

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫滩系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑菌活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

天然有机物和电解质对水中 C_{60} 凝聚行为的影响

方华^{1,2}, 荆洁¹, 于江华^{1,2}, 王钰葶¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: 以富勒烯(C_{60})纳米颗粒稳定悬浮液为对象,采用动态光散射技术研究了天然有机物和电解质对其在水中凝聚行为的影响。结果表明,采用甲苯溶剂替换法制备的稳定悬浮液中 C_{60} 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,表面呈较高的电负性,粒径在 120 nm 左右,具有较强的稳定性。投加简单电解质可通过压缩双电层机制使其发生凝聚,并符合经典的胶体稳定性(DLVO)理论。 MgCl_2 和 CaCl_2 的临界凝聚浓度分别为 $9.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。腐殖酸(humic acid, HA)存在时,投加 NaCl 和 MgCl_2 可使 C_{60} 颗粒间有效碰撞概率及凝聚反应速度降低,临界凝聚浓度提高;HA 可通过增大 C_{60} 颗粒间的空间位阻效应,抑制凝聚反应发生,提高其在水中的稳定性。但 Ca^{2+} 可与 HA 间发生络合反应,并对 C_{60} 纳米颗粒产生吸附架桥作用,导致凝聚速度大幅提高,强化凝聚反应发生。水中 C_{60} 纳米颗粒的凝聚和分散行为将受到有机物性质和电解质种类等复杂因素的影响。

关键词: 富勒烯(C_{60}); 凝聚; 天然有机物; 电解质; 有效碰撞概率

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3715-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.10.020

Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C_{60} Nanoparticles in Aquatic Systems

FANG Hua^{1,2}, JING Jie¹, YU Jiang-hua^{1,2}, WANG Yu-ting¹

(1. School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The effect of natural organic matter (NOM) and electrolytes on the aggregation of C_{60} nanoparticles in aquatic systems was studied by using dynamic light scattering. The results showed that the concentration of C_{60} stable suspension prepared by toluene solvent-exchange method was about $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The C_{60} nanoparticles in the suspension showed a high zeta potential and particle diameter was around 120 nm . Addition of simple electrolytes induced aggregation of C_{60} nanoparticles through a compressing electric double layer, which was consistent with the classic Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory of colloidal stability. The critical coagulation concentration (CCC) values of MgCl_2 and CaCl_2 were 9.6 and $6.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. In presence of humic acid, the addition of NaCl and MgCl_2 reduced the attachment efficiency and aggregation rate of C_{60} and increased CCCs. Humic acid enhanced the stability of C_{60} in water due to steric repulsion. However, the complexation reaction between Ca^{2+} and humic acid caused adsorption bridging with C_{60} , which increased the aggregation rate and led to enhanced aggregation. This was identified as the primary mechanism of such enhanced aggregation behaviour. The aggregation and dispersion of C_{60} in water was influenced by the characteristics of organic matters, electrolyte species and other complex factors.

Key words: fullerene (C_{60}); aggregation; natural organic matter (NOM); electrolytes; attachment efficiency

富勒烯(C_{60})是最具代表性的纳米材料之一,具有独特的笼状结构和优异的理化性质,可广泛应用于新材料、新能源和生物医学等诸多领域^[1~3]。但未来 C_{60} 的大量生产和使用,将不可避免使其进入到环境,尤其是水体中^[4,5]。纳米毒理学研究发现, C_{60} 能对多种微生物、水生植物、微小动物等产生毒副作用^[6],还可引起人体 DNA 损伤^[7]。虽不溶于水^[8],但进入水体的 C_{60} 将会以纳米聚集颗粒的形式(nC_{60})长时间稳定悬浮于水中^[9,10]。因此, C_{60} 被认为是潜在的水体污染物,其生态环境负效应正受到环境科学领域的高度关注^[11]。

