科学通报 2021 年 第 66 卷 第 13 期: 1563 ~ 1570
环境微塑料专题 论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

以PET聚合物为例定量评估微塑料的非主动陆地输入

张俊杰, 董鹏越, 张颖, 田宇杰, 刘春光, 孙红文, 汪磊*

南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300350

* 联系人, E-mail: wang2007@nankai.edu.cn

2020-06-10 收稿, 2020-08-07 修回, 2020-08-07 接受, 2020-08-10 网络版发表

国家自然科学基金(41722304, 41773109)和天津科技局项目(18JCZDJC33900, 18JCJQJC47100)资助

摘要 微塑料的水体污染已受到广泛关注, 但对于陆地环境中微塑料的污染问题, 特别是除塑料废物填埋或堆放以外的微塑料非主动陆地输入, 目前知之甚少. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是产用量最大的塑料之一. 本研究优化了基于化学解聚-液相色谱连接三重四级杆质谱的PET聚合物定量分析方法, 使其对降尘与污泥中PET的检测回收率达到94%~104%. 通过质谱检测发现, PET在天津市大气降尘和污水处理厂剩余污泥样品中广泛存在, 浓度分别高达776~5400 μg/g(降尘)和296~519 μg/g(污泥). 可估算在天津市范围内大气沉降和污泥施用导致的PET微塑料陆地输入通量分别为4.8~28和28~49 t/a. 此外, 某垃圾填埋场矿化垃圾土中的PET浓度为73~944 μg/g. 本研究提出了微塑料陆地输入的具体通量数值. 大气沉降输入是微塑料非主动陆地输入的重要途径, 其输入的区域时空分布较为均匀. 而污泥施用与矿化垃圾土再利用则可能导致微塑料在农田和城市园林中的高强度集中输入, 其生态风险值得关注.

关键词 微塑料, 陆地环境, 输入通量, 大气沉降, 污泥, 聚对苯二甲酸乙二醇酯

塑料是重要的人工合成高分子聚合物, 在生产和生活中被广泛应用. 据统计, 2018年全球塑料总生产量达3.6亿t[1], 这些塑料中仅有9%被再循环利用, 12%被焚化, 而79%被处置于垃圾填埋场或排放到自然环境中[2]. 由于多数塑料在自然环境中难以有效降解, 截至2015年, 地球上累积的塑料垃圾可能达到63亿t[2], 且数量仍呈高速增长趋势[3]. 塑料在环境中会缓慢碎裂成更微小的颗粒, 同时合成纤维和塑料微珠磨料等小的塑料颗粒也可能被直接排放到自然环境中[4]. 由于具有比塑料废弃物更高的生态风险, 微塑料(即尺寸<5 mm的塑料颗粒)[5]污染已成为全球广泛关注的环境问题.

微塑料在水环境中的存在水平和释放途径目前已有较多研究[6,7]. 总体上, 污水排放和塑料垃圾在水体中的分解与传输导致微塑料在地表水体中广泛存在, 并最终汇入海洋. 相比之下, 微塑料进入陆地环境的输入途径和通量, 特别是除塑料垃圾堆弃、填埋以及地膜使用以外的“非主动”途径对微塑料环境输入的贡献, 目前还有待研究.

微塑料在大气中的存在已被证实. 2015年法国科学家首次报道了巴黎地区大气降尘中微塑料的分布特征, 发现降尘中微塑料主要以纤维状为主[8]. 近几年, 在我国东莞[9]、烟台[10]、德国汉堡[11]的大气颗粒物中均检出了不同数量的微塑料. 大气沉降被认为是微塑料进入陆地环境的途径之一[12,13]. 污水处理厂被认为是微塑料进入水环境的重要污染源[14]. 除可在污水厂出水中被检出外, 微塑料在污泥中也大量存在. 例如, 对比某污水厂进出水中微塑料浓度后发现, 污泥是污水中微塑料重要的汇, 进入污水厂的微塑料90%以上会进入污泥中[15~18]. 由于具有氮磷等营养元素, 污水厂剩余污泥常常作为肥料施用于农田, 这成为微塑料进入

引用格式: 张俊杰, 董鹏越, 张颖, 等. 以PET聚合物为例定量评估微塑料的非主动陆地输入. 科学通报, 2021, 66: 1563–1570
Zhang J J, Dong P Y, Zhang Y, et al. Quantitative evaluation of non-active land input of microplastics: A case of PET polymer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1563–1570, doi: 10.1360/TB-2020-0694

© 2020《中国科学》杂志社

陆地环境的一个新途径[12,13]. 此外, 随着垃圾填埋场的空间日趋饱和, 矿化垃圾的资源化再利用也被提倡[19]. 垃圾发酵矿化形成的矿化垃圾土可用于城市园林绿化, 但这也可能导致未被降解的微塑料重新进入陆地环境.

