

城市污水处理过程中微塑料赋存特征

白濛雨,赵世烨,彭谷雨,高磊,李道季* (华东师范大学河口海岸学国家重点实验室,上海 200062)

摘要: 以上海某污水厂为例,研究了中国沿海城市污水厂进出水、污泥中微塑料的赋存特征及微塑料排放量.结果表明,污水厂进出水中微塑料形态主要为纤维状.进水含量最高的种类依次为人造丝(36.84%)、合成革(21.05%)和聚酯纤维(18.42%),出水中的种类依次为合成革(26.67%)、人造丝(24.44%)、聚酯纤维(17.78%)和聚乙烯(15.56%).微塑料在总进水中的丰度为 117n/L(n 为微塑料个数),调配水中为 90n/L,总出水中为 52n/L,污泥中为 180n/50g (湿重).该污水厂日出水量为 280 万 m³/d,据此估算微塑料量由总进水中 3276 亿 n/d 降至总出水中 1456 亿 n/d,去除率为 55.6%.污水厂根据实际进水水质确定剩余污泥量 150tDS/d,含有 5.4 亿个微塑料.此外,根据本研究结果讨论了有关国际刊物中对我国大陆范围内个人护理用品中微塑料入海量的不准确估算.

关键词: 污水厂; 微塑料; 赋存特征; 排放量; 去除率

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2018)05-1734-10

Occurrence, characteristics of microplastic during urban sewage treatment process. BAI Meng-yu, ZHAO Shi-ye, PENG Gu-yu, GAO Lei, LI Dao-ji* (State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China). *China Environmental Science*, 2018,38(5): 1734~1743

Abstract: By extracting microplastics (MPs) in the water and sludge samples, the occurrence of MPs in a coastal municipal sewage plant in Shanghai was studied. This study firstly investigated the characteristics and emissions of MPs in the coastal WWTP of China. Fiber was the most common shape. Rayon was the most common polymer type in the influents. In the effluents, synthetic leather accounted for the largest proportion followed by rayon, polyester and polyethylene. The abundances of MPs in the influents, mixed water, effluent and sludge stages were 117n/L, 90n/L, 52n/L and 180n/50g (wet weight), respectively. The removal efficiency of microplastics in the WWTP was 55.6%. Cursory calculations estimated the abundance of MPs in the waters decrease from 3.276 trillion in the influents to 1.456 trillion in the effluents, and the excess sludge contain approximately 54million MPs. Moreover, a miscalculation of personal care product MP discharge from the mainland China to the ocean was also be discussed.

Key words: waste water treatment plant; microplastic; occurrence characteristics; discharge value; remove rate

微塑料(Microplastic)这个概念于 2004 年^[1]首次提出.通常被定义为尺寸小于 5mm 的塑料粒子^[2].海洋微塑料主要包括两种,初级微塑料与次级微塑料,其中初级微塑料指用于个人护理产品或工业原料的塑料微珠与原始尺寸小于 5mm 的塑料制品,次级微塑料为塑料垃圾风化或受到物理化学作用而破碎形成^[3-4].

微塑料进入海洋环境后,可能被生物摄食.一旦进入动物体,会阻塞动物继续进食^[5-10],对海洋生物造成直接物理损害.

欧洲鲈鱼^[11]暴露 in 环境相当质量浓度的聚苯乙烯微塑料颗粒时,鱼卵孵化率会受到抑制,幼鱼会优先摄食微塑料,导致幼体死亡率增加,影响

种群组成结构.Sussarellu 等^[12]将牡蛎暴露于一定大小的聚苯乙烯颗粒环境中后发现,聚苯乙烯微塑料会使牡蛎产生卵细胞的数量和大小、精子的运动速度等指标低于对照组,表明聚苯乙烯微塑料颗粒会干扰牡蛎的摄食和繁殖.微塑料自身或其携带的有害物质可能给海洋生物造成直接损害,并且这些有害物质可以沿食物链进行传递、生物富集^[13-14],最终可能影响到人类健康.Rossi 等^[15]采用分子模拟实验方法证明纳米颗粒

收稿日期: 2017-09-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC1402205);国家自然科学基金资助项目(41676190)

* 责任作者, 教授, daojili@sklec.ecnu.edu.cn

可以穿过脂质膜,进而改变细胞膜结构与膜蛋白活性,最终影响到细胞正常功能.Avio 等^[16]利用吸附有芘的微塑料颗粒对贻贝进行暴露实验,结果表明微塑料使芘在贻贝体内富集.日本青鲈鱼^[17]摄食结合有多环芳烃、多氯联苯和多溴联苯醚的聚乙烯颗粒后,吸附污染物出现了转移,同时通过解剖发现青鲈鱼产生了肝脏毒性和异常.因此,微塑料既是海洋污染物质的来源,也是有毒污染物质的传播载体^[18-21].

