



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109506984 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 18

(21) 申请号 201811129453.9

(22) 申请日 2018.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109506984 A

(43) 申请公布日 2019.03.22

(73) 专利权人 蔡明红

地址 200129 上海市浦东新区东陆路1528

弄14号401室

(72) 发明人 蔡明红

(74) 专利代理机构 上海百一领御专利代理事务

所(普通合伙) 31243

专利代理师 甘章乖 王路丰

(51) Int. Cl.

G01N 1/14 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106932516 A, 2017.07.07

CN 107807005 A, 2018.03.16

CN 206114358 U, 2017.04.19

CN 209342426 U, 2019.09.03

审查员 于清新

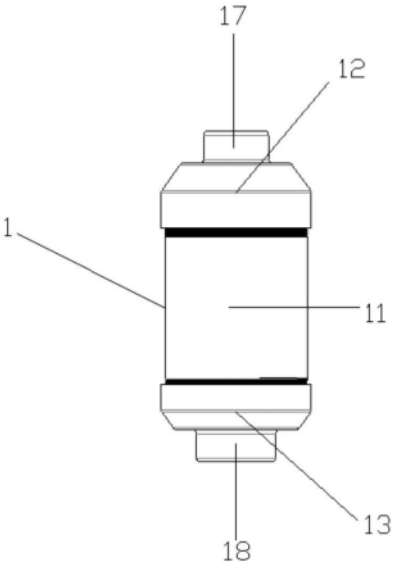
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

微塑料采样柱、微塑料采集装置及原位消解方法

(57) 摘要

本发明公开了微塑料采样柱,包括主体柱、滤网片、上端盖和下端盖,所述上端盖和下端盖可拆卸的连接在主体柱的顶部和底部,形成圆柱形的内腔,所述滤网片设置在内腔的底部。微塑料采集装置,包括所述微塑料采样柱、表层水采样器和抽水泵、流量计、转换阀和电气控制系统。通过微塑料采集装置可以大流量的采集微塑料。用于微塑料采集的原位消解方法,将完成采样的主体柱放入套筒内,添加氧化剂溶液盖上套盖密封,静置后清洗烘干再对微塑料进行鉴定。与现有技术相比,本发明可以有效地对水体中微塑料进行富集,相比传统方法对微塑料的检出精度提高了1-2个数量级;原位消解方法不需要把富集样品先转移出来,减少误差,节省了前处理时间。



1. 微塑料采集装置,其特征在于,包括采样柱、表层水采样器和抽水泵;所述采样柱,包括主体柱、滤网片、上端盖和下端盖,所述上端盖和下端盖可拆卸的连接在所述主体柱的顶部和底部,形成一圆柱形的内腔,所述上端盖和下端盖上分别设有采样入口和采样出口,用于连通所述内腔和微塑料采样柱的外部,所述滤网片设置在所述内腔,靠近所述采样出口;

所述抽水泵的入水口连接表层水采样器,所述表层水采样器放置于水体表层,采集表层水体的微塑料,所述抽水泵的出水口连接所述微塑料采样柱的采样入口,通过所述抽水泵将所述表层水采样器采集到的水样输送到所述微塑料采样柱内;

所述表层水采样器包括采样容器、浮力装置和调节器,所述采样容器内设置有采样管,所述采样管上设置有采样口,采样管的一端通过水管与抽水泵的入水口连接,所述采样容器通过所述调节器连接于所述浮力装置,所述调节器通过在所述采样管上下移动调整所述浮力装置的位置,从而调节所述采样容器的采样深度。

2. 根据权利要求1所述的微塑料采集装置,其特征在于,所述主体柱的内径为20-80mm。

3. 根据权利要求1所述的微塑料采集装置,其特征在于,所述主体柱的长度为20-120mm。

4. 根据权利要求1所述的微塑料采集装置,其特征在于,所述滤网片的孔径为10-300 μ m。

5. 根据权利要求1所述的微塑料采集装置,其特征在于,所述主体柱的内腔壁设有用于安装所述滤网片的凹槽,所述滤网片通过压环活动安装在所述凹槽上。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的微塑料采集装置,其特征在于,所述微塑料采集装置还包括流量计、转换阀和电器控制系统,所述流量计与所述微塑料采样柱的采样出口连接,所述转换阀设置于所述微塑料采样柱的采样入口和所述抽水泵的出水口之间,所述电器控制系统与所述抽水泵连接,用于为所述抽水泵提供电力,并控制所述抽水泵的启停。

