

水环境中微塑料光催化降解的研究进展

李 想

(天津医科大学公共卫生学院, 天津 300070)

摘 要 水环境中微塑料的存在已成为全球环境问题的焦点之一, 水环境中微塑料污染有效处理方法的迫切需求日益增加, 对此问题, 光催化降解是一种有效的处理微塑料的方法。本文将阐述光催化降解的原理和作用机制, 总结不同催化剂在微塑料降解中的应用, 对目前研究中存在的主要挑战和亟待解决的问题进行分析, 并展望未来研究的发展方向, 以期水环境中微塑料光催化降解的研究提供参考。

关键词 水环境; 微塑料; 光催化降解; 催化剂

中图分类号: X172

文献标志码: A

文章编号: 2097-3365(2024)06-0055-03

2004 年, Richard 等人^[1]提出了微塑料这一发现, 其具体是指直径小于 5 毫米的塑料微粒, 微塑料体积小、比表面积大以及具有吸附能力强的特点致使它能够作为污染环境的一大载体, 与各类污染物聚集造成规模更大、毒性更强的环境污染。世界各地的多种环境介质中微塑料污染情况均引发越来越强烈关注, 如淡水、陆地土壤、和海水中。近年来, 水环境微塑料的存在成为全球环境问题的焦点之一。据估计, 到 2030 年时每年可能会有 5 300 万吨塑料垃圾进入水环境中^[2]。微塑料对生态环境造成了严重的影响, 也对人类健康产生了潜在的风险, 如何有效地处理水环境中的微塑料已然成为迫切的需求。对比各种以去除水中微塑料为目的的水处理工艺, 其中膜过滤分离、密度分离、离心分离等分离技术存在效率低、成本高等缺陷, 而酸碱预处理、芬顿试剂预处理及酶消化等处理方法去除率低且操作较复杂, 甚至有产生新污染的可能。对此问题, 光催化降解微塑料作为一种环境友好的处理方法备受研究者关注。光催化反应利用可见光激发催化剂, 能够将微塑料分子降解为较小的有机分子或无机物, 减少水环境的污染, 具有较低的操作成本, 被认为是一种有望实现水环境微塑料治理的方法。

1 微塑料在水环境中的存在及其影响

1.1 微塑料在水环境中的分布

微塑料广泛存在于全球范围内的水环境中。它们主要来源有两个方面: 一是由塑料制品在使用过程中产生的微塑料颗粒; 二是塑料废弃物的不当处理导致的塑料颗粒进入水体。在日常生活中, 塑料制品的使用已经成为不可避免的趋势, 如塑料袋、塑料瓶、塑料包装等。这些塑料制品在使用过程中, 由于摩擦、

光照、温度等因素的作用, 会逐渐分解成微小的塑料颗粒, 这些微塑料颗粒通过洗涤、冲刷等方式进入水体, 成为水环境中微塑料的重要来源。另外, 由于人们对塑料废弃物的处理不当, 大量的塑料垃圾被随意丢入水体, 而在水体中逐渐分解最终形成微塑料颗粒。海洋污染问题让微塑料污染首次进入研究者的视野, 微塑料遍布于全球海洋中, 甚至在北极和南极地区的偏远冰川中也可见。淡水中的微塑料污染形势同样不容乐观, 有研究人员对湖南省长沙市饮用水中微塑料的含量进行了检测^[3], 样品中平均每升含有 2753 个塑料颗粒, 微塑料已然跨过饮用水处理厂这一屏障直接侵入我们的生活。其中以人类生活用量较大的聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 等为主。可见, 解决微塑料污染问题不仅要研究末端控制, 源头控制也需关注, 应减少塑料垃圾的产生并推动替代塑料的发展, 以减少微塑料的释放。

1.2 微塑料对水环境的影响

由于微塑料颗粒的小尺寸和广泛分布, 它们能够进入水体中的各个层面, 为包括水环境的生态环境带来一系列连锁反应。微塑料因其较强的吸附能力, 能够与各种毒性物质、污染物和微生物形成复合污染物。如多氯联苯和二氯二苯三氯乙烷等疏水性污染物, 会以 10^6 的浓缩系数从海水中吸附到微塑料中, 它们存在致癌的危险, 甚至可以引发大脑发育缺陷。微生物和藻类也会吸附在表面上, 最终形成生物膜。已有研究在微塑料生物膜上发现了有害的鞭毛藻类^[4], 可见微塑料依然成为病原菌及抗生物抗性基因的温床。其次, 微塑料在水中会逐渐浸出其中所含添加剂, 对环境、生物甚至人类的生命健康造成巨大的危害。这些有害物质可以通过微塑料与水体中的生物发生反应, 进而

