

聚酰胺微塑料对双酚A在地下水中迁移的影响

林宣浩, 吴鸣, 卢国平, 程洲, 谢林君, 吴宇恒, 曾拥军, 郝艳茹, 莫测辉

引用本文:

林宣浩, 吴鸣, 卢国平, 程洲, 谢林君, 吴宇恒, 曾拥军, 郝艳茹, 莫测辉. 聚酰胺微塑料对双酚A在地下水中迁移的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(4): 861-868.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0746>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究

刘迪, 童非, 高岩, 卢信, 樊广萍, 张娅香, 张振华

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1017-1025 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1350>

石墨烯对喹诺酮在饱和多孔介质中运移的影响

曹慧慧, 吴鸣, 程洲, 胡晓农, 莫测辉

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 597-605 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0681>

CuO/MWCNTs复合材料降解双酚A的光催化性能

车乃菊, 李银辉, 杨帆, 刘国平, 张增利, 李成亮

农业环境科学学报. 2022, 41(8): 1800-1807 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1309>

不同主导晶面赤铁矿对Cr(VI)吸附与迁移行为的影响

周艺艺, 刘存, 王玉军

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1667-1674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0386>

不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响

杨杰, 仓龙, 邱炜, 杨江俐, 周东美

农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2503-2510 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0490>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

林宣浩, 吴鸣, 卢国平, 等. 聚酰胺微塑料对双酚 A 在地下水中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 861-868.

LIN X H, WU M, LU G P, et al. Effects of polyamide on bisphenol A migration in groundwater[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(4): 861-868.

聚酰胺微塑料对双酚 A 在地下水中迁移的影响

林宣浩¹, 吴鸣^{1*}, 卢国平¹, 程洲², 谢林君¹, 吴宇恒¹, 曾拥军¹, 郝艳茹¹, 莫测辉¹

(1. 广东省环境污染与修复材料工程技术研究中心, 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632; 2. 广东省环境科学研究院, 广州 510045)

摘要: 本文以聚酰胺(polyamide, PA)作为典型微塑料,以双酚 A(bisphenol A, BPA)作为目标污染物,通过批实验与柱实验研究了 BPA 在 PA 表面的吸附以及 PA 对 BPA 在地下水中的迁移行为的影响。扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)检测结果表明,吸附 BPA 后的 PA 颗粒表面发生明显的变化。PA 对 BPA 的等温吸附过程可用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来拟合。动力学吸附则可通过准一阶吸附模型进行拟合,吸附结果表明 BPA 在 PA 上的最大吸附量可达 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。柱实验结果表明, BPA 的穿透率随多孔介质中 PA 含量的增大而减少,随流速的增大而增大,而 BPA 穿透率在不同初始浓度条件下无显著变化。此外,由于 BPA 的电离,在 $\text{pH} < 10.2$ 时, BPA 的穿透率基本不随 pH 的改变而改变,当 $\text{pH} > 10.2$ 时, BPA 穿透率大幅增加,达到 94%。离子类型和离子强度对 BPA 在含有 PA 的多孔介质中的迁移也有显著影响, Ca^{2+} 对 BPA 的运移有较明显的抑制作用,而 Na^{+} 对 BPA 的穿透率无明显影响。

关键词: 微塑料; 双酚 A; 吸附; 迁移; 地下水

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)04-0861-08 doi:10.11654/jaes.2022-0746

Effects of polyamide on bisphenol A migration in groundwater

LIN Xuanhao¹, WU Ming^{1*}, LU Guoping¹, CHENG Zhou², XIE Linjun¹, WU Yuheng¹, ZENG Yongjun¹, HAO Yanru¹, MO Cehui¹

(1. Guangdong Engineering Research Center of Environmental Pollution and Remediation Materials, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China)

Abstract: In this study, the adsorption of the target pollutant bisphenol A (BPA) on the surface of the typical microplastic polyamide (PA) and the effect of PA on the migration of BPA in groundwater were investigated using batch and column experiments. Scanning electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy showed that the surface of PA had obvious changes after the adsorption experiment. The Langmuir model and Freundlich model could be used to simulate the isothermal adsorption process of BPA by PA. Simultaneously, kinetic adsorption could be fitted by a pseudo-first model, and the maximum adsorption capacity reached $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The results of the column experiments showed that the penetration rate of BPA decreased with the PA content and increased with flow velocity, while the initial concentration had no apparent influence on the recovery rate of BPA. In addition, due to the ionization of BPA, its recovery rate showed almost no change when the pH was < 10.2 . When the pH was > 10.2 , the recovery rate increased significantly, reaching 94%.

收稿日期: 2022-07-24 录用日期: 2022-12-25

作者简介: 林宣浩(1997—),男,硕士研究生,主要从事地下水污染的研究。E-mail: linxuanhao163.com

*通信作者: 吴鸣 E-mail: wumingnj@foxmail.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41902246); 广东省自然科学基金项目(2022A1515010273, 2020A1515010447); 广州市自然科学基金项目(202201010414); 国家重点研发计划项目(2019YFC1804302); 广东省水利科技创新项目(2017-26)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41902246); The Natural Science Foundation of Guangdong Province (2022A1515010273, 2020A1515010447); The Natural Science Foundation of Guangzhou City (202201010414); The National Key Research and Development Plan of China (2019YFC1804302); The Technology Innovation Program of Guangdong Province (2017-26)

More importantly, the ionic type and strength also had a significant influence on the migration of BPA in porous media containing PA. Here, Ca^{2+} had a significant inhibitory effect on BPA transport, while Na^{+} had no apparent effect on BPA migration.

