

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.09.015

高鑫平, 王琳, 彭茹娜, 等. 藻源有机质对纳米塑料胶体稳定性的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(9): 163-177.

# 藻源有机质对纳米塑料胶体稳定性的影响

高鑫平<sup>1</sup>, 王琳<sup>1</sup>, 彭茹娜<sup>2</sup>, 叶圣滢<sup>2</sup>, 王丽静<sup>2</sup>, 唐颖<sup>1</sup>

1. 西南大学 资源环境学院/界面过程与土壤健康重庆市重点实验室, 重庆 400715;

2. 中国科学院大学 资源与环境学院, 北京 101408

**摘要:** 全球气候变暖背景下, 水体富营养化及藻华暴发现象日益严重。然而, 藻类释放的溶解性有机质对水环境中纳米塑料团聚行为的影响规律及微观机制却鲜有研究。选取聚苯乙烯纳米塑料(PNs)为研究对象, 利用动态光散射技术研究了 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 体系下添加不同浓度藻源溶解性胞内有机质(IOM)对 PNs 凝聚动力学的影响规律, 并结合 DLVO/EDLVO 理论以及荧光和红外光谱分析等表征手段探讨了其凝聚机制。结果表明: 在单纯 PNs 体系中, Ca<sup>2+</sup> 具有更强的降低 PNs 颗粒间静电排斥能垒的作用, 其引起 PNs 胶体凝聚的临界聚沉浓度(25.0 mmol/L)仅是 Na<sup>+</sup> 体系下(722.5 mmol/L)的约 1/30 倍; 向 PNs 胶体中加入 IOM, PNs-IOM 混合胶体的凝聚受到体系电解质浓度、类型和 IOM 质量浓度的共同影响, 由静电排斥作用和空间位阻效应共同调控。其中, 低浓度 Na<sup>+</sup> (<500 mmol/L) 和 Ca<sup>2+</sup> (<20 mmol/L) 的添加能促进 IOM 来源的 C3 组分(微生物代谢副产物)和 PNs 来源的 C2 组分(类色氨酸或酪氨酸)与 PNs 表面羟基或芳香环结构发生相互作用而吸附在 PNs 表面, 进而可能通过降低混合胶体悬液的表面电位和胶体颗粒间的静电排斥作用能, 促进 PNs-IOM 胶体快速凝聚形成 290~430 nm 的疏松凝聚体。然而, 随着外加阳离子浓度进一步升高, 更多 PNs 来源的 C2 组分吸附在 PNs 表面形成强烈的空间位阻效应, 显著抑制 PNs-IOM 胶体颗粒间的进一步凝聚。此外, 与 Na<sup>+</sup> 相比, Ca<sup>2+</sup> 能够通过架桥作用促进吸附在纳米塑料表面的有机质相互靠近, 一定程度上促进高质量浓度 IOM(20 mg/L) 添加条件下 PNs-IOM 混合胶体的凝聚。

**关键词:** 纳米塑料; 水体富营养化; 胶体稳定性; 静电排斥作用; 空间位阻效应

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2025)09-0163-15

## Influence of Algal Organic Matter on the Stability of Nanoplastic Colloids

GAO Xinping<sup>1</sup>, WANG Lin<sup>1</sup>, PENG Runa<sup>2</sup>,  
YE Shengying<sup>2</sup>, WANG Lijing<sup>2</sup>, TANG Ying<sup>1</sup>

收稿日期: 2024-09-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFD1900300); 国家自然科学基金项目(42007339); 中国科学院大学生创新实践训练计划项目(117900M002)。

作者简介: 高鑫平, 硕士研究生, 主要从事微纳塑料环境行为研究。

通信作者: 唐颖, 副教授, 硕士研究生导师。

1. School of Resources and Environment, Southwest University/Chongqing Key Laboratory of Interface Process and Soil Health, Chongqing 400715, China;
2. School of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

**Abstract:** Eutrophication and algal bloom outbreaks in water bodies are becoming increasingly serious within the context of global warming. However, the impact and microscopic mechanisms of algae-released dissolved organic matter on the aggregation behavior of nanoplastics in aqueous environments are still largely unknown. Polystyrene nanoplastics (PNs) were selected as the research object in this study, and the dynamic light scattering technique was used to investigate the effect of algal-derived dissolved intracellular organic matter (IOM) with different concentrations on the aggregation kinetics of PNs under NaCl and CaCl<sub>2</sub> systems. Additionally, the aggregation mechanism was explored by combining DLVO/EDLVO theoretical calculations and characterization methods such as fluorescence and infrared spectroscopic analysis. The results show that in the PNs system, divalent Ca<sup>2+</sup> had a stronger effect of lowering the electrostatic repulsive energy barriers between PNs particles, thus its critical coagulation concentration (25.0 mmol/L) was approximately 1/30 fold of that observed under the Na<sup>+</sup> system (722.5 mmol/L). After adding IOM, the aggregation of PNs-IOM colloidal particles was jointly influenced by the electrolyte concentration, type, and IOM concentration in the system, which were regulated by both electrostatic repulsion and spatial hindrance effects. The addition of low concentrations of Na<sup>+</sup> (<500 mmol/L) and Ca<sup>2+</sup> (<20 mmol/L) can promote the interaction of C3 components from IOM (microbial metabolic by-products) and C2 components from PNs (tryptophan or tyrosine-like compounds) with the hydroxyl or aromatic ring structures on the surface of PNs, leading to the adsorption of IOM onto the surface of PNs. This may further facilitate rapid aggregation of PNs-IOM colloids to form loose aggregates within diameter of 290–430 nm, by reducing the surface potential on the mixed colloids and the electrostatic repulsion force between PNs-IOM colloidal particles. However, as the concentration of the cations increased further, more C2 components were adsorbed on the surface of PNs, resulting in a strong spatial steric effect that significantly inhibited further aggregation between PNs-IOM colloidal particles. In addition, compared with Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> showed significant bridging effect, crosslinking organic matter adsorbed on the surface of PNs, thus promoting the coagulation of PNs-IOM colloidal particles to some extent under the high concentration IOM (20 mg/L) addition condition. The research results are beneficial for scientific understanding of the environmental fate behavior of nanoplastics and related pollutants in eutrophic waters, they can also provide basic data and theoretical basis for the subsequent management of environmental nanoplastics.

**Key words:** nanoplastics; water eutrophication; colloidal stability; electrostatic repulsion; steric hindrance effect

作为我国重点管控的新污染物之一,微塑料近年来引起了全球范围内的广泛关注。微塑料是指粒径小于 5 mm 的塑料颗粒,在天然水体中被频繁且广泛检出<sup>[1-2]</sup>。环境因素,比如风吹、日晒等加速了微塑料的老化、分解和破裂,形成大量粒径小于 1 000 nm 的纳米塑料颗粒<sup>[3]</sup>。已有研究表明,湖泊中微塑料的颗粒浓度可达 900~10 120 p/m<sup>3</sup>,根据微塑料的来源和降解过程推断,水环境中纳米塑料的浓度可达微米塑料的 10<sup>14</sup> 倍<sup>[4-5]</sup>,污染更为普遍。与微米塑料相比,纳米塑料粒径和密度较小,可分散于水体中形

成纳米塑料胶体体系, 易被多种水生生物误食, 导致其生长受限、生殖功能障碍, 甚至诱发死亡<sup>[6-7]</sup>。此外, 纳米塑料胶体颗粒具有比表面积大、表面官能团较多和疏水性强等特点, 容易与水体中共存的各种天然有机质、营养元素(如  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ) 和污染物质(如重金属和有机污染物)发生相互作用, 影响纳米塑料胶体的凝聚和分散<sup>[8-9]</sup>。纳米塑料胶体稳定性的改变一方面会影响塑料颗粒在水体中的沉降、再悬浮和水平迁移等环境行为<sup>[1,10]</sup>, 另一方面, 还可能对其表面吸附的营养物质和污染物质在水环境中的迁移和归趋产生影响, 从而带来潜在的联合暴露生态风险。因此, 水体中纳米塑料胶体稳定性的影响因素及其微观机制成为近期研究热点。

值得注意的是, 全球城镇化快速发展和工农业废水的处置不当等使得大量氮和磷等营养物质随排水系统进入环境水体, 加剧了天然水体的富营养化<sup>[11-13]</sup>。水体富营养化促使藻类等浮游植物的过量繁殖, 暴发有害藻华<sup>[14]</sup>。在近 40 年间, 全球约 8.8% 的湖泊暴发了藻华<sup>[15]</sup>, 且藻华暴发面积和频率呈现逐年增加的趋势<sup>[16]</sup>。随着藻华在全球范围内的蔓延, 很多微纳塑料污染的天然水体也面临着日益严重的藻华暴发问题, 如中国的滇池<sup>[17]</sup>和太湖<sup>[18]</sup>。藻华暴发期间, 藻类代谢和残体分解将释放大量溶解性藻源胞内有机质(Intracellular algae organic matter, IOM)进入水体<sup>[19-20]</sup>。这些 IOM 主要由蛋白质、氨基酸、多糖等大分子组成, 与湖库陆源有机组分腐殖酸等存在显著区别<sup>[21]</sup>。目前, 部分学者研究了环境中单一溶解性有机质组分, 如蛋白质、腐殖酸(HA)和富里酸(FA)对纳米塑料稳定性的影响及机理<sup>[4, 22-23]</sup>。例如, Dong 等<sup>[22]</sup>研究发现 HA 可能会通过增强颗粒间的空间位阻作用和静电斥力抑制  $\text{Na}^+$  体系下纳米塑料胶体的聚集, 通过吸附在 PNs 表面的 HA 与  $\text{Ca}^{2+}$  产生离子架桥作用促进  $\text{Ca}^{2+}$  体系下 PNs 的聚集。Liu 等<sup>[24]</sup>却发现在  $\text{Na}^+$  体系下, 与胞外聚合物(EPS)相比, HA 能更显著地抑制 PNs 的聚集。这说明天然有机质类型和组分对纳米塑料稳定性的影响可能存在较大差异。鉴于当前研究所购买的溶解性有机质组分大多为纯化学品, 其成分和组分复杂程度与实际 IOM 存在一定差异。因此, 目前还缺乏 IOM 和环境纳米塑料相互作用的系统研究。