由于污水处理厂进水来源复杂^[22],处理工艺主要针对水中氨氮、COD、BOD、总氮、总磷等指标,并未对微塑料这一新型污染物有额外的处理环节.大量微塑料通过污水厂聚集,同时由于污水厂对于微塑料去除率较低,因此污水厂的出水将携带大量微塑料进入河流与海洋,污水厂成为微塑料的一个排放途径^[23].

目前国外有许多关于污水厂中微塑料的研究.Mason 等^[24]对美国 17 个不同污水厂的研究表明,每个污水厂平均每升出水中含有 0.05 个微塑料颗粒,平均每个污水厂微塑料排放量超过 400 万 n/d,服务人口密度越大的污水厂日排放微塑料量越大.Habib 等^[25]在纽约亨廷顿港某污水厂下游和牡蛎湾港口收集了沉积物,发现沉积物中含有大量合成纤维,且离污水厂越远,纤维的粒径与数量均下降.也有文献表明^[25],污水厂上游沉积物中微塑料浓度(1.19n/m^3)低于下游河流沉积物中的浓度(17.93n/m^3).Murphy 等^[26]研究了苏格兰格拉斯哥一个二级污水处理厂,结果表明进水中微塑料浓度平均 15.70n/L ,出水中含有 0.25n/L .虽然该污水厂对微塑料去除率达到 98.41%,但微塑料排放量仍能达到 650 万 n/d. Habib 等^[27]和 Hoellein 等^[28]研究均发现,污水厂下游水体中微塑料量远多于上游以及许多海水采样站点中的量.同时污水厂的活性污泥中也截留了大量的微塑料.污水厂经过工艺处理后,微塑料仍有可能大部分截留在剩余污泥中.Magnusson 等^[29]通过对污水厂的污泥进行分析,发现污水厂进水中 98% 的微塑料将会被截留在污泥中.Mahon 等^[30]通过对爱尔兰七个污水处理厂的污泥样品进行分析,得出污泥中微塑料数量范围为 $4196\sim 15385\text{n/kg}$ (干

重).Carr 等^[31]在表面脱脂污泥中发现了每克约 5 个微塑料.Mintenig 等^[32]发现所研究污水厂污泥中微塑料数量范围为 $1\times 10^3\text{n/kg}$ (干重)~ $2.4\times 10^4\text{n/kg}$ (干重).我国对于污泥的处理方法主要包括厌氧消化制沼气,好氧发酵堆肥,深度脱水后填埋,修复与重建严重扰动的土地(如矿场、森林采伐厂、垃圾填埋场、地表严重破坏区等),干化焚烧^[33]等.无论作何种填埋,污泥没有针对微塑料的去除步骤.填埋,土地利用与污泥制有机肥^[25,34]会将污泥中的微塑料带入土壤,并在陆地环境中长期存在,并可能随着径流进入水生环境.

目前对于污水厂中微塑料污染的研究仅出现在国外,尚无相关研究报道我国污水处理厂微塑料污染状况.本文首次探讨了我国城市污水厂中微塑料的提取与分析方法,综合比较了我国与其他国家污水厂中微塑料的数量及赋存特征,分析了污水厂对于入海微塑料的贡献,并针对我国污水处理状况提出了处理工艺改进建议.

1 材料与方法

1.1 水样与泥样采集

水样与泥样于 2017 年 2 月 21 日取自上海某污水厂,该厂处理规模达 $280\text{万 m}^3/\text{d}$,处理能力占上海城市污水处理能力的 40% 左右.在总进水、调配水和总出水 3 个地点分别采集 4L 水样,同时在厌氧池采集厌氧消化污泥,装入预先用 Milli-Q 水润洗 3 次后于烘箱中烘干的样品瓶中,做好标记,装入自封袋中带回实验室,并置于 4°C 的冰箱中保存.

1.2 样品预处理

使用堆叠的 4 目(4.75mm)、16 目(1mm)、42 目(0.355mm)和 115 目(0.125mm)不锈钢筛^[35],用 Milli-Q 水润洗样品瓶 3 次,以充分将所有样品转移至不锈钢筛上.4 目不锈钢筛用来截留较大的物质并减少较小筛网的堵塞,筛上截留的内容物被弃置.用尽可能少的 Milli-Q 水将不同筛网上的所有样品转移至做好标记的烧杯中,并在 90°C 下烘至样品干燥.由于污水厂采样条件限制,实验并未设置平行样.

取 50g 污泥置于 1L 烧杯,加入 500mL 的 NaCl(120g/L)重力浮选微塑料^[36].200 转速摇 1h 使泥样与重液充分混合,沉降 1h.将上清液通过堆叠的 20 目(0.83mm)与 200 目(0.075mm)不锈钢筛,此步骤重复两次^[37].用尽可能少的 Milli-Q 水将不同筛网上的所有样品转移至做好标记的烧杯中,并在 90℃下烘至样品干燥.

由于介质不同,污水与污泥的实验操作略有区别,由于污水所用最小孔径筛网为 0.125mm,污泥为 0.075mm,故污水中微塑料的统计范围要小于污泥.

