		100		96.7		88.3		93.3		98.3		98.3	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-4 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：北京市农林科学研究院
 测试日期：2024年5月15日-5月28日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0
	3	ND	300.0	ND	333.3	ND	200.0	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	300.0	ND	300.0	ND	300.0
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	300.0	ND	300.0
平均值 \bar{x}_4 (个/kg)		/	327.8	/	327.8	/	255.6	/	305.6	/	322.2	/	316.7
加标量 μ_4 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_4 (%)		98.3		98.3		76.7		91.7		96.7		95.0	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-5 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：福建省厦门生态环境监测中心

测试日期：2024 年 7 月 1 日-7 月 14 日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	3	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	266.7	ND	300.0	ND	266.7	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	333.3
平均值 \bar{x}_5 (个/kg)		/	333.3	/	322.2	/	305.6	/	311.1	/	316.7	/	327.8
加标量 μ_5 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_5 (%)		100		96.7		91.7		93.3		95.0		98.3	
注：ND 表示未检出。													

表 1-8-6 石英砂加标样品正确度测试数据

验证单位：西安交通大学大型仪器设备共享实验中心

测试日期：2024年6月5日-6月25日

样品编号		目标物											
		PE		PP		PVC		PS		PET		PA	
		样品本底	加标后测定量										
测定结果 (个/kg)	1	ND	333.3	ND	300.0	ND	166.7	ND	300.0	ND	333.3	ND	300.0
	2	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	200.0	ND	300.0	ND	333.3
	3	ND	333.3	ND	333.3	ND	200.0	ND	233.3	ND	200.0	ND	233.3
	4	ND	333.3	ND	333.3	ND	166.7	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3
	5	ND	333.3	ND	333.3	ND	333.3	ND	233.3	ND	333.3	ND	333.3
	6	ND	333.3	ND	333.3	ND	300.0	ND	266.7	ND	333.3	ND	300.0
平均值 \bar{x}_6 (个/kg)		/	333.3	/	327.8	/	233.3	/	244.4	/	305.5	/	305.5
加标量 μ_6 (个)		10		10		10		10		10		10	
加标回收率 P_6 (%)		100		98.3		70.0		73.3		91.7		91.7	
注：ND 表示未检出。													

1.5 其它需要说明的问题

1.5.1 测试中的异常或意外情况

无

1.5.2 对方法适用性、前处理、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

无

1.5.3 其他方面的建议

无

2 方法验证数据汇总

2.1 实验室空白数据汇总

根据 6 家实验室结果，除了检出纤维状微塑料外，其他微塑料均未有检出。均能满足该方法《土壤 微塑料的测定 傅里叶变换显微红外光谱法》的测定需要。

2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，空白土壤加标样品测定数据见表 2-1，石英砂加标样品测定数据见表 2-2。

精密度验证结论：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。

表 2-1 实验室间方法精密度验证数据汇总表（空白土壤加标样品）

实验室编号	PE			PP			PVC			PS			PET			PA		
	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)
1	333.3	0	0	333.3	0	0	288.9	34	12	288.9	58	20	333.3	0	0	327.8	14	4.3
2	305.5	39	13	333.3	0	0	266.7	71	27	311.1	27	8.7	316.7	18	5.7	305.6	25	8.2
3	327.8	14	4.3	333.3	0	0	277.8	62	22	333.3	0	0	327.8	14	4.3	333.3	0	0
4	322.2	17	5.3	322.2	17	5.3	244.5	27	11	311.1	17	5.5	322.2	17	5.3	316.7	18	5.7
5	316.7	28	8.8	322.2	27	8.4	238.9	53	22	238.9	61	26	288.9	40	14	283.3	46	16
6	322.2	17	5.3	322.2	17	5.3	266.7	21	7.9	244.5	69	28	300.0	37	12	305.6	25	8.2
平均值 \bar{X} (个/kg)	321.3			327.8			263.9			288.0			314.8			312.1		
S' (个/kg)	10			6.1			19			39			17			18		
RSD' (%)	3.1			1.9			7.2			14			5.4			5.8		
重复性限 r (个/kg)	63.4			41.3			135.4			129.6			70.3			71.3		
再现性限 R (个/kg)	63.8			41.4			135.4			160.2			80.0			82.4		

