

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26042903

# 环境中微/纳塑料的定义辨析及检测的可靠性分析

孟祥泽, 王雪颖, 杨睿\*

(清华大学 化学工程系, 北京 100084)

**摘要:** 自然环境中的废弃高分子材料会在光照、氧气以及水流冲刷等作用下持续老化碎裂, 生成微/纳塑料、橡胶、纤维、涂料等颗粒。因此, 微/纳塑料这一概念并不全面。环境样品检测中, 采样、保存、前处理、分离、过滤、仪器检测和数据统计全过程均可能影响检测结果的可靠性。该文围绕自然环境收集样品与模拟老化样品两类对象, 讨论了其检测对象复杂性及检测结果偏差的可能来源。结果表明, 自然样品的主要风险在于外源污染、颗粒损失和识别误判, 模拟样品的主要问题在于老化过程代表性不足, 以及微/纳塑料的生成量及其比例尚难测定。提高检测可靠性的关键在于建立全过程质量控制体系, 发展低扰动前处理方法, 并推进检测流程标准化和多技术交叉验证。

**关键词:** 微塑料; 纳塑料; 环境老化; 检测可靠性

**中图分类号:** O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-08

## Definition Clarification and Detection Reliability Analysis of Environmental Micro/Nanoplastics

MENG Xiang-ze, WANG Xue-ying, YANG Rui\*

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Waste polymer materials age and fragment in the environment under light, oxygen, moisture, and water-driven abrasion, generating micro- and nanoscale particles from plastics, rubbers, fibers, coatings, and other synthetic polymers. So, the concept of micro/nanoplastics can't cover all environmental polymer particles, and a broader analytical perspective is needed. For environmental samples, detection reliability can be affected at every workflow stage, including sampling, storage, etc. This article focuses on naturally collected and simulated aging samples, discussing target complexity and possible bias sources in detection results and comparing main reliability problems in the two sample types. For natural samples, main risks are external contamination (during sampling, transport, etc.), particle loss (during digestion, etc.), and misidentification (due to complex matrices and similar non-polymer particles), affecting both qualitative and quantitative analysis. For simulated aging samples, main limitations are aging representativeness (laboratory aging can't fully reproduce long-term environmental processes) and quantification of generated particles after aging (difficult to determine amounts and relative proportions). These uncertainties may influence the interpretation of aging and release behavior. To improve detection reliability, quality control throughout the analytical process is needed, along with low-disturbance pretreatment and careful control of contamination sources. Standardized workflows should be developed for different environmental matrices and particle types, and multiple techniques should be combined for cross-validation. These measures can improve the comparability and credibility of detection results.

**Key words:** microplastics; nanoplastics; natural aging; detection reliability

塑料、橡胶、纤维、涂料等高分子材料进入环境后, 会在多因素耦合作用下持续老化碎裂, 形成微米至纳米尺度的二次碎片<sup>[1]</sup>。这类碎片通常被称为微/纳塑料, 但该表述并不能完全覆盖其材料来源, 因为橡胶、纤维和涂料等非塑料高分子材料同样可产生微/纳尺度碎片<sup>[2]</sup>。因此, 从材料组成角度看, 更准确的表述应为微/纳高分子材料。但考虑到现有文献绝大部分使用“微塑料”这一名称, 本文在涉

收稿日期: 2026-04-29; 修回日期: 2026-05-18

\* 通讯作者: 杨睿, 博士, 研究员, 研究方向: 高分子材料老化降解机理、稳定性评价及寿命预测, E-mail: yangr@mail.tsinghua.edu.cn

及具体文献时仍沿用“微塑料”这一说法,便于与现有研究对照。相关分类也不宜仅依据粒径,还应结合材料组成、存在形态和溶解性等因素<sup>[3]</sup>。

环境中的微/纳高分子材料主要来源于两类过程:一是高分子材料制品经环境老化降解形成的二次碎片,二是微米或纳米尺度高分子颗粒的直接释放,如工业原料、功能颗粒或个人护理品中的初级颗粒<sup>[4]</sup>。由于初级颗粒已逐步受到源头管控,本文重点关注环境老化产生的二次微/纳高分子材料。

高分子材料碎片的生成并不是一性完成的尺寸缩小过程。碎裂会增大材料比表面积,使光、氧、水、盐分、矿物颗粒和微生物等环境因素更容易继续作用于材料表面,从而进一步促进小尺寸碎片的产生。因此,环境中微/纳高分子材料的尺寸及其分布是随老化状态变化的变量,其表面化学组成、形貌、密度、亲疏水性、添加剂残留和污染物附着状态也会同步改变。不同高分子材料对光、氧、热、水解、机械磨损和生物作用的敏感性不同,使其在同一环境下的老化降解行为和碎片生成速率并不一致。即使是同一种材料,在不同环境介质和暴露条件下,其老化路径和碎片释放速率也可能存在显著差异。Binda等<sup>[5]</sup>强调,环境老化会显著改变微塑料的物理化学特征,使基于原始塑料建立的方法学验证面临外推失效风险。不过,从宏观制品整体质量看,实际转化为微/纳尺度颗粒的比例通常仍较低。

