

3种典型潮滩沉积物微塑料分离方法研究

刘凯¹,冯志华^{1,2},方涛^{1,3},徐军田^{1,2},叶浩达¹

(1. 淮海工学院海洋生命与水产业学院,连云港 222005;2. 江苏省海洋资源开发研究院,连云港 222005;
3. 江苏省海洋生物技术重点实验室,连云港 222005)

摘要:针对我国海岸带环境中微塑料监测方法缺乏标准化和系统化问题,探讨和改进了直接浮选法(方法A)、分液漏斗法(方法B)和容量瓶法(方法C)3种典型的潮滩沉积物微塑料检测方法,并探究了沉积物粒径和聚合物类型对其分离效果的影响。经检验,3种方法对潮滩沉积物中尺寸约为1 mm的高密度聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)和聚丙烯(PP)等5种常见聚合物颗粒的平均分离效率达到(91±7)% ,且聚合物类型并不会影响分离效果($P>0.05$)。方法B在分离效率和稳定性方面明显优于其他2种方法($P<0.05$) ,对于粗砂(0.5~1.0 mm)、粉砂(0.004~0.063 mm)和泥质(<0.004 mm)3类潮滩沉积物中的微塑料颗粒均有着良好的分离(95%±3%)。沉积物粒径会显著影响提取效果,呈现出随着沉积物粒径的增大、微塑料分离效率提高的趋势($P<0.05$)。利用方法B对系列现场调查样品进行了测定,结果显示,海州湾北部绣针河口、赣榆港码头和高公岛乡潮滩沉积物中微塑料数量丰度分别为34.97~144.33 n/kg,43.70~119.9 n/kg和372.98~1 103.02 n/kg;质量浓度分别为2.56~10.70 mg/kg,1.01~5.92 mg/kg和3.36~8.48 mg/kg。

关键词:微塑料;密度分选;潮滩沉积物;分离方法

中图分类号:X506 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2017)04-0036-07

20世纪初首次合成酚醛塑料给人类社会带来了极大的便利。然而,塑料制品废弃后,在风力、降水和河流驱动下部分流入海洋(Moore, 2008),经阳光辐射、生物侵蚀、潮汐和海浪冲刷等物理作用下会破碎成尺寸更加细小的塑料(Roch-Santos et al, 2014);美国国家海洋和大气管理局(NOAA, 2008)将这些尺寸大小在1 nm至5 mm的塑料材质纤维、颗粒和碎片等定义为微塑料。微塑料在海洋环境中广泛分布,在近岸水体和潮滩沉积物中均有发现(Yonkos et al, 2014; Corcoran et al, 2015),并极易被水生生物摄食(Li et al, 2015; Jabeen et al, 2016);而人类摄入后也会对健康构成潜在的威胁(Yang et al, 2015),已作为一种新型污染物日益引起学者的关注。2015年4月联合国海洋环境保护科学问题联合专家组(GESAMP)将微塑料危害程度

提高到与大型海洋垃圾相同的位置。

近年来,国内学者对渤海湾(周倩等,2016; Yu et al, 2016)、长江口(Zhao et al, 2014)、珠江流域(Zhao et al, 2015)和部分内陆湖泊(Wang et al, 2017)水体和沉积物中的微塑料污染特征进行了调查。然而,关于微塑料标准化和系统化监测方法的研究依然较少,相关研究亟待展开。与海水这类液体介质中微塑料的分离不同,潮滩沉积物中的泥沙颗粒使得赋存其中的微塑料分离更为复杂。国际上,沉积物中微塑料的分离一般通过浮选或淘洗的方式以减少处理样品的质量(体积),再通过筛分或过滤的方式分离出浮选溶液中的微塑料(Hidalgo-Ruz et al, 2012)。浮选溶液选取方面,氯化钠溶液应用较为广泛,也有部分学者选择了天然海水、多钨酸钠和碘化钠用于洗脱微塑料(Corcoran et al, 2005; Claessens et al, 2013; Fok et al, 2015);然而,多钨酸钠和碘化钠存在着环境污染和经济成本问题。有学者开发了柱状分离装置分离微塑料,但也存在成本较高、操作繁琐和分离效果稳定性差等缺点(Zhu, 2015)。

