

#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018102902

何莹, 刘洋, 陈治廷, 等.溶解性有机质的表面吸附行为及其对金属基纳米颗粒环境行为的影响[J].环境化学, 2019, 38(8): 1757-1767. HE Ying, LIU Yang, CHEN Zhiting, et al. Surface adsorption of dissolved organic matters and their effects on environmental behaviors of metalbased nanoparticles[J].Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1757-1767.

# 溶解性有机质的表面吸附行为及其 对金属基纳米颗粒环境行为的影响\*

何莹1 刘洋1\*\* 陈治廷2 储 刚3 赵靖1 仇 浩4 吴敏1

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院,云南省土壤固碳与污染控制重点实验室,昆明,650500;
2. 云南大学公共管理学院,昆明,650091; 3. 安徽农业大学资源与环境学院,合肥,230036;
4. 上海交通大学环境科学与工程学院,上海,200240)

摘 要 随着纳米科技的不断进步,越来越多的金属基纳米颗粒(MNPs)被添加到油漆、除草剂、杀虫剂等产品中.其大量应用使得 MNPs 在储存、运输、使用以及处理等过程中不可避免地进入到环境中,从而对生物乃至人类健康产生威胁.环境中丰富的溶解性有机质(DOMs)容易通过静电吸引、配体交换、疏水性等作用吸附到纳米颗粒的表面,从而影响 MNPs 的迁移转化及生态效应.DOMs 的吸附可能会降低 MNPs 表面电势,加速颗粒聚集,或堵塞表面微孔而减小颗粒的有效暴露面积,抑制金属离子的释放;DOMs 吸附也可能增加其释放出的金属离子发生络合反应的几率,从而促进 MNPs 的溶解.以上矛盾结论的产生是因为 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为机制还不十分清晰,有待更深入的研究.因此,本文就 DOMs 在 MNPs 表面产生吸附的机理,及其对MNPs 聚集、分散及溶解等过程产生的影响进行了系统的评述,并重点剖析了如何量化 DOMs 在 MNPs 表面的吸附作用,及不同环境因子对 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为的影响,提出为了提高 MNPs 环境行为及生态效应评估的准确性,建立 DOMs 吸附作用与 MNPs 聚集、分散和溶解间的相关关系将是今后研究的重点. 关键词 溶解性有机质,金属基纳米颗粒,环境行为,吸附,聚集,溶解.

# Surface adsorption of dissolved organic matters and their effects on environmental behaviors of metal-based nanoparticles

HE Ying<sup>1</sup> LIU Yang<sup>1\*\*</sup> CHEN Zhiting<sup>2</sup> CHU Gang<sup>3</sup> ZHAO Jing<sup>1</sup> OIU Hao<sup>4</sup> WU Min<sup>1</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming, 650500, China;
 2. School of Public Administration, Yunnan University, Kunming, 650091, China;
 3. College of resources and environment, Anhui Agricultural University, Hefei, 230036, China;
 4. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract: More and more metal-based nanoparticles (MNPs) have been added to products such as paints, herbicides and pesticides owing to the continuous improvement of nanotechnology. The wide application of MNPs makes them inevitably enter the environment duringstorage, transportation, use and processing, thus threatening the health of environmental organisms and even human beings.

\* \* 通讯联系人, Tel: 18313813905, E-mail: minipig6@ 163.com

Corresponding author, Tel: 18313813905, E-mail: minipig6@ 163.com

<sup>2018</sup>年10月29日收稿(Received:October 29, 2018).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金青年基金(41703111),云南省教育厅科学研究资助性项目(2016zzx035)和昆明理工大学省级人才培养项目 (KKSY201622012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41703111), Science Research Funded from Yunnan Provincial Department of Education (2016zzx035) and Talent Cultivation Project at KMUST (KKSY201622012).

Dissolved organic matters (DOMs) are abundant in the environment. They are easily adsorbed on the surface of MNPs by electrostatic attraction, ligand exchange and hydrophobic interactions, which affect the migration, transformation and ecological effects of MNPs in the environment. On the one hand, the adsorption of DOMs onto the surface of MNPs may lead to the decrease of their surface potential, which makes MNPs easy to aggregate. DOMs can also block the micropore on the surface of MNPs and reduce the effective specific surface area of MNPs exposed to the medium, thus inhibiting the release of metal ions from MNPs. On the other hand, the adsorption of DOMs onto the surface of MNPs may increase the possibility of complexing metal ions with DOMs, thereupon promoting the dissolution of MNPs. However, at present, the adsorption mechanism of DOMs onto the surface of MNPs is still unclear, which leads to the contradiction of the above conclusions and needs further investigation. Therefore, this article systematically reviewed the underlying adsorption mechanisms of DOMs onto the surface of MNPs, and their potential effects on the aggregation, dispersion and dissolution of MNPs. It also focused on how to quantitatively determine the adsorption of DOMs onto the surface of MNPs, and how to describe the influence of different environmental factors on DOMs adsorption onto the surface of MNPs. To improve the accuracy for assessing the environmental behaviors and ecological effects of MNPs, the relationship between the adsorption of DOMs and the aggregation, dispersion and dissolution of MNPs should be well understood.

**Keywords**: dissolved organic matters (DOMs), metal-based nanoparticles (MNPs), environmental behaviors, adsorption, aggregation, dissolution.

至少有一维晶体尺寸处于 1—100 nm 的金属或金属氧化物颗粒<sup>[1]</sup>被称为金属基纳米颗粒(MNPs). MNPs 具备的独特表面效应<sup>[2]</sup>、体积效应<sup>[3]</sup>、量子尺寸效应<sup>[4]</sup>及宏观量子隧道效应<sup>[5]</sup>,使其化学活性、可 塑性及电、磁、光、热、超导性都优于传统块状金属,因而在电子、化工、医学、生物等领域得到广泛应用. 据统计<sup>[6]</sup>,纳米颗粒的使用量已达到 10000 t·a<sup>-1</sup>,释放到环境中的纳米颗粒也不断增加,其带来的环境 风险不容忽视.

研究发现, MNPs 能够被生物体吸收, 抑制其生长、发育. 例如, MNPs 能够抑制水稻幼苗根系的生长<sup>[7]</sup>、斑马鱼胚胎的孵化<sup>[8]</sup>及水蚤的繁殖<sup>[9]</sup>. 一些学者还认为比表面积较大的 MNPs, 易与环境介质发生反应, 释放出具有较强毒性和迁移性的金属离子<sup>[10]</sup>. 通过食物链的累积, MNPs 及释放的金属离子的 生物毒性效应还会随营养级的升高而增强<sup>[11]</sup>, 最终威胁到人体健康.因此, 研究 MNPs 的环境行为, 即聚 集、分散及溶解过程对准确评估其生态及人体健康风险具有重要意义.

