

日晒海盐中微塑料检测技术对比研究

张琪¹, 宋光春², 黄昆仑¹, 罗云波¹, 程楠^{1*}

(¹ 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083

² 中国农业科学院农产品加工研究所 北京 100193)

摘要 微塑料(MPs)为一种新型食品安全风险因子,会通过食物链的累积进入人体,从而带来严重的健康风险问题。为探究海产品中 MPs 是否存在及其潜在风险,以日晒海盐为研究对象,采用 30% H₂O₂ 的氧化剂消解法为样品前处理方法,去除海盐中的有机杂质,并分别采用目视法、显微镜观察法、显微傅里叶红外光谱法和显微拉曼光谱法等多种典型检测技术确认海盐中是否存在 MPs。结果:上述 3 种方法所得海盐样品中 MPs 的数量分别为 2 550, (750±200)个/kg 和 (1 500±500)个/kg,颜色以白色和无色为主,少量红色、蓝色和黑色,聚合物类型包括聚酯、尼龙和聚丙烯。结论:通过比较上述检测方法的优势和局限性,发现显微拉曼光谱法能够更准确地对微塑料进行定性和定量,为日晒海盐中 MPs 的风险预警提供一定的技术支持。

关键词 微塑料; 海盐; 食品安全; 检测技术; 分离技术

文章编号 1009-7848(2024)12-0323-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.12.029

自 20 世纪 70 年代起,塑料因原材料丰富、成本低廉、性能优良而广泛应用于食品物品包装。2016 年,联合国环境大会将海洋塑料垃圾和微塑料问题等同于全球气候变化等全球性重大环境问题。在塑料制品给人们的生活带来便利的同时,所带来的污染与健康问题不可忽视。据 2021 年 3 月山东省颁布相关标准海水增养殖区环境微塑料监测技术规范(DB37/T 4323-2021),将微塑料(Microplastics, MPs)定义为长度或等容粒径不大于 5 mm 的塑料颗粒^[1]。按照来源将其分为初级微塑料和次级微塑料:初级微塑料是指由于工业需要直接生产出微小尺寸的塑料颗粒,如在具有磨砂功能的化妆品、牙膏、洗涤剂 and 某些抛光剂中都含有一定量的塑料颗粒;次级微塑料是指塑料垃圾进入环境后,由于风与水的机械磨损和光、热、微生物等化学和生物降解作用,使尺寸较大的塑料碎裂成尺寸较小的碎屑形成微塑料,是微塑料的主要存在形式^[2]。

MPs 分布广泛,存在稳定,来源于塑料制品、人造纤维及日用品,进而通过散落于环境或食物链的累积到达人体。例如自然环境中的塑料制品经过机械磨损和生物、化学降解等作用后形成

MPs 存在于空气中^[3],最后通过人类呼吸^[4]、饮水^[5]等正常生理活动而富集在人体;同时,在新冠肺炎^[6](Corona Virus Disease 2019, COVID-19)大流行期间,口罩成为每个人出行不可缺少的保护屏障,然而,有研究表明口罩也是空气中 MPs 污染的一种潜在来源^[4,7-8]。除此之外,陆地上的塑料垃圾在自然迁移中产生的 MPs 逐渐累积到海洋环境中^[9],进而污染水产养殖、海洋环境中的水生生物和海产品^[10-11],最终通过食物链的传递在人体中富集^[12]。

MPs 不仅会造成环境污染,对生物体健康也有严重的危害性,研究发现,微塑料会引起生物炎症和应激反应,改变肠道微生物的组成和功能,具有消化、免疫、呼吸、神经、遗传和生殖等毒性^[13],并且会作为载体与重金属、细菌和其它有机污染物形成协同毒性^[14-15]。Philipp Schwabl 等^[16]于 2019 年首次检测到人类粪便中存在各种微塑料,随后在人体肺部和人体血液中均有发现了微塑料,可见微塑料逐渐对人类健康产生一定程度的威胁^[17-18]。

大量研究表明食品中也存在各种各样的 MPs,尤其在海盐^[19]、贻贝^[20]和鱼罐头^[21]等海产品以及瓶装水^[22]、袋泡茶^[23]和外卖^[24]等新型塑料包装食品中,MPs 已然成为一种新型的食品安全风险因子。然而,目前食品中微塑料检测技术尚无国家和

收稿日期: 2023-12-15

第一作者: 张琪,女,硕士生

通信作者: 程楠 E-mail: GoodLuckChengNan@163.com

地方标准,国际上也无广泛接受的方法学。研究食品中微塑料的分离提取以及检测技术具有重要意义。本研究以日晒海盐为研究对象,采用密度法、筛分过滤法、氧化剂消解法^[25-26]等分离海盐中的 MPs,利用光学显微镜观察法、扫描电镜观察法、显微傅里叶红外光谱法^[27]、显微拉曼光谱法^[21]等典型检测方法对 MPs 进行检测和鉴定,对比各方法的优劣,以期为食品中 MPs 的快速检测提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