1.3 微塑料表面有机物消解

从污水厂中提取的微塑料样品,表面吸附较多有机物质,有机物质用 Fe(II)催化 30% H_2O_2 来进行消解,即湿式过氧化氢催化氧化法(WPO)^[38-39].消解后用玻璃砂芯过滤器过滤,滤膜为硝酸纤维素网格滤膜(0.8 μ m),过滤结束后继续抽滤 5min 以干燥滤膜.将滤膜移入有标记的玻璃培养皿中.

1.4 微塑料计数与形貌鉴定

滤膜于室温下自然干燥 24h 后用徕卡体式镜(Leica M165FC, Germany)对样品进行拍照并保存,通过目检法统计每张滤膜上样品数量及粒径分布.每张滤膜选取 1/4 区域的样品(20~70 个)通过 LUMOS 全自动独立式傅立叶变换红外显微镜鉴定,使用傅里叶变换-红外光谱分析法(FT-IR)的衰减与全反射(ATR)模式确定样品化学组分.检出量/鉴定量得到微塑料的检出率,用检出率 $\times$ 目检量即为滤膜上微塑料的总量,采用目检法^[40-45]并加以修改,将物质分为纤维状和非纤维状两个类目,其中非纤维状包括片状、块状与球状,颜色按程度分为较浅(透明,黄棕色),中等(蓝色,红色,黄色,绿色),较深(黑色,灰色,棕褐色)^[45].具体判别时按照以下标准:1.物质表面观察不到细胞或有机组织;2.对于物理压力有延展性;3.物质表面不具有无机物质如矿石的表面特征.使用 image J(Wayne Rasband, ImageJ 1.51k, National Institutes of Health, USA)对样品照片进行测量,纤维与非纤维状样品均量取最长直径作为粒径^[45].

1.5 实验质控

在采样与实验过程中,实验操作人员都穿着棉质而非人工纺织布材质服装,减少对塑料纤维测定的影响.同时实验尽量用玻璃容器替代塑料容器,在使用前用 Milli-Q 水冲洗容器 3 遍,烘干后再使用.实验过程中所有敞口容器都用铝箔或玻璃培养皿覆盖,保持实验室窗户关闭,以防止外界空气对实验结果的干扰.

通过对不同处理阶段的污水进行分析,得出各阶段微塑料浓度数据.用 LUMOS 红外仪鉴定微塑料的类型,使用柱状图表示各处理阶段中微塑料类型的分布,以揭示种类变化情况.同时对进出水中不同粒径范围的微塑料的数量进行分析,以折线图表示微塑料的粒径范围、形态与去除率的关系.

2 结果

2.1 微塑料数量与形貌特征

由表 1 可得,进水中微塑料浓度最高,为 117n/L,其中 47%位于 0.355~1mm 粒径范围.调配水中微塑料浓度次之,为 90n/L,大部分位于 0.125~0.355mm 粒径范围内.出水中微塑料浓度为 52n/L,主要分布于 0.355~1mm 之间.厌氧消化污泥中浓度为 180n/50g(湿重),65%位于 0.075~0.85mm 之间.通过统计结果,样品中的微塑料数量随着污水厂的工艺流程整体呈减少趋势,且进出水中均以纤维状微塑料居多,进水中纤维状微塑料占 57.14%,出水中为 74.44%,调配水和厌氧污泥中非纤维状比例较大,分别为 60%和 58.9%.在进水、调配水与出水中,随着粒径的减小,微塑料数量呈上升趋势.出水中微塑料丰度由 117n/L 降为 52n/L,去除率达到 55.6%.

图 1 包括了实验中所出现的微塑料种类:聚丙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚苯乙烯,人造丝,聚酰胺,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,聚酯,莱卡,ASA 塑料,丙烯酸,聚氨酯,合成革,橡胶,聚四氟乙烯.进水中比例最大为人造丝(36.84%),其次为合成革(21.05%),聚酯纤维(18.42%),聚丙烯(5.26%).调配水中主要微塑料类型为人造丝(30.77%),出水中比例最大为合成革(26.67%),其次为人造丝

(24.44%),聚酯纤维(17.78%),聚乙烯(15.56%).厌氧污泥中最多的是合成革(41.67%).

表 1 各阶段微塑料浓度及粒径分布
Table 1 Microplastic concentration and size distribution in each stage

阶段	微塑料浓度	纤维状	非纤维状	粒径分布(mm)					单位
				1~5	0.355~1	0.125~0.355	0.85~5	0.075~0.85	
进水	117	70	47	12	55	50	NA	NA	n/L
调配水	90	36	54	19	28	43	NA	NA	n/L
出水	52	36	16	5	24	23	NA	NA	n/L
厌氧消化污泥	180	74	106	NA	NA	NA	63	117	n/50g(湿重)

注:NA-未统计.

