

DOI: 10.11766/trxb202401150028

龚佳琪, 董亚楠, 徐绍辉, 林青. 聚苯乙烯对饱和多孔介质中土壤胶体与铜共运移的影响及机制[J]. 土壤学报, 2024

GONG Jiaqi, DONG Yanan, XU Shaohui, LIN Qing. Effect and Mechanism of Polystyrene on the Co-transport of Copper and Soil Colloids in Saturated Porous Media[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024

聚苯乙烯对饱和多孔介质中土壤胶体与铜共运移的影响及机制*

龚佳琪, 董亚楠, 徐绍辉, 林青[†]

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071)

摘要: 土壤环境中普遍存在的胶体物质深刻地影响着污染物在土壤和地下水中迁移转化, 而微塑料作为一种新兴的污染物, 其对胶体及胶体协同污染物运移的影响尚不明确。为此, 以聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 微塑料为研究对象, 采用室内砂柱实验, 结合沉降实验及傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 等手段, 探讨微塑料对土壤胶体、铜 (Cu²⁺) 及其共运移的影响机制。结果表明, PS 通过与土壤胶体异质聚集、竞争多孔介质表面沉积位点及空间位阻作用, 促进了土壤胶体的迁移, 且在 Cu²⁺ 存在时, 促进作用更显著。与土壤胶体相比, 低浓度低吸附性的 PS 对 Cu²⁺ 迁移的影响不明显, 83.47% 的 Cu²⁺ 以溶解态的形式迁移, 而土壤胶体作用下 35.25% 的 Cu²⁺ 以胶体态的形式迁移。PS 虽然增强了土壤胶体的移动性, 但是降低了其对 Cu²⁺ 的吸附, 促进了溶解态 Cu²⁺ 的迁移, 对总 Cu 的出流浓度没有显著影响。此外, PS 的移动性也受到土壤胶体和 Cu²⁺ 的影响。总体而言, 土壤环境中的微塑料不仅直接与 Cu²⁺ 相互作用, 而且还可以改变土壤胶体的性质, 胶体性质的改变可能是微塑料影响 Cu 环境行为的主要原因。

关键词: 土壤胶体; 微塑料; Cu; 多孔介质; 运移

中图分类号: X53

文献标志码: A

Effect and Mechanism of Polystyrene on the Co-transport of Copper and Soil Colloids in Saturated Porous Media

GONG Jiaqi, DONG Yanan, XU Shaohui, LIN Qing[†]

(College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: 【Objective】The ubiquitous colloidal substances in the environment profoundly affect the transport and transformation of pollutants in soil and groundwater. The impact of microplastics, as an emerging pollutant, on the transport of colloids and colloid-associated pollutants is still unclear. 【Method】Therefore, column

*山东省自然科学基金项目 (ZR2023MD043) 和国家自然科学基金项目 (41807010) 资助 Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No. ZR2023MD043) and the National Natural Science Foundation of China (No. 41807010)

[†]通讯作者 Corresponding author, E-mail: qdulinqing@qdu.edu.cn

作者简介: 龚佳琪 (1998-), 女, 甘肃酒泉人, 硕士研究生, 主要从事多孔介质污染物界面反应与数值模拟研究。E-mail: guaqi64312@163.com

收稿日期: 2024-01-15; 收到修改稿日期: 2024-03-21; 网络首发日期 (www.cnki.net):

experiments were conducted in saturated quartz sand, with polystyrene (PS) microplastics as the research object. By combining with sedimentation experiments, Fourier infrared spectroscopy (FTIR), and other methods, the influencing mechanisms of microplastics on soil colloid, copper (Cu^{2+}), and their co-transport were investigated.

【Result】 The results showed that PS facilitated the transport of soil colloids through mechanisms involving heterogeneous aggregation with soil colloids, competition for surface sites on quartz sand, and steric hindrance. This promotional effect was more pronounced in the presence of Cu^{2+} . In comparison to soil colloid, the effect of PS on Cu^{2+} migration was not obvious due to its low concentration as well as low adsorption capacity. In the presence of PS, 83.47% of Cu^{2+} was transported in dissolved form, while 35.25% of Cu^{2+} was transported in colloidal form under the effluence of soil colloid. PS enhanced the mobility of soil colloids, but it concurrently reduced the adsorption of Cu^{2+} and facilitated the transport of dissolved Cu^{2+} compared to the scenario with only soil colloids. However, PS did not have a significant impact on the effluent concentration of total Cu. Furthermore, the mobility of PS was also influenced by soil colloids and Cu^{2+} . **【Conclusion】** In general, microplastics in the soil environment not only directly interact with Cu^{2+} , but also alter the properties of soil colloids. Changes in colloidal properties may be the primary reason for the impact of microplastics on the environmental behavior of Cu.

Key words: Soil colloid; Microplastics; Cu; Porous media; Transport

土壤胶体 (1~1 000 nm) 由于粒径小、比表面积大且具有双电层结构和丰富的表面官能团^[1-2], 可以吸附重金属等污染物并充当载体^[3-4], 在地下水与土壤环境中发生迁移转化, 增加污染物的扩散范围^[5]。另一方面, 胶体可通过吸附、沉降、变形阻塞等作用被滞留在介质表面^[6-7], 故而大量污染物也随胶体被滞留, 导致局部污染加剧。因此, 胶体作为控制污染物在土壤和地下水中迁移的重要机制之一, 日益引起各国学者的广泛关注。

微塑料 (0.1~5 000 μm) 作为一种备受关注的新型污染物广泛分布于陆地生态系统中^[8]。与土壤颗粒相比, 微塑料具有不同的化学组分和性质, 能够引起土壤的理化性质及生态环境的变化, 进而影响地球生态圈物质和能量的循环。此外, 同属胶体范围^[9], 微塑料体积小、表面疏水且结构稳定^[10], 易与重金属、有机污染物等有毒物质相互作用, 作为污染物的载体在各类环境介质 (水体、土壤、沉积物) 中迁移^[11-13], 进而改变污染物在环境中的归趋及生态毒性, 产生复合污染效应。

目前国内外学者对胶体及其与污染物在多孔介质中的迁移与沉积等行为开展了广泛而深入的研究, 但是胶体与微塑料在多孔介质中共迁移的报道较少, 尚缺乏微塑料如何影响土壤胶体协同重金属运移的相关研究。一方面, 微塑料直接吸附重金属等污染物, 改变污染物在多孔介质中的吸附迁移行为。Li 等^[14]在研究 5 种微塑料的吸附性中发现聚酰胺 (PA) 对抗生素的吸附能力最强, 孔隙结构的发育和氢键的形成是主要作用机制。Zou 等^[15]发现微塑料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附能力主要由静电相互作用以及表面络合作用决定。与复杂的土壤组分相比, 微塑料的组成和表面结构相对简单, 吸附能力比土壤胶体低得多, 且被吸附的重金属很容易从微塑料中解吸。如, Li 等^[16]研究表明当在土壤中添加 10% 聚乙烯 (PE) 微塑料时, 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 对土壤中 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的萃取率显著增高。另一方面, 微塑料会通过改变天然胶体的尺寸和表面性质^[17-18]、抢夺多孔介质的沉积位点或者利用自身悬浮液的空间排斥 (steric repulsion) 作用^[19-20]影响胶体的迁移及其对重金属的吸附, 进而改变重金属在多孔介质中的运移规律。同时, 胶体也会影响微塑料的凝聚、沉降及迁移^[21-22]。腐殖酸 (HA)^[23-24]和富里酸 (FA)^[25]通过附着在微塑料颗粒上并产生静电或空间排斥, 增强了塑料颗粒的稳定性和迁移能力。Li 等^[26]报道了针铁矿和赤铁矿可以通过异质聚集增加颗粒尺寸、化学异质性诱导等机制降低不同尺寸羧基改性聚苯乙烯乳胶微球 (CMLs) 的转运。综上, 与天然胶体相比, 微塑料在环境中的浓度较低, 对污染

