

doi: 10.12452/j.fxcxb.26042808

垃圾焚烧厂周边土壤中微塑料质量丰度的Py/GC-MS和TD/GC-MS比较研究

崔欣宇^{1,3}, 顾翔宇¹, 王华生¹, 朱文杰^{1,2}, 戴传海², 车平³,
李松庚¹, 邓双^{2*}

(1. 中国科学院过程工程研究所 介科学与过程工程全国重点实验室, 北京 100190; 2. 中国环境科学研究院 环境基准标准与风险管控全国重点实验室, 北京 100012; 3. 北京科技大学 化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 该文以垃圾焚烧电厂周边土壤为例, 以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚氯乙烯(PVC)6种典型微塑料为目标物, 对热裂解/气相色谱-质谱联用(Py/GC-MS)和热脱附/气相色谱-质谱联用(TD/GC-MS)两种方法的检出能力与定量性能进行比较。结果表明, Py/GC-MS的检出限($8.84 \times 10^{-3} \sim 1.58 \times 10^{-1} \mu\text{g}$)显著低于TD/GC-MS($2.06 \times 10^{-1} \sim 5.02 \times 10^{-1} \mu\text{g}$), 且对多数微塑料具有更高回收率和更好重复性。在环境土壤样品中, 两种方法均检出微塑料, 但Py/GC-MS测得质量丰度更高, 为 $2.06 \sim 2.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。总体而言, 两种方法均可有效用于环境微塑料质量丰度分析, 但Py/GC-MS在复杂基质中的定量性能更具优势, 为相关方法选择与标准化提供了更可靠的依据。

关键词: 微塑料; 垃圾焚烧; 热裂解/气相色谱-质谱联用; 热脱附/气相色谱-质谱联用; 土壤

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-09

Comparative Study of Py/GC-MS and TD/GC-MS for Determining Microplastic Mass Abundance in Soils Surrounding Waste Incineration Plants

CUI Xin-yu^{1,3}, GU Xiang-yu¹, WANG Hua-sheng¹, ZHU Wen-jie^{1,2}, DAI Chuan-hai²,
CHE Ping³, LI Song-geng¹, DENG Shuang^{2*}

(1. State Key Laboratory of Mesoscience and Process Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This study takes soils surrounding waste-to-energy incineration plants as a case and compares the detection capability and quantitative performance of pyrolysis/gas chromatography-mass spectrometry (Py/GC-MS) and thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry (TD/GC-MS) for six typical microplastics, including polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET), polymethyl methacrylate (PMMA), and polyvinyl chloride (PVC). The results show that Py/GC-MS exhibits significantly lower limits of detection ($8.84 \times 10^{-3} \sim 1.58 \times 10^{-1} \mu\text{g}$) than TD/GC-MS ($2.06 \times 10^{-1} \sim 5.02 \times 10^{-1} \mu\text{g}$), along with higher recoveries and better reproducibility for most microplastics. In environmental soil samples, both methods successfully detected microplastics. However, Py/GC-MS yielded higher mass abundance, ranging from 2.06 to $2.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Overall, both methods are effective for quantifying microplastic mass in environmental matrices, while Py/GC-MS demonstrates superior quantitative performance in complex matrices, providing a more robust basis for method selection and standardization.

Key words: microplastics; waste incineration; Py/GC-MS; TD/GC-MS; soil

近年来, 微塑料已在土壤^[1]、海洋^[2]、大气^[3]和生物体内^[4-5]被广泛检出, 表现出较强的环境持久

收稿日期: 2026-04-28; 修回日期: 2026-05-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3701605)

* 通讯作者: 邓双, 博士, 研究员, 研究方向: 大气污染物控制技术和对策研究, E-mail: dengshuang@caes.org.cn

性、跨介质迁移能力以及潜在的生物毒性^[6-7]。与水体和空气相比,土壤更倾向截留并积累微塑料,特别是在城市周边、工业区及垃圾焚烧、填埋等固废处理设施附近,通过大气沉降、地表径流和污泥施用等途径持续累积^[8-9]。

随着焚烧成为我国城镇生活垃圾处置的主流方式,垃圾中的塑料组分在高温处理过程中并未完全消失,而是在熔融、裂解、氧化和冷却等阶段形成不同粒径和形貌的热老化微塑料^[10]。研究表明,垃圾焚烧可能是重要的环境微塑料产生源^[11]。Yang等^[12]利用显微红外光谱(μ -FTIR)首次在垃圾焚烧底渣中检出微塑料,其数量丰度为21.9~565个/kg,而1吨垃圾最多可通过底渣释放约10万个微塑料颗粒。类似地,Shen等^[13]在垃圾焚烧飞灰、底渣及周边土壤中均检出微塑料,其中底渣中的数量丰度最高,可达171个/kg,明显高于飞灰(23个/kg)和周边土壤(86个/kg)。进一步地,朱文杰等^[14]采用显微拉曼光谱(μ -Raman)分析得到垃圾焚烧厂周边土壤中微塑料的平均丰度为741个/g,显著高于 μ -FTIR的结果。这可能与 μ -Raman更高的空间分辨率有关,其最低检测粒径可由 μ -FTIR的20~50 μ m降至3 μ m,从而能够识别大量细小微塑料颗粒。土壤作为大气沉降的重要受体,可以更好地反映焚烧活动造成的长期累积作用。目前相关研究多侧重于微塑料数量丰度、粒径和形貌特征,而数量丰度容易受到样品预处理破碎程度和分析仪器识别阈值等因素的影响,因此引入质量丰度对于评价垃圾焚烧微塑料的真实环境负荷具有重要意义。

