Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

目 次

上海大气 $PM_{2.5}$ 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 …… 周敏(1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 …… 吴梦曦, 成春雷, 黄渤, 李梅, 陈多宏(2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 …… 张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 黄道, 李卫军(2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 …… 李欣悦, 张凯山, 邓林俐, 向锌鹏, 武文琪, 殷子渊(2026)
临沂市 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中元素分布特征及来源解析 …… 陆平, 赵雪艳, 殷宝辉, 张楠, 王歆华, 余浩, 杨文, 王晓丽(2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 …… 谢雯文, 路瑞, 慕飞飞, 戚玉珍, 白文艳, 李彦鹏(2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 …… 何万清, 王天意, 邵霞, 聂磊, 石爱军(2050)
基于随机森林模型的中国 $PM_{2.5}$ 浓度影响因素分析 …… 夏晓圣, 陈菁菁, 王佳佳, 程先富(2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 $PM_{2.5}$ 关联关系时空变异特征分析 …… 杨文涛, 黄慧坤, 魏东升, 赵斌, 彭焕华(2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 …… 王耀庭, 梁加成, 郑祚芳, 李青春, 李威, 窦有俊(2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 …… 唐春雷, 郑秀清, 梁永平(2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 …… 唐小娅, 童思陈, 黄国鲜, 许光祥, 李丹(2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素a垂向分布特征 …… 杨凡, 纪道斌, 王丽婧, 李虹, 李莹杰(2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 …… 付适, 倪九派, 何丙辉, 李天阳, 唐毅, 钱田, 向可翠(2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 …… 刘鑫, 史斌, 孟晶, 周云桥, 可欣, 王铁宇(2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 …… 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 刘明亮, 虞左明, 吴志旭, 郑文婷, 王裕成, 笪文怡, 胡林娜(2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 …… 张柳青, 石玉, 李元鹏, 郭燕妮, 周蕾, 周永强, 张运林, 杨艳(2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价 …… 李衍庆, 黄廷林, 张海涵, 温成成, 杨尚业, 林子深, 高欣(2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 …… 王晨旭, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 徐金兰, 司凡, 张晗, 路林超(2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 …… 周石磊, 孙悦, 岳哿丞, 张航, 王周强, 刘世崇, 彭瑞哲, 苑世超, 李再兴, 崔建升(2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 …… 张海涵, 王燕, 黄廷林, 王晨旭, 路林超, 司凡, 李楠, 刘凯文, 闫苗苗, 苗雨甜(2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 …… 郭燕妮, 李元鹏, 石玉, 张柳青, 周蕾, 周永强, 张运林, 韩龙飞(2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 …… 林子深, 黄廷林, 杨尚业, 温成成, 李衍庆, 周石磊, 宋选社(2210)
长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 …… 贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 倪涛涛, 孙树睿, 郭伟, 刘文彬(2221)
太湖水体中NSAIDs的时空分布规律和生态风险评价 …… 廉杰, 李祎飞, 王晓暄, 叶彬, 邹华, 史红星(2229)
8种典型PhACs在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 …… 徐鑫磊, 刘建超, 陆光华(2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 …… 朱雅, 李一平, 罗凡, 李荣辉, 黄列, 程一鑫, 蒋裕丰(2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 …… 李永新, 王威, 何姝, 申泰铭(2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生素的关系 …… 李敏, 唐剑锋, 陈利顶, 赵方凯, 冯青郁, 杨磊(2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 …… 聂云汉, 陈浩, 李磊, 朱弈, 赵昕, 贾其隆, 徐慧婷, 叶建锋(2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 …… 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 吴俊麟, 辛慧敏, 黄良君(2281)
不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 …… 王智巧, 马杰, 陈雅丽, 翁莉萍, 顾亚陶, 李永涛(2292)
向日葵秸秆生物炭强化Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸 …… 孙鹏, 张凯凯, 张玉, 张延荣(2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶:动力学及机制 …… 丁曦, 张学维, 周润生, 宋哲, 严佳颖, 周磊, 修光利(2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 …… 杨钊, 李江, 向福亮, 李彦澄, 马凯, 谢锋(2320)
新型填料A/O生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮 …… 赵远哲, 杨永哲, 王海燕, 储昭升, 常洋, 董伟羊, 闫国凯, 王欢, 李丛宇(2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 …… 文刚, 王彤, 黄廷林, 万琪琪, 曹瑞华, 寇莉青, 杨尚业(2339)
连续流SNAD工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 …… 秦嘉伟, 信欣, 鲁航, 张萍萍, 王露蓉, 邹长武, 郭俊元(2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异 …… 姜滢, 郭萌蕾, 谢军祥, 常尧枫, 谢嘉玮, 陈重军, 沈耀良(2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 …… 陈亚, 印雯, 张星星, 张钰, 宋吟玲, 吴鹏, 徐乐中(2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用 …… 李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿(2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 …… 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 任强, 马晓宇, 王洋洋(2381)
还原增溶强化EGTA淋洗修复重金属污染土壤 …… 张金永, 朱玉婷, 王明新, 韩莹, 葛嘉琦(2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 …… 付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 王琪, 李花粉(2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 …… 王舒, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 慈恩, 徐国鑫, 李娇, 高明(2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 …… 王兴, 钟泽坤, 张欣怡, 吴少君, 卢绪巧, 杨改河, 任成杰, 韩新辉(2416)
施用生物炭对墁土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 …… 王强, 耿增超, 许晨阳, 郭靖宇, 李倩倩, 刘莉丽, 赵汉红, 杜旭光(2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N_2O 排放的影响 …… 张珂彬, 刘新亮, 康曼, 王毅, 沈健林, 李勇(2434)
缙云山森林植被类型对土壤产 N_2O 相关功能微生物的影响 …… 王鋆燕, 王富华, 罗东海, 吕盛, 王子芳, 高明(2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N_2O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 …… 郭慧楠, 马丽娟, 黄志杰, 李美琪, 侯振安, 闵伟(2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 …… 储成, 吴赵越, 黄欠如, 韩成, 钟文辉(2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 …… 王楠, 潘小承, 王传宽, 白尚斌(2476)
海洋沉积物中细菌DNA和RNA水平群落差异 …… 李明月, 杨雨虹, 米铁柱, 贺惠, 甄毓(2485)
2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 …… 周婷, 马姣娇, 徐颂军(2496)
《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209, 2263, 2309)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性

王智巧[1], 马杰[1*], 陈雅丽[1], 翁莉萍[1], 顾亚陶[2], 李永涛[1,3]
(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津 300191; 2. 通标标准技术服务(天津)有限公司, 天津 300457; 3. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要: 纳米颗粒的团聚和分散是控制许多重要环境过程的关键因素. 本研究通过测定水铁矿纳米颗粒(FHNPs)和针铁矿纳米颗粒(GTNPs)的粒径和Zeta电位,计算DLVO相互作用能,探究了不同pH、离子和有机质条件下两种纳米颗粒的稳定性. 结果表明 Na^+ 和 Ca^{2+} 通过离子强度的作用促进FHNPs和GTNPs团聚;低浓度 PO_4^{3-} (2 mmol·L^{-1})、HA和FA(2 mg·L^{-1}和10 mg·L^{-1})吸附在铁矿物纳米颗粒上,改变其表面电荷,提高FHNPs和GTNPs在中高pH条件下的稳定性. 高浓度的 PO_4^{3-} (10 mmol·L^{-1})虽然也可改变铁矿物纳米颗粒的电性,但由于离子强度的作用,对GTNPs的稳定性贡献不大. FHNPs或GTNPs的Zeta电位接近于0时,其相互作用的一级势垒和次级势阱常常同时不存在,两种纳米颗粒主要以不可逆的方式在一级势阱中团聚;当一级势垒和次级势阱同时存在时,次级势阱造成的可逆FHNPs和GTNPs团聚比例会增大. 本研究结果为进一步考察FHNPs和GTNPs的环境行为和它们在负载污染物迁移中的作用提供数据支撑.

