

纳米颗粒在多孔介质中运移规律的研究进展

李淳学¹, 夏建中², 竹 相¹

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江科技学院 土木与建筑工程学院, 杭州 310023)

摘 要: 纳米颗粒对环境和生物系统产生的毒性危害日益引起人们的重视。简要论述纳米颗粒在多孔介质中渗透性能的研究进展, 着重总结纳米颗粒渗透试验的试验方法、试验材料及试验参数的选择, 及纳米颗粒含量的检测方法和测量手段, 探讨了纳米颗粒在多孔介质中运移规律的数学理论模型的建立方法, 为进一步的试验研究和实际工程应用提供了参考。

关键词: 纳米颗粒; 运移规律; 检测手段; 理论模型

中图分类号: TU441.32

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2015)06-0526-05

Research advance in migration law of nanoparticles through porous media

LI Chunxue¹, XIA Jianzhong², ZHU Xiang¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The toxicity hazard of nanoparticles to the environment and biological systems increasingly causes attentions. The paper briefly presents the research advance on permeability of nanoparticles in the porous media, mainly summarizes selection of the experimental methods, experimental materials and experimental parameters of the permeation experiments of nanoparticles, detection methods and measurements of nanoparticles content, and discusses the establishment method of mathematical theoretical models of nanoparticles migration law in the porous media, to provide a useful reference for further experimental research and practical engineering applications.

Key words: nanoparlicles; migration law; measurement methods; theorietical model

收稿日期: 2015-05-15

作者简介: 李淳学(1989—),男,河北省张家口人,硕士研究生,研究方向为环境岩土工程。

通信作者: 夏建中,教授,博士,主要从事软黏土力学、地基处理、基坑工程等研究。

纳米是一个物理学上的度量单位,1 nm 相当于 1 m 的十亿分之一。纳米技术是在 20 世纪 90 年代初发展起来的在纳米尺度上制造材料和器件的技术。目前,纳米技术和纳米材料在许多行业都有广泛、深入的应用,如在医学、环保、纺织、生物、机械和电子等诸多领域。应用比较广泛的纳米颗粒包括碳纳米颗粒(如 CNT)和一些金属及其氧化物的纳米颗粒(如 Ag、TiO₂),这些纳米颗粒目前在商业上被大量地生产,如 2010 年碳纳米产品,包括单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)、富勒烯、石墨烯、碳纳米纤维和纳米金刚石等,全球产量约 710 t,而且由于产品成本越来越低,今后其产量还将迅速增长。iRAP 在调查报告中预言:到 2015 年实际产量将达到 9 300 t 以上,并广泛应用于普通消费品当中^[1]。这将导致大量的人工纳米颗粒不可避免地被释放到环境介质(水体、土壤等)^[2]中去。

纳米技术的发展是一把双刃剑,就在人们逐渐认识到纳米科学技术的优点和其潜在的巨大市场的同时,关于纳米颗粒的毒性研究正逐渐被重视,种种迹象已经表明,纳米物质具有与常规物质完全不同的毒性。纳米颗粒物所具有的独特性质已引发人们对它们可能造成的健康风险和环境危害的关注和讨论。

事实上,纳米颗粒物对生物致毒的机制已经有了深入的研究和试验,蒋国翔^[3]和 Poland 等^[4]的研究显示,碳纳米管的作用类似石棉,具有潜在的毒性和致癌性;李俊纲等^[5]的研究表明,吸入肺部的 TiO₂ 纳米颗粒可能随血液循环进入大脑组织内并对大脑造成剂量依赖性损伤;李晓波^[6]认为,在工业、电子、日化等方面有广泛用途的金属氧化物如氧化铝、四氧化三铁、二氧化钛等的纳米粒子,对大鼠神经胶质细胞会产生毒性作用;李俊纲^[7]和马艳菊等^[8]认为,滴入小鼠肺部的多壁碳纳米管(MWCNTs)和 TiO₂ 纳米颗粒不仅会造成肺泡壁增生和肺泡网状结构破坏,还会造成肝细胞胀大和坏死及大脑组织坏死;王震宇等^[9]认为,人工纳米颗粒还会造成对水生生物的毒性。

纳米颗粒在地下的运移规律受纳米颗粒本身性质、土工织物、多孔介质、渗透液等物理和化学特性的影响,表现出与其他污染物,如高浓度有机物、重金属盐、SS 及氨氮等,不同的运移规律^[10]。因此,本研究将简要论述这方面的研究进展,并着重论述所采用的试验材料和方法、试验条件、测量手段、理论模型等,以期今后的试验研究和实际工程应用作参考。