热裂解/气相色谱-质谱联用(Py/GC-MS)是最常见的微塑料质量丰度分析方法,通过将聚合物快速热裂解为一系列特征小分子,并结合色谱分离和质谱检测,实现不同微塑料的识别与质量定量。Lou等^[15]基于Py/GC-MS建立了垃圾填埋场中微塑料的质量定量方法,发现老填埋区和新填埋区中微塑料的质量丰度分别达到7.62 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和5.49 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。然而,受传统Py/GC-MS反应器进样体积限制,环境样品微塑料需经过多步富集后才能满足检测要求,从而增加了前处理的复杂性。另外,热裂解仪价格较高、维护成本较大,也在一定程度上限制了Py/GC-MS在大批量环境样品分析中的推广应用^[16]。相比之下,热脱附/气相色谱-质谱联用(TD/GC-MS)无需专门的快速热解装置,而是通过固定床反应器逐步升温释放聚合物中的挥发性特征组分,再结合气相色谱和质谱实现微塑料的识别与定量。该方法具有前处理相对简单、分析速度快等优势,更适用于环境样品中低含量微塑料的筛查和大批量样品分析^[17]。Bartnick等^[18]采用TD/GC-MS方法,实现了在无富集条件下农用土壤中低含量微塑料的高灵敏检测。总体来看,Py/GC-MS与TD/GC-MS在进样方式、预处理过程及适用场景等方面各具优势,但其方法学差异及对结果的影响仍缺乏系统认识。目前,针对同一环境样品中两种质量丰度分析方法的比较研究尚无报道,难以明确Py/GC-MS和TD/GC-MS在微塑料检出范围、聚合物识别能力及质量丰度结果方面的差异。

因此,本研究以垃圾焚烧厂周边土壤样品为对象,系统比较Py/GC-MS和TD/GC-MS在微塑料测量偏差、检出限、准确性及聚合物识别能力等方面的差异,分析土壤样品中微塑料质量丰度,明确不同方法的适用场景。本研究不仅有助于提高环境样品中微塑料质量丰度分析结果的可比性,也可为后续建立标准化分析方法和开展多区域、多介质微塑料污染评估提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验试剂、材料与仪器设备

过氧化氢(H_2O_2 , 30%, 国药集团化学试剂有限公司)、氯化锌(ZnCl_2 , 98%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)、六偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_6$, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 6种目标微塑料标准物质(表1)。电子精密天平(XS3DU, Mettler Toledo公司)、超声波清洗机(KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱(DH-101, 天津市中环实验电炉有限公司)、裂解器(CDS5000, CDS Pyroprobe公司)、管式炉(OSK1200, 西尼特(北京)电炉有限公司)、全自动热解吸装置(ATDS-20A MAX, 中仪宇盛公司)和气相色谱-质谱联用仪(TRACE GC Ultra-ISQ, Thermo Fisher公司), 色谱柱为TG-5MS毛细管柱(规格30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, Thermo Fisher公司)。

表1 目标微塑料标准物质信息

Table 1 Information of standard microplastics used in this study

Reagent name	Abbreviation	Molecular formula	Specification	Manufacturer
聚乙烯	PE	(C ₂ H ₄) _n	粉末状, 粒径<5 μm	科信达高分子材料
聚丙烯	PP	(C ₃ H ₆) _n	颗粒状, 粒径<20 μm	阿拉丁试剂(上海)有限公司
聚苯乙烯	PS	(C ₈ H ₈) _n	粉末状, 粒径<5 μm	科信达高分子材料
聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	粉末状, 粒径<5 μm	科信达高分子材料
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	(C ₅ O ₂ H ₈) _n	颗粒状, 粒径<20 μm	阿拉丁试剂(上海)有限公司
聚氯乙烯	PVC	(CH ₂ -CHCl) _n	粉末状, 粒径<5 μm	科信达高分子材料

1.2 土壤样品采集

选取4家生活垃圾焚烧电厂厂界及周边表层土壤作为分析对象, 采样点布设参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[19], 并结合厂区周边地表覆盖状况进行调整。各电厂的基本运行状况与工艺配置见表2。为降低环境干扰, 同一电厂内采样点尽量选择地表条件相近区域, 避开生活垃圾临时堆放、强道路扬尘、近期翻耕或回填等可能造成异常输入的位置。

表2 采样垃圾焚烧电厂基本信息

Table 2 Basic information of the selected municipal solid waste incineration plants

Plant	Sampling month	Geomorphic characteristics	Land-use type
电厂1	11月	山地	居住用地
电厂2	11月	丘陵	林地
电厂3	10月	平原	建设用地
电厂4	10月	丘陵	荒地

采样过程参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)和《土壤质量 土壤采样技术指南》(GB/T 36197-2018)的相关要求^[19-20]。采用双对角线采样法, 总采样范围为10 m²。每个采样点采用多点混合方式获得代表性样品。使用不锈钢工具采集子样, 充分混匀后装入玻璃广口瓶, 密封、编号并运回实验室。样品在洁净环境中平铺晾干, 去除明显石块、植物残体等杂物后备用。

1.3 微塑料提取

土壤中微塑料提取步骤如下^[21-23]: 将土壤样品过1 mm筛, 再采用四分法称取50 g土壤于烧杯中, 加入50 mL 1%六偏磷酸钠溶液进行分散。随后加入1 000 mL饱和ZnCl₂溶液进行密度分离, 超声处理1 h后静置24 h, 使塑料颗粒与矿物颗粒充分分层。收集上层悬浮液, 通过不锈钢膜(孔径3 μm)真空过滤, 干燥后称量样品干重。为去除残留有机质, 样品按固液比1:20加入30% H₂O₂消解24 h, 再次过滤并干燥, 所得样品分别用于Py/GC-MS和TD/GC-MS分析。

1.4 质量丰度分析

选取环境中常见且具有代表性的6种微塑料作为实验标准物质, 分别为PE、PP、PS、PET、PMMA和PVC。微塑料质量丰度的计算方法为:

$$C_m = \frac{m_4 \times m_2}{m_1 \times m_3} \quad (1)$$

式中, C_m : 质量丰度(mg·g⁻¹); m_1 : 富集前土壤质量(g); m_2 : 富集后样品质量(mg); m_3 : 样品进样量(mg); m_4 : 通过标准曲线计算的测试质量(mg)。

