

背景溶液对纳米氧化铁吸附病毒的影响

沈林林^{1,2}, 赵炳梓^{1*}, 张佳宝¹, 陈吉^{1,2}, 张辉^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室封丘农田生态系统国家试验站, 南京 210008 ;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 :以噬菌体 ϕ X174 为病毒替代, 通过等温静态批量吸附实验, 研究了 4 种纳米氧化铁(α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃-B、 γ -Fe₂O₃-N、Fe₃O₄)对病毒在不同背景溶液中的吸附行为及其影响因素. 结果表明, 在模拟地下水中, 4 种纳米氧化铁对病毒均具有较高的吸附比例, 其中 α -Fe₂O₃ 对病毒吸附比例最高, 在病毒初始浓度比较低(约 $1E+03$ PFU·mL⁻¹)时可达 100%. 经 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程对上述吸附结果进行拟合表示, 纳米氧化铁对病毒的吸附均为有利吸附(favorable adsorption), 并可能存在多层吸附, 吸附比例均随着病毒初始浓度的增加而减少. 纳米氧化铁对病毒的吸附比例随着背景溶液离子强度的增加而降低, 表示其吸附行为以电性吸附为主. 背景溶液中阴离子存在显著降低了病毒的吸附量, 这可能与阴离子竞争病毒吸附位点有关, 其中 HPO₄²⁻ 比 HCO₃⁻ 表现得更为明显. 结果同时显示背景溶液中多价阳离子的存在(比如 Ca²⁺ 和 Mg²⁺)比单价阳离子(比如 Na⁺ 和 K⁺)更有利于纳米氧化铁对病毒的吸附. 综上所述, 纳米氧化铁是一种潜在的病毒净化理想材料, 应用时需考虑其环境因素的影响.

关键词 :纳米氧化铁 ;病毒 ;吸附等温方程 ;背景溶液

中图分类号 :X52 文献标识码 :A 文章编号 :0250-3301(2010)04-0983-07

Virus Adsorption onto Nano-sized Iron Oxides as Affected by Different Background Solutions

SHEN Lin-lin^{1,2}, ZHAO Bing-zi¹, ZHANG Jia-bao¹, CHEN Ji^{1,2}, ZHENG Hui^{1,2}

(1. State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China ;2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract :Batch adsorption studies were conducted to investigate virus adsorption onto four commercial nanoparticles of iron oxide as affected by different background solutions, using bacteriophage ϕ X174 as virus indicator. When artificial ground water was used, the 4 studied nanoparticles showed high virus adsorption capacity, among which α -Fe₂O₃ was the most effective, with the adsorption percent reaching 100% at low initial virus concentration (i. e. $1E+03$ PFU·mL⁻¹). Virus adsorption results were described using the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The estimated adsorption parameters indicated the presence of multilayer adsorption and favorable adsorption. The adsorption percentage by the studied nanoparticles increased with decreasing virus initial concentration. Our results further showed that higher ionic strength of the background solution reduced the virus adsorption, indicating that electrostatic interaction likely dominated the virus adsorption. The presence of anions in the background solution reduced the virus adsorption, probably because of the competitive adsorption between the viruses and anions for sorption sites available, among which HPO₄²⁻ showed more reduced than HCO₃⁻. On the other hand, the presence of multivalent cations was favorable for virus adsorption, with bivalent cations (e. g. Ca²⁺ and Mg²⁺) showing more favorable than monovalent cations (e. g. Na⁺ and K⁺). Results of this study suggest that nanoparticles of iron oxide may be potentially useful for virus removal from infecting water, while other anions or cations in the water should be considered.

Key words :nanoparticle of iron oxide ;virus ;adsorption isotherms ;background solution

地下水致病微生物污染已引起国内外相关科研工作者的密切关注^[1-5], 但现行水处理技术会产生一些有毒副产物(三卤甲烷和卤乙酸等强致癌物质), 且不能完全去除饮用水中的病毒^[6-8], 病毒去除效率达不到美国环境保护署(USEPA)于 2000 年制定的饮用水卫生标准^[9]. 因此, 寻找高效、无副作用的病毒去除材料势在必行.

