

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)

太原冬季 PM_{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)

盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)

广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)

热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋非烯的排放特征 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)

天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬勇 (2548)

亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)

京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)

北京北运河河流生态系统健康评价 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 董磊, 汤显强, 林莉, 邴超, 黎睿, 吴敏 (2588)

福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴 (2600)

三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)

三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)

基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)

天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧贇 (2632)

重庆雪玉洞洞穴滴水水地球化学时空变化特征及其环境意义 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九程, 王正雄, 段世辉 (2651)

托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)

五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)

西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)

四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)

营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验 王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)

植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 刘森, 陈开宁 (2706)

江汉平原水稻灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪霞 (2715)

冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)

臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳 (2732)

中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)

海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)

玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)

硝化细菌的培养及包埋固定化中试 杨宏, 胡银龙 (2763)

不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)

高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)

污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)

丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)

同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)

四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)

长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)

菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)

¹³C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)

西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 吕建树, 何华春 (2853)

黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)

典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林子也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)

西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)

典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)

生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)

厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)

矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)

硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)

吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)

喷施锌肥对油菜镉生物可给性的影响 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)

贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)

县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)

防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)

《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)

颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响

严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉*

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 随着纳米技术迅猛发展, 纳米颗粒的环境行为和生态效应越来越受到关注. 纳米氧化物作为环境中的重要组成, 广泛存在于水体、大气、土壤以及沉积物中, 其大比表面积和高表面活性, 控制和影响着环境中一些污染物和营养元素的形态、迁移、转化和生物有效性. 纳米尺寸是纳米颗粒特有属性, 颗粒尺寸大小调控和决定纳米氧化物的结构及物理化学特性, 从而在较大程度上影响其与相关元素的界面反应性和环境地球化学行为. 综述了纳米氧化物的尺寸对吸附、(还原)溶解、(催化)氧化、聚集和迁移等环境行为的影响, 讨论了尺寸效应的作用机制, 最后展望了环境中纳米金属氧化物尺寸效应有关的研究热点和方向.

关键词: 纳米颗粒; 金属氧化物; 尺寸效应; 吸附; 溶解; 催化; 聚集; 迁移; 环境行为

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)06-2982-09 **DOI:** 10.13227/j.hjks.201710245

Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles

YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, WANG Xiao-ming, LIU Fan, FENG Xiong-han*

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: With the rapid development of nanotechnology, the environmental behavior and ecological effect of nanoparticles (NPs) are receiving more and more attention. As an important environmental component, metal oxide NPs occur widely in nature, such as in water bodies, air, soils, and sediments. They have a large surface area and high surface activity, allowing them to control and affect the speciation, migration, transformation, and bioavailability of some contaminants and nutrients in the environment. The nano-size is a unique property of nanoparticles. The size of particles regulates and determines the structure and physicochemical properties of nano-oxides, which greatly affects interfacial reactions with the relevant elements and environmental geochemical behaviors. The effects of NPs size on the environmental geochemical behaviors, such as adsorption, (reductive) dissolution, (catalytic) oxidation, aggregation and transport, are briefly summarized, and the mechanism of the size effect is discussed. Finally, hot spots for future research of metal oxide nanoparticles related to size effects in the environment are proposed.

Key words: nanoparticles; metal oxide; size effect; adsorption; dissolution; catalytic; aggregation; transport; environmental behaviors

纳米科技被认为是 21 世纪最重要的科学技术之一, 是指在纳米尺度(1 ~ 100 nm)上研究物质的特性和相互作用, 并利用这些特性的多学科交叉的科学和技术^[1]. 随着纳米技术的发展, 环境科学领域开始运用纳米手段在纳米尺度探讨环境保护和污染治理的生态、毒理效应^[2]. 纳米尺度的物质广泛富存在自然环境, 而且已经被人类利用了数千年^[3], 按照产生的方式可以分为自然条件产生和人为活动产生^[4], 广泛存在于水体、大气、土壤以及沉积物中^[5-7].

当氧化物颗粒尺寸达到纳米级时(1 ~ 100 nm), 称为纳米氧化物, 其物理特性和化学反应性与其对应的大块材料有很大的不同^[8,9], 其结构、稳定性和反应性会随着尺寸的变化而改变^[10,11], 人们将这种纳米颗粒称为“物质的新状态”^[12]. 纳米物质之所以表现出这些特定的性能, 主要是由于物质进入纳米尺度后表现出了一些宏观物质不具备

或在宏观物质中可忽略的物理效应, 这些效应主要有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等^[12]. 纳米材料表面原子数剧增导致原子配位不足, 使得纳米结构存在许多表面缺陷且极不稳定, 容易与其它原子结合, 纳米材料具有的表面效应使其表面活性增强, 比表面积和表面自由能增大, 导致纳米材料比其它材料更容易通过扩散使其内部粒子迁移到表面, 有利于电子的得失, 增强界面反应活性^[13]. 从热力学的角度考虑, 物质的总自由能是表面自由能和本体自由能之和, 对于纳米颗粒, 其表面自由能占据总自由能的比例更高^[8]. Bai 等^[11]和 Auffan 等^[14]报道颗粒特性发生显著变化的临界尺寸大约是 30 nm. 这些特性影响

收稿日期: 2017-10-30; 修订日期: 2017-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41603100, 41471194); 国家重点研发计划项目(2017YFD0200201)

作者简介: 严玉鹏(1986~), 男, 博士, 主要研究方向为环境界面化学, E-mail: yanyupeng06@163.com

* 通信作者, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn

地球表面环境中的生物地球化学反应, 因此纳米级矿物颗粒受到广泛关注^[6,7,10].

