

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.17.006

混凝沉淀-超滤对微塑料去除特征及协同净水效能

赵志健, 方 皓, 刘乾龙, 李 勇, 蔡玉明
(中电建生态环境集团有限公司, 广东 深圳 518102)

摘 要: 微塑料作为一种新污染物,在水环境中广泛存在且具有生物毒性。给水处理工艺对微塑料的去除效能影响用水安全,尤为重要。以实际水体中的微塑料为研究对象,进行了混凝沉淀-超滤去除微塑料小试。当混凝剂投量为 60 mg/L 时,混凝沉淀对微塑料的去除率为 59.5%,且不同尺寸和形状的微塑料表现出不同的去除率。在超滤处理出水中未检测到微塑料。显微红外光谱分析表明,原水中存在 4 种类型的微塑料,即聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酯纤维(PES)和聚乙烯(PE),其中混凝沉淀对 PES 微塑料的去除效果最好。相关性分析表明,在处理过程中,微塑料丰度与铬、铁、锰和钙等 4 种金属离子浓度显著相关,最大相关系数为 0.91。

关键词: 微塑料; 混凝沉淀; 超滤; 共存污染物; 相关性分析

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)17-0036-06

Characteristics of Microplastics Removal and Synergistic Water Purification Effect in Coagulation Sedimentation-Ultrafiltration Process

ZHAO Zhi-jian, FANG Hao, LIU Qian-long, LI Yong, CAI Yu-ming
(PowerChina Eco-Environmental Group Co. Ltd., Shenzhen 518102, China)

Abstract: Microplastics, as a type of emerging pollutants, are widely distributed in the aquatic environment and have biological toxicity. The removal efficiency of microplastics by drinking water treatment processes affects the safety of drinking water for residents, which is particularly important. This study took microplastics in actual water as the research object and investigated the removal efficiency of coagulation sedimentation-ultrafiltration processes on microplastics. When the coagulant dosage was 60 mg/L, the removal rate of microplastics reached 59.5%. Microplastics of different sizes and shapes showed different removal efficiencies. No microplastics was detected in the ultrafiltration effluent. Micro-Fourier transformation infrared spectroscopy showed that there were four types of microplastics in the raw water, namely polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), polyester fiber (PES), and polyethylene (PE), among which coagulation sedimentation had the best removal efficiency on PES microplastics. There was a significant correlation between the abundance of microplastics and the metal ions concentrations of chromium, iron, manganese and calcium in the whole treatment process, with the highest correlation coefficient of 0.91.

Key words: microplastics; coagulation sedimentation; ultrafiltration; co-existing pollutants; correlation analysis

通信作者: 赵志健 E-mail: 569318863@qq.com

微塑料(MPs)是指粒径<5 mm的塑料颗粒^[1],由于其分布广泛和潜在的毒性逐渐引起关注。微塑料按其来源可分为初生微塑料和次生微塑料,初生微塑料主要存在于护理品中,如牙膏和洗面奶中的微珠;次生微塑料来源于大塑料的分解,塑料进入环境之后,在光照、热力和微生物等作用下分解而形成。微塑料由于尺寸较小,常常被水生生物误食,同时微塑料还能吸附重金属^[2]和农药^[3]等而形成复合污染,威胁水生态安全。微塑料广泛分布在水环境中,在我国的长江^[4]、黄河^[5]、珠江^[6]和沱江^[7]等河流中都检测到了微塑料,太湖^[8]和鄱阳湖^[9]等淡水湖泊中也发现了微塑料的踪迹。淡水系统常常作为给水厂的水源,其中的微塑料可能进入人类生活,水厂处理工艺对微塑料的去除效果极其关键。Ma等^[10]通过配水试验研究了氯化铝和三氯化铁对聚乙烯(PE)微塑料的去除效果,发现需要高投量的氯化铝才能实现较好的去除效果。桑稳姣等^[11]发现在混凝剂投量较低时,微塑料对絮体粒径和分形维数等有负面影响。水处理过程对微塑料的去除效能直接关系到微塑料进入生活饮用水的风险。

