

## 水环境中微塑料污染物研究进展

糜自栋<sup>1,2</sup>, 孙韶华<sup>2</sup>, 宋武昌<sup>2</sup>, 刘建广<sup>1</sup>, 贾瑞宝<sup>2</sup>

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101;

2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东济南 250101)

**[摘要]** 微塑料是尺寸<5 mm的塑料。微塑料污染已成为目前最严重的水环境污染问题之一,引起研究人员的广泛关注。微塑料污染不仅会对水体和水生生物产生危害,还可能随食物链进入人体,威胁人类身体健康。依据近年来微塑料的相关研究文献,对水环境中微塑料的来源、分类及间接危害进行综述,介绍了微塑料采样、预处理以及定性定量分析方法的优缺点与应用现状。其中预处理方法主要有消解、密度浮选、过滤筛分、目视分类等,定性定量分析方法主要有目视+显微镜分析、光谱分析、扫描电镜能谱仪分析、质谱分析等。此外,对不同水处理工艺去除微塑料的效能进行分析,探讨了混凝沉淀工艺、膜处理工艺、活性炭吸附工艺、高级氧化工艺的研究进展,其中以膜处理工艺对微塑料的去除效果最好。对未来水环境中微塑料的研究方向进行展望,建议从源头控制,统一检测标准,进一步研究高效环保的去除工艺。

**[关键词]** 微塑料;水环境;检测;去除

**[中图分类号]** X52      **[文献标识码]** A      **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0001-07

## Research progress on microplastic pollutants in water environment

MI Zidong<sup>1,2</sup>, SUN Shaohua<sup>2</sup>, SONG Wuchang<sup>2</sup>, LIU Jianguang<sup>1</sup>, JIA Ruibao<sup>2</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;

2. Shandong Urban Water Supply and Drainage Quality Monitoring Center, Ji'nan 250101, China)

**Abstract:** Microplastics are plastics less than 5 mm in size. Microplastic pollution has become one of the most serious water environmental pollution problems, which has attracted widespread attention from researchers. Microplastic pollution is not only harmful to water bodies and aquatic organisms, but also may enter human body with the food chain, threatening human health. Based on recent research literature on microplastics, the sources, classification and indirect hazards of microplastics in water environment were reviewed. The advantages, disadvantages and application status of microplastic sampling, pretreatment, qualitative and quantitative analysis methods were introduced. The main pretreatment methods included ablation, density flotation, filtration and sieving, visual classification, etc. Qualitative and quantitative analysis methods mainly include visual+microscopic analysis, spectral analysis, scanning electron microscope energy spectrometer analysis, mass spectrometry analysis, etc. In addition, the effectiveness of different water treatment processes to remove microplastics was analyzed, and the research progress of coagulation and sedimentation process, membrane treatment process, activated carbon adsorption process and advanced oxidation process were discussed, among which the membrane treatment process had the best effect on the removal of microplastics. The future research directions of microplastics in water environment were prospected, and it is suggested to control from the source, unify detection standards, and further research on efficient and environmentally friendly removal processes.

**Key words:** microplastics; water environment; detection; removal

美国国家海洋和大气管理局将微塑料(MPs)定义为尺寸<5 mm、可抵抗生物降解的合成聚合物<sup>[1]</sup>。《欧盟海洋战略框架指令》中将1~5 mm可见部分进一步细分为大型微塑料,<1 mm的不可见部分称为小型微塑料<sup>[2]</sup>。微塑料已广泛存在于海水和淡水等水环境中。A. CINCINELLI等<sup>[3]</sup>对南极洲的罗斯海海水进行取样研究,发现每立方米海水存在0.003 2~1.183 3个MPs颗粒,其丰度值比全球其他海洋的MPs丰度低;M. PIVOKONSKY等<sup>[4]</sup>在3个不同饮用水水厂的原水和出厂水中均发现微塑料存在,其中原水MPs丰度为(1 473±34)~(3 605±497) L<sup>-1</sup>,出厂水为(338±76)~(628±28) L<sup>-1</sup>;M. ERIKSEN等<sup>[5]</sup>研究发现劳伦提安五大湖区每平方公里约存在4.3万个MPs,其中2个主要城市下游每平方公里超过46.6万。近年来微塑料对环境的影响和破坏已经引起科研人员的关注。2018年G7峰会上多个国家签署了《海洋塑料宪章》,为减少海洋塑料和微塑料污染做出承诺<sup>[6]</sup>。