Keywords: microplastic; bisphenol A (BPA); adsorption; migration; groundwater

全球每年使用塑料超过2.4亿t,随着塑料使用量的持续增长,微塑料引起的环境问题引起广泛的重视^[1]。微塑料是指粒径小于5 mm的塑料颗粒,其中经过自然作用风干破碎后形成的粒径小于1 μm 的塑料颗粒被称为纳米塑料^[2-3]。微塑料污染物的主要来源是个人护理用品中的细小塑料颗粒、大型塑料的降解和生活污水的排放,其中个人护理用品中的细小塑料颗粒称为初级微塑料,降解形成的微塑料称为次级微塑料^[2-5]。这些细小的微塑料颗粒有很大一部分进入海洋、河流、土壤和地下水等环境,相关研究对海洋生物(如鱼类、贝类和海鸟)摄入微塑料早有报道^[6-9]。目前对于微塑料污染的研究大部分集中在海洋领域,但近年来土壤-地下水中不断有微塑料被检出^[10-12]。微塑料按化学组成可分为聚乙烯(PE),聚氯乙烯(PVC),聚苯乙烯(PS),聚丙烯(PP),聚酰胺(PA),ABS树脂等^[8]。其中,PA是在土壤-地下水系统中被大量检出的一种主要微塑料^[13],其在土壤中的丰度可达14.7~158.5个 $\cdot\text{kg}^{-1}$,而在地下水环境中也可达15.2个 $\cdot\text{L}^{-1}$,且检出微塑料颗粒一般具有较小的粒径(50~100 μm)^[13,5]。微塑料颗粒进入地下水后,不仅可吸附重金属与有机污染物,而且可以作为污染物的载体增强污染物的扩散迁移能力,从而造成更严重的地下水污染,甚至污染地下饮用水源^[13-18]。

双酚类化合物一般指具有两个羟苯基结构的化合物,其中双酚A(二酚基丙烷,2,2-双对酚丙烷,BPA)是其中世界上产量最高、用量最大、开始使用时间最早的一种双酚类化合物^[19-20]。BPA广泛应用于众多领域,如制造工程塑料、牙科复合材料、密封剂等^[21-22]。BPA已经被证实是一种内分泌干扰物^[23-24],其在浓度为1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时仍然保持着雌性激素活性^[25]。BPA能干扰机体的内分泌系统和生殖系统,破坏生物体内的激素平衡^[22]。此外,BPA可经过母体通过胎盘进入胎儿体内,对胎儿生长造成严重影响^[25-27]。目前,全球每年BPA产量高达700万t,导致大量BPA进入到环境中造成严重的污染,并通过食物和饮用水对人类健康造成危害^[21,23]。垃圾填埋场渗滤液、河流、饮用水中检出的BPA的最高检出浓度分别达17.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[24]。BPA对地下水资源和环境也造成了较大的影响,如美国地下水BPA

平均检出浓度为0.004 1~1.9 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$;英国地下水中BPA的检出浓度甚至高达20 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[28]。目前对BPA在多孔介质中的迁移规律已展开部分研究,如BPA和BPS在石英砂和石灰石多孔介质中的运移规律的研究^[29-32]。这些研究结果表明,二甲苯对BPA在石英砂中的迁移有着强烈的抑制作用,并且BPA在石灰石多孔介质中的运移能力小于在石英砂中的运移能力。然而微塑料和BPA在饱和多孔介质环境下的相互作用仍然不清楚,考察环境中的微塑料对BPA在地下水中迁移的影响仍十分缺乏。

本研究针对微塑料对双酚类物质在地下水中迁移的影响,选取PA和BPA作为典型微塑料和双酚类污染物,通过室内批实验和石英砂柱运移实验系统研究PA对BPA在饱和多孔介质中迁移的作用影响因素。本研究主要内容是:①PA对BPA吸附能力大小;②BPA在含有PA的饱和多孔介质中的运移规律;③微塑料含量、pH、流速、初始浓度和离子强度对BPA在含有PA的多孔介质中运移的影响。本研究结果将为阐明BPA在PA微塑料存在的多孔介质中的迁移提供理论和技术依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用微塑料聚酰胺-66(PA66,CAS 32131-17-2)购自中国杰诚塑化,粒径0.1 mm。BPA(CAS 80-05-7,>99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。PA66和BPA分子结构见图1,分子式分别为 $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_n$ 和 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。BPA溶液的配制方法是:准确称量100 mg BPA溶于甲醇溶液中,并用超纯水稀释至1 L,稀释过程中保持甲醇溶液质量分数小于0.1%,得到100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA溶液,置于4 $^{\circ}\text{C}$ 避光条件下保存。BPA在不同pH条件下的存在形式见图2。

通过柱实验研究BPA在典型多孔介质中的迁移规律,其中使用石英砂作为典型多孔介质,粒径0.35~0.45 mm。在实验开始之前用自来水对石英砂进行冲洗,去除石英砂中大颗粒杂质,再用10%的硝酸浸泡24 h去除石英砂表面的金属氧化物、有机物和其他杂质,最后用超纯水清洗至中性后在105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。

