

# 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在超声波振动下去除水中微塑料的方法研究

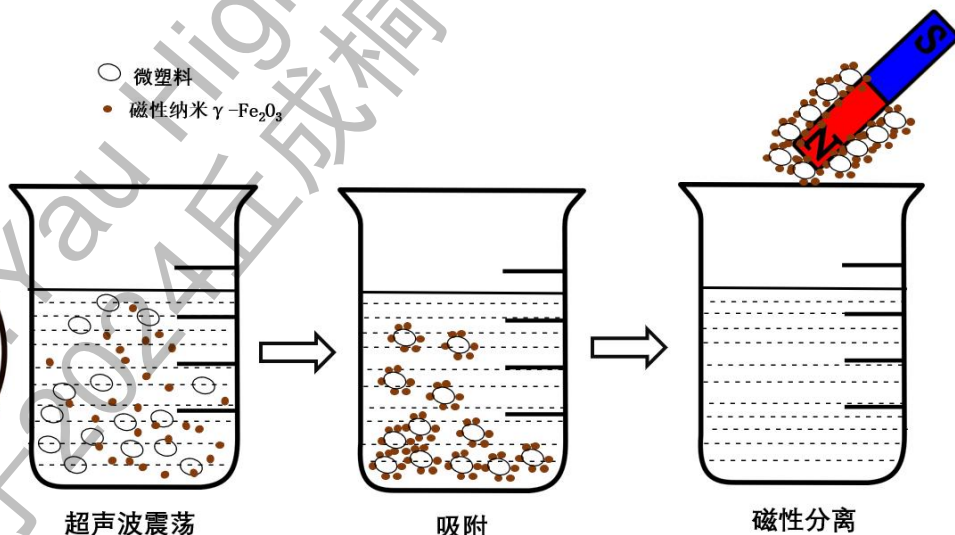
作者: Max Peiyuan Wu(吴培远), 游星笛  
(上海中学国际部)

指导教师: 何德富 (华东师范大学环境科学系)  
陈琳 (上海中学国际部)

## 论文摘要:

微塑料(Microplastics, MPs)已成为水环境中常见的一类新型污染物, 亟待有效的去除方法。本研究首次开发了一种利用磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在超声波振动下, 高效去除水中微塑料的方法。

在超声波振动下, 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料迅速与水中的微塑料吸附, 并使微塑料团聚, 通过磁铁去除与磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料吸附的微塑料。该方法对粒径分别为 300 和 900 微米的 4 种水中常见微塑料(聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET) 均有较高的去除率(最高可达 96%)。本方法快速、低成本、无毒, 不会对水体造成二次污染, 具有潜在的工业应用价值。



## 关键词:

磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 微塑料, 超声波振动, 去除

## 目 录

1. 绪论	3
1.1 微塑料污染现状及危害	3
1.2 水体中微塑料去除方法概述	3
1.3 磁性纳米材料在去除水中的微塑料	5
2. 实验材料与方法	6
2.1 实验材料	6
2.2 微塑料去除率的计算	6
2.3 摇床振动去除方法的建立及优化	7
2.4 超声波振动去除方法的建立及优化	8
2.5 电子显微镜和光学显微镜的测试	10
2.6 Zeta 电位的测试	10
2.7 吸附了磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料的解吸	10
3. 研究结果与讨论	10
3.1 摇床振动方法去除水中微塑料	10
3.2 超声波振动法去除水中微塑料	13
3.3 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与微塑料的吸附机理	16
4. 结论及展望	21
4.1 研究总结	21
4.2 研究展望	21
致谢	23
参考文献	24

## 1 绪论

### 1.1 微塑料污染现状及危害

自 20 世纪以来，塑料在工业和人们的日常生活中被非常广泛的应用<sup>[1]</sup>，也对环境污染产生了非常严重的影响。目前，各种塑料垃圾已经遍布在全球的陆地、海洋和岛屿上<sup>[2]</sup>。许多科学研究发现相对于普通塑料垃圾，微塑料（microplastics, MPs）对环境的影响更加严重<sup>[3]</sup>。微塑料通常被定义为“直径小于 5 毫米的塑料纤维、颗粒或薄膜”<sup>[4]</sup>。在环境中发现的微塑料又可以分为初生微塑料和次生微塑料两种<sup>[5]</sup>。初生微塑料是有意制造并添加到产品中的较小塑料，例如化妆品、牙膏与防水涂料中的磨料。次生微塑料是在物理、生物和化学作用下分解的较大塑料，例如塑料袋的分解产物<sup>[6]</sup>。

在全球范围内，目前微塑料已经广泛地存在于各种水域环境，包括河流、湖泊和海洋，甚至在极地地区的海洋表面和深海沉积物中都发现了微塑料<sup>[7,8]</sup>。中国的淡水湖泊和河流中也检测到了许多微塑料，在长江口和闽江河口的水体中，微塑料的浓度分别为 4127 颗粒/m<sup>3</sup>和 1170 颗粒/m<sup>3</sup>。微塑料也在太湖、三峡、青海湖、洞庭湖和鄱阳湖中被检测到<sup>[9,10,11,12,13]</sup>。

更严重的是微塑料还在世界各地的饮用水中被广泛地检测到。世界卫生组织调查了 259 个瓶装水样品，发现高达 90% 的样品检测到了微塑料<sup>[14]</sup>。中国不同城市收集了 38 个自来水样品，其中 36 个样品含有微塑料，平均丰度为 0.44 颗粒/m<sup>3</sup><sup>[15]</sup>。

越来越多的研究表明，水生环境中的微塑料可能对生物产生各种负面影响。存在于水体中的微塑料很可能通过食物链从低级别迁移到更高级别，从而引起食物链紊乱和生态位失衡，并最终进入人体<sup>[16]</sup>。一些研究结果推测目前人类平均每周摄入 0.1-5.0 克微塑料<sup>[17]</sup>，最近发表在 Nature 上的多篇文献报道微塑料可能对人类健康会造成严重的影响<sup>[18,19]</sup>。研究表明，微塑料可以通过呼吸，饮食和水等方式进入人体，世界卫生组织(WHO)为了解决水中微塑料对人类健康的影响，呼吁开发出有效去除饮用水中的微塑料有效方法<sup>[20,21,22]</sup>。

### 1.2 水体中微塑料去除方法概述

目前控制和清除水中微塑料的技术还比较有限，主要分为生物降解去除、

化学催化降解去除和物理混凝、沉降和过滤去除等方法<sup>[23]</sup>。

### 1.2.1 生物去除法

塑料的生物处理被认为是一种很有前途的技术，主要包括生物降解法和活性污泥法。然而，微塑料性质稳定，生物降解缓慢，通常需要很长时间。此外，微塑料的生物降解主要依靠水体中的微生物。一方面，可用于降解微塑料的生物体并不多。另一方面，从环境水体中人工分离出来的高效菌株，生存条件严格，难以适用于污水处理厂等实际环境。总之，处理水体中微塑料的生物降解方法还需要进一步探索。

活性污泥技术在城市污水处理厂中非常常见。研究人员分别对北京和武汉的污水处理厂进行研究，发现活性污泥法对两座污水处理厂微塑料的去除率分别为 54.5%和 28%<sup>[24, 25]</sup>，但该方法的缺点是只能保留污泥中的微塑料，因此需要进一步处理，而且污泥还存在二次污染问题。

### 1.2.2 化学去除法

化学去除技术主要利用各种氧化剂在光、催化、超声波等作用下产生的强氧化性自由基，与微塑料发生一系列链式反应，使大分子聚合物逐渐分解为小分子有机物后，并进一步分解微塑料，直到生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等分子。

Tofa 等报道利用 N 型氧化锌催化降解低密度聚乙烯 (LDPE) 微塑料。在可见光照射 175 小时后，LDPE 微塑料发生氧化反应并部分分解，但所用氧化剂非常昂贵，去除效率也不高<sup>[26]</sup>。

Liu 等研究发现，在热激活的过硫酸盐体系中，颗粒状微塑料在超纯水中催化氧化长达 30 天后，粒径从最初的 40-50 $\mu\text{m}$  减小到 30 $\mu\text{m}$  以下<sup>[27]</sup>。这些报道的化学去除方法需要较长的化学反应时间，残留的化学试剂还可能造成二次环境。成本相对较高，而且能耗也较高。