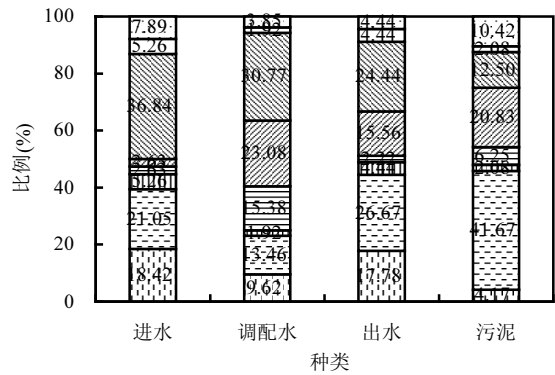


图 1 污水处理各阶段微塑料种类

Fig.1 Polymer types of microplastics in each treatment stages

□ 聚酯 ▨ 合成革 ▩ 聚丙烯 ▤ 丙烯酸
▧ 聚乙烯 ▦ 人造丝 □ 橡胶 □ 其他塑料

2.2 微塑料去除率

对于微塑料总体而言,污水厂处理水中的微塑料去除率基本与粒径呈正比,1~5mm 的去除率为 58.33%,0.355~1mm 为 56.16%,0.125~0.355mm 去除率为 53.47%.对于非纤维状微塑料呈现同样趋势(图 2).随着粒径增加,去除率依次为 56.94%,65.96%,91.67%.然而对于纤维状微塑料,随着粒径增大,去除率呈现下降趋势,分别为 51.54%,48.80%和 25.00%.由于纤维状微塑料的去除率随着粒径增加而下降,而非纤维状微塑料去除率随着粒径增加而增加,总体的去除率由于这两者的加和略显平稳,但整体而言随着粒径增加呈逐渐上升趋势.

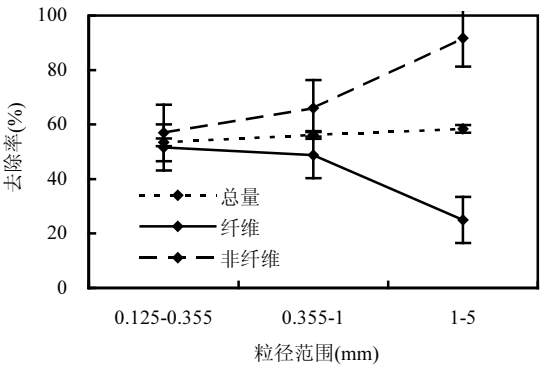


图 2 不同粒径及形态微塑料去除率

Fig.2 Removal rate of different size and shape of microplastic in the studied sewage treatment plant

3 讨论

3.1 方法

表 2 总结了本研究与文献实验方法的对比,目检法是目前最常用的鉴定微塑料的方法之一^[48],即实验人员利用肉眼或在显微镜的协助下,将微塑料从自然物质或非塑料的人为物质中挑取出来^[42,49-52],并且通过微塑料的类型,形态结构,颜色等做为评判指标对其进行分类^[48],再换算成样品中的浓度.这种操作不仅耗时耗力,且误差较高.Dekiff 等^[53]发现操作人员的视觉差异会严重影响目检结果.Hidalgo-Ruz 等^[48]用 FT-IR 方法分析目检法鉴定获得的微塑料,发现目检法鉴定的所有“微塑料”中仅 30%为塑料成分.因此更多研究开始使用傅里叶变换红外光谱^[54]及拉曼光

谱^[55]等原位非破坏性的分析鉴定方法,傅里叶变换红外光谱的 ATR 模式适用于不规则形状样品的测定,且需要样品量小,考虑到微塑料提取的样品量小,且形状包括纤维状、片状、颗粒状等,因此是较好的鉴定方法。

本实验中,在 0.125~0.355mm 与 0.355~1mm 滤膜上也发现 1~5mm 的样品,考虑到纤维状样品可以穿过筛网,因此需要具体统计到滤膜上每个样品的大小.对于每张滤膜,用目检法和

imageJ 统计滤膜上样品数量与粒径,得到目检选取滤膜 1/4 区域的所有疑似样品为鉴定量,用 LUMOS 红外仪鉴定目检法确定的样品,确定检出微塑料量,最终得到微塑料的检出率,检出率×目检量即为微塑料的数量(表 3).这种方法检出率最低为 19.05%,若提高鉴定量,检出率也会有所提高,因此在实验操作过程中,应尽量对整张滤膜上所有样品使用 FT-IR 鉴定以使数据更加准确。

表 1 文献中关于污水厂研究的比较

Table 2 Comparison of microplastics in this study and other studies from the waste water plants

地区	采样地点	污水采样体积(L)	最小筛网孔径(mm)	样品消解手段	样品分析手段	研究水样(n/L)			参考文献
						纤维状	非纤维 ^a	总数	
美国圣彼得斯堡	污水厂出水	50	0.02	无	显微镜	16	7	23	[46]
瑞典吕瑟希尔	河流下游	1000	0.3	无	显微镜	0.004	0.004	0.008	[23]
美国尼亚加拉	污水厂出水	1	0.012	WPO ^b	显微镜	32.91	0.250	33.16	[47]
美国洛杉矶	河流下游	1.89x10 ⁵ ~2.23x10 ⁵	0.045	无	拉曼	NA ^c	NA ^c	0.001	[32]
美国加利福尼亚	污水厂出水	5.00x10 ² ~2.10x10 ⁴	0.125	WPO ^b	显微镜	0.03	0.017	0.05	[24]
中国上海	污水厂出水	4	0.125	WPO ^b	FT-IR	36	13	49	本研究