1.4.1 Py/GC-MS方法 参考标准ASTMD8401-24所用裂解程序^[24], 采用裂解器和GC-MS联用进行微塑料分析。称取约0.5 mg样品置于裂解装样器中, 以1 000 °C·s⁻¹快速升温至550 °C完成裂解, 选择trap模式, 富集后的裂解产物以He为载气导入GC-MS进行分离与检测。色谱升温程序设置为: 初始温度40 °C, 保持3 min, 以20 °C·min⁻¹升温至320 °C并保持3 min。质谱仪工作模式为电子轰击(EI)模式, 工作电压为70 eV, 质荷此范围(m/z)为35~350, 检索库为NIST 2018。

1.4.2 TD/GC-MS方法 TD/GC-MS用于微塑料中有机组分分析, 采用热脱附装置与GC-MS联用系统进行检测。称取约50 μg样品置于石英管中, 管式炉电加热装置以10 °C·min⁻¹由室温升至550 °C并保持10 min。在氮气(100 mL·min⁻¹)载流下, 热解反应释放的挥发性产物被吸附管(填充200 mg Tenax TA吸附剂, 60~80目)富集。将吸附管转移至全自动热解吸装置进行热脱附, 一次热脱附(300 °C)释放的组分被低温冷阱(-15 °C)捕集与富集, 随后通过冷阱快速升温实现二次热脱附(300 °C), 使分析物以脉

冲形式导入 GC-MS 系统进行分离与检测。升温程序为：初始温度 40 °C，保持 3 min，以 20 °C·min⁻¹ 升温至 320 °C 并保持 3 min。质谱采用 EI 离子源，电子能量 70 eV，扫描范围(*m/z*)为 35~350，检索数据库为 NIST 2018。

1.4.3 特征离子峰选择 分别选择具有代表性且灵敏度高的特征离子峰进行定量^[24-25]。不同种类微塑料的特征峰见表 3。

表 3 目标微塑料的定量峰信息
Table 3 Quantitative peak information of target microplastics

Microplastic type	Quantitative product	Quantitative ion(<i>m/z</i>)	Retention time/min
聚丙烯	2,4-二甲基-1-庚烯	126	5.88
聚乙烯	1-癸烯	140	6.50
聚对苯二甲酸乙二醇酯	苯甲酸	122	7.52
聚氯乙烯	萘	128	7.80
聚苯乙烯	苯乙烯二聚体	208	11.22
聚甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	100	5.46

1.5 评价方法和指标

1.5.1 标准曲线 采用外标法建立目标微塑料的标准曲线。线性拟合采用最小二乘法，校准方程表示为： $Y=aX+b$ 。式中，*Y*：特征峰响应值；*X*：目标微塑料质量；*a*：斜率；*b*：截距。

1.5.2 检出限和定量下限 检出限(LOD)和定量下限(LOQ)采用信噪比法计算。检出限对应 $S/N=3$ ，定量下限对应 $S/N=10$ ^[26]。

1.5.3 加标回收率 采用空白土壤加标法进行加标回收率实验。称取 1 g 空白土壤于样品容器中，加入 6 种目标微塑料混合物，总质量为 1.2 mg，其中每种微塑料加标量均为 0.2 mg。加标后的样品按照与土壤样品一致的提取和仪器分析流程进行测定。共进行 18 次平行测定，以评价两种方法的回收水平。

1.5.4 微塑料检出率 采用土壤样品检出率评价两种方法在复杂基质中的检出能力，计算公式为：

$$P_j = \frac{n_j}{N} \times 100\% \quad (2)$$

式中， P_j ：微塑料的检出率；*N*：土壤样品总数； n_j ：采用某一方法检出第 *j* 类微塑料的样品数。 P_j 越高，说明该方法在复杂土壤基质中对这类微塑料的检出能力越强。

1.6 质量控制

为保证分析结果的可靠性，所有试剂溶液在使用前均经 3 μm 不锈钢膜过滤；实验过程中优先使用玻璃或金属器皿，并用铝箔覆盖。每批样品设置程序空白，用于判断容器、试剂和仪器背景对目标物响应的影响。若空白样品在目标保留时间附近出现干扰峰，则结合保留时间、特征离子匹配和信噪比对结果进行复核；当样品信号与空白信号无法区分时，不纳入有效定量结果。

1.7 数据处理与统计分析

所有测试结果均经程序空白校正。加标回收率数据以箱线图(含散点)呈现，同一目标微塑料采用两种方法测得的回收率差异通过双侧 *t* 检验进行比较。土壤样品中微塑料质量丰度采用双因素方差分析评价电厂来源、检测方法及二者交互作用的影响，并采用 Tukey 事后检验进行组间比较。显著性水平设定为 $p<0.05$ ，ns 表示差异不显著($p>0.05$)，* 表示显著差异($p<0.05$)，** 表示高度显著差异($p<0.01$)，*** 表示极显著差异($p<0.001$)。

2 结果与讨论

为评估两种方法在土壤微塑料质量定量中的适用性，采用两阶段方法评价体系。第一阶段，在保证目标聚合物种类、特征产物选择、定量离子、色谱分离条件、校准策略及检出判定标准一致的前提下，对两种方法进行平行比较，以增强比较结果的可解释性，并将差异主要限定于热处理方式与产物传输路径等技术固有特征^[27]。第二阶段，将两种方法应用于实际土壤样品，比较其在复杂基质中的微塑料检出表现，以综合评价其检出能力及实际应用适用性。