进入水体后的 C_{60} 纳米颗粒会与水中存在的各类杂质组分发生相互作用^[12],尤其是水中广泛存在

的天然有机物(natural organic matter, NOM)^[13]和电解质^[14],可改变 C_{60} 纳米颗粒的表面性质,并引发分散或凝聚^[15],影响其流动性和生物有效性^[16,17]。本研究以 C_{60} 纳米颗粒悬浮液为对象,选取水中 NOM 的主体——腐殖酸(humic Acid, HA)和简单电解质 NaCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 ,研究 NOM 和电解质存在下,水中 C_{60} 纳米颗粒的凝聚行为变化规律,以期揭示其在水环境中的迁移扩散机制提供理论依据。

收稿日期: 2015-04-13; 修订日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41401546); 江苏省普通高校研究生实践创新计划项目(SJLX_0388)

作者简介: 方华(1976~),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: fhuuist@163.com

1 材料与方法

1.1 材料

C₆₀纯度 99.9%,购自 Sigma-Aldrich; 甲苯、六水合氯化镁、高氯酸镁、氯化钠、氯化钾、氯化钙,均为分析纯; HA 购自 Sigma-Aldrich.

采用 1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 及 200 mmol·L⁻¹ 的 MgCl₂ 和 CaCl₂ 溶液调节电解质投加量; 溶液使用前均采用 0.22 μm 滤膜过滤,4℃ 保存.

1.2 C₆₀稳定悬浮液的制备及浓度测定

C₆₀纳米颗粒悬浮液的制备采用 Andrievsky 等^[18]的方法并加以改进^[19]. 称取 8 mg C₆₀与 20 mL 甲苯混合,振荡 12 h,加入 80 mL 超纯水,超声分散 48 h,使 C₆₀从甲苯相转移到水相; 旋转蒸发去除甲苯,剩余液体用 0.22 μm 滤膜过滤,滤液即为甲苯溶剂替换法制得的 C₆₀纳米颗粒悬浮液. 避光 4℃ 保存.

悬浮液中 C₆₀浓度采用 Lyon 等^[20]提出的紫外分光光度法,采用甲苯萃取、冷冻分离后,于 334 nm 处测定吸光度,并利用 C₆₀甲苯溶液标准工作曲线计算获得.

1.3 HA 储备液的配置

称取 HA 40 mg 加入 100 mL 超纯水中,避光搅拌过夜,用 0.45 μm 滤膜过滤,滤液即为 HA 储备液,4℃ 下避光保存. 其浓度采用总有机碳分析仪 (TOC-Vcph, Shimadzu) 测定.

1.4 C₆₀纳米颗粒表面性质测定

C₆₀纳米颗粒的 ζ 电位与粒径均采用纳米粒径及 Zeta 电位分析仪 (ZetaSizer Nano ZS90, Malvern) 测定. ζ 电位检测采用激光多普勒电泳方式测定; 粒度检测利用动态光散射技术测定; 25℃ 下进行.

1.5 凝聚动力学研究

通过测定初始凝聚阶段 C₆₀纳米颗粒粒径随时间的变化,并计算其有效碰撞概率 α,以此来定量描述水中 C₆₀纳米颗粒的凝聚动力学. α 表示颗粒间可导致凝聚的碰撞概率,其越大则胶体颗粒的凝聚速度越快. α 可通过不同电解质浓度下的胶体颗粒的初始凝聚速率常数 k₁₁与扩散凝聚阶段下凝聚速率常数 (k₁₁)_{fast} (为恒定值) 的比值求解. 控制实验中胶体颗粒的初始浓度 N₀ 不变,则可简化如式 (1) 所示^[21]:

$$\alpha = \frac{k_{11}}{(k_{11})_{\text{fast}}} = \frac{\frac{1}{N_0} \left(\frac{da_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\frac{1}{(N_0)_{\text{fast}}} \left(\frac{da_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}}$$

$$= \frac{\left(\frac{da_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{\left(\frac{da_h(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} \quad (1)$$

式中, a_h(t) 为胶体颗粒的水力学半径; t 为反应时间; 下标“fast”是指扩散凝聚阶段. 通过对初始阶段的 a_h(t) 和 t 进行回归分析,即可获得对应的 α.

