

净水技术前沿与热点综述

蒙岱均,王超鹏,魏鑫馨,等. 饮用水中微塑料的检测与去除技术研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(8): 8-15,107.

MENG D J, WANG C P, WEI X X, et al. Research progress of determination and removal technology of microplastics in drinking water [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8): 8-15,107.



扫我试试?

饮用水中微塑料的检测与去除技术研究进展

蒙岱均,王超鹏,魏鑫馨,邓慧萍*,史俊

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要 近些年,不少研究在饮用水及饮用水源发现了微塑料的踪迹。由于微塑料对人体健康有潜在影响,也引发了许多针对饮用水中微塑料进行的研究。文中综述了国内外饮用水微塑料的含量状况、处理及检测方法及去除研究的相关进展。最后针对现阶段微塑料研究过程中存在的问题和不足,展望饮用水中微塑料检验与去除的发展趋势。

关键词 微塑料 饮用水 检测与鉴别 水处理 新兴污染物

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)08-0008-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.08.002

Research Progress of Determination and Removal Technology of Microplastics in Drinking Water

MENG Daijun, WANG Chaopeng, WEI Xinxin, DENG Huiping*, SHI Jun

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, some traces of microplastics have been found in drinking water and water sources in a number of researches. The potential impact of microplastics on human health has led to a number of studies on microplastics in drinking water. In this paper, the content status, treatment and detection methods, and removal of relevant advances in reasearch are reviewed. Finally, in view of the existing problems and deficiencies in the current researches of microplastics, the development trend of microplastics inspection and removal in drinking water is prospected.

Keywords microplastics drinking water determination and identification water treatment emerging pollutant

塑料是一种多用途、重量轻、坚固且透明的材料,适用于多种应用。虽然塑料带来了深远的经济效益及社会效益^[1],但由于塑料材料的高抗降解性,塑料废物难以处理,塑料污染环境日益凸显。全球每年塑料生产量已超过3亿t,其中只有6%~26%的塑料制品被回收,多达74%的塑料垃圾最终

通过各种途径被排放到环境中^[2]。

在塑料垃圾中,有一类肉眼观察不到的塑料微粒被定义为微塑料。微塑料的尺寸尚未建立明确的科学标准,在不同的研究中,具有多种尺寸标准,直径分别为小于10 mm^[3]、小于5 mm、2~6 mm等,多数研究将直径在5 mm以下的塑料颗粒称为微塑料^[4]。

水体中的微塑料按来源不同可分为原生微塑料和次生微塑料。原生微塑料是指在生产制造时期就小于5 mm的塑料制品,主要包括在化妆品、洗涤剂、塑料纤维、药品中的塑料颗粒^[5]。次生微塑料由

[收稿日期] 2020-05-23

[作者简介] 蒙岱均(1998—),男,研究方向为自然水体修复,E-mail:mengdaijun@tongji.edu.cn。

[通信作者] 邓慧萍,E-mail:denghuiping@tongji.edu.cn。

较大的微塑料及合成材料碎解而成,这些塑料在经过风力、洋流、太阳辐射以及生物化学作用后,发生风化碎裂和表面碎化,从而裂解成微塑料颗粒。目前,在河流湖泊、海洋,甚至人迹罕至的北极圈^[6],均含有大量的塑料碎片。

微塑料比表面积较大、体积小、重量轻,更易于吸附持久性有机污染物(POPs)、重金属、致病微生物,是各种有毒物质的理想载体。多项微塑料暴露试验的结果表明,微塑料被生物体摄取以后,由于尺寸较大,难以深入循环系统,被生物体消化吸收^[7]。有关动物试验表明,微塑料可能积累在肠道并诱导免疫反应,在人体内浸出化学有毒物质,从而导致人体内毒素的积累^[8]。

研究表明,人体每年通过食物链摄入或吸入的微塑料潜在数量为74 000~12 100个^[9],饮用水也是其中重要来源之一。一旦通过自来水摄入微塑料,人体就可能暴露于吸附在微塑料上的化学污染物和微塑料本身的有毒物质。因此,微塑料可能会危害人体健康,自来水中的微塑料也不应该被忽视。

1 饮用水中的微塑料

许多研究表明,在海洋和淡水环境中均存在微塑料,但很少有研究报道饮用水中的微塑料污染。据文献查阅,目前仅有少量研究调查了饮用水中的微塑料含量,其研究方向主要为检测饮用水水源、水厂出厂水、输配水、龙头水等的微塑料含量。