注:^a非纤维状微塑料包括片状、块状与球状;^b湿式过氧化氢催化氧化法;^c文献中未统计。

表 3 本研究方法及检出率

Table 3 Identification method and successful retes of this study

滤膜编号	目检量(个)	鉴定量(个)	检出量(个)	塑料检出率(%)	纤维比例(%)	非纤维比例(%)
I-1	252	21	4	19.05	50.00	50.00
I-2	470	45	21	46.67	57.14	42.86
I-3	475	33	14	42.42	64.29	35.71
M-1	125	32	20	62.50	65.00	35.00
M-2	357	26	8	30.77	12.50	87.50
M-3	328	46	24	52.17	45.83	54.17
E-1	88	43	10	23.26	90.00	10.00
E-2	268	42	15	35.71	66.67	33.33
E-3	224	50	21	42.00	66.67	33.33
S-1	135	69	32	46.38	59.38	40.63
S-2	263	36	16	44.44	31.25	68.75

注:I表示进水;M表示调配水;E表示出水;S表示厌氧消化污泥;进水,调配水和出水过滤体积为4L,污泥实验量为50g(湿重)。

3.2 微塑料浓度与粒径

不同研究关于污水厂的微塑料丰度有较大差异,目前我国关于污水厂进出水及污泥中微塑

料的研究较少,与其他国家研究相比^[24,27,31-32],本研究中的污水厂出水中微塑料丰度较高,同时总出水量大,因此日排出微塑料量较多.研究污水厂的剩余污泥经过脱水干化与灭菌处理后,最主要用于园林绿化介质土或填埋场覆盖土,这将携带大量微塑料进入土壤,同时还可能进入水体环境,进而对土壤与水体中的生物造成不利影响。

实验所发现的纤维状微塑料主要为非卷曲线状,较易通过筛网,因此较小粒径实验组中也会观察到应截留在上级筛网范围的纤维状微塑料.实验发现纤维状样品数量最多,但由于纤维状微塑料具有垂直穿过筛网能力,定量分析不能十分精确,因此实验对于纤维状样品的数量统计较保守。

3.3 污水厂微塑料来源与形貌

研究污水厂进水中数量最多的 3 种微塑料为人造丝、合成革和聚酯纤维,其次为聚丙烯与橡胶,形态以纤维状居多,形态与种类均表明污水厂中的微塑料主要来源于衣物清洗过程,也符合

文献结论^[25,34].衣物洗涤产生的微塑料多于大塑料的破碎与个人护理产品中的微塑料^[2,56-61].由于城市居民生活习惯原因,每天不同时段用水量也有不同,需要评估污水厂污水与污泥中塑料纤维的季节变化与每天时段变化.不同污水厂处理水的来源也不同,目前我国大部分城市实行雨污分离,这将提高污水厂的处理效果,但在雨季仍有大量雨水进入污水管道,可能携带城市灰尘中的微塑料进入污水厂.

本研究中未出现规则的塑料微珠,考虑到个人护理产品中的微塑料形态通常为非规则状^[31,62],因此可认为初级微塑料不是污水厂中微塑料的主要来源.

3.4 去除效果

研究污水厂对于 1~5mm 的微塑料能拦截 58%以上,0.355~1mm 去除率次之,为 56.16%,0.125~0.355mm 为 53.47%,但对于纤维状则呈现相反趋势,随着纤维长度增加,去除率逐渐降低.考虑到筛网对纤维状微塑料拦截能力不如对非纤维状拦截能力强,对于纤维状微塑料的大小评判主要依靠其长度而不是直径,纤维状微塑料可以垂直通过滤膜或由于缠绕而无法测量其实际长度,导致能收集到较长的合成纤维^[63-64].同时污水厂对于悬浮固体(SS)处理方法通常为先过滤后混凝,纤维状微塑料在过滤阶段去除效果不是十分理想,因此沉淀效率可能较低,针对纤维状微塑料的去除效果需要进一步研究探讨.

考虑到污水厂处理水来源复杂,微塑料与其他污染物质浓度都会很高.经过污水厂的处理,出水中微塑料量显著减少,微塑料丰度由进水的 117n/L 降至 52n/L,考虑到污水厂日处理污水量为 280 万 m³/d,即微塑料量由 3276 亿 n/d 降至 1456 亿 n/d,去除率为 55.6%.尽管去除率可观,每天仍有 1456 亿个微塑料从研究污水厂中排放至长江.即使污水厂对于进水中的微塑料去除十分有效,仍不能很好避免微塑料进入水体.研究同时发现污泥中微塑料数量达到 180n/50g(湿重),可见污泥也是将微塑料从人类环境转移至自然环境的一个途径,因此针对污泥中微塑料的后续处理也十分重要.