鉴于此, 本研究拟以环境中普遍存在的 PNs 为研究对象, 通过动态光散射技术探究 IOM 组分和质量浓度对 PNs 在水体中分散和凝聚的影响规律, 结合理论计算、荧光和红外光谱分析等表征手段揭示 IOM 对 PNs 稳定性的影响机制。研究结果有利于科学认识水体富营养化背景下纳米塑料和相关环境污染物的环境归趋, 对环境纳米塑料的防治也具有一定理论和实践意义。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 药品和试剂

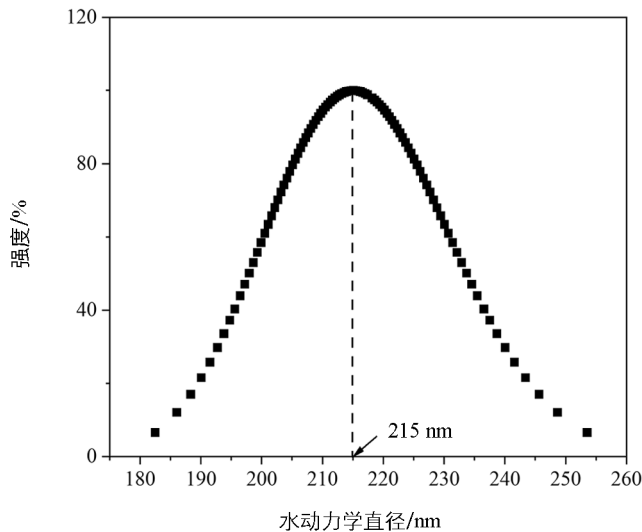
球形的羧基改性 PNs 颗粒(平均粒径 215 nm, 图 1)购自天津倍思乐色谱技术开发中心(Tianjin Base-Line Chromtech Research Centre), 初始质量浓度为  $2.5 \times 10^4$  mg/L。实验所需的其他药品, 如氯化钠、无水氯化钙、氢氧化钠和盐酸等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 藻源溶解性有机质的提取与表征

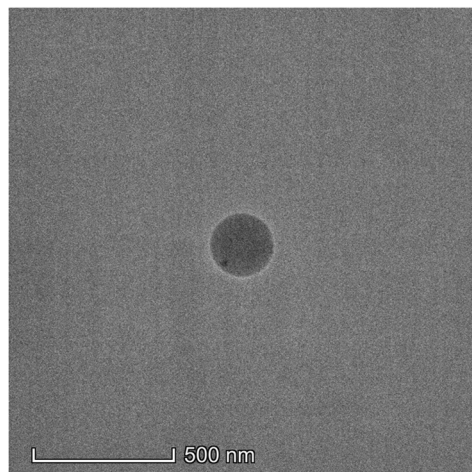
选购置于中国科学院水生生物研究所淡水藻种库(武汉, 中国)的铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*, FACHB-905)进行室内培养并提取实验所需的 IOM。在无菌条件下, 将铜绿微囊藻批量接种于 BG11 培养基中, 置于恒温智能光照培养箱中培养。培养条件: 温度为  $25 \pm 1$  °C, 湿度为 75% RH, 光照强度为 3 000 lx, 光暗比为 14 h/10 h。取培养至对数期—稳定期的藻细胞, 利用反复冻融离心法提取藻源 IOM<sup>[25]</sup>, 利用 TOC 测定仪测定有机质含量, 利用三维荧光光谱技术分析 IOM 组分。

### 1.3 凝聚动力学实验

采用时间分辨动态光散射法分别测定  $\text{NaCl}$  和  $\text{CaCl}_2$  条件下单纯 PNs 胶体和 PNs-IOM 混合胶体的凝聚动力学过程。实验所用仪器为 NanoBrook Omni 多角度粒度与高灵敏 Zeta 电位分析仪(Brookhaven, 美国), 测试温度为 25 °C, 光源为 He-Ne 激光光源, 入射光波长为 640 nm, 散射角度为 90°。



a. 粒径分布



b. 形貌特征

图 1 PNs 颗粒的粒径分布(a)和形貌特征(b)

参照前期相关文献,结合实际水体常见溶解性有机质质量浓度(0~40 mg/L)<sup>[26-27]</sup>,设定本实验的PNs胶体颗粒质量密度为30 mg/L, IOM质量浓度为0、5、20、40 mg/L。实验过程中,在比色皿中依次加入PNs胶体悬液、超纯水、适量的IOM和电解质溶液,确保待测样品总体积为2 mL,体系pH值为6左右,每隔30 s记录一次絮体的动力学粒径数据,连续测定40 min,跟踪凝聚过程中凝聚体粒径随时间的动态变化,凝聚实验完成后,测定各体系的 $\zeta$ 电位。

将凝聚体的粒径增长对凝聚时间求导,得到凝聚速率随时间的变化曲线,并由公式(1)计算胶体凝聚的总体平均凝聚速率<sup>[28]</sup>:

$$\tilde{v}_T(f_0) = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt \quad (1)$$

式中: $\tilde{v}_T(f_0)$ 为 $t=0$ 时刻到给定时间 $t=t_0$ ( $t_0 > 0$ )时刻的总体平均凝聚速率(nm/min), $t_0$ 上限为凝聚结束时刻; $f_0$ 为电解质浓度(mmol/L); $D(t)$ 为 $t$ 时刻胶体颗粒(或凝聚体)的粒径(nm); $D_0$ 为胶体颗粒的初始粒径(nm)。

#### 1.4 仪器表征

采用透射电子显微镜(Talos F200X, 捷克)表征PNs的形貌,取PNs悬液滴于200目碳涂层铜网中,待格栅网格自然风干10~20 min后上机测定;除测定1.3节胶体凝聚过程中体系的 $\zeta$ 电位外,利用Nano-Brook Omni多角度粒度与高灵敏Zeta电位分析仪测定pH值为2~10的PNs、IOM及PNs-IOM的 $\zeta$ 电位,得到胶体的等电点,此时,PNs胶体颗粒质量浓度也设置为30 mg/L, IOM质量浓度为20 mg/L;采用三维荧光光谱仪(FL6500, Perkinelmer, 美国)检测IOM、PNs和PNs-IOM凝聚前后体系溶解性有机质的有机组分,其中,激发波长 $Ex$ 设为200~500 nm,发射波长 $Em$ 设为250~550 nm,狭缝宽度设为10 nm,光谱扫描速度设为1 200 nm/min;利用傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum Two, Perkinelmer, 美国)进行凝聚体特定化学基团信息的表征,测定过程中采用全反射模式,光谱范围设定为4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,数据间隔为1  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ 。以上表征中涉及的IOM质量浓度均为20 mg/L。

#### 1.5 相互作用力理论计算

利用经典的DLVO理论计算模型对不同电解质条件下PNs的聚集动力学过程进行拟合,以揭示PNs胶体凝聚的微观机理。根据DLVO理论,纳米塑料颗粒间的相互作用能( $V_{\text{TOT}}$ )由范德华引力作用能( $V_{\text{VDL}}$ )和双电层静电排斥作用能( $V_{\text{EDL}}$ )组成(公式2), $V_{\text{TOT}}$ 的大小决定着胶体的稳定性,进而影响着胶体在水环

境中的凝聚与分散行为<sup>[29]</sup>。其中,  $V_{VDL}$  可通过公式 3 计算,  $V_{EDL}$  可通过公式 4 和 5 计算<sup>[30]</sup>:

$$V_{TOT} = V_{VDL} + V_{EDL} \quad (2)$$

$$V_{VDL} = -\frac{Aa}{12h\left(1 + 14\frac{h}{\lambda}\right)} \quad (3)$$

$$V_{EDL} = \frac{32\pi\epsilon\epsilon_0 K^2 T^2 a}{Z^2 e^2} \left[ \tanh\left(\frac{Ze\phi}{4KT}\right) \right]^2 \exp(-C^{-1}h) \quad (4)$$

$$C^{-1} = \sqrt{\frac{2IN_a e^2}{\epsilon\epsilon_0 KT}} \quad (5)$$

式中:  $a$  为纳米塑料的平均水力学半径(m);  $\phi$  为悬液的 Zeta 电位(mV);  $\epsilon_0$  为真空介电常数( $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J} \cdot \text{m}$ );  $\epsilon$  为溶剂相对介电常数(水中: 78.5);  $h$  为颗粒间的空间距离(m);  $C$  为德拜长度的倒数( $\text{m}^{-1}$ );  $A$  为 Hamaker 常数,  $1.0 \times 10^{-20} \text{ J}^{[31]}$ ;  $N_a$  为阿伏伽德罗常数;  $T$  为绝对温度, 298.15 K;  $e$  为元电荷电量,  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $I$  为离子强度;  $K$  为 Boltzmann 常数;  $Z$  为金属离子的价态;  $\lambda$  为介质的特征波长(100 nm)。