近年来,针对水中微塑料去除的研究逐渐增多^[12-13],但多采用某种固定类型的微塑料配水开展试验,其中以聚苯乙烯(PS)和PE微塑料为主。而实际情况中水质较为复杂,金属离子、阴离子和腐殖质等都可能影响微塑料的去除。此外,实际水体中的微塑料往往不止一种,采用单一类型微塑料配水进行试验难以综合反映其去除特征。基于此,选择实际水体开展试验,研究混凝沉淀-超滤工艺对微塑料的去除效能及规律,分析不同处理阶段微塑料的特征,同时探究处理过程中微塑料与金属离子和水质参数的相关性,以期对微塑料的去除提供科学依据和参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与原水水质

聚合氯化铝(PAC)、30%过氧化氢(H_2O_2)和无水乙醇购自成都市科隆化学品有限公司,0.45 μm 微孔滤膜购自天津市津腾实验设备有限公司。试验用水取自长江重庆段,pH为7.9,TOC为4.13 mg/L,电导率为257.9 $\mu S/cm$,总溶解固体(TDS)为123.0 mg/L, UV_{254} 为0.136 cm^{-1} 。

1.2 混凝沉淀与超滤试验

以PAC作为混凝剂,采用六联混凝搅拌仪开展混凝试验。搅拌程序为:500 r/min快速搅拌1 min,150 r/min慢速搅拌15 min,最后静置30 min,试验结束后收集上清液进行微塑料测试和超滤试验。超滤采用聚偏二氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜,恒定压力为0.1 MPa,所有试验均重复进行,取平均值作为最终结果。

1.3 微塑料检测

首先使用15 μm 不锈钢滤膜对样品进行过滤,随后将滤膜转移至玻璃烧杯中,加入无水乙醇进行超声处理后将滤膜取出,使滤膜上的颗粒充分分散在无水乙醇中,接着加入约3倍体积的 H_2O_2 消解24 h以去除其中的有机物。消解结束用0.45 μm 的微孔滤膜对样品进行过滤,随后在室温下干燥。干燥结束后使用光学显微镜对样品进行观察和记录。微塑料按照尺寸被分为<50、50~100、100~150、150~200、 ≥ 200 μm 等5个类别;按照形状分为纤维状和非纤维状。挑选疑似微塑料利用显微红外光谱仪(μ -FTIR)进行测试,获得的光谱与数据库进行匹配,当匹配度>70%时,确定该聚合物类型。

1.4 金属离子与水质参数测试

利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测水样中Cr、Fe、Mn、Zn、Ca、Ba、Ag、Co、Ni和Pb的浓度,样品测定前使用0.45 μm 滤膜过滤。使用总有机碳(TOC)分析仪测定水样的TOC,使用分光光度计测定水样的 UV_{254} ,使用便携式水质分析仪测定水样的电导率和TDS。

1.5 质量控制

在试验过程中采取了一系列措施来避免引入微塑料污染,包括:试验全程穿戴非纺织实验服和丁腈手套;所有玻璃器械使用前都用去离子水冲洗3次;在消解和干燥的过程中,用玻璃皿覆盖样品以防止空气中的微塑料污染;利用去离子水进行空白试验,并用空白试验结果对数据进行校正。

2 结果与讨论

2.1 原水的微塑料特征

对原水中微塑料的丰度、粒径和形状等指标进行统计,结果如图1所示。原水中的微塑料丰度为 (18.5 ± 4) 个/L,低于Wang等^[14]的研究,和Zhou等^[15]研究中的原水微塑料丰度接近,这可能与取样

地点、取样方法和分析方法有关。在尺寸分布上,小于50 μm 的微塑料占比最多,占有微塑料的45.2%;其次是50~100 μm 的微塑料,占比为40.6%。小尺寸微塑料容易吸附其他污染物而形成复合污染,可能带来更高的健康风险^[15-16]。在形状分布上,纤维状和非纤维状微塑料的丰度分别为(12.0 \pm 2.5)、(6.5 \pm 1.5)个/L,即前者更高,这一结果与Wang等^[14]的研究类似。水中纤维状微塑料可能来源于纺织衣物的洗涤^[17],也可能来源于空气中纤维状微塑料的沉积^[18],非纤维状微塑料可能来源于塑料袋和薄膜等塑料产品的分解^[19]。

