

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~2012 年上海黑碳浓度变化特征分析	王洪强, 贺千山, 陈勇航, 亢燕铭 (1215)
乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征	陆辉, 魏文寿, 崔彩霞, 何清, 王瑶 (1223)
典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布	吴辉, 金军, 王英, 李明圆, 何松洁, 徐萌, 孙一鸣 (1230)
某焦化厂周边大气 PM ₁₀ 重金属来源及健康风险评价	董婷, 李天昕, 赵秀阁, 曹素珍, 王贝贝, 马瑾, 段小丽 (1238)
基于车流和大气污染物浓度同步增量的机动车平均排放因子估算方法	李润奎, 赵彤, 李志鹏, 丁文军, 崔骁勇, 许群, 宋现锋 (1245)
珠江三角洲地区硫和氮沉降临界负荷研究	孙成玲, 谢绍东 (1250)
低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究	李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 黎宝仁, 黄倩茹, 张再利, 魏在山 (1256)
太子河流域莠去津的空间分布及风险评价	郑磊, 张依章, 张远, 朱鲁生, 王志强 (1263)
一种大批量测定沉积物微量间隙水样品中溶解态磷和铁含量的方法	王燕, 朱春刚, 许笛, 丁士明 (1271)
外源营养盐输入后水体中营养盐浓度的时空变化	傅玲, 赵凯, 王国祥, 欧媛, 范嫻, 毛丽娜, 张佳, 韩睿明 (1278)
基于物理过程的矿区地下水污染风险评价	孙法圣, 程品, 张博 (1285)
重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究	杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 陈雪彬 (1290)
重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究	蓝家程, 杨平恒, 任坤, 陈雪彬, 徐昕, 胡宁 (1297)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 根系对沉积物中各形态磷的影响	李振国, 王国祥, 张佳, 马久远, 魏宏农, 俞振飞 (1304)
循环廊道湿地中氮归趋过程模拟研究	彭剑峰, 宋永会, 袁鹏, 张雪妍, 胡小明 (1311)
不同环境因素下太湖中四环素的自然消减	段伦超, 王凤贺, 纪莹雪, 张帆, 赵斌, 王国祥 (1318)
再生水中 5 种抗生素抗性菌的紫外线灭活及复活特性研究	黄晶晶, 汤芳, 席劲璇, 庞宇辰, 胡洪营 (1326)
二级处理出水的 UV-TiO ₂ 消毒及大肠杆菌和粪肠球菌光复活试验	王西峰, 龚昕, 胡晓莲, 任伯帆 (1332)
水中 C ₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究	方华, 沈冰冰, 荆洁, 陆继来, 王媛 (1337)
XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染	赵应许, 纵瑞强, 高欣玉, 谢慧君, 殷永泉, 梁爽 (1343)
纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究	付融冰 (1351)
共存氯苯类同系物对六氯苯厌氧降解活性的影响	王琪, 刘辉, 姜林, 唐军 (1358)
硫酸盐还原生物滤池对含镉废水去除效果试验研究	吴宣, 谭科艳, 胡希佳, 顾远, 杨宏 (1366)
基于氮平衡原理对南方污水处理厂中试脱氮工艺调控策略研究	姜应和, 刘佩炬, 王磊, 田中凯, 刘小英 (1372)
模拟电镀污泥阴离子浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	陈燕, 黄芳, 谢鑫源 (1377)
电活性生物膜介导 Cu ²⁺ 生物还原的试验研究	刘毅, 周顺桂, 袁勇, 刘志 (1384)
模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收	程丹, 朱能武, 吴平霄, 邹定辉, 邢翊佳 (1391)
填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因	何小松, 余红, 席北斗, 崔东宇, 潘红卫, 李丹 (1399)
化学合成施氏矿物与 H ₂ O ₂ 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究	王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 崔春红, 周立祥 (1407)
处理 BPA 模拟废水的 SBR 工况参数对污泥有机毒性的影响研究	杨娜, 陈秀荣, 林逢凯, 黄华, 章斐, 赵骏, 丁毅 (1414)
剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌多样性的比较研究	董慧岭, 季民 (1421)
锰氧化菌 <i>Aminobacter</i> sp. H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究	晏平, 姜理英, 陈建孟, 何智敏, 肖少丹, 蒋铁锋 (1428)
1 株铁基自养反硝化菌的脱氮特性	王弘宇, 杨开, 张倩, 季斌, 陈丹, 孙宇翀, 田俊 (1437)
碘普罗胺降解菌 <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 共代谢降解性能研究	徐冰洁, 高品, 薛昱, 何梦琦, 吴凡 (1443)
利用流式细胞术研究鞘氨醇单胞菌 GY2B 降解非过程中细菌表面特性的变化	张梦露, 党志, 伍凤姬, 梁旭军, 郭楚玲, 卢桂宁, 杨琛 (1449)
毒性有机物 BPA 与普通小球藻的相互影响特性研究	陈善佳, 陈秀荣, 闫龙, 赵建国, 章斐, 江子建 (1457)
缺镁胁迫对普通小球藻光合生理及油脂积累的影响	王珊, 赵树欣, 魏长龙, 于水燕, 史吉平, 张保国 (1462)
微囊藻毒素对水稻根系生长和抗氧化系统的影响	王妮敏, 邓琦, 邹华, 梁婢娟 (1468)
东北春大豆品种东生 1 号对臭氧胁迫的响应	张巍巍, 王光华, 王美玉, 刘晓冰, 冯兆忠 (1473)
生物结皮的发育演替与微生物生物量变化	吴丽, 张高科, 陈晓国, 兰书斌, 张德禄, 胡春香 (1479)
老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响	陈丽红, 刘征涛, 方征, 王晓南, 王婉华 (1486)
土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议	赵晓军, 陆泗进, 许人骥, 李伯苓, 吴国平, 魏复盛 (1491)
藏北可可西里地区土壤元素背景值研究	柏建坤, 王建力, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞 (1498)
三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析	胥焘, 王飞, 郭强, 聂小倩, 黄应平, 陈俊 (1502)
浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析	厉炯慧, 翁珊, 方婧, 黄佳蕾, 陆芳华, 卢宇浩, 张洪铭 (1509)
西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征	张海珍, 唐宇力, 陆骏, 周虹, 徐芸茜, 陈川, 赵赞, 王美娥 (1516)
生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价	解惠婷, 张承中, 徐峰, 李海凤, 田振宇, 唐琛, 刘文彬 (1523)
上海滴水湖周边土壤和沉积物对磷的吸附特征	诸葛祥真, 毕春娟, 陈振楼, 张焕焕, 倪玮怡 (1531)
SDBS/Na ⁺ 对红壤胶体悬液稳定性的影响	唐颖, 李航, 朱华玲, 田锐, 高晓丹 (1540)
稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究	赵述华, 陈志良, 张太平, 潘伟斌, 彭晓春, 车融, 欧英娟, 雷国建, 周鼎 (1548)
藻类水体 Cd ²⁺ 毒性快速监测新方法研究	段静波, 刘文清, 张玉钧, 赵南京, 殷高方, 肖雪, 余晓娅, 方丽 (1555)
用于 1,3-二硝基苯快速检测的免疫传感器研究	龙峰, 施汉昌, 王洪臣, 盛建武 (1561)
Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO ₃ ⁻ 吸附性能的研究	钟琼, 李欢 (1566)
污染场地修复决策支持系统的几个关键问题探讨	廖晓勇, 陶欢, 阎秀兰, 赵丹, 林龙勇, 李尤 (1576)
城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展	杨孟, 李凤英, 刁一伟, 吴丹 (1586)
水中细菌内毒素污染特性及检测方法研究进展	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 杨毅, 安代志 (1597)
六价铬细菌还原的分子机制研究进展	李斗, 赵由才, 宋立岩, 尹雅洁, 王洋清, 徐中慧 (1602)
农副食品加工工业高浓度废水的厌氧膜生物反应器技术	魏源送, 郁达伟, 曹磊 (1613)
《环境科学》征稿简则 (1427) 《环境科学》征订启事 (1497) 信息 (1383, 1390, 1398, 1560)	