Kosuth等^[10]检测了来自全球14个国家共159份龙头水样品及3份产地为美国的瓶装水,这些龙头水样品中81%含有微塑料,且98.3%为长度在0.1~5 mm的纤维,微塑料个数丰度为0~61个/L,均值为5.45个/L;瓶装水水样中微塑料丰度为1.78~5.37个/L,平均丰度为3.57个/L。研究结果表明,发达国家较发展中国家的自来水中微塑料丰度更高,表明微塑料丰度与人口密度及水处理技术均有一定的联系,但仍需要进一步的比较证明。Pivokonsky等^[11]检测了位于捷克共和国3个水源不同的饮水厂处理前原水及处理后的水厂出厂水,研究结果表明,经过处理后的出厂水中微塑料丰度远低于原水,平均去除率为80%,但其水厂检出的微塑料丰度仍在243~684个/L。在Mintening等^[12]的研究中,检测了德国5个自来水厂饮用水处理供应

链中不同阶段的水样,包括原水、水厂出厂水、水表处饮用水及饮水厂供水区域的家庭龙头水。结果表明2个水厂的原水中存在微塑料(0.3~0.7个/L),3个水厂出厂水中含有微塑料(0.03~0.05个/L),4个水表处饮用水存在微塑料(0.03~0.3个/L),而用户龙头水中均不存在微塑料。通过对这些微塑料定性分析,饮水厂中储水罐中的环氧树脂涂料、配水管道中的聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)及聚酰胺(PA)是饮用水中微塑料的主要来源。Tong等^[13]使用尼罗红染色法和显微拉曼光谱法检验了来自中国不同地区家庭用水的共38份龙头水水样,其中36份水样均被检测出微塑料,龙头水水样中的微塑料丰度为0~1 247个/L,平均丰度为440个/L。Kankanige等^[14-15]使用尼罗红染色的方法检测了泰国的龙头水及瓶装水,表明龙头水中微塑料丰度为68~124个/L,并按不同尺寸进行分类,最终得出小尺寸的微塑料(6.5~53 μm)丰度占比最大(58%)的结论;在一次性瓶装水中微塑料丰度为(140±19)个/L,在玻璃瓶装水中微塑料丰度为(52±4)个/L。表1为部分国家龙头水微塑料丰度。

不同研究的结果差异较大,这可能是由多种因素引起的,包括样品的总量、检测方法、水源(地表水、地下水、融雪水)及水处理技术水平、给水管道材料、人口经济情况等。我国建筑内饮用水给水管道主要使用塑料管道,这些塑料管道也会增加龙头水中出现微塑料的可能性。

2016年中国营养协会建议我国成年人应每日至少饮用1 500~1 700 mL水。假设我国成年人每日饮用1 500 mL的水,参照Tong等^[13]的研究,饮用水中微塑料平均丰度为440个/L,则我国成年人每日将摄入多达660个微塑料。目前,尚未出台对饮用水中微塑料进行限制的相关标准,但考虑到人们对水质要求的不断提高,饮用水中微塑料污染需要被给予更多的关注。此外,自来水厂的常规处理方法能否有效去除微塑料,针对不同类型的水源开发不同的深度处理技术等问题均有待深入研究。

2 饮用水中微塑料预处理与检测方法的研究

2.1 微塑料的分离方法

2.1.1 过滤与筛分法

过滤和筛分的根本目的在于液体中微塑料物质

表 1 部分国家龙头水微塑料丰度
 Tab. 1 Microplastics Abundance of Tap Water in Several Countries

| 国家 | 样品份数 | 最小尺寸/ μm | 检测方法 | 丰度/(个 $\cdot\text{L}^{-1}$) | 平均丰度/(个 $\cdot\text{L}^{-1}$) | 文献 |
|-------|------|---------------------|------------------|------------------------------|--------------------------------|------|
| 中国 | 36 | 0.2 | 显微拉曼光谱法 | 0~1 247 | 440 | [13] |
| 古巴 | 1 | 2.5 | FTIR(傅里叶变换红外光谱法) | 7.17 | 7.17 | [10] |
| 厄瓜多尔 | 24 | 2.5 | FTIR | 0~9.04 | 14.02 | [10] |
| 英国 | 3 | 2.5 | FTIR | 3.66~13.0 | 7.73 | [10] |
| 美国 | 33 | 2.5 | FTIR | 0~60.9 | 9.24 | [10] |
| 乌干达 | 26 | 2.5 | FTIR | 0~12.7 | 3.92 | [10] |
| 德国 | 2 | 2.5 | FTIR | 0~1.82 | 0.91 | [10] |
| 印度尼西亚 | 21 | 2.5 | FTIR | 0~10.8 | 3.23 | [10] |
| 黎巴嫩 | 1 | 2.5 | FTIR | 1.83 | 1.83 | [10] |
| 泰国 | 45 | 0.45 | 尼罗红染色、FTIR | 68~124 | / | [14] |