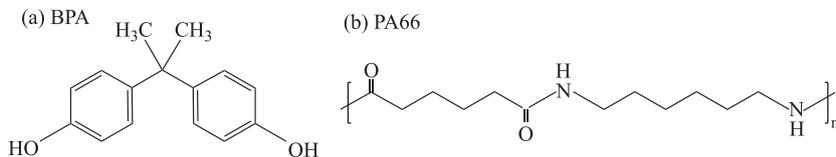


图1 BPA及PA66分子结构式

Figure 1 Molecular structure of BPA and PA66

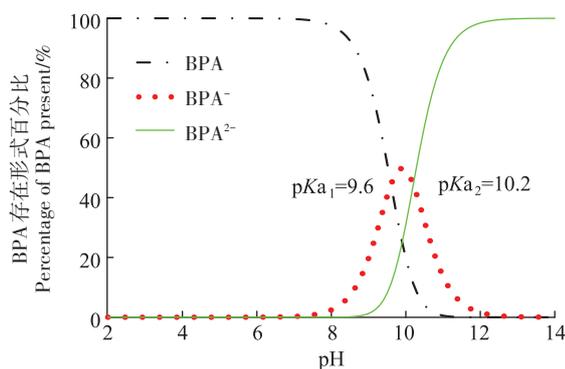


图2 不同pH条件下BPA的存在形式

Figure 2 Species distribution of BPA at various pH values

1.2 材料的表征

将PA微塑料颗粒干燥处理后,与溴化钾(KBr)按1:100比例混合后研磨成粉末,放入压片机制片后使用FTIR(Nicolet iS50, Thermo Fisher Nicolet, 美国)测定其结构。

用导电胶带将未进行和进行过吸附实验的石英砂与PA微塑料颗粒粘在样品台上,并进行喷金处理以提高材料导电性。使用SEM(Ultra-55, Zeiss, 德国)观察其表面形态。

1.3 等温吸附实验

等温吸附实验使用50 mL比色管作为反应容器,在比色管中加入25 mL不同浓度的BPA溶液(0、20、40、60、80、100 mg·L⁻¹),准确称量0.1 g的PA微塑料颗粒或石英砂颗粒分别加入每种浓度的比色管中,在25 °C、220 r·min⁻¹的条件下振荡24 h达到吸附平衡。使用带有0.22 μm针头式过滤器的一次性注射器取样,通过紫外分光光度计测定(Lambda 365, PerkinElmer, 美国)BPA浓度。每一个浓度重复实验3次。

PA微塑料颗粒对BPA的吸附量 p_0 为:

$$p_0 = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: p_0 为PA对BPA的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为BPA溶液的初始浓度,mg·L⁻¹; C 为吸附结束时BPA浓度,mg·L⁻¹; V 为BPA溶液体积,mL; m 为吸附质PA质量,g。

采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对测得样品数据进行分析。

Langmuir等温吸附模型:

$$p = \frac{p_m \times K_L \times C}{1 + K_L \times C} \quad (2)$$

式中: p_m 为PA吸附BPA的最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 是Langmuir模型等温吸附常数。

Freundlich等温吸附模型:

$$p = K_F \times C^{-n} \quad (3)$$

式中: K_F 和 n 为Freundlich等温吸附模型常数。

1.4 动力学吸附实验

与等温吸附实验相同,动力学吸附实验使用50 mL比色管作为反应容器。在比色管中加入25 mL 60 mg·L⁻¹ BPA溶液,准确称量0.1 g的PA微塑料颗粒或石英砂颗粒,分别加入比色管,置于25 °C、220 r·min⁻¹条件下振荡吸附。在1、5、10、30、60、120、300、600 min和1 440 min时依照等温吸附实验中取样方法取样,并使用紫外分光光度计测定样品中BPA浓度。采用准一阶、准二阶动力学方程对动力学吸附过程进行模拟。

准一阶动力学方程:

$$p = p_m (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad (4)$$

准二阶动力学方程:

$$p = \frac{p_m^2 \times k_2 \times t}{1 + p_m \times k_2 \times t} \quad (5)$$

式中: p 为PA对BPA的吸附量,mg·g⁻¹; p_m 是PA对BPA最大吸附量,mg·g⁻¹; k_1 、 k_2 分别是准一阶、准二阶动力学吸附方程的吸附常数。

1.5 柱实验

为了研究BPA在PA存在条件下的多孔介质中的迁移规律以及各种因素对其迁移效率的影响,进行BPA迁移柱实验。BPA的迁移实验在内径2.5 cm、长20 cm的玻璃柱内进行。采用湿法填柱将石英砂填满玻璃柱,先在玻璃柱中加入一定体积超纯水,再加入一定量石英砂(保持石英砂始终低于水位),重复装填至填满玻璃柱,装填过程中不断使用玻璃棒搅动石英

砂以去除空气,并用小锤压实。石英砂柱孔隙度为0.45。在砂柱两端放置50 μm 滤网,从而使得石英砂柱中水流均匀。首先通入超纯水约10 h,以去除石英砂柱中杂质。实验开始后,通过精密蠕动泵依次注入10孔隙体积(Pore volume, PV)背景溶液,1 PV的BPA溶液和8 PV的背景溶液,并在实验全程使用自动集样器对流出液进行自动取样收集,测定流出液样品中的BPA浓度。实验装置图如图3所示。