正是由于概念边界和老化降解过程本身具有复杂性,环境样品中的微/纳塑料检测结果不能被简单等同于真实丰度或真实粒径分布。分析全过程可能受到取样点、空气沉降、器具脱落、容器析出、颗粒吸附、过滤截留、转移损失、化学消解副作用和谱学误判等因素影响,因此材料信息、采样过程、质量控制、前处理、识别和定量均应作为结果解释的重要依据<sup>[6]</sup>;同时,空气、水源、灰尘、玻璃耗材和新鲜铝箔等也可能成为实验室污染源<sup>[7]</sup>。国内研究机构也在推进方法优化和质量控制体系建设,例如北京理化分析测试中心实现了低至 $2.4\ \mu\text{m}$ 微塑料颗粒的显微拉曼检测<sup>[8]</sup>,中国科学院生态环境研究中心发展了基于裂解气相色谱-质谱(Py-GC-MS)的水体纳塑料识别和质量浓度分析方法<sup>[9]</sup>,为我国相关检测标准化提供了方法支撑。此外,针对国内外微塑料在定义界定、成分分类及检测标准体系现状的系统梳理,也为推动相关监管治理提供了精准参考<sup>[10]</sup>。

围绕自然老化产物的检测,关键问题并非是否检出微/纳塑料,而是检测结果能在多大程度上代表真实环境过程<sup>[11-13]</sup>。环境样品复杂且分析干扰强,因此常需借助模拟老化提高可控性,但同时也必须评估模拟老化与自然老化结果的一致性<sup>[7,14-15]</sup>。值得注意的是,当前部分研究在缺乏对颗粒成分进行严格定性指认的情况下,直接根据相貌特征进行统计计数或利用总量分析手段进行定量。这种跳过定性直接定量的行为是造成检测偏差的核心原因之一。未先定性便定量的操作忽略了颗粒组成的复杂性,可能混入无机填料等其他组分,从而高估微/纳塑料的真实浓度。老化释放的小分子降解产物、残留单体和添加剂虽具有潜在环境风险,但其分析对象、检测路径和风险评价框架均不同于颗粒态微/纳高分子材料,本文仅将其作为背景而非主要讨论对象。只有同时明确概念边界、方法适用范围和不确定性来源,相关结果才可能用于危害评估和跨研究比较。

## 1 样品来源与检测对象的复杂性

### 1.1 样品来源及特征

已有研究中的微/纳塑料样品来源分为自然收集样品和模拟老化样品两类<sup>[3,5,16]</sup>。前者直接采自环境,环境真实性最高,但其来源历史、停留时间、聚合物组成、老化程度和共存基质难以控制,结果离散性较大,因此更强调分离提取、前处理适配性、混合物识别和结果可信度。后者是在实验室内对已知塑料进行紫外、热、机械磨损或化学氧化等处理后获得的颗粒体系<sup>[16-17]</sup>,具有组成明确、条件可控和重复性较高等优势,但其老化路径和结果能否代表自然环境过程,仍是外推解释的核心难题<sup>[17-19]</sup>。

自然环境中生成的微/纳塑料通常具有宽粒径分布、表面氧化与粗糙化、裂纹和片状剥离等特征,并常伴随生物膜、矿物颗粒、腐殖质和金属氧化物附着,使其密度、表面电性和谱学响应偏离原始聚合物。由于不同聚合物的风化速率和碎裂路径不同,同一样品中常存在多聚合物、多形貌和多老化阶段并存的情况<sup>[20-21]</sup>。图1展示了海洋环境中自然暴露12个月塑料的表面形貌,可见裂纹、剥蚀层与表面附着物同时存在,说明自然老化并非单纯的尺寸缩小,而是伴随表面结构破坏、界面复杂化和潜在二次颗粒释放的协同过程<sup>[20]</sup>。

相比自然收集样品，模拟老化样品更适合微/纳高分子的形成机制研究与方法开发，但其老化过程常为单/少因素作用的结果，无法反映自然环境下多因素耦合作用下的行为，产生的颗粒形态相对单一，缺乏自然样品中常见的生物附着、污染物包覆和长期环境迁移痕迹，因此未必更能代表真实环境表现<sup>[17-19]</sup>。两类样品的检测偏差来源也不同：自然样品主要受外源污染、样品异质性、基质复杂度和低丰度目标物影响；模拟样品的主要风险则在于过程代表性不足，可能放大某一老化路径，而忽略干湿交替、生物膜形成、矿物摩擦、盐度变化和季节循环等共同作用<sup>[15]</sup>。已有比较研究也表明，模拟老化样品与自然环境中样品在羟基指数、羰基指数等红外光谱特征上并不完全吻合<sup>[18-19]</sup>。

此外，橡胶、纤维和涂料等来源的微/纳高分子碎片在组成、形貌和添加剂体系上不同于常见塑料颗粒。例如，橡胶可能含有炭黑、硫化助剂和老化防护剂，纤维常具有高长径比和染料残留，涂料碎片则可能包含树脂、颜填料和无机组分。