表 2-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表（石英砂加标样品）

实验室编号	PE			PP			PVC			PS			PET			PA		
	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (个/kg)	S_i (个/kg)	RSD _i (%)
1	317	41	13	333	0	0	289	34	12	272	39	14	311	27	9	322	17	5.3
2	333	0	0	333	0	0	256	17	6.7	306	33	11	328	14	4.3	300	52	17
3	333	0	0	322	17	5.3	294	53	18	311	27	8.7	328	14	4.3	328	14	4.3
4	328	14	4.3	328	14	4.3	256	34	13	306	25	8.2	322	17	5.3	317	18	5.7
5	333	0	0	322	17	5.3	306	33	11	311	17	5.5	317	28	8.8	328	14	4.3
6	333	0	0	328	14	4.3	233	70	30	244	34	14	306	53	17	306	39	13
平均值 $\bar{\bar{X}}$ (个/kg)	329.5			327.7			272.3			291.7			318.7			316.8		
S' (个/kg)	6.4			4.9			28			28			9.0			12		
RSD' (%)	1.9			1.5			10			9.6			2.8			3.8		
重复性限 r (个/kg)	49.5			35.6			122.1			84.1			80.9			82.7		
再现性限 R (个/kg)	49.5			35.6			136.5			108.9			80.9			82.7		

2.3 方法正确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果如表 2-3 和表 2-4。

正确度验证结论：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%。

表 2-3 实验室间加标样品测定正确度验证数据汇总表（空白土壤加标样品）

实验室编号	PE	PP	PVC	PS	PET	PA
	P_i (%)					
1	100	100	86.7	86.7	100	98
2	91.7	100	80.0	93.3	95.0	91.7
3	98.3	100	83.3	100	98.3	100
4	96.7	96.7	73.3	93.3	96.7	95.0
5	95.0	96.7	71.7	71.7	86.7	85.0
6	96.7	96.7	80.0	73.3	90.0	91.7
\bar{P} (%)	96.4	98.3	79.2	86.4	94.4	93.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	2.9	1.8	5.7	12	5.1	5.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	96.4±5.8	98.3±3.6	79.2±11.4	86.4±24.0	94.4±10.2	93.6±10.8

表 2-4 实验室间加标样品测定正确度验证数据汇总表（石英砂加标样品）

实验室编号	PE	PP	PVC	PS	PET	PA
	P_i (%)					
1	95.0	100	86.7	81.7	93.3	96.7
2	100	100	76.7	91.7	98.3	90.0
3	100	96.7	88.3	93.3	98.3	98.3
4	98.3	98.3	76.7	91.7	96.7	95.0
5	100	96.7	91.7	93.3	95.0	98.3
6	100	98.3	70.0	73.3	91.7	91.7
\bar{P} (%)	98.9	98.3	81.7	87.5	95.6	95.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	2.0	1.5	8.4	8.2	2.7	3.5
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	98.9±4.0	98.3±3.0	81.7±16.8	87.5±16.4	95.6±5.4	95.0±7.0

3 方法验证结论

3.1 验证数据统计情况

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

3.2 实验室空白、精密度和正确度验证结果

(1) 实验室空白：6家实验室测定实验室空白的结果表明，一般除了个别实验室检出纤维状微塑料外，其他微塑料均未有检出。

(2) 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。

(3) 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%。

3.3 质量保证和质量控制

基于方法验证结果，结合现有文献资料和方法标准调研情况，确定质量保证和质量控制要求：实验室基质加标回收率在 70%~110%之间，相对标准偏差应在 35%以内。

3.4 预期目标及改进意见

- (1) 方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。
- (2) 验证实验室在验证过程中未提出改进意见。