纳米氧化铁因其独特的物理化学性质(小粒

径, 大的比表面积及高的表面活性)显示出较强的吸附特性, 而被广泛用于水体中各种污染物的去除^[10-14]. 但目前在国内外关于应用纳米氧化铁进行

收稿日期 :2009-06-16 ;修订日期 :2009-08-26

基金项目 :国家自然科学基金项目(40971129) ;江苏省青年科技创新人才项目(BK2007535)

作者简介 :沈林林(1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染水体中病毒的去除方法及其机制, E-mail :llshen@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail :bzhaob@issas.ac.cn

水体中病毒的去除研究却鲜见报道。

基于上述水体致病性微生物污染问题和前人的相关研究工作,本实验以不同种类的商用纳米氧化铁为研究材料,进行其对不同浓度病毒污染液的吸附实验,并采用常见的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程对吸附结果进行模拟评价,以期筛选出去除病毒最高效的材料;同时通过其在不同背景溶液条件下对病毒的吸附实验,评价影响纳米氧化铁吸附病毒的主要环境因素,旨在探讨高效去除病毒纳米氧化铁的环境应用范围,以期为水体中病毒的高效去除技术的发展提供可靠的实验依据。

1 材料与方 法

1.1 纳米氧化铁

本研究以 4 种纳米氧化铁作为吸附剂,其中 2 种不同晶型纳米氧化铁分别为三方晶系的 α - Fe_2O_3 和等轴晶系的 γ - Fe_2O_3 -B, 购买于北京纳辰科技有限公司;2 种等轴晶系磁性纳米氧化铁分别为 γ - Fe_2O_3 -N 和 Fe_3O_4 , 购买于南京埃普瑞纳米材料有限公司。上述纳米氧化铁均为粉末状,其纯度都大于 99%(厂家提供),基本理化性质见表 1。

表 1 纳米氧化铁的基本性质

Table 1 Characteristics of the nanoparticle of iron oxides

纳米材料	粒径 /nm	比表面积 ¹⁾ /m ² ·g ⁻¹	孔隙半径 ¹⁾ /nm
α - Fe_2O_3	20	51.94	18.16
γ - Fe_2O_3 -B	10	106.95	11.04
γ - Fe_2O_3 -N	20	77.53	14.66
Fe_3O_4	20	74.48	15.71

1) 比表面积与孔隙半径均用 BET 法测定(美国麦克公司;型号 ASAP2020)

表 2 背景溶液的离子组成和离子强度¹⁾

Table 2 Ionic composition and ionic strength of the background solutions

名称	代号	离子强度/mol·L ⁻¹	成分组成/mmol·L ⁻¹
磷酸盐体系	PS1	0.163	Na_2HPO_4 (20); NaCl (100); KCl (3)
	PS2	0.002	Na_2HPO_4 (0.25); NaCl (1.2); KCl (0.037)
碳酸盐体系	CS1	0.163	NaHCO_3 (60); NaCl (100); KCl (3)
	CS2	0.002	NaHCO_3 (0.8); NaCl (1.2); KCl (0.037)
模拟地下水	AGW	0.002	CaCl_2 (0.075); MgCl_2 (0.082); NaHCO_3 (1.5); KCl (0.051)

1) 用 0.1 mmol·L⁻¹ 的 NaOH 或 HCl 将所有溶液 pH 都调为 7.5

1.4 等温平衡吸附实验

对所选用的 4 种纳米氧化铁进行等温平衡吸附实验,且均以模拟地下水(AGW)为背景溶液稀释噬菌体母液(浓度约为 10^8 PFU·mL⁻¹),使其浓度梯度为 $10^2 \sim 10^7$ PFU·mL⁻¹,并在该范围内至少选择 5 个浓度等级进行实验。在 50 mL 硬质塑料离心管中分别加入稀释好的噬菌体悬液 2 mL 和 0.08 g 准确称

1.2 病毒样品及检测方法

本研究供试病毒选择对人类没有致病性的噬菌体 ϕ X174(编号 ATCC 13706B1),为二十面体单链 DNA 噬菌体(SS DNA),其直径约 23 nm,等电点 pI 为 6.6,它的静电和疏水作用能力很低,在中性条件下几乎不带电荷^[15],同时研究表明其宿主细菌 *Escherichia coli*(编号 ATCC 13706)在自然环境中一般不存在^[16,17],因而在吸附实验过程中可以忽略由噬菌体 ϕ X174 的繁殖造成其数量的变化。噬菌体 ϕ X174 及其宿主细菌 *Escherichia coli* 均购自美国的 American Type Culture Collection(ATCC)。