1 试验材料和方法方面

目前,大多数针对纳米颗粒渗透性能研究中所使用的纳米颗粒及多孔介质的特征参数如下:纳米颗粒类型有 C₆₀^[11-12]、CeO₂^[13]、TiO₂^[13-14]、Al₂O₃^[13]、Fe^[14]、Ag^[14-15]、ZnO^[14]、Fe₂O₃^[14]、SWCNTs^[16]、MWCNTs^[16]、CuO^[17],纳米颗粒尺寸为 0~50 nm^[14,16]、51~100 nm^[18]、大于 100 nm^[18]。多孔介质类型有玻璃珠^[19]、石英砂^[12,16]、天然砂^[14]、砂岩^[20]、土壤^[13],平均颗粒尺寸为小于 200 μm^[13]、200~500 μm^[14]、大于 500 μm^[17],孔隙率为小于 0.30^[20]、0.30~0.39^[21]、大于 0.39^[17]。

综观这些研究,不难发现所用的纳米材料以碳纳米管、C₆₀、金属及其氧化物的纳米颗粒(如 Ag、TiO₂)为主,并且这些纳米颗粒起初的大小一般在几十纳米左右,但是在实际的悬浮液中其尺寸比开始的时候大至少一个数量级^[22],主要原因是受离子强度、pH 值等试验条件的影响而聚合所成的。在实际的土壤中纳米颗粒是以多少数量级的形态存在,目前并不明确,仍需进一步研究。而试验所用的介质则以石英砂、玻璃珠等材料来模拟土壤的相关性质,真正用自然条件下的土壤做研究的很少。而且一般都采用室内渗透试验的方法来研究纳米颗粒穿过多孔介质的渗流过程。

2 试验条件方面

目前,研究中所应用的试验条件一般为:离子强度(溶液中含某种离子的总量与体积之比,用 n/V 表示,单位一般为 mol/L,也记为 mM),0.1~100 mM NaCl(或 KCl、NaNO₃ 等)、0.01~10 mM CaCl₂, pH 值小于 6^[15]、6~8^[11,14]、大于 8^[17,23],纳米粒子质量浓度 0~10^[19,21]、11~50^[11]、51~100^[16]、大于 100 mg/L^[13],达西速度小于 0.10^[17]、0.10~0.50^[17,19]、0.51~1.00^[12]、大于 1.00 cm/min^[11]。

由此可以看出,离子强度是经常在试验中所需要考虑的因素之一,其对纳米颗粒运移的影响不容忽

视。大多数试验中的 pH 值处在 6~8 的中性范围内,也有一些试验的 pH 值是大于 8 或者低于 6 的,特别是采用实际的土壤进行试验时 pH 值的变化范围会变大。在一些研究中,纳米粒子质量浓度在每升几至几十毫克之间,也有的把 300 mg/L 的质量浓度用于试验,而 Gottschalk 等^[24]在研究地表水和污水中的纳米颗粒时,其质量浓度在每升纳克和每升微克之间。这就提醒人们今后的研究应该在低质量浓度范围内,而不是追求高质量浓度,因为在实际环境中,纳米颗粒的质量浓度一般较低,取 1~100 mg/L 较为符合实际。另外,对于达西速度(符合达西定律的渗透速度)这个影响因素,也应该使其最大限度地接近实际土壤中纳米颗粒的运移速率。当然,每种纳米颗粒在各种土壤中的移动速率也是不相同的,可以选取其中一个小的范围作为试验研究对象的速率范围。综合各种研究文献,一般取 0.01~1 cm/min 较为合理,这样可在很大程度上降低一些不确定性,使试验能更好地揭示纳米粒子的运移规律。

3 测量手段方面

目前,研究中一般使用 X 射线衍射(XRD)^[23]、透射电镜(TEM)^[15,23]、原子力显微镜(AFM)^[25]、动态光散射(DLS)^[17]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[17]、紫外可见吸收光谱(UV-vis)^[17]等精密仪器对纳米颗粒的大小及其滤出液浓度进行检测。值得注意的是,这些测量方法都有各自的优缺点,例如 TEM 衍射的分辨率极高,但是需要专业人员操作;而 DLS 可以得到悬浮液中所有颗粒尺寸的信息,但对于不同种类的颗粒测定时会有困难。目前,纳米颗粒粒径分布可以采用动态光散射、原子力显微镜、梯度离心、电泳等方法测量。