日晒海盐样品,山东渤海天然海盐直供店;30% H₂O₂,国药集团化学试剂有限公司;0.22 μm 滤膜、10 cm 一次性培养皿,上海泰坦科技股份有限公司;250 mL 玻璃瓶、500 mL 锥形瓶,四川蜀牛玻璃仪器有限公司;抽滤装置,上海垒固仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

分析天平,上海越平科学仪器有限公司 JA1003;可调式移液枪,德国普兰特;光学显微镜,美国安捷伦科技有限公司 ArgL-L;电子扫描显微镜,日本日立 Regulus;显微傅里叶红外光谱仪,赛默飞 Nicolet In10;显微拉曼光谱仪,法国 HORIBA HR Evolution;真空泵,浙江阳一真空设备有限公司;超声波清洗机,深圳市方奥微电子有限公司 YM-020PLUS。

1.3 试验方法

1.3.1 日晒海盐中 MPs 的分离提取

1) 30% H₂O₂ 消解法去除有机杂质:称取粗盐 100 g 至经过氮气吹干的 500 mL 玻璃瓶,加入提前经过 0.22 μm 滤膜过滤的 50 mL 30% H₂O₂,在 30 ℃,80 r/min 条件下过夜消解(24 h),随后室温静置 3 h;

2) 日晒海盐的溶解:将完成消解的样品转移至 500 mL 锥形瓶,边转移边向玻璃瓶中加入提前经过 0.22 μm 滤膜过滤的 300 mL 超纯水,以保证样品完全转移,振荡搅拌室温溶解;

3) MPs 的制备:将完成溶解的盐溶液,进行超声处理 5 min 使其中的颗粒物分散均匀,随后经过 0.22 μm 滤膜过滤,并立即将过滤完成的

滤膜放置于培养皿中,室温干燥保存备用;

1.3.2 目视法、光学显微镜法和扫描电镜法观察日晒海盐中 MPs 的形态

1) 目视法:利用智能手机拍照并利用 ImageJ 软件进行 MPs 数目估计;

2) 光学显微镜法:用可调式移液枪吸取适量静置后盐溶液上层液体,利用显微镜在 4 倍放大条件下对 MPs 进行定位,进而用 10 倍等更高倍数放大条件下观察 MPs,并对 MPs 的大小和形态特征进行总结;

3) 扫描电镜法:对制取的样品剪切成合适大小并进行喷金处理,利用日立 Regulus 扫描电子显微镜在 200 倍和 2 000 倍的更高放大倍数条件下对 MPs 样品表面形态进行观察。

1.3.3 显微傅里叶红外光谱法测定样品中 MPs 聚合物类型 在扫描光谱范围为 4 000~675 cm⁻¹,收集时间为 3 s,扫描次数为 16 次,光谱分辨率为 8 cm⁻¹ 的条件下,使用赛默飞 Nicolet In10 显微傅里叶红外光谱仪对样品中 MPs 进行聚合物类型的分析,并利用面积法对丰度进行估计,计算公式为:

$$\text{MPs 丰度(个/kg)} = \frac{(\text{单位面积 MPs 颗粒数(个/cm}^2\text{)} \times \text{总面积(cm}^2\text{)})}{\text{样品质量(kg)}} \quad (1)$$

1.3.4 显微拉曼光谱法测定样品中 MPs 聚合物类型 在光谱扫描范围为 50~3 200 cm⁻¹,激光波长为 532 nm,检测光栅数为 600 nm,激光强度为 1% 的条件下,使用 HORIBA HR Evolution 共聚焦显微拉曼光谱仪对样品中 MPs 进行聚合物的分析,并对其丰度进行估计。

2 结果与分析

2.1 试验流程设计

具体试验流程示意图如图 1 所示。首先将获取的日晒海盐选择合理的消解剂进行消解有机物除去杂质;其次利用密度分离法选择合适的浮选剂进行静置浮选,由于本试验研究对象特殊,本质上属于 NaCl,达到饱和程度便可达到浮选的目的,故而需将消解后的物质用超纯水溶解成为饱和溶液;最后将静置结束的溶液经合适孔径的滤膜过滤,使 MPs 颗粒截留在滤膜上,实现日晒海