这些差异会影响密度分离、荧光染色、光谱匹配和热裂解产物判读。因此，本文虽以微/纳塑料为主要实例，但相关可靠性问题同样适用于其他微/纳高分子材料碎片。

## 1.2 检测方法概述

环境微/纳高分子材料的检测首先应开展的是颗粒组成的定性判定，然后进行粒径、形貌和丰度等分析。由于自然老化颗粒具有粒径分布宽、表面氧化、形貌不规则和基质附着复杂等特点，实际研究中通常需结合显微成像、光谱分析、色谱-质谱和纳米颗粒分析等方法获得可靠的成分、数量、尺寸和形貌信息。统计数据显示，在各类检测方法中，以红外和拉曼为代表的谱技术应用占比超过53%，是当前最主流的无损检测手段<sup>[22]</sup>。

显微成像方法主要包括光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等，可用于观察颗粒数量、尺寸、颜色、形貌以及表面裂纹、孔洞、剥蚀和附着物等特征。其优势是直观，但通常不能单独确定聚合物组成，尤其对纤维状、片状或被矿物和生物膜覆盖的颗粒，容易发生形貌误判。

光谱分析方法主要包括红外光谱(FTIR)、显微红外光谱( $\mu$ -FTIR)、显微拉曼光谱( $\mu$ -Raman)和激光红外成像(LDIR)等。该类方法可同时获得颗粒位置、粒径和聚合物类型，是微米尺度颗粒定性和计数的常用方法。但环境老化会引起羰基、羟基等官能团增加，并伴随表面粗糙化、污染物附着和生物膜覆盖，导致峰形、峰位、峰强和基线变化，从而降低数据库匹配的可靠性。荧光干扰、颗粒尺寸低于分辨率和基质残留也会影响识别结果。

色谱-质谱方法主要包括裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS)和热解吸/脱附气相色谱-质谱(TED-GC/MS)等。该类方法适合复杂基质中聚合物总量分析，对颗粒颜色和形貌依赖较小，但难以提供单颗粒尺寸、形貌和数量信息。裂解产物重叠、添加剂干扰、基质背景和老化导致的热降解行为变化，均可能影响定量准确性。

荧光染色结合显微成像是微塑料快速筛查和可视化计数的重要方法。该方法通常通过尼罗红等疏水性荧光染料标记颗粒表面，可在较大视野内快速识别疑似微塑料颗粒，具有操作速度快、图像化程度高、便于自动计数等优势，适用于复杂样品的初步筛查<sup>[23-26]</sup>。然而，荧光信号并不等同于聚合物组成确认。天然有机质、生物残片、油脂类物质和部分矿物或纤维背景可能产生荧光干扰，染色效率

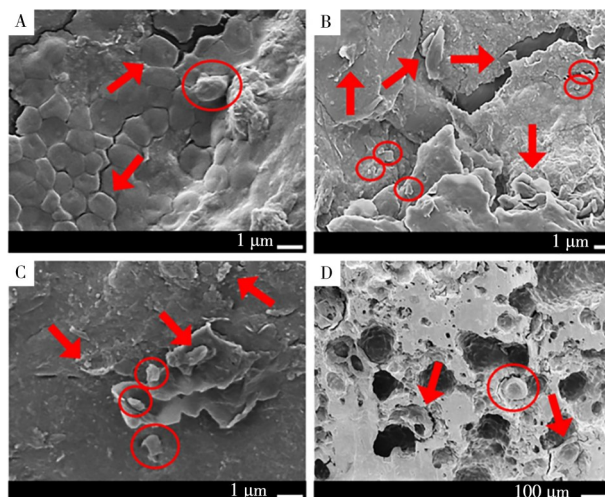


图1 海洋自然老化12个月后塑料表面次生微/纳塑料的形成<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Formation of secondary micro/nanoplastics on plastic surfaces after 12 months of natural marine weathering<sup>[20]</sup>

A and B are polypropylene, C is polyvinyl chloride, and D is polycaprolactone; red arrows indicate surface cracking and the formation of small plastic particles, whereas red circles indicate secondary micro/nanoplastics already formed on the weathered surfaces (A、B为聚丙烯，C为聚氯乙烯，D为聚己内酯；红箭头表示塑料表面开裂及小颗粒形成，红圈表示风化表面已形成的次生微/纳塑料)

也会受聚合物类型、颗粒老化程度、表面氧化和基体残留的影响。因此, 荧光染色结果更适合作为筛查和计数线索, 而不宜单独作为聚合物定性的最终依据, 必要时仍需与显微红外、显微拉曼或热裂解质谱等方法交叉验证<sup>[27]</sup>。

微塑料和纳塑料的界定本身也受检测方法的影响。Hartmann 等<sup>[3]</sup>强调, 微/纳塑料的尺寸划分标准并非唯一, 而需结合材料组成、存在形态和溶解性等因素共同界定。ISO 16094-2: 2025 针对饮用水及天然悬浮固体含量较低的水样, 规定显微技术耦合振动光谱方法适用于 1~5 000  $\mu\text{m}$  微塑料的尺寸测定、计数、粒径分类和化学组成识别<sup>[15]</sup>, 但对于  $<1 \mu\text{m}$  的纳塑料, 目前仍缺乏可同时获得聚合物组成、粒径分布、颗粒数浓度、质量浓度和形貌的统一标准方法。特别是针对小粒径颗粒尚缺乏标准的化学定性指认方法, 已成为制约检测可靠性的核心瓶颈, 也是未来研究的重点。动态光散射(DLS)和纳米颗粒跟踪分析(NTA)可快速估算表观粒径或颗粒数浓度, 但易受团聚、非球形颗粒及复杂基体干扰, 且难以确认聚合物组成。电子显微镜和原子力显微镜可提供形貌和尺寸信息, 但视野有限、样品制备扰动较大, 且难以直接确定聚合物组成。单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS)和场流分离-电感耦合等离子体质谱(FFF-ICP-MS)可借助元素示踪或分级检测提高单颗粒计数和粒径分析能力<sup>[28-29]</sup>, 但结果依赖标记、背景扣除、回收率和分离条件。Py-GC-MS 适合获得聚合物组成和质量浓度, 但无法提供单颗粒粒径、数量和形貌。因此, 纳塑料分析应明确量化对象, 并通过多技术交叉验证降低偏差。

