

Application News

No. A586

光吸收分析

为了实现海洋垃圾的循环利用 —利用FTIR和EDX进行微塑料的分析—

海洋垃圾不仅包括漂浮在海水中的微塑料（微细的塑料），还包括塑料制品因紫外线等外部因素而破碎的相对大尺寸的塑料碎片，以及如图1所示的钓鱼线等的渔具碎片。



图1 渔具实例

抛网、拖网和钓鱼线等渔具以前是用天然材料制成的，但现在一般采用合成树脂。这是因为合成树脂使得渔具有着更好的性能。但是这些材料如果管理和处理不当，就会成为海洋垃圾，造成对环境的破坏。因此，最好能够收集这种海洋垃圾，并将其重新用作新渔具的原料。

导致渔网变质或破坏的主要因素包括分布于海洋或海滩上的鱼类、藻类，与石头的接触、以及来自太阳的紫外线照射等。为了防止这种自然原因导致的损害，确保渔网能够长时间使用，如图2所示，用于水产养殖的渔网的表面涂有铜保护膜¹⁾。

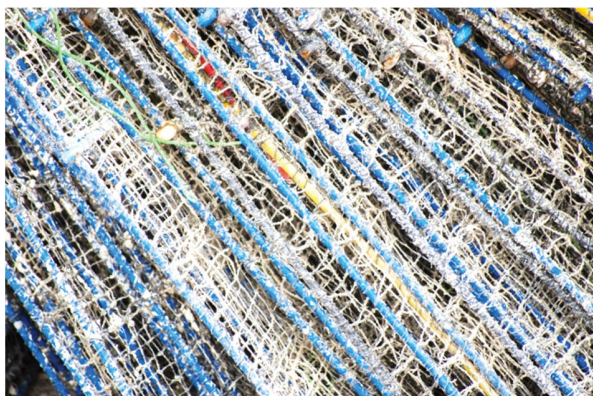


图2 用于水产养殖的渔网

用作保护膜的重元素铜（Cu）具有抗菌作用，不仅可以保护水产养殖网免受细菌和病毒的侵害，而且还具有防止污染的作用，在渔网中承担着重要的作用。铜不仅可以保持渔网的强度，而且还赋予渔网优异的性能，但近年来有报告指出，铜存在对鱼类和海洋环境产生不利影响的可能性，人们开始担心铜的使用问题。

在本文中，我们将介绍从西班牙马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩和荷兰特塞尔岛珍珠9号海滩上收集的实际渔网以及从回收利用工厂获取的渔网，利用FTIR和EDX进行分析的事例。

R Fuji, E Marion

■ 铜对鱼类的影响

过去，由有毒三丁基锡（船舶用防污涂料）制成的涂料被用作渔网的保护膜，但基于环境保护考虑，现在已经开始使用铜。然而，近年来也有铜对鱼类造成不利影响的报告。根据Marina Nikolaou等人的文献，对于罗非鱼（鲈鱼目慈鲷科的淡水鱼）来说，当硫酸铜达到58 mg/L时就会造成影响，而对于鲶鱼来说，当硫酸铜达到70 mg/L时就会造成影响。这表明，如果鱼类长期暴露于高浓度的硫酸铜之中，可能会对鳃、肝、肾和神经系统造成损害²⁾。

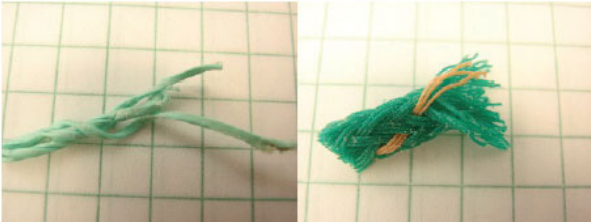
■ 回收利用时所存在的问题

回收利用渔场使用的渔网时，需要对渔网的材料、用于保护的铜和其他有害物质进行严格控制，同时需要根据回收利用的目的，利用分析设备进行测定。

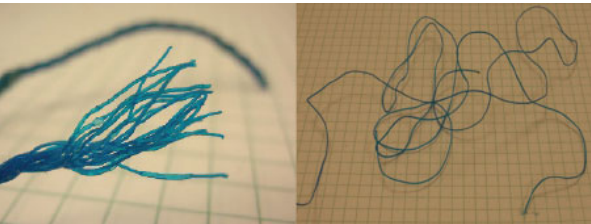
FTIR可以识别渔网和渔线中使用的纤维的材质，EDX可以轻松完成保护膜中所使用的铜等的元素分析，因此应用于回收利用原料的管理。