关键词:水铁矿纳米颗粒; 针铁矿纳米颗粒; 粒径; Zeta电位; DLVO; 稳定性
中图分类号: X13 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2292-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201910218

Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions

WANG Zhi-qiao[1], MA Jie[1*], CHEN Ya-li[1], WENG Li-ping[1], GU Ya-tao[2], LI Yong-tao[1,3]
(1. Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-Product Quality Safety, Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. SGS-CSTC Standards Technical Services (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 3. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Agglomeration and dispersion of nanoparticles control many important environmental processes. In this study, the particle size and zeta potential of ferrihydrite nanoparticles (FHNPs) and goethite nanoparticles (GTNPs) under different pH, ion, and organic matter conditions were measured. These data were used to calculate the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) interaction energy between nanoparticles to further investigate the stability of two nanoparticles. The results showed that Na^+ and Ca^{2+} promoted FHNPs and GTNPs agglomeration due to their ionic strength. The PO_4^{3-} with low-concentration (2 mmol·L^{-1}), humic acid and fulvic acid (2 mg·L^{-1} and 10 mg·L^{-1}) loaded on iron mineral nanoparticles changed their surface charge and further improved the stability of FHNPs and GTNPs at medium and high pH. Although the PO_4^{3-} with high concentration (10 mmol·L^{-1}) also changed the electrical properties of iron mineral nanoparticles, it had little contribution to the GTNP stability due to its ionic strength. When the zeta potentials of FHNPs or GTNPs were close to 0, the primary barrier and secondary minima were nonexistent simultaneously. The two kinds of nanoparticles irreversibly agglomerated in primary minima. When the primary barrier and secondary minima coexisted, the proportion of reversible aggregation of FHNPs and GTNPs in secondary minima increased. The results provided support for further investigation of the environmental behavior of FHNPs and GTNPs, and iron mineral nanoparticle-facilitated transport of pollutants.

Key words: ferrihydrite nanoparticles; goethite nanoparticles; particle size; zeta potential; Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO); stability

水铁矿(FH)和针铁矿(GT)是广泛存在于土壤、水体和沉积物中的铁矿物,同时也是土壤和含水层中典型的纳米颗粒. FH和GT具有比表面积大,反应活性强等特点,从而影响环境中污染物的迁移和转化,对污染物的吸附和共沉淀起着至关重要的作用[1~10]. 但两者对污染物的吸附和解吸能力存在较大差异. 例如,FH对Se(VI)的亲和力明显大于GT[11]. 动力学和表面络合模型研究表明,镉与GT的结合比与FH的结合弱[12];在中性pH下,FH对磷的解吸速度明显快于GT[13]. 不但如此,FH可向GT转化[14]. 有研究表明,在污染土壤中的FH经过4 a老化后转化为GT[15],同时会引起重金属(如As、Cu和Cr)等污染物与铁矿物的更强结合[5,15,16].

由于水铁矿纳米颗粒(FHNPs)和针铁矿纳米颗粒(GTNPs)具有纳米特性,可以在包气带和含水层

收稿日期: 2019-10-29; **修订日期**: 2019-12-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(41701262);国家重点研发计划项目(2016YFD0800304);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019-jbkyywf-mj);天津市自然科学基金项目(17JCQNJC08100)
作者简介: 王智巧(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染修复,E-mail:wangzhiqiao19@163.com
* 通信作者,E-mail:majie@caas.cn

中长距离迁移[2]. 而复杂的自然环境中,pH、离子强度和有机物可调控包气带和含水层中铁矿物等纳米颗粒的聚集、沉降和迁移[17~23]. FHNPs (8.2 ~ 8.7)[24]和 GTNPs(9.2)[25]零点电位(ZPC)不同,导致其分散性在不同 pH 条件下有较大的差异. pH 的改变对纳米颗粒表面电荷等产生极大影响. 研究表明离子强度的增大会降低纳米颗粒的稳定性[26,27],且不同价态的离子对纳米颗粒稳定性的影响差别较大,纳米颗粒受高价离子影响变得不稳定并发生聚沉[26],另外由于特异性离子效应,同等价态的不同离子对纳米颗粒的稳定性也不同[28]. 胡敏酸(HA)和富里酸(FA)等有机质可由于静电吸引作用吸附在纳米颗粒表面,进而改变其表面电性,进一步研究表明 HA 和 FA 吸附在 FHNPs 和 GTNPs 上能够显著降低纳米颗粒的聚集,增强其稳定性[2,29~32].

综上可以看出,各种环境因子对纳米颗粒,特别是铁矿物纳米颗粒稳定性的影响不尽相同. 有许多研究也提出了调控纳米颗粒团聚和沉淀的机制[17~19,33],但是不同环境条件下对 FHNPs 和 GTNPs 稳定性的影响研究较少,从而难以进一步明晰环境中 FHNPs 和 GTNPs 的稳定性对污染物的固定和转运作用. 本研究考察 pH、电解质、有机质(胡敏酸和富里酸)和浓度等影响因素,对 FHNPs 和 GTNPs 粒径和 Zeta 电位的影响,并利用 Derjguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论揭示铁矿物纳米颗粒稳定性机制,以期为进一步研究铁矿物纳米颗粒对污染物转运的影响以及对土壤生态系统的环境功效提供数据支撑.

1　材料与方法

1.1　水铁矿和针铁矿及其纳米颗粒悬浊液的制备

FH 的制备方法是将 500 mL 浓度为 0.2 mol·L^{-1} 的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 330 mL 浓度为 1 mol·L^{-1}的 KOH 混合均匀,将 pH 调至 7 ~ 8,充分振荡后过滤,收集沉淀物质[34]. GT 的制备是将 100 mL 浓度为 1 mol·L^{-1}的 $Fe(NO_3)_3$溶液和 180 mL 浓度为 5 mol·L^{-1}的 KOH 溶液迅速混合并搅拌,置于 2 L 的聚乙烯容器中,用 Milli-Q 超纯水稀释至 2 L,于 70℃下恒温 60 h,生成的沉淀[35]. FH 和 GT 沉淀分别用 Milli-Q 超纯水反复振荡清洗,去除多余的 $Fe(NO_3)_3$ 和 KOH,至上清液电导率接近纯水,然后经冷冻干燥,用球磨仪粉碎,备用.

将 FH 和 GT 粉末各称取 0.5 g 置于锥形瓶中,分别加入 400 mL Milli-Q 超纯水,充分搅拌后超声 1 h,之后振荡 20 h,最后再超声 1 h. 根据斯托克斯定律,将分散好的两种溶液静置 20 h,使大颗粒物质充分沉淀后,分别吸取上层溶液得到水铁矿和针铁矿纳米颗粒悬浊液. 将水铁矿和针铁矿悬浊液分别稀释约 2 倍和 4 倍,使其浓度均为 50 mg·L^{-1}.

1.2　粒径和 Zeta 电位的测定

本实验采用 NaCl、$CaCl_2$ 和 NaH_2PO_4(均为中国医药集团有限公司)模拟不同的离子强度条件,采用 HA(中国医药集团有限公司)和 FA(上海麦克林生化科技有限公司)模拟不同的有机质环境. 其中胡敏酸采用酸碱法提纯,去除其中含有的 FA 和胡敏素等物质,本实验中其它试剂均为分析纯. 分别向离心管中加入一定量的 NaCl、$CaCl_2$、NaH_2PO_4、HA 和 FA 溶液后再加入 50 mg·L^{-1} FHNPs 和 GTNPs 至 50 mL,具体实验设置见表 1. 调节不同实验条件下的纳米颗粒悬浊液的 pH 至 3 ~ 11 后,立即使用纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS, Malvern, U. K.)测定 FHNPs 和 GTNPs 的粒径和 Zeta 电位.

