

纳米 Ag 在四种不同性质土壤上的吸附行为研究

杜欢^{1,2}, 王玉军^{2*}, 李程程², 范婷婷², 周东美², 司友斌^{1*}

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

摘要: 纳米 Ag 的大量生产和使用增加了其进入土壤环境的风险, 其在土壤中的环境行为受纳米 Ag 胶体稳定性和土壤理化性质的影响。为探究纳米 Ag 颗粒在土壤上的吸附行为, 选取四种不同理化性质的土壤, 考察了土壤 pH、有机质和二价阳离子 Ca^{2+} 对纳米 Ag 在土壤上吸附的影响。结果表明, 纳米 Ag 在酸性土壤的吸附量高于中性土壤, 当土壤酸碱性相似时土壤有机质含量越高纳米 Ag 在其表面的吸附量越高, 纳米 Ag 在四种土壤上的吸附等温线都能较好地利用 Freundlich 方程进行拟合; Ca^{2+} 的存在均增加了纳米 Ag 在四种土壤上的吸附量, Ca^{2+} 浓度在 $0.1\sim 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 纳米 Ag 在中性土壤上的吸附量随 Ca^{2+} 浓度的增加而增加, 而在酸性土壤上则随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 出现先增加后减小的趋势。这一结果有助于了解纳米银在不同性质土壤上的吸附行为, 为评价纳米 Ag 在环境中的毒性和生态风险提供了有用信息。

关键词: 纳米 Ag; 土壤; 吸附等温线; 团聚

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)06-1069-07 **doi:** 10.11654/jaes.2015.06.008

Sorption of Silver Nanoparticles on Four Soils with Different Characteristics

DU Huan^{1,2}, WANG Yu-jun^{2*}, LI Cheng-cheng², FAN Ting-ting², ZHOU Dong-mei², SI You-bin^{1*}

(1.College of Resources and Environmental Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Large amount of silver nanoparticles (AgNPs) are being used in a wide range of aspects, which exhibited great risk to soil environment. The environmental fates of AgNPs in soil are markedly affected by AgNP stability and soil physicochemical properties. In this study, isothermal sorption of AgNPs on four types of soils with different physicochemical properties was investigated in the presence and the absence of Ca^{2+} . The sorption isotherms of AgNPs on soils were well described with Freundlich isotherm equation. Soil pH and organic matter significantly affected the sorption of AgNPs by soils. The sorption amount of AgNPs on the acid soils was higher than that on the neutral soils. At the same soil pH, soil organic matter increased the AgNPs sorption capacity. The presence of Ca^{2+} generally increased the sorption capacity of AgNPs on these soils, but such effect showed slight difference between neutral and acid soils. In neutral soil, AgNPs sorption capacity increased with increasing Ca^{2+} concentrations from $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, whereas in acidic soil the sorption capacity showed “first increase and then decrease” over Ca concentrations. These results would be beneficial for environmental risk assessment of AgNPs.

Keywords: silver nanoparticles; soil; adsorption isotherm; aggregation

纳米材料是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。伴随纳米技术的进步与发展, 纳米 Ag 以其优良的抗菌性能在纺织品、涂料、护理产品以及医疗等

领域有了广泛的应用^[1-2]。据统计, 纳米 Ag 全球产量约 $500\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[3], 大量使用的纳米 Ag 会通过不同方式进入污水处理系统中, 并最终通过污泥农用进入土壤, 对人类和土壤生物的健康生长造成危害^[4]。研究指出, 纳米 Ag 对细菌的毒性作用机理主要取决于两方面: 纳米 Ag 颗粒表面生成的活性氧如超氧自由基等基团的氧化作用^[5-6]; 纳米 Ag 颗粒释放出的银离子对细菌的毒性作用^[7]。由于纳米 Ag 对动植物的毒性机理尚不明确, 无法确定其毒性是来自纳米 Ag 颗粒本身还是释放出的银离子^[8-9]。纳米颗粒在进入土壤后会沿食物链传递^[10], 还会随水体迁移^[11], 由于土壤的复杂

收稿日期: 2014-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(41430752, 41422105); 国家重大研究专项子课题微纳米材料对 POPs 重度污染土壤修复的原理及其示范项目(2013CB934303)

作者简介: 杜欢(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事重金属的环境土壤化学过程研究。E-mail: duhuan9010@sina.cn

