

# 水体微塑料的收集、检测及处理技术

冯丹<sup>1</sup>, 谭艾娟<sup>2</sup>, 杨贵利<sup>1,2\*</sup>

(1. 贵州大学生命科学学院 山地植物资源保护与种质创新教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 微塑料进入水环境被生物摄入体内, 在生物体的不同器官和组织中积累, 影响生物体的生长发育。目前, 微塑料的收集方法、检测方法和治理方式是研究热点。文章详细总结目前水体微塑料的收集方法、检测方法和去除技术的种类及其优缺点, 展望水体微塑料治理技术的前景与面临的挑战, 为进一步提高水体微塑料的去除效果提供方向。

**关键词:** 微塑料; 收集方法; 检测方法; 去除方法

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1005-3360(2022)04-0123-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2022.04.028

## Collection, Detection and Treatment of Microplastics in Water

FENG Dan<sup>1</sup>, TAN Ai-juan<sup>2</sup>, YANG Gui-li<sup>1,2\*</sup>

(1. Key laboratory of Plant Resource Conservation and Germplasm Innovation in Mountainous Region (Ministry of Education),

College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental

Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Microplastics enter the water environment and are ingested by organisms, accumulate in different organs and tissues of organisms, and affect the growth and development of organisms. At present, the collection methods, detection methods and treatment methods of microplastics are the research hotspots. The paper summarizes the current collection methods, detection methods and removal technologies of water microplastics, their advantages and disadvantages, and looks forward to the prospects and challenges of water microplastics treatment technology, and provides directions for further improving the removal effect of water microplastics.

**Key words:** Microplastics; Collection; Detection method; Removal method

微塑料作为一种新兴污染物, 已逐渐受到国内外学者的高度关注, 目前关于水环境中微塑料污染的报道较多<sup>[1]</sup>。微塑料是尺寸为5~100 μm的塑料颗粒, 其体积较小、毒性大, 随着食物链的传递, 影响生物体营养膳食、生长发育、繁殖生存<sup>[2-3]</sup>。为了保护和修复水体环境, 对水体中微塑料进行收集、检测和去除尤为重要。从水体样品中收集微塑料和准确鉴别种类, 是分析和去除微塑料的基础<sup>[4]</sup>。微塑料在水体中分布广泛、丰度较低。常用的收集装置是拖网和过滤器, 根据水深度和采样量可以选择不同孔径网目的拖网采集样品, 收集尺寸更小的样品时, 选择过滤器<sup>[5]</sup>。目前, 傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱已广泛用于测定微塑料组成, 扫描电子显微镜/能谱仪可以检测表面结构和元

素, 热裂解气相色谱/质谱法能够分析聚合物化学成分<sup>[6]</sup>。目前, 对微塑料的去除技术也逐渐成熟。去除方法主要包括分离、过滤、混凝、絮凝、光催化和高级氧化等, 多数与生物处理技术联合, 多种工艺联合使用可以有效降低微塑料丰度、去除水体中的微塑料<sup>[7]</sup>。

水体中微塑料的收集、检测和治理手段是目前水体环境的研究热点, 而多数关于微塑料的综述集中于对水生生物的生长发育、行为和繁殖的影响<sup>[8-9]</sup>。本研究总结国内外对水体微塑料的收集、检测和去除的方法, 并分析治理微塑料面临的挑战, 展望水体微塑料治理技术的前景。

### 1 水体微塑料的收集方法

微塑料可以作为多种水体污染物的载体, 危害水生生

收稿日期: 2021-11-22

\*联系人, glyang3@gzu.edu.cn

引用本文: 冯丹, 谭艾娟, 杨贵利. 水体微塑料的收集、检测及处理技术[J]. 塑料科技, 2022, 50(4): 123-126.

Citation: Feng D, Tan A J, Yang G L. Collection, detection and treatment of microplastics in water[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(4): 123-126.