MPs粒径较小,易被水体中的无脊椎动物、鱼类和哺乳动物等生物群摄取。许多研究表明摄取MPs会对生物体免疫系统、神经系统产生损伤,干扰生物内分泌、影响生物繁殖、增加鱼类肠道致病菌,导致氧化应激反应产生。此外,部分微塑料最终通过食物链进入人体,危害人类健康<sup>[7-8]</sup>。目前关于MPs的研究主要集中在海洋环境,对淡水环境中MPs的研究内容相对较少,而淡水水体是人类饮用水的主要来源,因此MPs对淡水环境的影响值得引起人们的广泛关注。

## 1 MPs的来源与分类

水中的MPs主要来源于人类日常生活和生产活动产生的塑料垃圾,污水厂排放、航运、渔业和水上作业产生的塑料垃圾,以及空气中含有的微塑料通过大气沉降进入水体。研究表明,在工业和农业发达的人口稠密地区,水环境中的MPs丰度相对较高<sup>[9]</sup>。

根据来源不同可将微塑料分为初级微塑料和次级微塑料。其中初级微塑料主要指人造粒径<5 mm的塑料,如塑料微珠等。这些初级微塑料经常用于洗面奶、沐浴露、牙膏和化妆品中。次级微塑料主要是较大尺寸的塑料颗粒经过一系列物理、生物、化学过程而形成的微小塑料碎片,如捕鱼丢弃的塑料渔网在紫外线长期照射下易氧化形成微塑料<sup>[10]</sup>。微塑料根据形状可分为纤维状、球状、碎片状、薄膜状

和泡沫状等<sup>[4]</sup>。此外,还可根据聚合物类型对微塑料进行分类。耿凤<sup>[11]</sup>调研了112篇有关水中微塑料聚合物类型鉴定的文献,统计出现46种微塑料,其中位于检出频率前十且最主要的聚合物类型为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、尼龙(NY)、聚酯纤维(PES)。

## 2 微塑料的间接危害

塑料微粒的整体粒径较小、比表面积较大,具有较强的疏水性,其表面会吸附微生物、持久性有机污染物、重金属等污染物并在水中迁移扩散,造成水环境污染,对食入它们的水生生物产生更强的毒副作用<sup>[12]</sup>。

研究表明,船舶的防锈和防污涂料含有大量重金属,当水中的重金属离子与微塑料相遇时,后者表现出很强的亲和力,可快速从防污涂层中吸收重金属<sup>[13]</sup>。彭大卫<sup>[14]</sup>的研究表明聚乙烯和聚丙烯微塑料表面会吸附Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cr<sup>4+</sup>等重金属离子,吸附过程受微塑料特性和环境介质因素的影响,在相同溶液条件下Cr<sup>4+</sup>的吸附率比Cu<sup>2+</sup>的高。

抗生素具有生物毒性,会诱导生物产生抗药基因,大量进入水体时会威胁饮用水安全<sup>[15]</sup>。Jia LI等<sup>[16]</sup>研究表明聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)微塑料表面均会吸附磺胺嘧啶(SDZ)、阿莫西林(AMX)、四环素(TC)、环丙沙星(CIP)和甲氧苄啶(TMP)等抗生素。其中PA在淡水系统对抗生素的吸附能力最强,说明不同微塑料对抗生素有不同的吸附能力,可能与其多孔结构和所含氢键有关。吸附多环芳烃(PAHs)的微塑料可能通过食物链进入人体,产生致癌风险<sup>[17]</sup>。

## 3 微塑料检测方法

微塑料的检测步骤主要为采样、预处理、定性定量分析。目前检测方法并未实现标准化,研究人员根据样品特性等采用不同检测方法,很大程度上降低了研究结果之间的可比性。

### 3.1 采样

研究水体中的微塑料首先需确定采样位置、采样量和采样方法。一般采样前先用流量计确定河流流速以估算采样网过滤水量,也可使用带有流量计的采样装置实时监测。研究表明,采样网放置的时间越长,平行样所含微塑料丰度差异性越低。同时应注意采样网