微塑料采样柱、微塑料采集装置及原位消解方法

技术领域

[0001] 本申请属于水体检测领域,尤其涉及用于对水体中的微塑料进行采集与原位消解的微塑料采样柱、微塑料采集装置及原位消解方法。

背景技术

[0002] 微塑料(Microplastic)是指尺寸小于5.0mm的各种塑料粒料、微纤维、塑料颗粒、泡沫塑料和薄膜等的总称。海洋环境中微塑料来源非常复杂,既有来自河流、排污、垃圾堆放等陆源输入,也有来自海上作业和船舶运输过程中的海相输入。同时,一些洗涤剂、生活护肤品以及工业原料等工业品中也含有大量的微塑料成分。进入环境中的微塑料由于粒径小、密度低,能够在风力、河流、洋流等外力下进行迁移。微塑料性质相对稳定,可长期存在于环境中,但其表面理化性质会在阳光、风力、波浪等作用下发生变化。微塑料尺寸较小、比表面积大、疏水性强,是众多疏水性有机污染物和重金属的理想载体。微塑料易被浮游生物和鱼类等误食,能长时间滞留在生物体内,并在食物网中发生转移和富集,对生态环境安全构成威胁。

[0003] 目前水体中微塑料采集的装置及方法尚未标准化,拖网法是目前最常用的微塑料采集方法。拖网法采集微塑料,通常采用333 μm -335 μm 孔径范围的浮游生物网在水中拖行一定距离,根据网口大小和拖行的距离来定量计算富集的水量,再将收集的物质转移到玻璃瓶中进行后续分析。

[0004] 拖网法采集微塑料样品存在局限性。海水中较大颗粒微塑料(300 μm -5mm)浓度较低,据已有的报道,中国近海的微塑料浓度为 $0.167 \pm 0.138 \text{ n/m}^3$ (Zhao et al., 2014, Marine Pollution Bulletin, 86, 562-568),采用拖网法采集微塑料,微塑料极易吸附在尼龙网丝壁上,而没有富集到浮游生物网上,因海水中微塑料总量较少,即使个别的误差也可能造成微塑料总量大的波动。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术的缺点或不足,本发明要解决的技术问题是提供一种适用于表层水体微塑料采集与分析且采集效率极高的微塑料采样柱、微塑料采集装置及原位消解方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明具有如下构成:

[0007] 微塑料采样柱,包括主体柱、滤网片、上端盖和下端盖,所述上端盖和下端盖可拆卸的连接在所述主体柱的顶部和底部,形成一圆柱形的内腔,所述上端盖和下端盖上分别设有采样入口和采样出口,用于连通所述内腔和微塑料采样柱的外部,所述滤网片设置在所述内腔的底部,靠近所述采样出口。

[0008] 进一步地,所述主体柱的内径为20-80mm。

[0009] 进一步地,所述主体柱的长度为20-120mm。

[0010] 进一步地,所述的微塑料采样柱,所述滤网片的孔径为10-300 μm 。

[0011] 进一步地,所述立体柱的内腔壁设有用于安装所述滤网片的凹槽,所述滤网片通过压环活动安装在所述凹槽上。

[0012] 微塑料采集装置,包括微塑料采样柱、表层水采样器和抽水泵。

[0013] 进一步地,所述抽水泵的入水口连接表层水采样器,所述表层水采样器放置于水体表层,采集表层水体的微塑料,所述抽水泵的出水口连接所述微塑料采样柱的采样入口,通过所述抽水泵将所述表层水采样器采集到的水样输送到所述微塑料采样柱内。

[0014] 进一步地,所述表层水采样器包括采样容器、浮力装置和调节器,所述采样容器内设置有采样管,所述采样管上设置有采样口,采样管的一端通过水管与水泵的入水口连接,所述采样容器通过所述调节器连接于所述浮力装置,并通过所述调节器调节所述采样容器的采样深度。

[0015] 进一步地,所述微塑料采集装置还包括流量计、转换阀和电器控制系统,所述流量计与所述微塑料采样柱的采样出口连接,所述转换阀设置于所述微塑料采样柱的采样入口和所述抽水泵的出水口之间,所述电器控制系统与所述水泵连接,用于为所述抽水泵提供电力,并控制所述抽水泵的启停。

[0016] 基于微塑料采样柱的原位消解方法,采用包括套管和套盖的原位消解装置,所述套管的直径和高度略大于所述主体柱的直径和高度,所述套盖用于所述主体柱放置入所述不锈钢套管后密封所述套管,包括如下步骤:

[0017] 将完成采样的主体柱放入所述原位消解装置的套管内;

[0018] 向所述主体柱的内腔中添加氧化剂溶液,以使所述氧化剂溶液至少盖过主体柱内腔中的滤网片,盖上套盖密封;

[0019] 静置预设时间;

[0020] 使用超纯水清洗所述主体柱多次;

[0021] 烘干所述主体柱。

[0022] 进一步地,所述基于微塑料采样柱的原位消解方法,所述氧化剂溶液为35%的过氧化氢溶液。

[0023] 本发明可以有效地对水体中微塑料进行富集和分析;采用微塑料采集装置采集表层水体(包括海水水体和地表水体)中的微塑料,采样柱在采样过程中及消解过程中均处于密闭状态中,极大提高了富集效率,保证了数据的可靠性和准确性;原位消解处理不需要把富集样品先转移出来再消解,减少了误差,且节省了前处理时间,效果优异。本发明专利较拖网等传统方法检出精度提高了1-2个数量级。