态系统的安全,对水体微塑料的治理具有研究意义。微塑料样品的收集是处理微塑料的第一步,收集装置和采样位置是影响微塑料收集的主要因素。

### 1.1 拖网

目前,用于水体微塑料的采集装置类型主要包括Manta网、Neuston网、表面拖网、Bongo网、浮游生物网(Plankton)和底栖拖网等。实际采样中需要根据水样的特点确定合适的筛网孔径及采样装置<sup>[10]</sup>。Eriksen等<sup>[11]</sup>采集水体表层微塑料样品时,使用孔径333 μm、长方形开口的Manta拖网效果更佳。Bongo网配有深度抑制器,可用于中层水样采集<sup>[12]</sup>。Gewert等<sup>[13]</sup>使用Manta拖网收集塑料碎片时,受网目尺寸限制,采集的微塑料浓度降低。采集对象为粒径较小的微塑料时,可以采用孔径相对较小的表面拖网、Plankton网,但采样时筛网易于堵塞或破裂。取样后拖网需要冲洗、消毒,以避免下一次取样时产生污染。

### 1.2 过滤泵

过滤泵可以收集比拖网网目尺寸更小的微塑料样品。Setälä等<sup>[14]</sup>研究表明:利用100 μm过滤器的泵比300 μm拖网获得的微塑料浓度更高。使用拖网采集的重复样本显示较高的变异,是微塑料污染的典型特征;但拖网样本在不同地点的微塑料计数没有显著差异。研究表明使用过滤泵能够降低微塑料样本的污染率<sup>[15]</sup>。

拖网的优点是携带方便、覆盖采样区域大。孔径小的网孔,能够收集粒径小的微塑料,但收集时水体中的泥沙或者其他微生物导致网孔堵塞。过滤泵可以收集比拖网尺寸更小的微塑料样品,降低污染率。

## 2 微塑料检测方法

微塑料的检测、鉴定、分析方法分为物理表征分析和化学表征分析。物理表征分析方法主要包括显微计数和扫描电子显微镜法(SEM);化学表征分析方法主要包括Micro-FTIR(Micro-FTIR)、拉曼光谱、热裂解-气相色谱/质谱法(Py-GC/MS)和高效液相色谱法。

### 2.1 物理表征分析

#### 2.1.1 显微计数

显微计数法具有操作简便、成本低的特点,但不能识别微塑料种类<sup>[16]</sup>。研究表明:利用普通的光学显微镜观测微塑料时,出错率超过20%,且微塑料为透明无色样品,出错率超过70%<sup>[17]</sup>。因此,利用显微计数法对微塑料进行检测计数具有局限性。

#### 2.1.2 扫描电子显微镜

相较光学显微镜,电子显微镜放大倍数更高。利用SEM可以表征微塑料颗粒形貌,可用于微塑料表面形态分析。然而,小于1 mm的微塑料可能被遗漏或计数错误。微塑料的鉴定中,可使用SEM对表面形态进行鉴定。

### 2.2 化学表征分析

#### 2.2.1 Micro-FTIR

对环境水样中微塑料进行鉴别和分析时, Micro-FTIR

可以获得样品组分和结构等信息。通过Micro-FTIR技术可以对水体中微塑料的材质、组成、尺寸等进行分析,方法简单、准确、可靠<sup>[18]</sup>。

#### 2.2.2 拉曼光谱

拉曼光谱可以探测尺寸为1 μm的微塑料,表征微塑料的降解阶段<sup>[19-20]</sup>。该方法也可以分析微塑料的丰度和组成,在已知聚合物样品的测试中可行。通过拉曼光谱对微塑料进行分类鉴别,指纹峰明确、易识别,而且不需要制样、没有破坏性,避免样品制备过程中可能造成的污染,能够保持样品的完整性<sup>[21]</sup>。

#### 2.2.3 Py-GC/MS

气相色谱/质谱联用技术(GC/MS)可以通过鉴别微塑料的各种热降解反应产物,准确判断微塑料的种类,也可以实现定量检测微塑料<sup>[22]</sup>。近些年,Py-GC/MS(Py-GC/MS)被广泛应用于分析聚合物的成分,并用于鉴定微塑料,Py-GC/MS可分析粒径低至100 μm的微塑料。但Py-GC/MS不能够用于确定微塑料的数目及形态,检测时需要预先选择微塑料<sup>[23]</sup>。