影响水中生物的呼吸、生长、繁殖和免疫等方面，导致生态效应的变化。

在水生动物的肝组织内也发现了微塑料的大量蓄积，而这些蓄积了微塑料的动物出现明显肝损伤甚至肝坏死的现象。微塑料不仅影响了水生动物，还可以吸附植物表面抑制光合作用^[5]，导致植物出现叶片发黄、残叶现象，影响水生植物生长。在2018年，纽约州立大学弗雷多尼亚分校对259瓶来自8个国家的11种不同品牌的饮用水进行了微塑料含量的检测^[6]，检测结果显示其中有高达93%的瓶装水内含有微塑料，饮用水中微塑料的发现快速引起研究者的广泛关注，微塑料已然对人类的生活带来了不容忽视的影响。

2 微塑料的光催化降解研究现状

光催化技术被广泛应用于水环境中微塑料的降解过程，围绕催化剂、污染物和光三者展开。当光催化材料吸收的光能大于带隙的光子时，受激发产生光生电子-空穴对，其中电子跃迁至导带上称为光生电子，光生空穴即为留在价带内的空穴，光生载流子间进行复合并释放能量，在迁移的过程中与表面含氧物质反应产生有强氧化性的活性自由基，进一步激发氧化还原反应导致聚合链断裂，最终将吸附在半导体表面的微塑料转化为 CO_2 和 H_2O ，从而实现有机物降解的高效能技术。通过合理设计催化剂和优化反应条件，就可以实现高效的微塑料降解过程。在光催化过程中，光催化材料是关键因素之一，不同催化剂对微塑料的降解效果存在差异。

2.1 二氧化钛(TiO_2)以及 TiO_2 基复合材料

TiO_2 是一种常见的光催化材料，具有良好的光催化性能。 TiO_2 的能带结构和光电化学性质使其能够吸收可见光和紫外光，从而产生电子-空穴对，并促进催化反应的进行。 TiO_2 因其低成本、低毒性和良好的稳定性，被广泛应用于水环境中微塑料的降解过程。Lee J M^[7]等研究人员将含有聚酰胺66(PA66)微纤维的去离子水暴露在254 nm短波紫外线中，加以100 mg TiO_2/L 对PA66微纤维的降解情况进行评估，发现PA66微纤维在48小时内质量损失达97%。尽管可以通过 TiO_2 达到较好的降解结果，但由于它较低的太阳能利用率以及光催化反应速率，常采用改性技术最大限度降低光催化剂的带隙，以提高催化剂的光吸收能力，包括元素参杂、金属参杂、非金属参杂、共参杂、表面贵金属改性、表面光敏化、半导体复合技术等。He J等研究者^[8]合成了过渡金属(Fe)硼化物/光催化剂复合材料(FeB/TiO_2)，光催化实验结果显示PS微塑料的粒径降低了92.3%，说明复合材料有效地增强

了 TiO_2 的光吸收能力和载流子分离。

2.2 金属有机骨架材料

金属有机骨架材料是一类具有多孔结构的材料，通过将金属有机骨架上的金属位置转化为半导电纳米颗粒，来制造金属有机骨架材料转化的光催化剂，由于其高表面积、可再生、化学稳定性和多功能性，已成为一种很有前途的解决方案Qin等人^[9]以 FeAg-MOF 为前驱体，在光照射下于金属有机骨架材料结构内形成6 nm的 Ag_2O 颗粒，由此产生的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Fe-MOF}$ 材料具有较宽的太阳能光收集范围和暴露的活性位点，使其成为将微塑料转化为有用化学物质的有效催化剂。此外，金属有机骨架材料的孔径和化学成分等特定性质可以定制，以提高其去除微塑料的效率。

2.3 钨酸盐

钨酸盐是一种新型的光催化材料，具有较高的光催化活性和稳定性。钨酸盐的能带结构使其能够吸收可见光并产生活性氧物种，从而实现微塑料的降解。Meng Sun等研究人员^[10]利用离子液体辅助沉淀法制备了一种新型高效的氧化钨/氧化碘化铋($\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$)p-n结光催化剂，邻苯基苯酚在 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 上的光催化降解速率比在 BiOI 上的降解速率高5.67倍。

2.4 其他半导体材料

半导体材料在光催化降解微塑料中也具有重要作用。半导体材料的能带结构使其能够吸收可见光，并产生电子-空穴对，从而促进催化反应的进行。目前常见的半导体材料还有 ZnO 、 CdS 、 BiOBr 、 Ag_3PO_4 以及 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 等。Abdusalam Uheida等人^[11]利用玻璃纤维基板上的氧化锌纳米棒在可见光照射下，催化降解悬浮在水中的PP微塑料颗粒，照射两周后，颗粒体积平均减少了65%，光催化降解效果明显。

3 存在的问题及挑战

光催化降解微塑料是目前研究的热点之一，但在实践过程中还存在问题和挑战。在光催化降解反应中，除催化剂本身结构与特点对降解过程的影响，光催化降解微塑料的反应条件优化也是一个挑战，包括pH值、温度、湿度、孔隙率等反应条件都会对光催化降解效率带来显著影响。如低湿度引起的样品脱水会减少羟基自由基的产生从而使反应停滞，而较低pH值环境会刺激 H^+ 离子结合到微塑料表面促进降解，增加孔隙率能够增加微塑料和催化剂之间的接触面积从而得到更高的降解效率。微塑料在水环境中的存在形式复杂，包括微粒、纤维等，不同尺寸、颜色以及成分的微塑料对光催化反应的降解效果可能存在差异。比如小尺寸和深色的微塑料由于分别具有较强的光吸收能