2.1 分析方法对比评估

2.1.1 标准曲线线性关系 为建立目标微塑料的定量分析关系，针对每种微塑料设置6个不同质量梯度点，并绘制标准曲线。由图1可知，TD/GC-MS和Py/GC-MS均具有较好的线性关系。对于TD/GC-MS法，PP、PVC、PET、PE、PS和PMMA的 R^2 分别为0.9850、0.9926、0.9804、0.9880、0.9795和0.9896，均高于0.97，说明该方法具有较好的线性拟合效果。但从不同聚合物来看，其响应稳定性仍存在差别，其中PET和PS的拟合程度相对较低，部分中高质量梯度点与拟合曲线存在一定偏离，表明二者的响应一致性略弱于其他目标物。相比之下，Py/GC-MS对PP、PVC、PET、PE、PS和PMMA的 R^2 分别为0.9839、0.9989、0.9945、0.9958、0.9994和0.9967。除PP外，其余5种微塑料的 R^2 均超过0.99，说明微塑料质量与峰面积之间具有更稳定的对应关系，校准结果的可靠性更高。在本实验条件下，Py/GC-MS对多数目标微塑料的线性拟合效果优于TD/GC-MS，尤其在PS、PVC、PE和PET等聚合物上更为突出，说明其可为后续定量分析提供更稳定的校准基础。

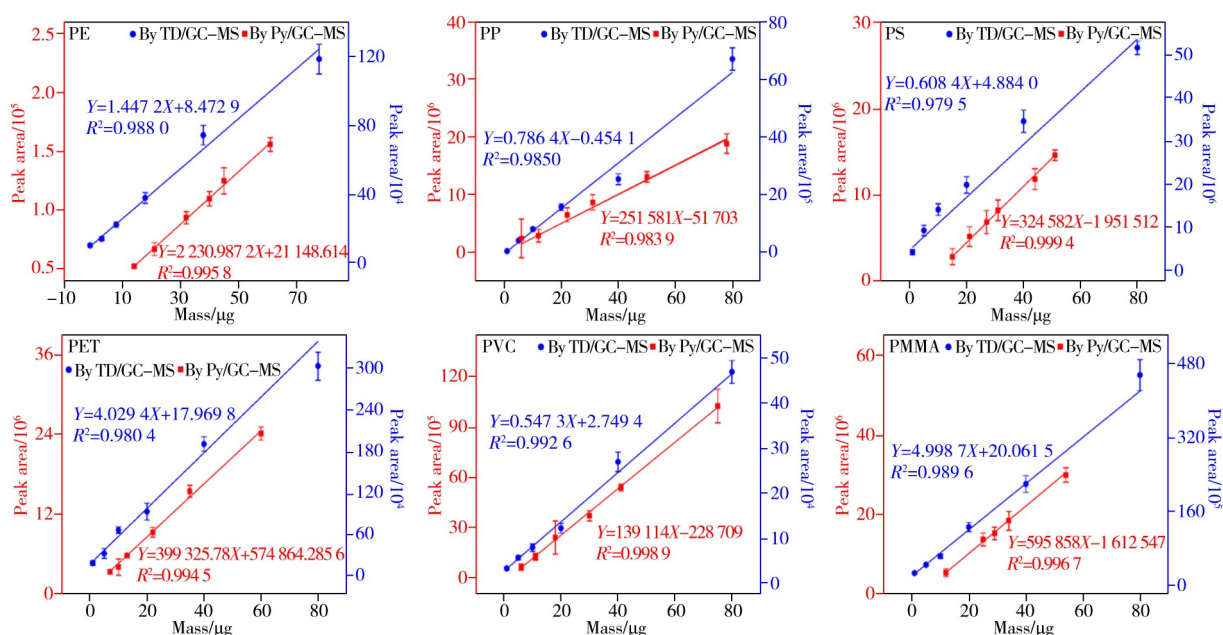


图1 TD/GC-MS与Py/GC-MS对6种目标微塑料的标准曲线

Fig. 1 Calibration curves of six target microplastics obtained by TD/GC-MS and Py/GC-MS

2.1.2 检出限与定量下限对比 采用信噪比法对两种方法的灵敏度进行对比，结果如图2所示。总体上，Py/GC-MS的LOD为 $8.84 \times 10^{-3} \sim 1.58 \times 10^{-1} \mu\text{g}$ ，LOQ为 $2.95 \times 10^{-2} \sim 5.27 \times 10^{-1} \mu\text{g}$ ；TD/GC-MS的LOD为 $2.06 \times 10^{-1} \sim 5.02 \times 10^{-1} \mu\text{g}$ ，LOQ为 $6.88 \times 10^{-1} \sim 1.67 \mu\text{g}$ 。在相同实验条件下，Py/GC-MS对6种目标微塑料均获得了更低的检出限和定量下限，说明该方法在低含量水平下更易捕获满足定性与定量要求的特征信号，整体检测灵敏度更高。该结果与Wu等^[28]报道的TD/GC-MS检出限($0.14 \sim 3.70 \mu\text{g}$)和Faraji等^[29]报道的检出限($0.02 \sim 0.44 \mu\text{g}$)类似。

两种方法的检出限存在差异，主要与测试过程中产物生成路径和样品传输方式不同有关。Py/GC-MS在高温条件下可使微塑料快速热裂解，反应时间为秒级，能够直接形成用于表征目标微塑料的特征裂解产物，因此定量离子峰相对集中，响应强度较高。相比之下，TD/GC-MS的升温速率较慢、反应持续时间较长，热解产物分布范围更广，且两次吸附与脱附过程较为缓慢，可能造成部分特征产物捕集损失或再解析不

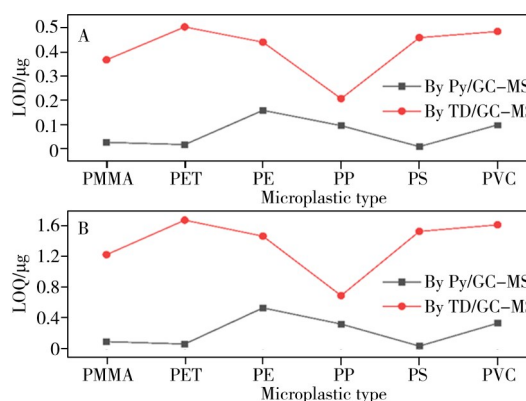


图2 Py/GC-MS与TD/GC-MS的检出限(A)与定量下限(B)比较

Fig. 2 Comparison of LOD(A) and LOQ(B) between Py/GC-MS and TD/GC-MS

完全, 导致其 LOD 和 LOQ 相对较高。从不同微塑料类型来看, PS、PET 和 PMMA 采用 Py/GC-MS 的检出限最低, 且两种方法间的差异也最为明显, 而对于 PE 和 PP, 两种方法的 LOD 与 LOQ 差别相对较小。这可能是由于 PE 和 PP 的特征产物主要为小分子烯烃类物质, 具有较高挥发性和较好的传输效率, 在 TD/GC-MS 较长的升温及二次吸脱附过程中不易产生明显损失或副反应, 因此削弱了两种方法在检测灵敏度方面的差异。