物的吸附能力有限, 推测其对污染物运移的影响可能主要通过其对土壤胶体运移的影响而体现。

由于矿物开采、尾气排放、施肥、污泥回用和污水灌溉^[27]等人为原因, 土壤重金属污染日趋严重, 耕地重金属点位超标率达 21.49%^[28]。作为主要污染物之一的 Cu^[29-30]也是植物生长的必需元素, 了解 Cu 在土壤环境中的迁移转化过程对于预测其环境浓度及评估生态风险至关重要。因此, 本研究选取农田中常见的微塑料聚苯乙烯 (PS) 及重金属 Cu 作为研究对象, 通过砂柱实验探究土壤胶体、微塑料及土壤胶体与微塑料共存对 Cu²⁺吸附迁移的影响, 结合沉降实验及扫描电镜 (SEM)、傅立叶红外光谱 (FTIR) 等手段, 揭示微塑料和土壤胶体与 Cu²⁺的共迁移特征, 以期为地下环境中微塑料与重金属复合污染风险评价和防治提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

土壤胶体由采自青岛市即墨蓝村镇 (36°42'N, 120°17'E) 的棕壤 (0~20 cm) 制备, 基本理化性质如表 1 所示。称取 30 g 研磨过 10 目筛的土样于 1 000 mL 烧杯中, 加入 1 000 mL 去离子水搅拌均匀, 超声分散 30 min, 静置, 根据 Stokes 公式, 采用虹吸法吸取粒径小于 1 μm 的土壤胶体颗粒。将吸出的胶体悬浊液于 2 L 容量瓶定容, 得到土壤胶体原液。将烧杯中剩余的溶液于 105 °C 下烘干至恒重, 采用重量法计算制得的胶体原液浓度。实验中所用的土壤胶体浓度为 200 mg·L⁻¹, 由去离子水稀释土壤胶体原液获得。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型 Soil type	pH	有机质	阳离子交换量	粒径分布		
		Organic matter /(g·kg ⁻¹)	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	Particle size distribution/%		
				2~0.05	0.05~0.002	<0.002
				mm	mm	mm
棕壤 (Brown earths)	5.96	22.80	17.98	34.76	42.64	22.60
土壤类型 Soil type	Fe	Mn	1/2Ca	1/2Mg	Na	K
	/(g·kg ⁻¹)	/(g·kg ⁻¹)	/(cmol·kg ⁻¹)	/(cmol·kg ⁻¹)	/(cmol·kg ⁻¹)	/(cmol·kg ⁻¹)
棕壤	23.35	0.59	0.02	0.02	0.10	0.04

考虑到自然界中微塑料的浓度低于土壤胶体, 故实验中 PS 悬浊液的浓度设为 10 mg·L⁻¹, 由购自天津倍思乐色谱技术开发中心的单分散荧光聚苯乙烯悬浊液 (10 g·L⁻¹, 粒径约 500 nm, 密度为 1.05 g·cm⁻³, 最大激发波长为 488 nm, 最大发射波长为 518 nm, 激发和发射狭缝宽度均为 5 nm) 稀释获得。

1.2 土壤胶体和 PS 的沉降实验

配制土壤胶体+Cu²⁺、PS+Cu²⁺、土壤胶体+PS、土壤胶体+PS+Cu²⁺的混合溶液, 土壤胶体、PS 和 Cu²⁺的浓度分别为 200 mg·L⁻¹、10 mg·L⁻¹和 10 mg·L⁻¹, 调节溶液 pH 为 6.0。用移液枪分别移取土壤胶体、PS 悬浊液及上述混合溶液至 8 个 20 mL 试管中, 共 48 个处理。静置, 间隔 0、6、12、24、48、72、96、120 h 从试管上部^[31]取 10 mL 溶液, 分别测定土壤胶体和微塑料的吸光度和荧光强度, 以时间 (h) 为横坐标, 某时刻土壤胶体的吸光

度/初始吸光度或微塑料荧光强度/初始荧光强度 (A/A_0) 为纵坐标, 得到沉降曲线。每组实验进行 3 次重复, 实验结果取平均。

1.3 砂柱迁移实验

实验采用 16~30 目 (0.60~1.18 mm) 的石英砂 (分析纯, 购自上海麦克林生化科技有限公司) 模拟土壤地下水等多孔介质。实验前为去除石英砂表面杂质, 分别采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 浸泡冲洗, 最后用去离子水洗至中性, 105°C 烘干备用^[19]。采用内径 6 cm, 高 40 cm 有机玻璃柱, 在柱底放一层尼龙网, 以防石英砂流失。湿法装柱: 将洗净烘干的石英砂分 6 次缓慢倒入柱中, 利用蠕动泵自下而上注入去离子水, 等待水位上升, 直至没过砂面, 再用玻璃棒沿着柱内壁搅动以去除气泡, 最终砂柱高度为 30 cm。装柱完成后, 为稳定柱中内部环境, 以定水头 (1 cm) 的方式^[32]自上而下持续通 pH 为 6.0 的去离子水 24 h, 流速为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验中先通入 3 个孔隙体积工作溶液, 再通入 6 PV 去离子水, 采用自动部分收集器按 7 min 时间间隔连续收集出流液^[33]。按照上述步骤, 开展土壤胶体、PS、 Cu^{2+} 及其混合液的运移实验, 测定流出液中土壤胶体、PS 和 Cu^{2+} 的浓度, 以 PV 为横坐标, C/C_0 (出流浓度/通入浓度) 为纵坐标, 绘制穿透曲线。为描述装填砂柱的水动力情况, 确定砂柱装填的均匀程度, 选取 KBr 作为非反应性示踪剂进行示踪实验。待砂柱内部环境稳定后, 通入 3PV $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KBr 溶液, 然后再通入 6PV 的去离子水进行淋洗, 采用溴离子选择电极测定出流液中 Br 的浓度。

迁移实验结束后, 将有机玻璃柱倒扣, 在铺有保鲜膜的台面上轻嗝几下, 利用砂重将砂柱保留形状完全倒出, 将其切分 6 段, 每段 5 cm, 于烘箱中 55°C 烘干。称取 10 g 石英砂于离心管中, 加入 20 mL 去离子水和 5 mL NaOH 溶液 ($2.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 震荡, 静置 10 min 后取上清液^[20], 测定土壤胶体和 PS 浓度。

