Acta Scientiae Circumstantiae

## 周传辉 夏星辉 李辛 為.2011.菲在四种碳纳米管上的解吸行为研究[J].环境科学学报 31(11):2459-2466

Zhou C H Xia X H Li X , et al. 2011. Desorption of phenanthrene sorbed on multi-walled carbon nanotubes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(11): 2459–2466

# 菲在四种碳纳米管上的解吸行为研究

## 周传辉 夏星辉 李辛 濯亚威 牟新利

北京师范大学环境学院,水环境模拟国家重点实验室,北京100875 收稿日期:2011-01-10 修回日期:2011-02-14 录用日期:2011-02-17

摘要:碳纳米材料是当前环境领域关注的热点之一.本研究以菲为模型污染物,以Tenax TA 树脂为助解吸剂,研究了菲在4种碳纳米管上的非 生物解吸动力学以及碳纳米管理化性质对菲解吸的影响机理.结果表明,当老化 60 d,碳纳米管上菲初始吸附量为 578 mg·kg<sup>-1</sup>时,解吸 30 d 后菲累积解吸量随时间变化不明显,解吸 35 d 后碳纳米管上菲的解吸率为 14.28% ~50.71%,因此菲在碳纳米管上存在不可逆迟滞解吸效 应.菲在碳纳米管上的解吸符合三相一级解吸动力模型,包括快解吸、慢解吸以及极慢解吸三部分,其中快解吸部分所占比例较小(1% ~ 3%) 慢解吸部分(16% ~54%)和极慢解吸部分(43% ~83%)所占比例相对较大 4 种碳纳米管上菲累积解吸量与慢解吸部分呈显著正相关 (p < 0.01);菲累积解吸量与碳纳米管比表面积和中孔孔容呈显著负相关(p < 0.05),与碳纳米管粒径呈显著正相关(p < 0.05).本研究表明比 表面积较大的碳纳米管能显著降低环境中有机污染物的生物有效性.

关键词:碳纳米管; 解吸; Tenax TA; 菲

文章编号:0253-2468(2011)11-2459-08 中图分类号:X53 文献标识码:A

## Desorption of phenanthrene sorbed on multi-walled carbon nanotubes

ZHOU Chuanhui XIA Xinghui\* LI Xin ZHAI Yawei MOU Xinli

 State Key Laboratory of Water Environment Simulation , School of Environment , Beijing Normal University , Beijing 100875

 Received 10 January 2011;
 received in revised form 14 February 2011;

 accepted 17 February 2011

**Abstract**: Carbonaceous materials have attracted more and more attention around the world. In this study, the Tenax TA-aided desorption of phenanthrene from four multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was studied. Phenanthrene was spiked onto four pure MWCNTs with the initial concentration of 578 mg·kg<sup>-1</sup>, and subsequently aged for 60 d. After desorption for 30 d, desorption amounts of phenanthrene from pure MWCNTs did not change remarkably. After desorption for 35 d, the desorption ratios were  $14.28\% \sim 50.71\%$ , indicating that there existed an irreversible hysteresis for desorption of phenanthrene from MWCNTs. The desorption of phenanthrene was in line with the three-phase first-order kinetic model, which consisted of rapid, slow, and very slow desorption fractions. The rapid fraction ( $1\% \sim 3\%$ ) was much less than the slow ( $16\% \sim 54\%$ ) and very slow ( $43\% \sim 83\%$ ) desorption fractions. The desorption amounts were positively correlated with the slow desorption fractions (p < 0.01) for the four MWCNTs. The properties of MWCNTs, such as specific surface area, mesopore volume and pore size, had great influences on the desorption of phenanthrene (p < 0.05). This study indicated that carbon nanotubes with large specific surface area can decrease the bioavailability of hydrophobic organic pollutants in environment. **Keywords**: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); desorption; Tenax TA; phenanthrene

#### 1 引言 (Introduction)

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs) 是一种新型的碳质材料,包括单壁碳纳米管(SWCMT)和多壁碳纳米管(MWCNT),因其具有特殊的理化性质而被广泛应用于电子设备、光学设备和生物医学设备生产等方面(Colvin,2003).随着碳纳米材料的广泛

使用,越来越多的碳纳米管将进入环境,进而影响 污染物的迁移转化作用.而且由于碳纳米管具有较 大的比表面积和较强的疏水性,对环境中有机污染 物有较强的吸附作用,所以可将其作为超级吸附剂 来降低环境中有机污染物的生物有效性(Long *et al.*,2001; Ji *et al.*,2009; Bui *et al.*,2010; Hu *et al.*,2011).Long 等(2001)研究了碳纳米管对二

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.40871228);北京师范大学自主科研基金重点项目(No.2009SD-8)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40871228) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2009SD-8)