水中 C₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究

方华¹, 沈冰冰¹, 荆洁¹, 陆继来², 王媛²

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036)

摘要: 以两种 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液为对象, 研究贮存时间、pH、电解质和有机物等因素对其稳定性的影响. 结果表明, 溶剂替换法制备的 C₆₀ 纳米颗粒 (C₆₀/son) 稳定性优于延时搅拌法 (C₆₀/aq), 可长时间保持稳定; pH 升高可使 C₆₀ 纳米颗粒稳定性增强; 电解质投加可使 C₆₀ 纳米颗粒的 ζ 减小、粒径增大, 促进凝聚的发生; 水中 C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程可分为慢速凝聚和快速凝聚两个阶段, 符合经典胶体稳定性 (DLVO) 理论. C₆₀/son 的临界凝聚浓度: NaCl 321 mmol·L⁻¹、KCl 316 mmol·L⁻¹、MgCl₂ 9.6 mmol·L⁻¹ 和 CaCl₂ 6.7 mmol·L⁻¹, C₆₀/aq 的临界凝聚浓度: NaCl 295 mmol·L⁻¹、KCl 278 mmol·L⁻¹、MgCl₂ 7.8 mmol·L⁻¹ 和 CaCl₂ 5.9 mmol·L⁻¹, 均远高于其在天然水体中的浓度; 腐殖酸存在可通过空间位阻效应显著增强水中 C₆₀ 纳米颗粒的稳定性, 这表明 C₆₀ 纳米颗粒可稳定存在于典型的水环境中.

关键词: C₆₀; 纳米颗粒; 稳定性; 凝聚; 电解质; 腐殖酸

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)04-1337-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.04.019

Stability of C₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems

FANG Hua¹, SHEN Bing-bing¹, JING Jie¹, LU Ji-lai², WANG Yuan²

(1. School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Academy of Environment Science, Nanjing 210036, China)

Abstract: The influences of storage time, pH, electrolytes and organic matters on the stability of two different suspensions of C₆₀ nanoparticles were investigated. The results showed that the C₆₀ nanoparticles prepared by solvent substitution (C₆₀/son) were more stable than that prepared by prolonged stirring (C₆₀/aq), and kept stable for a period of time. Higher pH enhanced the stability of C₆₀ nanoparticles. The presence of electrolyte made a dramatic decrease in the surface zeta potential and an increase in the particle size. The aggregation process of C₆₀ nanoparticles exhibited slow and rapid regions, which was found to be consistent with the classic Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory of colloidal stability. The critical coagulation concentration (CCC) values of C₆₀/son, obtained from the intersection of the interpolated lines through the slow and fast regions, were estimated as 321 mmol·L⁻¹ NaCl, 316 mmol·L⁻¹ KCl, 9.6 mmol·L⁻¹ MgCl₂ and 6.7 mmol·L⁻¹ CaCl₂. The CCC values of C₆₀/aq were estimated as 295 mmol·L⁻¹ NaCl, 278 mmol·L⁻¹ KCl, 7.8 mmol·L⁻¹ MgCl₂ and 5.9 mmol·L⁻¹ CaCl₂, which were much higher than their concentrations in natural waters. The presence of humic acid enhanced the stability of C₆₀ nanoparticles, which was attributable to steric repulsion. Therefore, C₆₀ nanoparticles will keep relatively stable in typical aquatic environments.