附图说明

[0024] 通过阅读参照以下附图所作的对非限制性实施例所作的详细描述,本申请的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0025] 图1:本发明用于采集水体中微塑料的采样柱结构图;

[0026] 图2:如图1所示的微塑料的采样柱的纵向剖视图;

[0027] 图3:基于图1所示的微塑料采样柱的微塑料采集装置的示意图;

[0028] 图4:表层水采样器的示意图;

具体实施方式

[0029] 以下将结合附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果作进一步说明,以充分地了解本发明的目的、特征和效果。

[0030] 如图1、图2所示,在本发明的一种实施例中提供的用于采集水体微塑料的采样柱1,包括主体柱11、滤网片15、上端盖12和下端盖13,所述上端盖12和下端盖13可拆卸的连接在所述主体柱11的顶部和底部,形成一圆柱形的内腔,所述上端盖12和下端盖13上分别设有采样入口17和采样出口18,用于连通所述内腔和微塑料采样柱的外部,所述滤网片15设置在所述内腔的底部,靠近所述采样出口18。

[0031] 上端盖12、下端盖13与主体柱11的可拆卸连接有多种连接方式可以选择,原则上只要能够满足采样柱的密封效果即可。螺纹连接方式:在主体柱11上下两端的外壁设有外螺纹结构,上端盖12设有内螺纹结构,上端盖12下端的内螺纹结构与主体柱11上端的外螺纹结构匹配连接,下端盖13上端的内螺纹结构与主体柱11下端的外螺纹结构匹配连接。卡扣连接方式:主体柱11上下两端的外壁设置卡扣结构,上端盖12下端和下端盖13的上端设置与主体柱11卡扣结构匹配的卡槽,上端盖12下端的卡槽可以与主体柱11上端的卡扣结构匹配连接,下端盖13上端的卡槽可以与主体柱11下端的卡扣结构匹配连接。

[0032] 所述主体柱11的内径为20-80mm。主体柱11的长度为20-120mm。液体可以自由地通过所述主体柱11,主体柱11在后续的消解过程中会使用氧化剂浸泡,主体柱11内径选择并非越大越好,内径越大所需的氧化剂越多,在本申请的一种实施例中,主体柱11内径选择66mm,长度选择100mm为较佳的设置方式。

[0033] 在主体柱11自上而下80mm处内腔壁上设凹槽14,用于安装滤网片15。滤网片15通过压环16活动安装在所述凹槽14上。压环16对滤网片15起到固定作用,防止滤网片15在采样或消解过程中位置偏移。滤网片15的孔径为10-300 μm ,一般微塑料的孔径大于本申请中滤网片15的孔径(10-300 μm),带有微塑料的水样经过滤网片15过滤,微塑料能留在滤网片15上。优选的,滤网片15的直径为66mm。

[0034] 如图3、图4所示,本申请的一种实施例提供一种用于采集水体微塑料的采集装置,包括微塑料采样柱1、表层水采样器3和抽水泵4。抽水泵4的入水口连接所述表层水采样器3,抽水泵4的出水口连接所述微塑料采样柱1的采样入口17。由于微塑料浮于水体表面,如果采样层太深则收集不到微塑料。表层水采样器3放置于水体表层,采水层的位置要控制得当,便于采集表层水体的微塑料。通过抽水泵4可以将表层水采样器3采集到的水样输送到所述微塑料采样柱1内。

[0035] 表层水采样器3包括采样容器31、浮力装置34和调节器32,采样容器31内设置有采样管33,所述采样管33上设置有采样口,采样管33的一端通过水管与抽水泵4的入水口连接,所述采样容器31通过所述调节器32连接于所述浮力装置34,并通过调节器32调节采样容器31的采样深度。采样口的数量有多个,分布于采样管33的管壁四周。采样口置于表层水体下,水样可以通过采样口进入到采样容器31中。水样进入采样容器31后通过采样管33在抽水泵4的作用下被抽走。在本发明的一种实施例中,在采样管33的上端连接了调节器32,调节器32的两端分别对称设置了浮力装置34——浮力球。为保证微塑料的采集数量和质量,需要保证采水层的深度。调节器32通过在采样管33上下移动调整浮力装置34的位置,确保采水层在水体表层下方0-5cm。其中,浮力装置34的外形不受限制,只要能为表层水采样器3

产生浮力即可。

[0036] 微塑料采集装置还包括电器控制系统2、转换阀5和流量计6,所述电器控制系统2与所述抽水泵4连接,用于为所述抽水泵4提供电力,并控制所述抽水泵4的启停。电器控制系统2与外接电源连接,置于陆地上。打开电源开关和电器控制系统2的运行开关,指示灯亮起,微塑料采集装置开始工作。转换阀5设置于所述微塑料采样柱1的采样入口17和所述抽水泵4的出水口之间,转换阀5起到排气和加饮水的作用。抽水泵4开始工作时,如果抽水泵4中含有空气,可能会导致无法上水,转换阀5在抽水泵4工作前向抽水泵4加注引水,将抽水泵4中的空气排出干净,抽水泵4可以正常工作。微塑料采样柱1的下端盖13与流量计6连接处的内壁设有内螺纹结构,此处也是微塑料采样柱1的采样出口18。通过螺纹结构匹配连接微塑料采样柱1和流量计6,使装置实现密封。流量计6可以控制微塑料采样柱1的采样流量,优选的,抽水泵4的抽水流量为 $2.4\text{m}^3/\text{h}$ 。水样不断的进入微塑料采样柱1的内腔体,微塑料会富集在主体柱11下端的滤网片15上。