3.5 关于我国个人护理产品中微塑料的估算问题

美国出台的法律表明,到2018年7月,含有小于 5mm 且不可降解的微塑料颗粒的个人护理产品将不得在市场流通^[65].此外,荷兰,奥地利,比利时和瑞士都禁止生产含有微塑料的洗涤剂与化妆品^[66],这些行动将降低污水厂中初生微塑料的量.目前,我国尚未出台相关法规.Cheung 等^[67]研究提出,中国大陆范围内磨砂洗面奶的使用将导致每年有 209.7 兆个球状微塑料进入环境,其中超过 80%来源于污水厂的排放.根据中华人民共和国国家统计局,2014 年我国废水排放量为 716.18 亿 t,其中 382.7 亿 t 为城市污水^[68],与 Cheung 等^[67]调查得出的 2014 年中国污水排放量 49.4 万亿 t 相差 1000 倍.目前没有对于中国大城市污水厂微塑料的研究,Cheung 等^[67]通过对其他国家污水厂出水中非纤维状微塑料的浓度数据进行分析,综合得出污水厂出水中平均含有的微塑料浓度为 3.45n/L.本研究中涉及的我国二级污水处理厂出水中球状微塑料占 17.4%,浓度为 2n/L,污水排放量与出水中塑料微珠浓度均有较大差异,因此造成的估算值差别较大.根据 2017 年 1~7 月市场调研结果,我国洗面奶市场上磨砂洗面奶仅占总洗面奶销售份额的 10.1%左右.Cheung 等^[67]在计算中国内陆进入环境洗面奶中所含微塑料量时,采用香港绿色和平组织未发布的数据,香港地区磨砂洗面奶所占比例为 50.2%.香港与内地消费者使用偏好有所区别,相比我国其他大中小城市,上海个人护理产品使用量相对最大.因此,Cheung 等^[67]对我国大陆地区个人护理产品中微塑料量的估算值非常不准确.

根据 Boucher 等^[69]的研究结果,化妆品中的塑料微珠进入海洋中的数量仅占全球入海初生微塑料的 2%,可见个人护理产品中的微塑料并不是入海微塑料较大来源.每年全球入海塑料预计有 950 万 t^[70],其中 15%~31%为初生微塑料,且这些微塑料中又有将近 2/3 来自合成化纤纺织品的洗涤和轮胎在行驶时的磨损.同时 Boucher^[69]还指出,在亚洲、非洲和中东地区,化纤衣物的比例大于全球平均水平,但废水处理系统覆盖到的

人口比例要低于平均水平.根据对全球尺度的入海微塑料源的研究,中国的衣物洗涤占 10.3%,仅次于印度与东南亚(15.9%).

根据 Essel 等^[71],Lassen 等^[72]和 Sundt 等^[73]近 3 年的研究,均表明橡胶轮胎磨损灰尘是微塑料最大的单独来源,而这个来源之前往往被忽视.

3.6 不足与展望

由于个人护理用品中的微塑料以 0.063~0.125mm 和 0.125~0.25mm 粒径范围的居多^[62],本实验中采用最小的筛网为 0.125mm,因此会缺失一部分来源于个人护理产品的微塑料,今后实验中可以使用目数更大的筛网,以截留更小粒径微塑料.实验仅采集厌氧消化污泥,而未对污泥的初步处理与最终排放阶段进行采样分析,因此未能对于污泥中微塑料的去除效果进行讨论.考虑到污泥的处理工艺流程对于微塑料并无较强的去除能力,最终处理完成的污泥中也将含有较多微塑料,将进入陆地与水体.实验的消解手段采用湿式过氧化氢催化氧化法,Masura 等^[39]的研究表明湿式过氧化氢催化氧化法(WPO)不会对塑料碎片造成太大的影响,但目前对于不会被消解过程影响的微塑料种类尚无详细研究.可能会有一部分塑料样品在 WPO 过程中受到影响,需要进一步研究.

由表 2 可看出,污水厂出水中微塑料量与采样体积相关,采样体积大的研究中微塑料浓度较低,本研究采样量较小,微塑料浓度较高,在以后的实验中可考虑增加采样体积以及采样时间跨度.

合成化纤衣物在设计时可以减少合成纤维的使用,作为消费者,可以倾向选择天然织物而不是合成纤维的产品.洗衣机制造厂商可以在机器内增加超滤装置,以减少洗涤用水中的微塑料,这些措施见效周期较长.目前应督促污水厂增加对微塑料的处理环节,如在混合紫外线消毒池后或出水前增加细格栅过滤微塑料,采用 30 μ m~5mm 的细格栅过滤以截留粒径在 5mm 以下的微塑料,截留物质可通过焚烧消除.对于污泥中的微塑料,可考虑提高污泥消化阶段的消化温度,以使污泥中微塑料融解.

4 结论

4.1 研究污水厂总进水与总出水中微塑料粒径范围主要为 0.355~1mm,对于微塑料去除率为 55.6%.

4.2 研究污水厂出水中微塑料排放量为 1456 亿 n/d.

4.3 厌氧消化污泥中微塑料含量为 180n/50g (湿重).