作者简介:周传辉(1985—), 女, E-mail: zhouchuanhui1985@163.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: xiaxh@bnu.edu.cn

Biography: ZHOU Chuanhui (1985—), female, E-mail: zhouchuanhui1985@163.com; \* Corresponding author, E-mail: xiaxh@bnu.edu.cn

感英的吸附,发现碳纳米管对水体中二感英的去除 效果远远强于黑碳。

碳纳米管对环境中污染物强烈的吸附/解吸作 用会显著影响污染物在环境中的存在形态 迁移转 化规律以及生物有效性(Lu et al., 2005; Ferguson et al., 2008; Pan et al., 2008). 目前,有关碳纳米 管对疏水性有机污染物(Hydrophobic organic chemicals, HOCs) 吸附/解吸作用的影响研究主要 集中于吸附过程(Lu et al., 2005; Yang et al., 2006; 曹德峰等, 2010), 有关 HOCs 在碳纳米管上 的解吸行为研究相对较少(Yang and Xing, 2007; 庄晓艳等, 2009). Yang 等(2007)研究了碳纳米管 上多环芳烃类有机污染物的吸附解吸过程 5 d 的 吸附、解吸平衡实验结果表明碳纳米管上多环芳烃 不存在显著迟滞解吸效应. 庄晓艳等(2009) 在同样 的实验条件下得到碳纳米管上阿特拉津不存在显 著迟滞解吸效应.但目前还未见有关长时间老化后 碳纳米管上 HOCs 解吸作用的研究报道. 污染物在 碳纳米管上的吸附/解吸迟滞效应将显著影响污染 物的生物有效性以及环境风险.

Tenax TA 树脂对疏水性有机污染物有很强的 吸附作用,被广泛应用于有机污染物的吸附-解吸机 理研究(Kukkonen *et al.*, 2003; Oleszczuk 2008; Yang *et al.*, 2010). Tenax TA 可强效吸附从吸附质 上解吸下来的疏水性有机污染物,使水相有机污染 物始终保持接近零的浓度(Gomez-Lahoz *et al.*, 2005). 因此,当以 Tenax TA 为辅助解吸剂时,能得 到有机污染物的最大非生物解吸率,而且由于 Tenax TA 漂浮在水面上并容易吸附在瓶壁上,从而 可以实现 Tenax TA 与碳纳米管的分离.

因此,本研究以菲为模型污染物,以Tenax TA 为助解吸剂,研究4种多壁碳纳米管上吸附菲的非 生物解吸行为,重点考察了菲的解吸动力学和碳纳 米管理化性质对菲解吸作用的影响,为研究碳纳米 管对多环芳烃等有机污染物生物有效性和环境行 为的影响提供理论依据,并为碳纳米管应用于环境 有机污染的治理提供科学依据.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂

菲标准品(纯度 99.9%, AccuStandard, Inc., 美国),菲(固体)(分析纯,北京化学试剂公司), Tenax TA (60~80目, Sigma,美国),甲醇,正己烷, 以及丙酮均为色谱纯(Fisher Scientific International Inc.,美国),三氯联苯(Labor Dr. Ehrenstorfer,德 国)作为内标物,硅胶(80~100目,青岛海洋化学 有限公司),氧化铝(100~200目,中国国家医药有 限公司,上海),无水硫酸钠,叠氮化钠和氯化钙等 无机盐类均为分析纯,多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT,北京纳辰科技发展有限 责任公司).

硅胶 (80 目~100 目) 在马弗炉内 180 ℃ 活化 12 h,再用 3%~5% 去离子水去活化后置于干燥器 内备用.氧化铝 (100 目~200 目) 在马弗炉内 250 ℃活化 12 h 在用 3%~5% 去离子水去活化后置于 干燥器内备用.无水硫酸钠在马弗炉内 650 ℃ 烘干 12 h,完全去除其中的结晶水等,置于干燥器内备 用.Tenax TA (60~80 目) 水洗后 80 ℃烘干再用色 谱纯丙酮和正己烷分别萃取清洗 3 遍,按每 1 g Tenax TA 加 10 mL 试剂的比例进行清洗,挥干有机 试剂后备用.

2.2 碳纳米管理化性质表征

碳纳米管研磨过 100 目筛,水洗 80 ℃下烘干. 分别利用色谱纯丙酮、正己烷萃取 3 次,去除其中含 有的芳烃类物质,在通风橱内挥干备用. 然后将碳 纳米管冷冻干燥 12 h 后,利用氮吸附/脱附来测定 碳纳米管比表面积,利用氮气脱附曲线测定碳纳米 管微孔及孔径,中孔及孔径用 BJH 法由氮气脱附曲 线得到 (Yang and Xing, 2007).