长时间放置捕获大粒径颗粒或高浓度悬浮物导致的网孔堵塞情况。同一位置、不同深度的微塑料丰度几乎不变,靠近河岸位置的微塑料丰度趋于上升。取样量需根据采样装置和水源条件进行适当调整。A. BRUGE等<sup>[18]</sup>用孔径为330  $\mu\text{m}$ 的采样网对法国西部某河流微塑料进行取样,评估取样过程的不确定性,结果表明在水流和河流微塑料污染程度相近的条件下,取样量可设定为35  $\text{m}^3$ 以减少取样量。

目前用于水环境中MPs样品采集的装置主要有Neuston网、Manta网、表面拖网和浮游生物网等<sup>[19]</sup>,使用采样网可以过滤大量的水,但无法收集小于网孔直径的微塑料。A. SCIRCLE等<sup>[20]</sup>使用梅森罐采集微塑料,与常规筛分相比,该方法将污染和降解损失降至较低水平,同时提高了回收率和产量,操作简便,但能收集的样品体积有限。污水厂可通过污水泵泵送至过滤装置截留微塑料,在水上取样时可通过船舶自吸泵进行,根据水质特性和过滤装置孔径的不同,采样体积可达数百立方米甚至更高<sup>[3]</sup>。

为防止样品被污染,在采样收集和随后实验中,研究人员需穿着棉质服装,佩戴乳胶手套,如实验过程必须使用塑料制品,可在使用前用乙醇冲洗几次<sup>[3]</sup>;为防止细菌和藻类生长,可向每个样品瓶中添加质量分数为70%的异丙醇,添加量约瓶中液体的10%<sup>[21]</sup>;采样完成后用去离子水将样品冲洗到玻璃或钢制取样瓶中,用金属勺或镊子提取残留在采样网的顽固物质,每次取样后都要清洗取样网,避免采样网残留样品影响取样结果<sup>[22]</sup>。此外,采样过程中的空白对照对于更好地检测微塑料污染和验证数据具有重要意义。

### 3.2 预处理

水环境中的微塑料样品表面通常覆有过多有机物(如藻类、浮游生物和天然碎片)或无机颗粒(如沙子和淤泥),会覆盖MPs的光谱信号,影响检测结果<sup>[23]</sup>。实验室样品预处理和样品分类可有效去除或减少非微塑料物质,提高微塑料定性定量分析的准确性。目前微塑料的预处理方法有消解法、密度浮选法、过滤筛分法和目视分类法等。

(1)消解法。常用的微塑料消解方法主要有酸( $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$ )消解、碱( $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ )消解、氧化剂( $\text{H}_2\text{O}_2$ )消解和酶消解。 $\text{HNO}_3$ 可有效去除94%~98%的生物源化合物, $\text{HCl}$ 对有机物的消解效

果较差<sup>[24]</sup>。1 mol/L  $\text{NaOH}$ 对MPs表面有机物的消解效率可达90%,适当增加浓度和温度时效果更好。此外有研究表明用10 mol/L  $\text{NaOH}$ 消解会导致聚碳酸酯(PC)、醋酸纤维素(CA)、PET和PVC等微塑料降解,相同浓度的 $\text{KOH}$ 溶液表现较好,大多数聚合物不会降解<sup>[24]</sup>。王志超等<sup>[25]</sup>对比了7种常见消解液对10种不同类型微塑料颗粒的消解效果,结果表明 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%, 25  $^\circ\text{C}$ )消解对MPs完整性的影响最小,微塑料质量仅减少2%~5%;氧化剂的消解效果明显优于酸消解和碱消解。M. COLE等<sup>[26]</sup>使用Proteinase-K酶(50  $^\circ\text{C}$ 、2 h)消解体内含有微塑料的海洋浮游生物,结果表明酶消解不会破坏微塑料,酶消解效率可达97%以上,但成本较高。M. G. J. LÖDER等<sup>[23]</sup>开发了一种基本的酶纯化方法(BEPP),并进一步优化形成通用酶纯化方法(UEPP),该方法可去除(98.3 $\pm$ 0.1)%的非MPs物质,酶的回收率达到(84.5 $\pm$ 3.3)%,适用于不同环境样本,包括浮游生物样本、沉积物样本和动植物样本。