### 1.2.3 物理去除法

物理去除水体中微塑料主要有混凝、沉降和过滤等三种方法。混凝法是基于微塑料和混凝剂形成的较大团聚体在重力作用下的沉淀，常用的絮凝剂有  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，传统的混凝技术对于水体中微塑料的去除率一般在 60%以下。若絮凝剂的使用剂量不高，去除效果则更不理想，Ma 等使用常规剂量的铁基絮凝剂，去除微塑料的效率低于 15%<sup>[28]</sup>。

沉降法是依靠重力作用从水体中去除固态颗粒物的过程，但该方法对于高密度的微塑料较为适用，一些密度与水无太大差异的微塑料，例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等，在处理过程中容易漂浮在水体表面，用沉降法难以去除，且该方法下不同种类和粒径的微塑料的去除效率差异较大<sup>[29]</sup>。

过滤是去除水体中微塑料的另一种方法，滤膜的孔径是影响其去除效率的决定性因素，膜的孔径越小，对微塑料的阻隔效果越好，一般过滤法对于粒径较大的微塑料颗粒具有较好的去除效果，小粒径微塑料则容易穿过滤膜。理论上，小孔径滤膜可以截留更多小尺寸的微塑料，但在实践中膜堵塞和膜污染问题频繁出现，并且孔径越小的滤膜成本越高<sup>[30]</sup>。

### 1.3 磁性纳米材料在去除水中的微塑料

近几十年来，由于纳米技术和纳米材料的发展，许多纳米材料颗粒已广泛应用于环境保护的应用中，并在污染物去除或减轻方面表现出良好的性能<sup>[31]</sup>。科学家还利用磁性纳米材料的性质，开发出利用磁铁分离污染物的方法。与传统的微塑料去除方法相比，磁力去除方法具有分离时间短、不需要昂贵的微孔过滤膜等优点<sup>[32,33,34,35,36]</sup>。

然而，利用磁性纳米材料去除水中微塑料的研究仍然非常有限。Grbic 等合成了可以与微塑料结合的疏水性铁纳米颗粒。采用磁力去除方法，可以分别从海水、沉积物和淡水中回收 92%、78%和 84%的微塑料<sup>[37]</sup>。Tang 研究了使用实验室合成的磁性碳纳米管 (M-CNT) 来吸附水中的微塑料<sup>[38]</sup>。这些合成的磁性纳米材料成本非常高，在工业上大规模使用具有明显的局限性。2022 年华东师范大学何德富教授和加拿大的 Liu 教授分别报道了使用廉价且容易获得的磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料来去除水中的微塑料的方法，这种方法可以快速地去去除水中的微塑料，操作非常简单高效<sup>[39,40]</sup>。

最广泛应用的磁性纳米材料有三种，都是基于铁元素的，分别为 nZVI (nano Zero-Valent Iron)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。此外，还有一些含镍或镉的纳米磁性材料<sup>[41]</sup>，而这些含镍或镉的磁性纳米材料不但成本相对较高，还对人体有毒，不是去除水中微塑料的理想选择。nZVI 磁性纳米材料是 0 价的铁单质，在酸性水中不稳定，还可能与水中存在的氧化剂发生氧化反应，从而失去磁性。磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料含有部分为 2 价铁元素，也可能与水中存在的氧化剂发生氧化反

应，被氧化成以没有磁性的三氧化二铁。磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料在吸附了污染物后，由于其稳定性的问题，是很难回收和重复使用<sup>[42, 43]</sup>。文献报道磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在吸附的水中重金属污染物（如镉离子和铜离子）后，还可以通过改变 pH 值和表面电荷来解吸磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒，用无机酸或碱即可有效再生磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒，可以反复使用再生磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒<sup>[44, 45, 46]</sup>。

磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  材料在工业上有广泛地应用<sup>[41]</sup>，各种型号的磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  易得。不过，目前尚未有文献报道使用磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  材料来去除水中的微塑料的方法。因此，在加入华东师范大学何德富教授课题组后，我们计划基于何教授课题组的研究成果，开发一种利用磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  材料去除水中微塑料的新方法，优化去除水中微塑料的条件，提高去除效率，并尝试回收和再利用磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

实验选用的四种微塑料，分别为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，纯度均为 98%；四种微塑料粒径均有两种不同型号，分别为  $900\mu\text{m}$  和  $300\mu\text{m}$ 。磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纯度为 98%，粒径为 10 nm。所有试剂均来自阿拉丁化学试剂网（中国上海）。

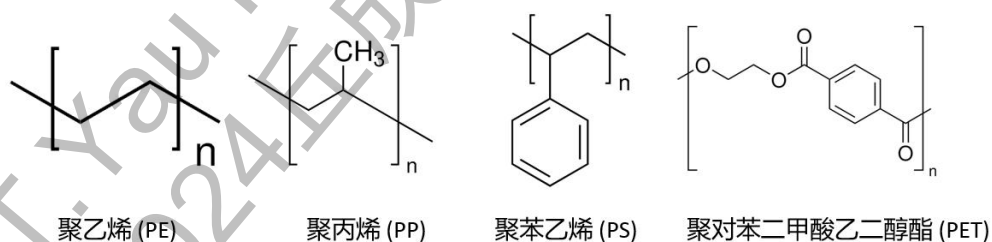


图 1 四种微塑料化学结构式

### 2.2 微塑料去除率的计算

根据何教授课题组建立了采用磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料去除水中的微塑料的计算方法<sup>[39]</sup>，我们采用其简化的计算方法应用于磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  材料去除水中的微塑料的研究。

通过称重法计算得到的去除率来衡量微塑料磁性去除的效果，即根据通过磁性去除从水体中分离出来的微塑料的质量与加入微塑料的初始质量的比值进行去除率的计算,即根据公式(1)进行水体中微塑料去除率的计算。在公式(1)中,  $\eta$ 为微塑料的去除率 (%)；  $m$  为从水体中除去的微塑料的质量，即被吸引到磁铁上的微塑料的质量 (mg)；  $M$  为水体中加入微塑料的初始质量 (mg)。

$$\eta = \frac{m}{M} \times 100\% \quad (1)$$

## 2.3 摇床振动去除方法的建立及优化

### 2.3.1 磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度和处理时长的确定

为了确定磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的适宜用量，选取微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 进行了用量梯度实验。微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 的在水中的浓度设为 0.5 g/L, 磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浓度分别设为 0.7、0.9、1.1、1.3 和 1.5 g/L。每一浓度均进行 3 组平行实验，计算平均去除率后，确定最佳磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量。

将实验设计量的磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入到浓度设为 0.5 g/L 的微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 的 100mL 水中后，将混合液置于摇床中，在 25°C 和 180 rpm 的条件下混合振荡 3 小时 (图 2-1)。振荡结束后，磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附在微塑料表面 (图 2-2)，将吸附了磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的微塑料用吸盘式磁铁 (磁力: 20 kg) 从水体中磁力吸附去除 (图 2-3)。磁铁上的微塑料用纯水完全冲洗至另一烧杯中，过滤后 (滤膜孔径为 20 $\mu\text{m}$ )，将微塑料置于电热鼓风干燥箱 (GZX-9070MBE) 中，在 30°C 下干燥直至样品重量不再变化 (通常为 15 分钟，图 2-4)。通过公式 (1) 计算每次实验的去除率，再计算平均去除率。

为了尽可能减小潜在的二次污染，微塑料通过磁铁吸附去除后，混合液中残余的磁性纳米  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用磁铁 (磁力: 20 kg) 吸附回收。



图2-1

图2-2

图2-3

图2-4

确定好磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的适宜用量后,进一步考察去除时间。根据预实验结果,设计处理时间分别为 30、60、90、150、210 和 240 分钟,不同处理时间下,均进行 3 组平行实验,计算平均去除率后,确定最佳处理时长。