*** 通信作者:** 王玉军 E-mail: yjwang@issas.ac.cn;

司友斌 E-mail: ybsi2002@aliyun.com

性,纳米 Ag 在土壤中的迁移主要通过柱填充试验进行研究,其迁移行为受到流速、土壤粒径、有机质、入流液浓度等方面的影响^[12-14],而土壤表面化学性质显著影响纳米 Ag 在土壤中的迁移转化、生物毒性和食物链传递等重要过程^[15-16]。

吸附是污染物最基本的土壤环境化学行为之一,受到诸多环境因素的影响,近年来关于纳米 Ag 吸附行为的研究已逐渐开展。Khan 等^[17]发现纳米 Ag 在细菌表面上的吸附受 Zeta 电位、pH 和离子强度的影响,吸附速率随 pH 和离子强度的增加而降低。Abraham 等^[18]通过朗格缪尔方程拟合了纳米 Ag 在植物叶片和砂粒上的吸附等温线,指出纳米 Ag 的吸附为单层吸附并受静电排斥阻塞效应的影响。土壤是大量污染物的汇,进入环境中的污染物绝大部分会进入土壤^[19],但是目前有关纳米 Ag 在土壤中环境化学行为的研究还较少^[20]。Bae 等^[21]研究了纳米 Ag 在土壤上的吸附行为,并考察了腐植酸及离子强度对纳米 Ag 团聚的影响,指出纳米 Ag 在土壤中的吸附量随离子强度的增加而增加,腐植酸的加入会增加纳米 Ag 的稳定性,从而降低其在土壤上的吸附量。需要指出的是,这一研究是通过外界添加腐植酸并在单一土壤上进行吸附试验,没有考虑到土壤理化性质对吸附行为的影响。

本研究拟选取四种不同理化性质的土壤,探究纳米 Ag 颗粒在土壤上的吸附行为,并考察了二价阳离子 Ca^{2+} 对纳米 Ag 在土壤上吸附的影响,旨在了解纳米 Ag 在不同 pH 和有机质含量的土壤中的吸附行为,以及 Ca^{2+} 存在对不同土吸附纳米 Ag 的影响,为评价纳米 Ag 在环境中的毒性和生态风险等行为提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品采自江苏省武进(E 119°57'37"、N 31°33'16")、吴县(E 120°26'18"、N 31°13'42")、南京(E 119°06'09"、N 32°01'18")和宜兴(E 119°49'01"、N 31°15'39")。将从武进、吴县、南京和宜兴采集的土壤依次命名为 WJ、WX、NJ、YX,其中 WX 和 NJ 为 0~20 cm 表层土,WJ 为 20~40 cm 亚表层土,而 YX 为 80~100 cm 的深层土壤。土样经自然风干、去除根系和杂物后研磨过 60 目尼龙筛,分别称取 10 g 四种土壤(60 目),与去离子水以 1:2.5 比例混合, H^+ 选择电极和饱和甘汞电极作为参比,用分离电极测定电导

率(EC)和 pH。用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法提取土壤中游离态氧化铁和氧化铝,日立 Z2000 火焰原子吸收(AAS)测定铁铝含量。乙酸铵法测定阳离子交换量(CEC),低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定有机质含量(OM)。

1.2 试剂与仪器

优级纯 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 试剂购自国药集团。纳米 Ag 颗粒(纳米 Ag)储备液购自南京先丰纳米材料科技有限公司,厂家提供的测试报告显示储备液中 Ag 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,纳米 Ag 平均直径为 10 nm,表面包被 Polyvinylpyrrolidone(PVP)包裹,PVP 含量小于 0.5%。马尔文 Nano-Z zeta 电位仪测定土壤和纳米 Ag Zeta 电位,贝壳曼 LS13320 激光粒度分析仪测定土壤质地,布鲁克海文 BI-200SM 光散射仪(DLS)测定纳米颗粒的水合半径,日立 Z2000 火焰原子吸收(AAS)测定 Ag。

1.3 土壤胶体悬液 Zeta 电位的测量

分别准确称取 0.50 g 四种土壤,用超纯水定容至 1000 mL 容量瓶中,混合摇匀,超声分散 30 min,配制成土壤悬液,静置 2 d 后摇匀吸取上层悬液测量其 Zeta 电位^[30]。