Key words: C₆₀; nanoparticles; stability; aggregation; electrolytes; humic acid

纳米材料的广泛应用在给人类生活带来巨大变革的同时, 其潜在的环境和健康风险也引起了高度的关注^[1]. 富勒烯 (C₆₀) 是最具代表性、并已实现量产的碳纳米材料之一, 可应用于新材料、新能源、电子和生物医学等众多领域^[2~4]. 由于 C₆₀ 几乎不溶于水 (溶解度 < 10⁻¹² g·L⁻¹)^[5], 很难均匀分散在水溶液中, 严重制约了其在各领域的应用. 鉴于此, 多种 C₆₀ 稳定悬浮水溶液的制备方法被开发出来; 其中, 溶剂替换^[6] 和延时搅拌^[7] 是两种最为常用的方法. 研究表明, 稳定悬浮液中 C₆₀ 主要以聚集体 (nC₆₀) 的形式存在, 这些纳米尺度的颗粒可在数周到数月内稳定分散于水中^[8]. 近期有关毒理学的研究也显示, 水中存在的 C₆₀ 及其纳米颗粒可对各种微生物、水生生物和人体细胞产生显著的毒副作

用^[9~11]. 而未来 C₆₀ 的大规模应用, 则可能使其在生产、使用和废弃等各个环节进入水环境, 并以纳米颗粒的形式稳定存在于水中. 因此, C₆₀ 纳米颗粒在水中的环境行为已成为近年来纳米材料和环境科学领域的研究热点.

C₆₀ 纳米颗粒进入水环境后, 可能会与水中存在的离子、有机物及生物体通过范德华力、静电引力 and 化学键力等发生相互作用^[12], 引起凝聚或分散, 进而影响其在水中的形态、性质和稳定性的变化. 本研究以溶剂替换和延时搅拌两种方法制备的 C₆₀

收稿日期: 2013-08-08; 修订日期: 2013-09-28

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07101-02-03); 江苏省自然科学基金项目 (BK20100592)

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技术与理论, E-mail: fhuai@163.com

纳米颗粒为对象,系统研究贮存时间、pH、电解质和有机物等因素对其稳定性的影响,以期揭示其在水环境中的扩散迁移规律、正确评估生态环境效应提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

C₆₀,纯度 99.9%,Sigma-Aldrich; 甲苯、高氯酸镁、氯化钠、氯化钾、六水合氯化镁、氯化钙、氢氧化钠、盐酸,均为 AR 级; 腐殖酸, Sigma-Aldrich。

采用 1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 和 KCl 储备液及 200 mmol·L⁻¹ 的 MgCl₂ 和 CaCl₂ 储备液调节电解质投加量,采用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 HCl 储备液调节 pH; 储备液使用前采用 0.22 μm 滤膜过滤,避光 4℃ 保存。

1.2 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液的制备及浓度测定

延时搅拌法:根据 Lyon 等^[13] 和 Cheng 等^[14] 的方法并加以改进。称取 500 mg C₆₀ 加入到 1 L 去离子水中,快速搅拌 4 周,静置 72 h,取上层均匀橙黄色悬浮液用 0.22 μm 滤膜过滤,滤液即为延时搅拌法制得的 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液,记为 C₆₀/aq。避光 4℃ 保存。

溶剂替换法:根据 Andrievsky 等^[15] 的方法并加以改进。称取 10 mg C₆₀ 与 25 mL 甲苯混合,振荡 12 h,加入 100 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,滤液即为溶剂替换法制得的 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液,记为 C₆₀/son。避光 4℃ 保存。

悬浮液中 C₆₀ 浓度采用 Lyon 等^[13] 和 Deguchi 等^[16] 提出的紫外分光光度法、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 C₆₀ 纳米颗粒表面性质测定

C₆₀ 纳米颗粒的 ζ 电位与粒径均采用英国 Malvern 公司 ZetaSizer Nano ZS90 纳米粒径及 Zeta 电位分析仪测定。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(dynamic light scattering, DLS)技术测定;25℃ 下进行。

1.4 凝聚动力学研究

C₆₀ 纳米颗粒凝聚过程采用水力学半径随时间的变化速率来表征,通过测定粒径随时间的变化,计算其有效碰撞概率 α,以此定量描述水中 C₆₀ 纳米颗粒凝聚动力学。凝聚实验中, C₆₀/aq 和 C₆₀/son 储备液浓度均稀释至 1 mg·L⁻¹,将一定量的电解质加入

到稀释后的 C₆₀ 溶液中,迅速混合后倒入样品池测量。采用 90° 激光束每 15 s 检测一次粒径。腐殖酸存在下,其他步骤与上述实验相同,仅在电解质加入前,先投入腐殖酸混合均匀。实验周期为 15 min ~ 3 h,以产生足够数量的水力学半径数据来满足凝聚动力学计算的要求。

已有研究发现,胶体颗粒水力学半径随时间的变化率与其初始浓度呈正比^[17],如式(1)所示。

$$\left(\frac{da_h(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} \propto k_{11} N_0 \quad (1)$$

式中, $a_h(t)$ 为胶体颗粒的水力学半径; t 为时间; N_0 为胶体颗粒初始浓度; k_{11} 为初始凝聚速率常数。通过对初始阶段的 $a_h(t)$ 和时间进行回归分析,获得初始凝聚速率常数 k_{11} ; 回归分析从 $t = 0$ 时开始到 $a_h(t) = 1.25a_{h0}$ 为止(a_{h0} 为初始水力学半径)。如凝聚实验投加电解质浓度低,水力半径在没有达到 $1.25a_{h0}$ 就已经停止增长,则选取 a_{h0} 到不超过 $a_{h0} + 3.5$ nm 范围进行回归分析。

颗粒之间的有效碰撞概率 α 采用各电解质浓度下的凝聚速率常数与扩散控制条件下的凝聚速率常数的比值表示^[18]。

$$\alpha = \frac{1}{W} = \frac{k_{11}}{(k_{11})_{\text{fast}}} = \frac{\frac{1}{N_0} \left(\frac{da_h(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}}{\frac{1}{(N_0)_{\text{fast}}} \left(\frac{da_h(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} \quad (2)$$

式中,下标“fast”是指快速凝聚阶段, $(k_{11})_{\text{fast}}$ 即为快速凝聚阶段的凝聚速率常数。

2 结果与讨论

2.1 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液理化性质

采用两种方法制备的 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液理化性质如表 1 所示。两种 C₆₀ 纳米颗粒悬浮液表观性状相近,但其理化性质存在一定的差异。C₆₀/son 中 C₆₀ 纳米颗粒粒径略低于 C₆₀/aq,浓度却大大高于后者,表明两种悬浮液中 C₆₀ 纳米颗粒的形成机制有所不同。两种悬浮液中 C₆₀ 纳米颗粒表面均呈较高的负电性,被认为是其在水中稳定分散的主要原因^[16];但其起源尚不明确。有研究认为 C₆₀ 纳米颗粒表面具有的高电子密度是其呈现负电性的原因^[19];也有学者将此解释为 C₆₀ 纳米颗粒表面所带官能团电离的结果^[20]。

2.2 稳定性随贮存时间的变化

两种悬浮液中 C₆₀ 纳米颗粒浓度随贮存时间的

变化如图 1 所示. C₆₀/aq 的浓度在前 3 周内基本保持稳定,浓度下降不超过 10%;但随着时间进一步延长,浓度快速降低,贮存 16 周后浓度降低了 54%. C₆₀/son 浓度总体随时间的变化较慢,贮存 16 周后浓度仅降低了 18%;表明其稳定性更好,可长时间贮存.