土壤胶体和 PS 的浓度分别采用紫外分光光度计 (UV2400, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司, 中国) 和荧光分光光度计 (F-2700 FL, 日立, 日本) 测定, 测定波长分别为 350 nm 和 $E_x/E_M=488 \text{ nm}/518 \text{ nm}$ 。由全波段扫描结果可知, 土壤胶体荧光强度接近 0, 而 PS 在 350nm 处的吸光度小于 0.1, 两者之间的相互影响可忽略。对土壤胶体和 PS 的混合溶液进行稀释, 分别获取土壤胶体和 PS 的标准曲线, 用于测定混合情况下各自的浓度。土壤胶体的线性范围为 $0\sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2>0.999$, $\text{RSD}<5.8\%$; PS 的线性范围为 $0\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2>0.999$, $\text{RSD}<4.5\%$ 。在 Cu^{2+} 运移实验中, 将出流液分为两部分, 一部分加浓硝酸超声消解后经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Perkin Elmer, 美国) 测定总 Cu 的浓度, 提取率 90% 以上; 另一部分过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后直接测定溶解态 Cu^{2+} ; 总 Cu 浓度减去溶解态 Cu^{2+} 获得出流液中胶体态 Cu 浓度。 Cu^{2+} 的线性范围为 $0\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R^2>0.999$, $\text{RSD}<5.0\%$ 。

1.4 性质表征

采用 FTIR (Nicolet iS50, Thermo Scientific, 美国) 分析石英砂、土壤胶体和 PS 吸附 Cu^{2+} 前后官能团的变化情况, 波数范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。取适量石英砂研磨成粉末, 与去离子水混合, 超声 30 min 后用沉降法取上部悬浊液, 利用纳米粒度电位仪 (Zetasizer Nano ZSE, 马尔文公司, 英国) 测定石英砂表面的 zeta 电位^[34]; 此外, 测定不同条件下土壤胶体和 PS 悬浊液的 zeta 电位和粒径。通过 SEM (GeminiSEM 360, 蔡司, 德国) 和能谱分析仪 (XFlash61100, 布鲁克, 德国) 获取石英砂的表面形态和元素分布。

2 结果与讨论

2.1 土壤胶体和 PS 的稳定性

如图 1 所示, 120 h 内土壤胶体和 PS 的 A/A_0 从 1.0 分别下降至 0.56 和 0.95, 说明 PS 稳定性好, 不易沉降。根据双电层理论, 胶体稳定性与胶体表面电荷性质有关, 表面电荷数量越多, 它们之间的静电排斥力越强, 胶体颗粒就越分散、稳定性越好^[35-36]。由表 2 可知, 土壤胶体 (-25.05 mV) 和 PS (-25.70 mV) 的 zeta 电位相近, 静电排斥作用差异不显著。PS 稳定性高于土壤胶体的原因, 一方面是土壤胶体 (445.00 nm) 的粒径小于 PS (520.50 nm), 根据布朗运动, 微粒越小, 被撞击可能性越大, 不平衡性就越大^[21]; 另一方面, PS 的颗粒密度 ($1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 低于土壤胶体 ($2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 受重力沉降作用影响小, 体系更稳定。土壤胶体与 PS 共存双体系中, 土壤胶体和 PS 的 A/A_0 在 120 h 内分别降为 0.61 和 0.84, 与单体系相比, 土壤胶体的稳定性增强, 而 PS 的稳定性减弱。首先, 土壤胶体+PS (-30.30 mV) 的 zeta 电位低于土壤胶体, 颗粒间静电斥力增强, 土壤胶体的稳定性增大; 此外, 微塑料表面的官能团可能与土壤胶体的阴阳离子进行反应, 从而影响土壤胶体阳离子交换量^[37], 改变了土壤胶体的稳定性。而 PS 加入土壤胶体后, 两者相互作用, 部分 PS 与土壤胶体异质聚集, 颗粒密度增大, 有利于沉降, PS 稳定性降低。对于大团聚体颗粒, 重力会显著影响胶体在饱和多孔介质中的运移^[38]。当 Cu^{2+} 存在时, 由于土壤胶体、PS 对 Cu^{2+} 的吸附及阳离子的桥键作用, 导致土壤胶体、PS 的 zeta 电位升高 (表 2), 负电荷减少, 静电排斥作用减弱, 粒径增大, 聚沉能力增强。120h 内, Cu^{2+} 作用下土壤胶体和 PS 的 A/A_0 分别从 1.0 下降至 0.31 和 0.91。由于土壤胶体对 Cu^{2+} 的吸附量大于 PS^[39], 故 Cu^{2+} 对土壤胶体稳定性的影响大于 PS。

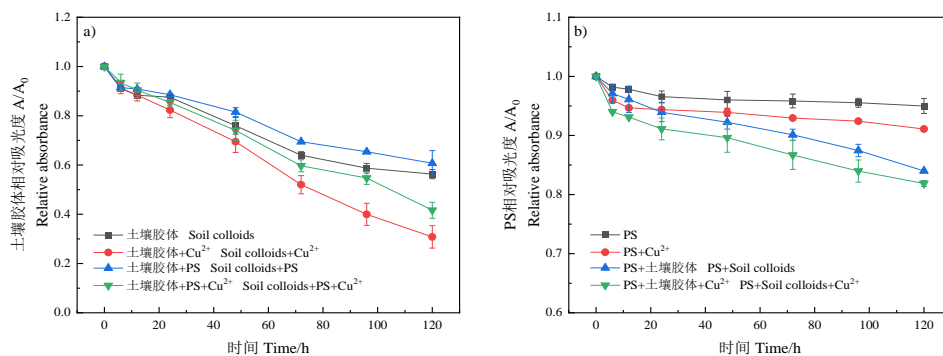


图 1 不同体系中土壤胶体 (a) 和 PS (b) 的沉降曲线

Fig. 1 Sedimentation curves of soil colloids (a) and PS (b) in different systems

表 2 石英砂、土壤胶体及 PS 的 zeta 电位与粒径

Table 2 Zeta potential and size of quartz sand, soil colloids, and PS

样品 Sample	浓度 Concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	zeta 电位 Zeta potential /mV	粒径 Size/nm
石英砂	—	-34.95±0.85	—
土壤胶体	200	-25.05±1.15	445.00± 1.60
土壤胶体+ Cu^{2+}	200+10	-20.65±0.05	456.30± 6.80
PS	10	-25.70±0.50	520.50±25.60
PS+ Cu^{2+}	10+10	-8.74±0.12	631.70±30.80
土壤胶体+PS	200+10	-30.30±0.50	442.55± 4.65
土壤胶体+PS+ Cu^{2+}	200+10+10	-15.75±0.05	512.75± 8.05

