



污水中微纳米塑料的去除技术及其机理研究进展

刘慕涵¹, 刘霞^{1*}, 王储¹, 杜可欣¹, 赵子怡¹, 张树栋¹, 林媛¹, 窦连玉¹, 赵建^{1,2}

1. 中国海洋大学, 近海环境污染控制研究所, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

2. 青岛海洋科技中心, 海洋生态环境科学功能实验室, 青岛 266237

* 联系人, E-mail: liuxia9396@ouc.edu.cn

2025-02-01 收稿, 2025-04-03 修回, 2025-04-25 接受, 2025-05-09 网络版发表

国家自然科学基金(U2106213)和中央高校基本科研业务费专项资金(202412020)资助

摘要 塑料由于其优异性能在日常生活中扮演着不可或缺的角色. 然而, 由于废弃塑料的管理不善引发了严重的塑料污染问题, 微纳米塑料(micro- and nanoplastics, MNPs)作为粒径小于5 mm的塑料, 因其粒径小、环境持久性强, 已成为威胁生态与人体健康的新兴污染物. 污水处理厂是天然水环境中MNPs的重要来源, 污水处理厂中MNPs的去除与天然水体中MNPs的丰度密切相关. 因此, 明晰MNPs的去除机理对于提高污水中MNPs的去除效率至关重要. 本文总结了污水处理厂污水中MNPs的去除方法(物理、化学和生物法)及每种方法的优缺点. 其中, 物理法主要包括过滤法、吸附法、浮选法、混凝法和磁分离法; 化学法包括高级氧化法(如光催化降解法、电氧化法)、电絮凝法、电吸附法、电还原法; 生物法包括微生物降解法、膜生物反应器法和微藻吸附法. 重点阐述了每种去除方法的去除机理. 最后, 针对目前污水中MNPs去除的研究现状, 对未来的研究重点进行了分析和展望. 本文以期污水中MNPs的有效去除提供理论基础和技术参考, 推动污水中MNPs去除方法的进一步发展.

关键词 微塑料, 纳米塑料, 污水, 去除技术, 吸附法

微纳米塑料(micro- and nanoplastics, MNPs)作为一种新兴的持久性污染物, 引起了全球的广泛关注. 由于粒径小, 且具有环境持久性和生物蓄积性, MNPs严重危害水生生态系统^[1,2]. 污水处理厂作为集中去除污水中有机和无机物质的场所, 近年来在去除MNPs方面同样也发挥着巨大作用. MNPs可通过多种途径产生并通过生活污水或工业废水等方式进入污水处理厂. 在居住区, 洗衣废水、化妆品和个人护理产品(洗发水、沐浴露、牙膏等)是生活污水中MNPs的主要来源^[3], 其中, 洗衣废水是生活污水中MNPs的最大来源^[4]. 合成纺织品的洗涤过程中会产生大量MNPs, 1 g羊毛纺织品可以平均释放 2.1×10^{11} 个纳米塑料(NPs)颗粒、 1.4×10^4 个微塑料(micropastics, MPs)纤维(直径 $16 \pm 7 \mu\text{m}$)以及 5.3×10^5 个MPs原纤维(直径 $3 \pm 1 \mu\text{m}$)^[5]. 化妆品和个

人护理产品(洗发水、沐浴露、牙膏等)中常含有由塑料制成的微珠. 研究表明, 牙膏中的MPs含量为25~112.5 items/g, 面部清洁产品中的MPs含量为205~2235 items/g^[4]. 在工业区, 聚合物制造和各种加工和纺织工业中产生的MNPs会通过工业污水进入污水处理厂^[6,7]. 另外, 磨损汽车轮胎的风化、油漆、建筑材料和食品包装材料中释放的MNPs也会进入污水处理厂^[8]. 然而, 由于污水处理厂对MNPs处理能力的有限性, 势必会导致大量MNPs由污水处理厂排入河流和海洋等天然水体. 研究表明, 经过污水处理厂处理过的污水中仍会有数百万MNPs^[9], 当其排入天然水环境中后, 会造成严重的生态风险. 据报道, 波罗的海中的MPs丰度为3300 items/m³^[10]; 西洞庭湖和南洞庭湖岸线地表水中MPs的丰度分别可达2216 items/m³和2316 items/m³^[11]. 除天然

引用格式: 刘慕涵, 刘霞, 王储, 等. 污水中微纳米塑料的去除技术及其机理研究进展. 科学通报

Liu M, Liu X, Wang C, et al. A review of micro-nanoplastics removal technologies and mechanisms from wastewater (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/TB-2025-0125

水体外,城市水体(指受人类活动直接影响的水域,如城市内河流、湖泊等^[12])中MPs丰度可能更高.研究发现,珠江水体(流经广州等城区的城市段)中MPs平均丰度为19860 items/m³,显著高于河口区域的8902 items/m³^[13],推测城市污水可能是珠江城市段水体中MPs的主要来源.污水处理厂作为天然水环境中MNP的重要来源^[14],MNP的去除效率与天然水环境中MNP的丰度密切相关.因此,全面了解污水处理厂中现有MNP去除技术,掌握去除机理对于减少污水处理厂中MNP向天然水环境中的排放至关重要.

污水中MNP类型多样,并且形状各不相同. Gies等人^[15]研究报道,生活污水中纤维状MNP占总体MNP的65.6%,碎片状MNP占28.1%.并且观察到了多种类型的MNP,包括聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)等.在纺织工业中,PET是合成纤维(如聚酯纤维)的重要原料,这些纤维具有良好的耐磨性和抗皱性,被广泛应用于服装、家纺等领域.因此生活污水中的PET主要来源于洗衣过程中MNP的释放^[16].PE和PP多来自个人护理产品^[16].与生活污水不同,工业污水中除了常见的MNP类型外,还有一些不常见的MNP类型,例如丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)和聚己内酯(PCL)等,这是由于这些聚合物具有稳定、阻燃、耐油等优异性能,因此在工业中广泛应用^[17].当这些MNP由生活污水或工业废水进入污水处理厂后,污水处理厂针对不同MNP优化去除技术以提高去除效率至关重要.现有污水中MNP的去除的综述主要是总结了污水中MNP的去除技术,并将这些去除技术按照物理、化学和生物法进行分类,概述了去除技术的优缺点.然而,这些研究对于MNP去除技术的机理没有进行全面地总结.此外,现有研究对污水中MPs的去除技术进行了重点论述,关于有效去除污水中NP的技术讨论不足.因此,本文重点总结了物理、化学和生物法中的典型去除技术及去除机理,并对每种方法对于NP去除的适用性进行了探讨.本文首先选用Wastewater、Microplastics/Nanoplastics和Removal作为关键词在Web of Science网站经过高级检索得到1178篇文献(截至2024年12月31日).根据检索结果中近十年各年份(2014年1~12月)发表的文献数量,并对每一年的文献按照物理法、化学法和生物法进行分类绘制(图1(a)).将检索得到的文献通过VOSviewer软件分析得到污水中MNP去除相关的关键词共现图(图1(b)).由图可知,近十年关

于污水中MNP去除的研究逐年增加.在MNP的物理/化学/生物法中,MNP化学法的研究最为广泛,物理法和生物法研究相对较少,说明目前研究工作对于MNP化学法的重视.另外生物法作为一种新兴的MNP去除方法,对生物法的研究尚在起步阶段.由关键词聚类分析结果,根据颜色的不同可大致将污水中MNP去除的研究分为三类:(1)MNP的物理/化学去除;(2)MNP的生物去除;(3)不同环境中的MNP的去除.每个关键词所在球形的大小代表该关键词出现的频率,球形越大,说明该关键词出现的频率越高,“microplastics”出现的频率高于“nanoplastics”,可以看出目前关于污水中MPs去除的报道高于NP.MNP的“物理/化学去除”类别中,“adsorption”出现的频率更高,说明污水中MNP去除的物理法中,吸附法研究较为广泛.基于此,本文全面综述了污水中MNP的各种去除方法,进一步讨论每个方法的去除机理,从而可以弥补目前研究中对于NP去除方法以及每个方法去除机理讨论不足的问题,为更好地去除污水中MNP给予更深入的理论指引.

1 污水中MNP的物理去除法

污水中MNP的物理去除法包括过滤法、吸附法、浮选法、混凝法和磁分离法.污水中MNP的物理去除方法总结在表S1中.与一些新兴的化学法(如高级氧化技术)或生物法相比,物理法通过对MNP进行相与相之间的转移去除MNP.该方法不改变MNP的化学性质和物理结构,不会产生新的污染物,对环境友好,有利于后续对MNP的回收和处理^[18].此外,物理法所使用的设备通常较为简单,成本相对较低,在运行过程中通常不需要大量的能源消耗^[19].然而,物理去除法仅仅是将MNP转移至污泥或滤渣中,既无法降解污染物,又可能因处置不当引发二次污染^[19].

