

Study on Transport Mechanism of Microplastics in Vertically Fixed Porous Media

Guoliang Zhao^{1*}, Yu Wu²

¹Chongqing Jiaotong University, Chongqing

²Gansu Nonferrous Engineering Exploration & Research Institute, Tianshui Gansu

Email: *15328594810@163.com

Received: May 15th, 2020; accepted: Jun. 3rd, 2020; published: Jun. 10th, 2020

Abstract

As the amount of microplastics in the water environment continues to grow worldwide, there is a huge potential threat to human health and safety. In order to explore the transport mechanism of microplastics in the vertical direction, the soil column test was carried out in this paper with polystyrene as the transport particle and quartz sand as the porous medium, and the plexiglass column was fixed vertically. The experimental results show that, in general, with the increase of flow rate or concentration, the peak of penetration curve increases gradually, which will promote the transport of particles in the porous media. When the concentration of working solution is high, the increase of flow rate will inhibit the migration of particles in the porous media. This provides reference value for the study of microplastics migration.

Keywords

Microplastics, Transport, Mechanism

微塑料在竖直固定的多孔介质中迁移特性探究

赵国良^{1*}, 吴 域²

¹重庆交通大学, 重庆

²甘肃省有色金属地质勘查局天水矿产勘查院, 甘肃 天水

Email: *15328594810@163.com

收稿日期: 2020年5月15日; 录用日期: 2020年6月3日; 发布日期: 2020年6月10日

*通讯作者。

摘要

随着全世界的水环境中微塑料的数量仍然在持续增长, 对于人类健康安全具有巨大的潜在威胁。为探究微塑料在竖直方向上的运移特性, 本文以聚苯乙烯为运移微粒, 石英砂为多孔介质, 垂直固定有机玻璃柱, 进行了土柱试验。试验结果表明, 一般情况下, 随着流速增大或浓度增加, 穿透曲线的峰值逐渐增大, 会促进微粒在多孔介质中的运移, 当工作溶液浓度较高时, 流速的增大反而会抑制微粒在多孔介质中的迁移。这为微塑料迁移研究提供了参考价值。

关键词

微塑料, 迁移, 机制

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

微塑料的结构稳定, 比表面积大, 为微生物提供了一个可靠的生存环境, 同时微塑料由于其容重小、粒径小的特点, 极易在风力、水流等作用下进行迁移, 加之微塑料能够吸附和释放重金属及有机污染物, 且存在土壤中的聚乙烯微塑料可能会通过降低天然土壤的吸附能力来增加有机污染物的迁移率[1], 因此, 微塑料的迁移行为成为了附着在其上的微生物、重金属及有机污染一种新型可靠的扩散方式, 这些污染物最终通过微塑料进入食物链, 自然环境中微塑料对于人类健康安全具有巨大的潜在威胁。尽管我们对于微塑料的生态风险做了严格评估, 掌握了其对于人类以及自然环境的威胁, 但是全世界的水环境中微塑料的数量仍然在持续增长, 因此, 研究微塑料在环境中的迁移行为是十分必要的。宏观上, 高密度的微塑料滞留在土壤中可能性更大些, 最终沉积到更深的土壤中, 而较轻的微塑料则是在风力作用和水流作用下进行迁移[2], 水库大坝后的泥沙淤积是河流中微塑料的沉降库, 在全球河流微塑料运移建模, 不可忽视大坝对于微塑料的沉积作用[3]。在室内微塑料运移模拟方面, 微塑料会在与细菌[4]、金属氧化物[5] [6]的相互作用下对它们在石英砂中共同运移和沉积行为产生影响。贺磊等[4]研究了微塑料存在对细菌在多孔介质中的迁移和沉积的影响, 发现在高离子浓度条件和大粒径微塑料的存在会促进细菌在多孔介质中的迁移。Hüffer 等[1]研究发现在土壤中存在的聚乙烯微塑料可能降低天然土壤的吸附能力反而增加了有机污染物的迁移率。然而, 关于金属氧化物[5] [6]与微塑料共运机制的研究表明, 金属氧化物与微塑料相互作用改变了其在多孔介质中的运移和沉积行为。另外, 微塑料与细菌、金属氧化物的相互作用, 也影响它们的共运和沉积行为, 但缺失纯粹的微塑料的迁移和沉积行为研究。因此, 掌握微塑料在多孔介质中的迁移机制, 不仅能进一步优化全球河流微塑料运移模型, 还能很好的控制微塑料的污染。