表 1　实验溶液条件

Table 1　Experimental solution conditions

离子和有机质	pH	浓度
氯化钠(NaCl)	3 ~ 11	10 mmol·L^{-1}和 100 mmol·L^{-1}
氯化钙($CaCl_2$)	3 ~ 11	10 mmol·L^{-1}和 100 mmol·L^{-1}
磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)	3 ~ 11	10 mmol·L^{-1}和 100 mmol·L^{-1}
胡敏酸(HA)	3 ~ 11	2 mg·L^{-1}和 10 mg·L^{-1}
富里酸(FA)	3 ~ 11	2 mg·L^{-1}和 10 mg·L^{-1}

1.3　DLVO 理论分析纳米颗粒的稳定性

根据 DLVO 理论,纳米颗粒的凝聚与分散取决于双电层重叠时,纳米颗粒体系的受力情况(E_{TOT}). 它的值等于纳米颗粒间的静电斥力(E_{EDL})和范德华引力(E_{VDW})之和,可由[公式(1)]计算.

$$E_{TOT} = E_{VDW} + E_{EDL} \tag{1}$$

利用[公式(2)]和[公式(3)]可分别计算纳米颗粒之间的范德华引力和静电斥力[36].

$$E_{VDW} = -\frac{Ar_1r_2}{6h(r_1+r_2)} \times \left[1 - \frac{5.32h}{\lambda}\ln\left(1 + \frac{\lambda}{5.32h}\right)\right]^{-1} \tag{2}$$

式中,A 为 Hamaker 常数(J),与纳米颗粒极化率、单位体积内原子数等性质有关;r_1 和 r_2 为体系中相互作用的纳米颗粒半径(nm),本研究中 $r_1 = r_2$;h 表示纳米颗粒间距离(nm);λ 是相互作用的特征波长,设置为 100 nm.

$$E_{EDL} = \frac{2\pi r_1 r_2 n_\infty kT}{(r_1+r_2)\kappa^2}(\psi_1^2 + \psi_2^2) \times \left\{\frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2+\psi_2^2}\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa h)}{1-\exp(-\kappa h)}\right] + \ln[1-\exp(-2\kappa h)]\right\} \tag{3}$$

式中,r_1、r_2 和 h 的含义同公式(2);ψ_1 和 ψ_2 为纳米颗粒和介质的 Stern 电势(mV),在低浓度体系中通常用 Zeta 电位代替;n_∞ 为离子数量密度(m^{-3});k 是波尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$);$T$ 表示绝对温度(298 K);κ 为扩散双电层厚度(nm),与离子强度有关,可由[公式(4)]得到.

$$\kappa = 3.28 \times (I)^{1/2} \times 10^9 \quad (4)$$

式中,I 表示离子强度($mol \cdot L^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 水铁矿和针铁矿的 XRD 衍射图谱

FH 和 GT 的 XRD 衍射谱图如图 1,其中 FH 谱图中存在两个明显宽而弱的衍射峰,结晶度低,为两线水铁矿的典型特征. GT 的衍射峰较多且尖而窄,具有较高强度,结晶度较高. 它们的衍射数据与标准衍射卡片 00-029-0712(水铁矿)和 01-081-0464(针铁矿)相吻合.

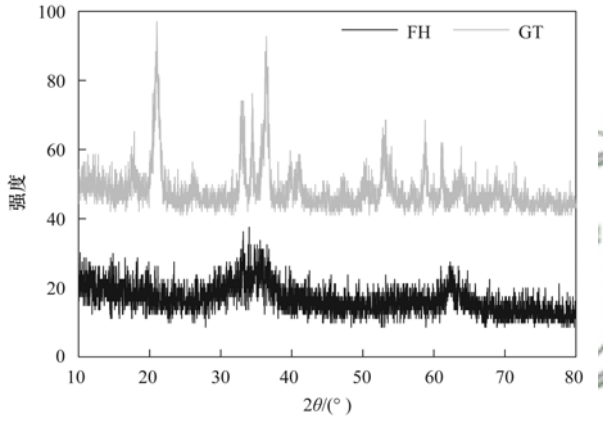

图 1 水铁矿和针铁矿的 XRD 光谱图

Fig. 1 XRD spectrogram of ferrihydrite and goethite

2.2 不同 pH 对铁矿物纳米颗粒粒径和 Zeta 电位的影响

FHNPs 和 GTNPs 在 pH 3 ~ 6 之间粒径大小和 Zeta 电位基本保持稳定,且在此范围内这两种纳米颗粒的粒径大小差别较小(FHNPs 粒径 198.1 ~ 226.1 nm,GTNPs 粒径 192.3 ~ 317.1 nm)(图 2). 在 pH > 6 后,由于 H^+ 浓度降低,FHNPs 和 GTNPs 的 Zeta 电位明显下降,逐渐接近 0. 这导致两种纳米颗粒粒径也随之增大,且它们粒径的差值也开始增大. 其中 FHNPs 在 pH 略大于 8 时,Zeta 电位接近于 0 mV,基本符合 Kosmulski[24] 研究中的 FHNPs 零电荷点(8.2 ~ 8.7). FHNPs 的粒径随 pH 的升高持续增大,在 pH = 11 时粒径达到最大. GTNPs 的 Zeta 电位在 pH 略大于 9 时接近于 0 mV,这与 Deng 等[25] 研究的 GTNPs(9.2)的零电荷点大致相同. 此 pH 条件下,GTNPs 在等电点附近大量团聚,粒径也达到最大. 但在 pH 为 10 ~ 11 时,由于负 Zeta 电位的增大,GTNPs 稳定性又逐渐增强,其粒径有所减小. 综上所述,当 FHNPs 和 GTNPs 悬浊液的 pH 等于零电荷点时,纳米颗粒的表面电荷几乎为零,失去静电排斥力导致纳米颗粒大量团聚. 体系中的 pH 值决定纳米颗粒表面电荷数量和符号[7],对于 GTNPs 随着纳米颗粒溶液 pH 向零电荷点两边变化,纳米颗粒的表面电荷逐渐增多,纳米颗粒再分散,整个体系也逐渐稳定[37].

2.3 不同环境条件下 FHNPs 粒径和 Zeta 电位变化特征

2.3.1 不同离子条件对 FHNPs 粒径和 Zeta 电位的影响

环境中的离子普遍存在,这些离子会影响纳米颗粒的团聚和分散行为. 图 3(a)和 3(b)可知 NaCl 存在时 FHNPs 在 pH 3 ~ 11 范围内随着 pH 的升高粒径逐渐增大,Zeta 电位不断下降,低浓度(10 $mmol \cdot L^{-1}$)和高浓度(100 $mmol \cdot L^{-1}$) NaCl 存在时 Zeta 电位分别从 23.7 mV 和 24.4 mV 降至 -25.0 mV 和 -14.4mV. 可见,NaCl 的加入使 FHNPs 体系变得不稳定,且 pH 相同时,NaCl 浓度越高 FHNPs 粒径越大(100 $mmol \cdot L^{-1}$NaCl 时,粒径最大可达 2 172.3 nm),表明离子强度的增大会降低纳米颗粒