1.1 过滤法

过滤法使用带有滤网的装置或设备来截留污水中的MNP,通过卡住、缠绕或范德华相互作用等方式而被滤饼或滤料物理截留(图2(a)).目前比较常见的过滤法包括圆盘过滤、砂滤、膜过滤等. Talvitie等人^[20]调查了市政污水处理厂利用不同的处理技术(圆盘过滤器和快速砂滤器)去除污水中的MPs,利用圆盘过滤法的污水处理厂MPs的去除效率可达98.5%;利用快速砂滤器的污水处理厂MPs的去除效率可达97%.动态膜技术常被用于MPs的去除当中,利用被过滤污水中的颗粒

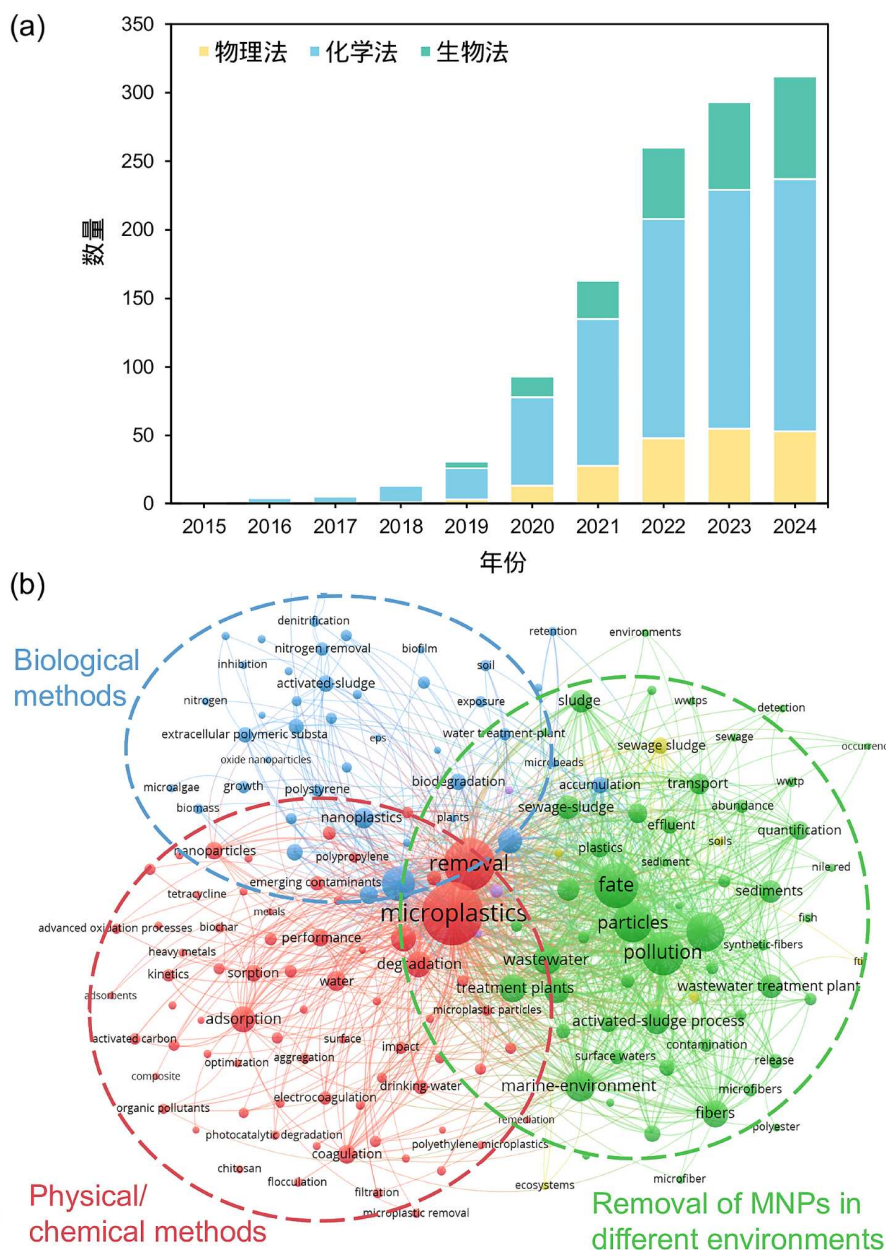


图1 (网络版彩色)污水中MNPs去除技术相关的文献数量和关键词共现网。(a) 污水中MNPs去除技术相关的文献数量;(b) 近十年发表的污水中MNPs去除技术的关键词共现网

Figure 1 (Color online) Number of studies and keyword co-occurrence network related to MNPs removal technologies in wastewater. (a) The number of studies related to removal technologies of MNPs in wastewater. (b) Keywords co-occurrence network on removal technologies of MNPs in wastewater based on the papers published in the past ten years

污染物在支撑膜表面形成次级过滤层(动态膜)来去除MPs, 支撑膜可以是孔径较大或低成本的多孔膜, 且过滤阻力和跨膜压力较低, 整个过滤过程可以在重力下操作。Li等人^[21]利用动态膜技术去除污水中的MPs, 过滤20 min后, 出水浊度降低了99.5%, 说明动态膜可以

有效去除污水中的MPs。Wang等人^[22]将低成本生物炭材料集成到砂滤系统中来去除MPs, 结果表明, 生物炭过滤器对直径为10 μm 的MPs去除效率高于95%。其作用机理是利用生物炭的孔隙对MPs进行筛分、捕获和缠绕。具体如下, 当MPs的尺寸大于孔隙尺寸时, 就会

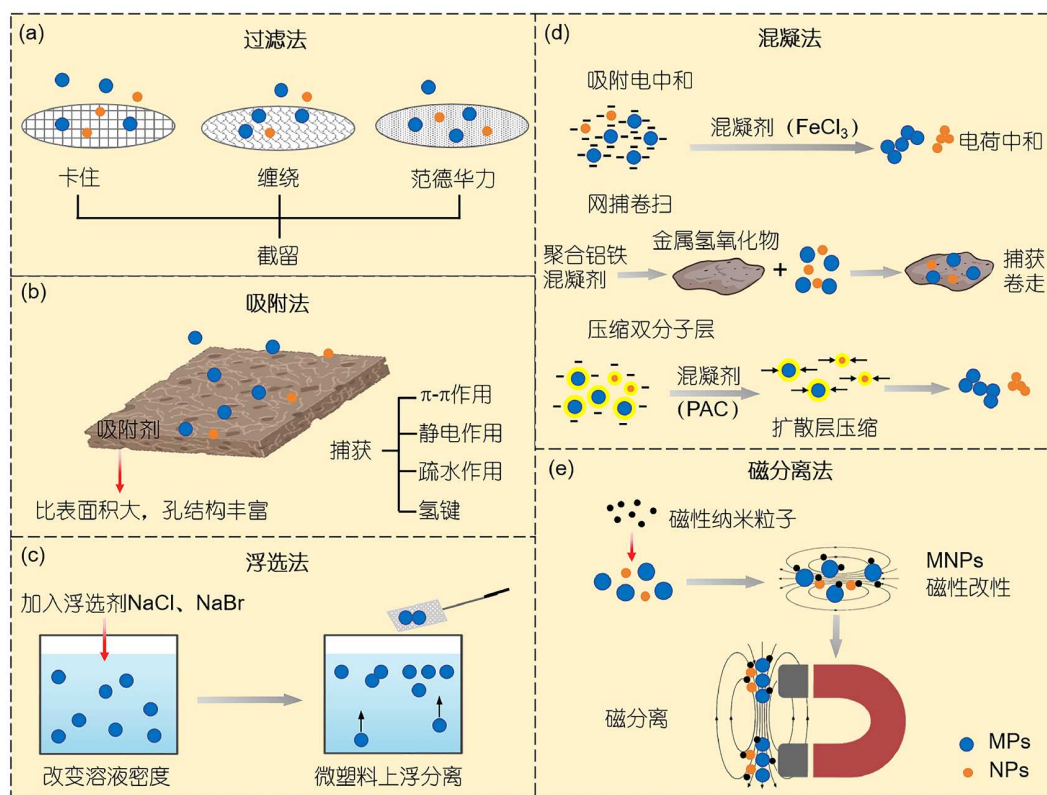


图2 (网络版彩色) 污水中MNPs的物理去除法机理。(a) 过滤法: 包括卡住、缠绕和范德华力; (b) 吸附法: 包括 π - π 作用、静电作用、疏水作用和氢键; (c) 浮选法; (d) 混凝法: 包括吸附电中和、网捕卷扫、压缩双分子层; (e) 磁分离法

Figure 2 (Color online) Mechanisms of physical removal technologies of MNPs in wastewater. (a) Filtration method: including seizure, entanglement and van der Waals forces; (b) adsorption method: including π - π interactions, electrostatic interactions, hydrophobic interactions and hydrogen bonds; (c) flotation; (d) coagulation method: including adsorption and charge neutralization, net capture and sweeping, and compressed bimolecular layers; (e) magnetic separation method

被卡在孔隙中, 从而实现去除。此外, 生物炭中存在丰富的蜂窝结构和片状颗粒, MPs可以与生物炭中的片状颗粒发生范德华相互作用, 使MPs缠绕在片状颗粒上, 从而实现MPs的固定和去除。由于过滤法本身是依靠孔径来实现对MNPs的拦截, 因此, 对于粒径过小的NPs的截留效果较差。而在高级过滤工艺中, 膜过滤法和超滤法不仅可以去除MPs, 而且在NPs的去除中也发挥着巨大作用^[23,24]。通过膜过滤法, 不同大小的MNPs可以通过不同的膜孔径进行分级, 从而实现去除^[25]。超滤展现出了卓越的分选性能, 在污水处理过程中, 它能够精准且高效地将分子量处于几千道尔顿的大分子以及微小悬浮颗粒从溶液体系中分离出来^[26,27]。纳米超滤膜常被用来去除污水中的NPs。Zhang等人^[28]表明, 0.7 μm 孔径的过滤器对NPs的去除效率可达84%。综合来说, 过滤是一种廉价且易操作的方法, 已成为污水处理厂应用最广泛的方法。但其也具有一定缺点, 由于仅

靠物理截留的方式来去除MNPs, 对于粒径过小的NPs的去除效果较差, 并且随着过滤的进行, 往往伴随着MNPs在滤器或滤膜上的堆积导致滤器和滤膜堵塞, 极大地降低了过滤效率, 因此, 过滤器和滤膜需要定期清洁、维护和更换。

1.2 吸附法

吸附法利用吸附剂巨大的比表面积和丰富的孔结构, 通过化学键或物理吸附的方式达到吸附的目的。吸附法去除MNPs涉及的相互作用力主要包括 π - π 相互作用、静电相互作用、疏水相互作用、氢键等^[29,30](图2(b))。目前用于吸附MNPs的吸附材料主要有生物炭、活性炭、金属有机骨架材料等, 这些材料对MNPs具有很强的亲和力, 能够有效地将其捕获和去除。其中, 生物炭和活性炭大多由自然产生的废弃物经过高温煅烧、碳化和热解等方法制备而成, 来源广泛。Sun等人^[29]使用