2.3 吸附-解吸试验

准确称取 1.5 mg 固体菲 ,加入到 2 L 已灭菌无 机盐矿物溶液中 (CaCl<sub>2</sub>, NaN<sub>3</sub>, 各 200 mg • L<sup>-1</sup>), 连续超声 2 h 后 ,于恒温振荡培养箱中 25 ℃,120 r•min<sup>-1</sup>振荡 12 h ,使菲充分溶解,过 0.45 μm 尼龙 超滤 膜 以 去 除 未 溶 菲 固 体,在高效液相色谱 (HPLC)上测定菲浓度,备用.

分别称取 50 mg 的碳纳米管(MWCNT1, MWCNT2,MWCNT3,MWCNT4),加入到 50 mL 带 盖的离心管中,离心管盖的衬垫为聚四氟乙烯材 质.各加入 50 mL 菲水溶液(0.578 mg•L<sup>-1</sup>).每个 碳纳米管体系都有 3 个平行.摇匀后,置于恒温振荡 培养箱中,控制温度(23 ±1) ℃,转速 130 r•min<sup>-1</sup>, 黑暗条件下老化 60 d.

老化 60 d 后 将体系静置 5 h 以上使固液分离, 取上清液在 HPLC 上测定液相菲的浓度. 倒去上清 液后,用 80 mL 新鲜的矿物溶液( CaCl<sub>2</sub>, NaN<sub>3</sub>, 各 200 mg·L<sup>-1</sup>) 将碳纳米管洗入分液漏斗中,并向分 液漏斗中加入制备好的 Tenax TA 0.2 g 左右. 置于 振荡培养箱中 25 ℃,130 r·min<sup>-1</sup>,避光条件下,进 行解吸实验. 每隔一定的时间(12 h,24 h,36 h,60 h 84 h,108 h,180 h,252 h,324 h,420 h,516 h,612 h,730 h 852 h)更换新的 Tenax TA,并用 20 mL 正 己烷萃取更换下来的 Tenax TA ,重复萃取3 次 将萃 取液集中于旋蒸瓶中,旋转蒸发浓缩至1 mL 左右, 过硅胶氧化铝柱净化,旋转蒸发用正己烷置换熔剂 后 氮吹浓缩至2 mL,加入 20 µL 内标物(100 µg·L<sup>-1</sup>),上 GC/MS 分析菲的含量,据此计算碳纳 米管上菲的解吸量.

### 2.4 菲的仪器分析条件

用 HPLC (Waters1525, Waters474 荧光检测器) 分析水样中菲的含量,流动相为甲醇/水 = 95/5(体 积比),流速为1 mL·min<sup>-1</sup>,荧光检测器,激发波长 为 292 nm,发射波长为 366 nm.用 GC/MS(Varian CP-3800GC/4000MS; DB-5 毛细石英玻璃管柱,30 m ×0.25 mm I. D)分析 Tenax TA 萃取溶剂中菲的含 量,进样温度 280 °C,初温 80 °C,保持 3 min,然后以 15 °C·min<sup>-1</sup>的速度升温至 230 °C,保持 2 min,再以 5 °C·min<sup>-1</sup>的速度升温至 280 °C,保持 8 min;载气为 高纯氮(99.9999%);气体流速1 mL·min<sup>-1</sup>,无分流 进样.所有数据均采用 Excel 和 Origin 8.0 软件进行 分析.

## 2.5 质量控制

菲在 HPLC 以及 GC/MS 上标准曲线的相关系

数均大于 0.999,菲的检出限均为 0.10 μg•L<sup>-1</sup>. Tenax TA 上菲的加标回收率大于 86.5%,空白实验 中 Tenax TA 上未检出菲.

3 结果 (Results)

### 3.1 碳纳米管的性质

碳纳米管的比表面积以及孔容、孔径等理化性 质是影响其吸附解吸性能的主要因素.由表1可见, 4种碳纳米管含碳量均为95%以上,说明4种碳纳 米管均有较好的纯度和较强的疏水性; MWCNT1, MWCNT2 MWCNT3 以及 MWCNT4 的 BET 比表面 积、BJH 比表面积、微孔孔容、中孔孔容和孔径分别 为 57. 3 ~ 490. 9  $m^2 \cdot g^{-1}$ 、 39. 39 ~ 436. 54  $m^2 \cdot g^{-1}$ 、  $0.008 \sim 0.027$  cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>、 $0.282 \sim 0.934$  cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>和 6.43~29.84 nm 之间. 其中 ,BET 比表面积为微孔、 中孔以及大孔比表面积总和 ,而 BJH 比表面积是指 中孔(孔径介于 1.7~300 nm) 比表面积. MWCNT1 比表面积大约是 MWCNT4 比表面积 10 倍, MWCNT1 中孔和微孔的孔容均为 MWCNT4 的4 倍, 而 MWCNT4 孔径则为 MWCNT1 的 5 倍左右,说明 随着孔径的增大 碳纳米管比表面积以及孔结构就 会相应减少 并且碳纳米管上污染物吸附位点也会 相应减少(Wang et al., 2010).4 种碳纳米管 BET 比表面积、微/中孔孔容均随平均孔径的增大而减 小.4 种碳纳米管比表面积分别为 50~100 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,  $100 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $300 \sim 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $400 \sim 500$  $m^2 g^{-1}$ 之间 能够代表不同性质的碳纳米管.