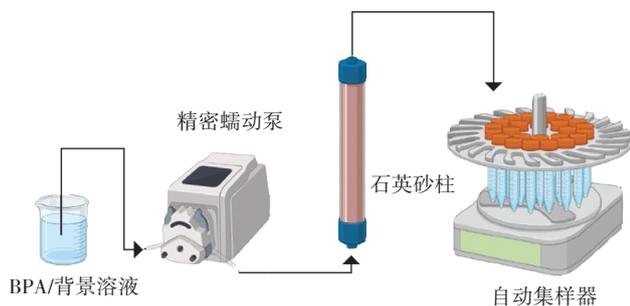


图3 柱实验装置图

Figure 3 Device diagram of column experiment

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

通过FTIR对PA吸附BPA前后的表面官能团进行分析比较(图4),可见在3 435、1 541.5 cm^{-1} 和683.5 cm^{-1} 处分别是N—H的伸缩振动与弯曲振动吸收峰;3 089、1 202 cm^{-1} 处分别为C—N的耦合振动和伸缩振动吸收峰。在这几个特征峰处,可以发现吸附实验后的PA吸收峰轻微向低波数方向偏移,且吸收峰强度降低,这是因为PA表面酰胺键与BPA上的羟基结合形成氢键。氢键的形成使得成键电子云密度降低,化学键力常数减少,伸缩振动吸收向低波数偏

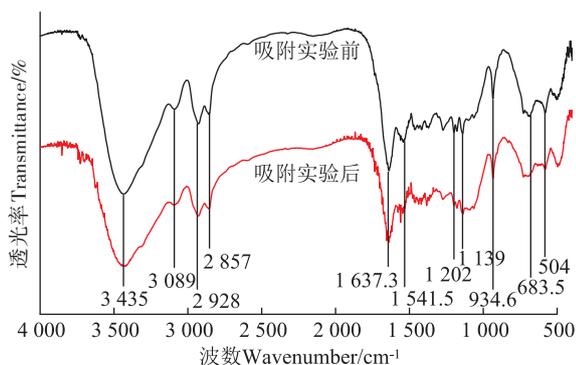


图4 吸附实验前后的PA微塑料颗粒的傅里叶变换红外光谱图

Figure 4 FTIR spectra of PA before and after adsorption experiment

移,且吸收峰强度减弱。

吸附实验前后的石英砂与PA微塑料颗粒的SEM图像如图5所示。图中可见石英砂表面较为光滑平坦(图5a),不具备对BPA的吸附条件,且在吸附实验后并没有发现BPA粒子吸附在其表面。而PA微塑料颗粒表面有较多褶皱、凸起与颗粒,为吸附BPA提供了较好的条件。由图5d可见,有较多BPA吸附在PA微塑料表面,表明PA对BPA具有较好的吸附作用。

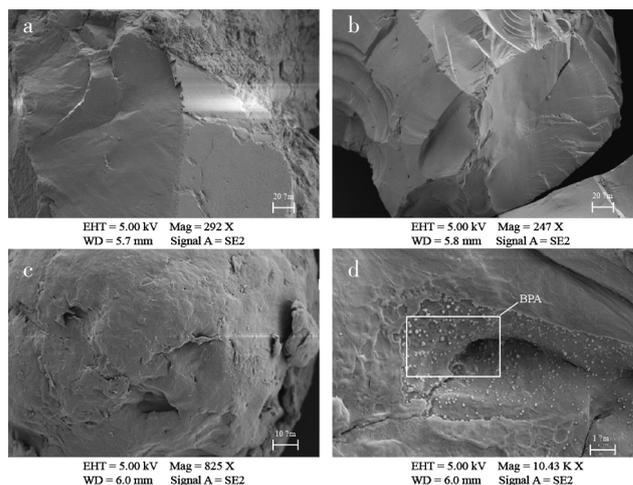


图5 (a)石英砂和PA微塑料的扫描电镜图像,(b)吸附实验前的石英砂与PA颗粒;(c),(d)吸附实验后的石英砂与PA颗粒
Figure 5 (a)SEM Image of quartz sand and PA, (b) before adsorption experiment, (c)(d) after adsorption experiment

图6a是PA和石英砂对BPA的等温吸附结果。从图6a可看出,PA颗粒对BPA的吸附作用明显,且吸附量随着BPA浓度的升高持续变大。在BPA浓度较小时,吸附量较小,这是因为在低BPA浓度下,PA吸附位点不足以被占满,未被充分利用。在BPA浓度升高后,吸附位点逐渐被利用,吸附量增大。图中未出现明显极大值,表明PA对BPA的吸附能力尚未达到极大值。然而石英砂对BPA的吸附几乎为0,表明石英砂对BPA并无显著吸附作用。PA对BPA较强的吸附作用主要是由于PA表面存在酰胺键[—C(O)NH—]可以作为氢键的受体,而BPA中含有羟基(—OH)可以作为氢键的供体。而氢键作用(2~40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)远大于疏水作用(5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),所以PA对BPA有着较强的吸附能力^[33]。