凝聚实验中,取一定体积的 C₆₀纳米颗粒悬浮液,向其中顺序加入设定剂量的 HA 溶液和电解质溶液,用超纯水定容至相同体积,使得最终 C₆₀浓度为 1 mg·L⁻¹; 迅速混合后倒入样品池,以 15 s 为间隔,测定粒径随时间的变化.

1.6 投加条件对凝聚的影响

以不同条件向 C₆₀纳米颗粒悬浮液中投加药剂开展凝聚实验,具体为: ①仅加入 HA (C₆₀ + HA); ②仅加入电解质 (C₆₀ + 电解质); ③先加入 HA 反应 30 s 后再加入电解质 [(C₆₀ + HA) + 电解质]; ④先加入电解质反应 30 s 后再加入 HA [(C₆₀ + 电解质) + HA]; ⑤HA 与电解质反应 30 s 后加入 C₆₀ 稳定液 [C₆₀ + (HA + 电解质)]; ⑥仅 HA 与电解质反应 (HA + 电解质). 设定各凝聚体系中电解质和 HA 投加量分别为 5 mmol·L⁻¹ 和 5 mg·L⁻¹,测定方法与过程同凝聚动力学实验.

2 结果与讨论

2.1 C₆₀纳米颗粒性质

C₆₀纳米颗粒稳定悬浮水溶液理化性质如表 1 所示. 用甲苯溶剂替换法配制的 C₆₀纳米颗粒悬浮液呈棕黄色透明状、中性,浓度在 20 mg·L⁻¹ 左右,粒径为 120 nm 左右,表面 ζ 电位接近 -30 mV,呈较高的电负性,这可能是其在水中稳定悬浮的重要原因. 有研究认为,稳定液中的 C₆₀ 外圈会形成水壳,水壳中水分子间形成的氢键网络及电荷向 C₆₀ 表面的转移,使得 C₆₀ 稳定悬浮; 也有学者认为,稳定液制备中的超声分散过程可使水中氢氧根与 C₆₀ 中的 C 原子发生共价结合,形成类似于醇的结构并使得 C₆₀ 稳定分散^[22].

表 1 C₆₀纳米颗粒理化性质

项目	性质
表观性状	棕黄色透明
pH	6.43 ~ 6.49
浓度/mg·L ⁻¹	18.5 ~ 21.4
粒径/nm	108 ~ 131
ζ 电位/mV	-26.8 ~ -35.5

2.2 HA 和电解质对粒径及 ζ 电位的影响

投加电解质与 HA 凝聚反应 3 h 后, C₆₀ 纳米颗粒粒径和 ζ 电位随电解质浓度的变化如图 1 所示. 无 HA 时, 投加不同电解质, C₆₀ 纳米颗粒表面电位均下降、粒径变大. 这是由于金属阳离子通过压缩双电层作用使得 C₆₀ 纳米颗粒表面双电层变薄、 $|\zeta|$ 下降, 从而导致颗粒间的排斥势能变小、势垒降低, 更容易发生相互碰撞而凝聚. HA 存在时, NaCl 和 MgCl₂ 凝聚体系中, 颗粒粒径较无 HA 时无变小、凝聚受到抑制; 而 CaCl₂ 凝聚体系中, 颗粒粒径则变大、凝聚加强; 且随 HA 浓度提高, 变化趋势更为显著. 表明有机物存在下, 不同电解质与 C₆₀ 间存在着不同的凝聚机制. 另一方面, HA 存在时, 投加电解质后的 C₆₀ 纳米颗粒表面 $|\zeta|$ 均无显著变化, 则表明 HA 不是通过改变其表面电性对凝聚过程产生影响.