几丁质和氧化石墨烯制备了一种坚固而抗压的海绵,对三种表面带不同电荷的MPs(聚苯乙烯(PS)、羧基化聚苯乙烯(PS-COOH)和氨基化聚苯乙烯(PS-NH₂))开展吸附研究.海绵对三种MPs的吸附率分别可达89.8%、72.4%和88.9%,经过三次吸附-解吸循环后依旧能保持高吸附量.这是由于,石墨烯表面的-COOH和PS-NH₂表面的-NH₂可以发生静电相互作用,几丁质表面的-NH₂和PS-COOH表面的-COOH可以发生静电相互作用,同时几丁质或石墨烯表面的含氧官能团与PS-NH₂表面的-NH₂或PS-COOH表面的-COOH可以产生氢键.此外PS、PS-COOH和PS-NH₂结构中存在芳香环,可以与石墨烯之间发生 π - π 相互作用.吸附法既可应用于MPs的去除,也对NPs有一定的去除能力.Zhou等人^[30]通过水热法合成了双金属碳复合材料(Cu-Ni碳材料),当Cu-Ni碳材料的剂量为0.3 g/L时,PS NPs(10 mg/L)的去除率可达99.18%.而且pH为4时去除率达到最大,这是由于pH为4时PS NPs带正电,Cu-Ni碳材料带负电,二者可以通过静电吸引作用实现吸附.Zhao等人^[31]探究了水环境中聚氯乙烯(PVC) MNPs在氧化铁上的尺寸选择性附着机制.研究表明,由于单个大尺寸的PVC MPs(>1 μ m)比小尺寸的PVC MPs(0.6~1 μ m)具有更多的与氧化铁附着的位点:(1)单个大尺寸的PVC MPs暴露了更多的-OH和C-Cl键,更有利于在MPs和氧化铁之间形成氢键和卤素键;(2)大尺寸PVC MPs的表面曲率较小,可以与氧化铁共享更大的接触面积.大尺寸的PVC MPs在氧化铁上的附着率和附着能力均比小尺寸的PVC MPs更高.另外,大尺寸的PVC MPs与氧化铁之间的静电吸引力更强,也促进了大尺寸PVC MPs在氧化铁上的附着.因此,在MNPs的其他性质完全一致的情况下,吸附法对大尺寸MPs的去除效率高于对小尺寸NPs的去除效率.综上,吸附法具有操作简便快捷、成本低、效率高、环保、可回收利用等优点^[32].但吸附法也具有一些缺点,例如目前吸附剂对MNPs去除的可重复使用性能较差,虽然可以通过超声波^[33]、热解^[34]和离心^[35]等方式实现MNPs从吸附剂上的脱附,但是这些分离条件过于苛刻,难以大面积实际应用于污水处理厂.

1.3 浮选法

浮选法是采用气浮、加入浮选剂等,向溶液中通入气泡或改变溶液的密度使MNPs上浮来有效分离和提取MNPs的方法(图2(c)).传统的气浮技术在去除MPs

方面表现出良好的效果^[36].Zhang等人^[37]研究发现,在5.4 mL/min的曝气量下,能够快速去除100%的PET MPs和PS MPs.但是常规气浮技术对NPs的去除效率几乎为零^[38].因此,人们致力于优化气泡和MNPs的表面性质.Xu等人^[39]向溶液中加入阳离子聚合物壳聚糖,通过减少气泡表面的静电排斥和增强吸附作用改进气浮工艺.结果表明,添加壳聚糖可有效提高气浮对PS NPs的去除率,从3.1%提高到96.7%.较常用的浮选剂有NaCl、NaI、NaBr和ZnBr₂^[40].Dris等人^[41]发现,经过浮选法处理后,原污水处理厂废水中1000~5000 mm尺寸范围的MPs纤维基本消失,表明污水处理厂的处理过程能有效减少MPs排放.然而,不同于气浮法,加入浮选剂改变溶液密度使MNPs上浮的方式对污水中NPs的去除效果较差.浮选法的操作过程简单、安全性高,易于实施^[42].对水质和水量变化具有较强的适应性,能够应对不同的处理需求,与其他方法相比在处理MPs时成本较低.但在大规模实际应用中,使用大量的浮选剂需要很高的运营成本.

1.4 混凝法

混凝法是基于电荷中和原理来去除水中微小颗粒的方法.在此过程中,带负电荷的MNPs被混凝剂的水解产物中和,从而破坏MNPs胶体的稳定性,进而去除污水中MNPs^[43].混凝过程包括多种机制(图2(d)),主要包括:(1)吸附电中和:胶体颗粒表面通常带有电荷(如负电),因静电排斥而稳定分散.混凝剂(如铝盐、铁盐)水解后生成高价阳离子(如Al³⁺或Fe³⁺),这些阳离子吸附在胶体表面,中和其电荷,降低颗粒间的排斥力;(2)压缩双分子层:胶体颗粒周围存在双电层结构,即Stern层和扩散层,这层结构导致颗粒之间存在静电排斥.当向水中加入高价电解质(如混凝剂中的Al³⁺或Fe³⁺),高价态正离子通过静电引力进入胶体颗粒表面,置换出原本存在于颗粒表面的低价正离子,正离子数量的减少,双电层的厚度变薄,颗粒之间的排斥力不足以阻止它们碰撞聚集;(3)网捕卷扫^[43]:当加入过量的混凝剂时,会形成大量的金属氢氧化物沉淀(如Al(OH)₃或Fe(OH)₃),这些沉淀物在形成过程中会像网一样将悬浮颗粒和胶体物质卷扫进去,共同沉淀下来.这种机制类似于物理的网捕作用,通过形成的大体积絮凝体来捕获污染物.网捕卷扫主要发生在混凝剂投加过量,形成大量沉淀的情况下,而前两种机制更多是在较低投加量时起主导作用.

常用的无机混凝剂有 FeCl_3 和聚合氯化铝(PAC), 有机混凝剂有聚丙烯酰胺(PAM)等. Zhou等人^[30]使用PAC和 FeCl_3 混凝剂, 通过混凝过程中的电中和反应去除PS和PE MPs, 反应后两种MPs的表面Zeta电位均更趋近于0, 表明PAC-MPs体系和 FeCl_3 -MPs体系均发生了电荷中和作用. Zhang等人^[44]使用PAC、PAM、海藻酸钠和活化硅酸等混凝剂, 通过压缩双分子层机制去除PET MPs, 他们的共同作用可以提高混凝去除PET MPs的效果, 当仅存在PAC或混凝剂投加量较低时, 压缩双分子层为MPs去除的主要机制. 汪绮萱等人^[45]使用多种聚合铝铁混凝剂, 通过网捕卷扫作用去除聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)MPs, 当铝铁物质的量的比为9:4时, 聚合铝铁混凝剂对PMMA的去除率可达83.7%. 同样, 使用多种聚合铝铁混凝剂成功去除了PS NPs. 结果表明, 混凝剂中铝含量越高, 对PS NPs的去除效果越好, 并且聚合铝铁混凝剂对PS NPs的去除机制以电中和作用为主. 总体来说, 相比于MPs来说, 混凝法对NPs的去除效果较差^[46]. 将混凝法与其他技术相结合可以提高NPs的去除效率. 在饮用水处理厂中, 将混凝法与过滤法相结合, 添加PAC混凝剂可将PS NPs的过滤去除效率从88.1%提高到99.4%, 这是由于PAC的加入使PS NPs之间的静电排斥力降低, 促进了大尺寸聚集体的生成. 因此, 混凝过程增强了PS NPs的去除^[47]. 混凝法具有能耗低、操作简单、稳定性强、反应速度快等优点. 但pH对该方法影响较大, 且混凝剂的加入可能引起副反应, 反应情况难以控制^[43].

1.5 磁分离法

磁分离技术是通过向MNP体系中添加磁性纳米粒子, 或对MNP进行磁性改性, 基于磁性材料与目标物质之间的磁性吸引作用, 使MNP得以去除的方法^[48,49](图2(e)). 磁分离速度主要取决于磁场强度和磁性颗粒与MNP的结合效率. Tang等人^[34]以碳纳米管(CNTs)与铁盐反应制备磁性碳纳米管(M-CNTs), 利用其磁性从水溶液中分离PE、PET和聚酰胺(PA)三种MPs. 当M-CNTs的浓度为5 g/L时, 加入5 g/L MPs, 在300 min内可以实现完全去除. M-CNTs可以与PE和PET MPs发生疏水相互作用和 π - π 相互作用, 使MPs吸附M-CNTs, 从而具有磁性. 所有MPs/M-CNTs复合材料都可以通过磁力很容易地从水溶液中分离出来. 使用后的M-CNTs可以通过600°C的热处理回收, 回收后的M-CNTs仍能保留与原始M-CNTs相当的磁性和对MNP

的去除能力, 并且可多次重复使用, 降低了处理成本. Martin等人^[50]使用不同疏水涂层的氧化铁纳米颗粒磁化NPs, 通过磁分离从水中分离、浓缩和去除NPs. 磁分离法可以实现对MPs和NPs的去除. 与传统的过滤等方法相比, 磁分离技术能够在短时间内实现对MNP的快速分离^[34]. 但磁分离过程通常需要初始磁化步骤和分离程序, 需要高成本的设备^[51]. 并且体系中如果还有其他颗粒物, 磁性纳米颗粒的非特异性结合会降低有效性, 不适用大而复杂的体系中MNP的分离和去除^[52].