目前微塑料的迁移研究缺少迁移机制探究, 为了解微塑料在水与土之间的迁移机制, 控制污染物的扩散, 本文以聚苯乙烯为运移微粒, 石英砂为多孔介质, 垂直固定有机玻璃柱, 进行了土柱试验, 探究了在不同实验条件下, 微塑料在竖直方向上的运移特性。

2. 材料与方法

2.1. 药品与仪器设备

实验中所用的化学试剂: HCl、NaOH (分析纯, 重庆川东化工有限公司)、30%的 H_2O_2 (分析纯, 重庆川东化工有限公司)及单分散荧光聚苯乙烯微球($0.2\ \mu\text{m}$, 天津倍思乐色谱技术开发中心)。仪器设备: 蠕动泵(BT50S, 保定雷弗流体科技有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(LDO-9240A, 上海龙跃仪器设备有限公司)和超纯水仪(Diect-Q5UV, Millipore)。

2.2. 实验方法

以石英砂为介质填充有机玻璃柱(孔隙率约为 0.42), 在垂直固定的情况下, 以不同的流速以阶跃输入的方式通入不同浓度的聚苯乙烯微粒溶液, 对聚苯乙烯微粒进行柱体运移试验, 以探究不同条件下聚苯乙烯微粒在多孔介质中的运移特性。

1) 石英砂的前处理

实验中采用的石英砂粒径为 40~60 目, 用自来水冲洗石英砂, 去除含有的可溶性杂质, 再依次用 0.1 mol/L 的 HCl、0.1 mol/L 的 NaOH 和 30%的 H_2O_2 交替浸泡 48 h, 去除石英砂表面的杂质, 之后用纯水冲洗, 直至没有杂质出现, 最后洗净的石英砂置于恒温干燥箱中 105°C 烘干。

2) 湿法填充有机玻璃柱

实验中所采用的的柱子为有机玻璃柱, 内径为 2 cm, 长为 10 cm。在以洗净的石英砂填充有机玻璃柱之前, 先以纯水清洗玻璃柱, 避免出现不必要的干扰因素, 为了在装填的过程中保持介质填充均匀, 这里采用湿法填充玻璃柱, 首先加入少量的纯水, 然后加入适量的石英砂至纯水液面下 5 mm 左右, 用玻璃棒搅拌并捣实石英砂, 使填充的石英砂内部不存在气泡, 之后重复上述操作直至填满有机玻璃柱。试验中填充后有机玻璃柱的孔隙率为柱体孔隙体积与有机玻璃柱的体积的比值, 其中孔隙体积为有机玻璃柱的体积减去填充的石英砂的体积(由填充的石英砂的质量换算得到, 石英砂的密度为 $2.65\ \text{g}/\text{cm}^3$)得到, 本试验中填充后有机玻璃柱的孔隙率约为 0.42。

微粒运移实验装置如图 1, 实验开始之前, 试验开始前以相应的流速通入纯水, 直至水流稳定。实验过程为: 先通入 1 孔隙体积(PV)的纯水, 然后通入 8PVs 的工作微粒溶液, 最后再次通入至少 11 PVs 的纯水。每 5 ml 接样一次, 共计接样 20 次。单次实验过程中流速保持不变, 实验结束后分别测定 20 个样品的微粒浓度值。

