

典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 胡晓农

引用本文:

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 等. 典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2): 400–407.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0883>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[氧化石墨烯对铅在饱和多孔介质中运移的影响](#)

陈亚妮, 董姝楠, 孙媛媛, 施小清, 徐红霞, 吴吉春

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1392–1397 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.023>

[环丙沙星在黑土及其组分中的吸附行为及铜和钙的影响](#)

谭印月, 徐坚, 顾雪元, 王晓蓉, 童非, 谢锦宇, 姜洋

农业环境科学学报. 2015(12): 2287–2294 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.12.006>

[粪源环丙沙星对潮土中抗生素抗性基因的影响](#)

常旭卉, 贾书刚, 王淑平, 周志强

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2727–2737 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0401>

[亚硒酸盐在不同理化性质土壤中运移规律研究](#)

刘冠男, 薛薇, 孙春美, 李德先, 刘新会

农业环境科学学报. 2016, 35(3): 485–491 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.03.011>

[不同土壤环境因素对微塑料吸附四环素的影响](#)

杨杰, 仓龙, 邱伟, 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

陈燕娜, 吴鸣, 程洲, 等. 典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 400–407.

CHEN Yan-na, WU Ming, CHENG Zhou, et al. Effects of typical microplastics on migration of ciprofloxacin in porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 400–407.



开放科学 OSID

典型微塑料对环丙沙星在多孔介质运移的影响

陈燕娜¹, 吴鸣^{1*}, 程洲², 胡晓农¹

(1. 水利工程实验室, 暨南大学地下水与地球科学研究院, 广州 510632; 2. 广东省环境科学研究院, 广州 510045)

摘要:为探究微塑料对抗生素在多孔介质运移的影响,本文以聚丙烯(Polypropylene, PP)作为典型微塑料,以环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)为典型抗生素污染物,通过CIP的吸附实验和CIP在砂柱中运移实验,研究PP对CIP在多孔介质中的运移分布的影响。结果表明,PP对CIP的吸附能力强于石英砂对CIP的吸附能力,最大Langmuir吸附能力为 $1.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在砂柱实验中,CIP的流出浓度随PP含量的增加而降低,而流速增大时砂柱流出的CIP浓度峰值的出现时间提前。此外,当进入砂柱的CIP溶液浓度增大时,流出砂柱的CIP总量增大;溶液中增加NaCl、CaCl₂和BaCl₂等电解质提高离子强度,会增强CIP在砂柱中的迁移能力。研究表明,PP能显著影响CIP在多孔介质中运移的行为。

关键词:微塑料;抗生素;环丙沙星;多孔介质;吸附;运移

中图分类号:X132 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)02-0400-08 doi:10.11654/jaes.2020-0883

Effects of typical microplastics on migration of ciprofloxacin in porous media

CHEN Yan-na¹, WU Ming^{1*}, CHENG Zhou², HU Bill X.¹

(1. Hydraulic Engineering Laboratory Institute of Groundwater and Earth Sciences, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
2. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China)

Abstract: Polypropylene (PP) and ciprofloxacin (CIP) were selected as typical microplastics and antibiotics, respectively to investigate the effect of microplastics on the migration of antibiotics in porous media. Based on CIP adsorption and migration experiments conducted in a sand column, the effects of PP on the mobility of CIP in saturated porous media were explored. Results showed that the adsorption capacity of CIP on PP was stronger than the adsorption capacity of CIP on quartz sand. The maximum Langmuir adsorption capacity of CIP on PP was $1.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. In the sand column experiments, the CIP concentration of outflow decreased with an increase in PP content, and the peak value of CIP concentration appeared earlier with an increase in flow velocity. In addition, when the CIP concentration of inflow increased, the total amount of CIP flowing out of the sand column also increased. Adding electrolytes (such as NaCl, CaCl₂, and BaCl₂) into the CIP solution increased the ionic strength and enhanced the mobility of CIP in the sand column. In conclusion, this study suggests that PP can significantly affect the migration behavior of CIP in porous media.

Keywords: microplastics; antibiotics; ciprofloxacin; porous media; adsorption; migration

塑料制品在工商业、医疗、食品等行业中广泛使用,由于塑料在自然界中难以降解,进入到环境中的微塑料对生态环境造成了较大的危害,引起全世界的广泛关注^[1-8]。在全世界各大洋^[2-3]、河流和湖泊沉积

物^[4-6]甚至是高纬度的两极地区^[7-8]均检测到微塑料污染物。目前对微塑料的研究主要集中在海洋环境方面,但随着塑料使用量的不断增长,在生产、储存、运输、使用和回收过程中,微塑料不可避免会进入地下

收稿日期:2020-07-28 录用日期:2020-10-30

作者简介:陈燕娜(1994—),女,广东人,硕士研究生,主要从事地下水污染的研究。E-mail:chenyanna@163.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(2020A1515010447)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41902246); The Natural Science Foundation of Guangdong Province (2020A1515010447)