然而, 现存的少量微塑料陆地输入评估研究均依据微塑料在环境介质中的总颗粒数量进行输入通量估算. 但事实上, 不同样品中微塑料的粒径、成分通常存在较大差别, 而微塑料的分离、鉴定与计数统计过程也往往存在巨大的系统误差[20], 因此输入通量的评估结果具有极大不确定性; 同时, 这种基于颗粒数量的评估结果也难以同塑料的产用量信息进行直接比较.

我国是塑料消费大国, 2017年我国塑料的表观消费量为11726万t[21]. 其中, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的年消费量约为3750万t[22], 占全部塑料消费的三分之一. PET由对苯二甲酸(PTA)和乙二醇聚合而成[23], 主要用于生产涤纶纺织品、饮料瓶、塑料薄膜以及工程塑料[22]. 本研究在优化PET微塑料质谱检测方法基础上, 定量分析了天津市大气降尘和主要生活污水处理厂剩余污泥, 以及天津某垃圾填埋场矿化垃圾土中PET聚合物含量, 并评估PET微塑料通过大气沉降、污泥施用及矿化垃圾土再利用进入陆地环境的输入通量.

1 材料与方法

(ⅰ) 试剂. PTA购自上海麦克林生化科技有限试剂公司, 氘代对苯二甲酸(D_4-PTA)购自美国Sigma-aldrich公司. 1-戊醇购自百灵威公司, 色谱级甲醇、乙腈和水以及HLB(200 mg/6 cc)固相萃取(SPE)小柱购自上海安谱实验科技有限公司. 氢氧化钾(KOH)购自上海晶纯生化科技股份有限公司.

(ⅱ) 样品采集. 在天津市内选择6个采样点(图1), 在2019年4~6月(旱季, 降水频率6.7)和7~9月(雨季, 降水频率16.5), 使用高40 cm、内径15 cm的降尘缸分别采集整个季度的大气降尘. 采样高度为1.2 m. 于2019年9月, 在天津市选择6个主要污水处理厂(污水来源为市政和生活污水, 均采用活性污泥处理工艺), 采集二次沉淀池排放的未脱水剩余污泥样品. 埋龄3~5 a的6个矿化垃圾土样由天津某垃圾填埋场提供. 该填埋场主要处理生活垃圾, 采用卫生填埋法, 填埋坑全部覆盖高密度聚乙烯膜, 垃圾与土逐层填埋, 在垃圾土挖掘施

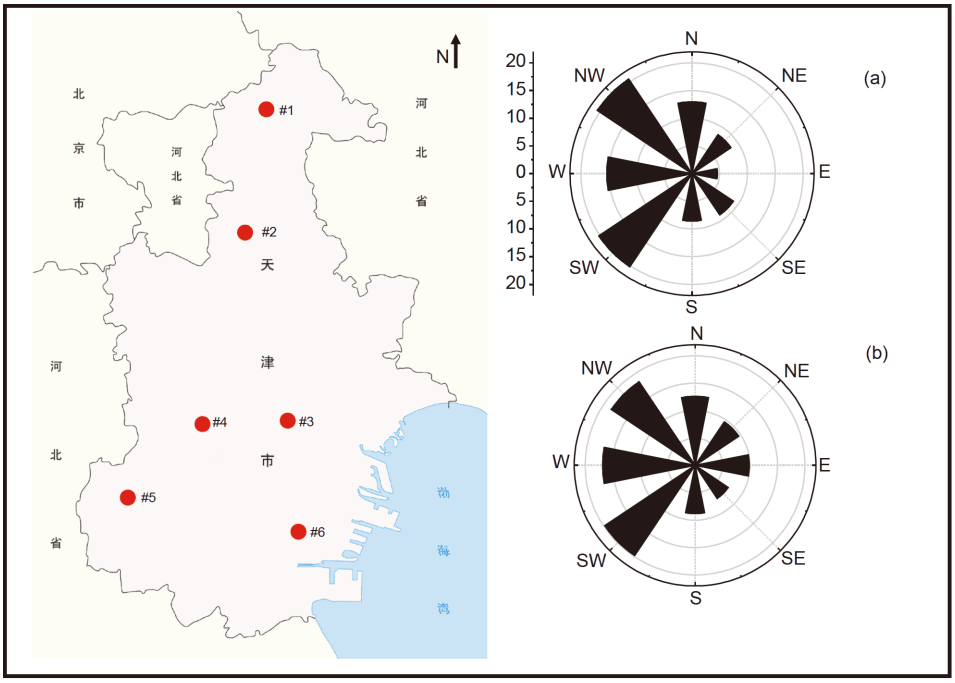


图 1 (网络版彩色)降尘采样点分布以及2019年4~6月(a)和7~9月(b)期间天津风向频率图. #1: 蓟州区(117.41°E, 40.05°N); #2: 宝坻区(117.30°E, 39.72°N); #3: 东丽区(117.39°E, 39.15°N); #4: 南开区(117.16°E, 39.10°N); #5: 静海区(116.91°E, 38.94°N); #6: 大港区(117.47°E, 38.84°N)

Figure 1 (Color online) Location of dustfall sampling sites and the wind direction frequency rose chart of April-June, 2019 (a) and July-September, 2019 (b) in Tianjin. #1: Jizhou District (117.41°E, 40.05°N); #2: Baodi District (117.30°E, 39.72°N); #3: Dongli District (117.39°E, 39.15°N); #4: Nankai District (117.16°E, 39.10°N); #5: Jinghai District (116.91°E, 38.94°N); #6: Dagang District (117.47°E, 38.84°N)

工时进行样品采集. 降尘、污泥样品和矿化垃圾土均放入铝箔密封袋, 在−20°C冷冻保存.