1.4 等温吸附试验

纳米 Ag 在土壤中的等温吸附实验参照 Abraham 等^[18]、VandeVoort 等^[20]、Bae 等^[21]和 Hoope 等^[22]的方法。Bae 等^[21]发现纳米 Ag 在酸性土壤中 12 h 就可达到吸附平衡,Hoope 等^[22]研究了不同纳米银材料在 25 种具有不同酸碱性、有机质和粘土含量的土壤中的滞留行为,其结果显示纳米 Ag 24 h 能达到吸附平衡,柠檬酸盐包被的纳米 Ag 和裸露的纳米 Ag 在土壤中的吸附平衡时间通常在 24 h 内,而 PVP 包被的纳米 Ag 由于其稳定性较好,在土壤上的吸附平衡时间延长。VandeVoort 等^[20]在研究 PVP 包被的纳米 Ag 对土壤脱氮动力学影响时,将吸附平衡时间设定为 48 h。故本研究的吸附平衡时间设定为 48 h。

纳米 Ag 在土壤上的等温吸附:用去离子水配制浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米 Ag 悬液备用;准确称取 0.50 g 土壤于 50 mL 塑料离心管中,依次加入 25.00 mL 0~10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米 Ag 悬液,25 °C 条件下 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 48 h;然后 $9000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液 1.00 mL 于 10 mL 试管中,加 0.5 mL 浓 HNO_3 消化 24 h,补充体积至 10.0 mL 后测定总 Ag 含量(AAS,日立 Z2000 火焰原子吸收)。每个处理设置三个平行。纳米 Ag 在土壤上的吸附等温

线分别使用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合。

Ca²⁺对纳米 Ag 在土壤上吸附的影响:用0.1、1.0、10.0 mmol·L⁻¹ Ca(NO₃)₂ 溶液分别取代去离子水配置浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹ 的纳米 Ag 悬液备用,准确称取 0.50 g 土壤于 50 mL 塑料离心管中,依次加入 25.00 mL 不同浓度 Ca(NO₃)₂ 溶液配制的 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹ 纳米 Ag 悬液,振荡离心步骤同上,AAS 测定银含量。

1.5 Ca²⁺对纳米 Ag 团聚的影响

将去离子水配制的不同浓度纳米 Ag 悬液与 Ca(NO₃)₂ 溶液按比例混合,振荡离心步骤同上,测定沉降的纳米 Ag 含量(为初始 Ag 加入量减去悬浮 Ag 总量)。

1.6 数据处理

试验数据用 Origin8.5 软件整理,并用 Sigmaplot 对吸附等温线进行拟合,使用 Nanomeasurer 统计得到纳米 Ag TEM 平均粒径分布数据。纳米 Ag 在土壤上的吸附等温线分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合:

Langmuir 方程: $Q_s=kqC/(1+kC)$

式中: Q_s 为吸附量,mg·g⁻¹;C 为液相纳米 Ag 平衡浓度,mg·L⁻¹;q 为饱和吸附量,mg·g⁻¹;k 为吸附平衡常数。

Freundlich 方程($Q_s=K_fC^{\frac{1}{n}}$)两边取对数得:

$lgQ_s=lgK_f+\frac{1}{n}lgC$

式中: Q_s 为吸附量,mg·g⁻¹;C 为液相纳米 Ag 平衡浓度,mg·L⁻¹;K_f 为吸附常数;n 值反映吸附作用强度。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Ag 与供试土壤基本性质

测得纳米 Ag Zeta 电位为-8.73 mV,其 TEM 粒径分布测试结果显示平均粒径为 13.4 nm,与文献^[14,23]报道一致(图 1),DLS 结果显示纳米 Ag 水动力学直径为 168 nm,显著大于厂家提供的 TEM 直径。这可能是由于 DLS 测量的结果不仅包含了纳米 Ag 的核径,也包括了 PVP 包被层和水分子的厚度^[24-25],也可能是由于纳米 Ag 颗粒发生团聚导致粒径增加。

供试土壤的基本理化性质列于表 1。可以看出 WJ 与 NJ 为中性土,WX 和 YX 为酸性土,其中 WX 和 NJ 有机质含量较高,分别为 24、32.9 g·kg⁻¹,CEC 顺序为 NJ(20.7 cmol·kg⁻¹)>WX(20.5 cmol·kg⁻¹)>WJ