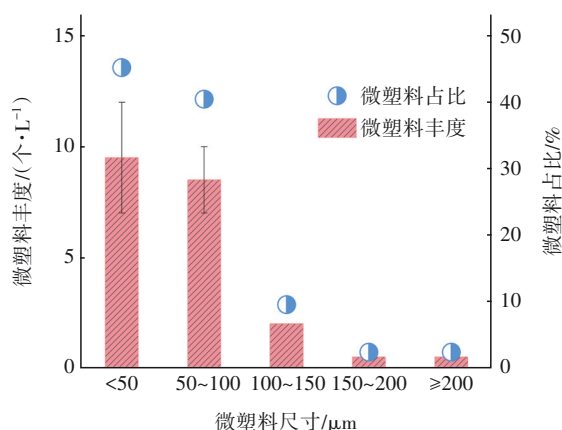


图1 原水中微塑料的特征

Fig.1 Characterization of microplastics in the raw water

2.2 混凝沉淀对微塑料的去除效果

控制PAC投量分别为20、40和60 mg/L,研究混凝沉淀对微塑料的去除特征。混凝沉淀出水中的微塑料丰度为7.5~11.0个/L,相对原水有所降低,说明该技术对微塑料具有一定的去除效果,但无法实现完全去除。随着PAC投量的增加,微塑料的去除率呈上升的趋势,3种PAC投量下去除率分别为40.5%、45.9%和59.5%。与其他配水试验^[20]相比,这一去除率相对较低。在Gong等^[21]的研究中,采用PAC作为混凝剂时,对PS微塑料的去除率超过了95%。实际水体相对实验室配水成分更复杂,微塑料的类型和尺寸也更加多样,这些因素可能导致微塑料去除率上的差异。混凝沉淀对实际水体中不同尺寸和形状的微塑料表现出不同的去除效能。如图2所示,3种混凝剂投量下均可完全去除150~200 μm 和 ≥ 200 μm 的微塑料,而在混凝剂投量为20 mg/L的情况下,对尺寸<50 μm 的微塑料去除率仅为29.4%。混凝沉淀对大尺寸微塑料的去除效果优于

小尺寸微塑料,这可能是由于大尺寸微塑料更容易被絮体捕获进而沉淀去除^[22]。此外,混凝沉淀对不同形状的微塑料的去除效能也不同。在混凝剂投量为20 mg/L的条件下,纤维状微塑料的去除率(50.0%)高于非纤维状微塑料(23.1%)。这是因为混凝过程中,纤维状微塑料能相互团聚,更容易形成可沉淀的絮状物^[23]。

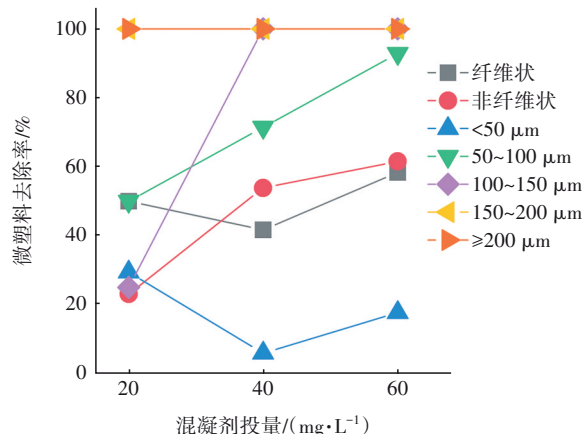


图2 不同尺寸和形状微塑料的去除率

Fig.2 Removal rate of microplastics with different sizes and shapes

图3展示了混凝沉淀出水中微塑料的尺寸分布特征,可知仍是以尺寸<50 μm 的微塑料为主。在低混凝剂投量下,出水中存在部分尺寸>100 μm 的微塑料,但随着混凝剂投量的增加,该部分微塑料的占比逐渐减少。当混凝剂投量为60 mg/L时,在出水中未检测到尺寸>100 μm 的微塑料,实现了对该尺寸微塑料的完全去除。

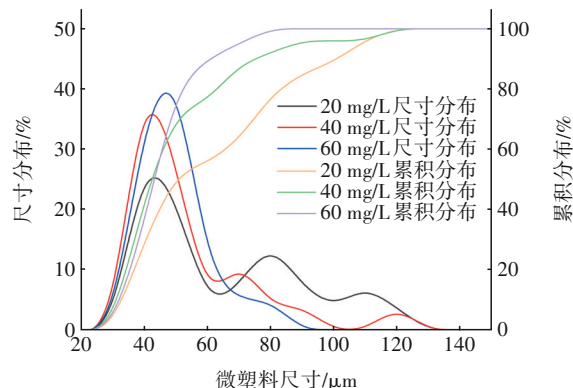


图3 混凝沉淀出水中微塑料的尺寸特征

Fig.3 Size characteristics of microplastics in coagulation sedimentation effluent