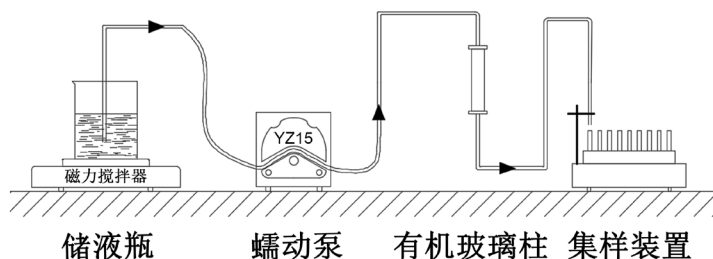


Figure 1. Apparatus of the transport experiment
图 1. 运移实验装置示意图

2.3. 测定方法

样品的微粒浓度由荧光分光光度计测定, 本次试验采用的微粒溶液是单分散绿色荧光聚苯乙烯微球

溶液, 最大激发波长为 470 nm, 最大发射波长为 526 nm。荧光分光光度计设定的参数为: 最大激发波长为 476 nm; 最大发射波长为 518 nm 以及增益为六。0.2 μm 微粒溶液标准曲线如图 2。

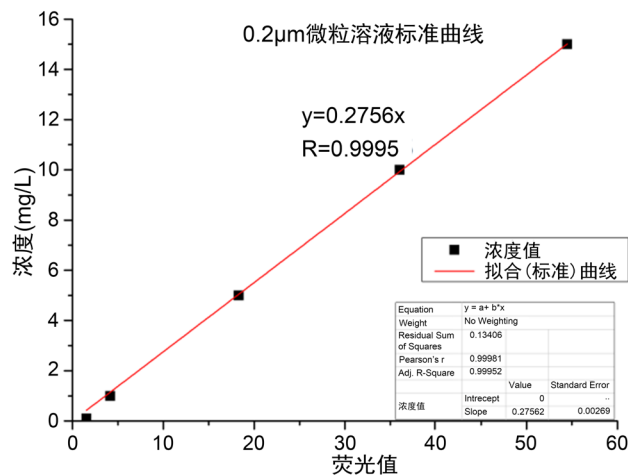


Figure 2. Standard curve of 0.2 μm particle solution
图 2. 0.2 μm 微粒溶液标准曲线

2.4. 数据处理

本试验以一维考虑沉积作用影响的对流-弥散方程为理论基础, 根据对流 - 弥散方程的解析解和已知的实验数据, 利用 Excel 的 VBA 和规划求解功能可求得不同实验条件下的未知参数, 再根据求得的未知参数可以得到相应条件下的穿透曲线, 进一步对拟合得到的穿透曲线进行积分, 可得相应条件下的微粒回收率 η 。

3. 结果与讨论

图 3 为在不同流速条件下不同浓度的 0.2 μm 的微粒在多孔介质中运移穿透拟合曲线及相应条件下运移特征参数的变化趋势。其中 D_1 、 D_2 、 D_3 和 k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示工作溶液浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 条件下的水动力弥散系数和沉积系数。工作溶液浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 时, 随着流速的增大, 穿透曲线的峰值逐渐增大, 曲线的平缓程度逐渐增加, 水动力弥散系数增大, 沉积系数减小, 相应的微粒的回收率也逐渐增大(见表 1), 主要是因为随着流速的增大, 作用在微粒表面的水动力逐渐增大, 微粒的具有的动能越大, 沉积在多孔介质中的微粒数量逐渐减少, 导致了出流液中相对浓度升高。工作溶液浓度为 15 mg/L 时, 随着流速的增大, 穿透曲线的峰值反而略微减小, 曲线的平缓程度逐渐增加, 水动力弥散系数增大, 沉积系数逐渐增加, 微粒的回收率逐渐减小(见表 1), 这可能是由于工作溶液浓度的增加, 微粒的数量超过了多孔介质中单位时间内可通过当前微粒的数量阈值, 抑制了微粒在多孔介质中的运移, 因此随着流速的增加, 在多孔介质中沉积的微粒数量越多, 出流液的相对浓度略微减小。随着浓度逐渐增大, 穿透曲线的峰值逐渐增大, 曲线平缓程度增加, 水动力弥散系数逐渐增大, 沉积系数逐渐减小, 相应的回收率逐渐增加。