### 2.3.2 纯水中不同粒径微塑料磁性去除实验

在优化的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 去除用量和所需去除处理时长下,选用粒径均分别为  $900\mu\text{m}$  和  $300\mu\text{m}$  的四种常见水中微塑料(聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET),进行去除率研究。

分别称取 50mg 微塑料与 150mg 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,加入到 100 ml 纯水中,将混合液置于摇床中,在  $50^\circ\text{C}$  和 180 rpm 条件下振荡 1 小时。振荡结束后,用吸盘式磁铁(磁力: 20 kg)充分吸取混合液中的微塑料。用纯水流冲洗磁铁表面的微塑料后,过滤(滤膜孔径为  $20\mu\text{m}$ )。将微塑料置于烘箱中, $30^\circ\text{C}$  干燥直至样品重量不再变化。然后称量微塑料的质量(通常为 15 分钟)。根据公式(1)计算去除率后,再计算平均去除率。

为了尽可能减小潜在的二次污染,微塑料通过磁铁吸附去除后,混合液中残余的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用磁铁(磁力: 20 kg)回收。

## 2.4 超声波振动去除方法的建立及优化

### 2.4.1 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 浓度和处理时长的确定

为了确定磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的适宜用量,选取微塑料聚乙烯(PE,  $900\mu\text{m}$ )进行了用量梯度实验。微塑料聚乙烯(PE,  $900\mu\text{m}$ )在水中的浓度设为  $2.5\text{ g/L}$ ,磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的用量分别为微塑料聚乙烯(PE,  $900\mu\text{m}$ )重量的 2%、5%和 20%。每一用量均进行 3 组平行实验,计算平均去除率后,确定最佳磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量。



将实验设计量的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 加入到浓度设为 2.5 g/L 的微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 的 100mL 水中后, 将混合液在室温下置于超声清洗机 (KUDOS 20104708) 中, 进行超声波振动 20 分钟 (图 2-5)。超声振动结束后, 将吸附了磁性纳米  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的微塑料用吸盘式磁铁 (磁力: 20 kg) 从水体中磁力吸附去除。磁铁上的微塑料用纯水完全冲洗至另一烧杯中, 过滤后 (滤膜孔径为 20 $\mu\text{m}$ ), 将微塑料置于电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9240Y) 中, 在 95 $^\circ\text{C}$  下干燥直至样品重量不再变化。采用电子天平 (Sartorius BSA124S、Ohaus Adventurer) 称重, 通过公式 (1) 计算每次实验的去除率, 再计算平均去除率。

为了尽可能减小潜在的二次污染, 微塑料通过磁铁吸附去除后, 混合液中残余的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 用磁铁 (磁力: 20 kg) 回收。



图 2-5 超声清洗机

确定好磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的适宜用量后, 进一步考察去除时间。根据预实验结果, 设计去除时间分别为 10、20 和 40 分钟。不同处理时间下, 均进行 3 组平行实验, 计算平均去除率后, 确定最佳处理时长。

#### 2.4.2 纯水中不同粒径微塑料磁性去除实验

在优化的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 去除用量和所需去除处理时长下, 选用粒径均分别为 900 $\mu\text{m}$  和 300 $\mu\text{m}$  的四种常见水中微塑料 (聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET) 进行去除率研究。

分别称取 375mg 微塑料 (粒径: 900 $\mu\text{m}$ ) 与 18.75mg 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[47]</sup>, 加入到 150 mL 纯水中, 将混合液置于超声清洗机 (KUDOS 20104708) 中, 在室温下, 超声振动 20 分钟。用吸盘式磁铁 (磁力: 20 kg) 充分吸取混合液中的微塑料, 用纯水流冲洗磁铁表面的微塑料, 过滤后 (滤膜孔径为 20  $\mu\text{m}$ ), 将微塑料放置在烘箱中, 95 $^\circ\text{C}$  干燥直至样品重量不再变化。然后称量从水体中去除的微塑料的质量, 根据公式 (1) 计算去除率, 再计算平均去除率。

为了尽可能减小潜在的二次污染, 微塑料通过磁铁吸附去除后, 混合液中残余的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用磁铁 (磁力: 20 kg) 回收。

## 2.5 电子显微镜和光学显微镜的测试

取适量的各种微塑料聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)通过光学显微镜 (OM, SMZ-171)和热场发射扫描电子显微镜 (SEM, GeminiSEM 560) 进行表面形态表征。取适量的磁性纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  通过发射扫描电子显微镜 (SEM, GeminiSEM 560) 进行表面形态表征。

## 2.6 Zeta 电位的测试

取适量的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入在不同 pH 值的溶液中 (pH=3, 5, 7, 11, 配置浓度为 0.5g/L), 通过 Zeta 电位分析仪 (Brook Haven 90Plus PAL 20191753) 进行 Zeta 电位测试。

取适量的不同粒径(的微塑料聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 加入在去离子水中 (配置浓度为 0.5g/L) 通过 Zeta 电位分析仪 (Brook Haven 90Plus PAL 20191753) 进行 Zeta 电位测试。

## 2.7 吸附了磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料的解吸

取适量的吸附了磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料聚乙烯(PE, 900 $\mu\text{m}$ ) 分别加入到 1mL 的 5M 尿素溶液, 3M NaCl 水溶液, 50% DMSO 水溶液和纯水 (对照组) 中 (配置浓度为 0.5g/L), 进行超声波中隔夜混合震。微塑料聚乙烯(PE, 900 $\mu\text{m}$ ) 分别从溶液中去过滤, 进行观察各个溶液颜色变化。

## 3 研究结果与讨论

### 3.1 摇床振动法去除水中微塑料

在何教授课题组的研究基础上<sup>[39]</sup>，我们首次尝试采用已建立的实验方法对磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在水中吸附微塑料的研究进行探索。预实验结果表明，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 也可以吸附水中微塑料。

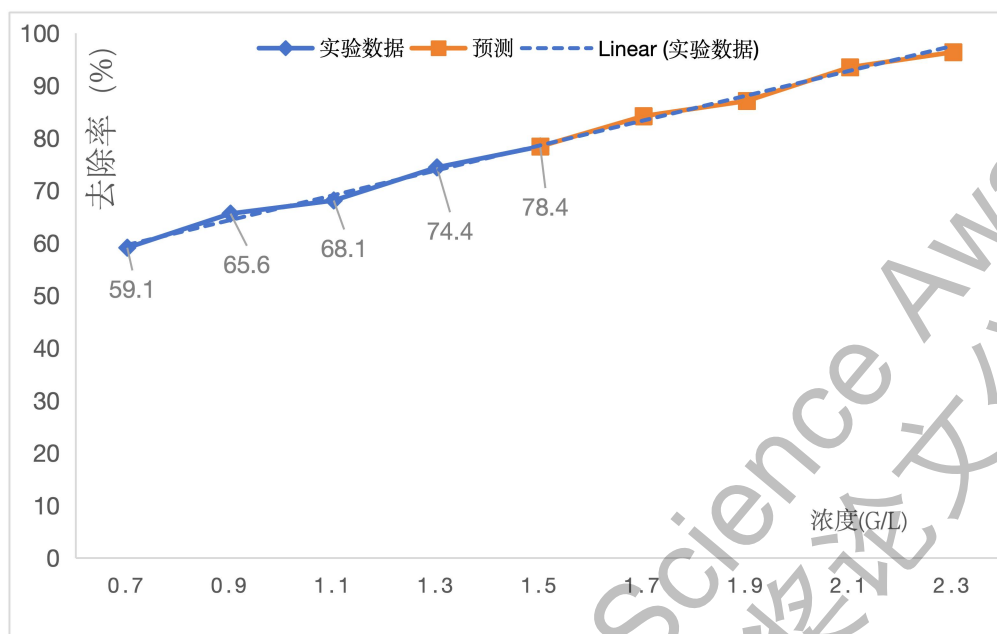
在室温下，不同用量的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 去除水中微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 的实验结果详见表 3-1；去除率趋势如图 3-1 所示。逐渐增加磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的用量 (0.7 g/L, 0.9 g/L, 1.1 g/L, 1.3 g/L 和 1.5 g/L)，微塑料聚乙烯 (PE, 900  $\mu\text{m}$ ) 的去除率也逐渐增加，并呈线性增加趋势。根据 Excel 软件数据分析的结果，外推到目标 95%左右的去除率，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量可能为 2.3 g/L，这个用量比使用磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 要高一些。