4.4 非纤维状微塑料去除率随粒径增加而上升,纤维状则呈现相反趋势.

4.5 研究污水厂进水中数量最多的 3 种微塑料为人造丝,合成革和聚酯纤维,出水中数量较多为合成革,人造丝,聚酯纤维和聚乙烯,且进出水中均以纤维状微塑料为主.

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):838-838.
- [2] Arthur C, Baker J, Bamford H. Proceedings of the International research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris [M]. NOAA Technical Memorandum, 2009:1-49.
- [3] Nizzetto L, Bussi G, Futter M N, et al. A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2016,18(8):1050-1059.
- [4] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. Science, 2015,347(6223):768-771.
- [5] Derraik J G. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002,44(9):842-852.
- [6] Ryan P G. Seabirds indicate changes in the composition of plastic litter in the Atlantic and south-western Indian Oceans [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008,56(8):1406-1409.
- [7] Bond A L, Provencher J F, Elliot R D, et al. Ingestion of plastic marine debris by common and thick-billed murrelets in the northwestern Atlantic from 1985 to 2012 [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013,77(1/2):192-195.
- [8] Campani T, Baini M, Giannetti M, et al. Presence of plastic debris in loggerhead turtle stranded along the Tuscany coasts of the Pelagos Sanctuary for Mediterranean Marine Mammals (Italy) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013,74(1):225-230.
- [9] Codinagarcía M, Militão T, Moreno J, et al. Plastic debris in

- Mediterranean seabirds [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013,77 (1/2):220–226.
- [10] Schuyler Q A, Wilcox C, Townsend K, et al. Mistaken identity? Visual similarities of marine debris to natural prey items of sea turtles [J]. *Bmc Ecology*, 2014,14(1):1–7.
- [11] Lönnstedt O M, Eklöv P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology [J]. *Science*, 2016,352(6290):1213–1216.
- [12] Sussarellu R, Suquet M, Thomas Y, et al. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016,113(9):2430–2435.
- [13] Barnes D K, Galgani F, Thompson R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 2009,364(1526): 1985–1998.
- [14] Ogata Y, Takada H, Mizukawa K, et al. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009,58(10):1437–1446.
- [15] Rossi G, Barnoud J, Monticelli L. Polystyrene nanoparticles perturb lipid membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014,5(1):241–246.
- [16] Avio C G, Gorbi S, Milan M, et al. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels [J]. *Environmental Pollution*, 2015,198:211–222.
- [17] Rochman C M, Kurobe T, Flores I, et al. Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without sorbed chemical pollutants from the marine environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,493(1):656–661.
- [18] Lusher A L, Mchugh M, Thompson R C. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013,67(1/2):94–99.
- [19] Von Moos N, Burkhardt-Holm P, Köhler A. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(20):11327–11335.
- [20] Tanaka K, Takada H, Yamashita R, et al. Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013,69(1/2):219–222.
- [21] Setälä O, Fleming-Lehtinen V, Lehtiniemi M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web [J]. *Environmental Pollution*, 2014,185(4):77–83.
- [22] 李如忠,吴正华,高苏蒂,等.污水厂尾水占主导溪流养分滞留潜力及影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(1):330–339.
- [23] Magnusson K, Fredrik N. Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant [C]//C55: Swedish Environmental Protection Agency, 2014.
- [24] 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.
- [25] McCormick A, Hoellein T J, Mason S A, et al. Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(20):11863–11871.
- [26] Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, et al. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11):5800–5808.
- [27] Habib D, Locke D C, Cannone L J. Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products, and sewage treatment plant effluents [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, 103(1):1–8.
- [28] Hoellein T J. Consider a source: Microplastic in rivers is abundant, mobile, and selects for unique bacterial assemblages [C]//Ocean Science Meeting, 2016.
- [29] Magnusson K, Hultén J, Stadmark J, et al. Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment [C]//C183: Swedish environmental research institute, 2017.
- [30] Mahon A M, O Connell B, Healy M G, et al. Microplastics in sewage sludge: Effects of treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(2):810–818.
- [31] 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.
- [32] Mintenig S M, Int-Veen I, Löder 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 Research*, 2017,108:365–372.
- [33] 蒋建国,杜雪娟,杨世辉,等.城市污水厂污泥衍生燃料成型的研究 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(10):904–909.
- [34] Zubris K A V, Richards B K. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2):201–211.
- [35] Dyachenko A, Mitchell J, Arsem N. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent [J]. *Anal Methods*, 2017,9(9):1412–1418.
- [36] Vianello A, Boldrin A, Guerriero P, et al. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2013,130:54–61.
- [37] Bayo J, Olmos S, López-Castellanos J, et al. Microplastics and