2 污水中MNP的化学去除法

化学法主要是通过化学反应去除污染物的一种方法^[53]. 污水中MNP的化学去除法包括高级氧化法(光催化降解法^[54]、电氧化法^[55]等)、电絮凝法^[56]、电吸附法^[57]、电还原法^[58]等. 高级氧化法包括光催化降解法、电氧化法、芬顿氧化法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法、超声氧化法、湿式氧化法、过硫酸盐氧化法、超临界水氧化法, 其中, 光催化降解法和电氧化法在去除MNP的研究中应用最广泛, 所以在本文中详细对这两种方法进行重点总结. 污水中MNP的化学去除法总结在表S2中. 化学法受温度波动的影响比生物法小, 并且相对于物理法来说, 化学法的效率更高、污染物降解更彻底. 因此, 化学法是处理MNP不可替代的有效方法. 但化学法往往需要更复杂的设备和技术, 需要的运行和人工成本较高.

2.1 高级氧化法

光催化氧化法是利用光能激活催化剂产生强氧化性物质, 将污水中MNP分解为无害物质的水处理技术. 光催化降解法主要过程如下, 当半导体(如 TiO_2 、ZnO等)受到能量大于等于其禁带宽度($E \geq E_g$)的光照射时会产生电荷分离, 位于价带的电子(e^-)被转移到导带, 同时形成正空穴(h^+)^[59]. 当半导体表面吸附有 H_2O 、 OH^- 和 O_2 时, 这些物质会与 e^- 和 h^+ 反应生成活性氧(ROS), 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等. 这些自由基引发MNP的降解, 导致MNP链的断裂和完全矿化^[59](图3(a)). Ti、Zn、Sn、Bi和Cu基氧化物/硫化物是广泛用于水中MNP降解的光催化剂^[60,61]. TiO_2 是最常见的光催化剂, 也是最早用于降解MNP的光催化剂之一^[43]. TiO_2 的光催化降解性能主要受其形貌和结构的影响, Domínguez-Jaimes等人^[62]采用阳极

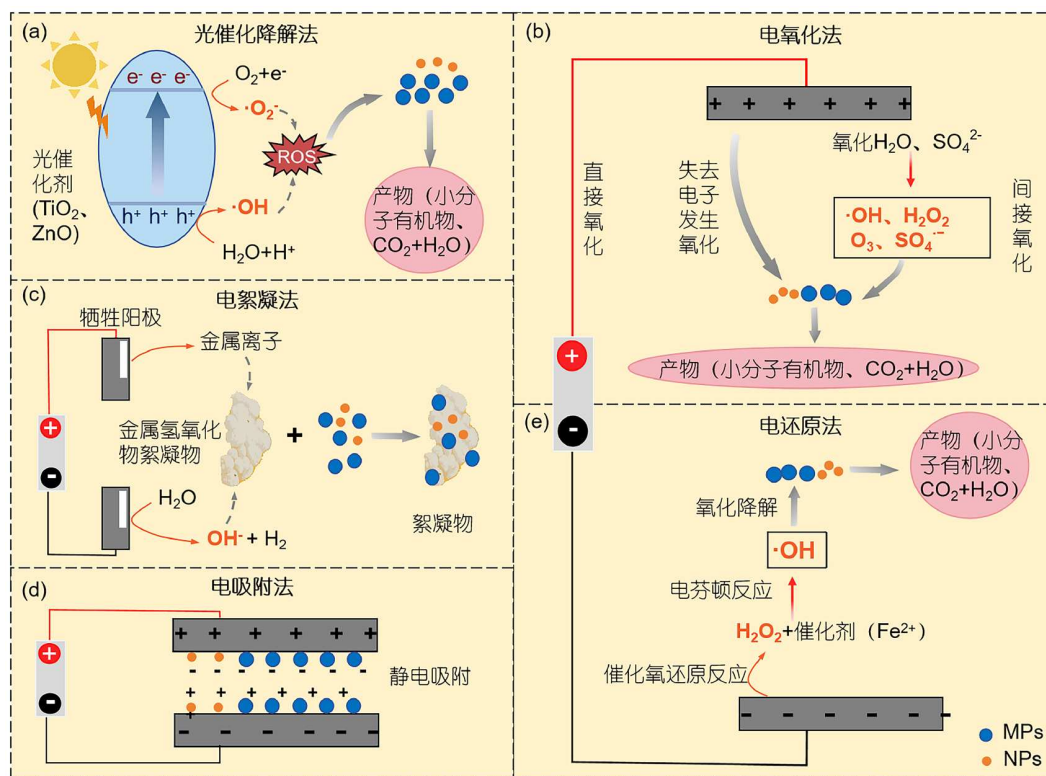


图3 (网络版彩色) 污水中MNPs的化学去除机理。(a) 光催化降解; (b) 电氧化: 包括直接氧化和间接氧化; (c) 电絮凝; (d) 电吸附; (e) 电还原
Figure 3 (Color online) Mechanisms of chemical removal technologies of MNPs in wastewater. (a) Photocatalytic degradation; (b) electrooxidation: including direct oxidation and indirect oxidation; (c) electroflocculation; (d) electroadsorption; (e) electoreduction

氧化法合成了不同结构的 TiO_2 , 包括势阱层结构(TiO_2/B)、纳米管状结构(TiO_2/T)和混合态(TiO_2/M), 用于光催化降解PS NPs。结果表明, 50 h后PS NPs去除效率分别为15.0%、19.7%和23.5%。统计分析表明, 使用 TiO_2/T 和 TiO_2/M 作为光催化剂对PS NPs进行降解比使用紫外线进行光解更有效, 在NPs的去除方法中去除效率较高。 TiO_2/M 呈多层结构, 带隙最窄, 具有良好的光生成载流子转移和分离性能, 具有最高的降解效率。除了结构控制外, 还可以通过掺杂来调节 TiO_2 的化学成分来提高降解效率。Haris等人^[63]采用光辅助沉积(PAD)方法合成的 Ag/TiO_2 在4 h内对PE MPs降解率为81%, 比单独 TiO_2 降解率(45%)更高。MNPs的光催化降解效率受MNPs的性质等因素影响。体积小、颜色深的MNPs更容易降解, 因为它们具有较高的比表面积和较强的光吸收能力^[60]。由于光照不足和反应介质含氧量较低, 薄膜状MNPs的降解效率低于MNPs微珠^[64]。此外, pH对MNPs和催化剂的表面化学性质有影响, 在使用 $\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{N}-\text{TiO}_2$ 催化剂降解纤维状PET MPs时, 在pH 9

时水解降解效率为10.23%, 是pH 7时的3倍^[65]。然而, 在高密度PE(HDPE)MPs的光催化过程中, 低pH(pH 3)有利于光氧化过程中氢过氧化物的形成^[59]。光催化降解法普遍适用于MPs和NPs的去除, 具有降解效率高, 环境污染低, 所需能源范围广, 适应性强等优点^[66]。但同时具有易受光波长限制, 光催化剂稳定性差, 使用寿命短, 反应效率受多种因素(pH等)影响等缺点^[43]。

电氧化法是利用外加电流驱动电化学反应, 在电极表面生成强氧化物质直接降解污水中MNPs的水处理技术。电氧化法降解MNPs的反应在阳极上发生, 根据在阳极上的作用机制不同分为直接氧化和间接氧化。阳极直接氧化指MNPs吸附在阳极表面, 直接在阳极失去电子而发生氧化, 实现MNPs的降解^[67]。间接氧化是指在电极原位生成氧化剂(如在阳极表面产生 $\cdot\text{OH}$ 、臭氧、活性氯、过硫酸盐和 H_2O_2 等活性中间产物, 或具有高氧化性的高价态金属氧化物)来氧化降解水中的MNPs。其中的 $\cdot\text{OH}$ 是阳极氧化最主要的活性物质, 可以无选择性地氧化分解MNPs, 至完全矿化成 CO_2 、 H_2O

或转化为小分子有机物^[68](图3(b)). 电极材料会影响电催化氧化产生·OH的能力及对MNP的降解效果. 在电解水产生氧气的反应中, 实际电压与理论电压之间的差值即为析氧过电位. 阳极材料分活性电极和惰性电极, 活性电极的析氧过电位低, 易产生化学吸附型·OH, 常见的有Ti/Pt、RuO₂、石墨和IrO₂等. 惰性电极的析氧过电位高, 能产生较多物理吸附型·OH, 活性强且成本低, 应用最多, 常见的有SnO₂、PbO₂和硼掺杂金刚石(BDD)等^[67], BDD电极因具备多种优良特性被研究者广泛应用, 可通过阳极表面电解水产生更多物理吸附型·OH, 对MNP的降解更有效^[69]. Kiendrebeogo等人^[70]使用纯钛作为阴极材料, 使用不同阳极材料进行电氧化反应, 来处理水中的PS MPs. 结果表明, 利用BDD阳极氧化处理水中PS MPs时, 溶液中的PS MPs去除率可达89%. Kiendrebeogo等人^[58]采用以BDD为阳极, 纯钛为阴极的电氧化工艺降解污水中的PS NPs, 在溶液电解质Na₂SO₄浓度为0.007 mol L⁻¹的条件下, 6 h内可达到80.4%的PS NPs最佳去除率. 电氧化法对MPs和NPs都有较高的去除效率, 具有清洁、处理彻底、操作简单、适应面广、可控性强、无需或少量化学试剂、污水可回用、能量效率高和反应设备简单等优点, 使其在污水处理领域具有广阔的应用和发展前景^[32]. 不足之处在于能耗较高、容易产生废渣和维护难度大等.