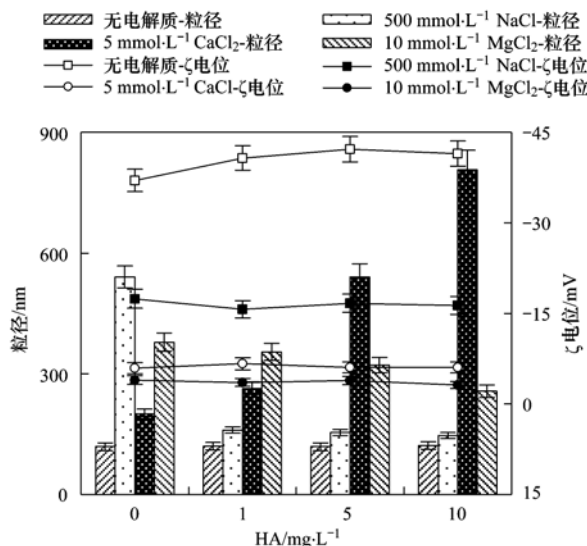


图 1 HA 对 C₆₀ 悬浮液粒径及 ζ 电位的影响

Fig. 1 Influence of HA on the C₆₀ nanoparticle size and zeta potential

2.3 MgCl₂ 投加凝聚动力学

MgCl₂ 对 C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程中 α 的影响如图 2 所示. 无 HA 时, 随着 MgCl₂ 浓度的增大, α 先升高而后保持稳定, 并将凝聚过程划分为两个不同的阶段, 符合经典的胶体稳定性 DLVO 理论^[23]. 由 DLVO 理论可知: 电解质浓度较低时, 随 Mg²⁺ 浓度升高, 压缩双电层作用增强、 α 增大, 此即反应控制阶段; 当电解质浓度提高到一定数值后, 颗粒表面的自由反离子全部被 Mg²⁺ 所置换, ζ 达临界值, 颗粒间势垒消失, 每一次碰撞都会造成不可逆的凝聚发生, 因此 α 不再随电解质浓度而变化, 并始终为

1, 此即扩散控制阶段. 两阶段的交点被称为临界凝聚浓度 (critical coagulation concentration, CCC), 表示使胶体颗粒发生扩散凝聚的电解质最低浓度. 经计算, 本实验中 Mg²⁺ 的 CCC 为 9.6 mmol·L⁻¹. HA 存在时, C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程也呈现出反应控制和扩散控制两个阶段. 但相同 MgCl₂ 投加条件下, α 均较无 HA 时下降; 而反应控制阶段的 α 均小于 1, 且随 HA 浓度升高而降低. HA 浓度为 1、5、10 mg·L⁻¹ 条件下, Mg²⁺ 的 CCC 分别为 12.3、14.7 和 16.2 mmol·L⁻¹, 均显著高于无 HA 时 (9.6 mmol·L⁻¹), 进一步证明 HA 具有显著的抑制凝聚作用.

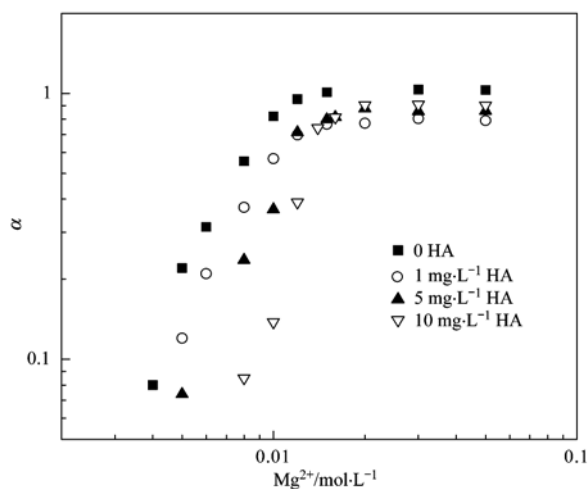


图 2 MgCl₂ 投加对有效碰撞概率 α 的影响

Fig. 2 Influence of MgCl₂ dosing on attachment efficiencies of fullerene nanoparticles