本研究选取和改进了直接浮选法、分液漏斗法和容量瓶法3种典型的潮滩沉积物微塑料分离方法,比较了其基于不同沉积物类型和不同微塑料材质条件下的分离效果,并成功应用于海州湾滨海潮

收稿日期:2017-01-17

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016057-08);国家自然科学基金项目(40906054);连云港市科技计划项目(CXY1322;CN1206);淮海工学院自然科学基金项目(Z2015010);江苏省优势学科建设工程项目。

作者简介:刘凯,1991年生,男,硕士研究生,主要从事近岸海域生态与环境方面的研究。E-mail:kailiu1991@hotmail.com

通信作者:冯志华,1980年生,男,副教授,主要从事海洋生态与环境科学研究。E-mail:fengzhihua1980@hotmail.com

滩沉积物中微塑料的分离,旨在为今后沉积物中微塑料检测提供参考分离措施及应用实例,尤其是在潮滩沉积物微塑料污染的定量分析上,为未来我国海岸带微塑料污染的标准化和系统化监测提供实用方法和参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验试剂包括 NaCl、KPO₃、30% H₂O₂、FeSO₄·7H₂O 和浓硫酸,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。微塑料选用 1 mm 大小的高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、聚丙烯(polypropylene, PP)、尼龙(polyamide, PA)和聚苯乙烯(polystyrene, PS)颗粒,购自广东省东莞市樟木头乐华塑胶商行。实验仪器包括 Sartorius 电子天平、Motic 体视显微镜、

表 1 潮滩沉积物类型及取样点坐标

Tab. 1 Types of coastal sediments and sampling sites coordinate

采样点	编号	沉积物类型	沉积物粒径/mm	地理坐标
绣针河口	LS	粗砂	0.5 ~ 1.0	119°15'31.24"E, 35°03'58.68"N
赣榆港码头	GY	粉砂	0.004 ~ 0.063	119°03'58.68"E, 34°47'24.03"N
高公岛乡	LY	泥质	< 0.004	119°28'42.68"E, 34°42'11.42"N

微塑料染色标记见图 1,而其性状如表 2 所示。

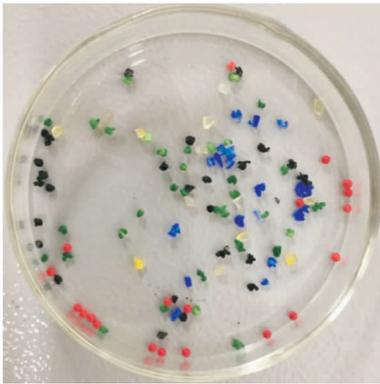


图 1 回收实验中的微塑料

Fig. 1 Microplastics particles used in the experiment

染色后的微塑料在等体积酸性 FeSO₄ (0.015 g/cm³) 和 H₂O₂ 混合溶液中加热直至无气泡产生,此过程中微塑料表层颜色未发生改变。全面实验设计用于探究 3 种分离方法对人工配置沉积物样品中微塑料的提取效果,共有 3 个固定因素:①沉积物类型:泥质、粉砂和粗砂;②微塑料材质:HDPE、PVC、PP、PA 及 PS;③微塑料数量丰度:40、80、250、350、500 n/kg(湿重)。用于模拟自然条件下含不同数量丰度微塑料的沉积物,均质化后阴凉处静置 48 h。每个实验组均重复 3 次。

Magellan 手持 GPS 导航仪、一恒电热鼓风干燥箱、荣华数显恒温水浴锅、晶玻电热板和标准不锈钢筛。

1.2 实验设计

1.2.1 潮滩沉积物采集与人工样品的配置 粗砂、粉砂和淤泥质 3 种粒径范围的潮滩沉积物分别采自海州湾沿岸绣针河口(LS)、赣榆港码头(GY)和高公岛乡(LY)潮间带(表 1)。现场进行初步筛分,以滤去较大的砂砾和生物体,密封袋密封保存,并于实验室内利用相应孔径的标准筛进行粒径分级,用于回收率实验。

2015 年 12 月在 LS、GY 和 LY 每个区域内随机在潮间带采集 9 个 2 ~ 3 kg 表层沉积物样品用于微塑料污染特征检测,密封保存后转移至实验室内阴凉处存放(Browne et al, 2011; Liebezeit et al, 2012);另外,沉积物含水率采用 105℃ 烘干至恒重后计算失重差的方法测定。