水环境中,造成地下水污染。在污水、污泥处理行业,含有合成微纤维和初级微塑料的污水,会通过各种途径,如农业废水灌溉、废水排放以及污泥处理等方式进入土壤-地下水系统^[9-10]。塑料进入环境后,在物理、化学及生物作用下分解成粒径更小的微塑料颗粒(粒径<5 mm)^[11],然后通过径流等作用在环境中迁移,甚至进入土壤-地下水系统中。微塑料在环境中不仅可以通过淡水和大气环境在陆地与海洋环境之间双向迁移,还可以进入土壤-地下水系统进一步迁移扩散。地下水环境中已检测到微塑料污染物,Panno等^[12]从岩溶含水层中发现大量微塑料纤维,粒径<1.5 mm,最大浓度为15.2颗·L⁻¹。微塑料通常来源于生活垃圾的降解和生活污水的排放等途径,一般常见的组分有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚乳酸(PLA)等。研究表明聚丙烯(PP)广泛存在于水体环境中。葡萄牙的Antuā河^[13],韩国的Nakdong河^[14],中国三峡水库^[15]、洞庭湖^[16]、洪湖^[17]和鄱阳湖^[18]都检测出以聚丙烯为主要成分的微塑料。由于地表水与地下水存在密切水力交换,所以微塑料聚丙烯颗粒也会不可避免地进入地下水^[12],如渗透性较好的砂质含水层。微塑料的粒径小、比表面积大、吸附性强,往往成为多种污染物的理想载体^[19]。其中有机污染物对塑料疏水性表面亲和力较大^[20],已有研究表明沉积物中微塑料表面的有机物浓度是沉积物中有机污染物浓度的数百倍^[21]。

抗生素因其良好的抗菌作用,在临床医学和养殖业中被广泛使用。目前常用的抗生素包括大环内酯类、四环素类、喹诺酮和磺胺类。最新的研究表明,在地表水、土壤、城市污水甚至饮用水中都广泛检出抗生素。Morales等^[22]在研究中发现,在西班牙的养殖场畜禽粪便中检测到环丙沙星(CIP)和诺氟沙星含量分别为5.8 mg·kg⁻¹和9.8 mg·kg⁻¹。这些环境中的抗生素会刺激抗生物素细菌的发展,而且对微生物有毒性作用。喹诺酮类抗生素的污染在我国同样广泛存在,研究表明山东省境内水环境中喹诺酮类抗生素以环丙沙星、氧氟沙星和诺氟沙星为主^[23]。在大亚湾海水养殖区沉积物中检测到诺氟沙星、恩诺沙星和环丙沙星的浓度达8.81 ng·g⁻¹^[24]。梁惜梅等^[25]在淡水鱼塘沉积物中检出喹诺酮类抗生素的浓度为85.25 ng·g⁻¹。进入环境中的抗生素在地表水中通过对流和扩散过程向下游输送,在运移过程中,吸附亲和力小的抗生素会下渗进入地下水。抗生素的环境污染日益严重,目前对抗生素在多孔介质中的运移有一定的

研究,如氧化石墨烯促进饱和多孔介质中左氧氟沙星的解吸附研究,以及多孔介质中氧化石墨烯促进环丙沙星的运移^[26]。实验发现在饱和的石灰石多孔介质中,二价阳离子Ca²⁺抑制磺胺二甲氧嘧啶运移的作用大于一价阳离子Na⁺对磺胺二甲氧嘧啶运移的抑制作用^[27]。虽然已有对抗生素在多孔介质中运移的相关研究,然而目前考虑地下水系统中微塑料对抗生素运移影响的研究仍十分缺乏。综上所述,微塑料对抗生素在多孔介质中的运移影响需要进一步开展系统研究。

本文以微塑料对抗生素在地下水中运移的影响为研究对象,以PP和CIP分别作为典型的微塑料和抗生素污染物,通过室内批量吸附实验和砂柱穿透实验,系统研究饱和多孔介质中PP对CIP运移的作用及影响因素。研究目标为:PP和石英砂(Sand)与CIP之间的相互作用,在不同PP含量的石英砂介质中,CIP的运移行为和规律,地下水水流速对PP-砂柱体系中CIP运移的影响,CIP浓度不同时的运移特征,离子强度对PP-砂柱体系中CIP迁移的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用微塑料PP购于中国宝千塑料科技有限公司,粒径为25 μm,抗生素为CIP(CAS 177325-13-2,>98.5%)。CIP和PP的分子结构见图1,分子式分别为C₁₇H₁₈FN₃O₃和(C₃H₆)_n,熔点分别为255~257 °C和165 °C。CIP溶液配制方法为在1 L去离子水中加入250 mg的CIP,得到浓度为250 mg·L⁻¹的原液,在4 °C避光条件下保存。

CIP运移实验中以石英砂作为典型多孔介质填充到砂柱中以模拟砂质含水层,石英砂粒径为0.27~0.38 mm。在实验开始前用自来水、10%的硝酸和去离子水依次清洗石英砂,去除石英砂中的金属氧化物和其他杂质,然后在105 °C条件下烘干备用。用Zetasizer Nan-ZS电位及粒径分析仪测定石英砂及PP在不同条件下的Zeta电位,结果见表1。