的提取,从而方便进行进一步的试验工作(如定量或定性试验)。由此可见,过滤和筛分的过程及选择将直接影响到定量和定性试验的结果,不可省略。从根本原理上,过滤和筛分的原理是膜分离,即选用不同孔径的滤膜搭配不同的过滤设施,从而筛分出液相中的微塑料。在样本获取的过程中,有许多试验项目选择使用较小孔径的拖网以初步分离水体中的杂质,例如一个卡塔尔的试验中用了长为 2 m、孔径为 120 μm 的拖网,拖网张开的直径为 0.5 m,初步分离水体中微塑料^[16]。

在实验室中,过滤和筛分的过程往往采用真空泵和不同孔径的滤膜搭配的方法。目前多数微塑料的试验中采用的是十至几十 μm 的孔径^[17],这个孔径范围的滤膜截留下的微塑料更有利于显微镜下的目视检查与统计。在微塑料的过滤筛分中,常常采用不同孔径的滤膜对水体进行多次过滤,采集不同粒径范围的塑料微粒,便于后续研究的展开^[18],最小的滤膜孔径一般决定了研究中固相颗粒的最小尺寸。

以 Wang 等^[19]的试验为例,在试验过程中,消化后的样品先通过一系列 5 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)膜(47 mm, Merck Millipore 公司生产),然后通过了孔径为 0.22 μm 的滤膜。两次过滤的目的是降低筛孔尺寸,使整个样品通过过滤器而不会堵塞,这在 Pivokonsky 等^[11]研究中可以找到结论。

微塑料研究中通常使用的滤膜有醋酸纤维滤膜、硝酸纤维滤膜、玻璃纤维滤膜等水系膜^[18],滤膜

的材质也会对微塑料的过滤筛分有不小的影响。在过滤中,为了使微塑料更为完全地留在滤膜上,一般应在转移样品过程中多次润洗器具,防止微塑料在器壁上的残留。

2.1.2 密度分离浮选法

密度分离利用塑料密度普遍较低的特性,在原水样本中含有大量泥沙颗粒等杂质的情况下,在密度处于泥沙与塑料中间的选择液中自然分离,从而获取清液中的微塑料。生活中常见的微塑料类型及密度如表 2 所示。

表 2 常见微塑料类型及密度
 Tab. 2 Common Microplastic Types and Density

| 微塑料种类 | 密度(室温)/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) |
|----------------|--|
| 聚乙烯 | 0.95 |
| 聚丙烯 | 0.89~0.91 |
| 聚对苯二甲酸乙二醇酯 | 1.38 |
| 聚氯乙烯 | 1.4 |
| 聚苯乙烯 | 1.05 |
| 聚碳酸酯 | 1.2 |
| 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 | 1.05 |
| 聚酰胺 | 1.15 |

可见,这些常见塑料的密度基本小于 1.2 g/cm^3 ,只有聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚氯乙烯密度大于 1.2 g/cm^3 。在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,饱和氯化钠溶液的密度约为 1.2 g/cm^3 ,可以较好地地区分塑料与泥沙颗粒,又因其具有绿色环保、廉价易配置的特点,被广

泛应用于微塑料的密度分离中。除饱和氯化钠溶液以外, NaI、ZnCl₂、CaCl₂ 和多钨酸钠(SPT, 3Na₂WO₄·9WO₃·H₂O)溶液也可以选用,但由于其价格昂贵以及可能会造成环境风险等问题,目前只有少数研究使用。

一些研究则采用专门设计的试验装置,通过优化流态^[20-22]、增加气浮选择^[23-24]的方式提高微塑料的分离效率。

2.1.3 消解法

饮用水较河流水样品与海洋水样品整体水质更为干净,水体中有机物成分也极少,因此,在饮用水中微塑料的检测较少使用消解法。

消解的目的在于去除液相中起到干扰性质的有机物。大部分试验的目前主流处理方法中,目检法仍占据很大的比例,因此,对于液相中相似体积的、容易起到干扰鉴别作用的有机物应提前予以去除。

去除水体中有机物的方法主要有2种:化学消解法和酶处理法,其中又以化学消解法最受青睐^[18]。消解剂选择的过程中,主要需要注意的是对微塑料是否具有消解作用。过氧化氢是常用的氧化消毒剂,成分简单,同时对大多数人工聚合物都没有反应关系,因此,采用30%过氧化氢作为消解剂的做法被广泛使用。在Imhof等^[25]的试验中,也尝试将HNO₃与过氧化氢勾兑以提高其氧化性,但研究

发现,生活中常见的尼龙等塑料材质的结构容易在强酸下发生改变,因此,Carr等^[26]建议使用8.25%的NaClO代替HNO₃进行氧化消解,也有研究表示可以用KOH代替过氧化氢进行消解^[27]。