2.1.3 加标回收率和相对标准差对比 使用纯微塑料进行加标回收率实验($n=18$), 结果见图 3。总体上, Py/GC-MS 对多数目标微塑料表现出更高的回收率和更小的波动。例如, PE 采用 Py/GC-MS 和 TD/GC-MS 测定的平均回收率分别为 93.3% 和 82.7%, PMMA 分别为 89.3% 和 75.4%, PET 分别为 96.3% 和 81.9%。统计分析表明, Py/GC-MS 对 PE、PP、PVC、PMMA 和 PET 的回收率均显著高于 TD/GC-MS($p < 0.05$), 其中 PET 差异最为显著($p < 0.001$), 而 PS 在两种方法间无显著差异($p \geq 0.05$)。说明 Py/GC-MS 对多数目标微塑料具有更稳定的定量回收能力, 但不同聚合物的响应差异仍会影响方法间比较结果。回收率的差异可能与两种方法的热解过程和仪器构造有关。Py/GC-MS 通过裂解器使微塑料在短时间内快速产生特征裂解产物, 并以连续气相形式输送至 GC-MS 系统, 特征峰更集中, 峰形更稳定, 因而更易获得接近加标量的定量结果。TD/GC-MS 依赖吸附管对挥发性组分的长时间捕集, 再通过二次热脱附释放后进入 GC-MS 系统。以 PET 的特征产物苯甲酸和 PMMA 的特征产物甲基丙烯酸甲酯为代表, 这类特征产物在 TD/GC-MS 中需先进行第一次热脱附, 然后在冷阱中再吸附, 最后二次加热脱附释放进入 GC-MS。该过程中, 如果收集不充分或释放不完全, 会使进入仪器检测的信号变弱, 回收率偏低。相比之下, PS 采用两种方法的回收率接近, Py/GC-MS 的平均回收率为 82.1%, TD/GC-MS 为 81.0%。主要原因可能是苯乙烯二聚体在两种方法下均能形成较稳定的特征峰信号, 二次吸脱附过程对其最终解吸浓度的影响相对较小, 因此方法间差异不突出。

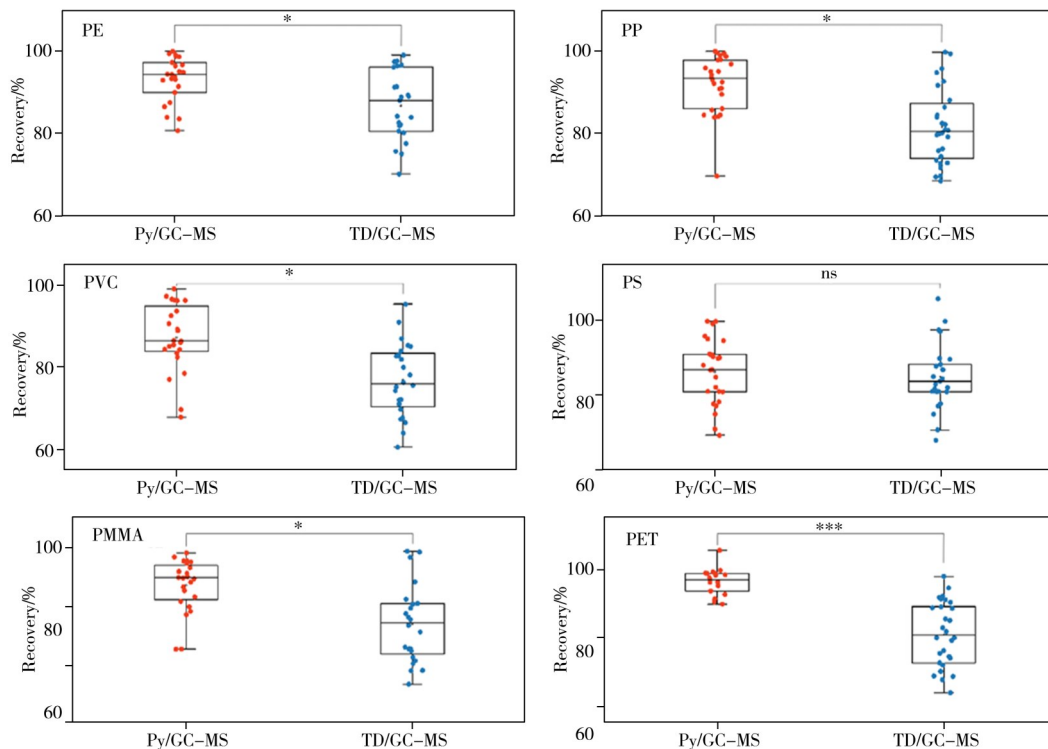


图 3 Py/GC-MS 和 TD/GC-MS 的加标回收率对比

Fig. 3 Comparison of recoveries of target microplastics determined by Py/GC-MS and TD/GC-MS
significance annotations: *indicates significant difference, ***indicates extremely significant difference, and ns indicates no significant difference

根据加标回收实验结果, 计算两种方法的相对标准偏差(RSD)以评价重复性, 结果如图 4 所示。总体来看, Py/GC-MS 的 RSD 为 3.7%~10%, 低于 TD/GC-MS(8.9%~17%), 表明 Py/GC-MS 具有更好的重复性。按微塑料类型分析, PE 采用 Py/GC-MS 和 TD/GC-MS 测定的 RSD 分别为 5.5% 和 8.9%, PP 分