综上所述, 微塑料和纳塑料的区分不宜由单一仪器的检测下限决定, 而应结合研究目标、粒径窗口和方法适用范围进行界定<sup>[3, 12, 15]</sup>。研究中应明确目标粒径范围和分类边界, 并针对不同粒径区间匹配主检测方法和验证方法, 同时说明方法的有效检测范围、回收率和基体适用性。对于接近  $1 \mu\text{m}$  或跨越多个方法窗口的颗粒, 应作为方法学过渡区单独讨论, 以避免将仪器可见范围等同于环境颗粒的真实分布范围。

## 2 影响自然收集样品中微/纳塑料检测可靠性的因素

### 2.1 采样与样品保存

自然收集样品从采样就开始影响其检测可靠性。ISO 5667-27: 2025 明确指出<sup>[14]</sup>, 不同季节、时段、流量、水体分层状态、采样体积、采样容器与管路材料、抓样或连续过滤方式, 均可能导致微塑料类型和丰度差异; 同时, 微塑料在水柱中并非均匀分布, 其浮沉行为还会随聚合物组成、粒径、形状和生物膜附着发生改变<sup>[13]</sup>。这意味着, 即便不考虑实验室污染, 仅采样策略差异就足以造成显著结果偏差。

实验室和野外背景污染进一步加剧了这一问题。Jones 等<sup>[7]</sup>证明, 水源、空气流场、灰尘、玻璃器皿和新鲜铝箔都可能引入可检出的微/纳塑料颗粒; Munno 等<sup>[30]</sup>汇总 12 家实验室程序空白后发现, 每个空白样中可出现 7~511 个可疑颗粒, 均值为  $80 \pm 134$  个, 最常见的是黑色纤维, 主要分布在 20~212  $\mu\text{m}$  区间。对于低丰度自然样品而言, 这样的背景水平足以改变粒子总数、颜色构成乃至形貌判读结果。

保存与转运同样并非中性过程。容器内壁吸附、盖垫磨损、长时间静置造成的团聚或沉降、冷冻和解冻循环引起的状态变化, 都可能改变颗粒回收率。Dawson 等<sup>[31]</sup>强调, 现场空白、运输空白、容器空白和程序空白应尽可能覆盖样品操控全过程, 因为微塑料污染控制不能依靠单一实验室空白替代。因此, 自然收集样品的严谨性不应仅以是否做了空白为标准, 而应考察空白类型是否足以对应污染源、保存材料是否低背景、采样设备是否避免塑料接触以及样品是否在保存过程中发生可观测的状态变化<sup>[14, 32]</sup>。

### 2.2 前处理与分离

自然样品通常伴随大量有机质、无机颗粒和生物组织, 前处理不可避免, 但任何去基质操作都可能同时改变目标颗粒。Schrank 等<sup>[33]</sup>系统比较后指出, 强酸和高温可溶解或降解聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚氨酯和聚氯乙烯等多类聚合物, 强碱则可损伤聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯; 相较之下, Fenton 试剂、酶消解和  $\text{ZnCl}_2$  密度分离对其测试的 8 类聚合物更为温和。Al-Azzawi 等<sup>[34]</sup>在废水基质中也发现, KOH 会使聚乳酸和大部分聚对苯二甲酸乙二醇酯出现明显损失, 而  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 Fenton 处理更利于在不改变聚合物性质的前提下去除有机质。

前处理的第二类伪影来自分离与转移过程。过滤、离心、密度分离、液体转移和富集都会产生粒径依赖的选择性损失。Way等<sup>[35]</sup>对71项回收率研究的荟萃分析表明，不同基质的回收效果差异显著，植物材料、完整生物体和排泄物样品的微/纳塑料回收率较高，而鱼粉、水和土壤中的回收率仅为58%~71%，整体上可能造成约14%的环境微塑料低估。更值得警惕的是，这一平均值掩盖了小尺寸颗粒和脆化颗粒的更高损失风险。

前处理的第三类伪影来自老化颗粒的二次变化。自然老化颗粒表面更脆、边缘更尖锐、内部缺陷更多，在超声、振荡、强氧化和膜面冲洗过程中更易继续碎裂。Weber与Kerpen<sup>[36]</sup>使用显微拉曼光谱( $\mu$ -Raman)评估全过程回收时发现，平均粒径为 $(53\pm 29)$   $\mu\text{m}$ 的聚丙烯颗粒总体回收率仅为 $(27\pm 10)\%$ ，说明采样、前处理、亚取样和检测并非独立误差源，而会以累积方式放大总损失。对于纳塑料或接近方法检出下限的颗粒，这种多环节累积损失更容易表现为系统性漏检。

