

纺织印染废水处理工艺中微纤维分离及其微观特征

侯青桐¹, 许霞¹, 薛银刚², 蹇云¹, 王利平¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001)

摘要: 从纺织品中脱落的微纤维作为环境中主要污染物之一, 已得到越来越多的关注。以纺织印染废水为研究对象, 采集进水段(S1)、初沉池(S2)、二沉池(S3)和出水段(S4)4个点位的水样, 采用过滤-消解的预处理方法从中提取微纤维, 并结合体式镜和扫描电子显微镜-能谱仪对微纤维的污染状况和微观特征进行了分析。结果表明, 在纺织印染废水处理的各工艺段均发现了微纤维, 并且从S1到S4逐级递减, 从废水中分离出来的微纤维表现出不同的形貌特征, 且表面附着了一些外来物质。在出水中检测到微纤维的个数为9~25个/L, 根据污水厂的日处理量, 每天排到环境中的微纤维达到 $2.7 \times 10^7 \sim 7.5 \times 10^7$ 个。因此应从源头上加以控制, 以减少对环境的危害。

关键词: 微纤维; 纺织印染废水; 污染特征

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0013-06

Separation and Surface Microcosmic Characteristics of Microfibers in the Treatment Process of Textile Printing and Dyeing Wastewater

HOU Qing-tong¹, XU Xia¹, XUE Yin-gang², JIAN Yun¹, WANG Li-ping¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou 213001, China)

Abstract: As one of the main pollutants in the environment, the microfibers shed from textiles have been paid more and more attention. The textile printing and dyeing wastewater was used as the research object, and the water samples were collected at four points: suction stage(S1), primary clarifier(S2), secondary clarifier(S3) and discharge stage(S4). The pretreatment of filtration and digestion was used to extract the microfibers from the wastewater samples of each process section. The pollution status and microcosmic characteristics of microfibers were subsequently analyzed by volume mirror and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometer. The results showed that microfibers were discovered in every process unit, and gradually decreased from S1 to S4. The microfibers isolated from the wastewater showed different morphological characteristics and some foreign substances were attached to the surface. The abundance of microfibers detected in the effluent was from 9 particles/L to 25 particles/L. According to the daily capacity of the WWTP, the abundance of microfibers discharged into the environment reached $2.7 \times 10^7 \sim 7.5 \times 10^7$ particles per day. Therefore, it is necessary to control the amount of microfibers from the source to reduce the harm to the environment.

Key words: microfiber; textile printing and dyeing wastewater; pollution characteristic

纺织品被认为是环境中的主要污染源之一^[1],洗涤纺织品作为环境中微纤维的来源已经被广泛报道^[2]。Browne 等^[3]比较了在海岸线沉积物样品中检测到的微纤维与从污水处理厂提取的微纤维,发现其主要成分相同,这表明海洋中相当大比例微纤维可能与污水排放有关。Napper 等^[4]研究发现每机洗一次纺织品(6 kg),可能产生 70 万根微纤维,这些纤维由于尺寸较小,一部分可通过污水处理厂并释放到河流和海洋中^[5];还有一部分则从水中沉淀下来并保留在污泥中,而一些以施肥的方式进入土壤的污泥则会夹带着微纤维长时间保留在土壤中^[6]。而随着人口的增长,人类需求量的加大,通过污水厂向环境中释放的微纤维会持续增加。

纺织品由合成纤维如聚乙烯、聚酰胺、丙烯酸和天然纤维如棉、羊毛、人造丝等制成^[1]。天然纤维在加工、染色的过程中也会添加一些化学品如阻燃剂,这就延长了其在环境中的降解时间^[7],并且相比于大的塑料碎片,微纤维具有更大的比表面积,容易吸附环境中的多氯联苯和多环芳烃等持久性有机污染物和重金属^[8-10],加深了环境危害,因此无论是天然纤维还是合成纤维都应纳入检测。