(ⅲ) 样品前处理. 提取样品前, 将样品在−45°C下进行冻干处理. 冻干的固体样品经研磨后以2 mm不锈钢筛网筛分. 称量约50 mg降尘样本(或100 mg污泥/矿化垃圾土)置于15 mL聚丙烯(PP)离心管中, 进行单体化合物背景去除和聚合物解聚处理, 具体过程的优化见2.1节.

解聚产生的PTA使用HLB(200 mg/6 cc)SPE小柱进行净化回收. 量取10 mL萃取液, 用纯水稀释至20 mL, 并用稀盐酸调节至pH 2~3. SPE小柱经12 mL甲醇和12 mL纯水活化平衡, 之后对稀释后的萃取液进行上样萃取, 再用5 mL含10%甲醇的甲酸水溶液(0.5%甲酸)洗去杂质. 用高纯氮气干燥HLB小柱, 再用10 mL甲醇洗脱目标物. 洗脱液在温和氮气流下浓缩至近干, 再以水/甲醇(8:2 v/v)混合液定容至1 mL待测.

(ⅳ) 仪器分析. 使用安捷伦1260高效液相色谱连接G6460C三重四级杆质谱仪(HPLC-MS/MS), 在多离子反应检测模式下对PET聚合物的单体化合物——PTA进行检测. PTA母离子为165.0, 定量和定性子离子分别为121.0和77.0, D_4-PTA母离子为169.0, 定量和定性子离子分别为125.0和81.0, 干燥气和鞘气的温度均为350°C, 干燥气和鞘气的流速分别为8和12 L/min, 喷嘴电压为3.5 kV, 雾化器压力为45 psi. 色谱柱为Ultra AQ C18(3 μm, 100 mm×2.1 mm). 流动相为0.1%乙酸水溶液(A)和纯乙腈(B). 梯度程序为: 90% A维持1 min, 1 min内降至70% A, 1 min内降至60% A, 维持5 min, 0.5 min内升至90% A, 维持6.5 min, 总计15 min. 流速为0.3 mL/min.

(ⅴ) 质量控制. 由于在室内灰尘中存在高浓度的PET微塑料[24], 圆底烧瓶在清洗后, 置于马弗炉中550°C灼烧5 h. 其他器材使用前经0.2 μm石英滤膜过滤的纯水和甲醇进行清洗, 并以铝箔包裹保存. 样品处理时每10个样品设置一个过程空白样品, 以评估实验过程的潜在污染. PET在解聚过程中空白对照的平均浓度分别为3.0 μg/g(50 mg降尘)和1.5 μg/g(100 mg污泥). 在实际灰尘或污泥样品中可能存在背景功能单体, 因此在对灰尘或污泥样品处理前需去除游离单体的影响, 具体方法在结果和与讨论中有详述. 仪器分析中, 每间隔10个样品测试一个标准品溶液和一个空白溶剂, 以检查仪器信号响应的稳定性和监测目标物在仪器中的可能残留. 标准曲线范围为0.5~200 μg/L(0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 μg/L), 回归系数r^2>0.99. 对于浓度高于标准曲线上限的样品, 稀释后重新测试.

在解聚处理前, 以甲醇/水混合溶液去除样品中游离态PTA的干扰. 考虑到环境样品中可能存在的酸碱缓冲物质, 解聚体系中碱的加入量远大于聚合物解聚所需用量, 以保证PET聚合物可被充分解聚. 98%以上的PTA用于生产PET聚合物[25], 而目前已知的天然聚合物中无含有PTA单体化合物结构. 预实验表明PTA在解聚体系中自身不发生降解.

(ⅵ) 数据分析. 采用Origin 9.0软件和SPSS 20进行作图和统计分析. $P < 0.05$为存在显著性差异.