[0037] 使用上述微塑料采集装置,通过多组实施例采集水体中的微塑料样品,并对所采集的微塑料颗粒进行技术和特征记录等分析工作。

[0038] 实施例一

[0039] 采集水体样品的具体参数为:某海域海水;采样时长:100min;采水体积: 1.630m^3 。本次采集样品记录为ES01。

[0040] 将采集到的ES01样品中的微塑料与其它杂质分离是微塑料分析鉴定工作中至关重要的步骤。因此需要将富集了海水微塑料样品的微塑料采样柱1进行原位消解处理。海水含有藻类等有机质,在进行微塑料鉴定前需要除去这些有机质。在本发明实施例中基于微塑料采样柱的原位消解方法,采用不锈钢套管(带有与之匹配的不锈钢套盖)作为消解装置,所选择的不锈钢套管的直径和高度略大于主体柱11的直径和高度。

[0041] 原位消解方法如下所述:

[0042] 将完成采样的微塑料采样柱1拆卸上端盖12和下端盖13,仅留主体柱11放入不锈钢套管内;

[0043] 向主体柱11的内腔中添加50ml浓度为35%的过氧化氢溶液,盖上不锈钢套盖密封;过氧化氢是一种强氧化剂,可以消解滤网片15上的藻类等有机物质;

[0044] 静置24h,使消解过程充分进行;

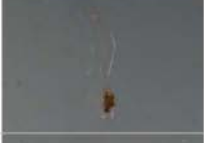
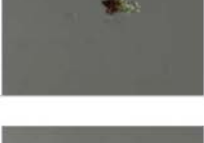
[0045] 拿出主体柱11,使用超纯水清洗主体柱11多次,去除掉残留在滤网片15上的双氧水;

[0046] 将清洗后的主体柱11放入 45° 恒温箱中,烘干主体柱11。过氧化氢可以充分分解样品中的有机质,而相对惰性的微塑料能得以保留。

[0047] 为了对所采集到的样品中的微塑料定性定量的分析,需要对微塑料进行鉴定。对微塑料对微塑料的鉴定分为目视鉴定和仪器鉴定两步。目视鉴定是使用体视显微镜对疑似的微塑料颗粒进行计数和特征记录等工作,这一步往往只能鉴定出疑似的微塑料颗粒,还需要能过后续的仪器鉴定步骤进行校正。仪器鉴定采用显微红外光谱仪(Nicolet iN 10)对疑似微塑料颗粒的化学结构进行精确鉴定,判断其是否为塑料材质并确定其具体的聚合物种类。下表为采用显微红外光谱仪对所采集到的微塑料样品ES01的疑似微塑料颗粒的化学结构与微塑料成分(聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯(PE)等)的对比分析情况:

[0048] 表1:微塑料样品ES01红外光谱仪(Nicolet iN 10)分析数据

[0049]

聚合物类型	序号	形状	图片	相似度 (%)
聚对苯二甲酸乙 二醇酯 (PET)	0001	丝状		57.57
	0009	细丝状		78.78
	0015	细丝状		83.56
	0030	细丝状		79.62
	0032	细丝状		88.87
	0033	细丝状		91.31
	0039	细丝状		79.04
聚乙烯 (PE)	0024	长条状		66.54
聚丙烯 (PP)	0028	片状		78.38

[0050]		0037	片状		75.60
	聚碳酸酯 (PC)	0021	薄片状		62.01
	纤维素 (cellulose)	0014	丝状		54.46

[0051] 从表中的数据可以看到,微塑料采集装置所采集到的微塑料样品ES01中,有12个样品通过目视鉴定,其形状与微塑料的形状相似,通过显微红外光谱仪鉴定,发现这些样品中疑似微塑料颗粒的化学结构与微塑料的聚合物结构有50%以上,有些甚至达到90%以上的相似度,由此可以断定所采集的这些样品中确实含有微塑料。

[0052] 其中,本实施例中微塑料样品ES01种微塑料的检出浓度:7.35个/ m^3 。当前文献报道中国近海海域微塑料浓度水平: $0.167 \pm 0.138 \text{ n/m}^3$ (Zhao et al., 2014, Marine Pollution Bulletin, 86, 562-568)。本发明检出微塑料浓度比文献报道高出44倍,说明本发明可以有效地对水体中微塑料进行富集;采用微塑料采样装置采集表层水体(包括海水水体和地表水体)中的微塑料,采样柱在采样过程中及消解过程中均处于密闭状态中,极大提高了富集效率,保证了数据的可靠性和准确性;原位消解处理直接在采样柱中进行,不需要把富集样品先转移出来再消解,减少了误差,且节省了前处理时间,效果优异。本发明专利较拖网等传统方法对微塑料的检出精度提高了1-2个数量级。