1 尺寸效应对其界面反应的影响

纳米(金属)氧化物具有大量环境生态特性, 其表面发生的界面反应包括吸附、(还原)溶解、生物还原和(催化)氧化、分散聚集、扩散迁移以及其他环境行为. 纳米颗粒由于以上所述的性质, 尺寸效应对其环境界面反应有很大的影响, 阐明和揭示这些影响将有助于全面有助于全面了解环境中一些污染物和营养元素的形态、迁移、转化和生物有效性.

1.1 尺寸效应对吸附行为的影响

纳米颗粒拥有巨大的比表面积, 具有较强的吸附能力. 纳米金属氧化物作为环境中较为理想的吸附材料, 其尺寸效应影响污染物吸附的研究受到人们关注, 总结了相关研究如表 1 所示. 例如, 尺寸影响纳米赤铁矿对 Cu(II)^[15]、U(VI)^[16]、Pb(II)^[17]和 Cr(VI)^[18]的吸附. 采用Cu(II)作为探针离子, 过宏观吸附边实验研究了纳米赤铁矿的尺寸效应, 表明尺寸小于 10 nm 的颗粒表面对称性较小, 缺陷结构所占比例增加, Cu(II)优先与具有缺陷结构的位点配位, 赤铁矿对Cu(II)的亲合力顺序为 $F(7\text{ nm}) > F(25\text{ nm}) = F(88\text{ nm})$ ^[15]. 而通过表面络合模型定量研究了不同尺寸赤铁矿对

U(VI)的吸附, 并运用 X 射线吸收精细结构光谱考察了吸附的U(VI)的配位环境, 结果表明随着赤铁矿尺寸从 12 ~ 125 nm 逐渐增加, 其对U(VI)的吸附亲合力和吸附量降低, 而且这些差异并非完全由于吸附态U(VI)的配位环境不同所致, 赤铁矿的合成方法在一定程度上影响吸附能力和吸附亲和力^[16]. 此外, Barton 等认为^[17], 随着尺寸的变化, 赤铁矿颗粒形状发生变化, 暴露了不同比例的表面配位环境, 尺寸降低导致近表面羟基化程度以及不饱和态 Fe 原子增加, 对Pb(II)吸附量的增加是由于近表面结构的变化所致. 最近, Noerpel 等^[19]使用批量吸附实验、傅立叶变换红外光谱、表面络合模型和计算分子模拟研究了柠檬酸在两种不同尺寸赤铁矿纳米粒子表面上的吸附行为. 在 pH 约 2.5 ~ 5.5, 赤铁矿对柠檬酸的吸附达到最大值, 超出此 pH 范围吸附量降低. 这两种尺寸的赤铁矿, 表面积归一化后表面覆盖率接近, 然而在较小尺寸赤铁矿上, 内圈络合物稍微占优势.

尺寸效应还影响纳米 TiO₂ 对有机酸^[20,21]的吸附, 颗粒尺寸降低, 吸附亲和力变大. 例如, TiO₂ 对草酸的吸附亲和力受尺寸的影响, 5 nm TiO₂ 对草酸的吸附亲和力是 32 nm TiO₂ 的 1.7 倍^[21]. 随着尺寸的降低, 纳米二氧化钛对几种有机酸, 乙酸、戊酸、草酸和己二酸的平衡吸附常数增大^[22].

表 1 尺寸影响不同矿物对不同吸附质的吸附

Table 1 Effect of size of the sorption of adsorbate on different minerals

矿物	吸附质	尺寸效应	文献
纳米赤铁矿	Cu(II)	赤铁矿对Cu(II)的亲合力顺序为 $F(7\text{ nm}) > F(25\text{ nm}) = F(88\text{ nm})$	[15]
纳米赤铁矿	U(VI)	赤铁矿尺寸从 12 ~ 125 nm 逐渐增加, 其对U(VI)的吸附亲合力和吸附量降低	[16]
纳米赤铁矿	Pb(II)	尺寸降低赤铁矿对Pb(II)吸附量的增加	[17]
纳米赤铁矿	Cr(VI)	单位质量的吸附量随尺寸的降低而增大	[18]
纳米赤铁矿	柠檬酸	在较小尺寸赤铁矿上, 内圈络合物稍微占优势	[19]
TiO ₂	Cu(II)	对Cu(II)的吸附随尺寸的降低而降低	[25]
TiO ₂	Pb(II)	单位面积的吸附量, 微米尺寸样品较大	[26]
TiO ₂	羧酸	尺寸影响 TiO ₂ 对羧酸的化学吸附与物理吸附的比例	[23]
TiO ₂	有机酸	尺寸降低, 吸附亲和力变大	[20]
TiO ₂	有机酸	5 nm TiO ₂ 对草酸的吸附亲和力是 32 nm TiO ₂ 的 1.7 倍	[21]
TiO ₂	As(V)和As(III)	尺寸降低, 单位质量的吸附量增大	[24]
锐钛矿(Anatase)	乙酸、戊酸、草酸和己二酸	尺寸的降低, 二氧化钛对有机酸的平衡吸附常数增大	[22]
针铁矿	硝酸	单位面积纳米针铁矿对硝酸的吸附量比微米针铁矿的吸附量低	[28]
水铁矿	磷酸根	水铁矿尺寸减小, 单位质量的吸附量增大	[29]
水铁矿	SO ₂ (g)	SO ₂ (g)在 6 nm 水铁矿表面的吸附与反应快于 3 nm 样品	[30]
磁铁矿	砷酸和亚砷酸	尺寸降低, 单位质量的吸附量增大	[31]
磁赤铁矿	As(III)	尺寸小于 20 nm 的样品具有更大As(III)吸附量	[27]
铝氧化物	沥青质	小尺寸样品具体较大的吸附亲和力	[33]
γ -Al ₂ O ₃	植酸、磷酸根	γ -Al ₂ O ₃ 对植酸和磷酸根的吸附随尺寸的降低而增大	[34]
层状双金属氢氧化物	As(V)	对As(V)的吸附速率随尺寸的降低而增大	[32]
水钠锰矿	As(V)	单位质量吸附量, δ -MnO ₂ 大于酸性水钠锰矿	[35]