实验培养基见文献[18],该噬菌体的扩增采用“高复数感染”法^[15,19],其定量检测采用双层平板法^[18],其主要步骤为:①取新鲜的宿主细菌培养至对数期的悬液 0.1 mL 和待测样品 0.1 mL 充分混合后,在 37℃ 条件下,温浴培养 20 min;②将①培养物加入到融化状态的半固体培养基(要事先使其温度保持在 45℃,以防其凝固或温度过高杀死培养物)中,混合均匀,然后迅速倒入事先准备好的固体培养基平板上;③待上层半固体培养基凝固(约需 20 min),将平板倒置于 37℃ 智能光照培养箱(GZP-250A,中国南京)中培养 5 h;④选择可数噬菌斑数在 10~300 之间的平板进行计数,结果用噬菌斑形成单位(Plaque Forming Unit, PFU)表示。

1.3 磷酸盐、碳酸盐和模拟地下水溶液配制

配制 2 种磷酸盐溶液体系(PS1 和 PS2)、2 种碳酸盐溶液体系(CS1 和 CS2),和 1 种模拟地下水(AGW),各溶液体系具体成分见表 2^[20]。

量的纳米氧化铁,均匀混合,于恒温(4℃)、恒速(300 r·min⁻¹)条件下连续旋转振荡培养 3 h,然后取出样品于 4℃ 条件下以 10 000 r·min⁻¹ 离心 20 min。最后利用上述双层平板法测定上清液噬菌体浓度。控制实验温度为 4℃ 可以有效阻止噬菌体的降解。

根据上述实验结果可知, α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 -B

吸附病毒能力在所研究的 4 种纳米氧化铁中分别处于最高和最低水平,继续选择它们作为吸附剂,比较研究其在 5 种背景溶液条件下对病毒吸附的差异.具体实验步骤如下:将同一噬菌体母液(浓度约为 10^8 PFU·mL⁻¹)分别用 5 种背景溶液稀释至浓度约为 10^6 PFU·mL⁻¹.取 2 mL 已知浓度的噬菌体悬液置于 50 mL 离心管中,加入 0.08 g 纳米材料,进行一次平衡吸附实验.

以上所有的实验都要同时做同步无材料空白对照,空白处理只加等量噬菌体悬液.所有实验(包括空白对照)均做 3 次重复,所得结果均为 3 次重复的平均值.

1.5 数据处理

纳米氧化铁对病毒的吸附比例(R)和相对吸附量(S)用下列公式计算:

$$R = \frac{(c_i - c)}{c_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = (c_i - c)/M \quad (2)$$

式中 R 、 c_i 、 c 、 S 分别表示病毒被吸附的比例(%),空白对照的病毒浓度(PFU·mL⁻¹),纳米材料处理后的上清液病毒浓度(PFU·mL⁻¹),纳米材料对病毒的相对吸附量(PFU·g⁻¹), M 为每次吸附实验时每单位悬液中纳米材料含量(g·mL⁻¹).

采用常见的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程^[17]对上述实验所得静态吸附数据进行模拟计算,其方程式表示如下:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b \cdot S_m} \times \frac{1}{c} \quad (3)$$

$$\lg S = \left(\frac{1}{n}\right) \times \lg c + \lg k \quad (4)$$

式(3)为 Langmuir 方程,式(4)为 Freundlich 方程.式中 S 为平衡时纳米材料对病毒的相对吸附量(PFU·g⁻¹), S_m 为纳米材料的最大吸附量(PFU·g⁻¹), c 为纳米材料处理后的上清液病毒浓度(PFU·mL⁻¹), k 为 Freundlich 常数, $1/n$ 为经验常数, b 为 Langmuir 方程常数(即分配系数).

2 结果与分析

2.1 纳米氧化铁对病毒的吸附效率比较

在模拟地下水(AGW)溶液中进行 4 种纳米氧化铁对不同浓度病毒的吸附实验.从表 3 可知,在病毒初始浓度为 $9.23E+02 \sim 1.23E+07$ PFU·mL⁻¹ 条件下,4 种纳米氧化铁对病毒的吸附比例 R 均大于 97%,其中 α -Fe₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃-N 对病毒的吸附比例均可达 99% 以上,且纳米氧化铁对病毒的吸附比例随着实验病毒初始浓度的减小而升高,在所研究的最低病毒初始浓度约为 10^3 PFU·mL⁻¹ 条件下, α -Fe₂O₃ 处理后的溶液中已检测不到病毒,也就是当溶液中病毒浓度低于一定值时,纳米氧化铁可以将病毒全部去除.