微粒在多孔介质中的运移能力受流速影响较大, 10 μm 硅微粉、铅、镉及球磨生物炭皆是如此[7] [8] [9], 他们在多孔介质中的运移能力随着流速的增大而增加, 多孔介质中流速的改变必然造成水动力情况的改变, 流速增大使得流体的剪切力加强, 从而平衡来自重力、分子间作用力的影响, 使得微粒不利于沉积, 同时会使得部分已经沉积的微粒重新释放到液相条件中[7]。本实验中出现了高浓度小粒径微粒在多孔介质中的运移能力随流速的增大而减弱的结果, 这可能是影响微粒在多孔介质中的运移能力的因素不仅仅只有流速, 注入微粒的浓度、粒径等同样是影响其运移能力的因素。有文献指出, 当流速一定时,

工作溶液存在一个临界浓度值, 当工作溶液浓度小于临界值时, 出流液的颗粒相对浓度峰值随着工作溶液浓度的增大而增大, 而当工作溶液浓度大于临界值时, 出流液的颗粒相对浓度峰值随着工作溶液浓度的增大却减小[9]。而本实验结果中, 出流液的相对浓度峰值随着工作溶液浓度的增大而增大, 并没有出现临界浓度的现象, 可能是由于本次实验设置的最大浓度值小于临界浓度值。

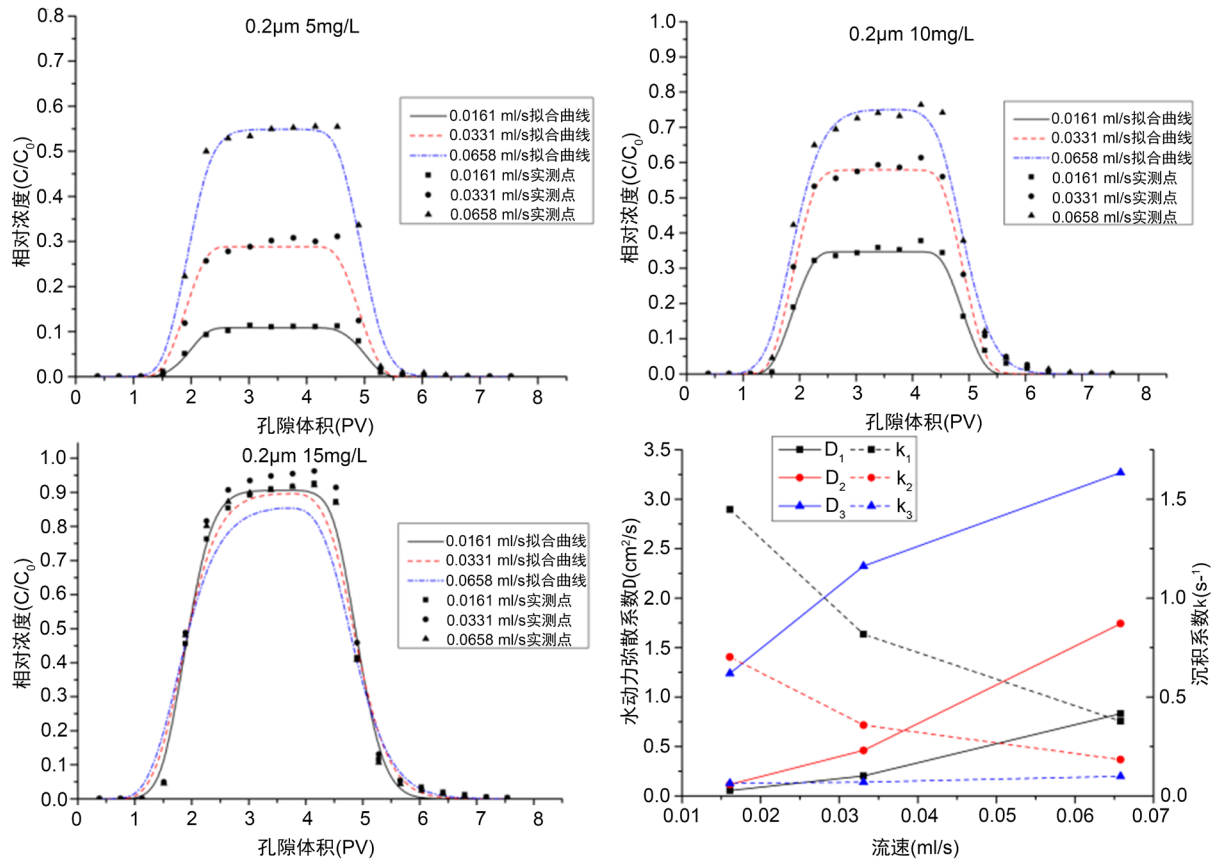


Figure 3. The changing trend of breakthrough fitting curve and transport characteristic parameters of 0.2 μm particles at different flow velocity