力而更容易被降解,薄膜状微塑料的降解效率更低,对于 PE、PP、PS 等不同种类的微塑料光催化降解机理的研究也还需要进一步深入。目前大多数研究还处于实验室规模,而实际应用需要考虑到经济性和可行性,需要将实验室研究结果转化为工业化生产的方案。

目前大多数研究还处于实验室规模,而实际应用需要考虑到经济性和可行性,需要将实验室研究结果转化为工业化生产的方案。因此,未来研究需要重点关注开发高效环保的光催化剂、深入理解光催化降解的反应机理、优化降解条件以及实现规模化应用,以推动微塑料光催化降解技术的发展和运用。

4 未来研究方向和展望

目前,开发高效且环保的光催化剂是微塑料光催化降解研究中的重要课题之一。光催化剂的性能直接关系到微塑料的降解效率和降解产物的环境安全性。常用的光催化剂具有良好的光催化活性和化学稳定性,但是目前这些光催化剂在可见光区域的光吸收能力较弱,且易于受到光照和水质条件的影响,导致降解效率不高。如半导体材料氧化亚铜理论上拥有较高的太阳能利用率,但在水体和光照的双重作用下,极易发生光生在流子的表面重组以及光腐蚀,严重影响其本身较好的催化活性。

除开发高效的光催化剂,系统理解光催化降解的反应机理也是未来研究的重要方向。在光催化降解微塑料过程中,光催化剂的存在是至关重要的。目前研究广泛采用的光催化剂主要包括半导体材料、纳米复合材料等。通过这些光催化剂的作用,光能得以吸收并转化为激发态电子,从而产生氧化还原反应。在这个过程中,激发态电子可以通过传递到微塑料表面,从而引发微塑料的结构破坏和降解。但光催化降解微塑料的效率还不够高,不足以满足现实需求,只有更全面地理解光催化降解微塑料的反应机理,才能进一步优化降解过程,提高降解效率,光催化反应的反应机理还需要更深入的研究。

5 结束语

尽管有许多研究已取得进展,但目前仍存在一些主要问题和挑战值得关注和深入研究。在未来的研究中,建议在以下几个方面进行深入探索。首先,可以进一步研究和开发高效且环保的光催化剂,以提高微塑料光催化降解的效率和稳定性。其次,需要加强对光催化降解的反应机理的研究,特别是在实际水环境中的条件下,加深对反应过程和产物形成机制的理解,为实际应用提高科学依据,解决工程技术问题使光催化降解微塑料技术实现工业化应用。最后,

需要进行更加系统和全面的风险评估研究,以评估光催化降解技术在实际应用中的可行性和可持续性。未来的研究应致力于逐步解决实际应用中所面临的挑战,探索更高效和可持续的光催化技术,以进一步推动微塑料污染问题的解决。

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.
- [2] Österlund H, Blecken G, Lange K, et al. Micro plastics in urban catchments: Review of sources, pathways, and entry into stormwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858(Pt 1): 159781.
- [3] Shen M, Zeng Z, Wen X, et al. Presence of micro plastics in drinking water from freshwater sources: the investigation in Changsha, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(31): 42313-42324.
- [4] Masó M, Pieres E G, Pagès F, et al. Drifting plastic debris as a potential vector for dispersing Harmful Algal Bloom (HAB) species [J]. *Scientia Marina*, 2003, 67(01): 107-111.
- [5] 陈广龙, 王文静, 王俊. 微塑料对陆生植物生长发育和根际环境影响研究进展 [J]. *生态与农村环境学报*, 2023, 39(05): 625-633.
- [6] Mary K, Mason S A, Wattenberg E V, et al. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt [J]. *Plos One*, 2018, 13(4): e0194970.
- [7] Lee J M, Busquets R, Choi I C, et al. Photocatalytic degradation of polyamide 66; evaluating the feasibility of photocatalysis as a microfibre-targeting technology [J]. *Water*, 2020, 12(12): 3551.
- [8] He J, Han L, Ma W, et al. Efficient photo degradation of polystyrene micro plastics integrated with hydrogen evolution: Uncovering degradation pathways [J]. *iScience*, 2023, 26(06): 106833.
- [9] Qin J, Dou Y, Wu F, et al. In-situ formation of Ag₂O in metal-organic framework for light-driven upcycling of microplastics coupled with hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022(319): 121940.
- [10] Sun M, Li F, Zhao F, et al. Ionic liquid-assisted fabrication of metal-organic framework-derived indium oxide/bismuth oxyiodide pn junction photocatalysts for robust photocatalysis against phenolic pollutants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 606(Pt2): 1261-1273.
- [11] UHEIDA A, MEJIA H G, M. ABDEL-REHIM M, et al. Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system [J]. *J.Hazard. Mater*, 2021(406): 12429.