#### 2.2.4 高效液相色谱法

高效液相色谱法是将微塑料样品溶解于有机溶剂,利用尺寸排阻色谱对微塑料分子量进行分析,通过与标准品对比确定类型。高效液相色谱法能够准确、高灵敏度地测定沉积物、土壤和污泥等复杂环境基质中微塑料总含量<sup>[24]</sup>。但是不适用于难溶于有机溶剂的微塑料。

目前, Micro-FTIR、拉曼光谱和Py-GC/MS应用于微塑料的检测具有频率高、效率高、所需样品量低、准确度高等特点,但是也易受杂质干扰且成本较高。所以,最优的组合是先镜检再光谱测定,如显微计数法和Micro-FTIR法组合,或显微计数与拉曼光谱或Py-GC/MS组合,是目前检测微塑料的主流方法。

## 3 水体微塑料污染处理方法

### 3.1 物理处理法

#### 3.1.1 分离和过滤

污水处理厂对微塑料的传统去除方法主要是分离和过滤等物理方法,可以去除废水中的部分微塑料,具有低能耗、高分离率等优点,是污水处理中较成熟的工艺<sup>[25]</sup>。Valeria等<sup>[26]</sup>采用密度分离和过滤的方法,将样品放入淡水中,并从上清液中去掉漂浮的微塑料颗粒。分离和过滤更适用于水体样品的采集,尤其是较清洁的水样,具有采样量大、检出限低的特点。Nakajima等<sup>[27]</sup>利用快速分离过滤装置,能够从各种沉积物类型中高效回收94%~98%的微塑料,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚苯乙烯(PS),该方法可大幅度提高样品收集量。

#### 3.1.2 混凝-超滤

传统混凝-超滤工艺对微塑料进行混凝预处理,静置沉淀后采用上清液进行超滤膜过滤。向经过物理处理的

水中加入絮凝剂(如聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)等)或混凝剂(如硫酸亚铁、硫酸铝),导致悬浮物颗粒聚集形成絮凝物,能够提升微塑料的去除效果<sup>[28-29]</sup>。混凝处理能够有效提高微塑料的去除率。混凝主要去除疏水性的大分子有机物,残留在上清液的物质吸附在膜表面,造成堵塞,易引起膜污染。

### 3.2 化学处理法

#### 3.2.1 光催化

光催化技术是一种低成本、环保的处理技术。光催化降解利用光催化剂,破坏污染物的化学键,将污染物氧化成水和二氧化碳<sup>[30]</sup>。PS的稳定性高,难降解,利用二氧化钛/酞菁铜(TiO<sub>2</sub>/CuPc)、氮化碳/磷化镍(CN<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>P)等光催化降解,PS和PET主链断裂发生缓慢降解,平均分子量降低,证明光催化是一种实用方法<sup>[31-32]</sup>,但是降解过程的中间产物处理问题需要进一步解决。

#### 3.2.2 高级氧化

高级氧化法能够将微塑料氧化成各种副产品,生成惰性最终产物。采用臭氧深度氧化和活性炭吸附相结合的方法,可以对工业废水进行处理<sup>[33]</sup>。利用TiO<sub>2</sub>/石墨(TiO<sub>2</sub>/C)阴极的仿电芬顿(EF-like)技术降解水中PVC,PVC的脱氯效率达到75%,为PVC微塑料的降解提供一种可行的环保策略。芬顿氧化技术在治理2,4-二氯苯酚、PE、PP和PS等方面也具有潜力<sup>[34]</sup>。芬顿氧化技术在酸性条件下进行,易产生大量含铁污泥,造成二次污染,增加后续处理成本。