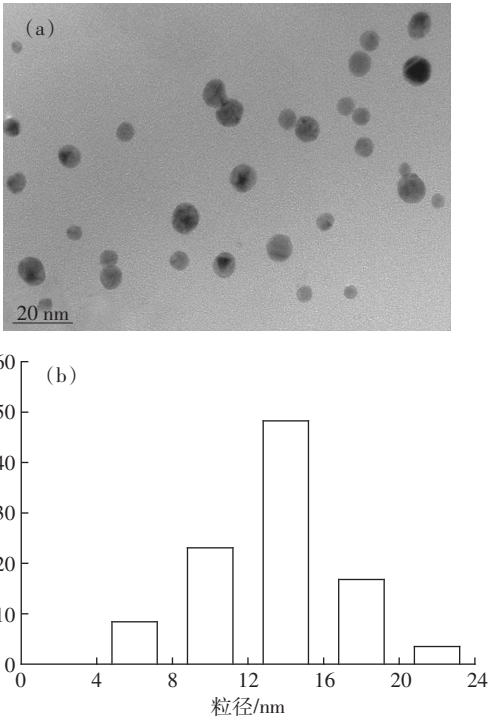


图 1 纳米 Ag 的 TEM 图(a)和粒径分布(b)
Figure 1 TEM image(a) and distribution of particle sizes(b)
of silver nanoparticles

(19.2 cmol·kg⁻¹)>YX(14.6 cmol·kg⁻¹),与有机质含量顺序一致。YX 为棕红壤,铁氧化物和铝氧化物含量最高,数值分别为 17.3、3.5 mg·kg⁻¹。Zeta 电位测定结果显示四种供试土壤均带负电性,其中酸性土壤表面负电性略弱于中性土壤,但无明显差异,Zeta 电位值均在-13~-16 mV 之间。

2.2 纳米 Ag 在不同土壤上的吸附等温线

为了探究土壤性质对纳米 Ag 在土壤上吸附行

表 1 四种土壤的理化性质				
Table 1 Physicochemical properties of four soils				
编号	WJ	WX	NJ	YX
采样地点	武进	吴县	南京	宜兴
土壤质地	砂粒(7%) 粉粒(58.9%) 粘粒(34.1%)	砂粒(12.3%) 粉粒(55%) 粘粒(32.7%)	砂粒(62.6%) 粉粒(24.4%) 粘粒(13%)	砂粒(7.5%) 粉粒(51.4%) 粘粒(41.1%)
土壤类型	人为土	人为土	淋溶土	富铁土
深度/cm	20~40	0~20	0~20	80~120
EC/μS·cm ⁻¹	136.0	107.4	379.4	60.9
pH	7.4	5.3	7.3	5.1
W(Fe ₂ O ₃)/g·kg ⁻¹	11.1	13.1	12.1	17.3
W(Al ₂ O ₃)/g·kg ⁻¹	2.2	2.7	1.9	3.5
CEC/cmol·kg ⁻¹	19.2	20.5	20.7	14.6
OM/g·kg ⁻¹	6.5	24.0	32.9	5.1
Zeta/mV	-15.1	-13.1	-15.8	-13.5

为的影响,本研究选用具有不同 pH 和有机质含量的四种土壤进行吸附等温实验。

由图 2 可知纳米 Ag 在四种土壤上的吸附量随着纳米 Ag 浓度的增加而增加。有机质含量相近时,酸性土壤(WX、YX)的纳米 Ag 吸附量高于中性土壤(WJ、NJ),纳米 Ag 在 WX 酸性土上的最大吸附量可以达到 $153.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是 WJ 中性土上吸附量的 2 倍,推测造成这一现象的原因有以下两个方面:其一、酸性土壤表面的电负性低于中性土壤,使得酸性土壤对带负电的纳米 Ag 静电排斥力更小,更有利于吸附;其二、酸性土壤溶液中带正电荷的离子较多如 H^+ ,这些离子可能会吸附在纳米 Ag 表面降低其负电性,有利于吸附作用的进行。Khan 等^[26]研究发现,溶液 pH 从 12 降低到 5 时,纳米 Ag 表面 Zeta 电位由 -40 mV 增加到 20 mV ,表面电荷量的减少会增加聚沉,从而增加吸附量。

比较酸碱性相同的土壤发现,有机质含量越高的土壤上纳米 Ag 的吸附量越高($\text{NJ} > \text{WJ}$, $\text{WX} > \text{YX}$)。这是由于自然有机质(NOM)会吸附到纳米颗粒表面,强烈影响纳米颗粒的表面性质和团聚行为。Stankus 等^[27]研究了 NOM 对阳离子、阴离子和中性包被物包被的纳米金颗粒团聚的影响,结果表明当 NOM 存在时表面包被物的不同对纳米金颗粒团聚影响较小,而 NOM 是影响纳米金团聚的主要因素;Baalousha 等^[28]发现随着 NOM 含量的增加,纳米颗粒团聚作用增加,TEM 结果显示在 NOM 作用下纳米颗粒粒径由 10 nm 增加到 500 nm 。