Zhang 等^[23]的研究发现单晶 TiO₂ 表面只含有六配位的钛, 6 nm 颗粒具有 33% 的六配位和 67% 的五配位的钛, 2 nm 颗粒则只有五配位钛. TiO₂ 纳米颗粒尺寸从 6 nm 降低到 2 nm, TiO₂ 对羧酸的化学吸附从 74% 增大到 97%, 而物理吸附和氢键结合形式从 36% 减少到 3%^[23]. 这与颗粒表面不同配位态钛原子的相对比例变化有关, 当尺寸降低到纳米级时, 形成未配位的表面缺陷位点^[23]. 此外, 研究发现尺寸也影响 TiO₂ 对 As(V) 和 As(III) 的吸附^[24]. 纳米 TiO₂ 尺寸也影响其对金属离子的吸附, TiO₂ 对 Cd(II) 的吸附随着颗粒尺寸的降低而降低^[25], Giammar 等^[26]研究了 4 种尺寸 TiO₂ 对 Pb(II) 的吸附, 发现单位面积的吸附量在微米尺寸的样品较大.

Auffan 等^[27]研究了不同尺寸(6~300 nm)磁赤铁矿对 As(III) 的吸附, 颗粒尺寸 20~300 nm 范围的磁赤铁矿单位面积对 As(III) 的吸附量恒定, 但是尺寸小于 20 nm 的样品具有更大 As(III) 吸附量. 两个因素导致最小尺寸纳米磁赤铁矿反应性增强. 一是当颗粒尺寸降低, 颗粒结构变化导致四面体铁位点数目减小, 产生具有高度反应性的空穴位点, 由于新表面吸附位点的出现, 单位面积吸附量的增加; 二是与热力学有关, 尺寸降低时颗粒表面自由能增大(表面能变化量 $\Delta\gamma$ 更大), 利于吸附^[14, 27].

有研究发现单位面积纳米针铁矿和微米针铁矿对水分子的吸附量接近, 而单位面积纳米针铁矿表面对硝酸的吸附量比微米针铁矿的吸附量低, 这是由于随着尺寸的变化, 表面结构(比如单位面积吸附硝酸的总活性羟基密度)发生了变化^[28]. 研究表明磷酸根在纳米水铁矿表面的吸附受其结晶尺寸的影响^[29], Liu 等^[30]也发现 SO₂(g) 在 6 nm 水铁矿表面的吸附与反应快于 3 nm 样品. 此外, 尺寸还影响磁铁矿和层状双金属氢氧化物对砷酸和亚砷酸的吸附^[31, 32], 这些吸附过程的吸附量都是随着尺寸的降低而增加, 证实了颗粒尺寸的减少增强了其表面反应活性.

除纳米二氧化钛、氧化铁外, 纳米氧化铝等颗粒的尺寸效应也受不少学者关注. 研究表明颗粒尺寸影响铝氧化物对沥青质的吸附^[33]. γ -Al₂O₃ 对植酸和磷酸根的吸附也随着颗粒尺寸的降低而增大, 固体核磁共振波谱分析表明形成表面沉淀可能是导致小颗粒单位面积更大吸附量的重要原因之一^[34]. 最近的研究还表明尺寸影响水钠锰矿对 As(V) 的吸附^[35]. 可见, 尺寸效应对吸附行为的影响并不是

单一随尺寸减小反应活性增强, 它受具体的反应体系影响, 如纳米颗粒的分散状态、结构特性以及被吸附物本身的性质等因素均可能干扰尺寸效应.

1.2 尺寸效应对(还原)溶解的影响

除了表面吸附, 纳米氧化物的溶解也受其颗粒尺寸的影响, 总结了相关研究如表 2 所示. 经改进的经典 Kelvin 方程, 也称为 Ostwald-Freundlich 方程, 用于描述纳米粒子与尺寸有关的溶解性^[36, 37]:

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left(\frac{2\gamma V}{RT r}\right)$$

式中, S (mol·kg⁻¹) 是球状颗粒物的溶解度, r 是半径(m), S_0 是本体的溶解度 (mol·kg⁻¹), V 是分子的摩尔体积 (m³·mol⁻¹), γ 是表面张力或表面自由能 (J·m⁻²), R 是气体常数 (8.314 J·(mol·K)⁻¹), T 是温度 (K). 根据 Kelvin 方程式, 溶解度随着粒度尺寸减小而指数增加. 显而易见的是, 表面能和颗粒尺寸决定了纳米材料的溶解度. 但实际情况下, 纳米颗粒的形态并非是理想的球状, 表面张力系数也难以确定, 其溶解不完全符合这一简单的方程^[37].

颗粒尺寸影响 ZnO^[37-39] 以及纳米针铁矿^[40-42] 的溶解速率. 水铁矿的还原溶解速率^[43], 抗坏血酸、铁载体和草酸对赤铁矿的(还原)溶解速率^[44-46] 以及铁还原细菌对赤铁矿的生物还原速率^[47, 48] 都是随颗粒尺寸的减小而加快. 例如, Bian 等^[38]研究了不同颗粒尺寸纳米 ZnO 的溶解, 发现最小尺寸纳米颗粒更容易溶解. 尽管经典热力学可以定性预测加强的溶解, 但是不能很好定量描述溶解. 另外, Mudunkotuwa 等^[37]研究了 4~130 nm ZnO 颗粒在环境 pH 条件下的溶解, 发现较小颗粒的溶解速率更大. 尽管这些结果与理论预测定性吻合, 但是开尔文方程计算的表面能与文献中的预期值不符合, 这可能是由于表面结构和特性的详细信息的缺失, 如存在的不同表面晶面和聚集状态.