2.2 电絮凝法

电絮凝法是通过牺牲阳极产生金属离子, 金属离子与氢氧根结合形成金属氢氧化物絮凝剂, 水中悬浮颗粒和胶体污染物在絮凝剂的作用下失去稳定性. 失稳后, 污染物颗粒与絮凝剂相互碰撞, 形成微絮凝物. 同时, 电解过程中释放出H₂和O₂, 会将部分吸附了MNP的微絮凝体提升至水面, 从而实现分离. 较大的絮凝体则通过重力作用, 发生絮凝-沉降过程, 来实现污水中去除MNP的目的. 电絮凝过程从离子的产生到絮凝体的形成分为三个连续的阶段: (1) 微絮凝剂生成: 在电场作用下, 金属阳离子从阳极解离, 形成“微絮凝剂”; (2) 絮凝沉降: 微絮凝剂与水中悬浮颗粒结合, 通过碰撞形成絮体并下沉; (3) 污泥层截留: 絮凝剂形成污泥层, 进一步截留悬浮固体颗粒^[71](图3(c)). 铝和铁材料由于易得、价格低廉、无毒, 是最常用的电极材料, 它们通过沉淀形成的铁和铝的氢氧化物既可以有效去除污染物, 又相对环保低毒. Perren等人^[56]采用电

絮凝法, 在阳极为Al电极情况下去除污水中的PE MPs (去除率可达90%以上), PE MPs的絮凝是由Al³⁺的电荷中和与Al(OH)₃的絮凝作用引起的. MNP的形状、电解液的浓度、电压和电流的强度也在一定程度上影响电絮凝的效果. Shen等人^[71]研究表明, 与球形MNP相比, 纤维状MNP更容易被电絮凝去除, 这是由于纤维长度更长, 并且容易缠绕在絮凝体上. Akarsu和Deniz^[72]研究结果显示在一定浓度范围内, 随着电解质浓度的增加, 溶解出的Al³⁺和Fe³⁺数量增加, 产生的有效絮凝剂增加, 从而提高了MNP的去除效率. 同时, MNP的去除效率随着电压和电流强度的增加而提高. 电絮凝法可广泛应用于MPs和NPs的去除, 其处理效率高, 不需要大量的化学物质, 实现了成本节约, 并且避免了沉淀后的化学残留物问题, 不产生二次污染, 具有更好的环保性^[32]. 但电絮凝技术的投资和运行成本均高于常规混凝技术, 电絮凝过程中产生的絮凝物也会显著增加, 电极会受到严重的损坏^[32]. 需要更复杂的设备和技术, 必须由专业人员进行操作和维护, 这也增加了运行成本和技术风险^[43].

2.3 电吸附法

电吸附法的技术原理是通过外加电场, 使水中带电污染物向相反电荷的电极迁移, 由电极表面的静电吸附、富集作用将污染物去除. 通过断电或电极反接的方式使吸附电极再生, 从而实现电极可循环利用的目的^[69](图3(d)). 目前针对水中MNP去除的电极材料相关研究较少, 有学者用电吸附技术来去除污水中的NPs. 活性炭孔隙发达、比表面积大、化学性质稳定且容易再生, 所以广泛应用于电吸附电极的制备. Xiong等人^[57]使用活性炭(AC)制备的电极, 对40 nm的合成PS NPs和老化后的PS NPs进行电吸附实验. 带正电的AC阳极可以吸引带负电的PS NPs, 在电极表面形成双电子层, 完成电吸附过程^[69]. 结果表明, PS NPs的最大吸附量可达0.707 g g⁻¹, 老化PS NPs的最大吸附量可达0.322 g g⁻¹. 此外, 常用的电吸附工作电极还有银. Wang等人^[73]对银电极施加正电势, 发现PS NPs加速向银表面移动, 并被紧紧吸附在银纳米结构内, 在20~300 nm尺寸范围内PS NPs快速富集. 并且不同尺寸的PS NPs电迁移行为有差异, 吸附量随着PS NPs尺寸的增加而减少, 20 nm的PS NPs吸附量最大. 因此, 可以通过控制电吸附的时间, 选择性地富集一定尺寸的PS NPs. 电吸附法对MPs和NPs都有一定的去除能力. 具

有简易、高效、低能耗和无二次污染等优点,但具有投资和运行成本高等缺点^[74]。

2.4 电还原法

电还原法是通过阴极原位生成 H_2O_2 ,在外加催化剂(Fe^{2+} 等)下引发与 H_2O_2 发生连续循环的电芬顿反应。通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生链式反应,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,氧化降解水中MNPs从而实现对污染物的去除^[16,32](图3(e))。 TiO_2 作为半导体材料,具有成本低廉、结构稳固且环境亲和性好等优势。当其与一些具有高导电性的碳基材料进行复合时,能够大幅提升其导电性能,进而有效提高电还原的效率。Miao等人^[75]利用基于 TiO_2 /石墨复合阴极的电芬顿系统去除PVC MPs。通过电解实现了75%的去除效率。此外,把电还原与电氧化结合,能够进一步提高MNPs的降解效率。Kiendrebeogo等人^[58]通过以碳毡(CF)为阴极的电氧化-还原法去除PS NPs。反应40 min时,PS NPs去除率为86.8%,效率为单独电氧化的2.6倍。电还原法不仅可以去除MPs,也可以去除NPs,具有环境友好、反应可控、效率高等优点,但也存在电极易损耗等缺点。

3 污水中MNPs的生物去除法

生物法是借助微生物降解作用去除MNPs的方法,在此过程中,MNPs在生物体内经溶解、酶解、细胞吞噬等作用实现降解^[76]。生物法可分为微生物降解法、膜生物反应器法(membrane bio-reactor, MBR)和微藻吸附法。微生物降解法可细分为细菌法、真菌法和菌落法。MBR是将膜分离技术与生物处理技术相结合的一种新型污水处理技术,首先通过微生物对污水中MNPs进行降解,然后使用膜组件强制截留MBR中的活性污泥以及大部分悬浮颗粒物的方法。微藻吸附法是利用微藻分泌的具有黏性和特异性的胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)与污水中的MNPs结合形成异质聚集体,从而加速MNPs的沉降,使其从污水中去除的方法。污水中MNPs的生物去除方法总结在表S3中。生物法具有处理费用低、处理量大、二次污染少、可完全矿化等优点。然而,与物理法和化学法相比,MNPs的生物降解去除通常需要更长的时间(数月至数年),尤其是微生物驱动的降解过程。并且能够降解MNPs的微生物种类相对较少^[77],找到并分离出高效降解MNPs的微生物需要大量的研究和筛选工作。同时降解条件极为苛刻(如适宜的温度、酸碱度、氧

气含量等),在自然环境中这些条件往往难以同时满足,导致生物降解作用受到限制^[78]。

3.1 微生物降解法

细菌、真菌的代谢过程可以促进MNPs的降解,使其成为MNPs污染的潜在解决方案和缓解措施^[79]。通常来讲,微生物介导的生物降解遵循五个步骤,包括:(1)微生物在MNPs表面的初始附着;(2)生物膜的形成;(3)微生物产生的胞外酶对MNPs的生物降解;(4)破碎和随后的同化过程^[80];(5)将MNPs降解生成二氧化碳和水(图4(a))。细菌有着很快的生长和繁殖速度、较强的遗传可操作性以及清晰的代谢途径^[81],这有利于在研究中阐明降解过程和机制。真菌则具备较高的降解效率,其酶系统强大,丝状结构有助于细胞外酶的分泌,这些酶可作用于MNPs实现降解^[82]。微生物降解法具有出色的去除效果和环境友好性,但微生物技术去除MNPs是一种相对较新的方法,目前细菌法、真菌法和菌落法降解MNPs的报道基本停留在对MPs的降解中,几乎没有对NPs降解的报道。

在现有微生物降解MNPs的方法中,基于细菌代谢途径的多样性优势,细菌降解法研究最为广泛^[80]。以Tao等人^[83]的研究为例,该研究从自然风化石料废物的富集物中分离出能降解PE MPs的红球菌菌株A34,不仅鉴定出关键的PE降解相关酶,还揭示了该菌以PE为唯一碳源的代谢路径。结果显示,经过30 d的菌株培养后,PE MPs的分子量明显降低,且表面检测到C-O和C=O基团的形成,证实了降解过程的发生。进一步研究发现,菌株通过分泌特定酶实施降解:这些酶首先作用于PE分子链末端(外攻击)或链内随机位点(内攻击),通过引入氧原子实现分子链断裂,从而将PE分解为低分子量产物。随后,这些产物依次经历醇/醛脱氢酶的氧化反应,再经脂肪酸-辅酶A连接酶转化为酰基辅酶A衍生物,最终通过脂质转运蛋白进入细胞内的 β 氧化及三羧酸循环体系,完成彻底降解。除了细菌外,真菌也可以介导微生物的降解。Paço等人^[84]研究证实了海洋真菌*Zalerion maritimum*对250~1000 μm 尺寸范围的PE MPs具有降解能力。将*Zalerion maritimum*于25°C避光条件下,在含有特定成分的最低营养需求生长培养基中培养。结果表明,该真菌可利用PE MPs并使其质量和尺寸减小。暴露14 d后,PE MPs降解率超过43%。而在环境中,单一菌株很难完全降解MPs,因此,有研究致力于将不同微生物混合起来共同降解MPs^[79]。Skariya-