1.2 等温吸附实验

以50 mL比色皿作为反应容器,在25 °C条件下进行PP和石英砂对CIP的吸附实验。在比色皿中加入0.2 g的PP,分别加入50 mL不同浓度的CIP溶液(0、1、5、10、20、30 mg·L⁻¹和40 mg·L⁻¹),再放入恒温箱中摇动48 h后达到吸附平衡,使用配有0.22 μm过滤头的一次性注射器取样,从而使固液分离,使用紫外分

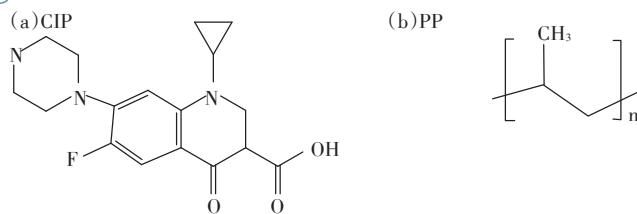


图1 CIP和PP的分子结构式

Figure 1 Molecular structure of CIP and PP

光光度计(Lambda365, PerkinElmer, 美国)在波长277 nm下测定分离液中CIP浓度, 每个样本重复测定3次。在石英砂吸附CIP的实验中, 向每个比色皿加入5 g石英砂, 再重复上述PP吸附CIP实验的后续步骤。PP和石英砂对CIP的吸附量为:

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

式中: S 为达到吸附平衡时PP或石英砂对CIP的吸附量, mg·g⁻¹; C_0 为CIP的初始浓度, mg·L⁻¹; C 为达到吸附平衡液时CIP的浓度, mg·L⁻¹; V 为比色皿中溶液的体积, L; m 为加入的PP或石英砂的质量, g。

选用Langmuir和Freundlich等温吸附模型来描述PP和石英砂对CIP的吸附等温线。

Langmuir等温模型:

$$S = \frac{K_L S_m C}{1 + K_L C} \quad (2)$$

Freundlich等温模型:

$$\ln S = \ln K_F \frac{1}{n} \ln C \quad (3)$$

式中: S_m 为PP和石英砂对CIP的最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为与吸附相关的常数, L·mg⁻¹; K_F , n 为与吸附容量和吸附强度相关的Freundlich常数。

1.3 砂柱实验

实验在内径2.5 cm、长度20 cm的砂柱中进行, 在砂柱中湿法装填石英砂, 平均孔隙度为0.4, 砂柱两端放置50 μm滤网, 用于支撑砂柱中的石英砂, 使水流均匀流入和流出砂柱。实验中通过蠕动泵(BT100-2J, 保定兰格, 中国)把溶液匀速注入砂柱中, 调整砂

柱中流速大小。实验前对每组砂柱进行示踪实验, 先用去离子水冲洗砂柱, 再注入1倍孔隙体积倍数(Pore Volume, PV)的25 mg·L⁻¹ KNO₃溶液, 用紫外分光光度计测定流出液样品中KNO₃的浓度, 持续用去离子水冲洗砂柱, 直到流出液取样测得的KNO₃浓度接近0。示踪弥散实验结束后, 先用7 PV的去离子水冲洗砂柱, 再用9 PV相应背景溶液冲洗砂柱。接着把1 PV的CIP溶液注入到砂柱中, 然后注入16 PV的背景溶液冲洗砂柱, 使用自动收集器对流出液连续取样, 以分光光度计测定样品中CIP的浓度。实验装置见图2。

2 结果与讨论

2.1 PP和石英砂对CIP的吸附

PP和石英砂对CIP的吸附如图3所示。从图3可看出当CIP浓度较低时, PP对CIP的吸附量较小, 这是因为在CIP低浓度条件下, PP上的结合位点没有被充分利用。当CIP浓度增大后, PP对CIP的吸附量也逐渐增加。当CIP浓度达30 mg·L⁻¹时, 对应的最大吸

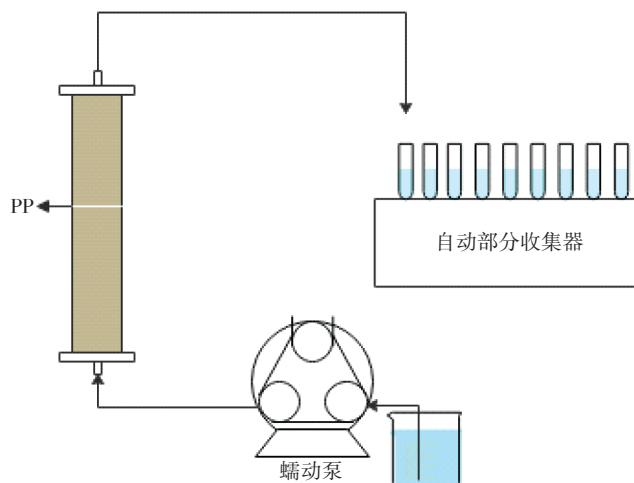


图2 实验室一维砂柱装置

Figure 2 One-dimensional sand column installation in the laboratory

表1 石英砂和PP在不同条件下的Zeta电位

Table 1 Zeta potential of quartz sand and PP under different conditions

吸附剂 Adsorbent	Zeta电位 Zeta potential values/mV									pH
	0 mmol·L ⁻¹ Na	1 mmol·L ⁻¹ Na	10 mmol·L ⁻¹ Na	50 mmol·L ⁻¹ Na	5 mmol·L ⁻¹ Ca	20 mmol·L ⁻¹ Ca	50 mmol·L ⁻¹ Ca	1 mmol·L ⁻¹ Ba	30 mmol·L ⁻¹ Ba	
石英砂	-24.00	-40.40	-31.40	-26.10	-10.75	-4.66	-2.00	-15.40	-0.95	6
PP	-9.44	-8.97	-5.60	-1.26	-6.72	-2.55	-1.89	-2.58	-0.77	6