- microfibers in the sludge of a municipal wastewater treatment plant [J]. *Proceedings of the 8th International Conference on Waste Management and the Environment (Waste Management 2016)*, 2016,11(5):812-821.
- [38] Free C M, Jensen O P, Mason S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014,85(1):156-163.
- [39] Masura J, Baker J, Foster G, et al. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments [M]. NOAA Technical Memorandum NOS-OR & R-48, 2015:1-39.
- [40] Norén F. Small plastic particles in Coastal Swedish waters [J]. KIMO Sweden, N-Research, Lysekil, Sweden, 2007.
- [41] Desforges J W, Galbraith M, Ross P S. Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015,69(3):320-330.
- [42] Shaw D G, Day R H. Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1994,28(1):39-43.
- [43] Faure F, Saini C, Potter G, et al. An evaluation of surface micro- and mesoplastic pollution in pelagic ecosystems of the Western Mediterranean Sea [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(16):12190-12197.
- [44] Peng G Y, Zhu B S, Yang D Q, et al. Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017,225:283-290.
- [45] Zhao S Y, Danley M, Ward J E, et al. An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy [J]. *Anal Methods*, 2017,9(9): 1470-1478.
- [46] Baltic Marine Environment Protection Commission HELCOM. BASE Project:Implementation of the Baltic Sea Action Plan in Russia. [R]. Technical Report Published for IVL Swedish Environmental Research Institute, August 2014: Swedish Environmental Research Institute: Stockholm, Sweden, 2014.
- [47] Martin C, Eizhvertina O. Quantitative analysis of microplastics in WWTP Effluent in the Niagara Region. Niagara College Canada, Niagara-on-the-Lake, Canada [J]. Technical Report published for Niagara College Environmental Technician Field and Lab (co-op): Final Team Project, 2014.
- [48] 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.
- [49] Rios L M, Jones P R, Moore C, et al. Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch"[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010,12(12):2226-2236.
- [50] Doyle M J, Watson W, Bowlin N M, et al. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean [J]. *Marine Environmental Research*, 2011,71(1):41-52.
- [51] Moore C J, Moore S L, Weisberg S B, et al. A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(10):1035-1038.
- [52] Morét-Ferguson S, Law K L, Proskurowski G, et al. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010,60(10): 1873-1878.
- [53] Dekiff J H, Remy D, Klasmeyer J, et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney [J]. *Environmental Pollution*, 2014,186:248-256.
- [54] Browne M A, Crump P, Niven S J, et al. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(21):9175-9179.
- [55] Murray F, Cowie P R. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011,62(6):1207-1217.
- [56] Gregory M R. Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996,32(12):867-871.
- [57] Zitko V, Hanlon M. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1991,22(1):41-42.
- [58] Fendall L S, Sewell M A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009,58(8):1225-1228.
- [59] Bowmer T, Kershaw P. Proceedings of GESAMP International Workshop on Microplastic particles as a vector in transporting persistent, bioaccumulating and toxic substances in the ocean [J]. *Gesamp Reports & Studies*, 2013.
- [60] Boucher J, Friot D. Primary Microplastics in the oceans: A global evaluation of sources [M]. IUCN, Gland, Switzerland, 2017.
- [61] Lassen, Hansen C, Magnusson S F, et al. Microplastics: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark [M]. Copenhagen K: Danish Environmental Protection Agency, 2015:1-72.
- [62] Estahbanati S, Fahrenfeld N L. Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water [J]. *Chemosphere*, 2016,162:277-284.
- [63] 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.
- [64] Pirc U, Vidmar M, Mozer A, et al. Emissions of microplastic fibers from microfiber fleece during domestic washing [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23(21): 22206-22211.
- [65] Striffling D. The Microbead-Free Waters Act of 2015: Model for future environmental legislation, or Black Swan? [J]. *Social Science Electronic Publishing*, 2017,32(1):1-16.
- [66] Simon F. Dutch rally support for microplastic ban to safeguard their mussels [Z]. 2014 EurActiv (Online).
- [67] Cheung P K, Fok L. Characterisation of plastic microbeads in facial scrubs and their estimated emissions in Mainland China [J]. *Water Research*, 2017,122:53-61.
- [68] 2014 年中国环境状况公报 [J]. *环保工作资料选*, 2015,(6):1-76.
- [69] Boucher J, Friot D. Primary Microplastics in the Oceans: a Global Evaluation of Sources [Z]. 2017.
- [70] Koelmans A A, Gouin T, Thompson R, et al. Plastics in the marine environment [M]. *Erdmans*, 2014:5-10.
- [71] Essel R, Engel L, Carus M. Sources of microplastics relevant to marine protection in Germany [J]. *Umwelt Bundesamt*, 2015,64: 1-45.
- [72] Lassen C, Hansen S F, Magnusson K, et al. Microplastics: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark [J]. *The Danish Environmental Protection Agency*, 2015.
- [73] Sundt P, Schultze P, Syversen F. Sources of microplastic-pollution to the marine environment [C]. M321, Norwegian Environment Agency, 2015.

致谢：本实验的采样工作由污水厂工程师吴钧等人协助完成,在此表示感谢!

作者简介：白濛雨(1995-),女,河南南阳人,华东师范大学硕士研究生,主要从事陆源海洋微塑料的来源分析方面研究。

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5%的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。

《中国环境科学》编辑部