(2)密度浮选法。不考虑添加剂的情况下,塑料的密度范围在0.8~1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,其中聚丙烯在0.85~0.94  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,聚乙烯在0.92~0.97  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,聚苯乙烯在0.05~1.00  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。密度浮选法是在含有MPs的样品中加入高密度饱和溶液以提升MPs与混合液的密度差,使MPs悬浮于混合液表面,以实现MPs的直接提取。该方法操作简单方便、费用低,无需复杂设备,适用于尺寸较大的微塑料样品处理<sup>[22]</sup>。最常用的是无毒且低成本的饱和 $\text{NaCl}$ 溶液(1.2  $\text{g}/\text{mL}$ ),适于提取低密度MPs;此外还有 $\text{CaCl}_2$ (1.3  $\text{g}/\text{mL}$ )、 $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ (1.4  $\text{g}/\text{mL}$ )、 $\text{NaBr}$ (1.55  $\text{g}/\text{mL}$ )、 $\text{ZnBr}_2$ (1.7  $\text{g}/\text{mL}$ )、 $\text{ZnCl}_2$ (1.6~1.7  $\text{g}/\text{mL}$ )和 $\text{NaI}$ (1.8  $\text{g}/\text{mL}$ )。一般来说,饱和溶液的密度越大,回收率越高,误差越小<sup>[27]</sup>。对于废水和污泥样品中的微塑料,建议使用 $\text{NaI}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 等密度较大的盐溶液<sup>[26-27]</sup>。

(3)过滤筛分法。过滤筛分是用不同孔径的滤膜或筛网从水中分离塑料微粒的方法,适用于分析MPs尺寸分布和颗粒级配,对>5 mm的非MPs物质可直接去除。过滤通常使用0.7、1.0、5  $\mu\text{m}$ 孔径的滤膜,主要膜材料有醋酸纤维、玻璃纤维、硝酸纤维、尼龙膜、聚四氟乙烯和聚碳酸酯膜等<sup>[28]</sup>。J. P. W. DESFORGES等<sup>[29]</sup>采用3个孔径递减的铜筛(250、125、62.5  $\mu\text{m}$ )进行样品筛分,使用完毕用原水冲洗至玻璃瓶中,加入质量分数为5%~10%的盐酸于

4℃下冷藏。S. GRIGORAKIS等<sup>[30]</sup>将水样搅拌均匀后倒入500、250、63 μm的堆叠筛中进行筛分,研究地下水中微塑料的分布。

### 3.3 定性定量分析

微塑料的分析一般分为物理表征和化学表征。物理表征主要表征微塑料的尺寸分布、数量、形状、颜色等参数;化学表征主要对微塑料的组成等进行分析。目前常用的分析方法有目视+显微镜、光谱分析、扫描电镜能谱仪分析、质谱分析等。

目视+显微镜分析方法简单快捷、成本低,对于较大尺寸的MPs(>1 mm)首先可通过目视法进行塑料与非塑料部分的分类,并表征微塑料的颜色和形状;对于尺寸较小、肉眼无法观测的部分用光学显微镜进一步进行塑料与非塑料(如脂肪、矿物颗粒和纤维素纤维)的区分和计数,可用带网格的培养皿技术提高准确度。该方法的缺点在于个体之间的研究结果差别较大,定量分析相对耗时,容易将微塑料部分识别为其他材料<sup>[5]</sup>。

扫描电镜能谱分析仪(SEM-EDS)通过成像和元素分析表征微塑料的表面形貌,确定表面聚合物的元素组成,可以快速有效地筛选大量微塑料颗粒,减少识别错误的可能性,准确度远高于目视和显微镜观察<sup>[31]</sup>。该方法的主要缺点是检测费用相对较高,检测前需进行预处理,不利于处理大量样品<sup>[30-31]</sup>。

光谱技术是分析环境样品中微塑料应用最广泛的方法,属于非破坏性成像技术,主要用于识别单个微塑料聚合物类型,缺点是扫描过程耗时,需进行样品预处理。自动进行MPs粒子检测和图像分析是未来该技术优化的方向之一。传统拉曼(Raman)光谱可有效检测>1 μm的MPs,在检测<1 μm的单个塑料微粒时拉曼信号较弱,检测难度较大。Guanjun XU等<sup>[32]</sup>研发了一种表面增强拉曼光谱(SERS)检测MPs的方法,采用特殊的钾石衬底,可稳定快速地检测粒径小至360 nm的PS和PMMA微塑料。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种常用的快速可靠的碳氢化合物分析技术,可有效识别尺寸在20 μm以上的微塑料<sup>[6]</sup>。原子力显微镜-红外光谱技术(AFM-IR)可对MPs表面化学性质进行表征<sup>[33]</sup>。A. HAHN等<sup>[34]</sup>使用FTIR并通过偏最小二乘回归分析(PLSR)进行建模,成功对LDPE、PET沉积物中的微塑料进