附量为 $0.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。利用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型模拟 PP 及石英砂对 CIP 的吸附行为,非线性拟合结果及计算的相关参数值如图3和表2所示。可以看出 Langmuir 模型对 PP 和石英砂吸附 CIP 的吸附过程拟合的相关系数 R^2 均大于 0.97,而 Freundlich 等温模型拟合的 R^2 均小于 0.9,因此 Langmuir 等温模型可以更好地模拟 PP 及石英砂对 CIP 的等温吸附过程,这也说明 PP 及石英砂对 CIP 是单层吸附过程。与 Li 等^[28]研究得出的 Langmuir 等温模型能更好地拟合 PP 对 CIP 等温吸附过程一致。Langmuir 模型计算结果表明达到吸附平衡后,PP 对 CIP 的最大吸附量为 $1.030 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,石英砂对 PP 的最大吸附量为 $0.008 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 PP 更容易吸附 CIP。这一现象可能与疏水性的微塑料 PP 和抗生素 CIP 之间 $\Pi-\Pi$ 堆积相互作用有关,已有研究表明疏水性在微塑料对有机化合物的吸附中起着双重作用^[29]。

2.2 NO₃⁻在砂柱中的穿透结果

由图4可知,NO₃⁻在不同 PP 含量的石英砂中迁移的穿透曲线具有良好的对称性,不存在双峰或者拖尾现象,表明此时砂柱填装均匀,不存在大孔隙,砂柱中加入的 PP 含量对 NO₃⁻迁移影响可以忽略。因此砂柱中石英砂均一性较好,且不存在物理非平衡现象,可

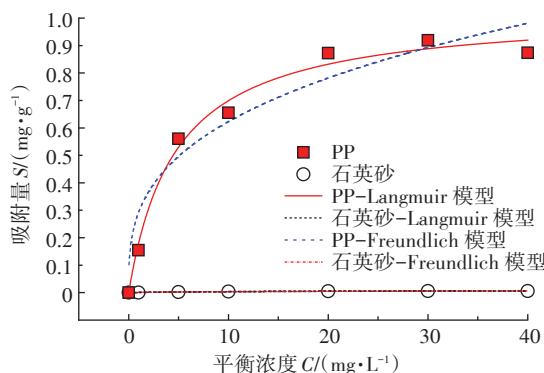


图3 CIP 在石英砂和 PP 上的吸附等温线(pH=6, 温度 25 ℃)

Figure 3 Adsorption isotherms of CIP on quartz sand and PP
(pH=6, temperature: 25 ℃)

不考虑非流动水的影响。

2.3 砂柱中 PP 含量对 CIP 运移的影响

在实验中,将不同质量的 PP 和石英砂(PP 含量很低)填入砂柱中,研究 PP 含量对 CIP 运移的影响。而在对照实验中,砂柱中 PP 含量为 0,实验结果见图 5。由图 5 可以看出,随着砂柱中 PP 含量的增大,流出液中 CIP 的浓度逐渐降低。当砂柱中的石英砂含有 0.75 g 的 PP 时,PP 占砂柱中填充介质总质量的 0.5%,此时穿透曲线峰值对应的 CIP 浓度明显低于对照组中穿透曲线的峰值, C/C_0 达到 0.6。当 PP 质量分数增大到 1% 时,穿透曲线峰的 CIP 浓度明显降低, $C/C_0=0.37$,由表 3 可知出水回收率从 44.18% 降低至 18.88%。并且 C/C_0 到达峰值的时间明显缩短。这些实验结果表明在 CIP 运移过程中,PP 对 CIP 起到截留与吸附的作用。

2.4 流速对 CIP 运移的影响

不同流速条件下 CIP 的穿透曲线见图 6。由图 6 可以看出,流速对 CIP 的运移有一定的影响,在不同流速条件下,穿透曲线峰值和达到峰值的时间均有变化。当流速为 $0.1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,峰值大小接近, C/C_0 约为 0.6;但流速为 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 C/C_0