在形状分布上,混凝沉淀出水中的微塑料仍然以纤维状为主,3种混凝剂投量下其占比分别为

56%、68%、65%。在混凝剂投量为20 mg/L的情况下,出水中纤维状微塑料的占比低于原水中纤维状微塑料的占比(64.3%),说明该情况下对纤维状微塑料的去除效能更好。随着混凝剂投量的增加,不同形状微塑料的占比逐渐与原水接近,这可能是由于絮体的增大弱化了纤维状微塑料的相互团聚效应^[23],此时微塑料形状对去除效果的影响较小。

2.3 超滤对微塑料的去除效果

收集不同混凝剂投量下的混凝沉淀处理出水进行超滤试验,结果显示,对微塑料的去除率为100%,实现了完全去除。超滤膜的平均孔径为0.02 μm ,理论上可以完全截留大于该孔径的微塑料。但在一些研究中,超滤出水中仍然能检测到微塑料^[24],原因可能是超滤膜在经过长时间的使用后,存在释放微塑料的风险^[25]。

2.4 微塑料的聚合物类型特征

利用 $\mu\text{-FTIR}$ 鉴定了原水(以混凝剂投量为0表示)和处理出水中微塑料的聚合物类型,结果见图4。在原水中发现了聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酯纤维(PES)和PE这4种类型的微塑料。其中,PP微塑料的占比最高,达到42.9%,PES和PE微塑料的占比最低,均约为14.3%。PP和PE由于制造工艺简单,成本较低,被广泛应用于食品包装等领域。PET多被用于制造纺织产品和一次性塑料瓶等,PES则是纺织衣物和地毯等的主要原材料。这些塑料产品在光照、热力、微生物等作用下被分解成更小的颗粒,这可能是水中微塑料的来源。

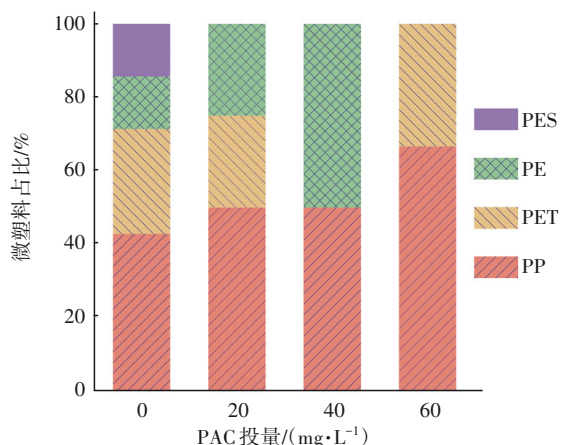


图4 原水及混凝沉淀出水中微塑料的类型占比

Fig.4 Proportion of microplastic types in raw water and effluent under different coagulation sedimentation treatment conditions

混凝沉淀出水中未检测到PES微塑料,说明其在混凝沉淀过程中被全部去除。考虑PES多被用于纺织产品,其以纤维状为主。如2.2节所分析,混凝沉淀对纤维状微塑料具有更好的去除效果,这可以解释PES微塑料去除率较高的原因。3种混凝剂投量下混凝沉淀出水中都存在PP微塑料,且其占比均高于原水,说明混凝沉淀对PP微塑料的去除性能不佳。

2.5 微塑料与金属离子和水质参数的相关性

原水及不同工艺出水中的金属离子浓度如图5所示(沉后水1、2、3和超滤出水1、2、3分别代表PAC投量为20、40和60 mg/L的结果)。在PAC投量为60 mg/L时,超滤出水中Cr、Fe、Mn和Ca离子浓度分别为3.28、119.34、10.02和221.08 $\mu\text{g/L}$,混凝沉淀-超滤对以上金属离子具有一定的去除效果,但去除率较低。