#### 3.2.3 生物处理法

生物处理包括活性污泥、膜分离、膜生物反应器和生物降解<sup>[35]</sup>。研究表明:利用常规活性污泥处理废水中的微塑料,其丰度急剧下降,去除率为64.4%<sup>[36]</sup>。膜分离技术通过微生物在表面形成生物膜,生物膜的微生物群落分泌胞外聚合物,以此达到相应的去除效果。膜生物反应器是基于微生物的摄取和污泥团聚体形成,将含有微塑料的污泥去除。生物降解技术通过微生物作为底物分解成二氧化碳、水、矿物质和生物质<sup>[37]</sup>。已有研究团队筛选可以有效分解微塑料的微生物菌株,结合化学预处理工艺开展微生物降解技术,使微生物降解塑料成本低、经济可行<sup>[38]</sup>。

### 3.3 联合处理法

生物处理法和其他深度工艺联合去除微塑料是常用的方法。利用筛选、沉淀、生物处理、絮凝、消毒(脱氯)、超滤及反渗透工艺混合处理PS,有效提高去除效果<sup>[39]</sup>。常规活性污泥工艺和膜生物反应器相结合,膜生物反应器和不同的三级处理技术(盘滤池、快速砂滤和溶解气浮)相结合,均提高废水中微塑料的去除效果<sup>[40-41]</sup>。联合处理法充分发挥各工艺的优势,达到更好去除效果。

### 3.4 水体微塑料处理技术优缺点

分离和过滤等物理处理技术操作简单,但是去除效率不够稳定。超滤和混凝技术去除效率较高,但是超滤膜和微滤膜成本较高。活性污泥、膜分离技术和膜生物反应器

等生物技术降解效率高、去除效率较高<sup>[42]</sup>,但是还需要考虑节能、防污并且降低运行成本。物理去除方法无法将微塑料彻底消除。但是光催化降解单次处理量较低,需要提供紫外光源,成本较高。高级氧化暂时处于实验室阶段,实际应用还需进一步研究。生物修复法中微生物降解对环境影响最小,被认为是最有效的途径,结合光催化等方法,将更有效解决微塑料污染问题。

## 4 结论

(1)水体微塑料的治理过程中,采样装置和采样位置是影响微塑料样品采集的重要因素。根据样品的尺寸可以选择不同孔径的拖网或过滤泵,但是收集方法还存在不足,未来在收集方法的优化和创新方面需要进一步研究。

(2)微塑料的检测分析方法较成熟,扫描电镜、Micro-FTIR、拉曼光谱、Py-GC/MS和高效液相色谱法等,可以进行定性定量分析,根据不同的检测目的选择不同的分析鉴定方法。

(3)传统去除微塑料的方法对于微塑料的去除效果不理想,物理处理方法和生物技术深度处理结合可以有效降低微塑料丰度。将传统去除工艺与先进技术相结合,将更有效解决微塑料污染问题,未来仍需要大量的研究,提升微塑料去除工艺在实际污水治理中的效率。

## 参考文献

- [1] Gurusamy K M, Fermín P G, Martínez I, et al. Overview of microplastics pollution with heavy metals: Analytical methods, occurrence, transfer risks and call for standardization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125755-125755.
- [2] Jiang B, Kauffman A E, Li L, et al. Health impacts of environmental contamination of micro- and nanoplastics: A review[J]. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2020, 25: 26-29.
- [3] Ma Y, Huang A, Cao S, et al. Effects of nanoplastics and microplastics on toxicity, bioaccumulation, and environmental fate of phenanthrene in fresh water[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 166-173
- [4] 杨东琪. 环境样品中微塑料理化特征的检测和表征方法[D]. 上海:华东师范大学,2017
- [5] Lü L, Yan X, Feng L, et al. Challenge for the detection of microplastics in the environment[J]. *Water Environment Research*, 2021, 93(1): 5-15.
- [6] Fries E, Dekiff J H, Willmeyer J, et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2013, 15: 1949-1956.
- [7] 胡玲玲. 小水体微塑料的污染特征及其对水生生物的毒性效应[D]. 上海:华东师范大学,2019.
- [8] Banerjee A, Shelver W L. Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142518.
- [9] Fu Z, Chen G, Wang W, et al. Microplastic pollution research methodologies, abundance, characteristics and risk assessments for aquatic biota in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115098.
- [10] 邓廷慧,万冰洲,Tanveer M,等. 自然环境中微塑料样品的采集与分离