别为7.0%和10%，PVC分别为8.9%和11%。PET在两种方法下的RSD分别为3.7%和11%，差异较明显。PMMA在TD/GC-MS中的波动最大，RSD达17%，而Py/GC-MS则为9.8%。PS在两种方法中的RSD相近。两种方法的RSD差异主要与仪器进样方式、热解产物生成及传输过程有关。上述结果说明，Py/GC-MS对多数目标微塑料不仅具有较高的回收水平，且测定结果波动较小，因此更适用于样品测试稳定性要求高的质量定量分析。

2.1.4 土壤样品检出率对比 为评价两种方法在土壤样品中的微塑料识别能力，分析了64个表层土壤样品，各目标微塑料的检出率比较结果见图5。总体来看，Py/GC-MS对多数目标微塑料的检出率高于TD/GC-MS，说明其在土壤样品中的识别能力整体更强。其中，PET的差异最为明显，Py/GC-MS检出53个样品，检出率为82.8%，而TD/GC-MS仅检出32个样品，检出率为50.0%。结果表明，TD/GC-MS对PET更容易漏检。结合检出限和定量下限等结果可以看出，TD/GC-MS对PET的检出限和定量下限较高，加标回收水平较低，波动更大，因此当样品中PET含量较低时，更难获得稳定、清晰的特征信号，最终表现为检出率明显下降。

除PET外，PE和PVC也表现出相同趋势。PE在Py/GC-MS和TD/GC-MS两种方法下分别检出46个和40个样品，检出率分别为71.9%和62.5%；PVC分别检出34个和28个样品，检出率分别为53.1%和43.8%。这说明对于土壤中含量中等、部分样品可能接近方法检出边界的目标物，Py/GC-MS更容易捕捉到特征离子信号，从而减少漏检。相比之下，PP是两种方法中检出率最高的微塑料。Py/GC-MS检出59个样品，检出率为92.2%；TD/GC-MS检出57个样品，检出率为89.1%。两者差距较小，说明PP在研究区土壤中分布较为普遍，且两种方法对PP的识别均较稳定。PMMA和PS在土壤样品中的检出率整体较低。PMMA在Py/GC-MS和TD/GC-MS下分别检出9个和8个样品，检出率分别为14.1%和12.5%；PS分别检出6个和8个样品，检出率分别为9.4%和12.5%。这可能与其环境赋存水平较低有关，也可能与复杂基质中目标特征产物响应较弱、样品信号更接近方法检出边界有关。由土壤样品的检出率可见，Py/GC-MS对PET、PE、PVC等目标微塑料表现出更高的检出能力，这与前文中其较低的检出限和定量下限、较好的加标回收率及较高的重复性基本一致。总体而言，Py/GC-MS在复杂土壤基质中具有更好的适用性，因此更适合作为本研究后续土壤微塑料质量丰度分析的主方法。

2.2 土壤样品微塑料质量丰度

选取电厂1和电厂2周边土壤样品，对环境样品中微塑料的测定结果进行方法比较。基于“2.1”方法学评价结果，Py/GC-MS在检出限、定量下限、加标回收率和重复性方面整体优于TD/GC-MS，因此以Py/GC-MS结果作为土壤微塑料质量丰度分析的主要依据，并以TD/GC-MS结果作为对照。由图6A可见，两种方法均在2家垃圾焚烧电厂周边表层土壤中检出了微塑料。总体上，Py/GC-MS测得值高于TD/GC-MS，其中电厂1样品中Py/GC-MS和TD/GC-MS的平均质量丰度分别约为2.06、1.75 mg·g⁻¹，电厂2样品中分别约为2.23、2.02 mg·g⁻¹。两种方法均显示电厂2样品的质量丰度略高于电厂1，说明其在厂区间相对水平判断上具有一致性。进一步采用双因素方差分析进行检验，结果表明电厂来源($p=0.251$)、检测方法($p=0.190$)及二者交互作用($p=0.811$)对土壤微塑料质量丰度的影响均未达到显

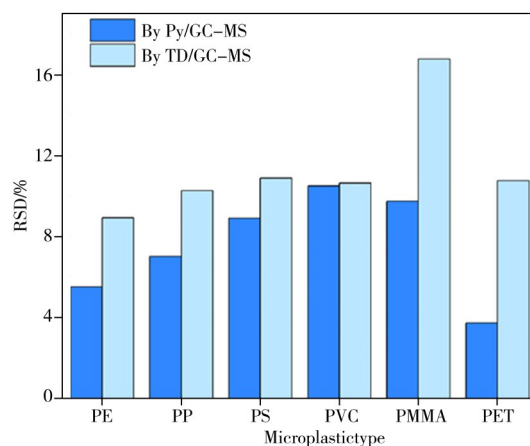


图4 Py/GC-MS与TD/GC-MS的相对标准偏差比较
Fig. 4 Comparison of RSD between Py/GC-MS and TD/GC-MS

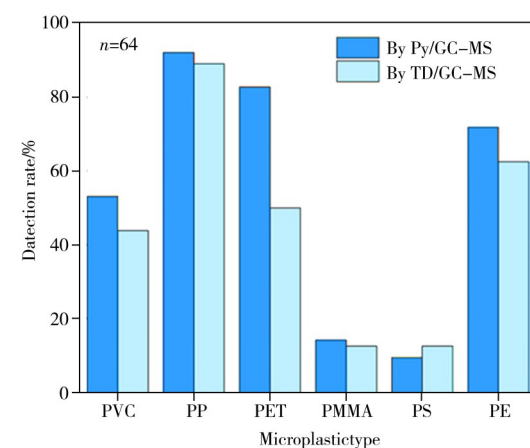


图5 Py/GC-MS与TD/GC-MS在土壤样品中的微塑料检出率比较
Fig. 5 Comparison of detection rates of microplastics in soil samples using Py/GC-MS and TD/GC-MS