溶解性有机质(DOMs)是一类广泛存在于自然界中的有机物,包括游离态氨基酸、有机酸、多糖、 酶、腐殖质等<sup>[12]</sup>,具有羧基、醛类、酚羟基、苯醌基、氨基、酮等多种官能团<sup>[13]</sup>.与固态有机质相比,DOMs 因其腐殖化程度高而具有更多的活性位点<sup>[14]</sup>,在土壤及水环境中更为活跃.研究发现,环境中的 DOMs 可通过氢键、电荷转移、共价键、范德华力等作用与环境中的有机化合物相结合<sup>[15]</sup>,也易通过吸附、络 合、螯合、离子交换等作用与环境中的无机物发生反应<sup>[16]</sup>,从而影响其在环境中的迁移转化.

DOMs 可吸附于 MNPs 表面,影响其在环境介质中的聚集、分散和溶解等过程.但现有研究并未给予 足够重视,因此矛盾结论时常出现.有研究称,DOMs 可静电吸附于 MNPs 表面,中和其表面电荷,减小颗 粒间的静电斥力,使颗粒易发生碰撞、聚集、乃至沉淀<sup>[17]</sup>,减小 MNPs 曝露于水相中的比表面积,抑制溶 解<sup>[18]</sup>.Ghosh 等<sup>[19]</sup>则发现,DOMs 的吸附提高了 MNPs 在水相中的分散稳定性,从而增大其比表面积,促 进溶解.

因此,本文系统地综述了 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为及产生的机理,重点阐述了吸附作用对 MNPs 聚集、分散和溶解产生的影响,剖析了量化 DOMs 在 MNPs 表面吸附行为的主要方法,及不同环境 因子对 DOMs 在 MNPs 表面吸附行为的影响.

1 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为 (The adsorption of DOMs onto the surface of MNPs)

系统剖析 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为,不仅涉及吸附机理的确定,还需定量描述 MNPs 对

DOMs 的吸附特性,并综合考虑 MNPs 粒径、DOM 自身结构及各种环境因素对吸附过程的影响.

1.1 吸附机理

DOMs 在 MNPs 表面的吸附可分为物理吸附和化学吸附.物理吸附是分子间作用力的结果,不发生 化学反应.静电作用、氢键作用、疏水性作用、微孔填充均属于物理吸附.DOMs 能够通过物理吸附作用在 MNPs 表面形成单分子层或多分子层,吸附速率较快,易达到平衡.而化学吸附是以分子间的化学键为主 导的吸附,包括配体交换、离子架桥.DOMs 在 MNPs 表面的化学吸附较易形成单分子层,吸附速率较慢, 不易达到平衡.一般情况下,DOMs 在 MNPs 表面的物理吸附和化学吸附是同时发生的,且主导的吸附作 用会因环境条件的变化而发生改变.具体吸附机理如下.

# 1.1.1 物理吸附

(1)静电作用

静电作用(图 1(a)示)被认为是多数 MNPs 吸附 DOMs 的主要机制之一<sup>[20]</sup>.Jayalath 等<sup>[21]</sup>报道称在 酸性条件下,萨旺尼河富里酸(SRFA)在 TiO<sub>2</sub> NPs 颗粒表面的吸附量较大.他们利用 Zeta 电位分析仪发 现当溶液 pH 值(3.7)小于 TiO<sub>2</sub> NPs 的等电点( $pH_{apc}$ )(6.5)时,TiO<sub>2</sub> NPs 表面带正电,因而会与带负电的 SRFA 发生静电吸引,从而促进吸附.由此看来,颗粒的表面带电量与溶液的 pH 值及颗粒的  $pH_{apc}$ 密切相 关(详见 1.3.3).



#### **图1** DOMs-MNPs 间吸附作用机理图<sup>[12]</sup>

(a)静电作用;(b)微孔填充作用;(c)疏水性作用;(d)氢键作用;(e)配体交换<sup>[18]</sup>;(f)阳离子架桥

Fig.1 Mechanisms of DOMs adsorption on the surface of MNPs<sup>[12]</sup>

(a) electrostatic interaction; (b) micro-pore volume filling; (c) hydrophobic interaction;

(d) hydrogen-bonding interaction; (e) ligand exchange [18]; (f) cationic bridge

(2) 微孔填充

MNPs 表面可能存在微孔结构(孔径 < 2 nm),使其表面吸附位点增多.与中孔(2—50 nm)和大孔 (> 50 nm)相比,微孔内壁距离较近,孔壁对吸附质分子产生的作用易发生叠加,增强吸附.DOMs 从水 相扩散至 MNPs 表面时,小分子组分易通过微孔填充作用进入到 MNPs 的微孔内部<sup>[12]</sup>,促使 DOMs 吸附 在 MNPs 上,如图 1(b)所示.

# (3)氢键作用和疏水性作用

MNPs 对 DOMs 的吸附也可能是疏水性作用(图 1(c))和氢键作用(图 1(d))的结果.DOMs 中的羧

基和酚羟基可与 MNPs 表面水分子中的氢原子形成氢键<sup>[22]</sup>,但一般情况下键能较低,作用较弱.同时, MNPs 表面的—OH 易与 DOMs 分子中的亲水性官能团(如羟基、羧基等)发生配体交换,使 DOMs 分子中的疏水性官能团(如芳香族、脂肪族等)远离 MNPs 表面,从而产生疏水性作用,促进吸附.Yang 等<sup>[23]</sup>发现溶液 pH 值增大,SiO<sub>2</sub> NPs 表面的氢含量增加,疏水性作用减弱,对胡敏酸(HA)的吸附作用也减弱. 这说明 pH 值增大促进了 DOMs 中疏水端水分子发生解离,羟基增多,DOMs 表面亲水性增加、疏水性减弱,因而减弱了 MNPs 对 DOMs 的吸附作用.