利用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附等温线进行拟合,拟合结果如表 2 所示。从 R^2 值看

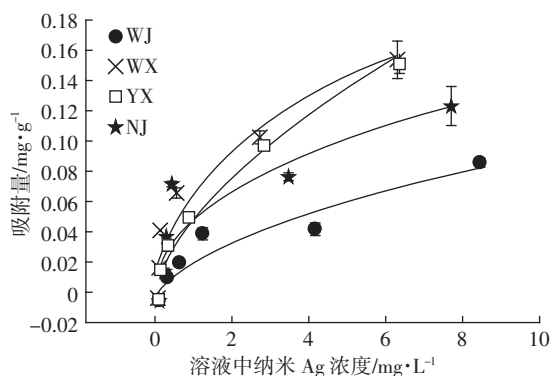


图 2 纳米 Ag 在四种土壤上的吸附等温线
(实线为 Freundlich 方程拟合曲线)

Figure 2 Adsorption isotherms of AgNPs on four types of soil
(full lines are Freundlich fitting curves)

表 2 吸附等温线方程拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for AgNPs sorption by soils

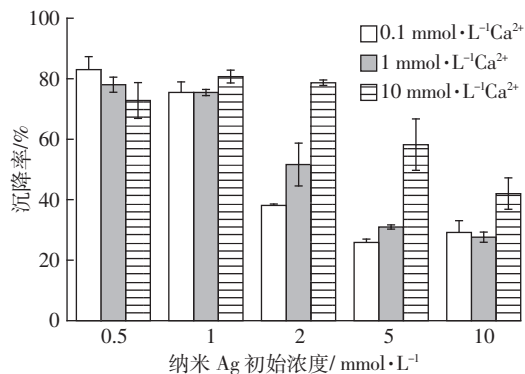
土壤编号	Langmuir adsorption isotherm			Freundlich adsorption isotherm		
	$q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	P	a	$1/n$	R^2
WJ	118.4 ± 8.8	0.94	0.097 6	0.02	0.61	0.95
NJ	149.4 ± 10.2	0.98	0.062 0	0.05	0.42	0.89
WX	166.2 ± 15.3	0.96	0.006 5	0.07	0.05	0.97
YX	226.7 ± 21.1	0.99	0.000 1	0.05	0.60	0.99

Langmuir 和 Freundlich 方程均能很好地拟合四种土壤对纳米 Ag 的吸附等温线,但是 Langmuir 方程拟合结果显示 WJ、WX 相关性极差($P > 0.1$),而 NJ、YX 相关性较好($P < 0.05$)。Freundlich 方程拟合四种土壤均有很好的相关性,说明纳米 Ag 在四种土壤上的吸附为非均质性吸附,该方程中 $1/n$ 可以反映吸附能力的强弱^[29-30],若 $1/n$ 在 0.1 至 0.5 之间表示易吸附,若 $1/n$ 大于 2 则表示难吸附。从表 2 拟合的结果可以看出, WX 酸性土最容易发生吸附作用。等温吸附试验结果也显示, WX 土在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米 Ag 浓度条件下,吸附量为 $153.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于其他三种土壤,符合 Freundlich 方程拟合 WX 土最容易发生吸附作用这一结果。汪登俊^[31]基于穿透曲线法研究纳米 Ag 在我国三种典型土壤中的迁移行为,发现纳米 Ag 在土壤中的迁移能力顺序为黄泥土 > 潮土 > 红壤。黄泥土和潮土为碱性土,红壤为酸性土,即纳米 Ag 在酸性土壤中容易发生滞留。通过主成分分析发现土壤的 pH、CEC、OM、比表面积和 Zeta 电位可能会影响纳米 Ag 在三种土壤中的移动性。

2.3 Ca^{2+} 对土壤吸附纳米 Ag 的影响

团聚作用会使得纳米 Ag 粒径增加,当粒径足够大时颗粒会在重力作用下发生沉降,因此研究纳米 Ag 的团聚对研究其吸附作用有重要意义。由于纳米颗粒与胶体粒径相近,人们常用 DLVO 胶体稳定理论来研究纳米颗粒的稳定性,该理论认为带胶体之间存在着两种相互作用力,即双电层重叠时的静电斥力和颗粒间的范德华引力,它们的相互作用决定了胶体的稳定性^[32]。前人研究了离子强度对纳米 Ag 团聚的影响^[33-34],并比较了不同价位阳离子对团聚的影响,指出二价阳离子的作用大于单价阳离子。这是因为二价阳离子离子半径大于单价阳离子,更容易压缩纳米 Ag 双电层而增加团聚。