表 3-1 不同磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量下微塑料聚乙烯 (PE) 的去除率

用量 (g/L)	去除率(%)			平均去除率 (%)
	实验 1	实验 2	实验 3	
0.7	52.6	67.3	57.3	59.1
0.9	71.3	62.3	63.2	65.6
1.1	62.4	72.7	69.3	68.1
1.3	70	78.7	13.3*	74.4
1.5	79.3	71.3	84.7	78.4

\*实验过程中，由于震荡不充分，不计入平均去除率

图 3-1 不同浓度磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 下微塑料聚乙烯的去除率趋势



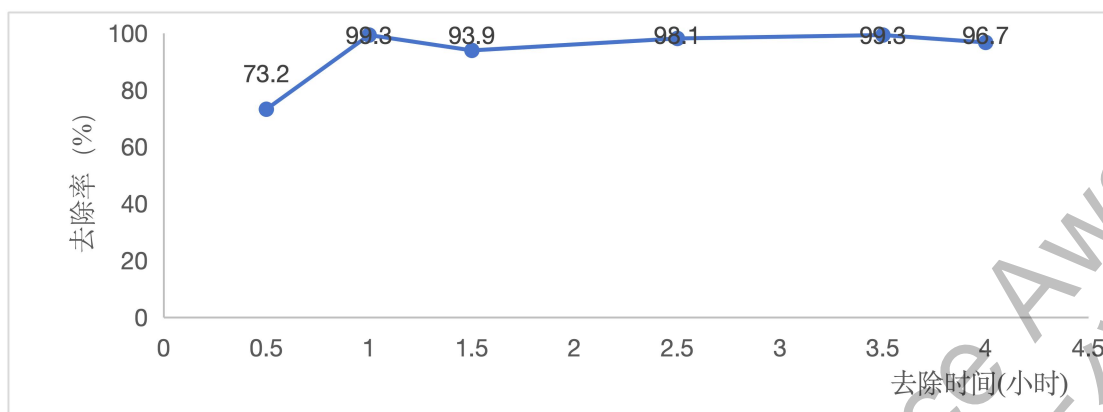
到目前为止，还没有文献报道磁性材料在不同温度下对水中微塑料去除效果的影响<sup>[37-40]</sup>。通过一系列预实验，我们发现在 50℃下，当使用 1.5 g/L 的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 时，可以将水中的微塑料聚乙烯 (PE, 900 $\mu\text{m}$ )的去除率达到目标值的 95%左右。这个用量与何教授报道的磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 用量相同<sup>[39]</sup>。此外，我们还研究了去除时间的影响，具体实验结果可以参考表 3-2，去除率变化趋势请见图 3-2。与磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相比<sup>[39]</sup>，去除时间可以从 3 小时缩短至 1 小时。

表 3-2 不同去除时间下微塑料聚乙烯的去除率

去除时间 (小时)	去除率(%)			平均去除率 (%)
	实验 1	实验 2	实验 3	
0.5	61.6	65.8	92.2	73.2
1	98.0	100	100	99.3
1.5	96.4	91.2	94	93.9
2.5	98.6	97.8	98	98.1
3.5	100	99.6	98.4	99.3
4	95.2	98.2	57.8*	96.7

\*实验过程中，可能由于震荡不充分，不计入平均去除率

图 3-2 不同处理时间下微塑料聚乙烯的去除率



实验结果表明，提高去除温度对去除效果有显著影响。当将温度从室温提高到 50℃时，可以大幅降低使用磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的用量和去除时间。我们推测，提高温度有助于增加磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和微塑料在水中的布朗运动，加速它们之间的相互吸附，同时减少磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的自身团聚，从而可以降低磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的使用量。

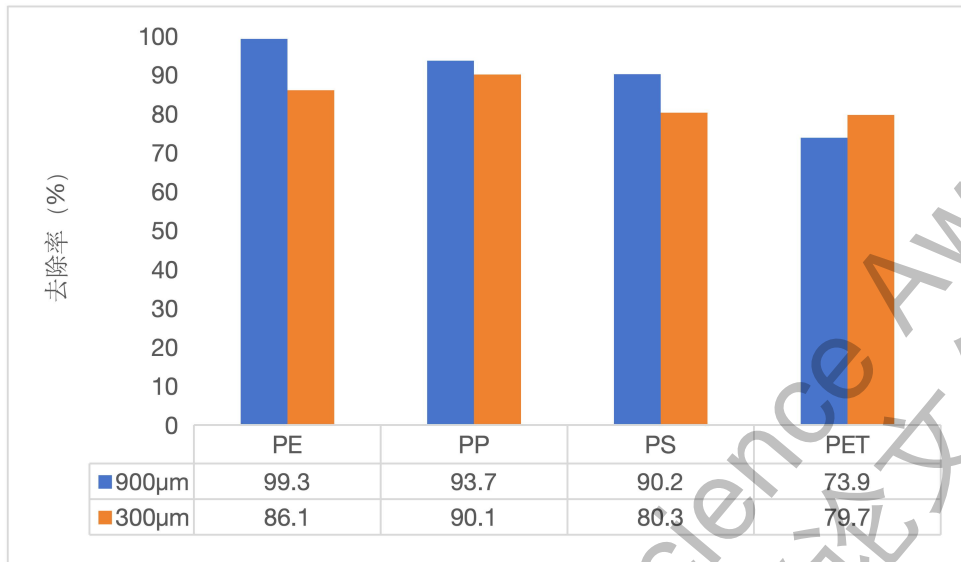
在实验优化条件下（温度：50℃，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量：1.5g/L，去除时间：1 小时），我们考察了粒径分别为 900 $\mu\text{m}$  和 300 $\mu\text{m}$  的四种常见水中微塑料（聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET）在纯水中的去除率。磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对在纯水中不同微塑料去除率的实验结果详见表 3-3；图 3-3 为各种不同微塑料去除率的总结图。实验结果显示磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对纯水中对各种不同微塑料都有较好的去除效果。

表 3-3 不同粒径和种类的微塑料聚去除率

微塑料	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	去除率(%)			平均去除率 (%)
		实验 1	实验 2	实验 3	
PE	900	98.0	100	100	99.3
	300	85.6	85.0	87.8	86.1
PP	900	92.0	92.2	97.0	93.7
	300	75.0*	91.8	88.4	90.1
PS	900	80.6	97.6	92.4	90.2
	300	74.6	81.0	85.4	80.3
PET	900	64.0	79.4	78.2	73.9
	300	79.8	78.8	80.4	79.7

\*实验过程中，可能由于震荡不充分，不计入平均去除率

图 3-3 不同粒径和种类的微塑料聚去除率汇总图



### 3.2.超声波振动法去除水中微塑料

磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的不同放大比例的扫描电子照片显示我们实验用的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在固体的状态下，大部分颗粒是相互团聚在一起的（见图 3-4）。在纯水中(pH=7)，实验用的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 Zeta 电位仅为-7eV（见图 3-5）。由于 Zeta 电位不高，磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在水中的分散稳定性较差，容易发生自身团聚。