根据前人相关研究, 在添加了溶解性有机质的混合胶体体系中, 胶体颗粒之间除了范德华引力作用和静电排斥作用外, 可能还存在其他重要的相互作用, 如空间位阻作用等, 影响胶体颗粒凝聚<sup>[4, 22-23]</sup>。相对于经典 DLVO 理论模型, 扩展的 DLVO(EDLVO)模型除了考虑胶体颗粒间的范德华引力作用和静电排斥作用外, 也考虑了空间位阻效应对胶体凝聚的影响<sup>[23]</sup>。因此, 本研究利用 EDLVO 模型进行 IOM(20 mg/L)作用下 PNs-IOM 混合胶体聚集动力学过程的拟合。其中,  $V_{TOT}$  的计算见公式 6,  $V_{ST}(h)$  为颗粒间的空间相互作用能, 通过公式 7 和 8 计算<sup>[30]</sup>:

$$V_{TOT} = -V_{VDL} + V_{EDL} + V_{ST}(h) \quad (6)$$

$$V_{ST}(h) = -\int_{\infty}^h F_{ST}(h) dh \quad (7)$$

$$F_{ST}(h) = 2\pi a \left(\frac{KT}{s^3}\right) \left\{ \frac{8l}{5} \left[ \left(\frac{2l}{h}\right)^{\frac{5}{4}} - 1 \right] + \frac{8l}{7} \left[ \left(\frac{h}{2l}\right)^{\frac{7}{4}} - 1 \right] \right\} \quad (8)$$

式中:  $F_{ST}(h)$  为胶体颗粒间距离为  $h$  时的空间相互作用力(N);  $s$  为覆盖在 PNs 表面的有机物之间的距离(m);  $l$  为 PNs 表面有机质吸附层的厚度(m);  $s$  和  $l$  的取值参照 Mao 等<sup>[23]</sup>的相关研究。

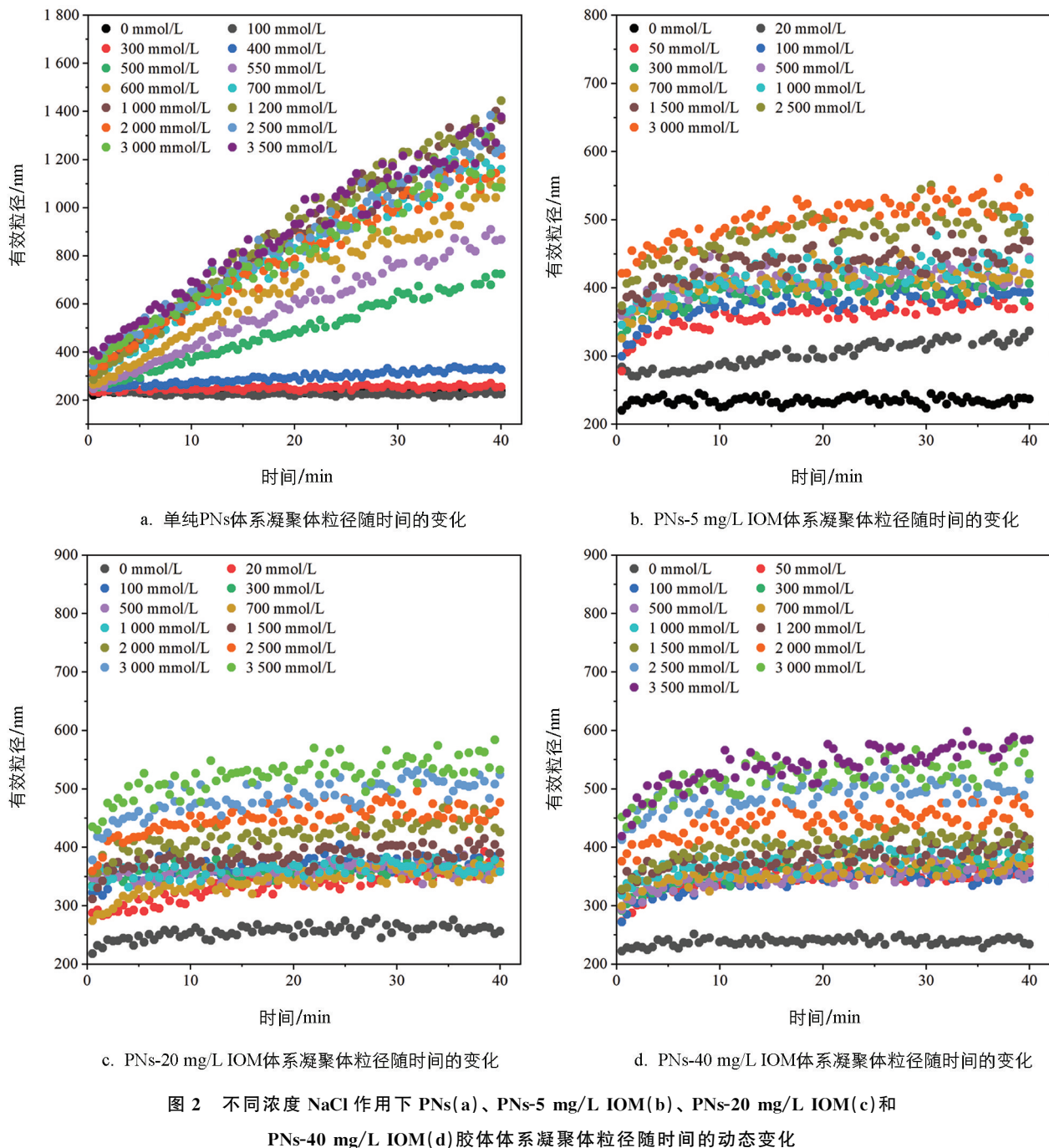
## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体颗粒凝聚体粒径随时间的动态变化规律

#### 2.1.1 NaCl 体系

向 PNs 和添加不同质量浓度 IOM 的 PNs-IOM 胶体悬液中加入 NaCl 电解质, 体系均会发生不同程度的凝聚, 其凝聚体粒径随时间的变化如图 2 所示。由图 2a 可知, 未添加 IOM 时, 随着 NaCl 浓度的增加, PNs 胶体凝聚体粒径增长速率逐渐加快。其中, 当 NaCl 浓度小于 300 mmol/L, 凝聚体粒径随时间几乎不增长; 随着 NaCl 浓度升高到 400~700 mmol/L, 凝聚体粒径随时间呈线性增长, 且不同浓度间存在显著差异, 例如 400 mmol/L 和 700 mmol/L NaCl 条件下, 40 min 后凝聚体粒径分别为 327.5 nm 和 1 159 nm。这说明此浓度条件下 PNs 胶体双电层重叠所产生的静电排斥力较强, 颗粒间有效碰撞概率小于 1, 对应慢速凝聚(即反应控制簇团凝聚, RLCA)阶段<sup>[32]</sup>; 随着 NaCl 浓度进一步升高, 不同浓度条件下凝聚体粒径随时间的增长曲线趋于重合, 说明此时 PNs 胶体颗粒间的双电层被强烈压缩, 颗粒间的静电斥力显著减小, 有效碰撞概率接近于 1, 进入快速凝聚(即扩散控制簇团凝聚, DLCA)阶段<sup>[33-35]</sup>。

类似现象也在其他纳米塑料胶体颗粒(如聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET)聚集过程中呈现出<sup>[22]</sup>。



IOM 的添加促使 PNs 的凝聚动力学过程发生明显改变, 且伴随着体系阳离子浓度变化呈现不同的变化趋势(如图 2b—2d)。仅向 PNs 胶体悬液中添加 0~40 mg/L 的 IOM 并未显著改变胶体悬液的平均粒径(230 nm 左右), 说明 PNs-IOM 混合胶体也是稳定分散的; 向混合胶体体系中加入低浓度 NaCl (<300 mmol/L) 溶液, 与单纯 PNs 体系不同, 混合胶体体系能迅速形成粒径为 290~330 nm 的凝聚体, 且凝聚体粒径随时间缓慢增长, 40 min 后稳定在 350~400 nm, 说明 IOM 添加能促进低 NaCl 浓度条件下 PNs 胶体的快速凝聚, 且 IOM 质量浓度越高, 形成的凝聚体粒径越小; 此后, 随着 NaCl 浓度进一步升高, PNs-IOM 混合胶体凝聚体粒径缓慢增加, 对应 RLCA 凝聚阶段。然而, 凝聚体粒径均显著低于相应 NaCl 浓度条件下单纯 PNs 胶体体系的凝聚体粒径, 说明 IOM 的添加显著抑制了 PNs 胶体的凝聚, 与前人研究 HA 对 PNs 凝聚的影响结果类似<sup>[34]</sup>。

2.1.2  $\text{CaCl}_2$  体系

与  $\text{NaCl}$  体系类似, 向 PNs 胶体悬液中加入不同浓度的  $\text{CaCl}_2$  溶液, 凝聚体粒径随时间呈现不同的变化趋势。由图 3a 可知, 当  $\text{CaCl}_2$  溶液浓度低于 15 mmol/L 时, 凝聚体粒径随时间几乎不增长; 当  $\text{CaCl}_2$  浓度为 15~25 mmol/L 时, PNs 胶体凝聚体粒径随  $\text{CaCl}_2$  浓度增加而增长, 对应 RLCA 凝聚阶段; 随着  $\text{CaCl}_2$  浓度进一步升高, 不同浓度间凝聚体粒径随时间的增长曲线趋于重合, 进入 DLCA 凝聚阶段。