表 1 C₆₀ 纳米颗粒理化性质

Table 1 Physicochemical property of C₆₀ nanoparticles

项目	C ₆₀ /aq	C ₆₀ /son
表观性状	淡黄色透明	棕黄色透明
pH	6.32 ~ 6.41	6.45 ~ 6.49
浓度/mg·L ⁻¹	3.04 ~ 3.13	27.6 ~ 28.9
粒径/nm	168 ~ 182	106 ~ 133
ζ 电位/mV	-25.4 ~ -29.7	-26.8 ~ -31.5

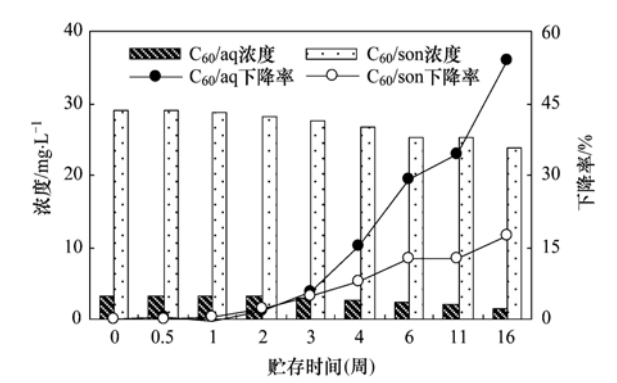


图 1 C₆₀ 纳米颗粒浓度及下降率随贮存时间的变化

Fig. 1 Concentration and rate of decline of C₆₀ nanoparticles versus time

两种 C₆₀ 纳米颗粒粒径及 ζ 电位随贮存时间的变化如图 2 所示. C₆₀/aq 中 C₆₀ 纳米颗粒表面 |ζ| 在短时间内保持稳定后,即随时间快速下降,使得颗粒间斥能减弱,更易发生碰撞凝聚,从而导致粒径增大;16 周后 |ζ| 减小至 5 mV 左右,粒径增大到 500 nm 左右. 而 C₆₀/son 的粒径和 ζ 电位随时间的变化不大,进一步证实,其较 C₆₀/aq 更为稳定.

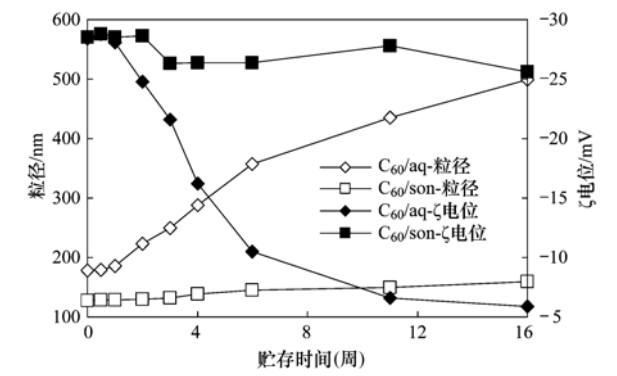


图 2 C₆₀ 纳米颗粒粒径和 ζ 电位随贮存时间的变化

Fig. 2 C₆₀ nanoparticle size and ζ potential versus time

2.3 pH 对 C₆₀ 纳米颗粒稳定性的影响

C₆₀ 纳米颗粒的粒径和 ζ 电位随 pH 的变化见图 3 所示. 随 pH 上升,粒径先快速减小后趋于稳定, |ζ| 则随 pH 上升而持续增大. |ζ| 随 pH 升高而增大,可能是因为 pH 的升高使 C₆₀ 纳米颗粒表面可电离官能团去质子化;也可能是 C₆₀ 纳米颗粒表面因吸附溶液中负离子(如水合羟基离子)而荷电,在高 pH 条件下,负离子浓度提高,颗粒表面吸附量增大而导致 |ζ| 增大. |ζ| 增大导致 C₆₀ 纳米颗粒间的静电斥能增大,抑制凝聚发生,粒径因而变小. 当 pH > 3, 且 |ζ| 到达 10 ~ 20 mV 左右时, C₆₀ 纳米颗粒间所具有的静电斥能就可使 C₆₀ 纳米颗粒达到稳定的分散状态,因此, |ζ| 上升颗粒粒径不再减小.