表1 碳纳米管的理化性质和菲的累积解吸率

Table 1         Selected structural properties of MWCNTs and desorption ratio of phenanthrene											
碳纳米管	C-含量	BET 比表面积 /( m <sup>2</sup> •g <sup>-1</sup> )	BJH 比表面积 <sup>1)</sup> /( m <sup>2</sup> •g <sup>-1</sup> )	微孔体积 /( cm <sup>3</sup> •g <sup>-1</sup> )	中孔体积 <sup>2)</sup> /( cm <sup>3</sup> •g <sup>-1</sup> )	孔径 <sup>3)</sup> /nm	累积解吸率 (35 d)				
MWCNT1	>95%	490.9	436.54	0.027	0.934	6.43	14.28%				
MWCNT2	>95%	349.9	270.90	0.016	0.810	13.78	18.81%				
MWCNT3	>95%	168.6	147.67	0.012	0.501	23.02	43.01%				
MWCNT4	>95%	57.3	39.39	0.008	0.282	29.84	50.71%				

注: 1) 指孔径为 1.7~300 nm 之间的比表面积; 2) 指孔径为 1.7~300 nm 之间的孔容; 3) 是利用 N<sub>2</sub>在 77 K 下 BJH 方法等温吸附/脱附测 得的.

3.2 菲在不同碳纳米管上的解吸率和解吸动力学 3.2.1 菲在碳纳米管上的解吸率 经过 60 d 老 化 *A* 种碳纳米管体系水相中菲的浓度均低于仪器 检出限(0.100 μg•L<sup>-1</sup>),说明碳纳米管对菲具有较 强的吸附作用,这主要是因为碳纳米管疏水性表面 与芳烃类污染物之间会形成 π – π 电子耦合而对芳 烃类污染物有强烈的吸附作用(Chen *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010). 水相中的菲基本全部吸附到碳 纳米 管上,碳纳米 管上菲的吸附量约为 578 mg•kg<sup>-1</sup>.

在 Tenax TA 助解吸作用下,碳纳米管上吸附的 菲解吸至水相中,并完全被吸附到 Tenax TA 上,从 而实现对碳纳米管上菲的解吸定量研究. 在初始菲 吸附量相同的条件下 A 种碳纳米管上菲的解吸量 不同. 如图1 所示 30 d 后4 种碳纳米管上菲累积解 吸量随时间变化不明显,35 d 后 MWCNT1、 MWCNT2、MWCNT3 以及 MWCNT4 上菲的累积解吸 率分别为 14.28%、18.81%、43.01%、50.71%. MWCNT4 上菲的解吸率约为 MWCNT1 的4 倍. 本研 究所得菲在4种碳纳米管上的解吸率远远低于 Zhou 等(2010) 所得到的菲在黑炭上的解吸率,这可 能是由两方面原因所造成.首先,碳纳米管对菲的 吸附强度大于黑碳的吸附强度,导致污染物更难从 碳纳米管上解吸下来.另外,二者的老化时间不同 也导致了解吸的差异,本研究碳纳米管与菲老化时 间为 60 d,而 Zhou 等(2010)研究中菲与黑炭老化 时间仅为 25 d. 同时 本研究所得菲在 4 种碳纳米管 上的解吸率远远低于 Yang 等(2007) 所得到的菲在 碳纳米管上的解吸率 这是因为 Yang 等研究中菲与 碳纳米管则没有经过老化,吸附进行5d后就开始 进行解吸实验. 在老化过程中, 随着菲与碳纳米管 接触时间的增加 菲会缓慢从碳纳米管表面吸附逐 步深入到微孔吸附(Chen et al., 2005),从而降低 菲从碳纳米管上的解吸能力.