2.2 土壤胶体作用下 Cu^{2+} 的迁移特征及其影响机制

由示踪实验可知, Br⁻的穿透曲线对称性良好, 未出现双峰、拖尾现象, 说明砂柱装填均匀且不存在物理非平衡现象(大孔隙或优先流)^[40]。土壤胶体具有双电层结构和丰富的官能团, 能够吸附 Cu²⁺进而影响其在地下环境中的迁移转化。如图 2a 所示, 在土壤胶体的作用下, 出流液中 Cu²⁺ 的穿透率总体呈现单一 Cu (85.54%) > 总 Cu (75.26%) > 溶解态 Cu²⁺ (40.01%) > 胶体态 Cu (35.25%) 的变化趋势; 去离子水淋洗阶段, 由于胶体的携带作用, Cu²⁺ 主要以胶体态的形式迁移, 出现明显的拖尾。土壤胶体的存在抑制了 Cu²⁺ 的运移, 这是因为吸附于胶体上的 Cu²⁺ 随胶体的沉降、吸附等作用被滞留在砂柱中; 另一方面, 附着在石英砂表面的土壤胶体为 Cu²⁺ 提供了额外的吸附位点。通过 FTIR (图 3) 分析发现, 石英砂吸附 Cu²⁺ 后, 峰形基本不变, 仅吸收峰强度有所差异; 从 EDS 能谱分析结果可知, 石英砂表面仅存在 Si 和 O 两种元素, 不含杂质和氧化物, Cu²⁺ 以物理吸附为主, 吸附能力有限, Cu²⁺ 出流浓度较高。土壤胶体在吸附 Cu²⁺ 后, 在 1 417、1 312、1 279 cm⁻¹ 处出现了新峰, 777 cm⁻¹ 处 Si-O 伸缩振动峰红移至 760 cm⁻¹, 这是因为土壤胶体与 Cu²⁺ 发生络合反应形成络合物^[41], 从而导致 Cu²⁺ 的存在形态和移动性发生改变。

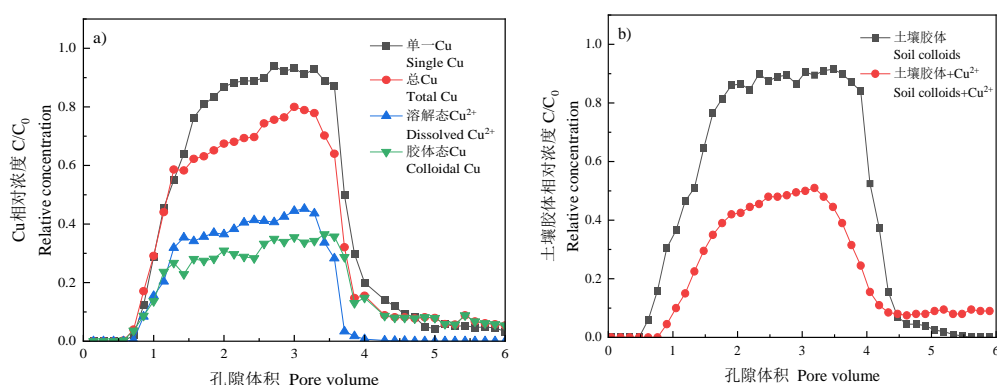


图 1 不同条件下 Cu²⁺ (a) 和土壤胶体 (b) 的穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of Cu²⁺ (a) and soil colloids (b) under different conditions

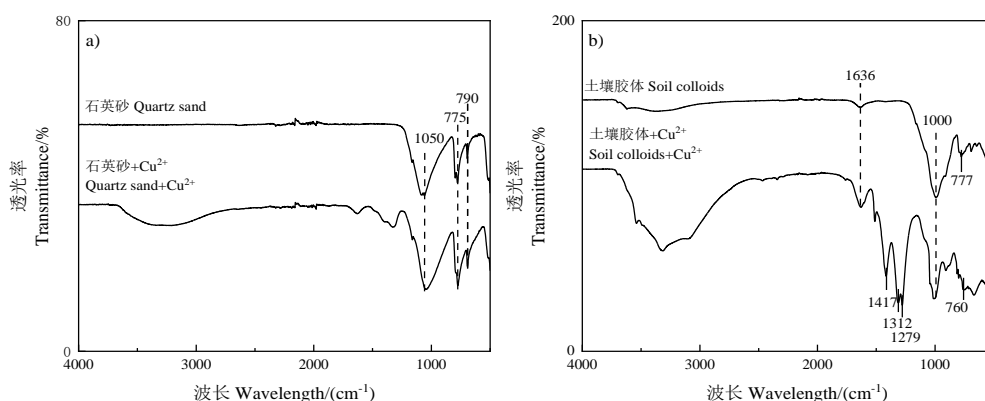


图 3 石英砂 (a)、土壤胶体 (b) 吸附 Cu²⁺ 前后的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectra before and after adsorption of Cu²⁺ by quartz sand (a) and soil colloids (b)

土壤胶体的移动性很大程度上决定了污染物的迁移能力。由图 2b 可知, 当 Cu²⁺ 存在时, 土壤胶体峰值浓度和穿透率分别从 0.92 和 89.84% 下降至 0.51 和 49.68%, 砂柱中胶体滞留量从 17.14% 增加至 41.94%, 说明 Cu²⁺ 共存条件下土壤胶体的移动性显著下降。这主要是因为土壤胶体与 Cu²⁺ 发生络合反应后, 表面电荷减少, zeta 电位从 -25.05 mV 升高为 -20.65 mV, 与介质表面的静电排斥作用减弱, 更容易在石英砂表面吸附或沉降。沉降实验

中土壤胶体和土壤胶体+Cu²⁺的 C/C₀ 在 120 h 内从 1.0 分别下降至 0.56 和 0.31 (图 1a), 说明土壤胶体在加入 Cu²⁺后, 稳定性降低, 有利于沉降。其次, 石英砂吸附 Cu²⁺后, 介质表面化学异质性增大, 电荷的不均匀性增强了胶体的不可逆吸附^[42-43]。此外, 从石英砂的 SEM 图 (图 4) 可以看出, 石英砂呈不规则几何形, 表面粗糙有明显的凸起, 土壤胶体在流动过程中可被拦截。长期以来胶体与多孔介质的平均粒径之比 (d_p/d_m) 被用来判断形变阻塞作用 (straining) 是否显著, 本实验中 d_p/d_m 值为 5.00×10^{-4} , 低于该作用发生的临界值 0.002^[44-45], 故可认为实验过程中形变阻塞作用不显著。在去离子水淋洗阶段, 土壤胶体穿透曲线呈现拖尾现象, 进一步说明此时 Cu 主要以胶体态的形式迁移。