由图6a可知,BPA在PA微塑料以及石英砂上的等温吸附可以被Langmuir模型和Freundlich模型很好地模拟,由表1可见,Langmuir模型和Freundlich模

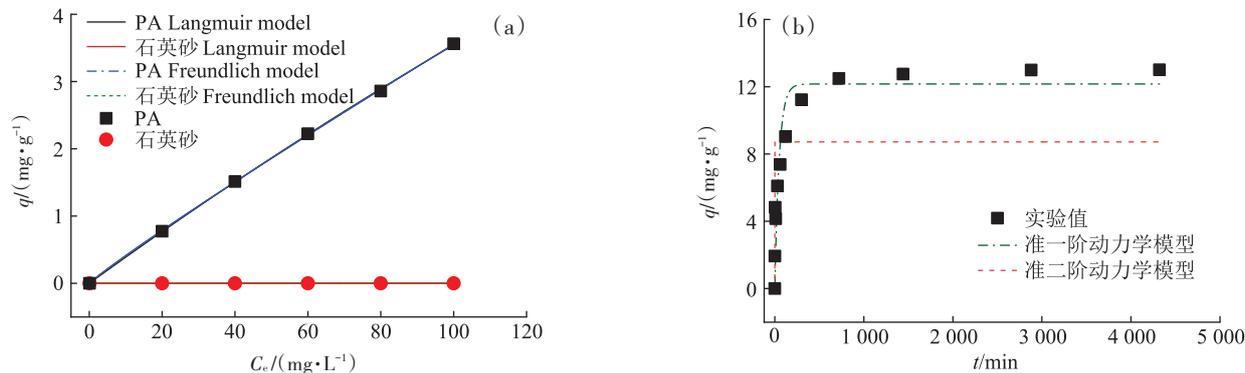


图6 (a)BPA在PA和石英砂颗粒的等温吸附模型 (b)BPA在PA颗粒上的准一阶和准二阶动力学吸附模型

Figure 6 (a) Sorption isotherms model of BPA on PA and quartz sand (b) Pseudo-first-order and pseudo-second-order model of BPA on PA

型的相关系数 R^2 均在0.99以上。Langmuir模型拟合结果良好,这表明BPA在PA上的吸附为单层化学吸附,这与二者通过氢键作用吸附的结果相符合。图6b是BPA在PA上的动力学吸附曲线。从图中可以看出,BPA在PA微塑料颗粒上被迅速吸附,在720 min时接近吸附平衡,最大吸附量为 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在反应时间 $t=300 \text{ min}$ 时,BPA在PA上的吸附量已经超过吸附总量的90%。采用准一阶、准二阶动力学方程对吸附过程进行模拟,其拟合曲线与相关拟合参数见图6b和表2。由表2中数据可知,准一阶动力学模型的相关系数 R^2 (0.826)远大于准二阶动力学模型(0.299),可见BPA在PA塑料颗粒上的吸附更适合由准一阶动力学模型描述。

2.2 PA在石英砂柱中含量对BPA运移的影响

当石英砂柱中PA的质量分数从0%增大到0.3%,所得BPA在石英砂柱中的穿透曲线(BTCs)如

表1 BPA在PA微塑料和石英砂上的吸附热力学参数拟合
Table 1 Parameters of isotherm models for the adsorption of BPA on PA and quartz sand

参数	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$p_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
PA	35.900	0.001	0.999	0.040	-0.930	0.999
石英砂	0.002	3.400	0.925	1.590	-1.380	0.959

表2 BPA在PA微塑料上的动力学吸附参数拟合

Table 2 Parameters of kinetics models for the adsorption of BPA on PA microplastics

参数	准一阶动力学模型			准二阶动力学模型		
	$p_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$p_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
PA	12.160	0.020	0.826	8.720	-1.590	0.299

图7a所示。由图可知,随着石英砂柱中PA含量的增大,BPA穿透率明显降低。PA含量为0%时,BPA穿透率最大可达90%。当PA含量增至0.3%时,穿透率降低至21%。此外,随着PA含量的增加,穿透曲线拖尾现象更加明显,在通入8 PV溶液时,含有0.3% PA组的出流液中BPA浓度是不含PA组的10倍。以上实验结果表明,PA对于BPA在饱和和多孔介质中的迁移有着明显的吸附与截留作用。且PA的含量越大,对BPA的吸附与截留作用越明显。

2.3 pH对BPA运移的影响

通过改变实验初始pH(3、5、7、9、11),得到不同pH下的BPA穿透曲线如图7b所示。当背景溶液从弱酸性逐渐增大到中性、弱碱性时,BPA穿透率基本没有改变,维持在40%左右。当背景溶液pH为3时,BPA穿透率略微提高,达到49%。这可能是由于低pH条件下,背景溶液中含有的大量 H^+ 抢占了PA颗粒表面的吸附位点,导致部分BPA无法被吸附。当背景溶液pH增大至11时,BPA穿透率大幅上升,达到94%,根据图2可知,BPA存在2个 pK_a ,BPA在不同pH条件下有3种不同的存在形式。pH较低时,溶液中BPA以分子态BPA为主;当pH增大,溶液中离子态BPA含量增多。当背景溶液pH逐渐增大时,BPA分子上的两个羟基电离出 H^+ ,当 $\text{pH}>10.2$ 时,溶液以 $\text{Bis}(\text{OH})\text{O}^-$ 和 BisO_2^{2-} 为主,PA表面的酰胺键无法与BPA表面羟基形成氢键,导致BPA无法吸附在PA表面^[33-35]。