[0053] 实施例二

[0054] 采集水体样品的具体参数为:某实验室自来水,采集水体体积50L,本次采集样品记录为ES02。

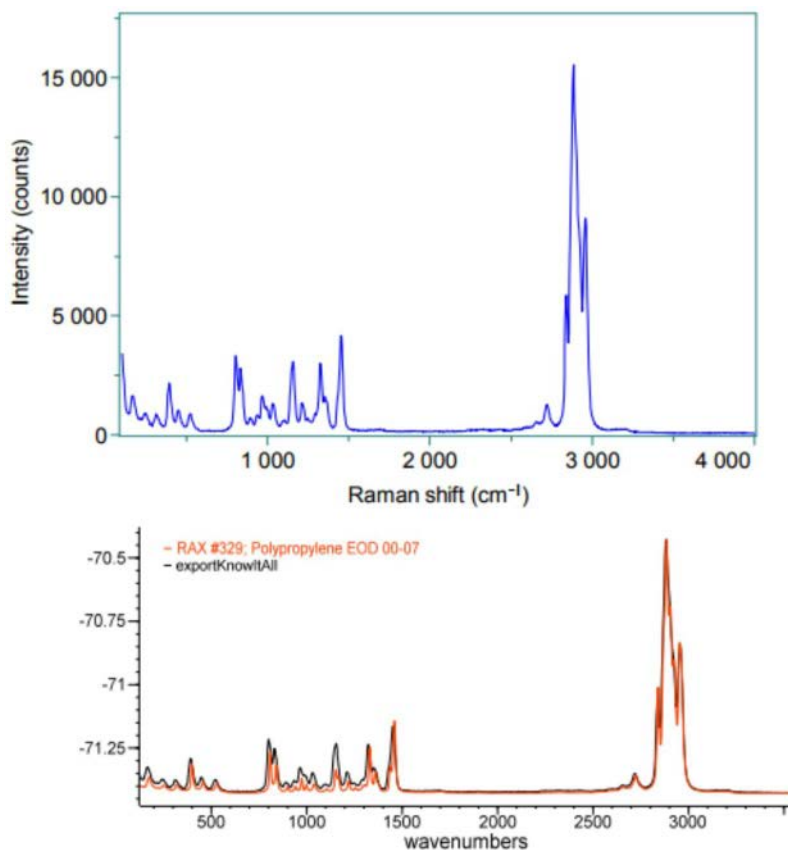
[0055] 在实验池中注入自来水,加入少许100 μm 直径左右的聚丙烯(PP)颗粒,使用微塑料采集装置采集实验池中的微塑料颗粒,滤网片15的孔径选择20 μm 。因为自来水中基本不含有藻类等有机质,因此不需要消解处理,在本实施例中,消解步骤可省略。

[0056] 采样结束后,取下主体柱11中的滤网片15,放置45 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,然后直接进行分析鉴定。

[0057] 仪器鉴定采用拉曼光谱仪(LabRAMXploRA PLUS),激发波长为532nm和785nm,物镜:50 $\times$ LWD。拉曼光谱作为指纹谱图,可以鉴别不同种类的聚合物,通过对滤膜进行拉曼成像,可以获知颗粒的分布和尺寸信息。

[0058] 下图是ES02实验样品的拉曼光谱和数据库中的标准PP谱图对应图。

[0059]