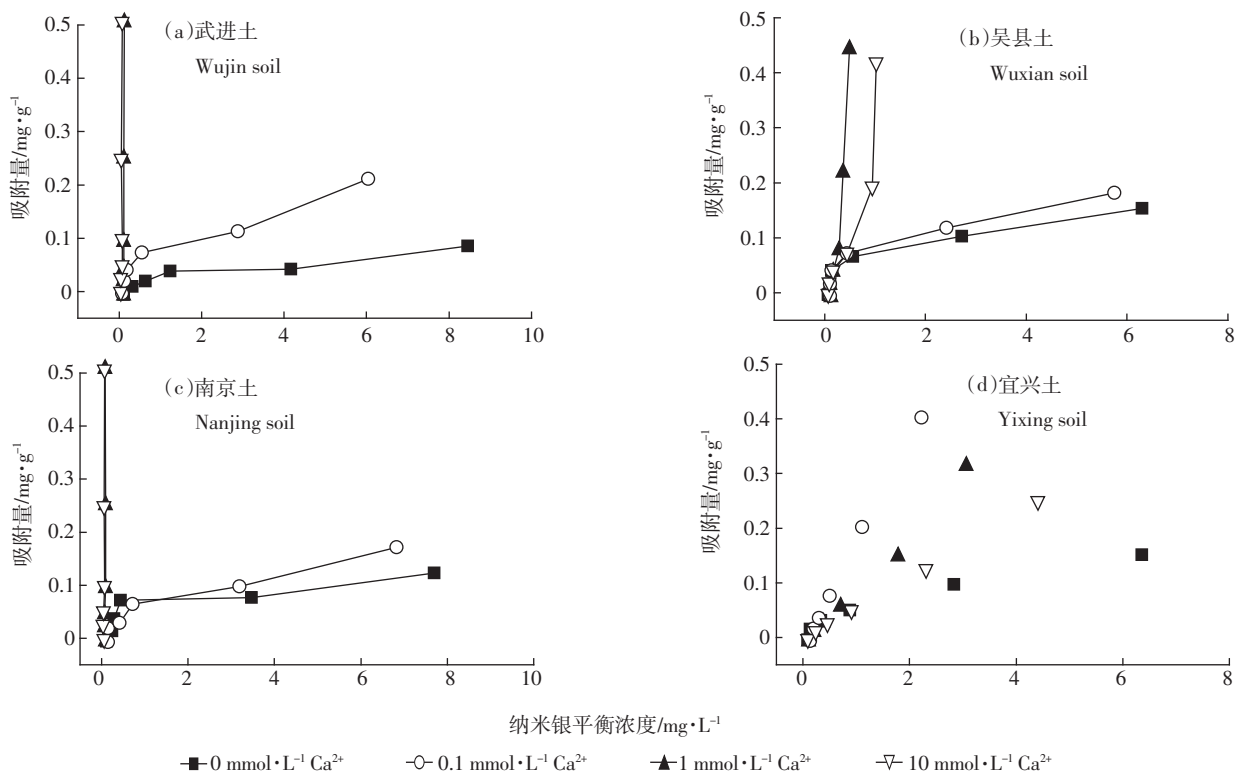
本文研究了二价阳离子 Ca^{2+} 对纳米 Ag 团聚的影响,结果如图 3 所示。相同纳米 Ag 浓度条件下, Ca^{2+}

图3 纳米 Ag 在不同 Ca^{2+} 条件下的沉降率Figure 3 Sedimentation percentages of AgNPs at different Ca^{2+} concentrations

浓度越大纳米 Ag 聚沉量越大。Badawy 等^[25]在研究离子强度对不同包被的纳米 Ag 团聚的影响时,发现 PVP 包被的纳米 Ag 粒径不随 pH 和离子强度变化而变,而本研究中 Ca^{2+} 对纳米 Ag 团聚有显著影响。这可能是因为本研究中所使用的纳米 Ag 表面 PVP 含量为 0.5%,未能完全包被纳米 Ag。由图 3 可知随着纳米 Ag 浓度的增加,团聚比例逐渐降低,即低浓度纳米 Ag 比高浓度纳米 Ag 更易团聚。Piccapietra 等^[35]在研究纳米 Ag 在水体中的稳定性时,也发现低离子强度 (Ca^{2+} 、 Na^+) 条件下 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米 Ag 更稳定,其