2.2 微塑料的定性

2.2.1 光谱分析法

光谱分析法是目前使用较多的定性分析方法之一。常见的光谱分析法有拉曼光谱法、傅里叶变换红外光谱分析法(FTIR)以及扫描电镜-能量色散光谱法。在原理上,光谱分析法都大同小异,即通过不同的光谱分析样品中的特征官能团或分子骨架,并以此为依据判断分析对象是否为微塑料。扫描电镜法稍微有所不同,因为扫描电镜可以直接观测微塑料表面的特征,也可大致判定是否为微塑料,并利用能谱仪进行最终确定。

光谱分析法的优点是不会对样品有损毁,少量样品即可完成多个参数的分析。缺点是整个分析时间较长,且需要一定的集中力。需要注意的是,光谱分析法的媒介是光线,对样品表面的清洁程度要求很高,变相提高了预处理的要求^[18]。微塑料的尺寸普遍较小,因此,常以显微镜与光谱分析法连用,称为显微-红外光谱法、显微-拉曼光谱法。在试验中,这2种方法通常互为补充^[28],其比较如表3所示^[18]。

表3 常用光谱分析法比较

Tab. 3 Comparison of Common Spectral Analysis Methods

| 检测方法 | 原理 | 优点 | 缺点 | 适用范围 |
|--------------|--------------------------------|--|---|---|
| 显微-傅里叶变换红外光谱 | 检测光的吸收,通过检测化学键、官能团的振动吸收,分析样品类型 | 可以实现激光自动对焦;不受荧光的强干扰;颜料/色素微粒不会干扰;红外光谱的标准数据库更丰富 | 空间分辨率不够高;对水敏感,检测前必须60℃烘干;投射模式不易检测不透明颗粒;虽然可以实现自动对焦,但仍费时费力 | 适合鉴别较大的微塑料(≥20 μm);适合鉴别含有强极性基团的微塑料 |
| 显微-拉曼光谱 | 检测光的散射,通过激光激活分子振动,测量分子结构 | 空间分辨率高(约为1 μm);对水不敏感,可直接检测;易分析不透明颗粒;无须添加试剂且不破坏样品 | 激光自动对焦难;荧光背景干扰,信号易被荧光掩盖;颜料/色素微粒会干扰,掩盖聚合物基底的拉曼信号;对基底的平整度要求较高 | 适合鉴别显微等较小的微塑料(≥1 μm)以及微量添加剂;适合鉴别含有非极性或非极性基团的微塑料 |

在最终的光谱图中,得到的是不同特征峰的数目、位置、峰宽等信息,可将这些信息与样本库中各类塑料的特征峰数据进行比较,并设置一个相似度界限,超过该界限即可视为微塑料,此界限阈值也可根据不同的试验情况进行调整^[29-35]。

大部分研究中研究的微塑料尺寸均为μm级别(粒径小于1 μm的塑料颗粒),由此显微-拉曼光谱分析法与显微-傅里叶变换红外光谱的应用也最为广泛。

2.2.2 形状辨析法

通过对日常水体中微塑料形状、外观、种类、颜色和腐蚀程度等可视特征的总结,可以在显微镜下进行快速微塑料定性。对微塑料的外观形状特征总结如表4所示。

表4 微塑料外观形状特征常用描述
 Tab.4 Common Description of Appearance Shape Features for Microplastics

| 参数 | 常见描述 |
|------|---------------------------------------|
| 尺寸 | mm级、 μm 级 |
| 腐蚀程度 | 全新、未被风化、被风化、轻微腐蚀、严重腐蚀、贝壳状裂痕、锯齿状碎片 |
| 形状 | 不规则外形、细长形、棱角磨损、片状、小球状、圆柱形 |
| 颜色 | 透明、半透明、白色、黑色、红色、橘黄色、蓝色、紫色、黑色、棕色、绿色、粉色 |
| 类型 | 微型塑料碎片、微纤维、塑料颗粒、泡沫塑料、薄膜、塑料小球 |

若是样品中存在过多的杂质,会影响到形状辨析法的分析,降低分析的准确率,因此,形状辨析法对样品的纯净度有一定的要求,这样在一定程度上提高了对预处理水平的要求。微塑料的主要特性之一是尺寸小,普通的光学显微镜很难捕捉到微塑料表面的形状特征,目前主流的方法是使用扫描电镜进行辅助,常用的方法有扫描电镜-能量色散X射线联用分析技术(SEM-EDS)和环境扫描电子显微镜-能量色散X射线联用分析技术(ESEM-EDS),不仅可以观察微塑料的表面特征,还可以分析微塑料的元素组成^[36]。

值得一提的是,不同环境条件下的样品中微塑料的形状特征不尽相同,例如在生物种类丰富的样品中,微塑料受到的生物腐蚀往往更加严重。因此,采用形状辨析法前需要对样品以及样品中微塑料的来源进行综合分析,再结合已有的相关外观描述的记载,再进行形状辨析,可有效提高定性的成功率。