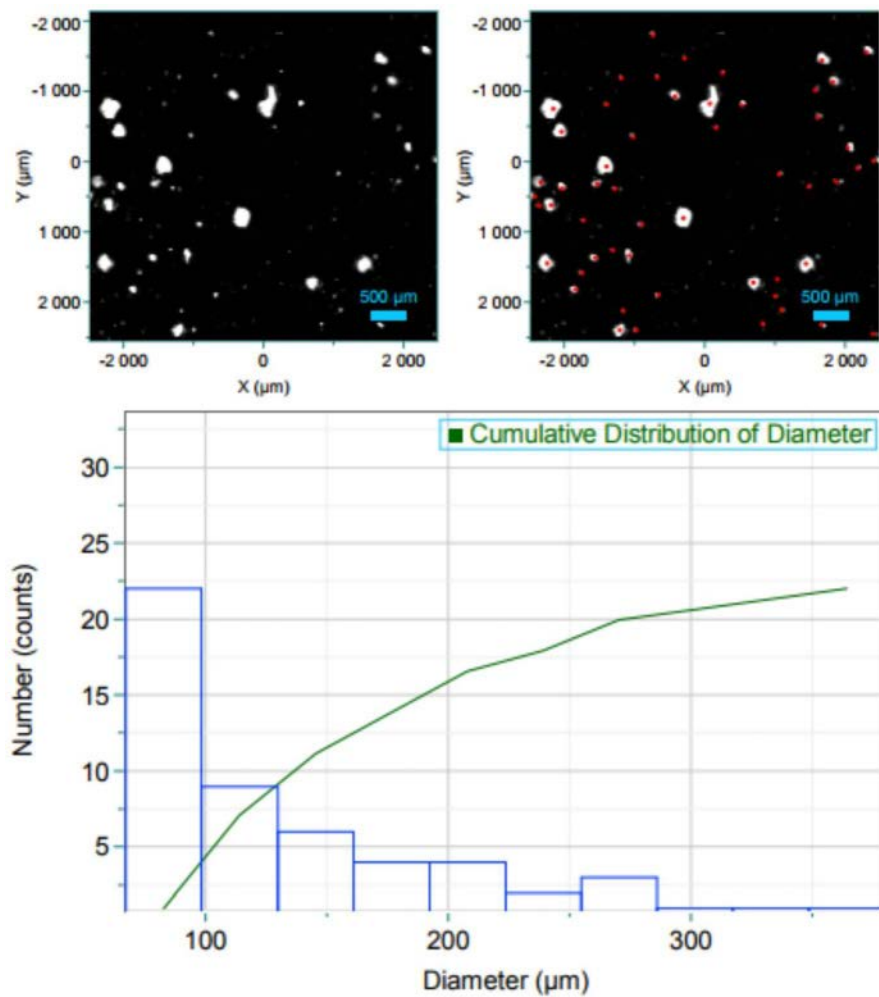


[0060] 实验样品拉曼光谱及数据库比对结果

[0061] 颗粒物统计分析：

[0062] 首先通过系统软件将成像图转换成黑白色,然后执行颗粒分析,是颗粒的地方被标记上红点;定位好颗粒后,可以给出粒径(等比表面积直径)的尺寸信息。在这个分析中,共找到53个颗粒,大部分颗粒的直径在100 μm 以下,较大的颗粒达400 μm 左右。

[0063]



[0064] 对拉曼成像图做的颗粒分析统计结果

[0065] 本实施例可以说明使用微塑料采集装置可以在实验室条件下模拟微塑料的采集情况,微塑料采集装置有效地富集了自来水水样中的微塑料。

[0066] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限定,仅仅参照较佳实施例对本发明进行了详细说明。本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的权利要求范围内。