随着加入的病毒初始浓度(c_0)的增加,单位质量纳米氧化铁对病毒的吸附量 S 也增加,表明在本实验进行的病毒浓度范围内(最高实验浓度约为 10^7 PFU·mL⁻¹),纳米氧化铁对病毒的吸附均未达到饱和,即还未出现病毒的最大吸附量.

2.2 纳米氧化铁对病毒等温吸附方程的模拟参数

表 3 纳米氧化铁对病毒的吸附

Table 3 Adsorption of ϕ X174 on nanoparticle of iron oxides

c_0 /PFU·mL ⁻¹	c /PFU·mL ⁻¹	R /%	S /PFU·g ⁻¹	c_0 /PFU·mL ⁻¹	c /PFU·mL ⁻¹	R /%	S /PFU·g ⁻¹
α -Fe ₂ O ₃				γ -Fe ₂ O ₃ -B			
1.16E+03	ND ¹⁾	100		9.23E+02	1.67 ± 2.36	99.80 ± 0.29	(2.06 ± 0.00)E+04
1.14E+04	1.25	99.99 ± 0.01	(4.47 ± 0.63)E+05	9.60E+03	86.7 ± 9.43	99.21 ± 0.09	(2.73 ± 0.01)E+05
1.97E+05	(1.94 ± 0.42)E+02	99.79 ± 0.04	(7.82 ± 2.43)E+06	4.93E+04	(7.37 ± 0.85)E+02	98.39 ± 0.02	(1.13 ± 0.15)E+06
8.92E+06	(6.73 ± 0.02)E+04	99.43 ± 0.02	(2.62 ± 0.07)E+07	9.24E+05	(1.76 ± 0.40)E+04	97.67 ± 0.53	(1.67 ± 0.09)E+07
1.14E+07	(1.87 ± 0.51)E+05	99.54 ± 0.10	(1.00 ± 0.05)E+09	1.39E+06	(1.86 ± 0.51)E+04	98.66 ± 0.04	(3.43 ± 1.05)E+07
γ -Fe ₂ O ₃ -N				Fe ₃ O ₄			
1.97E+03	1.67 ± 2.89	99.97 ± 0.15	(4.85 ± 0.00)E+04	1.97E+03	2.22 ± 1.92	99.89 ± 0.1	(4.84 ± 0.00)E+04
1.97E+04	42.22 ± 13.88	99.62 ± 0.13	(2.78 ± 0.03)E+05	1.97E+04	(2.02 ± 0.80)E+02	98.19 ± 0.70	(2.74 ± 0.02)E+05
1.97E+05	(7.27 ± 2.31)E+02	99.31 ± 0.23	(2.59 ± 0.17)E+06	1.97E+05	(1.45 ± 0.08)E+03	98.66 ± 0.08	(2.58 ± 0.17)E+06
1.85E+06	(7.00 ± 2.83)E+03	99.33 ± 0.22	(2.57 ± 0.19)E+07	1.85E+06	(4.50 ± 0.71)E+03	99.57 ± 0.04	(2.58 ± 0.19)E+07
1.23E+07	(6.73 ± 0.02)E+04	99.45 ± 0.01	(3.06 ± 0.08)E+08	1.23E+07	(3.83 ± 0.10)E+05	96.89 ± 0.13	(2.98 ± 0.83)E+08

1)ND 检测不出病毒

根据公式(3)和(4)对表3中的静态吸附数据进行线性拟合,得到4种纳米氧化铁在模拟地下水(AGW)环境下对病毒吸附的Langmuir和Freundlich线性拟合方程的参数,结果列于表4.从线性拟合的

决定系数可以看出,2种吸附等温方程均可以用于纳米氧化铁对病毒静态吸附结果的模拟,其中以Langmuir方程的拟合效果更好($r^2 > 0.99$).