2.3 微塑料的定量

2.3.1 目检法

人眼能够识别的最小直径约为1 mm,因此,直接的肉眼观察在微塑料试验中应用较少。一般观察微塑料时会借助光学显微镜乃至电子显微镜的帮助,同时根据经验与微塑料的性质、外观、裂缝分布等性质进行判断。

将扫描电镜(SEM)与能量色散X射线谱(EDS)进行联用,不仅能对微塑料的形状外观进行表征,而且可以进一步分析微塑料的元素组成,达到定量定性同步检测的效果^[37]。

目检统计法最显著的缺点是主观性过强,不同检测人员间可能有不同的检测标准,试验开始前必须统一微塑料的判别标准。但即使如此,不同观测条件下,人为的主观判断也很难统一,因此,目检统计的结果一般应进一步通过相应仪器进行定性,这同时也限制了目检统计法的应用。

2.3.2 热分析法

热分析法既是一种定量方法,也是一种定性方法,这两种方法是连续联系在一起、同步完成的。原理上,热分析法定性是通过高温使物质微量挥发,收集挥发的部分,再通过色谱分析或质谱分析的方法对样品进行定性分析,实质上核心步骤在于色谱/质谱分析。在这之后,可以同步进行热分析定量。原理上是可以测量样品挥发前后质量的改变,以重量为单位为微塑料定量,但这样的结果较为粗糙,目前可证的结论较少。另一种定量分析方法是与傅里叶红外光谱联用,此方法原理简单,且仪器要求不高,易于普及。但目前该方法仍在起步阶段,标准曲线的缺乏是目前使用此方法最大的局限,仍然需要时间去完善。热分析法也有缺点,大多数热分析法需要对微塑料颗粒逐个分析,因此,一般不适用于大量样品的定量。

2.3.3 荧光法

荧光法可以标记肉眼难以察觉的微塑料,以增强识别的客观性。总体来说,荧光法是对目检统计法的一种强化。优点是提高了微塑料的辨识度,但缺点是这种依赖于微塑料中人工添加剂的鉴别不具有普遍性,因为并非所有微塑料都含有能在紫外光下呈现荧光的添加剂。目前,荧光统计法仍处于初步阶段,原因在于没有足够的研究证明一种荧光物质对微塑料有普遍的适应性。目前使用荧光法更多在于针对目标物质的研究,染色剂的染色效果须具有特异性,因此,荧光统计法某种程度上仅是针对目检法的优化。

Erni-Cassola等^[38]使用尼罗红染料对微塑料进行染色,在显微镜观察下人工合成的微塑料颗粒均发出绿色荧光,从而证明了尼罗红在检测和定量小型微塑料的实用性;但荧光强度与塑料种类和厚度

有关,并存在有假阳性的风险。因此,荧光法需与热分析法联用才能达到准确鉴别微塑料的目的。

2.4 检测方法小结

在微塑料的定性检测上,虽然目前仍有许多研究采用简单实用的形状辨析法,但以 FTIR 为代表的新型检测方法已经逐渐走上舞台。形状辨析法的优点和缺点都十分明显,优点是简单方便、适用情况广,但缺点是判断依据过于主观,容易发生误判。Hidalgo-Ruz 等^[39]曾利用 FTIR 鉴定形状辨析法鉴定得到的“微塑料”,结果发现准确率仅为 30%。目前而言,形状辨析法虽然使用范围广,但是准确率堪忧,更适用于需要快速得到大致结论的场合;另一方面,FTIR 等新型方法也正逐渐被更多研究所采用,未来或许会成为主流。

在微塑料的定量检测中,目前主流的检测方法还是目视检查法,因为其原理简单、操作门槛较低。但缺点在于判断主观、工作量较大,且人工肉眼操作容易错记漏记产生误差。主要原因在微塑料的定量检测方面仍未出现一个简单易操作且令大多数研究者信服的测量手段,大多数研究者更愿意使用原始但更成熟的方法。目前荧光法和热分析法或许是一个突破方向,但它们都有各自的缺陷,荧光法仍难找到一种荧光物质对微塑料有普遍的适应性,热分析法对样品的损坏也是一些研究中无法承受的。微塑料的定量检测上仍有许多可能性亟待挖掘。

3 饮用水中微塑料去除的研究

Pivokonsky 等^[11]检测了位于捷克共和国 3 个水源不同的水厂处理前的原水及处理后的水厂出厂自来水,发现出厂水中微塑料丰度相比原水下降(表 5)。

表 5 不同工艺对微塑料去除比较^[11]
Tab. 5 Comparison of Different Treatment Processes for Removal Efficiency^[11]

| 水厂标号 | 处理工艺 | 微塑料平均去除率 |
|------|------------------|----------|
| 1 | 混凝、砂滤 | 70% |
| 2 | 混凝、沉淀、颗粒活性炭过滤 | 81% |
| 3 | 混凝、气浮、砂滤、颗粒活性炭过滤 | 83% |