图 1 日晒海盐中 MPs 提取试验流程的设计

Fig.1 Design of experimental procedure for MPs extraction from sea salt

盐中 MPs 的提取。

2.2 目视法观察日晒海盐中 MPs 的形态

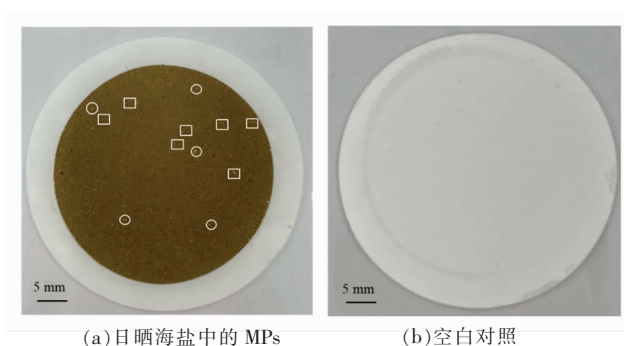
如图 2a 所示,经过滤后留在滤膜上的物质包括深色沙子或灰尘以及一些类似微塑料颗粒的物质,黑色圆圈和方框分别标记为部分肉眼可见疑似 MPs 的颗粒和纤维。通过 ImageJ 计数得到该滤膜上平均颗粒数目为 255 个($n=3$),故而通过目视法粗略计算日晒海盐样品中 MPs 的丰度为 2 550 个/kg。图 2b 为仅经过溶解用超纯水过滤后的滤膜,表面呈现滤膜原有的白色,无颗粒物质存在,因此溶解用超纯水中不含有 MPs。

2.3 光学显微镜和扫描电镜法观察日晒海盐中 MPs 的形态大小

如图 3a、3b 所示,通过光学显微镜观察得到 MPs 的颜色绝大多数为白色或无色,少量红色、蓝色和黑色。通过光学显微镜和扫描电子显微镜观察 MPs 的形状约 80%为纤维状,直径分布范围为 411.0~1 102.4 μm ;其余为碎片状,直径分布范围为 20.4~90.7 μm 。图 3c、3d 为对应纤维状 MPs 和碎片状 MPs 的 SEM 图结果,可见其表面由于自然环境的侵蚀呈现粗糙破裂的状态。

2.4 显微傅里叶红外光谱法测定样品中 MPs 聚合物类型

通过显微镜定位与傅里叶红外光谱联用,向定位物质发射光源后样品信息的干涉光到达检测器,通过信号处理得到透过率的红外光谱图(如图 4)。如图 4a 所示为 PES 物质的傅里叶红外光谱图,具体的各官能团分析如表 1,匹配率达 72.21% ($n=10$);图 4b 为 NL 物质的傅里叶红外光谱图,

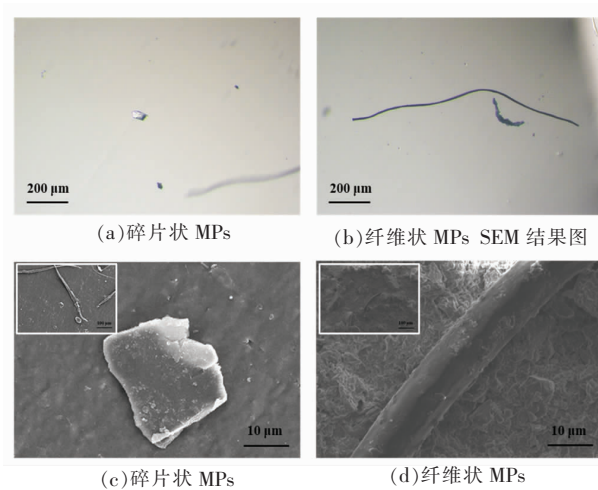


(a)日晒海盐中的 MPs

(b)空白对照

图 2 目视法观察结果

Fig.2 Observation results of visual method



(c)碎片状 MPs

(d)纤维状 MPs

图 3 显微镜观察结果

Fig.3 Observation results under the microscope

具体的各官能团分析如表 1 所示,匹配率达 66.84%($n=10$)。此外,micro-FTIR 估计日晒海盐中的 MPs 丰度约为 (750 ± 200) 个/kg。