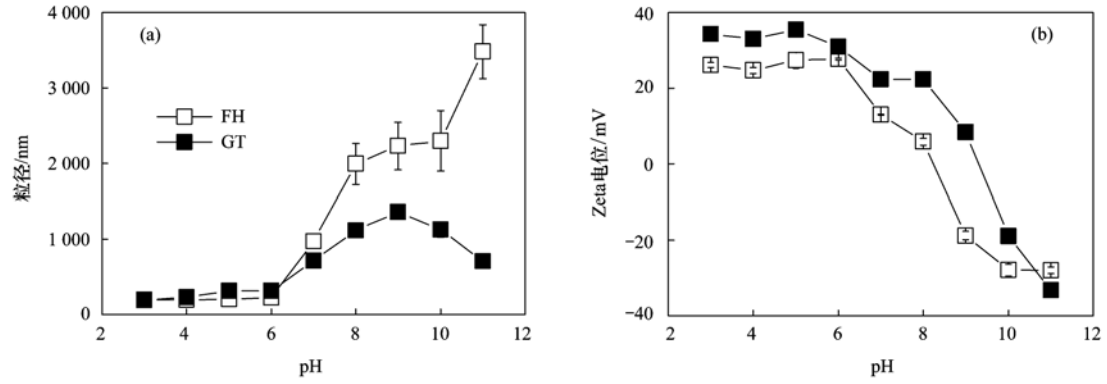

图 2 不同 pH 条件下 FHNPs 和 GTNPs 的粒径和 Zeta 电位

Fig. 2 Particle size and Zeta potential of FHNPs and GTNPs under different pH conditions

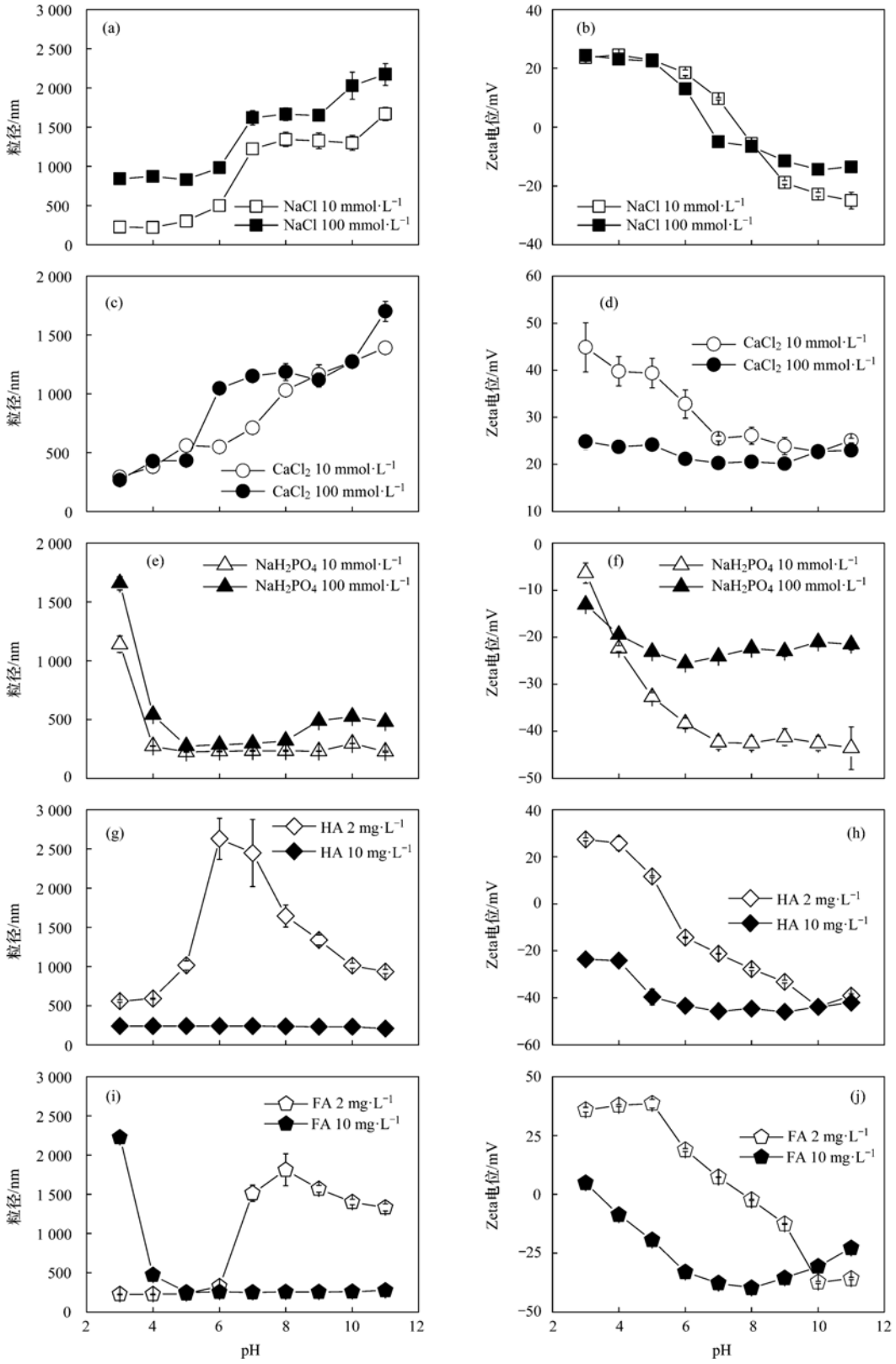

图 3　不同离子和有机质条件下 FHNPs 的粒径和 Zeta 电位

Fig. 3　FHNPs particle size and Zeta potential under different ion and organic matter conditions

的稳定性. 李文彦在研究 Na^+ 浓度对天然土壤纳米颗粒稳定性的影响中,也发现随着 Na^+ 浓度的增长,纳米颗粒的粒径也随之增长,纳米颗粒溶液由于离子的加入电子双电层产生压缩,降低纳米颗粒之间的静电斥力然后导致纳米颗粒的团聚[38]. 图 3(c)和 3(d)是在 $CaCl_2$ 溶液中 FHNPs 的变化规律,其与 NaCl 作用相似,在 pH 3 ~ 11 范围内随着 pH 的升高粒径逐渐增大,低浓度 $CaCl_2$(10 mmol·L^{-1})条件下 FHNPs 的 Zeta 电位呈下降趋势(从 44.9 mV 下降至 20 mV 以下). 但由于 Ca^{2+} 带入大量的正电荷,

FHNPs 的 Zeta 电位符号不变. 高浓度 $CaCl_2$ (100 mmol·L^{-1})条件下的 FHNPs 的 Zeta 电位在 20.1 ~ 24.8 mV,变化幅度很小. $CaCl_2$ 存在同样不利于 FHNPs 的稳定性. 另外,Ca^{2+} 还可以通过键桥作用吸附在纳米颗粒表面,导致纳米颗粒团聚[39].

磷酸盐作为磷肥广泛应用于农业生产,其对铁矿物纳米颗粒的影响如图3(e)和3(f)所示. 吸附了 PO_4^{3-} 的 FHNPs 表面正电荷被抵消,在 pH 3 ~4 时粒径增至最大(1 658.3 nm),然后急剧减小逐渐趋于稳定. 磷酸根可以与 FHNPs 表面的羟基发生配位交换反应,使磷酸根以化学键的方式被吸附[40],增加 FHNPs 表面负电荷的量,从而增加了纳米颗粒间的静电斥力,使其更为稳定. NaH_2PO_4 浓度不同时 FHNPs 的 Zeta 电位变化略有差别. 低浓度(10 mmol·L^{-1})时,Zeta 电位由 -6.4 mV 逐渐降低到 -43.6 mV;高浓度(100 mmol·L^{-1})时,从 -13.1 mV 降低至 -25.5 mV,降幅较小. 另外,高浓度 NaH_2PO_4 产生的离子强度同样会促进纳米颗粒凝聚,但对于 FHNPs 表现并不明显.