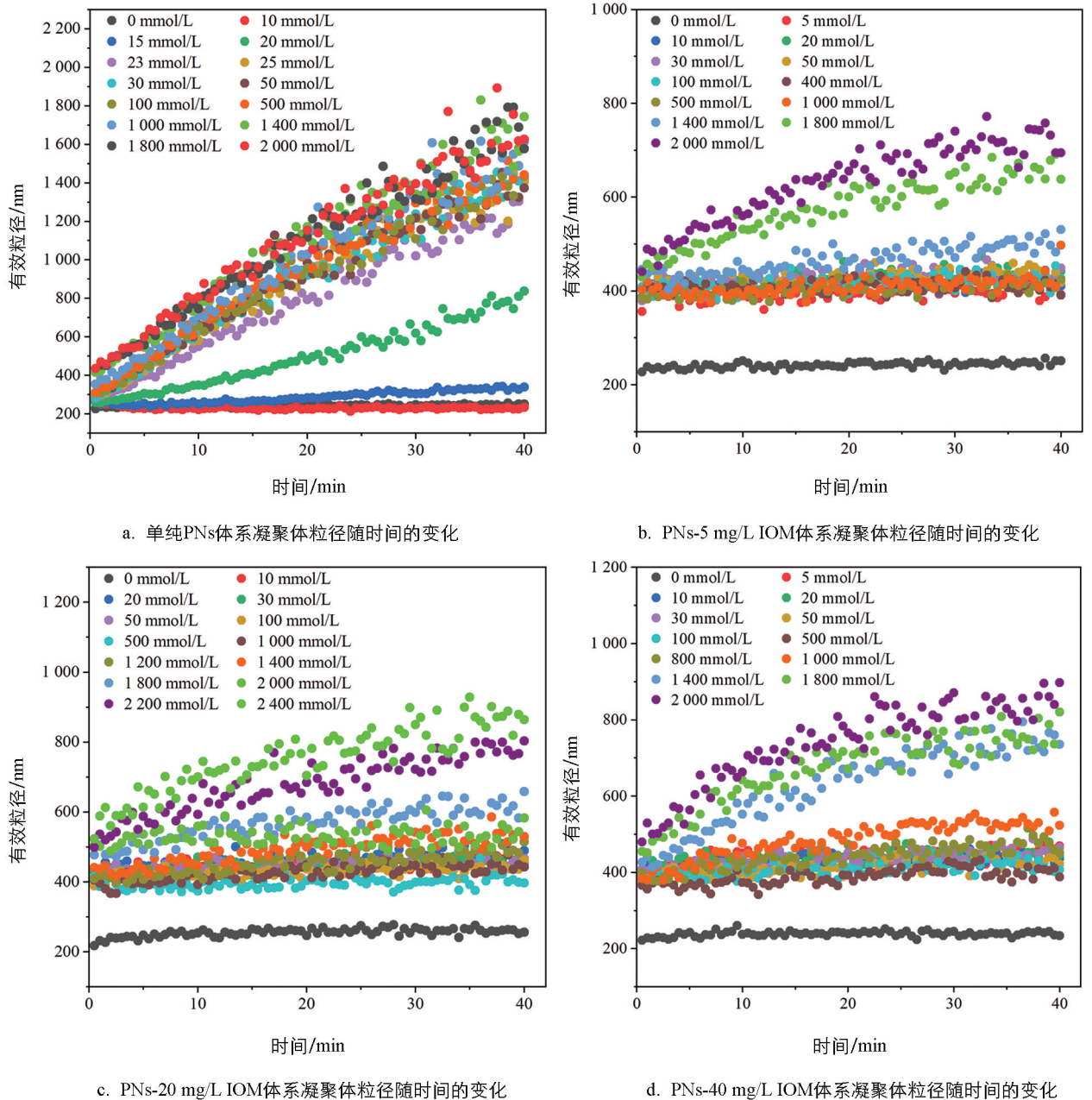


图 3 不同浓度  $\text{CaCl}_2$  作用下 PNs(a)、PNs-5 mg/L IOM(b)、PNs-20 mg/L IOM(c) 和 PNs-40 mg/L IOM(d) 胶体体系凝聚体粒径随时间的动态变化

向 PNs-IOM 混合胶体中加入  $\text{CaCl}_2$  溶液, 混合胶体凝聚体粒径随  $\text{CaCl}_2$  浓度的变化也呈现出与  $\text{NaCl}$  体系下相似的变化趋势(图 3b—3d)。向 PNs-IOM 混合胶体中加入较低浓度的  $\text{CaCl}_2$  (<20 mmol/L) 溶液能促使体系迅速形成粒径约为 430 nm 的凝聚体, 此后凝聚体粒径随时间增长缓慢, 40 min 后粒径达到 421~457 nm, 显著高于相同  $\text{CaCl}_2$  浓度条件下 PNs 胶体的凝聚体粒径(233 nm, 图 3a), 略高于低浓度  $\text{NaCl}$  条件下形成的凝聚体粒径(350~400 nm, 图 2b—2d), 说明 IOM 添加能促进低浓度  $\text{CaCl}_2$  条件下

PNs 胶体的凝聚;此后,随着  $\text{CaCl}_2$  浓度升高,PNs-IOM 混合胶体凝聚体粒径缓慢增加,40 min 后形成的凝聚体粒径(446~523 nm)显著低于相应  $\text{CaCl}_2$  浓度条件下 PNs 胶体体系的凝聚体粒径(822~1 613 nm,图 3a),略高于相同浓度 NaCl 条件下 PNs-IOM 混合胶体的凝聚体粒径(图 2b-2d),说明添加 IOM 也能显著抑制高浓度  $\text{CaCl}_2$  引起的 PNs 胶体凝聚,与 Xu 等<sup>[36]</sup>的研究结果类似。此外, $\text{CaCl}_2$  作用下,IOM 添加量越高,PNs-IOM 混合胶体形成的凝聚体最终粒径也越大,例如 1 400 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  条件下,添加 40 mg/L IOM 后体系最终形成的凝聚体粒径(735 nm)显著大于添加 5 mg/L IOM 的体系(531 nm),这可能与  $\text{Ca}^{2+}$  在 PNs-IOM 混合胶体颗粒间高效的架桥能力有关<sup>[22, 37]</sup>。

## 2.2 胶体颗粒凝聚速率和临界聚沉浓度的变化规律

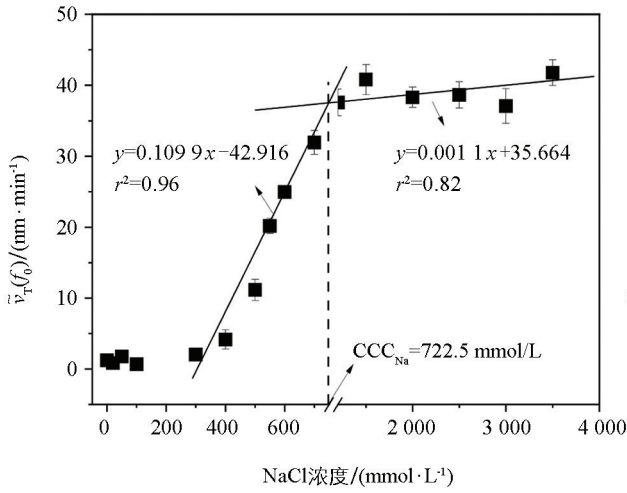
为了定量表征 IOM 对 PNs 胶体悬液凝聚能力的影响规律,本研究进一步计算了 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  作用下胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$ 。如图 4 所示,未添加 IOM 时,随着 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  浓度的升高,PNs 凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值先直线上升,而后趋于平缓。这两种变化趋势分别对应着前文提到的 RLCA 和 DLCA 凝聚阶段,二者的交点所对应的电解质浓度即为临界聚沉浓度(Critical Coagulation Concentration, CCC)<sup>[23, 33]</sup>。因此,NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  作用下 PNs 胶体凝聚的 CCC 值分别为 722.5 mmol/L(图 4a)和 25.0 mmol/L(图 4c),前者是后者的 28.9 倍。这说明二价阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  较一价  $\text{Na}^+$  具有更强的屏蔽 PNs 颗粒表面负电场的能力,更加容易引起 PNs 胶体的凝聚<sup>[37]</sup>。