2 结果与讨论

2.1 PET聚合物的分析方法优化

由于对聚合物进行直接定量的仪器分析方法还较为缺乏, 本课题组提出了对PET聚合物进行解聚, 再通过对单体化合物PTA的质谱检测, 回溯计算PET聚合物的质量(式1)的定量检测方法[26]:

$$C_{\mathrm{PET}} = \frac{C_{\mathrm{PTA}} \times MW_{(\mathrm{PTA\text{-}H_2O_2})} / MW_{\mathrm{PTA}}}{f_{(\mathrm{PTA\text{-}H_2O_2})}}, \quad (1)$$

其中, C_{PET}为PET微塑料浓度(μg/g), C_{PTA}为功能单体PTA的浓度(μg/g), $MW_{(\mathrm{PTA\text{-}H_2O_2})}$为PTA分子中缩聚失去$H_2O_2$后的分子量, MW_{PTA}为PTA的分子量, $f_{(\mathrm{PTA\text{-}H_2O_2})}$为$MW_{(\mathrm{PTA\text{-}H_2O_2})}$与PET聚合物每个单元[-C(O)-$C_6H_4$-C(O)-O-$CH_2$-$CH_2$-]的分子量的比值. 但由于降尘与污泥样品中PTA背景值较高, 且基质复杂可能影响解聚效率, 需对PTA去除和PET解聚过程进行优化.

在进行解聚处理前, 需去除环境样品中的PTA背景值. 在盛有降尘或污泥样品的PP离心管(15 mL)中加入5 mL甲醇水混合液(体积比3:2), 180 r/min振荡30 min, 然后1500×g离心5 min, 倒去上清液, 重复上述萃取过程两次. 对降尘进行两次PTA背景值提取, 结果依次为5和0.74 μg/g; 对污泥样品进行两次PTA背景值提取, 结果依次为10和2 μg/g, 两次萃取对PTA的去除效率见图2. 第3次提取的萃取液中, PTA的浓度低于仪器检出限(0.5 μg/L).

向50 mg大气降尘或100 mg污泥样品中加入PET颗粒(0.075~0.15 mm, 100 mg/g), 通过改变反应温度和时间, 优化环境样品中PET聚合物充分解聚的实验条件(表1), 使PET聚合物的解聚效率>95%. 根据优化后的

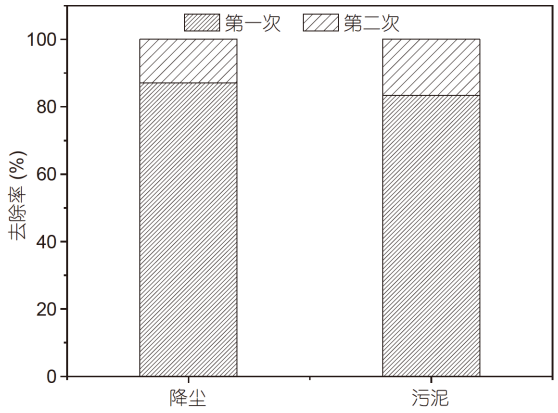


图 2 甲醇水混合液对降尘和污泥中PTA的去除率
Figure 2 Extraction efficiency of PTA from dustfall and sewage sludge used mixture of MeOH and H_2O_2

实验条件，将洗去PTA背景的降尘或污泥样品转移至100 mL圆底烧瓶中，加入500 ng D_4-PTA以及100 mg KOH和20 mL 1-戊醇. 将圆底烧瓶在135°C加热30 min进行解聚反应(图3), 待混合物冷却至室温, 将戊醇溶液转移至50 mL PP管中.

用10 mL纯水润洗烧瓶, 重复1次, 将润洗液合并至PP管，再将混合物在25°C下以180 r/min振荡5 min以萃取戊醇相中解聚产生的单体化合物——PTA. 以1500×*g*离心5 min后，将上层戊醇有机相转移至另一个PP管中，并加入20 mL纯水，进行再次提取. 合并两次萃取液，用纯水定容至50 mL. 以SPE法回收萃取液中的PTA，并使用高效液相色谱-三重四级杆质谱仪检测PTA的浓度. 样品中的PET浓度由式(1)计算. 参照环境样品中PET聚合物的实际水平以2500和500 μg/g加标量进行大气降尘和污泥中PTA的加标回收试验, 回收率分别为93.5%±9.8%(降尘)和104%±10%(污泥).

上述方法可有效解聚样品中的PET聚合物, 并对解聚产生的PTA化合物进行有效回收检测, 因此可用于检测环境样品中PET微塑料的质量浓度. 考虑到过程空白样品中也存在PET微塑料背景污染, 本方法对降尘和剩余污泥中PET微塑料的定量限(空白对照中PET平均浓度+3.29倍空白浓度标准差)[27]分别为195 ng(50 mg降尘)和180 ng(100 mg污泥).