3.2.2 菲在碳纳米管上的解吸动力学 根据解吸 过程中碳纳米管上菲的残留浓度,对菲的解吸动力 学进行分析.4 种碳纳米管上菲的解吸符合三相一 级解吸动力学模型(图2),公式如下所示:

 $S_t/S_0 = F_t(e^{-K_t}) + F_s(e^{-K_s t}) + F_{vs}(e^{-K_v s}t)$  (1) 式中  $S_t$ 表示解吸时间 t 后碳纳米管上菲剩余量  $(mg \cdot kg^{-1})$ ,  $S_0$ 表示碳纳米管上菲的初始量  $(mg \cdot kg^{-1})$ , *F*<sub>f</sub>, *F*<sub>s</sub>, *F*<sub>vs</sub>分别表示菲在碳纳米管上快 解吸、慢解吸以及极慢解吸部分所占的比例, *K*<sub>f</sub>, *K*<sub>s</sub>, *K*<sub>vs</sub>分别表示菲在碳纳米管上快解吸、慢解吸以 及极慢解吸的速率常数 $(d^{-1})$  *t* 表示解吸时间(d).





菲在碳纳米管上的解吸动力学拟合参数见表 2. 快解吸部分所占比例最小(1%~3%), 慢解吸部 分(16%~54%)和极慢解吸部分(43%~83%)所 占比例相对较大. 快解吸速率  $(K_{f})$ 、慢解吸速率 (K<sub>s</sub>)以及极慢解吸速率(K<sub>vs</sub>)分别为 0.53~0.88 d  $^{-1}$  , 0.04 ~ 0.08 d  $^{-1}$  , 4.82  $\times 10^{-14}$  ~ 2.38  $\times 10^{-13}$ d<sup>-1</sup>.本研究结果与其他碳纳米管上 HOCs 解吸作用 相比,快解吸部分所占比例一致,而慢解吸所占的 比例相对较小. 例如, Oleszczuk 等(2009)研究了氧 四环素在碳纳米管上的解吸作用 经过 5 d 吸附平 衡 在没有助解吸剂作用的前提下 ,碳纳米管上氧 四环素的快解吸部分所占比例为 5.3% ~8.7% ,慢 解吸部分所占比例为 91.3% ~ 94.7% ,不存在极慢 解吸.本研究结果与黑炭上 HOCs 解吸研究相比,快 解吸和慢解吸部分所占比例均相对较小.例如 Zhou 等(2010)研究了菲在黑碳上经过25d老化后的解 吸作用 结果表明在 XAD-2 助解吸作用下 解吸 60 d 后快解吸部分所占比例为 27% , 慢解吸部分所占 比例为 73% 不存在极慢解吸. 由此说明 减质材料 的性质和老化时间都是影响污染物快解吸、慢解吸 和极慢解吸比例的重要因素. 但本研究中菲快解吸 和慢解吸速率与其他研究具有可比性,例如 Xia 等 (2010)利用树脂 XAD-2 作为助解吸剂 研究了菲在 两种黑碳上老化 28 d 后的解吸行为 得到解吸 21 d 后快解吸和慢解吸速率常数分别为 1.49 × 10<sup>-2</sup> ~ 2.02×10<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>(0.36~0.48 d<sup>-1</sup>) 和 1.38×10<sup>-3</sup>~ 1.25×10<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>(0.033~0.03 d<sup>-1</sup>),与本研究结果

## 处于同一数量级.

表 2 碳纳米管上菲三相一级解吸动力模型参数拟合

Table 2 Regression parameters of phenanthrene desorption from MWCNTs fitted with a Three-Phase First-Order Model (eq 1) <sup>4)</sup>										
碳纳米管	$F_{\rm f}$	$K_{\rm f}$ / d $^{-1}$	$F_{s}$	$K_{\rm s}/{ m d}^{-1}$	$F_{\rm vs}$	$K_{ m vs}$ / d $^{-1}$	$R^2$			
MWCNT1	$0.01 \pm 0.02$	$0.67 \pm 1.52$	$0.16 \pm 0.24$	$0.06 \pm 0.09$	$0.83 \pm 0.26$	$(1.00 \pm 0.01) \times 10^{-13}$	0.996			
MWCNT2	$0.02\pm0.03$	$0.53 \pm 0.81$	$0.23 \pm 0.45$	$0.04 \pm 0.09$	$0.75 \pm 0.48$	$(4.82 \pm 0.01) \times 10^{-14}$	0.991			
MWCNT4	$0.03\pm0.05$	$0.88 \pm 2.10$	$0.44 \pm 0.18$	$0.08 \pm 0.05$	$0.53 \pm 0.22$	$(1.00 \pm 0.01) \times 10^{-13}$	0.995			
MWCNT3	$0.03 \pm 0.06$	$0.83 \pm 2.09$	$0.54 \pm 0.36$	$0.07 \pm 0.06$	$0.43 \pm 0.41$	$(2.38 \pm 0.02) \times 10^{-13}$	0.996			
法 心 卫 卫 以卫 卫 公司公告结构的 植物的过去式和复数的过去式 化 卫 化 医卫 化 人利公告担告的物理法表										

注:4)  $F_{f_{i}}F_{s}$ 以及 $F_{v_{s}}$ 分别代表快解吸、慢解吸以及极慢解吸部分; $K_{f_{s}}$ 以及 $K_{v_{s}}$ 分别代表相应的解吸速率.