向 PNs 胶体中加入 IOM, IOM 对 PNs-IOM 胶体凝聚的影响受到体系电解质浓度、类型和 IOM 质量浓度的共同调控。首先,电解质浓度会显著影响 IOM 添加后 PNs-IOM 的凝聚特征。IOM 能显著促进低浓度电解质(NaCl 和  $\text{CaCl}_2$ )作用下 PNs-IOM 胶体凝聚,而抑制高浓度电解质作用下 PNs-IOM 胶体凝聚。当 NaCl 浓度 < 300 mmol/L 或  $\text{CaCl}_2$  浓度 < 20 mmol/L 时,PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  分别稳定于约 12 nm/min(图 4b)和 20 nm/min(图 4d),显著高于未加入 IOM 的 PNs 胶体体系[NaCl: 2 nm/min(图 4a);  $\text{CaCl}_2$ : 16 nm/min(图 4c)]。此后,尽管 PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  随 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  浓度缓慢升高,其数值均显著低于相应电解质浓度条件下 PNs 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值,例如,NaCl 浓度为 3 000 mmol/L 条件下,PNs+5 mg/L IOM 胶体体系中的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值为 24.2 nm/min(图 4b),远低于 PNs 体系中的 37.1 nm/min(图 4a)。尽管已有大量文献研究了溶解性有机质 HA 或者 FA 对纳米塑料凝聚的影响<sup>[31-32]</sup>,但是目前鲜见类似的电解质浓度效应报道。其次,电解质类型也会显著影响 PNs-IOM 胶体的凝聚。 $\text{CaCl}_2$  作用下 PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值远高于相同浓度 NaCl 作用下的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值,例如,电解质浓度 20 mmol/L 条件下  $\text{CaCl}_2$  体系的  $\tilde{v}_T(f_0)$  为 21.6 nm/min(图 4d),NaCl 体系则为 8.7 nm/min(图 4b),说明二价阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  较一价  $\text{Na}^+$  更容易引起 PNs-IOM 胶体的凝聚。这与 Xu 等<sup>[37]</sup>研究结果类似,与  $\text{Na}^+$  相比, $\text{Ca}^{2+}$  通过阳离子架桥作用更能促进 EPS 胶体的团聚。最后, IOM 质量浓度也是调控 PNs-IOM 胶体凝聚的重要影响因子。NaCl 作用下(< 1 000 mmol/L),添加量 5 mg/L IOM 时 PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值(16 nm/min)显著高于 20、40 mg/L(12 nm/min)(图 4b),说明 IOM 质量浓度越高,对 PNs-IOM 胶体凝聚的抑制作用越强。然而,对于  $\text{CaCl}_2$  体系,高质量浓度 IOM 会明显促进 PNs-IOM 胶体凝聚,40 mg/L IOM 作用下 PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值(53 nm/min)显著高于 20、5 mg/L IOM(43 nm/min)(图 4d)。

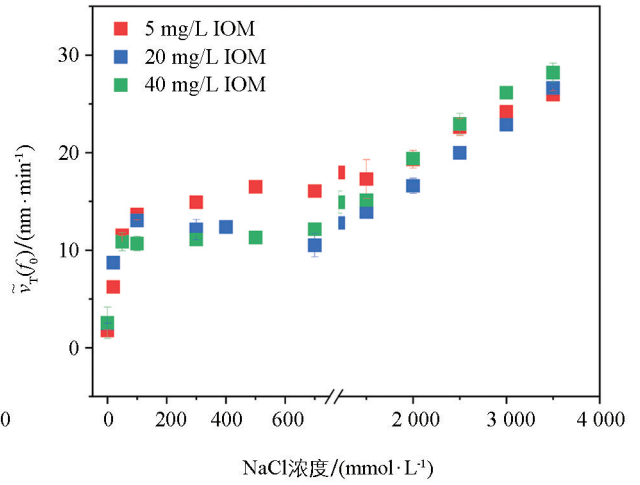
## 2.3 藻源有机质作用下胶体颗粒凝聚机理解析

### 2.3.1 胶体颗粒间相互作用力的变化

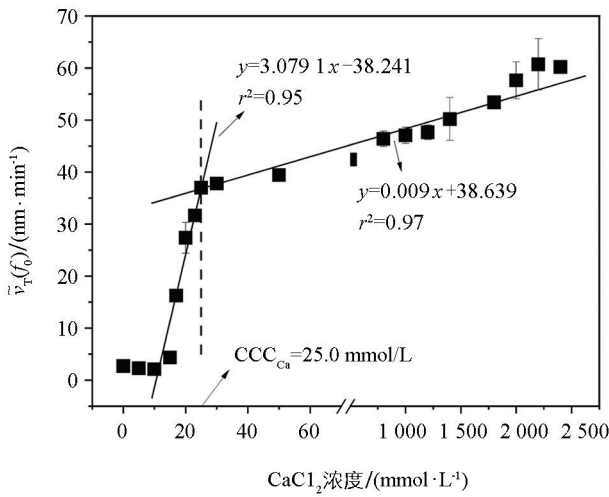
根据 DLVO 理论,胶体颗粒间存在静电排斥力和范德华引力,二者的相对大小决定着胶体的稳定性,进而影响着胶体颗粒在水环境中的迁移<sup>[30, 33]</sup>。其中,范德华引力仅与胶体颗粒自身性质有关,静电排斥力取决于胶体颗粒所带电荷密度,受到环境条件变化(如电解质浓度和类型、水体有机物等)的显著



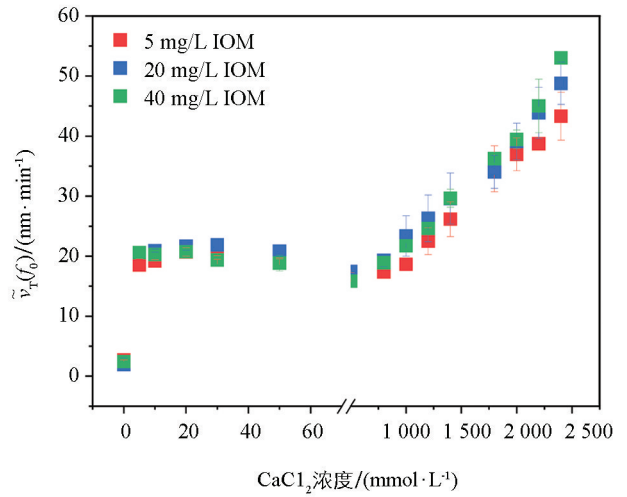
a. PN s胶体体系 $\bar{v}_r(f_0)$ 随NaCl浓度的变化



b. PN s-IOM胶体体系 $\bar{v}_r(f_0)$ 随NaCl浓度的变化



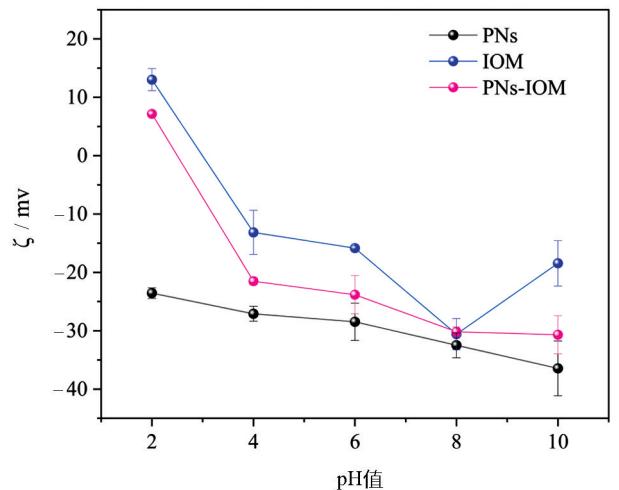
c. PN s胶体体系 $\bar{v}_r(f_0)$ 随CaCl<sub>2</sub>浓度的变化



d. PN s-IOM胶体体系 $\bar{v}_r(f_0)$ 随CaCl<sub>2</sub>浓度的变化

图 4 不同浓度 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 作用下 PN s 和 PN s-IOM 胶体体系总体平均凝聚速率的变化

影响<sup>[29]</sup>。这意味着 IOM 和 NaCl/CaCl<sub>2</sub> 可能通过影响静电排斥力来影响 PN s 胶体颗粒的凝聚。图 5 为不同 pH 值条件下 PN s、IOM 和 PN s-IOM 胶体的  $\zeta$  电位。结果表明, 在 pH 值为 2~10 的 PN s 胶体颗粒表面  $\zeta$  电位均为负值, 说明 PN s 表面带有大量净负电荷, 体系等电点小于 2.0。IOM 表面整体也带有大量负电荷 (pH 值 4~10 范围内  $\zeta$  电位小于 0), IOM 等有机组分较柔软且带有大量疏水基团, 它们可以自发地通过一定疏水作用吸附并覆盖在 PN s 胶体颗粒表面<sup>[23]</sup>, 形成 PN s-IOM 混合胶体体系。该混合胶体体系的等电点约为 2.5, 在 pH 值为 6 时仍带有大量负电荷 ( $\zeta$  电位约为 -23.8 mV), 颗粒间静电排斥力较强, 这也解释了本研究中仅添加不同质量浓度 IOM 并未引起 PN s-IOM 胶体凝聚的实验现象 (图 2-4)。值得