表 2 回收率实验中微塑料材质、颜色和密度范围

Tab. 2 Components, color and density ranges of the microplastics used in the study

微塑料	聚合物	颜色	密度范围/g·cm ⁻³
高密度聚乙烯	HDPE	红色	0.94 ~ 0.96
聚氯乙烯	PVC	黄色	1.30 ~ 1.43
聚丙烯	PP	绿色	0.89 ~ 0.91
聚酰胺(尼龙)	PA	蓝色	1.10 ~ 1.14
聚苯乙烯	PS	黑色	1.04 ~ 1.06

1.2.2 微塑料分离方法的建立 饱和 NaCl 溶液(40℃, 1.36 g/cm³)作为本次实验的浮选溶液,用以流化沉积物样品和洗脱微塑料。上层液体利用标准筛实现固液分离,体式显微镜下分选(Kai et al, 2016)。筛分利用孔径分别为 5.0 mm、1.0 mm 和 0.3 mm 的标准筛依次进行。本研究据此建立了直接浮选法(方法 A)(Fok et al, 2015),分液漏斗法(方法 B)(NOAA, 2015)和容量瓶法(方法 C)(Nuelle et al, 2014)3 种典型分离方法,具体操作如下:

方法 A:向盛有饱和 NaCl 溶液(约 600 mL)的玻璃烧杯中加入约 400 g 沉积物样品(湿重),充分搅拌混匀(通过 50℃ 加热来加速流质化)后静置 15 min,将含有悬浮物的上层液体利用标准筛依次筛分,然后于体式显微镜下挑选筛网上的塑料微粒。

方法 B:向沉积物(约 400 g)中加入 KPO_3 溶液(500 mL, 0.0055 g/cm^3),加热搅拌(50℃, 30 min)后将上层液体筛分。若有机质含量过多(覆盖筛网表面影响微塑料挑选),需将筛分出的固体加入等体积酸性 $FeSO_4$ 溶液(0.015 g/cm^3 , 配置过程中需加入浓硫酸)和 H_2O_2 溶液加热进行消解。将筛出固体或消解液全部转移至烧杯,加入 NaCl 并加热至 40℃ 形成饱和溶液,利用玻璃分液漏斗分离出上层液体并再次筛分,最后于显微镜下挑选。

方法 C:将方法 A 中上层含悬浮物的溶液全部转移至容量瓶(1/2 处),加入饱和 NaCl 溶液直至其 3/4 处反复振荡,再次加入饱和 NaCl 溶液至刻度线后充分振荡,之后加入饱和 NaCl 溶液至低于瓶口 1 cm 处后静置 10 min,将容量瓶上层液体(2 ~ 3 cm)进行筛分,再于显微镜下挑选。

1.3 数据处理与分析

微塑料回收率计算公式如下:

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i$$

式中: \bar{R} 、 r 和 n 分别表示回收率均值、回收率和实验重复次数。

野外调查样品的微塑料于体式显微镜下计数,电子天平称量干重,并且数量丰度和质量浓度均以单位沉积物干重计。方差分析和多重比较(LSD)采用 SPSS 23.0 进行,并定义 $\alpha = 0.05$ 为差异显著,而 $\alpha = 0.01$ 为极显著。文中出现的散点图和柱状图均采用 OriginPro 8.6 绘制。

2 结果与分析

2.1 微塑料不同分离方法的效果比较

方法 A、B 和 C 对于潮滩沉积物中微塑料颗粒均能实现有效的分离,其回收率变化分别为 75% ~ 97%, 91% ~ 99% 和 64% ~ 95%, 而平均回收效率达到了 $(91 \pm 7)\%$ (图 2, 其中每个数据点代表不同浓度微塑料回收率的均值)。方法 B 在回收率和稳定性方面均优于其他 2 种方法,若以 \bar{R} 代表该方法的平均回收率,则 $\bar{R}_B (95 \pm 3)\% > \bar{R}_A (91 \pm 6)\% > \bar{R}_C (86 \pm 9)\%$ 。3 种分离方法对于沉积物中微塑料的回收效果差异十分明显($P < 0.01$);其中,方法 A 与方法 C 的分离效果差异显著($P < 0.05$),而方法 B 与方法 C 分离效果差异极显著($P < 0.01$)。