2.2 大气降尘中PET微塑料的质量浓度

在所有大气降尘样品中均检测出PET微塑料(图4). 旱季(4~6月)各个采样点大气降尘中PET微塑料的浓度为776~5400 μg/g，雨季(7~9月)各采样点大气降尘中微塑料浓度为940~3417 μg/g. 骆永明团队[28]报道了环渤海海岸大气中微塑料的分布，90%以上为纤维状，其中PET微塑料约占35%. 在法国巴黎[29]以及比利斯山区[30]的大气降尘中也检出了PET微塑料. 但上述研究皆采用显微镜检计数定量和光谱定性分析方法，所得微塑料丰度难以转换为特定聚合物的准确定量浓度. Liu等人[24]分析了我国主要城市中室外灰尘的微塑料分布特征，在全部室外灰尘均可检出PET聚合物，浓度在212~9020 μg/g之间，与本研究报道的降尘中PET浓度水平相似. 全球65%的PET用于制造纺织品纤维(即涤

表 1 不同温度和时间条件下PET解聚效率(%)
Table 1 Depolymerization efficiency (%) of PET at different temperatures and time

	反应温度(°C)	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
降尘	50	0	0	0.58	1.1	1.3
	100	5.2	7.4	12.3	15.6	17.8
	135	80.5	92.3	95.5	95.7	95.7
污泥	50	0	0	0.74	1.8	2.1
	100	5.7	8.0	11.9	16.1	18.5
	135	78.1	91.6	95.2	95.9	95.9

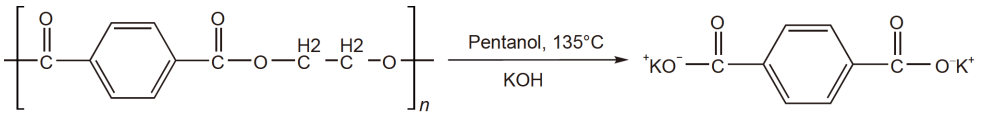


图 3 聚对苯二甲酸乙二醇酯的解聚反应式
Figure 3 Depolymerization reaction of polyethylene terephthalate

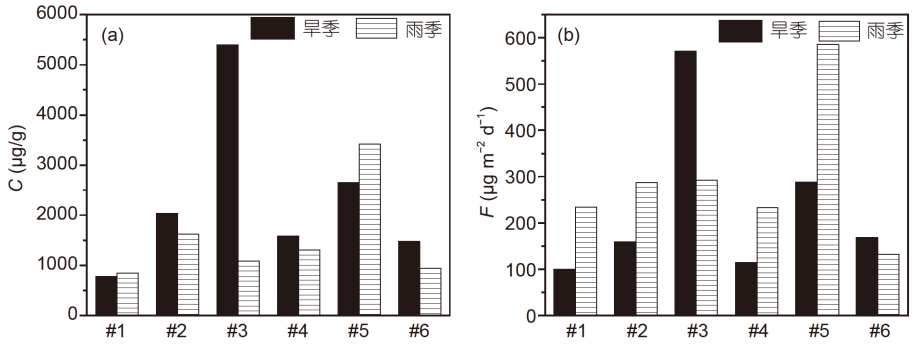


图 4 天津市各采样点大气降尘中PET聚合物浓度(a)和沉降通量(b)
Figure 4 Concentration (a) and deposition flux (b) of PET microplastics in dustfall of different locations in Tianjin

纶, https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html). 对比室内外降尘中PET微塑料浓度, 室内灰尘中PET聚合物浓度比室外灰尘高1~2个数量级[24], 表明人类活动特别是纺织品使用是大气中PET聚合物的重要来源[31].

2.3 PET微塑料的大气沉降通量评估

大气PET微塑料的日沉降通量$F_{降尘}$(μg m^{-2} d^{-1})可采用式(2)计算:

$$F_{降尘}=\frac{CM}{ST}, \quad (2)$$

C为各区大气降尘中微塑料浓度(μg/g-干重), M为大气沉降物质量(g-干重), S为采样缸内圈面积(m^2), T为采样天数(d).

根据式(1)计算PET微塑料的沉降通量(图4). 旱季各采样点中沉降通量最高的为571 μg m^{-2} d^{-1}, 最低为100 μg m^{-2} d^{-1}. 雨季沉降通量最高为586 μg m^{-2} d^{-1}, 最低为132 μg m^{-2} d^{-1}. 在天津市盛行风的上下风向采样点中(图1), 均存在高的沉降通量. 旱季和雨季PET微塑料沉降通量总体差异不大(P>0.05, 单因素方差分析). 降水通常导致大气中的微塑料加速沉降[30]. 但沉降的微塑料可能通过地表径流进入水环境, 从而无法再次迁移到大气中, 这可能是本研究并未在雨季观察到远高于旱季PET微塑料沉降通量的原因. 骆永明团队[10]也发现烟台地区春季(3~6月)和夏季(7~8月)的纤维类微塑料沉降通量无显著差别.