颗粒尺寸大小也影响氧化铁的溶解. 硝酸、硫酸和盐酸对纳米和微米针铁矿的溶解研究结果表明, 纳米针铁矿的溶解速率更大^[41]. 研究尺寸在 3.4~5.9 nm 之间的六线水铁矿的还原溶解动力学, 比较其比表面积标准化的还原溶解速率, 发现水铁矿鲜样具有较小的尺寸相关性, 而干燥样品的溶解对尺寸没有相关性^[43]. Echigo 等^[44]的研究发现抗坏血酸对不同粒径的赤铁矿还原溶解的速率不同, 单位表面积下的(初始及稳态)还原溶解速率为 $F(7\text{ nm}) > F(30\text{ nm})$. 高分辨透射电镜和动态光散射的数据表明影响两种尺寸溶解行为

差异的机制不同. 7 nm 的赤铁矿具有伪六方晶系形态, 且没有内部缺陷, 其聚集状态导致反应从初始的快速阶段转变到稳定的慢速阶段. 7 nm 的赤铁矿溶解之前存在分散和聚集颗粒, 分散态颗粒先于聚集态颗粒溶解. 而相反, 聚集状态并不影响具有斜方六面体结构的 30 nm 赤铁矿的溶解速率, 30 nm 赤铁矿具有表面台阶和内部缺陷, 其溶解是从晶体表面台阶开始, 再到缺陷位点或晶面边缘^[44]. Lanzl 等^[46]研究了 8 nm 和 40 nm 赤铁矿在 pH 1 ~ 7 条件下的溶解, 质子和草酸配体促

进的溶解, 以及抗坏血酸在黑暗条件下的还原溶解, 和草酸存在下的光化学还原溶解. 结果表明, 8 nm 赤铁矿悬液单位质量的溶解速率是 40 nm 颗粒的 3.3 ~ 10.0 倍. 沉降实验和动态光散射表明对于 2 种尺寸颗粒, 都存在强烈的聚集, 稳态聚集尺寸随 pH 的升高而增大, 但聚集尺寸接近. 因此, 虽然 8 nm 和 40 nm 赤铁矿悬浮液之间的反应性差异通常大于基于 N₂-BET 测定或原始粒子几何结构估算的比表面积结果, 但聚集过程损失部分活性表面积限制了这种比较的确定性^[46].

表 2 尺寸影响不同矿物的(还原)溶解

Table 2 Effect of size on the (reductive) dissolution of different minerals

矿物	介质	尺寸效应	文献
ZnO	无水乙酸	ZnO 的溶解速率与颗粒尺寸密切相关	[38]
ZnO	胡敏酸	最小尺寸纳米颗粒更容易溶解	[37]
ZnO	柠檬酸	较小颗粒的溶解速率更大	[39]
针铁矿	草酸	单位面积纳米针铁矿的溶解速率是微米针铁矿的 4 倍	[40]
针铁矿	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /HCl	纳米针铁矿的溶解速率更大	[41]
针铁矿	HNO ₃	单位面积纳米针铁矿的溶解速率更大	[42]
赤铁矿	抗坏血酸	抗坏血酸促进赤铁矿还原溶解, 单位表面积下的(初始及稳态)还原溶解速率为: $v(7 \text{ nm}) > v(30 \text{ nm})$	[44]
赤铁矿	铁载体(Siderophore)	小尺寸赤铁矿的溶解速率比大尺寸样品大一个数量级	[45]
赤铁矿	草酸	8 nm 赤铁矿悬液单位质量的溶解速率是 40 nm 颗粒的 3.3 ~ 10.0 倍	[46]
赤铁矿	硫还原地杆菌(<i>Geobacter sulfurreducens</i>)	硫还原地杆菌对 3 种尺寸赤铁矿的还原速率, 单位质量 10 nm 和 30 nm 颗粒的还原速率接近, 且高于 50 nm 颗粒	[47]
赤铁矿	奥奈达希瓦氏菌 MR-1 (<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1)	99 nm 大颗粒的单位面积还原速率比 11 nm 小颗粒的大一个数量级	[48]
磁铁矿	人工合成的地下水	溶解性有机物影响赤铁矿尺寸有关的溶解特性	[49]
水铁矿	对苯二酚(hydroquinone)	水铁矿鲜样的溶解具有较小的尺寸相关性	[43]
SiO ₂	0.01 mol·L ⁻¹ NaCl 溶液	单位质量的溶解速率随尺寸变化不大, 而单位面积的溶解速率随尺寸的降低而降低	[50]

此外, 还原细菌对氧化铁的还原溶解也受尺寸的影响. 研究了硫还原地杆菌对 3 种尺寸赤铁矿的还原速率, 单位质量 10 nm 和 30 nm 颗粒的还原速率接近, 且高于 50 nm 颗粒. 然而, 基于单位面积的还原速率, 30 nm 颗粒最大. 还原速率可能与细菌-赤铁矿的接触面积成比例, 而不是赤铁矿总表面积^[47]. Bose 等^[48]研究了奥奈达希瓦氏菌 MR-1 对不同尺寸赤铁矿的还原作用, 细菌对 99 nm 大颗粒的单位面积的还原速率比 11 nm 小颗粒的大一个数量级.

然而, 田间实验表明磁铁矿纳米颗粒表面有机物的包被大大抑制了其反应性, 其溶解受到限制, 颗粒尺寸降低时溶解量降低; 相反, 实验室的模拟实验表明不存在有机物包被时小尺寸纳米颗粒的溶解程度更大. 这一结果显示溶解性有机物的存在导致与尺寸有关的反应性发生完全的逆转, 表明实验室研究中观察到的与尺寸有关的趋势在有机物丰富

的自然系统不一定能够发生^[49].