2.2 沉积物粒径对分离效果的影响

潮滩沉积物的粒径对微塑料的分离有着显著影响($P < 0.05$),其平均回收率排序为 $R_{\text{粗砂}} (92 \pm$

$4)\% > R_{\text{粉砂}} (91 \pm 5)\% > R_{\text{泥质}} (88 \pm 8)\%$ (图 3)。相比泥质沉积物,粉砂和粗砂沉积物中微塑料有更好的分离效果。方法 B 对于 3 种粒径范围潮滩沉积物中的微塑料分离效果均优于其他 2 种方法,尤其对于赋存于粗砂级沉积物中微塑料的平均回收率最高,可达 $(96 \pm 1)\%$ 。方法 A 对于粉砂沉积物样品中塑料微粒的分离效果略优于粗砂和泥质沉积物样品,达到了 $(92 \pm 2)\%$;方法 C 则对粗砂级粒径的沉积物中微塑料回收率较好,回收率为 $(88 \pm 3)\%$ 。

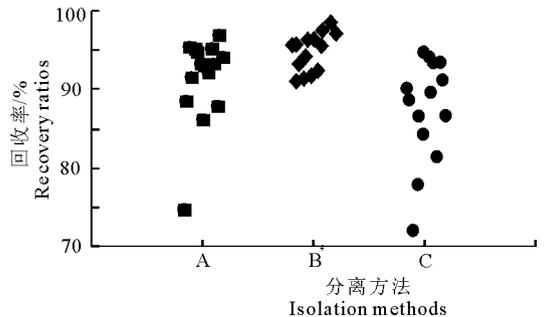


图 2 潮滩沉积物中微塑料 3 种典型分离方法的效果比较
Fig. 2 Recovery ratio of microplastics by three extraction methods in coastal sediments

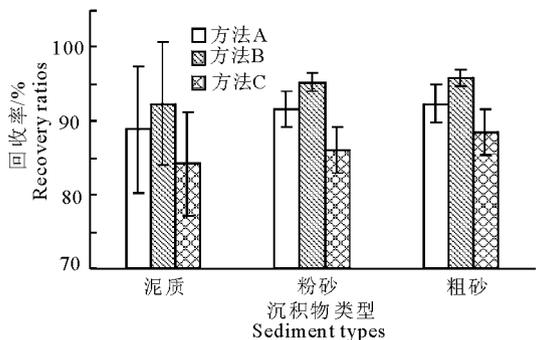


图 3 沉积物粒径对微塑料分离效果的影响

Fig. 3 Effect of sediment particle size on the recovery of microplastics

2.3 5 种材质微塑料的分离情况

HDPE、PVC、PP、PA 及 PS 5 种材质的平均回收率差别不大,其变化范围为 90% ~ 92%;其中 PS 的回收效果最好,平均回收率为 $(92 \pm 6)\%$,而 PA 的则较低 $(90 \pm 10)\%$,其变化趋势为 $\bar{R}_{\text{HDPE}} (92 \pm 7)\% \approx \bar{R}_{\text{PS}} (92 \pm 6)\% > \bar{R}_{\text{PP}} (91 \pm 8)\% > \bar{R}_{\text{PVC}} (90 \pm 5)\% \approx \bar{R}_{\text{PA}} (90 \pm 10)\%$ (图 4)。而微塑料的材质(密度)对其分离并没有显著影响,对于具有较高密度的 PVC 与其他 4 种材质微塑料的分离并无显著差异($P > 0.05$),最高回收率可达 $(98 \pm 3)\%$ 。Buchan 等(1995)解释为不同塑料表面自由能(γ_c)具有差异性,PS($\gamma_c = 33 \text{ mN/m}$)较 PA($\gamma_c = 46 \text{ mN/m}$)具较强的疏水性,因而更易浮选,回收率稍高。