#### 1.1.2 化学吸附

(1)配体交换

配体交换是 DOMs 在 MNPs 表面发生化学吸附的主要机制.一些研究将 DOMs 在 MNPs 表面的吸附 配位过程分为外界吸附和内界吸附.外界吸附是 DOMs 分子受静电作用或氢键作用与 MNPs 表面的金属 离子相结合的过程<sup>[24]</sup>.内界吸附则是 DOMs 中的—COOH、—COO<sup>-</sup>及酚羟基官能团与 MNPs 表面— OH、—OH<sup>+</sup> 进行配体交换生成络合物的过程<sup>[23]</sup>,如图 1(e)所示.由于 MNPs 表面存在大量不饱和离子 键或极性键,能够吸引大量水分子在其表面定向有序排列成水合层(如图 2(a)所示).在水合层吸附界 面,DOMs 中的羧基易失去质子,生成去质子化羧基,如式(1)所示.MNPs 表面的水分子会发生解离形成 羟基,利于内界吸附的发生<sup>[21]</sup>.另外,MNPs 表面的羟基还会发生质子化,生成质子化羟基,如式(2). MNPs 表面的羟基基团增多,促进了如上配体交换的进行.但质子化程度与溶液的性质密切相关.李孟与 郭金仓<sup>[25]</sup>就发现,随着 pH 值增大(pH < 8),Fe,O,表面的—OH<sup>+</sup>,减少,HA 的吸附量也减小.



#### 图 2 DOMs 在 MNPs 表面可能存在的吸附配位模式

(a)外界吸附发生时 MNPs 表面水合层的形成;(b)链状 DOMs 中的羧基基团与 MNPs 表面的羟基基团单齿结合; (c)环状 DOMs 中的羟基基团与 MNPs 表面的羟基基团单齿结合;(d)环状 DOMs 中的羧基基团和酚羟基基团与 MNPs 表面的羟基基 团双齿架桥;(e)环状 DOMs 中的酚羟基基团与 MNPs 表面的羟基基团双齿架桥.M:金属基纳米颗粒;R:DOM 中的大分子长链基团

Fig.2 The possible coordination patterns of DOMs adsorbed on the surface of MNPs

(  $a\,)\,$  formation of hydration layer on the surface of MNPs when outer-sphere adsorption occurs;

 $(\,b\,)$  the carboxyl groups in the chain DOMs bind to the hydroxyl groups on the surface of MNPs;

(c) the hydroxyl groups in the ring DOMs bind to the hydroxyl groups on the surface of MNPs; (d) bidentate bridge between the carboxyl and phenolic hydroxyl groups in the ring DOMs and the hydroxyl groups on the surface of MNPs;
(e) bidentate bridge between the phenolic hydroxyl groups in the ring DOMs and the hydroxyl groups on the surface of MNPs;
MNPs; M: metal-based nanoparticles; R: long chain of macromolecules in DOMs

$$-COOH + H_2O \longleftrightarrow -COO^- + H_3O^+$$
(1)

$$\mathbf{M} \longrightarrow \mathbf{OH} + \mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{+} \longleftrightarrow \mathbf{M} \longrightarrow \mathbf{OH}_{2}^{+} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$$

$$\tag{2}$$

内界吸附又分为单齿结合和双齿架桥.链状 DOMs 上只含有一个羧基,因此其仅能与 MNPs 表面的 一个羟基进行单齿配位,如图 2(b)所示;而环状的 DOMs 上可能含有羧基和酚羟基基团,与 MNPs 表面 羟基的配位方式可能同时存在单齿结合(如图 2(c))和双齿架桥(如图(d)、(e)).不同的配位方式会导 致红外光谱(FTIR)振动频率的偏移<sup>[26]</sup>,因此 FTIR 常被作为判定吸附配位方式的检测手段.胡薏萍 等<sup>[27]</sup>利用 FTIR 法发现水杨酸钠以双齿架桥的配位方式吸附于针铁矿和赤铁矿表面,并推测可能是环 状 DOMs 在颗粒界面发生了吸附.Jayatlah 等<sup>[21]</sup>也利用 FTIR 法发现 TiO<sub>2</sub> NPs 吸附 HA 的过程中,单齿结 合和双齿架桥可能同时发生.然而目前对 MNPs 吸附 DOMs 的配位模式的相关研究较少,两种配位方式 对 DOMs-MNPs 间的络合反应乃至吸附过程的相对贡献仍有待进一步探究.

(2)离子架桥

若 MNPs 及 DOMs 表面均带负电,且溶液中存在二价或多价态金属阳离子(如:Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>),DOMs 还能通过阳离子架桥作用吸附到 MNPs 表面,如图 1(f).Sun 等<sup>[28]</sup>就发现,HA 分子中的羟基可通过溶液 中的 Ca<sup>2+</sup>与 TiO<sub>2</sub> NPs 表面的羟基形成阳离子架桥,从而增大 HA 在 TiO<sub>2</sub> NPs 表面的吸附量.Fan 等<sup>[29]</sup>也 发现,Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>的存在使得 HA 在磁铁矿纳米颗粒及零价铁纳米颗粒上的吸附量增大了两倍.由此看 来,离子架桥作用也可增强 DOMs 在 MNPs 表面的吸附.

DOMs 吸附于 MNPs 表面可能是上述物理吸附和化学吸附共同作用的结果.但目前大多数研究仍将 吸附作用的发生归结于静电作用和配体交换作用,离子架桥、微孔填充、氢键作用及疏水性作用在 DOMs 吸附行为中的贡献却鲜有涉及.如何区分及量化以上各种吸附作用仍有待深入剖析.

#### 1.2 吸附定量

借助吸附等温线和吸附动力学方程可实现对 DOMs 在 MNPs 表面吸附行为的定量描述,且有助于确定 MNPs 的吸附能力、吸附容量及吸附速率等吸附特性.

## 1.2.1 吸附等温线

吸附等温线主要用于研究吸附剂对吸附质的吸附能力及吸附容量,常用如下吸附等温方程来描述 (式(3)--(6)).

Langmuir 单层分子吸附模型适用于物理吸附和化学吸附过程,其包括如下 4 个假设:1)吸附剂表面 有一定数量的吸附位点,且相互独立;2)每个吸附位点只能被一个吸附质分子占据,形成不移动的吸附 层;3)吸附剂固体表面性质均一,各个吸附位点分布均匀<sup>[30]</sup>;4)吸附和解吸过程处于动态平衡.Rahman 等<sup>[31]</sup>报道称 Langmuir 吸附模型能够较好( $R^2 > 0.9$ )地描述不同 pH 值条件下 HA 在针铁矿和磁铁矿表 面的吸附过程.当 pH=2.5,HA 在针铁矿表面的最大吸附量( $q_e$  = 4.75 mgC·g<sup>-1</sup>)大于其在磁铁矿表面的 最大吸附量( $q_e$  = 3.79 mgC·g<sup>-1</sup>),这可能是由于针铁矿的比表面积(19.88 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>> 12.12 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)较大.