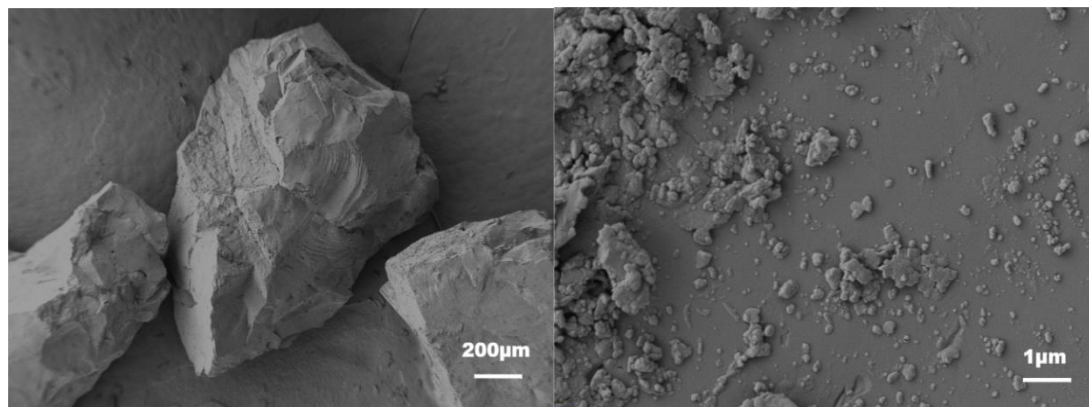


图 2 石英砂的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of quartz sand

2.3 PS 作用下 Cu²⁺的迁移特征及其影响机制

微塑料具有胶体的性质, 进而可影响污染物在土壤或地下水中的迁移转化。从图 5a 可以看出, 在微塑料作用下, 出流液中 Cu²⁺的穿透率呈现总 Cu (90.17%) > 单一 Cu (85.54%) > 溶解态 Cu²⁺ (83.47%) > 胶体态 Cu (6.70%) 的变化趋势, 大部分 Cu²⁺以溶解态形式流出, 胶体态 Cu 出流量极低。由 PS 的 FTIR 谱图 (图 6) 可知, 在 3 320 cm⁻¹ 处宽而高的吸收峰来源于水分子或羧基中羟基的伸缩振动峰, 804、880、2 975 cm⁻¹ 的吸收峰是由苯环的振动引起的, 在 1 660 和 2 883 cm⁻¹ 出现的吸收峰分别归结于芳环中 C=C 键的伸缩振动和脂肪 C-H 弯曲振动, 1 380 cm⁻¹ 处的吸收峰与芳香 C-H 键的变形有关^[46], 1 045 cm⁻¹ 和 1 088 cm⁻¹ 出现的强吸收峰是 C-O 的伸缩振动。PS 在吸附 Cu²⁺后, 没有特征峰的出现或消失, 说明吸附机制以物理吸附 (静电吸附) 为主。此外, 由表 2 可知, PS 吸附 Cu²⁺后, zeta 电位从 -25.70 mV 升高至 -8.74 mV, 进一步说明了静电吸附的主导作用。Wang 等^[47]通过吸附动力学与等温吸附实验研究了聚乙烯微塑料对 Cu²⁺的吸附机制, 发现 Cu²⁺在静电引力的作用下聚集在微塑料表面或孔结构中。与土壤胶体相比, 由于 PS 对 Cu²⁺的吸附能力较弱且容易解吸, 吸附过程受表面吸附位点、传质、颗粒内扩散等作用影响^[48-50], PS 对 Cu²⁺迁移能力的影响不显著, 但是改变了 Cu²⁺的存在形态, 部分 Cu²⁺以胶体态的形式存在。已有研究表明, 微塑料作为载体可以将金属运输至生物体中, 进而影响金属在地下环境中的生态环境效应。

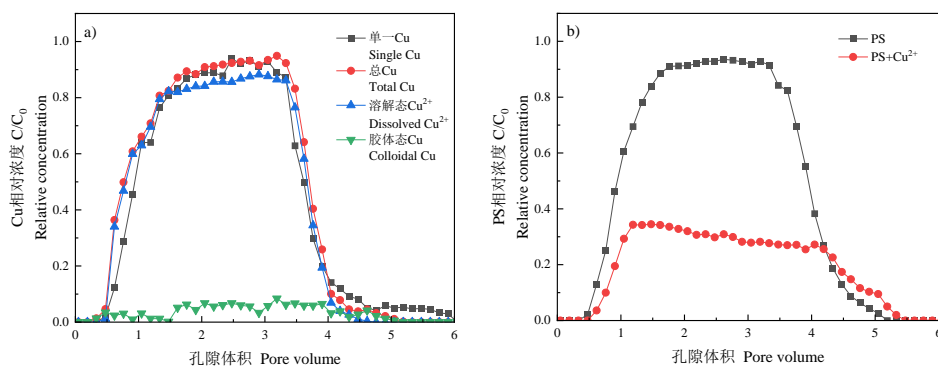


图 3 不同条件下 Cu^{2+} (a) 和 PS (b) 的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of Cu^{2+} (a) and PS (b) under different conditions

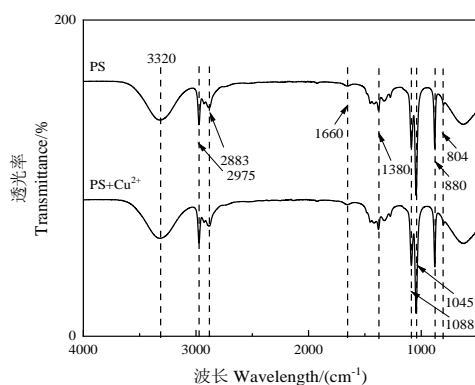


图 6 PS 吸附 Cu^{2+} 前后的 FTIR 光谱图

Fig. 6 FTIR spectra before and after adsorption of Cu^{2+} by PS

重金属在微塑料上的吸附会通过影响微塑料的表面电位和聚集状态来改变微塑料在多孔介质中的迁移性。由图 5b 可知，单体系下，PS 穿透曲线平台高且稳定（1.5~3.5PV），呈现出“几”字型，表明 PS 在石英砂表面的沉积速率恒定^[51]；与土壤胶体相比，PS 体系更稳定，容易随着多孔介质中的水流流动，峰值浓度（0.94）和穿透率（94.51%）均高于土壤胶体。 Cu^{2+} 存在时，PS 的峰值浓度（0.34）和穿透率（39.04%）降低，说明 Cu^{2+} 抑制了 PS 的迁移。在 $\text{PS}+\text{Cu}^{2+}$ 悬浊液通入阶段，PS 的穿透曲线升高后呈现缓慢下降趋势（1~4PV），即随着混合溶液的不断注入，PS 在多孔介质中的保留能力不断增大，被称为成熟现象^[52]。一方面是因为 PS 在吸附 Cu^{2+} 后电位和粒径均增大，分别由 -25.70 mV 和 520.50 nm 增加至 -8.74 mV 和 631.70 nm，与石英砂表面的静电排斥作用减弱，导致 PS 更易于被多孔介质截留。另一方面，吸附在 PS 和石英砂表面带正电荷的 Cu^{2+} 能够桥接表面带负电荷的 PS 和石英砂，促使更多的 PS 沉积在石英砂表面^[53]，沉积速率不断上升。Li 等^[54]研究表明二价阳离子（ Ca^{2+} ）可以通过阳离子与微塑料和介质表面官能团之间形成三元复合物来促进固相介质对微塑料的吸附。此外，由沉降实验结果可知， Cu^{2+} 共存情况下 PS 易于沉降，在迁移过程中被石英砂拦截的几率增大。对介质的表面性质而言，石英砂吸附 Cu^{2+} 后，表面化学异质性增大，从而使 PS 不可逆吸附作用增强，不易解吸。

2.4 PS 和土壤胶体共同作用下 Cu^{2+} 迁移特征及其影响机制

由 2.2 节和 2.3 节的结果和分析可知，土壤胶体和 PS 均对 Cu^{2+} 的运移产生了影响，当两者共存时会对多孔介质中 Cu^{2+} 的运移行为产生何种影响？从图 7 可以看出，出流的总 Cu 相对浓度峰值与单一 Cu 相对浓度基本重合，但穿透率（80.86%）低于单一 Cu（85.54%）； Cu^{2+} 以溶解态和胶体态两种形式迁移，溶解态 Cu^{2+} 的峰值浓度（0.53）和穿透率（47.14%）