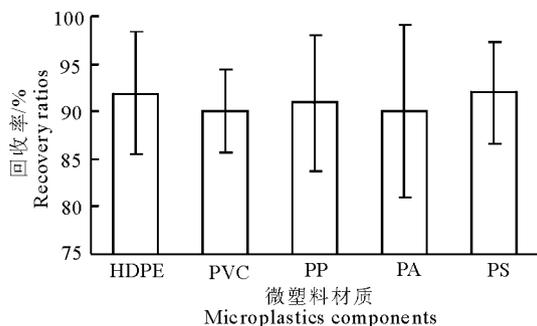


图 4 潮滩沉积物中 5 种典型聚合物的分离情况

Fig. 4 Recovery ratio of microplastics of different polymer types in coastal sediments

2.4 研究区域潮滩沉积物微塑料污染特征

经过 3 种方法的回收率均值比较后,本研究应

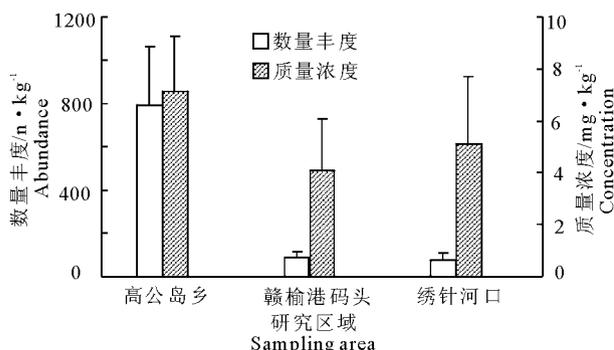
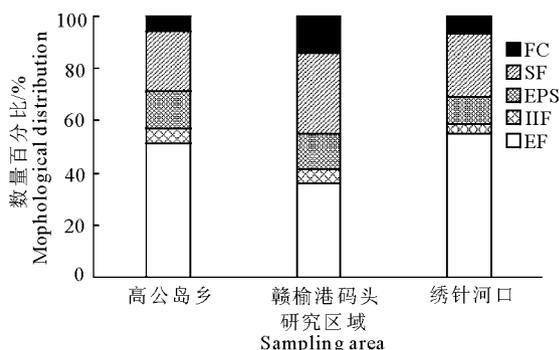


图 5 研究区域潮滩沉积物微塑料数量丰度和质量浓度 (a) 及其形态学分类比例 (b)

Fig. 5 Abundances and concentrations (a), morphology classification and percent contributions (b) of microplastics (means and standard deviation) in intertidal sediments in LS, GY and LY area

用方法 B 对 LS、GY 及 LY 共计 3 个区域潮滩沉积物中微塑料污染情况进行了分析。各个取样点沉积物中均有不同程度微塑料检出, 27 个潮滩沉积物样品中微塑料的数量丰度和质量浓度范围分别为 34.97 ~ 1 103.02 n/kg 和 1.01 ~ 10.70 mg/kg 。就研究区微塑料污染程度而言, LY 海岸带微塑料数量丰度均值在 3 个地区中属较高, 而 LS 区域滨海潮滩微塑料污染的程度较低 (图 5-a)。此次调查中从沉积物分离出微塑料共计 870 个, 依据质地和形态分为弹性纤维类 (EF)、发泡类 (EPS)、脆性剥片类 (FC)、碎片类 (HF) 及软质薄膜类 (SF) 5 类; 其中, 纤维在 3 个研究区域丰度均有较高检出, 分别占到本区域总数的 55%、36% 和 51% (图 5-b)。



3 讨论

3.1 潮滩沉积物微塑料提取效果评价

标准化和系统化监测方法是评价微塑料污染的重要手段, 而浮选溶液和分离装置的选择作为标准化监测方法的核心更为重要。因此本研究选取和改进了直接浮选法、分液漏斗法和容量瓶法 3 种典型沉积物微塑料的监测方法, 以饱和 NaCl 溶液作为浮选溶液, 探究海岸带环境中 5 种常见材质的微塑料分离效果, 并成功将分液漏斗法应用于微塑料污染的实地检测; 尤其是在浮选溶液和分离器具的选取上, 为滨海潮滩沉积物微塑料定量分析提供更为经济、高效的备选方案, 也为未来我国海岸带微塑料污染的标准化和系统化监控提供了基础和依据。

国内外浮选溶液选取方面, 已有部分学者采用天然海水 (Fok et al, 2015)、多钨酸盐 (Corcoran et al, 2009) 和 $ZnCl_2$ (Imhof et al, 2012) 等浮选沉积物中的微塑料; 而本次研究针对传统密度较低的 NaCl 溶液对于高密度聚合物浮选效率低下的情况, 采用