以本研究得出的沉降通量的最低值和最高值为参考, 可估算天津市(11966 km^2)全年PET微塑料沉降总量约为4.8~28 t. PET纤维约占合成纤维60%[32], 而合成纤维约占所有纤维67%(http://www.chyxx.com/industry/201608/442472.html), 所以天津市全年总纤维沉降量为119~697 t. 法国的研究人员评估了巴黎(2500 km^2)全年纤维的沉降量约为3~10 t[28]. 巴黎(1.2~40 kg/km^2)与天津(0.99~58 kg/km^2)的单位面积纤维沉降量相似. 但是, 法国的人均纺织品消费量(50美元/人)远高于中国(10美元/人)[33]. 这可能是由于两个研究使用的评估方法存在区别. 巴黎地区的微塑料沉降评估依据平均纤维沉降数量与单个"理想纤维"质量的乘积, 纤维质量以低密度的尼龙(1 g/cm^3)和高密度的PET(1.45 g/cm^3)作为上下限乘以"理想纤维"体积计算所得. 然而实际上大气中纤维的体积及密度分布难以用理想情况替代, 这使结果具有很大不确定性.

2.4 生活污水厂剩余污泥中PET微塑料的陆地输入通量评估

污泥是污水厂中微塑料重要的汇. 在所有生活污水处理厂剩余污泥样品中, 均检出PET微塑料(296~519 μg/g, 平均值421 μg/g)(图5). 这与我们此前对美国污水厂剩余污泥检测结果(20~12000 μg/g, 平均值560 μg/g)相近[30]. 有研究指出, 我国生活污水厂进水中微塑料的数量约为200个/L, 塑料纤维是其主要形态[18]. 洗衣废水是生活污水厂中PET等人造聚合物纤维的重要来源[34~36]. 例如, 洗涤过程每克涤纶纤维织物会释放0.1 mg涤纶纤维[37]. 污水厂的微塑料在污泥中大量聚集[15~18]. 因此, 涤纶面料衣物的洗涤废水可能是污水厂剩余污泥中PET聚合物的主要来源.

2018年, 天津市污泥总产量为628933 t(http://sthj.tj.gov.cn/env/environmental_management/solid_waste_management/201906/t20190605_35586.html). 以本研究剩余污泥中PET微塑料浓度(296~519 μg/g)为参考值,

采用下式可估算天津地区污泥排放的PET总量约为186~326 t/a:

$$F_{污泥} = C \times m \times 10^{-6}, \quad (3)$$

其中, $F_{污泥}$为PET微塑料随污泥施用排放量(t), C为污泥中PET微塑料浓度(μg/g), m为污泥年产量(t). 我国污泥产量约为800万t[38], 如果以本研究中PET微塑料污泥浓度为参考值, 可粗略估算全国污泥排放的PET微塑料总量为2370~4150 t/a, 占全国PET年消费总量的0.006%~0.011%. 据统计, 我国的污水厂污泥有65%用于填埋, 15%用于堆肥(https://www.dowater.com/info/2019-12-26/1143762.html). 以15%剩余污泥用作农业和园林肥料计, 天津和全国每年因污泥施用进入土壤系统的PET微塑料总量分别达28~49和356~622 t/a.

2.5 矿化垃圾土中PET微塑料的浓度与陆地输入通量

垃圾填埋场作为塑料等固体垃圾的汇. 在经历填埋处置3~5 a后的6个矿化垃圾土样品中, 检出较高浓度的PET微塑料(73~944 μg/g, 平均浓度398 μg/g). 矿化垃圾土在市政园林绿化等方面的再利用可能使PET微塑料重新进入陆地环境. 据统计, 我国每年矿化垃圾产量约为9600万t, 仅北京、天津、上海、广州等城市堆存的矿化垃圾就达数千万吨, 其中60%左右为可再利用的矿化垃圾土. 若以本研究中检测的矿化垃圾土中PET平均浓度398 μg/g作为参考值, 我国每年通过矿化垃圾土的利用向环境中输入的PET微塑料量可高达2.3万t.

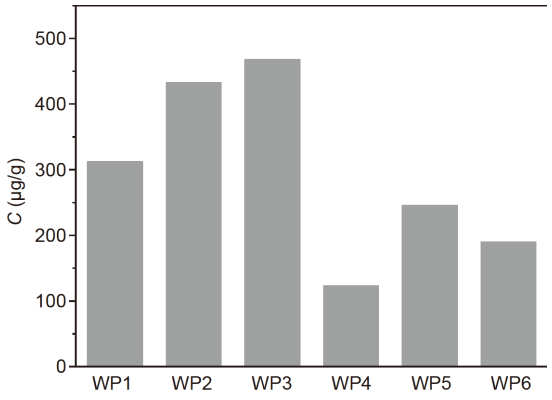


图 5 天津市6个主要生活污水厂剩余污泥中PET聚合物浓度
Figure 5 Concentrations of PET polymer in sewage sludge of 6 major domestic sewage treatment plants of Tianjin

3 结论

在天津地区大气降尘和剩余污泥样品中均检测出PET微塑料, 大气降尘中PET微塑料浓度水平(10^2~10^3 μg/g)比污泥(10~10^2 μg/g)高一个数量级. 天津市大气沉降引起PET微塑料陆地输入通量为5~28 t/a, 通过污泥施用输入农田的PET微塑料通量为28~49 t/a. 大气沉降的PET微塑料时空分布均匀, 而污泥施用可导致PET微塑料在农田中存在局部高污染. 此外, 垃圾填埋场矿化垃圾的资源化利用也可能导致PET微塑料在局部陆地环境的高通量输入, 其生态风险不可忽视.