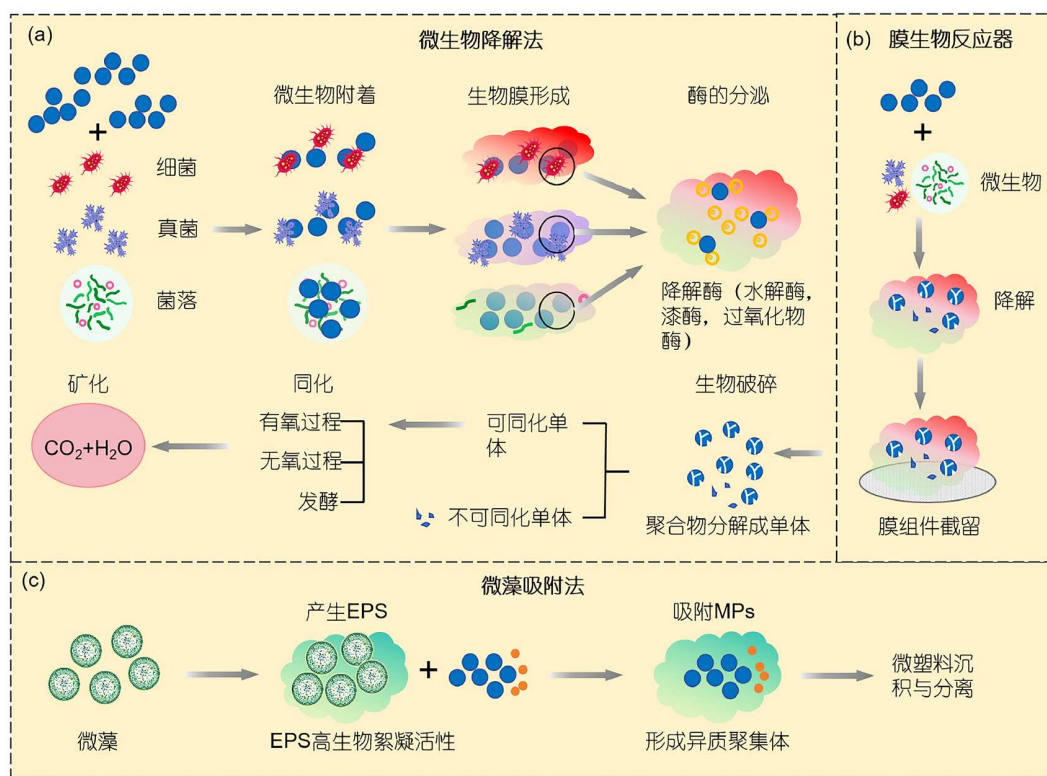


图4 (网络版彩色) 污水中MNPs的生物去除法机理. (a) 微生物降解法: 包括细菌法、真菌法和菌落法; (b) 膜生物反应器法; (c) 微藻吸附法
Figure 4 (Color online) Mechanisms of biological removal technologies of MNPs in wastewater. (a) Microbial degradation methods: including bacterial method, fungal method and colony method; (b) membrane bioreactor; (c) microalgae adsorption method

chan等人^[85]利用牛粪制成肠杆菌和假单胞菌群落来降解MPs. 结果表明, 肠杆菌和假单胞菌群落对PP和PE MPs的降解效率比单个菌种的降解效率更高, 但降解效率提高的机制尚不清楚. 虽然一些研究者认为混合微生物对MPs的降解率高于单一菌株^[86], 但菌落法的应用也存在一定限制. 这是因为混合微生物需要适当匹配才能对MPs有更好的降解效果, 一些竞争或排斥的微生物混合物可能对MPs的降解产生相反的效果.

3.2 膜生物反应器法

MBR是将膜分离技术与生物处理技术相结合的一种新型污水处理技术, 具有占地面积小、出水水质好和处理效率高等优点. 其作用原理是首先通过微生物对污水中MNPs进行降解, 然后使用膜组件强制截留MBR中的活性污泥以及大部分悬浮颗粒物, 从而实现净化后污水和活性污泥的固液分离, 大大提高了污水的处理效果和出水水质(图4(b)). 由于与膜分离技术的结合, MBR可以弥补细菌法、真菌法和菌落法在降解

NPs方面的不足, 无论是在MPs的去除还是NPs的去除方面均发挥着巨大作用. Lares等人^[87]使用MBR技术实现了99.4%的MPs去除率. 然而, MBR也存在一定限制, 其对不同形状MNPs的去除效果不同, Bayo等人^[88]研究表明, MBR对颗粒状MPs的去除率可高达99%左右, 而对纤维状MPs的去除率仅为58%左右. 另外, MNPs的浓度也会影响MBR的去除效果. MPs浓度从0.14 g/L增加到0.3 g/L时会抑制微生物的生长, 当MPs浓度高于2.34 g/L时, 又可以减轻去除过程中产生的絮凝物导致的膜污染^[89]. 而且由于膜的孔径较小, 在去除MNPs的过程中可能堵塞膜孔隙, 从而造成膜污染, 并且增加运行成本, 使得MBR工艺在实际中不易大规模应用.

3.3 微藻吸附法

在水环境中藻类含量非常丰富, 并且藻类具有比表面积大的特性. 凭借这种特性, 藻类及其分泌的EPS可以吸附MNPs, 进而实现去除MNPs的目的^[90](图4(c)). Cunha等人^[91]研究了淡水微藻(*Microcystis panniformis*

和*Scenedesmus* sp.)和海洋微藻(*Tetraselmis* sp. 和*Gloeo-capsa* sp.)对PMMA和PS MPs的去除效果. 结果表明, 微藻产生的EPS可以与MPs形成异质聚集体, 进而促进MPs的垂直运输和沉积, 使MPs得以去除. Cunha等人^[92]将淡水蓝藻*Cyanothece* sp. 置于含有不同浓度(1和10 mg/L)PS MPs的培养基中培养. 在低MPs浓度处理下, *Cyanothece* sp. 产生的EPS表现出高生物絮凝活性, 说明EPS可以促进蓝藻和MPs的异质聚集, 从而使MPs去除. Peng等人^[93]通过将带正电的Fe₃O₄纳米颗粒静电吸附到带负电的微藻表面, 开发了一种生物混合磁性驱动微型机器人(magnetically actuated micro-robots, MARs), MARs能够通过磁控运动和静电相互作用来捕获和去除水中的MNPs. 具体来说, MARs具有超顺磁性, 可在外部旋转磁场控制下实现快速、精准的运动, 这种主动运动增加了其与MNPs的接触机会. 同时, 由于微藻表面带有负电荷, 而氨基修饰的PS MNPs带正电荷, 二者之间可以产生静电吸引, 促使MNPs颗粒附着在MARs表面. MARs对NPs的去除率约为80%, 对MPs的去除率约为54%. 因此, 微藻吸附法不仅适用于MPs, 也适用于NPs. 但由于藻类对MNPs利用能力弱且缺乏矿化能力, 且藻类的生长对环境要求苛刻且易受环境因素干扰, 因此, 目前对藻类降解MNPs方面的研究较少.

4 总结与展望

本文归纳了现有污水中去除MNPs的物理法、化学法和生物法. 重点阐述了每种方法的去除机理, 并对每种方法的优缺点进行了总结. 物理法包括过滤法、吸附法、浮选法、混凝法和磁分离法. 其中过滤法、吸附法、浮选法和磁分离法可以有效去除NPs. 物理法操作简洁, 成本相对较低, 并且不涉及化学反应或生物代谢过程. 因此, 物理法不会产生新的污染物, 对环境

友好, 但对MNPs的处理效果也存在一定局限性. 化学法包括高级氧化法(光催化降解法、电氧化法)、电絮凝法、电吸附法和电还原法. 所有化学去除法均可以实现对NPs的高效去除. 主要依靠光能、电能和催化剂等产生自由基对MNPs进行降解, 或者通过电能产生静电吸附MNPs或生成金属氢氧化物絮凝体捕获MNPs. 化学法对MNPs的去除效率高, 但在处理过程中也容易产生其他副产物, 进而危害环境, 且反应体系运行成本较高. 生物法包括微生物降解法、膜生物反应器法和微藻吸附法. 目前对生物法去除NPs的研究较少, 生物法对NPs的去除效果不佳, 还需要进一步研究. 通过微生物分泌酶对MNPs进行降解, 或通过微藻分泌的EPS吸附分离MNPs. 生物法能耗低、污染小, 为环境友好型技术. 但生物对pH和营养物质等条件要求非常苛刻, 并且相对于物理法和化学法来说, 生物法对MNPs的降解效率较低. 为了有效解决全球水环境中MNPs带来的环境污染问题, 基于当前的研究成果, 未来的研究应重点探究以下几个关键领域.

(1) 迄今为止开展的MNPs去除的很多研究仅局限于实验室环境. 因此, 在污水处理厂中的实际应用探索有限. 未来应扩大实验规模, 将更多的去除技术应用到污水处理厂中.

(2) 目前对MNPs的去除方法适用于MPs的更多, 由于污水中粒径更小的NPs具有比MPs更高的丰度, 并且其强迁移能力导致其具有更高的毒性和生态风险. 因此, 对环境中丰度更高的NPs去除方法的研究将是未来的重点.

(3) 当前的去除技术各有缺点, 例如, 化学法中有毒副产物产生的问题、物理法中膜污染的问题以及生物法中降解效率太低的问题等. 未来的研究应该汲取各方法的优点, 将不同的方法联合起来, 进一步提高MNPs的去除效率.

参考文献

- Gigault J, El Hadri H, Nguyen B, et al. Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 501–507
- Saikumar S, Mani R, Ganesan M, et al. Trophic transfer and their impact of microplastics on estuarine food chain model. *J Hazard Mater*, 2024, 464: 132927
- Becucci M, Mancini M, Campo R, et al. Microplastics in the Florence wastewater treatment plant studied by a continuous sampling method and Raman spectroscopy: a preliminary investigation. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 152025
- Tang N, Liu X, Xing W. Microplastics in wastewater treatment plants of Wuhan, Central China: abundance, removal, and potential source in household wastewater. *Sci Total Environ*, 2020, 745: 141026
- Yang T, Luo J, Nowack B. Characterization of nanoplastics, fibrils, and microplastics released during washing and abrasion of polyester textiles.