显著大于胶体态 Cu (0.35 和 33.72%)。与土壤胶体作用下 Cu²⁺的穿透曲线 (图 2a) 相比, 总 Cu 的穿透率从 75.3%增加至 80.9%, PS 促进了土壤胶体协同 Cu²⁺的迁移, 这主要是因为 PS 的吸附对 Cu²⁺的迁移有促进作用; 此外, PS 改变了土壤胶体的表面性质, zeta 电位和粒径分别从 -20.65mV 和 456.30 nm 变化为 -15.75 mV 和 512.75 nm, 电位升高和粒径增大不利于土壤胶体对 Cu²⁺的吸附。PS 和土壤胶体共存时, 溶解态 Cu²⁺的穿透率大于无 PS 时 (40.01%), 而胶体态 Cu 的穿透率与无 PS 时 (35.25%) 相差不大, 进一步说明 PS 降低了土壤胶体对 Cu²⁺的吸附。

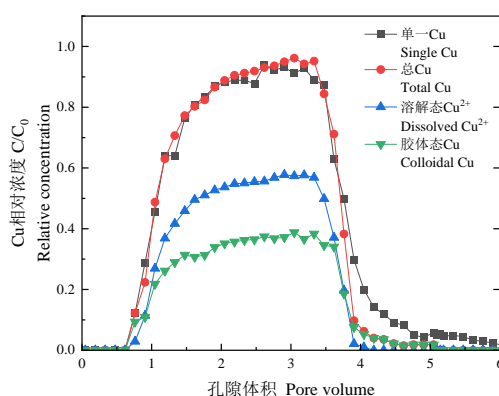


图 7 PS 和土壤胶体作用下 Cu²⁺的穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curves of Cu²⁺ under the co-exist of PS and soil colloids

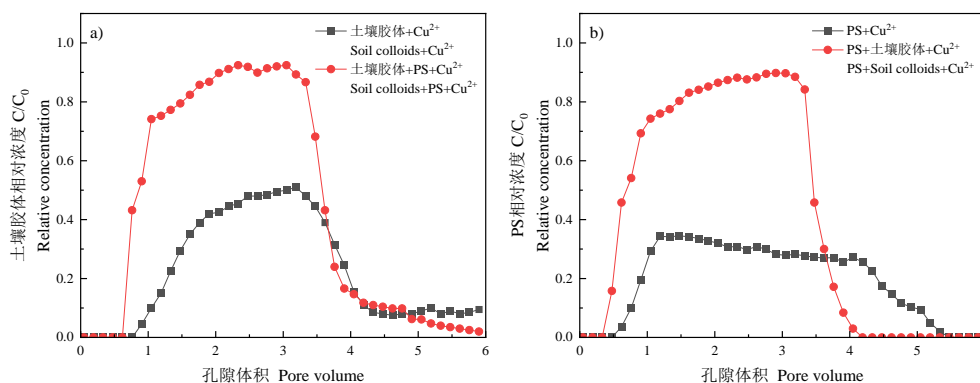


图 8 不同条件下土壤胶体 (a) 和 PS (b) 的穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough curves of soil colloids (a) and PS (b) under different conditions

值得注意的是, PS 的存在改变了土壤胶体的移动性。从图 8a 可以看出, PS 使土壤胶体的穿透率和峰值浓度从 49.68%和 0.51 提高至 85.98%和 0.92, 促进了土壤胶体的迁移。由沉降实验结果可知 (图 1a), 土壤胶体+Cu²⁺的 A/A₀ 在 120 h 内降至 0.31, 而土壤胶体+PS+Cu²⁺体系中, A/A₀在 120 h 内下降至 0.42, 说明 PS 增强了土壤胶体的稳定性。同样, 土壤胶体也影响 PS 迁移。与 PS+Cu²⁺体系相比 (图 8b), 土壤胶体作用下, PS 的峰值浓度和穿透率也大幅提高 (从 0.34 和 39.04%到 0.90 和 82.36%), 且 PS 穿透曲线由下降趋势变为上升趋势, 这说明土壤胶体影响下 PS 的迁移从成熟作用主导变为阻碍作用主导, 即随着悬浊液的不间断注入, 土壤胶体占据了石英砂上有限的 PS 附着位点, 导致随后的 PS 不能有效附着, 沉积速率随时间降低^[51]。但是, PS+Cu²⁺的 A/A₀ 在 120 h 内降至 0.91, 而 PS+土壤胶体+Cu²⁺体系中, PS 的 A/A₀在 120 h 内降至 0.82, 说明土壤胶体有利于 PS 的沉降。

为了进一步明确 PS 和土壤胶体共运移的影响机制, 开展了土壤胶体和 PS 的共运移实

验, 结果如图 9 所示。双体系中, 土壤胶体和 PS 的穿透率分别从 81.84%和 94.51%变化为 101.13%和 97.97%, 峰值浓度分别从 0.92 和 0.94 升高至 0.98 和 0.97, 双体系下 PS 和土壤胶体发生相互促进迁移现象。影响颗粒物在多孔介质中传输的一个重要因素是它们的表面电荷特性, 双体系下土壤胶体+PS 的表面负电荷 (-30.30 mV) 高于单体系土壤胶体 (-25.05 mV), 静电排斥作用增强, 不利于土壤胶体和 PS 的沉积。另一方面, 两种物质共存增加了对多孔介质表面沉积位点的竞争, 导致一些颗粒不能沉积在多孔介质上, 促进了迁移^[19-20], 且这种竞争效应在高离子强度背景下更为显著^[55]。此外, 悬浮共存物质(既不吸附在胶体表面, 也不沉积在石英砂表面)会通过阻止胶体颗粒靠近多孔介质(如空间位阻效应)来增强胶体的传输性能^[56-57]。悬浮在溶液中的带负电荷的塑料颗粒将占据土壤胶体和石英砂之间的孔隙空间, 并排斥带负电荷的土壤胶体接近石英砂, 导致土壤胶体沉积在石英砂上的几率降低, 反之亦然。Li 等^[57]探究了不同的条件下, 微塑料-膨润土异质团聚体的形成对微塑料迁移的影响, 发现在低离子强度条件下形成的微塑料-膨润土异质聚集体增加了微塑料迁移能力。当 Cu^{2+} 存在时, 土壤胶体和 PS 的相互促进作用更为显著(图 8)。土壤胶体和 PS 微塑料移动性的增强使其有可能进入不同的环境介质, 造成生态环境风险进一步加剧。