2.4 BPA浓度对其运移的影响

不同浓度的BPA在含有PA微塑料的饱和和多孔介质的穿透曲线如图7c所示。可见当溶液中BPA浓度改变时,石英砂柱流出液穿透率并不随之改变,其

穿透率范围在43.7%~49.9%。这与等温吸附实验结果相符,即吸附量 p_0 与BPA浓度 C_0 几乎呈线性关系。所以改变BPA浓度,穿透率并没有改变。此外,随着BPA浓度的增大,穿透曲线的拖尾现象逐渐减弱,这是因为在更高的BPA浓度下,PA表面的吸附位点会被BPA更快地占满^[22,36],从而导致更高浓度的BPA溶液会更快地流出,并降低后续拖尾程度。

2.5 流速对BPA运移的影响

改变通入BPA溶液和背景溶液流速(0.5、0.8、1.0、1.2、1.5 mL·min⁻¹)得到穿透曲线如图7d所示。由图可以看出,流速对BPA运移有明显影响。在不同流速条件下,BPA在石英砂柱中穿透率有较大变化。当流速在0.5 mL·min⁻¹时,穿透率较小,仅36%。

流速逐渐增大时,穿透率也逐渐增大。当流速达到1.5 mL·min⁻¹,穿透率增至59%。这些结果表明,高流速能明显增大BPA在多孔介质中的穿透率。这是由于在流速较慢的条件下,BPA与多孔介质中的PA颗粒有更多接触时间。BPA在PA表面的吸附更充分、更完全。另外,流速增大会加大水流的剪切作用力,使部分已附着在介质表面的BPA重新回到溶液中,使得穿透率增大^[36-37]。

2.6 离子类型以及离子强度对BPA运移的影响

在不同离子种类以及离子强度(IS)条件下的穿透曲线如图7e、图7f所示。由图可见,在相同离子强度下(0.3 mmol·L⁻¹),Ca²⁺对BPA在饱和多孔介质中的穿透率(36%)的影响明显大于Na⁺对BPA穿透率