### 2.3 仪器检测与结果判别

仪器检测阶段的首要限制在于方法学边界。微/纳塑料的粒径、形状、密度、聚合物类型、表面性质和添加剂差异均会影响识别效果，低丰度环境样品在颗粒尺寸减小和信号减弱时尤为困难<sup>[11]</sup>。ISO 16094-2: 2025<sup>[15]</sup>规定的自动显微与振动光谱方法主要适用于1~5 000  $\mu\text{m}$ 范围内低悬浮固体水样的分析。因此，低于1  $\mu\text{m}$ 的纳塑料检测不能简单沿用微塑料显微光谱流程，而应根据研究目标选择面向组成信息、颗粒数、质量浓度、粒径分布的技术组合。

除粒径下限外，环境老化还会改变颗粒谱学特征，使真实环境颗粒与原始塑料谱库之间难以简单对应<sup>[37]</sup>。已有研究表明，人工老化样品只能部分再现自然环境颗粒的红外光谱(FTIR)特征，二者在羰基指数、羧基指数等指标上并不完全一致<sup>[18-19]</sup>。表面氧化、矿物附着和生物膜覆盖会进一步加剧光谱偏移、基线畸变和相似聚合物混淆，导致显微红外、显微拉曼和激光红外成像等方法出现识别失败或聚合物误判。

如“1.2”所述，纳塑料检测的困难更为集中。现有方法可通过浊点萃取、原位金标记和spICP-MS实现50~1 200 nm塑料的颗粒计数<sup>[28]</sup>，也可通过 $\text{H}_2\text{O}_2$ 消解、超滤和Py-GC/MS建立质量浓度定量路径，定量下限可达0.01~0.44  $\mu\text{g/L}$ <sup>[29]</sup>。但二者均难以同时获得可靠的聚合物组成、几何尺寸、颗粒数量和形貌信息。

### 2.4 数据的统计学说服力

自然收集样品的结果解释并不止于给出均值。Koelmans等<sup>[11]</sup>对淡水和饮用水中微塑料研究的质量进行了评估，结果发现，纳入分析的50篇文献里，只有4篇在所有质量标准上都达标，占比约8%；与此同时，不同研究报告的浓度跨越10个数量级。这样的离散程度说明，环境差异固然存在，但方法差异与质量控制不足对结果分散的贡献同样不可忽视。当浓度或粒径分布的波动跨越数量级，而置信区间、空白修正方式和检测下限又未得到充分报告时，结果对环境风险评估的解释力必然下降。

流程空白的数据处理是统计学说服力的关键所在。Dawson等<sup>[31]</sup>比较了51种对照与空白校正方法，仅7种被认为适合微塑料数据分析，其中基于检出限(LOD)与定量下限(LOQ)最为可靠；其余方法常因微塑料异质性过高而出现欠校正或过校正。在低丰度样品中，错误的空白处理足以改变是否检出的结论，这种误差的意义远大于常规化学分析中的小幅定量偏差。Dawson等<sup>[31]</sup>在图2中比较了不同粒径分组条件下经LOD/LOQ校正后的残留微塑料数量，结果表明空白修正策略和粒径分组方

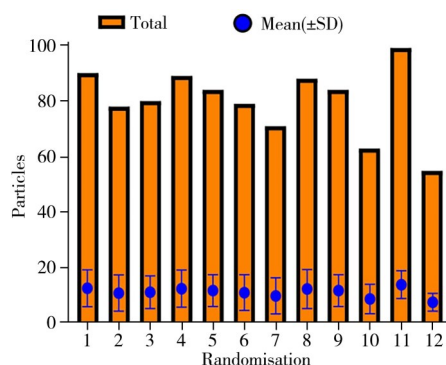


图2 不同随机分组下未校正颗粒丰度的变化<sup>[31]</sup>  
Fig. 2 Variation in uncorrected particle abundance under different randomisation conditions<sup>[31]</sup> orange bars represent the total particle counts detected in the seven sample bottles for each randomisation, whereas blue dots with error bars represent the mean particle number per sample bottle and the corresponding standard deviations, illustrating the influence of randomisation on the dispersion of particle-count data (橙色柱表示每次随机分组中7个样品瓶检出的总颗粒数，蓝色点和误差条表示对应的单个样品瓶的平均颗粒数及标准差，反映了随机化处理对颗粒统计结果离散性的影响)

式会共同改变最终计数结果。以上表明数据处理过程本身是直接影响结果解释的关键因素。

抽样策略同样决定统计稳健性。Cowger 等<sup>[38]</sup>提出, 在绝对误差 5%、置信水平 95% 的常见设定下, 抽样中不应少于 96 个颗粒, 通常也不必超过 620 个颗粒; 若用于同时估计聚合物、颜色、尺寸和形貌分布, 则 620 个颗粒可作为经验上限。这意味着, 当研究仅对极少数疑似颗粒进行成分指认时, 即便仪器本身准确, 整体数据也未必具有足够统计代表性。自然样品研究若要真正具备说服力, 至少应同步报告回收率、空白水平、抽样原则、检测下限、离散度指标和误差传播路径<sup>[6,31,38]</sup>。