著水平。因此, Py/GC-MS测定值高于TD/GC-MS应理解为方法学上的升高趋势, 而非统计学显著差异。结合前述方法学评价结果, TD/GC-MS测定值整体偏低仍提示其在复杂土壤基质中可能对低含量或响应不稳定的聚合物存在一定低估风险。本研究的Py/GC-MS结果明显高于Steinmetz等^[30]采用Py/GC-MS在德国农田表层土壤中报道的PE、PP和PS值, 其中PE为3~35 mg·kg⁻¹、PP为5~10 mg·kg⁻¹、PS为8~19 mg·kg⁻¹, 说明垃圾焚烧电厂周边土壤中微塑料的质量负荷高于一般农用塑料覆盖土壤背景水平。Hess等^[31]采用Py/GC-MS在固体废物露天堆放和燃烧场地周边土壤中测得微塑料约4.99~6.13 mg·g⁻¹, 并指出PE为主要聚合物类型, 表明在固废堆放、燃烧或热处理相关场地中, 土壤微塑料质量丰度可达到mg·g⁻¹量级。因此, 本研究测得的2.06~2.23 mg·g⁻¹虽高于普通农业土壤报道值, 但低于露天堆放和燃烧等强固废输入场地, 整体上符合垃圾焚烧电厂周边土壤可能受到固废处理相关人为活动影响的环境特征。

图6B展示了两种方法测得微塑料的组成占比。总体来看, 电厂1和电厂2样品均以PE、PP和PET为主, PVC、PS和PMMA占比较低。Py/GC-MS结果显示, 电厂1样品中PE、PP和PET占比分别约为25%、32%和31%, 电厂2样品中分别约为23%、32%和30%, 3类聚合物合计均接近或超过85%, 表明聚烯烃类塑料和PET构成两家电厂周边土壤微塑料质量负荷的主体。相比之下, TD/GC-MS测得的PET占比明显降低, 电厂1和电厂2中分别由Py/GC-MS的约31%和30%降至约20%和19%; 相应地, PP占比由约32%升高至约40%和39%。这一变化与前文的检出率及方法学评价结果相吻合, 即TD/GC-MS对PET的检出和定量稳定性相对较弱, 而PE在两种方法中的响应较稳定。因此, TD/GC-MS中PP、PVC、PS和PMMA占比的相对升高, 并不一定代表其真实环境贡献增加, 也可能与PET被低估后的归一化效应有关。综合总量与组成结果可见, 两种方法在微塑料检出及主要组成判断上具有一致性, 但在质量丰度水平和聚合物组成解析方面仍存在差异。基于方法学性能和环境样品验证结果, Py/GC-MS更适合作为本研究土壤微塑料质量丰度及组成分析的主要方法。

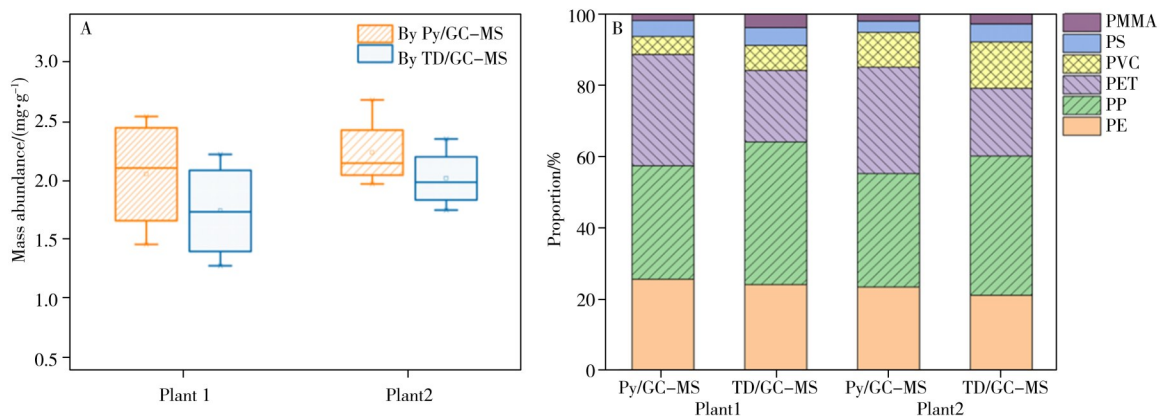


图6 不同焚烧电厂周边表层土壤中微塑料质量丰度分布(A)与组成质量占比(B)

Fig. 6 Mass abundance distribution(A) and compositional mass proportion(B) of microplastics in surface soils surrounding Plant 1 and Plant 2

3 结 论

本研究系统比较了Py/GC-MS与TD/GC-MS在土壤微塑料质量丰度定量中的适用性, 并基于方法学评价结果, 进一步对垃圾焚烧电厂周边表层土壤微塑料的质量丰度进行了分析。(1)方法学比较结果表明, Py/GC-MS对6种目标微塑料具有更低的检出限与定量下限, 对多数目标微塑料表现出较高的加标回收率和较小的RSD, 整体定量性能优于TD/GC-MS。(2)在复杂土壤基质中, Py/GC-MS对微塑料的检出率整体高于TD/GC-MS, 尤其对PET、PE和PVC等目标物表现出更强的检出能力, 说明其更适用于复杂环境样品中微塑料的准确定量分析。(3)本实验的所有垃圾焚烧电厂周边表层土壤中均检出微塑料, 不同厂区之间质量丰度存在差异, 但未达到统计学显著水平。其中电厂2采用Py/GC-MS测得的平均质量丰度较高, 为2.23 mg·g⁻¹。(4)从实际应用角度看, Py/GC-MS适用于重点样品的准确定量、方法确认和标准化分析, 但其仪器成本、维护成本和样品前处理要求相对较高; TD/GC-MS操作相对简便、

样品通量较高, 适用于大批量样品的初步筛查和趋势判断。由于两种方法均依赖热转化特征产物进行间接识别, 复杂基质中仍可能存在共裂解产物、背景有机物或低信噪比信号导致的假阳性或定量偏差。因此, 实际应用中应结合程序空白、特征离子确认、加标回收和交叉验证, 以提高环境样品中微塑料质量丰度结果的可靠性。