2.3.2 不同有机质对 FHNPs 粒径和 Zeta 电位的影响

HA 和 FA 可以吸附在 FHNPs 上,从而带来大量负电荷. 如图3(g)和3(h)所示,在酸性条件下,较低浓度的 HA(2 mg·L^{-1})存在时,由于正电荷被中和,FHNPs 粒径随着 pH 的升高从 559.5 nm 增大到2 629.0 nm. 但在 pH > 6 后粒径又逐渐下降到 937.5 nm,而 FHNPs 的 Zeta 电位随着 pH 的升高逐渐降低,由正值转向负值. 这是由于大量带负电的 HA 吸附在 FHNPs 上,改变了 FHNPs 表面的电荷. 颗粒间的排斥力逐渐上升使 FHNPs 再分散,粒径减小. 较高浓度的 HA(10 mg·L^{-1})条件下 FHNPs 粒径大小基本保持不变(210.5 ~242.6 nm),Zeta 电位也由 -23.6 mV 下降到 -45.9 mV. 由此可以看出,较低浓度的 HA 吸附到 FHNPs 上,体系化学异质性增加[22],在 pH 5 ~8 时,容易发生团聚;而在较高浓度的 HA 条件下 FHNPs 相对稳定,表明高浓度的 HA 可以抑制 FHNPs 的聚集.

FA 存在时的情况如图3(i)和3(j). 在 pH 3 ~6 范围内,较低浓度的 FA(2 mg·L^{-1})没能改变 FHNPs 的正 Zeta 电位,这使其粒径也只在较小范围内变化(223.8 ~325.9 nm). pH 继续升高至 6 ~11 时,FHNPs 的 Zeta 电位下降并穿越零点,这导致其粒径先增大后降低. 这一过程与低浓度的 HA 条件下十分相似. 较高浓度的 FA(10 mg·L^{-1})下 FHNPs 的粒径和 Zeta 电位变化趋势与 10 mmol·L^{-1}磷酸根存在时十分相似. 其粒径随负 Zeta 电位的减小而逐渐减小并稳定下来.

综上可知,浓度较高的 HA 和 FA 可以抑制 FHNPs 的聚集,这与 Liu 等[29]在 HA 和 FA 对 FHNPs 的吸附可有效抑制 FHNPs 的聚集的研究结果一致. 主要是因为 HA 和 FA 吸附于 FHNPs 表面,通过它们所带的羧基等官能团影响纳米颗粒的表面电荷,抑制它们之间的团聚. 同时还可以提高纳米颗粒之间的空间位阻,增加了纳米颗粒之间的距离,从而提高稳定性[41].

2.4 不同环境条件下 GTNPs 粒径和 Zeta 电位变化特征

2.4.1 不同离子条件对 GTNPs 粒径和 Zeta 电位的影响

NaCl 和 $CaCl_2$ 对 GTNPs 的粒径和 Zeta 电位的影响与 FHNPs 十分相似[图4(a) ~4(d)]. 两者的粒径都随着 pH 升高不断增大,而 Zeta 电位随 pH 升高由正值变为负值. 同样,离子强度越大导致 GTNPs 越不稳定,但在相同离子相同浓度条件下 GTNPs 比 FHNPs 的粒径更大,纳米颗粒稳定性更低. 在本实验的 pH 变化范围内,低浓度和高浓度 NaCl 溶液中 FHNPs 粒径的变化分别为 223.4 ~1 667.7 nm 和 832.1 ~2 172.3 nm,而 GTNPs 粒径变化分别为 222.9 ~4 429.3 nm和 701.0 ~4 235.3 nm.

在低浓度 NaH_2PO_4 (10 mmol·L^{-1})条件下,图4(e)和4(f)中 GTNPs 粒径随 pH 的升高不断降低至 178.9 nm,Zeta 电位也随之降低,而高浓度 NaH_2PO_4 (100 mmol·L^{-1})条件下 GTNPs 粒径随着 pH 的升高而升高,Zeta 电位随之减小后趋于稳定. 结果表明低浓度的 NaH_2PO_4 有利于 GTNPs 的稳定,而高浓度的 NaH_2PO_4 则会破坏 GTNPs 的稳定性,使其粒径增大,最高可至2 876.3 nm. 这与 PO_4^{3-} 在 FHNPs 体系中不同,PO_4^{3-} 在 FHNPs 体系中浓度大小对 FHNPs 粒径影响差别较小.

2.4.2 不同有机质对 GTNPs 粒径和 Zeta 电位的影响

如图4(g) ~4(j)所示,HA 和 FA 影响下 GTNPs 的 Zeta 电位随 pH 的升高逐渐降低,在此过程中穿越零点,所带电性改变. 这与低浓度条件下 HA 和 FA 对 FHNPs 的 Zeta 电位影响规律一致. 低浓度 HA(2 mg·L^{-1})条件下的 GTNPs 粒径随着 pH 的升高先增大后减小,与 FHNPs 变化规律相似. 而高浓度 HA(10 mg·L^{-1})条件下的 GTNPs 粒径随 pH 的升高逐渐减小. FA 存在条件下,无论浓度高低,GTNPs 的粒径都呈现先增大后减小的趋势. 而在 FHNPs 体系中,该现象只在低浓度 FA 出现,证明了 HA 和 FA 对 GTNPs 的稳定性影响相对较弱.