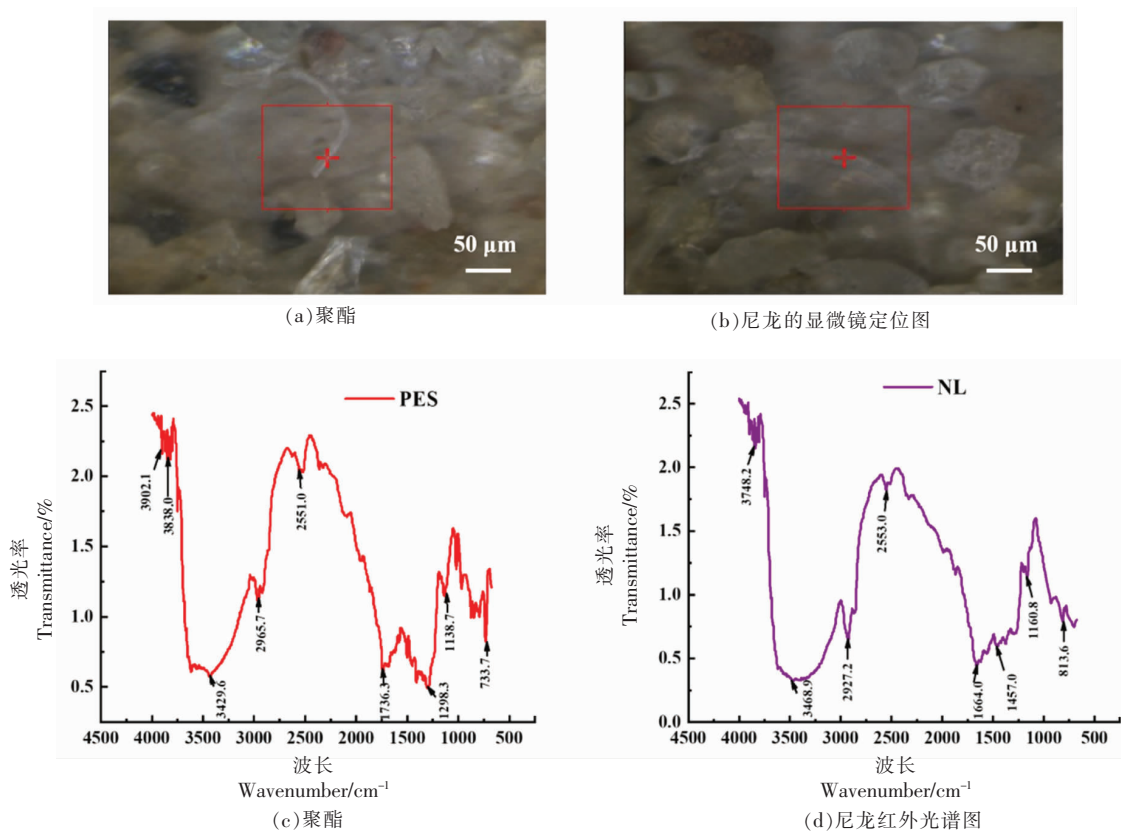


图4 显微傅里叶红外光谱法测定结果

Fig.4 The results of micro-Fourier transform infrared spectroscopy

表1 聚酯和尼龙的傅里叶红外光谱官能团分析

Table 1 Functional group analysis of PES and NL by micro-FTIR

聚合物类型	波长/cm ⁻¹	官能团分析	聚合物类型	波长/cm ⁻¹	官能团分析
PES	3 429.6	酰胺 N-H 的伸缩振动吸收	NL	3 468.9	酰胺 N-H 的伸缩振动吸收
	2 965.7	C-H 的伸缩振动		2 927.2	烯烃 C-H 的伸缩振动
	2 551.0	羧酸二聚体		2 553.0	羧酸二聚体
	1 736.3	酰胺 >C=O 的强伸缩振动		1 664.0	酰胺 >C=O 的强伸缩振动
	1 298.3	-C-O-C- 的不对称伸缩振动		1 457.0	-CH ₃ 的剪式振动
	1 138.7	C-C 骨架的伸缩振动		1 160.8	C-C 骨架的伸缩振动
	733.7	对位取代苯环=CH 面外变形		813.6	对位取代苯环=CH 面外变形

2.5 显微拉曼光谱法测定样品中 MPs 聚合物类型

通过共聚焦显微拉曼光谱,向定位物质发射激光后样品信息差异所导致的拉曼位移返回检测器,通过信号处理得到拉曼光谱图(如图5)。如图5a所示为测得PET物质的拉曼光谱图,匹配率达

94%(n=10);图5b为测得PP物质的拉曼光谱图,匹配率达95%(n=10);图5c为测得PA物质的拉曼光谱图,匹配率达89%(n=10);图5d为测得PMMA物质的拉曼光谱图,匹配率达94%(n=10)。具体化学键分析如表2。此外,micro-Raman对日晒海盐中的MPs丰度估计为(1500±500)个/kg。