因环境样品中微/纳高分子碎片粒径和丰度常呈偏态或长尾分布, 仅报告均值和标准差难反映真实数据结构。后续研究应同时报告中位数、四分位数、高分位粒径、粒径分布跨度、检出率、非检出比例、净颗粒数、置信区间及不同聚合物类型和形貌类别的组成比例。对于接近检测下限的纳尺度颗粒, 还需说明小粒径端截断、低于 LOD/LOQ 数据处理方式和粒径分级回收率。相较于单一均值, 这些参数更能反映非正态分布、极端值、小颗粒漏检和方法学下限对结果解释的影响。

### 3 影响模拟自然环境样品检测可靠性的因素

#### 3.1 模拟过程的真实性

人工老化模拟的优势在于条件可控, 但其可控条件未必能充分代表真实环境过程。紫外、高温、机械磨损和化学氧化等方法虽可加速碎裂和表面氧化, 但不同老化机制会产生不同的表面化学、粒径和形貌演化, 单一路径难以再现自然环境中光、热、氧、机械和生物过程的长期耦合作用<sup>[5,17]</sup>。原位样品与实验室加速光氧化样品在降解路径、变化速率和光谱响应上的差异也进一步说明了这一点<sup>[18]</sup>。如图 3 所示, 不同环境介质中的环境老化材料与人工老化材料存在中位光谱差异, 说明人工光氧化只能部分再现原位样品的谱学复杂性<sup>[19]</sup>。因此, 若缺乏原位参照, 实验室观察到的裂纹形成、羰基增长、粒径细化或高颗粒产率, 不能直接等同于环境中的生成效率或演化路径。模拟真实性仍需结合产物组成、生成比例、浓度数量级和表征响应等指标综合判断。

实验室老化的真实性取决于能否反映自然环境中微/纳塑料的生成量及分配关系<sup>[5,17,39]</sup>。现有研究多关注表面裂纹、羰基指数或粒径细化, 较少提供质量守恒、时间序列产率及微/纳塑料分配比例。而且, 加速老化条件下的材料投加量、光照或氧化强度和反应体积常与自然环境中差异较大, 所得颗粒浓度适合机制比较, 不宜直接外推为环境暴露浓度。

#### 3.2 样品收集与分离

模拟老化样品成分较简单, 但其回收与定量仍存在明显偏差风险。颗粒可能在老化装置中附着器壁、沉积死角或滞留管路, 也可能在刮取、振荡、膜过滤和离心过程中继续碎裂, 进而影响产率和粒径分布解释<sup>[17,40]</sup>。同时, 微米级颗粒较易通过筛分、膜过滤和显微成像追踪, 而纳米级颗粒更易发生膜吸附、团聚沉降或超滤损失, 通常需要专门富集和标记流程<sup>[28-29]</sup>。若缺乏对滤液、冲洗液和超小颗粒部分的闭合追踪, 仅统计可回收微塑料会人为扭曲微塑料与纳塑料的分配比例。

#### 3.3 前处理与测试严谨性

模拟自然环境样品的一个常见误区, 是因为基质比自然样品简单, 便默认前处理更可靠。事实上, Shi 等<sup>[37]</sup>指出, 老化会改变颗粒表面能、脆性、附着特性和谱学行为, 从而改变过滤、转移、消解乃至数据库匹配表现。因此, 即便基质较洁净, 污染控制、回收率验证、重复性报告和老化参照材料的使用仍不可省略。

另一薄弱环节是参数报告不完整。Cowger 等<sup>[6]</sup>提出的报告规范, 将材料信息、质量保证与质量控

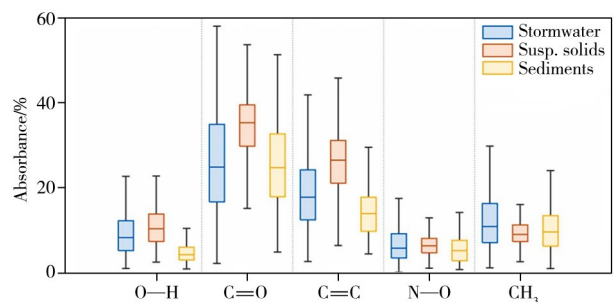


图 3 雨水、悬浮固体和沉积物中老化微塑料特征吸收峰吸光度的箱线分布(反映了不同环境基质中微塑料表面官能团相关谱学特征的差异)<sup>[19]</sup>

Fig. 3 Boxplot distributions of absorbance values for characteristic bands of aged microplastics in stormwater, suspended solids, and sediments (the figure reflects differences in surface functional-group-related spectral features among environmental matrices)<sup>[19]</sup>