2.5 DLVO 计算解析铁矿物纳米颗粒稳定性

基于 DLVO 理论,本研究计算了 pH = 7.0 时,

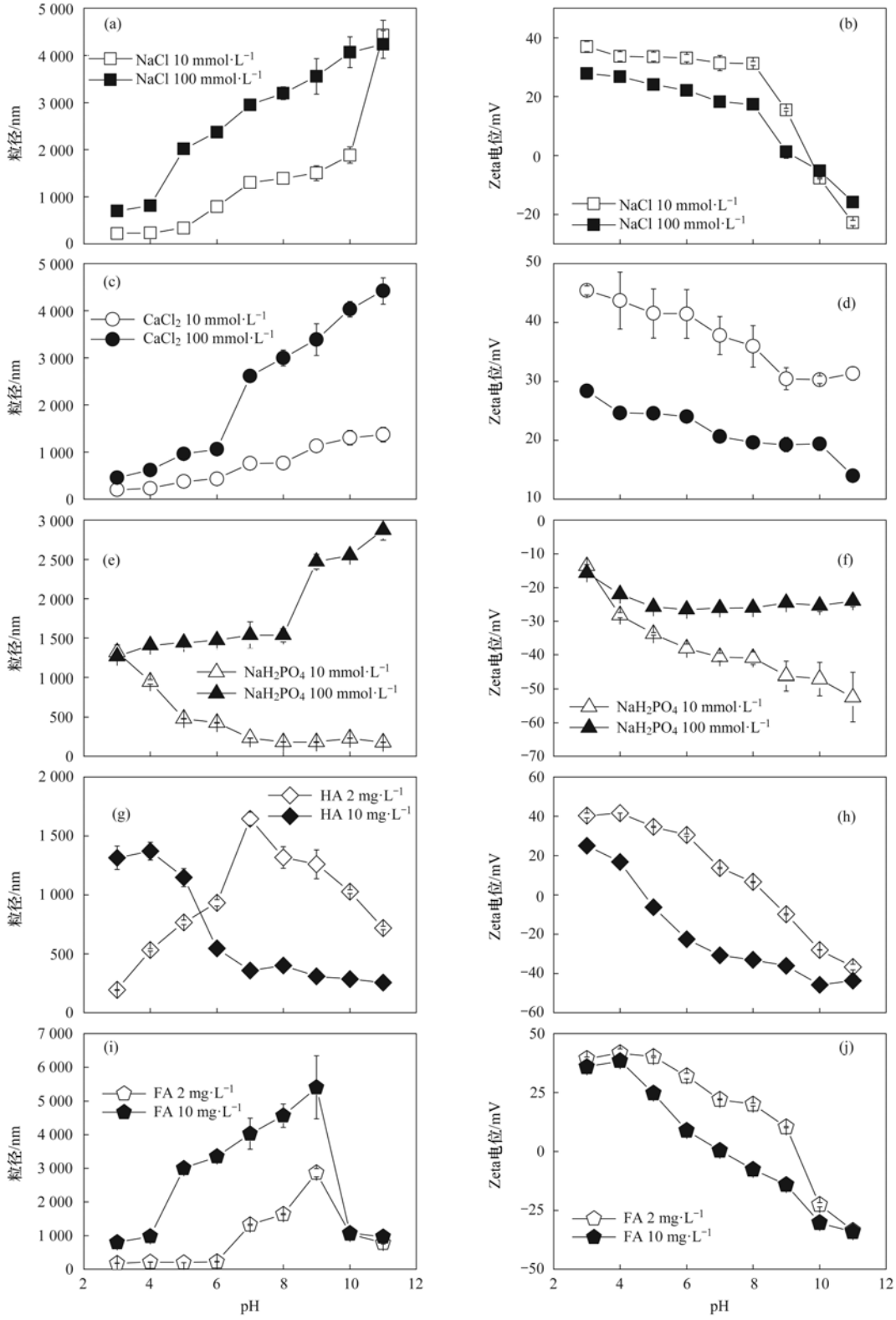

图 4　不同离子和有机质条件下 GTNPs 的粒径和 Zeta 电位

Fig. 4　GTNPs particle size and Zeta potential under different ion and organic matter conditions

10 mg·L^{-1} HA 存在条件下，FHNPs 之间的相互作用能随分离距离的变化. 从图 5 中可以看出，当 FHNPs 之间相距较远时，颗粒间范德华引力和双电子层斥力都趋近于 0，FHNPs 间作用力虽为负值，但其绝对值很小，纳米颗粒间的作用力并不明显. 随着距离的逐渐接近，FHNPs 会陷入次级势阱（83.0 nm，−14.7 kT），颗粒间能够发生可逆的聚集. 尤其是溶液离子强度降低的情况下，次级势阱会逐渐消失，聚集到一起的颗粒可再次被分散[42~45]. 这一可逆过程很可能控制着天然环境中铁矿物纳米颗粒的沉积和再释放. 当两个 FHNPs 更为接近时，由于扩散层大范围重叠，双电子层斥力逐渐增大，FHNPs 间作用

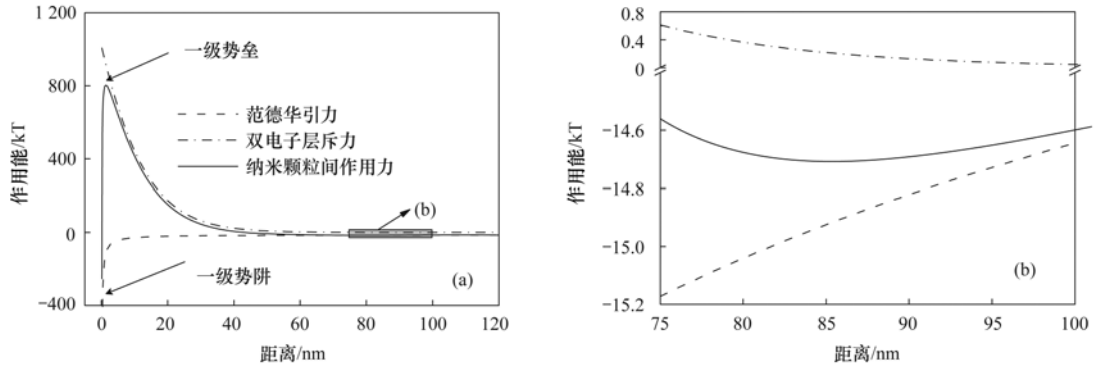

图 5 pH = 7.0 时, 10 mg·L^{-1} HA 存在条件下 FHNPs 之间的相互作用能曲线

Fig. 5 Interaction energy curves between FHNPs at pH 7.0 in the presence of 10 mg·L^{-1} HA

力逐渐上升为正值并出现峰值,达到一级势垒(1.3 nm, 802.9 kT). 当一级势垒相对较高时,颗粒间逐渐靠近,相互斥力逐渐增大,两颗粒不易进一步靠近而相互分散. FHNPs 很难克服势垒作用而发生团聚. 若一级势垒不存在或很小,纳米颗粒的热运动完全可以克服它,颗粒间的范德华引力随着颗粒间距离的减小而剧增,颗粒间将趋向于团聚. 如果一级势垒足够大,纳米颗粒保持相对稳定. 由于难以克服一级势阱释放的巨大能量屏障,这种聚沉一般被认为是不可逆的[46].

通过 DLVO 理论计算了不同 pH、离子(NaCl、$CaCl_2$ 和 NaH_2PO_4)和有机质(HA 和 FA)存在时的 FHNPs 和 GTNPs 的一级势垒和次级势阱,并以热图形式呈现(图 6). 其中,一级势垒热图的颜色越浅表示势垒高度越大;次级势阱热图的颜色越浅表示次级势阱深度越小,都说明纳米颗粒不容易聚沉;空白部分表示不存在一级势垒和次级势阱. 在酸性条件下,NaCl 或 $CaCl_2$ 浓度较低(10 mmol·L^{-1})或没有大量离子存在时,随着 pH 的升高,FHNPs 和 GTNPs 的一级势垒高度逐渐减小,次级势阱深度逐渐增大,结合粒径分析,可以判断两种纳米颗粒是相对稳定的. 但 pH 进一步升高后,一级势垒消失,两种纳米颗粒将开始不可逆地团聚. 在低浓度的(10 mmol·L^{-1})NaH_2PO_4 条件下,随着 pH 的升高一级势垒高度逐渐增大,次级势阱稳定在 −23.7 ~ −18.1 kT 范围内,纳米颗粒不易发生不可逆团聚. 由于大部分条件下 FHNPs 和 GTNPs 粒径也相对稳定,说明不可逆团聚亦不明显. 在高浓度(100 mmol·L^{-1})的 NaCl、$CaCl_2$ 和 NaH_2PO_4 条件下,FHNPs 和 GTNPs 不存在一级势垒和次级势阱,纳米颗粒极易团聚,稳定性很差.