行半定性定量分析。J. BRANDT等<sup>[35]</sup>开发了GEPARD软件,将Raman和FTIR联用,可准确快速地分析PE(10~27 μm、106~125 μm)和PMMA(53~63 μm)。S. KONDE等<sup>[36]</sup>通过荧光显微镜+光致发光光谱(PL谱)对20 μg/mL尼罗红处理样品(50℃/染色10 min)进行分析,以区分塑料、非塑料和识别聚合物类型。

热裂解-气相色谱质谱联用(Py-GC-MS)技术主要通过高温裂解炉迅速裂解样品,然后经色谱柱分离,通过质谱对0.1~0.5 mg样品进行聚合物类型和质量鉴定,精准度高,但使用前需用标准品确定标准色谱图。该技术属于破坏性方法,仪器昂贵、操作复杂费时,热解后产生的较大分子质量聚合物可能堵塞Py与GC-MS的通道,需专业人员操作。针对Py-GC-MS不适于分析复杂混合物的情况,E. DÜMICHEN等<sup>[37]</sup>开发了TED-GC-MS分析法,该方法可在2~3 h内定性半定量分析100 mg以内的含PE、PP、PS、PET和PA的样品。M. FISCHER等<sup>[38]</sup>采用居里点热解-气相色谱质谱联用技术(CP-Py-GC-MS)同时对8种微塑料(PE、PP、PS、PET、PVC、PMMA、PA6、PC)进行可靠定性半定量分析。

目前MPs检测技术主要在现有基础上进行优化,方法各有优缺点,单一方法已无法满足研究所需。各技术之间联用能够提高MPs检测的准确度和效率,同时需继续加大对高效准确分析复杂聚合物方法的研究,以便建立统一的检测标准。

## 4 去除工艺

水厂处理工艺并非为去除微塑料而设计,但研究表明每个处理阶段对微塑料均有一定去除效果。以下对文献中的混凝、沉淀等常规处理工艺,高级氧化、活性炭吸附技术和膜技术等深度处理工艺对微塑料的去除情况进行综述。

### 4.1 混凝沉淀工艺

混凝沉淀工艺主要去除尺寸较大、密度较高的MPs,去除效果受水质特性的影响较小,可高效去除>10 μm的MPs,对5~10 μm MPs的去除率可达44.9%~75.0%,对更小粒径的MPs去除效果较差<sup>[28,39]</sup>。Zhifeng WANG等<sup>[28]</sup>研究表明混凝沉淀工艺可有效去除某水厂原水中40.5%~54.5%的MPs,尺寸>10 μm的MPs几乎被完全去除;尺寸<10 μm、占比达76.5%~85.6%的MPs去除率为28.3~47.5%;纤维状微塑料在混凝沉淀过程中

更易被去除,去除率达50.7%~60.6%。有研究表明铝基盐对PE的去除效果优于铁基盐,且PE粒径越小,优势越大,离子强度、浊度等因素对去除率的影响不大;与pH相比,聚丙烯酰胺(PAM)对PE的去除作用更大,因为阴离子聚丙烯酰胺在中性条件下可生成带正电的铝基絮凝体。此外,混凝剂投加量过大会对后续膜工艺造成严重污染<sup>[40]</sup>。D. W. SKAF等<sup>[41]</sup>采用5~10 mg/L明矾混凝剂处理含5 mg/L球状和纤维状MPs、初始浊度为16 NTU的溶液,混凝沉淀后浊度<1.0 NTU,适于MPs的去除。王月<sup>[42]</sup>的实验结果表明,混凝过程中微塑料使得快搅阶段的絮体平均粒径和几何分形维数的平稳变化期延长,絮凝末期的成长分形维数波动变大,且最大值变大,絮体更密实。不同混凝剂对不同MPs的去除特性有所差别,对不同混凝工艺去除MPs的有效性 & 影响因素进行研究可提高MPs去除率。