■ 测定试样

测定试样是像钓鱼线这种单一的纤维和将纤维结成束的网类。图3 (a) ~ (d) 是在西班牙马略卡岛和荷兰特塞尔岛采集的渔网和钓鱼线。图4 (a) ~ (d) 是在回收利用工厂获取的渔网。



(a) 在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (b) 在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集

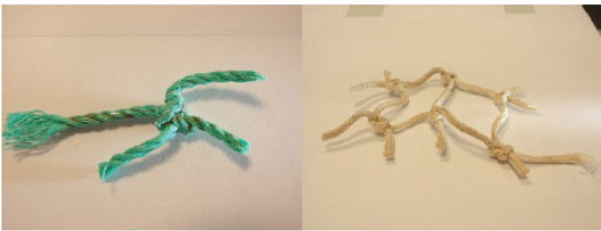


(c) 在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (d) 在特塞尔岛珍珠9号海滩采集

图3 (a) ~ (d) 在海滩采集的渔网和钓鱼线



(a) (b)



(c) (d)

图4 (a) ~ (d) 在回收利用工厂获取的渔网

■ 测试仪器和测定条件

傅立叶变换红外分光光度计IRTracer™-100上安装单次反射ATR附件测定装置Quest、以及荧光X射线分析装置EDX-8000进行了分析。各装置的外观如图5、6所示，测定条件如表1、2所示。如图3、4所示，在未对测定试样进行加工和特殊预处理的情况下进行了分析。



图5 IRTracer™-100 (左)、Quest (右)



图6 EDX-8000

表1 FTIR的测定条件

装置	:	IRTracer-100 Quest (Diamond prism)
分辨率	:	4 cm ⁻¹
扫描次数	:	45
切趾函数	:	Happ-Genzel
检测器	:	DLATGS

表2 EDX的测定条件

装置	:	EDX-8000
X射线管靶材	:	Rh
电压/电流	:	50 kV (Al-U) / Auto 15 kV (C-Sc) / Auto
氛围	:	真空
分析直径	:	3 mmφ
滤波器	:	无
积分时间	:	50 秒

FTIR的ATR方法是Attenuated Total Reflection (衰减全反射测定方法)的简称。通过在试样表面测定全反射光线，可以得到试样表面的吸收光谱。光的穿透深度为几μm。测定的情形如图7所示。

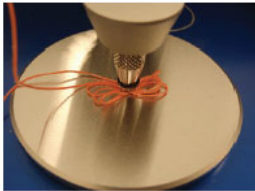


图7 ATR测定的情形

荧光X射线分析方法是对试样照射X射线,通过测定试样中所含元素产生的荧光X射线,对其成分进行分析的方法。准直器(照射直径)根据样品大小,选择了3mmφ的产品。测定氛围为真空。