此外, 有学者研究了在 $6.9 \leq \text{pH} \leq 11.2$ 和 25°C 条件下, 25 ~ 177 nm 无定形 SiO₂ 的溶解速率, 单位质量 SiO₂ 的溶解速率随尺寸变化不大, 而单位面积的溶解速率随尺寸的降低而降低^[50]. Schmidt 等^[51]观察到二氧化钛纳米颗粒溶解动力学尺寸效应, 这种效应可以用已经存在的热力学和动力学模型来解释. 最近, Briese 等^[52]使用蒙特卡罗动力学化学计算来模拟颗粒尺寸分别为 25、64、125 和 187 单位晶胞大小晶体在溶解中的原子的动力学变化过程. 结果表明, 单位面积的溶解速率随着初始晶体尺寸的减小而非线性增加, 其机制可以理解为晶面扭折和台阶处原子位点形成的耦合作用.

1.3 尺寸效应对(催化)氧化的影响

有不少研究也表明, 纳米颗粒的尺寸影响其(催化)氧化特性, 总结了相关研究如表 3 所示. 随着赤铁矿尺寸减小, 其表面催化 Mn²⁺ 氧化能力增

强,这是由于赤铁矿表面几何构型和电子结构的改变(如颗粒尺寸降低时,其表面原子的对称性降低,电子转移速率加快),使其反应活性更强^[53].单位比表面积 7.3 nm 的赤铁矿颗粒对锰的催化氧化速率比 37 nm 的赤铁矿颗粒快约 1~1.5 个数量级^[53].然而,有学者利用 X 射线光电子能谱、原位红外光谱研究表明,在一定条件下随着赤铁

矿和水铁矿的颗粒尺寸减小,其表面催化氧化 Mn(II) 速率降低.此外,由于铁氧化物颗粒尺寸变化是通过电子性能和热力学特性的改变而影响其催化氧化特性,推测铁氧化物催化氧化 Mn(II) 反应以电化学途径进行^[54].可见,颗粒尺寸对(催化)氧化的影响与反应条件、反应体系等因素密切相关.

表 3 尺寸影响不同矿物的(催化)氧化

Table 3 Effect of size on the (catalytic) oxidation of different minerals

矿物	介质	尺寸效应	文献
赤铁矿	Mn(II)	单位比表面积 7.3 nm 的赤铁矿颗粒对锰的催化氧化速率比 37 nm 的快约 1~1.5 个数量级	[53]
赤铁矿和水铁矿	Mn(II)	纳米颗粒的催化氧化性能随着尺寸的降低而降低	[54]
TiO ₂	亚甲蓝	尺寸降低,光催化降解活性提高	[55]
TiO ₂	As(III)	尺寸在 6.6~14.8 nm 间,光氧化速率差异不大;尺寸增大到 30.1 nm 时光氧化速率显著降低	[24]
水钠锰矿	As(III)	尺寸影响水钠锰矿对 As(III) 的氧化	[35]

此外,研究表明 TiO₂ 颗粒尺寸降低,其对亚甲蓝的吸附速率和吸附能力增大^[55].当 TiO₂ 颗粒粒径减小,其比表面积增大,可以显著提高光催化降解亚甲蓝的活性^[55].尺寸效应也影响 TiO₂ 对 As(III) 的光氧化速率,尺寸在 6.6~14.8 nm 之间时,光氧化速率差异不大,当尺寸增大到 30.1 nm 时光氧化速率显著降低^[24].最近的研究还表明尺寸同样也影响水钠锰矿对 As(III) 的氧化,pH 6 条件下等质量的矿物,δ-MnO₂ (比表面积 114 m²·g⁻¹) 对 As(III) 的氧化速率快于酸性水钠锰矿(比表面积 39 m²·g⁻¹),但是等比表面积时后者较大^[35].

1.4 尺寸效应对分散与聚集的影响

目前,关于尺寸影响颗粒聚集的报道比较少,主要是因为颗粒的分散聚集行为是多种影响因素共同作用的结果,无法考察单个因素.一般来说,颗粒的尺寸越小,表面能越大,更容易发生团聚^[56,57].例如,Cwiertny 等^[58]运用扫描电镜、动态光散射技术以及沉降实验研究了 Fe(II) 与针铁矿的反应,3 种不同尺寸的针铁矿均发生了聚沉现象,纳米尺寸的聚沉也快于微米尺寸.将 Fe(II) 的吸附密度和速率常数按照 BET 表面积标准化之后的对比发现,纳米针铁矿的活性比大颗粒针铁矿低,可能是聚集影响其尺寸行为,而 BET 值不宜用于评价已聚集颗粒的表面位点密度和固有表面活性^[58].本研究发现有机酸草酸、己二酸降低了纳米二氧化钛悬液的稳定性.在同一 pH 和固体浓度条件下,5 nm 小颗粒比 32 nm 大颗粒形成更大的团聚体^[21].对于适中和较小颗粒,在较高 pH 时,稳定

性更好^[59].此外,研究发现颗粒尺寸影响纳米磁铁矿的活性,基于单位质量和单位面积,9 nm 磁铁矿悬液比 80 nm 磁铁矿悬液展现出更大的活性^[60].对于 9 nm 磁铁矿悬液,颗粒的聚集态影响其单位质量的反应活性^[60].

最近,Feng 等^[61]报道了石墨烯氧化物(GO)与赤铁矿纳米粒子(HemNPs)和微米粒子(HemMPs)的异质聚集.随着 GO/HemNP 质量浓度比的增加,HemNPs 与 GO 的异质聚集速率先升高后下降.最初 GO 通过静电吸引与 HemNP 进行杂聚,形成初级异聚体,由 GO 进一步桥接形成较大的簇.在 GO/HemNP 质量浓度比较高的情况下,GO 数量超过 HemNP,异质聚集导致形成稳定的 GO-HemNP 纳米晶体.而在 HemMPs 的情况下,GO 容易吸附在微粒上,并且在 GO/HemMPs 比为 ~0.002 时,HemMPs 的沉降最快,最有可能是由于形成“静电贴片”导致有利的微粒聚集^[61].