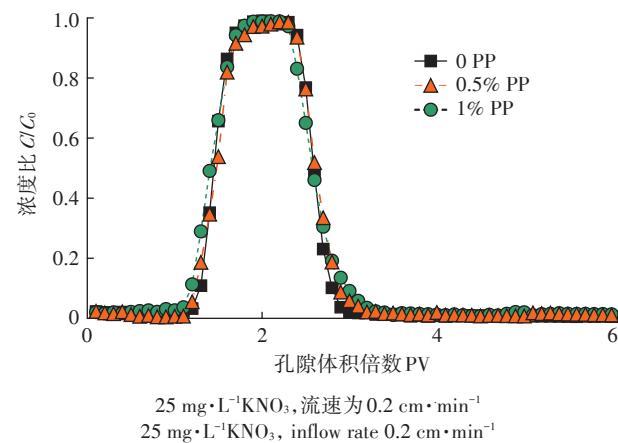


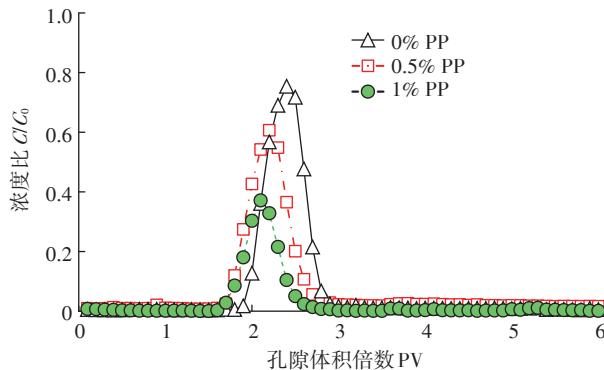
图4 硝酸钾在不同 PP 含量的砂柱中的穿透曲线

Figure 4 Breakthrough curves of KNO₃ in sand column with different PP contents

表2 PP 和石英砂吸附 CIP 的等温模型拟合参数

Table 2 Parameters of isotherm models for the adsorption of CIP on PP and sand

吸附质 Adsorbate	吸附剂 Adsorbent	模型 Model	参数1 Parameter 1	参数2 Parameter 2	R^2
CIP	PP	Langmuir	$K_L=0.21 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=1.030 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.975 8
CIP	石英砂	Langmuir	$K_L=0.09 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$S_{\max}=0.008 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.970 6
CIP	PP	Freundlich	$K_F=0.293$	$1/n=0.328$	0.867 7
CIP	石英砂	Freundlich	$K_F=0.001$	$1/n=0.473$	0.892 4



CIP浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,流速为 $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$
 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP,inflow rate $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$

图5 CIP在不同PP含量的砂柱中穿透曲线

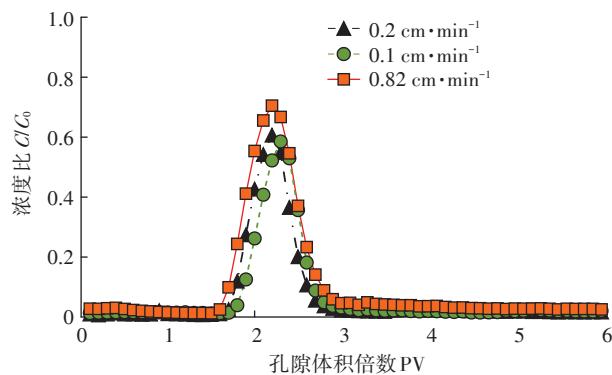
Figure 5 Breakthrough curves of CIP in sand column with different PP contents

到达峰值的时间更早;当流速增大到 $0.82 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,穿透曲线峰值明显增大, C/C_0 达到0.7,到达峰值的时间也相对提前,出水回收率大幅增加,达到61.43%。这些实验结果表明,流速增大在一定程度上会增大穿透曲线的峰值,使得峰值提前到达。多孔介质中流速增大时,流体的剪切力加强,会平衡来自重力、分子间范德华力和电荷斥力之间的影响,同时使得部分已经吸附到介质上的污染物发生解吸进入溶液中^[30],从而使得穿透曲线峰值增大,出现峰值的时间提前。

表3 穿透实验条件及结果

Table 3 Summary of test conditions and results

CIP/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	PP 含量 content/g	离子强度			流速/ ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	pH	回收率/ %
		NaCl	CaCl ₂	BaCl ₂			
15	0	—	—	—	0.2	6	44.18
15	0.75	—	—	—	0.2	6	41.40
15	1.5	—	—	—	0.2	6	18.88
15	0.75	—	—	—	0.1	6	40.70
15	0.75	—	—	—	0.82	6	61.43
5	0.75	—	—	—	0.2	6	4.96
10	0.75	—	—	—	0.2	6	9.13
15	0.75	1	—	—	0.2	6	36.14
15	0.75	10	—	—	0.2	6	62.95
15	0.75	50	—	—	0.2	6	75.74
15	0.75	—	5	—	0.2	6	38.28
15	0.75	—	20	—	0.2	6	58.19
15	0.75	—	50	—	0.2	6	91.50
15	0.75	—	—	1	0.2	6	51.49
15	0.75	—	—	30	0.2	6	87.69