图中 IOM 质量浓度为 20 mg/L。

图 5 不同胶体体系中  $\zeta$  电位随 pH 值的变化

值得

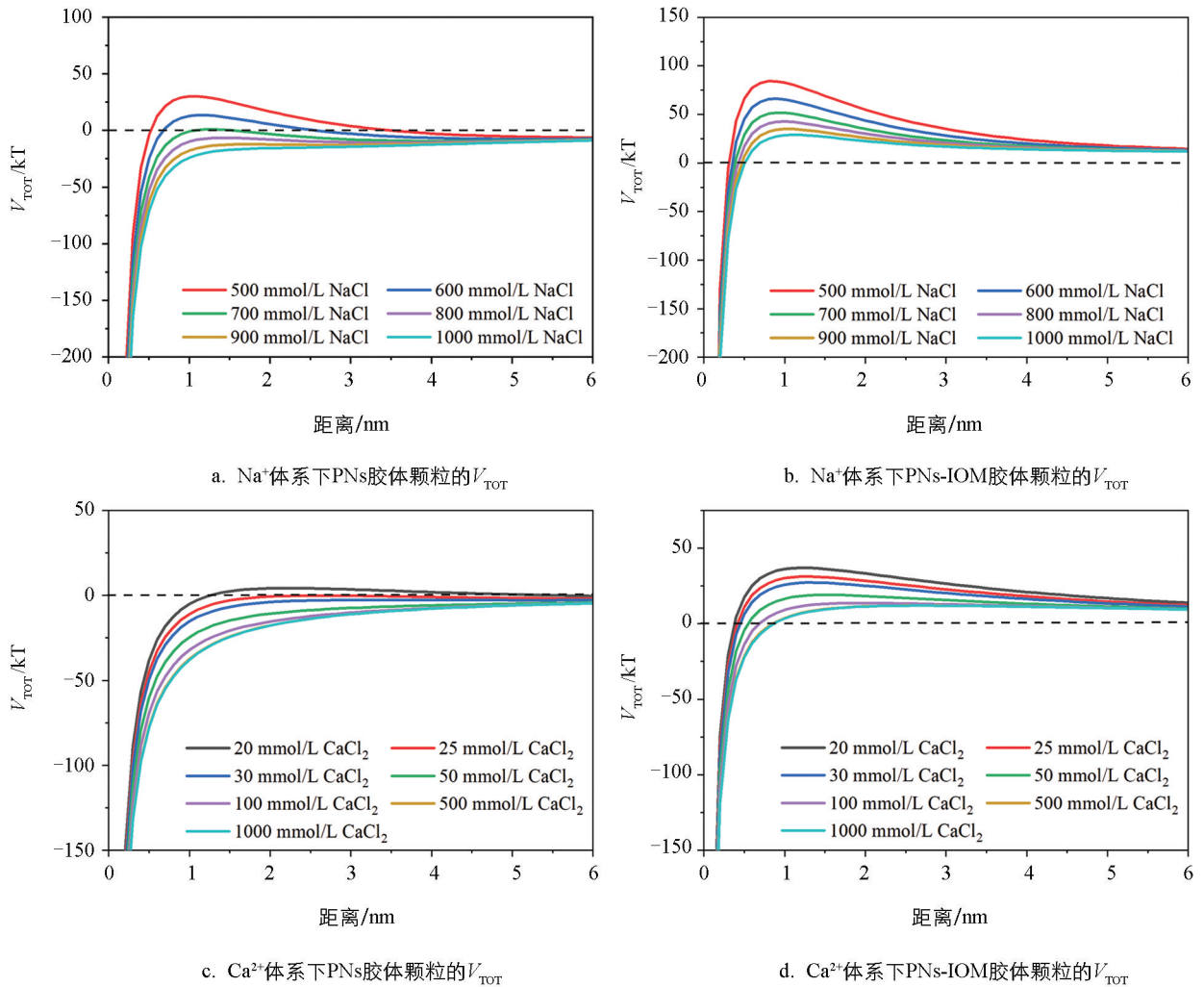
注意的是,在 pH 值为 2~10 时,PNs-IOM 胶体体系的  $\zeta$  电位绝对值均显著低于 PNs 体系,表明 IOM 的添加能显著降低 PNs 表面的负电荷。这意味着在相同的电解质浓度条件下,PNs-IOM 胶体颗粒间的静电排斥力更小,理论上比 PNs 胶体更易凝聚。这一推论可以很好地解释低浓度 NaCl (<300 mmol/L) 或 CaCl<sub>2</sub> (<20 mmol/L) 条件下 PNs-IOM 胶体凝聚体粒径和凝聚速度均高于 PNs 胶体的实验现象(图 2—图 4),然而,却与高电解质浓度条件下 PNs-IOM 和 PNs 胶体凝聚特征不符。因此,可以推测在 IOM 存在下可能还存在其他作用力影响 PNs-IOM 胶体颗粒的凝聚。

以往的研究表明,溶解性有机质(如 HA 和 EPS)吸附在纳米塑料表面,除影响体系的表面电荷外,当有机质吸附层厚度超过颗粒间的德拜长度时,还可能通过产生强烈的空间位阻效应显著抑制纳米塑料胶体的凝聚<sup>[24, 31, 34]</sup>。在本实验中,IOM 和 PNs 在 pH 值为 6 的条件下均带有负电荷(图 5),随着 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 浓度的进一步升高,除疏水作用外,PNs 和 IOM 之间的静电排斥作用减弱明显,PNs 表面吸附的 IOM 大分子组分可能更多,结构更紧密,进而产生更强的空间位阻效应,抑制 PNs-IOM 胶体颗粒间进一步地有效碰撞和凝聚。这也解释了本研究中 IOM 添加显著抑制高浓度 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 作用下 PNs-IOM 胶体凝聚的实验现象。为了验证空间位阻及其对 PNs-IOM 胶体凝聚的影响,本研究进一步分别利用 DLVO 和 EDLVO 理论模型拟合分析了 PNs 和 PNs-IOM 胶体的相互作用能(图 6)。结果表明,在 PNs 胶体体系中,PNs 颗粒间的能垒随着溶液中电解质浓度的升高逐渐降低,当 NaCl 浓度超过 700 mmol/L 或 CaCl<sub>2</sub> 浓度超过 20 mmol/L 时能垒基本消失(图 6a 和图 6c),颗粒容易发生有效碰撞和快速凝聚,这与凝聚实验得到的 CCC<sub>Na</sub>(722.5 mmol/L,图 4a)和 CCC<sub>Ca</sub>(25.0 mmol/L,图 4c)一致。证明在不添加 IOM 的体系中,PNs 在 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液中的凝聚过程遵循 DLVO 理论,Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 主要通过压缩 PNs 胶体颗粒双电层,影响颗粒间的静电排斥作用力来调控 PNs 的凝聚与分散行为<sup>[38-39]</sup>。向 PNs 胶体中添加 IOM,尽管 PNs-IOM 胶体颗粒间的能垒也随电解质浓度升高而逐渐降低,但其数值在浓度 20~1 000 mmol/L 范围内均大于 0(图 6b 和图 6d),且显著高于相应电解质体系下 PNs 胶体颗粒间的能垒(图 6a 和图 6c)<sup>[31]</sup>。例如,当 NaCl 浓度为 700 mmol/L 时,PNs-IOM 和 PNs 颗粒间的能垒分别为 52 kT(图 6b)和 1 kT(图 6a),前者是后者的 52 倍。更高的能垒意味着颗粒之间需要更大的动能才能克服斥力发生聚集<sup>[31]</sup>。该结果与高浓度 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 作用下 PNs-IOM 胶体难以发生快速凝聚,难以得到 CCC 值相一致(图 4b 和图 4d)。说明在添加 IOM 的 PNs-IOM 体系中,胶体颗粒间的凝聚过程遵循 EDLVO 理论,除受静电排斥作用力的影响外,主要受颗粒间空间位阻效应的控制<sup>[23-24]</sup>。

对于不同的电解质,相对于一价 Na<sup>+</sup>,二价 Ca<sup>2+</sup> 压缩 PNs 和 PNs-IOM 胶体颗粒表面双电层,降低颗粒间能垒的能力更强。例如,相同浓度(500 mmol/L)条件下,CaCl<sub>2</sub> 体系中 PNs 胶体颗粒间的能垒(12 kT,图 6d)远远低于 NaCl 体系(84 kT,图 6b)。因此,Ca<sup>2+</sup> 促进胶体凝聚的能力更强(图 2 和图 3),凝聚速率更快(图 4)。此外,根据前人相关研究,在溶解性有机质添加条件下,Ca<sup>2+</sup> 还可能通过架桥作用与吸附在纳米塑料表面的有机质发生反应,从而促进混合胶体的凝聚<sup>[22, 37]</sup>。在本研究中,尽管 IOM 添加整体抑制了高浓度 CaCl<sub>2</sub> 作用下 PNs-IOM 胶体的凝聚,40 mg/L IOM 作用下 PNs-IOM 胶体凝聚的  $\tilde{v}_T(f_0)$  值仍显著高于 20、5 mg/L(图 4),这可能与高质量浓度 IOM 作用下,Ca<sup>2+</sup> 的架桥作用位点更多,促进胶体凝聚现象更显著有关。由于 Na<sup>+</sup> 不具有架桥效应,IOM 质量浓度越高,吸附在 PNs 表面越厚,产生的空间位阻效应越强,PNs-IOM 胶体的凝聚速率越慢(图 4)。