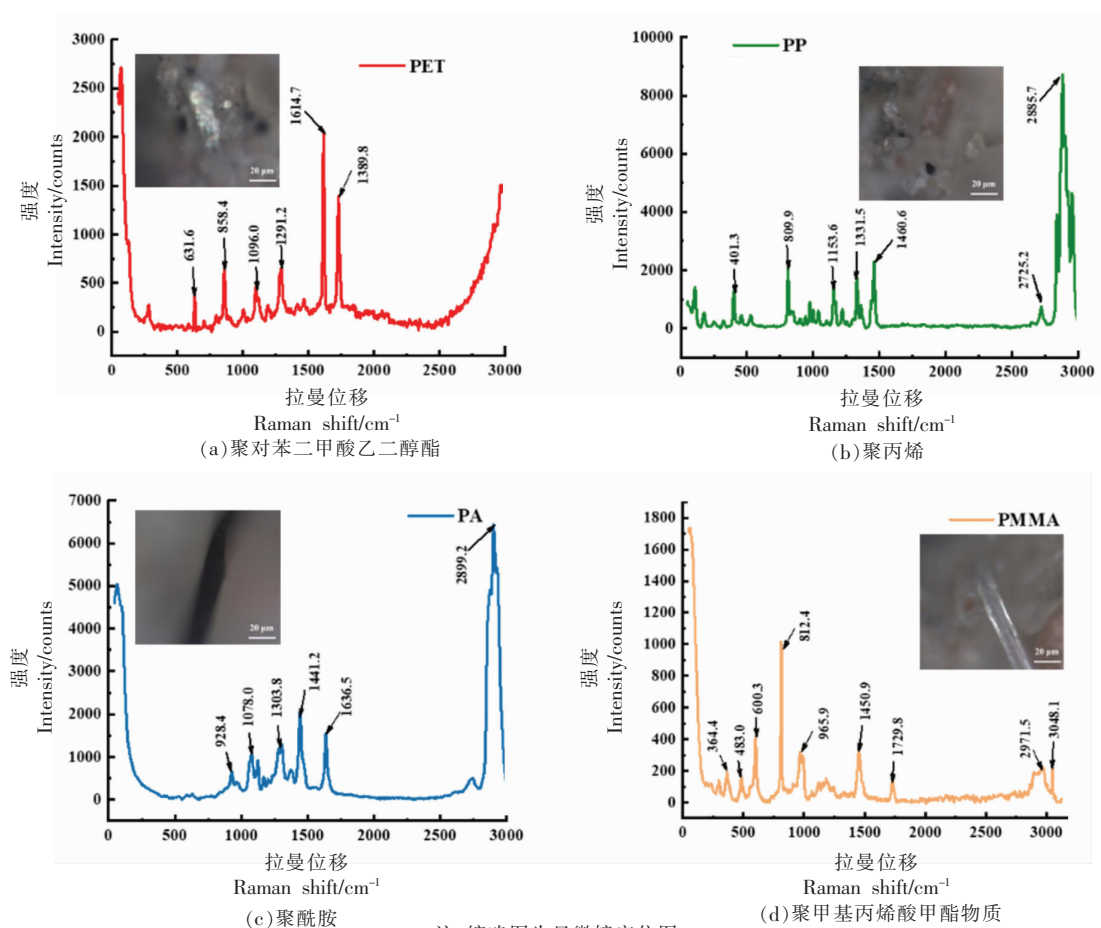


图 5 显微拉曼光谱法测试结果

Fig.5 The results of micro-Raman spectroscopy

表 2 各聚合物拉曼光谱化学键分析^[28]

Table 2 Chemical bond analysis of polymers by Raman spectroscopy^[28]

聚合物类型	拉曼位移/cm ⁻¹	化学键分析
PET	631.6	苯环内 C 原子间对称弯曲振动
	858.4	苯环与两个 -COOH 相连 C 原子间伸缩振动
	1 096.0	苯环与 -COOH 间相连的 3 个 C 原子间伸缩振动
	1 291.2	苯环与 -COOH 间相连的 2 个 C 原子间伸缩振动
	1 614.7	-COOH 内 C、O 原子伸缩振动
	1 389.8	苯环内 C 与 H 原子间非对称弯曲振动
PP	809.9	-CH ₂ 摇摆振动
	1 153.6	C-C 间伸缩振动
	1 331.5	C-C 间伸缩振动
	1 460.6	-CH ₃ 的对称伸缩振动
	2 752.2	-CH ₂ 的伸缩振动
	2 885.7	-CH ₂ 的称伸缩振动
PA	928.4	-C-O-C-间非对称伸缩振动
	1 078.0	酰胺键-C=O 的伸缩振动
	1 303.8	-C-N 的伸缩振动
	1 441.2	-CH ₂ 的伸缩振动
	2 899.2	-N-H-的伸缩振动

(续表 2)

聚合物类型	拉曼位移/cm ⁻¹	化学键分析
PMMA	600.3	-C-C-的伸缩振动
	812.4	-C-C-的伸缩振动
	965.9	-C-C-的伸缩振动
	1 450.9	-CH ₂ 的弯曲振动
	1 729.8	-C=O的伸缩振动
	2 971.5	-CH ₃ 的伸缩振动
	3 048.1	-CH ₂ 的伸缩振动

2.6 两种光谱检测结果的比较

对 micro-FTIR 和 micro-Raman 的检测结果进行比较,如图 6~图 7 所示。可见通过 micro-Raman 法比通过 micro-FTIR 法检测得到的聚合物类型种类更多,也更精细具体,如图 6 所示 micro-Raman 法检测出的 PET 和 PMMA 物质属于 micro-FTIR 法检测出的 PES 物质一类;PA 物质属于 NL 物质一类。本研究认为选取光谱匹配率达 65% 以上才能确认该种物质的聚合物类型。从图 7 可以明显看出,micro-Raman 的整体匹配率

均高于 micro-FTIR,表明其对 MPs 聚合物检测可信度相对较高,并且 micro-Raman 对 MPs 的丰度估计 (1 500 个/kg±500 个/kg) 大于 micro-FTIR (750 个/kg±200 个/kg)。二者相比,micro-FTIR 存在低估 MPs 颗粒数问题及可信度相对较低的原因是由于 micro-FTIR 检测粒径范围较小^[27,29]和样品中 MPs 形状不规则导致的反射率误差。正如 K ppler 等^[30]的研究表明在分析粒径低于 400 μm 的同一样品时,相对于 Raman,FTIR 明显低估了样品中的 MPs 含量。