截至目前还没有专门针对纺织印染废水中微纤维污染状况的研究,因此笔者以纺织印染废水为研究对象,探讨污水处理工艺中微纤维的丰度、颜色、粒径分布及表面形貌特征,并分析污水处理工艺对微纤维的去除效率,以期为纺织印染废水作为海洋微纤维的来源提供基础资料和理论依据。

1 材料和方法

1.1 印染废水处理厂概况

样品取自某纺织印染废水处理厂,以纺织及印

染加工为主,在各品种布的前处理、印花、染色及后整理过程中产生印染废水量近 3 000 m³/d,采用调节、初沉、活性污泥法、混凝沉淀处理工艺,工艺流程如图 1 所示。

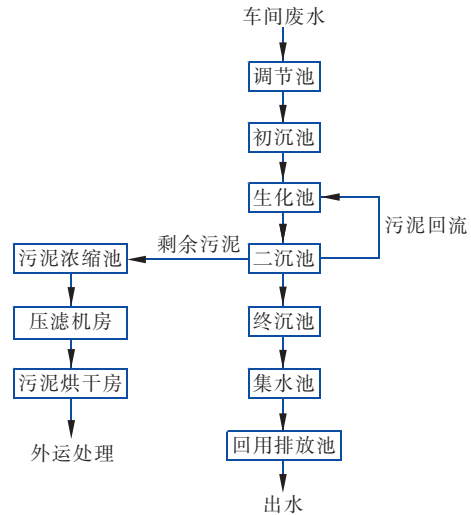


图1 纺织印染废水处理厂工艺流程

Fig. 1 Flow chart of textile printing and dyeing wastewater treatment plant

1.2 样品采集

采样时间为 2017-09-08(A)和 2017-10-25(B),共 2 次,采集进水(S1)、初沉池(S2)、二沉池(S3)和出水(S4)4 个工艺段的表层水,为避免污染,样品均由不锈钢桶采集,分装带回实验室进行分析。每个工艺段取 3 组平行样,其中进水、初沉池和二沉池 3 个工艺段每次采集 6 L,出水为 12 L。对两次取样的水质指标进行测定,结果见表 1。出水各项水质指标均符合《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中直接排放的相关标准。

表 1 两次水样的水质指标

Tab. 1 Water quality indicators for two water samples

项 目	S1		S2		S3		S4	
	A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
SS/(mg·L ⁻¹)	215	205	92	108	22	28	4	6
pH 值	7.20	7.60	7.96	8.52	7.28	7.70	6.88	7.16
COD/(mg·L ⁻¹)	308.2	339.0	358.5	393.9	98.9	111.7	57.4	63.0
总磷/(mg·L ⁻¹)	1.46	1.53	0.13	0.13	0.048	0.054	0.042	0.05
氨氮/(mg·L ⁻¹)	19.02	21.14	9.08	9.38	1.44	1.58	1.28	1.36
色度/倍	280	360	220	260	30	40	6	8

1.3 样品预处理

采用过滤-消解法对样品中的微纤维进行分离。分别用 180、74、30、10 和 5 μm 等 5 个孔径的不

锈钢滤网对水样依次过滤^[11],过滤后立即取出滤网,用 30% 的过氧化氢将筛网上的样品冲洗到 250 mL 玻璃烧杯中,用量为 100 mL。再将烧杯中的样

品转移到250 mL锥形瓶中,用锡箔纸密封,置于恒温振荡箱中振荡48 h,设定温度为65℃,转速为120 r/min。为便于观察,消解后的样品采用5 μm (Ø47 mm)的尼龙滤膜进行过滤,过滤后将滤膜放置在干净的60 mm玻璃培养皿中,用锡箔纸覆盖,以进行下一步的观察。为了最大限度地减少污染,样品处理过程中需穿实验服,戴丁腈手套,所有设备用蒸馏水洗涤,不用时以锡箔纸覆盖,所有过程在层流罩内进行^[12]。

1.4 微纤维的分析

将分离得到的样品置于XTL-850P体式显微镜下,观察所有微纤维的形态特征并拍照,记录它们的颜色、数量和尺寸。使用SUPRA55型扫描电子显微镜(SEM)观察微纤维的形貌,放大倍数为30~1 000倍,电压为15 kV,并结合能谱仪(EDS)分析微纤维表面的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 微纤维的丰度变化