以上结果提示目前拥有的水处理工艺在一定程度上可以去除微塑料,但值得注意的是,在出厂水中,仍存在有相当大数量的微塑料[(338±76)~

(628±28)个/L],且小尺寸的微塑料剩余比例更高。此外,微塑料的组成中,聚丙烯(PP)、热塑性聚酯(PET)、PE 的占比较高,因此,有必要开展针对单一工艺下特定工况的微塑料去除研究,以便更好地掌握微塑料颗粒的行为。目前仅有少量研究特定工况下微塑料的去除,分为传统的混凝与膜处理中的超滤。

为了解当前饮用水处理工艺对 PE 的去除率, Ma 等^[40-41]以 PE 为理想污染物,研究了微塑料颗粒在混凝和超滤过程中的行为,以氯化铁和氯化铝为混凝剂,使用差量法对微塑料进行定量,对不同颗粒尺寸的 PE 进行烧杯试验,试验表明,以氯化铝作为混凝剂的试验组 PE 去除率相对较高;PE 的粒径越小,去除率越高。此外,PE 去除率几乎不受溶液离子强度、天然有机物(以腐植酸为代表)浓度的影响;在特定条件下添加助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)会对去除率产生显著影响;当混凝剂浓度较高时,PAM 的添加可以显著改善 PE 的去除率,然而混凝剂用量较低时,无论是添加阴离子 PAM 还是阳离子 PAM,对去除率几乎无影响。值得关注的是,在 pH 值为 7.0,使用高剂量的氯化铁和阴离子 PAM(2 mmol/L FeCl₃·6H₂O+15 mg/L PAM)的情况下,混凝阶段的 PE 去除率达到 90.91%。夏心悦等^[42]更广泛地研究了不同类型的塑料颗粒[PP、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、PE]以及水力搅拌速度对微塑料去除率的影响,经多因素正交试验后得到影响微塑料去除效果的主次因素依次为聚合氯化铝(PAC)投加量、pH、PAM 投加量、水力快速搅拌条件。

在实验室环境中高达 15 mg/L 的 PAM 添加量无法运用于生产,而正常工况对应的混凝剂、PAM 的投加量对各尺寸的 PE 颗粒去除率均不足 10%。因此,可以初步推测混凝并不是当前水处理工艺中去除微塑料的主要流程。对沉淀、过滤工艺下微塑料的去除特征还需要更深入研究,值得注意的是,微塑料的物理性质与水中固体悬浮颗粒相似,因此,推测过滤很可能是去除微塑料的主要环节。

目前,得益于膜成本的下降,膜技术正在不断运用于水处理工艺之中。根据超滤膜的孔径(nm 级)分析,超滤能够完全去除 μm 级的微塑料,因此,对于超滤而言,更应该关注其膜污染情况和清洁工艺。

Ma 等^[40]研究了在超滤过程中不同工况下的膜污染情况,研究发现膜污染随混凝剂用量增大而严重,PE 颗粒越大,膜污染越轻微,但对于滤饼层的成因有待进一步分析。

综上,根据目前研究,微塑料能够部分被目前饮用水处理工艺去除,且去除率尚可,但尚未明确主要的去除单元。因而,在处理后的微塑料含量不高的情况下,保持现有工艺即可。对过高的可能产生风险的微塑料含量,目前已有超滤技术可用于微塑料的有效去除。

4 展望

微塑料作为新兴污染物,目前研究多集中于海水及淡水环境中的微塑料,对饮用水中微塑料却鲜有涉及。未来应给予饮用水中的微塑料更多的关注,需要更多统一标准的有关饮用水中微塑料的高质量数据,从而更好地了解潜在暴露情况,为人体健康风险评估提供信息,同时也要完善相关法规及标准,以满足人们对饮用水水质不断提升的要求。

由于应用环境与采样条件的不同,不同研究采用了不同的检测方法,目前为止仍没有一个公认的检测方案。但多种多样的检测技术均有其亮眼之处,尤其是在某些检测步骤上,实用性与简便性已经逐渐形成了共识。同时也有许多标准化检测手段正在采用可作为模板的数据,在不久的将来,有关微塑料的检测技术将会逐渐走向标准与共识。

尚未有行之有效处理饮用水中的微塑料的手段,因此,目前研究多着眼于已有工艺对其处理能力的研究,更为深入地针对具体某项工艺的研究正在逐步开展,但很明显的结论是,目前已有水处理技术基本上能够有效处理微塑料,但需要开展不同工况下的研究。

参考文献

[1] ANDRADY A L, NEAL M A. Applications and societal benefits of plastics[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B; Biological Sciences, 2009, 364(1526): 1977-1984. DOI: 10.1098/rstb.2008.0304.