2.4 CaCl₂ 投加凝聚动力学

CaCl₂ 对 C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程中 α 的影响如图 3 所示. 无 HA 时, 随 CaCl₂ 浓度增大, α 呈先上升后稳定的趋势, 与 MgCl₂ 一致. 但 HA 存在时, CaCl₂ 凝聚体系中则表现出显著的强化凝聚过程: 相同 CaCl₂ 投加条件下的 α 高于无 HA 时, 扩散控制阶段 α 均大于 1, 且随 HA 浓度上升而提高. 如 HA 浓度为 10 mg·L⁻¹ 时, 扩散控制阶段 α 可达 3 左右, 较无 HA 时颗粒间碰撞凝聚效率提高了 2 倍. 经计算, 本实验中 HA 浓度为 0、1、5、10 mg·L⁻¹ 条件下, 对应的 CCC 分别为 6.7、5.4、4.2 和 3.5 mmol·L⁻¹, CCC 随 HA 浓度提高而降低. 这些均表明, Ca²⁺ 与 HA 之间存在着不同的作用机制, 导致 C₆₀ 纳米颗粒发生了强化凝聚现象.

2.5 投加条件对凝聚过程的影响

不同投加条件对 C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程的影响

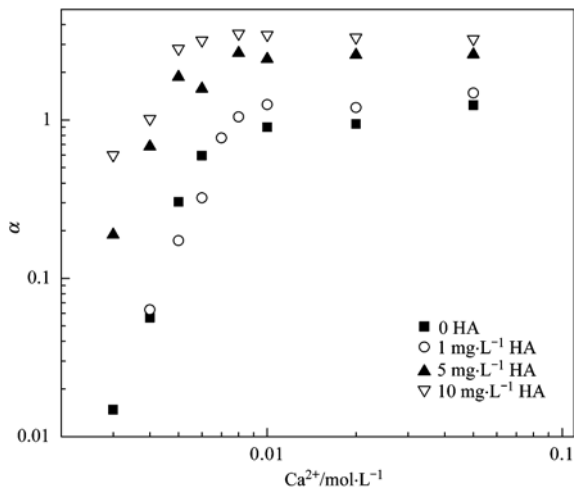


图3 CaCl_2 投加对有效碰撞概率 α 的影响

Fig. 3 Influence of CaCl_2 dosing on attachment efficiencies of fullerene nanoparticles

如图4和图5所示。 MgCl_2 凝聚实验中,体系①和⑥中粒径不随反应时间增大,表明HA与 C_{60} 纳米颗粒或 MgCl_2 间不发生凝聚反应;体系②和④中,因 MgCl_2 压缩双电层作用使 C_{60} 纳米颗粒凝聚反应发生,且HA具有的抑制凝聚作用使得体系④的凝聚速度显著小于②;而体系③和⑤中虽然有 MgCl_2 参与,但粒径并不随反应时间显著增大,则表明HA对 C_{60} 纳米颗粒抑制凝聚作用要强于 MgCl_2 的压缩双电层作用。 C_{60} 具有巨大的表面积,且与HA分子有着相似的环状碳链结构,可生成 $\pi-\pi$ 键,使得HA可被牢固吸附在 C_{60} 表面^[21];大分子的HA被吸附后将形成较强的空间位阻作用,抑制颗粒间碰撞凝聚,这被认为是天然有机物提高了水中的纳米颗粒

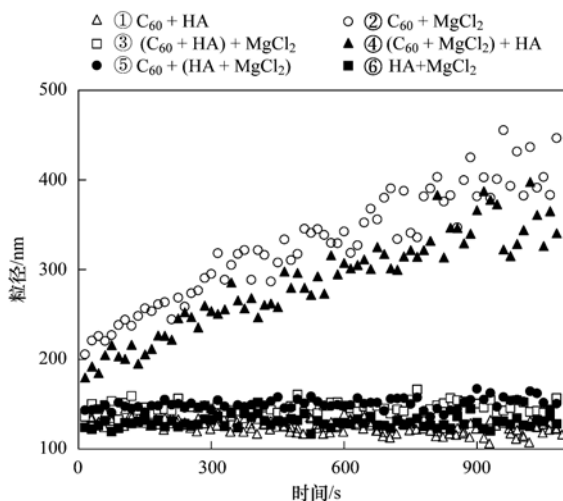


图4 投加条件对 C_{60} 纳米颗粒凝聚过程的影响(MgCl_2)