经体式镜观察统计,在4个工艺段中均发现了微纤维,将3组平行样取平均值,样品1中共有263.7个/L,其中S1、S2、S3、S4中分别为154.5、73.5、26.4、9.3个/L;样品2中共有399.0个/L,其中S1、S2、S3、S4中分别为256.7、69.3、48.0、25.0个/L。第2次采样的数值明显高于第1次,说明微纤维的丰度受纺织厂的生产量、人为活动等因素的影响。由表1可知,出水各项水质指标均符合《纺织染整工业水污染物排放标准》,可见在污水厂正常运行的条件下,微纤维也是无法被全部去除的。

在两个样品中,从S1到S4微纤维的丰度明显递减,去除效率在90%以上。对于样品1,从S1到S4的去除效率分别为52%、83%和94%,从S1到S2微纤维的数量明显下降,说明在进水中,大部分的纺织纤维附着在沙砾和较大的絮团上,并在初次沉淀的过程中被去除。对于样品2,从S1到S4的去除效率分别为73%、81%和90%,与样品1相比,从S1到S2微纤维数量减少得更多。与污水处理系统中水质指标做相关性分析,微纤维的丰度与SS、总磷、氨氮、色度呈极显著正相关($p < 0.01$),水体中微纤维的个数随浊度和色度的变化而变化。

由于污水排放量较大,即使每升出水中只含有少量的纤维,也会导致大量的纤维进入到水生环境中。进水中的微纤维数量为154.5~256.7个/L,

出水中的在9~25个/L之间,对微纤维的去除率在90%~94%之间,每日排放到环境中的微纤维达到 $2.7 \times 10^7 \sim 7.5 \times 10^7$ 个。

Mintenig等^[13]研究发现德国污水处理厂进水中微纤维数量为0.9个/L,出水中为0.02个/L,总去除率达98%;Ziajahromi等^[11]发现悉尼3个污水处理厂进水中的微纤维数量平均为1.8个/L,出水为0.18个/L,去除率为90%;Magnusson等人^[14]对瑞典的污水处理厂进行调查后发现进水中微纤维为11个/L,出水中只有0.004个/L,去除率高达99.9%;而在俄罗斯污水处理厂中^[15],进、出水的微纤维数量分别为9.4、0.5个/L,去除率为94%。可见,本研究得到的微纤维丰度与污水处理工艺的去除效率与上述文献中的结果具有差异性,这可能与废水性质不同等有关。

2.2 微纤维的粒径分布

统计两个样品中微纤维的粒径分布,结果如图2所示。

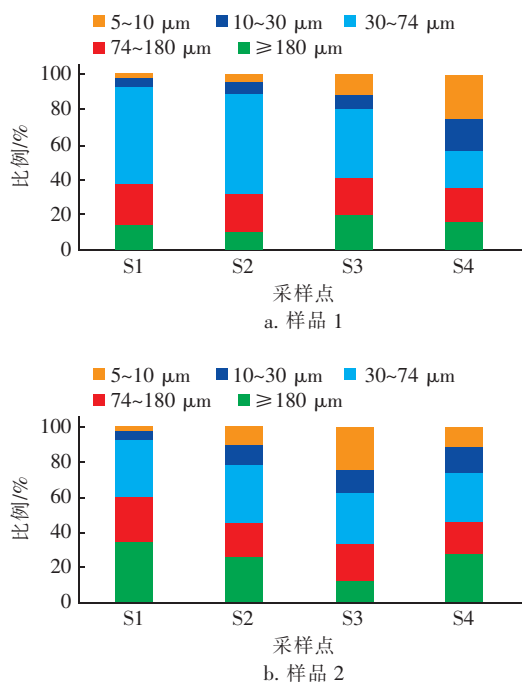


图2 微纤维的粒径分布规律

Fig. 2 Particle size distribution of microfibers

在样品1中,粒径为30~74 μm的纤维最多,占总数的53%,30 μm以上的纤维占总数的89.6%,且从S1到S4其比例依次递减。在S1中,粒径小于30 μm的纤维仅占进水中纤维总量的6.8%,这是因为纤维具有较高的长宽比,过滤时可通过比其本