由于有机质可以改变 FHNPs 和 GTNPs 原有的电性,整体上可以起到稳定两种纳米颗粒的作用. 但是在电性改变的临界点附近,一级势垒和次级势阱有同时消失的现象,FHNPs 和 GTNPs 表现出不稳定性(图 6). 由于 HA 和 FA 浓度、电荷携带能力、颗粒大小以及两种纳米颗粒吸附能力的差别,导致其不稳定的 pH 值范围存在差异,低浓度 HA 时,FHNPs

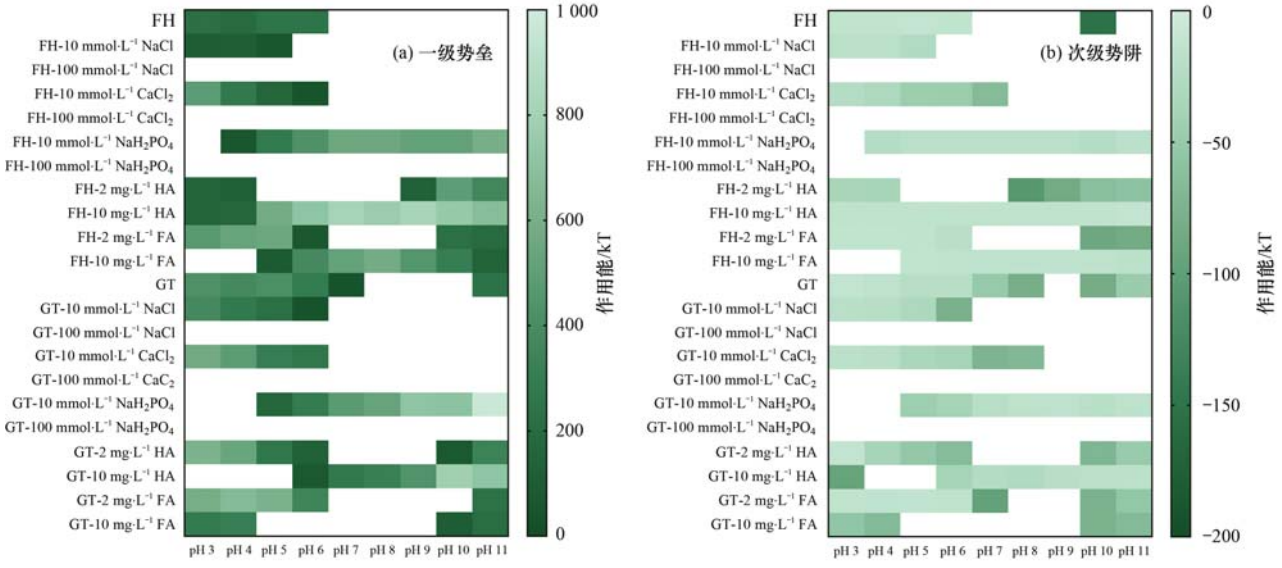

图 6 各环境条件下 FHNPs 和 GTNPs 的一级势垒和次级势阱分布

Fig. 6 Primary barrier and secondary minima of FHNPs and GTNPs under different environmental conditions

(pH 5 ~8)和 GTNPs(pH 7 ~9)在中性 pH 附近不稳定;高浓度 HA 时,只有 GTNPs 在 pH 3 ~5 时不稳定. 低浓度 FA 时,两种纳米颗粒在中性或弱碱性条件下(FHNPs 在 pH 7 ~9,GTNP 在 pH 7 ~10)不稳定;高浓度 FA 时,FHNPs 和 GTNPs 分别在 pH 3 ~4 和 pH 5 ~9 不稳定. HA 相对 FA 的粒径较大,吸附后会伸出铁矿物纳米颗粒的 Stern 层[47],因此会更为显著地改变其电性. 这导致 HA 对铁矿物纳米颗粒的稳定性影响更大. 从整体上看,HA 和 FA 对 FHNPs 和 GTNPs 的稳定作用,遵循高浓度大于低浓度,HA 大于 FA 的规律. 虽然在两种纳米颗粒电性未发生改变时,它们也表现出一定的稳定性. 但在实际环境中,由于土壤包气带或含水层的孔隙介质都带负电,因此带负电的纳米颗粒更容易在孔隙介质中稳定存在,从而长距离迁移[21]. 低浓度的 PO_4^{3-} 同样可以促进两种纳米颗粒在孔隙介质中的迁移. 本研究中一级势垒和次级势阱常常同时出现,这意味着在不同的 pH 值条件下,两种铁矿物纳米颗粒的团聚方式会有所区别. 当一级势垒和次级势阱都不存在时,纳米颗粒主要以不可逆的方式在一级势阱中团聚;当一级势垒和次级势阱同时存在时,虽然不能排除不可逆团聚,但次级势阱造成的可逆沉积会增多. 由于次级势阱的深度与纳米颗粒的大小成正比,所以此时较大的颗粒会陷入较深的次级势阱[46].

3　结论

(1)中性或碱性条件下 FHNPs 和 GTNPs 不稳定;Na^+ 和 Ca^{2+},特别是高浓度条件下,会促进 FHNPs 和 GTNPs 团聚;低浓度 PO_4^{3-} 可以提高铁矿物纳米颗粒的稳定性,但在高浓度条件下,离子强度促进的颗粒间的团聚占据主导;高浓度的 HA 和 FA 吸附在铁矿物纳米颗粒上,改变其表面电荷,在较高 pH 条件下抑制团聚,提高 FHNPs 和 GTNPs 稳定性.

(2)FHNPs 或 GTNPs 的 Zeta 电位接近于 0 时,其相互作用的一级势垒和次级势阱常常同时不存在,两种纳米颗粒主要以不可逆的方式在一级势阱中团聚;当一级势垒和次级势阱同时存在时次级势阱造成的可逆 FHNPs 和 GTNPs 团聚比例会增大.

参考文献:

[1] Xu P, Zeng G M, Huang D L, *et al*. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review[J]. Science of the Total Environment, 2012, **424**: 1-10.

[2] Chen Y L, Ma J, Li Y T, *et al*. Enhanced cadmium immobilization in saturated media by gradual stabilization of goethite in the presence of humic acid with increasing pH[J]. Science of the Total Environment, 2019, **648**: 358-366.

[3] Jiang W, Lv J T, Luo L, *et al*. Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 55-63.

[4] Ma J, Guo H M, Weng L P, *et al*. Distinct effect of humic acid on ferrihydrite colloid-facilitated transport of arsenic in saturated media at different pH[J]. Chemosphere, 2018, **212**: 794-801.

[5] Xiu W, Guo H M, Zhou X Q, *et al*. Change of arsenite adsorption mechanism during aging of 2-line ferrihydrite in the absence of oxygen[J]. Applied Geochemistry, 2018, **88**: 149-157.

[6] Liu J, Zhu R L, Xu T Y, *et al*. Interaction of polyhydroxy fullerenes with ferrihydrite: adsorption and aggregation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **64**: 1-9.

[7] 管宇立. 水铁矿及其与腐植酸共沉物对水溶液中镉的吸附作用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018. 6-9.
Guan Y L. Adsorption of cadmium from aqueous solution by ferrihydrite and their coprecipitate with humic acid[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018. 6-9.

[8] Ma J, Lei E, Lei M, *et al*. Remediation of arsenic contaminated soil using malposed intercropping of *Pteris vittata* L. and maize[J]. Chemosphere, 2018, **194**: 737-744.

[9] Ma J, Lei M, Weng L P, *et al*. Fractions and colloidal distribution of arsenic associated with iron oxide minerals in lead-zinc mine-contaminated soils: comparison of tailings and smelter pollution[J]. Chemosphere, 2019, **227**: 614-623.

[10] 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 179-186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, *et al*. Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 179-186.

[11] Das S, Jim Hendry M, Essilfie-Dughan J. Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions[J]. Applied Geochemistry, 2013, **28**: 185-193.

[12] Sajih M, Bryan N D, Livens F R, *et al*. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: a kinetic and surface complexation modelling study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, **146**: 150-163.

[13] Krumina L, Kenney J P L, Loring J S, *et al*. Desorption mechanisms of phosphate from ferrihydrite and goethite surfaces[J]. Chemical Geology, 2016, **427**: 54-64.

[14] Schwertmann U, Stanjek H, Becher H H. Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25℃[J]. Clay Minerals, 2004, **39**(4): 433-438.

[15] Nielsen S S, Kjeldsen P, Hansen H C B, *et al*. Transformation of natural ferrihydrite aged *in situ* in As, Cr and Cu contaminated soil studied by reduction kinetics[J]. Applied Geochemistry, 2014, **51**: 293-302.

[16] Zhang T, Zeng X B, Zhang H, *et al*. Investigation of synthetic ferrihydrite transformation in soils using two-step sequential extraction and the diffusive gradients in thin films (DGT) technique[J]. Geoderma, 2018, **321**: 90-99.