#### 4.2 膜处理工艺

MBR工艺主要用于污水厂的深度处理,膜孔径通常为0.01~5  $\mu\text{m}$ ,对>20  $\mu\text{m}$ 的MPs有非常高的去除率。该工艺的主要缺点是安装和运行成本高,使用寿命短<sup>[43]</sup>。Xue-min LÜ等<sup>[44]</sup>研究了华东某污水厂对微塑料的去除效果,结果表明,以微塑料质量计,MBR工艺对进水MPs的去除率为99.5%,以去除数目计,去除率则为82.1%。M. LARES等<sup>[45]</sup>研究了芬兰某污水处理厂去除微塑料的效果,与传统活性污泥法(CAS)工艺相比,MBR渗透液中的微塑料 $[(0.4\pm0.1) \text{ L}^{-1}]$ 低于CAS工艺最终出水 $[(1.0\pm0.4) \text{ L}^{-1}]$ ,MBR工艺对废水中MPs的去除率更高(99.4%)。

超滤(UF)膜的孔径在1~100 nm,截留效果优于MBR工艺,具有能耗低、分离效率高、设备紧凑、占地面积小、经济等特点,在饮用水厂深度处理工艺中具有较强的应用前景。M. ENFRIN等<sup>[46]</sup>使用截留分子质量为30 ku的聚砜超滤膜去除磨砂膏配水(8 g/mL)中的13~690 nm微塑料,结果表明微塑料去除率最高可达80%,长时间运行后膜通量下降38%,超过25%的微塑料被吸附到膜表面。Baiwen MA等<sup>[40]</sup>的研究结果表明混凝+超滤工艺可完全去除PE微塑料,但铝基盐混凝剂预处理会引起轻微的膜污染;随着混凝剂投加量的增加,膜污染逐渐加重,形成较厚的滤饼层,而PE颗粒越大,铝基盐混凝剂的絮凝体表面越粗糙,膜污染越轻。Rui WANG等<sup>[47]</sup>用聚乙烯亚胺(PEI)和聚丙烯酸(PAA)制备的改性低压正电荷电纺膜对不同尺寸(50、100、

500 nm)的PS-MPs有良好的去除效果。该膜具有高通量和耐污染的特性,运行过程不会导致不可逆污染。

膜过滤系统出水一般直接进入配水系统,然后从用户的水龙头流出,物理冲洗、化学试剂、机械应力、老化磨损和其他因素可能导致水厂中的有机膜破损,释放MPs,从而对人类健康构成潜在威胁<sup>[48]</sup>。可以用无机膜或生物膜替代有机膜,防止膜本身产生微塑料污染物。现有降低膜污染的方法对MPs产生的膜污染缓解效果尚不明确,需进一步研究预处理、定期反冲洗、化学清洗等手段减缓膜污染的效果。

#### 4.3 活性炭吸附工艺

活性炭吸附工艺无需先进的仪器设备,运行和维护成本较低,是一种很有应用前景的去除水环境中小粒径微塑料的工艺<sup>[49]</sup>。Zhifeng WANG等<sup>[28]</sup>的研究表明颗粒状活性炭(GAC)过滤可有效去除臭氧工艺出水中的1~5  $\mu\text{m}$  MPs,去除效果明显优于混凝沉淀工艺,对纤维状、球状和碎片状MPs的平均去除率分别为45.1%、81.6%、64.7%,可有效去除臭氧工艺出水的MPs。M. PIVOKONSKÝ等<sup>[50]</sup>对2个给水厂GAC工艺去除MPs的效果进行研究,该工艺对 $\geq 10 \mu\text{m}$ 和 $< 10 \mu\text{m}$  MPs的去除率分别达到86%、94%,对纤维状和碎片状MPs有相同的去除效果。K. T. KIM等<sup>[51]</sup>研究了某污水厂具有热再生装置的活性炭工艺对二次沉降出水中微塑料的处理效能,得出该工艺适于处理密度小于水且粒径为20~50  $\mu\text{m}$ 的MPs,去除率达92.8%。V. SHPOLA等<sup>[52]</sup>对松树和云杉树皮进行蒸汽活化,制备了一种可有效去除MPs的活性炭,基本能完全去除大颗粒微塑料,对微米级MPs颗粒的吸附效果不明显。通过调节GAC过滤的操作参数,如GAC粒径、过滤速率和反冲洗周期等,可进一步提升GAC工艺对微塑料的去除效果。