■ FTIR和EDX的测定结果

图8、9所示为利用FTIR和EDX的测定结果。

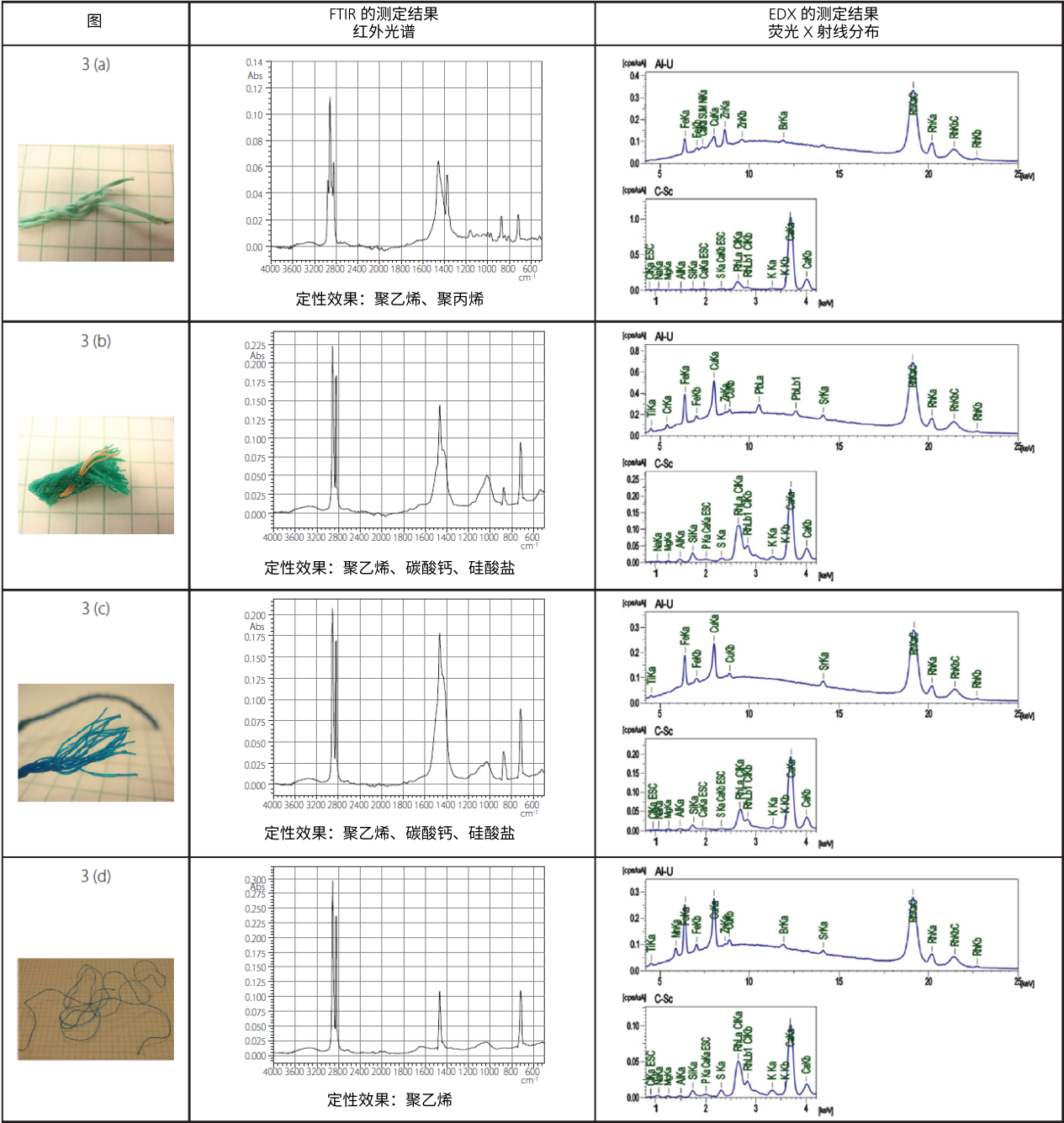


图 8 测定结果

由FTIR的测定结果可知，图3（a）～（d）是以聚乙烯为主要成分的物质，其他试样中包含聚丙烯、以及作为添加剂的碳酸钙和硅酸盐。通过EDX的定性和定量分析表明，图3（a）～（d）的铜含量较低，均小于0.03 wt%，并且没有铜保护膜。

另一方面，我们发现，图4（a）～（d）使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺等的各种聚合物。另外，图4（a）的铜含量为15 wt%，图4（b）的铜含量为8 wt%，多于其他试样，可以推测是具有铜保护膜的渔网。