- [Environ Sci Technol](#), 2021, 55: 15873–15881
- 6 Liu X, Yuan W, Di M, et al. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. [Chem Eng J](#), 2019, 362: 176–182
 - 7 Xu X, Jian Y, Xue Y, et al. Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): occurrence and removal. [Chemosphere](#), 2019, 235: 1089–1096
 - 8 Blair R M, Waldron S, Gauchotte-Lindsay C. Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. [Water Res](#), 2019, 163: 114909
 - 9 Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, et al. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. [Environ Sci Technol](#), 2016, 50: 5800–5808
 - 10 Narloch I, Gackowska A, Wejnerowska G. Microplastic in the Baltic Sea: a review of distribution processes, sources, analysis methods and regulatory policies. [Environ Pollut](#), 2022, 315: 120453
 - 11 Jiang C, Yin L, Wen X, et al. Microplastics in sediment and surface water of west dongting lake and south dongting lake: abundance, source and composition. [Int J Environ Res Public Health](#), 2018, 15: 2164
 - 12 Singh N, Poonia T, Siwal S S, et al. Challenges of water contamination in urban areas. In: McLeman R, Brüntrup M, eds. *Current Directions in Water Scarcity Research*. Amsterdam: Elsevier, 2022, 6: 173–202
 - 13 Yan M, Nie H, Xu K, et al. Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. [Chemosphere](#), 2019, 217: 879–886
 - 14 Carr S A, Liu J, Tesoro A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. [Water Res](#), 2016, 91: 174–182
 - 15 Gies E A, LeNoble J L, Noël M, et al. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. [Mar Pollution Bull](#), 2018, 133: 553–561
 - 16 Lv X, Dong Q, Zuo Z, et al. Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. [J Cleaner Prod](#), 2019, 225: 579–586
 - 17 Franco A A, Arellano J M, Albendín G, et al. Microplastic pollution in wastewater treatment plants in the city of Cádiz: abundance, removal efficiency and presence in receiving water body. [Sci Total Environ](#), 2021, 776: 145795
 - 18 Sajid M, Ihsanullah I, Tariq Khan M, et al. Nanomaterials-based adsorbents for remediation of microplastics and nanoplastics in aqueous media: a review. [Sepa Purif Tech](#), 2023, 305: 122453
 - 19 Sol D, Laca A, Laca A, et al. Approaching the environmental problem of microplastics: importance of WWTP treatments. [Sci Total Environ](#), 2020, 740: 140016
 - 20 Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, et al. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. [Water Res](#), 2017, 123: 401–407
 - 21 Li L, Xu G, Yu H, et al. Dynamic membrane for micro-particle removal in wastewater treatment: performance and influencing factors. [Sci Total Environ](#), 2018, 627: 332–340
 - 22 Wang Z, Sedighi M, Lea-Langton A. Filtration of microplastic spheres by biochar: removal efficiency and immobilisation mechanisms. [Water Res](#), 2020, 184: 116165
 - 23 Gupta B, Ambekar R S, Tromer R M, et al. Development of a schwartzite-based moving bed 3D printed water treatment system for nanoplastic remediation. [RSC Adv](#), 2021, 11: 19788–19796
 - 24 Peng J, Wang J, Cai L. Current understanding of microplastics in the environment: occurrence, fate, risks, and what we should do. [Integrated Environ Assessment Manage](#), 2017, 13: 476–482
 - 25 Kundu A, Shetti N P, Basu S, et al. Identification and removal of micro- and nano-plastics: efficient and cost-effective methods. [Chem Eng J](#), 2021, 421: 129816
 - 26 Moslehyani A, Ismail A F, Matsuura T, et al. Recent progresses of ultrafiltration (UF) membranes and processes in water treatment. In: Ismail A F, Rahman M A, Othman M H D, et al., eds. *Membrane Separation Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 85–110
 - 27 Molinari R, Argurio P, Poerio T. Membrane processes based on complexation reactions of pollutants as sustainable wastewater treatments. [Sustainability](#), 2009, 1: 978–993
 - 28 Zhang Y, Diehl A, Lewandowski A, et al. Removal efficiency of micro- and nanoplastics (180 nm–125 µm) during drinking water treatment. [Sci Total Environ](#), 2020, 720: 137383
 - 29 Sun C, Wang Z, Chen L, et al. Fabrication of robust and compressive chitin and graphene oxide sponges for removal of microplastics with different functional groups. [Chem Eng J](#), 2020, 393: 124796
 - 30 Zhou G, Huang X, Xu H, et al. Removal of polystyrene nanoplastics from water by Cu Ni carbon material: the role of adsorption. [Sci Total Environ](#), 2022, 820: 153190
 - 31 Zhao Y, Liu X, Wang H, et al. Size-selective attachment of polyvinyl chloride microplastics on iron oxides in aqueous environments. [Chem Eng J](#),

- 2024, 488: 150721
- 32 Liu Q, Chen Y, Chen Z, et al. Current status of microplastics and nanoplastics removal methods: summary, comparison and prospect. *Sci Total Environ*, 2022, 851: 157991
 - 33 Tong M, He L, Rong H, et al. Transport behaviors of plastic particles in saturated quartz sand without and with biochar/Fe₃O₄-biochar amendment. *Water Res*, 2020, 169: 115284
 - 34 Tang Y, Zhang S, Su Y, et al. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126804
 - 35 Wang Z, Sun C, Li F, et al. Fatigue resistance, re-usable and biodegradable sponge materials from plant protein with rapid water adsorption capacity for microplastics removal. *Chem Eng J*, 2021, 415: 129006
 - 36 Zhou B, Wang J, Zhang H, et al. Microplastics in agricultural soils on the coastal plain of Hangzhou Bay, east China: multiple sources other than plastic mulching film. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121814
 - 37 Zhang Y, Jiang H, Bian K, et al. Is froth flotation a potential scheme for microplastics removal? Analysis on flotation kinetics and surface characteristics. *Sci Total Environ*, 2021, 792: 148345
 - 38 Nguyen B, Claveau-Mallet D, Hernandez L M, et al. Separation and analysis of microplastics and nanoplastics in complex environmental samples. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 858–866
 - 39 Xu J, Zhang Y, Wen K, et al. Enhanced flotation removal of polystyrene nanoplastics by chitosan modification: performance and mechanism. *Sci Total Environ*, 2024, 946: 174254
 - 40 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. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3060–3075
 - 41 Dris R, Gasperi J, Rocher V, et al. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ Chem*, 2015, 12: 592–599
 - 42 Li Y, Chen P, Tang Y, et al. Microplastics in water: a review of characterization and removal methods. *Sustainability*, 2024, 16: 4033
 - 43 Zhou T, Song S, Min R, et al. Advances in chemical removal and degradation technologies for microplastics in the aquatic environment: a review. *Mar Pollution Bull*, 2024, 201: 116202
 - 44 Zhang Y, Zhou G, Yue J, et al. Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids. *Sci Total Environ*, 2021, 800: 149589
 - 45 Wang Q, Tian C, Feng C. Polymerization of nano- and micro-plastics by aluminum-iron enhanced coagulation and aluminum residual characteristics (in Chinese). *J Environ Sci-China*, 2023, 43: 259–267 [汪绮萱, 田晨浩, 冯成洪. 纳微米塑料的聚合铝铁强化混凝去除及铝残余特征. *环境科学学报*, 2023, 43: 259–267]
 - 46 Hu E, Shang S, Fu Z, et al. Cotransport of naphthalene with polystyrene nanoplastics (PSNP) in saturated porous media: effects of PSNP/naphthalene ratio and ionic strength. *Chemosphere*, 2020, 245: 125602
 - 47 Ramirez Arenas L, Ramseier Gentile S, Zimmermann S, et al. Fate and removal efficiency of polystyrene nanoplastics in a pilot drinking water treatment plant. *Sci Total Environ*, 2022, 813: 152623
 - 48 Mato T, Noguchi S. Microplastic collection with ultra-high magnetic field magnet by magnetic separation. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2022, 32: 1–5
 - 49 Cao Y, Sathish C I, Guan X, et al. Advances in magnetic materials for microplastic separation and degradation. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132537
 - 50 Martin L M A, Sheng J, Zimba P V, et al. Testing an iron oxide nanoparticle-based method for magnetic separation of nanoplastics and microplastics from water. *Nanomaterials*, 2022, 12: 2348
 - 51 Chen Z, Liu X, Wei W, et al. Removal of microplastics and nanoplastics from urban waters: separation and degradation. *Water Res*, 2022, 221: 118820
 - 52 Grbic J, Nguyen B, Guo E, et al. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environ Sci Technol Lett*, 2019, 6: 68–72
 - 53 Sun J, Yu L, Sun H. Advances in heavy metal wastewater treatment technology (in Chinese). *J Hebei Univ*, 2004, 24: 438–443 [孙建民, 于丽青, 孙汉文. 重金属废水处理技术进展. *河北大学学报*, 2004, 24: 438–443]
 - 54 Uheida A, Mejía H G, Abdel-Rehim M, et al. Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124299
 - 55 Lu J, Hou R, Wang Y, et al. Surfactant-sodium dodecyl sulfate enhanced degradation of polystyrene microplastics with an energy-saving electrochemical advanced oxidation process (EAOP) strategy. *Water Res*, 2022, 226: 119277
 - 56 Perren W, Wojtasik A, Cai Q. Removal of microbeads from wastewater using electrocoagulation. *ACS Omega*, 2018, 3: 3357–3364
 - 57 Xiong Y, Zhao J, Li L, et al. Interfacial interaction between micro/nanoplastics and typical PPCPs and nanoplastics removal via electrosorption from an aqueous solution. *Water Res*, 2020, 184: 116100
 - 58 Kiendrebeogo M, Karimi Estahbanati M R, Ouarda Y, et al. Electrochemical degradation of nanoplastics in water: analysis of the role of reactive oxygen species. *Sci Total Environ*, 2022, 808: 151897
 - 59 Ariza-Tarazona M C, Villarreal-Chiu J F, Hernández-López J M, et al. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: effect