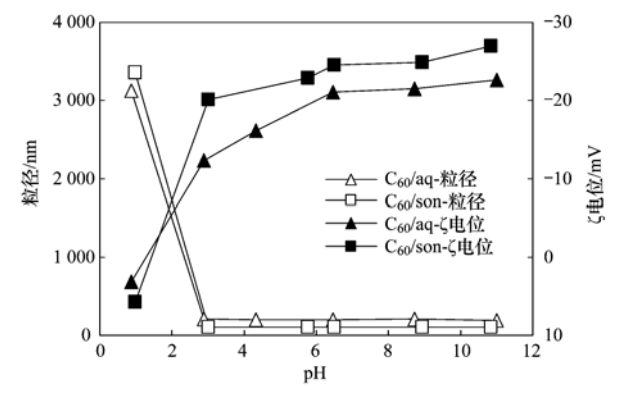


图 3 pH 对 C₆₀ 悬浮液粒径和 ζ 电位的影响

Fig. 3 Influence of pH on the C₆₀ nanoparticle size and zeta potential

2.4 电解质对 C₆₀ 纳米颗粒稳定性的影响

投加电解质凝聚反应 3 h 后, C₆₀ 纳米颗粒粒径和 ζ 电位随电解质浓度的变化如 4 和图 5 所示. 可以看出: 4 种电解质投加均可导致 C₆₀ 纳米颗粒间相互凝聚;随着电解质浓度的增加, C₆₀ 纳米颗粒表面 |ζ| 降低,凝聚后粒径增大. 金属阳离子可通过压缩双电层作用,使得 C₆₀ 纳米颗粒双电层变薄、|ζ| 降低,颗粒间斥力变弱、势垒降低,更易相互碰撞而发生凝聚,导致粒径增大. NaCl 和 KCl 对 C₆₀ 纳米颗粒表面性质的影响相近; MgCl₂ 和 CaCl₂ 对颗粒表面 |ζ| 的影响相似,但其投加浓度大大低于一价电解质;这与压缩双电层机制中,高价反离子更易置换出低价反离子,促进凝聚的机制相一致. 随投加浓度提高, CaCl₂ 较 MgCl₂ 可使凝聚后粒径大幅增加;表明除压缩双电层作用外, CaCl₂ 可能也通过其他作用机制,如吸附架桥、共沉淀等,促进凝聚的发生.

两种 C₆₀ 纳米颗粒凝聚反应后颗粒尺寸变化呈现出一定的差异. 低浓度电解质条件下,凝聚后 C₆₀/aq 的粒径大于 C₆₀/son,而在高浓度电解质条件下,

凝聚后 C_{60}/son 则大于 C_{60}/aq . 其原因尚不明确, 但表明两种 C_{60} 纳米颗粒的凝聚反应过程存在差异.

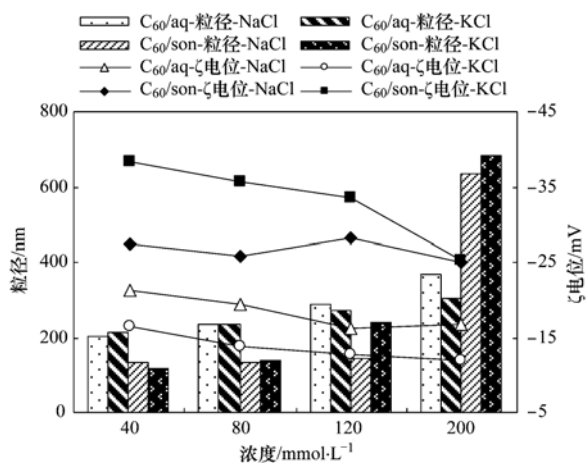


图4 一价电解质对 C_{60} 悬浮液粒径和 ζ 电位的影响

Fig. 4 Influence of monovalent cations on the C_{60} nanoparticle size and zeta potential

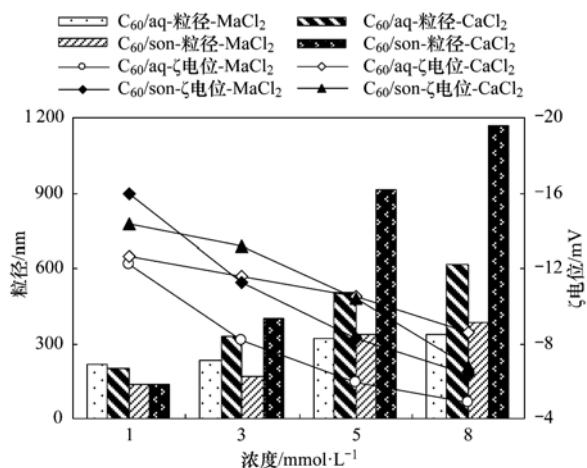


图5 二价电解质对 C_{60} 悬浮液粒径和 ζ 电位的影响

Fig. 5 Influence of divalent cations on the C_{60} nanoparticle size and zeta potential

2.5 C_{60} 纳米颗粒凝聚动力学

两种 C_{60} 纳米颗粒凝聚过程中有效碰撞概率 α 随电解质浓度的变化如图6所示. 随着电解质浓度增大, α 均呈现出先上升后趋于稳定的趋势, 使凝聚过程分为两个不同的阶段. 这与经典的胶体稳定性理论 (derjaguin-landau-verwey-overbeek, DLVO) 相符^[21, 22]. 低浓度条件下, 电解质可通过压缩双电层作用使 C_{60} 纳米颗粒表面 ζ 电位降低, 颗粒间斥力减小, 但还不足以使静电斥力完全消失, 颗粒间需经过多次碰撞才能粘结凝聚, 其 $\alpha < 1$, 此阶段称为反应控制凝聚或慢速凝聚, α 随电解质浓度增加而上升; 高浓度条件下, 颗粒表面自由电子完全被金属阳离

子所置换, ζ 电位达临界电位, 颗粒间势垒消失, 静电斥能远小于胶粒布朗运动的动能, 颗粒一经碰撞就立即发生不可逆的永久性粘结, 此阶段称为扩散控制凝聚或快速凝聚^[23], 其 $\alpha = 1$.

两凝聚阶段的交点即为临界凝聚浓度 (critical coagulation concentration, CCC), 表示使胶体颗粒发生快速凝聚的电解质最低浓度. 本研究中, C_{60}/aq 的 CCC: NaCl 为 $295 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, KCl 为 $278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, MgCl_2 为 $7.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, CaCl_2 为 $5.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{60}/son 的 CCC: NaCl 为 $321 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, KCl 为 $316 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, MgCl_2 为 $9.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, CaCl_2 为 $6.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. C_{60}/son 的 CCC 高于 C_{60}/aq , 表明使 C_{60}/son 中 C_{60} 纳米颗粒完全凝聚所需的电解质浓度更高, C_{60}/son 悬浮液比 C_{60}/aq 更为稳定, 这与前述研究结果一致. 天然水体中普遍存在着各种电解质, Na^+ 的含量约为 $0.7 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K^+ 的含量约为 $0.5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 含量约为 $0.4 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 含量约为 $2 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[24]. 天然水体中这些离子的浓度远低于本研究所获得的 C_{60} 纳米颗粒临界凝聚浓度, 表明当 C_{60} 纳米颗粒进入水体后, 并不会发生快速凝聚, 仍可稳定悬浮于水中.