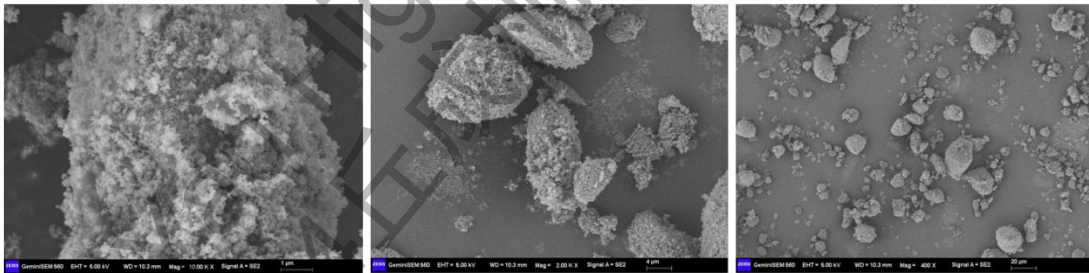


图 3-4: 磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的不同放大比例的扫描电子显微镜照片



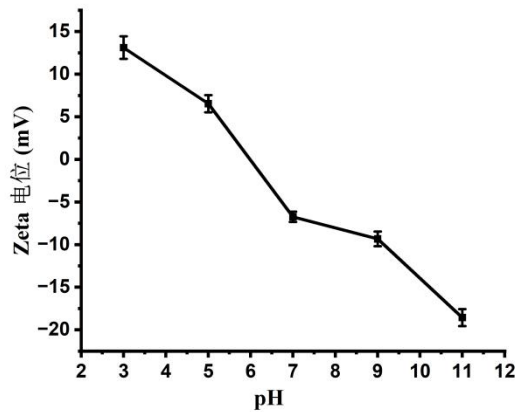


图 3-5: 磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 Zeta 电位

实验过程中，我们观察到大部分磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>没有吸附在微塑料上，而是逐渐团聚在一起并沉淀到水下。根据 Liu 和何教授的研究结果<sup>[39,40]</sup>，水中微塑料只需吸附极少量的磁性纳米材料，即可方便地通过磁铁去除。我们推测在加入磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>到水中后，应进行充分的震荡以保持其分散状态，尽可能避免磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的自身团聚，同时增加磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与水中微塑料的接触机会，这样将也许有助于减少磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的用量。我们尝试加大摇床的震荡速度（从 180rpm 到 300rpm），或是使用机械搅拌来加强搅拌力度，但是实验结果并不理想。

我们观察到将磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与水混合后，置于超声清洗机进行超声波振动，可以立即形成几乎均一的悬浊液。这可能是因为超声波振动的强度较大，使得磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相对不容易团聚在一起。在超声波振动下，使用不同用量的磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/聚乙烯的重量分别为 2%、5%和 20%），进行了去除水中微塑料聚乙烯（PE，900 $\mu$ m）的实验，结果详见表 3-5。实验结果显示，磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的用量可以大幅降低，只需微塑料聚乙烯重量的 5%，即可达到 95%左右的去除率。与摇床振动方法相比，使用超声波振动的磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用量只需摇床振动法的用量的 1.6%。

表 3-5 不同磁性纳米 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用量下微塑料聚乙烯（PE）的去除率

磁性纳米 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 用量/聚乙烯用量(%)	去除率(%)			平均去除率 (%)
	实验 1	实验 2	实验 3	

2	91.3	69.1*	89.9	90.6
5	95.1	94.0	92.4	93.8
20	99.4	99.7	98.4	99.2

\*实验过程中，可能由于震荡不充分，不计入平均去除率

我们进一步考察了去除时间（分别为 10 分钟，20 分钟和 40 分钟），实验结果详见表 3-6。在超声波振动下，去除时间比摇床振动要快很多，去除时间从 1 小时可以减少到 20 分钟。

表 3-6 不同去除时间下微塑料聚乙烯的去除率

去除时间 (分钟)	去除率(%)			平均去除率 (%)
	实验 1	实验 2	实验 3	
10	81.3	87.7	81.8	83.6
20	95.1	94.0	92.4	93.8
40	95.3	93.7	91.3	93.4

\*实验过程中，可能由于震荡不充分，不计入平均去除率

在优化实验条件下(磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量: 微塑料的重量的 5%; 去除时长: 20 分钟, 室温), 我们考察了粒径分别为  $900\mu\text{m}$  和  $300\mu\text{m}$  的四种常见水中微塑料 (聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET) 在纯水中的去除率。磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对在纯水中不同微塑料去除率的实验结果详见表 3-7; 图 3-6 为各种不同微塑料去除率的总结图。实验结果显示在超声波振动下, 加入 5%重量比的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对纯水中对各种不同的微塑料都有较好的去除效果。超声波振动与摇床振动相比, 不但可以降低 98.4%磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量, 还可以缩短 66.7%的去除时间,这使得去除成本可以大幅降低。

表 3-7 不同粒径和种类的微塑料聚去除率

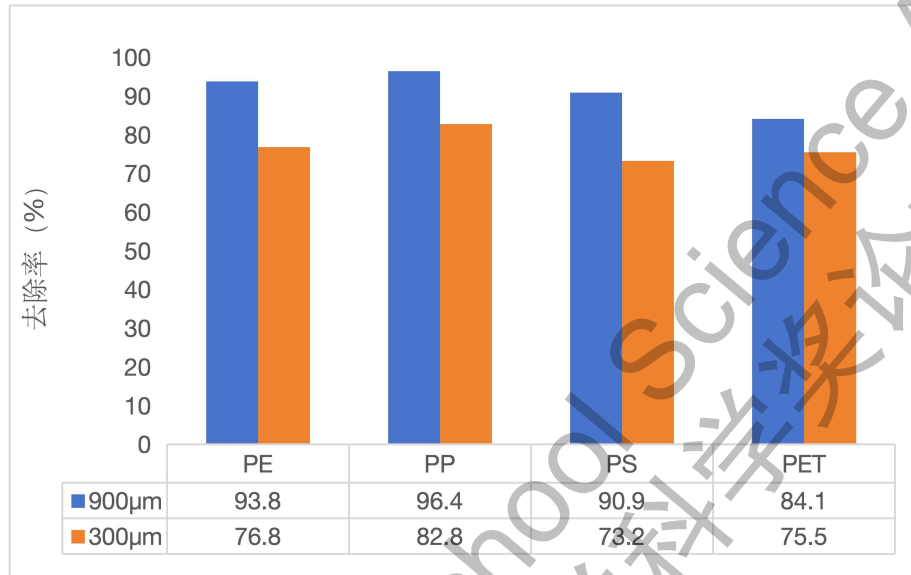
微塑料	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	去除率(%)			平均去除率 (%)
		实验 1	实验 2	实验 3	
PE	900	95.1	94.0	92.4	93.8
	300	68.5	85.5	76.5	76.8
PP	900	95.6	97.9	94.9	96.4
	300	>100*	91.0	74.5	82.8
PS	900	94.5	85.0	93.1	90.9
	300	77.5	61.5	80.5	73.2



PET	900	72.0	87.0	93.3	84.1
	300	82.5	74	70	75.5

\*实验过程中，可能由于震荡不充分，不计入平均去除率

图 3-6 不同粒径和种类的微塑料聚去除率汇总图



### 3.3 磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与微塑料的吸附机理

#### 3.3.1 微塑料吸附磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 后的表面形态特征

粒径为  $900\mu\text{m}$  的四种微塑料（聚乙烯/PE、聚丙烯/PP、聚苯乙烯/PS 和聚对苯二甲酸乙二醇酯/PET）在光学显微镜(OM)观察下的照片如图 3-7，四种微塑料均呈白色或半透明，形状均为颗粒状。

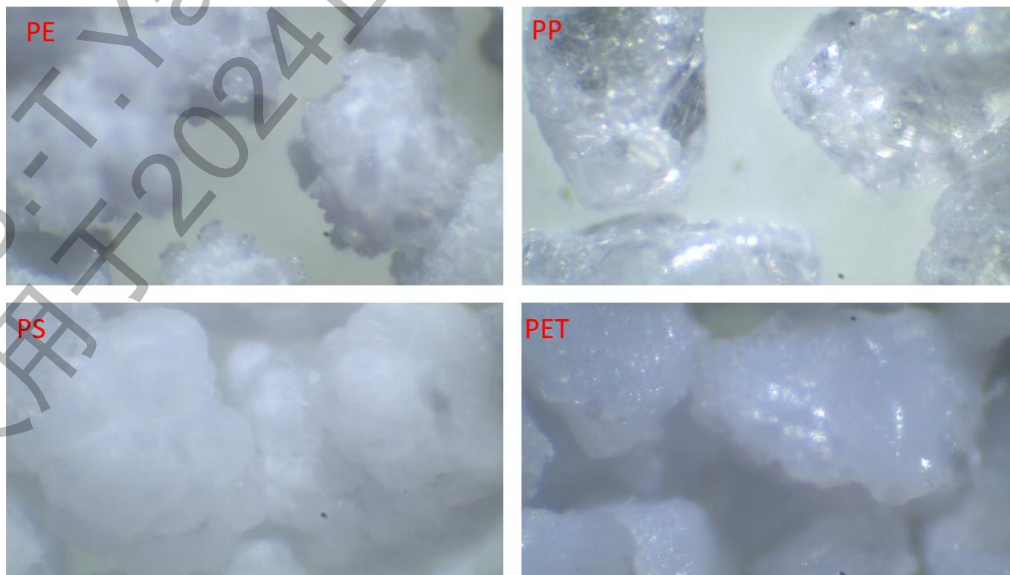


图 3-7: 四种微塑料的光学显微镜 OM 照片

磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为深棕黄色，两种不同粒径的四种微塑料吸附了磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 后，也均呈现淡棕黄色。在光学显微镜(OM)观察下的显示微塑料表面附着了大量的棕黄色的磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (图 3-8)。