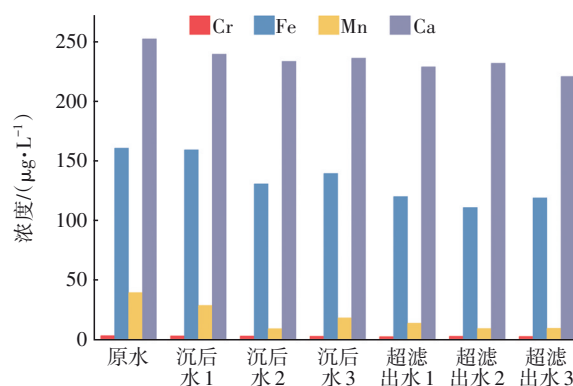


图5 不同工艺出水中Cr、Fe、Mn和Ca离子的浓度

Fig.5 Concentrations of Cr, Fe, Mn and Ca in the effluent at each stage

研究微塑料与其他指标之间的相关性有利于理解微塑料与共存污染物的协同去除规律。微塑料丰度与其他指标的相关性分析结果如图6所示(*表示 $P \leq 0.05$)。微塑料丰度与Cr、Fe、Mn和Ca这4种金属离子浓度呈显著正相关($P \leq 0.05$),相关系数分别为0.89、0.91、0.83和0.90,说明在混凝沉淀-超滤过程中,这些金属离子的去除行为与微塑料类似,存在同步去除的可能。在研究针对微塑料的去除时,可以参考这4种金属离子的去除技术。水中微塑料与金属离子的同时存在还可能导致微塑料对金属离子的吸附^[2],这种复合污染甚至可能加重微塑料的危害^[16]。在水质参数上,微塑料丰度与TOC、UV₂₅₄、电导率和TDS之间不存在显著相关性。

此外,电导率与TDS之间存在显著相关性,这是由于其反映的指标有相似的特征。

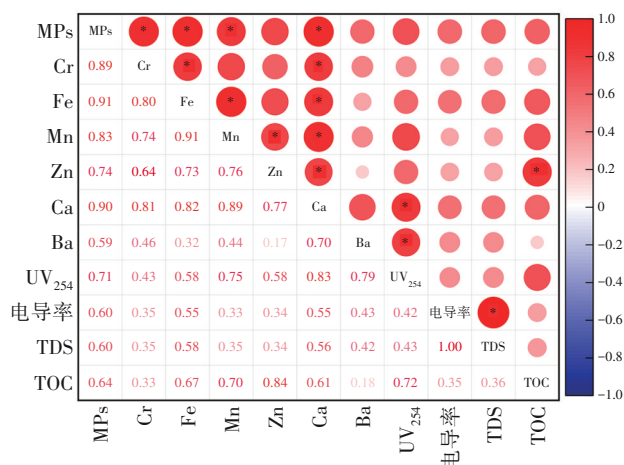


图6 微塑料丰度与金属离子和水质参数的相关性分析

Fig.6 Correlation of microplastic abundance with metal ions and water quality parameters

3 结论

① 混凝沉淀能去除部分实际水体中的微塑料,其去除率与配水试验有所差异。超滤对微塑料的去除性能优异,在超滤出水中未检测到微塑料。

② 增加混凝剂投量能在一定程度上提高对微塑料的去除率。混凝沉淀对不同尺寸和形状的微塑料具有不同的去除效能,低混凝剂投量下,混凝沉淀对纤维状微塑料的去除率高于非纤维状微塑料。

③ 在原水中共检测到PP、PET、PES和PE等4种微塑料,其中以PP微塑料占比最高,混凝沉淀对不同微塑料的去除率不同,其中对PES的去除效能较好。

④ 在水处理过程中,微塑料丰度与Cr、Fe、Mn和Ca离子浓度显著相关,最大相关系数为0.91。

参考文献:

- [1] 吴君怡,张燕,李宁远,等. 中国水环境微塑料污染及水处理工艺对其去除效果[J]. 中国给水排水, 2020, 36(16): 17-23.
WU Junyi, ZHANG Yan, LI Ningyuan, *et al.* Microplastic pollution in China water environment and the effect of water treatment process on microplastics removal [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(16): 17-23 (in Chinese).