[2] ALIM I O S, BUDARZ F J, HERNANDEZ L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 1704-1724. DOI: 10.1021/acs.est.7b05559.

[3] TALSNESS C E, ANDRADE A J M, KURIYAMA S N, et al. Components of plastic: Experimental studies in animals and relevance for human health[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B; Biological Sciences, 2009, 364(1526): 2079-2096. DOI:10.1098/rstb.2008.0281.

[4] ANDRADY A L. Microplastics in the marine environment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(8): 1596-1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.

[5] FRANEKER J A V, BLAIZE C, DANIELSEN J, et al. Monitoring plastic ingestion by the northern fulmar *Fulmarus glacialis* in the North Sea[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2609-2615. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.06.008.

[6] MOORE C J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat[J]. Environmental Research, 2008, 108(2): 131-139. DOI: 10.1016/j.envres.2008.07.025.

[7] 杨婧婧,徐笠,陆安祥,等.环境中微(纳米)塑料的来源及毒理学研究进展[J].环境化学,2018,37(3):383-396.

[8] VANDENBERG L N, HAUSER R, MARCUS M, et al. Human exposure to bisphenol A (BPA)[J]. Reproductive Toxicology, 2007, 24(2):139-177. DOI: 10.1016/j.reprotox.2007.07.010.

[9] COX K D, COVERNTON G A, DAVIES H L, et al. Human consumption of microplastics [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 7068-7074. DOI:10.1021/acs.est.9b01517.

[10] KOSUTH M, MASON S A, WATTENBERG E V. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt[J]. Plos One, 2018,13(4):e194970. DOI:10.1371/journal.pone.0194970.

[11] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.

[12] MINTENIG S M, LÖDER M G J, PRIMPKE S, et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 631-635. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.178.

[13] TONG H, JIANG Q, HU X, et al. Occurrence and identification of microplastics in tap water from China [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126493. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126493.

[14] KANKANIGE D, BABEL S. Identification of micro-plastics (MPs) in conventional tap water sourced from Thailand [J]. Journal of Engineering and Technological Sciences, 2020, 52: 95-107. DOI:10.5614/j.eng.technol.sci.2020.52.1.7.

[15] KANKANIGE D, BABEL S. Smaller-sized micro-plastics (MPs)

- contamination in single-use PET-bottled water in Thailand[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137232. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137232.
- [16] CASTILLO A B, AL-MASLAMANI I, OBBARD J P. Prevalence of microplastics in the marine waters of Qatar [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 111 (1/2): 260 - 267. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.108.
- [17] UDDIN S, FOWLER S W, SAEED T. Microplastic particles in the Persian/Arabian Gulf—A review on sampling and identification [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 154: 111100. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111100.
- [18] 顾伟康, 杨国峰, 刘艺, 等. 环境介质中微塑料的处理与检测研究方法研究进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(1):135-143.
- [19] WANG Z, LIN T, CHEN W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134520. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134520.
- [20] IMHOF H K, SCHMID J, NIESSNER R, et al. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(7): 524 - 537. DOI: 10.4319/lom.2012.10.524.
- [21] NUELLE M, DEKIFF J H, REMY D, et al. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 161-169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- [22] KARLSSON T M, VETHAAK A D, ALMROTH B C, et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1): 403-408. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.081.
- [23] 周倩. 典型滨海潮滩及近海环境中微塑料污染特征与生态风险[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.
- [24] CLAESSENS M, CAUWENBERGHE L V, VANDEGEHUCHTE M B, et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70(1):227-233. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.03.009.
- [25] IMHOF H K, LAFORSCH C, WIESHEU A C, et al. Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes [J]. *Water Research*, 2016, 98:64-74. DOI:10.1016/j.watres.2016.03.015.
- [26] CARR S A, LIU J, TESORO A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2016, 91:174-182. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.002.
- [27] 邹亚丹, 徐擎擎, 张哥, 等. 6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 496-503.
- [28] LI J Y, LIU H H, 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. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
- [29] ZHANG K, GONG W, LÜ J Z, et al. Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204:117-123. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.04.023.
- [30] 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. DOI:10.1021/acs.est.5b03163.
- [31] KLEIN S, WORCH E, KNEPPER T P. Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main Area in Germany [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6070 - 6076. DOI: 10.1021/acs.est.5b00492.
- [32] DI M, WANG J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617:1620-1627. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.150.
- [33] LO H, XU X, WONG C, et al. Comparisons of microplastic pollution between mudflats and sandy beaches in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 208-217. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.01.031.
- [34] SIGHICELLI M, PIETRELLI L, LECCE F, et al. Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 645-651. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.008.
- [35] KROON F, MOTTI C, TALBOT S, et al. A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 26-38. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.010.
- [36] 王昆, 林坤德, 袁东星. 环境样品中微塑料的分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 27-36.
- [37] 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. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.10.007.