#### 4.4 高级氧化工艺

有研究表明高级氧化工艺适于MPs和所含色素的降解,但不适于去除MPs丰度,原因在于高级氧化工艺降解微塑料过程中会使MPs氧化裂解,产生更多小粒径的微塑料<sup>[53]</sup>。Zhifeng WANG等<sup>[28]</sup>研究发现高级饮用水厂臭氧处理出水中1~5  $\mu\text{m}$  MPs的丰度增加2.8%~16.0%,推测原因可能是MPs在水流的剪切力作用下被破坏,从而导致微塑料数量上升。

M. PIVOKONSKÝ 等<sup>[50]</sup>的研究表明臭氧工艺出水的 MPs 丰度与前一工艺差别不大。Hongwei LUO 等<sup>[33]</sup>采用臭氧、Fenton 和热活化过硫酸盐高级氧化工艺处理含微塑料水样, SEM 表征结果表明, 未经处理的 MPs 表面相对平坦光滑, 处理后 MPs 表面出现明显的破碎和裂纹, 变得更加粗糙, 呈现更多的层状结构, 这主要是由于处理过程产生各种自由基, 自由基的高氧化还原电位促进 MPs 的表面氧化。Fei MIAO 等<sup>[54]</sup>采用以  $\text{TiO}_2$ /石墨为阴极的类 Fenton 技术降解废水中的 MPs, 降解过程中大分子有机物脱落进一步分解为小分子, PVC 微塑料的去除率达 56%, 升温有利于降解 PVC 和脱氯, 该技术属于一种环境友好型的降解 MPs 策略。

## 5 展望

对于微塑料污染物的去除, 宜从源头控制, 减少一次性塑料产品的使用, 研发并推广可循环、可回收、易降解的替代产品, 制定完善控制使用的法律法规。未来的研究应进一步明确微塑料的生态毒理学危害, 继续研发高效、可靠的微塑料检测技术, 统一分类和检测标准。此外, 应提高污水厂等微塑料源头的处理能力, 研究高效环保去除微塑料的新工艺, 以防止水环境中的微塑料转化为纳米微塑料带来更高危害。

### 参考文献

- [1] THOMPSON R C, OLSEN Y, MITCHELL R P, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 838.
- [2] DEKIFF J H, REMY D, KLASMEIER J, et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 248-256.
- [3] CINCINELLI A, SCOPETANI C, CHELAZZI D, et al. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 391-400.
- [4] PIVOKONSKY M, CERMAKOVA L, NOVOTNA K, et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1644-1651.
- [5] ERIKSEN M, MASON S, WILSON S, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1/2): 177-182.
- [6] 刘哲. 《海洋塑料宪章》的主要内容和潜在影响 [J]. *世界环境*, 2018(5): 38-40.  
LIU Zhe. Main contents and potential impact of the Ocean Plastics Charter [J]. *World Environment*, 2018(5): 38-40.
- [7] 廖光萍. 水域中的微塑料污染及其危害 [J]. *生态经济*, 2019, 35(8): 5-8.
- [8] LIAO Guangping. Pollution of microplastics in water and its hazards [J]. *Ecological Economy*, 2019, 35(8): 5-8.
- [9] GU Weiqing, LIU Su, CHEN Ling, et al. Single-cell RNA sequencing reveals size-dependent effects of polystyrene microplastics on immune and secretory cell populations from zebrafish intestines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3417-3427.
- [10] LIN Li, PAN Xiong, ZHANG Sheng, et al. Distribution and source of microplastics in China's second largest reservoir-Danjiangkou Reservoir [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 102: 74-84.
- [11] COLE M, LINDEQUE P, HALSBAND C, et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2588-2597.
- [12] 耿凤. 微塑料在全球水体及沉积物中的分布及污染特征 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
GENG Feng. Distribution and characteristics of microplastics in global water and sediments [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [13] 张皓, 刘海成, 陈国栋, 等. 微塑料吸附水环境中重金属的研究进展 [J/OL]. *工业水处理*, <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0183>  
ZHANG Hao, LIU Haicheng, CHEN Guodong, et al. Recent advances on adsorption of heavy metals in water environment by microplastics [J/OL]. *Industrial Water Treatment*, <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0183>.
- [14] TANG Yuanqiang, LIU Yunguo, CHEN Yu, et al. A review: Research progress on microplastic pollutants in aquatic environments [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 766: 142572.
- [15] 彭大卫. 淡水中重金属离子在聚乙烯和聚丙烯表面吸附的研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020.  
PENG Dawei. The study on adsorption of heavy metal ion onto surfaces of PE and PP in freshwater [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020.
- [16] 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展 [J]. *环境工程*, 2020, 38(5): 36-42.  
LIU Pengxiao, WANG Xu, FENG Ling. Occurrences, resources and risk of antibiotics in aquatic environment: A review [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(5): 36-42.
- [17] LI Jia, ZHANG Kaina, ZHANG Hua. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 460-467.
- [18] SHARMA M D, ELANJICKAL A I, MANKAR J S, et al. Assessment of cancer risk of microplastics enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122994.
- [19] BRUGE A, DHAMELIN COURT M, LANCELEUR L, et al. A first estimation of uncertainties related to microplastic sampling in rivers [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 718: 137319.
- [20] CUTRONEO L, REBOA A, BESIO G, et al. Microplastics in sea-