- 方法[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(4): 1-4, 9.
- [11] 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.
- [12] 何海霞. 南中国海表层海水微塑料存赋特征及其影响因素初探[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [13] Gewert B, Ogonowski M, Barth A, et al. Abundance and composition of near surface microplastics and plastic debris in the Stockholm Archipelago, Baltic Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 120(1-2): 292-302.
- [14] Setälä O, Magnusson K, Lehtiniemi M, et al. Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 110(1): 177-183.
- [15] Schönlau C, Karlsson T M, Rotander A, et al. Microplastics in sea-surface waters surrounding Sweden sampled by manta trawl and *in-situ* pump[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111019.
- [16] 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.
- [17] 周倩, 章海波, 周阳, 等. 滨海潮滩土壤中微塑料的分离及其表面微观特征[J]. *科学通报*, 2016, 61(14): 1604-1611.
- [18] 汤庆峰, 李琴梅, 王佳敏, 等. 显微-傅里叶变换红外光谱鉴别分析微塑料[J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 172-180.
- [19] Song Y K, Hong S H, Jang M, et al. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 93: 202-209.
- [20] Elert A M, Becker R, Duemichen E, et al. Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1256-1264.
- [21] 杨思节, 冯巍巍, 蔡宗岐, 等. 基于拉曼光谱技术的水微塑料快速识别技术研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(8): 2469-2473.
- [22] Philipp A, Elisabeth V D E, Thomas B, et al. Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.010.
- [23] Primpke S, Fischer M, Lorenz C, et al. Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412: 8283-8298.
- [24] Castelvetro V, Corti A, Ceccarini A, et al. Nylon 6 and nylon 6,6 micro- and nanoplastics: A first example of their accurate quantification, along with polyester (PET), in wastewater treatment plant sludges[J]. *Hazard Mater*, 2021, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124364.
- [25] Hidayaturrahman H, Lee T G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 696-702.
- [26] Valeria H R, Lars G, Richard C. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 3060-3075.
- [27] Nakajima R, Tsuchiya M, Lindsay D J, et al. A new small device made of glass for separating microplastics from marine and freshwater sediments[J]. *PeerJ*, 2019, DOI: 10.7717/peerj.7915.
- [28] 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.
- [29] Zhang Y J, Zhou G Y, Yue J P, et al. Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149589.
- [30] Li A, Zhu W, Li C, et al. Rational design of yolk-shell nanostructures for photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48: 1874-1907.
- [31] Shang J, Chai M, Zhu Y. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 4494-4499.
- [32] Zan L, Wang S, Fa W J, et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Polymer*, 2006, 47: 8155-8162.
- [33] Patel S, Mondal S, Majumder S K, et al. Treatment of a pharmaceutical industrial effluent by a hybrid process of advanced oxidation and adsorption[J]. *ACS Omega*, 2020, DOI: 10.1021/acsomega.0c04139.
- [34] Miao F, Liu Y, Gao M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO<sub>2</sub>/graphite cathode[J]. *Hazard Mater*, 2020, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123023.
- [35] 沈雪. 复合混凝剂对混凝-超滤工艺水處理效能和膜污染的影响[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [36] Liu X N, Yuan W K, Di M X, et al. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 176-182.
- [37] Ioanna K, Demetres B. Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, 15: 227-229.
- [38] 郑宁来. 微生物降解塑料技术取得新进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2016, 45(3): 152-158.
- [39] Ziajahromi S, Neale P A, Rintoul L, et al. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics[J]. *Water Research*, 2017, 112: 93-99.
- [40] Lares M, Ncibi M C, Sillanpää M, et al. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology[J]. *Water Research*, 2018, 133: 236-246.
- [41] Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, et al. Solutions to microplastic pollution—Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies[J]. *Water Research*, 2017, 123: 401-407.
- [42] 王金鑫, 刘振中, 江文, 等. 淡水环境中微塑料及其污染物去除[J]. *山西建筑*, 2021, 47(1): 162-164.