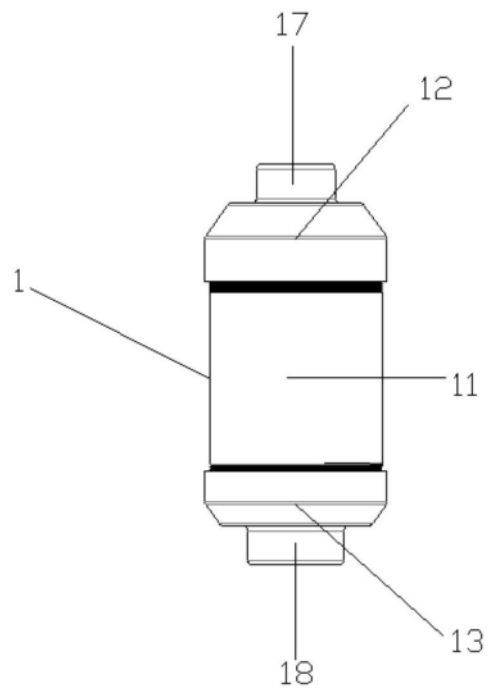


图1

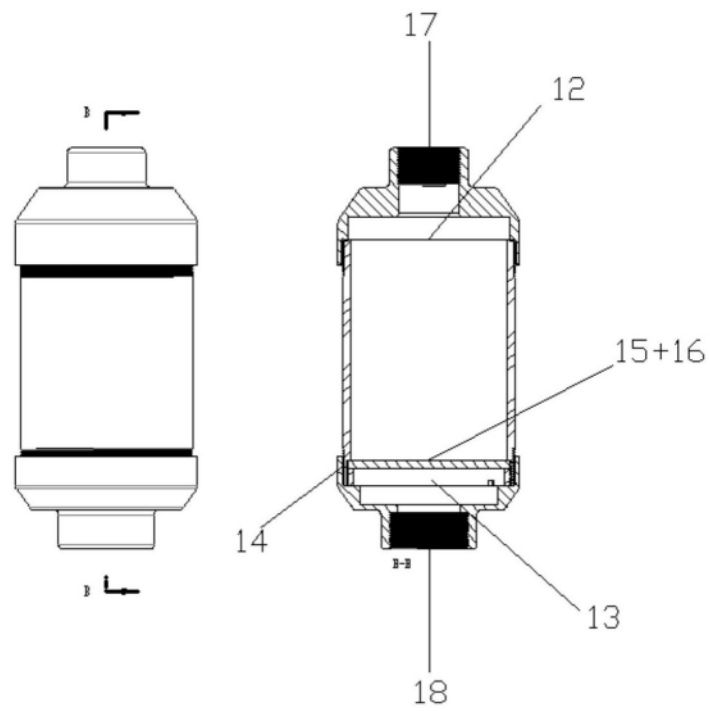


图2

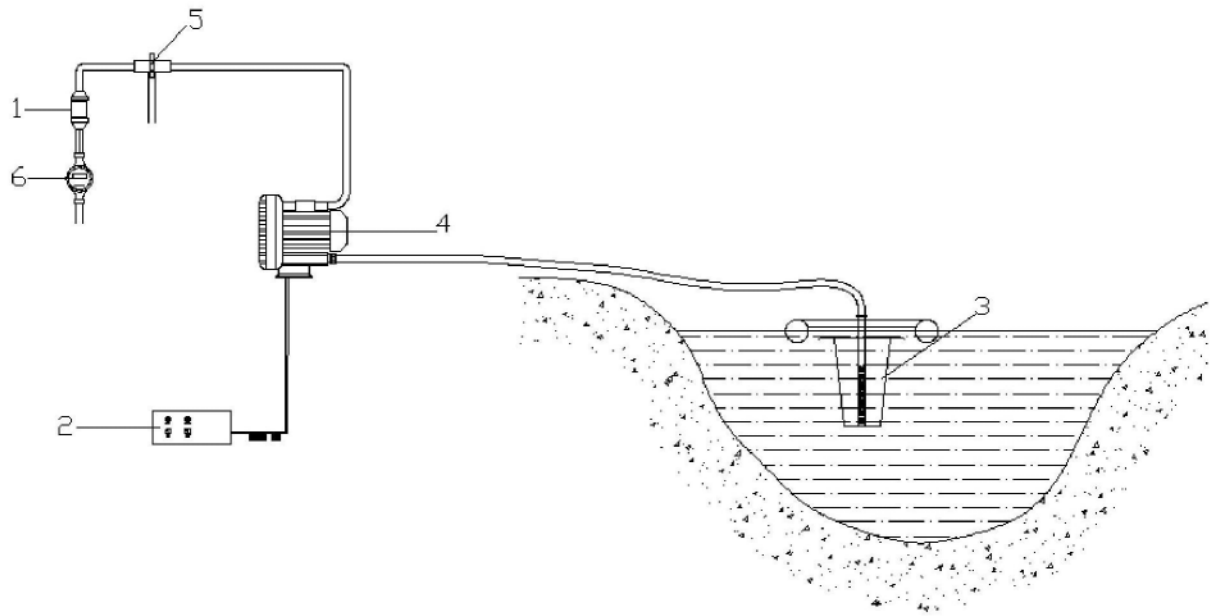


图3