Freundlich 吸附等温方程是针对吸附剂在多相界面(如固-气、固-液)上的吸附建立的经验公式,该 方程可用于描述不均匀表面的单层吸附状况.常数 n 反映吸附作用的强弱.当 1/n 的值在 0.1-0.5,吸附 较易进行;当 1/n 的值 > 2,吸附较难发生.郭惠莹等<sup>[32]</sup>就发现 Freundlich 模型能够较好地描述单宁酸 ( $R^2$  = 0.964)和没食子酸( $R^2$  = 0.962)在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 表面的吸附.拟合得到的单宁酸的 1/n 值在 0.11-0.28之间,没食子酸的 1/n 值在 0.20-0.73 之间,这表明单宁酸较没食子酸更易吸附于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 表面.

也有学者表示,以上吸附等温模型均属于理想模型,适用的平衡浓度范围较窄<sup>[33]</sup>.因此,后人在 Polanyi 理论的基础上建立了 Polanyi-Manes 模型(PMM,式(5))和 Dubinin-Ashatakhov 模型(DA, 式(6)).拟合参数 E、b 反映吸附强度,值越大表示吸附剂对吸附质的吸附亲和力越强.Yang 等<sup>[34]</sup>就发现 与 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型相比,PMM 模型更适用于描述单壁及多壁纳米碳管对多环芳烃的 吸附(均方误差 < 0.1).Franco 等<sup>[35]</sup>则利用 DA 模型发现盐的存在不仅能增大 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对乳化油的吸 附亲和力( $E_{\pm}$  = 21.53 kJ·mol<sup>-1</sup> >  $E_{\pm\pm}$  = 9.74 kJ·mol<sup>-1</sup>; $b_{\pm}$  = 19.92 >  $b_{\pm\pm}$  = 2.28),还能增大吸附容量 ( $q_{\max\pm}$  = 5.43×10<sup>13</sup> mg·g<sup>-1</sup> >  $q_{\max\pm\pm}$  = 2.52×10<sup>5</sup> mg·g<sup>-1</sup>).

Langmuir 模型:

$$q_e = \frac{Q^0 C_e}{K_{\rm L} + C_e} \tag{3}$$

Freundlich 模型:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{4}$$

PMM 模型:

$$\lg q_{\rm e} = \lg Q_0 + a \left(\frac{\varepsilon_{\rm sw}}{V_{\rm s}}\right)^b \tag{5}$$

DA 模型:

$$\lg q_e = \lg Q_0 + \left(\frac{\varepsilon_{sw}}{E}\right)^b \tag{6}$$

其中, $q_e$ 是达到吸附平衡的吸附质量, $mg \cdot g^{-1}$ ; $Q^0$ 、 $Q_0$ 分别是单层吸附容量和多层吸附容量, $mml \cdot g^{-1}$ ; $C_e$ 是溶质平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ; $K_L$ 是亲和系数, $mg \cdot g^{-1}$ ,值越大表示吸附能力越强; $K_F$ 是 Freundlich 亲和系数, 即吸附平衡常数,其值随温度的升高而降低;1/n是 Freundlich 常数,表示浓度对吸附容量的影响强弱;  $\varepsilon_{sw}$ 为有效吸附势,即吸附质分子从空间位置转移到固体表面的某个点所需要的能量,吸附质分子越接 近吸附剂固体表面吸附势越高, $kJ \cdot mol^{-1}$ , $\varepsilon_{sw} = -RT \ln(C_s/C_e)$ ,其中 $C_s$ 表示吸附质的溶解度, $mg \cdot L^{-1}$ ,R表示通用气体常数,为 8.314×10<sup>-3</sup> kJ · ( $mol \cdot K$ )<sup>-1</sup>;T表示反应绝对温度,K; $V_s$ :溶质的摩尔体积,  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ;b 为模型拟合参数;E 为相关因子, $kJ \cdot mol^{-1}$ .

1.2.2 吸附动力学

吸附动力学主要研究吸附质在吸附剂颗粒内的扩散性能,通过动力学模型(如式(7)—(9))对数据进行拟合,反映吸附速率,从而探讨相关的吸附机理.拟一级动力学模型以膜扩散理论为基础,假设吸附速率由单因子决定.拟二级动力学模型则假设吸附受化学吸附控制,且受多因子影响.Li等<sup>[36]</sup>就利用拟二级动力学模型发现 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs 对萨旺尼河腐殖酸(SRHA)的吸附速率( $k_{2a}$ =32.67)远大于 SRFA( $k_{2a}$ =5.84).Chekli等<sup>[37]</sup>也发现拟二级动力学模型( $R^2$ >0.999)在模拟 HA 在 FeO NPs 表面的吸附行为时要优于拟一级动力学模型( $R^2$ <0.5),这说明 HA 在 FeO NPs 表面的吸附受化学作用控制,吸附速率受多因子影响.

固体颗粒对 DOMs 的吸附既包括固液界面的吸附,也有微孔孔道缓慢扩散<sup>[38]</sup>.Weber-Morris 模型就 是一种基础扩散模型,其假设吸附过程中无液膜的扩散阻力,吸附质的扩散方向是随机的,且浓度不随 固体吸附剂颗粒的位置变化而变化<sup>[39]</sup>.该模型可通过分析 q<sub>i</sub>与 t<sup>0.5</sup>的相关关系来确定吸附作用的主导过 程:若二者呈线性关系且经过原点则说明吸附过程是由吸附质分子内扩散主导,若直线不经过原点则认 为吸附质分子外扩散与内扩散共同影响着吸附行为.Li 等<sup>[40]</sup>就利用 Weber-Morris 模型,发现固液界面 的吸附才是决定纳米碳管对有机质吸附速率的关键.

拟一级动力学模型:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{1a}t}) \tag{7}$$

拟二级动力学模型:

$$\frac{q_{\iota}}{q_{\rm e}} = \frac{k_{2a}^* t}{1 + k_{2a}^* t} , \ k_{2a}^* = k_{2a} q_{\rm e}$$
(8)

Weber-Morris 模型:

$$q_t = A + K_a t^{0.5} (9)$$

其中, $q_i$ 是在t时刻的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$ ; $k_{1a}$ , $k_{2a}$ 分别是拟一、拟二级动力学吸附速率常数, $h^{-1}$ ; $k_{2a}^*$ 是修正后的拟二级动力学吸附速率常数; $K_a$ 是扩散常数;A是纵坐标截距.

利用吸附等温线及吸附动力学模型不仅有助于了解 MNPs 对 DOMs 的吸附特性,还为判断吸附过程是物理还是化学吸附占主导作用提供了依据.