2.2.1 Langmuir 方程模拟的评价分析

表4 合成地下水条件下纳米氧化铁对病毒静态吸附方程模拟

Table 4 Equilibrium adsorption equations of ϕ X174 to nanoparticle of iron oxides

材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	S_m	b	r^2	K_F	$1/n$	r^2
α -Fe ₂ O ₃	1.00E+08	1.11E-04	0.9999	1.65E+04	0.8986	0.9648
γ -Fe ₂ O ₃ -B	1.00E+07	3.33E-04	0.9997	1.03E+04	0.7566	0.9758
Fe ₃ O ₄	1.00E+07	1.43E-03	0.9998	1.92E+04	0.7621	0.9759
γ -Fe ₂ O ₃ -N	1.67E+07	6.00E-04	0.9979	1.20E+04	0.8357	0.9247

从Langmuir方程的参数看,拟合得出的最大吸附量 S_m 要小于表3中实测的吸附量(高病毒初始浓度下),有的甚至相差一个数量级,如 α -Fe₂O₃在高浓度的病毒加入下,实测的吸附量为 $1.0E+09$ PFU·g⁻¹(表3),而拟合的 S_m 为 $1.0E+08$ PFU·g⁻¹(表4).Marylynn等^[21]研究结果指出,Langmuir方程的最大吸附量 S_m 是假设病毒在土壤表面进行单分子层吸附时所达到饱和时的浓度.因此,根据本实验结果(S_m 值偏小),可以推测在高浓度病毒条件下,纳米氧化铁对病毒的吸附并非完全遵守单分子层吸附这种假设,可能存在多层吸附.

根据拟合得出分配系数 b 与表3中的病毒初始浓度 c_0 ,可以得出Langmuir方程的无量纲参数 R_L ,其定义为分配因子(separation factor)或者称为平衡参数(equilibrium parameter)^[22],由下列公式(5)求得,结果列于表5.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bc_0)} \quad (5)$$

若 R_L 值处于0~1之间,说明该吸附过程为有利吸附(favorable adsorption)^[23].从本研究结果来看,4种纳米氧化铁对不同初始浓度病毒吸附过程所得的 R_L 均小于1,这也为纳米氧化铁在污染水体中病毒去除的应用提供了一定的理论依据.

以不同纳米氧化铁对病毒的最大吸附量 S_m 大小进行排序,依次表现为 α -Fe₂O₃ > γ -Fe₂O₃-N > Fe₃O₄ = γ -Fe₂O₃-B,以 α -Fe₂O₃对病毒的吸附量最大,其每g材料所吸附的病毒颗粒可达 $1.0E+08$ PFU,而 γ -Fe₂O₃-B与Fe₃O₄对病毒的吸附量最小,每g材料吸附的最大病毒颗粒仅为 $1.0E+07$ PFU,与前者相差一个数量级.尽管 γ -Fe₂O₃-B比的 α -Fe₂O₃粒径小、比表面积大(表1),但其对病毒的较弱吸附特性表明纳米氧化铁的晶型可能是决定它们吸附病毒能力的主要性质之一,这还有待进一步深入研究.

2.2.2 Freundlich 方程模拟的评价分析

由表4中方程拟合的决定系数(r^2)看出, Freundlich方程同样可以描述各种纳米材料对病毒的吸附过程. Freundlich方程线性拟合中的分配系数 K 可以间接反映纳米材料对病毒吸附力的大小, K 值越大,表明对病毒的吸附力越大,去除率越高^[24].4种纳米氧化铁对病毒的 K 值均较大(表4),均大于 $1.0E+04$,各纳米材料对病毒吸附强弱的排列顺序依次为 Fe₃O₄ > α -Fe₂O₃ > γ -Fe₂O₃-N > γ -Fe₂O₃-B.与Langmuir方程模拟结果相比, Fe₃O₄的拟合结果偏高,这可能是由于在高的病毒初始浓度($1.85E+06$ PFU·mL⁻¹)下, Fe₃O₄对病毒的吸附

表5 纳米氧化铁对病毒吸附的分配因子或平衡参数 R_L

Table 5 Distribution factor or equilibrium parameter R_L for ϕ X174 adsorption to nanoparticle of iron oxides