### 2.3.2 IOM 组分与 PNs 的相互作用

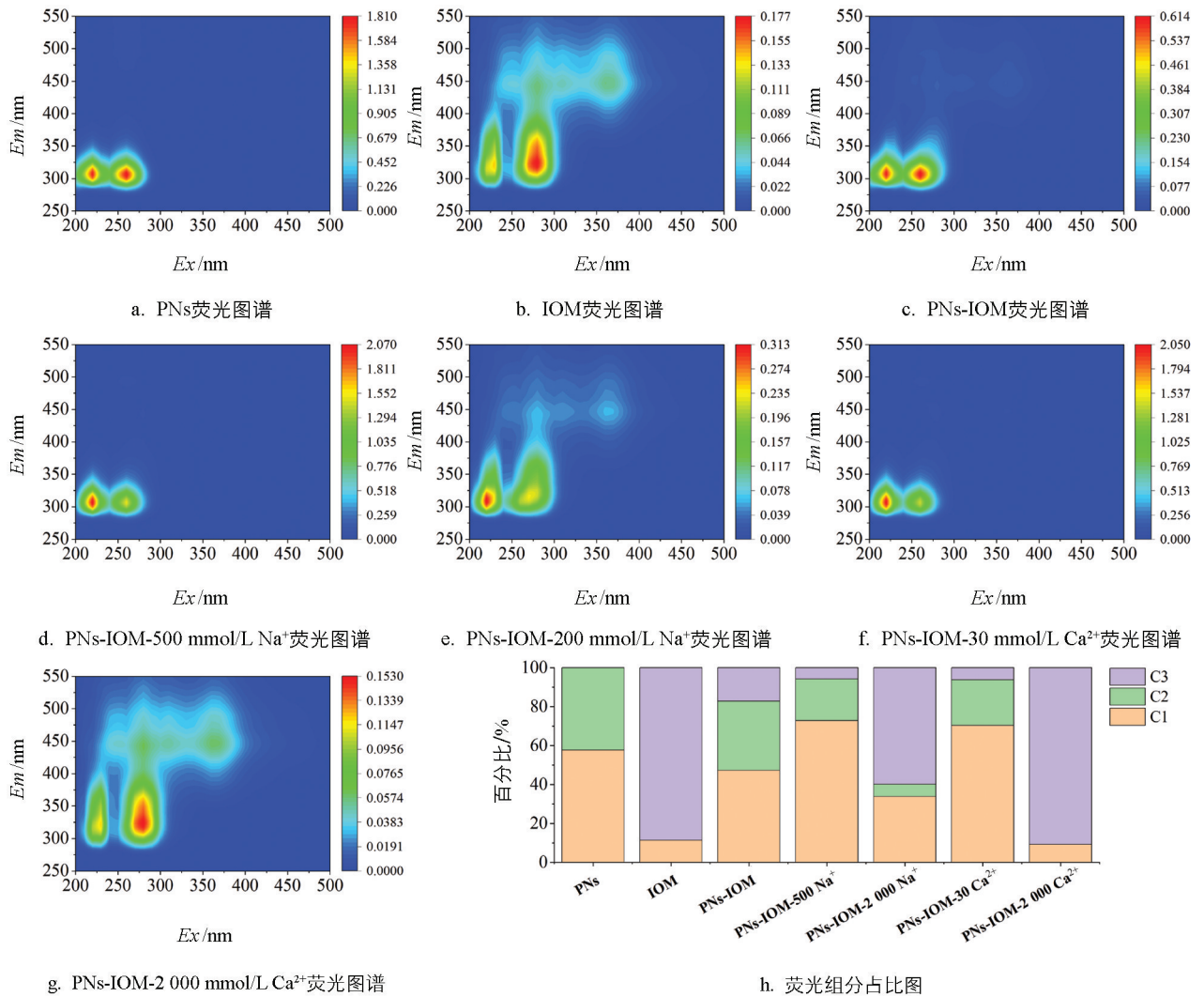
如前文所述,IOM 通过疏水或静电作用吸附在 PNs 表面,可通过产生空间位阻效应影响 PNs-IOM 胶体的凝聚。考虑到 IOM 主要由蛋白质、氨基酸、多糖等大分子组成<sup>[21]</sup>,本研究进一步利用三维荧光



图中 IOM 质量浓度为 20 mg/L。

图 6 基于 DLVO 和 EDLVO 理论分别拟合 PN 和 PN-IOM 胶体颗粒在不同浓度 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  溶液中的总作用能

耦合平行因子法 (EEM- PARAFAC) 剖析了 PN-IOM 胶体凝聚过程中的 IOM 各有机组分与 PN 的相互作用 (图 7)。通过分析所有样品的荧光图谱 (图 7a-7g), 得到 3 种主要的荧光组分 (C1、C2、C3) 及其占比, 如表 1 和图 7h 所示。其中, C1 ( $E_x/E_m = 220/320$ ) 为类色氨酸化合物<sup>[40]</sup>、C2 ( $E_x/E_m = 260/320$ ) 为类色氨酸或酪氨酸化合物<sup>[40]</sup>、C3 ( $E_x/E_m = 280/320$ ) 为微生物代谢副产物<sup>[41]</sup>。结果表明, 在单纯 PN 体系中, 溶解性有机组分主要为 PN 纳米颗粒和少量用于 PN 分散的表面活性剂, 集中在 C1 和 C2 部分 (图 7a)。IOM 的组分为 C1 和 C3 组分, 其中 C3 组分占比达到 89% (图 7b)。C3 组分来源于大分子蛋白类有机物和小分子的酚类物质, 主要是藻细胞的代谢产物和分解产物<sup>[41]</sup>。与 PN 体系相比, PN-IOM 混合体系中 C3 组分由 0% 增加至 17% (图 7h), C3 组分分子量大且柔软, 说明加入 IOM 后 C3 组分可迅速吸附在 PN 胶体表面。在此基础上, 向 PN-IOM 混合体系中加入低浓度 500 mmol/L NaCl 和 30 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液, 溶解性有机质中 C2 和 C3 组分的相对占比均显著降低 (图 7h), 说明低电解质浓度能促进 PN 来源的 C2 和 IOM 来源的 C3 组分将优先通过架桥网捕或屏蔽颗粒表面负电场等作用吸附在 PN 表面<sup>[42]</sup>, 促进 PN-IOM 胶体凝聚形成如上文所述的 290~430 nm 疏松凝聚体 (图 3 和图 4)。向 PN-IOM 混合体系中加入高浓度 2 000 mmol/L NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  后, C2 组分和 C1 组分的相对占比减少甚至消失, 说明此时更多塑料源的 C2 组分也吸附到了 PN 胶体表面, 通过形成较强的空间位阻抑制了胶体颗粒的进一步凝聚<sup>[37]</sup>。



图中 IOM 质量浓度为 20 mg/L。

图 7 不同胶体体系下溶解性有机组分分布图(a-g)及荧光组分占比图(h)

表 1 不同胶体体系下溶解性有机质荧光组分分析

组分	$E_x/\text{nm}$	$E_m/\text{nm}$	组分类型	参考文献
C1	220	320	类色氨酸	200~250/300~380 nm <sup>[40]</sup>
C2	260	320	类色氨酸或酪氨酸	280/337 nm <sup>[40]</sup>
C3	280	320	微生物代谢副产物	275/310 nm <sup>[41]</sup>

### 2.3.3 胶体凝聚过程中体系官能团结构变化

利用傅里叶变换红外光谱表征了胶体凝聚前后表面官能团结构的变化,如图 8 所示。与单纯 PNs 体系相比,PNs-IOM 体系特征峰峰值均减弱,如 755、696、536  $\text{cm}^{-1}$  等处,表明 IOM 中 C3 组分吸附在 PNs 表面(图 7h),使得其芳香环结构发生了变化或含量有所减少<sup>[43]</sup>。此外,PNs-IOM 体系在 3 283  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰,归因于羟基(-OH)的伸缩振动,这表明 IOM 通过其表面的羟基或芳香环结构与 PNs 胶体进行相互作用<sup>[22]</sup>,从而快速吸附于 PNs 表面。此外,与 PNs-IOM 体系相比,加入不同电解质后 1 625  $\text{cm}^{-1}$  和 3 357  $\text{cm}^{-1}$  处均出现了新的吸收峰,归因于芳香族 C=C 的伸缩振动和 O-H 的伸缩振动<sup>[23, 34]</sup>,说明金属阳离子促进了 IOM 与 PNs 的相互作用,使得混合胶体表面的

芳香物质增多并出现了新的酚类物质组分(图7h);此外,  $1\ 057\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度增强,说明在 PN<sub>s</sub>-IOM 体系中加入  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  会促进更多的 C—O 键生成<sup>[37]</sup>,这可能与塑料源或 IOM 源组分吸附在 PN<sub>s</sub> 表面有关。

### 3 结论

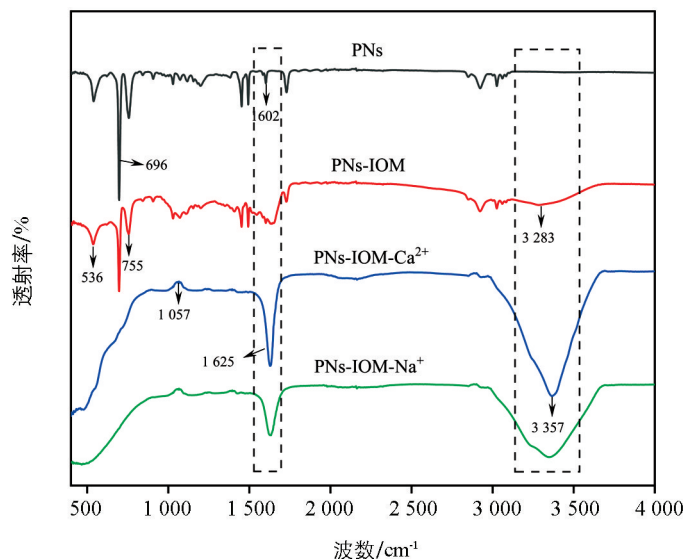
1)  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  均可引起水溶液中 PN<sub>s</sub> 胶体的凝聚,阳离子浓度和价态越高,双电层压缩越严重,胶体颗粒间的静电排斥力越小,胶体凝聚所需克服的能垒越低,越易引起凝聚。添加  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  后 PN<sub>s</sub> 胶体颗粒凝聚先后经历 RLCA 慢速凝聚和 DLCA 快速凝聚阶段,且  $\text{CCC}_{\text{Na}}$  (722.5 mmol/L) 是  $\text{CCC}_{\text{Ca}}$  (25.0 mmol/L) 的 28.9 倍。