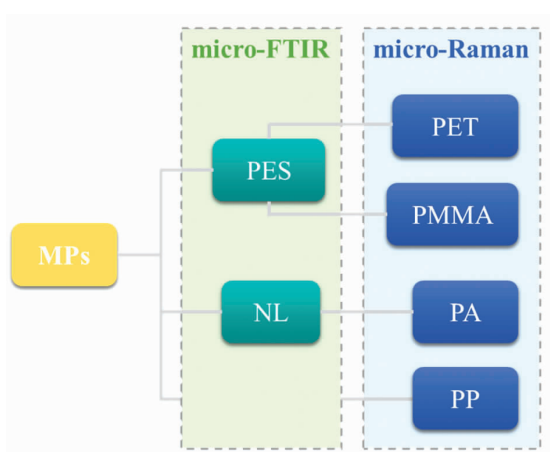


图 6 micro-FTIR 和 micro-Raman 检测所得 MPs 关系图

Fig.6 The relation diagram of MPs obtained by micro-FTIR and micro-Raman

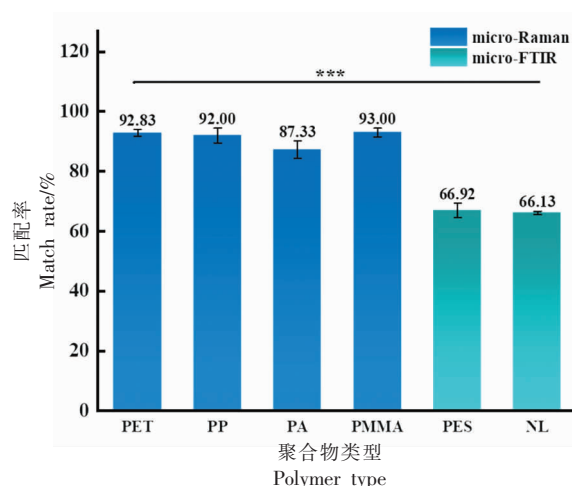


图 7 micro-FTIR 和 micro-Raman 检测结果的比较 (n=10)

Fig.7 Result comparison between micro-FTIR and micro-Raman (n=10)

2.7 其它海盐样品中 MPs 特征的比较

通过总结本文研究结果与其它海盐样品中 MPs 的研究报告(表 3),发现海盐中 MPs 有如下共性:聚合物类型主要有 PET、PE、PP、NL、PES 和 PVC 等。由于样品取样的地理位置及前处理方式所造成的差异致使其丰度分布不均,但大多数平

均丰度在 1 000 个/kg 以内。颜色具有多样性,常见有白色、无色、黑色、红色、蓝色、绿色和棕色。其尺寸也存在长短不一的现象,通常情况下粒径 1 mm 以内 MPs 占比较大。然而,MPs 的形态相对统一,主要表现为纤维状和块状,且前者相对较多。

表 3 MPs 特征比较结果

Table 3 Comparison of microplastic characteristics

类型	丰度/(个/kg)	颜色	尺寸	形态	参考文献
PET、PES、PE、PP	550~681	黑色、红色、蓝色、白色	45 μm~4.3 mm	碎片、纤维	[29]
PE、PES、PVC	115~575	白色、绿色、红色、蓝色、黑色、棕色	100 μm~1.0 mm	纤维、薄膜、颗粒、不规则	[25]
PET、PP、PE	50~280	无色、白色、红色、蓝色、黑色	30 μm~3.5 mm	纤维	[31]
NL、LDPE、PP、PET	367~2 133	黑色、红色、蓝色、绿色、白色、棕色、无色	—	纤维	[32]
PE、PP、PET	0~1 674	白色、无色、黑色、蓝色、灰色、绿色	0.1 mm~5 mm	碎块、纤维、薄片	[11]
PET、PP、PMMA、PES、NL、PA	750~1 500	无色、白色、红色、蓝色、黑色	20.4 μm~1.10 mm	碎片、纤维	本研究

注:聚酯(Polyester, PES);聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET);聚乙烯(Polyethylene, PE);聚丙烯(Polypropylene, PP);聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC);尼龙(Nylon, NL);低密度聚乙烯(Low-Density polyethylene, LDPE);聚甲基丙烯酸甲酯(Poly-methyl methacrylate, PMMA)。

3 结论

本文以日晒海盐为研究对象,比较各类食品中 MPs 的检测技术的原理、条件和优缺点,进而利用合适的方法分离提取并检测日晒海盐中 MPs 的存在性并进行聚合物类型分析,比较各检测方法的差异,最终对食品中 MPs 的快速检测技术提出展望。最后得到以下结论:

1) 在样品前处理方面,食品中 MPs 的分离提取过程主要包括样品基质的消解、MPs 的浮选和最后的过滤三大步骤。其中样品基质的常用消解方法包括酸消解、碱消解、氧化剂消解和酶消解法,通过文献比较发现酸碱消解对 MPs 的破坏几率较高,易对试验结果产生影响;对于简单样品基质,采用氧化剂消解法可达到较为理想的效果;而对于复杂样品基质,需采用酶消解法对有机杂质进行消解。MPs 的常用浮选剂包括 NaCl、NaI 和 ZnCl₂,综合环境、成本和分离效果等因素,NaCl 浮选效果最佳。过滤阶段滤膜的选择,对于简单样品基质通常选用 0.22 μm 小孔径滤膜,尽可能使 MPs 截留在滤膜表面;而对于复杂样品基质通常选用 5~10 μm 及以上的大孔径滤膜。