身尺寸更小的筛网^[13],例如在 10 μm 的筛网上可以发现大于 180 μm 的纤维。在样品 2 中,粒径大于 180 μm 和 30 ~ 74 μm 的纤维占据大多数,粒径小于 30 μm 的纤维占纤维总量的 15.5%。4 个采样点中,小粒径纤维在 S3 中所占比例最大,占 S3 中纤维总量的 35%,其次是 S4、S2。

2.3 微纤维的颜色分布

通过体式镜观察发现,在 4 个工艺段中,微纤维的颜色种类有 10 种,主要是黑色、蓝色和灰色(见图 3)。对两个样品中微纤维的颜色进行统计,对于样品 2,从 S1 到 S4 微纤维颜色的种类基本没有变化,都以蓝色和黑色为主,分别占总数的 41.5% 和 19.4%,棕色的比例明显减少,从 22% 降到 5%,玫红色所占比例最小,出水中仅占 1%。相比于 S1 和 S4, S2 和 S3 中分别多出了黄色和蓝绿色,说明在污水处理的过程中可能会产生其他来源的微纤维,比如身上的衣物和空气中飘浮的微纤维^[16-17]。在样品 1 中,从 S1 到 S4 主要颜色由蓝色变成黑色,但两种颜色仍然占据最大部分,玫红色从 4% 降到零,说明在中间的工艺中已被去除。

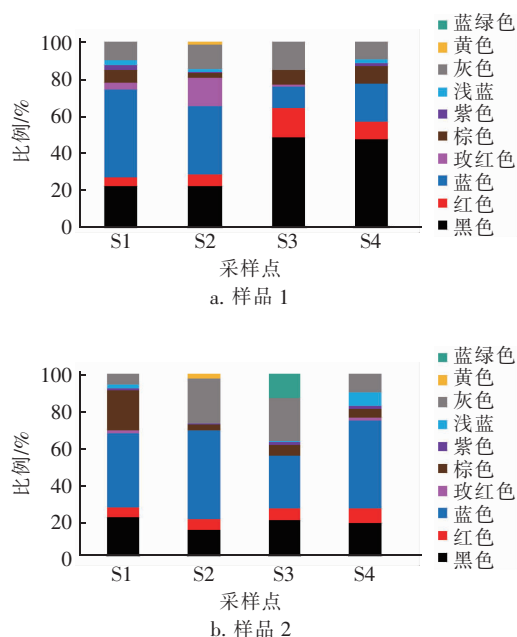


图3 微纤维的颜色变化

Fig. 3 Color changes of microfibers

2.4 微纤维的微观特征

2.4.1 微纤维表面形貌特征

从纺织印染废水中分离出的微纤维具有复杂的表面形貌特征,形状和大小都有所不同(见图 4),大

部分纤维是完整的,表面平滑,看不出风化的痕迹,这些纤维多为初级来源,是在纺织印染过程中产生的,还有小部分表现为表面粗糙,出现裂痕。图 4(a)中微纤维呈圆柱状,细长且粒径均匀,表面光滑;图 4(b)中微纤维为扁平状,边缘粗糙,有部分凹陷;图 4(c)中微纤维表面有许多凸起,已有裂痕产生;图 4(d)中微纤维为线状,并且已经弯曲,破损严重,有撕裂的痕迹,出现断裂,可以确定为天然纤维。