2) 向 PN<sub>s</sub> 胶体中加入 IOM, PN<sub>s</sub>-IOM 胶体凝聚受到体系电解质浓度、类型和 IOM 质量浓度的共同影响,由静电排斥力和空间位阻效应共同调控。其中, PN<sub>s</sub>-IOM 体系中低浓度  $\text{Na}^+$  ( $<500\ \text{mmol/L}$ ) 和  $\text{Ca}^{2+}$  ( $<30\ \text{mmol/L}$ ) 的添加会迅速促进 IOM 来源的 C3 组分和 PN<sub>s</sub> 来源的 C2 组分通过与 PN<sub>s</sub> 表面羟基或芳香环结构发生相互作用而吸附在 PN<sub>s</sub> 表面,通过降低胶体颗粒间的静电排斥势能促进 PN<sub>s</sub>-IOM 胶体凝聚,形成 290~430 nm 疏松凝聚体。然而,高浓度  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的添加会使得更多 PN<sub>s</sub> 来源的 C2 组分快速吸附在 PN<sub>s</sub> 表面,通过形成强烈的空间位阻效应显著抑制 PN<sub>s</sub>-IOM 胶体颗粒间的进一步凝聚。与一价  $\text{Na}^+$  相比,二价  $\text{Ca}^{2+}$  能够通过架桥作用促进吸附在纳米塑料表面的有机质相互靠近,促进混合胶体的凝聚。

致谢:感谢西南大学代先祝老师及其团队成员在室内蓝藻培养和提取过程中给予的无私帮助。

### 参考文献:

- [1] SUN H Y, JIAO R Y, WANG D S. The Difference of Aggregation Mechanism between Microplastics and Nanoplastics: Role of Brownian Motion and Structural Layer Force [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115942.
- [2] NAVA V, CHANDRA S, AHERNE J, et al. Plastic Debris in Lakes and Reservoirs [J]. *Nature*, 2023, 619(7969): 317-322.
- [3] YU S J, TAN Z Q, LAI Y J, et al. Nanoparticulate Pollutants in the Environment: Analytical Methods, Formation and Transformation [J]. *Eco-Environment and Health*, 2023, 2(2): 61-73.
- [4] JUNAID M, WANG J. Interaction of Micro(Nano)Plastics with Extracellular and Intracellular Biomolecules in the Freshwater Environment [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(23): 4241-4265.
- [5] 吴凡, 哈威瑞, 黎佳佳, 等. 微塑料对湖泊生态系统初级生产者的影响 [J]. *生态学报*, 2024, 44(11): 4465-4477.
- [6] AUTA H S, EMENIKE C U, FAUZIAH S H. Distribution and Importance of Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Sources, Fate, Effects and Potential Solutions [J]. *Environment International*, 2017, 102: 165-176.
- [7] BENSON N U, AGBOOLA O D, FRED-AHMADU O H, et al. Micro(Nano)Plastics Prevalence, Food Web Interac-



图中 IOM 质量浓度为 20 mg/L。

图 8 不同胶体体系下的傅里叶变换红外光谱图

- tions and Toxicity Assessment in Aquatic Organisms; A Review [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2022, 9: 851281.
- [8] LUO H W, LIU C Y, HE D Q, et al. Environmental Behaviors of Microplastics in Aquatic Systems; A Systematic Review on Degradation, Adsorption, Toxicity and Biofilm under Aging Conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 126915.
- [9] 周隆胤, 简敏菲, 余厚平, 等. 乐安河—鄱阳湖段底泥微塑料的分布特征及其来源 [J]. *土壤学报*, 2018, 55(5): 1222-1232.
- [10] FARRELL P, NELSON K. Trophic Level Transfer of Microplastic; *Mytilus Edulis* (L.) to *Carcinus Maenas* (L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177: 1-3.
- [11] HUISMAN J, CODD G A, PAERL H W, et al. Cyanobacterial Blooms [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(8): 471-483.
- [12] PENUELAS J, SARDANS J. Human-Driven Global Nutrient Imbalances Increase Risks to Health [J]. *Eco-Environment and Health*, 2023, 2(4): 246-251.
- [13] 陈语, 翟素雅, 王芳芳, 等. 氮肥对黄壤温室气体排放和玉米产量的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2022, 44(8): 37-47.
- [14] HEISLER J, GLIBERT P M, BURKHOLDER J M, et al. Eutrophication and Harmful Algal Blooms; A Scientific Consensus [J]. *Harmful Algae*, 2008, 8(1): 3-13.
- [15] HOU X J, FENG L, DAI Y H, et al. Global Mapping Reveals Increase in Lacustrine Algal Blooms over the Past Decade [J]. *Nature Geoscience*, 2022, 15(2): 130-134.
- [16] FANG C, SONG K S, PAERL H W, et al. Global Divergent Trends of Algal Blooms Detected by Satellite during 1982—2018 [J]. *Global Change Biology*, 2022, 28(7): 2327-2340.
- [17] 袁海英, 侯磊, 梁启斌, 等. 滇池近岸水体微塑料污染与富营养化的相关性 [J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3166-3175.
- [18] ZHANG Q J, LIU T, LIU L, et al. Distribution and Sedimentation of Microplastics in Taihu Lake [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 795: 148745.
- [19] TANG Y, ZHANG M Y, SUN G X, et al. Impact of Eutrophication on Arsenic Cycling in Freshwaters [J]. *Water Research*, 2019, 150: 191-199.
- [20] 孙伟, 巩小丽, 陈煜, 等. 太湖藻源溶解性有机质光化学降解研究 [J]. *湖泊科学*, 2018, 30(1): 91-101.
- [21] LI Z K, CHI J, SHAO B, et al. Inhibition of Methylmercury Uptake by Freshwater Phytoplankton in Presence of Algae-Derived Organic Matter [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120111.
- [22] DONG S N, CAI W W, XIA J H, et al. Aggregation Kinetics of Fragmental PET Nanoplastics in Aqueous Environment; Complex Roles of Electrolytes, pH and Humic Acid [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115828.
- [23] MAO Y F, LI H, HUANGFU X L, et al. Nanoplastics Display Strong Stability in Aqueous Environments; Insights from Aggregation Behaviour and Theoretical Calculations [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113760.
- [24] LIU Y J, HUANG Z Q, ZHOU J N, et al. Influence of Environmental and Biological Macromolecules on Aggregation Kinetics of Nanoplastics in Aquatic Systems [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116316.
- [25] SUN F, WANG F Y, JIANG H L, et al. Analysis on the Flocculation Characteristics of Algal Organic Matters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 114094.
- [26] QI Y W, CAO H M, PAN W J, et al. The Role of Dissolved Organic Matter during Per- and Polyfluorinated Substance (PFAS) Adsorption, Degradation and Plant Uptake: A Review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129139.
- [27] ZHANG F, LI X, DUAN L Z, et al. Effect of Different DOM Components on Arsenate Complexation in Natural Water [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116221.
- [28] JIA M Y, LI H, ZHU H L, et al. An Approach for the Critical Coagulation Concentration Estimation of Polydisperse Colloidal Suspensions of Soil and Humus [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2): 325-335.

- [29] VERWEY E W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids [J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1947, 51(3): 631-636.
- [30] PETOSA A R, JAISI D P, QUEVEDO I R, et al. Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(17): 6532-6549.
- [31] CAI L, HU L L, SHI H H, et al. Effects of Inorganic Ions and Natural Organic Matter on the Aggregation of Nanoplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 142-151.
- [32] WU J Y, JIANG R F, LIN W, et al. Effect of Salinity and Humic Acid on the Aggregation and Toxicity of Polystyrene Nanoplastics with Different Functional Groups and Charges [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 836-843.
- [33] LIU Y J, HU Y B, YANG C, et al. Aggregation Kinetics of UV Irradiated Nanoplastics in Aquatic Environments [J]. *Water Research*, 2019, 163: 114870.
- [34] XU Y H, OU Q, HE Q, et al. Influence of Dissolved Black Carbon on the Aggregation and Deposition of Polystyrene Nanoplastics: Comparison with Dissolved Humic Acid [J]. *Water Research*, 2021, 196: 117054.
- [35] 马倩, 陈梓歆, 李睿. 蒙脱石/紫色土表面电化学性质对离子吸附行为的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(12): 169-179.
- [36] XU H C, YANG C M, JIANG H L. Aggregation Kinetics of Inorganic Colloids in Eutrophic Shallow Lakes: Influence of Cyanobacterial Extracellular Polymeric Substances and Electrolyte Cations [J]. *Water Research*, 2016, 106: 344-351.
- [37] XU H C, LV H, LIU X, et al. Electrolyte Cations Binding with Extracellular Polymeric Substances Enhanced Microcystis Aggregation: Implication for Microcystis Bloom Formation in Eutrophic Freshwater Lakes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(17): 9034-9043.
- [38] WANG X G, SUN T S, ZHU H, et al. Roles of pH, Cation Valence and Ionic Strength in the Stability and Aggregation Behavior of Zinc Oxide Nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110656.
- [39] XU C Y, DENG K Y, LI J Y, et al. Impact of Environmental Conditions on Aggregation Kinetics of Hematite and Goethite Nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(10): 394.
- [40] FELLMAN J B, MILLER M P, CORY R M, et al. Characterizing Dissolved Organic Matter Using PARAFAC Modeling of Fluorescence Spectroscopy: A Comparison of Two Models [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(16): 6228-6234.
- [41] GUO W D, YANG L Y, HONG H S, et al. Assessing the Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Subtropical Estuary Using Parallel Factor Analysis [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 124(1/4): 125-133.
- [42] FURUKAWA Y. Effect of Organic Matter on the Flocculation of Colloidal Montmorillonite: A Modeling Approach [J]. *Journal of Coastal Research*, 2008, 28(3): 726.
- [43] KACZMAREK H, FELCZAK A, SZALLA A. Studies of Photochemical Transformations in Polystyrene and Styrene-Maleic Anhydride Copolymer [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(7): 1259-1266.