- [2] TANG S, LIN L, WANG X, *et al.* Pb(II) uptake onto nylon microplastics: interaction mechanism and adsorption performance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121960.
- [3] WANG T, YU C, CHU Q, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films [J]. Chemosphere, 2020, 244: 125491.
- [4] YANG H, SUN F, LIAO H, *et al.* The pollution of microplastics in sediments of the Yangtze River basin: occurrence, distribution characteristics, and basin-scale multilevel ecological risk assessment [J]. Water Research, 2023, 243: 120322.
- [5] ZHAO X, QIANG M, YUAN Y, *et al.* Distribution of microplastic contamination in the major tributaries of the Yellow River on the Loess Plateau [J]. Science of the Total Environment, 2023, 905: 167431.
- [6] FAN Y, ZHENG K, ZHU Z, *et al.* Distribution, sedimentary record, and persistence of microplastics in the Pearl River catchment, China [J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 862-870.
- [7] ZHOU G, WANG Q, ZHANG J, *et al.* Distribution and characteristics of microplastics in urban waters of seven cities in the Tuojiang River basin, China [J]. Environmental Research, 2020, 189: 109893.
- [8] LI L, LI F, DENG M, *et al.* Microplastics distribution characteristics in typical inflow rivers of Taihu Lake: linking to nitrous oxide emission and microbial analysis [J]. Water Research, 2022, 225: 119117.
- [9] YUAN W, LIU X, WANG W, *et al.* Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 180-187.
- [10] MA B, XUE W, HU C, *et al.* Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 159-167.
- [11] 桑稳姣,张文斌,卢伟,等. 聚苯乙烯微塑料对自来水厂混凝絮体的影响[J]. 中国给水排水, 2022, 36(16): 32-37.
SANG Wenjiao, ZHANG Wenbin, LU Wei, *et al.* Effects of polystyrene microplastics on flocs formed in coagulation process of waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2022, 36(16): 32-37 (in Chinese).
- [12] 刘贝贝,郭康鹰,高悦岳,等. 混凝去除微塑料的研究

- 现状与展望[J]. 环境科学学报, 2023, 43(12): 112-124.
- LIU Beibei, GUO Kangying, GAO Yueyue, *et al.* Coagulation process for removing microplastics: current research status and perspectives [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(12): 112-124 (in Chinese).
- [13] 项晓方, 谢显传, 刘振中. 混凝对附着生物膜的微塑料的去除效能[J]. 中国给水排水, 2024, 40(1): 1-7.
- XIANG Xiaofang, XIE Xianchuan, LIU Zhenzhong. Effect of coagulation on the removal of microplastics attached to biofilm [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(1): 1-7 (in Chinese).
- [14] 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.
- [15] ZHOU G, WU Q, WEI X, *et al.* Tracing microplastics in rural drinking water in Chongqing, China: their presence and pathways from source to tap[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132206.
- [16] ZHANG Q, XIA W, ZHOU X, *et al.* PS-MPs or their co-exposure with cadmium impair male reproductive function through the miR-199a-5p/HIF-1 α -mediated ferroptosis pathway[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 339: 122723.
- [17] CAI Y, MITRANO D M, HUFENUS R, *et al.* Formation of fiber fragments during abrasion of polyester textiles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12): 8001-8009.
- [18] PRESTON C A, MCKENNA N C L, AHERNE J. Effects of shape and size on microplastic atmospheric settling velocity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(32): 11937-11947.
- [19] ALI N, KHAN M H, ALI M, *et al.* Insight into microplastics in the aquatic ecosystem: properties, sources, threats and mitigation strategies [J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 913: 169489.
- [20] ZHOU G, WANG Q, LI J, *et al.* Removal of polystyrene and polyethylene microplastics using PAC and FeCl₃ coagulation: performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141837.
- [21] GONG Y, BAI Y, ZHAO D, *et al.* Aggregation of carboxyl-modified polystyrene nanoplastics in water with aluminum chloride: structural characterization and theoretical calculation [J]. *Water Research*, 2022, 208: 117884.
- [22] KATRIVESIS F K, KARELA A D, PAPADAKIS V G, *et al.* Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 27: 193-204.
- [23] 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.
- [24] SUN J, ZHU Z, LI W, *et al.* Revisiting microplastics in landfill leachate: unnoticed tiny microplastics and their fate in treatment works [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116784.
- [25] DING H, ZHANG J, HE H, *et al.* Do membrane filtration systems in drinking water treatment plants release nano/microplastics? [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142658.

作者简介:赵志健(1986-),男,天津人,本科,高级工程师,主要研究方向为水环境治理。

E-mail:569318863@qq.com

收稿日期:2024-03-15

修回日期:2024-03-28

(编辑:李德强)