1.3 影响 DOMs 表面吸附行为的因子

DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为受到众多因素的影响,主要包括 DOMs 的种类、MNPs 的粒径及等 电点、溶液的 pH 值及离子强度.

1.3.1 DOMs 种类

不同的 DOMs 具有不同的分子量及官能团,其亲疏水性也存在差异,在 MNPs 表面的吸附作用也不 尽相同.Erhayem 等<sup>[41]</sup>发现 TiO<sub>2</sub> NPs 对 SRHA 的吸附强于 SRFA,吸附常数  $K_{(SRHA)}$  = 6.67 要大于 $K_{(SRFA)}$  = 1.63.核磁共振波谱法显示 SRHA 中芳香碳与脂肪碳的比率(1.76)要大于 SRFA(0.727).这说明 SRHA

1763

较强的疏水性可能是其在 TiO<sub>2</sub> NPs 表面吸附量较大的原因之一.SRHA 中苯酚的含量(4.24 mmol·g<sup>-1</sup>) 也大于 SRFA(2.91 mmol·g<sup>-1</sup>),这使得更多的酚羟基能与 TiO<sub>2</sub> NPs 表面的羟基发生配体交换. 1.3.2 MNPs 粒径

通常情况下, MNPs 粒径越小, 比表面积越大, 提供的吸附位点越多, 微孔体积也较大<sup>[42]</sup>, 吸附的 DOMs 也就越多<sup>[21]</sup>. Pettibone 等<sup>[43]</sup>就发现 5 nm 的 TiO<sub>2</sub> NPs 的比表面积(219 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)要远远大于 32 nm 的颗粒比表面积(41 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 对溶解性草酸的吸附性也更强. Matsui 等<sup>[44]</sup>则利用吸附动力学扩散模型发 现 DOMs 在小颗粒表面的吸附扩散距离(0.7 μm)小于大颗粒(11.8 μm), 这使得小颗粒 MNPs 具有更强 的吸附能力. MNPs 尺寸的减小也可能会缩短 DOMs 分子扩散到 MNPs 表面位点的距离, 从而增大吸 附量.

1.3.3 溶液 pH 值及 MNPs 的等电点

溶液的 pH 值及 MNPs 的等电点(pH<sub>zpe</sub>)是影响 DOMs 与 MNPs 间静电作用的两大要素.溶液 pH 值 既影响着 MNPs 表面的带电性,又影响着 DOMs 的解离状态(如表 1 所示).当 pK<sub>a</sub>< pH < pH<sub>zpe</sub>时,MNPs 表面因质子化带正电,DOMs 带负电且主要以离子态存在于溶液中,因静电吸引 DOMs 吸附于 MNPs 表面.Yang 等<sup>[23]</sup>发现当 pH=5 时, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(pH<sub>zpe</sub>= 7.1)表面带正电,带负电的 HA 受静电吸引作用吸附于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面.当 pH < pK<sub>a</sub>且 pH > pH<sub>zpe</sub>时,MNPs 表面因去质子化带负电,DOMs 主要以中性分子态存在于溶液中、表面不带电,因而吸附减弱.Jayalath 等<sup>[21]</sup>发现当 pH=8 时,TiO<sub>2</sub> NPs(pH<sub>zpe</sub>= 6.7)表面带负 电,HA 也带负电,两者发生静电排斥作用,与 pH=3.7 时相比吸附减弱.曾凡风<sup>[45]</sup>也发现溶液 pH=2 较 pH=4 时,五氯酚(pK<sub>a</sub>=4.75)的分子态数量增多、表面带电量减少,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对五氯酚的吸附也减弱.

1	表 1	1 水相中的 pH 值与 DOM 解离状态及 MNPs 表面带电性的关系
Table 1	. 1	Relationships between solution pH values and the dissociation state of DOMs

or the nature of electric charge on the surface of MNPs					
pH 值与 pK <sub>a</sub> 值 pH and pK <sub>a</sub> 值	DOM 解离状态 Dissociation state of DOMs	pH 值与 pH <sub>zpc</sub> pH and pH <sub>zpc</sub>	MNPs 表面电荷性质 Surface charge properties of MNPs		
$\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_\mathrm{a}$	以中性分子态为主[HA]	$\rm pH < \rm pH_{zpc}$	因质子化带正电		
$pH = pK_a$	分子态与离子态物质的量相等[HA]=[A <sup>-</sup> ]	$\mathrm{pH}\!=\!\mathrm{pH}_{\mathrm{zpc}}$	不带电		
$\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_\mathrm{a}$	以离子态为主[A⁻]	$\rm pH > \rm pH_{zpc}$	因去质子化带负电		

注:p $K_a$ 为 DOMs 的解离常数,p $K_a = -lg\left\{\frac{[H^+]\times[A^-]}{[HA]}\right\}$ ;[HA]为解离平衡时分子态 DOMs 的浓度,mol·L<sup>-1</sup>;[A<sup>-</sup>]为解离平衡时离子态 DOMs 的浓度,mol·L<sup>-1</sup>;[H<sup>+</sup>]:氢离子浓度,mol·L<sup>-1</sup>.

Notes:  $pK_a$  is the dissociation constant of DOMs,  $pK_a = -lg\left\{\frac{\left[H^+\right]\times\left[A^-\right]}{\left[HA\right]}\right\}$ ; [HA] is the concentration of molecular DOMs at the time of dissociation equilibrium, mol·L<sup>-1</sup>;  $[A^-]$  is the concentration of ionized DOMs at the time of dissociation equilibrium, mol·L<sup>-1</sup>;  $[H^+]$ : hydrogen ion concentration, mol·L<sup>-1</sup>.

#### 1.3.4 离子强度

当 pH 值一定时, DOMs 在 MNPs 表面的吸附会随着溶液离子强度的增加而增强.当 pH > pH<sub>zpe</sub>时, MNPs 表面带负电,溶液中二价阳离子(如 Ca<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)可在 DOMs 与 MNPs 表面形成离子架桥增强吸附. Fan 等<sup>[29]</sup>就发现 pH=7 时,体系中 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>的存在促进了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs(pH<sub>zpe</sub>=6.8)对 HA 的吸附,吸附 量是无 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的两倍以上.一价阳离子浓度的增加也可以中和 DOMs 或 MNPs 的表面带电量,削弱颗 粒间的静电斥力,从而促进吸附.Liang 等<sup>[46]</sup>发现 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>背景液中 SiO<sub>2</sub> NPs 对 HA 的吸附是 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>背景液中的两倍.而当 pH < pH<sub>zpe</sub>时,DOMs 与 MNPs 间因静电吸引而产生强吸附作 用,这时离子强度对吸附的影响可以忽略.

DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为受 DOMs 的种类、MNPs 的粒径大小及等电点、溶液性质等因素的 影响.只有综合考虑各方面因素才能更好地描述 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为及其对 MNPs 环境行为 的影响.

#### 2 DOMs 吸附行为对 MNPs 稳定性的影响(Effects of the DOMs adsorptionon the stability of MNPs)

MNPs 的稳定性,即 MNPs 的聚集、分散及溶解是决定其环境行为和归趋的重要因素.系统地理解 DOMs 的吸附行为对 MNPs 聚集、分散及溶解过程的影响将有助于准确预测 MNPs 的环境行为及其生物 效应.

## 2.1 聚集与分散

MNPs 在水环境中易碰撞而发生聚集.Peng 等<sup>[47]</sup>发现低浓度 SRHA(0.01—0.75 mg·L<sup>-1</sup>)促进了 ZnO NPs 的聚集,而高浓度 SRHA(> 10 mg·L<sup>-1</sup>)抑制了 ZnO NPs 的聚集.这可能是由于低溶度时溶液 pH 值(8.5)低于 pH<sub>apc</sub>值(9.3),ZnO NPs 表面带正电,带负电的 SRHA 受静电引力作用吸附于 ZnO NPs 表面,中和了颗粒的带电量,降低了颗粒间的静电斥力,从而易发生碰撞、相互黏附而加速聚集.而当 SRHA 浓度较高时,ZnO NPs 表面可能达到吸附饱和,使得颗粒表面带负电而发生相互排斥,从而抑制 聚集.同时,DOMs 的吸附也可加大 MNPs 间空间位阻效应.吕继涛<sup>[48]</sup>称,TiO<sub>2</sub> NPs 分散性的增强主要是 因为 HA 吸附于颗粒表面形成空间位阻.因此,DOMs 存在下,其与 MNPs 间的静电作用及空间位阻效应 协同控制着 MNPs 在水相中的分散稳定性.

# 2.2 溶解

MNPs 易与水相中的 H<sup>+</sup>和溶解氧发生反应,释放出金属离子(M<sup>a+</sup>或 M<sup>(2b/a)+</sup>),这个过程通常被叫 作溶解<sup>[49]</sup>.一般情况下,金属离子能够被生物体直接吸收利用,对生态系统乃至人类健康造成潜在威胁. 环境中大量存在的 DOMs 能够通过影响上述化学反应来影响 MNPs 的溶解释放及其生物效应,因而引 起了越来越多学者的关注.

一方面, DOMs 在 MNPs 表面的吸附作用可能促进 MNPs 的溶解.Wang 等<sup>[50]</sup>发现 SRHA 能够通过配体交换吸附于 Cu NPs 表面,从而促进 Cu<sup>2+</sup>的溶解释放.这可能是由于 DOMs 在水相中电离产生的 H<sup>+</sup>使得以下方程向右进行(式(10)、(11)); 而 DOMs 分子中的羟基和羧基也易与释放的金属离子(M<sup>a+</sup>或 M<sup>(2b/a)+</sup>)络合形成稳定络合物,从而降低 M<sup>a+</sup>或 M<sup>(2b/a)+</sup>的浓度,使方程向右进行,促进 MNPs 的溶解<sup>[12]</sup>.另一方面, DOMs 在 MNPs 表面的吸附作用也可能抑制 MNPs 的溶解.Yang 等<sup>[23]</sup>发现大分子 HA 吸附于 TiO<sub>2</sub> NPs 和 SiO<sub>2</sub> NPs 表面时会堵塞其表面微孔,减小 MNPs 与水溶液中的溶解氧和 H<sup>+</sup>的有效接触面积,从而抑制金属离子的释放.同时,通过静电吸引作用吸附于 MNPs 表面(pH < pH<sub>ape</sub>)的 DOMs 也可中和其表面带电量,使得颗粒间静电斥力减弱而更易发生碰撞和聚集,从而减小其在水中的有效暴露 面积,抑制溶解.

$$\mathbf{M}_{s} + (a/4) \mathbf{O}_{2(aq)} + (a) \mathbf{H}_{(aq)}^{+} \longleftrightarrow \mathbf{M}_{(aq)}^{a+} + (a/2) \mathbf{H}_{2} \mathbf{O}$$
(10)

$$\mathbf{M}_{\mathbf{a}}\mathbf{O}_{\mathbf{b}(\mathbf{s})} + (2b) \mathbf{H}_{(\mathbf{aq})}^{+} \longleftrightarrow a \mathbf{M}_{(\mathbf{aq})}^{(2b/a)+} + b \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$$

$$\tag{11}$$

此外,MNPs 在环境介质中的溶解是一个动态的过程,通常用溶解速率来描述其释放金属离子的快 慢.DOMs 吸附作用下,MNPs 的溶解速率与 DOMs 的性质紧密相关.Jiang 等<sup>[51]</sup>不但发现 SRHA、SRFA 和 小马湖富里酸的加入抑制了 ZnO NPs 的聚集,提高了其在水相中的分散稳定性,还建立了 ZnO NPs 溶 解速率与可溶出表面积的相关关系式(如式(12)),推导得出 DOMs 的芳香性越强,其与 MNPs 上释放 的金属离子的络合能力就越强,MNPs 溶解也越快.Zhang 等<sup>[52]</sup>则发现,负载了柠檬酸的 Ag NPs 的原始 粒径大小是控制其溶解速率的主要因素.柠檬酸的存在能够抑制 Ag NPs 在水相中的聚集,提高其分散 稳定性,因而粒径越小的纳米颗粒其比表面积越大,与水相接触越多溶解也越快.他们还指出除了颗粒 稳定性,因而粒径越小的纳米颗粒其比表面积越大,与水相接触越多溶解也越快.他们还指出除了颗粒 本身的粒径之外,MNPs 的溶解速率还受溶液中的溶解氧浓度、pH 值及温度等因素影响.含氧量越高、 H\*浓度越大、温度越高,颗粒的溶解速率越快,如式(13).由此看来,在分析 DOMs 的吸附行为对 MNPs 稳定性的贡献时也应综合考虑 MNPs 的粒径、DOMs 自身特性及各种环境因子的作用.