参考文献

1 Plastics—The Facts 2019: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Brussels, 2019
2 Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci Adv, 2017, 3: e1700782
3 Su Y, Zhang Z, Wu D, et al. Occurrence of microplastics in landfill systems and their fate with landfill age. Water Res, 2019, 164: 114968
4 Rillig M C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? Environ Sci Technol, 2012, 46: 6453–6454
5 Law K L, Thompson R C. Microplastics in the seas. Science, 2014, 345: 144–145
6 Peng L, Fu D, Qi H, et al. Micro- and nano-plastics in marine environment: Source, distribution and threats—A review. Sci Total Environ, 2019, 698: 134254
7 Schwarz A E, Ligthart T N, Boukris E, et al. Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study. Mar Pollut Bull, 2019, 143: 92–100
8 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
9 Cai L, Wang J, Peng J, et al. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: Preliminary research and first evidence. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24: 24928–24935
10 Zhou Q, Tian C G, Luo Y M. Various forms and deposition fluxes of microplastics identified in the coastal urban atmosphere (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3902–3909 [周倩, 田崇国, 骆永明. 滨海城市大气环境中发现多种微塑料及其沉降通量差异. 科学通报, 2017, 62: 3902–3909]
11 Klein M, Fischer E K. Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. Sci Total Environ, 2019, 685: 96–103

12 Guo J J, Huang X P, Xiang L, et al. Source, migration and toxicology of microplastics in soil. Environ Int, 2020, 137: 105263
13 Zhu Y G, Zhu D, Xu T, et al. Impacts of (micro) plastics on soil ecosystem: Progress and perspective (in Chinese). J Agro-Environ Sci, 2019, 38: 1–6 [朱永官, 朱冬, 许通, 等. (微)塑料污染对土壤生态系统的影响: 进展与思考. 农业环境科学学报, 2019, 38: 1–6]
14 Gatidou G, Arvaniti O S, Stasinakis A S. Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants. J Hazard Mater, 2019, 367: 504–512
15 Carr S A, Liu J, Tesoro A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. Water Res, 2016, 91: 174–182
16 Gies E A, LeNoble J L, Noël M, et al. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. Mar Pollut Bull, 2018, 133: 553–561
17 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
18 Xu X, Jian Y, Xue Y, et al. Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): Occurrence and removal. Chemosphere, 2019, 235: 1089–1096
19 Geng X M, Wei R, Wu N, et al. Excavation and reutilization on aged refuse: Development status and trend (in Chinese). Shandong Chem Ind, 2020, 49: 50–51 [耿晓梦, 魏然, 伍娜, 等. 存余垃圾挖采筛分与资源化利用现状及发展趋势. 山东化工, 2020, 49: 50–51]
20 Wang K, Lin K D, Yuan D X. Research progress on the analysis of microplastics in the environment (in Chinese). Environ Chem, 2017, 36: 27–36 [王昆, 林坤德, 袁东星. 环境样品中微塑料的分析方法研究进展. 环境化学, 2017, 36: 27–36]
21 Ma Z F, Jiang W J, Yang S. China plastics industry (2018) (in Chinese). China Plast, 2019, 33: 127–131, 146 [马占峰, 姜宛君, 杨森. 中国塑料加工工业(2018). 中国塑料, 2019, 33: 127–131, 146]
22 Qian B Z. Demand analysis of polyethylene terephthalate in China (in Chinese). Polyester Ind, 2016, 29: 10 [钱伯章. 我国聚对苯二甲酸乙二醇酯需求分析. 聚酯工业, 2016, 29: 10]
23 Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). Science, 2016, 351: 1196–1199
24 Liu C, Li J, Zhang Y, et al. Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure. Environ Int, 2019, 128: 116–124
25 Gu X W, Li N. Market analysis of PTA (in Chinese). Polyester Ind, 2011, 24: 5–8 [顾祥万, 李楠. PTA的市场分析. 聚酯工业, 2011, 24: 5–8]
26 Zhang J, Wang L, Halden R U, et al. Polyethylene terephthalate and polycarbonate microplastics in sewage sludge collected from the United States. Environ Sci Technol Lett, 2019, 6: 650–655
27 Armbruster D A, Pry T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. Clin Biochem Rev, 2008, 29: S49–S52
28 Tian Y, Tu C, Zhou Q, et al. The temporal and spatial distribution and surface morphology of atmospheric microplastics around the Bohai Sea (in Chinese). Acta Sci Circum, 2020, 40: 1401–1409 [田媛, 涂晨, 周倩, 等. 环渤海海岸大气微塑料污染时空分布特征与表面形貌. 环境科学学报, 2020, 40: 1401–1409]
29 Dris R, Gasperi J, Saad M, et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? Mar Pollut Bull, 2016, 104: 290–293
30 Allen S, Allen D, Phoenix V R, et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. Nat Geosci, 2019, 12: 339–344
31 Dris R, Gasperi J, Mirande C, et al. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. Environ Pollut, 2017, 221: 453–458
32 Bywater N, Yu Y J. Global trends of synthetic fiber markets 2010–2020 (in Chinese). Melliand China, 2010, 38: 6–8 [Bywater N, 喻盈捷. 2010~2020年全球合成纤维市场趋势. 国际纺织导报, 2010, 38: 6–8]
33 Textile Per Capita Consumption 2005–2022. The Fiber Year Consulting. 2017
34 Hartline N L, Bruce N J, Karba S N, et al. Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. Environ Sci Technol, 2016, 50: 11532–11538
35 Napper I E, Thompson R C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. Mar Pollut Bull, 2016, 112: 39–45
36 Yang L, Qiao F, Lei K, et al. Microfiber release from different fabrics during washing. Environ Pollut, 2019, 249: 136–143
37 Hernandez E, Nowack B, Mitrano D M. Polyester textiles as a source of microplastics from households: A mechanistic study to understand microfiber release during washing. Environ Sci Technol, 2017, 51: 7036–7046
38 Zhu S S, Chen N, Li J H. A process in the disposal technique and comprehensive utilization of municipal sludge (in Chinese). Guangdong Chem Ind, 2018, 45: 28–32 [朱盛胜, 陈宁, 李剑华. 城市污泥处置技术及资源化技术的应用进展. 广东化工, 2018, 45: 28–32]