α -Fe ₂ O ₃		γ -Fe ₂ O ₃ -B		γ -Fe ₂ O ₃ -N		Fe ₃ O ₄	
c_0 /PFU·mL ⁻¹	R_L	c_0 /PFU·mL ⁻¹	R_L	c_0 /PFU·mL ⁻¹	R_L	c_0 /PFU·mL ⁻¹	R_L
1.16E+03	0.8858	9.23E+02	0.7647	1.97E+03	0.4583	1.97E+03	0.2622
1.14E+04	0.4412	9.60E+03	0.2381	1.97E+04	0.0780	1.97E+04	0.0343
1.97E+05	0.0437	4.93E+04	0.0574	1.97E+05	0.0084	1.97E+05	0.0035
8.92E+06	0.0010	9.24E+05	0.0032	1.85E+06	0.0001	1.23E+07	0.0001
1.14E+07	0.0008	1.39E+06	0.0022	1.23E+07	0.0009	1.85E+06	0.0004

比例结果偏高(99.57%)所致(表3)。

Freundlich 方程幂函数形式的斜率为:

$$\frac{dS}{dc} = \frac{K}{n} c^{\frac{1}{n}-1} \quad (6)$$

式中 dS/dc 表示相对病毒吸附量随病毒初始浓度变化而产生的变化幅度,其余各符号含义同前。

由式(6)可看出,当经验常数(即 Freundlich 方程线性形式的系数) $1/n > 1$ 时, dS/dc 随着 c 的增大而增加,表现出“协同吸附”的特点,即病毒被吸附的比例随着病毒初始浓度的增加而增大;而当 $1/n < 1$, 则表明吸附比例随着病毒初始浓度的增加而降低^[25]。

由表4中 Freundlich 方程线性形式的斜率 $1/n$ 来看, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-N}$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ 这4种纳米材料均表现出 $1/n < 1$,表明该4种纳米材料对病毒的吸附比例随着病毒初始浓度的降低而增加。这表明上述4种纳米氧化铁对低浓度的病毒污染可以获得较好的去除效果,同时考虑到实际环境水体

中病毒浓度要远低于本实验的设置浓度($1\text{E} + 03 \text{ PFU} \cdot \text{mL}^{-1}$),因此这4种纳米氧化铁在污水病毒处理中具有较高的潜在应用价值。

2.3 背景溶液对纳米氧化铁吸附病毒的影响

从表6可以看出,背景溶液的离子强度和离子组成均显著影响了纳米氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$)对病毒的吸附。其中背景溶液离子强度的增大显著降低了2种纳米氧化铁对病毒的吸附比例,这在磷酸盐体系中表现的尤为明显。当增加磷酸盐背景溶液的离子强度(由PS2到PS1), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对病毒的吸附比例 R 由96.52%降低至62.34%,降低了34.18个百分点;而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ 对病毒的吸附比例亦降低了33.91个百分点(由97.44%降低至63.53%)。同样,当增加碳酸盐背景溶液的离子强度时(由CS2到CS1),2种纳米氧化铁对病毒的吸附比例也显著降低, R 分别降低了2个百分点与8个百分点,但 R 降低的幅度远远低于磷酸盐背景溶液。

表6 不同背景溶液下2种纳米氧化铁对病毒的吸附¹⁾

Table 6 Effects of different background solutions on virus adsorption by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ nano-materials

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$		
吸附溶液	$c_0/\text{PFU} \cdot \text{mL}^{-1}$	$R/\%$	吸附溶液	$c_0/\text{PFU} \cdot \text{mL}^{-1}$	$R/\%$
PS1	1.53E+06	62.34 ± 0.26a	PS1	1.60E+06	63.53 ± 2.00a
PS2	1.53E+06	96.52 ± 1.05b	PS2	1.60E+06	97.44 ± 0.23b
CS1	1.53E+06	96.01 ± 0.05c	CS1	1.60E+06	90.95 ± 2.14c
CS2	1.53E+06	98.01 ± 0.12d	CS2	1.60E+06	99.20 ± 0.10d
AGW	1.53E+06	99.20 ± 0.08d	AGW	1.60E+06	99.55 ± 0.03d

1) 同列不同字母表示不同背景溶液在 $\text{LSD}_{0.05}$ 水平上有显著差异($n=3$)

Stumm 等^[26]研究指出离子强度对离子吸附的显著影响是区分外层电子云(outer-sphere)的电性吸附作用和内层电子云(inner-sphere)的专性吸附作用的有效手段。他们认为,如果溶液离子强度增加,吸附离子与吸附剂之间的作用力发生显著变化,可认为此时的吸附主要是电性吸附。因为当离子强度增大时,会显著降低离子外层电子云密度,从而对离子吸附产生显著影响(提高或降低离子吸附作用力),说明该吸附发生于离子的外层电子云层,吸附主要表现为电性吸附;反之,则说明吸附作用于内层电子云层,吸附主要表现为专性吸附^[20,27]。病毒因其蛋白质外壳的氨基酸上的羧基和氨基在溶液中极易离子化,表面带有电荷,因此,分散的病毒颗粒在溶液中易形成双电层。从本研究的实验结果来看(表6),离子强度的增大显著降低了2种纳米氧化铁对病毒的吸附,表明所采用的纳米氧化铁对病毒