由图 3 可见,快解吸部分所占比例与初始 12 h 解吸量呈显著正相关(p < 0.05),说明 4 种碳纳米 管上菲的快解吸主要发生在前 12 h 内. 如图 4 所 示 A 种碳纳米管上菲的解吸率与慢解吸部分呈显 著正相关(p < 0.01),可以得出在 35 d 解吸时间内,



图 3 快解吸与初始 12 h 解吸菲之间的相关性







菲在碳纳米管上的慢解吸是决定菲累积解吸量的 关键因素.极慢解吸部分与解吸 35 d 后碳纳米管上 菲残余部分呈显著正相关(图 5 p < 0.01),这说明 碳纳米管上菲的残留量主要由极慢解吸部分所控 制,同时由极慢解吸所占比例可以得出解吸 35 d 后 碳纳米管上菲不具有生物有效性部分所占的比例.



#### 图 5 极慢解吸与固相残余菲之间的相关性



## 4 讨论 (Discussion)

## 4.1 菲在碳纳米管上的迟滞解吸效应

迟滞解吸效应分为可逆和不可逆迟滞效应 (Yang et al., 2007),后者指在没有外界干扰的情 况下,污染物不能完全从吸附质上解吸下来,这种 解吸现象主要由不可逆微孔变形所引起(Braida et al., 2003).本研究结果表明,尽管在Tenax TA 助 解吸剂存在条件下,当解吸35 d 后 A 种碳纳米管上 菲的解吸率仅为14.28%~51.07%,说明碳纳米管 上的菲存在不可逆迟滞解吸效应.

在解吸过程中,碳纳米管表面吸附的菲最先解 吸下来,这部分属于快速解吸部分;而后是靠近表 面的大/中孔结构内菲的解吸,这部分属于慢解吸 部分.这两部分所占比例可以作为判定碳纳米管上 吸附态菲的生物有效性指标(Gomez-Lahoz et al., 2005). 解吸 35 d 后碳纳米管上残留的菲主要属于 极慢解吸部分,而且解吸 30 d 后,碳纳米管上菲的 累积解吸量随解吸时间的增加没有明显变化,这说 明该迟滞解吸并不是由于解吸时间的不足所引起. 这种不可逆迟滞解吸可能是由于微孔变形或者碳 纳米管小聚合体的形成所导致(Yang et al., 2007). 微孔变形效应是指当污染物吸附到吸附质 微孔内后 微孔结构发生变形并且不能还原到其原 始状态 从而改变了其吸附/解吸路径 ,导致部分污 染物会被捕集到微孔内而无法完全解吸的现象.由 于碳纳米管本身的理化性质 在水环境中常会形成 小的聚合体. 在本实验中 4 种碳纳米管在吸附/解 吸过程中均形成了小的聚合体.这些小聚合体的形 成会导致"变形封闭孔隙"的形成,造成不可逆迟滞 解吸. 污染物在碳质材料上的这种不可逆迟滞解 吸 尤其是在比表面积较大的碳纳米管上的不可逆 迟滞解吸能更显著减小污染物的环境毒性 降低其 环境风险.

4.2 碳纳米管性质对菲解吸的影响

4 种碳纳米管上菲初始吸附量相同,但菲的解 吸率存在明显的差异(图1),由此说明碳纳米管的 理化性质会显著影响菲的解吸过程.由图6得出,菲 解吸率与碳纳米管比表面积以及中孔孔容呈显著 负相关(p < 0.05),与碳纳米管的孔径呈显著正相 关(p < 0.05);与碳纳米管微孔孔容之间的相关性 不显著(p > 0.05).