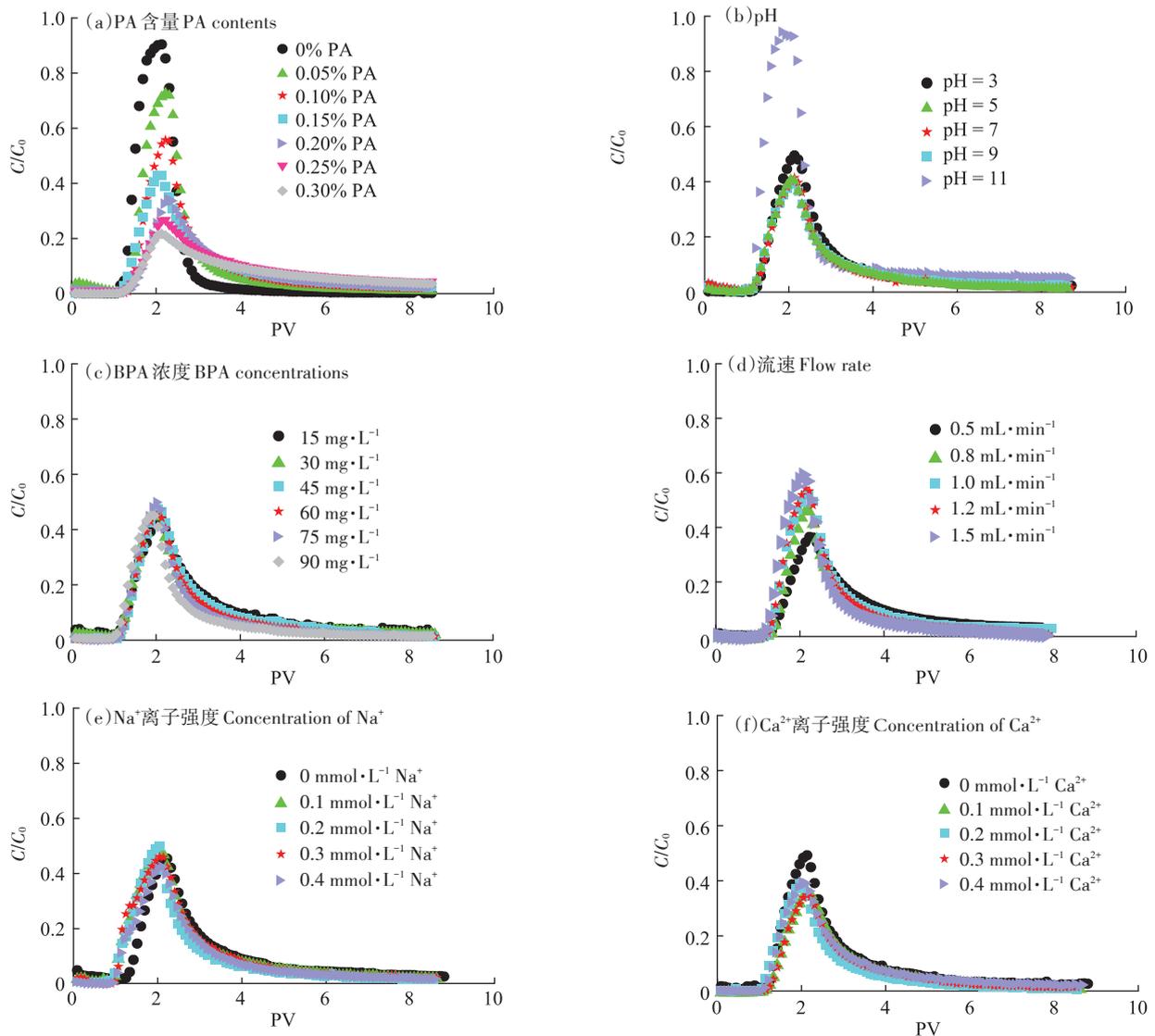


图7 BPA在不同条件下的穿透曲线

Figure 7 BTCs of BPA under different conditions

(46%)的影响。此外,当背景溶液 Ca^{2+} 浓度从0增大到 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BPA 穿透率从49%降低到36%,以上结果表明 Ca^{2+} 能明显抑制BPA在含有PA颗粒的饱和多孔介质中的运移,这是由于二价阳离子会在BPA与介质之间形成阳离子桥,降低两者之间静电力,增大BPA在介质表面沉积,降低迁移率。背景溶液 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子强度从 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,穿透率区间分别为42%~50%和31%~38%,这表明离子类型对BPA运移的影响比离子强度对其影响更加明显。这是由于BPA主要以不带电或部分带电的形式存在于溶液中,所以改变离子强度对其在饱和多孔介质中的运移或保留影响较小^[32,38]。

3 结论

(1)聚酰胺微塑料(PA)对双酚A(BPA)的吸附能力远大于石英砂,Langmuir模型和Freundlich模型对BPA在PA和石英砂上的等温吸附模拟结果均较好,准一阶动力学吸附模型模拟结果优于准二阶动力学吸附模型。

(2)增大石英砂柱内PA含量,BPA的穿透率明显降低。改变BPA原始浓度则对其穿透率无明显影响;当 $\text{pH} < 10.2$ 时,改变 pH ,BPA在石英砂柱中穿透率无明显变化;当 $\text{pH} > 10.2$ 时,由于BPA发生水解作用,BPA分子上两个羟基电离出 H^+ 导致无法与PA形成氢键吸附在PA上,BPA在石英砂柱中的穿透率大幅增大。提高溶液注入流速,由于BPA与多孔介质和PA接触时间降低而导致其穿透率大幅增大;改变背景溶液离子种类与强度, Ca^{2+} 明显增强PA对BPA的吸附作用, Na^+ 则基本没有影响。改变离子强度对其吸附作用影响较小。

参考文献:

- [1] RILLIG M C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12):6453-6454.
- [2] ROCHMAN C M. Microplastics research—from sink to source[J]. *Science*, 2018, 360(6384):28-29.
- [3] 朱莹,曹森,罗景阳,等.微塑料的环境影响行为及其在我国的分布状况[J].环境科学研究,2019,32(9):1437-1447. ZHU Y, CAO M, LUO J Y, et al. Distribution and potential risks of microplastics in China: A review[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(9):1437-1447.
- [4] 陈彪,汪聆,李达,等.水环境中的微塑料及其生态效应[J].生态毒理学报,2019,14(1):30-40. CHEN B, WANG L, LI D, et al. Microplastics in water environment and their ecological effects[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(1):30-40.
- [5] 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[J]. *Environment International*, 2017, 102:165-176.
- [6] KAZOUR M, TERKI S, RABHI K, et al. Sources of microplastics pollution in the marine environment: Importance of wastewater treatment plant and coastal landfill[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146:608-618.
- [7] 李道季.海洋微塑料污染状况及其应对措施建议[J].环境科学研究,2019,32(2):197-202. LI D J. Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(2):197-202.
- [8] WRIGHT S L, THOMPSON R C, GALLOWAY T S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178:483-492.
- [9] COLE M, LINDEQUE P, FILEMAN E, et al. Microplastic ingestion by zooplankton[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12):6646-6655.
- [10] 刘超,张晓然,刘俊峰,等.塑料制品中微塑料的释放行为及在环境中的迁移规律研究进展[J].环境工程,2022,40(25):205-217. LIU C, ZHANG X R, LIU J F, et al. Release of microplastics from plastic products and their environmental transport behaviors: A review [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(25):205-217.
- [11] MINTENIG S M, LODER M G J, PRIMPKKE S, et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648:631-635.
- [12] 周倩,章海波,李远,等.海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展[J].科学通报,2015,60(33):3210-3220. ZHOU Q, ZHANG H B, LI Y, et al. Progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(33):3210-3220.
- [13] NIZETTO L, FUTTER M, LANGAAS S. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20):10777-10779.
- [14] 董姝楠,夏继红,王为木,等.土壤-地下水中微塑料迁移的影响因素及机制研究进展[J].农业工程学报,2020,36(14):1-8. DONG S N, XIA J H, WANG W M, et al. Review on impact factors and mechanisms of microplastic transport in soil and groundwater[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(14):1-8.
- [15] 刘沙沙,付建平,郭楚玲,等.微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展[J].农业环境科学学报,2019,38(5):957-969. LIU S S, FU J P, GUO C L, et al. Research progress on environmental behavior and ecological toxicity of microplastics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5):957-969.
- [16] RE V. Shedding light on the invisible: Addressing the potential for groundwater contamination by plastic microfibers[J]. *Hydrogeology Journal*, 2019, 27(7):2719-2727.
- [17] PANNO S V, KELLY W R, SCOTT J, et al. Microplastic contamination in karst groundwater systems[J]. *Groundwater*, 2019, 57(2):189-196.