了其 40℃ 的饱和溶液作为浮选溶液, 平均回收率达到 (91% ± 7%), 高于王元元等 (2016) 以及 Thompson 等 (2004) 应用传统 NaCl 溶液分离方法得到的平均回收率 (62%)。

分离装置方面, 一般有直接浮选法、分液漏斗法、容量瓶法、离心浮选法和人工构建的浮选装置共 5 类处理方法 (表 3)。本实验中, 分液漏斗法作为 NOAA 推荐处理沉积物中微塑料的方法, 在 3 种方法中平均回收率最高。直接浮选法操作简便, 对于沉积物中微塑料起到了较为简便的分离作用, 回收率仅低于分液漏斗法。这 2 种方法均可以快速、高效率处理大批量沉积物样品, 已有部分学者采用 (Nel & Froneman, 2015)。容量瓶法利用容量瓶较大的液面张力吸附沉积物中的微塑料, 实验结果并不理想, 回收效果与分液漏斗法差异极为明显。然而, 在浮选溶液用量上有着明显的经济性, 对于成本较高的溶剂 (NaI 和多钨酸盐) 有着明显的适用性, 但平均回收效率低于 Kedzierski 等 (2016) 构建的淘洗装置, 高于 Zhu (2015) 的结果。

表3 潮滩沉积物微塑料分离方法及应用

Tab. 3 Isolation methods of microplastics in intertidal sediments and application

分离方法	浮选溶液	溶液浓度/ g · cm ⁻³	平均回收率/ %	研究区域	微塑料丰度	参考文献
分液漏斗法	NaCl	1.36	95	中国江苏省海州湾部分潮滩	34.97 ~ 1103.02 n/kg	本研究
直接浮选法	NaCl	1.27	60	中国渤海湾潮滩	102.9 ~ 163.3 n/kg	Yu et al, 2016
离心浮选法	NaCl	1.20	82	中国胶州湾部分河口	-	王元元等, 2016
	NaI	1.80				
容量瓶法	NaCl	1.17	91 ~ 99	德国诺德奈岛海滩	-	Nuelle et al, 2014
	NaI	1.80				
容量瓶法	NaCl	1.20	-	中国台湾省北部潮滩	1600 ~ 42560 n/m ³ (湿)	Kunz et al, 2016
分离装置法	NaCl	1.20	97	中国渤海湾中部潮滩	634 n/kg	周倩等, 2016
	NaI	1.80				

本研究证实了微塑料赋存的沉积物粒径会显著影响微塑料的分离 ($P < 0.05$), 总体表现为粒径增大、回收效率越高。泥质沉积物中黏粒具有小粒径和高表面积比, 范德华力作用下黏粒和微塑料会相互吸引, 吸附在微塑料表面 (黄建维, 2008); 此外, 黏粒之间会发生絮凝作用胶结成块状, 实验中观测到大量的粘性颗粒吸附在微塑料的表面, 部分微塑料由于絮凝作用留在了容器底部, 解释了细粒沉积物中微塑料回收率较低的问题。据此还推测, 微塑料分布的空间异质性与赋存区域泥沙粒径和孔隙率存在一定联系, 未来还需进一步调查验证; 对于潮滩沉积物样品微塑料的分离, 未来需充分考虑微塑料赋存沉积物粒径大小的问题。就回收率均值比较而言, 本研究中的分液漏斗法回收效果显著高于其他2种方法, 具有普适性。然而, 还应注意的是, 直接浮选方式处理粉砂含量较高的样品是也能够获取较好的分离; 正因如此, 为获得最佳分离效率和较高的处理效率, 本研究推荐对于不同类型的沉积物样品可考虑采取不同的微塑料提取方法。