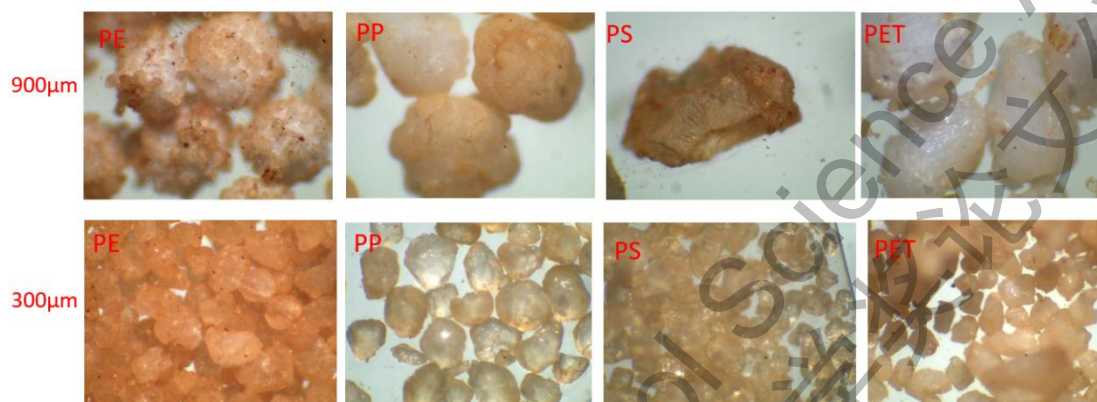


图 3-8: 吸附磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料的光学显微镜(OM)照片

热场发射扫描电子显微镜 (GeminiSEM 560) 对两种不同粒径的四种微塑料进行了表征。显微镜照片显示，在吸附之前，两种不同粒径的四种微塑料的表面不存细小的颗粒。在吸附之后，我们可以观察到许多细小磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒附着在微塑料的表面 (见图 3-9)。图 3-10 展示了粒径为 900 $\mu\text{m}$  的微塑料聚乙烯 (PE)，在吸附了磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的不同放大比例下的显微镜照片。

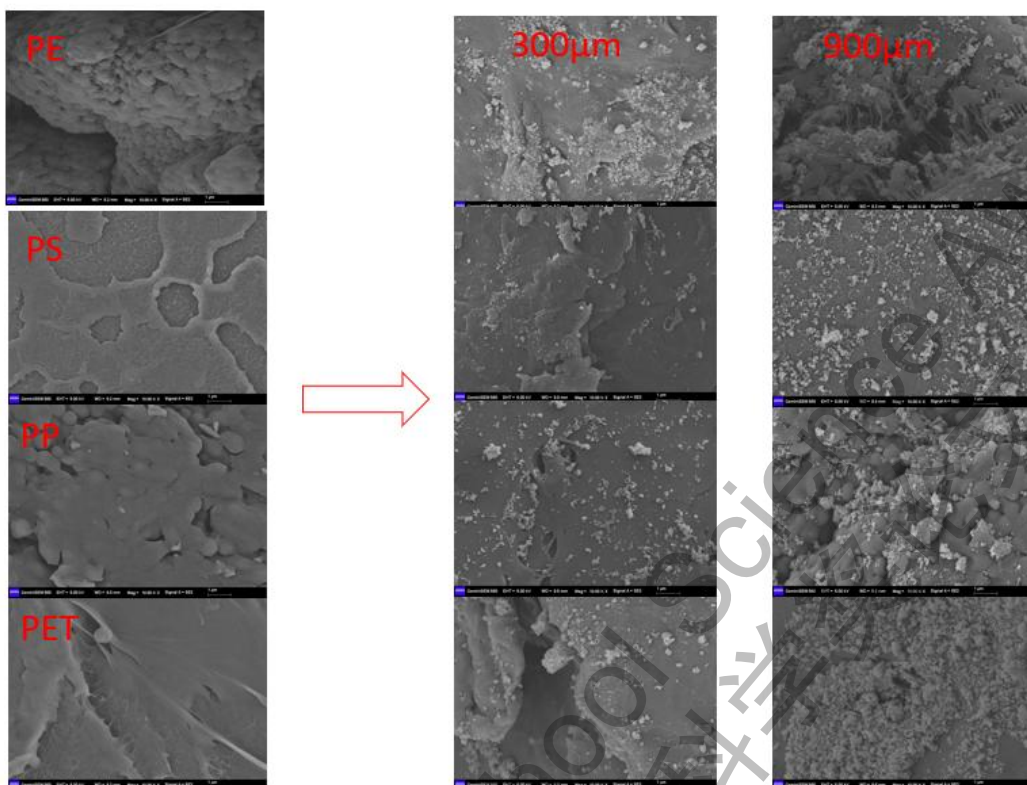


图 3-9: 四种微塑料吸附前后的扫描电子显微镜照片



图 3-10: 吸附了磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料聚乙烯 (PE) 扫描电子显微镜照片

光学显微镜(OM)照片和热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 照片都可以确信磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 吸附在各种微塑料表面上。

### 3.3.2 磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与微塑料的吸附机理推测

磁性纳米材料去除水中微塑料的研究还相对较少，目前尚未有文献报道使用磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 去除水中微塑料的结果。鉴于此，我们参考了 Liu 课题组在 Angew Chemie 上发表的文章中的研究方法<sup>[40]</sup>，以推测磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与微塑料之间的吸附机理。

通过对在纯水中的四种微塑料（Zeta 电位范围为-15 eV 至-25 eV，详见图 3-11）和磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （Zeta 电位为-7 eV，详见图 3-4）进行 Zeta 电位测试，我们发现它们的 Zeta 电位都为负值。这表明微塑料颗粒和磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在水中都带有少量的负电荷。因此，我们推测磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与微塑料之间的吸附作用不是由于颗粒之间正负电荷间的静电吸引力所引起的。

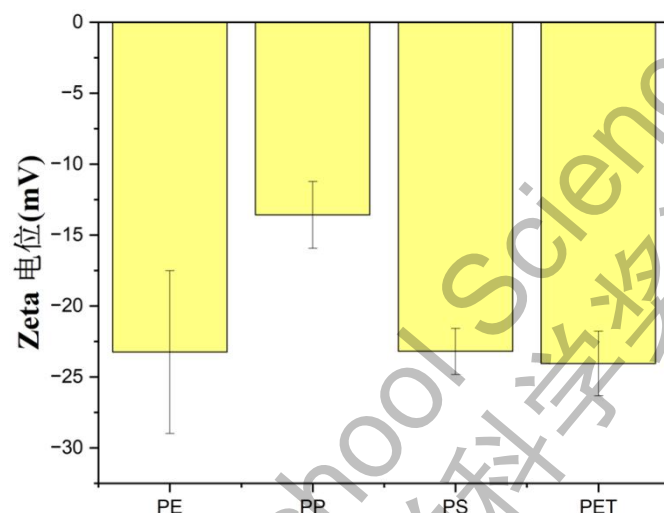


图 3-11 在纯水中四种微塑料的 Zeta 电位

在进行解吸实验时，我们使用去离子水作为对照组，将吸附了磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的微塑料加入到不同的溶液中进行解吸（包括 5M 尿素溶液、3M NaCl 水溶液和 50% 二甲基亚砷（DMSO）水溶液），并收集解析后的溶液（图 3-12）。经过过夜振动后，相对于去离子水，5M 尿素水溶液呈现浅黄色，表明发生了一定程度的解吸。尿素溶液可以抑制氢键的形成<sup>[40]</sup>，这表明氢键在磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与微塑料之间的吸附中起到了一定的作用。而经过过夜振动的 3M NaCl 水溶液仍然保持无色透明，说明几乎没有发生解吸。水中的无机离子可以影响静电吸引力<sup>[40]</sup>，这个实验结果进一步证明了磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与微塑料之间的吸附作用不是由颗粒之间的正负电荷引起的。振动过夜后的 50% DMSO 水溶液呈现最深的浅棕色，解吸程度较高。DMSO 水溶液可以抑制疏水性相互作用<sup>[40]</sup>，这表明疏水性相互作用在磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与微塑料之间的吸附中起到了重要作用，我们推测疏水性相互作用主要是来自磁性纳米 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与微塑料分子间的范德华力。