Summary for “以PET聚合物为例定量评估微塑料的非主动陆地输入”

Quantitative evaluation of non-active land input of microplastics: A case of PET polymer

Junjie Zhang, Pengyue Dong, Ying Zhang, Yujie Tian, Chunguang Liu, Hongwen Sun & Lei Wang*

Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

* Corresponding author, E-mail: wang2007@nankai.edu.cn

Microplastics (MPs) are plastics with size less than 5 mm. In recent years, microplastics have attracted more attention due to their ubiquitous environmental distribution, especially in water environment. Little is known about the pollution of microplastics in the terrestrial environment, especially in areas where there is no active input of MPs. It has been documented that MPs are widely detected in atmospheric dustfall and sewage sludge. However, there are few studies on the input fluxes of MPs to terrestrial environment, such as dust deposition and land-application of sludge.

Polyethylene terephthalate (PET) is a thermally stable and chemically inert polyester and can be used to produce polyester fabrics, beverage bottles, plastic films, etc. PET accounts for one-third of total plastics in China, with an annual consumption of 37.5 million tons.

In this study, we optimized an alkali-assisted chemical depolymerization method coupled with liquid chromatography-mass spectrometry to detect PET polymers in the environmental samples. The limits of quantification for PET MPs in atmospheric dustfall and sewage sludge were 195 ng (per 50 mg dustfall) and 180 ng (per 100 mg sludge), respectively. The method was applied to quantify PET polymers in atmospheric dustfall and sewage sludge samples collected in Tianjin, China. The results showed that PET could be detected in all dustfall samples with concentrations ranging from 776 to 5399 μg/g. The input fluxes of PET MPs via dust deposition were calculated as 100–586 μg m^{-2} d^{-1} in Tianjin. Additionally, region- and season-related fluxes were estimated. High deposition fluxes were observed in the upper and lower directions of the prevailing wind in Tianjin. There was a significant difference in the deposition flux of PET polymers between dry season and rainy season. The annual settlement of PET MPs in Tianjin was estimated to be 4.8−28 t.

The concentrations of PET polymers in sewage sludge were 296−519 μg/g. The laundry water of polyester fabric clothing may be the main source of PET polymer in sewage treatment system. The total amounts of PET MPs discharged with sludge were calculated to be 186−326 t/a in Tianjin and 2370−4150 t/a in China. This accounts for roughly 0.006%−0.011% of its total annual consumption in China. Assuming that 15% of the sewage sludge is applied as fertilizer, the estimated annual input of PET MPs to farmland is 28−49 t in Tianjin and 356−622 t in China. Besides, concentrations of PET polymers were found as high as 73−944 μg/g in the mineralized garbage soil from a landfill. This indicates an estimated input of ~20000 tons of PET MPs to terrestrial environment, through the utilization of mineralized garbage soil for municipal application.

Atmospheric deposition is an important way for microplastics to enter the terrestrial environment, and the spatial and temporal distribution of the input flux is relatively uniform. The utilization of sludge and mineralized garbage soil may lead to the intensive investment of microplastics in farmland and urban environment, and its ecological risk is worthy of attention.

microplastics, terrestrial environment, input flux, atmospheric dustfall, sewage sludge, polyethylene terephthalate

doi: 10.1360/TB-2020-0694