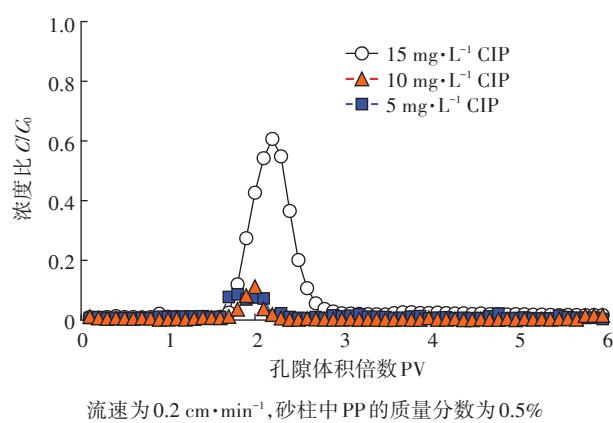
砂柱中PP的质量分数为0.5%,CIP浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
 0.5% PP, $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP

图6 不同流速条件下CIP的穿透曲线

Figure 6 Breakthrough curves of CIP at different flow rates

2.5 CIP浓度对运移的影响

CIP初始浓度不同时对应的穿透曲线如图7。由图7可以看出,随着CIP浓度发生变化,穿透曲线的峰值和出峰时间都发生改变。在CIP初始浓度较低的条件下,砂柱中的多孔介质能截留吸附更多的CIP,而且出现峰值时间提前。当CIP初始浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,峰值降低,且 C/C_0 均低于0.2,出水回收率均小于10%,说明低浓度的CIP在PP-砂柱体系中被吸附和截留较多,且出现峰值时间提早。当CIP初始浓度增大到 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,峰值明显增大,出峰时间推迟。这表明较高的初始浓度会降低CIP在砂柱中的截留量。这可能是因为在较高的初始浓度下,介质的吸附位点被占用,从而导致阻塞效应^[31],降低CIP在介质中的附着率。



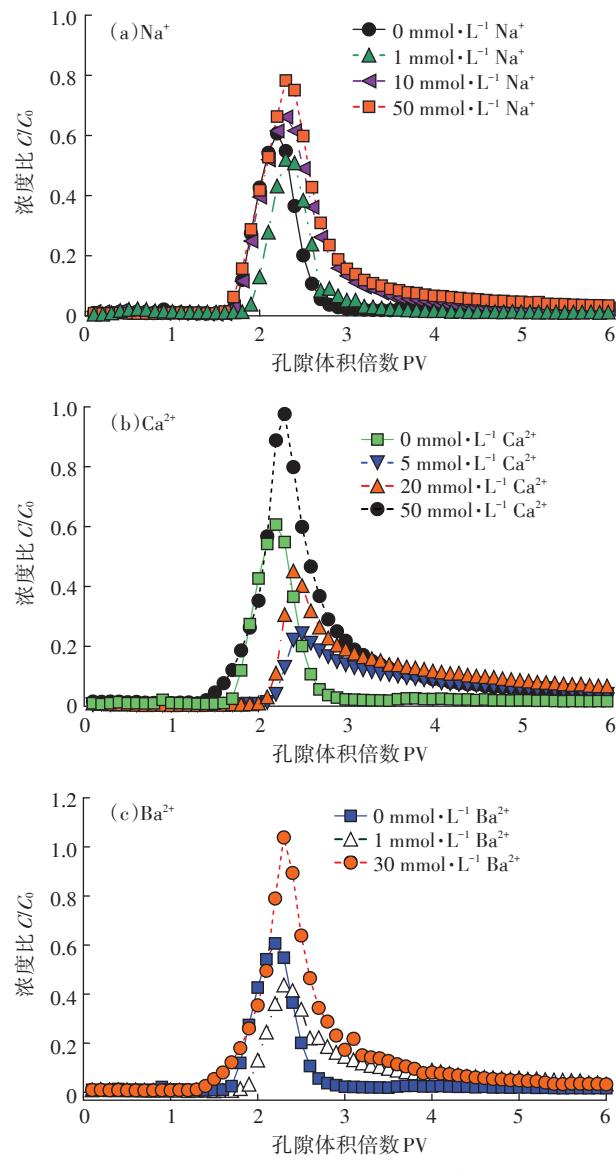
流速为 $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$,砂柱中PP的质量分数为0.5%
inflow rate $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 0.5%PP