参考文献:

- [1] Yang L, Zhang Y, Kang S, Wang Z, Wu C. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 780: 146546.
- [2] Sun S, Deng J, Li J, Song G, Ye S, Niu Q. *New Contam.*, **2026**, 2: e007.
- [3] Dris R, Gasperi J, Mirande C, Mandin C, Guerrouache M, Langlois V, Tassin B. *Environ. Pollut.*, **2017**, 221: 453–458.
- [4] Zhang H, Xie Y Q, Chen Z, Dong M, Liu S Q. *J. Instrum. Anal.* (张衡, 谢依侨, 陈智, 董猛, 刘舒芹. 分析测试学报), **2025**, 44(8): 1547–1556.
- [5] Leslie H A, van Velzen M J M, Brandsma S H, Vethaak A D, Garcia-Vallejo J J, Lamoree M H. *Environ. Int.*, **2022**, 163: 107199.
- [6] Wright S L, Kelly F J. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(12): 6634–6647.
- [7] Zhang D, Ren B, Liu H, Li C, Wang X, Fan W. *New Contam.*, **2026**, 2: e006.
- [8] Fan W, Qiu C, Qu Q, Hu X, Mu L, Gao Z, Tang X. *Soil Environ. Health*, **2023**, 1(2): 100019.
- [9] Zhang L, Zhao W, Yan R, Yu X, Barceló D, Sui Q. *Water Res.*, **2024**, 255: 121443.
- [10] Su T, Wang H, Gu X, Liu S, Xiong Y, Deng S, Li S. *J. Hazard. Mater. Lett.*, **2025**, 6: 100149.
- [11] Mokammel A, Naddafi K, Hassanvand M S, Nabizadeh R, Faridi S, Noruzzade E, Yaghmaeian K. *Emerg. Contam.*, **2025**, 11(1): 100459.
- [12] Yang Z, Lü F, Zhang H, Wang W, Shao L, Ye J, He P. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 401: 123429.
- [13] Shen M, Hu T, Huang W, Song B, Qin M, Yi H, Zeng G, Zhang Y. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 779: 146528.
- [14] Zhu W J, Gu X Y, Su T, Li Z Q, Wang H S, Yuan C G, Deng S, Li S G. *Environ. Sci.* (朱文杰, 顾翔宇, 苏挺, 李卓卿, 王华生, 苑春刚, 邓双, 李松庚. 环境科学), **2026**. doi: 10.13227/j.hjlx.202510042.
- [15] Lou F, Wang J, Sima J, Lei J, Huang Q. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 459: 132098.
- [16] Wu Z, Dong J, Wu Y, Zhao Y, Wang H, Zhao X, Zhang B, Zhang Y, An L. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 487: 150497.
- [17] Zhu X W, Li T Y, Liu C J, Yang W Q, Su Q, Wang X M, Wang F F, An L H. *J. Environ. Eng. Technol.* (朱秀文, 李田阳, 刘纯洁, 杨文琦, 苏倩, 王学梅, 王菲菲, 安立会. 环境工程技术学报), **2026**, 16(2): 441–449.
- [18] Bartnick R, Rodionov A, Oster S D J, Löder M G J, Lehndorff E. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(5): 2554–2563.
- [19] HJ/T 166–2004. Technical Specification for Soil Environmental Monitoring. State Environmental Protection Administration (土壤环境监测技术规范. 国家环境保护总局).
- [20] GB/T 36197–2018. Soil Quality—Guidance on Sampling Techniques. State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People’s Republic of China (土壤质量 土壤采样技术指南. 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会).
- [21] Li W X, Wu Y M, Wang K, Chen W, Tian J Y, Xu L. *J. Ecol. Rural Environ.* (李雯星, 吴亚梅, 王康, 陈伟, 田佳宇, 徐笠. 生态与农村环境学报), **2023**, 39(5): 568–575.
- [22] Chen Y L, Sun K, Han L F, Gao B. *Acta Pedolog. Sin.* (陈雅兰, 孙可, 韩兰芳, 高博. 土壤学报), **2022**, 59(2): 364–380.
- [23] Xiong X G, Yin W Q, Chang C W, Wang C, Lin H X, Zhao W Q, Li G L, Xie Q J. *Chin. J. Soil Sci.* (熊新港, 殷伟庆, 常铖炜, 王超, 林华星, 赵文青, 李冠霖, 解清杰. 土壤通报), **2024**, 55(3): 886–900.
- [24] ASTM D8401–24. Standard Test Method for Identification of Polymer Type and Quantity of Microplastic Particles and Fibers in Waters with High to Low Suspended Solids Using Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry. ASTM International.
- [25] Ribeiro F, Okoffo E D, O’Brien J W, Fraissinet-Tachet S, O’Brien S, Gallen M, Samanipour S, Kaserzon S, Mueller J F, Galloway T, Thomas K V. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(15): 9408–9417.
- [26] International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. ICH Q2 (R2) Guideline on Validation of Analytical Procedures. European Medicines Agency, **2023**.
- [27] Goedecke C, Dittmann D, Eisentraut P, Wiesner Y, Schartel B, Klack P, Braun U. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2020**, 152: 104961.
- [28] Wu Z, Wu Y, Zhang Z, Dong J, Li H, Zhao X, Cui S, An L. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 494: 138652.
- [29] Faraji E, Cabedo-Sanz P, Sarmah A K. *MethodsX*, **2025**, 15: 103711.
- [30] Steinmetz Z, Löffler P, Eichhöfer S, David J, Muñoz K, Schaumann G E. *SOIL*, **2022**, 8: 31–47.
- [31] Hess K Z, Forsythe K R, Wang X, Arredondo-Navarro A, Tipling G, Jones J, Mata M, Hughes V, Martin C, Doyle J, Scott J, Minghetti M, Jilling A, Cerrato J M, El Hayek E, Gonzalez-Estrella J. *Environ. Sci.: Processes & Impacts*, **2025**, 27(1): 52–62.