$$\frac{d\left[\operatorname{Zn}\right]_{\mathrm{T}}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{A}_{\mathrm{Zn0,0}} \mathrm{k}_{\mathrm{obs}} \left( 1 - \left( \frac{\left[\operatorname{Zn}\right]_{\mathrm{T}}}{\left[\operatorname{Zn}\right]_{\mathrm{T,eq}}} \right) \right) \left( \frac{\left[\operatorname{ZnO}\right]_{0} - \left[\operatorname{Zn}\right]_{\mathrm{T}}}{\left[\operatorname{ZnO}\right]_{0}} \right)^{2/3}$$
(12)

其中,  $[Zn]_T$ 是总溶解锌浓度, mol·L<sup>-1</sup>; t 是溶解反应时间, s;  $A_{Zn0,0}$ 是 ZnO NPs 可溶表面积初始浓度, m<sup>2</sup>·L<sup>-1</sup>;  $k_{bos}$ 是 ZnO NPs 表面溶解速率常数, mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $[Zn]_{T,eq}$ 是达溶解平衡时总溶解锌溶度, mol·L<sup>-1</sup>.  $[ZnO]_0$ 是 ZnO NPs 的初始摩尔浓度, 75  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>.

$$\gamma_{Ag+} = \frac{3}{4} \left( \frac{8\pi k_{B}T}{m_{B}} \right)^{1/2} \rho^{-1} \exp\left( \frac{-E_{a}}{k_{B}T} \right) [Ag] r^{-1} [O_{2}]^{0.5} [H^{+}]^{2}$$
(13)

其中, $\gamma_{Ag}$ <sup>+</sup>是银离子的溶解速率,mol·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>; $k_B$ 是 Baltzmann 常数,1.38×10<sup>-23</sup>J·K<sup>-1</sup>; $m_B$ 是反应物的分子 质量,g·mol<sup>-1</sup>; $\rho$  是纳米银颗粒密度,g·cm<sup>-3</sup>; $E_a$ 是反应活化能,J;T 是温度,K;[Ag]为纳米银颗粒的浓度, $\mu$ g·L<sup>-1</sup>;r 是纳米银颗粒的半径,nm;[O<sub>2</sub>]、[H<sup>+</sup>]分别为氧含量及氢离子的浓度,mol·L<sup>-1</sup>.

#### 3 结论与展望(Conclusions and prospects)

综上所述,为准确评估 DOMs 在颗粒表面的吸附行为对 MNPs 环境行为的影响,应着重关注以下几个问题:

(1) DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为可能是静电作用、配体交换、微孔填充、氢键作用及疏水性共同 作用的结果,区分和量化众多影响因子在以上吸附作用中的贡献,将有利于判定影响吸附行为的主要 因素.

(2)区分配体交换作用中单齿结合和双齿架桥作用将有利于分析 DOMs 中发生吸附作用的结构并 预测配体交换作用的强弱.

(3)综合考虑 DOMs 的种类、MNPs 的粒径大小和等电点以及各种环境因子等因素才能更好地量化 DOMs 在 MNPs 表面的吸附行为及其对 MNPs 环境行为的影响.

(4)量化 DOMs 在 MNPs 表面的吸附作用,并识别水相中 MNPs 的有效曝露面积是理解其分散、聚集、溶解等复杂过程的关键.

#### 参考文献(References)

- [1] SCHRAND A M, RAHMAN M F, HUSSAIN S M, et al. Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine & Nanobiotechnology, 2010, 2(5): 544-568.
- [2] KAMAT P V, DIMITRIJEVI N M. Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion [J]. Solar Energy, 1990, 44(2): 83-98.
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. ZHANG L D, MOU J M. Nano materials science [M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994 (in Chinese).
- [4] 彭红,刘洋,张锦胜,等.银纳米粒子材料应用研究进展[J].化工进展,2017,36(7):2525-2532.
   PENG H, LIU Y, ZHANG J S, et al. Progress in utilization of silver nanoparticle material [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(7): 2525-2532 (in Chinese).
- [5] 汪焕林, 王建宁, 张军. 纳米材料的应用[J]. 青海大学学报, 2002, 20(1): 34-36. WANG H, WANG J N, ZHANG J. Application of nanomaterials[J]. Journal of Qinghai University, 2002, 20(1): 34-36 (in Chinese).
- [6] PICCINNO F, GOTTSCHALK F, SEEGER S, et al. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(9): 1109-1117.
- [7] 刘涛,向垒,余忠雄,等.水稻幼苗对纳米氧化铜的吸收及根系形态生理特征响应[J].中国环境科学,2015,35(5):1480-1486. LIUT, XIANG L, YU Z X, et al. Responses of morphological and physiological characteristics in rice (*Oryza sativa* L.) seedling roots to its uptake of CuO nanoparticles[J]. Chinese Environmental Science, 2015, 35(5): 1480-1486 (in Chinese).
- [8] KTEEBA S M, EL-ADAWI H I, EL-RAYIS O A, et al. Zinc oxide nanoparticle toxicity in embryonic zebrafish: Mitigation with different natural organic matter[J]. Environmental Pollution, 2017, 230: 1125-1140.
- [9] DALAI S, ISWARYA V, BHUVANESHWARI M, et al. Different modes of TiO<sub>2</sub> uptake by Ceriodaphnia dubia: relevance to toxicity and bioaccumulation[J]. Aquatic Toxicology, 2014, 152(4): 139-146.
- [10] JIANG C, CASTELLON B T, MATSON C W, et al. Relative contributions of copper oxide nanoparticles and dissolved copper to cu uptake kinetics of gulf killifish (*Fundulus grandis*) embryos[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1395-1404.
- [11] WANG Z, XIA B, CHEN B, et al. Trophic transfer of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from marine microalga (*Nitzschia closterium*) to scallop (*Chlamys farreri*) and related toxicity[J]. Environmental Science Nano, 2016, 4(2): 415-424.
- [12] WANG Z, ZHANG L, ZHAO J, et al. Environmental processes and toxicity of metallic nanoparticles in aquatic systems as affected by natural organic matter[J]. Environmental Science Nano, 2016, 3(2): 240-255.
- [13] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(1): 109-124.
- [14] TEMMINGHOFF E J M, SJOERD E A T M. VAN D Z, et al. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4): 1109-1115.