图 3. 不同流速条件下 0.2 μm 微粒的穿透拟合曲线及运移特征参数的变化趋势

Table 1. Fitting parameters under each condition

表 1. 各条件下拟合曲线参数表

粒径(μm)	浓度(mg/L)	流速(ml/s)	D(cm ² /s)	k(s ⁻¹)	拟合度 R ²	回收率 η(%)
0.2	5	0.0161	0.0550	1.4471	0.9914	10.84
		0.0331	0.2019	0.8174	0.9940	28.83
		0.0658	0.8311	0.3779	0.9985	54.84
	10	0.0161	0.1155	0.7021	0.9917	34.69
		0.0331	0.4602	0.3579	0.9940	57.91
		0.0658	1.7427	0.1840	0.9972	75.08
	15	0.0161	1.2383	0.0640	0.9985	90.55
		0.0331	2.3234	0.0698	0.9912	89.73
		0.0658	3.2687	0.0992	0.9837	85.83

4. 结论

本文以 0.2 μm 的聚苯乙烯颗粒为试验对象, 垂直固定有机玻璃柱, 进行室内土柱试验, 得到微塑料在不同流速和不同浓度条件下的实测穿透曲线, 以考虑沉积作用影响的对流-弥散为理论基础, 借助 Excel 的 VBA 和规划求解功能, 对实测穿透曲线进行曲线拟合, 根据拟合穿透曲线得到不同试验条件下的运移特征参数和微粒回收率, 通过对比分析得到不同试验条件下微塑料的运移特性。本试验结论如下: 一般情况下, 随着流速增大或浓度增加, 穿透曲线的峰值逐渐增大, 曲线的平缓程度逐渐增加, 水动力弥散系数增大, 沉积系数减小, 相应的微粒的回收率也逐渐增大, 会促进微粒在多孔介质中的运移。但是工作溶液浓度较高时, 流速的增大反而会抑制微粒在多孔介质中的迁移, 这是由于增大后的流速不足以使沉积的微粒重新释放, 流速的增加使得微粒在多孔介质中的沉积加快, 反而阻碍了微粒的运移。

参考文献

- [1] Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., *et al.* (2019) Polyethylene Microplastics Influence the Transport of Organic Contaminants in Soil. *Science of the Total Environment*, **657**, 242-247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>
- [2] Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., *et al.* (2017) Microplastics in Freshwater and Terrestrial Environments: Evaluating the Current Understanding to Identify the Knowledge Gaps and Future Research Priorities. *Science of the Total Environment*, **586**, 127-141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- [3] Watkins, L., McGrattan, S., Sullivan, P.J., *et al.* (2019) The Effect of Dams on River Transport of Microplastic Pollution. *Science of the Total Environment*, **664**, 834-840. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.028>
- [4] He, L., Wu, D., Rong, H., *et al.* (2018) Influence of Nano- and Microplastic Particles on the Transport and Deposition Behaviors of Bacteria in Quartz Sand. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01673>
- [5] Cai, L., He, L., Peng, S., *et al.* (2019) Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Transport and Deposition of Microplastics in Quartz Sand. *Environmental Pollution*, **253**, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.006>
- [6] Li, M., He, L., Zhang, M., *et al.* (2019) Cotransport and Deposition of Iron Oxides with Different-Sized Plastic Particles in Saturated Quartz Sand. *Environmental Science & Technology*, **53**, 3547-3557. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06904>
- [7] 曹钢. 饱和多孔介质中球磨生物炭的迁移及与 Cd 的交互作用[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019.
- [8] 谢冰怡. 不同类型胶体对铅、镉在饱和多孔介质中运移的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2017.
- [9] 任艳. 碱性环境下悬浮颗粒迁移特性的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2016.