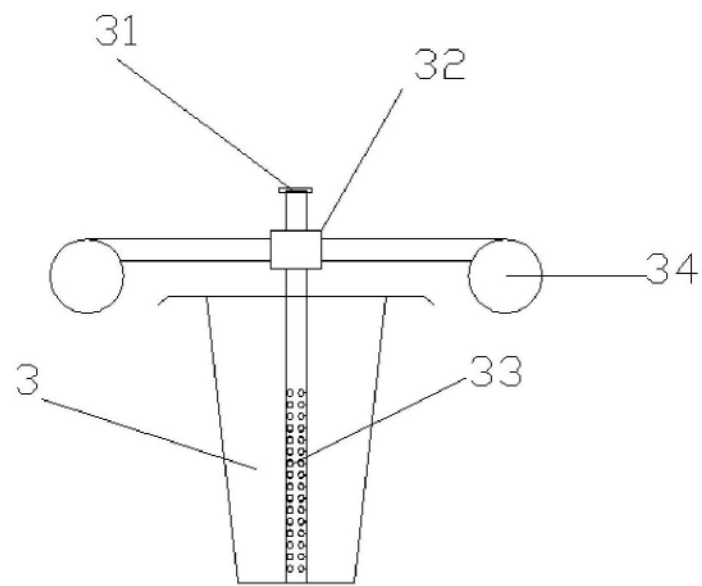


图4

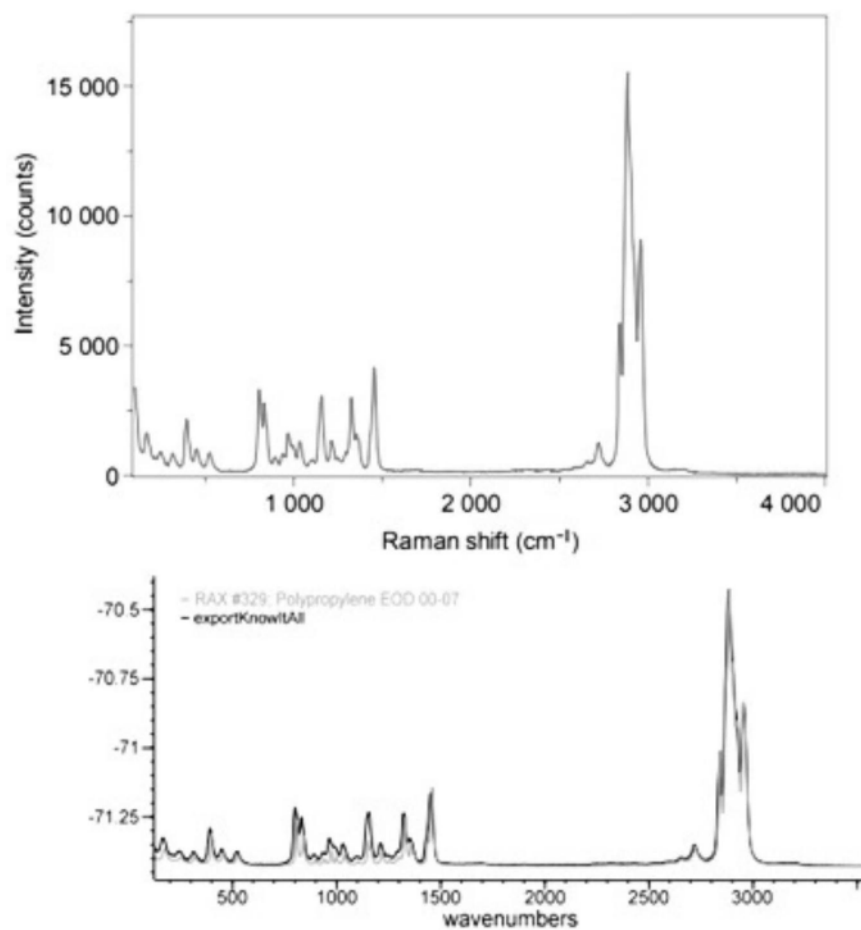


图5

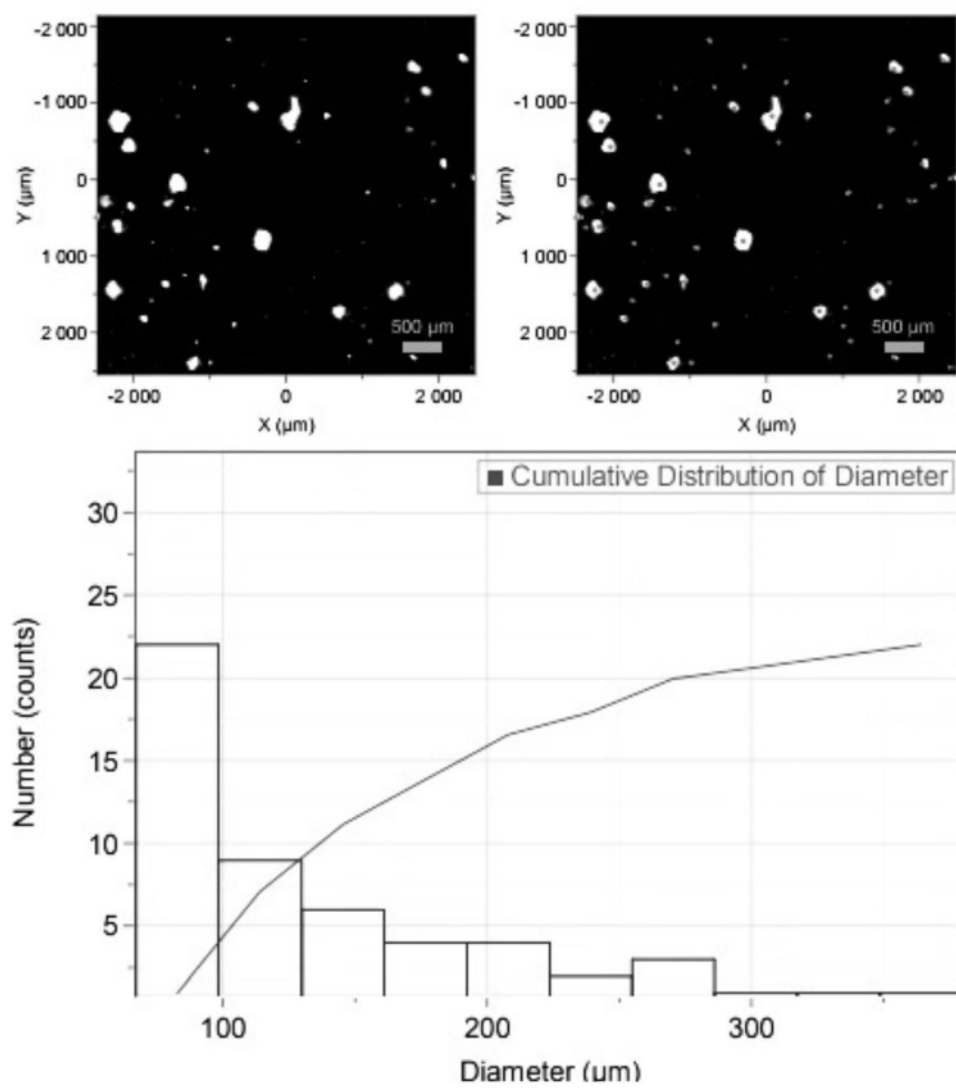


图6