3.2 微塑料污染溯源分析

3个调查区域各个站位均有微塑料检出, 丰度范围与 Yu 等 (2016) 调查渤海湾区域海滩中的部分重合 (表3); 但就污染程度而言, 远低于加拿大和葡萄牙地区 (Antunes et al, 2013; Mathalon et al, 2014)。且不同站位微塑料数量丰度及质量浓度差异较大 ($P < 0.01$), 进一步验证了 Goldstein 等 (2013) 提出的微塑料分布存在明显空间异质性的观点。在本次调查中发现大量透明、绿色或蓝色等各色纤维状微塑料, 推测与海州湾大规模近岸水产养殖和海上作业有关 (唐峰华等, 2011); 还可能与河流输入存在一定联系 (Zhao et al, 2015)。3个调查区域中普遍存在食品 (饮用水和饮料) 包装袋、生活用品 (废弃衣物和清洁用品瓶) 及渔业用具 (鱼

线、绳索和简易泡沫浮标) 3类大型塑料污染, 与本次调查中观测到的微塑料颜色和质地一致, 推测为海岸带微塑料的重要来源之一; 此外, 调查中还发现部分木质或金属器具表层油漆 (喷漆) 涂层出现了不同程度的脱落, 可能是脆性剥片状微塑料的来源。

参考文献

- 国家海洋局, 2007. 沉积物粒度分析 GB/T 12763. 8-2007 [S]. 北京: 中国标准出版社.
- 黄建维, 2008. 海岸与河口黏性泥沙运动规律的研究和应用 [M]. 北京: 海洋出版社.
- 唐峰华, 沈新强, 王云龙, 2011. 海州湾附近海域渔业资源的动态分析 [J]. 水产科学, 30(6): 335-341.
- 王元元, 李先国, 张大海, 2016. 沉积物中微塑料的提取方法研究 [J]. 世界科技研究与发展, (1): 105-109.
- 周倩, 章海波, 周阳, 等, 2016. 滨海潮滩土壤中微塑料的分离及其表面微观特征 [J]. 科学通报, (14): 1604-1611.
- Antunes J C, Frias J G L, Micaelo A C, et al, 2013. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants [J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 130(4): 62-69.
- Browne M A, Crump P, Niven S J, et al, 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks [J]. Environmental Science & Technology, 45(21): 9175-9179.
- Buchan R, Yarar B, 1995. Recovering plastics for recycling by mineral processing techniques [J]. JOM, 47(2): 52-55.
- Claessens M, Van C L, Vandegehuchte M B, et al, 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms [J]. Marine Pollution Bulletin, 70(1/2): 227-233.
- Corcoran P L, Biesinger M C, Grifi M, 2009. Plastics and beaches: a degrading relationship [J]. Marine Pollution Bulletin, 58(1): 80-4.
- Corcoran P L, Norris T, Ceccanese T, et al, 2015. Hidden

- plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record[J]. *Environmental Pollution*, 204: 17–25.
- Fok L, Cheung P K, 2015. Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1/2): 112–118.
- Goldstein M C, Titmus A J, Ford M, et al, 2013. Scales of spatial heterogeneity of plastic marine debris in the north-east pacific ocean[J]. *Plos One*, 8(11): 1–11.
- Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson R C, et al, 2012. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification[J]. *Environmental Science & Technology*, 46(6): 3060–3075.
- Imhof H K, Schmid J, Niessner R, et al, 2012. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments[J]. *Limnology & Oceanography Methods*, 10(7):524–537.
- Jabeen K, Su L, Li J, et al, 2017. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China[J]. *Environmental Pollution*, 221: 141–149.
- Kai Z, Jing S, Xiong X, et al, 2016. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China[J]. *Environmental Pollution*, 219: 450–455.
- Kedzierski M, Tilly L V, Bouriseau P, et al, 2016. Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 107(1): 315–323.
- Kunz A, Walther B A, Löwemark L, et al, 2016. Distribution and quantity of microplastic on sandy beaches along the northern coast of Taiwan [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1/2):126–135.
- Li J, Yang D, Li L, et al, 2015. Microplastics in commercial bivalves from China [J]. *Environmental Pollution*, 207: 190–195.
- Liebezeit G, Dabaish F, 2012. Microplastics in beaches of the east frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1):213–217.
- Mathalon A, Hill P, 2014. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 81(1):69–79.
- Moore C J, 2008. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat[J]. *Environmental Research*, 108(2):131–139.
- National Oceanic and Atmospheric Administration, 2008. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris [C]. Tacoma: NOAA.
- National Oceanic and Atmospheric Administration, 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments[C]. Tacoma:NOAA.
- Nel H A, Froneman P W, 2015. A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1): 274–279.
- Nuelle M T, Dekiff J H, Remy D, et al, 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments [J]. *Environmental Pollution*, 184: 161–169.
- Rocha-Santos T, Duarte A C, 2014. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 65(3): 47–53.
- Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al, 2004. Lost at sea: where is all the plastic? [J]. *Science*, 304: 838–838.
- Wang W, Ndungu A W, Li Z, et al, 2017. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 575: 1369–1374.
- Yang D, Shi H, Li L, et al, 2015. Microplastic pollution in table salts from China[J]. *Environmental Science & Technology*, 49(22):13622–13627.
- Yonkos L T, Friedel E A, Perezreyes A C, et al, 2014. Microplastics in Four Estuarine Rivers in the Chesapeake Bay, U. S. A. *Environmental Science & Technology*, 48(24): 14195–14202.
- Yu X, Peng J, Wang J, et al, 2016. Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai Sea[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 214:722–730.
- Zhao S, Zhu L, Wang T, et al, 2014. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: first observations on occurrence, distribution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 86(1/2):562–568.
- Zhao S, Zhu L, Li D, 2015. Characterization of small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 1:55–62.
- Zhao S, Zhu L, Li D, 2015. Microplastic in three urban estuaries, China[J]. *Environmental Pollution*, 206:597–604.
- Zhu X, 2015. Optimization of elutriation device for filtration of microplastic particles from sediment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 92(1/2): 69–72.