- [18] TEUTEN E L, ROWLAND S J, GALLOWAY T S, et al. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22):7759-7764.
- [19] CESEN M, LENARCIC K, MISLEJ V, et al. The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617:744-752.
- [20] 张向阳, 于霄, 韩秀丽. 响应面法优化玉米芯基活性炭对双酚A的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(4):202-207. ZHANG X Y, YU X, HAN X L. Response surface methodology for optimization of BPA adsorption using AC prepared from corncob[J]. *New Chemical Material*, 2020, 48(4):202-207.
- [21] 王鹏, 李琼琼, 蔡赟杰. 太湖沉积物再悬浮对双酚A吸附性能的影响[J]. *水资源保护*, 2015, 31(5):35-41. WANG P, LI Q Q, CAI Y J. Effect of sediment resuspension on BPA adsorption in Taihu Lake[J]. *Water Resources Protection*, 2015, 31(5):35-41.
- [22] 黄晓妍, 裴志国, 罗磊, 等. 双酚S在两种典型地带性土壤中的吸附/解吸行为研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(4):1452-1459. HUANG X Y, PEI Z G, LUO L, et al. Sorption and desorption of bisphenol S in two typical zonal soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(4):1452-1459.
- [23] LI D, ZHOU Z, QING D, et al. Occupational exposure to bisphenol-A (BPA) and the risk of self-reported male sexual dysfunction[J]. *Human Reproduction*, 2010, 25(2):519-527.
- [24] 黄苑, 张维, 王端国, 等. 双酚类化合物污染现状和内分泌干扰效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(1):60-81. HUANG Y, ZHANG W, WANG D G, et al. Advances on pollution status and endocrine disrupting effects of bisphenols[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(1):60-81.
- [25] CAREGHINI A, MASTORGIO A, SAPONARO S, et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8):5711-5741.
- [26] GERONA R R, WOODRUFF T J, DICKENSON C A, et al. Bisphenol-A (BPA), BPA glucuronide, and BPA sulfate in midgestation umbilical cord serum in a northern and central California population[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21):12477-12485.
- [27] 邓红梅, 梁春营, 陈永亨. 水环境中双酚A的污染及其生态毒理效应[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(7):70-76. DENG H M, LIANG C Y, CHEN Y H. The research of distribution, transfer and ecotoxicology effect of bisphenol A in aquatic environment[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(7):70-76.
- [28] 吴皓, 孙东, 蔡卓平, 等. 双酚A的内分泌干扰效应研究进展[J]. *生态科学*, 2017, 36(3):200-206. WU H, SUN D, CAI Z P, et al. Advances in endocrine disrupting effects of bisphenol A[J]. *Ecological Science*, 2017, 36(3):200-206.
- [29] AHMADZADEH S, DOLATABADI M. Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A: A new paradigm for groundwater treatment[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254:76-82.
- [30] SHI Y F, GAO B, SUN Y Y, et al. Effect of residual NAPLs on the transport of bisphenol A and bisphenol S in saturated porous media[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, 230(8):185.
- [31] 贾凌志, 李君文. 环境中双酚A的污染及降解去除的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2004(2):120-122. JIA L Z, LI J W. Pollution of bisphenol-A and advancement of degrading and removing[J]. *Journal of Environment and Health*, 2004(2):120-122.
- [32] SHI Y F, SUN Y Y, GAO B, et al. Retention and transport of bisphenol A and bisphenol S in saturated limestone porous media[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(8):260.
- [33] LIU X M, SHI H H, XIE B, et al. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(17):10188-10196.
- [34] 杨迪. 双酚A及其替代物在石墨烯上的吸附机理[D]. 昆明:昆明理工大学, 2021:31-36. YANG D. The adsorption mechanism of bisphenol A and its substitute on graphene[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021:31-36.
- [35] 赵晓晴. 椰壳生物炭固定化TTNP3对水环境中双酚类化合物的去除[D]. 南京:南京大学, 2018:33-37. ZHAO X Q. The removal of bisphenol compounds in water environment by coconut shell biochar immobilized TTNP3[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018:33-37.
- [36] 陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 等. 典型微塑料对环丙沙星在多孔介质迁移的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2):400-407. CHEN Y N, WU M, CHENG Z, et al. Effects of typical microplastics on migration of ciprofloxacin in porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2):400-407.
- [37] CAI L, ZHU J H, HOU Y L, et al. Influence of gravity on transport and retention of representative engineered nanoparticles in quartz sand[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 181:153-160.
- [38] YE X Y, CHENG Z, WU M, et al. Effects of clay minerals on the transport of polystyrene nanoplastic in groundwater[J]. *Water Research*, 2022, 223:118978.

(责任编辑:叶飞)