图 3-12 吸附后的微塑料分别在 DMSO、尿素、NaCl、水中解吸后的溶液

根据以上实验和测试结果，我们推测磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和微塑料颗粒在水中，都带有少量负电荷。磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较低的 Zeta 电位，更容易自团聚。在超声波的强烈振动下，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以在一定时间下较均匀地分散在水中，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与微塑料颗粒在水中发生布朗运动，在分子间范德华力和氢键的作用下，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附在微塑料的表面上。吸附了磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微塑料变得有一些磁性，可以方便地被磁体吸附，从水中去除。

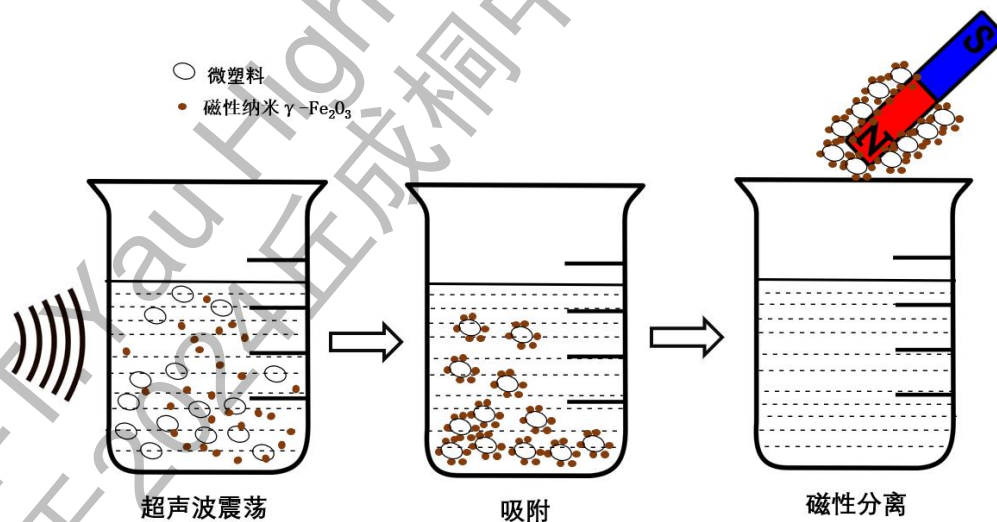


图 3-13 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 去除水中微塑料

## 4、结论与展望

### 4.1 研究总结

本研究首次发现磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以吸附在水中的微塑料上，并且可以通过磁铁方便地去除吸附了磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的水中微塑料。我们首次研究了振动方式和去除温度对磁性纳米材料与水中微塑料吸附效果的影响。实验结果显示，在超声波振动下，相对于机械振动，可以减少 98.6%的磁性纳米材料用量和 66.7%的去除时间。适当提高去除温度也可以降低磁性纳米材料的使用量和去除时间。通过对微塑料和磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电位研究以及解吸附实验，我们探究出分子间范德华力和氢键是磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附的主要作用力。

本研究建立了利用磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 去除水体中微塑料的新方法。去除率高；耗时短，整个去除过程可以控制在 20 分钟左右；操作简单便捷。相对于传统的过滤去除水中微塑料，可以避免使用昂贵的滤膜，不会造成二次滤膜污染。使用的磁性材料成本较低，具有一定的应用前景。

#### 4.2 研究展望

以往的研究发现，磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以使用无机酸或碱有效再生<sup>[44,45,46]</sup>，我们希望可以尝试回收磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，并利用再生的磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对水中微塑料进行去除。

在参观污水处理厂期间，我们注意到许多污水处理过程都是在不同的管道中进行的。鉴于我们所开发的去除方法具有较短的去除时间，我们希望进一步研究并评估在管道中进行去除的效果。如果我们能在管道中取得良好的去除效果，那么这种方法就更有可能在工业上应用于水中微塑料的去除（见图 4-1）。

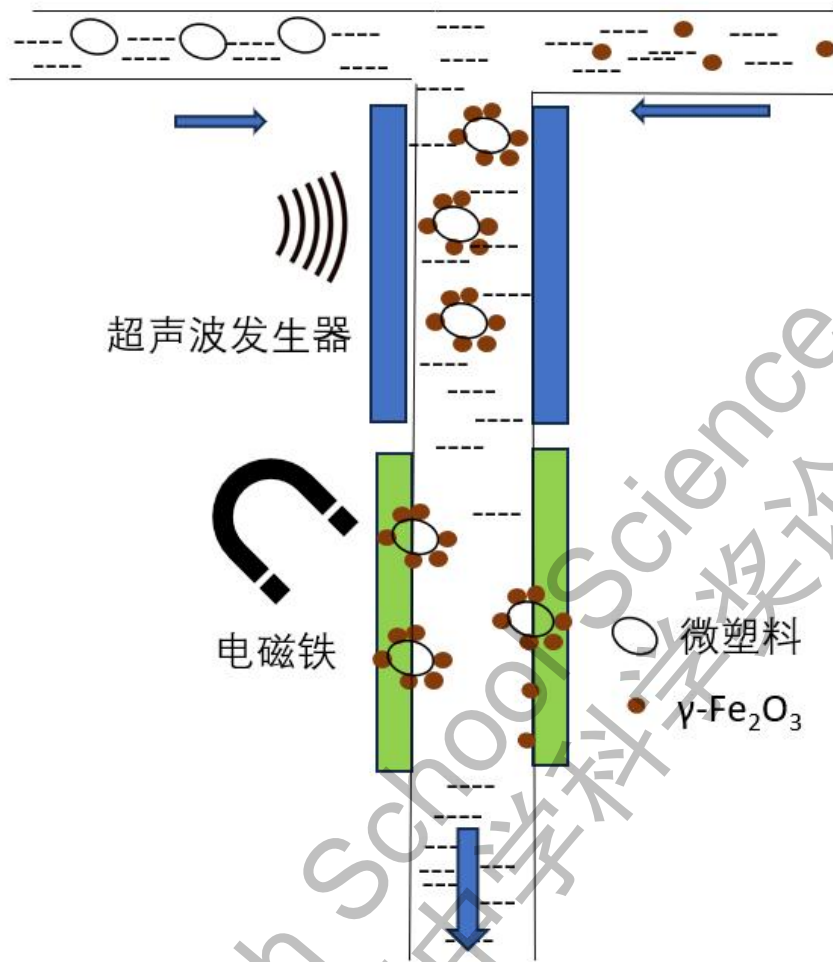


图 4-1 管道中去除水中微塑料的设想

## 致 谢

我们衷心感谢何德富教授和陈琳老师，以及给予我们无私支持和帮助的研究生导师们。尤其要感谢华东师范大学环境科学系的何德富教授，他不仅为我们的研究提供了实验场地和材料，还在研究方向和论文框架的设定上给予了宝贵指导，他的引导对我们的研究成功至关重要。