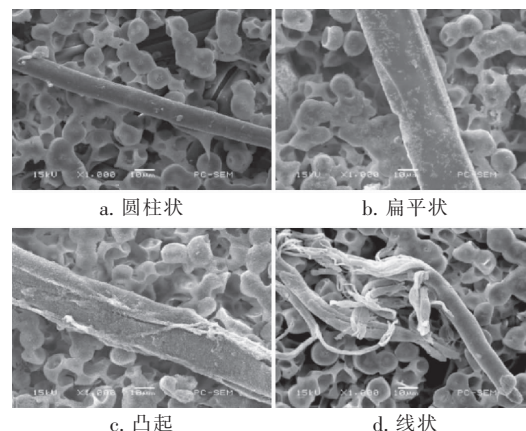


图4 不同形貌类型的微纤维电镜扫描照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs (SEM) of different type of microfibers

总体来说,纺织印染废水处理厂中的微纤维大多数都属于初级的,表面光滑,但也有被环境风化的,表现为不同的粗糙度、孔隙大小等,这种变化会使微纤维的比表面积增大,从而更容易从环境中吸附一些持久性有机污染物和重金属。Holmes 等^[18]研究发现不管在河水还是海水条件下,老化的塑料比纯净塑料更容易吸附金属离子;Frias 等^[19]在沙滩上的微塑料中均检测出了持久性有机污染物 (POPs),并且在老化的塑料中含量更高。

2.4.2 微纤维表面组分特征

由于环境中的微纤维具有多孔、凹凸不平等特征,会使其表面黏附一些环境物质,如污水中的有机物和微生物等,Zettler 等^[20]研究发现在海洋塑料碎片的表面存在着多种微生物群落,并且通过附着在微塑料的表面能够在环境中的迁移^[21]。通过 SEM-EDS 对微纤维的表面元素组成进行了分析,结果如图 5 所示,微纤维的表面有 Si、Ca 等元素,其中 Si 元素主要以氧化物的形态存在,这表明微纤维的表面附着了一些黏土物质,Ca 元素则以碳酸盐的形态存在。因此,微纤维的表面也存在着一些环境

中的杂质,使其成为一个有机-无机的表面结合体,加大了对水体中有毒污染物的吸附,通过废水排放、微纤维的迁移,这些污染物会到达更加偏远的地区,加剧了对环境和生物的危害性^[22]。

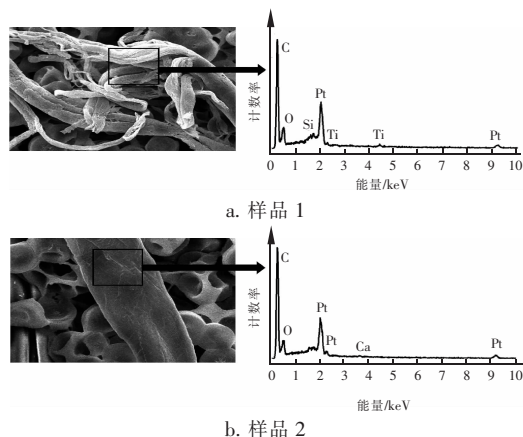


图5 微纤维表面局部SEM-EDS图

Fig. 5 SEM images and associated energy spectra of the microfibers

3 结论

① 在纺织印染废水处理厂的4个工艺段均发现了微纤维,并且从S1到S4其数量逐级递减,粒径 $>30\ \mu\text{m}$ 的纤维丰度最大,占总数的84.5%~89.6%,颜色以蓝色、黑色和灰色为主。

② 从废水中分离出来的微纤维具有不同的形态特征,大部分属于初级来源,也有小部分发生了不同程度的风化,表现为粗糙度、孔隙大小不等,且表面附着了一些外来物质。

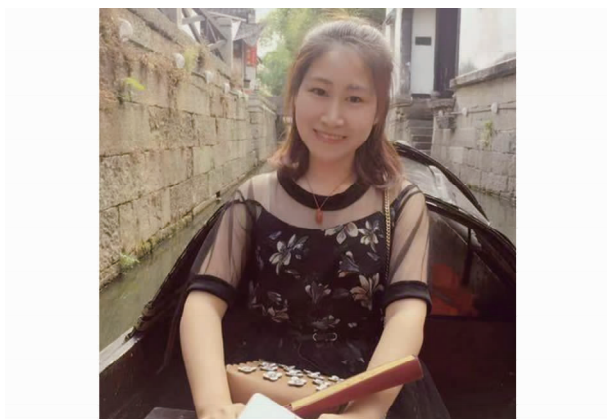
③ 在出水中检测到微纤维的个数为9~25个/L,由于该厂的处理量为 $3\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$,因此每天排放到环境中的微纤维达到 $2.7 \times 10^7 \sim 7.5 \times 10^7$ 个,污水厂对微纤维的去除效率为90%~94%。