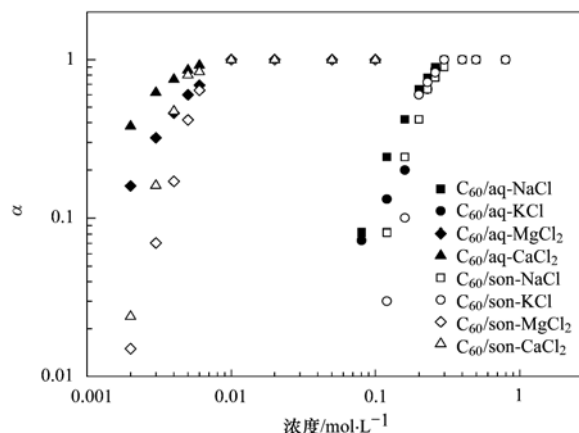


图6 有效碰撞概率 α 随电解质浓度的变化

Fig. 6 Attachment efficiencies of C_{60} nanoparticles as a function of NaCl, KCl, MgCl_2 , and CaCl_2 concentrations

2.6 腐殖酸对 C_{60} 纳米颗粒稳定性的影响

有无腐殖酸 (HA) 条件下, C_{60} 纳米颗粒凝聚反应 3 h 后粒径变化如图7所示. 可以看出, 凝聚反应后, 腐殖酸存在的两种 C_{60} 纳米颗粒粒径均显著低于无腐殖酸存在; $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸浓度条件下, 凝聚后 C_{60} 纳米颗粒粒径下降约 $5\% \sim 13\%$, C_{60}/aq 中 C_{60} 纳米颗粒粒径下降幅度略大于 C_{60}/son , 表明腐殖酸可增加水中 C_{60} 纳米颗粒的稳定性. 这可能是因为腐殖酸分子中所含的芳香结构可与 C_{60} 中的环状

结构相互作用生成 $\pi-\pi$ 键, 而使其被 C_{60} 纳米颗粒所牢固吸附^[25~27]; 吸附腐殖酸大分子后, C_{60} 纳米颗粒间因形成空间位阻效应而抑制了有效碰撞的发生, 导致 C_{60} 凝聚性降低、稳定性显著增强。以腐殖酸为主要构成组分的天然有机物广泛存在于各类地表水体中, 天然有机物可能会影响 C_{60} 纳米颗粒在水体中的稳定性, 进而影响其水生态环境效应。因此, 进一步深入研究有机物对水中 C_{60} 稳定性的影响有着重要的环境学意义。

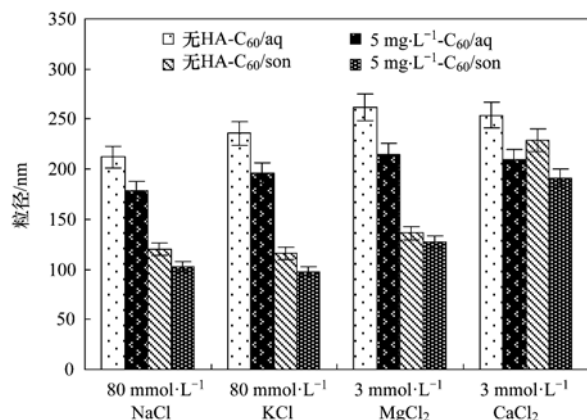


图7 腐殖酸存在下不同电解质中 C_{60} 的粒径

Fig. 7 C_{60} nanoparticle sizes in the absence and presence of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ humic acid for different electrolyte solutions

3 结论

(1) 两种方法制备的 C_{60} 纳米颗粒悬浮液表现性状相近, C_{60}/son 中 C_{60} 纳米颗粒粒径小于 C_{60}/aq , 浓度和稳定性高于后者。随着 pH 增大, 粒径减小, $|\zeta|$ 增大, C_{60} 纳米颗粒稳定性增强。

(2) 随电解质浓度增加, 凝聚反应后 C_{60} 纳米颗粒具有的 $|\zeta|$ 减小、粒径增大; C_{60} 纳米颗粒凝聚过程分为反应控制和扩散控制两个阶段, 符合经典的胶体稳定性理论, C_{60}/son 临界凝聚浓度 NaCl 为 $321 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、KCl 为 $316 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MgCl_2 为 $9.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 CaCl_2 为 $6.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, C_{60}/aq 的临界凝聚浓度 NaCl 为 $295 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、KCl 为 $278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MgCl_2 为 $7.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 CaCl_2 为 $5.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于其在水环境中的浓度。

(3) 腐殖酸可以抑制 C_{60} 纳米颗粒间凝聚的发生, 表明有机物存在可显著增强 C_{60} 纳米颗粒在水中的稳定性, C_{60} 纳米颗粒可稳定存在于典型的水环境中。

参考文献:

[1] Colvin V L. The potential environmental impact of engineered

nanomaterials [J]. Nature Biotechnology, 2003, 21 (10): 1166-1170.

[2] Oberdörster E. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C_{60}) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112 (10): 1058-1062.

[3] Fortner J D, Lyon D Y, Sayes C M, et al. C_{60} in water: nanocrystal formation and microbial response [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (11): 4307-4316.

[4] Tagmatarchis N, Shnohara H. Fullerenes in medical chemistry and their biological applications [J]. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 2001, 1 (4): 339-348.

[5] Heymann D. Solubility of fullerenes C_{60} and C_{70} in seven normal alcohols and their deduced solubility in water [J]. Fullerene Science and Technology, 1996, 4 (3): 509-515.

[6] Brant J A, Labille J, Bottero J Y, et al. Characterizing the impact of preparation method on fullerene cluster structure and chemistry [J]. Langmuir, 2006, 22 (8): 3878-3885.