2) 在 MPs 检测方面得出以下形态特征:海盐中存在较多 MPs,通过目视法估计丰度为 2 550 个/kg。其颜色多为白色与透明色,存在少量其它颜色;形态多为纤维状和碎片状,纤维状 MPs 平均尺寸约 746.7 μm,碎片状 MPs 平均尺寸 55.6 μm。利用 micro-FTIR 和 micro-Raman 确定其聚

合物类型主要为 PA、NL 和 PP,指纹光谱匹配程度分别达 65%和 89%以上,丰度分别约为(750±200)个/kg 和(1 500±500)个/kg。此外,对 micro-FTIR 与 micro-Raman 检测结果进行比较发现 micro-FTIR 存在低估 MPs 丰度和可信度相对较低的问题。

综上,本研究证明以日晒海盐为代表的海产样品中存在 MPs,同时利用 micro-FTIR 和 micro-Raman 检测技术判断 MPs 聚合物类型。但是,目前的检测方法仍然需要长时间的样品前处理过程和耗时耗力的大型仪器检测过程,无法达到食品中 MPs 快速检测的要求。此外,目前针对食品中的 MPs 并没有建立国标检测方法也没有国家限量标准。因此,亟需建立相关标准对食品中 MPs 的检测做出规范,同时应当重视并加强对食品中 MPs 快速便携检测和智能检测技术的研究,突破前处理和检测复杂耗时的技术瓶颈,实现快速高效的 MPs 定性和定量检测。

参 考 文 献

- [1] 王小红,梁春来,杨辉,等.食品中微塑料的研究现状[J].中国食品卫生杂志,2021,33(4):517-523. WANG X H, LIANG C L, YANG H, et al. Microplastics in food[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2021, 33(4): 517-523.
- [2] 山东省市场监督管理局.海水增殖区环境微塑料监测技术规范:DB37/T 4323-2021[S].济南:山东省

- 市场监督管理局 [2021-03-11]. <https://file2.foodmate.net/wenku2021/DB37T4323-2021.pdf>.
- Shandong Provincial Administration for Market Regulation. Technical specification for microplastics monitoring in mariculture zone; DB37/T 4323-2021 [S]. Jinan: Shandong Provincial Administration for Market Regulation [2021-03-11]. <https://file2.foodmate.net/wenku2021/DB37T4323-2021.pdf>.
- [3] SRIDHAR A, KANNAN D, KAPPOOR A, et al. Extraction and detection methods of microplastics in food and marine systems: A critical review [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131653-131671.
- [4] MA J, CHEN F Y, XU H, et al. Face masks as a source of nanoplastics and microplastics in the environment: Quantification, characterization, and potential for bioaccumulation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 288: 117748-117753.
- [5] 李珊, 张岚, 陈永艳, 等. 饮用水中微塑料检测技术研究进展[J]. *净水技术*, 2019, 38(4): 1-8.
- LI S, ZHANG L, CHEN Y Y, et al. Research progress on detection technology of microplastics in drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(4): 1-8.
- [6] CIOTTO M, ANGELETTI S, MINIERI M, et al. COVID-19 outbreak: An overview [J]. *Chemotherapy*, 2020, 64(5/6): 215-223.
- [7] TADELE A A. Surgical face masks as a potential source for microplastic pollution in the COVID-19 scenario [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 159: 159-165.
- [8] TORRES-AGULLO A, KARANASIOU A, MORENO T, et al. Overview on the occurrence of microplastics in air and implications from the use of face masks during the COVID-19 pandemic [J]. *Science of the total Environment*, 2021, 800(15): 800-808.
- [9] 周德庆, 吕世伟, 刘楠, 等. 海洋微塑料的污染危害与检测分析方法研究进展[J]. *中国渔业质量与标准*, 2020, 10(3): 60-68.
- ZHOU D Q, LÜ S W, LIU N, et al. Review on pollution hazards and detection and analysis methods of microplastics in ocean [J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2020, 10(3): 60-68.
- [10] 张士春, 庞美霞, 赵洪雅, 等. 海产食品微纳塑料污染现状与危害[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(9): 2689-2696.
- ZHANG S C, PANG M X, ZHAO H Y, et al. Situation and harm of micro-nano plastic pollution in seafood [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(9): 2689-2696.
- [11] KIM J S, LEE H H J, KIM S K, et al. Global pattern of microplastics (MPs) in commercial food-grade salts; Sea salt as an indicator of seawater MP pollution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12819-12828.
- [12] 吴冠桦, 李春雷, 张孟涵. 食品中微塑料污染现状及防治对策[J]. *食品与机械*, 2021, 37(9): 1-7.
- WU G H, LI C L, ZHANG M H. Study on the current situation and prevention countermeasures of microplastics pollution in food [J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(9): 1-7.
- [13] 何丽娟. 微塑料对生物体不同器官的毒性作用研究进展[J]. *环境生态学*, 2021, 3(10): 70-74.
- HE L J. Research progress on toxicity of microplastics to different organs of organisms [J]. *Environmental Ecology*, 2021, 3(10): 70-74.
- [14] ANAND U, DEY S, BONTEMPI E, et al. Biotechnological methods to remove microplastics: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21: 1-24.
- [15] SONG J, JONGMANS-HOCHSCHULZ E, MAUDER N, et al. The travelling particles: Investigating microplastics as possible transport vectors for multidrug resistant *E. coli* in the Weser estuary (Germany) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137603-137613.
- [16] PHILIPP SCHWABL M, SEBASTIAN KO PPLE D F, PHILIPP KO NIGSHOFER D, et al. Detection of various microplastics in human stool [J]. *Annals of Internal Medicine*, 2019, 171(7): 453-457.
- [17] 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: 154907-154916.
- [18] LESLIE H A, VAN VELZEN M, BRANDSMA S H, et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood [J]. *Environ International*, 2022, 163: 107199-107206.
- [19] ZHANG Q, XU E G, LI J, et al. A review of microplastics in table salt, drinking water, and air: Direct human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 3740-3751.
- [20] DÉTRÉE C, GALLARDO-ESCÁRATE C. Single and