④ 出水中较高浓度的微纤维证明污水处理厂可以作为环境中微纤维的来源,因此应从源头上控制,以减少对环境的危害。

参考文献:

- [1] Cesa F S, Turra A, Baroque-Ramos J. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 598: 1116–1129.
- [2] Dris R, Gasperi J, Rocher V, *et al.* Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris [J]. *Environ Chem*, 2015, 12(5): 592–599.
- [3] Browne M A, Crump P, Niven S J, *et al.* Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(21): 9175–9179.
- [4] Napper I E, Thompson R C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 112(1/2): 39–45.
- [5] Mason S A, Garneau D, Sutton R, *et al.* Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 1045–1054.
- [6] Miller R Z, Ajr W, Winslow B O, *et al.* Mountains to the sea: River study of plastic and non-plastic microfiber pollution in the northeast USA [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(1): 245–251.
- [7] Li L, Frey M, Browning K J. Biodegradability study on cotton and polyester fabrics [J]. *J Eng Fibers Fabr*, 2010, 5(4): 42–53.
- [8] 屈沙沙, 朱会卷, 刘锋平, 等. 微塑料吸附行为及对生物影响的研究进展 [J]. *环境卫生学杂志*, 2017, 7(1): 75–78.
Qu Shasha, Zhu Huijuan, Liu Fengping, *et al.* Adsorption behavior and effect on biont of microplastic [J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2017, 7(1): 75–78 (in Chinese).
- [9] Teuten E L, Rowland S J, Galloway T S, *et al.* Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 7759–7764.
- [10] Napper I E, Bakir A, Rowland S J, *et al.* Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 99(1/2): 178–185.
- [11] 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 Res*, 2017, 112: 93–99.
- [12] Zhang K, Xiong X, Hu H, *et al.* Occurrence and characteristics of microplastic pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(7): 3794–3801.
- [13] Mintenig S M, Int-Veen I, Loder M G J, *et al.* Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging [J]. *Water Res*, 2017, 108:

- 365 – 372.
- [14] Magnusson K, Noren F. Screening of Microplastic Particles in and Down-stream a Wastewater Treatment Plant [R]. Stockholm: IVL Swedish Environmental Research Institute, 2014.
- [15] Talvitie J, Heinonen M, Pääkkönen J P, *et al.* Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea [J]. *Water Sci Technol*, 2015, 72 (9): 1495 – 1499.
- [16] Dris R, Gasperi J, Saad M, *et al.* Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1/2): 290 – 293
- [17] Carr S A. Sources and dispersive modes of micro-fibers in the environment [J]. *Integrated Environmental Assessment & Management*, 2017, 13(3): 466 – 471.
- [18] Holmes L A, Turner A, Thompson R C. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions [J]. *Marine Chemistry*, 2014, 167: 25 – 32.
- [19] Frias J P, Sobral P, Ferreira A M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(11): 1988 – 1992.
- [20] Zettler E R, Mincer T J, Amaral-Zettler L A. Life in the “plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(13): 7137 – 7146.
- [21] McCormick A, Hoellein T J, Mason S A, *et al.* Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 11863 – 11871.
- [22] 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.
- Zhou Qian. Occurrences and Ecological Risks of Microplastics in the Typical Coastal Beaches and Seas [D]. Yantai: Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016 (in Chinese).



作者简介: 侯青桐 (1994 –), 女, 安徽宣城人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制新技术。

E-mail: 2684349416@qq.com

收稿日期: 2018 – 08 – 20

保护生态环境就是保护生产力

改善生态环境就是发展生产力