- of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. *J Hazard Mater*, 2020, 395: 122632
- 60 Jiang R, Lu G, Yan Z, et al. Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124247
- 61 Nabi I, Bacha A U R, Ahmad F, et al. Application of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of macro- and micro-plastics: a review. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 105964
- 62 Domínguez-Jaimes L P, Cedillo-González E I, Luévano-Hipólito E, et al. Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO₂ structures. *J Hazard Mater*, 2021, 413: 125452
- 63 Haris M F, Didit A M, Ibadurrohman M, et al. Silver doped TiO₂ photocatalyst for disinfection of e. coli and microplastic pollutant degradation in water. *Asian J Chem*, 2021, 33: 2038–2042
- 64 Llorente-García B E, Hernández-López J M, Zaldivar-Cadena A A, et al. First insights into photocatalytic degradation of HDPE and LDPE microplastics by a mesoporous N–TiO₂ coating: effect of size and shape of microplastics. *Coatings*, 2020, 10: 658
- 65 Zhou D, Wang L, Zhang F, et al. Feasible degradation of polyethylene terephthalate fiber-based microplastics in alkaline media with Bi₂O₃@N–TiO₂ Z-scheme photocatalytic system. *Adv Sustain Syst*, 2022, 6: 2100516
- 66 Uekert T, Kasap H, Reisner E. Photoreforming of nonrecyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 15201–15210
- 67 Wang B, Shi Y, Liu Z, et al. Research progress of electrode materials for electrochemical water treatment technology (in Chinese). *Environ Sci Technol-China*, 2022, 45: 197–207 [王波延, 石雨琪, 刘振中, 等. 用于电化学水处理技术的电极材料研究进展. *环境科学与技术*, 2022, 45: 197–207]
- 68 Sourì Z, Ansari A, Nematollahi D, et al. Electrocatalytic degradation of dibenzoazepine drugs by fluorine doped β -PbO₂ electrode: new insight into the electrochemical oxidation and mineralization mechanisms. *J Electroanal Chem*, 2020, 862: 114037
- 69 Zheng W, Liu Z, Xiang X. Research progress in electrochemical detection and removal of micro/nanoplastics in water (in Chinese). *Environ Sci-China*, 2024, 45: 1210–1221 [郑伟康, 刘振中, 项晓方. 水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展. *环境科学*, 2024, 45: 1210–1221]
- 70 Kiendrebeogo M, Karimi Estahbanati M R, Khosravanipour Mostafazadeh A, et al. Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: a case study for polystyrene. *Environ Pollut*, 2021, 269: 116168
- 71 Shen M, Zhang Y, Almatrafi E, et al. Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131161
- 72 Akarsu C, Deniz F. Electrocoagulation/electroflotation process for removal of organics and microplastics in laundry wastewater. *Clean Soil Air Water*, 2021, 49: 2000146
- 73 Wang T, Li S, Mu R, et al. Size-resolved SERS detection of trace polystyrene nanoplastics via selective electrosorption. *Anal Chem*, 2024, 96: 19545–19552
- 74 Yang Y. Recent advances in the electrochemical oxidation water treatment: Spotlight on byproduct control. *Front Environ Sci Eng*, 2020, 14: 85
- 75 Miao F, Liu Y, Gao M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode. *J Hazard Mater*, 2020, 399: 123023
- 76 Yuan J, Ma J, Sun Y, et al. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. *Sci Total Environ*, 2020, 715: 136968
- 77 Bacha A U R, Nabi I, Zaheer M, et al. Biodegradation of macro- and micro-plastics in environment: a review on mechanism, toxicity, and future perspectives. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 160108
- 78 Vaksmaa A, Hernando-Morales V, Zeghal E, et al. Microbial degradation of marine plastics: current state and future prospects. In: Joshi S J, Deshmukh A, Sarma H, eds. *Biotechnology for Sustainable Environment*. Singapore: Springer, 2021. 111–154
- 79 Cao Y, Bian J, Han Y, et al. Progress and prospects of microplastic biodegradation processes and mechanisms: a bibliometric analysis. *Toxics*, 2024, 12: 463
- 80 Debroy A, George N, Mukherjee G. Role of biofilms in the degradation of microplastics in aquatic environments. *J Chem Tech Biotech*, 2022, 97: 3271–3282
- 81 Reyes-Lamothe R, Sherratt D J. The bacterial cell cycle, chromosome inheritance and cell growth. *Nat Rev Microbiol*, 2019, 17: 467–478
- 82 Günther M, Zibek S, Rupp S. Fungal Glycolipids as Biosurfactants. *CBIOT*, 2017, 6
- 83 Tao X, Ouyang H, Zhou A, et al. Polyethylene degradation by a *Rhodococcus* strain isolated from naturally weathered plastic waste enrichment. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 13901–13911
- 84 Paço A, Duarte K, da Costa J P, et al. Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*. *Sci Total Environ*, 2017, 586: 10–15
- 85 Skariyachan S, Taskeen N, Kishore A P, et al. Novel consortia of *Enterobacter* and *Pseudomonas* formulated from cow dung exhibited enhanced biodegradation of polyethylene and polypropylene. *J Environ Manage*, 2021, 284: 112030
- 86 Edwards S, León-Zayas R, Ditter R, et al. Microbial consortia and mixed plastic waste: pangenomic analysis reveals potential for degradation of multiple plastic types via previously identified PET degrading bacteria. *Int J Mol Sci*, 2022, 23: 5612

-
- 87 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. [Water Res](#), 2018, 133: 236–246
- 88 Bayo J, López-Castellanos J, Olmos S. Membrane bioreactor and rapid sand filtration for the removal of microplastics in an urban wastewater treatment plant. [Mar Pollut Bull](#), 2020, 156: 111211
- 89 Sutrisna P D, Riadi L, Buana P C W, et al. Membrane and membrane-integrated processes for nanoplastics removal and remediation. [Polym Degrad Stabil](#), 2024, 220: 110635
- 90 Zhou J, Zhong L, Zhao S, et al. Analysis on the causes, harms and prevention and control technologies of micro-plastic pollution (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2024, 44: 13–17 [周洁, 仲蕾, 赵松建, 等. 微塑料污染的成因、危害及其防治技术分析. *现代化工*, 2024, 44: 13–17]
- 91 Cunha C, Faria M, Nogueira N, et al. Marine vs freshwater microalgae exopolymers as biosolutions to microplastics pollution. [Environ Pollut](#), 2019, 249: 372–380
- 92 Cunha C, Silva L, Paulo J, et al. Microalgal-based biopolymer for nano- and microplastic removal: a possible biosolution for wastewater treatment. [Environ Pollut](#), 2020, 263: 114385
- 93 Peng X, Urso M, Kolackova M, et al. Biohybrid magnetically driven microrobots for sustainable removal of micro/nanoplastics from the aquatic environment. [Adv Funct Mater](#), 2024, 34: 2307477
-

补充材料

表S1 污水中微纳塑料物理去除方法总结

表S2 污水中微纳塑料化学去除方法总结

表S3 污水中微纳塑料生物去除方法总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “污水中微纳米塑料的去除技术及其机理研究进展”

A review of micro-nanoplastics removal technologies and mechanisms from wastewater

Muhan Liu¹, Xia Liu^{1*}, Chu Wang¹, Kexin Du¹, Ziyi Zhao¹, Shudong Zhang¹, Yuan Lin¹, Lianyu Dou¹ & Jian Zhao^{1,2}

¹ Institute of Coastal Environmental Pollution Control, Key Lab of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

² Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

* Corresponding author, E-mail: liuxia9396@ouc.edu.cn

Plastics play a vital role in daily life owing to their excellent properties. However, inadequate plastic waste management has caused severe environmental contamination, thereby making plastic pollution a pressing global challenge. Plastics degrade via physical wear as well as through chemical and biological mechanisms, eventually forming micro-nanoplastics (MNPs, <5 mm). As a type of contaminant of emerging concerns, MNPs are widely distributed in aquatic environments and can be ingested by aquatic organisms, even transfer along the food chain and food web, causing severe ecological and health risks. Wastewater treatment plants are the major sources of MNPs in natural aquatic environments and have a crucial impact on the efficiency of MNP removal from wastewater. Therefore, the MNP removal mechanism must be elucidated to enhance the efficiency of MNP removal from wastewater. This paper comprehensively summarized the removal mechanisms of MNPs from wastewater in wastewater treatment plants using physical, chemical, and biological methods. Physical removal methods include filtration, adsorption, extraction, coagulation, and magnetic separation. Among these, filtration uses devices or equipment containing filters to intercept MNPs in wastewater. Adsorption and magnetic separation leverage the large specific surface area of adsorbents and magnetic interactions between a magnetic material and MNPs for MNP removal. Flotation agents are added to float MNPs and thus separate them from wastewater via flotation during extraction, while coagulants are added to wastewater to separate MNPs via coagulation. Chemical removal methods include advanced oxidation technologies, such as photocatalytic degradation, electrooxidation, electroflocculation, electrosorption, and electroreduction. These technologies predominantly rely on light energy, electrical energy, and catalysts to generate free radicals for MNP degradation. Photocatalytic degradation involves irradiating semiconductors, such as TiO₂ and ZnO, with light for generating hydroxyl radicals and superoxide radicals to degrade MNPs. Electrocoagulation, electroadsorption, electrooxidation, and electroreduction employ electrochemical methods to remove MNPs. Biological removal methods include microbial degradation that uses bacteria, fungi, and microbial colonies; membrane bioreactors; and microalgae adsorption. In microbial degradation, microorganisms are attached to the MNP surfaces; these microorganisms then form a biofilm and produce extracellular enzymes that facilitate MNP removal, which ultimately degrade MNPs to produce carbon dioxide and water. Membrane bioreactors use microbial degradation and membrane filtration for decomposing and efficiently removing MNPs from wastewater. Microalgae adsorption leverages the large specific surface area of algae and extracellular polymers secreted by them to adsorb and then remove MNPs. The advantages and disadvantages of the aforementioned methods were comprehensively summarized. For instance, physical methods do not produce new pollutants and are environmentally friendly. Meanwhile, chemical methods efficiently remove MNPs but generate other byproducts during treatment processes. Biological methods are environmentally friendly, but organisms employed in the processes have very strict process condition requirements in terms of pH, nutrients, etc. and exhibit low degradation efficiency for MNPs. Finally, future prospects based on existing studies of MNP removal from wastewater were discussed. In summary, this review provides valuable insights into the effective removal of MNPs from wastewater, with the aim of promoting the further development of MNP removal methods used in wastewater treatment processes.

microplastics, nanoplastics, wastewater, removal technology, adsorption

doi: [10.1360/TB-2025-0125](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0125)