- water: Sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(9): 8938–8952.
- [20] SCIRCLE A, CIZDZIEL J V, MISSLING K, et al. Single-pot method for the collection and preparation of natural water for microplastic analyses: Microplastics in the Mississippi River system during and after historic flooding[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2020, 39(5): 986–995.
- [21] HUNG C, KLASIOS N, ZHU Xia, et al. Methods matter: Methods for sampling microplastic and other anthropogenic particles and their implications for monitoring and ecological risk assessment[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2021, 17(1): 282–291.
- [22] HIDALGO-RUZ V, GUTOW L, THOMPSON R C, et al. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(6): 3060–3075.
- [23] LÖDER M G J, IMHOF H K, LADEHOFF M, et al. Enzymatic purification of microplastics in environmental samples[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24): 14283–14292.
- [24] STOCK F, KOCHLEUS C, BÄNSCH-BALTRUSCHAT B, et al. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment—A review[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 113: 84–92.
- [25] 王志超, 孟青, 李卫平, 等. 不同消解方法对微塑料质量及其表面特征的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1385–1393.
- WANG Zhichao, MENG Qing, LI Weiping, et al. Effect of different digestion methods on microplastic quality and surface characteristics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1385–1393.
- [26] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4528.
- [27] LI Jingyi, LIU Huihui, CHEN J P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection[J]. Water Research, 2018, 137: 362–374.
- [28] WANG Zhifeng, LIN Tao, CHEN Wei. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP)[J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134520.
- [29] DESFORGES J P W, GALBRAITH M, DANGERFIELD N, et al. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79(1/2): 94–99.
- [30] GRIGORAKIS S, MASON S A, DROUILLARD K G. Determination of the gut retention of plastic microbeads and microfibers in goldfish (*Carassius auratus*)[J]. Chemosphere, 2017, 169: 233–238.
- [31] WANG Zhongmin, WAGNER J, GHOSAL S, et al. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts[J]. Science of the Total Environment, 2017, 603/604: 616–626.
- [32] XU Guanjun, CHENG Hanyun, JONES R, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy facilitates the detection of microplastics[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 15594–15603.
- [33] LUO Hongwei, ZENG Yifeng, ZHAO Yaoyao, et al. Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125342.
- [34] HAHN A, GERDTS G, VÖLKER C, et al. Using FTIRS as pre-screening method for detection of microplastic in bulk sediment samples[J]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 341–346.
- [35] BRANDT J, BITTRICH L, FISCHER F, et al. High-throughput analyses of microplastic samples using Fourier transform infrared and Raman spectrometry[J]. Applied Spectroscopy, 2020, 74(9): 1185–1197.
- [36] KONDE S, ORNIK J, PRUME J A, et al. Exploring the potential of photoluminescence spectroscopy in combination with Nile Red staining for microplastic detection[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 159: 111475.
- [37] DÜMICHE E, EISENTRAUT P, BANNICK C G, et al. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method[J]. Chemosphere, 2017, 174: 572–584.
- [38] FISCHER M, SCHOLZ-BÖTTCHER B M. Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(9): 5052–5060.
- [39] MA Baiwen, XUE Wenjing, DING Yanyan, et al. Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 78: 267–275.
- [40] MA Baiwen, XUE Wenjing, HU Chengzhi, et al. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 159–167.
- [41] SKAF D W, PUNZI V L, ROLLE J T, et al. Removal of micron-sized microplastic particles from simulated drinking water via alum coagulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 123807.
- [42] 王月. 混凝-沉淀工艺去除水中微塑料颗粒的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- WANG Yue. Study on treatment of microplastics in drinking water by coagulation-sedimentation process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

(下转第59页)