- repetitive microplastics exposures induce immune system modulation and homeostasis alteration in the edible mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2018, 83: 52–60.
- [21] AKHBARIZADEH R, DOBARADARAN S, NAB-JPOUR I, et al. Abundance, composition, and potential intake of microplastics in canned fish[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111633–111643.
- [22] ZHOU X J, WANG J, LI H Y, et al. Microplastic pollution of bottled water in China [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101884–101889.
- [23] HERNANDEZE L M, XU E G, LARSSON H C E, et al. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12300–12310.
- [24] DU F N, CAI H W, ZHANG Q, et al. Microplastics in take-out food containers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 122969–122977.
- [25] VIDYASAKAR A, KRISHNAKUMAR S, KUMAR K S, et al. Microplastic contamination in edible sea salt from the largest salt-producing states of India[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 171: 112728 – 112733.
- [26] WAITE H R, DONNELLY M J, WALTERS L J. Quantity and types of microplastics in the organic tissues of the eastern oyster *Crassostrea virginica* and Atlantic mud crab *Panopeus herbstii* from a Florida estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 129(1): 179–185.
- [27] BAI C L, LIU L Y, HU Y B, et al. Microplastics: A review of analytical methods, occurrence and characteristics in food, and potential toxicities to biota[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806(1): 150263–150276.
- [28] 邓子昂. 微塑料污染的红外和拉曼光谱检测研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.
- DENG Z A. Detection of micro plastic contamination by infrared and Raman spectroscopy[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2021.
- [29] YANG D Q, SHI H H, LI L, et al. Microplastic pollution in table salts from China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13622–13627.
- [30] KÄÄPPLER A, FISCHER D, OBERBECKMANN S, et al. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(29): 8377–8391.
- [31] IÑIGUEZ M E, CONESA J A, FULLANA A. Microplastics in Spanish table salt [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1–7.
- [32] NITHIN A, SUNDARAMANICKMAM A, SURYA P, et al. Microplastic contamination in salt pans and commercial salts – A baseline study on the salt pans of Marakkanam and Parangipettai, Tamil Nadu, India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 165: 112101–112107.

Comparative Study on Detection Techniques of Microplastics from Solarized Sea Salt

Zhang Qi¹, Song Guangchun², Huang Kunlun¹, Luo Yunbo¹, Cheng Nan^{*}

¹College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083

²Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193)

Abstract As a new type of food safety risk factor, microplastics (MPs) can accumulate into the human body through the food chain, resulting in serious health risk issues. In order to explore the existence and potential risks of MPs in seafoods, we took solarized sea salt as the representative research object. Firstly, we removed organic impurities in sea salt by using 30% H₂O₂ oxidant digestion as pretreatment method. Then, we confirmed the existence of MPs in sea salt by visual method, microscopic observation, microscopic fourier infrared spectroscopy, and microscopic Raman spectroscopy. Results: through visual analysis, microscopic fourier infrared spectroscopy, and microscopic Raman spectroscopy, it was found that the number of MPs in sea salt samples is approximately 2 550/kg, (750±200)/kg, and (1 500±500)/kg, with white and colorless colors as the main colors, and a small amount of red, blue, and black. Polymer types included polyester, nylon, and polypropylene. Conclusion: by comparing the advantages and limitations of common detection methods. it was determined that micro-Raman spectroscopy is more effective for both qualitative and quantitative analysis of microplastics. It will provide certain technical support for the risk warning of MPs in solarized sea salt.

Keywords microplastics; sea salt; food safety; detection technology; separation technology