图7 不同CIP浓度下的穿透曲线

Figure 7 Breakthrough curves of CIP at different CIP concentrations

2.6 离子强度和类型对CIP运移的影响

电解质不同类型、浓度时对应的穿透曲线见图8a~图8c。由表1和图8a可以看出,当背景溶液 Na^+ 离子强度由 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,石英砂Zeta电位从 -24.00 mV 增至 -40.40 mV ,CIP在PP-砂柱中的出水回收率略微减少,回收率从41.40%减少至36.14%。CIP有两个不同的 pK_a 值(分别为 $pK_{a1}=5.9$ 和 $pK_{a2}=8.89$),使得水溶液中的CIP在不同的pH条件下3种存在形态比例不同,其分布如图9所示。在实验条件pH为6时,CIP以兼性离子和阳离子为主。静电吸引增强可能导致CIP在PP-砂柱中吸附和截留较多。在 Na^+ 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CIP在PP-砂柱中流出浓度高,出现明显拖尾现象。并且 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,CIP的流出浓度较高, C/C_0 达到0.8,回收率明显增加,高达75.74%。在该离子强度下,石英砂和PP的负电性分别增加和降低,意味着静电力的作用不是主要因素,这可能与阳离子竞争有关。Xu等^[32]研究发现 K^+ 离子强度增加时,大量 K^+ 几乎使石英砂介质表面的负电荷吸附位点饱和,对CIP的吸附减少,导致CIP在石英砂柱中解吸变快,从而促进了环丙沙星的迁移行为。另外,高浓度金属阳离子会对微塑料表面的阳离子交换位点产生强烈的竞争作用^[28]。由图8b可以看出,当背景溶液 Ca^{2+} 离子强度由 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出水回收率略微减少,回收率从41.40%减少至38.28%。有研究表明二价阳离子($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$)可以与喹诺酮类抗生素分子结构中的羟基官能团生成稳定的螯合物,从而使游离态的CIP比例减少。当 Ca^{2+} 浓度为 $20/50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,石英砂和PP的Zeta电位明显降低,分别为 $-4.66/-2.00 \text{ mV}$ 和 $-2.55/-1.89 \text{ mV}$,CIP出水回收率增加,分别为58.19%、91.50%,并且当 Ca^{2+} 浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时明显促进CIP的迁移, C/C_0 达到1,出现拖尾。高浓度 Ca^{2+} 条件下,CIP回收率增加,这可能是因为当 Ca^{2+} 浓度明显增加时静电吸引减弱。静电作用能影响抗生素与多孔介质的作用,从而影响其迁移行为。Sun等^[27]研究发现当 Ca^{2+} 浓度从 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,多孔介质石灰石Zeta电位从 -5.66 mV 变化至 8.07 mV ,增加石灰石和阴离子对磺胺地索辛的静电引力,从而使更多的磺胺地索辛保留在多孔介质中。Lv等^[31]研究同样发现石灰石颗粒在高离子浓度下负电荷变少($\text{NaCl}: -9.2 \sim -1.2 \text{ mV}$, $\text{CaCl}_2: 11.4 \sim 18.0 \text{ mV}$),阴离子PFOA的保留率增大可能是由增强的静电吸引引起的。另外,一小部分

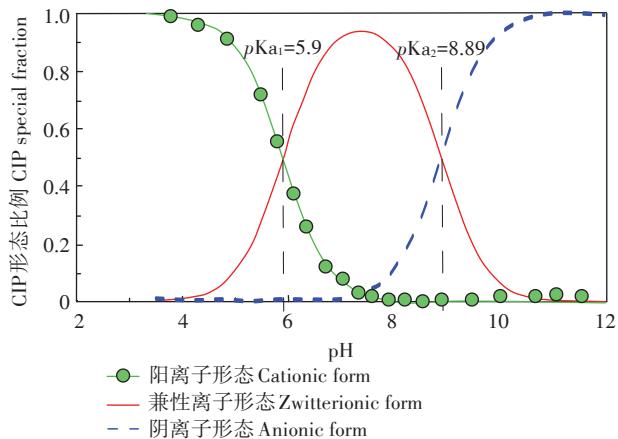


流速为 $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$,砂柱中PP的质量分数为0.5%
inflow rate $0.2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 0.5% PP

图8 不同离子条件下CIP的穿透曲线

Figure 8 Breakthrough curves of CIP under different ionic strength conditions

Ca^{2+} 可与CIP形成螯合物,部分 Ca^{2+} 与 CIP^+ 共同竞争石英砂和PP上的吸附位点,从而导致大量游离态CIP流出砂柱。庞敬文等^[34]通过研究PP对泰乐菌素的吸附行为发现,当 K^+ 离子强度增大($0 \sim 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,PP对泰乐菌素的吸附量先增加后减少,这与络合作用和离子竞争作用相关。由表3和图8c可以看出,当电解质组分为 $1/30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 时,CIP回收率均增加,并且 BaCl_2 浓度为 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,能明显促进CIP的迁移,峰值 C/C_0 接近1,并且出现明显拖尾,这一现象与静电力以及阳离子的强竞争有关。

图9 CIP在不同pH下的存在形态^[33]Figure 9 Existence form of CIP under different pH^[33]

3 结论

本文以PP作为特征微塑料,以CIP为典型抗生素污染物,通过CIP的吸附实验和CIP在砂柱中迁移实验,研究PP对CIP在饱和多孔介质中迁移分布的影响。结论如下:

(1)PP对CIP的吸附能力强于石英砂对CIP的吸附能力,随着PP含量增加,砂柱中CIP的流出浓度降低,并且进入砂柱的CIP溶液浓度较高时,流出砂柱中的CIP总量增大。

(2)流速增大在一定程度上会增大CIP穿透曲线的峰值,使得峰值提前到达。

(3)溶液中增加NaCl、CaCl₂和BaCl₂等电解质提高离子强度,会增强CIP在砂柱中的迁移能力。

参考文献:

- [1] Farrell P, Nelson K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177: 1–3.
- [2] Cozar A, Echevarria F, Gonziez-Gordillo J I, et al. Plastic debris in the open ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(28): 1029–1044.
- [3] United Nations Environment Programme. Issues in our global environment[R]. USA: United Nations Environment Programme, 2012.
- [4] Imhof H K, Ivleva N P, Schmid J, et al. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles[J]. *Current Biology*, 2013, 23(19): 867–868.
- [5] Eriksson C, Burton H. Origins and biological accumulation of plastic particles in fur seals from Macquarie island[J]. *Ambio*, 2003, 32 (6): 380–384.
- [6] Free C M, Jensen O P, Mason S A, et al. High-levels of microplastic pollution in a large, remote mountain lake[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 85: 156–163.
- [7] Barnes D K, Galgani F, Thompson R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. *Biological Sciences*, 2009, 364(1526).
- [8] Barnes D K, Wnlters A, Goncalves L. Microplastics at sea around Antarctica[J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 70(20): 250–252.
- [9] Horton A A, Walton A, Spurgeon D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 127–141.
- [10] Zubris K A V, Richards B K. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138: 201–211.
- [11] 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[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 27–36. WANG Kun, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing. Research progress on the analysis of microplastics in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 27–36.
- [12] Panno S V, Kelly W R, Scott J, et al. Microplastic contamination in Karst groundwater systems[J]. *Groundwater*, 2019, 57(2): 189–196.
- [13] Rodrigues M O, Abrantes N, Goncalves F J M, et al. Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1549–1559.
- [14] Eo S, Hong S H, Song Y K, et al. Spatiotemporal distribution and annual load of microplastics in the Nakdong River, South Korea[J]. *Water Research*, 2019, 160: 228–237.
- [15] Di M, Wang J. Microplastics in surface waters and sediments of The Three Gorges Reservoir, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 1620–1627.
- [16] Wang W, Yuan W, Chen Y, et al. Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 539–545.
- [17] Su L, Xue Y, Li L, et al. Microplastics in Taihu Lake, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 711–719.
- [18] Yuan W, Liu X, Wang W, et al. Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 180–187.
- [19] Huffer T, Hofmann T. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 194–201.
- [20] Mato Y, Isobe T, Takada H, et al. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 318–324.
- [21] Emma L, Steven J, Tamara S, et al. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7759–7764.
- [22] Morales-Muoz S, Luque-Garcia J L, Luquede-Castro M D. Continuous microwave assisted extraction coupled with derivatization and fluorometric monitoring for the determination of fluoroquinolone antibacterial agents from soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*,

- 2004, 1059(1/2):25–31.
- [23] 张慧, 郭文建, 朱晨, 等. 山东省主要河流中抗生素污染组成及空间分布特征[J]. 中国环境监测, 2019, 35(1):89–94. ZHANG Hui, GUO Wen-jian, ZHU Chen, et al. Composition and spatial distribution characteristics of antibiotics in main rivers of Shandong Province [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(1):89–94.
- [24] 聂湘平, 何秀婷, 杨永涛, 等. 珠江三角洲养殖水体中喹诺酮类药物残留分析[J]. 环境科学, 2009, 30(1):266–270. NIE Xiang-ping, HE Xiu-ting, YANG Yong-tao, et al. Investigation of quinolones in aquaculture environment of the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1):266–270.
- [25] 梁惜梅, 施震, 黄小平. 珠江口典型水产养殖区抗生素的污染特征[J]. 生态环境学报, 2013, 22(2):304–310. LIANG Xi-mei, SHI Zhen, HUANG Xiao-ping. Occurrence of antibiotics in typical aquaculture of the Pearl River Estuary[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(2):304–310.
- [26] Sun K X, Dong S N, Sun Y Y, et al. Graphene oxide-facilitated transport of levofloxacin and ciprofloxacin in saturated and unsaturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348:92–99.
- [27] Sun K X, Sun Y Y, Gao B, et al. Effect of cation type in mixed Ca–Na systems on transport of sulfonamide antibiotics in saturated limestone porous media[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26:11170–11178.
- [28] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:460–467.
- [29] Liu G Z, Zhu Z L, Yang Y X, et al. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246:26–33.
- [30] Wei X, Shao M, Du L, et al. Humic acid transport in saturated porous media: Influence of flow velocity and influent concentration[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(12):2554–2561.
- [31] Lv X Y, Sun Y Y, Ji R, et al. Physicochemical factors controlling the retention and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in saturated sand and limestone porous media[J]. *Water Research*, 2018, 141:251–258.
- [32] Xu X J, He J L, Li Y, et al. Adsorption and transport of ciprofloxacin in quartz sand at different pH and ionic strength[J]. *Open Journal of Soil Science*, 2014, 4(12):407–416.
- [33] 赵哲. 改性改性荷叶对环丙沙星和诺氟沙星的吸附性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018. ZHAO Zhe. Study on the adsorption performance of ciprofloxacin and norfloxacin onto modified louts leaf[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [34] 庞敬文, 陈守益, 宋晓梅, 等. 聚丙烯对泰乐菌素的吸附特性研究[J]. 广州化工, 2018, 46(3):59–61, 143. PANG Jing-wen, CHEN Shou-yi, SONG Xiao-mei, et al. Adsorption performance of tylosin to polypropylene[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(3):59–61, 143.