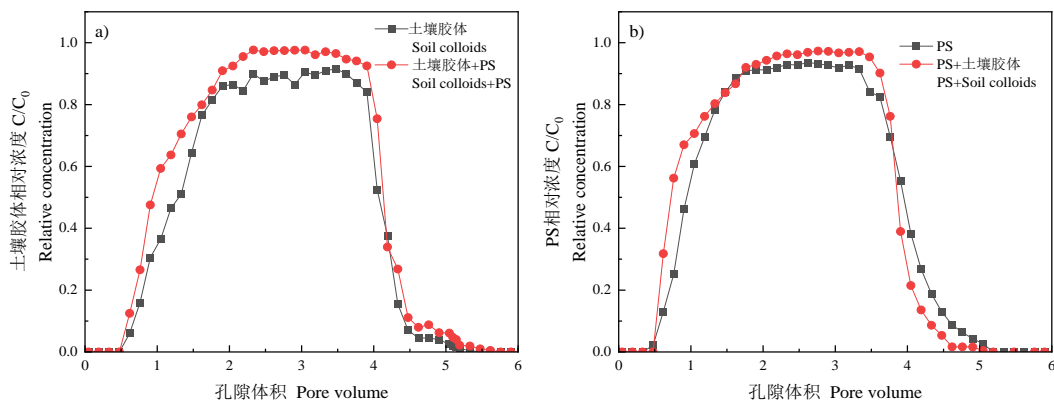


图 9 单体系和双体系下土壤胶体 (a) 和 PS (b) 的穿透曲线

Fig. 9 Breakthrough curves of soil colloids (a) and PS (b) under single and binary systems

3 结论

通过室内砂柱迁移实验, 探讨了 PS 对土壤胶体、 Cu^{2+} 及其共运移的影响机制, 得出以下结论: (1) 由于土壤胶体与 PS 在表面电荷、粒径及密度上的差异, PS 的稳定性大于土壤胶体; 两者共存时, 土壤胶体的稳定性增强, 而 PS 的稳定性减弱, 但是由于两者对多孔介质表面沉积位点的竞争及空间位阻效应, 导致彼此的移动性增强。(2) 土壤胶体通过静电吸引和络合作用使 35.25%的 Cu^{2+} 以胶体态的形式迁移, 但是, Cu^{2+} 促进了土壤胶体在石英砂上的沉降、附着, 最终导致 Cu 的迁移能力降低。(3) 由于 PS 浓度低, 对 Cu^{2+} 的吸附能力也低, 且以物理吸附为主, 造成 PS 对 Cu^{2+} 迁移的影响不显著, 大部分 Cu^{2+} 以溶解态的形式迁移, 胶体态 Cu 的穿透率仅为 6.70%。(4) 土壤胶体与 PS 发生异质聚集, 与单一土壤胶体相比, 不利于 Cu^{2+} 的吸附, 从而促进了溶解态 Cu^{2+} 的迁移, 但是对总 Cu 的出流浓度没有显著影响。本研究证实了 PS 改变了土壤胶体的稳定性和迁移能力, 进而对 Cu^{2+} 在地下环境中的存在形态和移动性产生影响, 由于微塑料和土壤胶体的环境行为受多孔介质性质的影响, 故需要对不同物理化学条件下的共运移行为展开研究。

参考文献 (References)

- [1] Fadare O O, Wan B, Liu K Y, et al. Eco-Corona vs protein Corona: Effects of humic substances on Corona formation and nanoplastic particle toxicity in *Daphnia magna*[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(13): 8001-8009.
- [2] Schultz C L, Bart S, Lahive E, et al. What Is on the Outside Matters-Surface Charge and Dissolve Organic Matter Association Affect the Toxicity and Physiological Mode of Action of Polystyrene Nanoplastics to *C. elegans*[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(9): 6065-6075.
- [3] Cortés-Arriagada D. Elucidating the co-transport of bisphenol A with polyethylene terephthalate (PET) nanoplastics: A theoretical study of the adsorption mechanism[J]. Environmental Pollution, 2021, 270: 116192.
- [4] Zhang C, Yu Z G, Zeng G M, et al. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 247-259.
- [5] Hu P J, Du Y P, Xia B, et al. Bibliometric analysis of research on soil colloids affecting the behavior of heavy metals based on Web of Science[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024,61(2):445-455.[胡鹏杰,杜彦铭,夏冰,等. 基于 Web of Science 对土壤胶体影响重金属行为研究的计量分析[J]. 土壤学报, 2024,61(2):445-455.]
- [6] Alimi O S, Farner J M, Tufenkji N. Exposure of nanoplastics to freeze-thaw leads to aggregation and reduced transport in model groundwater environments[J]. Water Research, 2021, 189: 116533.
- [7] Wang L W, O'Connor D, Rinklebe J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(23): 14797-14814.
- [8] Chen Y L, Sun K, Han L F, et al. Separation, identification, and quantification methods in soil microplastics analysis: A review[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(2): 364-380. [陈雅兰, 孙可, 韩兰芳, 等. 土壤中微塑料的分离及检测方法研究进展[J]. 土壤学报, 2022, 59(2): 364-380.]
- [9] Molnar I L, Johnson W P, Gerhard J I, et al. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review[J]. Water Resources Research, 2015, 51(9): 6804-6845.
- [10] Alimi O S, Farner Budarz J, Hernandez L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 1704-1724.
- [11] Cai L, Peng S N, Wu D, et al. Effect of different-sized colloids on the transport and deposition of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand[J]. Environmental Pollution, 2016, 208(Pt B): 637-644.
- [12] Hüffer T, Metzelder F, Sigmund G, et al. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 242-247.
- [13] Camacho M, Herrera A, Gómez M, et al. Organic pollutants in marine plastic debris from Canary Islands beaches[J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 22-31.
- [14] Li J, Zhang K N, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics[J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 460-467.
- [15] Zou J Y, Liu X P, Zhang D M, et al. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics[J]. Chemosphere, 2020, 248: 126064.
- [16] Li S S, Chen S B, Wang M, et al. Redistribution of iron oxides in aggregates induced by pe + pH variation alters Cd availability in paddy soils[J]. Science of the Total Environment, 2021, 752: 142164.
- [17] Oriekhova O, Stoll S. Heteroaggregation of nanoplastic particles in the presence of inorganic colloids and natural organic matter[J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5(3): 792-799.
- [18] Huang S Z, Liang Q W, Geng J J, et al. Sulfurized biochar prepared by simplified technic with superior adsorption property towards aqueous Hg(II) and adsorption mechanisms[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 238: 121919.
- [19] Tong M P, Li T F, Li M, et al. Cotransport and deposition of biochar with different sized-plastic particles in saturated porous media[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136387.
- [20] He L, Wu D, Rong H F, et al. Influence of nano- and microplastic particles on the transport and deposition behaviors of bacteria in quartz sand[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(20): 11555-11563.
- [21] Cai L, He L, Peng S N, et al. Influence of titanium dioxide nanoparticles on the transport and deposition of microplastics in quartz