的吸附主要作用于病毒的外层电子云层,即纳米氧化铁对病毒的吸附可能主要表现为电性吸附。

背景溶液离子组成对病毒吸附的亦有显著影响。从表6 CS1和PS1对纳米氧化铁吸附病毒比例的变化结果($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由96.01%降为62.34%; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ 由90.95%降至63.53%)来看,二价阴离子磷酸根(HPO_4^{2-})对纳米氧化铁去除病毒的影响显著高于一价阴离子(HCO_3^-);随着离子强度的降低(比较CS2和PS2间结果),磷酸盐和碳酸盐背景溶液中2种纳米氧化铁对病毒吸附比例之间的差异趋于减小(表6),但不同纳米氧化铁之间的表现趋势相一致,均表现为在PS2中对病毒的吸附比例小于CS2。由前面结论可知纳米氧化铁对病毒的吸附主要表现为电性吸附,阴离子的存在会竞争纳米氧化铁表面的吸附位点,降低了纳米氧化铁对病毒的吸附,而带有二价阴离子的磷酸根更易于吸附在氧

化铁内层吸附位点,显著降低氧化铁表面的正电荷数量,从而比一价的碳酸盐能更显著地降低纳米氧化铁对病毒的吸附比例^[8,20,28]。而 AGW、CS2 和 PS2 这 3 种背景溶液的离子强度相同,但病毒在 AGW 中的吸附比例均高于 CS2 和 PS2,这主要跟阳离子组成差异有关。研究表明二价阳离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的存在可降低溶液中的其他阴离子的竞争作用^[29],并可以“盐桥”形式促进材料对病毒的吸附作用^[30],这与本实验研究结果相一致。

3 结论

(1) 在模拟地下水中,所研究的 4 种纳米氧化铁对病毒均具有较高的吸附比例,尤其在低浓度条件下,其吸附比例可达 100%。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程均可以很好地表达 4 种纳米氧化铁对病毒的吸附行为,拟合结果表明,纳米氧化铁对病毒的吸附为有利吸附(favorable adsorption),且可能存在多层吸附。

(2) 纳米氧化铁对病毒的吸附比例随着背景溶液离子强度的增加而降低,表明纳米氧化铁对病毒的吸附主要为电性吸附,背景溶液中阴离子(HPO_4^{2-} 和 HCO_3^-)的存在会降低病毒的吸附,而阳离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的存在则会提高纳米氧化铁对病毒的吸附,其中二价离子比单价离子的影响更为明显。

参考文献:

- [1] Craun G F. Causes of waterborne outbreaks in the United-States [J]. *Water Sci Technol* ,1991 **24**(2) :17-20.
- [2] Abbaszadegan M , Lechevallier M , Gerba C , *et al.* Occurrence of viruses in US groundwaters[J]. *J Am Water Works Ass* ,2003 , **95**(9) :107-120.
- [3] Valenzuela M , Mondaca M A , Claret M , *et al.* Assessment of the Origin of Microbiological Contamination of Groundwater at a Rural Watershed in Chile [J]. *Agrociencia* 2009 **43**(4) :437-446.
- [4] Charles K J , Shore J , Sellwood J , *et al.* Assessment of the stability of human viruses and coliphage in groundwater by PCR and infectivity methods [J]. *J Appl Microbiol* 2009 **106**(6) : 1827-1837.
- [5] Husman A M D R , Lodder W J , Rutjes S A , *et al.* Long-term inactivation study of three enteroviruses in artificial surface and groundwaters , using PCR and cell culture [J]. *Appl Environ Microb* 2009 **75**(4) :1050-1057.
- [6] Gerba C P , Rose J B. Estimating viral disease risk from drinking-water[A]. In : Amer Chem Soc , Comparative Environmental Risk Assessment[C]. Boca Raton :Lewis Publishers ,1993. 117-135.
- [7] Gerba C P , Riley K R , Nwachuku N , *et al.* Removal of Encephalitozoon intestinalis , calicivirus , and coliphages by conventional drinking water treatment [J]. *J Environ Sci Heal A* 2003 **38**(7) :1259-1268.
- [8] Zhuang J , Jin Y. Interactions between viruses and goethite during saturated flow : effects of solution pH , carbonate , and phosphate [J]. *J Contam Hydrol* 2008 **98**(1-2) :15-21.
- [9] 赵炳梓 , 张佳宝. 病毒在土壤中的迁移行为[J]. *土壤学报* , 2006 , **43**(2) 306-313.
- [10] Hu J , Chen G H , Lo I M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles [J]. *Water Res* , 2005 **39**(18) :4528-4536.
- [11] Hu J , Chen G H , Lo I M C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle : Performance and mechanisms [J]. *J Environ Eng-ASCE* 2006 , **132**(7) :709-715.
- [12] Hu J , Lo I M C , Chen G H. Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle[J]. *Water Sci Technol* 2004 **50**(12) :139-146.
- [13] De D , Mandal S , Bhattacharya J , *et al.* Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system [J]. *J Environ Sci Heal A* 2009 **44**(2) :155-162.
- [14] Daou T J , Begin-Colin S , Greneche J M , *et al.* Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles [J]. *Chem Mater* 2007 **19**(18) :4494-4505.
- [15] Jin Y , Chu Y J , Li Y S , *et al.* Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns [J]. *J Contam Hydrol* . 2000 **43**(2) :111-128.
- [16] Jin Y , Flury M. Fate and transport of viruses in porous media [J]. *Adv Agron* ,2002 **77** 39-102.
- [17] Schijven J F , Hassanizadeh S M. Removal of viruses by soil passage : overview of modeling , processes , and parameters [J]. *Crit Rev Env Sci Tec* 2000 , **30**(1) :49-127.
- [18] 王秋英 , 赵炳梓 , 张佳宝 , 等. 土壤对病毒的吸附行为及其在环境净化中的作用[J]. *土壤学报* ,2007 , **44**(5) 808-816.
- [19] 王秋英 , 赵炳梓 , 张佳宝 , 等. 噬菌体 MS2 和 ϕ X174 的双层琼脂平板和液体培养基扩增方法的建立 [J]. *土壤* ,2007 , **39**(2) :297-300.
- [20] Zhuang J , Jin Y. Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns : effects of ionic strength and composition [J]. *J Contam Hydrol* 2003 **60**(3-4) :193-209.
- [21] Marylynn V , Yates S R , Yates J W , *et al.* Modeling virus survival and transport in the subsurface [J]. *J Contam Hydrol* , 1987 **1**(3) :329-345.
- [22] Weber T W , Chakravo R. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers [J]. *Aiche J* ,1974 **20**(2) :228-238.
- [23] McKay G , Blair H S , Gardner J R. Adsorption of dyes on chitin. 1. Equilibrium studies [J]. *J Appl Poly Sci* ,1982 **27**(8) : 3043-3057.
- [24] Zhao B Z , Zhang H , Zhang J B , *et al.* Virus adsorption and inactivation in soil as influenced by autochthonous microorganisms and water content [J]. *Soil Biol Biochem* 2008 , **40**(3) :649-659.
- [25] 张丛志 , 赵炳梓 , 张佳宝 , 等. 我国典型土壤对病毒等温静态

- 吸附的数值模拟[J]. 环境科学 2007 **28**(8) :1835-1840.
- [26] Stumm W , Sigg L , Sulzberger B. Chemistry of the solid-water interface : processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems [M]. New York : Wiley ,1992. 428.
- [27] Chu Y J , Jin Y , Yates M V. Virus transport through saturated sand columns as affected by different buffer solutions [J]. J Environ Qual ,2000 ,**29**(4) :1103-1110.
- [28] Sposito G. The chemistry of soils [M]. New York : Oxford University Press ,1989. 277.
- [29] Redman J A , Grant S B , Olson T M , *et al.* Physicochemical mechanisms responsible for the filtration and mobilization of a filamentous bacteriophage in quartz sand [J]. Water Res ,1999 ,**33** (1) :43-52.
- [30] Moore R S , Taylor D H , Reddy M M M , *et al.* Adsorption of reovirus by minerals and soils [J]. Appl Environ Microb ,1982 ,**44** (4) :852-859.