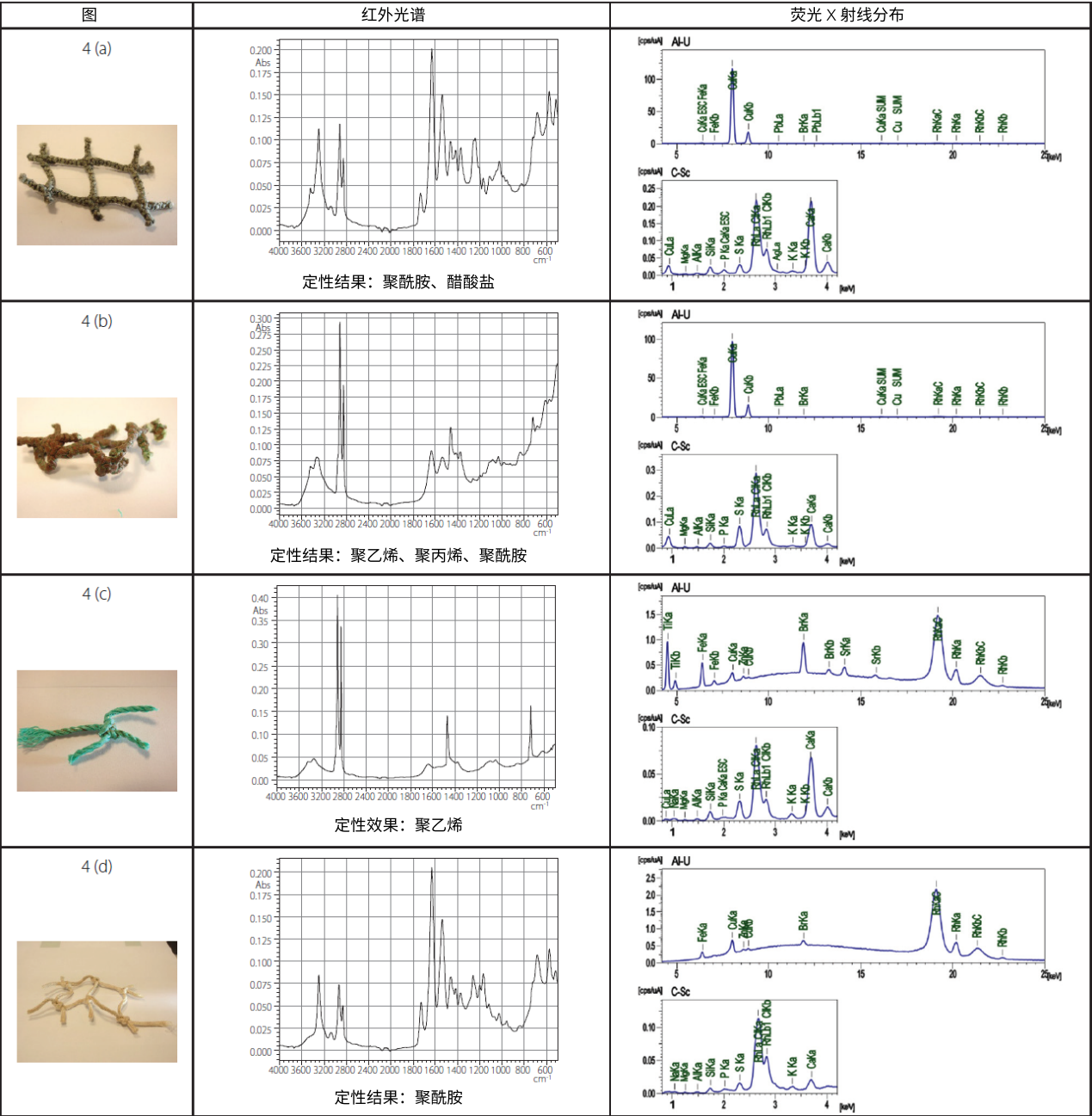


图 9 测定结果

■ 总结

在本文中，我们分析了在海滩上收集的海洋垃圾（塑料渔网）和在回收利用工厂获取的渔网。从结果来看，渔网的材料大量使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺。这些材料重量轻，漂浮在海中，易于到达海滩，并且很容易作为海洋垃圾收集起来。

FTIR可以对有机物和部分无机物进行定性，因此可以快速确定渔网的主要成分。另外，通过EDX获得的元素信息可以更详细地显示渔网的特征，例如是否存在保护膜。

分析微塑料等的海洋垃圾时FTIR和EDX可以进行快速测定。

参考文献

1) "Biofouling in the Marine Aquaculture Industry, with Particular Reference to Finfish – Current Status and Future Challenges", Mark G. J. Hartl, Douglas Watson and John Davenport, Nov. 2006, Marine Estate Research Report, (AQU/06/03), The Crown Estate
2) "Fish farming and anti-fouling paints: a potential source of Cu and Zn in farmed fish", Marina Nikolaou, Nikos Neofitou, Konstantinos Skordas, Ioanna Castritsi-Catharios, Lamprini Tziantziou, June 2014, Vol.5: 163-171, Aquaculture environment interactions

致谢

对共同研究单位Albert van Oyen (Carat GmbH, Bocholt, Germany) 表示感谢。

IRTracer是岛津制作所株式会社的商标。

本资料中出现的其他公司名称、产品名称、服务标记和徽标是其各公司的商标和注册商标。

此外，TM和®标志可能未在文中明确说明。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。