1.5 尺寸效应对扩散迁移的影响

纳米颗粒会通过人类活动向大气排放和大气干/湿沉降等在地表(包括陆面和水面)与大气之间交换;大气中的纳米材料还可能随大气环流等进行长距离的迁移扩散;进入土壤的纳米颗粒可能发生迁移/转化行为,如渗滤到地下水层、通过地表/地下径流等进入水体或被陆生生物(包括动物和植物)吸收积累而迁出土壤^[57,62].目前氧化物颗粒尺寸对其扩散迁移影响的研究相对较少,Wang 等^[63]研究了饱和多孔石英砂介质中两种不同粒径 SiO₂ 的迁移和滞留行为,结果表明尺寸更小的 8 nm SiO₂ 在介质中具有更高的滞留量和更低的表面覆

盖度, 而且滞留的 8 nm SiO₂ 更倾向于在较低的离子强度下释放, 与 DLVO 理论的预测结果相反. 这些说明除了双电层斥力和范德华引力, 还存在其它重要的短程作用如水合作用以及溶剂化作用, 使得 DLVO 理论不适用于描述小尺寸颗粒间的相互作用^[63]. 另外, 颗粒尺寸影响纳米羟基磷灰石和针铁矿的共迁移, 大颗粒易被聚集在穿透柱的入口, 而小颗粒易通过穿透柱^[64].

1.6 尺寸效应对其他环境行为的影响

除此之外, 尺寸效应还影响物质的稳定形态、毒理行为、元素有效性以及理化性质等. 例如, TiO₂ 在自然界中有 3 种存在形式(锐钛矿、板钛矿和金红石), 通过物质稳定性的热力学分析表明, 在低于 11 nm 尺寸时表面自由能使得锐钛矿比较稳定, 在 11 ~ 35 nm 板钛矿最稳定, 金红石在尺寸 35 nm 以上最稳定^[65]. 细胞可以通过内吞作用、膜渗透作用及跨膜离子通道几种途径吸收纳米颗粒. 纳米颗粒一旦被生物吸收, 可能会在生物体内积累, 最终导致产生显著毒性效应. 此外, 通过食物链逐级高位富集, 可能导致高级生物的毒性效应. 一般认为纳米颗粒的尺寸越小, 越容易进入生物体内, 所产生的毒害就越大^[57]. Hund-Rinke 等^[66]发现粒径大小是影响 TiO₂ 对藻类毒性效应的一个重要因素, 25 nm 的 TiO₂ (光照条件下) 对绿藻生长的半效应浓度 (EC₅₀) 为 44 mg·L⁻¹, 而 100 nm 的 TiO₂ 在 50 mg·L⁻¹ 时对绿藻繁殖的抑制率仅约 20%^[66]. 有报道称颗粒尺寸影响赤铁矿铁元素的生物有效性, 小尺寸颗粒其铁元素的生物有效性比大颗粒更高, 这与颗粒物的总比表面积有关, 也与铁载体更大的接触度有关^[67].

颗粒尺寸影响纳米颗粒的物理化学特性, 如表面电荷^[68]. 研究表明随着颗粒尺寸从 12 nm 降低到 3.5 nm, 磁铁矿的 PZC 从 6.3 增大到 8.4^[69]. 这是由于当颗粒尺寸降低, 在界面处的静电排斥减少, 颗粒表面曲率的变化引起水-氧化物界面的吸附/解吸平衡的显著变化, 进而造成表面酸度的巨大变化^[69]. Abbas 等^[70]也观察到随颗粒尺寸降低, PZC 增大现象. 颗粒尺寸影响针铁矿纳米颗粒的物理化学特性, 如禁带宽度, 这可能是造成其尺寸相关的化学和光化学反应性的原因^[71]. 临界絮凝浓度受颗粒尺寸的影响, 随颗粒尺寸的降低而降低^[72].

2 结论与展望

(1) 纳米氧化物已广泛应用于各种领域, 对其

在环境中行为和归宿, 尤其是颗粒尺寸影响下的界面反应、转化和聚集迁移等特性与机制等有了较多的研究. 但目前有关纳米颗粒尺寸效应的研究多限于实验室, 相关结果还需要实际环境体系来验证, 且较少应用于场地修复的实践. 为深入开展纳米氧化物研究, 还需要探索制备大量单分散, 纳米颗粒样品的方法, 探明其尺寸效应, 并利用不同尺度纳米颗粒的特性更好应用于环境风险评价与污染物质治理修复等领域.

(2) 亟待发展土壤、水体等环境介质中不同尺度纳米颗粒的分离、探测和表征方法, 深入开展环境中不同尺度纳米颗粒的形态、迁移转化及与相关营养与污染物质相互作用的研究.

(3) 有待发展定量研究纳米粒子表面化学的原位微观表征技术与方法, 以期从分子水平上实时认识其界面反应过程, 进一步揭示环境纳米颗粒的界面反应机制和环境行为.

(4) 为有效评价环境体系中纳米尺寸效应, 需采用新方法测定悬液中聚集态纳米颗粒参与反应的真实表面积, 而不是以测定的表观表面积或等质量纳米颗粒为基础来反映其尺寸效应.

(5) 为阐明纳米颗粒尺寸有关的反应性, 需考虑纳米颗粒形态、表面结构(例如缺陷和结构无序)、晶面暴露比例等多因素的综合影响.