制、采样、前处理、识别、分类和定量列为必须透明披露的内容。模拟老化研究至少应报告光照剂量、光谱范围、温度、介质组成、机械作用强度、时间尺度、样品质量收支、程序空白、回收率和重复次数。若这些信息缺失，即便得出粒径减小或数量增加的结论，也难与其他研究比较，更难与自然样品建立转换关系<sup>[17,41]</sup>。Gao等<sup>[42]</sup>统计了30篇微塑料质量控制研究中的8类质量控制措施。结果显示，阴性对照、实验服/手套防护及材料和设备清洁采用比例高，洁净空气条件、避免塑料器具、溶液预过滤和阳性对照采用比例低。不同样品基质平均质量控制总分约5~7分(图4)，表明多数研究已关注污染控制，但关键环节覆盖和操作细节不统一。

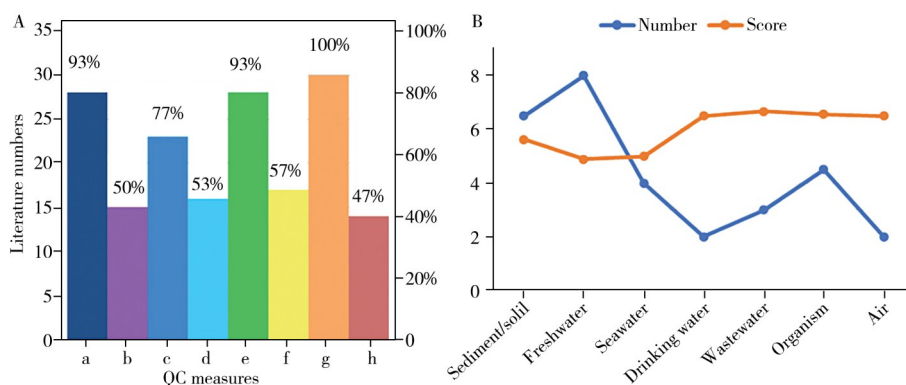


图4 微塑料研究中质量控制措施的采用情况及不同样品基质的质量控制评分<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Adoption of quality control measures and quality-control scores for different microplastic sample matrices<sup>[42]</sup>

A. number and percentage of 30 studies adopting eight quality control measures, where a-h denote lab coat and glove protection, clean-air operation, aluminum foil covering, avoidance of plastic materials, cleaning of materials and equipment, pre-filtration of solutions, negative controls, and positive controls, respectively; B. number of studies for different sample matrices and their corresponding average cumulative quality-control scores (A. 30篇文献中8类质量控制措施的采用数量及比例，其中a-h分别表示实验服和手套防护、洁净空气条件、铝箔覆盖、避免塑料器具、材料和设备清洁、溶液预过滤、阴性对照和阳性对照；B. 不同样品基质对应的文献数量及其平均质量控制总分)

## 4 结论与展望

从现有研究看，环境微/纳塑料分析的主要瓶颈并非检测技术，而是缺乏统一的质量控制和结果解释规范。虽然许多研究能完成采样、分离和表征，但在成分确认、空白控制、回收率评估等方面不充分，限制了结果可比性，小颗粒还可能因过滤损失等放大偏差。因此，应将化学定性指认作为检测流程的强制前提，研究需建立在污染受控、过程可追溯和结果可解释的基础上。后续标准化工作应重点完善分层空白体系等内容。未来研究不应仅累积检出记录，而要建立面向自然老化产物的系统框架，发展更接近真实环境过程的老化模拟方法，加强模拟与原位样品比较，建设参考材料等。同时，环境危害研究不应仅关注颗粒本身，老化释放的小分子等产物也应重点关注，非塑料来源的橡胶、纤维、染料等微/纳高分子碎片也应纳入方法学验证，避免简单外推微/纳塑料检测经验。

### 参考文献：

- [1] Andrady A L. *Mar. Pollut. Bull.*, **2011**, 62(8): 1596-1605.
- [2] Cao Y H, Chen D J, Xu J, Ren Y C, Yu H J, Guo B H, Zhu B, Yang W T. *Acta Polym. Sin.* (曹煜恒, 陈定江, 徐军, 任钰成, 于贺江, 郭宝华, 朱兵, 杨万泰. 高分子学报), **2025**, 56(1): 166-178.
- [3] Hartmann N B, Hüffer T, Thompson R C, Hassellöv M, Verschoor A, Daugaard A E, Rist S, Karlsson T, Brennholt N, Cole M, Herrling M P, Hess M C, Ivleva N P, Lusher A L, Wagner M. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(3): 1039-1047.
- [4] Mitrano D M, Wohlleben W. *Nat. Commun.*, **2020**, 11: 5324.
- [5] Binda G, Kalčíková G, Allan I J, Hurley R, Rørdland E S, Spanu D, Nizzetto L. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, **2024**, 172: 117566.
- [6] Cowger W, Booth A, Hamilton B, Primpke S, Munno K, Lusher A, Dehaut A, Vaz V P, Liboiron M, Devriese L I, Hermabessiere L, Rochman C, Steele C, Athey S N, Lynch J, De Frond H, Gray A, Jones O, Brander S M, Thaysen C, Moore S, Sanchez A, Nel H. *Appl. Spectrosc.*, **2020**, 74(9): 1066-1077.
- [7] Jones N R, de Jersey A M, Lavers J L, Rodemann T, Rivers-Auty J. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 465: 133276.
- [8] Wang J M, Zou W Q, Tang Q F, Liu Y, Gao X. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (王佳敏, 邹文奇, 汤庆峰, 刘艳, 高峡. 中国无机分析化学), **2025**, 15(7): 1011-1026.