菲分子体积为 1. 695 ×  $10^{-28}$  m<sup>3</sup>,菲分子直径约 为 0. 68 nm. 由于表 1 所示的碳纳米管的微孔体积 是指孔径小于 1.7 nm 的孔结构,而中孔则是孔径为 1.7 ~ 300 nm 的孔结构,故菲分子更容易进入中孔 吸附; 另外,微孔孔容远远小于中孔孔容,因此菲分 子大部分进入碳纳米管中孔吸附,而能进入微孔中 的相对很少,因此菲的解吸率与微孔孔容之间相关 性不显著 (p > 0.05,图 6).另外,由图 7 碳纳米管 上菲慢解吸以及极慢解吸部分与碳纳米管中孔孔 容相关分析得到,碳纳米管中孔孔容与菲慢解吸部 分呈显著负相关(p < 0.01),与菲极慢解吸部分呈 显著正相关(p < 0.01).碳纳米管比表面积 是决定碳纳米材料吸附容量的一个至关重要的因



Fig. 6 Effect of MWCNTs properties on the desorption of phenanthrene

素( 庄晓艳等 ,2009). 碳纳米材料比表面积越大,菲 的表面吸附位点就越多,碳纳米管吸附表面与吸附 的菲通过 π - π 键牢固结合,从而增加了菲的解吸 阻力,降低了菲的解吸率.4 种碳纳米管平均孔径大 小为 6.43 ~ 29.84 nm,孔径越大,则孔结构的开张 度就越大,越利于菲的解吸,因此表现出解吸量与 孔径呈显著正相关. 上述分析表明,碳纳米管的理 化性质显著影响菲的解吸作用,对于比表面积为 490.9 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>的 MWCNT1 ,35 d 后菲的累积解吸率 仅为 14.28%.因此,当利用碳质材料降低环境中有 机污染物的浓度时,应选取比表面积较大的碳质材 料,从而降低污染物的解吸作用和生物有效性.另 外,对于比表面积为 57.3 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>的 MWCNT4 ,35 d 后菲的累积解吸率能达到 50.71%,由此说明环境 中被碳纳米管吸附的有机污染物能再次解吸释放, 引起潜在的环境生态风险.



图 7 中孔孔容与慢解吸以及极慢解吸部分相关分析

Fig. 7 Relationship between slow/very slow desorption fraction and volume of mesopore of MWCNTs

#### 5 结论(Conclusions)

1) 碳纳米管上吸附菲的解吸动力学符合三相 一级解吸动力模型,即菲在碳纳米管上的解吸可分 为快解吸,慢解吸以及极慢解吸3个部分,其中快解 吸部分所占比例最小(1%~3%),慢解吸部分 (16%~54%)和极慢解吸部分(43%~83%)所占 比例相对较大.

2) 菲在碳纳米管上慢解吸过程与碳纳米管上 菲的累积解吸率呈显著正相关(p < 0.01),快解吸 部分与初始 12 h 解吸部分呈显著正相关(p < 0.05),这两部分所占比例可以作为判定碳纳米管 上吸附态菲的生物有效性指标;极慢解吸部分与碳 纳米管上剩余菲部分呈显著正相关(p < 0.01),这 部分所占比例可以作为判定解吸 35 d 后碳纳米管 上吸附态菲不具有生物有效性的指标.

3) 菲在碳纳米管的解吸存在明显的迟滞效应, 解吸 30 d 后 减纳米管上菲的累积解吸率基本没有 明显变化时,碳纳米管上菲的解吸率为 14.41% ~ 50.71% 不能完全从碳纳米管上解吸下来.另外,碳 纳米管的比表面积等会显著影响碳纳米管上菲的 解吸率 碳纳米管比表面越大,中孔孔容越大,孔径 越小 则菲从碳纳米管上菲的累积解吸率就越小, 碳纳米管上菲的不可逆迟滞解吸效应就越显著.

责任作者简介:夏星辉(1971—),女,教授,博士生导师.主要从事河流水化学和污染物的迁移转化机理研究. E-mail: xiaxh@ bnu. edu. com.

参考文献 (References):

- Abu A ,Smith S. 2006. Mechanistic characterization of adsorption and slow desorption of phenanthrene aged in soils [J]. Environmental Science & Technology ,40(17): 5409–5414
- Braida W J , Pignatello J J , Lu Y F , et al. 2003. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. Environmental Science & Technology , 37(2): 409–417
- Bui T X ,Choi H. 2010. Comment on "adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by Multiwalled Carbon Nanotubes" [J]. Environmental Science & Technology , 44 (12) : 4828–4828
- 曹德峰,刘宝春,葛海峰. 2010. 碳纳米管对水中 4-氯酚和 2 A-二 氯酚的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术,33(3): 80-83

Cao D F , Liu B C , Ge H F. 2010. Adsorption Effects of P-chlorophenol and 2 , 4-dichlorophenol in Water by Carbon Nanotubes [J]. Environmental Science & Technology , 33(3): 80-83( in Chinese)

Chen B L , Johnson E J , Chefetz B , *et al.* 2005. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials:

Role of polarity and accessibility [J]. Environmental Science & Technology, 39(16): 6138-6146