- sand[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 351-357.
- [22] Zhang W, Dong Z Q, Huang R, et al. Cotransport of microplastics and fullerene in marine porous media[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(12): 5063-5068. [张文, 董志强, 黄睿, 等. 海洋多孔介质中微塑料和富勒烯的共迁移[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(12): 5063-5068.]
- [23] Dong Z Q, Zhu L, Zhang W, et al. Role of surface functionalities of nanoplastics on their transport in seawater-saturated sea sand[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255(Pt 1): 113177.
- [24] Li S C, Liu H, Gao R, et al. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 126-132.
- [25] Hou J, Xu X Y, Lan L, et al. Transport behavior of micro polyethylene particles in saturated quartz sand: Impacts of input concentration and physicochemical factors[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263(Pt B): 114499.
- [26] Li M, He L, Zhang M Y, et al. Cotransport and deposition of iron oxides with different-sized plastic particles in saturated quartz sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3547-3557.
- [27] Chen W P, Yang Y, Xie T, et al. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(2): 261-272. [陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 261-272.]
- [28] Shang E P, Xu E Q, Zhang H Q, et al. Spatial-temporal trends and pollution source analysis for heavy metal contamination of cultivated soils in five major grain producing regions of China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4670-4683. [尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 等. 中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4670-4683.]
- [29] Mi Y Z, Liang J N, Zhou J, et al. Input and output balance of heavy metals (Cd, Cu, Pb) in arable soils in atmospheric deposition area of typical smelter[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024. doi: 10.11766/trxb202302180064 [米雅竹, 梁家妮, 周俊, 等. 典型冶炼厂大气沉降区农田耕地土壤重金属 (Cd、Cu、Pb) 输入输出平衡研究[J]. *土壤学报*, 2024. doi: 10.11766/trxb202302180064]
- [30] Li J, Lin Q, Xu S H. Desorption and migration characteristics of Cu/Cd composite contaminated soil under different pH/ionic strength[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(4): 1026-1034. [李静, 林青, 徐绍辉. 不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. *土壤学报*, 2023, 60(4): 1026-1034.]
- [31] Chang B K, Chen Y T, Cao G, et al. Effects of background ion types and concentrations on the co-transport of polystyrene microplastics/lead in saturated quartz sand[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(7): 3193-3203. [常博焜, 陈怡汀, 曹钢, 等. 背景离子类型和浓度对聚苯乙烯微塑料/铅在饱和石英砂中共运移的影响[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(7): 3193-3203.]
- [32] Zhao W, Lin Q, Xu S H. Effect of colloidal particle on permeability of saturated porous media different in particle size[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(2): 336-346. [赵伟, 林青, 徐绍辉. 胶体颗粒对不同粒径饱和多孔介质渗透性的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57(2): 336-346.]
- [33] Pan Y, Zhang Y, Wang Y, et al. Effects of typical components of root exudates on the stability and transport of biochar colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(3): 824-834. [潘岳, 张雨, 王洋, 等. 根系分泌物典型组分对生物炭胶体稳定性和迁移能力的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60(3): 824-834.]
- [34] Cheng D, Liao P, Yuan S H. Effects of ionic strength and cationic type on humic acid facilitated transport of tetracycline in porous media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 389-394.
- [35] Quik J T K, Velzeboer I, Wouterse M, et al. Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters[J]. *Water Research*, 2014, 48: 269-279.
- [36] Petosa A R, Jaisi D P, Quevedo I R, et al. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6532-6549.
- [37] Wen X F. Study on the effect of microplastics on different soils and the migration and transformation of heavy metals in soils[D]. Changsha: Hunan University, 2020. [文晓凤. 微塑料对不同类型土壤及其中重金属迁移转化的影响研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020.]
- [38] Chrysikopoulos C V, Syngouna V I. Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: Modeling and experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6805-6813.

- [39] Yao J N. Effects and mechanism of kaolinite and micro/nano plastics on thallium(I) in water-saturated porous media[D]. Chongqing: Chongqing University, 2022. [姚瑾妮. 高岭石和微/纳米塑料对铊(I)在多孔介质中迁移的影响规律与机制[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.]
- [40] Li B L. Effects of different ionic strength/type and pH on the co-transport of Cu and colloids in porous media[D]. Qingdao: Qingdao University, 2022. [李柏良. 不同离子强度/类型和 pH 对多孔介质中胶体协同 Cu 运移的影响研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.]
- [41] Xie C A, Huang Q Y, Li S X. Research on the bacteria with the tolerance to heavy metal affecting the soil adsorption of colloidal system to Cu^{2+} and Cd^{2+} with infrared spectroscopy inspection[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(1): 35-37, 53. [谢朝阳, 黄巧云, 李素霞. 耐重金属细菌与土壤胶体体系吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的红外光谱研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(1): 35-37, 53.]
- [42] Duffadar R D, Davis J M. Interaction of micrometer-scale particles with nanotextured surfaces in shear flow[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 308(1): 20-29.
- [43] Yuan R Q, Guo W, Wang P, et al. Impacts of surface chemical heterogeneity of porous media on transport of colloid[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9): 3498-3504. [袁瑞强, 郭威, 王鹏, 等. 多孔介质表面化学异质性对胶体运移的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3498-3504.]
- [44] Bradford S A, Bettahar M. Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2006, 82(1/2): 99-117.
- [45] Bradford S A, Torkzaban S, Walker S L. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media[J]. Water Research, 2007, 41(13): 3012-3024.
- [46] Liu Y J. Aggregation kinetics of nanoplastics in aquatic environments: Factors and mechanism[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020. [柳彦俊. 纳米塑料在天然水体中凝聚的影响因素及机制[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.]
- [47] Wang Y, Wang X J, Li Y, et al. Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123808.
- [48] Liu P, Zhan X, Wu X W, et al. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125193.
- [49] Guo X T, Pang J W, Chen S Y, et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics[J]. Chemosphere, 2018, 209: 240-245.
- [50] Napper I E, Bakir A, Rowland S J, et al. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 99(1/2): 178-185.
- [51] Lin D T, Hu L M, Shen C Y. Review on modeling the transport and retention of colloids in saturated porous media[J]. China Environmental Science, 2022, 42(2): 914-924. [林丹彤, 胡黎明, 沈重阳. 饱和多孔介质中胶体运移模拟方法研究进展[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 914-924.]
- [52] Dong Z Q, Qiu Y P, Zhang W, et al. Size-dependent transport and retention of micron-sized plastic spheres in natural sand saturated with seawater[J]. Water Research, 2018, 143: 518-526.
- [53] Hua Z L, Tang Z Q, Bai X, et al. Aggregation and resuspension of graphene oxide in simulated natural surface aquatic environments[J]. Environmental Pollution, 2015, 205: 161-169.
- [54] Li S, Yang M X, Wang H, et al. Adsorption of microplastics on aquifer media: Effects of the action time, initial concentration, ionic strength, ionic types and dissolved organic matter[J]. Environmental Pollution, 2022, 308: 119482.
- [55] Chang B K, He B, Cao G, et al. Co-transport of polystyrene microplastics and kaolinite colloids in goethite-coated quartz sand: Joint effects of heteropolymerization and surface charge modification[J]. Science of the Total Environment, 2023, 884: 163832.
- [56] Wang X X, Dan Y T, Diao Y Z, et al. Transport and retention of microplastics in saturated porous media with peanut shell biochar (PSB) and MgO -PSB amendment: Co-effects of cations and humic acid[J]. Environmental Pollution, 2022, 305: 119307.
- [57] Li M, Zhang X W, Yi K X, et al. Transport and deposition of microplastic particles in saturated porous media: Co-effects of clay particles and natural organic matter[J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117585.

(责任编辑: 檀满枝)