参考文献:

- [1] 白春礼. 纳米科技及其发展前景[J]. 科学通报, 2001, 46(2): 89-92.
- [2] 汤鸿霄. 环境纳米材料及其生态风险[J]. 水处理信息报导, 2009, (3): 1-2.
- [3] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. Environmental Pollution, 2007, 150(1): 5-22.
- [4] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1825-1851.
- [5] Buseck P R, Adachi K. Nanoparticles in the atmosphere[J]. Elements, 2008, 4(6): 389-394.
- [6] Theng B K G, Yuan G D. Nanoparticles in the soil environment[J]. Elements, 2008, 4(6): 395-399.
- [7] Wigginton N S, Haus K L, Hochella M F Jr. Aquatic environmental nanoparticles[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2007, 9(12): 1306-1316.
- [8] Grassian V H. When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(47): 18303-18313.
- [9] Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. Size-driven structural and

- thermodynamic complexity in iron oxides[J]. *Science*, 2008, **319**(5870): 1635-1638.
- [10] Hochella M F Jr, Lower S K, Maurice P A, *et al.* Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems[J]. *Science*, 2008, **319**(5870): 1631-1635.
- [11] Bai Y C, Wu F C, White J C, *et al.* 100 nanometers: a potentially inappropriate threshold for environmental and ecological effects of nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(6): 3098-3099.
- [12] 牟国栋, 王晓刚, 贺丽, 等. 纳米科学技术的发展和纳米材料的特性[J]. *西安矿业学院学报*, 1998, **18**(4): 332-335, 360.
Mu G D, Wang X G, He L, *et al.* Development of nano science and technology and some properties of nano-materials [J]. *Journal of Xi'an Mining Institute*, 1998, **18**(4): 332-335, 360.
- [13] 张艳奇, 朱友利. 纳米技术在水处理中的应用研究[J]. *材料导报*, 2012, **26**(S2): 23-27.
Zhang Y Q, Zhu Y L. Study on the application of nanotechnology in water treatment[J]. *Materials Review*, 2012, **26**(S2): 23-27.
- [14] Auffan M, Rose J, Bottero J Y, *et al.* Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(10): 634-641.
- [15] Madden A S, Hochella M F Jr, Luxton T P. Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu^{2+} sorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(16): 4095-4104.
- [16] Zeng H, Singh A, Basak S, *et al.* Nanoscale size effects on uranium(VI) adsorption to hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(5): 1373-1378.
- [17] Barton L E, Grant K E, Kosel T, *et al.* Size-dependent Pb sorption to nanohematite in the presence and absence of a microbial siderophore[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3231-3237.
- [18] Xiao Q, Sun Y, Zhang J, *et al.* Size-dependent of chromium(VI) adsorption on nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **356**: 18-23.
- [19] Noerpel M R, Lenhart J J. The impact of particle size on the adsorption of citrate to hematite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **460**: 36-46.
- [20] Zhang H Z, Penn R L, Hamers R J, *et al.* Enhanced adsorption of molecules on surfaces of nanocrystalline particles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(22): 4656-4662.
- [21] Pettibone J M, Cwiertny D M, Scherer M, *et al.* Adsorption of organic acids on TiO_2 nanoparticles: effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(13): 6659-6667.
- [22] Lu H M, Wen Z, Jiang Q. Size dependent adsorption on nanocrystal surfaces[J]. *Chemical Physics*, 2005, **309**(2-3): 303-307.
- [23] Zhang Q L, Du L C, Weng Y X, *et al.* Particle-size-dependent distribution of carboxylate adsorption sites on TiO_2 nanoparticle surfaces: insights into the surface modification of nanostructured TiO_2 electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(39): 15077-15083.
- [24] Xu Z H, Meng X G. Size effects of nanocrystalline TiO_2 on As(V) and As(III) adsorption and As(III) photooxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 747-752.
- [25] Gao Y, Wahi R, Kan A T, *et al.* Adsorption of cadmium on anatase nanoparticles-effect of crystal size and pH [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(22): 9585-9593.
- [26] Giammar D E, Maus C J, Xie L Y. Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, **24**(1): 85-95.
- [27] Auffan M, Rose J, Proux O, *et al.* Enhanced adsorption of arsenic onto maghemites nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(7): 3215-3222.
- [28] Wijenayaka L A, Rubasinghe G, Baltrusaitis J, *et al.* Surface chemistry of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods and microrods with gas-phase nitric acid and water vapor: insights into the role of particle size, surface structure, and surface hydroxyl groups in the adsorption and reactivity of $\alpha\text{-FeOOH}$ with atmospheric gases [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(23): 12566-12577.
- [29] Wang X M, Li W, Harrington R, *et al.* Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(18): 10322-10331.
- [30] Liu G, Debnath S, Paul K W, *et al.* Characterization and surface reactivity of ferrihydrite nanoparticles assembled in ferritin [J]. *Langmuir*, 2006, **22**(22): 9313-9321.
- [31] Yean S, Cong L, Yavuz C T, *et al.* Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(12): 3255-3264.
- [32] Yang L, Dadwal M, Shahrivari Z, *et al.* Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: effect of the particle size [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(13): 4742-4751.
- [33] Nassar N N, Hassan A, Pereira-Almao P. Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles[J]. *Energy & Fuels*, 2011, **25**(9): 3961-3965.
- [34] Yan Y P, Koopal L K, Li W, *et al.* Size-dependent sorption of myo-inositol hexakisphosphate and orthophosphate on nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **451**: 85-92.
- [35] Villalobos M, Escobar-Quiroz I N, Salazar-Camacho C. The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **125**: 564-581.
- [36] Liu J, Aruguete D M, Murayama M, *et al.* Influence of size and aggregation on the reactivity of an environmentally and industrially relevant nanomaterial (PbS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8178-8183.
- [37] Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, Wu C M, *et al.* Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citric acid[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(1): 396-403.
- [38] Bian S W, Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, *et al.* Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous

- environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(10): 6059-6068.
- [39] Meulenkamp E A. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(40): 7764-7769.
- [40] Cwiertny D M, Hunter G J, Pettibone J M, *et al.* Surface chemistry and dissolution of α -FeOOH nanorods and microrods: environmental implications of size-dependent interactions with oxalate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(6): 2175-2186.
- [41] Rubasinghege G, Lentz R W, Scherer M M, *et al.* Simulated atmospheric processing of iron oxyhydroxide minerals at low pH: roles of particle size and acid anion in iron dissolution [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(15): 6628-6633.
- [42] Rubasinghege G, Kyei P K, Scherer M M, *et al.* Proton-promoted dissolution of α -FeOOH nanorods and microrods: size dependence, anion effects (carbonate and phosphate), aggregation and surface adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **385**(1): 15-23.
- [43] Erbs J J, Gilbert B, Penn R L. Influence of size on reductive dissolution of six-line ferrihydrite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(32): 12127-12133.
- [44] Echigo T, Aruguete D M, Murayama M, *et al.* Influence of size, morphology, surface structure, and aggregation state on reductive dissolution of hematite nanoparticles with ascorbic acid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **90**: 149-162.
- [45] Barton L E, Quicksall A N, Maurice P A. Siderophore-mediated dissolution of hematite (α -Fe₂O₃): effects of nanoparticle size [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2012, **29**(4): 314-322.
- [46] Lanzl C A, Baltrusaitis J, Cwiertny D M. Dissolution of hematite nanoparticle aggregates: influence of primary particle size, dissolution mechanism, and Solution pH [J]. *Langmuir*, 2012, **28**(45): 15797-15808.
- [47] Yan B Z, Wrenn B A, Basak S, *et al.* Microbial reduction of Fe (III) in hematite nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(17): 6526-6531.
- [48] Bose S, Hochella M F Jr, Gorby Y A, *et al.* Bioreduction of hematite nanoparticles by the dissimilatory iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(4): 962-976.
- [49] Swindle A L, Madden A S E, Cozzarelli I M, *et al.* Size-dependent reactivity of magnetite nanoparticles: a field-laboratory comparison [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11413-11420.
- [50] Diedrich T, Dybowska A, Schott J, *et al.* The dissolution rates of SiO₂ nanoparticles as a function of particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(9): 4909-4915.
- [51] Schmidt J, Vogelsberger W. Dissolution kinetics of titanium dioxide nanoparticles: the observation of an unusual kinetic size effect [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(9): 3955-3963.
- [52] Briese L, Arvidson R S, Lüttge A. The effect of crystal size variation on the rate of dissolution—a kinetic Monte Carlo study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **212**: 167-175.
- [53] Madden A S, Hochella M F Jr. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(2): 389-398.
- [54] Chernyshova I V, Ponnuram S, Somasundaran P. Effect of nanosize on catalytic properties of ferric (hydr)oxides in water: mechanistic insights [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, **282**(1): 25-34.
- [55] Xu N P, Shi Z F, Fan Y Q, *et al.* Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**(2): 373-379.
- [56] Venugopal E, Aswal V K, Kumaraswamy G. Nanoparticle size controls aggregation in lamellar nonionic surfactant mesophase [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(31): 9643-9650.
- [57] 林道辉, 冀静, 田小利, 等. 纳米材料的环境行为与生物毒性 [J]. *科学通报*, 2009, **54**(23): 3590-3604.
- Lin D H, Ji J, Tian X L, *et al.* Environmental behavior and toxicity of engineered nanomaterials [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(23): 3590-3604.
- [58] Cwiertny D M, Handler R M, Schaefer M V, *et al.* Interpreting nanoscale size-effects in aggregated Fe-oxide suspensions: reaction of Fe(II) with goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(5): 1365-1380.
- [59] Kobayashi M, Juillerat F, Galletto P, *et al.* Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size [J]. *Langmuir*, 2005, **21**(13): 5761-5769.
- [60] Vikesland P J, Heathcock A M, Rebodos R L, *et al.* Particle size and aggregation effects on magnetite reactivity toward carbon tetrachloride [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5277-5283.
- [61] Feng Y P, Liu X T, Huynh K A, *et al.* Heteroaggregation of graphene oxide with nanometer- and micrometer-sized hematite colloids: influence on nanohybrid aggregation and microparticle sedimentation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(12): 6821-6828.
- [62] Yang X Y, Zhang Y M, Chen F M, *et al.* Interplay of natural organic matter with flow rate and particle size on colloid transport: experimentation, visualization, and modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(22): 13385-13393.
- [63] Wang C, Bobba A D, Attinti R, *et al.* Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7151-7158.
- [64] Wang D J, Jin Y, Jaisi D P. Effect of size-selective retention on the cotransport of hydroxyapatite and goethite nanoparticles in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(14): 8461-8470.
- [65] Zhang H Z, Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(15): 3481-3487.
- [66] Hund-Rinke K, Simon M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids (8 pp) [J].

- Environmental Science and Pollution Research, 2006, **13**(4): 225-232.
- [67] Dehner C A, Barton L, Maurice P A, *et al.* Size-dependent bioavailability of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles to a common aerobic bacterium [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(3): 977-983.
- [68] Colombo C, Palumbo G, Ceglie A, *et al.* Characterization of synthetic hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles using a multi-technique approach [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **374**(1): 118-126.
- [69] Vayssieres L. On the effect of nanoparticle size on water-oxide interfacial chemistry[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(12): 4733-4736.
- [70] Abbas Z, Labbez C, Nordholm S, *et al.* Size-dependent surface charging of nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(15): 5715-5723.
- [71] Zhang H Z, Bayne M, Fernando S, *et al.* Size-dependent bandgap of nanogoethite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(36): 17704-17710.
- [72] He Y T, Wan J M, Tokunaga T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2008, **10**(2): 321-332.

环 境 科 学

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-jin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysochloris ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)