Fig. 4 Influence of different dosing condition on aggregation process(MgCl_2)

稳定性的主要原因^[24]。

CaCl_2 凝聚实验中,除仅存在 C_{60} 和HA的体系①外,均发生了凝聚;且在不同 CaCl_2 和HA投加顺序的体系③、④、⑤中,凝聚速度均高于仅有 C_{60} 和 CaCl_2 的体系②,呈现显著的强化凝聚现象。而体系⑥也具有较高的凝聚速率,表明 CaCl_2 和HA间发生了快速凝聚反应。已有研究发现,钙离子可与NOM分子间发生络合反应生成高分子络合物^[25],而新生成的高分子络合物则可通过吸附架桥作用与 C_{60} 快速形成体积巨大的凝聚体。体系⑥凝聚速率也快于体系②,则表明在 C_{60} 、 Ca^{2+} 和HA三者参与凝聚体系中, CaCl_2 和HA间的络合反应是强化凝聚发生的主导因素。天然有机物和各类电解质广泛存在于水体中,它们种类繁多,性质各异,可通过不同机制对水中 C_{60} 凝聚和扩散产生复杂的影响。

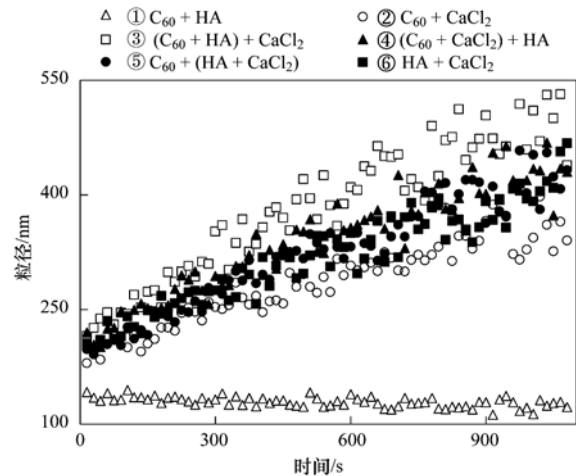


图5 投加条件对 C_{60} 纳米颗粒凝聚过程的影响(CaCl_2)

Fig. 5 Influence of different dosing condition on aggregation process(CaCl_2)

3 结论

(1) 采用甲苯溶剂替换法制备的悬浮稳定液中 C_{60} 纳米颗粒粒径在120 nm左右,表面呈较高的电负性,稳定性较好。投加电解质可以通过压缩双电层机制使其发生凝聚,凝聚过程可分为反应控制阶段和扩散控制阶段,与经典的胶体稳定性理论相符。

(2) HA可通过增强 C_{60} 纳米颗粒表面的空间位阻作用,使得投加 MgCl_2 时的凝聚反应速率降低,有效碰撞概率减小, C_{60} 在水中的稳定性增强;HA对 C_{60} 纳米颗粒抑制凝聚作用要强于 Mg^{2+} 的压缩双电层作用。

(3) Ca^{2+} 存在时,HA分子可通过与钙离子间的络合反应并与 C_{60} 纳米颗粒发生吸附架桥作用,导致

强化凝聚发生; HA 浓度越高,强化凝聚作用越强.