- [15] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报,2004,15(2):326-330. LING W T, XU J M, GAO Y Z, et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils[J]. Journal of Applied Ecology, 2004, 15(2): 326-330 (in Chinese).
- [16] 许中坚,刘广深,刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 427-433.
   XU Z G, LIU G S, LIU W P. Environmental characteristics and behavior of dissolved organic matter in soil[J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(5): 427-433 (in Chinese).
- [17] REN M, HORN H, FRIMMEL F H. Aggregation behavior of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in municipal effluent: Influence of ionic strengthen and organic compounds [J]. Water Research, 2017, 123: 678-686.
- [18] YU S, LIU J, YIN Y, et al. Interactions between engineered nanoparticles and dissolved organic matter: A review on mechanisms and environmental effects[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63(1): 198-217.
- [19] GHOSH S, JIANG W, MCCLEMENTS J D, et al. Colloidal stability of magnetic iron oxide nanoparticles: Influence of natural organic matter and synthetic polyelectrolytes[J]. Langmuir, 2011, 27(13): 8036-8043.
- [20] PHILIPPE A, SCHAUMANN G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 8946-8962.
- [21] JAYALATH S, WU H, LARSEN S C, et al. Surface adsorption of Suwannee river humic acid on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A Study of pH and particle size[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2018, 34(9): 3136-3145.
- [22] CHEN W, QIAN C, LIU X Y, et al. A two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and TiO<sub>2</sub> nanopaticles[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(19): 11119-11126.
- [23] YANG K, LIN D, XING B. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides[J]. Langmuir, 2009, 25(6): 3571-3576.
- [24] JOHNSON S B, YOON T H, KOCAR B D, et al. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes [J]. Langmuir, 2004, 20(12): 4996-5006.
- [25] 郭金仓. 金属氧化物/水界面上 NOM 吸附机制的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009. GUO J C. Study on NOM adsorption mechanism on metal oxide/water surface[D].Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [26] JOHNSON S B, YOON T H, SLOWEY A J, et al. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. Implications of surface dissolution for adsorption of oxalate[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2004, 20(26): 11480-11492.
- [27] 胡慧萍, 王梦, 丁治英, 等. FT-IR、XPS和 DFT研究水杨酸钠在针铁矿或赤铁矿上的吸附机理[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 2059-2068.

HU H P, WANG M, DING Z Y, et al. FT-IR, XPS and DFT study of the adsorption mechanism of sodium salicylate onto goethite or hematite[J]. Journal of Physical Chemistry, 2016, 32(8): 2059-2068 (in Chinese).

- [28] SUN D D, PEI F L. TiO<sub>2</sub> microsphere for the removal of humic acid from water: Complex surface adsorption mechanisms [J]. Separation & Purification Technology, 2012, 91(19): 30-37.
- [29] FAN J, LIU F, HU Y, et al. Effects of pH and ionic composition on sorption/desorption of natural organic matter on zero-valent iron and magnetite nanoparticles[J]. Water Science and Technology, 2015, 72(2): 303-310.
- [30] 姚晨曦,杨春信,周成龙. Langmuir 吸附等温式推导浅析[J]. 化学与生物工程, 2018, 35(1): 31-35.
   YAO C X, YANG C X, ZHOU C L. Brief analysis of deduction of langmuir adsorption isotherm[J]. Chemical and Biological Engineering, 2018(1): 31-35 (in Chinese).
- [31] RAHMAN M S, WHALEN M, GAGNON G A. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234(12): 149-157.
- [32] 郭惠莹,梁妮,周丹丹,等. 天然有机质模型化合物在无机矿物表面的吸附[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 564-571.
   GUO H Y, LIANG N, ZHOU D D, et al. Adsorption mechanisms of natural organic matter model compounds on inorganic minerals[J].
   Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 564-571 (in Chinese).
- [33] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application [J]. Cheminform, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [34] YANG K, ZHU L, XING B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6): 1855-1861.
- [35] FRANCO C A, CORTéS F B, NASSAR N N. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2014, 425(7): 168-177.
- [36] LI Z, LOWRY G V, FAN J, et al. High molecular weight components of natural organic matter preferentially adsorb onto nanoscale zero valent iron and magnetite[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628-629: 177-185.
- [37] CHEKLI L, PHUNTSHO S, ROY M, et al. Characterisation of Fe-oxide nanoparticles coated with humic acid and Suwannee River natural organic matter[J]. Science of the Total Environment, 2013, 461-462(7): 19-27.
- [38] FENG L, HAN S K, WANG L S, et al. Sorption of phenylthioacetates on natural soil: Application of partition-adsorption mechanism and model[J]. Chemosphere, 1996, 33(11): 2113-2120.

- [39] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. Asce Sanitary Engineering Division Journal, 1963, 1(2): 1-2.
- [40] LI T, LIN D, LI L, et al. The kinetic and thermodynamic sorption and stabilization of multiwalled carbon nanotubes in natural organic matter surrogate solutions: The effect of surrogate molecular weight[J]. Environmental Pollution, 2014, 186: 43-49.
- [41] ERHAYEM M, SOHN M. Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469(4): 249-257.
- [42] LI Z J, SHI B Y, WANG D S. Comparative study on adsorption behaviors of natural organic matter by powered activated carbons with different particle sizes[J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4319-4324.
- [43] PETTIBONE J M, CWIERTNY D M, SCHERER M, et al. Adsorption of organic acids on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2008, 24(13): 6659-6667.
- [44] MATSUI Y, ANDO N, YOSHIDA T, et al. Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon [J]. Water Research, 2011, 45(4); 1720-1728.
- [45] 曾凡凤. 天然无机纳米颗粒对有机污染物的吸附作用与机理[D].杭州:浙江大学, 2014. ZENG F F. Sorption behavior and mechanisms of organic contaminants by natural inorganic nanoparticles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese).
- [46] LIANG L, LUO L, ZHANG S. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO<sub>2</sub>, particles at nano- and micro-scales [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 384(1): 126-130.
- [47] PENG Y H, TSAI Y C, HSIUNG C E, et al. Influence of water chemistry on the environmental behaviors of commercial ZnO nanoparticles in various water and wastewater samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322(Pt B): 348-356.
- [48] 吕继涛. 金属氧化物纳米颗粒在环境介质中的化学形态转化及植物吸收[D].北京:中国科学院生态环境研究中心, 2013. LV J T. Transformation and plant uptake of engineered metal oxide nanoparticles in the environment[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences, 2013 (in Chinese).
- [49] LIU J, HURT R H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(6): 2169-2175.
- [50] WANG L F, HABIBUL N, HE D Q, et al. Copper release from copper nanoparticles in the presence of natural organic matter[J]. Water Research, 2015, 68(15): 12-23.
- [51] JIANG C J, AIKEN G R, HSU-KIM H. Effects of natural organic matter properties on the dissolution kinetics of zinc oxide nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11476-11484.
- [52] ZHANG W, YAO Y, SULLIVAN N, et al. Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(10): 4422-4428.