- [9] Xu Y, Ou Q, Jiao M, Liu G, van der Hoek J P. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(8): 4988–4997.
- [10] Wang J M, Gao X. *J. Instrum. Anal.* (王佳敏, 高峡. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 936–946.
- [11] Koelmans A A, Mohamed Nor N H, Hermsen E, Kooi M, Mintenig S M, De France J. *Water Res.*, **2019**, 155: 410–422.
- [12] Ivleva N P. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(19): 11886–11936.
- [13] Mattsson K, da Silva V H, Deonaraine A, Louie S M, Gondikas A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 56: 101513.
- [14] 5667–27: 2025ISO. Water Quality—Sampling—Part 27: Guidance on Sampling for Microplastics in Water. *International Organization for Standardization*.
- [15] 16094–2: 2025ISO. Water Quality—Analysis of Microplastic in Water—Part 2: Vibrational Spectroscopy Methods for Waters with Low Content of Suspended Solids Including Drinking Water. *International Organization for Standardization*.
- [16] Alimi O S, Claveau-Mallet D, Kurusu R S, Lapointe M, Bayen S, Tufenkji N. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 423: 126955.
- [17] Wang L, Zhang J, Huang W, He Y. *Chemosphere*, **2023**, 315: 137744.
- [18] Mostefaoui O, Iannuzzi Z, Lopez D, Mignot E, Lipeme-Kouyi G, Bayard R, Massardier-Nageotte V, Mourier B. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 486: 137087.
- [19] Ochoa L, Nitzberg E J, Chant R J, Arbuckle-Keil G, Fahrenfeld N L. *Chemosphere*, **2025**, 379: 144379.
- [20] Maddison C, Sathish C I, Lakshmi D, Wayne O, Palanisami T. *NPJ Mat. Degrad.*, **2023**, 7: 59.
- [21] Campanale C, Savino I, Massarelli C, Uricchio V F. *Polymers*, **2023**, 15(4): 911.
- [22] Xu C, Liang Y, Zhu X Y, Dong B, Su Q Z, Wang X H, Li D, Zhong H N. *J. Instrum. Anal.* (徐灿, 梁约, 朱晓艳, 董犇, 苏启枝, 王小慧, 李丹, 钟怀宁. 分析测试学报), **2025**, 44(12): 2649–2656.
- [23] Karakolis E G, Nguyen B, You J B, Rochman C M, Sinton D. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2019**, 6(6): 334–340.
- [24] Helmberger M S, Frame M K, Grieshop M J. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(9): 5580–5588.
- [25] Costa C Q V, Cruz J, Martins J, Teodósio M A A, Jockusch S, Ramamurthy V, da Silva J P. *Environ. Chem. Lett.*, **2021**, 19: 1797–1802.
- [26] Cingolani M, Rampazzo E, Zaccheroni N, Genovese D, Prodi L. *Environ. Sci.: Nano*, **2022**, 9(2): 582–588.
- [27] Shim W J, Hong S H, Eo S. *Anal. Methods*, **2017**, 9(9): 1384–1391.
- [28] Lai Y, Dong L, Li Q, Li P, Hao Z, Yu S, Liu J. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55: 4783–4791.
- [29] Okoffo E D, Thomas K V. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 464: 133013.
- [30] Munno K, Lusher A L, Minor E C, Gray A, Ho K, Hankett J, Lee C F T, Primpke S, McNeish R E, Wong C S, Rochman C. *Chemosphere*, **2023**, 333: 138883.
- [31] Dawson A L, Santana M F M, Nelis J L D, Motti C A. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 443: 130218.
- [32] Prata J C, Reis V, da Costa J P, Mouneyrac C, Duarte A C, Rocha-Santos T. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 403: 123660.
- [33] Schrank I, Möller J N, Imhof H K, Hauenstein O, Zielke F, Agarwal S, Löder M G J, Greiner A, Laforsch C. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 833: 154824.
- [34] Al-Azzawi M S M, Kefer S, Weißer J, Reichel J, Schwaller C, Glas K, Knoop O, Drewes J E. *Water*, **2020**, 12(9): 2445.
- [35] Way C, Hudson M D, Williams I D, Langley G J. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 805: 150227.
- [36] Weber F, Kerpen J. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2023**, 415: 2963–2973.
- [37] Shi Y, Shi L, Gao S. *Environ. Chem. Lett.*, **2024**, 22: 1861–1888.
- [38] Cowger W, Markley L A T, Moore S, Gray A B, Upadhyay K, Koelmans A A. *Ecotox. Environ. Saf.*, **2024**, 275: 116243.
- [39] Julienne F, Delorme N, Lagarde F. *Chemosphere*, **2019**, 236: 124409.
- [40] Kosuth M, Simmerman C B, Simcik M. *Environ. Eng. Sci.*, **2023**, 40(11): 605–613.
- [41] Zhu L, Yu Y, Zhu J, Zuo R, Xu Q, An L, Qian Y. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 887: 163775.
- [42] Gao W, Deng X J, Zhang J, Qi L, Zhao X Q, Zhang P Y. *Environ. Pollut. Bioavail.*, **2023**, 35(1): 2203349.

(责任编辑: 盛文彦)