[7] Brant J, Lecoanet H, Hotze M, et al. Comparison of electrokinetic properties of colloidal fullerenes ($n-C_{60}$) formed using two procedures [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (17): 6343-6351.

[8] 朱小山, 朱琳, 郎宇鹏, 等. 人工纳米材料富勒烯 (C_{60}) 低剂量长期暴露对鲫鱼的氧化伤害 [J]. 环境科学, 2008, 29 (4): 855-861.

[9] Zhu S Q, Oberdörster E, Haasch M L. Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C_{60}) in two aquatic species, Daphnia and fathead minnow [J]. Marine Environmental Research, 2006, 62 (Supplement 1): S5-S9.

[10] Lovren S B, Klaper R. Daphnia magna mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C_{60}) nanoparticles [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25 (4): 1132-1137.

[11] Sayes C M, Fortner J D, Guo W, et al. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes [J]. Nano Letters, 2004, 4 (10): 1881-1887.

[12] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 273 (5274): 483-487.

[13] Lyon D Y, Adams L K, Falkner J C, et al. Antimicrobial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (14): 4360-4366.

[14] Cheng X K, Kan A T, Tomson M B. Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C_{60} fullerene [J]. Chemical and Engineering Data, 2004, 49 (3): 675-683.

[15] 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.

[16] Deguchi S, Alargova R G, Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes, C_{60} and C_{70} , in water. Preparation and characterization [J]. Langmuir, 2001, 17 (19): 6013-6017.

- [17] Holthoff H, Egelhaaf S U, Borkovec M, *et al.* Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering [J]. *Langmuir*, 1996, **12**(23): 5541-5549.
- [18] McGown D N L, Parfitt G D. Improved theoretical calculation of the stability ratio for collidal systems [J]. *Physical Chemistry*, 1967, **71**(2): 449-450.
- [19] Saleh N B, Pfefferle L D, Elimelech M. Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(21): 7963-7969.
- [20] Chen K L, Elimelech M. Relating colloidal stability of fullerene (C_{60}) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(19): 7270-7276.
- [21] Chen K L, Mylon S E, Elimelech M. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1516-1523.
- [22] Clougherty D P, Zhu X. Stability and Teller's theorem: Fullerenes in the March model [J]. *Physical Review A*, 1997, **56**(1): 632-635.
- [23] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, *et al.* Universality of fractal aggregates as probed by light scattering [J]. *Proceedings of the Royal Society of A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1989, **423**(1864): 71-87.
- [24] 张宝贵. 环境化学[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2009, 115.
- [25] Terashima M, Nagao S. Solubilization of [60] fullerene in water by aquatic humic substances [J]. *Chemistry Letters*, 2007, **36**(2): 302-303.
- [26] Hyung H, Fortner J D, Hughes J B, *et al.* Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 179-184.
- [27] Hyung H, Kim J H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(12): 4416-4421.