参考文献:

- [1] Anilkumar P, Lu F, Cao L, *et al.* Fullerenes for applications in biology and medicine [J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2011, **18**(14): 2045-2059.
- [2] Prylutska S, Bilyy R, Overchuk M, *et al.* Water-soluble pristine fullerenes C₆₀ increase the specific conductivity and capacity of lipid model membrane and form the channels in cellular plasma membrane [J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2012, **8**(3): 522-527.
- [3] 张礼文, 黄庆国, 毛亮. 碳纳米材料在环境中的转化 [J]. *环境化学*, 2013, **32**(7): 1268-1276.
- [4] van Wezel A P, Morinière V, Emke E, *et al.* Quantifying summed fullerene nC₆₀ and related transformation products in water using LC LTQ Orbitrap MS and application to environmental samples [J]. *Environment International*, 2011, **37**(6): 1063-1067.
- [5] Alloy M M, Roberts A P. Effects of suspended multi-walled carbon nanotubes on daphnid growth and reproduction [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, **74**(7): 1839-1843.
- [6] Li D, Fortner J D, Johnson D R, *et al.* Bioaccumulation of ¹⁴C₆₀ by the earthworm *Eisenia fetida* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(23): 9170-9175.
- [7] Matsuda S, Matsui S, Shimizu Y, *et al.* Genotoxicity of colloidal fullerene C₆₀ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(9): 4133-4138.
- [8] Kulkarni P P, Jafvert C T. Solubility of C₆₀ in solvent mixtures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(3): 845-851.
- [9] Isaacson C W, Bouchard D C. Effects of humic acid and sunlight on the generation and aggregation state of aqu/C₆₀ nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(23): 8971-8976.
- [10] Hwang Y S, Li Q L. Characterizing photochemical transformation of aqueous nC₆₀ under environmentally relevant conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(8): 3008-3013.
- [11] Wen C H, Babak Y M, Paul W, *et al.* Distribution of fullerene nanomaterials between Water and Model Biological Membranes [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(19): 11899-11905.
- [12] Mukherjee B, Weaver J W. Aggregation and charge behavior of metallic and nonmetallic nanoparticles in the presence of competing similarly-charged inorganic ions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3332-3338.
- [13] 方华, 沈冰冰, 孙宇心, 等. 水中富勒烯(C₆₀)纳米颗粒凝聚动力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(4): 11-14.
- [14] Shen M H, Yin Y G, Booth A, *et al.* Effects of molecular weight-dependent physicochemical heterogeneity of natural organic matter on the aggregation of fullerene nanoparticles in mono-and di-valent electrolyte solutions [J]. *Water Research*, 2015, **71**: 11-20.
- [15] Li Q, Xie B, Hwang Y S, *et al.* Kinetics of C₆₀ Fullerene dispersion in water enhanced by natural organic matter and sunlight [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 4574-4579.
- [16] Bhatt I, Tripathi B N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(3): 308-317.
- [17] Kim K T, Jang M H, Kim J Y, *et al.* Embryonic toxicity changes of organic nanomaterials in the presence of natural organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **426**: 423-429.
- [18] Andrievsky G V, Kosevich M V, Vovk O M, *et al.* On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995, (12): 1281-1282.
- [19] 方华, 沈冰冰, 荆洁, 等. 水中 C₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1337-1342.
- [20] Lyon D Y, Adams L K, Falkner J C, *et al.* Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(14): 4360-4366.
- [21] Mashayekhi H, Ghosh S, Du P, *et al.* Effect of natural organic matter on aggregation behavior of C₆₀ fullerene in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **374**(1): 111-117.
- [22] Prylutsky Y I, Petrenko V I, Ivankov O I, *et al.* On the origin of C₆₀ fullerene solubility in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2014, **30**(14): 3967-3970.
- [23] Wang X L, Shu L, Wang Y Q, *et al.* Sorption of peat humic acids to multi-walled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9276-9283.
- [24] Zhang W, Rattanadompol U S, Li H, *et al.* Effects of humic and fulvic acids on aggregation of aqu/nC₆₀ nanoparticles [J]. *Water Research*, 2013, **47**(5): 1793-1802.
- [25] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **309**(1): 126-134.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行