(下转第 107 页)

产生的阻力和为 11.57%,对膜污染的影响较小,而滤饼层阻力占比为 88.43%,这充分说明膜污染是由膜表面附着形成的滤饼层堵塞膜孔导致^[13]。表 3 为陶瓷平板膜污染阻力分布情况。

表 3 陶瓷平板膜污染阻力分布
Tab. 3 Fouling Resistance Distribution of Ceramic Flat Membrane

| 项目 | 固有阻力 | 膜孔堵塞阻力 | 滤饼层阻力 |
|--------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| 数值/ m^{-1} | 3.1×10^{11} | 2.34×10^{12} | 2.025×10^{13} |
| 占比 | 1.35% | 10.22% | 88.43% |

3 结论

(1)陶瓷平板膜处理 GFTWW,出水中 SS 的质量浓度 < 3 mg/L,去除率 $\geq 99\%$;出水中浊度 < 1.0 NTU;出水中 COD_{Cr} 、 BOD_5 的平均去除率分别达到 55%、41% 以上,满足 GFTWW 的生产回用要求。

(2)陶瓷平板膜处理 GFTWW 时,系统出水量为 $180 m^3/h$,即膜通量为 $180 L/(m^2 \cdot h)$ 。此时出水 60 min,反洗 1 min,稳定曝气量为 $6 L/(min \cdot m^2)$ 。

(3)采用质量浓度为 1 000 mg/L 的 NaClO 溶液对陶瓷平板膜进行在线清洗,清洗恢复性良好。当在线清洗不能完全恢复膜通量时,采用高压水枪冲洗及质量浓度为 5 000 mg/L 的 NaClO 溶液浸泡清洗的方式,陶瓷平板膜具有高达 99.1% 的清洗恢复率,不存在严重的不可逆污染。

(4)利用陶瓷平板膜处理 GFTWW,系统运行稳定,出水满足生产回用要求,具有良好的应用前景。

参考文献

[1] 王娟,郑雄,陈银广. 城市污水回用现状与应用进展[J]. 给水排水, 2016, 52(s1): 87-92.

[2] SHARIATI F P, MEHRNIA M R, SARRAFZADEH M H, et al. Fouling in a novel airlift oxidation ditch membrane bioreactor (AOXMBR) at different high organic loading rate [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 105: 69-78. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.008.

[3] 寇相全. 超滤膜污染成因及改性措施研究进展[J]. 中国环保产业, 2021(3): 54-57.

[4] 龚之宝,孙伟振,李朋洲,等. 无机膜分离技术及其研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1985-1989.

[5] 李友铃,邓志毅,柳寒,等. 无机陶瓷膜分离耦合高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(5): 134-141.

[6] 赵文平,张德刚,孙晓宏. 玻璃纤维湿法薄毡生产线白水、粘结剂循环系统的开发[J]. 山东建材, 2007(6): 39-44.

[7] 玻璃纤维纤维编辑部. 玻璃纤维术语解释(II) [J]. 玻璃纤维, 2016(4): 29-40.

[8] 贾芳,张得昆,张星,等. 木浆纤维对玻璃纤维湿法薄毡性能的影响[J]. 西安工程大学学报, 2017, 31(3): 300-305.

[9] 唐钰栋,薛友祥,赵世凯,等. 水处理用陶瓷平板膜制备[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(5): 362-368.

[10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[11] 孙明. NaClO 在线清洗引发 MBR 生物膜污染行为解析 [D]. 吉林: 东北电力大学, 2019.

[12] 路钊,吴克宏,丁志斌,等. 陶瓷膜强化过滤技术的应用 [J]. 净水技术, 2012, 31(6): 14-17, 37.

[13] LI Y Z, HE Y L, LIU Y H, et al. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors [J]. Desalination, 2004, 174(3): 305-314. DOI: 10.1016/j.desal.2004.10.005.

(上接第 15 页)

[38] ERNI-CASSOLA G, GIBSON M I, THOMPSON R C, et al. Lost, but found with Nile red: A novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μm) in environmental samples [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13641-13648. DOI: 10.1021/acs.est.7b04512.

[39] 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. DOI: 10.1021/es2031505.

[40] MA B W, XUE W J, DING Y, et al. Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment [J]. Journal Environmental Sciences, 2019, 78: 267-275. DOI: 10.1016/j.jes.2018.10.006.

[41] MA B W, XUE W J, HU C, et al. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 159-167. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.155.

[42] 夏心悦,张建强,郭玉文,等. 废塑料再生过程废水中微塑料去除模拟试验 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2183-2190.