当得知我们对解决环境污染问题有兴趣的时候，我们上海中学国际部的科创指导老师陈琳老师第一时间介绍我们到何德富教授的课题组，让我们有了学习和实验的宝贵机会。陈老师还在论文写作和演讲幻灯片准备过程中给予了极大帮助，她提出了许多具有挑战性的问题，激发了我们深入思考，同时在研究中遇到困难时给予了宝贵的情感支持，帮助我们克服了各种挑战。

我们也要特别感谢研究生学长曹雪龙和学姐曹诗春。在实验过程中，他们不仅指导我们完成了实验，还耐心地教导我们正确的实验操作。在遇到困难的实验步骤或其他挑战时，他们积极帮助我们联系其他人员或老师，以确保实验的顺利进行。他们对实验安全非常关心，每次实验前都提醒我们注意安全。他们还在实验过程中回答了我们许多专业问题，他们的讨论对改进实验步骤和设计新的实验起到了关键作用。

我们还要感谢斯德哥尔摩青少年水奖中国区总决赛暨全国中学生水科技发明比赛的评委和组织者，他们给予了我们入选总决赛并获奖的机会。同时，感谢来自国家生态环境部和水利部的专家老师，在总决赛的答辩和交流过程中给予我们宝贵的建议和意见。我们要衷心感谢上海市环境保护宣传教育部的冯缨老师和付洁老师，他们邀请了来自上海交通大学、同济大学和华东师范大学环境科学系的教授们来帮助我们准备全国总决赛的答辩。他们的专业知识和经验对我们的研究和答辩起到了重要的指导作用，帮助我们在中国区总决赛中取得了全国一等奖和唯一的创新奖的好成绩。

我们还要感谢上海中学国际部的廖辉老师和张非凡老师，他们同样在我们的研究工作中给了我们很多的鼓励和支持，并激励着我们不断地深入研究这个项目。

最后，我们要感谢我们的家人、朋友和所有支持我们研究的人。没有你们的支持和鼓励，我们无法取得这样的成果。感谢你们一直以来对我们的支持！



## 参考文献

- [1] Iroegbu, A.O.C., Sadiku, R.E., Ray, S.S., Hamam, Y., Plastics in municipal drinking water and wastewater treatment plant effluents: challenges and opportunities for South Africa-a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, 27, 12953.
- [2] Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc., B* 2009, 364, 1985.
- [3] Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.*, 2017, 102, 165.
- [4] Vethaak D. A., Legler J. Microplastics and human health, *Science*, 2021, 371, 672.
- [5] Cheng, Y.L., Kim, J.G., Kim, H.B., Choi, J.H., Tsang, Y.F., Baek, K., Occurrence and removal of microplastics in wastewater treatment plants and drinking water purification facilities: a review. *Chem. Eng. J.*, 2021, 410, 128381.
- [6] Barchiesi, M., Chiavola, A., Di Marcantonio, C., Boni, M.R., Presence and fate of microplastics in the water sources: focus on the role of wastewater and drinking water treatment plants. *J. Water Process Eng.*, 2021, 410, 101787.
- [7] Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.*, 2017, 102, 165.
- [8] Lusher, A.L., Tirelli, V., O'Connor, L., Officer, R., Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Nature*, 2015, 14947.
- [9] Di, M.X., Wang, J., Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Sci. Total Environ.*, 2018, 616, 1620.
- [10] Su, L., Xue, Y.G., Li, L.Y., Yang, D.Q., Kolandhasamy, P., Li, D.J., Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ. Pollut.*, 2016, 216, 711.
- [11] Wang, W.F., Yuan, W.K., Chen, Y.L., Wang, J., Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China. *Sci. Total Environ.*, 2018, 633, 539.
- [12] Xiong, X., Zhang, K., Chen, X.C., Shi, H.H., Luo, Z., Wu, C.X., Sources and distribution of microplastics in China's largest inland lake - Qinghai Lake. *Environ. Pollut.*, 2018, 235, 899.
- [13] Yuan, W.K., Liu, X.N., Wang, W.F., Di, M.X., Wang, J., Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019, 170, 180.

[14] Mason, S.A., Welch, V.G., Neratko, J., Synthetic polymer contamination in bottled water. *Front. Chem.*, 2018, 6.

[15] Tong, H.Y., Jiang, Q.Y., Hu, X.S., Zhong, X.C., Occurrence and identification of microplastics in tap water from China. *Chemosphere*, 2020, 252.

[16] Desforges, J.P.W., Galbraith, M., Ross, P.S., Ingestion of microplastics by zooplankton in the Northeast Pacific Ocean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, 69, 320.

[17] Senathirajah, K., Attwood, S., Bhagwat, G., Carbery, M., Wilson, S., Palanisami, T., Estimation of the mass of microplastics ingested - a pivotal first step towards human health risk assessment. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 404.

[18] Kozlov M., Landmark study links microplastics to serious health problems. *Nature (News)*, Mar. 6, 2024  
website: <https://www.nature.com/articles/d41586-024-00650-3#:~:text=A%20study%20of%20more%20than%20200%20people%20undergoing,surgery%20than%20were%20those%20whose%20arteries%20were%20plastic-free>

[19] Lim X. Z., Microplastics are everywhere- But are they harmful? *Nature*, 2021, 593, 21-25.

[20] Dietary and inhalation exposure to nano- and microplastic particles and potential implications for human health, WHO's website:  
<https://www.who.int/publications/i/item/9789240054608>

[21] Microplastics in drinking-water, WHO's web site:  
<https://www.who.int/publications/i/item/9789241516198>

[22] WHO calls for more research into microplastics and a crackdown on plastic pollution, WHO's website: <https://www.who.int/news/item/22-08-2019-who-calls-for-more-research-into-microplastics-and-a-crackdown-on-plastic-pollution>

[23] Sharma, S., Basu, S., Shetti, N.P., Nadagouda, M.N., Aminabhavi, T.M., Microplastics in the environment: occurrence, perils, and eradication. *Chem. Eng. J.*, 2021, 408.

[24] Liu, X., Yuan, W., Di, M., Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362, 176.

[25] Yang, L., Li, K., Cui, S., Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant. *Water Research*, 2019, 155, 175.

[26] Tofa, T.S., Kunjali, K.L., Paul, S., Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17, 1341.

[27] Liu, P., Qian, L., Wang, H., New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. *Environmental science & technology*, 2019, 53, 3579.

[28] Ma, B., Xue, W., Ding, Y., Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78, 267.

[29] Gies, E.A., LeNoble, J.L., Noël, M., Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133, 553.

[30] Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies., *Water Research*, 2017, 123, 401.

[31] Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Nanotechnologies for environmental cleanup. *NanoToday*, 2006, 1, 44.

[32] Li, X., Liu, B., Lao, Y., Efficient magnetic harvesting of microalgae enabled by surface-initiated formation of iron nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 408, 127252.

[33] Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G., Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle. *Water Science and Technology*, 2004, 50, 139.

[34] Shen, Y.F., Tang, J., Nie, Z.H., Wang, Y.D., Ren, Y., Zuo, L., Tailoring size and structural distortion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the purification of contaminated water. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 4139.

[35] Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C., Warner, M.G., Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 5114.

[36] Tang S., Lo I., Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, 2013, 47, 2613.

[37] Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6, 68.

[38] Tang, Y., Zhang, S., Su, Y., Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406, 126804.

[39] Shi X., Zhang X., Gao W., Zhang Y., He D. Removal of microplastics from water by magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Science of Total Environment*, 2022, 802, 149838.

[40] Zandieh M. , Liu J., Removal and degradation of microplastics using the magnetic and nanozyme activities of bare iron oxide nanoaggregates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202212013.

[41] 孙涛, 王光辉, 陆安慧, 李文翠, *化工进展*, 2010, 1241-1250.

[42] Badruddoza, A.Z.M., Tay, A.S.H., Tan, P.Y., Hidajat, K., Uddin, M.S., Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, 1177.

[43] Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S., Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190, 381.

[44] Afkhami, A., Moosavi, R., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174, 398.

[45] Hao, Y.M., Man, C., Hu, Z.B., Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184, 392

[46] Hu, J., Chen, G., Lo, I.M.C., Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms., *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132, 709.

[47] 对于粒径为  $300\mu\text{g}$  的微塑料, 微塑料和磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的加入量分别为 200mg 和 10mg.