[17] Fang J, Shijirbaatar A, Lin D H, *et al*. Stability of co-existing ZnO and TiO_2 nanomaterials in natural water: aggregation and sedimentation mechanisms[J]. Chemosphere, 2017, **184**: 1125-1133.

[18] Ma S, Zhou K J, Yang K, *et al*. Heteroagglomeration of oxide nanoparticles with algal cells: effects of particle type, ionic strength and pH[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(2): 932-939.

[19] Sotirelis N P, Chrysikopoulos C V. Heteroaggregation of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids[J]. Science of the Total Environment, 2017, **579**: 736-744.

[20] Wang D J, Jin Y, Jaisi D P. *et al*. 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.

[21] Ma J, Guo H M, Lei M, *et al*. Enhanced transport of ferrihydrite colloid by chain-shaped humic acid colloid in saturated porous media[J]. Science of the Total Environment, 2018, **621**: 1581-1590.

[22] Liao P, Li W L, Wang D J, *et al*. Effect of reduced humic acid on the transport of ferrihydrite nanoparticles under anoxic conditions[J]. Water Research, 2017, **109**: 347-357.

[23] Tosco T, Bosch J, Meckenstock R U, *et al*. Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(7): 4008-4015.

[24] Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **353**(1): 1-15.

[25] Deng Y X, Li Y T, Li X J, *et al*. Influence of calcium and phosphate on pH dependency of arsenite and arsenate adsorption to goethite[J]. Chemosphere, 2018, **199**: 617-624.

[26] Jin X, Li M H, Wang J W, *et al*. High-Throughput screening of silver nanoparticle stability and bacterial inactivation in aquatic media: influence of specific ions[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(19): 7321-7328.

[27] Chen K L, Elimelech M. Interaction of fullerene (C_{60}) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(20): 7607-7614.

[28] Zhu L H, Li Z Y, Tian R, *et al*. Specific ion effects of divalent cations on the aggregation of positively charged goethite nanoparticles in aqueous suspension[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, **565**: 78-85.

[29] Liu J J, Louie S M, Pham C, *et al*. Aggregation of ferrihydrite nanoparticles: effects of pH, electrolytes, and organics[J]. Environmental Research, 2019, **172**: 552-560.

[30] Palomino D, Stoll S. Fulvic acids concentration and pH influence on the stability of hematite nanoparticles in aquatic systems[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, **15**(2): 1428.

[31] Weng L P, Van Riemsdijk W H, Koopal L K, *et al*. Ligand and charge distribution (LCD) model for the description of fulvic acid adsorption to goethite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **302**(2): 442-457.

[32] Wang L, Li Y T, Weng L P, *et al*. Using chromatographic and spectroscopic parameters to characterize preference and kinetics in the adsorption of humic and fulvic acid to goethite[J]. Science of the Total Environment, 2019, **666**: 766-777.

[33] Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(6): 2093-2101.

[34] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, **234**(1): 204-216.

[35] 任天昊, 杨琦, 李群, 等. 针铁矿对废水中 Cr(Ⅵ)的吸附[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(S2): 72-77.
Ren T H, Yang Q, Li Q, *et al*. Adsorption of Cr(Ⅵ) on goethite from simulated wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(S2): 72-77.

[36] Zhao W Q, Walker S L, Huang Q Y, *et al*. Adhesion of bacterial pathogens to soil colloidal particles: influences of cell type, natural organic matter, and solution chemistry[J]. Water Research, 2014, **53**: 35-46.

[37] Yang K, Lin D H, Xing B S. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides[J]. Langmuir, 2009, **25**(6): 3571-3576.

[38] 李文彦. 土壤天然纳米颗粒提取及其性质和环境行为的表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. 59-63.
Li W Y. Extraction, characteristics and environmental behaviors of natural soil nanoparticles[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. 59-63.

[39] Li W L, Liu D, Wu J W, *et al*. Aqueous aggregation and surface deposition processes of engineered superparamagnetic iron oxide nanoparticles for environmental applications[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(20): 11892-11900.

[40] 李越. 土壤团聚体稳定性的特殊离子效应初探[D]. 重庆: 西南大学, 2014. 25-29.
Li Y. Preliminart study of hofmeister effect on soil aggregate stability[D]. Chongqing: Southwest University, 2014. 25-29.

[41] 刘娟娟. 铁(氢)氧化物纳米颗粒的团聚行为及其机理研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019. 6-9.
Liu J J. Aqueous aggregation behavior and mechanism of Iron (Hydr) oxide nanoparticles[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2019. 6-9.

[42] Hahn M W, Abadzic D, O'Melia C R. Aquasols: on the role of secondary minima[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(22): 5915-5924.

[43] Redman J A, Walker S L, Elimelech M. Bacterial adhesion and transport in porous media: role of the secondary energy minimum[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(6): 1777-1785.

[44] Hahn M W, O'Melia C R. Deposition and reentrainment of brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: some concepts and applications[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(1): 210-220.

[45] Franchi A, O'Melia C R. Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(6): 1122-1129.

[46] Tufenkji N, Elimelech M. Breakdown of colloid filtration theory: role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities[J]. Langmuir, 2005, **21**(3): 841-852.

[47] Weng, Van Riemsdijk W H, Koopal L K, *et al*. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(24): 7494-7500.

HUANJING K0EXUE
Environmental Science (monthly)
Vol. 41 No. 5
May 15, 2020

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Shanghai: Using Hourly Resolved $PM_{2.5}$ Chemical Composition Data ····· ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles ····· WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, *et al.* (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Mircro-scale Single Particle Analysis ····· ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, *et al.* (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas ····· LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, *et al.* (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Linyi ····· LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, *et al.* (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China ····· XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, *et al.* (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants ····· HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, *et al.* (2050)
$PM_{2.5}$ Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model ····· XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, *et al.* (2057)
Spatio-temporal Variation of $PM_{2.5}$ Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention ····· YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, *et al.* (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data ····· WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, *et al.* (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment ····· TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir ····· TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, *et al.* (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir ····· YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, *et al.* (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation ····· FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, *et al.* (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake ····· LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, *et al.* (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China ····· SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, *et al.* (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios ····· ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, *et al.* (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir ····· LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, *et al.* (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir ····· WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, *et al.* (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir ····· ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, *et al.* (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River ····· GUO Yan-ni, LI Yuan-peng, SHI Yu, *et al.* (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer ····· LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, *et al.* (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China ····· JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, *et al.* (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment ····· LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, *et al.* (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on *Daphnia magna* ····· XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with *Eucalyptus* Plantation, Southern China ····· ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, *et al.* (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning ····· LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, *et al.* (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed ····· LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, *et al.* (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff ····· NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, *et al.* (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments ····· BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions ····· WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^-$ System for Degradation of Benzoic Acid ····· SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, *et al.* (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations ····· DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, *et al.* (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou ····· YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, *et al.* (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers ····· ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers ····· WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, *et al.* (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR) ····· QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions ··· JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, *et al.* (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitritation and Anaerobic Ammonium Oxidation ····· CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, *et al.* (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity ····· LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, *et al.* (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils ····· WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, *et al.* (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization ····· ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, *et al.* (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties ····· FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, *et al.* (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland ····· WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, *et al.* (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration ····· WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, *et al.* (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil ····· WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, *et al.* (2425)
N_2O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills ····· ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, *et al.* (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain ····· WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, *et al.* (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields ····· GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, *et al.* (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils ····· CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, *et al.* (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest ····· WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, *et al.* (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments ····· LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, *et al.* (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013 ····· ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)