- Chen W , Duan L , Zhu D Q. 2007. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. Environmental Science & Technology ,41(24): 8295–8300
- Colvin V L. 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials [J]. Nature Biotechnology , 21(10): 1166-1170
- Ferguson P L , Chandler G T , Templeton R C , et al. 2008. Influence of sediment-amendment with single-walled carbon nanotubes and diesel soot on bioaccumulation of hydrophobic organic contaminants by benthic invertebrates [J]. Environmental Science & Technology ,42 (10): 3879–3885
- Gomez-Lahoz C , Ortega-Calvo J J. 2005. Effect of slow desorption on the kinetics of biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology , 39(22): 8776–8783
- Hu J, Shao D D, Chen C L, et al. 2011. Removal of 1-naphthylamine from aqueous solution by multiwall carbon nanotubes/iron oxides/ cyclodextrin composite[J]. J Hazard Mater, 185(1): 463-471
- Ji L L , Liu F L , Xu Z Y , et al. 2009. Zeolite-templated microporous carbon as a superior adsorbent for removal of Monoaromatic Compounds from Aqueous Solution [J]. Environmental Science & Technology ,43(20): 7870–7876
- Kam N W S , Jessop T C , Wender P A , et al. 2004. Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells [J]. Journal of the American Chemical Society , 126(22): 6850-6851
- Kukkonen J V K, Landrum P F, Mitra S, et al. 2003. Sediment characteristics affecting desorption kinetics of select PAH and PCB congeners for seven laboratory spiked sediments [J]. Environmental Science & Technology , 37(20): 4656-4663
- Lockman P R , Oyewumi M O , Koziara J M , et al. 2003. Brain uptake of thiamine-coated nanoparticles [J]. Journal of Controlled Release , 93(3): 271–282
- Long R Q , Yang R T. 2001. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal [J]. Journal of the American Chemical Society , 123 (9): 2058–2059
- Lu C S , Chung Y L , Chang K F. 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes [J]. Water Research , 39(6): 1183–1189
- Lu Q , Moore J M , Huang G , et al. 2004. RNA polymer translocation with single-walled carbon nanotubes [J]. Nano Letters , 4 (12) : 2473-2477
- Morelis S , van Noort P C M. 2008. Kinetics of phenanthrene desorption from activated carbons to water [J]. Chemosphere , 71 (11): 2044-2049
- Oleszczuk P. 2008. Tenax-TA extraction as predictor for free available content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted

sewage sludges[J]. Journal of Environmental Monitoring , 10(7): 883-888

- Oleszczuk P , Pan B , Xing B S. 2009. Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes [J]. Environmental Science & Technology ,43(24): 9167–9173
- Ortega-Calvo J J , Gschwend P M. 2010. Influence of low oxygen tensions and sorption to sediment Black Carbon on Biodegradation of Pyrene [J]. Applied and Environmental Microbiology, 76 (13): 4430-4437
- Pan B , Lin D H , Mashayekhi H , et al. 2008. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 alpha–ethinyl estradiol on carbon nanomaterials[J]. Environmental Science & Technology , 42(15): 5480–5485
- Sun K , Gao B , Zhang Z Y , et al. 2010. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment [J]. Environmental Pollution , 158(12): 3520–3526
- Wang X L , Liu Y , Tao S , et al. 2010. Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon , 48(13): 3721–3728
- Xia X H , Li Y R , Zhou Z , et al. 2010. Bioavailability of adsorbed phenanthrene by black carbon and multi-walled carbon nanotubes to Agrobacterium [J]. Chemosphere , 78(11): 1329–1336
- Xu Y P , Gan J , Wang Z J , et al. 2008. Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids [J]. Environmental Toxicology and Chemistry ,27(6): 1293–1301
- Yang K , Xing B S. 2007. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water [J]. Environmental Pollution , 145(2): 529–537
- Yang K , Wang X L , Zhu L Z , et al. 2006. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology , 40(6): 1855–1861
- Yang X L , Wang F , Gu C G , et al. 2010. Tenax TA extraction to assess the bioavailability of DDTs in cotton field soils [J]. Journal of Hazardous Materials , 179(1/3): 676-683
- Zhang J H , He M C. 2010. Effect of structural variations on sorption and desorption of phenanthrene by sediment organic matter [J]. Journal of Hazardous Materials , 184(1/3): 432–438
- Zhou Z L , Sun H W , Zhang W. 2010. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged and unaged charcoals with and without modification of humic acids [J]. Environmental Pollution , 158(5): 1916–1921
- 庄晓艳,石宝友,芦家娟,等. 2009. 碳纳米管对阿特拉津的吸附/ 解吸特性[J]. 环境科学学报,29(6):1245-1251
- Zhuang X Y , Shi B Y , Lu J J , et al. 2009. Adsorption and desorption behavior of atrazine on Carbon Nanotubes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 29(6): 1245–1251( in Chinese)