团聚颗粒物平均粒径小于同条件下的 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米 Ag 平均粒径。

图 4 显示, Ca^{2+} 的存在显著影响纳米 Ag 在土壤上的吸附, 中性土壤 WJ、NJ 对纳米 Ag 的吸附量随 Ca^{2+} 浓度的增加而增加, 可能是因为 Ca^{2+} 的加入促进了纳米 Ag 的团聚, 使得纳米 Ag 发生沉降进入土壤。另一方面, 由于 Ca^{2+} 表面带有正电荷, 可能会发生桥连作用, 在土壤胶体和纳米 Ag 之间形成钙桥, 从而增加土壤对纳米 Ag 的吸附量。Wang 等^[36]研究 PVP 包被的纳米 Ag 在土壤中的迁移规律时发现, 纳米 Ag 的迁移随离子强度 (K^+ 、 Ca^{2+}) 增加而降低且纳米 Ag 滞留增加, 该研究指出 Ca^{2+} 强度增加时, 除增加纳米 Ag 的团聚和降低纳米 Ag 和土壤胶体间相互排斥势能外, 还增加了土壤中的有利位点, 从而导致滞留量的增加。酸性土壤的吸附量变化与 Ca^{2+} 的浓度无明显线性关系, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 存在时纳米 Ag 的吸附量低于 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 存在时的吸附量, 可能是由于过量的 Ca^{2+} 遮蔽了酸性土表面的吸附位点导致吸附量的降低。有研究表明离子强度的增加会降低细菌吸附纳米 Ag 的吸附量和吸附速率^[17]。这是由于高浓度的离子会覆盖在细菌和纳米颗粒表面形成离子保护层, 离子保护层会使细菌和纳米颗粒拥有高的 Zeta 电

图4 不同浓度 Ca^{2+} 对四种土壤吸附纳米 Ag 的影响Figure 4 Effects of different Ca^{2+} concentrations on sorption of AgNPs on four types of soils

位,降低纳米颗粒的团聚和吸附^[37]。

Hoppe 等^[22]通过吸附方式研究纳米 Ag 在不同土壤中的滞留规律时发现,纳米 Ag 在弱酸性且粘土含量低的土壤中滞留量较小容易发生迁移,当土壤 pH 大于 7 或小于 5 且粘土含量较高时滞留量高,说明纳米 Ag 在土壤上的吸附除了受土壤 pH 和有机质含量影响外,也受到土壤中粘土含量的强烈影响。由表 1 可知酸性土壤中 YX 的粘土含量要高于 WX 的粘土含量,在低浓度 Ca^{2+} ($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下 YX 土的吸附量要高于 WX 土,相同条件下的中性土壤也有同一规律,说明粘土含量高的土对 Ca^{2+} 浓度变化具有更好的响应。

3 结论

(1) 土壤有机质含量和酸碱性显著影响着纳米 Ag 的吸附行为,纳米 Ag 在酸性土壤的吸附量大于中性土壤,土壤酸碱性相同时土壤有机质含量越高,其吸附量越高。

(2) 利用 Freundlich 方程能较好地进行拟合纳米 Ag 在四种土壤上的吸附等温线。

(3) 离子强度同样也显著影响着纳米 Ag 在土壤中的团聚, Ca^{2+} 的加入增加了纳米 Ag 在四种土壤上的吸附量。中性土壤上的纳米 Ag 吸附量随 Ca^{2+} 浓度的增加而增加,酸性土壤上的吸附量随 Ca^{2+} 浓度的增加呈现先增后减的趋势。

参考文献:

- [1] Zhang F, Wu X, Chen Y, et al. Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(4): 496–501.
- [2] Maneerung T, Tokura S, Rujiravanit R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(1): 43–51.
- [3] Mueller N C, Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4447–4453.
- [4] Gottschalk F, Sonderer T, Scholz R W, et al. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO_2 , ZnO , Ag, CNT, fullerenes) for different regions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9216–9222.
- [5] Choi O, Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4583–4588.
- [6] Hwang E T, Lee J H, Chae Y J, et al. Analysis of the toxic mode of action of silver nanoparticles using stress-specific bioluminescent bacteria[J]. *Small*, 2008, 4(6): 746–750.
- [7] Bottero J Y, Auffan M, Rose J, et al. Manufactured metal and metal-oxide nanoparticles: Properties and perturbing mechanisms of their biological activity in ecosystems[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2011, 343(2): 168–176.
- [8] Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, et al. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23): 8959–8964.
- [9] Yin L, Cheng Y, Espinasse B, et al. More than the ions: The effects of silver nanoparticles on *Lolium multiflorum*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2360–2367.
- [10] Unrine J M, Shoults-Wilson W A, Zhurbich O, et al. Trophic transfer of Au nanoparticles from soil along a simulated terrestrial food chain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9753–9760.
- [11] Benn T M, Westerhoff P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4133–4139.
- [12] Sagee O, Dror I, Berkowitz B. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(5): 670–675.
- [13] Liang Y, Bradford S A, Simunek J, et al. Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors[J]. *Water Research*, 2013, 47(7): 2572–2582.
- [14] Wang D, Su C, Zhang W, et al. Laboratory assessment of the mobility of water-dispersed engineered nanoparticles in a red soil (Ultisol)[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519: 1677–1687.
- [15] Sagee O, Dror I, Berkowitz B. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(5): 670–675.
- [16] Shoults-Wilson W A, Reinsch B C, Tsyusko O V, et al. Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(2): 365–377.
- [17] Khan Sudheer S, Mukherjee A, Chandrasekaran N. Interaction of colloidal silver nanoparticles (SNPs) with exopolysaccharides (EPS) and its adsorption isotherms and kinetics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 381(1): 99–105.
- [18] Abraham P M, Barnikol S, Baumann T, et al. Sorption of silver nanoparticles to environmental and model surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5083–5091.
- [19] 陈怀满, 郑春荣, 陈英旭, 等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [20] CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, CHEN Ying-xu, et al. Heavy metal pollution in the soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [20] VandeVoort A R, Arai Y. Effect of silver nanoparticles on soil denitrification kinetics[J]. *Industrial Biotechnology*, 2012, 8(6): 358–364.
- [21] Bae S, Hwang Y S, Lee Y J, et al. Effects of water chemistry on aggregation and soil adsorption of silver nanoparticles[J]. *Environmental Health and Toxicology*, 2013, 28: 1–7.
- [22] Hoppe M, Mikutta R, Utermann J, et al. Retention of sterically and electrosterically stabilized silver nanoparticles in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12628–12635.
- [23] El Badawy A M, Scheckel K G, Suidan M, et al. The impact of stabilization mechanism on the aggregation kinetics of silver nanoparticles[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 429: 325–331.

- [24] Shin H S, Yang H J, Kim S B, et al. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274(1): 89–94.
- [25] Badawy A M E, Luxton T P, Silva R G, et al. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1260–1266.
- [26] Khan Sudheer S, Mukherjee A, Chandrasekaran N. Interaction of colloidal silver nanoparticles (SNPs) with exopolysaccharides (EPS) and its adsorption isotherms and kinetics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 381(1): 99–105.
- [27] Stankus D P, Lohse S E, Hutchison J E, et al. Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 45(8): 3238–3244.
- [28] Baalousha M, Manciuola A, Cumberland S, et al. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles; Influence of pH and natural organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1875–1882.
- [29] Haghseresht F, Lu G Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(6): 1100–1107.
- [30] El Qada E N, Allen S J, Walker G M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 124(1): 103–110.
- [31] 汪登俊. 生物炭胶体和几种人工纳米粒子在饱和多孔介质中的迁移和滞留规律研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2014. WANG Deng-jun, Transport and retention of biochar colloids and several engineered nanoparticles in saturated porous media[D]. Nanjing: Institute of Soil Science, 2014.
- [32] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope[J]. *Nature*, 1991, 353(6341): 239–241.
- [33] Huynh K A, Chen K L. Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5564–5571.
- [34] Li X, Lenhart J J, Walker H W. Dissolution-accompanied aggregation kinetics of silver nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 16690–16698.
- [35] Piccapietra F, Sigg L, Behra R. Colloidal stability of carbonate-coated silver nanoparticles in synthetic and natural freshwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 46(2): 818–825.
- [36] Wang D, Ge L, He J, et al. Hyperexponential and nonmonotonic retention of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles in an Ultisol[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 164: 35–48.
- [37] Liu H S, Wang Y C, Chen W Y. The sorption of lysozyme and ribonuclease onto ferromagnetic nickel powder; 1. Adsorption of single components[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 5(1): 25–34.