另外,大多数研究只论及纳米颗粒的大小及其浓度曲线,只有一篇文章研究了多孔介质中纳米颗粒的分布情况^[20],这应该引起人们的重视。

4 理论模型方面

对于纳米颗粒在多孔介质中运移规律的理论研究,包括胶体过滤理论(CFT),涉及吸附率^[11,19]、沉积率^[20]、颗粒最远迁移距离(L_{\max})^[13];DLVO 理论,涉及相互作用能^[16,20,26];双沉积模型(DDM),涉及快慢沉积^[10,26]。CFT 理论是由 Yao 等^[27]在 1971 年提出的用来描述颗粒在饱和介质中的对流、水力扩散和沉淀行为的理论。DLVO 理论是一种关于胶体稳定性的理论,该理论认为溶胶在一定条件下能否稳定存在取决于胶粒之间相互作用的位能,总位能等于范德华吸引位能和双电层引起的静电排斥位能之和。两种位能均为胶粒间距离的函数,其中范德华吸引位能与距离的六次方成反比,而静电排斥位能则随距离按指数函数下降。这两种位能之间受范德华吸引力和静电排斥力。这两种作用力决定了胶体的稳定性。DDM 模型是对于传统的 CFT 理论而言的,传统的 CFT 理论是基于颗粒沉淀率为常数,而 DDM 模型则认为颗粒先完成快沉淀,后完成慢沉淀,故而把沉淀率分为快慢沉淀率来计算。以上详细的理论公式可参考文献^[26]。

曾有学者尝试用传统的 CFT 理论^[27]来研究纳米颗粒在多孔介质系统中的运移规律,这种描述胶粒悬浮状态扩散规律的理论似乎可以很好地移植到对像碳纳米管这种大长宽比的非球形粒子的研究中^[28-29]。但颇多涉及碳纳米管迁移规律的研究^[30-34]表明,胶体过滤理论完全不能形容其沉积行为,必须要辅以另外的机制来解释实验结果。而 Wang 等^[35]的关于碳纳米颗粒流动性的实验研究表明,可以使用改良的胶体过滤理论描述碳纳米颗粒在多孔介质中的沉积。这些研究还显示,碳纳米管的流动性对很多的试验条件(如 pH 值、离子强度、颗粒大小等)都是十分敏感的,但对于多孔介质孔隙大小这一十分重要的条件的影响却都没有涉及。

Mattison 等^[10]曾利用纯净的石英砂取代天然土壤进行试验,研究平均粒度大小、孔隙水的速度和离子浓度对碳纳米颗粒的流动性的影响,发现纳米颗粒在不同物化条件(蒸馏水、NaBr 溶液等)下、在这种理想化的多孔介质中的流动性变动很大,在理想化多孔介质中的流速比在自然系统中的要大得多;多孔介质的平均粒度直径(d_{50})对纳米颗粒的滞留性有显著影响;用 DDM 模型相比传统的 CFT 理论模型更

能反映纳米颗粒的流动规律。但该试验是在理想化的多孔介质中进行的,这与实际的环境情况差距甚大,因此结果并不具备代表性。

目前所研究的理论一般都是根据所做的试验作出相应的解释,而试验大多数模拟的环境与实际的环境条件有很大的差别,这就使得目前的理论只能较好地解释相应的模拟实验,而不能很好地解释纳米颗粒在实际的土壤环境中的运移情况。尽管如此,这些理论无疑是科研工作者们对未知领域的探索成果,它对以后进一步的研究具有很好的启发和借鉴作用。

5 展 望

综上所述,目前国内外针对纳米颗粒在多孔介质系统中的运移规律的研究已经有了相当的深度和广度,虽然已有的理论研究仍不能对纳米颗粒在实际环境中的运移规律作出较好的解释,但在方法和手段上具有很好的借鉴作用。基于此前的成果,笔者认为,今后可以从以下几方面进行深入研究:

1)直接应用实际环境中的土壤或常用的防污屏障材料 GCL 作为试验材料进行试验研究,并且尽可能地真实模拟实际的环境条件。

2)应用动态光散射仪和原子力显微镜能较好地测量和描述纳米颗粒的分布及含量,因此,应进一步加强研究土壤中各种纳米颗粒的分布情况。

3)胶体过滤理论是一个较为合适的模拟纳米颗粒在多孔介质中运移规律的理论模型,但由于实际环境条件复杂多变,应该确定一个或者几个合适的随机函数来模拟环境中各种条件的耦合,同时应用到理论模型中,以便于更全面地模拟纳米颗粒的运移规律。

参考文献:

- [1] Innovative Research and Products (iRAP). Production and application of carbon nanotubes, carbon nanofibers, fullerenes, graphene and nanodiamonds: A global technology survey and market analysis[R]. 2011.
- [2] Brar S K, Mausam V, Tyagi R D, et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge-evidence and impacts[J]. Waste Management, 2010, 30(3): 504-520.
- [3] 蒋国翔,沈珍瑶,牛军峰,等. 环境中典型人工纳米颗粒物毒性效应[J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1769-1781.
- [4] Poland C A, Duffin R, Kinloch I, et al. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(7): 423-428.
- [5] 李俊纲,韩博,李静,等. TiO_2 纳米颗粒对小鼠脑毒性的实验研究[J]. 工业卫生与职业病, 2008, 34(4): 210-212, 258.
- [6] 李晓波. 金属氧化物纳米颗粒的神经毒性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [7] 李俊纲. 多壁碳纳米管和纳米 TiO_2 的呼吸毒性[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2008.
- [8] 马艳菊,郁昂. 纳米二氧化钛的毒性研究进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 8(8): 33-37.
- [9] 王震宇,赵建,李娜,等. 人工纳米颗粒对水生生物的毒性效应及其机制研究进展[J]. 环境科学, 2010(6): 1409-1418.
- [10] Mattison N T, OCarroll D M, Rowe R K, et al. Impact of porous media grain size on the transport of multi-walled carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(22): 9765-9775.
- [11] Benjamin E, Hotze E M, Wiesner M R. Transport and retention of colloidal aggregates of C_{60} in porous media: Effects of organic macromolecules, ionic composition, and preparation method[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(21): 7396-7402.
- [12] Li Y S, Wang Y G, Pennell K D, et al. Investigation of the transport and deposition of fullerene(C_{60}) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7174-7180.
- [13] 方婧,余博阳. 3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中运移行为研究[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4050-4057.
- [14] 张威. 表面活性剂悬浮工程纳米粒子在孔隙介质中的运移研究[D]. 石家庄: 石家庄经济学院, 2013.
- [15] Emerson H P, Hart A E, Baldwin J A, et al. Physical transformations of iron oxide and silver nanoparticles from an intermediate scale field transport study[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(2): 1-14.
- [16] Tian Y, Gao B, Silvera-Batista C, et al. Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(7): 2371-2380.

- [17] Ben-Moshe T, Dror I, Berkowitz B. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(3): 387-393.
- [18] Klaine S J, Koelmans A A. Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1): 3-14.
- [19] Wang Y G, Li Y S, Fortner J D, et al. Transport and retention of nanoscale C_{60} aggregates in water-saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3588-3594.
- [20] Lakshmanan S, Holmes W M, Sloan W T, et al. Nanoparticle transport in saturated porous medium using magnetic resonance imaging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 156-162.
- [21] Zhang L L, Hou L, Wang L L, et al. Transport of fullerene nanoparticles (nC_{60}) in saturated sand and sandy soil: Controlling factors and modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7230-7238.
- [22] Chen C X, Liu X Y, Su C M. Transport and retention of TiO_2 rutile nanoparticles in saturated porous media under low-ionic-strength conditions: measurements and mechanisms[J]. *Langmuir*, 2011, 27(9): 5393-5402.
- [23] Li Z, Sahle-Demessie E, Hassan A A, et al. Transport and deposition of CeO_2 nanoparticles in water-saturated porous media[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4409-4418.
- [24] 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.
- [25] Ryan W, Robertm, Jon P, et al. Uncertainty quantification in nanomechanical measurements using the atomic force microscope[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(45): 483-486.
- [26] Tufenkji N, Elimelech M. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions[J]. *Langmuir*, 2004, 20(25): 10818-10828.
- [27] Yao K M, Habibian M T, O' Melia C R. Water and wastewater filtration: Concepts and applications [J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, 5(11): 1105-1112.
- [28] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(12): 1327-1334.
- [29] Bradford S A, Bettahar M, Simunek J, et al. Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3(2): 384-394.
- [30] Jaisi D P, Elimelech M. Single-walled carbon nanotubes exhibit limited transport in soil columns[J]. *Environment Science & Technology*, 2009, 43(24): 9161-9166.
- [31] Jaisi D P, Saleh N B, Blake R E, et al. Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: Filtration mechanisms and reversibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8317-8323.
- [32] Liu X Y, O'Carroll D M, Petersen E J, et al. Mobility of multi-walled carbon nanotubes in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8153-8158.
- [33] Lecoanet H F, Wiesner M R. Velocity effects on fullerene and oxide nanoparticle deposition in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(16): 4377-4382.
- [34] Lecoanet H F, Bottero J Y, Wiesner M R. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19): 5164-5169.
- [35] Wang P, Shi Q H, Liang H J, et al. Enhanced environmental mobility of carbon nanotubes in the presence of humic acid and their removal from aqueous solution[J]. *Small*, 2008, 4(12): 2166-2170.