Evaluation of Three Extraction Methods for Microplastics in Intertidal Sediments

LIU Kai¹, FENG Zhi-hua^{1,2}, FANG Tao^{1,3}, XU Jun-tian^{1,2}, YE Hao-da¹

(1. College of Marine Life and Fisheries, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, P. R. China;

2. Jiangsu Marine Resources Development Research Institute, Lianyungang 222005, P. R. China;

3. Jiangsu Key Laboratory of Marine Biotechnology, Lianyungang 222005, P. R. China)

Abstract: It is documented that microplastics exist in coastal environments around the world. However, verified and standardized protocols for monitoring microplastics in intertidal sediments have not yet been developed. In this study, three quantitative methods, including direct floatation (method A), separatory funnel (method B) and volumetric flask (method C) were selected and optimized to isolate the microplastics in intertidal sediments with a sodium chloride solution as the floatation solution. At the same time, the effects of polymer type and sediment particle size on separation efficiency were assessed. Sediments containing microplastics were manually prepared to simulate field sediment samples and then microplastics extraction tests were conducted to determine the recovery efficiency of the three methods. The average recovery efficiency for high density polyethylene (HDPE), polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP), polyamide (PA) and polystyrene (PS) of approximately 1 mm was as high as $(91 \pm 7)\%$. Statistical analysis indicates that polymer type did not significantly ($P > 0.05$) effect extraction efficiency, but the recovery ratio increased significantly ($P < 0.05$) with sediment particle size: from clay (< 0.004 mm) to silt (0.004 mm to 0.063 mm) and coarse sand (0.5 – 1 mm). The mean recovery ratio of method B was the highest and most consistent (95 ± 3)%. In December 2015, method B was used to measure microplastics pollution in 27 sediment samples collected from nine randomly located sampling sites in Xiuzhen River Estuary, Ganyu harbor and Gaogongdao town. During ebb tide, 2 – 3 kg surface sediments (1 – 2 cm) were collected in the intertidal zone and sealed for further processing. Microplastic abundances in the intertidal sediment of Xiuzhen River Estuary, Ganyu harbor and Gaogongdao town were 34.97 – 144.33 n/kg, 43.70 – 119.9 n/kg and 372.98 – 1 103.02 n/kg, with corresponding concentrations of 2.56 – 10.70 mg/kg, 1.01 – 5.92 mg/kg and 3.36 – 8.48 mg/kg. All extracted microplastics were categorized into fiber, expanded foam, chip, fragment and film; fiber accounted for 47% of the 870 separate pieces of plastic, while fragments were the least abundant (5% of total). Our research suggests that microplastics pollution in the study area resulted from anthropogenic activity, including plastic items abandoned by tourists and fishermen.

Key words: microplastics; density separation; intertidal sediments; isolation methods