CONTENTS

Analysis of Characteristics of Black Carbon Concentration in Shanghai from 2008 to 2012	WANG Hong-qiang, HE Qian-shan, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (1215)
Chemical Characteristics and Insoluble Particulates' Surface Morphology of a Snowfall Process in the Southeastern Suburb of Urumqi	LU Hui, WEI Wen-shou, CUI Cai-xia, <i>et al.</i> (1223)
Comparative Study of the Level and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and New Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of Typical Urban	WU Hui, JIN Jun, WANG Ying, <i>et al.</i> (1230)
Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Ambient Air PM ₁₀ from One Coking Plant	DONG Ting, LI Tian-xin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1238)
Estimation of Average Traffic Emission Factor Based on Synchronized Incremental Traffic Flow and Air Pollutant Concentration	LI Run-kui, ZHAO Tong, LI Zhi-peng, <i>et al.</i> (1245)
Study on Critical Loads of Sulfur and Nitrogen in the Pearl River Delta	SUN Cheng-ling, XIE Shao-dong (1250)
Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process	LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (1256)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China	ZHENG Lei, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1263)
Development of a Method for Measuring Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Large Batch in Pore Water Samples of Sediments with Micro-volumes	WANG Yan, ZHU Chun-gang, XU Di, <i>et al.</i> (1271)
Temporal and Spatial Variation of Water Nutrient Level After Exogenous Nutrient Input	FU Ling, ZHAO Kai, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (1278)
Physical Process Based Risk Assessment of Groundwater Pollution in the Mining Area	SUN Fa-sheng, CHENG Pin, ZHANG Bo (1285)
Hydrogeochemical Characteristics of a Typical Karst Groundwater System in Chongqing	YANG Ping-heng, LU Bing-qing, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (1290)
Investigation of Nitrogen, Phosphorus and Microbial Contamination in Laolongdong Underground River System of Chongqing	LAN Jia-cheng, YANG Ping-heng, REN Kun, <i>et al.</i> (1297)
Effects on Phosphorus Fraction Distribution in Sediment by Roots of <i>Vallisneria spiralis</i>	LI Zhen-guo, WANG Guo-xiang, ZHANG Jia, <i>et al.</i> (1304)
Modeling Nitrogen Transformation in a Novel Circular-Flow Corridor Wetland	PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, YUAN Peng, <i>et al.</i> (1311)
Natural Attenuation of Tetracycline in the Water of Taihu Lake Under Different Environmental Conditions	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, JI Ying-xue, <i>et al.</i> (1318)
Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria During and After UV Disinfection in Reclaimed Water	HUANG Jing-jing, TANG Fang, XI Jin-ying, <i>et al.</i> (1326)
Photoreactivation of <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococcus faecalis</i> in the Secondary Effluent Disinfected by UV-TiO ₂	WANG Xi-feng, GONG Xin, HU Xiao-lian, <i>et al.</i> (1332)
Stability of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, <i>et al.</i> (1337)
Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions; XDLVO Approach	ZHAO Ying-xu, ZONG Rui-qiang, GAO Xin-yu, <i>et al.</i> (1343)
Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H ₂ O ₂)	FU Rong-bing (1351)
Effect of the Coexistence of Chlorobenzene Homologue on Anaerobic Degradation of Hexachlorobenzene	WANG Qi, LIU Hui, JIANG Lin, <i>et al.</i> (1358)
Research on Removal Efficiency of Cd(II)-bearing Wastewater by Sulfate-reducing Biological Filter	WU Xuan, TAN Ke-yan, HU Xi-jia, <i>et al.</i> (1366)
Control Strategies of Nitrogen Removal Process in a Pilot Test of the Southern WWTP Based on the Nitrogen Balance	JIANG Ying-he, LIU Pei-ju, WANG Lei, <i>et al.</i> (1372)
Effect of Simulated Inorganic Anion Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	CHEN Yan, HUANG Fang, XIE Xin-yuan (1377)
Microbial Reduction of Cu ²⁺ Mediated by Electroactive Biofilms	LIU Yi, ZHOU Shun-gui, YUAN Yong, <i>et al.</i> (1384)
Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards	CHENG Dan, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1391)
Difference of Contaminant Composition Between Landfill Leachates and Groundwater and Its Reasons	HE Xiao-song, YU Hong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1399)
Photochemical Degradation of Landfill Leachate Facilitated by Combined Schwertmannite and H ₂ O ₂	WANG He-ru, SONG Yong-wei, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (1407)
Effects of Operating Parameters on Organic Toxicity of Sludge Treating Synthetic Bisphenol A Wastewater	YANG Na, CHEN Xiu-rong, LIN Feng-kai, <i>et al.</i> (1414)
Comparative Study on Biological Methane Potential and Methanogen Biodiversity in the Anaerobic Digestion of Excess Sludge	DONG Hui-yu, JI Min (1421)
Isolation and Identification of Mn Oxidizing Bacterium <i>Aminobacter</i> sp. H1 and Its Oxidation Mechanism	YAN Ping, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, <i>et al.</i> (1428)
Nitrate Removal by a Strain of Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizing Bacteria	WANG Hong-yu, YANG Kai, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (1437)
Study on the Iopromide-Degrading Characteristics of Strain <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 via Co-Metabolism	XU Bing-jie, GAO Pin, XUE Gang, <i>et al.</i> (1443)
Using Flow Cytometry to Explore the Changes of <i>Sphingomonas</i> sp. GY2B Bacterial Surface Characteristics in the Process of Degrading Phenanthrene	ZHANG Meng-lu, DANG Zhi, WU Feng-ji, <i>et al.</i> (1449)
Research on Characteristic of Interrelationship Between Toxic Organic Compound BPA and <i>Chlorella vulgaris</i>	CHEN Shan-jia, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> (1457)
Effect of Magnesium Deficiency on Photosynthetic Physiology and Triacylglyceride (TAG) Accumulation of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Shan, ZHAO Shu-xin, WEI Chang-long, <i>et al.</i> (1462)
Effects of Microcystins on Growth and Antioxidant System of Rice Roots	WANG Wei-min, DENG Yu, ZOU Hua, <i>et al.</i> (1468)
Responses of Soybean Cultivar Dongsheng-1 to Different O ₃ Concentrations in Northeast China	ZHANG Wei-wei, WANG Guang-hua, WANG Mei-yu, <i>et al.</i> (1473)
Development and Succession of Biological Soil Crusts and the Changes of Microbial Biomasses	WU Li, ZHANG Gao-ke, CHEN Xiao-guo, <i>et al.</i> (1479)
Effects of Lead on the Growth and Reproduction of <i>Eisenia fetida</i> with Aged Soils	CHEN Li-hong, LIU Zheng-tao, FANG Zheng, <i>et al.</i> (1486)
Soil Heavy Metal Cadmium Standard Limit and Range of Background Value Research	ZHAO Xiao-jun, LI Si-jin, XU Ren-ji, <i>et al.</i> (1491)
Study on Soil Element Background Values of the Hoh Xil Area in North Tibet	BAI Jian-kun, WANG Jian-li, LI Chao-liu, <i>et al.</i> (1498)
Transfer Characteristic and Source Identification of Soil Heavy Metals from Water-Level-Fluctuating Zone Along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area	XU Tao, WANG Fei, GUO Qiang, <i>et al.</i> (1502)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Analysis for Soil Around Haining Electroplating Industrial Park	LI Jiong-hui, WENG Shan, FANG Jing, <i>et al.</i> (1509)
Sources and Spatial Distribution of Typical Heavy Metal Pollutants in Soils in Xihu Scenic Area	ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, <i>et al.</i> (1516)
Distribution and Assessment of Mercury in the Ambient Soil of a Municipal Solid Waste Incinerator	XIE Hui-ting, ZHANG Cheng-zhong, XU Feng, <i>et al.</i> (1523)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Soils and Sediments Surrounding Dishui Lake in Shanghai	ZHUO Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1531)
Impact of SDBS/Na ⁺ on Red Soil Colloidal Stability	TANG Ying, LI Hang, ZHU Hua-ling, <i>et al.</i> (1540)
Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues	ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, <i>et al.</i> (1548)
Study on a New Method of Fast Monitoring Toxicity of Cd ²⁺ by Algal in Water	DUAN Jing-bo, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, <i>et al.</i> (1555)
Immunosensor for Rapid Detection of 1,3-Dinitrobenzene	LONG Feng, SHI Han-chang, WANG Hong-chen, <i>et al.</i> (1561)
Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate	ZHONG Qiong, LI Huan (1566)
Discussion on Several Key Points of Decision Support System for Remediation of Contaminated Sites	LIAO Xiao-yong, TAO Huan, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (1576)
A Review of Multi-Scale Studies on Spatial Variation of the Lead (Pb) Concentration in Urban Soils	YANG Meng, LI Feng-ying, DIAO Yi-wei, <i>et al.</i> (1586)
Review on Characteristics and Detecting Assay of Bacterial Endotoxin Contamination in Water Environment	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (1597)
Advances in Molecular Mechanism of Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium	LI Dou, ZHAO You-cai, SONG Li-yan, <i>et al.</i> (1602)
Anaerobic Membrane Bioreactors for Treating Agricultural and Food Processing Wastewater at High Strength	WEI Yuan-song, YU Da-wei, CAO Lei (1613)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2014年4月15日 35卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 4 Apr. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行